



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105813712 B

(45)授权公告日 2019.06.11

(21)申请号 201480061632.7

(22)申请日 2014.10.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105813712 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(30)优先权数据

JP2013-232870 2013.11.11 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/078877 2014.10.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/068634 JA 2015.05.14

(73)专利权人 国立大学法人岐阜大学

地址 日本岐阜县岐阜市柳户1番1

专利权人 泽藤电机株式会社

阿克特里股份有限公司

(72)发明人 神原信志 三浦友规 池田达也
新井翔 增井芽

(74)专利代理机构 北京大成律师事务所 11352
代理人 李佳铭

(51)Int.Cl.

B01D 53/56(2006.01)

F23G 7/06(2006.01)

F23J 7/00(2006.01)

F23J 15/00(2006.01)

审查员 赵晨

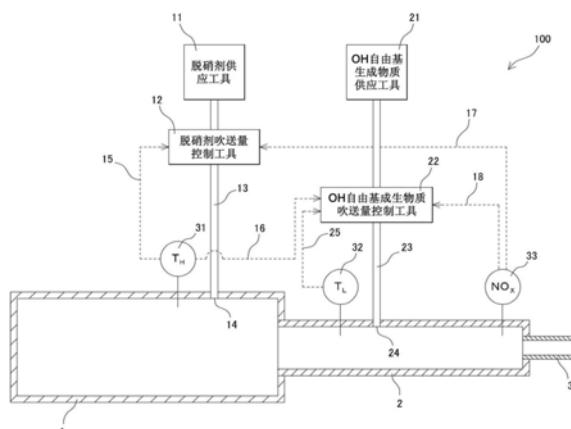
权利要求书3页 说明书12页 附图11页

(54)发明名称

无触媒脱硝装置及无触媒脱硝方法

(57)摘要

在不使用触媒的情况下,在较低温的反应温度区域,采用脱硝装置及脱硝方法有效率地以稳定的方式进行脱硝。脱硝装置(100)包括燃烧室(1)、用于供应脱硝剂至燃烧室(1)的脱硝剂供应工具(11)、排气管(2)以及用于供应OH自由基生成物质至排气管(2)的OH自由基生成物质供应工具(21)。根据脱硝剂供应工具(11),脱硝剂被供给给燃烧室中的废气从而进行第一脱硝反应工序,根据OH自由基生成物质供应工具(21)脱硝剂被供给给排气管(2)中的废气从而进行第二脱硝反应工序。



1. 一种无触媒脱硝装置,用于除去废气中的氮氧化合物,其特征在于,包括:

用于进行废气脱硝处理的燃烧室,所述废气产生于所述燃烧室中,且所述废气中包含氧气;

设置在所述燃烧室和排气口之间的排气管;

用于向所述燃烧室中供应脱硝剂的脱硝剂供应工具;以及

用于向所述排气管供应一种OH自由基生成物质的OH自由基生成物质供应工具,

其中所述脱硝剂供应工具将所述脱硝剂供应给所述燃烧室中具有800℃以上温度的废气,

所述OH自由基生成物质供应工具将所述OH自由基生成物质供应给所述排气管中具有500℃以上、800℃以下温度的废气,

所述OH自由基生成物质供应工具包含氢气供应工具和氢气供应量控制工具,并将氢气作为一种OH自由基生成物质供应至所述排气管,以及

所述氢气供应量控制工具基于所述燃烧室的温度、所述排气管的温度、以及包含在从所述排气口排出的所述废气中的氮氧化合物浓度来确定氢气供应量;且其中:

在所述燃烧室中设有第一温度测量工具,

在所述排气管中设有第二温度测量工具,

在所述排气管的所述排气口附近设有氮氧化合物浓度测量工具,以及

基于通过所述第一温度测量工具测得的所述燃烧室的温度、通过所述第二温度测量工具测得的所述排气管的温度、以及通过所述氮氧化合物浓度测量工具测得的氮氧化合物浓度来确定氢气供应量的氢气供应量控制工具。

2. 如权利要求1所述的无触媒脱硝装置,其特征在于,其中所述脱硝剂供应工具是一种用于供应作为脱硝剂的氨或尿素的工具,所述氢气供应工具是一种用于从作为原料的供应自所述脱硝剂供应工具的氨或尿素中生成氢气的工具,且其中:

所述氢气供应工具包括等离子体反应器,以位于所述等离子体反应器内侧的状态与高电压电源相连接的高电压电极,以及位于所述等离子体反应器外侧的配置在与所述高电压电极的相对的位置的接地电极,当包含供应自所述脱硝剂供应工具的氨或尿素的气体被导入所述等离子体反应器时,通过供应自所述高电压电源的电力,所述高电压电极和所述接地电极之间发生放电,将被包含在所述气体中的氨或尿素变成等离子体并因此而生成氢气,所述生成的氢气被导入所述排气管中。

3. 一种无触媒脱硝装置,用于除去废气中的氮氧化合物,其特征在于,包括:

用于进行废气脱硝处理的燃烧室,所述废气产生于所述燃烧室中,且所述废气中包含氧气;

设置在所述燃烧室和排气口之间的排气管;

用于向所述燃烧室中供应脱硝剂的脱硝剂供应工具;以及

用于向所述排气管供应一种OH自由基生成物质的OH自由基生成物质供应工具,

其中所述脱硝剂供应工具将所述脱硝剂供应给所述燃烧室中具有800℃以上温度的废气,

所述OH自由基生成物质供应工具将所述OH自由基生成物质供应给所述排气管中具有500℃以上、800℃以下温度的废气,

所述OH自由基生成物质供应工具包含氢气供应工具和氢气供应量控制工具，并将氢气作为一种OH自由基生成物质供应至所述排气管，以及

所述氢气供应量控制工具基于所述燃烧室的温度、所述排气管的温度、以及包含在从所述排气口排出的所述废气中的氮氧化合物浓度来确定氢气供应量；

其中，所述脱硝剂供应工具是一种用于供应作为脱硝剂的氨或尿素的工具，且

所述氢气供应工具是一种用于从供应自所述脱硝剂供应工具的氨或尿素中生成氢气的工具，且

所述氢气供应工具包括等离子体反应器，以位于所述等离子体反应器内侧的状态与高电压电源相连接的高电压电极，以及位于所述等离子体反应器外侧的配置在与所述高电压电极的相对的位置的接地电极，当包含供应自所述脱硝剂供应工具的氨或尿素的气体被导入所述等离子体反应器时，通过供应自所述高电压电源的电力，所述高电压电极和所述接地电极之间发生放电，将被包含在所述气体中的氨或尿素变成等离子体并因此而生成氢气，所述生成的氢气被导入所述排气管中。

4. 如权利要求1-3任一所述的无触媒脱硝装置，其特征在于，其中，所述氢气供应量控制工具基于三个公式控制H₂流量/NO流量比，所述三个公式也即：

$$(H_2 \text{ 流量}/NO \text{ 流量比}) = a \times (1/T_L \times 1000)^b$$

$$a = -c \times T_H + d$$

$$c = e \times T_L$$

其中，T_H为燃烧室温度，T_L为排气管中的气体温度，及d和e为常数。

5. 一种无触媒脱硝方法，用于除去其中含有氧气的废气中的氮氧化合物，其特征在于，包括：

第一脱硝反应工序，通过将脱硝剂供应给燃烧室中具有800℃以上温度的废气以进行第一脱硝反应；

第二脱硝反应工序，通过将OH自由基生成物质供应给位于所述燃烧室和排气口之间的排气管中的废气以进行第二脱硝反应，所述废气在第一脱硝反应后具有500℃以上、800℃以下温度；

其中所述OH自由基生成物质是氢气，且

其中：

在所述燃烧室中设有第一温度测量工具，

在所述排气管中设有第二温度测量工具，

在所述排气管的所述排气口附近设有氮氧化合物浓度测量工具，且

基于通过所述第一温度测量工具测得的所述燃烧室的温度、通过所述第二温度测量工具测得的所述排气管的温度、以及通过所述氮氧化合物浓度测量工具测得的氮氧化合物浓度来确定氢气供应量的氢气供应量。

6. 如权利要求5所述无触媒脱硝方法，其特征在于，其中

所述氢气供应量基于公式，作为H₂流量/NO流量比被控制，所述公式为：(最佳H₂流量/NO流量比) = a × (1/T_L × 1000)^b

$$a = -c \times T_H + d$$

$$c = e \times T_L$$

其中, T_H 为通过所述第一温度测量工具测得的燃烧室温度, T_L 为通过所述第二温度测量工具测得的排气管中的气体温度, 及 d 和 e 为常数。

无触媒脱硝装置及无触媒脱硝方法

技术领域

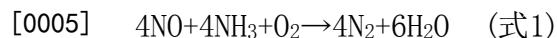
[0001] 本发明涉及一种用于除去氮氧化合物的无触媒脱硝装置及无触媒脱硝方法。特别地，本发明涉及一种通过供应脱硝剂和OH自由基生成物质给废气从而能够有效率地以稳定的方式除去氮氧化合物的无触媒脱硝装置及无触媒脱硝方法。

背景技术

[0002] 包含在从废弃物的焚烧炉、引擎、发电机等中排除的废气中的氮氧化合物(下文中以NO_x指代)均是大气污染物质，因此它们的排出量被严格地规制。因此，通过在焚烧设备或内燃机内设置脱硝工具来减少包含在废气中的氮氧化合物的浓度这一技术渐渐成为了必须的技术。

[0003] 为了处理含有氮氧化合物的废气，使用氨和触媒的选择性触媒脱硝方法(被称作SCR方法)已经产业化。SCR方法是一种将氨吹入约为400℃温度的废气中的技术并且在触媒上将氮氧化合物还原成氮气和水的技术，其脱硝率高达80%以上，在日本主要应用于诸如火力发电的大型燃烧设备中。另外，SCR方法当前也可以应用于中小规模的燃烧炉中但氮氧化合物的浓度受到了严格地规制。然而，常规的SCR方法由于使用了昂贵的触媒，使得整个设备也非常昂贵。除此之外，由于触媒自身的寿命和磨耗问题，在使用过程中必须进行补充和更换。SCR方法最大的短处就是在触媒的初期投资和管理操作方面代价高昂。在那些不能够有效地确保应对环境对策费用的燃烧设备中，亟需产业化一种不使用触媒的无触媒脱硝方法(被称作SNCR方法)。

[0004] 在专利文献1中公开了一种无触媒脱硝方法的基本构成。该专利文献1所公开的无触媒脱硝方法是一种包含将氨或者在用于生成氨(例如尿素)的物质中生成的氨注入高温(800℃～1000℃)燃烧炉内的方法，根据下述反应式将一氧化氮(NO)还原成水和氮气：



