



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월12일
 (11) 등록번호 10-1757493
 (24) 등록일자 2017년07월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01B 17/82 (2006.01) B01D 53/56 (2006.01)
 B01D 53/75 (2006.01) B01D 53/77 (2006.01)
 C01B 17/74 (2006.01) C01B 17/76 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7015128
- (22) 출원일자(국제) 2010년11월10일
 심사청구일자 2015년11월06일
- (85) 번역문제출일자 2012년06월12일
- (65) 공개번호 10-2012-0135194
- (43) 공개일자 2012년12월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2010/056164
- (87) 국제공개번호 WO 2011/060025
 국제공개일자 2011년05월19일
- (30) 우선권주장
 12/617,356 2009년11월12일 미국(US)

- (73) 특허권자
 린데 악티엔게젤샤프트
 독일 뮌헨 클로스터호프슈트라쎄 1 (우:80331)
- (72) 발명자
 수책 나레쉬
 미국 뉴저지주 07452 글렌 락 데마레스트 245
- (74) 대리인
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 30 항

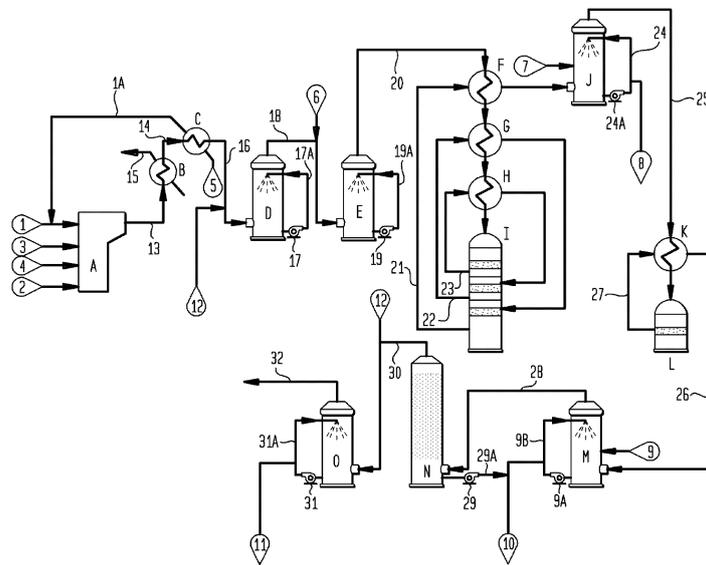
심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 가스 스트림으로부터 오염물을 제거하는 방법

(57) 요약

본 발명은, 황산 재생 및 제조 플랜트로부터 발생하는 공정 가스 스트림 내의 산화질소의 수준을 억제하는 방법을 제공한다. 폐열 보일러 및 캔들 미스트 제거기(candle mist eliminator)로부터 나온 공정 가스 스트림은 오존과 접촉하고, 상기 오존은 연도 가스 내 산화질소와 반응할 것이다.

대표도



명세서

청구범위

청구항 1

- a) 폐 가스 스트림을 입자 스크리버로 향하게 하는 단계;
 - b) 상기 폐 가스 스트림을 오존과 접촉시키는 단계;
 - c) 상기 입자 스크리버에서 산화된 NO_x 를 스크리빙하는 단계;
 - d) 상기 폐 가스 스트림을 가스 건조기로 향하게 하는 단계; 및
 - e) 상기 폐 가스 스트림을 회수하는 단계
- 를 포함하는, 황산 제조 공정에서의 폐 가스 스트림으로부터 오염물을 제거하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 폐 가스 스트림이 폐열 보일러 및 기타 폐열 회수 설비로부터 나온 것인, 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 오존이 0.5 내지 3.0의 오존/산화질소(nitrogen oxides)의 몰비로 상기 폐 가스 스트림에 주입되는, 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 오존이 25 psig 이하의 압력으로 주입되고, 오존이 산소내 10중량% 이하인, 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 폐 가스 스트림이 이산화황, 산화질소, 비산회, 입자들 및 기타 산성 오염물을 함유하는, 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 오존이 상기 산화질소를 N_2O_5 및 질산으로 전환시키는, 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 입자 스크리버가 상기 폐 가스 스트림으로부터 비산회, 입자들, N_2O_5 , 질산 및 기타 산성 오염물을 제거하는, 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
상기 가스 건조기가 상기 폐 가스 스트림으로부터 물을 제거하는, 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,
상기 회수된 폐 가스 스트림이, 촉매층 및 황산 흡수 타워를 향하는, 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,
상기 단계 b)의 폐 가스 스트림이 100℃ 이하의 온도인, 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,
단계 a) 이전에, 상기 방법이 황산 제조 공정의 노(furnace)로 산소를 주입시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,
상기 오존이 상기 입자 스크러버에서 상기 폐 가스 스트림과 접촉하는, 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,
상기 오존이 상기 입자 스크러버의 이탈(disengagement) 영역에서 상기 폐 가스 스트림과 접촉하는, 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,
단계 b)와 c) 사이에, 상기 방법이 상기 입자 스크러버에서 상기 폐 가스 스트림을 세척하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,
입자 입자 세척, 오존과의 접촉과 최종 입자 세척, 및 산화질소 스크러빙이 모두 하나 이상의 용기에서 수행되는, 방법.

청구항 16

- a) 황산 회수로(sulfuric acid recovery furnace)로부터 가스 스트림을 회수하는 단계;
 - b) 상기 가스 스트림을 입자 스크러버로 향하게 하는 단계;
 - c) 상기 입자 스크러버에서 오존을 상기 가스 스트림에 도입하는 단계;
 - d) 상기 입자 스크러버에서 산화된 NO_x를 스크러빙시키는 단계;
 - e) 상기 스크러빙된 가스 스트림을 가스 건조 타워로 향하게 하는 단계;
 - f) 상기 건조되고 스크러빙된 가스 스트림을 촉매층으로 향하게 하여, 상기 건조되고 스크러빙된 가스 스트림내에 존재하는 이산화황을 삼산화황으로 전환시키는 단계;
 - g) 상기 삼산화황을 함유하는 가스 스트림을 황산 흡수 타워로 향하게 하는 단계; 및
 - h) 황산을 회수하는 단계
- 를 포함하는, 황산 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 오존이 0.5 내지 3.0의 오존/산화질소의 몰비로 상기 가스 스트림에 주입되는, 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 오존이 25 psig 이하의 압력으로 주입되고, 오존이 산소내 10중량% 이하인, 방법.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 가스 스트림이 이산화황, 산화질소, 비산회, 입자들 및 기타 산성 오염물을 함유하는, 방법.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

상기 오존이 상기 산화질소를 N_2O_5 및 질산으로 전환시키는, 방법.

청구항 21

제 16 항에 있어서,

상기 입자 스크러버가 상기 가스 스트림으로부터 비산회, 입자들, N_2O_5 , 질산 및 기타 산성 오염물을 제거하는, 방법.

청구항 22

제 16 항에 있어서,

상기 가스 건조 타워가 상기 가스 스트림으로부터 물을 제거하는, 방법.

청구항 23

제 16 항에 있어서,

상기 촉매층이 하나 이상의 촉매층들을 포함하는, 방법.

청구항 24

제 16 항에 있어서,

상기 촉매층이 V_2O_5 를 함유하는, 방법.

청구항 25

제 16 항에 있어서,

단계 h) 이후에, 상기 가스 스트림을 환경 스크러버로 도입하고, 환경 스크러버가 가성(caustic) 스크러빙 용액을 사용하는, 방법.

청구항 26

제 16 항에 있어서,

상기 단계 c)의 가스 스트림이 100°C 이하의 온도인, 방법.

청구항 27

제 16 항에 있어서,

단계 a) 이전에, 상기 방법이 상기 황산 회수로로 산소를 주입시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 28

제 16 항에 있어서,

상기 오존이 상기 입자 스크러버의 이탈 영역에서 상기 가스 스트림과 접촉하는, 방법.

청구항 29

제 16 항에 있어서,

단계 c)와 d) 사이에, 상기 방법이 상기 입자 스크러버에서 상기 가스 스트림을 세척하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 30

제 16 항에 있어서,

입자 입자 세척, 오존과의 접촉과 최종 입자 세척, 및 산화질소 스크러빙이 모두 하나 이상의 용기에서 수행되는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가스 스트림 배출물로부터 오염물을 제거하는 방법을 제공한다. 보다 구체적으로, 본 발명은, 황산 제조 공정에서의 가스 스트림으로부터 산화질소(nitrogen oxides)와 같은 오염물을 제거하는 방법을 제공한다.

