

燃焼プロセスから発生する微粒子の環境管理

研究代表者

Jost O.L. Wendt (アリゾナ大学：米国)

共同研究者

成瀬 一郎 (豊橋技術科学大学：日本)

Klaus R.G. Hein (シュツットガルト大学：ドイツ)

宮前 茂広 (石川島播磨重工業：日本)

研究期間：1998年4月～2001年3月

研究概要

本国際共同研究の目的は、燃焼起源の無機微粒子に関する包括的環境管理を目指す工学的手法の開発および排出された無機微粒子がもたらす生態環境影響と燃焼条件や燃料種との関係の究明である。前者に関しては、温度条件、燃料条件、燃焼装置等を広範に変化させて実施し、各種微量金属成分を含む微粒子の生成機構等を明らかにするとともに、炉内へ各種捕捉剤を添加して放出した微量金属成分を含む微粒子を捕捉するという制御技術に関しても検討した。さらに、実機の各種燃焼プロセスにおいて排出する微粒子の計測を実際に行い、基礎研究で得られた結果と比較して、実機燃焼プロセスで生じている微粒子生成機構を明確にした。一方、後者に関しては、肺細胞に対する微粒子の影響を *in-vivo* および *in-vitro* 試験によって実施し、微粒子による生態影響を評価するためには、さらに詳細な機構解明を行った上で、適切な環境影響評価を行う必要があることを示唆した。

緒言

近年、環境問題の一つとして、大気中の微粒子 (PM: Particulate Matter) が及ぼす生態影響に関する関心が高まっており、PM の短期暴露試験による健康影響などの研究が注目されつつある。現在、これらの研究によって得られた成果に基づいて、米国では、 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微粒子排出量 ($\text{PM}_{2.5}$) を規制する動きがある。このような規制が検討されている理由は、微粒子中に含有している Cu、Fe、V、Ni、Zn のような遷移金属の溶出や微粒子自身が有する酸性度によって、生態系へ悪影響を与える可能性があるという結果が起因している。なお、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子も何らかの因子によって、生態へ影響を及ぼす可能性も指摘されている。このような微粒子は、微粉炭、廃油、バイオマス、一般および廃棄物燃焼時に発生しており、その生成挙動は、このような燃料種の影響を受ける他、燃焼装置の種類、温度、操作条件等、多くの因子に支配されており、未だ解明されていない。

そこで、本国際共同研究では、各種燃焼プロセスから生成するこのような微粒子の生態影響評価を行うとともに、このような微粒子の生成現象を支配する機構を明確にした上で、燃焼プロセスにおいて微粒子の生成を制御・管理するための新しい燃焼技術開発の構築を主目的とする。本国際共同研究の概要を図1に纏めて示す。本研究は、燃焼工学と医学分野である毒物学との融合研究であることを特徴としている。具体的な研究内容は、肺細胞による *in-vitro* 実験およびマウスによる *in-vivo* 実験による生態影響評価とその機構解明に関する研究 (アリゾナ大学)、各種微量金属化合物の基礎蒸発特性とそのような微量金属を含有する微粒子の炉内制御技術に関する基礎研究 (豊橋技術科学大学)、実機の燃焼挙動を模擬できる燃焼炉による微粒子炉内制御に関する反応機構解明 (アリゾナ大学)、ベンチスケールの固体燃焼ボイラから排出される微粒子計測 (シュツットガルト大学) ならびに実際に各種固体燃焼装置実機における微粒子計測とその組成分析 (石川島播磨重工業) 等である。なお、生態影響評価に供する微粒子試料は、各研究グループが有する燃焼炉から採取した試料を実際に評価した。

