

2. 1 燃焼による難燃剤コンパウンド等の廃棄物の分解技術の基礎的研究

1. はじめに

1991年の廃棄物処理法改正における特別管理廃棄物指定、1994年の同法改正におけるベンゼン、セレンなど15の有害物質追加により、廃棄物リサイクル過程において留意すべき有害化学物質は大きく増加してきている。今後の見通しとしても、大気汚染防止法改正（ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン追加）やダイオキシン類に対する新たな政策展開の可能性がある等、より幅広い対処が求められることが予想される。

本研究では、従来高温過程の挙動が明確にされていない化合物を念頭におき、環境負荷予測への基礎データとするとともに、制御対策を講じるための基礎情報入手を図ることを目的とする。特に廃棄物として廃棄電気電子機器と臭素系難燃剤に重点をおき、H9年度は代表的な臭素系難燃剤であるポリ臭化ジフェニルエーテル（PBDE）を含有するコンパウンドや実廃棄物の廃テレビケーシング材等を使って燃焼実験を実施し、排ガスや焼却残渣中におけるポリ臭化ダイオキシン類等の発生挙動を調査した（文献1）。テレビのケーシング材に使用される難燃剤としてはPBDEが多いと考えられるが、PBDEを含有するコンパウンドは燃焼時に有害なダイオキシン類を発生する可能性が指摘されている。

H10年度は、難燃性廃棄物として廃テレビケーシング材を使い、これに塩素源を混入して投入塩素濃度を変化させて燃焼実験を実施し、排ガスや焼却残渣中のポリ臭化ダイオキシン類、ポリ塩化ダイオキシン類や臭素塩素系のダイオキシン類等の生成挙動への影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

図2.1.1に実験装置の概略フローと機器仕様を示す。キルン（回転型）電気炉と二次燃焼（電気）炉は外熱式で電気ヒータにより所定の温度にコントロールできる。キルン電気炉内の廃棄物試料の焼却後の焼却灰は、二次燃焼炉の炉底に設置した焼却灰捕集用のポットにて回収される。この焼却灰捕集用ポットの外壁は水冷してあり、このポット中に捕集された焼却灰はここで急冷される。ガス冷却ダクトにおいて、排ガス冷却過程におけるダイオキシン類の挙動を調査するため、ガス冷却ダクトの温度を200～500℃の範囲で可変とし、排ガスの滞留時間を切り替れるようにガス冷却ダクトに3カ所の排ガスサンプリング口を設けた。

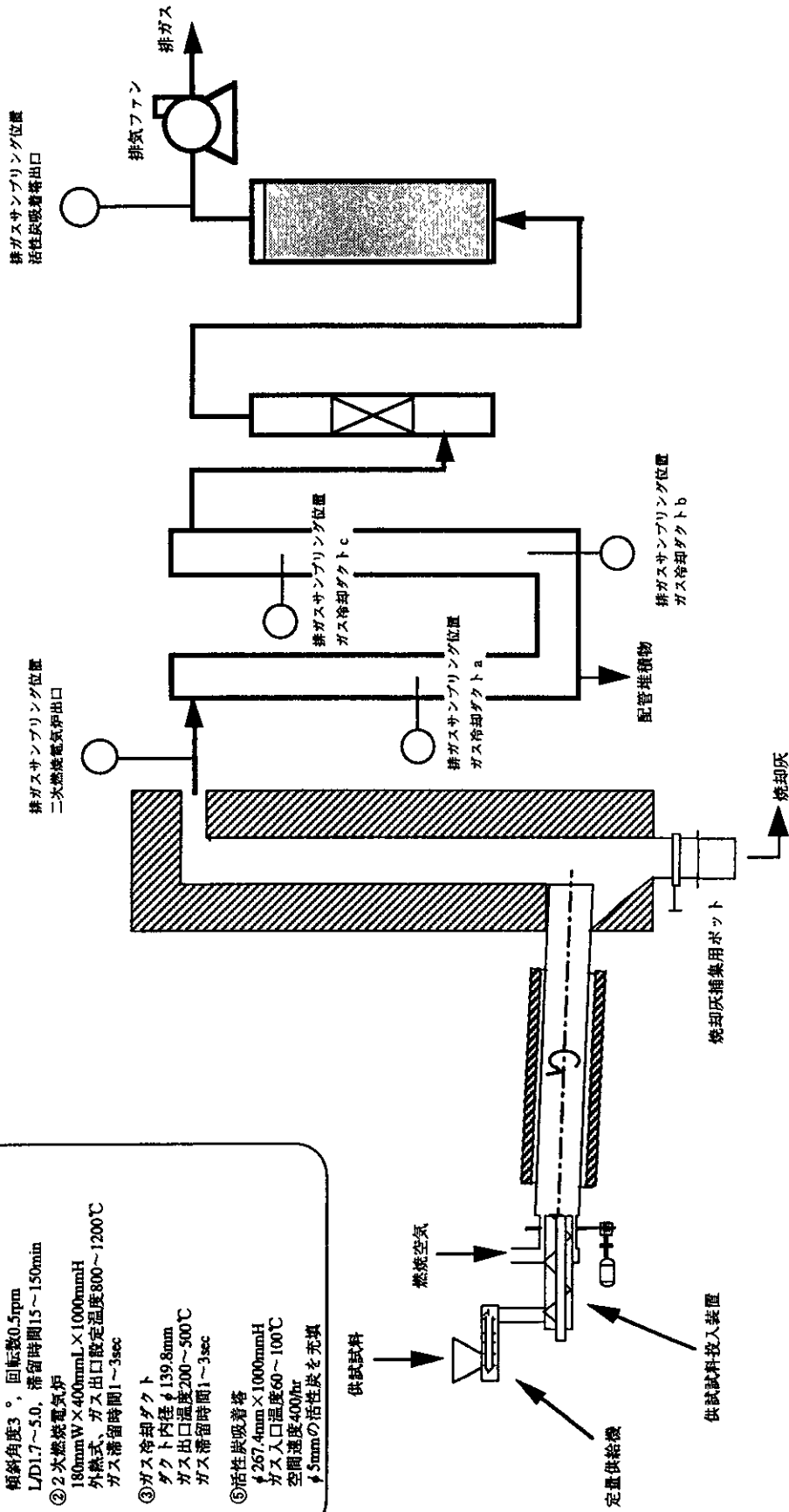
H10年度の初頭に実験フローの一部を変更した。H9年度までは③ガス冷却ダクト→⑤活性炭吸着塔→④スクラバであり、活性炭吸着塔出口の排ガスのサンプリング位置は⑤と④の間であった。

2.2 実験方法

供試試料を定量供給機よりキルン電気炉へ定量的に供給し、燃焼空気を送り込むことにより燃焼させる。キルン電気炉から出た排ガスは、二次燃焼炉において完全燃焼させる。燃焼実験中は、二次燃焼炉出口で排ガスのO₂、CO、CO₂、NO_xの連続分析を実施し、燃焼状態を監視した。

使用機器仕様

- ①キルン回転型電気炉
 φ170mm×860mmL、能力10.1~1.0kg/hr
 外熱式、設定温度500~900℃ (最大950℃)
 傾斜角度3°、回転数0.5rpm
 L/D1.7~5.0、滞留時間15~150min
- ②2次燃焼電気炉
 180mmW×400mmL×1000mmH
 外熱式、ガス出口設定温度800~1200℃
 ガス滞留時間1~3sec
- ③ガス冷却ダクト
 ダクト内径φ139.8mm
 ガス出口温度200~500℃
 ガス滞留時間1~3sec
- ④活性炭吸着塔
 φ267.4mm×1000mmH
 ガス入口温度60~100℃
 空間速度400/hr
 φ5mmの活性炭を充填



①キルン回転型電気炉 ②二次燃焼電気炉 ③ガス冷却ダクト ④スクラバ ⑤活性炭吸着塔

図2.1.1 キルン燃焼試験プラント概略フロー

二次燃焼炉を出た排ガスはガス冷却ダクトにて冷却される。排ガス冷却条件に応じてガス冷却ダクトの排ガスサンプリング位置を変更し、また、設定温度に維持するために必要に応じて、ガス冷却ダクトの外壁を空冷または電気ヒータにより加熱した。排ガスはガス冷却ダクトを出てスクラバを通った後、活性炭吸着塔へ送り込み、ここでダイオキシン類の除去を行った。

ダイオキシン類の分析のための排ガスサンプリングは、燃焼開始から排ガス中の酸素濃度等が安定する2時間経過後に開始し、約2時間実施した。配管へのダスト堆積によるダイオキシン類等の分析値への影響を防ぐために、配管内の清掃は各実験ごとに実施した。

