

表4.2.25 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 ℃	結 果 (濃 度)									
		排 ガ ス									
		PCDDs (O2=12%換算濃度)					PCDFs (O2=12%換算濃度)				
		T4CDDs %	P5CDDs %	H6CDDs %	H7CDDs %	O8CDD %	T4CDFs %	P5CDFs %	H6CDFs %	H7CDFs %	O8CDF %
12	200	1.7	7.3	32.1	3.9	10.3	1.5	2.1	4.3	9.0	27.8
20	275	4.2	10.1	14.4	9.2	6.1	10.3	15.8	15.8	10.3	3.9
6再	350	1.0	2.7	5.5	7.3	7.9	8.6	16.5	22.0	20.1	8.4
23	420	0.9	1.1	2.2	2.6	3.6	8.0	15.4	22.0	25.3	18.7
13	550	2.6	2.0	1.9	2.1	7.5	13.1	11.2	9.3	11.7	38.7

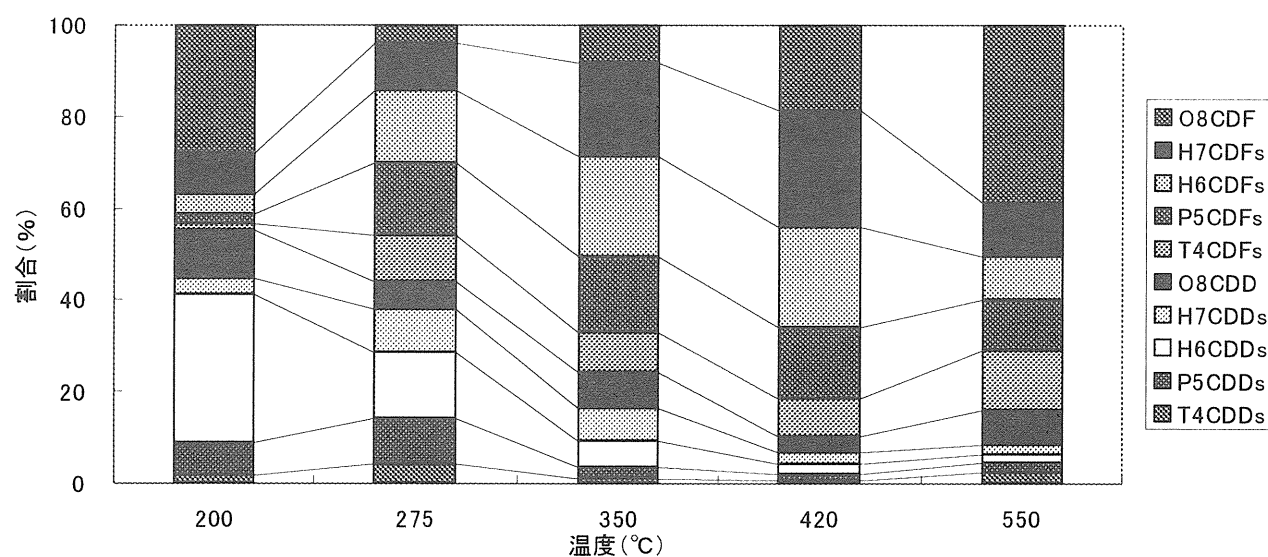


図4.2.15 反応管内温度における排ガス中ダイオキシン類同族体分布

表4.2.26 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 ℃	結 果 (濃 度)									
		残 留 灰									
		PCDDs(実測濃度)					PCDFs(実測濃度)				
		T4CDDs %	P5CDDs %	H6CDDs %	H7CDDs %	O8CDD %	T4CDFs %	P5CDFs %	H6CDFs %	H7CDFs %	O8CDF %
12	200	0.1	0.2	3.3	5.6	40.8	0.9	2.7	5.8	13.4	27.2
20	275	3.6	4.5	8.5	15.8	32.0	3.4	5.5	9.2	12.8	4.7
6再	350	6.1	8.2	10.9	11.6	15.0	6.2	8.2	12.9	16.3	4.6
23	420	6.3	3.4	3.7	6.7	21.5	5.5	7.8	11.8	21.1	12.2
13	550	3.9	4.1	7.1	6.4	11.0	7.6	10.8	14.4	16.7	17.9

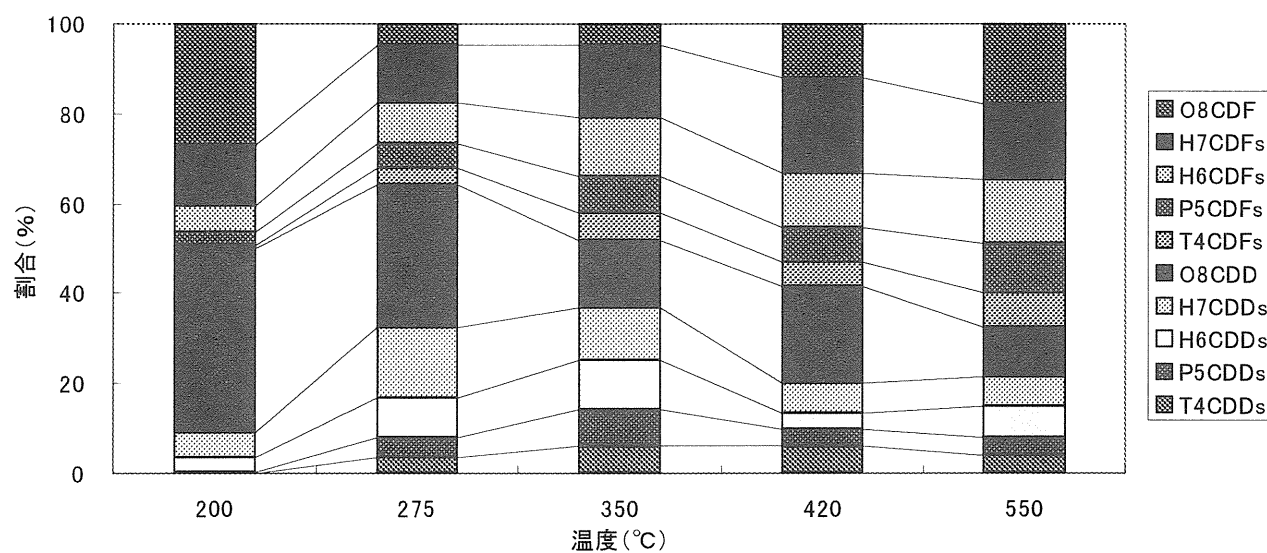
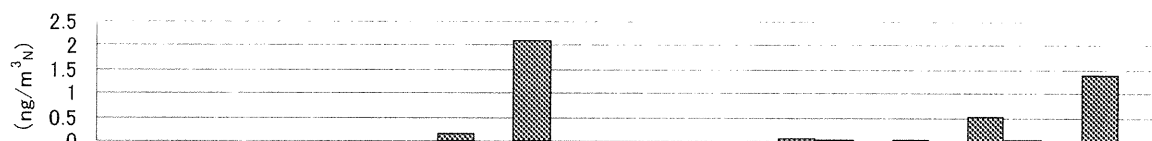


図4.2.16 反応管内温度における灰中ダイオキシン類同族体分布

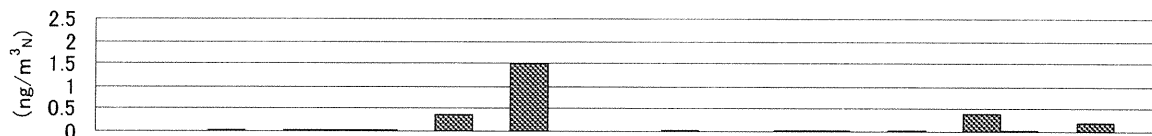
表 4.2.27 反応管内温度における排ガス中ダイオキシン類異性体濃度

	条件	PCDDs							PCDFs															
RUN No.	温度	PCDDs (O2=12%換算濃度)							PCDFs (O2=12%換算濃度)															
		2378	12378	123478	123678	123789	1234678		2378	12378	123478	123478	123678	123789	1234678		2378	12378	123478	123478	123678	123789	1234678	
		-T4CDDs	-P5CDDs	-H6CDDs	-H6CDDs	-H6CDDs	-H7CDDs	O8CDD	-T4CDFs	-P5CDFs	-P5CDFs	-H6CDFs	-H6CDFs	-H6CDFs	-H6CDFs	-H7CDFs	-H7CDFs	O8CDF						
		ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N
12	200	< 0.008	0.017	0.037	0.087	0.087	1.0	4.8	0.017	0.093	0.087	0.23	0.20	0.027	0.26	2.6	0.41	13						
20	275	0.022	0.14	0.17	0.31	0.24	1.7	2.8	0.39	0.45	0.43	0.66	0.72	0.16	0.72	1.9	0.66	1.8						
6再	350	0.25	1.5	2.0	2.3	2.3	17	34	1	5	5.1	9.5	11	1.2	13	38	7.7	31						
23	420	0.017	0.12	0.14	0.15	0.15	1.2	3.3	0.11	0.59	0.8	1.5	2.1	0.31	2.7	10	3.6	17						
13	550	0.0077	0.037	0.029	0.035	0.027	0.28	1.6	0.061	0.17	0.12	0.20	0.18	0.023	0.19	1.4	0.30	8.3						

