

<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実施することにより、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-%	COppm	NO _x ppm	SO _x ppm	HClppm	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

施設（検体）	FBIA（ （ 位置	FBIA（ （ BF 出口	FBIA（ （ BF 出口	FBIA（ （ BF 出口	FBIA（ （ 煙道	FBIA（ （ 煙道	FBIA（ （ BF 出口	FBIA（ （ BF 出口	FBIA（ （ BF 出口	FBIA（ （ BF 出口
PCDD（ng/Nm3）	0.31	0.20	0.30	0.12	0.1	2.8	3.9	4.3	33.6	3.6
PCDF（ng/Nm3）	0.13	0.11	0.18	0.03	0.03	1.7	2.3	1.2	14.0	1.6
I-TEQ（pg/Nm3）	0.58	0.43	0.56	0.03	0.03	31	46	31	536	55

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）

	FBIA	FBIB
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，また主燃焼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-ジオキサソリンに溶解した. 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 (1 min) -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

$$*5 \quad f_4 = \left(\frac{1,2,3,4,6,7,9\text{-HpCDF}}{1,2,3,4,6,8,9\text{-HpCDF}} \right) + \left(\frac{1,2,3,4,6,8,9\text{-HpCDF}}{\text{OCDF}} \right) \times 100$$

[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 μm			
			<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ピア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Si188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、Ca(OH)₂噴霧の有無である。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、Ca(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ブ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、これらのアンブルでの実験では、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, 完全に脱塩素化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Bacillus 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

Bacillus 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>

<volume , page no.>

45, 387 - 391

<Section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English Title>

CATALYTIC DESTRUCTION OF PCDDs/DFs BY THE SCR UNITS

<Japanese Title>

選択的還元触媒分解装置によるダイオキシン類の分解について

<Authors>

Hyun Chul Cheoi , Cheon Gil Park , Hee Je Seung and Tae Young Oh

<Key Words>

SCR , Catalytic Destruction , Removal Efficiency , MSWI , PCDDs and PCDFs

<Japanese key words>

選択的還元触媒分解装置 , 触媒分解,除去効果、ごみ焼却施設、ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシンとポリ塩化ジベンゾフラン

<Captions>

表 1 ごみ焼却施設の特性 , 焼却炉形式 : ストーカー炉 , 600t/d(300t/d×2)、排ガス制御装置 : EP→WS→SCR、燃焼物質 : 一般廃棄物 , ダイオキシン類規制値 : 0.1ng-TEQ/

Nm³ , 12%O₂ ,

図 1 異なる S C R 運転温度におけるダイオキシン類濃度と除去率 (A)ダイオキシン類除去率と S C R 運転温度 : 170 と 320 , (B)入口と出口でのダイオキシン類異性体濃度 , S C R 運転温度:170 , (C)入口と出口でのダイオキシン類異性体濃度 , S C R 運転温度:320

<Summary>

韓国の焼却施設において S C R (選択的還元触媒分解) 装置の前後でのダイオキシン類除去率と S C R 運転温度の影響について調査した。 S C R 装置の後ではダイオキシン類の濃度はもとのダイオキシン類濃度と比較して約 10 分の 1 に減少している。このダイオキシン類濃度の除去効果はほとんど S C R 装置の運転温度とは無関係であり、同族体の除去パターンもまた 170 と 320 でほとんど同じであった。この S C R 装置でダイオキシン類濃度は規制値 0.1 ng-TEQ/ Nm³に容易に適合することができ、ダイオキシン類を完全に H₂O と CO₂ に分解するのでバグフィルター (B G) と比べても非常にクリーンである。

<Comments by Transrator>

著者らは、 S C R 装置の前後でのダイオキシン類除去率と S C R 運転温度の影響について調査し、 S C R 運転温度とは無関係にダイオキシン類が分解除去されると言っている。そうであればダイオキシン類の再合成の心配のある 300 ~ 500 でも運転可能なので冷却に要する電気代の節約になり大変結構なことである。しかし、図 1 を見ると(A)では温度により異性体の除去率は異なっているところも見られるし、(B)と(C)を見てもやはり温度の高い(C)の方がダイオキシン類濃度が一般に高いので一概に温度に関係なく除去できるとはいいいきれないと思う。

<Volume , page no.>

45, 392 - 395

<Section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English Title>

STUDY ON THE BIODEGRADATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS BY INDIGENOUS AEROBIC MICROORGANISMS IN TIAWAN

<Japanese Title>

台湾における好気性微生物によるP C Bの生物分解についての研究

<Authors>

Fang-Cheng Chang , Jui-Hung Yen and Yei-Shung Wang

<Key Words>

biodegradation , aerobic microorganisms , PCB congeners , DT50 , bioremediation

<Japanese Key Words>

生物分解 , 好気性微生物 , P C B 異性体 , 半減期 , 生物的環境修復

<Captions>

表1 P C B 1 2 異性体のクロマトデータとD T 5 0 , M S : 底質を標準添加したもの , M M : 底質無添加のもの , R T - H P L C : C 1 8 カラム付きH P L C によるP C B 異性体の保持時間 , ln R R T : 2 - C B に対するP C B 異性体の保持時間比の対数値

図1 Er-Jen川底質から採取した土着微生物によるP C B 異性体の分解に関するD T 5 0 と R T - H P L C 間の関係

図2 Er-Jen川底質から採取した土着微生物によるP C B 異性体の分解に関するD T 5 0 と R R T 間の関係

<Summary>

P C B (ポリクロル化フェニール)は、209種の異性体が混合した化合物として環境に偏在する環境汚染物質としてよく知られている。P C Bが好気的条件下で生物により酸化的に分解する可能性はあるが、生物酸化分解は一般的に5又はそれより少ない塩素化体について起こる。P C B異性体の中にはある固有の好気性微生物の分解特性に適しているものがあることを意味する広範囲の性質が見いだされた。この研究では2つの物理化学的性質について検討した。すなわち、分配係数とクロマトグラフのデータである。この研究では、P C B異性体のD T 5 0値とR T - H P L C、ln R R Tとの関係を調べた。その結果、好気性微生物の活性が落ちることとP C B異性体の分配係数との関係は、 $RT-HPLC = 0.9442 \cdot DT50 + 3.3518$ ($R^2=0.926$)の相関式で表すことができ、好気性微生物の活性低下とP C B異性体のln R R T値も $\ln RRT = 0.064 \cdot DT50 + 0.0893$ ($R^2=0.7909$)の相関式で表すことができることがわかった。微生物群のP C B異性体を分解する能力は、そのH P L CやG Cの保持時間により予測できる。しかし、微生物群の活性低下は、明らかに種々の添加物により変化しており、このことからP C Bの生物学的浄化には適当な添加剤の選択が必須である。

<Comments by Transrator>

筆者らは、好気性微生物によるP C B異性体の半減期とR T - H P L C、ln R R Tとの関係を調べ、好気性生物微生物群のP C B異性体を分解する能力は、そのH P L CやG Cの保持時間により予測できることを発見した。生物学的除去効率を保持時間等の物理化学的な項目と関連付けた発想には敬意を表したい。生物学的処理には様々な妨害要因も多く、その状態を数値化するのは非常に難しいと思われるが、今後このようないろいろな分野の知見を関連づけて研究することの重要性を実感した。

<Volume , page no.>

45, 396 - 399

<Section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English Title>

DECHLORINATION OF 1-CHLOROOCCTADECANE , 9,10-DICHLOROSTEARIC ACID AND 12,14-DICHLORODEHYDROABIETIC ASID IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

<Japanese Title>

超臨界二酸化炭素による 1 - クロロオクタデカン、9,10 - ジクロロステアリン酸、12,14 - ジクロロデヒドロアビエチン酸の脱塩素化

<Authors>

B.Aikawa , R.C.Burk , B.B.Sithole

<Key Words>

Pitch deposits , supercritical carbon dioxide , dechlorination

<Japanese Key Words>

タール堆積物 , 超臨界二酸化炭素 , 脱塩素化

<Captions>

図 1 超臨界CO₂中での脱塩素化及び抽出装置システム図

1 : CO₂ ポンプ , 2 : イソプロパノールポンプ , 3 : イソプロパノール圧力弁 , 4 : イソプロパノール側六方弁 , 5 : 圧力弁 , 6 : 標準注入側六方弁 , 7 , 8 : 反応セルの入口と出口 , 9 : 反応セル , 10 : 磁石攪拌棒 , 11 : イソプロパノール添加 - 反応

図 2 超臨界CO₂中でのC18-CLの脱塩素化量に関するイソプロパノール濃度の影響(Pd/CL=100 , T=80 , P=100atm) , イソプロパノール分画 (V / V) , 脱塩素化率 (%)

図 3 超臨界CO₂ (80) でのC18-CL (○) , Stearic-CL2 (□) , DHA-CL2 () の脱塩素化量に関する圧力の影響 , 圧力(atm) , 脱塩素化率 (%)

表 1 C18-CLとStearic-CL2及び DHA-CL2 の熱力学 , 運動力学に関する数値

運動エネルギー : E_a (kJ/mol) , 1 気圧 , イソプロパノール中の放出エネルギー

H (kJ/mol) : エンタルピー , S (kJ/mol) : エントロピー

<Summary>

タール堆積物はパルプ及び製紙業界にとって常につきまとう問題である。これらの成分は脂肪酸や樹脂を含んでおり、これらはしばしば漂白過程で塩素化される。タール成分の複雑な性質は、GC分析でクロマトグラフ上の多数の不確定なピークから直接分析することを難しくしている。今回の研究の主な目的は、タール堆積物の塩素化過程でしばしば見られる9,10 - ジクロロステアリン酸(Stearic-CL2) , 12,14 - ジクロロデヒドロアビエチン酸(DHA-CL2)を用いて、タール堆積物の性質の確定と異性体数を削減し、除去を容易にすることである。超臨界水は、幅広く利用されており、抽出溶液だけでなく、反応媒体としても使われている。1 イソプロパノールの影響 : イソプロパノールは、水素供与体と周辺環境圧力媒体の役目をするが、超臨界CO₂のもとでは水素供与体としてのみ働く。2 圧力の影響 : 圧力増加はC18-CLの脱塩素化を遅らせ、特に高温では顕著である。完全な脱塩素化をするためには圧力を100気圧又はそれ以下にする必要がある。これとは反対に、Stearic-CL2とDHA-CL2の脱塩素化量は圧力変化に全然関係ない。3 Pd / CL比の影響 : 脱塩素化量はPd / CL比の増加に比例して増加する。4 温度及び反応活動エネルギーの影響 : 温度を上げると3化合物すべての脱塩素化量が増加する。臨界二酸化炭素下でC18-CLとStearic-CL2ともまた似たE_a値を持ち、一方、DHA-CL2の方のE_a値はずっと大きい。この違いを考えるとそれらの構造の違いによると思われる。5 放出エンタルピーと脱塩素化メカニズムの解明 : 反応に種々の触媒作用を及ぼす反応制限段階は反応物を吸着してしまう段階である。一つは表面での反応、もう一つは生成物からの放出である。

<Comments by Transrator>

筆者らは、タール堆積物の塩素化過程でしばしば見られる9,10 - ジクロロステアリン酸 (Stearic-CL2)、12,14 - ジクロロデヒドロアビエチン酸(DHA-CL2)を用いて、タール堆積物の性質の確定と異性体数削減し、最終的にはタール堆積物の除去を容易にすることを目的とし、超臨界CO₂中でのイソプロパノール、圧力、Pd / CL比等の影響及び反応メカニズムの解明を行った。今後、コスト面の問題はあるが、ダイオキシン類やPCBの分解除去に超臨界水利用は有効であると思われる。

<Volume , page no.>

45,400-403

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English title>

DESTRUCTION OF PCDD/Fs AND COPLANAR PCBs IN FLUE GAS FROM WASTE INCINERATION BY PHOTOCATALYST

<Japanese title>

光触媒を用いたごみ焼却炉煙道ガス中のダイオキシン類の分解

<authors>

Hiroshi Taoda, Atsuyoshi Okabe, Takeichi Kondo, Hiroyuki Tsuruda, Hiroshi Shimauchi, Kazuu Aizawa, Yasunobu Suzuki

