

6 固定発生源から排出されるばいじんの成分組成について

Composition of Stack Dust Emitted from Stationary Sources.

柴田幸雄	Yukio SHIBATA
井上俊明	Toshiaki INOUE
松尾清孝	Kiyotaka MATSUO
林久緒	Hisao HAYASHI
黒沢芳則	Yoshinori KUROSAWA
* 志水正樹	Masaki SHIMIZU
中村清治	Seiji NAKAMURA

1. はじめに

大気中の浮遊粒子状物質対策において、浮遊粒子状物質の固定発生源からの寄与率を求める事が必要であり、固定発生源から排出されるばいじんの粒径、元素及び成分組成は重要な項目である。固定発生源から排出されるばいじん組成¹⁾に関する調査研究は真室らによって焼却炉、ボイラー、鉄鋼工業について報告されておるが、その他については意外に少ない。川崎市においては、昭和56年より浮遊粒子状物質対策の一環として市内の主要なばい煙発生源施設である石油精製、石油化学、鉄鋼、セメント製造、ガラス製造及び都市ゴミ焼却等の業種についてばいじんの排出量、粒度分布、成分組成について調査を行った。本報では、ばいじんの成分組成について報告する。

2. 調査方法

2・1 調査期間

昭和56年9月～昭和58年12月

2・2 調査対象施設

調査は表1に示すようにボイラー、石油加熱炉、焼却炉等40施設について行った。

なお表には、使用燃料ならびに測定時の稼動状況及び排ガス対策装置についても記した。

2・3 測定方法

ばいじん捕集はJIS Z8808(1977)に準拠し、I型捕集器を用い円筒及び円型ろ紙に捕集した。

使用ろ紙	円筒ろ紙	Toyoko No.88R 25×90mm
	円型ろ紙	Pallflex 2500 QAST 30mmφ
		Millipore MITEX 5μm 30mmφ

* 川崎市公害局大気課

表 1 調査対象施設

	No	測定日	対策	稼 動 状 況				
				燃 料	使 用 量	施設能力 負荷		
ボイラー	ボイラー (重油)	1 S57121~2	EP	L S 重油	0.72 kl/H	40 t/H	26%	
		2 S57510~11		C+A "	2.08 kl/H	40 t/H	62%	
		3 S57628		ミナス重油	1.95 kl/H	260 t/H	93%	
		4 S58510		"	3.586 kl/H			
		5 S58119~21		副生ガス	3.086 m^3/H	185 t/H	57%	
		6 S571116~17		C 重油	3.037 kl/H	60 t/H	67%	
	ボイラー (重油+ガス)	DFEG	7 S57921~2224	DNEG	L S A	0.28 kl/H	40 t/H	50%
			8 S571026~27	DNEG	C 重油	2.93 kl/H	410 t/H	98%
			9 S58919~21	DFEG	"	3.47 kl/H	150 t/H	67%
			10 S58912~14	DFEG	"	6.05 kl/H	16 t/H	55%
			11 S5797~9	DFEG	"	2.14 kl/H	6 t/H	51%
			12 S57426~27	DNEG	重油	9.2 kl/H		
					H ₂ ガス	160 m^3/H	180 t/H	74%
					重油	9.5 kl/H		
			13 S57615~17	DNEG	副生油	2.6 kl/H		
					ガス	12,785 m^3/H	430 t/H	78%
					B ガス	153,000 "		
					C "	13,400 "		
			ボイラー (重油+ガス)	EP	14 S57622~23	LD "	2,400 "	
重油	5.14 kl/H	410 t/H				71%		
"	9 kl/H							
R ガス	5,000 m^3/H							
ROG ガス	1,500 m^3/H	230 t/H				90%		
15 S571214~15	副生油	4.7 kl/H						
16 S571019~20	EP	副生ガス	8.11 m^3/H	100 t/H	68%			
		重油	0.95 kl/H					
ボイラー (ナフサ,ガス)	EP	17 S57105~7	オフガス	5.14 m^3/H	30 t/H	80%		
			ナフサ	33,500 kg/H	590 t/H	70%		
ボイラー (COボイラー)	EP	18 S57127~9	ガス	48,900 m^3/H	150 t/H	52%		
			CO ガス	171,904 m^3/H				
石油加熱炉 (重油)	EP	19 S57928	オフガス	4,510 m^3/H	140 t/H	75%		
			稀硫重油 (ミナス)	1.379 kl/H				

