

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
B01D 53/34

(45) 공고일자 2001년09월17일

(11) 등록번호 10-0290751

(24) 등록일자 2001년03월06일

(21) 출원번호	10-1995-0704912	(65) 공개번호	특1996-0706365
(22) 출원일자	1995년11월06일	(43) 공개일자	1996년12월09일
번역문제출일자	1995년11월06일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1995/00921	(87) 국제공개번호	WO 1995/31272
(86) 국제출원일자	1995년05월11일	(87) 국제공개일자	1995년11월23일
(81) 지정국	국내특허 : 체코 일본 대한민국 폴란드 미국 중국 멕시코 EA 유라시아 아특허 : 러시아 EP 유럽특허 : 핀란드 영국		

(30) 우선권 주장	94-97425	1994년05월11일	일본(JP)
	95-20625	1995년02월08일	일본(JP)
	95-40315	1995년02월28일	일본(JP)
	95-40316	1995년02월28일	일본(JP)
	95-40318	1995년02월28일	일본(JP)

(73) 특허권자 바부콧쿠 히타치 가부시카가이사 가노 다다마사

 일본국 도쿄도 지요다구 오데마치 2초메 6반 2고

(72) 발명자 깃가와히로후미

 일본국히로시마켄구레시다카라마치3반36고바부콧쿠히타치가부시카가이사구레
 겐큐쇼내

 나카지마후미토

 일본국히로시마켄구레시다카라마치3반36고바부콧쿠히타치가부시카가이사구레
 겐큐쇼내

 가쿠히로유키

 일본국히로시마켄구레시다카라마치3반36고바부콧쿠히타치가부시카가이사구레
 겐큐쇼내

 다카모토시게히토

 일본국히로시마켄구레시다카라마치3반36고바부콧쿠히타치가부시카가이사구레
 겐큐쇼내

 이시자카히로시

 일본국히로시마켄구레시다카라마치3반36고바부콧쿠히타치가부시카가이사구레
 겐큐쇼내

 노자와시게루

 일본국히로시마켄구레시다카라마치6반9고바부콧쿠히타치가부시카가이사구레
 고조내

 니시무라마사카쓰

 일본국히로시마켄구레시다카라마치3반9고바부콧쿠히타치가부시카가이사구레
 고조내

 나카모토다카노리

 일본국도쿄도지요다구오데마치2초메6반2고바부콧쿠히타치가부시카가이사내
 강일우, 강동수, 홍기천

심사관 : 장정숙

(54) 고체탈황제이용습식배연탈황장치와방법

명세서

[발명의 명칭]

 고체탈황제이용 습식배연 탈황장치와 방법

[도면의 간단한 설명]

 제1도는, 본 발명의 실시예 1의 1탑형 습식배연 탈황장치의 개략도,

- 제2도는, 제 1 도의 a - a선시도,
 제3도는, 제 1 도의 석회석 공급관 부분의 확대도,
 제4도는, 제 1 도의 중화부 변형예의 확대도,
 제5도는, 제 4 도의 b - b선시도의 변형예,
 제6도는, 실시예 1(실선)과 비교예 1(파선)의 흡수액 pH와 탈황율 또는 석고 중 석탄석농도의 관계도,
 제7도는, 실시예 1의 흡수액의 석회석층에서의 상승속도와 탈황율의 관계를 나타낸 도,
 제8도는, 실시예 1(실선(a))과 비교예 2(파선(b))의 흡수액 중의 Al, F 성분농도와 탈황율의 관계를 나타낸 도,
 제9도는, 실시예 2에 의거한 탈황장치의 플로우 시트의 도,
 제10도는, 실시예 2의 탈황율의 시간변화를 나타낸 도이고, 실선 (a)는 중화장치 내의 석회석층을 정지(靜置)한 경우의 결과이고, 파선 (b)는 교반기를 이용하여 중화장치 내의 석회석을 교반한 경우의 결과,
 제11도는, 교반기를 구비한 실시예 2의 중화장치의 개략도,
 제12도는, 실시예 2의 중화장치로서 이용하는 회전식의 습식 킬른의 개략도,
 제13도는, 실시예 2의 중화장치로서 이용하는 순환탱크 하부에 레이크를 실시한 경우의 탈황장치의 개략도,
 제14도는, 실시예 3 의 탈황장치의 개략도,
 제15도는, 실시예 3의 중화 후의 흡수율의 용존산소농도와 탈황율의 관계를 나타낸 도,
 제16도는, 실시예 4의 그리드탑을 가지는 탈황장치에 본 발명을 적용한 경우의 개략도,
 제17도는, 실시예 5의 흡수액 중에 배관을 통하여 배기가스를 흡입하는 제트 버블링방식의 탈황장치에 본 발명을 적용한 경우의 개략도,
 제18도는, 실시예 6의 수평형(횡형)의 배연탈황장치에 본 발명에 적용한 경우의 개략도,
 제19도는, 실시예 7의 카르본산 또는 그 염을 흡수액으로 공급하는 탈황장치의 개략도,
 제20도는, 실시예 7의 흡수액 중 개미산 나트륨농도를 변화시켰을 때의 기액비(L/G)와 탈황율의 관계를 나타낸 도,
 제21도는, 실시예 8의 석회석량에 의해서 중화장치의 출구에서의 흡수액의 pH를 조정한 경우의 탈황율의 변화를 나타낸 도,
 제22도는, 실시예 9의 분산관에 pH계를 설치한 경우의 배연탈황장치의 플로우를 나타낸 도,
 제23도는, 탈황장치의 운전시간과 탈황율의 관계를 나타낸 도로서, 실선(a)는 실시예 9의 운전시간과 탈황율의 관계를 나타내고, 파선(b)는 비교예 3의 운전시간과 탈황율의 관계를 나타낸 도,
 제24도는, 탈황장치의 운전시간과 탈황율의 관계를 나타낸 도로서, 실선(a)는 실시예 10의 운전시간과 탈황율의 관계를 나타내고, 파선(b)는 비교예 4의 운전시간과 탈황율의 관계를 나타낸 도,
 제25도는, 실시예 11의 석회석층에 공기를 흡입하는 탈황장치의 개략도,
 제26도는, 제 25 도의 중화부의 확대도,
 제27도는, 탈황장치의 탈황율의 시간변화를 나타낸 도, 실선(a)는 실시예 11의 탈황장치를 일정 시간 정지한 후에 재가동한 경우의 탈황율의 시간변화를 나타내고, 파선 (b)는 비교예 5의 종래기술의 장치(제39도)를 이용한 가동 후의 탈황율의 시간변화를 나타내며, 일정쇄선(c)는 실시예 12의 석회석층에 공기흡입구멍을 통해서 연속적으로 공기를 흡입한 경우의 탈황율의 시간변화를 나타낸 도,
 제28도는, 탈황탑본체와는 달리 중화장치를 설치하고, 교반기에서 중화장치 내부의 석회석층을 교반하여, 층높이를 전체에 걸쳐서 거의 동일하게 하는 실시예 13의 탈황장치의 개략도,
 제29도는, 실시예 14의 분산관에 설치한 아래방향을 향한 수직관의 하부에 원추형상의 정류판을 설치한 경우의 순환탱크 내의 바닥부 확대도,
 제30도는, 실시예 14의 정류판의 순환탱크의 바닥부 평면으로 이루어지는 각도 X와 탈황율과의 관계를 나타낸 도,
 제31도는, 분산관에 설치한 윗방향을 향한 수직관의 상부에는 원추형상의 정류판을 설치한 실시예 14의 변형예의 도,
 제32도는, 제 30 도 또는 제 31 도의 수직관 앞끝단부의 형상을 나타낸 도,
 제33도는, 실시예 15의 중화장치를 순환탱크와는 별개로 설치하고, 순환탱크 내의 흡수액의 일부를 스프레이노즐에 순환공급하고, 다른 일부를 중화장치에 순환공급하는 탈황장치의 개략도,
 제34도는, 실시예 16의 흡수액의 스프레이노즐로의 순환라인과는 달리 순환탱크의 하부에 접속하는 흡수액의 바이패스 라인을 설치한 탈황장치의 개략도,

제35도는, 실시예 17의 본 발명을 산화탑 바깥에 두는 방식의 탈황장치에 적용한 개략도,
 제36도는, 종래기술에 의거한 산화탑 바깥에 두는 방식의 배연탈황장치의 개략도,
 제37도는, 본 발명의 원료석회석의 공급시스템의 한 예를 나타낸 도,
 제38도는, 본 발명의 원료석회석의 공급시스템의 다른 한 예를 나타낸 도,
 제39도는, 종래의 1탑식의 습식배연 탈황장치의 개략도이다.

[기술분야]

본 발명은, 습식배연 탈황장치와 방법에 관하여, 특히 탈황성능이 높고, 또한 회석 등의 고체탈황제의 분쇄동력을 저감할 수 있고, 흡수액 중 알루미늄성분, 불소성분에 의한 탈황성능의 저하가 작고, 경제적으로보일러 등 연소장치로부터 배출되는 배기가스 중 유황산화물을 제거하는 고체탈황제이용 습식배연 탈황장치와 방법에 관한 것이다.

[배경기술]

화력발전소 등에 있어서, 화석연료의 연소에 따라서 발생하는 배연 중 유황산화물(이하, SO₂라고 한다.)은, 대기오염·산성비 등의 지구적 환경문제의 주원인의 하나이다. 이 때문에, 배연중으로부터 SO₂를 제거하는 배연탈황방법의 연구 및 배연탈황장치의 개발은 극히 중요한 과제가 되고 있다.

상기 배연탈황방법으로서, 여러가지 공정이 제안되고 있으나, 습식법이 주류를 차지하고 있다. 이 습식법에는, 흡수제에 소다화합물을 이용하는 소다법, 칼슘화합물을 이용하는 칼슘법 및 마그네슘 화합물을 이용하는 마그네슘법 등이 있다. 이 중, 소다법은 흡수제와 SO₂와의 반응성이 우수한 반면, 사용하는 소다류가 매우 고가이다. 이 때문에, 발전용의 대형 보일러 등의 배연탈황장치에는, 비교적 값이 싼 탄산칼슘등의 칼슘화합물을 이용하는 방법이 가장 많이 채용되고 있다.

이 칼슘화합물을 흡수액으로서 이용하는 탈황 시스템은, 기류접촉방법의 차이에 의해서 스프레이 방식, 습식벽방식 및 버블링방식의 3종류로 크게 나누어진다. 각 방식 모두 각각 특징을 가지고 있으나, 실적이 많고 신뢰성이 높은 스프레이방식이 세계적으로도 많이 채용되고 있다. 이 스프레이방식의 탈황 시스템으로서, 종래로부터 배기가스의 냉각·먼지제거를 하는 냉각탑, 흡수액을 분무하여 배기가스 중의 SO₂와 반응시키는 탈황탑, 탈황탑에서 생성한 아황산 칼슘을 산화하는 산화탑의 3탑으로 구성되어 있었다. 그러나, 최근에 탈황탑에 냉각·산화의 기능을 가지게 한 1탑형 탈황탑(탱크내 산화법)의 개발이 추진되고, 최근에는 1탑형 탈황시스템이 스프레이 방식의 주류로 되고 있다.

제39도에 종래기술의 스프레이방식에 의한 1탑형 탈황장치의 한예를 나타낸다. 1탑형의 탈황탑은, 주로 탑본체(1), 입구덕트(2), 출구덕트(3), 스프레이 노즐(4), 흡수액 펌프(5), 순환탱크(6), 교반기(7), 공기흡입장치(8), 미스트 엘리미네이터(9), 흡수액 누출관(10), 석고누출관(11), 석회석 공급관(12), 탈수기(13)등으로 구성된다. 스프레이 노즐(4)은 수평방향으로, 여러개, 또 높이방향으로 여러단 설치되어 있다. 또한, 교반기(7) 및 공기흡입장치(8)는 탈류탑하부의 흡수액이 체류하는 순환탱크(6)에 설치되고, 미스트 엘리미네이터(9)는 탈류탑 내 최상부 또는 출구덕트(3) 내에 설치된다.

보일러로부터 배출되는 배기가스(A)는, 입구덕트(2)로부터 탈황탑본체(1)에 도입되고, 출구덕트(3)로부터 배출된다. 이 사이, 탈황탑에는 흡수액 누출관(10)을 통해서 흡수액 펌프(5)로부터 보내어지는 흡수액이 여러개의 스프레이 노즐(4)로부터 분무되고, 흡수액과 배기가스(A)의 기액접촉이 행하여진다. 이 때 흡수액은 배기가스(A)의 SO₂를 선택적으로 흡수하고, 아황산 칼슘을 생성한다. 아황산 칼슘을 생성한 흡수액은 순환탱크(6)에 저장되고, 교반기(7)에 의해서 교반되면서, 공기흡입장치(8)로부터 공급되는 공기(B)에 의해서 흡수액 중 아황산 칼슘이 산화되어서 석고(C)를 생성한다. 석회석(D)등의 탈류제는 석회석 공급관(12)으로부터 순환탱크(6) 내의 흡수액에 첨가된다. 석회석(D) 및 석고(C)가 공존하는 순환탱크(6) 내의 흡수액의 일부는, 흡수액 펌프(5)에 의해서 흡수액 누출관(10)으로부터 다시 스프레이 노즐(4)에 보내어지고, 일부는 석고 누출관(11)으로부터 탈수기(13)로 보내어진다. 또한, 스프레이 노즐(4)로부터 분무되어 미립화된 흡수액 중, 액체방울지름이 작은 것은 배기가스(A)에 동반되고, 탈황탑 상부에 설치된 미스트 엘리미네이터(9)에 의해서 회수된다.

