

FID ガスクロマトグラフを用いた 飛灰中ダイオキシン類濃度の簡易評価技術

Simplified Analytical Technology of Dioxin in Fly Ash Using Flame Ionization Detector Gas Chromatography

平山 敦 HIRAYAMA Atsushi JFE エンジニアリング エンジニアリング研究所 環境システム研究部 副課長
(現 JFE 技研 エネルギー環境システム研究部 主任研究員(副課長))
塩満 徹 SHIOMITSU Tohru JFE エンジニアリング エンジニアリング研究所 環境システム研究部 課長
(現 JFE 技研 企画部 主任部員(課長))
明石 哲夫 AKASHI Tetsuo JFE エンジニアリング 環境計画部開発グループ 課長

要旨

JFE エンジニアリングでは、ごみ焼却飛灰に含まれるダイオキシン類の除去技術として、「ハイクリーン DX」を開発し、実用化に至っている。ハイクリーン DX の開発過程において、その原理である飛灰からの有機化合物の揮発脱離挙動に着目することで、汎用的な分析機器である FID (水素炎イオン化検出器) ガスクロマトグラフを用いたダイオキシン類濃度の簡易評価技術を確立するに至った。本手法により、短時間で飛灰中ダイオキシン類濃度の推定が可能となった。

Abstract:

“High Clean DX” has been developed as a dioxin removal technology for fly ash exhausted from municipal solid waste (MSW) incinerator. It is important to analyze dioxin concentration of fly ash rapidly. A simplified analytical technology of dioxin in fly ash using flame ionization detector gas chromatography has been developed by focusing on the principle of High Clean DX. This technology makes it possible to estimate dioxin concentration of fly ash rapidly.

1. はじめに

ごみ焼却施設から排出されるダイオキシン類については、1997 年に旧厚生省から通知された「新ガイドライン」により、排ガス中ダイオキシン類濃度に関する具体的な恒久対策の規準値が示された。一方で、「新ガイドライン」の中では、ダイオキシン類排出量のごみ焼却施設全体における総量規制の必要性についても言及されており、現状でのダイオキシン類対策は「ごみ単位量あたりの総排出量」対策に移行している。このような総量規制対策を考えた場合、飛灰中のダイオキシン類がごみ焼却施設からの総排出量の約 60% 以上を占めることから、飛灰中に含まれるダイオキシン類の効果的な処理が必須であり、この場合の削減目標値は、0.1 ng-TEQ/ 飛灰 g 以下程度¹⁾である。

このような状況下、JFE エンジニアリングでは飛灰中ダイオキシン類の除去技術「ハイクリーン DX」の開発を行

い²⁻⁵⁾、実用化に至っている。ハイクリーン DX は、現在までに実機飛灰処理設備として納入され、順調な稼働を続けている。

飛灰中ダイオキシン類濃度の分析方法については、公定法(1992 年厚生省告示第 192 号, 2000 年厚生省告示第 633 号改正)として高分解能ガスクロマトグラフ質量分析装置を用いた方法が定められている。公定法による分析は、高い精度を有するものの、分析期間として数週間から 1 ヶ月程度を要しており、分析期間の短縮に向け、各種分析手法の開発が行われている。筆者らは、飛灰からの有機化合物の揮発脱離を原理とするハイクリーン DX の開発過程において、有機化合物の脱離挙動を汎用的な分析機器である FID ガスクロマトグラフを用いて測定することで、ダイオキシン類濃度を簡易に評価できる技術を確立するに至った。本稿では、ハイクリーン DX の概要とその開発過程において見出されたダイオキシン類の簡易評価技術について述べる。

2. ハイクリーン DX の概要

2.1 プロセス構成

ハイクリーン DX の原理を Fig. 1 に、プロセスフローを Fig. 2 に示す。飛灰中のダイオキシン類は、Fig. 1 に示すように飛灰に付着あるいは吸着した状態で存在していると考えられる。

ハイクリーン DX では、飛灰中のダイオキシン類を、加熱および空気の吹き込みにより、飛灰から揮発もしくは脱離（以下、揮発脱離）によって固相から気相へと移行させ、飛灰を無害化する。この時、ダイオキシン類以外の有機化合物も同時に揮発脱離し、飛灰とダイオキシン類およびその他の有機化合物を加熱段階で分離する。したがって、処理後の飛灰ではダイオキシン類の再合成源となる有機化合物の残存が抑制され、ダイオキシン類の再合成が効果的に防止される。このため、再合成防止のために必要と考えられる飛灰の急速冷却工程が省略でき、省スペース化が達成される。

