

表 2-3-5 施設 A のダイオキシン等の濃度

	run-1			run-2			run-3		RDF	焼却灰	EP灰	
	※1入口	MC入口	EP出口	※1入口	MC入口	EP出口	EP出口	EP出口				
ダイオキシン類	PCDDs	ng/m ³ N	28	11	33	47	16	22	39	4.6	0.26	1000
	PCDFs	ng/m ³ N	25	30	53	190	45	37	59	0.11	0.11	300
	PCDDs/DFs	ng/m ³ N	53	41	86	240	61	59	98	4.7	0.37	1300
コプラナーPCBs	ng-TEQ/m ³ N	0.73	0.069	1.3	4.4	1.2	0.83	1.5	0.010	0.0020	9.2	
塩化水素	ng-TEQ/m ³ N	0.016	0.0072	0.015	0.044	0.0097	0.0080	0.014	0.000093	0.0000073	0.094	
CO濃度	mg/m ³ N	160	330	280	170	410	290	300				
酸素濃度	ppm	<25	5	6	<5	3	4	4				
ばいじん濃度	%	7.5	9.3	9.8	7.5	9.0	9.5	9.3				
	g/m ³ N	0.56	0.37	0.0045	0.64	0.38	0.0022	0.0021				

注1) 排ガス中濃度はO₂12%換算値

注2) CO、酸素濃度はダイオキシン類測定時(4時間)の平均値

注3) コプラナーPCBはWHO/ICPS TEFを使用

注4) RDF、灰中の濃度はrun1~3混合物の値

表 2-3-6 施設 B のダイオキシン等の濃度

ダイオキシン類	単位	run-1			run-2			焼却灰	飛灰
		燃焼室出口	BF入口	BF出口	燃焼室出口	BF入口	BF出口		
		PCDDs	ng/m ³ N	17	45	0.25	24		
PCDFs	ng/m ³ N	48	98	0.52	75	83	0.24	25	
PCDDs/DFs	ng/m ³ N	65	140	0.77	99	130	0.40	39	
	ng-TEQ/m ³ N	0.99	2.0	0.011	1.9	1.8	0.0053	0.61	
コプラナーPCBs	ng-TEQ/m ³ N	0.0043	0.015	0.0007	0.0078	0.016	0.00057	0.0052	

注3) 灰中の濃度は run 1 ~ 2 混合物の値

注1) 排ガス中濃度はO₂12%換算値
 注2) コプラナーPCBはWHO/ICPS TEFを使用

表 2-3-7 施設 C のダイオキシン等の濃度

PCDDs/DFs	ng/m ³ N	run-1	run-2	焼却灰
	ng-TEQ/m ³ N	2100	3300	1.8
コプラナーPCBs	ng-TEQ/m ³ N	32	58	0.035
塩化水素	mg/m ³ N	0.91	0.76	0.0014
CO濃度	%	33	30	
酸素濃度	%	<0.2	<0.2	
ばいじん濃度	g/m ³ N	14.7	13.6	
		0.51	0.43	

注1) 排ガス中濃度はO₂12%換算値
 注2) CO、酸素濃度はダイオキシン類測定時(2時間)の平均値
 注3) コプラナーPCBはWHO/ICPS TEFを使用
 注4) 焼却灰中の濃度は run 1 ~ 2 混合物の値

3. 4 考察

本調査研究によるRDF 燃焼時の排ガス中のダイオキシン類排出濃度は、施設A～Cについて、それぞれ平均値で1.2、0.008、45ng-TEQ/m³Nであったことは既に述べたとおりであるが、これらの値を文献値との比較から考察してみる。

RDFの燃焼によるダイオキシン類の排出については、これまでいくつか報告されているが、ほとんどがバグフィルター（BF）を排ガス処理設備として備えているものであり、BF出口のダイオキシン類濃度は0.1～0.5ng-TEQ/m³Nの報告例が多い。これに対して本調査研究における施設Aの濃度はやや高いが、BFではなくEPを使用しているためと考えられる。一方、施設Cでの高濃度ダイオキシン類は、排ガス処理が行われていないため、当然の結果と考えられ、このような場合には、220ng-TEQ/m³Nのような高濃度に達することも報告されている。すなわち岡島らは¹⁾、紙、布、木を主体とした模擬RDFの燃焼実験を流動床式焼却炉（実験室規模：RDF13.6g/min）を用いて行い、ガス冷却管出口付近のダイオキシン類を測定して、表2-3-8に示す結果を報告している。

表2-3-8 模擬RDFの燃焼実験

No	RDF組成 (%)				排ガス中ダイオキシン類 ng-TEQ/m ³ N
	紙・布・木	プラスチック	CuO	消石灰	
1	77	20	0	3	3.3
2	72	20	5	3	1.8
3	75	20	5	0	220

ただし、表のNo. 3の実験では、酸化銅濃度が高くかつ消石灰の添加がない場合である。RDF 製造時には消石灰が添加されるのが一般的であり、消石灰の効果については、次のような報告例がある。

- ・ Ca/Cl₂ = 5.0（排ガス系に石灰吹き込み）の場合、脱塩化水素率は95%程度であるが Ca/Cl₂ = 12.6（RDF に石灰2%添加+排ガス系に石灰吹き込み）の場合、脱塩化水素率は99.6%に上昇する²⁾。
- ・ RDF中のCa/(S+0.5Cl)の値が高くなるにつれて、排ガス中のダイオキシン類濃度が低下する³⁾。
- ・ RDF中モル比（対塩素）で2.4以上のCa分が存在した場合、BF入り口で燃料中の全塩素分のガス中への転換率は40%以下にとどまった⁴⁾。
- ・ RDFに対する石灰添加率を2%にすれば十分塩化水素及びダイオキシン類を抑制できる⁵⁾。

RDFに石灰を添加する効果については以上のような報告例があるが、一方、重金属については、RDF中の重金属とダイオキシン類の排出濃度との関係について留意する必要があり、Manninenらは、RDFと石炭との混焼実験を行い、RDF中の重金属とダイオキシン類排出濃度との関係を調べている⁶⁾。彼の報告によると、飛灰中のダイオキシン類濃度は、Pb、Cr、Cuなどの含有量と相関があり、中でもPbの影響が大きいと述べている。重金属とダイオキシン類生成との関係は一般的に言われていることであるが、RDFの場合について特に取り上げた報告例は少ない。酒井らは、都市ごみを原料にして作成したRDFの燃焼実験を、キルン回転型燃焼装置（処理能力：0.5～5.0kg/hr）を用いて行い、投入金属濃度の増加に伴う一次燃焼炉出口排ガスにおけるダイオキシン類濃度の増加を報告している⁷⁾。ただし、ガス冷却塔出口及び活性炭吸着塔出口排ガスにおいては、金属の影響は顕著ではなかった（表2-3-9参照）。

