

2. オンライン計測クロロフェノールデータの解析

2.1 通常運転データの解析

図8に通常運転時のTCP濃度及びCO濃度のトレンドグラフの一例を示す。この例は、比較的CO濃度が低い状態である。CO濃度は時々20ppmを超える小さなピークが見られるが、平均値は15ppm以下である。TCP濃度とCO濃度を比較すると、図中の時間帯A、時間帯B、時間帯CにおいてTCP濃度とCO濃度ではその挙動に差異が見られることが分かる。

2.2 二次空気吹き込み方法変更試験データの解析

図9に二次空気の吹き込み方法を変更した時のTCP濃度、CO濃度、O₂濃度及び炉内温度のトレンドグラフを示す。この条件ではTCP濃度及びCO濃度がピーク的に発生する挙動が確認された。そのときのO₂濃度を見ると殆どのケースで低い値を示しており、異常燃焼によるO₂不足によるものと思われる。ただし、時間120分付近ではO₂濃度は高いがTCP濃度及びCO濃度が高くなっており、これは吹き抜け及びそれに伴う炉内温度の低下によるものではないかと推察される。いずれの場合においても、極端に燃焼状態が悪化した場合には、TCP濃度とCO濃度は同様の特性を示すことが分かった。

次に、二次空気吹き込み方法の違いからこれらの現象を解釈する。表1の条件3では、吹き込み口Cのみから二次空気を供給するが、吹き込み口Cからの空気投入量は吹き込み口A、Bに比べて少ない。このため全体として冷却空気不足となり炉内温度が上昇し、異常燃焼によるO₂不足が起こりTCP濃度およびCO濃度が上昇したと思われる。また、条件2では攪拌効果が大きいと言われている旋回流れを与える二次空気を停止したため、TCP濃度およびCO濃度が上昇したと思われる。

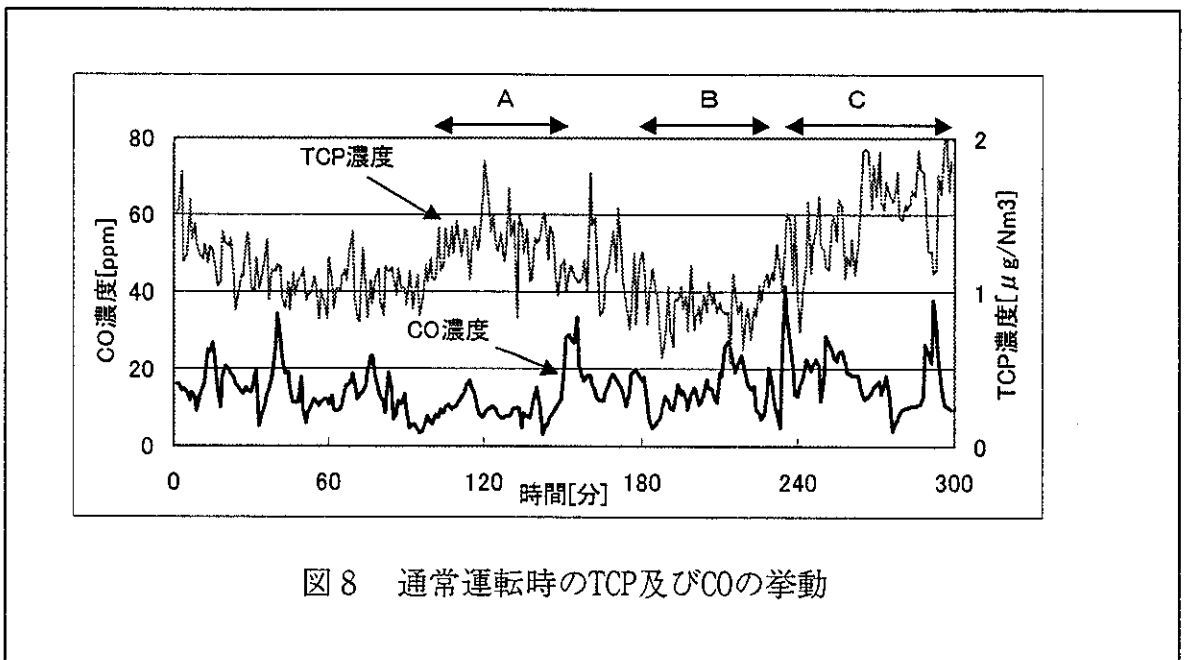


図8 通常運転時のTCP及びCOの挙動

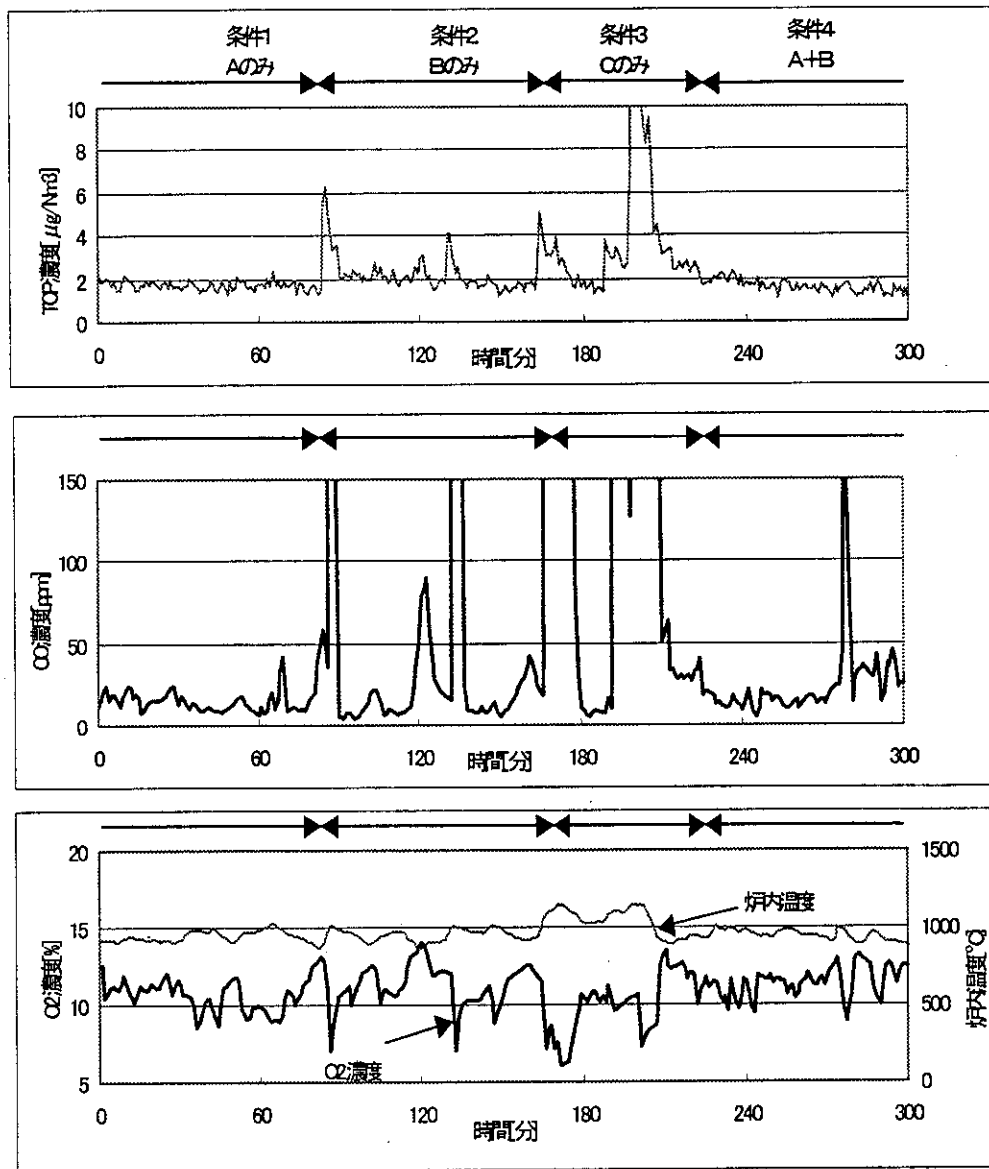


図9 二次空気吹込み方法変更時のTCP濃度等の挙動

2.3 EPガス温度設定値変更試験データの解析

図10に、EP入口ガス温度の設定値を変更した場合のTCP濃度、及びCO濃度について示す。図10より、TCP濃度及びCO濃度のいずれもピーク的に発生している挙動が確認される。両者のピークを比較すると、これまでの傾向と同様に、CO濃度がピーク的に発生している場合には、TCP濃度も高くなっていることがわかる。ただし、TCP濃度のみには次の2つの挙動が確認された。

