

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3826085号
(P3826085)

(45) 発行日 平成18年9月27日(2006.9.27)

(24) 登録日 平成18年7月7日(2006.7.7)

(51) Int. Cl.	F I
B01D 53/56 (2006.01)	B01D 53/34 129C
B01D 53/74 (2006.01)	B01D 53/34 129B
F23J 15/00 (2006.01)	F23J 15/00 A
B01J 19/08 (2006.01)	B01J 19/08 ZABE
F23C 99/00 (2006.01)	F23C 11/00 317

請求項の数 13 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-250601 (P2002-250601)	(73) 特許権者 000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日 平成14年8月29日(2002.8.29)	(74) 代理人 100086759 弁理士 渡辺 喜平
(65) 公開番号 特開2004-89752 (P2004-89752A)	(72) 発明者 神原 信志 千葉県袖ヶ浦市中袖3番地1
(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)	審査官 森 健一
審査請求日 平成17年6月14日(2005.6.14)	(56) 参考文献 特開平10-005541 (JP, A) 特開平06-023234 (JP, A)
(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成13年度新エネルギー・産業技術総合開発機構石炭利用次世代技術開発調査・環境調和型石炭燃焼技術分野の研究開発委託研究・産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)	(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名) B01D 53/56

(54) 【発明の名称】 排ガスの脱硝方法及びその装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ラジカル化した脱硝剤によって排ガスの脱硝を行う脱硝方法において、前記脱硝剤をラジカル化して、脱硝ラジカルを生成する第一のラジカル生成工程と、この第一のラジカル生成工程の後に設けられ、前記第一のラジカルに前記脱硝剤を吹き込んで第二のラジカルを生成する第二のラジカル生成工程と、前記第二のラジカルを用いて、燃焼炉内の反応領域及び/又は前記燃焼炉外の反応領域で脱硝反応を生じさせる工程と、を有することを特徴とする排ガスの脱硝方法。

【請求項2】

前記第一のラジカル生成工程及び/又は前記第二のラジカル生成工程の前に、キャリアガスと前記脱硝剤とを混合する工程を設けたことを特徴とする請求項1に記載の排ガスの脱硝方法。

【請求項3】

前記キャリアガスがAr, Xe, Kr及びN₂のいずれか一つのガス又は二つ以上の混合ガスであることを特徴とする請求項2に記載の排ガスの脱硝方法。

【請求項4】

前記燃焼炉外の反応領域を、前記燃焼炉の排ガス出口に設けたことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の排ガスの脱硝方法。

【請求項5】

10

20

前記脱硝剤が窒素化合物類及び炭化水素類の中のいずれか一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の排ガスの脱硝方法。

【請求項 6】

前記脱硝剤が NH_3 であることを特徴とする請求項 5 に記載の排ガスの脱硝方法。

【請求項 7】

前記第一のラジカルが、 NH_2 ラジカル、 NH ラジカル及び N ラジカルの中の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 6 に記載の排ガスの脱硝方法。

【請求項 8】

ラジカル化する前記脱硝剤の濃度パラメータ、前記脱硝ラジカルの流量パラメータ、前記脱硝ラジカルを生成するための放電電圧パラメータ、脱硝反応時の排ガスの温度パラメータ、排ガス中の窒素酸化物の濃度パラメータ及び排ガス中の酸素濃度パラメータと脱硝率との関係を求め、前記パラメータの中から、前記脱硝率が最大となるパラメータを選択することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の排ガスの脱硝方法。

10

【請求項 9】

反応温度 $390 \sim 900$ 、酸素濃度 $0.5\% \sim 10\%$ 、印加電圧 $7 \text{ kV} \sim 15 \text{ kV}$ 、 NH_3 と NO のモル比 $0.9 \sim 1.2$ の条件下で脱硝を行うことを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の排ガスの脱硝方法。

【請求項 10】

前記反応領域内、前記第一のラジカルを前記反応領域に吹き込む吹き込み口の近傍又は前記吹き込み口の内部で、第一のラジカルに前記脱硝剤を吹き込んで第二のラジカルを生成することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の排ガスの脱硝方法。

20

【請求項 11】

ラジカル化した脱硝剤によって排ガスの脱硝を行う脱硝装置において、脱硝剤の供給手段と、

前記脱硝剤をラジカル化し、第一のラジカルを生成する第一のラジカル生成手段と、前記第一のラジカル生成手段で生成された第一のラジカルに、前記脱硝剤を吹き込み、前記第一のラジカルと前記脱硝剤とを混合させる第一の吹き込み導管と、前記脱硝剤を前記第一のラジカルに吹き込んで生成された第二のラジカルを、燃焼炉内の反応領域及び / 又は前記燃焼炉外の反応領域まで導く第二の吹き込み導管と、を有することを特徴とする排ガスの脱硝装置。

30

【請求項 12】

前記第一の吹き込み導管の先端を、前記反応領域内、前記第二の吹き込み導管の吹き込み口の近傍又は前記吹き込み口の内部に位置させたことを特徴とする請求項 11 に記載の排ガスの脱硝装置。

【請求項 13】

前記第一のラジカル生成手段の手前に、前記脱硝剤にキャリアガスを供給するキャリアガス供給手段を設けたことを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の排ガスの脱硝装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

40

本発明は、アンモニア等の脱硝剤をラジカル化し、ラジカル化した前記脱硝剤を燃焼炉内や排ガスに吹き込んで窒素酸化物の除去を行う脱硝方法及び脱硝装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

