

# Investigation of measurement method of heavy metal compounds in fine particles from waste combustion flue gas using supersonic flow

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2019-09-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Hata, Mitsuhiko メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24517/00054929">https://doi.org/10.24517/00054929</a>

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



超音速流れ場を用いた廃棄物熱処理排ガス中微小重金属類の *in situ* 測定法の検討

課題番号 17510064

平成19年4月

研究代表者 畑 光彦  
(金沢大学大学院自然科学研究科助手)

は し が き

本報告書は、本研究は平成17年度～平成18年度の間に、平成17年度科学研究費（基盤研究（C））で実施した「超音速流れ場を用いた廃棄物熱処理排ガス中微小重金属類の *in situ* 測定法の検討」の成果をまとめたものである。

研究組織

研究代表者： 畑 光彦 （金沢大学大学院自然科学研究科助手）  
 研究分担者： 古内正美 （金沢大学大学院自然科学研究科助教授）  
 （研究協力者： 大谷吉生 （金沢大学大学院自然科学研究科教授）  
 （研究協力者： 坂野健夫 （金沢大学大学院自然科学研究科研究員）  
 （研究協力者： 韓 軍 （Wuhan university of science and technology, Assoc. Prof.）

交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合 計
平成17年度	2,800	0	2,800
平成18年度	1,000	0	1,000
総 計	3,800	0	3,800

研究発表（一部）

（1）学会誌等（発表者名，テーマ名，学会誌名，巻号，年月日）

J. Han, M. Xu, H. Yao, M. Furuuchi, T. Sakano, H. J. Kim, Simulating the Transformation of Heavy Metals During Coal or Sewage Sludge Combustion, J. Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineer, 42, pp.217 - 224, 2007

J. Han, M. Xu, and H. Yao, M. Furuuchi, T. Sakano, P. Kanchanapiya and C. Kanaoka, Partition of Heavy and Alkali Metals During Sewage Sludge Incineration, Energy & Fuel, 20, pp.583-590, 2006

P. Kanchanapiya, T. Sakano, C. Kanaoka, T. Mikuni, M. Furuuchi et al., Characteristics of slag, fly ash and deposited particles during melting of dewatered sewage sludge in a pilot plant, J. Env. Manag., 79, pp.163-172, 2005

（2）口頭発表（発表者名，テーマ名，学会誌名，年月日）

M. Hata, T. Okamoto and M. Furuuchi, Effect of Temperature and Particle Property on Filtration Property of Ceramic Filter, J. Ecotechnology Research (Proc.13th Asian Symposium on Ecotechnology, Toyama), 12, 4, pp.249, 2006

M. Furuuchi, T. Sakano, M. Taniuchi, M. Hata and P. Biswas, Decomposition of Gaseous Pollutants using a Supersonic Flow of Nano TiO<sub>2</sub> Aerosol, Proc. International Aerosol Conference (IAC), St. Poul, Minesota, USA, Sep. 2006

（3）出版物（著者名，書名，出版者名，年月日）

なし

## 1. 廃棄物熱処理排ガス中重金属類の粒子化過程の検討

本章では、排ガス中重金属類の粒子化過程について、廃棄物中重金属含有濃度が1%近く含まれている廃棄物を用いて、廃棄物熱処理基礎実験と厳密な温度制御が可能な多段フィルタを用いた粒子化過程検討実験を行った。基礎実験としては、重金属含有廃棄物をロータリーキルンにて焼成し、重金属含有排ガスを発生させた。重金属含有排ガスは小型のマントルヒーターを用いて個別に温度を制御したフィルタへ導入し、実験を行った。また、基礎実験の結果を参考に、多段フィルタの開発を行い、ラボスケールヒーター（ベンチスケール）を用いて焼成を行い、発生させた重金属含有排ガスを対象に、排ガス滞留時間の重金属類の挙動への影響や反応速度論による検討をした。

### 1.1 熱処理排ガス中重金属類の粒子化過程の基礎的検討

温度ごとの蒸気状、固体成分を把握するためにフィルタを用いた実験を行う。そのため、フィルタを直列に接続し、各フィルタを個別に温度制御し、実験を行った。

#### 1.1.1 重金属含有廃棄物の焼成処理

使用した重金属含有廃棄物（以下、廃棄物）の組成を Table 1-1-1 に示す。特に濃度が高いのは Na, Cl, K, Fe 等であり、微量成分として Pb, Zn, Mn, Cu, As 等の重金属類が存在する。本実験では、向流型ロータリーキルン（高さ約 1.5m×幅約 1.5m×奥行き約 5m）（Fig. 1-1-1 参照）を用いて、焼成温度約 1000℃で、廃棄物投入量 10 (kg/hr)の条件で行った。Table 1-1-2 に実験条件を示す。

Table 1-1-1 Waste composition

Element	Concentration (ppm)	Element	Concentration (ppm)
C	9700	P	19567
Ca	38214	S	2100
Al	17089	Zn	4948
Na	679919	Pb	1867
Cl	61555	Cu	2719
K	83043	Cr	508
Fe	76793	As	528
Mg	953	Cd	0

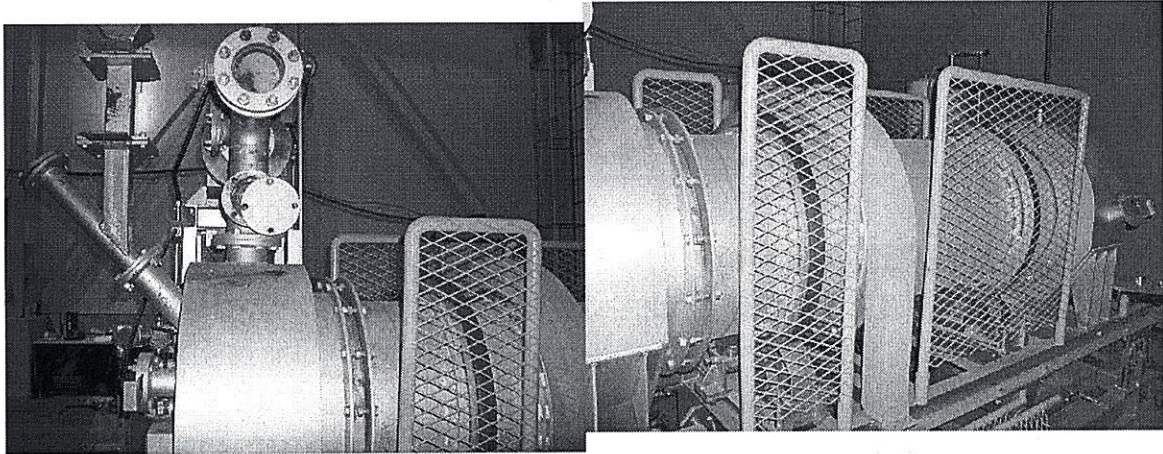


Fig. 1-1-1 Pictures of Rotary kiln

Table 1-1-2 Experimental condition

Combustion temperature (°C)		1000
Fuel		Kerosene
Waste input rate (kg/hr)		10
Exhaust gas flow rate (Nm <sup>3</sup> /hr)		100
Exhaust gas composition	NO <sub>x</sub> (ppm)	74
	SO <sub>x</sub> (ppm)	0
	CO (ppm)	66
	CO <sub>2</sub> (vol%)	12
	O <sub>2</sub> (vol%)	4~5

### 1.1.2 実験および分析手法

ロータリーキルンより発生させた重金属含有排ガスを排ガスサンプリング装置(Fig. 1-1-2)へ導入した。本装置は円筒濾紙フィルタを直列に3段設置し、マントルヒーターを用いて600°C, 5.00°C, 300°Cと個別に温度制御した。以下、600°C, 5.00°C, 300°Cに制御されたフィルタをそれぞれA, B, Cと呼称する。フィルタCを通過した蒸気状成分は後段のガス吸収液(7%硝酸と蒸留水)に吸収させた。吸引ガス流量を10ℓ/min、吸引時間を30分間と設定し、乾式ガスメータにより吸引ガス量を測定した。

実験後、円筒濾紙表面に捕集された固体成分の形状および成分を調べるため、SEM-EDX(HITACHI)を用いて観察を行なった。また、円筒濾紙に捕集された固体成分およびガス吸収びん液に吸収された物質の成分については重金属類成分を、ICP-AES(P-5.010, HITACHI)、Na, K成分に関しては原子吸光光度計(AA-65.00, SHIMADZU)、炭素、硫黄成分はCHNS Corder (Elementar, vario EL III)を用いた。

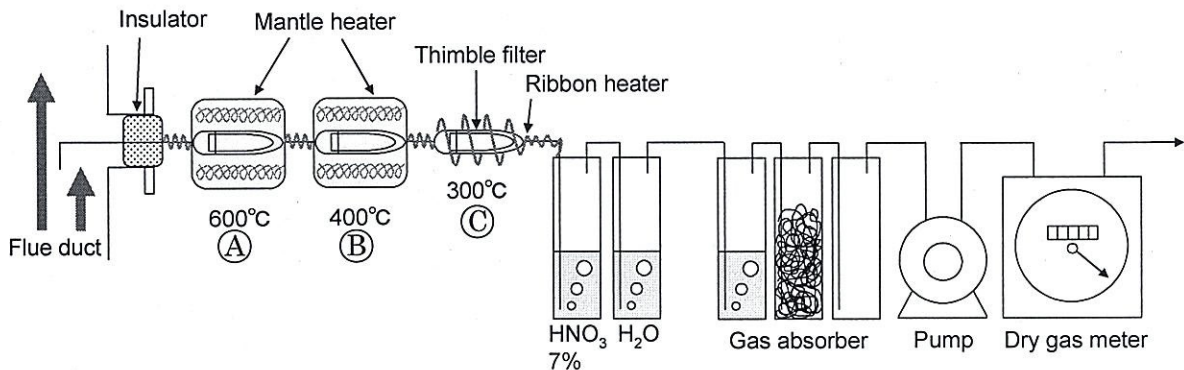


Fig. 1-1-2 Flue gas sampling unit

### 1.1.3 結果

#### 1.1.3.1 SEM-EDXによる捕集状態観察および成分分析結果

##### ①フィルタ A (600°C域)

Fig. 1-1-3-1 にフィルタ表面の SEM 写真を示す。このフィルタでは大きさ5ミクロン程度の無数の固体粒子が捕集されていた。また、SEM 写真の点線で囲んだ部分をエネルギー分散型X線分析(以後 EDX)にて分析を行った(Fig. 1-1-3-2)。結果には、SEM 観察の際に生じるチャージアップを防ぐために金蒸着処理を施してあるため Au のピークが出ている。また、Si 成分は主にフィルタ繊維からのものと考えられる。以上の点を踏まえれば、捕集成分は Na, Cl, K 成分から主に構成されていると考えられる。ダスト濃度は約 1.7 (g/Nm<sup>3</sup>)であり、フィルタ B, C に比べて非常に高い値を示した。

##### ②フィルタ B (400°C域)

フィルタ B の SEM 写真を Fig. 1-1-3-3 に示す。SEM 写真より、固体成分の大きさは最大で 2, 3 ミクロン程度であった。また、点線で囲んだ点を EDX で分析を行った結果を Fig. 1-1-3-5 に示す。捕集された成分からのピークとして Pb, Cl が確認され、600°C 域のフィルタとは異なった成分が捕集されていることがわかる。また、EDX のピーク強度の結果から、検出された元素の合計を 100 として、半定量的に各元素の原子数濃度を求めたところ、Pb と Cl の原子数濃度が約 1:2 になったため、 $PbCl_2$  である可能性が高いことが示唆された。

### ③フィルタ C (300°C域)

フィルタ C の SEM 写真を Fig. 1-1-3-5 に示す。2000 倍の倍率下においても捕集成分と思われる物質は見当たらなかった。また、倍率 2000 の SEM 写真にて、EDX により面分析を行った結果を Fig. 1-1-3-6 に示すが、フィルタ繊維自身の Si 成分と蒸着処理による Au 成分以外は検出されなかった。

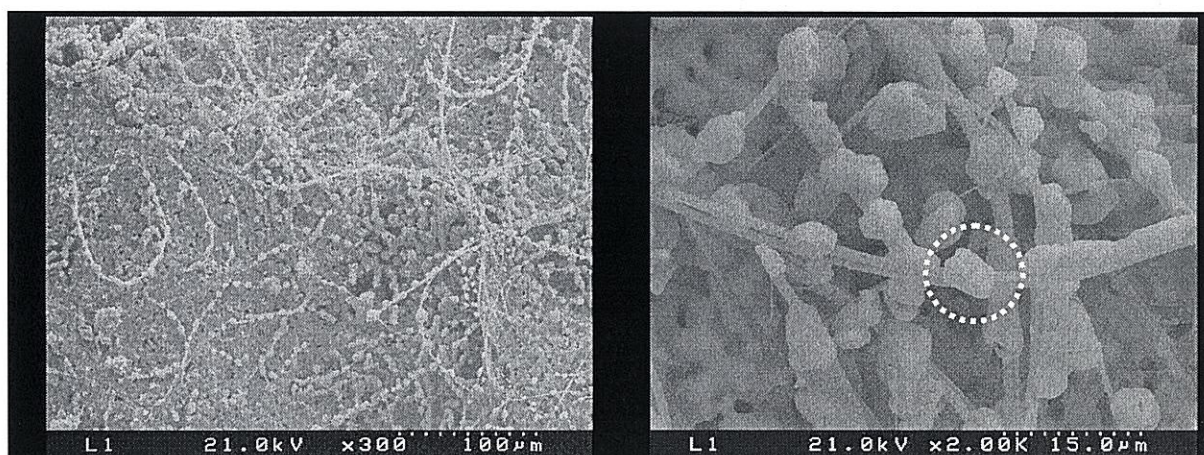


Fig. 1-1-3-1 SEM image for filter A



Fig. 1-1-3-2 SEM-EDX result for filter A

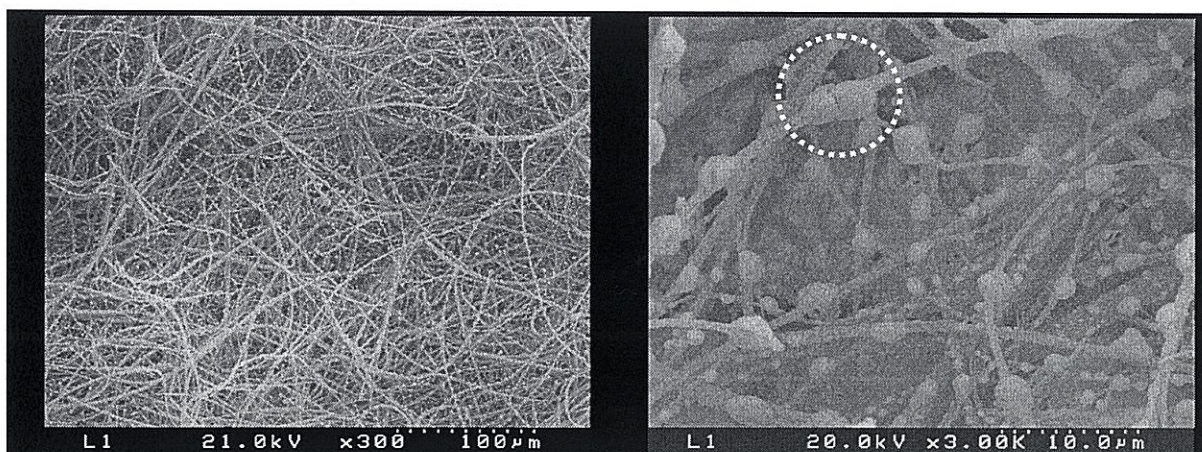


Fig. 1-1-3-3 SEM image for filter B

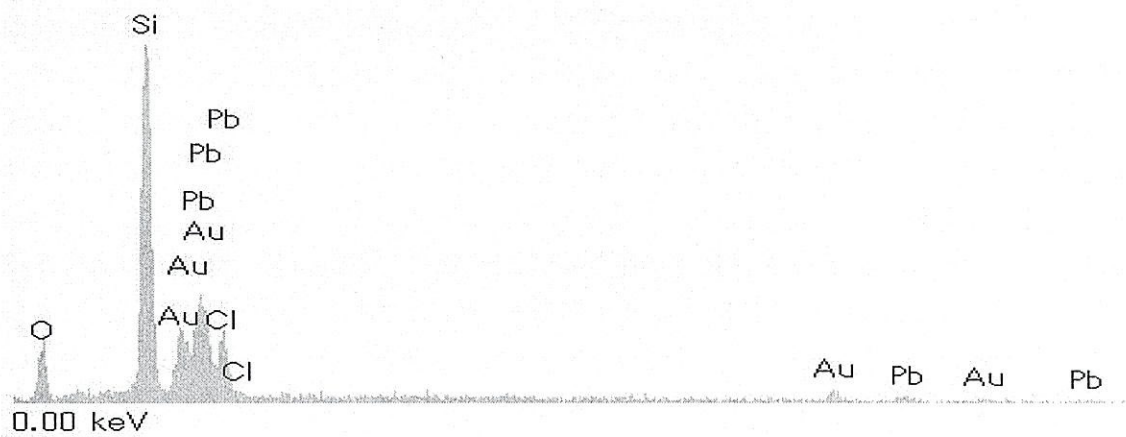


Fig. 1-1-3-5. SEM-EDX result for filter B

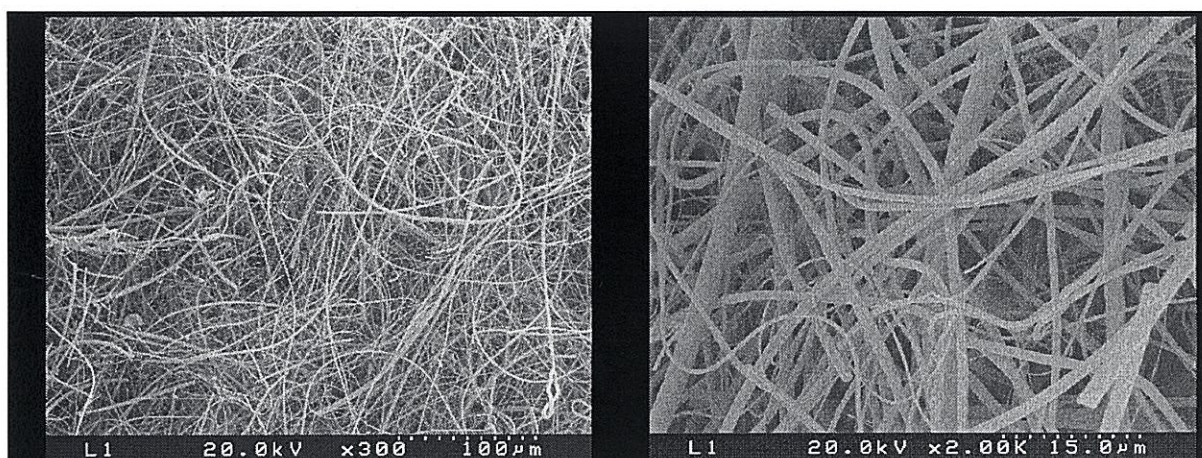


Fig. 1-1-3-5 SEM image for filter C



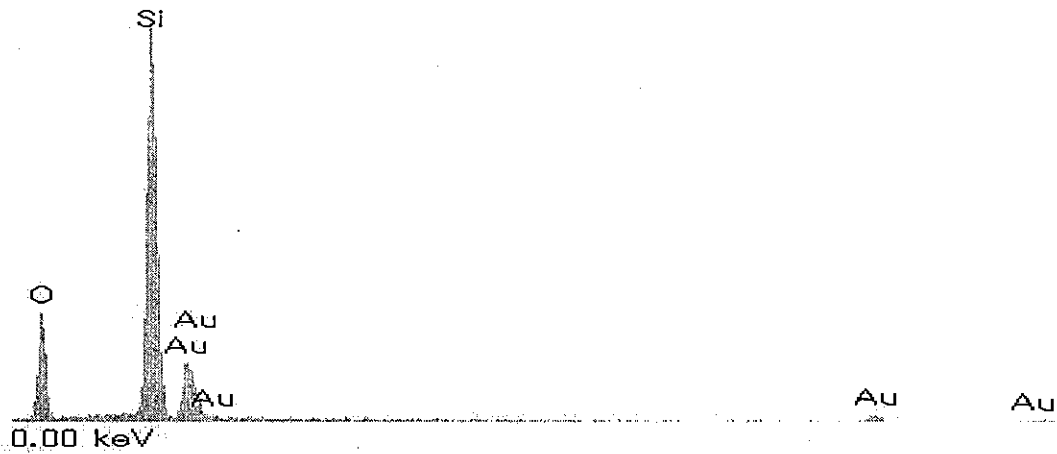


Fig. 1-1-3-6 SEM-EDX result for filter C

#### 1.1.3.2 ICP および原子吸光光度計 (AAS) による成分分析

Fig. 1-1-3-7 にそれぞれの温度域で捕集された成分の濃度を示す。Na, K 成分が主要成分であり、P と Pb がその他の成分に比べて濃度が高かった。

次に、フィルタに捕集された成分を固体成分、フィルタを通過した成分は蒸気状成分と定義した。さらに、全てのフィルタおよびガス吸収びんに捕集された成分の合計が、サンプリング装置に導入される前の排ガス組成を表すと考えた。Fig. 1-1-3-8, Fig. 1-1-3-9, Fig. 1-1-3-10 では各温度域でそれぞれの成分の固体および蒸気状の割合がわかるように示した。その結果、各成分によって固層へ移行する温度域が異なることが確認された。これらの結果をもとに固相へ移行する温度域ごとに、各成分をグループ分けした結果を Table 1-1-3-2 に載せる。P, Fe, Zn, Cd はフィルタ A で大部分捕集されているため、600°C以上の温度で気相から固相へ移行するものと考えた。Pb, Cu はフィルタ B までで大部分が固体成分として捕集されていたため、5.00°C以上で固相へ移行するグループに分類した。一方、Na, K, Cr, Ca, Mn, Mg はすべての温度域で固体成分が検出されているが、成分が気相から固相へすべて移行する温度は 300°C以上であったことから、300°C以上で固相へ移行するグループとして分類した。As は 300°C域のフィルタでのみ検出されたことから、5.00°C~300°Cの間で固相へ移行した成分として分類した。