表2-3-9 RDF中の金属濃度とダイオキシン類濃度

			焼却温度 600℃		焼却温度 900℃	
RDF中金属濃度		Fe %	0.095	1.8	0.095	1.8
		Cu %	0.009	0.18	0.009	0.18
ダイオキシン類	排ガス	(一次燃焼炉出口) ng-TEQ/m ³ N	100	480	43	310
		(ガス冷却塔出口) ng-TEQ/m ³ N	2.4	1.8	0.24	0.27
		(活性炭吸着塔出口) ng-TEQ/m ³ N	0.73	0.94	0.043	0.14
	焼却残渣	ng-TEQ/g	0.17	0.30	1.3	7.1

次に本調査研究における施設Bの測定例では、排ガス中のダイオキシン類濃度が0.008 ng-TEQ/m³Nであり、文献値:0.1～0.5ng-TEQ/m³N（後述）に比較して低い。この理由は活性炭の吹き込みを実施していることが大きいと考えられるが、活性炭を吹き込みさえすれば常にこのレベルのダイオキシン類濃度になるとは限らない。そこで、RDFの燃焼実験において、活性炭を吹き込んでいる場合の文献値を表3に示す⁴⁾。表2-3-10は外部循環型流動床焼却炉(RDF:55-79kg/hr)を用い、800～900℃で燃焼、排ガス処理系に活性炭を吹き込んでいる例である。

表2-3-10 RDF 燃焼による排ガス中のダイオキシン類濃度（活性炭吹き込み）

		都市ごみ系RDF			廃プラ系RDF		
		A	B	C	D	E	
RDF中Cl濃度		%	1.5	1.4	1.3	2.0	3.2
RDF中Ca濃度		%	3.1	1.9	3.6	1.7	1.3
排ガス	CO濃度	ppm	70	47	62	47	94
	HCl濃度	mg/m ³ N	6	14	5	45	160
ダイオキシン類濃度 (ng-TEQ/m ³ N)		BF入口	5.1	3.1	1.9	4.0	6.4
		BF出口	0.45	0.48	0.08	0.92	2.5

表2-3-10では、RDF中の塩素濃度が高い廃プラ系RDFの場合にダイオキシン類濃度が高い傾向を示しており、塩素濃度との関係は後述するが、その前に活性炭吹き込みがない場合のダイオキシン類濃度レベルを把握するためのデータ例を示しておく。

鍵谷は7種類のRDFを用いて同一条件で燃焼試験を行っている⁸⁾。RDFは各市町村（奈良県H町、滋賀県E組合、富山県T組合、群馬県I町、群馬県O組合、島根県K町）で収集した家庭ごみをRDF化実プラントで約2%の消石灰を添加しそれぞれ約1tのRDFを製造して試験に供している。この際、燃焼装置は125kg/hrの燃焼能力を有するレシプロストーカ式煙管ボイラを用い、燃焼温度はいずれも900-1000℃である。また、排ガス処理設備はサイクロン、バグフィルタを供え、消石灰の吹き込みを実施している。各RDFの組成等とダイオキシン類濃度測定結果を表2-3-11に示す。排ガス中のダイオキシン類濃度は、バグのプレコートが不十分であったH町のデータを除くと平均0.32ng-TEQ/m³Nである。燃焼装置の種類と規模が異なるので単純に比較できないが、表2-3-10の都市ごみ系RDFの場合とほぼ同レベルのダイオキシン類濃度である。ただしBF入口濃度は高くなっている。RDF中の塩素濃度や重金属濃度との関係は明瞭ではない。濃度が互いに似通っており、大きな差がないためと思われる。

表2-3-10に示したデータ以外の文献値^{3, 9-10)}を表2-3-12～2-3-13に示すが、RDF中の塩素濃度が特に高い場合以外では、いずれもBF出口では0.4ng-TEQ/m³N以下のダイオキシン類濃度となっている。

表2-3-11 都市ごみ系RDFの燃焼試験結果

		H町	E組合	T組合	I町	○組合	K組合	Y組合
ごみ組成%	紙・布類	43.6	52.5	57.6	34.4	37.8	47.6	
	厨芥類	16.8	20.1	13.0	50.2	48.9	15.4	
	木・竹・藁類	8.7	3.5	2.5	0.2	1.4	3.8	
	プラスチック類	18.6	12.6	25.4	12.3	10.2	27.6	
	不燃物類	6.3	0.8	0.3	0.3	0.8	1.9	
	その他	6.0	9.9	1.4	2.8	1.0	3.8	
塩素濃度 %		0.90	0.78	1.09	1.09	1.81	0.66	1.07
重金属	Cd mg/kg	0.31	0.7	1.3	0.35	0.68	0.56	0.43
	Pb mg/kg	15	18	0.24	9.4	21	13	16
	Hg mg/kg	0.30	0.09	0.67	0.16	0.30	0.13	0.10
CO BF出口	最小値 ppm	31	25	0	3	5	18	0
	最大値 ppm	76	84	59	143	30	45	12
	平均値 ppm	54	51	15	41	12	21	0
ダイオキシン類濃度	BF入口 ng-TEQ/m ³ N	12	15	12	22	22	77	16
	BF出口 ng-TEQ/m ³ N	2.0*	0.2	<0.05	0.89	0.10	0.36	0.31
	焼却残渣 ng-TEQ/g	0.39	0.07	0.17	0.08	0.10	0.23	0.03
	サイロン灰 ng-TEQ/g	4.4	4.2	7.9	5.4	8.4	34	2.0
	BF灰 ng-TEQ/g	3.5	1.1	1.1	1.9	1.7	4.3	0.4

* : バグのプレコートが不十分であったため他に比べて濃度が高くなっている。

表2-3-12 気泡型流動床によるRDF燃焼実験³⁾

	A	B	C
燃焼装置	気泡型流動床	気泡型流動床	気泡型流動床
RDF燃焼量 kg/hr	530	210	360
燃焼温度 °C	850-990	850-990	850-990
RDF種類	都市ごみ系	廃プラ系	シュレッダ-ダスト系
RDF中Cl %	1.4	4.3	1.9
RDF中Ca %	2.6	0.9	2.7
CO ppm	4	5	6
HCl mg/m ³ N	156	2220	950
ダイキシン類 ng-TEQ/m ³ N _{0.1}		3.9	0.38