- (1) 設定値を高くしたタイミングでTCPのピーク的な発生がみられる。
- (2) 設定温度が高いほどTCP濃度は高くなる。

上記(1)は排ガス温度が上昇することで、EPに付着している飛灰に吸着していたTCPが放出されたことが原因と考えられる。また、上記(2)が生じた原因としては、次のことなどが考えられる。

- (i) 温度上昇によりTCPが飛灰に吸着されにくくなり、排ガス中のTCP濃度が増加した。
- (ii) ガス冷却室以降の排ガス温度が上昇したため、ダイオキシンが塩素化されやすくなるのと同様にフェノール類も塩素化されやすくなり、結果的にTCP濃度が増加した。

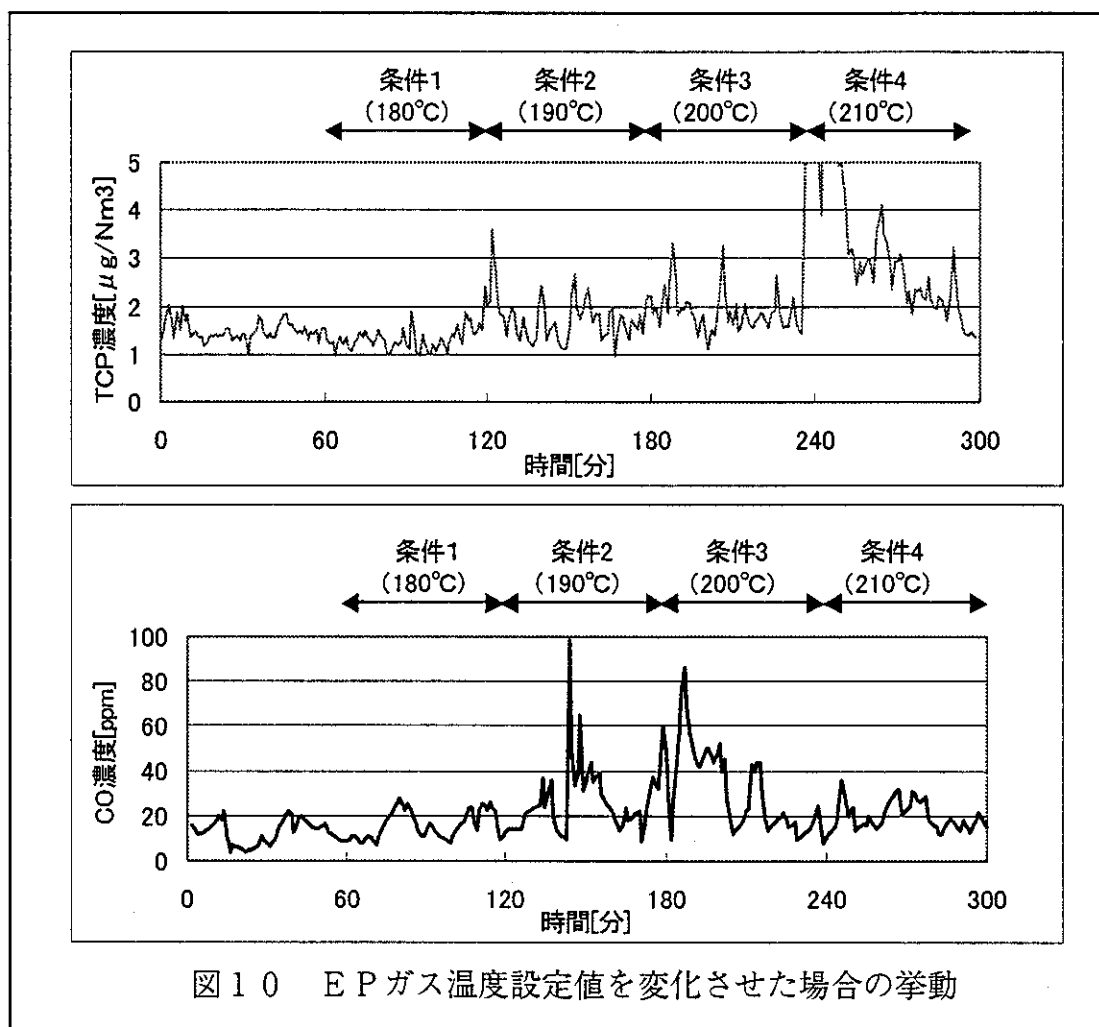


図10 EPガス温度設定値を変化させた場合の挙動

2.4 反応塔停止試験データの解析

図11にTCP濃度、EPガス温度及びHCl濃度のトレンドグラフを示す。ただし、図11で示したHCl濃度は煙突入口のHCl濃度であり、煙突には2つの焼却炉の排ガスが合流しているため、対象とした焼却炉のHCl濃度を正確に表しているわけではない。

反応塔を停止した時間帯は図示した条件1の時間帯である。反応塔を停止することで、TCP濃度は増加している。その時のEP入口ガス温度を見ると、反応塔を停止した時間から、一旦下降したのち、大きく上昇していることがわかる。ただし、前節でEP入口ガス温度の設定値を変化させたときの条件（180℃～210℃）に比べてさらに高い排ガ

