

表4.2.12 灰A（次世代型実証炉飛灰）のダイオキシン類濃度

		実測濃度	毒性等量	
ダイオキシン	2,3,7,8-T ₄ CDD	N.D	x ¹	0
	T ₄ CDDs	0.023		—
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0021	x ^{0.5}	0.0011
	P ₅ CDDs	0.063		—
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.003	x ^{0.1}	0.0003
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.009	x ^{0.1}	0.0009
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.007	x ^{0.1}	0.0007
	H ₆ CDDs	0.13		—
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.067	x ^{0.01}	0.00067
	H ₇ CDDs	0.13		—
	O ₈ CDD	0.14	x ^{0.001}	0.00014
	Total PCDDs	0.49		0.0038
ジベンゾ	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0010	x ^{0.1}	0.00010
	T ₄ CDFs	0.022		—
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0026	x ^{0.05}	0.00013
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0028	x ^{0.5}	0.0014
	P ₅ CDFs	0.035		—
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.005	x ^{0.1}	0.0005
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.004	x ^{0.1}	0.0004
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	N.D	x ^{0.1}	0
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.006	x ^{0.1}	0.0006
	H ₆ CDFs	0.046		—
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.022	x ^{0.01}	0.00022
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.007	x ^{0.01}	0.00007
	H ₇ CDFs	0.051		—
	O ₈ CDF	0.030	x ^{0.001}	0.000030
Total PCDFs	0.18		0.0034	
Total PCDDs + Total PCDFs	0.67		0.0072	

注) 1. 実測濃度：ダイオキシン類濃度 (ng/g)
 2. 毒性等量：2,3,7,8-T₄CDD 毒性等量 (ng-TEQ/g)
 3. 毒性等価係数は International-TEF を適用
 4. 実測濃度のND値 T₄~P₅CDD/DF : 0.0008 (ng/g) 未満
 H₆~H₇CDD/DF : 0.002 (ng/g) 未満
 O₈CDD/DF : 0.004 (ng/g) 未満

表4.2.13 灰C（従来炉飛灰）のダイオキシン類濃度

		実測濃度		毒性等量
ダイオキシン	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.015	x ¹	0.015
	T ₄ CDDs	0.33		—
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.036	x ^{0.5}	0.018
	P ₅ CDDs	0.40		—
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.030	x ^{0.1}	0.0030
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.048	x ^{0.1}	0.0048
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.041	x ^{0.1}	0.0041
	H ₆ CDDs	0.55		—
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.58	x ^{0.01}	0.0058
	H ₇ CDDs	1.0		—
	O ₈ CDD	1.3	x ^{0.001}	0.0013
	Total PCDDs	3.6		0.052
	ジベンゾ	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.072	x ^{0.1}
T ₄ CDFs		1.5		—
1,2,3,7,8-P ₅ CDF		0.092	x ^{0.05}	0.0046
2,3,4,7,8-P ₅ CDF		0.066	x ^{0.5}	0.033
P ₅ CDFs		0.96		—
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF		0.066	x ^{0.1}	0.0066
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF		0.065	x ^{0.1}	0.0065
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF		0.012	x ^{0.1}	0.0012
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF		0.062	x ^{0.1}	0.0062
H ₆ CDFs		0.63		—
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF		0.28	x ^{0.01}	0.0028
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF		0.054	x ^{0.01}	0.00054
H ₇ CDFs		0.51		—
O ₈ CDF	0.23	x ^{0.001}	0.00023	
Total PCDFs	3.8		0.069	
Total PCDDs + Total PCDFs	7.4		0.12	

- 注) 1. 実測濃度：ダイオキシン類濃度 (ng/g)
 2. 毒性等量：2,3,7,8-T₄CDD 毒性等量 (ng-TEQ/g)
 3. 毒性等価係数は International-TEF を適用
 4. 実測濃度のND値 T₄~P₅CDD/DF : 0.0008 (ng/g) 未満
 H₆~H₇CDD/DF : 0.002 (ng/g) 未満
 O₈CDD/DF : 0.004 (ng/g) 未満

3) 各実験条件における生成濃度

(1) ダイオキシン類、コプラナPCBおよびクロロベンゼン類等の生成濃度

全28Runの条件でダイオキシン類(DXNs)の再合成テストを実施した。試験条件の一覧を表4.2.14に示す。各条件を検討項目毎に整理すると以下となる。

- ① 温度の影響 : 200,275,350,420,550(°C)
- ② 滞留時間の影響 : 0.15,0.75,1.5,3.0(Nsec : ash-cm³/(gas-Ncm³/sec))
- ③ 灰の種類の影響 (来歴および調製条件については2.2.1参照)
 - A : ガス化溶融実証炉飛灰
 - B : Aから有機物を除いたもの (Aのトルエン抽出処理灰)
 - C : 従来炉の飛灰
 - D : Aに銅の塩化物を加えたもの
 - E : Aから有機物と金属を除いたもの (模擬灰)
 - F : Cから有機物/未燃カーボンを除いたもの (Cの低温燃焼処理灰)
- ④ 供給前駆物質の影響
 - 種類 : 無、o-クロロフェノール (標準)、クロロベンゼン、ベンゼン、n-オクタン
 - 濃度 : o-クロロフェノール/次世代炉飛灰A : 0,20,200 (μg/m³)
o-クロロフェノール/次世代炉飛灰の脱有機灰B : 0,200 (μg/m³)
o-クロロフェノール/従来炉飛灰C : 0,200 (μg/m³)
- ⑤ 共存無機ガスの影響 (生成に影響 : HCl, 生成を抑制 : SO₂)
 - 無 (HCl : 0ppm、SO₂ : 0ppm)
 - HCl (1,000ppm)
 - HCl (1,000ppm) +Low-SO₂ (50ppm)
 - HCl (1,000ppm) +High-SO₂ (500ppm)
- ⑥ 酸素濃度の影響 : 0.5,6,10 (%-dry)

表4.2.14には併せてDXNs、Co-PCBs、CBsおよびCPsの生成濃度 (合計値のみ) を示した。PCDD/Fsは全てのRunの排ガス側と

灰側について分析した。Co-PCBsおよびCBs/CPsは部分的に各々19Runおよび3Runについて分析した。

(2)ダイオキシン類およびその他の有機塩素化合物の異性体分布

排ガスおよび反応後の飛灰中のダイオキシン類の異性体別の分析結果を、表4.2.15および表4.2.16に示す。また、同族体別に整理した値を排ガス側および飛灰側合わせて表4.2.17に示す。