상기 종래기술의 문제점으로서의 다음 사항을 들 수 있다.

(1) 흡수액 중에는 SO₂를 흡수하는 탄산 칼슘(석회석)뿐만 아니라, 흡수에는 기여하지 않고 석고가 많이 함유되어 있으나, 탈황성능을 향상시키기 위해서 흡수액 중 석탄석의 비율을 증가시키면 석고의 품질이 저하하고, 석고를 이용할 수 없게 된다.

(2)석회석을 분쇄하기 위한 동력 에너지가 크다.

(3)흡수액 중에 알루미늄성분, 불소성분이 공존하면 석회석 입자표면에 불활성 알루미늄, 불소함유 화합물이 생성하고, 탈황성능이 저하한다.

본 발명의 목적은, 상기 문제점을 해결하고, 경제적이고 또한 높은 탈황성능을 달성하기 위한 배연탈황장치와 방법을 제공하는 데 있다.

또한, 본 발명의 목적은, 고체탈황제로부터의 고체생성물의 품질을 저하시키지 않고 탈황성능을 향상시키는데 배연탈황장치와 방법을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명의 목적은, 고체탈황제를 분쇄하기 위한 동력코스트를 저감하는 탈황성능이 높은 배연탈황장치와 방법을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명의 목적은 흡수액 중 고체탈황제와 고체탈황제로부터의 고체생성물을 용이하게 분리하는 탈황성능이 높은 배연탈황장치와 방법을 제공하는 것이다.

또한, 그 밖의 본 발명의 목적은, 이하 본 발명의 실시예 등의 설명에서 명백해진다.

[발명의 개시]

본 발명의 상기 목적은 다음 구성에 의해서 달성된다.

즉, 보일러 등의 연소장치로부터 배출되는 배기가스와 흡수액을 접촉시킴으로써 배기가스 중 유황산화물을 흡수액 중에 흡수시켜서 유황산화물을 흡수한 흡수액을 중화하는 습식배연 탈황방법에 있어서, 흡수액을중화하는 부위에 고체탈황제를 선택적으로 저장하고, 유황산화물로부터 생성하는 고체생성물이나 물을 주성분으로 하는 흡수액을 그 중화부위로부터 선택적으로 배출하는 고체탈황제이용 습식배연 탈황방법, 또는, 보일러 등의 연소장치로부터 배출되는 배기가스와 흡수액을 접촉시킴으로써 배기가스 중 유황산화물을 흡수액 중에 흡수시켜서 유황산화물을 흡수시키는 습식배연 탈황방법에 있어서, 배기가스를 흡수액 중에 흡수시킨 후, 그 흡수액을 산화시키고, 산화된 흡수액을 중화하는 부위에 선택적으로 저장되는 고체탈황제에 의해서 중화하고, 유황산화물로부터 생성한 고체생성물과 물을 주성분으로 하는 흡수액을 선택적으로 중화부위로부터 배출하고, 배출된 물을 주성분으로 하는 흡수액을 다시 배기가스와 접촉시키는 고체탈황제이용 습식배연 탈황방법이다.

또한, 본 발명은 보일러 등의 연소장치로부터 배출되는 배기가스와 흡수액을 접촉시킴으로써 배기가스 중의 유황산화물을 흡수액 중에 흡수시키고, 유황산화물을 흡수한 흡수액을 중화하는 습식배연 탈황장치에 있어서, 고체탈황제를 선택적으로 저장하고, 유황산화물로부터 생성하는 고체생성물이나 물을 주성분으로 하는 흡수액을 선택적으로 배출하는 흡수액의 중화부를 설치한 고체탈황제이용 습식배연 탈황장치, 또는, 보일러 등의 연소장치로부터 배출되는 배기가스를 흡수액과 접촉시킴으로써 배기가스 중 유황산화물을 흡수액 중에 흡수시키는 습식배연 탈황장치에 있어서, 배기가스를 흡수액과 접촉시킴으로써 배기가스 중 유황산화물을 흡수액 중에 흡수시키는 흡수부와 유황산화물을 흡수한 흡수액을 산화하는 산화부와 그 산화된 흡수액을 고체탈황제에 의해서 중화하고, 고체탈황제를 선택적으로 저장하고, 유황산화물로부터 생성한 고체생성물과 물을 주성분으로 하는 흡수액을 선택적으로 배출하는 중화부와 유황산화물로부터 생성한 고체생성물과 물을 주성분으로 하는 흡수액을 흡수부에 공급하는 흡수액 순환유로를 설치한 고체탈황제이용 습식배연 탈황장치이다.

본 발명에서 이용하는 고체탈황제는, 그 중량평균입자지름(이하, 평균입자지름이라 칭한다)이 0.5mm이상인 것이 바람직하고, 평균입자지름이 0.5mm미만이면 탈황제인 석고 등의 산화반응 생성물과 분리가 용이하지 않게 되고, 또한 분쇄 후의 석회석 등의 고체탈황제를 배연탈황장치로 반송하는 과정에서 미분화하는 것이 있다. 보다 바람직하게는 고체탈황제의 평균입자지름은 1.0mm이상인 것이다. 또한, 고체탈황제의 평균입자지름이 10mm를 초과하면 배기가스 중 SO₂를 흡수한 흡수액을 중화하는 반응활성이 저하하고, 또한, 배연탈황장치의 중화부에 접촉하는 고체탈황제 공급관을 마모시킬 우려가 있다. 따라서, 본 발명의 고체탈황제는, 그 평균입자지름이 0.5mm~10mm인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서, 고체탈황제 중에는 입자지름이 0.5mm미만의 입자지름의 것도 함유되어 있어도 좋고, 상기 평균입자지름은 대충의 짐작에 지나지 않으며, 엄밀한 입자지름을 의미하는 것은 아니다.

배기가스 중에는 많은 미립성분이 함유되어 있는데, 석탄을 때는 보일러로부터 배출되는 배기가스 중에는 많은 연소재가 함유되어 있다. 탈황장치 전의 집진장치에서 그 대부분이 제거되나, 일부는 탈황장치로 들어가서, 분무된 흡수액으로 포착된다. 연소재에는 알루미늄성분(Al)이 함유되어 있고, 흡수액이 SO₂를 흡수하여 그 pH가 저하하면 Al의 일부가 용해한다. 이것과는 달리, 배기가스 중의 불화수소(HF)가 분무된 흡수액에 포착되어서, 양자가 석회석과 반응하면 화학식 CaAlF₃(OH)₂·CaF₂로 대표되는 알루미늄, 불소함유 화합물이 석회석 입자표면에 석출하고, 석회석의 반응성이 저하한다. 이 반응은 석회석 입자의 입자지름에 관계없이 일어나는 것이 본 발명자에 의해서 확인되었다. 그러나, 평균지름 0.5mm이상의 석회석에서는 중화부에서 석회석끼리가 접촉하고, 서로 문지름으로써 알루미늄, 불소함유 화합물이 제거되는 것을 판명하였다. 미립 석회석의 경우는 입자지름이 작기 때문에 흡수액중에 부유하고 있고, 이와 같은 현상은 일어나지 않는다.

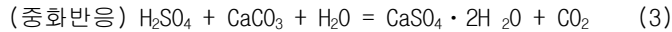
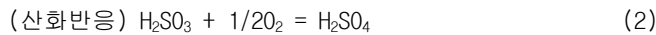
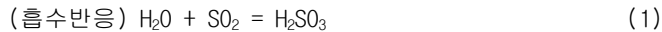
본 발명에서는 고체탈황제는 슬러리현상으로 하거나 또는 건조형상의 것을 기류 반송하여 중화부로 공급하는 것이 바람직하다.

또한, 중화부위의 고체탈황제 공급량의 제어는 정량피터나 고체탈황제 분쇄기의 온·오프 등으로 행하고, 고체탈황제 입자정도의 제어는 상기 분쇄기의 회전수 등으로 행한다.

또한, 본 발명의 고체탈황제로서는 석회석이 대표적인 예인데, 본 발명에서 말하는 석회석과는 탄산 칼슘을 주성분으로 하는 퇴적암을 가리키며, 탄산 마그네슘을 함유하는 것도 본 발명에서는 석회석이라는 것으로 한다. 따라서, 드로마이트(주성분 CaCO₃·MgCO₃)도 본 발명의 석회석에 함유된다. 또한, 예를 들면 석회석에는 불순물이 함유되어 있으므로, 그 불순물이 탈황반응성에 영향을 주므로, 이와 같은 불순물은 분쇄함으로써, 반응성이 높은 CaCO₃를 고체표면에 노출시키는 것이 바람직하다. 그러나, 탈황반응성이 높고도 미립형상의 고체탈황제는 석고 등의 고체생성물 중에 혼입하므로, 미립자는 분리제거할 필요가 있다. 입자지름이 너무 커도 고체탈황제 공급부를 손상할 우려가 있으므로, 고체탈황제 공급부에는 필터 또는 사이클론을 설치하여 고체탈황제의 분급을 하는 것이 바람직하다.

본 발명법에 의거하는 배연탈황장치에서의 주요한 반응을 하기에 나타낸다. 단, 하기 반응식 (1)~(3)의 반응은 본 발명을 이해하기 쉽게 하기 위한 것으로, 본 발명의 배연탈황장치 내에서의 반응이 모두 반응식 (1)~(3)의 반응에 의한 것이라고는 할 수 없다.

반응식 (1)~(3)의 반응은 고체탈황제로서 석회석(CaCO₃로서)을 이용하는 예에서 설명한다. 흡수액(주성분 : 물)이 배기가스 중 SO₂를 흡수하여 H₂SO₃를 발생하고, 이것이 공기에 의해서 산화되어서 H₂SO₄(희황산)가 된다. H₂SO₄는 CaCO₃에 의해서 중화되어서 석고(CaSO₄·2H₂O)가 된다.



생성한 석고는 회수되어서 석고 보드 등의 재료로서 이용되는데, 석고 중에 석회석이 많이 함유되어 있으면 석고의 품질이 저하한다. 이 때문에, 종래의 배연탈황장치에서는 상기의 중화반응이 일어나 있는 부위에서의 흡수액 중의 석회석 농도를 소정치이하(예를 들면, 석고의 1/100정도)로 유지할 필요가 있었다. 석고 및 석회석을 함유한 흡수액을 습식 사이클론 등의 분급장치에서 처리함으로써 흡수액 중 석고를 선택적으로 회수하는 방법도 생각할 수 있으나, 종래의 배연탈황장치에서는 석회석과 석고의 입자지름차가 작기 때문에 분급효과가 작고, 분급을 위한 장치도 고가가 된다.

본 발명에서는, 배연탈황장치에 있어서 유황산화물의 흡수에 의해서 pH가 저하한 습을 중화하는 부위에 석회석입자를 선택적으로 저장하고, 유황산화물로부터 생성한 석고나 물 등을 계외로 선택적으로 배출함으로써 석고의 품질을 유지한 상태에서 탈황성능을 높일 수 있다. 그것을 위한 구체적인 방법으로서, 중량평균지름이 큰 것(0.5mm이상, 바람직하게는 1.0mm이상)을 사용함으로써 석회석과 석고(통상의 중량평균지름 30~100 μm)와의 분리를 용이하게 하는 것이다.

또한, 본 발명에 의하면 입자지름이 큰 석회석을 이용하므로 석회석을 미세하게 분쇄할 필요가 없고, 미분쇄설비가 불비하게 되고 분쇄동력이 적어지게 된다.

또한, 본 발명에서는 통상 약20시간정도의 연속운전이어도 소비되지않을 만큼의 양의 석회석을 중화부에 충전할 수 있으므로, 배기가스의 부하가 커지게 되고, 배기가스를 흡수한 흡수액의 pH가 크게 저하하여도 중화부에서의 석회석의 공급량의 세밀한 제어가 불필요하다는 특징도 있다.

또한, 중화부에서는 석회석입자표면에서 (3)식의 반응이 진행되나, 끊임없이 H_2SO_4 를 함유하는 흡수액이 석회석입자와 접촉함으로써 (3)식의반응은 진행되기 쉽고, 탈황성능도 높아진다. 그러나, 흡수액을 상기 석회석 충전부 석회석층의 상부로부터 하부로 흐르게 하면 석회석층이 단단해지고, 서서히 흡수액이 흐르는 부분과 흐르지 않는 부분이 형성되고, 탈황성능도 저하한다. 그래서, 예를 들면, 중화부 내의 석회석층의 바닥부로부터 상부로 흐르는 흐름을 형성시키고, 그 흡수액을 어느 정도이상의 유속으로 흐르게 함으로써, 석회석입자를 유동시킴으로써, 석회석층이 단단해지는 문제는 해결되고, 높은 탈황성능이 얻어진다.

