

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年8月28日 (28.08.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/102708 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/56 (2006.01) F01N 3/08 (2006.01)
B01D 53/74 (2006.01) F23J 15/00 (2006.01)
B01D 53/77 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/052558
- (22) 国際出願日: 2008年2月15日 (15.02.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-041449 2007年2月21日 (21.02.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 公立大学
法人大阪府立大学 (OSAKA PREFECTURE UNIVER-
SITY PUBLIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5998231
大阪府堺市中区学園町1-1 Osaka (JP). 独立行政法
人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECH-
NOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市
本町四丁目1番8号 Saitama (JP). 株式会社高尾鉄工

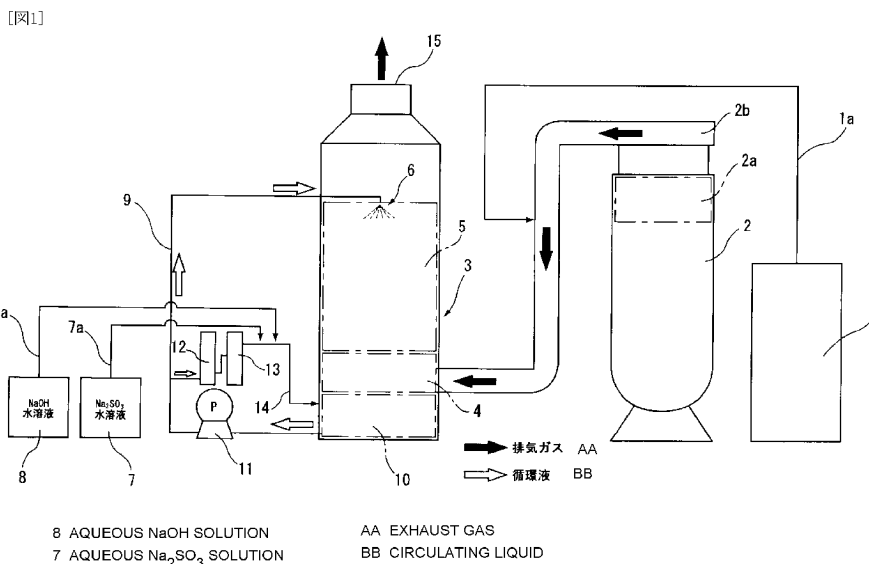
所 (TAKAO IRON WORKS, LTD.) [JP/JP]; 〒5610826
大阪府豊中市島江町1-3-2 9 Osaka (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黒木 智之
(KUROKI, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒5998231 大阪府堺市
中区学園町1-1 公立大学法人大阪府立大学内
Osaka (JP). 大久保 雅章 (OKUBO, Masaaki) [JP/JP]; 〒
5998231 大阪府堺市中区学園町1-1 公立大学法人大
阪府立大学内 Osaka (JP). 山本 俊昭 (YAMAMOTO,
Toshiaki) [JP/JP]; 〒5998231 大阪府堺市中区学園町
1-1 公立大学法人大阪府立大学内 Osaka (JP). 藤
島 英勝 (FUJISHIMA, Hidekatsu) [JP/JP]; 〒6540072
兵庫県神戸市須磨区千守町1-5-1 2 Hyogo (JP).
大塚 馨一 (OTSUKA, Keiichi) [JP/JP]; 〒5610826 大阪
府豊中市島江町1-3-2 9 株式会社高尾鉄工所
内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 野河 信太郎, 外 (NOGAWA, Shintaro et al.);
〒5300047 大阪府大阪市北区西天満5丁目1-3 南
森町パークビル 野河特許事務所 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PROCESSING EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排気ガスの処理方法および処理装置



(57) Abstract: Disclosed are a method and an apparatus for processing an exhaust gas, which enable to suppress decrease of pH and increase of ORP of a mixture of an aqueous solution of a reducing agent and an aqueous alkali solution circulated within a wet reactor comprising a reduction reaction region and an oxidation reaction region. The method and apparatus enable to prevent deterioration of the mixed aqueous solution, and can be continuously operated for a long time. Specifically, the ORP and pH of the mixed aqueous solution of the aqueous solution of a reducing agent and the aqueous alkali solution to be circulated within the wet reactor are measured, and a fresh aqueous solution of a reducing agent and a fresh aqueous alkali solution are supplied, if necessary, into a reservoir unit arranged in the lower part of the wet reactor so that the ORP and pH of the mixed aqueous solution are kept within predetermined ranges.

[続葉有]

WO 2008/102708 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

(57) 要約: 還元反応領域および酸化反応領域を備えた湿式反応器内を循環する還元剤水溶液とアルカリ水溶液との混液のpHの低下とORPの上昇を抑制し、該混合水溶液の劣化を防止でき、長時間にわたり連続運転可能な排気ガスの処理方法および処理装置を提供する。 湿式反応器内を循環すべき還元剤水溶液とアルカリ水溶液との混合水溶液のORPおよびpHを測定し、該混合水溶液のORPおよびpHを所定の範囲に保つように、新鮮な還元剤水溶液およびアルカリ水溶液を、湿式反応器の下部に設けられた貯留部へ必要に応じて補充することにより、上記の課題を解決する。

明 細 書

排気ガスの処理方法および処理装置

技術分野

- [0001] 本発明は、排気ガスの処理方法およびその方法で用いられる処理装置に関し、排気ガス中に含まれる窒素酸化物を効率よく浄化するとともに、排気ガスの処理時に副生する例えば N_2O 、 HNO_2 、 HNO_3 、 NO_3^- 、 CO などの生成を抑制できる処理方法およびその方法に用いられる処理装置に関する。

背景技術

- [0002] 発電所、ディーゼルエンジンおよびボイラーなどに代表されるエネルギーの供給および消費に伴って、一酸化窒素(NO)や二酸化窒素(NO_2)などの窒素酸化物が排出される。

環境中に排出された窒素酸化物は、光化学スモッグ等の原因となり、大都市での環境問題の重要課題としてその対策が検討されており、近年特に問題となっている地球温暖化の原因としても注目されている。

- [0003] 窒素酸化物を低減させる方法として、燃焼方式、触媒方式、選択触媒還元方式(SCR)、アンモニア噴射方式などが知られており、また近年においては、前記触媒方式や非熱プラズマ、電子ビームなどの技術を結合して窒素酸化物を低減させる方法や、その他プラズマ、電子ビーム方式とアンモニア、過酸化水素および塩化カルシウムなどの化学物質や触媒などを用いた方法との組合せにより、窒素酸化物を低減する方法が知られている。

- [0004] そのような方法の中で注目を集めているのが、プラズマ・ケミカルハイブリッド法である。この方法は、窒素酸化物を含む排気ガスを浄化する方法であって、空気を放電プラズマ反応器に供給してラジカルガスを生成させ、このラジカルガスを酸化反応領域に供給し、前記排気ガスを前記ラジカルガス生成ラインとは別のラインから前記酸化反応領域に供給することにより、前記排気ガス中の窒素酸化物を前記ラジカルガスにより NO_2 を含む酸化ガスに酸化し、次いで前記酸化ガスを Na_2SO_3 、 Na_2S および $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ などの化合物を含む還元剤水溶液と還元反応領域で接触させることにより

、NO₂を窒素ガスに還元して、浄化する方法である(例えば、特許文献1~4参照)。

[0005] プラズマ・ケミカルハイブリッド法を実用化するにあたっては、連続処理条件下でも窒素酸化物の除去性能を維持するために、ケミカルスクラバーに薬液を継続して補充する必要がある。例えば、pHを11に維持し、酸化還元電位(ORP)を-50~-250mVに制御し、還元反応領域内へ導入直前の循環処理液に追加の還元剤水溶液およびアルカリ水溶液を補充する方法が提案されている(非特許文献1)。

[0006] ORPは、水溶液が酸化雰囲気であるか還元雰囲気であるかを示す指標であり、この値が低いほど(0mV以下)強い還元雰囲気であり、値が大きくなるにつれて還元雰囲気から酸化雰囲気に移行し、100mV以上ではほとんど還元反応が起こらなくなる。

また、pH6以下の酸性雰囲気では還元剤としてのNa₂SO₃が酸と反応して浪費され、しかも有害なSO₂を生成するため、pH6以上に維持する必要がある。

[0007] 特許文献1:国際公開第05/065805号パンフレット

特許文献2:特開2004-068684号公報

特許文献3:特開2000-117049号公報

特許文献4:特開2000-051653号公報

非特許文献1:Luke Chen, Jin-Wei Lin, and Chen-Lu Yang, "Absorption of NO₂ in a Packed Tower with Na₂SO₃ Aqueous Solution," Environmental Progress, vol.21, No.4, pp.225-230 (2002)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 非特許文献1の方法は、優れてはいるが、実験室内で行われた方法であり、この実験では二酸化炭素(CO₂)をほとんど含まない排気ガスが用いられている。すなわち、この方法では、燃焼ガス中に数%の濃度で必ず含まれるCO₂の存在が考慮されていない。

