

図 4.2.34 前駆体の濃度と排ガス中のダイオキシン類換算濃度

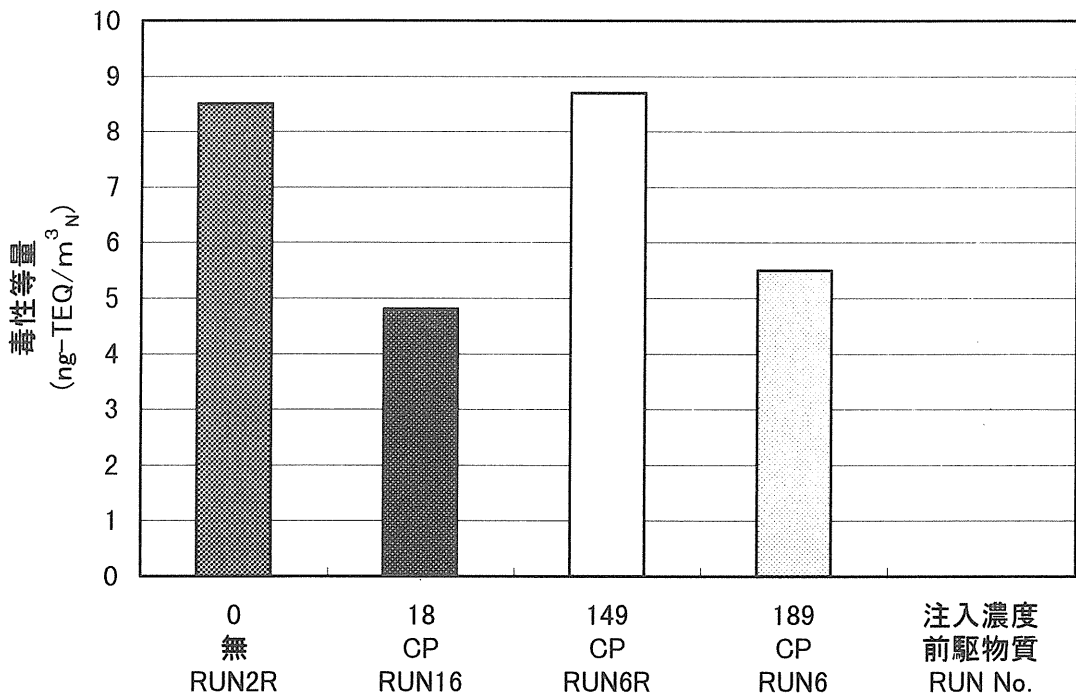


図 4.2.35 前駆体の濃度と排ガス中のダイオキシン類毒性等量

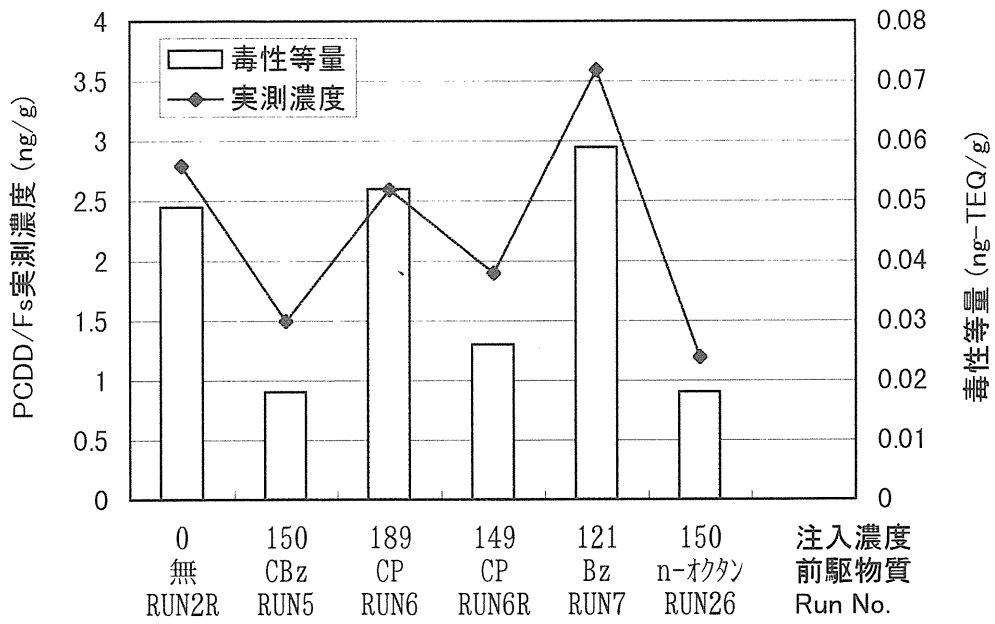


図4.2.36 前駆体の種類と灰中のダイオキシン類濃度

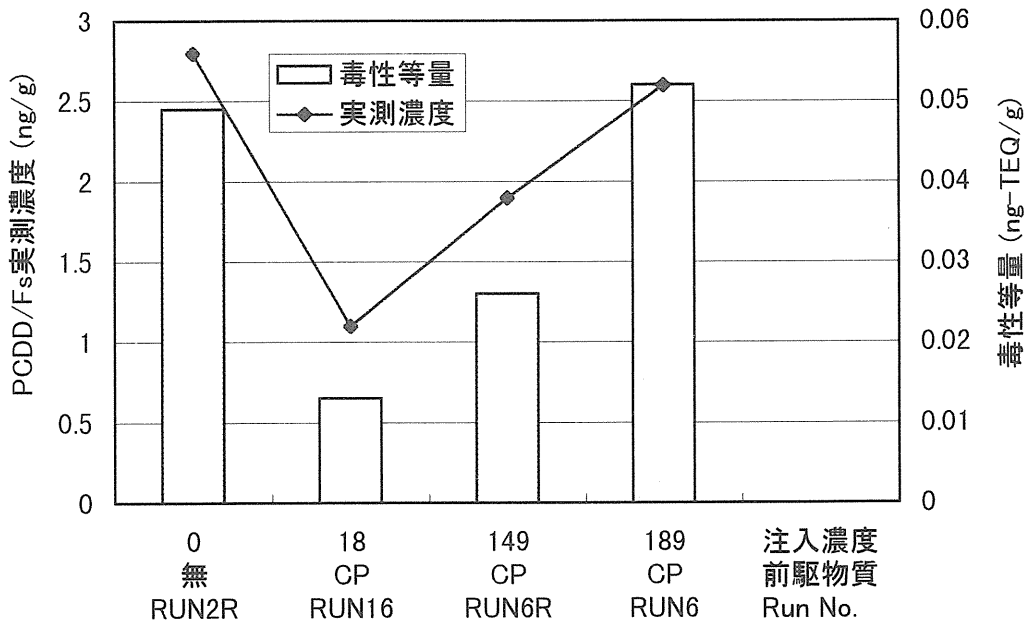


図4.2.37 前駆体の濃度と灰中のダイオキシン類濃度

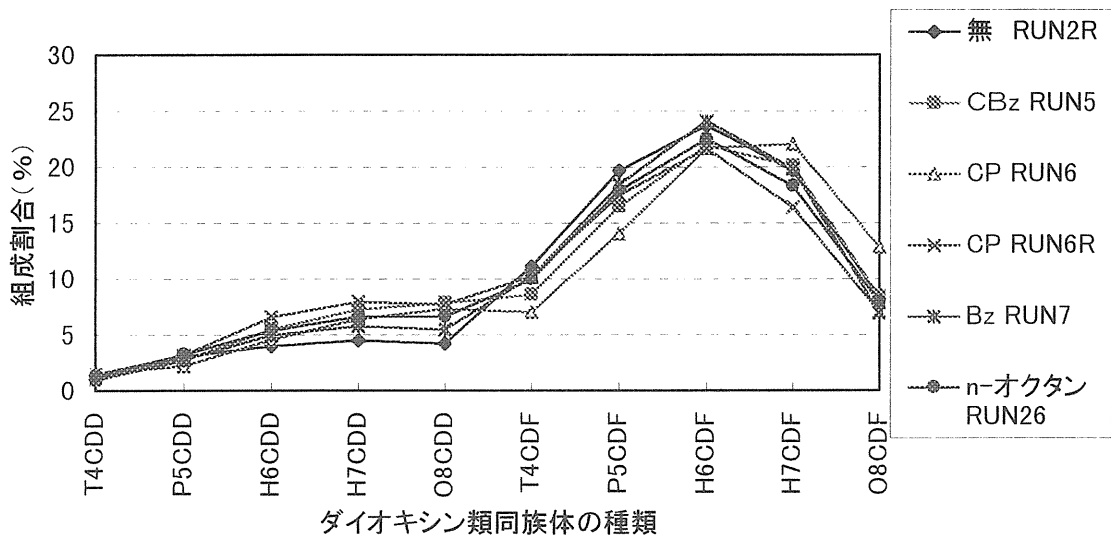


図 4.2.38 前駆体の種類による排ガス中のダイオキシン類同族体分布

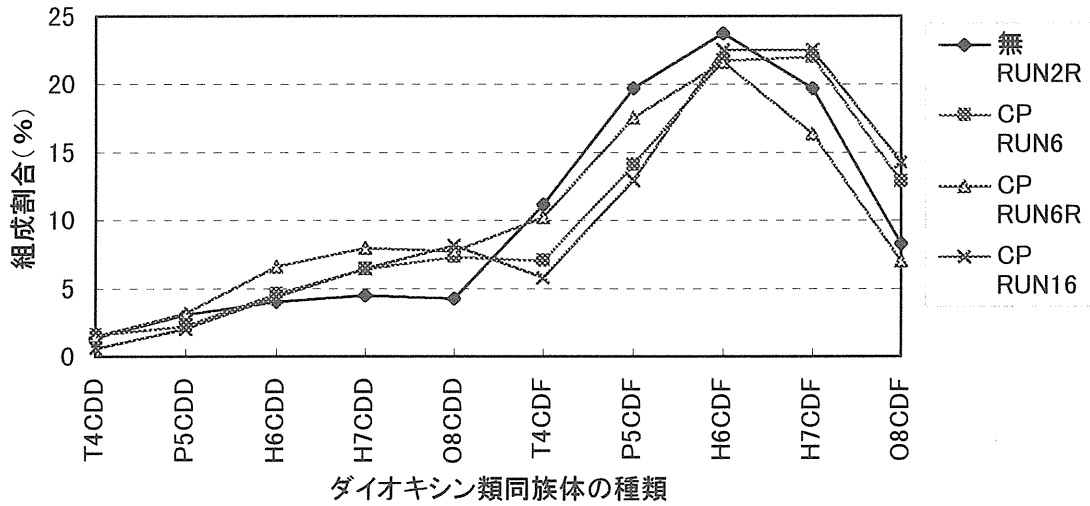


図 4.2.39 前駆体の濃度による排ガス中のダイオキシン類同族体分布

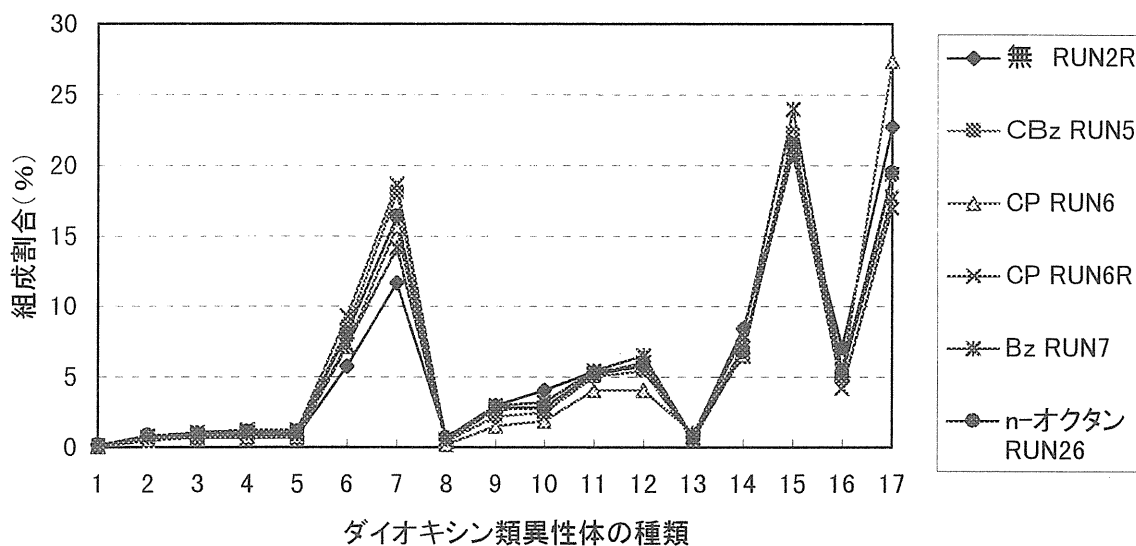


図4.2.40 前駆体の種類による排ガス中のダイオキシン類異性体分布

異性体の種類記号表

1: 2,3,7,8-T4CDD	6: 8-H7CDD	8: 2,3,7,8-T4CDF	13: 1,2,3,7,8,9-H6CDF
2: 1,2,3,7,8-P5CDD	7: O8CDD	9: 1,2,3,7,8-P5CDF	14: 2,3,4,6,7,8-H6CDF
3: 1,2,3,4,7,8-H6CDD		10: 2,3,4,7,8-P5CDF	15: 8-H7CDF
4: 1,2,3,6,7,8-H6CDD		11: 1,2,3,4,7,8-H6CDF	16: 9-H7CDF
5: 1,2,3,7,8,9-H6CDD		12: 1,2,3,6,7,8-H6CDF	17: O8CDF

