

<volume,page no.>

45,352-355

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION

<English title>

REDUCTION OF THE PCDD/PCDF EMISSION IN THE FLEMISH REGION
(BELGIUM)

<Japanese title>

フランドル地域 (ベルギー) におけるPCDD/PCDFの削減

<authors>

Filip Francois, Paul Bernaert, Robert Baert

<key words>

PCDD/PCDF, reduction, emission measurement, emission limit value

<Japanese key words>

ダイオキシン, 削減, 排出測定, 排出基準

<captions>

表 大気へのPCDD/PCDF排出に関するVlarem の規定

8つの部門 (2種類の都市ごみ焼却炉, 有害廃棄物焼却炉, 火葬場, 家畜糞尿焼却炉, 金属精錬施設, 鉄鉱石焼結炉, 精錬所膜) の, それぞれのPCDD/PCDF排出限度値 (ngTEQ/Nm³) 及び目標値並びに適用日の一覧

表 フラマン語共同体省環境監視部門 (MI) による煙道排出ガス測定キャンペーンを実施した施設数

1993年から2000年までに測定した施設の部門と施設数

<summary>

ベルギーのフランドル地域においてダイオキシンの排出削減対策を行った。管轄官庁であるフラマン語共同体省環境監視部門 (MI) は, 事業者自主測定を促し, また自らダイオキシン排出測定を実施した。排出基準に違反した施設には閉鎖を含む改善命令を課した。その結果, 当地域における1年間の平均排出量は, 1993年の120gTEQ/年から, 現在は1gTEQ/年以下まで大幅に減少し, ヨーロッパの中でも先進的な実績を上げた。

<translation>

はじめに

フランドルはベルギーの3地域の中で最も北にある地域である。13.512km²の面積に, 570万人の人口が住み, ヨーロッパの最も人口密度の高い地域の一つである。PCDD/PCDFのリスクについての一般の人々の認識は, この10年間で画期的に高まり, 1999年の飼料や食料の汚染によってさらに高まった。

フラマン語共同体省環境監視部門 (MI) はフランドル地域の環境健康法の執行を

担当している。MIは、予防と規制の両方手法を、この地域全域で協調的に作用するように実行している。大気汚染分野での協調的予防措置を達成するため、MIは測定キャンペーンを企画し、それらは外部分析機関によって実施されている。これらのキャンペーンは、開発者による義務的自主測定を補完するものである。ばい煙測定結果を規制基準（排出限界値）と比較し、必要であればMIはばい煙の衛生を確保するために措置命令を課す。これらの措置は、行政法と刑法またはそのどちらかに位置づけられるものである。この強制的取り組みは、フランドル地域のPCDD/PCDF排出を完全に減少することにつながった。第一段階では都市ごみ焼却施設を対象に実施した。ごく最近では、同様の取り組みが工業処理施設に適用され、2、3年以内に、顕著に排出を削減するに至っている。

実験方法

フラマン語共同体省環境監視部門（MI）

MIには、全体の責任者である監視部長、調整や補佐を行う主任監視官、5つのフランドル管区のそれぞれ現場で監視を行う監視官がいる。総勢80名の監視官がMIで働いている。

フランドル内でMIは環境健康法の実施を担っている。この法令の大部分は、1985年に環境認可法に統合され、Vlarem（1991）及びVlarem（1995）の施行命令によって実効となっている。Vlarem は、Vlarem にリストされている、不適切の疑いのある施設の種類の条件となる一般的及び部門別の基準を含んでいる。これらの基準は予防のための一般則に基づいており、BAT（NEEC）を参考としている。排出限度値(emission limit values, ELV)は部門毎に定められている。可能な限りいつでも、これらの排出限度値は欧州指令に基づいている。

大気中へのダイオキシン類排出に関するVlarem

1995年8月に施行されて以来、Vlarem は都市廃棄物及び有害廃棄物の焼却炉からのダイオキシン類排出限度を0.1ngTEQ/Nm³に制限している。この排出限度値は、有害廃棄物焼却炉に係るEU指令94/67から採用されている。EUレベルでは、現在のところ、都市ごみ焼却炉についてのダイオキシン類の排出限度値は運用されていない。さらにVlarem では、排出限度値に適合するまで焼却炉を運転してはならないと明白に規定している。2000年1月1日からは、都市ごみ焼却炉に、隔週でダイオキシン類排出測定をできるよう、煙道ガスの連続サンプリングも義務づけられた。このようにして、運転状況の連続的な追跡が可能となっている。さらに、公的認可分析機関との契約により、MIはいつでも排出ガス測定を実施できる。1999年から、工業処理施設などを含む他部門に適用されるダイオキシン類排出限度値や目標値がVlarem に盛り込まれている。このように、フランドル地域は、発生源からのダイオキシン類排出削減に関して、欧州の中で先進的役割を果たしている。

以下の表は、大気中へのPCDD/PCDF排出に関するVlarem の規定をまとめたも

のである。

部門 排出限度値(ELV)(ngTEQ/Nm³)(TV:目標値) 既設施設へのELV適用日

都市ごみ焼却炉(*) >6t/h 0.1 1997/1/1

都市ごみ焼却炉(*) <6t/h 40.1 1997/1/12001/1/1

有害廃棄物焼却炉 0.1 1999/1/1

火葬場 0.1 2003/1/1

家畜糞尿焼却炉 0.1 2003/1/1

金属精錬施設(鉄金属/非鉄金属) 新設:0.5 (TV:0.1)既設: 1 (TV:0.4)
2003/1/1

鉄鉱石焼結炉 新設:0.5 (TV:0.1)既設:2.5 (TV:0.4)2002/1/1

精錬所 新設:0.5 (TV:0.1)既設:2.5 (TV:0.4)2002/1/1

(*) 産業廃棄物及び食料廃棄物を含む

MIによる煙道排出ガス測定キャンペーンの実施

MIは1993年から、サンプリングとダイオキシン類分析を含む煙道排出ガス測定を数度実施した。公的認定分析機関が分析を実施した。1回目のキャンペーンでは、廃棄物焼却炉に着目した。その後、主に産業処理施設が選ばれた。次の表に、これらのキャンペーンの概要(施設数)を示した。

(I%1993:都市ごみ焼却炉(19))

(I%1994:産業廃棄物焼却炉(20))

(I% 1995:産業廃棄物焼却炉(7) 医療系廃棄物焼却炉(病院で管理されているもの)(5) 中規模及び大規模の燃料燃焼プラント(8) 工業生産工場(28))

(I%1996:産業廃棄物焼却炉(21))

(I%1997:処理設備(22), 煉瓦工場)

(I%1998:都市ごみ焼却炉(13))

(I%2000:産業焼却炉/処理工場(14))

これらの排出測定結果に基づいて、MIは必要な対策を講じることが可能である。刑法に係る分野では、監視官は常に公文書をもって法律違反行為を検察官に報告している。行政手法としては、監視官は勧告を与えることができるが、次には、操業停止にさえ繋がるような強制措置を講じることができる。

結果及び考察

都市ごみ焼却炉

1993年、MIは19の都市ごみ焼却炉で初めてのダイオキシン類排出測定を実施した。この測定により、焼却炉の大半から、非常に高濃度の排出が認められた。これらの測定値からMIは状況が許容範囲を超過しており、人間や環境に支障があると判断した。そのためMIは、ダイオキシン類排出を削減するために都市ごみ焼却炉の迅速かつ徹底した状態改善を命じた。この始めのキャンペーンの後で、6つの

都市ごみ焼却施設が最終的に閉鎖されたが、それは状態改善が経済的かつまた技術的な理由で不可能と判断されたため、または新しい認可が当局によってなされなかったためであった。他の都市ごみ焼却施設は広範囲に状態改善プログラムを開始した。1998年の都市ごみ焼却施設排出ガス測定キャンペーンの結果、この状態改善によってほとんど全ての都市ごみ焼却施設において、煙道ガスのダイオキシン類濃度は $0.1\text{ngTEQ}/\text{Nm}^3$ より低くなったことが判明した。この間に、ダイオキシン類に対する住民の意識は強まり、フランドル地域議会は、排出濃度が排出限度値を越える場合は、その利用を認めないという動議を可決してしまった。そのため、MI!

は法律の厳格な執行主義を継続することとした。排出測定の結果、排出限度値に適合しないと認められた場合はいつでも、MIは直ちに、その施設の利用を中止し、必要な対策を講じるよう命令を出してきた。

ここ数年、都市ごみ焼却施設で講じられた、もっとも一般的なダイオキシン類排出削減策は、

(1%活性炭や亜炭の吹き込み

(1%バグフィルター操作の最大活用

(1%触媒フィルタースリーブ

(1%脱硝（触媒）（ダイオキシン類除去の最後の段階としても）

これらの対策の結果、1年間の平均排出量は、1993年の $120\text{gTEQ}/\text{年}$ から、現在は $1\text{gTEQ}/\text{年}$ 以下まで大幅に減少した。これは、そのような投資（1993年以来衛生対策全体のために、およそ3百万から3千万米ドルを1施設当たり費やした）が、環境便益の観点から真価を発揮したと言えよう。

工業生産工場

1995年から、MIはまた、顕著なダイオキシン類排出の潜在リスクがある工業生産工場で排出測定キャンペーンを実施した。これらの排出キャンペーンや、それから派生した追加測定により、ある特定の工場では、非常に大量のダイオキシン類が排出されていることが判った。最も高濃度のダイオキシン類濃度は、鉄焼結工場（概ね 10 から $20\text{ngTEQ}/\text{Nm}^3$ ）そして（二次）銅精錬所（概ね 10 から $>100\text{ngTEQ}/\text{Nm}^3$ ）で認められた。都市ごみ焼却炉の状態改善の後には、これらの産業排出源がフランドル地域における主要なダイオキシン類排出源となった。都市ごみ焼却施設に対して実施したように、同様な改善の取り組みがなされた。排出測定結果に基づいて、状況の深刻さに応じてMIは対策を講じた。拡散モデルを用いて、その排出による近傍地区への影響を推定した。そのモデルの沈着データをWHOのADI基準値から類推した限度値と比較した。不法妨害のおそれや人や環境への損害が認められる都度、MIは厳正に対処した。そのような施設の利用者は、状態改善プログラムを開始し、MIは厳密に追跡調査を行った。これには、工程の最適化や排出削減対策のため実施された多くの調査や煙道ガスの浄化施設へ

の投資が含まれる。

このタイプのような炉では、リサイクルマテリアルを含む種々雑多な原料の投入や、温度分布が、高濃度で変動の大きいダイオキシン類排出の原因となることがすぐに明らかとなった。このことから、煙突出口末端での対策が、排出量の顕著な削減のために必要であることがわかった。ここ数年の間に、フランドル地方のいくつかの主要な工場で非常に重要な取り組みがなされた。フランドル地方の2つの主要な排出源であった、鉄焼結工場及び銅精錬工場において、工程の統合、排出口対策、調査期間中の頻繁なモニタリングを組み合わせることで、少なくとも現状の10倍量の排出削減が達成された。このような浄化対策の最適化や、他のいくつかの小規模だが重要な発生源への拡大に、さらに努力を傾注して行くつもりである。

結語

フランドル地方の都市ごみ焼却炉排出ガスは、1993年から2000年にかけて、施設の技術革新により、大幅に改善された。MIによる環境法令Vlarem の厳格な実施が、これらの結果を達成した刺激策となった。この取り組みが、フランドル地方の都市ごみ焼却炉を、時代遅れのものから、高度技術化した産業部門へと転換させることとなった。同様な取り組みが、主要なダイオキシン類排出工場、特に鉄、非鉄産業部門で実施されている。これらの工程の性格上、またしばしば種々雑多の原料投入があるため、個々に煙突出口対策が講じられた。2つの主要な発生源からの排出は10倍以上削減された。このように、工場からのダイオキシン類排出削減に関して、フランドル地方はヨーロッパの中でも先進的な位置を占めている。