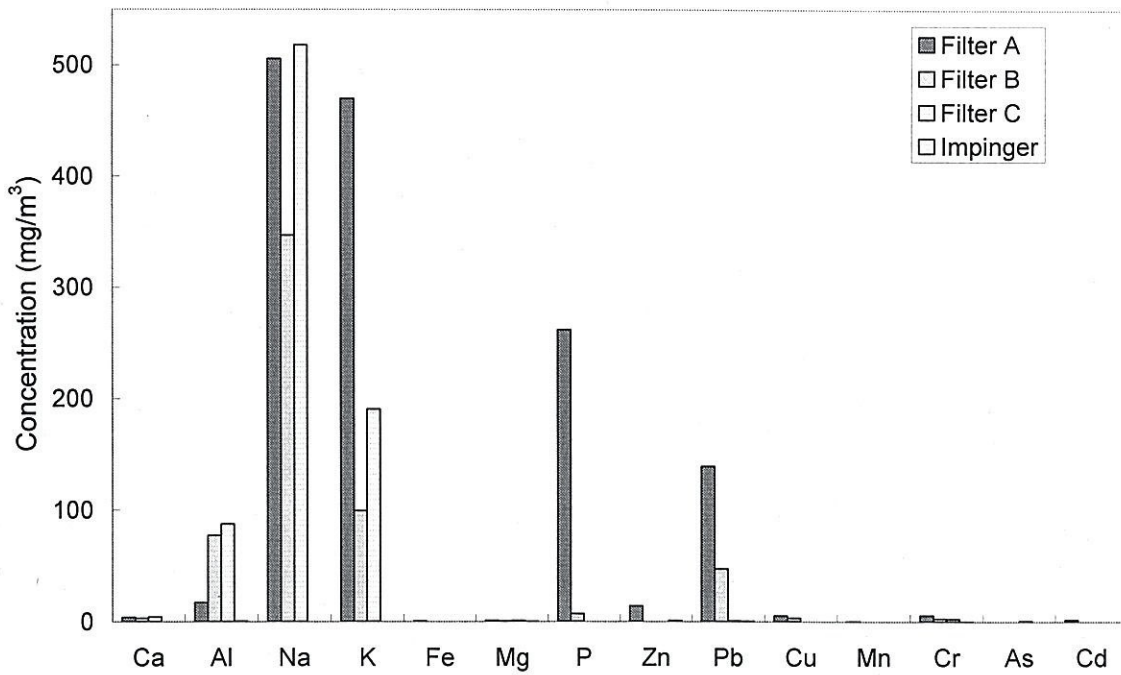


Fig. 1-1-3-7 Concentration elements at each filter

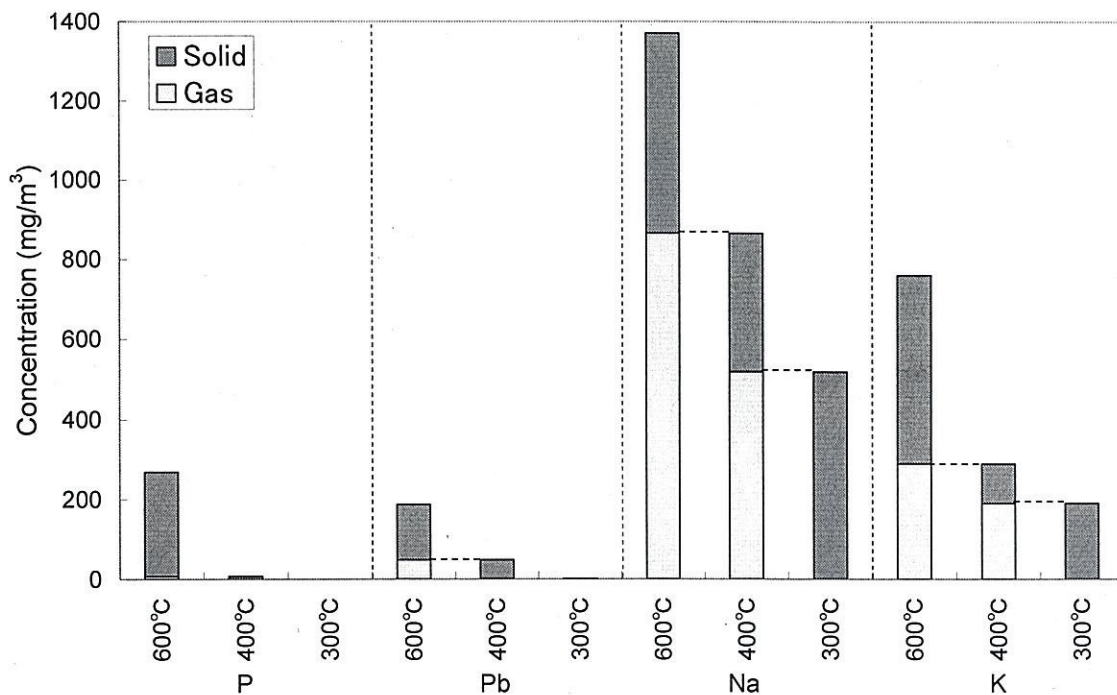


Fig. 1-1-3-8 Phase partition at each temperature for P, Pb, Na, and K

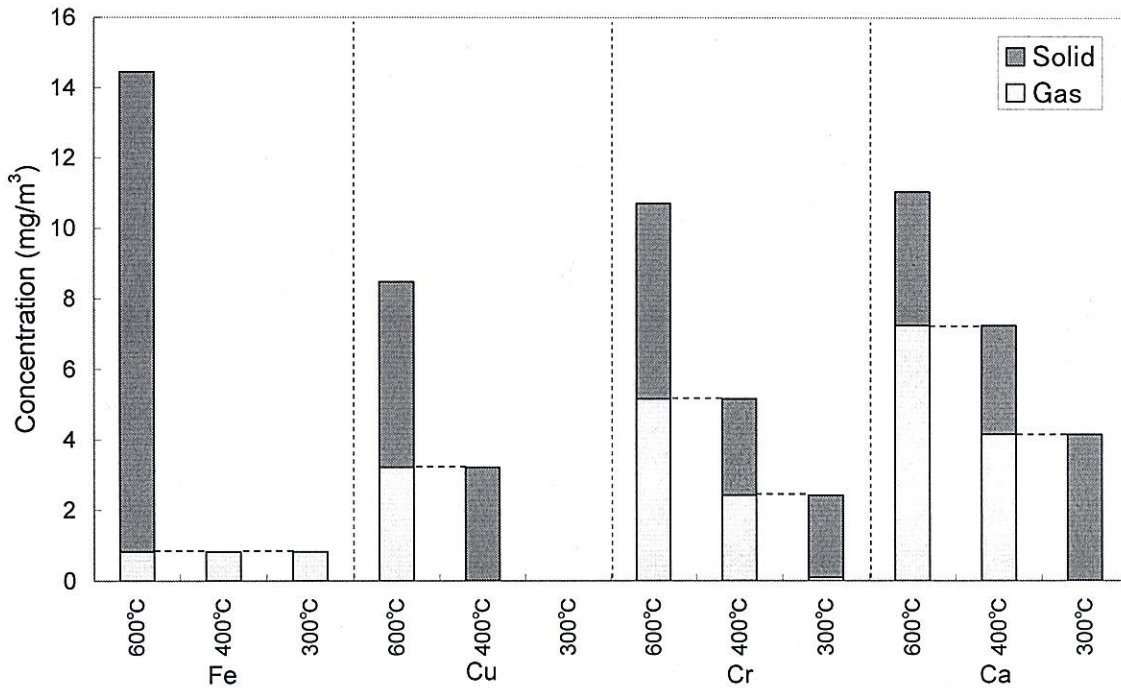


Fig. 1-1-3-9 Phase partition at each temperature for Fe, Cu, Cr, and Ca

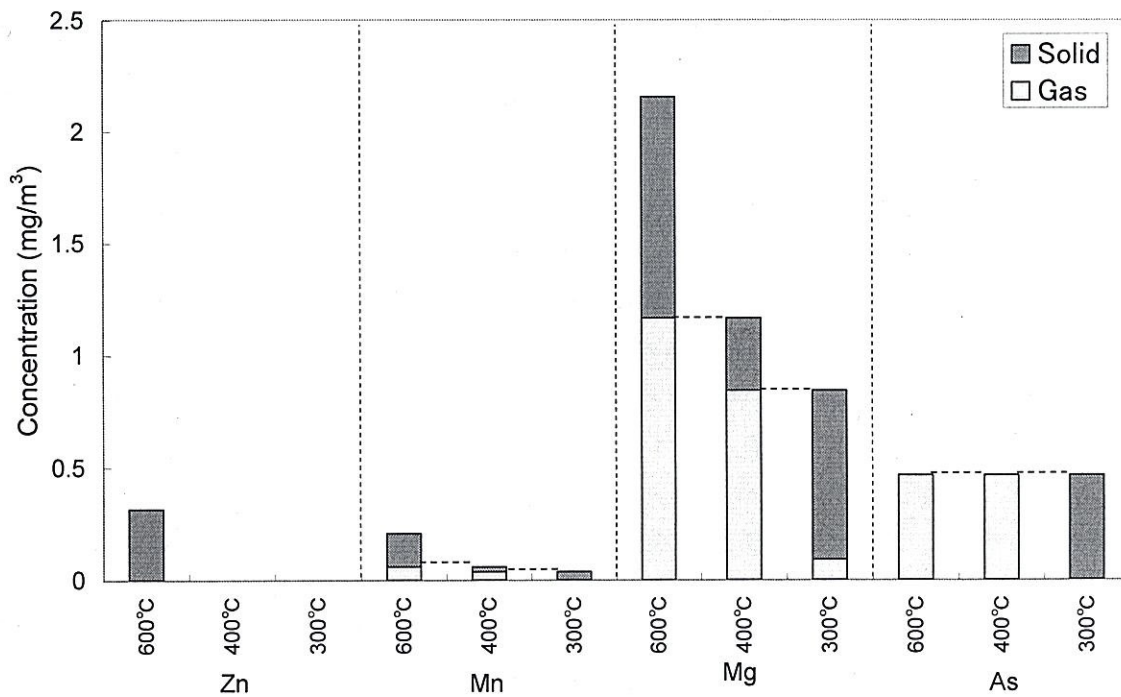


Fig.1-1-3-10 Phase partition at each temperature for Zn, Mn, Mg, and As

Table 1-1-3-2 Temperature region of solid phase change for each element

>600°C	>400°C	>300°C	400°C~300°C
P, Fe, Zn, Cd	Pb, Cu	Na, K, Ca, Cr, Mn, Mg	As

### 1.1.5. 考察

電子顕微鏡(以後 SEM)による各フィルタの捕集状態の観察を通じて、フィルタ B で捕集された粒子の表面は滑らかであり、かつフィルタ繊維を軸として球状の形状をしており、凝縮作用による捕集の可能性を示している。実際、今回の実験において各フィルタの周囲のみマントルヒーターによる温度制御が行われており、フィルタ間の接続部で急激な温度低下が生じた可能性を否定できない。また、排ガス温度の測定は行っていないため、実際の排ガス温度はヒーターとフィルタの間を測定した熱電対の値とは異なった可能性もある。

次に、SEM-EDXの結果より、フィルタ A では Na, K 成分、フィルタ B では Pb 成分がそれぞれ検出された。また、Na, K は NaCl, KCl 化合物であり、Pb は PbCl<sub>2</sub> である可能性が高いことも示唆できる。しかし、ICP および AAS の成分分析結果では、フィルタ B の Pb 濃度は、Na, K に比べて低く、SEM-EDX の結果とは異なっていた。この理由のひとつとして、5.00°C 域で捕集された粒子は Na, K 成分を核として、PbCl<sub>2</sub> 粒子の有核凝縮がおこったため、粒子の表面付近を分析する SEM-EDX では Na, K 成分が検出されなかったからではないかと考えられるが、さらに検証が必要である。

今回の実験結果(各フィルタおよびガス吸収びんで捕集された成分)を合計したものがサンプリング装置導入前の排ガス中重金属類の成分であるとして、実験と同じ温度での排ガス中重金属類の存在状態を、熱力学平衡計算ソフト FACTsage を用いて計算した。また、そのときの排ガス組成は、ガス分析計を用いて測定した NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> 等の平均値を入れた。Fig. 1-1-3-8, Fig. 1-1-3-9, Fig. 1-1-3-10 で示したグラフと同じ形式でそれぞれ Fig. 1-1-1-1, Fig. 1-1-1-2, Fig. 1-1-1-3 に示す。FACT による計算では、化合物形態の情報も得られるため、それらも同時に載せた。

結果から、Na, K, Pb 成分の化合物はそれぞれ NaCl, KCl, PbCl<sub>2</sub> であり、実験と一致するが、固相へ移行する温度は異なった。Na, K 成分は平衡計算では 600°C 以上ですべて固体となっており、実験において低い温度域でも Na, K 成分が検出されるということは、反応速度もしくは凝縮速度による影響が考えられる。しかし、Pb, Cu, Zn 等においては逆に実験結果のほうが平衡計算よりも高い温度域で固相へ移行しており、違った傾向を示した。この理由として、平衡計算結果とは異なる化合物形態として存在した可能性があげられる。また、フィルタへ堆積した成分との反応や、粒子が多く存在する場合に、その粒子が核となって蒸気状成分の粒子表面への凝縮が起こった可能性も考えられる。

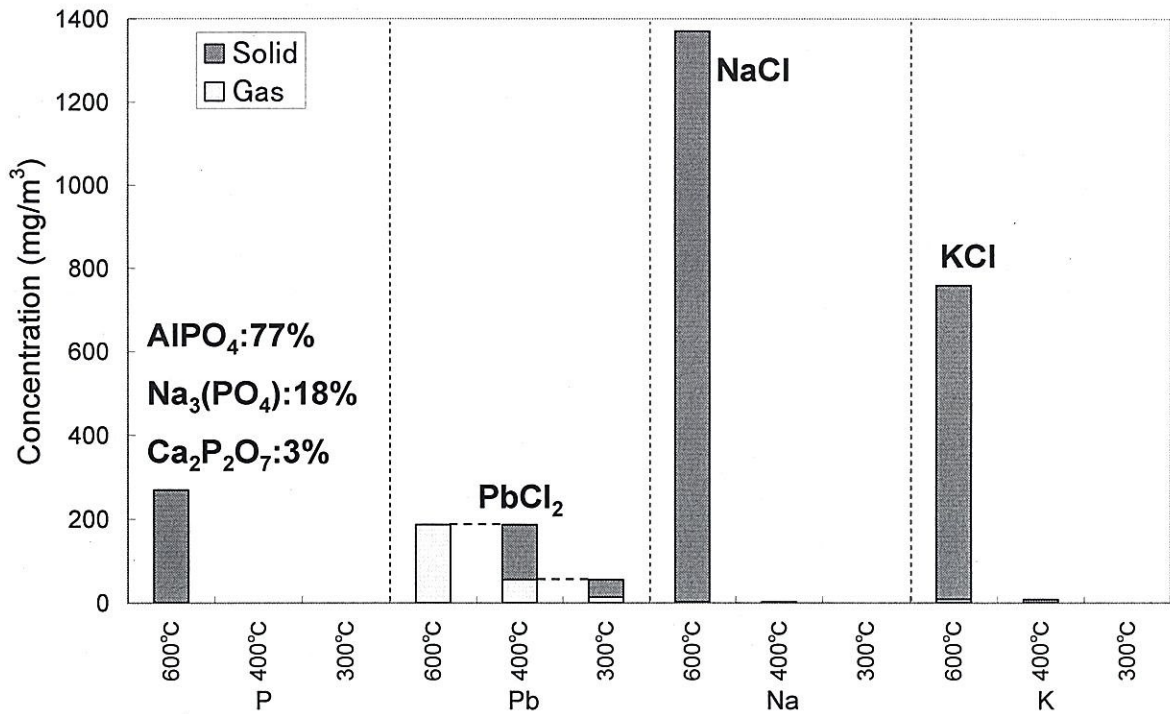


Fig. 1-1-1-1 Phase partition at each temperature for P, Pb, Na, and K (FACT result)

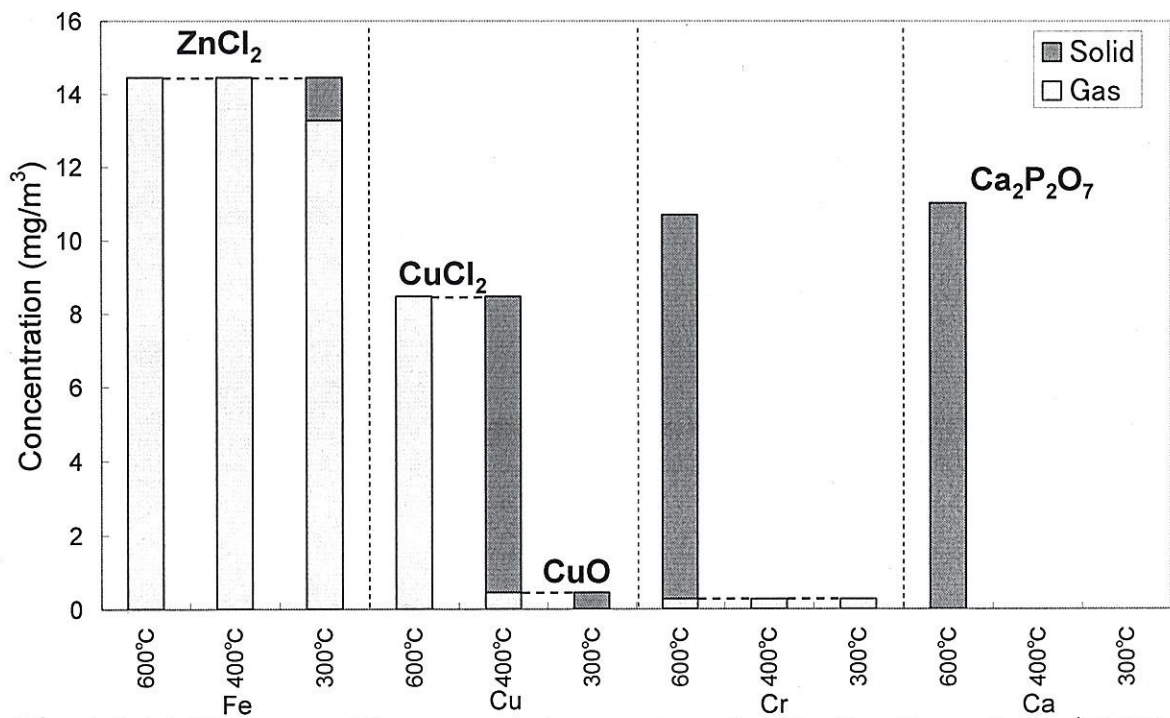


Fig. 1-1-1-2 Phase partition at each temperature for Fe, Cu, Cr, and Ca (FACT result)

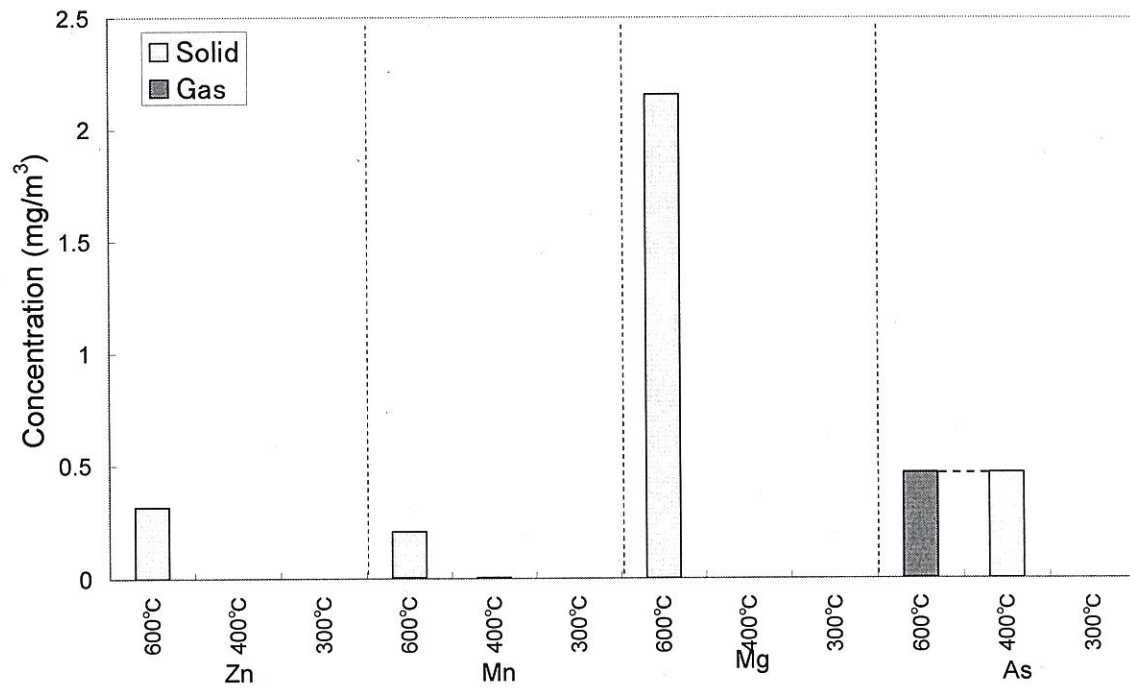


Fig. 1-1-1-3 Phase partition at each temperature for Zn, Mn, Mg, and As(FACT result)

## 1.2 多段フィルタを用いた重金属類の粒子化速度の検討

排ガス中重金属類は気相から固相へ移行する際に粒子化するが、その速度は成分により異なっていると考えられる。また固体成分はフィルタだけでなく管壁にも沈着するため、実験を行う際はフィルタと壁の両方を分析する必要がある。この粒子化過程を明らかにするため、実験では前節までに用いたモデル廃棄物を使用し、ラボスケールのヒーターを用いて 1000℃で熱処理して発生させた重金属含有排ガスをモデル排ガスとした。

### 1.2.1 実験装置の製作

本装置の材質は 1000℃の高温場においても材質自身から発生する汚染成分がなく、高温に耐え、壁に付着した成分を回収するとき用いる酸にも耐えられるように石英を用いることにした。また、フィルタは短時間での実験、高い捕集効率、高温での仕様を考慮してシリカ製とし、ろ過面積を多くとることができる円筒状の濾紙（88R, ADVANTEC）（捕集効率  $0.3\mu\text{mDOP}\% > 99.9$ ）を用いることとした。

Fig. 1-2-1 に多段フィルタの概要を示す。円筒濾紙(90×φ25)を最大 5 つ、管内に設置することが可能である。円筒濾紙フィルタ直前の排ガス温度は熱電対で測定できるようになっている。この温度を、フィルタを通過する排ガス温度と定義し、異なる長さのドーナツ型マントルヒーターを 6 個用いて温度を制御することにした。Fig. 1-2-1 に同時に示した、温度勾配グラフは、実験において目指す理想的な温度制御であり、No.1, 3, 5 のマントルヒーターは各フィルタを通過する目標排ガス温度まで徐々に下げる役割を持ち、No. 2, 5., 6 のマントルヒーターは、各フィルタを通過する目標排ガス温度にて滞留時間を持たせるための温度維持の役割を持たせている。

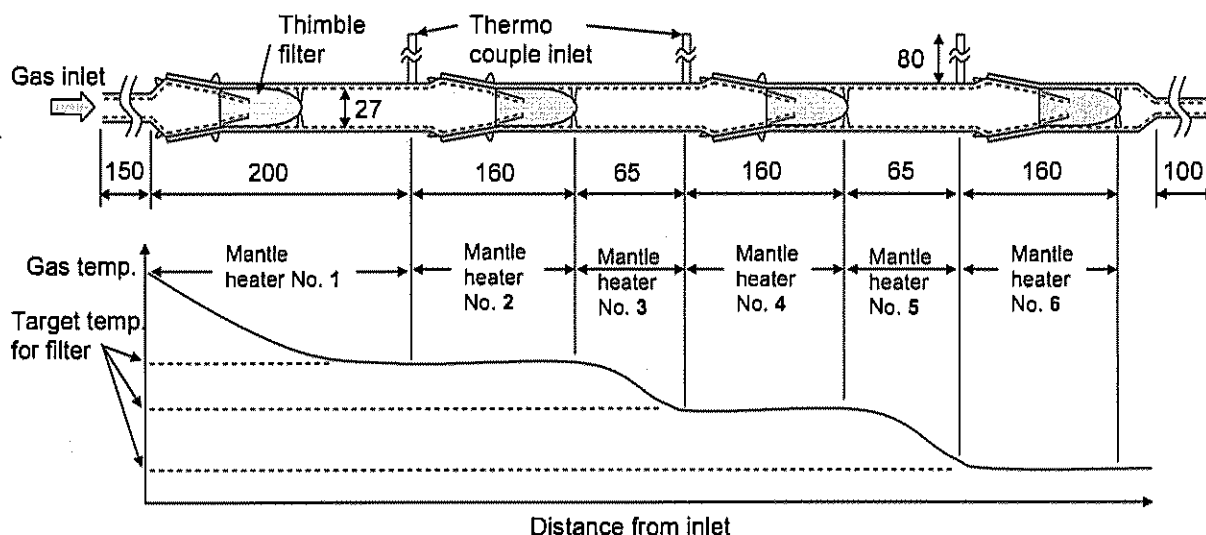


Fig. 1-2-1 Schematic diagram of heavy metal multistage filter separation unit and an example of an ideal control of gas temperature control

### 1.2.2 実験および分析手法

Fig. 1-2-2 に、モデル排ガスを発生させるベンチスケール装置の概要を示す。ベンチスケール装置は、上部より廃棄物の投入を行い、二重開閉式扉によって装置の気密性を保つことができる構造となっている。投入された廃棄物は装置内部に設置された、黒鉛のつぼ内に溜まり、周囲のヒーターによって加熱される。また、2本のアルミナチューブ(i. d.  $\phi 6$ )を上から装置内部へ差し込み、内部へキャリアガス（空気）を送り、発生した排ガス中の  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  をガス分析装置で分析するために用いた。ベンチスケール側面には流量制御用のバイパス出口と多段フィルタへ排ガスを導入するための出口を設けた。

次に、多段フィルタの実験時の状態を Fig. 1-2-3 に示す。管内に円筒濾紙フィルタ挿入し、フィルタ直前の排ガス温度を熱電対によって測定する。また、管の外周に設置した、六つのマントルヒーターの出力を制御することによって、各フィルタへ導入される排ガス温度を制御し、目標温度での排ガス中の固体成分のフィルタへの捕集を可能にする。

今回の実験では、多段フィルタへ導入する排ガスの全蒸気、全固体成分を把握するための予備実験を行った。また、その結果をもとに熱力学平衡計算による排ガス中重金属類の存在状態の予測を行った。さらに、実験では滞留時間による排ガス中重金属類の挙動への影響も調べた。以下に各実験の詳細を述べる。