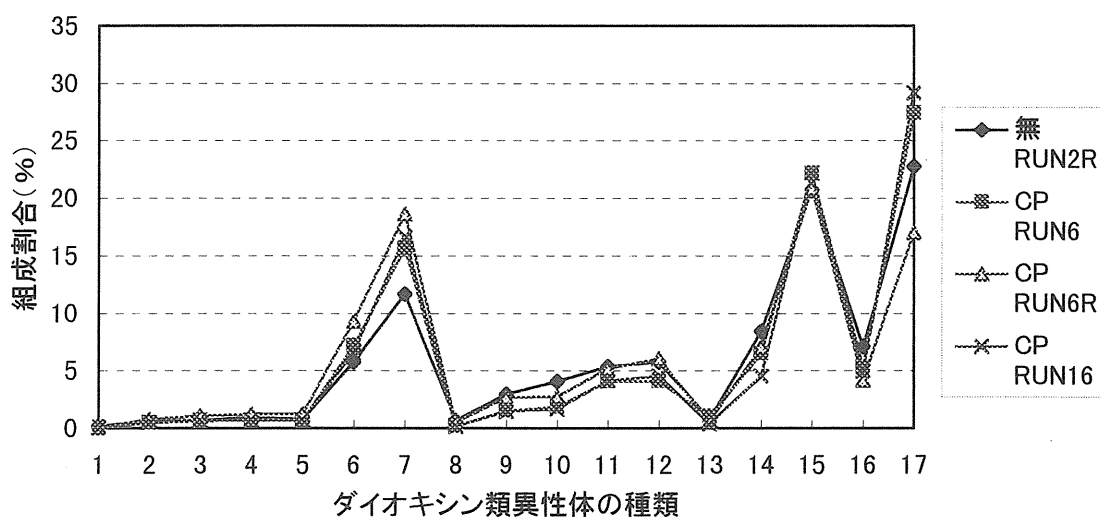


図4.2.41 前駆体の濃度による排ガス中のダイオキシン類異性体分布

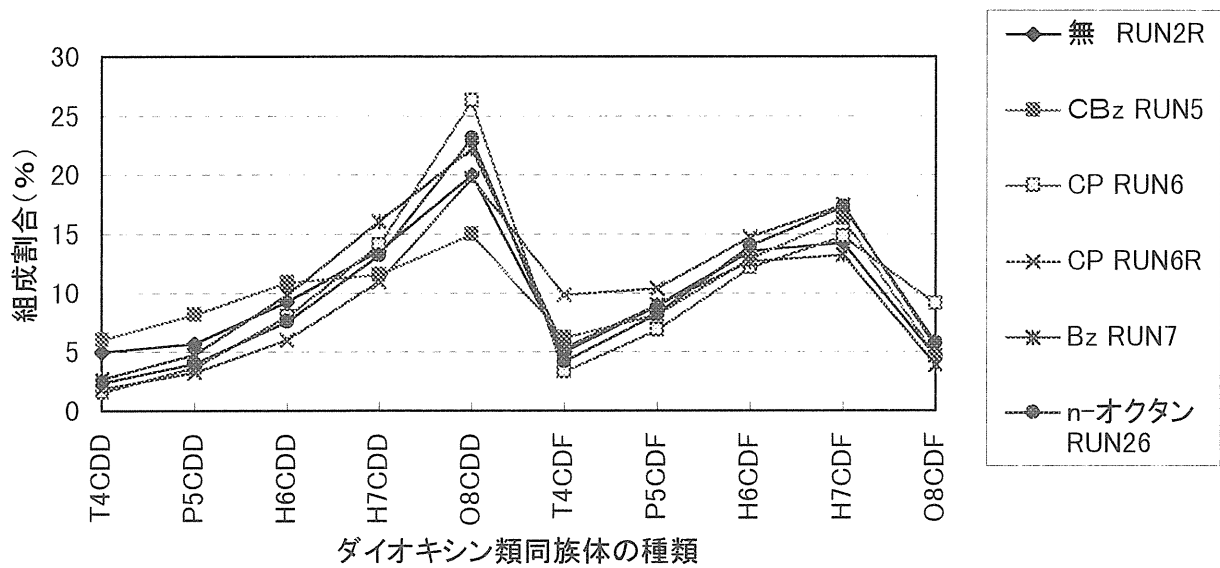


図4.2.42 前駆体の種類による灰中のダイオキシン類同族体分布

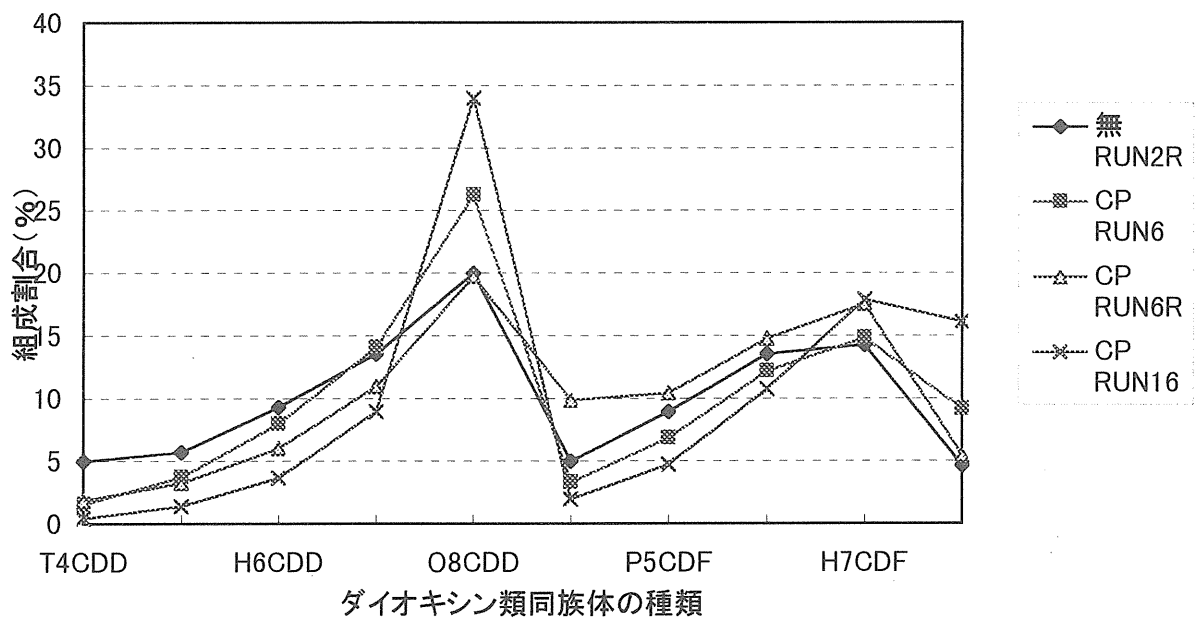


図4.2.43 前駆体の濃度による灰中のダイオキシン類同族体分布

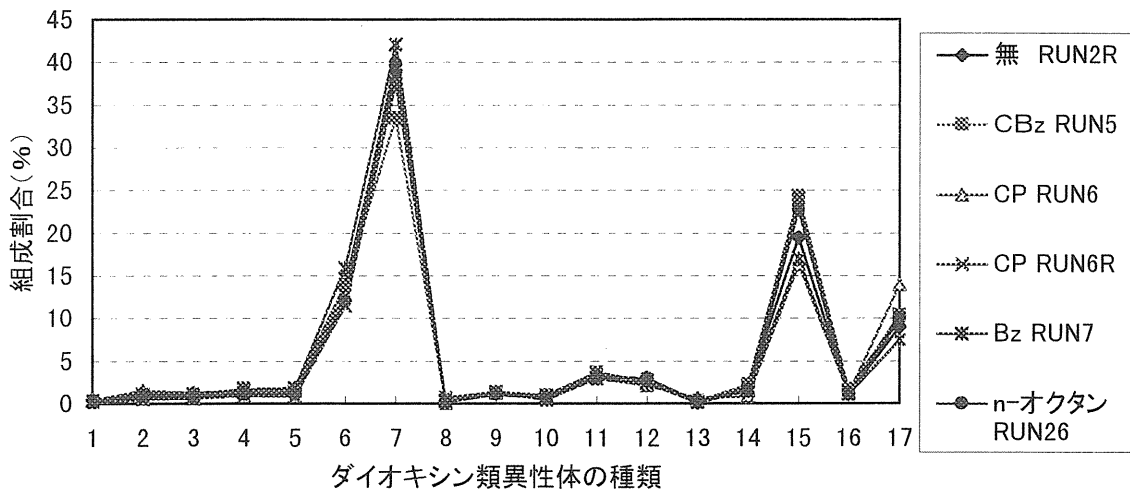


図4.2.44 前駆体の種類による灰中のダイオキシン類異性体分布

異性体の種類記号表

1: 2,3,7,8-T4CDD	6: 8-H7CDD	8: 2,3,7,8-T4CDF	13: 1,2,3,7,8,9-H6CDF
2: 1,2,3,7,8-P5CDD	7: O8CDD	9: 1,2,3,7,8-P5CDF	14: 2,3,4,6,7,8-H6CDF
3: 1,2,3,4,7,8-H6CDD		10: 2,3,4,7,8-P5CDF	15: 8-H7CDF
4: 1,2,3,6,7,8-H6CDD		11: 1,2,3,4,7,8-H6CDF	16: 9-H7CDF
5: 1,2,3,7,8,9-H6CDD		12: 1,2,3,6,7,8-H6CDF	17: O8CDF

