

場合には、すなわち燃焼が安定している場合には、スパイク状の濃度変動は認められない。

2. クロロフェノールとダイオキシンの濃度相関

2つのサイトでクロロフェノール及びダイオキシン類の濃度をオフラインで計測した。分析結果を濃度相関の図として、文献[1~6]での報告例とあわせて、図6に示す。それによると、今回測定したデータと文献で報告されたデータとは、ばらつきはあるもののほぼ同じ領域にプロットでき、次に示すような回帰式が得られた(相関係数：0.788)。

$$[DXN]=0.736 \times [PCP]^{0.913} \quad (1)$$

ここで、[DXN] はダイオキシン類の濃度を、[PCP] はクロロフェノールの濃度を表す。

D. 考察

1. クロロフェノールの連続計測

CO濃度の経時変化との比較によれば、ベースラインでの濃度変動には正の相関があるものの、ベースラインに重畳するスパイク状の濃度変動は両者で大きく異なっている。

すなわち、COはベースライン濃度の大小に関係なく、全範囲で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、図5の1時間から5時間にかけてのベースライン濃度が高い期間にはトリクロロフェノールにもスパイク状の濃度変化が認められる。

これに対して、図5の9時間以降のベースラインの濃度が低い場合には、トリクロロフェノールではスパイク状の濃度変動は認められない。すなわち炉内の燃焼が安定している場合には、トリクロロフェノールは燃焼により消失すると考えられる。一方、炉内での燃焼が不安定な場合には、未燃分としてクロ

ロフェノールが排出され、これがスパイク状の濃度変化をもたらすものと考えられる。

今後は実排ガスでのデータを集積し、炉の運転データ及び排ガス組成データと比較検討し、クロロフェノールの代替指標としての有効性を確立し、制御アルゴリズムの構築に結びつける予定である。

2. 代替指標としてのクロロフェノールの評価

クロロフェノールを代替指標としてダイオキシン類の濃度を予測するにあたっては、実測されるデータの相関の精度を評価することと、ダイオキシンの生成メカニズムから理論的の裏付けが重要である。

実測データに関しては、図6に示すようにある程度の幅を持った相関が得られており、データ数をさらに増やすことと、別の因子を加えて多重回帰等の手法によりデータの分布幅を狭くすることが必要である。これについては後述する。

ダイオキシンの生成メカニズムに関しては、前駆体モデルに基づいて炉内でのクロロフェノールの縮合により生成するダイオキシン類の生成と、実測される濃度データとの相違の原因と考えられる再生成について考察した。

図6に示す実測データでは、相関データは約1桁のバラツキを示す。実測されたデータ及び文献データは、集塵装置(主にEP)近傍で測定されたデータであり、再生成(de novo 反応)による増加分を含む。従って、実測されたデータと計算結果の差は再生成による増分とみなすことができる。

文献[2]によれば、再生成によるダイオキシン濃度の増加量は、ボイラ中で増加をはじめ、集塵装置入口でその量は炉内での生成量の約4倍となっている。また文献[7]によれば、再生成量は炉内での生成量の、最大で10倍

程度に達するとされている。

図6に示すダイオキシン類とクロロフェノールの濃度相関データでは、同じクロロフェノール濃度で、ダイオキシン類の濃度は約1桁ばらついている。再生成量が炉内での生成の約10倍であるという実験事実から、実測データのばらつきは、再生成に起因すると考えることには妥当性がある。すなわち再生成の多少がばらつきの幅を決めることになる。

3. ダイオキシンの再生成メカニズム

DIOXIN99での発表から再生成メカニズムに関する意見を大別すると、図7に示すように、

- (a) 炉内と同じく前駆体の二量化 ((2)式)
 - (b) "Proto-dioxin"の塩素化 ((3)式)
 - (c) 縮合芳香族の部分酸化、塩素化[8] ((4)式)
 - (d) 低級炭化水素の環化、塩素化[9] ((5)式)
- がある。このうち低級炭化水素の環化を含む過程は、炉内での高温条件下では可能性が高いが、再生成領域の温度条件では寄与率は小さい。また縮合芳香族の分解は、ペリレン((4)式左辺に示す)、ベンゾ[e]ピレンを除いて、フェノールからの生成に比べて遅く、再生成寄与率は小さいと考えられる。

これに対して、Weberら[10]はダイオキシン及びフランの同族体の中の各異性体の生成割合について考察し、前駆体であるクロロフェノールの異性体分布と比較検討し、ダイオキシンについては、図7の(2)式に示すクロロフェノールの縮合が最も支配的な反応であると述べている(図8)。

そこで文献データ[11-14]から各異性体のデータを抽出し、同族体毎に整理した。一例として図9には四塩素化ダイオキシンの異性体分布を、図10には四塩素化フランの異性体分布を示す。それによると、四塩素化ダ

イオキシンでは、1,3,7,9- と 1,3,6,8-の2種の異性体の生成割合が他の異性体に比べて顕著に高いことがわかる。これは、2,4,6-トリクロロフェノールの脱塩化水素を伴う縮合と、Smiles 転移の組み合わせにより説明できる。

フェノールへの塩素置換はオルト-位及びパラ-位への選択性が高いため、トリクロロフェノール異性体の中では2,4,6-トリクロロフェノールが最も生成しやすいことは周知の事実である。2,4,6-トリクロロフェノールが図9の下に示すように2分子縮合すると、まず1,3,6,8-TCDDが生成する。これがSmiles 転移を起こすことにより1,3,7,9-TCDDが生成する。

文献[9]ではフェノールを原料として、文献[11]ではモノクロロフェノールからペンタクロロフェノールを原料として縮合させ、生成した四塩素化ダイオキシンの異性体分布が調べられている。それによると、フェノール及びトリクロロフェノール以下の縮合では2,4,6-トリクロロフェノールの縮合を経由するため、上述のように1,3,6,8-TCDD及び1,3,7,9-TCDDが生成している。これに対してテトラクロロフェノール及びペンタクロロフェノールでは、縮合後に脱塩素を経由して四塩素化ダイオキシンが生成するため、異性体分布は他のフェノール類とは異なっている。

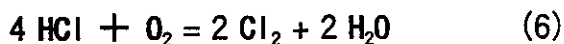
五塩素化ダイオキシン以上の同族体の異性体についても、ダイオキシン異性体の分布は縮合するクロロフェノールの異性体分布により説明できる。

これに対して、四塩素化フランでは異性体分布はほぼ均等であり、選択的に生成していると思われるような異性体は見当たらない。これは五塩素化フラン以上の同族体の異性体分布においても同様であり、ダイオキシン

とは顕著な相違を見せる。

塩素化フラン(PCDFs)の生成に関しては図7の(3)式に示す塩素化が大きな寄与を果たしていると考えられる。フラン構造は、天然有機物中に普遍的に存在する構造であり、リグニン等の熱分解により生成すると考えられる。また含酸素有機化合物から生成する可能性もあり、未燃分中に高濃度で存在している[7]。

Deacon 反応((6)式)を介して塩化水素が酸化されて塩素を生成し、これによりフラン構造の塩素化は再生成において大きな寄与分を持っていると考えられる。



特に工業的にこの反応を利用する場合には、再生成における灰中の活性触媒成分として挙げられる銅(Cu)系の触媒が広く利用されており、(6)式を介しての塩素化は再生成の鍵となる反応である。

この他にも、通常はダイオキシン類としては計測されない塩素数3以下のダイオキシンあるいはフランの生成量は、塩素数4以上のダイオキシン量に比べてほぼ同等と考えられ、これが再生成領域で塩素化されて塩素数4以上のダイオキシンとなる確率は非常に高い。

