

氏名（本籍）	増井 芽（大阪府）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第504号
学位授与日付	平成28年3月25日
専攻	環境エネルギーシステム工学専攻
学位論文題目	低温無触媒脱硝法の開発 (Development of Selective Non-Catalytic Reduction at Low Temperature)
学位論文審査委員	(主査) 板谷 義紀 (副査) 小林 信介, 神原 信志

論文内容の要旨

燃焼装置で化石燃料や廃棄物を燃焼させると、光化学スモッグや酸性雨の原因となる「窒素酸化物」が生成される。そのため窒素酸化物の大気への放出濃度について、大気汚染防止法にて燃焼装置やその規模に応じて規制されている。これらの排出規制に対応するため、廃棄物処理焼却施設においても窒素酸化物抑制法が求められており、研究開発が継続的に行なわれている。窒素酸化物抑制法には、燃焼場を低酸素濃度として窒素分の酸化反応を抑制する方法、燃焼温度を抑制する事で窒素酸化物の生成を抑制する方法、およびアンモニアや尿素を還元剤として、生成した窒素酸化物を還元処理する脱硝法がある。さらに脱硝法には、脱硝剤を燃焼場に吹込み、その場の温度を利用して還元反応を行なう無触媒脱硝法 (Selective Non-Catalytic Reduction: SNCR) と排ガスに脱硝剤を吹込み、触媒を通過させる選択的触媒脱硝法 (Selective Catalytic Reduction: SCR) がある。

SNCR は脱硝率が 50%程度であること、燃焼場の温度変化により脱硝率が大きく変化するという課題があることから、安定した脱硝率が得られる SCR が多く採用されているのが実情である。しかしながら、SCR に用いられる卑金属や貴金属を含む触媒はインシャルコストが高いとともに、排ガスが触媒に直接接触するため、劣化や汚れの問題が生じ、維持管理コストが必要である。また、焼却炉のように排ガス温度が低いところに SCR を設置する場合は、触媒が機能する 350℃以上に排ガスを再加熱する必要が生じ、化石燃料の使用量増加による環境コスト負担増加が必要となる。したがって、脱硝効率が高く、触媒を使用しない革新的な SNCR の開発が望まれている。

本研究では、SNCR における脱硝温度範囲 (Temperature Window) を低温側に拡大する反応工学的工夫と脱硝剤の吹込方法の工夫により、温度 750℃で脱硝率 80%を実現できる低温無触媒脱硝法を開発した。すなわち、脱硝剤 (アンモニア) を大気圧プラズマで部分分解して励起アンモニアを製造し、それを反応場に吹き込むことにより Temperature Window を低温側に拡大する方法を開発した。さらには、アンモニアを波長 172 nm の真空紫外線 (VUV) で励起分解し、同様に励起アンモニアを製造し、低温脱硝反応を実現することに成功した。

これらの基礎研究成果をもとに、次に実用化の検討を行なった。実用においては、従来の SNCR と本研究で開発した低温 SNCR の併用 (2 段吹込法) が良いことを見いだした。

これらの研究成果は、以下のようにまとめられる。

1) 励起アンモニアによる低温脱硝法の開発

誘電体バリア放電による大気圧プラズマにアンモニアを通過させ、励起アンモニアを製造し、それを排ガスに吹き込むと、従来の SNCR の Temperature Window を 150℃も低温側に拡大できることを見いだした。大気圧プラズマは消費電力が課題となることが多いため、より低コストの励起アンモニア製造法を探索した。波長 172 nm の真空紫外線をアンモニアに照射すると、大気圧プラズマで製造した励起アンモニアと全く同等の脱硝性能を示すことを明らかにした。

励起アンモニアの正体を明らかにするため、大気圧プラズマ出口での組成分析、真空紫外線光反応器出口での組成分析、およびその組成をもつモデル励起アンモニアをつくり脱硝実験を行なった。励起アンモニアは、アンモニアが分解して生じた水素と未反応のアンモニアの混合ガスであることを明らかにした。また、水素は低温での脱硝反応を促進する OH ラジカルや NH₂ ラジカルを生成する種となる役割を果たすことを明らかにした。これら一連の実験研究により、低温 SNCR の脱硝反応メカニズム

