# 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 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 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 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 技研 企画部 主任部員(課長))

明石 哲夫 e エンジニアリング 環境計画部開発グループ 課長

#### 要旨

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 」を開発し、実用化に至っている。ハイクリーン 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 (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:**

## 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,7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0%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. - /飛灰 以下程度 )である。

このような状況下, 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 」の開発を行

い <sup>(1)</sup> , 実用化に至っている。ハイクリーン 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 年厚生省告示第 号, 000年厚生省告示第 33 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 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 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 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 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

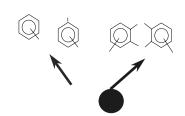
ハイクリーン の原理を Fig. 1 に , プロセスフローを Fig. 2 に示す。飛灰中のダイオキシン類は , . に示す ように飛灰に付着あるいは吸着した状態で存在していると 考えられる。

ハイクリーン 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 では,加熱効率に非常に優れた外熱式



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,優れた加熱効率が得られる。これらの特長により,( )層内温度の均一化,( )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。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 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 、長さ400 )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 (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 - 4 )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

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 からの全有機化合物の揮発脱離曲線を Fig. 5 に示す。飛灰 を .4 に示す試験装置にセットした後,0 / で昇温し,その後400 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00 で始まり,0 付近と,400 付近にピークを有することが確認された。また,400 で加熱を続けると,全有機化合物の揮発脱離を示す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 を超える温度まで加熱を行った試験において,400 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 以

技報 . 3 - 74 -