[0009] 本発明者らは、ボイラー燃焼器を用い、還元反応領域へ導入直前の循環処理液に追加の還元剤水溶液およびアルカリ水溶液を補充する非特許文献1の方法について試験を行ったが、この試験では排気ガス中に数%のCO₂が含まれていたため、水

溶液のpHは直ちに低下してしまい、非特許文献1に記載のようなpH=11の条件を維持することが困難であった。その上、ORPも増加していくため、非特許文献1に記載のように-50mV以下で運転することが困難であった。

[0010] これは、追加的に補充された還元剤水溶液とアルカリ水溶液がCO₂を含んだ排気ガスと接触して、還元剤水溶液の酸化反応およびアルカリ水溶液とCO₂との反応が生じ、これらの水溶液が短時間で劣化してしまうため、追加的に補充された水溶液が、循環している混合水溶液の活性回復に寄与しなかったためと思われる。

[0011] このため、窒素酸化物の除去性能を維持した状態で、排気ガスを連続的に長時間処理することは困難であった。

それゆえ、循環使用される混合水溶液のpHの低下およびORPの上昇を抑制し得るような、還元剤水溶液およびアルカリ水溶液の供給方法の確立が求められていた。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、このような事情を考慮してなされたものであり、排気ガスの連続処理時に循環させる還元剤水溶液およびアルカリ水溶液(以下、これらの水溶液を合わせて単に「混合水溶液」ともいう)のpHの低下およびORPの上昇を抑制し、混合水溶液の劣化を防止できる還元剤水溶液およびアルカリ水溶液の補充方法を採用した処理方法(以下、単に「処理方法」ともいう)、およびその処理方法に用いられる排気ガスの処理装置(以下、単に「処理装置」ともいう)を提供するものである。

[0013] すなわち、本発明の処理方法は、酸化反応領域および還元反応領域を備えた湿式反応器の酸化反応領域に、大気圧低温非平衡放電プラズマ(以下、「低温非平衡プラズマ」という)反応により空気から生成したラジカルガス、および窒素酸化物を含む排気ガスを供給し、排気ガス中の窒素酸化物とラジカルガスとを反応させて窒素酸化物をNO₂に酸化し、このNO₂を含む酸化ガスを還元反応領域に導入された混合水溶液と接触させて酸化ガス中のNO₂を窒素ガス(N₂)に還元し、該窒素ガスを大気中に放出する工程、
還元反応領域に導入される前記の混合水溶液のpHおよびORPを所定の範囲に保つように、該混合水溶液のpHおよびORPを測定し、その結果に基づいて、湿式反応器の下部に設けられた混合水溶液貯留部に還元剤水溶液およびアルカリ水溶液

を補充する工程、ならびに

前記の貯留部から還元反応領域に混合水溶液を循環させる工程を含む。

発明の効果

[0014] 本発明の処理方法によれば、酸化反応および還元反応が行われる湿式反応器の下部に混合水溶液の貯留部が設けられ、該貯留部に還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が補充されるので、追加的に補充された前記水溶液がCO₂を含んだ排気ガスと接触して直ちに劣化することを防止できる。

[0015] したがって、追加補充された前記水溶液が循環使用される混合水溶液の活性回復に寄与し、連続処理時に循環使用される混合水溶液のpHの低下とORPの上昇が抑制される。

よって、窒素酸化物の除去性能を維持しつつ、排気ガスの処理を連続して長時間、効率よく行うことができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の処理装置の一つの実施形態の全体構成を示す説明図である。

[図2]本発明の処理装置のもう一つの実施形態の全体構成を示す説明図である。

[図3]従来の処理装置の全体構成を示す説明図である。

[図4]試験例1で本発明の処理装置を用いたときの混合水溶液のORPの推移を示すグラフである。

[図5]試験例1で本発明の処理装置を用いたときの窒素酸化物の除去率の推移を示すグラフである。

[図6]試験例2で、本発明の処理装置を用いたときの混合水溶液のORPおよびpHの推移を示すグラフであり、●はORPの推移を示し、◇はpHの推移を示す。

[図7]試験例2における窒素酸化物の除去量の推移を示すグラフであり、○は本発明の処理装置による除去量を示し、△は比較対象の従来の処理装置による除去量を示す。

[図8]試験例3における窒素酸化物の除去率の推移を示すグラフであり、△は排気ガスの流量が1100Nm³/時のときの除去率を示し、□は排気ガスの流量が1590Nm³/時のときの除去率を示す。

[図9]試験例4および5における窒素酸化物の除去率の推移を示すグラフであり、△は排気ガスの流量が $1020\text{Nm}^3/\text{時}$ (試験例4)のときの除去率を示し、□は排気ガスの流量が $1430\text{Nm}^3/\text{時}$ (試験例5)のときの除去率を示す。

符号の説明

- [0017]
- 1 オゾナイザー
 - 1a オゾン供給ライン
 - 2 ボイラー
 - 2a 排熱回収装置
 - 2b 排気ガス供給ライン
 - 3 湿式反応器
 - 4 酸化反応領域
 - 5 還元反応領域
 - 6 スプレー
 - 7 還元剤水溶液タンク
 - 7a 還元剤水溶液補充ライン
 - 8 アルカリ水溶液タンク
 - 8a アルカリ水溶液補充ライン
 - 9 混合水溶液循環ライン
 - 10 混合水溶液貯留部
 - 11 循環ポンプ
 - 12 ORP計
 - 13 pH計
 - 14 水溶液補充ライン
 - 15 ガス放出口

発明を実施するための最良の形態

- [0018] 本発明による処理方法では、低温非平衡プラズマ反応により空気から生成したラジカルガスおよび窒素酸化物含有排気ガスを、酸化反応領域にそれぞれ供給するか、あるいは両方のガスを合わせて酸化反応領域に供給し、排気ガス中の窒素酸化物と

ラジカルガス中のオゾンとを反応させて窒素酸化物を NO_2 に酸化し、還元反応領域に混合水溶液を導入し、上記の NO_2 を含む酸化ガスと接触させて酸化ガス中の NO_2 を窒素ガスに還元し、得られた窒素ガスを大気中に放出する。

[0019] 本発明の処理方法で用いられる低温非平衡プラズマとは、ガス温度が通常の気体の燃焼温度(700~1000°C程度)より相当低い電離状態のプラズマをいい、通常、300°C以下のプラズマをいい、下限の温度は約-200°Cである。

[0020] 本発明における低温非平衡プラズマ反応は、無声放電方式のオゾンナイザーを用いて行うのが好ましく、その運転条件は例えば次のとおりである。

温度は100°C以下、好ましくは常温(0~40°C)であり、圧力は大気圧程度であり、相対湿度は50%以下であり、電圧は約10kVであり、周波数は0.42~6.82kHzの範囲である。このような条件の下にオゾンナイザーを運転すれば、エネルギー効率の高いNO酸化を行える利点がある。

[0021] また、低温非平衡プラズマ反応は、空気から安定してオゾンを含むラジカルガスを生成することができるので、定常運転させても効率が低下しない排気ガスの処理方法を実現させる上で好適である。なお、上記のラジカルガス中には、オゾンの他に、O、OH、 HO_2 ラジカルなどが含まれている。

[0022] 本発明の処理方法で用いられる還元剤水溶液は、無機含硫黄還元剤から選ばれる少なくとも1つの化合物を含み、アルカリ水溶液はアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物から選ばれる少なくとも1つの化合物を含む。

上記の無機含硫黄還元剤としては、亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)、硫化ナトリウム(Na_2S)およびチオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)などが挙げられる。

また、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム(NaOH)、水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)および水酸化カリウム(KOH)などが挙げられる。

[0023] 本発明の処理方法では、混合水溶液のpHおよびORPが随時測定され、その結果に基づいて還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が還元剤水溶液タンクおよびアルカリ水溶液タンクから混合水溶液貯留部に適宜補充される。

還元反応領域に導入される混合水溶液のpHは6~10が好ましく、8~9がより好ま

しい。また、混合水溶液のORPは $-50\sim 100\text{mV}$ が好ましく、 $-50\sim 0\text{mV}$ がより好ましい。

[0024] 放出前のガスを検査する場合には、放出前のガスについて、例えば NO_x 計による NO_x 濃度測定、オゾンモニタによるオゾン濃度測定などが任意に行なわれ、その結果に基づいて処理方法の操作条件が必要に応じて修正される。

例えば、排出ガス中にオゾンが 1ppm 以上検出されたときには、プラズマ反応部でのオゾン生成量を調整することにより、オゾンの排出が抑制される。

本発明の処理方法は、炉筒煙管式ボイラーから排出された排気ガス、あるいはディーゼルエンジンから排出された排気ガスの処理に適している。

[0025] この発明は、上記の処理方法に用いられる排気ガスの処理装置を提供するものでもある。

本発明の処理装置は、酸化反応領域および還元反応領域を備えた湿式反応器と、湿式反応器の下部に設けられた貯留部と、空気からラジカルガスを生成する大気圧低温非平衡放電プラズマ反応部と、生成したラジカルガスを酸化反応領域に供給するラジカルガス供給ラインと、窒素酸化物を含む排気ガスを酸化反応領域に供給する排気ガス供給ラインと、混合水溶液を循環させて還元反応領域に導入する混合水溶液循環ラインと、該循環ラインから分岐して貯留部に到る経路に設けられたpH計およびORP計と、pH計およびORP計の下流側の前記経路に接続され、還元剤水溶液タンクからの還元剤水溶液補充ラインおよびアルカリ水溶液タンクからのアルカリ水溶液補充ラインとを備えている。