[0006] 图11所示的是根据现有技术的无触媒脱硝方法得到的脱硝特性的验证结果。脱硝反应发生于800℃～1000℃的温度范围内(下文中以TW指代)，该温度条件尤以在900℃左右的温度为宜。在图11中，脱硝率被用作脱硝性能的指标，是NO的还原比例，并被下式所定义：

$$[\text{脱硝率}] = \frac{(\text{NO}_0 - \text{NO}_1)}{\text{NO}_0} \times 100 [\%] \quad (\text{式2})$$

[0008] 此处的NO₀是包含在燃烧废气中的一氧化氮的浓度(ppm, dry)，NO₁是脱硝后的一氧化氮的浓度(ppm, dry)。

[0009] 当无触媒脱硝方法被用于实际的燃烧炉中时，基于上文所描述的公开内容，可以获得一种将氨吹入废气温度为900℃的温度领域中的方法。然而，因为燃烧炉的废气温度是不稳定的，常常难以保持在900℃，且由于900℃的废气通常无法满足留在燃烧炉以及与燃烧炉连通的排气通道中0.3秒的滞留时间，故存在无触媒脱硝方法的实际脱硝率低达约30%，且与SCR方法相比较，其脱硝的效率更低的问题。因此，大量的研究正在进行以使在较低温下能得到更高的脱硝效率。

[0010] 专利文献2公开了一种通过吹送过氧化氢的方法来将TW扩展至低温侧的技术。专

利文献3公开了一种利用电子束的方法将TW扩展至低温侧的技术。专利文献4公开了一种通过电晕放电的方法将TW扩展至低温侧的技术。专利文献5公开了一种通过脉冲放电的方法将TW扩展至低温侧的技术。专利文献6和7中所公开的技术是,作为一种相对于现有技术具有成本及性能方面的优越性的方法,发明人们研发的一种吹送通过等离子体改质的氨的设备和方法。

[0011] 然而,被指出的是,通过现有的SNCR方法,脱硝率仍然低至约60%。另外,已经被指出的是,为了提高脱硝率,在增加注入的氨时,恐怕会造成未反应的氨向大气中排出的情况。因此,需要一种能够稳定地在低温度反应温度区域中效率更高地进行脱硝的技术。

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:美国专利3,900,554

[0014] 专利文献2:日本专利3558737

[0015] 专利文献3:日本专利3361200

[0016] 专利文献4:日本未审查专利申请,公开号10-235137

[0017] 专利文献5:日本未审查专利申请,公开号10-118448

[0018] 专利文献6:日本专利3826085

[0019] 专利文献7:日本专利3826085

发明内容

[0020] 发明所要解决的技术问题

[0021] 本发明是鉴于上文描述的情况提出的,目的在于提供在不使用触媒的情况下能够在一个较高的比例下除去包含在废气中的氮氧化合物的无触媒脱硝装置及无触媒脱硝方法。同时,还提供能够应用于连续运转的焚烧炉和内燃机且能稳定运转的无触媒脱硝装置及无触媒脱硝方法。

[0022] 解决技术问题的方法

[0023] 本发明涉及一种无触媒脱硝装置,用于除去废气中的氮氧化合物。该无触媒脱硝装置包括用于进行废气脱硝处理的燃烧室;设置在燃烧室和排气口之间的排气管;用于向燃烧室中供应脱硝剂的脱硝剂供应工具;以及用于向排气管供应一种OH自由基生成物质的OH自由基生成物质供应工具。

[0024] 本发明的无触媒脱硝装置,通过脱硝剂在燃烧室中进行脱硝,并供应一种OH自由基生成物质至排气管,从而能够通过排气管内的脱硝剂和OH自由基的协同效应进一步进行脱硝。

[0025] 上述的无触媒脱硝装置,其特征在于,通过该无触媒脱硝装置,通过脱硝剂供应工具脱硝剂被供应给燃烧室中具有800℃以上温度的废气,并且通过OH自由基生成物质供应工具,OH自由基生成物质被供应给排气管中具有500℃以上、800℃以下温度的废气。由于进行了专门的研究,发明人们发现通过供应脱硝剂给800℃以上温度的废气用于脱硝以及通过供应OH自由基生成物质给具有500℃以上、800℃以下温度的废气可以取得显著的脱硝剂和OH自由基的协同效应。发明人们在验证了这一发现并已完成了本发明。

[0026] 上述的无触媒脱硝装置,其特征在于,OH自由基生成物质供应工具包含氢气供应工具和氢气供应量控制工具,氢气作为一种OH自由基生成物质被供应至排气管。该氢气供

应量控制工具通过燃烧室的温度、排气管的温度、以及包含在从排气口排出的废气中的氮氧化合物的浓度控制氢气供应量。

[0027] 本发明另一优选的无触媒脱硝装置包含在燃烧室中的第一温度测量工具，在排气管中的第二温度测量工具，以及在排气管的排气口附近的氮氧化合物浓度测量工具。该氢气供应量控制工具基于通过第一温度测量工具测得的燃烧室的温度、通过第二温度测量工具测得的排气管的温度、以及通过氮氧化合物浓度测量工具测得的氮氧化合物浓度来确定氢气供应量。

[0028] 本发明另一优选的无触媒脱硝装置，其特征在于，脱硝剂供应工具是一种用于供应作为脱硝剂的氨或尿素的工具。而且，本发明另一优选的无触媒脱硝装置中，氢气供应工具是一种用于从作为原料的供应自脱硝剂供应工具的氨或尿素中生成氢气的工具。

[0029] 上述的无触媒脱硝装置中的氢气供应工具，其特征在于，其包括用于从氨或尿素中生成氢气的以下结构。本发明的氢气供应工具包括等离子体反应器；高电压电极，处于位于等离子体反应器内侧的状态，与高电压电源相连接；以及接地电极，位于等离子体反应器外侧，配置在与高电压电极的相对的位置；当包含供应自脱硝剂供应工具的氨或尿素的气体被导入等离子体反应器时，通过供应自高电压电源的电力，高电压电极和接地电极之间发生放电，将被包含在气体中的氨或尿素变成等离子体并因此而生成氢气，生成的氢气被导入排气管中。

[0030] 本发明还提供了一种无触媒脱硝方法，用于除去废气中的氮氧化合物。本发明另一优选的无触媒脱硝方法，其特征在于，包括：第一脱硝反应工序，通过将脱硝剂供给具有800℃以上温度的废气以进行第一脱硝反应；第二脱硝反应工序，在进行了第一脱硝反应工序之后，通过将OH自由基生成物质供给具有500℃以上、800℃以下温度的废气以进行第二脱硝反应。被用于上述的无触媒脱硝方法的OH自由基生成物质是氢气。

[0031] 上述的触媒脱硝方法，其特征在于，在第二脱硝反应工序中供应的氢气气体的吹送量被第一脱硝反应工序的温度、第二脱硝反应工序的温度以及包含在排出的废气中的氮氧化合物的浓度所控制。

[0032] 根据参考实施例的无触媒脱硝装置如下文所示。该无触媒脱硝装置，用于除去废气中的氮氧化合物，其特征在于，包括：燃烧室；设置在燃烧室和排气口之间的排气管；供应脱硝剂的脱硝供应工具；供应OH自由基生成物质的OH自由基生成物质供应工具；在排气管的上流侧与脱硝供应工具相连通的脱硝剂吹送口；以及在排气管的下流侧与OH自由基生成物质供应工具相连通的OH自由基生成物质吹送口。

[0033] 发明效果

[0034] 根据本发明的无触媒脱硝装置及无触媒脱硝方法，在不使用触媒的情况下，能够进行更高效率的废气脱硝。

[0035] 根据本发明的无触媒脱硝装置及无触媒脱硝方法，能够得到在与基于SNCR方法的现有技术相比具有相当高的效率上进行废气脱硝的脱硝装置和脱硝方法。在SNCR方法的基础上，通过现有技术的无触媒脱硝装置及无触媒脱硝方法的脱硝率为大约10～60%，与之相对的是，本发明的无触媒脱硝装置及无触媒脱硝方法能够达到最终98%的脱硝率。

[0036] 在SNCR方法的基础上，使用现有的脱硝装置和脱硝方法能在800℃以上的温度上实施脱硝工序，而根据本发明的无触媒脱硝装置及无触媒脱硝方法能够在500℃以上的温

度上实施脱硝工序。因此,相比于现有技术来说,运转条件能够更加容易地控制,脱硝也能高效率地以稳定的方式进行。

[0037] 在本发明中,用于供应作为一种OH自由基生成物质的氢气的工具,在不使用触媒的情况下,即能够生成氢气,从而相比于现有技术,能够得到更廉价的装置以及进行更低价格的脱硝。

[0038] 特别地,本发明使用的氢气供应工具,从脱硝剂中生成氢气并供应氢气,消除了在气缸或者类似物内麻烦地储存氢气的必要性,并因此使得整个设备得以简化。

[0039] 根据本发明的无触媒脱硝方法,在第二脱硝反应工序中供应的氢气气体的最佳浓度能够通过第一脱硝反应工序的温度、第二脱硝反应工序的温度以及包含在排除的废气中的氮氧化合物的浓度所确定,为此提供一种能够稳定地且持续地维持高脱硝率的脱硝方法。

[0040] 根据本发明的无触媒脱硝装置,将脱硝剂导入上流侧,将OH自由基生成物质导入下流侧,从而使得废气的脱硝相比于基于现有技术SNCR方法的脱硝设备来说能够处于一个相当高的效率水准上。

附图说明

[0041] 图1示意性地示出了根据第一种实施形式脱硝装置100的结构框图。

[0042] 图2示意性地示出了根据第二种实施形式脱硝装置110的结构框图。

[0043] 图3示意性地示出了根据第三种实施形式脱硝装置120的结构框图。

[0044] 图4示意性地示出了包含在第三种实施形式脱硝装置120中的氢气供应工具的结构的纵向截面图。

[0045] 图5示意性地示出了一种变形实施例中脱硝装置130的结构框图。

[0046] 图6示意性地示出了根据第四种实施形式脱硝装置140的结构框图。

[0047] 图7示意性地示出了根据第五种实施形式脱硝装置150的结构框图。

[0048] 图8示出了实施例中表示氢气流量和脱硝率之间关系的图表。

[0049] 图9示出了实施例中表示在排气管中最佳H₂/NO流量比关于气体温度的图表。

[0050] 图10示出了实施例中表示在排气管中当燃烧室温度和气体温度在变化时的最佳流量比的图表。

[0051] 图11示出了通过现有技术的无触媒脱硝方法的脱硝率和反应温度之间的关系的图表。

[0052] 图12示出了现有技术的实施例的脱硝装置和本发明的实施例的脱硝装置之间的脱硝特性的比较关系。

具体实施方式

[0053] 下文中将参照附图描述根据本发明的无触媒脱硝装置及无触媒脱硝方法的优选实施形式。

[0054] (第一种实施形式)

