

称号及び氏名 博士（工学） 山本 柱

学位授与の日付 2017年3月31日

論文名 「Experimental Investigation of Exhaust Gas Treatment for a Glass Melting Furnace Using a Plasma Chemical Hybrid Process
(プラズマ・ケミカル複合処理を用いたガラス溶解炉向け排ガス処理の実験的研究)」

論文審査委員 主査 大久保 雅章
副査 吉田 篤正
副査 横山 良平
副査 黒木 智之

論文要旨

近年の環境改善への意識の高まりの中、生産者は環境を意識した製品やサービスの提供が求められてきている。ガラス産業は、製品当たりのエネルギー消費量が多いエネルギー多消費型産業の一つに数えられる。このガラス製造設備では、原料を約 1600°C の温度でガラス化するガラス溶解炉においてエネルギーの多くが消費される。この高温燃焼によって生じる排ガスは蓄熱炉で熱回収を行った後、 $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ の排ガスとしてガラス溶解炉から排出される。排ガスには空気による燃料の燃焼に伴って発生する窒素酸化物 (NO_x) や原料と燃料に由来する硫黄酸化物 (SO_x)、また原料の飛散物であるばい塵などの環境負荷物質が多く含まれている。このことから、ガラス産業においては、省エネルギーとともに環境負荷低減のための技術開発や設備導入が積極的に進められている。

排ガス中の SO_x は湿式や半乾式の脱硫反応塔で水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液との反応によって、亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) や硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) に変換される。これら脱硫反応の生成物は水処理または電気集塵機やバグフィルタ (BF) などの集塵機で捕集され、ガラス原料として再利用される。このような排ガス処理システムは、環境負荷低減とともに副生物の経済的利用の両立が可能な環境負荷低減設備として普及している。しかしながら、高温燃焼下で発生する NO_x のほとんどが難水溶性の一酸化窒素 (NO) であるため、この処理システムでは NO_x の処理ができない。また、火力発電所等で用いられる選択的触媒還元脱硝法 (SCR) は、ガラス溶解炉の排ガスに含まれる高濃度の SO_x や粘着性のダストが触媒被毒になることから、経済的な運用が難しく設備導入が困難であった。このため、ガラス溶解炉では低 NO_x バーナーや低空気比燃焼による燃焼側での NO_x 排出抑制を行っている。しかしながら、これらの技術では大幅な NO_x 低減が難しく、一酸化炭素の発生による炉体影響のリスクや不完全燃焼による燃費損失を伴っている。このことから、ガラス溶解炉排ガスに適した NO_x 後処理技術の確立が望まれている。

一方、先行研究では大気圧非平衡プラズマによる NO_x 処理方法が報告されており、 NO をオゾン (O_3) によって酸化するプラズマプロセスと、酸化によって生じた NO_2 を Na_2SO_3 水溶液によって還元除去するケミカルプロセスとを組み合わせたプラズマ・ケミカル複合処理 (**PCHP**) によって、ボイラ燃焼排ガスの NO_x を除去できることを湿式スクラバーを用いた実験で実現している。しかしながら、 150°C を超える高温の排ガスにおいては、 NO の酸化に用いる O_3 が NO と反応するよりも早く分解してしまい、 NO の酸化性能が大きく低下することが明らかになっている。このことから、高温の排ガスに **PCHP** を導入する場合、 O_3 の熱分解を抑制した NO_x 除去が課題であった。

ガラス溶解炉の脱硫装置における溶液噴霧領域の排ガス温度が気化熱によって局所的に低温になっていることに着目した。その局所的なガス温度の低温領域で O_3 による NO の酸化を効率よく行うことができれば、ガラス溶解炉の高温排ガスへの **PCHP** の適用が見込める。また、脱硫生成物の Na_2SO_3 をケミカルプロセスの NO_2 還元剤として利用できれば、新たに薬液を投入する必要がなくなり、**PCHP** 反応後の生成物はガラス原料の Na_2SO_4 として再利用することも可能なため、経済的な排ガス処理システムを構築できる可能性がある。本研究では、ガラス溶解炉の半乾式脱硫反応塔を模擬した小規模実験装置と実際のガラス溶解炉排ガスを用いた湿式と乾式のパイロットスケール実験装置を用い、局所冷却域への O_3 供給による NO 酸化性能および、 NO_2 、 NO_x 、 SO_x 除去率への影響に関する基本特性の把握を目的としたガラス溶解炉排ガス処理の実験的研究を行った。

