



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월07일
(11) 등록번호 10-2360143
(24) 등록일자 2022년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
F23C 9/00 (2006.01) C10L 1/32 (2006.01)
C10L 10/02 (2006.01) F23D 1/00 (2006.01)
F23J 7/00 (2020.01) F23L 7/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
F23C 9/00 (2013.01)
C10L 1/326 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7016359
(22) 출원일자(국제) 2014년12월12일
심사청구일자 2019년12월12일
(85) 번역문제출일자 2016년06월19일
(65) 공개번호 10-2016-0104623
(43) 공개일자 2016년09월05일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/077543
(87) 국제공개번호 WO 2015/097001
국제공개일자 2015년07월02일
(30) 우선권주장
BA2013A000084 2013년12월27일 이탈리아(IT)
(56) 선행기술조사문헌
US08453583 B
JP2011505541 A
JP2008170106 A

(73) 특허권자
아이티이에이 에스.피.에이.
이탈리아공화국 20122 밀라노 비아 콘세르바토리오 17
(72) 발명자
말라바지 마시모
이탈리아공화국 밀라노 I-20121 밀라노 비아 산 마르크 26
디 살비아 그라치아
이탈리아공화국 바리 I-70126 바리 24 비아 카를로 파르니에리
(74) 대리인
조희제

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김윤

(54) 발명의 명칭 가압 산소 연소 방법

(57) 요약

본 발명은 산소 연소 방법을 개시하고, 연소기는 영률(Young modulus) $\geq 10^4$ MPa을 갖는 응집성의 응집체 형태로 연료, 조연제 및 화합물이 공급되고, 연소기는 등온성이고 무화염이다.

(52) CPC특허분류

C10L 10/02 (2013.01)

F23D 1/005 (2021.05)

F23J 7/00 (2013.01)

F23L 7/007 (2013.01)

F23C 2900/99001 (2013.01)

F23G 2201/701 (2013.01)

F23G 2202/30 (2013.01)

Y02E 20/34 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

연소기에 연료, 조연제 및 다음과 같은 특징을 가지는 응집력있는 응집체 형태의 화합물을 공급하는 산소 연소 방법으로서: 영률(Young modulus, 탄성계수) 값 $\geq 10^4$ MPa이고, 크기는 적어도 입도 분포(granulometric distribution)의 60중량%에 대해 $75\mu\text{m}$ 이상이고, 응집체는 연소기로 유입될 경우에 상기 특징을 가지며, 연료 제에 대한 응집체의 양은 ≥ 5 중량%로부터 최대 1:1 중량 범위에 있고, 연소기는 등온성 및 무화염인 산소 연소 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 연소기는 1,400K - 2,200K 범위의 온도에서 작동하는 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 연소기는 103 kPa 내지 6,000 kPa 범위의 압력하에 작동되는 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 조연제는 물 또는 수증기 혼합물로 사용되는 산소이거나, 재활용 가스와 혼합물로 사용되는 산소인 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 산소:(물 또는 수증기)의 몰비는 1:0.4 내지 1:3 사이에 구성되는 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

청구항 6

제 4항에 있어서, 산소와의 혼합물에 사용된 재활용 가스에서, 물 또는 수증기의 양은 30 체적% 이상이고, 산소:(물 또는 수증기)의 몰비는 제 5항에 정의된 바와 같은 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 연료는 물 또는 수증기와 혼합되고, 혼합물에서 물 또는 수증기 양은 연료 중량에 대한 백분율로 30% 이상이고 90% 이하인 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 연료는 액체, 고체 및 기체 중 하나의 형태이며, 탄화수소 고형분, 가열에 의해 용해 또는 용융된 점성 액체, 바이오매스(biomass), 동물 가루, 석탄, 중화반응에서의 산업폐기물, 고비 정제 분획물(high-boiling refinery fractions), 역청(bitumens), 오일 셰일(oil shales), 타르 샌드(tar sands), 토탄(peats), 배기 용매, 피치(pitches)의 공정 스크랩, 산업공정 폐기물 및 쓰레기, 오일 기원의 액체 연료의 에멀션, 액체 탄화수소, 메탄, 저 분자량 탄화수소, 합성가스 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 응집체는 $900\mu\text{m}$ 미만의 입자크기를 갖는 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 응집체의 영률(Young modulus; 탄성계수)는 10^6 MPa 미만인 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 응집체는 연료와 별도로 또는 연료 혼합물로 연소기로 공급되는 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

청구항 12

제 1항에 있어서, 응집체는 연료에 포함되는 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 응집체는 미네랄인 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

청구항 14

제 1항에 있어서, 응집체는 연소기의 하부에서 분리된, 연소 공정에서 나오는 유리질 슬래그인 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

청구항 15

제 1항에 있어서, 응집체로서 모스 스케일에 따른 경도가 3 이상인 물질을 사용하는 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

청구항 16

제 1항에 있어서, 연소기내의 연료의 체류 시간은 0.5초 내지 30분 범위인 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

청구항 17

제 1항에 있어서, 연소기가 내화성을 갖추는 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

청구항 18

제 1항 내지 제 17항 중 어느 한 항에 따른 공정으로 수득가능한 연도가스.

청구항 19

제 18항에 있어서,

탄소로 결정된 TOC 함량이 연기 건조를 기준으로 $0.01\text{mg}/\text{Nm}^3$ 미만이고;

무기 재(ash)에서, $650,000/\text{cm}^2$ 미만인 크기 $<1\mu\text{m}$ 의 입자; 및

$400,000/\text{cm}^2$ 미만인 크기 $<0.1\mu\text{m}$ 의 입자의 수치 분포의 총합을 가지며,

다음 시험을 사용할 경우에 : 3MW(메가와트)급 열 연소기에서, 연료로서 석탄 및 조연체로서 90 체적% 산소를 공급하여 1430°C 의 온도에서 13 절대바의 압력에서 작동하고, 재활용 가스에 농도 3 체적%인 산소가 존재하고, 석탄은 물 35 체적%와 슬러리로 공급되고, 산소는 수증기 55 체적%를 함유하는 재활용 가스와 혼합하여 공급되고, 수치 분포의 총합은 임팩터 ELPI로 결정된 것을 특징으로 하는 연도가스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 자연배경의 무기 입자크기의 수치 분포의 총합(integral)과 거의 동일한 순서의 무기 입자크기 수치 분포(numeral distribution)의 총합값(value of integral)을 달성하기 위해, 일 마이크로미터 미만의 크기 또는 직경의 무기 입자의 수치 분포에 대한 총합값의 더욱 상당한 대폭적인 감소와 결합되어 연도가스(flue gas)로부터 유기 미립자의 실질적인 제거를 얻을 수 있도록 하는 연소방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 보다 구체적으로, 본 발명은 0.1 마이크로미터 미만인 무기 입자크기의 수치 분포의 총합의 상당한 감소와 결합되어 연도가스로부터 유기 미립자의 실질적인 제거를 얻을 수 있는 연소방법에 관한 것이며, 입자크기가 매우 작은 $1\mu\text{m}$ 미만, 연도가스 건조를 기준으로 $0.01\text{ mg}/\text{Nm}^3$ 미만인 무기재(inorganic ash) 부분의 중량 당

농도이다.

- [0003] 더욱 특히, 본 발명은,
- [0004] - $1\mu\text{m}$ 미만인 직경과, 650,000 미만, 바람직하게는 300,000 미만, 더욱 바람직하게는 $200,000(1/\text{cm}^3$ 또는 입자 수/ cm^3) 미만인 무기 입자; 및
- [0005] - $0.1\mu\text{m}$ 미만인 직경과, 400,000 미만, 더 바람직하게는 200,000 미만, 더욱 더 바람직하게는 120,000 미만인 무기 입자의 수치 분포의 총합값을 얻을 수 있고,
- [0006] 수치 분포의 총합값은 3MW(메가와트)급 등온성 및 무화염 연소기를 사용하여 얻어질 수 있는 연도가스의 분석으로 임팩터 ELPI(Decati)로 결정되고,
- [0007] 후술한 바와 같이, 연료로 석탄과 조연제로 산소 90체적%를 공급하여, 1430°C 의 온도에서 13 절대바(12 상대바 또는 바그)의 압력에서 작동하고, 산소는 연소기로 배출하는 연기의 3 체적% 농도로 존재하고, 석탄은 물 35 중량%와 슬러리로 공급되고, 산소는 증기의 55 체적%를 함유하는 재활용 가스와 혼합하여 공급된다.
- [0008] 어떠한 유형의 연료의 연소가 미립자 또는 분말을 생성하는 것은 종래 기술에 공지되어 있고, 이는 불연소된/부분적으로 연소된 유기 물질(BC-카본 블랙, 그을음, 또는 OC-유기 탄소), 및 염과 금속 산화물의 무기 물질, 그 중 Ni, V, Se, Cr, 등의 중금속 모두를 함유하는 고체 입자를 의미한다.
- [0009] 인간 건강에 대한 분말의 영향에 관해서는, 근래까지의 명확한 역학적 데이터가 이용가능하지 않았다는 점을 강조할 가치가 있었다. 그러나, 특히 인간의 생리학 지식으로부터 도출하는 일반적인 우려에 관련이 있고, 배출된 미립자의 더 명확한 효과는 직경이 작은 입자들로부터, 예를 들면 $1\mu\text{m}$ 미만에서 10 나노미터 미만까지 예상된다. 이 서브미크론 입자로 인한 구체적인 위험은 혈액순환계에 근접하고 투과하는 인체 조직(예를 들면, 폐 폐포)과 완전히 영구적으로 접촉하는 그 고유한 기능 때문에 더 높아진다는 것이 사실상 정량적으로 유지되었다(도 5.18, 354 페이지, 에어로졸 제5장). 다시 말하면, 연소기의 연도가스에서 방출된 배출 물질의 유형의 고유한 위험성 외에, 고체 입자가 더 작을수록 위험이 더 높아진다고 믿어왔다.
- [0010] 환경적 측면에 관해서는, 연기 분말이 위험한 의심스러운 물질과 관련된 경우에 지구 온난화와 대기 및 지구 오염에 모두 잠재적 영향이 있다고 고려되어 왔다.
- [0011] 인간 건강의 잠재적인 영향에 대한 우려는 지난 10년간 기하급수적인 성장에 여러 독성 및 환경 연구를 불러일으켰다. 그러나, 진행 중인 환경연구는 서브미크론 입자의 총 허용 수치의 한도에 관련하는 것에 대해 연기 배출에 관해 시행중인 규정에 영향을 미치지 못하는 못하였다. 마찬가지로, 그들 고유의 위험성에 관한 어떠한 식별도 여전히 결여되어 있고, 현재 규정도 배출 물질의 위해한 영향의 통합된 지식에만 기초를 두고 있다. 예를 들어, 규정은 배출된 PM 10 미립자($<10\mu\text{m}$ 크기의 미립자를 나타내는 약어)의 총 중량(불명확) 및, 세부적으로 가장 엄격한 규정에 대해 건식 기준으로 배출가스의 값은 $<10 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ 로 표현되는 배출 한도를 여전히 유지한다. 특성화 방법 및 그로부터 수득된 값 모두는 위험의 평가를 고려하지 않은 것으로 보인다.
- [0012] 총 미립자내의 더 작은 입자들의 부분에 기인하는 가장 중요성을 나타내는 PM 2.5 지표(직경이 <2.5 마이크로미터인 총 입자들)의 사용으로 여러 독성 연구에서 이론적 응용만을 발견하고 국가 규정에는 관련이 없는 것을 알아내었다.
- [0013] 그러나 최근에, 그 분야의 문헌으로 입수가 가능한 점점 더 수많은 신뢰성 있는 독성학적 데이터는 미립자의 위험성, 및 최소 입자들의 최대 영향(지표 PM 2.5의 더 큰 역학적 중요성), 및 인간의 건강에 대한 영향 및 BC와 OC 모두, 순서대로 니켈, 바나듐, 셀레늄, 납과 같은 중금속의 배출간의 중요한 상관관계에 대한 명확한 결론을 도출할 수 있었다.
- [0014] 피츠버그의 최근 PCC 컨퍼런스 2012(피츠버그 석탄 컨퍼런스)에서, DOE(미국 에너지부)의 최종 연구에서는 충격적인 지표로 명확한 인과 상관 관계를 설명한다(기대수명의 2.5년 감소). 이 연구의 상징적인 제목은 "찾아내는 데 왜 그렇게 시간이 오래 걸렸는가?(Why did it take so long to find out?)"이다. 이 연구는 2012년 3월 미국의 의회에서 EPA(환경보호국)이 제시한 방대한 보고서를 반영한다(참고 : EPA-450/S-12-001; 온라인 : <http://www.epa.gov/blackcarbon>).
- [0015] 문제점은 잠재적으로 바이오매스(biomass) 등으로 자가전인(autotraction)으로부터 발전소, 주택 난방까지 연료의 모든 용도에 관한 것이다.
- [0016] 확실히, 이는 현재 기술적 해결책의 비가용성 때문에 시간에서 훨씬 더 회석되어 시간에서 점점 더 많은 구체적

