

廃棄物焼却炉におけるダイオキシン類及び 指標物質の排出特性

Characteristics of PCDDs/PCDFs and Indicator Compounds Emission from Municipal Waste Incinerator

唐牛聖文 竹内庸夫 植野裕 福田真道*

Masafumi Karaushi, Tsuneo Takeuchi, Yutaka Ueno, Masamichi Fukuda

要 旨

一般廃棄物焼却炉から排出されるダイオキシン類(PCDDs/PCDFs)と、その指標物質とされる一酸化炭素、クロロベンゼン類の濃度が、焼却炉の運転条件により、どのように変化するかを調査した。

その結果、立ち上げ時には燃焼室温度を予め上げてからごみに着火させると、ダイオキシン類、一酸化炭素、クロロベンゼン類の濃度が低くなることが分かった。安定時は、ごみの投入量が多いと一酸化炭素濃度が低い状態で推移していてもダイオキシン類とクロロベンゼン類の濃度が高くなることが確認できた。立ち下げ時には助燃バーナーをごみが燃え切るまで使用することにより、ダイオキシン類、一酸化炭素、クロロベンゼン類の濃度が低くなった。また立ち上げ、立ち下げを含む各操業状態において、ペンタクロロベンゼン濃度とダイオキシン類濃度の間に良好な相関関係が見られた。

1 はじめに

日本における一般廃棄物焼却炉からのダイオキシン類(PCDDs/PCDFs)の推定排出量は、平成9年に4320g-TEQ/年と発生源の中で最も多く、次いで多い産業廃棄物焼却炉の1300g-TEQ/年の3倍以上にもなっている¹⁾。大気汚染防止法と廃棄物処理法による規制が本格的に開始された平成10年には1340g-TEQ/年¹⁾と減少しているものの、他の発生源と比較すると依然として多く、一般廃棄物焼却炉から排出されるダイオキシン類の削減対策が急務であることに変わりはない。

近年、焼却プラントメーカーによる排ガス中のダイオキシン類低減技術の開発が進み、新設炉では0.1ng-TEQ/m³N以下の排出濃度に抑えられるレベルに達している²⁾。既設炉についても、燃焼室の形状の改善や集じん装置の取り替え等により濃度を下げることが可能であるが、かなりの費用を要することになる。

そこで今回、既設の一般廃棄物焼却炉において、その運転条件を変化させることによりダイオキシン類及びその指標物質とされている一酸化炭素、クロロベンゼン類の濃度を測定し、それらの挙動の関連について解析を行ったので、結果を報告する。なお本調査は、平成10年度の埼玉県環境生活部廃棄物対策課(現廃棄

*環境生活部廃棄物政策室

物政策室)の「ごみ焼却施設等におけるダイオキシン類削減対策のための発生状況調査事業」の一環として実施したものである。

2 調査方法

調査に使用した焼却施設の諸元を表1に示す。また、調査施設の概要と試料採取位置を図1に示す。この施設は通常、立ち上げを月曜日に行い、土曜日の午前中まで連続運転して、立ち下げを行っている。今回はこの運転を基に条件を3通り設定し、調査を行った。運転条件を表2に示す。RUN1はこの調査施設で通常行われる運転と同じ条件である。

RUN2の立ち上げは、燃焼室の温度を600℃まで上げてからごみに着火するのが当初の条件であったが、燃焼室温度が420℃まで上昇した時にごみに自然着火したため、RUN1の実際の着火開始温度である370℃に近い条件となった。試料採取は、いずれのRUNもごみに着火した時点で開始し、燃焼室温度が850℃に達し燃焼が安定した時点で終了した。

安定時は、燃焼室の温度を850℃から950℃の間にするために、範囲を下回った場合には助燃バーナーを使用し、上回った場合は燃焼室の頂部から水を噴霧して温度調節を行った。試料採取は、安定状態の始まりから4日後に行った。

立ち下げ時は、RUN1では燃焼室内のごみが燃え切るまで助燃バーナーを使用し、RUN2では使用しな

表1 調査施設の諸元

型 式	階段式ストーカー全連続燃焼式
焼 却 能 力	75t/24h
助燃バーナーの燃焼能力	125L/h
排ガス処理装置	消石灰噴霧装置
集じん装置	乾式電気集じん器