<key words.>

TiO₂, photo catalyst, PCDD/Fs, Co-PCB, waste incinerator, flue gas

<Japanese key words.>

二酸化チタン , 光触媒 , ジベンゾ-パラ-ジ オキシ と ジベンゾ フラン , コ プ ラ ナ- P C B , ごみ焼却施設 , 煙道排ガス

<captions>

図 1 光触媒反応装置図

表 1 P C R 入り口における煙道ガスのデータ

表 2 PCDD/FsとCo-PCBの分析結果

図 2 a PCDD/Fsの異性体パターン

図 2 b Co-PCBの異性体パターン

図 3 異性体毎の除去効率

<summary>

バグフィルターとチタン , バナジウムなどの金属触媒を組み合わせた手法はごみ焼却時のダイオキシン類除去にとって重要な手法である。これにより99%以上のダイオキシン類の除去が可能である。しかしながらバグフィルターで200℃ , 触媒部分で230℃の温度の設定が必要である。そのため大規模な冷却塔と再加熱装置が必要である。さらに , 殆どの場合において効果的なダイオキシン類の除去のために活性炭が使用されていることから , イニシャルコスト , ランニングコストとも高くなってしまっている。日本において , 何万もの焼却施設で2002年12月1日から適正な管理が求められているが , 現在ほとんどの小規模焼却場において集塵機無しでの運転が行われている。従って日本のごみ焼却施設において安価なダイオキシン類除去手法の開発が望まれている。今回我々は , ダイオキシン類除去のための , 酸化チタンの光触媒とUVランプを組み合わせた光触媒反応装置 (PCR) を開発した。この装置を木製廃材焼却排ガス中のダイオキシン類除去に適用した。ダイオキシンは300℃付近でもっとも生成する事が知られているが , 今回の結果からCo-PCBs濃度もダイオキシンと同じように271℃で最大になることがわかった。設定した条件におけるダイオキシン類の除去率は97%以上を保っていた。ダイオキシン類の同族体パターンは入り口と出口で類似しており , すべての異性体で96%以上の除去率が見られた。水蒸気と酸素の存在下で酸化チタン光触媒に紫外線を照射するとOHラジカルが生成する。これは強力な酸化力を持ち , 有機物はCO₂, H₂Oと無機物にまで分解される。さらに実験結果から酸化チタン光触媒がダイオキシン類の基本構造も分解しうるといえる。これまでの結果から , PCRが他のシステムと比べて高い除去効率を持ち , 簡便なシステムで安価なコストで運転できることがわかった。近い将来PCRシステムがごみ焼却炉におけるダイオキシン類除去システムの主流となるであろう。

<comments by translator>

極端な負荷変動が無く処理が行える条件では光触媒による分解は効果的であると考えられる。

本報によると触媒表面へのダイオキシンの吸着もわずかだということである。問題は大きな負荷変動が有った場合に、どのような挙動を示すかと言う点とさらに長時間の操作を行ったときに触媒能が極端に落ちることがないかという点だと思われる。

<Volume , page no.>

45, 404-407

<Section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English Title>

REDUCTIVE DECHLORINATION OF POLYCHLORINATED DIOXINS BY ZEROVALENT IRON IN SUBCRITICAL WATER

<Japanese Title>

超臨界水中における金属鉄によるダイオキシン類脱塩素化による削減

<Authors>

Kluyev N.A. , Cheleptchikov A.A. , Brodsky E.S. , Soyfer V.S. , Gilinikov V.G. , Rudenko

<Key Words>

dechlorination , zerovalent iron , subcritical water , bioremediation , O C D D

<Japanese Key Words>

脱塩素化 , 金属鉄 , 超臨界水 , 生物環境修復 , 8 価のジベンゾーパラジオキシン

<Captions>

図 1 超臨界水実験装置図

表 1 超臨界水中の金属鉄による O C D D の分解脱塩素化結果

<Summary>

生物修復技術は、費用効果の最もよい技術の一つであるが、自然界のダイオキシンを効果的に分解する微生物はまだない。また、将来最も有望な技術の一つとして超臨界条件下での抽出がある。250 °C での有機汚染物質の溶解性は、4 ～ 5 桁も増加する。250 - 300 °C では、ある場合 PCDDs/PCDFs の熱水性分解が起こる。最近、超臨界水中で金属鉄が PCB を脱塩素化による削減ができることが報告された。今回の研究の目的は、採取した SiO₂、ポドソル土壌そして黒色土の土壌試料に O C D D を添加し、鉄粉を加え、超臨界水中で反応させ O C D D を分解脱塩素化する機構を解明することである。その結果、金属鉄は O C D D を徐々に脱塩素化分解していくことがわかった。塩素の脱離は 2 3 7 8 位と 1 4 6 9 位の両方で起き、この反応生成物は毒性のない異性体がほとんどであるが、全体の TEQ 値は増加している。夾雑物のない実験ではより高い効果を示しているが、しかしこの場合も TEQ 値は増加している。夾雑物存在下で O C D D の場合、質量の移動は見られるが反応率の低下が見られた。金属鉄は、250 °C の平衡圧力下での様々な夾雑物の中での O C D D を徐々に脱塩素化することがわかった。だが、夾雑物を含む超臨界水中では O C D D の脱塩素化により毒性のある 2 3 7 8 - TCDD と 1 2 3 7 8 - PCDD になるので、超臨界水による抽出法開発の際は考慮する必要がある。

<Comments by Translator>

筆者らは、超臨界水中では金属鉄は O C D D を徐々に脱塩素化分解していくことを確認した。塩素の脱離は 2 3 7 8 位と 1 4 6 9 位の両方で起き、この反応生成物は毒性のない異性体がほとんどであるが、全体の TEQ 値は増加している。また、夾雑物があると O C D D の脱塩素化物質が毒性のある異性体になってしまうことは問題である。

<Volume , page no.>

45, 408 - 411

<Section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English Title>

VENICE LAGOON : WORKS TO BE DONE REGARDING THE BED OF THE INDUSTRIAL BRENTELLA CANAL AND TO MAKE IT SAFE

<Japanese Title>

ベニス処理池：ブレンテラ工業運河の河床整備と安全化について

<Authors>

Giovanni Mazzacurati , Alberto Bernstein (1) , Pietro Paoli , Guido Zanovello (2)

<Key Words>

Venice Lagoon,remediate,Industrial Brentella Canal

<Japanese Key Words>

<Captions>

図1 ベニス処理池：ブレンテラ工業運河の風景写真

表1 泥層中の有機物質及び無機物質汚染濃度(mg/kg-ss,ug-TEQ/kg)

図2 運河区域の汚染物質の拡散可能性

<Summary>

ベニス処理池の環境を守るために行われた事業に、ブレンテラ工業運河に対して行われた化学的、物理的そして地質学的調査がある。この結果、ブレンテラ工業運河の河床に高濃度のダイオキシン類や有害重金属類が含まれている層があることがわかった。そこで、ベニス運河の総責任者は、この区域に詳しい専門家の協力を得て、ブレンテラ運河を整備し底床を安全にする環境修復事業を命じた。この事業は毒性の高い汚染物質の広がりを押さえ、周辺環境及び人間の生命に害を及ぼす原因を遠ざけることである。この事業は水を入れずに実施し、運河に関して連続した3つの地域を決定した。1つは作業中に泥の分析をする地域、除去が必要な非常に汚染された地域、そして特別な処理対策をすべき地域である。そして、汚染地域を特定し、周囲を強固なコンクリートの仕切板で覆いそして泥の安定化を図った。この結果、運河の河床と周辺水環境間の物質交換（溶出）は止まった。環境と両立できる条件が整い、周辺環境及び人間の生命に害を及ぼす原因を遠ざけることができた。

<Comments by Transrator>

この発表は、筆者らが高濃度のダイオキシン類や有害重金属類が含まれている運河の河床の環境修復に対して行った化学的、物理的そして地質学的調査の内容と結果を報告したものである。イタリアと同様に汚染されている地域は日本にもいくらかでも存在するので、この報告はとても有用である。

<Volume , page no.>

45-412-414

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English title>

OXIDATIVE-GEOCHEMICAL BARRIER AGAINST DIOXIN-POLLUTION AS GROUNDWATER REMEDIATION METHOD

<Japanese title>

地層酸化バリア(OGB)による地下水のダイオキシン汚染に対するレミディエーション手法

<authors>

Dmitry Kultin, Olga Lebedeva, Galina Vidovich, Yury Kultin, Andrey Rybalchenko

<key words>

oxidative-geochemical barrier, dioxin, remediation, groundwater-aquifer, eosin

<Japanese key words>

地層酸化バリア, ダイオキシン類, 環境修復, 地下水帯水層, エオシン

<captions>

表1 水和している3価の鉄によるダイオキシン模擬物質の酸化率 (1)高分散物質(2)市販の酸化物 n 水和物

<summary>

ダイオキシンは水への低い溶解度と(2-200ng/L)土壌への高い溶解度(土壌/水の分配係数が10の4乗)が知られている。地表から離れた地下水帯水層へのダイオキシンの移動についてはそれを運ぶ媒体(有機酸と溶媒, 油の流出, 最終処分場の浸出水及び処理水)の移動により説明される。高い移動性を持った地下水中のダイオキシンを対策では完全な分解だけでなく, 移動を阻止することと毒性を減らすことが必要である。地質環境的なダイオキシンの挙動を考えたときに, 最も簡単でかつ信頼できる方法はダイオキシンが存在する場所にOGBを作ることである。この酸化による方法は有毒な中間体も生成せず, 二酸化炭素や水など全く安全なものに変えることができる。

<comments by translator>

地下に浸透してしまった汚染物質を現場で酸化して処理する方法は多くのメリットがあり今後日本でも広く行われる手法になると思われる。地下の特定の位置に帯水層があり汚染物質の大部分がそこにとどまっているという条件が付くが, 有効な方法であると考えられる。

<Volume page no.>

45,415-418

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English title>

PCDD/F REMOVAL IN WET SCRUBBING WATER BY THE COMBINATION OF POWDERED ACTIVATED CARBON AND CERAMIC FILTRATION

<Japanese title>

活性炭粉末とセラミックフィルターの組み合わせによる洗浄水からのダイオキシンの除去<

authors>

Hiroshi Miyata, Daisuke Iizuka, Hisashi Tanabe, Toshihito Uchida, Yoshio Yagi, Nobuo Takeda

<key words>

PCDD/F, solid waste incinerator, wet scrubbing water, powdered activated carbon, ceramic filtration, heavy metals

<Japanese key words>

ダイオキシン, 焼却施設, 洗浄水, 活性炭粉末, セラミックフィルター, 重金属類

<captions>

図1 PCDD/F除去システム図

表1 PACとセラミックフィルターの組み合わせによるPCDD/Fの除去結果

図2 処理前と後の同族体分布パターン

図3 処理前と後の重金属の挙動

<summary>

日本では水の環境基準を1pgTEQ/Lに定め、焼却施設からの排水基準も10pgTEQ/Lに定められた。日本において一般廃棄物の焼却施設が酸の除去に湿式洗浄装置を使用しており、その洗浄水には塩類や塵の他に水銀などの有害な重金属も含まれている。洗浄水に含まれているダイオキシンの含有濃度についての報告は数少ないが、深刻な汚染となりうる高濃度のダイオキシンが含まれている。従ってダイオキシンの排出を防ぐため湿式洗浄装置への対策が必要である。活性炭は高いダイオキシン除去効果をもち、多くの焼却施設において煙道ガスからの除去に用いられ、排水についても適応が可能である。本研究は粉末活性炭(PAC)とセラミックフィルターの組み合わせによる排水中のダイオキシン除去について行ったものである。湿式洗浄装置排水中のダイオキシン濃度は69.35pgTEQ/lであり、また粒子状のダイオキシンが99%以上を占めていた。このことから大部分のダイオキシンが塵の様な懸濁物質中に含まれていた。PACによる処理とセラミックフィルターによるろ過によって溶解性のダイオキシンは0.35～0pgTEQ/lに削減された。PACは溶解性のダイオキシンを完全に除去することができ、粒子状のダイオキシンも99.99%削減できた。孔径0.05マイクロメートルのセラミックフィルターが粒子状ダイオキシンの除去をしていると考えられる。水からのダイオキシンと水銀の除去に対してPACとセラミックフィルターを組み合わせがもっとも効果的であることが分かった。湿式洗浄装置排水中の有害物質は反応装置中のPACに濃縮される事になる。この濃縮された有害物の処理方法が今後の課題である。

<comments by translator>

本報では活性炭とセラミックフィルターを組み合わせた高度な処理例を報告している。今回の結果からダイオキシン類をはじめとする有害有機物と水銀等の重金属がきわめて良好に除去されている。しかし、実際の現場に導入するにはコストの他に一度使用した装置の再生方法や処理方法など多くの課題が残っていると思われる。

