



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0075663
(43) 공개일자 2020년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 53/58 (2006.01) *B01D 53/04* (2006.01)
B01D 53/26 (2006.01) *B01D 53/75* (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) *B01J 41/09* (2017.01)

(52) CPC특허분류

B01D 53/58 (2013.01)
B01D 53/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0164573

(22) 출원일자 2018년12월18일

심사청구일자 2018년12월18일

(71) 출원인

주식회사 포스코

경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)

재단법인 포항산업과학연구원

경북 포항시 남구 청암로 67 (효자동)

(72) 발명자

이시훈

경상북도 포항시 북구 삼흥로 50-13 (장성동, 럭키장성아파트)203동 1201호

고동준

경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)교수숙소 5-1304

변영철

전라남도 광양시 중마1길 21 (중동, 중마2차진아리채아파트)205동 103호

(74) 대리인

특허법인씨엔에스

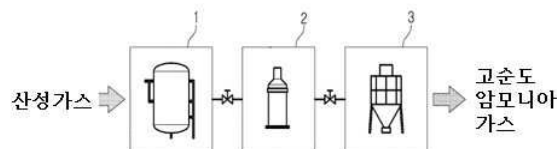
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법

(57) 요약

본 발명은 공장에서 발생하는 산성가스로부터 고농도의 암모니아를 회수할 수 있는 방법을 제공한다. 상세하게 본 발명은 산성가스를 활성탄흡착 설비에 통과시킴으로써 유기성 불순물을 활성탄에 흡착시켜서 제거하는 제1 단계; 상기 제1 단계를 수행한 산성가스를 음이온교환섬유가 충전된 음이온교환 스크러버에 통과시켜서 이온교환섬유에 의해 산성 불순물을 제거하는 제2 단계; 및 상기 제2 단계를 수행한 산성가스를 건조설비에 통과시켜서 수분 및 수용성 불순물을 제거하는 제3 단계를 포함하는 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/261 (2013.01)

B01D 53/75 (2013.01)

B01D 53/86 (2013.01)

B01J 41/09 (2017.01)

B01D 2251/2062 (2013.01)

B01D 2253/102 (2013.01)

B01D 2253/104 (2013.01)

B01D 2253/108 (2013.01)

B01D 2253/206 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

산성가스를 활성탄흡착 설비에 통과시킴으로써 유기성 불순물을 활성탄에 흡착시켜서 제거하는 제1 단계;

상기 제1 단계를 수행한 산성가스를 음이온교환섬유가 충전된 음이온교환 스크러버에 통과시켜서 이온교환섬유에 의해 산성 불순물을 제거하는 제2 단계; 및

상기 제2 단계를 수행한 산성가스를 건조설비에 통과시켜서 수분 및 수용성 불순물을 제거하는 제3 단계를 포함하는,

산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산성가스는 화성공장에서 발생된 가스인, 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 단계를 수행하기 전, 산성가스의 온도를 30 내지 60℃로 조절하는 단계를 포함하는, 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 단계, 제2 단계 및 제3 단계가 순차적으로 수행되는, 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 건조설비에는 알루미늄 및 제올라이트로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나가 충전되는, 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법은 선택적 촉매환원 탈질공정(Denox System, SCR)에 주입하기 전에 수행하는, 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게 본 발명은 선택적 촉매환원 탈질공정(DeNO_x System, SCR)의 환원제로 사용될 수 있는 암모니아를 회수하기 위해 산성가스에 있는 불순물을 제거하고 고농도의 암모니아를 회수하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 선택적 촉매환원 탈질공정(DeNO_x System, SCR)은 제철소의 소결공장, 화성공장 등에서 발생하는 배가스 중의 NO_x 성분을 제거하기 위해 사용된다. 상기 SCR은 배가스 중의 NO_x 성분을 환원반응을 통해 무해한 질소와 물로 전환시키기 위한 것이다. 이 때, 환원제로는 암모니아가 사용된다.

[0003] 다만, 암모니아는 그 자체로 고가의 화학물질이며, 독성 때문에 유독물로 지정되어 육상 탱크차로 이동이 어렵다. 나아가 향후 화학물질관리법 시행에 따라 구입 및 이동이 통제되어 사용에 제약이 따른다.

