

固定発生源から排出される N_2O に関する検討

岩崎好陽 辰市祐久 茅島正資

1 はじめに

従来、固定発生源から排出される窒素酸化物については、 NO （一酸化窒素）と NO_2 （二酸化窒素）のみが取り上げられ、その濃度が測定されたり、またマスバランスの検討等が行われてきた。しかし、 N_2O （亜酸化窒素）については、同じく窒素酸化物の一つでありながら、実測事例も少なく、ほとんど検討されてこなかった。

また、 N_2O は、 CO_2 、フロン、 CH_4 等とならんで、成層圏でのオゾン層の破壊、温室効果による温度上昇などをもたらす地球規模的汚染物質としても、最近特に注目されている物質である。

一般の環境大気においては、 N_2O は比較的多く測定され、例えば平木ら¹⁾の115日間の連続調査によると、神戸市内での N_2O の平均濃度は 0.311ppm であると報告されている。また、広田らはゾンデ及び飛行機を用い、 N_2O を測定した結果、対流圏においては、ほぼ一定で $0.31\sim 0.33\text{ppm}$ 程度であると述べている。

これに対し、発生源から排出される N_2O の排出実態については、一部Weissら³⁾及び藤井が行ったボイラ等による調査、また平木ら²⁾の行った自動車排ガスについての調査等があるものの、現在十分には明らかにされていない。

特に、廃棄物焼却炉など各種の固定発生源においては、 N_2O の測定事例がほとんどないといえる。

そのため、固定発生源6施設において N_2O の排出状況の把握を行った。その結果、若干の知見が得られたので報告する。

2 実験

2.1 調査対象施設

調査を行った施設の概要は以下のとおりである。

A施設は、通常の貫流式の暖房用ガス焼きボイラである。伝熱面積は 9.8m^2 であり、燃料はLNG ($25\text{m}^3/\text{h}$)

を用いている。

B施設は、ボイラと発電の両機能を備えたコ・ジェネレーションシステムのV型単動水冷4サイクルガスエンジンである。燃料は同じくLNGを用いている。測定期間中の平均の燃料使用量は $140\text{m}^3/\text{h}$ であった。

排出される NO_x 濃度が非常に高いため、三元触媒による脱硝装置が設けられている。

C施設は一般の都市ごみ焼却炉であり、構造はストロカ式の連続炉である。排ガス対策としては、電気集塵機及び生石灰による塩化水素除去装置が付けられている。

D施設も同様に、一般の都市ごみを焼却しているストロカ式の焼却炉である。排ガス対策としては、同様に電気集塵機及び生石灰による塩化水素除去装置が付けられている。この他、 NO_x 対策として、炉内の乾燥段で多少空気を絞る還元二段燃焼方式を採用している。

E及びF施設は一般的な汚泥の焼却炉であるが、排ガス対策として、アンモニア注入の脱硝装置を設けている。

2.2 試料採取方法

試料の採取は、各調査対象施設とも、燃焼炉の後の排ガス用ダクトに付設したフランジより行った。具体的には試料採取管を挿入し、ダイヤフラムポンプを用い、排ガスを吸引し、ポリエステル製サンプリング用バッグに採取した。

また、排ガス中の水分濃度が高い場合には、ダイヤフラムポンプの前に凝縮水トラップ（ 250ml 吸収瓶）を設け、凝縮水がサンプリング用バッグに入ることを避けた。

2.3 分析方法

N_2O の分析はガスクロマトグラフィにより行った。使用した分析条件を表1に示す。 N_2O の分析は、通常はほとんどの場合ガスクロマトグラフィで分析されている。しかし、検出器については藤井⁴⁾はTCDを用いて分析しているが、平木ら⁵⁾、広田ら²⁾はECDを用いており、最近で

表1 分析条件

ガスクロ	YANACO-G1800
検出器	ECD [®] Ni 10mCi
充填剤	Porapak-Q 80~100mesh
カラム	Glass 4mm (I.D.) × 2m
温度	Column 50°C Det. 340°C
キャリアーガス	N ₂ 25ml/min

は感度の関係でECDの方が比較的多く用いられている。

充填剤についても、モレキュラーシーブないしはポラパック系のものが多く用いられているが、ここではポラパックQを用いた。

またN₂Oの検出感度はECDの検出器の温度に大きく依存し、図1に示すようになった。そのため検出器の温度は340°Cに設定して行った。具体的には検出器の部分に別個に温度センサーとヒータを設け温度を一定に保った。

以上の条件での、ガスクロの分析結果を、図2に示す。また、検量線については図3に示すようになり、実際の排ガス濃度を十分にカバーできる300ppmまでは比較的高い直線性が得られた。

