

ンゼンに関してはパーミエーションチューブを用い、*o*-クロロフェノール、クロロベンゼンおよびn-オクタンに関してはディフュージョンチューブを用いた。用いた各チューブの種類と各物質の拡散速度を表4.2.1に示す。

拡散速度の数値をもとに1 l/minの希釈ガスを供給するとき、このパーミエーターから生成するガス中の前駆物質濃度は、計算上ベンゼン：200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、*o*-クロロフェノール 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、クロロベンゼン：260  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  およびn-オクタン：218  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  となる。

表4.2.1 前駆物質供給に用いたチューブ

物質	チューブ	温度(°C)	拡散速度 ( $\mu\text{g}/\text{min}$ )
ベンゼン	パーミエーションチューブ	50	4*
<i>o</i> -クロロフェノール	ディフュージョンチューブ D-30	50	4*
クロロベンゼン	ディフュージョンチューブ D-01	50	5.19
n-オクタン	ディフュージョンチューブ D-10	30	4.35

\* 推算値、他は実測値。

#### ウ. 運転方法

実験装置の運転は図4.2.3に示す手順で行った。

### ③ 灰の造粒および試験方法

#### ア. 造粒方法

造粒方法として、水添加造粒法およびロールプレス法の2通りの方法を検討した。

水添加造粒法では、攪拌流動層造粒機（ニューグラマシン）を用いて灰試料1kgに水を250mlの割合で加え、350~700rpmで約20分間攪拌することにより造粒し、乾燥させた。造粒された灰の径は1~7mmである。

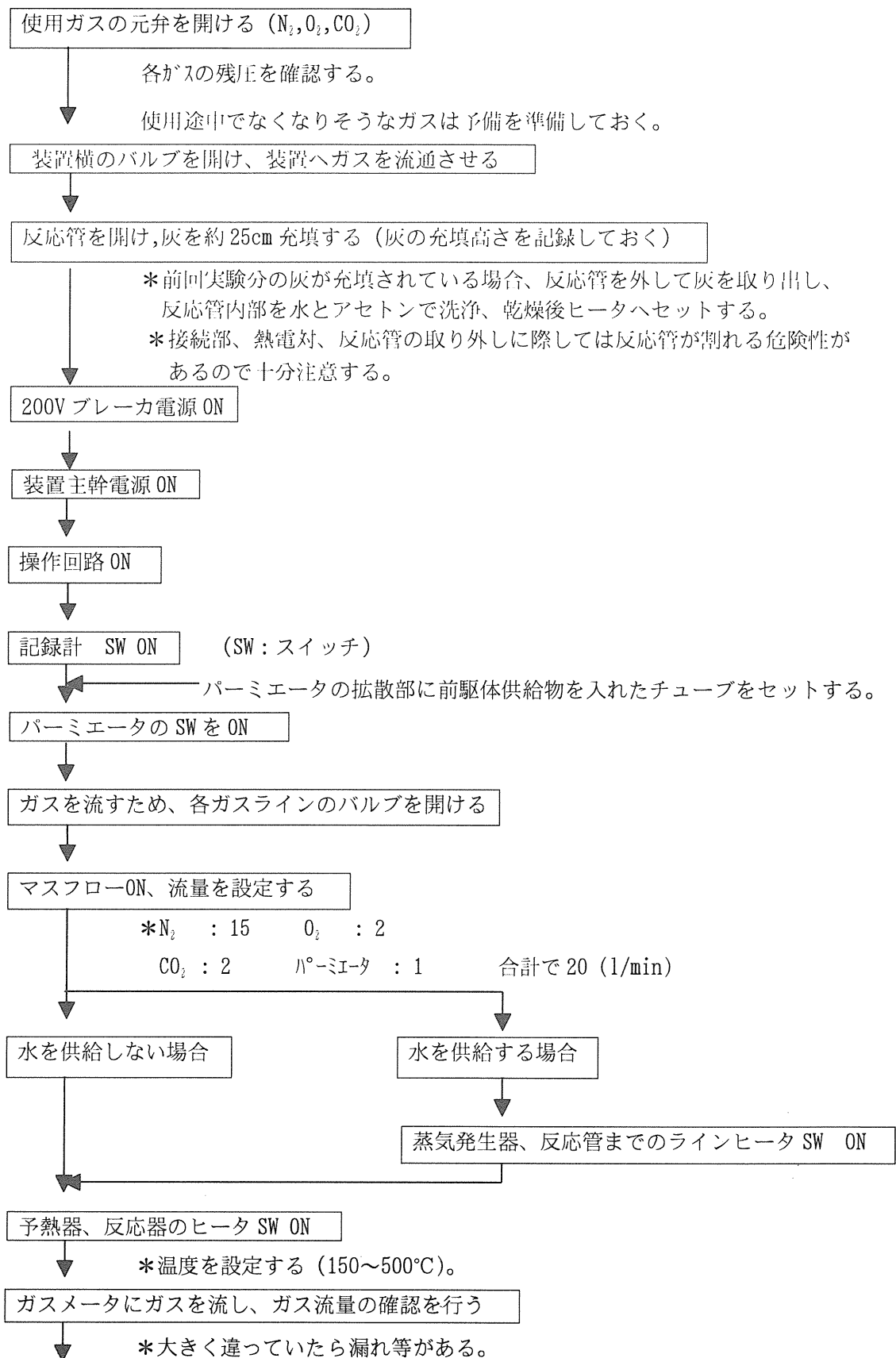
ロールプレス法では、乾式圧縮造粒機（ロールプレス）を用いて、バインダーとなる添加物は使用せず灰試料をロールの間に2回通して加圧することにより成形した。生成物は厚さ約1mm、一片約10mmの板状物である。

