

## 低揮発性有機塩素を指標とした排ガス中ダイオキシン類のオンラインモニタリングについて

高倉晃人、山本攻、永野加奈\*、柏木和幸\*、小山博紀\*\*、名久井博之\*\*

On-line Monitoring of Low Volatile Organic Chlorine as an Indicator of Dioxins  
in Flue Gas at Municipal Waste IncineratorsAkito TAKAKURA, Osamu YAMAMOTO, Kana NAGANO,  
Kazuyuki KASHIWAGI, Hiroki KOYAMA and Hiroyuki NAKUI

## Abstract

Presently, the amount of dioxins in flue gas at municipal waste incinerators (MWIs) is measured once annually in Japan. However, it is uncertain whether the data obtained represents the annual trend accurately because the dioxin formation intensity at MWIs may drastically differ depending on the status of the operation. For the effective control of dioxins, a simple monitoring method that can be frequently used is desirable. We have used an emission spectrophotometry system equipped with barrier discharge radio-frequency helium plasma in order to monitor the “low volatile organic chlorine (LVOC)” group parameter in flue gas during combustion start-up. The flue gas was adsorbed in sampling columns containing 0.3 g of a graphite-carbon adsorbent. The flow rate and gas amount were 1.5 L/min and 45–90 L, respectively. The sampling column was directly connected to the barrier discharge helium plasma and thermally desorbed with a stream of helium gas. This method will facilitate the monitoring of the memory effect and *de novo* synthesis of dioxins. Additionally, there was a high correlation between LVOC and the dioxin toxic equivalent (TEQ) at both the bag filter (BF) outlet and the selective catalyst reactor (SCR) outlet.

**Key words:** municipal waste incinerator, dioxins, gas monitoring, low volatile organic halogen, operation management

## I 緒言

国内の一般廃棄物焼却施設におけるダイオキシン類(PCDD/FsおよびDL-PCBs)の大気への総排出量は、この10年間に着実に減少している。国は2010年時点での総排出量の目標値を51g-TEQ/年と定めており、2007年においては52g-TEQ/年であった[1]ことから、その削減対策が順調に進んでいるといえる。しかしながら、ここで留意すべきこととして、排ガス中ダイオキシン

類の濃度変動が挙げられる。上述の総排出量は国内の各焼却施設において実施された年1回の測定値を用いて算出されたものであるが、その濃度は搬入ごみ質およびそれに伴う燃焼状態の変動[2]、排ガス処理装置の不具合[3]、燃焼炉の立上げ、立下げ時の運転状況等[4,5]により容易に増加することが知られている。よって、より頻度の高い測定が望まれるところであるが、その公定法による分析は、排ガス採取、前処理および高分解能GC/MSによる測定にわたり、多大な時間

大阪市立環境科学研究所、〒543-0026 大阪市天王寺区東上町 8-34

Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences

8-34 Tojo-cho, Tennoji-ku, Osaka 543-0026, Japan

\*大阪市環境局、〒545-8550 大阪市阿倍野区阿倍野筋 1-5-1

Osaka City Environment Bureau

1-5-1 Abeno-suji, Tennoji-ku, Osaka 545-8550, Japan

\*\*電源開発株式会社 技術開発センター、〒253-0041 茅ヶ崎市茅ヶ崎 1-9-88

Technology Development Center, Electric Power Development Co., Ltd.

1-9-88, Chigasaki, Kanagawa, 253-0041, Japan

と費用を必要とする。環境省は2004年12月に2t/h未満の小型焼却施設から排出されるガス、ばいじん、燃え殻を対象とした簡易モニタリング手法として、生物検定法の導入を決定した[6]。しかしながら、その排ガス採取では公定法と同程度のガス量を吸引し、前処理では十分な精製を行う必要があるため、通常、2~3日程度の分析期間を要する。一方で近年、国内外においては排ガス中ダイオキシン類の簡易かつ迅速なモニタリング手法として、指標物質等を用いた方法の検討がなされている。その例として搬入ごみ中の塩素量[7]、CO等の燃焼状態を表すパラメータ[8,9]、ダイオキシン類の前駆体および副生成物[10-12]、ダイオキシン類の同族体および異性体[13,14]、総有機ハロゲン化合物(TOX)[15]や半・難揮発性有機ハロゲン化合物(SNVOX)[16]等の物質群が挙げられる。