表2 焼却炉の運転条件

操業状態	立ち上げ時	安定時	立ち下げ時	停止時
RUN1	370℃に昇温後ごみに着火	定格の8割のごみを投入	助燃バーナーを使用	自然通風状態
RUN2	420℃に昇温後ごみに着火	定格の6割のごみを投入	助燃バーナー未使用	自然通風状態
RUN3	ごみ投入後に着火	定格量のごみを投入	助燃バーナーを途中で停止	自然通風状態

った。またRUN3は、第1ストーカー部のごみが燃え切った時点まで使用し、その後は自然燃焼させた。試料採取は、ごみ投入ホッパーのシュート内のごみがなくなり、燃焼室内のみとなった時点で開始し、燃焼室の炎がなくなった時点で終了した。

停止時は、燃焼室温度を下げるために1次空気を送風した後に自然通風し、この状態で試料採取を行った。なおダイオキシン類の再生成を防止するため、電気集じん器入口の排ガス温度がいずれのRUNにおいても230

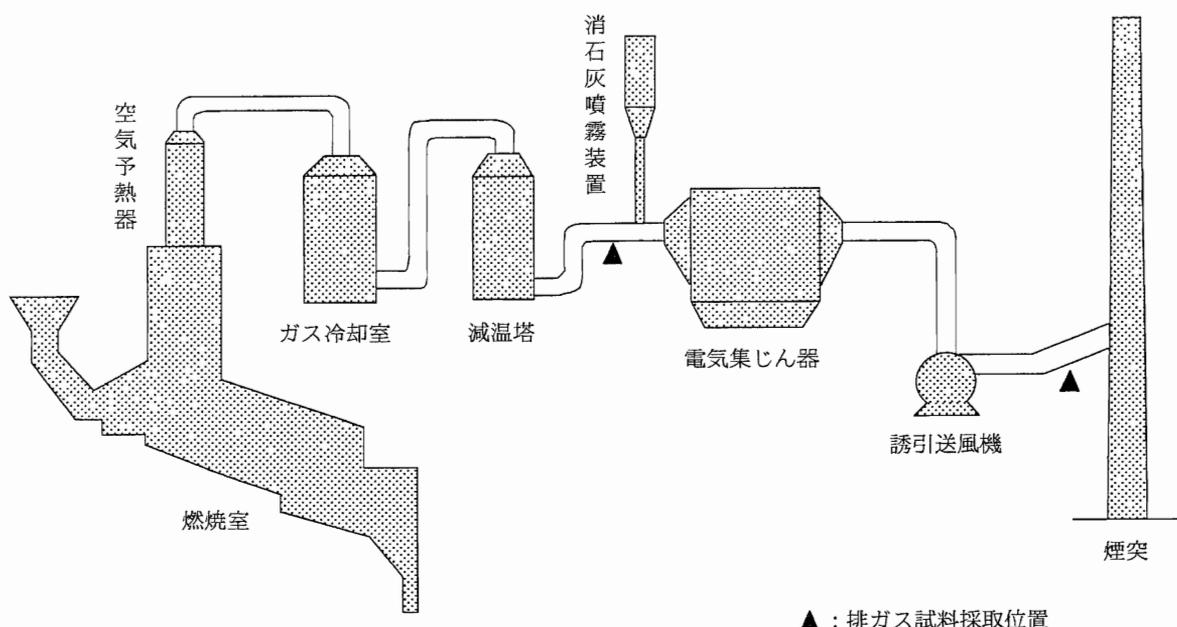


図1 調査施設の概要と試料採取位置

表3 ごみの組成(乾燥後、wt%)

厨芥類(動植物残さ、卵殻を含む)	34.0%
紙・布類	31.1%
ビニル・合成樹脂・ゴム・皮革類	5.8%
木・竹・わら類	2.0%
不燃物類	1.7%
その他(5mmのふるいを通過したもの)	25.4%

℃前後になるように調節をした。調査時におけるごみの組成を表3に示す。プラスチック類は分別収集により取り除かれている。

分析項目は、ダイオキシン類、コプラナーPCBs(ノンオルト体)、ばいじん、一酸化炭素、酸素、クロロベンゼン類である。試料は、電気集じん器入口と煙突の2ヶ所で採取した。なおダイオキシン類及びコプラナーPCBsの測定は厚生省の「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」(平成9年2月)及び環境庁の「ダイオキシン類に係る水質調査マニュアル」(平成10年7月)に拠った。ダイオキシン類の毒性等量(TEQ)の算出にはInternational-TEFを、またコプラナーPCBsの毒性等量の算出にはWHO/IPCS,1993-TEFを用いた。排ガス中のばいじんは、JIS Z 8808の円筒ろ紙法、一酸化炭素はJIS K 0098の赤外線吸収法、酸素はJIS K 0301の連続分析方法により測定した。クロロベンゼン類は、排ガス中の水分を氷水にて凝縮させ除去し、市販の活性炭管に排ガスを通気して捕集し、トルエンで溶出後、GC/MSにより分析した。凝縮水は二硫化炭素で抽出してGC/MSで分析を行った。