表2-3-13 都市ごみ系RDFの燃焼実験^{9, 10)}

	A	B	C	D	E	F
燃焼装置	バッチ式ストーク循環流動床	流動床	流動床	流動床	流動床	流動床
RDF燃焼量 kg/hr	150	50	90	100	125	125
燃焼温度 °C	913	929	1050	950	900-1000	
RDF中Cl %	1.1	0.5	0.37	0.34	1.53	1.16
RDF中Ca %	6.2	3.2				
CO ppm	3	ND	30	0	0	1
HCl mg/m ³ N	3	6	<2	49	9	1
ダイキシン類 ng-TEQ/m ³ N	0.002	0.06	0.092	0.240	0.085	0.076

以上のようなRDF燃焼データでは、ほとんどのRDFが塩素含有濃度が2%未満であり、排ガス中のダイオキシン類濃度は1 ng-TEQ/m³N未満となっている。また、塩素濃度とダイオキシン類濃度との関係も明確ではない。しかしながら、塩素濃度が2%を越えている場合が2件あり、両者とも排ガス中のダイオキシン類濃度が高くなっている。通常の都市ごみ系RDFで塩素濃度が2%を越えるケースはほとんどないと考えられるが、廃プラ系RDFの場合は注意が必要である。一般の都市ごみの場合も、ごみ中の塩素濃度とダイオキシン類濃度との関係は議論のあるところであり、両者の関係に関する結論は得られていない。RDF中の塩素の影響については、酒井らが詳細に検討しており⁷⁾、結論として次のように述べている。「燃焼炉出口排ガスにおいて、投入全塩素濃度とPCDDs/DFs濃度との間には、一部矛盾したデータもあったが、全体的に比較的高い正の相関が見られた。また、揮発性塩素、非揮発性塩素についても、それぞれ投入塩素濃度が高い場合には燃焼排ガス中のPCDDs/DFs濃度は高い傾向が見られた。有機塩素と無機塩素のいずれがPCDDs/DFs濃度と関係が深いかについては、明確な結論は得られなかった。ガス冷却ダクト出口、吸着塔出口排ガスにおいては、相関が見られなかったことから、適切な廃ガス処理を行うことにより、投入塩素量の影響は小さくできると考えられる。」ここでは、酒井らの結論の根拠となったデータを表2-3-14に示した。ただし、有機塩素と無機塩素との区別に係るデータは省略し、全塩素濃度との関係に係るデータにとどめた。

表2-3-14 RDF中の塩素濃度とダイオキシン類濃度との関係（焼却温度 900℃）

		A	B	C	D	
RDF中の全塩素濃度		0.43	0.68	0.26	0.51	
ダイオキシン類	排ガス	(一次燃焼炉出口) ng-TEQ/m ³ N	13	43	5	26
		(ガス冷却塔出口) ng-TEQ/m ³ N	0.26	0.24	0.28	0.07
		(活性炭吸着塔出口) ng-TEQ/m ³ N	0.082	0.043	0.053	0.024
	焼却残渣	ng-TEQ/g	0.45	1.30	0.66	0.11

RDF組成

A：紙、木、厨芥

B：紙、木、厨芥+PVC

C：紙、木

D：紙、木+PVC

以上の考察から、本調査研究を含めて、以下のようなことが指摘できる。

- (1) 本調査研究における施設AのRDF焼結結果では排ガス中のダイオキシン類濃度が平均値で1.21ng-TEQ/m³Nであったが、EPからBFへの変更あるいはRDFにあらかじめ石灰を添加することにより、1ng-TEQ/m³N以下のダイオキシン類濃度になる可能性がある。
- (2) 本調査研究における施設BのRDF焼結結果では排ガス中のダイオキシン類濃度が平均値で0.008ng-TEQ/m³Nであり、文献値：0.1～0.5ng-TEQ/m³Nに比較して十分に低い値が得られている。これは排ガス系への活性炭吹き込みの効果が考えられる。
- (3) 本調査研究における施設CのRDF焼結結果では排ガス中のダイオキシン類濃度が平均値で45ng-TEQ/m³Nと高い値を示したが、RDFであっても排ガス処理設備がない場合にはダイオキシン類濃度が高濃度に達することが確認された。このような事例は文献でも報告されている。
- (4) 本調査研究ではRDF中の塩素濃度がやや低く、金属濃度は測定されていないが、これらの濃度が特に高い場合（廃プラ系RDF等）は、今後の検討がさらに必要であろう。

参考文献

1. 岡島重伸ら：第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 711-713, 1998
2. 池田英人：燃焼研究, No. 107, 23-29, 1997
3. 西川進：日本機械学会熱工学シンポジウム講演論文集, Vol. 11, 49-52, 1998
4. 斎賀亮宏：流動層シンポジウム, Vol. 4, 319-326, 1998
5. 益子克己ら：日本機械学会関西支部定時総会講演論文集, 6-25-6-26, 1997
6. H. Manninen, et al. : Environ. Sci. & Pollut., Res. 3 (3), 129-134, 1996
7. 酒井伸一ら：投稿中
8. 鍵谷司：第7回ごみ固形燃料化技術に関するセミナー講演要旨集, p124-147, 1997. 2
第9回ごみ固形燃料化技術に関するセミナー講演要旨集, p78-113, 1997. 10
9. 益子克己ら：燃焼シンポジウム講演論文集, Vol. 35, 459-461, 1997
10. 神戸利夫：液体クロマトグラフ研究会・新解析技術研究会講演要旨集, 39-49, 1997

4. くん焼状態でのダイオキシン類発生状況の把握研究

4. 1 研究目的

ごみが焼却炉で燃える場合、空気の供給不足などにより有炎燃焼を伴わない燃焼形態であるくん焼状態が部分的に現れることがある。一種の不完全燃焼であるくん焼は、火炎に比べて低い温度で燃焼反応が進み気相中の燃焼生成物の濃度も高いが、ダイオキシン類発生に及ぼす影響は十分に調べられていない。本研究では、くん焼状態に起因するダイオキシン類の発生状況の把握を目的に、くん焼で燃え進む状態を小規模な燃焼装置でつくりだし、燃焼ガスや焼却灰に含まれるダイオキシン類の分析を行った。

