



Title	石炭ストーブ排煙中の汚染物質の測定
Author(s)	太田, 幸雄; Ohta, Sachio; 大喜多, 敏一 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 113, 113-119
Issue Date	1983-02-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41786
Type	departmental bulletin paper
File Information	113_113-120.pdf



石炭ストーブ排煙中の汚染物質の測定

太田 幸雄* 大喜多敏一* 直田 信一** 升本 潔***
浅井 紀夫**** 福井 博俊*****

(昭和57年9月30日受理)

Measurements of Pollutants in the Exhaust of Coal Burning Stoves

Sachio OHTA, Toshiichi OKITA, Shinichi NAOTA, Kiyoshi MASUMOTO,
Norio ASAI and Hirotohi FUKUI

(Received September 30, 1982)

Abstract

Measurements were made on pollutants in the exhaust of a coal burning stove. Measured components were CO_2 , CO, O_2 , NO_x , NO_2 , SO_2 , HCN, HF, HCl, particulate total carbon (TC), particulate free carbon (FC) and particulate sulfate (SO_4^{2-}). In a period from 20 to 60 min after ignition, the concentration of O_2 decreased by only 2%, and the concentrations of NO_x , NO_2 and SO_2 showed a definite decrease. On the contrary, the concentrations of HCN, HCl, TC, FC and SO_4^{2-} showed a great increase. Most of Cl in the coal is emitted as HCl gas. 47 and 2% of the combustive sulfur in the coal are emitted as SO_2 and SO_4^{2-} respectively. Carbon is emitted as CO_2 , CO, particulate carbon (TC) and HCN which have a share, respectively, of 89.2, 6.3, 3.5 and 0.1% of total carbon in the coal.

1. 緒 言

石油危機以来、我国においても石油の代替エネルギーとしての石炭の見直しが叫ばれている。しかしこの石炭の燃焼は、石油燃焼に比べて多種かつ多量の大气汚染物質を排出するため、その利用の拡大については十分な注意が払われなければならない。現在、大規模な石炭燃焼からの排煙すなわち大型石炭火力発電所等からの排煙の環境に与える影響についてはいろいろな検討がなされている。しかし、現在のところ重油や灯油でまかなわれているビルや家庭の暖房が、もし将来再び石炭に替った場合に大気環境にどのような影響を与えるかという点については、これまでの所全然考慮されていない。この石炭による家庭暖房からの排煙のため生じた大気汚染の事件として有名なものが、1952年12月上旬に起ったロンドン事件である。当時ロンドンでは各家庭において石炭が暖房に使用されていた。12月5日から9日にかけてイギリスでは高気圧の停滞により大気が安定な状態になり、特にロンドンではこの石炭ストーブからの排煙が地表にたまり始めて

*衛生工学科 大気汚染制御工学講座

**現在 (株) 北炭化成工業

*** " (株) 山陽国策パルプ工業

**** " 小樽市役所

***** " (株) 三機工業

市内は高濃度の汚染物におおわれ、呼吸器疾患や心臓疾患の患者数が急激に増加し、死亡率も非常に高くなった。死者の数は約 4000 人と推定されている。死者はすべての年齢層にわたっているが、圧倒的に多かったのは 45 才以上の高年齢者で、次いで乳児であり、特に以前から慢性の気管支炎、喘息、肺繊維症などをわずらっていた人々が被害をうけた¹⁾²⁾。煙の濃度は平時の 5 倍にまで増加し、亜硫酸ガス(SO₂)濃度も 1.3 ppm にも達したと言われている。最初、死亡率増加の原因物質として亜硫酸ガスが考えられたが、しかし、この程度の濃度の亜硫酸ガスではこのような大被害をもたらすとは考えられず、結局今もって本当の加害物質は何であったか、よくわかっていない。

そこで我々は、石炭を家庭暖房として使用した場合にどのような汚染物がどれだけ排出されるか、またロンドン事件における真の原因物質は何であったか、を探るために、北大工学部構内に石炭ストーブ実験室を設置し、石炭燃焼排煙に関する測定を行った。