[0026] そして、この処理装置によれば、循環する混合水溶液のpHおよびORPを所定の範囲に保つように、新鮮な還元剤水溶液およびアルカリ水溶液を貯留部へ補充することにより、循環使用される混合水溶液の活性を適正な範囲に維持することができる。

[0027] そのため、排気ガス中の窒素酸化物とオゾンを含むラジカルガスとを酸化反応領域で反応させて前記窒素酸化物を NO_2 に酸化し、酸化ガス中の NO_2 を混合水溶液と還元反応領域で接触させて NO_2 を窒素ガスに還元し、得られた窒素ガスを大気中に放出することからなる、窒素酸化物含有排気ガスの処理方法を長時間にわたって安

定して行なうことができる。

[0028] 本発明の処理装置における湿式反応器としては、反応効率の優れた塔式反応器またはカラム式反応器であるのが好ましい。

還元反応領域には反応に与る気体と液体との接触を促進させるため、ポリプロピレン製のテラレットS-(II) (月島環境エンジニアリング株式会社製、商品名)、SUS製のラシヒスーパーリングRSR (ラシヒ社製、商品名)などが充填されている。

[0029] 本発明による排気ガスの処理装置における混合水溶液循環部は、貯留部内の混合水溶液を還元反応領域に循環させる循環ラインおよび循環ポンプから構成されている。

水溶液補充部は、還元剤水溶液タンク、アルカリ水溶液タンク、上記の循環ラインから分岐して貯留部に到る水溶液補充ライン、該水溶液補充ラインの途中に設けられたORP計およびpH計、ならびにORP計およびpH計の下流側にそれぞれ接続された、還元剤水溶液タンクからの還元剤水溶液補充ラインおよびアルカリ水溶液タンクからのアルカリ水溶液補充ラインから構成されている。

[0030] したがって、追加的に補充された混合水溶液がCO₂を含んだ排気ガスと接触して短時間で劣化することを防止でき、連続処理時に循環する混合水溶液のpHの低下とORPの上昇が抑制され、循環使用される混合水溶液の活性回復に寄与する。

よって、窒素酸化物の除去性能を維持しつつ、排気ガスの処理を連続して長時間にわたり効率よく行うことができる。

[0031] 以下、この発明の処理装置を図面に基づいて詳細に説明する。なお、以下の説明において、本発明の実施形態における同じ部材には、同じ符号を付す。

[0032] 図1は本発明の一つの実施形態に係る処理装置の全体構成を示す説明図であり、図2は本発明のもう一つの実施形態に係る処理装置の全体構成を示す説明図であり、図3は比較対象の従来の処理装置の全体構成を示す説明図である。

[0033] まず、図1に示される本発明の一つの実施形態に係る処理装置について説明する。

本発明の処理装置は、低温非平衡放電プラズマ反応部としてのオゾナイザー1、ボイラー2、酸化反応領域4および還元反応領域5を備えた湿式反応器3、還元剤水溶

液タンク7、アルカリ水溶液タンク8、湿式反応器3の下部に設けられた混合水溶液貯留部10、ボイラー2と酸化反応領域4とを連結する排気ガス供給ライン2b、排気ガス供給ライン2bを介してオゾンナイザー1と酸化反応領域4とを連結するオゾン供給ライン1a、循環ポンプ11を介して貯留部10と還元反応領域5の上部とを連結する混合水溶液循環ライン9、循環ライン9から分岐しORP計12およびpH計13を経由しかつその下流側で還元剤水溶液タンク7からの還元剤水溶液補充ライン7aおよびアルカリ水溶液タンク8からのアルカリ水溶液補充ライン8aと合流して貯留部10に到る水溶液補充ライン14から、主に構成されている。

[0034] さらに詳しく説明すると、オゾンナイザー1は、低温非平衡プラズマにより空気を処理してラジカルガスの一種であるオゾンを生成させるものであり、生成したオゾンガスはオゾンナイザー1の上部からオゾン供給ライン1aを通して、ボイラー2からの排気ガス供給ライン2bの途中へ導かれ、ボイラー2からの排気ガスとともに酸化反応領域4へ導かれる。

[0035] ボイラー2の上部には排熱回収装置2aが設けられており、この排熱回収装置2aで熱が回収された後の窒素酸化物含有排気ガスは、排気ガス供給ライン2bを通り、その途中で上記のオゾンガスと合わさって、酸化反応領域4へ導かれる。

[0036] 湿式反応器3は、下部の酸化反応領域4および上部の還元反応領域5から構成された塔式反応器であり、酸化反応領域4と還元反応領域5は一つの湿式反応器3(スクラバー)内に存在している。湿式反応器3の上端には処理済みのガスの放出口15が設けられ、酸化反応領域4の下には貯留部10が設けられている。

[0037] 還元反応領域5の上部にはスプレイ6が設置され、貯留部10から循環ライン9を通して循環してきた還元剤(例えば Na_2SO_3)水溶液およびアルカリ(例えば NaOH)水溶液の混合水溶液がスプレイ6から還元反応領域5内に噴霧される。

還元反応領域5の内部には、気体と液体との接触度合いを向上させて還元反応を促進するための充てん材(図示省略)が充填されている。

[0038] 還元反応領域5と酸化反応領域4の境界は、酸化反応領域4で生じた NO_2 ガスを含む酸化ガスを還元反応領域5へ通過させ、かつ混合水溶液を還元反応領域5から酸化反応領域4へ通過させるための複数の通過孔を有する区画壁が設けられている

。

また、酸化反応領域4と貯留部10との境界は、還元反応領域5から酸化反応領域4を通ってきた混合水溶液を通過させるための複数の通過孔を有する区画壁が設けられていてもよい。

[0039] 貯留部10の上部には水溶液補充ライン14が接続されるとともに、該貯留部10が混合水溶液で満杯になったときに備えて、オーバーフロー口(図示省略)が設けられている。また、貯留部10の下部には混合水溶液の循環ライン9が接続されている。

[0040] 酸化反応領域4に導入された排気ガス中の窒素酸化物は、同じく酸化反応領域4へ導入されたオゾンにより酸化されて NO_2 となる。

このようにして酸化反応領域で生成した NO_2 を含む酸化ガスは、還元反応領域5へ入り、スプレイ6から噴霧された混合水溶液と接触して還元され、窒素ガスとなり、該窒素ガスはガス放出口15から大気中へ放出される。

[0041] 還元反応領域5で NO_2 を含む酸化ガスと接触した後の混合水溶液は、還元反応領域5から酸化反応領域4へ入り、さらに酸化反応領域4から貯留部10へ入り、次の循環に備えられる。

[0042] 混合水溶液循環部は、循環ライン9およびその途中に設けられた循環ポンプ11からなっており、前記循環ライン9の始端は貯留部10の下部に接続され、その終端は前記のスプレイ6に接続されている。

[0043] 貯留部10に貯留された混合水溶液は、前記の循環ポンプ11の駆動により、貯留部10から循環ライン9、還元反応領域5および酸化反応領域4を経て、貯留部10へ戻るようになされている。

[0044] 循環する混合水溶液の一部は循環ライン9から分岐した経路に入り、ORP計12およびpH計13によりORPおよびpHがそれぞれ測定された後、水溶液補充ライン14を通過して再び貯留部10へ戻される。なお、この実施形態ではORP計12が上流側に設けられ、pH計が下流側に設けられているが、これらの順序は任意である。

[0045] ORP計12およびpH計13の下流側の水溶液補充ライン14には還元剤水溶液補充ライン7aおよびアルカリ水溶液補充ライン8aがそれぞれ接続されている。

還元剤水溶液補充ライン7aの先端は還元剤(Na_2SO_3)水溶液タンク7に接続され

、アルカリ水溶液補充ライン8aの先端はアルカリ(NaOH)水溶液タンク8に接続されている。

[0046] 測定された混合水溶液のORPの値が所定値より高いときには、還元剤水溶液補充ライン7aの途中に設けられた送液ポンプ(図示省略)をONにすることにより、還元剤水溶液が貯留部10に補充される。

[0047] 同様に、測定された混合水溶液のpHが所定値より低いときには、アルカリ水溶液補充ライン8aの途中に設けられた送液ポンプ(図示省略)をONにすることにより、アルカリ水溶液が貯留部に補充される。

このように、混合水溶液のORPおよびpHを随時測定し、その結果に基づいて還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が適宜補充されることにより、貯留部10内に貯留される混合水溶液のORPおよびpHは、所定の範囲に保たれるようになされている。