[0004] 나아가, 대한민국 등록특허 제1925612호와 같이 음식물 쓰레기로부터 암모니아를 회수하는 방법에 대한 연구가 있으나, 공장에서 발생하는 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 산성가스로부터 암모니아를 제외한 불순물을 제거하고, 고순도의 암모니아를 회수하기 위한 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 견지에 의하면, 본 발명은 산성가스를 활성탄흡착 설비에 통과시킴으로써 유기성 불순물을 활성탄에 흡착시켜서 제거하는 제1 단계; 상기 제1 단계를 수행한 산성가스를 음이온교환섬유가 충전된 음이온교환 스크러버에 통과시켜서 이온교환섬유에 의해 산성 불순물을 제거하는 제2 단계; 및 상기 제2 단계를 수행한 산성가스를 건조설비에 통과시켜서 수분 및 수용성 불순물을 제거하는 제3 단계를 포함하는 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0007] 본 발명의 방법에 의해 산성가스 중의 황화수소, 이산화탄소, 시안화수소, 탄화수소 및 기타 유기성 불순물 등을 효과적으로 제거하여 고농도의 암모니아를 효과적으로 회수할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 본 발명에 의한 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법을 수행하기 위한 장치를 개략적으로 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.

[0010] 본 발명은 산성가스를 활성탄흡착 설비에 통과시킴으로써 유기성 불순물을 활성탄에 흡착시켜서 제거하는 제1 단계; 상기 제1 단계를 수행한 산성가스를 음이온교환섬유가 충전된 음이온교환 스크러버에 통과시켜서 이온교환섬유에 의해 산성 불순물을 제거하는 제2 단계; 및 상기 제2 단계를 수행한 산성가스를 건조설비에 통과시켜서 수분 및 수용성 불순물을 제거하는 제3 단계를 포함하는 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법을 제공한다.

[0011] 상기 유기성 불순물은 타르(Tar), 나프탈렌, BTX 등을 포함한다. 상기 산성 불순물은 황화수소(H₂S), 시안화수소(HCN) 등을 포함한다. 수용성 불순물은 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 전단계인 산성 불순물의 제거 과정에서 생성되는 염 종류 등일 수 있다.