3 結果及び考察

3・1 排ガス中のダイオキシン類、コプラナーPCBsの測定結果

ダイオキシン類とコプラナーPCBsの測定結果を表4に示す。立ち上げ時では、RUN1とRUN2のダイオキシン類濃度が、RUN3に比べて低くなったことより、ごみに着火する前に燃焼室温度を上げると、ダイオキシン類の濃度が低くなる事が分かる。

安定時は、ごみの投入量が多いほどダイオキシン類の濃度が高い結果となった。安定時にごみ1トンの燃焼によって煙突から排出されるダイオキシン類とコプラナーPCBsの量を図2に示す。これを見ると、ごみの投入量を増加させると、増加割合以上にダイオキシン類の排出量が多くなっている事が分かる。安定時の燃焼室

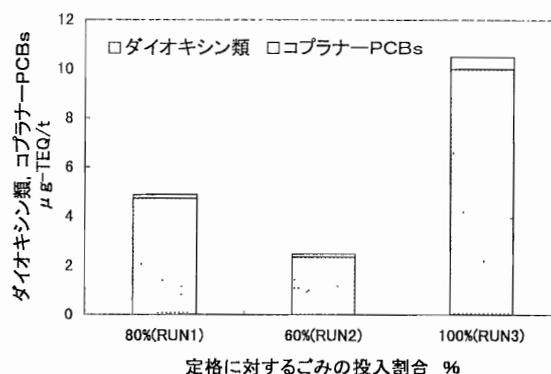


図2 安定時にごみ1トンの燃焼で煙突から排出されるダイオキシン類及びコプラナーPCBsの量

表4 排ガス中のダイオキシン類とコプラナーPCBsの測定結果

測定場所	立ち上げ時		安定時		立ち下げ時		停止時		
	EP入口	煙突	EP入口	煙突	EP入口	煙突	EP入口	煙突	
RUN1	ダイオキシン類	1700	1900	69	76	58	57	2200	1800
		25	23	0.84	0.99	0.57	0.63	17	15
	コプラナーPCBs	41	43	0.76	0.97	1.0	1.0	26	24
		1.4	1.3	0.027	0.032	0.029	0.031	0.80	0.74
RUN2	ダイオキシン類	970	1900	69	35	970	620	11000	6400
		8.5	26	0.75	0.43	11	6.2	97	58
	コプラナーPCBs	22	30	0.65	0.77	21	15	200	120
		0.72	1.1	0.022	0.021	0.53	0.38	5.0	3.1
RUN3	ダイオキシン類	3100	3100	220	200	290	220	1600	1500
		41	43	2.4	2.2	2.8	2.1	18	15
	コプラナーPCBs	70	73	3.4	3.4	6.9	6.0	38	27
		1.9	1.9	0.12	0.11	0.17	0.13	1.1	0.82

単位: 上段 ng/m³_N (12%O₂換算)
下段 ng-TEQ/m³_N (12%O₂換算)

における排ガス滞留時間は、ごみの投入量が多いほど短くなるものの、各RUNで2秒以上あった。これは厚生省の「ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン（以下「新ガイドライン」という）」（平成9年1月）の新設のごみ焼却炉についての対策に沿った運転となっている。ごみ投入量の多いRUN3では、燃焼室温度が1000℃を超えないように水の噴霧を頻繁に行った。田中ら³⁾は、燃焼室温度を調節するために水の噴霧量を急激に変化させると、一時的に燃焼温度が下がり、ダイオキシン類が発生する可能性があると報告しているが、RUN3の安定時においても同じような過程により生成が促進されたと考えられる。また、燃焼負荷とダイオキシン類の発生量との関係について、田中ら⁴⁾は、燃焼負荷の小さい運転がダイオキシン類の発生を小さくするわけではないと報告している。しかし、今回の調査では燃焼室温度を850℃から950℃の間に保つという条件で焼却炉の運転を行ったため、RUN2では助燃バーナーを頻繁に稼働させることとなり、その結果ダイオキシン類濃度が下がったと考えられる。

