

명세서

발명의 명칭: 선박용 배기가스 정화방법과 정화장치 및 이를 구비하는 선박

기술분야

- [1] 본 발명은 선박에서 배출하는 배기가스에 포함된 이산화탄소를 흡수하여 고형화합으로써, 이를 육상으로 이송하기 위한 선박용 배기가스 정화방법과 정화장치 및 이를 구비하는 선박에 관한 것으로, 보다 상세하게는 습식스크러버의 반응액으로 사용하는 암모니아수를 재생하여 재사용함으로써 암모니아 가스를 저장하기 위한 탱크를 선박에 구비하지 아니하여 선박 및 선원의 노출 위험성을 제거할 수 있는 선박용 배기가스 정화방법과 정화장치 및 이를 구비하는 선박에 관한 것이다.
- [2] 또한, 본 발명은 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 이산화탄소와 이산화황을 흡수하여 고형화합으로써, 이를 용이하게 육상으로 이송할 수 있는 선박용 배기가스 정화방법과 정화장치 및 이를 구비하는 선박에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 오염물질은 SO_x, NO_x 및 CO₂ 등이 있고, 이들 오염물질은 인체에 유해할 뿐만 아니라, 여과처리 없이 그대로 대기 중으로 배출되는 경우에는 환경오염을 유발하는 원인이 된다.
- [4] 이에 따라 UN은 전 세계 모든 해역을 향해하는 선박의 배기가스 배출규제 문제를 국제해사기구(International Maritime Organization, 이하 IMO)에 위임한 바 있고, IMO는 2030년까지 선박에서 배출되는 배기가스의 배출량을 2008년 대비 40 %, 2050년까지 50 %를 줄이는 목표로 다양한 배기가스 감축방안을 추진하고 있다.
- [5] 이에 따라 대표적 온실가스인 이산화탄소 배출 절감에 대한 해결책이 해운업계와 조선업계에 요구되고 있다.
- [6] 한편, 국제에너지기구(IEA)에 따르면 2016년 연료연소로 인한 전세계 CO₂ 배출량은 323억톤이며, 이중 해상병커유의 연소에 따른 CO₂ 배출량은 6.8t으로 전체 2.1% 수준인 것으로 알려져 있다.
- [7] 우리나라에서는 IMO가 제시한 2030 온실가스 감축목표 40% 달성을 위하여 중장기 로드맵을 수립하여 연구 사업을 수행하고 있으며, 선박에서 배출되는 온실가스 감축기술 등을 개발추진하고 있다.
- [8] 특히, 2050년에는 2008년 배출량의 50% 이상의 이산화탄소 배출 절감을 목표로 함으로써, CO₂를 배출하지 않거나 또는 배출된 CO₂를 포집하는 기술이 주목을 받고 있다.
- [9] 이에, 선박의 배기가스에 포함된 대표적인 오염물질인 이산화탄소를 대기 중에 방출하지 않고 포집하여 저장하고, 이를 재이용하는 기술들이 매우 큰 주목을

받고 있으며, 이와 관련된 기술들을 이산화탄소 포집 및 저장기술(Carbon dioxide Capture and Storage, 이하 CCS)이라 하고, 대표적인 기술은 습식흡수법, 흡착법 그리고 막분리법 등이 있다. 이 중 습식흡수법은 육상플랜트에 있어서 기술적 성숙도가 높고, CO₂의 대량처리가 용이하여 CCS 기술의 상용화에 가장 근접한 포집 기술이라 할 수 있다, 습식흡수법의 반응액으로는 아민 계열과 암모니아 가스를 주로 사용한다.

- [10] 상기 암모니아 가스는 부식성이 강한 독성가스로써 흡입하게 되면 코, 목, 기도 점막 등을 자극 시키면서 심한 화상을 입게 되며, 각혈, 구토, 코피 등을 유발 할 수 있다
- [11] 이에 따라 선박과 같이 밀폐된 시설에서 상기 암모니아 가스의 누출 위험을 제거하고, 또한 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 이산화탄소를 흡수하여 환경에 영향을 주지 않는 물질로 전환하여 배출하거나 저장하여 육상으로 이송할 수 있는 기술의 개발이 절실하게 요구되고 있다.
- [12] 또한, 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 오염물질에는 이산화탄소(Carbon dioxide, 이하 CO₂), 이산화황(Sulfur dioxide, 이하 SO₂), 등이 있고, 이들 오염물질은 인체에 유해할 뿐만 아니라, 여과처리 없이 그대로 대기 중으로 배출되는 경우에는 환경오염을 유발하는 원인이 된다.
- [13] 이에 따라 UN은 전세계 모든 해역을 항해하는 선박의 배기가스 배출규제 문제를 국제해사기구(Interantional Maritime Organization, 이하 IMO)에 위임한 바 있고, IMO는 2030년까지 선박에서 배출되는 배기가스의 환경오염물질 배출량을 2008년 대비 40 %, 2050년까지 50 %를 줄이는 목표로 다양한 배기가스 감축방안을 추진하고 있다.
- [14] 우리나라에서는 IMO가 제시한 2030년 온실가스 감축목표의 달성을 위하여 중장기 로드맵을 수립하여 연구 사업을 수행하고 있고, 이에 따라 선박에서 발생하는 온실가스 감축을 위한 적극적인 기술개발로 친환경선박 시장에 대한 선제적인 진입이 필요한 시점이다.
- [15] 이와 같은 선박의 배기가스에 대한 해운업계의 문제를 해결하기 위해서 현재까지 개발된 방법으로는 첫째, IMO가 제시한 방법과 같이 저유황 연료유를 사용하는 방법이 있다. 그러나 이 방법을 채택하는 경우 저유황 연료유와 고유황 연료유의 가격 차이가 커서 경제적인 불리함이 있다.
- [16] 둘째, 엔진의 배기가스에 포함된 오염물질을 다량의 물로 용해시키는 장치(Scrubber)를 장착 및 활용하여 SO_x를 저농도의 아황산 또는 황산으로 변환시킨 후 바닷물에 방류하거나, 나트륨 또는 칼슘염으로 변환시켜 저장 후 폐기하는 방법이 있다. 그러나 이 방법의 경우에는 고가 재질의 특수강에 대한 수요가 많아지고 매우 큰 규모의 스크러버(Scrubber)를 선박에 장착하여야 하는 등 추가적 경제적 부담이 있다.
- [17] 이에 따라, 선박에서 발생하는 배기가스를 흡수처리하고, 상기 배기가스에 포함된 오염물질을 저감하기 위한 다양한 형태의 선박 배기가스의 저감장치가

개발되고 있다. 그러나 CO_2 와 SO_2 를 제거하거나 흡수하여 처리하는 장치는 육상에 설치되어 운용하고 있으나, 현재 선박에서는 상용화된 사례가 없다. 따라서 선박에서 배출되는 배기가스 중에 포함된 오염물질을 흡수하여 환경에 영향을 주지 않는 물질로 전환하여 배출하거나 육상으로 이송할 수 있는 기술의 필요성이 제기되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [18] 본 발명은 선박에서 발생하는 배기가스에 포함된 이산화탄소를 포집하기 위해 사용하는 반응액인 암모니아수를 재생하여 재사용이 가능함으로써, 암모니아 가스로부터 선박 및 선원의 노출을 최소화할 수 있는 선박용 배기가스 정화방법과 정화장치 및 이를 구비하는 선박에 관한 것이다.
- [19] 또한, 본 발명은 선박에서 발생하는 배기가스에 포함된 오염물질인 CO_2 와 SO_2 를 반응액을 사용하여 포집하고, 이를 환경에 영향을 주지 않는 물질로 전환하여 저장한 후 육상으로 이송할 수 있는 선박용 배기가스 정화방법과 정화장치 및 이를 구비하는 선박에 관한 것이다.

과제 해결 수단

- [20] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 제1 실시예의 선박용 배기가스 정화장치(100)는, 선박에 구비되어 배기가스 발생장치에서 발생하는 배기가스를 처리할 수 있으며, 선박에 구비되는 배기가스 발생장치에서 발생하는 배기가스를 반응액과 반응시켜 상기 배기가스에 포함된 이산화탄소를 암모늄염으로 전환하는 습식스크러버(110); 상기 배기가스가 상기 습식스크러버(110)의 내부로 유입되는 유입구(115) 및 상기 배기가스가 상기 습식스크러버(110)의 외부로 배출되는 배출구(112); 상기 배기가스와 반응하는 반응액을 제조하고, 이를 상기 습식스크러버(110)에 공급하는 순환탱크(120); 상기 유입구(115)를 통해 유입된 배기가스에 포함된 이산화탄소와 상기 반응액을 반응시켜 생성되는 암모늄염을 이송하기 위한 이송펌프(123); 상기 습식스크러버(110)로부터 이송된 암모늄염과 2가 금속 산화물 또는 2가 금속 수산화물을 반응시켜 탄산염을 포함하는 슬러리와 암모니아수를 생성하는 임펠러(135)가 설치된 혼합탱크(130); 상기 혼합탱크(130)로부터 슬러지를 고액분리장치(150)로 이송하는 슬러지펌프(131); 상기 혼합탱크(130)로부터 이송된 슬러지로부터 탄산염 등의 침전물과 암모니아수를 분리하는 고액분리장치(150); 상기 고액분리장치(150)에서 분리된 암모니아수를 저장하는 제 1 저장탱크(151); 상기 고액분리장치(150)에서 분리된 탄산염 등의 침전물을 저장하는 제 2 저장탱크(160); 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 공급하는 제 3 저장탱크(140); 및 상기 제 1 저장탱크(151)에 저장된 암모니아수를 필요 시에 순환탱크(120)로 이송하는 이송펌프(152);를 포함하고, 상기 2가 금속산화물은 산화칼슘 또는 산화마그네슘이며, 상기 2가

금속수산화물은 수산화칼슘 또는 수산화마그네슘이며, 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물은 분말, 수용액 또는 슬러리 형태로 공급되는 것이 바람직하다.

- [21] 또한, 본 발명의 제1 실시예에 따른 선박용 배기가스 정화장치(100)를 이용한 배기가스 정화방법은, I) 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 이산화탄소와 물이 반응하여 탄산(H_2CO_3)을 생성하는 제 1 단계; II) 상기 제 1 단계에서 생성된 탄산과 암모니아수가 반응하여 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3)을 생성하는 제 2 단계; III) 상기 제 2 단계에서 생성된 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3)과 암모니아수가 반응하여 탄산암모늄($\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)을 생성하는 제 3 단계; IV) 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3) 및 탄산암모늄($\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물이 반응하여 탄산염과 암모니아수를 생성하는 제 4 단계; 및 V) 상기 제 4 단계에서 생성된 암모니아수를 상기 제 2 단계에 재공급하는 제 5 단계;를 포함하고, 상기 선박 배기가스의 정화방법에 있어서 부족한 암모니아수는 무기화합물과 수산화칼슘의 반응을 통해 생성하여 보충할 수 있으며, 상기 무기화합물은 중탄산암모늄(NH_4HCO_3), 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), 암모늄바이설파이트(NH_4HSO_4), 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), 질산암모늄(NH_4NO_3), 염화암모늄(NH_4Cl), 암모늄설파메이트($\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$), 및 아황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상이며, 상기 무기화합물의 사용량은 부족한 암모니아수의 몰비에 1.0 내지 2.0배를 투입하는 것이 바람직하다.
- [22] 또한, 본 발명의 제2 실시예에 따른 선박용 배기가스 정화시스템(1000)은 선박에 구비되어 배기가스 발생장치에서 발생하는 배기가스를 처리하기 위한 것으로써, 배기가스 발생장치에서 발생하는 배기가스를 물 및 반응액과 반응시켜 상기 배기가스에 포함된 이산화탄소와 이산화황을 무기염으로 전환하는 습식스크러버(1100); 배기가스와 반응하는 상기 반응액을 저장 및 상기 습식스크러버(1100)로 공급하는 제 11 탱크(1200); 상기 습식스크러버(1100)의 하부에 구비되어 상기 무기염을 포함하는 반응액을 제 12 탱크(1300)로 이송하기 위한 이송펌프(1230); 상기 습식스크러버(1100)에서 생성된 무기염을 포함하는 반응액에 포함된 무기염과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 반응시켜 반응액을 재생하고, 이때 생성된 탄산염과 황산염을 포함하는 슬러지를 생성하는 제 12 탱크(1300); 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물의 저장 및 상기 제 12 탱크(1300)로 공급하는 제 13 탱크(1400); 상기 제 12 탱크(1300)로부터 이송된 슬러지로부터 탄산염과 황산염을 분리하는 고액분리장치(1500); 상기 제 12 탱크(1300)로부터 탄산염과 황산염을 고액분리장치(1500)로 이송하기 위한 슬러지펌프(1310); 상기 고액분리장치(1500)에서 분리된 탄산염과 황산염을 저장하는 제 14 탱크(1600); 및 상기 고액분리장치(1500)에서 분리된 재생 반응액의 저장 및 제 11 탱크(1200)로 공급하는 제 15 탱크(1550);를 포함하고, 상기 반응액은 수산화나트륨 수용액, 암모니아 수용액 또는 이들의 혼합물이며, 상기

반응액에는 보조반응액으로서 수산화리튬 수용액, 수산화칼륨 수용액, 수산화칼슘 수용액 및 수산화마그네슘 수용액 중 어느 하나 이상이 추가될 수 있고, 이때 상기 수산화리튬 수용액과 수산화칼륨 수용액의 농도는 전체 반응액 대비 15중량% 이하로 포함될 수 있고, 상기 수산화칼슘 수용액과 수산화마그네슘 수용액의 농도는 전체 반응액 대비 2중량% 이하로 포함되는 것이 바람직하다.