석회석층의 유동층이 형성되어도 본 발명의 중화하는 부위에서의 석회석층 높이나 석회석의 유동 상태는 측정할 수 없기 때문에, 층높이가 낮은 부분에 선택적으로 흡수액이 흐를 우려가 있다. 또한, 배기가스의 접촉영역으로 순환하는 흡수액량이 같으며, 석회석층 높이가 낮은(석회석량이 적은)부분에 흡수액이 많이 흐르면, 흡수액에 대해서 석회석량이 극단적으로 적어지기 때문에, 배기가스와의 접촉영역으로 보내어지는 흡수액의 pH도 낮아지고, 탈황성능도 저하한다.

이에 대하여, 중화부위의 석회석층 중에 공기 등의 기체를 흡입하는 방법, 석회석층 중에 물 등의 액체를 흡입하는 방법, 교반장치에 의해서 석회석을 교반하는 방법 중 어느 한 가지 이상을 이용함으로써 석회석층의 높이를 중화부위 전체에 거의 균일(동일한) 높이로 함으로써 탈황성능의 저하를 방지할 수 있다. 또한, 석회석층 중에 공기 등의 기체를 흡입하는 대신에 중화부위의 바닥부로부터 상부를 향한 흡수액을 분출하는부분에 기체도 흡입하고, 흡수액과 함께 석회석층 중에 공급함으로써 석회석층의 높이를 중화부위 전체에 균일하게 하는(동일하게 하는)것도 가능하다. 여기에서, 석회석층의 교반장치로서는 중화부 내에 설치된 교반날개 또는 레이크 등으로 교반하는 장치 또는 중화부 그 자체를 회전시키는 장치 등이 이용된다.

보다 바람직하게는 여러 장소가 유동하고 있는 석회석층의 압력손실(이하, 압손이라고 하는 경우가 있다.), 흡수액 중의 고체농도, 흡수액의 비중, 흡수액의 점도 중 한 가지 이상을 측정하여 여러 장소의 석회석의 유동상태를 감지하고(유동하지 않는 장소에서는 압력손실이 작아진다.) 유동상태가 나쁘다고 판단한 장소의 흡입하는 방법, 교반장치에 의해서 석회석을 교반하는 방법 중 어느 한 가지 이상을 이용함으로써 석회석층의 높이를 중화부위전체에 균일하게 할 수 있다.

일반적으로, 유동층부의 압손(P)은 하기의 식으로 나타난다.

$$P = (\text{석회석의 비중} - \text{흡수액의 비중}) \times \text{석회석층 높이} \times (1 - \text{공간률})$$

여기에서, 공간률은 유동시의 값인데, 석회석층 높이 $\times$ (1-공간률)은 정지시(靜止時)와 유동시에 는 같으므로, 상기 식으로부터 정지시의 석회석층 높이를 구할 수 있다. 즉, 석회석의 비중은 이미 알고 있고(약 2.7), 정지시의 공간률은 입자형상으로 의존하는데 약 0.4이므로, 압손(P) 및 흡수액의 비중을 측정하면 석회석층 높이가 구해진다. 또한, 흡수액의 비중은 흡수액 중의 입자농도(여기에서는, 거의 석고입자농도) 또는 흡수액의 점도와 상관성이 있으므로, 비중대신에 입자농도 또는 흡수액의 점도를 측정하는 것도 가능하다.

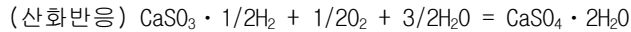
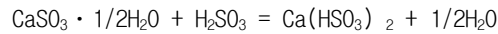
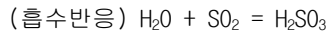
또한, 석회석층 중에 공기 등의 기체를 흡입하는 방법, 석회석층 중에 물등의 액체를 흡입하는 방법, 교반장치에 의해서 석회석을 교반하는 방법 중 어느 한 가지이상을 이용함으로써 흡수액 중에서의 석회석입자의 혼합이 촉진되고, 석회석입자와 흡수액의 접촉효율이 높아진다.

또한, 석회석층 중에 공기 등 CO_2 이외의 기체를 흡입함으로써 흡수액 중에 용해하고 있는 CO_2 의 일부가 추출되고, 상기 중화반응이 촉진되어서 탈황성능이 향상된다.

또한, 본 발명은 산화탑바깥에 두는 방식의 배연탈황장치에도 적용가능하다. 산화탑바깥에 두는 배연탈황장치는, 배기가스의 냉각·먼지제거를 하는 냉각탑, 흡수액을 분무하여 배기가스 중 SO_2 를 반응시키는 탈황탑, 탈황탑에서 생성한 아황산 칼슘을 산화하는 산화탑의 3탑으로 구성된다. 본 발명의 산화탑

바깥에 두는 방식의 배연탈황장치에서의 주요한 반응식은 하기와 같다.

흡수액(주성분 : 물)이 이 배기가스 중 SO_2 을 흡수하여 아황산(H_2SO_3)을 생성하고, 이것이 흡수액 중 아황산 칼슘($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)과 반응하여 차아황산 칼슘($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$)이 된다. 차아황산 칼슘은 중화부에서 석회석과 반응하여 아황산 칼슘을 생성한다. 이 아황산 칼슘이 다시 흡수부로 보내어지고 배기가스 중 SO_2 를 흡수하여 생성한 H_2SO_3 과 반응한다. 한편, 아황산 칼슘의 일부는 산화탑으로 보내어지고, 거기에서 황산이 첨가되어 pH가 조정된 후, 아황산이 산화되어서 석고 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)가 생성한다.



[발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

본 발명은, 하기의 실시예에 의해서, 더 상세하게 설명되나 하기의 예로 제한하는 것은 아니다.

실시예 1

본 실시예를 제1도, 제2도(제1도의 a-a선에서 본 도)에 나타낸다. 제39도에 나타난 종래기술의 탈황탑과 마찬가지로 본 실시예의 장치는 탑본체(1), 입구덕트(2), 출구덕트(3), 스프레이 노즐(4), 흡수액 펌프(5), 순환탱크(6), 교반기(7), 공기흡입장치(8), 미스트 엘리미네이터(9) 등으로부터 구성되나, 본 실시예에서는, 더 낙하한 흡수액을 모아서 순환탱크(6) 하부의 석회석입자층(19)의 바닥부로부터 상부로 흐름을 형성시키고, 석회석입자를 흡수액 속에서 유동시키기 위해서 집액판(14), 도입관(15), 분기관(16)(제2도 참조) 및 분산관(17)을 순환탱크(6)에 구비하고 있다.

도시하지 않은 보일러로부터 배출되는 배기가스(A)는, 입구덕트(2)로부터 탈황탑본체(1)에 도입되고, 출구덕트(3)로부터 배출된다. 이 사이, 탈황탑에는 흡수액 펌프(5)로부터 보내어지는 흡수액이 여러개의 스프레이 노즐(4)로부터 분무되고, 흡수액과 배기가스(A)의 기액접촉이 행하여진다. 이 때 흡수액은 배기가스(A)의 SO_2 를 선택적으로 흡수하고, 아황산을 생성한다. 아황산을 생성한 흡수액방울은 순환탱크(6) 위에 설치된 집액판(14) 위에 떨어진다. 집액판(14) 위의 흡수액은 모여서 도입관(15)을 통해서 순환탱크(6)의 바닥부로 유도된다. 그 도중에 공기흡입장치(8)로부터 흡입된 산화용 공기(B)에 의해서 흡수액 중의 아황산은 산화되어 황산이 된다.

도입관(15) 바닥부에는 흡수액을 순환탱크(6) 내의 흡수액 중에 그 탱크(6)의 평면전체에 균일하게 상승시키는 분기관(17)이 부착되어 있다. 그 구조의 한 예를 제2도에 나타낸다. 제2도는 순환탱크(6)의 바닥부단면에서 본 도로서, 이 분기관(17)은 순환탱크(6)의 바닥부로부터 상부를 향하여 흡수액이 바닥부 평면전체에 균일하게 상승하는 것과 같은 구조를 채용하고 있다.

즉 분산관(17)은 순환탱크(6)의 바닥평면전체에 균일하게 확산되도록 배치되어 있고, 도입관(15)으로부터 유도된 흡수액은 분기관(16)으로 들어가고, 또 분산관(17)으로 유도된다. 분산관(17)에는 여러개의 분산구멍(18)이 열려져 있고, 이 분산구멍(18)에 의해서 흡수액과 공기가 탱크(6)의 바닥부 평면전체에 균일하게 또한 심하게 분출하여 상승류를 형성한다. 순환탱크(6) 내의 흡수액 중의 유동하고 있는 석회석층(19) 내에서는 황산과 석회석의 반응에 의해서 석고가 생성한다. 순환흡수액의 pH는 pH계(21)에서 항상 계측되고 있다.

이와 같이 하여 순환탱크(6) 내의 석회석층(19) 내에서 중화되고 pH가 회복한 흡수액은, 순환탱크(6) 상부의 출구(20)로부터 흡수액 누출관(10)을 통해서 다시 스프레이 노즐(4)로 보내어지고, 배기가스 중 SO_2 를 선택적으로 흡수한다. 흡수액의 일부는 탈수기(13)로 보내어지고, 석고(C)가 회수된다.

또한, 석회석(D)은 석회석 공급관(12)으로부터 순환탱크(6) 내로 공급된다. 입자형상의 석회석은 슬러리 또는 건조상태에서 석회석 공급관(12)으로 부터 공급하나, 건조석회석을 기류반송에 의해서 석회석 공급관(12)으로부터 탑내로 공급하는 경우에는 순환탱크(6) 내의 흡수액의 온도가 약 50°C 이므로, 제3도에 나타난 바와 같이 공급관(12)의 내벽면에 흡수액으로부터의 수증기의 영향으로 석회석이 습윤화하고 부착하여 부착물(F)이 된다. 이 습윤화 석회석의 부착량이 증가하면 석회석 공급관(12)을 폐쇄하게 되므로, 석회석 공급관(12)의 내벽을 정기적으로 세정하고, 석회석의 부착물(F)을 씻어 떨어뜨리는 세정수 분무노즐(22)을 설치하는 것이 바람직하다. 또한, 아하에 설명하는 모든 실시예에 있어서 석회석 공급관(12)의 내벽을 정기적으로 세정하고, 석회석의 부착물(F)을 씻어 떨어뜨리는 세정수 분무노즐(22)을 설치하는 것이 바람직하나 도시는 생략하고 있다.

유동하고 있는 석회석층(19) 내에서는 황산과 석회석의 반응에 의해서 석고가 생성하나, 석회석 입자와 비교하여 석고입자가 작기 때문에 석고입자와 물만이 상승류에 의해서 순환탱크(6) 상부의 출구(20)로부터 순환탱크(6) 바깥으로 배출하고, 석회석이 선택적으로 순환탱크(6)내에 저장된다.

순환탱크(6)가 각통형상인 경우에는 제4도, 제5도에 나타난 바와 같은 도입관(15), 분기관(16) 및 분산관(17)을 설치할 수 있다. 제4도는 측면도, 제5도는 제4도의 b-b선 화살표방향으로부터 본 단면도이다. 이 경우에는 도입관(15) 바닥의 일측면에 분기관(16)이 접속해 있고, 그 분기관(16)으로부터 순환탱크(6)의 바닥부전체에 모조리 이어진 분산관(17)이 여러개 설치되어 있다. 각 분산관(17)에 설치된 분산구멍(18)으로부터의 흡수액의 분출속도를 소정이상으로 유지할 수 있도록 되어 있다.

또한, 분산구멍(18)이 부착된 분산관(17)으로서는 흡수액에 이용하는 흡수액 분무용 스프레이 헤더의 노즐(4) 부분을 떼어서 그대로 전용할 수 있다.

본 실시예에 의거하는 장치에 의해서 중량평균지름 2mm의 석회석을 이용하여 탈황시험을 행하였다. 단, 탈황탑입구에서의 배기가스(A)의 SO_2 농도는 1000ppm이다. 또한, 순환탱크(6)에 흡입하는 공기량은 배기가스 중 SO_2 의 물비로 30배로 하였다. 제 6 도의 실선(a)에 중화후의 흡수액의 pH와 탈황율 및 석고 중 석회석농도의 관계를 나타낸다. 단, 중화후의 pH는 석회석량에 의해서 조정하였다. 흡수액의 pH치의 상승에 따라서 탈황율도 향상하나, 석고 중 석회석농도는 중화후의 pH가 향상하여도 거의 증가하지 않고, 0.1%이하로 극히 낮다. 이 때문에, 순환탱크(6) 상부의 출구(20)로부터 순환탱크(6) 바깥으로 배출하는 석고의 품질이 높다는 것을 알 수 있다.