一方、Co-PCBsについては表4.2.18に排ガス側分析値を、また表4.2.19に灰側分析値を示す。また、クロロベンゼン類およびクロロフェノール類の精密分析結果を表4.2.20に示す。

各試験項目毎の整理と考察は、次節以降で個々に述べる。

表4.2.14 試験条件および試験結果の概要

条 件											結 果 (濃 度)												
RUN No.	灰	温度 °C	滞留時間 sec	前駆体		共存無機ガス		酸素濃度 %	定常時間 Hr.	灰充填量 g	フィード	排 ガ ス				試 験 後 の 灰							
				種類	公称濃度 μg/m ³	HCl ppm	SO ₂				濃度	PCDDs/PCDFs		コプラナーPCB		CBs	CPs	PCDDs/PCDFs		コプラナーPCB		CBs	CPs
											実測値 μg/m ³	換算濃度 ng/m ³ _N	毒性等量 ng-TEQ/m ³ _N	換算濃度 ng/m ³ _N	毒性等量 ng-TEQ/m ³ _N	換算濃度 ng/m ³ _N	換算濃度 ng/m ³ _N	実測濃度 ng/g	毒性等量 ng-TEQ/g	実測濃度 ng/g	毒性等量 ng-TEQ/g	実測濃度 ng/g	実測濃度 ng/g
1	次-有-金	350	1.5	CP	200	1000	-	6	4	450	(150)	12	0.23	0.66	0.013	-	-	0.021	0(<0.0016)	0.047	0.00037	-	-
2	次	350	1.5	-	0	1000	-	6	4	450	-	1300	25	63	0.92	-	-	6.5	0.088	0.63	0.0091	-	-
2R	次	350	1.5	-	0	1000	-	6	4	450	-	420	8.5	-	-	-	-	2.8	0.049	-	-	-	-
3	従	350	1.5	-	0	1000	-	6	4	450	-	460	3.1	27	0.099	-	-	240	6.2	5.9	0.066	-	-
4	次-有	350	1.5	-	0	1000	-	6	4	450	-	230	3.9	30	0.33	-	-	5.3	0.067	0.58	0.0034	-	-
5	次	350	1.5	CBz	200	1000	-	6	4	450	150	540	10	33	0.51	27000	1300	1.5	0.018	0.20	0.0017	32	7.7
6	次	350	1.5	CP	200	1000	-	10	4	450	189	320	5.5	13	0.16	13000	69	2.6	0.052	0.24	0.0032	12	2.3
6R	次	350	1.5	CP	200	1000	-	6	4	450	149	440	8.7	35	0.50	-	-	1.9	0.026	0.23	0.00	-	-
7	次	350	1.5	Bz	200	1000	-	6	4	450	121	700	14	41	0.56	26000	440	3.6	0.059	0.43	0.0053	39	1700
9	従	350	1.5	CP	200	1000	-	6	4	450	167	450	7.6	18	0.17	-	-	170	4.3	3.1	0.038	-	-
10	次-有	350	1.5	CP	200	1000	-	6	4	450	(150)	320	6.1	36	0.43	-	-	4.8	0.073	0.77	0.01	-	-
11	次+CuCl	350	1.5	CP	200	1000	-	6	4	450	(150)	2500	28	130	0.99	-	-	3.7	0.029	0.96	0.007	-	-
12	次	200	1.5	CP	200	1000	-	6	4	450	148	47	0.21	0.48	0.0043	-	-	5.3	0.033	0.25	0.0024	-	-
13	次	550	1.5	CP	200	1000	-	6	4	450	151	22	0.20	2.1	0.020	-	-	0.043	0.000046	0(<0.028)	0.000	-	-
14	次	350	0.75	CP	200	1000	-	6	4	225	169	130	2.1	13	0.16	-	-	3.0	0.033	0.27	0.0016	-	-
15	次	350	3.0	CP	200	1000	-	6	4	900	143	880	13	37	0.49	-	-	3.5	0.025	0.20	0.0016	-	-
16	次	350	1.5	CP	20	1000	-	6	4	450	18	290	4.8	13	0.15	-	-	1.1	0.013	0.13	0.0006	-	-
17	次	350	1.5	CP	200	-	-	6	4	450	138	260	5.9	17	0.23	-	-	1.5	0.038	0.12	0.0013	-	-
18	次	350	1.5	CP	200	1000	50	6	4	450	158	520	10	23	0.34	-	-	5.4	0.065	0.34	0.0046	-	-
19	次	350	1.5	CP	200	1000	500	6	4	450	114	300	5.7	17	0.26	-	-	5.9	0.10	0.28	0.0035	-	-
20	次	275	1.5	CP	200	1000	-	6	4	450	113	46	0.71	-	-	-	-	↓	↓	-	-	-	-
21	次	275	1.5	CP	200	1000	-	6	4+24	450	113	33	0.54	-	-	-	-			4.7	0.071	-	-
22	次	350	1.5	Bz	200	-	-	6	4	450	73	100	2.6	-	-	-	-	2.5	0.064	-	-	-	-
23	次	420	1.5	CP	200	1000	-	6	4	450	151	91	1.4	-	-	-	-	0.27	0.0029	-	-	-	-
24	次	350	1.5	CP	200	1000	-	0.5	4	450	171	68	1.5	-	-	-	-	0.94	0.016	-	-	-	-
25	次	350	0.15	CP	200	1000	-	6	4	45	127	13	0.23	-	-	-	-	1.2	0.019	-	-	-	-
26	次	350	1.5	n-オクタン	200	1000	-	6	4	450	150	240	4.7	-	-	-	-	1.2	0.018	-	-	-	-
27	従-有	350	1.5	CP	200	1000	-	6	4	450	152	14	0.19	-	-	-	-	0.39	0.013	-	-	-	-