を明らかにした。

2) キャリアガスの製造法検討

大気圧プラズマリアクターの実用化にあたっては消費電力の低減が重要課題となる。プラズマ点灯電圧が低いアルゴンガスをアンモニアのキャリアガスに採用し、消費電力を低減することに成功した。しかし、アルゴンガスの低コスト製造法が必要となる。そこで、PSAによるアルゴン製造を試みたところ、ボンベ供給に比べ1/10以下のコストで空気からアルゴンを製造できることを確認・検証した。

3) 水素製造法に関する研究開発 (プラズマメンブレンリアクターの開発)

低温での脱硝メカニズムの解明研究の結果、DBD、VUVとも、アンモニアが水素に転換し、低温での脱硝反応に寄与している事が確認された。実用化の際は水素供給の高効率と低コストが要求されるので、安価かつ大量に水素を製造する装置開発を目的とした研究を行なった。大気圧プラズマの高電圧電極に水素分離膜を利用し、アンモニアをプラズマで分解して水素を得る、効率的なプラズマメンブレンリアクター開発した。

4) 低温 SNCR 法の実用化 (2 段脱硝法の開発)

従来の SNCR のアンモニア吹き込み位置 (燃焼ガス温度 850°C 以上) に第一段のアンモニアを吹き込み、その後の 750°C 付近の低温部で第二段の励起アンモニア (すなわち水素) を吹き込む低温 SNCR 法を開発した。実験による検証の結果、この 2 段脱硝法により、安定して 80% 程度の脱硝率を得られることを確認した。

論文審査結果の要旨

本論文は、大気圧プラズマでアンモニアを励起することによる低温無触媒脱硝法と、波長 172 nm の真空紫外線でアンモニアを励起することによる低温無触媒脱硝法についての実験的研究を基盤として、最終的に実際の焼却炉を用いた実証研究を行ない、新たな低温無触媒脱硝法を開発し、その成果を体系的にまとめたものである。

論文内容は、2016 年 2 月 2 日学位論文公聴会で発表され、副査 2 名とともに厳正な審査を行なった。本論文は、学術的・工学的に価値あるものであり、独創性および新規性を認めた。

最終試験結果の要旨

本論文は、大気圧プラズマまたは真空紫外線でアンモニアを励起し、それを排ガスに吹き込むことで、従来の無触媒脱硝法の反応温度域を約 150°C 低温化する方法を研究開発したものであり、学位論文として十分な成果を体系化した論文と認められる。

発表論文 (原著) 4 報、参考論文 11 報 (うち国際会議 2 報)、特許出願 4 件の業績があり、学位規定を満足するものであり、最終試験結果を合格とする。

発表論文 (論文名、著者、掲載誌名、巻号、ページ)

1. 大気圧プラズマで励起したアンモニアの化学組成と脱硝特性の関係, 神原信志, 早川幸男, 増井 芽, 三浦友規, 隈部和弘, 守富 寛, 日本機械学会論文集 B 編, 78(789), pp. 1038-1042, 2012.
2. Removal of nitric oxide by activated ammonia generated by vacuum ultraviolet radiation, S. Kambara, Y. Hayakawa, M. Masui, N. Hishinuma, K. Kumabe, H. Moritomi, Fuel, 94, pp. 274-279, 2012.
3. 真空紫外線で励起したアンモニアによる無触媒脱硝, 武山彰宏, 神原信志, 近藤光浩, 菱沼宣是, 増井 芽, 村田 豊, 守富 寛, 日本機械学会論文集 B 編, 79(801), pp. 64-68, 2013.
4. Low temperature SNCR tests by injection of activated ammonia generated by DBD, M. Masui, Y. Hayakawa, A. Takeyama, T. Miura, S. Kambara, Int. Symp. Electro., USB-P19, Okinawa (Japan), 2014.