<comments by translator>

排出基準を規定しているVlarem は1995年8月から施行され、廃棄物焼却炉については既設施設にも0.1ngTEQ/m³の排出基準がかかる。Vlarem の特徴は、排出基準に適合するまで焼却炉を運転してはいけなと明確に規定していることで、1993年からMIが排出測定を行い、基準超過施設に対しては公文書により検察に事業者の違反行為を報告する。監視官は勧告及び操業停止を含む強制措置を講じるということで、制定された法律を運用する姿勢に厳格さを感じ、また、そのようにしなければ排出削減を達成することも難しいものと思われた。

<translator>

小沢慶一

<end>

<volume,page no.>

45,356-359

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION

<English title>

DIOXIN EMISSION OF AN OPTIMIZED FLUIDIZED BED SOLID WASTE
INCINERATOR

<Japanese title>

最適化された流動床廃棄物焼却炉のダイオキシン排出

<authors>

Takeshi Sakurai, Roland Weber, Junya Nishino, Masafumi Miura, Akiro
Suzuki

<key words>

PCDD/PCDF, combustion control, heat exchanger, de novo formation

<Japanese key words>

ダイオキシン, 燃焼制御, 熱交換器, de novo生成

<captions>

図1 2つの流動床炉のフローシート

表1 流動床炉A, Bのばい煙の性状

ばい煙排出量, O₂, CO, NO_x, SO_x, HCl, ばいじんの値

表2 流動床炉A及びBの, バグフィルター (BF) 出口, 煙道, 流動床炉Bではさら
に触媒入口でのPCDD, PCDF (ng/Nm³) とI-TEQ (pg/Nm³) の値

表3 通常の運転時及び最適化された条件での操作時にB施設で採取されたばいじん
及びA施設で採取されたばいじん中のPCDD/F (ng/g) とTEQ (ng/g)

<summary>

2つの都市ごみ焼却炉の流動床炉について, 燃焼操作によるダイオキシン類排出削減を検討した. 活性炭吹き込みとBFの低温管理により, BF出口濃度で0.1ngTEQ/Nm³を下回った. ばいじん中のPCDD/F濃度は, B施設が, 新開発の流動床燃焼制御を用いたA施設よりも高かった. A施設ではSCR触媒によりPCDD/Fがさらに減少した. B施設では, 熱交換器にばいじんが付着したことによるとと思われるde novo生成により, PCDD/Fの触媒入口濃度がBF出口よりも高くなった. 適切な施設管理によりPCDD/Fの発生量を削減し, 基準を下回ることができる.

<translation>

はじめに

ヨーロッパ諸国数カ国では, 0.1ngTEQ/Nm³という厳しいダイオキシン類排出基準値が, 都市ごみ焼却炉や有害廃棄物焼却炉に対して適用になっており, 日本

では、新設の都市ごみ焼却炉に対して適用になっている。加えて日本では、ダイオキシン類排出抑制新ガイドラインにより、都市ごみ焼却炉からの環境への経路-大気、土壌、水-から放出される総ダイオキシン類の削減が目標となっている。この観点で、主要な対策、例えば燃焼及びボイラー技術によるダイオキシン類生成の最小化など、が新しく現実のものとなっている。これは、単なる吸着技術が、ダイオキシン類の流れを、煙突排出から、固形物（ばいじん）への排出に、主として転換しているからである。

本論文で、筆者らは、都市ごみを焼却する2つの流動床焼却炉（FBI）を、ばい煙やばいじん中濃度に関する実際の日本における規制の観点から比較し、燃焼操作の重要性を示したい。

実験方法

プラントの設計

図1に2つの施設のフローシートを示した。施設の基本的な設計は同じである。検討したFBI A及びBへの供給率は、それぞれ200、160 t / 日である。廃棄物総量を再検討するため、燃焼室の大きさは同じである。FBIの中で、廃棄物は、約650の空気を吹き込んだ流動砂で分解、ガス化され、放出された揮発性化合物は二次燃焼室で2秒以上、850℃以上で完全燃焼される。

煙道にはボイラーとエコノマイザーが装着され熱回収される。カルシウム（水酸化カルシウム）吹き込みを酸性ガスの半乾式除去のために、活性炭吹き込みをダイオキシン類除去のために行った。バグフィルター（BF）により粒子は高い効率で除去される。窒素酸化物を分解するため、両施設でSCRハニカム触媒を210℃から230℃の温度範囲で使用した。A施設では、BFの後段に湿式スクラバーを追加し、重金属を高効率で除去する。

表1 流動床炉A、Bのばい煙の性状

施設	ばい煙排出量 (Nm ³ /hr)	O ₂ vol-%	CO ppm	NO _x ppm	SO _x ppm	HCl ppm	ばいじん mg/Nm ³
A	53000	11	25	18	<1	<2	<2
B	37000	11	35	25	<1	5	<2

サンプリングと分析

サンプリングとPCDD/Fの定量は、財団法人日本廃棄物研究財団の方法に従って行った。また、濃度は標準酸素濃度12%に換算して求めた。分析は、ガスクロマトグラフHP6890とマイクロマスAutospec UltimAにより分解能10,000以上で実施した。

結果及び考察

ダイオキシン類除去のための活性炭の吹き込みと、バグフィルターの低い温度（A施設;150℃、B施設;160℃）により、バグフィルター出口での濃度が、0.1ngTEQ/Nm³を相当に下回った（表2）。B施設の平均値は0.04ng TEQ/

Nm³であった。公定法による測定（3Nm³のサンプリング量と分解能10,000以上の高分解能質量分析計による分析）の結果，A施設では，2,3,7,8位塩素置換PCDD/Fとして，OCDD/F，H7CDDとH6CDFのみが検出された。他の2,3,7,8位塩素置換PCDD/Fは検出下限値以下であった。検出された，非2,3,7,8位塩素置換異性体の総量を計算した結果，A施設のバグフィルター出口値はおよそ0.005ngTEQ/Nm³と推定された。

表2 流動床炉A及びBの、バグフィルター出口、煙道、流動床炉Bではさらに触媒入り口でのPCDD、PCDF (ng/Nm³) とI-TEQ (pg/Nm³) の値

[illegible]

日本の焼却炉の中でも一般的な組み合わせだが、ダイオキシン類除去のための活性炭吹き込みと、酸性ガス除去のための半乾式システムを使用している都市ごみ焼却炉では、総ダイオキシン類の99%以上が、ばいじん に吸着された形で残存している。A施設のばいじんは、平均で0.45 (±0.14) ngTEQ/gであった。一方、B施設では、ばいじんは4.31 (±1.59) ngTEQ/gのPCDD/Fを含有していた(表3)。そのため、B施設はA施設と比較して、ほぼ10倍のダイオキシン類を発生していることになる。さらに、B施設での値は、日本での規制値3ngTEQ/gを超過し、新ガイドラインによれば、ダイオキシン類の分解や固化のような追加的な処理が求められる。

表3 通常の運転時及び最適化された条件での操作時にB施設で採取されたばいじん、及びA施設で採取されたばいじん中のPCDD/F (ng/g)とTEQ (ng/g)
(各施設、各条件とも、最低5つのばいじんが分析された)

	FBI A	FBI B
PCDDs (ng)	19.6 (± 8.1)	547.0 (± 276.6)
PCDFs (ng)	20.1 (± 5.7)	173.8 (± 89.5)
総I-TEQ (ng)	0.45 (± 0.14)	4.31 (± 1.59)

B施設からのPCDD/Fの排出量を削減する実験系において、運転条件が最適化された。これは、1次燃焼室の燃焼温度を下げ、また主燃空気の供給を変えることに

よって行った．

最適化後のばいじんの値は，平均 $1.46 (\pm 0.40)$ ngTEQ/gであった（表3）．これらの値は3ngTEQ/gの規制値をかなり下回っている．しかし，最適運転条件をもってしても，B施設の総ダイオキシン類排出量は，A施設に比較してまだ3倍となっている．

2つの施設の主な違いは，1次燃焼室の運転状況である．B施設では，最適化後であっても，高い燃焼率が，一酸化炭素の瞬時ピークを伴う，わずかな不完全燃焼の原因となった．A施設は新開発の流動床燃焼コントロールを用いている．これは，主に2つの改良点で達成されている．

(1% 均質な砂の流動化や1次空気を低い線速度0.4-0.45m/sで最適化供給することを維持する設備と，細かい砂の使用

(1% 神経網的に燃焼を制御する新ソフトウェア

これらの開発の結果，おだやかな燃焼条件を確保でき，急激なガスの膨張を防止し，最適で安定的な流動床燃焼を実現することができた．

熱交換器でのPCDD/Fの再生成

どちらの施設でも窒素酸化物除去のためにバグフィルター後段にSCR触媒を装備した．A施設では，ダイオキシン類の値がSCR触媒によってさらに減少した（表2）．この施設ではSCR触媒はPCDD/Fの分解にたいへん有効であったため，窒素酸化物とPCDD/Fの両方の分解のために用いられ得るであろう．

しかしながら，B施設では，バグフィルター出口で0.04 ngTEQ/Nm³であったものが，煙道で0.085ngTEQ/Nm³まで増加した（表2）．これは，上記のSCR触媒によりPCDD/Fが分解されるという予想と一致しなかった．そのため，触媒入り口において，追加測定を行った．この地点でのダイオキシン類濃度は0.5ngTEQ/Nm³よりも高かった．そのため，ダイオキシン類濃度は，バグフィルター出口から熱交換器後段までの間に10倍増加したことになる．ここでは熱交換器は220-240℃で運転されており，これはPCDD/Fがde novo生成される低い温度範囲である．再生成されたPCDD/Fは触媒によって0.1ngTEQ/Nm³基準以下に分解されていた（表2）．

熱交換器でのPCDD/F量の増加は，他の研究でも報告されており，例外的な現象ではないものと思われる．

そのため，バグフィルター出口と触媒出口の値が，触媒によって除去されると想定される値を示さないときには，この可能性が考えられるべきである．

B施設の熱交換器の汚染の理由は，実際の測定の6ヶ月前の単一のバグフィルターの一時的な欠陥であった．いくらかばいじんが熱交換器とダクトに付着し，PCDD/Fの出de novo生成を起こしていた．B施設では現在熱交換器の清掃が行われている．

2つの流動床炉での検討から，高濃度のPCDD/Fを含有するばいじん（バグフィル

ター入り口の値で)の場合は, 0.1ngTEQ/Nm³の厳しい基準値に適合するのは困難であることがわかった。これは, 活性炭や触媒を適正に使用してもそうであり, 単一のバグフィルターが一時的に不全を起こすことに起因し, 湿式スクラバーの汚染についての他の研究でも同様に報告されていた。一方で, 流動床炉が最適な完全燃焼条件で運転され, 施設の適切な維持管理がなされ, 常にダイオキシン類の除去や分解を測定されていれば, そのような危機にさらされることはなく, 煙道での値は0.1ngTEQ/Nm³, さらに0.01ngTEQ/Nm³よりも相当低くなり, ばいじんの値も0.5ngTEQ/g以下になるであろう。

謝辞

施設の運転状況について詳細な情報を下さったMichikata氏 (IPEC, 東京) に感謝申し上げます。

<comments by translator>

B施設で熱交換器にばいじんが付着したのは測定以前にBFが一時的に不調であったためということであり, BFの管理が最終的に排ガスのPCDD/F濃度を左右するものと思われる。

<translator>

小沢慶一

<end>

<volume,page no.>

45,360-363

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION

<English title>

UV/OZONE/NITROGEN/HYDROGEN-PHOTOLYSIS OF DIOXINS IN WATER

<Japanese title>

水中でのダイオキシン類の紫外線/窒素/水素-光分解

<authors>

Hirokazu Minami, Yasushi Terao, Yasuo Horii, Teruyuki Nakao, Hideaki Miyata

<key words>

dioxins, UV/ozone-photolysis, UV/hydrogen-photolysis, degradation rate, UV185nm

<Japanese key words>

ダイオキシン, 紫外線/オゾン-光分解, 紫外線/水素-光分解, 分解速度, UV185nm

<captions>

図1 UV/オゾン光分解バッチ反応槽

表1 蒸留水中での8塩素化ダイオキシンの分解及び脱塩素化の一次速度定数

5つの処理方法 (UV/オゾン, UV, UV/窒素, UV/水素, オゾン酸化) 毎に, OCDD及びOCDFの, それぞれの初期濃度と速度定数, 経過時間毎の脱塩素化速度 (1-,4-,6-,9-,塩素置換基%及び2-,3-,7-,8-塩素置換基%) を表示

図2 UV/オゾン-光分解反応槽の断面図

表2 OCDD分解へのUV185nmの効果

石英ガラス管に充填するガスの種類を空気と窒素とした場合の, UV/オゾン光分解とUV/水素分解のそれぞれの一次速度定数及び上昇率 (%)

図3 UV/オゾン-光分解によるOCDDの時間-転化曲線

縦軸をOCDD濃度ng/L, 横軸を時間 (0から300分) として, OCDD, 1,2,3,4,6,7,9-HpCDD及び1,2,3,4,6,7,8-HpCDDの濃度変化を示した

<summary>

蒸留水にOCDD及びOCDFの標準物質を添加して, UV/オゾン-光分解の反応速度, PCDD/F分解機構, UV185nmの効果及び還元条件での検討のためUV/窒素-光分解, UV/水素-光分解を調べた. その結果, 紫外線/オゾン-光分解が, 蒸留水中のOCDD/Fの分解にもっとも効果的であり, 紫外線ランプ周辺に窒素ガスを充填することでOCDDの分解が促進された. また, ダイオキシン環上の, 2-,3-,

7-,8-位塩素置換基が, 1-,4-,6-,9-,位塩素置換基よりも, 優先的に脱離した.