立ち下げ時は、助燃バーナーを使用しなかったRUN2が最も高く、ごみが燃え切るまで使用したRUN1が最も低い結果となった。これより、助燃バーナーを使用することによりダイオキシン類の濃度をかなり低減できると思われる。また停止時ではRUN2が最も高い濃度となり、立ち下げ時に助燃バーナーを使用しなかった影響が停止時にも表れていることが分かった。なおコプラナーPCBsは、各RUNでダイオキシン類と同様の濃度変化を示した。

電気集じん器による処理の前後でのダイオキシン類の濃度変化を見ると、処理後に減少している結果が一部にあるが、全体的には処理前後で大きな変化は見られなかった。一方、電気集じん器によりばいじんは80～99%が除去されていることより、粒子中よりガス状のダイオキシン類が多く存在したために、電気集じん器を通過したと考えられる。またRUN2の立ち上げ時のように処理後に大きく増加している結果も見られたが、この時の電気集じん器入口の温度は平均で174℃であり、最高でも218℃であったため、ダイオキシン類の再生成が起こった可能性は低く、他の要因によるものと思われる。

図3は、各RUNにおけるダイオキシン類及びコプラナーPCBsの排出量の推計値である。各操業の平均時間は、立ち上げ時が2時間、安定時が116時間、立ち下げ時が3時間、停止時が6時間であった。

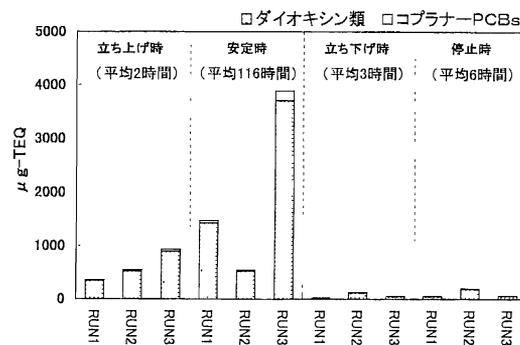


図3 ダイオキシン類とコプラナーPCBsの煙突からの排出量

なお停止時の排出量は、次のRUNが開始するまでの間に徐々に濃度が低くなる可能性を考慮し、立ち下げが終了してから停止時における試料採取が終了するまでとして計算した。これより、焼却炉の連続運転が数日間以上になる場合は、安定時のダイオキシン類濃度が低くても排出量としてはかなりの割合を占めるため、焼却炉に適正な負荷で運転を行うことが、ダイオキシン類の排出量を削減するために重要であると言える。

3・2 指標物質濃度とダイオキシン類濃度の関係

3・2・1 一酸化炭素

一酸化炭素は、ダイオキシン類の指標物質として知られ、新ガイドラインは既設の廃棄物焼却炉の一酸化炭素濃度について「煙突出口の一酸化炭素濃度は50ppm以下（O₂12%換算値の4時間平均値）」を管理目標にし、さらに安定燃焼の尺度を「500ppmを超える一酸化炭素濃度瞬時値のピークを極力発生させない（5回/hr以下）」としている。図4に、各RUNにおける煙突のダイオキシン類濃度と、一酸化炭素濃度及び燃焼室温度の連続測定結果を示す。新ガイドラインの管理目標は、安定時に対応したものであるが、立ち上げ時や立ち下げ時においても、不安定な燃焼状態をなるべく避けた運転を行うことが好ましいのは言うまでもない。安定した立ち上げとなっているのがRUN1で、一酸化炭素濃度が500ppmを上回ることなく、濃度変動もほとんど見られなかった。その結果、ダイオキシン類の濃度は低くなっている。これに対して、RUN3のように自然着火により燃焼が開始されると、燃焼室温度の上昇が遅く、一酸化炭素濃度が6000ppmに達することがあり、濃度変動も非常に大きい。それに伴ってダイオキシン類濃度も高くなっている。またRUN2では、燃焼