- [23] 또한, 본 발명의 제2 실시예에 따른 선택 배기가스 정화방법은, I) 선택에서 배출되는 배기가스에 포함된 이산화탄소와 물이 반응하여 탄산(H_2CO_3)을 생성하는 제 a 단계(S100); II) 상기 배기가스에 포함된 이산화황과 물이 반응하여 아황산(H_2SO_3) 및 황산(H_2SO_4)을 생성하는 제 b 단계(S200); III) 상기 제 a 단계(S100)에서 생성된 탄산(H_2CO_3)과 제 b 단계(S200)에서 생성된 아황산(H_2SO_3) 및 황산(H_2SO_4)과 반응액이 반응하여 무기염을 포함하는 반응액을 생성하는 제 c 단계(S300); IV) 상기 제 c 단계(S300)에서 생성된 무기염을 포함하는 반응액과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물이 반응하여 탄산염 및 황산염을 생성하면서 동시에 반응액을 재생하는 제 d 단계(S500); 및 V) 고액분리장치(1500)를 통해 재생된 반응액에 포함된 탄산염 및 황산염을 분리하는 제 e 단계(S600);를 포함하고, 상기 반응액은 수산화나트륨 수용액, 암모니아 수용액 또는 이들의 혼합물이며, 상기 수산화나트륨 수용액에서 상기 수산화나트륨은 0.1 내지 20중량%로 포함되고, 상기 암모니아 수용액에서 상기 암모니아는 0.1 내지 25 중량%로 포함되며, 상기 반응액에는 보조반응액으로서 수산화리튬 수용액, 수산화칼륨 수용액, 수산화칼슘 수용액 및 수산화마그네슘 수용액 중 어느 하나 이상이 추가될 수 있고, 이때 상기 수산화리튬 수용액과 수산화칼륨 수용액의 농도는 전체 반응액 대비 15중량% 이하로 포함될 수 있고, 상기 수산화칼슘 수용액과 수산화마그네슘 수용액의 농도는 전체 반응액 대비 2중량% 이하로 포함되는 것이 바람직하다.

- [24] 그리고 상기 수산화칼륨 수용액에서 상기 수산화칼륨은 20중량% 이하로 포함되고, 상기 수산화리튬 수용액에서 상기 수산화리튬은 15중량% 이하로 포함되며, 상기 반응액은 순수 또는 해수를 사용하여 제조할 수 있고, 상기 2가 금속산화물은 산화칼슘 또는 산화마그네슘이고, 상기 2가 금속수산화물은 수산화칼슘 또는 수산화마그네슘이며, 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물은 분말, 수용액 또는 슬러리 형태로 공급될 수 있고, 상기 선택 배기가스 정화방법에는 상기 반응액을 보충하는 단계로서, 상기 반응액의 산화환원전위(ORP), 산도(pH) 또는 전기전도도를 측정하여 이로부터 상기 반응액의 농도를 측정함으로써, 운전 중 손실된 반응액을 보충하는 것이 특히 바람직하다.

발명의 효과

- [25] 본 발명의 제1 실시예에 따른 선택용 배기가스 정화장치(100)에 의하면,

선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 이산화탄소를 포집하여, 이를 고형화함으로써 저장 및 육상으로의 이송이 편리해지는 효과를 갖는다. 또한 상기 이산화탄소를 흡수하기 위한 습식스크러버(110)에서 사용되는 반응액인 암모니아수를 선박에서 자체적으로 재생하여 재사용함으로써, 암모니아 가스로부터 선박 및 선원의 노출 위험성을 원천적으로 차단하는 효과를 갖는다. 이에 따라 암모니아(NH_3)의 소요량을 감축시킬 수 있어 선박 배기가스의 정화비용을 획기적으로 줄일 수 있다. 그리고 이를 통해 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 이산화탄소를 흡수함으로써 IMO 배기가스 배출규제를 충족시키고, 해양 환경 오염에 영향을 줄 수 있는 물질의 유출을 최소화하고 할 수 있는 효과가 있다.

[26] 또한, 본 발명의 제2 실시예에 따른 선박용 배기가스 정화장치에 의하면, 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 오염물질을 포집하여 고형화함으로써 저장 및 육상으로의 이송이 편리해지는 효과를 갖는다. 또한 상기 오염물질을 흡수하기 위한 습식스크러버에서 사용되는 반응액을 선박에서 자체적으로 재생하여 재사용함으로써, 선박 배기가스의 정화비용을 획기적으로 줄일 수 있다.

[27] 그리고, 상기 반응액의 산화환원전위, pH 또는 전기전도도 등을 측정함으로써, 손실된 반응액을 보충할 수 있어, 보다 높은 배기가스 흡수 효율을 얻을 수 있는 장점이 있다. 특히 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 오염물질을 흡수함으로써 IMO 배기가스 배출규제를 충족시키고, 해양 환경 오염에 영향을 줄 수 있는 물질의 유출을 최소화할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[28] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 선박용 배기가스 정화장치(100)의 개략적인 구성도이고,

[29] 도 2는 본 발명의 제1 실시예에 따른 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 저장 및 공급하는 제 3 저장탱크(140)에 대한 구성도이며,

[30] 도 3은 본 발명의 제1 실시예에 따른 습식스크러버(110)의 구성도이며,

[31] 도 4는 본 발명의 제1 실시예에 따른 선박용 배기가스 정화장치(100)에서 생성된 고형물에 대한 분말 X선 회절(XRD) 분석차트이다

[32] 도 5은 본 발명의 제2 실시예에 따른 선박용 배기가스 정화장치의 개략적인 구성도이고,

[33] 도 6는 본 발명의 제2 실시예에 따른 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 저장 및 공급하는 제 13 탱크에 대한 구성도이며,

[34] 도 7은 본 발명의 제2 실시예에 따른 습식스크러버의 구성도이며,

[35] 도 8는 본 발명의 제2 실시예에 따른 반응액의 농도에 따른 산화환원전위의 측정그래프이고,

[36] 도 9는 본 발명의 제2 실시예에 따른 반응액의 농도에 따른 pH의

측정그래프이고,,

- [37] 도 10은 본 발명의 제2 실시예에 따른 반응액의 농도에 따른 전기전도도의 측정그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [38] 본 출원에서 “포함한다”, “가지다” 또는 “구비하다” 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [39] 또한, 다르게 정의되지 않는 한 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [40] 아래에서는 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다. 본 발명을 설명함에 있어 전체적인 이해를 용이하게 하기 위하여 도면상의 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고 동일한 구성요소에 대해서 중복된 설명은 생략한다.
- [41] 이하, 본 발명의 제1 실시예에 따른 선택용 배기가스 정화장치(100) 및 이를 이용한 선택용 배기가스 정화방법에 대하여 첨부도면을 참조하여 상세히 설명한다. 본 발명에 첨부된 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 선택용 배기가스 정화장치(100)의 개략적인 구성도이고, 도 2는 본 발명의 제1 실시예에 따른 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 저장 및 공급하는 제 3 저장탱크(140)에 대한 구성도이며, 도 3은 본 발명의 제1 실시예에 따른 습식스크러버(110)의 구성도이며, 도 4는 본 발명의 제1 실시예에 따른 선택용 배기가스 정화장치(100)에서 생성된 고형물에 대한 분말 X선 회절(XRD) 분석차트이다
- [42] 도 1을 참조하면, 본 발명의 제1 실시예에 따른 선택용 배기가스 정화장치(100)는, 선택에 구비되는 배기가스 발생장치에서 발생되는 배기가스를 반응액과 반응시켜 상기 배기가스에 포함된 이산화탄소를 암모늄염으로 전환하는 습식스크러버(110); 상기 배기가스가 상기 습식스크러버(110)의 내부로 유입되는 유입구(115) 및 상기 배기가스가 상기 습식스크러버(110)의 외부로 배출되는 배출구(112); 상기 배기가스와 반응하는 반응액을 제조하고, 이를 상기 습식스크러버(110)에 공급하는 순환탱크(Circulation Tank, 120), 상기 유입구(115)를 통해 유입된 배기가스에 포함된 이산화탄소와 상기 반응액을

반응시켜 생성되는 암모늄염을 이송하기 위한 이송펌프(123), 상기 습식스크러버(110)로부터 이송된 암모늄염과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 반응시켜 탄산염을 포함하는 슬러리와 암모니아수를 생성하는 임펠러가 설치된 혼합탱크(Mixing Tank, 130), 상기 혼합탱크(130)로부터 슬러지를 고액분리장치(150)로 이송하는 슬러지펌프(131), 상기 혼합탱크(130)로부터 이송된 슬러지로부터 탄산염 등의 침전물과 암모니아수를 분리하는 고액분리장치(150); 상기 고액분리장치(150)에서 분리된 암모니아수를 저장하는 제 1 저장탱크(151); 상기 고액분리장치(150)에서 분리된 탄산염 등의 침전물을 저장하는 제 2 저장탱크(160); 및 상기 제 1 저장탱크(151)에 저장된 암모니아수를 필요 시에 순환탱크(120)로 이송하기 위한 이송펌프(152);를 포함하는 것이 바람직하다.

- [43] 상기와 같이 구성되는 본 발명의 제1 실시예에 따른 선박용 배기가스 정화장치(100)는 선박에 구비될 수 있다. 즉, 선박의 선체에는 상기 배기가스 발생장치가 구비될 수 있고, 상기 배기가스 발생장치는, 예컨대 선박의 메인 엔진이나 발전용 엔진 또는 보일러 등이 될 수 있다. 그러나, 배기가스 발생장치는 특별히 한정되지 않고, 선박에 구비되어 배기가스를 배출하는 것이라면 주지의 어떠한 것이라도 가능하다.
- [44] 본 발명의 제1 실시예에 따른 상기 선박용 배기가스 정화장치(100)에 대하여 자세히 살펴보면, 상기 유입구(115)는 습식스크러버(110)의 일측에 구비되어 선박에 구비되는 배기가스 발생장치에서 연료가 연소된 후 생성되는 배기가스가 유입된다.
- [45] 또한 상기 습식스크러버(110)의 일측에는 유입된 배기가스가 처리된 후에 외부로 배출되는 배출구(112)가 함께 구비된다.
- [46] 본 발명의 제1 실시예에 따르면, 상기 습식스크러버(110)는 유입구(115)를 통해 유입된 배기가스와 반응액을 반응시켜 암모늄염을 생성하게 된다. 이를 위해 상기 습식스크러버(110)는 배기가스에 포함된 가스상 오염물질 등을 흡수하는 반응액이 분사되는 과정을 순환 반복되면서 습식스크러버(110)의 하부에 오염물질이 슬러지(Sludge) 형태로 침전 또는 침적되게 된다. 상기와 같이 상기 습식스크러버(110)에는 배기가스의 유입과 배출을 위하여 유입구(115) 및 배출구(112)를 구비하는 것이 바람직하다.
- [47] 상기 습식스크러버(110)에 대하여 살펴보면, 도 3에 도시된 바와 같이 상기 습식스크러버(110)에서는 내부 상단에서 반응액을 하향분사할 수 있도록 구비되는 반응액 공급라인(117)이 구비되고, 상기 반응액 공급라인(117)에는 다수의 분사노즐(미도시)이 구비되어 상기 반응액을 하부로 분사하게 된다.
- [48] 이때 상기와 같이 분사노즐로부터 하향분사되는 반응액에 대해 배기가스가 역방향으로 하부에서 상부로 이동하게 된다.
- [49] 또한, 상기 습식스크러버(110)의 내부에 구비되는 반응액 공급라인(117)의 하부에는 도 3에 도시된 바와 같이 높은 표면적을 갖는 충전부재(119)가

구비된다. 상기 배기가스는 상기 충전부재(119)를 통과함으로써 상기 반응액과의 접촉효율이 증대되고, 이에 따라 배기가스 중에 포함된 오염물질의 제거효율이 증대될 수 있다.