	No	測定日	対策	稼 動 状 況					
				燃 料	使 用 量	施設能力 負荷			
石油加熱炉	(重油+ガス)	21 S58531 6.1~2	EP	重油	1,578 kl/H				
		22 S586.1415.17		オフガス	1,176 m^3/H	300 t/H	81%		
		23 S586.22. 28		重油	647 kl/H				
		24 S58425~26		石油ガス	2,852 m^3/H	256 t/H	88%		
				重油	836 kl/H				
		25 S587.6~7		オフガス	390 m^3/H	409 t/H	64%		
26 S584.19~20	重油	251 kl/H							
	27 S57.1.19~21	L P G	36 m^3/H						
鉄 鋼	焼結炉	28 S57.2.2~4	DFEG DNEG	オフガス	40	100 t/H	72%		
				29 S57.6.2.4.7	オフガス	4,087 m^3/H	360 t/H	91%	
				30 S57.5.17~20	BF	オフガス	4,957 m^3/H	398 kl/H	87%
				31 S58.1.0.25~26	EP	焼結鉄	690 t/H	750 t/H	92%
						32 S56.9.8~9	BF	重油	72,000 m^3/H
				33 S56.1.14~5	EP	C ガス	8,800 "	119,300 m^3/H	67%
34 S58.1.1.29~30	MC EP	B ガス	129,000 m^3/H						
焼 却 炉	都市ゴミ 焼却炉	35 S56.12.15	S MC EP	M ガス	15,900 m^3/H	710 t/H	62%		
				36 S58.1.2.5~8	重油	2,448 kg/H	30 t/H	63%	
				37 S58.1.1.7~8	S	セメント	5,431 kg/H	53 t/H	100%
						38 S56.9.24	EP	混焼	910 kl/H
				39 S56.1.1.25	S	ガラス	393 kl/H	900 kl/H	43%
						40 S58.1.1.7~10	EP	A+C重油	
41 S58.1.1.29~30	MC EP	都市ゴミ	8 t/H	8.3 t/H	96%				
42 S56.12.15	EP	"	128 t/H	300	100%				
43 S58.1.2.5~8	MC EP	"	4.3 t/H	62 t/H	70%				
44 S58.1.1.7~8	S	事業所付属 焼却炉	重油	497 kl/H	1 t/H	45%			
45 S56.9.24	C	産廃ゴミ 焼却炉	排水	339 kl/H	1,000 kl/H				
46 S56.1.1.25	S	47 S58.1.1.7~10	EP	チーク	150 kg/H	500 kg/H			
				48 S58.1.1.7~10	重油	131 kl/H	335 kl/H	112%	
49 S58.1.1.7~10	EP	産廃油	200 kg/H	200 t/H	100%				
50 S58.1.1.7~10	S	汚泥	170 kl/H	9 t/H	56%				

C : cyclone MC : multicyclone EP : electric precipitator
 BF : Bag filter S : Scrubber DFEG : Desulfurization from exhaust Gas
 DNEG : Denitrification from exhaust Gas

2・4 分析方法

金属元素成分は、原子吸光光度法²⁾及びエネルギー分散型蛍光X線分析法³⁾を併用した。原子吸光光度法は、Na, Al, 一部のCa, Cu の定量に対し用い、^{*}試料は、HF-HClO₄-HNO₃湿式分解法によった。炭素成分はCHN計を用い、Organic C (以下org Cとする)とElemental C (以下ele Cとする)とに分け定量した。ここでは、600℃, He気流中で測定したものをorg Cとし、950℃, He+O₂気流中で測定したものをele Cとした。⁴⁾水溶性成分については試料をイオン交換水で超音波抽出し、イオンクロマトグラフにより定量した。NH₄⁺についてはインドフェノール法によった。なお分析に使用した機器については以下に示した。

金属成分 : 原子吸光光度計, ジャーレルアッシュ AA-1・MK-II

: エネルギー分散型蛍光X線分析装置, 理学ウルトラトレースシステム 7000

炭素成分 : CHN計, 柳本 MT-3

水溶性成分 : イオンクロマトグラフ, DIONEX 2010i

* 蛍光X線分析においてCaはK, CuにはNiの分析線が重なり定量値に誤差を与える。従って妨害の影響が無視できる場合は蛍光X線分析値を、無視できない場合は原子吸光分析値を採用した。

3. 結果

各施設の測定値を施設種類, 燃料種類, 排ガス処理装置により分類した。ばいじん中の成分濃度の平均値及び範囲を表2の1~4に示した。成分濃度はばいじんの単位質量当りの含有率を示し, $\mu\text{g/g}$ 又は%で表示した。ばいじん濃度及び成分濃度の平均値は, 各施設により濃度が大きく異なるため, 幾何平均値を用いて表わした。

4. 考察

4・1 ばいじん中の成分濃度について

同一系統の燃焼施設においても, 使用燃料, 燃焼条件, 排ガス処理など各施設の稼動状況により, 排出されるばいじん濃度またその成分濃度は異なっていた。分類した施設からのばいじん組成の特徴を次に示した。

1) ボイラー

ボイラーについては, 使用燃料, 排ガス対策の面から4つに分類した。(表2-1)

○ 重油専焼ボイラー

使用燃料はLS, A, C, ミナス重油と各種であった。ばいじん中の成分濃度は施設により異なり, 成分濃度範囲は多くの成分で一桁以上にわたっていた。バラツキのおよその目安として最大値と最小値の比(L/Sと記す)を求めたが, その比が高かった成分は, Na・60, Ca・40, Mn・35, Ni・25, eleC・20などであった。このように大きなバラツキのは、燃料の組成の相違(アラビア系とインドネシア系の違い等)や, eleCの濃度からも推測されるように燃焼条件の違いによるものと考えられる。平均値ではTotal C濃度が最も高く40%,

次いで SO_4^{2-} の12%であった。金属成分ではNa, Feが2%程度であった。

○ C重油専焼-排煙脱硫装置設置ボイラー

C重油専焼炉のほとんどに硫黄酸化物対策として湿式排煙脱硫装置が付設されており、ばいじんの組成成分も特徴的であった。L/Sの大きい成分はK・12, Ca・40, Mn・15, Zn・23, Pb・16及びTotal C・108であった。ばいじん中の成分濃度の平均値では、 SO_4^{2-} が56%と半分以上を占め、Na, V, Total Cが数%であった。重油専焼ボイラーに比べVが10倍, Feが1/10, Total Cが1/20, SO_4^{2-} が5倍程度の値を示し、その他の成分についてはほぼ同程度であった。Total Cが低いのは排煙脱硫による洗浄の影響を、また SO_4^{2-} が高いのは、発生するミストの影響によるものと思われる。また、 NH_3 脱硝を行っている施設における NH_4^+ は他の施設よりも高い値を示していた。