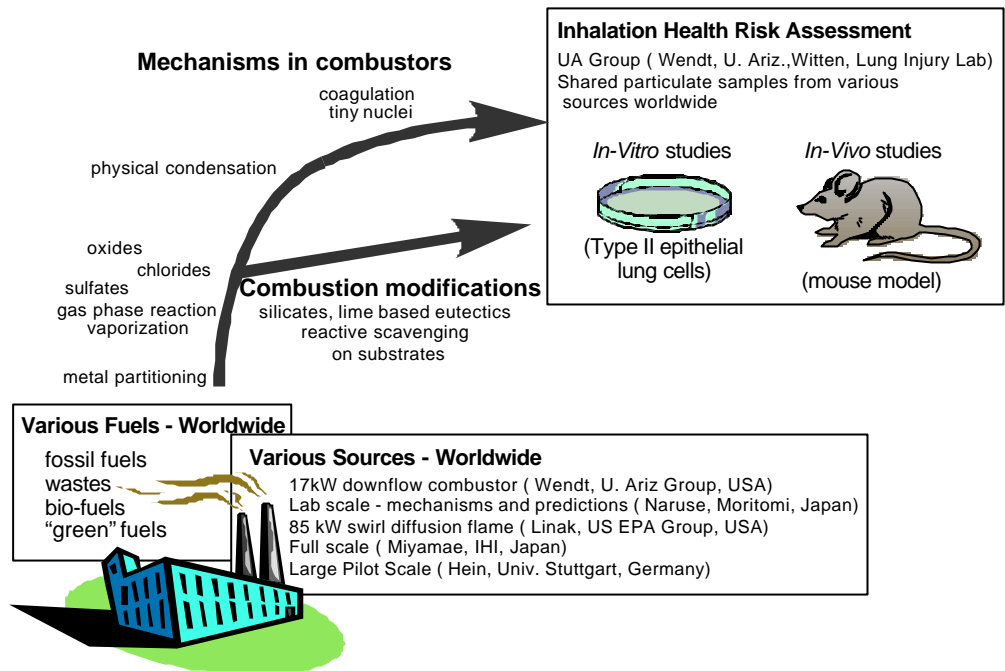


図1 本国際共同研究の概要

各グループの具体的な役割は、以下の通りである。

アリゾナ大学は、上述の微粒子に関する生態影響を行うとともに、採取した微粒子の供給システムの開発、微粉炭燃焼条件における微量金属化合物の生成機構解明、カオリンのような捕捉剤による微量金属の炉内吸収速度に対する反応工学的検討等を実施した。

豊橋技術科学大学は、熱天秤による各種微量金属化合物の蒸発特性、各種捕捉剤による微量金属化合物の吸収特性、化学平衡計算による得られた実験結果の検証と吸収特性に関する化学反応機構の解明等を行った。とりわけ、本グループでは、流動層燃焼条件である比較的低温領域での挙動解明を担当した。

シュットガルト大学は、実機燃焼ボイラに近いベンチ規模の微粉炭燃焼炉やストーカー炉を用いて、石炭と下水汚泥あるいは都市ごみ固形燃料 (RDF: Refuse Derived Fuel) の混焼実験およびバイオマス燃焼実験を行い、排ガス中微粒子の採取とその粒径分布測定、組成分析等を実施した。なお、採取した微粒子の一部は、アリゾナ大学における生態影響評価実験の試料として供された。

石川島播磨重工業は、実際に実用化されている各種燃焼炉から排出される微粒子の採取とその各種分析を行い、同様に得られた微粒子試料に関しては、生態影響評価実験に使用された。対象とした実機燃焼炉は、微粉炭ボイラ、一般廃棄物焼却炉、都市ごみ熱分解ガス化溶融炉の3種類である。

各研究グループとともに、採取した微粒子の粒径分布測定に際しては、大気圧アンダーセンサンプラー、低圧インパクター、電気計測式低圧インパクターという同様の計測装置を使用しており、得られた各データが、相互に比較可能にするため、採取条件等を一致させた。よって、得られたデータは、燃焼装置、燃料種、操作条件等の差異に左右されない同一視できる貴重なデータを得ることができた。

最終報告書では、各種微量金属化合物の基礎蒸発特性の解明、微量金属化合物の排出制御を目的とした捕捉剤添加による基礎吸収特性の解明、化学平衡計算による化学的側面からの機構解明、微粒子排出特性に及ぼす燃焼装置の影響、生態影響評価実験に対する方法論の開発、実際の燃焼場における捕捉剤による吸収実験とその反応工学的機構解明、ベンチ規模の燃焼炉から排出される微粒子の採取・計測、実機燃焼炉から排出される微粒子の採取・計測、

採取された微粒子による *in-vivo* および *in-vitro* 実験による生態影響評価とその機構解明に関する各成果を纏めている。

1. 広範な条件における各種微量金属化合物の基礎蒸発特性

本研究では、Pb、Cd および Cr の各種化合物の基礎蒸発特性について実験的に解明を行った。実験条件は、流動層燃焼あるいはガス化の操作温度を対象として、蒸発特性に及ぼす温度および反応雰囲気の影響を、熱天秤を用いて実験した。また、別途、各化合物の化学平衡計算も実施し、得られた実験結果との比較も行った。

図2は、燃焼排ガス雰囲気において、温度を変化させた場合の各化合物の残存率を示している。また、表1は、実験で設定した反応ガスの組成を纏めたものである。その各ガス組成を流入させて、Pb化合物の残存特性を実験した結果が図3である。両図より、蒸発特性は、同一金属元素であってもその化合物に依存し、基本的には、融点の低い化合物程蒸発し易い傾向にある。また、多くの金属が、塩化物化することにより、蒸発し易くなってしまふ。反応雰囲気に SO₂ が共存する場合、蒸発を抑止させる効果がある。反応雰囲気が還元雰囲気の場合、酸化雰囲気と異なる傾向を示す金属があり、その一つがCdである。Cd はどの化合物形態であっても、還元されて金属 Cd が形成し、蒸発し易くなる。得られた基礎蒸発実験結果は、化学平衡計算によるそれと良く一致した。