石油や石炭などの化石燃料を燃焼させると、窒素酸化物（以下、 NO_x と記載する）が発生する。 NO_x は、大気中で硫酸や硝酸に変化し、酸性雨の原因となるため、 NO_x の発生量を抑制したり、排ガス中の NO_x を除去する排煙処理が行われている。

ここで、 NO_x の発生量を抑制する方法としては、低 NO_x バーナーと二段燃焼とがある。また、排ガスから NO_x を除去する方法としては、アンモニア（ NH_3 ）を触媒とした接触還元法等による触媒型脱硝装置が利用されている。

50

【0003】

しかし、前記した接触還元法においては、燃焼炉から排出される NO_x の濃度（通常100～300ppm程度である）を15～45ppm程度にしか抑制することができず、除去効率が85%程度に留まっているのが現状である。そのため、今後要求されることが予想される10ppm以下の濃度、つまり除去効率を90%～97%とするには、脱硝装置で使用する触媒の量を増やさなければならず、脱硝コストが高くなるという問題がある。

【0004】

そこで、近年では、電子ビーム照射による脱硝方法やコロナ法等のラジカル反応を利用することで触媒を不要とした、無触媒型の脱硝装置や脱硝方法も提案されている。

このような無触媒型の脱硝装置や脱硝方法としては、例えば、特開平8-173753号公報で開示された「燃焼排ガスの脱硝方法及びその装置」、特開平8-5051号公報で開示された「燃焼排ガスの脱硝装置」、特開平1-99633号公報で開示された「排ガスの処理方法」、特開平1-11628号公報で開示された「 NO_x の除去方法」等が知られている。

10

【0005】

しかし、このような従来の無触媒型の脱硝方法及び装置においては、排ガス全体に電子ビームを照射したり放電を行ったりする必要があるため、膨大なエネルギーが必要となって、設備コストや運転コストを高くしている、という問題がある。さらに、このような無触媒型の脱硝方法及び装置によっても、将来的に要求されることが予想される NO_x の除去効率90%以上、排出量10ppm以下という目標を達成することは困難であるという問題

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は上記の問題点にかんがみてなされたもので、低廉な設備コスト及び運転コストで、燃焼炉から排出される NO_x の除去効率を高めるとともに NO_x の排出量を抑制することができる排ガスの脱硝方法及び脱硝装置を提供すること、さらには、 NO_x の除去効率を90%以上に高めることができ、かつ、排出量を10ppm以下に抑制することも可能な排ガスの脱硝方法及び脱硝装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明の発明者は、予めラジカル化した脱硝剤（脱硝ラジカル）を、燃焼炉内や排ガス中に吹き込むことで、ラジカル連鎖反応が生じるラジカルインジェクション法に着眼した。ラジカルインジェクション法は、低エネルギーで高い脱硝率を得ることができるという利点がある。

30

前記ラジカル連鎖反応を生じさせるには、高濃度の NH_2 ラジカルを燃焼炉内や排ガス中に吹き込む必要がある。しかし、脱硝剤を単に放電場に通過させただけでは、前記脱硝剤はNラジカルが主として生成されることになり、この方法では、 NH_2 ラジカルを効率良く生成させることは容易ではない。

本発明の発明者が鋭意研究を行った結果、比較的低い電圧の放電場（プラズマ）中では、アンモニア（ NH_3 ）等の脱硝剤から NH_2 ラジカル、 NH ラジカル、Nラジカルを含むラジカルが生成されることを見出した。さらに、前記放電場の終端の近傍に、再度脱硝剤を吹き込み、前記のラジカルと衝突させることで、高濃度の NH_2 ラジカルを含むラジカルを生成できることを見出した。

40

【0008】

具体的に、請求項1に記載の発明は、ラジカル化した脱硝剤によって排ガスの脱硝を行う脱硝方法において、前記脱硝剤をラジカル化して、脱硝ラジカルを生成する第一のラジカル生成工程と、この第一のラジカル生成工程の後に設けられ、前記第一のラジカルに前記脱硝剤を吹き込んで第二のラジカルを生成する第二のラジカル生成工程と、前記第二のラジカルを用いて、燃焼炉内の反応領域及び/又は前記燃焼炉外の反応領域で脱硝反応を生じさせる工程とを有する方法としてある。

50

【 0 0 0 9 】

この方法によれば、バリヤ放電等によって第一のラジカルを生成した後、脱硝剤の吹き込み衝突させると、高濃度の第二のラジカルが生成される。そして、この高濃度の第二のラジカルを、燃焼炉内や排ガス中に吹き込むことで、排ガス内で連鎖的にラジカルを生じさせることができる。

このように、本発明では、従来のように大量の排ガスの全体を励起させて脱硝剤をラジカル化したり、大量の触媒を用いて脱硝を行う必要がなくなり、エネルギー効率を飛躍的に向上させ、かつ、脱硝率を向上させることができるものである。

【 0 0 1 0 】

請求項 2 に記載の発明は、前記第一のラジカル生成工程及び / 又は前記第二のラジカル生成工程の前に、キャリアガスと前記脱硝剤とを混合する工程を設けた方法としてある。

