

## 報 文

## ヘキサクロロベンゼンによる焼却灰中ダイオキシン熱分解装置の性能評価

## Evaluation of Capability of a Thermal Decomposer for Dioxins in Fly Ash by the Decomposition Efficiency of Hexachlorobenzene

花井 義道\*

Yoshimichi HANAI\*

## Synopsis

To evaluate capability of a thermal decomposer for dioxins in fly ash, it is necessary to determine the decomposition ratio of PCDDs and PCDFs. However, measurement steps of PCDDs and PCDFs by GC/MS are not so easy and require a long time. Experiments were carried out by a thermal decomposer with a rotary kiln, and decomposition ratio of PCDDs, PCDFs and chlorobenzenes in fly ash were compared. It was found that hexachlorobenzene could be an index compound for evaluation of capability of a dioxins decomposer. Chlorobenzenes which are formed and decomposed on fly ash similarly to dioxins can be measured easily as follows. Chlorobenzenes are extracted from non treated and thermal treated ash samples (5 g) to acetone (10 ml) with supersonic waves for ten minutes, and solutions are analyzed by GC/ECD with a capillary column on a splitless mode. The lower detection limit of hexachlorobenzene in fly ash is 0.1 ng/g.

## 1. はじめに

都市ごみ焼却施設の集塵灰中で、300°C付近で塩素化反応が、<sup>1,2)</sup> 400°C以上で脱塩素化反応が進行するため、<sup>2,3)</sup> ダイオキシン類の防止対策として、低温集塵と飛灰の熱処理が重要であること、<sup>3,4)</sup> また排ガスの監視モニターとして塩素化ベンゼン類自動測定が有効であること<sup>5)</sup> を以前報告した。今回は、集塵灰中の熱分解装置が実装置として導入され、その性能を評価する際に、測定に時間と労力を要するダイオキシンではなく、GC-ECDで容易に測定出来るヘキサクロロベンゼンが指標となることを報告する。

## 2. 実験方法

熱分解装置は外熱回転炉方式(サンアイ加熱株式会社

\* 横浜国立大学 環境科学研究センター 環境基礎工学研究室

Department of Environmental Engineering Science,  
Institute of Environmental Science and Technology,  
Yokohama National University 240 Yokohama  
(1993年10月30日受領)

製)で、ホッパーに入れた灰をフィーダーで一定速度(回転速度と勾配は可変)で加熱管(125A×1390L)に供給し、セラミックヒーター(Max 1100°C)で一定温度に加熱する。まず、都市ごみ焼却施設の電気集塵灰を用いて実験した。灰処理量は20kg/hr、加熱管内の滞留時間は3.2分、回転炉内の発生ガスは換気(5~6 l/min)し、処理された灰は急冷することとした。加熱管の温度を変え、それぞれ熱処理後の灰中の塩素数4~8のダイオキシン類PCDDsとPCDFs、および3~6のクロロベンゼンの各塩素数別濃度を測定し、処理前の原灰中の濃度と比較して各成分の分解率を求めた。

次に、都市ごみ焼却施設のバグフィルター灰を用いて同様に実験し、熱処理後の再合成に関して調べた。熱処理し出口から出てくる高温の灰が保温した容器内に導入されるようにし、装置を約2時間、連続運転させた。保温温度は運転中の容器内の灰の中心部の値を熱伝対で測定した。運転中止後は容器を放置し、自然冷却させた後、測定用の試料とした。保温する前に急冷した試料も採取し、原灰から熱処理後のPCDDs、PCDFs、クロロベンゼンの各塩素数別の濃度変化を調べた。

### 3. 測定方法

クロロベンゼン類は灰5gをふた付きガラス容器(20ml)に入れ、アセトン10mlを加え、ふたをして超音波洗浄器(SIBATA SU-25 発信周波数40KHz)の水槽に入れ、約10分間超音波をかけて抽出し、しばらく静置し、上部溶液5 $\mu$ lを分析した。ガスクロマトグラフはHewlett Packard製の5840A, ECD検出器を用いた。カラムはPTE-5 fused silica capillary column 0.32mm  $\phi$   $\times$  30m 膜厚0.25 $\mu$ m, カラム温度80 $^{\circ}$ C(1min)-15 $^{\circ}$ C/min-180 $^{\circ}$ C, キャリアーガスN<sub>2</sub>15ml/min, 注入口圧0.5kg/cm<sup>2</sup>, 注入口温度200 $^{\circ}$ C, スプリットレス導入。

