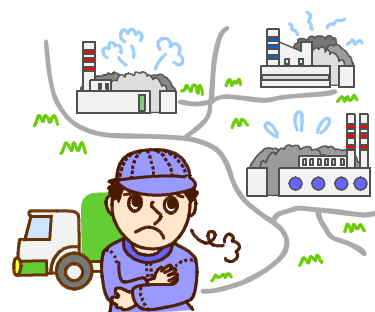


この装置は なに？

ごみ焼却で同時に生成する「ダイオキシン類のようなもの」をモニターする装置です

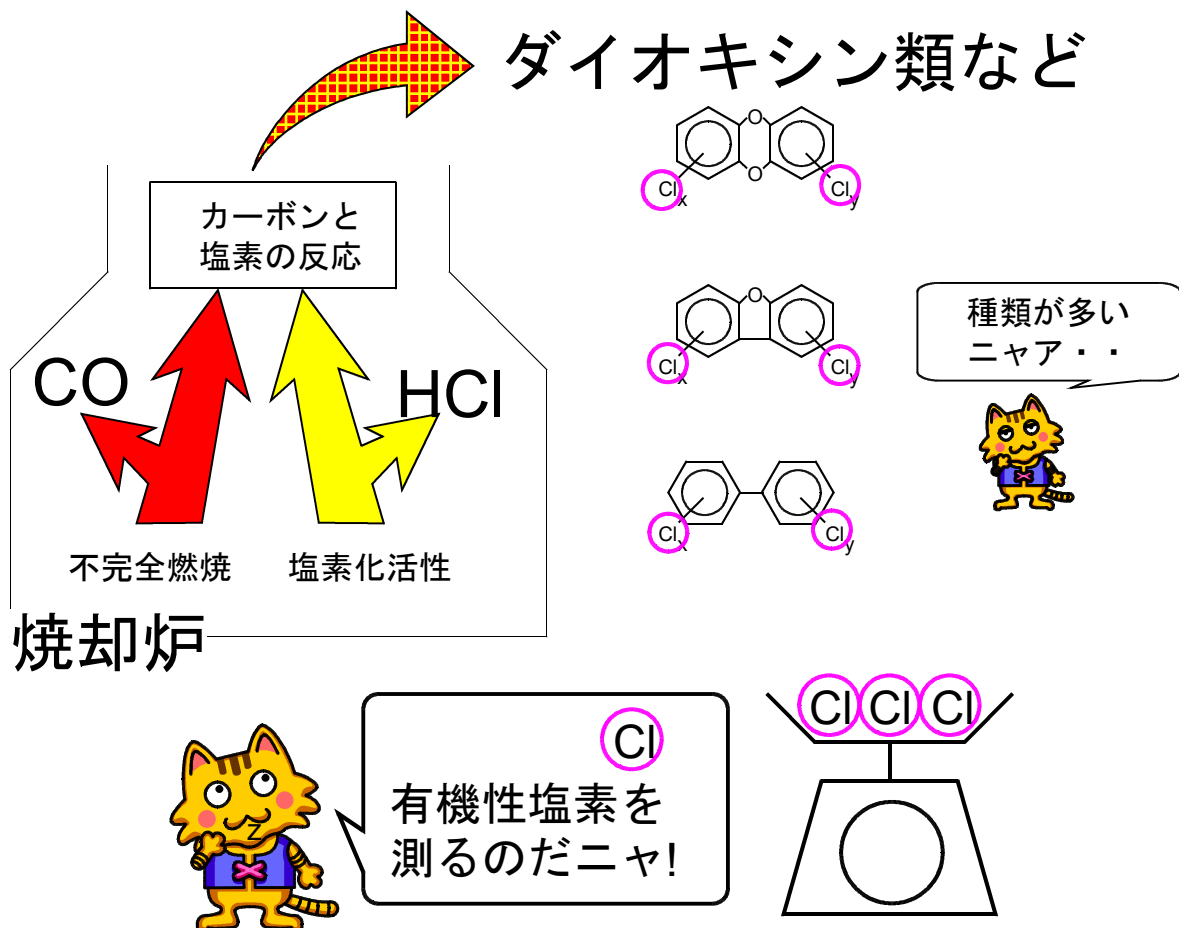
ダイオキシン類は、ベンゼン環を含む骨格に塩素が原子が結合したもので、無数の種類があります。その結合位置によって、毒性が大幅に違うので、分子の一つ一つを調べなければなりません。しかし、「ごみ焼却で生成するダイオキシン類」は、毒性のある形を狙って作っているわけではありません。「いろいろなものを作っている」うちに、ときどき、毒性のあるものを作ってしまうのです。



