

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 1월 26일 (26.01.2023)



(10) 국제공개번호
WO 2023/003104 A1

(51) 국제특허분류:

B01D 53/60 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
B01D 53/78 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01D 53/79 (2006.01) *F01N 3/20* (2006.01)
B01D 47/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/018865

(22) 국제출원일: 2021년 12월 13일 (13.12.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0094808 2021년 7월 20일 (20.07.2021) KR

(71) 출원인: 한국기계연구원 (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) [KR/KR]; 34103 대전광역시 유성구 가정북로 156, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 김학준 (KIM, Hak Joon); 34120 대전광역시 유성구 가정로 65 107-804, Daejeon (KR). 이예완 (LEE, Yea Wan); 34094 대전광역시 유성구 노은로 416, Daejeon (KR). 김용진 (KIM, Yong Jin); 34049 대전광역시 유성구 엑스포로 448, Daejeon (KR). 한방우 (HAN, Bang Woo); 35247 대전광역시 서구 둔산북로 160, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 정안 (HONESTY & JR PARTNERS INTELLECTUAL PROPERTY LAW GROUP); 06103 서울특별시 강남구 선릉로 615, 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

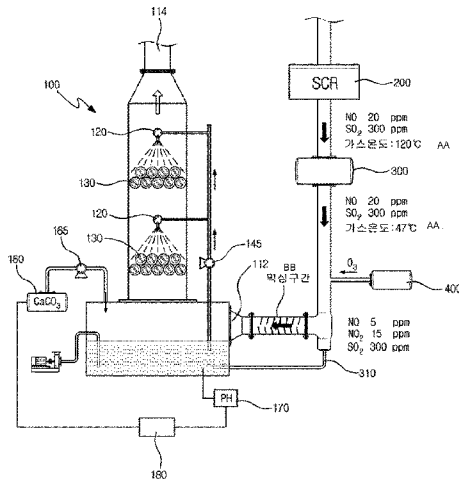
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: EXHAUST GAS PROCESSING SYSTEM COMPRISING DESULFURIZATION AND DENITRIFICATION

(54) 발명의 명칭: 탈황 및 탈질을 포함하는 배기가스 처리 시스템



AA ... Température du gaz
BB ... Section de mélange

(57) Abstract: The present invention relates to an exhaust gas processing system which simultaneously performs desulfurization and denitrification, and the exhaust gas processing system which simultaneously performs desulfurization and denitrification, according to the present invention, comprises: a cooling part for lowering the temperature of an exhaust gas comprising NO_x and SO_x; an ozone supply part formed at the rear end of the cooling part, for supplying ozone (O₃) to oxidize NO_x included in the cooled exhaust gas; and a nozzle formed at the rear end of the ozone supply part, for spraying, in a chamber, an aqueous solution comprising a Ca-based desulfurization agent and KI.

(57) 요약서: 본 발명은 탈황 및 탈질을 동시에 수행하는 배기가스 처리 시스템에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 탈황 및 탈질을 동시에 수행하는 배기가스 처리 시스템은 NO_x 및 SO_x를 포함하는 배기가스의 온도를 낮추는 냉각부, 상기 냉각부 후단에 형성되어 냉각된 배기가스에 포함된 NO_x를 산화시키기 위해 오존(O₃)을 공급하는 오존 공급부 및 상기 오존 공급부 후단에 형성되어 챔버 내에 Ca 계열의 탈황제 및 KI를 포함하는 수용액을 분사하는 노즐을 포함하는 것을 특징으로 한다.

WO 2023/003104 A1

명세서

발명의 명칭: 탈황 및 탈질을 포함하는 배기가스 처리 시스템 기술분야

- [1] 본 발명은 탈황 및 탈질을 포함하는 배기가스 처리 시스템에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 화력 발전소와 같이 대규모 연소설비에서 배출되는 배기가스에 포함된 질소산화물(NO_x)과 황산화물(SO_x)을 처리할 수 있는 탈황 및 탈질을 포함하는 배기가스 처리 시스템에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 화력 발전소와 같이 대규모 연소설비에서 방출되는 배기가스에는 유해물질인 질소산화물(NO_x)과 황산화물(SO_x)이 포함되어 있어서, 대기오염 방지를 위해 이를 처리하는 대형의 배기가스 처리장치가 사용된다.
- [3] 종래, NO_x 와 SO_x 를 동시에 저감시키기 위해 Na_2S 와 NaSO_3 와 같이 Na 계열의 환원제를 사용하는 것이 시도되었다. 하지만, 이 경우 H_2S 와 같은 2차 오염물질이 배출되고 약품사용량이 많기 때문에 폐수처리를 위한 수처리 비용이 많이 들어서, 발전소와 같이 대량의 배기가스를 배출하는 경우에 적용하기에는 한계가 있다.
- [4] 또한, 종래 발전소용 탈황장치에 Ca 계열의 환원제가 사용되어왔다. Ca 계열의 환원제를 사용하는 경우 탈황과정에서 시멘트의 원료가 되는 CaSO_4 가 생성되어 리사이클링에 의한 경제적 효과가 있기 때문에, 본 발명에서는 Ca 계열의 환원제를 사용하며 탈황과 탈질 효율을 극대화할 수 있는 배기가스 처리 시스템을 제안하고자 한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 따라서, 본 발명의 목적은 이와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, Ca계열의 탈황제 및 KI를 포함하는 수용액을 분사하여 배기가스에 포함된 NO_x 와 SO_x 를 고효율로 처리할 수 있는 탈황 및 탈질을 포함하는 배기가스 처리 시스템을 제공함에 있다.
- [6] 본 발명이 해결하고자 하는 과제들은 이상에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 상기 목적은, 본 발명에 따라, NO_x 및 SO_x 를 포함하는 배기가스의 온도를 낮추는 냉각부; 상기 냉각부 후단에 형성되어 냉각된 배기가스에 포함된 NO_x 를 산화시키기 위해 오존(O_3)을 공급하는 오존 공급부; 및 상기 오존 공급부 후단에 형성되어 챔버 내에 Ca계열의 탈황제 및 KI를 포함하는 수용액을 분사하는 노즐을 포함하는 스크러버를 포함하는 탈황 및 탈질을 동시에 수행하는

배기가스 처리 시스템에 의해 달성될 수 있다.

