

図 4.2.59 灰種類と排ガス中PCDD/Fsの異性体分布  
(前駆体フィード無しの場合)

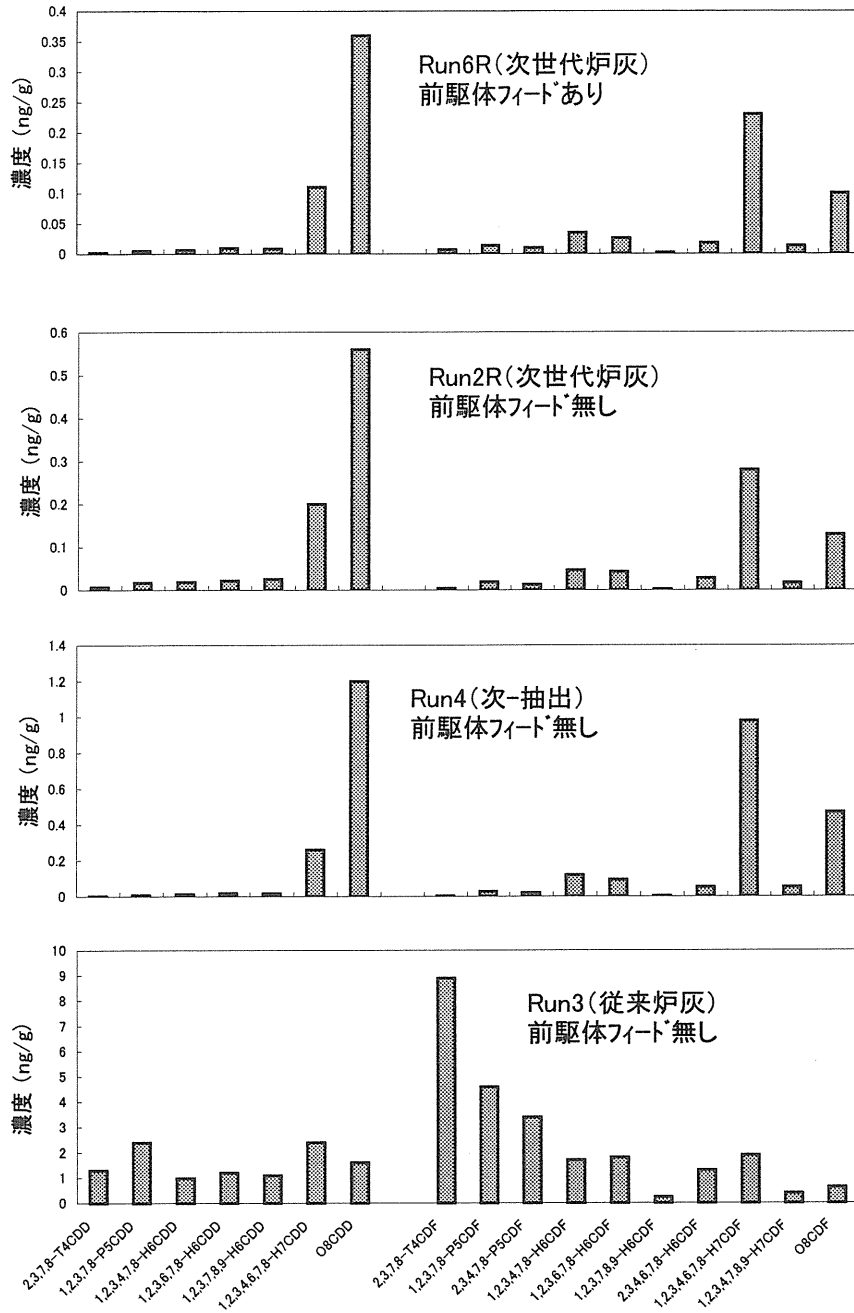


図4.2.60 灰種類と残留灰中PCDD/Fsの異性体分布  
(前駆体フィード無しの場合)

#### 4.2.7 ダイオキシン類の生成に対する共存無機ガスの影響

##### 1) HClとSO<sub>2</sub>の影響に関する総合的解析

###### (1)排ガス

###### ①HCl濃度の影響

図4.2.61、図4.2.62から、共存ガスo-CP、BzともにHCl濃度の上昇に伴いPCDD/Fs濃度、毒性等量ともに増加している。PCDDs、PCDFsの骨格を形成する塩素源が多いほどダイオキシン類濃度が増加すると考える。具体的な考察については、同族体及び異性体分布に基づく解析にて述べる。

###### ②SO<sub>2</sub>濃度の影響

図4.2.63から、SO<sub>2</sub>濃度が500ppmの場合、SO<sub>2</sub>濃度0ppm、50ppmに比較してPCDD/Fs濃度、毒性等量ともに低下した。考察については、同族体及び異性体分布に基づく解析にて述べる。

###### (2)飛灰

###### ①HCl濃度の影響

図4.2.64、図4.2.65から、共存ガスo-CP、Bzともに実測濃度は、HCl濃度の上昇に伴い増加しているが、共存ガスo-CP、Bzともに毒性等量については、HCl濃度の上昇に伴い低下の傾向が見られる。これは、毒性等価係数の低い高塩素側へPCDDs、PCDFsの分布がシフトしたためと考える。

###### ②SO<sub>2</sub>濃度の影響

図4.2.66から、SO<sub>2</sub>濃度が上昇するとともに実測濃度、毒性等量とも増加している。考察については、同族体及び異性体分布に基づく解析にて述べる。

##### 2) HClとSO<sub>2</sub>の影響に関する同族体および異性体分布に基づく解析

###### (1)排ガス

###### ①HCl濃度の影響

図4.2.67～図4.2.70にHCl濃度と排ガス中の同族体・異性体分布の関係を示す。図4.2.69から、HCl:0ppmに対するHCl:1,000ppmの増

加率から同族体の PCDD/Fs 濃度は、高塩素化の傾向が見られる。ガス中の HCl 濃度が増加するにつれ、PCDDs、PCDFs の塩素化が進行していくものと考えられる。

## ② SO<sub>2</sub> 濃度の影響

図 4.2.71～図 4.2.72 に SO<sub>2</sub> 濃度と排ガス中の同族体・異性体分布の関係を示す。図 4.2.72 から PCDDs は SO<sub>2</sub> 濃度の上昇に伴い減少するものの、その影響の割合は PCDFs に比べ小さい。また、PCDFs については、減少率 (SO<sub>2</sub> : 0 ppm に対する SO<sub>2</sub> : 500 ppm の減少割合 : 図 4.2.72 内の減少率) が高塩素化側ほど大きく、塩素化が阻害されていると考えられる。これは、de-novo 合成の触媒作用が SO<sub>2</sub> により被毒されているためと考える。

## (2) 飛灰

図 4.2.73～図 4.2.78 に飛灰中の同族体および異性体分布に及ぼす HCl および SO<sub>2</sub> の影響を示す。

### ① HCl 濃度の影響

図 4.2.76 及び図 4.2.77 から、PCDDs が PCDFs に比べ多く観察され、また高塩素化物の割合が高いことがわかる。高塩素化物の割合が高い理由として、飛灰を加熱することにより生成された PCDDs 及び PCDFs が、飛灰に吸着し、高融点/高沸点のダイオキシン類が残存しているためと考えられる。

飛灰中ダイオキシン類への HCl 濃度の影響については、HCl 濃度の増加により、同族体の高塩素化の傾向が見られ、この点では排ガスでの HCl 濃度の影響と同様である。ただし、PCDDs が PCDFs より多く観察されるなど、排ガス中ダイオキシン類濃度の挙動と異なる点もある。飛灰に元来含有される Cl 分の影響も考えられ、飛灰中ダイオキシン類への HCl 濃度の影響の解析は、今後の検討課題と考える。

### ② SO<sub>2</sub> 濃度の影響

図 4.2.78 から、PCDDs が PCDFs に比べ多く観察され、また高塩素化物の割合が高いことがわかる。これらは、HCl 濃度の影響の項での記載内容と同様に、生成された PCDDs 及び PCDFs が飛灰に吸着し、高融点/高沸点のダイオキシン類が残存したためと考えられる。

尚、 $O_3$ CDF は例外的に濃度が低い、 $O_3$ CDF は排ガス中においてもその濃度は低い。排ガス中の同族体分布が、飛灰に吸着したダイオキシン類の同族体分布に反映されているためであると推測される。

飛灰中ダイオキシン類への $SO_2$ 濃度の影響については、排ガスの $SO_2$ 濃度の影響とは逆の傾向を示しており、ガス中の $SO_2$ 濃度が上昇するにつれて飛灰中のPCDDs及びPCDFsの濃度が増加する傾向にある。これらの理由は、今回の試験データからの明確な解析は困難であり、今後検討すべき課題と考える。

### 3) ダイオキシン類の生成に対する酸素濃度の影響

排ガス中および反応後の残留灰中のPCDD/Fs濃度に対する酸素濃度の影響を図4.2.79および図4.2.80に示した。また、その時の異性体および同族体分布を図4.2.81～図4.2.84に示した。