標準試料は東京化成の試薬をアセトンで希釈し、各100P g/ $\mu$ lとなる様に調整した。抽出から定量まで1検体の所要時間は約30分。ヘキサクロロベンゼンの感度が最も高く、検出限界は0.1ng/gであり、塩素数の減少とともに感度が低下し、トリクロロベンゼンの検出限界は1ng/gであった。図1に灰試料抽出液のクロマトグラムを示す。

ダイオキシン類は従来と同じ方法で抽出し、GC/MSで分析した。<sup>1)</sup> 灰の試料量は20g, ソクスレー

抽出器で、トルエンによって6時間抽出し、1mlまで濃縮した。GC/MSは日本電子DX303HF, カラムはOV-101 2%, Chromosorb WHP 100/120 mesh, 2mm  $\phi$   $\times$  0.6mを用いた。4~8のPCDDsとPCDFsを質量数M, M+2, またはM+4でSIM法で測定した。

### 4. 結果と考察

表1に本熱分解装置で実験した処理前と熱処理後の集塵灰中のクロロベンゼン, PCDDs, PCDFsの各塩素数別濃度および分解率を示す。図2には表1のRun①~④について各塩素数別分解率を示す。

加熱管内部のガス温度が350 $^{\circ}$ Cと低いRun①ではクロロベンゼンは塩素数3~6, すべて増加している。塩素数3と4のクロロベンゼンの増加率が最も高く、次いで5, 6とつづく。PCDDsとPCDFsについては、塩素数4の濃度はいずれもわずかに増加しているが、塩素数5以上で分解率は+となり、塩素数が増えるにつれて分解率も高くなり、塩素数8の8CDDは92.0%, 8CDFは85%の分解率となっている。この傾向は以前報告した脱塩素化反応によって説明する