<translation>

はじめに

ダイオキシン類は環境中に排出されるが, それは, 焼却炉からガス状排出物, 埋立処分場からの浸出液, 事故で発生したり, または製品中の汚染物としてである. ダイオキシン類は水に対し非常に難溶性であると言われているが, 溶存有機物や懸濁物質はダイオキシン類の溶解性を高める. そのため, 水中でのダイオキシン類の拡散は環境に問題を引き起こす.

株式会社クボタは, 紫外線/オゾン-光分解を用いたダイオキシン類分解システムを開発した. このシステムは, 高圧, 高温, 化学物質を用いることなく, ダイオキシン類で汚染された水のダイオキシン類濃度を, バックグラウンドレベルの濃度まで減少するもので, 環境にやさしい技術である. 例えば, このシステムにより, 実際にダイオキシン類で汚染された水のダイオキシン類濃度を, 2,600,000pg-TEQ/Lから, 0.1pg-TEQ/L未満にできる.

この研究では, 蒸留水中の8塩素化ジベンゾパラジオキシン (OCDD) 及び8塩素化ジベンゾフラン (OCDF) の市販されている標準物質を用いた実験室規模での実験から, 紫外線/オゾン-光分解について評価を行うため, 反応速度, ダイオキシン類分解の機構, 185nm紫外線の効果について調査した. さらに, 還元状態での紫外線-光分解のケースとして, 紫外線/窒素-光分解及び紫外線/水素-光分解について実験を行った.

実験方法

化合物

今回の研究で使用されたOCDD, OCDFはAccuStandard社製であった. 100ugのOCDD, OCDFを1mlの1,4-ジオキサソランに溶解した. この研究で用いた検液は, 原液10uLまたは100uLを蒸留水1Lで溶解して調整した.

装置

実験系のフロー-の概要を図1に示した. この反応槽ユニットの容量は3.0L, 直径は10cmである. 石英ガラスの筒に, 主に254nmと185nmの波長を持つ40Wの低圧水銀ランプ (紫外線ランプ) を装着した. オゾン化装置の能力は2g-O₃/hr (PSA型) であった. 流入, 流出オゾン濃度はオゾン計測器 (紫外線法) で測定した.

実験条件

バッチ式の分解実験は, 2.8Lの検液を5L/minで循環して行った. オゾンガスを反応槽底部から0.4L/minの速度で拡散した. 流入ガスのオゾン濃度は約80mg-O₃/Lであった. 検液は20℃, pH7に制御された. 反応開始から, 検液50mlを, 0,15,30,45,60,90,120,180,300分の時点で採取した. さらに, 比較実験を紫外線-光分解条件, 紫外線/窒素-光分解条件, 紫外線/水素-光分解条件, オゾン酸化条件のもとに行った.

分析

それぞれのサンプルの抽出処理の前に、ポリ塩素化ジベンゾパラジオキシン（PCDDs）とポリ塩素化ジベンゾフラン（PCDFs）の¹³C-2,3,7,8位塩素置換異性体をサンプルに添加した。サンプルから20mLのヘキサンで抽出し、ガラスロートの中で無水硫酸ナトリウムを通過させ脱水し、20μLに濃縮した。PCDD/Fの検出は、HRGC/LRMS（HP6890 GC/HP5973 MS, Hewlett Packard社, USA）によるEI-SIM法によって行った。7塩素化ダイオキシン及び8塩素化ダイオキシンの測定にはDB17（長さ30m, 内径0.32mm, 膜厚0.25μm, J&W SCIENTIFIC社, US）を用いた。他の条件は次のとおりであった。キャリア-ガス：ヘリウム 1.2ml/min, 注入口：250℃, スプリットレス：0.7min, 注入量：2μL, カラムオフ：140℃（1min）-10℃/min-280℃（10min）, インタ-フェイス：260℃

結果及び考察

分解速度の比較

一般的に、基質の分解速度が基質濃度に応じた一次反応であるとき、その速度は次のように記述される。

$$-d[S]/dt=k[S]$$

表1 蒸留水中での8塩素化ダイオキシンの分解及び脱塩素化の一次速度定数

処理	OCDD	時間	脱塩素化速度	OCDF	時間	脱塩素化速度		
			初期濃度ng/L	k * 1min ⁻¹ × 10 ⁻³	分	1-,4-,6-,9-塩素置換		
			2-,3-,7-,8-塩素置換基f2 %*3	初期濃度ng/L	k * 1min ⁻¹ × 10 ⁻³	分	1-,	
			4-,6-,9-塩素置換基f3 %*4	2-,3-,7-,8-塩素置換基f4 %*5				
UV/オゾン	8,740	18.1	45300	3.250.13	9.840.39	18,200		
15.3	45300	1.130.18	2.90.3					
UV	22,600	16.5	60300	-----	-----	9,360	9.2	30300
3.310.37	9.61.1							
UV/窒素	36,580	11.9	20300	5.190.05	18.40.13	11,230	14.0	---
---	-----							
UV/水素	16,540	12.2	-----	-----	-----	---	---	-----
-----	-----							
オゾン酸化	8,500	6.1	10240	0.580.26	0.660.70	16,170	4.7	
-----	-----							

*1 k:一次速度定数

*2 f1= (1,2,3,4,6,7,8-HpCDD) / (OCDD) * 100

*3 f2= (1,2,3,4,6,7,9-HpCDD) / (OCDD) * 100

*4 f3= (1,2,3,4,6,7,8-HpCDF) + (1,2,3,4,7,8,9-HpCDF) / (OCDF) * 100

$$*5 \quad f_4 = \left(\frac{1,2,3,4,6,7,9\text{-HpCDF}}{OCDF} \right) + \left(\frac{1,2,3,4,6,8,9\text{-HpCDF}}{OCDF} \right) /$$

[S]は、基質濃度、kは一次反応速度定数を表す。それぞれの一次速度定数は、実験データを時間に対するOCDD/F濃度のプロット図から決定した。表1に蒸留水中のOCDD/Fの一次速度定数と脱塩素化比を示した。一次速度定数は、主に0～100分の反応時間の範囲で算出した。一次速度定数を比較すると、OCDD/Fの分解の点では、紫外線/オゾン-光分解が一番優れ、オゾン処理が最低であった。さらに、ダイオキシン類で汚染された実排水の場合では、紫外線/オゾン-光分解は、紫外線-光分解よりも効果があった。このことから、オゾン酸化は、ダイオキシン類汚染実排水の場合に紫外線の透過率を高めることによって、ダイオキシン類の分解速度を速めたものと思われた。

分解の経路

表1と図3は脱塩素について示している。C-Cl開裂は、OCDDの紫外線-光分解の主要経路の一つであったので、HpCDDsのようないくつかの低塩素化ダイオキシン類は、反応の進展が始まったごく初期に、一時的に増加した。実験から、45分の初期段階で紫外線/オゾン-光分解で分解されたOCDDの約3%が1,2,3,4,6,7,8-HpCDDに変化した。その比率は、最終段階の300分に約0.1%になるまで減少した。したがって、OCDDの分解に対する脱塩素化の比率は、反応時間とともに減少した。C-Cl開裂に着目すると、1,2,3,4,6,7,9-HpCDDは、1,2,3,4,6,7,8-HpCDDの3倍以上も生成していた（表1及び図3；紫外線/オゾン-光分解によるOCDDの経時転換曲線）。このことから、塩素の選択的な脱離は、ダイオキシン環上の2-,3-,7-,8-位塩素置換での方が、1-,4-,6-,9-塩素置換基よりも生じやすいことがわかる。

表1からわかるように、紫外線-光分解、紫外線/窒素-光分解、紫外線/水素-光分解のような還元状態での脱塩素化（C-Cl開裂）の比率は、紫外線/オゾン-光分解、オゾン酸化のような酸化条件下より1.5-1.3倍も大きくなった。そのため、還元条件下での紫外線-光分解は脱塩素化と水素付加の反応を増進し、過酸化物形成を伴わないであろうと思われた。これらの結果を考慮すると、紫外線/オゾン-光分解と紫外線/水素-光分解の組み合わせが、酸化と還元の状態を備えており、両処理法の長所を発揮する。

紫外線185nmのOCDD分解への効果

紫外線ランプは、主に254nmと185nmのスペクトルを放射する。空気中の酸素は、紫外線185nmを吸収する性質があるが、窒素は吸収しない。図2に示すように、紫外線ランプは保護のため石英ガラス管で覆われており、紫外線ランプの周りは気相となっている。紫外線185nmの効果を検証するために、空気に替えて窒素を充填した。その実験結果から、紫外線/オゾン-光分解で107%の、紫外線/水素-光分解で121%の分解率の向上が見られた（表2）。

表2 OCDD分解へのUV185nmの効果

石英ガラス管に充填したガス ng/L	UV/オゾン光分解		UV/水素-光分	
	初期濃度ng/L	$k \times 1\text{min}^{-1} \times 10^{-3}$	初期濃度	$k \times 1\text{min}^{-1} \times 10^{-3}$
空気 1,397	9.5	1,193	9.6	
窒素ガス 1,059	10.2	993	11.6	
上昇率, $r \times 2\%$		107		121

*1 k :一次速度定数

*2 $r = (\text{空気充填の} k) / (\text{窒素充填の} k) \times 100$

図3 UV/オゾン-光分解によるOCDDの時間-転化曲線

結果

1. 紫外線/オゾン-光分解が、蒸留水中のOCDD/Fの分解にもっとも効果的であった。
2. 紫外線ランプ周辺に窒素ガスを充填することでOCDDの分解が促進された。
3. ダイオキシン環上の、2-,3-,7,8-位塩素置換基が、1-,4-,6-,9-,位塩素置換基よりも、優先的に脱離した。

謝辞

多くの助言をいただいたEdward Sisk氏に特別の謝意を表する。

<comments by translator>

<translator>

小沢慶一

<end>

<volume,page no.>

45,364-367

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION

<English title>

Relation between behavior of PCDD/F and physical properties of carbonaceous matter in bag filter

<Japanese title>

バグフィルターにおけるPCDD/Fの挙動と炭素材の物性の関係

<authors>

Masato KURATA, Makoto SATO, Fumio BABA, Takumi TAKASUGA, Masayuki KOKADO

<key words>

PCDD/F, adsorption, carbonaceous matter, specific surface area, pore volume

<Japanese key words>

ダイオキシン, 吸着, 炭素材, 比表面積, 細孔容積

<captions>

図1 BF実験施設フロー

実機のごみ焼却炉のBF出口から排ガスを分岐し, 混合塔からBFの間に炭素材を吹き込み, 混合塔手前と

BF出口でPCDD/Fを採取しているフロー.

