

図 4.2.105 排ガス中co-PCBs異性体割合 (毒性等量)

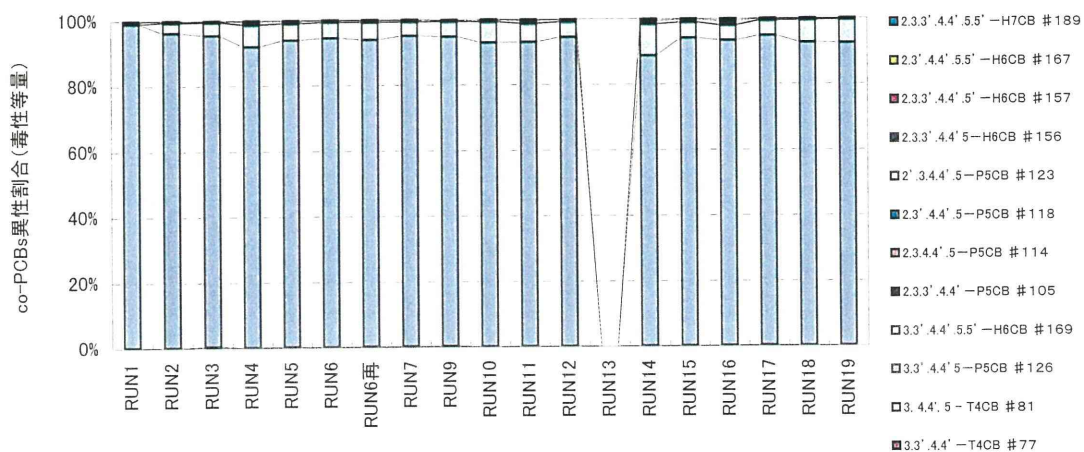


図 4.2.106 灰中のco-PCBs異性体割合 (毒性等量)

表 4.2.40 co-PCBsの異性体割合 (毒性等量) (単位%)

排ガス中	#126	95.6
	#169	3.2
	その他	1.2
灰中	#126	93.8
	#169	5.0
	その他	1.2

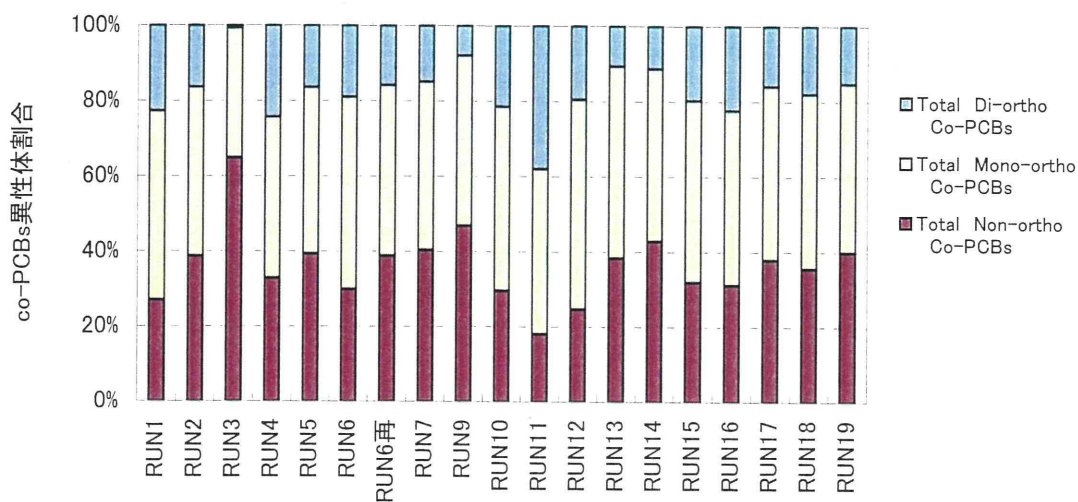


図 4.2.107 排ガス中co-PCBs異性体割合 ortho位塩素数別

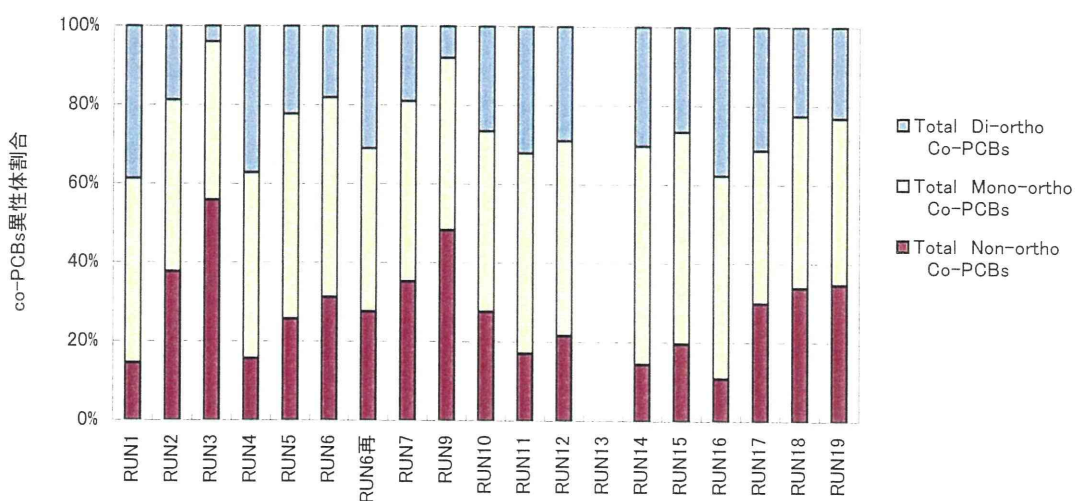


図 4.2.108 灰中のco-PCBs異性体割合 ortho位塩素数別

表 4.2.41 co-PCBsの異性体割合 ortho位塩素数 (単位%)

排ガス中		換算濃度(O <sub>2</sub> =12%)
	Di-ortho	36.3
	Mono-ortho	46.3
	Non-ortho	17.4
灰中		実測濃度
	Di-ortho	27.9
	Mono-ortho	46.7
	Non-ortho	25.4

表 4.2.42 反応管温度におけるco-PCBs濃度

RUN No.	条件	排ガス中		灰中	
	温度 °C	換算濃度 O <sub>2</sub> =12% ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> @12%O <sub>2</sub>	毒性等量 TEQ ng-TEQ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> @12%O <sub>2</sub>	実測濃度 ng/g	毒性等量 TEQ ng-TEQ/g
RUN12	200	0.48	0.0043	0.25	0.0024
RUN6再	350	35	0.50	0.23	0.0021
RUN13	550	2.1	0.020	0	0