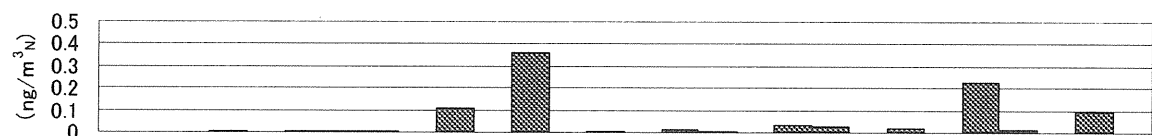
RUN12(200℃)



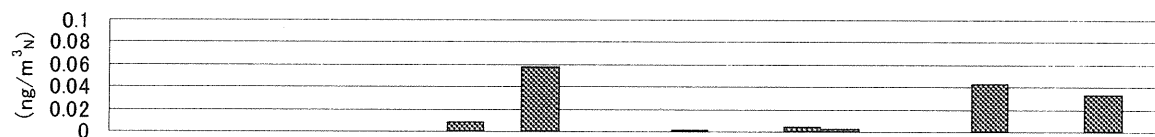
RUN20(275℃)



RUN6 再(350℃)



RUN23(420℃)



RUN13(550℃)

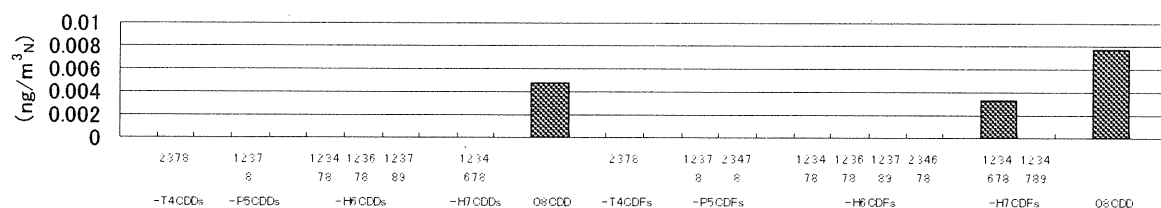
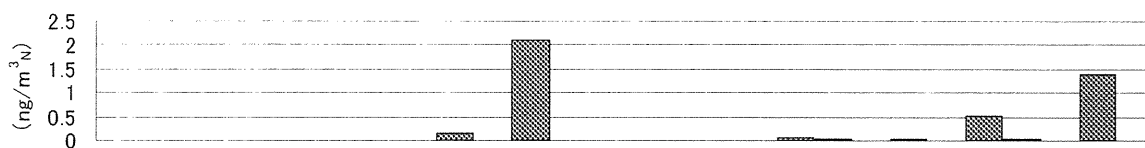


図 4.2.17 反応管内温度における排ガス中ダイオキシン類異性体濃度

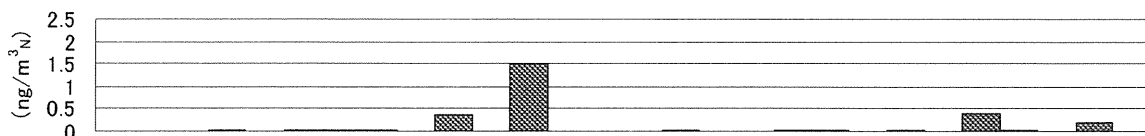
表4.2.28 反応管内温度における灰中ダイオキシン類異性体濃度

RUN No	条件 温度 ℃	PCDDs							PCDFs																	
		PCDDs(02=12%換算濃度)														PCDFs(02=12%換算濃度)										
		123456789101112131415161718192021222324252627282930313233343536373839404142434445464748495051525354555657585960616263646566676869707172737475767778798081828384858687888990919293949596979899100							123456789101112131415161718192021222324252627282930313233343536373839404142434445464748495051525354555657585960616263646566676869707172737475767778798081828384858687888990919293949596979899100																	
		-T4CDDs	-P5CDDs	-H6CDDs	-H6CDDs	-H6CDDs	-H7CDDs	O8CDD	-T4CDFs	-P5CDFs	-P5CDFs	-H6CDFs	-H6CDFs	-H6CDFs	-H6CDFs	-H7CDFs	-H7CDFs	O8CDF								
ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N	ng/m ³ N									
12	200	0.0016	0.0056	0.0078	0.011	0.010	0.16	2.1	0.0035	0.014	0.0073	0.052	0.032	< 0.002	0.018	0.53	0.024	1.4								
20	275	0.014	0.03	0.02	0.036	0.032	0.39	1.5	0.0042	0.021	0.015	0.05	0.051	0.0024	0.035	0.42	0.027	0.22								
6再	350	0.0023	0.0055	0.0065	0.0096	0.0084	0.11	0.36	0.0069	0.014	0.01	0.035	0.026	< 0.002	0.018	0.23	0.013	0.1								
23	420	< 0.0008	< 0.0008	< 0.002	< 0.002	< 0.002	0.0081	0.058	< 0.0008	0.0015	< 0.0008	0.0037	0.0034	< 0.002	< 0.002	0.043	< 0.002	0.033								
13	550	< 0.0008	< 0.0008	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	0.0048	< 0.0008	< 0.0008	< 0.0008	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	0.0033	< 0.002	0.0078								

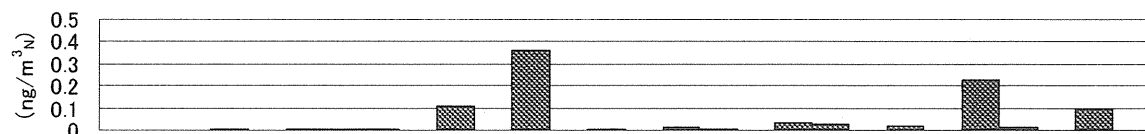
RUN12(200℃)



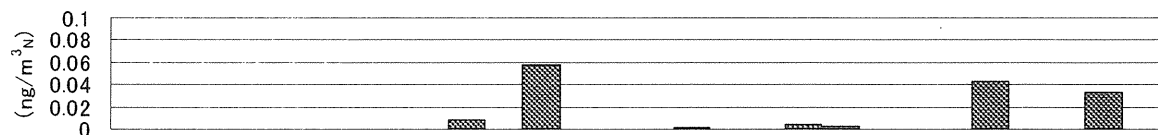
RUN20(275℃)



RUN6 再(350℃)



RUN23(420℃)



RUN13(550℃)

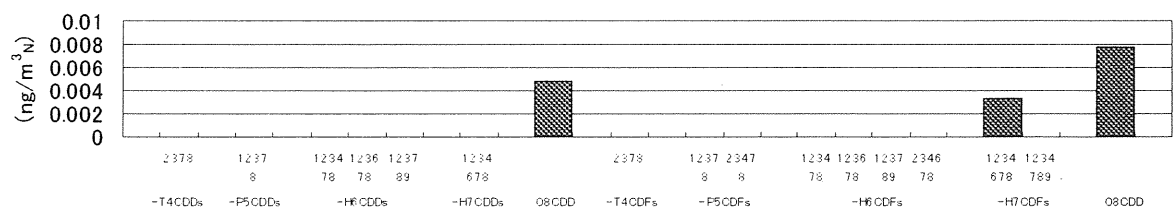


図4.2.18 反応管温度に対する灰中ダイオキシン類異性体濃度

表4.2.29 反応管内温度における排ガス中ダイオキシン類異性体分布

RUN No	条件 温度 ℃	PCDDs								PCDFs											
		PCDDs (O2=12%換算濃度)								PCDFs (O2=12%換算濃度)											
		1 2 3 4 6 7 8 9								1 2 3 4 6 7 8 9											
		-T4CDDs	-P5CDDs	-H6CDDs	-H6CDDs	-H6CDDs	-H7CDDs	O8CDD		-T4CDFs	-P5CDFs	-P5CDFs	-H6CDFs	-H6CDFs	-H6CDFs	-H6CDFs	-H7CDFs	-H7CDFs	O8CDF		
12	200	0	0.1	0.2	0.4	0.4	4.4	20.9		0.1	0.4	0.4	1.0	0.9	0.1	1.1	11.3	1.8	56.6		
20	275	0.2	1.1	1.3	2.3	1.8	12.8	21.1		2.9	3.4	3.2	5.0	5.4	1.2	5.4	14.3	5.0	13.6		
6再	350	0.1	0.8	1.1	1.3	1.3	9.3	18.7		0.5	2.7	2.8	5.2	6.0	0.7	7.1	20.9	4.2	17.0		
23	420	0.0	0.3	0.3	0.3	0.3	2.7	7.5		0.3	1.3	1.8	3.4	4.8	0.7	6.2	22.8	8.2	38.8		
13	550	0.1	0.3	0.2	0.3	0.2	2.2	12.3		0.5	1.3	0.9	1.5	1.4	0.2	1.5	10.8	2.3	64.0		