[0048] そのため、湿式反応器3を循環してきて活性が低下した混合水溶液が貯留部10に戻されるにもかかわらず、貯留部10内の混合水溶液の活性は所定の範囲に維持される。

[0049] この実施形態では、補充される還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が貯留部10に一旦貯留され、オゾンガスおよび排気ガスと接触しないため、オゾンガスによる還元剤の速やかな酸化、ならびに排気ガス中に含まれるCO₂によるアルカリ水溶液の速やかな劣化を回避することができる。

[0050] 図2に示されるもう一つの実施形態では、図1に示されるように、オゾンガス供給ライン1aが排気ガス供給ライン2bの途中に接続されないで、オゾンガス供給ライン1aおよび排気ガス供給ライン2bがそれぞれ個別に酸化反応領域4へ直接導かれている点で、上記の図1の処理装置と異なっている。

[0051] この処理装置では、オゾンガス供給ライン1aが酸化反応領域4へ直接導かれているため、排気ガスの熱によるオゾンの活性低下を抑制できる点で、図1に示される処理装置より好ましい。

上記以外の点は、前記の図1の処理装置と同じであるので、詳細な説明を省略する。

[0052] 図3は、非特許文献1に記載され、後記の試験例で比較対象として用いられた従来

例の処理装置の全体構成を示す説明図である。

この従来例では、混合水溶液の活性を回復するために追加補充される還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が循環ライン9に直接補充される点で、上記の本発明の処理装置とは異なっている。

[0053] この従来例では、還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が追加補充された後、直ちにスプレイ6から噴霧されて排気ガスと触れ合うために、還元剤の酸化、ならびにCO₂によるアルカリの劣化が起こってしまう。そのため、追加補充された還元剤水溶液およびアルカリ水溶液は、循環使用される混合水溶液の活性回復に寄与せず、混合水溶液が徐々に劣化し続けることとなる。

[0054] このため、従来例では循環使用される水溶液のpHおよびORPを、窒素酸化物の除去性能を維持できる所定の範囲に保つことが困難であり、排気ガスを長時間にわたって連続的に処理する上で大きな障害となっていた。

[0055] これに対し、本発明による処理装置では、還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が、上記のように貯留部10に補充されるので、補充された水溶液が直ちにスプレイ6から噴霧されて排気ガスと接触することがなく、循環使用される混合水溶液の活性回復に寄与することとなる。

[0056] したがって、本発明の処理装置によれば、還元剤水溶液およびアルカリ水溶液のpHおよびORPを、窒素酸化物の除去性能を維持するために求められる所定の範囲に保ちつつ循環させることができ、窒素酸化物を含む排気ガスの連続処理が可能となる。

[0057] 試験例1

図1に示される本発明の処理装置および図3に示される比較対象の従来処理装置を用いて、パイロットプラントボイラーからの排気ガスの処理試験をそれぞれ行った。

ボイラー2から排出された窒素酸化物含有排気ガスは、排熱回収装置2aを通過後、排気ガス供給ライン2bを通り湿式反応器3の酸化反応領域4に導入された。

一方、オゾンナイザー1で生成したオゾンを含むラジカルガスは、オゾン供給ライン1aから排気ガス供給ライン2bに導かれ、排気ガスとともに酸化反応領域4内に導入された。

貯留部10内の亜硫酸ナトリウムの初期濃度は15.75g/Lとした。

[0058] 湿式反応器3の還元反応領域5内に導入された混合水溶液は、還元反応領域5の上部スプレイ6から噴霧され、還元反応領域5および酸化反応領域4を経て、下部の貯溜部10に戻り、次いで循環ポンプ11により循環ライン9を経て、再び上部スプレイ6へ送られた。

[0059] 処理装置内を循環する水溶液のpHおよびORPは、循環ポンプ11の下流側において循環ライン9から分岐し貯留部10に到る経路上で測定された。

循環する混合水溶液は、 NO_2 を N_2 に還元するための亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)を含む還元剤水溶液と、pH調整用の水酸化ナトリウム(NaOH)を含むアルカリ水溶液との混合水溶液であり、この混合水溶液のpHとORPを制御するため、還元剤水溶液タンク7およびアルカリ水溶液タンク8から還元剤水溶液(濃度:63g/L)を1L/分の割合で、またアルカリ水溶液(濃度:10%)を30mL/分(5分間補充、1分間停止の繰り返し)の割合でそれぞれ補充した。

なお、上記の水溶液の補充により貯留部10の液面は上昇するが、該液面は貯留部10の上部に設けられたオーバーフロー口(図示省略)からの排水により、一定に維持された。

[0060] この試験では、大量に発生する炉筒煙管式ボイラーの排気ガス、すなわち CO_2 を含む排気ガスが処理すべきガスとして用いられた。排気ガスの流量を $500\text{Nm}^3/\text{時}$ に設定し、混合水溶液の流量を $4500\text{L}/\text{時}$ に設定した。

試験の結果を図4および図5に示す。

[0061] 図4は、排気ガス流量が $500\text{Nm}^3/\text{時}$ のときの、混合水溶液のORPの変化を試験開始後の経過時間とともに示すグラフであり、本発明の処理装置ではORPの上昇が抑制されていることが分かる。

[0062] 図5は、窒素酸化物の除去率の変化を試験開始後の経過時間とともに示すグラフであり、本発明の処理装置では除去率の急激な低下はなく、高い除去率で推移する傾向を示している。

これらの結果から、本発明の処理装置では、還元剤水溶液とアルカリ水溶液を貯留部10へ補充することにより、循環する混合水溶液のORPの上昇を抑制でき、窒素酸

化物の除去率の低下を防止できることが分かった。

[0063] 試験例2

図1に示される本発明の処理装置、および図3に示される比較対象の従来例の処理装置を用い、処理条件を次のとおりに変えた以外は、試験例1を繰り返した。

すなわち、還元剤水溶液(濃度:126g/L)を0.6~0.7L/分の割合で補充し、アルカリ水溶液(濃度:10%)を15mL/分の割合で補充した。

また、排気ガスの流量を940~960Nm³/時に設定し、混合水溶液の流量を3000~4500L/時に設定し、オゾン供給量を73g/時に設定した。

試験の結果を図6および図7に示す。

[0064] 図6は、混合水溶液のORPおよびpHの変化を試験開始後の経過時間とともに示すグラフであり、本発明の処理装置ではORPの上昇およびpHの低下が抑制されていることがわかる。

図7は、窒素酸化物の除去量の変化を試験開始後の経過時間とともに示すグラフであり、このグラフにおいて、○は本発明の処理装置による除去量を示し、△は比較対象の従来例の処理装置による除去量を示す。

[0065] 従来例の処理装置では、時間の経過とともに除去量が低下しているが、本発明の処理装置では除去量の急激な低下は見られず、高い除去量で推移していることが分かる。

これらの結果から、本発明の処理装置では、還元剤水溶液とアルカリ水溶液を貯留部10へ補充することにより、循環する混合水溶液のORPの上昇およびpHの低下を抑制でき、窒素酸化物の除去量の低下を防止できることが分かった。

[0066] 試験例3

本発明の処理装置を用い、処理条件を次のとおりに変えた以外は、試験例1を繰り返した。

すなわち、排気ガスの流量を1100Nm³または1590Nm³に設定し、混合水溶液の流量を5800L/時に設定した。

結果を図8に示す。

図8は、本発明の処理装置による窒素酸化物の除去率の変化を試験開始後の経

過時間とともに示すグラフである。排気ガスの流量が大きくなっても、試験開始から20分経過以後は除去率をほぼ一定に保つことができた。

[0067] 試験例4

本発明の処理装置を用い、オゾン供給量を76g/時として、流量 $1020\text{Nm}^3/\text{時}$ の排気ガスを150分間処理した。混合水溶液のpHを8に保ち、ORPを -40mV に保つため、還元剤水溶液(Na_2SO_3 濃度:94.5g/L)を1.2L/分の割合で補充し、アルカリ水溶液(NaOH濃度:10%)を15mL/分の割合で補充した。循環する混合水溶液の流量を4500L/時に設定した。結果を図9に示す。

[0068] 試験例5

排気ガスの流量を $1430\text{Nm}^3/\text{時}$ とし、オゾン供給量を110g/時に設定し、排気ガスを180分間処理した。混合水溶液のpHを8に保ち、ORPを -50mV に保つため、還元剤水溶液(Na_2SO_3 濃度:94.5g/L)を1.2L/分の割合で補充し、またアルカリ水溶液(NaOH濃度:10%)を15mL/分の割合で補充した。結果を図9に示す。

図9は試験例4および試験例5における窒素酸化物の除去率の推移を示すグラフであり、△は排気ガスの流量が $1020\text{Nm}^3/\text{時}$ (試験例4)のときの除去率を示し、□は排気ガスの流量が $1430\text{Nm}^3/\text{時}$ (試験例5)のときの除去率を示す。

[0069] 本発明の処理装置を用いることにより、排気ガスの流量が $1020\text{Nm}^3/\text{時}$ のときも、 $1430\text{Nm}^3/\text{時}$ のときも、ともにおよそ80%の窒素酸化物の除去率を維持できることが、図9より分かる。

