

加熱脱塩素化処理におけるばいじん中ダイオキシン類の挙動

高倉晃人、増田淳二

Behavior of PCDD/Fs in thermal dechlorination treatment of fly ash from municipal waste incinerator

Akito TAKAKURA, Junji MASUDA

Abstract

The detoxification of PCDD/Fs in municipal waste incinerator fly ash requires an effective treatment. At 4 incineration plants in Osaka City-Yao City-Matsubara City Environment Facilities Association, the fly ash is heated to 400°C for 1 hour under inert (nitrogen) atmosphere in rotary kiln and dechlorination reactions of PCDD/Fs would occur in the fly ash. At plant A, PCDD/Fs TEQ frequently increases via this treatment, accompanied with high removal efficiency of total PCDD/Fs being observed. In all cases, homolog removal efficiency decreased with decreasing chlorine numbers. Furthermore, the amount of TetraCDDs increases, inducing the increase of PCDD/Fs TEQ. This results demonstrated that the PCDD/Fs dechlorination was inadequate to yield TriCDD or less. And homolog pattern of PCDD/Fs in the fly ash at plant A showed the domination of Hexa- to Octa- CDD/Fs, indicating the potential increase of lower homolog PCDD/Fs in case of inadequate dechlorination treatment. Finally, 15 fly ash samples were determined for 7 months in fy2018 and PCDD/Fs TEQ was in the range of 0.25-1.5 ng-TEQ/g which is much lower than emission standard (3 ng-TEQ/g) and 3 samples showed over 1 ng-TEQ/g. Basically, this results indicates the feasibility of bypass of dechlorination treatment, however, continuous monitoring would be required in consideration of the fluctuation of PCDD/Fs TEQ in the long term.

Key words: PCDD/Fs, municipal waste incinerator, fly ash, dechlorination

I 緒言

ダイオキシン類対策特別措置法では、ごみの燃焼に伴い発生するばいじん中ダイオキシン類について、平成12年1月15日以降に着工された炉(新設炉)の場合、処理基準 3 ng-TEQ/g が適用され、それ以前の既設炉の場合、「薬剤処理およびセメント固化処理等を行っているものについては、法律に定める処理基準は適用されない」とされている。大阪市環境局(現:大阪広域環境施設組合。以下、「環境施設組合」と表記。)が管理する 6 工場のうちの 5 つの既設炉は、全て薬剤処理を施しているため、処理基準は適用されないが、そのうちの 3 工場(A~C 工場)および処理基準が適用される 1 つの新設炉(D 工場)では、加熱脱塩素化処理によるダイオキシン類の無害化を行っている。具体的には A 工場の場合、図 1 に示す 1、2 号炉から発生した 3 種類のばいじん(エコノマイザ灰、調温塔灰および集じん灰)が、図 2 に示す通り、炉ごとに合流し(合流灰)、その後、2 炉の合流灰はともに捕集灰貯槽に貯留される(以下、原灰)。その後、原灰中ダイオキシン類は加熱脱塩素化装置にて低酸素雰囲気下、400°C、約 1 時間にわたり還元分解(脱塩素化)

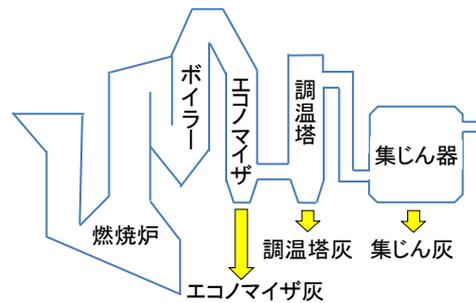


図 1 A 工場におけるばいじんの発生箇所

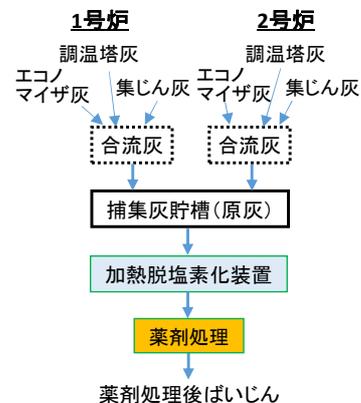


図 2 A 工場のばいじん処理フロー

される[1-5](図 3)。その後、重金属類の固定化のために薬剤処理が施される(薬剤処理によりダイオキシン類濃度は変化しない)。ここで、平成 20~26 年度の A、B、D 工場の薬剤処理後ばいじん中総毒性当量を比較すると、A 工場は多くの年度において他工場よりも 1~2 オーダー高い傾向にあった(図 4)。