は標準条件と異なる条件

表4.2.17 ダイオキシン類の同族体分析値

Run No.	排ガス中の濃度 (ng/m ³ _N @12%O ₂)														反応後の飛灰中の実測濃度 (ng/g)											
	PCDDs同族体					Total	PCDFs同族体					Total	Total	PCDDs同族体					Total	PCDFs同族体					Total	Total
	T4CDDs	P5CDDs	H6CDDs	H7CDDs	O8CDD	PCDDs	T4CDFs	P5CDFs	H6CDFs	H7CDFs	O8CDF	PCDFs	PCDD/Fs	T4CDDs	P5CDDs	H6CDDs	H7CDDs	O8CDD	PCDDs	T4CDFs	P5CDFs	H6CDFs	H7CDFs	O8CDF	PCDFs	PCDD/Fs
1	0.12	0.24	0.55	0.56	0.82	2.3	0.76	1.8	3.1	2.9	1.4	10	12	0.012	0.0048	< 0.002	< 0.002	< 0.004	0.017	0.003	0.0012	< 0.002	< 0.002	< 0.004	0.0042	0.021
2	16	41	71	82	76	286	120	220	300	240	100	980	1266	0.14	0.27	0.64	1.2	1.7	4	0.27	0.49	0.72	0.74	0.26	2.5	6.4
2R	5.9	13	17	19	18	73	47	83	100	83	35	348	421	0.14	0.16	0.26	0.38	0.56	1.5	0.14	0.25	0.38	0.4	0.13	1.3	2.8
3	17	1.9	0.22	0.072	0.096	19	410	26	1.3	0.19	0.096	438	457	19	19	11	4.2	1.6	55	120	44	14	3.5	0.63	182	236.9
4	1.4	4.2	9.5	13	17	45	17	35	48	47	29	176	221	0.055	0.083	0.22	0.51	1.2	2.1	0.17	0.39	0.85	1.3	0.47	3.2	5.2
5	5.3	15	30	40	43	133	47	90	120	110	46	413	546	0.089	0.12	0.16	0.17	0.22	0.76	0.091	0.12	0.19	0.24	0.068	0.71	1.5
6	5.2	7.3	15	21	24	73	23	46	71	72	42	254	327	0.041	0.098	0.21	0.37	0.69	1.4	0.088	0.18	0.32	0.39	0.24	1.2	2.6
6R	6.6	14	29	35	34	119	45	77	95	72	31	320	439	0.035	0.06	0.11	0.2	0.36	0.77	0.18	0.19	0.27	0.32	0.1	1.1	1.8
7	7.7	20	35	41	39	143	72	130	170	140	49	561	704	0.097	0.17	0.35	0.57	0.79	2	0.19	0.32	0.45	0.47	0.14	1.6	3.5
9	41	23	9	3.5	2.9	79	250	84	26	9	3.2	372	452	22	24	16	7.3	4.4	74	50	30	13	5	1.7	100	173.4
10	2.3	6.8	13	17	17	56	22	57	80	68	31	258	314	0.063	0.12	0.27	0.51	0.85	1.8	0.21	0.49	0.91	1.1	0.27	3.0	4.8
11	3	12	31	54	100	200	62	190	360	680	1000	2292	2492	0.056	0.054	0.1	0.29	1.1	1.6	0.05	0.1	0.27	0.68	1	2.1	3.7
12	0.81	3.4	15	1.8	4.8	26	0.70	1.0	2.0	4.2	13	21	47	0.048	0.090	0.17	0.29	2.1	2.7	0.094	0.14	0.30	0.69	1.4	2.6	5.3
13	0.55	0.42	0.41	0.48	1.6	3.5	2.8	2.4	2.0	2.5	8.3	18	21	0.0017	0.0018	0.0031	0.0028	0.0048	0.014	0.0033	0.0047	0.0063	0.0073	0.0078	0.029	0.044
14	2.0	3.7	5.8	7.5	10	29	12	20	27	26	18	103	132	0.012	0.038	0.11	0.29	1.1	1.6	0.032	0.093	0.24	0.49	0.53	1.4	2.9
15	4.8	17	37	66	110	235	61	120	170	180	120	651	886	0.0095	0.026	0.091	0.33	1.5	2.0	0.035	0.085	0.24	0.58	0.58	1.5	3.5
16	1.8	6.0	13	19	24	64	17	38	66	66	42	229	293	0.0052	0.016	0.041	0.10	0.38	0.54	0.022	0.053	0.12	0.20	0.18	0.6	1.1
17	17	21	25	14	8.9	86	51	55	38	17	8.6	170	256	0.13	0.15	0.13	0.1	0.086	0.6	0.31	0.24	0.17	0.12	0.031	0.87	1.5
18	6.7	14	24	31	37	113	50	92	120	100	50	412	525	0.41	0.37	0.45	0.69	1.4	3.3	0.14	0.3	0.57	0.79	0.25	2.1	5.4
19	8	13	21	26	31	99	32	50	58	47	17	204	303	0.3	0.31	0.45	0.73	1.5	3.3	0.29	0.41	0.64	0.93	0.29	2.6	5.9
20	1.9	4.6	6.6	4.2	2.8	20	4.7	7.2	7.2	4.7	1.8	26	46	0.17	0.21	0.4	0.74	1.5	3	0.16	0.26	0.43	0.6	0.22	1.7	4.7
21	1.1	1.6	2.9	3.3	4	13	2.6	5	6	4.8	2	20	33													
22	6.5	8.3	9.5	8.3	7.1	40	18	21	15	7.7	2.4	64	104	0.2	0.21	0.24	0.29	0.41	1.4	0.19	0.23	0.28	0.32	0.097	1.1	2.5
23	0.8	1	2	2.4	3.3	9.5	7.3	14	20	23	17	81	91	0.017	0.0093	0.01	0.018	0.058	0.11	0.015	0.021	0.032	0.057	0.033	0.16	0.27
24	1.1	1.9	2.6	2.4	2.1	10	9.3	15	17	12	4.9	58	68	0.06	0.053	0.075	0.11	0.18	0.48	0.057	0.082	0.12	0.15	0.055	0.46	0.94
25	0.72	0.45	0.66	0.59	0.66	3.1	1.8	2.3	2.4	1.9	1.1	9.5	13	0.031	0.047	0.083	0.14	0.26	0.56	0.098	0.13	0.16	0.18	0.073	0.64	1.2
26	3	7.9	13	16	16	56	24	43	54	44	19	184	240	0.029	0.049	0.092	0.16	0.28	0.61	0.051	0.1	0.17	0.21	0.07	0.6	1.2
27	1.4	0.96	1.1	0.5	0.72	4.7	3.4	2.1	1.4	1.2	1.3	9.4	14	0.014	0.026	0.031	0.023	0.0092	0.1	0.11	0.097	0.057	0.023	0.0057	0.29	0.40