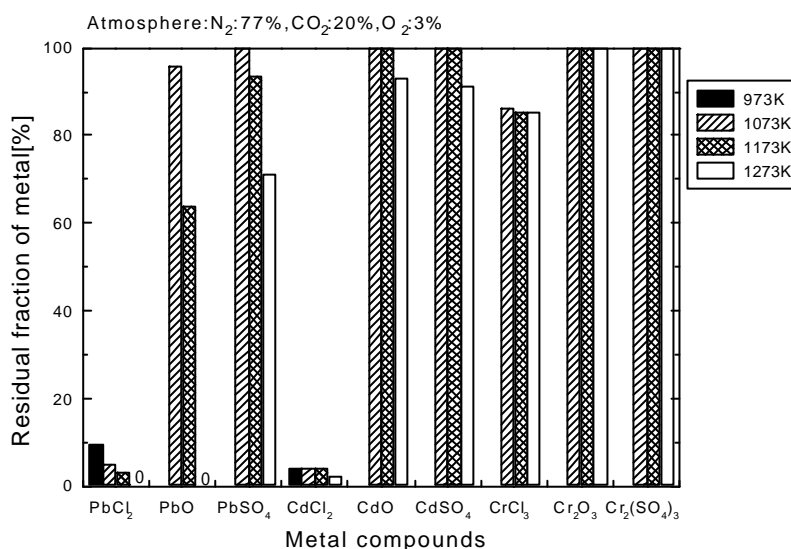


図2 各種金属化合物の蒸発特性に及ぼす温度の影響

表1 使用した反応ガスの組成

Case	Name	Compositions (vol.%)
Case 1	Inert gas	N ₂ : 100%
Case 2	Air	N ₂ : 79%, O ₂ : 21%
Case 3	Simulated exhaust gas	N ₂ : 77%, O ₂ : 3%, CO ₂ : 20%
Case 4	Simulated exhaust gas + SO ₂	N ₂ : 77%, O ₂ : 3%, CO ₂ : 20%, SO ₂ : 400ppm
Case 5	Simulated exhaust gas + HCl	N ₂ : 77%, O ₂ : 3%, CO ₂ : 20%, HCl: 400ppm
Case 6	Simulated exhaust gas + SO ₂ + HCl	N ₂ : 77%, O ₂ : 3%, CO ₂ : 20%, SO ₂ : 400ppm, HCl: 400ppm
Case 7	Reducing gas	N ₂ : 84.1%, H ₂ : 1%, CO ₂ : 12.9%, CO: 2%

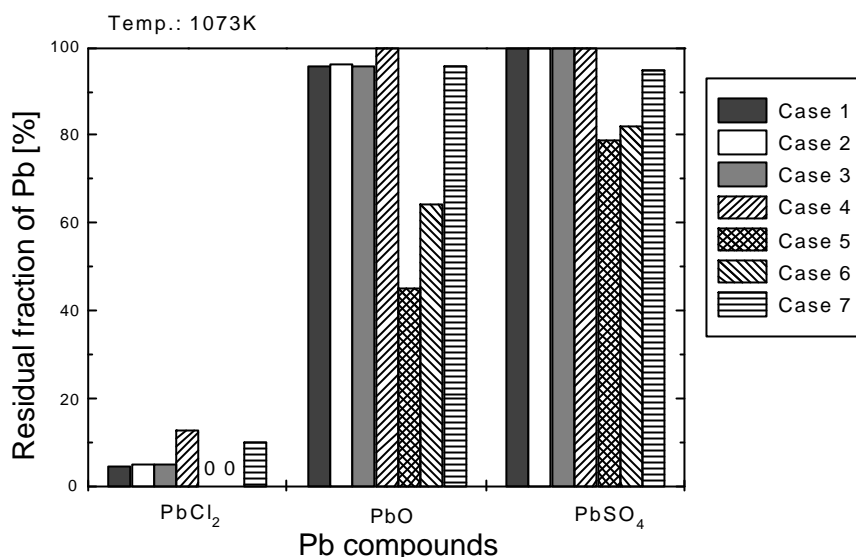


図3 各種反応雰囲気における Pb 化合物の蒸発特性

2. 捕捉剤による鉛およびカドミウム化合物の基礎吸収特性

本章では、前章で蒸発し易い金属化合物であった Pb と Cd の塩化物を対象として、そこへ微量の各種捕捉剤を添加し、高温条件における捕捉剤による吸収特性の基礎実験を行った。実験は、熱天秤を用い、対象温度は 1073~1273K とした。使用した捕捉剤は 7 種であり、その組成を表 2 に示す。捕捉剤は、シリカアルミナ系のアルミナ、シリカ、カオリンおよびゼオライト、カルシウム系の石灰石、ホタテ貝殻およびアパタイトである。

表 2 使用した捕捉剤の組成[wt%]と平均粒径 [μm]