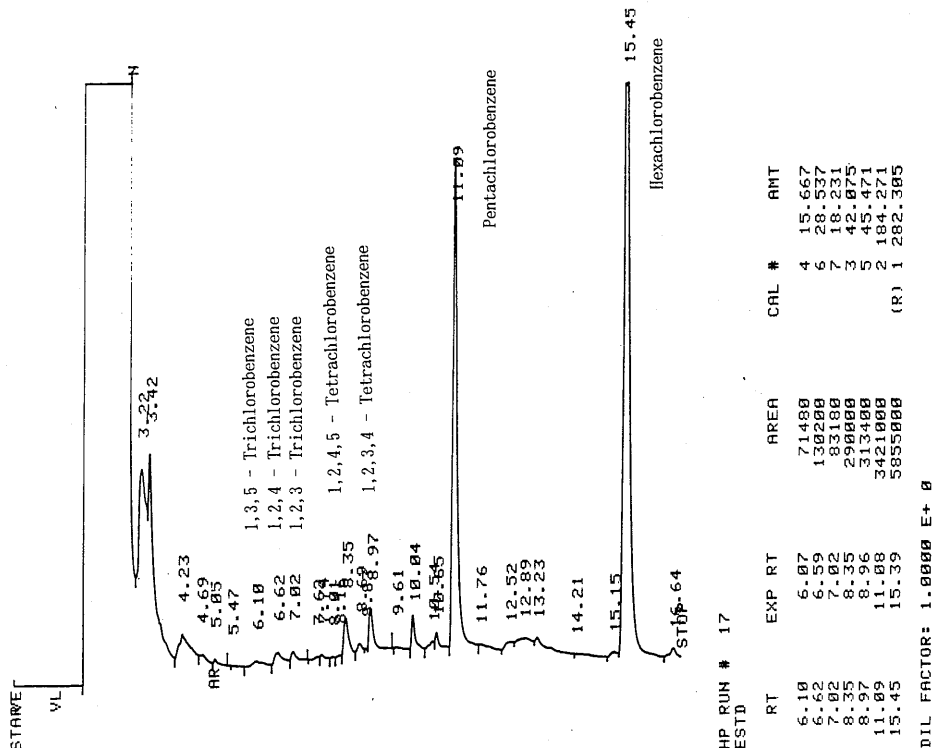


図1 集塵灰中のクロロベンゼン類 GC-ECD クロマトグラム

表1 ダイオキシン熱分解装置による熱処理後の集塵灰中のクロロベンゼン, PCDDs, PCDFs の各塩素数別濃度と分解率

上段: 濃度 ng/g  
下段: 分解率 %

Run.	加熱管温度 °C		クロロベンゼン					PCDDs						PCDFs					
	壁面	内部ガス	3 Cl	4 Cl	5 Cl	6 Cl	Total	4 Cl	5 Cl	6 Cl	7 Cl	8 Cl	Total	4 Cl	5 Cl	6 Cl	7 Cl	8 Cl	Total
		原灰	.67	142	215	148	572	21	33	82	97	108	341	139	199	288	187	68	881
①	550	350	224	474	314	175	1187	22	18	16	13	8.6	77.6	142	136	106	46	10	440
			-234	-234	-46	-18	-108	-5	45	80	87	92.0	77	-2	32	63	75	85	50
②	600	420	15	50	31	32	128	1.3	1.5	1.7	2.1	2.5	9.1	20	25	25	16	5.7	91.7
			78	65	86	78	78	93.8	95.5	97.9	97.8	97.7	97.3	86	87	91.3	91.4	91.6	89.6
③	650	480	10	8.2	6.0	5.4	29.6	0.3	0.6	0.1	0.4	0.5	1.9	7.2	5.8	4.0	2.8	1.5	21.3
			85	94.2	97.2	96.4	94.8	98.6	98.2	99.9	99.6	99.5	99.4	94.8	97.1	98.6	98.5	97.8	97.6
④	700	540	5.0	5.0	3.2	3.3	16.5	0.1	0.2	0.1	0.2	0.5	1.1	3.0	2.9	2.9	2.1	1.1	12.0
			92.5	96.5	98.5	97.7	97.1	99.5	99.4	99.9	99.8	99.5	99.7	97.8	98.5	99.0	98.9	98.4	98.6
⑤	750	580	10	10	7.4	7.5	34.9	0.2	0.1	0.1	0.2	0.5	1.1	3.2	3.4	3.1	2.3	1.2	13.2
			85	93.0	96.6	94.9	93.9	99.0	99.7	99.9	99.8	99.5	99.7	97.7	98.3	98.9	98.8	98.2	98.5

集塵灰: EP灰, 灰処理量: 20 kg/hr, 加熱管内滞留時間: 3.2 min, 発生ガス換気量: 5~6 l/min, 灰は熱処理後急冷

表2 ダイオキシン熱分解装置による集塵灰中のクロロベンゼン, PCDDs, PCDFs の熱処理後の濃度変化

濃度 ng/g

Run.	内部ガス温度		クロロベンゼン					PCDDs						PCDFs					
	保温温度	°C	3 Cl	4 Cl	5 Cl	6 Cl	Total	4 Cl	5 Cl	6 Cl	7 Cl	8 Cl	Total	4 Cl	5 Cl	6 Cl	7 Cl	8 Cl	Total
⑥		原灰	38	62	60	38	193	5.5	12	28	22	20	87.5	13	10	10	6.3	3.3	42.6
		急冷 450~	134	74	53	4.8	266	2.2	1.1	0.5	-	-	3.8	2.4	1.2	0.2	-	-	3.8
		保温 290	70	45	24	4.6	144	2.0	1.0	0.6	0.7	-	4.3	4.5	1.6	0.9	0.3	-	7.3
⑦		原灰	66	40	47	31	184	7.9	14	40	30	29	121	22	17	14	9.3	4.1	66.4
		急冷 540~	6.0	3.4	1.2	0.3	11	1.0	1.8	0.2	-	-	3.0	1.4	2.0	0.3	-	-	3.7
		保温 350	168	196	210	88	662	0.6	1.0	1.5	2.0	1.1	6.2	24	24	18	8.6	0.8	75.4
⑧		原灰	45	23	37	21	126	6.4	11	27	20	17	81.4	12	8.2	7.0	5.3	2.5	35.0
		急冷 600~	10	2.8	1.6	0.2	15	0.1	0.2	0.1	-	-	0.4	0.8	0.4	0.2	-	-	1.4
		保温 435	300	224	179	42	745	0.2	0.7	0.7	0.8	0.7	3.1	11	9.4	5.6	2.5	-	28.5
⑨		原灰	21	44	35	33	133	15	23	43	33	28	142	19	20	14	10	5.4	68.4
		急冷 700~	147	79	51	30	307	0.4	0.3	0.2	-	-	0.9	8.3	5.4	2.2	-	-	15.9
		保温 530	181	195	208	105	689	0.9	1.1	1.9	2.7	2.1	8.7	23	21	14	6.0	1.0	65.0