産業上の利用可能性

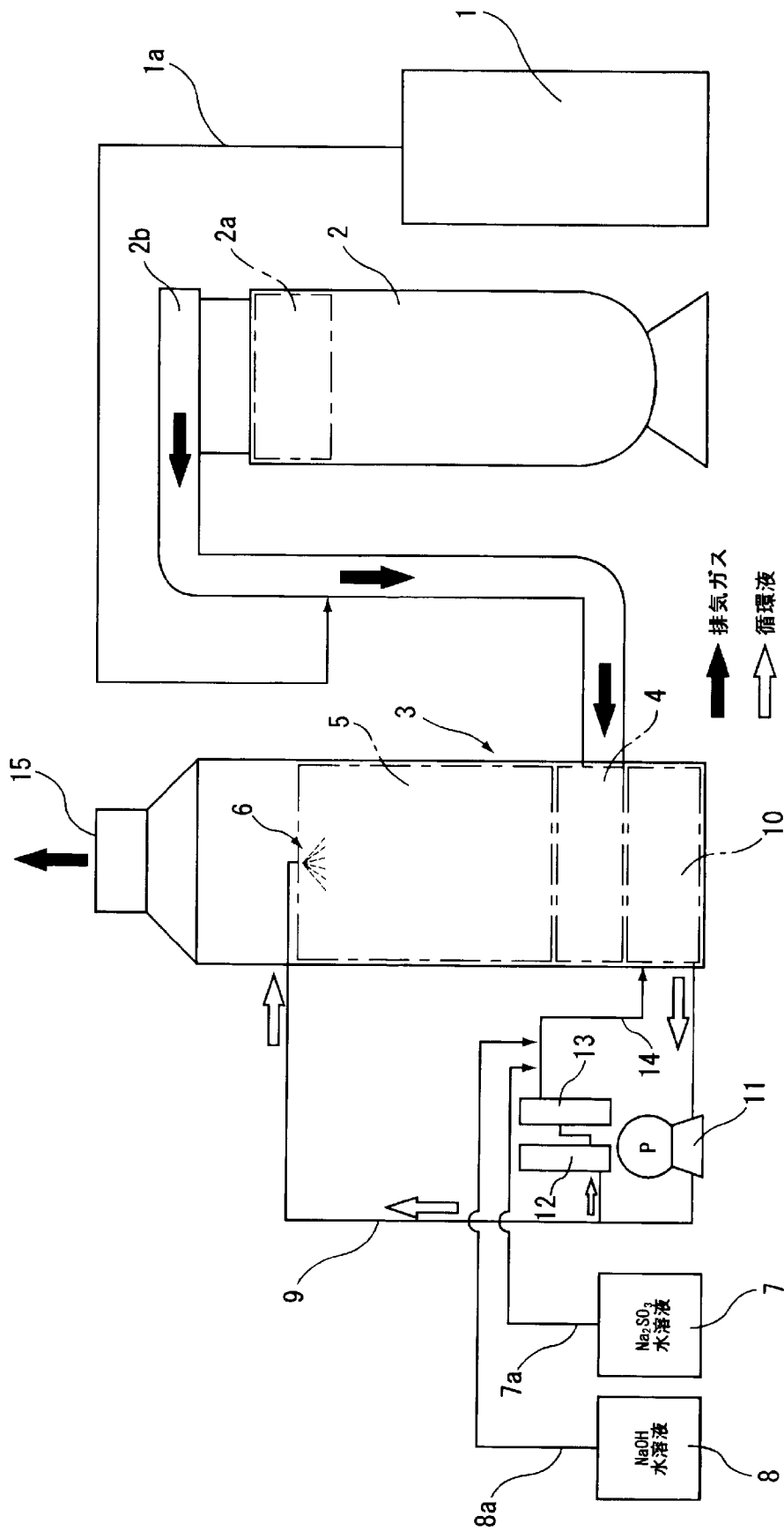
[0070] 本発明の排気ガス処理装置によれば、窒素酸化物に加えて数%の炭酸ガスも含む実際の排気ガスに対して、プラズマ・ケミカル・ハイブリッド法による窒素酸化物の除去処理を長時間にわたって連続して効率よく行うことができ、低いコストで地球環境の保全に貢献することができる。

請求の範囲

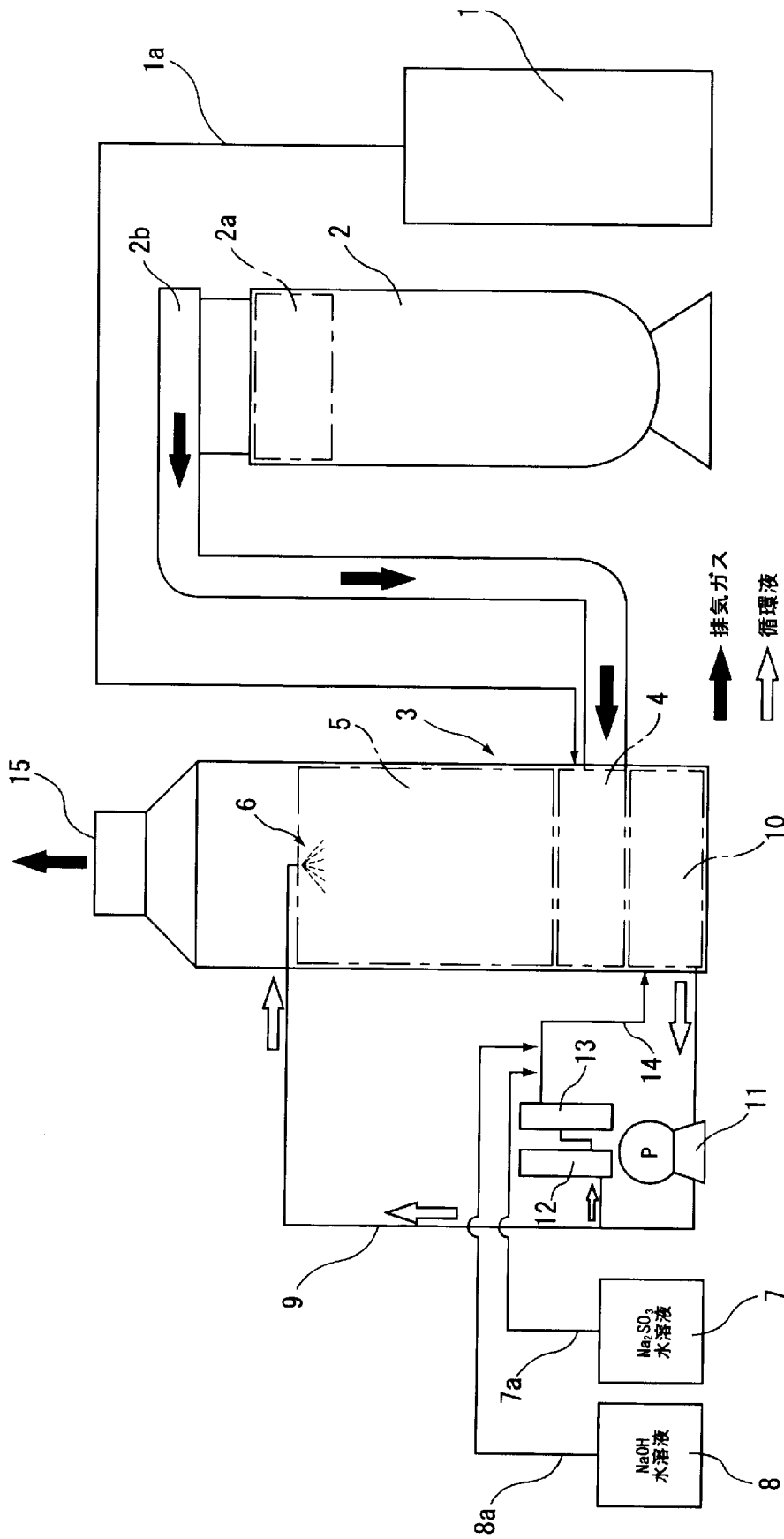
- [1] 酸化反応領域および還元反応領域を備えた湿式反応器の酸化反応領域に、大気圧低温非平衡放電プラズマ反応により空気から生成したラジカルガス、および窒素酸化物を含む排気ガスを供給し、排気ガス中の窒素酸化物とラジカルガスとを反応させて窒素酸化物を NO_2 に酸化し、この NO_2 を含む酸化ガスを還元反応領域に導入された還元剤水溶液およびアルカリ水溶液からなる混合水溶液と接触させて前記酸化ガス中の NO_2 を窒素ガス(N_2)に還元し、該窒素ガスを大気中に放出する工程、還元反応領域に導入される前記の混合水溶液のpHおよび酸化還元電位(ORP)を所定の範囲に保つように、該混合水溶液のpHおよびORPを測定し、その結果に基づいて、湿式反応器の下部に設けられた混合水溶液貯留部に還元剤水溶液およびアルカリ水溶液を補充する工程、ならびに前記の混合水溶液貯留部から還元反応領域に前記の混合水溶液を循環させる工程を含むことを特徴とする排気ガスの処理方法。
- [2] 前記のラジカルガスおよび前記の排気ガスがそれぞれ酸化反応領域に供給される、請求項1に記載の処理方法。
- [3] 前記のラジカルガスおよび前記の排気ガスが合わさって酸化反応領域に供給される、請求項1に記載の処理方法。
- [4] 大気圧低温非平衡放電プラズマ反応が、無声放電方式のオゾナイザーを用い、印加電圧が実質的に10kV、周波数が0.42~6.82kHzの範囲で行なわれる、請求項1~3のいずれか一つに記載の処理方法。
- [5] 還元剤水溶液が亜硫酸ナトリウム、硫化ナトリウムおよびチオ硫酸ナトリウムから選ばれる無機含硫黄還元剤を含み、アルカリ水溶液が水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムおよび水酸化カリウムから選ばれるアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物を含む、請求項1~4のいずれか一つに記載の処理方法。
- [6] 還元反応領域に導入される前記の混合水溶液のpHが6~10、ORPが-50~100mVである、請求項1~5のいずれか一つに記載の処理方法。
- [7] 還元反応領域に導入される前記の混合水溶液のpHが8~9、ORPが-50~0mVである、請求項1~5のいずれか一つに記載の処理方法。

