

(IV) キュボラより発生するばいじんの理化学的特性 について (第一報)

Chemical and Physical Properties of Dust Emissions from Cupola Furnace (Part I)

長田 泰宣

1 緒 言

キュボラより排出されるばいじん中の金属について、本県においては、既に川口市周辺において発生源及び、環境の両面にわたってその重金属含有率及び組成が調査され報告されている。⁽¹⁾⁽²⁾

また、光木らの報告⁽³⁾にみられるようにキュボラも含めた鉄鋼関連ばいじん中の結晶相の調査報告も近年増加しつつある。

ところで、各種金属の生体に及ぼす影響を論じたり、より正確な環境汚染源の推定をしようとする時、煙道より排出されるばいじんの金属含有率、組成はもとより、粒度、化合物の形態等を十分に把握しておく必要がある。また同時に、ばいじん(ふんじん)は必ずしも煙道出口のみより排出されるものでなく、建屋より直接的に風などの影響を受けて飛散する量も多いことを考えるならば各工程別に生じるふんじんの特徴も把握しておかねばならない。

そこで、本調査は、従来のように排出ばいじん中の金属組成を調べることに加えて、アンダーセン・スタックサンプラーによる排ガス中ばいじんの粒度別捕集、X線回

折法による工程別及び除塵装置内の形態検索などを行ない、キュボラ設置工場より発生するばいじん(ふんじん)を総合的に研究することを目的として計画し、現在も継続中であるが、興味ある知見が得られているのでここに報告する。

2 調査方法

県南の3工場を対象に繰返し調査を行っているが、その諸元及び原材料はTable Iのとおりで、いずれも集塵装置としてバグフィルターを設置している工場を選定した。

試料は、バグフィルター内に堆積したばいじん及び溶解作業場ならびに鑄造作業場付近に堆積したふんじんを、直接試料容器に採取。また、排ガス中のばいじんは、バグフィルター入口及び出口において、JIS・Z 8808に準拠して円筒濾紙(東洋濾紙No 86 R)に採取、さらに入口においてアンダーセン・スタックサンプラー(9段分級ステンレスプレート、バックアップフィルター=GB 100 R)による粒度別捕集も行った。

3 分析方法

試料をメノウ乳鉢で混合粉砕後、直接アルミ試料板に充填し、理学電機製X線回折装置(Gigerflex及びRotaflex)を用いて結晶相の同定を行なった。また、各種金属の定量については、結晶相同定に用いた同一試料のうち適量を取り、JIS・K0097に準拠して硝酸・塩酸法により加熱分解抽出を行

Table I キュボラ諸元

工場	公称溶解能力(t/h)	羽口面断面積(cm ²)	送風	集じん装置	原材料混合比(%)	コークス比(%)	その他(%)
C-1	25	0.42	熱	バグフィルター	銑鉄 25 戻り材 10 銅屑 65 故鉄その他 —	11.5	フェロシリコン 2.2
C-2	3	0.49	熱	バグフィルター	銑鉄 27 戻り材 40 銅屑 33 故鉄その他 —	18	フェロシリコン 1.6
C-3	8	0.95	冷	バグフィルター	銑鉄 35 戻り鉄 24 銅屑 41 故鉄その他 —	16	フェロシリコン 1.8

ない、ホットプレート上で濃縮後、(2+98)硝酸溶液に再溶解して日立508型原子吸光光度計を用いて直接法により測定した。

アンダーセン・スタックサンプラーにてステンレスプレート上に捕集した試料は、アセトンを用いて超音波剥離後、溶媒を揮散させて分析試料とした。なお、この粒度別捕集試料と濾紙捕集試料については結晶相の同定は行っていない。

4 結果及び考察

4-1 採取点別金属組成の変動

各工場の鋳造作業場(以下CSTと略す。)、溶解作業場(SMT)、冷却塔(CT)、バクフィルター入口(EN)、バクフィルター内(BF)、バクフィルター出口(EX)より採取した試料中のニッケル、カドミウム、クロム、鉛、銅、亜鉛、マンガン、鉄、カルシウム、マグネシウムの以上10元素につき含有率を求め、工場別にENにおける含有率(Table II)を基準値(=1.0)として、元素毎の含有率を相対比としてあらわし、Fig 1 Fig 2、Fig 3に示す。なお、カルシウム、マグネシウムについては、使用した濾紙自体のそれらの含有量が多いため、すべての工場についてEX、ENにおける含有率は測定できなかった。したがって、CST、SMT、CT(1工場のみ)、BFにおける分析結果のみをTable IIIに示す。