一方、気相側に分離されたダイオキシン類を含む有機化合物は、触媒反応塔に導入され、酸化分解反応によって無害化される。触媒としては、白金を活性種として担持したハニカム型触媒が用いられる。触媒反応塔を出たガスは、活性炭吸着塔において、加熱器内で飛灰から揮発して気相へと移行した水銀などを吸着除去した後、大気中に放出される。

2.2 攪拌流動層加熱器の構造

ハイクリーン DX では、加熱効率に非常に優れた外熱式

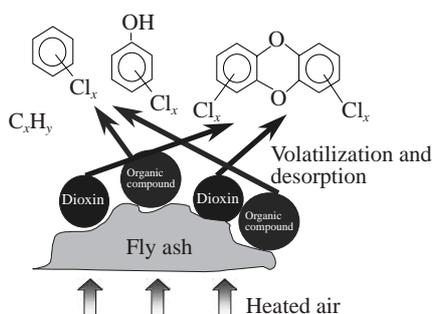


Fig. 1 Principle of High Clean DX

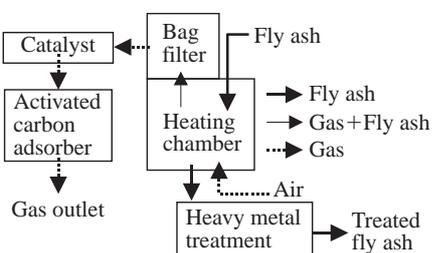


Fig. 2 Flow chart of High Clean DX

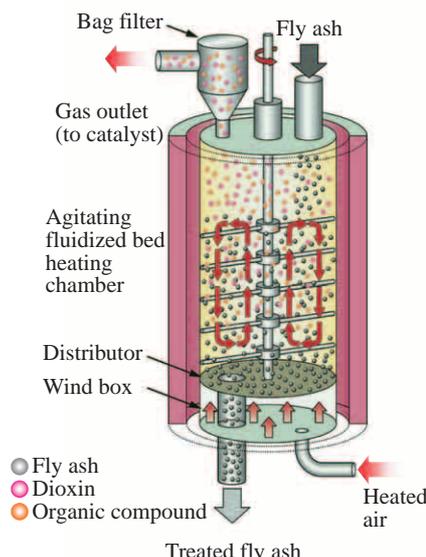


Fig. 3 Agitating fluidized bed heating chamber

の攪拌流動層加熱器を独自に開発し、加熱器として適用している。Fig. 3 に攪拌流動層加熱器の構造を示す。

攪拌流動層加熱器内では、分散板を介して吹き込まれた加熱空気と加熱器内に設置された攪拌翼の攪拌効果により、飛灰の均一な流動層が形成され、層内を飛灰が循環する。このため、加熱空気と飛灰の気固接触に優れ、かつ加熱面に対する飛灰の交換速度が高く、優れた加熱効率を得られる。これらの特長により、(1) 層内温度の均一化、(2) 加熱面温度の適正化による飛灰の加熱器内壁への固着防止、(3) 気体と飛灰の気固接触向上によるダイオキシン類や有機化合物の揮発脱離促進などの効果が発揮される⁶⁾。飛灰は加熱器上部より連続的に投入され、加熱器内で処理された後、底部に設けられた排出口より処理飛灰として排出される。

3. 全有機化合物の揮発脱離挙動の把握

3.1 試験方法⁷⁾

ハイクリーン DX では、飛灰からダイオキシン類、およびその他有機化合物を揮発脱離させて飛灰を無害化するため、飛灰の処理条件を検討する際には、揮発脱離挙動の把握が重要となる。揮発脱離挙動を把握するために用いている試験装置を Fig. 4 に示す。試験装置は固定床流通式であり、反応管（パイレックスガラス製、内径 30 mm、長さ 400 mm）に飛灰を充填し、揮発促進ガスとして所定流量の空気を流しながら電気炉により飛灰を加熱する。飛灰より揮発脱離した全有機化合物を含むガスは、検出器として有機化合物に対して感度が高い FID（水素炎イオン化検出器）を備えたガスクロマトグラフ（(株)島津製作所製 GC-14B）に導入される。通常、ガスクロマトグラフはカラムを取り付けて非連続的に使用するが、全有機化合物の揮発脱

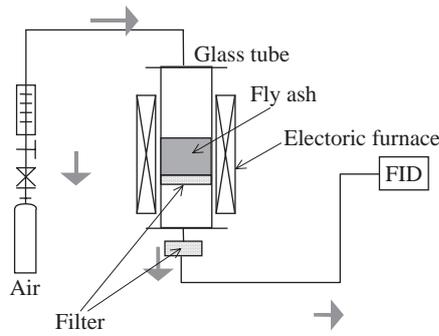


Fig. 4 Experimental set-up for analysis of total organic carbon volatilized from fly ash