2.3 実験条件

表2.1.1に実験条件一覧を、表2.1.2に分析項目一覧を示す。表中、Run11、Run12が今年度に実験を実施した実験条件である。実験では、燃焼用試料と重金属試料を混合したものをキルン電気炉内に投入して燃焼させた。難燃試料の廃テレビケーシング材の供給量は、Run 6～Run10と同じ0.5 [kg/hr]とし、塩素源としてポリ塩化ビニル (PVC) を混入して燃焼用試料中の塩素濃度を、0.02 % (Run 6、Run 7)、0.67% (Run 9、Run10) に対し、1.93% (Run11、Run12) に調整した。重金属試料のプリント基板の供給量も、Run 6～Run10と同じに設定した。キルン電気炉と二次燃焼炉の条件は全実験を通して一定とし、3種類の供試試料に対して、それぞれガス冷却条件を2通りに変えて、影響を調査した。一つはガス冷却ダクトにおけるガスの滞留時間を短く2 sec、ガス冷却ダクト出口のガス温度を低く200℃とし、急冷条件とした。もう一つはガス冷却ダクトにおけるガスの滞留時間を長く3 sec、ガス冷却ダクト出口のガス温度を高く300℃とし、ポリ塩化ダイオキシン類の再合成温度域といわれる300～400℃域での冷却条件とした。

表2.1.1 実験条件一覧

実験実施年度		H9年度				H10年度	
Run No.		Run 6	Run 7	Run 9	Run10	Run11	Run12
供試試料	燃焼用試料	廃テレビケーシング材		廃テレビケーシング材+PVC		廃テレビケーシング材+PVC	
	供給量	0.5 kg/hr		0.5 kg/hr +6 g/hr		0.5 kg/hr +18 g/hr	
	Br 濃度	3.7 %		3.7 %		3.7 %	
	Cl 濃度	0.02 %		0.67 %		1.93 %	
	重金属試料	プリント基板		プリント基板		プリント基板	
	供給量	0.25 kg/hr		0.25 kg/hr		0.25 kg/hr	
供試試料全体							
Br 濃度		3.2 %		3.2 %		3.2 %	
Cl 濃度		0.38 %		0.81 %		1.66 %	
キルン炉	運転条件	L/D5.0、傾斜角度3°、回転数0.5rpm					
	滞留時間	40min					
	燃焼空気比	2.0					
	燃焼温度	900℃					
二次燃	燃焼温度	900℃					
	ガス滞留時間	2 sec					
ガス冷	出口ガス温度	200℃	300℃	200℃	300℃	200℃	300℃
	ガス滞留時間	2 sec	3 sec	2 sec	3 sec	2 sec	3 sec

表2.1.2 分析項目一覧

	Run 6	Run 7	Run 9	Run10	Run11	Run12
	3.2 [%] 0.38 [%] 200℃ / 2 sec 焼却残渣	3.2 [%] 0.38 [%] 300℃ / 3 sec 焼却残渣	3.2 [%] 0.81 [%] 200℃ / 2 sec 焼却灰 配管堆積物	3.2 [%] 0.81 [%] 300℃ / 3 sec 焼却灰 配管堆積物	3.2 [%] 1.66 [%] 200℃ / 2 sec 焼却灰 配管堆積物	3.2 [%] 1.66 [%] 300℃ / 3 sec 焼却残渣
塩素(Cl)濃度	○	○		○		○
臭素(Br)濃度	○	○		○		○
難燃剤PBDE濃度	○	○		○		○
難燃剤TBBP-A濃度	○	○		○		○
PCDD/DFs濃度	○	○		○		○
PBrDD/DFs濃度	○	○		○		○
Br1ClyDD/DFs濃度	○	○		○		○
Br2ClyDD/DFs濃度	○	○		○		○
ClIBryDD/DFs濃度	○	○		○		○
一排ガス	二次燃 吸着塔	二次燃 吸着塔	二次燃 吸着塔	二次燃 吸着塔	二次燃 吸着塔	二次燃 吸着塔
水分、ガス量、HMT分析	○	○	○	○	○	○
塩化水素(HCl)濃度	○	○	○	○	○	○
臭素(Br2)濃度	○	○	○	○	○	○
臭化水素(HBr)濃度	○	○	○	○	○	○
硫黄酸化物(SOX)濃度	○	○	○	○	○	○
難燃剤PBDE濃度	○	○	○	○	○	○
難燃剤TBBP-A濃度	○	○	○	○	○	○
PCDD/DFs濃度	○	○	○	○	○	○
PBrDD/DFs濃度	○	○	○	○	○	○
Br1ClyDD/DFs濃度			○	○	○	○
Br2ClyDD/DFs濃度			○	○	○	○
ClIBryDD/DFs濃度			○	○	○	○

(※) 二次燃：二次燃焼炉出口
 ガス冷：ガス冷却ダクト出口
 吸着塔：活性炭吸着塔出口
 焼却残渣：焼却灰と配管堆積物の混合物

難燃試料の廃テレビケーシング材と重金属試料のプリント基板は、ともに実廃棄物のテレビから回収したもので、Run 6～Run10で使用したのと同じものを使用した。廃テレビからケーシング部とプリント基板を回収し、それぞれ20mm以下に破碎したものを実験試料に使用した。また、難燃試料に混入したPVCペレットも、Run 9、Run10で使用したのと同じものを使用した。このPVCペレットは、粒径が200 μ mの粉末タイプで、組成はPVCが97%、可塑剤としてジオクチルフタレートが3%含有されていた。

PBDE（ポリ臭化ジフェニルエーテル）は、テレビのケーシング材によく使用されると考えられる臭素系難燃剤であり、PBDEを含有するコンパウンドは燃焼時に有害なダイオキシン類を発生する可能性が指摘されている。TBBP-A（テトラ臭化ビスフェノールA）は、近年、その使用量が増加してきている臭素系難燃剤であり、OA機器のケーシング材への使用量が多いと考えられる。

排ガスの分析は、二次燃焼炉出口、ガス冷却ダクト出口、活性炭吸着塔出口の3カ所で実施し、排ガスの一連のデータを取得した。

Run12では、焼却灰と配管堆積物の混合試料（以下では焼却残渣と呼ぶ）について分析を実施した。各Runとも配管堆積物の発生量はごくわずかであったので、以下では、Run 6、Run 7、Run12の焼却残渣とRun10の焼却灰を一緒に比較した。

2.4 実験試料の性状

実験に使用した廃テレビケーシング材とプリント基板の組成を表2.1.3に示す。PBrDDs/DFsは、廃テレビケーシング材、プリント基板中から高濃度で検出された。また、廃テレビケーシング材の別の試料で、PBrDDs/DFs濃度が23,000[ng/g]という分析データもあった。一方、PCDDs/DFsや臭素塩素系のダイオキシン類は、廃テレビケーシング材やプリント基板とも検出限界以下か、非常に低濃度であった。臭素系難燃剤PBDEとTBBP-Aは、プリント基板中にも含有され、廃テレビケーシング材中よりも高濃度で検出された。

表2.1.3 実験試料の組成

分析項目		単位	廃テレビケーシング材	プリント基板
塩素 (Cl)		%	0.021	1.1
臭素 (Br)		%	3.7	2.2
難燃剤PBDE		ng/g	6,300,000	11,000,000
難燃剤TBBP-A		ng/g	2,400	500,000
PCDDs/DFs	実測値	ng/g	0.69	0.31
	毒性等価換算値	ng-TEQ/g	0.0008	0
PBrDDs/DFs		ng/g	3,000	130,000
Br1ClyDDs/DFs		ng/g	ND	ND
Br2ClyDDs/DFs		ng/g	ND	ND
Cl1BryDDs/DFs		ng/g	ND	9.5

実験試料中の難燃剤PBDEの同族体分布を図2.1.2に、PBrDDs/DFsの同族体分布を図2.1.3に示す。PBDEについて、廃テレビケーシング材では高臭素化成分の割合が大きく、プリント基板では逆に低臭素化成分の割合が大きかった。PBrDDs/DFsについて、廃テレビケーシング材、プリント基板とも、PBrDFsと比べてPBrDDsは非常に低濃度であった。廃テレビケーシング材ではH6BDFsとH7BDFsで全体の8割を占めており、プリント基板では、O8BDFが主成分で、全体の8割以上を占めていた。

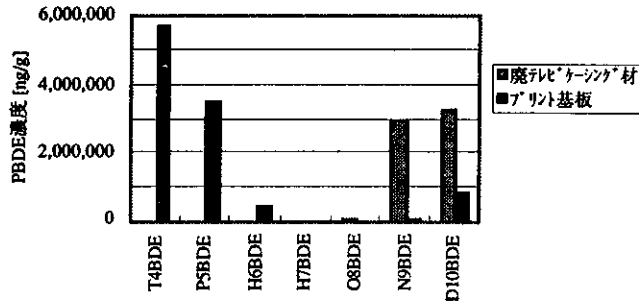


図2.1.2 実験試料中のPBDE同族体分布

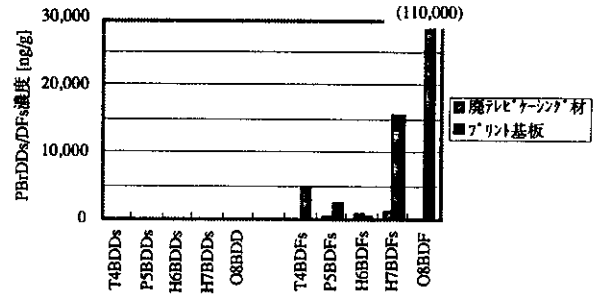


図2.1.3 実験試料中のPBrDDs/DFs同族体分布

3. 実験結果と考察

3.1 臭素、塩素の挙動

(1) 排ガス

図2.1.4に投入塩素濃度と排ガス中のHCl濃度の関係を、図2.1.5に投入塩素濃度と排ガス中のBr₂、HBr濃度の関係を、それぞれ排ガスのサンプリング位置ごとに示す。HClに関して、二次燃焼炉出口において投入塩素濃度との間に正の相関関係が認められる。ガス冷却ダクト出口、活性炭吸着塔出口にかけて排ガス中のHCl濃度は低下し、投入塩素濃度との相関も失われている。ガス冷却条件による差は見られなかった。一方、Br₂、HBrに関して、Runごとに濃度のばらつきが見られ、HClのような投入塩素濃度との相関は見られなかった。