2. 実験装置及び測定法

実験装置を図 1 に示す。使用したストーブはルンペンストーブの改良型である。煙筒の直径は 10.4 cm である。ストーブ直後の横煙筒には、試料ガス採取のため内径 10.4 cm、肉厚 1.0 cm のステンレス製円筒を用い、4 個の採取孔(a, b, c, d)を取りつけた。また、自然通気による燃焼では外部の風速により燃焼が非常に左右されてしまうので、図の F のように石油温水ボイラー用の排気ファン(マルエヌ製作所製, EF-0105-D)を取りつけた。さらに、壁際の横煙筒に排煙の風速及び温度測定用の測定孔 e を設けた。ストーブは、主燃焼室及び二次燃焼室から成り、幅 24 cm、長さ 43 cm、高さ 39 cm の角型で、主燃焼室の下部に径 6 cm の一次空気口、上部(上ふた)に 4 個の小さな二次空気孔を持っている。使用した石炭は北海道炭礦汽船株式会社の幌内精撰特中塊である。その成分分析値を表 1 に示す。

石炭ストーブの燃焼操作は次のように行った。まず、石炭 6 kg をストーブに投入し、ストーブ下部の一次空気口を閉じ、上ふたの二次空気孔をすべて開けておく。この状態で、図 1 の e 点における煙筒内の風速が 1.3 m/sec になるようにスライダックでファンを調整し、その後文化たきつけ 3 本を石炭の上ののせて点火する。点火 20 分後、上ふたの二次空気孔のうち前方の 2 個の空気孔を閉じ、下の一次空気口を全開にする。以後燃焼に関するその他の操作は一切行なわない。

1 回の燃焼について測定時間 150 分で打ち切っ

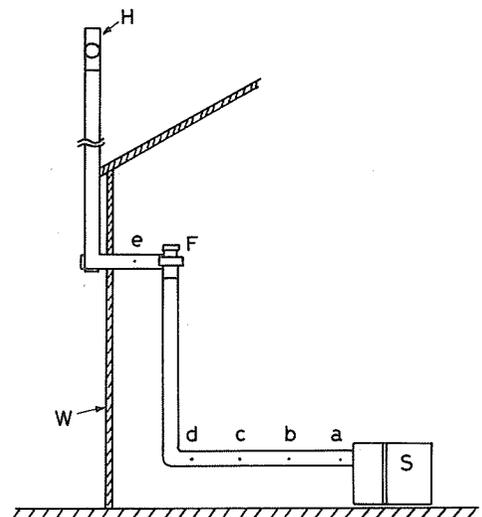


図 1 実験装置。S: ストーブ, F: ファン, W: 壁, H: 煙突の H 型トップ, a, b, c, d: 試料ガス採取孔, e: 風速風温測定孔

表 1 試料炭の分析値

工業分析 (%)	水分	2.9
	灰分	6.7
	揮発分	47.7
	固定炭素	42.7
元素分析 (%, 無水無灰ベース)	C	78.5
	H	5.9
	Odifff	15.6
N, S 分析 (%)	窒素	1.23
	全硫黄	0.29
	燃焼性硫黄	0.19

た。

図2に、ストーブ直後の横煙筒のb点における排煙の温度（アルメルクロメル熱電対で測定）及び壁際の横煙筒のe点における排煙の風速および温度（日本科学糊製，Model 6161，高温用熱線風速温度計で測定）を示す。風速，温度ともに点火後50～60分で最高になり以後徐々に減少している。燃焼状態は，その日の気温，風速，石炭のばらつき，石炭の詰め込み方，煙筒内への煤の付着等によって異ってくるため，排煙の成分分析結果について同じ燃焼状態での比較ができるように，b点における温度を目やすとして，燃焼状態のチェックを行った。今回の実験におけるストーブの燃焼状態は，点火後20分までは石炭層の表面のみの燃焼であり，20分で下部一次空気口を開くと同時に燃焼は急激に下方へ広がる。時折上部二次空気孔から炎と黒煙を噴出させ，煙突側のストーブ壁が赤熱する。この状態が50分頃まで続き，その後漸次火力は弱まり，120分を過ぎるとコークス燃焼となる。