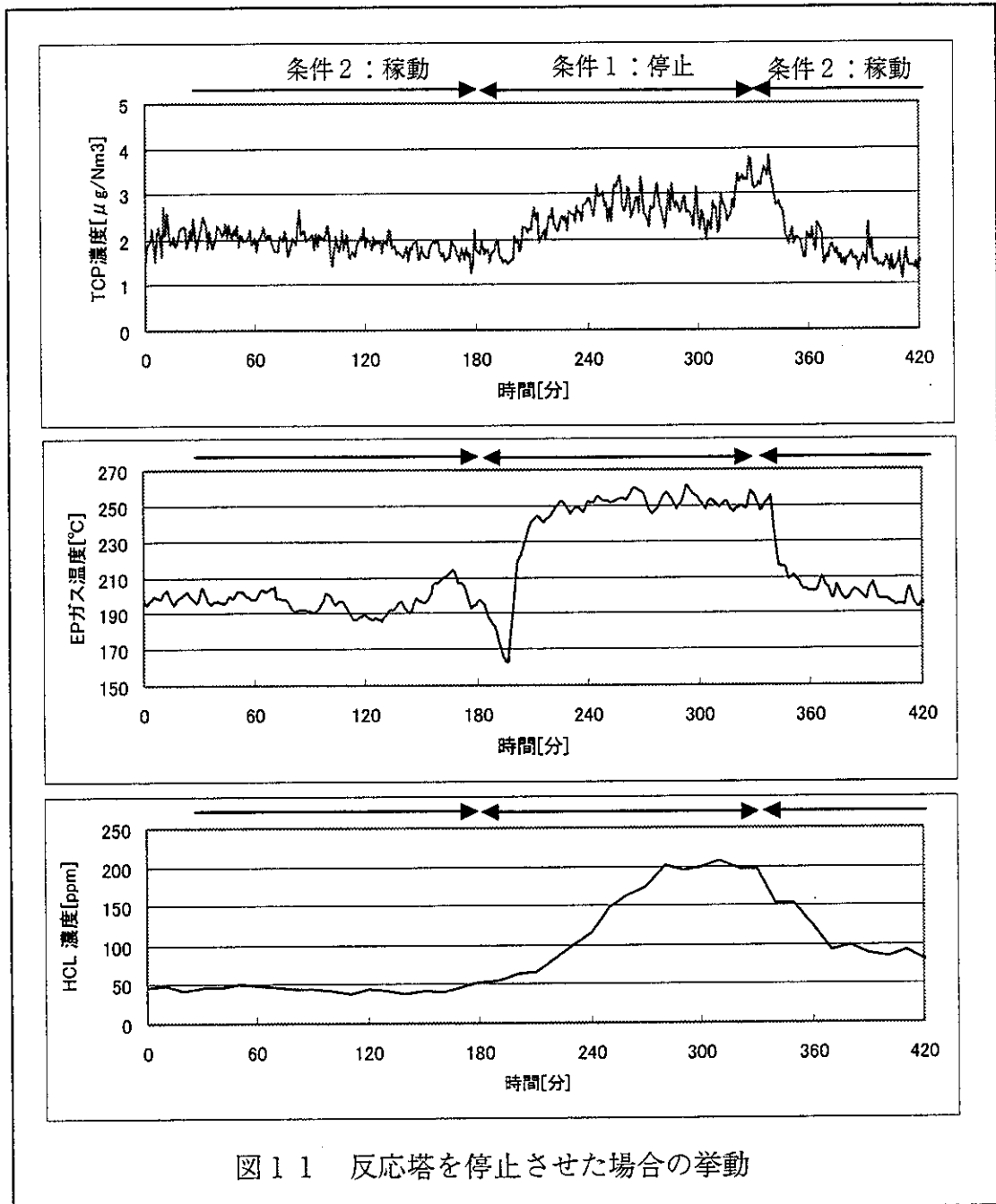


図11 反応塔を停止させた場合の挙動

ス温度になっているにもかかわらず、TCP濃度は5割程度の増加にとどまっている。また、EP温度設定値を変化させた場合のようなピーク的な発生は見られなかった。これは、反応塔を停止した場合とEP入口ガス温度の設定値を変化させた場合とでは排ガス温度の上昇パターンに違いがあるためであると思われる。反応塔を停止した場合は、反応塔より下流の排ガス温度が上昇するのみである。しかし、前節でEPガス入口温度をコントロールした操作端は反応塔よりも上流のガス冷却室の水噴霧量であり、ガス冷却室から反応塔までの排ガス温度も上昇する。したがって、EP入口の排ガス温度が同じように上昇した場合でも、このような排ガス温度の上昇パターンの違いにより、TCP濃度に及ぼす影響は異なると考えられる。

次に、HCl濃度の挙動をみると、反応塔を停止した時間からなだらかに上昇しており、消石灰によるHCl除去効果が徐々に低下していると思われる。反応塔を停止してすぐにHCl濃度が上昇しなかったのは、反応塔内に残留している消石灰のためと思われる。

TCPとHClに同様の挙動が確認された理由は、TCPはHClと同様に酸であるためと思われる。すなわち、反応塔が稼動している場合に消石灰によりTCPの一部は中和されているが、消石灰の供給が停止したためTCP濃度が高くなった可能性がある。

以上のように、反応塔を停止したことでTCP濃度が上昇した理由は、排ガス温度が上昇したためか、消石灰停止によりTCPの中和効果がなくなったための2つが考えられる。ただし、本条件でどちらが主要な要因であったかについては両者の効果を定量的に把握する必要がある。

2.5 後燃焼ダンパ変更試験データの解析

図12に後燃焼ダンパ開度を変更した場合のTCP濃度及びCO濃度のトレンドグラフを示す。TCP濃度及びCO濃度とも、操作条件を変更による変化が見られた。各条件によるTCP濃度及びCO濃度の平均値をとり、後燃ダンパ開度とTCP及びCOの関係を整理した。ただし、条件変更直後は過渡的な状態であると考え、条件変更から10分後以降のデータを利用して平均値を計算した。計算結果を図13に示す。図13よりTCP濃度、CO濃度とも後燃ダンパ開度が小さいほど低い値を示すことが分かった。ただし、後燃焼ダンパ開度による両者の変化の割合を比較すると、CO濃度の方が大きい。すなわち、TCPに比べてCOは後燃焼ダンパの影響を大きく受けると言える。ただし、後燃焼ダンパ開度との関係はごみ焼却炉内のごみの状態により変化すると思われる。いくつかのごみの状態において本試験と同様の試験を実施し、ごみの状態を考慮してデータを解析することが必要である。

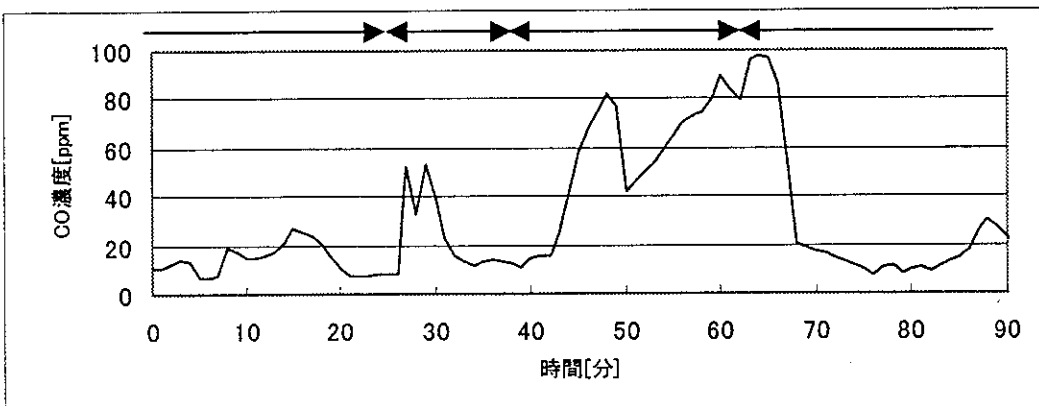
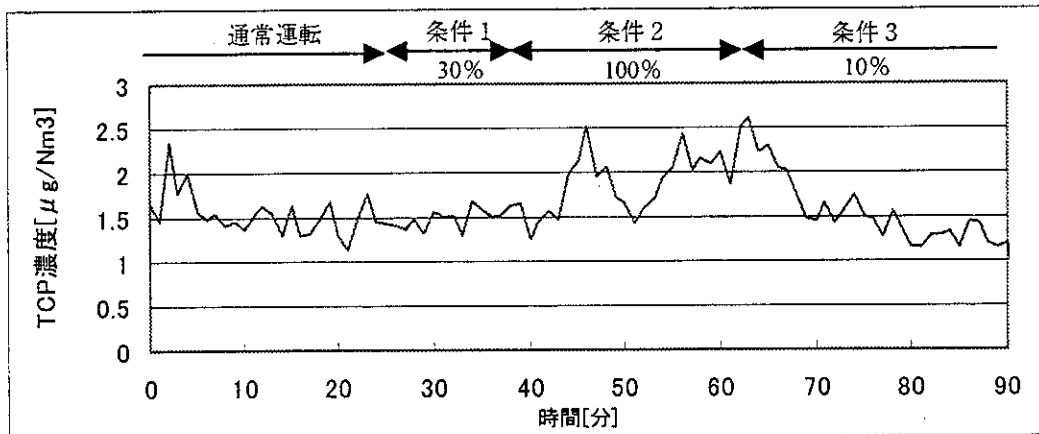


