

# ダイオキシン前駆体分析計を用いた 焼却炉排ガスのモニタリング技術

## Monitoring Technique of Dioxins in the Flue Gas from the MSW Incinerators using Dioxin Precursor Analyzer

永野 英樹 基盤技術研究所 物性解析研究部 主任研究員  
宮澤 邦夫 技術企画部 企画調整グループ 統括スタッフ  
余村 吉則 基盤技術研究所 物性解析研究部 部長  
岩崎 敏彦 エンジニアリング研究所 燃焼システム研究部 主査  
横山 隆 環境設計部 燃焼機器設計室 室長  
田中 勝 岡山大学環境理工学部 教授

Hideki Nagano  
Kunio Miyazawa  
Yoshinori Yomura  
Toshihiko Iwasaki  
Takashi Yokoyama  
Masaru Tanaka

当社は、焼却炉から排出されるダイオキシン類と相関が高いダイオキシン前駆体を迅速かつ連続に測定するダイオキシン前駆体分析計を商品化し、実稼動施設において連続測定性能確認を行ってきた。このたび、初めて同一実稼動ごみ焼却炉における 2 ヶ月以上の長期連続測定を実施し、ダイオキシン類濃度とダイオキシン前駆体濃度との間に高い相関を確認し、ダイオキシン類濃度が高精度に推定できることを確認した。さらに本分析計が実用的に長期連続測定できることも証明した。

*The dioxin precursor analyzer was developed by NKK and had been tested at some running incinerators to measure the dioxin precursors continuously. This analyzer was adopted at a running incinerator for a period of 70 days. The relationship between the concentration of dioxins and that of dioxin precursor was very high. It might be possible to estimate the dioxin concentration by measuring the dioxin precursors.*

### 1. はじめに

ごみ焼却炉などから排出されるダイオキシン類の排出量を低減することが社会的急務となっている。「ダイオキシン類対策特別措置法」によるダイオキシン類濃度の測定義務は 1 年 1 回以上であるが、ごみ焼却炉から発生するダイオキシン類を低減するためには、1 年 1 回のダイオキシン類測定ではなく、積極的にダイオキシン類排出量を把握し、総合的に操業管理に結びつけることが必要である。こうしたことから、ダイオキシン類の迅速測定やモニタリングの重要性が高まっている。一方で、ダイオキシン類の分析には多大な人手と時間および費用がかかることが指摘されている。操業管理に積極的に結びつけるためには、現場にて直接ダイオキシン類排出量を監視することが有効であるが、ダイオキシン類の直接迅速分析技術は現在のところ確立されていない。

本稿では、ダイオキシン類と高度な相関があるとされるダイオキシン前駆体、とりわけクロロベンゼン類に着目し、実稼動ごみ焼却施設においてダイオキシン前駆体を迅速・安価かつ連続的に測定できるダイオキシン前駆体分析計を設置し、クロロベンゼン類を連続 70 日間測定した結果について報告する。

### 2. ダイオキシン前駆体分析計の概要

排ガス中のダイオキシン前駆体は、すでに商品化した NKK-東亜 DKK 社製のダイオキシン前駆体分析計 (GDX-2000 型) を用いて測定した。

本装置は、昇温型プロセスガスクロマトグラフに ECD 検出器 (電子捕獲型検出器) と試料濃縮機構を組み込んだ分析装置本体と、焼却炉の煙道から排ガス試料を採取する加熱サンプリングプローブ・チューブから構成されている (図 1, 写真 1) <sup>1),2)</sup>。装置は制御部・濃縮部・分析部に分かれており、煙道からサンプリングチューブを通して採取した排ガス試料は、濃縮部で濃縮した後、分析部で分離・検出・定量する。検出部である ECD 検出器の特長は、電子親和性の大きな化合物に対し高感度であることである。焼却炉排ガス中ダイオキシン前駆体やダイオキシン類が電子親和性の高い塩素原子を有しており、ECD 検出器は、これらの化合物に対して高感度で検出可能な検出器である。このため、少量の排ガス試料で測定が可能となっており、装置の測定 1 回に要する時間は、60 分以内、成分を特定すれば 15 分以内で実施可能である。