我々は2006年10月から2009年3月にわたり、一般廃棄物施設排ガス中の低揮発性有機塩素(以下Low Volatile Organic Chlorineの略でLVOCIと表記する)を指標とし、ダイオキシン類のオンラインモニタリングに関する技術開発を行った。本報告では、燃焼炉の立上げ時におけるLVOCIとダイオキシン類の濃度変動および両物質の相関性に関する調査結果を示すとともに、LVOCIの運転管理への活用について述べる。

## II 方法

### 1) 調査対象施設の排ガス処理形式

調査を行った一般廃棄物焼却施設の排ガス処理フローと排ガスの採取地点をFig. 1に示す。まず450t/dayの処理能力を有するストーカー炉において900℃の雰囲気下で熱処理されたガスをボイラにより約200℃まで冷却していた。その後、バグフィルター(以下BFと略す)、湿式洗煙装置および触媒脱硝装置(以下SCRと略す)の各装置において除じん、ガス洗浄およびNO<sub>x</sub>の低減処理を施していた。なお、当施設のダイオキシン類TEQの排出基準値は1.0ng-TEQ/m<sup>3</sup>であった。

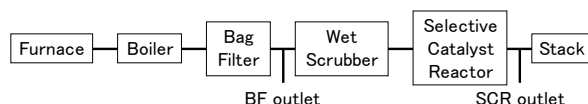


Fig. 1 Gas treatment flow and sampling points at the studied municipal waste incinerator

### 2) ダイオキシン類の測定法

後述のLVOCI測定と並行し、BF出口およびSCR出口において計16回のダイオキシン類測定を行った。測定日をTable 1に示す。排ガス採取時間はBF出口では2~4時間、SCR出口では4時間とした。測定法は「排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法(JIS K 0311)18」に準拠した。

### 3) LVOCIの測定法

本調査で用いたLVOCI自動測定装置の概要をFig. 2に示す。まず採取ガスの除じんはJIS Z 8808 (1995) 8.5に準拠し円筒ろ紙を用いて行った。採取管はガラス管とし、テフロンチューブにより自動測定装置と接続した。またガス温度を保持するため、排ガス採取地点から自動測定装置までを保温材で覆った。除湿はJIS K 0095 (1999) 6.9の電子冷却式除湿器を用いた。除湿器では2本のガラス管に採取ガスを通し、これをパルチエ素子の冷却モジュールで3℃に冷却保持した。測定の妨害になり得る塩化水素等の無機塩素の除去は、20gの金属銀粒子(粒径425~850 μm、比表面積5.1m<sup>2</sup>/g)を充填したカラムに採取ガスを通して行った。その後、採取ガスを100℃に保持したグラファイトカーボン吸着剤(比表面積100m<sup>2</sup>/g、粒径0.4~0.6mm、充填量0.3g)に通し有機塩素を吸着保持した。なお本調査に先立ち、この手法により得られる物質の特定に関する室内実験を行った結果、ダイオキシン類の前駆体である沸点が約150~280℃のクロロベンゼン類およびクロロフェノール類のほぼ全量が回収された[17]。採取ガス流量は1.5L/min(0℃、101.3kPa換算)、採取時間はBF出口で30分/回、SCR出口で60分/回とした。所定時間吸着させた後、ヘリウムをキャリアーガスとして吸着成分を450℃で脱着させ、渡辺らが開発したプラズマ発光分析装置[18]で塩素当量(g-Cl)を測定した。放電管はセラミック製で2箇所電極部分は金メッキを施してある。電極の片方に100kHz、3.5kVの電圧を印加し、ヘリウム雰囲気中でプラズマを発生させた。塩素の検出波長は837.6nmとし、装置の校正は1ppmの1,1,2-トリクロロエタン標準ガスを用いて行った。分析時間は約15min/回であった。なお従来の有機ハロゲン分析において主に用いられてきた電量滴定法の検出感度はμgオーダーであり、また元素別の定量が不可能であった。これに対し、本手法の利点として①元素の発光線が個別に得られるため、ハロゲン元素別の測定が可能である点、②ダイナミックレンジが3~4オーダーと広い点、③検出感度がngオーダーと高い点が挙げられる。