4. 濃度相関における炭化水素類の寄与

上述したように、ダイオキシンとクロロフェノールの相関が大きくばらつく原因は、クロロフェノール以外の物質から生成するダイオキシンの比率が高いことによる。

従って、相関データよりダイオキシン濃度をより正確に算出するためには、クロロフェノール以外の物質から生成するダイオキシンの量を何らかの指標を用いて評価する必

要がある。これに最も相応しいのは上述したように炭化水素類であり、特に塩素化によりダイオキシン類を生成すると考えられる縮合芳香族炭化水素類が望ましい。相関データ採取の際に縮合芳香族炭化水素類のデータを採取し、ダイオキシン濃度との相関を調べておく必要がある。これにより、例えば

$$[\text{DXN}] = a \times [\text{PCP}]^n + b \times [\text{HC}]^m \quad (7)$$

のような相関式によりダイオキシン類の濃度を算出する。ここで、[DXN]はダイオキシン類の、[PCP]はクロロフェノールの、[HC]は縮合芳香族炭化水素の濃度を表す。

これによりダイオキシン類の濃度予測の精度は向上すると考えられる。今後は炭化水素の濃度計測技術の開発を進める必要がある。

E. 結論

1. 燃焼排ガス中のクロロフェノール濃度を、三次元四重極質量分析計によりオンラインで連続分析し、以下の結論が得られた。

(a) MS/MS法により、排ガス中に共存する成分を除去することができ、トリクロロフェノールを連続計測することができた。

(b) 実排ガス中のトリクロロフェノール濃度の経時変化と、COの経時変化を比較すると、トリクロロフェノールでは濃度レベルが低い場合にはスパイク状の濃度変動は示さず、COとは対照的であった。今後データを蓄積して行く必要がある。

2. 実炉においてオフラインで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計測し、両者の相関を評価し、以下の結論が得られた。

(c) ダイオキシン類とクロロフェノールの濃度相関は、バラツキが大きいですが、これまでに文献に報告されたデータとほぼ同じ傾向を示し、一つの回帰式により整理できた。

(d) 相関のバラツキの大きさは、炉後流の領域での再生成分の関与によると推測される。再生成においては、フラン等の未燃分の塩素化の寄与が大きいと推測される。

F. 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
- [8] Weber, R., Takeuchi, M. et al., *Organohalogen Compounds*, 1999, 41, 301
- [9] Sidhu, S., *Organohalogen Compounds*, 1999, 41, 59
- [10] Weber R., Hagenmaier H., *Chemosphere*, 1999, 38, 2643
- [11] Yasuhara A., et al., *Environ. Sci. Technol.*,

1987, 21, 971

[12] Luijk R., et al., *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 312

[13] 東京都清掃局、環境施設、No.33、pp.35-54、「ダイオキシンに関する調査報告書」

[14] 古角雅行、土木学会論文集、第 423 号/II-14、181、1990

G. 研究発表

1. 論文発表

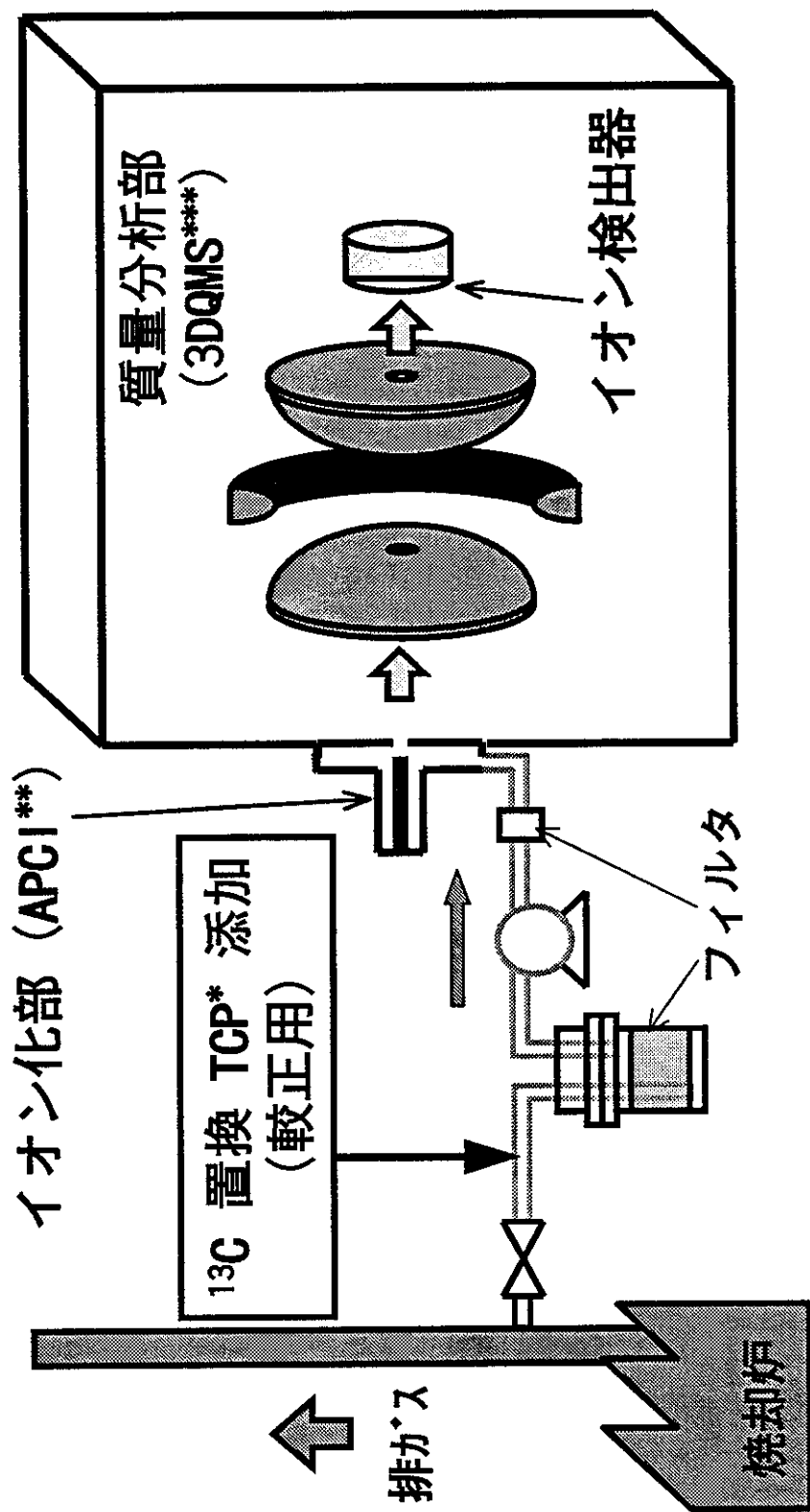
下記発表の Proceedings が、*Organohalogen Compounds*, Vol. 40, pp.531-535, 1999 に掲載されている。

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。

H. 知的所有権の取得状況

本研究に関連する出願はありません。



TCP* : Trichlorophenol
 APCI** : Atmospheric Pressure Chemical Ionization
 3DQMS*** : 3 - Dimensional Quadrupole Mass Spectrometer