#### イ．粒径分布および強度

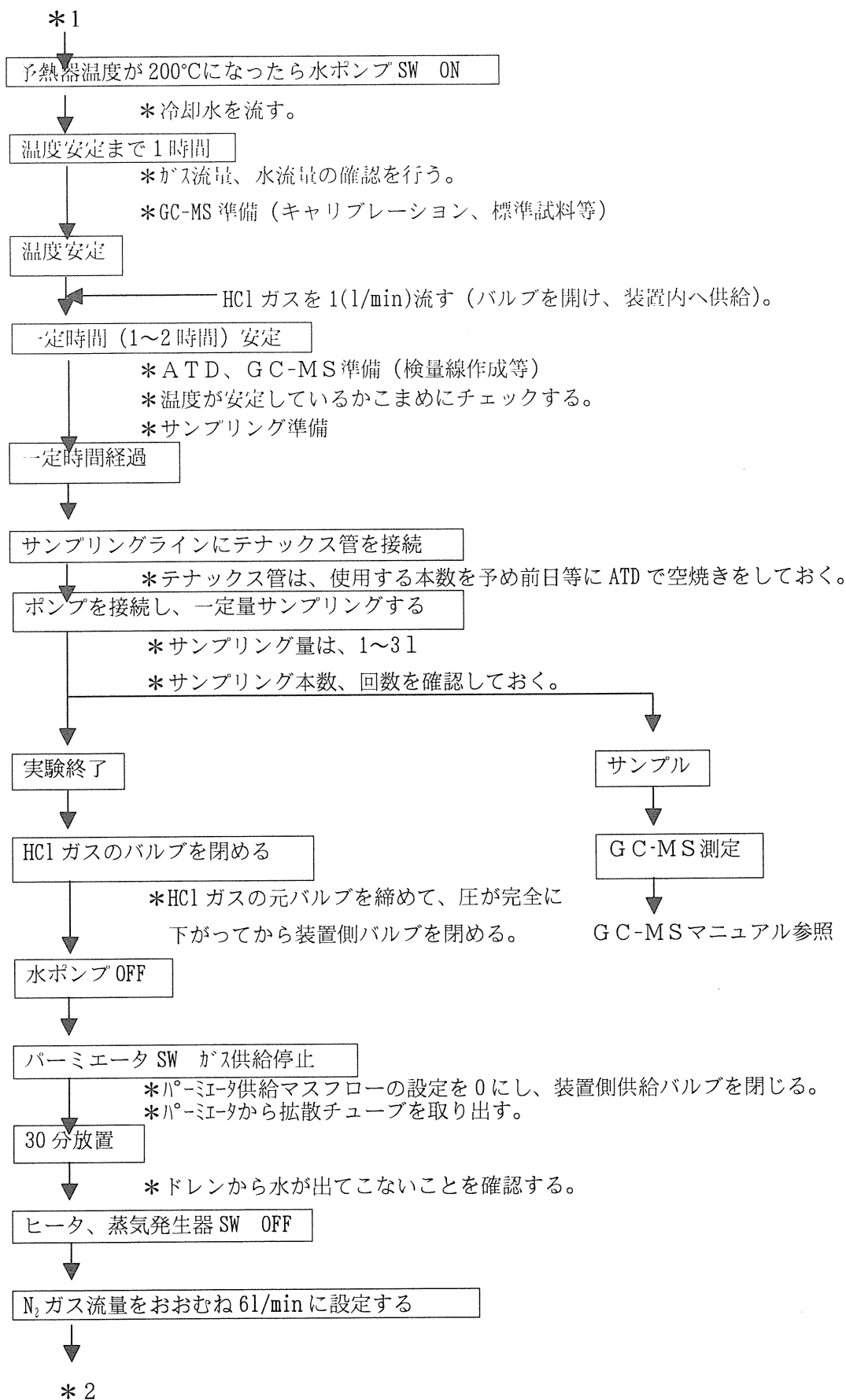
水添加造粒法で灰A-1およびA-3の2種類を造粒したものについて、工業用ふるいを用いて粒径分布を求めた。また、造粒物の機械的な強度は、ガラス容器内に試料を入れ、往復振とう機を用いて振とうし、振とう後の形状と粉状化の度合いを観察する方法により検討した

#### ウ．造粒試験前後の組成変化

2通りの造粒試験の中で、とくに水添加造粒法は水を添加することから水溶性の成分が溶出すること考えられた。そこで、造粒試験後の試料中の金属類などの無機成分を分析した。