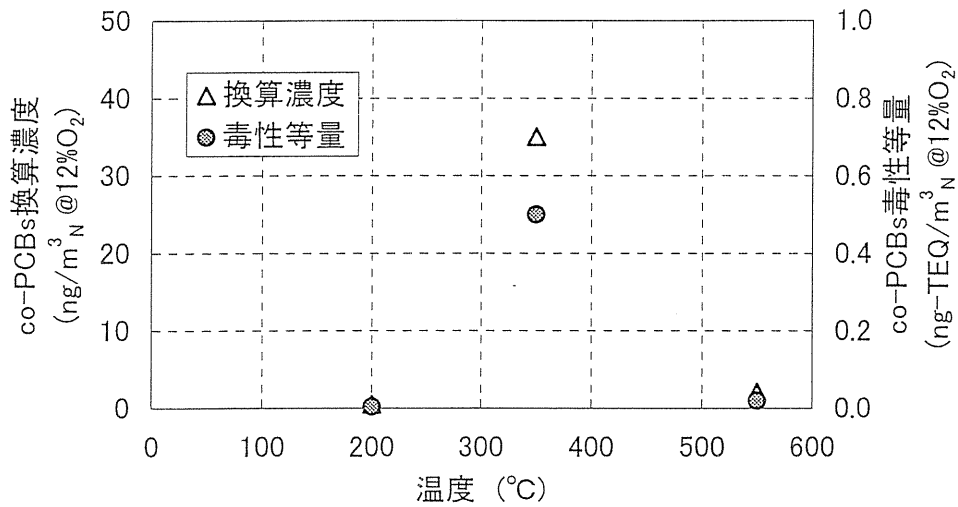


図 4.2.109 反応管温度と排ガス中co-PCBs濃度

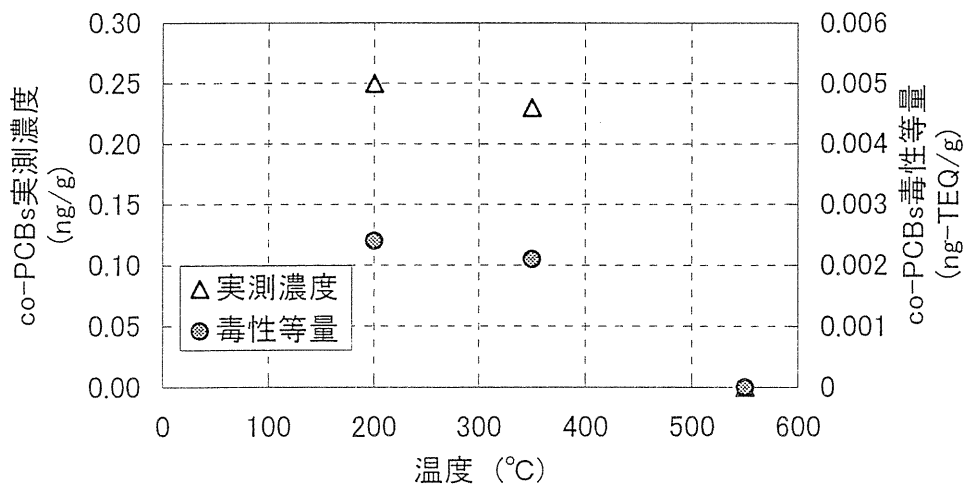


図 4.2.110 反応管温度と灰中co-PCBs濃度

表 4.2.43 滞留時間とco-PCBs濃度

RUN No.	条件	排ガス中		灰中	
	滞留時間	換算濃度	毒性等量	実測濃度	毒性等量
	sec	O <sub>2</sub> =12% ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> @12%O <sub>2</sub>	TEQ ng-TEQ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> @12%O <sub>2</sub>	ng/g	TEQ ng-TEQ/g
RUN14	0.75	13	0.16	0.27	0.0016
RUN6再	1.5	35	0.50	0.23	0.0021
RUN15	3.0	37	0.49	0.20	0.0016

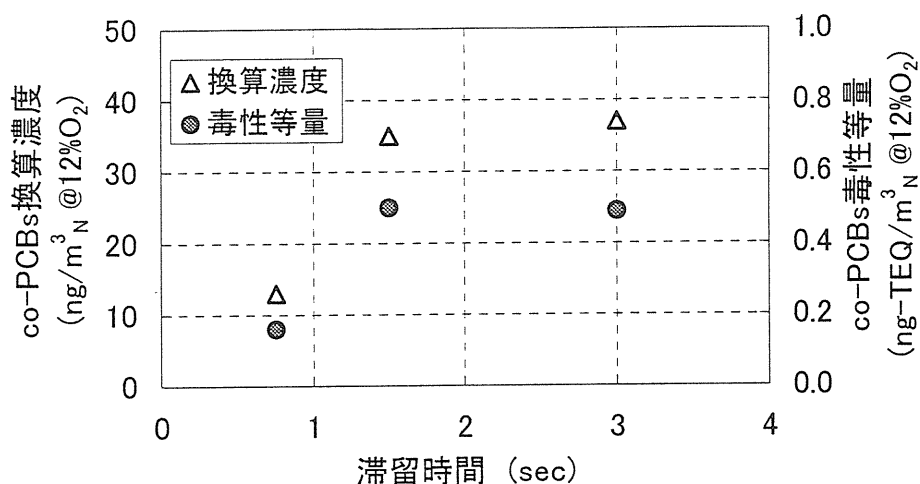


図 4.2.111 滞留時間と排ガス中co-PCBs濃度

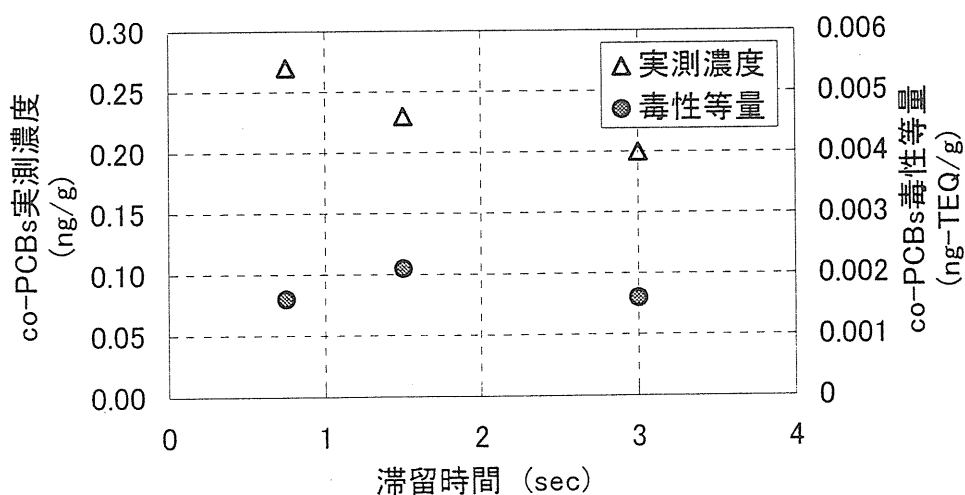


図 4.2.112 滞留時間と灰中co-PCBs濃度

表 4.2.14 前駆物質供給濃度とco-PCBs濃度

RUN No.	条件	排ガス中		灰中	
	前駆物質濃度 o-CPh	換算濃度 O <sub>2</sub> =12%	毒性等量 TEQ	実測濃度	毒性等量 TEQ
	$\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}@12\%\text{O}_2$	$\text{ng}/\text{m}^3\text{N}@12\%\text{O}_2$	$\text{ng-TEQ}/\text{m}^3\text{N}@12\%\text{O}_2$	$\text{ng}/\text{g}$	$\text{ng-TEQ}/\text{g}$
RUN2	0	63	0.92	0.63	0.0091
RUN16	18	13	0.15	0.13	0.00060
RUN6再	149	35	0.50	0.23	0.0021