表2-1 ボイラーから排出されるばいじんの成分組成

成分	単位	ボイラー		ボイラー		ボイラー		ボイラー	ボイラー
		重油専焼		C重油専焼-排脱		重油, ガス混焼		COボイラー	ガス専焼
		幾何平均	最小-最大	幾何平均	最小-最大	幾何平均	最小-最大	幾何平均	幾何平均
ばいじん	g/m^3	0.011(5)	0.004-0.025	0.017(6)	0.01-0.028	0.012(5)	0.001-0.11	0.29(1)	0.002(1)
Na	%	2.1(5)	0.19-1.1	5.9(5)	3.1-9.0	1.1(5)	0.22-1.0	0.82(1)	-
Al	"	0.26(3)	0.19-0.38	0.13(1)	-	0.17(3)	0.10-0.33	1.9(1)	-
K	"	0.078(4)	0.06-0.15	0.021(3)	0.004-0.048	0.035(4)	0.006-0.16	0.042(1)	0.57(1)
Ca	"	0.25(5)	0.098-3.6	0.05(5)	0.012-0.52	0.33(5)	0.099-4.3	0.11(1)	1.9(1)
Ti	$\mu\text{g}/\text{g}$	230(4)	100-440	42(2)	20, 90	160(1)	-	10000(1)	730(1)
V	"	1300(5)	460-5100	15000(6)	8400-45000	1200(4)	660-3400	-	360(1)
Cr	"	800(2)	250, 2600	10(1)	-	84(2)	70, 100	50(1)	-
Mn	"	110(5)	20-660	61(4)	30-450	230(2)	220, 250	-	1500(1)
Fe	"	26000(5)	5800-52000	3400(6)	1400-11000	12000(5)	4300-21000	5400(1)	46000(1)
Ni	"	4200(5)	530-14000	5800(6)	3400-12000	6100(5)	1100-32000	280(1)	420(1)
Cu	"	350(2)	250, 500	1200(1)	-	440(3)	60-2700	30(1)	520(1)
Zn	"	400(5)	200-1100	210(6)	40-460	640(5)	310-4000	-	3700(1)
Se	"	-	-	190(3)	40-320	-	-	-	-
Br	"	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	"	60(1)	-	79(2)	20, 310	-	-	-	-
org C	%	3.0(5)	2.9-5.3	0.70(6)	0.11-2.3	2.7(5)	1.7-4.4	0.28(1)	-
ele C	"	33(5)	3.6-7.5	0.45(6)	0-1.1	68(5)	38-99.8	0.10(1)	-
Total C	"	40(5)	6.7-7.7	2.0(6)	0.12-1.3	71(5)	40-102	0.39(1)	-
NH_4^+	%	0.21(5)	0.029-0.61	0.12(6)	0.027-0.42	0.35(4)	0.18-1.0	0.061(1)	-
Cl ⁻	"	-	-	-	-	-	-	-	-
NO_3^-	"	-	-	-	-	-	-	-	-
SO_4^{2-}	"	12(5)	4.3-38	56(6)	4.4-8.1	9.6(5)	4.2-2.4	1.3(1)	-

()は施設数

○ 重油・ガス混焼ボイラー

ここにまとめた施設は重油、又は石油精製過程等で得られる副生油、副生ガス等を燃料に用いている。L/S が大きい成分は、Na・45、K・30、Ca・40、Ni・30、Zn・10であった。これらはTotal CのL/S・2.6から判断すると燃焼条件よりも燃料の相違による影響と思われる。ばいじん中の成分濃度の平均値ではTotal Cが70%を占め、SO₄²⁻が10%、金属ではNa、Feが1%程度であり、全体として組成は重油専焼ボイラーと類似していた。

○ COボイラー

この施設は石油の接触分解に用いられるシリカアルミナ系触媒の再生時に得られるCOガスを燃料とするボイラーである。発生するほとんどのばいじんは触媒の破砕物であり、Alは19%、Ti・1%、SO₄²⁻・1.3%であった。その他の成分は1%以下の濃度であった。またSiについては正確な定量値は得られなかったが、5.0%以上を占める主成分であることは確認された。

2) 石油加熱炉

石油加熱炉より排出されるばいじんは燃料に由来するもの(一部炉材等を含む)であり、施設を使用燃料により分類した。(表2-2)