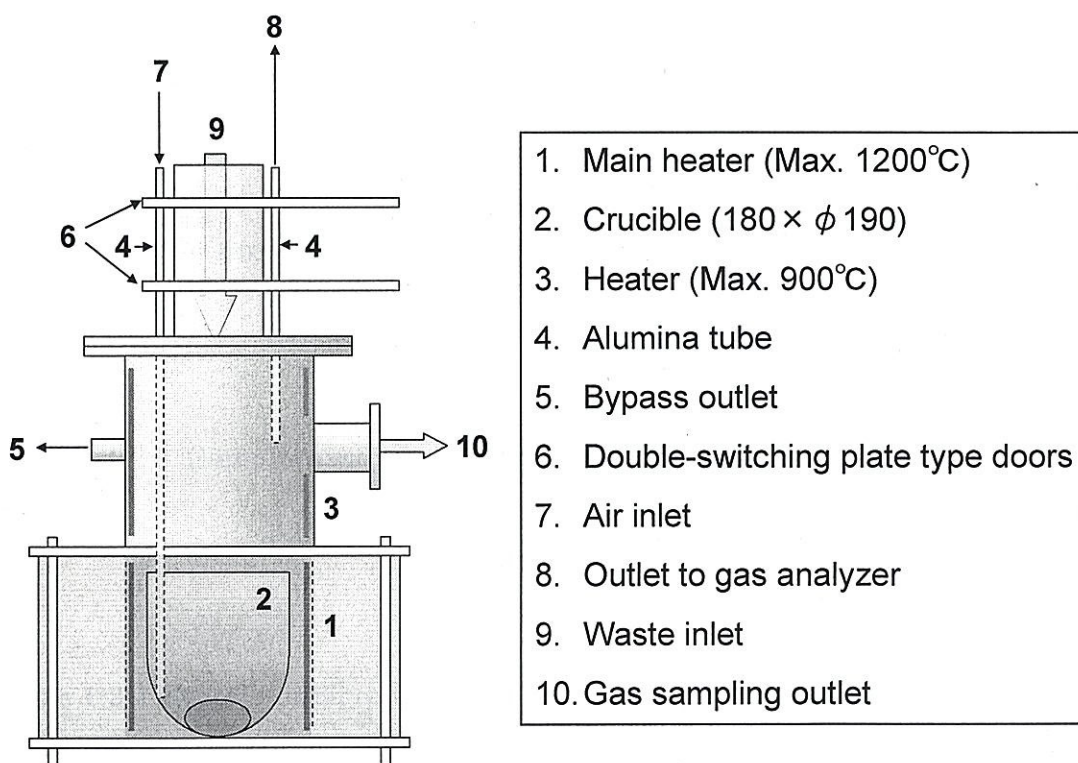




Fig. 1-2-2 Schematic diagram of bench scale

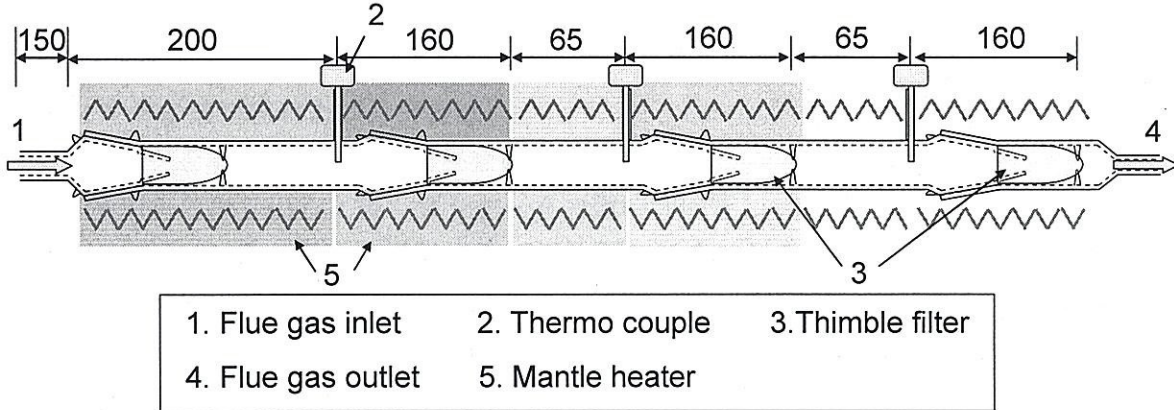


Fig. 1-2-3 Heavy metal multistage filter separation unit during experiment

1.) 排ガス中の全蒸気・全固体成分の分析および分析手法

重金属含有廃棄物の焼成を行った場合の簡単な系での排ガスサンプリングを行い、多段フィルタに導入される排ガスの組成を知るための実験を行った。Fig. 1-2-5.に実験の系を示す。また、Table 1-2-1 に示す実験条件で実験を行った。実験時間は1時間30分とした。固体成分は石英製の直円管と円筒濾紙フィルタを用いて捕集し、フィルタを通過した蒸気状成分はガス吸収びんを用いて吸収した。

実験で得た試料の  $Cl^-$ , Na, K, 重金属類成分の分析を行うには固体試料を溶液にする前処理が必要となる。以下に各試料に対する手順を示す。また、Fig. 1-2-5, Fig. 1-2-6 に同じ条件で行った2回の実験の平均値および最大値、最小値を示す。

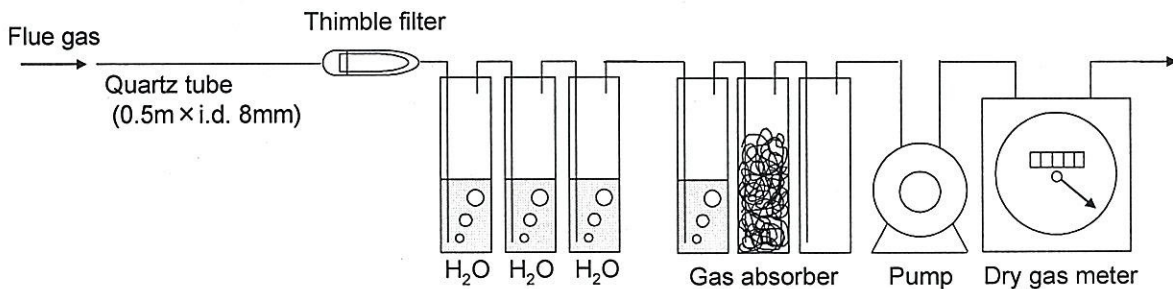


Fig. 1-2-5. Sampling unit for measuring gas and solid composition in flue gas

Table 1-2-1 Experimental condition

Waste input rate (g/hr)	Main heater temp. (°C)	Heater (°C)	Input air flow rate (ℓ/min)	Bypass outlet flow rate (ℓ/min)	Gas sampling outlet flow rate (ℓ/min)
300	ca. 1000	ca. 800	10	5	3

-フィルタの前処理および分析方法-

- ①フィルタを乾燥炉 115°C、一昼夜乾燥する。
- ②乾燥炉から取り出した後、デシケータで数時間保管し、秤量する。
- ③メスフラスコにセラミックはさみで切り刻んだフィルタを入れ、超純粋で 100ml に定量し、15 分間超音波抽出する。
- ④アスピレータ（ポアサイズ 0.2 $\mu$ m のメンブレンフィルタ使用）で吸引ろ過する。
- ⑤濾液はイオンクロマトグラフを用いて、溶液中の Cl<sup>-</sup>の分析、ICP 発光分析装置で重金属類、原子吸光光度計で Na, K の分析を行う。
- ⑥残った円筒濾紙およびメンブレンフィルタをテフロン瓶に入れる。
- ⑦硝酸と過塩素酸を用いた酸分解法により、試料を溶液とし、ICP 発光分析装置で重金属類、原子吸光光度計で Na, K の分析を行う。

-直円管の前処理および分析手法-

- ①7%硝酸溶液を直円管内に流し、溶液をメスフラスコに入れ、7%硝酸溶液で 100ml に定量する。
- ②固体試料が存在する場合は、酸分解法により溶液にする。
- ③ICP 発光分析装置で重金属類、原子吸光光度計で Na, K の分析を行う。

-ガス吸収瓶の分析手法-

- ①超純粋を用いて定量し、イオンクロマトグラフで Cl<sup>-</sup>、ICP 発光分析装置で重金属類、原子吸光光度計で Na, K の分析を行う。

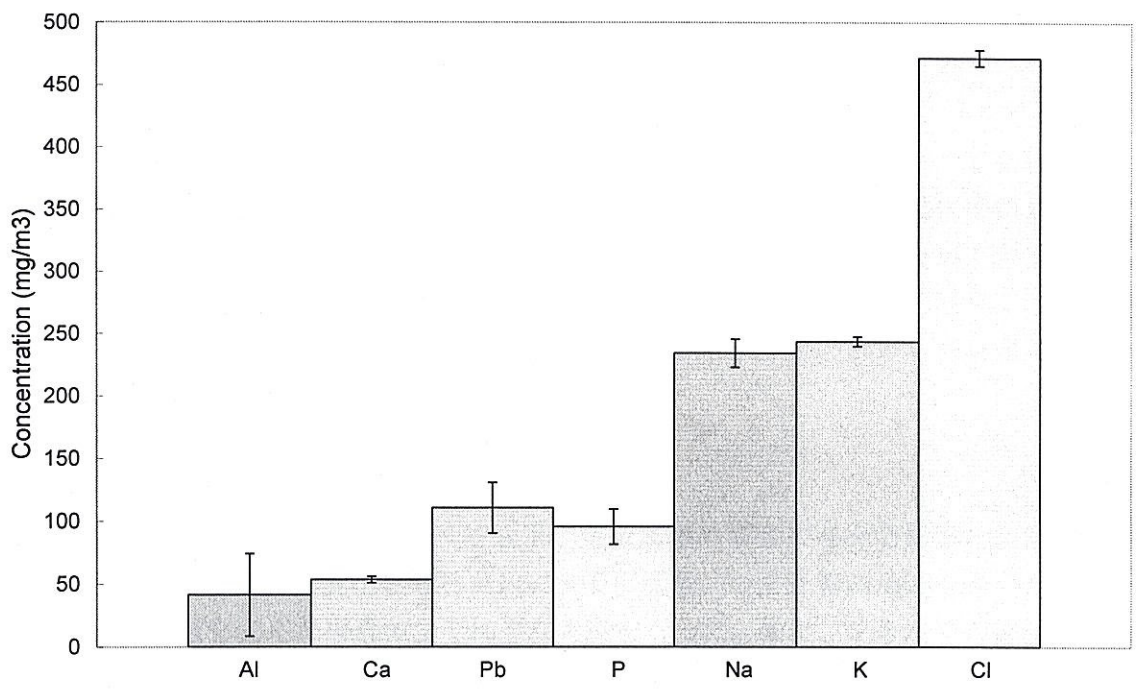


Fig. 1-2-5 Average concentration of Al, Ca, Pb, P, Na, K, and Cl in flue gas

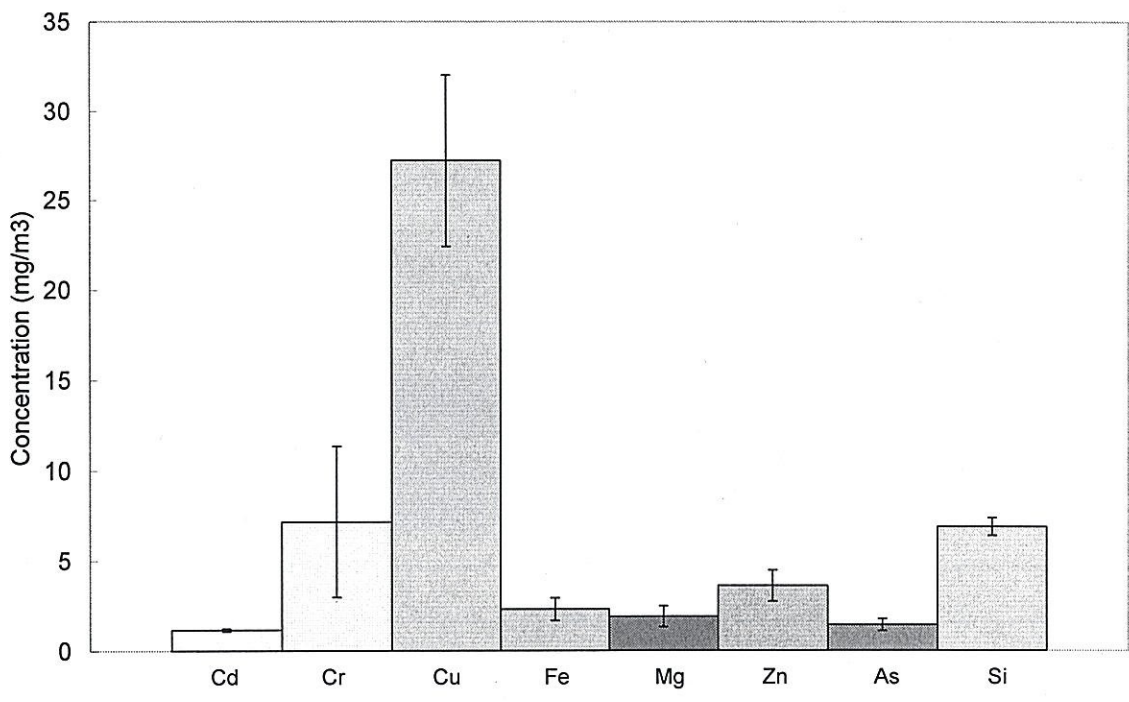


Fig. 1-2-6 Average concentration of Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Zn, As, and Si in flue gas

## 2.) 排ガス中重金属類の多段フィルタを用いた粒子化過程の検討

1.)と同じ実験条件(Table 1-2-1)で、多段フィルタを用いて実験(実験名 H)を行った。多段フィルタの上流を一段目フィルタと呼び、順に二段目、三段目と呼ぶこととする。一段目の円筒濾紙フィルタはベンチスケール内の気流による巻き込みによって発生した飛灰を除去するため、常に設けることとする。また、各段のフィルタ直前に熱電対を設置することにより、フィルタへ導入される前の排ガス温度を測定することができるが、一段目フィルタの場合は、入り口の排ガス温度は常に 800°C以上であり、一段目フィルタ直前の排ガス温度は約 800°Cであると仮定した。残りのフィルタの排ガス捕集温度は 600°C、5.00°C、200°Cとした。

## 3.) 排ガス中重金属類の排ガス滞留時間による影響

実験では、排ガス滞留時間をパラメータとし、重金属類の挙動に与える影響の有無を調べた。排ガスの滞留時間を変化させるために、吸引流量、つまり管内流速を変えた場合とフィルタの距離を変えた場合で、それぞれ実験を行った。また、フィルタの位置を変えた場合の実験系を Fig. 1-2-7 で示し、I型、II型とそれぞれ呼ぶこととする。Table 1-2-2 に実験条件を載せるが、この実験で滞留時間のみを変化させたときの排ガス重金属類の挙動を知るために、二段目フィルタは 600°C、三段目フィルタは 5.00°C、四段目フィルタは 200°Cとして、設定温度を固定した条件での実験を行った。また、滞留時間は区間ごとの平均温度を用いて計算した。

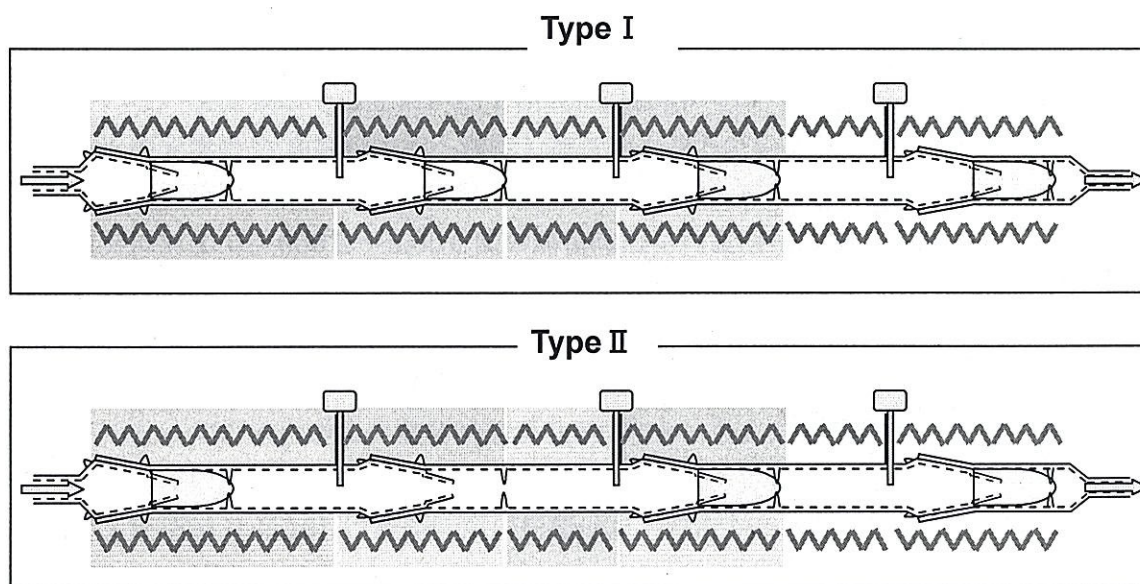


Fig. 1-2-7 Filter position for type I, II experiment

Table 1-2-2 Experimental condition

Type	Name of experiment	Flow rate (l/min)	Velocity (m/sec)	Exhaust gas of residence time (sec)		
				Residence time at 800°C~600°C (sec)	Residence time at 600°C~400°C (sec)	Residence time at 400°C~200°C (sec)
I	C	10	0.18	0.14	0.18	0.25
	G	6	0.11	0.23	0.29	0.34
	H	3	0.06	0.46	0.59	0.81
II	I	10	0.18	0.41	0.25	0.04
	F	6	0.11	0.68	0.41	0.07
	E	3	0.06	1.37	0.81	0.14
	D	1	0.02	4.14	2.45	0.41

### 1.2.3 結果

全蒸気・全固体成分の分析結果を用いて、熱力学平衡計算ソフト FACTsage を用いて計算を行った(Fig. 1-2-8, Fig. 1-2-9, Fig. 1-2-10)。P, Cr, Zn, Ca, Fe, Mg, As は 800°C 以上の温度で固相へ移行している事が予測された。Na, Cu は 600°C 以上、K は 5.00°C 以上、Pb は 200°C 以上でそれぞれ固相へ移行している。また化合物が異なることによる固相変化温度への影響も見られる。Na の場合、800°C 域に存在する固体成分は  $\text{Na}_3(\text{PO}_4)_2$ 、600°C 域の固体成分は  $\text{NaCl}$  であり、Pb に関しては、わずかであるが 800°C 以上で存在する固体成分は  $(\text{PbO})(\text{Al}_2\text{O}_3)_6$ 、5.00°C 以下での固体成分は  $\text{PbCl}_2$  であると予測された。

また、2.)の実験結果を Fig. 1-2-11, Fig. 1-2-12, Fig. 1-2-13 で示す。FACT の計算結果よりも、ほとんどの元素で広い温度域にわたって固体成分がフィルタに捕集されていた。Pb は FACT と近い傾向を示しており 600°C で固体成分の割合が減り、5.00°C ~ 200°C で再び高くなっている。Na, K, Cu 等は 800°C 域で 7 割近くが固体成分であった。Table 1-2-3 に平衡計算および実験結果による各成分の固相変化温度をまとめた。括弧されていない温度域はその元素が約 7 割以上は固相へ移行したものとし、括弧内の温度域ではその元素の 2, 3 割が固相へ移行したことを示している。

次に、滞留時間を変化させた実験において、Pb, Cu, Na, K の成分に着目し、それぞれの成分に対して、600°C ~ 5.00°C 間の滞留時間を代表滞留時間パラメータとしてグラフ中に示した。横軸を温度、縦軸を各温度域での固体成分の割合として示すことにより、その成分がどの温度で固相へ移行する割合が高いかがわかる。Pb に関しては(Fig. 1-2-15.)、滞留時間が短い、0.25 秒以下の実験のほうが、低い温度で固相へ移行する割合が高くなっている。逆に、滞留時間が 2.5.5 秒と、最も長い実験が一番高い温度で固相へ移行していた。Cu (Fig. 1-2-15), Na (Fig. 1-2-17) に関しても、同様の傾向が見られたが、K (Fig. 1-2-16) は滞留時間の影響は見られなかった。

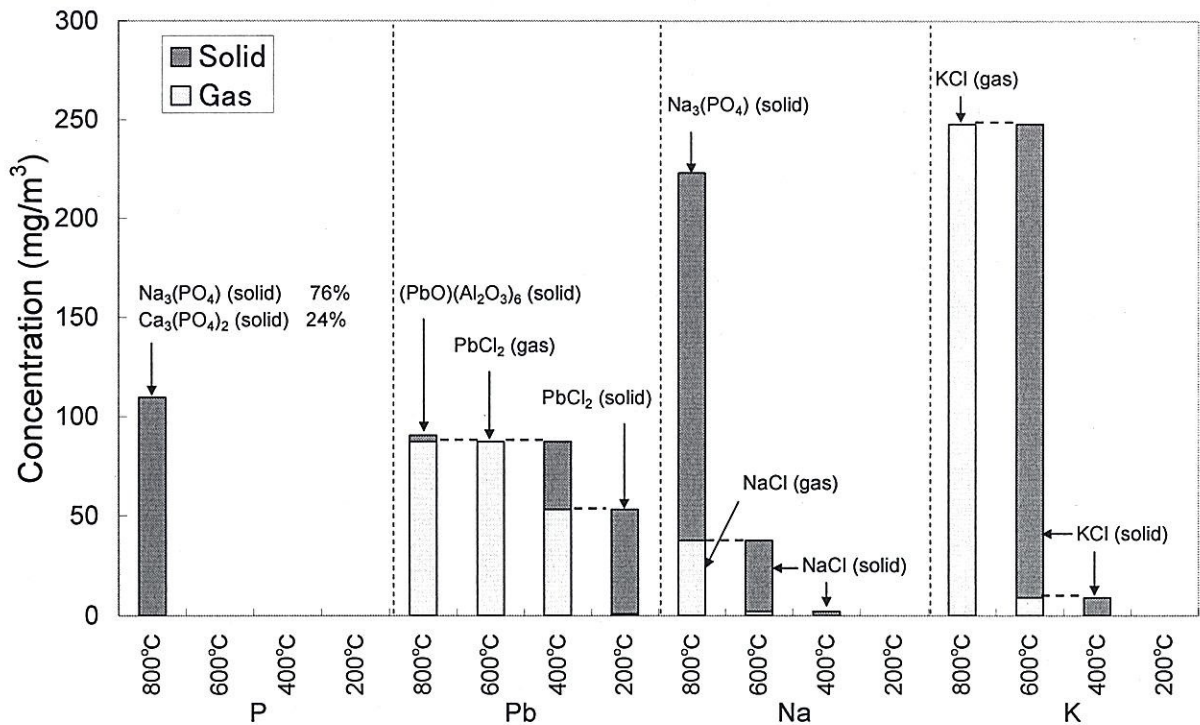


Fig. 1-2-8 Phase partition at each temperature for P, Pb, Na, and K (FACT result)

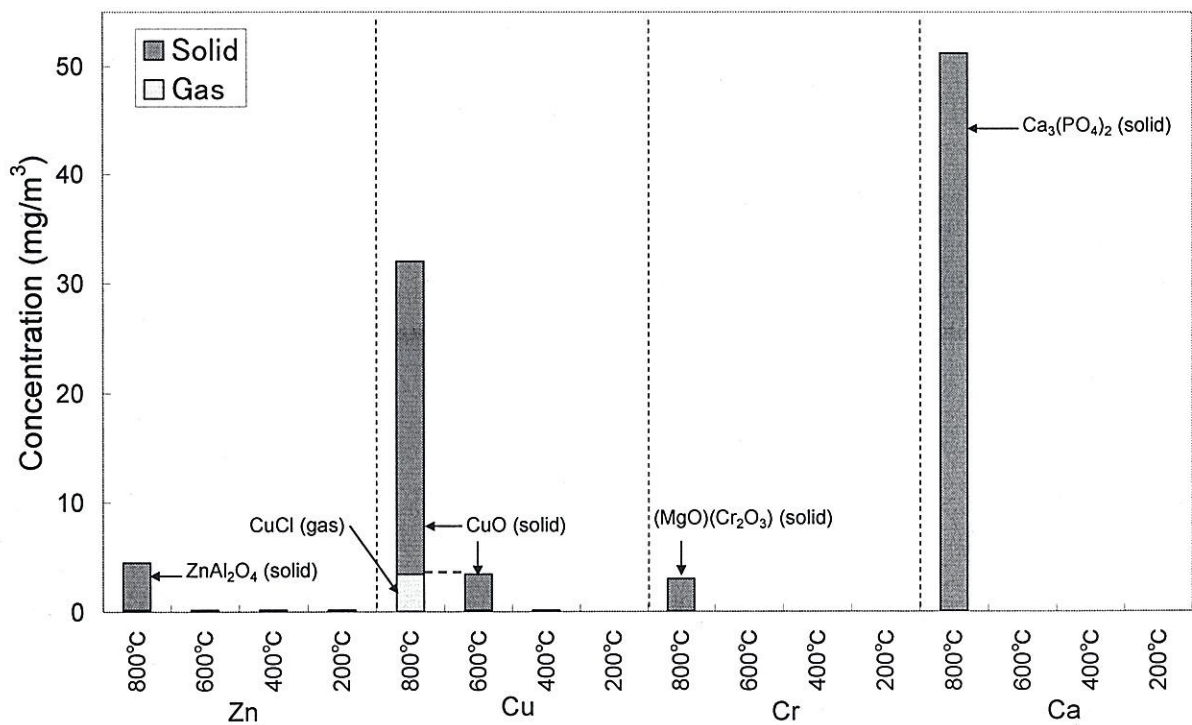


Fig. 1-2-9 Phase partition at each temperature for Zn, Cu, Cr, and Ca (FACT result)