表1 BFの仕様

ろ布洗浄はパルスジェット, ろ布面積10.3m², ろ布容積は直径147mm, 長さ1300mm, 18本

表2 炭素材の物性

炭素材としてコークス, 活性炭1, 活性炭2, それらの仕様として比表面積, 細孔容積, 直径を表示.

表3 実験条件

RUN1から3まで3種類の炭素材を用いて同一条件, RUN4から6までコークスを炭素材として付着量を変化させた条件とし, パラメーターは炭素材の付着量 (g/m²), 炭素濃度 (mg/m³), 温度 (), ろ過速度 (m/min).

図2 炭素材とPCDD/F除去率

縦軸に除去率 (%), 横軸に炭素材の種類

図3 コークスの付着量とPCDD/F除去率の関係

縦軸に除去率 (%), 横軸にコークスの付着量 (g/m²) をとり, PCDD及びPCDFの変化を表示

図4 コークス実験系におけるPCDD/F同族体の除去率

縦軸に除去率(%)，横軸にPCDD/F同族体

図5 PCDD/Fの物質収支

縦軸にPCDD/F (ng/m³N)，横軸にRUN4から6のそれぞれ流入と流出におけるPCDD/F濃度をガスとばいじんの積み上げ棒グラフで表示．

<summary>

BFでの炭素材によるPCDD/F吸着に着目し，炭素材の物性（比表面積，細孔容積）とろ布への付着量とPCDD/F除去率との関係を調べた．その結果，炭素材によるPCDD/Fの除去には，比表面積や細孔容積以外の因子が影響しているものと推察された．また，コークスの存在が，BFの標準的操作温度（150℃）であってもPCDD/Fの生成を促進していたことから，BFにおけるPCDD/Fの挙動を理解するためには，炭素材によるPCDD/Fの除去についてのみではなく，生成についてもまた同時に評価するべきである．

<translation>

はじめに

バグフィルター（BF）によるPCDD/Fの除去に影響を及ぼす主要な因子は，排ガスの温度とばいじんの組成である．未燃炭素のPCDD/F吸着能力は，ばいじんの構成物の中で最も高い．その結果，PCDD/F除去特性は，ばいじん中の固定炭素の含有量に依存する．都市ごみ焼却炉（MSW）から発生する固定炭素の量と物性は，焼却炉の型，廃棄物の特質及び燃焼状態によって様々である．ばいじん中の固定炭素の比表面積は200-1000m²/gの範囲で変動する．固定炭素のある部分は，活性炭と同等の比表面積を有する．本研究では，ばいじん中の主要な未燃炭素である固定炭素に着目した．様々な比表面積を有する炭素材を用いたPCDD/Fの除去と炭素材の物性の関連性を検討するために実験を行った．

実験方法

BF試験施設のフローを図1に，その仕様を表1に示す．実験の目的はガス状のPCDD/Fの吸着による除去を調査することであるため，排ガスをMSW焼却炉のBF出口から分岐した．

表1 BFの仕様

フィルター洗浄 0.25Mpa圧縮空気によるパルスジェット

ろ布面積 10.3m²

ろ布容積 直径147mm 長さ1300mm 18本

異なる比表面積を持つ3種類の炭素材を本実験に用いた．それらの重要な物性を表2に示す．炭素材を粉末炭酸カルシウムと混合し，その混合物を煙道ガスに吹き込み，炭素材がBFの濾布表面に均等に分散するようにした．PCDD/Fに対する炭酸カルシウムの吸着能力が無いことは，事前に確認した．

表3に実験条件を示した．RUN1から3において，炭素材の比表面積と孔容積の影

響について検討した．50mg-C/m³N（乾き）の炭素材をBF入口に噴射した．90秒間隔で清掃パルスをろ布に与え，ろ過層の付着量を最小にするようにした．その付着量は，ろ布重量を測定することにより算出し，ろ布は実験毎に交換した．RUN4から6では，コークスの付着量による効果を調査した．

表2 炭素材の特性

炭素材	比表面積 m ² /g	細孔容積 ml/g	50%中央値直径 u m			
			<1nm	1-2nm	2-3nm	3-30nm
コークス	10	0.00	0.004	0.02	19	
活性炭1	555	0.2	0.08	0.033	0.15	21
活性炭2	2530	0.35	0.57	0.14	0.09	37

表3 実験条件

RUN	No.	炭素材	炭素付着量 (g/m ²)	炭素濃度 (mg/m ³ N)	温度 (degC)	ろ過速度 (m/分)
1	活性炭1	(2.5)	50	150	1.0	
2	活性炭2	(2.5)	50	150	1.0	
3	コークス	(2.5)	50	150	1.0	
4	コークス	10	-	150	1.0	
5	コークス	25	-	150	1.0	
6	コークス	40	-	150	1.0	

結果及び考察

RUN1から3でのPCDD/F除去率を図2（炭素材とPCDD/F除去率，縦軸；除去率（％），横軸；炭素材）に示した．比表面積10m²/gを持ったコークスの場合，約20％の除去率が得られた．活性炭2（2530m²/g）及び活性炭1（555m²/g）における除去率は80％を超過した．しかし，顕著な差異は認められなかった．

RUN3から6においてコークスを用いた場合の，付着量とPCDD/F除去率の関係を図3（図3；コークスの付着量とPCDD/F除去率の関係，縦軸；除去率（％），横軸；コークスの付着量（g/m²））に示した．コークスの付着量が増加すると，PCDD/Fの除去率も増加した．コークスの付着量が25g/m²であったとき，PCDD/F除去率は77％であり，PCDFの除去率は92％に達した．

図4（コークス実験系におけるPCDD/F同族体の除去率，縦軸；除去率（％），横軸；PCDD/F同族体）に，コークスの各PCDD/F同族体の除去率を示した．PCDD及びPCDFの両方とも，高塩素同族体で高い除去率が得られた．この結果は，ろ布のみである場合に認められた除去パターンと一致した．このことから，PCDD/Fの除去は，炭素材の吸着能力が低く，その量が少ない時には，主にそれぞれの同族体の蒸気圧に依存することがわかった．

RUN3に比べて、付着量が増加したRUN4から6では全く異なる除去傾向が認められた。同族体間の除去率の差異は小さくなり、活性炭を用いた場合と同様の除去特性が認められた。

PCDD/Fの分子量に関しては、PCDD/Fの吸着による除去にとって、活性炭の効果的な細孔の直径はほぼ2nmであるという報告が出ている。しかしながら、筆者等の検討では、1から3nmの細孔容積と除去率の間に相関性は認められなかった。その結果から、炭素材によるPCDD/Fの除去には、比表面積や細孔の直径以外の因子が影響しているものと推察された。

RUN4から6におけるPCDD/Fの物質収支を図5（PCDD/Fの物質収支，縦軸；PCDD/F（ng/m³N），横軸；RUN4から6のそれぞれ流入と流出）に示す。PCDD/Fが生成していることが明らかに認められた。一般的に、PCDD/Fの生成はBFで排ガス温度を200より低くすることにより抑制できるとされている。しかし、今回の実験結果から判断すると、コークスの存在が、BFの標準的操作温度（150）であってPCDD/Fの生成を促進していることは明らかである。炭素材がPCDD/Fの吸着剤として作用する一方で、その物性によって、PCDD/Fの生成を促進し得る。そのため、BFにおけるPCDD/Fの挙動を理解するためには、炭素材によるPCDD/Fの除去についてのみではなく、生成についてもまた同時に評価するべきである。

<comments by translator>

<translator>

小沢慶一

<end>

<volume,page no.>

45,368-371

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION

<English title>

KOMBISORBON PROCESS, A COMBINED ACTIVATED CARBON BASED
ADSORBENT FOR REMOVAL OF ECO-TOXIC COMPONENTS LIKE
DIOXINS FROM FLUE GAS

<Japanese title>

KOMBISORBON処理，排ガスからダイオキシン類のような生態毒性化合物を除去するための結合型活性炭を主成分とする吸着剤

<authors>

Jochen Fell

<key words>

dioxins, PCB, mercury, adsorption, KOMBISORBON

<Japanese key words>

ダイオキシン類，PCB，水銀，吸着，KOMBISORBON

<captions>

図 キャプション無し

活性炭と不活性物質の混合物と推察される写真

図 施設と処理の概図

表 処理の適用と設計諸元

図 キャプション無し

処理装置外観

表 キャプション無し

パイロット施設でのダイオキシン，PCBの流入ガスと流出ガス濃度

<summary>

KOMBISORBON（商標）固定層処理を用いることによって，既存施設及び新規施設でも重金属，ダイオキシン類，他の塩素化芳香族炭化水素の除去を可能とする．KOMBISORBON処理は，活性炭と不活性物質の混合物を使用しており，汚染物質の種類に応じて，様々な活性炭が利用できる．その処理は，数年，商業規模運転されており，すばらしい成果を上げている．また，最小の運転費用でもっとも経済的であることを証明している．

<translation>

はじめに

排ガス洗浄施設の設計概念に関して，有害化合物としてダイオキシン/フラン及び重金属の排ガス中の含有量を規制する法律によって導入された排出限度に適合す

るために、施設を運営する者や施設の技術者にどんどん負担がかかっている。他のハロゲン化汚染物、例えばPCBやポリ臭素化炭化水素や、ポリ塩素化の残留有機化合物もまた検討されている。

提示されている処理は、排出限度値を安全に満足し、上述の有毒化合物を保持するための方法や、不燃性の炭素含有吸着剤と無機性不活性物質の混合物に頼る方法を構成している固定層処理である。

活性炭の性能

活性炭と共に機能する固定層吸収装置が、非常に様々な形で建設されており、変化に富む廃空気、排ガス、生成気流の清浄に高い成果を上げている。大きな経験の蓄えが、溶剤回収、天然ガスからの芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、水銀の除去、重金属、炭化水素、二硫化炭素、ケトン類、アルコールなどの除去の分野で得られている。

吸収剤KOMBISORB

80年代中頃から、ドイツ空気清浄法（TA-Luft1986）が施行されて後、活性炭の使用は、排ガス浄化にとって重要な役割を果たしている。しかし、廃棄物焼却施設からの前処理を経た排ガスは通常二酸化硫黄を含有しており、それは炭素質系吸着剤上で硫酸に転化する。典型的な排ガスの運転温度は、湿式後に140から195 °F（60から90 ）または乾式浄化システムの後では250から300 °F（120から150 ）である。

活性炭吸着剤の使用に関して遭遇する問題、目詰まり、腐食、過熱点危害（hot spot hazard）がKOMBISORBONの開発を促し、以来商業的に完成している。その新しい吸着剤は、実証済みの押し出し成型された活性炭であって、たいへん高い吸着能力とガス清浄度を持っているものを基礎にしている。基本的な考えは、過熱点が形成されても進行しないように非クラスター型の活性炭を得るというものであった。この効果は活性炭に不活性物質を混合することで達成された。不活性物質を混合したことが、付加的に、有益な効果をもたらした。活性炭の目詰まりは明らかに防止され、付着も避けられ、流動性も高い硫酸負荷状態で確保された。さらに、発生する吸収熱が不活性物質によって吸収され放散された。ガスは層を妨げを受けずに流れることができ、一定流速状態が、最適吸着状態と共に維持される。

不活性物質それ自体がある特性を示すはずである。疎水性のはずであり、すなわち、実質的に水以外のものと二酸化硫黄を吸収する。その粒子サイズやかさ密度範囲は形成された活性炭と類似であるので、処理操作中や必要な取扱い操作中の分離は要しない。さらに、その粒子は化学的に不活性である必要があり、それは排ガスの構成要素である二酸化硫黄、塩化水素などのようなものと反応しないためである。また、それは成型された活性炭よりかなり廉価である必要がある。そのため、活性炭やコークスを添加するときに要求される安全性の警戒や吸着剤

の温度制御システムやデルタ-CO測定や他のものは必要無く、そのため、全体の施設の概念や、施設の装備のために必要とされる規模は単純になる。

活性炭と不活性物質との混合比（一般的には30:70から70:30の範囲）や層厚（一般的に40から80cm）を変化させることによって、活性炭を追加的に注入するのと同じように、KOMBISORBON処理は広範囲な応用ができ、ほとんどの有機及び無機の汚染物質を同時に補足することができる。適切な活性炭の種類を選択することで、次のような成分が物理的吸着によって除去可能である。

