



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0031293
(43) 공개일자 2022년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
F23J 15/00 (2020.01) C05C 3/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
F23J 15/003 (2013.01)
C01B 33/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0113050
(22) 출원일자 2020년09월04일
심사청구일자 2020년09월04일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
황정호
서울특별시 강남구 도곡로13길 19, 102동 901호
(역삼동, 역삼동 롯데캐슬 노블)
류태우
서울특별시 관악구 성현로 80, 102동 502호 (봉천동, 관악드림타운아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한)아이시스

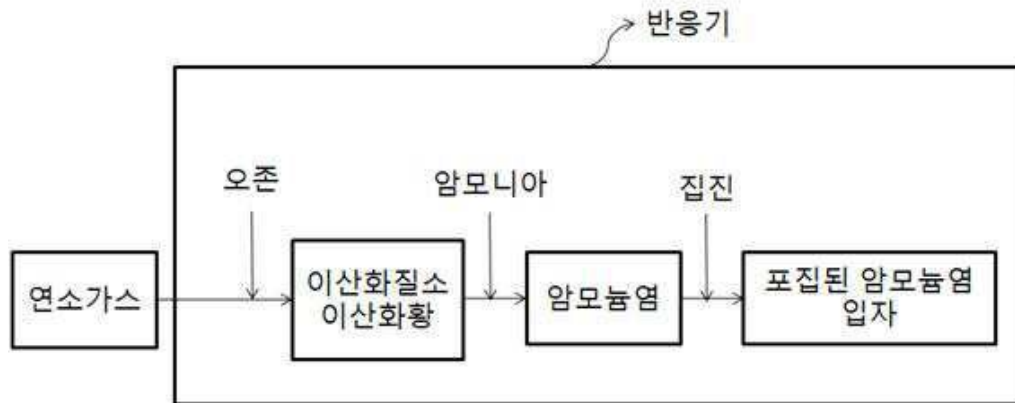
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 연소가스 처리방법

(57) 요약

본 발명은 연소가스 처리방법 관한 것으로, 하나의 반응기로 유입된 연소가스의 질소산화물 및 황산화물을 암모늄염으로 입자화하여 집진함으로써 설치비용 및 면적이 최소화할 수 있고, 대기오염 물질의 배출을 최소화하면서 상기 입자화된 암모늄염으로 비료 제조에 활용하여 토양의 산성화를 방지하는 동시에 토양의 비옥도를 향상시킬 수 있는 방법을 구성할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 39/26 (2013.01)

C05C 3/00 (2013.01)

F23J 2215/101 (2013.01)

F23J 2215/20 (2013.01)

(72) 발명자

최현식

서울특별시 영등포구 양평로21나길 12, 202호 (양평동5가, 위너스하임)

강명수

서울특별시 서대문구 연희로 102, 402호 (연희동, 아농스오피스텔)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168083
과제번호	20181110200170
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	청정화력핵심기술개발(R&D)
연구과제명	석탄화력발전소 배출 산성가스 및 미세먼지 처리 핵심 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국기계연구원
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (S1) 반응기에 황산화물 및 질소산화물을 포함하는 연소가스 및 오존(O_3)을 유입시키는 단계;
- (S2) 상기 반응기에 암모니아(NH_3) 가스를 주입하여 암모늄염을 형성시키는 단계;
- (S3) 상기 반응기에서 상기 암모늄염을 방전하여 하전시키는 단계; 및
- (S4) 상기 반응기에서 하전된 암모늄염을 전기 집진하는 단계;를 포함하는, 연소가스 처리방법.

청구항 2

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (S3) 단계는 $170^{\circ}C$ 내지 $220^{\circ}C$ 에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 연소가스 처리방법.

청구항 3

- 제 1 항에 있어서,
- (S5) 집진된 암모늄염에 제올라이트를 혼합하는 단계;
- (S6) 칼륨(K^+), 칼슘(Ca^{2+}) 또는 마그네슘(Mg^{2+}) 중 어느 하나의 양이온을 갖는 질산염, 인산염 또는 황산염 중 어느 하나의 비료성분 염과 상기 (S5) 단계의 제올라이트를 혼합하여 열처리하는 단계; 및
- (S7) 냉각 후 분쇄하는 단계; 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 연소가스 처리방법.

청구항 4

- 제 3 항에 있어서,
- 상기 제올라이트는 모르테나이트(Mordenite) 30 내지 40 중량% 및 클리네프틸로나이트(Clinoptilonite) 30 내지 40 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는, 연소가스 처리방법.