- [8] 여기서, 상기 오존 공급부는 냉각부로부터 유입되는 배기가스에 포함된 NO_x의 농도 대비 1.7배 이상의 농도의 오존을 공급하는 것이 바람직하다.
- [9] 여기서, 상기 스크러버는 상기 수용액을 저장하는 수용액 저장조를 더 포함하고, 상기 노즐을 통해 분사된 수용액은 상기 수용액 저장조에 회수되는데, 상기 수용액 저장조에 상기 Ca계열의 탈황제를 간헐적으로 투입시키는 것이 바람직하다.
- [10] 여기서, 상기 수용액 저장조에 저장된 수용액의 pH 농도를 측정하는 pH 센서를 더 포함할 수 있다.
- [11] 여기서, 상기 수용액의 pH가 떨어져 산성이 될 때, 상기 수용액 저장조에 상기 Ca계열의 탈황제를 투입시키는 것이 바람직하다.
- [12] 여기서, 상기 수용액의 pH가 4 이하로 떨어질 때, 상기 수용액 저장조에 상기 Ca계열의 탈황제를 투입시키는 것이 바람직하다.
- [13] 여기서, 상기 Ca계열의 탈황제를 저장하는 탈황제 저장조; 및 상기 pH 센서에서 측정된 값을 수신하여 상기 수용액의 pH를 기초로 상기 탈황제 저장조에 저장된 Ca 계열의 탈황제를 상기 수용액 저장탱크로 공급하는 시기를 제어하는 제어부를 포함할 수 있다.
- [14] 여기서, 상기 Ca 계열의 탈황제는 CaCO₃를 포함할 수 있다.
- [15] 여기서, 상기 Ca 계열의 탈황제는 CaCO₃이고, 상기 KI의 농도는 0.2M 내지 0.3M인 것이 바람직하다.
- [16] 여기서, 상기 냉각부의 전단부에 배치되며 배기가스에 포함된 NO_x를 저감하는 선택적 촉매환원장치(Selective Catalytic Reduction: SCR)를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [17] 상기한 바와 같은 본 발명의 탈황 및 탈질을 포함하는 배기가스 처리 시스템에 따르면 기존 발전소에 사용되는 Ca계열의 환원제를 그대로 사용하여 시멘트 원료를 재사용하여 경제적이며 고효율로 NO_x와 SO_x를 동시에 저감시킬 수 있다는 장점이 있다.
- [18] 또한, 저온의 공정으로 기존 SCR와 같이 고온 환경 조건 없이 SO_x와 함께 NO_x도 저감시킬 수 있다는 장점도 있다.
- [19] 또한, 저농도의 NO_x도 고효율로 저감시킬 수 있다는 장점도 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탈황 및 탈질을 포함하는 배기가스 처리 시스템을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [21] 도 2는 NO 대비 O₃의 비율에 따른 NO의 산화율을 실험한 결과를 도시한다.
- [22] 도 3은 본 발명에 따라 Ca 계열의 환원제 및 KI를 포함하는 수용액을 탈황탈질의 처리액으로 사용하는 경우 탈황 및 탈질 과정에서의 물질 변화 개념을 도시하는 도면이다.

- [23] 도 4는 본 발명에 따라 Ca 계열의 환원제 및 KI를 포함하는 수용액을 탈황탈질 처리액으로 사용하되 CaCO_3 1M을 초기에 1회 투입한 경우의 NO_x 제거 효율을 도시한다.
- [24] 도 5는 본 발명에 따라 Ca 계열의 환원제 및 KI를 포함하는 수용액을 탈황탈질 처리액으로 사용하되 CaCO_3 0.02M을 간헐적으로 투입한 경우의 SO_x 제거 효율, NO_x 제거 효율 및 수용액의 농도 변화를 함께 도시한다.
- [25] 도 6은 CaCO_3 의 간헐적 투입 조건에서 KI의 농도 변화에 따른 NO_x 제거 효율을 실험한 결과이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [26] 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.
- [27] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다
- [28] 이하, 본 발명의 실시예들에 의하여 탈황 및 탈질을 포함하는 배기가스 처리 시스템을 설명하기 위한 도면들을 참고하여 본 발명에 대해 설명하도록 한다.
- [29] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탈황 및 탈질을 포함하는 배기가스 처리 시스템을 개략적으로 도시하는 도면이고, 도 2는 NO 대비 O_3 의 비율에 따른 NO의 산화율을 실험한 결과를 도시한다.
- [30] 본 발명의 일 실시예에 따른 탈황 및 탈질을 포함하는 배기가스 처리 시스템은 냉각부(300), 오존 공급부(400) 및 스크러버(100)를 포함하여 구성될 수 있다. 또한, 선택적 촉매환원장치(Selective Catalytic Reduction: SCR)(200)를 더 포함할 수 있다.
- [31] 냉각부(300)는 오존 공급부(400)의 전단에서 화력 발전소 등의 대형 연소설비에서 배출되는 배기가스를 냉각시킨다.
- [32] 스크러버(100)의 전단에는 배기가스에 오존(O_3)을 공급하여 비수용성의 NO와 반응시켜 수용성의 NO_2 를 생성시키는데, 고온에서는 오존이 분해되어 오존에 의한 반응성이 떨어지기 때문에, 냉각부(300)에 의해 배기가스의 온도를 소정의 온도 이하로 낮출 수가 있다.
- [33] 냉각부(300)의 전단에는 선택적 촉매환원장치(200)가 배치될 수 있다. 선택적 촉매환원장치(200)에 의해 배기가스에 포함된 NO_x 가 저감되어 배출될 때 고온의 상태로 배출될 수 있으므로, 선택적 촉매환원장치(200)와 오존 공급부(400) 사이의 배관 상에는 냉각부(300)가 배치되는 것이 바람직하다.