キャリアガスによって、低電圧で安定な放電場（プラズマ）が形成され、第一のラジカルの生成を促進させることができる。キャリアガスとしては、例えば、請求項 3 に記載するように、アルゴン（Ar）、キセノン（Xe）、クリプトン（Kr）、窒素（N₂）のいずれかを用いることができる。これらガスは、単体でもよいし、適宜に混合してもよい。これらのキャリアガスは、低電圧でプラズマが発生するため放電エネルギーが小さくてすみ、脱硝剤が N ラジカルまで分解されることなく、ラジカルの連鎖反応に有効な NH₂ ラジカルや脱硝反応に有効な NH ラジカルを効率良く生成でき、脱硝率をさらに高めることができる。キャリアガスとしては、上記以外のものを用いることができるが、Ar（電離電圧が約 15.8 eV）、Xe、Kr 又は N₂ 等と同じ又はこれよりも低い電離電圧のものを用いるとよい。

【 0 0 1 1 】

請求項 4 に記載の発明は、前記燃焼炉外の反応領域を、前記燃焼炉の排ガス出口に設けた方法としてある。

この方法によれば、排ガスを加熱する必要なく、脱硝ラジカルで NO_x の分解を行うことができる。

【 0 0 1 2 】

請求項 5 に記載の発明は、前記脱硝剤が、窒素化合物類及び炭化水素類の中のいずれか一種又は二種以上の混合物とした方法である。

このように、脱硝剤としては、N や H を含む尿素等の窒素化合物類、C と H を含むメタン等の炭化水素類を利用することができる。これらは、単一種のものを用いてもよいし、複数種のを混合して用いてもよい。

請求項 6 に記載するように、前記脱硝剤を NH₃ としてもよい。この場合、請求項 7 に記載するように、前記第一のラジカルが、NH₂ ラジカル、NH ラジカル及び N ラジカルの中の少なくとも一つを含むものとする。

上記したラジカルの中で、特に NH₂ ラジカルは、ラジカル連鎖反応を引き起こすため、NH₂ ラジカルを燃焼炉や排ガス中に吹き込むことで、NH₂ ラジカルが再生される。そのため、吹き込んだ NH₂ ラジカルの寿命が短くても、反応領域の中心まで NH₂ ラジカルを到達させることが可能になって、脱硝率を向上させることができる。

そこで、NH₂ ラジカルを低電圧のプラズマに通過させて第一のラジカル（NH₂、NH、N ラジカル）を生成させた後、再度、この第一のラジカルに NH₃ を衝突させる。NH ラジカル又は N ラジカルは、衝突させた NH₃ から H を引き抜く特性を持つため、高濃度の NH₂ ラジカルを生成することができる。

【 0 0 1 3 】

請求項 8 に記載の発明は、ラジカル化する前記脱硝剤の濃度パラメータ、前記脱硝ラジカルの流量パラメータ、前記脱硝ラジカルを生成するための放電電圧パラメータ、脱硝反応時の排ガスの温度パラメータ、排ガス中の窒素酸化物の濃度パラメータ及び排ガス中の酸素濃度パラメータと脱硝率との関係を求め、前記パラメータの中から、前記脱硝率が最大となるパラメータを選択する方法としてある。

なお、脱硝剤が NH₃ である場合、請求項 9 に記載するように、反応温度 390 ~ 90

10

20

30

40

50

0、酸素濃度0.5%~10%、印加電圧7kV~15kV、NH₃とNOのモル比0.9~1.2の条件下で脱硝を行うとよい。

また、請求項10に記載するように、本発明において、脱硝剤を第一のラジカルに吹き込む位置は、反応領域内、前記第一のラジカルを前記反応領域に吹き込む吹き込み口の近傍又は前記吹き込み口の内部のいずれでもよい。反応領域に第一のラジカルが吹き込まれる直前に、第一のラジカルに脱硝剤を衝突させ、これによって生成された第二のラジカルを反応領域内に吹き込むようにするのが好ましい。

【0014】

上記の方法は、以下の脱硝装置によって実現することができる。

すなわち、請求項11に記載の発明は、ラジカル化した脱硝剤によって排ガスの脱硝を行う脱硝装置において、脱硝剤の供給手段と、前記脱硝剤をラジカル化し、第一のラジカルを生成する第一のラジカル生成手段と、前記第一のラジカル生成手段で生成された第一のラジカルに、前記脱硝剤を吹き込み、前記第一のラジカルと前記脱硝剤とを混合させる第一の吹き込み導管と、前記脱硝剤を前記第一のラジカルに吹き込んで生成された第二のラジカルを、燃焼炉内の反応領域及び/又は前記燃焼炉外の反応領域まで導く第二の吹き込み導管とを有する構成としてある。

【0015】

この場合、請求項12に記載するように、前記第一の吹き込み導管の先端を、前記反応領域内、前記第二の吹き込み導管の吹き込み口の近傍又は前記吹き込み口の内部に位置させるのが好ましい。

この構成によれば、低電圧プラズマで生成した第一のラジカルは、第一の吹き込み導管から吹き込まれた脱硝剤と衝突する。これにより、高濃度の所定のラジカルを含む第二のラジカルが生成される。そして、第二の吹き込み導管から反応領域に前記第二のラジカルを吹き込むことで、反応領域内でラジカル連鎖反応が発生する。このラジカル連鎖反応により、脱硝ラジカルが次々と生成され、反応領域の全体にわたって脱硝反応を起こさせることができる。そして、これにより、脱硝率を向上させることができる。

【0016】

請求項13に記載の発明は、前記脱硝ラジカル生成手段の手前に、前記脱硝剤にキャリアガスを供給するキャリアガス供給手段を設けた構成としてある。

キャリアガスは低電圧放電による第一のラジカルの生成を促進する。キャリアガスとしては、比較的 low 電圧で放電が生じる Ar のほか、Xe, Kr, N₂ 等を用いることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施形態を、図面にしたがって詳細に説明する。