청구항 5

- 제 3 항에 있어서,
- 상기 (S6) 단계에서 가열은 $50^{\circ}C$ 내지 $400^{\circ}C$ 로 수행되는 것을 특징으로 하는, 연소가스 처리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 질소산화물 및 황산화물을 포함하는 연소가스를 처리하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석연료가 연소된 후 배출되는 연소가스에 포함되어 있는 황산화물과 질소산화물은 대기오염 물질로 오랫동안 이들에 대한 제거 기술이 연구, 개발되고 있다. 지금까지 상용화된 탈황법에는 습식 탈황 및 건식 탈황 등이 있으나 2차 오염 물질인 폐수 또는 폐기물이 발생된다거나 제거효율이 높지 않다는 문제가 있다. 탈질법에는 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction)과 선택적 비촉매 환원법(Selective Non Catalytic Reduction) 등이 있으나 비용 및 효율 측면에서 문제가 있다. 현재 개발중인 탈황, 탈질 동시처리 시스템 중 대표적인 것은 전자빔 조사공정(Electron Beam Irradiation Process)과 펄스코로나 방전공정(Plused Corona Discharge Process)이 있다. 전자빔을 이용한 공정은 2차 오염물질을 발생시키지 않는 장점이 있으나, 전자빔 조사과정에서 X선이 발생된다는 문제가 있고, 펄스코로나 방전공정은 전자빔 공정의 장점을 가지고 있으나 공정에 비해 설

치 및 운전비가 높다는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제10-2010-0104173호(2010.09.29.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 이에, 본 발명은 하나의 반응기에서 연소가스의 질소산화물 및 황산화물을 암모늄염으로 입자화하여 집진함으로써 대기오염 물질의 배출을 줄이고, 설비 및 운전비용을 최소화할 수 있으며, 상기 입자화된 암모늄염을 비료 제조에 활용하여 토양의 비옥도를 향상시킬 수 있는 연소가스 처리방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 (S1) 반응기에 황산화물 및 질소산화물을 포함하는 연소가스 및 오존(O_3)을 유입시키는 단계; (S2) 상기 반응기에 암모니아(NH_3) 가스를 주입하여 암모늄염을 형성시키는 단계; (S3) 상기 반응기에서 상기 암모늄염을 방전하여 하전시키는 단계; 및 (S4) 상기 반응기에서 하전된 암모늄염을 전기 집진하는 단계;를 포함하는, 연소가스 처리방법을 제공한다.

발명의 효과

[0006] 본 발명에 따른 연소가스 처리방법은 하나의 반응기에서 질소산화물 및 황산화물을 산화시킨 후 암모늄염으로 입자화하여 집진까지 할 수 있어 설치비용 및 면적대비 질소산화물 및 황산화물 제거효율을 향상시킬 수 있다.

[0007] 또한, 연소가스에 포함된 대기오염 물질인 질소산화물 및 황산화물을 대기 중에 배출하지 않아 대기오염을 최소화할 수 있다.

[0008] 또한, 포집된 암모늄염을 활용하여 비료를 제조할 수 있어 토양의 산성화를 방지하고 토양의 비옥도를 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명의 하나의 구현예에 따른 연소가스로부터 암모늄염을 생성하는 과정을 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 하나의 구현예에 따른 암모늄염을 비료 제조에 활용하는 과정을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하 설명하는 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 이하 설명하는 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 이하 설명하는 기술의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0011] 제1, 제2, A, B 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 해당 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않으며, 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 이하 설명하는 기술의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 및/또는 이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함한다.