Sorbents	Alumina	Silica	Kaolin(Korea)	Zeolite	Limestone	Scallop	Apatite
Formula	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	NaAlSi ₃ O ₁₂ ·3H ₂ O	CaCO ₃	CaCO ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂
SiO ₂	0.02	99.80	46.66	70.61	0.1	0.03	--
Al ₂ O ₃	99.6	0.01	36.77	10.50	--	0.024	--
Fe ₂ O ₃	0.01	0.008	0.86	--	0.02	0.012	--
CaO	--	--	1.71	4.31	55.5	53.07	--
MgO	--	--	0.41	--	0.3	0.22	--
Na (ppm)	--	--	6160	8300	--	7400	--
K (ppm)	--	--	3485	19000	--	990	--
Ca ₃ (PO ₄) ₂	--	--	--	--	--	--	98.9
Mean d _p	2.45	5.72	6.61	10.96	6.16	19.37	8.80

以上の各種捕捉剤を金属塩化物とモル比で 1:1 で物理混合し吸収実験を行った。実験結果の一例として、塩化鉛と各種捕捉剤を添加した場合の 1073K、空気雰囲気における残存率の結果を図 4 に示す。本図より、シリカアルミナ系のカオリンやゼオライトに捕捉効果が認められる。生成物の X 線回折分析より、シリカアルミナと Pb との化合物が検出され、これらの化合物と Pb は化学的に結合していることが明らかになった。しかし、HCl 存在下で同様な実験を行ったところ、吸収率は減少する傾向にあった。一方、カルシウム系捕捉剤の場合、金属のみならず塩素も捕捉していた。純粋なアルミナおよびシリカに関しては、捕捉効果は低くなっている。なお、還元雰囲気と同様の捕捉実験を行ったところ、酸化雰囲気に比べて、捕捉効果は低減した。

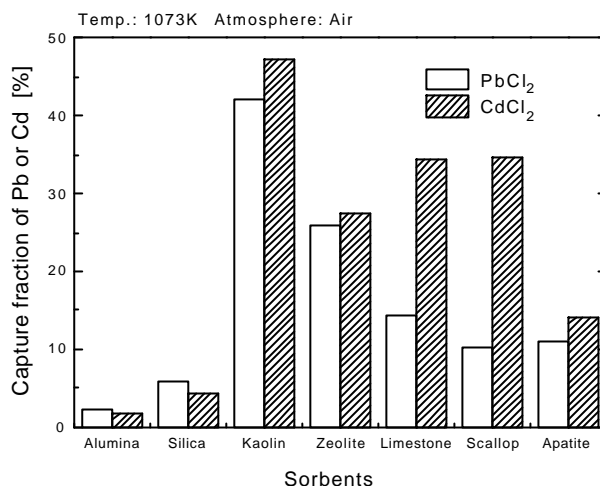


図4 7種の捕捉剤による塩化鉛の捕捉効果 (1073K、空気雰囲気)

3. ダウンフロー燃焼炉における微量金属化合物の捕捉特性

本章では、実際の石炭燃焼条件において、AsおよびSeに着目し、それらがガス相あるいは固相へどのような割合で分配されるかを実験的に検討し、その支配因子を究明して、分配機構を提案した。また、上述の研究で有効であったカオリンあるいは消石灰を炉内へ実際に添加し、実際の燃焼条件における捕捉特性の検討も行った。また、HgとCrについても同様な検討を行った。さらに、微量金属が複合して存在する場合(PbとCd)の捕捉剤による吸収特性も実験的に明らかにした。図5および6に、PbおよびCd共存系の燃焼場へカオリンを捕捉剤として添加した場合のPbおよびCdを含む微粒子の粒径分布をそれぞれ示す。両図より、共存系であってもカオリンは両金属を捕捉している。なお、消石灰を添加した場合でも同様な結果を得た。

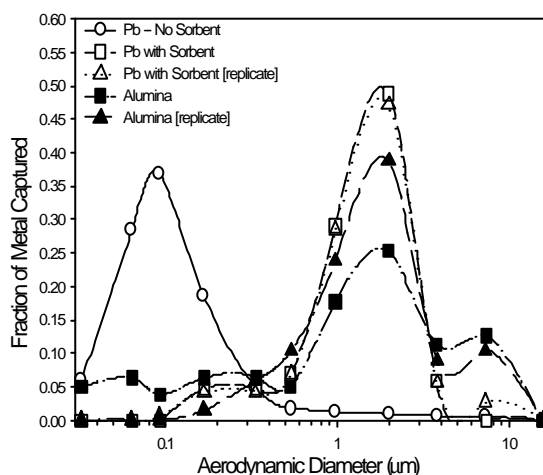


図5 PbとCd共存系におけるカオリンによるPbの捕捉効果

4. ダウンフロー燃焼炉によるカオリンによるPb吸収速度に関する反応速度論

本章では、実際の燃焼条件におけるカオリンによるPbの吸収速度を反応速度論に基づいて算出した。使用した燃焼炉は、長さ6mの18kW熱入力ガス燃焼炉である。実験は、都市ガス燃焼火炎中に、Pb化合物の水溶液を噴霧し、火炎内でPb化合物をすべて蒸気化させる。捕捉剤であるカオリンは、炉上部の火炎内へ供給し、微粒子の採取は、金属の露点温度以上の箇所にて採取した。採取は、窒素希釈型の水冷却プローブを用いた。実験では、Pb化合物とカオリンのモル比を変化させて、吸収効率に及ぼすモル比の影響を検討した。また、