離挙動を把握するため、ここではカラムを外し、全有機化合物の連続分析計として用いている。

3.2 飛灰からの全有機化合物の揮発脱離挙動

ごみ焼却施設から排出された飛灰 A からの全有機化合物の揮発脱離曲線を Fig. 5 に示す。飛灰 A を Fig. 4 に示す試験装置にセットした後、10°C/min で昇温し、その後 400°C で定温加熱することで揮発脱離曲線を得た。全有機化合物の揮発脱離は約 100°C で始まり、250°C 付近と、400°C 付近にピークを有することが確認された。また、400°C で加熱を続けると、全有機化合物の揮発脱離を示す FID シグナル強度は徐々に減少し、最終的には 0 レベルまで低下した。

さらに同じ飛灰を用い 400°C を超える温度まで加熱を行った試験において、400°C を超える温度域で、新たな有機化合物の揮発脱離ピークが観察されなかったことから、飛灰中に含まれる全有機化合物の揮発脱離には、400°C 以上の温度条件があれば十分であることが分かる。

ダイオキシン類の代表的な異性体の沸点を Table 1 に示す。ダイオキシン類は、400°C~500°C の範囲に沸点を有し、かつ 400°C における蒸気圧は 10⁴ Pa 程度である。一方で、250°C におけるダイオキシン類の蒸気圧は 10~10² Pa 程度であり、飛灰から揮発脱離し気相へ移行する割合は極めて低いと予想される。このことから、ダイオキシン類の

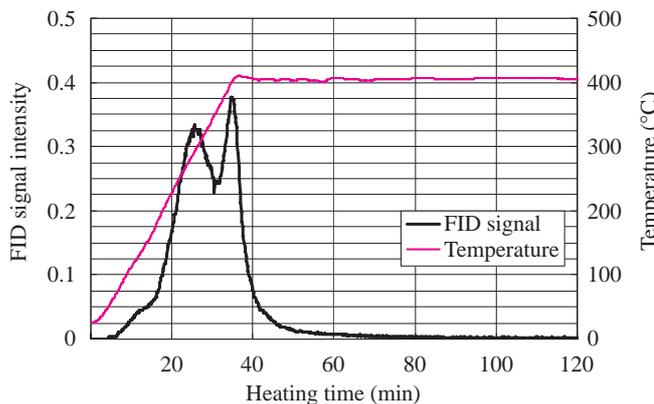


Fig. 5 Total organic carbon volatilization from fly ash A

Dioxin	Boiling point (°C)
2,3,7,8-TeCDD	447
1,2,3,7,8-PeCDD	464
1,2,3,4,7,8-HxCDD	487
1,2,3,6,7,8-HxCDD	487
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	507
OCDD	510
2,3,7,8-TeCDF	438
1,2,3,7,8-PeCDF	465
1,2,3,4,7,8-HxCDF	488
1,2,3,4,7,8-HxCDF	488
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	507
OCDF	537

脱離は 400°C 加熱時に観察される揮発脱離ピーク発生時に起きていると考えられる。

4. ダイオキシン類簡易評価への揮発脱離挙動測定への応用

ハイクリーン DX のパイロットプラント設備 (JFE エンジニアリング鶴見製作所内設置、最大飛灰処理量 100 kg/h) により処理した飛灰に対し、3.2 節と同様に全有機化合物の揮発脱離挙動を測定した。

パイロットプラントは Fig. 3 に示した攪拌流動層加熱器を中心に構成される。A, B, C、3 種類のごみ焼却飛灰に対し、3.2 節の結果を基に 400°C 以上で処理を行い、処理飛灰を加熱器底部の排出口下部において採取した。

Fig. 6 は、加熱処理後の飛灰 A に残留している全有機化合物の揮発脱離挙動を示している。未処理飛灰の揮発脱離曲線である Fig. 4 と比較すると、ピークが検出される温度は未処理飛灰とほぼ同等であるが、FID シグナル強度が大きく低下しており、加熱処理により全有機化合物の含有量が大きく低減していることが分かる。