- [34] 후술하는 바와 같이 상기 선택적 촉매환원장치(200)에서 저감된 NO_x는 후단의 스크러버(100)에서 SO_x와 함께 다시 저감되므로, 선택적 촉매환원장치(200)는 반드시 배치될 필요는 없다. 즉, 본 발명의 배기가스 처리 시스템은 선택적 촉매환원장치(200) 없이 스크러버(100)에서 SO_x와 NO_x를 동시에 저감시키도록 구성될 수도 있다.
- [35] 본 실시예에서 냉각부(300)는 배기가스가 유동하는 배관 상에 냉각수를 통과시켜 열교환에 의해 배기가스의 온도를 낮추도록 구성될 수 있다. 냉각부(300)에 사용되는 냉각수의 일부는 냉각수 배관(310)을 통해 후술하는 스크러버(100)의 수용액 저장조(140)에 공급될 수 있다.
- [36] 오존 공급부(400)는 스크러버(100) 내부로 배기가스가 유입되는 유입구(112) 전단 형성된다. 오존 공급부(400)는 스크러버(100)를 향하여 유동하는 배기가스에 오존을 공급하여 반응식 1과 같이 배기가스에 포함된 비수용성의 NO와 반응시켜 수용성의 NO₂가 생성되도록 한다.
- [37]
- [38] $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ <반응식 1>
- [39]
- [40] 도 2에서는 NO 대비 오존의 비율에 따른 NO의 산화율을 실험한 결과를 보여준다. 실험 결과에 따르면 NO의 (물)농도 대비 오존의 (물)농도가 1.7배가될 때 산화율이 대략 77%로 포화됨을 확인할 수 있다.
- [41] 따라서, 오존 공급부(400)의 전단에는 오존 공급부(400)를 향하여 유동하는 배기가스에 포함된 NO의 농도를 측정하는 센서(미도시)가 배치될 수 있고, 오존 공급부(400)는 상기 센서의 값을 입력 받아 이에 따라 배기가스에 공급되는 오존의 양을 NO 농도의 1.7배 이상으로 공급시키는 것이 바람직하다.
- [42] 스크러버(100)는 오존 공급부(400) 후단에 형성되어 Ca계열의 탈황제 및 KI를 포함하는 수용액을 분사시켜 배기가스에 포함된 NO_x와 SO_x를 동시에 저감시킨다.
- [43] 스크러버(100)는 챔버(110), 수용액 저장조(140), 노즐(120), 탈황제 저장조(160)를 포함하여 구성될 수 있다.
- [44] 챔버(110)는 배기가스가 처리되는 공간을 제공하며, 하측 외벽에는 배기가스가 유입되는 유입구(112)가 형성되며, 상측에는 NO_x와 SO_x가 저감되어 최종 처리된 배기가스가 배출되는 배출구(114)가 형성될 수 있다.
- [45] 하측에 유입구(112)가 형성되고 상측에 배출구(114)가 형성되므로 챔버(110) 내부로 유입되는 배기가스는 챔버(110) 내 하측에서 상측 방향으로 유동한다.
- [46] 노즐(120)은 챔버(110) 내부에 배치되어 NO_x 및 SO_x를 동시에 저감시키기 위한 수용액을 분사한다. 노즐(120)은 챔버(110) 내부에 수평 방향으로 복수 개 이격 배치되어 아래를 향하여 수용액을 분사할 수 있다. 상기 수용액에 관한 상세 내용은 후술하기로 한다.
- [47] 노즐(120) 아래에는 패킹부(130)가 형성될 수 있는데, 패킹부(130)는 구 형태

등으로 마련되어 서로 맞닿아 적층 배열됨으로써 사이에 공극을 형성한다. 상기 패킹부(130)는 아래에서 위로 유동하는 배기가스와 위에서 아래로 분사되는 수용액과의 기액 반응을 위한 면적 및 시간을 늘려 처리 효율을 향상시킬 수 있다.

[48] 본 발명에서 노즐(120)은 챔버(110)의 상단부 및 중간부에 각각 형성되고, 각 노즐(120) 아래에는 패킹부(130)가 형성되는 2단 구조의 습식 스크러버(100) 타입으로 형성될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[49] 챔버(110) 하단부에는 상기 수용액이 저장되는 수용액 저장조(140)가 형성될 수 있다. 수용액 저장조(140)에 저장된 수용액은 펌프(145)에 의해 노즐(120)로 공급되어 챔버(110) 내부로 분사되고, 분사된 수용액은 반응물과 함께 다시 수용액 저장조(140)에 저장될 수 있다.

[50] 이하, 탈황 및 탈질을 동시에 수행하기 위한 조성물인 상기 수용액에 대하여 설명하기로 한다.

[51] 상기 조성물은 Ca 계열의 탈황제 및 요오드화 칼륨(KI)이 포함된 수용액으로 구성될 수 있다.

[52] 참고로, 도 3은 본 발명에 따라 Ca 계열의 환원제 및 KI를 포함하는 수용액을 탈황탈질의 처리액으로 사용하는 경우 탈황 및 탈질 과정에서의 물질 변화 개념을 도시하는 도면이다.

[53] Ca 계열의 탈황제는 Ca를 포함하는 종래 사용되어 왔던 탈황 물질로서, 예를 들어 CaCO_3 , CaO 일 수 있다. 이하, 설명에서는 탈황제로 CaCO_3 가 사용되는 경우를 예를 들어 설명하기로 한다.

[54] 상기 수용액에 포함되는 KI에 의한 NO_x 와의 반응 과정은 반응식 2 내지 반응식 3으로 나타낼 수 있다.

[55]

[56] $2\text{NO}_2 + 2\text{KI} \rightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{I}_2$ <반응식 2>

[57] $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ <반응식 3>

[58]

[59] 반응식 2에서 KI가 물에 녹아 I를 생성하게 되고, I가 촉매로 작용하여 NO_2 가스가 물에 녹아 NO_2^- 및 I_2 를 생성하게 된다. 또한, 반응식 3에서 배기가스에 포함된 SO_2 는 물에 녹아 SO_3^{2-} 를 생성하게 되고, SO_3^{2-} 는 반응식 2에서 생성된 I_2 와 반응하여 SO_4^{2-} 와 I-을 생성하게 된다(반응식 3).

[60] 따라서, 상기 반응식 2 및 반응식 3에서 I-은 촉매로서 I-에서 I_2 로 I_2 에서 I-로 생성을 순환 반복하여 반응을 진행하게 된다.