<Volume page no.>

45,419-422

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English title>

CATALYTIC DESTRUCTION OF PCDD/F: LABORATORY TEST AND PERFORMANCE IN A MEDICAL WASTE INCINERATOR

<Japanese title>

触媒によるダイオキシンの分解：実験室におけるテストと医療廃棄物焼却炉への適用

<authors>

Zhengtian Xu, Keith Fritsky, John Graham, Barry Dellinger

<key words>

PCDD/F, selective catalytic reduction, medical waste incinerator, V2O5, TiO2

<Japanese key words>

ダイオキシン，選択的還元触媒，医療廃棄物焼却施設，五酸化二バナジウム，二酸化チタン

<captions>

図1 異なる触媒反応装置と移動システムを備えたデイトナ大学(UDRI)の熱化学分解装置(ATPRS)の装置全体図

図2 Phoenix Service 医療廃棄物焼却施設（立ち上げと終了時に天然ガスを使用する）図3 処理前後におけるPCDD/Fの固体中と気体中の合計量 図4触媒フィルター使用時の総PCDD/F発生量の合計

<summary>

ダイオキシン削減に活性炭が一般的に用いられているが根本的な削減にはならない。よりよい方法は酸化もしくは還元触媒を利用した分解である。窒素酸化物対策に用いられている選択的還元触媒(SCR)ハニカムシステムがダイオキシンにも適用されている。しかしながら、高い初期及びランニングコストが活性炭の普及を遅らせている。最近高効率でダイオキシンの分解ができ、さらに排ガス中の塵をメンブランフィルターで除去できるREMEDIA酸化還元触媒フィルターシステムが市販化された。このシステムは欧州、日本、米国の広範囲で5年間のテストが行われた。この結果ダイオキシンの高い除去効果と容易なメンテナンス性と長い寿命が得られた。これはもっとも安価なダイオキシン排出対策である。

本報はダイオキシンモデル物質に粉末触媒を用いた実験室での結果と、フェニックスサービスのボルチモアにある医療系廃棄物の焼却施設の実証試験結果を報告する。実験室で用いたREMEDIA酸化還元触媒フィルターは酸化バナジウムと酸化チタンよりなる。触媒粉末を使用した実験室の結果と実証試験のどちらもREMEDIA触媒システムの非常に高いダイオキシン除去効果が示された。触媒によりダイオキシンが無害な二酸化炭素と水に分解される。フィルターの使用はとて効果がありもっとも厳しい排出基準の0.1ngTEQ/m³Nの達成も可能である。このシステムは長い期間失活することなく高い効果を発揮することができる。99%以上のダイオキシンと99.95%の粉塵を除去できるこのシステムは医療系及び一般廃棄物の排出抑制にもっとも効果的である。

<comments by translator>

粒子状物質に含まれている低濃度なダイオキシンを分解する方法として触媒型フィルターは有効である。今後は広い濃度範囲に適用可能な装置の開発などが望まれる。

<Volume page no.>

45,423-426

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English title>

Solvent-washing of dioxin-contaminated soil and ultraviolet treatment of the extracted dioxin

<Japanese title>

ダイオキシン汚染土壌の溶媒洗浄と抽出されたダイオキシンの紫外線処理について

<authors>

Kunichika Nakamiya, Kazuei Ishii, Koudai Yoshizaki and Tohru Furuichi

<key word>

dioxins, solvent-washing, ultraviolet treatment, agitation time, degradation

<Japanese key word>

ダイオキシン, 溶媒洗浄, 紫外線処理, 攪拌時間, 分解

<summary>

ダイオキシンは、最も有害な人工の化学物質である。特に日本において、ダイオキシンの汚染された場所が、8000 pg/lを超える汚染が焼却施設の場所で見受けられることである。汚染土壌は、環境からの汚染レベルを減少させるまで、又は手段の改良によって処理されるまで、蓄積し、あつめられる。

今の分析の基本は、汚染の合計が増大がしている(???)。従って、ダイオキシン処理手段の改良は、必要です。物理化学的処理手段は、大きなエネルギーと特別な施設構成を必要とし、巨額を投じることがダイオキシン汚染の大きな浄化を早く効果的に行うことになる。

溶媒抽出が、ダイオキシン汚染土壌を浄化するための費やされてしまう。この抽出は、どんな時にも特別な抽出機が必要で、ソックスレー抽出機で、有害な溶媒であるトルエンと、一度に数グラムの土壌を使う。加えて、抽出作業を行うのに16時間を要する。

それは、汚染土壌からいくつかのハロゲン物質を抽出するの試みるためである。アミドなどは、環境回復を意図してペンタクロロフェノールを抽出溶媒にエタノールを使う。加えて、Riet al.は、汚染土壌からジベンゾフランを抽出するにはいくつかの機能を持った溶媒が試されている。しかしそれは、95%のジベンゾフランを抽出するために24時間を要する。しかしながら、我々の知識ではそれらは以前のレポートで溶媒洗浄がダイオキシン浄化に使われていない。

紫外線照射は、溶媒に溶けたダイオキシンの浄化するための手段として最も使われてきたものの一つである。それらは現実に廃棄物浸出水のダイオキシン汚染の浄化の過程で大きなスケールで使われている。加えて、Horiiらは、ダイオキシンを効果的に分解するために紫外線照射と水酸基ラジカルを組み合わせている。

この報告で我々は、現在の汚染土壌から抽出されたダイオキシンの紫外線照射によって溶媒から浄化と分解をすることを記述する。

薬品と行程

使用物質

PCDD/PCDF STANDARD MIXTURE EDF-4931 (ケンブリッジアイソトープラボラトリー) は、ダイオキシンの計量のため(計量証明付きを?)使った。その他実験に使われた薬品は、総て化学グレードであった。

装置

Fig.1に、ダイオキシン抽出の為に土壌攪拌機と十分な紫外線照射器を表示した。

土壌

土壌は日本の大阪の能勢町の清掃組合周辺から採取された現実に汚染された土壌サンプルである。能勢からの汚染サンプルは、我々の研究所の公式データで概ね1万ピコグラムTEQ/Gのダイオキシンが見つかり、その土壌は600度で加熱することで20%の減量がなされた。抽出実験に使う前に、その土壌は乾燥し2mm格子で切り纏めて標準化した。土壌前処理として、抽出前に乾燥機にかけた。

準備と分析過程

抽出後、土壌の一部はソックスレーと溶媒で抽出し、手順は50mlトルエンと無水硫酸ナトリウムで抽出し、トルエンで溶解させて硫酸洗浄し、3gのシリカゲルでクロマトに掛けた。ダイオキシンは150mlのヘキサンで抽出し、100 μ lに濃縮した。これらの行為は100%近いスパイクダイオキシンを回収させる。

100 μ lから1 μ l出して、GC-MSで測定した。

結果と討論

ダイオキシン汚染土壌の溶媒洗浄

抽出実験は、最良の状態を決定するため10分間室温で実行する。土壌の溶解割合は、溶解したダイオキシンの溶けた量を基本に10%とする。A3.6g土壌サンプルは、40mlのスクリュウキャップテフロンチューブに加えられた（ダイオキシンが吸着するのを防ぐ）。次に、36mlの溶媒を、チューブに入れた。チューブの中で混ぜられて、RT-50（TAITEC, Co.Ltd.Japan）で27rpmで攪拌された。この手順でエタノールから土壌が分離され、チューブは日立のRC21（HITACHI, Co.jp.Japan）で3,000rpm 18°C（室温）で遠心された。その結果透明になったその相は注がれ、量を調整された。回数割合は、立てかけて注がれた液体から、土壌中のダイオキシンが集約された残存溶媒が決定された。テストした基本的な有機溶媒は、エタノール、メタノール、そしてアセトンで、配慮すべき事は抽出率をほぼ同じに（約40%）させることである。我々は能率的な抽出溶媒を選べなかったが、しかし、エタノールはこれらの溶媒の中で毒性が最も低く、それが土壌汚染洗浄溶媒として最も相応しいものとして選んだ。

攪拌時間と溶出温度は、予測された。抽出は、能率的なのは1分程度での残存レベルで、そして減少していく。総ダイオキシンの量からより36%の抽出率で達成できる。攪拌時間は1分と決定し、そして室温（20°C）からエタノールの沸点（78.3°C）を終点として可変させ、総量76%のダイオキシンが沸点のエタノールに抽出された。沸点のエタノールで1分の抽出を行うと、76%近いダイオキシンが汚染土壌から抽出される。

たとえ溶出温度が78.6°Cで大きなエネルギーを使ったようでも、それは現実には物理的な土壌温度と比較して完全に低いため、それを使うには流体と800°Cを超えて実行される加熱温度が不足する。加えるに、エタノールを蒸留して回収して再利用する時、沸騰は抽出後にし、そして濃縮は焼却浄化を高温で行うか又は他の物理化学的浄化手段により少量のカーボンダイオキシンの量を減らす事が出来る。エタノールの沸騰はエネルギーを使い尽くす過程や技術的な過程がない。我々はこれらから、抽出温度を78.3°Cに確定した

実用段階では、乾燥したダイオキシン土壌は、抽出過程が最も時間とエネルギーを消費する一つである。我々は汚染された土壌から抽出されたダイオキシンがエタノールの中の水の割合での影響を見積もることを試みる。水の割合は0~40%に変動させ、そして抽出率は20%の水の加減より見いだす。10%より水が少なければ、抽出率は減少した。これらの結果は、ダイオキシンが2,3,7,8TCDDの毒性換算量を基本に量られた時と同じだけ残存する。これらの結果は

ダイオキシン抽出率は、汚染土壤の水が抽出によって浄化される時に増大することを表す。さらに見積もると汚染土壤の含水量は、エタノールは、水とエタノールが20：80の割合で隠されて汚染土壤に加えられており、殆ど総てのダイオキシンはこの手順で汚染土壤からエタノールに抽出されるので、乾燥過程はこの手順では必要がないことが示される。

Fig. 2 は最前の抽出状態の元の能勢の土壤のダイオキシンの量的減少を表す。1分では、TEQは環境基準以下で、現在の一般的な日本の環境よりも減少する。

Fig.2 最善の溶媒で洗浄された汚染土壤のダイオキシンの減少

紫外線浄化によるダイオキシン汚染の低下

ダイオキシンの温度観測（radation？）のための紫外線浄化は、たくさんの良好な調査結果があり、必要な器具は幾つものメーカーから購入することが出来る。我々は稀に使われる高圧水銀ランプで汚染土壤から抽出したダイオキシンを減成させることを試みた。

低圧水銀ランプは、狭い範囲の波長を発し、多くの調査結果で使われてきた。高圧水銀ランプは広い波長領域を持つ。このタイプのランプからの照射の応答で、ダイオキシンは長時間ハロゲン化しない事によって劣化させられると思われる（データ表記無し）。始めてから60分近い段階で、ハロゲン化しない4価ダイオキシンが蓄積し始める。そしてこれらのダイオキシンは一層劣化する。その結果毒性はこの手法の60分後には現実には生成される。そして我々は光照射時間を90分と決めることに疑問の余地がなかった。

400ng/ml（エタノール溶媒）近い抽出されたダイオキシンが、1L中から埋立式ゴミ廃棄場とから流出し共役され、90分で作用が認められた（???）。テーブル1は減成した結果を表している。ブランクサンプル（0分）と比較すると、TCDDとTCDFは50%生成し、その意味することは、非ハロゲン化製品は、4塩化ダイオキシンを蓄積する。それはもしかすると、土壤からダイオキシンを抽出し、ダイオキシンの減成と共にたくさんの物質の妨害がある総てのこれらの結果から、紫外線浄化をするときは、特にこれらの高圧水銀ランプを必要とする事を予測させ、我々は注意深く汚染土壤の毒性増大に注意すべきである。

謝辞

我々は、日本の省庁や保健所や福利団体にお手伝いして貰った。我々は慈恵医科大学の杉サダヨリ博士、神奈川県立環境研究所のソダ イチ博士に感謝する。クボタ株式会社の加サトオ氏、ト・ワ化学のゴ・ダ ヒロ博士に感謝する。

<Volume page no.>

45,427-430

<section>

EMISSION CONTROL,AVATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English title>

DIOXIN DESTRUCTION EFFICENCY OF CATALYTIC FILTERS-EVALUATION IN
LABORATORY AND COMPARISION TO FIELD OPERATION

<Japanese title>

触媒フィルターのダイオキシン分解効率 - 実験の評価及び野外試験との比較

<authors>

Rorand Weber,Marc Plinke,and Zhengtian Xu

<Key Words>

catalytic filter system, dioxin destruction, dioxin/furan reduction, removal
efficiency, destyuction efficiency