(2) 焼却残渣

図2.1.6に投入塩素濃度と焼却残渣中のCl、Br濃度の関係を示し、図2.1.7で供試試料中のBr濃度に対するCl濃度の比率を横軸にして焼却残渣のClとBrの濃度の比率を示す。焼却残渣中のClやBrの濃度はRunごとにばらついており、投入塩素濃度との間に明確な関係は認められない。一方、焼却残渣中のClとBrの濃度の比率をみると、供試試料のCl/Br比の増加に伴って、焼却残渣中のClの比率は増加し、Brの比率は逆に減少していることがわかる。

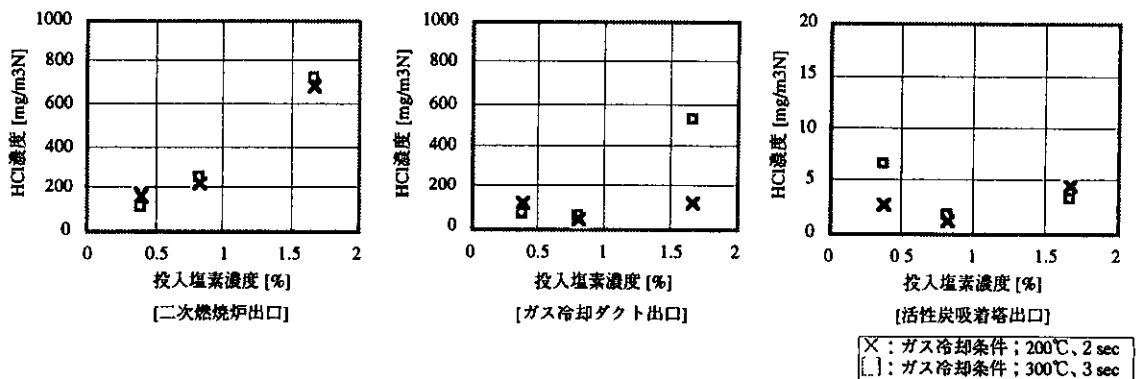


図2.1.4 投入塩素濃度と排ガス中のHCl濃度の関係

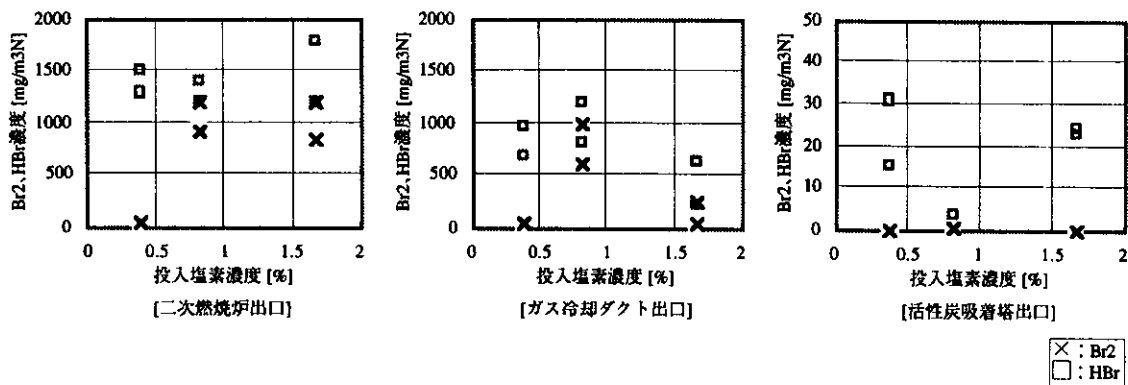


図2.1.5 投入塩素濃度と排ガス中のBr₂、HBr濃度の関係

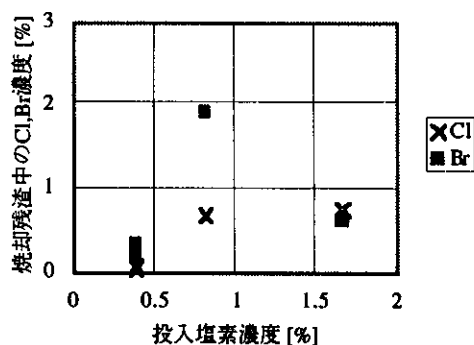


図2.1.6 投入塩素濃度と焼却残渣中のCl、Br濃度との関係

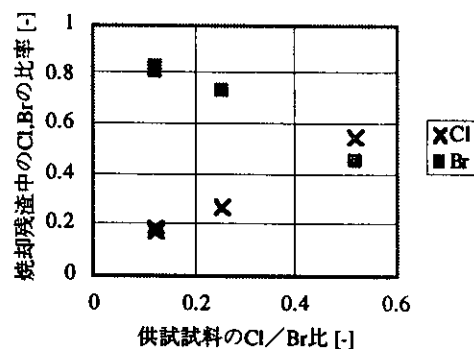


図2.1.7 供試試料のCl/Br比と焼却残渣のCl、Brの比率の関係

3.2 難燃成分 (PBDE、TBBP-A) の挙動

(1) 排ガス

Run11、Run12とも排ガス中ではPBDE、TBBP-Aが全く検出されなかった。Run 6～Run 12の中で、二次燃焼炉出口の排ガス中でPBDE、TBBP-Aが検出されたのはRun 9 だけであり、Run 9 では燃焼状態が良くなかったためであると考えられる。

(2) 焼却残渣

図2.1.8に、Run 6、Run 7、Run10、Run12の焼却残渣中のPBDEの同族体分布とTBBP-A濃度を示す。全PBDE、TBBP-AともRunごとにかかなりの濃度のばらつきが見られた。PBDEの同族体分布をみると、どのRunも高臭素化成分の割合は小さく、低臭素化成分の割合が大きかった。廃テレビケーシング材中のPBDEの同族体分布では逆に高臭素化成分の割合が大きかったことから推測すると、廃テレビケーシング材中のPBDEはほぼ完全に分解されて、焼却残渣中のPBDEはプリント基板に由来するものであると考えられる。表2.1.4に難燃成分の分解率を示す。難燃成分の分解率は、PBDE、TBBP-Aとも高分解率であった。

表2.1.4 難燃成分の分解率

	Run 6	Run 7	Run10	Run12
PBDE	99.99 %	99.98 %	99.90 %	99.98 %
TBBP-A	99.92 %	99.95 %	98.71 %	99.99 %

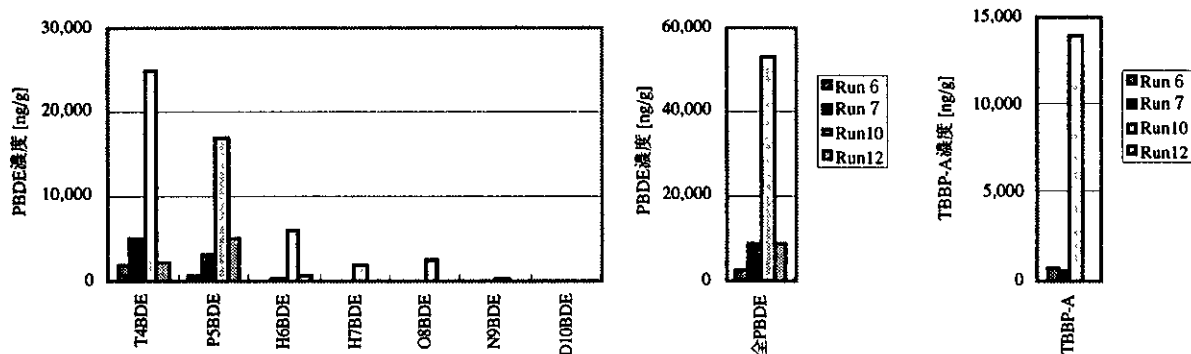


図2.1.8 焼却残渣中のPBDEの同族体分布とTBBP-A濃度

3.3 ダイオキシン類の挙動

(1) 排ガス

図2.1.9に各ダイオキシン類の排ガス中濃度を示す。Run 9では、どのダイオキシン類も二次燃焼炉出口で他のRunよりも異常に高い濃度を示しており、Run 9では燃焼状態が良くなかったためであると考えられる。

そこでRun 9を除き、二次燃焼炉出口で、投入塩素濃度に対する排ガス中の各ダイオキシン類濃度の関係についてみる。ガス冷却条件；200℃、2 secでは、PCDDs/DFs、PBrDD/DFsとも投入塩素濃度が大きい方が二次燃焼炉出口の各ダイオキシン類も高濃度であった。一方、ガス冷却条件；300℃、3 secでは、投入塩素濃度の増加に伴い、Br2ClyDDs/DFs濃度は単調に増加、PBrDDs/DFs濃度は単調に減少したが、PCDDs/DFs、Br1ClyDDs/DFs、Cl1BryDD/DFsの濃度は変化が単調ではなかった。さらに、PBrDDs/DFsについては、ガス冷却条件；200℃、2 secとガス冷却条件；300℃、3 secの場合とで、投入塩素濃度に対する濃度変化が異なった。