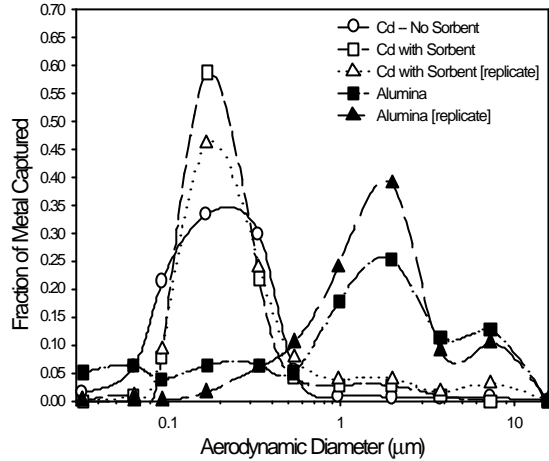
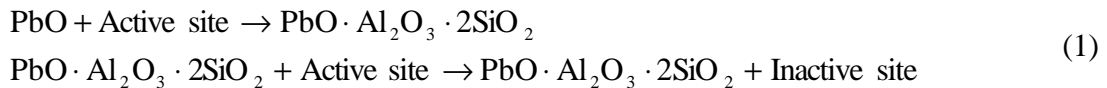


図6 PbとCd共存系におけるカオリンによるCdの捕捉効果

採取位置を変化させることにより滞留時間を変化させて、吸収速度を算出するためのデータを得た。その他、吸収効果に及ぼす塩素の共存効果についても検討した。

得られた結果より、カオリンによるPbの吸収効果は、高温になるほど、また、塩素が共存すると減少した。滞留時間を変化させて得られた結果に基づき、カオリンとPbとの反応が、次式のような反応機構で進行することを提案する。



上式のように、反応初期、カオリンはPbと反応してアルミノ珪酸鉛化合物を生成する。引き続き、この生成物とカオリンの活性点とが反応し、カオリンの活性点を不活性化する反応が生じる。1次反応を仮定して、反応速度式とその反応速度パラメータを実験結果に基づいて算出できた。その結果、初期の反応の活性化エネルギーは0であり、一方、引き続き起こる阻害反応のそれは $10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ のオーダーであった。図7に、このような反応速度パラメータによって計算した結果と実験結果とを比較して示す。同様な比較を塩素が共存する場合でも実施した結果、塩素の共存に係わらず、実験結果と計算結果とは良い一致が認められた。しかし、化学平衡計算による結果と実験結果とは異なり、実際には、化学平衡計算による塩化鉛蒸気濃度は、実験結果のそれよりも低くなっていた。

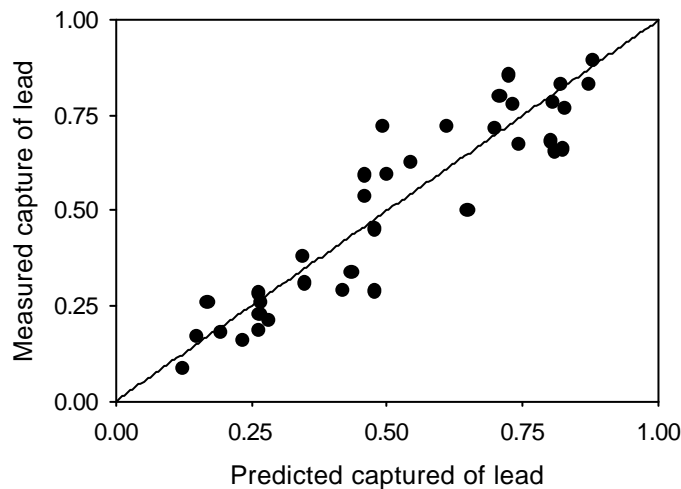


図7 カオリンによる鉛捕捉特性の実験結果と予測結果との比較

5. 汚泥燃焼場における微量金属の放出特

近年、汚泥は、第2の燃料として注目されている。実際にいくつかの燃焼ボイラで、熱入力で10%程度、混焼されている。本章では、実機に近い燃焼炉を用いて、れき青炭と汚泥との混焼実験を行い、微粒子排出特性に及ぼす混焼の効果を実験した。一般に、汚泥中の窒素分は石炭に比べて高いので、2段燃焼の有無の効果についても検討した。すなわち、2段燃焼を採用した場合には、燃焼炉内に強い還元雰囲気が存在することになる。図8に、排出した微粒子の粒径分布を示す。図中、左がバグフィルター入口、右が出口であり、また、(a)は単段燃焼、(b)は2段燃焼の場合である。本図より、微粒子の排出量は、汚泥の混焼率の増加とともに増加している。また、2段燃焼を採用することによっても微粒子の生成量は増加している。粒径分布に関しては、単段燃焼の場合、3 μm と0.5 μm のバイモーダルな分布を呈しており、一方、2段燃焼の場合は、2 μm と0.5 μm というように、微粒子化している。