ですから、「ダイオキシン類を生成しないように制御する」ことは、「ダイオキシン類のようなもの」ができないように制御することです。いままでの経験から、

- | | |
|-----------------------------|-----------------------|
| 1 よく燃やす(排ガスに未燃分を多く残さない) === | 一酸化炭素(CO)ができないように制御する |
| 2 活性のある塩素をつくらない ===== | 塩化水素(HCl)で様子を推測できる |
| 3 金属表面になるべく灰を付着させない ===== | 有機塩素が増えないよう清掃に気をつける |
- が有効です。

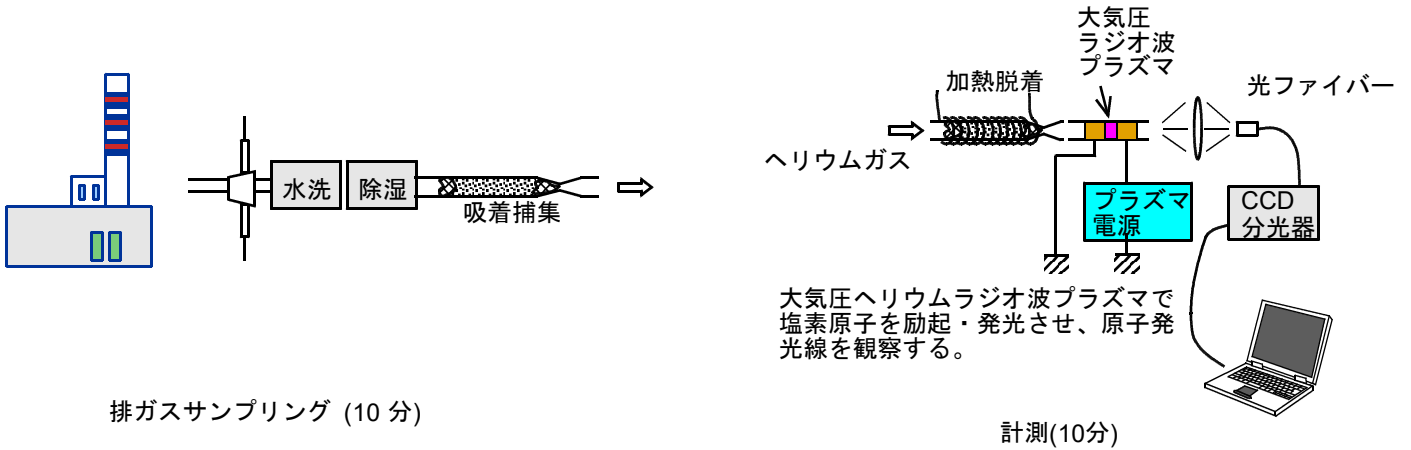
この装置は、「有機性塩素」を調べるものです。



計測のしくみ

有機性塩素を捕集する

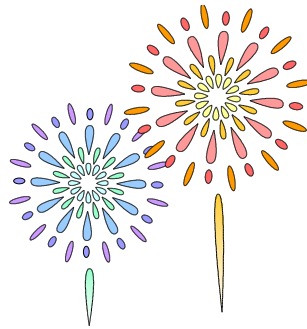
排ガス中の塩素は、ほとんどが塩化水素(HCl)です。塩化水素は水によく溶けますので、「水に溶けない揮発性塩素」を集めればよいことになります。揮発性物質の捕集には、テナックスなどによる吸着捕集がよく使用されます。吸着捕集後に加熱脱着させ、これを、「塩素を測るもの」に導入すればよいのです。



サンプリングから計測まで30分以内で完了するので、実質、リアルタイムでの計測が可能である。

塩素を測る方法

原子発光分析で測ります。原子にエネルギーを与えると、元素特有の発光が得られます(原子発光)。たとえば、銅の緑色、ナトリウムの黄色が有名で、花火の原理と同じです。



HANABI!

