



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0119775
 (43) 공개일자 2009년11월19일

(51) Int. Cl.
B01D 53/56 (2006.01) *B01D 53/74* (2006.01)
B01D 53/77 (2006.01) *F01N 3/08* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7019454
 (22) 출원일자 2008년02월15일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2009년09월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/052558
 (87) 국제공개번호 WO 2008/102708
 국제공개일자 2008년08월28일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2007-041449 2007년02월21일 일본(JP)

(71) 출원인
 고리츠다가쿠호정 오사카후리츠다가쿠
 일본 오사카후 사카이시 나카쿠 가쿠엔초 1방 1고
 도꾸리쓰교세이호정 가가꾸 기쥬쓰 신포 기포
 일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고
 (72) 발명자
 구로키 도모유키
 일본 오사카후 5998231 사카이시 나카쿠 가쿠엔초
 1-1 고리츠다가쿠호정 오사카후리츠다가쿠
 오쿠보 마사아키
 일본 오사카후 5998231 사카이시 나카쿠 가쿠엔초
 1-1 고리츠다가쿠호정 오사카후리츠다가쿠
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이은선, 최규팔

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 배기 가스의 처리 방법 및 처리 장치

(57) 요약

환원반응 영역 및 산화반응 영역을 구비한 습식 반응기 내를 순환하는 환원제 수용액과 알칼리 수용액의 혼합액의 pH 저하와 ORP 상승을 억제하고, 그 혼합 수용액의 열화를 방지할 수 있어, 장시간에 걸쳐서 연속 운전 가능한 배기 가스의 처리 방법 및 처리 장치를 제공한다. 습식 반응기 내를 순환 할 환원제 수용액과 알칼리 수용액의 혼합 수용액의 ORP 및 pH를 측정하고, 그 혼합 수용액의 ORP 및 pH를 소정 범위로 유지하도록, 필요에 따라서, 신선한 환원제 수용액 및 알칼리 수용액을 습식 반응기의 하부에 설치된 저장부에 보충하는 것에 의해 상기의 과제를 해결한다.

(72) 발명자

야마모토 도시아키

일본 오사카후 5998231 사카이시 나카쿠 가쿠엔초
1-1 고리츠다가쿠호정 오사카후리츠다가쿠

후지시마 히데카츠

일본 효고켄 6540072 고베시 스마쿠 치모리초
1-5-12

오츠카 게이이치

일본 오사카후 5610826 도요나카시 시마에초
1-3-29 가부시키가이샤 다카오 텍코쵸

특허청구의 범위

청구항 1

산화반응 영역 및 환원반응 영역을 구비한 습식 반응기의 산화반응 영역에, 대기압 저온 비평형 방전 플라즈마 반응에 의해 공기로부터 생성된 래디컬 가스, 및 질소 산화물을 함유하는 배기 가스를 공급하고, 배기 가스 중의 질소 산화물과 래디컬 가스를 반응시켜서 질소 산화물을 NO₂로 산화시키고, 이 NO₂를 함유하는 산화 가스를 환원반응 영역에 도입된 환원제 수용액 및 알칼리 수용액으로 이루어진 혼합 수용액과 접촉시켜서 상기 산화 가스 중의 NO₂를 질소 가스(N₂)로 환원시키고, 그 질소 가스를 대기 중에 방출하는 공정,

환원반응 영역에 도입되는 상기 혼합 수용액의 pH 및 산화환원 전위(ORP)를 소정의 범위로 유지하도록, 혼합 수용액의 pH 및 ORP를 측정하고, 그 결과에 의거하여 습식 반응기의 하부에 설치된 혼합 수용액 저장부에 환원제 수용액 및 알칼리 수용액을 보충하는 공정, 및

상기 혼합 수용액 저장부로부터 환원반응 영역에 상기의 혼합 수용액을 순환시키는 공정을 함유하는 것을 특징으로 하는 배기 가스의 처리 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 래디컬 가스 및 배기 가스가 각각 산화반응 영역으로 공급되는 처리 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 래디컬 가스 및 배기 가스가 합쳐져서 산화반응 영역으로 공급되는 처리 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 대기압 저온 비평형 방전 플라즈마 반응이 무성 방전방식의 오조나이저를 사용하여, 인가 전압이 실질적으로 10kV, 주파수가 0.42 내지 6.82 kHz의 범위에서 수행되는 처리 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 환원제 수용액이 아황산나트륨, 황화나트륨 및 티오황산나트륨으로부터 선택되는 무기 황 함유 환원제를 함유하고, 알칼리 수용액이 수산화나트륨, 수산화칼슘 및 수산화칼륨으로부터 선택되는 알칼리금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물을 포함하는 처리 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 환원반응 영역에 도입되는 혼합 수용액의 pH가 6 내지 10이고, ORP가 -50 내지 100 mV인 처리 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 환원반응 영역에 도입되는 상기 혼합 수용액의 pH가 8 내지 9이고, ORP가 -50 내지 0 mV인 처리 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 습식 반응기가 탑식 반응기 또는 칼럼식 반응기인 처리 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 배기 가스가 노통 연관식 보일러로부터 배출된 배기 가스 또는 디젤 엔진으로부터 배출된 배기 가스인 처리 방법.

청구항 10

산화반응 영역 및 환원반응 영역을 구비한 습식 반응기;

이 습식 반응기의 하부에 설치된 혼합 수용액 저장부;

공기로부터 래디컬 가스를 생성하는 대기압 저온 비평형 방전 플라즈마 반응부;

생성된 래디컬 가스를 산화반응 영역에 공급하는 래디컬 가스 공급라인;

질소 산화물을 함유하는 배기 가스를 산화반응 영역에 공급하는 배기 가스 공급라인;

환원제 수용액 및 알칼리 수용액으로 이루어진 혼합 수용액을 순환시켜서 환원반응 영역에 도입하는 혼합 수용액 순환라인;

혼합 수용액 순환라인으로부터 분기되어 혼합 수용액 저장부에 이르는 경로에 설치된 pH 계량기 및 ORP 계량기; 및

pH 계량기 및 ORP 계량기의 하류측의 상기 경로에 각각 접속된 환원제 수용액 탱크로부터의 환원제 수용액 보충라인 및 알칼리 수용액 탱크로부터의 알칼리 수용액 보충라인을 구비하고,

환원 반응 영역에 도입되는 환원제 수용액 및 알칼리 수용액으로 이루어진 혼합 수용액의 pH 및 ORP가 소정 범위가 되도록, 환원제 수용액 및 알칼리 수용액이 수용액 보충라인으로부터 혼합 수용액 저장부로 보충되는 것을 특징으로 하는 배기 가스의 처리 장치.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 대기압 저온 비평형 방전 플라즈마 반응부가 무성 방전방식의 오존나이저인 처리 장치.

청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 습식 반응기가 탑식 반응기 또는 칼럼식 반응기인 처리 장치.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 배기 가스의 처리 방법 및 그 방법에 사용되는 처리 장치에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 배기 가스 중에 함유된 질소 산화물을 효율적으로 정화하는 동시에, 배기 가스의 처리시 부산물, 예를 들면, N_2O , HNO_2 , HNO_3 , NO_3^- , CO 등의 생성을 억제할 수 있는 처리 방법 및 그 방법에 사용되는 처리 장치에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 발전소, 디젤 엔진 및 보일러 등으로 대표되는 에너지의 공급 및 소비에 동반해서, 일산화질소(NO)나 이산화질소(NO_2) 등의 질소 산화물이 배출된다.
- <3> 환경 중에 배출된 질소 산화물은 광화학 스모그 등의 원인이 되고, 대도시에서의 환경문제의 중요 과제로서 그 대책이 검토되고 있다. 최근, 특히 문제가 되고 있는 지구 온난화의 원인으로서는도 주목받고 있다.
- <4> 질소 산화물을 저감시키는 방법으로서, 연소 방식, 촉매 방식, 선택적 촉매환원 방식(SCR), 암모니아 분사방식 등이 알려져 있다. 또, 최근에는 상기 촉매 방식이나 비열 플라즈마, 전자빔 등의 기술을 결합해서 질소 산화물을 저감시키는 방법이나 기타 플라즈마, 전자빔 방식과 암모니아, 과산화 수소 및 염화칼슘 등의 화학물질이나 촉매 등을 사용한 방법과의 조합에 의해, 질소 산화물을 저감시키는 방법이 알려져 있다.
- <5> 그러한 방법 가운데서, 주목을 끌고 있는 것이, 플라즈마·케미컬 하이브리드법이다. 이 방법은 질소 산화물을 함유하는 배기 가스를 정화하는 방법으로서, 공기를 방전 플라즈마 반응기에 공급하여 래디컬 가스를 생성시키고, 이 래디컬 가스를 산화반응 영역에 공급하고, 상기 배기 가스를 상기 래디컬 가스 생성라인과 다른 라인으로부터 상기 산화반응 영역에 공급하는 것에 의해, 상기 배기 가스 중의 질소 산화물을 상기 래디컬 가스에 의해 NO_2 를 함유하는 산화 가스로 산화시키고, 이어서, 상기 산화 가스를 Na_2SO_3 , Na_2S 및 $Na_2S_2O_3$ 등의 화합물을 함유하는 환원제 수용액과 환원반응 영역에서 접촉시키는 것에 의해, NO_2 를 질소 가스로 환원하여 정화하는 방법이다(예를 들면, 특허문헌 1 내지 4 참조).
- <6> 플라즈마·케미컬 하이브리드법을 실용화하는데 있어서는 연속처리 조건 하에서도 질소 산화물의 제거 성능을