本報告は、平成 26~30 年度に環境施設組合の委託業務として実施した、A 工場の薬剤処理後ばいじん中の高濃度ダイオキシン類の原因究明およびその対策についてまとめたものである。なお、ダイオキシン類(以下、「PCDD/Fs」と表記。)とは PCDDs(ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン)、PCDFs(ポリ塩化ジベンゾフラン)および Co-PCBs(コプラナーポリ塩化ジフェニル)の総称であるが、ごみ焼却施設の場合、ダイオキシン類全体に占める Co-PCBs の割合は非常に小さいため、本報告では扱わない。

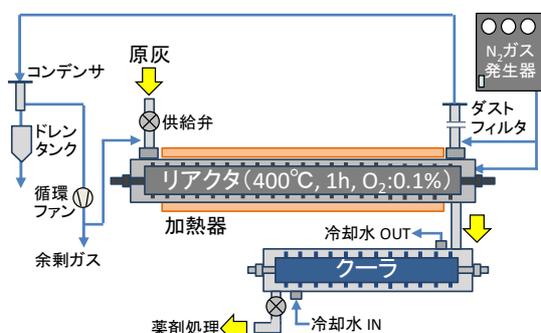


図 3 A 工場における加熱脱塩素化処理

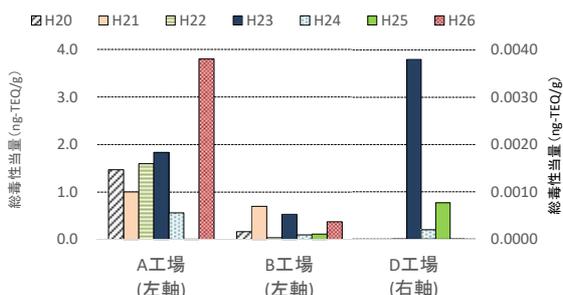


図 4 平成 20~26 年度 定期測定時における薬剤処理後ばいじん中総毒性当量 (D 工場は平成 22 年度稼働であり新設炉に該当)

## II 調査内容および分析方法

### 1) 調査内容

#### (1) 原灰を構成する各灰の原灰中ダイオキシン類に対する寄与

A 工場の薬剤処理後ばいじん中総毒性当量を下げることにあたり、処理前である原灰の低濃度化が重要と考えた。そこで原灰を構成する 3 種類の灰(エコマイザ灰、調温

塔灰、集じん灰)のうち、優先的に低濃度化を図るべき灰を特定するため、各灰の、原灰中ダイオキシン類に対する寄与を調べた。採取時期として、幅広い濃度範囲が得られるよう、ダイオキシン類が高濃度化する燃焼炉立上げ時の 100%運転開始時(1号炉:平成 27 年 10 月 29 日 13 時、2号炉:同年 10 月 6 日 14 時)を起点とし、経時的に低濃度化しうる 24、48、72 時間後を選択し、各タイミングに原灰、エコマイザ灰、調温塔灰、集じん灰を同時採取した。なお、原灰を構成する灰の数が少ない方が原灰に対する寄与が明確になるため、2 炉同時運転時を避け 1 炉運転時を選んだ。