4. 2 実験

燃焼実験は、おがくずまたはおがくずを主体とした計4種の試料について、試料と燃焼室後方に設けた加熱室の条件を変えて計7回行った。

1) 実験装置

実験は、図2-4-1に示す燃焼装置を用いて行った。装置は、縦置き円筒型燃焼室とその上壁を兼ねた接続部（中間部）、加熱室、燃焼ガス排気管で構成され、その内部を空気および燃焼ガスが上に向かって流れる。これらは石英ガラス（排気管は耐熱ガラス）製で、ステンレス板で外表面を覆われた2分割式の断熱材のカバー内に格納される。加熱室は周囲

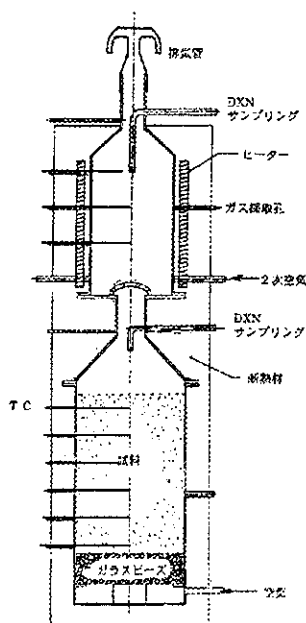


図 2-4-1 燃焼装置概要

の電気ヒーターで一定温度に保たれるようになっており、その下部に一对の2次空気導入口が設けられている。燃焼室の側面のカバーには縦長のスリット状の切り欠き（窓）があり、その覆いをははずすと内部の様子を観察ができる。燃焼室の底部には（1次）空気の整流用のガラスビーズが上下をステンレス網で囲まれて置かれ、その上に試料が充てんされる。空気は、空気圧縮機から活性炭層を経て供給される。燃焼装置には、中心軸上に接点をもつK型シース熱電対が取り付けられており、その時間変化がパソコンにより記録される。側壁にはガスサンプリング用の孔も設けられている。

主要部の寸法は次の通り。

- ・燃焼室：円筒部分はφ200×300（試料層充てん高さ約285 mm）
- ・加熱室：円筒部分はφ150×260

2) 実験試料

燃焼実験に使用する試料は表 2-4-1 に示した S1～S4 の4種類とした。試料 S1 は、安定なくん焼を起こしやすくかつ代表的な天然物質でもある木材の粉すなわちおがくずであり、試料 S2～S4 は、おがくずを主体とし、塩素を含む有機物である塩化ビニル（PVC）樹脂、またはダイオキシン類の生成に触媒作用に関与するとされる銅を含んだ試料となっている。試料内の空間的均一性を高めて安定なくん焼状態を実現することをねらい、PVC 樹脂、銅ともに粉末状とした。

表 2-4-1 試料の性状

試料名	性状
S1	おがくず*1.24 kg
S2	おがくず ^{1.24 kg} + 銅粉 5 g (1.24kg の 0.4%相当)
S3	おがくず ^{95%} +PVC 粉**5% 計 1.24kg
S4	〔おがくず ^{95%} +PVC 粉 5% 計 1.24kg〕 + 銅粉 5 g

* プナのおがくずで10～30メッシュ間の粒子範囲を使用。かさ密度約0.136 g/cm³

** PVC 粉は市販の塩ビ板を削って作成。

おがくずは、各種木材用処理剤等の混入の影響をさけるために、直接ブナの原木（長野県産）から鋸で加工して作成した。また、PVC樹脂の粉末（以下、PVC粉とよぶ）は、A社の透明塩ビ板（重合度700～800のPVCを主体とし、DOP（可塑剤）、MBS（衝撃改良剤）、錫系熱安定剤等の添加物を最大2割程度含む）を鋸で加工して作成した。

3) 実験条件および実験方法

実験は表 2-4-2 に示す 7 つの実験条件の順に行った。Run 6 を除き加熱室での 2 次空気は導入しない条件とし、最初の 4 回 (Run 1~Run 4) の実験では、試料 S1~S4 について空気流量と加熱室温度を同一条件として実験を行い、その後、試料 S4 に対して、1 次空気供給条件を同一のまま加熱室条件を変えて実験を行った (Run 5~Run 7)。空気流量は、くん焼の安定維持に適した流量範囲から 5 L/min を基本設定として選び、燃焼途中から熱分解による発生ガスおよび層内流動抵抗の減少を考慮して 2 倍に増やしている。5 L/min のとき、燃焼室では、流入空気の室温換算燃焼室断面内平均流速 (円筒断面積で割った値) は約 0.27 cm/s となる。

表 2-4-2 実験条件の設定*

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7**
試料	S1	S2	S3	S4	S4	S4	S4
加熱室温度	600℃	600℃	600℃	600℃	900℃	600℃	300℃
2 次空気	—	—	—	—	—	1 次×1.2	—

* 1 次空気流量は、ダイオキシン測定開始後 2.5 時間まで 5 L/min その後 10 L/min に変更。

** Run 7 では焼却灰のダイオキシン測定を省略。

加熱室での温度 600℃は小型焼却炉を、900℃は都市ゴミ焼却炉を模擬し、300℃はダイオキシンが再合成しやすい温度として選んでいる。

実験では、外部に取り出した燃焼室に試料を充てんしてその上部に火炎で着火しくん焼状態を起こしたのち、あらかじめ 200℃程度に予熱した加熱室の下に燃焼室を取り付けてカバーを閉じ、規定量の空気を流しながら加熱室温度を上昇させた。加熱室が設定温度に到達後、ダイオキシン類のサンプリングを開始した。分析に十分な量のサンプリングガスの量を確保するため、サンプリング時の吸引ガス流量 (サンプリングライン下流で測定、室温換算値) は 2 つのラインとも、多めの最大 3~3.5 L/min を目安とした。このときのサンプリング流量合計は 1 次空気流量 5 L/min を上回るが、熱分解ガスの発生が十分な間は上部排気管からの空気の逆流を起こさずにこの範囲の吸引量が維持できる。熱分解ガス発生量が途中から減少するため、吸引可能流量はそれぞれいったん 2 L/min 程度まで減少するが、サンプリング開始後 2 時間 30 分後から空気流量を 2 倍に増やし、その後は初期吸引流量でのサンプリングを行った。サンプリングは開始から 4 時間後まで実施し、総体積はそれぞれ約 0.6 m³程度であった。なお、サンプリング途中でサンプリングライン内の円筒ろ紙の交換を数回行っており、その交換作業中は燃焼装置内部の流量が一時的に変動している。