유지하기 위해서, 케미컬 스크러버에 약액을 계속해서 보충할 필요가 있다. 예를 들면, pH를 11로 유지하고, 산화환원 전위(ORP)를 -50 내지 -250 mV로 제어하고, 환원반응 영역 내로 도입 직전의 순환 처리액에 추가의 환원제 수용액 및 알칼리 수용액을 보충하는 방법이 제안되고 있다(비특허문헌 1).

- <7> ORP는 수용액이 산화 분위기이거나, 환원 분위기인지를 나타내는 지표로서, 이 값이 낮을수록(0 mV 이하) 강한 환원 분위기이다. 값이 커짐에 따라서, 환원 분위기에서 산화 분위기로 이행하고, 100 mV 이상에서는 거의 환원 반응이 일어나지 않게 된다.
- <8> 또, pH 6 이하의 산성 분위기에서는 환원제로서의 Na₂SO₃이 산과 반응해서 낭비되고, 더구나, 유해한 SO₂을 생성하기 때문에, pH6 이상으로 유지할 필요가 있다.
- <9> (특허문헌 1) 국제공개 제05/065805호 팸플릿
- <10> (특허문헌 2) 일본 공개특허공보 제2004-068684호
- <11> (특허문헌 3) 일본 공개특허공보 제2000-117049호
- <12> (특허문헌 4) 일본 공개특허공보 제2000-051653호
- <13> (비특허문헌 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, pp225-230(2002)

발명의 상세한 설명

- <14> 발명이 해결하려고 하는 과제
- <15> 비특허문헌 1의 방법은 뛰어나기는 하지만, 실험실 내에서 수행된 방법으로, 이 실험에서는 이산화탄소(CO₂)를 거의 함유하지 않는 배기 가스가 사용되고 있다. 즉, 이 방법에서는 연소가스 중에 수 %의 농도로 반드시 함유되는 CO₂의 존재가 고려되지 않고 있다.
- <16> 본 발명자들은 보일러 연소기를 사용하고, 환원반응 영역으로 도입 직전의 순환 처리액에 추가의 환원제 수용액 및 알칼리 수용액을 보충하는 비특허문헌 1의 방법에 대해서 시험을 실시하였지만, 이 시험에서는 배기 가스 중에 수 %의 CO₂가 함유되어 있었기 때문에, 수용액의 pH는 즉시 저하되어, 비특허문헌 1에 기재된 바와 같은 pH=11의 조건을 유지하는 것은 어려웠다. 게다가, ORP도 증가되기 때문에, 비특허문헌 1에 기재된 바와 같이 -50 mV 이하로 운전하는 것은 곤란하였다.
- <17> 이것은, 추가적으로 보충된 환원제 수용액과 알칼리 수용액이 CO₂를 함유한 배기 가스와 접촉하고, 환원제 수용액의 산화반응 및 알칼리 수용액과 CO₂와의 반응이 발생하고, 이들의 수용액이 단시간으로 열화되어 버리기 때문에, 추가적으로 보충된 수용액이 순환하고 있는 혼합 수용액의 활성 회복에 기여하지 않았기 때문이라고 생각된다.
- <18> 이 때문에, 질소 산화물의 제거 성능을 유지한 상태에서, 배기 가스를 연속적으로 장시간 처리하는 것은 곤란하였다.
- <19> 그 때문에, 순환 사용되는 혼합 수용액의 pH의 저하 및 ORP의 상승을 억제할 수 있는 것과 같은, 환원제 수용액 및 알칼리 수용액의 공급방법의 확립이 요구되고 있다.
- <20> 과제를 해결하기 위한 수단
- <21> 본 발명은 이러한 사정을 고려해서 이루어진 것으로, 배기 가스의 연속 처리시에 순환시키는 환원제 수용액 및 알칼리 수용액(이하, 이들의 수용액을 합쳐서 단순히 「혼합 수용액」이라고 부르기도 한다)의 pH의 저하 및 ORP의 상승을 억제하고, 혼합 수용액의 열화를 방지할 수 있는 환원제 수용액 및 알칼리 수용액의 보충방법을 채용한 처리 방법(이하, 단순히 「처리 방법」이라고 부르기도 한다), 및 그 처리 방법에 사용되는 배기 가스의 처리 장치(이하, 단순히 「처리 장치」라고 부르기도 한다)를 제공하는 것이다.
- <22> 즉, 본 발명의 처리 방법은 산화반응 영역 및 환원반응 영역을 구비한 습식 반응기의 산화반응 영역에, 대기압 저온 비평형 방전 플라즈마(이하, 「저온 비평형 플라즈마」라고 한다) 반응에 의해 공기로부터 생성된 래디컬 가스, 및 질소 산화물을 함유하는 배기 가스를 공급하고, 배기 가스 중의 질소 산화물과 래디컬 가스를 반응시

켜서 질소 산화물을 NO₂로 산화시키고, 이 NO₂를 함유하는 산화 가스를 환원반응 영역에 도입된 혼합 수용액과 접촉시켜서 산화 가스 중의 NO₂를 질소 가스(N₂)로 환원시키고, 그 질소 가스를 대기 중에 방출하는 공정,

- <23> 환원반응 영역에 도입되는 상기 혼합 수용액의 pH 및 ORP를 소정의 범위로 유지하도록, 그 혼합 수용액의 pH 및 ORP를 측정하고, 그 결과에 의거하여 습식 반응기의 하부에 설치된 혼합 수용액 저장부에 환원제 수용액 및 알칼리 수용액을 보충하는 공정, 및
- <24> 상기 저장부로부터 환원반응 영역으로 혼합 수용액을 순환시키는 공정을 포함한다.
- <25> 발명의 효과
- <26> 본 발명의 처리 방법에 의하면, 산화반응 및 환원반응이 수행되는 습식 반응기의 하부에 혼합 수용액의 저장부가 설치되고, 그 저장부에 환원제 수용액 및 알칼리 수용액이 보충되므로, 추가적으로 보충된 상기 수용액이 CO₂를 함유한 배기 가스와 접촉해서 즉시 열화되는 것을 방지할 수 있다.
- <27> 따라서, 추가 보충된 상기 수용액이 순환 사용되는 혼합 수용액의 활성 회복에 기여하고, 연속 처리시에 순환 사용되는 혼합 수용액의 pH의 저하와 ORP의 상승이 억제된다.
- <28> 따라서, 질소 산화물의 제거 성능을 유지하면서, 배기 가스의 처리를 연속해서 장시간 효율적으로 실시할 수 있다.