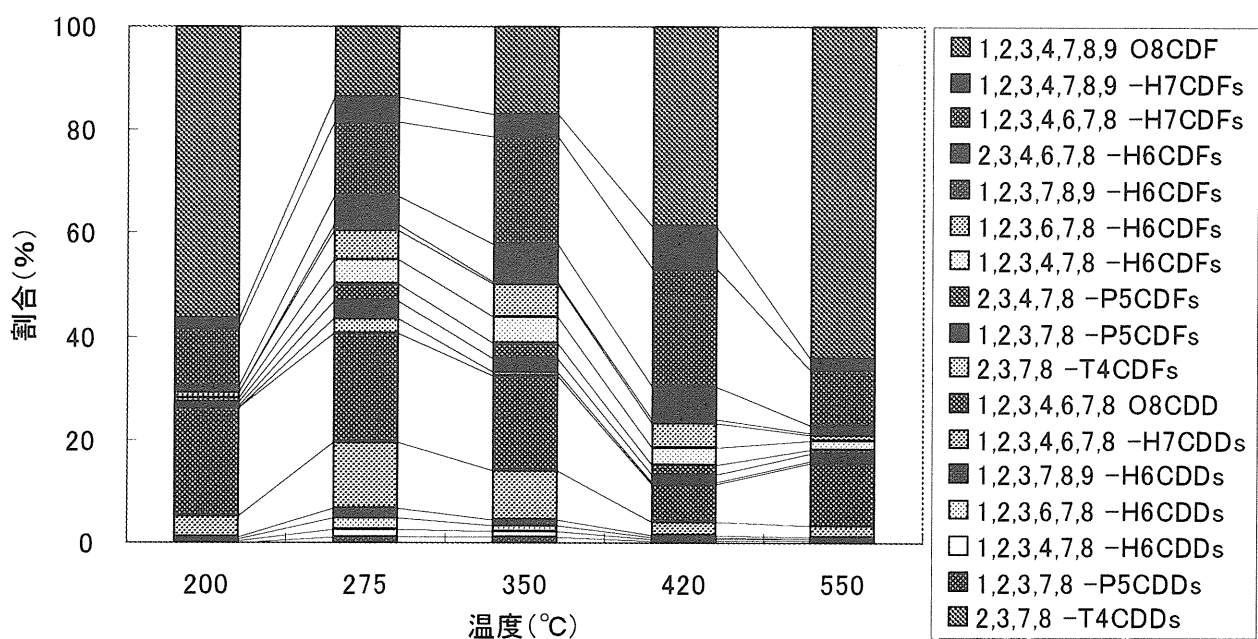


図4.2.19 反応管内温度における排ガス中ダイオキシン類異性体分布

表4.2.30 反応管内温度における灰中ダイオキシン類異性体分布

	条件	PCDDs								PCDFs									
RUN No	温度 ℃	PCDDs (O2=12%換算濃度)								PCDFs (O2=12%換算濃度)									
		-T4CDDs	-P5CDDs	-H6CDDs	-H6CDDs	-H6CDDs	-H7CDDs	O8CDD	-T4CDFs	-P5CDFs	-P5CDFs	-H6CDFs	-H6CDFs	-H6CDFs	-H6CDFs	-H7CDFs	-H7CDFs	O8CDF	
		ng・m ³ N	ng・m ³ N	ng・m ³	ng・m ³	ng・m ³	ng・m ³	ng・m ³	ng・m ³	ng・m ³	ng・m ³	ng・m ³	ng・m ³	ng・m ³	ng・m ³	ng・m ³	ng・m ³	ng・m ³	ng・m ³
12	200	0.0	0.1	0.2	0.3	0.2	3.7	48.0	0.1	0.3	0.2	1.2	0.7	0	0.4	12.1	0.5	32.0	
20	275	0.5	1.0	0.7	1.3	1.1	13.6	52.3	0.1	0.7	0.5	1.7	1.8	0.1	1.2	14.6	0.9	7.7	
6再	350	0.2	0.6	0.7	1.0	0.9	11.5	37.7	0.7	1.5	1.0	3.7	2.7	0	1.9	24.1	1.4	10.5	
23	420	0	0	0	0	0	5.4	38.5	0	1.0	0	2.5	2.3	0	0	28.5	0	21.9	
13	550	0	0	0	0	0	0	3.0	0	0	0	0	0	0	0	20.8	0	49.1	

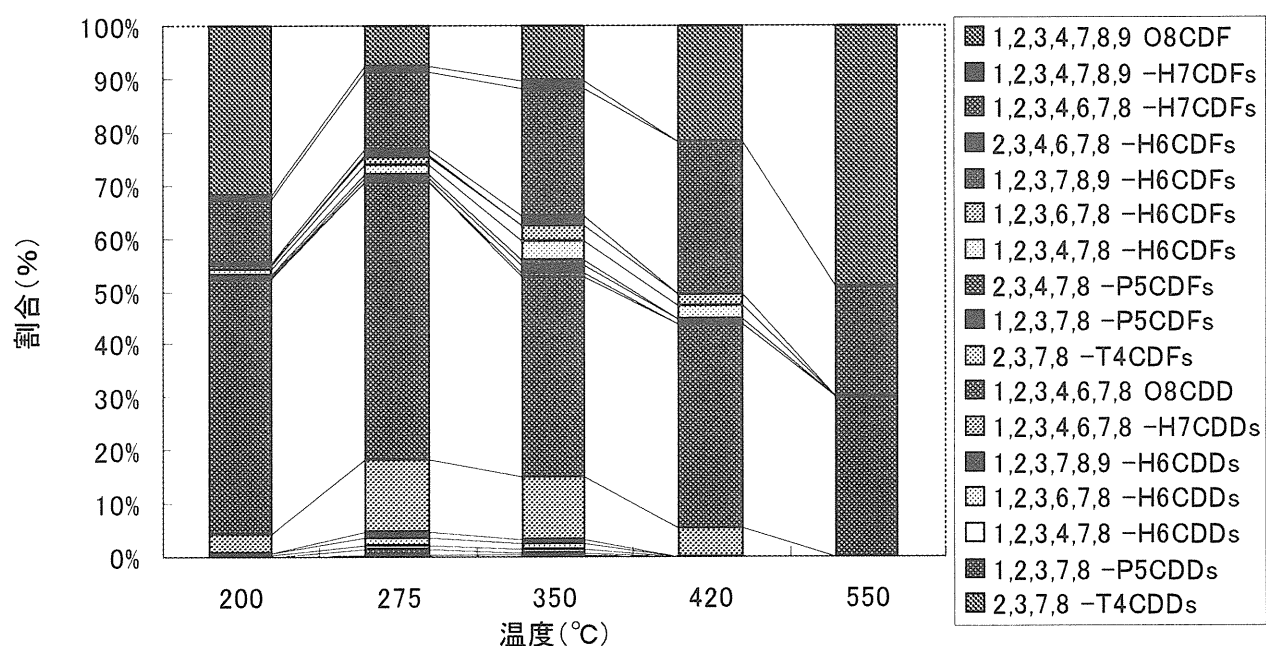


図4.2.20 反応管内温度における灰中ダイオキシン類異性体分布

表 4.2.31 実験時間における排ガス中ダイオキシン類濃度

RUN No.	条件 経過日数 日	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
20	1	20	0.184	26	0.530	46	0.71
21	2	13	0.114	20	0.429	33	0.54

<固定条件>

充填灰 : 次世代灰
 充填量 : 450 g (径 50 mm×250mm)
 反応管温度 : 275℃
 滞留時間 : 1.5 sec (0℃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)

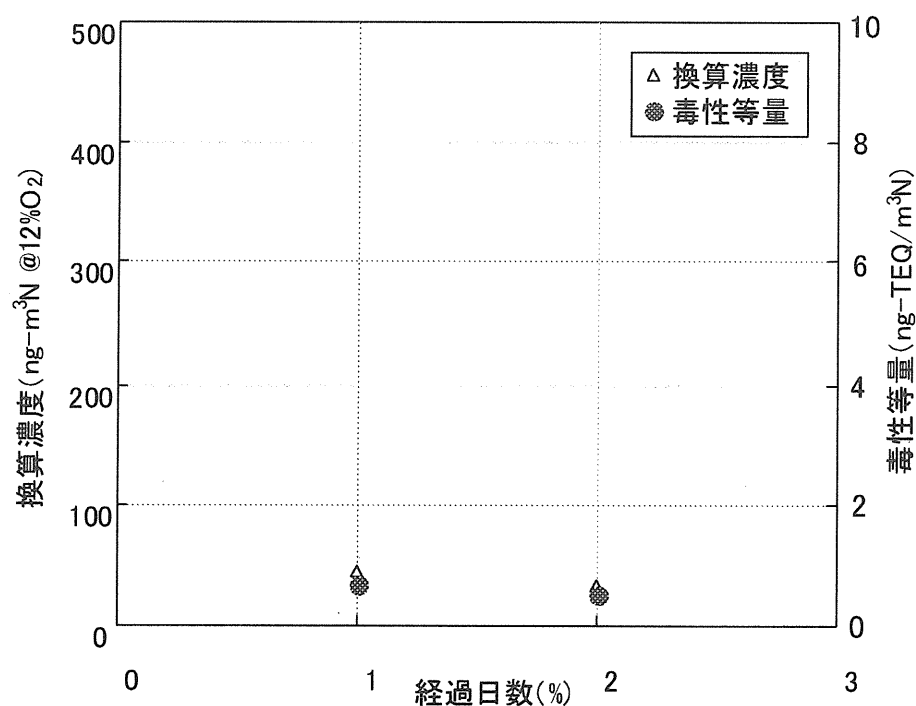
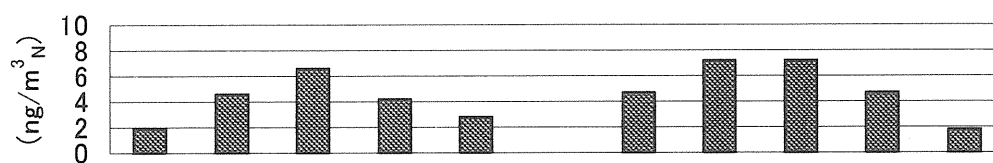