- ポリ塩素化ジベンゾジオキシン/フラン（ダイオキシン類）

- コプラナーPCB

- 塩素化又は臭素化炭化水素 例ヘキサクロロベンゼン

- ポリ塩素化パラフィン又はナフタレン

- 多環芳香族炭化水素（PAH）

- イオン化水銀 例 塩化第二水銀

特別な硫黄含浸活性炭を用いれば、次の化学結合が達成され得る。

- 金属水銀（ $\text{Hg} + \text{S} \rightarrow \text{HgS}$ ）、カドミウム（ $\text{Cd} + \text{S} \rightarrow \text{CdS}$ ）

使用済みの混合物は、上向流ユニットか適切な外部の処理施設で焼却することによる、活性炭やコークスを処理する通常の方法で処理可能である。

KOMBISORBONシステムは、ガス調整装置と固定層吸着装置からなり、排ガス浄化システムの最後の段階として、煙突の前に通常組み込まれる。吸着装置のデザインの種類によって、縦か、横に配置された吸着物層が予め想定されるのである。ばいじんからの保護のために不活性物質のみ充填した単層も同様である。

縦型層吸着装置は予め決定した厚さの層の一つ以上を有し、その層を排ガスが水平方向に連続的に流れるのである。横型層型は、吸着のためのただ一つの層を有し、その層の厚さは柔軟に対応できる。この層の上に、ばいじん防護層もまた想定し得る。供給ガスのダイオキシン類や水銀の含有量、付随する残留汚染物質含有量、ばいじん負荷量などのような様々な施設の変動因数の相関関係で、一般に1年から2年の間隔で固定層への装填は新しいものに替えられる。

極微細なばいじんが固定層を通過する一方で、その少量部分は固定層の1cmのところに沈着し、しばらくすると徐々に圧力低下が進行し、新しい装填が必要となるであろう。これは、既に述べたばいじん防護用の固定層を上向流に配置することで回避できる。

吸着段階に流入する原ガスは除去任務に応じたある状態を持つ必要がある。水滴分離装置を含めるか含めないか、冷却するか、加熱するかによってである。

洗浄システムの後に、排ガスは一般に140-160 °F（60-70 °C）で水飽和状態になっている。そのような排ガスは水滴も含んでいるため、水滴や粒子状物質の量によって固定層の目詰まりを起こす恐れがある。固定層吸着剤中で水の凝縮液が形成されるのを防止するため、水の露点に関して十分な温度勾配を持っている原

ガスの温度レベルを保護するのが最も重要である。

処理の適用と設計諸元

排ガス温度 水銀除去用 ダイオキシン類/PCB除去用 40-80 / 100-185 40-130 / 100-265 / °F

露点からの操作温度 最小15 K

排ガス処理量の操作範囲 40-110 %

流入口でのばいじん濃度 10, 良くて5以下 mg/m³

流入口でのSO₂濃度塩化水素濃度 (ダイオキシン類用のみ, 水銀用では無い)

最大500最大200mg/m³mg/m³

一般的な流入口濃度 ダイオキシン類水銀PCB 1-300.5-100.1-0.4 ngTE/m³Nmg/m³NngTE/m³N

主な処理設計因子: 活性炭の種類, 活性炭の形状と粒子サイズ, 活性炭と不活性物質の混合比, 層の厚さ, 層の数, 排ガス温度, これらは既存の施設を改装するにも, 新規施設に導入するにも融通性が高い。

他の全ての処理に比べて, 限定した層を持った吸着装置は, 汚染物質の不測の過大な負荷ピークのような, 操作上の変動を克服するために最も安全な技術である。それは, 連続してオンラインで計測されない, そして変動するであろう成分の大気汚染制御のために安全である。

ある改装の場合, 特に古い都市ごみ焼却炉では, 二酸化硫黄や塩化水素の既設の削減段階があっても, 煙道ガスは, 二酸化硫黄で100-500mg/m³, 塩化水素で50-200mg/m³になるのは一般的である。このような高濃度であっても, 例えば, ダイオキシン類の除去のためにKOMBISORBON装置を導入することの制限因子にはならない。

固定層吸着装置

個々の層は, 簡易可動ホッパーと大型袋を扱うためのクレーンを用いて充てんノズルを通して充てんされる。空になったノズルは, 可動式のタンクや大きな袋を充てんする装置 (これは外部のサービス業者から入手可能である) が接続された, 平坦な扉を装着された。一つのユニットで, 60,000acfm (ACFM = Actual cubic feet per minute measured gas flow) まで取り扱えるだろう。この場合, それぞれの建物の高さは約23mである。標準的な直径は3mか4mである。吸着装置は炭素鋼, ステンレス, 適切なFRPで建設できる。

ばいじん防護層を含め3つの固定層を持った, ダイオキシン類1ngTE/m³, 水銀500ugHg/m³の原ガス負荷に基づいたダイオキシン類, 水銀除去の標準的な設計では, 吸着装置での圧力低下は約20mbarである。

操作経験内容

最初の商業用規模KOMBISORBON処理は1994年オランダの下水汚泥焼却施設に導入された。その施設は, オランダのVerbranding1989によって課せられた厳し

い要求，すなわち最大値で水銀50ug/m³，ダイオキシン類が0.1ngTE/m³，カドミウム50ug/m³，に適合するように設計された．この最初の充填材は，新しい材料に交換されるまで，中断無しで4年間近く運転を続けた．公的な排出測定では，ダイオキシン類濃度は平均して0.008と0.03，0.01ngTE/m³であった．

他の施設が，イギリス，ドイツ，スウェーデン，最近アメリカで最初の施設が運転中である．容易で安全な運転のため，ドイツの火葬場の経営者は，ダイオキシン類排出に関する新規制値に適合するために，新焼却施設と同様に，既存施設の改装にもKOMBISORBONを選択している．そのような施設は，1系列当たり2000から2500acfmの比較的低い排ガス流速である．

以下の表に，日本のある都市ごみ焼却炉でパイロット施設試験中に取りれた，ダイオキシン類とPCBの測定値を示した．その上昇流排ガス洗浄は，冷却器と電気集塵機（electrostatic precipitator）だけからなっている．運転温度は120から140 の間であった．

汚染物質	流入ガス[ngTE/m ³]	流出ガス[ngTE/m ³]
------	----------------------------	----------------------------

ダイオキシン（1ヶ月後）	10	<0.0001
--------------	----	---------

ダイオキシン（2ヶ月後）	9.4	<0.0001
--------------	-----	---------

PCB（2ヶ月後）	0.37	0.00074
-----------	------	---------

結語

KOMBISORBON固定層処理を用いることによって，既存施設の改装でも，新規施設でも用いることができる技術が利用できる．KOMBISORBON処理は，活性炭と不活性物質の混合物を使用しており，それは安全面で矛盾せず，広い範囲の分離の目的，例えば，重金属，ダイオキシン類，他の塩素化芳香族炭化水素など，に使用できる．汚染物質の種類に応じて，それぞれの活性炭の種類が利用できる．施設運営者は，現在だけではなく，将来的な規制の変化をも解決できる万能の処理方法を得る．その処理は，数年，商業規模運転されており，すばらしい成果を上げている．また，最小の運転費用でもっとも経済的であることを証明している．

<comments by translator>

<translator>

小沢慶一

<end>

<volume,page no.>

45,372-375

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION

<English title>

DIOXINS REMOVAL CHARACTERISTICS OF ALKALI-LOADED
ACTIVATED CARBON

<Japanese title>

アルカリ添加活性炭のダイオキシン類除去特性

<authors>

Kyong-Tae Kim, Dong Jun Koh, Min-Kyun Kim, Byoung-Eog Kim, Rae-Woong Chang

<key words>

PCDDs/PCDFs, alkali-loaded PAC, NaOH, de Novo synthesis, precursor

<Japanese key words>

ダイオキシン類, アルカリ添加粉末活性炭, 水酸化ナトリウム, de novo合成, 前駆物質

<captions>

表1 150 におけるNaOH添加PACのDCB吸着能力の比較

項目はNaOH添加量 (wt%), 吸着能力 (DCBmg/gPAC), 吸着能力の増加

表2 温度の違いによる, NaOH添加PACのDCB脱着の比較

項目はNaOH添加量 (wt%), 150 での脱着%, 150 から200 での脱着%, 150 から400 での脱着%

表3 FFの入口, 出口PCDDs/PCDFs濃度 (ngI-TEQ/Nm³ 12%O₂)

無添加PAC及び5%NaOH添加PACを, 注入率を0, 50, 100, 200mg/Nm³に変化させた場合のPCDDs/PCDFs濃度

図1 PACの様々な注入率における出口PCDDs/PCDFs濃度の減少

縦軸に出口PCDDs/PCDFs濃度 (I-TEQng/Nm³), 横軸に注入率 (mg/Nm³) をとり, 無添加PAC及び5%NaOH添加PACの場合の濃度変化を表示

<summary>

筆者らは, ラボ実験により, 150 の温度でNaOH添加PACの塩素化有機化合物 (1,2-ジクロロベンゼン;DCB) に対する吸着性の挙動を検討し, また廃棄物焼却炉実機でNaOH添加PACのPCDDs/PCDFs除去試験を行った. その結果, 150 の低温でもNaOH添加量を増加させるほどDCBの吸着能力は増加し, 400 の高温でも脱着量が低くなった. また, 実機で検討した結果, NaOH添加PACの注入によって, 無添加PACを同率で注入した場合に比べてPCDDs/PCDFsの出口濃度が顕著に低下した.

<translation>

はじめに

様々な焼却炉から発生するダイオキシン類を除去する主な手法は、今でも、排ガスへの粉末活性炭（PAC）の吹き込みと、続いて行われる、集塵装置でのダイオキシン類を吸着した生成粒子の捕捉である。

PAC吹き込みでは、高い効率と費用効果の高い排出制御を達成するために、より効果的なPACが求められている。最近、Miyataらによって、PACやばいじん上でのPCDDs/PCDFsの触媒反応による生成を抑制することによって総ダイオキシン類発生量を減少することができる効果的な吸着剤として、アルカリ添加PACが提案されている。彼らは、240℃で行われた彼らの実証現地試験において、アルカリ添加PACに顕著な抑制効果を認めた。実際、特に250-600℃の温度において、前駆物質からの触媒反応による生成またはde novo合成による顕著なPCDDs/PCDFsの生成について、多くの観察がなされている。

しかしながら、そのような観察は、ほとんど高い温度でなされているので、低い温度でアルカリ添加PACの効果とその考えられる理由を理解する必要がある。このため、筆者らは、実験室での実験を通じて、150℃の温度でNaOH添加PACが塩素化有機化合物に対して行う吸着性の挙動を検討し、また商業的産業廃棄物焼却炉でのそのPACについても試験を行った。本論では、実験室での吸着試験と現地試験の主な結果について述べる。

実験方法

吸着剤:NaOH添加PAC（Calgon）を吸着実験に用いた。アルカリの添加は以下のように行った。30gのPACを、様々の濃度のNaOH溶液60mlに加えた。そのスラリーを、湿った固形分が得られるまで、撹拌しながら加熱した。こびりついたPACを一晩100℃で真空乾燥し、粉末にして200メッシュで篩い分けをし、使用するまでデシケーター中で保管した。正確な添加したNaOHの含有量は、原子吸光で分析した。

吸着試験:最初に、PAC50mgと小ガラスビーズ50mgの混合物を石英カラムのガラスウール上に入れた。ガラスビーズはカラムの圧力低下を防ぐために用いた。カラムを窒素ガス流で30分間パージした後に、設置温度、すなわち、150℃まで加熱し、温度を±1℃以内に制御した。一旦温度に達したならば、キャリアー窒素ガスと、吸着剤と1,2-ジクロロベンゼン（DCB）蒸気を含んだ他の窒素ガスの混合物をカラムに導入した。総流量は300ml/分であり、16±0.5℃の恒温槽の中においた液体のDCBを曝気して生成したDCB濃度は390ppmに固定された。出口でのDCBの濃度をGC-FID（HP5890）で1分間隔で分析した。