集塵灰: バグフィルター灰, 灰処理量: 18 kg/hr, 発生ガス換気量: 10 l/min

急冷: 熱処理し出口から出てくる灰を空冷

保温: 熱処理し出口から出てくる灰を保温した缶に約2時間貯蔵, 温度は容器内灰の中心部の値, 以後放置し自然冷却

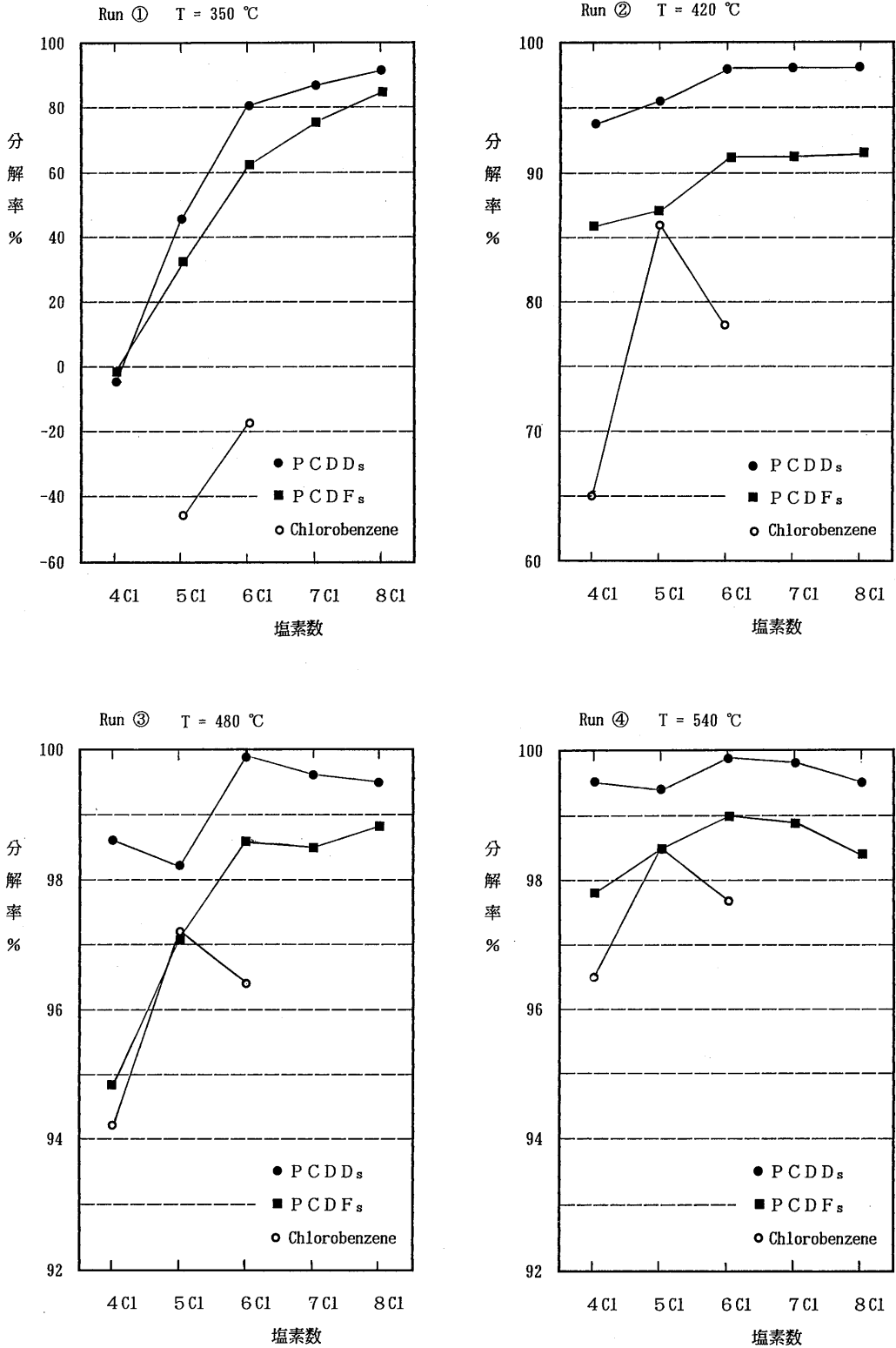


図2 ダイオキシン熱分解装置による集塵灰中のクロロベンゼン, PCDDs, PCDFsの各塩素数別分解率, 表1参照 T=加熱管内部ガス温度

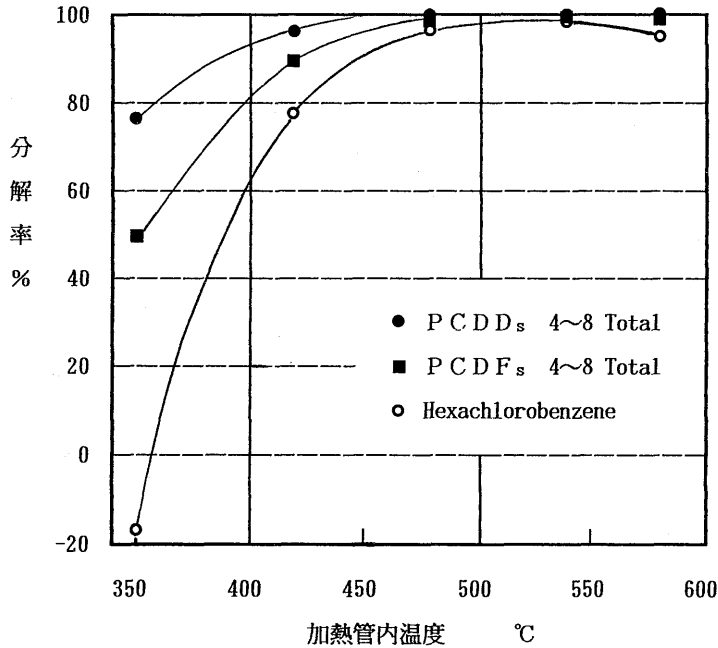


図3 ヘキサクロロベンゼンとPCDDs, PCDFs 分解率の比較

ことができる。<sup>3)</sup> 低塩素化合物は脱塩素化によって減少すると同時に、生成もされるからである。加熱管内部のガス温度が420°CのRun②でも同様に、クロロベンゼン<PCDFs<PCDDsの順に分解率は高くなり、ヘキサクロロベンゼンは78%、これに対しPCDFsはいずれも86%以上、PCDDsは93.8%以上の値となっている。加熱管内ガス温度が540°CのRun④では全成分いずれも高い分解率が得られ、ヘキサクロロベンゼンの分解率は97.7%、これに対しPCDFsは97.8%以上、PCDDsは99.4%以上値となっている。加熱管内ガス温度がさらに高い580°CのRun⑤では分解率の向上は見られず、クロロベンゼンについては逆に低下している。熱処理温度が高すぎると急冷が困難となり再合成の影響を受けるためである。