인 규정들을 초래할 것이다. 사실상 서브미크론 미립자는 이용가능한 산업기술의 "기술 제한"을 벗어나고, 즉 입자크기가 $1\mu\text{m}$ 이상이 유효한 연도가스 후처리의 공지된 산업기술을 벗어난다. 일련의 연도가스에 대한 더 많은 단위 조작, 예를 들어 정전 여과 및 습식 정전 여과에 이어지는 슬리브 필터의 여과는 입자크기 $1\mu\text{m}$ 이상에서만 유효하다(효율 > 80%). 그러므로, 연소연기의 매우 철저한 세정은 낮은 단위 효율과 결과적으로 매우 상당한 비용과 복잡성으로 유발할 수 있다.

- [0017] 이와 병행하여, 상기의 온실 가스의 방출없이 전력생산기술 개발의 활동(즉, CO₂ 캡처를 포함하는)은 CO₂ 캡처시스템의 효율에 대해 후처리 후의 연도가스중의 잔류인 미립자의 영향의 기술적 문제와 충돌한다. 사후 소성 CO₂ 캡처(공기 연소 후의 연도가스로부터의 캡처)의 경우에, 미립자는 예를 들어 CO₂ 캡처의 활성제인 분자(아민)를 심각하게 방해한다. 이는 공정의 효율을 감소시키고, 따라서 요구된 투자 및 생산된 전체 전력의 기생 소비 모두를 증가시킨다. 연소 공정을 수정하는 개발 기술의 경우에, 예를 들어 가스속의 농축된 CO₂를 얻기 위해 공기에서 산소로 전환함으로써, 지하에 CO₂를 전달하고 재유입하는 하류 시스템에 축적하지 않고, 고효율 압축 회전에 공급될 수는 CO₂ 가스를 이용가능하게 만들기 위해, 미립자의 존재는 특수한 고가의 증기 세정 작업을 필요로 한다. 진행중이고 (예. 미국의 Futuregen 1, 2), 그러므로 증기 세정을 포함해야 하는 산업발전 계획의 관련비용 예산으로, 간단한 CO₂ 압축의 CAPEX(자본 지출)과 OPEX(운영 비용)의 비교는 상당히 명확하다.
- [0018] 따라서, 최근의 증거는, 인간의 건강 및 종래 기술의 연소 설비에 의해 생성되는 서브미크론 입자의 환경, 및 온실 효과를 감소시키기 위한 CO₂ 캡처로 인한 기술 개발의 비용 요인 모두에 대한 효과를 지적한다(목표: 환경에 대해 감소한 통합 영향).
- [0019] 연기 세정에 대한 종래 기술의 한계를 고려하여, 따라서 초미세(서브미크론) 미립자의 연소연기로의 형성 및 배출을 방지하기 위해, 연소 공정 자체의 초기에 개입하는 것이 대폭적으로 필요하다는 것을 느꼈다.
- [0020] 진술한 바와 같이, 미립자는 불연소 또는 부분적으로 연소된 입자(유기 미립자) 및 무기 입자(특히 금속) 모두로 형성된다.
- [0021] 연소에 대한 종래 기술에서 배출된 미립자의 농도는 생성 또는 배출된 가스의 체적단위를 참조하여 일반적으로 중량($10\mu\text{m}$ 까지, 또는 $2.5\mu\text{m}$ 까지의 입자크기 중량 분포의 총합)으로 표현한다. 연기의 단위 체적에 의한 입자크기 분포의 중량 총합값은 입자크기가 $1\mu\text{m}$ 미만은 고려하지 않는다. 또한, 훨씬 작은, 연기의 재(ash) 입자의 마이크로 수치 분포에 대한 간접적인 언급조차 없다. 연소에 관련된 몇몇 특허는, 예를 들어 언급될 수 있다.
- [0022] 본 출원인의 명의의 유럽특허 제 1,616,129 호는 다양한 종류의 물질, 예를 들어 폐기물을 처리하는 무화염 연소 공정에 관한 것으로, 반응기내의 차가운 영역의 형성이 감소되고, 공정은 등온성 또는 준등온성 조건으로 수행되고, 1,300K 이상의 온도 및 대기압 이상의 압력하에서 작동하고, 산화제는 물, 수증기 또는 재활용 가스와 혼합하여 공급된다. 특허에서, 연소연기는 매우 낮은 ppm 정도의 TOC(전체 유기탄소) 양, 뿐만 아니라 플라이 애시(fly ash)의 동일한 정도 크기의 양을 함유하는 것이 기재되어 있다.
- [0023] 이 특허는 가스의 미립자의 수치 분포에 대해 어떠한 지표도 없다.
- [0024] 미국특허 제 8,453,583 호는 1,300K 및 2,500K 범위의 온도에서 액체, 고체 및 기체 연료를 사용하여 연소 공정을 기재하고, 조연제는 산소이고, 연소는 물 또는 증기의 유입 연료에 추가하여 "불투명(opaque)" 및 적외선을 받아, 바람직하게는 가압하에 재활용 가스와 산소를 회식하여 수행된다.
- [0025] 연소는 고갈적이고 유기 미립자를 포함하지 않는 연기를 생성 : TOC < 1 ppm 및 그을음이 검출될 수 없다. 분석하면, 탄소는 감도 한계 미만(<0.01 중량%)이다. 필터에 수거되고 물의 방출 시험으로 걸러진 연기내의 잔류재는 분석 감도 한계(<0.01 중량%) 근처의 불연소 생성물의 무시할 만한 농도값을 제공한다.
- [0026] 이 특허는 연기의 재(ash) 입자의 서브미크론 중량 분포 및 서브미크론 수치분포, 및 0.1 마이크로미터 미만의 입경 분포에 대해서조차 어떤 지표도 나타내지 않는다.
- [0027] 이들 두 특허의 교시에 따르면, 수신재는 용융되고, 용융 상태의 융합은 연소기의 내화벽의 붕괴로 인해 가스로부터 분리된다. 그러나, 분리의 양적 효율(> 99%)이 높지만, 연속 공정 ELPI형 분석기로 수행된 연소기로 배출하는 연기의 특성화, 즉 그 직경에 대한 입자들(이 가르침의 경우, 무기 입자)의 개체군의 중량 및 수치 분포에 대한 데이터를 수집하는 임팩터는, 잔류 입자 분포가 마이크로미터($1-3\mu\text{m}$) 이상의 값들에만 집중되고, 상한이 $7-8\mu\text{m}$ 이상이고, 분포는 일 마이크로미터 미만의 값을 향해 열려있다.

- [0028] 상술한 바와 같이, 중량에 의한 양의 측면에서, 연소기에서의 분리 효율이 높고, 굴뚝에서 PM 10 한계의 평가에 사용할 수 있는 기술에 의해 결정된 가스의 잔류 입자량은, 한계에 대하여 최대 1/10까지도, 상당히 이 한도 미만이다(EPA 방법 201A - 정지 소스로부터 PM10과 PM2.5 배출의 결정; EPA Method 201A- Determination of PM10 and PM 2.5 Emissions from Stationary Sources).
- [0029] 연기의 서브미크론 개체군의 분획물(fraction)은 두 특허에 기재된 방법에 거의 영향을 받지 않는 것이 본 출원인에 의해 발견되었다.
- [0030] 유럽 특허 제 2,220,198호는 용융 온도가 1450K 이하인 화합물이 첨가되는 무화염 및 등온성 연소기를 사용하는 연소공정을 기재한다. 가스에서 이 방법으로 직경이 $2.5\mu\text{m}$ (PM 2.5) 미만인 입자의 중량 농도는 약 $10\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 의 값으로 감소된다.
- [0031] 또한 이 특허는 가스에서 $1\mu\text{m}$ 미만인 입자의 수치 분포에 대해서는 어떤 표시도 없다.
- [0032] 유럽특허 제2,227,521호는 무화염 및 등온성 연소기의 연소 공정에 관한 것으로, 1450K 이하의 용융 온도의 화합물, 및 황 또는 황 함유 화합물이 첨가제로서 사용된다. 연소연기에서, PM 2.5와 동시에 또한 기초 재가 감소되고, 후자는 연소기의 벽을 향해 더 이상 공격적이지 않고 하류 열 회수 설비를 위한 화합물로 변환된다.
- [0033] 또한, 이 특허는 연소기로 배출하는 연기내의 입자의 수치 분포에 대한 어떤 지표도 없다.
- [0034] 그러나, 상술한 바와 같이 상기 ELPI 분석기에 의해 얻어진 입경 수치분포(중량보다 더 크게)의 실험적으로 검출된 유형화는 실질적으로 특징적인 프로파일을 변경하지 않는다.
- [0035] 유럽 특허 제 2,227,523호는 등온성 및 무화염 연소기에서 수행되는 연소 공정에 관한 것이고, 첨가제로서 황 또는 황 함유 화합물이 사용된다. 이러한 방식으로 배출 연소 가스는 더 이상 가스와 접촉하게 되는 설비의 그 부분들에 대해 공격적이지 않다. 또한, 이 특허에는 가스에서의 재의 서브미크론 입자크기 수치 분포에 대한 지표가 없다.
- [0036] 따라서, 상기 연소 공정의 성능을 유지하면서, 적어도 약 절반(one half)에 대해 $1\mu\text{m}$ 미만이고, 그 초기보다 적은 약 6-8배까지 연료 무기재의 입자크기 수치 분포의 일부의 상당한 감소를 가능케 하고, CO₂ 캡처 공정으로 인한 인간 건강에 대한 분명한 이점과, 가스 세정에 사용된 식물의 효율성의 증가로 자연 배경의 수치 분포에 근접한 입자크기 수치 분포에 도달하며, 가스에서 유기 미립자(불연소 생성물)의 실질적인 제거와 결합되는 이용가능한 공정의 필요성을 느끼게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0037] 본 발명의 목적은 산소 연소 공정을 제공하는 것이다.
- [0038] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명의 방법으로 수득가능한 연도가스를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0039] 본 발명의 목적은 연소기에 연료, 조연제 및 다음 특성의 응집력을 갖는 응집체 형태의 화합물을 공급하는 산소 연소 공정을 제공하는 것이며, 그 특징은 영률(Young modulus, 탄성계수)값 $\geq 10^4$ MPa, 및 입자크기는 적어도 그들의 입자크기 분포(granulometric distribution)의 60중량%에 대해 $75\mu\text{m}$ 이상이고, 응집체는 연소기로의 유입구에 상기 특성을 가지며, 연료 재에 대한 응집체의 양은 ≥ 5 중량%로부터 최대 1:1 중량 범위에 있고, 연소기는 등온성 및 무화염이다.