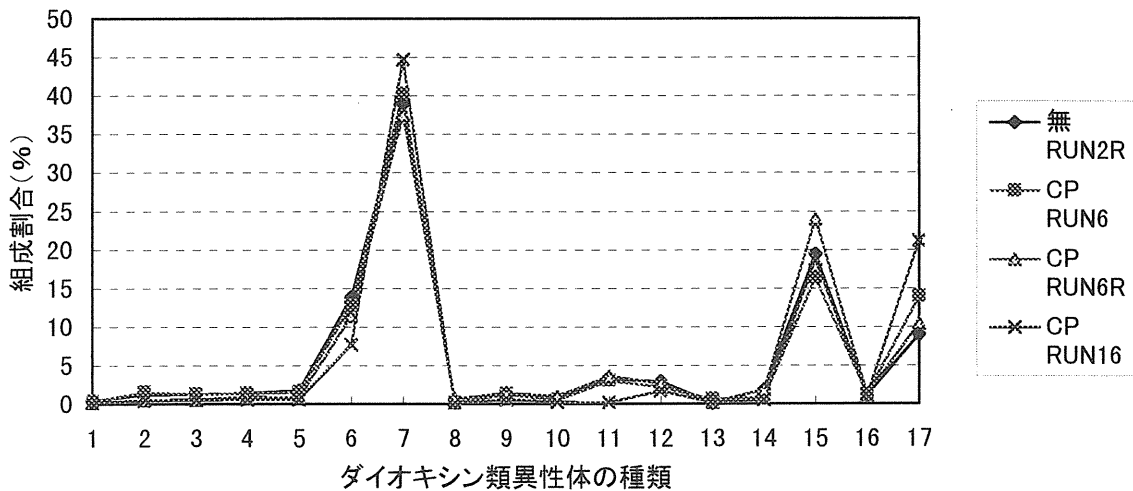


図4.2.45 前駆体の濃度による灰中のダイオキシン類異性体分布

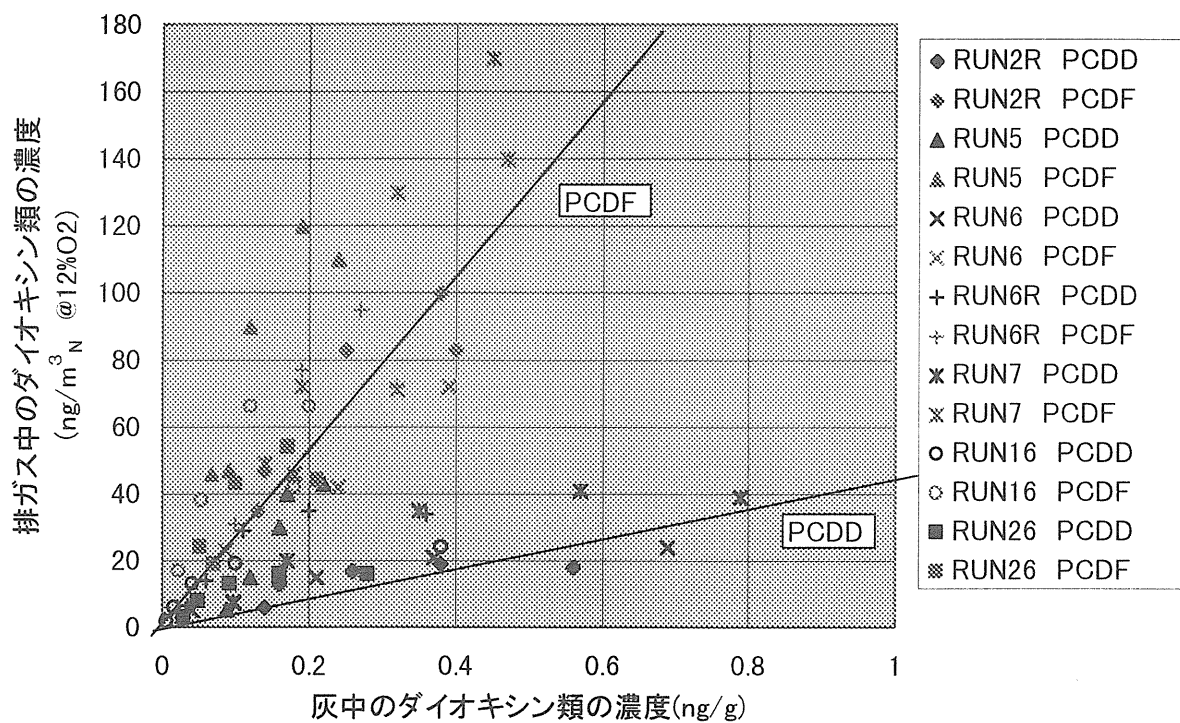


図 4.2.46 同族体における灰と排ガス中のダイオキシン類濃度の関係

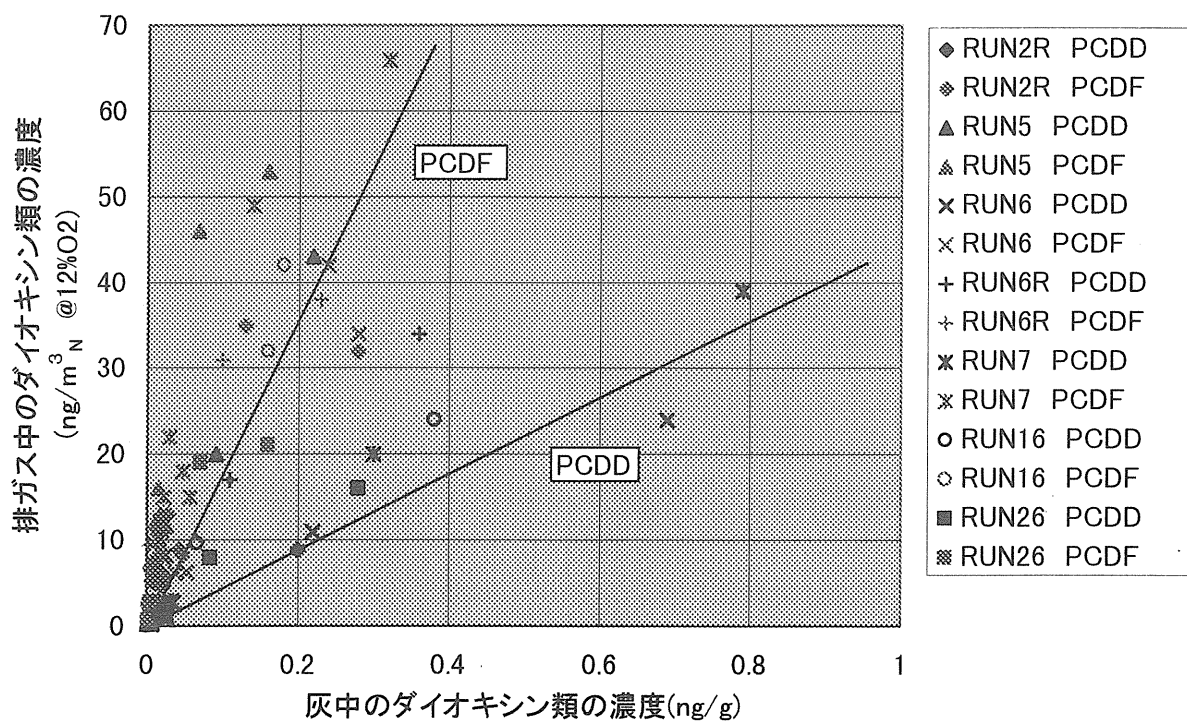


図 4.2.47 異性体における灰と排ガス中のダイオキシン類濃度の関係

4.2.6 ダイオキシン類の生成に対する灰の種類の影響

1) 総合的解析

ダイオキシン類(PCDDs/PCDFs)の生成に及ぼす飛灰種類の影響を、前駆体をフィードした場合の実験結果と、前駆体をフィードしなかった場合とに分けて表4.2.33、図4.2.34、および図4.2.48～4.2.51に示した。以下これらの図表を基に、実験結果を排ガス側の挙動と灰側(反応後残留灰)の挙動に分けて述べる。

(1) 排ガス

- 銅含有量を15倍にした灰ではダイオキシン類が増加した。銅が触媒となって、前駆体(0-クロロフェノール)からのダイオキシン類生成が気相中の反応として活発に生じたことを示すものと考えられる。
- 有機物を除去した灰は次世代炉灰ではほとんど変化が無かったが、従来炉灰では減少した。これは次世代炉灰の場合は元々有機物または炭素質が少なかったことと(未燃カーボンで0.01%以下)、溶剤抽出では炭素質は溶解せずむしろ乾燥除去されずに微量残留する溶剤成分が有機物源になった可能性があるのに対して、従来炉灰の場合はもともと有機物または炭素質が多かったことと(未燃カーボンで3.4%)低温燃焼法を採用したため有機物(炭素質)の除去がより効果的に行われたためであると考えられる。
- 次世代炉灰と従来炉の飛灰を比較すると排ガス中のダイオキシン類濃度はほぼ同一レベルであった。且つ、両者とも前駆体をフィードしなかった場合もフィードした場合と同等の濃度であった。このことから、塩化銅を添加していない場合はダイオキシン類の生成源は飛灰中の有機物または炭素質であることが推察される。
- 模擬灰ではDXNがほとんど生成しないことを考えると、銅をはじめとした金属合金、ごくわずかの炭素の存在がDXN生成にかなり影響していると思われる。
- DXN濃度は(灰+銅) ≫ (灰) > (灰-有機物) ≫ (灰-有機物-金属/模擬灰) となり、灰中に金属が加わったとき、および銅を添加したときに増加した。この結果は、L.Stieglitzらの実験結果報告と一致した。また換算濃度と毒性等量の増加割合はほぼ同等であった。

(2) 灰

- 銅含有量を 15 倍にした灰では灰中ダイオキシン類濃度はほとんど変化がなかった。
- 従来炉の飛灰では灰中 D X N 濃度が 2 桁 (100 倍) 高い。このことは、灰表面での de-novo 合成が卓越していることを示すものと考えられる。この原因としては灰組成の違いが考えられる。例えば、L. Stieglitz らの実験結果によると、未燃炭素の由来 (活性炭, 炭化糖類, 煤等) によりダイオキシン類生成量に変化が見られている。また、銅や鉄の含有量等の違いが影響すると考えられる。
- 有機物を除去した灰は、次世代炉灰と比較し、従来炉灰ではダイオキシン類濃度が減少した。この原因は、排ガスの項で述べたように元々の生成源となる物質の存在量が多かったことおよび (または) 有機物除去法の違いによるものと考えられる。
- 試験後はどの条件においても原料灰よりも D X N 濃度が増加した (除模擬灰)。
- $D X N \text{ 濃度 (灰 - 有機物)} > \text{(灰)} \approx \text{(灰 + 銅)} \gg \text{(灰 - 有機物 - 金属)}$ となり銅の触媒効果は見られなかった。

(3) ダイオキシン類生成総量での比較

次世代炉灰 (Run 6 R) と従来炉灰 (Run 9) の実験における排ガス中および残留灰中のダイオキシン類濃度については以上述べたとおりであるが、ここでは実験の定常期間 (4 hr) 中のダイオキシン類生成総量を算出し比較した。その結果を、4 時間の単位飛灰重量当たりの生成量として図 4.2.52 に示す。この図より分かるように、灰側での生成量の差が大きく効くため、次世代炉灰上でのダイオキシン類生成総量は従来炉灰の場合の約 1/30 であった。

また、次世代炉灰の灰中のダイオキシン類存在量は従来炉灰の約 1/100 であったのに対して、排ガス側への排出量はほとんど同じであった。この原因としては、灰中の炭素質起因の de-novo 合成と前駆体起因の接触反応との割合が両者によって異なるのか、あるいは炭素質起因か前駆体起因かを問わず灰上で生成したダイオキシン類の揮散挙動もしくは吸脱着挙動の差異によるものなのか、種々の解釈が考えられる。古角らの溶融飛灰でのダイオキシン類の吸脱

着挙動の報告を参考にすると、後者が原因である可能性が高い。即ち、次世代炉灰はダイオキシン類の再合成量の総量は従来炉灰に比べてはるかに少ないが、それらが脱着揮散しやすいため排ガス側への排出量は従来炉灰と同程度になる可能性もあると考えられる。

2) 同族体および異性体分布に基づく解析

灰の種類を変えた場合の排ガス側と残留灰側のダイオキシン類同族体および異性体分布を、前駆体をフィードした場合については図4.2.53～図4.2.56に、また前駆体をフィードしなかった場合については図4.2.57～図4.2.60に示した。以下、それらの図に基づいて実験結果および考察を述べる。

(1) 排ガス

○銅添加灰での生成量増加はPCDFの大幅増加に起因する。PCDDの変化はほとんどなく、PCDFで4塩素化物から8塩素化物になるほど大きく増大した。

○従来炉の飛灰では同族体分布パターンの面ではPCDD、PCDFともに他の条件と大きく異なり、4塩素化物が最も高く、8塩素化物になるほど大きく減少し、次世代炉灰とまったく異なるパターンを示す。TCDFの濃度が非常に高い。