\*1



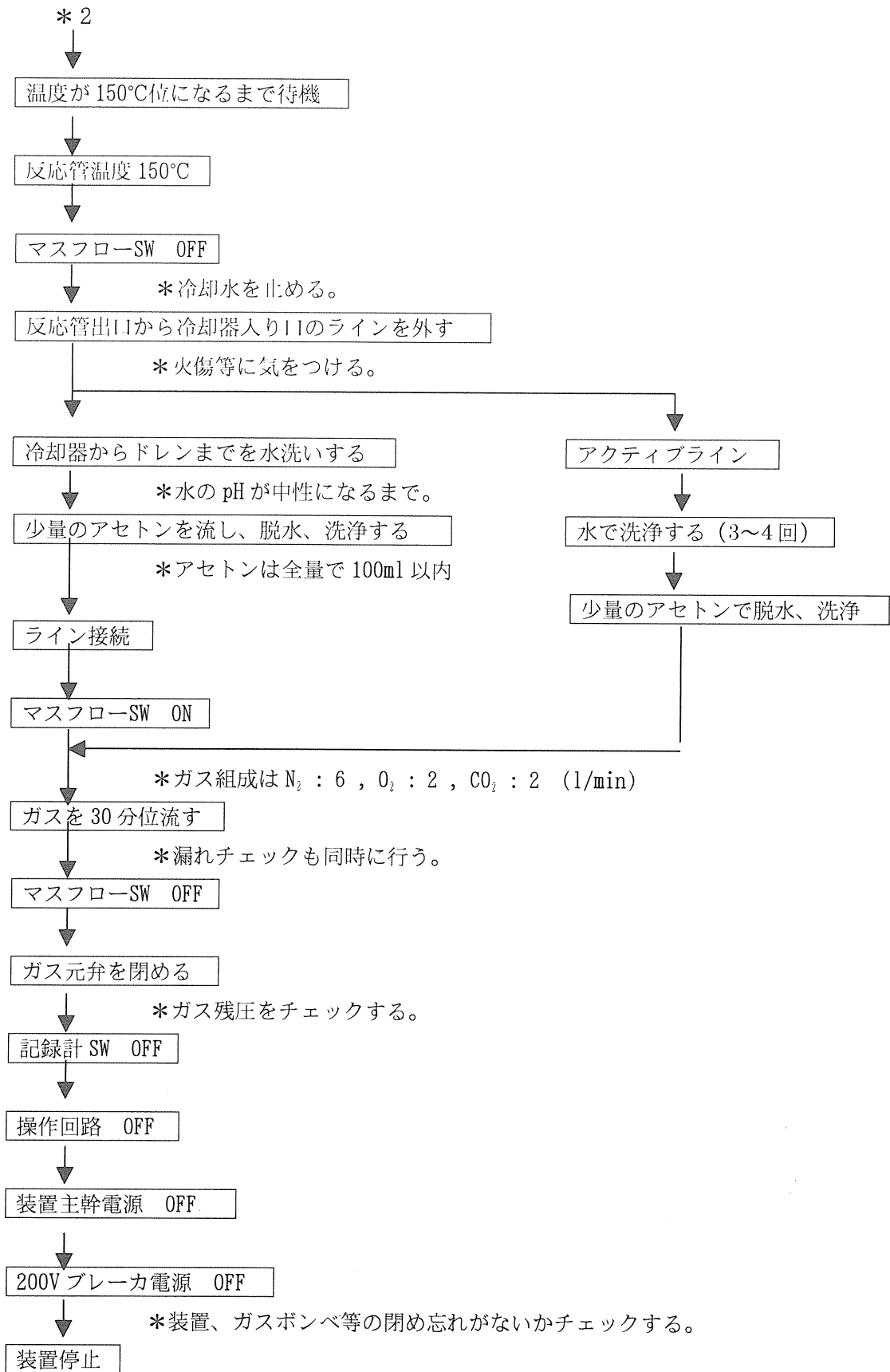


図 4.2.3 装置運転手順

### (3) 測定方法

#### ① ダイオキシン類および関連化合物

##### ア. サンプルング方法

###### a) ガス試料

ガスのサンプルングは、測定物質に応じて反応管出口側の2か所で行った。すなわち、ダイオキシン類の精密な測定と、クロロベンゼン類の簡易測定およびVTOX（揮発性全有機ハロゲン化合物）の測定の各々について異なる場所でサンプルングを行った。また、反応管の入口側においてもサンプルング用の枝管（テフロン製）を設けて、供給しているp-クロロフェノールの濃度を必要に応じて測定した。

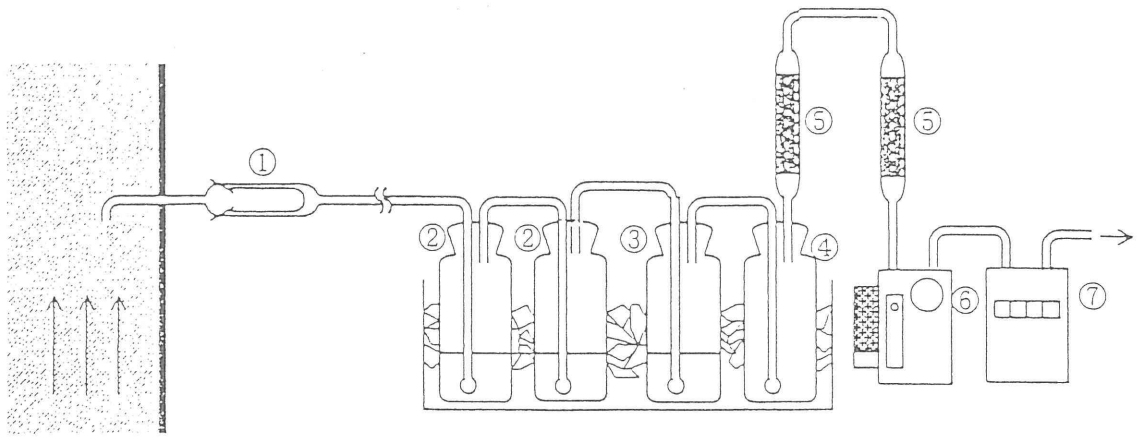
図4.2.4にダイオキシン類のサンプルング方法を示す。また、写真4.2.1には実際のサンプルング系を示す。サンプルングは円筒ろ紙で粒子状物質を捕集し、吸収液を入れたインピンジャーとXAD樹脂吸着カラムによりガス状で存在する成分を捕集した。採取ガス量は4時間で2m<sup>3</sup>程度、すなわちサンプルング流速として8l/min程度であり、全体のガス流量の半分弱をサンプルングしたことになる。コプラナーPCBおよび精密法によるクロロベンゼン類・クロロフェノール類の測定もこのサンプルング方法による捕集物を利用した。