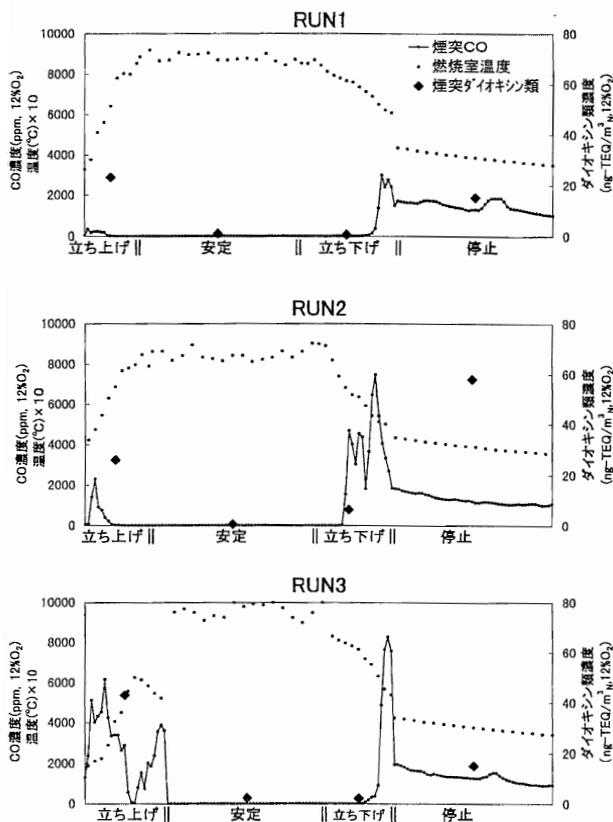


図4 各RUNにおける煙突のダイオキシン類濃度、CO濃度、燃焼室温度の推移

室の温度を上げる途中で自然着火してしまったため、燃焼開始温度がRUN 1 より高いにも関わらず一酸化炭素濃度が高くなっているが、RUN 3 のような大きな濃度変動が見られず、ダイオキシン類の濃度はRUN 3 より低くなっている。

安定時では、各RUNで一酸化炭素濃度が10ppm以上になることはほとんどなく、安定した燃焼が行われているが、ごみの投入量が増加するほどダイオキシン類の濃度が高くなっている（表4参照）。図5に一酸化炭素濃度とダイオキシン類濃度の関係を示す。安定時のデータを見ると、測定数が少ないため明確ではないが相関性が低くなる傾向が見られる。一酸化炭素が低濃度の状態では、ダイオキシン類濃度との相関性が低くなるとの報告⁵⁾があるが、焼却炉の燃焼状態が良好で

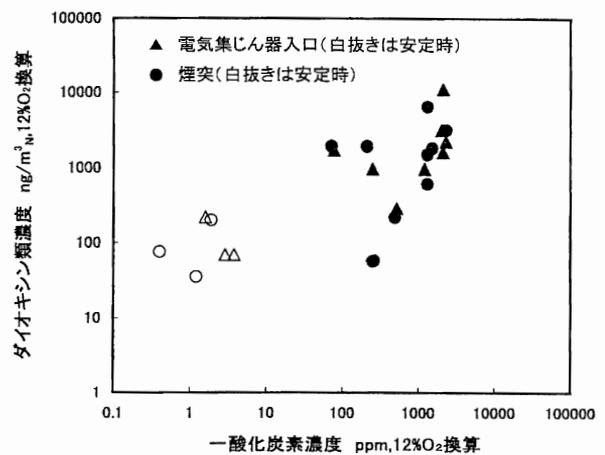


図5 一酸化炭素とダイオキシン類の濃度の関係

一酸化炭素濃度が低い場合には、ダイオキシン類の微妙な排出特性の変化に追従する他の指標物質による、的確な排出実態の把握が望ましいと思われる。

立ち下げ時は、RUN 1 のように助燃バーナーを全時間使用することにより、一酸化炭素濃度のピークが小さくなり、濃度変動もほとんど見られなくなる。また停止時には、ダイオキシン類の濃度がRUNにより大きく異なっているにも関わらず、一酸化炭素の濃度には顕著な差が見られないことから、立ち下げ時の一酸化炭素濃度の推移を把握することが、停止時のダイオキシン類の濃度を推測するのに有効であると言える。

3・2・2 クロロベンゼン類

クロロベンゼン類は、ダイオキシン類の前駆物質であり、一酸化炭素と共にダイオキシン類の濃度を把握するための指標物質として知られている。表5に、各RUNにおけるクロロベンゼン類の測定結果を示す。また同族体別の濃度を図6に示す。立ち上げ時では、ごみに自然着火したRUN 3における濃度が、ごみに着火する前に燃焼室温度を上げたRUN 1 とRUN 2 に比べて、かなり高くなった。また同族体別に見ると、モノクロロベンゼンとジクロロベンゼンの全クロロベンゼン類に占める割合が、各RUNとも煙突で4割以上あり、RUN 3 では63%になった。