Table II 集じん機入口における各種金属濃度
(粉体乾燥重量当たり)

工場	Ni (PPM)	Cd (PPM)	Cr (PPM)	Pb (PPM)	Cu (PPM)	Zn (%)	Mn (%)	Fe (%)
C-1	220	137	258	9300	1030	15.1	2.8	16.2
C-2	163	5	318	483	321	0.14	3.0	6.4
C-3	32	12	71	460	153	0.15	8.0	9.0

Table III カルシウム、マグネシウムの採取点別濃度
(粉体乾燥重量当たり)

採取点	Ca (%)			Mg (%)		
	C-1	C-2	C-3	C-1	C-2	C-3
BF	1.2	1.3	1.0	0.5	2.1	1.0
SMT	7.3	1.9	3.0	0.8	2.4	0.4
CST	7.4	0.8	7.3	3.0	3.2	1.6
CT	—	3.3	—	—	1.7	—

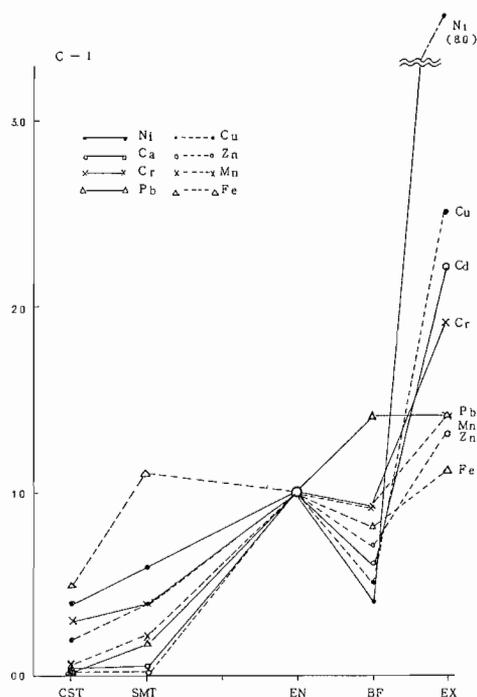


Fig 1 各種金属の採取点別変動 (I)

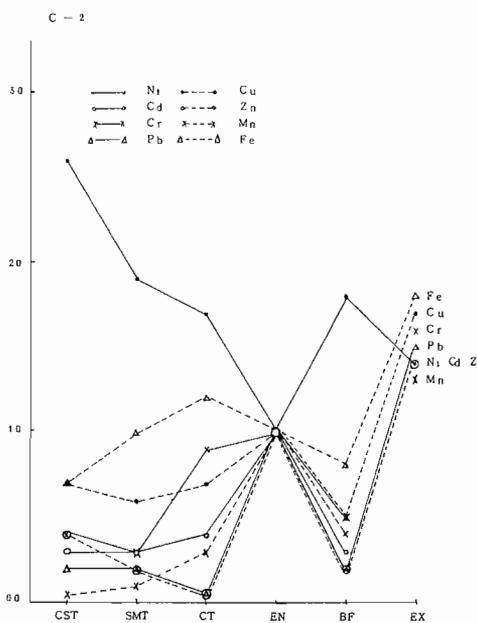


Fig 2 各種金属の採取点別変動 (II)