図1 クロロフェノール計測装置構成図

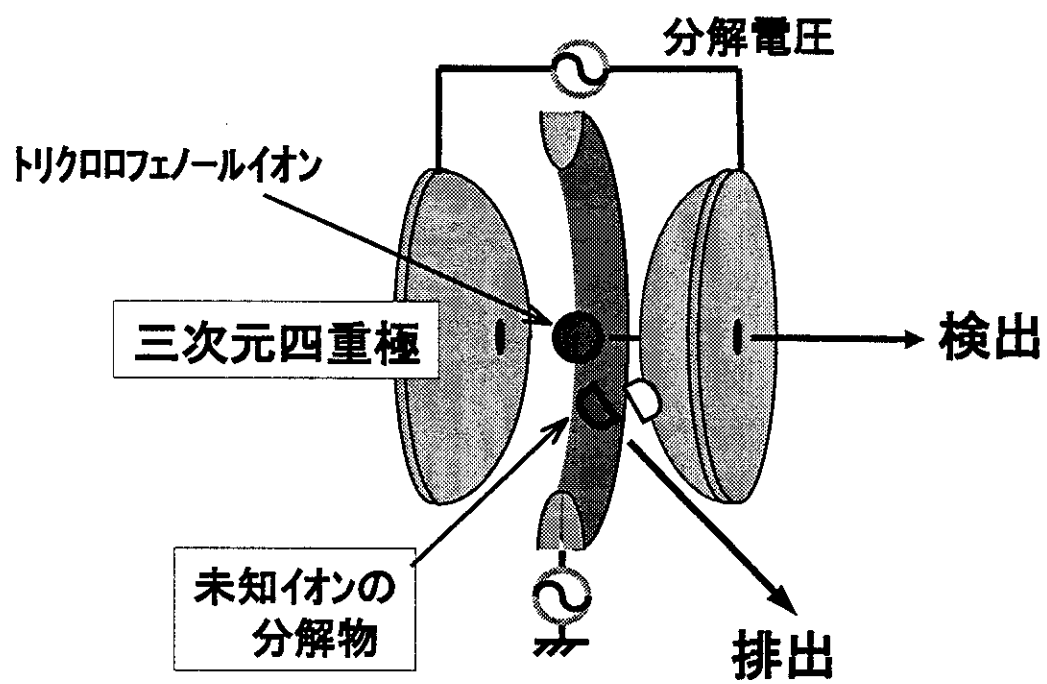


図2 MS/MS法による未知イオンの除去原理

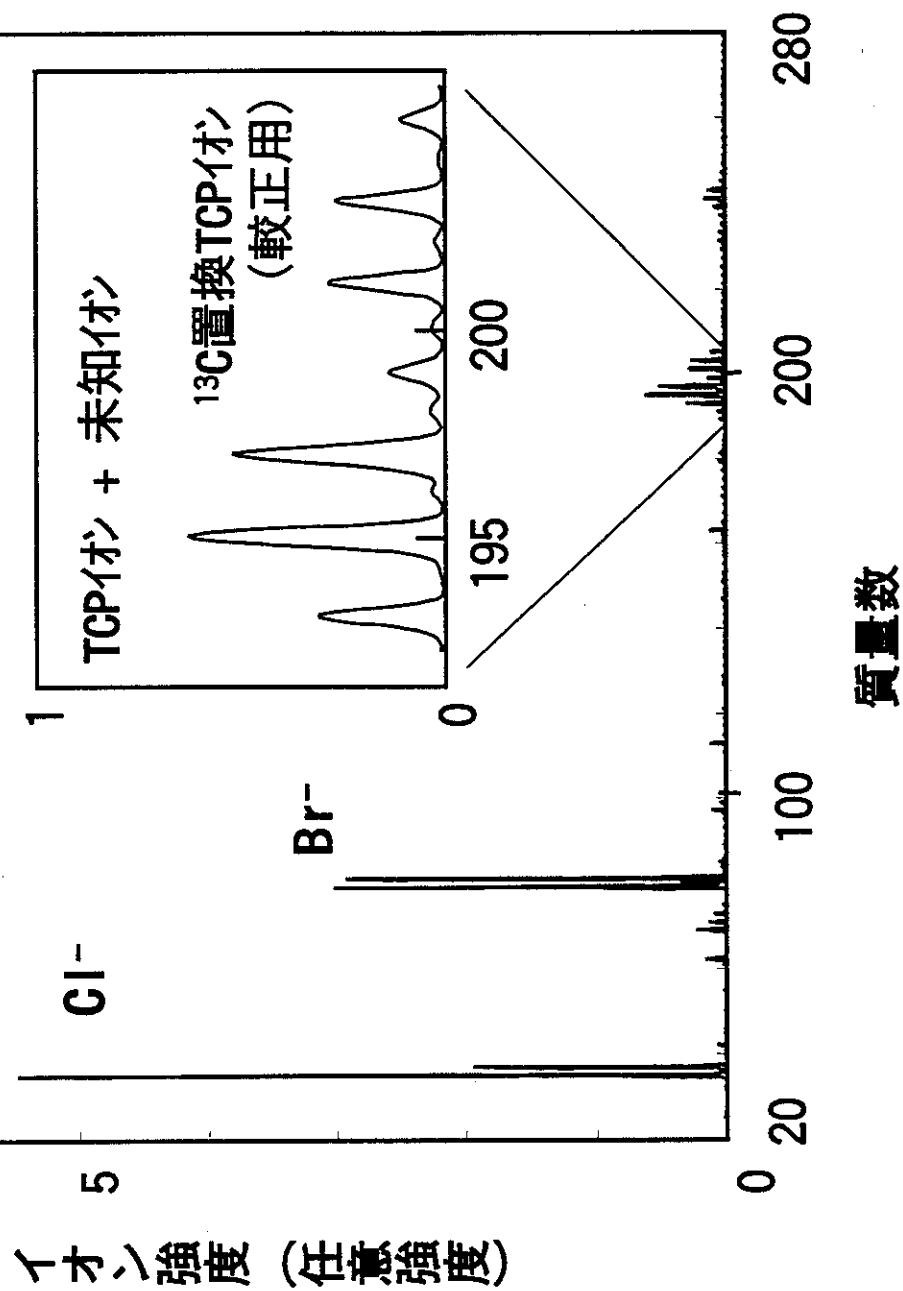
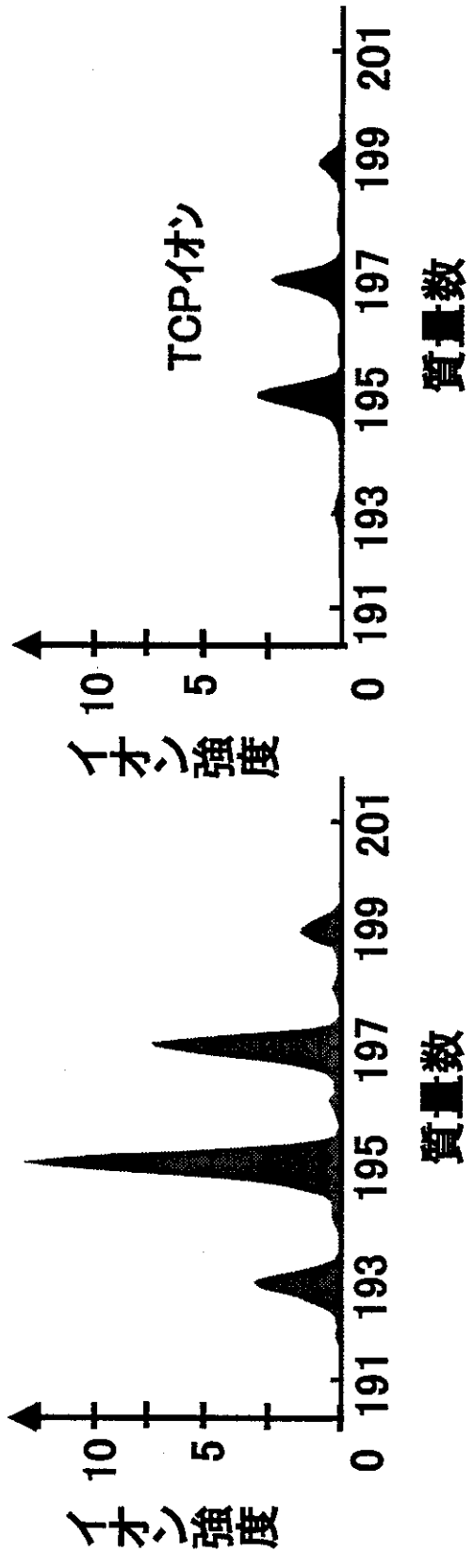