まず、図1を参照しながら、本発明が適用される燃焼設備の一例を説明する。図1の燃焼設備は、石炭や石油等の化石燃料を燃焼させて発電等を行う発電設備等である。図1では、このような燃焼設備1の構成を簡単なブロック図で示している。

【0018】

燃焼設備1は、石炭や石油等の化石燃料を燃焼させる燃焼炉2と、この燃焼炉2の下流に設けられ、排ガスを予熱することで燃焼空気を予熱する熱交換器5と、排ガス中に含まれる煤塵を、高圧の直流電圧を充電した電極の中を通して収集する集塵器6と、排ガス中からSO₂を除去する脱硫装置7と、脱硝、集塵及び脱硫の各処理を行った排ガスを大気中に放出する煙突8とを備えている。

燃焼炉2は、低NO_xバーナーと二段燃焼とを組み合わせるNO_xの排出量を抑制するようにしたものである。そして、この実施形態では、本発明の脱硝装置10が、燃焼炉2と、燃焼炉2から排ガスが排出される排ガス出口3とに設けられている。

【0019】

脱硝装置10を設ける位置は、排ガス中のNO_xを最も効率良く除去できる位置、つまり、脱硝率が最も大きくなる位置に設けるのが好ましい。この位置は、後述するように、脱

10

20

30

40

50

硝を行う際の種々の条件、例えば、脱硝剤の濃度、脱硝ラジカルの流量、この脱硝ラジカルを生成するための放電電圧、脱硝反応時の排ガスの温度、排ガス中の窒素酸化物の濃度及び排ガス中の酸素濃度等の条件によって決定することができる。

【0020】

さらに、この実施形態の燃焼設備1は、熱交換器5と排ガス出口3との間に触媒型の脱硝装置4を有して、 NH_3 を脱硝剤とする接触触媒方式により、脱硝装置10で取り除くことができなかつた残余の NO_x を、排ガス中からさらに取り除くことができるようになっている。この触媒型の脱硝装置4は、本発明の脱硝装置10により排ガス中の NO_x をほとんど除去することができるので、従来より小型のものをを用いることができ、かつ、使用する触媒の量も少なくすることができる。もちろん、本発明にかかる脱硝装置10で 10
ほぼ完全に NO_x の除去を行うことができるのであれば、このような触媒型の脱硝装置4を設ける必要はない。

【0021】

次に、図2を参照しながら、この実施形態の脱硝装置10について説明する。脱硝装置10は、放電管12内で脱硝剤から脱硝ラジカル(以下、放電管12内で生成される脱硝ラジカルを「第一のラジカル」と記載する)を生成させた後、この第一のラジカルに対して脱硝剤を直角方向から吹き込み(クロスフローインジェクション)、脱硝剤と第一のラジカルとを衝突させて、ラジカル連鎖反応に必要な高濃度の NH_2 ラジカルを含む脱硝ラジカル(以下、第一のラジカルから生成される脱硝ラジカルを「第二のラジカル」と記載する)を生成させ、この第二のラジカルを燃焼炉2内や排ガス内の反応領域に吹き込むこと 20
で、ラジカル連鎖反応を起こさせながら、脱硝処理を行うものである。

図2は、この実施形態の脱硝装置10の構成を示すブロック図である。

脱硝装置10は、脱硝剤である NH_3 を供給する NH_3 供給部11と、キャリアガスとしてのArを供給するAr供給部14と、 NH_3 とArを混合する混合器15と、この混合器15から供給された NH_3 /Arに放電を行い、第一のラジカルを生成する二重管構造の放電管12とを有している。

【0022】

放電管12は、接地された外側の電極12aと、この電極12aと同心に配置され、プラズマ電源13に接続された電極12bとを有している。電極12bの外周面は、所定寸法の間隙をはさんで電極12aの内周面に対面している。混合器15から供給された NH_3 30
/Arは、二つの電極12a、12b間の間隙を流れながら、プラズマ電源13側の電極12bと接地側の電極12aとの間の放電によって NH_3 がラジカル化され、 NH_2 ラジカル、 NH ラジカル及びNラジカルを含む第一のラジカルが生成される。

【0023】

この実施形態において、 NH_3 にキャリアガスを供給するのは、放電管12内で低電圧でプラズマを発生させ、これにより第一のラジカルを生成させるためである。また、キャリアガスとしてArを用いるのは、Arは、電離電圧が約15.8eVと低く、比較的低電圧でプラズマが発生するため、放電エネルギーが他のキャリアガスに比して小さくすみ、さらに、他のキャリアガスに比して生成される脱硝ラジカルの濃度が大きいという利点があるためである。 40

【0024】

さらに、この実施形態では、放電管12と燃焼炉2又は排ガス出口3とを連結する導管25に、混合器15と連結された導管22を横方向から連結し、導管25内を流れる第一のラジカルに対して、ほぼ直角方向から、 NH_3 /Arを吹き込むことができるようになっている。導管22の先端は、導管25が反応領域Sに開口する吹き込み口25aの近傍に位置させるのが好ましい。

これにより、低電圧プラズマで生成された第一のラジカルが、導管22から吹き込まれた脱硝剤である NH_3 と衝突して、高濃度の NH_2 ラジカルと NH ラジカルを含む第二のラジカルが大量に生成される。これは、第一のラジカルに大量の NH ラジカル及びNラジカルが含まれ、かつ、 NH ラジカル又はNラジカルが、衝突させた NH_3 からHを引き抜く 50