- [50] 그리고 본 발명의 제1 실시예에 따르면, 상기 순환탱크(120)는 제 1 저장탱크(151)에 저장된 재생된 암모니아수를 이용하여 상기 이산화탄소와 반응하는 반응액을 제조하고, 상기 반응액을 습식스크러버(110)로 공급하는 역할을 수행하게 된다.
- [51] 이때 상기 순환탱크(120)에서는 재생된 암모니아수와 용수를 적절하게 혼합하여 이산화탄소의 반응액인 암모니아수를 제조하게 된다.
- [52] 또한 상기 습식스크러버(110)의 하부에는 아래의 화학식 1 내지 화학식 4와 같이 상기 배기가스에 포함된 이산화탄소와 반응하여 형성된 암모늄염을 혼합탱크(130)로 이송하기 위한 이송펌프(123)를 구비하게 된다.
- [53] 상기 혼합탱크(130)는 습식스크러버(110)로부터 이송펌프(123)에 의하여 이송된 암모늄염과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 반응시켜 암모니아수를 재생하고, 또한 탄산염을 포함하는 슬러리를 형성하게 된다.
- [54] 본 발명의 제1 실시예에 따르면, 상기 2가 금속산화물은 산화칼슘(CaO) 또는 산화마그네슘(MgO) 일 수 있고, 또한 상기 2가 금속수산화물은 수산화칼슘(Ca(OH)_2) 또는 수산화마그네슘(Mg(OH)_2) 일 수 있다.
- [55] 본 발명의 제1 실시예에 따르면, 상기 혼합탱크(130)에는 상기 암모늄염과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물의 혼합을 용이하게 하기 위하여 도 2에 도시된 바와 같이 모터에 의해 구동되는 임펠러(135)가 설치되는 것이 바람직하다.
- [56] 또한, 본 발명의 제1 실시예에 따르면, 상기 혼합탱크(130)에서 암모늄염과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물이 반응하여 아래의 화학식 5 내지 화학식 6와 같이 탄산염 등을 포함하는 슬러지와 암모니아수가 형성되게 된다.
- [57] 상기와 같이 반응이 완료된 후에 상기 혼합탱크(130)에 생성되는 탄산염 등을 포함하는 슬러지를 이송하기 위하여 상기 혼합탱크(130)의 일측에는 슬러지펌프(131)를 또한 구비할 수 있다.
- [58] 그리고 본 발명에 따른 선택용 배기가스 정화장치(100)에는 화학식 7 내지 화학식 12와 같이 반응이 완료되어 생성되는 탄산염 등을 포함하는 슬러지와 암모니아수를 분리하기 위하여 고액분리장치(150)를 구비하는 것이 바람직하다.
- [59] 본 발명의 제1 실시예에 따르면, 상기 슬러지에는 탄산염 등의 침전물과 생성된 암모니아수가 혼합되어 있으므로, 상기 암모니아수와 슬러지를 분리하여야만 이후에 상기 암모니아수를 반응액으로 재사용할 수 있게 된다.
- [60] 즉, 상기 슬러지에는 상기 암모니아수가 20 ~ 50 중량%가 포함되어 있으므로, 상기 암모니아수를 슬러지로부터 분리하기 위한 다양한 기술 또는 장치들이 제시되고 있다. 그 중 대표적인 장치로서 고액 분리장치(150)를 들 수 있다.
- [61] 상기와 같은 고액 분리장치(150)로는 필터프레스식 또는 벨트프레스식 등이

있다. 이러한 필터프레스식 또는 벨트프레스식 고액 분리장치(150)는 여과포 벨트가 다수의 롤러를 통과하도록 설치되어 여과포 사이에 슬러지가 투입 이송되면서 롤러에 의해 가압됨으로써, 상기 슬러지로부터 암모니아수의 분리가 이루어지도록 하는 방식이다.

- [62] 또한 본 발명의 제1 실시예에 따르면, 상기 고액 분리장치(150)에서 분리된 암모니아수를 배기가스에 포함된 이산화탄소의 포집시 재사용할 수 있도록, 상기 암모니아수를 제 1 저장탱크(151)로부터 순환탱크(120)로 이송하는 암모니아수 이송펌프(152)가 추가로 구비될 수 있다.
- [63] 상기와 같이 구성되는 본 발명의 제1 실시예에 따른 선박용 배기가스 정화장치(100)는 선박에 구비될 수 있다. 즉, 선박의 선체에는 상기 배기가스를 발생하는 배기가스 발생장치가 구비될 수 있고, 상기 배기가스 발생장치는, 예컨대 선박의 메인엔진이나 발전용 엔진 또는 보일러 등이 될 수 있다. 그러나, 배기가스 발생장치는 특별히 한정되지 않고, 배기가스를 배출하는 것이라면 주지의 어떠한 것이라도 가능하다.
- [64] 상기 배기가스 발생장치에서는 벙커C유를 연료로 사용할 수 있다. 선박 연료인 벙커C유는 연소시 발열량과 효율이 높아 에너지를 많이 발생하는 장점을 갖는다. 즉, 석탄의 발열량이 5,000 ~ 7,000 kcal/kg인데 비해 벙커C유의 발열량은 10,000 ~ 11,000 kcal/kg으로, 약 2배가 높다.
- [65] 또한 상기 벙커C유는 원유(crude oil)보다 가격이 저렴하여 선박 또는 발전소 등에서 많이 사용하고 있다.
- [66] 일반적으로 벙커 C유는 탄소수 13 이상의 탄화수소 화합물들로 이루어져 있으며, 연소 과정에서 오염물질을 발생시키기 쉽고, 황을 비롯한 환경 오염물질이 특히 많이 포함하고 있다.
- [67] 도 2 참조하여, 본 발명의 제1 실시예에 따른 선박용 배기가스 정화장치(100)에서 배기가스에 포함된 이산화탄소를 포집하기 위한 반응액으로 사용하는 암모니아수를 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 이용하여 재생하여 재사용하는 방법을 구체적으로 상술하면 다음과 같다.
- [68] 즉, 선박에 구비되는 배기가스 발생장치로부터 발생하는 배기가스 중에 포함된 오염물질인 이산화탄소와의 반응액인 암모니아수의 반응은 아래의 화학식 1 내지 화학식 4와 같다. 통상적으로 암모니아수는 암모니아 가스를 물에 용해하여 제조되며, 이때 상기 암모니아 가스의 물에 대한 용해도는 29 ~ 30 중량% 정도이다. 따라서 상기 암모니아수에는 70 중량% 정도의 물이 공존하고 있다.
- [69] 따라서 화학식 1과 같이 배기가스에 포함된 이산화탄소는 물과 반응하여 탄산을 형성하게 된다(제 1 단계). 이때 상기 이산화탄소와 반응하는 물은 상기 암모니아수에 공존하는 물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [70] (화학식 1) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
- [71] (화학식 2) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

- [72] (화학식 3) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- [73] (화학식 4) $2\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- [74] 상기 화학식 2와 같이 탄산과 암모니아수가 반응하여 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3)과 물을 형성하게 된다(제 2 단계). 또한 상기 화학식 2에서 생성된 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3)과 암모니아수가 반응하여 화학식 3과 같이 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)과 물을 생성하게 된다(제 3 단계).
- [75] 상기와 같이 이산화탄소와 암모니아수의 반응 생성물인 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3) 및 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)을 제거하고, 암모니아수를 상기 습식스크러버(110)에 계속해서 공급하면 선박에서 발생하는 배기가스에 포함된 오염물질인 이산화탄소를 지속적으로 제거할 수 있다.
- [76] 종래기술에 따르면, 반응액인 암모니아수를 지속적으로 습식스크러버(110)에 공급하기 위해서는 상기 암모니아수를 제조하기 위한 다량의 암모니아 가스를 선박에 저장하고 있어야 한다. 그런데 상기와 같이 선박에 다량의 암모니아 가스를 저장하고 운행하는 경우에는 상기 암모니아 가스의 노출 위험이 있다.
- [77] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명의 제1 실시예는 상기 반응액인 암모니아수와 이산화탄소와의 반응생성물인 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3) 및 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)을 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물과 반응시켜 탄산염을 포함하는 슬러지와 암모니아수로 재생하게 된다(제 4 단계). 또한 상기 암모니아수와 슬러지를 분리함으로써, 상기 암모니아수를 배기가스에 포함된 이산화탄소를 포집하기 위한 반응액으로 재사용할 수 있게 된다(제 5 단계).
- [78] 또한 상기 탄산염을 포함하는 슬러지는 고형화 시킴으로써, 선박에서 보관이 용이하고 보다 안전하게 선박에 저장이 가능하게 된다.
- [79] 즉, 상기와 같이 탄산염을 포함하는 슬러지를 고형화하는 방법은 상기 이산화탄소를 가장 안정하게 저장할 수 있는 방법으로, 상기 이산화탄소의 재방출의 우려가 없다.
- [80] 상기와 같이 암모니아수를 반응액으로 사용하여 이산화탄소와 반응한 후 생성되는 생성물인 탄산수소암모늄 및 탄산암모늄을 2가 금속수산화물인 수산화칼슘을 반응시켜 암모니아수를 재생하는 반응은 아래의 화학식 5 내지 화학식 6과 같다.
- [81] (화학식 5) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- [82] (화학식 6) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{CaCO}_3$
- [83] 상기와 같이 반응액인 암모니아수와 탄산수소암모늄 또는 탄산암모늄이 반응하여 생성된 슬러지를 XRD(X-ray diffraction)로 분석한 결과를 도 4에 나타내었다. 상기 도 4를 살펴보면, 생성된 슬러지는 탄산칼슘임을 확인 할 수 있다.
- [84] 본 발명의 제1 실시예의 다른 실시예에 따르면, 상기와 같이 암모니아수를 반응액으로 사용하여 이산화탄소와 반응한 후 생성되는 생성물인 탄산수소암모늄 및 탄산암모늄은 2가 금속산화물인 산화칼슘을 반응시켜

암모니아수를 재생하는 화학식은 아래의 화학식 7 및 화학식 8과 같다.

[85] (화학식 7) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{CaCO}_3$

[86] (화학식 8) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{CaCO}_3$

[87] 또한, 상기와 같이 암모니아수를 반응액으로 사용하여 이산화탄소와 반응한 후 생성되는 생성물인 탄산수소암모늄 및 탄산암모늄은 2가 금속산화물인 산화마그네슘을 반응시켜 암모니아수를 재생하는 화학식은 아래의 화학식 9 및 화학식 10과 같다.

[88] (화학식 9) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{MgCO}_3$

[89] (화학식 10) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{MgO} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{MgCO}_3$

[90] 그리고, 상기와 같이 암모니아수를 반응액으로 사용하여 이산화탄소와 반응한 후 생성되는 생성물인 탄산수소암모늄 및 탄산암모늄은 2가 금속수산화물인 수산화마그네슘을 반응시켜 암모니아수를 재생하는 화학식은 아래의 화학식 11 및 화학식 12와 같다.

[91] (화학식 11) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{MgCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

[92] (화학식 12) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{MgCO}_3$

[93] 상기 습식스크러버(110)에서 배기가스 중에 포함된 이산화탄소와 반응한 반응액을 이송펌프(123)을 통해 혼합탱크(130)로 이송하게 된다.

[94] 상기와 같이 이송된 배기가스에 포함된 이산화탄소와 반응한 반응액이 충전된 상기 혼합탱크(130)에 제 3 저장탱크(140)로부터 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 공급한다. 이때 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물은 분말, 수용액 또는 슬러리 형태 등의 적절한 형태로 공급될 수 있다.

[95] 본 발명의 제1 실시예에 따르면, 상기 혼합탱크(130)에 공급되는 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물의 양은 상기 화학식 5 내지 화학식 12로부터 계산될 수 있다. 즉, 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물은 탄산수소암모늄 및 탄산암모늄과 1:1 당량비로 반응하므로, 상기 탄산수소암모늄 및 탄산암모늄의 처리량과 동일한 당량비로 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 공급하게 된다.

[96] 상기와 같이 혼합탱크(130)에 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 공급하게 되면, 상기 화학식 5 내지 화학식 12와 같이 상기 배기가스에 포함된 이산화탄소와 반응한 반응액과 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물이 반응하게 된다.