(2) 灰

○次世代炉灰と従来炉灰では同族体および異性体分布が大きく異なっていた。従来炉の飛灰ではそのダイオキシン類の分布パターンは排ガス中とほぼ同一であった。

○有機物除去による灰中ダイオキシン類の同族体および異性体分布の変化は、次世代炉灰、従来炉灰とも小さかった。塩化銅添加の8価のOCDFの生成を助長した。

表4.2.33 ダイオキシン類生成量に及ぼす灰の種類の影響

Run No.	灰の種類	排ガス中PCDD/Fs濃度		灰中PCDD/Fs濃度	
		@12%O ₂	毒性等量	実測濃度	毒性等量
		ng/m ³ _N	ng-TEQ/m ³ _N	ng/g	ng-TEQ/g
6R	次世代炉灰	440	8.7	1.9	0.026
10	次世代炉灰の溶剤抽出脱有機灰	320	6.1	4.8	0.073
11	次世代炉灰+塩化銅(CuCl ₂)	2500	28	3.7	0.029
9	従来炉灰	450	7.6	170	4.3
27	従来炉灰の低温燃焼脱有機灰	14	0.19	0.39	0.013
1	(次世代・脱有機・脱金属)模擬灰	12	0.23	0.021	0.001
反応前	次世代炉灰	—	—	0.67	0.0072
反応前	次世代炉灰の溶剤抽出脱有機灰	—	—	0.81	0.0059
反応前	次世代炉灰+塩化銅(CuCl ₂)	—	—	(0.67)	(0.0072)
反応前	従来炉灰	—	—	7.4	0.12
反応前	従来炉灰の低温燃焼脱有機灰	—	—	0.49	0.0085

表4.2.34 灰種類とダイオキシン類生成量の関係(前駆体フィードなし)

Run No.	灰の種類	排ガス中PCDD/Fs濃度		灰中PCDD/Fs濃度	
		@12%O ₂	毒性等量	実測濃度	毒性等量
		ng/m ³ _N	ng-TEQ/m ³ _N	ng/g	ng-TEQ/g
2R	次世代炉灰	420	8.5	2.8	0.049
4	次世代炉灰の溶剤抽出脱有機灰	230	3.9	5.3	0.067
3	従来炉灰	460	3.1	240	6.2