図3 排ガス測定時の質量スペクトル測定例

採用後

採用前

TCPイオン + 未知イオン



↑ TCPイオンのみを選択的に検出

図4 MS/MSによる未知イオンの除去

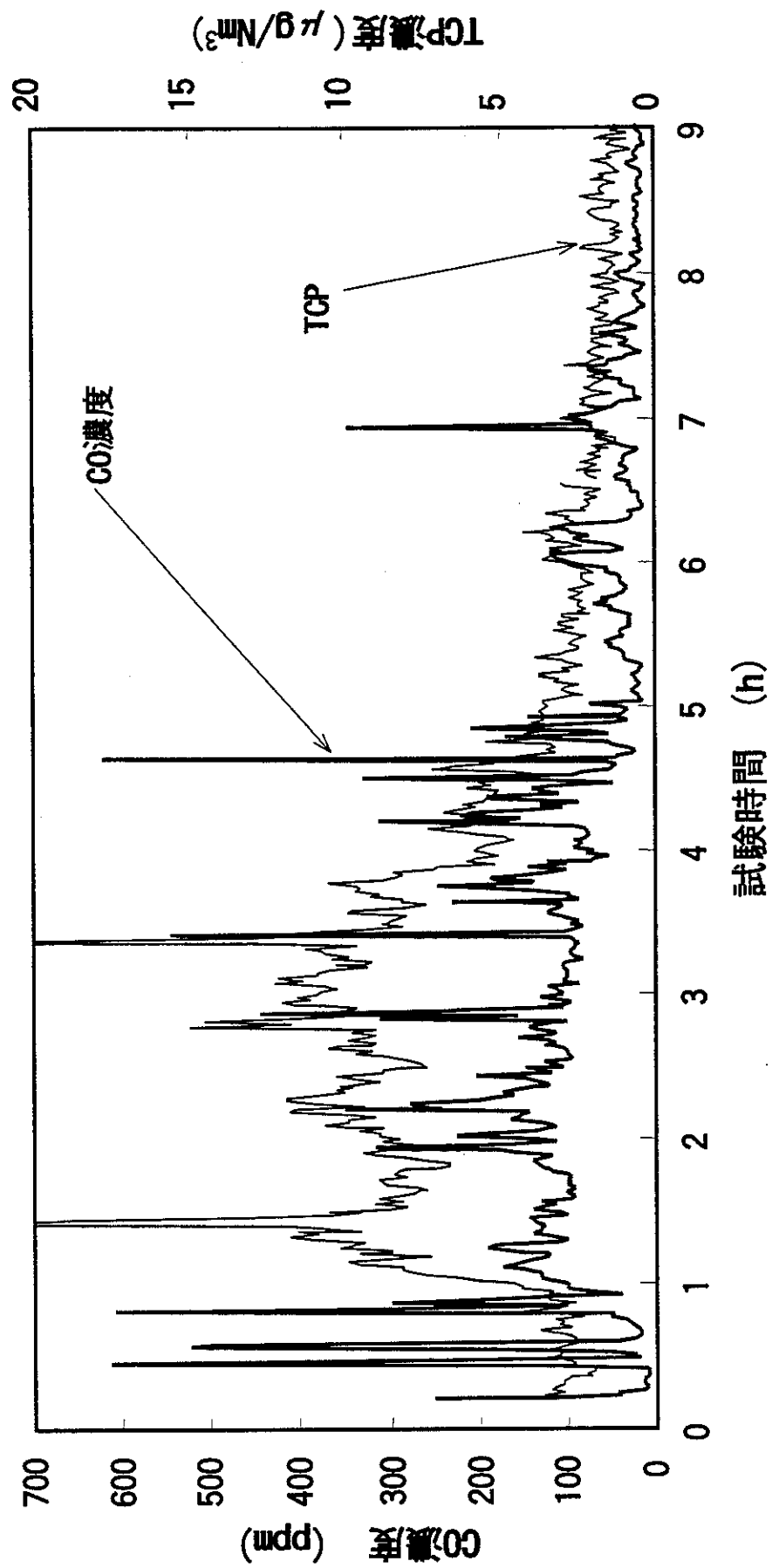
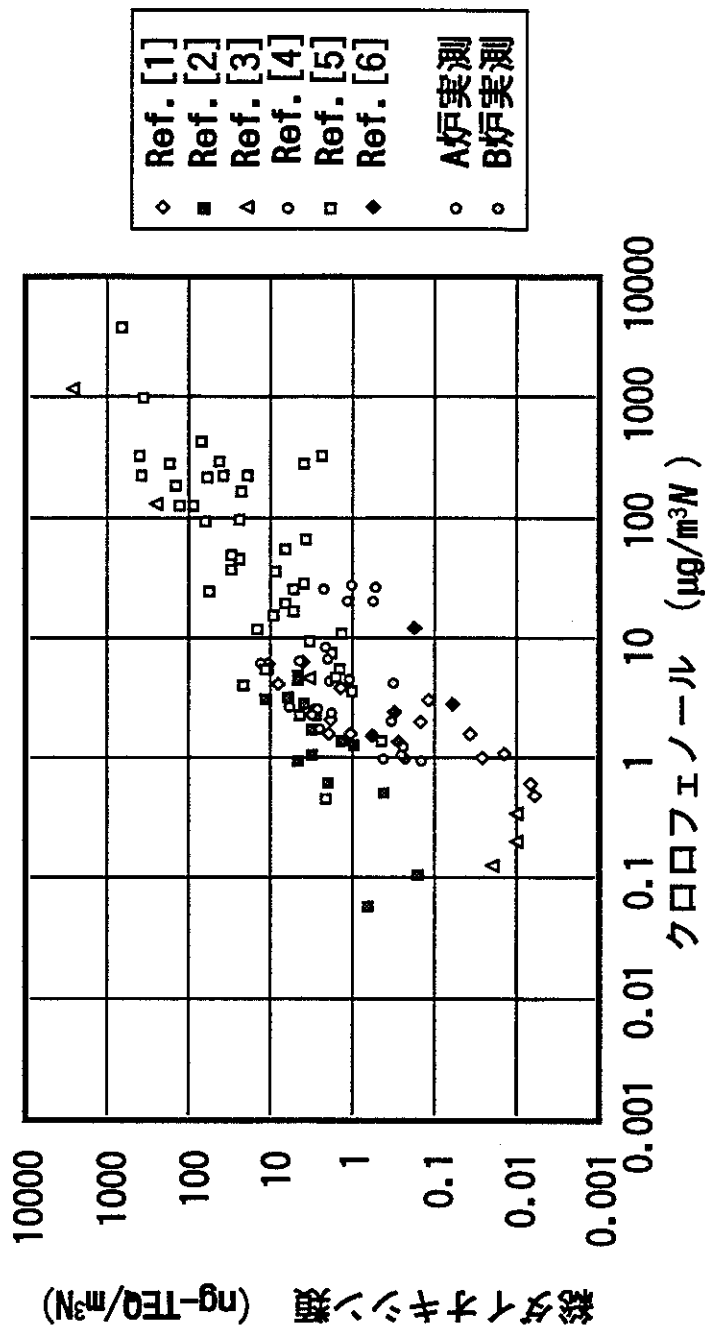
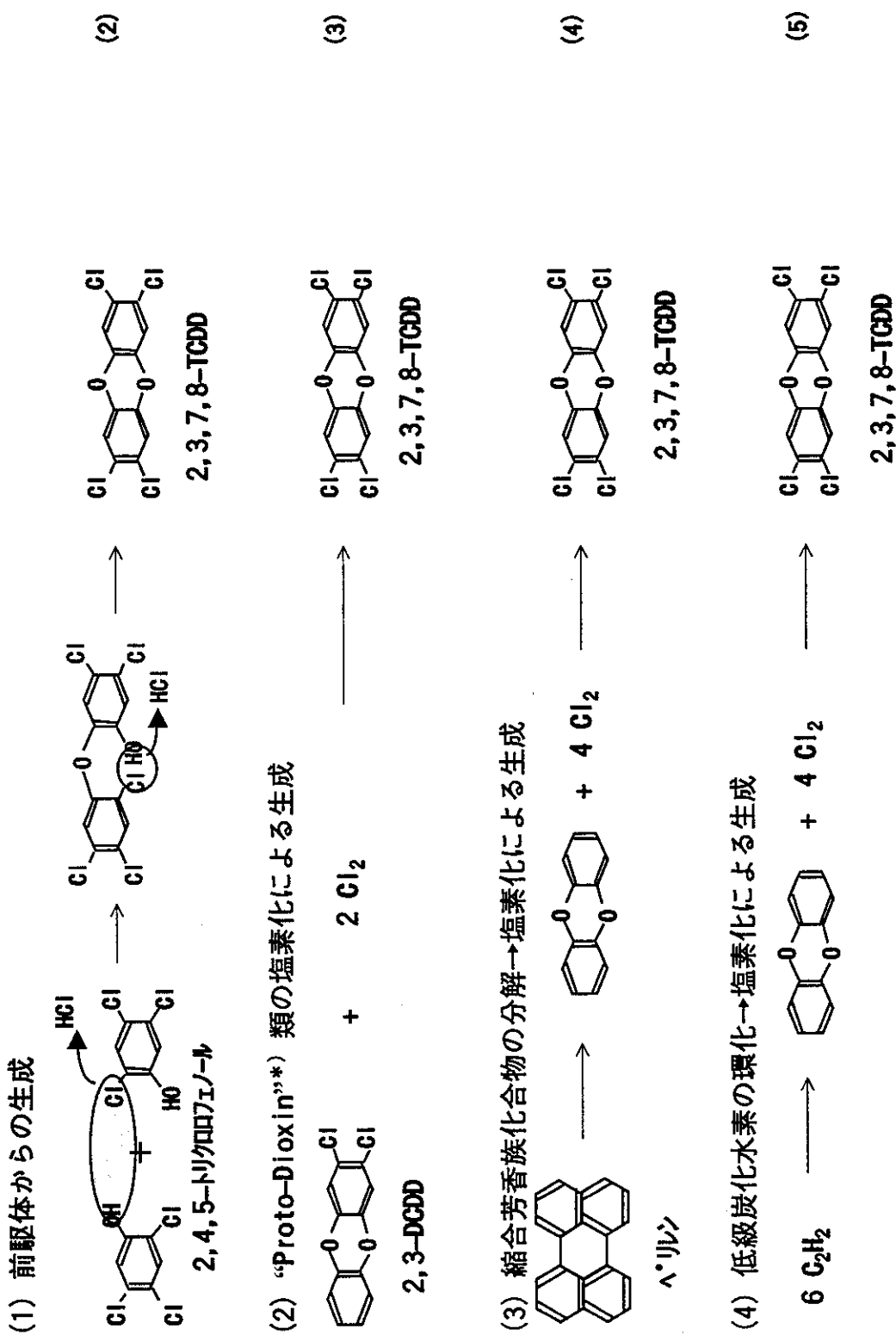