[61]

[62] 다음, CaCO_3 에 의한 탈황 과정은 다음의 반응식 4 내지 7로 나타낼 수 있다.

[63]

[64] $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ <반응식 4>

[65] $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ <반응식 5>

[66] $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaSO}_3$ <반응식 6>

[67] $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <반응식 7>

[68]

[69] 촉매 반응을 위한 KI 성분이 없이 CaCO_3 수용액에 의해 탈황 반응만 일어난다면 산성화 반응인 반응식 4와 염기화 반응인 반응식 7에 의해 pH가 7.5로 일정하게 유지될 수 있다. 하지만, 본 발명에서 촉매로 KI가 투입되므로, NO_x 와의 반응 과정(반응식 3의 중간 반응 과정)에서도 반응식 4와 같은 반응이 진행되므로 반응이 진행됨에 따라서 수용액은 산성화되어 pH가 낮아질 수가 있다.

[70] 이때, NO_x 처리 반응인 반응식 2 내지 3에 필요한 SO_3^{2-} 가 SO_x 처리 반응 중 반응식 6에서 Ca^{2+} 에 의해 소모되므로, CaCO_3 가 과량일 때 NO_x 의 저감 효율이 떨어질 수가 있다.

[71] 이에, 본 발명에서는 탈황 및 탈질을 동시에 수행하기 위한 조성물로 Ca 계열의 탈황제 및 촉매로 요오드화 칼륨(KI)이 포함된 수용액을 사용하되, Ca 계열의 탈황제는 간헐적으로 소량 분산 투입하는 것이 바람직하다.

[72] 도 4는 본 발명에 따라 Ca 계열의 환원제 및 KI를 포함하는 수용액을 탈황탈질의 처리액으로 사용하되 CaCO_3 1M을 초기에 1회 투입한 경우의 NO_x 제거 효율을 도시하고, 도 5는 본 발명에 따라 Ca 계열의 환원제 및 KI를 포함하는 수용액을 탈황탈질의 처리액으로 사용하되 CaCO_3 0.02M을 간헐적으로 투입한 경우의 SO_x 제거 효율, NO_x 제거 효율 및 수용액의 농도 변화를 함께 도시한다.

[73] 참고로, 도 4 및 도 5의 실험에서 실제 탈황 조건과 유사하게 스크러버(100) 내에 배기가스의 체류시간은 2초로 설정하였다. 또한, 스크러버(100) 내에 유입되는 배기가스에 포함된 NO_x 의 농도 및 SO_x 의 농도, 노즐(120)로부터 분사되는 수용액의 챔버(110) 내 배기가스와의 액기비는 실제 사용 조건과 유사하게 도 1에 표시된 값으로 실험한 결과이다.

[74] 도 4에 도시되어 있는 것과 같이 CaCO_3 를 초기에 과량으로 투입한 경우에는 NO_2 제거 효율이 평균 54%이고, 도 5에 도시되어 있는 것과 같이 CaCO_3 를 소량으로 간헐적으로 투입한 경우에는 NO_2 제거 효율이 평균 74%로 상대적으로 높다는 것을 확인할 수 있다.

[75] 이때, 도 5에서 pH가 4 이하일 때 SO_2 제거 효율이 떨어짐을 확인할 수 있고, 수용액의 pH가 4 이하일 때 CaCO_3 를 소량으로 투입하면 pH가 상승을 하고 SO_2 제거 효율이 다시 상승함을 확인할 수 있다. 따라서, 탈황 탈질을 위한 상기 수용액에 CaCO_3 를 소량으로 투입하되 수용액의 pH가 산성으로 떨어질 때, 보다 바람직하게는 수용액의 pH가 4이하로 떨어질 때마다 간헐적으로 투입하는 것이 바람직하다. CaCO_3 를 투입시켜 pH값이 회복되면 SO_2 제거 효율이 다시 회복됨을 확인할 수 있다.

[76] 상기와 같은 특징에 따라서 상기 스크러버(100)는 Ca 계열의 탈황제를

저장하는 탈황제 저장조(160) 및 수용액 저장조(140)에 저장된 수용액의 pH 농도를 측정하는 pH 센서(170) 및 pH 센서(170)에 의해 측정된 값에 따라서 펌프(165)를 간헐적으로 동작시켜 탈황제 저장조(160)에 저장된 Ca 계열의 탈황제를 수용액 저장조(140)로 소량 공급하도록 제어하는 제어부(180)를 더 포함할 수 있다.

[77] CaCO_3 를 초기에 과량으로 투입한 경우보다 수용액의 농도 변화에 따라 CaCO_3 를 소량으로 간헐적으로 투입한 경우에 NO_2 제거 효율이 높다는 것을 상기 실험 결과를 통해 확인할 수 있고, CaCO_3 이 간헐적 투입 조건에서 다른 조건 변화에 따른 NO_2 제거 효율을 실험한 결과를 도 6에 도시한다.

[78] 도 6은 CaCO_3 의 간헐적 투입 조건에서 KI의 농도 변화에 따른 NO_x 제거 효율을 실험한 결과이다.

[79] 도 6은 배기가스에 포함된 NO의 농도를 20ppm으로 고정시킨 상태에서 CaCO_3 를 소량으로 간헐적 투입시키되 수용액 내 KI의 농도를 바꾸어가며 NO_x 제거 효율을 실험한 결과이다. KI의 농도가 0.2M이 될 때까지는 대체로 KI의 농도가 증가함에 따라 NO_x 제거 효율이 선형적으로 증가함을 확인할 수 있다. 또한, KI의 농도가 0.2M 내지 0.3M에서는 선형적 증가 추세가 꺾이고, 0.3M 이상의 값에서는 증가 추세가 거의 없는 것을 확인할 수 있다. 따라서, KI의 소비량 및 NO_x 제거 효율을 고려하였을 때, KI의 농도는 0.2M 내지 0.3M의 값을 가지도록 하는 것이 바람직하다.

[80] 본 발명의 권리범위는 상술한 실시예에 한정되는 것이 아니라 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예로 구현될 수 있다. 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 변형 가능한 다양한 범위까지 본 발명의 청구범위 기재의 범위 내에 있는 것으로 본다.