[0002] 본원은, 2007년 1월 23일자로 출원된 미국특허원 제 60/897,003 호를 우선권으로 주장하는 2008년 1월 10일자 미국특허원 제 11/971,948 호의 일부-계속 출원이다.

배경 기술

[0003] 황산은 광범위한 공정 산업에 사용된다. 황산은, 전세계적으로 가장 다량으로 제조되는 화학물질로 생각된다. 과거 수십 년 동안, 전세계적으로, 대부분의 황산은, 다양한 황 공급원으로부터 이산화황-함유 가스 스트림을 발생시킴을 포함하는, 접촉법에 의해 제조되었다. 그 예로는 황 원소를 연소시키는 것을 포함하거나, 석유 제품의 수소화탈황반응과 같은 산업적 작업으로부터 발생하는 H₂S를 연소시키거나 금속 광석을 로스팅하는 방법, 또는 설페이트 또는 황산을 함유하는 폐기물을 단순히 연소시키거나, 또는 폐 황산을 연소시키는 것도 전부 가스 스트림에서 SO₂를 발생시킨다. 황 공급원이 더러운 경우, 다중 경로 전환기 내부에서 V₂O₅ 촉매 위에 대부분의 모든 SO₂를 SO₃로 전환하도록, 연도 가스를 조건화 및 산화시킨다. 산화를 위해 요구되는 산소는, 추가 공기 또는 산소의 형태로 존재하거나 공급된다. 이러한 SO₃ 함유 가스 스트림은 황산 용액에서 흡수되고, 이는, 목적하는 세기의 95% 초과 발연 황산 또는 산으로서 H₂SO₄ 생성물을 발생시킨다.

[0004] 황산은 매우 낮은 가격의 제품이고 반응은 발열성이기 때문에, 열 통합에 큰 비중을 두고 있으며, 따라서 일반적으로 회수되는 대부분의 발열 열은 에너지의 역류를 요구하는 공정에서 사용되고, 임의의 순 잉여분은 스팀 형태로 내보낸다. 산화질소(NO_x)는 일반적으로, 다양한 인자에 기초하여 다양한 양으로 SO₂ 발생 단계 동안 형성된다. SO₃ 함유 가스 스트림이 황산 용액에 흡수되는 경우, 일부 NO_x는 황산의 순환 용액과 반응하여 착체를 형성하고, 상기 착체는 산업상 질산칼륨(니트로실 황산) 및 그의 상동체 중 일부로 지칭된다. 생성물내 질산칼륨은, 많은 적용례에서 원치않는 불순물이고, 생성물에 일부 색상을 부여한다.

[0005] 스크러버에서 배출되는 일부 NO_x는 대부분의 공정 설비를 떠나서 최종적으로 환경으로 배기된다. 종종, 황산 제조 설비로부터의 플룸(plume)은 SO_x 배출물, NO_x 배출물, 질산칼륨, 미스트 제거 장치의 유형, 및 다양한 공정 파라미터와 상관관계가 있음이 언급된다. 일부 이러한 환경적 문제점들은, 현대적 플랜트에서 효과적인 미스트 제거 장치를 선택하고, 그 이후에 가소성 스크러버가 뒤따르는 이중 단계 흡수 공정에 의해 경감된다. 선택적 촉매작용 환원(SCR), 선택적 비-촉매작용 환원(SNCR) 유형의 공정들은, NO_x 제거를 위해 제안되었다. 그러나,

NO_x 배출물, 산 플룸, 질산칼륨으로 인한 제품 품질의 악영향, 및 황산내 질소-함유 화합물의 문제점은, 산업상 다양한 수준으로 존재한다. 환경문제 및 정부 관리가 증가함에 따라, NO_x 통제의 현 수준은 적절하지 않다.

[0006] 황산은 대량생산 화학물질이면서 낮은 가격과 낮은 마진의 화학물질이다. 플랜트-생산 황산의 가격은 비교적 높다. 자본비와 플랜트 생산력 간의 상관관계는 선형이 아니다. 따라서, 보다 큰 생산력을 갖는 플랜트는, 보다 작은 생산력을 갖는 플랜트에 비해 보다 우수한 규모로 절약된다. 황산은 매우 반응성인 화학물질이고, 따라서 이것을 장거리 수송하는 것은 비쌀 뿐만 아니라, 더욱 더 해롭다. 보다 작은 플랜트 오퍼레이터라면, SO₂ 발생 및/또는 산화 단계에서, 산소 농후화를 사용함으로써 황산 생산력을 증가시키는 것은 매우 우수한 경제 감각이다.

[0007] SO₂ 발생 단계가 수행하는 경우, 산소 농후화는 처리량을 증가시킬 뿐만 아니라, 열 효율을 개선시킬 수 있어서, 연료 요구를 감소시키고, 공정 가스 스트림내 SO₂ 농도를 증가시키고, 보다 많은 스팀을 수송하고, 단위 생성물 비용을 감소시킨다. 일부 연소/산화 공기를 가스성 산소로 교체하면, 노(furnace)의 생산력을 개선시킬 뿐만 아니라, 노로부터 배출되는 공정 가스 스트림의 SO₂ 함량을 증가시킨다. 일반적으로 다운스트림 설비, 예를 들어 촉매작용 전환기, 폐열 회수 설비, 팬 등은 보다 높은 SO₂의 농도 및 보다 낮은 공정 가스 유속에서 보다 효율적으로 작동한다. 전형적인 황산 가공 설비는, 30 내지 40% 추가 SO₂ 담지량을 취급하기 위하여 적절한 가공 용량을 갖는다. SO₂가 금속 배소로(roasting furnace)로부터 발생하는 경우, 산소 농후화는, 황산 처리량을 개선시킬 뿐만 아니라 또한 광석 처리 용량을 개선시킨다.

[0008] 용량 및 비용 산출과 관련하여, 산소 농후화의 이러한 모든 긍정적인 양태와 함께, 주요한 불리한 면도 있다. 산소 농후화는 보다 많은 O₂ 농도로 노에서 보다 높은 연소 온도를 발생시켜, 보다 다량의 NO_x 형성을 유발한다. 제품의 증가하는 질산칼륨 함량 및 보다 많은 환경 배출물과 관련된 해소해야할 문제들 없이는, 산소 농후화의 충분한 잠재력 또는 이점이 달성될 수 없다. 도 1은, 긴 자금 회수 기간으로 인하여 보다 작은 크기의 플랜트들을 경제적으로 정당화시키는 것에 대한 어려움을 나타낸다. 그러나, O₂ 농후화로 인하여 이러한 회수 기간은 상당히 감소될 수 있다.

발명의 내용

- [0009] 본 발명은,
- [0010] a) 폐 가스 스트림을 오존과 접촉시키는 단계;
- [0011] b) 상기 폐 가스 스트림을 입자 스크리버로 향하게 하는 단계;
- [0012] c) 상기 폐 가스 스트림을 가스 건조기로 향하게 하는 단계; 및
- [0013] d) 상기 폐 가스 스트림을 회수하는 단계
- [0014] 를 포함하는, 황산 제조 공정에서 폐 가스 스트림으로부터 오염물을 제거하는 방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명은,
- [0016] a) 가스 스트림을 오존과 접촉시키는 단계;
- [0017] b) 상기 가스 스트림을 환경 스크리버로 향하게 하는 단계; 및
- [0018] c) 상기 가스 스트림을 회수하는 단계
- [0019] 를 포함하는, 황산 제조 공정에서 캔들 미스트 제거기(candle mist eliminator)로부터의 가스 스트림으로부터 오염물을 제거하는 방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명은,
- [0021] a) 황산 회수로로부터 가스 스트림을 회수하는 단계;
- [0022] b) 상기 가스 스트림을 입자 스크리버로 향하게 하는 단계;
- [0023] c) 상기 입자 스크리버에 도입하기 전에 상기 가스 스트림에 오존을 주입하는 단계;