図 4.2.21 実験時間における排ガス中ダイオキシン類濃度

表4.2.32 実験時間における排ガス中ダイオキシン類同族体分布

RUN No.	条件 実験時間 日	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
20	1	1.9	4.6	6.6	4.2	2.8	4.7	7.2	7.2	4.7	1.8
21	2	1.1	1.8	2.9	3.3	4	2.6	5	6	4.8	2

RUN20(長時間初日)



RUN21(長時間2日)

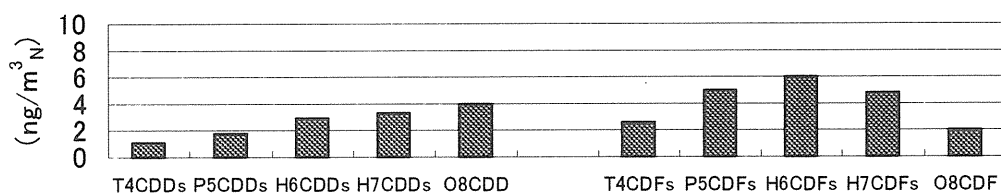


図4.2.22 実験時間における排ガス中ダイオキシン類同族体分布

4. 2. 4 ダイオキシン類生成に対する滞留時間の影響

1) 総合的解析

滞留時間の調整は全て線速度（L V）一定とし灰の量を変えて行った。

(1)排ガス中のダイオキシン類生成に対する滞留時間の影響

①滞留時間を変えた試験の Run.No と条件

ア．Run.25：滞留時間 0.15 秒、標準条件

イ．Run.14：滞留時間 0.75 秒、標準条件

ウ．Run.6R：滞留時間 1.5 秒、標準条件

エ．Run.15：滞留時間 3.0 秒、標準条件

②滞留時間を変えた試験結果

滞留時間を 0.15～3.0 秒で変更した際の排ガス中ダイオキシン類濃度分析結果を図 4. 2. 23 及び図 4. 2. 24 に示す。

図 4. 2. 23 及び図 4. 2. 24 から排ガス中ダイオキシン類濃度と滞留時間との比例関係が認められた。

この結果は、今回の試験条件においては滞留時間を灰の量で変化させたため灰中でデノボ合成したダイオキシン類のガス中への揮散が灰量に比例した結果、排ガス中のダイオキシン類濃度が滞留時間に比例する結果となったと推定する。

ア．滞留時間によるダイオキシン類濃度

$$3.0\text{sec} > 1.5\text{sec} > 0.75\text{sec} > 0.15\text{sec}$$

$$\text{Run.15} > \text{Run.6R} > \text{Run.14} > \text{Run.25}$$

(2)灰中のダイオキシン類生成に対する滞留時間の影響

滞留時間を 0.15～3.0 秒で変更した際の灰中ダイオキシン類濃度分析結果を図 4. 2. 25 及び図 4. 2. 26 に整理する。

図 4. 2. 25 及び図 4. 2. 26 から灰のダイオキシン類濃度への滞留時間の影響は認められない。

この理由としては、今回の試験で使用した次世代炉灰の未燃炭素量が 0.01% 以下と低いため灰中の未燃炭素を核としてデノボ合成されるダイオキシン類の絶対量が少なく、灰中から揮散するダイオキシン類量とのバランスが保たれ

ているものと考えられる。

この考察は、従来炉灰を使った試験 (Run.9) と従来炉灰を 600℃で 2 時間焼成し脱有機 (脱炭素) した灰を使った試験 (Run.27) 結果 (図 4.2.27) から灰の未燃炭素量を低下させると、同一の試験操作条件で灰中に蓄積されるダイオキシン類濃度が低下したことによる。