발명의 효과

- [0040] 본 발명은 가압 산소 연소장치를 제공하여, 연소 효율을 증대시킨다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 0a는 자연 배경의 수치 입자크기 분포의 전형적인 도표를 나타내고,
도 1a 및 도 1b는 연도가스의 입자의 중량 분포(농도 mg/Nm^3) 및 수치 분포(수 입자/ cm^3)를 각각 나타내고,

도 2a는 중량 분포 곡선을 나타내고, 도 2b는 수치 분포를 나타내고,
 도 3a는 중량 분포 곡선을 나타내고, 도 3b는 수치 분포를 나타내고,
 도 4a는 중량 분포 곡선을 나타내고, 도 4b는 수치 분포를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 연소기는 바람직하게는 1,400K 및 2,200K 사이, 더 바람직하게는 1,500K-1,800K 사이의 온도에서 작동한다.
- [0043] 연소기는 바람직하게는 압력하에서 작동된다.
- [0044] 연소기 내에서 사용될 수 있는 압력은 103 kPa 내지 약 6,000 kPa, 바람직하게는 200 kPa 내지 4,600 kPa, 더 바람직하게는 500 kPa 내지 3,000 kPa 사이이다.
- [0045] 연료 재는, 예를 들어 ASTM D3174에 기재된 바와 같이, 600℃에서 배출된 후에 결정된다.
- [0046] 조연제는 산소이고, 물, 증기와 혼합하여, 또는 재활용 가스와 혼합하고 사용되고, 바람직하게는 후자와 혼합하고, 더 바람직하게는 재활용가스는 에너지 회수 설비로 배출하는 가스로부터 얻어진다.
- [0047] 산소 : (물 또는 수증기)의 물비는 바람직하게는 약 1 : 0.4 및 1 : 3 사이에 포함된다.
- [0048] 산소와의 혼합물로 재활용 가스가 사용될 때, 가스의 물 또는 수증기의 양은 30체적% 이상이다. 선택적으로, 물은 재활용 가스에 첨가할 수 있다. 가스에서 산소 : (물 또는 수증기)의 물비는 상기와 같이 정의된다.
- [0049] 본 발명의 방법에서 사용되는 산소는 순수 산소(pure oxygen) 또는 기술 산소(technical oxygen), 즉 산소 적정 값(titre)은 80 체적% 이상을 사용할 수 있다.
- [0050] 기술 산소(적정값 > 80 체적%)는 공기에서의 극저온 증류 또는 제올라이트에 대한 차등 흡수, 또는 고온에서 세라믹 막(membrane)과의 분리 등에 의해 얻어질 수 있다. 기술 산소는 상업적으로 사용할 수 있습니다.
- [0051] 본 발명의 산소 연소 방법에서, 고순도 기술 산소(> 98.5 체적%)를 또한 사용할 수 있다. 또한 일반적으로 적정값 92-94%의 VSA(진공 스윙 흡착) 및 88-92%의 VPSA(진공 압력 스윙 흡착)를 갖는 산소를 사용할 수 있다. 상술한 바와 같이, 산소 적정값의 하한은 약 80 체적%이고, 100에 대한 보충은 불활성 가스 및/또는 질소로 형성된다. 본 발명의 방법에서 조연제는 일반적으로 화학량론적 양에 초과하여 사용된다. 산소(즉, 변환되지 산소)의 1% - 3%의 몰의 값은 연기에 존재하는 것이 바람직하다.
- [0052] 적어도 하나의 종을 포함하는 연료 혼합물에 의해 산화와 산화가능하고 열 진전(development)을 불러일으키는 것을 의미한다.
- [0053] 연료는 물 또는 증기와 혼합하여 공급되고, 물 또는 수증기의 양은 연료의 적어도 30중량%와 동일하다.
- [0054] 연료와의 혼합물에서, 물 또는 수증기의 양은 연료 중량에 대해 90% 이상이 아니고, 바람직하게는 80중량% 이상이 아니다. 90중량% 이상 첨가된 물의 양은 열 회수 효율보다 상당히 적다.
- [0055] 사용할 수 있는 연료는 액체, 고체, 기체 연료이다.
- [0056] 고체 연료중에, 가열하여 용해/용융되고 점성 액체로서 공급되는 탄화수소 고형분을 사용할 수 있다.
- [0057] 고체 연료는 승화될 수 있고, 수득된 천연가스(crude gas)는 본 발명의 연소기로 공급된다. 본 발명의 공정에서 사용가능한 연료로서, 바이오매스, 예를 들어, 당, 동물 가루, 석탄, 중화반응에서의 산업폐기물, 고비 정제 분획물(high-boiling refinery fractions), 역청(bitumens) 및 오일 셰일(oil shales), 타르 샌드(tar sands), 토탄(peats), 배기 용매, 피치(pitches)의 처리폐기물, 도시 폐기물의 잔여 분획물을 포함하고, 임의로 CDR(폐기물 연료)을 포함하는 일반적으로 산업용 공정 스크랩 및 폐기물을 언급할 수 있다. 오일 기원의 액체 연료의 에멀션도 사용할 수 있다.
- [0058] 기체 연료로서, CH₄, 저분자량 탄화수소(예를 들어, 에탄, 프로판, 부탄), 합성 가스도 사용할 수도 있다.
- [0059] 응집체의 입자크기(granulometry) 입자크기 분포는, 예를 들어 ASTM C136-06에 의해 정된다.
- [0060] 응집체 입자크기는 바람직하게는 약 900 μ m 이상이 아니고, 바람직하게는 700 μ m 이하이고, 더 바람직하게는 500 μ m 이하이고, 가장 바람직하게는 300 μ m 미만이다.

- [0061] 응집체의 영률은 상한이 약 10^6 MPa이 될 수 있다.
- [0062] 바람직하게 응집체의 공급 양은 연료 재에 대하여 ≥ 10 중량% 이상, 바람직하게는 ≥ 20 중량%이다.
- [0063] 응집체는 연료와 별도로 또는 연료 혼합물로 연소기로 공급된다.
- [0064] 본 발명에 따른 응집체는 영률값으로 나타낸 바와 같이 높은 응집력을 갖는다. 그러므로, 응집체는 응집성 물질이다. 본 발명의 응집체는 분말을 포함하지 않거나, 비응집성 물질은 위에서 표시한 한계 사이에 포함되는 영률의 값을 나타내지 않는다.
- [0065] 출원인은 예기치 못하고 놀랍게도, 연료가 위에서 표시한 한계값내의 탄성계수를 갖는 응집체를 이미 포함하고, 연료 재에 대한 중량의 적정량이 상술한 하한과 같거나 이상인 경우에, 연료에 본 발명의 응집체를 첨가할 필요가 없다는 것을 발견하였다. 그러나, 출원인은 산업적 견지에서, 연료에 함유된 응집체에 관하여 공급된 연료는 종종 본질적으로 비균질(재생가능하지 않은)이므로, 위에서 보고된 양의 본 발명에 따른 응집체를 첨가하는 것이 바람직하다는 것을 발견하였다.
- [0066] 본 발명에 따라 사용할 수 있는 응집체는 전술한 특성(영률, 입자크기 분포)을 갖는 미네랄이다. 예를 들어, 실리카, 실리케이트, 실리코알루미네이트, 칼슘 산화물, 알루미늄 산화물, 알칼리 포스페이트, 등을 언급할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 산소 연소방법에서 벤토나이트(bentonite)는 사용가능한 응집체중에서 제외되는 것이 바람직하다.
- [0068] 바람직하게 사용되는 응집체는 연소기의 하단에서 분리되는 본 발명의 연소 방법에서 나오는 유리질 슬래그(vitreous slag)이다. 일반적으로, 이러한 슬래그는 일부 mm의 크기를 갖는, 예를 들어 2-3mm인 유리질 구슬의 형태로 분리되고, 본 발명의 방법에서 사용하기 위해 상기 입자크기를 얻기 위한 분쇄(milling) 단계를 거치게 된다.
- [0069] 다른 연소 공정에서 얻은 슬래그는 전술한 본 발명의 응집체 특성을 나타낸다면 사용할 수도 있다.
- [0070] 이미 연료 재에 함유될 수 있는 응집체의 양은 XRF 광선회절분석법(X선 형광)에 의해 결정될 수 있고, 수득된 데이터는 대응 미네랄을 결정하기 위해 CQPA(화학 정량적 위상 분석) 기술로 처리된다(피츠버그 석탄 회의, 2013년 9월, 절차, Zdenek Klika, I. Kolomaznik "Critical Evaluation of Mineral Contents in Coal using Chemical Quantitative Phase Analysis Method"("화학 물질의 정량적 위상 분석 방법을 사용하여 석탄 광물 함량의 중요 평가")).
- [0071] 선별하의 물질 또는 미네랄의 영률 값을 바로 사용할 수 없는 경우에, 응집체의 응집력의 정성(qualitative) 지표로서 광물학에서 공지된 경도 모스 스케일을 사용할 수 있다. 이 스케일에서 3 이상인 경도값은 영률이 상술한 한계에 포함되는 것을 나타낸다. 그러므로, 3 이상의 경도를 갖는 응집체는 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다.
- [0072] 개시 재료가 더 낮은 모스 경도를 갖는, 예를 들어 2 및 3 모스 사이에 포함되는 경우에도, 소성(calcination) 후에 모오스 경도값이 3 이상인 것을 보여주는 미네랄이 연소기에 공급되는 응집체로서 사용될 수 있다는 것을 출원인에 의해 놀랍게도 예기치 못하게 발견되었다. 소성은 바람직하게는 1.100K 이상의 온도에서 실행된다. 2 및 3 모스 사이에 포함된 경도를 갖는 재료들은 연소기에 첨가되기 전에 소성처리된다. 택일적으로, 소성은 연소기에서 직접 실행될 수도 있다.
- [0073] 본 발명의 방법에서, 임의의 성분으로서 저융점 화합물, 바람직하게는 저융점 염 및/또는 저융점 산화물 및 이들의 혼합물의 형태로, 1,450K 미만, 바람직하게는 800K 이상의 용해온도를 갖고, 0부터, 바람직하게는 약 $\geq 5\%$ 부터 약 $\leq 10\%$ 까지 공급되는 연료 재에서 중량 %로 표현되는 양으로 첨가될 수 있다. 출원인에 의해 수행된 시험은, 이 저융점 화합물이 상기 한도 이상의 양으로 사용되는 경우, 연기에서 서브미크론 무기 입자크기의 수치 분포의 총합의 증가가 있음을 보여주었다.
- [0074] 전술한 바와 같이, 반응기 내부 온도가 반응기의 전체 체적에서 거의 균일한 경우에, 본 발명의 연소기는 등온성이다. 본 발명에 따르면 준등온성 반응기(quasi isothermal reactor)가 구성되는 등온성 연소기의 의미내에서, 준등온성 연소기의 모든 영역에서의 온도는 기준(평균) 연소 온도에 대하여 최대 $\pm 5\%$ 에 이른다. 이것은 실질적으로 연소기에 상당히 더 차가운 영역은 없다는 것을 의미한다.
- [0075] 전술한 바와 같이, 발명의 연소기는 무화염, 즉 연소공정이 화염면을 형성하지 않고 전체 연소기 체적내에서 발

생하는 것이다.