Excitation



Emission



Colour

塩素、臭素、フッ素などのハロゲン元素は、原子発光をさせるためには、とても強いエネルギーが必要です。酸素と炭素の炎よりも不活性ガスプラズマのほうがエネルギーが強く、なかでも、最もエネルギーが強いのが、ヘリウムです。



試料を注入できる大気圧でのヘリウムプラズマを作成する高周波電源、発光線を容易に分光・検出できる CCD-スペクトルメーターは、ともに 1990 年以降の半導体産業を牽引した技術を応用したものです。

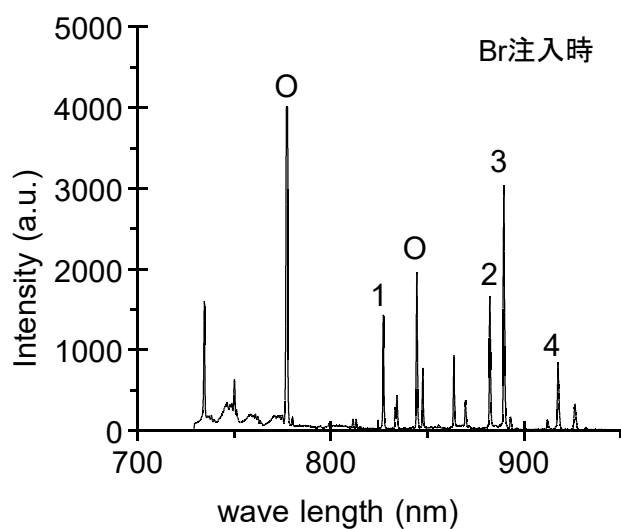
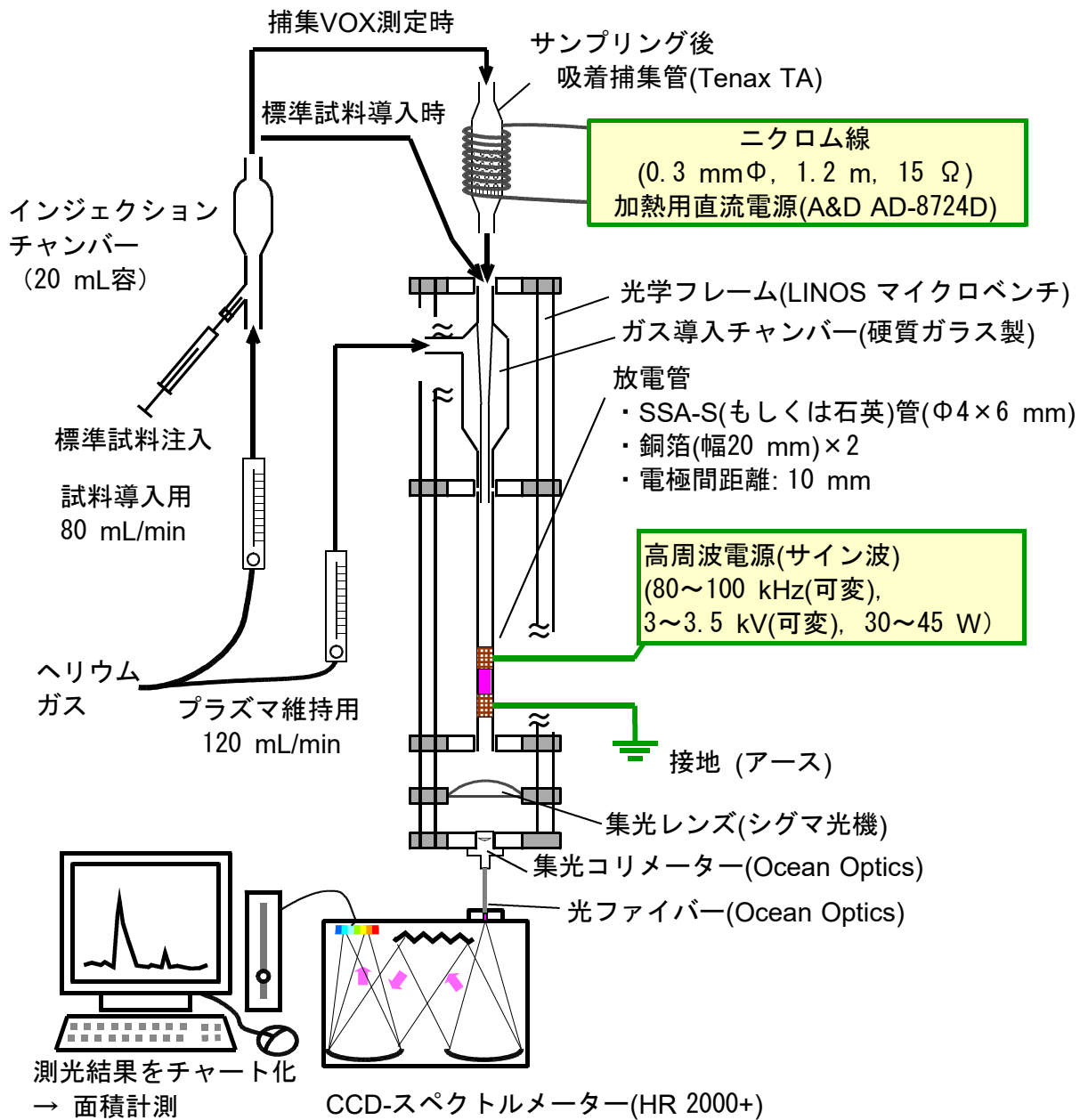