2) 同族体及び異性体分布に基づく解析

(1) 排ガス中のダイオキシン類同族体及び異性体分布

① 排ガス中のダイオキシン類同族体分布

滞留時間を 0.15～3.0 秒の間で変更した際の排ガス中のダイオキシン類同族体分布を図 4.2.28 に示す。

本図から、滞留時間を変えても同族体分布には大きな変化は認められない。

従って、今回実施した試験条件における排ガス中のダイオキシン類生成反応は滞留時間によらず同等の反応であり同族体分布が変わらないものと推察する。

② 排ガス中のダイオキシン類異性体分布

滞留時間を 0.15～3.0 秒の間で変更した際の排ガス中のダイオキシン類異性体分布を図 4.2.29 に示す。

本図から、滞留時間を変えても異性体分布には大きな変化は認められない。

従って、今回実施した試験条件における排ガス中のダイオキシン類生成反応は滞留時間によらず同等の反応であり異性体分布が変わらないものと推察する。

(2) 灰中のダイオキシン類同族体及び異性体分布

① 灰中のダイオキシン類同族体分布

滞留時間を 0.15～3.0 秒の間で変更した際の灰中のダイオキシン類同族体分布を図 4.2.30 に示す。

本図から、滞留時間を変えても同族体分布には大きな変化は認められない。

従って、今回実施した試験条件における灰中のダイオキシン類生成反応は滞留時間によらず同等の反応であるため同族体分布が変わらないものと推

察する。