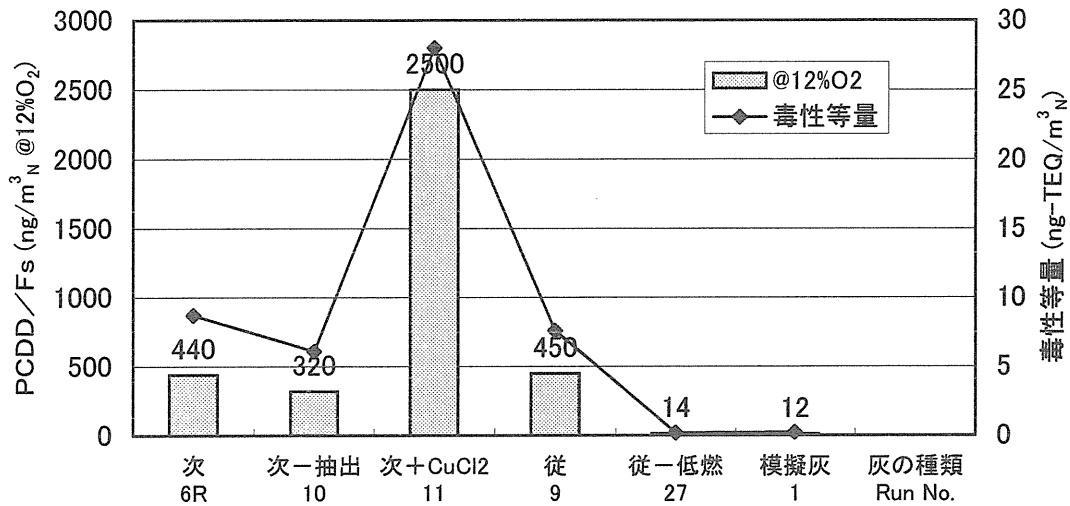


図 4.2.48 灰の種類と排ガス中PCDD/Fs濃度との関係

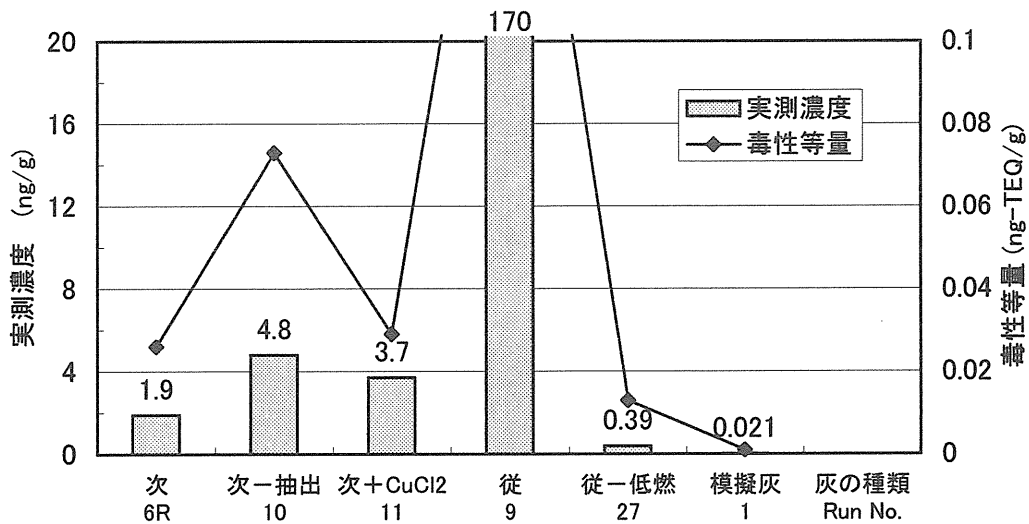


図 4.2.49 灰の種類と灰中PCDD/Fs濃度との関係

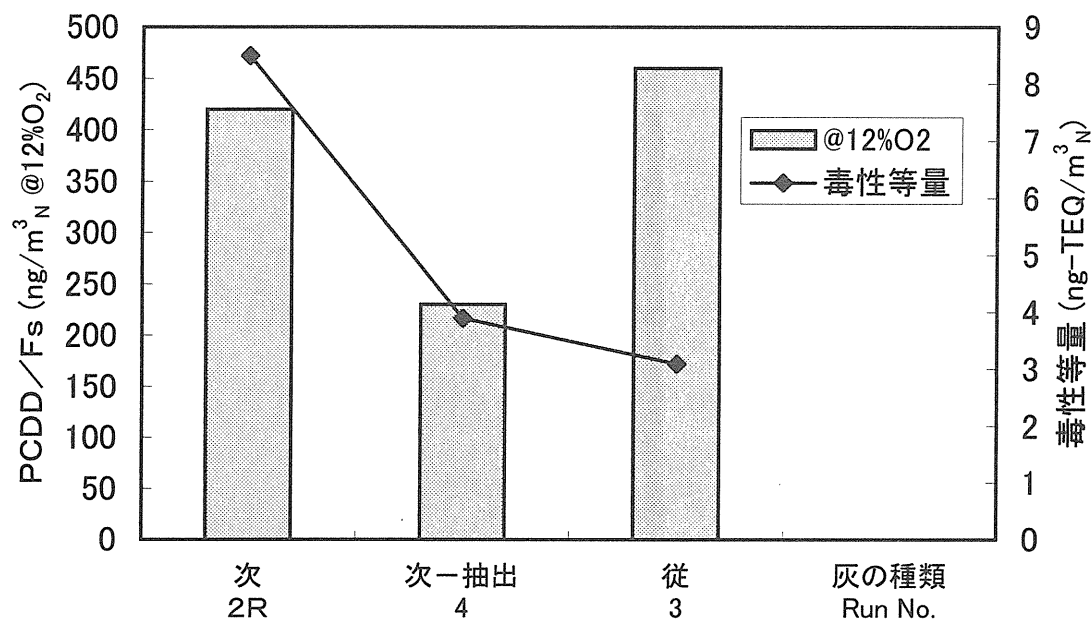


図4.2.50 前駆体フィード無しの場合の灰の種類と排ガス中PCDD/Fs濃度との関係