실시예

- <73> 이하, 본 발명의 처리 장치를 도면에 의거하여 상세하게 설명한다. 또, 이하의 설명에 있어서, 본 발명의 실시 형태에 있어서 동일한 부재에는 동일한 부호를 붙인다.
- <74> 도 1은 본 발명의 하나의 실시형태에 따른 처리 장치의 전체 구성을 나타내는 설명도이고, 도 2는 본 발명의 다른 하나의 실시형태에 따른 처리 장치의 전체 구성을 나타내는 설명도이고, 도 3은 비교대상인 종래의 처리 장치의 전체 구성을 나타내는 설명도이다.
- <75> 우선, 도 1에 나타내는 본 발명의 하나의 실시형태에 따른 처리 장치에 대해서 설명한다.
- <76> 본 발명의 처리 장치는 저온 비평형 방전 플라즈마 반응부로서의 오존나이저(1), 보일러(2), 산화반응 영역(4) 및 환원반응 영역(5)을 구비한 습식 반응기(3), 환원제 수용액 탱크(7), 알칼리 수용액 탱크(8), 습식 반응기(3)의 하부에 설치된 혼합 수용액 저장부(10), 보일러(2)와 산화반응 영역(4)을 연결하는 배기 가스 공급라인(2b), 배기 가스 공급라인(2b)을 통해서 오존나이저(1)와 산화반응 영역(4)을 연결하는 오존 공급라인(1a), 순환펌프(11)을 통해서 저장부(10)와 환원반응 영역(5)의 상부를 연결하는 혼합 수용액 순환라인(9), 순환라인(9)로부터 분기되어 ORP 계량기(12) 및 pH 계량기(13)을 경유하며 또한 그 하류측에서 환원제 수용액 탱크(7)로부터의 환원제 수용액 보충라인(7a) 및 알칼리 수용액 탱크(8)로부터의 알칼리 수용액 보충라인(8a)과 합류해서 저장부(10)에 이르는 수용액 보충라인(14)으로 주로 구성되어 있다.
- <77> 더 상세하게 설명하면, 오존나이저(1)는 저온 비평형 플라즈마에 의해 공기를 처리해서 래디컬 가스의 일종인 오존을 생성시키는 것으로, 생성된 오존가스는 오존나이저(1)의 상부로부터 오존 공급라인(1a)을 통과하여, 보일러(2)로부터의 배기 가스 공급라인(2b)의 도중으로 인도되고, 보일러(2)로부터의 배기 가스와 함께 산화반응 영역(4)으로 인도된다.
- <78> 보일러(2)의 상부에는 배열 회수장치(2a)가 설치되어 있다. 이 배열 회수장치(2a)에서 열이 회수된 후의 질소 산화물 함유 배기 가스는 배기 가스 공급라인(2b)을 통과하여, 그 도중에서 상기의 오존가스와 합쳐져서 산화반응 영역(4)으로 인도된다.
- <79> 습식 반응기(3)는 하부의 산화반응 영역(4) 및 상부의 환원반응 영역(5)으로 구성된 탑식 반응기이고, 산화반응 영역(4)과 환원반응 영역(5)은 하나의 습식 반응기(3; scrubber) 내에 존재하고 있다. 습식 반응기(3)의 상단에는 처리가 완료된 가스의 방출구(15)가 설치되고, 산화반응 영역(4) 아래에는 저장부(10)가 설치되어 있다.
- <80> 환원반응 영역(5)의 상부에는 스프레이(6)가 설치되고, 저장부(10)로부터 순환라인(9)을 통과하여 순환해 온 환원제(예를 들면, Na₂SO₃) 수용액 및 알칼리(예를 들면, NaOH) 수용액의 혼합 수용액이 스프레이(6)로부터 환원반응 영역(5) 내에 분무된다.
- <81> 환원반응 영역(5)의 내부에는 기체와 액체의 접촉 정도를 향상시켜서 환원반응을 촉진시키기 위한 충전재(도시

생략)가 충전되어 있다.

- <82> 환원반응 영역(5)과 산화반응 영역(4)의 경계는, 산화반응 영역(4)에서 발생한 NO₂ 가스를 함유하는 산화 가스를 환원반응 영역(5)으로 통과시키며, 또한 혼합 수용액을 환원반응 영역(5)으로부터 산화반응 영역(4)으로 통과시키기 위한 복수의 통과 구멍을 가지는 구획벽이 설치되어 있다.
- <83> 또, 산화반응 영역(4)과 저장부(10)의 경계는 환원반응 영역(5)로부터 산화반응 영역(4)을 통과해 온 혼합 수용액을 통과시키기 위한 복수의 통과 구멍을 가지는 구획벽이 설치될 수 있다.
- <84> 저장부(10)의 상부에는 수용액 보충라인(14)이 접속되는 동시에, 그 저장부(10)가 혼합 수용액으로 가득 찼을 때를 대비해서, 오버플로우구(도시 생략)가 설치되어 있다. 또, 저장부(10)의 하부에는 혼합 수용액의 순환라인(9)이 접속되어 있다.
- <85> 산화반응 영역(4)으로 도입된 배기 가스 중의 질소 산화물은 동일하게 산화반응 영역(4)에 도입된 오존에 의해 산화되어서 NO₂가 된다.
- <86> 이렇게 하여 산화반응 영역에서 생성한 NO₂를 함유하는 산화 가스는 환원반응 영역(5)으로 들어가고, 스프레이(6)로부터 분무된 혼합 수용액과 접촉해서 환원되어 질소 가스가 되고, 그 질소 가스는 가스 방출구(15)를 통해서 대기 중으로 방출된다.
- <87> 환원반응 영역(5)에서 NO₂를 함유하는 산화 가스와 접촉한 후의 혼합 수용액은 환원반응 영역(5)으로부터 산화반응 영역(4)으로 들어가고, 추가로 산화반응 영역(4)으로부터 저장부(10)로 들어가서, 다음 순환에 대비한다.
- <88> 혼합 수용액 순환부는 순환라인(9) 및 그 도중에 설치된 순환펌프(11)로 이루어져 있으며, 상기 순환라인(9)의 선단은 저장부(10)의 하부에 접속되고, 그 종단은 상기의 스프레이(6)에 접속되어 있다.
- <89> 저장부(10)에 저장된 혼합 수용액은 상기 순환펌프(11)의 구동에 의해, 저장부(10)로부터 순환라인(9), 환원반응 영역(5) 및 산화반응 영역(4)을 거쳐서, 저장부(10)로 되돌아가도록 되어 있다.
- <90> 순환하는 혼합 수용액의 일부는 순환라인(9)으로부터 분기된 경로로 들어 가고, ORP 계량기(12) 및 pH 계량기(13)에 의해 ORP 및 pH가 각각 측정된 후, 수용액 보충라인(14)을 통과하여 다시 저장부(10)로 되돌아 간다. 또, 이 실시형태에서는 ORP 계량기(12)가 상류측에 설치되고, pH 계량기가 하류측에 설치되어 있지만, 이들의 순서는 임의이다.
- <91> ORP 계량기(12) 및 pH 계량기(13)의 하류측의 수용액 보충라인(14)에는 환원제 수용액 보충라인(7a) 및 알칼리 수용액 보충라인(8a)이 각각 접속되어 있다.
- <92> 환원제 수용액 보충라인(7a)의 선단은 환원제(Na₂SO₃) 수용액 탱크(7)에 접속되고, 알칼리 수용액 보충라인(8a)의 선단은 알칼리(NaOH) 수용액 탱크(8)에 접속되어 있다.
- <93> 측정된 혼합 수용액의 ORP 값이 소정값 보다 높을 때에는, 환원제 수용액 보충라인(7a)의 도중에 설치된 송액펌프(도시 생략)를 ON으로 하는 것에 의해, 환원제 수용액이 저장부(10)에 보충된다.
- <94> 마찬가지로, 측정된 혼합 수용액의 pH가 소정값 보다 낮을 때에는, 알칼리 수용액 보충라인(8a)의 도중에 설치된 송액펌프(도시 생략)를 ON으로 하는 것에 의해, 알칼리 수용액이 저장부에 보충된다.
- <95> 이와 같이, 혼합 수용액의 ORP 및 pH를 수시 측정하고, 그 결과에 의거해서 환원제 수용액 및 알칼리 수용액이 적당하게 보충되는 것에 의해, 저장부(10) 내에 저장되는 혼합 수용액의 ORP 및 pH는 소정의 범위로 유지되도록 되어 있다.
- <96> 그 때문에, 습식 반응기(3)를 순환하여 활성이 저하된 혼합 수용액이 저장부(10)로 되돌아 오는데도 불구하고, 저장부(10) 내의 혼합 수용액의 활성은 소정의 범위로 유지된다.
- <97> 이 실시형태에서는 보충되는 환원제 수용액 및 알칼리 수용액이 저장부(10)에 일단 저장되고, 오존가스 및 배기 가스와 접촉하지 않기 때문에, 오존가스에 의한 환원제의 빠른 산화, 및 배기 가스 중에 함유되는 CO₂에 의한 알칼리 수용액의 빠른 열화를 피할 수 있다.
- <98> 도 2에 나타내는 다른 실시예에서는 도 1에 나타내는 바와 같이, 오존가스 공급라인(1a)이 배기 가스 공급라인(2b)의 도중에 접속되지 않고, 오존가스 공급라인(1a) 및 배기 가스 공급라인(2b)이 각각 개별적으로 산화반응

영역(4)으로 직접 인도되고 있다는 점에서, 상기 도 1의 처리 장치와 다르다.