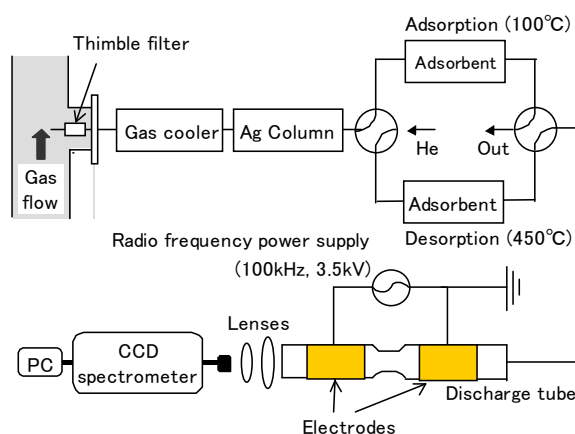


Fig. 2 Schematic representation of the LVOCI on-line measurement system

### III 結果および考察

#### 1) 燃焼炉の立上げ時の濃度変化

##### (1) BF出口

2007年7月9日に行ったBF出口でのダイオキシン類TEQおよびLVOCIの測定結果を以下に示す。

##### ①ダイオキシン類TEQ

点火後、炉内温度が800℃を超えてからBF出口においてダイオキシン類を4回測定した。その時のダイオキシン類TEQをTable 1およびFig. 3に示す。その結果、1回目は6.6ng-TEQ/m<sup>3</sup>であり、その後時間の経過とともに低下し、点火から約30時間後には2.4ng-TEQ/m<sup>3</sup>であった。

##### ②LVOCI濃度

LVOCI濃度をTable 1に、その濃度変化、炉内温度および炉内圧力の変化をFig. 3に示す。まず点火の約24時間前に焼却炉のマンホールの閉鎖に伴い炉内圧

Table 1 PCDD/Fs+DL-PCBs and LVOCI in flue gas at municipal waste incinerators

Unit No.	Sampling Point	Sampling Date	Sampling Time		PCDD/Fs+DL-PCBs		LVOCI (μg-Cl/m <sup>3</sup> )
			Start	End	Total (ng/m <sup>3</sup> )	TEQ (ng-TEQ/m <sup>3</sup> )	
2	BF outlet	27-Dec-06	9:00	12:59	32	0.50	7.2
		15-Jan-07	11:30	15:30	4.9	0.055	4.2
		16-Jan-07	11:00	15:00	2.9	0.031	4.1
		9-Jul-07*	12:09	14:09	360	6.6	44
			14:13	16:13	240	4.4	31
			16:20	18:20	160	2.9	22
			18:25	20:25	130	2.4	16
3-Aug-07	11:40	14:30	4.3	0.054	3.0		
1	SCR outlet	16-Jan-08	11:30	15:30	0.37	0.0011	0.61
		17-Jan-08	10:00	14:00	0.66	0.0013	0.42
	BF outlet	31-Jul-08	10:30	14:30	3.3	0.031	3.9
		1-Aug-08	10:30	14:30	2.9	0.025	3.6
	SCR outlet	9-Dec-08*	12:31	16:31	3.6	0.032	9.2
		10-Dec-08*	11:30	15:30	0.54	0.0030	1.8
		11-Dec-08*	11:30	15:30	0.32	0.0016	1.1
12-Dec-08*	11:30	15:30	0.25	0.00099	0.67		

\* at startup of combustion

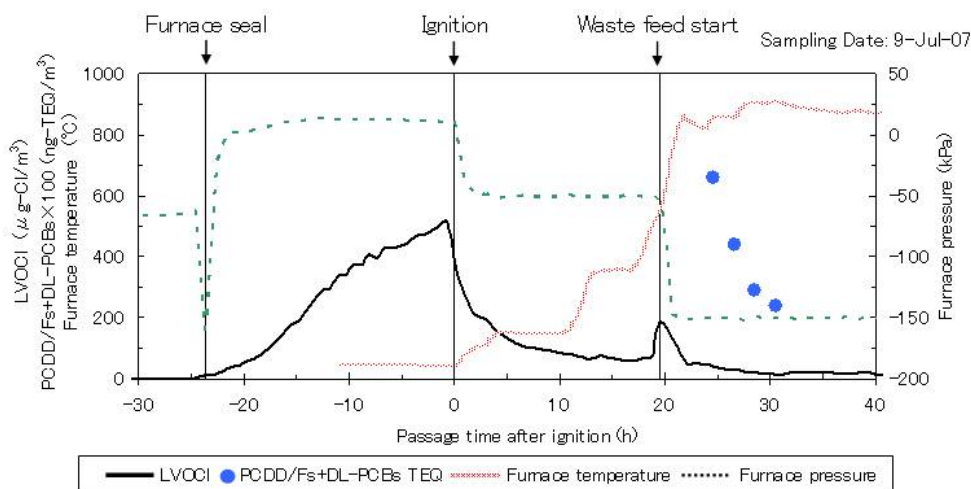


Fig. 3 Time-course changes in LVOCI in flue gas at the bag filter outlet, PCDD/Fs+DL-PCBs TEQ, furnace temperature, and furnace pressure during combustion start-up