#### (2) 加熱脱塩素化処理でのダイオキシン類の挙動

薬剤処理後ばいじん中総毒性当量の低減のためには、原灰中の毒性を持つ 4~8 塩素化 PCDD/Fs が、加熱脱塩素化処理により、毒性を持たない 3 塩素化以下に高効率で脱塩素化される必要がある。ここでは平成 20~30 年度の定期測定時データ(民間業者による測定)および、環境科学センター(以下、「環科研」と表記。)が平成 27~29 年度に測定したデータを用いて、A 工場の加熱脱塩素化処理での総毒性当量の除去率および塩素数ごと(以下、同族体)の除去率を調べた。

#### (3) 原灰中ダイオキシン類の同族体分布

加熱脱塩素化処理において、原灰中 6~8 塩素化 PCDD/Fs が低ければ、仮に脱塩素化が不十分であっても毒性等価係数が高い 4、5 塩素化 PCDD/Fs に移行する量が少いため、総毒性当量は増加しにくい。一方、原灰中 6~8 塩素化 PCDD/Fs が高ければ、脱塩素化が不十分な場合 4、5 塩素化 PCDD/Fs が増加し、総毒性当量が増加しうる。このように加熱脱塩素化処理での総毒性当量の変化は、原灰中の同族体分布に依存すると考え、平成 20~30 年度の定期測定時における A 工場の原灰中ダイオキシン類の同族体分布を他工場と比較し、総毒性当量が増加する原因を調べた。

#### (4) 原灰中ダイオキシン類濃度の変動

過去に A 工場では加熱脱塩素化処理での総毒性当量の増加が度々起きており、原灰の段階で総毒性当量が処理基準の 3 ng-TEQ/g に比べ十分に低ければ、加熱脱塩素化処理を省くことができる。また平成 29 年度に、原灰を構成する灰の一つである集じん灰の低濃度化のために集じん器入口を 190°C から 170°C に低温化した。ここでは平成 30 年に 7 ヶ月の長期にわたり原灰を 15 試料採取し、処理基準に対する適合状況を調べることで、集じん器入口の低温化の効果を検証するとともに、加熱脱塩素化装置のバイパスの可能性について検討した。

## 2) 分析方法

平成 27~30 年度に環科研が実施したダイオキシン類分析は、「ダイオキシン類対策特別措置法施行規則第二条第二項第一号の規定に基づき環境大臣が定める方法(平成 16 年環境省告示第 80 号)」に準拠した。具体的には、灰試料 10 g を粉碎ミキサーにかけ均一化した後、1 g を分取した。これに塩酸(2 mol/L)を 10 ml 加え、かき混ぜながら発泡を確認しつつ、約 1 時間放置した。その後、孔径 0.5 μm のガラス繊維ろ紙にてブフナーろうとを用いてろ過し、ヘキサン洗浄水で洗浄後、少量のメタノールで洗浄し、水分を除き風乾した。ろ過残渣はトルエンで 16 時間ソックスレー抽出し、ろ液はジクロロメタンによる液々抽出(溶液 1 L に対しジクロロメタン 100 mL)を 3 回行い、液々抽出液を併せて硫酸ナトリウムにより脱水し、ソックスレー抽出液と合わせた。13C ラベルを施した標準物質をクリーンアップスパイクとして添加し、硫酸処理、シリカゲルカラムクリーンアップ処理の後、活性炭分散シリカゲルにより分画し、濃縮後、シリジンスパイクを加えて測定試料(最終溶液量は 100 μL)とした。ダイオキシン類の測定は、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(Agilent 社製 7890GC/日本電子社製 JMS-800D)を用いて、分解能 10,000 以上の条件で行った。GC キャピラリ

ーカラムとして、4~6 塩素化 PCDD/Fs の分析には SP-2331 (SUPELCO 社製、内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 0.2 μm)、7、8 塩素化 PCDD/Fs には HT-8PCB(SGE 社製、内径 0.25 mm、長さ 60 m)を用いた。

