



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월30일
(11) 등록번호 10-1813473
(24) 등록일자 2017년12월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/64 (2006.01) A62D 3/33 (2007.01)
(21) 출원번호 10-2010-7018030
(22) 출원일자(국제) 2009년02월06일
심사청구일자 2014년01월02일
(85) 번역문제출일자 2010년08월13일
(65) 공개번호 10-2010-0131982
(43) 공개일자 2010년12월16일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/051412
(87) 국제공개번호 WO 2009/101034
국제공개일자 2009년08월20일
(30) 우선권주장
61/028,242 2008년02월13일 미국(US)
61/031,730 2008년02월27일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US05877393 A*
JP2007535406 A*
US20050244319 A1
US2300965 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
사이렌차 리미티드
영국, 웨스트 요크셔 에이치디2 2에프6, 허더스필드, 메이플 그로브 11
(72) 발명자
헐리, 피터 제이.
영국, 웨스트 요크셔 에이치디2 2에프에이치, 픽스비, 허더스필드, 마플 그로브 11
(74) 대리인
박경재

전체 청구항 수 : 총 15 항

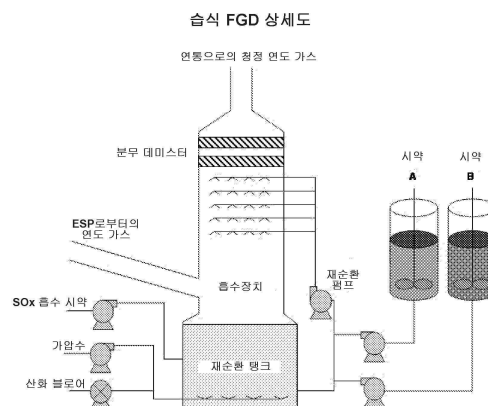
심사관 : 박영민

(54) 발명의 명칭 공기 오염 감소 방법

(57) 요약

본 발명은, 공기 오염을 조절하는 개선된 방법을 제공한다. 연소 가스를, 바람직하기는 하지만 필수적인 것은 아닌 알칼리토금속 카보네이트 FGD 시스템과 병용하여, 알칼리토금속 설파이드 및 산화환원 완충제(예: 모노 알칼리토금속 포스페이트 염)의 용액에 통과시킨다. 시약은 비용 절감을 가능하게 하고 기존 설비의 개량을 가능하게 하는 완전한 가용성 형태로 제공되며, 또한 알칼리토금속 염기 염을 포함하여 유리하게는 공정 산물의 안정성을 제공한다. 용액이 연소 연도 가스를 운반하는 도관에서의 산성 환경에서 접하는 pH 4.5 내지 6.5가 되었을 때, 시약들은 공동 침전한다.

대표도 - 도2



명세서

청구범위

청구항 1

배기 가스로부터 하나 이상의 금속을 제거하기 위한 조성물로서,

하나 이상의 수용성 알칼리토금속 폴리설파이드의 제 1 성분과,

하나 이상의 산화환원 완충제의 제 2 성분의

수용액을 포함하고,

상기 수용액은 상기 성분들의 침전을 방지하기 위해 처음에 pH 7 이상을 갖고,

상기 폴리설파이드와 완충제는 pH 6.5 이하의 용액에서 공동 침전하여 금속 및 수은 화합물과의 유리한 표면 반응을 위해 이용 가능한 표면적 및 포텐셜(potential)을 갖는 활성 고형 작용제(active solid agent)를 형성하여, 배기 가스와 접촉시, 용액의 pH는 폴리설파이드와 완충제를 공동 침전시키도록 감소되어 배기 가스로부터의 제거를 위해 배기 가스 내의 금속(들)과 반응하는데 충분한 양의 활성 고형 작용제(active solid agent)를 형성하며,