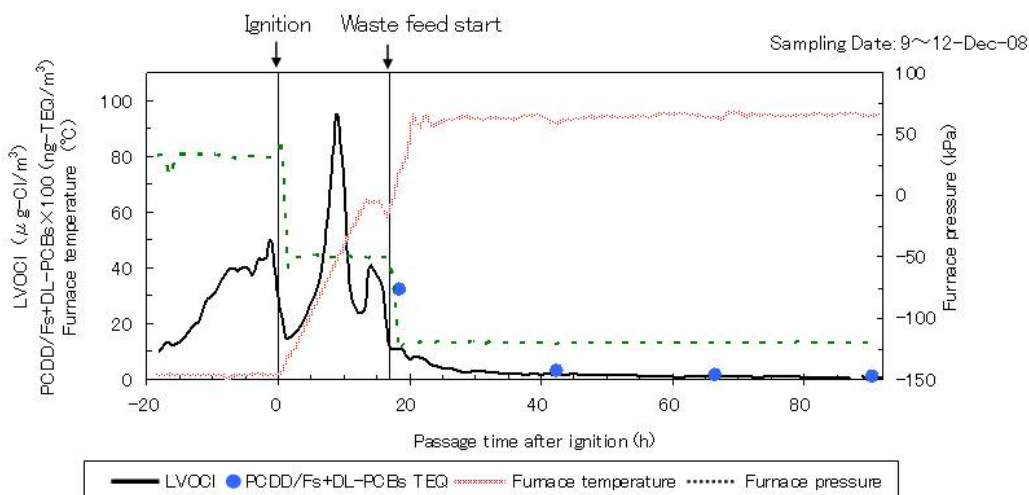


Fig. 4 Time-course changes in LVOCI in flue gas at the bag filter outlet, PCDD/Fs+DL-PCBs TEQ, furnace temperature, and furnace pressure during combustion start-up

力が上昇し、その後にLVOCI濃度の増加が見られた。この現象は点火前であったことから、この時にLVOCIが炉内で生成されたとは考えにくく、前回の立下げ時に生成し、炉内壁および煙道内壁に堆積していたものがガス流れに伴い排出された(メモリー効果)ものと考えられた。そして点火後、炉内温度の上昇に伴いLVOCI濃度は次第に低下した。また図示していないが、ごみ投入時に燃焼炉のCO濃度が70ppmから110ppmに上昇しており、燃焼状態の低下が見られた。このことがLVOCI濃度が一時的に約 $200 \mu\text{g-Cl}/\text{m}^3$ にまで上昇した原因と推測された。もうひとつの要因として、この時の炉内温度が $400\sim 500^\circ\text{C}$ であったことより、堆積灰においてLVOCIやダイオキシン類が新たに生成した(デノボ合成)ことが考えられた。その後はダイオキシン類と同様に時間の経過とともに濃度が低下した。

## (2) SCR出口

2008年12月9～12日に行ったSCR出口でのダイオキシン類TEQおよびLVOCIの測定結果を以下に示す。

### ①ダイオキシン類TEQ

点火から約20時間後、SCR出口において4回にわたりダイオキシン類を測定した。その時のダイオキシン類TEQをTable 1およびFig. 4に示す。その結果、測定開始時に $0.032\text{ng-TEQ}/\text{m}^3$ であり、時間の経過とともに低下し、点火から約90時間後には $0.00099 \text{ng-TEQ}/\text{m}^3$ であった。

### ②LVOCI濃度

LVOCI濃度をTable 1に、その濃度変化、炉内温度および炉内圧力の変化をFig. 4に示す。まず点火後にLVOCI濃度は低下したが、炉内温度が $300\sim 500^\circ\text{C}$ に達した時に最大 $95 \mu\text{g-Cl}/\text{m}^3$ まで増加した。これは、炉内壁および煙道内壁の体積灰でのデノボ合成に起因したものと考えられた。その後、ごみ投入直前に一時的に $40 \mu\text{g-Cl}/\text{m}^3$ まで増加した。その後はダイオキシン類と同様に時間の経過とともに濃度が低下し、炉内温度が $900^\circ\text{C}$ に達してからは $1 \mu\text{g-Cl}/\text{m}^3$ 未満で推移した。