全てのRUNで定常吸着は25分以内に得られた。それぞれのRUNにおいて、定常吸着に達したならば、脱着の挙動を観察するために、DCBを曝気した窒素流をキャリアー窒素流に置き換えた。脱着は150℃-400℃の温度で300ml/分の窒素流

量で行った．脱着の系の間，カラムを150 で15分間維持し，200 または400 に，それぞれ5 /分と25 /分の速度で加熱した．

現場実験

ダイオキシン類除去へのアルカリ添加の効果を確かめるために，無処理及びアルカリ添加PACを50t/日の処理能力を有する産業廃棄物焼却炉で用いた．焼却炉は，150 で運転される織布棟（FF）が接続するPAC吹き込み施設を設備していた．吹き込み試験では，PACをFFの20m手前の位置で排ガスに50mg/Nm²から200mg/Nm³の割合で吹き込んだ．排ガスを同時に2カ所でサンプリングした．すなわち，PAC吹き込みの前とFFの後である．サンプルの採取と分析はアメリカEPAの方法に従って行った．定量分析はHRGC/HRMS（Autospec-Ultima, Micromass）を用いて行った．

結果と考察

NaOH添加PACの吸着と脱着の性質

表1に，150 におけるDCBの吸着能力の，NaOH添加0から9wt%に変えたときの変化をまとめた．その能力は，NaOHの添加が増加するにつれて顕著に高くなり，NaOHの添加が5%付近で最大値を示した．一方，PACの脱着反応へのNaOH添加の影響について表2に示した．無添加PACでは，吸着したDCBのほとんどが，150 から200 に加熱する間にほぼ完全に脱着した．一方，NaOH添加PACでは，吸着した量に比べて脱着した量は，400 の高い脱着温度であっても，ずっと低くなった．その，強い吸着が生じたことを示唆する結果は，NaOHの添加により，DCB吸着にとって，より有利な部位が生成したことを示しているものと思われる．これらの知見から，アルカリ添加が，排ガス中の前駆物質，PCDDs/PCDFs又はそのどちらかを，効果的な吸着により除去するものと思われた．

表1 150 におけるNaOH添加PACのDCB吸着能力の比較

NaOH添加量（wt%）	吸着能力（DCBmg/g PAC）	吸着能力の増加
0.0	93	-
1.0	110	18
2.8	114	23
4.7	118	27
8.7	117	26

表2 温度の違いによる，NaOH添加PACのDCB脱着の比較

NaOH添加量（wt%）	150 での脱着%	150 から200 での脱着	150 から400 での脱着
0.0	78	21	-
1.0	68	14	-
2.8	65	13	28
4.7	60	15	23

8.7 53 14 24

ダイオキシン類除去効率に対するNaOH添加の効果

PCDDs/PCDFs除去効率に対するNaOH添加の効果を調査するために、産業廃棄物焼却炉でPAC添加試験をいくつか行った。

表3に、2つのPAC、すなわち、無添加と5%NaOH添加PACを、0から200mg/Nm³まで注入率を変化させた場合の、FFの入口、出口のPCDDs/PCDFs濃度（I-TEQ）をまとめて示した。PACを添加しない場合は、FFだけで、濃度は12.21ngI-TEQ/Nm³から1.65 ngI-TEQ/Nm³に減少した。PACを注入すると濃度は100mg/Nm³の注入率まで急激に減少し、それより高い注入率では図1に示すように一定になった。さらに興味深いことに、NaOH添加PACの注入によって、無添加PACを同率で注入した場合に比べて出口濃度が顕著に低下した。

表3 FFの入口、出口PCDDs/PCDFs濃度（ngI-TEQ/Nm³ 12%O₂）

注入

		0		50		100		200	
		入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口
無添加PAC		12.21	1.65	15.81	0.37	11.45	0.13		
5%NaOH添加PAC		10.40	0.14	9.08	0.03	2.79	0.07		

現時点では、前駆物質やde Novo合成の存在下でのばいじんの触媒的な相互作用に関する知見が無いため、NaOH添加によって効率が高められたことを明確に説明することできない。しかし、NaOH添加による吸着/脱着特性についての結果、特にやや低温での結果、を見ると、アルカリ処理が、PAC注入で必要とされる、動力学的に速い吸着に有利な、高い相互作用表面部位を形成することによって、より効果的な前駆物質やPCDDs/PCDFsまたはどちらか一方の除去を引き起こしていると結論づけられた。

図1 PACの様々な注入率における出口PCDDs/PCDFs濃度の減少（縦軸: 出口PCDDs/PCDFs濃度（I-TEQng/Nm³）横軸;注入率（mg/Nm³））

<comments by translator>

<translator>

小沢慶一

<end>

<volume,page no.>

45,376-379

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION

<English title>

DECHLORINATION AND DESTRUCTION OF PCDD ON SELECTED FLY
ASHES FROM MUNICIPAL WASTE INCINERATION

<Japanese title>

都市ごみ焼却炉の選別ばいじんPCDDの脱塩素化及び分解

<authors>

R.Weber, T.Takasuga, K. Nagai, H.Shiraishi, J.Nishino, T. Matuda, M.Hiraoka

<key words>

PCDD/F, fly ash, dechlorination-hydrogenation, Ca (OH) 2 spray

<Japanese key words>

ダイオキシン類, ばいじん, 水素化脱塩素反応, 水酸化カルシウム吹き込み

<captions>

表1 "ダイオキシン類フリー"ばいじんのPCDD/F量

2種類のばいじんFA1及びFA2の, MCDD-OCDD, MCDF-OCDF, I-TEQのそ
れぞれの値

表2 ばいじんの組成 熱処理前 (FA1* / FA2*) と熱処理後 (FA1 / FA2)

図1 温度に依存した, FA2のOCDDの低温処理 (1h)

縦軸にPCDD回収率 (mol%) , 横軸に, 260 , 300 , 340 , 380 毎に,
MCDD-OCDDを塩素数の少ない方から並べた

図2 260-340 の間で, FA1とFA2についてOCDDの熱処理 (1h , 窒素雰囲気)
後に測定したPCDDの平均の塩素化程度

縦軸に塩素化程度, 塩素数0から8までの整数, 横軸に5つの温度領域でのFA1と
FA2の棒グラフ

図3 FA1及びFA2の260, 300, 340及び380 で加熱処理した (1h , 窒素雰
囲気) 後の総PCDD (MCDD-OCDD) 回収量

縦軸にMCDD-OCDDとしての回収量 (mol%) , 横軸に260, 300, 340及び380
毎にFA1とFA2の回収量を棒グラフで示したもの

図4 FA1及びFA2の260, 300, 340及び380 で加熱処理した (1h , 窒素雰
囲気) 後のT4CDD-OCDD回収量

縦軸にT4CDD-OCDDとしての回収量 (mol%) , 横軸に260, 300, 340及び380
毎にFA1とFA2の回収量を棒グラフで示したもの

<summary>

酸素欠乏下でのばいじん中PCDD/Fの脱塩素化及び分解について, Ca (OH) 2吹

き込みのあったばいじん（FA1）と、吹き込みの無いばいじん（FA2）を試料としPCDD/Fを除去した後OCDDを添加して検討した。

その結果、FA2はPCDDの脱塩素化速度がわずかに大きかったが、PCDD/Fの分解率ではFA1の方が大きかった。主要なT4CDD-OCDDについては、380℃で両ばいじんの回収量は添加量の1%未満（FA1で0.5%;FA2で0.78%）であった。本実験構成は実機の運転条件を最適化するのに用いることができる。

<translation>

はじめに

高い負荷のPCDD/Fが廃棄物焼却炉から放出され、また、ばいじんに吸着されている。大気汚染制御装置によって、それは燃焼炉から発生するPCDD/F総量の90%以上にまで達する。

日本では、ダイオキシン類制御の新ガイドラインが1997年に制定され、その中で、都市ごみ（MSW）焼却部分から環境中に放出される総PCDD/Fを、5ugTEQ/tMSW以下まで削減するという目標が盛り込まれた。これは、ばいじんの追加的な処理や、例えばガス溶融技術の使用を含んでいる。追加的処理の一つの選択肢は、ばいじんを溶融処理することである。ばいじんのダイオキシン類を除去するもう一つの可能性は、酸素欠乏下での低温処理である。

ばいじんは、酸素過剰下250-450℃でPCDD/Fのde novo合成を触媒する一方で、酸素欠乏下では同様の温度範囲でPCDD/Fや他の塩素化芳香族の水素化脱塩素反応を触媒する。このようなばいじんの一般特性は、ドイツや日本において、ばいじんの汚染除去のため、工業スケールの施設運転で有用に使用されている。日本の流動床炉で採取されたばいじんは、ストーカー炉で採取されたばいじんと比較して、de novo合成能力に差違が認められた。これは、Ca(OH)₂噴霧によるばいじんの高pHと、低い炭素含有量に主に起因するものと思われた。そのため、このばいじんにおけるPCDD/Fの低温での分解を、Ca(OH)₂噴霧の影響の無いばいじんと比較することに関心が持たれた。

実験方法

ばいじん。比較のため2つのばいじんを選定した。ばいじんの一つは、Ca(OH)₂噴霧を酸性ガス除去のために使用している流動床炉（FBI）で採取されたものである。もう一つはCa(OH)₂噴霧を使用していないストーカー炉で採取した。前処理。ばいじんに本来含まれるPCDD/Fの妨害を除くために、ばいじんを窒素雰囲気中で500℃3時間前処理し、元のダイオキシン類を分解した。この処理の後、ばいじん-FA1（Ca(OH)₂噴霧FBI）とFA2（Ca(OH)₂噴霧無しのストーカー炉）-は、“ダイオキシン類フリー”となった（表1）。元素組成と炭素含有量は、分析誤差範囲内で変化は無かった（表2）。

表1 “ダイオキシン類フリー”ばいじんのPCDD/F量

ng/g MCDD-OCDD MCDF-OCDF I-TEQ（NATO CCMS）

FA1 0.087 0.056 0.001

FA2 0.23 0.37 0.005

表2 ばいじんの組成 熱処理前 (FA1*/FA2*) と熱処理後 (FA1/FA2)

%	CaO	SiO	Al2O3		K2O	Na2O		MgO	Fe2O3		ZnO	TiO2	CuO	
PbO	Cl	SO3	P2O5		C									
FA1	38.0	13.5	9.5	2.6	3.4	3.5	4.9	0.8	1.7	0.74	0.45	18	3.2	2.2
0.86														
FA1*		37.6	10.1	7.4	4.9	5.1	2.3	4.3	0.7	1.5	0.66	0.50	19.3	2.6
1.8	0.69													
FA2	19.8	16.3	11.5	5.4	6.5	4.7	3.2	3.0	2.5	0.16	0.70	11.6	6.7	1.6
4.5														
FA2*		20.0	15.2	10.4	5.9	7.7	4.1	3.0	3.2	2.4	0.16	0.75	13.5	7.0
1.5	4.4													

実験．実験のため，ダイオキシン類フリーばいじんFA1とFA2に，高濃度汚染されたばいじんのPCDD/F量に相当するように，2000ngOCDD/gを再添加した．それらのばいじん（0.5g）を小反応装置で処理した．その反応装置は垂直のパイレックスガラス反応装置で窒素が接続されている．実験のため，反応装置に窒素を充填し，それぞれの温度に予熱した．ばいじんを，その反応装置に満たし，加熱1時間後に，系を室温まで冷却した．

抽出，クリーンアップ及び分析．抽出，クリーンアップ及び分析は既報のとおりである．MonoCDD（MCDD），diCDD（DCDD）及びtriCDD（T3CDD/F）の分析は，分解能10000以上でMicromass Autospec Ultimaに接続したHP6890GCを用いて，DB17HT又はSil88カラムによるHRGC/HRMS法により行った．