サンプリング開始後、5時間目にヒーター加熱を止め、6時間目に空気を窒素に切り替えて燃焼反応を停止させ、温度が下がった後に焼却灰サンプルの採取を行った。

実験終了後に内壁表面に残ったタール分や炭化物は酸素-都市ガスバーナーで焼き切つて除去し、表面付着物の次回実験への影響をできる限り取り除くように注意した。

4) 分析・記録項目

すべての燃焼実験において、燃焼室出口と加熱室上部で燃焼ガスの PCCDs/DFs の濃度分析を行い、また、Run 7 を除く 6 回の実験において、焼却灰中の PCCDs/DFs 濃度分析を行った。燃焼前の試料に関しては、主成分であるおがくずについて PCCDs/DFs 濃度の測定を行った。

このほか、酸素濃度をダイオキシン類のサンプリングライン出口において、30 分ごとに測定し、各熱電対位置での温度を 2 分ごとに記録した。なお、Run 6, 7 については、加熱室と燃焼室の一般的な主要気体成分のガスクロマトグラフィーの記録を行い、主に酸素濃度の確認と一酸化炭素の濃度の把握を行った。

4. 3 結果と考察

1) 燃焼性状

燃焼室内の燃焼の様子の変移が、温度分布の時間変化、排気管からの煙の発生状況、サンプリング管内での凝縮物の流動、燃焼室側部の窓の目視等からおおよそ推測された。標準的な、加熱室設定温度が 600℃ の場合を例にとると、着火した試料をセットした時点から加熱室温度が 600℃ まで上昇するまでに要した時間は約 15~20 分程度であり、この時間は全体の燃焼時間に比べると比較的短い。加熱室設定温度が 600℃ では、容器中心軸上の温度分布に全時間帯にわたり、加熱室と燃焼室の間に温度最小となる部分が存在した。このことから、燃焼室内ではその上部を除き加熱室からの熱の流入の影響をあまり受けることがなく、自立的な燃焼状態でくん焼が継続したとみられる。

着火後、5~10 cm 幅の温度上昇部分に続いて 400℃~500℃ 程度の温度ピークを持つ領域の先端が下方に向かって伝ばする。中心軸上では、1 時間強で試料の下端に温度ピークが到達する。この温度分布の移動は熱分解領域の移動に対応しており、熱分解は側部の窓から茶褐色への変化として確認ができるが、円周部付近では半径方向外側への熱損失のため中心よりもやや遅れて進む。

最高温度の位置が下端付近に達してからしばらくたった時点まで、煙のさかんな発生と

サンプリング管内での凝縮の発生がみられる。その後、煙は減少し最終的にはほぼ消失する。最高温度は時間とともに上昇し最終的に 700~800℃に達する。サンプリングライン出口の酸素濃度は、時間とともにいくぶん上昇するものの、測定期間中は 1%弱~3%程度の低い値を示す。煙の発生の多い期間に主に酸化発熱的な熱分解反応が進行し、その後下部を中心に炭化層表面反応が中心となる反応に移行したと考えられる。PVC 粉含有の場合、排気ガスのおいに違いがみられるが、その全般的な燃焼挙動には、後述する炭化部性状を除きおがくずの場合と大きな違いがみられない。Run 6 において調べた、燃焼室内の反応が終了したとみられる領域での一酸化炭素濃度は、おおむね 4~6%程度の値を示した。この一酸化炭素の濃度は、通常のくん焼現象で燃焼帯近傍の空気中（気相中）で観察される濃度と同程度の値となっている。なお、Run 4 においては、炭化部の表面反応が主として起きている燃焼後半の期間内に燃焼室下端の中央付近で局所的に気相部分に微弱な青白い発光が存在するようにみえる現象が観察されており、この run では局所的に多少異なった燃焼状況が一部入り込んだ可能性がある。

試料の炭化はサンプリング終了以前に終了しており、その結果、サンプリング終了時までに試料の 8 割以上の質量が失われていると考えられる。この間の 1 次空気的全流量は約 2 m³N 以下であり試料の完全燃焼に必要な空気量約 6 m³N よりもかなり少ない量となっていて、現象が不完全燃焼であることを裏付けるかたちになっている。

2 次空気を導入した Run 6 の場合、加熱室上部の酸素濃度は、熱分解が主となる期間においては他の実験と同様の 1%程度の値となっていたが、その後急激に 15%程度の値に移行した。このことは、熱分解が主となる期間の発生ガスには 600℃程度の温度において十分に酸素と反応し酸素を消費する成分が含まれていることを示していると考えられる。

焼却灰は燃焼の最終段階で窒素を入れて強制的に反応を停止させた後に採取したが、すでに表面反応が終わり完全に白っぽい灰になった部分とまだ炭化した状態の部分が混在した状態であった。また、PVC を含まない試料は炭化部が崩れやすいのに対し、PVC を含む試料では炭化部が崩れにくい違いが認められた。

燃焼後の燃焼室の内面には黒いタール状の付着物がみられ、その量は温度が高くなる下部で少なく上部にいくほど多い傾向にあった。燃焼室と上方の中間接続部間のフランジ合わせ面の間のわずかなすき間にも付着物のこびりつき（一部ガラス状）がみられた。特に、加熱室設定温度が 900℃の場合には、燃焼室上壁を兼ねた接続部の漏斗状部分を中心に直径数 mm 程度のガラス状堆積物が多く付着した。

一方、加熱室の内面は、加熱温度 600℃と 900℃の場合に肉眼で見える範囲の付着物は皆無であったが、300℃では燃焼室と同様黒褐色の付着物が残留した。

2) 燃焼ガス中のダイオキシン類濃度

今回のくん焼状態では、燃焼室の断面内の空気流速が非常に小さく、飛灰の発生、および、有炎燃焼によって生じるすすの発生もないと考えられる。すなわち、サンプリングした燃焼ガスには、気相成分と沸点の高い熱分解ガスの凝縮成分（タール分）のみが含まれていると考えられる。図 2-4-2 に、PCDDs/DFs 毒性等価換算濃度の、実験条件および測定位置による変化を示した。また、表 2-4-3 に、燃焼ガスの PCDDs/DFs の実測濃度の詳細を、図 2-4-3 に同族体の分布図を、表 2-4-4 には燃焼ガスの PCDDs/DFs 毒性等価換算濃度の詳細を示した。本研究では、局所的な濃度に注目することとし、いずれも、酸素濃度 12%への換算を行っていない。