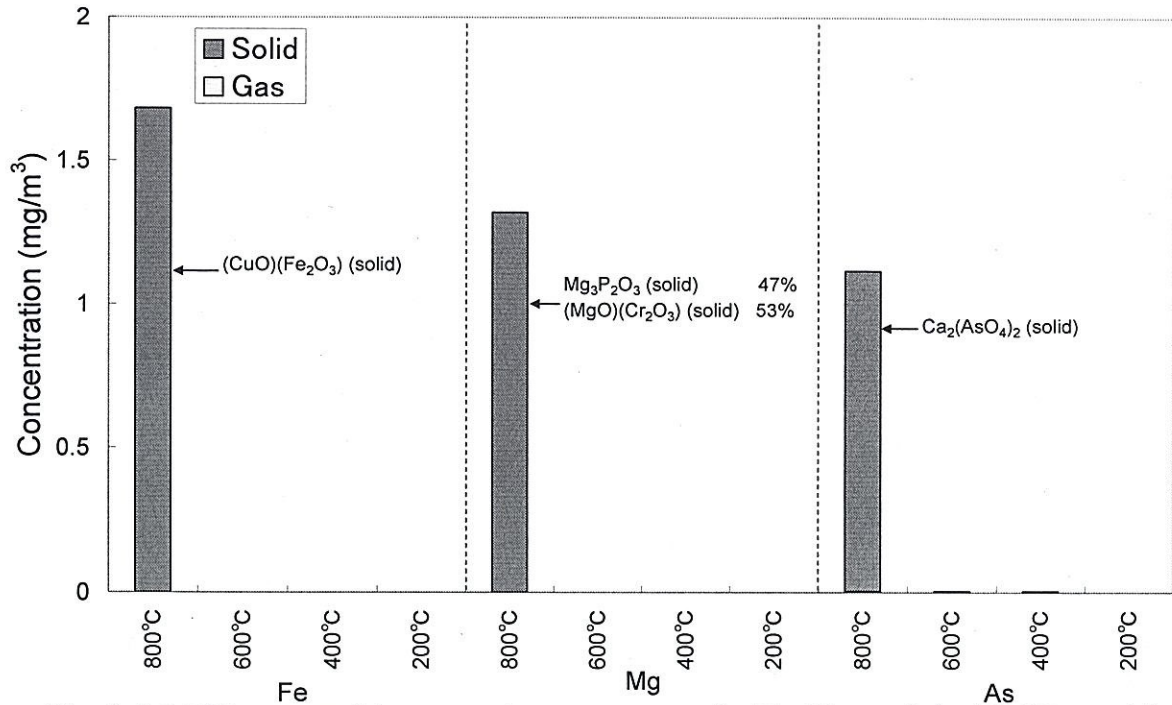


Fig. 1-2-10 Phase partition at each temperature for Fe, Mg, and As (FACT result)

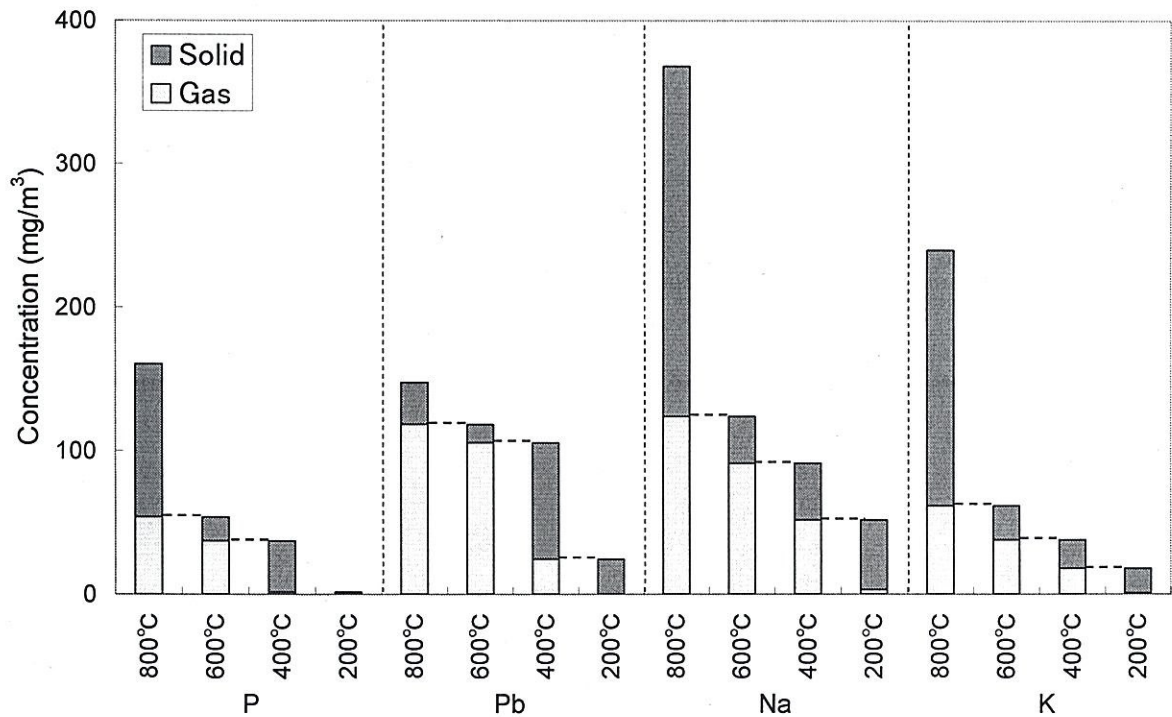


Fig. 1-2-11 Phase partition at each temperature for P, Pb, Na, and K (experiment H)

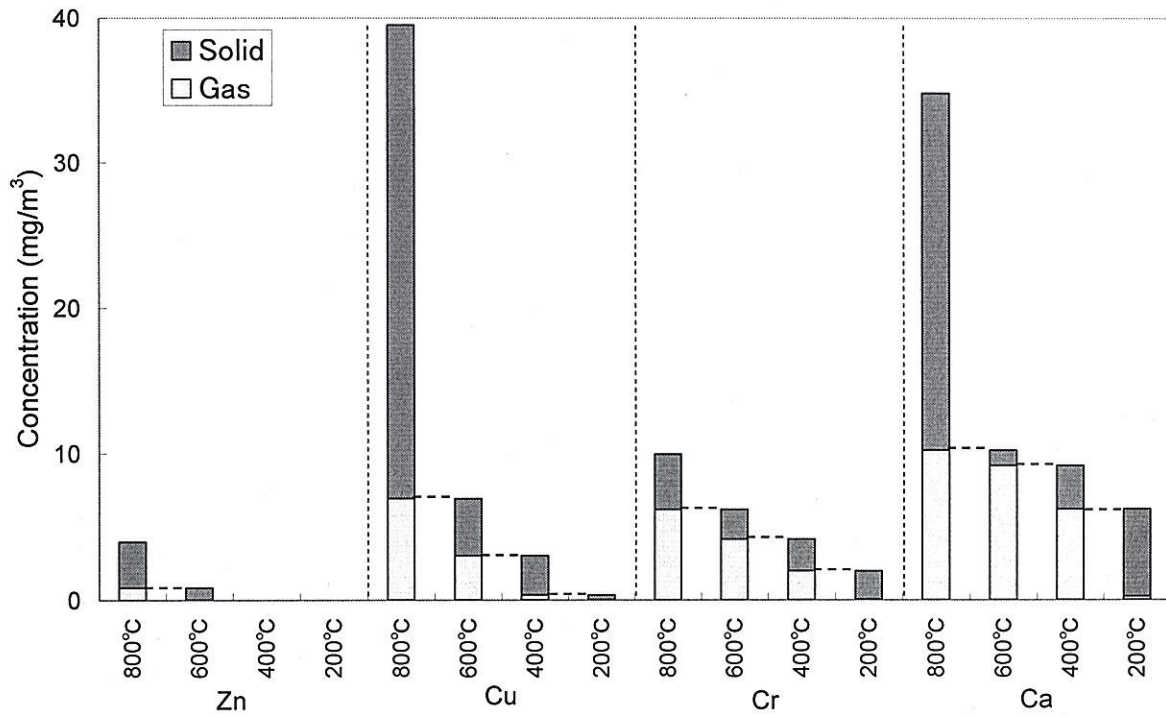


Fig. 1-2-12 Phase partition at each temperature for Zn, Cu, Cr, and Ca (experiment H)

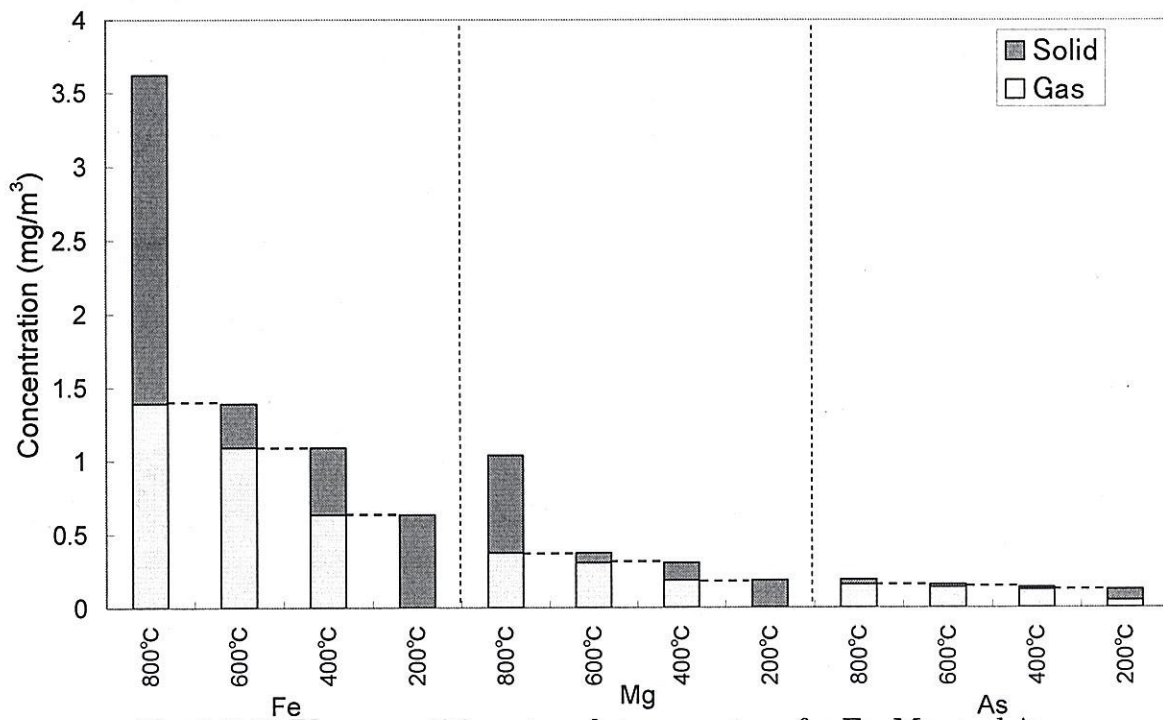


Fig. 1-2-13 Phase partition at each temperature for Fe, Mg, and As



(experiment H)

Table 1-2-3 Summary of equilibrium calculation and experimental result

	Thermodynamic equilibrium calculation	Experiment		Thermodynamic equilibrium calculation	Experiment
P	> 800°C	> 800°C, (800°C~200°C)	Cu	> 800°C	> 800°C, (800°C~200°C)
Pb	600°C~200°C	600°C~400°C, (800°C~200°C)	Cr	> 800°C, (800°C~600°C)	(> 800°C), 800°C~200°C
Na	> 800°C, (800°C~600°C)	> 800°C, (800°C~200°C)	Ca	> 800°C	> 800°C, (800°C~200°C)
K	800°C~600°C, (600°C~200°C)	> 800°C, (800°C~200°C)	Zn	> 800°C	> 800°C
Fe	> 800°C	> 800°C, (800°C~200°C)	Mg	> 800°C	> 800°C, (800°C~200°C)
As	> 800°C	800°C~200°C			

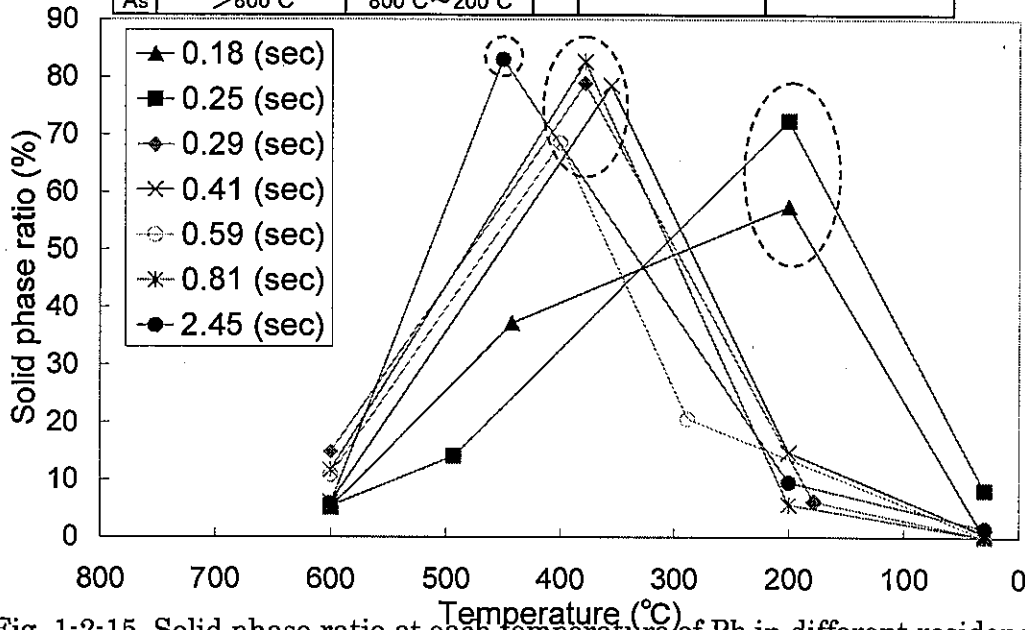


Fig. 1-2-15. Solid phase ratio at each temperature of Pb in different residence time

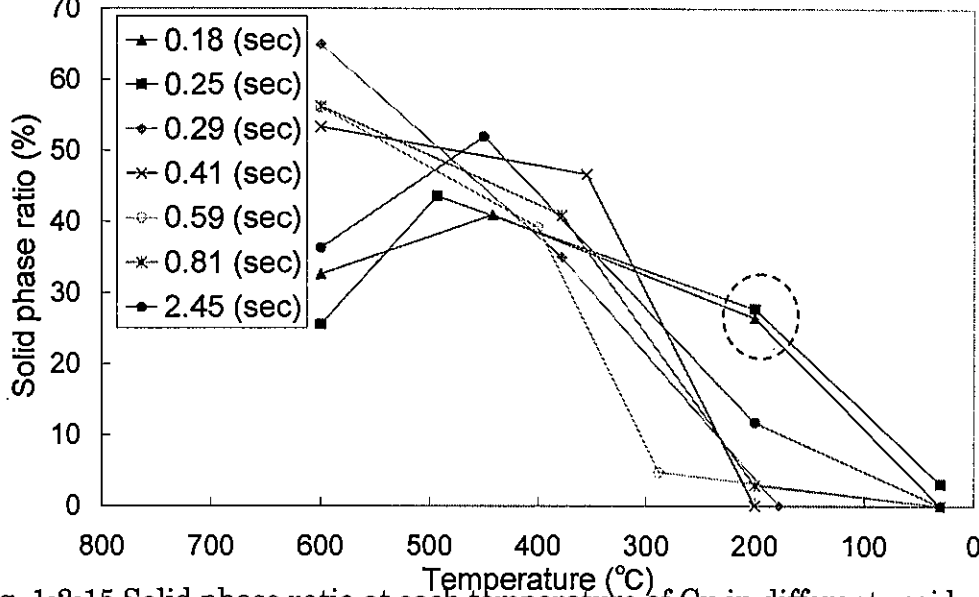


Fig. 1-2-15 Solid phase ratio at each temperature of Cu in different residence time

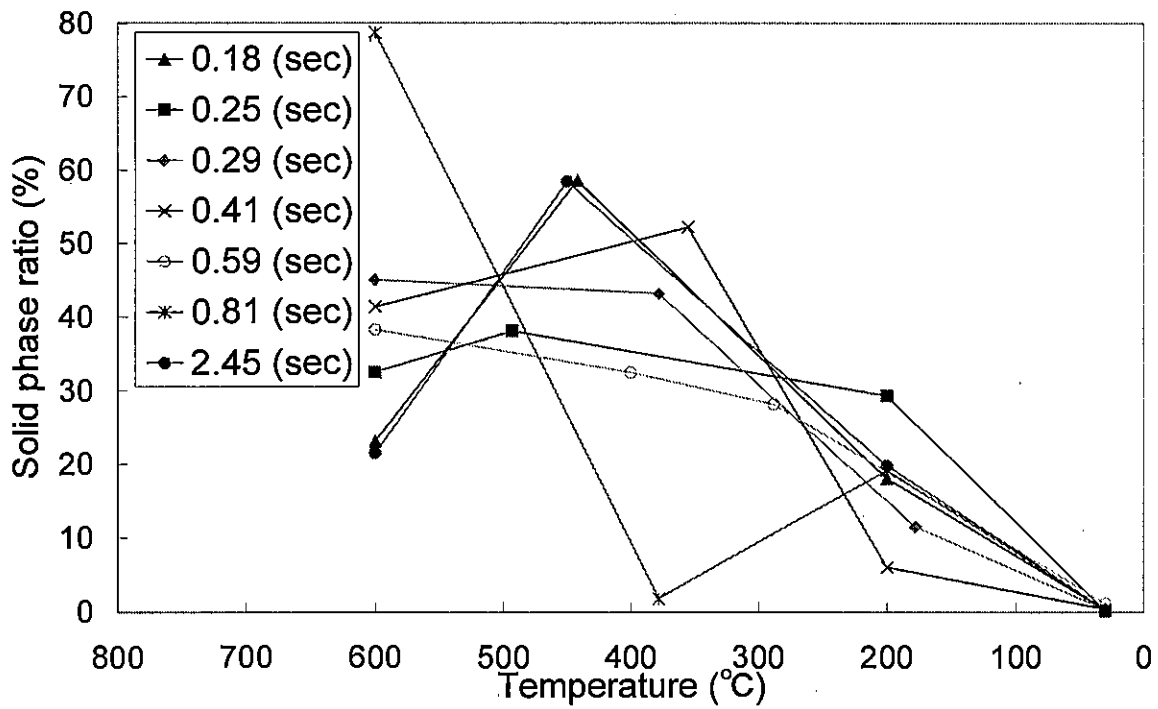


Fig. 1-2-16 Solid phase ratio at each temperature of K in different residence time

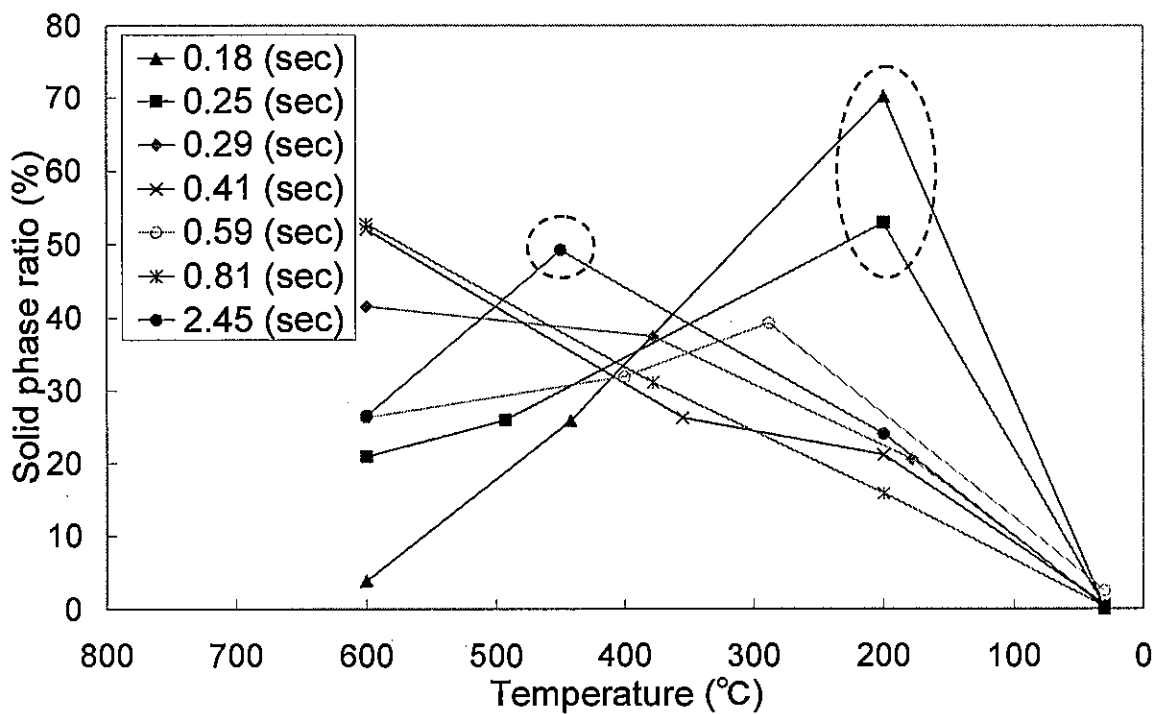


Fig. 1-2-17 Solid phase ratio at each temperature of Na in different residence time

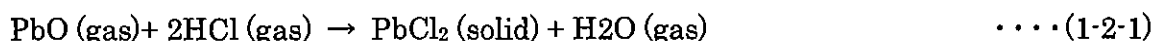
### 1.2.5. 考察

熱力学平衡計算ソフト FACTsage による、排ガス中重金属類の存在状態の結果より、P, Cr, Zn, Ca, Fe, Mg, As は 800°C以上の温度で固相として存在すると予測されたが、実際の実験では、600°C, 5.00°C, 200°Cのフィルタにおいても捕集されており違う傾向を示した。しかしながら、第二章ですでに述べたように、平衡計算では反応速度や凝縮等に必要時間が考慮されていないことなどが原因の一つとしてあげられる。そこで、実験結果および、平衡計算結果から 800°C以下で気相から固相へ移行する重金属成分として Pb があり、Pb の反応式を考慮したうえで、反応速度による影響の有無の考察を行った。また、SEM-EDX を用いてフィルタに捕集された成分の捕集状態を観察により、凝縮による効果と思われる結果が得られたので、核生成や凝縮等の物理的現象の効果についても考察することにする。

#### <反応速度論定数の計算>

平衡計算結果、および SEM-EDX の結果からフィルタに捕集される Pb は PbCl<sub>2</sub> であった。また、平衡計算結果より 1000°Cで揮発する Pb 成分は PbO と予測されたことから、排ガス中で Pb が PbO から PbCl<sub>2</sub> への反応が起こっていると仮定した。さらに、排ガス中の Cl の濃度は高くガス吸収びんに約 300ppm~5.00ppm の高濃度で捕集されていたところから、PbO は反応性ガスである HCl との反応により PbCl<sub>2</sub> になったものと考えた。ただし、平衡計算の結果では 800°Cで PbO と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の化合物が固体となっているが、反応速度の計算においては簡単のため PbO と PbCl<sub>2</sub> のみの反応が生じているものと仮定した。

以上のことから反応式を以下のように仮定した。



また、反応速度定数 k を用いて表わすと、

$$-r_{\text{PbO}} = k[\text{PbO}]^\alpha [\text{HCl}]^\beta \quad \dots\dots(1-2-2)$$