表4.2.20 クロロベンゼン類およびクロロフェノール類の分析結果

	排ガス(酸素12%換算濃度:ng/m ³ _N)			反応後の灰(実測濃度:ng/g)		
	Run5	Run6	Run7	Run5	Run6	Run7
CBzs						
M1CBz	7,800	-	1,700	2.1	-	1.6
D2CBz	6,600	600	8,300	14.0	0.2	16.0
T3CBz	4,000	1,600	5,100	4.1	1.9	5.9
T4CBz	4,000	4,900	5,300	5.0	2.9	6.4
P5CBz	3,700	3,200	4,600	3.3	2.0	4.4
H6CBz	1,100	2,400	1,400	3.2	4.8	5.0
Total CBzs	27,000	13,000	26,000	32	12	39
CPs						
M1CPs	400	-	52	2.50	-	1,300.00
D2CPs	78	6.9	44	2.50	0.49	350.00
T3CPs	720	31.0	240	1.70	0.98	72.00
T4CPs	78	17.0	66	0.25	0.41	0.45
P5CP	55	14.0	40	0.76	0.38	0.71
TotalCPs	1300	69	440	7.7	2.3	1700

4. 2. 3 ダイオキシン類の生成に対する温度の影響

ダイオキシン類の生成に対する温度の影響を評価するに当り、温度以外の実験条件を固定条件として下記のように定めた。

<固定条件>

充填灰	:	次世代炉灰
充填量	:	450 g (径 50mm×250mm)
滞留時間	:	1.5sec (0℃基準)
ガス組成と流量	:	N ₂ (80% 乾ガス組成) O ₂ (6% 乾ガス組成) CO ₂ (14% 乾ガス組成) HCl (1,000ppm) 流量 (20lN/min) 水分 (20%)
前駆物質濃度	:	o-クロロフェノール (200μg/m ³)
定常サンプリング時間	:	4時間

充填灰としては、次世代炉灰を用い、供給ガスの滞留時間としては、温度によるダイオキシン類の生成への影響評価を目的として実証設備より大きい1.5secを選定した。

同様の理由により、前駆物質としてのo-クロロフェノールも実証設備より大きい値を選定した。

1) 総合的解析

(1)排ガス

反応管内の温度に対する出口排ガス中のダイオキシン類濃度の測定結果を図4.2.7に示した。排ガス中のダイオキシン類生成は、350℃近辺をピークに275℃以下420℃以上の範囲では、350℃から離れるに従って生成濃度は低くなっていた。この傾向は、ダイオキシン類濃度(PCDD/Fs)も毒性等量も同様であった。

また、PCDDsの生成に対する温度の影響について図4.2.8に、PCDFsの生成に対する温度の影響を図4.2.9に示した。PCDDs, PCDFs共に温度に対する影

響は同様の傾向を示していた。ただし、PCDFsはPCDDsに比べ温度の影響が大きく、350°C付近における生成では、PCDFsの方がPCDDsの3倍程度のピーク値を示しており、420°C付近についてもPCDDsの生成が非常に小さいのに対し、PCDFsは無視できないレベルで生成が生じていた。

(2)灰

反応管内の温度に対する充填灰中のダイオキシン類濃度測定結果を図4.2.10に示した。排ガス側の生成が350°C付近に生成ピークがあったのに対し、灰側では275°C付近に生成のピークが生じていた。この原因としては、一つには275°Cの実験は後述のように長時間テスト(2日間)も兼ねたため再合成量が増加したことが考えられる。しかし、排ガス側濃度は350°Cより格段に少なかったことを併せて考えるとダイオキシン類の脱着・揮散挙動が275°Cと350°Cの間で大きく異なるためとも推察される。なお、反応管内の温度が420°C以上の範囲においては、灰側の生成はほとんどなかった。この要因は、ダイオキシン類の揮散温度域および分解温度域となっているためと考えられた。

また、灰中のPCDDsのPCDFs濃度を図4.2.11および図4.2.12に示した。PCDDsとPCDFsの温度に対する影響は、灰ガス側ではPCDFsの方が大きかったが、灰側での影響は同等であった。また、PCDDs, PCDFs共に300°C付近に生成のピークが生じている点は、H.Vogg, L.Stieglitzらの実験と一致していた。

2) 同族体および異性体分布に基づく解析

(1)排ガス

排ガス側の温度に対するPCDDs, PCDFsの各同族体の分布を図4.2.13に示した。200°C, 275°Cの温度域では、PCDDsとPCDFsの濃度バランスがあまり変わらないのに対し、発生ピーク付近である350°C以上になるとPCDDsよりPCDFsの濃度分布が大きくなる傾向を示していた。また、灰側の温度に対するPCDDs, PCDFsの各同族体の分布を温度に対するPCDDs, PCDFsの各同族体の分布を図4.2.14に示した。この灰側の分布には、排ガス側で見られたような傾向がなかった。排ガス側の温度影響がPCDDsよりPCDFsが大きく、灰側では同等であったことより、排ガス側のプレカーサールートによるダイオキシン類生成は、

PCDFsの影響が大きいものと考えられた。この傾向は、排ガスの各温度域における同族体分布を割合で表示した図4.2.15によく表れていた。

(2)灰

灰側の温度に対するPCDDs,PCDFsの各同族体の分布を図4.2.16に示した。排ガス側の分布と違い、各温度域におけるPCDDsとPCDFsとの濃度バランスがほぼ同等であった。灰側のde-novoルートによるダイオキシン類の生成に対するPCDDs,PCDFsの温度影響およびダイオキシン類の脱離揮散に対するPCDDs,PCDFsの温度の影響も同等レベルであると評価された。また、200℃の温度域では、4塩素化合物の濃度が非常に低い傾向にあり、350℃付近の生成が大きくなっている温度域では、4～8塩素化合物全体が増大している傾向があった。420℃以上の温度域での各同族体分布は、350℃の分布と類似しているものの、420℃で約1オーダー以上低い濃度分布となっており、550℃では420℃よりさらに1オーダー低い分布となっていた。温度が上昇すると共に、ダイオキシン類の脱離揮散が急激に増加する傾向が見られたが、同族体分布の変化は認められなかった。