②灰中のダイオキシン類異性体分布

滞留時間を0.15～3.0秒の間で変更した際の灰中のダイオキシン類異性体分布を図4.2.31に示す。

本図から、滞留時間を変えても異性体分布に大きな変化は認められない。

従って、今回実施した試験条件における灰中のダイオキシン類生成反応は滞留時間によらず同等の反応であるため異性体分布が変わらないものと推察する。

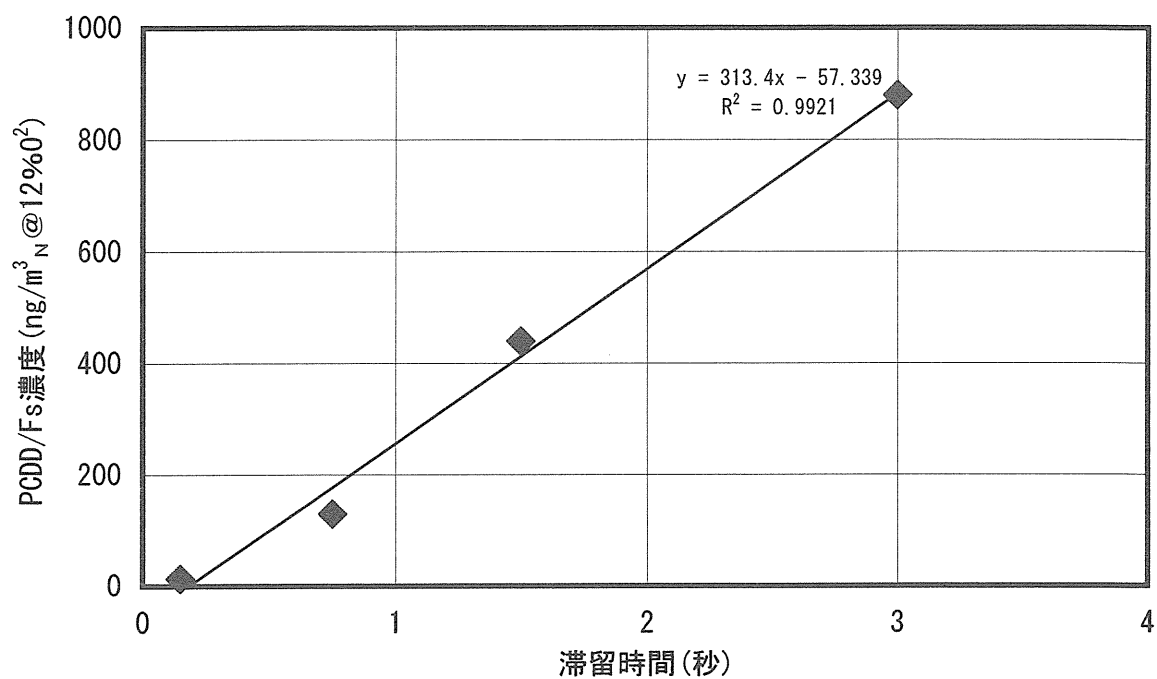


図4.2.23 滞留時間と排ガスのダイオキシン類濃度

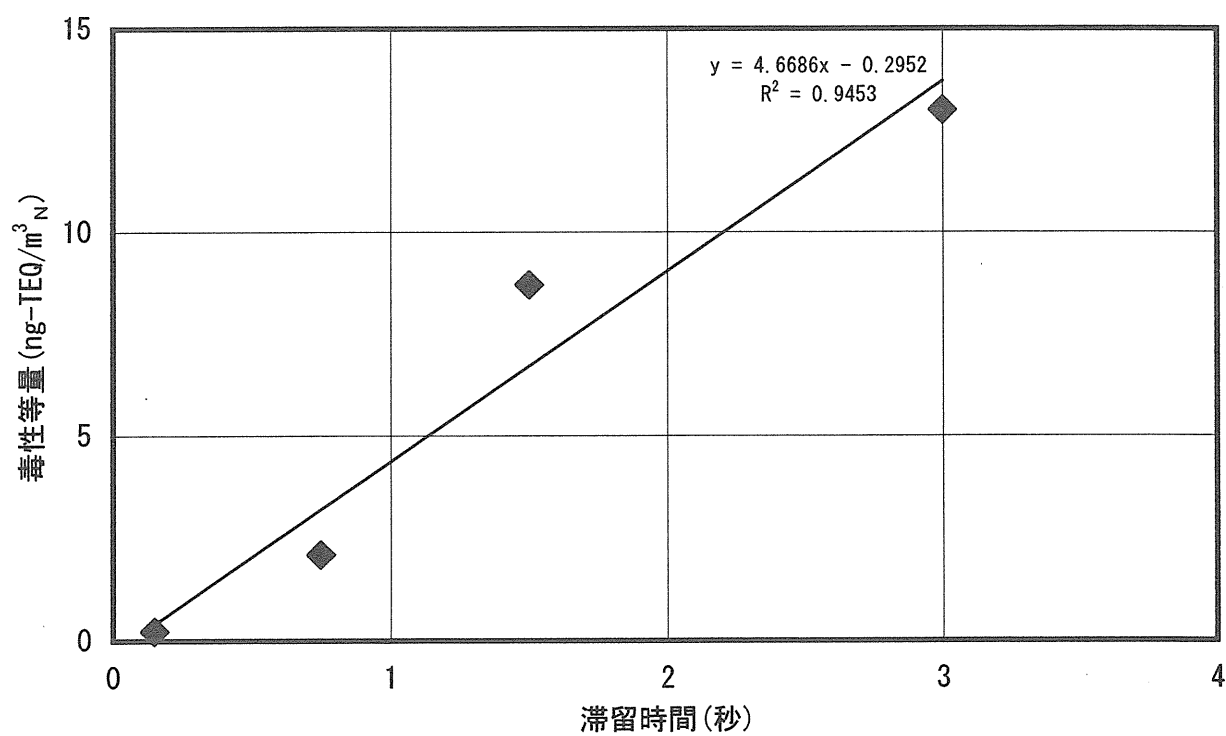


図4.2.24 滞留時間と排ガスのダイオキシン類毒性等量

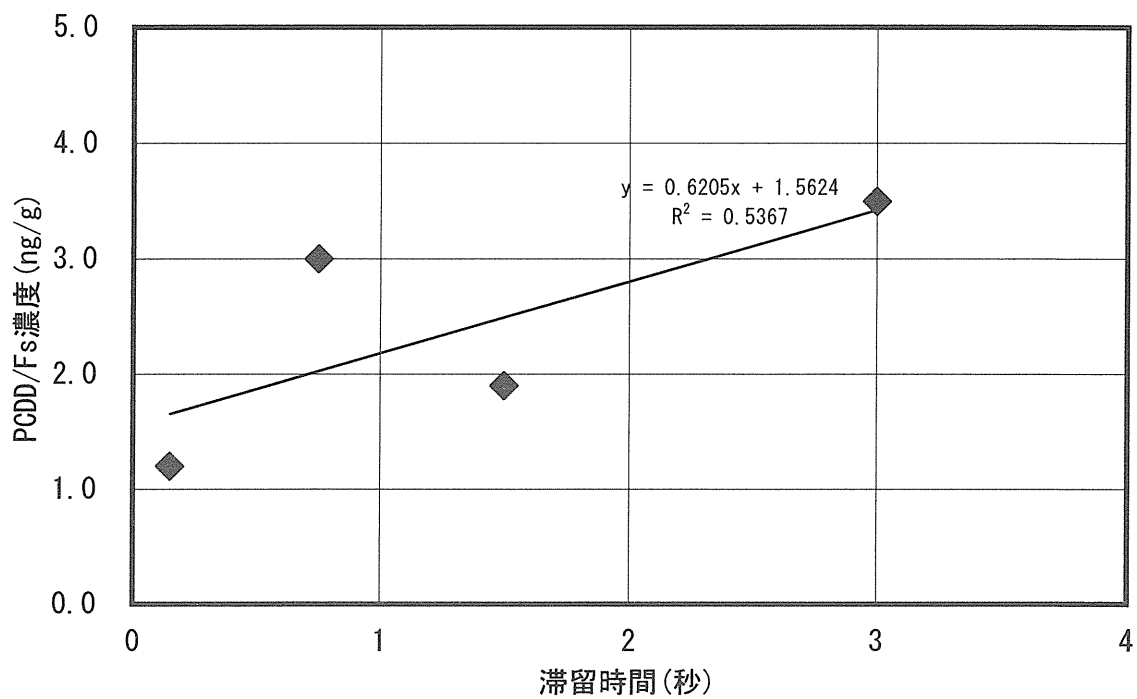


図4.2.25 滞留時間と灰のダイオキシン類濃度

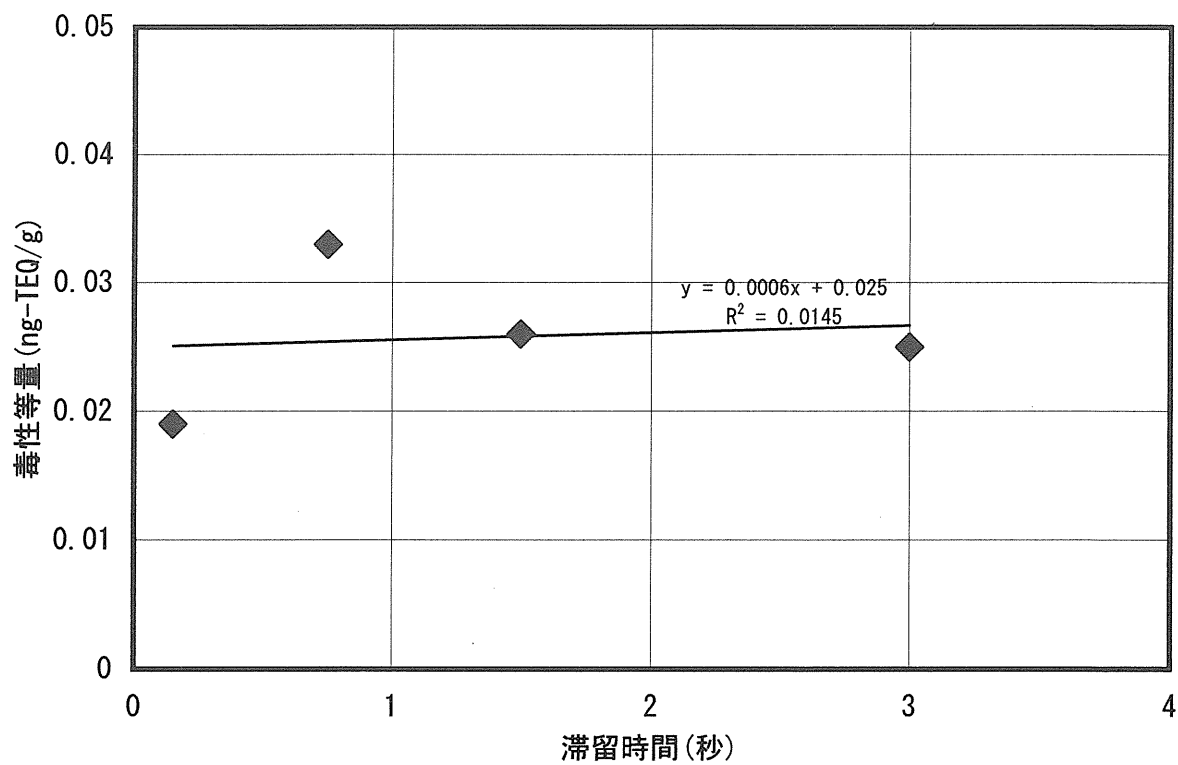


図4.2.26 滞留時間と灰のダイオキシン類毒性等量

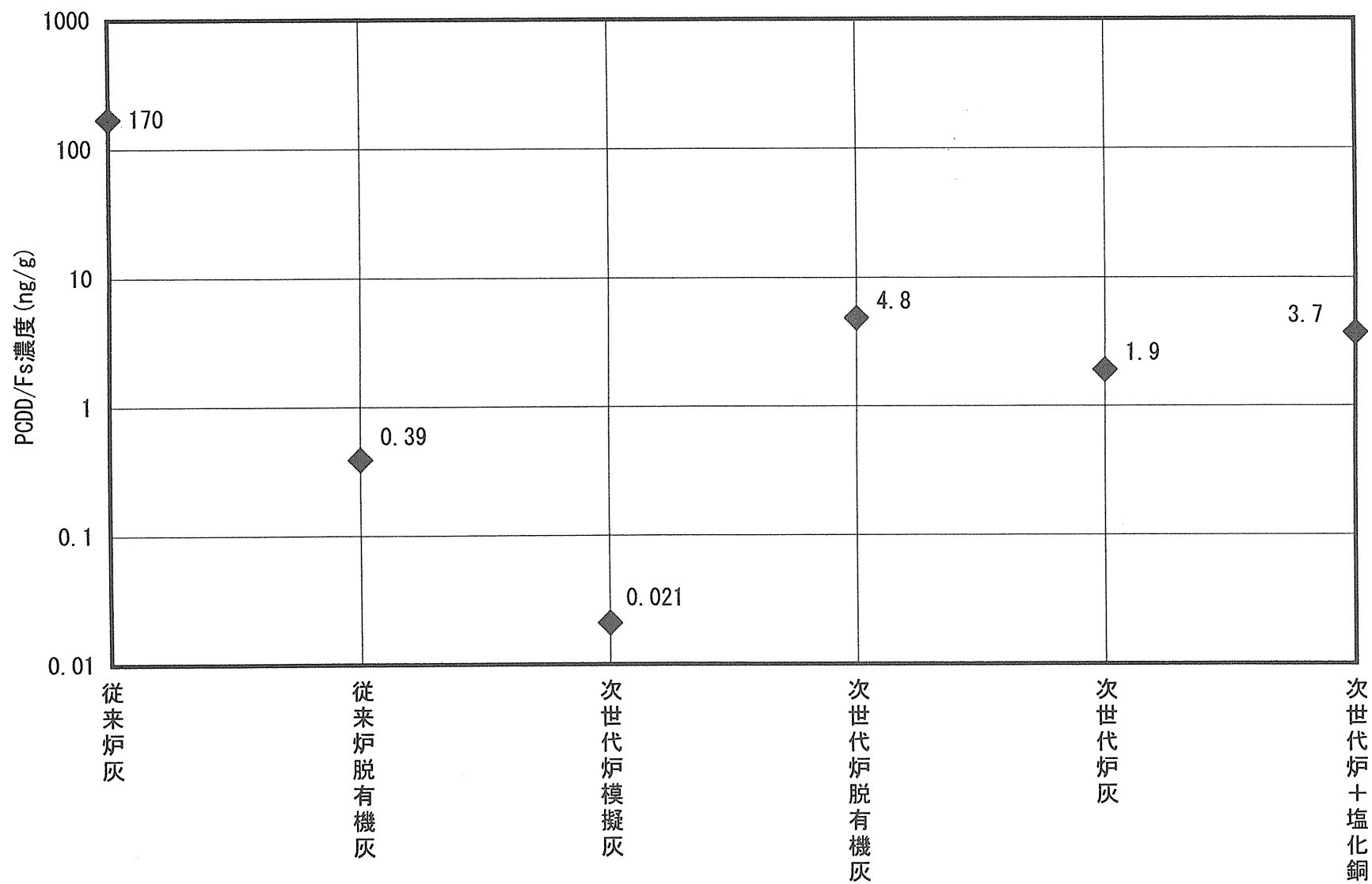


図4.2.27 従来炉灰（脱有機灰を含む）と次世代炉灰のダイオキシン類濃度

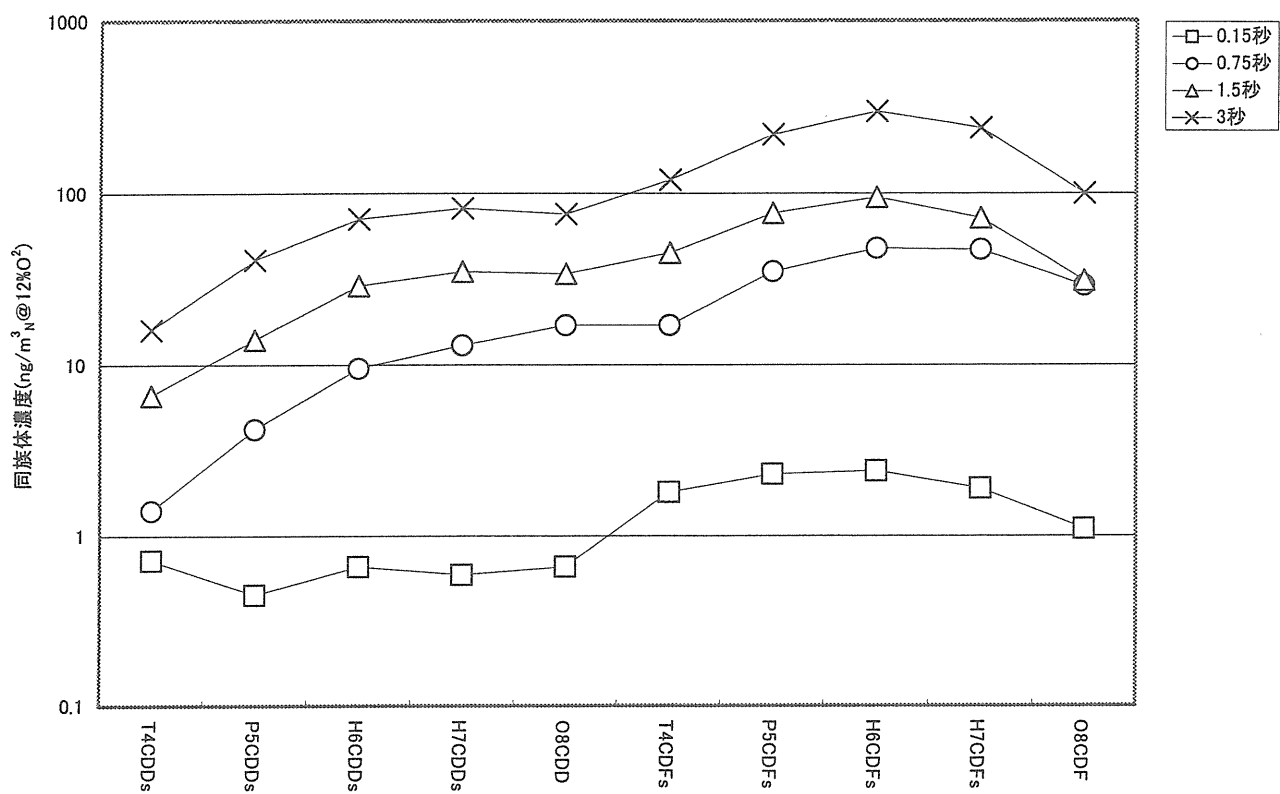


図4.2.28 滞留時間と排ガスのダイオキシン類同族体濃度分布

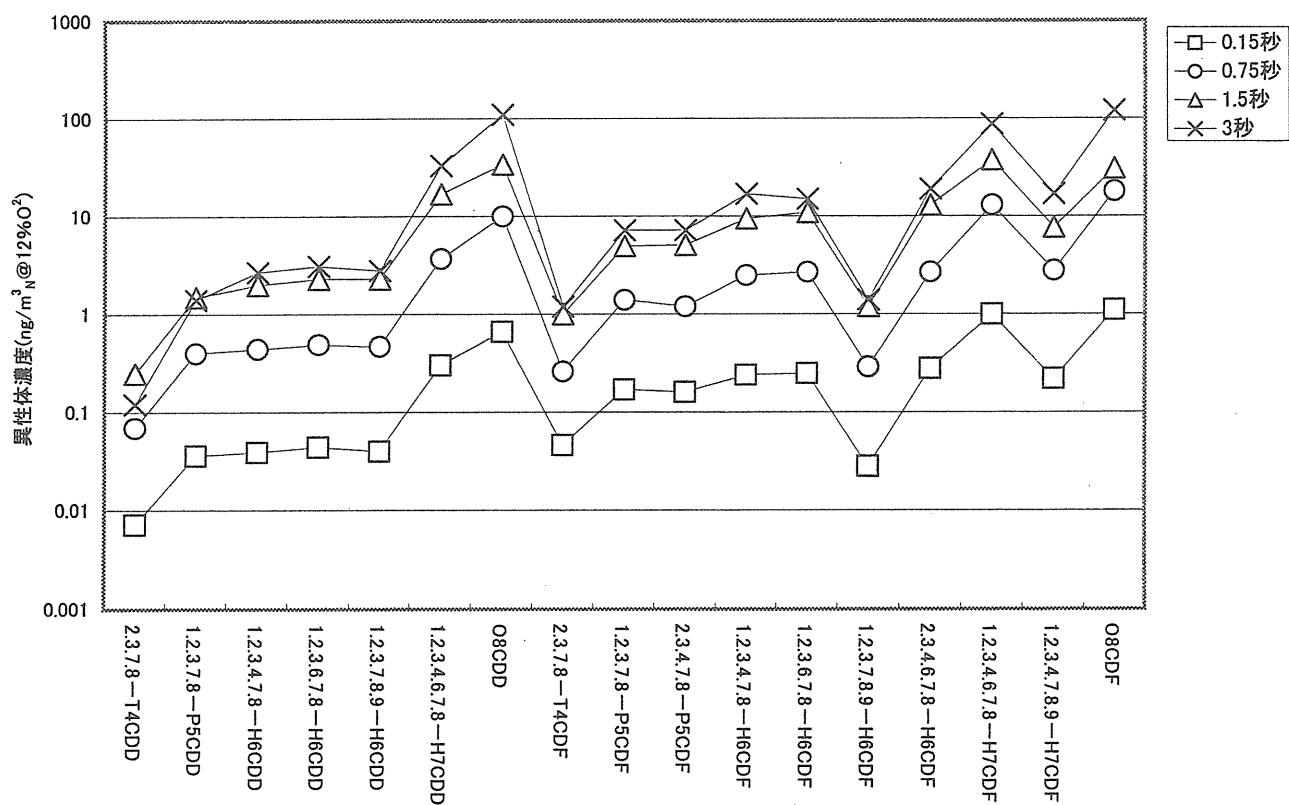