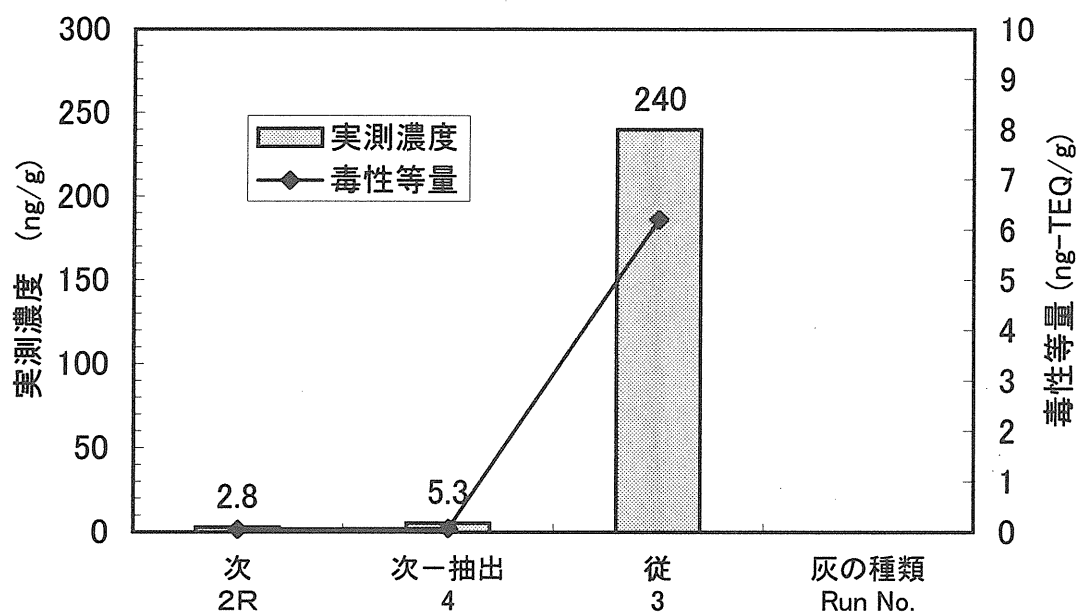


図4.2.51 前駆体フィード無しの場合の灰の種類と灰中PCDD/Fs濃度との関係

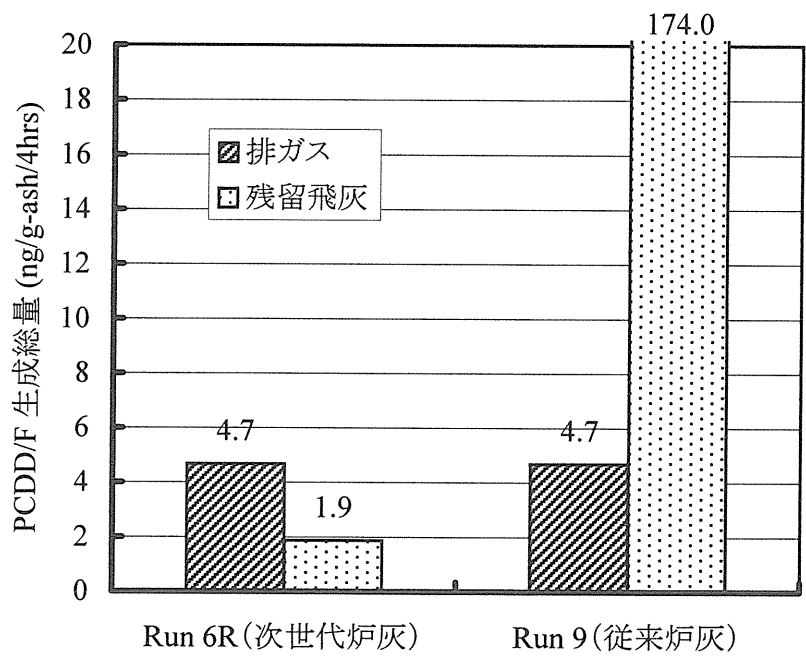


図4.2.52 ダイオキシン類生成総量に対する灰の比較

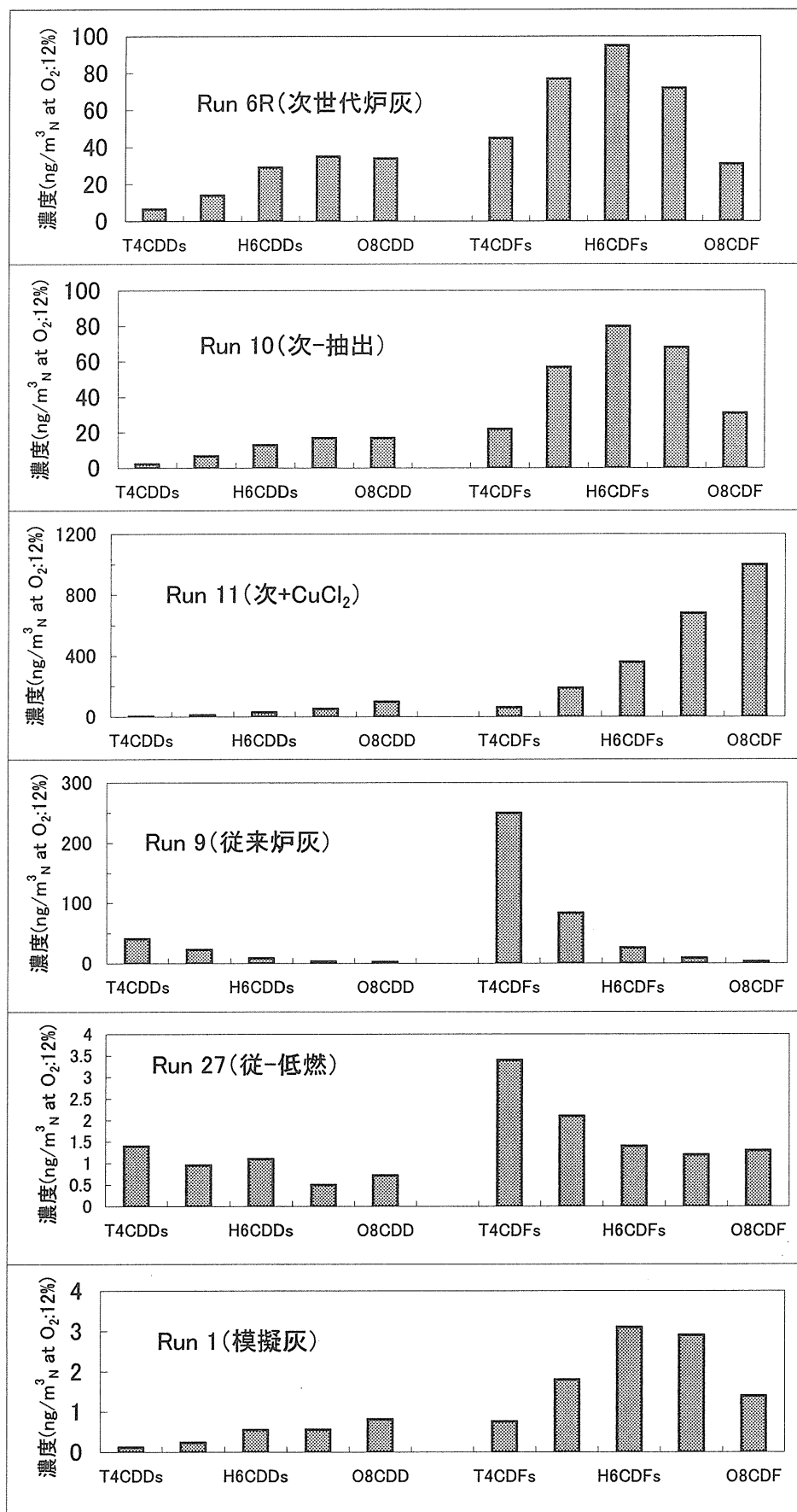