結果

実験は，温度範囲260 -380 で実施された．この温度範囲はHagenmaierらによって彼らの実験室での実験や運転中の実プラントで実施された温度である．FA2のOCDDの脱塩素化を図1に示した．ばいじんは，260 で顕著な脱塩素化ポテンシャルを示し，70%以上のOCDDが脱塩素化された．340 で，脱塩素化されたPCDDのほとんどがDCDDに転換され，380 で，添加したOCDDの0.78%だけが，T4CDD-OCDDとして回収された．

図1 温度に依存した，FA2のOCDDの低温処理（1h）（縦軸;PCDD回収率（mol%），横軸;260 ，300 ，340 ，380 毎に，MCDD-OCDDを塩素数の少ない方から並べた）

OCDDの熱処理の後，FA1とFA2のPCDDの平均の塩素化の程度を比較すると，FA1に比べFA2のPCDDの平均塩素化程度が低いことがわかった（図2）．そのため，FA2は，試験した温度領域全てにおいて，PCDDの脱塩素化速度がわずかに高いということを示している．

図2 260-340 の間で、FA1とFA2についてOCDDの熱処理（1h、窒素雰囲気）後に測定したPCDDの平均の塩素化程度（縦軸;塩素化程度、塩素数 0から8までの整数、横軸;5つの温度領域でのFA1とFA2の棒グラフ）

しかしながら、2つのばいじんの分解の割合は反対の挙動を示した。340 まで、FA2はほんのわずかな分解能力しか示していなかった（図3）。340 での1時間の加熱処理の後で、添加OCDDの75%以上がFA2でMCDD-OCDDとして回収された。同様の条件でFA1は、添加OCDD量の10%以下がPCDDとして回収された。380 では、分解は顕著に増加し、FA2において、20%以下が主にMCDD及びDCDDとして認められた（図1+3）。重要なT4CDD-OCDDについてのみ考慮すると（図4）、380 で両ばいじんでの回収量は添加量の1%未満（FA1で0.5%;FA2で0.78%）であった（図4）。

図3 FA1及びFA2の260、300、340及び380 で加熱処理した（1h、窒素雰囲気）後の総PCDD（MCDD-OCDD）回収量（縦軸;MCDD-OCDDとしての回収量（mol%）横軸;260、300、340及び380 毎にFA1とFA2の回収量を棒グラフで示したもの）

図4 FA1及びFA2の260、300、340及び380 で加熱処理した（1h、窒素雰囲気）後のT4CDD-OCDD回収量（縦軸;T4CDD-OCDDとしての回収量（mol%）横軸;260、300、340及び380 毎にFA1とFA2の回収量を棒グラフで示したもの）

考察

前述のとおり、2つの灰の違いは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 噴霧の有り無しである。その結果、FA1では高い >12.3 の高いpHとなり、FA2のpHは <8 となった。筆者らの、重金属酸化物を添加した模擬ばいじんのOCDDの分解についての実験室研究では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、供試化合物の高い分解能力を示した。そのため、灰の組成におけるこの違いが、2つのばいじんにおける分解能力の違いの原因であると思われる。ばいじんをマイクロ反応装置に入れる操作方法が、空気によるわずかなコンタミネーションを引き起こした。これは、OCDDを用いた脱塩素化の過程でPCDFのde novo合成があったことからわかった。FA2はここで、高い炭素含有量と低いpHに起因して高いde novo合成速度を示す。酸素を排除した密閉ガラスアンプルの中の類似実験で低温処理した結果はPCDFの同等な生成を示さなかった。さらに、これらのアンプルでの実験では、マイクロ反応装置での実験に比べて高い脱塩素化速度を結果として示した（データ未掲載）。

そのため、脱塩素化速度、分解速度及びde novo合成速度は、ばいじんの組成と酸素濃度に依存する。

マイクロ反応装置から得られた結果は、380 付近の温度領域で良好なPCDD/F分解を行っている、工業的な応用での実際の能力に一致している。

そのため、確立された実験装備構成は、実際の施設操作における条件調査にも適

しているものと思われ，実験室での実験の補助により，様々なばいじんについて
運転条件を最適化することが可能となる．

謝辞

実験の一部を実施するにあたりTakayuki Neriki氏とTakushi Yoshida氏に援助を
受けたことに感謝する．Terry Humphries氏に原稿の批評をいただいたことに謝
意を表する．

<comments by translator>

<translator>

小沢慶一

<end>

<volume,page no.>

45,380-383

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION

<English title>

Multiphase Catalytic Hydrohalogenation: A New PCDD/PCDF Detoxification Method

<Japanese title>

多相触媒水素化脱ハロゲン: 新しいPCDD/PCDFの無害化法

<authors>

Pietro Tundo, Sergei S. Zinovyev, Maurizio Selva, Alvise Perosa, Stefano Raccanelli

<key words>

PCDD/PCDF, Multiphase Catalytic Hydrohalogenation, phase-transfer agent, Pd/C, Pt/C

<Japanese key words>

ダイオキシン類, 多相触媒水素化脱ハロゲン, 相間移動触媒, Pd/C, Pt/C

<captions>

表1 Pd/Cにおける多相条件でのPCBの水素化脱ハロゲン

相間移動触媒Aliquat336の有無, 反応時間3時間で, 生成物の収率(%)を表示

図1 Pd/C(塗りつぶし)とPt/C(白抜き)における2,4,8-

trichlorodibenzofuranの水素化脱ハロゲン

縦軸が転化率(%), 横軸に時間0から180分, 表示されている物質は, 2,4,8-trichlorodibenzofuran, 2塩素化異性体, 1塩素化異性体, ジベンゾフランであるが, 凡例が文字化けしているため, どの物質がどの曲線か不明.

表2 Pd/C触媒による多相条件でのPCDD/PCDFサンプルの水素化

反応時間(0, 20, 60, 185, 390min)に対する, 有機相におけるPCDD/PCDFの各異性体の濃度の変化を示している.

<summary>

新しい多相水素化脱ハロゲン反応は, PCB, PCDDs/Fsのような有害なPOPを含む様々なポリ塩素化芳香族の分解にとって好結果であることが証明された. その結果から17種の毒性のあるPCDD/F異性体とPCB混合物が, 短い反応時間と温和な反応条件で, 完全に脱塩素されることが示された. 様々なPCDD/F異性体にとっての, その脱塩素化反応速度は, 反応過程において大きく異なることはなく, そのことから, その反応は吸着行程によって制御されているものと示唆された.

<translation>

はじめに

炭化水素溶媒と水相から成り、担持金属触媒（PtとPd）と、促進剤として相間移動（PT）試薬とで触媒される、新しい触媒多相システムは、様々な多ハロゲン化芳香族化合物の急速で効果的な水素化脱ハロゲンを可能とする。その方法により、非常に穏やかな条件、すなわち大気圧下で50℃の温度での水素で、還元生成物の量的な収率が得られる。

この多相システムは、ハロゲンの選択的な除去や、他の、カルボニル基やフェニル基のような官能基の還元、またはそのどちらかのために、有望な環境にやさしい手段として登場している。その選択性は、単純な反応条件、例えば、担持金属（PdかPt）の種類や、相間移動（PT）触媒や、それらの比率、水相の組成と酸性度など、を変化させることによって、容易に制御できる。様々な担持金属触媒、相間移動試薬、水素源を使用した、polyhalobenzen, p-chloroacetophenone, p-chloropropiophenone, acetophenoneの事例が研究されている。機械論的な結論から、PT試薬が、金属担持触媒の表面上に第3の液相を形成したものと考えられ、そのために、固体Pt/C（Pd/C）上の基質吸着複合体の結合構造を変えることで反応表面を変化させた。この新しい触媒相は、PT試薬が存在しない場合、ハロゲンの除去が強く抑制されるので、特に脱ハロゲン化に効果がある。本研究は、この多相システムを難分解性有機汚染物質の分解へ応用することに特に重きを置いた。ポリ塩素化ビフェニル（PCBs）やポリ塩素化ジベンゾパラジオキシン（PCDDs）やジベンゾフラン（PCDFs）の有毒異性体の脱塩素化へ、この穏やかな技術を応用できることが、都市ごみ焼却炉（MSWI）で得られ、実証された。

実験方法

水素化脱ハロゲン技術は、3口反応装置を用いて行った。これを50℃に調温し、10mlの基質イソオクタン溶液、Aliquat336（tricaprylmethylammonium chloride）（0.26mmol）、Pt/C又はPd/C触媒（0.021mmolのPt又はPd）、1%KOH水溶液5.7mlを入れた。反応混合液を水素で5ml/minの流速で曝気し、磁氣的に1000rpmで撹拌した。

2,4,8-トリクロロジベンゾフラン（Aldrich社製試薬）のためには、0.07Mのイソオクタン溶液10mlで反応を行った。反応の進行はGCによって追跡し、その生成物をGC-MSで分析した。5%Pt及び10%Pdの両方を担持した触媒を用いた。結果を図1に示す。

Pd/Cを用いた同様の条件で、ただし、表2に掲げる初期濃度から始めて、PCDDs/Fs、MSWIで採取したサンプルを濃縮したもの（ばいじん抽出液）、について反応を行った。PCDD/F濃度を求めるために、高分解能GC/MS（HR GC/MS）法を行い、アメリカ環境保護局（EPA）の公定法をPCDD/Fサンプルの処理及び濃縮のために用いた。結果を表2に示す。

PCB混合液（Arochlor1254）の水素化脱ハロゲンは、35000ppmPCBイソオクタ

ン溶液7ml, Aliquat3360.2mmol, 0.015mmolPd (5%Pd/C), そして50%KOH溶液4mlで始めた．結果を表1に示す．

結果及び考察

結果から, その反応は, ポリ塩素化芳香族の種類に大きく依存することなく, 非常に短時間に, 還元生成物の定量的な収率を得ることができた．

表1 Pd/Cにおける多相条件でのPCBの水素化脱ハロゲン

エントリー	Aliquat336	時間 (h)	生成物 (収率%)
1	有	3.0	ビフェニル (99) のみが生成物
2	無	3.0	ビフェニル (54)

図1 Pd/C (塗りつぶし) とPt/C (白抜き) における2,4,8-trichlorodibenzofuranの水素化脱ハロゲン

縦軸が転化率(%), 横軸に時間0から180分, 表示されている物質は, 2,4,8-trichlorodibenzofuran, 2塩素化異性体, 1塩素化異性体, ジベンゾフランであるが, 凡例が文字化けしているため, どの物質がどの曲線が不明．

Pd/C触媒において, PCBの水素化脱ハロゲンは, 3時間で, 99%の収率で完全に脱塩素された化合物を与えた．これは, ポリクロロベンゼンについて得られた結果と大きく異なるものではなかった．注目すべきことに, PT試薬はこの事例では重要な働きをしていた．Aliquat336を使用しない場合は, 実験の時間内に, ただ54%のビフェニルへの転化率が見られただけだった．

水素化脱塩素反応条件は, 当初, 無毒性の2,4,8-trichlorodibenzofuran

(TCDF) の事例で調査されている．その反応速度のグラフ (図1) は, 全ての芳香族の塩素が, 明白に等しい速度と観察された1次反応速度で連続的に除去されることを示している．Pd触媒反応の場合, DFへの完全な転化が1.5時間の内に完了した．Pd/Cの使用は, 実験時間中に完全脱塩素化生成物がわずかしき認められなかったPt/Cに比較して, より効果的である．Pd/Cは, また, PCBやハロベンゼンの脱塩素反応にとって優れた触媒である．一方で, Pt/Cは, フェニル環の還元にも有利であり, もう一つの有用なPCDD/F分解技術となるものと思われる．

表2 Pd/C触媒による多相条件でのPCDD/PCDFサンプルの水素化．濃度はpg/ml単位で表示．

PCDD/PCDF	0min	20min	60min	185min	390min
2,3,7,8-TCDD	10	12	3	1	<1
1,2,3,7,8-PCDD	56	11	3	1	<1
1,2,3,4,7,8-HCDD	105	2	<2	<2	<2
1,2,3,6,7,8-HCDD	638	8	4	2	<2
1,2,3,7,8,9-HCDD	351	13	6	3	<2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3181	10	9	<3	<3