- <99> 이 처리 장치에서는 오존가스 공급라인(1a)이 산화반응 영역(4)으로 직접 인도되고 있기 때문에, 배기 가스의 열에 의한 오존의 활성저하를 억제할 수 있다는 점에서, 도 1에 나타내는 처리 장치보다 바람직하다.
- <100> 상기 이외의 점은 상기의 도 1의 처리 장치와 동일하므로, 상세한 설명을 생략한다.
- <101> 도 3은 비특허문헌 1에 기재되고, 후술하는 시험예에서 비교대상으로 하여 사용된 종래예의 처리 장치의 전체 구성을 나타내는 설명도이다.
- <102> 이 종래예에서는 혼합 수용액의 활성을 회복하기 위해서 추가 보충되는 환원제 수용액 및 알칼리 수용액이 순환 라인(9)에 직접 보충된다는 점에서, 상기의 본 발명의 처리 장치와는 다르다.
- <103> 이 종래예에서는, 환원제 수용액 및 알칼리 수용액이 추가 보충된 후, 곧바로 스프레이(6)로부터 분무되어 배기 가스와 접촉하기 때문에, 환원제의 산화, 및 CO₂에 의한 알칼리의 열화가 일어나게 된다. 그 때문에 추가 보충된 환원제 수용액 및 알칼리 수용액은 순환 사용되는 혼합 수용액의 활성 회복에 기여하지 않고, 혼합 수용액이 서서히 계속해서 열화되게 된다.
- <104> 이 때문에, 종래예에서는 순환 사용되는 수용액의 pH 및 ORP를 질소 산화물의 제거 성능을 유지할 수 있는 소정의 범위로 유지시키는 것이 어려워서, 배기 가스를 장시간에 걸쳐 연속적으로 처리하는데 있어서 큰 장애가 되고 있었다.
- <105> 이에 반해서, 본 발명에 의한 처리 장치에서는 환원제 수용액 및 알칼리 수용액이, 상기한 바와 같이 저장부(10)에 보충되므로, 보충된 수용액이 곧바로 스프레이(6)로부터 분무되어 배기 가스와 접촉하지 않고, 순환 사용되는 혼합 수용액의 활성 회복에 기여하게 된다.
- <106> 따라서, 본 발명의 처리 장치에 의하면, 환원제 수용액 및 알칼리 수용액의 pH 및 ORP를 질소 산화물의 제거 성능을 유지하기 위해서 요구되는 소정의 범위로 유지하면서 순환시킬 수 있게 되어, 질소 산화물을 함유하는 배기 가스의 연속 처리가 가능하게 된다.
- <107> **시험예 1**
- <108> 도 1에 나타내는 본 발명의 처리 장치 및 도 3에 나타내는 비교 대상의 종래의 처리 장치를 사용하여, 과일럿 플랜트 보일러로부터의 배기 가스의 처리시험을 각각 실시하였다.
- <109> 보일러(2)에서 배출된 질소 산화물 함유 배기 가스는 배열 회수장치(2a)를 통과 후 배기 가스 공급라인(2b)을 통과해서 습식 반응기(3)의 산화반응 영역(4)에 도입되었다.
- <110> 한편, 오조나이저(1)에서 생성된 오존을 함유하는 래디컬 가스는 오존 공급라인(1a)로부터 배기 가스 공급라인(2b)으로 인도되고, 배기 가스와 함께 산화반응 영역(4) 내에 도입되었다.
- <111> 저장부(10) 내의 아황산나트륨의 초기농도는 15.75 g/ℓ로 하였다.
- <112> 습식 반응기(3)의 환원반응 영역(5) 내에 도입된 혼합 수용액은 환원반응 영역(5)의 상부 스프레이(6)로부터 분무되어, 환원반응 영역(5) 및 산화반응 영역(4)을 거쳐서, 하부의 저장부(10)로 되돌아가고, 이어서 순환펌프(11)에 의해 순환라인(9)을 거쳐서, 다시 상부 스프레이(6)로 이송된다.
- <113> 처리 장치 내를 순환하는 수용액의 pH 및 ORP는 순환펌프(11)의 하류측에 있어서 순환라인(9)으로부터 분기되어 저장부(10)에 이르는 경로상에서 측정되었다.
- <114> 순환하는 혼합 수용액은 NO₂를 N₂로 환원시키기 위한 아황산나트륨(Na₂SO₃)을 함유하는 환원제 수용액과, pH 조정용 수산화나트륨(NaOH)을 함유하는 알칼리 수용액과의 혼합 수용액이다. 이 혼합 수용액의 pH와 ORP를 제어하기 위해서, 환원제 수용액 탱크(7) 및 알칼리 수용액 탱크(8)로부터 환원제 수용액(농도: 63 g/ℓ)을 1 ℓ/분의 비율로, 또 알칼리 수용액(농도: 10%)을 30 ml/분(5분간 보충, 1분간 정지를 반복)의 비율로 각각 보충하였다.
- <115> 또, 상기의 수용액의 보충에 의해 저장부(10)의 액체 표면은 상승하지만, 그 액체표면은 저장부(10)의 상부에 설치된 오버플로우구(도시 생략)로부터의 배수에 의해 일정하게 유지되었다.
- <116> 이 시험에서는 대량으로 발생하는 노통 연관식 보일러의 배기 가스, 즉 CO₂도 함유하는 배기 가스가 처리되어야 할 가스로서 사용되었다. 배기 가스의 유량을 500 Nm³/시간으로 설정하고, 혼합 수용액의 유량을 4500 ℓ/시간

으로 설정하였다.

<117> 시험결과를 도 4 및 도 5에 나타낸다.

<118> 도 4는 배기 가스 유량이 500 Nm³/시간일 때의 혼합 수용액의 ORP의 변화를 시험개시 후의 경과시간과 함께 나타내는 그래프로서, 본 발명의 처리 장치에서는 ORP의 상승이 억제되고 있음을 알 수 있다.

<119> 도 5는 질소 산화물의 제거율의 변화를 시험개시 후의 경과시간과 함께 나타내는 그래프로서, 본 발명의 처리 장치에서는 제거율의 급격한 저하는 없고, 높은 제거율로 추이하는 경향을 나타내고 있다.

<120> 이들의 결과로부터, 본 발명의 처리 장치에서는 환원제 수용액과 알칼리 수용액을 저장부(10)로 보충하는 것에 의해, 순환하는 혼합 수용액의 ORP의 상승을 억제할 수 있고, 질소 산화물의 제거율의 저하를 방지할 수 있음을 알 수 있다.

<121> **시험예 2**

<122> 도 1에 나타내는 본 발명의 처리 장치, 및 도 3에 나타내는 비교 대상의 종래의 처리 장치를 사용하고, 처리 조건을 다음과 같이 바꾼 것 이외는, 시험예 1을 반복하였다.

<123> 즉, 환원제 수용액(농도: 126 g/l)을 0.6 내지 0.7 l/분의 비율로 보충하고, 알칼리 수용액(농도: 10%)을 15 ml/분의 비율로 보충하였다.

<124> 또, 배기 가스의 유량을 940 내지 960 Nm³/시간으로 설정하고, 혼합 수용액의 유량을 3000 내지 4500 l/시간으로 설정하고, 오존 공급량을 73 g/시간으로 설정하였다.

<125> 시험의 결과를 도 6 및 도 7에 나타낸다.

<126> 도 6은 혼합 수용액의 ORP 및 pH의 변화를 시험개시 후의 경과시간과 함께 나타내는 그래프로서, 본 발명의 처리 장치에서는 ORP의 상승 및 pH의 저하가 억제되고 있음을 알 수 있다.

<127> 도 7은 질소 산화물의 제거량의 변화를 시험개시 후의 경과시간과 함께 나타내는 그래프로서, 이 그래프에 있어서, ○는 본 발명의 처리 장치에 의한 제거량을 나타내고, △은 비교 대상의 종래의 처리 장치에 의한 제거량을 나타낸다.