以上の結果をみると、投入塩素濃度の影響に加えて、試料供給の定量性や、一次燃焼炉、二次燃焼炉における燃焼状態のRunごとのばらつき等の要因による影響も結果に含まれている可能性も考えられる。

(排ガス冷却過程での挙動)

二次燃焼炉出口からガス冷却ダクト出口にかけて各ダイオキシン類の濃度変化をみると、Run12だけ5種類全てのダイオキシン類の濃度が増加した。また、PBrDDs/DFsについては全Runの内、半分のRunで排ガス冷却過程で濃度の増加が見られた。

つぎに、ガス冷却ダクト出口の各ダイオキシン類の濃度について、ガス冷却条件の違いによる影響をみる。各ダイオキシン類ごとに、投入塩素濃度が同じRun同士で比較すると、二次燃焼炉出口の濃度の大小関係にかかわらず、全てのケースで各ダイオキシン類濃度が同程度であるか、ガス冷却条件；200℃、2 secの方が濃度が低かった。このことは、排ガスを冷却過程で急冷した方が、PCDDs/DFs以外のダイオキシン類も出口の濃度を抑制できることを示唆するものであると考えられる。

(排ガス中の各ダイオキシン類の同族体分布)

二次燃焼炉出口の排ガス中の各ダイオキシン類の同族体分布を、図2.1.10 (Run 6、Run 11；ガス冷却条件200℃、2 sec) と図2.1.11 (Run 7、Run10、Run12；ガス冷却条件300℃、3 sec) に示す。図2.1.10を見ると、各ダイオキシン類とも、ダイオキシンよりジベンゾフランの方が高濃度である。Run 6に対して、Run11ではPCDDs/DFsは高塩素化成分の割合が増加し、

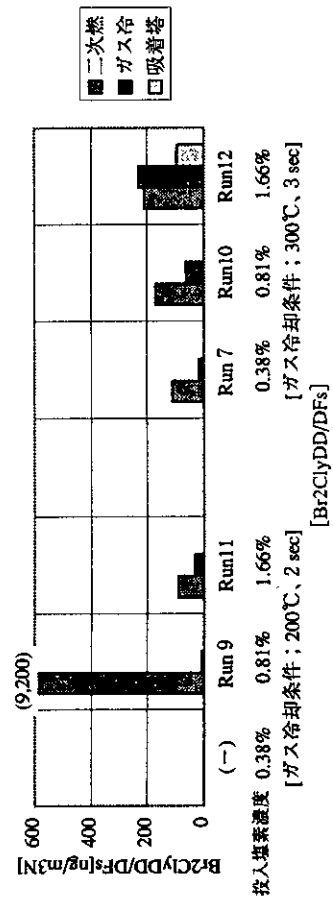
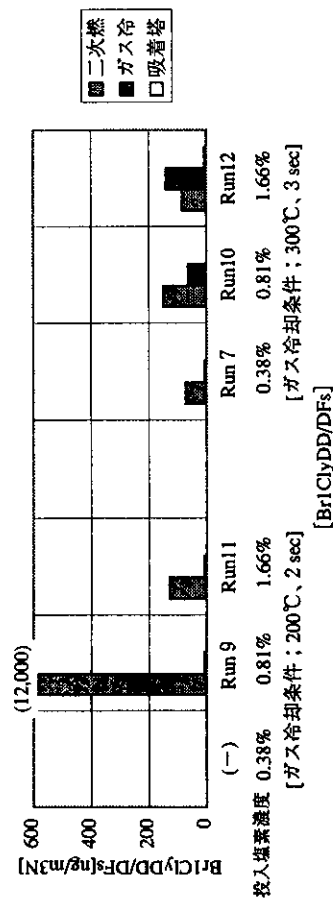
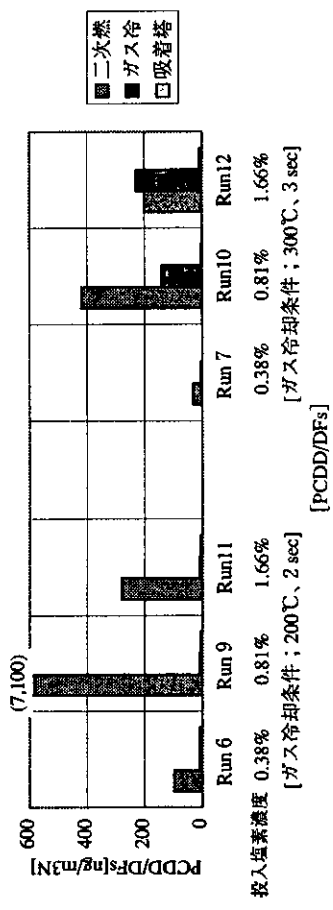
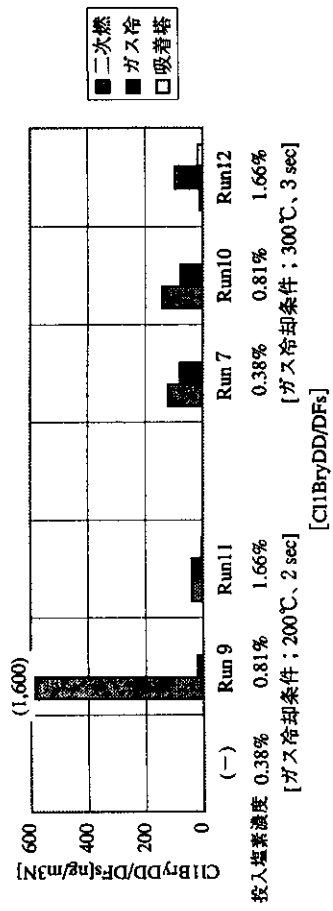
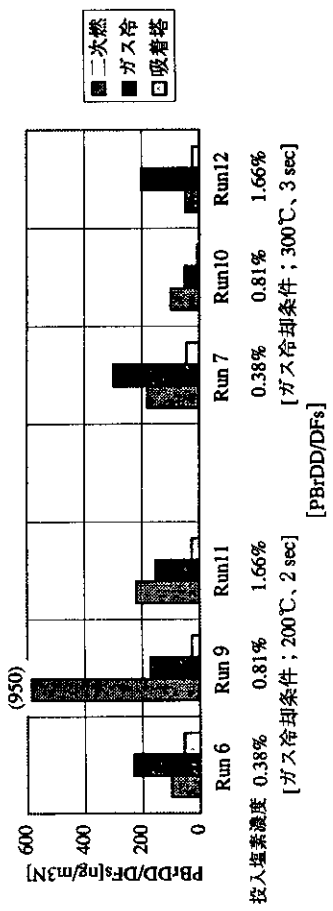


図2.1.9 排ガス中の各ダイオキシン類濃度 (O₂=12%換算値)