これまで、多くの実稼動施設において本分析計の性能確認を行ってきた。本稿では、初めて同一実稼動ごみ焼却施設

設における長期連続測定による装置性能の確認とダイオキシン類の代替指標性の評価を行った。

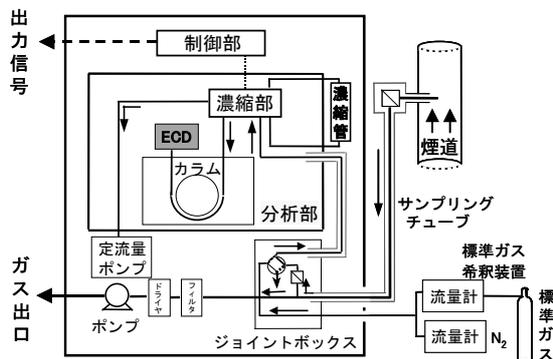


図1 ダイオキシン前駆体分析計の概要

度であると考えられ、ダイオキシン前駆体との関連調査を行う場合に評価を行いにくくなる。このため、ダイオキシン類発生量の変化を加味した操業条件で実施した。

排ガスサンプリング後の関連調査用のダイオキシン類濃度の分析についてはJISによる公定分析法 (JIS K 0311) に従い実施した。

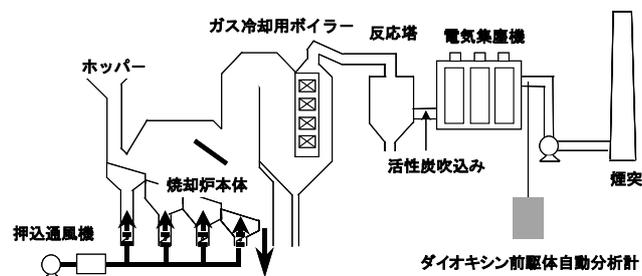


図2 焼却施設概要と分析計設置場所

表1 ダイオキシン前駆体分析測定条件

項目	条件	
濃縮条件	濃縮管材質	TENAX TA
	濃縮温度	100°C
	濃縮ガス流量	30 ml/min
	加熱回収温度	270°C
	回収ガス流速	1.5 ml/min
ガスクロ条件	カラム温度	50°C, 10°C/min, 200°C, 16°C/min, 270°C
	カラム種類	UA5-60M-0.25F 60m×0.25mmID×0.25μm
	キャリアガス	He
	キャリアガス流量	1.5 ml/min
ECD 条件	放電ガス	He 30 ml/min
	ドーパントガス	Xe 3% / He バランス
	セル温度	330°C

写真1 ダイオキシン前駆体分析計概観

### 3. 試験方法

排ガス連続測定を実施した実稼動ごみ焼却施設は、焼却炉規模：300t/d・炉、燃焼方式：ストーカ式の全連続式焼却施設である。排ガス採取は施設の1系列で実施し、電気集じん機後のダクト部から150°Cに加熱したサンプリングチューブを通して採取した(図2)。ダイオキシン前駆体分析計は排ガス試料を900mL採取し、測定周期60分で連続測定を実施した。排ガス中ダイオキシン前駆体は装置内で分離、検出し定量した。定量は濃度既知のダイオキシン前駆体の標準ガスで検量線を作成して行った。表1にダイオキシン前駆体自動分析計の測定条件を示す。

また、排出ダイオキシン類濃度とダイオキシン前駆体分析計で測定したダイオキシン前駆体濃度との関連調査を行うため、ダイオキシン前駆体分析計の連続測定に併せて排ガス中のダイオキシン類サンプリングを実施した。この際、ごみ焼却施設の操業条件を適宜変更した。一般的に安定した操業条件の場合には、ダイオキシン類発生量はほぼ同程