- [0076] 등온성 반응기의 예로 유럽특허 제 1,616,129호를 참조한다. 무화염 반응기의 예로는 본 출원인의 이름으로 미국특허 제 8,453,583를 참조하고, 참고문헌으로 본원에 통합된다.
- [0077] 본 발명의 방법에서, 연소기내의 연료의 체류 시간은 바람직하게는 0.5초에서 30분까지, 더 바람직하게는 2초에서 10초까지이다. 또한 필요하다면, 더 긴 시간을 사용할 수도 있다.
- [0078] 연소기의 하부 옆에, 연소기 하부에 액체 상태로 떨어지는 용융재의 회수용기가 연결된다. 회수용기내에서, 예를 들어 수조를 사용하여 재가 냉각되고, 고체유리화 상태에서 정적 세틀러(static settler)로 이동된다.
- [0079] 본 발명의 연소 방법에서 수득된 연기를 다른 응용에 대한 수증기 또는 열에 의해 에너지를 생성하는 데 사용하는 경우에, 가스혼합물의 최종 온도가 약 1,100K가 되는 뜨거운 연기/차가운 연기의 비율로, 연소기의 배출구에서 열 연기는 냉 재활용가스(열 회수후에 재활용됨)와 혼합하여 냉각된다. 이와 같이 열 회수를 배출하는 가스의 엄격한 재활용함으로써 얻어지는 온도 감소는 주기의 엔탈피 페널라이제이션(enthalpy penalization)없이 발생하고, 터빈으로 허용할 수 있는 SH(과열된) 증기 온도 기술 최대는 903K이므로, 생성된 증기의 열에너지에 영향을 미치지 않는다. 그러므로, 상기 온도 감소는 열 에너지에서 기계/전기 에너지로의 변환주기수익률의 어떠한 페널라이제이션을 수반하지 않고, 대신에 기존의 발전소에서 동일한 작동을 위한 일반적인 용도의 재료로 만들어진, 가스 및 물 또는 수증기 간의 벽 열교환에 의해 열 회수용 장비를 사용하는 궁극적인 이점을 얻을 수 있게 한다.
- [0080] 연소기는 바람직하게는 내화성을 갖춘다. 본 발명의 연소기에 사용되는 내화물은 종래 기술에 따르면 바람직하게는 약 10%의 크롬과 임의로 약 4%의 지르코늄을 첨가한 백반이다.
- [0081] 연소의 연기 순(net) 기체 생성물은 대기압 적층에 의해 해당 가압회로에서 제거될 수 있다. 이 연기에서 CO₂를 회수하는 것이 선호되고 가스가 물 또는 수증기의 <50 체적%의 함량을 가질 경우에, 바람직한 해결책은 압력하에 중화(세정) 공정을 제공하는 것이다.
- [0082] 본 발명의 방법은 연기로부터(불연소된) 유기 미립자를 실질적으로 제거하고, 대폭적으로 1 μ m 미만의 입자크기를 갖는 무기 화합물의 입자크기 수치분포의 총합을 감소시킬 수 있다. 본 발명의 방법은, 전술한 바와 같이, 가스 후처리의 단위 동작을 더 감소시키고 단순화할 수 있다.
- [0083] 또한, 바람직한 온도 범위의 본 발명의 연소기에서, 적당한 체류 시간 동안, 바람직하게는 ≥ 2 초, 형성된 화학종은 연료(옥사이드 혼합물)에 포함된 불연성 재와 함께 용융되고, 연소기 벽에 방울로 떨어지는 지점까지 액체 융합을 받게 되고, 연소기의 하단에 실질적으로 정량적인 방법(재(ash) 균형에 대하여 >99%)으로 수집한다.
- [0084] 본 발명에서, 탄소 및 SEM 분석 모두에서 지적된 대로 그을음이 없는 것으로 밝혀졌다.
- [0085] 그을음으로는, 약 10nm에서 약 10 μ m까지의 크기를 갖는 응집체의 형태로 가연성 유기 물질, 보다 구체적으로는 탄소와 수소 이외에 산소가 상당히 풍부한 조성물을 갖는 유기 고분자(산화 반응에 의해 부분 열화된 탄화수소 고분자), 그들의 불완전 연소로 인한 가스 잔류물을 의미한다.
- [0086] 본 발명의 방법에서는 또한, 중량 분포의 중심 피크의 왼쪽에 분포 부분의 압축 효과를 얻을 수 있고, 플롯 중량(ponderal) 입자크기 분포/로그 입자크기에서 2-4 μ m의 입경의 값 주위에 설정한다.
- [0087] 정량적인 레벨에서, ELPI 분석기를 사용하여, 가스에서 서브미크론 입자 분획물은, 전술한 종래 기술의 지침으로부터 얻어질 수 있는 0.1 mg/Nm³ 주변 값으로부터 감소되고, 본 발명의 방법으로 0.01 mg/Nm³ 값으로 다운된다.
- [0088] 본 발명의 방법에서, 연소기를 배출시키는 2-3 μ m 이상의 입자크기를 갖는 임의로 존재하는 미립자 부분은 공지된 경쟁 방법들(사이클론, 필터, 건식 및 습식 정전 필터, 습식 스크러빙, 등)로 연기로부터 쉽게 제거될 수 있고, 반면에 연기로부터 연소 후 분리 공정에 중요한 서브미크론 부분은 형성되지 않고(부산물 제조 아님), 또는 그 형성은 연소에서 직접 확실하게 감소된다.
- [0089] 본 발명의 출원인에 의해 얻어진 결과는 연소기의 종래 기술의 관점에서 매우 놀랍고 예상되지 못한 것이며, 이는 전술한 바와 같이 인간 건강에 그렇게 유해한 서브미크론 입자의 수치 분포의 총합의 감소 문제가 결코 고려되거나 해결되지 않았다는 점에 있다, 그러므로, 종래기술에는 이 문제점의 해결 방법에 대한 지표가 없었다.
- [0090] 연기가 높은 숫자의 서브미크론 입자를 포함하지 않는다는 점도 중요하므로, 동일한 문제점은 CO₂ 회수 및 저장

에도 관련이 있다(상기 참조).

- [0091] 통합된 연소기 종래 기술에, 재로 일컬어지는 불연성 입자를 포함할 수 있는 다양한 종류의 가스, 액체 및 고체 연료가 사용될 수 있다고 공지되어 있다. 연료에 포함된 이 재 입자들은 이하 "일차 재"로 일컬어질 것이다.
- [0092] 일차 재는 연소기에서 두 개의 결과를 얻는다 : 부분 연소/불연성 연료(그을음) 입자로의 작은 부분(3-5%의 유입 재) 바인드에 대해, 연소기내에서 연료로부터 분리하는 중회(heavy ash)를 (또한 하류 에너지 회수 설비의 표면상에 파울(foul)로서) 제공하는 것이고, 반면에 주목한 만한 파트(> 95%)에 대해, 플라이애시(fly ash))로서 가스와 함께 연소기로부터 나온다. 일차 재는 매우 불균일한 표면과 매우 랜덤한 형상을 갖는 입자로 형성된다. 그러나, 그의 한정될 수 있는 직경, 표면 및 체적은 치수로 "등가 구형(equivalent sphere)"으로 나타낼 수 있다
- [0093] 일차 재는 0.01 μ m부터 수백 마이크로미터에 이르기까지 매우 큰 직경 분포를 가지고, 직경은 상업적인 연료에 포함된 재의 전자 현미경 특성의 도움에 의해 결정된다.
- [0094] 연료의 연소로부터 유도/잔류 재는 연소의 열 처리, 또는 연소에서 임의의 화학 처리를 받게 되고, 그 유입과는 상이할 것 같고 "이차 재"로 일컬어진다.
- [0095] 중회로 된 작은 부분을 무시하고, 이차 재는 실질적으로 플라이애시를 구성하고 일차 재의 입자 직경의 함수로서 그 분획물의 매우 큰 분자량 분포를 유지한다.
- [0096] 재 분리를 위한 유닛 작동은 >60-80 μ m의 직경을 갖는 입자들에 대해 매우 효율적인(100 %)이다. 직경이 1 및 10 μ m 사이의 입경 범위에서 효율 <5%로의 급격한 하락으로 감소하므로, 효율은 약하게 감소한다.
- [0097] 통합된 산업 기술로 가스 후처리 후에, 직경 분포(직경의 세로좌표에서의 중량 분포 및 가로좌표에서의 직경 대수를 구성, 도면 참조)는 파트 >10 μ m에 대해 우측에서 중단되었고, 몇몇 마이크로미터 및 10 μ m 사이의 범위에서만 감소되었다.
- [0098] 정전기 분리기 및 습식 정전기 분리기가 이어지는 더 엄격한 분리는 1 내지 10 μ m 및 1 μ m 미만의 매우 작은 입자 직경에서만 효과적이다.
- [0099] 1 μ m 미만, 특히 0.1 μ m 미만의 입자크기의 수치 분포는 크게 변화되지 않는다 : 효과에서 플라이 재의 중량값 PM 10(또는 직경이 10 μ m Nm³ 미만인 모든 입자들의 중량; 전술한 방법을 참조)은 PM 2.5값(직경이 2.5 μ m 미만인 입자들)과 상이하고, 후자는 통상적인 후처리 분리 기술의 효율성 손실에 대응하여 입자크기를 판별하기 때문이다. 통합 연소 기술에서, 플라이 재 입자들은 연료와 함께 유입되는 플라이 재로 인한 유기물(그을음, 부분적으로 연소된 연료)과 무기물(산화물 및 금속염, 불연성) 모두이다.
- [0100] 전술한 특허의 개시에서 얻어질 수 있는 결과는 기술적으로 상이하다.
- [0101] 고급 방법은 그을음의 샘플링 및 특성화를 사용할 수 있습니다. 샘플링은 안데르센 프로브로 수행되며, 0.1 μ m 차단(cut-off) 되는 실리카이트 섬유 패널에 의한 여과가 이어지고, 축합에 이어, 0.01 - 0.1 μ m 범위의 직경을 갖는 분획물의 일부지만 대표적인 회수가 뒤따르게 된다. 그을음 특성화는 분광 기법 EDX와 결합된 전자 현미경(SEM)에 의해 수행되고, 무기재에 대한 그을음 입자들의 명확한 형태 차이(cenospheres 및 plerospheres) 및 탄소 X 스펙트럼에 의해 주어지는 결과를 모두 이용한다.
- [0102] 상술한 기법에 의해 수행된 연기 입자 특성화는, 미국특허 제 8,453,583호의 교시는 결과적으로 그을음의 전형적인 입자 구조의 수집된 플라이 재(카본 블랙, 유기탄소)로부터 사라지는(검출되지 않음) 것을 나타낸다.
- [0103] 적어도 0.01 중량% 농도의 최소 한도 아래로 (원소 탄소 및 현재의 유기 화합물의 탄소의 합으로서) 총 탄소의 결정을 허용하는 분말 특성화하는 방법들이 있다.
- [0104] 미국특허 제 8,453,583호의 교시에 따라 얻어진 플라이 재의 잔류 탄소의 분석은 잔류 탄소가 0.01 중량% 미만인 것을 나타내며, 전술한 형태 특성화 방법으로 전자 현미경으로 얻어진 결과를 확인한다,
- [0105] 무기재, 염, 금속 산화물에 대해, 미국특허 제 8,453,583 호의 교시에 따른 연소공정은 가스로부터 합체 및 분리를 용융시킴으로써 연료와 유입되는 재의 높은 백분율, 총 유입 재에 대해 >99 중량%를 연소기에 유지할 수 있다.
- [0106] 연소기 벽에 용융 재의 덩어리(mass)와 합체하는 중금속, 산화물 및 염에 대해, 연기와 용융재를 향해 용해된 재 사이의 분포의 변화가 얻어진다.