## (3) LVOCIの運転指標としての評価

燃焼炉の立下げ時に検出されるダイオキシン類は、メモリー効果やデノボ合成の影響を受けるが、上記の通りBF出口およびSCR出口の両地点においてLVOCIはその様子を伺わせる挙動を示した。この結果、LVOCIをモニタリングすることにより、メモリー効果を緩和するための誘引通風による煙道内のパージやデノボ合成を抑制するための炉内温度の制御が容易になるものと考えられた。

## 2) ダイオキシン類TEQとLVOCI濃度の関係

### (1) 相関性

BF出口およびSCR出口におけるダイオキシン類

TEQとLVOCI濃度の相関関係をFig. 5に示す。なおLVOCIについては、ダイオキシン類の採取の間に得られた数個のデータの平均値を用いた。BF出口およびSCR出口での相関係数( $r$ )はともに $0.96$ 以上と高かった。しかし回帰直線の傾きは異なっており、採取地点により両物質の相関関係が変わることが示された。この理由としてBFとSCRの間に備わる湿式洗煙装置および触媒脱硝装置での両物質の低減率が異なっていたことが推測された。以上の結果、LVOCI濃度を用いてダイオキシン類TEQを推定するには、採取地点ごとに相関関係を求める必要があると考えられた。

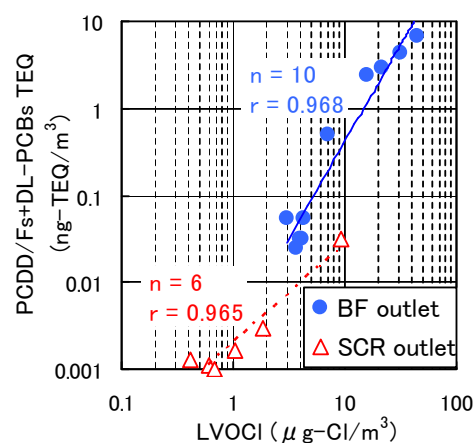


Fig. 5 Relationship between LVOCI and PCDD/Fs+DL-PCBs TEQ in flue gas at BF outlet and SCR outlet of municipal waste incinerator

### (2) LVOCIの運転指標としての評価

Fig. 5に示したSCR出口での相関式を用いて、当施設から排出されるダイオキシン類TEQの推定を試みた。相関係数が高いながらも、この図の通り一つのLVOCI濃度に対するダイオキシン類TEQがある範囲の幅を持つことは覚悟する必要がある。そこで、信頼区間を用いて検討した結果、LVOCI濃度が $26 \mu\text{g-Cl}/\text{m}^3$ 未満であれば99%以上の確率で、同じく $45 \mu\text{g-Cl}/\text{m}^3$ 未満であれば95%以上の確率で、ダイオキシン類TEQが排出基準である $1.0\text{ng-TEQ}/\text{m}^3$ 未満であると推定できた。このような信頼区間が求められれば、排ガス中のLVOCIをモニタリングすることによりダイオキシン類の簡易な管理が可能となるであろう。この推定は代替指標を用いた簡易的なものではあるが、法で定める公定法の結果を補完し、日常的な管理の目安として十分活用が期待できる。

またFig. 5にはBF出口での回帰直線も示したが、この地点を含め処理フロー途中でのプロットを蓄積することにより、各種排ガス処理装置の不具合を迅速に把握することが可能になるであろう。ただしBF入口においては多量のばいじんのため、数日で円筒ろ紙に目詰まりが生じ測定を中断せざるを得なかった。今後、ばいじん濃度が高い地点に適応するよう改良を重ねたい。