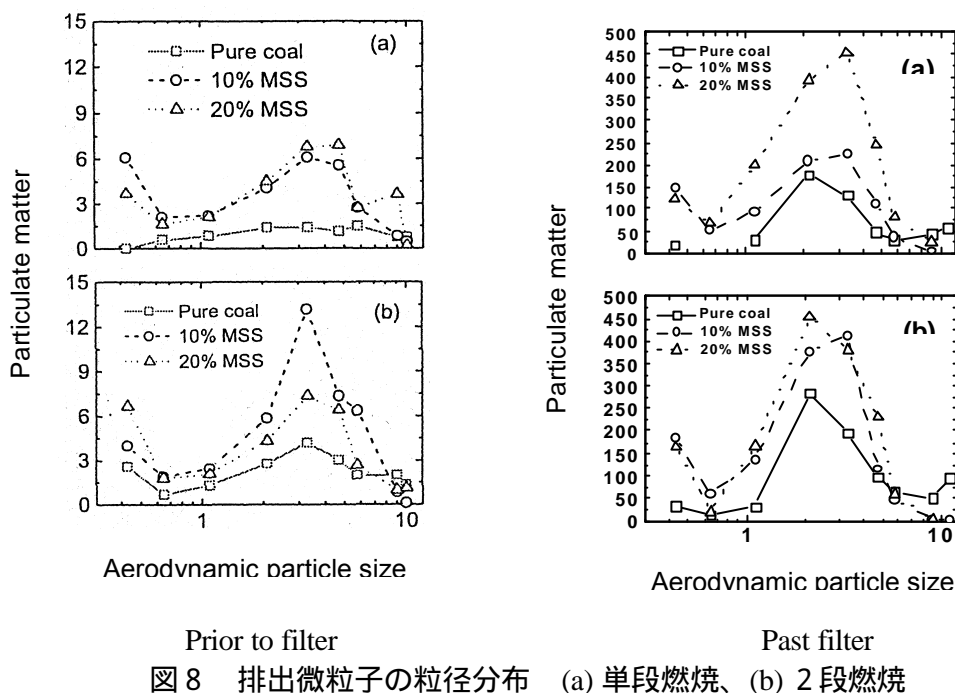


図8 排出微粒子の粒径分布 (a) 単段燃焼、(b) 2段燃焼

6. 実機燃焼プロセスにおける微量金属の排出特性

本章では、前章の検討を実際の実機を対象にして実施した。対象にした実機は、5基であり、微粉炭燃焼ボイラ、一般廃棄物焼却炉および廃棄物熱分解ガス化溶融炉の3種類である。図9に、1例として、実機微粉炭燃焼ボイラの構成図と試料採取位置を示す。試料採取は、排ガス処理装置前後の粒子を採取し、インパクターによって分級している。試料中の微量金属も分析した。得られた結果より、微粒子および微量金属の排出特性に及ぼす燃焼プロセスの差異の影響を検討した。図10に、一例として、微粉炭燃焼ボイラおよび一般廃棄物焼却炉から排出されている微粒子の質量基準粒径分布を示す。得られた結果より、我が国の各種実機燃焼プロセスから排出されている微粒子の現状が把握できた他、電気集塵器と湿式脱硫を備えた微粉炭ボイラシステムならびにバグフィルターを備えた廃棄物焼却炉であれば、海外の煤塵規制を十分に下回る排出濃度になっていることが明らかになった。しかし、還元雰囲気になる廃棄物熱分解ガス化溶融炉に関しては、微量金属の濃縮傾向が高く、海外の排出規制を上回る可能性がある。