[97] 상기와 같이 배기가스에 포함된 이산화탄소와 반응한 반응액과 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물이 반응하게 되면, 화학식 5 내지 화학식 12에 나타난 바와 같이 탄산칼슘 또는 탄산마그네슘 등의 탄산염과 암모니아수가 형성된다.

[98] 이때 상기 이산화탄소와 반응한 반응액과 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물이 반응하는 반응시간은 30 ~ 120 분이 바람직하다.

[99] 배기가스에 포함된 이산화탄소와 반응한 반응액과 상기 2가 금속산화물 또는

2가 금속수산화물이 반응하여 생성되는 탄산칼슘 또는 탄산마그네슘 등의 탄산염은 암모니아수와 혼합되어 슬러지 상태로 상기 혼합탱크(130)의 하부에 침전된다. 상기 반응시간이 경과한 후에는 상기 혼합탱크(130)의 하부에 구비되는 슬러지펌프(131)를 사용하여 슬러지를 고액 분리장치(150)로 이송한다. 상기 슬러지펌프(131)에 의해 이송된 슬러지는 고액 분리장치(150)에서 고체 성분인 탄산염과 액체 성분인 암모니아수로 분리된다.

- [100] 상기와 같이 분리된 탄산염을 포함하는 침전물은 제 2 저장탱크(160)로 이송되고, 분리된 암모니아수는 제 1 저장탱크(151)로 이송되게 된다.
- [101] 상기와 같이 제 1 저장탱크(151)에 저장되는 암모니아수는 필요 시에 이송펌프(152)를 이용하여 순환탱크(120)로 이송한 후 반응액으로 제조되어 배기가스를 처리하는 습식스크러버(110)에 공급하여 반응액으로 재사용하게 된다.
- [102] 또한 상기 제 2 저장탱크(160)에 저장되는 탄산염을 포함하는 침전물은 공지된 방법을 통해 고형화하여 저장하는 것이 바람직하다. 상기와 같이 고형화되어 저장되는 침전물은 선박이 육상에 도착하게 되면 하선하여 처리하게 된다.
- [103] 이때 상기 고액 분리장치(150)에서 암모니아수와 침전물의 분리시 침전물에 포함되거나 또는 상기 습식스크러버(110)의 상단으로 배기가스와 함께 배출됨으로써, 반응액인 암모니아수의 다소 손실이 있을 수 있다.
- [104] 상기와 같이 암모니아수가 손실되어 부족하게 되면 배기가스 정화장치(100)의 운전시간이 길어질 수 있고, 또한 배기가스 중에 포함된 이산화탄소의 흡수효율이 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.
- [105] 본 발명의 제1 실시예에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 운전 중에 부족하게 되는 암모니아수는 처리대상인 상기 탄산수소암모늄 및 탄산암모늄의 당량비로 1.0 내지 2.0배를 공급함으로써, 부족한 암모니아수를 보충하게 된다. 상기와 같이 암모니아수를 보충함으로써, 배기가스 정화장치(100)의 운전시간을 단축할 수 있고, 또한 이산화탄소의 흡수효율을 제고할 수 있게 된다.
- [106] 일반적으로 배기가스와 반응시 사용되는 반응액인 암모니아수를 제조하기 위한 암모니아 가스는 악취와 독성이 있어 선박에서 취급하는 경우에 선원에게 노출될 가능성이 있다. 특히 선박에서 배기가스의 반응액을 제조하기 위한 암모니아 가스는 독성이 강하고, 선박에서 누설시 선원의 안전성을 확보하지 못하게 될 우려가 있다.
- [107] 이러한 암모니아 가스를 선원에게 노출을 방지하기 위하여, 본 발명은 선박에 상기 암모니아 가스를 저장하기 위한 탱크를 구비하지 않고, 또한 배기가스와 반응한 반응액을 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물과 반응함으로써 암모니아수로 재생하게 된다.
- [108] 또한 상기와 같이 재생된 암모니아수를 습식스크러버(110)에 공급하여 재사용하게 됨으로써, 선박에 암모니아 가스를 저장하기 위한 탱크가 불필요하게 된다.

- [109] 즉, 본 발명의 제1 실시예에 따르면, 배기가스에 포함된 이산화탄소와 반응한 암모니아수를 재생하여 재사용함으로써, 선박 승무원과 선박 전체의 안전성을 향상시킬 수 있다.
- [110] 상기 혼합탱크(130)에는 배기가스에 포함된 이산화탄소와 반응한 반응액과 상기 제 3 저장탱크(140)로부터 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물이 공급되어 반응됨으로써, 반응액으로 재사용이 가능한 암모니아수의 재생반응이 이루어진다.
- [111] 상기와 같이 상기 제 3 저장탱크(140)로부터 혼합탱크(130)로 공급되는 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물의 공급량은 상기 혼합탱크(130)로 공급된 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3)과 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) 등의 암모늄염을 포함하는 슬러지의 pH 또는 ORP(Oxidation-reduction potential)를 분석함으로써 추산이 가능하다.
- [112] 즉, 상기 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3)과 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) 등의 암모늄염을 포함하는 슬러지의 pH 또는 ORP(Oxidation-reduction potential)를 분석함으로써, 상기 슬러지의 산도 또는 산화환원 포텐셜을 측정하고, 이를 통해 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물의 공급량의 추산이 가능하다.
- [113] 즉, 본 발명에 따르면, 상기와 같이 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물의 공급량은 상기 추산값에 대하여 몰비로 1.0 ~ 2.0배를 공급하는 것이 바람직하다.
- [114] 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물의 공급량이 몰비로 1.0 배 미만으로 공급되는 경우에는 상기 암모니아수의 재생효율이 불량하게 된다. 또한 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물의 공급량이 몰비로 2.0 배를 초과하여 공급하게 되면 여분의 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물은
- [115] 석출되어 배출됨으로 저장 및 하역과정에서 선박 및 선원의 안전에 문제가 발생하지 않는다.
- [116] 또한 과잉 공급된 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물은 암모니아수의 농도를 증가시키게 되고, 이에 따라 이산화탄소의 흡수효율의 증대를 유발할 수 있다.
- [117] 또한 본 발명의 제1 실시예에 따르면, 선박에 암모니아 가스를 저장하는 탱크를 설치하지 않기 위하여, 암모니아 가스를 용해시키는 방법이 아닌 무기화합물을 수산화칼슘과 반응시켜 암모니아수를 직접제조하는 것도 가능하다.
- [118] 즉, 상기와 같이 암모니아수를 직접제조하기 위한 무기화합물로는 중탄산암모늄(NH_4HCO_3), 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), 암모늄바이설파이트(NH_4HSO_4), 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), 질산암모늄(NH_4NO_3), 염화암모늄(NH_4Cl), 암모늄설파메이트($\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$), 아황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$) 등을 사용할 수 있다.
- [119] 상기 무기화합물은 수산화칼슘과 반응하여 암모니아수를 생성하게 된다. 상기와 같이 제조된 암모니아수를 순환탱크(120)을 통해 습식스크러버(110)로 공급함으로써, 선박에 반응액인 암모니아수를 제조하기 위한 암모니아 가스의 저장탱크를 구비할 필요가 없게 된다.

- [120] 본 발명에 따르면, 무기화합물을 이용하여 암모니아수의 제조시 상기 무기화합물의 사용량은 부족한 암모니아수의 몰비에 1.0 내지 2.0배를 투입하는 것이 바람직하다.
- [121] 또한, 본 발명의 제1 실시예에 따르면, 위에서 살펴 본 선택용 배기가스 정화장치(100)를 구비한 선박을 제공할 수 있다.
- [122] 전술한 바와 같은 선택용 배기가스 정화장치(100)에 의해서 반응액인 암모니아수의 농도를 일정하게 유지함으로써, 상기 습식스크러버(110)의 흡수능력 저하를 방지할 수 있고, 또한, IMO 배기가스 배출규제를 충족시키며, 상기 이산화탄소를 환경에 영향을 주지 않는 물질로 전환하여 분리배출 또는 저장할 수 있게 된다.
- [123] 그리고 암모니아수를 재생하여 재사용함으로써, 비교적 고가인 암모니아의 소모를 최소화함으로써, 선박 배기가스의 정화비용을 획기적으로 줄일 수 있게 된다.
- [124] 한편, 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 이산화탄소를 고형화하여 선박의 적절한 저장소(reservoirs)에 저장함으로써, 포집된 이산화탄소의 저장과 자원화 및 산업적 이용을 용이하게 하는 효과를 추가로 갖게 된다.
- [125] 위에서 살펴 본 바와 같이 본 발명의 제1 실시예에 따른 선택용 배기가스 정화방법은, I) 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 이산화탄소와 물이 반응하여 탄산(H_2CO_3)을 생성하는 제 1 단계;
- [126] II) 상기 제 1 단계에서 생성된 탄산과 암모니아수가 반응하여 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3)을 생성하는 제 2 단계;
- [127] III) 상기 제 2 단계에서 생성된 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3)과 암모니아수가 반응하여 탄산암모늄($\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)을 생성하는 제 3 단계;
- [128] IV) 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3) 및 탄산암모늄($\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물이 반응하여 탄산염과 암모니아수를 생성하는 제 4 단계; 및
- [129] V) 상기 제 4 단계에서 생성된 암모니아수를 상기 제 2 단계에 재공급하는 제 5 단계;를 포함하는 것이 바람직하다.
- [130] 또한, 본 발명의 제2 실시예에 따른 선택용 배기가스 정화방법과 정화장치 및 이를 구비하는 선박에 대하여 첨부도면을 참조하여 상세히 설명한다. 본 발명에 첨부된 도 5는 본 발명의 제2 실시예에 따른 선택용 배기가스 정화장치(1000)의 개략적인 구성도이고, 도 6은 본 발명의 제2 실시예에 따른 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 저장 및 공급하는 제 13 탱크(1400)에 대한 구성도이며, 도 7은 본 발명의 제2 실시예에 따른 습식스크러버(1100)의 구성도이며, 도 8은 본 발명의 제2 실시예에 따른 반응액의 농도에 따른 산화환원전위의 측정그래프이고, 도 9는 본 발명의 제2 실시예에 따른 반응액의 농도에 따른 pH의 측정그래프이고, 도 10은 본 발명에 따른 반응액의 농도에 따른 전기전도도의 측정그래프이다.

- [131] 도 5를 참조하면, 본 발명의 제2 실시예에 따른 선박용 배기가스 정화장치(1000)는, 배기가스 발생장치에서 발생하는 배기가스를 물 및 반응액과 반응시켜 상기 배기가스에 포함된 이산화탄소와 이산화황을 무기염으로 전환하는 습식스크러버(1100); 배기가스와 반응하는 상기 반응액을 저장 및 상기 습식스크러버(1100)로 공급하는 제 11 탱크(1200); 상기 습식스크러버(1100)의 하부에 구비되어 상기 무기염을 포함하는 반응액을 제 12 탱크(1300)로 이송하기 위한 이송펌프(1230); 상기 습식스크러버(1100)에서 생성된 무기염을 포함하는 반응액에 포함된 무기염과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 반응시켜 반응액을 재생하고, 이때 생성된 탄산염과 황산염을 포함하는 슬러지를 생성하는 제 12 탱크(1300); 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물의 저장 및 상기 제 12 탱크(1300)로 공급하는 제 13 탱크(1400); 상기 제 12 탱크(1300)로부터 이송된 슬러지로부터 탄산염과 황산염을 분리하는 고액분리장치(1500); 상기 제 12 탱크(1300)로부터 탄산염과 황산염을 고액분리장치(1500)로 이송하기 위한 슬러지펌프(1310); 상기 고액분리장치(1500)에서 분리된 탄산염과 황산염을 저장하는 제 14 탱크(1600); 및 상기 고액분리장치(1500)에서 분리된 재생 반응액의 저장 및 제 11 탱크(1200)로 공급하는 제 15 탱크(1550);를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [132] 상기와 같이 구성되는 본 발명의 제2 실시예에 따른 선박용 배기가스 정화장치(1000)는 선박에 구비될 수 있다. 즉, 선박의 선체에는 상기 선박용 배기가스 정화장치(1000)가 일측에 구비될 수 있고, 상기 배기가스 발생장치는 예컨대 선박의 메인 엔진이나 발전용 엔진 또는 보일러 등이 될 수 있다. 그러나, 배기가스 발생장치는 특별히 한정되지 않고, 선박에 구비되어 배기가스를 배출하는 것이라면 주지의 어떠한 것이라도 가능하다.
- [133] 본 발명의 제2 실시예에 따른 선박용 배기가스 정화장치(1000)에 대하여 자세히 살펴보면, 상기 선박용 배기가스 정화장치(1000)는 먼저 배기가스를 물 및 반응액과 반응시켜 상기 배기가스에 포함된 CO₂ 및 SO₂를 무기염으로 전환시키는 습식스크러버(1100)를 포함한다.
- [134] 상기 습식스크러버(1100)의 일측에는 도 5에 도시된 바와 같이, 선박에 구비되는 배기가스 발생장치에서 연료가 연소된 후 생성되는 배기가스가 유입되는 유입구(1150)를 구비한다. 또한 상기 습식스크러버(1100)의 일측에는 유입된 배기가스가 처리된 후에 외부로 배출되는 배출구(1120)가 함께 구비된다.
- [135] 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 상기 습식스크러버(1100)는 유입구(1150)를 통해 유입된 배기가스와 물 및 반응액을 반응시켜 무기염을 생성하게 된다. 이를 위해 상기 습식스크러버(1100)는 배기가스에 포함된 가스상 오염물질 등을 흡수하기 위한 반응액이 분사되는 과정을 반복하면서 습식스크러버(1100)의 하부에 오염물질이 슬러지(Sludge) 형태로 침전 또는 침적되게 된다.
- [136] 상기 습식스크러버(1100)에 대하여 살펴보면, 도 7에 도시된 바와 같이 상기 습식스크러버(1100)의 내부 상단에는 반응액을 하향분사할 수 있도록 구비되는