#### (1) 排ガス

図4.2.82から、 $O_2$ 濃度0.5%に比べ $O_2$ 濃度10%、6%の同族体は、塩素化が促進されている傾向にある。 $O_2$ 濃度の上昇に伴いde-novo合成が促進されたものと考えられる。

#### (2) 飛灰

図4.2.84から、PCDDsがPCDFsに比べ多く観察され、また高塩素化物の割合が高いことがわかる。これは、HCl、 $SO_x$ の影響の項と同じく生成されたPCDDs及びPCDFsが、飛灰に吸着し、より高融点/高沸点のダイオキシン類が残存しているためと考えられる。

なお、 $O_3$ CDFの濃度が低い点は、排ガス中の同族体分布が飛灰に吸着したダイオキシン類の同族体分布に反映されているためであると推測される。

また、飛灰の $O_2$ 濃度の影響については、排ガスの $O_2$ 濃度の影響と同様な傾向であり、 $O_2$ 濃度0.5%に比べ $O_2$ 濃度10%、6%の同族体は、塩素化が促進されている傾向にある。

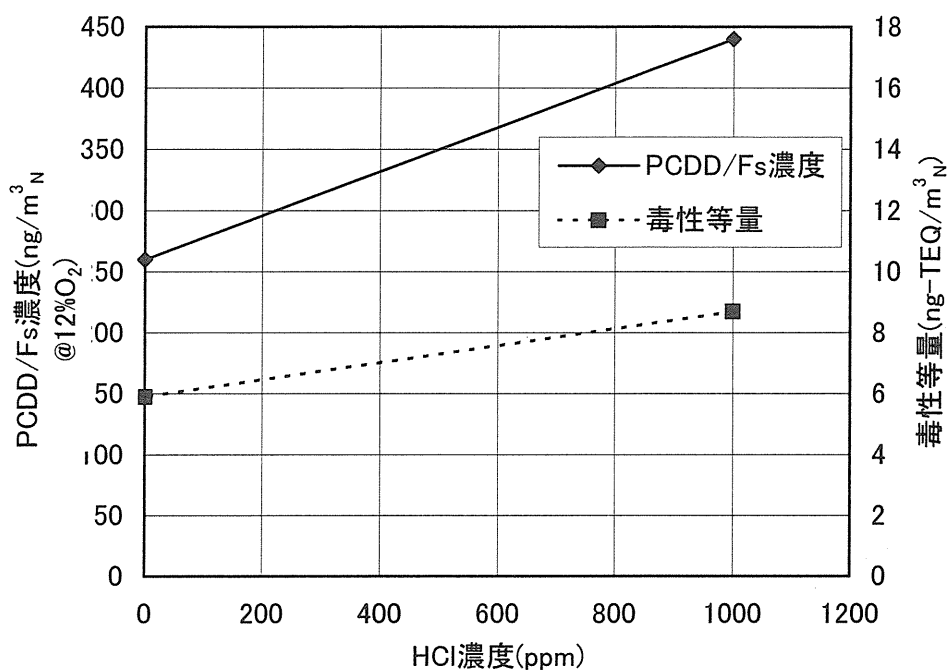


図4.2.61 HCl濃度とガス中DXN濃度（共存ガス：o-CP）

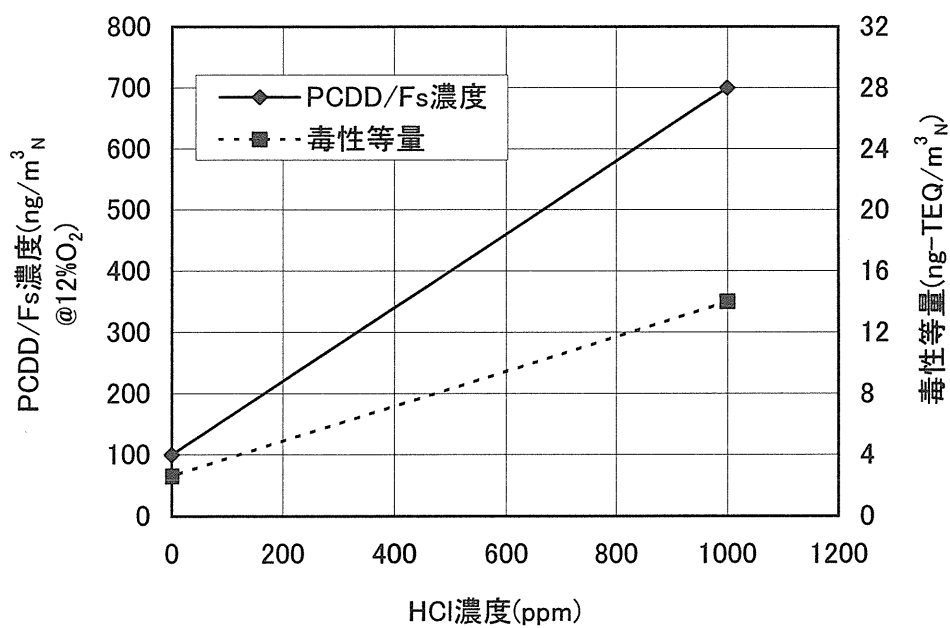


図4.2.62 HCl濃度とガス中DXN濃度（共存ガス：Bz）

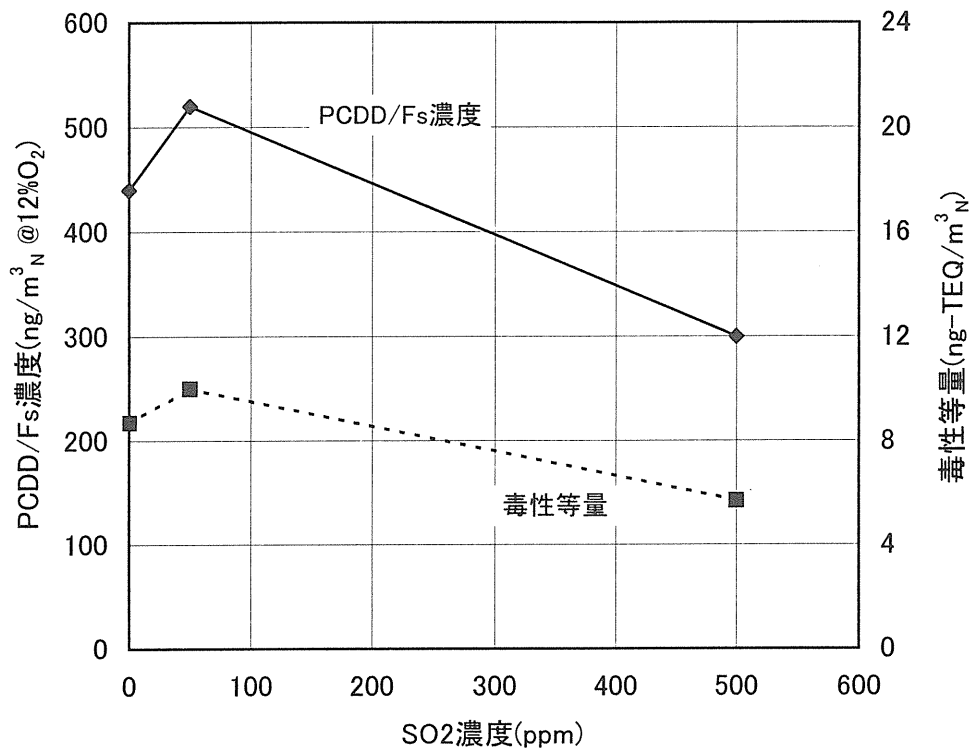


図4.2.63 SO<sub>2</sub>濃度とガス中DXN濃度

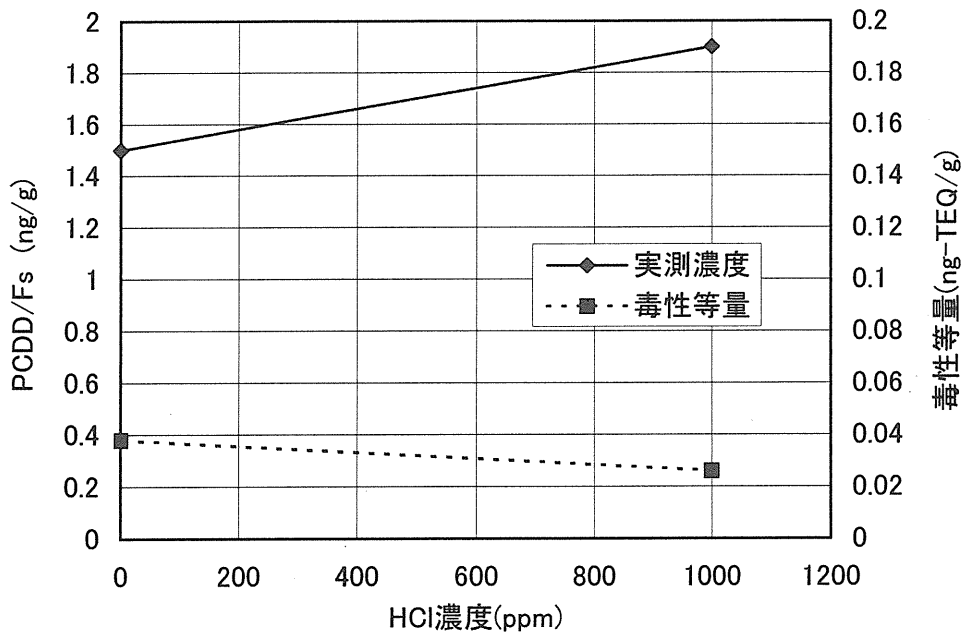


図4.2.64 HCl濃度と飛灰中DXN濃度(共存ガス: o-CP)