- [0107] 그러나, 정량적 효과가 상당하지만, ELPI 입λεκ터 의해 얻어진 입자크기의 수치 분포의 분석은, 1 μ m 미만의 미립자의 모집단(population)(서브미크론 미립자, 통합 산업 기술로 제거할 수 없음)이 여전히 높은 것을 나타낸다.
- [0108] 예를 들어, 12 ELPI(이하 참조) 관련 데이터로부터, ELPI에 의해 처리된 본 발명에 따른 연소기에 배출하는 가스에 대한 충돌 대상이 본 발명에 첨부된 도면에 보고된 도표로 도시된다.
- [0109] 본 발명의 결과를 더 잘 이해하기 위해, 본 발명의 놀랍고 예기치 못한 결과를 입증하기 위해 본 출원인에 의해 수행되는 참고예와 결과를 비교할 가치가 있다. 실제로, 후술된 실시예를 고려할 때, 참고예는 종래 기술에 대하여도 본 발명에 의해 얻어지는 이점을 나타내는 출원인이 수행한 (내부) 비교예인 것을 고려해야 하고, 어쨌든 본 발명의 기술적인 문제점에 대한 언급은 없었다.
- [0110] 미국특허 제 8,453,583호의 교시에 따라 수행된 참고예 1에서, 용융 슬래그의 형태로 연소기에 보유된 재의 높은 수율이 얻어지더라도, 입자크기의 수치 분포(서브미크론)의 왼쪽 부분은 종래 연속공정에서 얻어진 것과 다르지 않은 곡선 모양(도 1b)을 보여준다. 특히, 1 μ m의 좌측의 큰 입자 모집단이다. 비교를 위해, 0.007-0.1 μ m 범위내의 직경을 갖는 모집단에 대한 미세 분말의 수치 분포의 총합은 3,000 및 20,000 입자/ cm^3 사이에 구성되며, 실제로 변경되지 않았다는 것은 "자연 배경"에서 고려되어야 한다. 전술한 바와 같이, 종래 기술의 교시는 연기 재의 중량에 영향을 미치지만, 서브미크론 입자들의 수치 분포로 입증된 바와 같이, 입자크기의 수치 분포의 왼쪽의 부분을 감소시키는 작용은 하지 않는다(효과 없음).
- [0111] 실시예 2는 실시예 1과 동일한 조건하에서 그러나 연소기에 저융점 염 황산칼륨을 첨가함으로써 수행된다.
- [0112] 중량 농도의 감소는 중요하다. 중금속의 대부분은 연기에서 분리되고 바람직하게는 연소기 하단에서 회수된 액체 슬래그에 모이게 된다.
- [0113] 그러나, 0.1 및 1 μ m 입경 사이의 숫자 모집단(도 2b)은 여전히 매우 풍부하게 남아 있다.
- [0114] 출원인의 비-결합 해석에 따르면, 연소기에 저융점 화합물이 연료와 함께 첨가될 경우 때, 입자 합체에 활성인 연소기의 영역이 확대되고, 이것은 이론적으로 입자 모집단의 각 개체의 활성농도의 감소에 이르지만, 더 높은 증기압을 갖는 저융점 화합물은 이차 입자를 개질하는 이상의 한계까지만이고, 그것은 연기 냉각단계 동안 연소기의 배출구에 있는 입자 모집단의 서브미크론 개체들이다.
- [0115] 사실상, 증기 분자 상태에서 과포화 현상을 제공하는 무기 종(산화물 및 염)의 증기의 경향에 대한 실험적 증거가 있다. 그러므로, 이러한 증기는 가스와 함께 연소기로부터 나오고, 특히 수용성 화학 종의 경우에, 수용액으로 연소기에 공급(즉, 분자 상태에서 연소기로 공급)된다. 3MW(MWth, 메가와트)급 화력의 파일릿 연소기에 실시된 시험은, 수용액에 공급된 600 및 1200K 사이에 구성된 용융 온도를 갖는 수용성 산화물 및 염의 액체 슬래그의 연소기내로 합체 및 분리/침전의 부재를 보여준다.
- [0116] 또 다른 실시예로서, 반응 환경에서 SO_2 를 생성하고 황산(T_m 850 $^\circ\text{C}$)으로 염화물을 정량적으로 변환하기 위해 보조 연료 및 아황산과 함께 수용액에 공급된 염화나트륨 염(T_m 830 $^\circ\text{C}$)으로 수행된 동일한 3MW(메가와트)급 유닛 연소기에 대한 일부 시험은, g/ Nm^3 연기 건조를 기준으로 수 십개 정도의 분말 함량을 갖는 불변하는 가스를 생성하였는데, 즉 모든 유입 물질은 배출 연기 상태로 된다.
- [0117] 이 현상은, 전술한 해석을 지지하여 이미 전술한 한계내에서, 연소기로 유입되는 재에 매우 근접한 값들로부터 첨가된 저융점 화합물 및 더욱 화학양론(재 + 저융점 화합물)에서 질이 더 높아진 조성물까지 잔류 재 조성물의 점진적인 이동 효과를 나타내는 참고예 3에서 설명한다.
- [0118] 놀랍고 예기치 않게 본 발명의 방법에서, 염과 금속 산화물에 의해 가스의 매우 큰 과포화가 이 경로를 따르게 억제하더라도, 연소기에 가해지는 압력이 서브미크론 입자 모집단의 수치 분포의 총합의 감소에 영향을 미칠 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0119] 실시예 4는 본 발명에 따른 응집체(이 경우에 응집체는 재에 포함된 것이다)를 첨가하여 12 바그(13 절대바)의 압력을 사용하여 참고예 1의 조건으로 수행되었다. 가스에서 재 중량 농도의 감소는 훨씬 더 중요하다. 수치분포도(도 3b)는 미립자의 손실에 대한 보정없이 얻게 된다. 보정 후, 수치 도표에서, 0.01 및 0.1 마이크로미터(각각 약 100,000 및 150,000 1/ cm^3)의 입자 분획은 참고예 1에서 설명한 경향을 나타내지 않고 다시 발생한다. 최대 경향은 공급된 연료내의 재 조성물의 변화가 일정하게 존재하므로 사실상 배제되지는 않는다.
- [0120] 중량 분포/로그 입자크기 도표에서, 0.1 및 1 μ m 사이에 포함된 직경을 갖는 입자 모집단의 양이 크게 감소하지만, 여전히 현저히 남아 있는 것에 유의한다.

- [0121] 전술한 바와 같이, 본 출원인은, 본 발명에 따른 응집체(즉 탄성계수 $> 10^4$ MPa)와 함께 연료를 개별적으로 또는 혼합물로 첨가 또는 "시드(seed)"하여, 수치 분포의 총합 피크값이 연기 건식에 근거하여 100,000 - 150,000 입자/cm를 초과하지 않는 서브미크론 입자의 감소가 얻어지는 것을 놀랍고 예상치 못하게 알아내었다.
- [0122] 실시예 5에서, 12 바그의 압력을 적용하고, 본 발명의 연소기에 의해 생성된 재에 대하여 중량 %로 연료에 첨가함으로써, 0.6%의 유리화 슬래그(60%의 입자에 대해 입경 $> 75\mu\text{m}$, 최대 직경 $< 600\mu\text{m}$)는 롤 밀(roll mill)로 거칠게 분쇄되고, 중량 분포도(도 4a) 및 수치 분포도(도 4b)가 얻어진다. 도 4b는 본 실시예에서 얻어진 가스 내 입자들의 수치 분포의 총합이 자연 배경에 거의 벗어나 있지는 않고, 또한 입자들은 주로 알칼리-토금속 및 실리코 알루미늄이트로 형성되므로, 입자 조성물은 자연 배경의 분말에 가깝다는 것을 도시한다.
- [0123] 출원인의 해석에 따르면, 비-결합(not binding)이 본 발명에 한정되지 않더라도, 연소기에서 액체/증기 합체의 느린 상은 브라운 상(Brownian phase)인 것으로 추정된다.
- [0124] 브라운 확산 파라미터(D)는 서로 다른 두 개의 흐름으로 두 개의 간격을 갖는 것으로 알려져 있고, 두 간격은 다음에 의해 구별된다 :
- [0125] $DP \gg \lambda$
- [0126] $DP \ll \lambda$
- [0127] DP는 시험중인 가스의 입자 직경이고, λ 는 크누센 식(Knudsen equation)에 따른 입자의 평균 자유 경로이다.
- [0128] $Kn = \lambda / DP$.
- [0129] $Dp \gg$ 일 때, 브라운 확산 파라미터(D)는 $1/DP$ 의 함수, 즉 핵의 개수가 $f(D)$ 이므로, 합체현상(coalescence phenomena)에 관련된 질량은 $f(Dp^2)$ 이다.
- [0130] $Dp \ll \lambda$ 일 때, D는 $1/Dp^2$ 함수이고, 질량은 함수 $f(Dp)$ 이다.
- [0131] 다시 말하면, $DP \ll \lambda$ 일 때, 현상은 표면을 통해 캡처하여 빠르고, 즉 상대적으로 최대 입자가 작은 분자의 스캐빈저(scavenger)로서 작용한다.
- [0132] $DP \ll \lambda$ 일 때, 입자크기 성장 현상은 느려진다.
- [0133] 이것은 또한 연소기내 연기 체류 시간(몇 초)에 따라, 놀라운 과포화 현상을 설명한다.
- [0134] 크누센 이론에서, 스톱스(Stokes)의 파라미터(λ)는 압력이 증가함에 따라 감소한다.
- [0135] 따라서, 압력은 $DP \ll \lambda$ 에 대한 합체 현상에 작용하지 않지 않고, 실제로 합체 현상이 빠른 크기(D_p)를 갖는 입자의 영역을 넓게 한다.
- [0136] 전술한 한계에서 영률을 갖는 재를 시딩(seeding)하는 것은 이미 $DP \gg \lambda$ 를 갖는 핵(발명 응집체)을 주입하고, 동일한 방법으로 작용한다.
- [0137] 전술한 바와 같이, 본 발명의 응집체는 상술한 입자크기 분포(granulometry)를 얻기 위하여 상술한 한계에서의 영률을 갖고 통상의 기술로 제분된 구조적으로 약한 산화물 및 염으로부터 얻을 수 있으며, 본 발명의 연소기의 조건에서 응집체는, 탄성률 값으로 나타난 바와 같이, 온도 및 그 고유의 취약성의 결합된 효과로 인해 매우 강하고 반복된 열 팽창으로 분쇄된다(부서진다). 연소기 하단에서 생성된 유리질 슬래그의 첨가는 바람직하고, 이는(낮은 첨가 농도) 매우 효율적이고, 폐기되는 생성된 유리질 슬래그의 양을 증가하지 않기 때문이다(유입 재의 밸런스를 마감한다).
- [0138] 이 방법으로, 저 융점 첨가제의 효과를 얻을 수 있고, 이는 증기/작은 액체 입자 증가의 부정적인 영향없이 합체할 수 있는 액체 상태의 입자를 포함하는 연소기 체적을 확대하는 것이다.
- [0139] 전술한 바와 같이, 산화물/염/본질적으로 부서지기 쉬운 과립이 이미 연료에 존재할 수 있다.
- [0140] 상당한 불활성 충전제를 함유하는 화석 연료, 바이오매스, 폐기물의 경우에, 연료에 존재하는 재의 광물학적 특성을 결정하는 철저한 특성화는 응집체의 첨가량을 확정할 수 있도록 한다.
- [0141] 무기 입자크기의 수치 분포의 총합의 감소에 대해 얻어진 결과는 (예를 들면, 포스페이트 계 바이오매스로부터 재와 같은) 연소기내로 공급되는 연료 재의 화학적 조성물과는 별개이고, 응집체가 본 발명에 따라 한정된 특성