<Japanese Key Words>

触媒フィルターシステム, ダイオキシン分解, ダイオキシン/フラン分解, 除去効率, 分解効
率

<captions>

図1 未使用触媒フェルトのラボテストと都市ごみ焼却炉実装触媒の除去効率 (RE)

図2 200 で触媒フェルト上に吸着したPCDDとPCDFの回収率

図3 MWIs使用後触媒フェルトの実験室とフィールドにおける除去効率の比較及び焼却 炉以
外のプラントで特殊条件下で

使用された触媒フェルトの除去効率と実験室で一週 間テストした効率の比較 MWIs = new
municipal waste incinerators

<summary>

ダイオキシン/フラン分解・除去用のREMEDIATION D/F 触媒フィルターシステム (W.L.Gore&
Associates, Inc.) の有効性について述べた。

未使用のフィルターを200 のステンレス製反応器で室内試験した結果、4 から 8 塩素置換体
のダイオキシン (PCDD) 及びフラン (PCDF)

の全除去効率は99%以上で、TEQ換算では平均99.6%であった。低塩素置換体ほど除去効率が
高く、また、PCDDの除去効率はPCDFより高い。

触媒フェルトの分析結果からPCDD/Fは殆ど分解されていた。この他、プラントで使用された後
のフィルターについても試験。

<comments by transrator.>

本報は触媒フィルターを室内試験する方法を開発し、焼却場等プラントの実装事例と比較する
ことが目的とされている。

試験は温度及び通過速度をプラントと一致させた条件でおこなわれ、REMEDIATION D/F触媒フィ
ルターは100,000ng/Nm³以上のの入り口濃度

に対し99%以上の効率を示し、フィルター上のPCDD/Fは殆ど分解されていることが示されて
いる。使用後のフィルタ - の試験で除去効率が

低い事例が示されているがafter poisoning in the fieldと記載されているのみであり、本
フィルターシステムがどのような条件には適合

しないのか記述されていないのは残念である。

<section>

45,431-434

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English title>

EFFECT OF SELECTED METAL OXIDES ON DECHLORINATION AND DESTRUCTION OF PCDD AND PCDF

<Japanese title>

金属酸化物によるダイオキシンの脱塩素と分解効果について。

<authors>

R. Weber, K. Nagai, H. Shiraishi, M. Ishida, T. Takasuga, K. Konndo, M. Hiraoka

<key words>

fly ash, dechlorination, hydrogenation, copper compounds, PCDD AND PCDF, metal oxide

<Japanese key words>

飛灰，脱塩素化，水素化，銅化合物，ダイオキシン，金属酸化物

<captions>

表1 脱酸素雰囲気で260℃,30分の条件で銅化合物5%加えたときのモデル飛灰（けい素，2%グラファイト）中OCDD 50ngの

脱塩素化

表2 脱酸素雰囲気で260℃,30分の条件で金属酸化物（5%水酸化カルシウムは10%）を加えたときとblank対象としてけ

い素とグラファイトを使用したときのモデル飛灰（けい素，2%グラファイト）中OCDD 50ngの脱塩素化

表3 脱酸素雰囲気で260℃,30分の条件で金属酸化物（5%水酸化カルシウムは10%）を加えたときとblank対象としてけ

い素とグラファイトを使用したときのモデル飛灰（けい素，2%グラファイト）中OCDF 50ngの脱塩素化

表4 脱酸素雰囲気で340℃,30分の条件で金属酸化物（5%水酸化カルシウムは10%）を加えたときとblank対象としてけ

い素とグラファイトを使用したときのモデル飛灰（けい素，2%グラファイト）中OCDF 100ngの脱塩素化

<summary>

酸素の存在下では200℃以上の温度でごみ焼却飛灰によるダイオキシンの新規合成が促進される。しかし，同じ温度範囲で

飛灰が塩素系芳香族の脱塩素及び水素付加を促進することも報告されている。金属，金属酸化物のうち脱塩素及び水素付加

の能力を示したのは銅，白金，ロジウムだけであるが，銅の化合物は飛灰中に100～5000ppm含まれる微量成分であり，飛灰

中に他の金属酸化物を選択して入れることでより高い脱塩素と分解能力が期待できる。モデル飛灰(MFA)はけい素に2%wtの

グラファイトと5%wtの目的金属（水酸化カルシウムは10%wt）を加えて作成した。銅の化合物は銅，酸化銅，水酸化銅を，

他の元素については飛灰の溶融課程での主成分である金属酸化物（酸化鉄，酸化亜鉛，酸化鉛，酸化すず，水酸化カルシウ

ム）を選択した。モデル飛灰を用いた実験で銅の化合物は260℃での実験で高い脱塩素化能力

を示した。酸化銅が銅や水酸化銅に比べて高い分解能力を示した。実験を行った化合物中では酸化鉄と酸化すずがもっとも高い脱塩素能力を示し、平均塩素数は7.5～7.7だった。OCDFはOCDDと比較して全ての場合において多く脱塩素化した。特にOCDFの1,9位は熱力学的に不安定なためOCDDの同じ位置より早く水素化される。化学反応においてはダイオキシンの骨格を形成する炭素の酸化数が塩素の水素への置換により変化する。

<comments by translator>

ダイオキシンの合成の際にも金属元素の存在により同族体のパターンが変化するという報告があり、金属元素の触媒作用を解明しダイオキシンの排出量を減らすという取り組みは意義がある。著者らは微量に含まれる元素の反応への関与を示唆しているが、果たしてppmオーダーの成分が反応に関与するのかという点の解明が必要である。

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

拡散の調整

<English title>

PCDD/F Diffusion Velocities in Polypropylene

<Japanese title>

ダイオキシンの、ポリプロピレンでの拡散速度

<authors>

S.Kreisz, H.Hunsinger, H.Seifert

<key words.>

PCDD/F, PP, Polypropylene, degrees of chlorination

<captions>

<main>

イントロダクション

近年 Forschungszentrum カールスルーエは、温度によって再生利用できる PCDD / F 除去システムを開発して、そのパイロットプラントでシステムの 実証稼働させた。このシステムは低い温度 (~ 8 0 ° C) において PCDD / F を吸収し、そして 1 3 0 ° C においては PCDD / F を 分離する。この吸収分離過程は、ダイオキシンの拡散速度が P P の温度の違いで決定されることにより、高度に制御される。

実験

PCDD / F サンプルングと分析のためのサンプル準備は、ヨーロッパのガイドライン EN 1 9 4 8 のとおりに行われた。すべて 同種の PCDD / F は、Promochem (Wesel , ドイツ) から取得した。異なった直径 (PP 0 1 : 1 - 1 . 4 ミリメートル, PP 0 2 : 2 - 2 . 8 ミリメートル, PP 0 3 : 4 - 5 ミリメートル) を持っている顆粒 (NOVOLEN N 1 1 0 0 , B A S F) が同質的に積み込まれた球形の PP はひとつの PCDD / F の量を定義した。

実験のセットアップは Fig. 1 に概略的に示される。PCDD / F - 装填されている PP 顆粒のそれぞれの 1 つのレイヤがオープンで並列にマウントされたガラスチューブに置かれた。ガラスチューブは規定された温度を部屋雰囲気によって渡された。吸収時間は 1 時間であった。吸収ガスは採取され、分析された。実験は、6 5 ° C , 8 0 ° C , 1 3 0 ° C で行われた。

結果

a) 1 3 0 の ° C における PP での PCDD / F の拡散速度

P C D D / F が集中し、吸収されたガスから、PPにダイオキシンが集中することが知られているが、その同属別の吸収度は、3つの違った粒子の大きさ毎に計算された。

式 : $\text{desorption rate} = c / c_0 \cdot 100\% \text{ per hour}$

Table 1: 1 3 0 の ° C における PCDD / F の 吸収 レート (% per hour)

PP片の直径の増加と共に吸収度が減少することは、明白である。

これらの減少度から、ダイオキシンの拡散速度は、固定された拡散仮定に基づいて計算させると、それらは 実験時間中PPの中に集約されたPCDD / Fは、交換されないと考えて良い。

表2で1種類であるのと類似の計算による拡散速度を表示した。

Table 2:130° Cにおける1種類である場合に類似したPCDD / Fの拡散速度 ($\mu\text{m} / \text{h}$)

PP顆粒を3段階に分けることによって計算された拡散速度誤差は測定限界以下になる。

b)PPでのPCDD / Fの拡散速度の温度依存

65° Cと80で行った実験結果は、130° Cにおいての結果に類似して計算された。同じくここで、顆粒の可変的な大きさから得られた結果は、良く一致した。

温度による拡散速度を比較し、数学的に異なった三つの大きさの顆粒で得られた。

表3で、平均拡散速度は、3つの温度の類属によって記載される。

PCDD / F 拡散速度の強い温度依存が、総ての温度の塩素処理に重要なことは注目すべき事柄である。

Table3:PPでのPCDD / F 拡散速度の温度依存 (dimension: $\mu\text{m} / \text{h}$)

結論

PPでのPCDD / F 拡散は強く温度と塩素処理の度合い両方に依存していることがわかった。これは専門的な過程に対する次の効果を持つ

- ・PCDD / Fが吸収されたPPの完全な再生 (顆粒サイズ4 - 5ミリメートル) のためには、塩素処理してあるPCDD / Fの特別の非常に低い拡散速度のための長い一定の時期を要する。
- ・より小さい直径を持っているPP顆粒 (~の1ミリメートル) の使用が専門的なプロセスでいっそう速い再生をもたらすであろう。

<comments by transrator>

PPによるPCDD / Fの吸収分離を温度により制御して、ダイオキシンを除去するシステムが開発されている。ダイオキシン類の脱着が温度制御のみで行えるため、PPが再利用でき、効率と安全性がより向上すれば素晴らしく、注目すべき技術である。しかし、この際におけるPPの劣化はどのようなであろうか。疑問である。劣化した場合焼却すれば良いのであろうがそれでは活性炭と同じであり、プラスチックを焼却することにも抵抗が在ろう。

<main(English)>

Introduction

In recent years Forschungszentrum Karlsruhe developed a thermally regenerable PCDD/F removal system and demonstrated the operability of the system in a pilot plant. This system is based on the property of polypropylene(pp) of absorbing PCDD/F at low temperatures (~ 80° C) and releasing the absorbed PCDD/F at temperatures of ~ 130° C. This absorption/desorption process is highly controlled by the diffusion velocity of PCDD/F were determined in PP at different temperature.

Experimental

PCDD/F sampling and sample preparation for analysis were conducted in accordance with the European guideline EN 1948 3. All PCDD/F congeners used were obtained from Promochem(Wesel,Germany). Nearly spherical PP granules(NOVOLEN N 1100,BASF) with different diameters (PP01:1-1.4mm,PP02:2-2.8mm,PP03:4-5mm) were loaded homogeneously with defined amounts of the single PCDD/F.

The setup of the experiment is shown schematically for Fig.1. One layer of each of the PCDD/F-loaded PP granules was placed in a glass tube which was mounted in parallel in an oven.The glass tubes were passed by room air at a defined temperature.The desorption time was 1 hour.The desorption gas was sampled and analyzed. The experiment was carried out at temperatures of 65° C,80° C,and 130° C.

Fig.1

Results

a)Diffusion Velocities of PCDD/F in PP at 130° C

From the PCDD/F concentration in the desorption gas and the known PCDD/F concentration in PP,the desorption rates of the individual congeners were calculated for the three different grain size: $\text{desorption rate} = \frac{c}{c_0} \cdot 100\%$ per hour

(c =PCDD/F loading of the desorption gas , c_0 =PCDD/F loading of the PP)

In Table 1 the percentage of desorption/hour of each congener is listed:

Table 1:Desorption rate'(% per hour)of PCDD/F at 130° C

The decrease of the desorption rate with increasing diameter of the PP particles is evident.

From these desorption rate the diffusion velocities of the PCDD/F were calculated based on the assumption of a stationary diffusion ,i.e.there is no change of the PCDD/F concentration in PP during the experimental time.

In Table 2 the calculated diffusion velocities of the single congeners are listed.

Table 2:Diffusion velocity($\mu\text{m/h}$) of single PCDD/F congeners at 130° C

For the three variably grained PP granules,the calculated diffusion velocities agree well within the limits of measurement accuracy.The decrease in the diffusion velocity with increasing degree of chlorination is clearly visible.

b)Temperature Dependence of Diffusion Velocities of PCDD/F in PP

The result of the experiments performed at 65° C and 80° C were computed in analogy to the results at 130° C.Also here,the results obtained for the variable sized granules are in good agreement.

To compare the temperature of the diffusion velocities, the arithmetic mean was taken from the values obtained for the three different grain sizes.