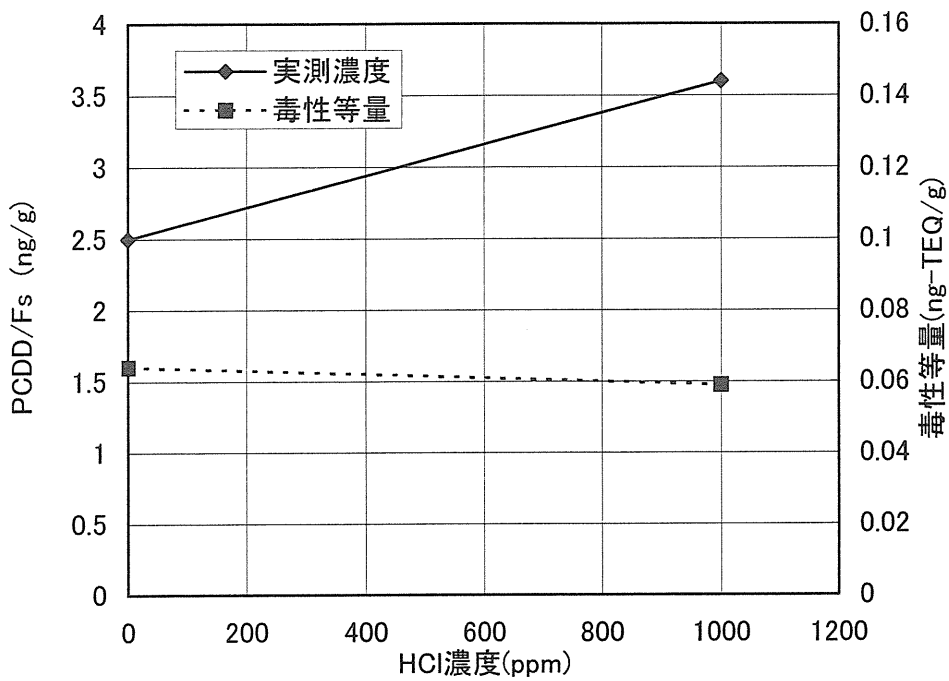


図4.2.65 HCl濃度と飛灰中DXN濃度 (共存ガス: Bz)

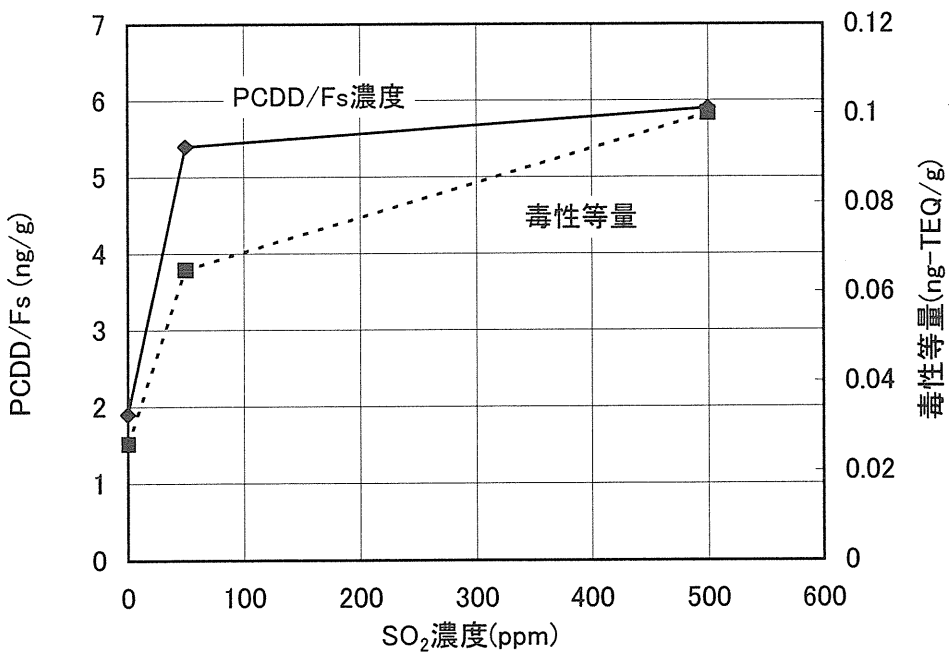


図4.2.66 SO<sub>2</sub>濃度と飛灰中DXN濃度



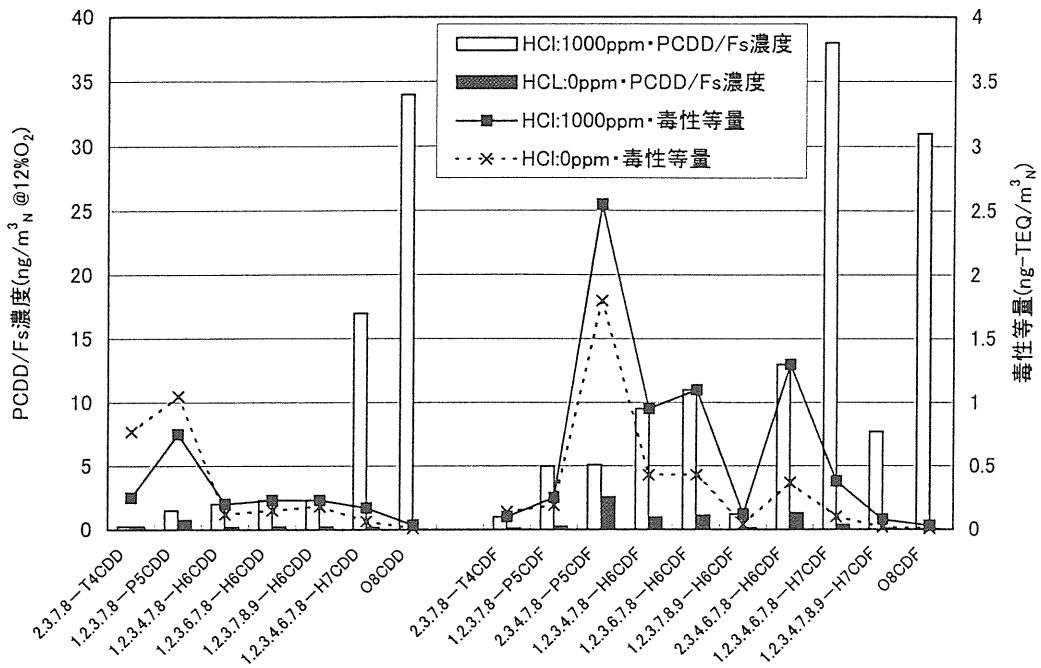


図4.2.67 HCl濃度と排ガス中異性体分布 (供給ガス : o-CP)

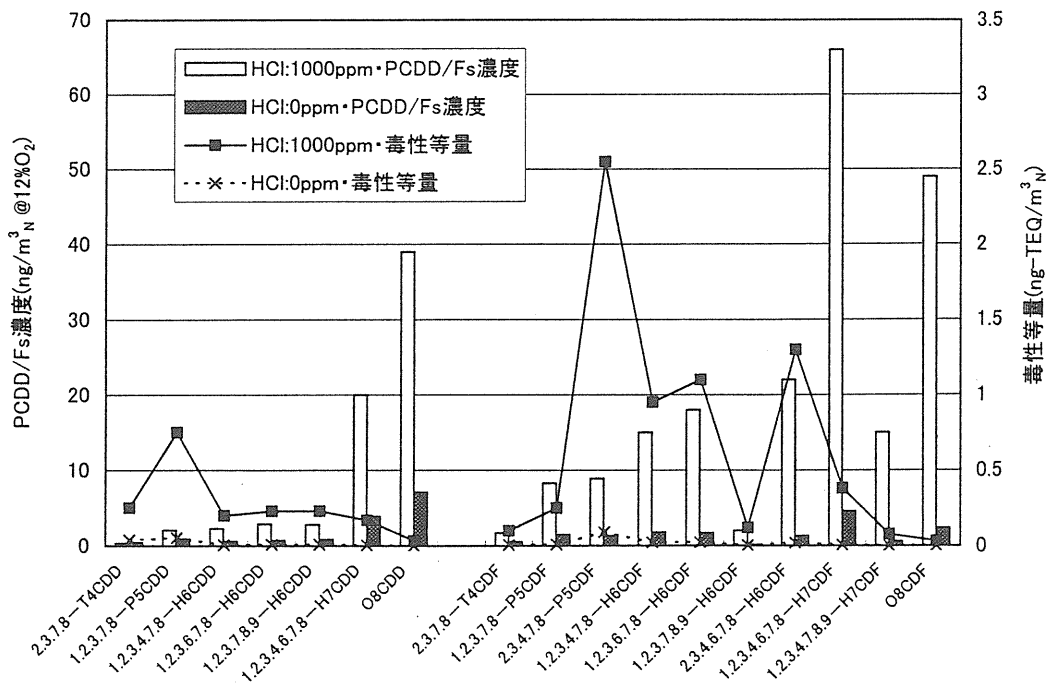


図4.2.68 HCl濃度と排ガス中異性体分布 (供給ガス : Bz)

