

論文の内容の要旨

論文題目 ダイオキシン前駆体のリアルタイムオンライン計測技術の研究と
 ダイオキシン類直接計測への応用

氏 名 栗 林 志 頭 真

ダイオキシン類 polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/Fs) 及びその前駆体は深刻な環境汚染を引き起こすものとして社会的問題となっている。大気中への排出量の 40% 近くがごみ焼却炉からのもので、燃焼排ガス中の PCDD/Fs 及びその前駆体の発生は、通常は燃焼状態に起因しており、燃焼を安定にする制御システムが必要である。そのため、信頼性のあるオンラインのリアルタイムモニターが求められている。

本論文は、ごみ焼却炉燃焼排ガス中の有害物質であるダイオキシン類およびその前駆体を短時間でオンライン検出する高感度で実用的な計測装置を開発する目的で、真空紫外 1 光子イオン化法を行うマイクロ波励起真空紫外光ランプと、目的イオンを選択的に蓄積するイオントラップ及び飛行時間型質量分析器とで構成される分析装置に関する開発研究の成果をまとめたもので、5 章からなっている。

第 1 章は序論で、燃焼炉内のダイオキシン類濃度の指標として、従来の CO モニターに替えて、ダイオキシン前駆体をリアルタイムに計測することが必要であることを述べている。現在、実際のごみ焼却炉では CO, NO などの濃度をモニターして燃焼状態のコントロールを行っている。特に CO 濃度は、不完全燃焼の指標であり、CO 濃度が高く、PCDD/Fs 及びその前駆体の濃度が高い領域ではよい指標とされてきた。しかし最近の高温燃焼の炉では CO 濃度および PCDD/Fs の濃度が低く、CO 濃度と PCDD/Fs 濃度との相関が低いことが知ら

れている。一方ダイオキシン前駆体濃度はそのような低濃度領域でも PCDD/Fs 濃度とよい相関がある。

Fig.1 にごみ焼却炉で見られる燃焼排ガス中各種成分の濃度範囲の比較を示す。CO 濃度は ppm

(parts per million) 以上であるのに対し、ダイオキシン類は 0.1~100ppq

(parts per quadrillion) であり、約 9 桁の差がある。一方ダイオキシン前

駆体濃度は一般に PCDD/Fs 濃度の数 100 倍多い 10ppt (parts per trillion)

~1ppb (parts per billion) 程度なので、CO 濃度でダイオキシン類の濃度を推

定するよりも容易と考えられる。また濃度が PCDD/Fs 濃度に比べ 3 桁多いので、計測自体も PCDD/Fs 濃度の計測より容易である。従って、リアルタイムモニタリングする対象としては、ダイオキシン前駆体が有力で、ダイオキシン類濃度と相関がよく、ダイオキシン類よりも 3 桁程度高濃度なトリクロロベンゼン (T3CB) を指標とした。

本研究の主目的はごみ焼却プラントで実用できる、堅牢でかつ高感度なリアルタイムオンライン計測装置の開発であり、既往の研究をまとめた上で、開発する計測装置としては真空紫外 1 光子イオン化方式 (VUV Single Photon Ionization) が有力であることを、他方式との比較で示した。

第 2 章では本研究で試作した真空紫外光イオン化イオントラップ付飛行時間型質量分析装置 (VUV-SPI-IT-TOFMS) の詳細を述べている。Fig.2 に装置の構成を示す。塩素数が多いダイオキシン類および前駆体を効率よくイオン化できる 1 光子イオン化法の光源として、水素の Lyman 線 (10.2eV) を発光する堅牢で実用的な μ 波励起真空紫外光ランプを選定した。従来長時間の連続使用が難しかった真空紫外光透過窓 (MgF₂ レンズ) の劣化を防ぐため、OH ラジカルによるクリーニング法を開発して長寿命化を実現した。また、高感度化のために四重極型イオントラップ (Quadrupole IT) を採用し、IT 内での目的分子の選択的蓄積法として、目的イオンと違う質量をもつイオンを notched SWIFT 法によって消滅する条件と、中性分子との頻繁な衝突を誘起してフラグメント化をすすめて同質量の夾雑物イオンとの分離を行う tickle 法の条件とを実験的に把握した。なお、IT で選択的蓄積されたイオンは高分解能な Reflectron 型飛行時間型質量分析器 (TOFMS) で検出される構成である。