となる。α、β は速度式の指数であるが、実験においては HCl の変化量が無視できると仮定し、擬一次反応として反応速度定数の計算を行うことにする。

$$\frac{d[\text{PbO}]}{dt} = -k[\text{PbO}][\text{HCl}] \quad \dots\dots(1-2-3)$$

式(1-2-3)を用いて、実験において 800°C, 600°C, 5.00°C, 200°Cで制御されたフィルタへの Pb の捕集量の結果を代入すれば、それぞれの温度での反応速度定数 k の計算ができ

る。この際、“Perry’s Chemical Engineers’ Handbook<sup>2)</sup>” から、PbO は非水溶性、PbCl<sub>2</sub> は水溶性と考えられることから、実験結果の非水溶性の Pb を PbO、水溶性の Pb を PbCl<sub>2</sub> と定義して計算を行った。また、Pb の壁への付着はないと仮定した。

次に、反応速度は温度によって著しく影響され、この関係は Arrhenius 式で次の様に表わされる。

$$k = Ae^{-E/RT} \quad \dots\dots(1-2-5)$$

ここで、E は反応の活性化エネルギーであり、A は頻度因子である。  
両辺の対数をとると、

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad \dots\dots(1-2-5)$$

となる。すなわち、logk を 1/T に対してプロットすると直線関係が得られることを表わしている。実験では 800°C, 600°C, 5.00°C, 200°C においてそれぞれフィルタを設置し実験を行ったことから、各温度での反応速度定数 k を Table 1-2-2 で示したすべての実験結果について計算を行った(Fig. 1-2-18 参照)。

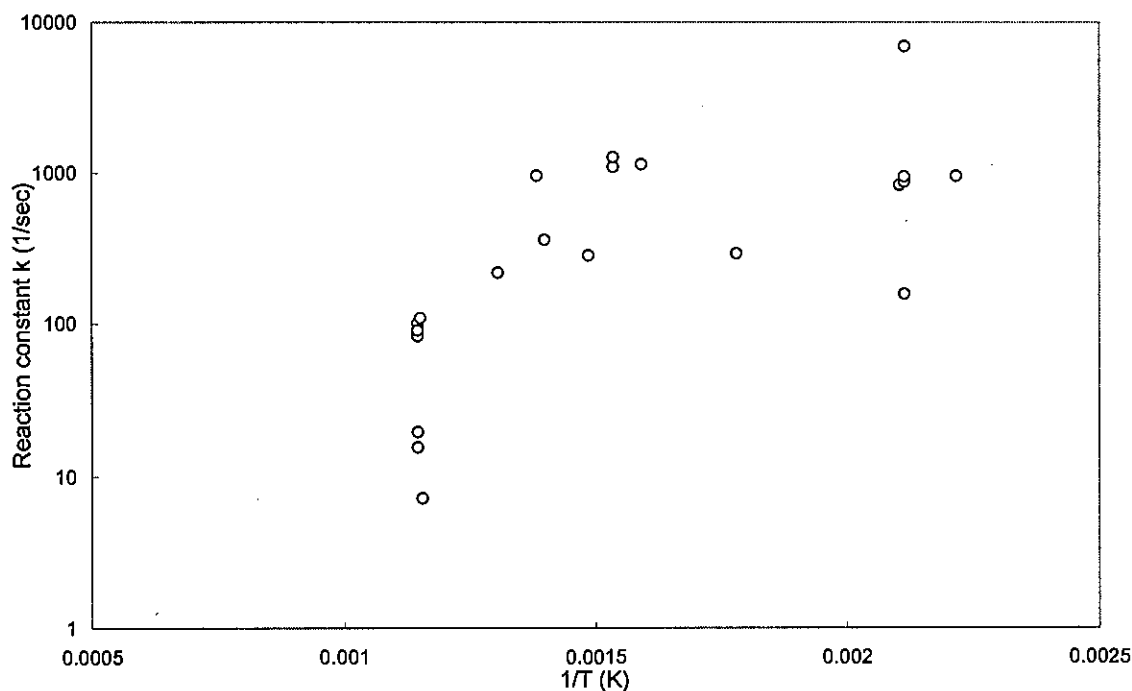


Fig. 1-2-18 Summary of the rate coefficient measurements for PbO+ HCl reaction

本来、反応速度定数は高い温度ほど高い値を示し、式(1-2-5)より $-E/R$ の勾配を持った右肩下がりのグラフを得るはずだが、実験結果より反応速度定数 $k$ を求め、温度との関係を示した Fig.1-2-18 の結果では、左肩下がりの直線に近い結果を得ており、Arrhenius の式に従わない。

#### <核生成、凝縮等の物理的現象について>

Table1-2-2 に示す実験のフィルタ結果を、SEM を用いて観察し、EDX による成分分析を行ったところ、実験 E の三段目のフィルタ(5.00°C制御)に捕集された成分の SEM-EDX 分析において興味深い結果が得られた。Fig. 1-2-19 に示す、SEM 写真においてフィルタ繊維に捕集された粒子(点 1)と、その表面に付着している物質(点 2)をそれぞれ EDX を用いて分析を行った。Fig. 1-2-10 は粒子表面に付着している物質、Fig. 1-2-11 は粒子自体の EDX 結果である。この結果から、表面物質には、粒子自体では検出されなかった K(カリウム)のピークが得られた。他の実験におけるフィルタ捕集物質においても同様な傾向を得ている。また、K 以外にも Cu 等の金属成分が粒子表面で検出されることもあった。

Neville ら<sup>5)</sup>は石炭燃焼時の排ガス中粒子を、走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用いて分析し、Mg を核として、Si, Na, As 等の微量金属が表面をコーティングしている現象を確認し、凝縮による影響であると述べている。このことから本実験においても、凝縮等による効果が存在している事が考えられる。しかし、ある成分の表面に他の成分が凝縮する現象について、奥山ら<sup>6)</sup>は異物質粒子の核化として検討しており、現象は非常に複雑であると述べている。

今後、凝縮の効果を評価するために、STEM を用いた粒子の分析によって粒子内部の成分分布を調べたり、粒径分布の情報を得ることも必要であるが、滞留時間による影響は Pb において顕著に現れている。また、その他の成分においては、今回の実験に用いた排ガスでは 800°C 以上の温度で固相へ移行していた。

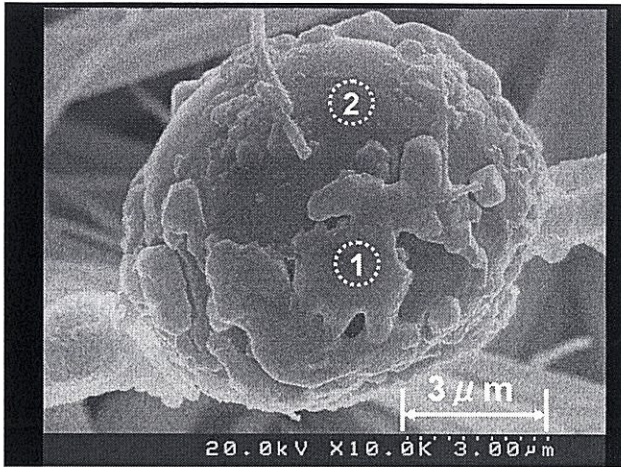


Fig. 1-2-19 SEM image of filter controlled at 5.00°C in experiment E

VFS 3.000 cps

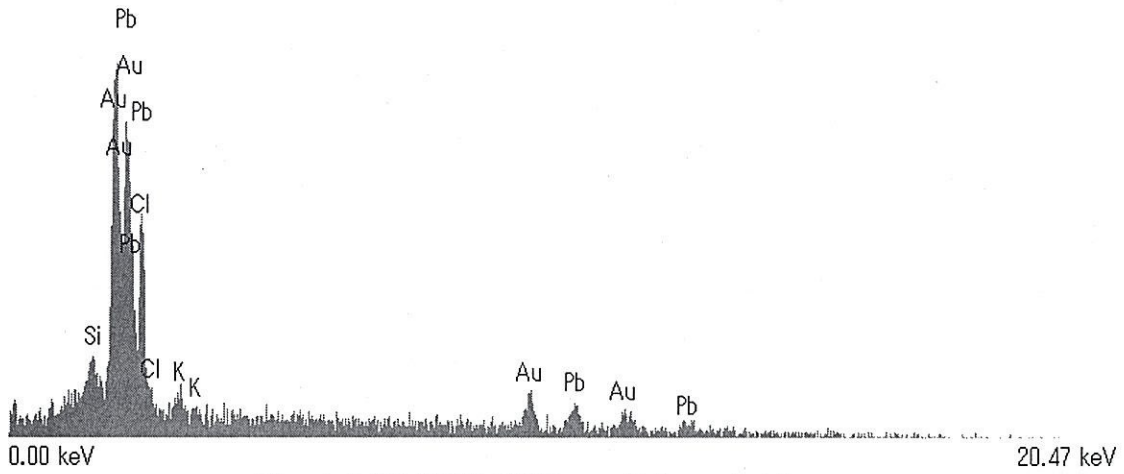


Fig. 1-2-20 SEM-EDX result for point 1

VFS 4.000 cps

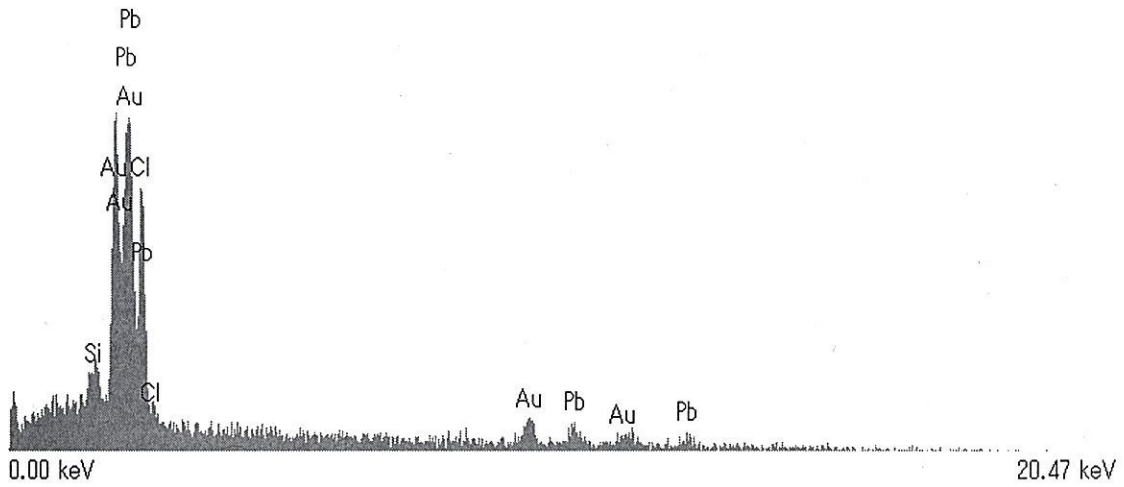


Fig. 1-2-21 SEM-EDX result for point 2

## 2. 超音速インパクトによる粒子分離性能の検討

本章では、超音速インパクトを設計・製作し、微小粒子の分離性能を把握するための基礎実験として、超音速流れを利用した超音速インパクトを用いた大気エアロゾルの分離・捕集を湿度制御条件下で行い、微小粒子の化学成分の中でも、発がん性などの健康影響の大きさ、ガス・粒子の存在形態の多様性を考慮して、多環芳香族炭化水素 (PAHs) の分離・捕集特性に検討を加えた。また、捕集粒子の成分に及ぼす湿度の影響も考察した。

### 2-1. 超音速インパクトの構造

Fig.1 に本研究で用いた超音速インパクトの概要を示す。超音速インパクトは、ラバールノズルと粒子捕集板および捕集板周辺の流路で構成されている。ラバールノズルで超音速に加速されたエアロゾル粒子は、捕集板直前に形成される定在衝撃波を通過する際に大きな慣性力が作用し、慣性力の大きな粒子が捕集板に、小さな粒子が捕集板下流へ運ばれて分離される<sup>10)11)12)</sup>。

ラバールノズルは長さと同幅を調節することで、必要な出口速度を持つように設計できる。ノズルの断面形状は粒子の分級特性に大きく影響し、円形断面ではノズル下流の流れの急拡大に伴う高い慣性効果が容易に得られ、より微細な粒子を分級できる<sup>6)</sup>。一方、矩形断面で高い慣性力を得るには流れを急拡大する工夫が必要であるが<sup>6)</sup>、高時間解像度のサンプリングに重要なスケールアップの容易さを優先し、ここでは矩形ノズルを採用した。ここで、ラバールノズルの形状は次式にしたがって、ノズル出口マッハ数が4になるように設計した<sup>10)13)</sup>。

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{M} \left\{ \frac{2}{\gamma+1} \left( 1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right) \right\}^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (1)$$

ここで、 $A^*$ はノズル喉部の断面積、 $A$ はマッハ数  $M$  で通過する流れ場の断面積、 $\gamma$ は比熱比である。特定の粒子径範囲 (例えば 100nm 以下) を選択的に分離・捕集する場合は、ラバールノズルとノズル断面形状を目的とするカットオフ径となるように設計する必要があるが、ここでは、矩形断面ラバールノズルで形成される超音速流れ中の粒子捕集時の基本特性を検討することを主眼とするため、ラバールノズルの形状は、超音速インパクト分離性能の検討結果<sup>12)</sup>を基に分離径ができるだけ小さくなるものを選択した。ノズル下流に、幅  $W_c$  の矩形粒子捕集板をノズル出口からの距離 (クリアランス)  $S$  で設置し、衝突する粒子を捕集する。超音速インパクトの寸法を Table 1 にまとめた。

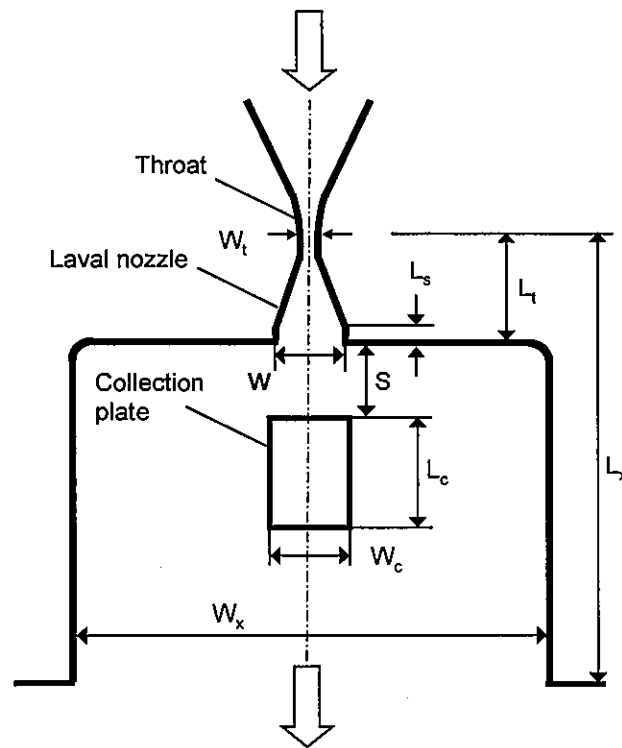


Fig. 2 - 1. 1 Geometry of the supersonic impactor

## 2-2. 超音速インパクトの粒子分離性能

Fig.1 に示した超音速インパクト内の流れ場の2次元数値解析を行い、得られた流れ場上で粒子運動軌跡を計算して、粒子分離効率を推定した。

数値解析には流体解析プログラム FLUENT (ver.6.02)を使用した。動作

流体の空気を粘性・圧縮性流体と仮定し、 $k-\epsilon$ 乱流モデル(realizable type)を粘性モデルとして用いた<sup>14)</sup>。計算条件を Table 1 に示す。



Table 1 Dimensions of the supersonic impactor

$L_t$ (mm)	20.3
$L_s$ (mm)	2
$W_t$ (mm)	1
$W$ (mm)	10
$L_c$ (mm)	14
$W_c$ (mm)	11.5
$S$ (mm)	8
$L_x$ (mm)	60.3
$W_x$ (mm)	40.5
Nozzle depth (mm)	2

Fig.2-2 にノズルの中心軸方向における静圧分布の解析結果を、後述する実験装置上で得た実測値と比較して示した。ここで  $P/P_0$  は大気圧  $P_0$  に対するノズル内圧力  $P$  の比である。ノズル喉部で  $P/P_0=0.528$  と音速に達し、下流でさらに  $P/P_0$  が減少して超音速になっていることが確認できる。また解析と実験とも捕集板近傍で圧力は急激に上昇しており、定在衝撃波の形成が推定される。数値解と実測値は比較的よく一致するが、装置断熱性の不足が原因と思われる差が若干見られる。

Table 2 Calculation conditions

Downstream pressure, $P_d$	100 Pa
Turbulence flow length	0.07l (l:reference boundary scale)
Turbulence intensity	5 %

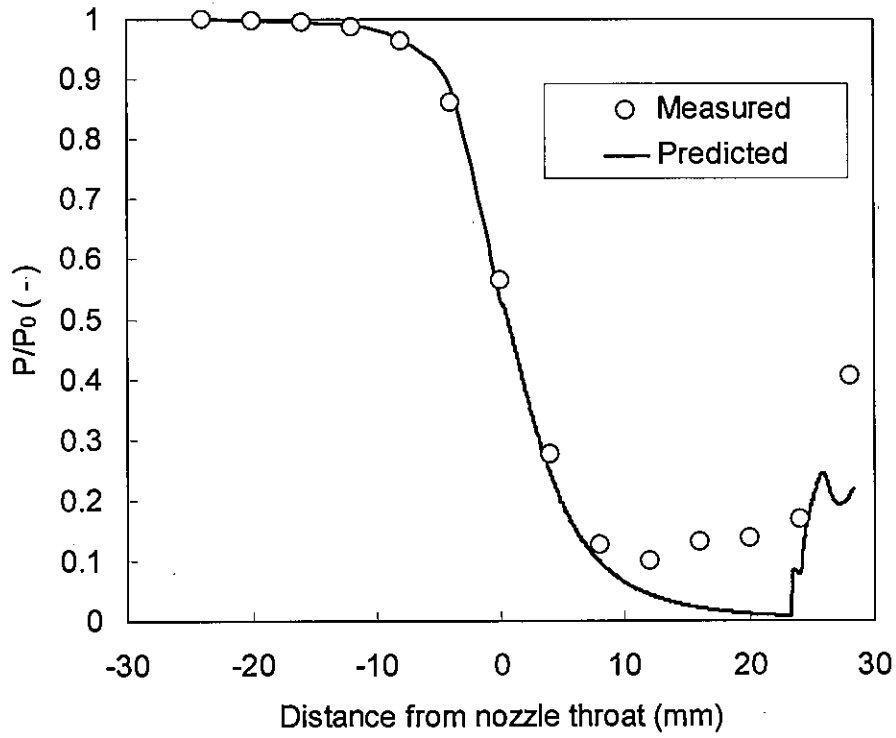


Fig.2-3 Measured and predicted static pressure distribution along the nozzle center

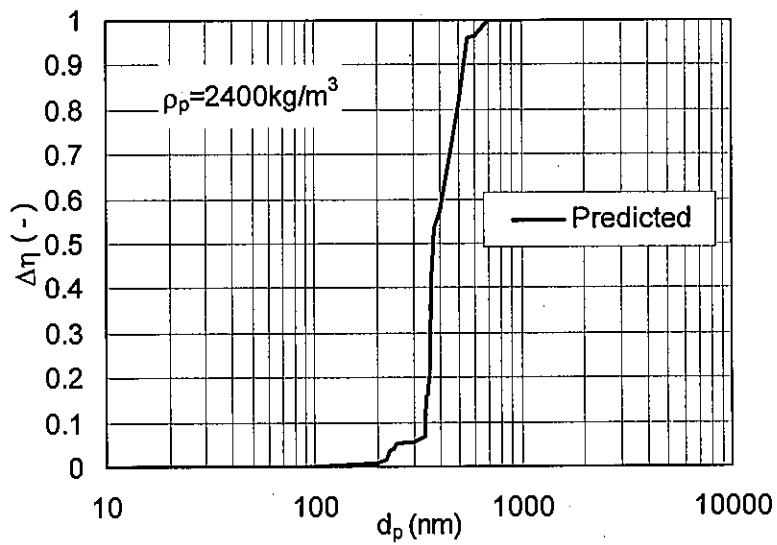


Fig.2-4 Fractional separation efficiency  $\Delta\eta$  plotted against particle diameter

得られた流れ場上で粒子運動軌跡を計算し、粒子分離性能を推定した。ここで、カニンガム補正係数  $C_c$  には Allen らの式<sup>15)</sup>、平均自由行程は圧力・温度の関数として Willeke らの式<sup>16)</sup>、抗力係数には Haider らの式<sup>17)</sup>を FLUENT のユーザー定義関数として用いた。粒子周囲の流体の速度、温度、圧力には、粒子が含まれる計算格子セルの値を用いた。Fig.2-4 は粒子径別捕集効率  $\Delta\eta$  を示す。分離径は約 370nm (粒子密度 2400kg/m<sup>3</sup>) である。

## 2-3 超音速インパクターを用いたガス中浮遊粒子状物質の捕集特性の検討

### 2-3-1. 実験装置の概略

超音速インパクターが組込まれた基礎実験装置の概略図を Fig.2-5 に示す。本装置は、Fig.2-1 に示した超音速インパクター、真空ポンプおよび湿度調整のためのディフュージョンドライヤー (Diffusion dryer:以後 DD) で構成されている。装置本体は実験室内に設置され、大気エアロゾル吸引口を屋外に設けて外気を直接吸引した。

壁からの熱損失を最小にして内部を観察するため、インパクターの大部分を透明アクリル製とした。また、捕集板は取り外し可能な構造とし、寸法の異なる捕集板との交換による  $W_c$ 、 $S$  の調整と捕集板に捕集された粒子の質量測定、化学分析のための洗浄を可能にした。捕集粒子を洗浄・抽出する際の耐薬品性を考慮して捕集板材質をテフロンとした。また、ノズル中心軸に沿う壁面に静圧測定口を複数箇所設けた。

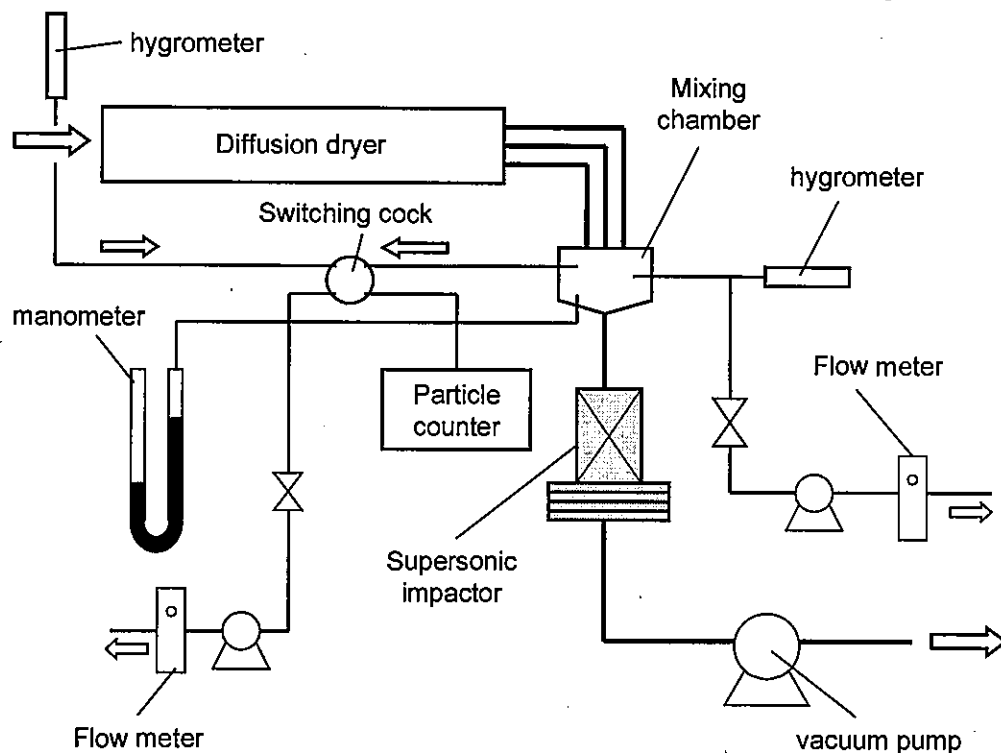


Fig.2-5 Experimental setup for ambient particle sampling

断熱膨張で得られる超音速流れ中では、水蒸気の過飽和度がかなり高くなり、通常の空気湿度でも凝縮による液滴形成が避けられない<sup>9)18)</sup>。したがって、空気湿度の影響の検討とその制御は超音速流れを利用した粒子サンプリングを行う上で重要と考えられる。そこで、空気湿度を制御するために、減湿装置として Fig.2-5 中に示した DD (乾燥管径 32mm×長さ 1.5m×3 本を直径 300mm、長さ 1.5m のシリカゲル充填管中に挿入したものを 3 組使用) を用いた。実験室天井高さの制約からドライヤーを垂直から約 50° 傾けて設置した。また、サンプリング中の湿度制御状況をモニタリングするため、DD 入口およびインパクター入口にデジタル温湿度計、粒子損失を測定するために、光散乱式粒子計数器を設置した。