[81] 100: 스크러버

[82] 110: 챔버

[83] 112: 유입구

[84] 114: 배출구

[85] 120: 노즐

[86] 130: 패킹부

[87] 140: 수용액 저장조

[88] 145: 펌프

[89] 160: 탈황제 저장조

[90] 165: 펌프

[91] 170: pH 센서

[92] 180: 제어부

[93] 200: 선택적 촉매환원장치

[94] 300: 냉각부

- [95] 310: 냉각수 배관
- [96] 400: 오존 공급부

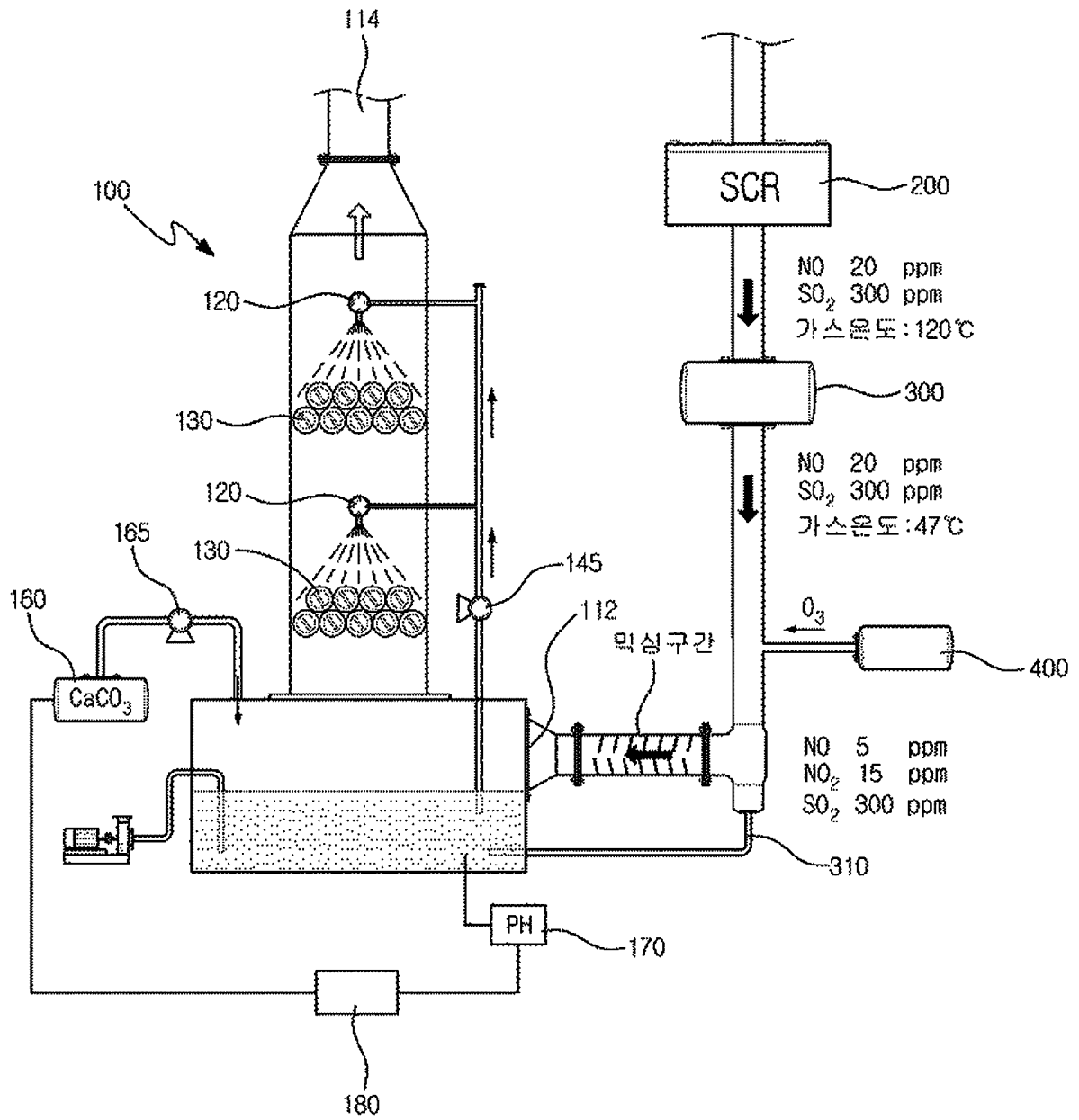
청구범위

- [청구항 1] NO_x 및 SO_x를 포함하는 배기가스의 온도를 낮추는 냉각부;
상기 냉각부 후단에 형성되어 냉각된 배기가스에 포함된 NO_x를 산화시키기 위해 오존(O₃)을 공급하는 오존 공급부; 및
상기 오존 공급부 후단에 형성되어 챔버 내에 Ca계열의 탈황제 및 KI를 포함하는 수용액을 분사하는 노즐을 포함하는 스크리버를 포함하는 탈황 및 탈질을 동시에 수행하는 배기가스 처리 시스템.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 오존 공급부는 냉각부로부터 유입되는 배기가스에 포함된 NO_x의 농도 대비 1.7배 이상의 농도의 오존을 공급하는 탈황 및 탈질을 동시에 수행하는 배기가스 처리 시스템.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 스크리버는 상기 수용액을 저장하는 수용액 저장조를 더 포함하고,
상기 노즐을 통해 분사된 수용액은 상기 수용액 저장조에 회수되는데,
상기 수용액 저장조에 상기 Ca계열의 탈황제를 간헐적으로 투입시키는 탈황 및 탈질을 동시에 수행하는 배기가스 처리 시스템.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서,
상기 수용액 저장조에 저장된 수용액의 pH 농도를 측정하는 pH 센서를 더 포함하는 탈황 및 탈질을 동시에 수행하는 배기가스 처리 시스템.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 수용액의 pH가 떨어져 산성이 될 때, 상기 수용액 저장조에 상기 Ca계열의 탈황제를 투입시키는 탈황 및 탈질을 동시에 수행하는 배기가스 처리 시스템.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
상기 수용액의 pH가 4 이하로 떨어질 때, 상기 수용액 저장조에 상기 Ca계열의 탈황제를 투입시키는 탈황 및 탈질을 동시에 수행하는 배기가스 처리 시스템.
- [청구항 7] 제 4 항에 있어서,
상기 Ca계열의 탈황제를 저장하는 탈황제 저장조; 및
상기 pH 센서에서 측정된 값을 수신하여 상기 수용액의 pH를 기초로 상기 탈황제 저장조에 저장된 Ca 계열의 탈황제를 상기 수용액 저장탱크로 공급하는 시기를 제어하는 제어부를 포함하는 탈황 및 탈질을 동시에 수행하는 배기가스 처리 시스템.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 Ca 계열의 탈황제는 CaCO₃를 포함하는 탈황 및 탈질을 동시에 수행하는 배기가스 처리 시스템.
- [청구항 9] 제 3 항에 있어서,