表5 排ガス中のクロロベンゼン類の測定結果

操業状態	立ち上げ時		安定時		立ち下げ時	
	EP入口	煙突	EP入口	煙突	EP入口	煙突
RUN1	31	19	2.3	2.2	5.1	4.3
RUN2	39	31	2.6	3.0	210	700
RUN3	260	90	7.7	10	110	280

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (12%O₂換算)

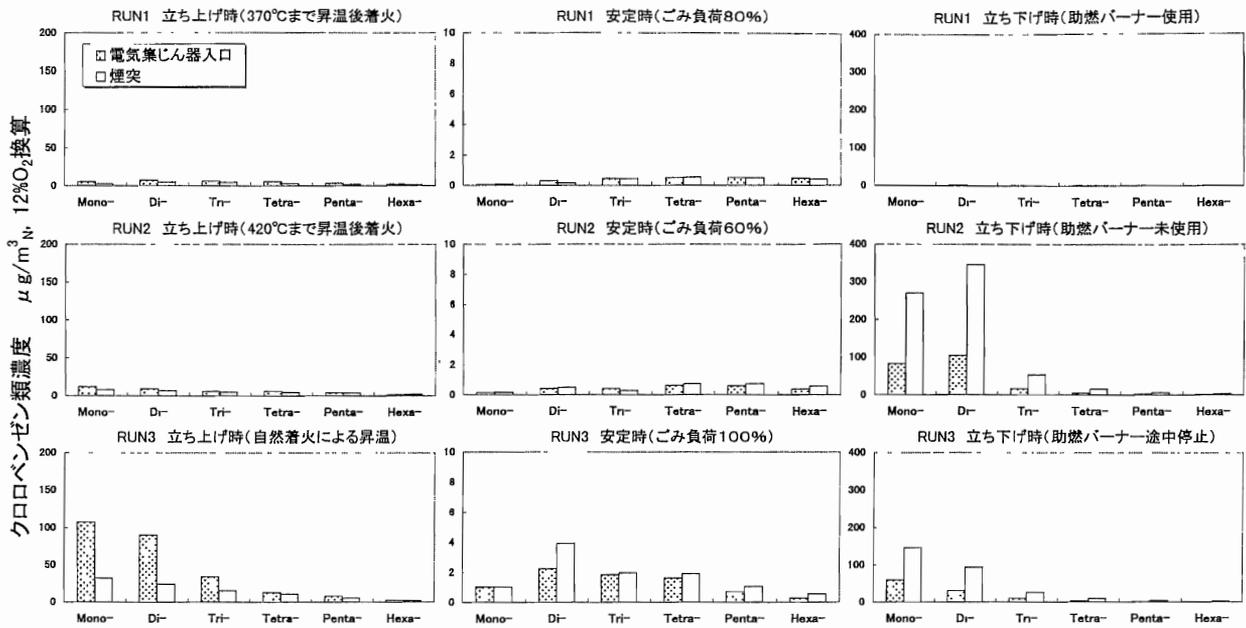


図6 各RUNにおける操業別のクロロベンゼン類の同族体濃度

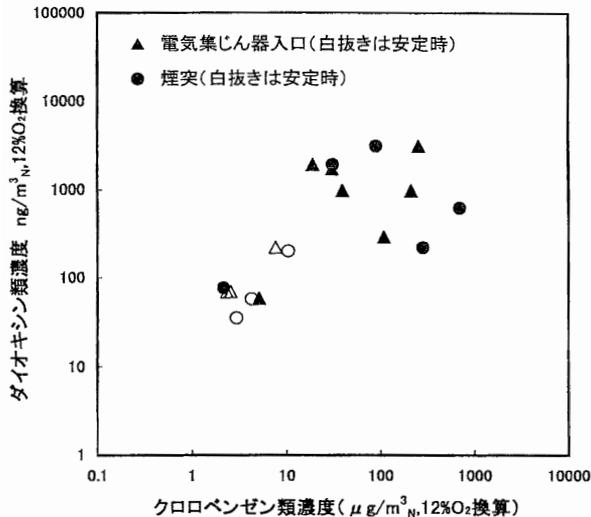


図7 クロロベンゼン類とダイオキシン類の濃度の関係

安定時における各RUNの煙突でのクロロベンゼン類濃度は、立ち上げ時と比べると10分の1程度となっているが、その中ではごみの投入量が最も多いRUN3の濃度が他のRUNより高く、ダイオキシン類と同様の傾向を示していることが分かる。また同族体別に見ると、立ち上げ時と異なりモノクロロベンゼンの割合が低くなっている。