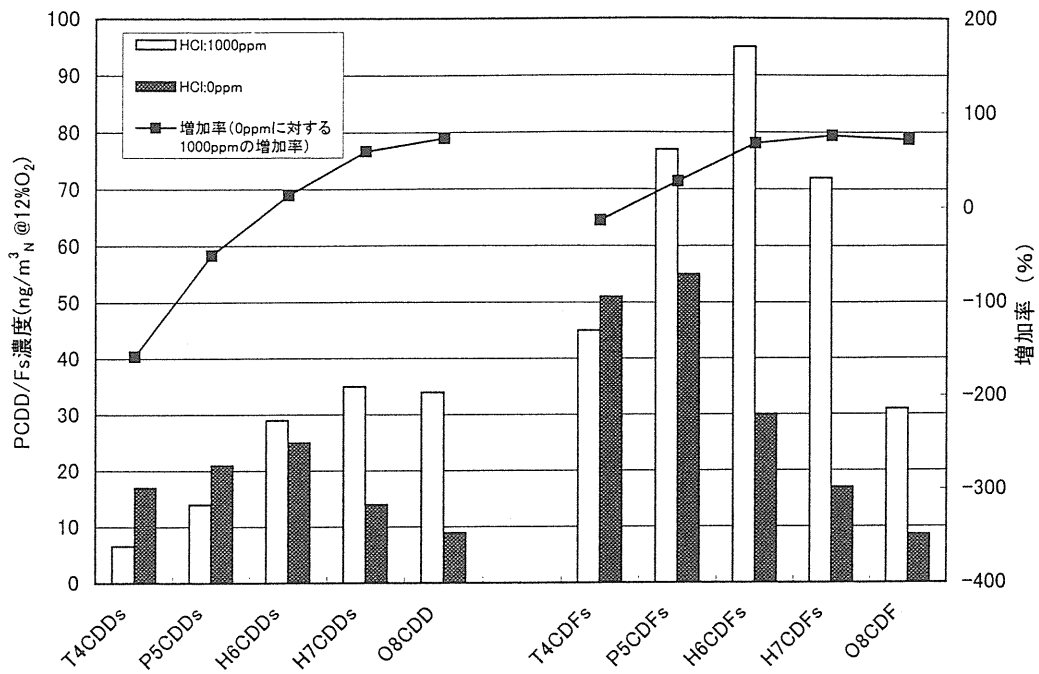


図 4.2.69 HCl濃度と排ガス中同族体分布 (共存ガス: o-CP)

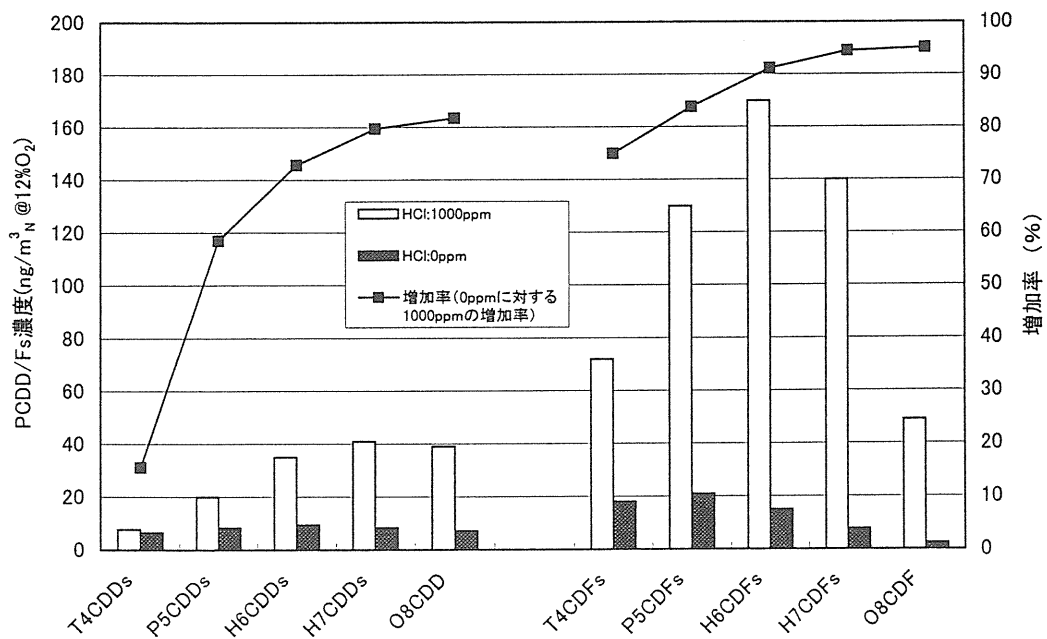


図 4.2.70 HCl濃度と排ガス中同族体分布 (共存ガス: Bz)