[0012] 본 명세서에서 사용되는 용어에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 해석되지 않는 한 복수의 표현을 포함하는 것으로 이해되어야 하고, "포함한다" 등의 용어는 실시된 특징, 개수, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 의미하는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 개수, 단계 동작 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [0013] 도면에 대한 상세한 설명을 하기에 앞서, 본 명세서에서의 구성부들에 대한 구분은 각 구성부가 담당하는 주기능 별로 구분한 것에 불과함을 명확히 하고자 한다. 즉, 이하에서 설명할 2개 이상의 구성부가 하나의 구성부로 합쳐지거나 또는 하나의 구성부가 보다 세분화된 기능별로 2개 이상으로 분화되어 구비될 수도 있다. 그리고 이하에서 설명할 구성부 각각은 자신이 담당하는 주기능 이외에도 다른 구성부가 담당하는 기능 중 일부 또는 전부의 기능을 추가적으로 수행할 수도 있으며, 구성부 각각이 담당하는 주기능 중 일부 기능이 다른 구성부에 의해 전담되어 수행될 수도 있음은 물론이다.
- [0014] 또한, 방법 또는 동작 방법을 수행함에 있어서, 상기 방법을 이루는 각 과정들은 문맥상 명백하게 특정 순서를 기재하지 않은 이상 명기된 순서와 다르게 일어날 수 있다. 즉, 각 과정들은 명기된 순서와 동일하게 일어날 수도 있고 실질적으로 동시에 수행될 수도 있으며 반대의 순서대로 수행될 수도 있다.
- [0016] 본 발명은 하나의 양태로, (S1) 반응기에 황산화물 및 질소산화물을 포함하는 연소가스 및 오존(O_3)을 유입시키는 단계; (S2) 상기 반응기에 암모니아(NH_3) 가스를 주입하여 암모늄염을 형성시키는 단계; (S3) 상기 반응기에서 상기 암모늄염을 방전하여 하전시키는 단계; 및 (S4) 상기 반응기에서 하전된 암모늄염을 전기 집진하는 단계;를 포함하는, 연소가스 처리방법을 제공한다.
- [0017] 본 발명의 하나의 구현예로, 상기 (S3) 단계는 170℃ 내지 220℃에서 수행될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 하나의 구현예로, (S5) 집진된 암모늄염에 제올라이트를 혼합하는 단계; (S6) 칼륨(K^+), 칼슘(Ca^{2+}) 또는 마그네슘(Mg^{2+}) 중 어느 하나의 양이온을 갖는 질산염, 인산염 또는 황산염 중 어느 하나의 비료성분 염과 상기 (S5) 단계의 제올라이트를 혼합하여 열처리하는 단계; 및 (S7) 냉각 후 분쇄하는 단계; 더 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 하나의 구현예로, 상기 제올라이트는 모르데나이트(Mordenite) 30 내지 40 중량% 및 클리네티로나이트(Clinoptilonite) 30 내지 40 중량%로 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 하나의 구현예로, 상기 (S6) 단계에서 가열은 50℃ 내지 400℃로 수행될 수 있다.
- [0022] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기의 구현예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위해 제공되는 것일 뿐, 하기 구현예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [0024] 도 1 및 도 2는 본 발명의 하나의 구현예에 따른 연소가스 처리방법의 단계를 개략적으로 도시한 것이다. 도 1 및 도 2를 참조하여 설명하면, 연소가스는 황산화물(SO_x) 및 질소산화물(NO_x)을 포함하고 있다. 질소산화물(NO_x)은 질소의 산화물에 대한 통칭이다. 이에 제한되는 것은 아니나, 예를 들어 일산화질소(NO), 이산화질소(NO_2) 또는 이들의 이온일 수 있다. 황산화물(SO_x)은 황의 산화물에 대한 통칭이다. 이에 제한되는 것은 아니나, 예를 들어 이산화황(SO_2), 삼산화황(SO_3) 또는 이들의 이온일 수 있다. 특히 일산화질소(NO)는 반응성이 낮아 반응성이 높은 이산화질소(NO_2)로 산화시킬 필요가 있다. 이를 위해 반응기에 오존을 주입하여 일산화질소(NO)를 이산화질소(NO_2)로 산화시킬 수 있다. 상기 산화반응은 상온 내지 500℃에서 산화망간계 촉매를 이용하여 수행할 수도 있다. 상기 산화망간계 촉매는 과망간산칼륨($KMnO_4$) 수용액에 담체를 함침시키고, 상기 함침된 담체를 상기 수용액으로부터 분리하여 건조시킨 후 상기 건조된 담체를 소성하여 얻어질 수 있다. 상기 산화망간계 촉매는 상기 과망간산칼륨($KMnO_4$) 수용액에 구리(Cu), 은(Ag), 크롬(Cr), 아연(Zn), 란타넘(La), 세륨(Ce) 또는 네오뮴(Nd) 중에서 선택된 어느 하나 이상의 금속의 질산염을 첨가하여 형성될 수 있다. 상기 촉매를 오존과 동시에 이용하여 일산화질소(NO)를 이산화질소(NO_2)로 빠르게 산화시킬 수 있다.
- [0025] 오존을 주입하기 이전에 연소가스에서 수분 함량이 0.1% 내지 1.0%가 되도록 수분을 제거하는 것이 바람직하다. 상기 수분 제거는 이에 제한되는 것은 아니나, 예를 들어, 실리카겔 또는 건조기 등의 장치를 활용할 수 있다. 연소가스에 함유된 수분을 제거하는 과정을 통해 한 질소산화물 및 황산화물의 처리시 원활한 촉매 성능을 보장

할 수 있다.