本論文は 6 章で構成されるもので、各章の内容を以下に示す。

第 1 章では、ガラス溶解炉の構造と NO_x や SO_x の発生機構およびその排ガス処理設備の現状と課題を整理し、**PCHP** をガラス溶解炉に適用した場合の課題を示している。その後、本研究における **PCHP** を適用したガラス溶解炉排ガスの NO_x と SO_x の同時処理の反応モデルを示し、それらをガラス溶解炉向けの湿式と乾式の排ガス処理装置に導入した場合の反応式を記述した。

第 2 章では、**PCHP** を導入したガラス溶解炉向けの $1/50000$ スケールの半乾式脱硫反応塔を用いて、高温の排ガスを模擬した条件での NO_x と SO_2 の除去についての実験室実験の成果を述べた。 300°C の模擬排ガス (10 L/min) に対して、反応塔内へ水噴霧を行うことで、反応塔出口でのガス温度 250°C を維持しつつ、局所冷却域の温度を 80°C まで低下させ、そこに O_3 を注入することで効果的に NO を酸化できることを明らかにした。 NO_2 除去試験では、効果的な NO_2 除去のための SO_3^{2-} 濃度と溶液噴霧流量を確認し、気液接触時間が長い条件で NO_x 除去率が向上した。さらに NO_x 除去試験では安定した NO_x 除去性能が得られ、 SO_2 除去試験でも NaOH の噴霧によって大幅な低減が確認できた。 NO_x と SO_2 の同時除去を高温排ガス下で行った NO_x 除去試験では、 Na_2SO_3 濃度の増加にもかかわらず安定した除去性能を得たが、 NaOH 溶液による SO_2 除去は共存する Na_2SO_3 濃度が高いと値が低下し、不安定になることがわかった。

第 3 章では、実験室実験において半乾式脱硫反応塔の模擬排ガス量に対する液体噴霧流量の比 (L/G) を減らし、実機運転条件に近づけた条件での NO 酸化および $\text{NO}_x \cdot \text{SO}_2$ 除去率を調べた結果を述べ、さらに半乾式脱硫反応塔の後段に **BF** を模擬したアルカリ性中和剤を用いたフィルタ型の NO_2 中和除去方式の乾式反応塔を設置し、これによる NO_x 除去性能向上に関する実験結果を述べた。 $L/G = 0.7$ 、 2.0 L/m^3 で半乾式脱硫反応塔内の局所冷却域温度を 80°C 付近に下げることができ、それぞれ 76% 、 98% の NO 酸化率を得た。 $\text{NO}_x \cdot \text{SO}_2$ 同時除去実験では 70% 程度の酸化率が得られたが、 SO_3^{2-} 水溶液による酸化反応への影響が見られた。さらには模擬排ガスの温度と組成を再現させることに成功し、高い脱硫効果に加え、脱硝も同時に行うことに成功した。また、乾式反応塔での NO_2 除去実験では、模擬排ガスの O_2 濃度と中和剤の種類が NO_2 除去に及ぼす影響を明らかにした。炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) を用いた場合には酸素濃度が高い方で NO_2 除去率が高いという結果が得られ、中和剤の種類に対しては NaHCO_3 よりも炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) のほうが、より効果が

高いことが判明した。 NO_2 中和反応によって NO が発生し、その割合は Na_2CO_3 の方が高いことも明らかとなった。実験の結果、乾式反応塔による NO_2 除去が示唆され、これを PCHP を用いた半乾式脱硫反応塔と組み合わせることで新たな脱硫脱硝法になり得ることが示された。

第 4 章では、ガラス溶解炉の湿式脱硫装置に PCHP を組み込んだ湿式パイロットスケールの実験プラントを構築し、実際の排ガスに対する湿式同時脱硫脱硝実験を行った結果を述べた。全排ガス量 ($21500 \text{ m}^3\text{N/h}$) のうち一部 ($6550\text{--}17250 \text{ m}^3\text{N/h}$) をパイロットプラント側に分流し、廃熱ボイラで熱回収した後、脱硫反応塔の上流側のダクトに設置した三流体 (O_3 -冷却水-エア) 噴霧ノズルを用いて排ガス中に局所冷却域を形成しつつ O_3 を噴霧することで NO 酸化を行った。生成した NO_2 は続く湿式脱硫反応塔の脱硫生成物 (Na_2SO_3) を含む水溶液によって除去を行った。その結果、 NO 酸化効率 (注入 O_3 に対する減少 NO の比) は **86%** となり、 NO 濃度は **262 ppm** から **181 ppm** に減少した。さらに NO 酸化効率の低下を抑制するためには排ガスを 150°C 以下に冷却することが必要であり、効果的な NO_x 除去のために脱硫塔の水質は **pH 8**、酸化還元電位はマイナス値に維持することが求められることがわかった。この結果、 NO_x 除去率は最大 **39%**、 SO_x 除去率は **99%** 以上となり、ガラス溶解炉排ガスの湿式脱硫プラントに PCHP を組み込むことで、湿式脱硫脱硝処理が可能であることが確認された。