試料のガスクロへの導入は、サンプリング用バッグからシリンジにより、0.1~1.0ml試料を採取し、濃縮せずに直接注入した。

3 結果及び考察

調査を実施した6施設の測定結果を表2に示した。なお表2には、同時に測定したNO_x及びO₂濃度についても記した。また、N₂O濃度の前に示した「入口」、「出口」の記載については、脱硝装置の前か後かの、試料採取位置を示している。つぎに、測定対象施設の種類ごとに結果及び考察を述べる。

3.1 ボイラ

A施設及びB施設とも、N₂O濃度は比較的低かった。特にB施設は排ガス酸素濃度も低く、還元状態に近い燃焼であったにもかかわらず、測定した8検体全て低い値であった。

排气されるNO_x濃度が三元触媒による脱硝装置の入口で常時1000ppm近くあり、出口濃度はときどき高い場

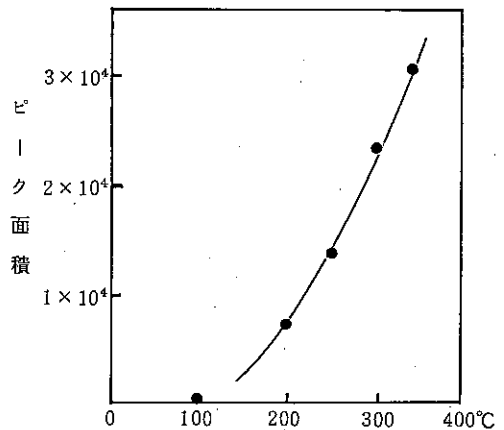


図1 検出器の温度とピーク面積との関係

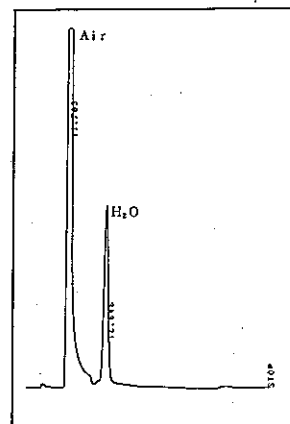


図2 NO分析のガスクロチャート

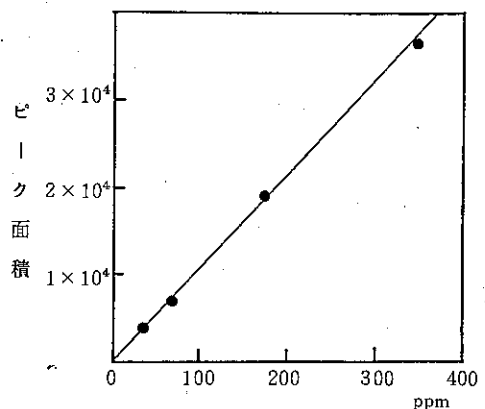


図3 N₂O濃度とピーク面積との関係 (0.1ml注入)

表2 N₂O測定結果

	調査施設	N ₂ O ppm	NO _x ppm	O ₂ %	
A	ボイラ	1 ~ 2	25 ~ 28	14.0	
B	ボイラ (ガスエンジン)	入口	2 ~ 5	770 ~ 930	0.5
		出口	ND ~ 1	ND ~ 420	ND ~ 0.5
C	ごみ焼却炉	6 ~ 22	103 ~ 140	11.0 ~ 15.2	
D	ごみ焼却炉	7 ~ 8	67 ~ 70	11.0 ~ 11.9	
E	汚泥焼却炉	入口	62	42	15.8
		出口	68 ~ 72	3	15.5
F	汚泥焼却炉	入口	99 ~ 106	70 ~ 81	14.2 ~ 15.0
		出口	85 ~ 100	12 ~ 20	14.0 ~ 15.5

合があるものの、ほとんどの場合はNDであり、高い除去効率が示されていた。同時に測定された触媒後のアンモニアの平均濃度が599ppm (n=7)であったことから判断すると、NO_xは還元され、アンモニアになり、N₂Oにはほとんど変化していないと考えられる。

平木らは自動車排ガスで三元触媒後に、16.5~17.0 ppmのN₂Oが排出されていたと報告しているが、それに比べるとガスエンジンの場合は、同じ三元触媒を用いているが、非常に低い値であった。

B施設における低酸素燃焼において、N₂O濃度が比較的低かったが、このことを確認するために、図4に示す実験装置により空気過剰率と排ガス中の窒素酸化物濃度との関係を調べた。

図4に示す実験装置は、ブンゼンバーナにより都市ガスを燃焼させ、石英管(長さ1m、内径60mm)内をとおす。石英間の先端より引き抜かれた排ガスは冷却管などを通り、分析計に導かれる。過剰空気率の調整はバーナと石英管の間から入り込む空気を調整することによって行った。分析計はNO_x計、O₂計、CO計を直列につないだ。