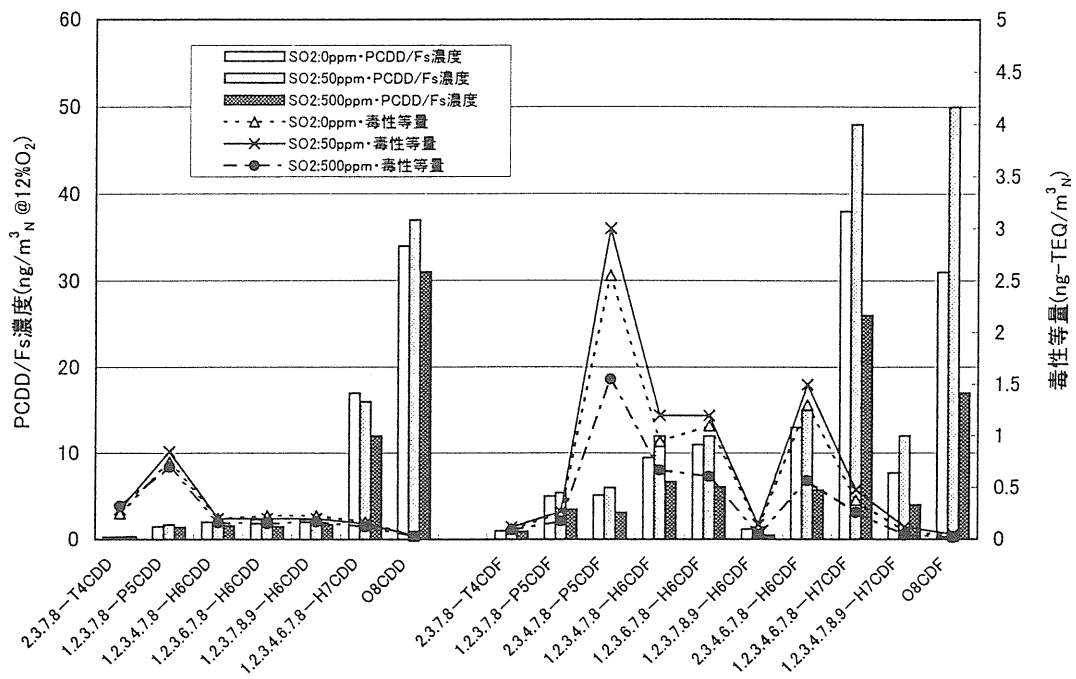


図 4.2.71 SO<sub>2</sub>濃度と排ガス中異性体分布

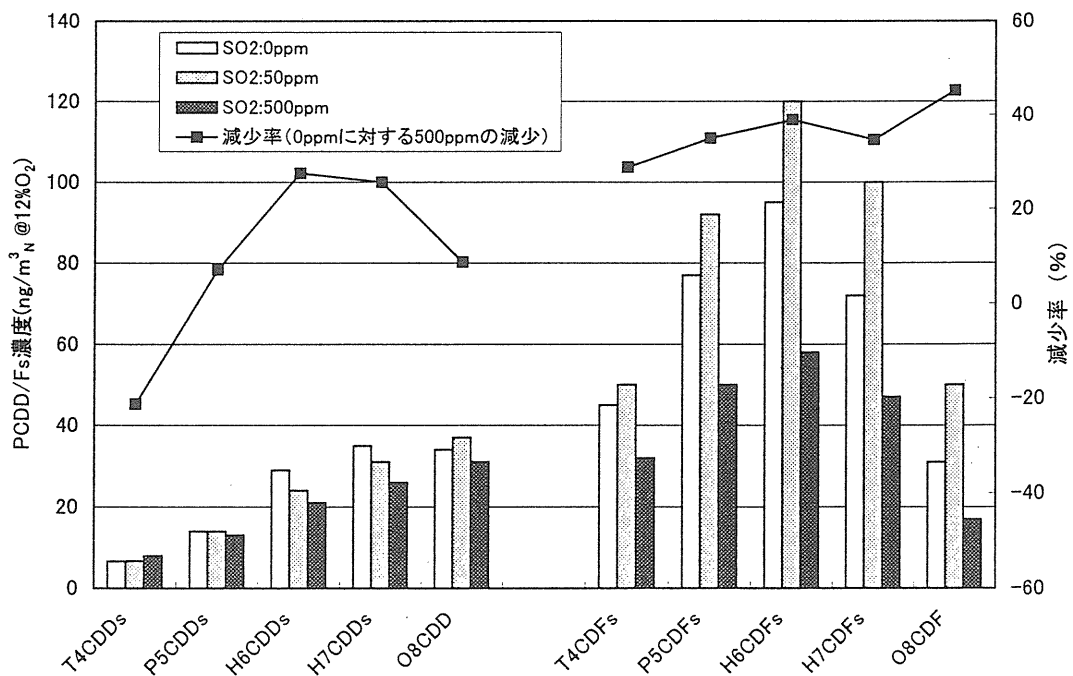


図 4.2.72 SO<sub>2</sub>濃度と排ガス中同族体分布

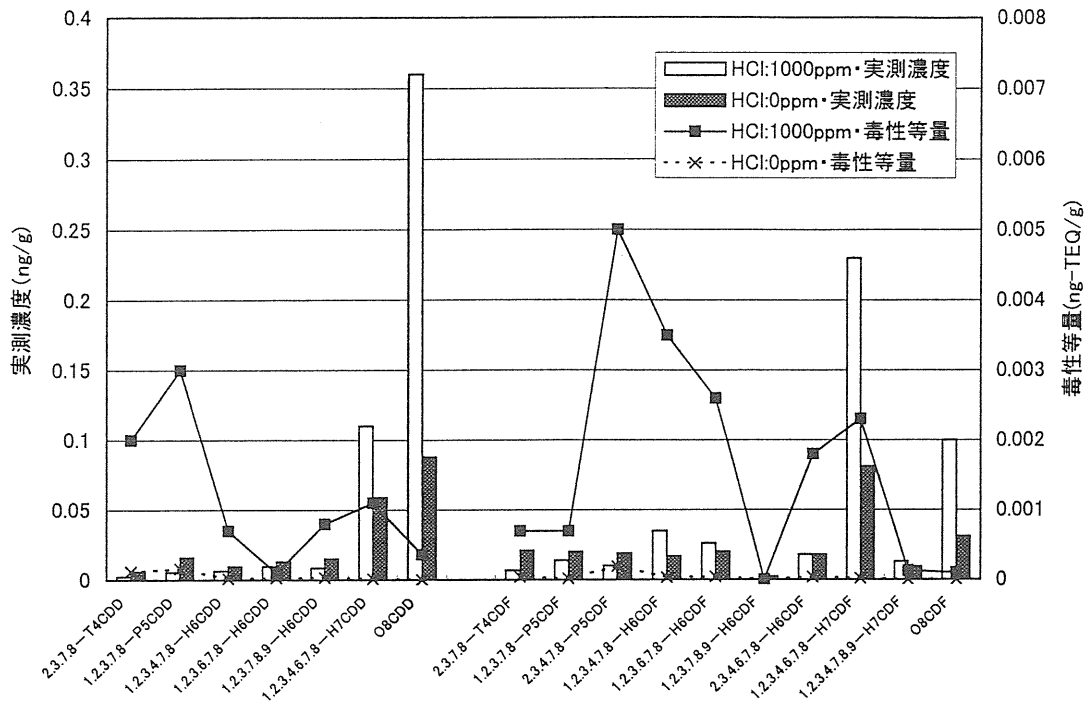


図 4.2.73 HCl濃度と飛灰中異性体濃度 (共存ガス : o-CP)

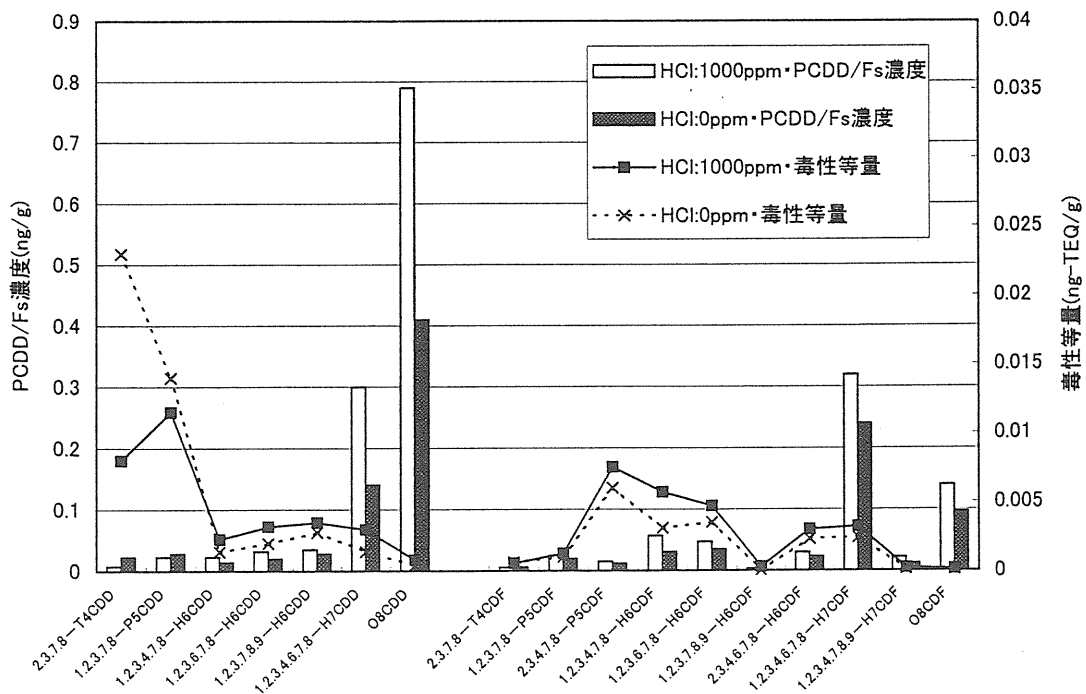


図 4.2.74 HCl濃度と飛灰中異性体分布 (共存ガス : Bz)