### 2-3-2 サンプリング方法

Fig.2-3 に示したように、大気エアロゾル粒子は個々の粒子に作用する慣性力の差によって、設計上は 350nm 前後を境に分離され、粗粒子側は捕集板上に、細粒子側はインパクター下流の石英繊維フィルタ (ADVANTEC QR-100, 捕集効率 99.99% (0.3 $\mu$ mDOP)) (Backup filter:以後 BF) 上に捕集される。分析必要量を確保するため、サンプリングは室温、サンプリング流量 30.2 l/min の条件下で 10 日間連続して行った。Table 3 にサンプリング時期と DD の有無 (シリカゲルの有無)、捕集箇所、サンプル数、サンプリング期間中の平均湿度を示す。装置は 1 台のため各サンプリング時期は異なる。本装置による捕集粒子との比較のため、ハイボリウムエアサンプラー (石英繊維フィルタ (BF と同一特性) を使用) を用いた屋外浮遊粒子状物質の同時サンプリングを 2-3 日間隔で 3 回行った。さらに、インパクター入口までの粒子損失と入口成分を調べるため、各サンプリング終了直後にインパクター入口部に一時的に石英繊維フィルタ (BF と同一特性) を設置して粒子を捕集した。サンプリング後の試料は、アルミホイールによって遮光し、分析時以外は粒子成分の蒸発や紫外線による分解等を避けるため冷凍庫 (-20°C) で保管した。なお、DD 出口では相対湿度は 6%以下となり、絶対湿度で約 80%減湿できる。DD の増設等でさらに減湿することは可能である。

Table 3 Sampling period, number of samples and conditions

Sample	Sampling period	DD	Number of samples				Humidity			
							Relative (%)		Absolute (kg/m <sup>3</sup> )	
			TSP	Imp. I	CP	BF	Ambient	Imp. I.	Ambient	Imp. I.
1	2004/06/11-06/2	used	3	1	1	1	69.2	5.7	16.3X10 <sup>-3</sup>	3.23X10 <sup>-3</sup>
2	2004/11/08-11/1	not used	3	1	1	1	68.1	-	10.0X10 <sup>-3</sup>	-

BF: backup filter, CP: collection plate, Imp. I.: impactor inlet

### 2-3-3. 分析方法

ハイボリウムエアサンプラーにより捕集された外気中の粒子 (TSP)、捕集板およびインパクター下流の BF 上捕集粒子をエタノール/ベンゼン (1:3) 混合液中で超音波抽出、減圧乾固を行った後、HPLC (蛍光検出器、アセトニトリル+超純水キャリア) を用いて PAHs 各化合物濃度を測定した。分析対象とした PAHs 化合物は、Naphthalene(Nap), Acenaphthene(Ace), Anthracene(Ant), Fluorene(Fle), fluoranthene(Flu), pyrene(Pyr), benz[a] anthracene(BaA), chrysene(Chr), benzo[a]pyrene(BaP), benzo[b]fluoranthene(BbF), benzo[k]fluoranthene(BkF), Dibenz[a,h]anthracene(DbA), Indeno[1,2,3-cd]pyrene(IDP) および Benzo[ghi]perylene(BghiPe)である。3-5 ベンゼン環あるいはそれ以下の PAHs は大気中では蒸気圧に応じて固体とガス成分が存在する一方、6 環以上では固体として存在するとされている<sup>19)</sup>。また、3 環以下の成分は植物やバイオマス燃焼、4 環以上はディーゼル排気、重油燃焼などの人為起源が多いとされている<sup>5),20)</sup>。3 環以下の低沸点成分の正確な測定にはガス成分の捕集が必須であるが<sup>19)</sup>、ここでは現状の装置・技術的制約などからこれを行わず、超音速インパクターのサンプリング条件に応じた低沸点成分のガス・粒子比率の変化についての定性的な議論に限定した。

#### 試料前処理方法

炭素分析は、バックアップフィルターを対象とした。捕集板上に堆積する粒子については、分析が困難のためここでは分析対象にしていない。炭素分析には CHNScorder (Elementar EL-III) を用いた。

また、超音速インパクター内の炭素成分と水溶性成分の挙動を PAHs 化合物と同様に調査した。炭素成分は元素状炭素 (EC) と有機炭素 (OC) および総炭素 (EC+OC)、水溶性成分は硝酸および硫酸イオンを分析対象とした。無機炭素と有機炭素の各炭素成分の検討として、熱分離法を用いて成分を分離測定した。熱分離法とは、ろ紙上に集めた粒子状物質を、段階的に温度を上げて加熱していき、揮発してくる炭素を二酸化炭素やメタンに変換して測定する方法である。通常、室温から 900~1150°C 程度まで加熱すると、まず有機炭素が揮発し、続いて元素状炭素が揮発する。熱分離法に関しては燃焼管温度と酸素供給時間の設定がそれぞれ低温/少量の場合には OC の残留、高温/多量の場合には EC の一部が燃焼してしまう恐れがあるので、条件として OC の完全燃焼と EC の完全保存が両立できる測定条件が必要になる。ここでは、OC 測定条件を 350°C、無酸素条件で行うものとした。水溶性成分の分析については、フィルターおよび捕集板から水溶性成分を超純水中で超音波抽出したのち、HPLC で硝酸イオン、硫酸イオン濃度を測定した。

なお、インパクター側壁に沈着した粒子については正確な沈着量の測定と回収が困難であったため分析していない。

## 2-4. 結果と考察

### 2-4-1 捕集状態と装置内粒子損失

捕集板およびBF上に捕集された粒子質量から算出した粒子質量濃度を Fig. 2-5 に示す。図中には、サンプリング期間中の大気中 TSP 平均濃度とインパクター入口濃度も示した。外気とインパクター入口の質量濃度比から決まる DD 内粒子損失は、減湿条件で約 45%、未減湿条件で約 73%である。また、粒子径別では 0.3-0.5 $\mu\text{m}$  で 20%前後、5 $\mu\text{m}$  超では 90%以上の損失（減湿時の個数濃度）であることから、DD と管路内での重力・慣性効果による粗粒子損失の影響が大きいと言える。未減湿時には潮解等で成長した大気中の粒子が DD 内を乾燥されずに運動するため、損失が増加すると考えられる。ノズル内壁と捕集板周辺の壁面への粒子沈着が視認され、インパクター内の損失率（インパクター入口濃度と捕集板+BF 濃度の差に対する入口濃度の比）は減湿、未減湿時でそれぞれ約 54%、11%であった。減湿・未減湿時の損失差には DD 通過後の粒子径分布、ノズル側壁への沈着特性への粒子径依存性などが影響すると考えられるが、このような影響を排除した議論をするには、インパクター入口への粒子分級装置の設置が必要と考えられる。また、捕集板と BF 捕集量の和はほぼ同じであるが、(捕集板) / (BF) 濃度比はそれぞれ約 0.78 と 2.4 と未減湿時の捕集板側粒子量が多く、液滴成長による慣性効果の増加の影響が推察される。

Fig.2-6 は、捕集板表面と BF 繊維上に捕集された粒子の SEM 写真の一例である。減湿の有無によらず、粒子が融着した層が捕集板表面に形成されている。Fig.2-7 は減湿時の BF 上捕集粒子の SEM 画像を解析して得られた個数基準の円面積相当径分布を示す。SEM 解像度以下の粒子は測定不能なのであくまで参考値であるが、50%径（約 230nm）は数値計算による推定値（分離径約 370nm、粒子密度 2400kg/m<sup>3</sup>）よりも幾分小さい。

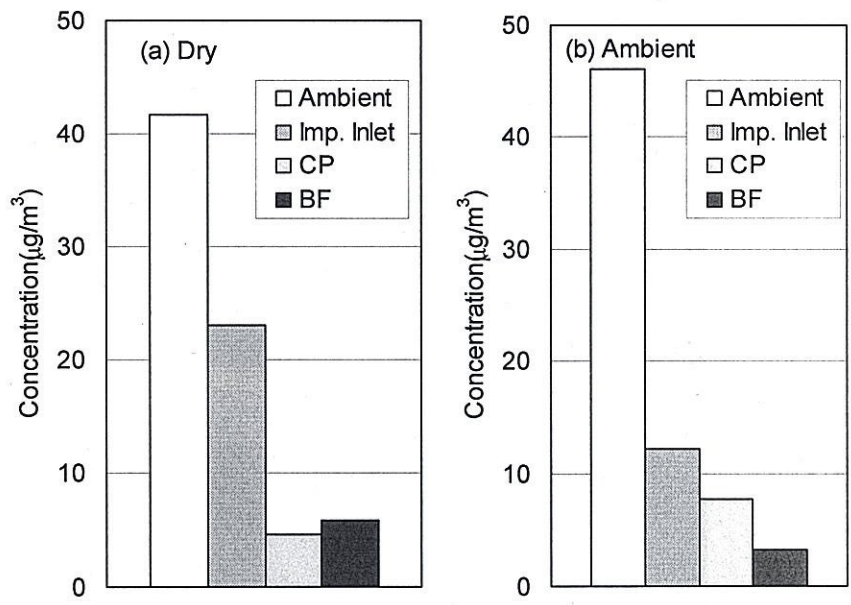


Fig.2-5 Concentrations of particles determined at the ambient, impactor inlet, collection plate (CP) and backup filter (BF): (a) dry air condition using DD, (b) ambient air condition without DD.

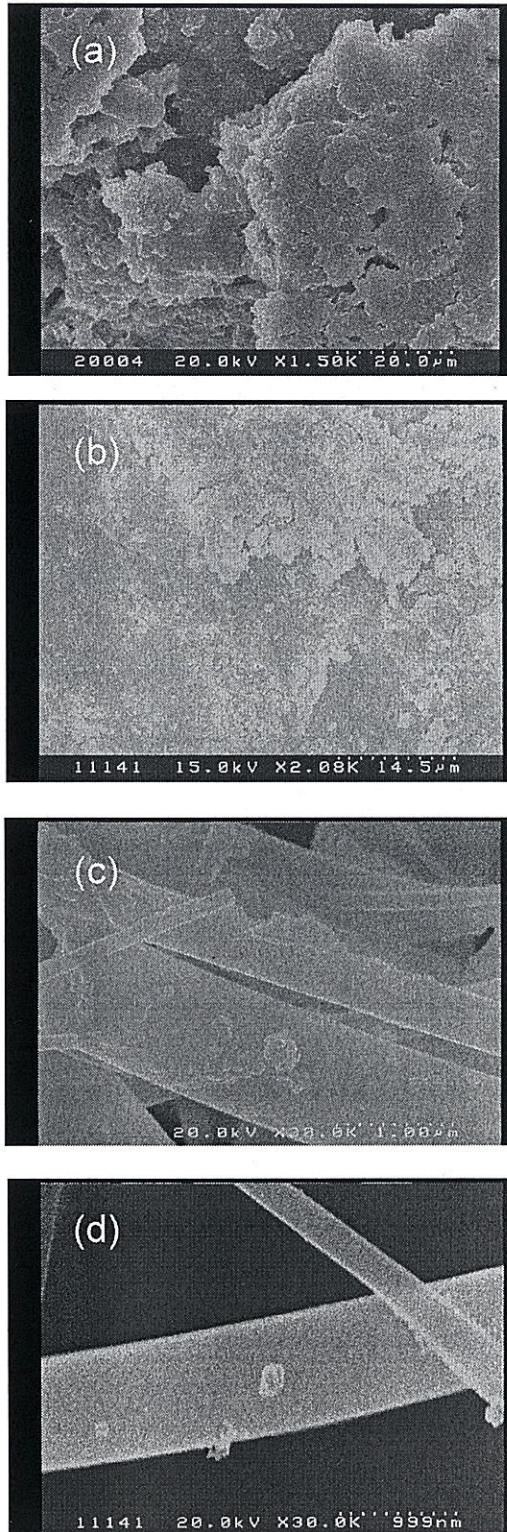


Fig.2-6 SEM photographs of collected particles on collection plate and backup filter: a)collection plate (ambient), b)collection plate (dry), c)backup filter (ambient) and d)backup filter (dry)



## 2-4-2 超音速インパクター内の PAHs ガス状成分粒子化挙動の検討

大気中、インパクター入口、捕集板、BF 捕集粒子中の PAH 各化合物の質量濃度を、減湿時と未減湿時についてそれぞれ Fig.2-8(a), (b)に示す。管路損失、捕集板への粗粒子の捕集、インパクター内壁損失があるため、BF 側の質量濃度は、多くの成分で大気中より低い。一方、Ace、Phe の濃度は大気中より高い場合がある。また、4ベンゼン環以上では、減湿時の大気中と BF の差は未減湿時より少ない。大気中の季節変動は比較的少ないが、Phe 濃度は冬季で低く、高沸点成分は逆に高い。各 PAHs 成分の DD 内損失は減湿、未減湿時の平均でそれぞれ約 9.7、19%であり、粒子損失よりは少ない。これは Fig.2-9 に示した 4 ベンゼン環以上の成分の粒子径と濃度の関係で分かるように、PAHs が微小粒子側に偏在するためと考えられる。ここで Fig.2-9 は、外気サンプリング位置付近に設置したカスケードインパクターでサンプリングした結果である。PAHs の粒子径依存性については既報<sup>21)</sup>でも同様な報告がある。

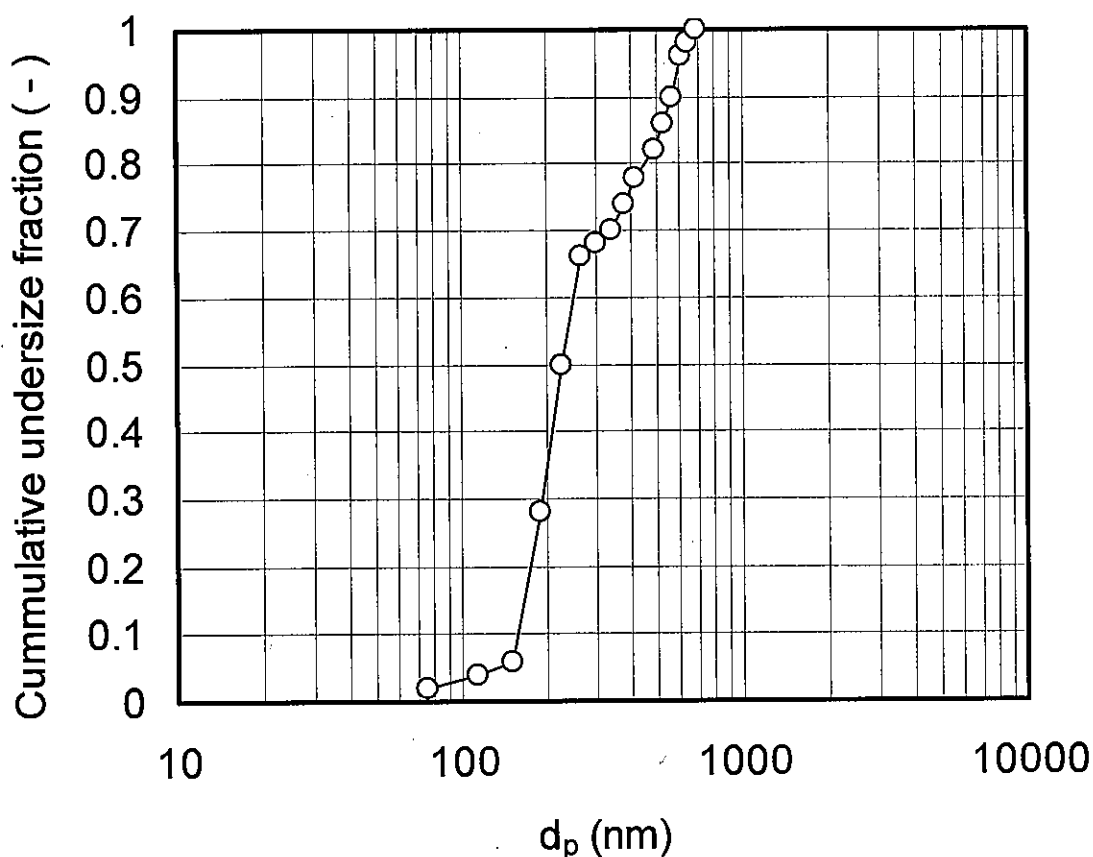


Fig.7 Size distribution of particles collected on back-up filter using dry air, where  $d_p$  denotes the area equivalent circle diameter.

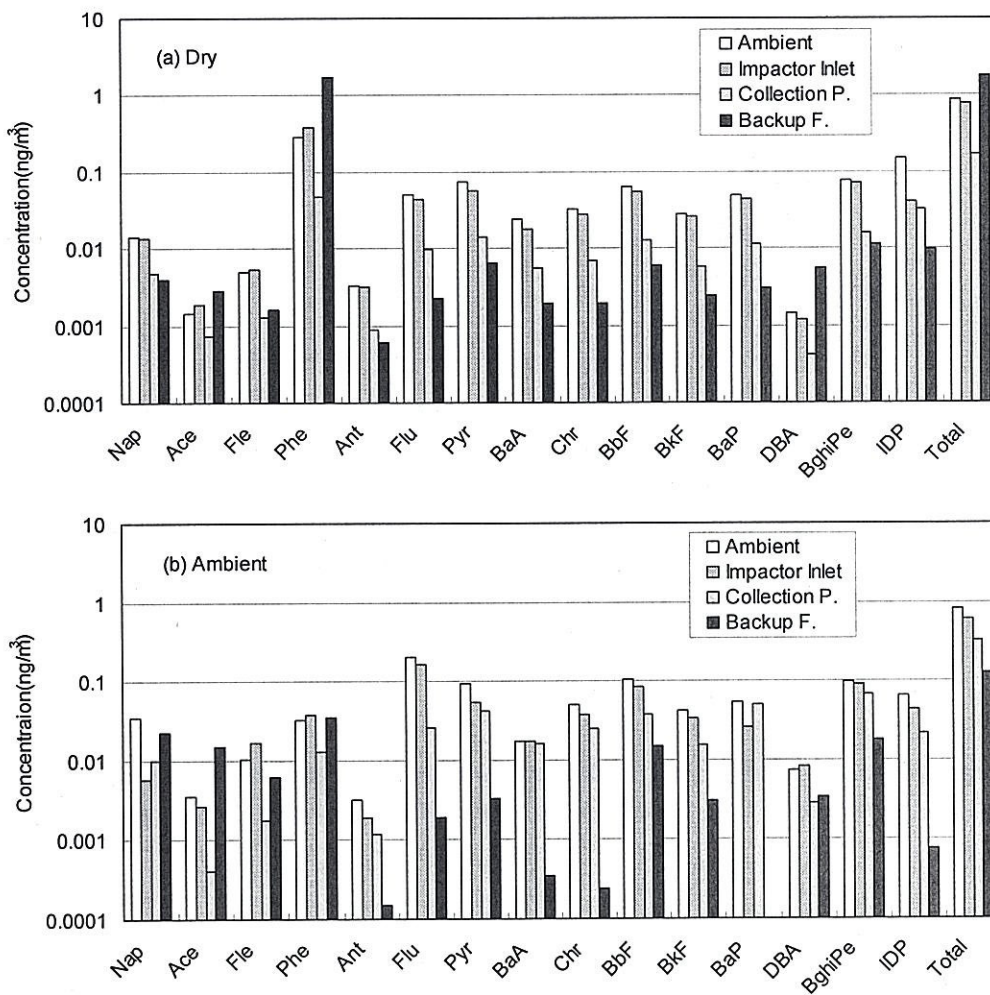


Fig.8 Concentrations of PAH compounds in particles collected in ambient air and at impactor inlet, collection plate and back-up filter: (a) dry air condition using DD, (b) ambient air condition without DD.

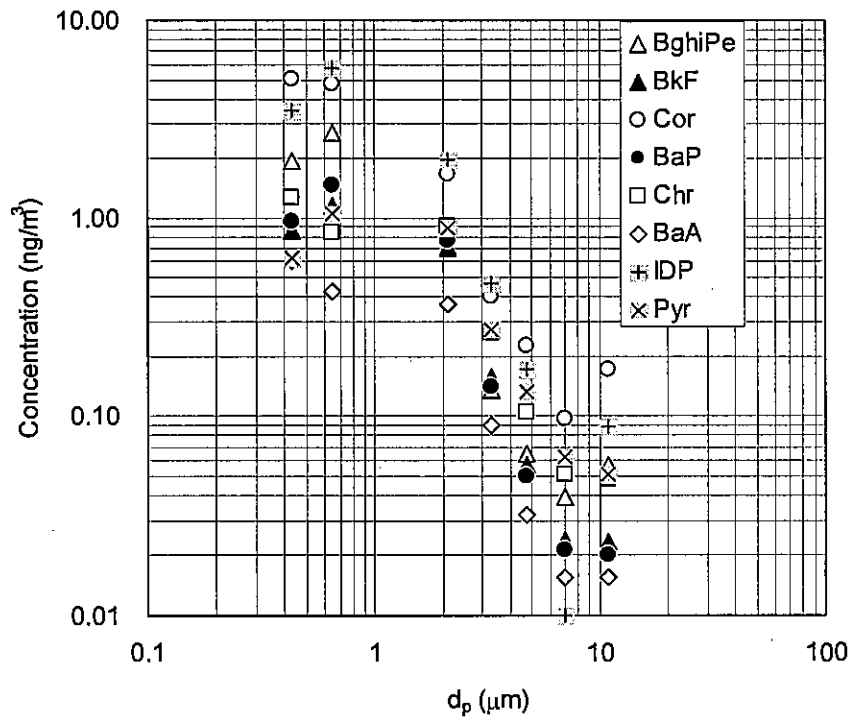


Fig.2-9 Relation between size and concentration shown for PAHs with four benzene rings or larger in size classified samples obtained by using a cascade impactor, where Cor is Coronen with 6 benzene rings.

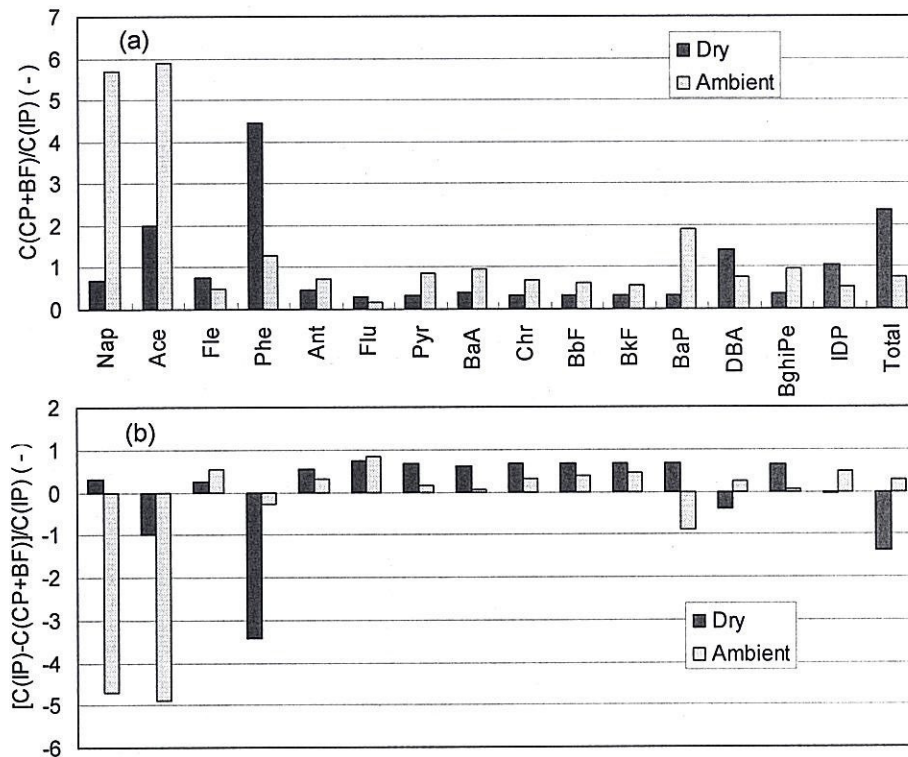


Fig.2-10 Mass balance of PAH compounds through the impactor: (a) total concentration of PAHs at correction plate (CP) and backup filter (BF) normalized by concentration at the impactor inlet  $C(CP+BF)/C(IP)$ ; (b) loss fraction in the impactor  $[C(IP)-C(CP+BF)]/C(IP)$ .