特性を有しているためである。

【0025】

高濃度の NH_2 ラジカルと NH ラジカルを含む第二のラジカルは、導管25の吹込み口25aから反応領域Sに吹き込まれる。そして、この第二のラジカルにより、反応領域S内でラジカル連鎖反応が発生する。このラジカル連鎖反応により、脱硝ラジカルが次々と生成され、反応領域Sの全体にわたって脱硝反応を起こさせることができ、脱硝率を向上させることができる。

【0026】

このように、本発明によれば、反応領域Sのほぼ全体にわたって高効率で脱硝を行うことができ、エネルギー効率、設備コスト及び運転コストに優れた脱硝方法及び脱硝装置を得ることができる。また、本発明によれば、脱硝率を90%以上とし、 NO_x 濃度を10ppm以下にすることが可能な脱硝方法及び脱硝装置を得ることも可能である。

10

【0027】

[実施例]

次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

図3は、この実施例に用いた実験装置の一例を示す概略構成図である。

[実験装置]

実験装置100は、第一のラジカルを生成する放電管112と、放電管112の内側の電極112bに電圧を印加するプラズマ電源113と、脱硝反応を行わせる円筒状の反応炉130と、模擬排ガスを調整するための NO/NO_2 を供給するガス供給部115、 N_2 を供給するガス供給部117及び O_2/N_2 を供給するガス供給部118と、各ガス供給部115、117、118から供給されたガスを混合するガスブレンダー116aと、脱硝剤を調整するための NH_3/Ar を供給するガス供給部114及びキャリアガスである Ar を供給するガス供給部119と、各ガス供給部114、119から供給されたガスを混合するガスブレンダー116bと、反応炉130から排出される NO_x の濃度を測定する NO_x 計131とから概略構成されている。

20

【0028】

放電管112は、 NH_3/Ar 混合体をバリヤ放電等により低温プラズマでラジカル化し、反応炉130に脱硝ラジカルを吹き込むためのもので、長さ約300mm、厚さ約2mmの石英管から形成されている。

30

この放電管112の内部には、円筒状に形成された外側の電極112aと、この電極112aと同心状に配置された円筒状の内側の電極112bとが設けられている。そして、内側の電極112bにはプラズマ電源113が接続され、外側の電極112aは接地している。

二つの電極112a、112bの間隙は1.5mmとしてあり、この間隙でプラズマが発生する。そして、 NH_3/Ar 混合体が前記間隙を通過するときに、プラズマにより第一のラジカルが生成される。

【0029】

反応炉130は、脱硝反応を起こさせるためのもので、直径約50mm、長さ約500mmの二つの石英管を左右に配置してなっている。左右各々の石英管の内部には、ガス供給部115から供給された模擬排ガスである $\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ を加熱するヒータ132が設けられている。また、二つの石英管の間には、反応室134が設けられ、一方(図面左側)の石英管から供給された $\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ が反応室134で脱硝処理された後、他方(同右側)の石英管から NO_x 計131に送られるようになっている。

40

【0030】

上記構成の放電管112と反応室134とは導管125で連結されている。そして、放電管112内で生成された第一のラジカルが、この導管125を通過して反応室134に吹き込まれるようになっている。

プラズマ電源113は、40kVまでの高電圧を電極112aに印加するとともに、40kHzまでの高周波数のパルス電圧を電極112aに印加することのできる電源装置であ

50

る。

【0031】

ガスブレンダー116aは、ガス供給装置115, 117, 118から供給されたNO/NO₂, N₂及びO₂/N₂を任意の割合で混合することのできるマスフロー制御付きのガスブレンダーである。また、ガスブレンダー116bは、ガス供給装置114, 119から供給されたNH₃/Ar及びArを任意の割合で混合することのできるマスフロー制御付きのガスブレンダーである。

ガスブレンダー116aと反応炉130とは、導管126によって連結され、ガスブレンダー116aでブレンドされたNO/O₂/N₂が、この導管126を経て、反応炉130に供給される。

また、放電管112とガスブレンダー116bとは導管121で連結され、NH₃/Arがガスブレンダー116bから放電管112に供給されるようになっている。

【0032】

さらに、導管121を放電管112の手前で分岐させて導管123が設けられている。導管123の途中にはバルブ124が設けられていて、NH₃/Arの供給及び停止と、NH₃/Arの供給量とを調整できるようになっている。この導管123の先端は、導管125の側面にほぼ直角に取り付けられた導管122と連結されている。したがって、バルブ124を開くと、導管121内を流れるNH₃/Arの一部が導管123及び導管122を経て、放電管112で生成された導管125内の第一のラジカルに、直角方向から吹き付けられるようになっている。

なお、この実施例では、脱硝率を計測するために、脱硝前ガス組成および脱硝後のガス組成を連続測定するようにしている。そして、NO/NO_xは化学発光法により、O₂は磁気式により、N₂Oは赤外法によって計測した。

【0033】

[脱硝剤及びキャリアガス]

上記したように、放電管112に供給される脱硝剤はアンモニア(NH₃)である。また、キャリアガスは低電圧でプラズマが発生するアルゴン(Ar)を用いた。そして、NH₃の濃度は、キャリアガスとの分率を調整することで変化させた。

ラジカル反応により脱硝された排ガスは、NH₃スクラバーを備えた島津社製NOA-7000型連続分析装置(島津社製NOA-7000型)でNO/NO_x/O₂を測定した。また、N₂Oは、堀場製作所製APNA-360型で測定した。初期導入したNO_xの濃度と脱硝反応後の排ガス中のNO_x濃度を測定することにより脱硝率を求めることができる。

【0034】

[プラズマ電源]

