

|         |                           |
|---------|---------------------------|
| 氏 名     | 工 藤 市 兵 衛<br>く どう いち べい え |
| 学位の種類   | 工 学 博 士                   |
| 学位記番号   | 論 工 博 第 1360 号            |
| 学位授与の日付 | 昭 和 56 年 3 月 23 日         |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当   |
| 学位論文題目  | 窒素酸化物の防除およびその影響評価に関する研究   |

論文調査委員 (主 査) 教授 佐田 栄三 教授 水科 篤郎 教授 高松 武一郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、固定発生源からの燃焼排ガスによる大気汚染の防除を目的として、主として窒素酸化物について、酸化剤添加の吸収液による湿式酸化反応吸収除去法、前段階熱分解を加えた燃焼による発生抑制法および内陸工業団地における中小規模の工場群からの汚染の影響評価法に関する研究をまとめたもので、序論、3部12章および結論から構成されている。

序論では、大気汚染状況の推移の説明および問題点の指摘を行うと共に、本研究の目的および内容の概要を説明している。

第1部では、大気汚染物質の湿式吸収除去過程を検討している。第1章では、 $\text{KMnO}_4 \cdot \text{NaOH}$  混合水溶液による  $\text{NO}$  の酸化反応吸収速度を測定し、迅速反応速度領域の反応吸収理論に基づいて解析した。反応速度は  $\text{NO}$ ,  $\text{KMnO}_4$  に関して各1次の2次反応により表示でき、また反応速度定数を与えている。

第2, 3章では、 $\text{NO}$  濃度が1%程度以上の濃厚領域および数百 ppm 程度の希薄領域の  $\text{NO}$  含有排ガスを  $\text{NaClO}_2 \cdot \text{NaOH}$  混合水溶液中へ吸収させる酸化反応吸収実験およびその速度解析の結果を述べている。反応速度は  $\text{NaClO}_2$  に関して1次、 $\text{NO}$  に関しては、濃厚領域では2次、希薄領域では1次で表示できる。

第4章では、 $\text{NaClO}_2$  添加の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  および  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  スラリー中への  $\text{NO}$  の吸収実験を行った結果を述べている。吸収速度は、前者では、 $\text{NaClO}_2 \cdot \text{NaOH}$  の場合とほぼ一致し、後者では、ガス境膜抵抗支配の場合と一致した。気相中に  $\text{ClO}_2$  が検出され、 $\text{NO}$  の一部が  $\text{NO}_2$  に酸化されることを見出した。

第5章では、 $\text{NaClO}_2 \cdot \text{NaOH}$  混合水溶液中への  $\text{SO}_2 \cdot \text{NO}$  の単独および同時吸収の結果を述べている。 $\text{SO}_2$  の吸収は完全ガス側律速で表わされ、また、 $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  の同時吸収では、 $\text{SO}_2$  との反応による  $\text{NaClO}_2 \cdot \text{NaOH}$  の界面濃度の低下により、 $\text{NO}$  の吸収速度は単独の場合よりも減少することを見出している。

第6章では、 $\text{FeSO}_4$  水溶液中への  $\text{NO}$  の錯体反応吸収を行った結果を述べている。実験結果は2-1次可逆反応を伴う吸収理論により説明することができた。

第II部では、燃焼生成  $\text{NO}_x$  のうち燃料  $\text{NO}_x$  の生成抑制について前段階に燃料の熱分解を行う燃焼法

を検討している。

第7章では、燃料窒素の熱分解による  $N_2$  への転換をピリジンを用いて実験した結果を示している。 $N_2$  は  $NH_3$  経路により生成され、少量の  $O_2$  によりピリジンの分解速度および  $N_2$  への転換速度は促進された。 $N_2$  への転換速度式を与えている。

第8章では、ピリジン添加の灯油を用いた場合、拡散炎による燃料窒素の燃料  $NO_x$  への転換率の測定値を与えている。燃料窒素の濃度が高い場合、前段階熱分解は燃料  $NO_x$  の減少に対して効果的であることを示している。

第Ⅲ部では、内陸工業団地の中小規模の工場群から、その周辺への大気汚染の影響評価法を検討している。

第9章では、比較的狭く、複雑な地形の地域に対して、短期間の実測値を基にして拡散解析をする手法を開発するため、流跡線に基づく煙流のパフモデルによる拡散シミュレーションの結果を示した。具体的に、工業団地における実測値と比較して、この方法により、精度よく評価しうることを示している。