DD 下流のインパクター内部の PAHs 濃度収支に着目して整理した結果を Fig.2-10(a),(b)に示した。ここで、(a)は (捕集板濃度+BF 上濃度) のインパクター入口濃度への比で、装置内損失を含むインパクター内の各成分の増減、(b)は装置内損失率に対応し、負の値は増加を意味する。測定値のばらつきはあるが、4環以上の成分の多くは減少するか変化が少ない。一方、Nap、Ace、Phe の2-3環成分は、インパクター内で増加している。また、Nap と Ace の増加率は未減湿時に大きくなる。また、トータルでは減湿時にインパクター入口よりも濃度が増加している。

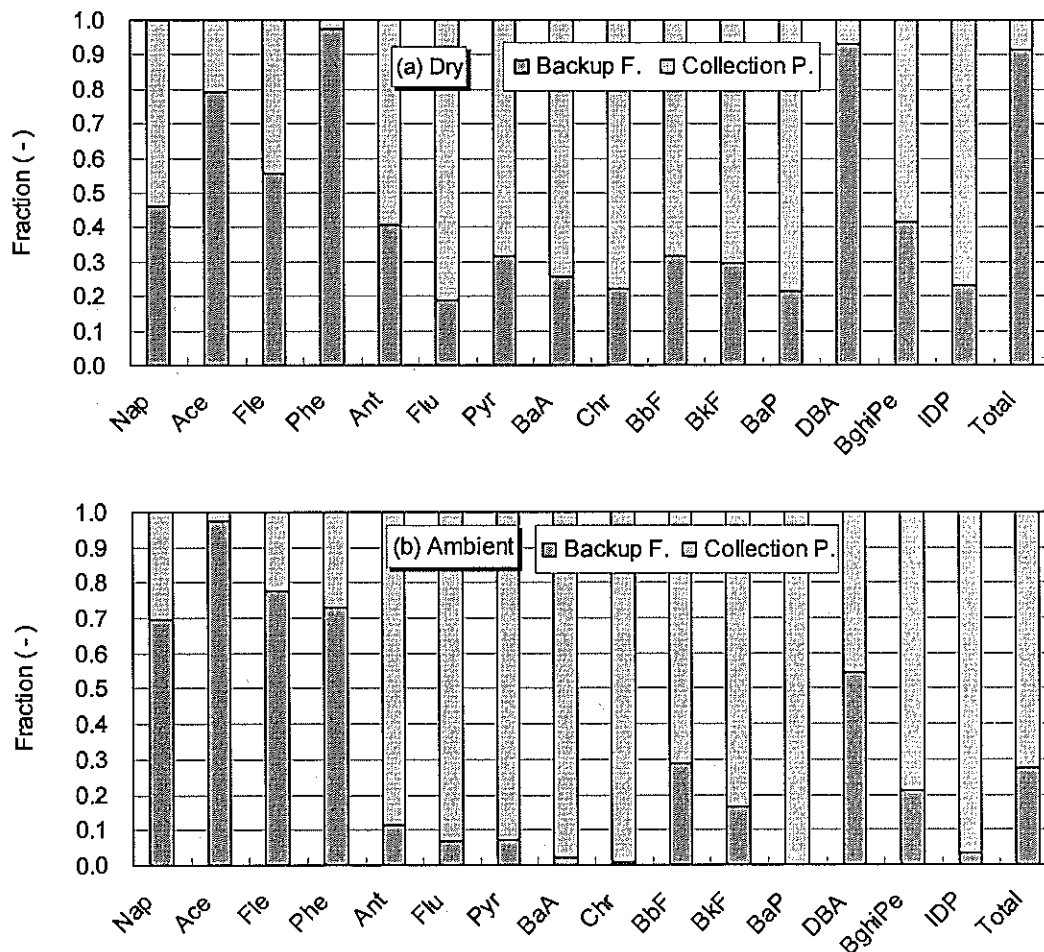


Fig.2-11 Influence of humidity on total concentrations of PAHs with four and more benzene rings.

Fig.2-11(a),(b)に捕集板とBFのPAHs捕集濃度比を、それぞれ減湿時、未減湿時について示した。減湿すると4環以上の成分はBF側で増加する。3環以下では、Phe、Antは減湿時に増加するが、Nap、Ace、Fleは逆に減少する。高沸点成分の減湿による増加は、液滴成長の抑制で、微小粒子側にある同成分のBFへの回収が増えるためと考えられる。Phe以下の低沸点成分は水への溶解度が高沸点成分より $10^3 \sim 10^6$ 倍高く<sup>22)</sup>、凝縮液滴への溶解の影響があると推察されるが、Fig.2-10に示したように、インパクター内で増加する成分だけではないなど、現象は必ずしも単純ではない。

以上示した結果から、超音速流れ場中では高い水蒸気過飽和状態で粒子を核とした液滴凝縮・成長が起こり、本来BF上に捕集されるべき粒子が衝突板へ捕集されることが推察される。これは、湿度が高い場合に顕著になる。一方、減湿の有無に抛らず衝突板上には融着層が形成されることから、凝縮そのものは減湿で抑制できないが、減湿時に

は液滴成長が抑制され、相対的に多くの微細粒子が BF 側に捕集されると考えられる。また、低沸点成分の一部は超音速流れ中でガス成分が粒子化している可能性がある。

超音速流れ場中での PAHs 成分の粒子化率に関する報告は見られないが、サンプリング損失などの影響を定量的に評価するため、この値をある程度理論的に推定することは重要である。Yamasaki らは Langmuir 吸着式に基づいて PAHs 中の x 成分の気相/固相の質量濃度比 ( $PAH_{xv}$ ) / ( $PAH_{xp}$ ) を絶対温度  $T$  の関数として以下のように近似している<sup>19)</sup>。

$$\log \frac{(PAH_{xv})}{(PAH_{xp})/(TSP)} = -A/T + B \quad (2)$$

ここで、 $TSP$  は TSP 濃度、 $A$ 、 $B$  は化合物で異なる定数である。Eq.(2) は 0~30°C の範囲の近似式であるが、Eq.(2) を用いた超音速流れ場中の PAHs ガス成分の粒子化率の推定の可能性を検討した。

Table 4 は化合物間の質量濃度比の温度変化について、推定値 (Eq.(2)) と実測値を比較した結果である。ここで、 $PAH_{xp}(Ambient)$ 、 $PAH_{xp}(BF)$  は定数  $A$ 、 $B$  の文献値<sup>19)</sup> と  $TSP$  の実測濃度を用いて Eq.(2) で計算される推定粒子質量比であり、それぞれ大気中と BF の値を示す。ただし、温度  $T$  には、大気中はサンプリング中の平均温度、BF の温度は BF 直後の測定静圧と大気圧比から断熱変化を仮定して定めた。超音速流れ中では高い過飽和状態となるため、計算上は BF の条件で全て粒子化する。表中には、常温大気中でほぼ全てが粒子であり、超音速流れ中の変化が少ないと考えられる高沸点成分の IDP を基準成分として、IDP 濃度に対する各成分の濃度比を比較した結果も示した。表中の  $PAH_{xp}/IDP(ambient)_{measured}$  と  $PAH_{xp}/IDP(BF)_{measured}$  はそれぞれ大気中と BF における各粒子状 PAH 成分の IDP に対する濃度比の実測値、 $PAH_{xp}/IDP(BF)_{predicted}$  は  $PAH_{xp}/IDP(ambient)_{measured}$  に  $PAH_{xp}(BF)/PAH_{xp}(ambient)$  を乗じて得られる BF における濃度比の推定値である。減湿の有無によらず、推定値は実測値を過大評価するが、Phe+Ant の大幅な増加の傾向は説明できている。Eq.(2) は超音速流れ中の粒子化率の変化の概略を定性的に説明できると考えられるが、定量的な妥当性の確認のためには、ガス状成分の測定データの採取も含めてより多くのデータに基づく検証が必要である。

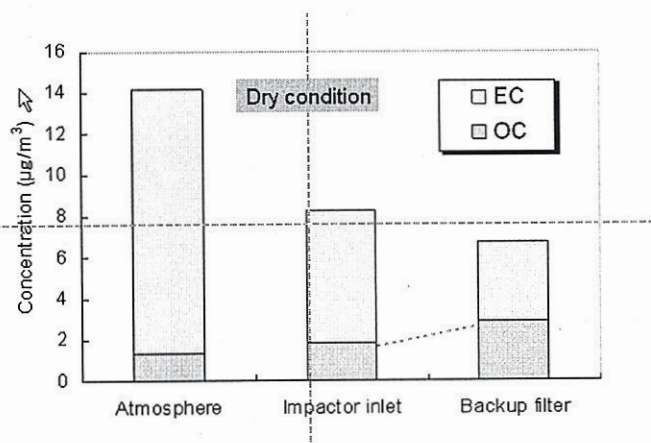
Table 4 Estiamtion of change in mass ratio of PAHs through the supersonic impactor

PAH	PAH <sub>xp</sub> (ambient) (%)	PAH <sub>xp</sub> (BF) (%)	PAH <sub>xp</sub> /IDP(ambient) measured (-)	PAH <sub>xp</sub> /IDP(BF) measured (-)	PAH <sub>xp</sub> /IDP(BF) predicted (-)
<b>Normal</b>					
Phe+Ant	0.34	100	0.55	47.05	164.1
Flu	3.16	100	3.17	2.53	100.2
Pyr	4.34	100	1.43	4.36	33.0
BbF*	9.21	100	1.59	19.65	17.2
Chr+BaA*	51.63	100	1.05	0.78	2.0
BaP*	97.46	100	0.82	0.13	0.84
<b>Dry</b>					
Phe+Ant	0.12	100	1.92	176.2	1567.7
Flu	1.10	100	0.34	0.23	30.9
Pyr	1.60	100	0.48	0.67	30.2
BbF*	3.25	100	0.64	0.60	19.8
Chr+BaA*	21.05	100	0.38	0.40	1.8
BaP*	92.22	100	0.33	0.32	0.35

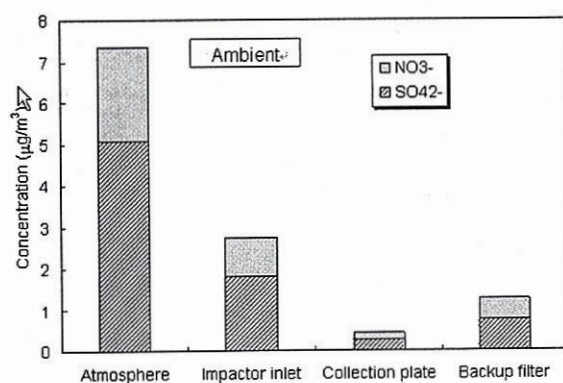
\* only measured components were used

### 2-4-3. 超音速インパクター内の無機・有機炭素ガス状成分粒子化挙動の検討

Fig.2-12 に大気中、インパクター入り口およびバックアップフィルターで捕集された粒子中の EC と OC および両者の輪である TC 濃度を示した。ディフュージョンドライヤー(DD)内の粒子ロスのため TC 濃度はインパクター入口で減少する。注目されるのはインパクター入口とバックアップフィルターで比較すると EC が減少しているのに対し、OC が増加していることである。実際にどのような化合物が増加しているのかは不明であるが、PAHs と同様にガス状の有機化合物が粒子化あるいは粒子、フィルターに沈着する現象が起こっていることが予想される。このような装置内の変化は大気中のあるがままを捕らえるという観点では弱点になるが、本研究の目的のひとつであるガス状成分を積極的に回収するという観点では、その可能性を示す事実として重要と考えられる。



**Fig.2-12** Concentration of carbon at the atmosphere, impactor inlet and backup filter: EC: elemental carbon, OC: organic carbon.



**Fig.2-13** Concentrations of Ions: NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> at the atmosphere, impactor inlet, collection plate and backup filter(Ambient condition)



#### 2-4-4 水溶性成分の分離捕集特性

Figs.2-14,2-15 に大気条件でサンプリングした場合と DD で乾燥してサンプリングした場合の硝酸イオンと硫酸イオンの濃度を大気中、インパクター入口、捕集板、BF について示したが、粒子ロスに対応する変化以外はそれほど目立った変化は見られない。Fig.4 は捕集板と BF で両イオンの比率を比較したものであるが、ほとんど差がない。この結果は大気条件のものであるが、DD で乾燥した条件でもほぼ同様の結果が得られた。超音速流れ場中での水溶性成分の変化はあまり大きくないことが推察される。

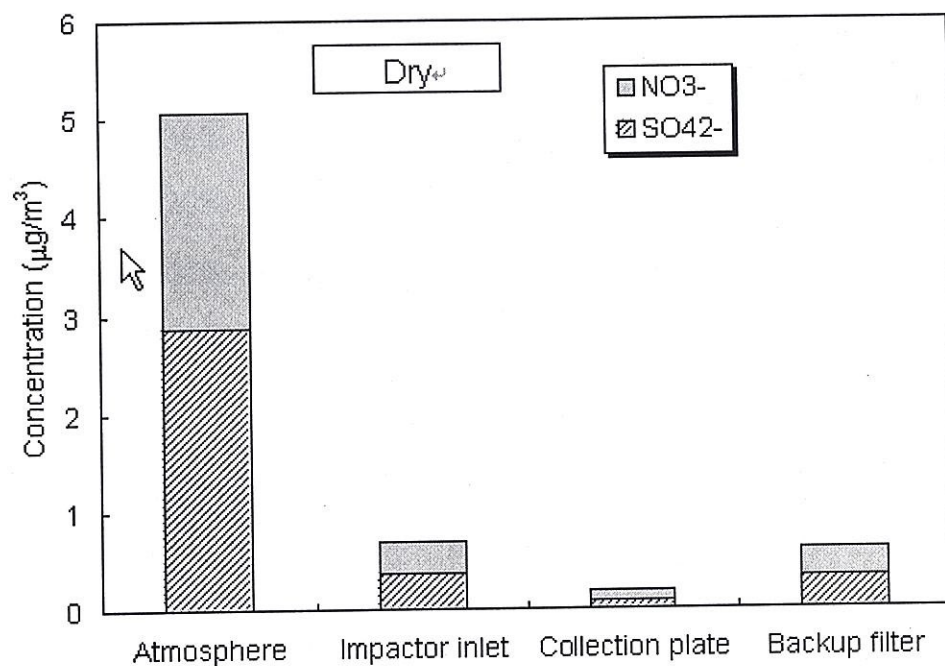
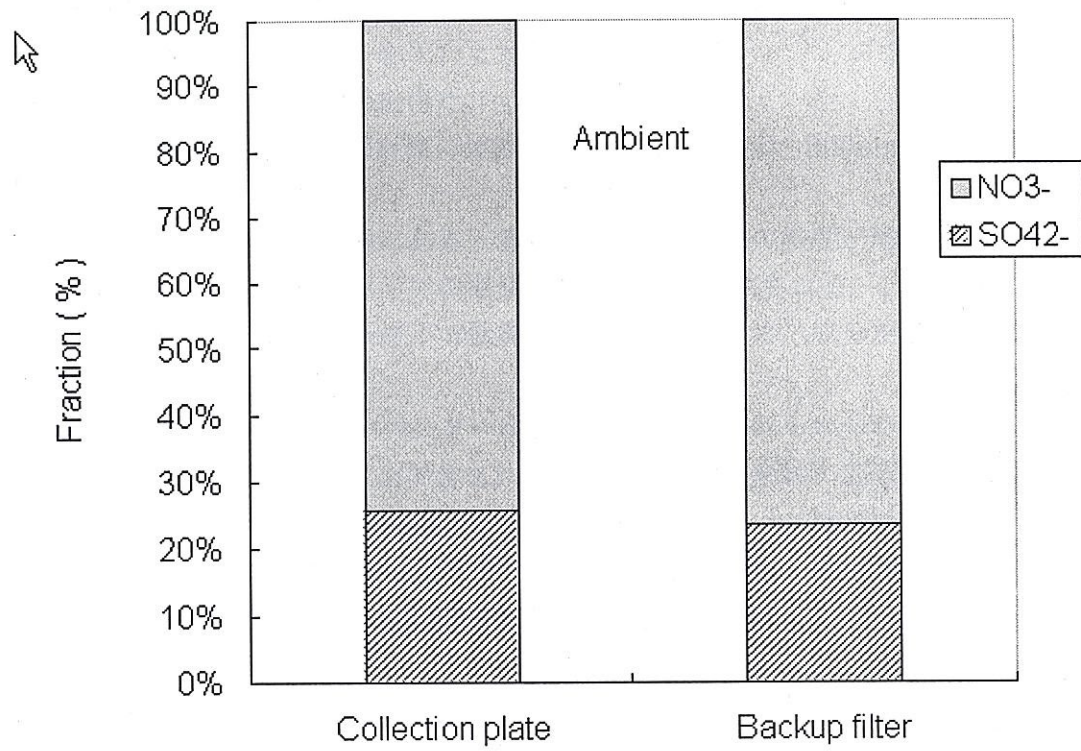


Fig2-14. Concentrations of Ions: NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> at the atmosphere, impactor inlet, collection plate and backup filter(Dry condition)



**Fig.2-15.** Fraction of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> inside the impactor for ambient condition.

## 2-5 まとめ

超音速流れを利用して微小大気エアロゾルを高速サンプリングする技術の基礎的検討として超音速インパクトを用いた大気エアロゾルサンプリングを行い、サンプルの各成分を分析して以下の結果を得た。

- 1) 大気エアロゾルは装置設計値に比較的近い粒子径 (200~300nm) で分級されていることが確認された。
- 2) 減湿によって微細粒子側にある人為起源 PAH 化合物の濃度が増加することから、超音速流れ中の過飽和条件下での液滴成長の影響が推察される。
- 3) 超音速流れ場の過飽和条件下で低沸点 PAH 化合物のガス成分が粒子化している可能性がある。

高温排ガス下で超音速インパクトを運転する場合、これら水分の影響はより甚大となり、ガス中に%オーダー以上で含まれる水分が凝縮し、単純に超音速インパクトを高温化しても重金属類の粒子径による分離は困難であることが判明した。温度低下の影響を抑制するためにはより飽和度の低い亜音速域での分離が必要になると考えられる。以下には、その可能性について検討を加えた結果を報告する。

## Nomenclature

$A$	:cross-sectional area of passing flow with $M$ ( $m^2$ )	
$A^*$	:cross-sectional area of nozzle at the throat ( $m^2$ )	
$C_c$	:Cunningham correction factor	(-)
$d_p$	:particle diameter (m)	
$P$	:pressure inside Laval nozzle (Pa)	
$P_0$	:atmospheric pressure (Pa)	
$P_d$	:downstream pressure of impactor (Pa)	
$S$	:nozzle exit with a clearance (m)	
$M$	:mach number	(-)
$T$	:absolute temperature	(K)
$W_c$	:width of collection plate	(m)

## Greek

$\gamma$	:specific heat ratio	(-)
$\Delta\eta$	:collection efficiency of each particle size	(-)

## subscripts

$p$	:particulate phase
$v$	:vapor phase

x : kind of PAHs

#### References

- 1) Spurny, K. R.: "Analytical Chemistry of Aerosols", p.61-66, Lewis Pub., New York (1999)
- 2) Phares, D. J., Rhoads, K. P., Wexler, A. S., Kane, D. B. and Johnston, M. V.: Application of the ART-2a Algorithm to Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometry of Particle Standards, *Anal. Chem.*, 73, 2338-2344 (2001)
- 3) Myojo, T., Takaya, M. and Ono-Ogasawara, M.: DMA as a Gas Converter from Aerosol to "Argonsol" for Real-Time Chemical Analysis Using ICP-MS, *Aerosol Sci. Technol.*, 36, 76-83 (2002)
- 4) Furuuchi, M., Komura, K., Kizu, R., Kato, S., Limpasami, W., Amornkitbamurung, M. and Kanaoka, C.: New approach to estimate PM emission sources in Bangkok, *Proc. 6th Int. Aerosol Conf.*, Taipei (Edited by Chiu-Sen Wang), 1153-1154 (2002)
- 5) Hayakawa, K., Tang, N., Akutsu, K., Murahashi, T., Kakimoto, H., Kizu, R. and Toriba, A.: Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulates Collected in Downtown and Suburban Kanazawa, Japan, *Atmos. Environ.*, 36, 5535-5541 (2002)
- 6) Furuuchi, M. and Kanaoka, C.: Numerical Simulation of Flow and Particle Motion inside a Supersonic Virtual Impactor, *Proc. Int. Symp. on Nano-particles*, Pusan, 98-102 (2001)
- 7) Furuuchi, M. and Kanaoka, C.: Numerical Investigation on Supersonic Virtual Impactor for Separation and Enrichment of Nano-particles, *Proc. 6th Int. Aerosol Conf.*, Taipei (Edited by Chiu-Sen Wang), 1019-1020 (2002)
- 8) Furuuchi, M. and Kanaoka, C.: Influence of Geometry of Supersonic Virtual Impactor on Separation Performance of Ultra-fine Aerosol Particles, *Proc. 3rd Asian Aerosol Conference*, Hong Kong, 135a-135b (2004)
- 9) Hill, Ph. G.: Condensation of Water Vapor during Supersonic Expansion in Nozzles, *J. Fluid Mech.*, 25, 593-620 (1966)
- 10) Kanaoka, C. and Furuuchi, M.: Inertial Separation of Nano-size Particles from Supersonic Flow Field, *J. Aerosol Sci.*, 29, S1041-1042 (1996)
- 11) Kanaoka, C., Uji, N., Furuuchi, M. and Chatomanop, J.: Theoretical Study of Inertial Separation of Ultra-fine Particles by a Supersonic Impactor, *Proc. First Asian Particle Technology Symp.*, Bangkok, S-VI-7 (2000)
- 12) Kanaoka, C., Chutmanop, J. and Kitada, M.: Inertial Separation of Ultrafine

- Particles by a Laval Nozzle Type Supersonic Impactor, *Powder Technol.*, 118, 188 (2001)
- 13) Sabersky, R. H., Acosta, A. J., Hauptmann, E. G. and Gates, E. H.: "Fluid Flow", 4th ed., Prentice Hall Int., New Jersey (1999)
  - 14) Shih, T. H., Liou, W.W., Shabbir, A. and Zhu, J.: A New  $k-\epsilon$  Eddy-viscosity Model for High Reynolds Number Turbulent Flows – Model Development and Validation, *Computers Fluids*, 24, 227 (1995)
  - 15) Allen, M. D. and Raabe, O. G.: Re-evaluation of Millikan's Oil Drop Data for the Motion of Small Particles in Air, *J. Aerosol Sci.*, 6, 537-547 (1982)
  - 16) Willeke, K.: Temperature Dependence of Particle Slip in a Gaseous Medium, *J. Aerosol Sci.*, 7, 381-387 (1976)
  - 17) Haider, A. and Levenspiel, O.: Drag Coefficient and Terminal Velocity of Spherical and Nonspherical Particles, *Powder Technol.*, 58, 63-70 (1989)
  - 18) Prast, B., van Dam, A., Willems, J. F. H. and van Dongen, M. E. H.: Formation of Nano-sized Water Droplets in a Supersonic Expansion Flow, *J. Aerosol Sci.*, 27, S147-S148 (1996)
  - 19) Yamasaki, H., Kuwata, K. and Miyamoto, H.: Effects of Ambient Temperature on Aspects of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 189-194 (1982)
  - 20) Tang, N., Taga, R., Hattori, T., Tamura, K., Toriba, A., Kizu, R. and Hayakawa, K.: Atmospheric Nitrobenzanthrones by Liquid Chromatography with Chemiluminescence Detection, *Anal. Sci.*, 20, 119-123 (2004)
  - 21) Kameda, Y., Shirai, J. Masunaga, S. Komai, T. and Nakanishi, J.: Size Distributions of Atmospheric PAHs and Dioxin-like Toxicity and Estimation of their Depositions to Human Respiratory Tract, *Proc. 12th Japan Society for Environ. Chem. Symp.*, Niigata (2003)
  - 22) Seinfeld, J and Pandis, S: "Atmospheric Chemistry and Physics", p.743, J. Wiley&Sons, New York (1998)

### 3. 超音速ナノ粒子サンプラによる排ガス中粒子状物質分離性能への検討

本章では、超音速のナノ粒子サンプラを排ガスに適用し、超音速インパクトで発生する極端な温度低下と水分凝縮を抑制した状態で排ガス中粒子状物質の分離特性に関する基礎的な検討を行った。

#### 3-1. 実験装置および実験方法

実験装置の概略図を Fig.3-1-1 に示す。これは、石英管を管状電気炉で加熱する燃焼炉本体、ガスを流通させるためのポンプ、バルブおよび流量計、排出ガス組成を測定するガス分析計および配管類で構成されている。