## 4. 試験結果と考察

### 4.1 ダイオキシン前駆体測定結果

ダイオキシン前駆体分析計による電気集じん機出口排ガス中のダイオキシン前駆体の測定は合計で70日間実施した。本試験においては、主としてクロロベンゼン類を検出した。図3に実排ガス成分のクロマトグラムを示す。

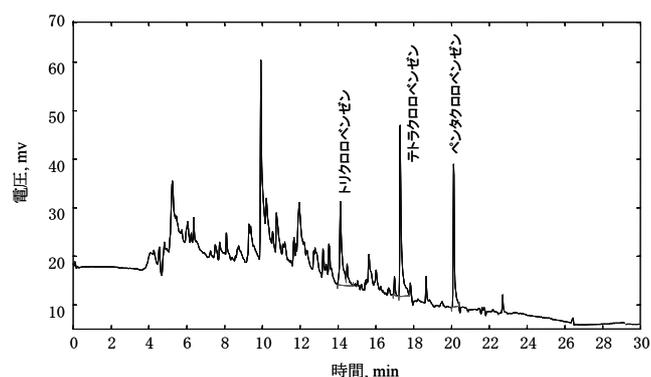


図3 実排ガス成分のクロマトグラム

また、図4に測定結果の1例として連続測定した1,2,4-トリクロロベンゼンの運転期間中排出量の推移を示す。焼却炉の操業状況などにより排出ダイオキシン前駆体濃度に変動が生じている。本試験中ごみ焼却施設の操業データのうちCO濃度変動と1,2,4-トリクロロベンゼン濃度変動とを比較した(図5)。CO濃度が低く安定燃焼していると考えられる場合においても、1,2,4-トリクロロベンゼンが多く排出する場合や、逆にCO濃度が大きく変動している場合においても1,2,4-トリクロロベンゼンは安定している状況も確認した。

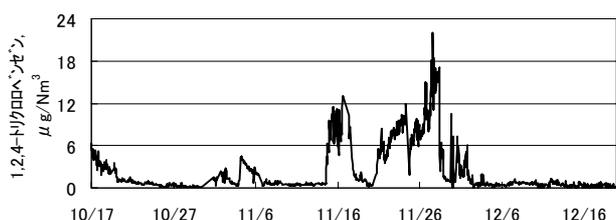


図4 ダイオキシン前駆体の排出量の推移図

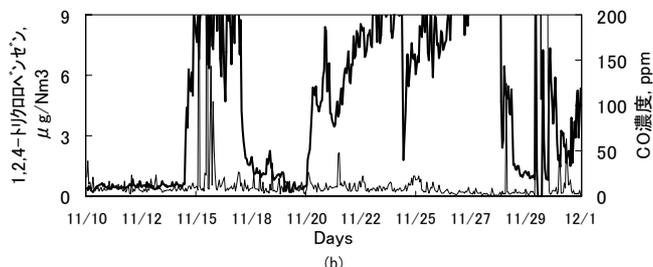
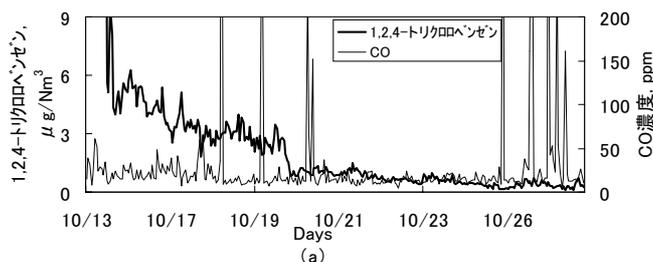


図5 ダイオキシン前駆体とCOとの排出関係

本分析計の測定状況は良好で、夾雑物の多い実稼動ごみ焼却施設の排ガスにおいても長期間の連続測定が実用上問題ないことが確認された。合計70日間の連続測定において本分析計は、(1)週1回の標準ガスによる校正、(2)3週間に1度のキャリアガス(高純度He)の交換、(3)30日間に1度のサンプリングプローブ内フィルタ交換などのメンテナンスにより安定な測定が可能であった。またECD検出器に必要なドーパントガス(Xe/He)は3ヶ月に1度の交換で十分であることもわかった。