図 1 2 後燃焼ダンパ開度を変更した場合の挙動

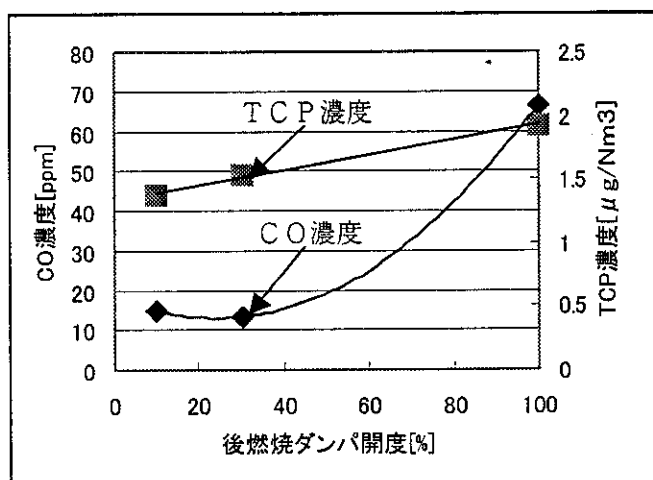


図 1 3 後燃焼ダンパ開度と T C P 濃度及び C O 濃度の関係

2.6 二次燃焼ダンパ変更試験データの解析

二次空気ダンパを段階的に変更した時のTCP濃度及びCO濃度を図14に示す。二次空気のダンパ開度を30分おきに段階的に変化させたところ、TCP濃度、CO濃度共に若干変動しているが、大きな変化ではなかった。焼却炉Cは自動制御装置が導入されており、一次空気ダンパ、ストーカ速度などの操作量は制御装置により決定される。このケースでは制御が有効に作用し、燃焼の変動が少なかった可能性がある。

ただし、TCP濃度とCO濃度の変動の様子を比較してみると、その傾向が異なっており、これまでに示してきたCO濃度が低い場合の挙動と一致している。

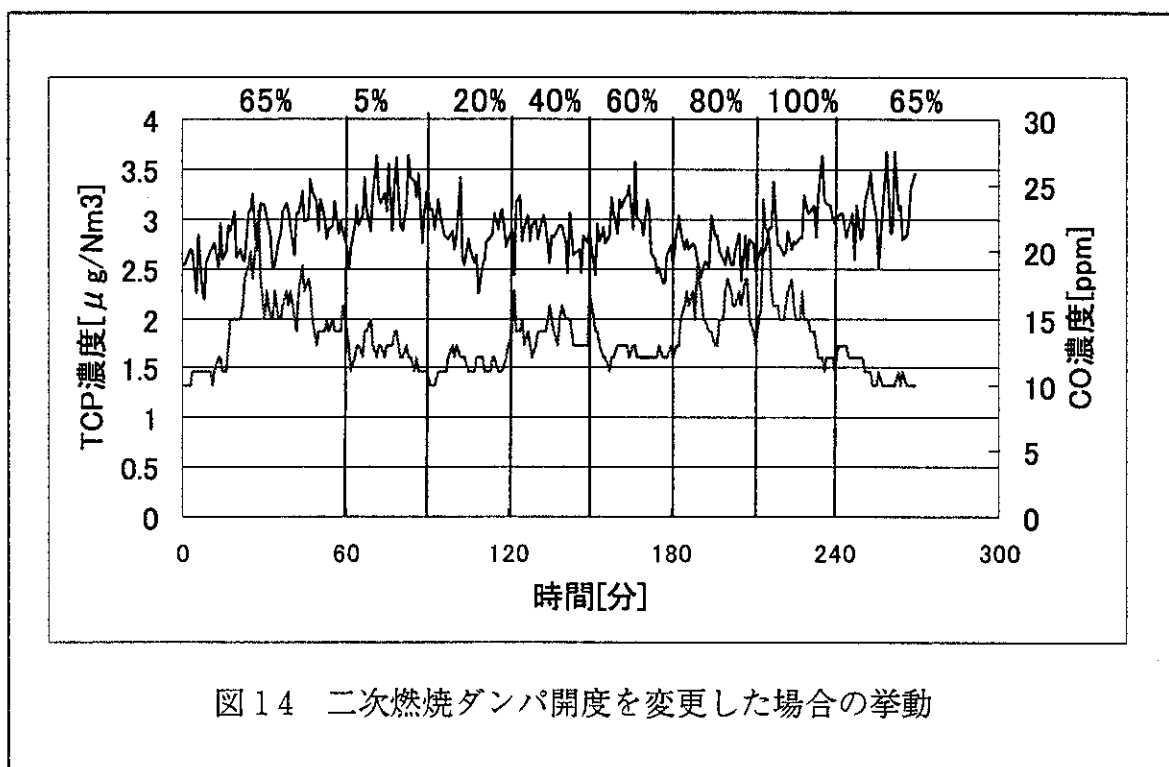


図14 二次燃焼ダンパ開度を変更した場合の挙動

3. 予測モデルのシミュレーション結果

3.1 静特性調整結果

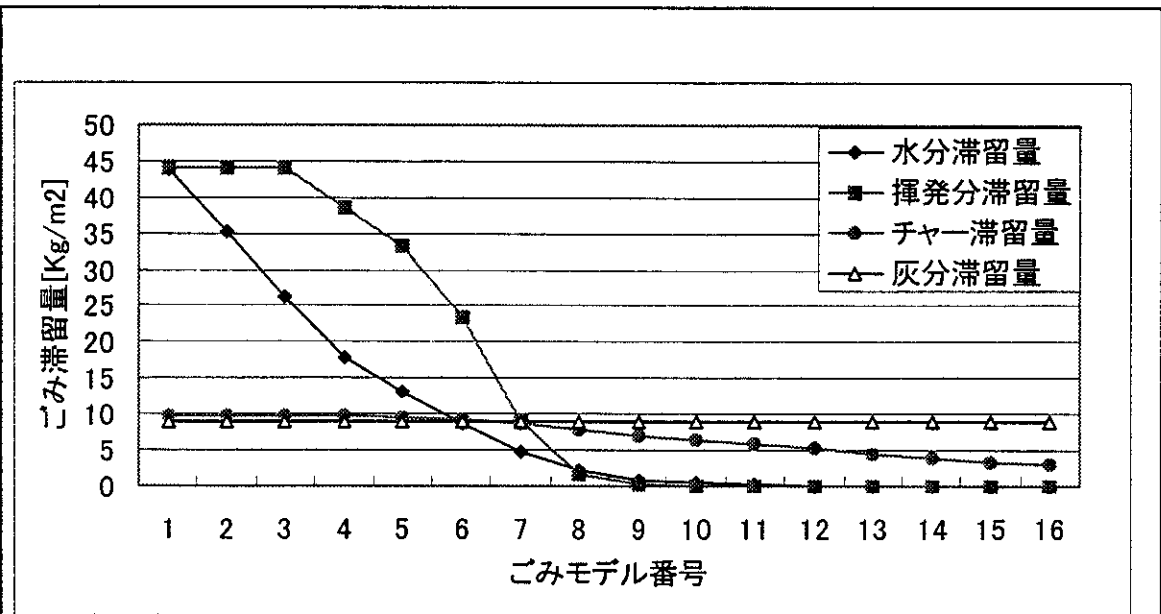
パラメータ調整後のごみモデル、ガスモデルの特性について以下に示す。ごみモデルでの各ごみ成分の滞留量、及び反応量について図15に示す。ただし、ここで反応量とは、水分の蒸発量、揮発分の揮発量、チャーの燃焼量のことである。図15より、ごみ中の水分は乾燥段の最初から蒸発を開始し、燃焼段の中央を過ぎるとほとんどなくなっている。また、揮発分は乾燥段の最後尾から揮発し始め、燃焼段の前半で揮発量はピークを示す。また、チャーが本格的に燃焼を開始するのは燃焼段後半からであり、後燃焼段でも燃焼が継続している。これらのごみの特性は定性的には実際の特性と一致していると思われる。

次にガスモデルの特性について図16に示す。ただし、ガスモデルは10個のモデルからなっており、それぞれのモデル毎に温度、ガス組成を計算している。以下では乾燥ガスモデルから二次燃焼ガスモデルのそれぞれのモデルにおいて、最後のモデル（10番目）の特性を示す。

