



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월26일
(11) 등록번호 10-1205146
(24) 등록일자 2012년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/04 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
B01D 53/48 (2006.01) *B01D 53/14* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0094671
(22) 출원일자 2010년09월29일
 심사청구일자 2010년09월29일
(65) 공개번호 10-2012-0033073
(43) 공개일자 2012년04월06일
(56) 선행기술조사문헌
 KR100134862 B1*
 KR100360084 B1
 KR100290638 B1
 KR100720764 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 현대제철 주식회사
 인천광역시 동구 중봉대로 63 (송현동)
(72) 발명자
 손석규
 경기도 양주시 은현면 화합로1169번길 127
 이윤모
 서울특별시 관악구 남부순환로208길 20, 403호 (봉천동)
(74) 대리인
 한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 석회 소성 부산물을 이용한 탈황제 제조방법

(57) 요 약

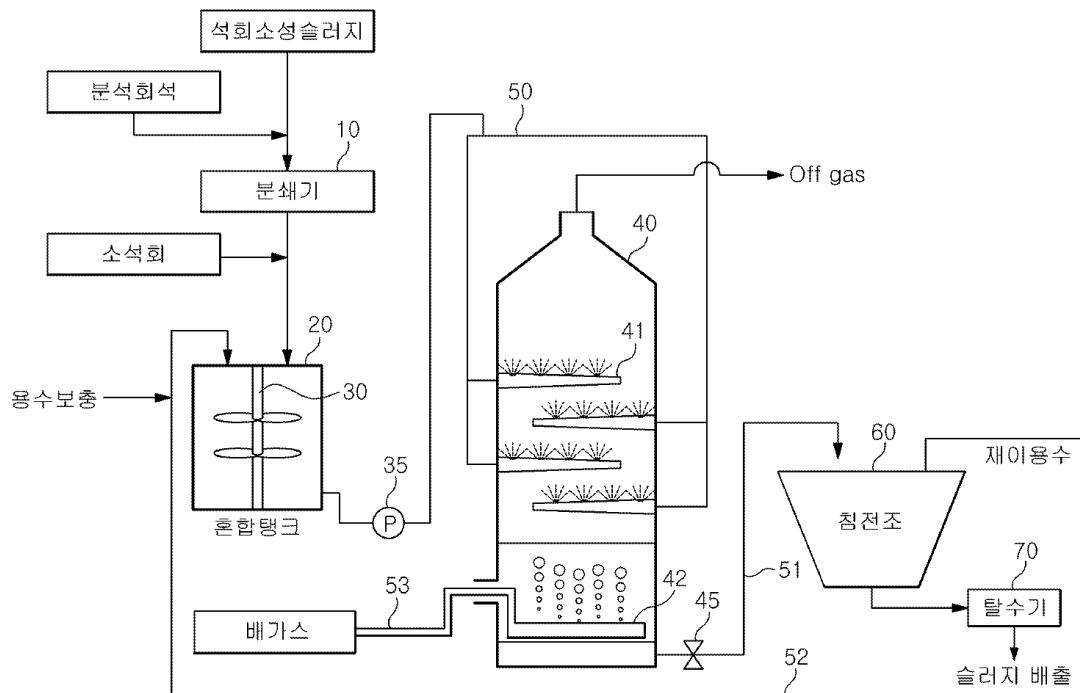
본 발명은 석회 소성 부산물을 이용한 탈황제의 제조방법에 관한 것이다.

석회소성 슬러지와 분석회석을 혼합 분쇄하고, 소석회를 혼합한 뒤, 물을 섞어 교반한다.

슬러리 형태의 탈황제가 제조되며, 상기 탈황제를 흡착탑(40) 내부로 상향 분사하여 낙하시 배가스와 접촉하여 탈황반응이 이루어지도록 되어 있다.

상기와 같이 폐기되던 석회소성 부산물을 이용하여 습식 탈황제로 사용할 수 있게 됨으로써 폐기물 배출이 감소되고, 상기 석회소성 부산물을 재사용하기 위해 건식분쇄할 필요가 없게 되므로 에너지 사용량이 절감된다.