プラズマを発生させるプラズマ電源113には、正弦波2波からなるインパルス型高周波電源(ハイデン研究所製PHF-2X-2V型)を用いた。そして、正弦波のパルス電圧(1周期T₀=10μs)を一定の繰り返し、周期T₁で電圧を印加した。この印加の状態を図4に示す。図4においては、縦軸に電圧を、横軸に時間(周期)をとっている。

図4に示すように、プラズマ電源113の特性として印加電圧の正弦波パルスは、正の半波のピーク電圧より負の半波のピーク電圧のほうが大きい波形となる。このため、印加電圧の基準値は、正弦波パルス電圧の最大値と最小値の差であるV_{pp}を用いた。

【0035】

[各種条件の設定]

本発明の前提となるラジカルインジェクションでは、ラジカル化する脱硝剤の濃度、脱硝ラジカルの流量、プラズマ電圧、反応時の排ガスの温度、排ガス中のNO_xの濃度、排ガス中の酸素濃度の各々の関係が、排ガスの脱硝率に密接に関係する。

そこで、まず、バルブ124を閉じた状態で本発明の前提となるラジカルインジェクションによる脱硝を行い、上記のパラメータの各々の値を種々に変化させて、最適な条件を検証した。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

[反応温度と印加電圧との関係]

図5は、反応温度ごとの印加電圧に対する脱硝率の変化グラフである。

なお、このグラフは、排ガス中の酸素濃度 $O_2 = 2.0\%$ 、 NH_3 と NO とのモル比 $NH_3 / NO = 2.2$ の条件の下で、反応温度を 320 、 390 、 410 及び 450 と変化させて作成したものである。

図5のグラフからわかるように、反応温度が 450 の場合では、印加電圧 V_{pp} が $5kV$ を超えたときに、急激に脱硝反応が始まり、脱硝率は 90% まで達する。

【 0 0 3 7 】

しかしながら、これ以後、いずれの反応温度においても、印加電圧 V_{pp} が上昇するとともに脱硝率は低下する傾向にあり、反応温度が低いほどその影響は顕著になる。 10

例えば、反応温度が 450 では、印加電圧 $V_{pp} = 20kV$ 程度まで脱硝率 85% 程度を維持するが、反応温度 390 では印加電圧 $V_{pp} = 15kV$ 以上で脱硝率は 80% 以下に低下する。

このグラフより、印加電圧 V_{pp} と反応温度との関係が脱硝率に大きな影響を及ぼすことがわかる。これらの現象は、小さい印加電圧 V_{pp} では NH_3 から NH_2 が生成されやすく脱硝反応は起りやすいが、印加電圧 V_{pp} がある程度大きくなると NH_3 は N や NH といったラジカルまで分解され、脱硝率の低下が起るものと考えられる。

図5のグラフから、印加電圧 V_{pp} を $7kV \sim 15kV$ 程度とし、反応温度を 390 以上とするのがよいことがわかる。好ましい範囲は、 400 以上である。なお、反応温度を高くするにしたがって脱硝率も高くなるので、反応温度の上限、すなわち、 NH_3 と NO の熱的脱硝が開始される 900 まで高くすることが可能である。 20

【 0 0 3 8 】

[酸素濃度温度と印加電圧との関係]

図6は、酸素濃度別の印加電圧に対する脱硝率の変化グラフである。反応温度を 410 、 NH_3 と NO とのモル比を $NH_3 / NO = 2.2$ として、酸素濃度を 2.0% 、 5.6% 、 0% と変化させてグラフを作成した。

図6のグラフからわかるように、酸素濃度が高いほど低い印加電圧 V_{pp} で脱硝反応が開始するが、酸素濃度が 5.6% と高くなると、その脱硝率は 60% 程度に留まる。酸素濃度が 2% の時は、 90% 程度の脱硝率を得ることができる。 30

【 0 0 3 9 】

しかし、酸素が全くない状態 (0%) では、ほとんど脱硝反応は起らず、酸素の存在は脱硝反応に重要であることがわかる。すなわち、高い脱硝率を得るには、適切な酸素濃度を選択する必要があるわけである。

これは、適切な酸素濃度では酸素から生じた OH と NH_3 の反応により NH_2 が生成し脱硝反応が進むが、酸素が過剰になると、逆に酸化反応が起るためと考えられる。

図6のグラフから、酸素濃度は 0% より大きく、好ましくは 0.5% 以上 2.5% 以下にするとよいことがわかる。なお、本発明においては、酸素濃度がある程度高くても、従来のラジカルインジェクションと比較して高い脱硝率を得ることができ、酸素濃度 10% 程度までであれば、本発明の適用が可能である。 40

【 0 0 4 0 】

[モル比 NH_3 / NO と印加電圧との関係]

図7は、モル比 NH_3 / NO 別の印加電圧に対する脱硝率の変化グラフである。反応温度を 410 、酸素濃度を 2.0% とし、モル比 NH_3 / NO を 2.2 、 1.2 、 0.8 、 0.6 と変化させてグラフを作成した。

図7のグラフからわかるように、モル比が小さいほど脱硝が開始される印加電圧 V_{pp} は低くなるが、モル比が 0.8 程度になると、脱硝率も低下する。また、モル比が小さいほど、高い脱硝率を得ることのできる印加電圧 V_{pp} の幅も狭くなる。

図7のグラフから、最適な印加電圧 V_{pp} の範囲 $7kV \sim 15kV$ において、モル比は、 0.8 より大きく、 2.2 より小さくするのがよいことがわかる。 50