図4.2.53 灰種類と排ガス中PCDD/Fsの同族体分布

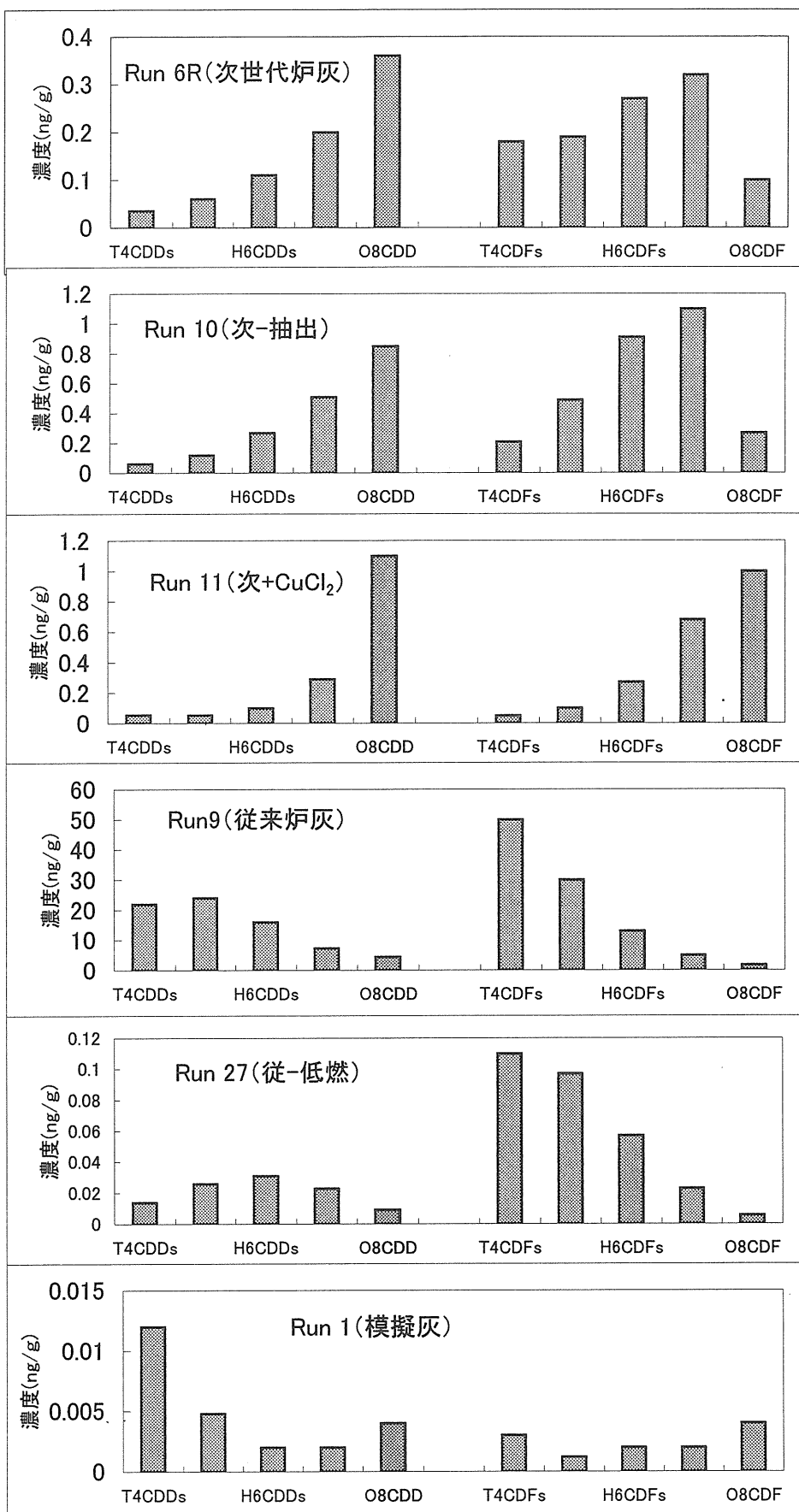


図 4.2.54 灰種類と残留灰中 PCDD/Fs の同族体分布

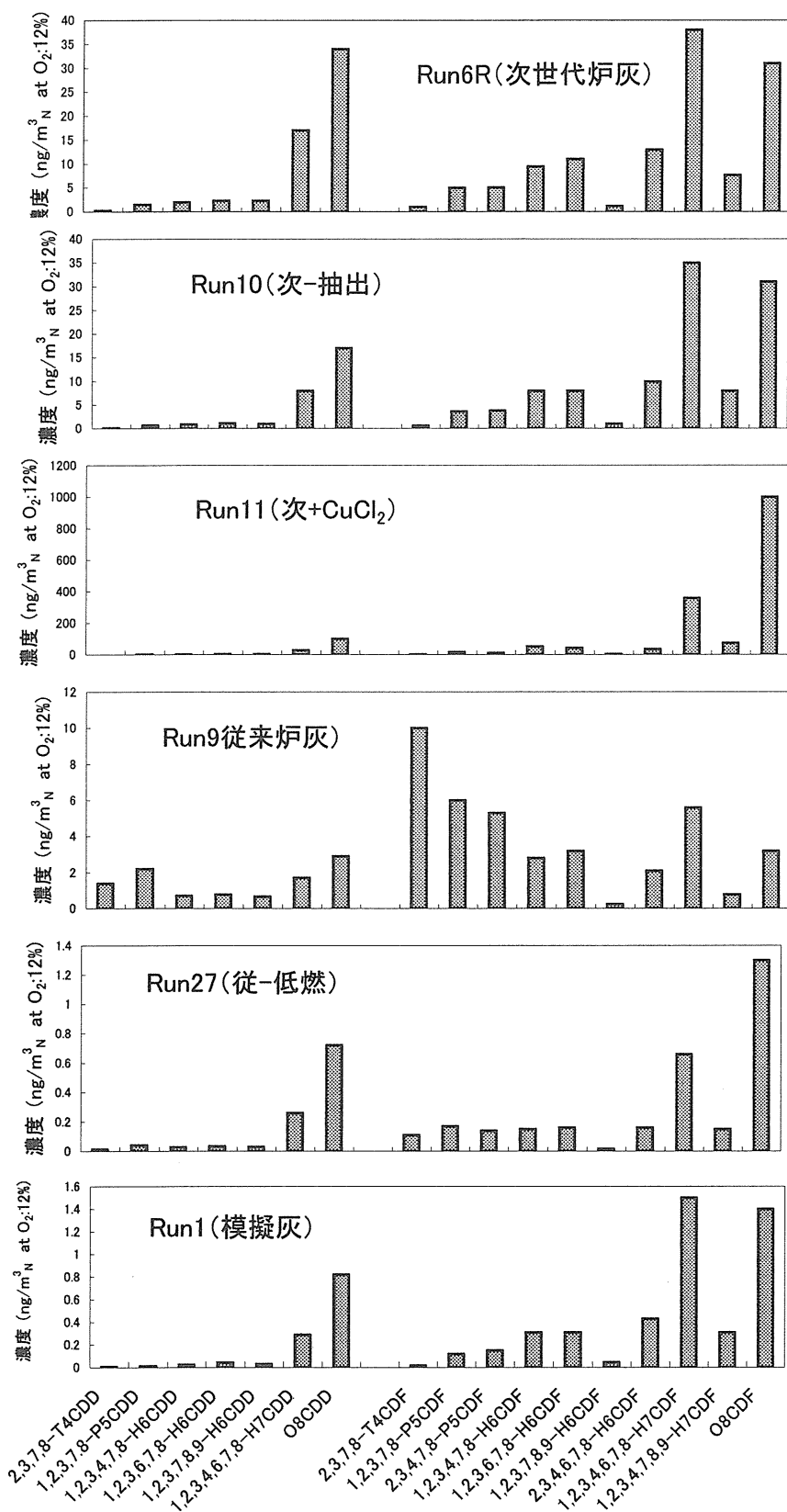


図4.2.55 灰種類と排ガス中PCDD/Fsの異性体分布

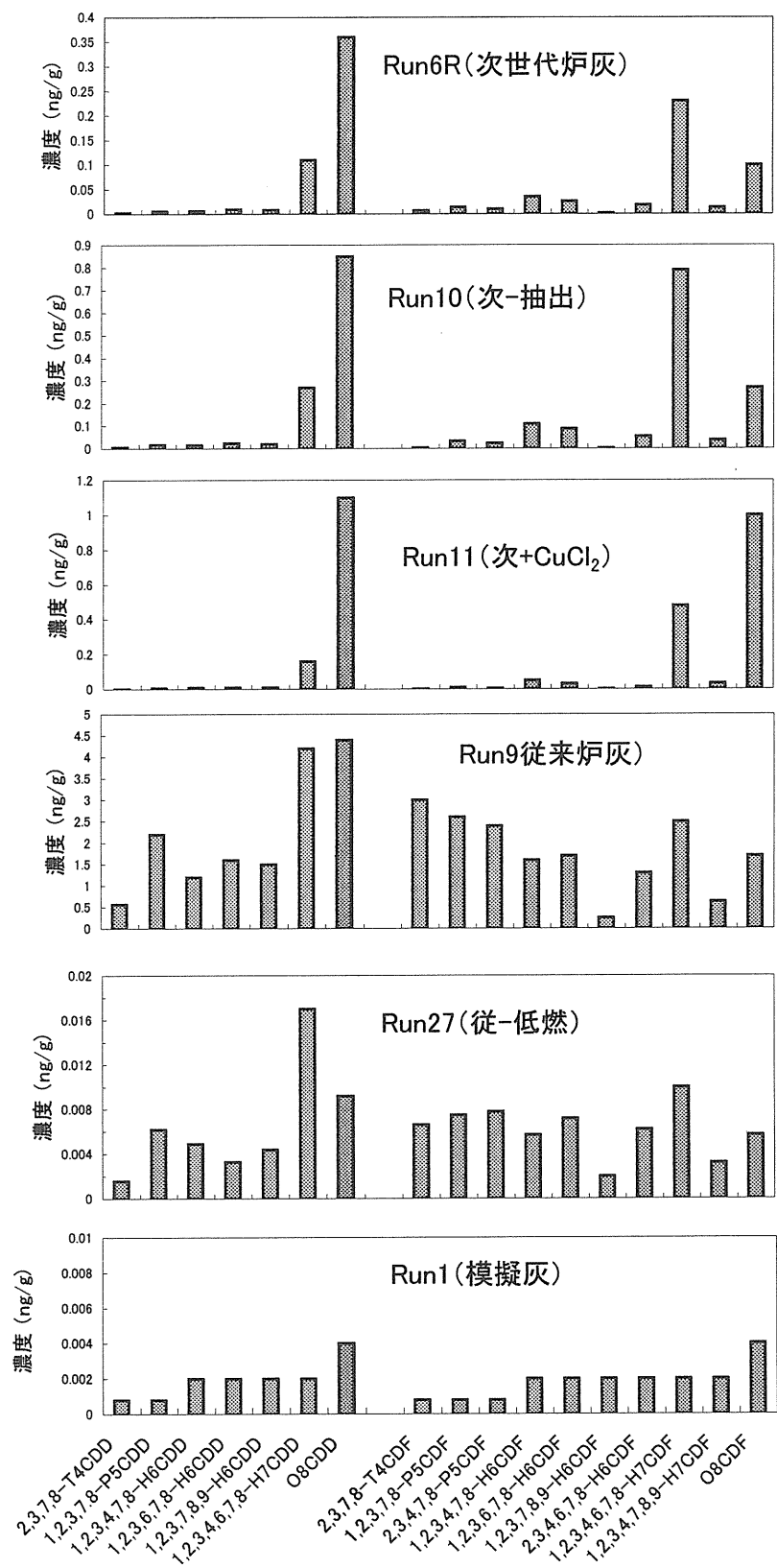