表2-2 石油加熱炉から排出されるばいじんの成分組成

成分	単位	石油加熱炉	石油加熱炉		石油加熱炉	
		重油専焼	重油・ガス混焼		ガス専焼	
		幾何平均	幾何平均	最小-最大	幾何平均	最小-最大
ばいじん	g/m ³	0.013(1)	0.014(4)	0.002-0.090	0.0020(2)	0.002, 0.003
Na	%	6.3(1)	5.4(3)	1.7-13	-	-
Al	"	0.27(1)	0.066(2)	0.024-0.18	-	-
K	"	0.18(1)	0.078(4)	0.021-0.23	2.2(1)	-
Ca	"	0.58(1)	1.1(4)	0.16-5.0	1.4(2)	0.59, 3.1
Ti	μg/g	500(1)	1100(3)	200-3100	960(1)	-
V	"	3500(1)	1500(4)	290-5500	6500(2)	3500, 11900
Cr	"	720(1)	2300(1)	-	490(2)	370, 660
Mn	"	-	200(4)	70-700	660(2)	470, 920
Fe	"	30000(1)	23000(4)	5300-167000	110000(2)	79000, 163000
Ni	"	52000(1)	7800(4)	4900-26000	3600(2)	690, 19300
Cu	"	690(1)	69(2)	30-160	750(1)	-
Zn	"	3800(1)	770(4)	90-11500	1100(2)	240, 4700
Se	"	-	-	-	-	-
Br	"	-	80(1)	-	560(1)	-
Pb	"	-	310(2)	170-570	530(1)	-
org C	%	2.9(1)	3.0(4)	2.2-3.8	3.04(1)	-
ele C	"	45(1)	5.0(4)	0.010-87	2.07(1)	-
Total C	"	48(1)	23(4)	3.2-90	5.12(1)	-
NH ₄ ⁺	%	0.057(1)	0.15(3)	0.061-0.56	-	-
Cl ⁻	"	-	-	-	-	-
NO ₃ ⁻	"	-	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	"	2.1(1)	1.1(4)	1.8-6.5	-	-

○ 重油専焼石油加熱炉

対象は1施設であり、ミナス重油専焼である。ばいじんの主な成分は、Total C・48%、 SO_4^{2-} ・2.1%、金属成分ではNa・6.3%、Fe・3%、Ni・5.2%であった。NiはVの1.5倍と、ミナス重油特有の高い値であった。

○ 重油・ガス混焼石油加熱炉

ボイラーと同様に石油精製過程より生産される副生油及びガスの混焼加熱炉である。L/SはZn・12.8、 SO_4^{2-} ・3.7、Ca・3.0、Fe・3.0が大きく、K、Ti、V、Mn、Cuは1.0程度であった。これはTotal CのL/S・2.8から判断すると燃料組成のみならず、燃焼条件も原因していると考えられる。ばいじん中の成分濃度の平均値では、Total Cが2.3%、 SO_4^{2-} ・1.1%、金属ではNa・5.4%、Fe・2.3%であり、主要成分はボイラーの場合と同様であった。

○ ガス専焼石油加熱炉

ガス専焼炉のばいじん濃度は、他の燃焼施設に比べて低い値であった。ばいじん中の成分濃度はTotal Cが5%、金属成分ではFeが8及び1.6%、K、Ca、V、Niが1～2%又はそれ以下の濃度であった。また蛍光X線分析では正確な分析値は得られなかったが、Sが10～40%程度占めると思われる。

3) 鉄鋼業関連施設

焼結炉、コークス炉、高炉熱風炉、キューボラ各1施設ずつ調査した。(表2-3)

○ 焼結炉

排煙脱硫装置が設置され、排ガスを洗浄しているために、脱硫装置設置ボイラーの場合と同様に、ばいじんの SO_4^{2-} は4.1%と主成分であり、またTotal Cは3.4%であった。特徴的な点は原料由来成分と思われるK、Ca、Fe、Cl⁻が高濃度であったことである。

○ コークス炉

コークスガス、高炉ガスを主熱料にしており、ばいじん中の成分濃度は、 NH_4^+ が1.4%、 SO_4^{2-} が6.3%と水溶性成分で8.0%を占め、Total Cは1.2%であった。金属成分は2%程度と占める割合は低かった。

○ 高炉熱風炉

高炉ガスを主熱料としており、ばいじん中の成分濃度は、 NH_4^+ が4%、 SO_4^{2-} が4.2%、Total Cが9.5%であった。金属成分ではFeが5%程度であった。他の成分は低濃度であった。コークス炉、高炉熱風炉は鉄鋼業の施設では直接原料の影響を受けにくい施設である。

○ キューボラ

キューボラから発生するばいじんは燃料ばかりでなく、鋳型材など原材料によるものも含まれる。成分濃度では、 SO_4^{2-} が0.5%であり、他の鉄鋼業関連施設が4.1～6.5%であったの比べて極めて少ない値であった。Total Cは2%、金属成分では、Feが9.6%、Znが3.7%、Na、Al、K、Caが1%程度であった。

4) セメント焼成炉

燃料には石炭のみを用いており、生じた燃焼灰をそのままセメントの原料にしている。ばいじんのほとんどはセメントの成分と思われ、Caが27%で主成分であり、Na, Al, K, Fe, Total C, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻がそれぞれ数%の濃度であった。Total Cはorg CがほとんどでCO₃塩由来であった。⁴⁾ Caの濃度は、ポルトランドセメントのCa含有率約50%に比べると低い値であった。(表2-3)