第10～12章では、前章の手法およびプルームモデルによる拡散解析を数ヶ所の工業団地に適用して、隣接地域からの移流の影響、団地内各工場への汚染削減量の割付けなどを検討している。

結論は本研究で得られた成果を要約してまとめたものである。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、固定発生源からの燃焼排ガスによる大気汚染の防除を目的として、汚染物質のうち、主として窒素酸化物について、酸化剤添加の吸収液による湿式酸化反応吸収除去法、燃焼前段階に熱分解を行わせる燃料  $NO_x$  発生抑制法および内陸工業団地における中小規模の工場群から周辺への汚染の影響評価法に関する研究を行ったもので、えられた成果の主なものは以下の通りである。

(1)  $KMnO_4 \cdot NaOH$  混合水溶液による  $NO$  の酸化反応吸収実験を定界面攪拌槽を用いて行い、吸収速度を迅速反応速度領域の反応吸収理論に基づいて解析した。反応速度は  $NO$ 、 $KMnO_4$  に関して各1次の2次反応により表わすことができ、また反応速度定数を  $NaOH$  濃度の関数として与えている。

(2)  $NO$  濃度が 90ppm～15vol % の広い範囲にわたり、 $NaClO_2$ 、 $NaOH$  混合水溶液中への  $NO$  の酸化反応吸収実験を行い、吸収速度を解析した。反応速度は  $NaClO_2$  に関して1次、 $NO$  に関しては、希薄領域では1次、濃厚領域では2次により表示されることを見出した。また、 $SO_2 \cdot NO$  同時反応吸収では、 $SO_2$  との反応による  $NaClO_2$ 、 $NaOH$  の界面濃度の低下により、 $NO$  の吸収速度は  $NO$  単独吸収の場合よりも低下することを示している。

(3)  $NaClO_2$  添加の  $Ca(OH)_2$  および  $Mg(OH)_2$  スラリー中への  $NO$  の酸化反応吸収実験を行い、前者では吸収速度は  $NaClO_2$ 、 $NaOH$  混合水溶液の場合とはほぼ一致し、後者では吸収速度は極めて高い結果を得た。気相中に  $NaClO_2$  の分解生成物  $ClO_2$  が検出され、 $NO$  の一部が  $NO_2$  に酸化されていることを見出した。

(4)  $FeSO_4$  水溶液中への  $NO$  の錯体反応吸収実験を行い、実験結果を2-1次可逆反応を伴う吸収理論により説明している。

(5) 燃料中の窒素分の熱分解による  $N_2$  への転換について、ピリジンを用いて実験を行った。少量の  $O_2$  により燃料中の窒素分の分解速度および  $N_2$  への転換速度は著しく促進されることを示した。また、酸化雰囲気での分解速度および  $N_2$  への転換速度の実験式を与えている。

(6) 種々な濃度のピリジン添加灯油を用いて、燃焼前段階で熱分解を行わせた段階燃焼実験を行い、燃料窒素の  $NO_x$  への転換率を測定した。燃料窒素分が 0.1% 以上の場合には、 $NO_x$  への転換率は著しく低下し、燃焼前段階の熱分解が  $NO_x$  の発生抑制に効果的であることを明らかにしている。

(7) 内陸工業団地規模の工場群からの汚染の影響評価について、比較的狭い、複雑な地形の地域に対して、短期間の測定値を基にして拡散解析をする手法を開発するため、流跡線に基づく煙流のパフモデルにより拡散解析を行った。具体的に工業団地における実測値と比較して、この方法により精度よく評価しうることを示している。この方法および従来のブルームモデルによる方法を用いて、数ヶ所の工業団地について拡散解析を行い、汚染に対する影響評価を行っている。

以上要するに、本論文は固定発生源からの燃焼排ガスによる大気汚染の除去、抑制するために、窒素酸化物の湿式除去法および前段階熱分解による発生抑制法について、それぞれ機構を明らかにし、定量的な予測を可能にして、これらの装置の設計指針を与えると共に、工業団地規模の工場群から周辺への汚染の影響について、よい精度の評価法を与えており、学術上はもとより実用上にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。