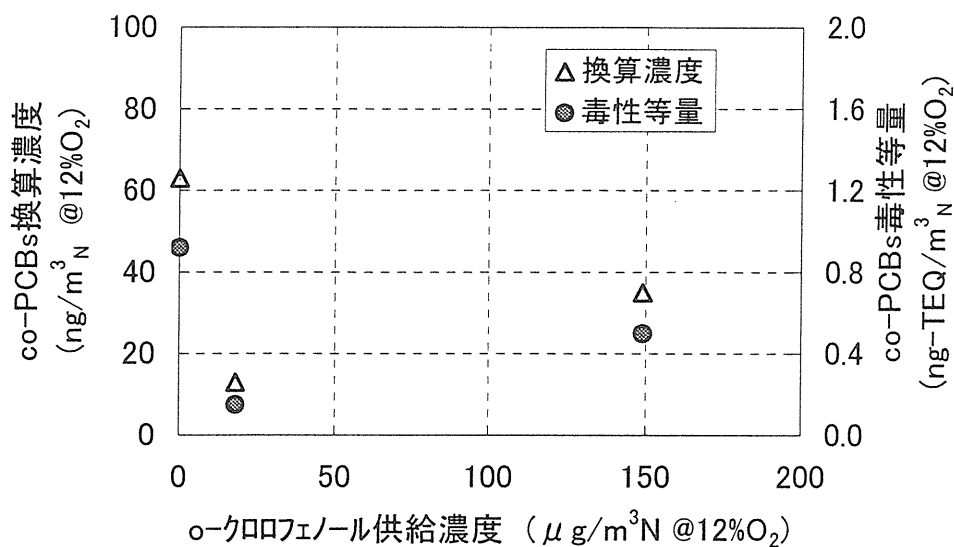


図 4.2.113 前駆物質供給濃度と排ガス中co-PCBs濃度

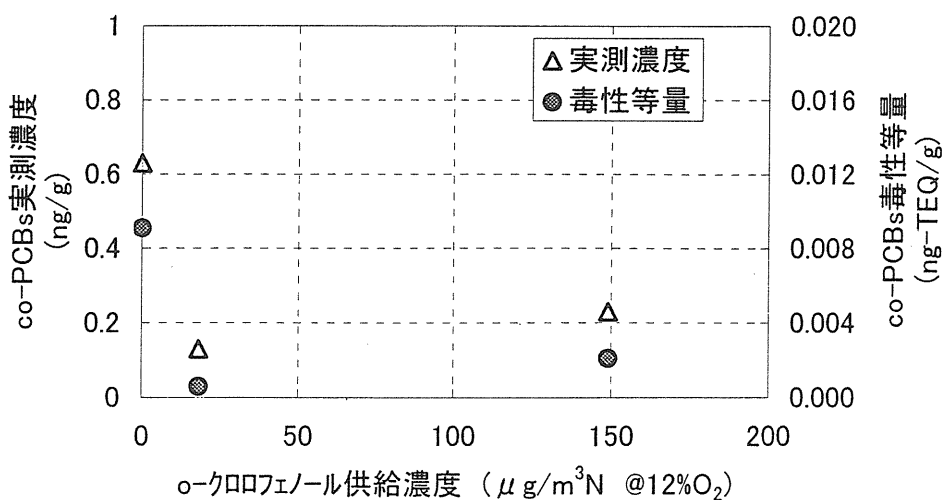


図 4.2.114 前駆物質供給濃度と灰中co-PCBs濃度

表 4.2.45 前駆物質種類とco-PCBs濃度

RUN No.	条件 前駆物質 種類	排ガス中		灰中	
		換算濃度	毒性等量	実測濃度	毒性等量
		O <sub>2</sub> =12% ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> @12%O <sub>2</sub>	TEQ ng-TEQ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> @12%O <sub>2</sub>	ng/g	TEQ ng-TEQ/g
RUN2	なし	63	0.92	0.63	0.0091
RUN7	Bz	41	0.56	0.43	0.0053
RUN5	CBz	33	0.51	0.20	0.0017
RUN6再	o-CPh	35	0.50	0.23	0.0021

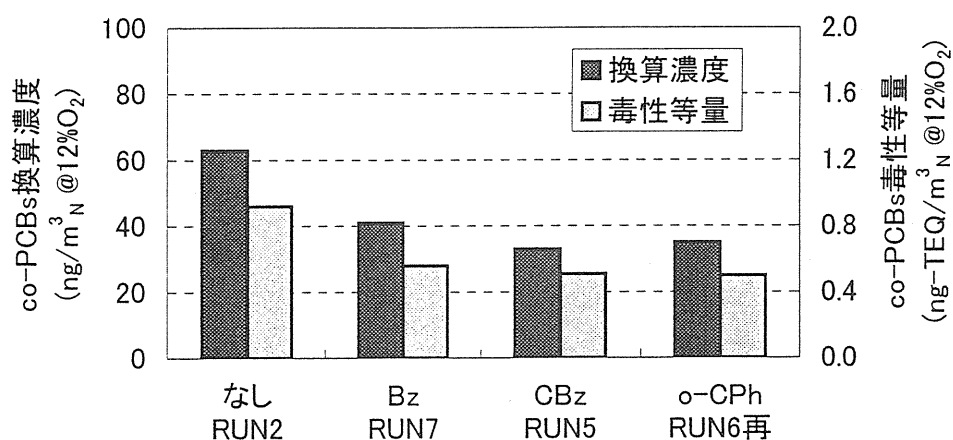


図 4.2.115 前駆物質種類と排ガス中co-PCBs濃度

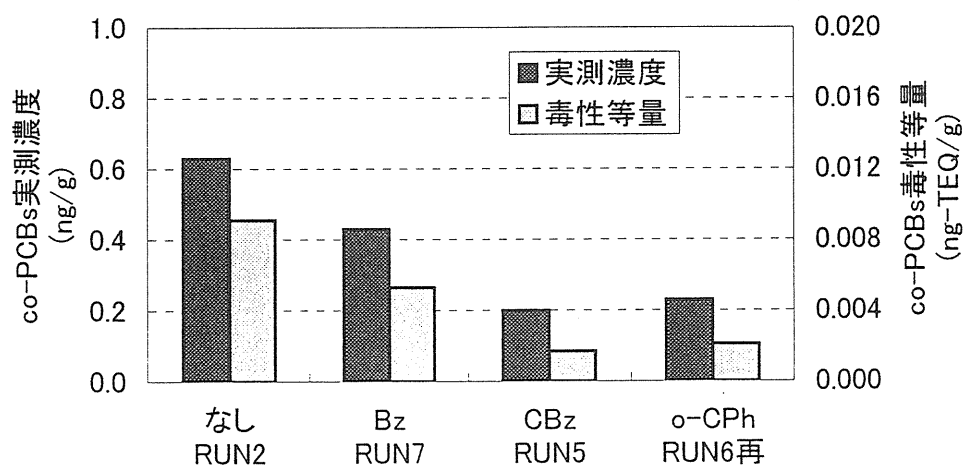


図 4.2.116 前駆物質種類と灰中co-PCBs濃度

表 4.2.46 共存無機ガスとco-PCBs濃度

RUN No.	条件		排ガス中		灰中	
	共存無機ガス		換算濃度 ng/m <sup>3</sup> @12%O <sub>2</sub>	毒性等量 TEQ ng-TEQ/m <sup>3</sup> @12%O <sub>2</sub>	実測濃度 ng/g	毒性等量 TEQ ng-TEQ/g
	HCl ppm	SO <sub>2</sub> ppm				
RUN17	HCl=0	SO <sub>2</sub> =0	17	0.23	0.12	0.0013
RUN6再	HCl=1000	SO <sub>2</sub> =0	35	0.50	0.23	0.0021
RUN18	HCl=1000	SO <sub>2</sub> =50	23	0.34	0.35	0.0046
RUN19	HCl=1000	SO <sub>2</sub> =500	17	0.26	0.28	0.0035