(3)異性体

各温度域における排ガス中および灰中のダイオキシン類異性体濃度分布を図4.2.17～4.2.20に示した。ダイオキシン類の異性体分布は、発生機構の異なる場合における発生源を想定する場合の評価に利用されている。ここでは、同等の発生機構で温度条件を変えただけであるので、温度域により排ガス側、灰側のダイオキシン類濃度は大きく変化しても、各温度域での異性体分布はほぼ全体が類似形であった。

3) 実験時間の影響

275℃の実験においては実験時間を連続2日間とし、1日目データ(275℃定常化1時間後から4時間の排ガスをサンプリング)と2日目データ(同じく25時間後から4時間の排ガスをサンプリング)を排ガス側ダイオキシン類分析値で比較、検討した。なお、充填飛灰は途中抜き出しができないので2日間の実験後回

収分析した（前述の温度相関の検討に用いたデータ）。

1日目と2日目の排ガス中ダイオキシン類濃度の比較データを表4.2.31と図4.2.21に、同族体分布を表4.2.32と図4.2.22に示した。2日間連続して通ガスした場合の反応管内温度275℃における排ガス中のダイオキシン類濃度はほとんど同等であった。また、排ガス中の同族体分布は、PCDDsについては2日目の方が08CDDがやや多い分布を示したが、PCDFsについては全く同様であり、各々の濃度絶対値もほとんど同等であった。以上より、灰側の長時間通ガスによる排ガス側のダイオキシン類生成の影響はないと考えられた。従って、定常化後少なくとも28時間は排ガス側へのダイオキシン類の生成・排出挙動は安定しており、初期（定常化後1～5時間目）のサンプリングデータは、その28時間の挙動を代表しているといえる。従って、次章以降の各因子の検討では全て初期データでの比較検討のみを行った。

表4.2.21 反応管内温度における排ガス中ダイオキシン類濃度

RUN No.	条件 温度 °C	濃度					
		PCDDs		PCDFs		PCDDs+PCDFs	
		換算濃度 ng/m ³ _N	毒性等量 ng-TEQ/m ³ _N	換算濃度 ng/m ³ _N	毒性等量 ng-TEQ/m ³ _N	換算濃度 ng/m ³ _N	毒性等量 ng-TEQ/m ³ _N
12	200	26	0.044	21	0.165	47	0.21
20	275	20	0.184	26	0.530	46	0.71
6再	350	120	1.86	320	6.86	440	8.7
23	420	9.5	0.136	81	1.255	91	1.4
13	550	3.5	0.040	18	0.159	22	0.2

<固定条件>

- 充填灰 : 炉灰
- 充填量 : 450 g (径 50 mm × 250mm)
- 滞留時間 : 1.5 sec (0°C基準)
- ガス組成と流量 : N₂ (80%-乾ガス組成)
O₂ (6%-乾ガス組成)
CO₂ (14%-乾ガス組成)
HCl (1,000 ppm)
流量 (20 l/min)
水分 (20%)
- 前駆物質濃度 : o-クロロフェノール (200 μg/m³)
- 定常サンプリング時間 : 4時間