- [0026] 상기 오존은 이에 제한되는 것은 아니나, 예를 들어, 자외선램프, 무성방전 및 저온 플라즈마 등의 오존발생기를 활용하여 생성할 수 있다.
- [0027] 일산화질소(NO)를 이산화질소(NO_2)로 전환 후 상기 반응기에 암모니아(NH_3)가스를 유입시켜 암모늄염을 형성시킬 수 있다. 이때 pH가 너무 낮으면 질산 암모늄이 분해될 수 있으므로 pH는 5.0 내지 7.0의 범위내인 것이 바람직하다. 상기 암모늄염은 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 및 질산암모늄(NH_4NO_3)일 수 있다. 이산화질소(NO_2) 및 이산화황(SO_2)를 포함하는 연소가스는 암모니아(NH_3)와 반응하여 고체 입자인 암모늄염을 형성할 수 있다. 상기 암모니아를 공급하기 위해 암모니아 공급장치(미도시)를 구비할 수 있다. 상기 암모니아 공급장치는 암모니아를 안전하고 안정적으로 공급할 수 있도록 한다. 상기 암모니아는 질소산화물과 오존이 소정의 온도로 유지된 상태에서 유입되는 것이 바람직하다. 상기 소정의 온도는 지나치게 고온이면 질산암모늄이 분해될 수 있으므로 110℃ 내지 250℃인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 170℃ 내지 220℃ 일 수 있다. 또한, 상기 암모니아는 이산화질소의 농도가 안정적인 상태로 유지된 시점에 유입시키는 것이 바람직하다.
- [0028] 상기 반응기는 상기 암모늄염 입자를 포집하기 위해 전기 집진장치를 구비할 수 있다. 상기 전기 집진장치는 하전부와 집진부를 구비할 수 있다. 상기 하전부에 암모늄염이 형성된 연소가스가 유입되면 상기 연소가스 내의 암모늄염은 상기 하전부의 음전극 및 양전극과 코로나 방전을 일으켜 양전하 또는 음전하로 하전될 수 있다. 상기 집진부는 음극집진판과 양극집진판을 구비하고 있다. 상기 음극집진판과 양극집진판 사이에는 전기장이 형성되어 양전하로 하전된 암모늄염은 음극집진판으로 이동하고, 음전하로 하전된 암모늄염은 양극집진판으로 이동하여 포집될 수 있다.
- [0029] 포집된 암모늄염을 이용하여 제올라이트 비료를 만들 수 있다. 상기 비료는 제올라이트를 암모늄염과 혼합하여 나트륨 이온을 암모늄 이온으로 치환시키는 단계, 암모늄 이온이 담지된 제올라이트를 비료성분 염과 혼합 후 가열하여 비료성분이 공극으로 유입된 제올라이트를 형성하는 단계, 냉각 후 분쇄하는 단계를 통해 만들 수 있다.
- [0030] 상기 제올라이트는 나트륨(Na)을 다량 담지하고 있는 모데나이트(Modernite, $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_4\text{O}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) 및 클리노프티로라이트(Clinoptilolite, $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_3\text{O}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)를 포함하는 천연 제올라이트를 활용하는 것이 바람직하다. 상기 제올라이트는 모데나이트 30 내지 40 중량% 및 클리노프티로라이트 30 내지 40 중량%로 포함하는 것일 수 있다. 상기 모데나이트 및 클리노프티로라이트는 나트륨을 다량 담지하고 있어 장기적으로 토양에 나트륨이 축적되어 식물에 나트륨 과다로 인한 부작용이 우려될 수 있다. 따라서 상기 나트륨을 암모늄이온으로 치환하여 상기의 부작용을 해결할 수 있다. 상기 제올라이트에 담지된 나트륨 이온을 제거하기 위해 상기 나트륨 이온보다 이온화 경향이 큰 암모늄 이온으로 치환되도록 암모늄염과 제올라이트를 혼합할 수 있다. 나트륨 이온을 암모늄 이온으로 교환하기 위해서, 암모늄염을 질산암모늄 및 황산암모늄 수용액으로 만든 후 제올라이트를 연속적으로 수 회 및 50℃ 내지 200℃ 온도 범위에서 상기 수용액과 혼합 및 교환할 수 있다. 이 경우 나트륨 이온에 비해 과량의 암모늄염으로 처리되어야 한다. 상기 이온 교환 단계 이후 고체의 제올라이트는 물로 세척될 수 있다.
- [0031] 상기 암모늄 이온이 담지된 제올라이트는 비료성분인 염의 존재하에 열을 가하면 탈수현상이 일어나면서 상기 비료성분이 제올라이트 공극내부로 유입될 수 있다. 이러한 비료성분의 유입은 용융된 염의 형태로만 가능하므로 비료성분의 용융개시점 이상의 온도, 바람직하게는 비료성분의 용융점보다 약간 더 높은 온도에서 실시할 수 있다. 즉, 활용하는 비료성분의 종류에 따라 달라지지만 바람직하게는 50℃ 내지 400℃ 이하의 온도에서 실시한다. 온도가 400℃를 초과하여 높아지게 되면 열에 의한 분해가 일어날 가능성이 있어 바람직하지 않다. 열처리하는 염의 도입이 이루어질 수 있는 충분한 시간이 필요하므로 1시간 내지 20시간 동안 할 수 있다. 사용하는 제올라이트와 중성염 형태의 비료성분의 혼합비는, 1:0.5 내지 5의 범위에서 비료의 사용목적, 비료성분 또는 제올라이트의 종류에 따라 적정한 비율로 사용한다. 상기 범위보다 중성염의 양이 너무 적으면 비료의 효과를 제대로 발휘할 수 없고, 상기 범위보다 많이 사용하면 제올라이트에 도입할 수 있는 한계를 벗어나기 때문에 초과된 분량은 비료성분의 도입이 이루어진다고 볼 수 없다.
- [0032] 용융상태의 염이 제올라이트의 공극 내부로 유입되기 때문에, 염의 양이온이 하전적으로 공극 내부에 흡착되는 종래의 이온교환법에 의하는 경우보다 제올라이트 내의 비료성분의 보유량이 이론상 부피의 50%까지 크게 향상되며, 음이온 성분도 도입할 수 있다는 장점이 있다.