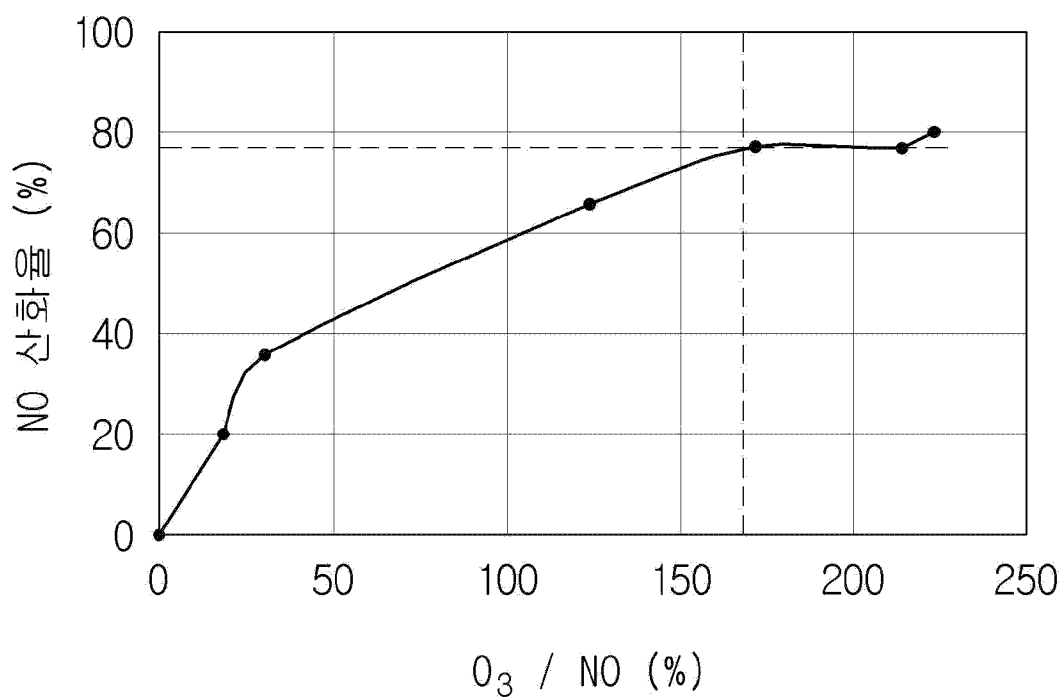
상기 Ca 계열의 탈황제는 CaCO_3 이고,
상기 KI의 농도는 0.2M 내지 0.3M인 탈황 및 탈질을 동시에 수행하는
배기가스 처리 시스템.

[청구항 10] 제 3 항에 있어서,
상기 냉각부의 전단부에 배치되며 배기가스에 포함된 NO_x 를 저감하는
선택적 촉매환원장치(Selective Catalytic Reduction: SCR)를 더 포함하는
탈황 및 탈질을 동시에 수행하는 배기가스 처리 시스템.

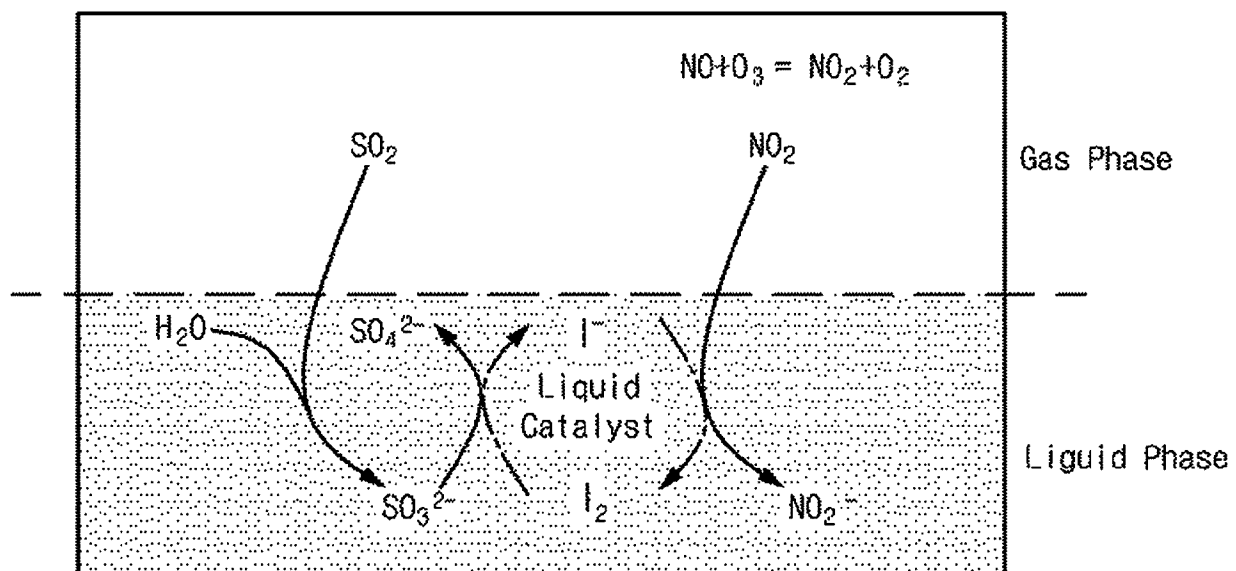
[도1]