또한, 석회석층(19)의 단면적을 변화시킴으로써 흡수액의 상승속도를 조정하였다(단, 석회석량은 일정하게 하였다).

제 7 도에 흡수액의 석회석층(19)에서의 상승속도와 탈황율의 관계를 나타낸다. 흡수액의 상승속도의 증가에 따라서 탈황율도 향상하고, 상승속도 6cm/초로 탈황율은 거의 일정하게 된다. 단, 상승속도는 액류량을 석회석층(19)의 단면적에서 나눈 값으로 나타낸다.

탈황탑 입구덕트(2)에서의 배기가스(A) 중의 SO_2 농도를 100~5000ppm까지 변화시켰으나, 어느 조건이라도 흡수액의 석회석층(19)에서의 상승속도에 따라서 탈황율도 향상하고, 상승속도 6cm/초로 탈황율은 거의 일정하게 되었다. 석회석의 입자지름에도 의하나, 흡수액의 상기 상승속도로서는 3~15cm/초가 바람직하다. 이 이하에서는 탈황성능이 저하하고, 이 이상에서는 압력손실이 높아진다.

석회석층 높이나 석회석 입자지름 등의 조건이 일정하고, 흡수액에 등물의 AlCl_3 및 NaF(함께 시약)를 첨가하여 흡수액 중 Al, F성분의 농도를 변화시켰을 때의 탈황율의 변화를 제8도 중 실선(a)로 나타낸다. Al, F성분이 5mmol/L이어도 거의 탈황율이 저하하지 않는다.

상기 실시예에서는, 순환탱크(6)로부터 누출한 흡수액은 그대로 스프레이 노즐(4) 및 탈수기(13)에 공급하고 있는데, 순환탱크(6)로부터 누출한 흡수액 중의 석회석을 도시하지 않은 분리장치에서 분리하고, 석회석이 분리제거된 흡수액을 탈수하고, 석고를 회수하면 품질이 높은 석고를 회수할 수 있다.

또한, 탈황장치의 모든 설비를 정기적으로 검사할 때에, 탈황장치의 운전이 정지되므로, 이 때, 순환탱크(6) 내의 석회석은 누출하여 필요하면 새로운 것과 바꾸어 넣는데, 이 때에, 먼저, 석회석층(19)을 유동화시켜서 석회석을 누출하면, 그 누출이 용이해진다. 즉, 정지하고 있는 석회석을 펌프로 누출하는 것을 불가능하나, 액체 속에 유동하고 있는 상태에서 액체와 함께 누출시키는 것은 용이하다. 단, 석회석보다 액체 쪽이 누출하기 쉽기 때문에 유동화하여 누출한 것만으로는 석회석의 일부가 중화부에 남아 버린다. 그래서, 누출한 석회석과 액체를 정지하여 석회석을 침강시키고, 액체만을 다시 중화부로 되돌려보냄으로써 석회석을 중화부로부터 완전하게 누출하는 것이 가능해진다. 또한, 누출한 석회석을 폐기하는 대신에 이것을 분쇄하여 어느 정도까지 입자지름을 작게 하고, 반응성이 높은 성분을 입자표면에 노출시킴으로써 다시 사용하는 것도 가능하다.

[비교예 1]

실시예 1과 같은 장치를 이용하여, 평균지름 10 μm 으로 미세하게 분쇄한 석회석을 사용하였을 때의 탈황성능을 조사하였다. 단, 본 비교예의 경우는 석회석 입자지름이 작으므로 석회석은 흡수액 중에 현탁하여, 실시예 1과 같은 유동층을 형성시키지 않는다. 중화후의 흡수액의 pH와 탈황율 및 석고중의 석회석농도의 관계를 제 6 도의 파선(b)로 나타낸다. 중화후의 pH가 같으면, 탈황율은 실시예 1과 거의 같다. 그러나, 석고중의 석회석농도는 실시예 1보다 높고, 또한 pH가 높아지면 석고중의 석회석농도가 높아지고, 석고중의 품질이 저하하는 경향이 있다는 것을 알 수 있다.

[비교예 2]

흡수액 중의 석회석농도 등의 조건이 일정하고, 흡수액에 등물의 AlCl_3 및 NaF(함께 시약)를 첨가하고, 흡수액 중의 Al, F농도를 변화시켰을 때의 탈황율의 변화를 제 8 도의 파선(b)으로 나타낸다. 실시예 1와 비교하여 탈황율의 저하가 현저하다.

[실시예 2]

제9도에 본 실시예에 의거한 탈황장치의 플로우시트를 나타낸다. 실시예 1에서는 순환탱크(6) 내부에서 흡수액을 중화하고 있는데, 실시예 1과 달리, 본 실시예와 같이 순환탱크(6) 내의 흡수액의 외부에 중화장치(23)를 설치하는 것도 가능하다. 본 실시예는 제39도에 나타난 종래기술의 탈황탑과 마찬가지로, 탑본체(1), 입구덕트(2), 출구덕트(3), 스프레이 노즐(4), 흡수액 펌프(5), 순환탱크(6), 교반기(7), 공기흡입장치(8) 및 미스트 엘리미네이터(9) 등으로 구성되나, 본 실시예에서는, 배기가스(A) 중 SO_2 를 흡수하여 pH가 저하한 흡수액의 pH를 증가시키는 중화장치(23)를 구비하고 있다.

실시예 1과 같이, 배기가스(A) 중 SO_2 를 선택적으로 흡수하고, 아황산을 생성한 흡수액은 순환탱크(6) 내에서 산화되고, 황산을 생성한다. 황산을 함유하는 흡수액은 펌프(도시하지 않음)에 의해서 중화장치(23)로 보내어지고, 중화장치(23) 내에서 석회석에 의해서 중화되고, 동시에 석고가 생성된다. 중화후의 흡수액의 일부가 탈수기(13)로 보내어지고, 석고(C)가 탈수·회수된다. 중화후의 흡수액은 다시 스프레이 노즐(4)로 보내어지고, SO_2 를 선택적으로 흡수한다. 석회석(D)은 석회석 공급관(12)으로부터 중화장치(23)로 공급된다.

본 실시예에서도 실시예 1과 마찬가지로 건조석회석을 기류반송에 의해서 석회석 공급관(12)으로부터 탑내로 공급하는 경우에, 그 공급관(12)에 습유화 석회석이 부착하는 것을 방지하기 위해서 석회석 공급관(12)의 내벽을 정기적으로 세정하고, 석회석의 부착물을 씻어 떨어뜨리는 세정수 분무노즐(22)을 설치하는 것이 바람직하다.

본 실시예에 의거하는 장치를 이용하여 탈황시험을 행하였다. 단, 탈황탑 입구에서의 배기가스

(A) 중 SO_2 농도는 1000ppm이다. 중화장치(23) 내에는 처음에 2시간분의 배기가스(A) 중 SO_2 와 같은 몰의 석회석(평균지름 5mm)을 넣어 두고, 석회석 공급관(12)으로부터 물비로 배기가스 중 SO_2 의 0.97배의 석회석을 공급하였다. 또한, 순환탱크(6) 내로 흡입하는 공기량은 배기가스 중 SO_2 의 몰비로 30배로 하였다.

제10중 실선(a)로 중화장치(23) 내의 석회석층(19)을 정지한 경우의 탈황율의 시간변화를 나타낸다. 초기에는 높은 탈황성능을 나타내고 있었으나, 시간과 함께 탈황율이 저하하였다. 이 원인을 조사한 결과, 중화장치(23) 내의 석회석입자표면에 석고입자가 스케일링하고, 석회석의 반응성이 저하하였기 때문인 것이 판명하였다. 그래서, 제11도에 나타난 바와 같은 교반기(25)를 이용하여 중화장치(23) 내의 석회석을 교반하는 구조로 개량하였다. 개량후 탈황율의 시간변화를 제10도의 곡선(b)로 나타낸다. 탈황성능의 저하가 인정되지 않고, 장시간 높은 탈황성능을 얻을 수 있었다. 탈황탑 입구에서의 배기가스(A) 중 SO_2 농도를 100~5000ppm까지 변화시켰으나, 어느 조건이라도 교반기(25)를 이용함으로써 장시간 높은 탈황성능을 얻을 수 있었다.

또한, 중화장치(23)의 구조로서는 흡수액 중에서 평균지름이 1mm정도의 석회석을 교반할 수 있는 것이면, 어느 구조의 것이라도 사용가능하다. 제11도에 나타난 중화장치(23)에서는 순환탱크(6)로부터 관로(10)를 경유하여 황산을 함유하는 흡수액이 중화장치(23) 내로 보내어지고, 교반기(25)로 교반되면서 석회석(D)에 의해서 중화된다. 석회석입자와 비교하여 석고입자는 입자지름이 작기 때문에, 석고입자나 물만이 중화장치(23) 상부의 출구(20)로부터 스프레이 노즐(4)과 탈수기(13)로 보내어지고, 석회석(D)이 선택적으로 중화장치(23) 내에 저장된다. 중화장치(23)는 석회석과 흡수액을 반응시킴으로써, 석회석입자가 하류측으로 실질적으로 흘러 가지 않는 것이면 어느 구조의 것이라도 사용가능하다.

또한, 석회석입자표면에서의 석고입자의 스케일링을 방지하는 방법으로서, 상기와 같이 교반기(25)를 이용하는 것 외에, 예를 들면 공기 등의 가스를 버블링하여 스케일을 방지하는 것도 가능하다.

또한, 중화장치(23)로서, 제12도에 나타난 회전식의 습식의 킬른(26)을 이용할 수도 있다. 이 경우는 습식의 킬른(26)의 회전으로, 그 내부에 충전된 석회석(도시하지 않음)을 교반시킬 수 있다. 또한, 제13도에는 순환탱크(6)의 하부에 설치한 레이크(27)을 중화장치로서 사용하는 개략도를 나타낸다.

제12도에 나타난 킬른(26)을 이용하는 경우는 제11도에 나타난 교반기(25)의 회전수 대신에 킬른(26)의 회전수를 변화시키는 것과, 제11도에 나타난 중화장치(23)의 탱크에서의 흡수액량(탱크 레벨) 대신에 킬른(26)의 출구에 설치된 분배기(29)를 이용하여 흡수액의 일부를 관로(30)로부터 킬른(26)의 입구로 되돌려보냄으로써 킬른(26) 내부에서의 흡수액의 체류시간을 조정하는 것도 가능하다.

또한, 중화장치(23)를 탈황탑의 외부로 설치하는 대신에, 제13도에 나타난 순환탱크(6) 하부에 레이크(27)를 설치한 경우는 순환탱크(6) 내부에 석회석입자(도시하지 않음)를 넣고, 레이크(27)의 교반 속도에 의해서 탈황탑출구 SO_2 농도를 제어하는 것도 가능하다. 제13도에는 석회석과 석고의 분리장치(31)를 탈황탑의 외부에 설치한 예를 나타내고 있다.

[실시예 3]

상기 실시예 2에서는 중화장치(23)를 탈황탑의 외부에 설치하고 있으나, 제14도에 나타난 바와 같이, 순환탱크(6) 하부에 석회석(D)을 충전하여 순환탱크(6)로부터 꺼낸 흡수액을 석회석(D)층(19)에서 중화하여 분리장치(31)에 공급하는 것도 가능하다. 산화된 흡수액은 석회석(D) 층(19)에서 중화되고, 흡수액은 분리장치(31)로 보내어지고, 여기에서 석고와 석회석이 분리되고, 석회석 함유율이 낮은 흡수액은 탈수기(13)로 보내어지고, 석고(C)는 탈수·회수된다. 석회석 함유율이 높은 흡수액은 다시 탈본체(1)의 스프레이 노즐(4)로 보내어지고, SO_2 를 선택적으로 흡수한다.

이와 같은 구조로 하여도 석회석표면에 스케일링하는 석고입자를 제거하도록 하는 것이 바람직하다.

또한, 제 14 도의 장치에서 순환탱크(6)에 흡입하는 공기(B)의 양을 배기가스(A) 중 SO_2 의 10~100배로 변화시키고, 그 때의 분리장치(31)의 용존산소농도를 용존산소계(33)를 이용하여 측정하면서 탈황성능을 조사하였다. 제 15 도에 용존산소농도와 탈황율의 관계를 나타내는데, 용존산소농도가 1ppm 이하가 되면 탈황율이 저하하였다. 이것은, 순환탱크(6)에 흡입하는 공기량이 적으면 산화반응($\text{H}_2\text{SO}_3 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$)에 의해서 H_2SO_3 가 완전하게는 산화되지 않고 액체 속에 남기 때문에, 흡수반응($\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_3$)이 늦어지기 때문이라고 추정된다. 그래서, 흡수액 중의 용존산소를 측정하고, 그 값이 1ppm 이상이 되도록 산화용 공기량을 제어하는 것이 바람직하다.