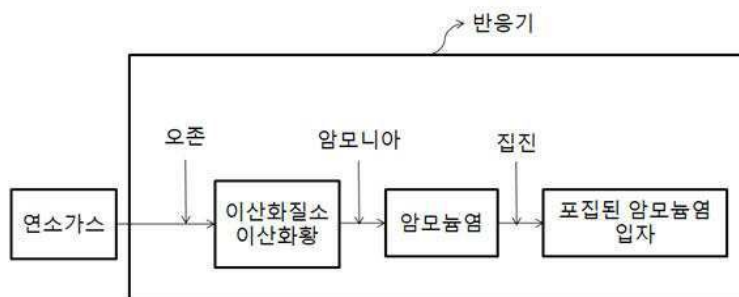
[0033] 중성염 형태의 비료성분으로는, 칼륨(K^+), 칼슘(Ca^{2+}), 암모늄(NH_4^+) 또는 마그네슘(Mg^{2+})과 같은 양이온을 갖는 질산염, 인산염 또는 황산염 등일 수 있다.

[0034] 하나의 구체적인 구현예로, 암모늄 이온이 담지된 제올라이트에 KNO_3 와 NH_4NO_3 의 비료성분을 중량비로 각각 5:3.5:1.5의 비율로 혼합하여 교반한 뒤, $200 \pm 10^\circ C$ 의 온도로 4시간 열처리하여 슬러리 형태의 비료성분이 담지된 제올라이트의 슬러리를 얻은 다음, 상기 슬러리를 냉각하고 분쇄하여 제올라이트 비료를 제조할 수 있다.

[0036] 이상 실시예를 통해 본 기술을 설명하였으나, 본 기술은 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 실시예는 본 기술의 취지 및 범위를 벗어나지 않고 수정되거나 변경될 수 있으며, 본 기술분야의 통상의 기술자는 이러한 수정과 변경도 본 기술에 속하는 것임을 알 수 있을 것이다.

도면

도면1



도면2