- 반응액 공급라인(1170)이 구비되고, 상기 반응액 공급라인(1170)에는 다수의 분사노즐(미도시)이 구비되어 상기 반응액을 하부로 분사하게 된다.
- [137] 이때 상기와 같이 분사노즐로부터 하향분사되는 반응액에 대해 배기가스가 하부에서 상부로 상기반응액과 역방향으로 이동하게 된다.
- [138] 또한, 상기 습식스크러버(1100)의 내부에 구비되는 반응액 공급라인(1170)의 하부에는 도 7에 도시된 바와 같이 높은 표면적을 갖는 충전부재(1190)가 구비된다. 상기 배기가스는 상기 충전부재(1190)를 통과함으로써 상기 반응액과의 접촉효율이 증대되고, 이에 따라 배기가스 중에 포함된 오염물질인 이산화탄소 및 이산화황의 제거효율이 증대될 수 있다.
- [139] 그리고 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 상기 제 11 탱크(1200)는 상기 습식스크러버(1100)에 공급되는 반응액을 저장하여 공급하게 된다.
- [140] 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 상기 반응액은 암모니아 수용액 또는 수산화나트륨 수용액일 수 있고, 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한 상기 반응액은 CO_2 와 SO_2 의 포집효율을 제고하기 위하여 보조반응액으로써 수산화리튬 수용액, 수산화칼륨 수용액, 수산화칼슘 수용액 또는 수산화마그네슘 수용액을 추가로 포함할 수 있다.
- [141] 이때 상기 수산화리튬 수용액과 수산화칼륨 수용액의 농도는 전체 반응액 대비 15중량% 이하로 포함될 수 있고, 상기 수산화칼슘 수용액과 수산화마그네슘 수용액의 농도는 전체 반응액 대비 2중량% 이하로 포함되는 것이 바람직하다.
- [142] 즉, 상기 수산화리튬 수용액과 수산화칼륨 수용액의 농도가 전체 반응액 대비 15중량%를 초과하거나, 또는 상기 수산화칼슘 수용액과 수산화마그네슘 수용액의 농도가 전체 반응액 대비 2중량%를 초과하는 상기 반응액의 부반응을 방지하는 효과가 미미하며, 상기 반응액의 포화농도에 대한 증대효과가 작아 상기 보조반응액의 투입효과가 떨어지게 된다.
- [143] 상기 제 11 탱크(1200)는 상기 반응액을 저장하고, 필요시에 상기 반응액을 습식스크러버(1100)로 공급하게 된다.
- [144] 또한 상기 습식스크러버(1100)의 하부에는 상기 배기가스에 포함된 CO_2 와 SO_2 와 반응하여 형성된 무기염을 제 12 탱크(1300)로 이송하기 위한 이송펌프(1230)를 구비하게 된다.
- [145] 상기 제 12 탱크(1300)는 습식스크러버(1100)로부터 이송펌프(1230)에 의하여 이송된 반응액에 포함된 무기염과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 반응시켜 반응액을 재생하게 된다.
- [146] 또한 본 발명에 따르면, 상기와 같이 제 12 탱크(1300)로 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 공급하기 위하여 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 저장 및 공급하는 제 13 탱크(1400)를 구비하는 것이 바람직하다.
- [147] 상기와 같이 제 12 탱크(1300)에서는 반응액이 재생되면서 생성되는 탄산염과 황산염을 포함하는 슬러지를 형성하게 된다.

- [148] 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 상기 무기염과 반응하여 반응액을 재생하고, 탄산염 및 황산염을 포함하는 슬러지를 형성하는 상기 2가 금속산화물은 산화칼슘(CaO) 또는 산화마그네슘(MgO) 일 수 있고, 또한 상기 2가 금속수산화물은 수산화칼슘(Ca(OH)₂) 또는 수산화마그네슘(Mg(OH)₂) 일 수 있다.
- [149] 본 발명에 따르면, 상기 제 12 탱크(1300)에는 상기와 같이 생성된 무기염과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물의 혼합을 용이하게 하기 위하여 도 6에 도시된 바와 같이 모터에 의해 구동되는 임펠러(1350)가 설치되는 것이 바람직하다.
- [150] 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 상기 제 12 탱크(1300)에서는 무기염과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물이 반응하여 탄산염과 황산염 등을 포함하는 슬러지를 생성하고 또한 반응액을 재생되게 된다.
- [151] 이때 상기 무기염과 반응한 반응액과 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물이 반응하는 반응시간은 30 ~ 120 분이 바람직하다.
- [152] 배기가스에 포함된 오염물질인 CO₂와 SO₂와 반응한 반응액과 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물이 반응하여 생성되는 탄산염과 황산염은 재생되는 반응액과 혼합되어 슬러지 상태로 상기 제 12 탱크(1300)의 하부에 침전된다. 상기 반응시간이 경과한 후에는 상기 제 12 탱크(1300)의 하부에 구비되는 슬러지펌프(1310)를 사용하여 상기 슬러지를 고액분리장치(1500)로 이송하게 된다.
- [153] 상기 슬러지펌프(1310)에 의해 이송된 슬러지는 고액분리장치(1500)에서 고체 성분인 탄산염 및 황산염과 액체 성분인 재생 반응액으로 분리된다.
- [154] 상기와 같이 고액분리장치(1500)에서 분리된 탄산염과 황산염은 제 14 탱크(1600)로 이송되고, 분리된 반응액은 제 15 탱크(1550)로 이송되게 된다.
- [155] 상기와 같이 재생되어 제 15 탱크(1550)에 저장되는 재생 반응액은 필요 시에 제 11 탱크(1200)를 거쳐 배기가스를 처리하는 습식스크러버(1100)에 공급하여 반응액으로 재사용하게 된다.
- [156] 또한 상기 제 14 탱크(1600)에 저장되는 탄산염과 황산염 등의 침전물은 공지된 방법을 통해 고형화하여 저장하는 것이 바람직하다. 상기와 같이 고형화되어 저장되는 침전물은 선박이 육상에 도착하게 되면 하선하여 처리하게 된다.
- [157] 이때 상기 고액분리장치(1500)에서 반응액과 탄산염과 황산염의 분리시 침전물에 포함되거나 또는 상기 습식스크러버(1100)의 상단으로 배기가스와 함께 배출됨으로써, 상기 반응액이 다소 손실이 있을 수 있다.
- [158] 상기와 같이 반응액이 손실되어 부족하게 되면 선박용 배기가스 정화장치(1000)의 운전시간이 길어질 수 있고, 또한 배기가스 중에 포함된 CO₂ 및 SO₂의 흡수효율이 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.
- [159] 본 발명의 제2 실시예에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 운전 중에 부족하게 되는 반응액은 처리대상인 탄산과 황산 및 아황산 등의 당량비로 1.0

내지 2.0배를 공급함으로써, 부족한 반응액을 보충하게 된다.

- [160] 본 발명의 제2 실시예에 따른 반응액인 수산화나트륨 수용액과 암모니아 수용액은 도 8-10에 나타난 바와 같이 상기 반응액의 농도와 산화환원전위(Oxidation Reduction Potential, 이하 ORP)와 pH 및 전기전도도의 측정값과 대략적으로 선형적인 상관관계를 나타낸다.
- [161] 즉, 도 8에 도시된 바와 같이 상기 반응액의 농도는 ORP 측정값에 반비례하는 선형적인 상관관계를 나타내고, 도 9와 같이 상기 반응액과 pH는 비례하는 선형적인 상관관계를 나타낸다. 또한 상기 반응액과 전기전도도는 도 10과 같이 비례하는 선형적인 상관관계를 나타낸다.
- [162] 따라서 반응액의 ORP, pH 또는 전기전도도 중 어느 하나를 측정하여 반응액의 농도를 측정함으로써, 부족한 반응액의 농도의 계산이 가능하게 된다. 이에 따라 부족한 반응액을 처리대상인 탄산과 아황산 및 황산의 당량비로 1.0 내지 2.0 배를 공급함으로써, 부족한 반응액을 보충할 수 있게 된다.
- [163] 상기와 같이 반응액을 보충함으로써, 본 발명의 제2 실시예에 따른 선택용 배기가스 정화장치(1000)의 운전시간을 단축할 수 있고, 또한 상기 오염물질의 흡수효율을 제고할 수 있게 된다
- [164] 상기와 같이 CO₂ 및 SO₂와 반응액과의 반응이 완료된 후에 상기 제 12 탱크(1300)에 생성되는 탄산염과 황산염 등을 포함하는 슬러지를 고액분리장치(1500)로 이송하기 위하여 상기 제 12 탱크(1300)의 일측에는 슬러지펌프(1310)를 구비할 수 있다.
- [165] 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 상기 슬러지에는 탄산염과 황산염 등의 침전물과 재생된 반응액이 혼합되어 있으므로, 상기 반응액과 슬러지를 분리하여야만 이후에 상기 반응액을 재사용할 수 있게 된다.
- [166] 즉, 상기 슬러지에는 재생된 반응액이 20 ~ 50 중량%가 포함되어 있으므로, 상기 재생된 반응액을 슬러지로부터 분리하기 위한 다양한 기술 또는 장치들이 제시되고 있다. 그 중 대표적인 장치로서 고액분리장치(1500)를 들 수 있다.
- [167] 상기와 같은 고액분리장치(1500)로는 필터프레스식 또는 벨트프레스식 등이 있다. 이러한 필터프레스식 또는 벨트프레스식 고액분리장치(1500)는 여과포 벨트가 다수의 롤러를 통과하도록 설치되어 여과포 사이에 슬러지가 투입 이송되면서 롤러에 의해 가압 됨으로써, 상기 슬러지로부터 반응액의 분리가 이루어지도록 하는 방식이다.
- [168] 또한 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 상기 고액분리장치(1500)에서 분리된 재생된 반응액을 배기가스에 포함된 CO₂와 SO₂의 흡착시 재사용할 수 있도록, 상기 반응액을 제 15 탱크(1550)로부터 제 11 탱크(1200)로 이송하기 위한 반응액 이송펌프(1520)가 추가로 구비될 수 있다.
- [169] 또한, 본 발명의 제2 실시예에 따른 선택용 배기가스 정화장치(1000)에는 상기 제 12 탱크(1300)로 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 공급하기 위한 제 13 탱크(1400)가 구비된다. 이때 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물은

분말, 수용액 또는 슬리지 형태 등의 적절한 형태로 공급될 수 있다.