7. 燃焼プロセスから排出された微粒子の生態影響

本章は、工学研究と医学研究との融合ならびに学術研究と技術との融合の成果であり、各種燃焼プロセスから排出された微粒子の生態影響に関して検討したものである。

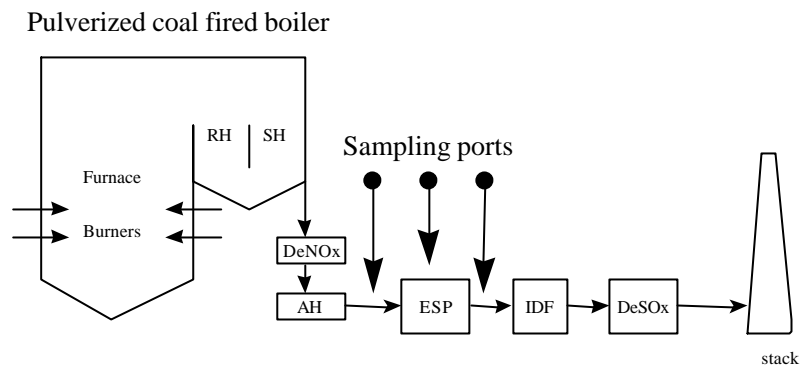


図9 実機微粉炭燃焼ボイラの構成図と試料採取位置

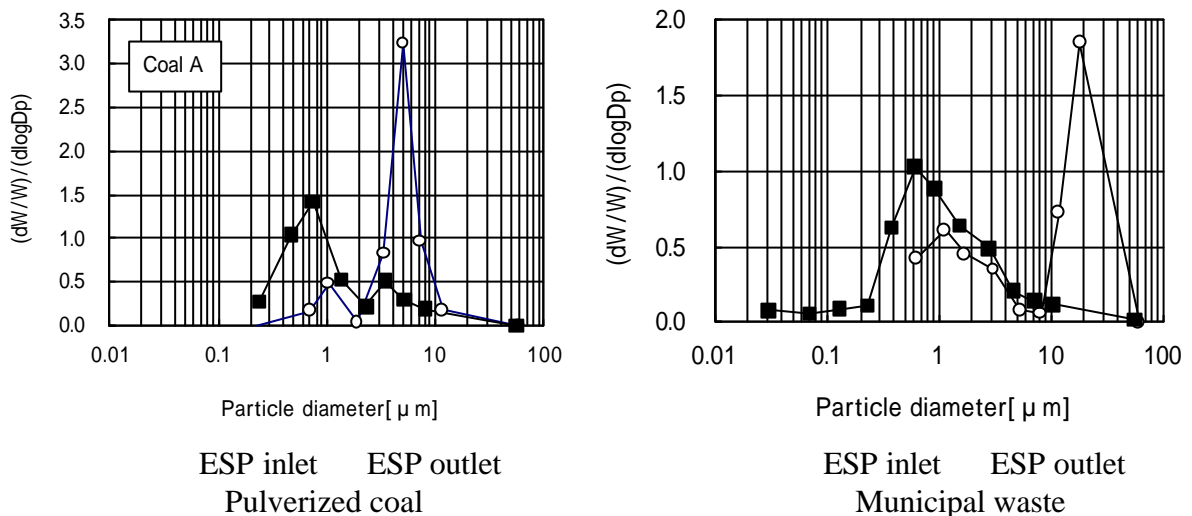


図10 実機微粉炭ボイラおよび一般廃棄物焼却炉から排出される微粒子の質量基準粒径分布

実験は、微粒子の肺細胞に及ぼす影響を検討する *in-vivo* 実験と微粒子をマウスの呼吸器系へ暴露する *in-vitro* 実験の両者を実施した。図11に、マウスによる *in-vitro* 実験で使用した微粒子暴露実験装置の概略図を示す。*in-vivo* 実験は、*in-vitro* 実験に比較して安価でありしかも必要な装置も小型である。しかし、生物への毒性影響の有無を確定することは困難である。図12に、*in-vivo* 実験で得られた微粒子の毒性評価結果の一例を示す。なお、図中の縦軸が小さいほど、毒性が強いことを意味している。本図より、汚泥と石炭との混焼時に排出された微粒子中の亜鉛が、細胞への毒性に寄与している可能性があること、油燃焼ボイラから排出される微粒子に関しては、バナジウムと他の金属の両者が影響を及ぼしている可能性があること、基本的に微粒子であればどのような組成であっても毒性がある可能性があること等が明らかになった。

結言

燃焼プロセスから排出される微粒子の環境管理とその制御を目指し、各種微量金属の基礎蒸発特性、捕捉剤添加による基礎吸収特性、燃焼場における捕捉剤吸収機構の解明と速度論解析、ベンチならびに実機規模の各種燃焼炉による微粒子採取とその分析、排出された微粒子の生態影響評価等の各研究を実施し、以下のような成果を得た。

流動層燃焼条件における各種微量金属化合物の基礎蒸発特性を明らかにした上で、各種捕捉剤添加による吸収特性を検討した結果、カオリンやゼオライトが有効な捕捉剤であることが判明した。本結果に基づき、実際の燃焼場において、捕捉剤による微量金属の吸収効果を