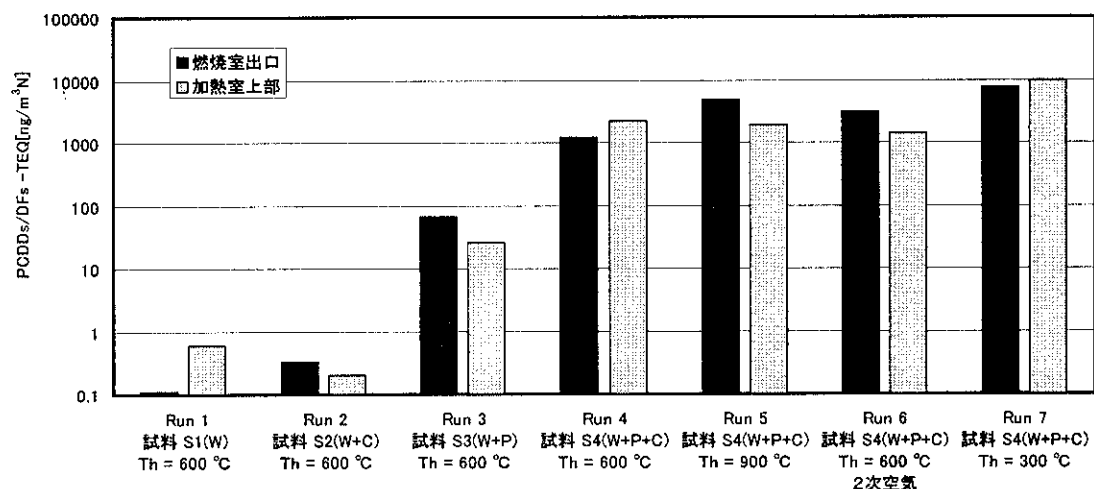


図 2-4-2 燃焼ガス中のダイオキシン類毒性等価換算濃度
(W:おがくず, P:PVC 粉, C:銅粉; T_h :加熱室設定温度)

(1) 燃焼室出口における濃度と同族体分布

燃焼室出口での燃焼ガスの状態は、1次空気量を共通とした今回の実験では、主に試料の種類に依存することになる。まず、Total PCDDs/DFs の値の変化をみると、試料の異なる Run 1 から Run 4 (および Run 5~7) において値が大きく変化している。おがくずのみの試料 S1 の値 12 ng/m³N に対して、おがくずに銅粉を加えた試料 S2 (Run 2) では 19 ng/m³N, おがくずと PVC からなる試料 S3 (Run 3) では 3900 ng/m³N, 試料 S3 の組成に銅粉を添加し

た試料 S4 (Run 4) では、56000 ng/m³N (Run 4～7 の平均で 145000) と、おがくず単体の試料に比べ PVC が関係する試料での増加が著しい (比は 1:1.6:3.3×10²:4.7×10³ (Run 4～Run 7 平均 1.2×10⁴))。また、Total TEQ でみると、試料 S1 から 4 に対して、それぞれ 0.11, 0.33, 66, 1200 (Run 4～Run 7 平均 4200) ng-TEQ/m³N であり、おがくずと PVC、銅が混在する場合にくん焼状態で燃えると局所的にかなり高い濃度の部分が出現しうるということがわかる。

同族体の分布をみると、PVC を含まない場合には PCDDs と PCDFs はほぼ同じ程度の濃度であるのに対し、PVC を含む場合には PCDFs の濃度が PCDDs の数倍以上の値になっている。Run 4～Run 7 間では、絶対値に比較的大きなばらつきがあるが、同族体の分布の相対的な関係に関する再現性はよい。

(2) 加熱室上部における濃度と同族体分布

加熱室上部のダイオキシン類の濃度は、くん焼の燃焼帯付近で生じたダイオキシン類のその後の雰囲気での変化を知ることにより有用である。加熱室が温度 600℃で 2 次空気導入がない実験では、濃度は Run 1, 4 で燃焼室よりも増加し Run 2, 3 で減少する逆の結果となっており、明瞭な傾向がみられない。加熱室が分解によいとみられる温度範囲の 900℃の Run 5 では、約 6 割減っているが、その減り方はそれほど顕著でないと思われる。600℃ 2 次空気吹き込み (Run 6) の場合には、見かけ上約半分以下に減少しているが、2 次空気による希釈 (2 次空気量は 1 次空気量の 1.2 倍) の影響を考慮すると加熱室内ではダイオキシン類の絶対量自体はほとんど減少していないと考えられる。900℃でもダイオキシン類の分解が十分に進まなかった理由として、燃焼帯の途中から下流側において酸素濃度が低かったことの影響などが考えられる。

同族体分布では、多くの場合燃焼室と同様の分布を示しているが、加熱室温度を 900℃とした Run 5 でフランのピークが高塩素化側にシフトし他の場合と違った傾向が現れている。

3) おがくずおよび焼却残渣中のダイオキシン類濃度

表 2-4-5 に、おがくずおよび焼却残渣中の PCDDs/DFs の実測濃度を、また、表 2-4-6 におがくずおよび焼却残渣中の PCDDs/DFs の毒性等価濃度を示す。

(1) おがくず中の濃度と同族体分布

おがくずの Total PCDDs/DFs の値は 0.017ng/g, また Total TEQ は検出限界以下であり, 実験に用いた木材のダイオキシン類濃度は十分低い値であった。なお, 同族体分布は燃焼ガスの分布といくぶん似た分布となっている。

(2) 焼却残査中の濃度と同族体分布と Total TEQ

Run 1、Run 2 の焼却灰では Total TEQ は検出限界以下であった。また他の場合も Run 5 を除き比較的低い値となった。PVC を含まない Run 1, 2 の場合は, 実測濃度がもとのおがくずと同程度であるが, 灰の総質量は未燃試料の 1/50 程度であり, 灰での総量は実質的に燃焼前にくらべ減少していることになる。Run 3, 4, 6 では, おがくずに比べ数十倍の濃度であり, 元の PVC 内でのダイオキシン類濃度は不明であるがそれを無視して未燃のおがくずをもとに考えると若干濃縮されたかたちになっていると考えられる。焼却灰中でのダイオキシン類の変化を燃焼ガス中での変化と比較すると, その変化率はおおむね小さい。Run 5 のみ, 同じ試料の Run 3, 4, 6 に比べはるかに高い値となったが, この理由としては, 加熱室温度 900℃の時に特に多くみられたガラス状の内壁面堆積物が落下などで灰の中に紛れ込み, この堆積物の中に燃焼ガスが関与して生じた比較的高濃度のダイオキシン類が含まれていたことが考えられる。