- [0024] d) 상기 스크리빙된 가스 스트림을 가스 건조 타워로 향하게 하는 단계;
- [0025] e) 상기 건조되고 스크리빙된 가스 스트림을 촉매층으로 향하게 하여, 상기 건조되고 스크리빙된 가스 스트림내에 존재하는 이산화황을 삼산화황으로 전환시키는 단계;
- [0026] f) 상기 삼산화황을 함유하는 상기 가스 스트림을 황산 흡수 타워로 향하게 하는 단계; 및
- [0027] g) 황산을 회수하는 단계
- [0028] 를 포함하는, 황산 제조 방법을 추가로 제공한다.
- [0029] 본 발명은, 특히 황 원소 이외의 공급원으로부터 SO₂ 가스가 유도되는 경우, 황산 제조 플랜트의 탈-병목능(de-bottle-necking capacity)에 관한 것이다. 황 공급원으로부터 유도되는 SO₂ 가스의 예는 다음과 같다:
- [0030] 금속 셀파이드와 산소 사이의 반응의 결과로부터 SO₂가 생성되는 금속 광석 가공로:
- [0031] $MS + 2O_2 \rightarrow MO_2 + SO_2$
- [0032] 정제 공정으로부터 발생된 H₂S
- [0033] $2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$
- [0034] 설페이트를 함유하는 폐 또는 사용된 황산 노:
- [0035] $SO_4 \rightarrow SO_2 + O_2$
- [0036] $2H_2SO_4 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O + O_2$
- [0037] 사용된 황산 스트림은, 일반적으로 약하거나 오염된 황산이어서, 이는 종종 물 및 주된 반응의 일부 부산물을 포함하여 폐징될 필요가 있다. 사용된 황산의 주요 공급원 중 하나는, C₄(부텐, 아이소부텐) 함유 가스 스트림이 아이소-옥탄 함유 석유 공급물 스택을 제조하는 알킬화 반응에 적용되는, 정제 가스의 알킬화 공정이다. 황산을 사용하는 다른 주요 공정은, 유기 분자들의, 에스터화, 질화, 산화 및 설펜화이다. 사용된 황산 스트림이 제조시 폐징되는 일부 구체적인 예는, 옥살산, 나일론 66(아디프산), 및 다이옥틸, 다이에틸, 다이메틸 프탈레이트 등의 제조이다.
- [0038] 이론적으로는 대부분의 사용된 황산이 재생될 수 있지만, 경제적으로, 특히 폐기 또는 처리의 보다 저렴한 수단이 성공가능하지 않거나 실행불가능할 때, 물 함량이 낮으면서 대량으로 발생된 스트림으로부터 황산을 회수하는 것도 고려된다.
- [0039] 황산 재생 및 생산 시스템에서 NO_x 형성을 배제하고, 줄이고, 억제하는 다양한 방법들이 있다. 대부분의 이러한 방법들은 매우 효과적이지는 않지만, 자본-집약적이고/이거나, 복잡하고/하거나, 상당량의 에너지를 요구한다.
- [0040] 본 발명은, 플랜트 오퍼레이터가 요구하는 요구사항에 기초하여, 2종의 상이한 위치에서의 NO_x의 제거에 대한 신규한 접근법을 제공한다. 제 1 요구사항이 생성물인 황산의 질산칼륨 함량을 감소시키는 것이라면, 제 1 옵션이 보다 적합하고, 스택내 연도 가스 내 NO_x가 문제라면, 제 2 옵션이 최적의 선택일 수 있다.
- [0041] 양쪽 옵션에서, 불용성 NO_x를 높은 가용성의 질소 산화물로 산화시키기 위하여, NO_x에 대한 오존의 물비가 약 0.5 내지 약 3.0가 되도록 오존이 가스 스트림에 주입된다:
- [0042] $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$
- [0043] $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$
- [0044] $NO_3 + NO_2 = N_2O_5$
- [0045] N₂O₅는 NO₂ 및 NO에 비해 매우 가용성이고, 따라서 물에 의해 매우 용이하게 스크리빙될 수 있다:

- [0046] $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$
- [0047] 2.7중량% 오존을 생성하기 위하여 25psig 이하의 건조 기기 공기를 사용하거나, 10중량% 이상 농도의 오존을 생성하기 위하여 93% 이상 순도의 산소를 사용함으로써, 현장에서 및 필요에 따라 오존이 발생한다.
- [0048] 제 2 옵션에서, 환경 스크러버는, NO_x 를 제거할 뿐만 아니라, 미전환된 SO_2 도 제거하고자 한다. 따라서, 스크러빙 용액은, 수산화나트륨 또는 탄산나트륨 용액으로 구성된다. 탄산나트륨 또는 수산화나트륨 용액내 SO_2 의 흡수는, 동일반응계에서 아황산나트륨 및 중아황산나트륨을 형성한다:
- [0049] $SO_2 + NaOH \rightarrow NaHSO_3$
- [0050] $NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$
- [0051] 처리된 가스 스트림내 NO_x 의 농도가 체적 기준으로 20 ppm 미만으로 감소되면, 과량의 오존을 대폭 감소시키기 위하여 설파이트의 존재가 옵션 2에서 필수적이다. 스크러버내 미처리된 오존은 하기 반응에서 걸쭉된다:
- [0052] $Na_2SO_3 + O_3 \rightarrow Na_2SO_4 + O_2$
- [0053] 오존 산화 설파이트 이외에, 가스 스트림내에 존재하는 산소도, 스크러빙 용액내의 설파이트를 설페이트로 산화시킨다:
- [0054] $2 Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow Na_2SO_4$
- [0055] 가스 스트림내 NO_2 도 수성 스트림내 설파이트를 대폭 감소시키는 것으로 공지되어 있다. 따라서, 처리된 가스 스트림을 통한 스택으로의 오존 배출물이 문제인 경우, 환경 스크러버로 부가적인 설파이트를 첨가할 수 있다. 나트륨 티오설파이트 또는 환원된 황이 환경 스크러버에 첨가되어, 오존 감소를 위한 설파이트의 요구 수준을 유지할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 추가 실시양태에서, 오존은 상이한 수단에 의해 황산 공정에 도입된다. 오존이 도입되는 제 1 위치는, 이산화황 발생로의 다운스트림이면서 입자 스크러버에 도입되기 이전이다. 이러한 실시양태에서, 오존은 이산화황 발생로 이후에 입자 스크러버에 도입된다. 결과적으로, 오존은 약 100°C 미만의 온도에서 폐 가스 스트림에 첨가된다.
- [0057] 본 발명은,
- [0058] a) 폐 가스 스트림을 입자 스크러버로 향하게 하는 단계;
- [0059] b) 상기 폐 가스 스트림을 오존과 접촉시키는 단계;
- [0060] c) 상기 입자 스크러버에서 산화된 NO_x 를 스크러빙하는 단계;
- [0061] d) 상기 폐 가스 스트림을 가스 건조기로 향하게 하는 단계; 및
- [0062] e) 상기 폐 가스 스트림을 회수하는 단계
- [0063] 를 포함하는, 황산 제조 공정에서 폐 가스 스트림으로부터 오염물을 제거하는 방법에 관한 것이다.
- [0064] 본 발명은,
- [0065] a) 황산 회수로로부터 가스 스트림을 회수하는 단계;
- [0066] b) 상기 가스 스트림을 입자 스크러버로 향하게 하는 단계;
- [0067] c) 상기 입자 스크러버에서 오존을 상기 가스 스트림에 도입하는 단계;
- [0068] d) 상기 입자 스크러버에서 산화된 NO_x 를 스크러빙시키는 단계;
- [0069] e) 상기 스크러빙된 가스 스트림을 가스 건조 타워로 향하게 하는 단계;
- [0070] f) 상기 건조되고 스크러빙된 가스 스트림을 촉매층으로 향하게 하여, 상기 건조되고 스크러빙된 가스 스트림내에 존재하는 이산화황을 삼산화황으로 전환시키는 단계;