NO_xの測定はNOとNO₂を同時に測る必要から、紫外線吸収法を採用した。

測定結果を表3に示す。この実験においては空気過剰率を低下させ、還元状態に近い状態において燃焼させた場合においても、N₂O濃度は相対的には多少高くなるものの、NO濃度に比べ低く、ガス燃焼においては、空気過剰率を低下させてもN₂O濃度は高くなるものと考えられる。

また併せてこの実験装置により、アンモニア注入によ

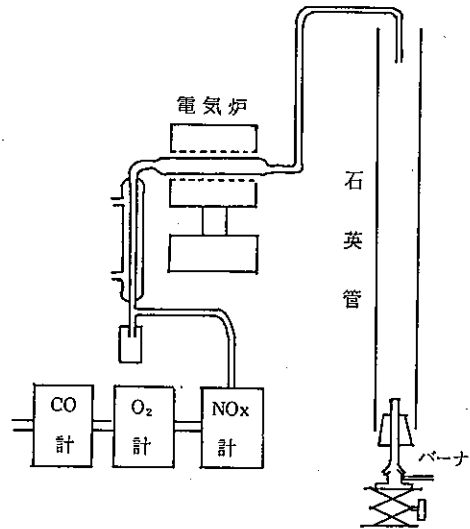


図4 燃焼実験装置の概略図

表3 燃焼実験による窒素酸化物等の発生状況

	排ガス酸素濃度 (%)					
	0.1	0.3	3.8	7.2	9.8	17.0
NO	65	68	57	51	44	8
NO ₂	ND	ND	2	4	4	ND
CO	1200	250	ND	ND	ND	ND
N ₂ O	1.1	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5

注) NO, NO₂, CO, N₂Oの単位はppm

る脱硝触媒におけるN₂Oの発生状況について調べた。その結果、触媒通過後におけるN₂Oの発生は確認できなかった。

3.2 ごみ焼却炉

Cごみ焼却炉においては、NO_x濃度が高い場合(140 ppm前後)と低い場合(105 ppm前後)とに合わせて、試料採取を行ったが、NO_x濃度が高いときは、N₂O濃度は低く(6~10 ppm)、反対にNO_x濃度が低いときはN₂O濃度は高くなる(21~22 ppm)傾向がみられた。

また、Dごみ焼却炉においては、還元二段燃焼によるNO_x対策を行っているが、焼却炉内の乾燥段、燃焼段、後燃焼段のダンパー開度を変化させ、送入空気量を変化

させ、 N_2O の発生状況を測定したが、 N_2O 濃度には有意な差は生じなかった。

3.3 汚泥焼却炉

E, F施設における N_2O については、今回の調査において最も高い温度を示した。 NO_x ($NO+NO_2$)濃度に比べても、高い値を示したことは注目される。また、脱硝装置前後の N_2O 濃度から判断すると、脱硝装置による発生とは考えられず、燃焼過程における汚泥からの発生と考えられる。

4 まとめ

窒素酸化物の一つである亜酸化窒素 (N_2O) について、固定発生源における排出状況を調査した。その結果以下のことが明らかになった。

- ① ガス焼きボイラにおいては N_2O の発生濃度は低く、空気過剰率が低く、還元状態に近い状態の燃焼においても、同様に N_2O 濃度は低かった。
- ② ゴミ焼却炉においては、数ppmから20ppm前後の N_2O が排出されており、その濃度は NO_x 濃度とは逆相関の傾向があった。
- ③ 汚泥焼却炉の排ガスにおける N_2O 濃度は、数10ppmから、100ppm前後であり、 NO_x 濃度に比べても高い値であった。

5 おわりに

広い意味での窒素酸化物の一つである亜酸化窒素 (N_2O) については、その発生状況から環境への影響に至るまで、まだ未解決の部分が多い。今回測定した施設は、固定発生源の中でもまだ一部であり、今後さらに測定事例を増やすとともに、移動発生源からの排出実態についても、あわせて明らかにしていく必要がある。

参考文献

- 1) 平木隆年ら：都市大気中 N_2O の連続測定，兵庫県公害研究所研究報告，15，p. 6～10，(1983)。
- 2) 広田道夫ら：ガスクロマトグラフ法による対流圏及び成層圏微量化学成分の分布の測定，気象研究所技術報告，6，p. 5～41 (1982)。
- 3) R. F. Weiss, H. Craig : Production of Atmospheric Nitrous Oxide by Combustion, Geophys. Res. Lett., 3, p. 751～753 (1976)。
- 4) 藤井敏昭：ガスクロマトグラフィによる排ガス中亜酸化窒素の分析，大気汚染学会誌，15，p. 53～55 (1980)。
- 5) 平木隆年ら：都市大気中 N_2O 濃度に及ぼす自動車排ガスの影響，兵庫県公害研究所研究報告，12，p. 1～7 (1980)。