4. 4 まとめと今後の課題

本研究では, 試料の種類と加熱室の条件を変えて燃焼実験を行い, くん焼状態でのダイオキシン類の発生に対する, 試料の種類および燃焼室後方の燃焼ガス通過部分 (加熱室) の状態の影響について調べた。主な結果は以下の通りである。

- (1) 原木を加工して得られたおがくずをくん焼させた場合, 燃焼室でのダイオキシン類の濃度は, 燃焼ガス中および焼却灰とも低い値であった。おがくずに銅を添加した場合, その影響は若干認められるが, 濃度はやはり低い値であった。
- (2) おがくずと PVC 粉 (質量割合で 5%) が混ざった試料では, 燃焼室出口での燃焼ガスの毒性等価換算濃度として約 70 ng-TEQ/m³N が得られた。この値はおがくずのみの場合の 60 倍程度であった。さらにこれに銅粉 (質量で 0.4%) が添加された場合には, 平均約 4200 ng-TEQ/m³N の極めて高い値となった。このことは, 木材と PVC が混在する

系では、くん焼状態で燃えることにより局所的に濃度の高い状態が生じることがあることを示している。一方、焼却灰では、PVC粉を含む場合の実測濃度(g/ng)において、未燃のおがくずの値に対し明瞭な増加がみられるが、実験条件による違いの程度は燃焼ガスの場合と比べると小さい。

- (3) 加熱室での条件の影響については、600℃の設定温度では、試料の種類を変えて行った実験でダイオキシン類が燃焼室より増加した場合と減少した場合が半々であり、明瞭な結論を得るにはいたらなかった。ただし、おがくずとPVC粉と銅粉を含む同一試料で加熱室温度を変えて比較した場合、300℃では燃焼室より増加したのに対し900℃では減少しており、加熱室での温度の影響がある範囲内で認められたと考えられる。しかし、900℃においてもダイオキシン類の分解は十分ではない。この理由として、燃焼帯の途中以降の領域で酸素濃度が低かったことの影響などが考えられる。

本研究で、一種の不完全燃焼であるくん焼状態においてダイオキシン類が発生し、その発生量は燃焼するものの内容物構成により大きく変化することが明らかになった。実験はすべての試料を粉末状としてごく低流速下で行っていて通常の焼却炉の状態とはいくぶん異なった状況での結果であること、あるいはくん焼状態にも様々な状況があり得ることなどから、得られた値の相対的な関係が一般の廃棄物焼却過程にそのまま適用されるわけではないが、局所的にせよくん焼によって極めて高い濃度の場合も生じうることから、焼却炉内でのダイオキシン類発生抑制をはかる場合にはこの種の燃焼状態の出現の防止、影響に十分留意すべきと考えられる。

本研究で行った実験条件の範囲はまだ限られており、今後は内容物の含有割合の影響も含めより定量的な調査検討を積み重ねる必要があると考えられる。さらに、くん焼状態からのダイオキシン類発生メカニズムの解明をめざした研究の進展も望まれる。

表2-4-3 燃烧ガスのPCDDs/DFs 実測濃度

実験番号/試料/ 加熱室条件	Run 1 S1(おがくず) 600°C		Run 2 S2(おがくず+銅粉) 600°C		Run 3 S3(おがくず+PVC) 600°C		Run 4 S4(おがくず+PVC) +銅粉 600°C		Run 5 S4(おがくず+PVC) +銅粉 900°C		Run 6 S4(おがくず+PVC) +銅粉 600°C, 2次空気		Run 7 S4(おがくず+PVC) +銅粉 300°C	
	燃焼室出口	加熱室上部	燃焼室出口	加熱室上部	燃焼室出口	加熱室上部	燃焼室出口	加熱室上部	燃焼室出口	加熱室上部	燃焼室出口	加熱室上部	燃焼室出口	加熱室上部
	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
単位														
2378-T4CDD	N.D.	0.14	0.019	0.017	4.8	2.2	58	66	230	22	180	38	360	450
12378-P5CDD	0.023	0.12	0.1	0.04	14	3.4	210	190	740	170	510	140	1300	2000
123478-H6CDD	0.017	0.082	0.14	0.082	9.8	1.5	220	170	710	330	450	180	1300	2000
123678-H6CDD	0.049	0.17	0.21	0.1	22	1.9	240	220	780	380	480	290	1400	2200
123789-H6CDD	0.032	0.21	0.22	0.084	13	1.5	190	180	600	330	370	220	1100	1700
1234678-H7CDD	0.3	0.88	1.5	0.76	44	4.7	1300	1600	3900	3500	2300	1900	7000	11000
O8CDD	0.73	2	2.8	1.6	27	5.2	1600	3700	4900	6900	2500	3000	9200	12000
2378-T4CDF	0.042	0.24	0.067	0.067	46	32	350	980	1400	170	1300	470	2100	2300
12378-P5CDF	0.069	0.36	0.12	0.12	67	27	1100	1600	4600	860	2700	1100	7500	8900
23478-P5CDF	0.066	0.27	0.12	0.097	43	21	780	2000	3200	980	2100	1100	4600	6100
123478-H6CDF	0.063	0.23	0.16	0.11	48	13	1300	1900	5100	2100	3300	1400	8300	9900
123678-H6CDF	0.085	0.28	0.17	0.12	43	13	1100	1800	4800	2600	3000	1300	8200	9800
123789-H6CDF	0.006	0.036	0.021	0.034	1.4	0.62	42	83	160	170	94	92	280	390
234678-H6CDF	0.16	0.44	0.23	0.19	27	10	980	2100	4000	3900	2600	2000	6600	6700
1234678-H7CDF	0.41	0.78	0.8	0.43	110	20	5100	8300	19000	16000	9200	3600	34000	36000
1234789-H7CDF	0.12	0.16	0.15	0.12	6.5	1.9	310	680	1200	2100	680	880	2400	2900
O8CDF	1.7	0.89	0.73	0.6	18	5.8	1300	3600	4200	9400	2300	3500	9000	10000
T4CDDs	2.9	6.3	2	2.6	260	39	1500	960	5200	420	4400	1200	9500	13000
P5CDDs	0.87	2.4	1.4	0.73	470	35	2200	2000	7700	1400	5700	2100	13000	19000
H6CDDs	0.65	2.5	2.1	1	350	21	2800	2200	9800	4100	6500	3700	17000	25000
H7CDDs	0.54	1.6	2.6	1.3	100	9	2500	3000	8100	6600	4900	3500	14000	20000
O8CDD	0.73	2	2.8	1.6	27	5.2	1600	3700	4900	6900	2500	3000	9200	12000
Total PCDDs	5.7	15	11	7.2	1200	110	11000	12000	36000	19000	24000	14000	63000	89000
T4CDFs	1.4	6.4	2	2.9	1300	710	13000	22000	55000	9900	41000	16000	86000	89000
P5CDFs	1.3	4.4	2	1.8	820	330	13000	22000	55000	20000	36000	18000	85000	99000
H6CDFs	0.95	2.7	1.8	1.2	410	110	11000	17000	45000	27000	28000	12000	74000	82000
H7CDFs	0.92	1.4	1.5	0.88	150	29	7000	13000	26000	27000	15000	7600	46000	52000
O8CDF	1.7	0.89	0.73	0.6	18	5.8	1300	3600	4200	9400	2300	3500	9000	10000
Total PCDFs	6.3	16	8	7.4	2700	1200	45000	78000	190000	93000	120000	57000	300000	330000
Total PCDD/DFs	12	31	19	15	3900	1300	56000	90000	230000	110000	140000	71000	360000	420000