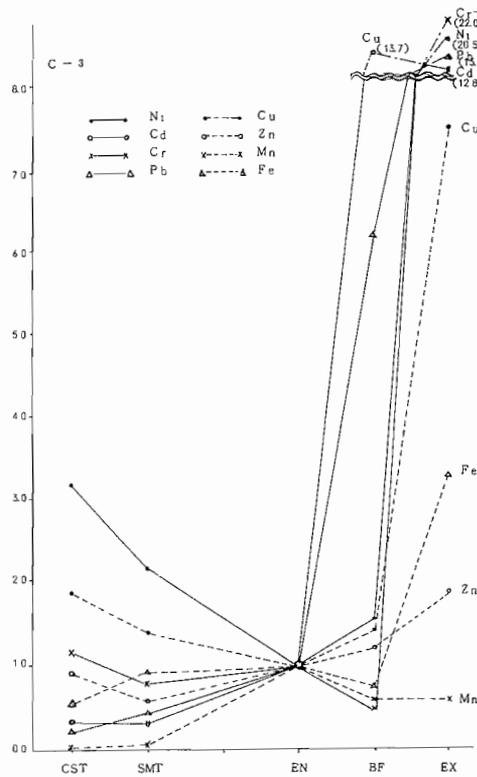


Fig 3 各種金属の採取点別変動 (III)

ところで、各工程より発生するばいじん（ふんじん）の数は、それぞれの工場での製品あるいは作業条件（原料、添加剤、溶解温度など）により当然変化するが、集塵機の戸布を通過したばいじん中の重金属濃度は、EN濃度に比してC-3のマンガンを除いていずれも高い。これは、総じて戸内より発生したばいじん中の重金属類の一部が、フュームや微細粒子として戸布を通過しやすい形態になっていることを示唆する。これとは逆に、カルシウム、マグネシウム、ケイ素などは、凝集などにより比較的大きな粒子を形成し、集塵機内に堆積する割合が重金属類に比して大きいことが推測できる。

さらに、EN→BF→EXの流れの中で挙動が極めて良く一致しているいくつかの元素（特にC-2における鉛と亜鉛、クロムと銅等）は同一固溶体中に存在する可能性も有ると考えられる。

また、C-1の鉛、C-2のニッケルを除いて両工場では、重金属類はBF濃度の方がEN濃度よりも低い傾向を示しているが、C-3においては、鉄、マンガン、クロムを除いて他の重金属類はBFですでに高濃度を示している。C-3におけるこの傾向は、戸布のメッシュ以上の粗大粒子中にもこれらの重金属類が比較的多く含まれることを示し、さらにEX濃度が高いことを考慮す

ると、それらの粗大粒子は、微細粒子が粘性等の影響で単に凝集しているだけであるとの推測も可能であろう。なお、製品はSMT→CSTの方向に流れるが、それぞれの採取点で重金属濃度がC-2のニッケル、C-3のニッケル、銅、クロムを除いて殆んどがEN濃度より低いのは、圧倒的に多量に存在するケイ素（主として、 α - SiO_2 として存在。4、3参照）の影響による相対的低下のあらわれである。

また、C-1、C-2、C-3におけるバグフィルターの除塵効率はいずれも、99.6%、95.0%、99.9%であった。

4-2 排出ガス中ばいじんの粒径別金属含有率

C-2のバグフィルター入口において、ばいじんの粒径別捕集を行ない、その粒径分布が明らかになったのでTable IVに示す。

また、それぞれのステージ毎にニッケル、銅、亜鉛、マンガン、鉄、カルシウム、マグネシウムを定量し含有率を求め、捕集された総ばいじん量について各元素の総含有率を算出し、それを基準値（=1.0）として、各ステージ毎の元素含有率を相対比としてあらわし、Fig 4、Fig 5、Fig 6に示す。なお、基準とした各元素の総含有率は、それぞれの図中に明示した。

Table IV 排ガス中ばいじんの粒径分布

STAGE	粒径範囲 d μm	粒径中 Δd μm	ばいじん量 mg	ばいじん濃度 Δm mg/Nm ³	頻度 $\Delta m / \Delta d$ mg/Nm ³
1	20.88以上		51.4	563.0	
2	20.88~13.08	7.00	7.3	80.0	10.3
3	13.08~8.91	4.17	8.2	89.8	21.5
4	8.91~6.11	2.80	5.5	60.2	21.5
5	6.11~3.97	2.14	4.7	51.5	24.1
6	3.97~2.05	1.92	6.2	67.9	35.4
7	2.05~1.30	0.75	5.0	54.8	73.0
8	1.30~0.92	0.38	6.8	74.5	196.0
Filter	0.92以下	0.92	40.5	443.6	482.2
TOTAL	—	—	135.6	1485.2	—