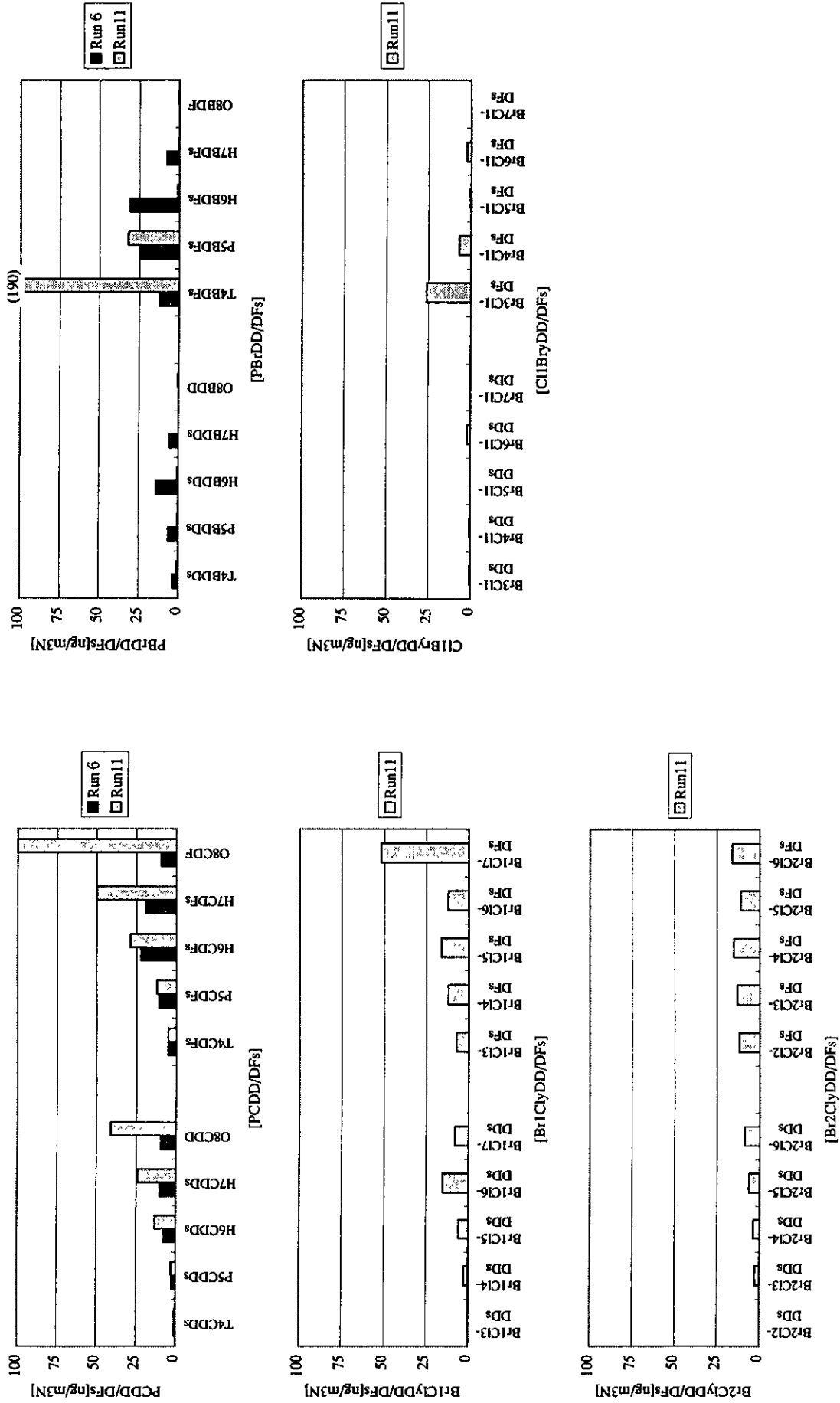


図2.1.10 二次燃焼炉出口の排ガス中の各ダイオキシン類の同族体分布 (O2=12%換算値)
(Run 6, Run11; ガス冷却条件200°C、2 sec)

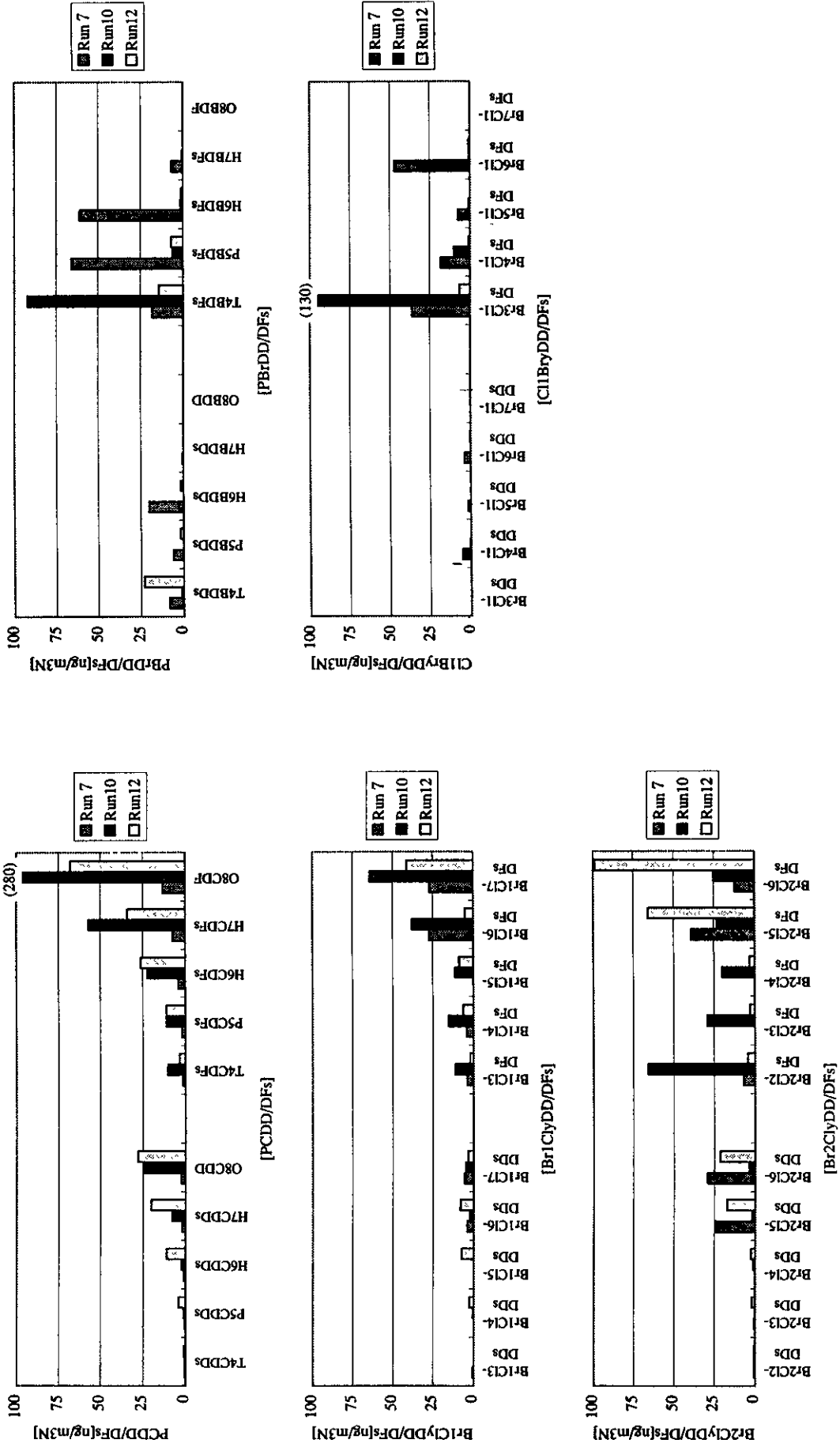


図2.1.11 二次燃焼炉出口の排ガス中の各ダイオキシン類の同族体分布 (O2=12%換算値)
(Run 7, Run10, Run12; ガス冷却条件300℃、3 sec)

PBrDDs/DFsは逆に低臭素化成分の割合が大きくなっている。次に、図2.1.11を見ると、同様に、各ダイオキシン類ともダイオキシンよりジベンゾフランの方が高濃度という傾向がある。各Runにおける分布形状を比較すると、PCDDs/DFsとBr1ClyDDs/DFsとCl1BryDDs/DFsについては、一部の例外を除き、各Runの分布形状は互いによく類似しており、投入塩素濃度の違いによる分布形状の明確な変化は見られなかった。また、Br2ClyDDs/DFsやPBrDDs/DFsについても、Runごとに分布形状にばらつきがあるものの、投入塩素濃度の変化に伴う、分布形状の変化の明確な傾向は見られなかった。

(活性炭吸着塔での除去特性)

図2.1.12で、ガス冷却ダクト出口の排ガス中の各ダイオキシン類濃度に対する活性炭吸着塔における各ダイオキシン類の除去率の関係を示す。PCDDs/DFsのデータでガス冷却ダクト出口濃度も低く、活性炭吸着塔での除去率も50[%]以下と低かったデータを除き、各ダイオキシン類とも、活性炭吸着塔による除去率はほぼ80[%]以上であった。ただこの中でも、PBrDDs/DFsは除去率が低い傾向が見られるなど、活性炭との相性に微妙な差が見受けられる。

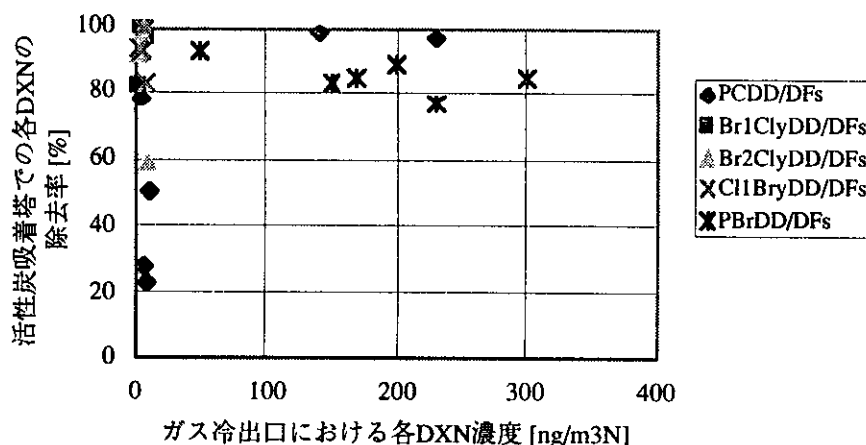


図2.1.12 排ガス中の各ダイオキシン類濃度と活性炭吸着塔での除去率の関係

ダイオキシン類のトータル濃度と相対比率

図2.1.13に5種類のダイオキシン類の濃度 (O₂=12%換算値) の和：トータル濃度を示し、図2.1.14にトータル濃度に対する各ダイオキシン類濃度の相対比率の分布を示す。ただし、Run 6のみ、臭素塩素系の3種類のダイオキシン類の測定データがないので、PCDDs/DFsとPBrDD/DFsのみの参考データとした。図2.1.14のRun 6では、全体を26.1[%] (：Run 9の二次燃焼炉出口の排ガス中のPCDDs/DFsとPBrDDs/DFsの濃度比率の和) として表示した。