## III 結果と考察

### 1) 原灰を構成する各灰の原灰中ダイオキシン類に対する寄与

A 工場 1、2 号炉の 100% 運転開始後のエコノマイザ灰、調温塔灰、集じん灰、原灰の総毒性当量の経時変化を図 5 および図 6 に示す。いずれの灰も一様に 100% 運転開始から経時的な減少を示した。また、集じん灰は原灰と同様の濃度レベルおよび経時変化を示した一方、エコノマイザ灰および調温塔灰はそれよりも 1 オーダー低く推移した。さらに 0、24、48、72 時間後の同族体分布について、集じん灰および原灰は同様の分布を示した一方、エコノマイザ灰および調温塔灰はそれとは異なっていた(図 7)。以上の結果より、A 工場の原灰は集じん灰からの寄与が非常に大きいことが明らかとなった。よって原灰の低濃度化のためには、集じん灰の対策を優先すべきと考えられた。

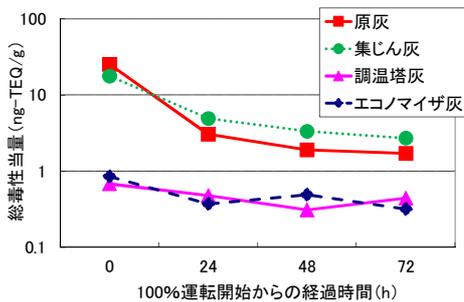


図 5 A 工場 1 号炉 100% 運転開始後のばいじん中総毒性当量の経時変化

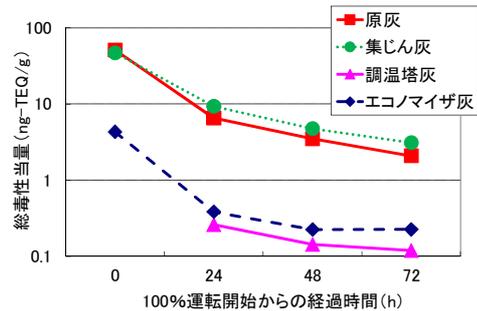
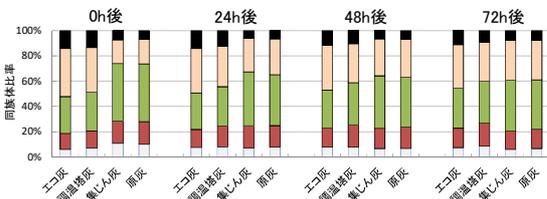
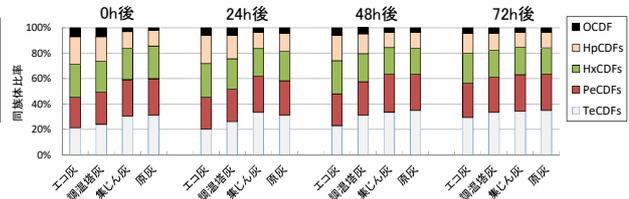


図 6 A 工場 2 号炉 100% 運転開始後のばいじん中総毒性当量の経時変化  
(0 時間後の調温塔灰は発生量不足のため欠損)

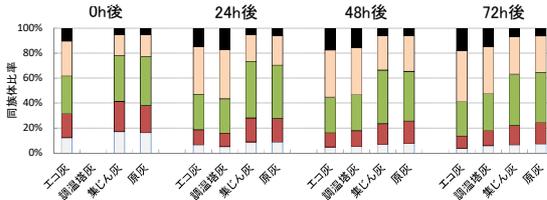
### 1 号炉 PCDDs



### 1 号炉 PCDFs



### 2 号炉 PCDDs



### 2 号炉 PCDFs

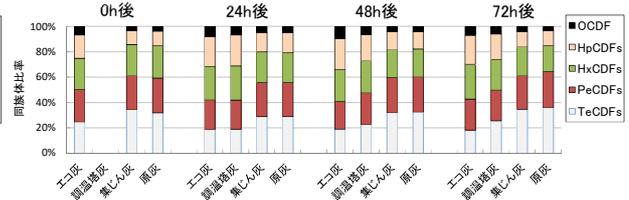


図 7 A 工場 100% 運転開始後のばいじん中 PCDD/Fs 同族体比率の経時変化  
上段: 1 号炉、下段: 2 号炉 (0 時間後の調温塔灰は発生量不足により欠損)