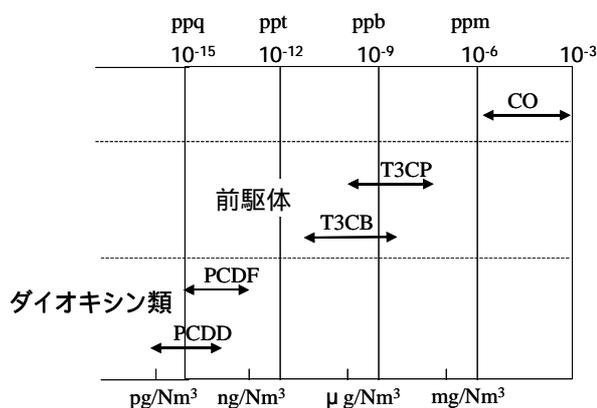


Fig.1 Typical distribution of concentrations of dioxins and the precursors in a

以上の結果から、夾雑物の多い実排ガス計測においても高感度化に分析できる要素技術での目処を得た。

第3章では、前章で試作した VUV-SPI-IT-TOFMS 装置を用いて、ダイオキシン前駆体 (T3CB) 計測時の最小検知感度と、実際のごみ焼却炉での実排ガス計測の試験結果について述べている。T3CB の標準ガスを用いて検量線を作成し、最小検知感度として 10pptv (18 秒間) を得ている。また実排ガス計測では、ガ標準スでは見られなかった新しいフラグメントの発生を観察した。新たに生じたこれらのフラグメントは、排ガス中に存在する 10-20% の H₂O の影響で標準ガスで得られるフラグメントから派生したものであることを実験的に示した。これにより、実排ガスでも計測感度の低下がなく使用できる計測技術を確立できた。

また、本装置は、実用中のごみ焼却炉で引き続き行った 7 ヶ月間の長時間フィールド試験で耐久性、実用性等を検証できた。

なおこれらの結果は、公表されている他のオンラインリアルタイム計測結果と比較すると、実用性、感度の高さの点で世界最高レベルの性能である。

第4章では、前章で性能を確認した本装置をダイオキシン類の直接計測に適用した研究結果を述べている。ダイオキシン類は 16 の同族体から成っていて全てを計測するには長時間かかるので、ダイオキシン毒性等

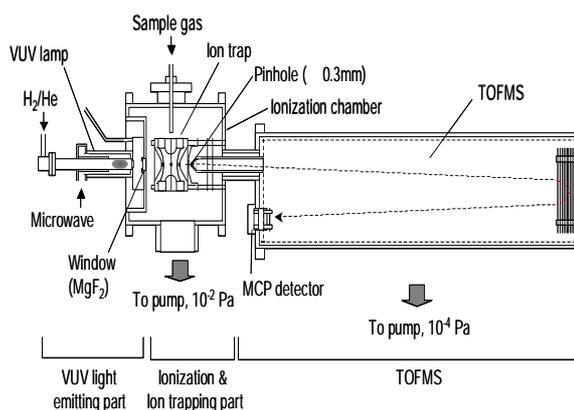


Fig. 2 Schematic drawing of the VUV-SPI-IT-TOFMS.