상기 폴리설파이드와 완충제는 스크러버 시스템에 분사되기 전 1분 내에 pH 7 내지 9의 수용액에서 혼합되어, 상기 스크러버 시스템에 진입되면서 산성 환경에 노출 시, 용액의 pH가 4.5 내지 6.5에 도달하고, 상기 조성물은 원위치에서 침전하여 인산칼슘-폴리설파이드 시약의 활성 에멀션 또는 마이크로-분산물을 형성하는, 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 알칼리토금속 폴리설파이드는 10을 초과하는 pH를 갖고 20 내지 35 중량%의 농도로 존재하는, 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 알칼리토금속 폴리설파이드는 25 내지 29%의 양으로 용액에 존재하는 마그네슘 또는 칼슘 폴리설파이드인, 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 조성물은 마그네슘 폴리설파이드와 칼슘 폴리설파이드의 혼합물이고, 상기 폴리설파이드는 25 내지 29%의 양으로 존재하는, 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 산화환원 완충제는 인산의 수용성 일염기성 알칼리토금속 염인, 조성물.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 산화환원 완충제는 3 내지 3.5의 pH를 갖고, 0.5 내지 5 중량%의 농도로 수용액에 존재하며, 상기 수용액의 pH는 7 내지 9인, 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 조성물은, 금속과 반응하기 전 작용제를 용액에 유지하는 것을 보조하는데 충분한 양의 계면활성제 또는 고분산제(hyperdispersant)를 더 포함하는, 조성물.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 계면활성제 또는 고분산제는, 폴리에틸렌 산화물-폴리에틸렌 블록 공중합체 또는 그 포스페이트 에스테르인, 조성물.

청구항 9

배기 가스로부터 금속을 제거하는 방법으로서,

상기 배기 gas와 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 조성물을 접촉시키는 단계를 포함하는, 배기 가스로부터 금속을 제거하는 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 가스가 pH 4.5 내지 6.5에서 공동 침전하는 폴리설파이드와 완충제를 갖는 용액의 pH를 낮추어서, 배기 가스로부터 제거하기 위해 상기 배기 가스의 금속(들)과 반응하는 작용제를 용액의 액적 형태로 형성하도록, 상기 배기 가스를 운반하는 도관 안으로 조성물을 분무하는 단계를 더 포함하는, 배기 가스로부터 금속을 제거하는 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 조성물은, 상기 도관 안으로 분무되는 종래의 연도 가스 탈황 용액에 상기 조성물을 가하여 상기 도관 안으로 도입되는, 배기 가스로부터 금속을 제거하는 방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,

하나 이상의 수용성 알칼리토금속 폴리설파이드의 제 1 용액을 제공하는 단계와,

하나 이상의 산화환원 완충제의 제 2 용액을 제공하는 단계와,

분무 직전 조성물을 형성하여 상기 배기 가스의 상기 금속(들)과 반응하는 작용제를 형성하기 위해 상기 용액을 배합하는 단계를

더 포함하는, 배기 가스로부터 금속을 제거하는 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 조성물의 pH는 4.5 내지 6.5이고, 상기 용액은 상기 배기 가스 도관에 분무되기 전 1분 내의 시점에 배합되는, 배기 가스로부터 금속을 제거하는 방법.

청구항 14

제 10항에 있어서,

하나 이상의 수용성 알칼리토금속 폴리설파이드의 제 1 용액을 제공하는 단계와,

하나 이상의 산화환원 완충제의 제 2 용액을 제공하는 단계와,

상기 도관에서 교차, 배합, 상호작용 또는 합체하여 조성물을 원위치에 형성하고 배기 가스가 pH 4.5 내지 6.5에서 공동 침전하는 폴리설파이드와 완충제를 갖는 용액의 pH를 낮추어, 배기 가스로부터 제거하기 위해 상기 배기 가스의 금속(들)과 반응하는 작용제를 용액의 액적 형태로 형성하도록, 각각의 용액을 상기 도관에 독립적으로 분무 또는 분사하는 단계를

더 포함하는, 배기 가스로부터 금속을 제거하는 방법.