図5 トリクロロエノールのトレンドデータ (MS/MS後)



Ref. [1] 川本 克也他、第8回廃棄物学会研究会発表会講演論文集 (1997)
 Ref. [2] 三好 祐司、他、第8回廃棄物学会研究会発表会講演論文集 (1997)
 Ref. [3] 安田 憲二、志田 恵、他、第9回廃棄物学会研究会発表会講演論文集 (1998)
 Ref. [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)
 Ref. [5] 河上 勇、田中 勝、平岡 正勝、他、第4回廃棄物学会研究会発表会講演論文集 (1993)
 Ref. [6] 原田 裕昭、板谷 真積、他、第6回廃棄物学会研究会発表会講演論文集 (1995)

図6 ダイオキシン類とクロロフェノールの濃度相関



* Proto-Dioxin: 未塩素化フラン類あるいは塩素置換数3以下のダイオキシン類を総称する

図7 ダイオキシン類の再生成メカニズム

PCDDs	寄与率	生成域
1. クロロフェノールの縮合反応	◎	炉内
2. 低塩素化ダイオキシンの塩素化	△	
3. PCDDsの脱塩素反応	△	
4. 塩素化された粒子状炭素の酸化分解反応	△	
PCDFs		
5. ジベンゾフランの塩素化	◎	低温域
6. 塩素化された粒子状炭素の酸化分解反応	△	
7. PCDFsの脱塩素反応	△	
8. 前駆体からの生成		
(1) クロフェノールの縮合	△	
(2) クロフェノールとクロベンゼンの縮合	○	炉内
(3) PCBへの酸素挿入	△	

参考文献：R. Weber, H. Hagenmaier, "PCDD/PCDF Formation in Fluidized Bed Incineration", *Chemosphere*, Vol.38, No.11, pp.2643-2654, (1999)