【0041】

以上で、本発明のクロスフローインジェクションの前提となるラジカルインジェクションにおける各条件の最適範囲を求めることができた。

次いで、バルブ124を開いて、クロスフローインジェクションの脱硝効果を検証する。バルブ124を開くことで、導管125内の第一のラジカルに NH_3 / Arが吹き込まれる。

【0042】

[クロスフローインジェクションの脱硝効果]

図8は、クロスフローインジェクションの脱硝効果とノーマルフロー（反応室への吹込みなし）の脱硝効果を比較したものである。図8において、横軸はモル比 NH_3 / NOとしてある。

10

クロスフローインジェクションの場合、モル比0.8で79.5%の脱硝率が得られ、ノーマルフロー（バルブ124を閉じた状態のとき）に比較して、約8%の脱硝率の向上を確認することができた。また、モル比が1.0を超えると、脱硝率がほぼ100%に達することがわかる。

【0043】

以上の実験結果から、この実施例の脱硝方法によれば、反応温度 = 400 ~ 450、酸素濃度 = 0.5% ~ 2%、印加電圧 $V_{pp} = 7\text{ kV} \sim 15\text{ kV}$ 、モル比 NH_3 / NOを0.9以上とすることで、脱硝率を90%以上にすることができる。特に、モル比 NH_3 / NOを0.95 ~ 1.2とすることで、95% ~ 100%を達成でき、上記したラジカルインジェクション法による脱硝率を大幅に向上させることができた。

20

【0044】

本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記の実施形態に限定されるものではない。

例えば、上記の説明では、燃焼炉2と排ガス出口3の両方に脱硝装置10を設けて、この両方でクロスフローインジェクションを行うようにしているが、いずれか一方でクロスフローインジェクションを行うようにしてもよい。

【0045】

また、上記の説明では、キャリアガスとしてArを例に挙げて説明したが、Arと同等もしくはこれより低い電離電圧を有する他のキャリアガス、例えば、キセノン(Xe)、クリプトン(Kr)、窒素(N_2)等を利用することも可能である。

30

さらに、脱硝剤としてアンモニア(NH_3)を利用するものとして説明したが、これ以外の脱硝剤、例えば、NやHを含む尿素等の窒素化合物類、CとHを含むメタン等の炭化水素類を利用することも可能である。

また、上記の実施形態において、脱硝剤の吹込みは、図2に示すように、放電管12と燃焼炉2又は排ガス出口3を連結する導管25で行うようにしているが、燃焼炉2や排ガス出口3の反応領域S内に脱硝剤を吹き込むようにしてもよく、導管25から脱硝ラジカルが反応領域に吹き込まれる吹込み口25aの近傍又は吹込み口25aの内部で脱硝剤を吹き込むようにしてもよい。さらに、導管25内を流れる第一のラジカルに対して、ほぼ直角方向から、脱硝剤である NH_3 を吹き込むようにしているが、第二のラジカルを効率良く生成できるのであれば、直角方向に限らず、斜め方向から吹き付けるようにしてもよい。

40

【0046】

【発明の効果】

このように、本発明によれば、低廉な設備コスト及び運転コストで、脱硝効率を飛躍的に向上させることができる。また、脱硝効率を90%以上に高め、かつ、排ガス中のNOxを10ppm以下に抑制することも可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が適用される燃焼設備の一例にかかり、その構成を説明するブロック図である。

50

- 【図2】脱硝装置の一実施形態にかかり、その構成を説明する図である。
- 【図3】実験装置の一例を示す概略構成図である。
- 【図4】プラズマ電源による電圧印加の状態を示す図である。
- 【図5】反応温度ごとの印加電圧に対する脱硝率の変化グラフである。
- 【図6】酸素濃度別の印加電圧に対する脱硝率の変化グラフである。
- 【図7】モル比NH₃ / NO別の印加電圧に対する脱硝率の変化グラフである。
- 【図8】クロスフローインジェクションの脱硝効果とノーマルフローの脱硝効果を比較したグラフである。

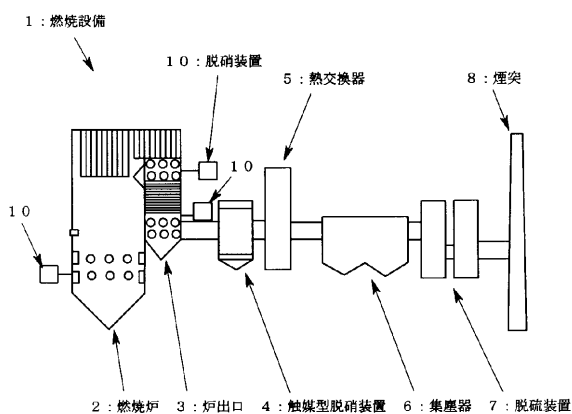
【符号の説明】

- 1 燃焼設備
- 2 燃焼炉
- 3 排ガス出口
- 10 脱硝装置
- 11 NH₃供給部
- 12 放電管
- 13 プラズマ電源
- 14 Ar供給部
- 15 混合器
- 22, 25 導管(吹込み導管)
- 25a 吹込み口
- S 反応領域