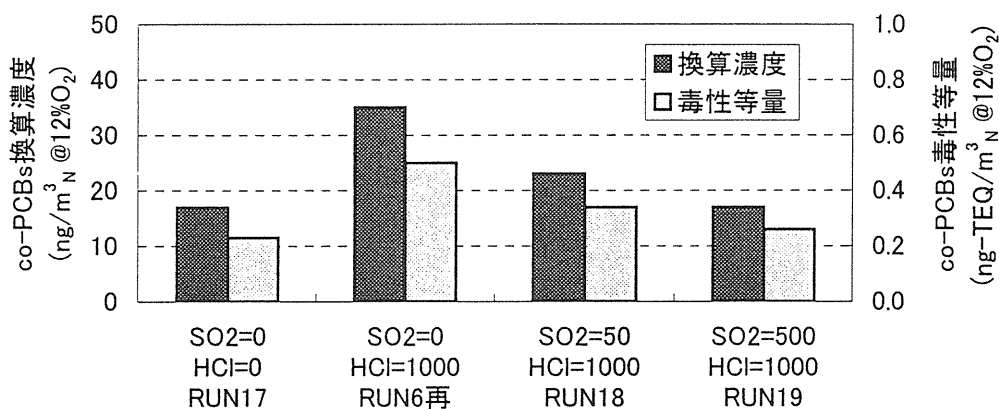


図 4.2.117 共存無機ガスと排ガス中co-PCBs濃度

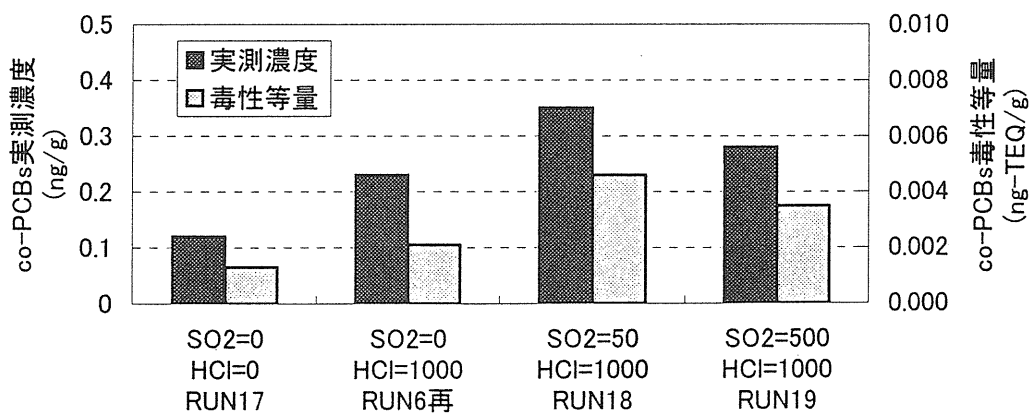


図 4.2.118 共存無機ガスと灰中co-PCBs濃度

表 4.2.47 酸素濃度とco-PCBs濃度

RUN No.	条件	排ガス中		灰中	
	酸素濃度 %	換算濃度 ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> @12%O <sub>2</sub>	毒性等量 TEQ ng-TEQ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> @12%O <sub>2</sub>	実測濃度 ng/g	毒性等量 TEQ ng-TEQ/g
RUN6再	6%	35	0.5	0.23	0.0021
RUN6	10%	13	0.16	0.24	0.0032

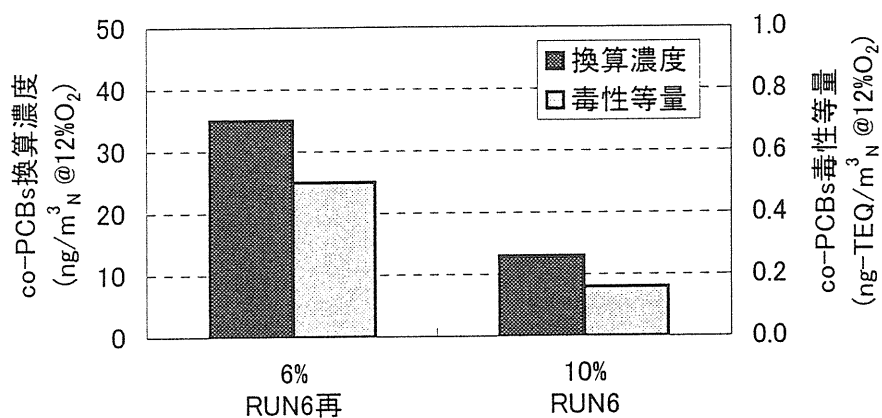


図 4.2.119 酸素濃度と排ガス中co-PCBs濃度

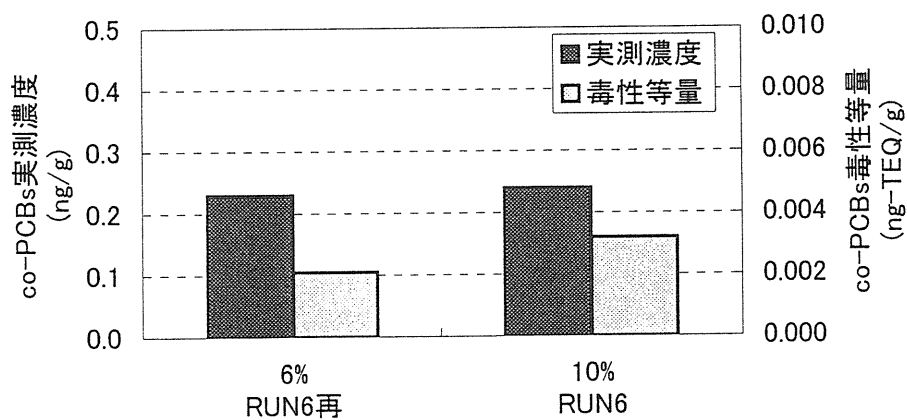


図 4.2.120 酸素濃度と灰中co-PCBs濃度



表4.2.48 灰の種類とco-PCBs濃度

RUN No.	条件 灰種類	排ガス中		灰中		備考
		換算濃度 O <sub>2</sub> =12% ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> @12%O <sub>2</sub>	毒性等量 TEQ ng-TEQ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> @12%O <sub>2</sub>	実測濃度 ng/g	毒性等量 TEQ ng-TEQ/g	
RUN6再	次	35	0.50	0.23	0.0021	
RUN10	次-有	36	0.7	0.77	0.009	
RUN1	次-有-金	0.61	0.013	0.047	0.00037	
RUN11	次+CuCl <sub>2</sub>	130	1.6	0.96	0.007	
RUN9	従	18	0.17	3.10	0.038	