<128> 종래의 처리 장치에서는 시간경과와 함께 제거량이 저하되고 있지만, 본 발명의 처리 장치에서는 제거량의 급격한 저하는 관찰되지 않고, 높은 제거량으로 추이하고 있는 것을 알 수 있다.

<129> 이들의 결과로부터, 본 발명의 처리 장치에서는 환원제 수용액과 알칼리 수용액을 저장부(10)로 보충하는 것에 의해서, 순환하는 혼합 수용액의 ORP의 상승 및 pH의 저하를 억제할 수 있고, 질소 산화물의 제거량의 저하를 방지할 수 있는 것임을 알 수 있다.

<130> **시험예 3**

<131> 본 발명의 처리 장치를 사용하고, 처리 조건을 다음과 같이 바꾼 것 이외는, 시험예 1을 반복하였다.

<132> 즉, 배기 가스의 유량을 1100 Nm³ 또는 1590 Nm³으로 설정하고, 혼합 수용액의 유량을 5800 l/시간으로 설정하였다.

<133> 결과를 도 8에 나타낸다.

<134> 도 8은 본 발명의 처리 장치에 의한 질소 산화물의 제거율의 변화를 시험개시 후의 경과시간과 함께 나타내는 그래프이다. 배기 가스의 유량이 커져도, 시험개시로부터 20분 경과 이후는 제거율을 거의 일정하게 유지할 수 있었다.

<135> **시험예 4**

<136> 본 발명의 처리 장치를 사용하고, 오존 공급량을 76 g/시간으로 하여 유량 1020 Nm³/시간의 배기 가스를 150분간 처리하였다. 혼합 수용액의 pH를 8로 유지하고, ORP 를 -40 mV로 유지하기 위해서, 환원제 수용액(Na₂SO₃ 농도: 94.5 g/l)을 1.2 l/분의 비율로 보충하고, 알칼리 수용액(NaOH 농도: 10%)을 15 ml/분의 비율로 보충하였다. 순환하는 혼합 수용액의 유량을 4500 l/시간으로 설정하였다. 결과를 도 9에 나타낸다.

<137> **시험예 5**

<138> 배기 가스의 유량을 1430 Nm³/시간으로 하고, 오존 공급량을 110 g/시간으로 설정하여 배기 가스를 180분간 처리하였다. 혼합 수용액의 pH를 8로 유지하고, ORP 를 -50 mV로 유지하기 위해서, 환원제 수용액(Na₂SO₃ 농도: 94.5 g/ℓ)을 1.2 ℓ/분의 비율로 보충하고, 또 알칼리 수용액(NaOH 농도: 10%)을 15 ml/분의 비율 보충하였다. 결과를 도 9에 나타낸다.

<139> 도 9는 시험예 4 및 시험예 5에 있어서의 질소 산화물의 제거율의 추이를 나타내는 그래프로서, △은 배기 가스의 유량이 1020 Nm³/시간(시험예 4)일 때의 제거율을 나타내고, □는 배기 가스의 유량이 1430 Nm³/시간(시험예 5)일 때의 제거율을 나타낸다.

<140> 본 발명의 처리 장치를 사용하는 것에 의해, 배기 가스의 유량이 1020 Nm³/시간인 경우와, 1430 Nm³/시간인 경우 모두 거의 80%의 질소 산화물의 제거율을 유지할 수 있음을 도 9로부터 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

<141> 본 발명의 배기 가스 처리 장치에 의하면, 질소 산화물 외에도 수 %의 탄산가스를 함유하는 실제 배기 가스에 대해서, 플라즈마·케미컬·하이브리드법에 의한 질소 산화물의 제거 처리를 장시간에 걸쳐서 연속하여 효율적으로 실시할 수 있어서 낮은 비용으로 지구 환경의 보전에 공헌할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<29> 도 1은 본 발명의 처리 장치의 하나의 실시형태의 전체 구성을 나타내는 설명도이다.

<30> 도 2는 본 발명의 처리 장치의 다른 하나의 실시형태의 전체 구성을 나타내는 설명도이다.

<31> 도 3은 종래의 처리 장치의 전체 구성을 나타내는 설명도이다.

<32> 도 4는 시험예 1에서 본 발명의 처리 장치를 사용하였을 때의 혼합 수용액의 ORP 추이를 나타내는 그래프이다.

<33> 도 5는 시험예 1에서 본 발명의 처리 장치를 사용하였을 때의 질소 산화물의 제거율 추이를 나타내는 그래프이다.

<34> 도 6은 시험예 2에서, 본 발명의 처리 장치를 사용하였을 때의 혼합 수용액의 ORP 및 pH 추이를 나타내는 그래프로서, ●은 ORP의 추이를 나타내고, ◇은 pH의 추이를 나타낸다.

<35> 도 7은 시험예 2에 있어서의 질소 산화물의 제거량 추이를 나타내는 그래프로서, ○은 본 발명의 처리 장치에 의한 제거량을 나타내고, △은 비교 대상의 종래의 처리 장치에 의한 제거량을 나타낸다.

<36> 도 8은 시험예 3에 있어서의 질소 산화물의 제거율 추이를 나타내는 그래프로서, △은 배기 가스의 유량이 1100 Nm³/시간일 때의 제거율을 나타내고, □는 배기 가스의 유량이 1590 Nm³/시간일 때의 제거율을 나타낸다.

<37> 도 9는 시험예 4 및 5에 있어서의 질소 산화물의 제거율 추이를 나타내는 그래프로서, △은 배기 가스의 유량이 1020 Nm³/시간(시험예 4)일 때의 제거율을 나타내고, □는 배기 가스의 유량이 1430 Nm³/시간(시험예 5)일 때의 제거율을 나타낸다.

<38> <<부호의 간단한 설명>>

- | | |
|-----------------------|----------------|
| <39> 1: 오존나이지 | 1a: 오존 공급라인 |
| <40> 2: 보일러 | 2a: 배열 회수장치 |
| <41> 2b: 배기 가스 공급라인 | 3: 습식 반응기 |
| <42> 4: 산화반응 영역 | 5: 환원반응 영역 |
| <43> 6: 스프레이 | 7: 환원제 수용액 탱크 |
| <44> 7a: 환원제 수용액 보충라인 | 8: 알칼리 수용액 탱크 |
| <45> 8a: 알칼리 수용액 보충라인 | 9: 혼합 수용액 순환라인 |