2) 加熱脱塩素化処理でのダイオキシン類の挙動

平成 20～30 年度の A 工場の定期測定時における加熱脱塩素化処理前後(原灰および薬剤処理後ばいじん)の総実測濃度の除去率および総毒性当量の除去率を図 8 に示す。なお除去率の算出には、原灰および薬剤処理後ばいじんのデータが必要となる。定期測定時には、1、2 号炉各々の合流灰は測定対象であるが、原灰は対象となっていないため、ここでは、1、2 号炉の合流灰の平均を原灰と同等とみなした。(下記 3)についても同様)。平成 24、25 年度を除く 9 年において、総毒性当量の除去率は総実測濃度の除去率よりも明らかに低く、さらに平成 20、23、26、29 年度は加熱脱塩素化処理後に総毒性当量が増加していた。また、平成 27～30 年度に環科研が調査した加熱脱塩素化処理前後の 14 例のうち 10 例についても同様に増加していた。これら増加が見られた全てのケースについて、同族体ごとの除去

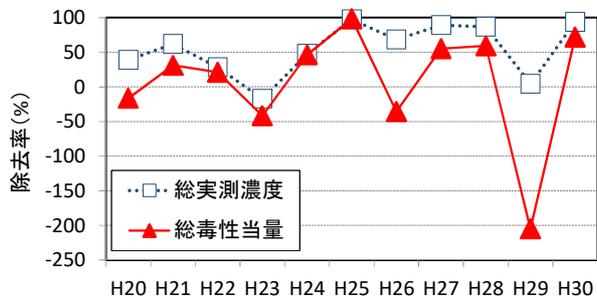


図 8 平成 20～30 年度 A 工場の加熱脱塩素化処理における総実測濃度および総毒性当量の除去率

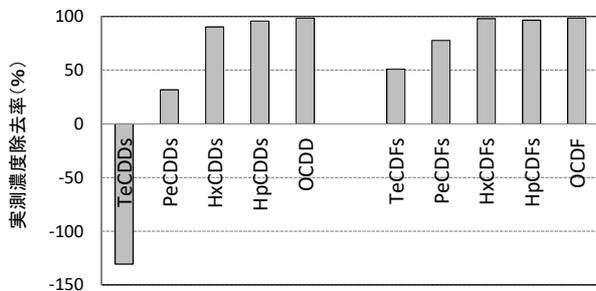


図 9 A 工場の加熱脱塩素化処理における同族体ごとの除去率 (平成 26 年度 定期測定時)