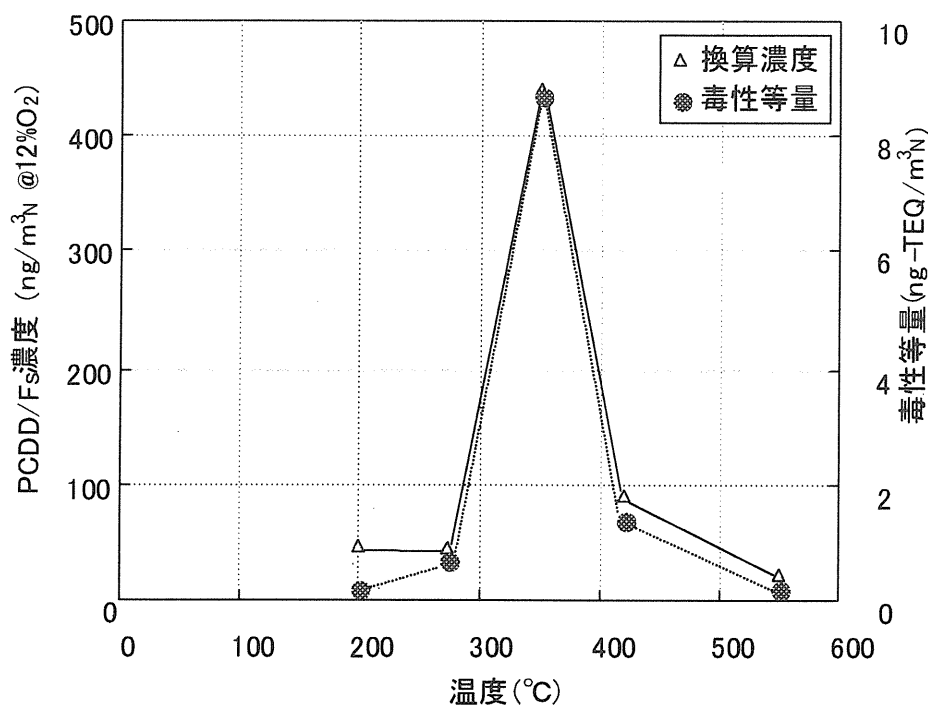


図4.2.7 反応管温度に対する排ガス中ダイオキシン類濃度

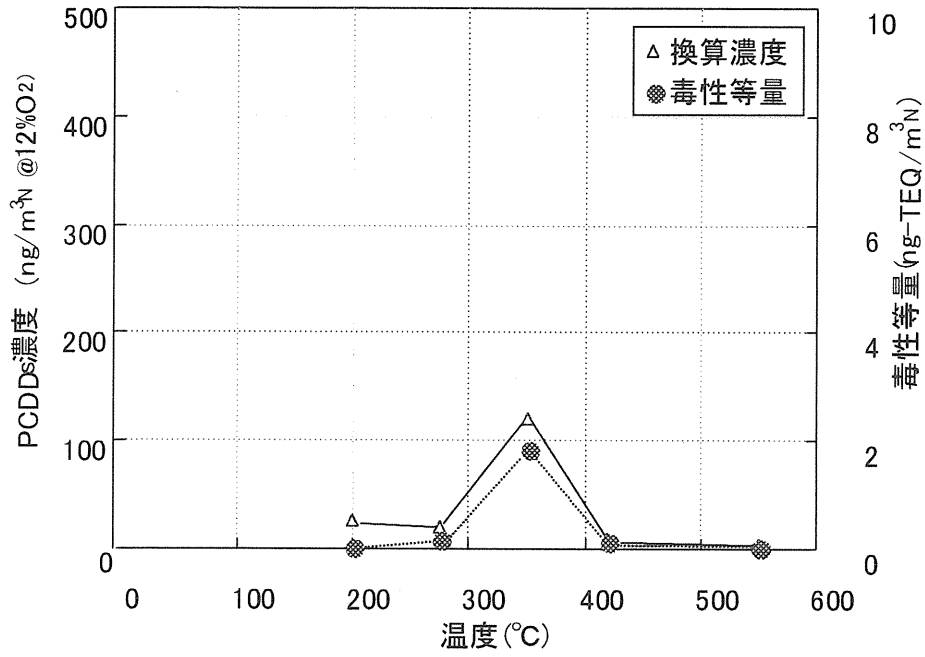


図4.2.8 反応管温度に対する排ガス中PCDDs濃度

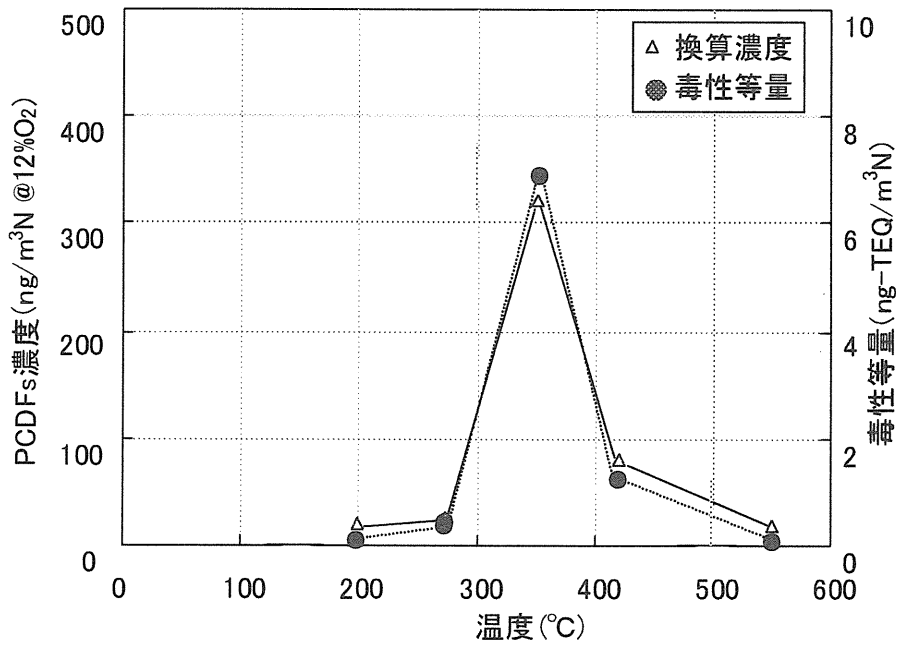


図4.2.9 反応管温度に対する排ガス中PCDFs濃度

表4.2.22 反応管内温度における灰中ダイオキシン類濃度

RUN No.	条件		濃度				
	温度 °C	PCDDs		PCDFs		PCDDs+PCDFs	
		実測濃度 ng/g	毒性等量 ng-TEQ/g	実測濃度 ng/g	毒性等量 ng-TEQ/g	実測濃度 ng/g	毒性等量 ng-TEQ/g
12	200	2.7	0.011	2.6	0.022	5.3	0.033
20	275	3.0	0.043	1.7	0.028	4.7	0.071
6再	350	0.77	0.0090	1.1	0.0168	1.9	0.026
23	420	0.11	0.00014	0.16	0.00125	0.27	0.0014
13	550	0.014	0.000048	0.029	0.0000408	0.043	0.000046

<固定条件>

- 充填灰 : 次世代炉灰
- 充填量 : 450 g (径 50 mm×250mm)
- 滞留時間 : 1.5 sec (0 °C基準)
- ガス組成と流量 : N₂ (80%・乾ガス組成)
O₂ (6%・乾ガス組成)
CO₂ (14%・乾ガス組成)
HCl (1000 ppm)
流量 (20 lN/min)
水分 (20%)
- 前駆物質濃度 : o-クロロフェノール (200 μg/m³)
- 定常サンプリング時間 : 4時間