[0055] 图1示意性地示出了根据第一种实施形式的脱硝装置100的结构框图。本发明的脱硝装置100包括用于进行废气脱硝处理的燃烧室1;设置在燃烧室1和排气口3之间的排气管

2;用于向燃烧室1中供应脱硝剂的脱硝剂供应工具11;以及用于向排气管2供应一种OH自由基生成物质的OH自由基生成物质供应工具21。

[0056] 该燃烧室1是脱硝装置的一个部件,且对应焚烧炉的炉体,以及对应内燃机的气缸。在燃烧室的内部,可以进行染料、废弃物以及其他可燃物质的燃烧,从而生成800℃以上温度的高温废气。在燃烧室1中,开设脱硝剂吹送口14。在脱硝剂供应工具11和脱硝剂吹送口14之间设置脱硝剂供应通道13,并且燃烧室1和脱硝剂供应工具11是连通的。脱硝剂供应通道13上设置脱硝剂吹送量控制工具12。

[0057] 在高温废气从燃烧室排除所经过的通道中,在比燃烧室1的更下流侧同时比排气口3更上流侧的位置上设置排气管2。排气管2是脱硝装置的一个部件,对应焚烧炉的烟道。根据本实施形式的排气管2,其组成是为了能够构成相比燃烧室的横截面区域具有更小横截面区域的结构,从而使得通过冷却体积减小的废气的移动和排出更平稳。排气管2中开设有OH自由基生成物质吹送口24。在OH自由基生成物质供应工具21和OH自由基生成物质吹送口24之间设置有OH自由基生成物质供应通道23,并且排气管2与OH自由基生成物质供应工具21相连通。在OH自由基生成物质供应通道23上设置有OH自由基生成物质吹送量控制工具22。

[0058] 在燃烧室1中设置有温度测量工具31,此处测得的温度 T_H 通过通信线15被传输至脱硝剂吹送量控制工具12,并且被用作确定脱硝剂的供应量的因子。该温度测量工具31还能够通过通信线16与OH自由基生成物质吹送量控制工具22通信,同时温度 T_H 被传输至OH自由基生成物质吹送量控制工具22,并且被用作确定OH自由基生成物质的供应量的因子。在排气管2中设置有温度测量工具32,此处测得的温度 T_L 通过通信线25被传输至OH自由基生成物质吹送量控制工具22,并且被用作确定OH自由基生成物质的供应量的因子。举例来说,温度测量工具31和32可以是使用热电偶或者激光的传感器。

[0059] 在排气口3的附近,配置有NOx浓度测量工具33,其测量结果通过通信线17被传输至脱硝剂吹送量控制工具12,并且被用作确定和控制脱硝剂的供应量的另一个因子。同样地,通过NOx浓度测量工具33测得的结果通过通信线18被传输至OH自由基生成物质吹送量控制工具22,并且被用作确定和控制OH自由基生成物质的供应量的另一个因子。

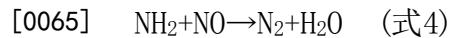
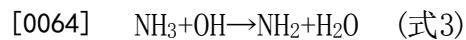
[0060] OH自由基生成物质吹送量控制工具22包含一个计算机,其将接收到的NOx浓度和温度用规定的运算式来表述,从而确定OH自由基生成物质的供应量,并且通过开闭阀门来控制OH自由基生成物质的吹送量。同样地,脱硝剂吹送量控制工具12包含一个计算机,其将接收到的NOx浓度和温度用规定的运算式来表述,从而确定脱硝剂的供应量,并且通过开闭阀门来控制脱硝剂的吹送量。

[0061] 能够被用于本实施形式的脱硝剂是尿素、氨、肼、或者铵盐。在燃烧室1中,包含在废气里的NOx以及通过脱硝剂吹送口14从脱硝剂供应工具11供应的脱硝剂能够在800℃以上的温度条件下引发现有技术已知的化学反应 $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (式1)。这就是第一脱硝反应工序。故,在此时,如果反应温度超过1100℃,燃烧室1中生成的NOx的量倾向于增加,从而燃烧室1的温度被优选地维持在800℃以上1100℃以下。

[0062] 持续地引发第一脱硝反应的废气从燃烧室1移动至排气管2,该废气在移动的过程中被缓慢地冷却,从而在排气管2中,废气的温度为500℃~800℃。对于排气管内的废气,OH自由基生成物质供应自OH自由基生成物质供应工具21。本实施形式中可使用的OH自由基生

成物质为氢气、过氧化氢、碳氢化合物、和水。

[0063] 从燃烧室1移动至排气管2的废气中包含一氧化氮、氨、和氧气。该废气与在500℃以上的温度条件下从OH自由基生成物质中生成的OH自由基一起引发下列化学反应。这就是第二脱硝反应工序。



[0066] 也就是说,如反应式中的式3所示,OH自由基与在第一脱硝反应后残留的未反应的氨反应以形成NH₂自由基。该NH₂自由基与一氧化氮反应以将一氧化氮还原成无害的N₂和H₂O (式4)。

[0067] 当反应温度是500℃以上时,式4中所表示的反应中几乎没有温度依存性。然而,式3的反应速度由于温度降低而变慢了。因此,当废气温度较低时,为了提高脱硝率,OH自由基必须过剩供应,从而提高式3的反应速度。换言之,在排气管2中,废气的温度越低,就必须更多地供应OH自由基,并且最好根据排气管2中的废气温度优选OH自由基的供应量。

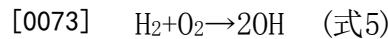
[0068] 在排气管2中的第二脱硝反应工序结束后,废气进一步向排气口3移动并排出。本实施形式中的脱硝装置100,只要温度为500℃以上而显著低于现有技术中假定的温度条件,通过将OH自由基生成物质吹送入其中就能促进脱硝反应,从而能够达到比现有技术更高的脱硝率。

[0069] (第二种实施形式)

[0070] 图2示意性地示出了根据第二种实施形式的脱硝装置110的结构框图。本实施形式中的脱硝装置110供应氢气作为一种OH自由基生成物质。因此,该脱硝装置110包含氢气供应工具21a作为一种OH自由基生成物质供应工具,以及氢气吹送量控制工具22a作为一种OH自由基生成物质吹送量控制工具。在第一种实施形式中的那些相同的部件被标示了相同的标号,故省略重复的说明。

[0071] 在排气管2中开设有作为氢气吹送口的OH自由基生成物质吹送口24。氢气供应工具21a和OH自由基生成物质吹送口24通过氢气供应通道23a相连通。氢气吹送量控制工具22a设置在氢气供应通道23a上。本实施形式中的氢气供应工具21a可以是普遍为人们所知的氢气生成工具,诸如氢气气缸、或者通过水蒸气改质从轻油中生成氢气的氢气生成工具。

[0072] 供应至排气管的氢气通过以下反应生成OH自由基:



[0074] 从氢气中生成OH自由基的式5的反应速度,在500℃以上的温度条件下,几乎没有温度依存性。另一方面,当氢气被供应给具有比800℃更高的温度的废气时,众所周知的是氢气会生成NO_x。氢气和废气之间通过反应生成的NO_x的量随着温度的提高而提高,从而本实施形式中的脱硝装置110中,通过将氢气供应给导入排气管2中具有500℃以上800℃以下温度的废气,能优选地使得脱硝率有很大的改善。

[0075] (第三种实施形式)

[0076] 图3示意性地示出了根据第三种实施形式的脱硝装置120的结构框图。本实施形式中的脱硝装置120包含氢气原料供应通道20,用于将脱硝剂从脱硝剂供应工具11供应至氢气供应工具21a。本实施形式中的脱硝剂供应工具11是一种用于供应氨或尿素作为脱硝剂的工具。另外,氢气供应工具21a通过分解从脱硝剂供应工具11中供应的氨或尿素生成氢气,并且将氢气供应至排气管2。在第一种实施形式和第二种实施形式中的那些相同的部件

被标示了相同的标号,故省略重复的说明。

[0077] 图4示意性地示出了特别优选地使用在本实施形式中的脱硝装置120的氢气供应工具21a的结构的纵向截面图,用于从氨或尿素中生成氢气。本实施形式中的氢气供应工具21a能够使用大气压非平衡等离子体反应器在常温和大气压下从氨或尿素中生成氢气。

[0078] 下文中将详细描述被用作氢气供应工具21a的等离子体反应器的一个方面。等离子体反应器203由石英制成,并具有圆柱形的形式。该等离子体反应器203中收容有高电压电极205。该高电压电极205包含圆柱形氢分离膜212、以及用于支持氢分离膜212的两端的圆盘形支持体213。该高电压电极205被连接至一个高电压电源202,并被施加高电压。此时高电压电源优选地是一种高电压脉冲电源。在本实施形式中,氢分离膜212由钯合金薄膜形成。氢分离膜212相对于等离子体反应器203的内壁以同心圆状配置,由此,在等离子体反应器203和支持体213之间配合设置有0环214。其结果是,在等离子体反应器203的内壁和氢分离膜212之间的空间形成了维持着固定间隔的放电空间204。另外,在氢分离膜212的内侧形成了内室206,该内室是环绕氢分离膜212和支持体213的闭合空间。在接触等离子体反应器203的外侧的状态下,接地电极207相对于氢分离膜212以同心圆状配置,从而接地电极207与氢分离膜212相对。氢分离膜212和接地电极207彼此相对,石英制的等离子体反应器203被配置在两者之间,从而等离子体反应器203能够起到电介质的作用,并且能在施加高电压至氢分离膜212上的应用时发生介质阻挡放电现象。

[0079] 氢气原料供应通道20与脱硝剂供应工具11及放电空间204相连通,并且将供应自脱硝剂供应工具11包含尿素或氨的气体供应至放电空间204。该脱硝剂供应工具11包含储气罐,用于储存供给等离子体反应器203的气体;气体混合工具,包含阀门,诸如电动阀;以及控制工具,用于在测量供应的气体的压力和组成时控制供应量。脱硝剂供应工具11能够供应100%氨气体、100%尿素气体、或者由诸如氮气和氨或尿素等惰性气体混合而成的混合气体。

[0080] 高电压电源202被放置于等离子体反应器203的外侧,并施加高电压至高电压电极205。在本实施形式中,特别是在使用高电压脉冲电源时,能够施加具有非常短的波形保持时间的高电压,从而能够增加电子能量密度,同时能够减少电力消耗。