図4.2.29 滞留時間と排ガスのダイオキシン類異性体濃度分布

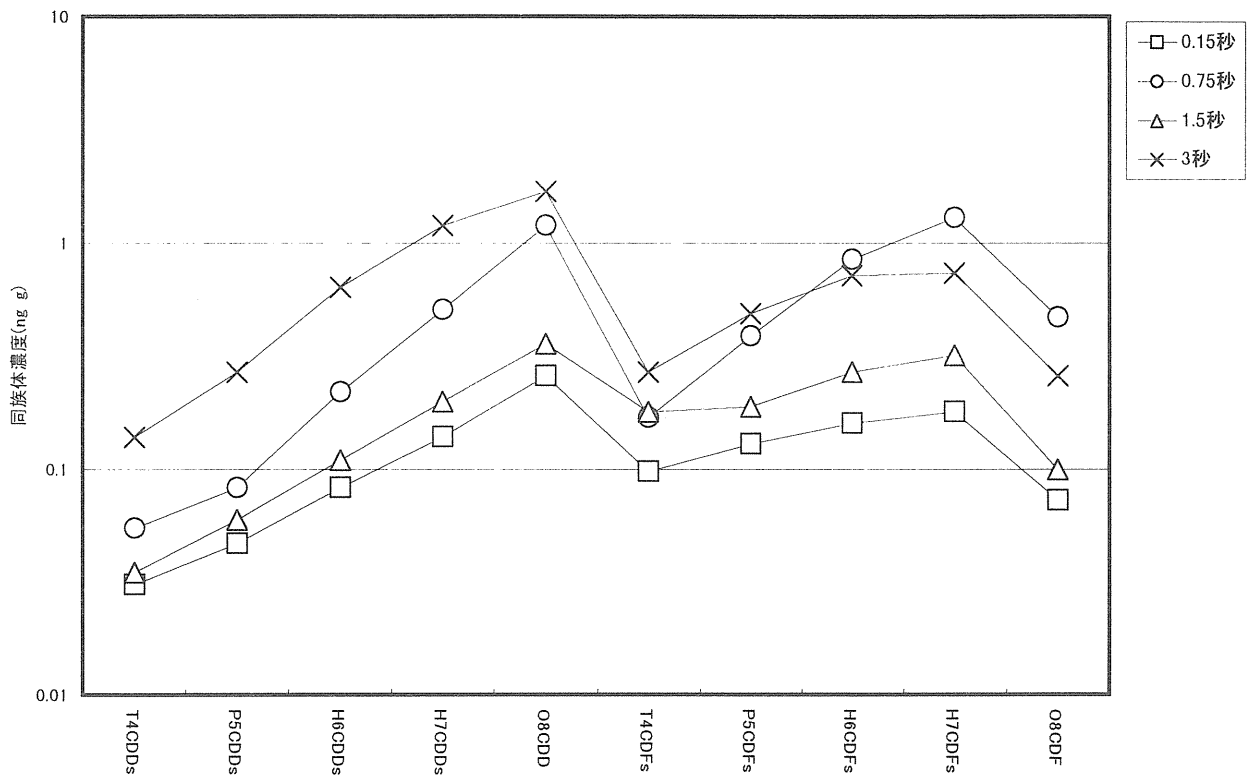


図4.2.30 滞留時間と灰のダイオキシン類同族体濃度分布

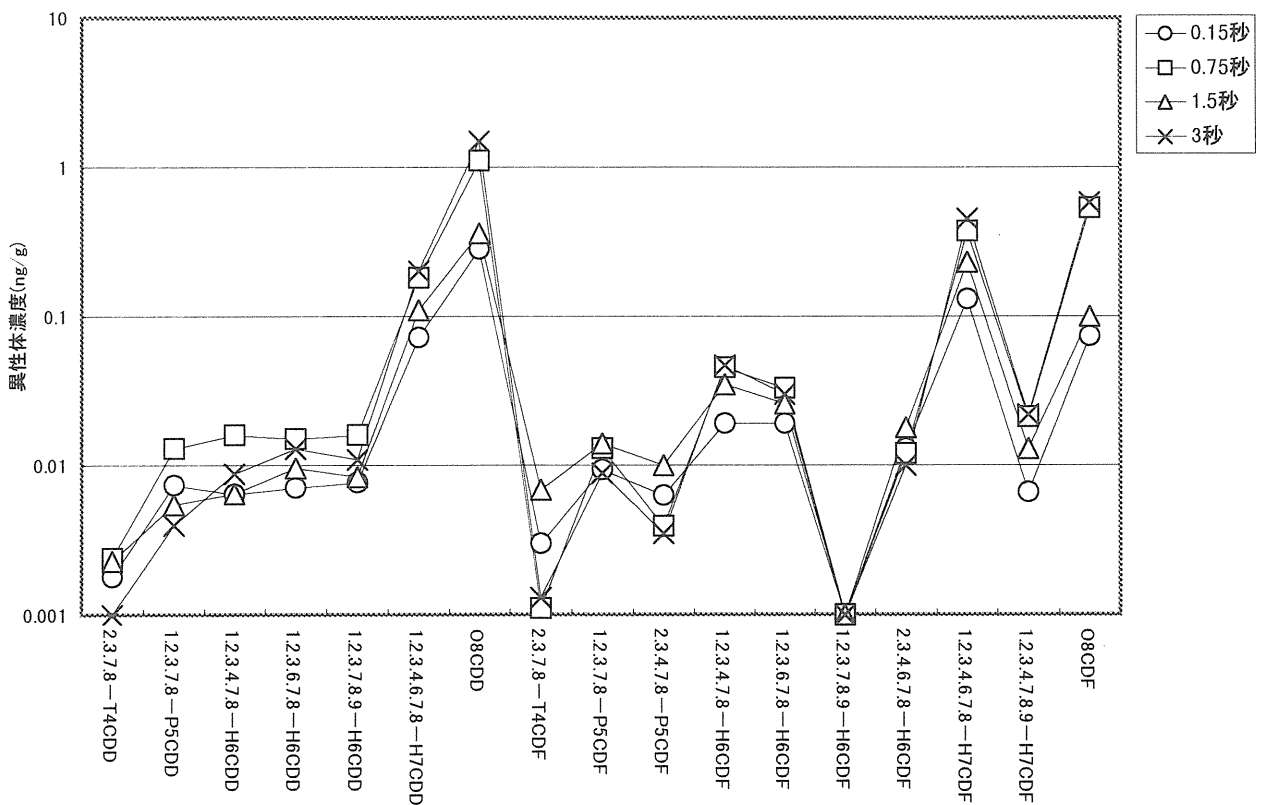


図4.2.31 滞留時間と灰のダイオキシン類異性体分布

4.2.5 ダイオキシン類の生成に対する前駆物質の影響

1) 総合的解析

(1) 排ガス中のダイオキシン類の生成に対する前駆物質の影響

① 前駆物質の種類 (RUN2R, RUN5, RUN6, RUN6R, RUN7, RUN26)

図4.2.32と図4.2.33に、次世代炉灰を充填した反応管に各種前駆物質を酸素ガス等と共に通過させた場合の排ガス（反応器下流ガス）中のダイオキシン濃度）との関係を示す。本図には前駆物質を使用しない（ブランク）実験結果も合わせて示した。

前駆物質の種類でみると n-オクタン<CP=ブランク=CBz<Bz の順にダイオキシン類の濃度が高くなるが、ブランクの場合でもCPやCBzと同程度生成していること、およびCPの再現性確認実験（RUN6, RUN6R）の振れ幅を考慮するとオーダー的にはほぼ同程度であるとみなされる。従ってダイオキシン類の生成量を見る限り、ダイオキシンの生成は前駆物質の種類によって大差はないと推察される。