대 표 도



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

석회소성 슬러지와 분석회석을 혼합하는 단계(S11)와,

상기 석회소성 슬러지와 분석회석의 혼합물을 분쇄하는 단계(S12)와,

상기 분쇄된 혼합물에 소석회를 혼합하는 단계(S13)와,

상기 석회소성 슬러지와 분석회석과 소석회의 혼합물에 물을 공급하는 물공급단계(S14) 및,

상기 석회소성 슬러지와 분석회석과 소석회 및 물을 섞어주는 교반단계(S15)를 포함하는 석회 소성 부산물을 이용한 탈황제 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 석회소성 슬러지와 분석회석 혼합 단계(S11)에서 상기 석회소성 슬러지중량대비 20~30%의 분석회석을 혼합하고,

상기 소석회 혼합 단계(S13)에서 상기 석회소성 슬러지 중량 대비 70~120%의 소석회를 혼합하는 것을 특징으로 하는 석회 소성 부산물을 이용한 탈황제 제조방법.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 물공급단계(S14)에서 상기 석회소성 슬러지와 분석회석 및 소석회의 혼합물 중량 대비 75~85%의 물을 공급하는 것을 특징으로 하는 석회 소성 부산물을 이용한 탈황제 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 석회 소성 부산물을 이용한 탈황제 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 제철공장에서는 제선 및 제강공정에서 사용할 생석회를 얻기 위하여 석회소성공정을 실시한다.

[0003] 석회소성공정에서는 석회석(탄산칼슘(CaCO_3))을 공기가 차단된 상태에서 가열하여 이산화탄소(CO_2)를 제거함으로써 생석회(산화칼슘(CaO))를 제조한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 폐기되던 석회 소성 부산물을 재활용할 수 있도록 상기 석회 소성 부산물을 이용한 탈황제를 제조하는 방법을 제공함에 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 석회 소성 분산물을 이용한 탈황제 제조방법은, 석회소성 슬러지와 분석회석을 혼합하는 단계와, 상기 석회소성 슬러지와 분석회석의 혼합물을 분쇄하는 단계와, 상기 분쇄된 혼합물에 소석회를 혼합하는 단계와, 상기 석회소성 슬러지와 분석회석과 소석회의 혼합물에 물을 공급하는 물공급단계 및 상기 석회소성 슬러지와 분석회석과 소석회 및 물을 섞어주는 교반단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0006] 삭제

[0007] 삭제

[0008] 삭제

[0009] 삭제

[0010] 삭제

[0011] 삭제

[0012] 삭제

[0013] 삭제

[0014] 삭제

[0015] 삭제

- [0016] 또한, 상기 석회소성 슬러지와 분석회석 혼합 단계에서 상기 석회소성 슬러지중량대비 20~30%의 분석회석을 혼합하고, 상기 소석회 혼합 단계에서 상기 석회소성 슬러지 중량 대비 70~120%의 소석회를 혼합하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 삭제
- [0018] 또한, 상기 물공급단계에서 상기 석회소성 슬러지와 분석회석 및 소석회의 혼합물 중량 대비 75~85%의 물을 공급하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 삭제
- [0020] 삭제
- [0021] 삭제
- [0022] 삭제
- [0023] 삭제
- [0024] 삭제
- [0025] 삭제
- [0026] 삭제
- [0027] 삭제

발명의 효과

- [0028] 이상 설명한 바와 같은 본 발명에 따르면,
- [0029] 석회 소성 공정에서 발생하는 부산물인 석회소성 슬러지와 분석회석 및 소석회를 이용하여 슬러리 형태의 습식 탈황제를 제조할 수 있게 된다.
- [0030] 또한, 상기 슬러리 형태의 습식 탈황제를 사용하여 흡수탑 내부에서 배가스와 접촉시킴으로써 배가스로부터 황 성분을 제거할 수 있다.
- [0031] 상기와 같이 폐기처리되던 석회소성 슬러지를 재활용할 수 있게 되므로 석회 대체제로 활용하기 위해 건조분쇄 할 필요가 없게 되며, 이에 에너지 소비가 절감되고, 폐기물 배출이 감소되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명에 따른 탈황제를 제조하기 위한 장치와, 그 탈황제를 사용하는 배가스 탈황장치의 개략 구성도, 도 2는 본 발명에 따른 탈황제 제조방법을 나타낸 블력도, 도 3은 본 발명에 따른 배가스 탈황방법을 나타낸 블력도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명을 첨부된 예시도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0034] 표 1은 본 발명에 따른 탈황제의 조성비와 입도 및 비표면적을 나타낸 것이다.