- [0071] g) 상기 삼산화황을 함유하는 가스 스트림을 황산 흡수 타워로 향하게 하는 단계; 및
- [0072] h) 황산을 회수하는 단계를 포함하는, 황산 제조 방법을 추가로 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0074] 도 1은, 플랜트 생산성 대 자본 회수 연도를 나타내는 그래프이다.
- 도 2는, 공급물내 산소 함량의 증가에 따른 NO_x 및 질산칼륨의 증가를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은, 본 발명에 따른, NO_x 환원 방식과 통합된 황산 재생(SAR) 공정을 나타내는 도면이다.
- 도 4는, 수익에서의 증가 대 산소 농후화에서의 생산성 증가를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는, 도 3의 입자 스크러버의 보다 상세한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0075] 황산 재생(Sulfuric Acid Regeneration; SAR) 플랜트 및 산 회수 시스템(금속 광석 로스터로 위에 존재함)은 황 연소 황산 플랜트의 형태로 약간 개질되었다. 이러한 모든 3가지 유형의 플랜트에서, 황의 공급원은 공정 가스 내에서 SO₂로 전환된다. 앞에서 2가지 유형의 플랜트에서, SO₂ 함유 스트림은 입자형 물질 및 기타 산성 오염물을 갖고, SO₃로 산화되기 전에 세척되고 건조될 필요가 있다. 깨끗하고 건조된 SO₂ 함유 스트림은 일련의 열 교환기 및 V₂O₅ 촉매층을 통과하여 약 450 내지 550°C에서 이것을 SO₃로 전환시킨다. 전형적으로 전환기로 지칭되는 3 내지 4개의 촉매층이 사용된다. 최종 전환기 층으로부터 배출되는 공정 가스 스트림으로부터의 열은, 일련의 캐스케이드식 열 교환기에 의해 전환기로 도입되는 가스를 가열시키는데 사용된다. SO₃은 황산 흡수기에 흡수되어, 발연 황산 또는 98% 황산을 형성하고, 일부 생성물은 연속적으로 제거된다.
- [0076] 보다 신규한 황산 플랜트에서, 흡수기로부터의 연도 가스 스트림은 다시 가열되고, V₂O₅ 층을 통과하여, 나머지량의 SO₂를 산화시키고, 그다음 또다른 흡수기에 적용되어 거의 대부분의 황을 SO₃으로서 제거한다. 두 번째 흡수기로부터의 배기 가스는, 캔들 미스트 제거 장치를 통과하여 H₂SO₄ 미스트를 제거하고, 스택을 통해 배기되기 전에, 마지막으로 환경 스크러버내 가성소다로 스크러빙한다. 환경 스크러버가 항상 사용되는 것은 아니지만, SO₂ 배출물을 다루는 지역 규정을 충족시키기 위하여 트레인 내부에 거의 배치된다.
- [0077] 통상적인 황 연소 황산과 산 회수, 또는 SAR 유닛 사이의 주된 차이점은, 어떻게 황 공급원이 SO₂로 전환되는지이다. 도 3에서 도시한 SAR 유닛은, 사용된 황산을 SO₂로 전환시키는 노를 사용한다. H₂SO₄의 분해는 발열 반응이고, 온도 상승에 의해 유리해지기 때문에, 천연 가스 또는 탄화수소 공급물스택은 노의 온도를 상승시도록 요구된다. 일반적으로 미세하게 분무화된 황산은 99.5%의 전환을 달성하기에 충분한 시간 동안 650°C 이상에서 고정된다. H₂S의 부가적인 공급물 스트림은 3가지의 주요 이유 때문에 상기 노에 공급할 수 있다: 1) H₂S는 열량을 갖고, 2) 이것은 황의 우수한 공급원이고, 3) H₂S를 처리할 때, 화폐상의 이점이 존재한다. SO₂ 이외에 SAR 노로부터의 배기물은 비산회 등과 같은 기타 오염물을 갖는다. 폐열 보일러에서 열을 회수한 이후에, 배기 가스는 거의 130°C 내지 250°C이다. 이러한 공정 가스는 수 세척에 적용되어 입자형 물질들, 비산회 및 기타 불순물을 제거한다. 그다음, 상기 가스를 황산으로 스트러빙함으로써 건조되고, 일련의 열 교환기 및 전환기로 향한다.
- [0078] 통상적인 황산 플랜트에서, 용융 황 원소가 노에서 연소되어 이산화황을 형성한다. SAR과는 대조적으로, 황 원소로부터 생성된 SO₂는 비교적 먼지, 비산회 및 기타 오염물이 없어서, "세척" 또는 스크러빙을 요구하지 않는다. 노로부터의 SO₂ 함유 가스 스트림은 일련의 폐열 보일러, 전환기 및 열 교환기로 직접 이어질 수 있다. 따라서, 황 연소 황산 플랜트는, 생성된 황산의 톤 당 1.4톤 정도로 많은 스팀을 수송한다.
- [0079] 일부 NO_x는 SO₂가 발생하는 노에서 항상 생성된다. SAR 공정내 황산 분해 반응은 특히, 보다 높은 노 온도에 의해 유리해지는데 보다 높은 노 온도는 다시 노내에서 질소를 일산화질소로 전환시키는 원인이 된다. 사용된 황

산내 일부 유기 질소의 함량은 노에서 산화질소로 전환된다. 사용된 황산내 유기 오염의 적절한 파괴를 보장하기 위해서, 노 온도에서 특정 체류 시간이 요구된다. SAR 유닛 처리량을 (30% 이하까지) 증가시키기 위하여, 상기 노에 종종 순수한 산소 스트림이 보충된다. 이들 모두는 노내의 NO_x의 형성을 유발한다.

- [0080] 형성된 NO_x는 주로 NO 및 NO₂로 구성된다. 산화질소(NO) 및 이산화질소(NO₂) 둘다는 드물게 가용성 가스이다. 이는 입자 스크러버에서 유용하게 제거되지 않고, 공정 gas와 함께 전환기를 경유하여 황산 흡수기에 도달한다. 일부 NO는 황산과 반응하고, 니트로실 황산 질산칼륨을 형성하고, 황산 생성물을 자색으로 착색시킨다. 산업상 황산 사용자는 황산내의 "질소" 또는 "질산칼륨"의 농도에 민감하다. 황산 흡수기로부터의 배기물은 여전히 평형 농도의 NO를 갖고, 이들 중 일부는 질산칼륨으로서 캔들 미스트 제거기에서 추가로 응축된다. 마지막으로, 나머지 NO는, 스택을 경유하여 대기로 방출되는 배기 gas와 함께 황산 플랜트에서 빠져나온다.
- [0081] 현존하는 SAR 노 또는 금속 광석 가마에서 생산능을 증가시키기 위하여, 공급물 공기에 산소가 보충될 수 있다. 도 2는, 스택 배출물 및 생성물 품질에 대한 O₂ 농후화의 효과를 나타낸다. 공급물내 O₂ 농도의 증가에 따라, 도 2에서 도시하는 바와 같이, 스택을 경유하는 연도 gas 내 NO_x 함량은 빠르게 증가하고, 생성물 산의 질산칼륨의 함량도 그러하다.
- [0082] 따라서, 30%까지의 더 많은 처리량을 제공하는 농후화는 환경 및 생성물 품질과 관련된 문제를 유발하기 매우 쉽다. 추가로, 정확한 이유는 공지되어 있지 않지만, 생성물인 산에서의 보다 높은 질산칼륨 함량은 또한 스택에서의 가시적인 플룸과 연관된다.
- [0083] 미국, 예를 들어 북동부인, 휴스톤-갈베스톤 및 캘리포니아 영역의 많은 지리화적인 영역은 오존 미-달성 지역 규칙 및 규정에 적용된다. NO_x 배출물의 통제는, 지역, 주, 및 연방정부의 환경보호부의 경우, 주요 관심사이다.
- [0084] 1990년 대기 정화법(Clean Air Act of 1990) 및 주간 대기질 규칙(Interstate Air Quality Rules; IAQR)은, USEPA, 주 및 현지 대기질 관리부가 공기 품질을 개선하기 위하여 보다 가혹한 기준을 시행해야 함을 명령하고 있다. 사용된 황산을 발생시키는 대부분의 현존 정제 공장은 동부 해안바, 멕시코 연안 지역 및 미국의 서부 해안가를 따라 위치한다. 개별적인 정제 공장에 의해 발생하는 사용된 황산의 양은, 경제적으로 실행가능한 SAR 유닛을 위해서는 충분히 크지 않다. 따라서, 하나 초과와 정제 공장으로부터 사용된 황산 스트림을 가공할 수 있는 개별적인 유닛이 보다 바람직하다. 이러한 유닛은 신규하고 독립적인 공급원이며, 따라서 어느 하나의 정제 공장의 버블 허용치(bubble permit) 밖에 있다.
- [0085] 황산은 매우 낮은 값의 상품이고, 운송하기에 위험한 화물이다. 또한, 액체 연료(디젤)의 황 함량을 줄이기 위한 정제 공장에 대한 압력은 증가한다. 따라서, 사용된 황산과 생성물 황산이 관로를 경유하여 상호교환될 수 있는 정제 공장 인근에 사용된 황산 플랜트를 설립하는 것이 흥미롭다. 추가로, SAR 유닛은 이러한 정제 공장에 의해 발생하는 추가량의 H₂S를 유리하게 가공할 수 있다. 그러나, 전술한 바와 같은 이러한 위치로 인하여 환경 허가시 철저한 정밀조사가 요청되고, 산업이 MACT 기준을 충족시키는 가스 오염 제어 장치를 추구하도록 요청된다.
- [0086] 도 3을 보면, 노 A에는 라인(1)을 경유하여 연료 gas가 공급된다. 사용된 산은 라인(2)을 통해 경유하고, 산소 및 황화 수소는 각각 라인(3) 및 라인(4)을 경유하여 공급된다. 노 A로부터의 폐 gas는 라인(13)을 통해 빠져나가 폐열 보일러 B에 도입될 수 있다. 폐열 보일러(B)로부터의 스팀은 라인(15)을 통해 빠져나갈 것이다. 냉각기 폐 gas는 라인(14)을 통해 폐열 보일러 B를 빠져나가고 라인(5)을 통해 공기가 공급되는 공기 가열기 C에 도입된다. 연료 gas가 노에 공급되도록 공기 가열기 C로부터의 열기는 또한 라인(1A)을 경유할 수 있다. 대안의 배열에서, 라인(3) 및 라인(4)는 또한 라인(1)을 향할 수도 있다.
- [0087] 폐 gas 스트림은 라인(16)을 경유하여 공기 가열기 C를 떠나고, 입자 스크러버 D를 향할 것이다. 본 발명의 제 1 옵션은 여기에서 시작되는데, 폐 gas 스트림이 입자 스크러버 D에 도입되기 전에, 폐 gas 스트림 및 오존이 서로 혼합하도록 오존이 라인(12)을 통해 도입된다. 입자 스크러버 D에 도입되는 폐 gas 온도가 135°C를 초과하면, 연도 gas는, 오존과의 혼합 전에 급랭될 수 있다. 스크러빙된 가스 스트림은 라인(18)을 통해 입자 스크러버를 빠져나올 것이다. 스크러빙 용액은 펌프(17)를 통해 입자 스크러버 D 밖으로 펌핑되어, 라인(17A)을 통한 스프레이 헤더 조립체를 향한다.
- [0088] 라인(18)내 습윤 가스 스트림은 라인(6)을 통해 여기에 주입되고, 이러한 스트림은 가스 건조 타워 E로 도입된