投入塩素濃度に対する排ガス中のダイオキシン類のトータル濃度の関係について、二次燃焼炉出口では特定の関係は見受けられない。ガス冷却条件の違いによる影響について、投入塩素濃度が同じRun同士で比較すると、二次燃焼炉出口でのトータル濃度の大小関係にかかわらず、ガス冷却ダクト出口のトータル濃度は全てガス冷却条件；200℃、2 secの方が低濃度であった。これは、排ガスを冷却過程で急冷した方が、各種のダイオキシン類をトータル的に抑制できることを示唆していると考えられる。

つぎに、各ダイオキシン類濃度の相対比率の分布をみる。まず、全てのRunに共通して言えることは、二次燃焼炉出口から活性炭吸着塔出口にかけて、下流に向かって排ガス中のPCDDs/DFsの比率は低下し、PBrDDs/DFsの比率が増加していることである。

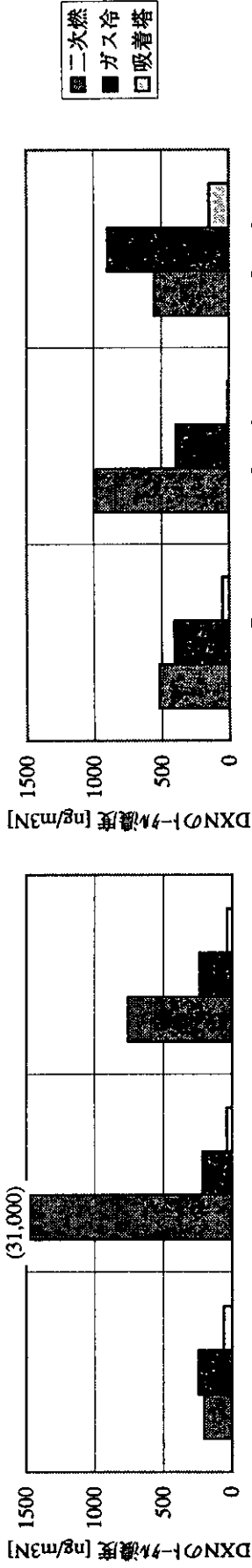


図2.1.13 排ガス中のダイオキシン類のトータル濃度 ※ (O₂=12%換算値)
 (※) Run 6 ではPCDD/DFsとPBrDD/DFsの濃度の和
 その他のRunでは5種類のDXNの濃度の和

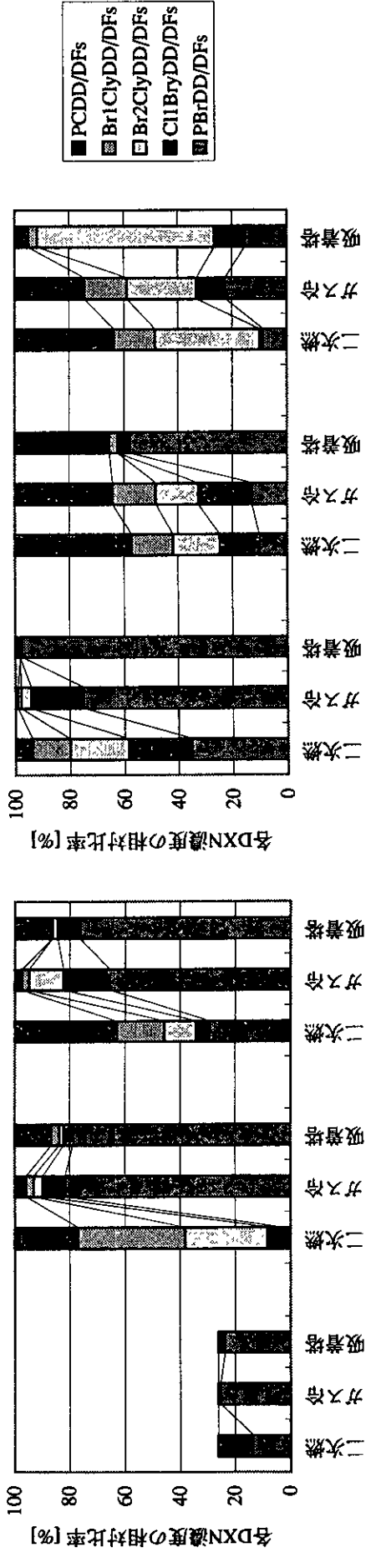


図2.1.14 排ガス中の各ダイオキシン類濃度の相対比率 ※ (O₂=12%換算値ベース)
 (※) Run 6 では全体を26.1 (Run 9の二次燃出口のPCDD/DFsとPBrDD/DFsの比率の和)として表示した。

ガス冷却条件ごとに、投入塩素濃度の違いによる影響について見てみる。ガス冷却条件；200℃、2 secの場合、前述したようにRun 9では他のRunと燃焼状態が異なった可能性があるため、注意を要する。ガス冷却ダクト条件；300℃、3 secの場合をみると、二次燃焼炉出口では投入塩素濃度の増加に伴い、PBrDDs/DFsの比率は低下し、PCDDs/DFs、Br1ClyDDs/DFs、Br2ClyDD/DFsといった低臭素化のダイオキシン類の比率が大きくなっている。さらにこの傾向は、より下流の活性炭吸着塔出口ではもっと顕著となり、投入塩素濃度の増加に伴い、PBrDDs/DFsの比率がRun 7：98%、Run10：58%、Run12：15%と大幅に減少している。

(2) 焼却残渣

供試試料と焼却残渣中の各ダイオキシン類の濃度を図2.1.15に示す。供試試料中ではPBrDDs/DFs以外は極めて低濃度であったが、各Runの焼却残渣中ではPBrDDs/DFs以外の各ダイオキシン類も検出され、いずれも供試試料中より高濃度であった。PBrDDs/DFsは供試試料中より焼却残渣中の方が低濃度であったが、Runにより焼却残渣中濃度のばらつきが大きかった。焼却残渣中の各ダイオキシン類の濃度をみると、高臭素化で低塩素化のものほど高濃度であった。この分布を見ると、供試試料中のPBrDDs/DFsが燃焼過程で塩素化されて、臭素塩素系のダイオキシン類等が生成されたと考えられる。

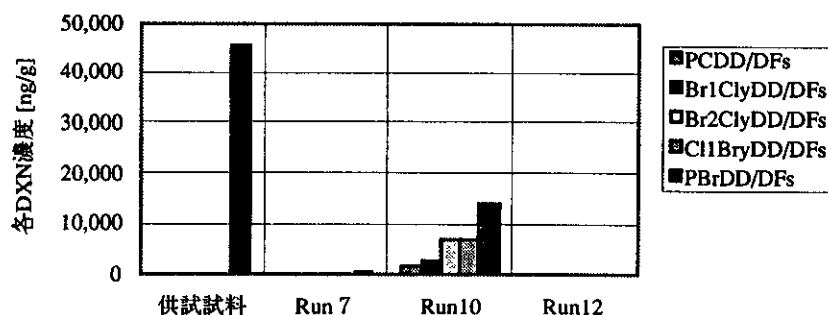


図2.1.15 焼却残渣中の各ダイオキシン類濃度

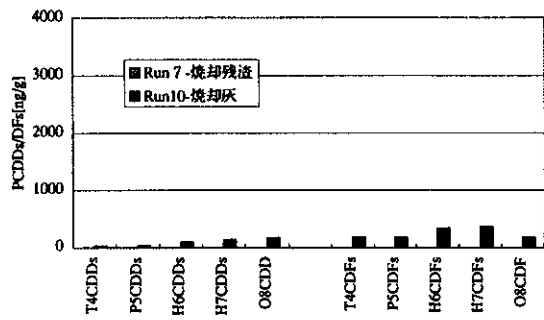
(焼却残渣中の各ダイオキシン類の同族体分布)

図2.1.16に焼却残渣中の各ダイオキシン類の同族体分布を示す。排ガスと同様、各ダイオキシン類ともダイオキシンよりジベンゾフランの方が高濃度である。Run 7やRun10と比較すると、Run12の分布形状は、一部の例外を除いてRun 7やRun10の分布形状とよく類似しており、投入塩素濃度の増加に伴う、各ダイオキシン類の分布形状の変化は見受けられない。

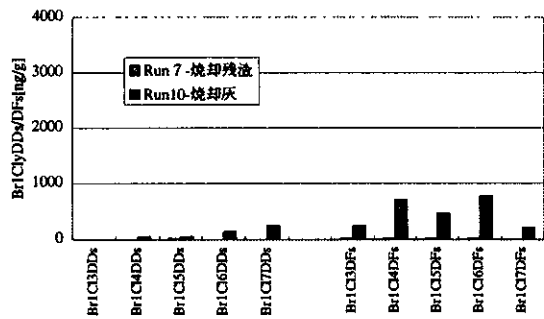
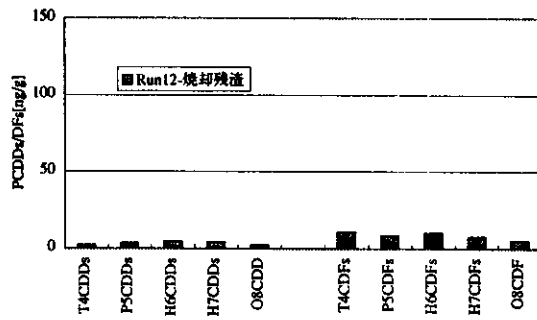
ダイオキシン類のトータル濃度と比率