表2-3 鉄鋼業、窯業施設から排出されるばいじんの成分組成

成分	単位	焼結炉	キューボラ	セメント焼成炉	ガラス熔融炉	
		排脱			幾何平均	最小-最大
		幾何平均	幾何平均	幾何平均	幾何平均	幾何平均
ばいじん	g/m ³	0.004 (1)	0.005 (1)	0.017 (1)	0.015 (2)	0.003, 0.074
Na	%	2.5 (1)	0.1 (1)	1.7 (1)	19 (1)	-
Al	"	0.27 (1)	1.0 (1)	1.8 (1)	0.046 (1)	-
K	"	18 (1)	0.91 (1)	3.1 (1)	4.7 (2)	4.0, 5.5
Ca	"	2.0 (1)	1.1 (1)	27 (1)	0.47 (2)	0.16, 1.4
Ti	μg/g	-	-	1700 (1)	-	-
V	"	50 (1)	-	130 (1)	300 (2)	110, 820
Cr	"	90 (1)	-	380 (1)	770 (2)	400, 1500
Mn	"	620 (1)	3800 (1)	730 (1)	120 (1)	-
Fe	"	43000 (1)	96000 (1)	32000 (1)	2700 (2)	1000, 7100
Ni	"	-	10 (1)	80 (1)	330 (2)	160, 700
Cu	"	720 (1)	90 (1)	160 (1)	240 (1)	-
Zn	"	540 (1)	37000 (1)	610 (1)	400 (2)	280, 560
Se	"	350 (1)	-	-	270 (1)	-
Br	"	640 (1)	60 (1)	310 (1)	-	-
Pb	"	5500 (1)	360 (1)	610 (1)	4200 (2)	2500, 7000
org C	%	2.6 (1)	1.1 (1)	7.5 (1)	0.52 (1)	
ele C	"	0.84 (1)	0.83 (1)	1.2 (1)	0.03 (1)	
Total C	"	3.4 (1)	1.9 (1)	8.7 (1)	0.56 (1)	
NH ₄ ⁺	%	0.57 (1)	-	0.043 (1)	0.15 (1)	
Cl ⁻	"	3.9 (1)	-	1.0 (1)	-	
NO ₃ ⁻	"	-	-	1.3 (1)	-	
SO ₄ ²⁻	"	4.1 (1)	0.53 (1)	3.4 (1)	6.8 (1)	

5) ガラス熔融炉

2施設とも飲料水や食品用のビン製造施設で、熔融タンクからの放出ガス、燃焼ガス共に同一煙道から排出されている。ばいじん中の金属成分濃度は、Naが19%、Kが4.7%であり、これは原料から由来したと思われる。またSO₄²⁻は6.8%と主成分であり、これは消泡剤として用いられている硫酸塩によるものと思われる。(表2-3)

6) 焼却炉

焼却炉の調査は、清掃工場の都市ゴミ焼却炉、事業所付属焼却炉、産廃焼却炉について行った。(表2-4表)

表 2 - 4 焼却炉から排出されるばいじんの成分組成

成分	単位	都市ゴミ焼却炉		事業所付属 焼却炉	産廃ゴミ焼却炉	
		幾何平均	最小-最大	幾何平均	幾何平均	最小-最大
ばいじん	g/m^3	0.08(3)	0.030-0.186	0.059(1)	0.024(3)	0.005-0.105
Na	%	11(3)	7.8-16	6.8(1)	17(3)	16-18
Al	"	0.67(3)	0.17-2.9	-	0.084(1)	-
K	"	16(3)	15-18	9(1)	0.93(3)	0.11-46
Ca	"	3.9(3)	0.54-12	0.73(1)	0.93(3)	0.18-40
Ti	$\mu g/g$	5500(3)	100-11000	-	-	-
V	"	-	-	-	140(1)	-
Cr	"	312(3)	170-780	-	60(1)	-
Mn	"	108(2)	90-130	140(1)	28(2)	10-80
Fe	"	9200(3)	5500-12800	1100(1)	9200(3)	1100-31000
Ni	"	160(1)	-	-	2200(2)	1100-4300
Cu	"	930(3)	280-1500	-	9300(2)	700-120000
Zn	"	35000(3)	21000-50000	98000(1)	6200(3)	140-310000
Se	"	-	-	-	160(2)	80-330
Br	"	760(2)	480-1200	310(1)	1000(2)	1000-1100
Pb	"	12000(3)	12000-13000	13000(1)	690(1)	-
org C	%	1.3(3)	9100-17000	1.4(1)	1.1(3)	0.36-2.1
ele C	"	2.2(3)	4300-80000	14.5(1)	0.23(3)	0.05-0.64
Total C	"	5.9(3)	14000-97000	15.9(1)	1.3(3)	0.41-2.5
NH ₄ ⁺	%	-	-	0.049(1)	0.78(3)	0.053-18
Cl ⁻	"	30(3)	13-44	19(1)	17(3)	18-56
NO ₃ ⁻	"	-	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	"	11(3)	9-16	1.8(1)	6.5(3)	1.7-33

市立清掃工場の3施設を調査した。一施設のみHCl対策としてCa(OH)₂の投入を行っており、また他の一施設は水洗浄をしていた。浄化装置の違いや地域によるゴミ質の差からくるばいじん組成の相違が考えられたが、実際には、L/Sの大きいのは、Ti・10、Ca・20、Al・1.7であり、他のほとんどの成分は1桁以内で大きな相違はなかった。成分濃度の平均値ではNa、K、Cl⁻、SO₄²⁻が10%以上の高濃度であった。

○ 事業所付属焼却炉

主に書類等を焼却物とするバッチ炉であった。ばいじん成分濃度では、都市ゴミ焼却炉の場合と比べTotal C、Znが3倍程度高く、SO₄²⁻は逆に1/5以下の値であった。

○ 産廃焼却炉

洗剤、石油化学、食品工場の施設を調査対象とした。焼却物は産業廃棄物、汚泥等と異なるため、ばいじん中の成分濃度はほとんどの成分で一桁以上の違いを示していた。

4.2 他報告との比較

1) 金属成分

5) KowalczykらはWashington D.Cにおける浮遊粒子状物質の発生源として、土壌、海塩、石油燃焼、石炭燃焼、自動車、廃棄物焼却の6種を上げ、調査結果に基づいて発生源の粒子状物質の元素組成表を求めている。組成は各発生源に特徴的な元素を指標とし、その濃度に対する他元素の濃度比で表わしている。それによると、石油燃焼起源粒子にはVを、廃棄物焼却起源粒子にはZnを指標元素としている。これと同様な形式で真空らの報告もある。表3にそれらの報告で与えられた濃度比と、本調査で得られた濃度比の比較を示した。比較はボイラー、都市ゴミ焼却炉について行った。石油加熱炉のばいじんは、ボイラー同様に、ほとんど燃料に依存するのでまとめて扱った。