다. 가스 건조 타워 E에서 사용되는 용액(일반적으로 H_2SO_4)은 펌프(19)를 통해 펌핑되고, 라인(19A)을 통해 액체 분배기를 경유하여 상기 타워로 재도입된다. 이러한 타워로부터의 일부 순환 H_2SO_4 는 황산 흡수 타워 J와 교환된다. 이러한 순환은 도면에 도시되어 있지 않다. 건조 가스는 라인(20)을 통해 가스 건조 타워를 떠나고, 이러한 가스 스트림은 약 $65^\circ C$ 이다. 이 예인 F, G 및 H 각각에서 이러한 건조 가스 스트림은 전환기 I에 도입되기 이전에, 라인(20)을 통해 각각 일련의 열 교환기에 도입될 것이다. 전환기 I는, 전환기 I에 도입되는 깨끗하고 건조된 이산화황을 삼산화황으로 전환시킬, 촉매 물질을 함유하는, 여기에 존재하는 관통형 개별적인 전환기들을 갖는다.

[0089] 촉매작용 전환에 의해 발생하는 삼산화황은, 라인(23)을 통해 전환기를 떠나고, 제 1 열 교환기 H를 향하는데, 여기서, 이는 냉각되어, 제거되기보다 낮은 지점에서 냉각기 I에 재도입될 것이다. 동일한 사항이 라인(22)을 통해 배출되는 삼산화황에도 적용되는데, 여기서 이것은 제 2 열 교환기 G에 도입되고, 이것이 제거되기보다 낮은 지점에서 전환기 I로 재도입될 것이다. 마지막으로, 전환된 삼산화황은 전환기 I의 바닥부로부터 라인(21)을 통해 배출되고, 이것이 황산 흡수 타워 J에 도입되기 전에 제 3 열 교환기를 통과할 것이다. 열 교환 시스템은 또한 스팀을 제조하기 위한 대비(provision)를 가질 수도 있다. SO_2 의 SO_3 로의 산화는 매우 발열반응이고, 산업적인 적용례에서 고온에서 발생한다. 일반적으로, $425^\circ C$ 초과의 온도 영역에서 수행된다. 열의 의미있는 회수 및 사용에서 수행되는 많은 배치가 존재한다. 본 발명은 모든 배치에 적용가능하다. 간결하도록, 그 예로는 이들 중 단지 하나만을 기술한다.

[0090] 황산은 라인(7)을 경유하여 황산 흡수 타워에 공급되고, 흡수 용액은 라인(24A)을 경유하여 펌프(24)로부터 배출되고, 상기 라인(24A)은 황산 흡수 타워 J의 상부에서 액체 분배기로 흡수 용액을 공급한다. 생성물로서의 발연 황산 또는 황산은 라인(8)을 통해 배출된다. 제거되는 황산 함량의 대부분을 갖는 가스 스트림은 라인(25)을 통해 흡수 타워 J를 떠날 것이고, 최종 전환기 L 이전에 최종 열 교환기 K에 도입될 것이다. 최종 전환기 L은 임의의 잔류 이산화황을 삼산화황으로 전환시킬 촉매작용 물질을 함유할 것이다.

[0091] 이산화황을 거의 함유하지 않는 전환기를 떠나는 가스 스트림은 라인(26)을 통해 최종 황산 흡수 타워 M을 향한다. 황산은 이러한 타워로 순환된다. 스크러빙 용액(황산)은 펌프(9A)를 통해 회수되고, 라인(9B)을 통해 액체 분배기로 다시 공급된다. 일부 황산(생성물)은 또한 라인(10)을 경유하여 펌프(9A)로부터 배출된다. 황산 용액은 라인(9)을 통해 흡수 타워 M에 추가된다. 스크러빙된 가스는, 라인(28)을 통해 최종 황산 흡수 타워를 떠날 것이고, 캔들 미스트 제거기 N에 도입될 것이다. 캔들 미스트 제거기 N은 메쉬 또는 기타 가스 여과 장치를 함유하여, 이산화황, 일부 황산, 산화질소, 이산화탄소, 산소 및 질소를 함유하는, 배제기에 도입되는 가스 혼합물을 분리할 것이다. 가스 혼합물로부터 분리된 잔류 황산은, 펌프(29)를 통해 캔들 미스트 제거기를 떠날 것이고, 공급물 라인(10)을 향할 것이다. 종종, 미스트 제거기로부터의 수집물은 생성물 산과 혼합되지 않고(라인(10)에서), 이것은 높은 질산칼륨 농도를 가질 수 있기 때문에 개별적으로 가공될 것이다.

[0092] 여전히 산화질소를 함유하는 개별적인 가스 스트림은, 라인(30)을 통해 캔들 미스트 제거기 N를 떠날 것이다. 오존은 이러한 라인에 라인(12A)을 통해 주입되어, 환경 스크러버 0에 도입되기 전에 산화질소를 함유하는 가스 스트림과 혼합된다. 라인(30)내 오존 주입 지점은, 오존이 스크러버 0에 도입되기 이전에 혼합되고 NO_x 를 산화시키기에 적절한 체류 시간을 제공하도록 선택된다. 오존은 노즐(들) 또는 천공된 튜브를 경유하여 주입되어, 대부분의 가스 스트림 내부에서의 완전한 혼합을 보장한다.

[0093] 스크러버 0에서, 용액은 가스 혼합물내에 잔류하는 산화황 및 산화질소를 스크러빙할 것이다. 스크러버 용액은, 펌프(31)를 통해 환경 스크러버 0로부터 당겨져서, 스크러버 배출 라인(11)을 통해 시스템으로부터 배출된다. 배출되지 않은 용액은 라인(31A)을 경유하여 그의 분사 헤더로 환경 스크러버 0로 되돌아 간다. 실질적으로 산화질소 및 산화황이 없는 가스는, 스택으로 향하는 라인(32)을 통해 환경 스크러버 0를 떠날 것이다. 환경 스크러버의 pH는, 도면에서 도시하지 않은 가성 소다 또는 알칼리성인 카보네이트를 공급함으로써 유지된다.

[0094] 라인(30) 내에 존재하는 SO_x 가 낮은 경우, 환경 스크러버 0에서 동일반응계에서 발생된 설파이트는 미반응된 오존을 감소시키기에 충분하지 않을 수 있다. 나트륨 설파이트, 티오설파이트 또는 환원된 황의 소량의 공급물이 또한 공급되어, 오존을 감소시키기에 충분한, 환경 스크러버 내에서 설파이트 농도를 유지할 수 있다.