표 1

항목	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	입도	비표면적	
함량(건중량)	58~65%	1~3%	1~2%	1~2%	0.15mm 이하 75% 이상	0.075mm 이하 40% 이상	10~20 m ² /g

[0036] 상기 표 1에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 탈황제는, 건중량비로 CaO(산화칼슘) 58~65%, SiO₂ (이산화규소) 1~3%, Al₂O₃ (알루미나) 1~2%, FeO (산화철) 1~2%를 포함하고, 나머지는 물과 불순물로 이루어진다.

[0037] 상기 불순물은 C(탄소)와 MgO(산화마그네슘) 등으로 이루어진다.

[0038] 여기서, 상기 CaO가 58% 보다 적으면 탈황 효율이 과도히 저하되고, 상기 65% 보다 많으면 탈황 효율은 소폭 증가되나 함량 증가에 비해 탈황 효율의 증가율이 미미하여 효율적이지 않다.

[0039] 또한, 상기 SiO₂, Al₂O₃, FeO 의 경우에도, 1% 보다 적으면 함량이 과도하게 낮아 탈황 효과가 없고, 2%(SiO₂의 경우 3%) 보다 많으면 탈황 작용의 주요 성분인 Ca화합물의 함량이 상대적으로 감소함과 더불어 탈황제의 밀도가 증가하여 중량이 증가하므로 이후 설명할 탈황방법에서 상방으로 분사되었을 때 과도히 빠른 속도로 낙하함으로써 배가스와의 접촉시간 및 접촉빈도가 감소하여 탈황 효율이 감소되는 원인이 되므로 바람직하지 않다.

[0040] 한편, 본 발명에 따른 탈황제는 입도 0.015mm 이하의 입자를 75% 이상 포함한다.

[0041] 상기와 같이 작은 입도의 입자가 다량 포함되어 있으므로 탈황제의 비표면적이 증가하여 탈황 효율이 향상된다.

[0042] 특히, 상기 탈황제는 입도 0.075mm 이하의 입자를 40% 이상 포함한다.

[0043] 상기와 같이 매우 미세한 입자를 40% 이상이나 포함하고 있기 때문에 비표면적 증가에 의한 탈황 효율은 더욱 배가된다.

[0044] 반대로 상기 입도보다 커질 경우 탈황제의 비표면적이 감소하여 탈황 효율이 저하되므로 바람직하지 않다.

[0045] 또한, 본 발명에 따른 상기 탈황제는 비표면적이 10~20 m²/g 의 범위를 갖는데, 탈황제의 비표면적이 10 m²/g 보다 작을 경우 입도가 증가하여 탈황 효율이 떨어지고, 20 m²/g 보다 클 경우 이론적으로 탈황효율은 증가하나 석회소성 슬러지를 주재료로 하는 본 발명에 따른 탈황제는 그 보다 큰 비표면적을 갖도록 제조하는 것이 곤란하다.

[0046] 이제, 본 발명에 따른 상기 탈황제를 제조하는 탈황제 제조방법에 대해 설명한다.

[0047] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 탈황제 제조방법은, 석회소성 슬러지와 분석회석을 혼합하는 단계(S11)와, 상기 석회소성 슬러지와 분석회석의 혼합물을 분쇄하는 단계(S12)와, 상기 분쇄된 혼합물에 소석회를 혼합하는 단계(S13)와, 상기 석회소성 슬러지와 분석회석과 소석회의 혼합물에 물을 공급하는 물공급단계(S14) 및, 상기 석회소성 슬러지와 분석회석과 소석회 및 물을 섞어주는 교반단계(S15)를 포함한다.