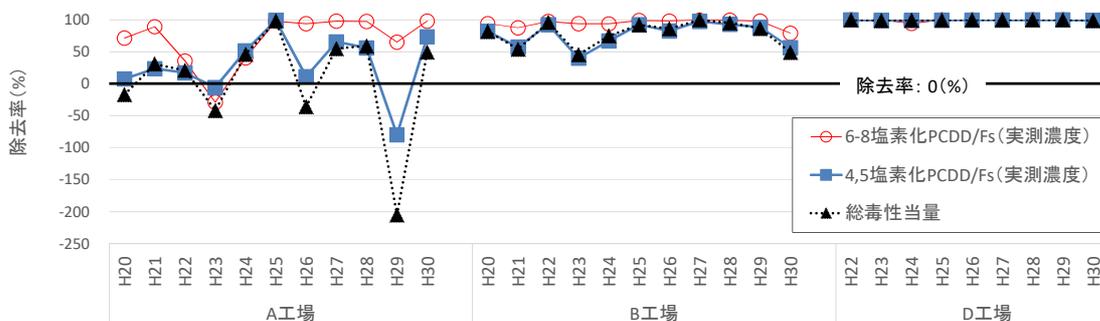


図 10 3 工場の加熱脱塩素化処理前後における 4,5 塩素化 PCDD/Fs、6～8 塩素化 PCDD/Fs および総毒性当量の除去率

率の傾向は共通しており、図 9 に示す例のように、PCDDs、PCDFs ともに塩素数が少なくなるにつれ除去率が低下し、毒性等価係数が最も高い 4 塩素化 PCDDs については増加していた。また A、B、D 工場について、同族体を 4、5 塩素化 PCDD/Fs および 6～8 塩素化 PCDD/Fs に分割し、各々の実測濃度の除去率および総毒性当量の除去率を図 10 に示す。D 工場の 3 つの除去率は全て 95%以上と高く、効果的な加熱脱塩素化が行われていた一方、A、B 工場では、4、5 塩素化 PCDD/Fs の除去率は 6～8 塩素化 PCDD/Fs の除去率よりも低く、特に A 工場では平成 20、21、26、29 年度において、その差が大きかった。この結果は、6～8 塩素化 PCDD/Fs が高効率で加熱脱塩素化されたものの、3 塩素化以下まで至らず 4、5 塩素化 PCDD/Fs が蓄積した結果、その除去率が低下したことを示している。さらに A、B 工場ともに、年度間の総毒性当量の除去率および 4、5 塩素化 PCDD/Fs の除去率の変動は一致していることから、総毒性当量を下げるにあたり、4、5 塩素化 PCDD/Fs を効果的に除去することが重要であるといえる。そのためには、加熱脱塩素化処理装置内の酸素雰囲気、加熱温度、加熱時間について、適切な運転管理が求められる[6]。

3) 原灰中ダイオキシン類の同族体分布

図 11 は、A 工場の原灰中同族体分布の違いが総毒性当量の除去率に及ぼす影響について示したものである。ケース 1(平成 22 年 8 月 27 日の定期測定時)およびケース 2(平成 27 年 11 月 1 日の環科研調査時)について、原灰および薬剤処理後ばいじんの総実測濃度は各々同等であり、よってそれらの除去率は同等であった。ただしケース 2 の方が原灰中の 6～8 塩素化 PCDD/Fs が高く、それが脱塩素化しきれずに 4、5 塩素化 PCDD/Fs で留まった結果、総毒性当量が大幅に増加した(1.7 ng-TEQ/g から 4.2 ng-TEQ/g)。一方、ケース 1 はケース 2 よりも原灰中の 6～8 塩素化 PCDD/Fs が低く、処理後に総毒性当量が低減した(2.0 ng-TEQ/g から 1.6 ng-TEQ/g)。このように、総実測濃度の除去率が同等であっても、原

〔ケース1〕 原灰の6～8塩素体濃度が低い場合  
(平成22年8月27日 定期測定時)

〔ケース2〕 原灰の6～8塩素体濃度が高い場合  
(平成27年11月1日 環科研調査時)