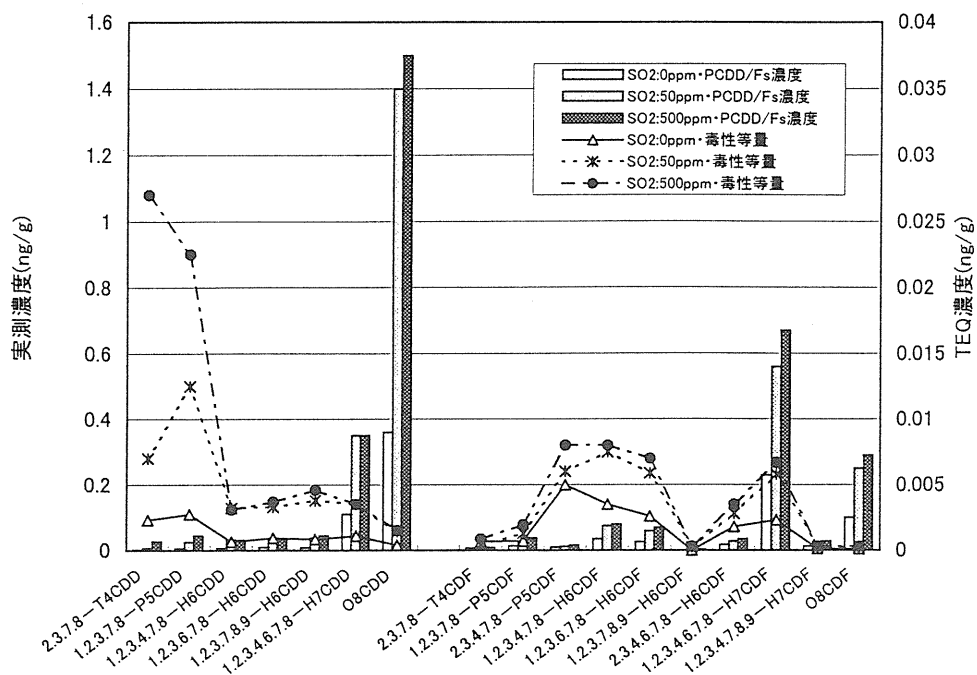


図 4.2.75 SO<sub>2</sub>濃度と飛灰中異性分布

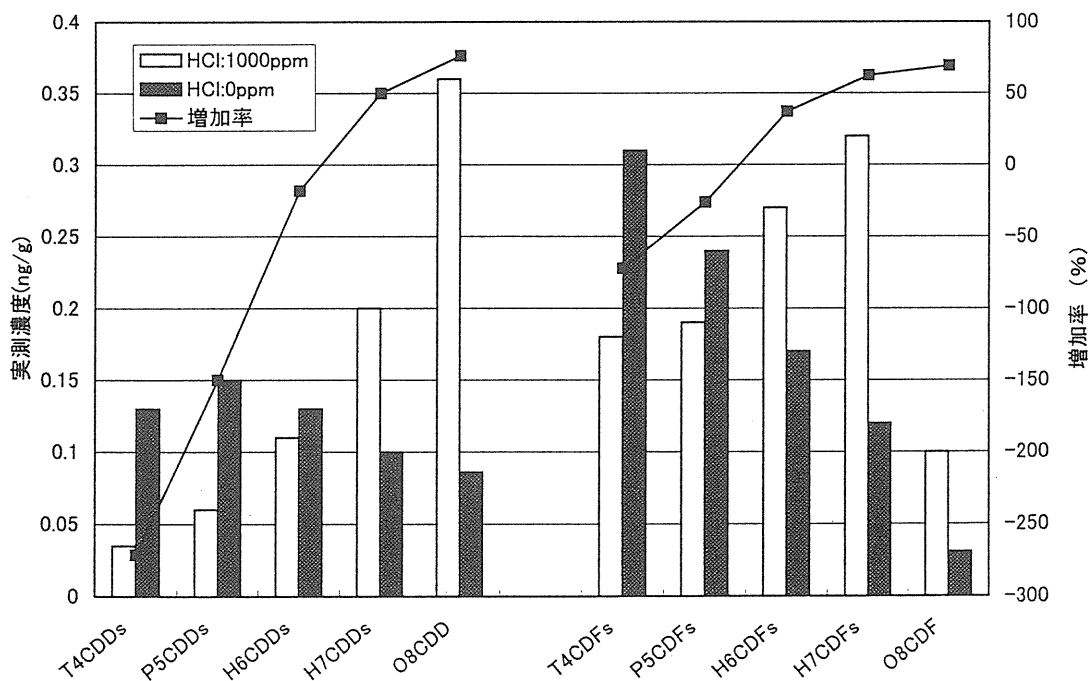


図 4.2.76 HCl濃度と飛灰中同族体分布 (共存ガス: o-CP)

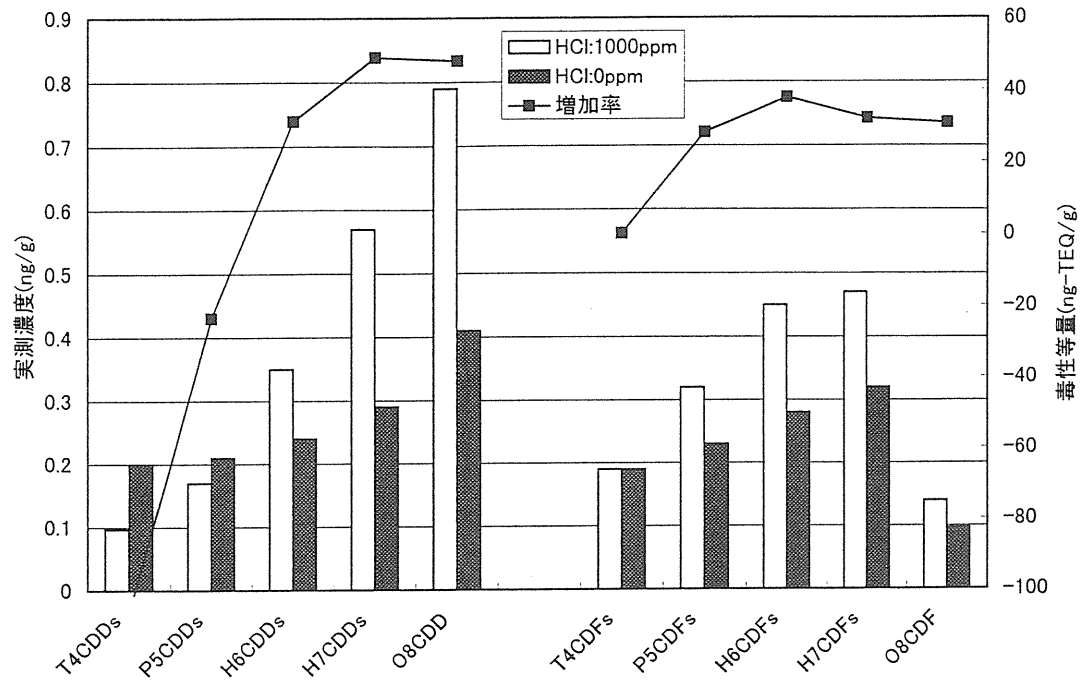


図 4.2.77 HCl濃度と飛灰中同族体分布 (共存ガス : Bz)