3.2 節で述べたようにダイオキシン類の揮発脱離は 400°C

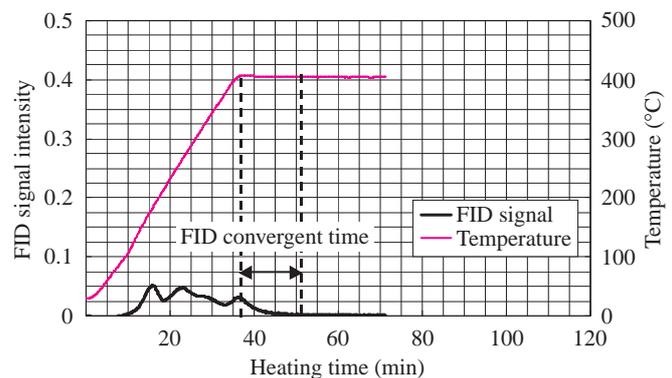


Fig. 6 Total organic carbon volatilization from treated fly ash A

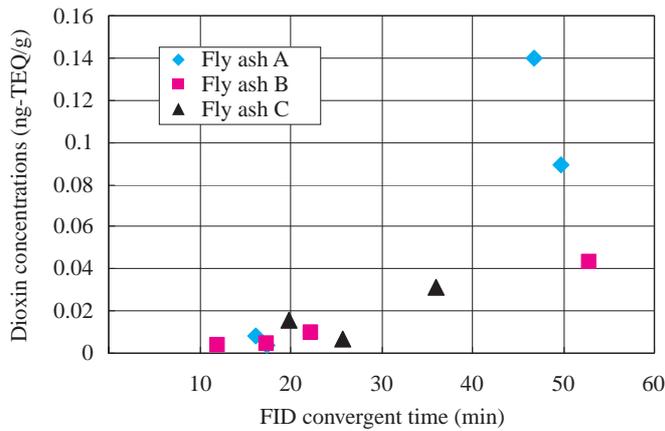


Fig. 7 Relationship between dioxin concentrations and FID convergent time

以上の温度域で発生していると考えられることから、Fig. 6において飛灰中温度が400°Cに到達してから、FIDシグナル強度が0点レベルに低下するまで、つまり400°Cで加熱した時に揮発脱離が完了するまでの時間とダイオキシン類濃度の間に何らかの相関があると推定される。

そこで、揮発脱離が完了するまでの時間をFID収束時間と定義し、パイロットプラントにおいて各々の条件で処理した飛灰(A, B, C)をそれぞれ同様の手法で評価し、得られたFID収束時間と公定法で分析したダイオキシン類濃度をプロットした結果をFig. 7にまとめて示す。Fig. 7より、FID収束時間とダイオキシン類濃度の間に相関があることが示された。この結果より飛灰のFID収束時間を測定することで、ダイオキシン類濃度を推定することが可能となる。たとえばFig. 6の場合は、ダイオキシン類濃度の目標値を0.1 ng-TEQ/gと設定した時、FID収束時間40 min未満という条件が判断基準となる。また、FID収束時間は数時間で測定できるため、非常に短時間でダイオキシン類濃度の簡易評価が可能となる。

FID収束時間とダイオキシン類濃度の関係は、各ごみ焼却施設ごとの飛灰の種類によって変動する可能性がある。このような場合、対象となる施設において事前に飛灰を採取し、FID収束時間と公定法によりダイオキシン類濃度を測定し両者の関係を把握しておくことで、より精度の高い

評価が可能となると考えられる。

4. おわりに

ハイクリーンDXにおけるダイオキシン類の除去原理である揮発脱離挙動に着目し、汎用的な分析機器であるガスクロマトグラフを用いることで、飛灰中ダイオキシン類濃度を簡易的に評価する手法を確立した。本技術により、定量的な精度には限界があるものの、公定法では数週間から1ヶ月程度を要するダイオキシン類の分析時間を数時間まで短縮することが可能となった。

また、汚染土壌等、飛灰以外に対しても同様の原理により適用できるものと考えられる。さらに、PCBやPCNなど、ダイオキシン類以外の有機ハロゲン化合物に対しても、事前にFID収束時間と対象となる有機ハロゲン化合物濃度との関係を把握しておくことで、評価対象物質の拡充が可能となると考えられ、より汎用的な評価手法として期待できる。

参考文献

- 1) 酒井伸一. 廃棄物学会誌. no. 8, 1997, p. 322-335.
- 2) 塩満徹ほか. NKK技報. no. 173, 2001, p. 8-11.
- 3) 塩満徹ほか. NKK技報. no. 176, 2002, p. 6-10.
- 4) 杉山俊行ほか. 第14回廃棄物学会研究発表会講演論文集. 2003, p. 707-709.
- 5) 杉山俊行ほか. JFE技報. no. 3, 2004, p. 61.
- 6) 平山敦ほか. 第8回流動層シンポジウム講演要旨集. 2003, p. 182-189.
- 7) 平山敦ほか. 化学工学会第66年会講演要旨集. 2001, p. 253.
- 8) Rordorf. Chemosphere. vol. 18, no. 1-6, 1989, p. 783-788.



平山 敦



塩満 徹



明石 哲夫