	電離電圧	準安定準位の電圧
He	24.58	20.62; 20.96
Ne	21.56	16.62, 16.72
Ar	15.76	11.53; 11.72
Na	5.14	
Cu	7.73	
F	17.4	
Cl	13.0	
Br	11.8	
I	10.5	

単位: V

↑
He is No 1!
ヘリウム

原子発光分析の原理



観測される原子線の波長

F	685.6	690.2	733.2	739.9*
Cl	833.3	837.6*	858.6	894.8 912.1
Br	827.2*	882.5	889.8	926.5
I	905.8*	965.3	973.1	

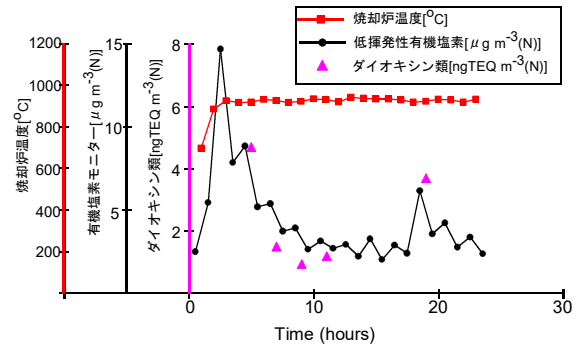
unit: nm

図 装置と得られるスペクトル

こんな用途で威力を発揮します

ダイオキシン類モニターとしての利用

廃棄物焼却スタートアップの際の、排ガス中ダイオキシン類(DXN)と低揮発性有機塩素(LVOCI)の相関を調べた。ともに、温度を上昇させるときに、急激に上昇し、温度を維持しているうちに次第に低値に安定します。ただし、焼却に変動が生じたときには、DXN、LVOCIともに上昇する様子が記録された。DXNの計測は結果が得られるまで2週間を要するが、LVOCIの計測は30分以内で終了する。そのため、運転管理の指標として、LVOCIが有効である。