さらに、後述するように前駆体の有無・種類および濃度によらず灰中のPCDD/Fs濃度も大差なかったこと、並びに排ガス中および灰中のPCDD/Fsの異性体および同族体分析が同一であったことを合わせて考えると、排ガス中のPCDD/Fsはフィードガス中の前駆体から生成したと考えるより、飛灰中に元々存在する物質（炭素質等）からまず灰上で直接De-Novo合成され、それらが揮散したものであると推察される。但し、あくまでもこの現象はダイオキシン類の生成過剰な条件での模擬テストの結果であるので、実炉の場合の挙動については別途実ガスデータの取得による考察が必要である。

② 前駆物質の濃度 (RUN2R, RUN6, RUN6R, RUN16)

図4.2.34と図4.2.35に次世代炉灰上における前駆物質（CP）からのダイオキシン化量（ガス中濃度）との関係を示す。

前駆物質の濃度でみると RUN16<RUN6<RUN6R（注入濃度では $18 < 189 < 149 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）の順にダイオキシン類生成量が多くなり注入濃度と比例していないことがわかる。また前駆物質を入れないケース（RUN2R）でも相当量生成し

ておりダイオキシン類の生成は前駆物質の濃度によるダイオキシン類生成量に大差はないと考えられる。

(2) 灰中のダイオキシン類生成に対する前駆物質の影響

① 前駆物質の種類 (RUN2R, RUN5, RUN6, RUN6R, RUN7, RUN26)

次世代炉灰を用いた各種前駆物質のダイオキシン化実験における飛灰上ダイオキシン類測定結果を図4.2.36に示す。本図も前駆物質を使用しない実験結果を合わせて示した。灰中ダイオキシン量は n -オクタン $\text{=CBz} < \text{CP} < \text{Bz}$ となっており排ガスの場合と少し傾向は異なる。

しかし前駆物質を入れないケース (RUN2R) でも相当量生成しておりダイオキシン類の生成は前駆物質の種類によるダイオキシン類生成量に大差はないと考えられる。

② 前駆物質の濃度 (RUN2R, RUN6, RUN6R, RUN16)

次世代炉灰を用いた前駆物質 (CP) の濃度を変えた場合のダイオキシン化実験における飛灰上ダイオキシン測定結果を図4.2.37に示す。

前駆物質の濃度でみると $\text{RUN16} < \text{RUN6R} < \text{RUN6}$ (注入濃度では $18 < 149 < 189 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の順にダイオキシン類発生量が多くなる傾向がある。

これは排ガスの場合とは異なり濃度に比例している様に見える。しかし前駆物質を入れないケース (RUN2R) で相当量生成していることを考慮するとこれも前駆物質の濃度によるダイオキシン類生成量に大差はないと考えられる。

2) 同族体と異性体に基づく解析

(1) 排ガス中のダイオキシン類の生成に対する前駆物質の影響

排ガス中のダイオキシン類の同族体分布を図4.2.38と図4.2.39に示すがいずれも PCDD より PCDF 類が多く同じ傾向を示しており前駆物質の種類及び濃度にはよらないことが分かる。

異性体の分布を図4.2.40と図4.2.41に示すがいずれも PCDD では 08CDD が PCDF では 8-H7CDF と 08CDF が多く同じ傾向を示しており前駆物質の種類及

び濃度にはよらないことが分かる。

(2) 灰中のダイオキシン類の生成に対する前駆物質の影響

灰中のダイオキシンの同族体分布を図4.2.42と図4.2.43に示すがいずれも PCDD では H7CDD と O8CDD が、PCDF では H6CDD と H7CDF が多く同じ傾向を示しており前駆物質の種類及び濃度にはよらないことが分かる。

異性体の分布を図4.2.44と図4.2.45に示すがいずれも PCDD では O8CDD が、PCDF では 8-H7CDF が多く同じ傾向を示しており前駆物質の種類及び濃度にはよらないことが分かる。

(3) 灰と排ガス中のダイオキシン類濃度との関係

図4.2.46に前駆体種類および濃度を変えた場合の各ケースの各同族体毎の「灰と排ガス中のダイオキシン類濃度の関係」につき示す。同様に、図4.2.47には各ケースの各異性体毎の「灰と排ガス中のダイオキシン類濃度の関係」を示す。これらを見ると、個々にはばらつきもあるが全般的には右肩上がり線の線が2種類引ける。この内上方の線は PCDF で下方の線は PCDD である。即ち、全般的に言えば灰中のダイオキシン類濃度が高くなれば排ガス中のダイオキシン類濃度も高くなり、且つ排ガス側のダイオキシン類成分は PCDD より揮散し易い PCDF が主体であるという傾向が認められる。これは、排ガス側のダイオキシン類は灰側で生成したダイオキシン類が揮散したものが主であるとする前述の推察を裏付けると考えられる。

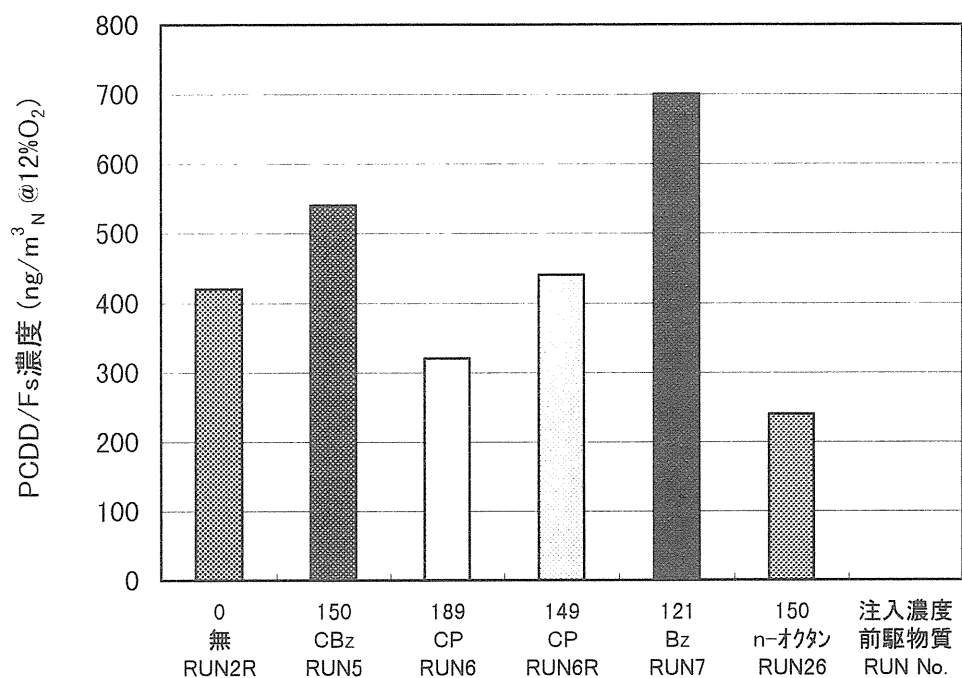


図 4. 2. 32 前駆体の種類と排ガス中のダイオキシン類換算濃度

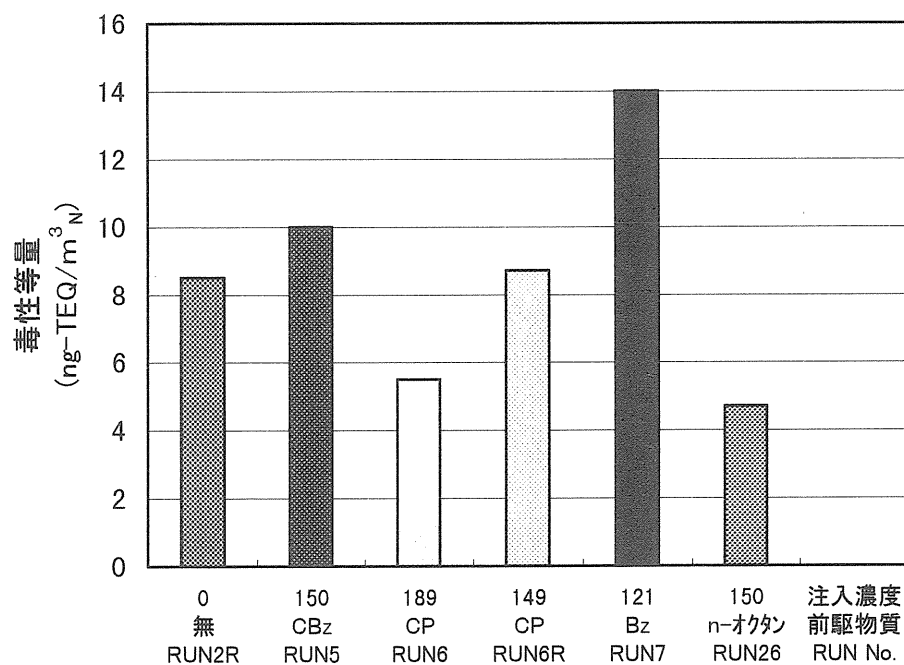


図 4. 2. 33 前駆体の種類と排ガス中のダイオキシン類毒性等量