In Table 3 the mean diffusion velocities are listed for the individual congeners at the three temperatures.

A strong temperature dependence of the PCDD/F diffusion velocities must be noted for all degrees of chlorination.

Table 3: Temperature dependence of the PCDD/F diffusion velocities in PP
(dimension: $\mu\text{m/h}$)

Conclusions

PCDD/F diffusion in PP was found to be strongly dependent on both the temperature and the degree of chlorination. This has the following effects on the technical process:

- Complete regeneration of PCDD/F loaded PP (grain size 4-5mm) takes a long period of time due to the very low diffusion velocities in particular of the highly chlorinated PCDD/F.
- Use of PP granules with a smaller diameter ($\sim 1\text{mm}$) would result in a more rapid regeneration in the technical process.

<section>

45,438-441

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English title>

MECHANISM OF OXIDATION OF FURANS AND DIOXINS

<Japanese title>

フラン類とダイオキシン類の酸化機構

<authors>

Ralf WORNER, Phillipe RAMBAUD, Francois BARONNET and Paul-Marie MARQUAIRE

<Keywords>

Frans and Dioxins, oxidation, dibenzofuran

<Japanese Key words>

フラン類とダイオキシン類, 酸化, ジベンゾフラン

<captions>

図1, 図2 残留時間(250-900ms)と出口濃度(umol/L)との関係

<summary>

焼却時と近い条件においてジベンゾフランに対し実験を行ったところ、酸素2.1%条件では完全に分解せず、中間生成物が生じた。1次生成物は、ジベンゾフラノール(DBF-OH)とアセチルベンゾフラン(BF-C₂H)である。

この酸化反応には2つの並行した反応があり、低温部及び高温部での反応である(Fig)。この場合デノボ合成が

起こるので、完全な分解が必要になる。

<comments by translator>

焼却によるダイオキシン類の分解は酸化反応による中間体の生成であるため、デノボ合成を防ぐためには、

より分解が進む条件を作る必要がある。

<section>

45,441B-444

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English title>

DEGRADATION OF DIBENZO-P-DIOXIN WITH FUNGAL MANGANESE PEROXIDASE IN THE PRESENCE OF UNSATURATED FATTY ACID

<Japanese title>

不飽和脂肪酸存在下での菌性マンガンペルオキシダーゼによるジベンゾ-p-ジオキシンの分解

<authors>

Koichi HARAZONO, Yosio WATANABE, Takema FUKATSU and Ryuichiro KURANE

<key words>

dibenzo-p-dioxin(DD), degradation, fungal manganese peroxidase(MnP), fatty acid, white rot fungi

<Japanese key words>

ジベンゾ-p-ジオキシン, 分解, 菌性マンガンペルオキシダーゼ(MnP), 脂肪酸, 白色腐朽菌

<captions>

表1 各条件下でのMnPシステムによるDDの減少

表2 各脂肪酸の存在下でのMnPシステムによるDDの処理

図1 MnPシステムによるDDの処理におけるリノール酸の影響

図2 MnPシステムによるDDの処理におけるMn()の影響

<summary>

菌性酵素法による分解は芳香族などに有効であるが、MnP(Manganese Peroxide)はフェノール類に特異的に分解能を持つ。

MnPシステムによるDDの分解は、リノール酸(2mM)のような不飽和脂肪酸中のさまざまな条件下で起こり、H₂O₂生産酵素

系で8.7%分解する。DDの分解にリノール酸濃度は影響しない。Mn()濃度もDDの分解に影響しない。7種の不飽和脂肪酸中

でのDD分解について試験したところ、高級脂肪酸の方がより良くDDを分解した。DHAは24時間で40%のDDを分解した。MnPは

不飽和脂肪酸のMnによるペルオキシデーションを触媒する。白色腐朽菌と高級不飽和脂肪酸生産生物の共存下では、MnPシ

ステムによるダイオキシン類の生分解が起こっている可能性がある。

<comments by translator>

マンガンペルオキシダーゼによるダイオキシン類の分解は、条件を整えることにより環境負荷を小さく汚染土壌を浄化できる可能性がある。

<Volume page no.>

45,445-448

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English title>

SLURRY WET SCRUBBING: AN EFFECTIVE OPTION FOR SIMULTANEOUS PCDD/F, Hg AND ACIDIC GASES REMOVAL

<Japanese title>

スラリー湿式スクラバー：PCDD/F、水銀及び酸性ガスの同時除去のための効果的装置

<authors>

A. Bassetti, A. Bennardo, M. Bodini, M. Donega, E. Gambarotta, C. Maretto, R. Migilo, F. Podenzani, W. Tirler G. Voto

<Key Words>

slurry wet scrubbing, waste incineration plants, contaminants abatement

<Japanese Key Words>

スラリー湿式スクラバー、ごみ焼却施設、汚染物質除去

<captions>

図1

図2 要求排出量0.1ng TEQ/Nm³を可能とする最大ダスト排出濃度

図中直線は発生源（火葬場 焼却炉 金属プラント）を区分し、破線は個々のプラントを区分

図3 7つのプラントにおける生ガスとクリーン（浄化）ガス中のダイオキシン濃度

<summary>

<comments by translator.>

<Japanese title>

湿式スクラバー処理のスラリー；PCDD/F及び水銀と酸性ガスの同時除去のための効果的オプション。

<authors>

<captions>

1. イントロダクション

廃棄物焼却プラントの能力を転用して、送気管排ガスを処理して排除することは、環境に最大限留意するために必ず頻繁にそのプロセスを改良すべきである。このフィールドの研究の努力は、洗練された、そして分析的なサンプリングが目的を達して、そしてゼロ排出の目標を保証するために、装置をモニターするという状態で、いっそう効率的な、そして信頼性が高いシステムを開発することである。

この機構で、従来の大気汚染コントロール技術は、これまでのところ開発された特定の種類の汚染物質軽減にだけ適している。それ故、すべての汚染物質を取り去って、そして最も高い全体的な効率に達するために、一連の異なった装置そして／あるいは段階を予測することは必要である。この論文は我々が広く酸性の排気縮小のために汚染コントロール装置として、そして一般に

望ましい方法として用いられた湿式スクラッパ（WS）で有機的な微少汚染除去機能性を紹介することについての目的に関してした実験的な活動を記述する。従来の2段階のWSユニットがそれぞれHCl 5とSO₂ 20 mg / Nm³、そしてHg 0.01ミリグラムを確かに濃縮集中できる、しかし、入口の流れのがPCDD / Fを濃縮させない。更に調査は、スラリー溶媒がスラリーであるWSユニットの進展であるスラリーWetスクラッパ（SWS）1-3の設計基準に集中された。スラリーは、基本的に水に固体が懸濁し少々集中した物である。

SWSは、現在除去すべき、酸性のガス（HCl、ソックス、HF...）、重金属（Hg、Cd...）と有機的な微少汚染（PCDD/F,PCB...）のために有望な選択である。

WSの異なった形状が特許に記載され、そして現在の最先端（そんな実例のため、板型円柱ものが、Venturiあるいは渦巻きスクラッパだったり、泡円柱だったり、ジェットループ相互作用だったり水煙塔だったりした実例がある。）で知られている、しかし極めて少数のものが、前述の特定の応用のために手間が居る。上乘せられて除去されたダイオキシンの量を算定することは、構造上不変ではない組成のガスからの妨害や装置の設計要因によって、大変な負担を生む結果となり、困難である。

2.材料と方法

スラリー湿式スクラッパの形状によるダイオキシン除去効率は、Bolzano-ItalyのMSW焼却炉煙道ガスを通過する流れの作用によって

いくつかの測定をすることによって算定された。いくつかの煙道ガスとスラリー接触形態が、事前の技術的な査定から選択された。その選択は、腐食や汚れを最小限にすし、資金と最小な維持費によって容易な規模と効果を要因に導かれ、影響を与えられた。加えるに、ガス / 液体接触の目的がガス液体中間期領域の1式当たりの量を最大にすることであると考えることによって、最も高い中間期領域（ジェットループ作用）を供給する形状は選ばれて、その関係が証明された。実験的な装置組み込み：煙道管のガス / スラリーと接続された装置（ガラス製）、煙道管ガス抽出のための送風ファン（fun? fan）、必要な時液体循環を中断するためのポンプ、スラリーの温度制御のための冷却水の熱交換、表示のための補助装置、実行条件制御、温度、圧力、ガスとスラリーの流量、pH、流速安定化。2台の煙道管ガス採取輸送体（水素化珪素ガラスプローブ）が、接触装置の出入り口にある。実験的な手続きは次の通りであった：実験中の条件（温度、ガス流量、スラリーの除去又は流量、スラリーのpHを一定に保つ、など）が適切な状態にシステムをするために一定化させるべきであると考えられた；その後接続装置出入口において同時のサンプリングが始められた。PCDD / F分析がEN 1984年の方法に従って実行された。17の有毒な異性体の分析がHRGC - HRMSで行われた。特定のガスサンプリングに、Hgと酸が見いだされた。集められたHgと陰イオン（亜硫酸塩、硫酸塩、塩化物、フッ化物...）の結果は、それぞれ電位滴定とイオン交換クロマトグラフによって、再利用されている液体中で発見された。

新鮮で排出された（中空？）活性炭サンプルが、粒度分配の評価のためにレーザー分散回折と透過顕微鏡によって、そして重金属、特に水銀の飽和レベルの確定のために、特に蛍光X線によって分析された。セメントを基材にした不活性テストでは、飛灰とスクラッパから洩れた高活性な活性炭の含有残余している上で行われた。機会化学的浸出テストは、廃水が無害になるかあるいは化学物質の追加適量について確かめるために実行された。数学的なモデルが流動的な力学と大量の輸送効果を記述するために使われた。モデルパラメータは選択された条件を拡張して、そして、それらの性能を最適化するために適当な条件を得るための実験的なデータに合わせられた。1つの形状（ジェットループ作用）のために、計算の流動的な力学（CFD）シミュレーションが、オイラー / オイラー多相のアプローチを使って、システムの複雑な流動的な力学を記述させられた。シミュレーション範囲が排出装置と管から成り立つ、そして主な範囲は管（fig. 2）の中に泡ベッド長さとお泡柱の性格付けであった。

3. 結論と論議

実験的な装置入口の流れが $1 \text{ mg} / \text{Nm}^3$ の下にそして限界 $0.2 - 0.5 \text{ ngTEQ} / \text{Nm}^3$ で満足している PCDD / F によって完全に特別な問題によって特徴づけられる。それ以上の詳細が PCDD / F が主にガス段階にあることを示す、ただ 15 % より低い分数が特別な問題に関連づけられる。HCl の平均の集約と SO_x はそれぞれおよそ 500 と $40 \text{ mg} / \text{Nm}^3$ である、Hg 集中が 0.03 から $0.03 \text{ mg} / \text{Nm}^3$ まで非常に高い変動を示す。SWS が、それが PCDD / F 除去に使われるとき、

一方、水銀と酸性ガスでユニット容量が軽減されて使用量が縮減せず、良くなりさえする事は、強調さるべき事柄である。ダイオキシン除去効率が形状と採用された実行中の条件両方に依存する。

まず第一に我々は、スラリー除去するの上限効率の概念を実証するためにジェットループ作用を持つ一連のテスト（低いガス / スラリー比率に取り組んでいる泡円柱容器で排出装置をガス散水装置として用いている）をした。この装置は、中間期のガス / 液体が、装置に接触する範囲内で最も高い特性（亜硫酸ガス反応によって測定された $500 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ 未満の）を明らかにした。異なった温度レベルにおいてされたテスト結果が、活性炭含有量（表面積？）、固体微片寸法とガス・スラリー比率が数学的なモデルが示す事を実証した。さらに、高感度分析で、変数基準と運転条件を変える（fig. 1）間のシステムの仮想効率のについて調査された。基準除去許容量と、実験的証明は、吸入された排出ダイオキシンを、水銀と塩化水素をそれぞれ 0.001 と $1 \text{ mg} / \text{Nm}^3$ 以下にすると共に、 $0.005 \text{ ng} / \text{TEQ} / \text{Nm}^3$ (除去率 99%) 以下に減らすことが出来る。

他の実験形状は、噴霧塔型スラリー噴霧器としての 1 つの排出装置）とスラリー泡沫塔型であった。それぞれの SWS 形状が利点と特定の限界を示す、しかし一般的な主制御変数の効果は、同じである。ダイオキシン除去レベルが、温度や微片直径や高度な L / G 作動の低下により、活性炭の目標集中使用量を最小とし、95 % 以上に達することができる。非常に高い流速（表層ガス速度 $1 - 2 \text{ m} / \text{sec}$ ）で仕事をするときさえ、我々は出口のガス流あるいは浮揚する固体中に炭素微片の何らかの移動を観察しなかった。