[0081] 在本实施形式的氢气供应工具21a中,用于生成氢气的方法包含以下第一至第四生成工序。在第一生成工序中,通过氢气原料供应通道20,脱硝剂供应工具11以规定的流量将含有氨或尿素的气体供应至放电空间204。在第二生成工序中,高电压电源202的施加电压和频率基于气体流量进行调节。在第三生成工序中,在高电压电源205的氢分离膜212和接地电极207之间发生了介质阻挡放电现象以在放电空间204中生成氨或尿素的大气压非平衡等离子体。在第四生成工序中,从氨或尿素的大气压非平衡等离子体中生成的氢气气体通过氢分离膜212被移动至内室206以分离氢气气体。本实施形式中由钯合金薄膜组成的氢分离膜212一般需要400-500℃的温度用于氢气分离。然而,在本实施例的等离子体反应器203中,氢气分离是在通过发生大气压非平衡等离子体生成的大约10000℃的高电子温度下进行的,从而,氢分离膜212能够在无需从外部供应400-500℃的热量的情况下进行氢气分离。在第四道工序中,氢气气体从放电空间204向内室206的移动是通过在与内室206连接的氢气通道211中安装一个泵(未示出)进行的,并使内室206中的压力变为负压。

[0082] 在氨的大气压非平衡等离子体中,发生了通过下列公式表示的反应。

[0083] $\text{NH}_3 + \text{e} \rightarrow \text{N} + \text{H} + \text{H}_2 + \text{e}$ (式6)

[0084] $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ (式7)

[0085] $\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2$ (式8)

[0086] $\text{N} + 3\text{H} \rightarrow \text{NH}_3$ (式9)

[0087] 此处,式6表示了转变成等离子体的氨的分解状态。式7表示了通过氢气自由基(H)的再结合的氢气的生成。式8表示了通过氮气自由基(N)的再结合的氮气的生成。以及式9表示了氨的再生成。在没有氢分离膜的条件下,如式9所表示的,氨在一个恒定的比例上被生成。然而,在本实施形式中,由于通过氢分离膜212生成的氢气很快被导入位于氢分离膜212内侧的内室206,氨的再生成很难发生,并且包含在氨中的氢气最终以100%氢气气体的形式被提取出来。

[0088] 本实施形式所示的脱硝装置,其供应通过使用等离子体反应器从氨或尿素中生成的氢气,能够非常快速地提供氢气,即OH自由基生成物质,并进一步有利于脱硝条件的控制。

[0089] (第四种实施形式)

[0090] 图6示意性地示出了根据本发明第四种实施形式的脱硝装置140的结构框图。在本实施形式的脱硝装置140中,在排气管2中设有脱硝剂吹送口26,用于供应来自脱硝剂供应工具11的脱硝剂。该脱硝剂吹送口26设于排气管2中靠近与燃烧室1相连通的位置,并且位于OH自由基生成物质吹送口24的上流侧的位置。其他部件与第一种实施形式中的部件相同并且被标示了相同的标号,故省略重复的说明。

[0091] 在本实施形式中,脱硝剂在从燃烧室1流入排气管2之后立即被供应给高温废气。废气的温度在燃烧室1中被控制,当脱硝剂在供应时,排气管2中的废气的温度优选地被维持在800°C以上。被供应了脱硝剂的废气在移动通过排气管2的过程中被冷却,其温度优选地被维持在靠近OH自由基生成物质吹送口24的500°C以上800°C以下的温度上。

[0092] (第五实施形式)

[0093] 图7示出了根据第五种实施形式的脱硝装置150。在脱硝装置150中,在排气管10b中设有氢气吹送口24a、以及邻近的脱硝剂吹送口26。从脱硝剂供应工具11中供应的脱硝剂通过脱硝剂供应通道13,并从脱硝剂吹送口26被供应进入排气管10b。氢气吹送口24a和脱硝剂吹送口26互相邻接,从而脱硝剂和氢气能够被供应之排气管中几乎相同的位置。被供应了脱硝剂和氢气的废气的温度为800°C以下,并且以维持500°C以上的温度的方式被控制。脱硝装置150的其他部件与第二种实施形式中的部件相同并且被标示了相同的标号,故省略重复的说明。

[0094] 在使用脱硝装置150的脱硝方法的以下实施例中,通过脱硝装置150进行的脱硝方法可以被称为“低温脱硝方法”。该低温脱硝方法的特征在于脱硝剂和氢气几乎同时被供应给500°C以上800°C以下的温度的废气,为此促进脱硝反应。

[0095] (其他实施形式)

[0096] 本发明的脱硝装置的一个变形例如下文描述,其包含部分修改的部件。图5示意性地示出了一种变形实施例中的脱硝装置130的结构框图,包含燃烧室1',整合了排气管和燃烧室。该燃烧室1'以垂直或水平侧边比另一边更长的方式形成,用于排出废气的排气口3设于长度方向上的一端。在与排气口相对的另一端进行燃烧,并且生成的废气向排气口3流

动。与脱硝剂供应工具11相连通的脱硝剂吹送口设于废气流动的上流侧,同时与OH自由基生成物质供应工具相连通的OH自由基生成物质吹送口设于废气流动的下流侧。

[0097] 另外,本发明的脱硝装置中,在燃烧室1的外部和排气管2的外部分别设有多个热交换器,在这些热交换器中进行热媒体循环,从而回收来自燃烧室1的废热以将该热量供应给排气管2,并能够防止排气管2过度的温度降低,能够进一步改善脱硝率。

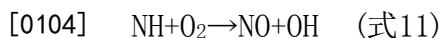
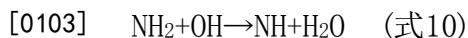
[0098] 实施例

[0099] 下文将参照附图说明使用根据本发明的实施形式的脱硝装置110和脱硝装置150进行脱硝的具体实施例。

[0100] (实施例1)

[0101] 参照附图8至图10,详细说明了使用第二实施形式的脱硝装置110进行废气的脱硝处理。图8所示的图表示出了,当废气的流量被维持在3000厘米³/分钟且在第一脱硝反应工序中供应的氨和废气中的一氧化氮的摩尔比(下文中可被称为NH₃/NO摩尔比,或者简称为MR)通过控制燃烧条件被调节为1.0时,通过改变氢气气体的吹送量而变化脱硝率的结果,从而使得燃烧室1中的废气温度为860℃,排气管2中的废气温度变为750℃。随着氢气流量的增加,脱硝率也迅速增加,在达到最大值之后,才缓慢减少。在图8所示的条件下,当氢气流量为0.85厘米³/分钟时,脱硝率是最高的,且此时的氢气流量被认为是最佳条件。

[0102] 各种各样的验证的结果发现,在氢气流量过量增加时脱硝率减少的原因为,过量生成的OH会通过式10所示的反应生成一个NH自由基,且该NH自由基会与废气中的氧气反应以通过式11表示的反应再生成一氧化氮。



[0105] 基于上文所述的发现的研究结果发现,为了获得最大的脱硝率,测量燃烧室温度T_H以及排气管温度T_L,并以该温度环境为基础确定在第二脱硝反应工序中供应的氢气流量是非常必要的。另外,最佳的氢气流量还取决于废气中的一氧化氮流量,因此需要测量排气口3附近的废气中的一氧化氮浓度,从计算得的废气流量中确定一氧化氮流量,并将该流量反映在氢气供应量上。在燃烧室温度T_H和废气中的一氧化氮流量的基础上,能够很容易地设定在第一脱硝反应工序中供应的氨的流量。

[0106] 图9示出了,当使用脱硝装置110控制燃烧条件,从而使得燃烧室温度为860℃,第一脱硝反应工序被调节至MR=1.0,且排气管2中的气体温度被改变的时候,为了获取最大脱硝率而进行最佳氢气流量的测量。图9示出了,在排气管2的废气温度T_L被实验性地从953K改变至1073K(从680℃至800℃)的时候,最佳H₂流量/NO流量的值关于1/T_L×1000(横轴)的值的关系。

[0107] 图9所示的验证结果表明了在燃烧室温度为860℃的时候,最佳H₂流量/NO流量比可通过下式导出。

[0108] (最佳H₂流量/NO流量比)=a×(1/T_L×1000)^b (式12)

[0109] 在本式中,a和b均为常数。

[0110] 此外,图10示出了通过同时改变燃烧室温度和排气管中的气体温度确定的最佳H₂流量的实验性的验证结果。图10总结了当排气管中的气体温度T_L在700℃、750℃以及800℃这三个水平上被改变的时候,关于燃烧室温度T_H(℃)的H₂流量/NO流量的最佳比例的测量结

果。此时,第一脱硝反应工序的MR被固定在1.0。图10所示的验证结果发现,燃烧室温度越高且排气管中的气体温度越高的话,H₂流量/NO流量的最佳比例就更低,同时最佳H₂流量也更低。另外,可发现如图所示的测量结果能够通过将式12中的常数a表述为T_H和T_L的函数而公式化。更具体地,该测量结果能够被公式化如下:

[0111] a=f(T_H, T_L) (式13)

[0112] 此处更详细地,常数a满足以下关系:

[0113] a=-c×T_H+d (式14)

[0114] 在该公式中,

[0115] c=e×T_L (式15)

[0116] (e是常数)。

[0117] 此外,当T_H≤830℃时,常数a能够通过T_L的函数被表述:

[0118] a=f×T_L (式16)

[0119] 如图10所示,当燃烧室温度T_H为830℃以下时,关于燃烧室温度T_H的最佳H₂/NO为常数,且常数a的值只通过T_L确定。

[0120] (现有技术和实施例之间脱硝率的比较)

[0121] 此处所说的现有技术,意思是在引用的现有技术列表中的专利文献1所公开的无触媒脱硝方法,其是一种包含在高温下将氨或者从生成氨(例如,尿素)的生成物质中生成的氨注入到燃烧室中的脱硝方法。图11示出了通过现有技术无触媒脱硝方法的脱硝率和反应温度之间关系的验证结果。

[0122] 图12示出了现有技术以及根据本发明使用脱硝装置110和脱硝装置150的脱硝实施例之间的对比脱硝率的图表。在该图表中,使用脱硝装置110的脱硝方法以“二段脱硝方法”表明。另外,使用脱硝装置150的脱硝方法以“低温脱硝方法”表明。在此处的对比中,燃烧室中的温度被调节至860℃,供应至燃烧室的NH₃/NO摩尔比被标准化在1.0。此外,排气管中的温度在700℃、750℃以及800℃这三个水平上被改变,实施例中的氢气流量被调节至通过式12计算得的最佳H₂流量,再进行实验。实验中测得的脱硝率列表如表1所示。

[0123] 【表1】

[0124]

排气管中的气体温度 T _L °C	氢气流量 厘米 ³ /分钟	现有技术 脱硝率%	低温脱硝方法 的脱硝率%	二段脱硝方法 的脱硝率%
700	1.41	18.5	39.2	82.6
750	0.84	18.5	66.3	83.1
800	0.51	18.5	81.6	82.2

[0125] 如图12并对应表1所示,在排气管的气体温度为700℃、750℃和800℃的任何一种情况时,通过使用脱硝装置110的二段脱硝方法的脱硝率比通过现有技术的脱硝率和通过使用脱硝装置150的低温脱硝方法的脱硝率更高,表明脱硝能够在高水平下稳定进行。另一方面,使用脱硝装置150的低温脱硝方法,排气管的气体温度被维持得较高,表明脱硝剂和氢气被供应至高温废气的时候,其脱硝率与通过二段脱硝方法获取的脱硝率相当。