또한, 본 실시예에서는 분리장치(31) 내에서 흡수액의 용존산소농도를 측정하고 있는데, 중화장치(23) 내부 등의 흡수액을 산화한 후의 용존산소이면, 다른 부위에서의 용존산소를 측정하는 것도 가능하다.

또한, 석고에 요구되는 품질이 낮아도 좋은 경우 또는 흡수액 중 석회석입자의 농도가 낮은 경우는 분리장치(31)를 생략하는 것도 가능하고, 또 중화장치(23)와 분리장치(31)를 합체시켜서 1개의 장치로 양쪽의 기능을 가지게 하는 것도 가능하다. 분리장치(31)는 시크너나 원심탈수기 등 석고입자와 물을 분리할 수 있는 것이면 어느 것이든 상관없다.

다음으로, 배기가스의 흐름방향과 배기가스와 흡수액의 접촉방식에 각각 특징을 가지는 실시예 4~실시예 6을 나타낸다.

[실시예 4]

그리드탑을 가지는 탈황장치에 본 발명을 적용한 경우의 실시예를 제16도에는 제1도에 나타난 장치를 변형한 장치를 나타내고, 배기가스 중 SO_2 의 흡수가 탈황탑 내에 설치된 그리드(34)에서 행하여지면 배기가스가 흐르는 방향이 다른 것 이외는 실시예 1의 스프레이식의 탈황탑과 탈황공정은 같은 것이다.

보일러로부터 배출되는 배기가스(A)는, 탈황탑본체(1)의 탑꼭대기에 설치된 입구덕트(2)로부터 탈황탑본체(1)로 도입되고, 탈황탑본체(1) 하부에 설치된 배기가스 출구덕트(3)로부터 배출된다. 이 사이, 탈황탑에는 흡수액 펌프(5)로부터 보내어지는 흡수액이 여러개의 스프레이 노즐(4) 또는 그 스프레이 노즐(4) 배관의 적절한 장소에 설치된 개구부(도시하지 않음)로부터 그리드(34)의 정상부에 낙하하고, 그리드(34)에서의 흡수액과 배기가스(A)의 기액접촉이 행하여진다. 이 때 흡수액은 배기가스(A) 중 SO₂를 선택적으로 흡수하고, 아황산을 생성한다.

아황산을 생성한 흡수액방울이 순환탱크(6)에 모여서, 석회석층(19)에서 흡수액 중의 황산이 석회석에 의해서 중화되고, 석고가 생성하는 공정은 실시예 1과 같다.

[실시예 5]

본 발명을 흡수액 중에 배관을 통해서 배기가스를 흡입하는 제트 버블링방식의 탈황장치에 적용한 경우의 실시예를 제17도에 나타낸다. 여기에서, 제1도와 동일기능을 가지는 부재는 동일번호를 붙이고, 그 설명을 생략한다.

보일러로부터 배출되는 배기가스(A)는, 입구덕트(2)로부터 탈황탑본체(1)에 도입되고, 출구덕트(3)로부터 배출된다. 이 사이, 배기가스(A)는 입구덕트(2)에 접속한 배기가스 흡입관(35)으로부터 탈황탑본체(1) 하부에 설치된 흡수액을 저장하는 탱크(37) 내의 흡수액 중에 흡입되고, 거기에서 흡수액과 배기가스(A)의 기액접촉이 행하여진다.

이 때 탱크(37) 내의 흡수액은 배기가스(A) 중 SO₂를 선택적으로 흡수하고, 아황산을 생성한다. 교반기(38)에 의해서 교반되면서, 탱크(37) 내의 흡수액에 흡입장치(8)로부터 흡입되는 산화용 공기에 의해서 아황산은 산화되어서 황산이 되고, 황산은 탱크(37) 내에 존재하는 석회석층(19)에 의해서 중화되어서, 석고가 생성한다. 탱크(37) 내에서는 교반기(38)에 의해서 석회석(D)이 교반된다. 탱크(37) 내의 흡수액의 일부는 탱크(37)에 설치된 출구(20)로부터 석고누출관(11)을 경유하여 펌프(39)에 의해서 탈수기(13)에 보내어지고, 석고(C)가 회수된다. 또한, 석회석(D)은 석회석 공급관(12)으로부터 탱크(37)로 공급된다.

상기의 실시예 4 및 실시예 5에서는 각각 순환탱크(6) 및 탱크(37) 내에서 흡수액을 중화하고 있으나, 실시예 2와 마찬가지로 중화장치(23)를 탈황탑외부에 설치하는 것도 가능하다. 예를 들면, 실시예 5의 경우는 제 33 도와 같이 그 중화장치에서 흡수액의 일부를 탱크(37)로부터 누출중화한 후, 다시 탈황탑으로 되돌려 보내고 있다.

[실시예 6]

상기 실시예 1~실시예 5에서는 탈황탑 하부 또는 상부로부터 배기가스를 도입하고, 상부 또는 하부로부터 배출하는 중형구조의 탈황장치를 이용하고 있는데, 제18도에 나타낸 바와 같은 수직이 아닌 방향으로 배기가스유로를 설치한 수평형(횡형)의 배연탈황장치에도 본 발명은 유효하다. 본 장치에서는 탈황탑은 탈황탑본체(1)와 입구덕트(2)와 출구덕트(3)로 구성되고, 입구덕트(2)에 흡수액의 스프레이 노즐(4)을 설치하고, 도입 배기가스에 흡수액을 분무하여 SO₂를 흡수액 중에 흡수시키고, 이것을 탈황탑 하부에 설치한 순환탱크(6)에 낙하시켜서 산화시키는 것이다. 또한, 출구덕트(3)에는 미스트 엘리미네이터(9)를 설치하고, 비산미스트가 탈황탑 외부로 배출하지 않도록 한다.

도시하지 않은 보일러로부터 배출되는 배기가스(A)는, 입구덕트(2)로부터 탈황탑본체(1)로 도입되고, 출구덕트(3)로부터 배출된다. 이 사이, 탈황탑에는 흡수액 펌프(5)로부터 보내어지는 흡수액이 여러개의 스프레이 노즐(4)로부터 분무되고, 흡수액과 배기가스(A)의 기액접촉이 행하여진다. 이 때 흡수액은 배기가스(A)의 SO₂를 선택적으로 흡수하고, 아황산을 생성한다. 아황산을 생성한 흡수액방울은 순환탱크(6) 위에 설치된 집액판(14) 위에 떨어진다. 집액판(14) 위의 흡수액은 모여서 도입관(15)을 통해서 순환탱크(6)의 바닥부로 유도된다. 그 도중에 공기흡입장치(8)로부터 흡입된 산화용 공기(B)에 의해서 흡수액 중 아황산은 산화되어서 황산이 된다.

도입관(15) 바닥부에는 흡수액을 순환탱크(6) 내의 흡수액 중에 그 탱크(6)의 평균전체에 균일하게 상승시키는 분산관(17)이 부착되어 있다. 도입관(15)으로부터 유도된 흡수액은 분기관(16)으로 들어가고, 또한 분산관(17)을 유도된다. 분산관(17)에는 여러개의 분산구멍(도시하지 않음)이 열려져 있고, 이 분산구멍에 의해서 흡수액과 공기가 탱크(6)의 바닥부 평면전체에 균일하게 또한 심하게 분출하여 상승류를 형성한다. 순환탱크(6) 내의 흡수액 중의 유동중화 있는 석회석층(19) 내에서는 황산과 석회석의 반응에 의해서 석고가 생성한다. 그리고, 층(19)에서 중화된 흡수액 누출관(10)을 통해서 탱크(6)에 의해서 스프레이 노즐(4)로 보내어진다. 또한, 중화후의 흡수액의 일부는 탈수기(13)로 보내어지고, 석고(C)가 탈수·회수된다.

또한, 본 발명의 횡형흡수탑은 제18도에 나타낸 바와 같이 흡수탑 내의 가스유로가 수평방향을 향한 것에 한정되지 않고, 다소 경사진 수직방향이 아닌 방향으로 배기가스유로가 설치된 횡형흡수탑도 포함된다.

[실시예 7]

본 실시예는 제9도에 나타낸 실시예 2의 다음 문제점을 개량한 것이다.

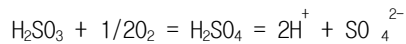
즉, 제9도의 중화장치(23) 내부에서는 흡수액이 석회석(D)에 의해서 중화되나, 석회석 입자표면에 석고입자가 부착하면 석회석(D)에 의한 중화의 속도가 저하하기 때문에, 중화장치(23) 내부에서는 석회석 입자표면에 액체에 의해서 갇히는 것이 바람직하다. 예를 들면, 습식의 킬른(26)(제12도)나 교반기(25)(제11도)를 가지는 탱크 또는 석회석을 액체로 유동시키는 방법 등과 같이 석회석을 함유하는 흡수액을 천천히 끊임없이 교반해 둘 필요가 있다. 또한, 제9도에 나타낸 공정에서는, 중화장치(23) 내부에서는 입자지름의 비교적 큰 거친 석회석(D)을 이용하여 흡수액을 중화하나, 스프레이 노즐(4)로부터 분무되는 흡수액 중 석회석(D)의 함유량은 낮다. 이때문에, 탈황장치입구에서의 SO₂농도가 높아지면 탈황탑내부

를 낮아하는 흡수액방울의 pH가 저하하고, 그 결과 탈황율이 낮아진다는 문제점이 있었다.

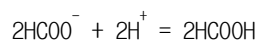
그래서 본 실시예에는 pH가 저하한 흡수액을 입자지름이 비교적 큰 미분화처리를 하지 않은 거친 석회석 등의 고체탈황제를 이용하여 중화하는 습식탈황에 있어서, 탈황장치입구에서의 SO₂ 농도가 높아져도, 경제적이고, 또한 높은 탈황성능을 달성하는 것이다.

제19도에 본 실시예의 장치플로우를 나타낸다. 제9도에 나타낸 장치플로우와 동일기능을 가지는 부재는 동일번호를 붙이고 있으나, 본 실시예에서는, 제 9 도에 나타낸 장치플로우에, 또 카르본산 또는 그 염(E)(본 실시예에서는 개미산을 이용한다)를 공급하는 배관(41)을 추가하고 있다.

보일러로부터 배출되는 배기가스(A)는, 입구덕트(2)로부터 탈황탑본체(1)로 도입되고, 출구덕트(3)로부터 배출된다. 이 사이, 탈황탑에는 흡수액 펌프(5)로부터 보내어지는 흡수액이 여러개의 스프레이 노즐(4)로부터 분무되고, 흡수액과 배기가스(A)의 기액접촉이 행하여진다. 이 때 흡수액은 배기가스(A) 중 SO₂를 선택적으로 흡수하고, 아황산을 생성한다(H₂O + SO₂ = H₂SO₃). 아황산을 생성한 흡수액방울은, 순환탱크(6)를 향하여 낙하한다. 순환탱크(6) 내에서는 아황산이 산화되고, 다음식에 의해서 황산을 생성한다.



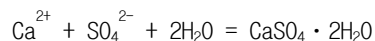
상기 반응식에 의해서, 수중의 수소이온(H⁺)농도가 일시적으로 증가(흡수액의 pH가 저하)하나, 배관(41)으로부터 개미산(E)을 공급하면 다음의 반응식에 나타낸 바와 같이, HCOO⁻와 H⁺가 결합하여 수중의 수소이온농도를 저하(pH를 증가)시킬 수 있다.



개미산을 함유하는 흡수액은 펌프(42)에 의해서 중화장치(23)로 보내어지고, 중화장치(23) 내에서 다음식으로 나타낸 바와 같이 HCOOH는 석회석(D)(CaCO₃)과 반응하여 다시 HCOO⁻가 된다.



물 속의 Ca²⁺과 SO₄²⁻농도가 포화용해도 이상이 되면 다음 반응식에 나타낸 바와 같이 석고(C)가 정석(晶析)한다.



전체의 반응은 다음 식으로 나타내고, 개미산(E)은 분해나 증발분 및 석고(C)의 부착수 중에 용해하고 있는 것 이외는 소비되지 않는다.



중화장치(23)에서 중화된 흡수액 중에는 석고가 함유되어 있으나, 석고입자의 입자지름은 10~50 μm정도이고, 중화장치(23)중의 석회석은 평균지름에서 1mm정도이므로, 양자는 용이하게 분리할 수 있다. 예를 들면, 중화장치(23)의 출구에 석회석입자로부터 가는 금망을 설치하여도 좋고, 중화장치(23) 중 흡수액의 상부로부터 액체를 누출함으로써 거친 석회석입자의 유출을 방지하는 것도 가능하다. 그러나, 중화장치(23)로부터 나오는 흡수액 중에는 석고(C)뿐만 아니라 석회석(D)을 함유하는 경우도 있으므로, 필요에 따라서 흡수액은 분리장치(31)로 보내어지고, 여기에서 석고(C)와 석회석(D)이 분리되고 석회석 함유율이 낮은 흡수액이 탈수기(13)로 보내어지고, 석고(C)가 탈수·회수된다. 석회석 함유율이 높은 흡수액은 다시 스프레이 노즐(4)로 보내어지고, SO₂를 선택적으로 흡수한다. 석회석(D)은 석회석 공급관(12)으로부터 중화장치(23)로 공급된다. 또한, 회수하는 석고(C)의 품질에 의해서는 분리장치(31)는 생략할 수 있다.