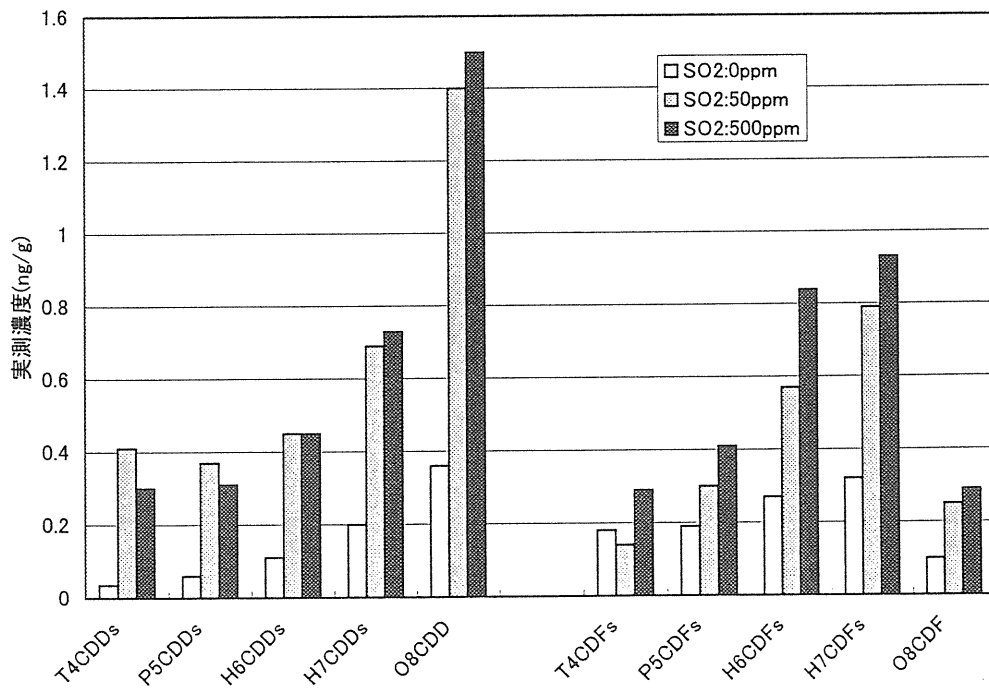


図 4.2.78 SO<sub>2</sub>濃度と飛灰中同族体分布

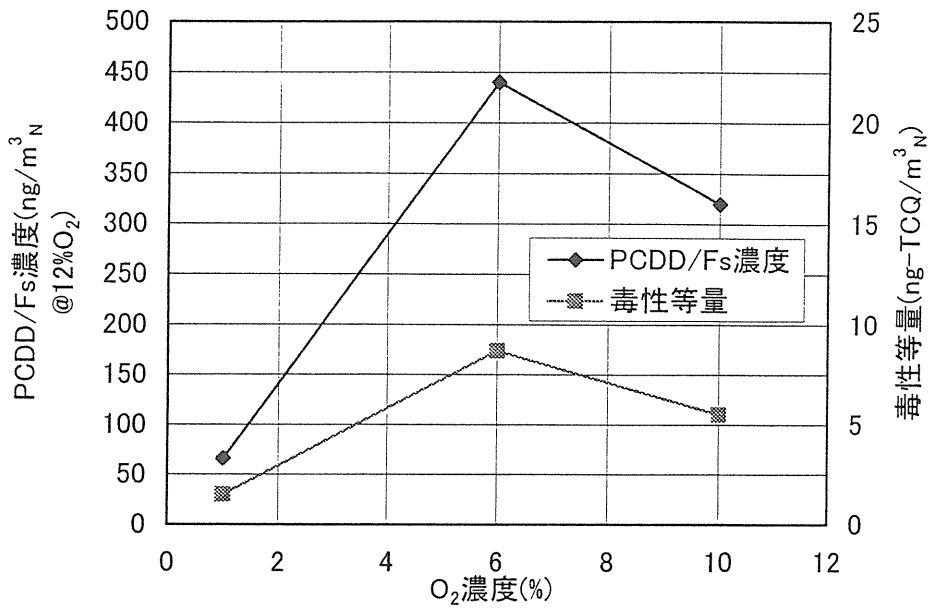


図 4.2.79 O<sub>2</sub>濃度とガス中DXN類濃度

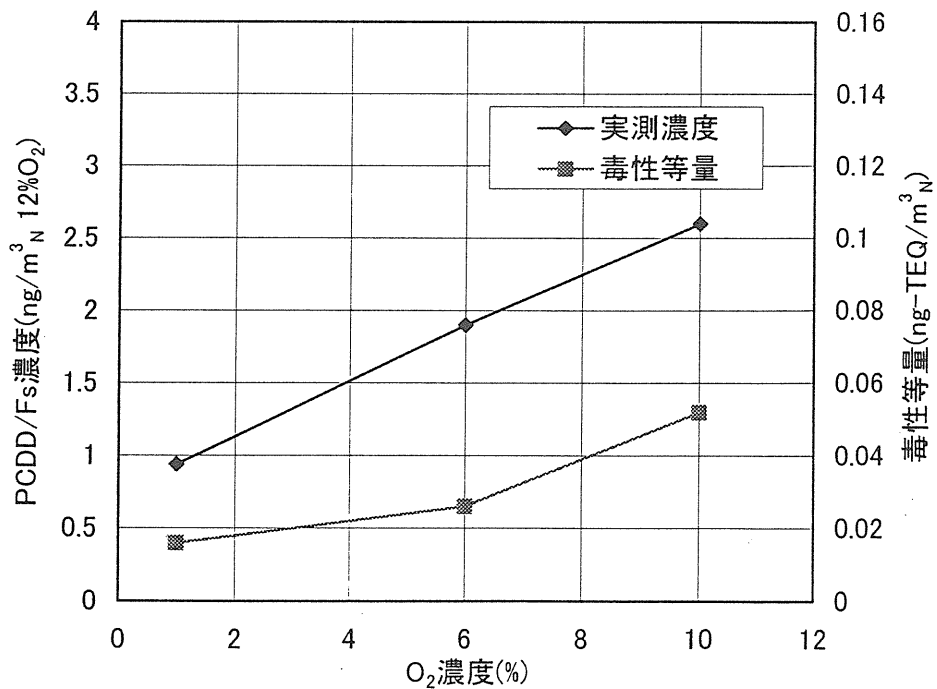


図 4.2.80 O<sub>2</sub>濃度と飛灰中DXN濃度

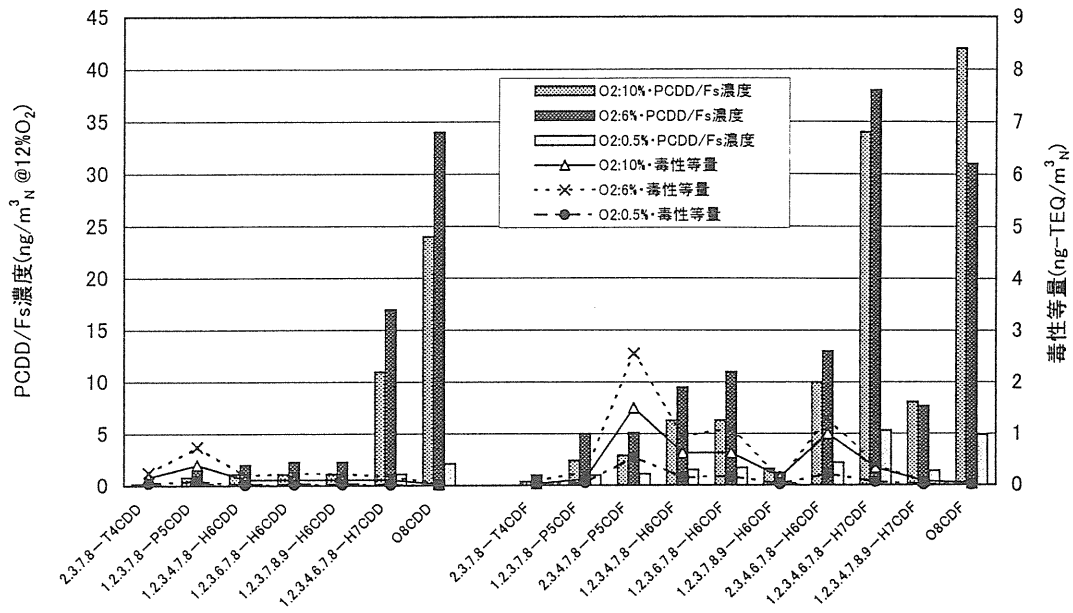


図 4.2.81 O<sub>2</sub>濃度と排ガス中異性体分布

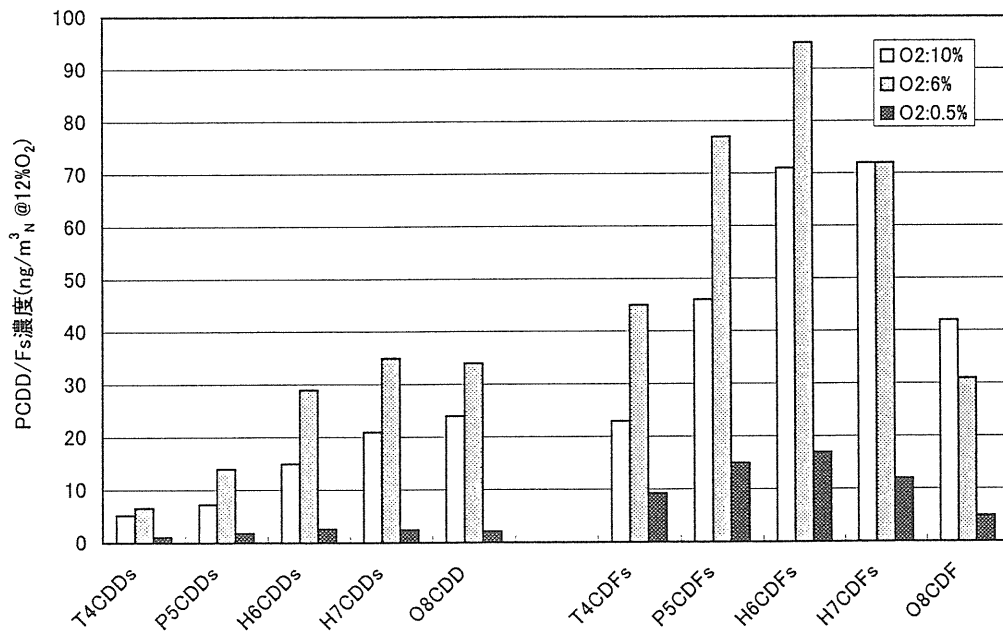


図 4.2.82 O<sub>2</sub>濃度と排ガス中同族体分布



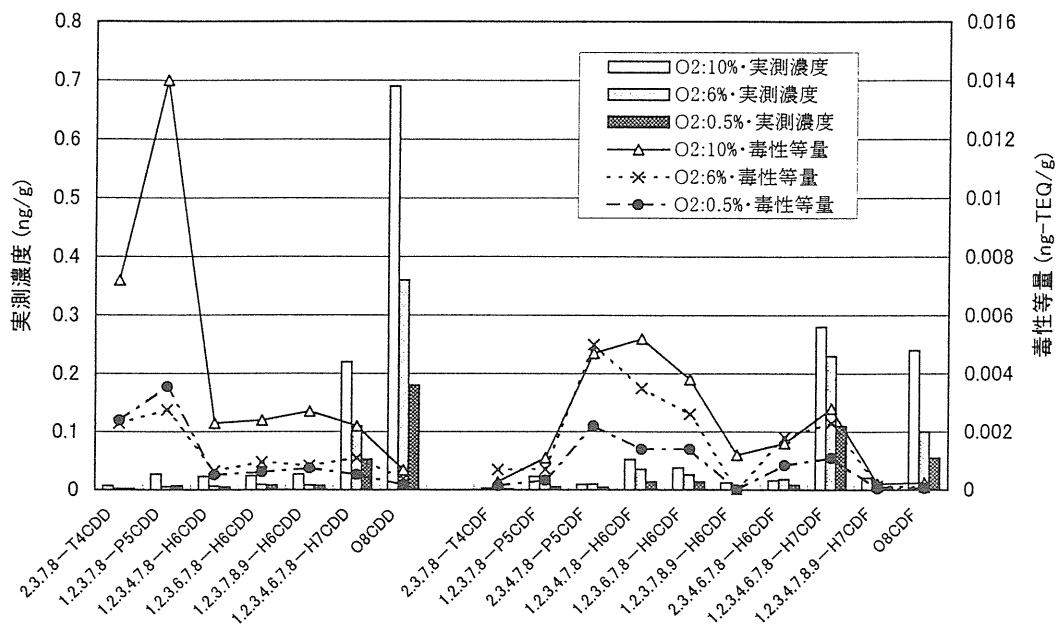


図 4.2.83 O<sub>2</sub>濃度と飛灰中異性体分布

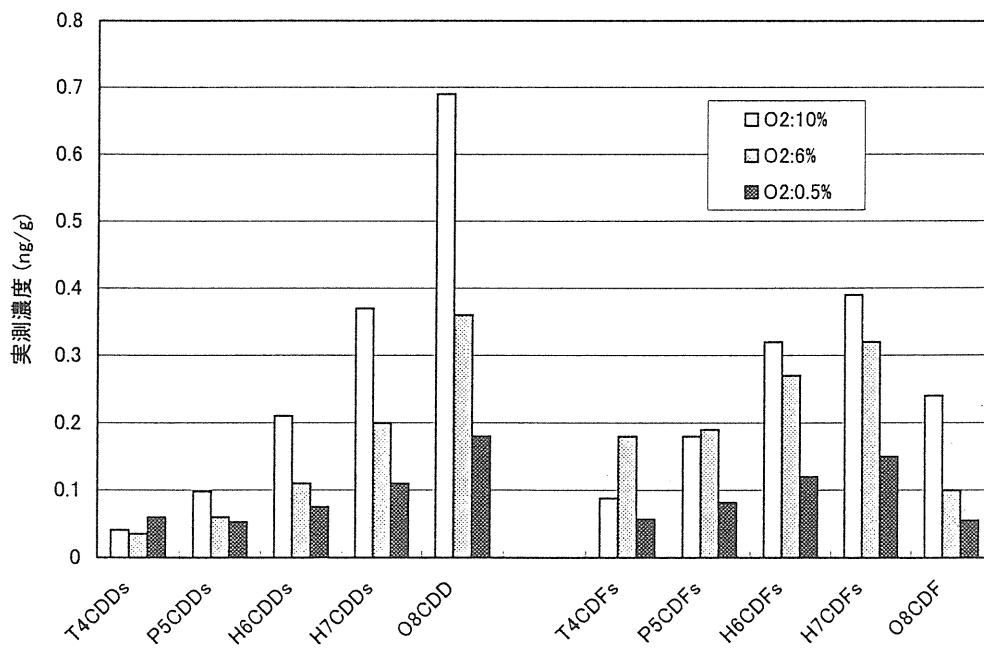


図 4.2.84 O<sub>2</sub>濃度と飛灰中同族体分布

#### 4.2.8 コプラナPCBの生成特性

コプラナPCBの生成特性を評価するに当り、最初に、ダイオキシン類に対するコプラナPCBの存在比率、コプラナPCBの総濃度と毒性等量の比率、コプラナPCBの異性体割合について述べ、次に、各実験条件（温度、滞留時間、前駆物質濃度、種類、共存無機ガス、酸素濃度、灰の種類）の影響について述べる。

本実験における、コプラナPCB（c o-PCBs）の測定結果として、排ガス中濃度について表4.2.35に、実験後の充填灰中（以下灰中と記す）濃度について表4.2.36に示した。

なお、表中の数値は、排ガス中は、換算濃度（ $\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}@12\%O_2$ ）と毒性等量（ $\text{ng-TEQ}/\text{m}^3_{\text{N}}$ ）を、灰中については実測濃度（ $\text{ng}/\text{g}$ ）と毒性等量（ $\text{ng-TEQ}/\text{g}$ ）を示す。またコプラナPCBは14物質の濃度の合計値を、総（total）濃度とし、毒性等価係数（TEF）は、WHO, 1997を使用した。

#### 1) ダイオキシン類に対するコプラナPCBの比率

##### (1)排ガス中

ダイオキシン類濃度（PCDD/Fs）に対するコプラナPCB濃度の比率を、排ガス中について図4.2.85に示した。排ガス中の比率は表4.2.37に示すように換算濃度で平均0.063、毒性等量で平均0.047であり、概ね一定であったが詳細には下記のことを指摘できる。なお、ダイオキシン類濃度とコプラナPCB濃度との相関関係は図4.2.87および図4.2.88に示した。

##### ①原料物質

次世代灰を脱有機処理した（RUN10）条件 および次世代灰を脱有機処理しかつ前駆物質を供給しない（RUN4）条件で比率が大きい。

これは、原料物質を除去しダイオキシン類の生成が抑制される条件においてもコプラナPCBの生成は相対的に抑制を受けにくい事を示す。従って、コプラナPCBの生成は、灰中未燃カーボン由来や前駆物質由来のものが、ダイオキシン類の場合に比べて少ないと考えられる。

##### ア. 温度

基準条件の350°C（RUN6再）の比率を基準にして、

温度を上げ 550°C (RUN 13) とした条件で比率が大きく  
温度を下げ 200°C (RUN 12) とした条件で比率が小さい。

550°C および 200°C では全体の生成濃度が低レベルにとどまるが、濃度の低下はダイオキシン類とコプラナ PCB で異なる結果、比率は高温側で大きく、低温側で小さい値となっている。