###### b) 灰試料

本実験における灰試料の測定については、ガス試料のサンプルングが終了後、加熱を止め反応管内が冷却された後に灰試料を全量（約500g）取り出し、縮分によって分析に必要な約50gを採取した。

##### イ. ダイオキシン類の分析方法

ダイオキシン類の分析は、厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課による「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル（平成9年2月）」に準拠して行った。図4.2.5および4.2.6に排ガスおよび灰試料の前処理方法を示す。



ドライアイスバス

- ①円筒ろ紙
- ②インピンジャー(水)
- ③インピンジャー(ジエチレングリコール)
- ④インピンジャー(空)
- ⑤XAD-2 樹脂(後段)
- ⑥真空ポンプ
- ⑦ガスメーター

図4.2.4 ダイオキシン類のサンプリング方法

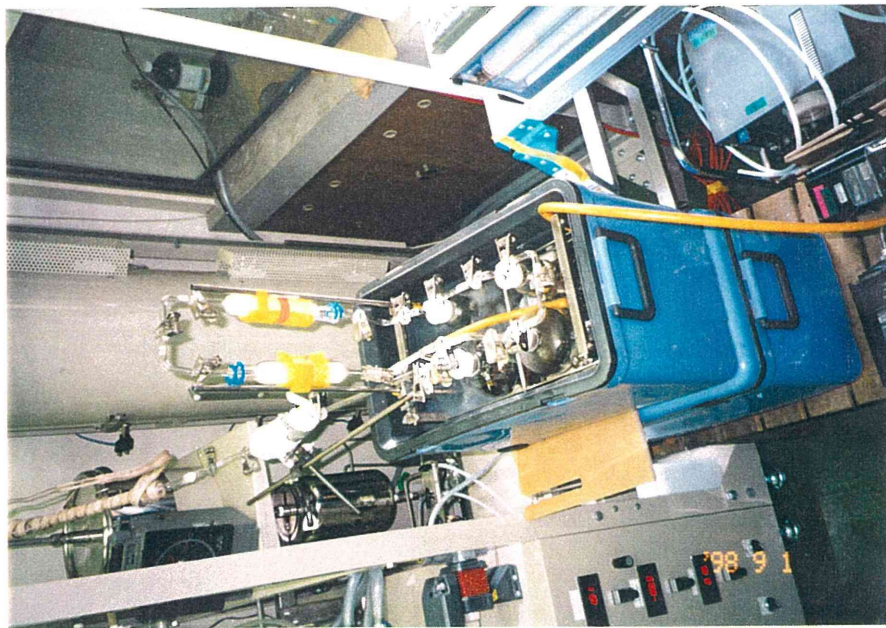


写真4.2.1 実際のサンプリング系

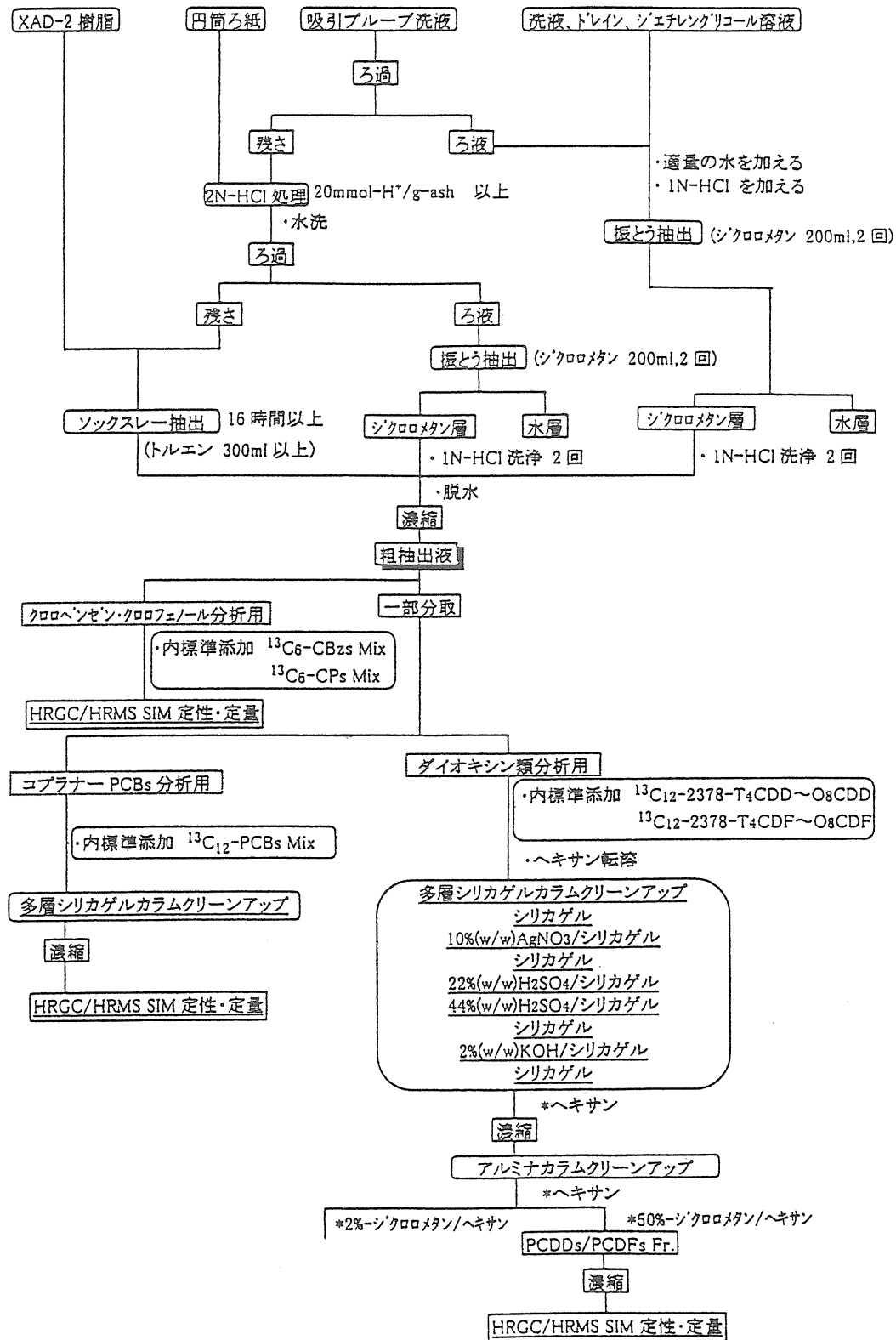


図 4.2.5 排ガス試料の前処理方法



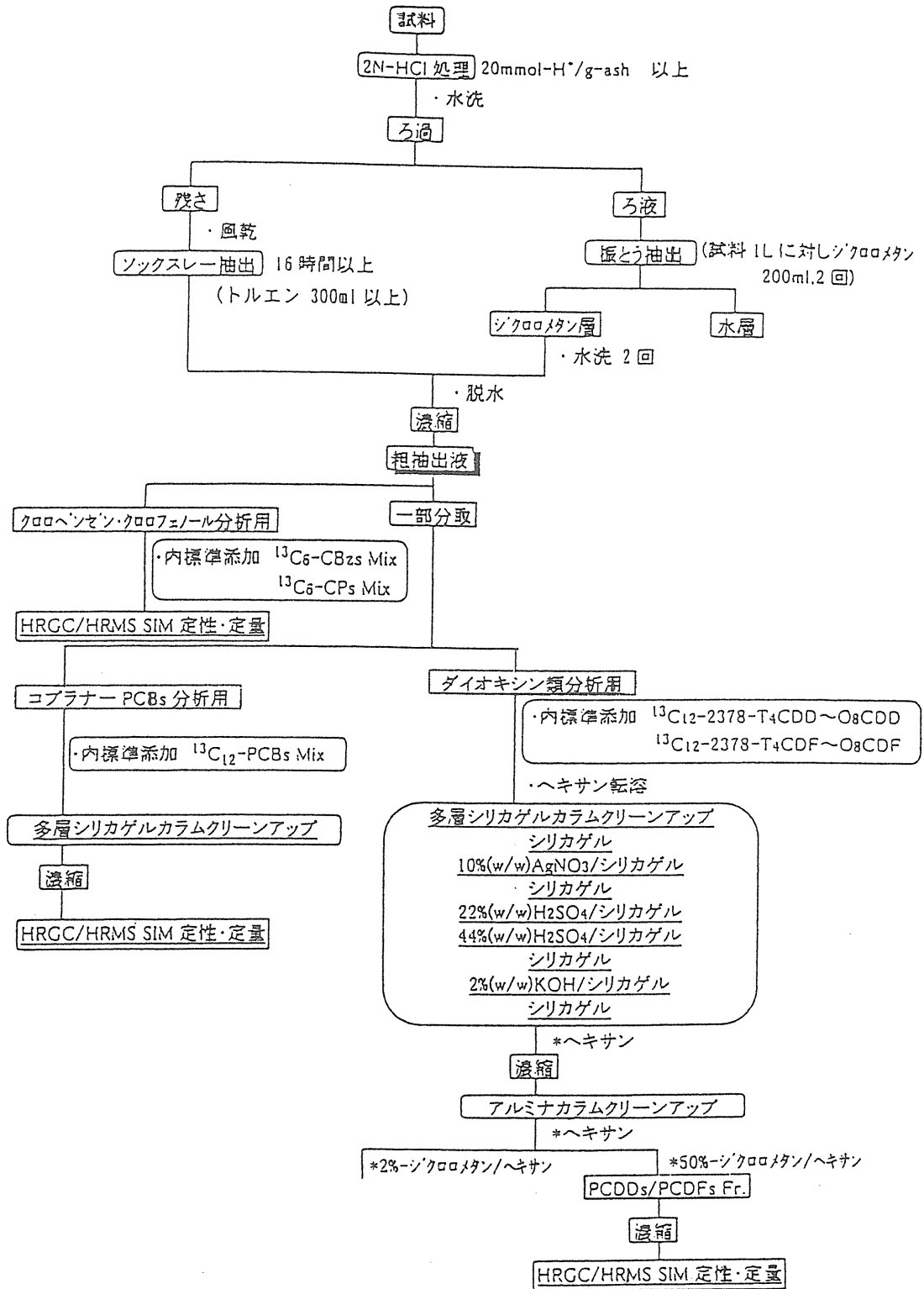


図 4.2.6 灰試料の前処理方法

分析は、ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) を使い、SIM 法によって行った。表 4.2.2 に分析条件を、表 4.2.3 に設定質量数を示す。