- [0012] 상기 산성가스는 화성공장에서 발생된 공정가스를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 화성공장은 석탄을 건류하여 코크스를 제조하는 공정을 수행하는 곳을 말한다.
- [0013] 한편, 상기 산성가스는 고온인 경우가 대부분이므로, 유기성 불순물 제거 및 음이온교환스크러버로 처리하기 위하여, 상기 제1 단계를 수행하기 전에 상기 산성가스의 온도를 30 내지 60℃, 바람직하게는 40 내지 50℃로 조절하는 단계를 수행할 수 있다. 이는 활성탄을 이용한 불순물 제거 효율이 낮은 온도에서 유리하고, 음이온교환섬유의 작동 온도가 60℃ 이하이기 때문이다.
- [0014] 본 발명에 의한 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법의 상기 각 단계는 제1 단계, 제2 단계, 및 제3 단계가 순차적으로 행하여지는 것이 바람직하다. 유기성 불순물 중 타르나 나프탈렌은 고착을 유발하기 때문에 가장 먼저 제거하는 것이 바람직하다. 그 후, 두 번째로 산성 불순물을 제거하고 마지막으로 수분 및 수용성 불순물을 제거한다. 수용성 불순물은 전단계인 산성 불순물의 제거 과정에서 생성되는 염 종류 등이므로, 산성 불순물을 제거하고 마지막으로 수분 및 수용성 불순물을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0015] 염 성분 등이 존재하면 승압 펌프의 임펠라 등에 고착하여 설비의 고장을 유발할 수 있으므로, 각 단계를 상기한 순서로 행하는 것이 바람직하다.
- [0016] 구체적으로 상기 제1 단계에서는 산성가스를 활성탄흡착 설비에 통과시킴으로써 유기성 불순물이 활성탄에 흡착 제거된다.
- [0017] 상기 산성가스는 암모니아가 주성분인 가연성 가스이기 때문에 방폭 기능을 가진 설비로 본 발명의 방법을 수행하는 것이 바람직하며, 활성탄 흡착설비와 재생설비가 2~3 세트로 이루어져 흡착과 재생을 적절하게 수행하여 연속운전이 이루어지는 것이 바람직하다. 활성탄의 재생은 150~200℃의 질소를 이용하여 수행할 수 있으며, 활성탄이 가연성 물질을 흡착하고 있기 때문에 탈착되는 질소는 축열식 산화장치나 촉매산화장치를 통한 후 배출하는 것이 바람직하다.
- [0018] 그 후, 유기성 불순물이 제거된 산성가스를 이온교환섬유가 충전된 이온교환스크러버에 통과시켜서 이온교환섬유에 의해 산성 불순물이 제거된다. 상기 이온교환스크러버로는 음이온교환섬유가 충전된 음이온교환스크러버가 사용된다. 상기 음이온교환섬유는 특히 한정되지 않으며, 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 종류가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 음이온교환섬유로는 방사선을 조사하여 부직포에 라디칼을 생성시킨 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 P-NR3OH기를 생성시킨 타입의 음이온교환섬유(P-NR3OH 타입, P는 -NR3OH가 지지되는 고분자 물질, 매개체 및/또는 섬유이며, R은 유기고분자, 탄화수소기 등임)를 사용할 수 있다.
- [0019] 산성 불순물을 제거하기 위해 음이온교환섬유가 충전된 음이온교환스크러버가 사용되고, 상기 음이온교환스크러버로 산성가스를 통과시킨다. 음이온교환스크러버에서 일어나는 반응은 예를 들어, 하기 반응식 (1) 및 (2)와 같다.
- [0020]
$$R-NR_3OH + H_2S \rightarrow R-NR_3SH + H_2O \text{ (흡착반응) } \dots (1)$$
- [0021]
$$R-NR_3SH + 2NaOH \rightarrow R-NR_3OH + Na_2S + H_2O \text{ (탈착반응) } \dots (2)$$
- [0022] 마지막으로, 상기 제2 단계 처리가 행하여진 산성가스를 건조설비에 통과시켜서 수분 및 수용성 불순물을 제거한다.
- [0023] 상기 건조설비에는 제습제가 충전된다. 제습제는 특히 한정되는 것은 아니며, 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 알루미나 및/또는 제올라이트가 충전될 수 있다. 현재 가스건조에는 상업적으로 알루미나와 제올라이트가 많이 사용되고 있어 상업화된 건조설비를 준용하는 것이 가능하나 가연성가스이기 때문에 설비 전체가 수소 등급 방폭이 되어야 한다.
- [0024] 상기한 바와 같은 본 발명에 의한 방법으로부터 회수된 암모니아는 이 후, 선택적 촉매환원 탈질공정(DeNO_x System, SCR)의 촉매반응에 환원제로 도입될 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법은 상기 선택적 촉매환원 탈질공정(DeNO_x System, SCR)에 주입하기 전에 수행하는 것이 바람직하다.
- [0025] 본 발명에 의하면, 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 장치가 또한 제공된다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 도 1에 본 발명의 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법에 사용될 수 있는 장치를 개략적으로 나타내었다.

또한, 상기 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 방법에 대한 내용은 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 장치에 모두 적용된다.

[0026] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 의한 산성가스로부터 암모니아를 회수하는 장치는 활성탄 흡착설비(1), 이온교환스크러버(2) 및 건조설비(3)를 포함한다. 활성탄 흡착설비(1), 이온교환스크러버(2) 및 건조설비(3)는 이러한 순서로 배관으로 순차적으로 연결된다. 배관에서는 밸브 등으로 산성가스의 유량 및 유압이 조절 될 수 있다.

[0027] 상기 활성탄 흡착설비(1)에, 불순물을 함유하는 산성가스를 통과시킴으로써, 산성가스 중의 유기성 불순물이 활성탄에 흡착되어 제거된다. 활성탄 흡착설비(1)에서 처리되고 배출되는 산성가스는 이온교환섬유가 충전된 이온교환스크러버(2)에 유입된다. 이온교환 스크러버는 산성 불순물을 제거하는 음이온교환섬유가 충전된 음이온교환스크러버(2)를 통과함에 따라, 산성가스 중의 산성 불순물이 제거된다. 그 후, 마지막으로, 산성가스는 건조설비(3)에 유입되어, 수분 및 수용성 불순물이 마지막으로 제거된다.

[0028] 상기 건조설비(3)를 통과하여 불순물이 제거된 산성가스는 주성분이 고순도 암모니아로 후속적으로 선택적 촉매 환원 탈질공정(DeNO_x System, SCR)의 촉매반응 공정에 환원제로 도입될 수 있다.