청구항 15

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 조성물을 사용하는 방법으로서,

배기 가스로부터 하나 이상의 금속을 제거하도록 배기 가스를 처리하기 위해 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 조성물을 사용하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 연소 가스로부터 배출되는 공기 오염의 양을 조절하기 위한 조성물에 관한 것이고, 보다 구체적으로는 연도 가스로부터 수은을 제거하기 위한 알칼리토금속 폴리설파이드에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 연소 배기 가스로부터 수은과 기타 오염물을 제거하여 공기 오염을 줄이기 위한 조성물을 사용하는 방법과 이러한 공기 오염 감소를 이루는데 사용되는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 소각기, 발전소 및 석탄노(coal-fired furnace)로부터의 연소 가스는 통상적으로 황 산화물(SO_x), 질소 산화물(NO_x) 및 휘발성 중금속, 예를 들어 수은을 포함한다. 수은은 연소시 휘발되어 연소 배기 가스에서 대기로 보내진다.

[0003] 석탄-연소 전기 발전소는 수은 배출에 있어 단독으로는 최대 공급원이며 모든 인위적 공급원으로부터 배출되는 총 수은의 40%를 차지한다. 석탄 버너(coal-fired burner)가 10%를 차지한다. 황 함량이 높은 역청탄 및 서브-역청탄 연소 가스를 연소시키는 석탄 발전소는 통상적으로 전기집진(electrostatic precipitation: ESP) 시스템으로부터 10 내지 20 μg/Nm³의 총 수은 및 1 내지 3 μg/Nm³의 수은 원소(Hg⁰)를 포함하는 연소 가스를 배출한다. 습식 FGD 시스템에 진입시, 총 수은의 이온화되고 산화된 부분(Hg^x)은 스크러버(scrubber) SO_x 흡수 매질에 주로 용해되고 인바운드(inbound) Hg^x의 약 5%가 시스템을 통과한다. 습식 FGD 흡수 매질은 통상적으로 탄산칼슘, 탄산마그네슘 또는 이들의 혼합물 및 이들 각각의 설파이트 및 설페이트로 된 25 내지 30 중량% 고형 분산물이다.

[0004] 수은은 사람 및 환경에 대해 심각한 문제를 가지며, 그렇기 때문에 수은 오염에의 노출로부터 보호가 미국 법률 제정의 주제가 되었으며 그 결과 2005년 3월 15일에 청정 대기 수은법(Clean Air Mercury Rule)이 제정되었으며 및 EPA의 청정 공기 규정(Clean Air Interstate Rule)이 제정되었다. 수은(원자 표기 Hg)는 3가지 형태(수은 원자(Hg⁰), 산화된 수은(Hg²⁺) 및 입자-결합된 수은)로 연소 가스에 배출되는 지속적이고 생물에 축적되며 독성이 있는 금속이다. 수은은 공기로부터 침전되어 수계 또는 육지에 침착된 후, 침전물 및 토양의 상층에서 미생물의 작용에 의해 메틸수은이 형성된다. 메틸수은은 일단 형성되면 수중 유기체에 의해 취해지고 수산 식품 웹에 생물축적된다. 사람에게 의해 섭취된 메틸수은은 위장관으로부터 쉽게 흡수되고 수개의 기관계에 영향을 줄 수 있다.

[0005] 이러한 규제의 목적은, 미국에서 수은 배출의 가장 큰 잔류 공급원인 석탄 발전소(coal-fired power plant)로부터의 배출을 상당히 감소시키는 것이다. 이러한 규정이 완전히 이행되는 경우, 연당 48 ton 내지 15 ton의 수은의 실용 배출을 감소(거의 70%의 감소)시킬 것이다. 석탄 중 전형적인 수은 농도는 0.05 내지 0.25 mg/Kg이다. 주로 원소 형태인 총 수은의 전형적 배출 농도는 2 내지 6 μg/Nm³(여기서, Nm³는 비-IUPAC 용어이며, N 또는 "정상(normal)"은 0°C 및 1.013 bar의 압력으로 변환된 가스 용적을 언급한다)의 범위이다.