Run①~⑤についてヘキサクロロベンゼンとPCDDs, PCDFsの塩素数4~8各合計値の分解率を比較した結果を図3に示す。加熱管内ガス温度とともに分解率は高まり、同一条件ではヘキサクロロベンゼン<PCDFs<PCDDsの順に分解率は高くなっている。

次に、都市ごみ焼却施設のバグフィルター灰を用いて同様に実験し(Run⑥~⑨)、処理前、熱処理後急冷した場合、および保温した場合の集塵灰中のクロロベンゼン、PCDDs、PCDFsの各塩素数別濃度を測定した結果を表2に示す。なお、処理前のバグフィルター灰中の濃度は、表1のEP灰の値に比べ、各成分とも、特にPCDFsが低い値となっている。

保温温度が低いRun⑥では灰中濃度の増加は認められなかったが、保温温度が350°C以上のRun⑦~⑨では再合成によって、3~6のクロロベンゼンが多量に生成され、熱処理前より数倍増加している。次いで、PCDFsも増加し、4~7のPCDFは熱処理前の値と同程度となっている。PCDDsは再合成による増加量は少なかった。Run⑧~⑨の保温温度は表1では、いずれの成分も高い分解率が得られている温度であるが、保温後、容器を放置し自然冷却させたため、塩素化反応が進行する300°C付近での経過時間が長く再合成されたと考えられる。灰の熱容量は大きく、熱処理し出口から出てくる灰をそのまま容器に貯蔵すれば、容器内の温度は高まり、その後装置を停止した後も、徐々に冷却される過程で、再合成されやすい温度領域を経過するわけである。その経過時間は処理温度と処理能力が高まるにつれて長くなる。処理温度が高いRun⑨は急冷した場合でさえ再合成を避けられていない。