- [170] 본 발명의 제2 실시예에 따른 선택용 배기가스 정화장치(1000)에는 상기와 같이 고액분리장치(1500)에서 분리된 탄산염과 황산염 등을 저장하는 제 14 탱크(1600)가 구비되고, 분리된 재생 반응액은 제 15 탱크(1550)로 이송되어 저장된다.
- [171] 상기와 같이 구성되는 본 발명의 제2 실시예에 따른 선택용 배기가스 정화장치(1000)는 선택에 구비될 수 있다. 즉, 선택의 선체에는 상기 배기가스를 발생하는 배기가스 발생장치가 구비될 수 있고, 상기 배기가스 발생장치는, 예컨대 선택의 메인엔진이나 발전용 엔진 또는 보일러 등이 될 수 있다. 그러나, 배기가스 발생장치는 특별히 한정되지 않고, 배기가스를 배출하는 것이라면 주지의 어떠한 것이라도 가능하다.
- [172] 상기 배기가스 발생장치에서는 벙커C유를 연료로 사용할 수 있다. 선택 연료인 벙커C유는 연소시 발열량과 효율이 높아 에너지를 많이 발생하는 장점을 갖는다. 즉, 석탄의 발열량이 5,000 ~ 7,000 kcal/kg인데 비해 벙커C유의 발열량은 10,000 ~ 11,000 kcal/kg으로, 약 2배가 높다.
- [173] 또한 상기 벙커C유는 원유(crude oil)보다 가격이 저렴하여 선택 또는 발전소 등에서 많이 사용하고 있다.
- [174] 일반적으로 벙커 C유는 탄소수 13 이상의 탄화수소 화합물들로 이루어져 있으며, 연소 과정에서 오염물질을 발생시키기 쉽고, 황을 비롯한 환경 오염물질이 특히 많이 포함하고 있다.
- [175] 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 선택에서 배출되는 배기가스에 포함된 오염물질인 CO₂와 SO₂ 등과 반응하여 무기염을 생성함으로써 포집하기 위한 반응액으로는 수산화나트륨 수용액 또는 암모니아 수용액을 사용할 수 있다. 또는 이들의 혼합물도 사용가능하다.
- [176] 또한 상기 반응액은 순수 또는 해수를 사용하여 제조할 수 있다. 즉, 순수 또는 해수에 상기 수산화나트륨(NaOH) 또는 암모니아(NH₃)을 용해하여 CO₂와 SO₂를 흡수하는 반응액으로 제조할 수 있다.
- [177] 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 상기 반응액으로 사용되는 수산화나트륨 수용액에서 상기 수산화나트륨은 0.1 내지 20중량%로 포함되는 것이 바람직하고, 또한 암모니아 수용액에서 상기 암모니아는 0.1 내지 25 중량%로 포함되는 것이 특히 바람직하다. 즉, 0.1 중량% 미만의 농도를 갖는 수산화나트륨 수용액은 CO₂ 및 SO₂에 대한 흡수반응속도와 포화흡수량이 매우 낮아 상기 CO₂ 및 SO₂의 포집능력이 저하되게 된다. 또한 20 중량%를 초과하는 수산화나트륨 수용액은 선택용 배기가스 정화장치(1000)를 부식시킬 수 있다. 그리고 0.1 중량% 미만의 농도를 갖는 암모니아 수용액은 CO₂ 및 SO₂에 대한 포화흡수량이 크게 떨어지고, 25 중량%를 초과하는 암모니아 수용액은 상기 선택용 배기가스 정화장치(1000)의 운전 온도에서 암모니아의 물에 대한 용해도가 떨어지게 되어 용해된 암모니아가 가스로 전환되어 배출되기

때문이다.

- [178] 특히 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 상기 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 CO_2 와 SO_2 의 포집효율을 제고하기 위하여 수산화리튬 수용액, 수산화칼륨 수용액, 수산화칼슘 수용액 또는 수산화마그네슘 수용액 등의 보조반응액이 추가될 수 있다. 즉, 상기 보조반응액은 반응액인 수산화나트륨 수용액 또는 암모니아 수용액 대비 CO_2 및 SO_2 에 대한 흡수반응 속도가 늦어서 상기 반응액의 CO_2 및 SO_2 에 대한 급격한 흡수반응을 방지함으로써 부반응을 방지하는 효과를 갖는다. 또한 상기 반응액이 포화농도에 도달하여 CO_2 및 SO_2 에 대한 흡수반응이 종료되어도 상기 보조반응액은 지속적으로 상기 CO_2 및 SO_2 를 흡수가 가능함으로써, 전체적으로 CO_2 및 SO_2 에 대한 포화농도를 증대시킬 수 있는 효과를 갖는다.
- [179] 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 상기 반응액인 수산화나트륨(NaOH) 수용액 또는 암모니아 수용액(NH_4OH)를 사용하여, 선박에서 발생되는 배기가스에 포함된 CO_2 와 SO_2 를 포집하기 위한 선박 배기가스 정화방법은, I) 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 이산화탄소와 물이 반응하여 탄산(H_2CO_3)을 생성하는 제 a 단계(S100); II) 상기 배기가스에 포함된 이산화황과 물이 반응하여 아황산(H_2SO_3) 및 황산(H_2SO_4)을 생성하는 제 b 단계(S200); III) 상기 제 a 단계(S100)에서 생성된 탄산(H_2CO_3)과 제 b 단계(S200)에서 생성된 아황산(H_2SO_3) 및 황산(H_2SO_4)과 반응액이 반응하여 무기염을 포함하는 반응액을 생성하는 제 c 단계(S300); IV) 상기 제 c 단계(S300)에서 생성된 무기염을 포함하는 반응액과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물이 반응하여 탄산염 및 황산염을 생성하면서 동시에 반응액을 재생하는 제 d 단계(S500); 및 V) 고액분리장치(1500)를 통해 재생된 반응액에 포함된 탄산염 및 황산염을 분리하는 제 e 단계(S600);를 포함하는 것이 바람직하다.
- [180] 이를 자세히 살펴보면 아래와 같다.
- [181] <제 a 단계 (S100)>
- [182] 본 발명의 제2 실시예에 따른 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 CO_2 와 SO_2 를 포집하기 위한 제 a 단계는 상기 CO_2 와 물이 반응하여 탄산(H_2CO_3)을 생성하는 단계이다.
- [183] 상기 제 a 단계는 아래의 (화학식 13)과 같이 배기가스에 포함된 CO_2 가 물과 반응하여 탄산(H_2CO_3)을 형성하게 된다. 이때 상기 CO_2 와 반응하는 물은 상기 습식스크러버(1100)에 분사되는 반응액에 포함된 물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [184] (화학식 13) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
- [185] <제 b 단계 (S100)>
- [186] 상기 제 b 단계는 선박의 배기가스에 포함된 SO_2 가 물과 반응하여 아황산(H_2SO_3) 또는 황산(H_2SO_4)을 형성하는 단계이다. 즉, 상기 SO_2 가 물과 반응시 산소가 있는 경우에는 (화학식 14)와 같이 반응하여 황산이 생성되고, 산소가 없는

- 경우에는 물과 반응하여 (화학식 15)와 같이 아황산을 형성하게 된다.
- [187] 이때 상기 SO_2 와 반응하는 물은 상기 제 a 단계와 동일하게 상기 습식스크러머(1100)에 분사되는 반응액에 포함된 물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [188] (화학식 14) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$
- [189] (화학식 15) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
- [190] <제c 단계 (S300)>
- [191] 제 c 단계는 제 a 단계(S100)에서 생성된 탄산(H_2CO_3)과 제 b 단계(S200)에서 생성된 아황산(H_2SO_3) 및 황산(H_2SO_4)과 반응액이 상기 습식스크러머(1100)에서 반응하여 무기염을 생성하는 단계를 가리킨다.
- [192] 먼저 제 a 단계에서 생성된 탄산과 반응액인 수산화나트륨 수용액 또는 암모니아 수용액과의 반응을 살펴보면 아래와 같다.
- [193] 상기 (화학식 13)과 같이 생성되는 탄산은 이후에 (화학식 16) 및 (화학식 17)과 같이 수산화나트륨 수용액과 반응하여 무기염인 탄산수소나트륨(NaHCO_3) 또는 탄산나트륨(Na_2CO_3) 및 물을 생성하게 된다.
- [194] (화학식 16) $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- [195] (화학식 17) $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- [196] 또한, 상기 (화학식 13)과 같이 생성되는 탄산은 (화학식 18) 내지 (화학식 19)와 같이 암모니아 수용액(NH_4OH)와 반응하여 무기염인 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3) 또는 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) 및 물을 생성하게 된다.
- [197] (화학식 18) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- [198] (화학식 19) $2\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- [199] 또한, 상기 (화학식 14) 및 (화학식 15)와 같이 생성되는 아황산과 황산은 반응액인 수산화나트륨(NaOH) 수용액과 아래의 (화학식 20) 내지 (화학식 23)과 같이 수행하게 된다.
- [200] 상기와 같이 (화학식 15)와 같이 SO_2 와 물이 반응하여 생성된 아황산은 (화학식 20)과 같이 수산화나트륨과 반응하여 무기염인 아황산수소나트륨(NaHSO_3)과 물을 생성하거나, 또는 (화학식 21)과 같이 수산화나트륨과 반응하여 무기염인 아황산나트륨(Na_2SO_3)과 물을 생성하게 된다.
- [201] 또한 (화학식 14)와 같이 생성된 황산은 (화학식 22)와 같이 수산화나트륨과 반응하여 무기염인 황산수소나트륨(NaHSO_4)과 물을 생성하거나, 또는 (화학식 23)과 같이 수산화나트륨과 반응하여 무기염인 아황산나트륨(Na_2SO_3)과 물을 생성하게 된다.
- [202] (화학식 20) $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- [203] (화학식 21) $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- [204] (화학식 22) $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- [205] (화학식 23) $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- [206] 제 c 단계로서 암모니아 수용액과 아황산과 황산의 반응은 아래의 (화학식 24)

내지 (화학식 27)과 같이 암모니아 수용액과 반응하여 무기염인 아황산수소암모늄(NH_4HSO_3), 아황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$), 암모늄바이설페이트(NH_4HSO_4) 또는 황산암모늄 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)과 물을 생성하게 된다.

- [207] (화학식 24) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- [208] (화학식 25) $2\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- [209] (화학식 26) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- [210] (화학식 27) $2\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- [211] <제 d 단계 (S400)>
- [212] 본 발명의 제2 실시예에 따른 제 d 단계는 상기 제 c 단계(S300)에서 생성된 무기염을 포함하는 반응액과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물이 반응하여 탄산염 및 황산염을 포함하는 슬러지를 생성하면서 동시에 반응액을 재생하는 단계를 가리킨다.
- [213] 이때 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 상기 무기염과 반응하여 반응액을 재생하고 슬러지를 형성하는 상기 2가 금속산화물은 산화칼슘(CaO) 또는 산화마그네슘(MgO)일 수 있고, 또한 상기 2가 금속수산화물은 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 또는 수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$)일 수 있다.
- [214] 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물은 분말, 수용액 또는 슬러리 형태로 공급되어 무기염 등과 반응할 수 있다.
- [215] 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 상기 제 12 탱크(1300)에는 상기와 같이 생성된 무기염과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물의 혼합을 용이하게 하기 위하여 도 6에 도시된 바와 같이 모터에 의해 구동되는 임펠러(1350)가 설치되는 것이 바람직하다.
- [216] 상기와 같이 제 12 탱크(1300)에서는 반응액이 재생되면서 생성되는 탄산염과 황산염을 포함하는 슬러지를 형성하게 된다.
- [217] 상기와 같이 제 d 단계에서 수행되는 반응액이 재생되면서 탄산염과 황산염을 포함하는 슬러지를 형성하는 반응을 살펴보면 아래와 같다.
- [218] 1. CO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속산화물인 산화칼슘과의 반응
- [219] 먼저 수산화나트륨 수용액과 CO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속산화물인 산화칼슘과의 반응을 통해 상기 수산화나트륨을 재생하는 방법은 아래의 (화학식 28) 내지 (화학식 29)와 같다.
- [220] 즉, 배기가스에 포함된 CO_2 와 물이 반응하여 생성되는 탄산(H_2CO_3)은 위에서 살핀 (화학식 16) 내지 (화학식 17)과 같이 수산화나트륨 수용액과 반응하여 무기염인 탄산수소나트륨(NaHCO_3) 또는 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 생성한다.
- [221] (화학식 28) $\text{NaHCO}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CaCO}_3$
- [222] (화학식 29) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$
- [223] 이때 생성되는 무기염인 탄산수소나트륨(NaHCO_3) 또는 탄산나트륨(Na_2CO_3)은 상기 (화학식 28) 내지 (화학식 29)와 같이 산화칼슘과 반응하여

수산화나트륨을 재생하면서 탄산염인 CaCO_3 를 생성하게 된다.