表4.2.2 ダイオキシン類の分析条件

機器	SHIMADZU/KRATOS製GC-MS CONCEPT32TYPE1-S GC:SHIMADZU GC-14A MICROMASS製GC-MS AUTOSPEC ULTIMA GC:HEWLETT PACKRD HP-6890
GC 条件	分離カラム：①SP-2331(SUPELCO) fused silica capillary column 60 m ×0.32 mm(ID),0.20μm ②DB-17(J&W) fused silica capillary column 30 m×0.32 mm(ID),0.25μm カラム温度：①180°C → 230°C → 260°C (3min hold) (3°C/min) (3min hold) (3°C/min) ②180°C → 230°C → 260°C (3min hold) (20°C/min) (3min hold) (3°C/min)
注入法	オンカラム注入法
MS部 条件	イオン化方法：EI イオン化電圧：35～40 V イオン化電流：500μA 加速電圧：8 kV インターフェース温度：285°C イオン源温度：270°C 分解能：M/ΔM>10,000 (10% valley)

表4.2.3 ダイオキシン類分析のための設定質量数

	M <sup>+</sup>	(M+2) <sup>+</sup>	(M+4) <sup>+</sup>
T <sub>4</sub> CDDs	319.8965	321.8936	
P <sub>5</sub> CDDs	353.8576	355.8546	357.8516
H <sub>6</sub> CDDs		389.8157	391.8127
H <sub>7</sub> CDDs		423.7766	425.7737
O <sub>8</sub> CDD		457.7377	459.7348
T <sub>4</sub> CDFs	303.9016	305.8987	
P <sub>5</sub> CDFs		339.8597	341.8567
H <sub>6</sub> CDFs		373.8208	375.8178
H <sub>7</sub> CDFs		407.7818	409.7789
O <sub>8</sub> CDF		441.7428	443.7399
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -T <sub>4</sub> CDDs	331.9368	333.9339	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -P <sub>5</sub> CDD	365.8978	367.8949	369.8919
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H <sub>6</sub> CDDs		401.8559	403.8530
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H <sub>7</sub> CDD		435.8169	437.8140
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -O <sub>8</sub> CDD		469.7779	471.7750
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -T <sub>4</sub> CDF	315.9419	317.9389	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -P <sub>5</sub> CDFs		351.9000	353.8970
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H <sub>6</sub> CDFs		385.8610	387.8580
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H <sub>7</sub> CDFs		419.8220	421.8191
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -O <sub>8</sub> CDF		453.7830	455.7801



## ② クロロベンゼン類ほかの簡易測定

### ア. ガスサンプリング方法

簡易測定は、予備試験での各種検討の指標および本試験におけるダイオキシン類の迅速な推定などの目的で行った。その方法は、有機ポリマー原料の微細な粒状吸着剤である Tenax TA<sup>TM</sup> を内径約 4mm のステンレス鋼製チューブ内に約 50mm の長さに充填し、この充填管にガスを吸引・通気することでサンプリングを行い、その後、加熱脱離装置を備えた GC-MS システム (ATD-GC-MS システム) を用いて分離分析を行った (川本,1993)。写真 4.2.2 に、実験装置でのサンプリングの様子を示す。サンプリング流速は 0.5ml/min 前後、全サンプリング量は 1l である。

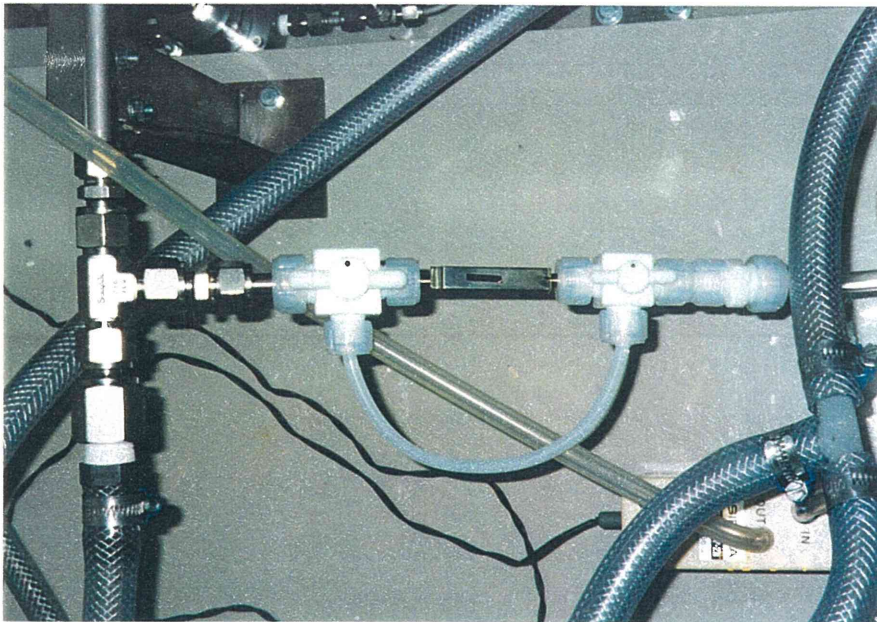


写真 4.2.2 クロロベンゼン類の簡易測定におけるサンプリング方法

### イ. 加熱脱離/ガスクロマトグラフ/質量分析法による分析方法

クロロベンゼン類ほかのガス成分を吸着した Tenax TA 充填管 (以後、テナックス管と呼ぶ) は、加熱脱離装置 (パーキンエルマー製 ATD400) に

装着し、高純度ヘリを流しながら 250℃で 5 分間加熱し、吸着成分を追い出して-30℃に冷却されたキャピラリー管に再捕捉される。その後直ちにキャピラリー管は 250℃まで急速に加熱され、被捕捉成分はGC内に導入され、分離・分析に供される。MSによる定量分析はSIM法によった。表4.2.6に分析条件を示す。