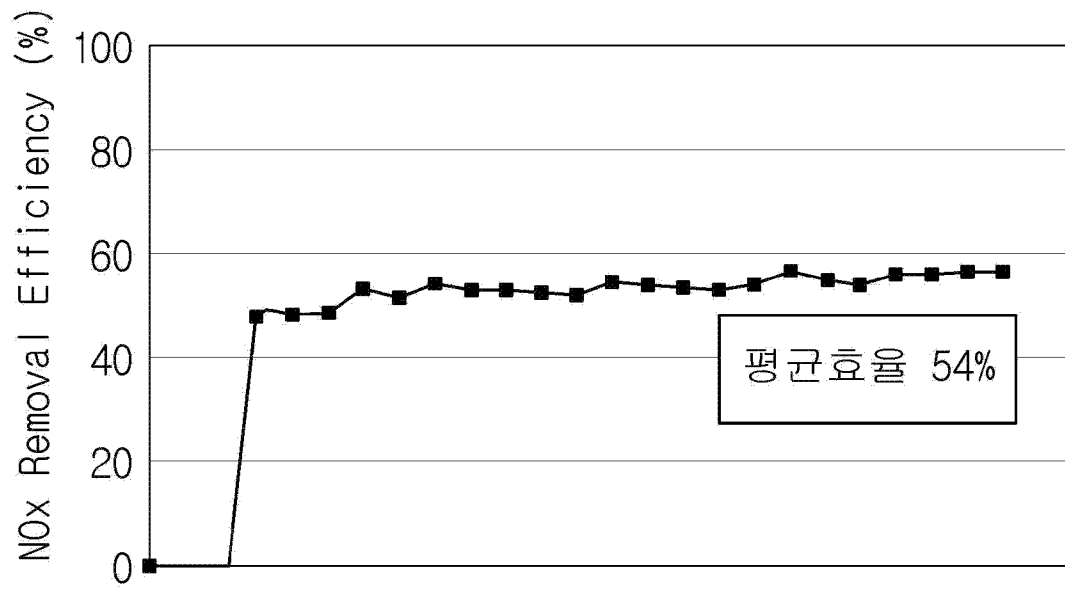
[도2]

NO 대비 O₃ 비율에 따른 NO 산화율

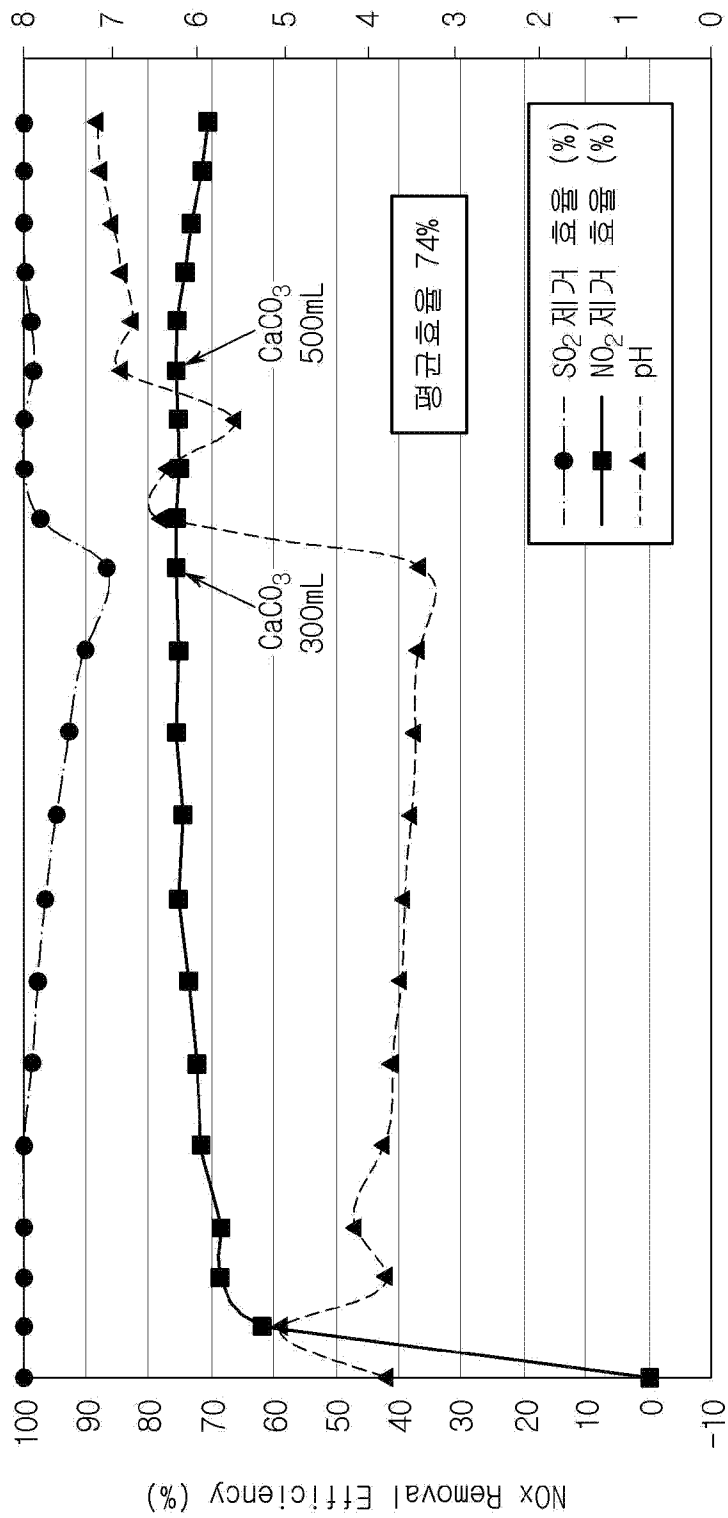
[도3]