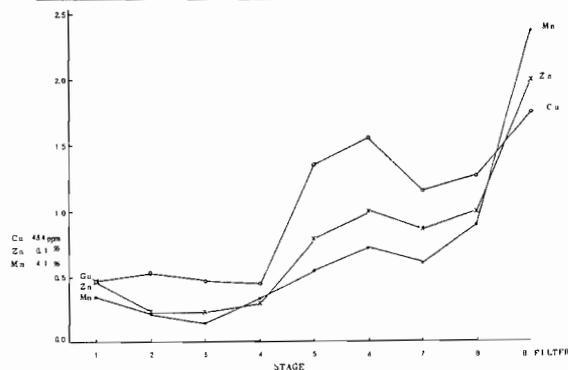


Fig 4 排ガス中各種金属の粒径別変動 (I)

43 採取点別ふんじんの結晶相の検索

X線回折の測定条件は、基本的には Table V のとおりで、試料粉体の状態により X線発生装置の電流、電圧、さらには計測機を適宜調節した。

現在までに同定できた化合物を工場、採取点別に Table VI に示す。

ところで、キュボラより発生するばいじん (ふんじん) は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 を主体としながらも、各種重金属同志あるいはそれらと軽元素類が複雑な固体を形成していると考えられ、特に鉄は、磁鉄鉱系あるいはスピネル系の化合物の回折線ピークが重合したり、極めて近接しているものが多く、これらの化合物の同定は、原子吸光法などによる定量分析、蛍光 X線法による定性、定量分析の結果などを照合しながら慎重にやる必要がある。また、C-3 のバグフィルター内ばいじんは、無定形ガラス質を形成しており、このような試料については明瞭な回折線ピークは確認し難く (わずかに $\alpha\text{-SiO}_2$ (101) のピークを認めたにすぎない)、再結晶化などの何らかの処理を今後検討する必要がある。

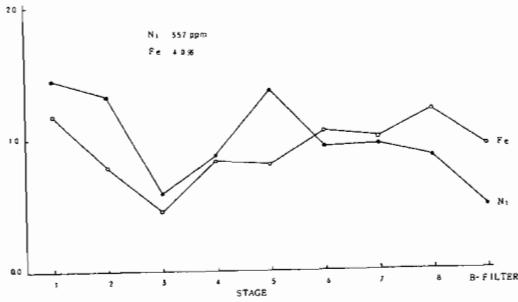


Fig 5 排ガス中各種金属の粒度別変動 (II)

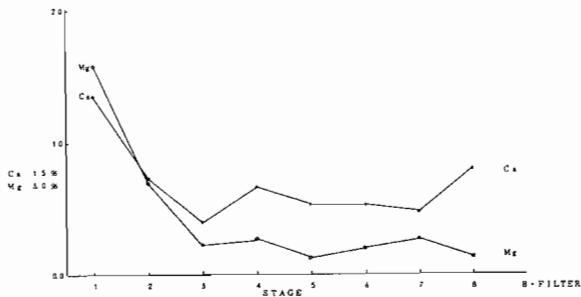


Fig 6 排ガス中各種金属の粒度別変動 (III)

Table IV より明らかなように、ばいじんは粒径が小さい程、頻度は上昇し、総体としてバグフィルターに送り込まれる粒子は細かいことがわかる。これは、前段の冷却塔で粗大粒子がかなり落ちることもその要因の一つであろう。

各元素の変動をみると、マンガン、亜鉛、銅は粒径の小さい方に片寄り、鉄、ニッケルはほぼ均等、カルシウム、マグネシウムは重金属類とは逆に粒径の大きい方が含有率が高くなることが明らかになった。これらの結果は、4-1 における堆定を裏付けるものである。

Table V X線回折測定条件

装置	Gigerfiex	Rotaflex
Target	Cu または Fe	Cu
Filter	Ni または Mn	Ni
Voltage	30~40KV	40~50KV
Current	12~20mA	60~80mA
Count Full Scale	400 cps ~適宜選択	400 cps ~適宜選択
Time Constant	1 sec	1 sec
Scanning Speed	1° / min	2° / min
Chart Speed	1 cm / min	2 cm / min
Detector	シンチレーション カウンター	シンチレーション カウンター グラフィート モノクロメーター
その他		