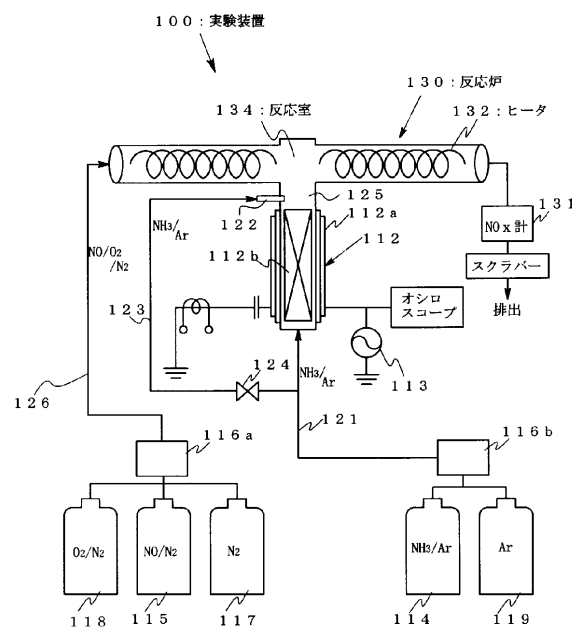
10

20

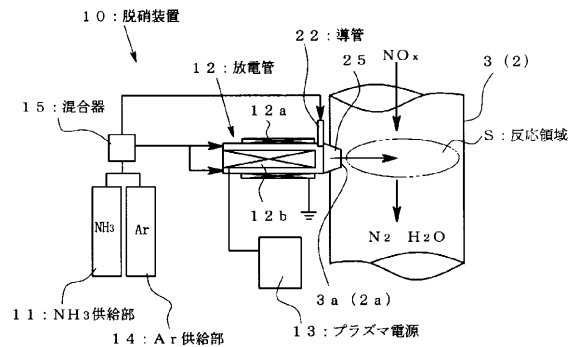
【図1】



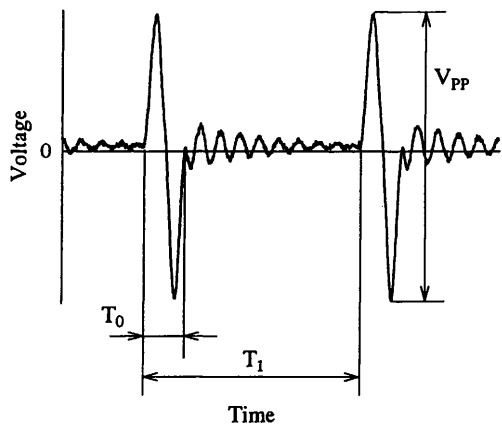
【図3】



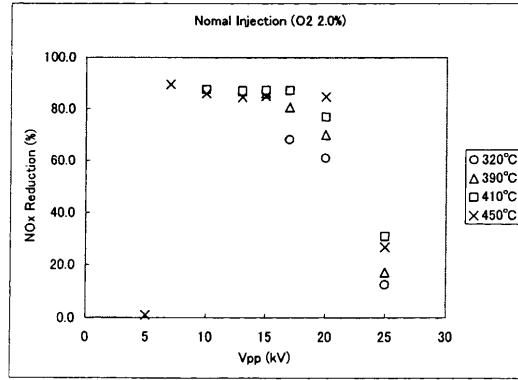
【図2】



【 図 4 】

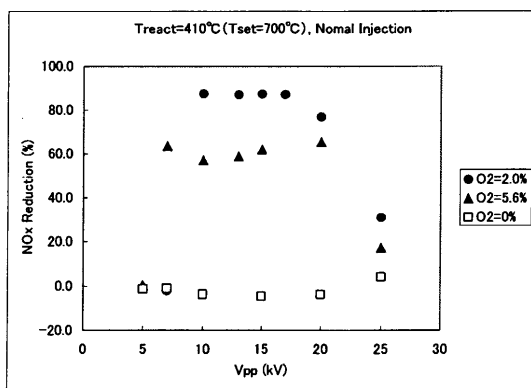


【 図 5 】



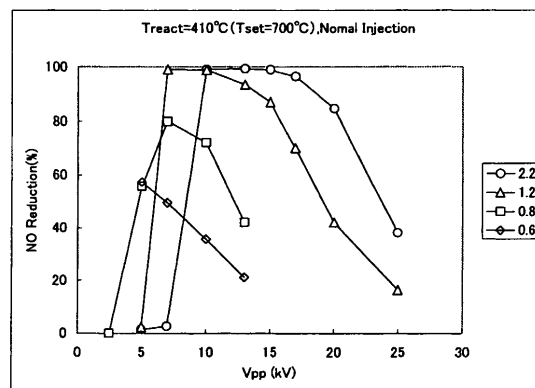
反応温度ごとの印加電圧に対する脱硝率の変化グラフ
(O₂=2.0% NH₃/NO=2.2)

【 図 6 】



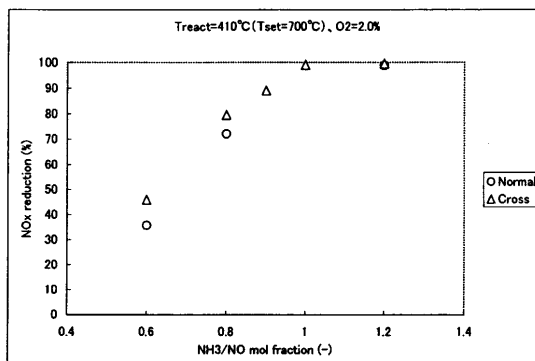
酸素濃度別の印加電圧に対する脱硝率の変化グラフ
(反応温度=410°C NH₃/NO=2.2)

【 図 7 】



モル比NH₃/NO別の印加電圧に対する脱硝率の変化

【 図 8 】



クロスフローインジェクションの脱硝効果

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

H05H 1/24 (2006.01)

F I

H05H 1/24