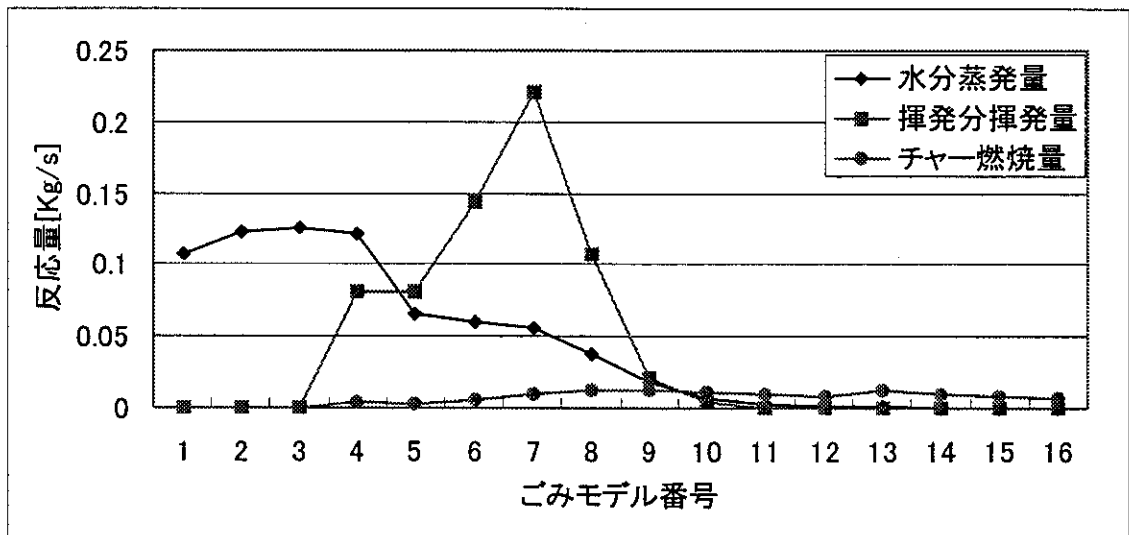
図16の(a)はガス温度の特性を示している。図より、乾燥ガスモデルから後燃焼ガスモデルの出口温度は約800℃となっている。出口温度が比較的均一になっている理由は、隣接するガス同士が一部混ざり合うモデルになっているためと思われる。

また、二次燃焼ガスモデルの出口温度は979℃となった。実機の炉上部温度が970℃であることを考えると、ほぼ妥当な温度特性であると思われる。

次にクロロフェノール濃度の特性を図16の(b)に示す。クロロフェノールの出口濃度は $1.8[\mu\text{g}/\text{Nm}^3]$ となるように調整したため、炉出口の両者の濃度は目標とした値に一致している。また、各ガスモデル出口のクロロフェノールの濃度を比較すると、乾燥段、後燃焼段に比べて燃焼段の濃度は高く、特に燃焼段1のクロロフェノール濃度は乾燥段、後燃焼段の約5倍の濃度となっている。すなわち、クロロフェノールは燃焼段の前半から多く発生することを示しており、定性的に妥当な特性と考えられる。