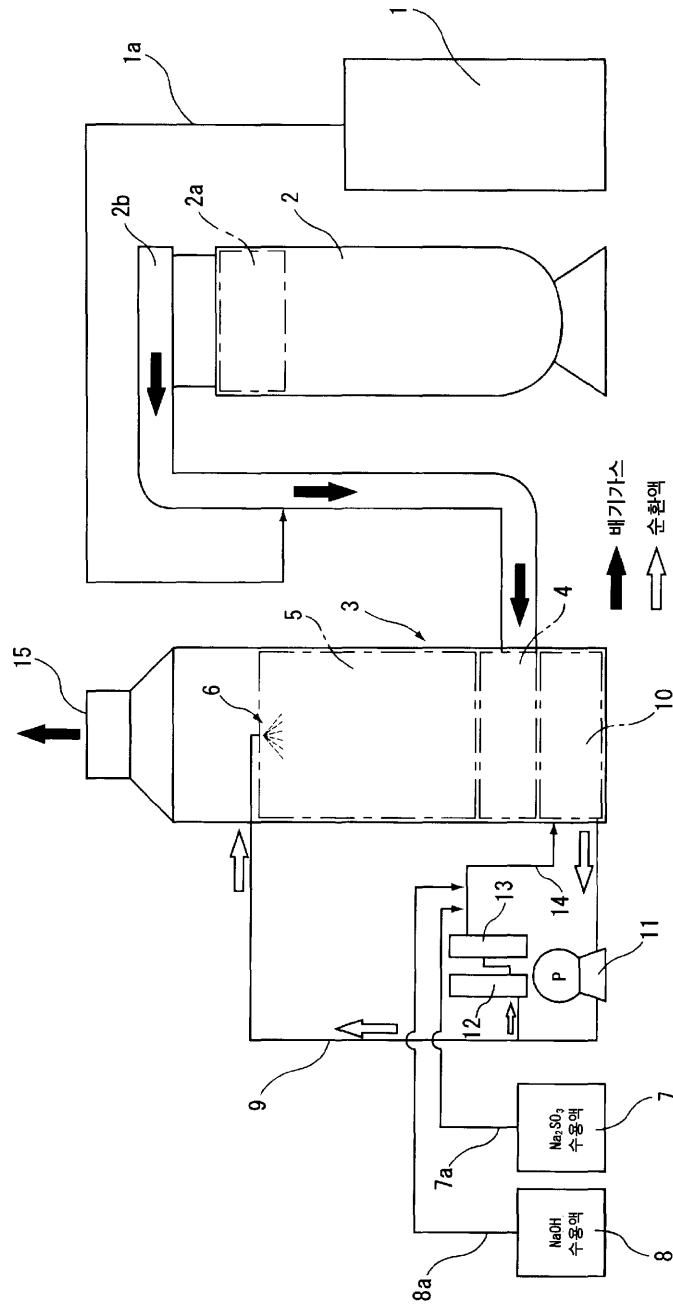
- <46> 10: 혼합 수용액 저장부 11: 순환펌프
- <47> 12: ORP 계량기 13: pH 계량기
- <48> 14: 수용액 보충라인 15: 가스 방출구
- <49> 발명을 수행하기 위한 최선의 형태
- <50> 본 발명에 의한 처리 방법에서는, 저온 비평형 플라즈마반응에 의해 공기로부터 생성된 래디컬 가스 및 질소 산화물 함유 배기 가스를, 산화반응 영역에 각각 공급하거나, 혹은 양쪽의 가스를 합쳐서 산화반응 영역에 공급하고, 배기 가스 중의 질소 산화물과 래디컬 가스 중의 오존을 반응시켜서 질소 산화물을 NO₂로 산화시키고, 환원 반응 영역에 혼합 수용액을 도입하고, 상기의 NO₂를 함유하는 산화 gas와 접촉시켜서, 산화 가스 중의 NO₂를 질소 gas로 환원시키고, 수득된 질소 gas를 대기 중에 방출한다.
- <51> 본 발명의 처리 방법에서 사용되는 저온 비평형 플라즈마란, 가스온도가 통상의 기체의 연소온도(700 내지 1000 °C정도) 보다 상당히 낮은 전리상태의 플라즈마를 말하고, 통상, 300 °C 이하의 플라즈마를 말하며, 하한 온도는 약 -200 °C이다.
- <52> 본 발명에 있어서의 저온 비평형 플라즈마 반응은 무성 방전 방식의 오조나이저(ozoniser)를 사용해서 실시하는 것이 바람직하고, 그 운전조건은 예를 들면, 다음과 같다.
- <53> 온도는 100 °C 이하, 바람직하게는 상온(0 내지 40 °C)이고, 압력은 대기압 정도이고, 상대습도는 50% 이하이고, 전압은 약 10kV이며, 주파수는 0.42 내지 6.82 kHz의 범위이다. 이러한 조건 하에 오조나이저를 운전하면, 에너지효율이 높은 NO 산화를 수행할 수 있다는 이점이 있다.
- <54> 또, 저온 비평형 플라즈마 반응은 공기로부터 안정적으로 오존을 함유하는 래디컬 가스를 생성할 수 있으므로, 정상 운전시켜도 효율이 저하되지 않는 배기 가스의 처리 방법을 실현시키는데 바람직하다. 또, 상기의 래디컬 가스 중에는 오존 이외에, O, OH, HO₂ 래디컬 등이 포함되어 있다.
- <55> 본 발명의 처리 방법에서 사용되는 환원제 수용액은 무기 함유 황 환원제로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물을 포함하고, 알칼리 수용액은 알칼리금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물을 포함한다.
- <56> 상기 무기 함유 황 환원제로서는 아황산나트륨(Na₂SO₃), 황화나트륨(Na₂S) 및 티오황산나트륨(Na₂S₂O₃) 등을 들 수 있다.
- <57> 또, 알칼리금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물로서는 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼슘(Ca(OH)₂) 및 수산화칼륨(KOH) 등을 들 수 있다.
- <58> 본 발명의 처리 방법에서는 혼합 수용액의 pH 및 ORP가 수시 측정되고, 그 결과에 의거해서 환원제 수용액 및 알칼리 수용액이 환원제 수용액 탱크 및 알칼리 수용액 탱크로부터 혼합 수용액 저장부에 적당하게 보충된다.
- <59> 환원반응 영역에 도입되는 혼합 수용액의 pH는 6 내지 10이 바람직하고, 8 내지 9가 더 바람직하다. 또한 혼합 수용액의 ORP는 -50 내지 100 mV가 바람직하고, -50 내지 0 mV가 더 바람직하다.
- <60> 방출전의 가스를 검사하는 경우에는, 방출전의 gas에 대해서, 예를 들면 NO_x 계량기에 의한 NO_x 농도 측정, 오존 모니터에 의한 오존농도 측정 등이 임의로 수행되고, 그 결과에 의거해서 처리 방법의 조작조건이 필요에 따라서 수정된다.
- <61> 예를 들면, 배출가스 중에 오존이 1ppm 이상 검출되었을 때에는, 플라즈마 반응부에서의 오존 생성량을 조정하는 것에 의해, 오존의 배출이 억제된다.
- <62> 본 발명의 처리 방법은 노통 연관식 보일러에서 배출된 배기 가스, 혹은 디젤 엔진으로부터 배출된 배기 가스의 처리에 적합하다.
- <63> 본 발명은 상기의 처리 방법에 사용되는 배기 가스의 처리 장치를 제공하는 것이기도 한다.
- <64> 본 발명의 처리 장치는 산화반응 영역 및 환원반응 영역을 구비한 습식 반응기와 습식 반응기의 하부에 설치된 저장부와, 공기로부터 래디컬 가스를 생성하는 대기압 저온 비평형 방전 플라즈마 반응부와, 생성된 래디컬 가스를 산화반응 영역에 공급하는 래디컬 가스 공급라인과, 질소 산화물을 함유하는 배기 가스를 산화반응 영역에

공급하는 배기 가스 공급라인과, 혼합 수용액을 순환시켜서 환원반응 영역에 도입하는 혼합 수용액 순환라인과, 그 순환라인으로부터 분기되어 저장부에 이르는 경로에 설치된 pH 계량기 및 ORP 계량기와, pH 계량기 및 ORP 계량기의 하류측의 상기 경로에 접속되고, 환원제 수용액 탱크로부터의 환원제 수용액 보충라인 및 알칼리 수용액 탱크로부터의 알칼리 수용액 보충라인을 구비하고 있다.