을 가진다면 응집체의 조성물(염 또는 금속산화물)과는 별개이다.

- [0142] 본 발명의 방법은, 연소기에서 재 보유의 높은 효율성을 유지하기 위해, 유입 재의 화학 조성의 가변에 대한 용융된 합체 현상을 파악짓하고, 재 조성물의 몇몇 경우에 연소기내로의 재 보유를 선호하고, 연소기의 하부에서 분리된 용융된 재에 연료와 함께 유입되는 중금속을 가능한 최대량을 전달하게 한다.
- [0143] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명의 방법으로 수득가능한 연도가스에 있다.
- [0144] 보다 구체적으로, 본 발명의 연기는 유기연기 입자(TOC 총 유기 탄소)의 실질적인 부재를 특징으로 하고, 탄소로서 결정된 그 잔존 중량 농도는 연기 건조를 기준으로 $0.01\text{mg}/\text{Nm}^3$ 미만이고, 직경이 $1\mu\text{m}$ 미만인 입자는 650,000 미만, 바람직하게는 300,000 미만, 더욱 더 바람직하게는 200,000($1/\text{cm}^3$, 즉 입자 수/ cm^3)미만이고;
- [0145] 크기가 $0.1\mu\text{m}$ 미만인 입자는 400,000 미만, 더 바람직하게는 200,000 미만, 더 더욱 바람직하게는 120,000 미만인 수치 분포의 총합값이다.
- [0146] 다음 시험을 사용할 경우에 : 3MW(메가와트)급 화력의 등온성 및 무화염 연소기에서, 연료로서 석탄 및 조연체로서 90 체적% 산소를 공급하여 1430°C 의 온도에서 13 절대바(12 상대 바)의 압력에서 작동하고, 연소기에 배출하는 가스에는 체적 농도가 3%인 산소가 존재하고, 석탄은 물 35 중량%와 슬러리로 공급되고, 산소는 수증기 55 체적%를 함유하는 재활용 gas와 혼합하여 공급되고, 수치 분포의 총합은 임팩터 ELPI로 결정된다.
- [0147] 세로좌표의 도표에서 120,000의 0.1 마이크론 미만의 직경 (입자/ cm^3)을 갖는 무기 입자, 가로좌표에서 μm 의 입경 로그의 수치 분포의 총합값을 보여주는 본 발명의 방법으로 수득가능한 gas는 종래기술의 공지된 방법으로 얻을 수는 없다.
- [0148] 전술한 바와 같이, 본 발명의 연소 방법으로 다음의 실질적인 제거가 이루어진다:
- [0149] - 연기의 유기 미립자의 제거는 연기 건조를 기준으로 $0.01\text{ mg}/\text{Nm}^3$ 미만인 매우 낮은 중량 농도에 대한 감소와 결합하여 얻어진다 (탄소로 결정된다),
- [0150] - $1\mu\text{m}$ 미만의 입자크기를 갖는 무기 재의 분획물의 제거, 또는 더 정확하게는 무기 입자크기(직경)의 수치 분포의 총합의 감소로 자연 배경의 무기 입자크기의 수치 분포에 가까운 수치 분포에 도달하는 것이 가능하다.
- [0151] 보다 바람직하게, 본 발명은 참고예로 수득가능한 $1\mu\text{m}$ 미만의 수치 분포에 대하여 $1\mu\text{m}$ 미만 내지 약 절반의 입자크기를 갖는 무기 입자의 분획물의 수치 분포의 총합의 감소를 얻을 수 있고, 이는 출원인이 내부 비교 시험을 수행한 것이며, 약 6-8배 적은 값에 도달하는 것이 가능하고, 자연 배경의 무기 입자크기의 수치 분포에 거의 근접하는 수치 분포를 얻는 것이고, 0.1 마이크로미터 미만의 직경을 갖는 입자의 수치 분포에 대해, 이에 첨부된 참고예에 대해서는 5-6회 미만의 감소가 있다.
- [0152] [실시예]
- [0153] 특성화
- [0154] 연료 재의 결정
- [0155] 재의 결정은 ASTM D3174 시험에 따라 수행하였거나, 약 600°C 의 온도에서 수행된 이 결정에 공지된 임의의 열분해(pyrolysis)법으로 수행하였다.
- [0156] 중금속의 결정
- [0157] 연료에 존재하는 중금속의 결정은 예를 들면 ICP-OES 위한 플라즈마 기법에 의해 연료로부터 얻은 재에 대해 수행하였다.
- [0158] 용융 온도의 측정
- [0159] 용융 온도는 ASTM D 1857-87 시험에 따라 측정하였다.
- [0160] 응집체 입도(granulometry)의 결정
- [0161] 응집체의 입도 분포의 결정은 ASTM C136-06의 방법에 따라 수행하였다.
- [0162] 연료 재의 응집체량의 결정
- [0163] 결정은 XRF선 회절(X선 형광)로 수행하고, 수득된 데이터는 미네랄 성분을 재구성하도록 CQPA 기술(화학 양적

상 분석)로 처리하였다.

[0164] 그을음 분석

[0165] 분석은, 안데르센 프로브로 가스를 샘플링하고, 0.1 μ m 크기로 절단된 실리카이트 섬유 패널을 통해 여과한 다음에, 축합 단계 및 0.01-0.1 μ m 직경을 갖는 입자 분획물의 최종 회수에 의해 수행되었다.

[0166] 특성화는 분광 기술 EDX와 결합된 전자 현미경(SEM)에 의해 실행하였고, 무기 재에 대한 그을음 입자(전자 현미경으로 측정가능한 최소 입경 : 10-50 nm)의 망 형태분석의 차이(잔탄형 그을음(cenospheres) 및 plerospheres) 및 카본 X 스펙트럼(감도 한계 0.01 중량%)에 기초한다.

[0167] 응집체에 대한 영률의 결정

[0168] 영률은 ASTM E1876-09 방법으로 측정하였다.

[0169] 연기의 중량 및 수치 입자 분포

[0170] 분석은 분말을 이용하여 연속적인 분석기(임팩터) ELPI(Decati)로 수행하였다. 분석기는 그 입경(D_p)을 기준으로 분말을 분류하기 위한 12개의 채널을 갖는다. 본 방법은 0.007nm부터 10nm의 범위 내의 입경의 변화에 대한 일반적인 폰데랄(Ponderal) 및 수치 분포의 곡선을 보고하는 그래프를 얻을 수 있다. 10 μ m 이상의 분획은 샘플링된 가스에 작용하고, ELPI 분석기의 유입구에 배치된 사이클론에 의해 "차단"된다.

[0171] 분석기는 입자크기 분석을 위해 12개 채널로 구비된다. 12개 채널 각각의 중심점은 이하 표 1과 같이 보고된다.

표 1

[0172]

| Ch1 | Ch2 | Ch3 | Ch4 | Ch5 | Ch6 | Ch7 | Ch8 | Ch9 | Ch10 | Ch11 | Ch12 |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0.01 | 0.03 | 0.06 | 0.09 | 0.15 | 0.26 | 0.38 | 0.61 | 0.95 | 1.60 | 2.39 | 3.99 |

[0173] 예를 들어, 첫 번째 채널(Ch1)은 0.01 μ m의 중심점을 가지며, 0.007부터 0.015 μ m 까지 절단된 입자를 갖고; 채널(Ch12)은 3.99의 중심값을 가지며, 10 μ m까지의 상한까지 입자를 수집한다.

[0174] 입경의 중량 및 수치 분포는 전용 소프트웨어(소프트웨어 ELPI)로 얻었다. ELPI 분석기 아래쪽에는, 0.06 내지 0.007 μ m(0.007은 임팩터 ELPI의 입자크기의 최저 감도 한계임)의 최소 입자의 미세 주사(scanning)을 하도록, 기기 DMA(ISAIE)에 배치된다.

[0175] 후술되는 그래프에, 중량/수치 분포(세로 좌표)는 μ m의 입경의 로그(가로 좌표)에 대해 표시하였다. 더 구체적으로, 도표에서 세로 좌표는 중량 분포의 경우에는 재 농도[mg/Nm³], 및 수치 분포의 경우에는 입자 수 [1/cm³]를 보고한다.

[0176] [참고예 A]

[0177] 이 실시예에서, "자연 배경"의 의미를 구체적으로 표현한다.

[0178] 지구 대기의 공기는 자연 조건으로 서브미크론 입자를 포함한다. 이 서브미크론 입자 모집단은 일반적으로 "자연 배경"으로 지칭된다. 숫자와 서브미크론 수치 분포의 총합값 모두는 기후 조건과 인간의 활동에 의해 영향을 받는다.

[0179] 도 0-a은 임팩터 ELPI 사용하여 결정된, 자연 배경의 수치 입자크기 분포의 전형적인 도표를 보고한다. 도표는 본 최소 입자(미립자)의 양에 대해 보정되지 않았다.

[0180] [참고예 1]

[0181] 연소 공정은 3MW급 화력에서 동작하는 파일럿 플랜트에서 미국 특허 제 8,453,583호에 따라 수행하였다. 에너지 회수 후의 재활용 가스는 산소 조연제와 혼합되어 연소기로 공급되었다. 가스는 <55 체적%인 증기 상태에서 수분량을 포함한다. 산소/재활용 가스의 체적비는 1/2이었다. 산소는 약 3 체적%의 배출 연기에서 산소 비율을 갖도록 과량으로 공급되었다. 연소기는 3 바그의 압력하에서 1430℃의 온도에서 작동시켰다.