- [8] 湿式反応器が塔式反応器またはカラム式反応器である、請求項1～7のいずれか一つに記載の処理方法。
- [9] 前記の排気ガスが、炉筒煙管式ボイラーから排出された排気ガス、またはディーゼルエンジンから排出された排気ガスである、請求項1～8のいずれか一つに記載の処理方法。
- [10] 酸化反応領域および還元反応領域を備えた湿式反応器と、この湿式反応器の下部に設けられた混合水溶液貯留部と、空気からラジカルガスを生成する大気圧低温非平衡放電プラズマ反応部と、生成したラジカルガスを酸化反応領域に供給するラジカルガス供給ラインと、窒素酸化物を含む排気ガスを酸化反応領域に供給する排気ガス供給ラインと、還元剤水溶液およびアルカリ水溶液からなる混合水溶液を循環させて還元反応領域に導入する混合水溶液循環ラインと、混合水溶液循環ラインから分岐して混合水溶液貯留部に到る経路に設けられたpH計およびORP計と、pH計およびORP計の下流側の前記経路にそれぞれ接続された、還元剤水溶液タンクからの還元剤水溶液補充ラインおよびアルカリ水溶液タンクからのアルカリ水溶液補充ラインとを備え、還元反応領域に導入される還元剤水溶液およびアルカリ水溶液からなる混合水溶液のpHおよびORPが所定の範囲となるように、還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が水溶液補充ラインから混合水溶液貯留部へ補充されることを特徴とする排気ガスの処理装置。
- [11] 大気圧低温非平衡放電プラズマ反応部が無声放電方式のオゾナイザーである、請求項10に記載の処理装置。
- [12] 湿式反応器が塔式反応器またはカラム式反応器である、請求項10または11に記載の処理装置。

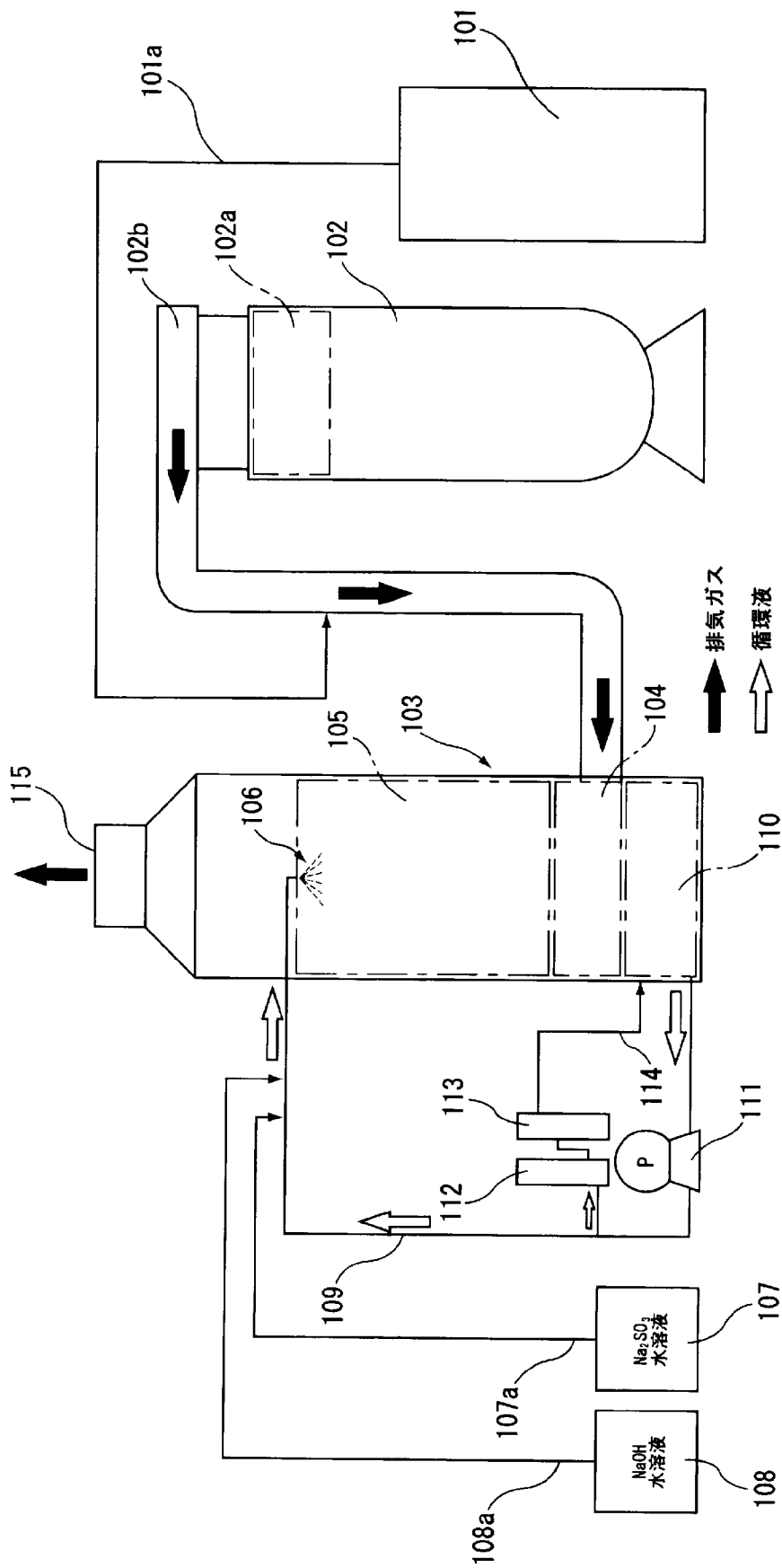
[図1]



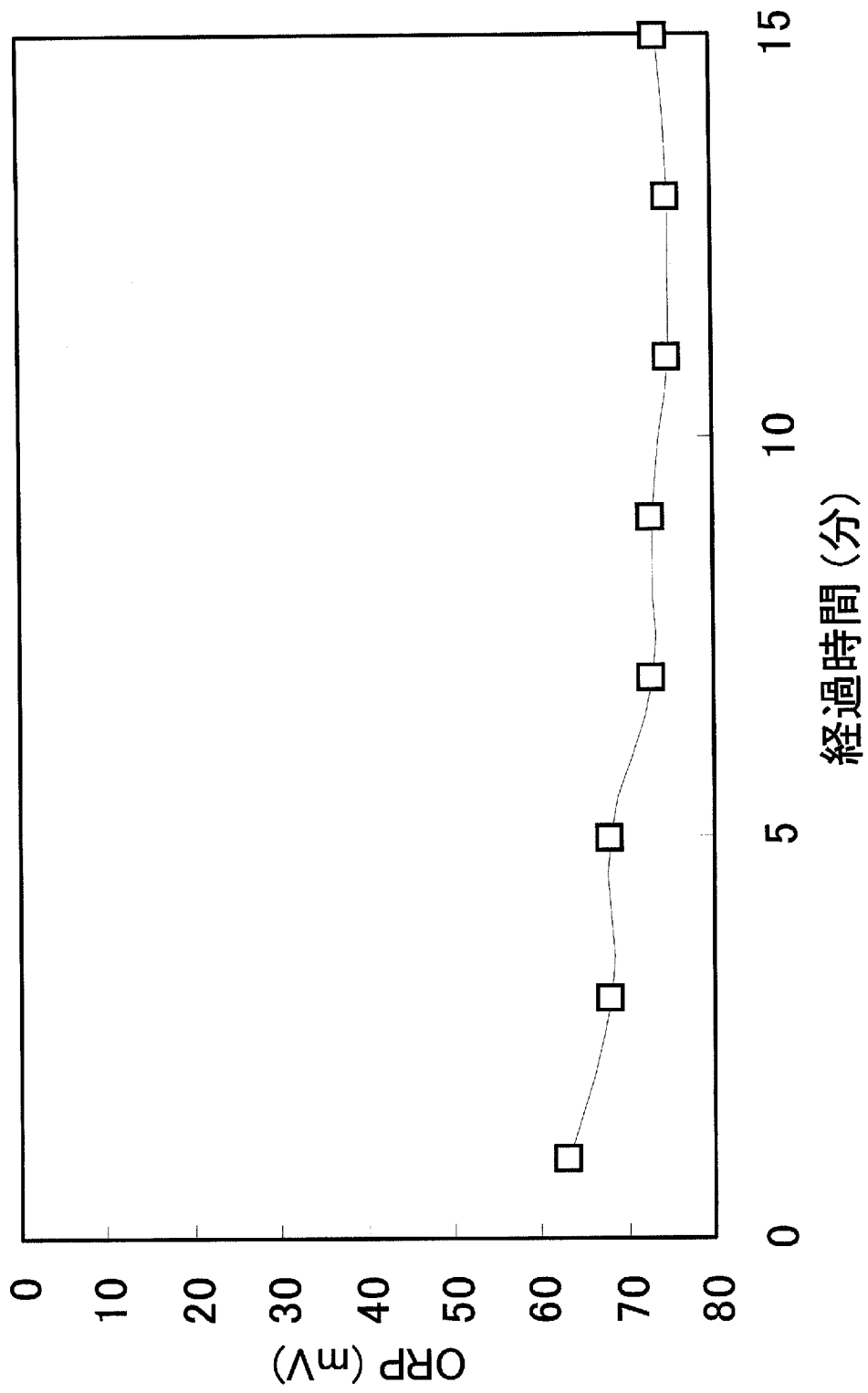
[図2]