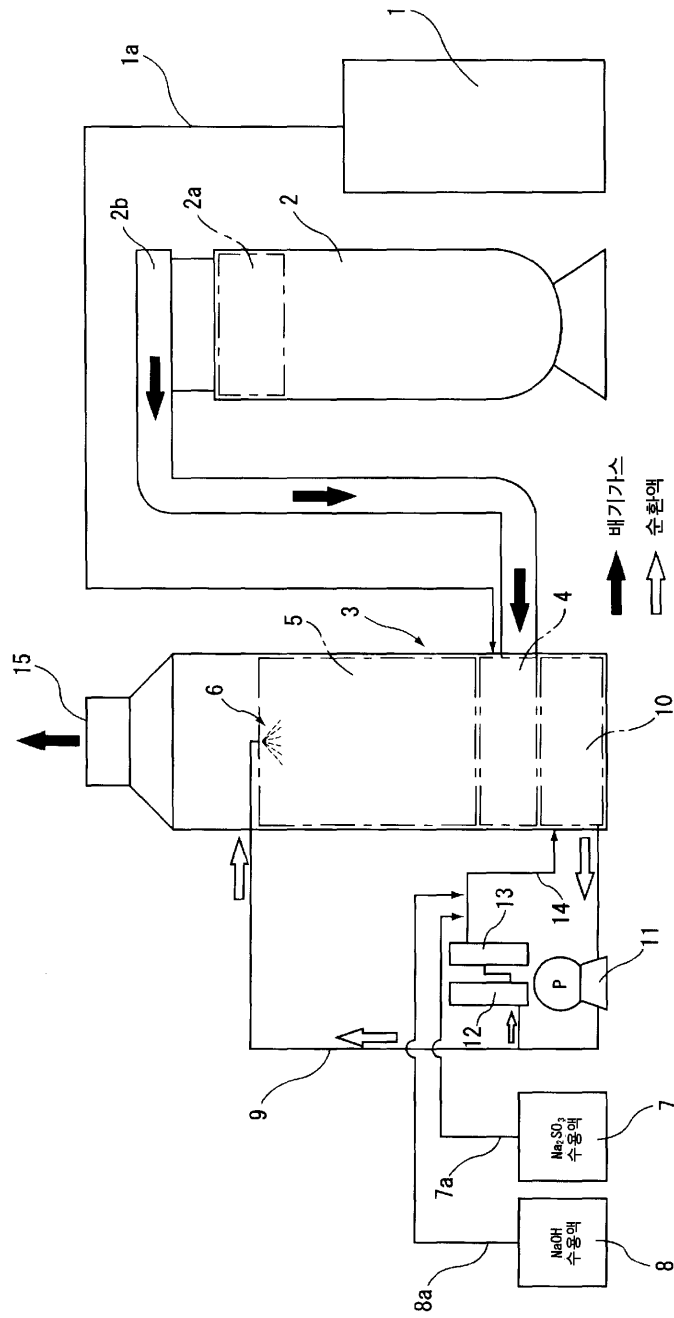
- <65> 그리고, 이 처리 장치에 의하면, 순환하는 혼합 수용액의 pH 및 ORP를 소정의 범위로 유지하도록, 신선한 환원제 수용액 및 알칼리 수용액을 저장부에 보충하는 것에 의해, 순환 사용되는 혼합 수용액의 활성을 적절한 범위로 유지할 수 있다.
- <66> 그 때문에, 배기 가스 중의 질소 산화물과 오존을 함유하는 래디컬 가스를 산화반응 영역에서 반응시켜서 상기 질소 산화물을 NO₂로 산화시키고, 산화 가스 중의 NO₂를 혼합 수용액과 환원반응 영역에서 접촉시켜서 NO₂를 질소 가스로 환원시키고, 수득된 질소 가스를 대기 중에 방출하는 것으로 이루어진 질소 산화물 함유 배기 가스의 처리 방법을 장시간에 걸쳐서 안정적으로 수행할 수 있다.
- <67> 본 발명의 처리 장치에 있어서의 습식 반응기로서는 반응효율이 뛰어난 탑식 반응기 또는 칼럼식 반응기인 것이 바람직하다.
- <68> 환원반응 영역에는 반응에 제공되는 기체와 액체의 접촉을 촉진시키기 위해서, 폴리프로필렌제의 Tellerette-(II)(츠키시마칸쿄엔지니어링 주식회사 제품, 상품명), SUS제의 Raschig Super-Ring RSR(라시히사 제품, 상품명) 등이 충전되어 있다.
- <69> 본 발명에 의한 배기 가스의 처리 장치에 있어서의 혼합 수용액 순환부는 저장 부 내의 혼합 수용액을 환원반응 영역에 순환시키는 순환라인 및 순환펌프로 구성되어 있다.
- <70> 수용액 보충부는 환원제 수용액 탱크, 알칼리 수용액 탱크, 상기의 순환라인에서 분기되어 저장부에 이르는 수용액 보충라인, 그 수용액 보충라인의 도중에 설치된 ORP 계량기 및 pH 계량기, 및 ORP 계량기 및 pH 계량기의 하류측에 각각 접속된 환원제 수용액 탱크로부터의 환원제 수용액 보충라인 및 알칼리 수용액 탱크로부터의 알칼리 수용액 보충라인으로 구성되어 있다.
- <71> 따라서, 추가적으로 보충된 혼합 수용액이 CO₂를 함유한 배기 가스와 접촉해서 단시간에 열화되는 것을 방지할 수 있고, 연속 처리시에 순환하는 혼합 수용액의 pH의 저하와 ORP의 상승이 억제되어, 순환 사용되는 혼합 수용액의 활성 회복에 기여한다.
- <72> 따라서, 질소 산화물의 제거 성능을 유지하면서, 배기 가스의 처리를 연속해서 장시간에 걸쳐서 효율적으로 실시할 수 있다.