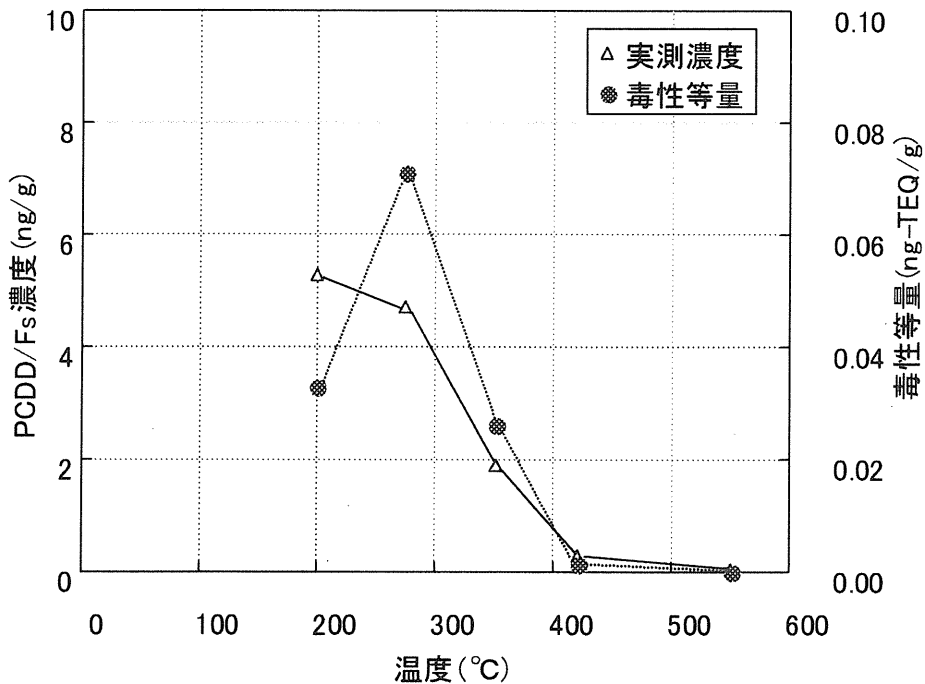


図4.2.10 反応管温度に対する灰中ダイオキシン類濃度

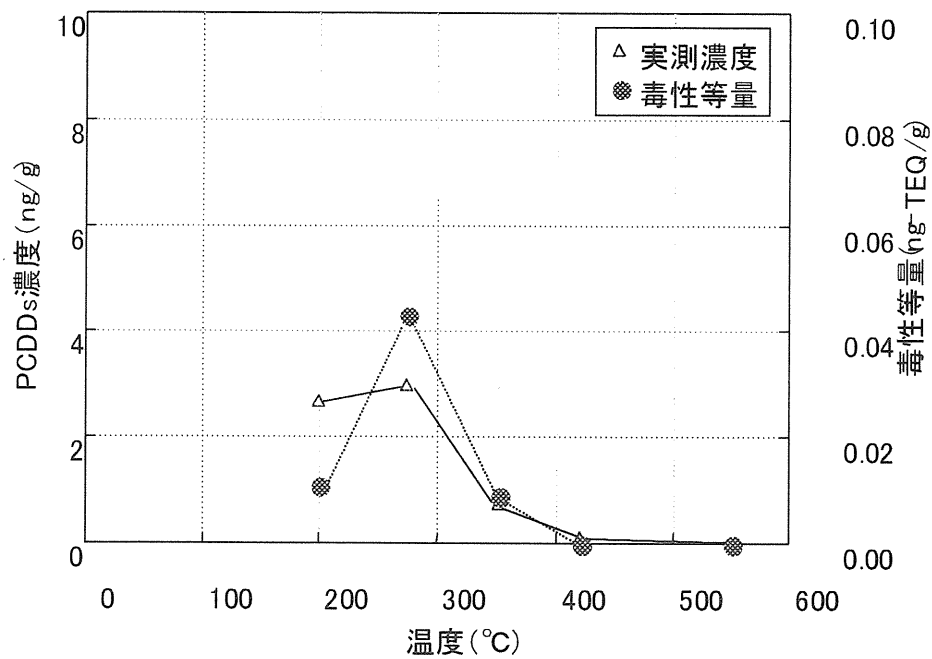


図 4.2.11 反応管温度に対する灰中 PCDDs 濃度

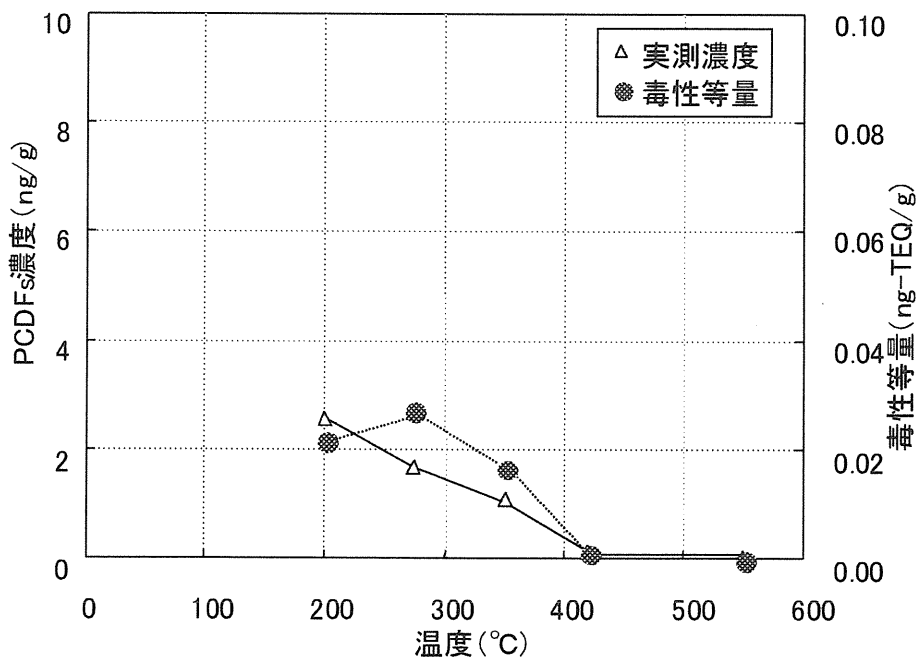
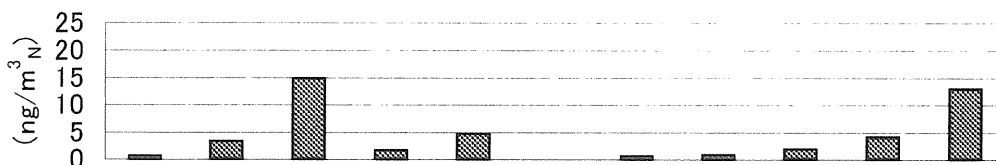


図 4.2.12 反応管温度に対する灰中 PCDFs 濃度

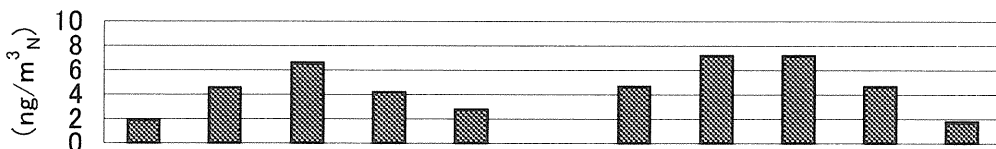
表4.2.23 反応管内温度における排ガス中ダイオキシン類同族体分布

RUN No.	条件 温度 °C	濃度 排ガス									
		PCDDs(換算濃度)					PCDFs(換算濃度)				
		T4CDDs ng/m ³ _N	P5CDDs ng/m ³ _N	H6CDDs ng/m ³ _N	H7CDDs ng/m ³ _N	O8CDD ng/m ³ _N	T4CDFs ng/m ³ _N	P5CDFs ng/m ³ _N	H6CDFs ng/m ³ _N	H7CDFs ng/m ³ _N	O8CDF ng/m ³ _N
12	200	0.81	3.4	15	1.8	4.8	0.7	1	2	4.2	13
20	275	1.9	4.6	6.6	4.2	2.8	4.7	7.2	7.2	4.7	1.8
6再	350	5.3	15	30	40	43	47	90	120	110	46
23	420	0.8	1	2	2.4	3.3	7.3	14	20	23	17
13	550	0.55	0.42	0.41	0.45	1.6	2.8	2.4	2	2.5	8.3