본 공정에서는 중화장치(23) 내부에서 흡수액이 석회석입자에 의해서 중화되나, 석회석 입자표면에 석고입자가 부착하면 석회석(D)에 의한 중화의 속도가 저하하기 때문에, 중화장치(23) 내부에서는 석회석 입자표면에 액체에 의해서 갱신되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 상기한 습식의 킬른(26)(제12도)과 교반기(25)(제11도)를 가지는 탱크, 또는 석회석(D)을 액체 또는 기체로 유동시키는 방법 등과 같이 석회석(D)을 함유하는 흡수액을 천천히 끊임없이 교반해 둘 필요가 있다.

제19도에 나타낸 본 실시예에 의거하는 장치를 이용하여 탈황시험을 행하였다. 단, 탈황탑입구에서의 배기가스(A) 중의 농도는 1000ppm이다. 중화장치(23) 내에는 최초로 5시간분의 배기가스(A) 중 SO₂와 같은 물의 석회석(평균지름 1mm)을 넣어 두고, 석회석 공급관(12)으로부터 물비로 배기가스 중 SO₂의 0.97 배의 석회석(D)을 공급하였다. 또한, 순환탱크(6) 흡입하는 공기(B)의 농도가 소정치가 되도록 카르본산 또는 그 염의 공급용 배관(41)으로부터 공급하였다.

제20도에 흡수액의 개미산 나트륨농도를 변화시켰을 때의 기액비(분무흡수액량과 배기가스량의 비율, 이하 L/G로 생략한다)와 탈황율의 관계를 나타낸다. 개미산 나트륨농도가 높아질수록 동일 L/G에서의 탈황율이 높아진다.

[실시예 8]

실시예 7과 같은 조건에서 탈황시험을 행하였다. 단, 중화장치(23) 내부의 석회석량에 의해서 중화장치(23)의 출구에서의 흡수액의 pH를 조정하였다. 제 21 도에 개미산 나트륨정도 및 L/G일정에서의 pH와 탈황율의 관계를 나타낸다. pH가 3.2이하에서는 개미산 나트륨의 효과가 거의 인정되지 않는다. 다른 카르본산염에 대하여도 조사하였으나, 중화장치(23) 출구에서의 흡수액의 pH가 카르본산염의 산해리지수

(pKa)보다 높아지도록 중화장치(23) 내부에서의 석회석량과 액유속 등을 조정함으로써 높은 탈황율이 얻어진다.

상기 실시예 7에서는 중화장치(23)가 탈황탑 바깥에 설치되어 있으나, 제1도, 제2도(실시예 1)에 나타난 바와 같이 탈황탑 내부에서 낙하하는 흡수액을 흡수부 하부에 있는 순환탱크(6)의 바닥부로 유도하고, 순환탱크(6)내의 석회석입자층의 바닥부로부터 상부로 흐름을 형성시키고, 석회석입자를 흡수액 중에서 유동시킴으로써 흡수액을 중화하는 것도 가능하다. 또한, 여기에서 개미산 나트륨은 흡수액 중의 농도가 소정치가 되도록, 석회석층(19)(제1도 등)의 상부의 흡수액 중에 카르본산 또는 그 염의 공급용 배관을 설치할 수 있다. 또한, 개미산 나트륨은 제1도, 제2도에 나타난 도입관(15) 내의 흡수액으로 공급하여도 좋다. 이렇게 하여, 순환탱크(6) 내의 석회석층(19)에 있어서 흡수액의 상승류를 형성시킴으로써 제11도에 나타난 교반기(25) 및 교반기(25)의 계장 등의 설치가 불필요하게 되고, 또 이것에 따른 동력도 불필요해지는 커다란 특징이 있다.

또한, 본 실시예에서는 탈황탑 하부 또는 상부로부터 배기가스를 도입하고, 상부 또는 하부로부터 배출하는 중형구조의 탈황장치를 이용하고 있으나, 제18도에 나타난 바와 같은 수직이 아닌 방향으로 배기가스유로를 설치한 횡형의 배연탈황장치에도 적용할 수 있다. 이 경우는, 개미산 나트륨은 흡수액 중 농도가 소정치가 되도록, 석회석입자층(제18도의 석회석층(19)과 동등한 것)의 상부의 흡수액 중에 카르본산 또는 그 염의 공급용 배관을 설치할 수 있다.

또한, 거친 석회석 등의 고체탈황제를 이용하므로, 고체탈황제를 분쇄할 필요가 없고, 고체탈황제 입자지름이 거치므로(평균입자지름 0.5mm이상) 석고 등의 고체생성물입자(통상 평균입자지름 20~100 μ m)와 용이하게 분리할 수 있고, 중화장치 중 고체탈황제량을 많게 할 수 있으므로 높은 탈황성능이 얻어지고, 또한 고체생성물입자에 고체탈황제가 혼합하지 않으므로 고체생성물의 품질도 향상한다. 또한, 카르본산염을 첨가함으로써 높은 탈황성능이 얻어진다. 또한, 상기 카르본산 및/또는 그 염으로서는 개미산, 초산 등의 산 및/또는 그 염을 이용할 수 있다.

[실시예 9]

본 실시예는 제1도, 제2도에 나타난 실시예1장치의 개량에 관한 것이다.

제1도에 나타난 장치 플로우에서는 석회석(D)의 미분쇄설비 및 미분쇄동력이 불필요하고, 또한 생성한 석고(C)의 품질도 높다는 특징을 가진다. 그러나, 탈황장치를 정지한 후 재기동하면, 재기동후 소정의 기간(수십분~수시간)은 탈황성능이 낮아진다는 문제가 있었다.

본 실시예의 배연탈황장치의 플로우를 제22도에 나타내고, 제1도에 나타난 장치와 동일기능을 가지는 부재는 동일번호를 붙이고, 그 설명은 생략하나, 본 실시예에서는, 또 분산관(17) 내의 흡수액의 pH를 측정하기 위한 pH계(21)를 가지고 있다. 본 실시예는, 보일러로부터의 배기가스의 공급이 정지한 후도 탈황탑 내에서 흡수액을 순환하고, 분산관(17) 내에 부착된 pH계(21)의 지시치가 5.5가 된 것을 확인하고 나서 탈황장치를 정지하는 것이다.

본 실시예에 의거하는 장치에 의해서 평균지름 2mm의 석회석을 이용하여 탈황시험을 행하였다. 단, 탈황탑입구에서의 배기가스(A) 중 SO₂농도는 1000ppm이다.

제23도 중 실선(a)에 보일러로부터의 배기가스(A)의 공급이 정지한 후도 탈황탑 내에서 흡수액을 순환하고, 분산관(17) 내에 부착된 pH계(21)의 지시치가 5.5가 된 후에 탈황장치의 운전 정지하고, 24시간후에 재기동하였을 때의 탈황율의 시간변화를 나타낸다. 재기동후도 안정된 탈황성능이 얻어지고 있다.

[비교예 3]

실시예 9와 같은 장치를 이용하여, 그 장치의 재기동후의 탈황성능을 조사하였다. 단, 본 비교예에서는 보일러로부터의 배기가스(A)의 공급이 정지한 후, 바로 탈황탑 내에서의 흡수액의 순환을 정지하였다. 24시간후에 재기동하였을 때의 탈황율의 시간변화를 제23도 중의 파선(b)으로 나타낸다. 탈황율이 낮은 상황이 재기동후, 1시간이상 계속되었다.

[실시예 10]

탈황탑입구에서의 배기가스(A) 중 SO₂농도가 3000ppm인 것 이외는, 실시예 9와 같은 장치 및 조건에서 탈황시험을 행하였다. 그 결과를 제24도 중 실선(a)에 나타낸다. 재기동후도 안정된 탈황성능이 얻어져 있는 것을 알 수 있다.

[비교예 4]

탈황탑입구에서의 배기가스(A) 중 SO₂농도가 3000ppm인 것 이외는, 비교예 3과 같은 장치 및 조건에서 탈황시험을 행하였다. 그 결과를 제24도 중 파선(b)에 나타낸다. 탈황율이 낮은 상황이 재기동후 2시간이상 계속되었다.

그 밖의 조건에서도 탈황성능을 조사하였으나, 탈황탑입구에서의 배기가스(A) 중 SO₂농도가 높을수록 종래기술에는 재기동후의 탈황성능회복에 시간이 걸리는 경향이 인정되었으나, 실시예 9, 10에서는 항상 재기동후에도 안정된 탈황성능을 얻을 수 있었다.

이와 같이, 실시예 1(제1도)에 나타난 탈황장치를 정지하면, 흡수액 중에 잔존한 H₂SO₃나 H₂SO₄가 정지중에 석회석과 반응식(3)의 중화반응 및 다음식



의 중화반응을 따라서 반응하고, 생성한 CaSO₃(아황산 칼슘)나 석고(C)가 석회석(D) 표면에 부착

하기 때문에 반응성이 나빠지고, 재기동하였을 때의 탈황능력이 저하한다고 생각된다. 재기동후 시간이 경과하면, 흡수액에 의한 석회석(D)의 유동과 석회석(D)끼리의 충돌 등에 의해서 석회석(D) 표면의 아황산 칼슘이나 석고(C)가 제거되고, 탈황능력이 회복한다고 생각된다. 이것에 대하여, 실시예 9, 실시예 10에서는, 보일러 등으로부터의 배기가스가 정지한 후도 흡수액을 순환하고, 예를 들면 흡수액이 중화되는 부위에 들어오는 흡수액(제22도에서 분산관(17) 내의 흡수액)의 pH가 소정치(통상 4.0~6.0)이상이 되도록 한 후, 탈황장치의 운전을 정지시킨다. 이 때문에, 탈황장치의 운전정지중에 있어서, 흡수액 중에 H_2SO_3 나 H_2SO_4 가 잔존하지 않기 때문에, 석회석(D) 표면에 아황산 칼슘과 석고(C)가 부착하지 않고, 재기동후 탈황능력의 저하도 발생하지 않고, 안정된 탈황능력을 얻을 수 있다.

실시예 9, 실시예 10에서는, 석회석과 석고의 입자지름의 차에 의한 침강속도의 차를 이용하여 중화부 내부에 석회석을 선택적으로 저장하고 있으나, 다른 방법, 예를 들면 체나 관성력의 차를 이용한 방법에서 석회석과 석고를 분리하는 것도 가능하다.

[실시예 11]

본 실시예를 제25도, 제26도(제25도의 석회석에 의해서 흡수액을 중화하는 부위의 확대도)에 나타낸다. 제1도에 나타난 실시예 1의 장치와 동일기능을 가지는 부재, 장치는 동일부호를 붙이고, 그 설명은 생략하나, 본 실시예에서는, 유동하고 있는 석회석층(19)의 압력손실을 측정하기 위한 압력계(43), 석회석층(19) 중에 공기 등의 기체를 흡입하기 위한 공기흡입장치(45) 및 공기흡입구멍(46)을 가진다.

배기가스 중 SO_2 를 흡수한 흡수액은 집액판(14) 위에 낙하하고, 도입관(15)을 통해서 순환탱크(6)의 바닥부로 유도된다. 그 도중에 흡수액 중 아황산은 산화되어서 황산이 된다. 도입관(15) 바닥부의 분산관(17)에 설치된 여러개의 분산구멍(18)으로부터 흡수액과 공기흡입구멍(26)으로부터의 공기가 모든 공급구멍에서 균일하게 또는 심하게 분출하여 상승류를 형성한다. 유동하고 있는 석회석층(19) 내에서는 황산과 석회석의 반응에 의해서 석고가 생성한다.

이와 같이 중화되어 pH가 회복한 흡수액은, 순환탱크(6) 상부의 출구(20)로부터 흡수액 누출관(10)을 통해서 다시 스프레이 노즐(4)로 보내어지고, SO_2 를 선택적으로 흡수한다. 압력계(43)에 의해서 여러 장소에서의 순환탱크(6) 바닥부와 상부의 압력차가 측정되고, 압력차가 소정치보다 작은 장소에서는 공기흡입장치(45)의 공기흡입구멍(46)을 통해서 공기가 흡입되고, 유동화가 나쁜 부분의 석회석층(19)의 유동이 촉진된다. 또한, 공기를 대신하여 물을 흡입하여도 좋다.

이 때, 도시하지 않으나, 각 분산관(17) 사이에 구획판을 석회석층(19)의 수직방향에 설치하고 각 분산관(17)을 서로 분리하여 석회석층(19)의 유동층의 형성이 여러개로 구획된 중화부 내에 각각 형성되는 구성으로 하면, 각각의 구획 내에서 독립하여 석회석층(19)의 유동층이 형성시킬 수 있으므로, 유동화가 나쁜 부분의 석회석층(19)의 유동화가 용이해진다.