1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	4193	13	15	<5	<5
2,3,7,8-TCDF	69	1	1	<1	<1
1,2,3,7,8-PCDF	89	<1	1	<1	<1
2,3,4,7,8-PCDF	263	2	2	1	<1
1,2,3,4,7,8-HCDF	746	3	3	2	<2
1,2,3,6,7,8-HCDF	421	<2	2	<2	<2
2,3,4,6,7,8-HCDF	718	3	4	2	<2
1,2,3,7,8,9-HCDF	59	<2	<2	<2	<2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2284	6	6	<3	<3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	330	<3	<3	<3	<3
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	1735	<5	<5	<5	<5
総I-TEQ (pgTEQ/ml)	549	21.8	7.7	2.9	-

MSWIから抽出された、17種の毒性物と無毒性の異性体を含んでいる、PCDD/PCDF同族体の混合物について、Pd/Cで同じ反応条件により脱塩素反応の試験を行った。表2に示した結果は、反応時間に対する、有機相におけるPCDD/PCDF濃度の変化を示している。始めの20分で、全てのPCDD/Fの濃度に急激な減少（約2桁の大きさ）が認められた。5.5時間の反応後、全PCDD/F濃度はHRGC/MSで検出されなくなった。それでも、ほとんどの毒性のある2,3,7,8-TCDD異性体、これらは他の異性体の中で最も熱力学的に安定しているものと思われ、かつ、高塩素異性体の脱塩素化反応の間に生成されるものであるが、この濃度には急激な減少は見られなかった。しかしながら、2,3,7,8-TCDDは当初から極微量しかなく、初期においてわずかな増加がみられただけであった。さらにまた、それも同様に脱塩素化された。一方、2,3,7,8-PCDFではそのような挙動は認められず、それらは極初期から、急激に反応した。より高塩素の異性体は、それらが他の異性体の脱塩素化により生成されることがないから、ある程度速度が速いであろうが、大半の他のPCDD/F異性体は見かけ上等しい速度で脱塩素化されている。大半のPCDDs/PCDFsが、等しい脱塩素化反応速度で、反応初期に急激に濃度減少することは、その反応が物質移動モードで選択的に続行していることを意味している。PCDD/F量に対して過剰なPd/Cを鑑みると、反応初期にPd/C表面へのPCDDs/Fsの強力な吸着があるものと思われる。そのことは、PCDD/F濃度の急激な初期の減少と、それらの同等な脱塩素化速度を説明している。なぜなら、その反応はPCDDs/Fsの吸着-脱着によって制御されており、それらの本来の脱塩素化速度によってではないからである。その反応速度はPd/Cと基質の割合に従属するであろうから、この場合、その脱塩素化速度はおそらくより高くなっているであろう。

残念ながら、PCDD/F試料の水素化が、基質濃度に対して、非常に過剰なPd/CとAliquat336を使って行われたから、その結果は、PCDDs/Fsが、2,4,8-

TCDF, PCBあるいはポリクロロベンゼンに比べて, 反応性が高いか低いかわかることを, 直接示してはいない. しかしながら, 毒性のあるPCDD/F異性体の脱塩素化速度と, 2,4,8-TCDFのそれとの間に明白な違いがあるということはなさそうである.

結論

報告した新しい多相水素化脱ハロゲン反応条件は, PCB, PCDDs/Fsのような有害なPOPを含む様々なポリ塩素化芳香族の分解にとって好結果であることが証明された. その結果から17種の毒性のあるPCDD/F異性体とPCB混合物が, 短い反応時間と温和な反応条件で, 完全に脱塩素されることが示された. 様々なPCDD/F異性体にとっての, その脱塩素化反応速度は, 反応過程において大きく異なることはなく, そのことから, その反応はおそらく吸着行程によって制御されているものと示唆された. 触媒のPCDDs/Fs水素化脱塩素反応における吸着の寄与について, 現在研究が進行中である. その結果から, 検討された条件におけるPCDD/F吸着の程度が推定されそうで, また, これらの, Pd/C表面に吸着し, 有機相には検出されないPCDDs/Fsに関して, その反応が同様に続行するかどうか明らかになるものと思われる.

謝辞

本研究はINCA助成金の補助を受けた. また, Sergei S. Yufit教授の本研究への有益な助力に謝意を表す.

<comments by translator>

<translator>

小沢慶一

<end>

<volume,page no.>

45,384-386

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION

<English title>

BIODEGRADATION PATHWAY OF DIOXINS BY NOVEL RAPID GROWING THERMOPHILE

<Japanese title>

新規の急速増殖する好熱菌によるダイオキシン類の生物分解の経路

<authors>

Sadayori Hoshina, Midori Kono, David H. Figurski, I. Bernard Weinstein, Hiroshi Gohda, Kazuo Miyaji, Tohru Furuichi

<key words>

dioxins, thermophile, Bacillus midousuji HB1030, dihydroxybiphenyl dioxygenase, DNA homology search

<Japanese key words>

ダイオキシン類, 好熱菌, Bacillus midousuji HB1030, dihydroxybiphenyl dioxygenase, DNA相同性検索

<captions>

図表無し.

<summary>

62 以下では増殖しない好熱微生物Bachillus midousuji HB1030の生物分解のメカニズムを検討した. その結果, ダイオキシンの減少はB.midousujiの増殖による微生物学的反応によるものであり, 菌株HB1002とHB1030では生成物の種類が異なることが示唆された. dihydroxybiphenyl dioxygenase (BphC) のDNA相同性検索の結果, BphC遺伝子はB.midousujiHB1030のDNAから生じたことが示唆された.

<translation>

はじめに

Bachillus midousuji HB1030は, 珍しい好熱微生物で, 62 以下では成長を示さない. B.midousujiの成長条件で, ノン又は低塩素 (Cl=1-4) ダイオキシン類を培養すると, ダイオキシン濃度は減少する. 本研究では, この生物分解のメカニズムを検討した.

実験方法

(1) 基質溶液, 細菌懸濁液, 培地の準備

基質となるジベンゾフラン (DF) を秤量し, メタノールで1mg/mlに希釈した. 最終溶液の20ug/mlDFメタノール溶液を基質溶液-1とした.

ジベンゾ-パラ-ジオキシン (DD) の1mgを秤量し、メタノールを加えて1mg/mlに希釈した (基質溶液-2)。

細菌懸濁液は、B.midoushji HB1002及びHB1030の濃度が、トリプチケースソイブイオンを加えて 10×10^6 細胞/mlになるように調製した。

(2) 細菌細胞へのジベンゾフランの吸着

細菌細胞への吸着を調べるため、B.midousujiは62 以上の温度で反応を始めることから、反応が起らない室温条件で実験を行った。また、細菌を添加したものと添加しないもの (ブランク) との比較を行った。

既報のように、トリプチケースソイブイオンを培地として使用した。1mlの培地を試験管に入れ、2つのサンプル、1つは10ulの細菌 (10×10^8 /mlセル相当) を含み、他は含まない、を調整した。両方の条件として、50ul (1ug相当) のジベンゾフラン (DF) 基質溶液-1を培地に添加した。両方の試験管を室温で二日間振とうし、DF濃度を既定の方法で測定した。

(3) 生物分解反応

25ulのジベンゾ-パラ-ジオキシン (DD) 基質溶液-2を添加した後に、250ulの細菌懸濁液 (約 10×10^8 /ml) を培地に添加した。この混合液を65 で3時間培養した。

(4) 前処理方法

培養後、混合液をスクリーキャップ付き試験管に移した。

塩酸処理に引き続いて、蒸留水を加え4mlとした。クリーンアップスパイクとして、10ngの ^{37}Cl 4-2,3,7,8-TCDDをこの溶液に添加した。500ulのトルエンを添加してから、反応管を密封し、10分間攪拌した。トルエン層をピペットで分取し、3mlのミニバイアルに移した。この操作を3回繰り返した。サンプルからのそれぞれのトルエン層を同じバイアルに入れ混合した。

窒素気流をバイアル中のトルエンに穏やかに吹き付け、過剰のトルエンを除去した。最終溶液量は約100ulとなった。

2ulの注入サンプルをガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS) により分析した。対象物は ^{37}Cl 4-2,3,7,8-TCDDを内標準とした内標準法によって測定した。

(5) 生成物の定性

その反応系から、ほぼpH7付近の中性で酢酸エチルを用いて抽出した。これを中性分画とした。塩酸を加えてpH2に酸性化した後に、酢酸エチルで抽出し、これを酸性分画とした。両者を蒸発し、それから窒素気流で濃縮した。それらを、GC-MSで分析した。

カテコールが出現すると思われるリテンションタイムで、トータルイオンクロマトグラフ (TIC) が、基質の存在条件で得られた。ブランクではピークが出現しなかった。ガスクロマトグラフを分離手段として用いてGC-MSにより定性と決定を行った。

(6) B.midousujiにおけるジヒドロキシ-ジオキシゲナーゼまたはエクストラジオールメタ開裂酵素のDNA解析

ジヒドロキシビフェニル ジオキシゲナーゼ (BphC) 遺伝子配列のDNA相同性検索を行った。Sphingomonas sp. Strain RW1, Pseudomonas stutzeri, Pseudomonas mendocina, Alcaligenes xylosoxydans, Rhodococcus rhodochrous.からの酵素遺伝子の保存した部位を収集して実施した。

結果及び考察

室温下で細菌懸濁液を添加したサンプルを添加しないサンプルと比較すると、両方のサンプルにおいて残った基質の量に変化は見られなかった。20ml (標準の20倍) の反応物質を用いて生成物を調べ、DDの基質を分解したが、分解生成物であるカテコールは検出されなかった。一方、反応する条件 (65) で試験したサンプルではピークが出現し、ブランクではでなかった。

上記の結果は、37 以下では、65 での培養とは違って、Bacillus midousujiを添加したものも、しないものも、両方のサンプルでダイオキシンの減少は見られなかった。このことから、ダイオキシンの減少は、細菌への吸着を含む、成長プロセスによってしか起こり得ないということを示している。ダイオキシンの減少は、B.midousujiの成長過程から生じた微生物学的反応の結果であると言える。DDでB.midousujiを培養したとき、ブランク試料と異なるピークが出現した。菌株HB1002では、酸性分画よりも中性分画で多くピークが検出された。対照的に、菌株1030では、ピークは、中性分画よりも酸性分画でよく検出された。同様に、HB1002とHB1030ではリテンションタイムの異なるピークが出現した。異なる2種類の好熱微生物である菌株HB1002とHB1030が代謝プロセスに差異を見せたのは興味深い。

代謝産物が出るのであれば、B.midousujiの増殖条件での培養の後に、カテコールのTICが検出されなかったという事は、65 3時間の培養で急速な分解や、新しい異なる代謝経路の可能性を示唆しているだろう。

DDやカテコール生産物の最終生成物は、これらの結果から観察されなかった。このことから、B.midousujiは、2,2',3-THBエーテルが中間代謝産物となる代謝経路を持っていない可能性が高いことを意味している。TICのデータは、これとは異なる代謝経路の存在を示唆しているものと思われる。一方、それは実際には2,2',3-THBエーテル代謝経路を持っていて、カテコールを生成し、そのカテコールはさらに代謝されたという可能性もある。

ジヒドロキシビフェニル ジオキシゲナーゼ (BphC) 遺伝子配列のDNA相同性検索を、Sphingomonas sp. Strain RW1, Pseudomonas stutzeri, Pseudomonas mendocina, Alcaligenes xylosoxydans, Rhodococcus rhodochrous.からの酵素遺伝子の保存した部位を用いて実施した。アミノ酸配列CNGRHHTとRHTNDHMはオリゴマーDNA配列に置き換えられ、結果として5'

tgc aay grh sgm cac cac ac3 ' と5 ' cgc cac acc aat gac cac atg 3 ' となった .
これらのオリゴマーをプライマーとしたPCR解析を , 55 のアニール温度で
B.midousujiHB1030に対して実施し , ゲル電気泳動に明瞭なDNAバンドが認め
られた .

この結果は , BphC遺伝子はB.midousujiHB1030のDNA中から伝わったことを示
唆している .

謝辞

本研究は , 日本国厚生省による科学技術補助基金による援助を受けた .

<comments by translator>

<translator>

小沢慶一

<end>