[0182] 연료로서 우크라이나 무연탄을 사용하였고(실시예 4에 보고 분석), 바 밀(bar mill)에서 습식 분쇄되고, 연소기의 연료 분사 노즐의 압력에서 물 30-31 중량%를 함유하는 슬러리로 워 펌프(worm pump)로 펌프한다. 건조된 미분탄 유량은 400kg/h로 하였다.

- [0183] 연소기에 배출하는 연기 잔류 분말의 샘플링은, 전자 현미경에 의해 입증되는 바와 같이, 분석 한계 이하의 탄소 함량(<0.01 중량%), 및 그을음 입자가 없는 것으로 나타났다.
- [0184] 연소 연기의 샘플에서 20분의 샘플링 주기에서 고체의 총 중량 농도의 평균값은 동일한 샘플링주기에서 연소기 배출구에 위치한 임팩터 ELPI에 의해 결정되고, 연기 건식을 기준으로 304mg/Nm³이었다. 총 고형분의 농도값은 동일한 샘플링 시간을 이용하여 연기의 배치(batch) 여과 방법, 안테르센 프로브 및 세라믹 섬유 포집 필터의 여과를 통해 대등하게 분석되었다.
- [0185] 도 1a 및 도 1b는 각각 연소가스의 입자의 중량 분포(농도 mg/Nm³) 및 수치 분포(수 입자/cm³)를 나타낸다.
- [0186] 가스의 후처리에서, 수증기 응축에 이어서 슬리브 필터, 그 다음에 정전 필터의 여과는 배출한계 내에 있고, 2.39 μ m(ELPI의 채널 11 및 12에 대응) 보다 큰 직경을 갖는 입자의 제거로 인해 연기 건식을 기준으로 입자 총 농도 <10 mg/Nm³의 최종값, 및 0.95 및 1.6 μ m(ELPI의 채널 9 및 10에 대응) 사이의 직경을 갖는 입자 모집단의 현저한 감소에 이르게 된다.
- [0187] 도 1b의 도표(수치 분포)는 1 및 0.01 μ m 사이의 직경을 갖는 입자의 모집단이 실질적으로 변경되지 않고 남아 있음을 보여준다.
- [0188] [참고예 2]
- [0189] 이 예는 유럽 특허 제 2,220,198 호에 따라 수행하였다.
- [0190] 참고예 1을 반복하지만, 연료 재에 대하여 산출된 3 중량%에 해당하는 양의 저 융점염 황산칼륨(융점 1,340K)을 첨가하였다. 연료 재의 양은 석탄 건조 중량에 대하여 약 0.5%였다.
- [0191] 가스 샘플링 시간은 25분이었다. 병행하여 세라믹 섬유 필터의 샘플링을 실행하였다.
- [0192] 샘플링된 연기의 분말에서 발견된 탄소는 분석 한계 이하(<0.01 % 폐소)이고, 그을음은 존재하지 않는다.
- [0193] 가스에서 입자의 총 중량 농도의 평균치는 연기 건식을 기준으로 8.3 mg/Nm³이고, 이는 연기 건식을 기준으로 2.3 내지 20.8 mg/Nm³ 범위에서 소수점 값 사이의 평균이다.
- [0194] 도 2a의 입자 중량 분포 도표는 도 1a에 대한 입자의 현저한 감소를 나타낸다(좌표 규모 참조). 중금속의 대부분은 가스로부터 분리되고 바람직하게는 연소기 하단에서 수집된 액체 슬래그에 축적된다.
- [0195] 도표는 입자의 손실에 대한 보정없이 얻어졌다. 보정 후, 수치 도표에 0.01 내지 0.1 사이에서의 분획은 실시 예 1에서 설명한 경향을 나타내지 않고 다시 발생하였다.
- [0196] 도 2b의 입자 모집단의 수치 분포 도표는 0.1 내지 1 μ m 사이에 구성된 직경을 갖는 입자의 집단은 여전히 높음을 나타낸다.
- [0197] 세라믹 필터로 수집된 연기 재의 EDX 분석은, 석탄재 및 첨가제의 유입 조성에 대하여 연소기에 배출하는 재 속의 나트륨, 칼륨, 마그네슘의 변함없이 가연성이 높음(enrichment)을 입증하였다.
- [0198] [참고예 3]
- [0199] 실시예는 실시예 1과 동일한 파일릿 산소 연소 설비를 이용하여 수행하였다. 압력은 3 바그로 유지하지만, 온도는 1350℃로 감소하였다. 사용된 연료는 245kg/h의 유속으로 공급된 경유이었다. 연소기로, 12g/l의 농도에서 수화제 형태의 황이 이전에 사라졌고, 23g/l의 염화나트륨 수용액이 378 l/h의 유량으로 공급되었다.
- [0200] ELPI 분석기는 신속하게 포화되고/막히는 것을 관찰하였다. 그러므로 수득값은 중요하다고 보여지지 않는다.
- [0201] 마찬가지로, 세라믹 필터의 배치 샘플링은, 샘플링 연기 흐름의 시작에서 몇 분 후에 발생한 세라믹 필터의 막힘(clogging)으로 부정적인 영향을 받게 되었다. 연기 건조를 기준으로 약 30g/Nm³의 분말 총 농도의 값을 얻었다. 열회수 설비의 열 교환은 시험이 중단되었던 지점으로 급속하게 악화되었다.
- [0202] 시험 후에, 연소기의 육안 검사는, 내화벽에(흰색 침전물처럼 쉽게 구별할 수 있는) 액체 슬래그의 침전의 증거를 나타내지 않는다. 나트륨 균형에 기초하여, 연소기에 배출하는 재의 양은 연소기에 유입하는 양과 실제로 동일하다는 것을 확립할 수 있었고, 연소기 내부에 보유된 일부는 무시할 수 있었다.
- [0203] 1350℃에서 황산나트륨의 증기압은 연기 건식을 기준으로 수십 mg/Nm³ 정도의 화합물의 양에 등가한다는 것을 고려하여, 황산나트륨 증기의 현저한 과포화 현상이 연소기에 배출하는 연기에서 일어났다고 결론을 내렸다.

- [0204] [실시예 4]
- [0205] 참고예 1을 반복하였으나, 연소기를 실행하기 위해 재활용 가스가 수증기로 치환하고, 공정의 압력은 12 바그로 증가하였다.
- [0206] 사용된 연료는 18%에 증가하는 재 중량의 양(소성으로 얻어짐)을 포함하는 석탄이었다. XRF 분석(X의 발광)에 의해 얻어진 재 조성물(중량 %)은 다음과 같다:
- [0207] SiO_2 58.9
- [0208] Al_2O_3 22.5
- [0209] Fe_2O_3 5.4
- [0210] $\text{S}(\text{SO}_3\text{로})$ 3.3
- [0211] CaO 3.3
- [0212] K_2O 2.8
- [0213] MgO 2.0
- [0214] TiO_2 0.7
- [0215] P_2O_5 0.5.
- [0216] Na_2O 0.5
- [0217] 실리카의 높은 함량은, 원래의 미네랄의 CQPA 재구성을 수행하지 않고도, 재는 재의 총량에 20 중량% 이상인 양의 3배 이상의 모스(Mohs)경도를 갖는 응집체를 포함하는 것으로 결론을 내릴 수 있다.
- [0218] ELPI 특성화로부터, 68분의 샘플링주기에서 중재하여, 분말의 총 농도의 평균값이 연기 건식을 기준으로 1.06 mg/Nm^3 이고, 시점값의 평균은 연기 건식을 기준으로 0.8 내지 1.4 mg/Nm^3 의 범위에 있다. 이 도면은 세라믹 필터의 배치 여과로부터 얻어진 값과 일치하였다(68분의 시료 채취; 연장 샘플링은 세라믹 섬유 필터에 의한 충분한 자료를 대등하게 수집할 수 있도록 한다).
- [0219] 실시예 4의 것과 참고예 2에서 얻어진 분포 곡선을 비교하여, 도 2a의 중량 분포 곡선에 대해, 도 3a의 것은 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 폴 스케일($10\mu\text{m}$)의 범위에서 상당히 저하된다.
- [0220] 도표는 미립자(fine)의 손실에 대한 보정없이 얻게 되었다. 보정 후, 0.01 내지 0.1 사이의 분획물은 실시예 1에서 설명된 경향을 나타내지 않고 다시 증가하였다.
- [0221] 수치 분포를 나타내는 도 3b에서, 직경이 0.1 내지 $1\mu\text{m}$ 사이인 입자의 수치 분포의 총합은 도 2b에 대하여 절반 이상 감소하지만 여전히 매우 높게 유지된다.
- [0222] [실시예 5]
- [0223] 참고예 4를 반복하지만, 석탄 슬러리에 다음의 첨가제를 첨가하였다 :
- [0224] - 이전의 연소 시험 연소기 하부에서 수집한 유리화 슬래그. 상응하는 양이 석탄재의 양에 대하여 14.8 중량% (건조 석탄에 대하여 약 2.7 중량%)이다.
- [0225] - 연료 재에 대하여 실시예 2에 보고된 동일한 양으로 실시예 2의 저 융점 화합물.
- [0226] 유리화 슬래그의 영률은 약 $6 \times 10^4 \text{ MPa}$ 이다.
- [0227] 유리질 슬래그는 입도 분포의 적어도 약 70 중량%에 대해 100과 $500 \mu\text{m}$ 사이의 입도 분포를 얻기 위해 미리 분쇄되었다.
- [0228] 석탄 슬러리에 슬래그 첨가는 10.5 kg/h 의 속도(전술한 바와 같이, 석탄재에 대하여 14.8 중량%)로 연소기의 노즐로 슬러리 공급 펌프를 상류로 향하는 혼합기-균질기에서 수행되었다.
- [0229] (가스의 후 처리 후) 총합과 중량 입자 분포의 골뚱에서의 값을 평가하였다. 중량 분포 곡선은 도 4a에 나타내

고, 수치 분포 곡선은 도 4b에 나타낸다.

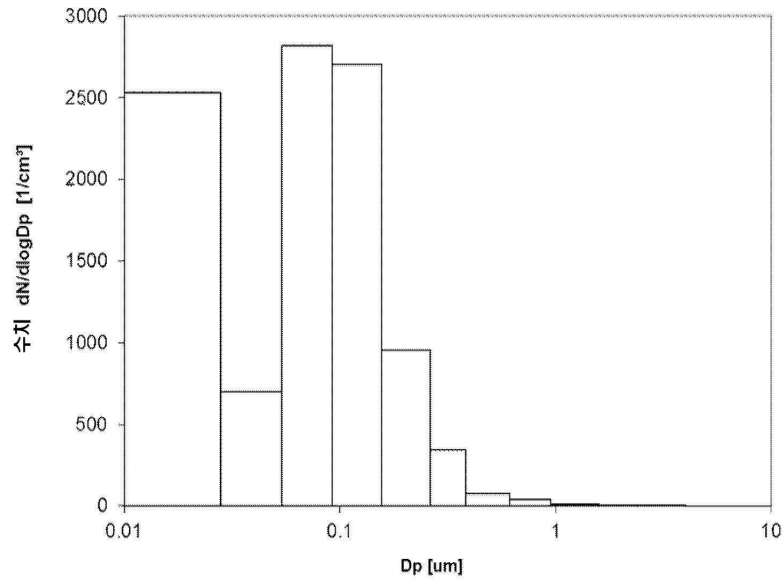
[0230] 도 3a 및 도 4a의 후자에서 입자의 총 농도의 확실한 감소를 나타낸다.