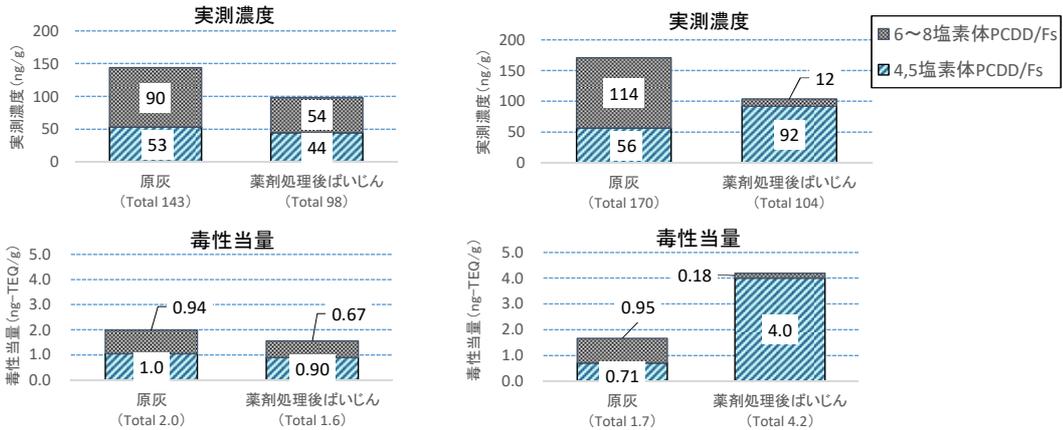


図 11 A 工場の加熱脱塩素化処理前後における 同族体分布と総毒性当量の変化

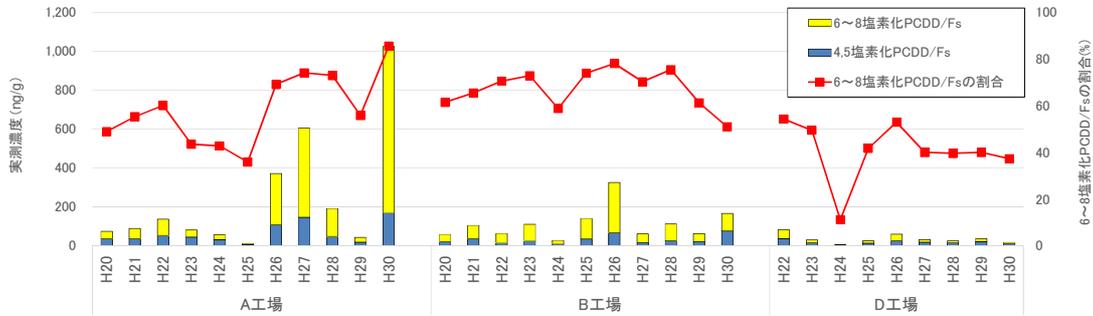


図 12 3 工場の定期測定時における原灰中ダイオキシン類の同族体分布

灰中の同族体分布が異なれば、総毒性当量の除去率に違いが生ずることが分かる。

また、平成 20～30 年度の定期測定時における A、B、D 工場の原灰中の 4、5 塩素化 PCDD/Fs 濃度、6～8 塩素化 PCDD/Fs 濃度および 6～8 塩素化 PCDD/Fs が総実測濃度に占める割合を図 12 に示す。D 工場は他 2 工場と比べ原灰中 6～8 塩素化 PCDD/Fs の割合が低かった。III 2)において、D 工場の総毒性当量の除去率が非常に高く、その原因として加熱脱塩素化処理が効果的であることを挙げたが、それに加え、原灰中の 6～8 塩素化 PCDD/Fs 濃度が低いため、加熱脱塩素化処理にて 4、5 塩素化 PCDD/Fs に移行する量が少ないことが挙げられる。次に、A、B 工場を比べると、平成 27、30 年度において A 工場の 6～8 塩素化 PCDD/Fs 濃度が突出していた。また B 工場の方が 6～8 塩素化 PCDD/Fs の割合が高かったが、図 10 に示す通り、6～8 塩素化 PCDD/Fs および 4、5 塩素化 PCDD/Fs の除去率が常に高いため、総毒性当量の増加は見られなかった。最後に 3 工場とともに、原灰の総実測濃度(4、5 塩素化 PCDD/Fs および 6～8 塩素化 PCDD/Fs の合計)が高い程、6～8 塩素化 PCDD/Fs の割合が高くなる傾向が見られた。以上より、A 工場の薬剤処理後ばいじん中総毒性当量が高い原因と

して、原灰の総実測濃度が高く、それに伴い 6～8 塩素化 PCDD/Fs が高濃度化する傾向にあり、その脱塩素化が不十分なため、4、5 塩素化 PCDD/Fs が増加しやすいと推測された。

#### 4) 原灰中ダイオキシン類濃度の変動

平成 30 年度に採取した原灰 15 試料に加え、平成 27 年度に採取した原灰 2 試料の総毒性当量を図 13 に示す。平成 30 年度は平均 0.67 ng-TEQ/g、濃度範囲は 0.25～1.5 ng-TEQ/g であり、加熱脱塩素化処理前の段階で全て処理基準 3 ng-TEQ/g 未満であった。また、平成 30 年度は平成 27 年度の約 3 分の 1 の濃度レベルで