測定の対象とした物質は(モノ)クロロベンゼンからヘキサクロロベンゼンまでの11物質である。ただし、1,2,3,5-テトラクロロベンゼンおよび1,2,4,5-テトラクロロベンゼンは分離が困難であるので、定量値は両者の合計量で表示する。

表4.2.6 簡易法によるクロロベンゼン類の分析条件

機器システム	日本電子(株)製 GC-mate, GC: HEWLETT PACKRD HP-5890 SIRIESII
GC条件	分離カラム: HP-5ms fused silica capillary column 30 m×0.25 mm(ID), 0.25 μm カラム温度: 70℃ $\xrightarrow{\quad}$ 230℃ $\xrightarrow{\quad}$ 260℃ (3min hold) (3℃/min) (3min hold) (3℃/min)
導入法	加熱導入
MS部条件	イオン化方法: EI イオン化電圧: 70 V イオン化電流: 300 μA インターフェース温度: 240℃ イオン源温度: 220℃ 分解能: M/ΔM: 1,000

#### ウ. 揮発性全有機ハロゲン量 (VTOX) の測定方法

ここで揮発性全有機ハロゲン量 (VTOX) とは、ダイオキシン類やクロロベンゼン類などの有機塩素化合物のうち比較的低温でかつ水溶性が低く、ドレン水槽を通過する比較的低温のガス状有機ハロゲン化合物の総量である。採取は、約 500mg の粒状活性炭を充填したガラスカラムを 3 本連結し、数百 l のガスを吸引することによって行う。サンプリング後、各々のカラム内の活性炭を全有機ハロゲン量測定装置 (三菱化学製 TOX100) を用いて燃焼させ、燃焼によって生じたハロゲン化水素を電量滴定によって塩素換算のハロゲン量として計算し、数値が求められる。燃焼の前に無機塩素 (HCl など) は、硝酸カリウムで洗浄し、あらかじめ除去しておく。

### ③ 金属および無機化合物

実験に供した灰試料および造粒試験を行った試料などに含まれる金属成分および一般的な無機成分については、金属にはICP法を用いたほか、一般無機成分はそれぞれに応じた分析方法を適用した。

## (4) 予備試験

### ① 装置特性の検討

実験装置の装置特性として、反応管内の温度分布および灰を充填した場合の圧力損失を把握することとした。温度分布は、反応管内で縦方向について上部、中央部および下部に熱電対を挿入して測定した。水平方向の温度分布については、反応管の中央部と内側管壁部分で同様に測定を行った。また、圧力損失は、造粒した灰を充填し、常温および570℃に加熱した場合において測定した。

### ② 供給有機物濃度の確認

パーミエーターによって調製し希釈によって調整した低濃度有機物含有ガスは、反応装置入口または充填物のない反応管を装着した出口においてガスをテナックス管によってサンプリングし、GC-MSによって測定した。

#### 4.2.2 各実験条件における生成濃度

##### 1) 装置の基本特性および有機物の供給特性

###### (1) 反応管内の温度および圧力特性

反応管内の鉛直方向の温度分布については、反応管上部、中央部および下部間での差は、各場所での熱電対による測定から、300°Cの設定時において±2°C以下となり、問題ないことを確認した。また、水平方向の温度分布については、反応管の中央部と内側管壁部分の温度差が、それぞれ 154.2 および 153.8°C、502.5 および 501.9°Cであったことからこれもほぼ均一な温度条件を設定できることが確認された。

灰充填層での圧力損失に関しては、表4.2.7に示すように、高温設定時で 0.07kgf/cm<sup>2</sup> (700mmAq) となったが、ガスを流す上での支障はなかった。

表4.2.7 灰充填反応管内の圧力損失測定結果

ガス流量 (l/h)	反応管内温度 (°C)	圧力損失 (kgf/cm <sup>2</sup> ) *
10	21	0.015 (150)
20	21	0.03 (300)
20	570	0.07 (700)

\* ( ) 内はmmAq単位。

###### (2) 低濃度有機物含有ガスの供給と確認

予備試験初期においては、前駆物質を 100μg/m<sup>3</sup> 前後の濃度で供給することを考えた。ガステック (株) により、拡散チューブからの *o*-クロロフェノールの揮発速度は 35°Cで 2.08μg/min と実測されており、この値をもとにパーミエーターでのガス流量を 1l/min とすると、ガス濃度は 2.08μg/l となる。このように調製したガスを 20 倍に希釈して反応管に供給することになるので、反応管には 100μg/m<sup>3</sup> で流入すると計算した。

この低濃度有機ガス供給系では、パーミエーターの出口側における圧力が大気圧であることが望ましい。しかし、実際には灰試料を充填した反応管を加熱してガスを流すために、表4.2.7で示したように最高で 0.07kgf/cm<sup>2</sup> の圧力がかかる。このことから、初期の 100μg/m<sup>3</sup> に設定した条件での実測値がかなり

低くなる現象がみられ、また変動もみられた。すなわち、流路系内に圧力がかかるために拡散チューブからの拡散速度が小さくなる可能性があり、またそれが変動することが考えられた。そこで、調製濃度を高くできるように拡散チューブ室内の温度を最高温度の50°Cにして200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度のガス濃度が得られるようにした。さらに、拡散チューブ室内にかかる圧力がほぼ一定になるように、背圧弁を新たに設けることとした。