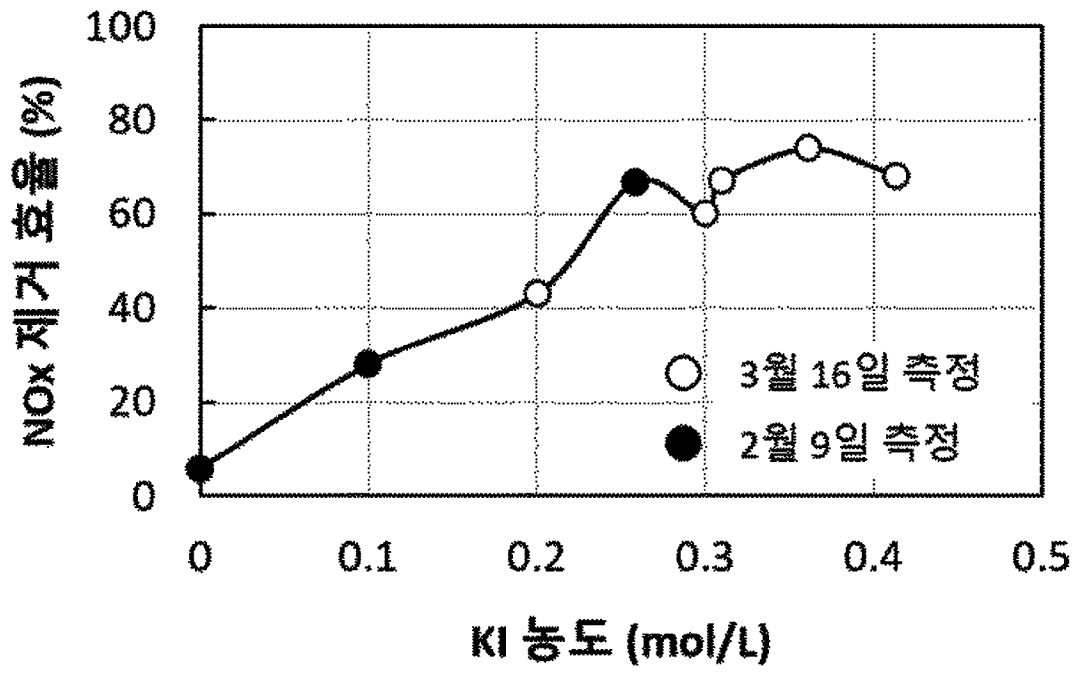
[도4]



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/018865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 53/60(2006.01)i; **B01D 53/78**(2006.01)i; **B01D 53/79**(2006.01)i; **B01D 47/06**(2006.01)i; **B01D 53/86**(2006.01)i;
B01D 53/94(2006.01)i; **F01N 3/20**(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)

B01D 53/60(2006.01); B01D 47/06(2006.01); B01D 53/34(2006.01); B01D 53/56(2006.01); B01D 53/77(2006.01);
 B63J 4/00(2006.01); C01B 21/00(2006.01)

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

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
 Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 배기가스 처리 시스템(exhaust gas treatment system), 냉각부(cooling unit), 오존
 공급부(ozone supply unit), 스크러버(scrubber)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 4038367 A (ATSUKAWA, Masumi et al.) 26 July 1977 (1977-07-26) See columns 3-4; example 1; claim 1; and figure 1.	1-2,8 3-7,9-10
Y	KR 10-1876413 B1 (KC COTTRELL CO., LTD.) 09 July 2018 (2018-07-09) See paragraph [0062]; claim 1; and figure 1.	1-2,8
A	KR 10-2017-0117032 A (OSAKA PREFECTURE UNIVERSITY PUBLIC CORPORATION et al.) 20 October 2017 (2017-10-20) See entire document.	1-10
A	KR 10-2016-0053184 A (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) 13 May 2016 (2016-05-13) See entire document.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “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)
 “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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2022

Date of mailing of the international search report

14 April 2022

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/018865

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-346552 A (MITSUBISHI HEAVY IND., LTD.) 28 December 2006 (2006-12-28) See entire document.	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/018865

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	4038367	A	26 July 1977	JP	50-152981	A	09 December 1975
				JP	52-017826	B	18 May 1977
KR	10-1876413	B1	09 July 2018	None			
KR	10-2017-0117032	A	20 October 2017	CN	107206314	A	26 September 2017
				CN	107206314	B	10 September 2021
				JP	2016-150274	A	22 August 2016
				JP	6062463	B2	18 January 2017
				WO	2016-132789	A1	25 August 2016
KR	10-2016-0053184	A	13 May 2016	KR	10-1696979	B1	18 January 2017
JP	2006-346552	A	28 December 2006	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01D 53/60(2006.01)i; B01D 53/78(2006.01)i; B01D 53/79(2006.01)i; B01D 47/06(2006.01)i; B01D 53/86(2006.01)i; B01D 53/94(2006.01)i; F01N 3/20(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01D 53/60(2006.01); B01D 47/06(2006.01); B01D 53/34(2006.01); B01D 53/56(2006.01); B01D 53/77(2006.01); B63J 4/00(2006.01); C01B 21/00(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 배기가스 처리 시스템(exhaust gas treatment system), 냉각부(cooling unit), 오존 공급부(ozone supply unit), 스크러머(scrubber)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 4038367 A (ATSUKAWA, MASUMI 등) 1977.07.26 컬럼 3-4; 실시예 1; 청구항 1; 도면 1 참조.	1-2,8
A		3-7,9-10
Y	KR 10-1876413 B1 (케이씨코트렐 주식회사) 2018.07.09 단락 [0062]; 청구항 1; 도면 1 참조.	1-2,8
A	KR 10-2017-0117032 A (고리츠다이가쿠호정 오사카후리츠다이가쿠 등) 2017.10.20 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2016-0053184 A (한국기계연구원) 2016.05.13 전체 문헌 참조.	1-10
A	JP 2006-346552 A (MITSUBISHI HEAVY IND., LTD.) 2006.12.28 전체 문헌 참조.	1-10
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년04월13일(13.04.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년04월14일(14.04.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 4038367 A	1977/07/26	JP 50-152981 A	1975/12/09
		JP 52-017826 B	1977/05/18
KR 10-1876413 B1	2018/07/09	없음	
KR 10-2017-0117032 A	2017/10/20	CN 107206314 A	2017/09/26
		CN 107206314 B	2021/09/10
		JP 2016-150274 A	2016/08/22
		JP 6062463 B2	2017/01/18
		WO 2016-132789 A1	2016/08/25
KR 10-2016-0053184 A	2016/05/13	KR 10-1696979 B1	2017/01/18
JP 2006-346552 A	2006/12/28	없음	