- [224] 또한 암모니아 수용액과 CO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속산화물인 산화칼슘과의 반응을 통해 상기 NH_4OH 를 재생하는 반응은 아래의 (화학식 30) 내지 (화학식 31)과 같다.
- [225] 즉, 배기가스에 포함된 CO_2 와 물이 반응하여 생성되는 탄산(H_2CO_3)은 상기 (화학식 18) 내지 (화학식 19)와 같이 암모니아 수용액과 반응하여 무기염인 NH_4HCO_3 및 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 를 생성한다.
- [226] (화학식 30) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{CaCO}_3$
- [227] (화학식 31) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{CaCO}_3$
- [228] 이때 생성되는 무기염인 NH_4HCO_3 및 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 는 상기 (화학식 30) 내지 (화학식 31)과 같이 산화칼슘과 반응하여 암모니아 수용액을 재생하면서 탄산염인 CaCO_3 를 생성하게 된다.
- [229] 2. SO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속산화물인 산화칼슘과의 반응
- [230] 반응액인 수산화나트륨 수용액과 SO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속산화물인 산화칼슘과의 반응을 통해 상기 수산화나트륨을 재생하는 반응은 아래의 (화학식 32) 내지 (화학식 35)와 같다.
- [231] 즉, 배기가스에 포함된 SO_2 와 물이 반응하여 생성되는 황산과 아황산은 상기 (화학식 20) 내지 (화학식 23)에서 살핀 바와 같이 수산화나트륨 수용액과 반응하여 무기염인 NaHSO_3 , Na_2SO_3 , NaHSO_4 또는 Na_2SO_4 를 생성한다.
- [232] 상기와 같이 생성된 무기염인 NaHSO_3 , Na_2SO_3 , NaHSO_4 및 Na_2SO_4 는 아래의 (화학식 32) 내지 (화학식 35)와 같이 산화칼슘과 반응하여 수산화나트륨을 재생하면서 황산염인 CaSO_3 또는 CaSO_4 를 생성하게 된다.
- [233] (화학식 32) $\text{NaHSO}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CaSO}_3$
- [234] (화학식 33) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaSO}_3$
- [235] (화학식 34) $\text{NaHSO}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CaSO}_4$
- [236] (화학식 35) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaSO}_4$
- [237] 또한 반응액인 암모니아 수용액과 SO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속산화물인 산화칼슘과의 반응을 통해 상기 암모니아 수용액을 재생하는 방법은 아래의 (화학식 36) 내지 (화학식 39)와 같다.
- [238] 즉, 배기가스에 포함된 SO_2 와 물이 반응하여 생성되는 황산과 아황산은 상기 (화학식 24) 내지 (화학식 27)에서 살핀 바와 같이 암모니아 수용액과 반응하여 무기염인 NH_4HSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_4HSO_4 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 생성한다.
- [239] (화학식 36) $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{CaSO}_3$
- [240] (화학식 37) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{CaSO}_3$
- [241] (화학식 38) $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{CaSO}_4$
- [242] (화학식 39) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{CaSO}_4$
- [243] 이때 생성되는 무기염인 NH_4HSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_4HSO_4 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 상기 (화학식 36) 내지 (화학식 39)와 같이 산화칼슘과 반응하여 암모니아 수용액을

재생하면서 황산염인 CaSO_3 또는 CaSO_4 를 생성하게 된다.

- [244] 3. CO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속산화물인 산화마그네슘과의 반응
- [245] 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 반응액인 수산화나트륨 수용액과 CO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속산화물인 산화마그네슘과의 반응을 통해 수산화나트륨을 재생하는 반응은 아래의 (화학식 40) 내지 (화학식 41)과 같다.
- [246] 즉, 배기가스에 포함된 CO_2 와 물이 반응하여 생성되는 탄산(H_2CO_3)은 상기 (화학식 16) 내지 (화학식 17)과 같이 수산화나트륨 수용액과 반응하여 무기염인 탄산수소나트륨(NaHCO_3) 및 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 생성한다.
- [247] (화학식 40) $\text{NaHCO}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{NaOH} + \text{MgCO}_3$
- [248] (화학식 41) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{MgCO}_3$
- [249] 상기와 같이 생성되는 무기염인 탄산수소나트륨(NaHCO_3) 및 탄산나트륨(Na_2CO_3)은 상기 (화학식 40) 내지 (화학식 41)과 같이 산화마그네슘과 반응하여 수산화나트륨을 재생하면서 탄산염인 MgCO_3 를 생성하게 된다. 이때 (화학식 41)과 같이 물이 필요할 수 있다.
- [250] 그리고, 반응액인 암모니아 수용액과 CO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속산화물인 산화마그네슘과의 반응을 통해 암모니아 수용액을 재생하는 반응은 아래의 (화학식 42) 내지 (화학식 43)과 같다.
- [251] 즉, 배기가스에 포함된 CO_2 와 물이 반응하여 생성되는 탄산(H_2CO_3)은 상기 (화학식 18) 내지 (화학식 19)와 같이 암모니아 수용액과 반응하여 무기염인 NH_4HCO_3 및 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 를 생성한다.
- [252] (화학식 42) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{MgCO}_3$
- [253] (화학식 43) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{MgCO}_3$
- [254] 상기 무기염인 NH_4HCO_3 및 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 은 상기 (화학식 42) 내지 (화학식 43)과 같이 산화마그네슘과 반응하여 암모니아 수용액을 재생하면서 탄산염인 MgCO_3 를 생성한다. 이때 (화학식 43)과 같이 물이 필요할 수 있다.
- [255] 4. SO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속산화물인 산화마그네슘과의 반응
- [256] 반응액인 수산화나트륨 수용액과 SO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속산화물인 산화마그네슘과의 반응을 통해 상기 NaOH 를 재생하는 방법은 아래의 (화학식 44) 내지 (화학식 47)과 같다.
- [257] 즉, 배기가스에 포함된 SO_2 와 물이 반응하여 생성되는 황산과 아황산은 상기 (화학식 20) 내지 (화학식 23)에서 살핀 바와 같이 수산화나트륨 수용액과 반응하여 무기염인 NaHSO_3 , Na_2SO_3 , NaHSO_4 및 Na_2SO_4 를 생성한다.
- [258] (화학식 44) $\text{NaHSO}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{NaOH} + \text{MgSO}_3$
- [259] (화학식 45) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{MgSO}_3$
- [260] (화학식 46) $\text{NaHSO}_4 + \text{MgO} \rightarrow \text{NaOH} + \text{MgSO}_4$
- [261] (화학식 47) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{MgSO}_4$
- [262] 이때 생성되는 무기염인 NaHSO_3 , Na_2SO_3 , NaHSO_4 및 Na_2SO_4 는 상기 (화학식 44) 내지 (화학식 47)과 같이 산화마그네슘과 반응하여 수산화나트륨을

재생하면서 황산염인 MgSO_3 또는 MgSO_4 를 생성하게 된다.

- [263] 또한 암모니아 수용액과 SO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속산화물인 산화마그네슘과의 반응을 통해 상기 암모니아 수용액을 재생하는 방법은 아래의 (화학식 48) 내지 (화학식 51)과 같다.
- [264] 즉, 배기가스에 포함된 SO_2 와 물이 반응하여 생성되는 황산과 아황산은 상기 (화학식 24) 내지 (화학식 27)에서 살핀 바와 같이 암모니아 수용액과 반응하여 무기염인 NH_4HSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_4HSO_4 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 생성한다.
- [265] (화학식 48) $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{MgSO}_3$
- [266] (화학식 49) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{MgSO}_3$
- [267] (화학식 50) $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{MgO} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{MgSO}_4$
- [268] (화학식 51) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{MgSO}_4$
- [269] 이때 생성되는 무기염인 NH_4HSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_4HSO_4 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 상기 (화학식 48) 내지 (화학식 51)과 같이 산화마그네슘과 반응하여 암모니아 수용액을 재생하면서 황산염인 MgSO_3 또는 MgSO_4 를 생성한다. 이때 (화학식 49) 및 (화학식 51)과 같이 물이 필요할 수 있다.
- [270] 5. SO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속산화물인 수산화칼슘과의 반응
- [271] 반응액인 수산화나트륨 수용액과 SO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속산화물인 수산화칼슘과의 반응을 통해 상기 수산화나트륨을 재생하는 반응은 아래의 (화학식 52) 내지 (화학식 55)와 같다.
- [272] 즉, 배기가스에 포함된 SO_2 와 물이 반응하여 생성되는 황산과 아황산은 상기 (화학식 20) 내지 (화학식 23)에서 살핀 바와 같이 수산화나트륨 수용액과 반응하여 무기염인 NaHSO_3 , Na_2SO_3 , NaHSO_4 또는 Na_2SO_4 를 생성한다.
- [273] (화학식 52) $\text{NaHSO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NaOH} + \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- [274] (화학식 53) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaSO}_3$
- [275] (화학식 54) $\text{NaHSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NaOH} + \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- [276] (화학식 55) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaSO}_4$
- [277] 이때 생성되는 무기염인 NaHSO_3 , Na_2SO_3 , NaHSO_4 또는 Na_2SO_4 는 상기 (화학식 52) 내지 (화학식 55)와 같이 수산화칼슘과 반응하여 수산화나트륨을 재생하면서 황산염인 CaSO_3 또는 CaSO_4 와 물을 생성하게 된다.
- [278] 또한 암모니아 수용액과 SO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속산화물인 수산화칼슘과의 반응을 통해 상기 NH_4OH 를 재생하는 방법은 아래의 (화학식 56) 내지 (화학식 59)와 같다.
- [279] 즉, 배기가스에 포함된 SO_2 와 물이 반응하여 생성되는 황산과 아황산은 상기 (화학식 24) 내지 (화학식 27)에서 살핀 바와 같이 암모니아 수용액과 반응하여 무기염인 NH_4HSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 또는 NH_4HSO_4 를 생성한다.
- [280] (화학식 56) $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- [281] (화학식 57) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{CaSO}_3$
- [282] (화학식 58) $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

- [283] (화학식 59) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{CaSO}_4$
- [284] 이때 생성되는 무기염인 NH_4HSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 또는 NH_4HSO_4 는 상기 (화학식 56) 내지 (화학식 59)와 같이 수산화칼슘과 반응하여 암모니아 수용액을 재생하면서 황산염인 CaSO_3 또는 CaSO_4 및 물을 생성한다
- [285] 6. CO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속수산화물인 수산화칼슘과의 반응
- [286] 반응액인 수산화나트륨 수용액과 CO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속수산화물인 수산화칼슘과의 반응을 통해 상기 수산화나트륨을 재생하는 반응은 아래의 (화학식 60) 내지 (화학식 61)과 같다.
- [287] 즉, 배기가스에 포함된 CO_2 와 물이 반응하여 생성되는 탄산(H_2CO_3)은 상기 (화학식 16) 내지 (화학식 17)과 같이 수산화나트륨 수용액과 반응하여 무기염인 탄산수소나트륨(NaHCO_3) 또는 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 생성한다.
- [288] (화학식 60) $\text{NaHCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NaOH} + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- [289] (화학식 61) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$
- [290] 이때 생성되는 무기염인 탄산수소나트륨(NaHCO_3) 또는 탄산나트륨(Na_2CO_3)은 상기 (화학식 60) 내지 (화학식 61)과 같이 수산화칼슘과 반응하여 수산화나트륨을 재생하면서 탄산염인 CaCO_3 및 물을 생성한다.
- [291] 또한 반응액인 암모니아 수용액과 CO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속수산화물인 수산화칼슘과의 반응을 통해 상기 암모니아 수용액을 재생하는 방법은 아래의 (화학식 62) 내지 (화학식 63)과 같다.
- [292] 즉, 배기가스에 포함된 CO_2 와 물이 반응하여 생성되는 탄산(H_2CO_3)은 상기 (화학식 18) 내지 (화학식 19)과 같이 암모니아 수용액과 반응하여 무기염인 NH_4HCO_3 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 를 생성한다.
- [293] (화학식 62) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- [294] (화학식 63) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{CaCO}_3$
- [295] 이때 생성되는 무기염인 NH_4HCO_3 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 는 상기 (화학식 62) 내지 (화학식 63)과 같이 수산화칼슘과 반응하여 암모니아 수용액을 재생하면서 탄산염인 CaCO_3 및 물을 생성한다.
- [296] 7. SO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속수산화물인 수산화마그네슘과의 반응
- [297] 반응액인 수산화나트륨 수용액과 황산 및 아황산이 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속수산화물인 수산화마그네슘과의 반응을 통해 상기 수산화나트륨을 재생하는 반응은 아래의 (화학식 64) 내지 (화학식 67)과 같다.
- [298] 즉, 배기가스에 포함된 SO_2 와 물이 반응하여 생성되는 황산과 아황산은 상기 (화학식 20) 내지 (화학식 23)에서 살핀 바와 같이 수산화나트륨 수용액과 반응하여 무기염인 NaHSO_3 , Na_2SO_3 , NaHSO_4 또는 Na_2SO_4 를 생성한다.
- [299] (화학식 64) $\text{NaHSO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NaOH} + \text{MgSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- [300] (화학식 65) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{MgSO}_3$
- [301] (화학식 66) $\text{NaHSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NaOH} + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