表2-4-4 燃焼ガスのPCDDs/DFs毒性等価換算濃度 (TEQ [WHO-TEF], O₂濃度による換算なし)

実験番号/試料/加熱室条件	Run 1 600°C S1[おがくず] ng-TEQ/m ³ N		Run 2 600°C S2[おがくず+銅粉] ng-TEQ/m ³ N		Run 3 600°C S3[おがくず+PVC] ng-TEQ/m ³ N		Run 4 600°C S4[おがくず+PVC] +銅粉] ng-TEQ/m ³ N		Run 5 900°C S4[おがくず+PVC] +銅粉] ng-TEQ/m ³ N		Run 6 600°C, 2次空気 S4[おがくず+PVC] +銅粉] ng-TEQ/m ³ N		Run 7 300°C S4[おがくず+PVC] +銅粉] ng-TEQ/m ³ N	
	燃焼室出口	加熱室上部	燃焼室出口	加熱室上部	燃焼室出口	加熱室上部	燃焼室出口	加熱室上部	燃焼室出口	加熱室上部	燃焼室出口	加熱室上部	燃焼室出口	加熱室上部
単位	ng-TEQ/m ³ N	ng-TEQ/m ³ N	ng-TEQ/m ³ N	ng-TEQ/m ³ N	ng-TEQ/m ³ N	ng-TEQ/m ³ N	ng-TEQ/m ³ N	ng-TEQ/m ³ N	ng-TEQ/m ³ N	ng-TEQ/m ³ N	ng-TEQ/m ³ N	ng-TEQ/m ³ N	ng-TEQ/m ³ N	ng-TEQ/m ³ N
WHO-TEF ¹														
2378-T4CDD	1	0	0.019	0.017	4.8	2.2	58	66	230	22	180	38	360	450
12378-P5CDD	1	0.023	0.1	0.04	14	3.4	210	190	740	170	510	140	1300	2000
123478-H6CDD	0.1	0	0.0082	0.0062	0.98	0.15	22	17	71	33	45	18	130	200
123678-H6CDD	0.1	0.0049	0.021	0.01	2.2	0.19	24	22	78	38	48	29	140	220
123789-H6CDD	0.1	0.0032	0.022	0.0084	1.3	0.15	19	18	60	33	37	22	110	170
1234678-H7CDF	0.01	0.003	0.015	0.0076	0.44	0.047	13	16	39	35	23	19	70	110
O8CDD	0.0001	0.000073	0.00028	0.00016	0.0027	0.00052	0.16	0.37	0.49	0.69	0.25	0.3	0.92	1.2
Total PCDD TEQ		0.034173	0.19128	0.08936	23.7227	6.13752	346.16	329.37	1218.49	331.69	843.25	266.3	2110.92	3151.2
2378-T4CDF	0.1	0.0042	0.0067	0.0067	4.6	3.2	35	98	140	17	130	47	210	230
12378-P5CDF	0.05	0.00345	0.006	0.006	3.35	1.35	55	80	230	43	135	55	375	445
23478-P5CDF	0.5	0.0033	0.06	0.0485	21.5	10.5	390	1000	1600	490	1050	550	2300	3050
123478-H6CDF	0.1	0.0063	0.023	0.011	4.8	1.3	130	190	510	210	330	140	830	990
123678-H6CDF	0.1	0.0085	0.017	0.012	4.3	1.3	110	180	480	260	300	130	820	980
123789-H6CDF	0.1	0	0.0021	0.0034	0.14	0.062	4.2	8.3	16	17	9.4	9.2	28	39
234678-H6CDF	0.1	0.016	0.023	0.019	2.7	1	98	210	400	390	260	200	660	670
1234678-H7CDF	0.01	0.0041	0.008	0.0043	1.1	0.2	51	83	190	160	92	36	340	360
1234789-H7CDF	0.01	0.0012	0.0015	0.0012	0.065	0.019	3.1	6.8	12	21	6.8	8.8	24	29
O8CDF	0.0001	0.00017	0.000073	0.00006	0.0018	0.00058	0.13	0.36	0.42	0.94	0.23	0.35	0.9	1
Total PCDF TEQ		0.07692	0.140373	0.11216	42.5568	18.93158	876.43	1856.46	3578.42	1608.94	2313.43	1176.35	5587.9	6794
Total TEQ		0.111093	0.331653	0.20152	66.2795	25.0691	1222.59	2185.83	4796.91	1940.63	3156.68	1442.65	7698.82	9945.2
Total TEQ ²		0.11	0.33	0.2	66	25	1200	2200	4800	1900	3200	1400	7700	9900

¹WHO-TEF: Toxicity Equivalency Factor (WHO, 1997)

²Total TEQは有効数字を2桁とした値