図2.1.17に供試試料と焼却残渣中の5種類のダイオキシン類の濃度の和：トータル濃度を示し、図2.1.18にトータル濃度に対する各ダイオキシン類濃度の相対比率の分布を示す。

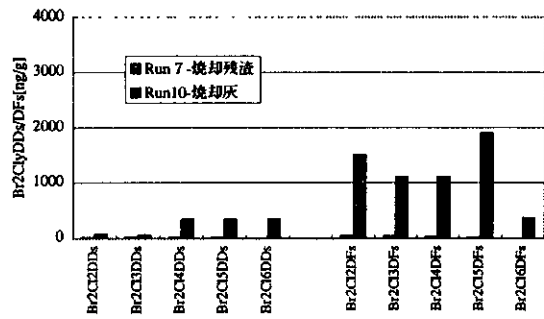
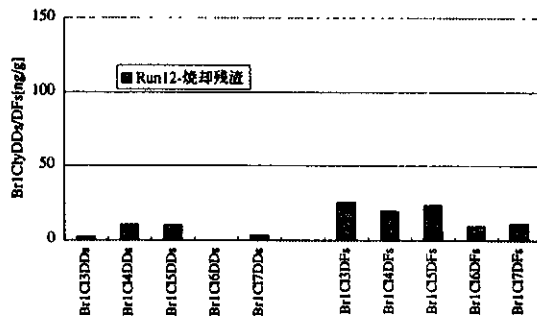
ダイオキシン類のトータル濃度は、Run 7とRun12では供試試料中よりも大幅に減少した。一方、Run10のみ焼却残渣と供試試料中のトータル濃度が同程度で、Run 7やRun12に比



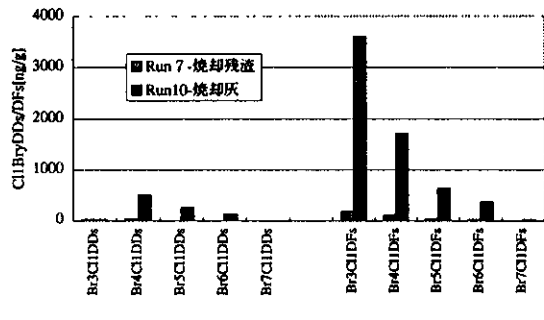
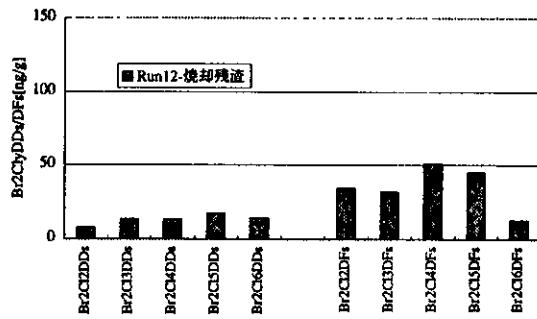
[PCDDs/DFs]



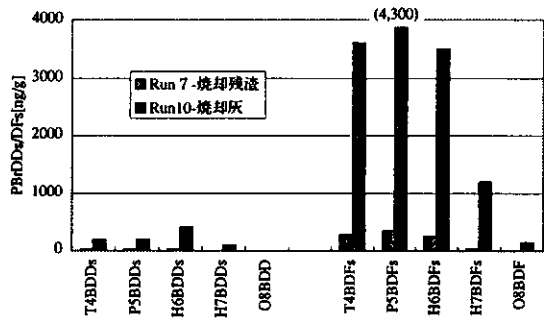
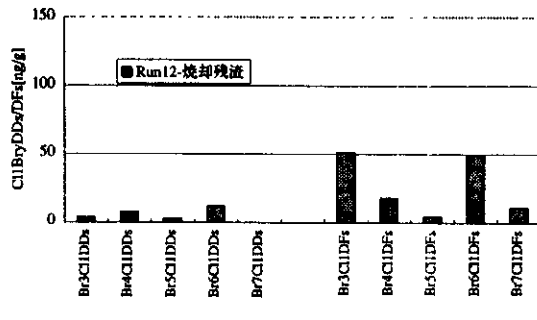
[Br1ClYDDs/DFs]



[Br2ClYDDs/DFs]



[Cl1BrYDDs/DFs]



[PBrDDs/DFs]

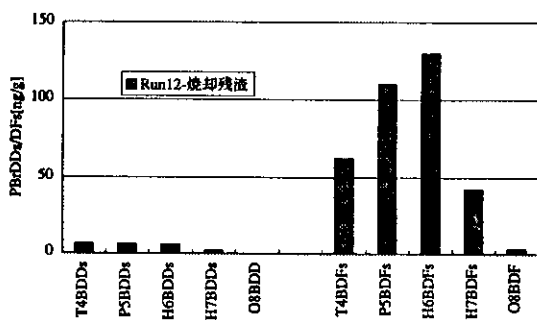


図2.1.16 焼却残渣中の各ダイオキシン類の同族体分布 (Run 7、Run10、Run12)

べはるかに高濃度であった。

Run10の実験時のみ、キルン電気炉の回転部分であるガラス管の一端が破損しており、二次燃焼炉炉底の焼却灰回収ポットまで届いていなかった。この時、焼却灰は直接ポット内に落下せず、二次燃焼炉の炉底に堆積しており、これを回収した。二次燃焼炉の炉底に堆積した焼却灰は徐冷されるため、この冷却過程で各ダイオキシン類が合成された可能性が考えられる。

つぎに各ダイオキシン類の相対比率をみると、供試試料中ではPBrDDs/DFsの比率がほぼ100%であったのに対し、焼却残渣中ではPBrDDs/DFsの比率がRun 7：62%、Run10：43%、Run12：40%と投入塩素濃度の増加に伴って減少し、PCDDs/DFsの比率はRun 7：1.5%、Run10：4.9%、Run12：6.4%と逆に増加しており、全体的に低臭素化、高塩素化へ移行している。

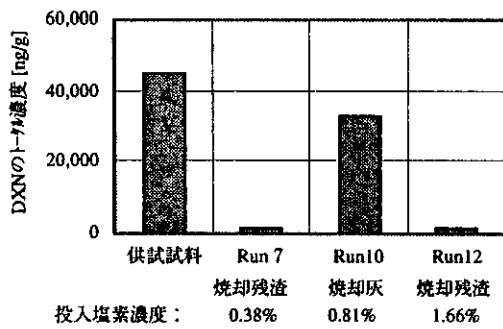


図2.1.17 焼却残渣中のダイオキシン類のトータル濃度

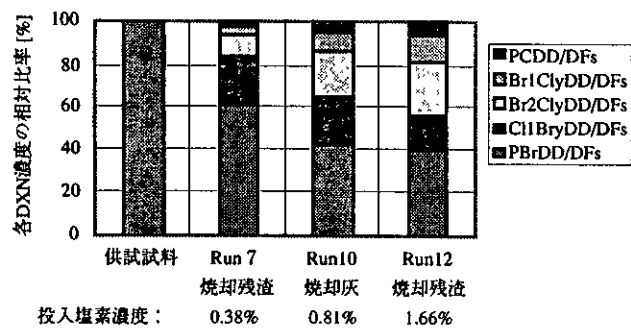


図2.1.18 焼却残渣中の各ダイオキシン類濃度の相対比率

(3) ダイオキシン類総量としての挙動

表2.1.5～表2.1.9に各ダイオキシン類の流入量と排出総量を示す。但し、排ガスとして活性炭吸着塔出口濃度を採用した。単位は投入試料1 ton当たりの量を表す $\mu\text{g}/\text{ごみton}$ である。排出総量が流入量を下回ったのは、廃テレビケーシング材やプリント基板中に高濃度で含有されていたPBrDDs/DFsだけであった。PCDDs/DFsや他の臭素塩素系のダイオキシン類は逆に排出総量の方が上回っていた。排出総量の内分けは、どのダイオキシン類も、焼却灰が90%以上を占めていた。

表2.1.5 PBrDDs/DFsの流入量と排出総量

Run No.	流入量	排出総量	排出総量内分け	
			排ガス	焼却灰
Run 6	45,000,000	230,000	2,500	230,000
Run 7		130,000	1,600	130,000
Run 9		—	1,000	—
Run10		2,100,000	110	2,100,000
Run11		—	830	—
Run12		58,000	870	57,000

単位 ($\mu\text{g}/\text{ごみton}$)

表2.1.6 PCDDs/DFsの流入量と排出総量

Run No.	流入量	排出総量	排出総量内分け	
			排ガス	焼却灰
Run 6	560	2,900	290	2,600
Run 7		3,000	31	3,000
Run 9		—	170	—
Run10		250,000	70	250,000
Run11		—	150	—
Run12		9,300	250	9,000

単位 (μg/ごみton)

表2.1.7 Br1ClyDDs/DFsの流入量と排出総量

Run No.	流入量	排出総量	排出総量内分け	
			排ガス	焼却灰
Run 6	0*	—	—	—
Run 7		8,200	0	8,200
Run 9		—	39	—
Run10		440,000	6	440,000
Run11		—	0	—
Run12		17,000	170	17,000