[0231] 도 4b의 수치 분포로부터, $1\mu\text{m}$ 과 $0.1\mu\text{m}$ 까지의 수치 정수의 총합이 얻어졌다, 이 값은 도 3b의 도표에 대응하는 것에 대하여 약 1/3으로 산출되었다.

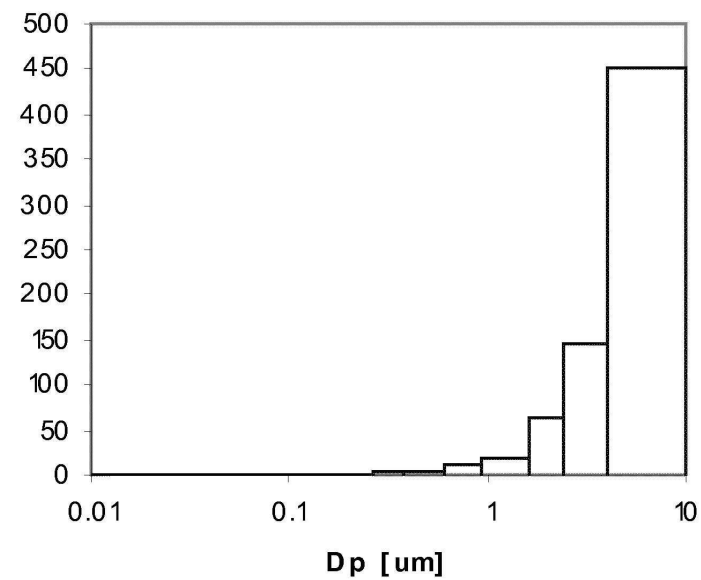
[0232] 입자 수치 분포의 총합값은 도 0a의 배경과 매우 벗어나 있지 않은 것이 관찰되었다.

도면

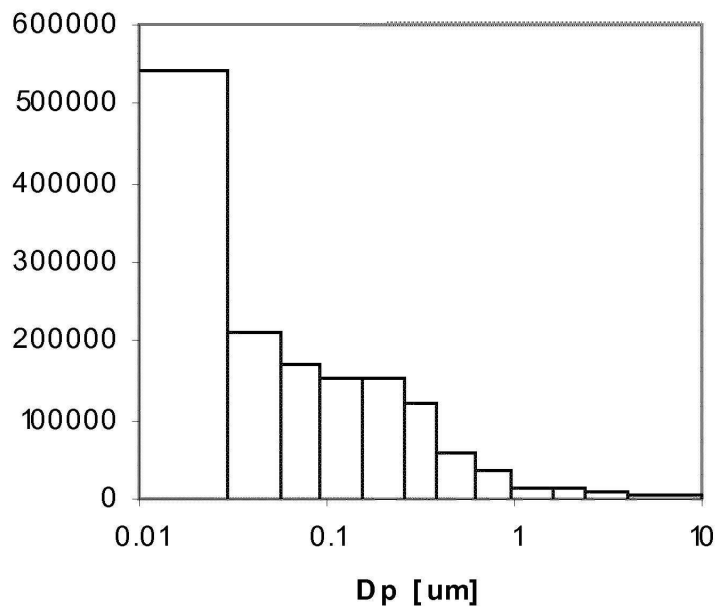
도면0a



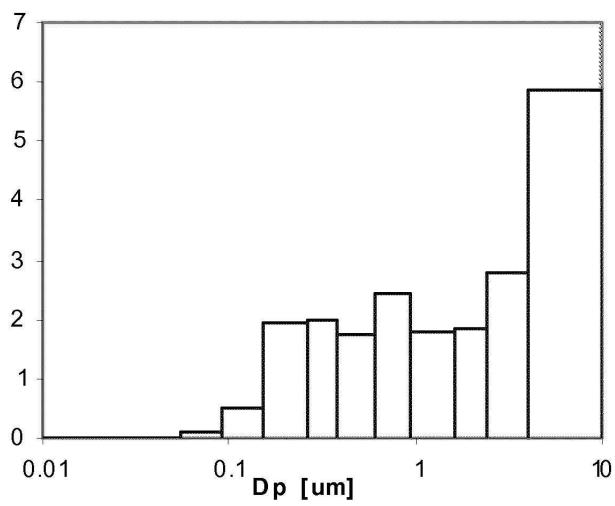
도면1a



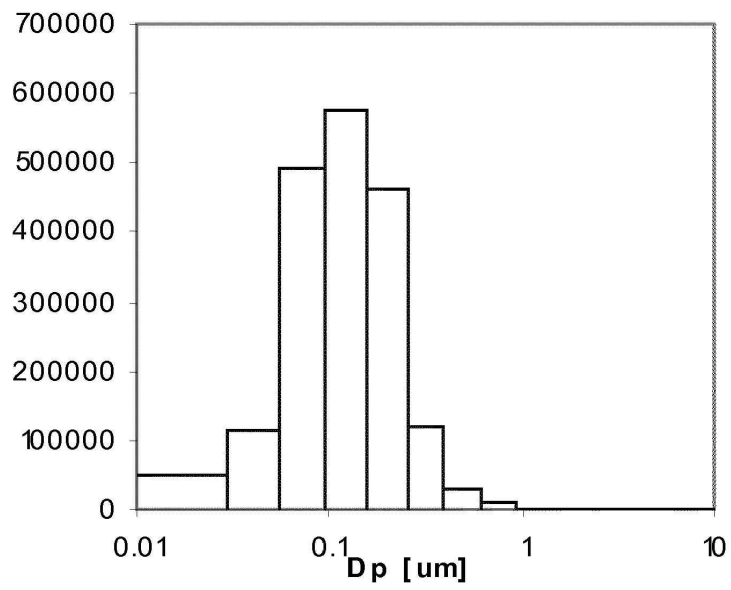
도면1b



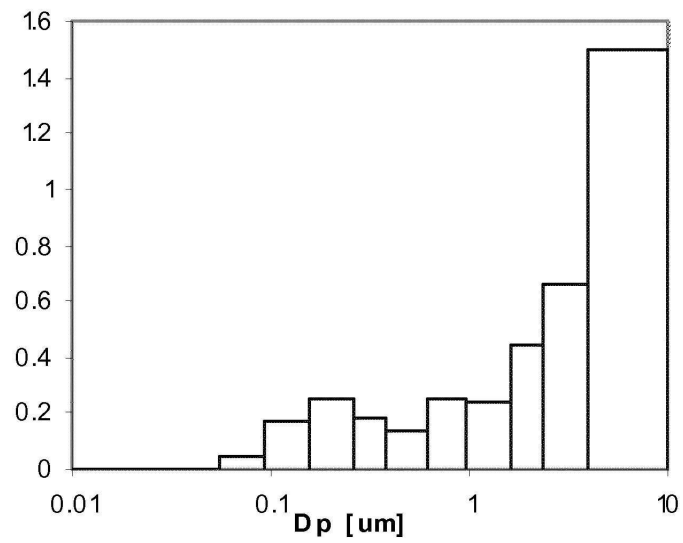
도면2a



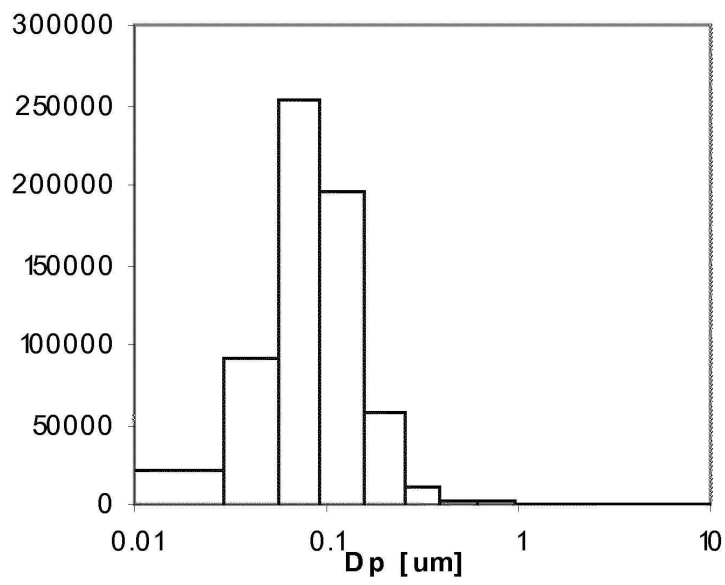
도면2b



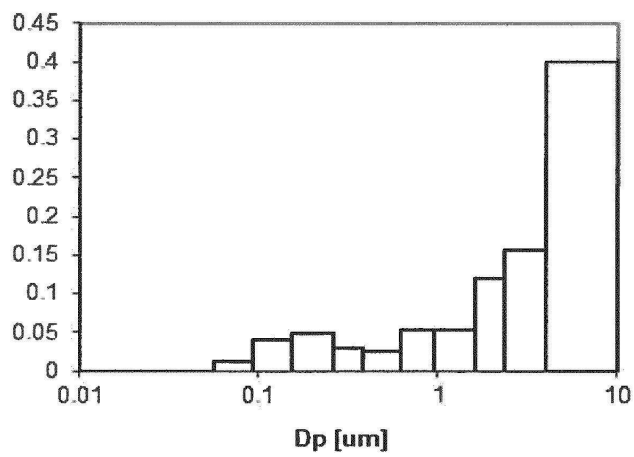
도면3a



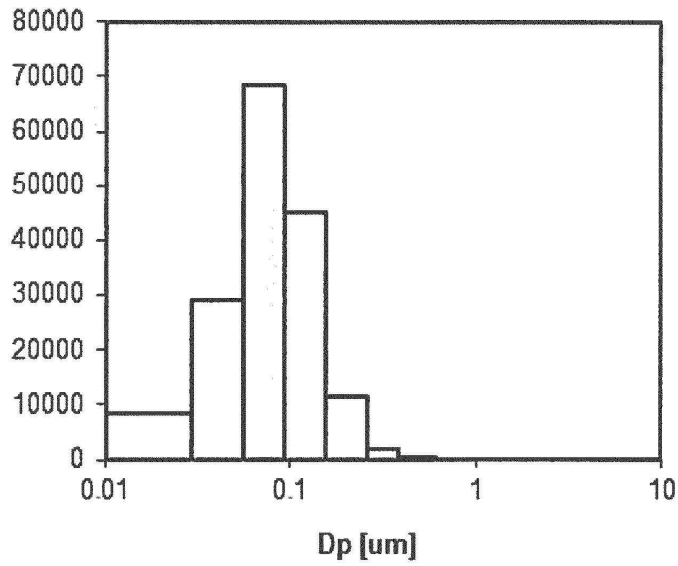
도면3b



도면4a



도면4b



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 7

【변경전】

제 1항에 있어서, 연료는 물/수증기와 혼합되고, 혼합물에서 물/수증기량은 연료 중량에 대한 백분율로 30% 이상이고 90% 이하인 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.

【변경후】

제 1항에 있어서, 연료는 물 또는 수증기와 혼합되고, 혼합물에서 물 또는 수증기량은 연료 중량에 대한 백분율로 30% 이상이고 90% 이하인 것을 특징으로 하는 산소 연소 방법.