또한 도입관(15) 내에는 흡수액의 비중을 측정하는 비중계(47)를 설치하면, 압력계(43)와 함께 유동하고 있는 석회석층(19)에서의 압력손실(P) 및 흡수액의 비중을 계측하여, 상기한 바와 같이 하기 식에 따라서, 석회석층(19)의 층높이를 검출할 수 있다.

$$P = (\text{석회석의 비중} - \text{흡수액의 비중}) \times \text{석회석층높이} \times (1 - \text{공간율})$$

본 실시예에 의거하는 장치에 의해서 평균지름 2mm의 석회석을 이용하여 탈황시험을 행하였다. 단, 탈황탑입구에서의 배기가스(A) 중 SO_2 농도는 1000ppm이다. 또한, 순환탱크(6)의 바닥부와 상부의 압력차를 측정할때의 액심의 차는 2m이고, 액심차에 의한 압력차 $0.2\text{kg}/\text{m}^2$ 을 뺀 석회석(D)의 유동에 의한 압력차가 $0.05\text{kg}/\text{m}^2$ 이하가 된 장소만 공기흡입장치(45)로부터 공기흡입구멍(46)을 통하여 석회석(D)의 유동에 의한 압력차가 $0.1\text{kg}/\text{m}^2$ 이상이 될 때까지 공기를 흡입하였다.

제27도 중 실선(a)에 일정기간 정지한 후에 탈황장치를 재기동한 경우의 탈황율의 시간변화를 나타낸다. 기동직후에는 석회석(D)의 유동상태가 석회석층(19) 전체에 걸쳐서 균일하지 않기 때문에, 탈황율이 낮아지고 있으나, 공기를 흡입하여 석회석(D)의 유동을 석회석층 전체에 걸쳐서 균일하게 (석회석층 높이가 충전체에서 거의 동일하게 된다)함으로써 탈황율이 향상하고, 그 후도 안정된 탈황능력이 얻어지고 있다. 또한, 공기를 흡입에 의해서 기동후는 석회석(D)의 유동화가 일어나고, 석회석(D)의 반응성이 높아진다. 공기의 흡입을 대신하여 물 등의 액체를 흡입구멍(46)으로부터 도입하여도 같은 효과가 얻어진다.

또한, 석회석층(19) 중에 공기 등의 기체를 흡입하는 대신에 도입관(15), 분기관(16) 또는 분산관(17) 내에 기체를 흡입하고, 흡수액과 함께 석회석층(19) 중에 기체를 공급함으로써 석회석층(19)의 높이를 석회석층 전체에 걸쳐서 거의 동일하게 하는 것도 가능하다.

[비교예 5]

실시예 11과 같은 조건에서, 제39도에 나타난 종래기술의 장치를 이용하여 기동후의 탈황성능을 조사하였다. 탈황율의 시간변화를 제27도 중 파선(b)으로 나타낸다. 탈황율이 낮고, 시간과 함께 탈황율이 저하한다. 이것은, 시간과 함께 석회석층전체에 걸쳐서, 석회석층 높이의 불균일함이 증가하였기 때문이라고 추정된다.

[실시예 12]

실시예 11과 같은 장치를 이용하여 같은 조건에서 시험을 행하였다. 단, 시험중은 연속적으로 순환탱크(6)의 바닥부전체에 걸쳐서 모조리 설치된 공기흡입구멍(46)을 통해서 공기를 흡입하였다. 공기흡입량은 배기가스량의 1vol%였다. 탈황율의 시간변화를 제27도 중 일점쇄선(c)로 나타낸다. 정상이 되었을 때의 탈황율은 약 94%이고, 실시예 11의 그것보다 높아졌다. 이것은, 흡수액 중 CO_2 가 공기에 의해서 추출되고, 중화반응($H_2SO_4 + CaCO_3 + H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$)이 촉진되었기 때문이다.

[실시예 13]

상기 실시예(12)에서는 순환탱크(6) 내에서 석회석을 유동화시키는 구조이고, 또한 공기를 흡입 함으로써 석회석(D)의 충높이를 전체에 걸쳐서 거의 동일높이로 하고 있으나, 제28도에 나타난 바와 같이, 탭본체(1)와는 달리 중화장치(31)를 설치하고, 순환탱크(6)와는 연결관(10)에서 접속하고, 교반기(25)에서 중화장치(31) 내부의 석회석층(19)을 교반함과 동시에, 순환탱크(6)로부터의 흡수액을 중화장치(31)의 바닥부로부터 상부를 향하여 흐르게 함으로써, 충높이를 전체에 걸쳐서 거의 동일높이로 하고 있으나, 제 28 도에 나타난 바와 같이, 탭본체(1)와는 달리 중화장치(31)를 설치하고, 순환탱크(6)와는 연결관(10)에서 접속하고, 교반기(25)에서 중화장치(31) 내부의 석회석층(19)을 교반함과 동시에, 순환탱크(6)로부터의 흡수액을 중화장치(31)의 바닥부로부터 상부를 향하여 흐르게 함으로써, 충높이를 전체에 거의 동일높이로 하는 것도 가능하다.

[실시예 14]

본 실시예에서는 제1도에 나타난 배연탈황장치를 이용하나, 제29도의 분산관(17)이 배치되어 있는 순환탱크(6) 바닥부의 부분단면도에 나타난 바와 같이, 제2도, 제4도 등에 나타내는 분산관(17)에 아래방향을 향한 수직관(49)을 설치하고, 그 앞끝단에 분산구멍(18)이 존재하도록 하였다. 수직관(49) 하부에는 원추형상의 정류판(50)이 있고, 분산구멍(18)으로부터 분출한 흡수액을 정류판과 동시에, 수직방향으로 흡수액의 속도분포(하부쪽이 속도가 크다)를 가지게 함으로써, 분산구멍(18)으로부터 분출한 흡수액의 분출속도가 저하하여도 하부, 즉 정류판(50)이 있기 때문에 순환탱크(6)의 바닥부에 닿는 부분의 흡수액의 속도는 크므로, 석회석입자가 유동하기 쉬워진다.

본 실시예에 의거하는 장치에 의해서 평균지름 2mm의 석회석을 이용하여 탈황시험을 행하였다. 단, 탈황흡입구에서의 배기가스(A) 중 SO_2 농도는 1000ppm이다. 제30도는 정류판(50)의 순환탱크(6)의 바닥부 평면으로 이루는 각도 X와 탈황율과의 관계를 나타낸다. 탈황율로부터 하면 상기 각도 X는 30~70도가 바람직하다.

또한, 제31도에 나타난 바와 같이 분산관(17)에 윗방향을 향한 수직관(49)을 설치하고, 그 앞끝단에 분산구멍(18)을 형성하고, 수직관(49)의 상부에는 석회석입자가 분산관(17)에 들어가는 것을 방지함과 동시에 분산구멍(18)으로부터 분출하는 흡수액을 중화부에 균일하게 흐르게 하기 위한 원추형상의 정류판(51)을 제29도의 경우와는 반대방향으로 설치하는 것도 가능하다. 또한, 수직관(49)은 제32도에 나타난 바와 같은 각종의 앞끝단부의 형상을 한 것을 이용할 수 있다.

[실시예 15]

제33도에 나타난 바와 같이, 본 실시예는 중화장치(23)를 순환탱크(6)와는 별개로 설치하고, 순환탱크(6) 내의 흡수액의 일부만을 스프레이 노즐(4)로 순환공급하고, 다른 일부를 중화장치(23)로 순환공급하는 예이다. 이 경우는 중화장치(23)와 스프레이 노즐(4)로의 각각의 흡수액 순환계통로를 따로 독립하여 유지관리하는 것이 가능하다. 그 때문에, 예를 들면 한 쪽의 흡수액 순환계통이 고장난 경우에도 정상인 쪽을 잠깐동안 계속해서 운전할 수 있다. 또한, 실시예 9, 실시예 10에 설명한 바와 같은 배연탈황장치의 운전정지시에서의 중화부내부 흡수액의 pH관리가 쉬워진다. 즉, 배연탈황장치의 운전정지후도 잠시 중화장치(23)만 운전을 계속하여서, pH계(21)에 의해서 중화장치(23) 출구 흡수액의 pH가 5.5가 된 후에 탈황장치를 정지시키는 것이 용이해진다. 또한, 배연탈황장치의 기동시에는 중화장치(23)측 흡수액의 pH를 충분히 높인 후에 스프레이 노즐(4)에 흡수액을 순환시키는 계통의 운전을 시작하는 것도 가능하게 된다.

또한, 도시하지 않으나, 탈수기(13)에 유입하기 직전의 흡수액 유로부터 사이클론을 통해서 중화장치(23)에 흡수액이 순환하는 배관을 접촉해 두면, 입자지름이 큰 석회석(D)을 중화장치(23)에 회수할 수 있고, 입자지름이 큰 석회석(D)이 탈수기(13) 측으로 유출하지 않는다.

[실시예 16]

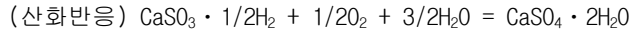
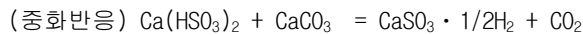
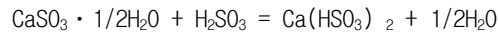
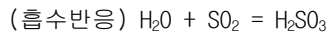
제34도에 본 실의 탈황공정의 플로우를 나타낸다. 본 실시예에서는 흡수액의 스프레이 노즐(4)로의 순환라인(10)과는 달리 순환탱크(6) 하부와 순환라인(53)을 접속하는 바이패스라인(54)이 설치되어 있다. 이 바이패스라인(54)은 탈황장치를 기동할 때에 석회석층(19)을 유동시키기 위해서 이용하므로, 펌프(55)로부터 스프레이 노즐(4)을 거치지 않고 직접 순환탱크(6) 하부에 흡수액을 보낸다. 탈황장치의 운전정지중에 석회석층(19)이 수압에 의해서 단단해지기 때문에, 탈황장치를 기동할 때에 석회석층(19)을 유동시키는 데에는 높은 압력을 필요로 한다. 바이패스라인(54)을 설치함으로써 흡수액을 스프레이 노즐(4)로 보내기 위한 압력손실이 없어지기 때문에, 기동시 석회석(D)의 유동이 용이해진다. 한 번 유동하면, 흡수액의 순환라인을 바이패스라인(54)으로부터 순환라인(53)으로 전환하고, 예를 들면 실시예 1과 같이 조작하면 좋다. 또한, 본 실시예에서는 흡수액 중 석회석(D)을 분리장치(31)로 분리하고, 석회석(D)이 분리제거된 흡수액을 탈수기(13)로 탈수하여, 석고(C)를 회수하고 있다.

[실시예 17]

본 발명은 제35도에 나타난 산화탑바깥에 두는 방식의 배연탈황장치에도 적용가능하다. 산화탑바깥에 두는 방식의 배연탈황장치는, 배기가스의 냉각·먼지제거를 행하는 냉각탑(도시하지 않음), 흡수액을 분무하여 배기가스 중 SO_2 와 반응시키는 탈황탑본체(1), 탈황탑본체(1)로 생성한 아황산 칼슘을 산화하는 산화탑(57)의 3탑으로 구성된다. 제35도에 나타난 산화탑바깥에 두는 방식의 배연탈황장치 내의 주요한 반응식은 하기와 같다. 또한, 제36도에는 종래기술에 의거한 산화탑바깥에 두는 방식의 배연탈황장치의 플로우시트를 나타낸다.

흡수액(주성분 : 물)이 탈황탑본체(1) 내에서 배기가스 중 SO_2 를 흡수하여 H_2SO_3 를 생성하고, 이것이 흡수액 중 아황산 칼슘($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)과 반응하여 차아황산 칼슘($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$)이 된다. 차아황산 칼슘은 중화부에서 석회석층(19)내를 통과하는 과정에서 석회석과 반응하여 아황산 칼슘을 생성한다. 이 아황

산 칼슘이 다시 스프레이 노즐(4)로 보내어지고 배기가스 중 SO_2 를 흡수하여 생성한 H_2SO_3 와 반응한다. 한편, 아황산 칼슘의 일부는 탱크(56)로 보내어지고, 거기에 황산(G)이 첨가되어 교반기(58)에 의한 교반으로 pH가 조정된 후, 산화탑(57)으로 보내어진다. 산화탑(57)에는 공기(B)가 공급되고, 하기의 반응식에 따라서 아황산이 산화되어서 석고(C)($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)가 생성된다.



또한 상기 어느 실시예에나 적용가능하나, 중화부 내의 석회석층(19)은 대량의 석회석이 충전하는 것이 가능하고, 통상 약 20시간정도의 연속운전이어도 소비되지 않을 만큼의 석회석(D)이 한번에 충전되어 있다. 따라서, 탈황장치의 운전이 정지하고 있는 야간에, 모아서 중화부에 석회석(D)을 충전하면, 낮에는 석회석(D)의 충전조작을 할 필요가 없어지고, 또한 석회석 분쇄용의 분쇄기 등의 관리유지를 야간에 할 필요가 없어진다. 특히, 탈황장치의 운전정지중에 석회석(D)을 충전하므로, 탈황탑본체(1)의 석회석 공급관(12) 내에 습윤화한 석회석(D)이 부착하는 것을 막기 위한 대책을 석회석(D)의 공급시에 행할 필요가 없어진다.