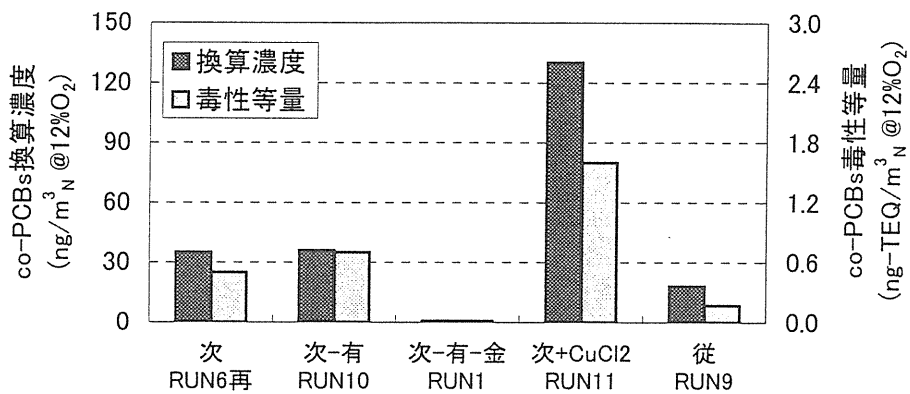


図4.2.121 灰種類と排ガス中co-PCBs濃度

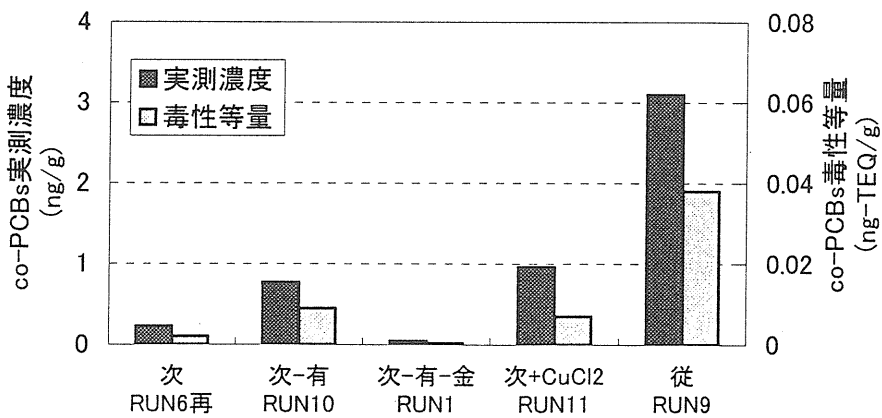


図4.2.122 灰種類と灰中co-PCBs濃度

#### 4.2.9 クロロベンゼン類およびクロロフェノール類の挙動

##### 1) 排ガス中の生成特性

表4.2.20 (前掲) に示したように、前駆体の種類が異なる3 Run (Run 5, 6 R, 7) については、クロロベンゼン類 (CBzs) およびクロロフェノール類 (CPs) の精密分析を実施した。3種の前駆体、即ち o-クロロフェノール、モノクロロベンゼンおよびベンゼンを各々120~150 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ フィードした場合の、反応器出口ガス中のCBzsおよびCPsの濃度は、以下のようであった。

	CBzs	CPs	
CPsフィード:	13	0.69	( $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ )
CBzフィード:	27	1.3	( $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ )
Bzフィード :	26	0.44	( $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ )

また、排ガス側のCBz類およびCP類の塩素価数別の生成濃度を、各々図4.2.123 および図4.2.124 に示す。また、反応後の飛灰中に存在したCBzsおよびCPsの塩素価数別の生成濃度を、各々図4.2.125 および図4.2.126 に示す。これらの図よりCBzとBzをフィードした場合の方が低塩素価数のクロロベンゼン類が多く発生することが分かった。

次に、クロロベンゼン類の簡易分析値より、クロロベンゼン類の生成特性に及ぼす反応温度、滞留時間および飛灰種類の影響を図4.2.127~4.2.129 に示した。クロロベンゼン類の排ガス側での生成量は、ダイオキシン類の場合と同様、350 $^{\circ}\text{C}$ 付近で最大であった。また、低塩素価数のCBz程生成量が多いという傾向が確認された。

また、滞留時間については、0.15秒(0 $^{\circ}\text{C}$ 基準)から1.5秒までは滞留時間(接触時間)の増加と共にCBzs発生量は増加し、3秒では逆に減少した。

飛灰種類の影響については、図4.2.129より、次世代炉飛灰およびその脱有機機(トルエン抽出)飛灰、並びに従来炉灰の脱有機処理(低温燃焼)飛灰の3種は生成量が低くまた生成傾向も似ていたが、従来炉灰に塩化銅を添加したものは、Total量が増えるだけでなく、こう塩素価数のものが多いという特長が確認された。また、従来炉灰でもクロロベンゼン類のTotal生成量が増えたが、塩素価数