#### IV まとめ

一般廃棄物焼却施設排ガス中の低揮発性有機塩素(LVOCI)を指標とし、焼却炉の立上げ時において排ガス中ダイオキシン類のオンラインモニタリングに関する調査を行った。その結果、BF出口およびSCR出口の両地点においてLVOCIはダイオキシン類のメモリー効果やデノボ合成の様子を伺わせる挙動を示した。さらに当施設のSCR出口においてはLVOCI濃度を $26 \mu\text{g-Cl}/\text{m}^3$ 未満に保つことにより99%以上の確率で、同じく $45 \mu\text{g-Cl}/\text{m}^3$ 未満に保つことで95%以上の確率でダイオキシン類TEQを排出基準値の $1.0\text{ng-TEQ}/\text{m}^3$ 未満に抑えることができることが分かった。以上の結果、一般廃棄物焼却施設におけるダイオキシン類に関する運転管理において、LVOCIが有効な指標になると見込まれた。

(本調査は大阪市環境局、電源開発株式会社、大阪市立環境科学研究所の共同実験(プラズマ式モニターによる有機ハロゲン類の連続測定に関する共同実験、2006年10月～2009年3月実施)の一環として行われたものである。)

#### 参考文献

- 1) 環境省, ダイオキシン類の排出量の目録(排出インベントリー), <http://www.env.go.jp/air/report/h20-08/full.pdf>, (2009/7/30).
- 2) 石橋憲明, 吉原福全, 西脇一字, 岡島重伸, 石津純一, 平岡正勝. 流動床式焼却炉におけるダイオキシン類の生成に関する研究. 日本機械学会論文集 2001;67(664)B編:3175-3182.
- 3) 松浦重治, 稲田武彦. 規制対象排ガスに対する処理技術. 廃棄物学会誌 1991; 2(4): 318-330
- 4) Etscheidt K N, Nordsieck H O, Liu Y, Kettrup A, Zimmermann R. PCDD/F and other micropollutants in MSWI crude gas and ashes during plant start-up and shut-down processes. Environ. Sci. Technol. 2006; 40: 342-349
- 5) Tejima H, Nishigaki M, Fujita Y, Matsumoto A, Takeda N, Takaoka M. Characteristics of dioxin emissions at startup and shutdown of MSW incinerators. Chemosphere 2007; 66: 1123-1130
- 6) 環境省, ダイオキシン類対策特別措置法 施行規則の一部を改正する省令について, <http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=5587>, (2009/7/30).
- 7) Everaert K and Baeyens J. The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes. Chemosphere 2002; 46: 439-448
- 8) Katami T, Yasuhara A, Okuda T and Shibamoto T. Formation of PCDDs and coplanar PCBs from polyvinyl chloride during combustion in an incinerator. Environ. Sci. Technol. 2002; 36: 1320-1324
- 9) Yoneda K and Ikeguchi T. A research on dioxin generation from industrial waste incineration. Chemosphere 2002; 46: 1309-1319
- 10) Tuppurainen K A, Ruokojarvi P H, Asikainen A H and Aatamila M. Chlorophenols as precursors of PCDD/Fs in incineration process. Environ. Sci. Technol. 2000; 34: 4958-4962
- 11) Hori Y, Yamada M, Saito T, Takeda N and Fujiwara T. Analysis of chlorophenol monitored by an on-line monitoring system for dioxin precursor in flue gas. Organohalogen Compounds 2001; 50: 217-220
- 12) Heger H J, Zimmermann R, Blumenstock M and Kettrup A. On-line real-time measurements at incineration plants. Chemosphere 2001; 42: 691-696
- 13) Gullett B K and Raghunathan K. Observations on the effect of combustion parameters on dioxin/furan yield. Organohalogen Compounds 1995; 23: 397-401
- 14) Ludwig T and Jager J. Online measurement system for the determination of PCDD/F I-TEQ values in stack gases of incineration plants by using the congener fingerprint method - latest experiences. Organohalogen Compounds 2001; 54: 355-359
- 15) Kawamoto K, Imaizumi T, Fujiyoshi H and Tanaka M. Application of concentration of organohalogen compounds in flue gas for the management of dioxins. Organohalogen compounds 2002; 59: 53-56
- 16) Kato M, Urano K and Tasaki T. Development of semi- and nonvolatile organic halogen as a new hazardous index of flue gas. Environ. Sci. Technol. 2000; 34: 4071-4075
- 17) 高倉晃人, 名久井博之, 小山博紀, 渡部剛, 渡辺信久. 排ガス中有機ハロゲン化合物のサンプリング法について. 第18回廃棄物学会研究発表会講演論文集2007:588-590
- 18) Watanabe N, Buscher W. and Boehm G. Determination of fluorine, chlorine, bromine and iodine by barrier discharge radiofrequency helium plasma. Anal. Sci. 2002; 18: 1191-1194