Table VI 採取点別ばいじん (ふんじん) の結晶相

工場	採取点	同定した化合物
C-1	B F	$\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , ZnO, ZnFe_2O_4 , $(\text{Ni Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $2(\text{Fe, Mg})\text{O-SiO}_2$
	S M T	$\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnFe_2O_4 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	C S T	$\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , CaCO_3 , ZnFe_2O_4 , $(\text{Ni Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$
C-2	B F	$\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , CaCO_3 , ZnFe_2O_4 , CuFeMnO_4 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, C
	C T	$\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnFe_2O_4 , CuFeMnO_4 , Al_2O_3 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, C
	S N T	$\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuFeMnO_4 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, C
	C S T	$\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuFeMnO_4 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
C-3	B F	$\alpha\text{-SiO}_2$, (Fe_2O_3) , C
	S M T	$\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MnFe_2O_4 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, C
	C S T	$\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MnFe_2O_4 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

また、ある種の重金属類は同一化合物（固溶体）中に存在し、挙動が似ていることを4-1の考察ですでに論じたが、含有率の極めて低い元素は、ピークを確認するに十分な相対強度が得られず、また、圧倒的に多い α - SiO_2 などのピークと重なり、これらを同定するに到らなかった。このような試料についても、多量に存在する物質との分離など、何らかの処理を考えなければならぬであろう。

さて、3工場ともに共通した現象は、同一測定条件下での α - SiO_2 の相対強度をみると、 $\text{BF} < \text{SMT} < \text{CST}$ の順に強くなり、量もこの順に多いことが明らかである。また、石灰石を使用する為、 CaCO_3 強度はSMTが最も強い。したがって、SMTやCSTでは α - SiO_2 に次いで、 CaCO_3 の強度が強く、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、 Fe_3O_4 とその固溶体、 α - Fe_2O_3 と続く。

5 まとめ

キュボラより発生するばいじん（ふんじん）の理化学的性状を調査した結果、現在までに要約して次のような知見を得た。

- 1) 鑄造作業場、溶解作業場、冷却塔、集塵機入口及び出口、集塵機内のそれぞれの採取点ではいじん（ふんじん）の金属組成を中心とした質は明らかに異なる。これは相対的に多量に存在する α - SiO_2 、 CaCO_3 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)$ 、 $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ の存在比の変化によるものである。（これらの化合物は、一般土壌中にも多量に存在し、純粋に生産活動に伴って生成された化合物であるとは言い難い。）
なお、調査工場の冷却塔は、後続にバグフィルターがある為、すべて間接冷却である。バグフィルター以外の集塵装置が設置してある工場では、水洗塔などが設置されている場合もあり、組成のみならず排出形態も水加物の形をとるなど変化することが十分に考えられ今後調査する予定である。
- 2) 冷却塔においても粗大粒子はかなり捕集され、バグフィルターに送り込まれる粒子は、粒径が小さくなる程、頻度は高い。
- 3) バグフィルターに送り込まれる粒子は、概して、粒径が大きくなる程カルシウム、マグネシウム、（ケイ素）などの含有率が高く、逆に小なる程、重金属類が高い。
- 4) 発生する化合物の形態は、X線回折法により調査したところ。鉄、マンガンの酸化物を主体にケイ素、カルシウム、更には、亜鉛、ニッケルその他の元素が複雑な固溶体を形成していると考えられる。

また、原子吸光法による定量分析の結果から、採取点毎の挙動の一致する元素類は同一化合物（固溶体）中に存在する可能性が示唆されたが、同定するに十分な回折線強度が得られず検討の余地がある。

しかし、環境よりこれらの金属化合物が検出されれば発生源をキュボラと推定することはある程度可能であろう。

引用文献

- (1) 白沢忠雄、川瀬善一、村岡一郎、水上和子、
キュボラによる大気汚染について（第一報）
— 発生源調査 —
大気汚染研究 8（3）224 1973
- (2) 白沢忠雄、川瀬善一、村岡一郎、水上和子
キュボラによる大気汚染について（第二報）
— 環境調査 —
大気汚染研究 8（3）225 1973
- (3) 光木偉勝、中川吉弘、高田亘啓
大気汚染物質としての重金属の化学的性状
兵庫県公害研究所研究報告 7、8 1975