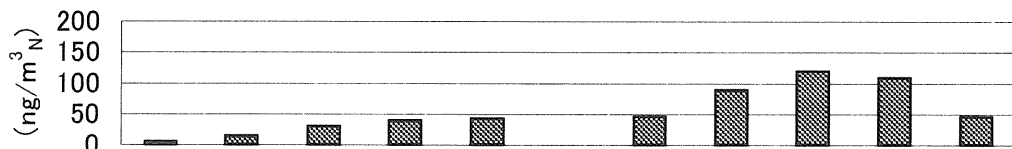
RUN12(200°C)



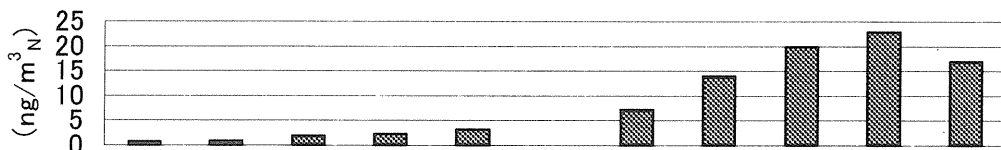
RUN20(275°C)



RUN6再(350°C)



RUN23(420°C)



RUN13(550°C)

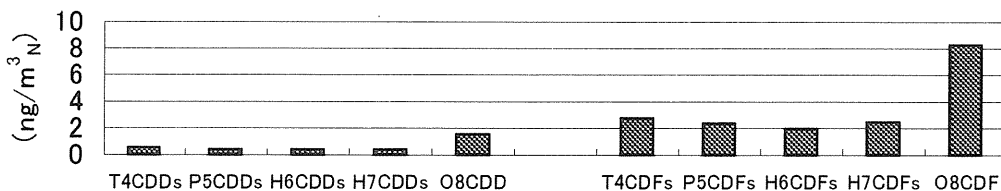
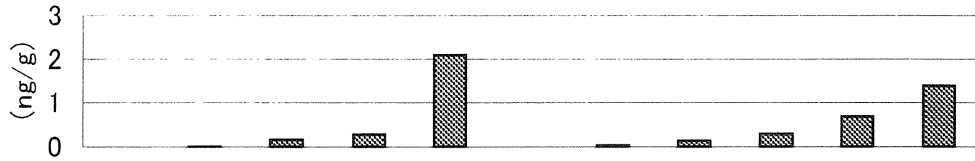


図4.2.13 反応管内温度における排ガス中ダイオキシン類同族体分布

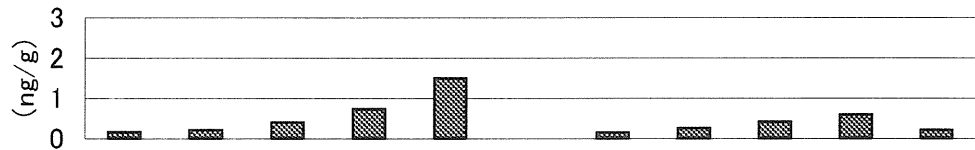
表4.2.24 反応管内温度における灰中ダイオキシン類同族体分布

RUN No.	条件 温度 °C	濃度 残留灰									
		PCDDs(実測濃度)					PCDFs(実測濃度)				
		T4CDDs ng/g	P5CDDs ng/g	H6CDDs ng/g	H7CDDs ng/g	O8CDD ng/g	T4CDFs ng/g	P5CDFs ng/g	H6CDFs ng/g	H7CDFs ng/g	O8CDF ng/g
12	200	0.0048	0.009	0.17	0.29	2.1	0.048	0.14	0.3	0.69	1.4
20	275	0.17	0.21	0.4	0.74	1.5	0.16	0.26	0.43	0.6	0.22
6再	350	0.089	0.12	0.16	0.17	0.22	0.091	0.12	0.19	0.24	0.068
23	420	0.017	0.0093	0.01	0.018	0.058	0.015	0.021	0.032	0.057	0.033
13	550	0.0017	0.0018	0.0031	0.00	0.0048	0.0033	0.0047	0.0063	0.0073	0.0078

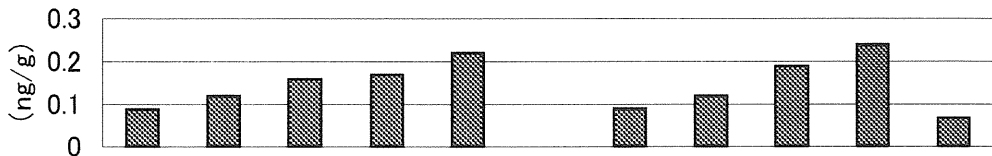
RUN12(200°C)



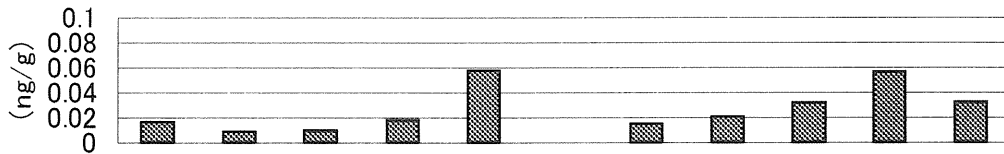
RUN20(275°C)



RUN6再(350°C)



RUN23(420°C)



RUN13(550°C)

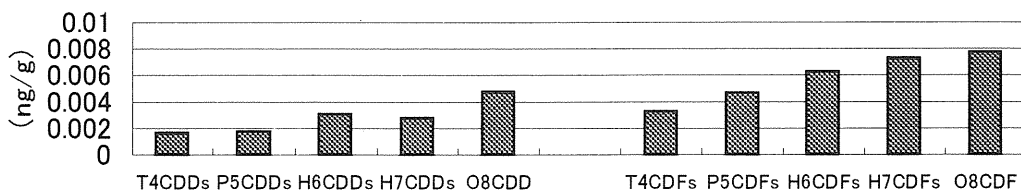


図4.2.14 反応管内温度における灰中ダイオキシン類同族体分布