非常に徹底的な条件（スラリー循環の上昇流速）で使われた後でも、活性炭はそれら固有の特性を維持した。顕微鏡は循環している液体の高い塩分の結果としてそして固体の上に吸収された有機的な、そして無機の化合物の内容によって予想される固化現象を証拠づけなかった。浄化排水からの残さの塵と固形物の不活性化 / 安定化のテストについて、活性炭の上昇量に加えられ、化学、そして機械の安定させられた固体の廃水の生成物の論述をするために研究の下にある。

（XRF によって）使い尽くされた活性炭試料の基礎の分析がいくつかの重金属が有機体の微少汚染と共に吸収されたことを明らかにした、これは円柱に送られなくてはならない水処理を軽くする。硫黄を付加された洗浄液の分子硫黄によって得られた分子（例えばコマーシャル TMT - 15、thiourea）が、重い金属の化合物を安定させた。湿式洗浄で除去された主な揮発しやすい金属の水銀とカドミウムは、このように同時に金属硫酸塩として沈殿し、活性炭に吸着された。それでそれらはほとんど完全に SWS の排出流から排除される。

1. 結論

既存の経験則から、SWS が適切なスラリースクラッパーデザインが応用される限り、ダイオキシン縮小のために効率的な選択であると思われる、そして、PCDD / F や重金属や酸性ガスの放出を制御することになっていくだろう。

それ故それは、乾燥活性炭素注入あるいは触媒変換のような、他のダイオキシン除去技術を代わりの解明する事を考慮することを意味する。SWS システムは同じく Hg 除去に重要な改良を与える。Dioxin outlet loading is reduced below $0.005 \text{ ngTEQ} / \text{Nm}^3$, with Hg a HCl below

residual level in water is below 0.01ppm without any other additional treatment.
ダイオキシンの出入りは、他に処理を行わなくても水中の水銀と塩化水素の残余レベルが
0.01ppm以下に減少すると共に 0.005 ngTEQ / Nm³ 以下に減らされる。

5.謝辞：活性炭供給に対しPICAに感謝する。

6.Reference

- 1.It.PatApplication MI99A00610
- 2.It.PatApplication MI2000A000407
- 3.It.PatApplication MI2000A000408
- 4.G.Ondrey,C.BUrcher:Chem.Eng,Aug.1999 pag.43
- 5.WO 92/19364
- 6.WO 97/49487
- 7.H.Ruegg,A.sigg:Chemosphere,Vol.25,N° 1-2,(1992)pp.143-148
- 8.Organohalogen Compounds Vol.40(1999),441-444
- 9.R.Migilio et al...Organohalogen Compounds Vol.40(1999),445-448
- 10.M.Giugliano et.al:Organohalogen Compounds Vol.40(1999),473-476
- 11.K.R.Westerterp et al.Chem.Eng.Sci.(1963),Vol.18pp.157-176

<main>

1.Introduction

Prevention,control and abatement capability of flue gas treatments at Waste Introduction plants for Energy conversion should necessarily undergo a process of continual improvement in order to meet the requirements of the Environment utmost respect.

防止、制御と送気管ガス治療の軽減能力が浪費イントロダクションプラントにおいてエネルギー変換のために必ず Environment 最大の点の必要条件を満たすための頻繁な改良点のプロセスを経験するべきである。

The efforts of the research in this field are to develop more efficient and reliable systems,together with sophisticated sampling and analytical monitoring devices, in order to achieve and guarantee the target of Zero emission.

このフィールドの研究の努力は、洗練された、そして分析的なサンプリングが目的を達して、そしてゼロ放射の目標を保証するために、装置をモニターするという状態で、いっそう効率的な、そして信頼性が高いシステムを開発することである。

In this framework,conventional air pollution control technologies,developed so far,are suitable only for specific kind of contaminants abatement.

この機構で、従来の大気汚染コントロール技術は、これまでのところ開発されて、汚染物質軽減の特定の種類にだけ適している。

Hence,in order to remove all the contaminants and reach

the highest overall efficiency, it is necessary to foresee a series of different device and/or stages.

それ故、すべての汚染物質を取り去って、そして最も高い全体的な効率に達するために、一連の異なった装置そして / あるいは段階を予知することは必要である。

This paper describes the experimental and modelling activities we have done with the aim of introducing organic microcontaminants removal functionality in a Wet Scrubber (WS), widely used as pollution control equipment and generally as the preferred way for acidic emissions reduction.

このペーパーは我々が広く酸性の排気縮小のために汚染コントロール装置として、そして一般に望ましい方法として用いられたぬれたスクラッパ (WS) で有機的な microcontaminants 撤去機能性を紹介することについての目的に関してした実験的な、そしてモデルをしている活動を記述する。

A conventional two-staged WS unit can reliably reach outlet concentration for HCl and SO₂ of 5 and 20 mg/Nm³ respectively and 0.01 mg/Nm³ for Hg but does not reduce PCDD/F concentration of the inlet stream.

従来の two-staged WS ユニットがそれぞれ HCl と 5 と 20 ミリグラム / Nm³ の SO₂ のために確かにコンセント集中に達することができる、そして Hg のための 0.01 ミリグラム / Nm³ しかしドーゾが入口の流れの PCDD / F 集中を減らさない。

Furthermore investigations have been focused on design criteria of a Slurry Wet Scrubber (SWS)¹⁻³, which is an evolution of a WS unit where the scrubbing liquor is a slurry.

さらに調査がこすって洗っている酒がスラリーである WS ユニットの進展であるスラリー Wet スクラッパ (SWS) 1 - 3 のデザイン基準に集中された。

The slurry is basically a low concentrated homogeneous suspension of lipophilic solids in water.

スラリーは水で基本的に lipophilic 固形物の低い集中した同種の停止である。

The SWS is a promising option for the contemporary removal of acidic gases (HCl, SO_x, HF...), heavy metals (Hg, Cd...) and organic microcontaminants (PCDD/F, PCB...).

SWS は酸性のガス (HCl 、 ソックス 、 HF . . .) 、重い金属 (Hg 、 Cd . . .) と有機的な microcontaminants の現代の撤去のために有望な選択である (PCDD/F, PCB...) 。

Different configurations of WS are filed in patents and are known in the current state of the art (such for instance plate type columns, Venturi or Vortex scrubbers, bubble columns, jet-loop reactors and spraying towers) but very few are those employed for the aforementioned specific application.

WS の異なったコンフィギュレーションが特許でファイルされて、そして現在の最先端 (そんなものが例えばタイプコラム、Venturi あるいは Vortex スクラッパ、泡コラムにめっきをして、原子炉とタワーにスプレーをかけることをジェット機 - 輪にする) で知られている、しかし極めて少数しか前述の特定のアプリケーションのために雇用される人たちではない。

Dioxin removal levels in addition are often difficult to be assessed, because performances are the result of superimposition of equipment design factors effects, constructive material interferences (memory effects) and non stationary flue gas compositions.

公演が装置デザイン要因効果の素晴らしい無理強いの結果であるから、追加のダイオキシン撤去レベルがしばしば算定されるために、困難である、動かない送気管ではなく、建設的な物質的な特許権争い (記憶効果) が合成物をガス処理する。

2. Materials and Methods

材料と方法

SWS configuration effects on the PCDD/F removal performances were assessed by making several measurements with a bench scale unit installed and operated on a bypass stream of the flue gas cleaning system of the MSW Incineration Plant in Blanzo-Italy.

取り付けられて、そして作用された裁判官スケールユニットといくつかの測定をすることによって、PCDD / F 撤去公演に対する SWS コンフィギュレーション効果が算定された 送気管のパスストリームによって Blanzo - イタリアで MSW 焼却プラントのシステムをきれいにしてむだ話をする。

Some flue gas/slurry contacting configurations have been selected as a result of a preliminary technological assessment; the choice has been guided and influenced by factors as easiness of scaling up and operation, erosion and fouling minimisation, capital operating and maintenance costs reduction.

若干の送気管ガス / スラリーと連絡を取ることで形状が事前の技術的な査定の結果として選ばれた、上がっているそしてオペレーション、侵食の、と、首都を営んでいる最小化とメンテナンスを汚している大きさを調整することの気楽さが縮小の費用がかかる（とき・から・につれて・ように）、選択はファクターによって指導されて、そして影響を与えられた。

In addition, by considering that the purpose of gas/liquid contactors is to maximise the gas-liquid interphase area per unit volume, the configuration that provides the highest interphase area (jet-loop reactor) was selected and proven as a reference.

加えるに、ガス / 液体 contactors の目的がガス液体中間期エリアの 1 式当たりのボリュームを最大にすることであると思うことによって、最も高い中間期エリア（ジェット機ループ原子炉）を供給する形状は選ばれて、そしてリファレンスとして証明された。

The experimental unit includes: a flue gas/slurry contacting device (glass made), a fan for flue gas extraction, a pump for scrubbing liquor circulation when necessary, a slurry/cool a water heat exchanger for temperature control and auxiliary devices for indication and control of operative conditions, such as temperature, pressure, gas and slurry flow rates, pH, make up and purge flow rate.

実験的なコースが含む：送気管のガス / スラリーと連絡を取っている装置（作られたガラス）、送気管ガス抽出のための楽しみ、必要であるとき、酒循環を取り消すためのポンプ、1つの温度制御のための水熱交換器 1 つのスラリー / 冷気と施行中の条件の表示と制御のための、温度のような補助員装置、圧力、ガスとスラリー流れレート、pH、が上がっているそしてページの流れレートを作る。

Two flue gas sampling trains (silanised glass probes) were located at the inlet and outlet of the contacting device.

2 台の送気管ガスサンプリング列車（silanised なガラス探索機）が入江と連絡を取ることで装置の出口において見つけられた。

Experimental procedure was as follows: operative conditions (temperature, gas flow rate, scrubbing slurry hold up or flow rate, pH slurry concentration, and so on) were held constant to properly condition the system; afterward simultaneous samplings were started at the inlet and outlet of the contacting device.

実験的な手続きが次の通りであった：施行中の条件（温度、ガス流れレート、をこすって洗っているスラリーつかみアップあるいは流れレート、pH スラリー集中、など）が適切にシステム

を左右するために不変であると考えられた；その後入江において同時のサンプリングが始められた、そして出口は連絡を取ることに装置についてである。

PCDD/F analysis were carried out according to EN 1984 method.

PCDD / F 分析が EN 1984 年の方法に従って実行された。

Analysis of the 17 toxic isomers were performed with HRGC-HRMS.

17 の有毒な isomers の分析が HRGC - HRMS で行われた。

Specific samplings of gas were taken for Hg and acidic gases analysis.

ガスの特定のサンプリングが Hg と痛烈なガス分析だと思い込まれた。

For a correct balance Hg and anions (sulphite,sulphate,chloride,fluoride...) were analysed in the recycling liquor too,by potentiometric titration and ion exchange cromatography respectively.
正しいバランス Hg と anions のために (sulphite 、 硫酸塩、 塩化物、 フッ化物 . . .) がそれぞれ potentiometric 滴定とイオン交換 cromatography によって、同じくリサイクルしている酒で、分析された。

Fresh and exhausted activated carbon sample were characterised by laser scattering diffraction and transmission microscopy for the evaluation of granulometry distribution and by X-Ray Fluorescence(XRF) analysis for determination of the saturation level with heavy metal,especially Hg.

新鮮な、そして疲れ切った活性化された炭素サンプルが granulometry 分配の評価のためにレーザーをまき散らしている回折と伝達 microscopy によってそして飽和レベルの決意のために重金属で、特に X - レイ蛍光発光 (XRF) 分析によって描写された Hg. 。

Tests of inertization with a cement based mixture were performed on flyash and residues from scrubber blowdown in the presence of elevated activated carbon content.

セメントによって基礎を置かれた混合を持っている inertization のテストが高質な活性化された炭素含有量の面前でスクラッパー blowdown から flyash と残余の上に行われた。

Mechanical and chemical leaching tests were executed in order to verify the conversion of the effluents to harmless matter or eventually to correct doses of additional chemicals.

機械の、そして化学物質をこし取っているテストが無害な問題への廃水の変換を確かめることか、あるいは結局は追加の化学物質のドーズを修正するために実行された。

Mathematical models have been implemented in order to describe fluid dynamics and mass transport effects.

数学的なモデルが流動的な力学と大量の輸送効果を記述するために実行された。 The

model parameters were fitted to experimental data in order to obtain a suitable tool to scale up the selected configurations and optimise their performances.