立ち下げ時は、助燃バーナーの使用時間が長いほどクロロベンゼン類の濃度が低くなった。同族体別では、モノクロロベンゼンとジクロロベンゼンの全クロロベ

ンゼン類に占める割合は、助燃バーナーを使用しなかったRUN2が煙突で89%、途中で助燃バーナーを停止させたRUN3が85%と、非常に高くなっている。

図7にクロロベンゼン類濃度とダイオキシン類濃度の関係を示す。クロロベンゼン類が $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下では両物質間に良好な相関関係があるが、それ以上では悪くなる傾向にある。相関性を低くしているのは、RUN3の立ち上げ時、それにRUN2とRUN3の立ち下げ時における測定結果によるもので、これらは前述したようにいずれもモノクロロベンゼンとジクロロベンゼンの比率が高いという共通点がある。ここで同族体別のクロロベンゼン類濃度とダイオキシン類濃度の関係を図8に示す。これを見ると、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンが $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下ではダイオキシン類と良好な相関関係にあるが、それ以上の濃度になると相関性が際だって低いことが分かる。一方、ペンタクロロベンゼン等の塩素数が多い同族体は、ダイオキシン類と良い相関関係を示している。これらのことから、クロロベンゼン類の同族体は、焼却炉の操業状態により排出特性がそれぞれ異なり、塩素数が多い同族体とダイオキシン類の間に、高い類似性があるということが分かる。なお浦野ら⁶⁾は、塩素数が4以上のクロロベンゼン類の合計濃度、または個別のクロロベンゼン類濃度とダイオキシン類の毒性等量濃度の良い相関関係が認められると報告し、ダイオキシン類の毒性等量濃度がペンタクロロベンゼンの濃度から算出できることを明らかにしている。今