第 5 章では、ガラス溶解炉の半乾式脱硫装置に PCHP を組み込み、後段の BF での中和薬剤による NO_2 除去を組み合わせた乾式パイロットスケールプラントを構築し、実際の $1/3$ 程度の排ガス量 ($12700 \text{ m}^3\text{N/h}$) での乾式同時脱硫脱硝実験を行った結果を述べた。パイロットスケール実験の結果、以下の知見を得た。(1) 半乾式反応塔において、 NaOH 水溶液で局所冷却域を 70°C 程度に冷却しつつ、反応塔出口温度を露点温度以上に維持できた。注入 O_3 に対する NO 酸化効率は **75%** で、排ガス中の NO を **28%** 除去した。(2) 反応塔での NO_x 除去率は **6.4%** であり、 NO 除去率に比べて低かった。これは SO_3^{2-} 水溶液による還元反応が起こるよりも前に排ガスの熱で水溶液が乾燥したことが理由であった。一方、 NaHCO_3 による BF での NO_x 除去率は **45%** であった。(3) 反応塔での SO_2 除去率は **63%** となり、 O_3 による脱硫への影響はなく、 NaOH のスプレー流量が少ないと SO_2 除去率が低下することが判明した。以上により、PCHP を用いた半乾式脱硫反応塔と BF の NO_2 除去との組み合わせは NO_x 除去に効果的であり、ガラス溶解炉排ガスの乾式脱硫脱硝処理が可能であることが確認された。

第 6 章では、本論文で得られた結果を総括し、今後の展望を述べた。

審査結果の要旨

本論文は、プラズマ・ケミカル複合処理を用いたガラス溶解炉向け排ガス処理技術について研究したものであり、以下の成果を得ている。

(1) プラズマ・ケミカル複合処理による窒素酸化物(NO_x)と硫黄酸化物(SO_x)の同時処理の反応モデルを示し、それらをガラス溶解炉向けの湿式と半乾式の排ガス処理装置に適用した場合の反応を確認した。また、5 万分の 1 スケールの半乾式排ガス処理装置を用いて、高温の排ガスを模擬した条件で NO_x と SO_x の同時除去の実験を行い、安定な除去性能が得られることを確認した。

(2) 半乾式排ガス処理装置を用いて模擬排ガス流量に対する溶液噴霧流量の比を種々変えた実験を詳細に行うことにより、実排ガスの温度と組成を実験室で再現することに成功し、高い脱硫効果に加え脱硝も同時に行うことができることを確認した。さらに半乾式排ガス処理装置の下流にアルカリ性薬剤を用いたフィルタ型の NO_x 除去方式の乾式反応塔を設置し、両者を組み合わせることで、より効果的な脱硫脱硝システムになることを示した。

(3) ガラス溶解炉排ガスの湿式脱硫装置にプラズマ・ケミカル複合処理を組み込んだ排ガス処理装置のプラントを構築し、実際の排ガスに対する同時脱硫脱硝実験を行った。結果において一酸化窒素の酸化効率の低下を抑制するためには、排ガスを水噴霧で **150°C** 以下に局所冷却することが必要であること、および効果的な **NO_x** 除去のための噴霧溶液の特性を明らかにした。また、ガラス溶解炉排ガスの半乾式脱硫装置にプラズマ・ケミカル複合処理を組み込み、下流にアルカリ性薬剤を用いたフィルタ型の **NO_x** 除去方式の乾式反応塔を設置したプラントを構築し、実際の **1/3** 程度の排ガス流量での同時脱硫脱硝実験を行った。結果において高い **NO_x**、**SO_x** 除去性能を確認した。

以上の諸成果から、ガラス溶解炉排ガス中の **NO_x** および **SO_x** の除去が本処理方式で効果的に行えることを示した。このことから、既存のガラス溶解炉脱硫装置に本処理方式を導入することにより、従来、**NO_x** 排出削減のために低空気比燃焼を行っているガラス溶解炉バーナの空気比を上げた低燃費運転が可能となり、省エネルギーと地球環境保護に貢献するところが大きい。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。