今回測定した排煙中の成分は， O_2 ， CO_2 ， CO ， NO_x ， NO_2 ， SO_2 ， HCl ， HF ， HCN 及び粒子状硫酸塩，粒子状全炭素，粒子状黒色無機炭素である。ガス状物質については，採取孔cを用い，採取用ノズルの後に $100^\circ C$ に加熱した石英繊維円筒ろ紙を装着し，粒子状物質をこの円筒ろ紙で除去した後，捕集液に捕集した。ガス状各成分の分析は次の通りである。

- (i) O_2 ， CO_2 ， CO ：オルザット分析法
- (ii) NO_x ：フェノールジスルホン酸法
- (iii) NO_2 ：ザルツマン法
- (iv) SO_2 ：3%過酸化水素水に捕集後，クロラニル酸バリウム法で分析
- (v) HCl ：蒸留水に捕集後，チオシアン酸第二水銀法で分析
- (vi) HF ：0.005 N水酸化ナトリウム水溶液に捕集後，アルフッソン法で分析。
- (vii) HCN ：2%水酸化ナトリウム水溶液に捕集後，シアンイオン電極により測定。

粒子状物質については，採取孔dを用い，等速吸引サンプリング用ノズルの後にステンレス製フィルターホルダーを連結し，直径50mmの円形のPallflex 2500 QAST石英繊維ろ紙を装置して $100^\circ C$ に加熱し，捕集した。粒子状物質の分析法は以下の通りである。

- (i) 硫酸塩：採気したろ紙を水で10分間超音波抽出した後，グリセリン-アルコール法（比濁法）で分析。
- (ii) 粒子状全炭素：採気したろ紙から直径5～10mmの円形の試料をポンチで打ち抜き，NC-アナライザー（住友化学製，SUMIGRAPH，model NC-80）で燃焼させて CO_2 にした後，メタナイザー付のFIDガスクロマトグラフ（日立製作所製，model 163FID）に導入し，分析。
- (iii) 粒子状黒色無機炭素：試料を電気炉中で $370^\circ C$ で30分間加熱して有機炭素を除去した後，(ii)と同様にして分析。

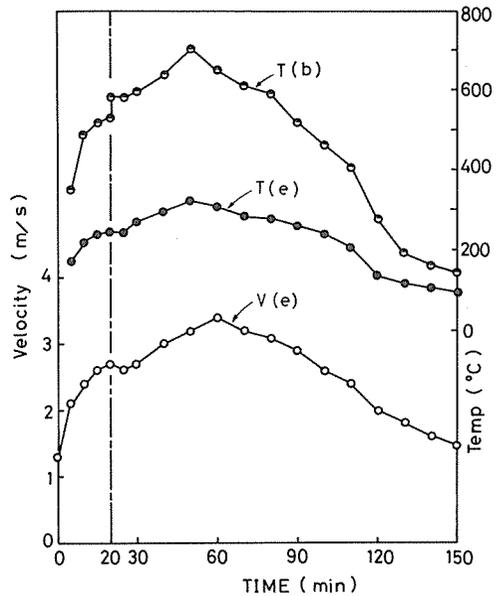


図2 排煙の風速及び温度の経時変化。

●：b点における温度，●：e点における温度，○：e点における風速

3. 測定結果

図3に、排煙中の O_2 、 CO_2 、 CO 濃度及び空気比 m の経時変化を示す。 O_2 濃度は点火後20～60分で約2%にまで低下し、その後回復している。逆に CO_2 濃度は20～60分で最高となり、以後徐々に低下している。

図4～6に、 NO_x 、 NO_2 、 HCN の濃度の経時変化を示す。 NO_x 及び NO_2 濃度は点火後20分まで増加し、それぞれ最高値180 ppm及び27 ppmを示した後、30～50分まで一度減少し、その後80分頃にまた増加し、以後減少している。一方、 HCN 濃度は、点火20分後にストーブの下部一次空気口を開けた直後から急激に増加し、点火後30分では最大濃度390 ppmにも達している。その後徐々に減少し、70分を過ぎると非常に低くなる。これは、図3に示すように点火後20～60分の間では O_2 濃度が急激に減少していることから、この時間域では高温不完全燃焼状態になっており、窒素のうちのかなりの部分が HCN に変化したためではないかと思われる。