上記のようにして高濃度ガスを生成し、希釈ガスで調製したガスを簡易法によって実測・確認した。この実測・確認は、予備試験において種々検討し、さらに本試験においても可能な限り行った。結果を表4.2.8に示す。多くは揮発速度の値（推算値を含む）に基づく計算値と比較していくぶん小さな値となり、また、濃度のばらつきは予備試験の場合に比べて本試験ではかなり改善されたが、なお  $\alpha$ -クロロフェノールについて平均値 145  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  に対して  $\pm 14.7\%$  のばらつきがみられた。しかし、本実験の目的を考慮すればこれだけの精度で前駆物質を供給できれば十分と考えられた。



表4.2.8 供給ガス中有機物濃度

前駆物質	測定Run	濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
o-クロロフェノール	予備試験	120~220
	6	189
	6再	149
	7	121
	9	167
	10	(150)*
	11	(150)*
	12	148
	13	151
	14	169
	15	143
	16	18 (設定値20)
	17	138
	18	158
	19	114
	20	113
	23	151
	24	171
	25	127
27	152	
クロロベンゼン	5	150
ベンゼン	7	121
	22	73
n-オクタン	26	150

\* 測定が半定量的であった。

### (3)反応の定常性および安定性

ダイオキシン類の生成実験(ダイオキシン類の測定)は、装置の運転を開始して反応管部の温度が所定の値に達した後約2.5~3時間が経過してから開始した。生成反応の定常性の確認は、予備試験でクロロベンゼン類を温度200℃で9.5時間後まで測定した結果(表4.2.9)および本試験のRunのデータをもとに行った。予備試験では温度の設定値が低く、クロロベンゼン類の測定値が低かったために判断しにくいだが、立ち上げ2時間後から6時間後程度までの測定で問題はないと考えた。

また、Run20および21のダイオキシン類測定値より、2時間後から6時間後および26時間後から30時間後の測定値がそれぞれ0.71および0.54ng-TEQ/m<sup>3</sup>となったことから、おおむね一定の反応条件を保っていると判

断された。

表4.2.9 長時間運転時のクロロベンゼン類濃度

時間 (h)	濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	0.78
2	0.48
4	0.50
6	0.55
8	0.31
9.5	0.16

## 2) 適用灰試料の決定

次世代炉灰および従来炉灰の試料については、昨年度（平成9年度）の本報告書に述べたように各々3社および2社より提供されたが（実験方法の項で前述したA-1, A-2, A-3およびC-1, C-2）、実験のRun数の都合上各々1種に絞って実験に供した。各灰試料の分析値については昨年度報告書を参照されたいが、実験に用いた次世代炉灰（灰A-1：後述の表では灰Aと記す）および従来炉飛灰（灰C-1：後述の表では灰Cと記す）については、その組成およびダイオキシン類分析値を表4.2.10～4.2.13に再掲する。

また、各操作因子の影響をわかりやすくするため飛灰は反応管に充填して前駆体や酸素を含むガスと良好に接触できるように造粒して用いることとしたが、その造粒方法について一種選定した。前述のように水添加造粒法とロールプレス法でつくられた造粒灰の強度試験を実施し、目視観察した結果水添加造粒法を採用した。反応管へ供する造粒灰の粒径は1.18～4.0mmとした（粒径分布は昨年度報告書参照）。

表4.2.10 灰A（次世代型実証炉飛灰）の組成

元 素	測 定 値	酸化物形態	酸化物換算値
B	0.028 (%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.090 (%)
Ca	12.5 (%)	CaO	17.5 (%)
Fe	1.73 (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.47 (%)
Zn	1.58 (%)	ZnO	1.97 (%)
Pb	0.56 (%)	PbO	0.61 (%)
K	3.15 (%)	K <sub>2</sub> O	3.79 (%)
Si	14.2 (%)	SiO <sub>2</sub>	30.4 (%)
Cu	0.10 (%)	CuO	0.13 (%)
Ti	0.95 (%)	TiO <sub>2</sub>	1.58 (%)
Mn	0.086 (%)	MnO	0.11 (%)
P	0.53 (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.21 (%)
Al	6.97 (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.2 (%)
T-Cr	0.046 (%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.067 (%)
Ba	0.056 (%)	BaO	0.063 (%)
Sn	0.070 (%)	SnO	0.078 (%)
Na	3.77 (%)	Na <sub>2</sub> O	5.08 (%)
Mg	2.14 (%)	MgO	3.55 (%)
T-S	2.90 (%)		
T-Cl	5.52 (%)		
未燃C	<0.01 (%)		
CO <sub>2</sub>	0.03 (%)		
As	9.8 (mg/kg)		
Cd	84 (mg/kg)		
T-Hg	0.46 (mg/kg)		

表4.2.11 灰C（従来炉飛灰）の組成

元 素	測 定 値
C	3.4 (%)
H	0.56 (%)
N	0.05 (%)
O	41.0 (%)
S	1.5 (%)
Cl	1.5 (%)
Si	13.1 (%)
Ca	13.5 (%)
Al	10.7 (%)
Na	4.8 (%)
Fe	3.8 (%)
Mg	2.1 (%)
K	1.8 (%)
Ti	1.2 (%)
Mn	0.10 (%)
P	0.04 (%)
Cu	0.052 (%)
Ba	0.10 (%)
Cr	0.87 (%)
Zn	0.54 (%)
Pb	0.053 (%)
Sn	0.038 (%)
Cd	70 (mg/kg)
As	1.6 (mg/kg)
Hg	0.65 (mg/kg)