図4.2.56 灰種類と残留灰中PCDD/Fsの異性体分布

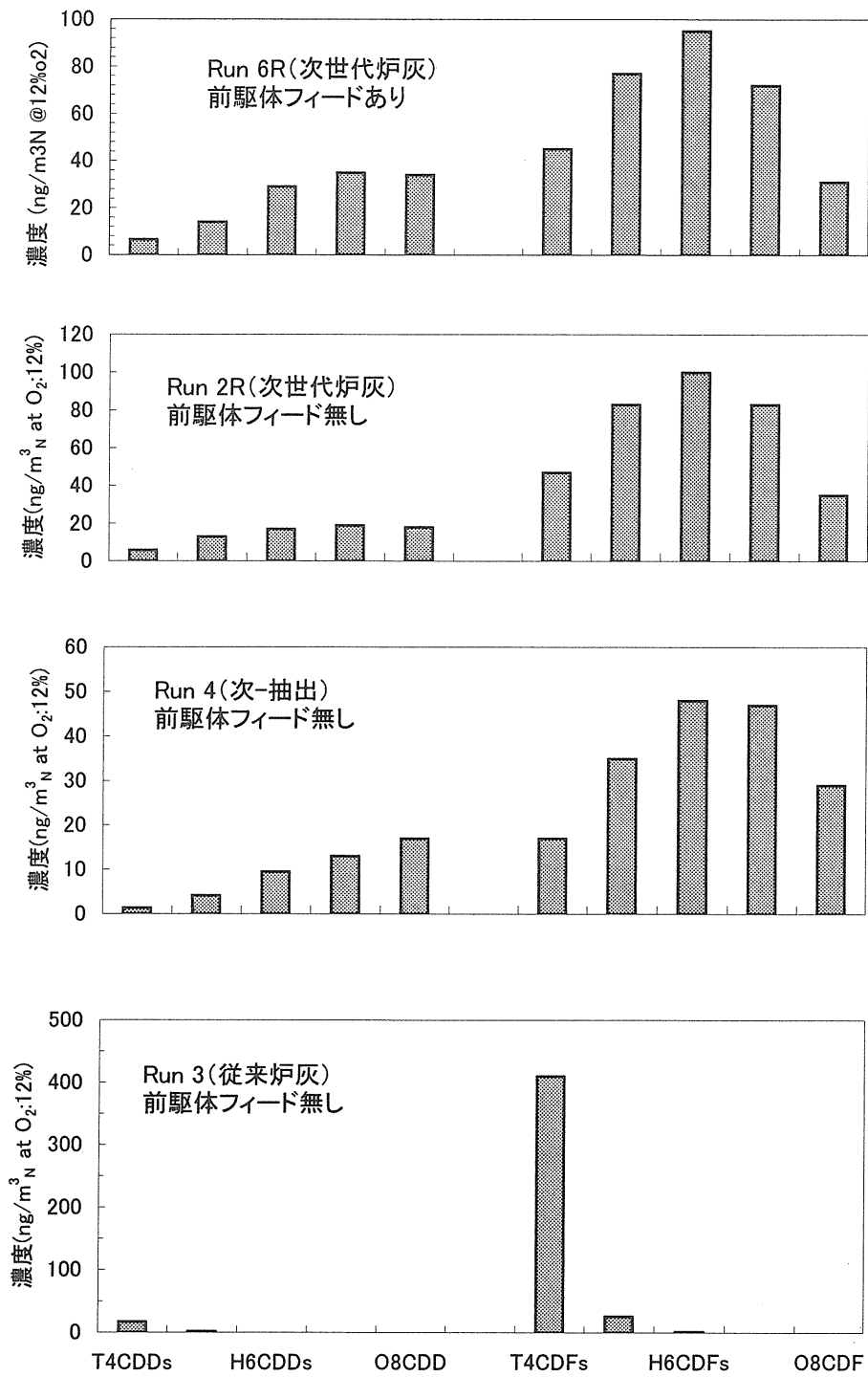


図4.2.57 灰種類と排ガス中PCDD/Fsの同族体分布
(前駆体フィード無しの場合)

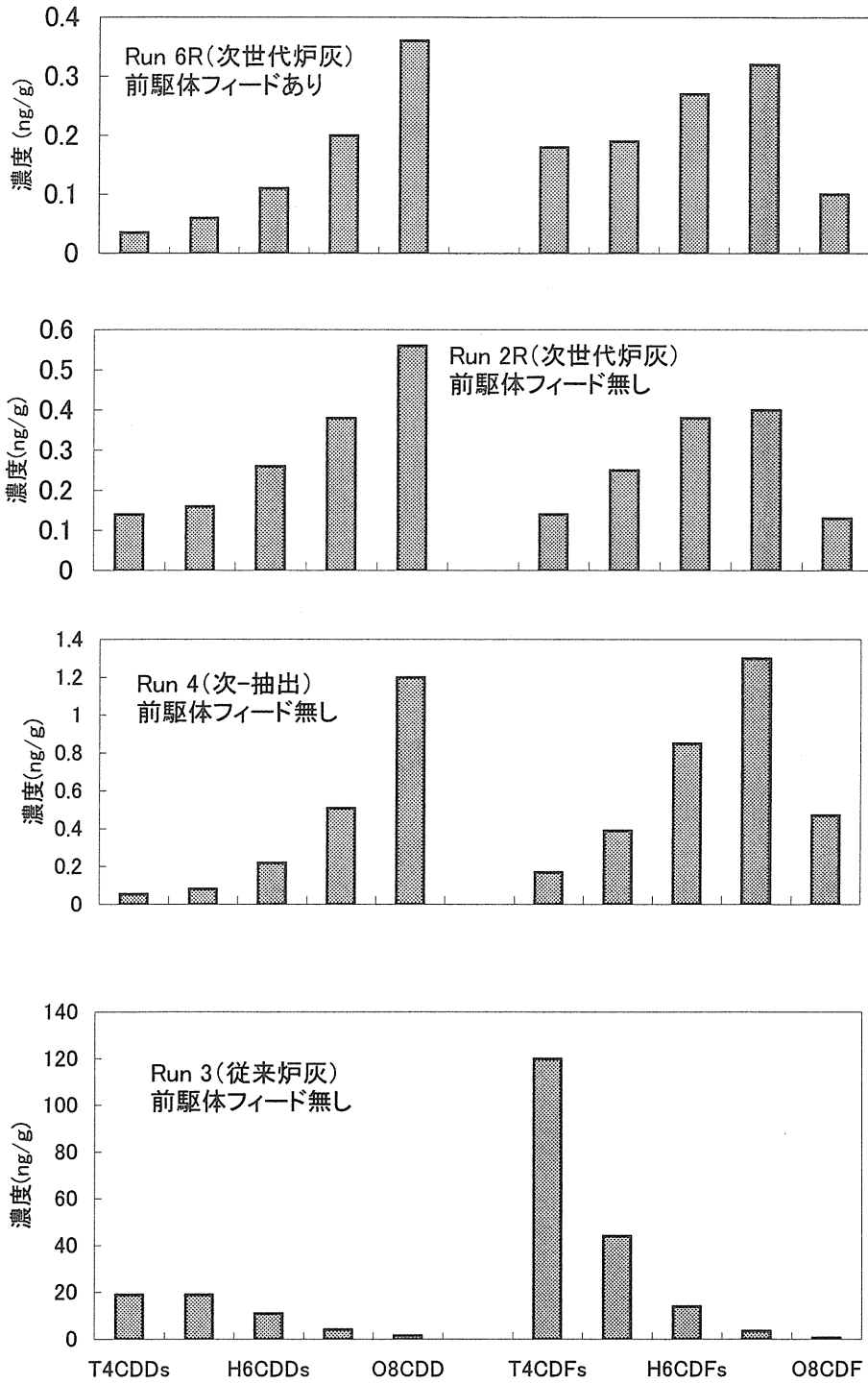


図 4.2.58 灰種類と残留灰中PCDD/Fsの同族体分布 (前駆体フィード無しの場合)