このように、本分析計によりダイオキシン前駆体を短時間で連続測定できるため、ごみ焼却施設におけるダイオキシン前駆体の排出状況を詳細にモニターすることが可能である。

#### 4.2 ダイオキシン類濃度とダイオキシン前駆体濃度との相関

JIS法によるダイオキシン類濃度測定値とダイオキシン前駆体分析計で測定したダイオキシン前駆体濃度との相関調査を行った。ダイオキシン前駆体濃度は、ダイオキシン類のサンプリング時間(4時間)の測定平均値を測定値とした。表2に相関調査を行ったダイオキシン類濃度とダイオキシン前駆体濃度との相関を示した。今回調査を行ったダイオキシン類濃度と3種類のクロロベンゼン類濃度との相関関係に差があった。最も相関の高かった1,2,4-トリクロロベンゼンとのR<sup>2</sup>値は0.97(酸素12%換算値)であり、毒性換算値(TEQ)においても0.91であった。このことから、高い精度でダイオキシン類濃度を推定できる可能性がある。最も相関の高い1,2,4-トリクロロベンゼンとの相関関係を、図6(酸素換算濃度)、図7(毒性換算濃度)に示した。

表2 ダイオキシン類濃度とダイオキシン前駆体濃度とのR<sup>2</sup>値

ダイオキシン前駆体濃度 μg/Nm <sup>3</sup>	ダイオキシン類濃度 酸素12%換算値, ng/Nm <sup>3</sup>	ダイオキシン類濃度 毒性換算値, ng-TEQ/Nm <sup>3</sup>
1,2,4-トリクロロベンゼン	0.97	0.91
1,2,4,5-テトラクロロベンゼン	0.76	0.66
ペンタクロロベンゼン	0.88	0.80

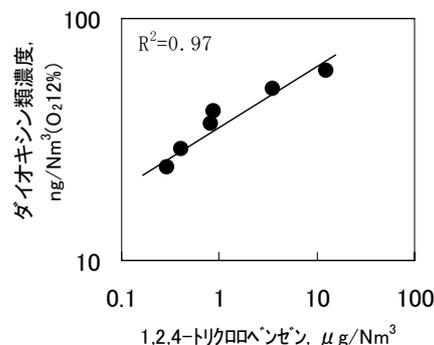


図6 ダイオキシン類濃度(酸素換算値)と1,2,4-トリクロロベンゼン濃度との相関図

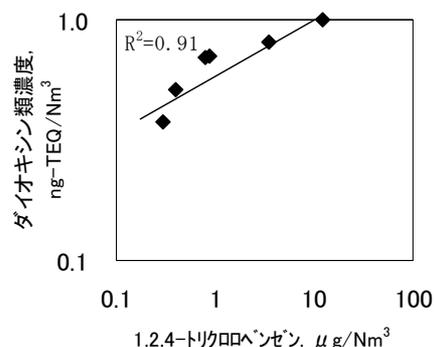


図7 ダイオキシン類濃度(毒性換算値)と1,2,4-トリクロロベンゼン濃度との相関図

### 4.3 ダイオキシン類濃度の推定

前節で得られたダイオキシン類濃度とダイオキシン前駆体濃度との相関関係を用いて、ダイオキシン類排出量の推定を行った。式(1)に作成したダイオキシン濃度推定式を示す。

$$[DXN] = 37 \times [TrCB]^{0.23} \quad \dots\dots(1)$$

ここで、

[DXN]はダイオキシン類濃度(毒性換算値)、[TrCB]は、最も相関の高かった1,2,4-トリクロロベンゼン濃度を示す。

図4に示した1,2,4-トリクロロベンゼン濃度推移を式(1)を用いて、試験期間中のダイオキシン類推定排出濃度推移として示したものが図8である。

この施設においては、ダイオキシン類排出が0.5~1.0(ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>)で推移していることが推定できる。