表3 ボイラー、石油加熱炉及び焼却炉から排出されるばいじん中の元素濃度比

元 素	ボイラー、石油加熱炉							焼 却 炉		
	重油 専 焼	重油,ガ ス混焼	C重油専 焼 排煙脱硫	真空ら Heavy oil A.B.C. Combustion	Kowalczyk et al oil Combustion	ミナス 重 油	真空ら, oil Combustion oil from Indonesia	都 市 ゴ ミ	真空ら Municipal refuse	Kowalczyk et al Refuse Combustion
Na	95	22	49	(11)	(0.53)	89	(34)	32	(46)	(0.68)
Al	0.75	0.68	0.096	(0.25)	(0.018)	2.9	(8.1)	0.53	(0.16)	(0.12)
S	-	-	-	(11)	(-)	-	(120)	-	(50)	(-)
Cl	-	-	-	(0.20)	(0.53)	-	(15)	-	(10)	(1.7)
K	0.70	0.59	0.016	(0.052)	(0.019)	0.97	(3.2)	5	(7.7)	(-)
Ca	2.9	6.3	0.048	(0.10)	(0.35)	3.0	(13)	2.5	(0.42)	(0.14)
Sc	-	-	-	(8.7×10^{-6})	(8.0×10^{-6})	-	(0.00067)	-	(1.8×10^{-5})	(1.1×10^{-5})
Ti	0.24	0.96	0.0041	(0.036)	(0.0011)	0.35	(2.8)	0.18	(0.035)	(0.020)
V	=1.0	=1.0	=1.0	(=1.0)	(=1.0)	=1.0	(=1.0)	-	(0.0010)	(0.00026)
Cr	2.5	2.7	0.0008	(0.023)	(0.0026)	0.21	(0.62)	0.015	(0.033)	(0.0041)
Mn	0.13	0.26	0.014	(0.0070)	(0.0043)	0.077	(0.33)	0.0025	(0.013)	(0.0061)
Fe	22	14	0.37	(0.52)	(0.12)	11	(15)	0.33	(0.23)	(0.0054)
CO	-	-	-	(0.0033)	(0.0070)	-	(1.1)	-	(0.00081)	(5.5×10^{-5})
Ni	1.3	7.3	0.50	(0.55)	(0.17)	14	(35)	0.0032	(-)	(0.0013)
Cu	0.098	0.24	0.089	(-)	(0.035)	0.37	(-)	0.042	(0.14)	(0.013)
Zn	0.20	0.88	0.020	(0.049)	(0.070)	1.32	(2.0)	=1.0	(=1.0)	(=1.0)
As	-	-	-	(0.0026)	(0.0012)	-	(0.38)	-	(0.0058)	(0.0020)
Se	-	-	0.0087	(-)	(-)	-	(-)	-	(-)	(-)
Br	-	0.073	-	(0.0014)	(0.0023)	-	(0.47)	0.018	(0.032)	(0.013)
Rb	-	-	-	(-)	(-)	-	(-)	-	(0.010)	(-)
Ag	-	-	-	(-)	(-)	-	(-)	-	(0.0058)	(-)
Sb	-	-	-	(0.00097)	(0.00030)	-	(0.044)	-	(0.023)	(0.018)
Cs	-	-	-	(-)	(-)	-	(-)	-	(0.00046)	(-)
Ba	-	-	-	(0.082)	(0.083)	-	(-)	-	(-)	(0.0058)
La	-	-	-	(-)	(0.00070)	-	(-)	-	(-)	(3.1×10^{-5})
Pb	-	0.24	0.0042	(0.061)	(0.017)	0.13	(5.7)	0.37	(0.65)	(0.68)

石油熱焼施設の場合はV、焼却炉の場合はZnを基準とする。報告値は()内に表わす。

表3から、C重油専焼炉（排煙脱硫設置）のばいじん成分の濃度比は、報告値とほぼ同様な値であった。Naの値が高いのは脱硫による影響と思われる。重油専焼炉と重油ガス混焼炉の値は両者はほぼ同様な値であったが、真室やKowalczykらの報告値よりかなり高い値であった。これらの施設は主に副生油や低イオウ重油等の混焼をしており、燃料組成は報告値の場合とは異なっていると思われ、特にミナス系の重油のブレンド、またはそれに近い組成の重油の燃焼が推測される。

ミナス重油燃焼によるばいじんでは、真室らの報告値と比べ、Ti、Pb、は低い値を示すが他の成分では大きな相違はなかった。

都市ゴミ焼却によるばいじんでは、Kowalczykらの報告値と比べ、Ca、Ti、Feが高い値を、真室らの報告と比べ、Ca、Tiが高い値を示しており、他の成分では大きな相違はなかった。

2) 炭素成分

ばいじん中の炭素成分についての調査報告は少なく、近年若干の報告があるにすぎない。本調査結果との比較を表4に示した。ほとんどの石油燃焼施設のばいじんでは、Total Cは40~100%を占め主成分となっており、またTotal Cのうちでele Cの占める割合は90%以上であり他の報告とほぼ同様な傾向であった。排煙脱流設置ボイラーにおけるばいじん中のTotal Cの濃度は洗浄状態により若干のバラツキはあるが、0.12%~1.3%と低くなっていた。