[0126] 表2示出了现有技术和提供最佳氢气流量的二段脱硝方法之间对比的研究结果,燃烧室温度维持在 $T_H=860^{\circ}\text{C}$,排气管中的温度条件在 680°C 至 800°C 的六个水平上变化。以与上文描述的结果同样的方式,可发现与现有技术的无触媒脱硝方法相比之下,本实施例中的无触媒脱硝装置及无触媒脱硝方法显著地提高了脱硝率。

[0127] 【表2】

[0128]

排气管中的气体温度 $T_L^{\circ}\text{C}$	氢气流量厘米 ³ /分钟	现有技术脱硝率%	二段脱硝方法的脱硝率%
680	1.84	18.5	82.1
700	1.41	18.5	82.6
720	1.24	18.5	83.0
750	0.84	18.5	83.0
770	0.74	18.5	83.1

[0129]

800	0.51	18.5	82.2
-----	------	------	------

[0130] 本实施例中说明的无触媒脱硝装置及无触媒脱硝方法可以适当地修改。举例来说,温度测量工具、氮氧化合物的浓度测量工具的构成可用其他测量仪器替代。另外,用于控制脱硝剂和OH自由基生成物质的吹送量的工具可以根据用于脱硝剂和OH自由基生成物质的供应工具适当地改变。燃烧室和排气管的形状、连结方法以及排气口的位置可以根据无触媒脱硝装置以及运行无触媒脱硝方法的整个仪器的配置和功能适当地改变。

[0131] 工业实用性

[0132] 根据本发明的无触媒脱硝装置及无触媒脱硝方法可以应用于焚烧炉、燃烧炉、内燃机等领域。

[0133] 附图标记

- [0134] 1,1',10a 燃烧室
- [0135] 2,10b 排气管
- [0136] 3 排气口
- [0137] 100,110,120,130,140,150 脱硝装置
- [0138] 11 脱硝剂供应工具
- [0139] 12 脱硝剂吹送量控制工具
- [0140] 13 脱硝剂供应通道
- [0141] 14,26 脱硝剂吹送口
- [0142] 15,16,17,18,25 通信线
- [0143] 20 氢气原料供应通道
- [0144] 21 OH自由基生成物质供应工具

[0145]	21a	氢气供应工具
[0146]	22	OH自由基生成物质吹送量控制工具
[0147]	22a	氢气吹送量控制工具
[0148]	23	OH自由基生成物质供应通道
[0149]	23a	氢气供应通道
[0150]	24	OH自由基生成物质吹送口
[0151]	24a	氢气吹送口
[0152]	31,32	温度测量工具
[0153]	33	NOx浓度测量工具
[0154]	202	高电压电源
[0155]	203	等离子体反应器
[0156]	204	放电空间
[0157]	205	高电压电极
[0158]	206	内室
[0159]	207	接地电极
[0160]	211	氢气通道
[0161]	212	氢分离膜
[0162]	213	支持体
[0163]	214	O环