배연탈황장치에 소정의 입자지름의 석회석(D)을 공급하는데에는 원료의 석회석 원석을 분쇄기(조크러셔, 해머 크러셔, 롤크러셔 등을 이용한다.)로 분쇄하여 배연탈황장치까지 반송하여 공급하나, 석회석 원석(D')을 받아들이는 장소는 배연탈황장치의 설치장소로부터 수 km정도 떨어져 있는 것이 많다. 그래서 본 발명의 상기 각 실시예에서는 제37도, 제38도에 나타난 바와 같이, 분쇄기(61)를 석회석 원석(D')의 근방에 배치하거나, 탈황탑본체(1) 근방에 배치하는 것 중 어느 것으로 하고, 석회석 원석(D')과 탈황탑본체(1) 사이는 벨트 콘베이어로 접속하는 원료공급시스템을 채용한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

배기가스로부터 유황산화물을 제거하는 습식배연 탈황방법으로서, 유황산화물을 흡수하기 위하여 흡수영역에서 물함유흡수제와 배기가스를 접촉시킴으로써 산성 물함유 액체를 형성하며; 물함유 흡수제를 재생하도록 탈황제입자와 반응함으로써 산성 물함유 액체의 중화를 위하여, 중화영역 내에 함유된 고체탈황제의 입자의 층을 통하여 물함유 액체를 통과하며, 상기 탈황제 입자는 선택적으로 중화영역에서 층으로서 보유된 것을 특징으로 하는 중량 평균지름이 적어도 0.5mm이며, 또한 상기 접촉단계에서 사용하기 위하여 흡수영역에 재생된 물함유 흡수제의 적어도 하나의 부분을 재순환시키며, 상기 재생된 물함유 흡수제는 상기 중화영역 내에 탈황제 입자를 분리하고 남기는 것을 포함하여 구성되는 습식배연 탈황방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 산성 물함유 흡수제에서 황산 또는 그 염을 형성하기 위하여 흡수영역에서 물함유 흡수제에 유황 산화물을 용해하고 더욱이 산성 물함유 액체의 중화에 선행하여 황산 또는 그 염에 대하여 황산 또는 그 염을 산화하기 위하여 산소함유 가스와 산성 물함유 액체를 접촉시키는 것을 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 습식배연 탈황방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 중화영역 내에서 물함유 흡수제에 용해된 산소량을 검출하고; 또한 검출된 용해된 산소량에 관하여 산소함유가스의 흐름을 조절하는 것을 포함하여 구성되는 습식배연 탈황방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 카르복실산 및/또는 그 염을 물함유 흡수제에 가하는 것을 포함하여 구성되는 습식배연 탈황방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 흡수영역에 들어가는 물함유 흡수제가 카르복실산의 용해상수 pKa 보다 큰 pH를 가진 것을 특징으로 하는 습식배연 탈황방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 중화영역에서 물함유 흡수제의 속도의 흐름 및 탈황제의 양이 재생된 물함유 흡수제의 pH를 조절하도록 조절되는 것을 특징으로 하는 습식배연 탈황방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 흡수영역은 배기가스가 낮은부분으로부터 삼입되고 상부 부분으로부터 배기되거나 배기가스가 상부 부분으로부터 삼입되고 낮은 부분으로부터 배기되는 수직식 배기가스 통로이거나, 상기 흡수영역은 배기가스가 수직으로 흐르지 않는 수평식 배기가스 통로인 것을 특징으로 하는 습식배연 탈황방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 반응물의 복구를 위하여 중화영역으로부터 재생성된 물함유 흡수제의 제 2 부분

을 처리하는 것을 더욱 포함하여 구성되는 습식배연 탈황방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 고체 탈황제는 석회석인 것을 특징으로 하는 습식배연 탈황방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 고체 탈황제는 중량평균 입자가 적어도 1.0mm인 것을 특징으로 하는 습식배연 탈황방법.

청구항 11

배기가스로부터 유황산화물을 제거하는 습식배연 탈황장치로서, 상기 장치는 유황산화물을 흡수하기 위하여 흡수영역에서 몰함유흡수제와 배기가스를 접촉시킴으로써 산성 몰함유 액체를 형성하는 접촉수단과; 몰함유 흡수제를 재생하도록 탈황제입자를 산성 몰함유 액체와 접촉시키기 위하여, 중화영역 내에 탈황제의 미립자의 층을 포함하고, 상기 탈황제 입자는 중량 평균지름이 적어도 0.5mm인 중화수단과; 흡수영역에 대하여, 탈황제 입자로부터 분리된, 재생된 몰함유 흡수제의 적어도 하나의 부분을 재순환시키는 재순환수단을 포함하여 구성되는 습식배연 탈황장치.

청구항 12

제11항에 있어서, 황산 또는 그 염을 형성하기 위하여 흡수영역에서 몰함유흡수제에 유황 산화물을 용해하고 더욱이 황산 또는 그 염에 대하여 황산 또는 그 염을 산화하기 위하여 산소함유 가스와 산성 몰함유 액체를 접촉하는 산화수단을 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 습식배연 탈황장치.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 접촉수단은 배기가스와 접촉하여 몰함유 흡수제를 스프레이하기 위한 스프레이 헤드를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 습식배연 탈황장치.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 접촉수단은 그리드를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 습식배연 탈황장치.

청구항 15

제11항에 있어서, 상기 접촉수단은 배기가스를 버블링하기 위하여 상기 몰함유 흡수제의 풀로 연장하는 디파이프를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 습식배연 탈황장치.

청구항 16

제11항에 있어서, 상기 중화수단의 상부 부분에 분리수단을 포함하여 구성하고 덕트는 중화수단의 상부부분과 흡수영역 사이의 전달을 제공하는 습식배연 탈황장치.

청구항 17

제11항에 있어서, 상기 흡수영역은 배기가스가 낮은 부분으로부터 삽입되고 상부 부분으로부터 배기되는 수직식 배기가스 통로이거나, 배기가스가 상부 부분으로부터 삽입되고 낮은 부분으로부터 배기되거나 상기 흡수영역은 배기가스가 수직으로 흐르지 않는 수평식 배기가스 통로인 것을 특징으로 하는 습식배연 탈황장치.

청구항 18

제11항에 있어서, 재생된 몰함유 흡수제의 다른 부분을 처리하고 고체생산물로서 반응물을 복구하는 원심탈수기를 더욱 포함하여 구성되는 습식배연 탈황장치.

청구항 19

제11항에 있어서, 고체탈황제는 석회석인 것을 특징으로 하는 습식배연 탈황장치.

청구항 20

제11항에 있어서, 상기 탈황제입자는 중량평균입자직경이 적어도 1.0mm인 것을 특징으로 하는 습식배연 탈황장치.

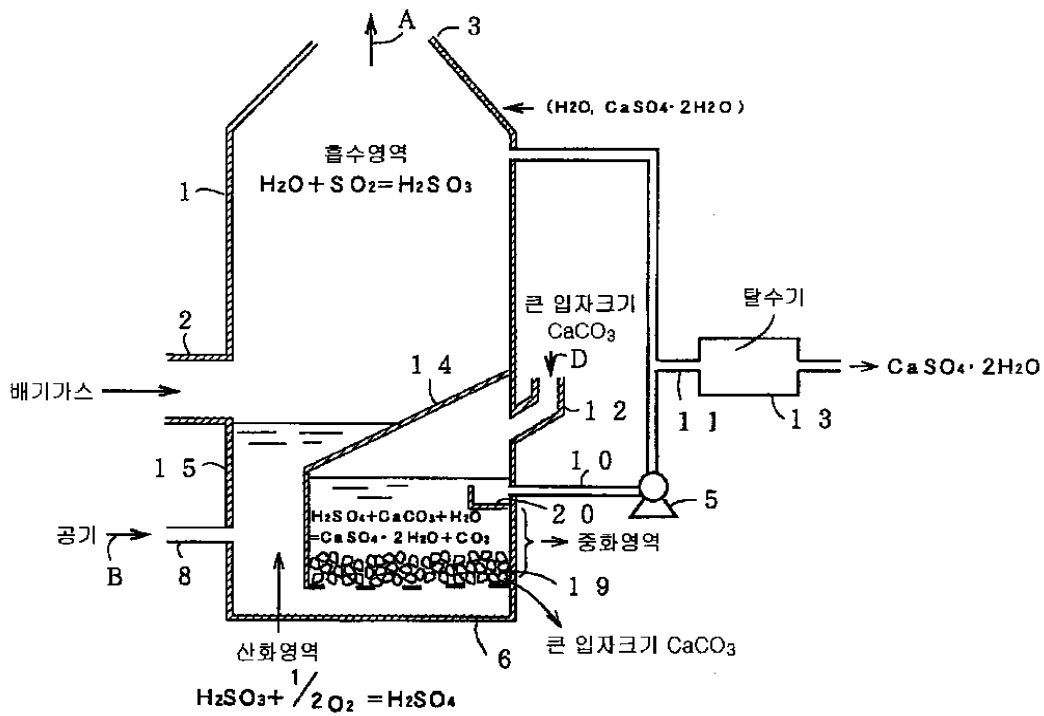
요약

보일러 등의 연소장치로부터 배출되는 배기가스와 흡수액을 접촉시킴으로써 배기가스 중의 유황 산화물을 흡수액 중에 흡수시켜서 유황산화물을 흡수한 흡수액을 중화하는 습식배연 탈황방법에 있어서, 흡수액을 중화하는 부위에 입자지름이 큰 석탄석을 선택적으로 저장하고, 유황산화물로부터 생성하는 석고나 물을 주성분으로 하는 흡수액을 그 중화부위로부터 선택적으로 배출하는 습식배연 탈황방법과 장치이다.

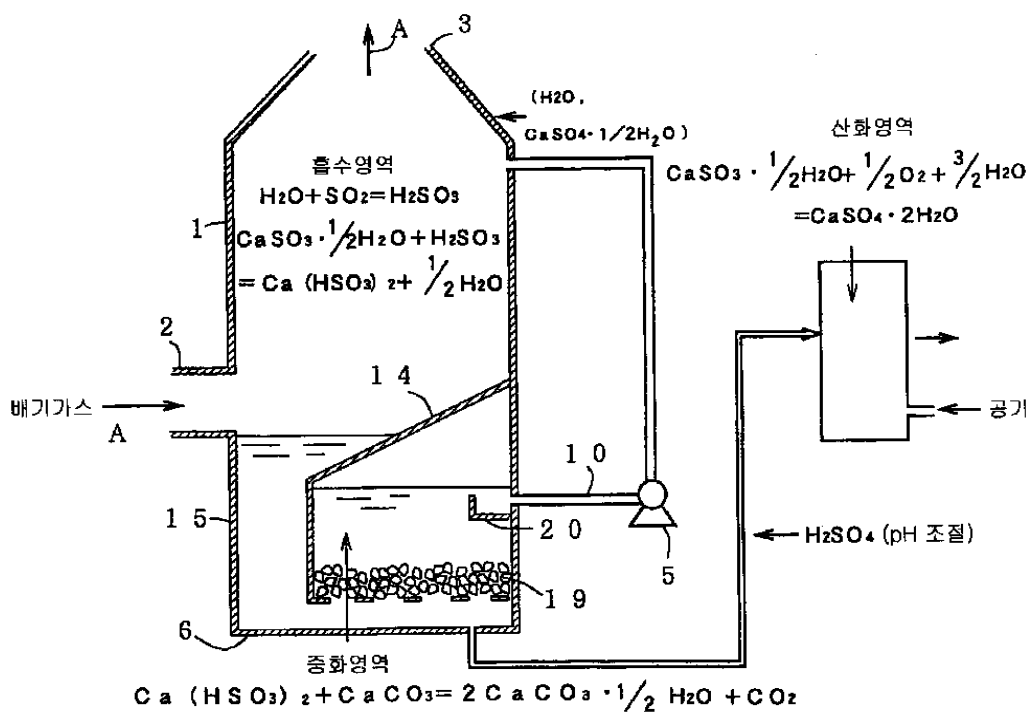
중화부위에서는 흡수액을 상승류를 형성시키거나 그 상승류와 함께 또는 이것과는 달리 공기 또는 물의 상승류를 형성시켜서 석탄석입자의 유동층을 형성함으로써, 석탄석 주위에 석고입자의 스케일링을 방지하고, 석탄석의 반응성을 유지한다.

이렇게 해서 흡수액 중에 알루미늄, 불소성분이 공존하여도 탈황성능이 거의 저하하지 않는다.

도면40



도면41



도면42

본원발명의 중화영역의 이미지