モデルパラメータは選択された形状を拡大して、そして (彼・それ) らの公演を最適化するために適当な道具を得るための実験的なデータに合わせられた。

For one configuration(jet loop reactor),Computational Fluid Dynamics (CFD)simulations have been made to describe the complex fluid dynamics of the system,using an Eulerian/Eulerian multiphase approach.

1つのコンフィギュレーション (ジェット機ループ原子炉) のために、計算の流動的な力学 (CFD) シミュレーションが、 Eulerian / Eulerian 多相のアプローチを使って、システムの複雑な流動的な力学を記述させられた。 Simulations domain

consists of the ejector and the vessel and the main scope was the characterisation of bubble bed length and bubble hold-up into the vessel(fig.2).

シミュレーションドメインが排出装置と船から成り立つ、そして主な範囲は船 (fig. 2) の中に泡ベッド長さと泡停滞の性格付けであった。

3.Result and Discussion

Experimental unit inlet stream is characterised by a total particulate matter below 1mg/Nm³ and by a PCDD/F content in the range 0.2-0.5ngTEQ/Nm³.

実験的なユニット入口の流れが 1 mg / Nm³ の下にそして限界 0.2 - 0.5 ngTEQ / Nm³ で満足している PCDD / F によって完全な particulate 問題によって特徴づけられる。

Further detail show that PCDD/F are mainly in the gas phase,only a fraction lower than 15% is associated to the particulate matter. それ以上の詳細が PCDD / F が主にガス段階にあることを示す、ただ 15 %より低い分数が particulate 問題に関連づけられる。

Average concentrations of HCl and SO_x are around 500 and 40mg/Nm³ respectively,Hg concentration shows very high fluctuations from 0.03 to 0.03mg / Nm³.

HCl の平均の集結とソックスはそれぞれおよそ 500 と 40 mg / Nm³ である、Hg 集中が 0.03 から 0.03 mg / Nm³ まで非常に高い変動を示す。

It should be underlined that when the SWS is used it shows PCDD/F removal functionality meanwhile it dose not reduce but even improves,the acidic gas and Hg abatement capacity of the unit.

SWS が使われるとき、それが一方 PCDD / F 撤去機能性にそれを見せることは下線を引かれるべきである ドーズが縮小しない、しかし互角である 良くなる、酸性のガスとユニットの Hg 軽減容量 。

Dioxin removal efficiency depends on both the configurations and adopted operative conditions.

ダイオキシン撤去効率が形状と採用された施行中の条件両方に依存する。

First of all we made a series of tests with a jet-loop reactor (using an ejector as gas distributor in a bubble column vessel working at low gas/slurry ratio)for a proof of concept and in order to verify the upper limiting performances of a slurry scrubbing.

まず第一に我々は概念の、そして順調な校正刷りがこすって洗ってスラリーの上級の制限するパフォーマンスを確かめるためにジェット機ループを持っている一連のテストを(排出装置を低いガス / スラリー比率に取り組んでいる泡コラム船の中のガスのディストリビュータとして用いている)原子炉にした。

This devise is characterised by the highest (500m²/m³ measured by the sulphite reaction) gas/liquid interphase area among the contacting devise.

これ 考案する ガス / 液体中間期エリアが連絡を取るこの間で考案する最も高い(人・もの)(sulphite 反応によって測定された 500 m² / m³)によって描写される 。

Result of tests done at different temperature levels,activated carbon content,solid particles dimensions and gas/slurry ratios validated the mathematical model.

異なった温度レベルにおいてされた、テストの結果が微片堅実な内容が大きさを計測する炭素

を活性化した、そしてガス / スラリー比率が数学的なモデルを実証した。

Furthermore, a sensitivity analysis has been made to check the simulated performances of the system while changing model parameters and operating conditions (fig.1). According to modelling results and experimental evidences dioxin outlet loading can be reduced even below 0.005 ngTEQ/Nm^3 (removal > 99%), with Hg e HCl below 0.001 and 1 mg/Nm^3 respectively.

さらに、敏感さ分析がシステムの仮定の遂行がモデルパラメータを変えることと、モデリング結果に .According する、そして実験的に条件 (fig. 1) を操作することがダイオキシン濃度荷積みを証拠づける間に、それぞれ 0.001 と 1 mg / Nm^3 の下に Hg e HCl と一緒に、減少した安定した大気 $0.005 \text{ ngTEQ / Nm}^3$ (除去 > 99%) であり得ることを調べさせられた。

Other experimented configurations were the spraying tower (one ejector as slurry sprayer) and the slurry bubble column.

形状がそうであった Other が実験した スプレーをかけることタワー (スラリースプレーとしての 1 つの排出装置) とスラリー泡コラム 。

For comparison we have also verified the performances of a conventional plate type scrubber, operated with slurry of activated carbon. 比較のために我々は同じく従来のプレートタイプスクラッパの遂行を確かめて、活性化された炭素のスラリーで営業した。

Each SWS configuration shows advantages and specific limitations, but more in general the effect of the main operative parameters are the same.

それぞれの SWS 形状が利点と特定の限界を示す、しかしいっそう将官、本管の効果、での施行中のパラメータは同じである。

Dioxin removal level can reach over 95%, dosing a minimum target concentration of activated carbon, reducing temperature and particles diameter and working with elevated L/G ratios.

ダイオキシン除去レベルが、活性化された炭素の最小目標集結を服用させて、温度と微片直径を減らして、そして高価な L / G 比率でうまくいって、95% 以上に達することができる。

We did not observe either transport of carbon particles in the outlet gaseous stream or solids flotation, even when working with very high flow rate ($1\text{-}2 \text{ m/sec}$ as superficial gas velocities).

Activated carbon samples, after being used in very drastic conditions (elevated flow rate of slurry circulation) maintained their original properties. 非常に徹底的な条件 (スラリー循環の高価な流れレート) で使われることが (彼・それ) らのオリジナルの特性を維持した後、炭素サンプルを活性化した。

Microscopy did not evidence agglomeration phenomena, expected as a consequence of the high salinity of the circulating liquor and by the content of organic and inorganic compounds absorbed on the solids.

Microscopy は循環している酒の高い塩分の結果としてそして固形食の上に吸収された有機的な、そして無機化合物の内容によって予想される固まり現象を証拠づけなかった。

Test of inertization/stabilization of dusts and solid residues from the waste water treatment, to which elevated quantity of activated carbon were added, are under study in order to give formulations for production of chemical and mechanical stabilised solid effluents.

inertization / 安定化についてテストをする について すす払いをするそして、活性化さ

れた炭素の高尚な量が加えられた浪費水待遇からの固体の残余が化学、そして機械の安定させられた固体の廃水の生産のために論述をするために研究の下にある。

Elementary analysis (by XRF) of exhausted activated carbon samples revealed that several heavy metals have been absorbed together with organic microcontaminants, this lightens the waste water treatment to which the column purge must be sent.

(XRFによって) 使い尽くされた活性化された炭素サンプルの基礎の分析がいくつかの重い金属が有機体の microcontaminants と共に吸収されたことを明らかにした、これはコラム浄正が送られなくてはならない浪費水待遇を軽くする。

Addition of sulphur derived molecules (for instance commercial TMT-15, thiourea) to the scrubbing liquor produces stabilised compounds of the heavy metals.

硫黄によって得られた分子 (例えばコマーシャル TMT - 15、thiourea) の付加が酒が引き起こすこすって洗うことに重い金属の化合物を安定させた。

Hg and Cd, the principal volatile metals removed in the wet treatment are in this way simultaneously precipitated as sulphates and absorbed on activated carbon, so they are almost completely removed from the purge stream of the SWS.

4. Conclusions

Operative experience shows that SWS system, as long as proper slurry scrubber design is applied, may be considered an effective option for dioxin reduction and it may also be used to contemporary control PCDD/F, heavy metals and acidic gases emissions. Hence it represents an alternative solution respect to other dioxin removal technologies, such as dry active carbon injection or catalytic convertors. The SWS system gives significant improvements in Hg reduction too. Dioxin outlet loading is reduced below 0.005 ng TEQ/Nm³, with Hg a HCl below residual level in water is below 0.01 ppm without any other additional treatment.

5. Acknowledgement: authors thank PICA for providing activated carbon samples.

6. Reference

1. It. Pat Application MI99A00610
2. It. Pat Application MI2000A000407
3. It. Pat Application MI2000A000408
4. G. Ondrey, C. Burcher: Chem. Eng., Aug. 1999 pag. 43
5. WO 92/19364
6. WO 97/49487
7. H. Rugg, A. Sigg: Chemosphere, Vol. 25, N° 1-2, (1992) pp. 143-148
8. Organohalogen Compounds Vol. 40 (1999), 441-444
9. R. Migilio et al.: Organohalogen Compounds Vol. 40 (1999), 445-448
10. M. Giugliano et al.: Organohalogen Compounds Vol. 40 (1999), 473-476
11. K. R. Westerterp et al.: Chem. Eng. Sci. (1963), Vol. 18 pp. 157-176

<Volume page no.>

45,449-451

<section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English title>

DEGRADATION OF DIOXIN BY FOUR BACTERIA AND THEIR CHARACTERISTICS

<Japanese title>

4種のバクテリアによるダイオキシンの分解とその特徴

<authors>

Ikuo SOUDA, Tohru FURUICHI, Kazuei ISHII, Kunitika NAKAMIYA

<key words>

Dioxin, degradation, Bacteria

<Japanese key words>

ダイオキシン, 分解, バクテリア

<captions>

表1 DBD, DBF, 1塩化DBDの分解(%)

表2 4株種によるKC-400(10,100ppm)の分解率

表3 4株種により分解される飛灰中のPCBとダイオキシン類の分解率

<summary>

既知のPCB分解バクテリア、田圃、納豆、ダイオキシン汚染土から抽出した4種のバクテリアの

ダイオキシン類の分解を検討した。SF-2001はKC-400及び飛灰中のPCBとダイオキシン類に90%以上

の高い分解率を示した。

<comments by translator>

バクテリアにより分解能力に差がある。高い分解率を示す株を培養することで、汚染浄化に利用できる

可能性がある。

<Volume page no.>

45,452-455

<section>

EMISSION CONTROL,AVATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English title>

CATALYTIC DIOXIN/FURAN REMOVAL FROM FLUE GAS STREAMS

<Japanese title>

排ガス流からの触媒（を用いた）ダイオキシン / フラン除去

<authors>

Marc Plinke,Keit Frisky,C.P.Ganatra,Michael Wilken,Horst Gass,Rorand
Weber,Yoshiaki Mogami

<Key Words>

catalytic filter system, S C R, dioxin/furan reduction, clean gas dust emissions

<Japanese Key Words>

触媒フィルターシステム, 選択的還元触媒分解, ダイオキシン / フラン分解, 浄化ガスダスト
排出

<captions>

図1 REMEDIA D/F 触媒システムの模式図

図2 要求排出量0.1ng TEQ/Nm³を可能とする最大ダスト排出濃度

図中直線は発生源（火葬場 焼却炉 金属プラント）を区分し、破線は個々のプラント
を区分

図3 7つのプラントにおける生ガスとクリーン（浄化）ガス中のダイオキシン濃度

<summary>

ダイオキシン / フラン分解・除去用のREMEDIA D/F 触媒フィルターシステム（W.L.Gore&
Associates, Inc.）

の有効性について述べた。最初にシステムを模式図により概説し、次に14のプラントにおける
試験結果から、

ダイオキシン排出濃度を0.1ng TEQ/Nm³以下にするためには高効率のダスト粒子の除去が必要
であることを示した

（約60%の施設で排出ガス中のダスト濃度を1mg /Nm³以下にする必要があった）。また、本
システムを3年以上設

置稼働させた7つのプラントでの実績を例示。

<comments by transrator.>

著者らはダイオキシン / フランの分解除去に関して粒子の除去（particulate control）が大切
な要素となるとし、

14のプラントでの調査結果を示している。しかし、ダイオキシン / フラン排出濃度0.1mg
TEQ/Nm³を達成するため

に必要な粒子低減量（最大可能粒子排出濃度：Maximum dust emission in clean gas）をど
んな手法で算出した

のかの記載が無いと、このことを示したとする図2が理解しがたいものとなっている。この
ために、ダイオキ

シン / フランの排出制御に粒子排出濃度がどのように関係するのか不明である。

<Volume , page no.>

45 , 456 - 459

<Section>

EMISSION CONTROL, ABATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English Title>