[0095] 제 1 발명의 옵션은, NO_x 를 보다 수용성인 산화물(예를 들어, N_2O_5)(이는 연도가스에서 수분과 반응하여 질산을 형성함)로 선택적으로 산화시켜 저온(바람직하게는 $132^\circ C$ 미만)에서 SAR 노의 다운스트림에서 폐열 보일러에서

배출된 공정 가스를 처리하는 것이다. 다양한 설비에서의 광범위한 테스트는, 이러한 기술이 SO₂를 산화시켜 어떠한 측정가능한 양의 SO₃을 발생시키지 못함을 나타낸다. 공정 가스 스트림내에서 비산화 및 기타 입자형 물질을 제거하는 습윤 스크리버는, 또한 산화된 형태의 NO_x(즉, N₂O₅ 및 질산)을 제거한다. 이러한 옵션은 실질적으로 NO_x가 없는 SO₂ 함유 공정 가스를 생성한다. 따라서, 이러한 대안이 선택되면, 황산 생성물은 부적당한 (objectionable) 양의 질산칼륨 또는 니트로실 황산을 함유하지 않을 것이다. 공정 연도 가스 스트림내 과량의 오존은 SAR 공정에서 거의 중요하지 않기 때문에, 2ppm 정도로 낮은 NO_x 수준은 적절한 기술 및 공정 제어에 의해 유지될 수 있다. 급랭기가 사용되어 연도 가스의 온도를 감소시키는 경우, 오존 산화 대역에서의 액적을 감소 또는 최소화하기 위하여 주의를 기울여야만 한다.

[0096] 제 2 발명의 옵션은, 캔들 미스트 제거기로부터 배출되는 공정 연도 가스를 처리하는 것이다. 연도 가스의 SO₂ 함량은 플랜트 고안에 따라 50ppm로부터 2000ppm으로 변한다. 이러한 연도 가스는 또한 일부 황산 미스트, 10 내지 1000 ppm의 NO_x, 4 내지 12%의 CO₂, 및 나머지 산소 및 질소를 함유한다. NO_x는 연도 가스로 오존을 혼합 시킴으로써 N₂O₅ 및 질산으로 선택적으로 산화될 수 있다. 가성소다 또는 알칼리성 카보네이트/바이카보네이트 재순환의 수용액을 보유하는, 환경 스크리버는 연도 가스를 스택으로 배출하기 전에, SO_x 및 NO_x 둘다를 동시에 실질적으로 환원시킬 수 있다. 질산을 중화하기 위하여, 스크리버 알칼리의 소모가 약간 증가할 것이다.

[0097] 전술한 두가지 옵션은, 공급물 산화질소 증가 또는 담지량 변동에 무관하게, 큰 변화량의 공정 조건에서 폭넓은 범위의 목적하는 NO_x 제거 효율을 내놓을 수 있다. 따라서, 본 발명은, 품질/환경 준수를 위해(제 1 옵션) 또는 환경 준수만을 위해(제 2 옵션), 공정 또는 연도 가스를 처리하기 위해서 사용될 수 있다.

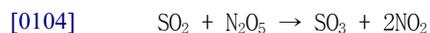
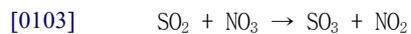
[0098] 전술한 예에서 나타내는 바와 같이, 추가될 어떠한 신규한 장치도 없이, 현존하는 장치는 O₃/O₂ 주입 스킴(skid)로 새로 장착되거나 개질될 수 있다.

[0099] 이러한 NO_x 제어 용액의 가격 효과는, O₂ 농후화에 의해 달성될 수 있는 이점의 작은 분획이다.

[0100] 도 4는, 증가된 작업 비용을 포함하는 생산성 개선으로 인하여 증가하는 수익을 뚜렷하게 도시하고 있다.

[0101] 100°C 초과, 특히 130°C에서 특히 오존 산화 성능이 상당히 열화됨이 공지되어 있다. 오존 분자 그 자체는 이러한 고온에서 산소로 분해된다. 오존이, 처리될 대부분의 가스 스트림과 잘 혼합되고 NO_x와의 반응을 보장하기 위하여, 오존은 입자 스크리버의 상류에 도입되어서 필요한 혼합 및 반응 시간을 제공해야만 한다. 130°C 초과 의 고온에서, 반응 시간은 비교적 극도로 짧다. 산업적 크기 장치에서의 혼합 시간은 길어지고, 높은 가스 스트림 온도에서의 보다 불량한 성능에 대한 선도 인자이다.

[0102] 승온된 온도에서의 높은 농도의 이산화황의 존재는 추가로 중요하다. 이산화황을 산화하는데 보다 가용성인 질소의 고가 산화물이 헛되게 소모됨에 따라, 이산화황과, 질소의 보다 고가인 산화물의 산화 반응은 중요해진다. 이것은 하기 반응식에서도 관찰된다:



[0105] NO₂ 용해도는, N₂O₅ 또는 NO₃ 둘다보다 낮고, 습윤 스크리빙에 의해 입자 스크리버에서 NO_x 제거를 제한한다. 따라서, 매우 높은 농도의 입자 스크리버의 업스트림에 오존을 도입하면, 전형적으로 황산 공정에서 발견되는 고온 이산화황 스트림은 단순하고 매력적인 옵션이 아니다. 전술한 바와 같이, 135°C 미만의 온도까지의 급랭 없이, 오존 소모는 보다 높고, 산화질소 제거는 보다 낮고, 입자 스크리버의 업스트림에서의 SO₃ 형성은 모두 문제이다.

[0106] 다르게는, 업스트림보다는 입자 세척 단계에서 산화질소의 산화가 달성될 수 있다. 전형적인 입자 스크리버에서, 고온 이산화황 함유 가스 스트림은, 병류 또는 역류 방식으로 수성 매질의 스프레이 형태로 수성 스트림과 접촉한다. 또다른 일반적으로 수행되는 접근법은, 벤투리 스크리버의 모인 원뿔형 영역에서 액체와 가스를 접촉시키는 것이다. 입자형 물질은 가스 스트림으로부터 세척되고, 액상을 따라 진행할 것이다. 가스-액체 접촉 단계 후에, 가스 스트림으로부터의 액적의 이탈이 존재한다. 종종, 이러한 단계는 다음에, 최종 세척 단계가 뒤따른다. 입자형 스크리빙을 위한 모든 이러한 가스-액체 접촉 장치에서, 증가하는 가스 스트림의 온도 때문

에, 가스는 가스-액체 접촉의 제 1 단계에서 거의 항상 급랭된다.