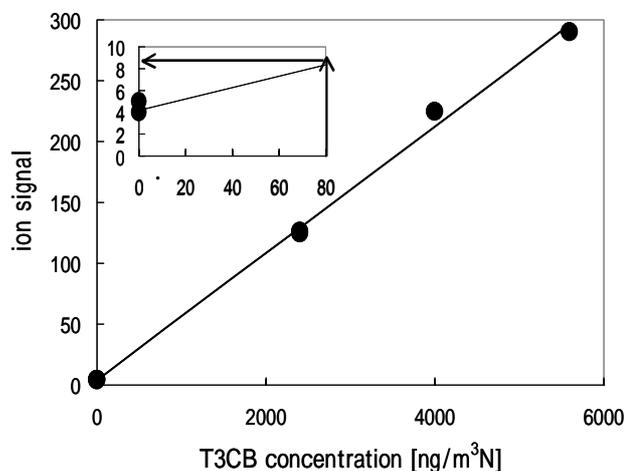


Fig.3 Ion signal intensities versus concentrations of T3CB standard gas

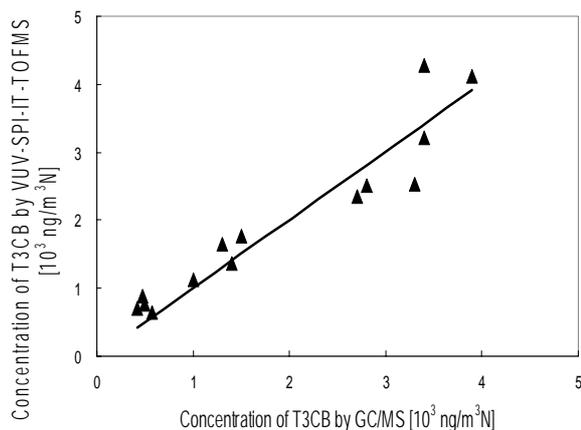


Fig. 4 Comparison between the concentration of T3CB by VUV-SPI-IT-TOFMS and by conventional measuring method (GC/MS)

量との相関が高い P5CDF 同族体に的を絞った。試作した計測システムは自動濃縮システムおよび GC 装置と本装置との組み合わせで構成されており、標準試料により検量線を作成して最小検知感度を求めたところ、1pg であった。

本システムを実用中のごみ焼却炉で試験し、検出間隔が 2~6 時間で連続的に高感度なオンライン検出ができることを確認した。また、引き続き行った 7 ヶ月に及ぶ長時間フィールド試験で耐久性、実用性等を検証できた。

第 5 章は研究の総括であり、試作及び試験により得られた知見と未解決の問題点を整理し、今後の展望について述べている。ごみ焼却炉燃焼過程で、ダイオキシン前駆体発生をリアルタイムでオンライン計測し、最適な燃焼条件を把握

することが重要で、それによりダイオキシン類の生成を抑制できる可能性がある。そのためのリアルタイムオンライン計測装置は本研究で開発できた。

また、本研究の成果を使って、ごみ焼却炉から排出されるダイオキシン類量を短時間でオンライン観測するシステムを開発した。その結果、今後の検出感度の向上によって、ダイオキシン類排出量の常時監視が実現する可能性を示すことができた。

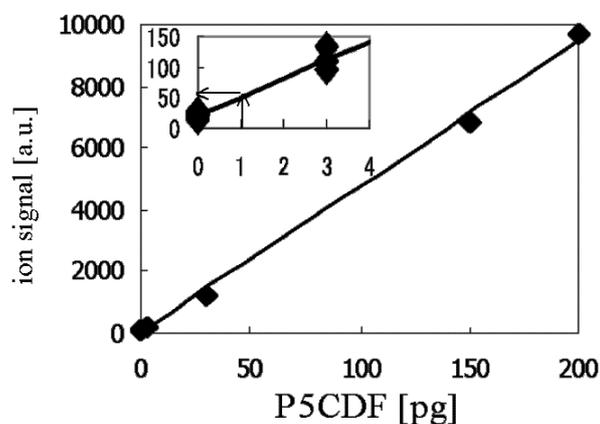


Fig. 5 Ion signal intensities versus concentrations of P5CDF.