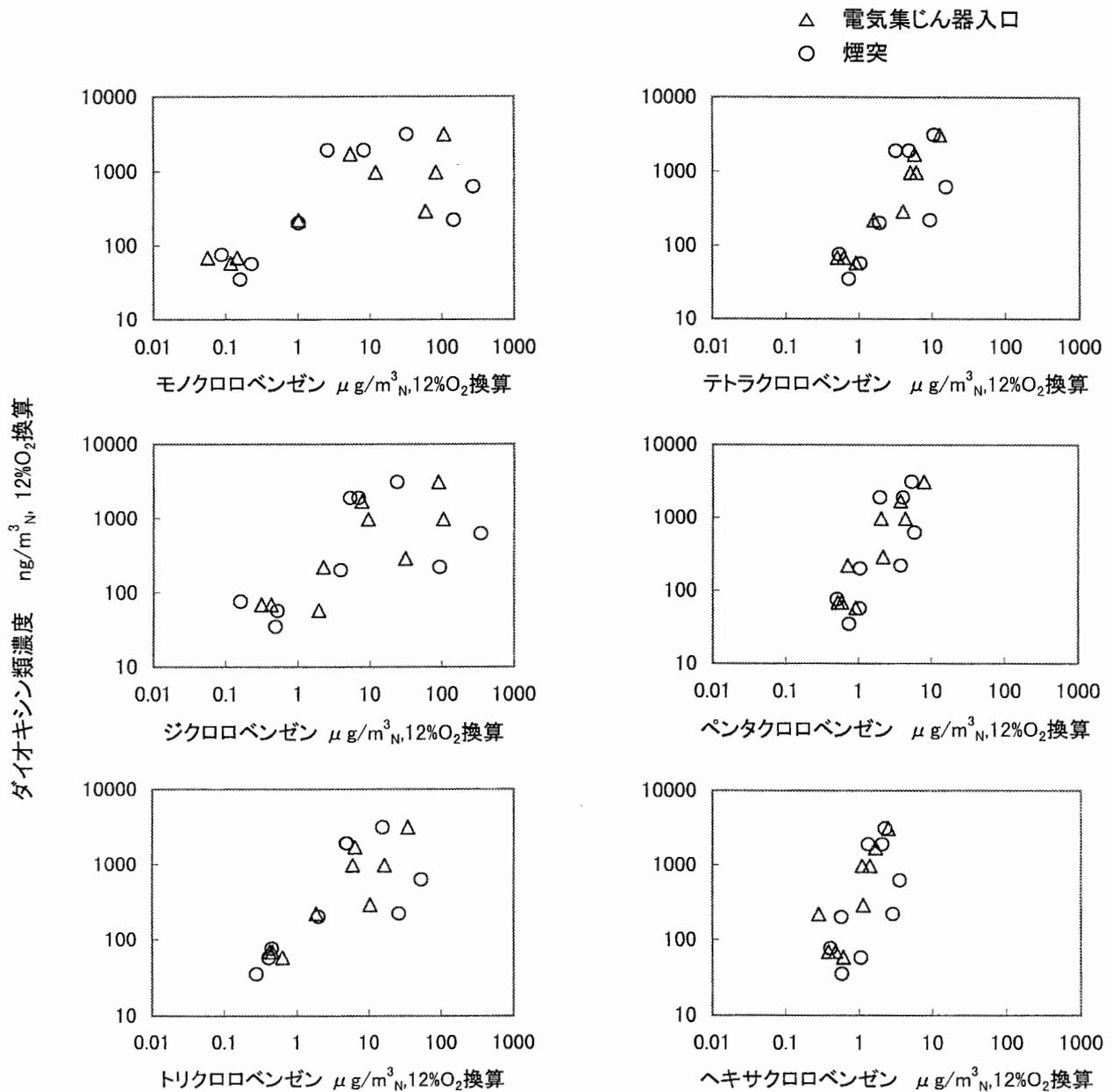


図8 同族体別クロロベンゼン類とダイオキシン類の濃度の関係

回の調査結果から、立ち上げ時や立ち下げ時を含む各操業状態におけるダイオキシン類の濃度は、ペンタクロロベンゼンの濃度から推測できると考えられる。

4 おわりに

一般廃棄物焼却炉の運転条件を変化させることにより、ダイオキシン類及びその指標物質とされる一酸化炭素、クロロベンゼン類の濃度がどのように変化するかを調査した。その結果、焼却炉の立ち上げでは、ごみに着火をする前に燃焼室の温度を上げることにより、ダイオキシン類濃度を低くすることができた。安定時

には、ごみの投入量を適正にして運転することにより、ダイオキシン類の排出量を削減できることが分かった。また、ごみの投入量が多くなると、一酸化炭素濃度が低い状態でもダイオキシン類とクロロベンゼン類の濃度が高くなり、両物質間に良好な相関関係が見られることが分かった。立ち下げ時には、助燃バーナーをごみが燃え切るまで使用することにより、ダイオキシン類及び指標物質の濃度が低くなる傾向が認められた。また燃焼が不安定な状態を含む各操業でのダイオキシン類濃度は、ペンタクロロベンゼン濃度と良好な相関関係にあった。

大気汚染防止法の既設廃棄物焼却炉に対するダイオ

キシン類の抑制基準は、この調査を実施した平成11年1月の時点で80ng-TEQ/m³Nであり、今回の調査における安定時の濃度0.43~2.2ng-TEQ/m³Nは、それに比べるとかなり低い。さらにこの結果は、調査に使用した焼却炉程度の燃焼能力を持つ既設焼却炉に対して、平成14年12月1日から適用される基準である5ng-TEQ/m³N以下となっている。このように、既設の焼却炉でも燃焼条件を適切なものにより、ダイオキシン類の排出濃度を低減できることが分かった。

なお本調査におけるダイオキシン類、コプラナーPCBs, ばいじん, 一酸化炭素, 酸素の測定値は、民間の分析機関への委託により得られたものである。最後に、本調査を行うに当たり、御協力と貴重な御意見を頂いた焼却施設の職員の皆様及び関係された方々に感謝いたします。

(1999年9月・第40回大気環境学会年会(三重大学)において一部口頭発表)

文 献

- 1) 環境庁ダイオキシン排出抑制対策検討会：ダイオキシン排出抑制対策検討会第二次報告, 1999.
- 2) 手島肇：ごみ焼却におけるダイオキシン対策, 環境技術, 27(3), 203-209, 1998.
- 3) 田中勝ら：ごみ焼却施設から排出される有害物質の管理手法に関する研究, 国立公衆衛生院, 1996.
- 4) 田中勝ら：ごみ焼却施設から排出される有害物質の管理手法に関する研究, 国立公衆衛生院, 1995.
- 5) 川本克也：焼却排ガス中のクロロベンゼン類の測定方法とその適用, 大気汚染学会誌, 28(5), 266-278, 1993.
- 6) 浦野紘平ら：ダイオキシン類の測定技術と対策技術の動向, 環境研究, [115], 32-42, 1999.