PROPERTIES OF A DIOXIN-DECHLORINATING MICROBIAL CONSORTIUM FROM AN ACIDIC SULFATE-RICH RIVER SEDIMENT

<Japanese Title>

ミクロバイアル内微生物群による硫酸酸性リッチの河川底質中のダイオキシン脱塩素化についての研究

<Authors>

Michael Bunge , Birgit Werner and Ute Lechner

<Key Words>

sediments,aquifers,microcosms,anaerobic bacteria,biotic/abiotic reactions

<Japanese Key Words>

底質 , 帯水層 , 微生物学 , 嫌気性微生物 , 生物 / 非生物的反応

<Captions>

図1 124 - T3CDDと123 - T3CDDの培養時間と脱塩素化率の関係

図2 1234 - T4CDDの分解経路図

<Summary>

ビターフェルト地区(ドイツ)はヨーロッパの古い工業地帯である。20世紀初め、特に塩素工業とアルミニウム工業が始まり、多くの河川底質、土壌及び帯水層が特に重金属、有機塩素化合物、例えばPCDD/F(乾燥重量で120,000 pg-I-TEQ/g)で汚染されている。

最近、我々はSpittelwasser湾のPCDD/Fが高濃度の幾つかの底質層から得た嫌気性雰囲気十分の培養試料が

1234 - T4CDD、123 - T3CDDそして124 - T3CDDを新たにそれぞれ添加することにより2

つの異なる脱塩素化が起こることを明らかにした。今回の研究の目的は、石炭採鉱地域から酸性硫酸リッチの排水がMulde川に流れ込み、

PCDD/Fで汚染されている「Leine-Durchstich湾」の底質から得た嫌気性微生物群により新たに添加した異性体がどのように

脱塩素化していくかを調べることである。塩素脱離に関して位置による特異的な差は、脱塩素化混合培地内の予備個体群の差によるもの

である可能性が高い。脱ハロゲン化培地は底質の添加なしで鉱物成分中で次々に7倍も変化する。結果から脱塩素化微生物は酸性の硫酸

を含む底質に存在することがわかった。それはすぐに見つけられるので、簡単に分解しないダイオキシン類の脱塩素化用混合培地も

PCDD/F濃度レベルが低い底質を濃縮して得られる。

<Comments by Translator>

筆者らは、Spittelwasser湾のPCDD/Fが高濃度の幾つかの底質層から得た嫌気性雰囲気十分の培養試料が

1234 - T4CDD、123 - T3CDDそして124 - T3CDDを新たにそれぞれ添加することにより2

つの異なる脱塩素化が起こることを明らかにした。このように嫌気性微生物を使ったダイオキシンの脱塩素化は今後実用化に向けて様々な底質試料について

検討し、特定のダイオキシンを脱塩素化分解できる種を培養しそのダイオキシン分解経路を把握することが重要である。

<Volume page no.>

45,460-463

<section>

EMISSION CONTROL,AVATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English title>

THE START OF PCB TREATMENT BY THE BCD PROCESS

<Japanese title>

B C D法によるP C B処理のスタート

<authors>

Yoshihiko INOUE, Mitsuhiro KINUGAWA, Hiroshi WADA, Masayoshi KITAGAWA,
Hisayuki TODA, Makoto TAKADA

<Key Words>

PCB's, BCD process

<Japanese Key Words>

ポリ塩化ビフェニール, B C D法

<captions>

表1 現在の日本のPCB排出基準

表2 処理条件

表3 環境汚染に関する許容値と処理施設の実測値

図1 BCD法の原理

図2 油中PCB処理法の概略図

図3 バッチ処理プラントの概要

<summary>

BCD法は、300～350℃で水素受容体、アルカリ、触媒を用いて脱塩素化によりPCBを処理するものである。著者らは藤沢市のプラント

においてBCD法により年間600kgのPCBを処理した。プラントにおける4時間処理後の油中PCB濃度は産業廃棄物の処分基準以下となる。

処理中の周辺大気中のダイオキシン類及びPCB濃度、プラント排ガス中のダイオキシン類、ビフェニル及びクロロベンゼン濃度を

測定したところ、周辺環境に影響のない低濃度であった。緊急時の安全性については、地震時にも周辺環境への漏れはなく、

オペレータの安全が保たれた。また、対応マニュアルの作成と3ヶ月毎の訓練によるオペレータの教育を行う。

<comments by transrator.>

BCD法によるPCBの分解は安全性が保たれているようであり、処理法として有望である。

<Volume , page no.>

45 , 464 - 468

<Section>

EMISSION CONTROL,AVATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English Title>

DECAY OF 2,3,7,8-CONGENERS IN DEPOSITION SAMPLES

<Japanese Title>

大気降下物試料中の 2 3 7 8 - 同族体の分解について

<Authors>

Raf De Fre and Rudy Van Cleuvenbergen

<Key Words>

decay,congeners,deposition samples,half life time

<Japanese Key Words>

分解 , 異性体 , 大気降下物試料 , 半減期

<Captions>

表 1 1999 年の 1 年間にモルで採取した大気降下物量 (pg/d/m²)

表 2 大気降下物試験期間中の標準添加回収結果 (%)

表 3 各異性体の半減期

表 4 30 日間の採取期間で計算された TEQ 喪失率

図 1 年間平均実測回収率と 30 日試料から計算した回収率

<Summary>

ダイオキシン類を含む大量の大気降下物は通常 , 1 月間ごとに採取される。

試料がこの 1 月間という期間ではかなり安定のままであるという報告もあり , また毎日採取した試料のデータ 30 日分の合計と 30 日間設置したままで採取した 1 試料のデータ値とは重大な差はないことを報告もある

そのため、今回、1 年の中で異なる季節の大気降下物試料の安定性を調査した。

その結果、一般的な傾向として、標準添加した異性体の回収率は冬場に高く、4 価から 8 価にいくにつれ増加する。

最も安定な物質である 2 3 4 6 7 8 - H 6 C D F と 1 2 3 4 6 7 8 - H 7 C D F を除いて、P C D D s は平均して P C D F s よりも分解しにくい。

異性体分布の分布パターンは、標準添加の場合は式 (1) : $Y = Y_0 \cdot \exp(-r \cdot t)$

で、試料の場合は式 (3) : $D \cdot t = y \cdot r \cdot t / (1 - \exp(-r \cdot t))$ ですべての季節において計算できる。

試料の分布パターンは排出ガスのパターンと大気降下物のパターンの違いほどの劇的なものではない。

我々の冬季期間のデータは、最も異なる分布パターンを示した。計算による違いには限界があり、典型的な排ガスの分布パターンを

大気降下物に当てはめることはできないが、このことは、大気環境での生成工程がより決定的に典型的な降下物分布パターンを形成していることを示している。

<Comments by Transrator>

筆者らは、1 年の中で異なる季節の大気降下物試料の安定性を調査し、30 日分 30 データの合計と 30 日間設置したままで採取した 1 試料のデータ値とは重大な差はないが

標準添加した異性体の回収率は冬場に高く、4 価から 8 価にいくにつれ増加することを解明した。また、大気環境での生成工程が大気降下物の分布パターンを形成しているというのは興味深い。

<Volume page no.>

45,468B-471

<section>

EMISSION CONTROL,AVATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English title>

BIODEGRADATION OF DIOXINS BY ACTIVATED SLUDGE

<Japanese title>

活性汚泥によるダイオキシンの生物分解

<authors>

Kunichika NAKAMIYA, Kazuei ISHII, Koudai YOSHIZAKI, Tohru FURUICHI

<Key Words>

Dioxin, degradation, activated sludge, denitrification

<Japanese Key Words>

ダイオキシン, 分解, 活性汚泥, 脱窒反応

<captions>

図1 ダイオキシン類の分解に用いた実験室規模の反応装置の模式図

図2 脱窒条件下でのダイオキシン分解の時間変化

図3 継続培養時のダイオキシン分解の時間変化REMEDIATION/F 触媒システムの模式図

<summary>

実験に用いた溶媒はpHを7.0に調節し、700mlの活性汚泥(SS=5000mg/l)を加え、外気と遮断した。

溶媒補給は350ml/dayに固定し、350ml/dayの排水を得、3日ごとにSS,DO,ORP,pH,NO₃量を測定した。

冷凍乾燥した汚泥はソックスレー抽出し、排水はトルエンで抽出した。クリーンアップ後濃縮した試料をGC-MS/MSで測定した。

以前の実験では活性汚泥中のSSに吸着したダイオキシン類の96%以上が1ヶ月で分解した。今回の脱窒条件のガラスカラムでの実験では

、GC-MS/MSの検出限界値以下までほとんどすべて分解した。

ダイオキシン類を600ng/700mlに固定し、0～5週培養した結果、1週でおよそ99%のダイオキシン類が分解し、TEQがワンオーダー下がった。

週まで継続して減少し、定量限界に達した(Fig.2)。水中のダイオキシン類は汚泥に吸着することにより非常に低い濃度まで分解する。

活性汚泥は1週で600ng/lのダイオキシン類分解能をもつので、150,000lの水を1週間で環境基準の4pg/lまで浄化することができる。

1週毎に600ngのダイオキシン類を加え、1～4週培養したところ、1週でおよそワンオーダーの減少が見られ、活性は4週持続した

(Fig.3)。TCEでは活性の最大値はその毒性によって減少したが、ダイオキシン類についてはむしろ増加した。これはこの方法がより大

きなスケールでも有効であることを示唆する。

同様に好気条件で4週培養したところ、およそ90%のダイオキシン類が分解し、酸素の存在がダイオキシン類の分解に影響することが示された。

<comments by translator.>

脱窒条件下での活性汚泥によるダイオキシン類分解は、実験室レベルでは高い分解率を示した。実験規模を拡大し、同様に高い効果があれば、実環境中の水について有効かもしれない。

<Volume , page no.>

45 , 472 - 475

<Section>

EMISSION CONTROL,AVATEMENT TECHNOLOGIES AND REMEDIATION-POSTERS

<English Title>

Removal Efficiency and Homologue Patterns of PCDD/Fs at Different sampling Points in MSWIs

<Japanese Title>

ごみ焼却施設の試料におけるPCDD/Fsの除去効果と同族体分布パターンについて

<Authors>

Jeong-Eun Oh , Yoon-Seok Chng

<Key Words>

removal efficiency,homologue patterns,MSWI,precursors

<Japanese Key Words>

除去効率 , 同族体分布パターン , ごみ焼却施設 , 前駆物質

<Captions>

図1 焼却施設Aのフロー図と採取地点

図2 焼却施設Bのフロー図と採取地点

表1 焼却施設の運転条件

表2 焼却施設AでのPCDD/Fsの分析結果

表3 焼却施設BでのPCDD/Fsの分析結果

図3 施設Aと他の10施設でのPCDD/Fsの同族体分布パターン

図4 SCR運転温度の違いによるPCDD/Fsの同族体分布パターンの比較

図5 施設Aの異なる場所でのPCDD/Fsの同族体分布パターン

<Summary>

2 焼却施設のそれぞれのSCR装置でのPCDD/Fs除去効果をTEQ値に基づいて計算した。

PCDD/Fs除去効果は焼却施設AではSDAで87%、バグフィルターで77.6%、そしてSCRで77%であった。

焼却施設Bでは活性炭注入口で約99%であった。活性炭の形状に関わらず多くの研究で活性炭がPCDD/Fsの除去効果

が高いと報告している。篠田は活性炭用いて99.9%のPCDD/Fs除去の高い効果を報告している。

それと比べると今回の研究では、活性炭注入がもっとも焼却施設からのPCDD/Fs除去に効果があるという結論であった。

他に、汚染制御装置としてSCRを持っている施設Aと施設Cについて比較してみた。

結果を図4に示す。平岡はPCDD/Fsの分解率は運転温度、空間速度、そしてSCRでの触媒の形状に依存していると報告している。

オーケーは実験では低い運転温度の場合でもPCDDsの分解効率と比較してPCDFsの分解効率の方がかなり高いと報告している

SCR運転温度は。施設Aでは205、施設Cでは320である。

結論として、このPCDDsとPCDFs間の分解効率の違いは、SCRの運転温度によるものと思われる。

これらの結果より焼却施設でのPCDD/Fs排出パターンは運転温度により変化するものといえる。

<Comments by Transrator>

筆者らは、2 焼却施設のそれぞれの S C R 装置での P C D D / F s 除去効果を T E Q 値に基づいて計算し、焼却施設での P C D D / F s 排出パターンは運転温度により変化するものと結論づけている。

しかし、同じく韓国人の Hyun cheoiらは運転温度に依存しないとしている (p.387-391) どちらが正しいか検討する必要がある。