分布は塩化銅の場合と異なり、2価および3価のものが多かった。

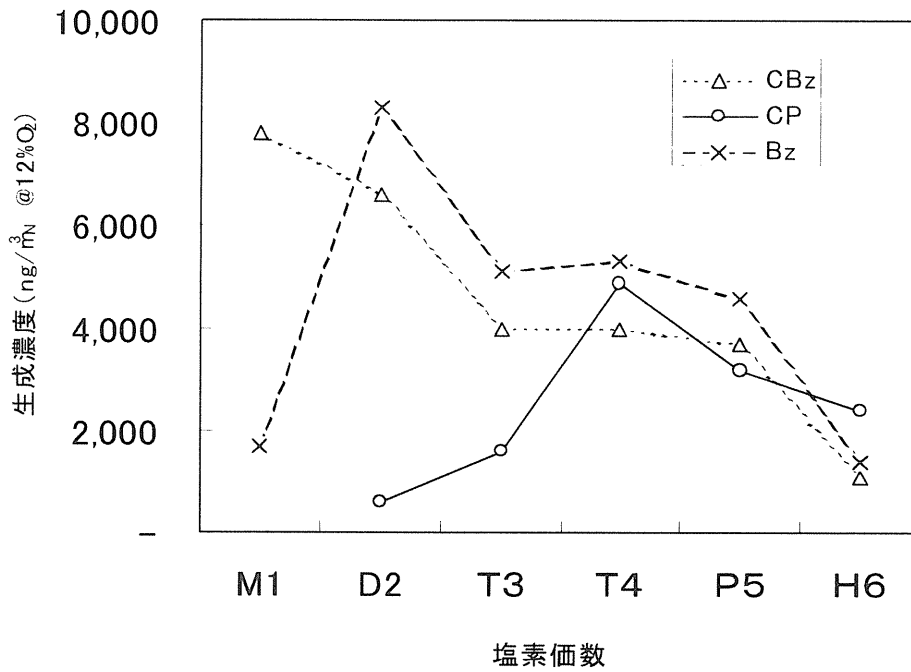


図4.2.123 前駆体種類と排ガス中のクロロベンゼン類濃度

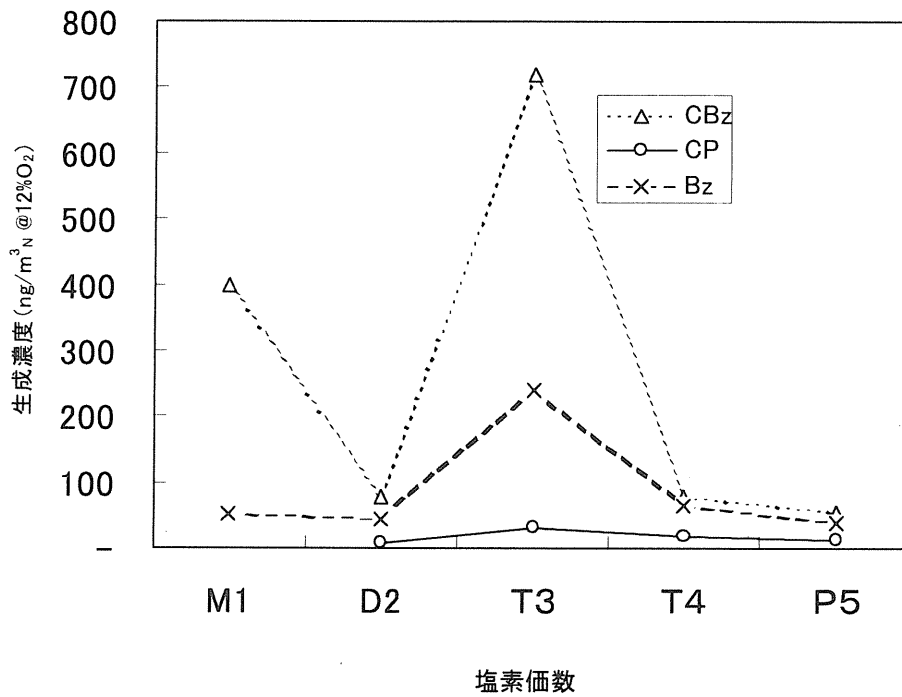


図4.2.124 前駆他種類と排ガス側中のクロロフェノール類濃度

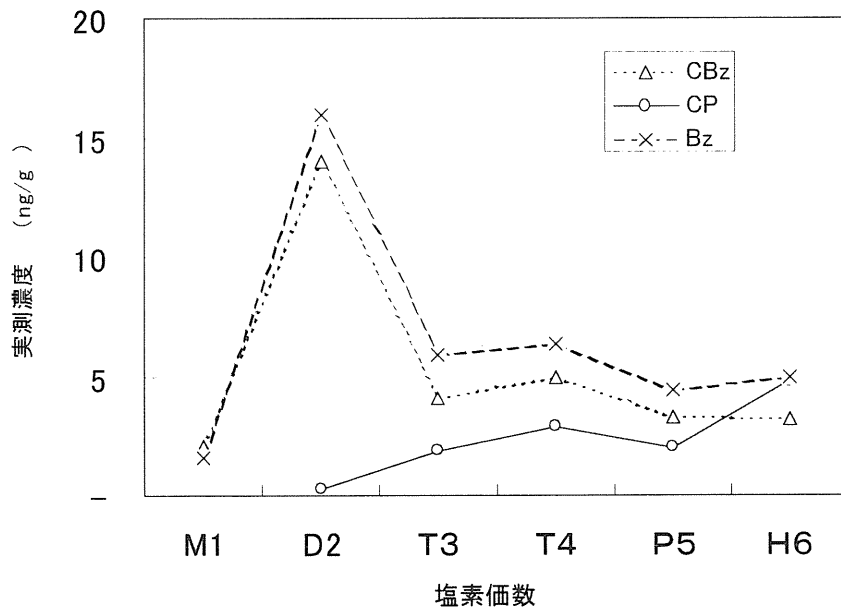


図 4.2.125 前駆体種類と飛灰中クロロベンゼン類濃度

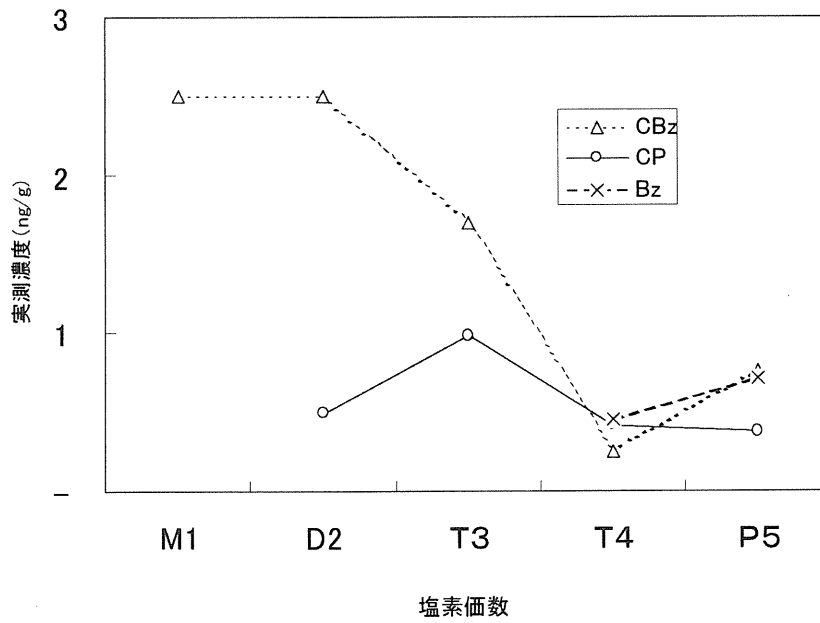


図 4.2.126 前駆他種類と飛灰中クロロフェノール類濃度

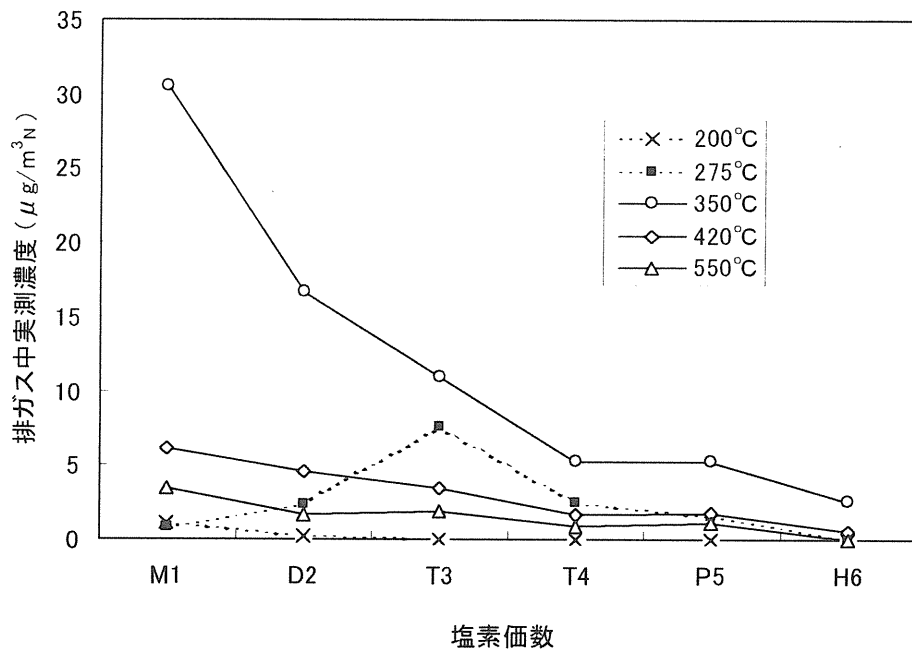


図4.2.127 反応温度と排ガス中クロロベンゼン類濃度(簡易分析値)

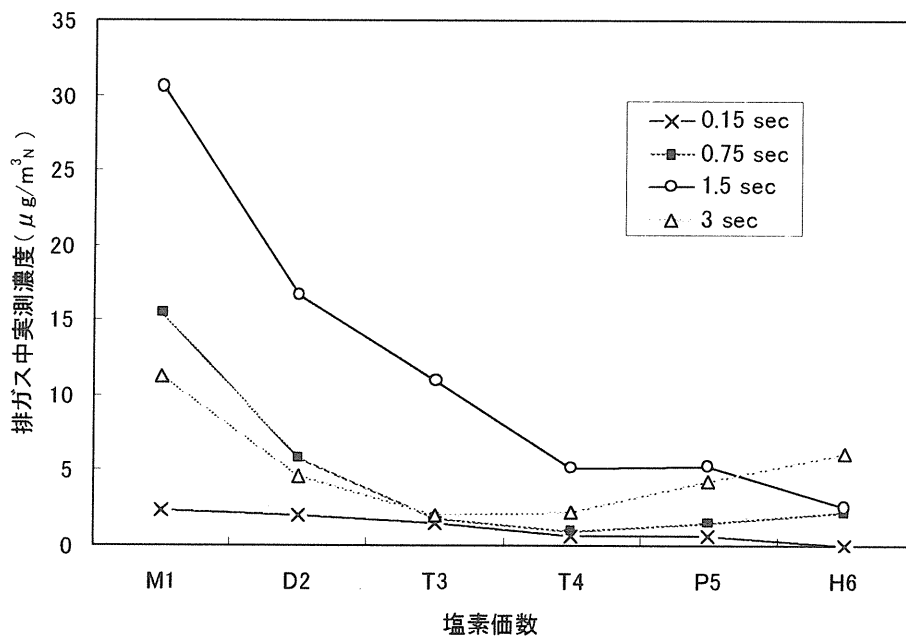


図4.2.128 滞留時間と排ガス中クロロベンゼン類濃度(簡易分析値)