表4 ばいじん中の炭素成分

%

	Total C (ele C/Total C)	安田ら ⁷⁾	飯豊ら ⁸⁾
ボイラー、石油加熱炉	6.8 ~ 10.2 (95.2)	67.6 (99.4)	66.9 (88)
排煙脱硫設置ボイラー	0.12~13.0 (64.5)	-	-
都市ゴミ焼却炉	1.3 ~ 9.6 (59.7)	4.1 (93)	-
産廃焼却炉	0.41~ 2.5 (17.9)	3.7~46.4 (90)	11.5 (63)

都市ゴミ焼却炉からのばいじん中のTotal C 濃度は1～10%と安田らの報告とほぼ同様⁷⁾であった。産廃焼却炉の場合では0.4～2.5%、同報告と比べ低い値であった。産廃焼却炉は各施設により焼却物、燃焼方法、洗浄方法が異なる事によると思われる。

次にele C と org C の濃度について見ると、ele C 濃度は各施設により1%以下から90%以上のバラツキが見られた。この傾向は同種類の施設においても認められた。これはばいじん自体が燃焼により生成されるため、燃焼物や燃焼施設の違い、また燃焼条件の違いによるものと思われる。一方org C は施設の種類にあまり関係なく、数%又はそれ以下の濃度であった。これは炉内においてorg C はガス化し燃焼し易いこと、またばいじん捕集位置(煙道内)も高温であるためorg C はガス化していることなどによるものと考えられる。(表4)

4.3 大気浮遊粒子状物質に対する元素濃度比

一般に粒子状物質等の特徴付ける方法として、①Enrichment Factor (濃縮係数)を用いる方法、②ある指標元素を選定し、その元素濃度を基準にして種々の元素の濃度比を用いる方法、また、③大気浮遊粒子状物質に対する元素濃度比による方法が用いられている。本報告では③の方法により、各発生源から排出されるばいじんの特徴を表わすと思われる成分について検討した。濃度比は次式によって求めた。

$$C_R = \frac{C_{Dust}}{C_{Ap}}$$

C_R : 濃度比

C_{Dust} : ばいじん中の成分濃度

C_{Ap} : 大気浮遊粒子状物質中の成分濃度

C_R 値は施設から排出されるばいじんの特徴を示すもので、環境大気中の浮遊粒子状物質が種々の発生源からの影響を受けていることを前提とすると、ある発生源からのばいじん中の成分 i の C_R 値が1よりかなり大きいということは、成分 i がそのばいじんにおいては特徴的であることを意味する。従って成分 i をその発生源の指標成分とみなすことができる。しかし、成分 i の浮遊粒子状物質への影響度はばいじんの総排出量にも係わることであり、 C_R 値だけで影響度の大小の判断はできない。表5に各種類別発生源から排出されたばいじんの成分濃度及び C_R 値を示した。この成分濃度は各施設から排出されるばいじんの単位時間当りの排出量及び成分濃度から加重平均して求めたものである。また大気浮遊粒子状物質濃度は、田島測定所において、サイクロンローボリュームエアサンプラーにより得られた試料から求めた昭和57年次の平均値である。

重油・ガス燃焼ボイラー及び石油加熱炉からのばいじんは、V、Ni について高い C_R 値を示し、排煙脱硫設置ボイラーは、V、Ni ばかりでなく、 SO_4^{2-} も高い C_R 値を示し、燃料及び処理の特徴を表わしていた。鉄鋼業では、K、Se の C_R 値が高い値を示していた。真室らが求めた製鋼用電気炉、キューボラ等の C_R 値によると、電気炉ではCr、Mn、Fe、Ni、Znが

9.4～17, またキューボラではMnが38, Feが9.4と極めて大きくなる事を示している。一般に鉄鋼業由来成分の指標にはMnが用いられている。今回の調査結果が真室らの報告と異った理由として、焼結炉からのばいじんの負荷が大きいこと、また、調査対象施設として年間ばいじん排出量の大きい施設を選択したため、電気炉、高炉等の鉄鋼関連施設を測定対象とされなかった事などが上げられる。

セメント焼成炉ではCa, ガラス溶融炉ではNa, K, Cr, Se, SO_4^{2-} , 焼却炉ではNa, K, Ca, Zn, Pb, Cl^- のCR値が高く各発生源の原材料の特徴をよく表わしている。

表5 発生源種類別ばいじん成分濃度及び浮遊粒子状物質に対する成分濃度比

($\mu g/g$)