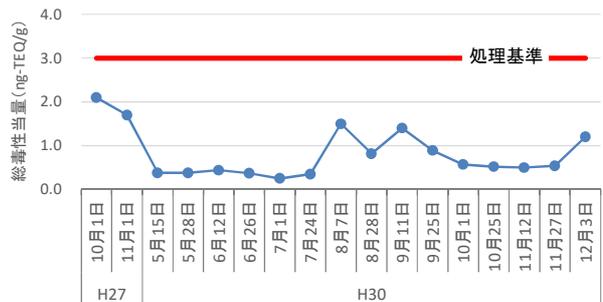


図 13 平成 27、30 年度 A 工場の原灰中ダイオキシン類総毒性当量

あり、これは平成 29 年度に実施した集じん器入口の低温化の効果と考えられる。ただし 8 月 7 日 (1.5 ng-TEQ/g)、9 月 11 日 (1.4 ng-TEQ/g)、12 月 3 日 (1.2 ng-TEQ/g) のように 1 ng-TEQ/g を超過し比較的高く検出されるケースが見られた。A 工場の原灰は 6~8 塩素化 PCDD/Fs の割合が高いため、加熱塩素化処理を実施する場合には確実にを行う必要があり、それが不十分であれば 4、5 塩素化 PCDD/Fs が増加し、それに伴い総毒性当量が増加しうる。よって現時点では加熱脱塩装置のバイパスの見込みはあるものの、長期にわたり原灰中総毒性当量が低く安定しているわけではないため、今後も継続して原灰のダイオキシン類をモニタリングし、その上でバイパス実施を検討すべきと考える。

#### IV 要約

平成 20 年度以降、A 工場の薬剤処理後ばいじん中総毒性当量が高い傾向にあり、加熱脱塩素化処理前後でのダイオキシン類測定および、過去の測定データを合せて検討した結果、原灰中 6~8 塩素化 PCDD/Fs が高濃度であり、その脱塩素化が不十分なために、4 塩素化 PCDD/Fs が増加しやすいことが明らかとなった。また原灰に対する寄与が高い集じん灰の低濃度化のために、集じん器入口の低温化を実施し、ダイオキシン類の低減効果を確認した。さらに、この集じん灰の低濃度化により、原灰の段階で処理基準をクリアすることが確認されたが、1 ng-TEQ/g を超過する例が見られていることから、今後も継続して低濃度となることを確認した上で加熱脱塩素化処理装置のバイパスを実施すべきと考えられた。

**謝辞** 本研究のデータは、平成 26~30 年度に環境施設組合からの委託業務において得られたものである。調査にご協力頂いた関係者の皆様に御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) Mizukoshi H, Masui M, Namiki N, Kim JC, Otani Y. Suppression of solidification of calcium-rich incinerator fly ash during thermal treatment for decomposition/detoxification of dioxins. *Adv. Powder Technol.* 2007; **18**(2): 143-154.
- 2) Wang W, Gao XB, Zheng L, Lan YX. Reductive dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in MSWI fly ash by sodium hypophosphite. *Sep. Purif. Technol.* 2006; **52**(1): 186-190.
- 3) Yang J, Yan M, Li X, Chen T, Lu S, *et al.* Influence of temperature and atmosphere on polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans desorption from waste incineration fly ash. *Environ Technol.* 2015; **36**(6): 760-766.
- 4) 西谷隆司. ごみ焼却施設における飛灰中ダイオキシン類の処理技術. *生活衛生* 2001; **45**(3): 121-130.
- 5) 谷昭英. 一般廃棄物焼却施設における排ガスと燃焼灰のダイオキシン類対策. *資源環境対策* 2000; **36**(6): 35-41.
- 6) Wu HL, Lu SY, Yan JH, Li XD, Chen T. Thermal removal of PCDD/Fs from medical waste incineration fly ash - Effect of temperature and nitrogen flow rate. *Chemosphere.* 2011; **84**(3): 361-367.