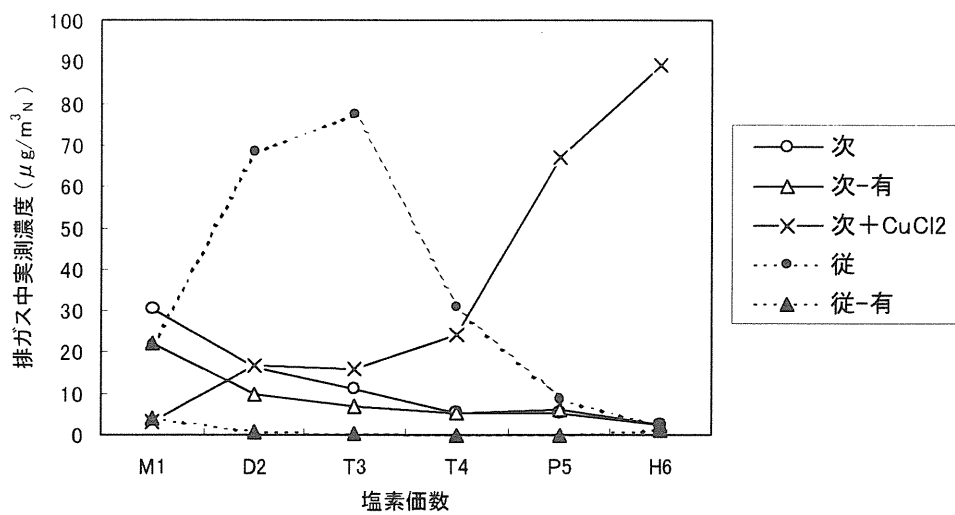


図 4.2.129 飛灰種類と排ガス中クロロベンゼン類濃度 (簡易分析値)

精密測定では定量対象はジクロロベンゼン以上の塩素置換体であり、また、ジクロロベンゼン類については試料濃縮時の損失があるために半定量的な値である。一方、簡易法の場合の初期の Run では、(モノ) クロロベンゼンを測定対象としなかったため合計濃度はジクロロベンゼン以上の塩素置換体についてのものである。

図4.2.130～4.2.132にダイオキシン類の場合と同様、温度、灰の種類、および滞留時間などの条件と排ガス中クロロベンゼン類生成濃度との関係を示す。

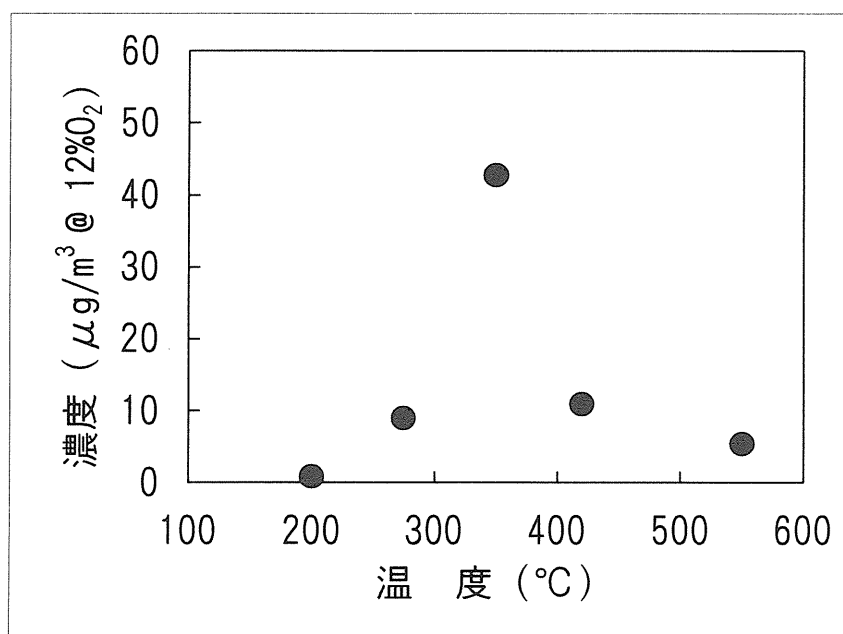


図4.2.130 クロロベンゼン類の生成と温度との関係

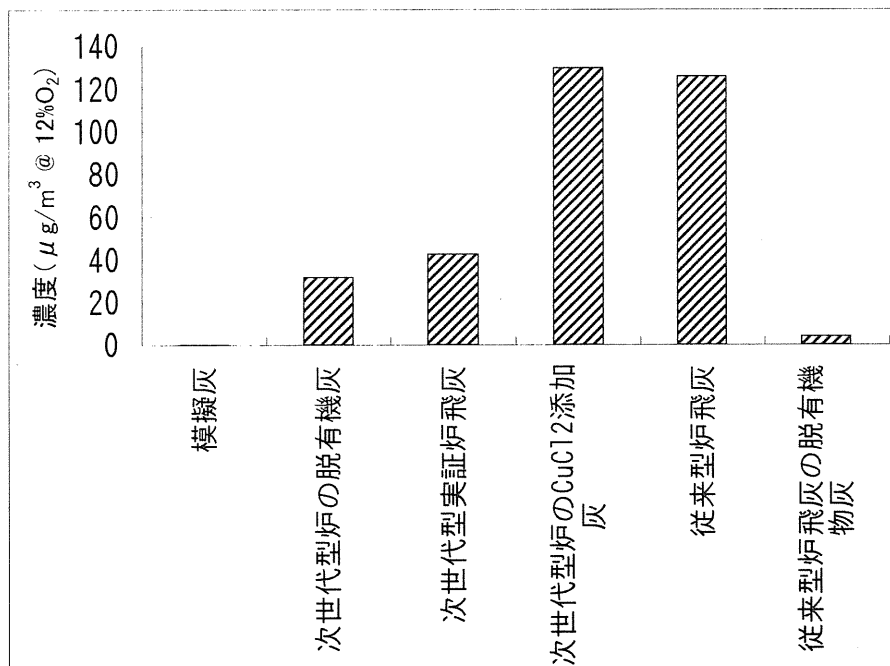


図4.2.131 クロロベンゼン類の生成と灰の種類との関係

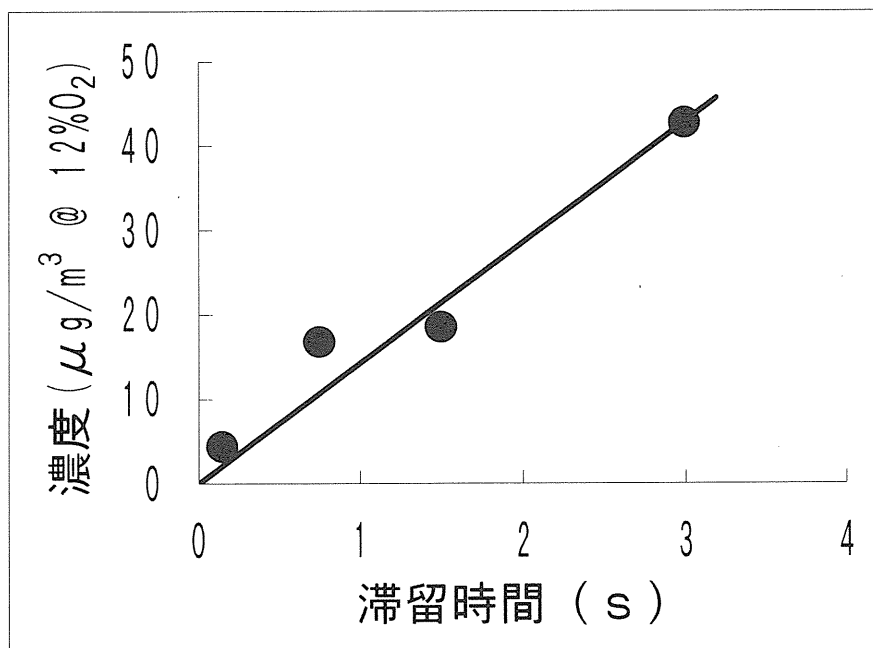


図4.2.132 クロロベンゼン類の濃度と滞留時間との関係



これらの図にみられるように、反応管温度とクロロベンゼン類生成総濃度との関係は、ダイオキシン類の場合とまったく同様に 350°C 付近がもっとも高く、低温側および高温側で低くなっている。ただし、濃度の違いはダイオキシン類の場合ほど大きくない。この違いは、両者の生成しやすさの違いを表していると思われる。