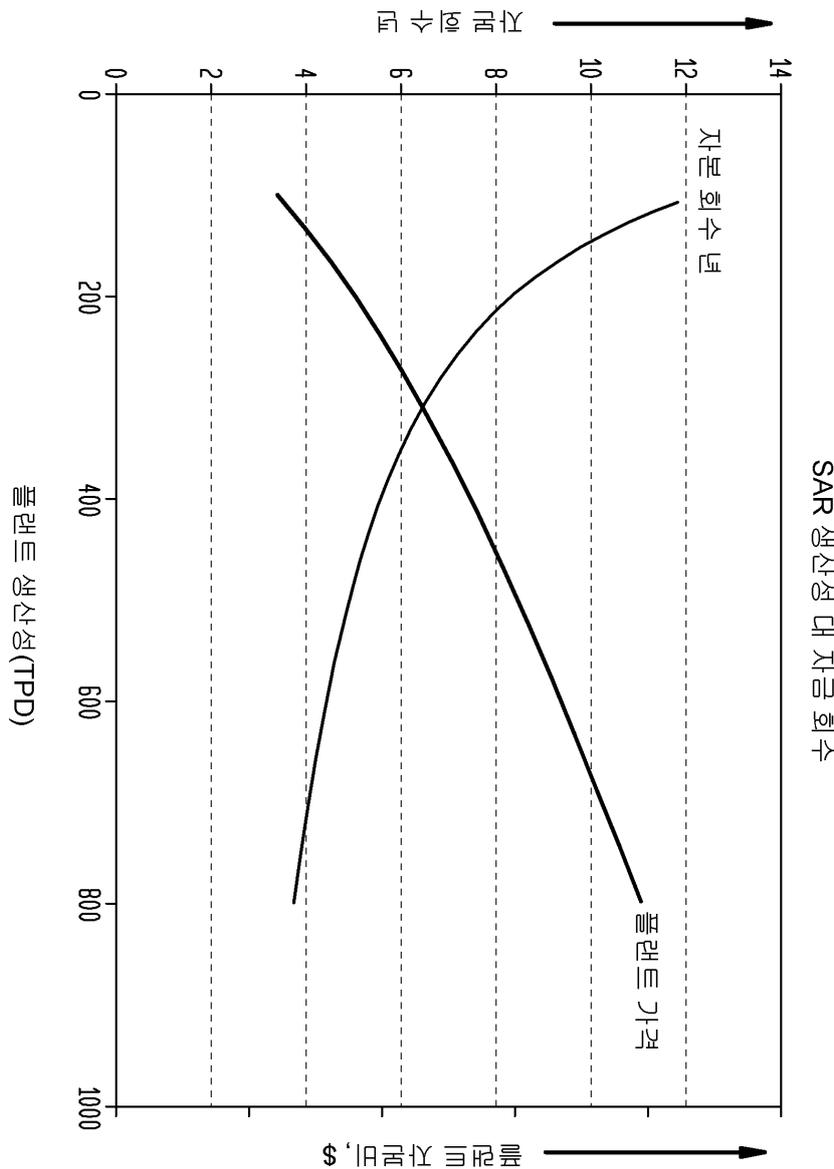
- [0107] 개선점은, 액적 이탈 영역내 적합한 위치에서 초기 입자형 스크리빙 단계 이후에 오존의 첨가를 포함한다. 이러한 영역의 온도는, 100℃ 미만이고, 오존과 효율적인 산화질소 산화를 위해 적합하다. 질소의 고가 산화물(N₂O₅를 포함함)은, 가스상에서 수증기와 용이하게 반응하여 질소의 옥시 산을 형성한다.
- [0108] 따라서, 저온에서, 질소의 고가 산화물에 의한 이산화황 산화의 문제점이 완화된다.
- [0109] 추가로, 입자 제거 스크리버에서 초기 가스-액체 접촉에 대한 어떠한 변화도, 연속된 효율적인 입자 제거를 감안하면, 필요할 것이다. 이러한 방법은 또한, 적절한 주입점 위치에서 현존 입자 스크리버에 오존을 주입함으로써, 현존 설비에 새로 장착되는 것을 허용할 것이다.
- [0110] 도 3을 보면, 폐기 가스 스트림은 라인(16)을 통해 공기 가열기 C를 떠나서, 입자 스크리버 D를 향할 것이다. 도 5는, 명확성을 위해, 스크리버 D의 세부사항을 개선하였다. 도 5를 보면, 오존은 라인(12B)을 통해 이탈 대역에 도입되어, 입자 스크리버 D의 최종 세척 단계에 도입되기 전에, 폐 가스 스트림 및 오존이 서로 혼합된다. 최종 세척 단계에서, 폐 가스는 최종 세척에 적용되고, 나머지 입자형 물질을 따라 NO_x가 스크리빙된다. 폐 가스 스트림의 온도는 오존이 혼합되는 이탈 영역에서 100℃ 미만일 것이다. 이와 같이, 입자 스크리버 D의 업스트림에서 폐 가스 스트림의 온도를 낮추기 위하여 어떠한 개별적인 켄처(quencher)도 요구되지 않는다. 스크리빙 가스 스트림은, 라인(18)을 통해 입자 스크리버 D에서 빠져나올 것이며, 스크리빙 용액은 펌프(17)를 통해 입자 스크리버 D 밖으로 펌핑되고, 일차 세척을 위해 라인(17A)으로, 최종 세척을 위해 라인(17B)으로 스프레이 헤더 조립체로 향할 것이다. 작업의 나머지는, 제 1 처리 옵션 및 도 3과 관련하여 앞서 기술한 것과 유사하다.
- [0111] 이러한 방법에서, 산화질소 산화 화학은 이러한 방법에 의해 지지될 수 있는 것으로 이해될 수 있다:
- [0112] $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$
- [0113] $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$
- [0114] $NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$
- [0115] $N_2O_5 + H_2O(\text{증기}) \rightarrow 2HNO_3(\text{증기})$
- [0116] N₂O₅ 및 HNO₃은 NO₂ 및 NO에 비해 매우 가용성이고, 따라서, 최종 세척 영역에서 물로 용이하게 스크리빙된다:
- [0117] $N_2O_5 + H_2O(\text{액체}) \rightarrow 2 HNO_3(\text{액체})$
- [0118] $HNO_3(\text{증기}) \rightarrow HNO_3(\text{액체})$
- [0119] 이탈 대역에서의 작은 액적의 존재로 인하여, 약간 더 많은 오존 소비가 존재할 수 있다. SO₂는 수성 액체에 용해되어, 오존을 소모하는 것으로 공지된 약한 아황산을 형성한다:
- [0120] $SO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2SO_3$
- [0121] $H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4 + O_2$
- [0122] 그러나, 액적이 최소인 적합한 위치에서 이탈 대역내 대부분의 가스 상에서 오존이 균일하고 신속하게 혼합되는 경우, 산화질소에 의한 오존 산화 반응은 신속할 것이고, 균일한 가스상에서 발생할 것이다. 이것은, 오존이 먼저 대부분의 가스상으로부터 액상으로 수송되어야만 하는 액상에서 발생하는 아황산에서의 반응과는 대조적이다. 따라서, 산화질소 산화는 오존에 의한 아황산 산화와 순조롭게 경쟁할 것이다. 보다 높은 수증기 함량의 존재하에서 보다 고가의 산화질소는, 균일한 가스상에서 매우 가용성인 옥시 산으로 용이하게 변형되어, 최종 세척 단계에서의 NO_x 흡수를 개선시킨다.
- [0123] 이러한 공정은, 보다 높은 오존/산화 질소 비율을 사용하여 산화질소 산화 반응을 위해 요구되는 체류 시간을 감소시킬 것이다. 이탈 대역에서의 체류 시간이 짧을수록, 가스가 접하는 액적의 양, 및 액체 액적이 가스와 접촉하는 시간 둘다를 감소시켜, 이로써 액상에서의 낭비적인 오존 소모를 감소시킬 것이다.
- [0124] 과량의 오존이 이러한 방법의 이 지점에서 입자 스크리버의 다운스트림으로 수송되는 것과 관련된 문제점은 없

다. 시판중인 입자 스크러버, 예를 들어, MECS로부터 시판 중인 다이나웨이브(Dynawave), 또는 벨코 테크놀로지(Belco Technology)에서 시판중인 EDV는 이러한 방법과 함께 사용될 수 있다. 최소 포획된 액적 대역을 배치시키기 위하여, 배치상의 일부의 최소한의 변화 또는 일반적으로 입수가 가능한 입자 스크러버가 필수적일 수 있다.

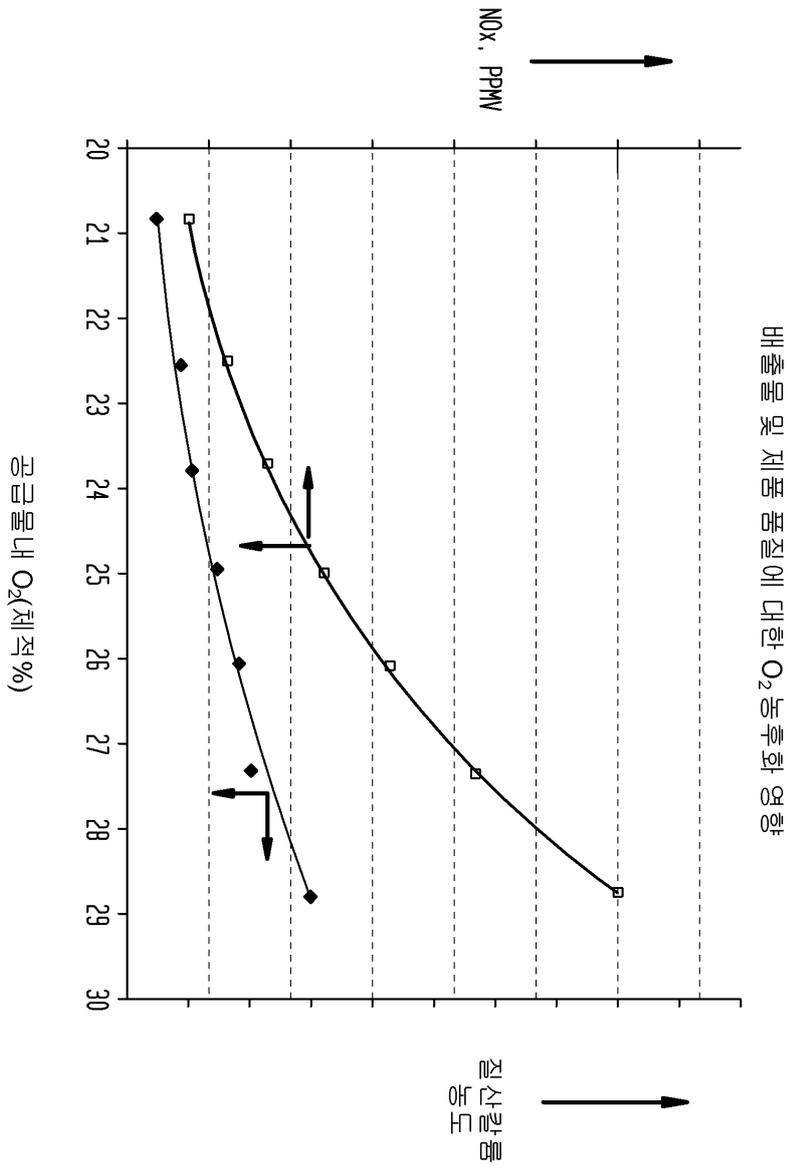
[0125] 본 발명은 이러한 구체적인 실시양태에 따라 기술하고 있지만, 본 발명의 다수의 다른 형태 및 변형은, 당업계의 숙련자들에게 명백할 것이다. 본 발명의 첨부된 특허청구범위는 일반적으로, 본 발명의 진의 및 범주 내에 존재하는 명백한 형태 및 개조를 모두 포괄하는 것으로 이해되어야만 한다.