以上のように、ダイオキシン前駆体分析計によるダイオキシン前駆体濃度からダイオキシン類推定濃度の推移に変換することが可能である。

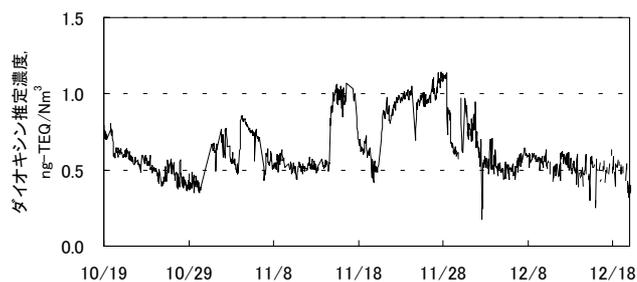


図8 ダイオキシン類推定排出量の推移図

また、別施設における同様の相関調査結果では、異なったダイオキシン類濃度とダイオキシン前駆体濃度との間に高い相関が得られている<sup>3)</sup>。本稿での試験結果と併せると、ごみ焼却施設ごとに、ごみ質やごみ焼却工程での各機器類温度や空気量などの操業状態に差があることに起因して、ダイオキシン前駆体の生成状態が異なるため、排出ダイオキシン類濃度との相関関係に差が生じていることが推定できる。高精度にダイオキシン類濃度を推定するためには、最も高い相関関係にあるダイオキシン前駆体を選定することが重要である。本分析計は、ガスクロマトグラフ装置により、採取した排ガス試料を分離した後、各成分をECD検出器により検出するため、同時に多成分の定量が可能である。このため、ごみ焼却施設ごとにダイオキシン類濃度との相関関係が異なると考えられるダイオキシン前駆体のうち、最も相関の高い物質を選定することが可能である。

### 5. おわりに

ダイオキシン前駆体分析計を用いた実稼動ごみ焼却施設における連続測定を行った結果、以下のことが判明した。

- (1) ダイオキシン類濃度とダイオキシン前駆体濃度の相関調査により高い相関関係が得られ、高精度でダイオキシン類濃度を推定できる可能性を示した。
- (2) ダイオキシン前駆体の種類によってダイオキシン類濃度との相関関係に差があり、高精度にダイオキシン類濃度を推定するためには、最も高い相関関係にあるダイオキシン前駆体を選定する必要がある。
- (3) 70日間の長期連続測定においてもダイオキシン前駆体分析計は順調に作動し、実用的に通用することが確認され実稼動施設においてモニター用に使用可能であることを確認した。

最後に、本研究は平成12年度厚生科学研究費補助金(生活安全総合研究事業)「ダイオキシン類低減化技術の総合化に関する研究」(代表研究者:田中 勝)の補助を受けて行ったものであり、本研究の実施にご協力いただきました関係者各位に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 永野英樹ほか、「ダイオキシン前駆体自動分析装置による焼却炉排ガスのモニタリング」。第20回全国都市清掃研究発表会講演論文集。pp.263-265(1999)。
- 2) 市岡耕二ほか、「ごみ焼却排ガス中のクロロベンゼン類の自動連続測定装置」。第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集。pp.788-790(1999)。
- 3) 永野英樹ほか、「ダイオキシン前駆体分析計によるダイオキシン類の自動連続測定」。生活と環境。Vol.46, No.4, pp.42-47(2001)。

<問い合わせ先>

基盤技術研究所 物性解析研究部  
 Tel. 044 (322) 6157 永野 英樹  
 E-mail address : naga@lab.keihin.nkk.co.jp  
 エンジニアリング研究所 燃焼システム研究部  
 Tel. 044 (322) 6249 岩崎 敏彦  
 E-mail address : tiwasaki@lab.keihin.nkk.co.jp