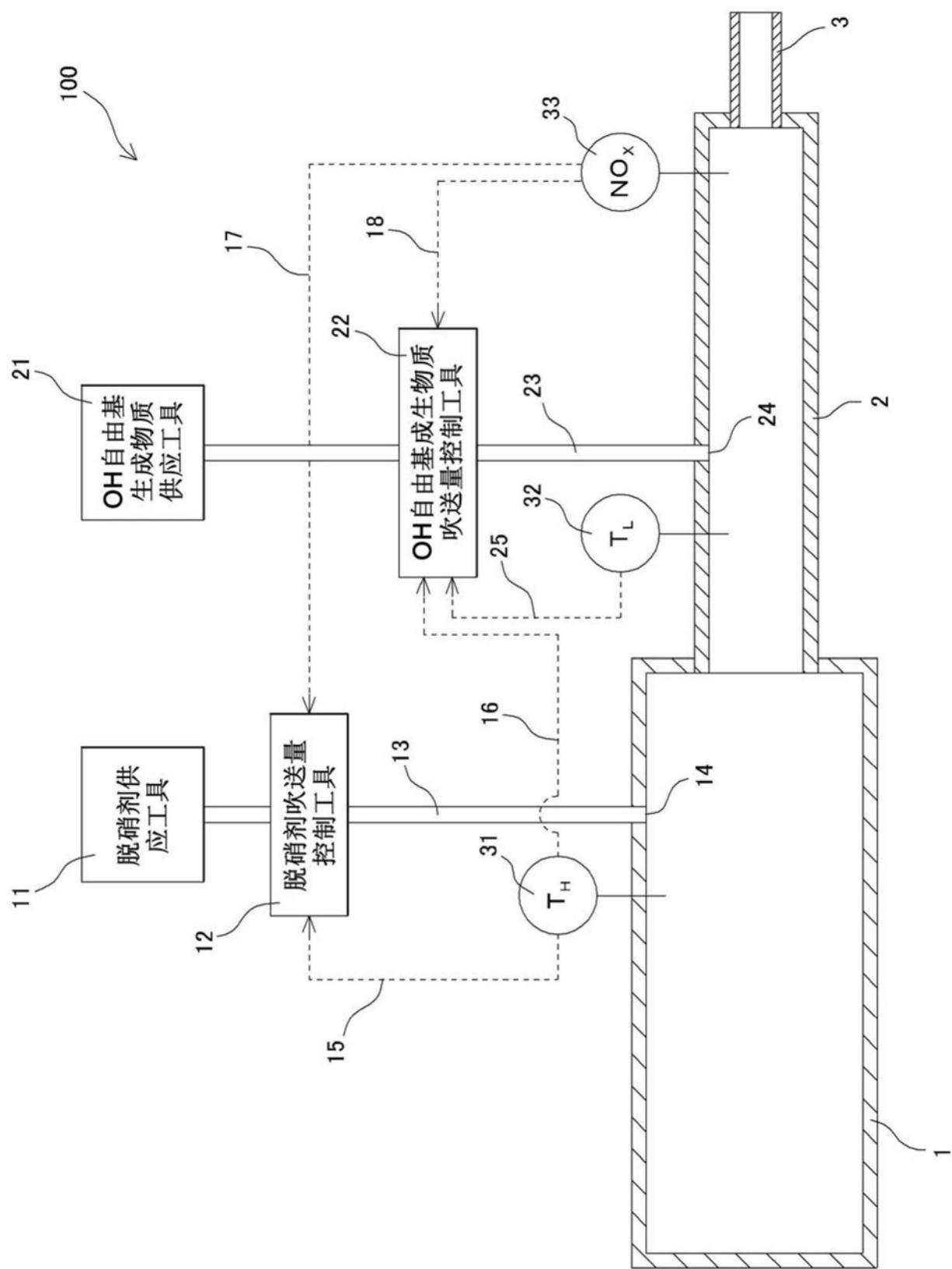


图1

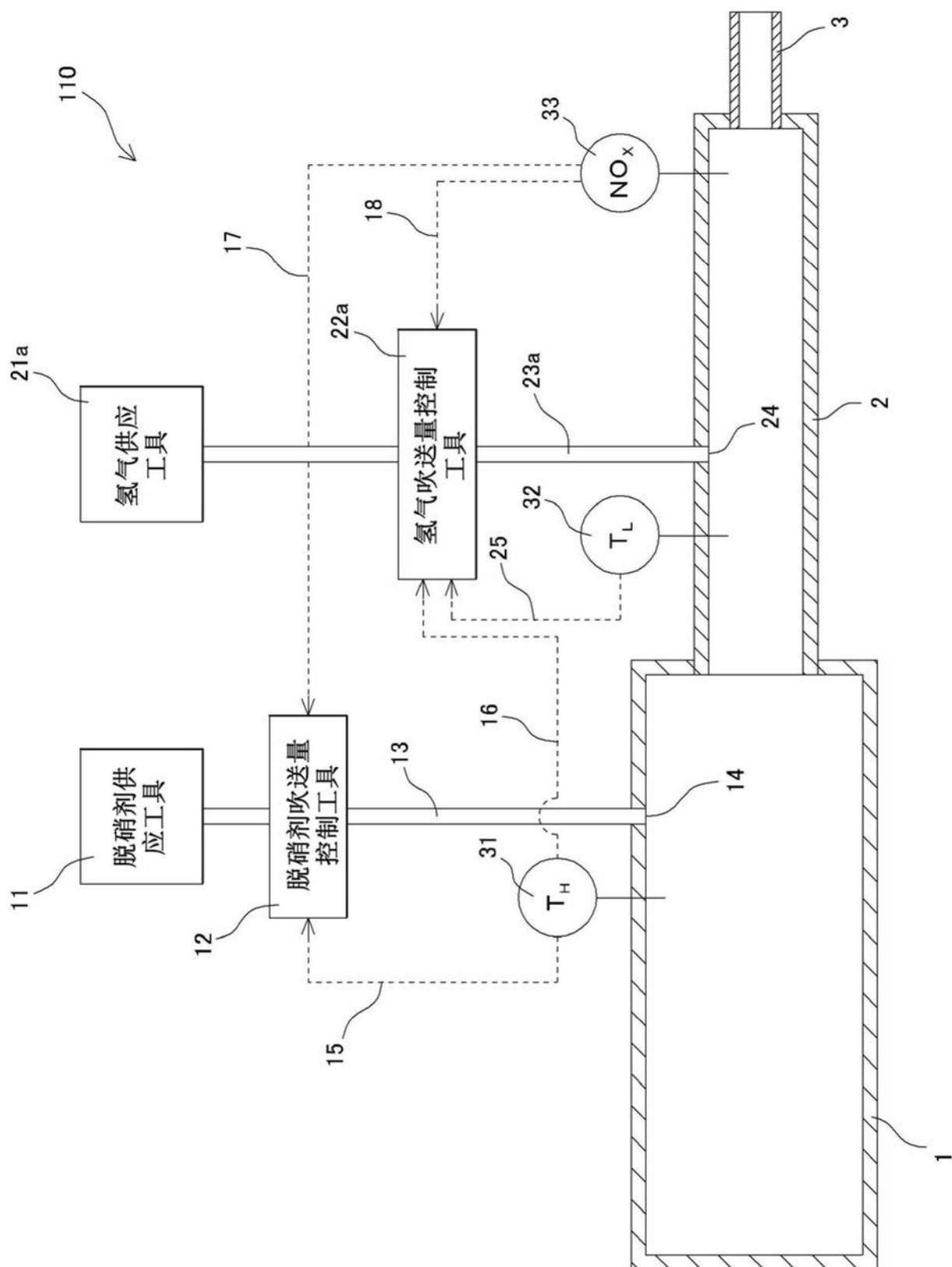


图2

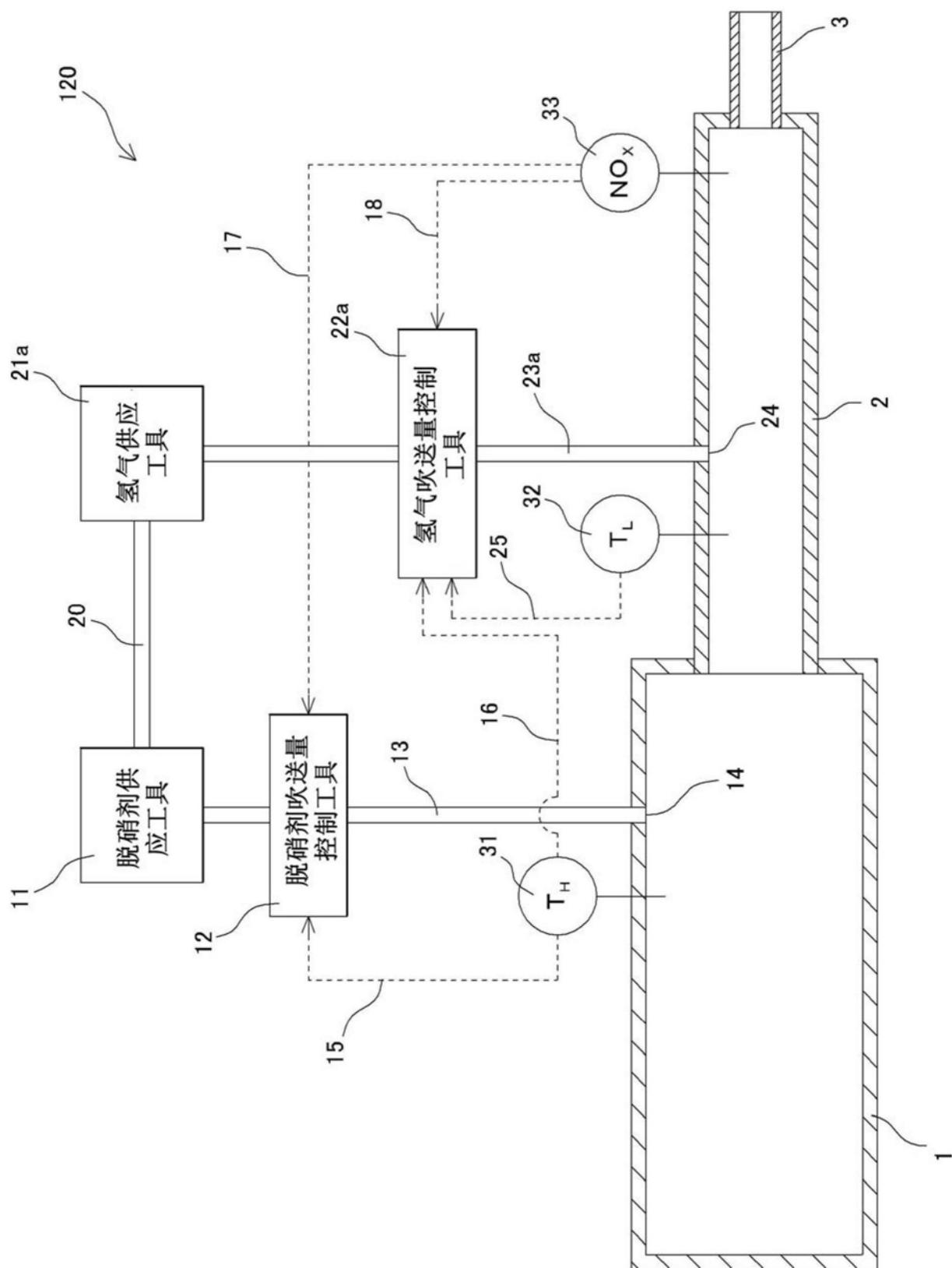


图3

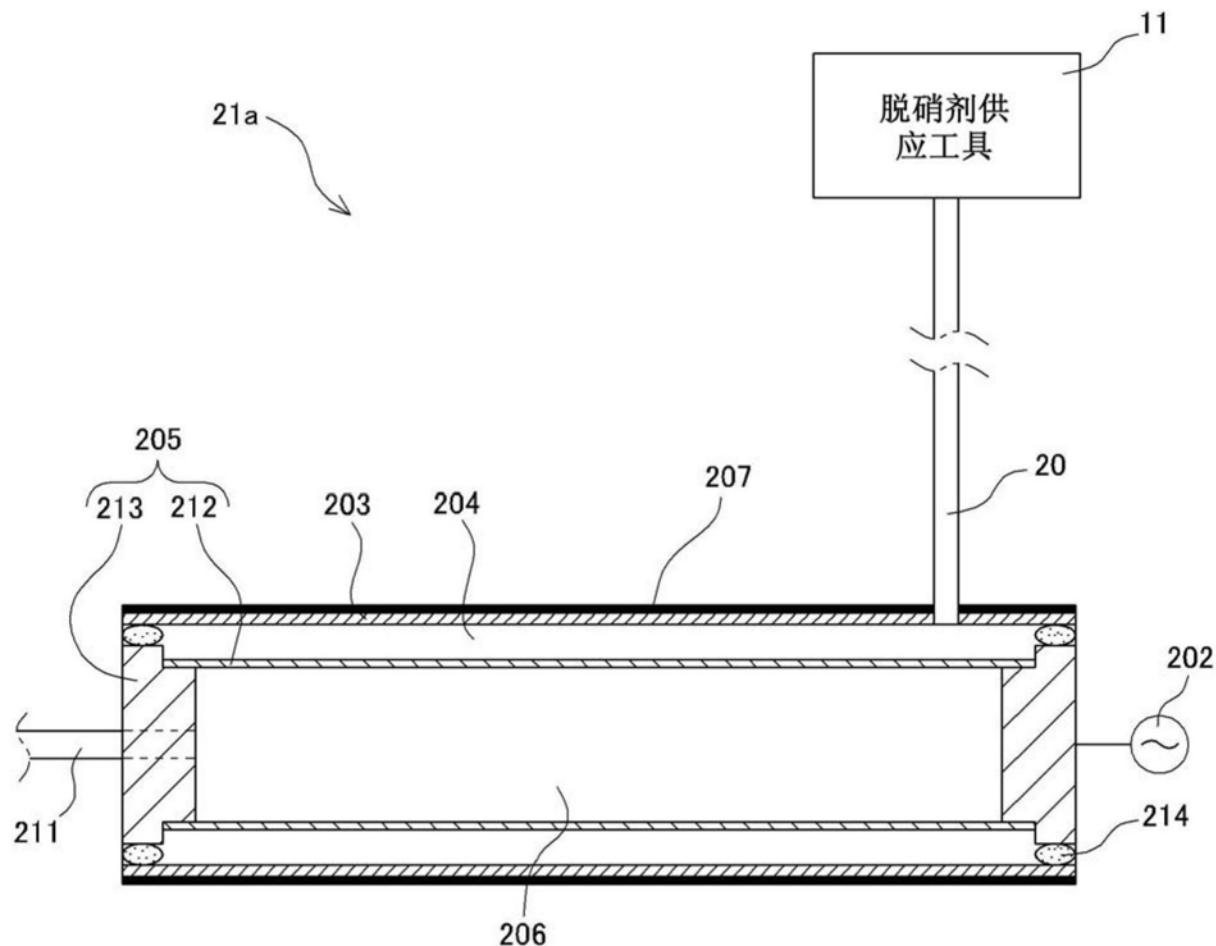


图4