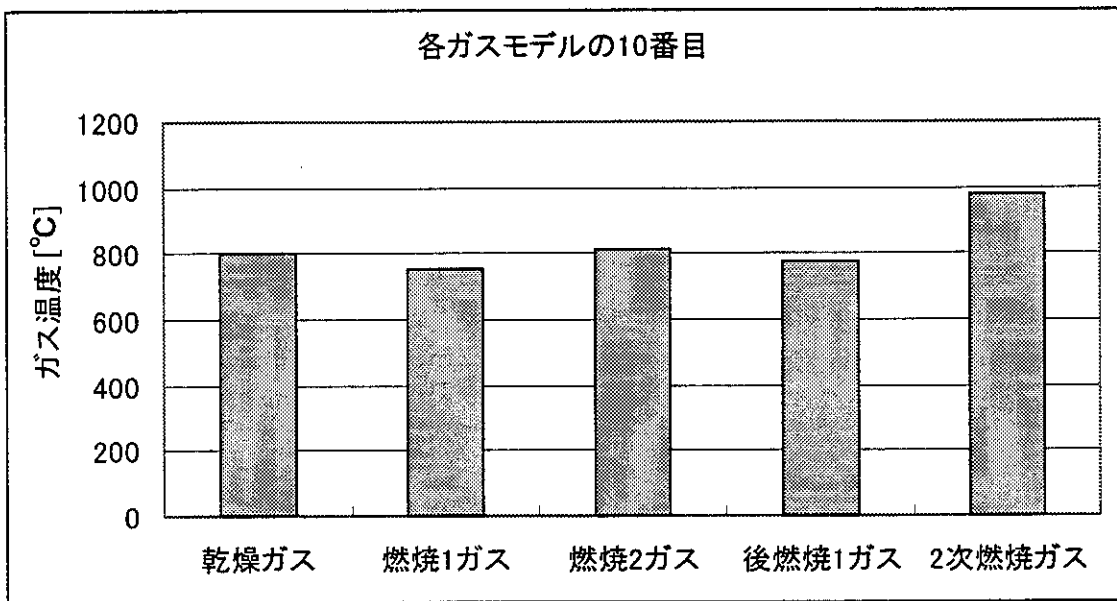


(a)ごみ滞留量

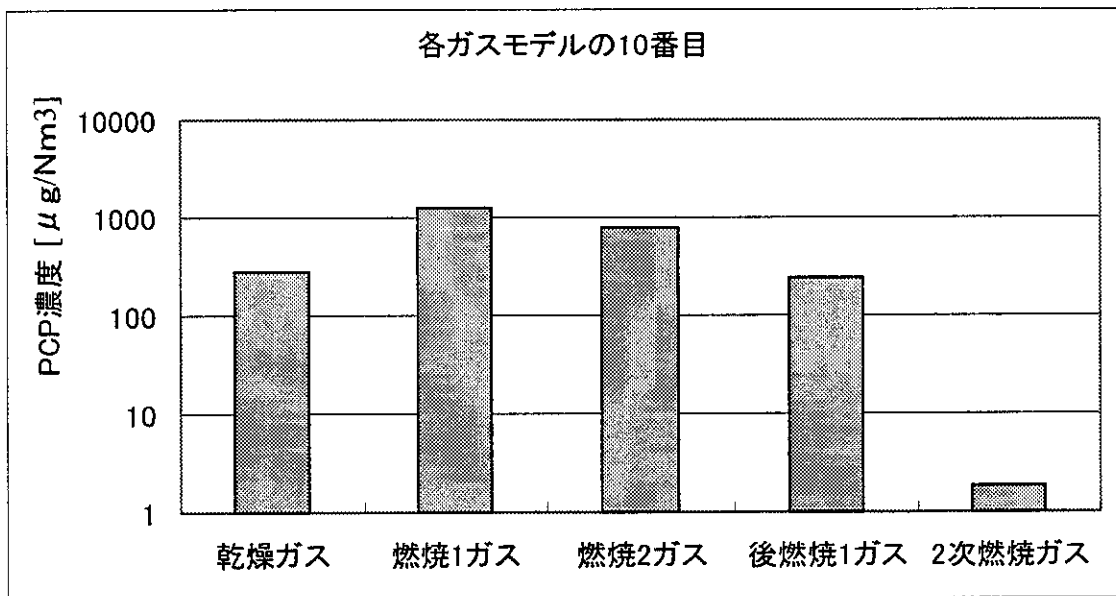


(b)反応量

図15 ごみモデル特性



(a)ガスモデル出口のガス温度



(b)ガスモデル出口PCP濃度

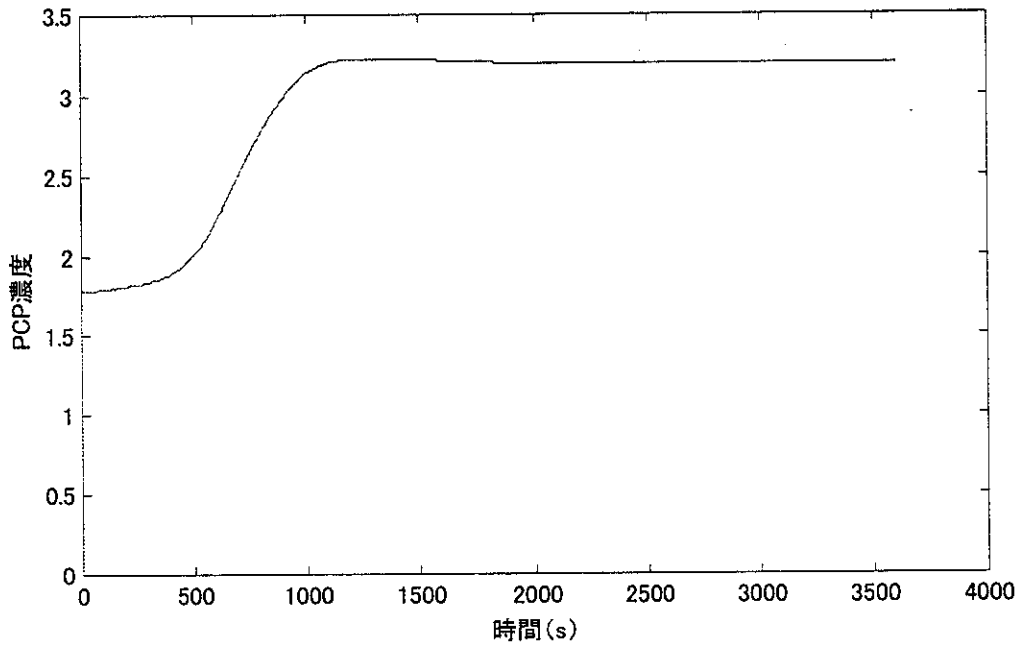
図16 ガスモデル特性

3.2 ごみ質の変化によるクロロフェノールの挙動

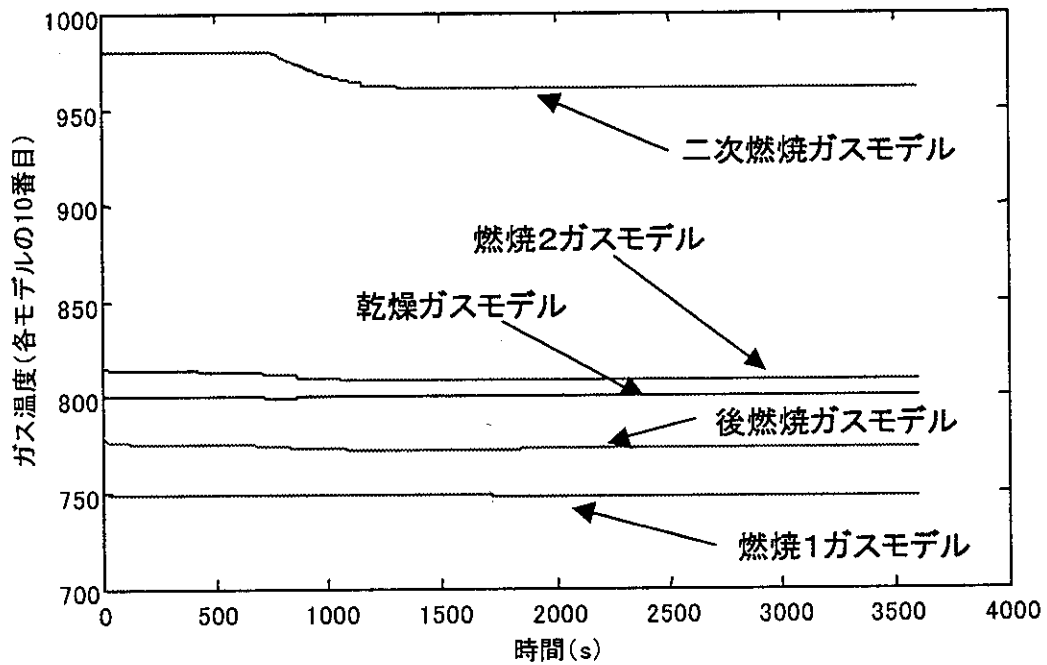
ごみ中の水分を増加させ、揮発分を減少させたシミュレーション結果を図17に示す。水分を増やすことにより、クロロフェノールの濃度は増加した。このときのガス温度の変化をみると、ごみ中の水分を増加させた時間(300秒)からしばらくして、ガス温度が低下している。そのために反応速度が低下し、クロロフェノールの濃度は増加したと考えられる。また、逆にごみ中の水分を減少させ、揮発分を増加させた場合のシミュレーション結果を図18に示す。この場合は図17のケースと逆にガス温度が上昇し、クロロフェノールの濃度が低下した。ごみ中の水分の量が多い方が燃えが悪くなりクロロフェノールが発生しやすくなるという特性は定性的には妥当と思われる。ただし、水分変化量に対するクロロフェノール濃度の変動幅が大きく、今後は定量的妥当性を検討する必要がある。

3.3 二次空気ダンパ開度の変化によるクロロフェノールの挙動

二次空気ダンパ開度を100%から60%、40%、30%、25%と段階的に減らした場合のシミュレーション結果を図19に示す。100%から60%にするとクロロフェノール濃度は低下したが、さらに空気量を減らすとクロロフェノール濃度は上昇した。少し二次空気量を減らすことで、ガス温度が上昇しクロロフェノール濃度は低下するが、減らしすぎると、酸素濃度が低下し、また攪拌効果が低下するためクロロフェノール濃度は上昇する。この挙動も定性的には妥当と思われる。本シミュレーションではダンパ開度60%の時にクロロフェノールを最も低くできる操作量であった。なお、ダンパ開度切り替え時に一時的にクロロフェノール濃度が上昇した原因は、本モデルで模擬した攪拌効果(見かけ反応速度)はダンパ開度を切り替えた瞬間に変化するが、ダンパ開度を小さくしてからガス温度が上昇するまでにはある程度時間がかかるためであると思われる。