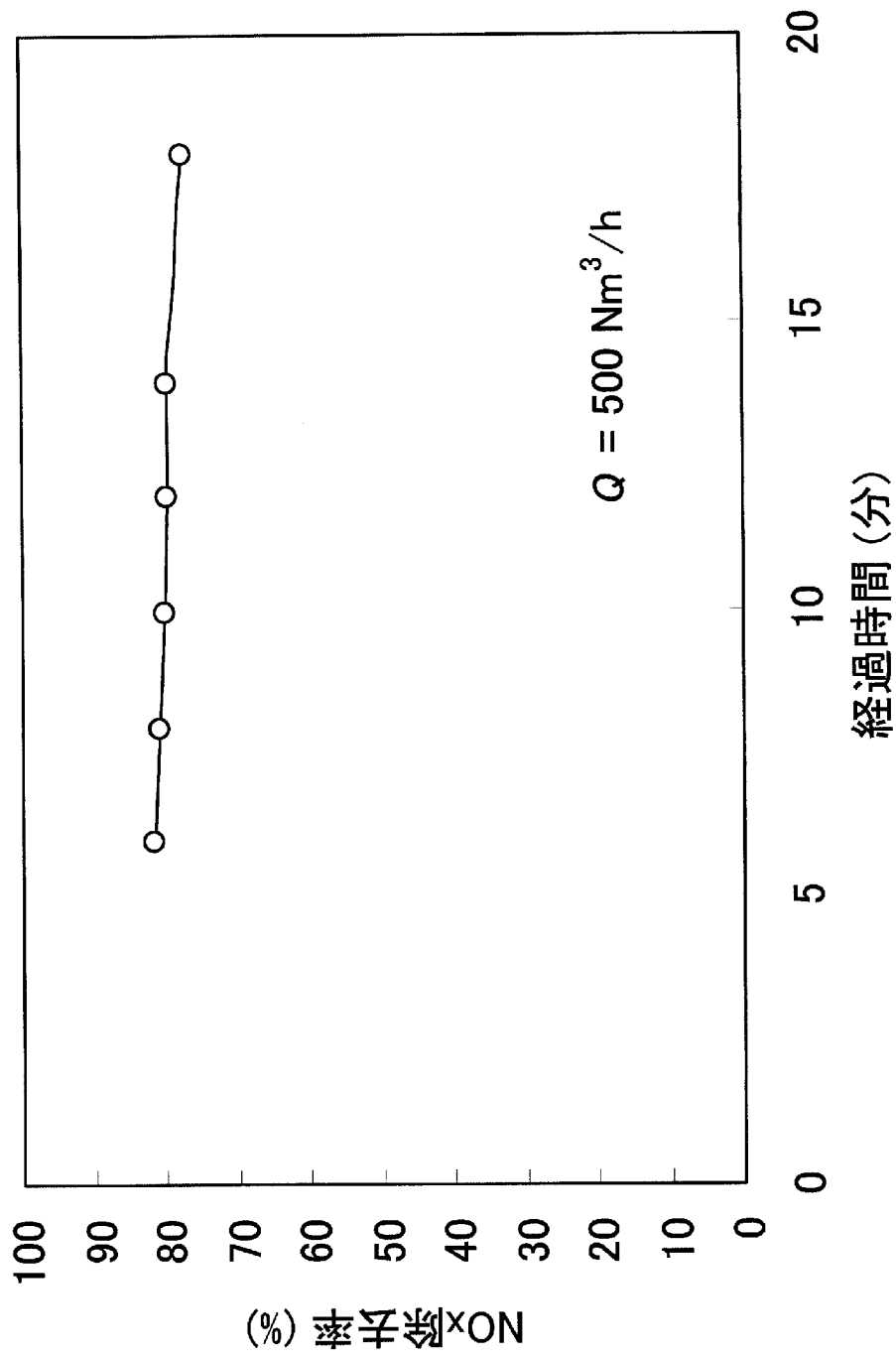
[図3]



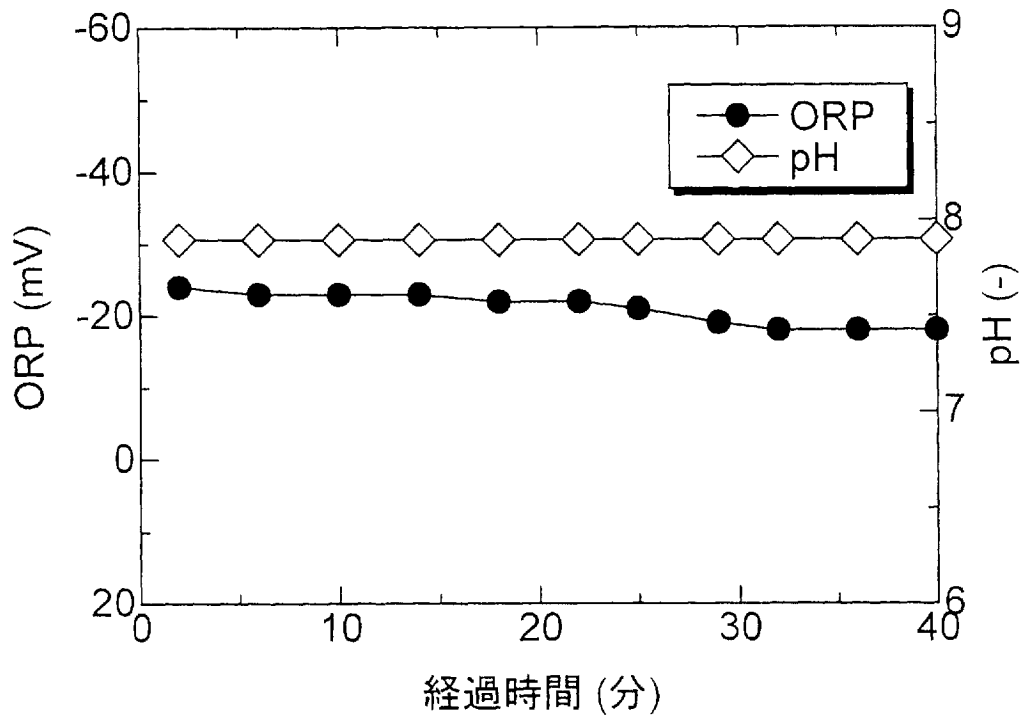
[図4]