도면

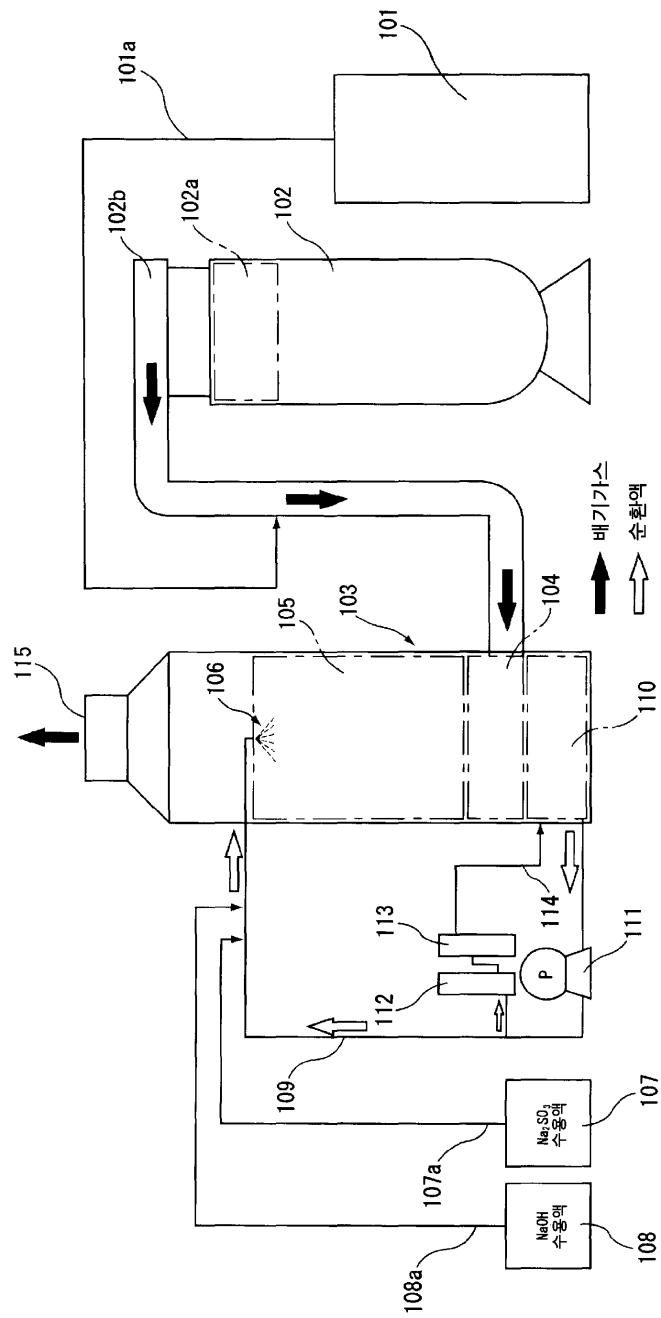
도면1



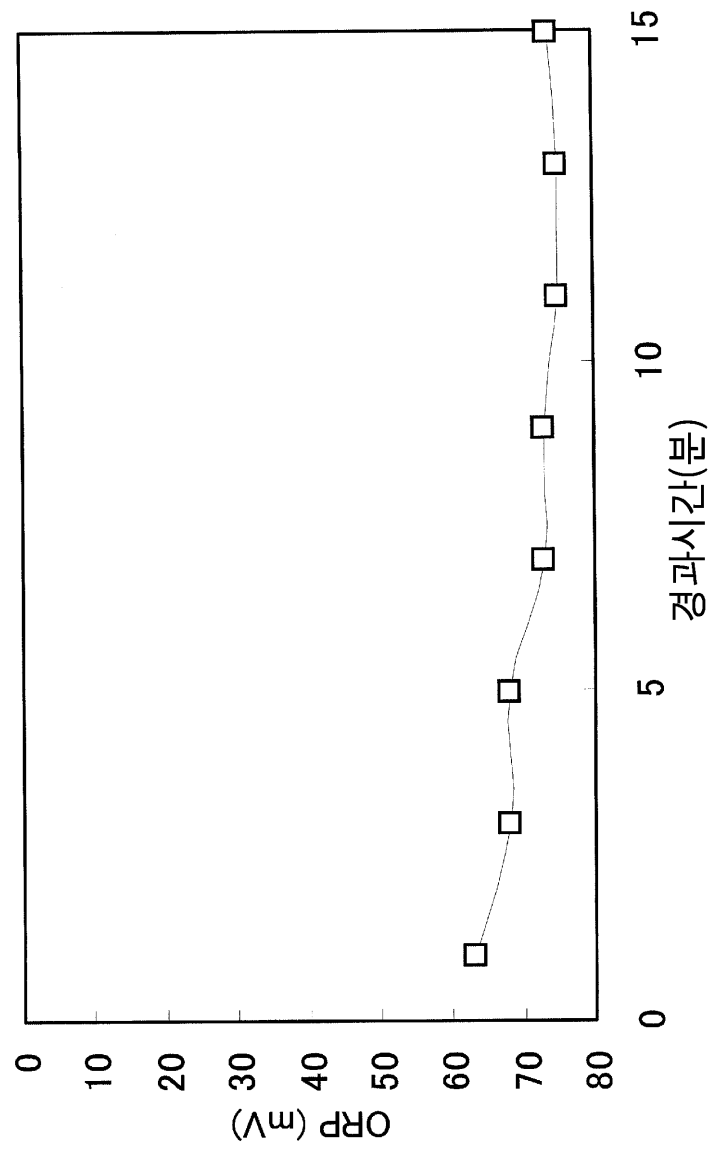
도면2



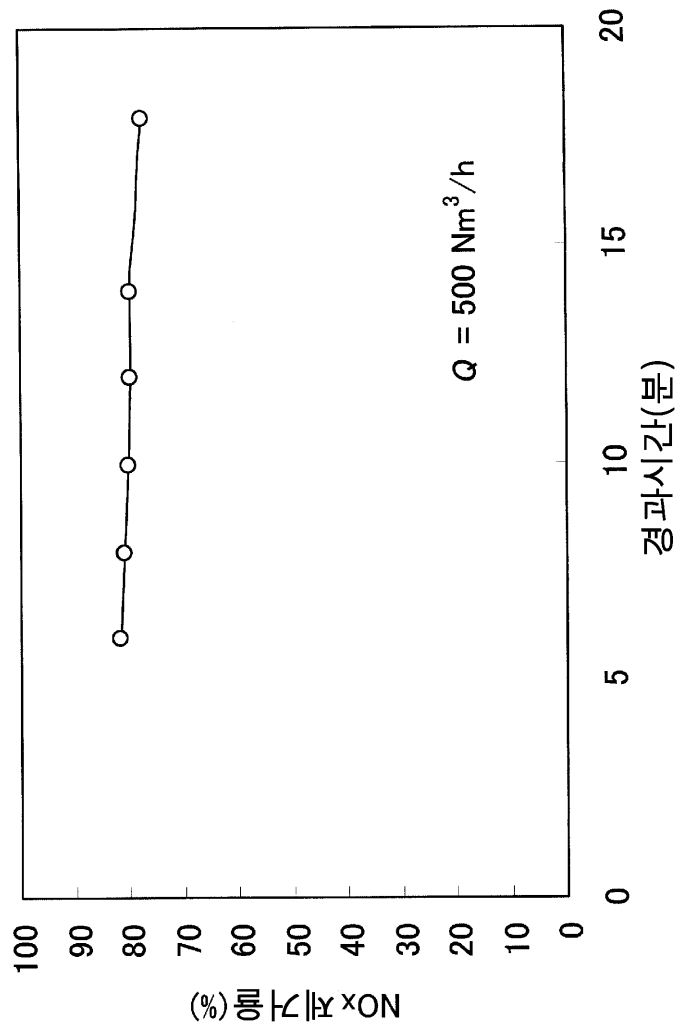
도면3



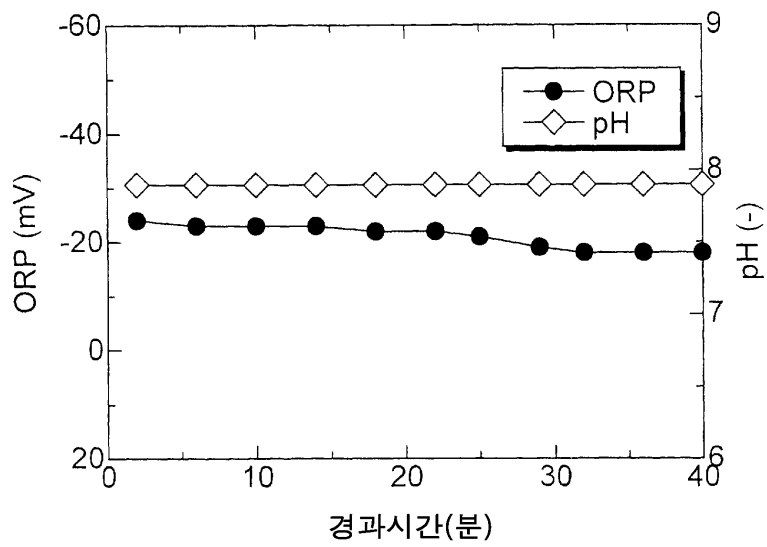
도면4



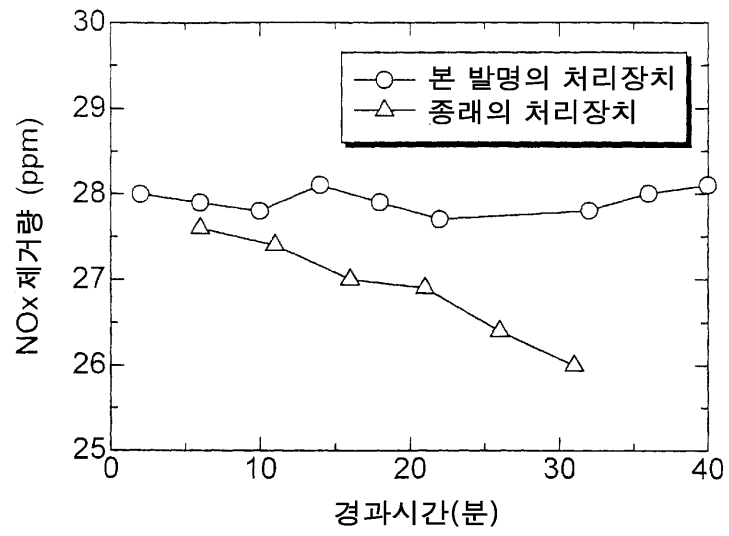
도면5



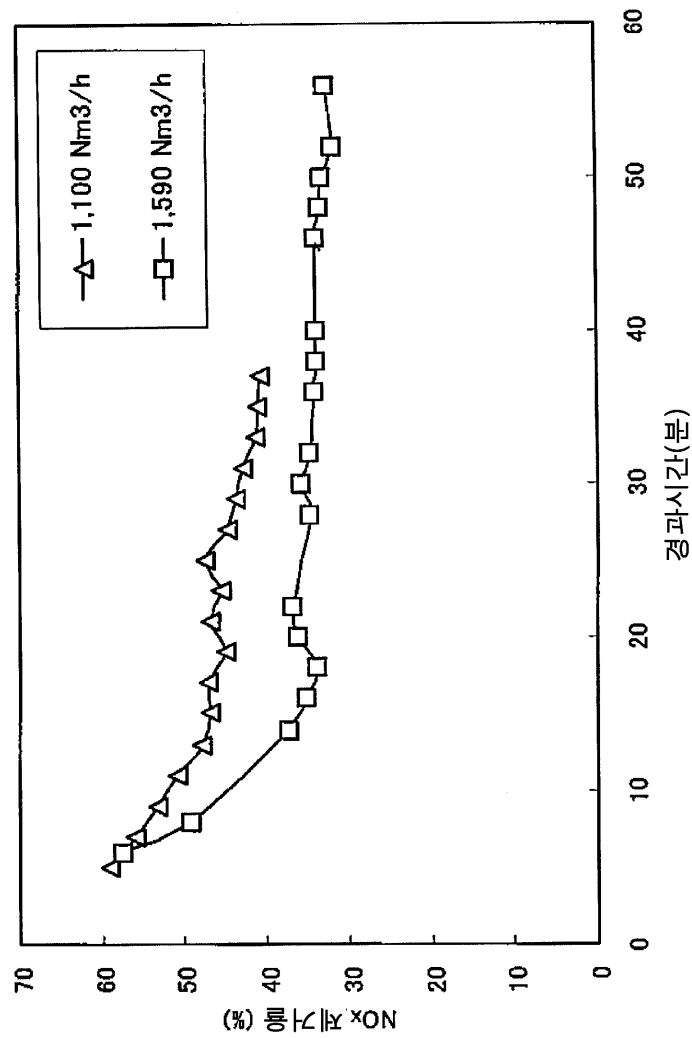
도면6



도면7



도면8



도면9