成分	重油-ガス 燃焼ボイラー		COボイラー		排煙脱硫 設置ボイラー		石油加熱炉		鉄鋼業		セメント 焼成炉		ガラス溶融炉		焼却炉		SPM 57年平均 出島 CAP
	CDUST	CR	CDUST	CR	CDUST	CR	CDUST	CR	CDUST	CR	CDUST	CR	CDUST	CR	CDUST	CR	
Na	39000(1.4)		8200(0.30)		29000(1.1)		14000(0.52)		19000(0.70)		17000(0.63)		180000(6.7)		110000(4.1)		27000
Al	1200(0.075)		190000(12)		220(0.014)		480(0.030)		3500(0.22)		18000(1.13)		430(0.027)		9700(0.61)		16000
K	850(0.035)		420(0.018)		150(0.006)		1500(0.063)		130000(5.4)		31000(1.3)		54000(2.3)		150000(6.3)		24000
Ca	4300(0.17)		1100(0.042)		540(0.021)		13000(0.50)		16000(0.62)		270000(10)		2500(0.096)		87000(3.3)		26000
Ti	830(0.21)		10000(5.6)		15(0.008)		2400(1.3)		11(0.006)		1700(0.94)		(-)		2600(1.4)		1800
V	1400(2.9)		(-)		17000(35)		1600(3.3)		45(0.094)		130(0.27)		770(1.6)		2(0.004)		480
Cr	47(0.10)		50(0.11)		(-)		310(0.67)		100(0.22)		380(0.83)		1400(3.0)		320(0.70)		460
Mn	58(0.028)		(-)		110(0.05)		140(0.067)		710(0.34)		730(0.35)		9(0.004)		94(0.045)		2100
Fe	13000(0.39)		5400(0.16)		2900(0.088)		17000(0.52)		41000(1.2)		32000(0.97)		1500(0.045)		11000(0.33)		33000
Ni	12000(3.6)		280(0.85)		4100(1.2)		9100(2.7)		4(0.012)		80(0.24)		200(0.61)		130(0.39)		330
Cu	170(0.055)		30(0.010)		200(0.065)		92(0.030)		560(0.18)		160(0.052)		220(0.071)		4400(1.4)		3100
Zn	1200(0.14)		(-)		150(0.018)		2000(0.24)		2500(0.30)		610(0.073)		300(0.036)		44000(5.3)		8400
Se	(-)		(-)		13(0.34)		(-)		280(7.4)		(-)		250(6.6)		4(0.11)		38
Br	(-)		(-)		(-)		63(0.085)		470(0.64)		310(0.42)		(-)		470(0.64)		740
Pb	240(0.10)		(-)		38(0.016)		110(0.047)		4100(1.7)		610(0.25)		6700(2.8)		11000(4.6)		2400
org C	23000		2800		6300		34000		27000		75000		5200		12000		-
ele C	560000		1000		18000		660000		23000		12000		300		28000		-
NH ₄ ⁺	4000(0.10)		610(0.015)		1400(0.035)		240(0.006)		29000(0.73)		(-)		1500(0.038)		1800(0.043)		40000
Cl ⁻	(-)		(-)		(-)		(-)		29000(1.4)		10000(0.48)		(-)		350000(1.7)		21000
NO ₃ ⁻	(-)		(-)		(-)		(-)		(-)		13000(0.26)		(-)		1600(0.032)		50000
SO ₄ ²⁻	160000(1.0)		13000(0.084)		720000(4.7)		86000(0.56)		420000(2.7)		42000(0.22)		680000(4.4)		130000(0.84)		154000

5. まとめ

本調査結果において分析した成分からはばいじん組成の80～90%を説明することができた。発生源の種類別にまとめたばいじん組成をみると、ボイラーと石油加熱炉のばいじんは石油系燃料に起因するものであり、両者とも炭素分が60～70%を占め、金属及び水溶性成分にも大きな相違はみられなかった。排煙脱硫設置ボイラー、ガラス熔融炉においては、水溶性成分が70%を占め、炭素成分は数%程度であった。また鉄鋼業、焼却炉では水溶性成分がほぼ50%、炭素成分が4～5%であった。

本調査において、各種の発生源施設の調査を行ったが、鉄鋼業についてはその業種を代表する指標成分を十分に把握できなかった。今後各発生源の環境大気への寄与を評価するには、各業種を代表する施設を調査対象とすること、また煙突ばかりでなく、建屋や施設及び堆積場等から直接放出されるばいじんについての調査を行うことも必要と思われる。また、今回は、Si、S、Cl等については考察することができなかったが、ばいじん中の含有率が高い事が予想され、精度良い測定値を得る事が必要である。

文 献

- 1) 真室哲雄, 溝畑 明, 久保田寅英: 都市廃棄物焼却炉より放出される浮遊粒子の元素組成, 大気汚染学会誌, 14(5), 190-196 (1979)
- 2) 中村清治, 松尾清孝, 柴田幸雄, 井上俊明, 黒沢芳則, 市橋正之: 原子吸光法による固定発生源ダスト中の金属の定量における湿式分解抽出法の研究, 第24回大気汚染学会講演要旨集, 576 (1983)
- 3) 溝畑 明, 真室哲雄: エネルギー分散型蛍光X線分析法による大気浮遊塵の多元素分析, *Radioisotopes*, 23, 443 (1974)
- 4) 林 久緒, 井上康明, 早坂孝夫, 黒沢芳則: CHN計を用いた浮遊粉じん中のカーボン測定について, 第24回大気汚染学会講演要旨集, 349 (1983)
- 5) G.S. Kowalczyk, C.E. Choquette and G.E. Gordon: Chemical Element Balances and Identification of Air Pollution Sources in Washington, D.C., *Envir Sci. Technol.*, 12, 1143 (1978)
- 6) 真室哲雄, 溝畑 明, 久保田寅英: ボイラーより放出される浮遊粒子の元素組成, 大気汚染学会誌, 14(7), 296-303 (1979)
- 7) 安田憲二, 大塚幸雄, 金子幹宏: 固定発生源ダスト中の炭素系成分について, 第25回大気汚染学会講演要旨集, 610 (1984)
- 8) 飯豊修司: 固定発生源から排出されるダスト中の粒子状炭素, 同書, 600,
- 9) 井上俊明, 柴田幸雄, 松尾清孝, 林 久緒, 黒沢芳則, 中村清治: 固定発生源から排出されるばいじんの成分組成について, 同書, 613,