도면

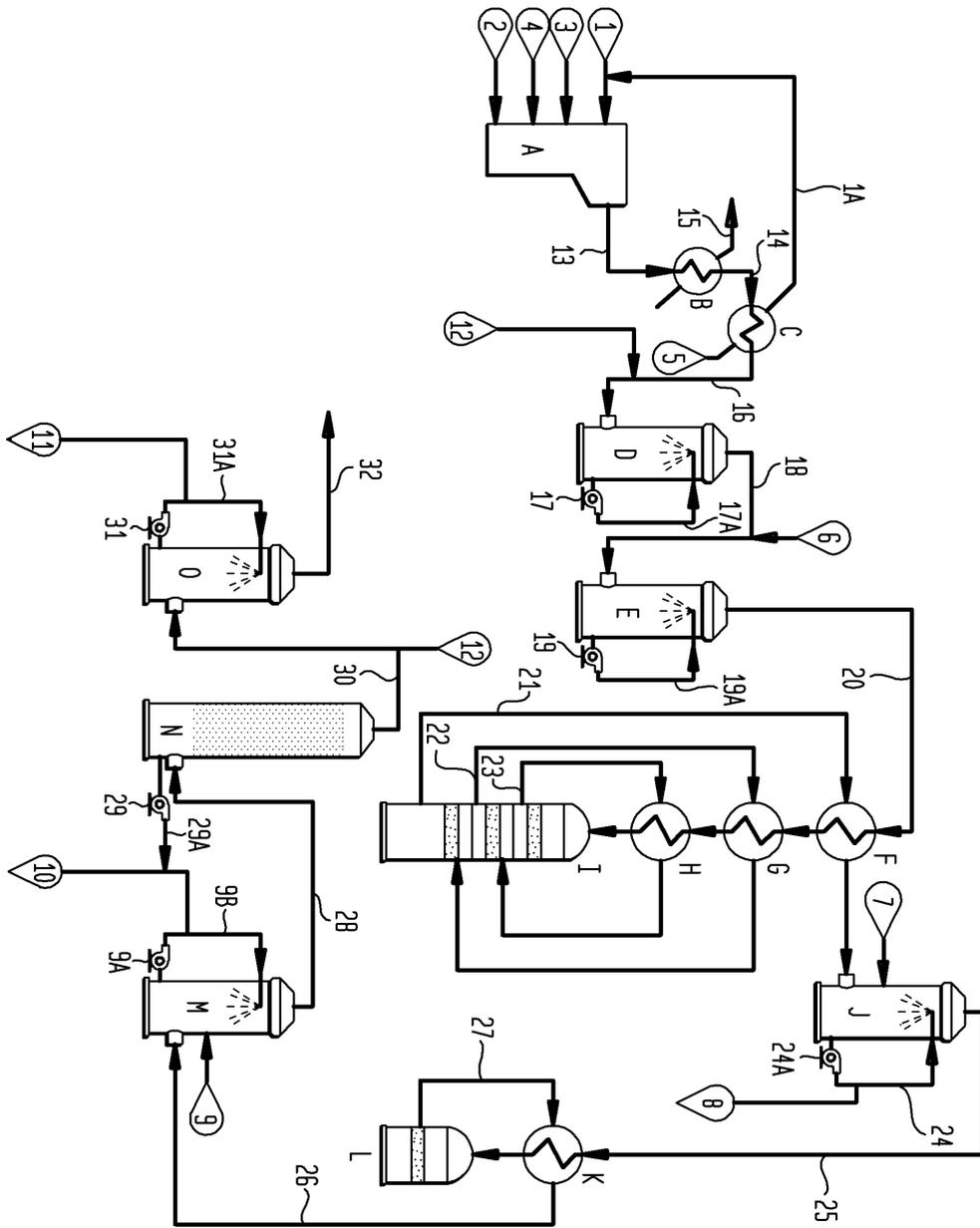
도면1



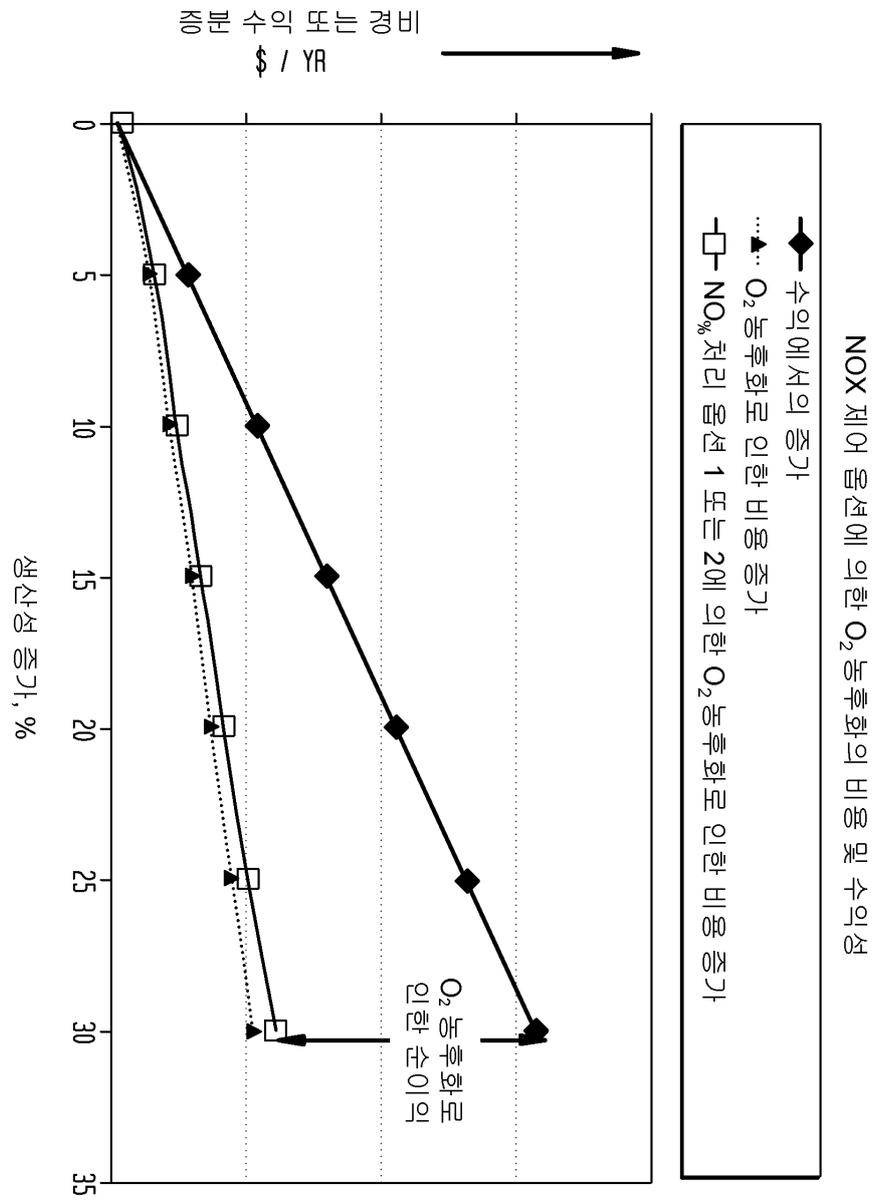
도면2



도면3



도면4



도면5