[0048] 상기 석회소성 슬러지는 소성로내의 통기성을 확보하고 이송시 배관 막힘을 방지하기 위해 석회석(소성공정의 원료)을 미리 세척하여 미분을 제거하는 과정에서 발생하며, 부피를 줄이기 위해 필터프레스를 이용하여 털수된 형태로 배출된다.

[0049] 상기 석회소성 슬러지는 성상이 석회석과 거의 동등하므로 석회석 대체제로서 소결공정 및 제강공정에서 재활용할 수 있겠으나, 슬러지 특성상 사용을 위해서는 별도의 건조 및 분쇄 과정을 거쳐야 하므로 비용이 많이 들며,

제강공정 투입시 열손실이 크게 발생하므로 현재 거의 폐기되고 있다.

[0050] 그러나, 본 발명은 상기 석회소성 슬러지를 이용하여 습식 조건에서 사용할 수 있는 탈황제를 제조함으로써 폐기물 활용 측면에서 매우 바람직하다.

[0051] 한편, 상기 분석회석과 소석회 역시 소성공정의 부산물이다.

[0052] 상기 석회소성 슬러지와 분석회석을 혼합하는 단계(S11)에서는 탈수기(상기 필터프레스)에서 탈수되어 슬러지 케이크(cake) 상태로 배출된 석회소성 슬러지에 석회소성 슬러지와의 중량대비 20~30%의 분석회석을 추가 공급하여 혼합한다.

[0053] 상기 탈수기에 서 배출된 석회소성 슬러지는 12~16%의 함수율을 가진다.

[0054] 이어, 상기 석회소성 슬러지와 분석회석의 혼합물을 분쇄하는 단계(S12)에서는 상기 석회소성 슬러지와 분석회석의 혼합물을 분쇄기(10; 도 1참조)에 넣고 수분을 공급하면서 습식 분쇄한다.

[0055] 상기 분쇄기로는 볼밀이 이용될 수 있다.

[0056] 이어, 상기 분쇄된 혼합물에 소석회를 혼합하는 단계(S13)에서는 상기 분쇄된 혼합물을 혼합탱크(30)에 넣고 상기 석회소성 슬러지 중량 대비 70~120%의 소석회를 추가한다.

[0057] 이어, 상기 석회소성 슬러지와 분석회석과 소석회의 혼합물에 물을 공급하는 물공급단계(S14)에서는 상기 혼합탱크(20)에 담겨진 혼합물의 중량 대비 75~85%의 물을 공급한다.

[0058] 이어, 상기 석회소성 슬러지와 분석회석과 소석회 및 물을 섞어주는 교반단계(S15)에서는 상기 혼합탱크(20)내에 담겨진 석회소성 슬러지와 분석회석과 소석회 및 물을 교반하여 슬러리 상태로 만든다.

[0059] 상기 교반을 위해 상기 혼합탱크(20)에는 교반기(30)가 구비된다.

[0060] 이상 설명한 바와 같은 제조방법에 의해 수분함량 75~85%인 슬러리 상태의 탈황제가 제조된다.

[0061] 상기 슬러리 상태의 탈황제는 이후 설명하는 배가스 탈황방법에서 별도의 건조과정없이 이용된다.

[0062] 이제, 본 발명에 따른 배가스 탈황방법을 설명한다.

[0063] 도 3에 도시된 바와 같이(도 1 동시 참조), 본 발명에 따른 배가스 탈황방법은,

[0064] 탈황제 공급단계(S21)와, 배가스 도입단계(S22)와, 탈황반응단계(S23)와, 슬러리 배출단계(S24)를 포함한다.

[0065] 상기 탈황제 공급단계(S21)에서는 상기 혼합탱크(20)에서 교반된 슬러리 상태의 탈황제를 탈황제공급관(50)을 통해 흡수탑(40)에 투입하여 상방으로 분사한다.

[0066] 상기 흡수탑(40)의 내벽 상부에는 상기 탈황제공급관(50)에 연결된 다수의 분사노즐(41)이 설치되어 있으며, 상기 분사노즐(41)은 분사공이 상방으로 형성되어 있어서, 상기 슬러리 상태의 탈황제가 펌프(35)에 의해 가압 공급되면 상기 분사노즐(41)의 분사공으로부터 흡수탑(40)의 내부공간으로 상향 분사된다.