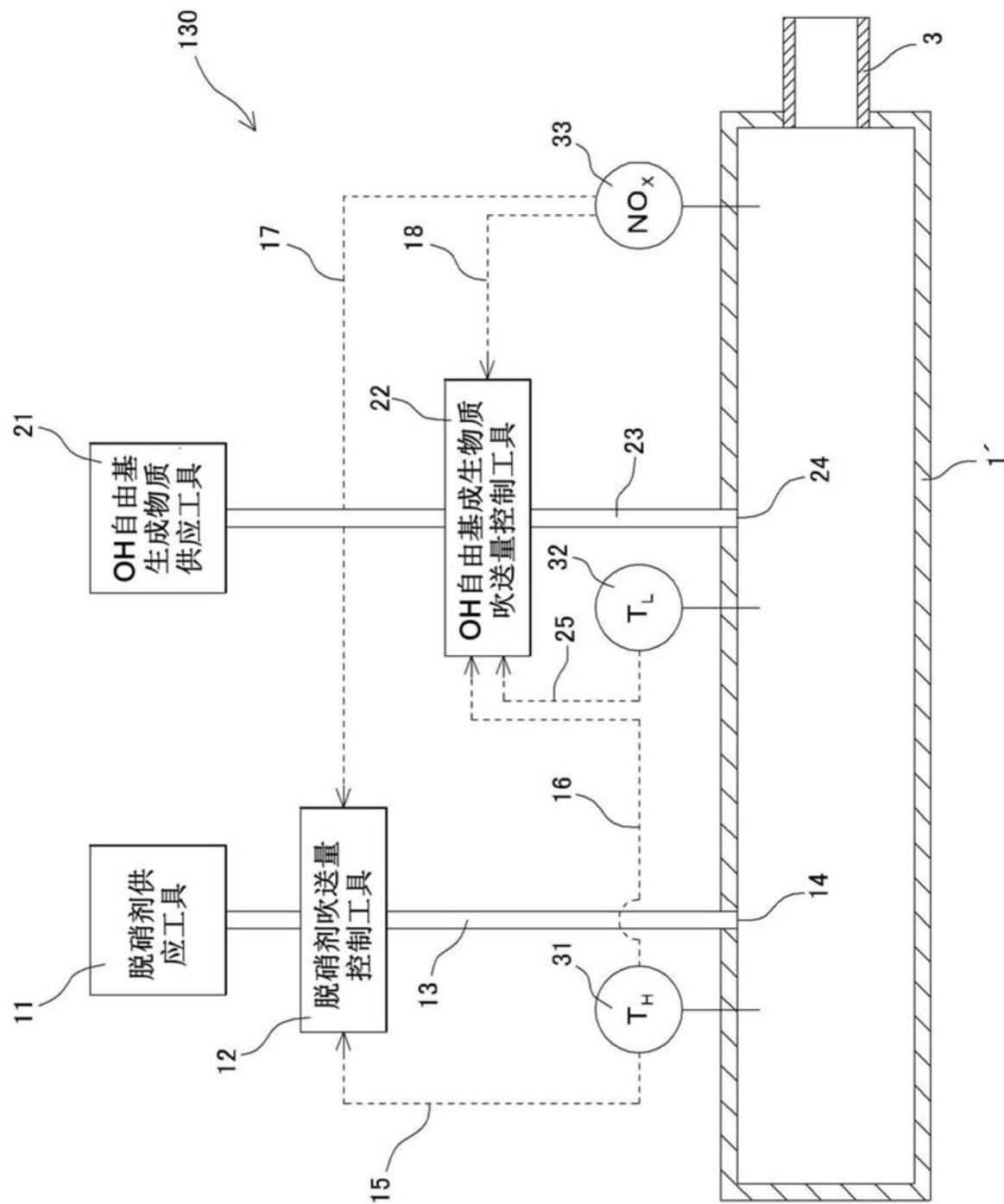


图5

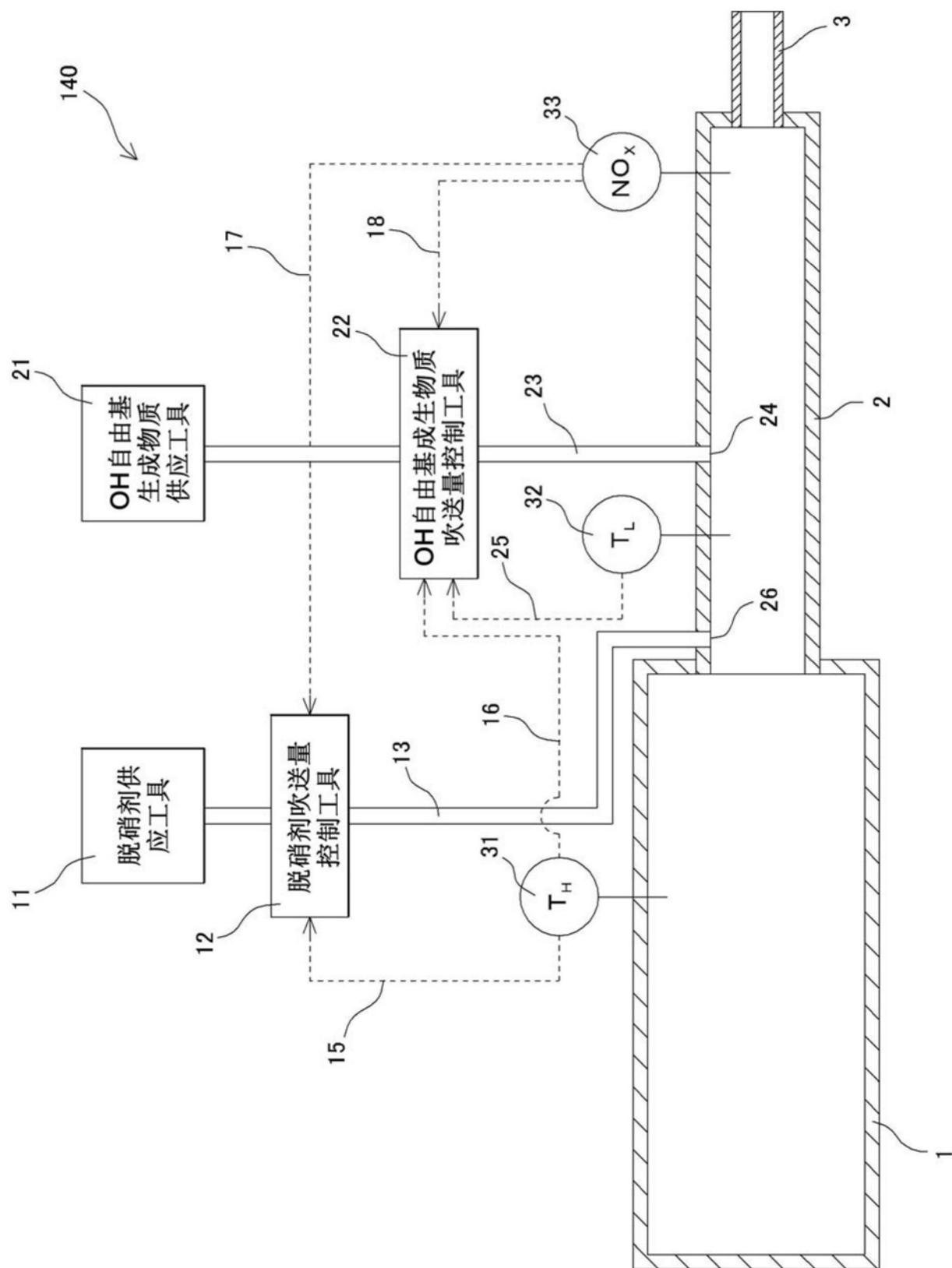


图6

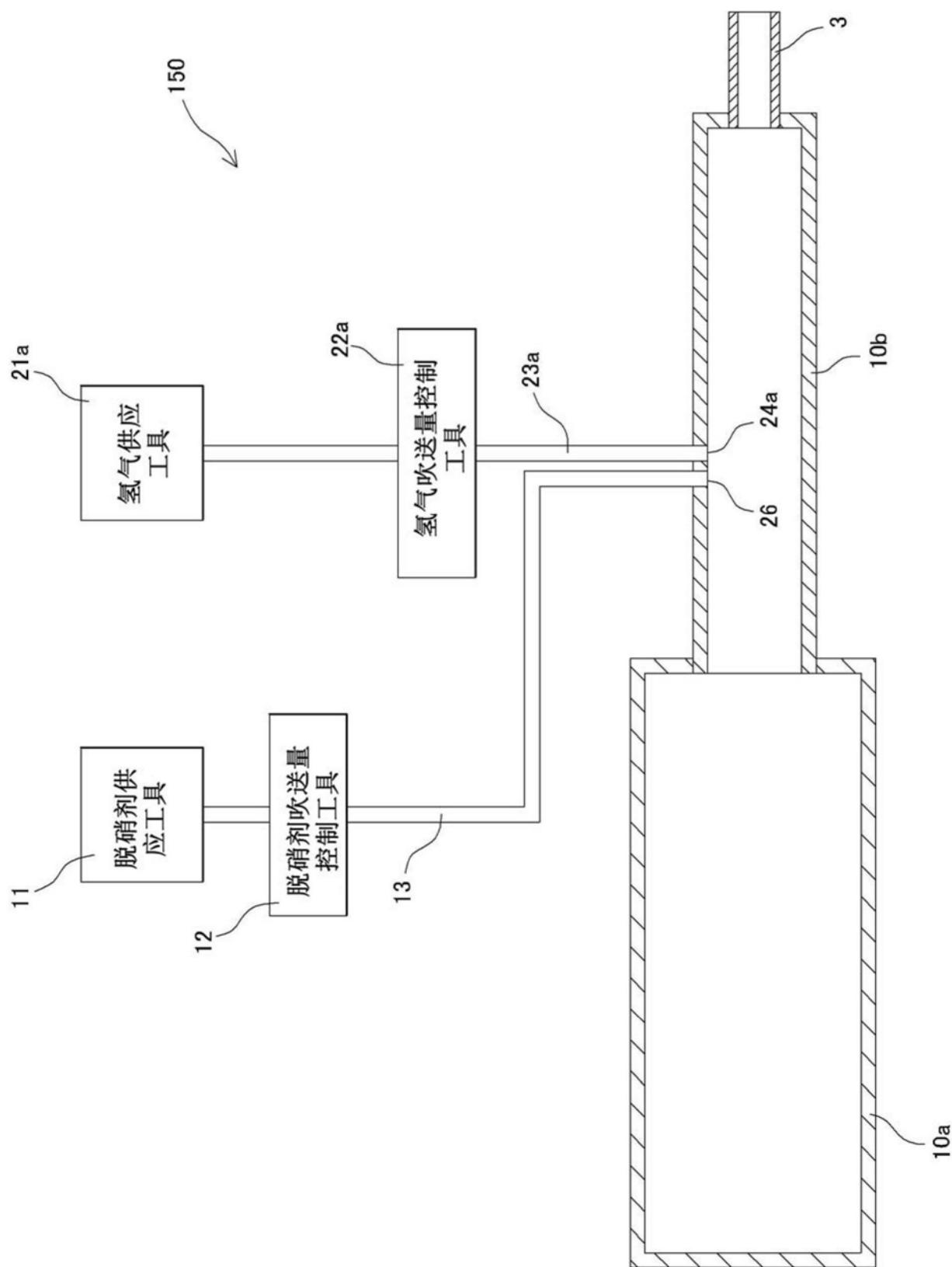


图7

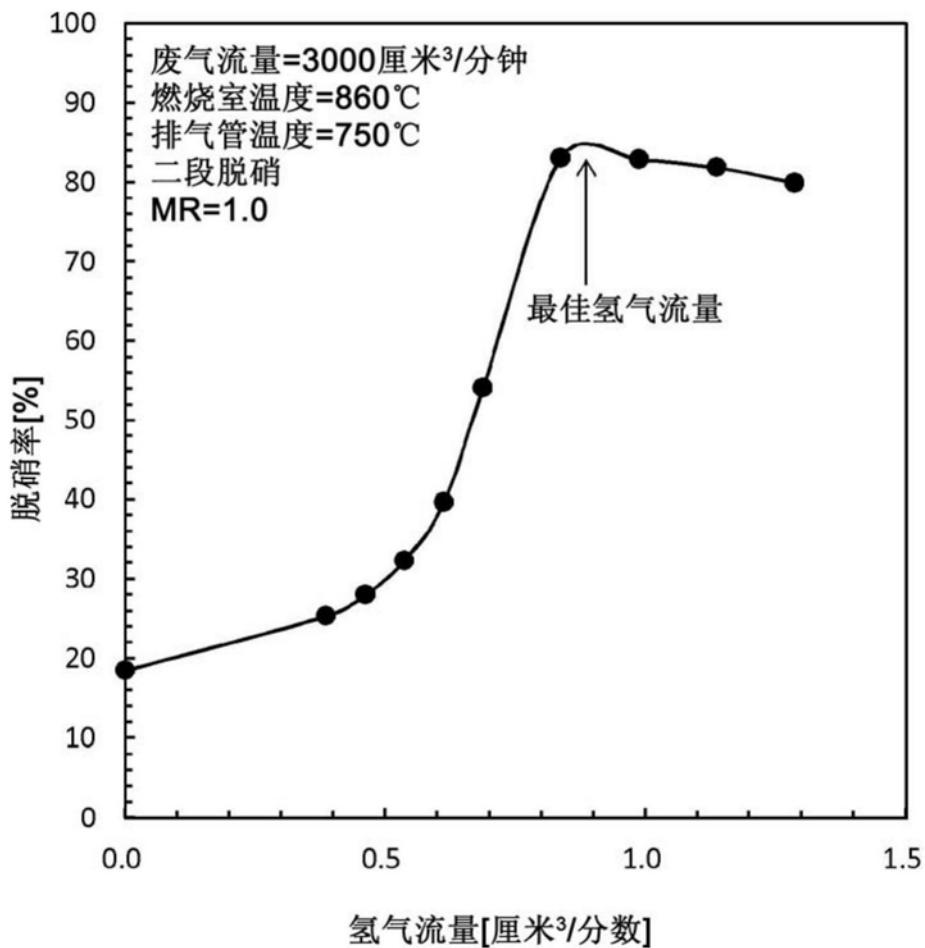


图8