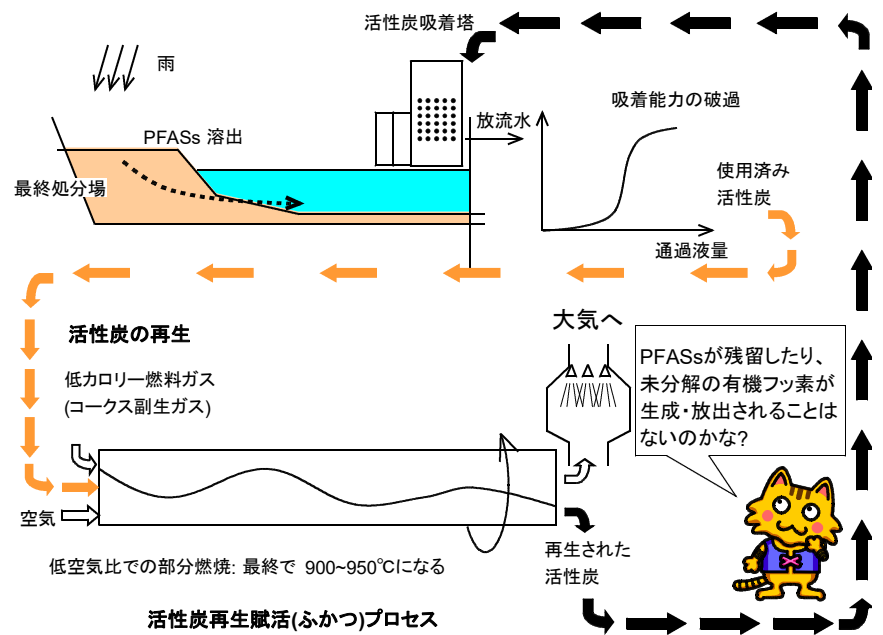


ダイオキシン類の濃度をリアルタイムで観測しながら、対策することが可能になる。

PFASs問題

PFASs(フッ素基をもつアルキル化合物)は、炭素骨格にフッ素が付加した「テフロン」などの製造の中間体もしくは副生物で、C-F結合が強固であるため、自然環境中で分解を受けることがない。1960年頃から世界規模で人体を汚染しつづけて、2000年に製造元がPFOS(PFASsの伝統的な一種)の製造中止を発表した。しかしその後、他種類のPFASsは製造・使用されている。自然界で分解されないPFASsは、「人間活動の行き着く先」である廃棄物処分場(埋立)にたどり着き、また、そこから流出する。

埋立地浸出余水の活性炭処理によってPFASsは捕集され、自然界への再流出を防ぐことができる。この活性炭を熱処理することで、PFASsを分解・無機化することができる。有機フッ素の残留を防ぎ、効果的に無機化する方法の開発に、このモニタリング装置が有効である。

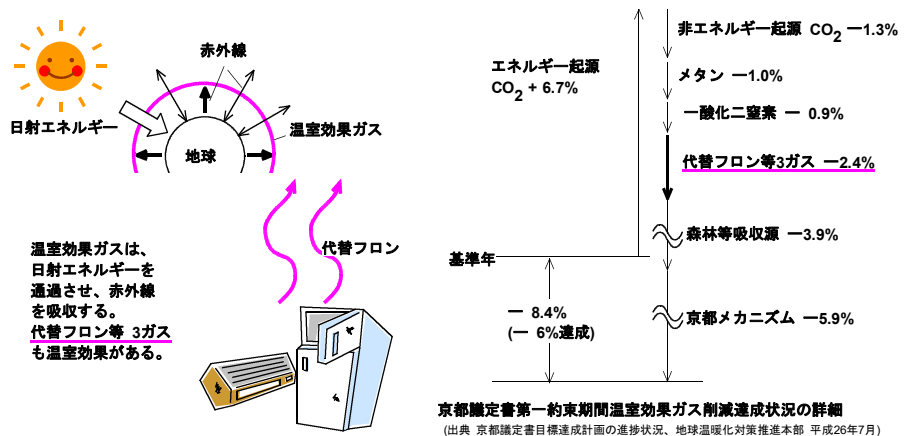


埋立地から溶出したPFASsは、活性炭吸着で捕まえることができるが、その後、大気に放出されてしまうのか、無機化できるのかを、包括的に調べることができる。

気候変動のFガス対策のツール

パリ協定以前の枠組みである「京都議定書」では、日本はマイナス8.4%のCO₂温室効果ガス削減を達成した。その中で、最も削減に寄与したガスは、Fガス(代替フロン等3ガス)である。熱操作機器やスーパーコンピューターや大型サーバーの冷媒として、今後も、Fガスや有機フッ素液体は不可欠である。