次に、ヘキサクロロベンゼンとPCDDs, PCDFsの塩素数4~8の各合計値の熱処理後の濃度比の変化を図4に示す。ヘキサクロロベンゼンが最も再合成されやすく、したがって、ヘキサクロロベンゼンが再合成されていなければ、PCDDs, PCDFsについても、再合成されていないといえる。熱処理後の灰の冷却および貯蔵方法が適切であるかを評価するうえで、ヘキサクロロベンゼンは有効な指標となる。

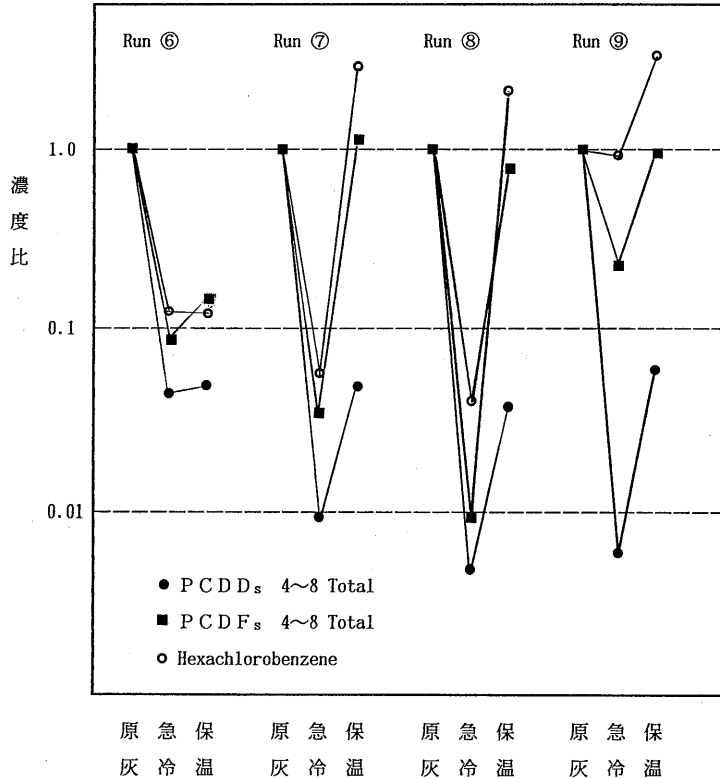


図4 ダイオキシン熱分解装置による集塵灰中のヘキサクロロベンゼン, PCDDs, PCDFsの熱処理後の濃度変化 表2参照

## 5. おわりに

わが国の人口の大部分は都市に集中し、現在の都市生活様式では多量のごみが発生するため、その焼却施設も多く、全国で2000か所、世界の半数を占めるといわれる。焼却処理した後の残渣、集塵灰の量も多く、その埋め立て地である最終処分場が不足し、新たな土地の確保も困難となってきている。毒性が強く、化学的に安定で、生体蓄積されるダイオキシン類を多量に含む集塵灰を、未処理で廃棄し続けることは出来ないだろう。今後、焼却施設に集塵灰中のダイオキシン熱分解装置が実装置として導入され、その運転条件を最適に設定し、その条件を維持する際に、測定に時間と労力を要するダイオキシンではなく、現場で即時に測定することが出来るヘキサクロロベンゼンが、有効な指標になると考える。

## 謝 辞

本実験は焼却炉メーカーの方々の協力によって可能となったものです。関係者の皆様に感謝いたします。

とくに、井手清博、法喜淳二、高須賀玄太郎氏には多くの協力を受けました。

## 文 献

- 1) 花井義道・加藤龍夫・井手敬善：ごみ焼却施設における塩素化合物の生成過程に関する調査研究，横浜国大環境研紀要，13，37-49 (1986)
- 2) H.Vogg, L.Stieglitz: Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators, Chemosphere, 15, Nos.9-12, 1373-1378 (1986)
- 3) 花井義道・神田広興・高須賀玄太郎・加藤龍夫：都市ごみ焼却施設の塩素化合物抑制技術，横浜国大環境研紀要，15，17-27 (1988)
- 4) 玉坤・花井義道・加藤龍夫：都市ごみ焼却施設EP灰中ダイオキシン類の連続処理，横浜国大環境研紀要，16，43-47 (1989)
- 5) 花井義道・玉坤・大塚真志・加藤龍夫：都市ごみ焼却施設における塩素化ベンゼン類の自動測定，横浜国大環境研紀要，18，1-8 (1992)