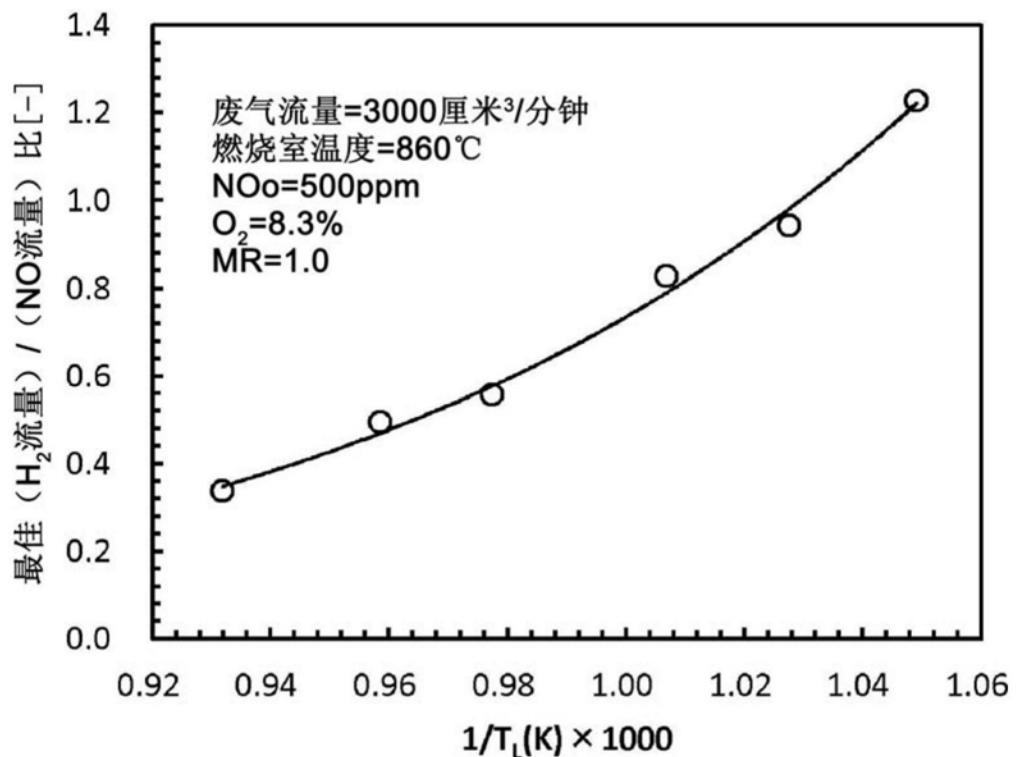


图9

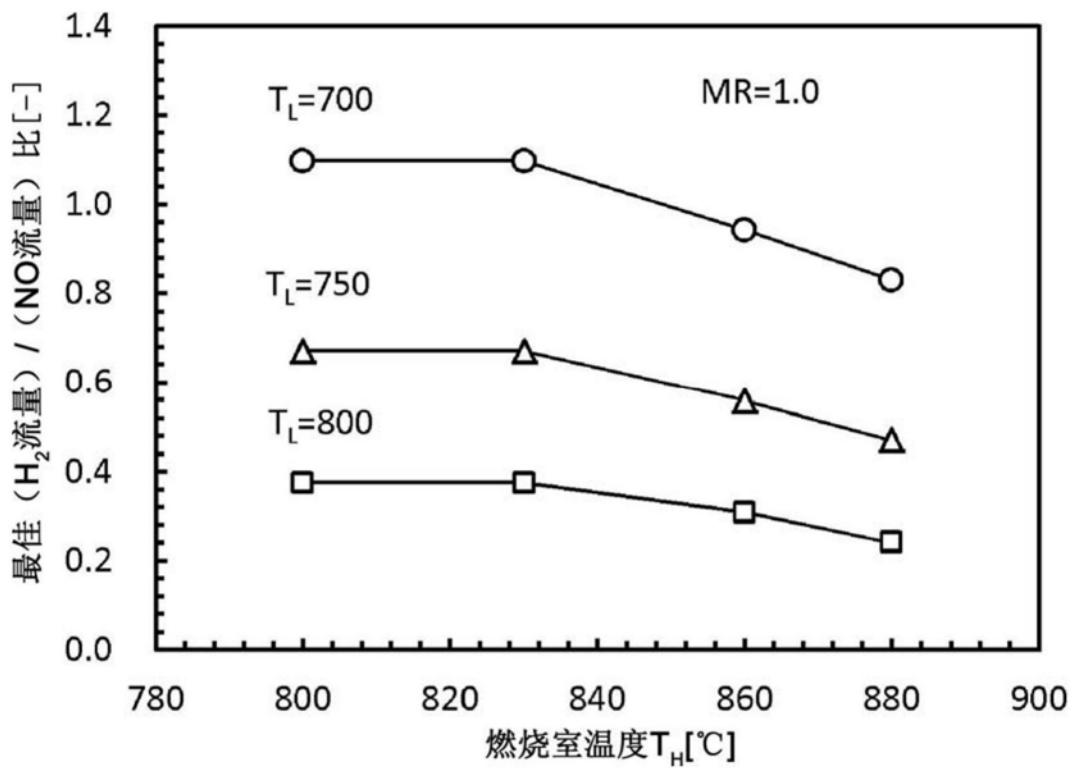


图10

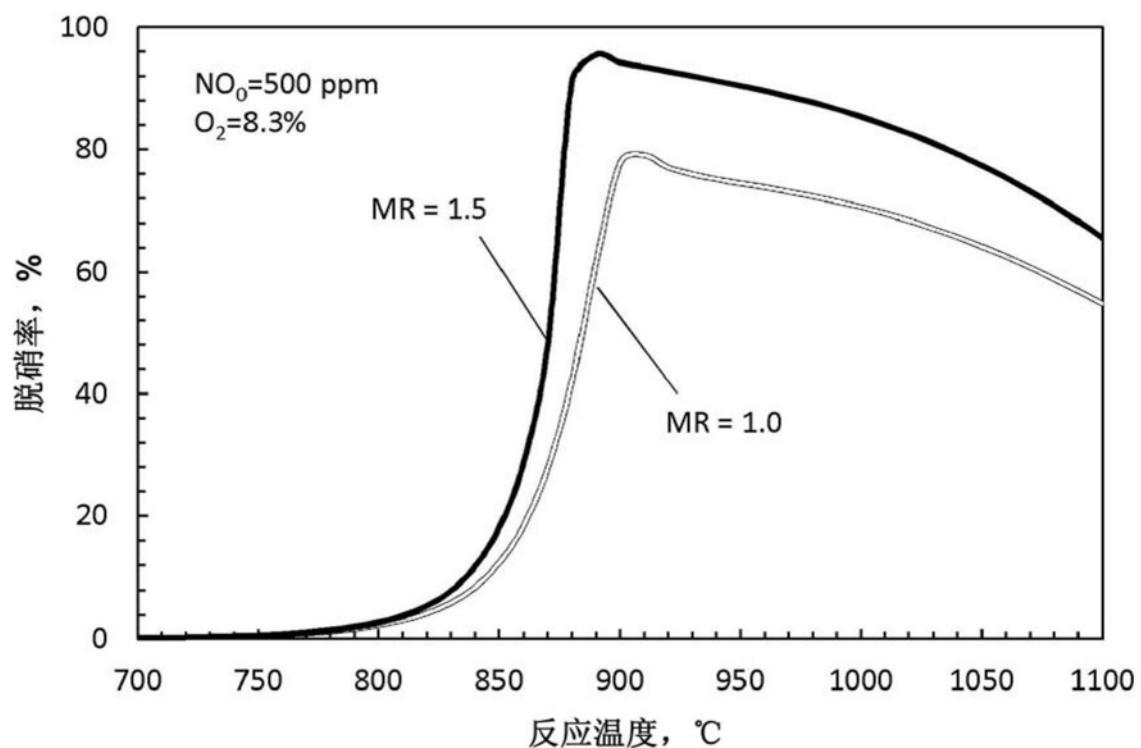


图11

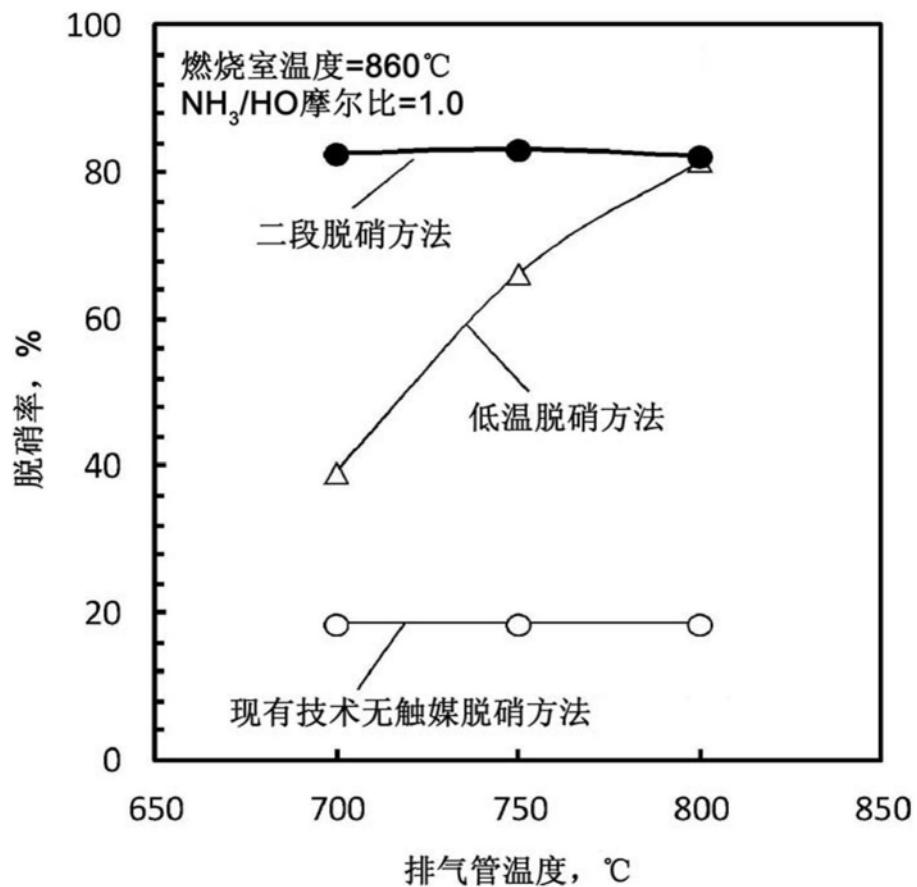


图12