図8 ダイオキシン類の生成メカニズム

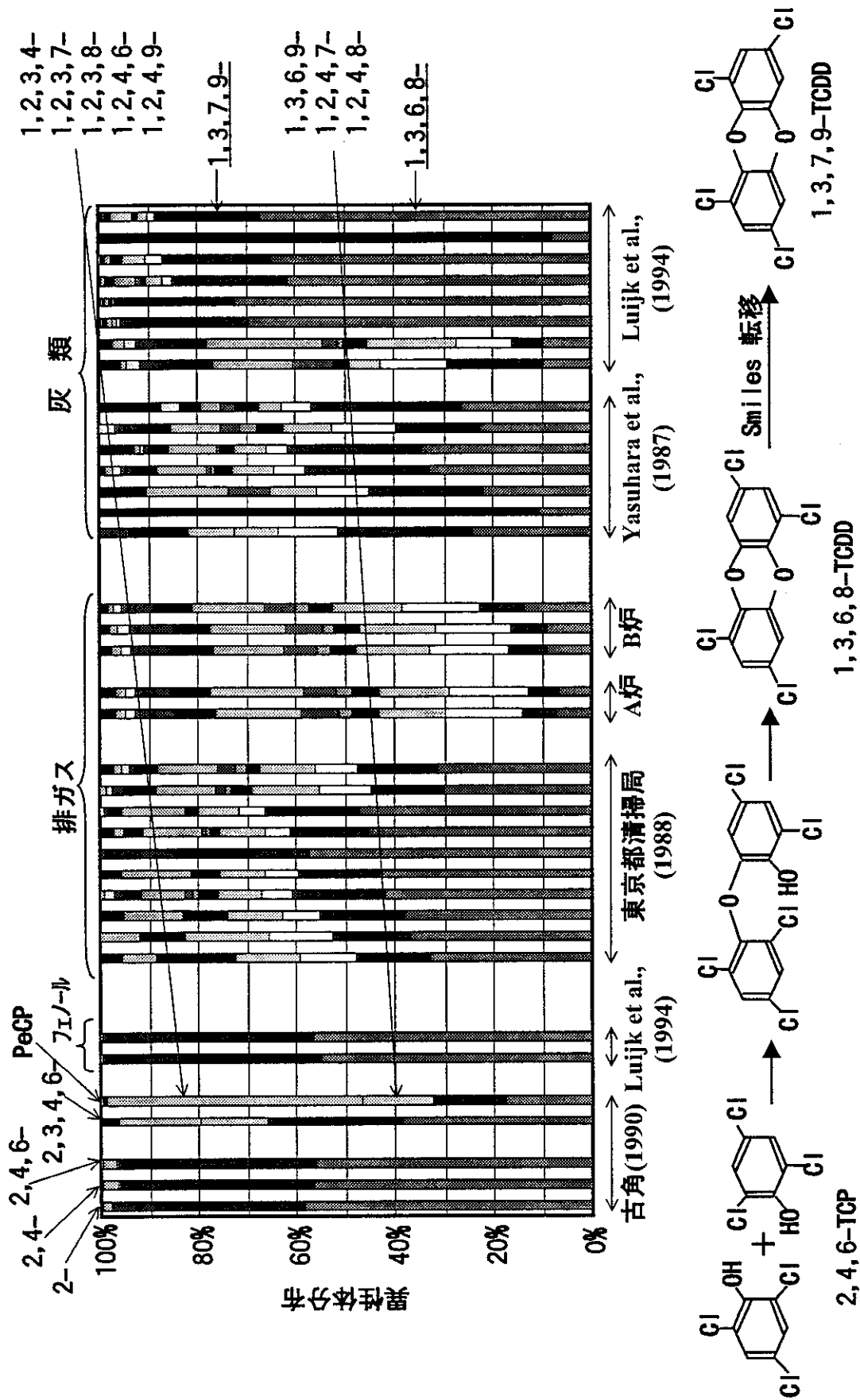


図9 四塩素化ダイオキシンの異性体分布

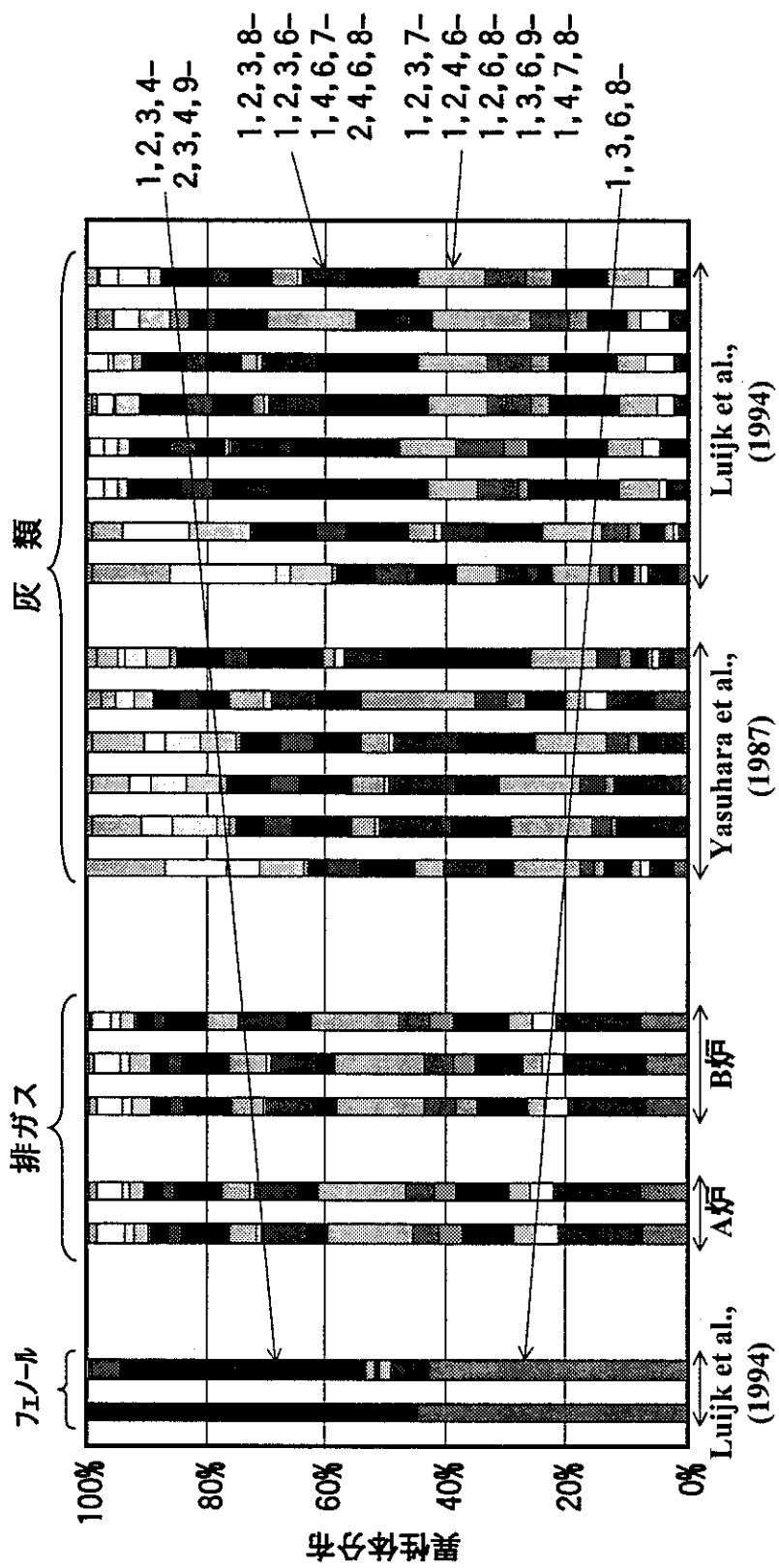


図 10 四塩素化フランの異性体分布

IV. 分担研究報告書 2

分担研究報告書

主任研究者 小豆畑 茂 （株）日立製作所 電力・電機開発研究所 企画室長

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

（H11-生活-044）

研究要旨

ごみ焼却炉においてダイオキシン前駆物質であるクロロフェノールの濃度をオンラインリアルタイムで計測し、そのデータを解析した結果、以下の知見を得た。

1) 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 濃度とトリクロロフェノール (TCP) 濃度の挙動に差異が認められた。

2) O₂濃度が低い状況で CO 濃度が高くなった場合、及び O₂濃度が高い状況で CO 濃度が高くなった場合のいずれの場合においても TCP 濃度は高くなった。

3) EP 入口のガス温度の設定値を変更して、TCP 濃度の変化を調べたところ、EP 入口ガスの温度が高いほど、TCP 濃度が高くなることがわかった。また、設定値が変わったタイミングで TCP 濃度のピークが確認された。

4) ただし、TCP と運転操作条件との関係はごみ質や焼却炉の構造等によっても異なると考えられる。したがって、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。