[0067] 분사된 슬러리는 미세한 물방울 내부에 탈황제 입자들이 포함되어 있는 상태로서 분사력에 의해 상승하였다가 자중에 의해 흡수탑(40) 하부로 낙하된다.

[0068] 한편, 상기 배가스 도입단계(S22)에서는 공장에서 발생된 배가스가 배가스관(53)을 타고 흡수탑(40)의 하부로 도입된다.

[0069] 상기 흡수탑(40) 내부의 배가스관(53) 단부에는 산기관(42)이 연결되어 있어, 배가스는 상기 산기관(42)을 통해 기포 형태로 배출된다. 이를 위해 상기 흡수탑(40)의 하부에는 탈황제 분사를 충분한 시간 동안 선 수행하여 낙하한 탈황제가 상기 산기관(42)을 덮을 정도로 고여 있도록 한다. 상기 산기관(42)은 흡수탑(40)이 바닥에 근접하여 설치된다.

[0070] 상기 산기관(42)에서 배출된 배가스는 흡수탑(40)의 상부로 이동하여 배출되는데, 이 과정에서 낙하하는 탈황제 입자와 접촉하여 탈황 반응에 의해 황 성분이 제거된다.

[0071] 상기 탈황제는 석회성분이 주성분이고, 석회소성 슬러지의 수처리 과정에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (수산화칼슘)이 다량 생성되므로 다음과 같은 반응을 통해 탈황이 이루어지게 된다.

[0072] $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

[0073] $\text{CaCO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{CO}_2$

[0074] $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{O}_2 + \text{CaCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] + \text{CO}_2$

[0075] 한편, 흡수탑(40) 하부에 집수된 슬러리는 상기 슬러리 배출단계(S24)에서 밸브(45)를 열어 배출관(51)을 통해 흡수탑(40) 외부로 배출한다.

[0076] 상기와 같이 본 발명에 따르면, 기존에 폐기되던 석회소성 슬러지와 또 다른 소성공정의 부산물인 분석회석과 소석회를 혼합하여 제조된 슬러리 형태의 습식 탈황제를 이용하여 제철공장 및 소각로 등에서 발생하는 배가스의 황성분을 제거할 수 있게 된다.

[0077] 한편, 본 발명은 상기 슬러리 배출단계(S26) 이후에 슬러지 침전단계(S25)와, 슬러지 탈수단계(S26) 및 탈수슬러지 배출단계(S27)를 더 포함할 수 있다.

[0078] 상기 슬러지 침전단계(S25)는 상기 슬러리 배출단계(S26)에서 배출관(51)을 통해 배출되는 슬러리를 침전조(60)로 배출하여 슬러리중에서 고형 성분인 슬러지를 침전조(60)의 하부에 침전시킨다.

[0079] 이어, 상기 슬러지 탈수단계(S26)에서는 상기 침전조(60)에 침전된 슬러지를 탈수기(90)에 공급하여 탈수한다.

[0080] 이어, 상기 탈수슬러지 배출단계(S27)에서 탈수된 슬러지를 탈수기(90)로부터 배출한다.

[0081] 상기 배출된 슬러지는 석고 대체제로서 재활용할 수 있다.

[0082] 한편, 본 발명은 상기 슬러지 침전단계(S25) 이후에 상등수 재이용단계(S28)을 수행할 수 있다.

[0083] 상기 상등수 이용단계(S28)에서는 상기 침전조(60)에서 슬러지와 분리된 상등수를 용수보충관(52)을 통해 상기 혼합탱크(20)로 재공급하여 상기 혼합탱크(20)에서 교반 전 물공급단계(S14)를 수행할 때 사용할 수 있도록 한다.

[0084] 상기 상등수에는 석회 성분이 녹아 있으므로 탈황제 교반이 보다 원활하고 용이하게 이루어진다.