図7に HCl 濃度の経時変化を示す。 HCN の場合と同様に、点火20分後、下部空気口を開けた直後に急激に増加し、最高670 ppmにも達している。しかしまたその後急激に減少し、50分以後はほぼ50 ppm程度となる。点火後120分の間に排出された排煙中の塩素を計算すると29.4 gとなり、これは今回使用した石炭6 kg中の0.49%に相当する。今回使用した幌内炭中の塩素含有量は不明であるが、米国で101種の石炭の塩素含有量を測定したところ、0.01～0.54%であったということ³⁾、及び今回、灰中の塩素測定も行ったが、灰中にはほとんど塩素が検出されなかったこと等から考えて、石炭中に含まれる塩素のほとんどが HCl として排煙中に排出されたものと考えられる。

なお、 HF についても測定を行ったが、今回の測定においてはほとんど検出されなかった。

次に、排煙中の SO_2 濃度の経時変化を図8に示す。 SO_2 濃度は点火後20分まで増加し、その後40分まで減少し、再び増加して50分で最高濃度75 ppmに達した後、徐々に減少している。20～60

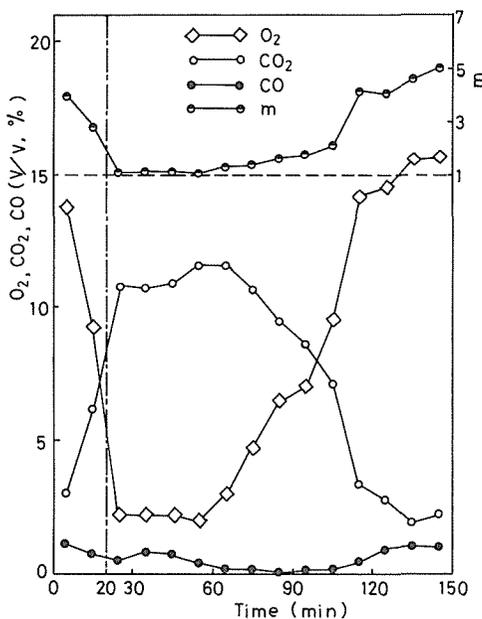


図3 排煙中の O_2 、 CO_2 、 CO 濃度及び空気比 m の経時変化

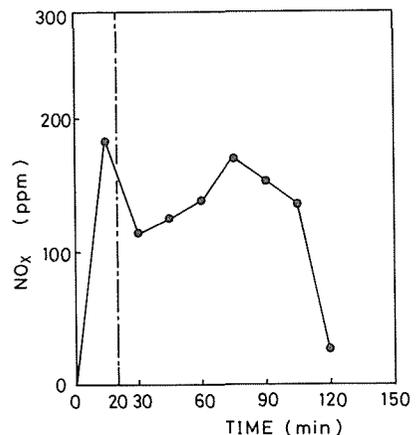


図4 排煙中の NO_x 濃度の経時変化