- [302] (화학식 67) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{MgSO}_4$
- [303] 이때 생성되는 무기염인 NaHSO_3 , Na_2SO_3 , NaHSO_4 또는 Na_2SO_4 는 상기 (화학식 64) 내지 (화학식 67)과 같이 수산화마그네슘과 반응하여 수산화나트륨을 재생하면서 황산염인 MgSO_3 또는 MgSO_4 및 물을 생성한다.
- [304] 또한 반응액인 암모니아 수용액과 SO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속산화물인 수산화칼슘과의 반응을 통해 상기 NH_4OH 를 재생하는 방법은 아래의 (화학식 68) 내지 (화학식 71)과 같다.
- [305] 즉, 배기가스에 포함된 SO_2 와 물이 반응하여 생성되는 황산과 아황산은 상기 (화학식 24) 내지 (화학식 27)에서 살핀 바와 같이 암모니아 수용액과 반응하여 무기염인 NH_4HSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 또는 NH_4HSO_4 를 생성한다.
- [306] (화학식 68) $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{MgSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- [307] (화학식 69) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{MgSO}_3$
- [308] (화학식 70) $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- [309] (화학식 71) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{MgSO}_4$
- [310] 이때 생성되는 무기염인 NH_4HSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_4HSO_4 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 은 상기 (화학식 68) 내지 (화학식 71)과 같이 수산화마그네슘과 반응하여 암모니아 수용액을 재생하면서 황산염인 MgSO_3 또는 MgSO_4 및 물을 생성한다.
- [311] 8. CO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속수산화물인 수산화마그네슘과의 반응
- [312] 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 반응액인 수산화나트륨 수용액과 CO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속수산화물인 수산화마그네슘과의 반응을 통해 NaOH 를 재생하는 반응은 아래의 (화학식 72) 내지 (화학식 73)과 같다.
- [313] 즉, 배기가스에 포함된 CO_2 와 물이 반응하여 생성되는 탄산(H_2CO_3)은 상기 (화학식 16) 내지 (화학식 17)과 같이 수산화나트륨 수용액과 반응하여 무기염인 탄산수소나트륨(NaHCO_3) 또는 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 생성한다.
- [314] (화학식 72) $\text{NaHCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NaOH} + \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- [315] (화학식 73) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{MgCO}_3$
- [316] 이때 생성되는 무기염인 NaHCO_3 또는 Na_2CO_3 는 상기 (화학식 72) 내지 (화학식 73)과 같이 수산화마그네슘과 반응하여 수산화나트륨을 재생하면서 탄산염인 MgCO_3 및 물을 생성한다
- [317] 또한, 반응액인 암모니아 수용액과 CO_2 가 반응하여 생성된 무기염과 2가 금속수산화물인 수산화마그네슘과의 반응을 통해 암모니아 수용액을 재생하는 반응은 아래의 (화학식 74) 내지 (화학식 75)와 같다.
- [318] 즉, 배기가스에 포함된 CO_2 와 물이 반응하여 생성되는 탄산(H_2CO_3)은 상기 (화학식 18) 내지 (화학식 19)와 같이 암모니아 수용액과 반응하여 무기염인 NH_4HCO_3 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 를 생성한다.
- [319] (화학식 74) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- [320] (화학식 75) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{MgCO}_3$

- [321] 상기와 같이 생성되는 무기염인 NH_4HCO_3 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 는 상기 (화학식 74) 내지 (화학식 75)와 같이 수산화마그네슘과 반응하여 암모니아 수용액을 재생하면서 탄산염인 MgCO_3 및 물을 생성한다
- [322] 위에서 살핀 바와 같이 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 이용하여 탄산염 및 황산염을 생성하면서 반응액인 수산화나트륨 수용액 또는 암모니아 수용액을 재생할 수 있다.
- [323] <제 e 단계 (S500)>
- [324] 상기와 같이 제 d 단계를 통해 생성되는 탄산염 및 황산염은 재생된 반응액과 서로 혼합되어 슬러지 상태로 존재하게 된다. 상기와 같이 탄산염 및 황산염이 혼합된 재생된 반응액을 재사용하기 위해서는 제 e 단계를 통해 상기 탄산염과 황산염을 분리하게 된다. 이때 상기 탄산염과 황산염의 분리는 고액분리장치(1500)를 통해 분리하는 것이 바람직하다.
- [325] 상기와 같이 재생된 반응액에 존재하는 탄산염은 위에서 살핀 바와 같이 CaCO_3 , CaCO_4 , MgCO_3 및 MgCO_4 등이 있고, 황산염은 CaSO_3 , CaSO_4 , MgSO_3 및 MgSO_4 등이 있다.
- [326] 상기와 같은 탄산염과 황산염은 반응액인 수산화나트륨 수용액 또는 암모니아 수용액 중에서 쉽게 결정화된다. 이에 따라 고체 상태로 결정화된 탄산염과 황산염은 고액분리장치(1500)를 통해 용이하게 분리할 수 있다
- [327] 상기와 같이 CO_2 와 SO_2 와 반응액이 반응하여 생성되는 무기염과, 상기 무기염과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물이 반응하여 상기 반응액을 재생하면서 탄산염 및 황산염 등이 생성된다. 상기와 같은 탄산염, 황산염 또는 등은 무해한 물질로서 선박에서 고형화하여 저장한 후 육지에 도착한 후 이를 용이하게 처리할 수 있다.
- [328] 본 발명의 제2 실시예에 따른 선박용 배기가스 정화장치(1000)에 의하면, 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 오염물질을 포집하여 고형화함으로써 저장 및 육상으로의 이송이 편리해지고, 상기 오염물질을 흡수하기 위한 습식스크러버(1100)에서 사용되는 반응액을 선박에서 자체적으로 재생하여 재사용함으로써, 상기 반응액의 소요량을 감축시킬 수 있어 선박 배기가스의 정화비용을 획기적으로 줄일 수 있다. 이에 따라 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 오염물질을 흡수함으로써 IMO 배기가스 배출규제를 충족시키고, 해양 환경 오염에 영향을 줄 수 있는 물질의 유출을 최소화할 수 있게 된다.
- [329] 본 발명은 도면에 도시된 실험예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실험예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 또한 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 하고, 본 발명의

진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 선박에 구비되는 배기가스 발생장치에서 발생하는 배기가스를 반응액과 반응시켜 상기 배기가스에 포함된 이산화탄소를 암모늄염으로 전환하는 습식스크러버(110);
 상기 배기가스가 상기 습식스크러버(110)의 내부로 유입되는 유입구(115) 및 상기 배기가스가 상기 습식스크러버(110)의 외부로 배출되는 배출구(112);
 상기 배기가스와 반응하는 반응액을 제조하고, 이를 상기 습식스크러버(110)에 공급하는 순환탱크(120),
 상기 유입구(115)를 통해 유입된 배기가스에 포함된 이산화탄소와 상기 반응액을 반응시켜 생성되는 암모늄염을 이송하기 위한 이송펌프(123),
 상기 습식스크러버(110)로부터 이송된 암모늄염과 2가 금속 산화물 또는 2가 금속 수산화물을 반응시켜 탄산염을 포함하는 슬러리와 암모니아수를 생성하는 임펠러(135)가 설치된 혼합탱크(130),
 상기 혼합탱크(130)로부터 슬러지를 고액분리장치(150)로 이송하는 슬러지펌프(131),
 상기 혼합탱크(130)로부터 이송된 슬러지로부터 탄산염 등의 침전물과 암모니아수를 분리하는 고액분리장치(150);
 상기 고액분리장치(150)에서 분리된 암모니아수를 저장하는 제 1 저장탱크(151);
 상기 고액분리장치(150)에서 분리된 탄산염 등의 침전물을 저장하는 제 2 저장탱크(160);
 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물을 공급하는 제 3 저장탱크(140); 및
 상기 제 1 저장탱크(151)에 저장된 암모니아수를 필요 시에 순환탱크(120)로 이송하는 이송펌프(152);를 포함하는 선박용 배기가스 정화장치(100).
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 2가 금속산화물은 산화칼슘 또는 산화마그네슘이며, 상기 2가 금속수산화물은 수산화칼슘 또는 수산화마그네슘인 것을 특징으로 하는 선박용 배기가스 정화장치(100).
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
 상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물은 분말, 수용액 또는 슬러리 형태로 공급되는 것을 특징으로 하는 선박용 배기가스 정화장치(100).
- [청구항 4] 선체; 및
 상기 선체에 구비되는 청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항의 선박용 배기가스 정화장치(100)를 포함하는 선박.

- [청구항 5] I) 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 이산화탄소와 물이 반응하여 탄산(H_2CO_3)을 생성하는 제 1 단계;
 II) 상기 제 1 단계에서 생성된 탄산과 암모니아수가 반응하여 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3)을 생성하는 제 2 단계;
 III) 상기 제 2 단계에서 생성된 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3)과 암모니아수가 반응하여 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)을 생성하는 제 3 단계;
 IV) 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3) 및 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물이 반응하여 탄산염과 암모니아수를 생성하는 제 4 단계; 및
 V) 상기 제 4 단계에서 생성된 암모니아수를 상기 제 2 단계에 재공급하는 제 5 단계;를 포함하는 선박용 배기가스 정화방법.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서,
 상기 선박용 배기가스 정화방법에 있어서 부족한 암모니아수는 무기화합물과 수산화칼슘의 반응을 통해 생성하여 보충하는 것을 특징으로 하는 선박용 배기가스 정화방법.
- [청구항 7] 청구항 5에 있어서,
 상기 무기화합물은 중탄산암모늄(NH_4HCO_3), 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), 암모늄바이설파이트(NH_4HSO_4), 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), 질산암모늄(NH_4NO_3), 염화암모늄(NH_4Cl), 암모늄설파메이트($\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$), 및 아황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 선박용 배기가스 정화방법.
- [청구항 8] 청구항 6에 있어서,
 상기 무기화합물의 사용량은 부족한 암모니아수의 몰비에 1.0 내지 2.0배를 투입하는 것을 특징으로 하는 선박용 배기가스 정화방법.
- [청구항 9] I) 선박에서 배출되는 배기가스에 포함된 이산화탄소와 물이 반응하여 탄산(H_2CO_3)을 생성하는 제 a 단계(S100);
 II) 상기 배기가스에 포함된 이산화황과 물이 반응하여 아황산(H_2SO_3) 및 황산(H_2SO_4)을 생성하는 제 b 단계(S200);
 III) 상기 제 a 단계(S100)에서 생성된 탄산(H_2CO_3)과 제 b 단계(S200)에서 생성된 아황산(H_2SO_3) 및 황산(H_2SO_4)과 반응액이 반응하여 무기염을 포함하는 반응액을 생성하는 제 c 단계(S300);
 IV) 상기 제 c 단계(S300)에서 생성된 무기염을 포함하는 반응액과 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물이 반응하여 탄산염 및 황산염을 생성하면서 동시에 반응액을 재생하는 제 d 단계(S500); 및
 V) 고액분리장치(1500)를 통해 재생된 반응액에 포함된 탄산염 및 황산염을 분리하는 제 e 단계(S600);를 포함하는 선박용 배기가스 정화방법.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서,

- 상기 반응액은 수산화나트륨 수용액, 암모니아 수용액 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 선택용 배기가스 정화방법.
- [청구항 11] 청구항 9에 있어서,
상기 반응액에는 보조반응액으로서 수산화리튬 수용액, 수산화칼륨 수용액, 수산화칼슘 수용액 및 수산화마그네슘 수용액 중 어느 하나 이상이 추가되는 것을 특징으로 하는 선택용 배기가스 정화방법.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서,
상기 수산화리튬 수용액과 수산화칼륨 수용액의 농도는 전체 반응액 대비 15중량% 이하 인 것을 특징으로 하는 선택용 배기가스 정화방법.
- [청구항 13] 청구항 11에 있어서,
상기 수산화칼슘 수용액과 수산화마그네슘 수용액의 농도는 전체 반응액 대비 2중량% 이하 인 것을 특징으로 하는 선택용 배기가스 정화방법.
- [청구항 14] 청구항 9에 있어서,
상기 반응액은 순수 또는 해수를 사용하여 제조하는 것을 특징으로 하는 선택용 배기가스 정화방법.
- [청구항 15] 청구항 9에 있어서,
상기 2가 금속산화물은 산화칼슘 또는 산화마그네슘인 것을 특징으로 하는 선택용 배기가스 정화방법.
- [청구항 16] 청구항 9에 있어서,
상기 2가 금속수산화물은 수산화칼슘 또는 수산화마그네슘인 것을 특징으로 하는 선택용 배기가스 정화방법.
- [청구항 17] 청구항 9에 있어서,
상기 2가 금속산화물 또는 2가 금속수산화물은 분말, 수용액 또는 슬러지 형태로 공급되는 것을 특징으로 하는 선택용 배기가스 정화방법.