[0029] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0030] **실시예**

[0031] **실시예 1 내지 3**

[0032] 불순물을 함유하는 산성가스를 활성탄흡착설비에 통과시켰다. 본 실시예에서 사용된 산성가스는 화성공장에서 발생된 공정가스를 사용하였으며, 상기 산성가스는 암모니아, 수분, 이산화탄소, 황화수소, 시안화수소 등을 포함하며, 유기성 불순물로서, BTX, 나프탈렌, 타르 등을 더 포함한다.

[0033] 산성가스의 성분은 표 1에 정리된 바와 같다.

표 1

성분	조성(vol %)
H ₂ O	31.19
CO ₂	16.99
H ₂ S	11.94
NH ₃	36.06
HCN	1.57
CnHm	0.25
unknown	2.0

[0035] 이때 공정조건은 다음과 같이 하였다. 흡착탑은 직경 200mm, 길이 1,200mm의 원형을 사용하였으며 산성가스의 유량은 2,000ml/min, 온도는 70℃였다. 더욱 효과적인 반응을 위해 냉각장치를 이용하여 상기 산성가스의 온도를 50℃로 조절하였다.

[0036] 연속적으로 2시간 시험하였으며 불순물양 대비 활성탄이 충분하여 파과는 보이지 않았다. 실시예 1~3은 동일 조건에서 실시하였다.

[0037] 활성탄흡착설비를 통과함에 따른 유기성 불순물의 제거율을 하기 표 2에 나타내었다. 시험결과 98~99wt%의 유기성 불순물의 제거율을 나타내었다.

표 2

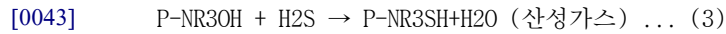
	실시예 1	실시예 2	실시예 3
BTX 제거율(wt%)	99	99	98
나프탈렌 제거율(wt%)	99	99	99
타르 제거율(wt%)	99	98	99

[0039] **실시예 4 내지 6**

[0040] 상기 실시예 2에서 유기성 불순물이 제거된 산성가스를 음이온교환섬유가 충전된 음이온교환스크러버를 통과시켜서 산성불순물을 제거하였다.

[0041] 상기 음이온교환섬유로는 중염기성이고, 폴리프로플렌부직포에 스티렌그래프트(중합)반응을 하고 클로로메틸레이션과 아미네이션을 거쳐서 음이온교환섬유로 제조한 것을 사용하였다. 음이온교환섬유는 제4급 암모늄기 및 2,3급아민기를 가지고 있다.

[0042] 상기 음이온 교환섬유는 각각 하기 반응식 (3)과 같은 반응으로 산성불순물을 제거한다.



[0044] 이때 공정조건은 다음과 같이 하였다. 이온교환스크러버는 SUS316 재질의 직경 600mm, 길이 1,200mm의 원형을 사용하였으며 산성가스의 유량은 2,000ml/min, 온도는 60℃였다. 연속적으로 2시간 시험하였다. 실시예 4~6은 동일 조건에서 실시하였다.

[0045] 이온교환스크러버를 통과함에 따른 산성 불순물의 제거율을 하기 표 3에 나타내었다. 시험결과 99.5~99.9wt%의 산성 불순물의 제거율을 나타내었다.

표 3

	실시예 4	실시예 5	실시예 6
H ₂ S 제거율(wt%)	99.9	99.5	99.8
HCN 제거율(wt%)	99.9	99.8	99.9

[0047] **실시예 7**

[0048] 가스건조 설비에 상기 실시예 6에서 산성 불순물이 제거된 산성가스를 통과시켜서 수분 및 수용성 불순물을 제거하였다.

[0049] 이때 공정조건은 다음과 같이 하였다. 수분흡착탑은 알루미늄과 제올라이트가 1:1 중량비로 혼합 충전된 흡착탑을 사용하였으며 2개의 흡착탑이 설치되어 흡착과 재생을 교대로 수행하여 연속운전을 하였다. 흡착탑의 직경은 600mm, 길이는 1,200mm로 산성가스의 유량은 2,000ml/min, 온도는 25℃였다. 연속적으로 2시간 시험하였다.

[0050] 가스 건조 설비를 통과한 산성가스 중의 수분이 99wt% 이상 제거되었으며, Na₂S, (NH₃)₂SO₄ 등의 미량의 수용성 불순물도 함께 제거되었다.

[0051] 그 결과 암모니아가 고농도로 존재하는 가스를 회수할 수 있었다.

[0052] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

부호의 설명

- [0053] 1: 활성탄 흡착 설비
- 2: 음이온교환스크러버
- 3: 건조설비

도면

도면1