石英ガラス管が垂直になるように電気炉を設置する (Fig.2-1-1 参照)。フィルター付きのポンプから空気を送り込み、流量計で空気流量を調整して不燃栓に通した管から石英ガラス管に注入する。石英ガラス管内には底部にステンレスメッシュがあり、層状に充填した廃棄物を支持している。石英ガラス管の上部にはステンレス製のフィルタホルダを設置し、流入させたときと同じ流量をろ過吸引する。燃焼後に発生するガスをハイボリュームエアサンプラーとナノサンプラーで捕集し PAHs 等の分析を行う。また、同時にガスの水分を除去し、ガス分析装置に導入して5成分のガスを連続測定する。

実験に用いた各装置の仕様を以下に示す。

- ①ポンプ HIBLOW AIR PUMP SPP-60GJ-L (除じんフィルタ付)
- ②ニードルバルブ
- ③マスフローメーター (質量流量計) HORIBASTEC FLOLINE SEF-21A 最大 5L/min
- ④マノメータ (圧力計)
- ⑤不燃栓 栓の中央部 45mm 高さ 43mm 耐熱温度 1100℃
- ⑥管状炉 いすゞ EPKR-17K 内径 50×長さ 300mm
- ⑦石英ガラス管 外径 50×内径 45×長さ 500mm
- ⑧フィルタホルダ ステンレス製 Φ43mm
- ⑨前処理ユニット 堀場 PS-200 煙道排ガス・燃焼器具排ガスの水分除去用前処理装置  
入口 2L/min ガス分析計へ 0.5L/min (残りは排気)
- ⑩ガス分析装置 堀場 PG-250 NO, SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> を測定できる。
- ⑪ステンレスメッシュ
- ⑫圧力センサー KEYENCE 製 Separate Amplifier Type Pressure Sensor AP-40A
- ⑬データロガー USBInstruments 製 DS1M12"Sting Ray"Multi-Function Instrument

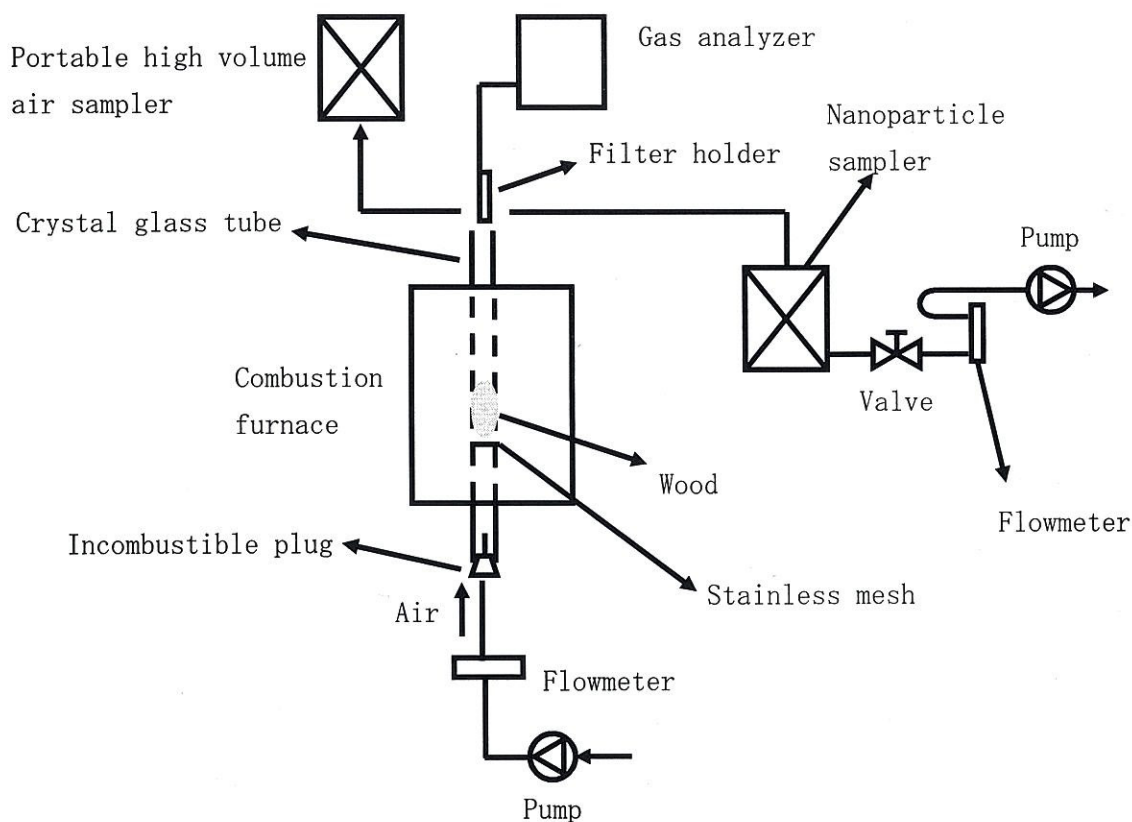


Fig.3-1-1 廃棄物燃焼排ガス発生装置の概略図（石英ガラス管は垂直）

実験方法は以下のとおりである。石英ガラス管が洗浄されているかどうかを確認し重さを測定する。次にステンレスメッシュを適当な大きさに切って形を整え、石英ガラス管内に端から 15cm ほどのところに固定する。固定する際は 1000°C まで耐えられる接着剤を使うか、ステンレスメッシュを多少大きめに切り、それ自体で支えられるようにする。ステンレスメッシュを石英ガラス管に固定し重さを測定する。次に燃焼させる試料を石英ガラス管内に入れ、ステンレスメッシュがはずれないように試料を詰めていく（参照 Fig. 2-2-2 石英ガラス管内の様子）。試料を詰めたら再び重さを測定し、また、試料の水分も測定しておく。ポンプと流量計の電源を入れ、適当な流量に設定する。電気炉内に試料を詰めた石英ガラス管を入れ、下部に不燃栓を入れ、試料が炉内に入るように石英ガラス管を固定する。ガス分析計の電源を入れ暖気をする。暖気が終わり次第、石英ガラス管上部からガス分析計にガスを導くための管を設置する。その際、管の途中にフィルタを入れる。石英ガラス管上部付近にハイボリュームエアサンプラーとナノサンプラーを設置する。圧力計の電源を入れ、圧力が測定できているか確認する。電気炉の電源を入れ、目標とする温度、時間等を設定し電気炉の温度を上げていく。実験開始から終了までの温度変化を測定し記録する。圧力計やガスの量を見て燃焼が終わったと判断できたら、電気炉、ポンプ、流量計、圧力計、ガス分析計、ハイボリュームエアサンプラー、ナノサンプラーを止める。石英ガラス管の温度が下がったら不燃栓をはずし、電気炉から取り出し、重さを測定する。

最後に石英ガラス管を洗浄する。

### 3-2 実験試料と実験条件

#### 3-2-1 実験試料

本研究では、燃焼させる試料としてバイオマス廃棄物であるペイマツとタイの天然ゴムの古木を使用した。ペイマツは建材や橋梁などの土木、家具など木材としてよく利用されている木であり、天然ゴムの古木は、この木の切削屑をさらに細かく粉砕したものをを用いた。ゴムの木も同様に細かくして実験に用いた。これら2種類の木の組成はTable. 2-2-1-1に示す。水分量はペイマツが10.73%、ゴムの木が9.72%である。

Table. 3-1 実験に使用した試料の組成 (wt%)

	N	C	H	S
ペイマツ	0.2	46.6	0.16	4.8
ゴムの木	1.4	43.4	0.15	4.7

#### 3-2-2 実験条件

実験条件をTable. 3-2に示す。乾燥状態、粉砕状態、試料充填量、木の種類の影響を検討するため、以下の6回の実験を行った。

Table. 3-2 実験条件

番号	①	③	④	⑤	⑥
実験日	11/27 午前	12月5日	12月12日	1月17日	1月22日
廃棄物	ペイマツ切削屑	ペイマツ切削屑	ペイマツ切削屑	ペイマツ切削屑	天然ゴム古木
粉砕処理	なし	あり	あり	あり	あり
乾燥処理	なし	なし	120°C, 3h	120°C, 24h	120°C, 24h
試料重量(g)	29.48	31.8	17.27	14.72	9.39
充填高さ(mm)	155	120	75	60	30
見かけ密度(kg/m <sup>3</sup> )	119.5861466	166.6214713	144.7825313	154.2558527	196.8019642
見かけ密度(kg-dry)	132.4177402	184.4999552	156.8429161	159.8090634	215.9311151
ガス種類	空気	空気	空気	空気	空気
ガス流量(L/min)	2.03	2.11	2.08	2.05	2.05
実験時間(min)	62	58	55	39	48
総流通ガス量(L)	125.86	122.38	114.4	79.95	98.4
昇温速度(°C/s)	最大0.5	最大0.5	0.4	0.4	0.4
設定温度(°C)	900	900	600	600	600
保持時間(s)	0	0	600	500	700



### 3-3-3 発生粒子量および成分

#### (1) 発生粒子量

ハイボリュームエアサンプラ (HV) およびナノサンプラによって捕集された粒子の量を Table 3-3-1 および Table 3-3-2 に示す。これもガス量と同様廃棄物充填量に従って増加する傾向が見られるが、廃棄物量あたりの量を計算すると、かなりの差異が見られ、廃棄物量に比例しているわけではなく、燃焼状態も合わせて考慮する必要があることがわかる。

Table.3-3-1 ハイボリューム捕集量

HV	①	④	⑤	⑥
粒子量(mg)	100.31	32.12	2.34	14.89
吸引量(m <sup>3</sup> )	18.3	27.6	3.8	16.8
吸引量基準濃度(mg/m <sup>3</sup> )	5.481420765	1.163768116	0.615789474	0.886309524
流通量基準濃度(mg/m <sup>3</sup> )	796.996663	280.7692308	29.26829268	151.3211382
粒子量/廃棄物量(mg/g-dry)	3.767749763	2.0148	0.164690217	1.739862407

Table.3-3-2 ナノサンプラ捕集量

ナノサンプラ捕集量	③	⑤	⑥
PM10(mg)	0.36	測定不能	測定不能
PM2.5(mg)	1.04	測定不能	0.05
PM0.044(mg)	3.53	0.26	測定不能
Backup(mg)	5.71	0.1	0.01
吸引量(m <sup>3</sup> )	1.96	1.48	1.36

#### (2) 発生粒子中 PAHs 濃度

ハイボリュームエアサンプラおよびナノサンプラで捕集された粒子中の 14 種類の PAHs 成分を高速液体クロマトグラフィで測定した結果を、Table 3-3-3 から Table 3-3-5 に示す。また、天然ゴム古木燃焼の試料の PAHs 成分比率と、実際に天然ゴム古木を燃焼している実機燃焼炉で測定された PAHs 成分比率をそれぞれ Fig.3-3-1 および Fig.3-3-2 に示した。

Table.3-3-1 ベイマツ (粉砕)、水分 10.73%の PAHs 成分 (吸引量基準濃度)

成分	>10 (ng/m <sup>3</sup> )	2.5-10 (ng/m <sup>3</sup> )	0.044-2.5 (ng/m <sup>3</sup> )	0.044> (ng/m <sup>3</sup> )
Nap	57401.74	175403.2	844880.7	787455.2
Ace	679.7878	8575.45	76460190	83311.55
Fle	5996.841	74647.31	14199409	684825.2
Phe	22825.12	789722.2	1331123	7133749
Ant	749.7424	791.6052	20096652	119545.5
Flu	659.4048	8900.045	27271595	163767.3
Pyr	681.3847	5140.936	14551742	258064.7
BaA	836.4089	18677.63	52973852	153721.9
Chr	1015.769	28306.92	9387747	660894.4
BbF	623.7993	13201.11	41028007	193004.5
BkF	76.96151	1267.618	2.15E+08	15850.32
BaP	240.9099	2946.858	52311471	108489.7
DBA	12.32156	206.6351	1.21E+08	51766.55
BghiPe	491.8174	4897.763	1.41E+08	8088.681
IDP	44.22087	80.03728	4.56E+08	8445.405
Total	92336.23	1132765	1.24E+09	10430979

Table.3-4-2-1 ベイマツ (粉砕)、水分 3.6%の PAHs 成分 (吸引量基準濃度)

成分	>10 (ng/m <sup>3</sup> )	2.5-10 (ng/m <sup>3</sup> )	0.044-2.5 (ng/m <sup>3</sup> )	0.044> (ng/m <sup>3</sup> )
Nap	18788.92	2620.597	933116.6	409647.9
Ace	6674.402	3413.39	33699.92	81267.3
Fle	7605.612	10742.68	146186.3	205756.4
Phe	22543.3	149041.5	2033495	1391688
Ant	999.7703	402.6071	28183.54	3648.656
Flu	5451.044	2180.501	21538.12	13459.37
Pyr	4543.663	5856.814	35489.89	8396.727
BaA	344.2741	2859.278	67345.86	58492.66
Chr	971.1886	2102.131	95641.06	58907.16
BbF	1241.344	8.627511	1056.313	12754.95
BkF	76.04357	74.43256	5397.371	2103.941
BaP	98.24953	538.8044	31716.33	25069.82
DBA	54.57992	29.07947	6196.983	6153.301
BghiPe	62.06645	194.819	124892.8	546.1319
IDP	16574.71	8802.323	26576.4	22.59453
Total	86029.17	188867.6	3590533	2277915

Table.3-3-5 天然ゴム古木（粉砕）、水分 9.72%の PAHs 成分（吸引量基準濃度）

成分	>10 (ng/m <sup>3</sup> )	2.5-10 (ng/m <sup>3</sup> )	0.044-2.5 (ng/m <sup>3</sup> )	0.044< (ng/m <sup>3</sup> )	総捕集 (ng/m <sup>3</sup> )
Nap	0	5873.839	67445.53	65590.95	2249764
Ace	1659.726	1585.21	6534.971	8259.295	274726.1
Fle	7745.772	8875.252	43445.59	51437.73	201908.3
Phe	3109.857	847.7637	16354.71	759.5912	6592.988
Ant	268.8575	191.3809	397.6194	649.6729	3922.645
Flu	1477.921	1696.181	5077.855	4309.618	24317.68
Pyr	4191.683	5929.224	25912.39	434506	44488.44
BaA	202.2146	402.4041	3645.324	2173.513	12330.47
Chr	1010.38	1051.153	7196.954	7423.134	22988.23
BbF	46341.5	407.8068	7434.836	3435.145	22608.73
BkF	26.63903	45.53944	4263.397	1744.902	12221.5
BaP	635.0886	1853.273	47609.23	22870.68	58070.15
DBA	46.19687	40.68491	552.76	191.9439	6878.755
BghiPe	260.0884	180.9852	937.5093	94.77116	8989.668
IDP	201.7546	29.20504	88.57676	115.0918	28917.21
Total	67177.68	29009.9	236897.3	603562.1	2978725

タイ実機炉燃焼試料（Fig.3-7-1 参照）と実験室のサンプル（Fig.3-7-2 参照）を比較すると、PAHs 各成分比率の傾向が異なっているのがわかる。温度や水分量等の実験条件が異なると排出される PAHs 成分の構成は変わることが報告されており、そのような結果になっているが、各成分を環の数のまとまりで考えると両サンプルとも 2～4 環の成分が占める割合が 80～90%を占めている。バイオマス燃焼源には 5、6 環成分よりも 2～4 環成分が多いという報告がなされていることから、両サンプルの値は妥当であると考えられ環数の視点からデータをまとめると、タイのサンプルと実験室のサンプルにおける共通点を確認することができる。

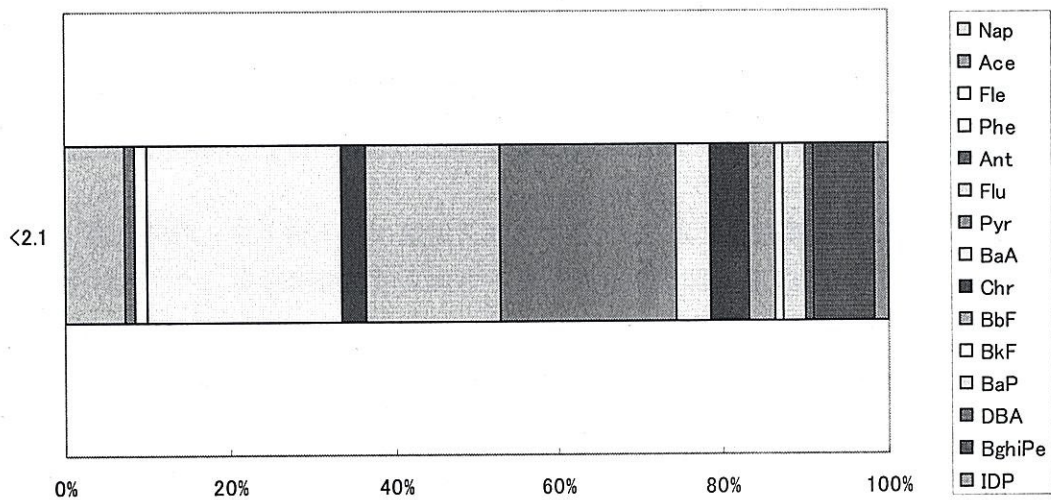


Fig.3-3-1 タイでの天然ゴム燃焼によって発生した PAHs 成分

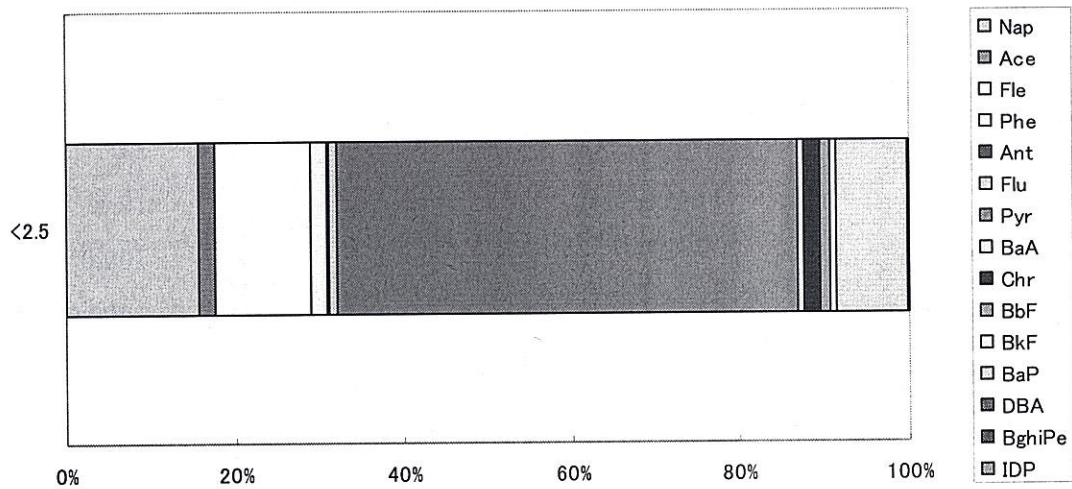


Fig.3-3-2 実験で得られたゴムの木燃焼による PAHs 成分

また、粒子中 PAHs 成分の総捕集量を Table3-3-6 に示す。測定されたどの条件においても、mg オーダーに迫る非常に多量の PAHs が発生していることがわかる。とりわけ、ナノサンプラで捕集された粒子からは、 $0.044\mu\text{m}$ - $2.5\mu\text{m}$  および  $0.044\mu\text{m}$  以下の粒子径の粒子が、より大きな粒子よりも多量に捕集されていることがわかり、これらの微小粒子は派生時点においては個数基準のみならず、質量基準で比較しても多量に発生していることがわかった。

Table.3-3-6 粒子中の PAHs 成分総捕集量

総PAHs量(ng)	①	③	④	⑤	⑥
PM10		180979.0171		127323.1648	91361.64279
PM2.5		2220220.003		279523.9857	39453.46734
PM0.044		2438192093		5313988.132	322180.2629
Backup		20444719.49		3371313.477	820844.4223
HV	1207403278		563391304.7	19470990.72	50042574.14

さらに、燃焼状態と発生粒子量の関係を検討するため、 $R_{O_2}$  と廃棄物量あたりの粒子発生量との関係を検討した。廃棄物量あたりの粒子量と  $R_{O_2}$  値の関係を Fig.3-3-3 に、廃棄物量あたりの総 PAHs 量と  $R_{O_2}$  値の関係を Fig.3-3-4 に示す。 $R_{O_2}$  値の増加に従って発生粒子量と PAHs 量はともに劇的な増加を示すことから、廃棄物量によって燃焼状態が変化し、多量の PAHs 成分を含んだ粒子状物質が生成されることが明らかになった。

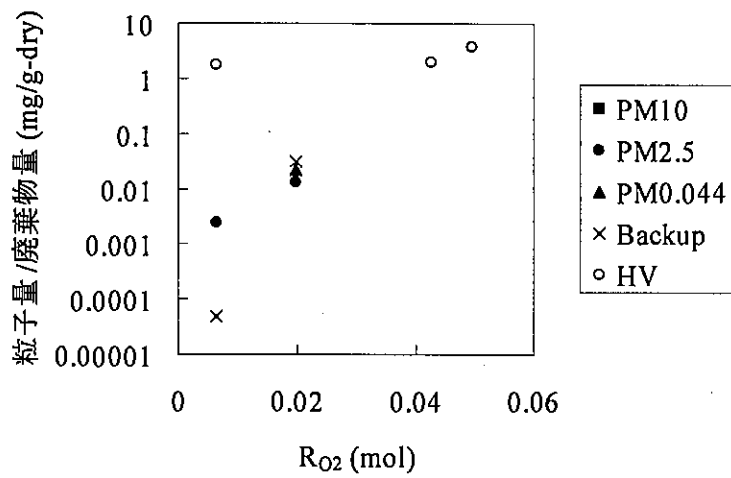


Fig. 3-3-3 廃棄物量あたりの粒子量と R<sub>02</sub> 値の関係

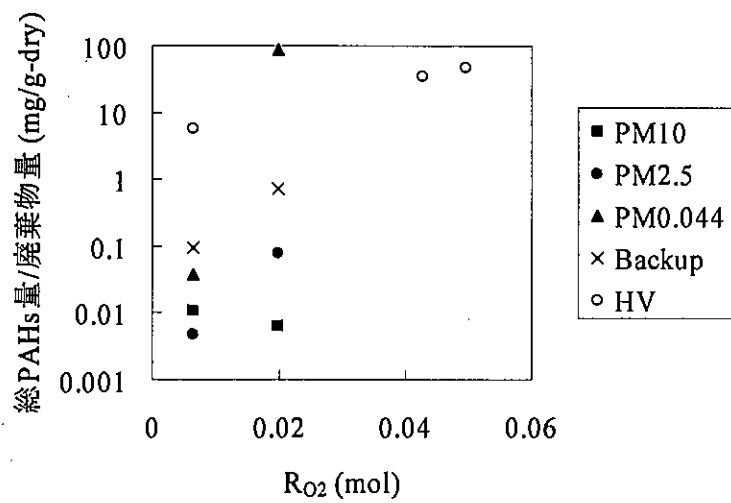


Fig.3-3-4 廃棄物量あたりの総 PAHs 量と R<sub>02</sub> 値の関係

#### 4. 結論

本研究では、高温排ガス中微小粒子分離に利用できる超音速インパクターの開発を目指して研究を行い、以上の成果を得た。これらをまとめると以下のとおりである。

1. 基礎実験による排ガス存在状態変化の把握により、捕集対象である排ガス中の粒子状物質の状態変化を調査するため、小型電気炉により、重金属を含有する模擬廃棄物を熱処理し、発生したダストとガスを温度、流量が制御可能な煙道内に設置されている円盤状のフィルタに導入し、反応速度の影響を制御できる高温場でのサンプリングを行った。この実験を流量、温度およびフィルタの位置を変化させて行い、ダストとガスの反応速度を考慮した重金属類の挙動を実験的に検討した結果、ガス状重金属類の粒子化には最大で1秒程度の滞留時間が必要であり、この間の状態変化は指数関数的に進行することが判明した。
2. 高温場粒子分級性能の検討により、粒度分布のある燃焼排ガス中重金属エアロゾルからナノ粒子だけを高速・高精度で分級・抽出できる条件を明らかにするため、ノズル内、捕集プローブ近傍、開孔部内の流れを汎用流体解析ソフトウェア FLUENT による数値シミュレーションにより解析し、インパクターの最適構造と操作条件を提案した。これを用いて、試作品を製作し、粒子分離実験を行い、基礎的な性能の把握を行った結果、断熱膨張に伴い水分を含むのガス状物質が過飽和状態となり、ほぼ全ての粒子が粒子化・成長することにより、超音速ノズルによる急速な状態変化が確認された。この現象を回避するためには状態変化の少ない亜音速ノズルによる分級装置を試作・検討した。