#### イ. 滞留時間

基準条件の滞留時間 (1.5 秒、RUN 6 再) の比率を基準にして、滞留時間を半分 (0.75 秒、RUN 14) とした条件で比率が大きく、滞留時間を 2 倍 (3.0 秒、RUN 15) とした条件で比率が小さい。

ダイオキシン類の生成は滞留時間と比例の関係にあることと考えあわせれば、コプラナ PCB の生成は滞留時間の前半 (1.5 秒まで) に活発に起こるものの、滞留時間の後半 (1.5 秒以降) で生成が相対的に鈍化する特性があり、滞留時間 (充填灰の量) 以外の制約条件が顕在化した結果と考えられる。

#### (2) 灰中

ダイオキシン類濃度 (PCDD/Fs) に対するコプラナ PCB 濃度の比率を、灰中について、図 4.2.86 に示した。またそれらの相関を濃度範囲の広い場合について図 4.2.89 および図 4.2.90 に、濃度の低い範囲の場合を図 4.2.91 および図 4.2.92 に示した。

灰中の比率は従来炉灰を使用した 2 条件 (RUN 3, RUN 9) についての灰中濃度が群を抜いて大きく、比率が異なるため、2 階層に分けて検討した。

##### ① 従来炉灰

従来炉灰を使用した 2 条件 (RUN 3, RUN 9) については結果が高濃度域にあり、灰中の比率 (RUN 3, RUN 9) は、表 4.2.37 に示すように実測濃度で平均 0.021、毒性等量で平均 0.010 であり、以下の次世代炉灰に比べて比率が小さい (約 1/5)。

##### ② 次世代炉灰

次世代炉灰を使用した条件は結果が低濃度域にあり、灰中の比率 (RUN 1, RUN 3, RUN 9 を除く) は、表 4.2.37 に示すように実測濃度で平均 0.100、毒性等量で平均 0.076 であり、比率は概ね一定であっ

たが詳細には下記のことが指摘できる。

#### ア. 極低レベル

合成灰を使用した条件 (RUN 1) では比率が大きく、次世代灰で温度を上げ 550°C とした条件 (RUN 13) では比率がゼロとなった。

ダイオキシン類が生成しにくく、生成濃度が極低レベルにとどまる条件では比率が上下にばらついた。濃度が極低レベルであるので、測定誤差も影響しているものと推定される。

#### イ. 塩化銅

灰に塩化銅を添加した条件 (RUN 11) では比率が大きく 0.2 を越えていた。

### 2) コプラナ PCB の換算総濃度と毒性等価換算総濃度

コプラナ PCB の総濃度 (実測濃度、換算濃度) に対するコプラナ PCB 毒性等量の比率を、排ガス中について図 4.2.93 に、灰中について図 4.2.94 に示した。各々比率はほぼ同様であり表 4.2.38 に示すようにその平均値は排ガス中 0.012、灰中 0.010<sup>\*1</sup> であった。なお、相関関係は図 4.2.95、図 4.2.96 に示した。

\*1) RUN 13 は N.D. のため平均から除外した

### 3) ダイオキシン、フラン、コプラナ PCB の存在割合

#### (1) 排ガス中

排ガス中のダイオキシン (PCDDs)、フラン (PCDFs) およびコプラナ PCB (co-PCBs) の存在比率を、換算濃度について図 4.2.97 に、毒性等量について図 4.2.98 に示した。排ガス中の存在割合は表 4.2.39 に示すように

換算濃度で、PCDDs : PCDFs : co-PCBs = 21 : 73 : 6、  
毒性等量で、PCDDs : PCDFs : co-PCBs = 20 : 75 : 5 であり、平均的なコプラナ PCB の存在割合は 5~6% 程度である。また、ダイオキシンとフランの比較では、フランの方が 3 倍以上多い。

#### (2) 灰中