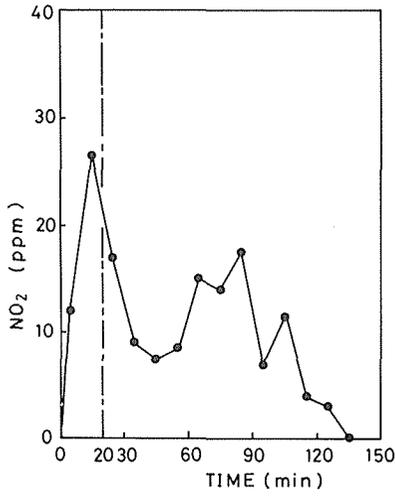


図5 排煙中の NO₂ 濃度の経時変化

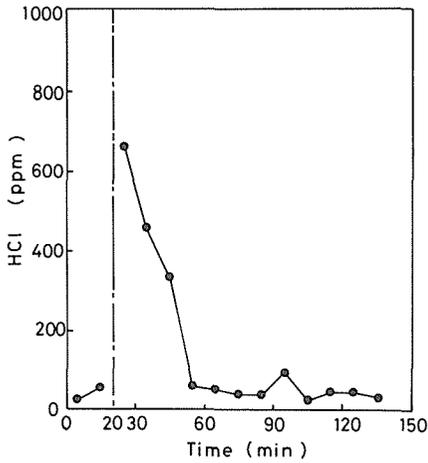


図7 排煙中の HCl 濃度の経時変化

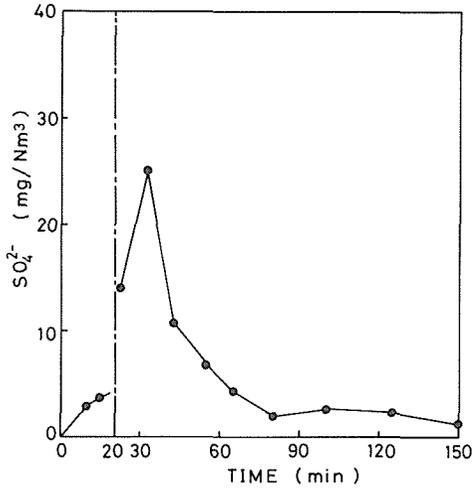


図9 排煙中の粒子状硫酸塩濃度の経時変化

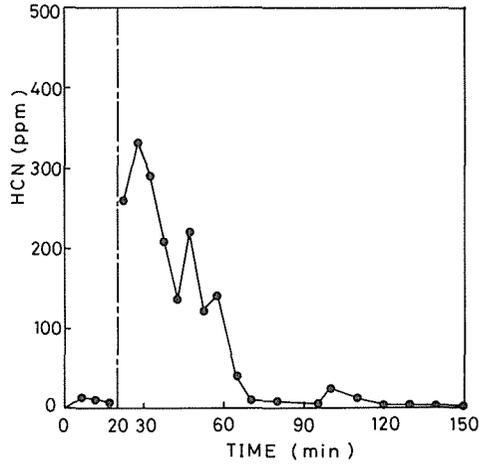


図6 排煙中の HCN 濃度の経時変化

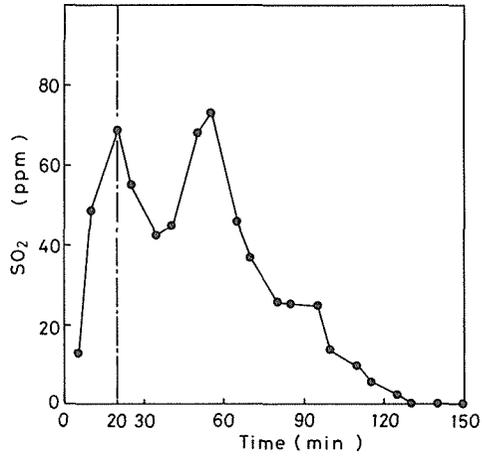


図8 排煙中の SO₂ 濃度の経時変化

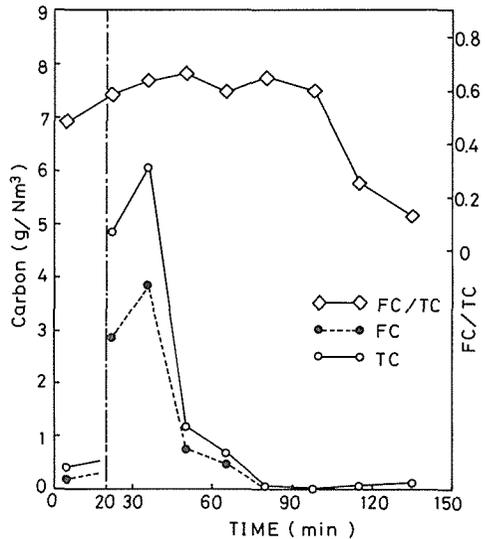


図10 排煙中の粒子状全炭素 (TC) 及び粒子状黒色無機炭素 (FC) の濃度及び FC と TC の比の経時変化

分の間で一時濃度が減少しているのは、 NO_x 、 NO_2 の場合と同様に、 O_2 濃度が非常に低下しているためこの時間域では硫黄は SO_2 の他に H_2S 等の還元性ガスとして排出されているからではないかと思われる。なおこの燃焼中に SO_2 として排出された硫黄は 5.2 g であった。試料炭 6 kg 中に含まれる燃焼性硫酸黄は 11.1 g であるから、このうち約 47% が SO_2 として排出されたことになる。