その放出レベルのモニタリング、捕集・破壊の確実性担保など、有機フッ素の計測を伴う。本装置は、この目的に合致している。

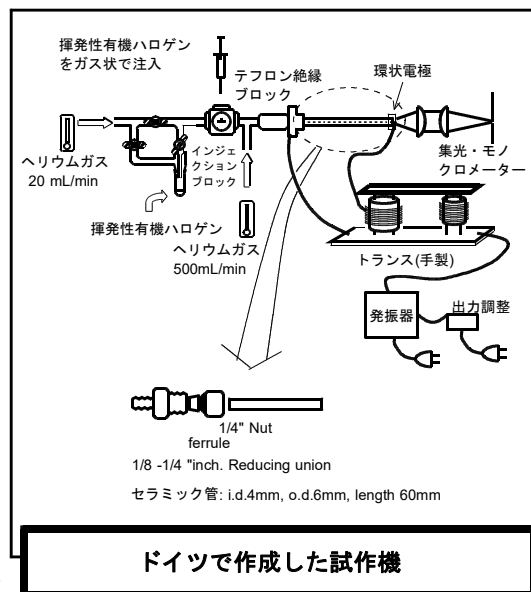


Fガス(代替フロン等)は、高い温室効果を持つ。京都議定書での温室効果ガス削減に、代替フロン類3ガス(Fガス)対策は大きく寄与した。

この装置のヒストリー

海外派遣での研究 展示者 渡辺は、大阪市役所在籍中に、海外派遣の機会を得た(1997-1998)。そのころ、廃棄物焼却と金属の挙動を研究していた。誰もがそうであるが、経験のある分野で派遣先を決めるものであり、乾式分解による金属分析の論文を著していたドイツ・ミュンスター大学 化学生物センサー研究所(ICB)の Erber 博士と連絡を取りあい、そこへ行く予定であった。金属の乾式分解方法が、廃棄物焼却の実験装置に応用できると考えたからである。しかし、その Erber 博士は渡独の数ヶ月前に異動してしまい、日本側では、その研究所へ行くことは決まっていたので、廃棄物分野と関連づけができそうな「ハロゲンのプラズマ発光分析」のグループ(グループ長:Dr Buscher)に迎えてもらうこととなった。当時、ダイオキシン類については、人の研究発表を聞く程度であり、まして、自分がその計測にたずさわることには、考えてもいなかった。

ドイツでの試作機の製作 実際に、ICB へ行ってみると、マイクロ波誘導プラズマ(MIP)の改良に関する研究が進んでいた。初めて見る MIP であった。しかし、廃棄物を取り扱う立場から見ると、MIP はあまりに繊細で、もっと骨太な方法が必要だと考えるようになった。ミュンスター大学の図書館で見つけたノルウェーの Pedersen-Bjergaard らの論文がその候補のように見えた。研究所の同僚に「この方法は一体何だ?」と論文を見せたところ、最初は、誰も理解できなかったが、MIP 改良の共同研究者 Dr Boehm(電気・電子分野)が、「試作機を作ってみよう」と応じてくれた。アルミ板に 2 本の鉄心を立て、鉄心に差し込んだ紙筒に電線を巻き付けただけのトランスに、使い古した発信器を取り付け、大気圧のヘリウムガスで放電させることに成功したのである。写真は、帰国直前に ICB の同僚と一緒に撮ったものである。この学士帽の飾りとして取り付けている鉛筆は、初めて放電を確認したときに使用した電極(鉛筆の軸に木ねじを取り付けたもの、木の軸は黒焦げになっている)である。



ドイツで作成した試作機



研究所のメンバーたちと

日本での製作と進歩 日本に帰国する際に、この試作機を購入して持ち帰りたいかったが、航空機に持ち込むことも、関税を通過することも困難なため、許可を得て日本で製作することとした。電源を製造できる会社を探し、CCD 付スペクトルメーター(1990 年代後半に実用化されたもの)を導入した。明石の電源製作会社「ハイデン」は、ヘリウムでの放電は初めての仕事だったが、それまでのプラズマ技術を応用して、直接放電から大気圧バリア放電に改良した。2000 年になって、データ転送が PCMCIA カード経由から USB 接続になり、現在の形になった。この「半導体技術がもたらしたシンプルな原子発光分析装置」は特許化され、「分析化学」誌 50: 163-167(2001 年)に掲載され、その年の論文賞を受賞した。現在は、廃棄物焼却排ガスのダイオキシン類指標物質の計測や、有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊に関する研究に使用している。



「鉛筆と木ねじ」が最初の電極