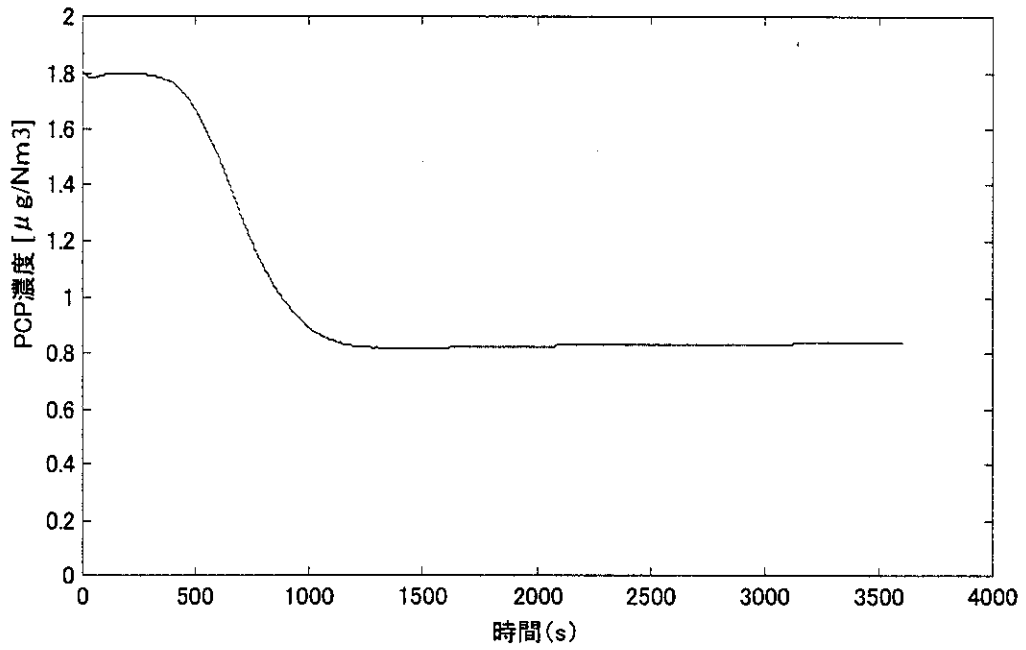


(a)PCP濃度

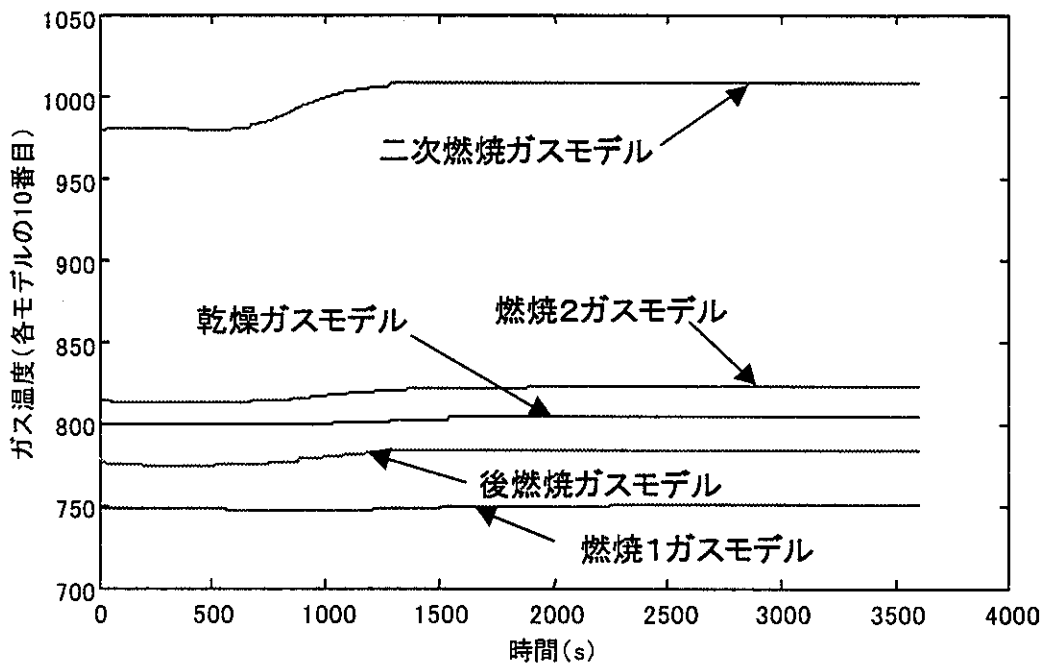


(b)ガスモデル出口(10番目)

図17 ごみ中の水分が増加した場合の特性



(a)PCP濃度



(b)ガスモデル出口(10番目)

図18 ごみ中の水分が減少した場合の特性

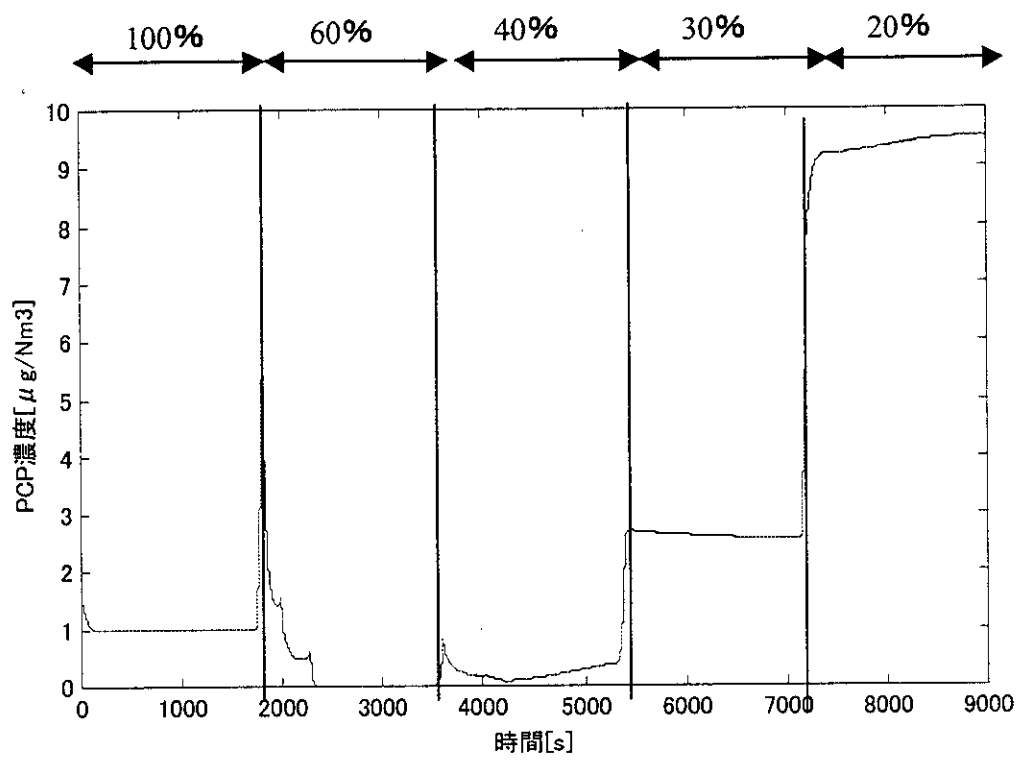


図19 二次燃焼空気ダンパ開度を変化させた場合の特性

D. 結論

以上の検討結果より得られた結論を以下に示す。

(1) 排ガス中のダイオキシン類及びクロロフェノールの濃度を従来法により分析し、両者の濃度相関を調べた。その結果、ダイオキシン類の濃度で約 1 桁の濃度幅のバラツキはあるものの、両者の間には相関は認められ、文献に報告された結果とも合致した。約 1 桁のバラツキは再合成ダイオキシンに起因すると推測された。

(2) オンラインでトリクロロフェノールを連続計測し、その挙動と CO の挙動を比較した結果、燃焼状態が悪化し、CO 濃度が高くなった場合は、クロロフェノール濃度も同様に高くなった。また、一般に安定燃焼と言われている CO 濃度が低い状態では、CO 濃度とクロロフェノール濃度において変化に差異が認められた。

(3) 操作条件として後燃焼ダンパ開度及び二次空気吹き込み量を変更した場合、操作条件に対する TCP 濃度及び CO 濃度の挙動には差異が見られた。ダイオキシン類との相関においては CO よりもクロロフェノールの方が相関が高いことを考えると、ダイオキシンの低減にはクロロフェノールを指標とすることは有効な手段であると考えられる。

ただし、操作条件とクロロフェノールの濃度の関係はごみ質等の条件によって異なることが予想されるため、今後は十分なデータを解析し、操作条件とクロロフェノールの関係を焼却炉毎に明確にしていくことが必要である。

(4) 制御用のモデルとしてクロロフェノールの濃度を推定する予測モデルを構築した。本モデルにより焼却炉内のガス温度や酸素濃度分布等を計算し、排ガス中のクロロフェノールの濃度を推定した。操作条件が一定の状態では、モデルパラメータを調整することで、モデルで計算したクロロフェノール濃度を実測したクロロフェノール濃度に一致させることができた。

E. 引用文献

- [1] 川本 克也、他、第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、1997
- [2] 三好 祐司、他、第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 1997
- [3] 安田 憲二、志田 恵、他、第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 1998
- [4] 岡島重伸、京都大学学位論文「ゴミ焼却処理におけるダイオキシン類の制御に関する研究」1993
- [5] 河上 勇、田中 勝、平岡 正勝、他、第 4 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 1993
- [6] 原田 裕昭、板谷 真積、他、第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 1995
- [7] 長井 健一、小畑 博一、濱 利雄、太田 完志、前田 信広、草野 康弘、児島 一成、轟 澎、前川 英夫、日立造船技報、第 59 巻第 1 号、2 ページ、1998

F. 研究発表

1. 論文発表

下記発表の Proceedings が、
Organohalogen Compounds, Vol. 40, pp.531-535, 1999
に掲載されている。

2. 学会発表

1999年9月12日か17日にかけてイタリアのヴェニスで開催された、DIOXIN 99 (正式名称は、19th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs),にて、“Numerical Simulation of Dioxin Formation in a Stoker-type Furnace” の題目でポスタ発表した。

G. 知的所有権の取得状況

本研究に関連して1件特許を出願した。

Ⅲ. 分担研究報告書 1

厚生科学研究費補助金(生活安全総合研究事業)