分担研究者

本田 稷慈 （株）日立製作所 計測器グループ 環境システム本部

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

武川 茂樹 （株）日立製作所 計測器グループ 環境システム本部

堀 嘉成 （株）日立製作所 電力・電機開発研究所

水本 守 （株）日立製作所 電力・電機開発研究所

A. 研究目的

本研究の総括的な目的は、ダイオキシン前駆物質をオンラインリアルタイムで連続計測し、それに基づいた燃焼制御によりダイオキシン類の発生をさらに低いレベルに抑制することにある。本研究の目的はクロロフェノールを指標とした制御技術の基礎検討を実施す

ることであり、具体的には以下の項目を検討することである。(1) 排ガス中のクロロフェノール類をオンラインで計測できる装置(オンラインモニタ)を用いて、ごみ焼却炉のトリクロロフェノール(TCP)濃度をオンラインリアルタイムで連続計測する。(2) 計測したクロロフェノールの濃度変化の様子をCO濃度の変化と比較する。(3) 二次空気の吹き込み方法及びEP入口の排ガス温度の設定値等の運転条件を変更した場合のTCP濃度、CO濃度の変化の様子を調べる。

B. 研究方法

1. データ収集方法

1.1 焼却炉概要及びデータ収集項目

本研究で対象とするごみ焼却炉はストーカ式ごみ焼却炉である。焼却炉1及び焼却炉2の2つ焼却炉でTCP濃度を計測する。図1に焼却炉1の概要を示す。ストーカは乾燥ストーカ、燃焼ストーカ、後燃焼ストーカの3段に分かれている。各ストーカの下部から一次空気が供給され、それぞれの空気量は各ストーカ下部のダンパにより調節される。この一次空気は通常200℃に昇温されて供給されている。また、炉内には一次空気とは別に二次空気が供給される。焼却炉1には、図1に示したように吹き込み口が複数あり、通常その全てから二次空気が供給されている。それらの二次空気を分類すると二次空気A、B、

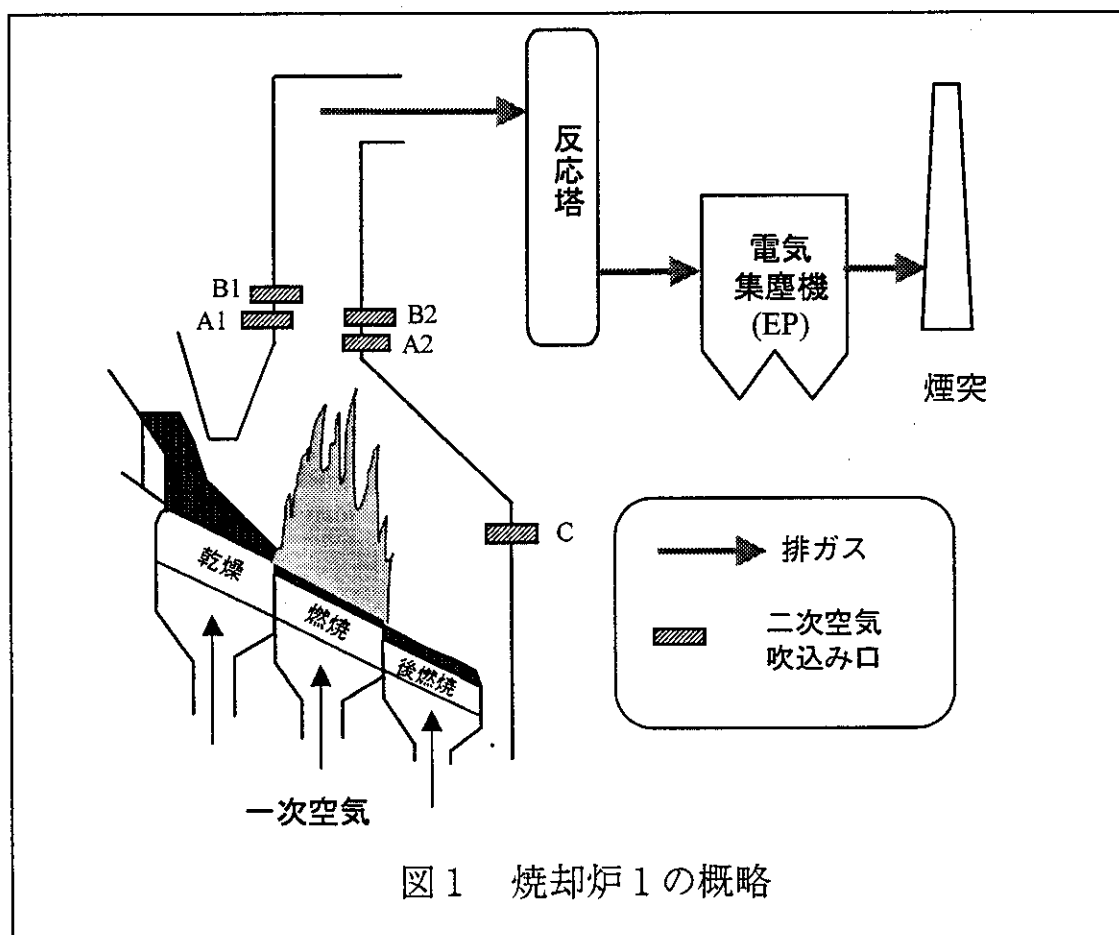


図1 焼却炉1の概略

Cの3通りとなる。二次空気A、Bは二次燃焼領域に吹き込む二次空気である。二次空気Aは吹込み口A1、A2から旋回流れを与えるように吹き込まれる。二次空気Bは吹込み口B1、B2から対向流れを与えるように吹き込まれる。また、二次空気Cは通常補助バーナーが設置されている後燃焼側炉壁に設置されており、吹込み口Cから吹き込まれる。なお、二次空気の温度は外気温度と同じである。

本焼却炉の主な操作量である一次空気のダンパ開度、ごみ移送速度は基本的には運転員が手動で操作している。ただし、部分的に自動燃焼制御装置が導入されており、一部のダンパ開度については、温度、酸素濃度などの値により自動的に操作される。

焼却炉の後段には反応塔がある。この反応塔では排ガス中のHClを抑制するため、消石灰を水スラリーにして吹き込んでいる。また、反応塔の後段には電気集塵機（EP）があり、飛灰を除去している。EP入口の排ガス温度は通常200度以下に制御されており、その操作端は炉出口と反応塔の間にあるガス冷却室（図示せず）での水噴霧量である。

また、本焼却プラントにおいて収集したデータを表1に示す。クロロフェノール濃度はオンラインモニタにより計測した濃度である。またCO濃度及びO₂濃度は既設の分析装置により計測した濃度である。炉内温度は炉上部に設置された熱電対により計測している。No2～No5のデータはチャート紙で入手し、数値データに変換した。

図2に焼却炉2の概要を示す。焼却炉2が焼却炉1と異なる点は以下のとおりである。

(a) ボイラー（図示せず）付き焼却炉である

(b) 焼却炉出口に減温塔がある。

(c) 二次空気吹き込み方法が異なる。

(d) 一次空気のダンパ開度、ごみ移送速度などの主な操作端は自動燃焼制御装置により操作されている。

上記(c)についてより詳細に説明する。図2に示したように、焼却炉2では二次空気吹込み口がB、Cの2箇所である。吹込み口Bは焼却炉1の吹込み口B1に相当し、後燃焼側の炉壁に向かって垂直方向に空気を吹き込んでいる。吹込み口Cは焼却炉1と同様である。