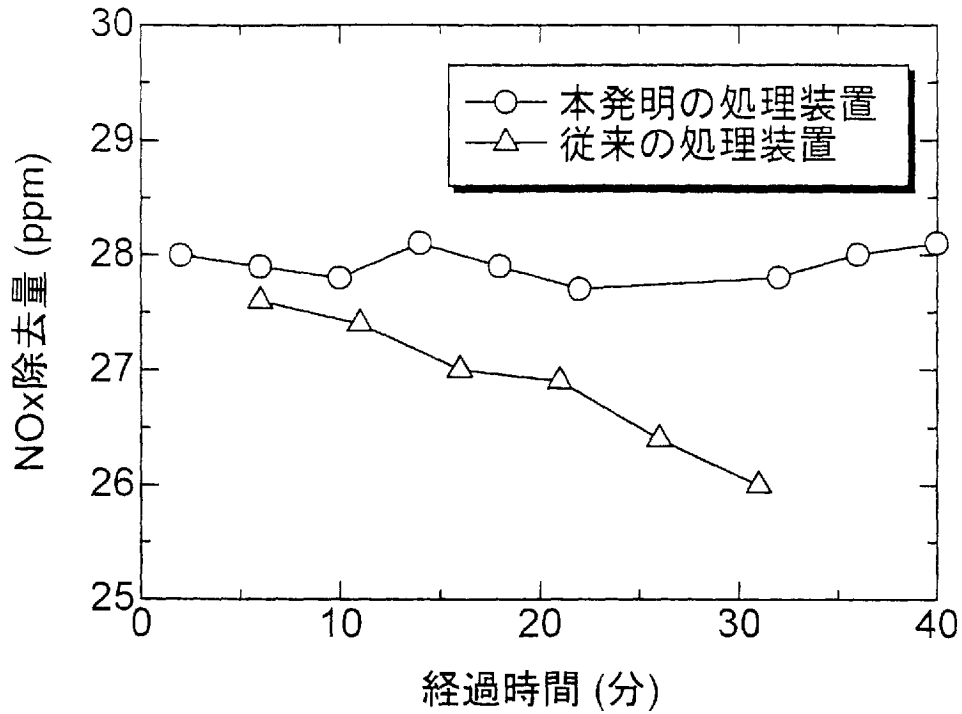
[図5]



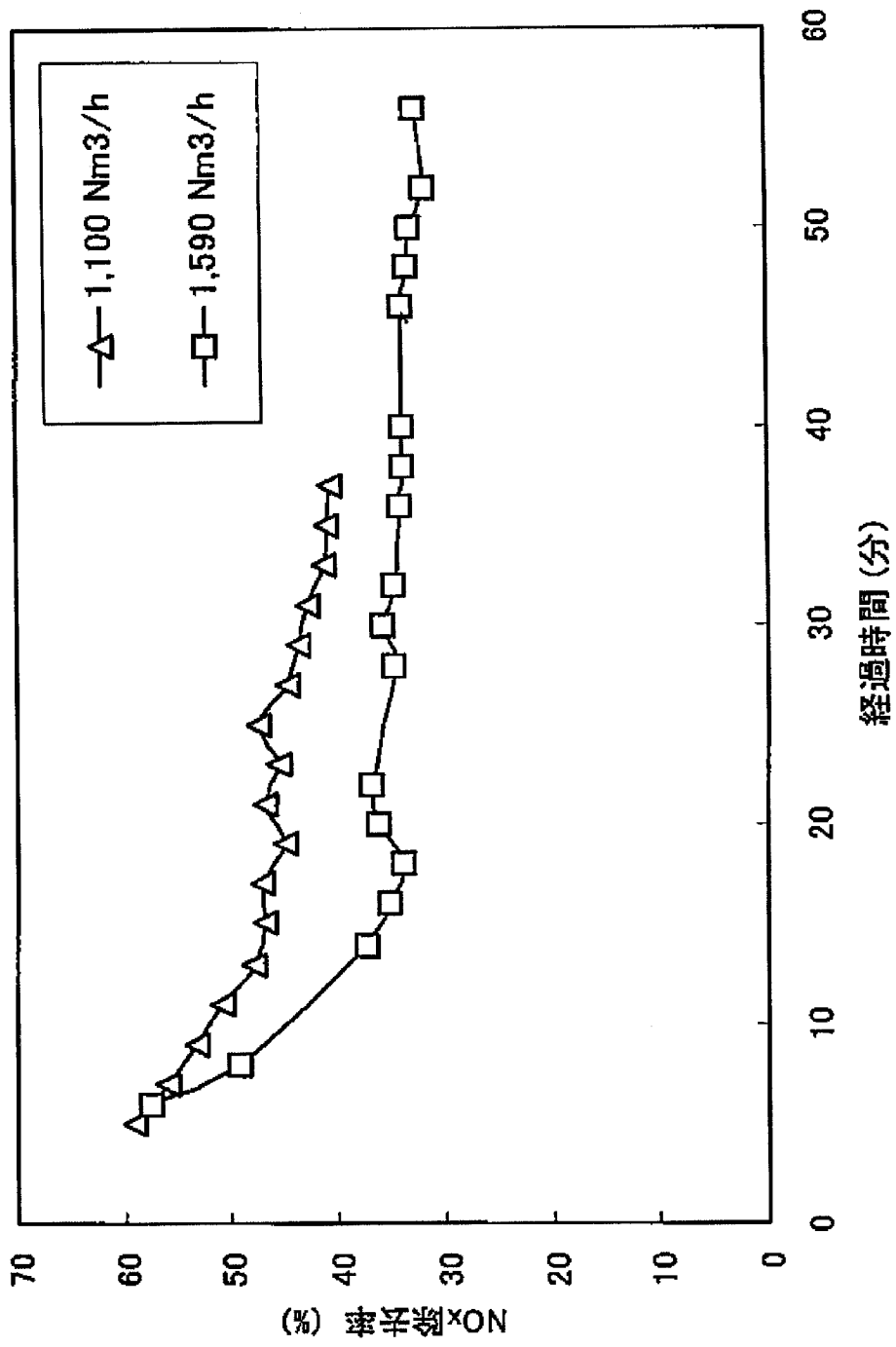
[図6]



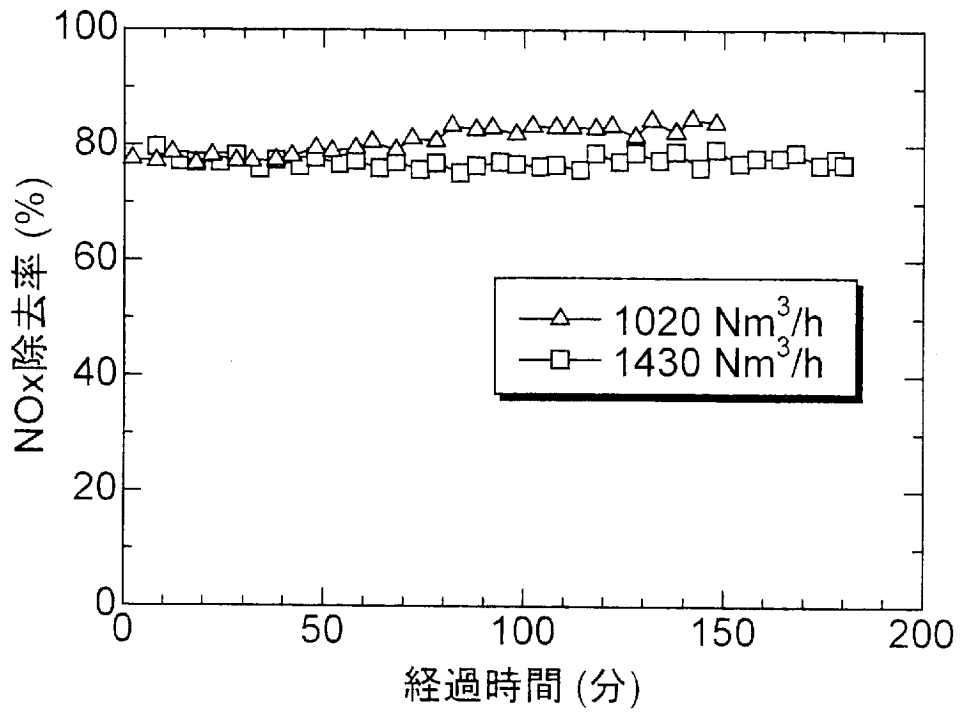
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/052558

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D53/56(2006.01) i, B01D53/74(2006.01) i, B01D53/77(2006.01) i, F01N3/08(2006.01) i, F23J15/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D53/56, B01D53/74, B01D53/77, F01N3/08, F23J15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2008</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2008</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2008</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/065805 A1 (Zaidan Hojin Osaka Industrial Promotion Organization), 21 July, 2005 (21.07.05), Full text; Figs. 1 to 3, 11 (Family: none)	1-12
Y	JP 2001-129355 A (Mitsubishi Kakoki Kaisha, Ltd.), 15 May, 2001 (15.05.01), Claim 1; Par. Nos. [0029] to [0032]; Fig. 1 (Family: none)	1-12
Y	JP 11-347355 A (Hitachi, Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 March, 2008 (28.03.08)	Date of mailing of the international search report 08 April, 2008 (08.04.08)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01D53/56(2006.01)i, B01D53/74(2006.01)i, B01D53/77(2006.01)i, F01N3/08(2006.01)i, F23J15/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01D53/56, B01D53/74, B01D53/77, F01N3/08, F23J15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2008年
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年
 日本国登録実用新案公報 1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2005/065805 A1 (財団法人大阪産業振興機構) 2005.07.21, 全文, 第1-3, 11 図 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2001-129355 A (三菱化工機株式会社) 2001.05.15, 【請求項1】, 段落【0029】 - 【0032】, 【図1】 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 11-347355 A (株式会社日立製作所) 1999.12.21, 全文, 第1-2 図 (ファミリーなし)	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
 28.03.2008

国際調査報告の発送日
 08.04.2008

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 小川 慶子
 電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4Q 8014