灰の種類との関係については、 $\text{CuCl}_2$  添加の条件ではダイオキシン類同様大きく増加したが、従来灰の場合においてもガス中に高濃度の生成がみられたのがダイオキシン類と異なる傾向である。この現象は、高沸点で灰表面への吸着性の強いダイオキシン類は灰中にとどまってガス中への揮発・同伴量が少なく、対照的にクロロベンゼン類は比較的低沸点で吸着性もあまり強くないために揮発する割合が多く、ガス中に多量に含まれることを示しているのではないかと考えられる。

滞留時間との間にもダイオキシン類の場合同様にほぼ直線的な関係が認められた。

## 2) ダイオキシン類との相関

図 4.2.133 に排ガス中ダイオキシン類とクロロベンゼン類との相関関係を示す。ダイオキシン類が 4 時間の測定値であるのに対し、クロロベンゼン類は 4 時間のサンプリングの間におけるそれぞれ 30 分程度のサンプリングにもとづく 2 測定値の平均であることは考慮しなければならないが、相関係数 0.724 の直線関係が近似的に得られた。

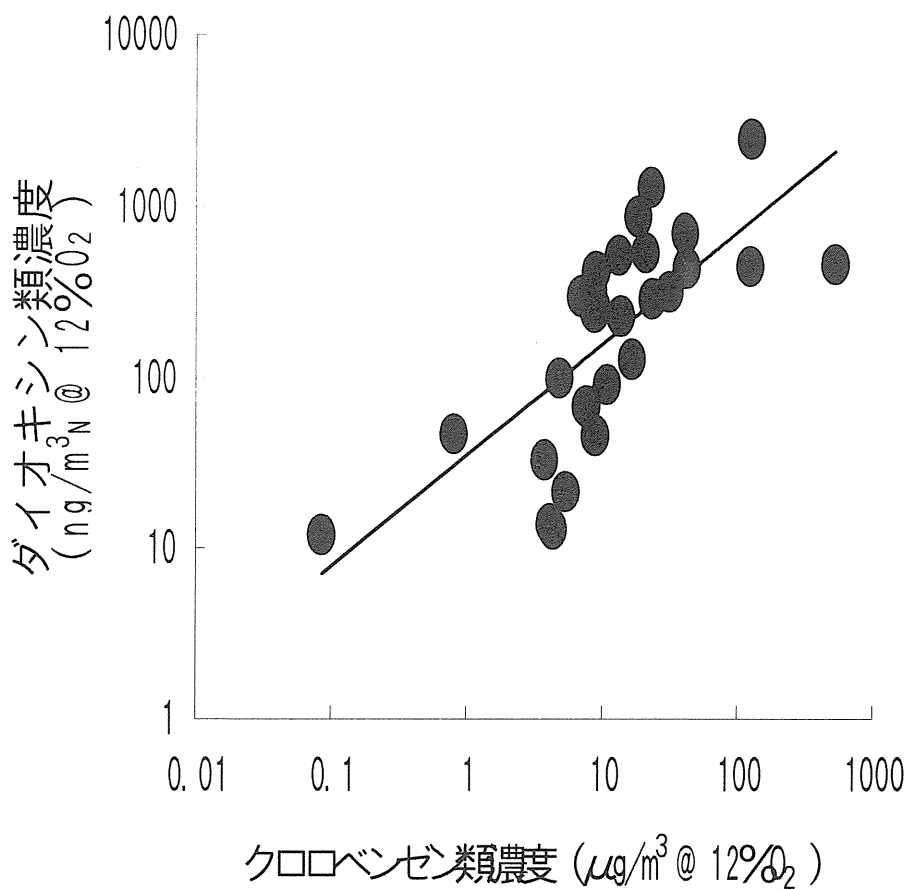


図4.2.133 ダイオキシン類とクロロベンゼン類との相関

今回の実験は、温度やガス流量をほぼ一定の条件で行っているため、灰試料表面の性状変化がなければ反応の進行が一定とみなすことができると思われる。したがって、図4.2.133の相関関係は、同じ測定条件であればかなり普遍的なものともみなすことができる。

上記のダイオキシン類とクロロベンゼン類との関係は、次式によって表わされた。

$$\text{DXNs} = 35.1 (\text{CBs})^{0.652} \quad (r = 0.724) \quad (1)$$

ただし、DXNs：ダイオキシン類 0<sub>2</sub>12%換算総濃度 (ng/m<sup>3</sup>)

CBs：クロロベンゼン類 0<sub>2</sub>12%換算総濃度 (μg/m<sup>3</sup>)

### 3) 揮発性全有機ハロゲン化合物量 (VTOX) の測定

#### (1) 排ガス中の VTOX

表4.2.49にVTOXの測定値を示す。測定の準備の都合ですべての場合について測定を行えなかった。Run 1は模擬試料を用いた場合で、ダイオキシン類の濃度も非常に低い。VTOXがNDであったことから、供給した0-クロロフェノールは反応管内でほぼすべて有機ハロゲン化合物以外の物質に分解していると考えられる。

表4.2.49 VTOXの測定結果

Run No.	VTOX ( $\mu\text{g-Cl}/\text{m}^3_{\text{N}}$ )
1	ND*
2	37
4	32
7	31
10	53
11	440
17	14

\*  $0.3\mu\text{g-Cl}/\text{m}^3_{\text{N}}$ 以下

#### (2) ダイオキシン類との相関

図4.2.134にダイオキシン類とVTOXとの関係を示す。測定数が少ないので相関性については明確ではないが、おおよそ正の相関があるとみることができると思われる。なお、おおむねダイオキシン類の100倍量の有機ハロゲン化合物が排ガス中に存在していることがわかる。

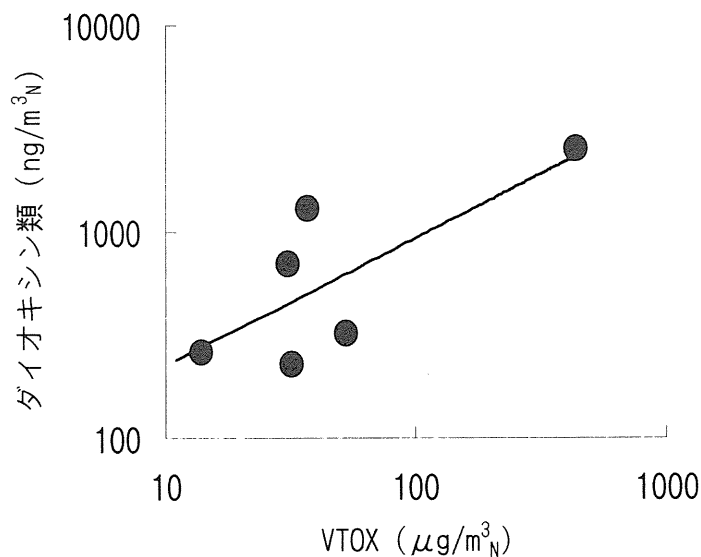


図 4.2.134 排ガス中ダイオキシン類と VTOX との関係

### (3)物質収支の推定

反応管に供給したガス状前駆物質中の炭素と塩素各々の量（単位時間当たり）、反応管出口での生成ダイオキシン類およびクロロベンゼン類中の炭素と塩素各々の量、残存前駆物質中の炭素と塩素各々の量をもとに炭素と塩素の収支を計算した。なお、すべてモル換算の上計算したものであり、また、前駆物質としての *o*-クロロフェノールを供給していない場合およびベンゼンと *n*-オクタンを前駆物質とした場合の計算は行っていない。流入量に対する流出量の比としての結果を表 4.2.50 に示す。