表1 計測項目

No	項目	測定場所	収集データ形式	サンプリング間隔
1	クロロフェノール濃度	EP出口	電子データ	約12秒
2	CO濃度	EP出口	チャート紙データ	約60秒
3	O ₂ 濃度	EP出口	チャート紙データ	約60秒
4	炉内温度	炉上部	チャート紙データ	約60秒
5	EPガス温度	EP入口	チャート紙データ	約60秒

1.2 クロロフェノール計測方法

本研究では、ダイオキシン類前駆物質としてクロロフェノール類に着目し、排ガス中のクロロフェノール類をオンラインで計測できる装置（オンラインモニタ）を用いてクロロフェノール類を計測した。以下にその計測方法の概要について述べる。

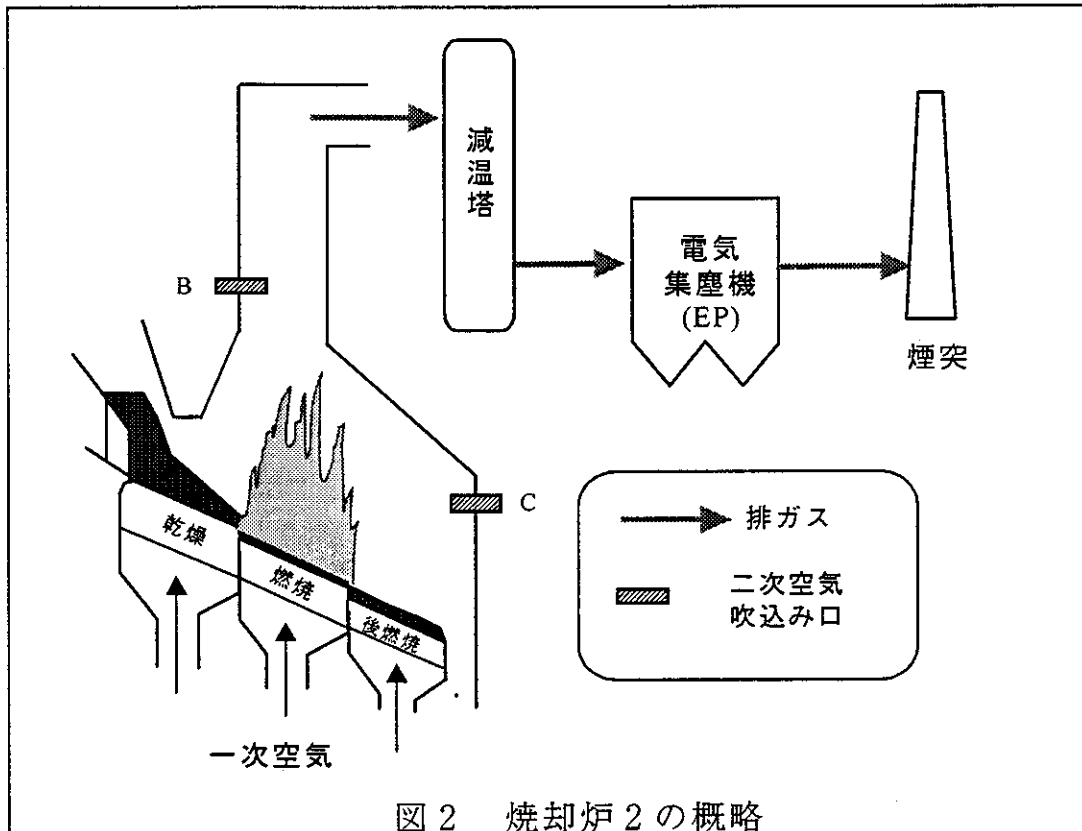


図2 焼却炉2の概略

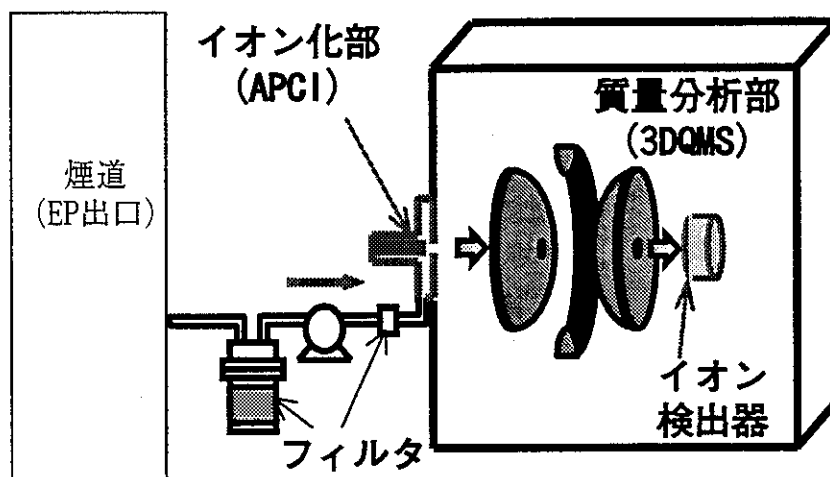


図3 オンラインモニタの概略

図3にオンラインモニタの概略図を示す。オンラインモニタは電気集塵機（EP）出口に設置した。排ガスはフィルターによりダスト分が除去された後、オンラインモニタのイオン化部に導入される。イオン化部では大気圧化学イオン化（APCI： Atmospheric Pressure Chemical Ionization）によりクロロフェノール類が比較的選択的にイオン化される。イオン化された排ガス中の成分は質量分析部に取り込まれる。質量分析部では三次元四重極質量分析計（3DQMS： 3-Dimensional Quadrupole Mass Spectrometer）によりクロロフェノール類を検出し、濃度が算出される。また、排ガスをオンラインモニタに導入する配管は、試料の吸着を防ぐため 180～200℃に加熱してある。なお、本研究では、分析対象としてトリクロロフェノール（TCP）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類のうち、TCP が最も高濃度で含まれるためである。

1.3 焼却炉運転方法

本研究では、以下の(a)～(f)に示す運転条件で焼却炉を運転した。ただし、(a)～(e)は焼却炉1の運転条件であり、(f)は焼却炉2の運転条件である。

(a)通常運転(焼却炉1)：

運転員が通常行っている運転

(b)二次空気の投入方法変更運転（焼却炉1）：

二次空気投入方法A～Cのうちのいずれかまたはそのうちの2つを使用する。なお、通常運転時はA～Cの全ての方法で二次空気を投入している。本試験における二次空気の変更条件を表2に示す。

(c)EP入り口ガス温度変更運転（焼却炉1）

EPの入口ガス温度の設定値を変更して運転する。変更条件は表3に示したとおりである。ただし、前述したように本焼却炉ではEP入口ガス温度をフィードバックして制御していない。また、操作端はガス冷却室の水噴霧量であり、ガス冷却室からEP入口までには空気予熱器（図示せず）及び反応塔がある。したがって、EP入口ガスの温度は設定値±10℃程度変動することがある。

(d)反応塔停止運転（焼却炉1）

反応塔から供給する消石灰の水スラリーを停止する。表4に示したように稼働または停止のいずれかで運転した。

(e)後燃焼ダンパ開度変更運転(焼却炉1)

後燃焼ダンパをステップ的に変更して

表2 二次空気条件

条件	二次空気吹き込み方法
条件1	Aのみ
条件2	Bのみ
条件3	Cのみ
条件4	A+B

表3 EP入口ガス温度条件

条件	EP入口ガス温度設定値
条件1	180℃
条件2	190℃
条件3	200℃
条件4	210℃