* 供試試料中の濃度がND 単位 (μg/ごみton)

表2.1.8 Br2ClyDDs/DFsの流入量と排出総量

Run No.	流入量	排出総量	排出総量内分け	
			排ガス	焼却灰
Run 6	0*	—	—	—
Run 7		21,000	0	21,000
Run 9		—	20	—
Run10		1,100,000	0	1,100,000
Run11		—	21	—
Run12		38,000	3,100	35,000

* 供試試料中の濃度がND 単位 (μg/ごみton)

表2.1.9 Cl1BryDDs/DFsの流入量と排出総量

Run No.	流入量	排出総量	排出総量内分け	
			排ガス	焼却灰
Run 6	3,200	—	—	—
Run 7		46,000	10	46,000
Run 9		—	43	—
Run10		1,100,000	8	1,100,000
Run11		—	87	—
Run12		25,000	530	25,000

単位 (μg/ごみton)

4. まとめ

難燃性廃棄物として廃テレビケーシング材を取り上げ、テレビのプリント基板を混合した試料を使って燃焼実験を行った。塩素源としてポリ塩化ビニルを混入して投入塩素濃度を変えた場合の、ポリ臭化ダイオキシン類やポリ塩化ダイオキシン類等の挙動を調査した。

(1) 難燃成分 (PBDE、TBBP-A) の挙動

排ガス中ではPBDE、TBBP-Aともほとんど検出されなかった。廃テレビケーシング材中のPBDEはほぼ完全に分解されたと推定された。全体の分解率は、PBDE、TBBP-Aとも98%以上の高分解率であった。

(2) ダイオキシン類の挙動

①排ガス

各ダイオキシン類ごとにみると、投入塩素濃度の増加に対する明確な関係は見られなかった。しかし、各ダイオキシン類濃度の相対比率をみると、投入塩素濃度の増加に伴い、排ガス中のPBrDDs/DFsの割合が減少、PCDDs/DFsの割合が増加しており、低臭素化で高塩素化への移行が見られた。

排ガス冷却過程での挙動について、排ガスを急冷した方が、PCDDs/DFsと同様にPBrDDs/DFsや他の臭素塩素系のダイオキシン類も抑制された。

活性炭吸着塔における各ダイオキシン類の除去率は、一部の例外を除いて80%以上の高除去率であった。

②焼却残渣

各ダイオキシン類ごとにみると、投入塩素濃度の増加に対する明確な関係は見られなかった。

各ダイオキシン類濃度の相対比率をみると、排ガス中の挙動と同様、投入塩素濃度の増加に伴い、焼却残渣中のPBrDDs/DFsの割合が減少、PCDDs/DFsの割合が増加しており、低臭素化で高塩素化への移行が見られた。

③ダイオキシン類総量としての挙動

PBrDDs/DFsは排出総量が流入量を下回ったが、PCDDs/DFsや他の臭素塩素系のダイオキシン類は逆に排出総量が上回った。排出総量中の内分けは、どのダイオキシン類も、焼却灰が90%以上を占めていた。

5. 今後の課題

本研究では、代表的な臭素系難燃剤であるPBDE (ポリ臭化ジフェニルエーテル) に主眼をおき、PBDEを含有したコンパウンドや廃テレビケーシング材を使用して燃焼実験を実施し、ポリ臭化ダイオキシン類や臭素塩素系のダイオキシン類等の発生挙動について調査した。また、OA機器のケーシング材への使用量が多いと考えられる臭素系難燃剤TBBP-Aについても、これを含有したコンパウンドを使用した燃焼実験を実施し、PBDEよりも高濃度のポリ臭化ダイオキシン類が生成されるというデータも得られた (文献1)。

TBBP-A (テトラ臭化ビスフェノールA) は、近年その使用量が増加してきていると考えられる臭素系難燃剤であり、今後の課題として、TBBP-Aを含有した実廃棄物を使用して焼却時に発生するポリ臭化ダイオキシン類やポリ塩化ダイオキシン類等の挙動についての調査が望まれる。

参考文献

- 1) 「有害廃棄物と化学物質循環に関する研究 H9年度研究報告書」 (財) 廃棄物研究財団、PP. 23-69

表2.1.10 実験試料の分析結果

分析項目	単位	廃テレビケーシング材	プリント基板
塩素(Cl)	%	0.021	1.1
臭素(Br)	%	3.7	2.2
PBDE	ng/g	6,300,000	11,000,000
TBBP-A	ng/g	2,400	500,000
C	%	85.81	36
H	%	7.97	3.7
N	%	ND<0.3	1.1
水分	%	ND<0.1	1.1
高位発熱量	cal/g	8,680	3,540
PCDDs 実測値	ng/g	0.47	0.10
PCDDs 毒性等量	ng-TEQ/g	0.00032	0
PCDFs 実測値	ng/g	0.22	0.21
PCDFs 毒性等量	ng-TEQ/g	0.00048	0
PCDD/DFs 実測値	ng/g	0.69	0.31
PCDD/DFs 毒性等量	ng-TEQ/g	0.00080	0
PBrDDs	ng/g	2.2	150
PBrDFs	ng/g	3,000	130,000
PBrDD/DFs	ng/g	3,000	130,000
Br1ClyDDs	ng/g	ND	ND
Br1ClyDFs	ng/g	ND	ND
Br1ClyDD/DFs	ng/g	ND	ND
Br2ClyDDs	ng/g	ND	ND
Br2ClyDFs	ng/g	ND	ND
Br2ClyDD/DFs	ng/g	ND	ND
Cl1BryDDs	ng/g	ND	ND
Cl1BryDFs	ng/g	ND	9.5
Cly1BryDD/DFs	ng/g	ND	9.5

(※) 毒性等量：2,3,7,8-T4CDD毒性等量

表2.1.11 実験試料中のPBDE分析結果

	廃TVケーシング材	プリント基板
T4BDE	130	5,700,000
P5BDE	830	3,500,000
H6BDE	2,000	420,000
H7BDE	6,600	17,000
O8BDE	69,000	5,600
N9BDE	2,900,000	74,000
D10BDE	3,300,000	850,000
total PBDE	6,300,000	11,000,000

単位(ng/g)

表2.1.12 実験試料中のPCDD/DFs分析結果

		実験試料			
		廃テレビケーシング材		プリント基板	
		実測値	毒性等量	実測値	毒性等量
ダイオキシン	2,3,7,8-T4CDD	ND	0	ND	0
	T4CDDs	ND	—	0.07	—
	1,2,3,7,8-P5CDD	ND	0	ND	0
	P5CDDs	ND	—	0.03	—
	1,2,3,4,7,8-H6CDD	ND	0	ND	0
	1,2,3,6,7,8-H6CDD	ND	0	ND	0
	1,2,3,7,8,9-H6CDD	ND	0	ND	0
	H6CDDs	0.06	—	ND	—
	1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	0.02	0.0002	ND	0
	H7CDDs	0.29	—	ND	—
	O8CDD	0.12	0.00012	ND	0
total PCDDs	0.47	0.00032	0.10	0	
ジベンゾフラン	2,3,7,8-T4CDF	ND	0	ND	0
	T4CDFs	ND	—	0.21	—
	1,2,3,7,8-P5CDF	ND	0	ND	0
	2,3,4,7,8-P5CDF	ND	0	ND	0
	P5CDFs	ND	—	ND	—
	1,2,3,4,7,8-H6CDF	ND	0	ND	0
	1,2,3,6,7,8-H6CDF	ND	0	ND	0
	1,2,3,7,8,9-H6CDF	ND	0	ND	0
	2,3,4,6,7,8-H6CDF	ND	0	ND	0
	H6CDFs	0.08	—	ND	—
	1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	0.04	0.0004	ND	0
	1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	ND	0	ND	0
	H7CDFs	0.06	—	ND	—
	O8CDF	0.08	0.00008	ND	0
total PCDFs	0.22	0.00048	0.21	0	
total PCDD/DFs	0.69	0.00080	0.31	0	

(※) 実測値：単位 (ng/g)

毒性等量：2,3,7,8-T4CDD毒性等量 (ng-TEQ/g)
 毒性等価係数はInternational TEFを適用

表2.1.13 実験試料中のPBrDD/DFs分析結果

		実験試料	
		廃TVケーシング材	プリント基板
ダイオキシン	2,3,7,8-T4BDD	0.090	0.22
	T4BDDs	0.41	68
	1,2,3,7,8-P5BDD	0.22	ND<0.02
	P5BDDs	0.95	2.3
	1,2,3,4,7,8-H6BDD	0.16	0.42
	1,2,3,6,7,8-H6BDD	0.076	ND<0.1
	H6BDDs	0.86	0.96
	H7BDDs	ND<0.05	23
	O8BDD	ND<0.25	52
	total PBDDs	2.2	150
ジベンゾフラン	2,3,7,8-T4BDF	5.4	190
	T4BDFs	78	5,000
	1,2,3,7,8-P5BDF	9.6	300
	2,3,4,7,8-P5BDF	5.7	ND<0.02
	P5BDFs	470	2,500
	H6BDFs	1,100	250
	H7BDFs	1,300	16,000
	O8BDF	53	110,000
total PBDFs	3,000	130,000	
total PBDD/DFs	3,000	130,000	

(※) 単位 (ng/g)