分担研究報告書

廃棄物処理における燃焼制御によるダイオキシン類の抑制技術に関する研究

主任研究者 小豆畑 茂 株式会社日立製作所 電力・電機開発研究所

研究要旨

廃棄物焼却設備におけるダイオキシン類の生成メカニズムの一つとされるクロロフェノールの縮合反応(前駆体モデル)に基づき、燃焼制御によるダイオキシン類の生成抑制を目的として、炉から排出される排ガス中のクロロフェノールを連続的に計測し、炉内におけるダイオキシン類の代替指標としての可能性を評価した。

実炉排ガス中のクロロフェノール濃度を、四重極質量分析計により連続的に計測することができた。濃度の経時変化を同じ時間間隔で一酸化炭素(CO)と比較した結果、両者の濃度変動は局部的には一致するものの、挙動が異なる場合もあり、どちらがダイオキシン類の挙動をより正確に反映しているか確認する必要がある。

排ガス中のダイオキシン類及びクロロフェノールの濃度を従来法により分析し、両者の濃度相関を調べた。その結果、ダイオキシン類の濃度で約1桁の濃度幅のバラツキはあるものの、両者の間には相関は認められ、文献に報告された結果とも合致した。約1桁のバラツキは再生成ダイオキシンに起因すると推測された。

分担研究者 水本 守

株式会社日立製作所

電力・電機開発研究所

武田 信生

京都大学大学院 工学研究科

藤原 健史

京都大学大学院 工学研究科

谷口 正行

株式会社日立製作所

電力・電機開発研究所

A. 研究目的

廃棄物焼却炉排ガス中のダイオキシン類の削減に関して、新設炉では炉構造の最適化による炉内での燃焼分解の促進、バグフィルタによる排ガスからの除去等各種の方法が適用されて効果を上げている。

一方、既設炉に関しては、上記の対策は設備の大幅な改造を伴い、コスト負担が大きなものとなる。既設炉で、コスト負担を低減するための対策としては、炉の燃焼状態を制御してダイオキシン類の生成を抑制すること

が有効である。

このためには、炉の燃焼状態と密接にかかわるダイオキシン類の生成状況をリアルタイムで把握して、燃焼制御に反映させることが必要である。

現状では一酸化炭素(CO)をダイオキシン類の代替指標として連続計測し、これに基づいて燃焼制御を行う方式がとられている。しかしCOは濃度が低い領域ではダイオキシン類との相関が弱まるとされており、広い濃度範囲で相関を持つ新たな代替指標に基づく制御技術の開発が課題となっている。

廃棄物焼却設備におけるダイオキシン類の生成に関しては、いくつかのメカニズムが関与することが知られている。このうちクロロフェノールは縮合反応によりダイオキシンを生成する(前駆体モデル)とされている。

本研究では、前駆体モデルに基づいて、代替指標として、クロロフェノールを選び、以下の項目について検討した。

- (a) 燃焼排ガス中のクロロフェノール濃度の連続計測
- (b) 代替指標としての適合性を評価するための、クロロフェノール及びダイオキシン類の濃度相関の解析

B. 研究方法

1. クロロフェノールの連続計測

焼却炉の排ガス中のクロロフェノール濃度の連続計測には、大気圧化学イオン化法(APCI: Atmospheric Pressure Chemical Ionization)を用いた三次元四重極質量分析計(3DQMS: 3-Dimensional Quadrupole Mass Spectrometer)を利用した。図1に計測装置の構成の概略を示す。

煙道より一定速度で吸引された燃焼排ガスは、フィルタによりダスト分を除去してイオン化部に導かれる。イオン化部の針状電極

には高電圧を印加し、針の先端部にコロナ放電を生じさせる。排ガス中に含まれるクロロフェノールはここでイオン化され、生成したクロロフェノールイオンは、微細孔を通過して、差動排気により排気された質量分析部に導入される。リング状電極と対向する半球状の2つの電極よりなる三次元四重極には交流電圧が印加され、質量分析される。

ここでは分析対象としてトリクロロフェノールを選んだ。これは廃棄物の焼却排ガス中のクロロフェノールのうち、トリクロロフェノールが最も高濃度で含まれるためである。

分析対象であるトリクロロフェノールと同じ質量数のイオンが排ガス中に存在する場合、定量のためにこれを分離する必要がある。このためにMS/MS法を利用した。これは、図2に示すように、三次元四重極内にまず最初のスキャンで目的とするイオンと同じ質量数のイオンを溜め込み、これに電圧を印加して分解させて目的の成分以外を四重極外に排出し、残ったイオンのみを質量分析することで、目的とする成分を共存イオンから分離して分析できる。

定量のため、内部標準として ^{13}C -同位体で置換したトリクロロフェノールを一定量排ガス中に添加し、この信号強度と排ガス中のトリクロロフェノールの信号強度の比から排ガス中のトリクロロフェノールの濃度を求めた。

2. クロロフェノールとダイオキシン類の濃度相関

ダイオキシン類の代替指標としてのクロロフェノールの有効性を確かめるために、排ガス中の両者の濃度を従来法により計測した。

クロロフェノールは以下の方法に従って分析した。まず煙道からのガスサンプリング

及び前処理に関しては、次の二つの方式により試料を採取した。

A 法：1mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を入れたインピンジャ2本を直列に設置し、これに 5 l/min で排ガスをバブリングさせ、クロロフェノールを捕集した。捕集終了後インピンジャ内壁をジクロロメタンで洗浄し、水酸化ナトリウム水溶液とあわせて試料溶液とした。

B 法：次に述べるダイオキシン類のサンプリングと同じく、「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」に従って試料を採取した。

いずれの試料溶液も、まず試料溶液 1l に対してジクロロメタンを 100ml 混合し、これに 6mol/l の塩酸溶液を添加して弱酸性とした。これを抽出分離し、抽出液をシリカゲルカラムで精製し、濃縮後シリル化してガスクロマトグラフ-質量分析計により、ジクロロフェノール、トリクロロフェノール、テトラクロロフェノール、及びペンタクロロフェノールを定量した。これらの合計量を総クロロフェノール濃度とした。

ダイオキシン類は「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」に従って排ガスよりサンプリングし、精製、濃縮し、ガスクロマトグラフ-質量分析計により分析した。ダイオキシン類の濃度は各異性体濃度に毒性等価係数(TEF)を積算し、ダイオキシン(PCDDs)とフラン(PCDFs)を合計して総ダイオキシンの等価毒性濃度で表した。

分析された総クロロフェノール濃度と総ダイオキシン濃度をそれぞれ横軸と縦軸にとり、両者の相関関係を調べた。

また文献に報告されている類似のデータを採取し、今回の分析結果と比較、検討した。

C. 研究結果

1. クロロフェノールの連続計測

廃棄物焼却場の煙道から吸引した排ガスを三次元四重極質量分析計により連続分析したときの質量スペクトルの例を図3に示す。それによると、質量数 35 付近と質量数 80 付近に強いシグナルが認められた。これは排ガス中に含まれる塩化水素(HCl)及び臭化水素(HBr)に由来する Cl⁻イオン及び Br⁻イオンに帰属される。

質量数 200 前後には排ガス中のトリクロロフェノール(分子量 197.45)と、内部標準として添加した ¹³C-同位体置換トリクロロフェノール(分子量 203.45) に由来するシグナルシグナルが認められた。

MS/MS法により共存成分を除去した結果、図4に示すように、質量数 195、197、199 のシグナルの強度比がほぼ 3 : 3 : 1 となり、トリクロロフェノールが単離できた。

排ガス中のトリクロロフェノール濃度のトレンドデータの一例を、MS/MS法により共存成分を分離した後のマスクロマトグラムとして図5に示す。約9時間の連続データにおいて、排ガス中のトリクロロフェノール濃度は 1~10 μg/m³N の範囲で変動しているのがわかる。

一方同じ時間間隔での CO 濃度の経時変化と比較してみると、CO の濃度変化に特有のスパイク状の変化を除いたベースラインでの変化は CO とトリクロロフェノールではほぼ一致し、1時間から5時間にかけては両者ともガス中濃度が上昇している。

これに対して、スパイク状の濃度変動は両者で大きく異なっている。CO はベースライン濃度の大小に関係なく、スパイク状の濃度変動が頻発しているのに対して、トリクロロフェノールでは、ベースラインの濃度が低い