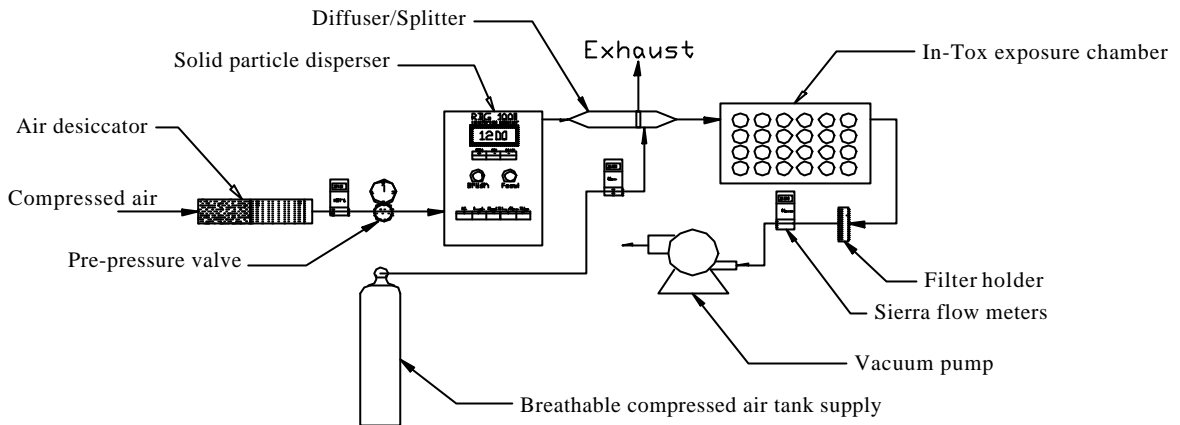


図 11 マウスへの微粒子暴露実験装置の概略図

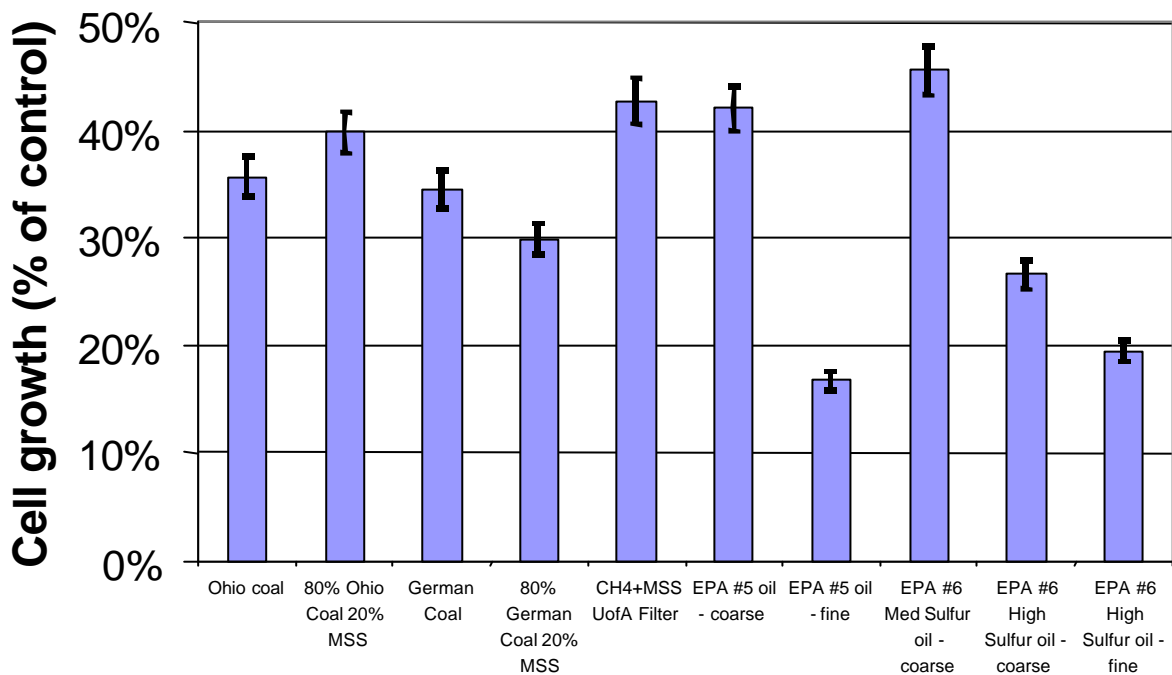


図 12 *In-vivo* 実験による微粒子の肺細胞へ及ぼす毒性影響

実験的に検討し、カオリンによる微量金属の吸収機構ならびにその速度論解析を行った。

実際の燃焼場における微粒子排出特性に関しては、ベンチおよび実機の各種燃焼プロセスから実際に排出される微粒子の採取・分析を行った。結果として、微粒子の大気への排出量は、海外の規制を下回る結果ではあったものの、PM_{2.5}の存在も確認でき、それらの微粒子に微量金属が濃縮し易い傾向があった。また、採取した微粒子の一部は、生態影響評価の試料として用い、微粒子の毒性評価実験を実施した。

各グループから供された微粒子について、肺細胞による *in-vivo* 実験、マウスによる *in-vitro* 実験を実施し、汚泥と石炭の混焼実験から排出された微粒子の毒性が高かった。また、微粒子内の金属組成に関しては、亜鉛が関与している可能性が指摘されるとともに、組成に依らず微粒子そのもの自身にも毒性があった。また、*in-vitro* 実験によって、このような毒性がどのような時間スケールで悪影響を及ぼすかについても、ある程度の方向性が見出された。しかし、実際に、微量金属を含む微粒子が生態へ悪影響を及ぼすかどうかについては、より詳細かつ慎重な研究と議論が必要であることが示唆できた。

謝辞

本共同研究で得られた貴重な成果は、国際協力とともに工学と医学という異分野が融合して研究を進めることを達成させて頂いたことによる。このような成果は、各グループが個々に研究を実施しても得られない掛け替えのない成果であるものと考え。このように貴重な成果が得られた理由は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）による本国際共同研究助成が、本課題のような長期的視点に立脚した研究課題に対しても、多大な信頼を頂き、御支援頂いた賜であり、ここに厚く感謝する次第である。