図 9 に、排煙中の粒子状硫酸塩濃度の経時変化を示す。点火 30 分後に最高濃度 25 mg/N m³ に達し、以後徐々に減少している。この硫酸塩として排出された硫黄の総量を計算すると 0.22 g となった。これは石炭中の燃焼性硫黄の約 2% にあたる。

以上の結果から、 SO_2 及び硫酸塩として排出された硫黄の総量は、石炭中の燃焼性硫黄の約 49% となった。残り 51% については不明であるが、燃焼によって SO_2 及び硫酸塩の一部が灰に吸着されている可能性もあり、また SO_2 濃度の経時変化における点火後 20~50 分間の挙動から考えて、 H_2S 、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ の還元性硫化物及び粒子状の有機硫酸塩として排出されているのではないかとも思われ、今後の検討が必要である。

図 10 に、排煙中の粒子状全炭素 (TC) 及び粒子状黒色無機炭素 (FC) の濃度及び FC と TC の比の経時変化を示す。点火後 20~50 分間で TC 及び FC 濃度が高くなっており、特に点火後 40 分で TC 及び FC はそれぞれ最高値 6 g/Nm³ 及び 4 g/Nm³ を示している。これは、点火後 20 分から 50 分にかけて、燃焼が石炭全層に拡がり高温による熱分解で石炭中の炭素が炭化水素として大量に放出されるが、酸素濃度が低いため放出された炭化水素が CO_2 に完全に酸化されず、かつ高温なためむしろ逆に重合して多環芳香族化合物となり、さらにこれが縮重合される結果、多量の粒子状炭素 (煤煙) として排出されるものと考えられる。なお、この燃焼において粒子状全炭素として排出された炭素量は 150 g となった。他方、 CO_2 、 CO として排出された炭素は各々 3804 g、270 g であり、HCN として排出された炭素は 3.84 g である。石炭 6 kg 中に含まれる炭素量は 4260 g であるから、今回の燃焼実験においては石炭中の炭素は CO_2 として 89.2%、 CO として 6.3%、粒子状全炭素 (煤煙) として 3.5%、HCN として 0.1% 排出されたことになる。炭素の収支を考えた場合には、 CO_2 、 CO 、煤煙で 99.2% を占め、ほぼこの三者で説明できるが、点火後 20~60 分間で高温不完全燃焼状態であることから、アルデヒドやフェノール等のガス状炭化水素が排出されていることも予想され、今後測定が必要であると思われる。

以上の結果から、石炭ストーブの燃焼においては実に様々な物質が多量に排出されていることが解る。これまでに述べた物質以外にも種々の毒性物質があることも予想され、ロンドン事件も実はそのような複雑汚染によって生じたものではないかと予想される。例えば、HCl はこれまでは、水に溶けやすい物質であるので鼻孔等でとらえられてしまい、比較的高濃度な場合以外では呼吸器等に対する影響はないものと思われていたが、筆者等の研究⁴⁾によれば、HCl は煤煙粒子によく吸着され呼吸器深部にまで運ばれて、影響を与える恐れのあることが解ってきた。

従って今後、石炭ストーブはもちろん、どのような燃焼形態をとるにせよ、石炭を燃焼する場合環境基準の定められた物質だけでなくそれ以外の物質の排出についても十分注意して行く必要があると思われる。

引用文献

- 1) 大喜多敏一：大気汚染（1978年），p.228，総合科学出版
- 2) Lawther, P.J. :Proc. Roy. Soc. Med., Vol.51(1958), p.262-264.
- 3) Gerstel, R.W. and Devitt, T.W. : Preprints of the 64th Annual Meeting of the Air Pollut.Control Assoc., Atlantic City, June27-July2,1971.
- 4) Murao. N., Uchiyama, M. and Okita, T : Env. Sci. and Tech., (1982), to be published.