부호의 설명

[0085] 10 : 분쇄기 20 : 혼합탱크

30 : 교반기 35 : 펌프

40 : 흡착탑 41 : 분사노즐

42 : 산기관 45 : 밸브

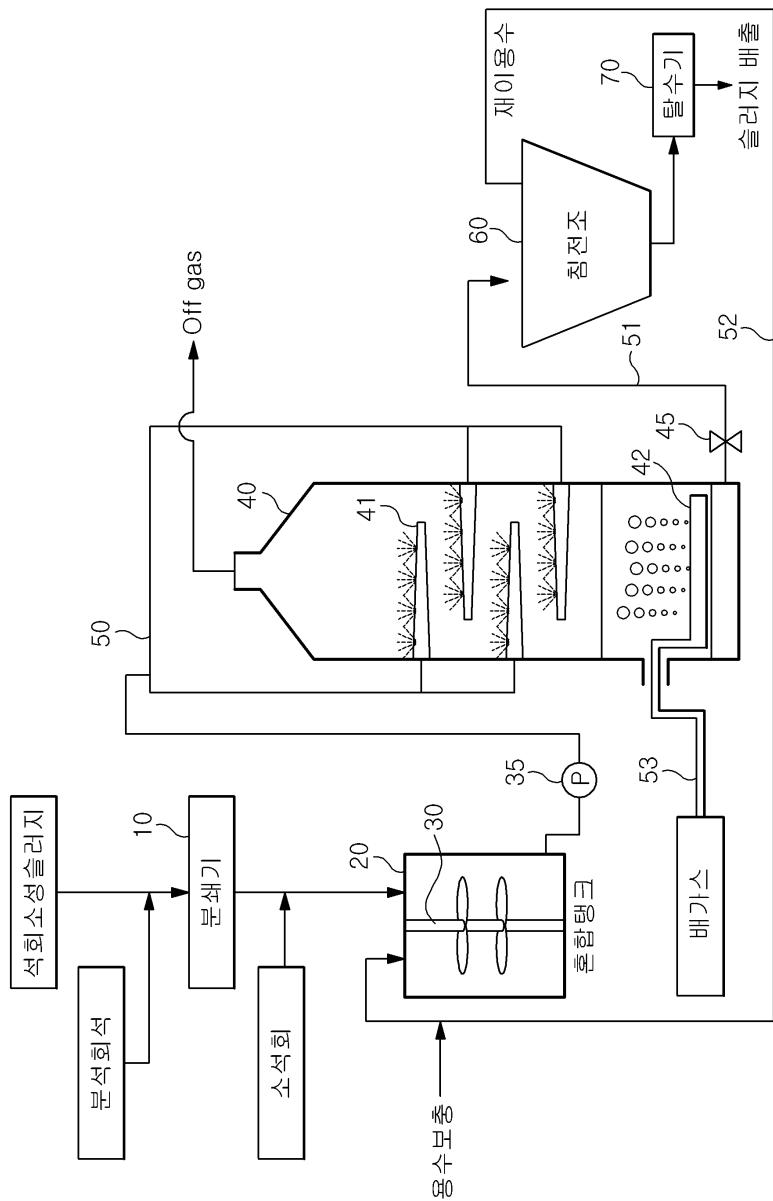
50 : 탈황제공급관 51 : 배출관

52 : 용수보충관 53 : 배가스관

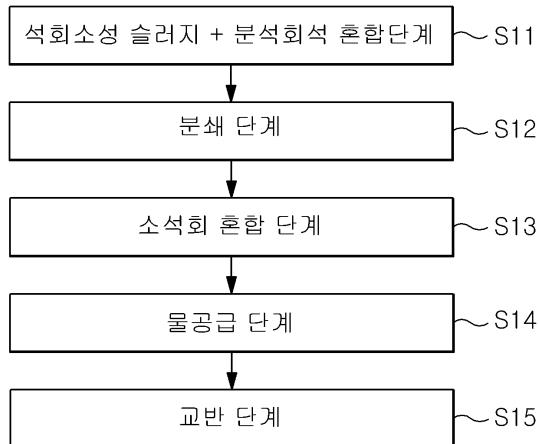
60 : 침전조 70 : 탈수기

도면

도면1



도면2



도면3