[0006] 다른 공정에 추가하여, 수은 배출을 조절하기 위한 이전의 시도에서는, 연도 가스 탈황(flue gas desulphurization: FGD) 스크러버에 설파이드 시약을 첨가하는 것을 이용하였다. 이들 설파이드는 알칼리금속 설파이드였다. 알칼리금속은 주기율표의 제 1족에 열거되며, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 및 프랑슘을 포함한다. 수은을 제거하기 위해 이전에 사용된 알칼리금속 설파이드 화합물은 통상적으로, 알칼리금속 폴리설파이드(MS_n)뿐만 아니라, 황화나트륨(Na₂S), 황화칼륨(K₂S) 및 사황화나트륨(Na₂S₄)이었다 [참조: 미국 특허 제 6,214,304호; Babcock Power Environmental Inc. Technical Publication, "Multi-Pollutant Emissions Control & Strategies, Coal-Fired Power Plant Mercury Control by Injecting Sodium Tetrasulfide"; Licata A, Beittel R, Ake T, ICAC Forum, Nashville, Tenn. Oct. 14-15, 2003; 미국 특허 출원 제 2006/0094920호]. 그러나, 알칼리금속/알칼리토금속 설파이드 블렌드 및 알칼리토금속 분산물도 사용되어 왔다. 일부 시도에서는 고체 표면에 수은을 결합시키기 위한 고체 지지체로서, 흡착제, 예를 들어 분말화된 활성 탄소, 실리카이트, 제올라이트, 점토 및 회분을 사용한다. 예를 들어, 미국 특허 제 4,474,896호는, 증기 형태 또는 유기 용액의 설파이드에 노출되었을 때 불용성 폴리설파이드를 형성할 수 있는 금속 양이온을 포함하도록 처리된 제올라이트의 폴리설파이드-함유 흡착제 조성물인 수은용 흡착제를 기술한다. 이들 흡착제에서, 수은 증기는 일차적으로 수은과의 반응을 위한 황-함유 화합물을 혼입할 수 있는 불균질 지지체의 구멍에 트래핑된다. 그러나, 이러한 방법들은 각각 고체상 지지체, 예를 들어 이온 교환 수지 또는 제올라이트의 사용을 수반하며, 용액에서 수은과 반응물 간의 균질상 반응을 수반하지 않는다. 이들 흡착제는 황 화합물의 개선된 분산을 제공하기 위해 지지체의 표

면적에 의존적이다. 바람직한 지지 물질은 이온-교환 특성을 가지며, 불용성 폴리설파이드를 위한 양이온으로서 전이 금속을 사용한다. 수은을 흡수하기 위해 이용 가능한 표면은 결국은 포화되므로, 처분되거나 재생되어야 한다. 이들 흡착제와 함께 이용되는 방법은 수은의 흡착을 가능하게 하기 위해 가스 또는 액체를 지지체와 접촉시키는 것을 필요로 한다. 미국 특허 제 6,719,828호는 다가 금속 설파이드를 지지하기 위한 고체 기재를 사용하는 유사한 흡착제, 및 흡착제 표면에 수은을 결합시키기 위해 설파이드 및 전이 금속을 사용하는 유사한 흡착제를 기술한다. 흡착제는 수은 증기와 불균질 상호작용을 할 연도 가스로 분사된다.

[0007] 또 다른 형태의 흡착제가 미국 특허 출원 제 2007/0092418호에 기술되며, 이 특허 출원은 금속 설파이드를 형성하는 고온 환원 공정에 의해 금속 설파이드 및 금속 설파이드로부터 수득되는 미세공성 흡착 미립자를 사용한다. 이들은 연도 가스 중의 수은과 미립자의 설파이드 사이의 상호작용을 위한 불균질 지지 기재로서 작용하는 고체상 미립자이며, 이때 수은은 벌크 연도 가스로부터 미립자의 고체 표면으로 확산되어 설파이드와 반응한다. 미국 특허 제 7,081,434호는 연도 가스로부터 불균질 상호작용을 통해 수은을 제거하기 위해 흡착 물질과 함께 플라이-애쉬(fly-ash)를 함침시키는 것을 기술한다.

[0008] 수은 이온(Hg^{2+})은 황(S^{2-})과 반응하여 설파이드 화합물(HgS)을 형성한다. 이 화합물은 용액으로부터 흑진사(metacinnabar, 블랙 화합물) 또는 진사(cinnabar, 적색 화합물)로 침전한다. 두 형태 모두 불용성이나, 흑진사가 진사보다 불안정하고, 시간이 경과됨에 따라 서서히 진사로 변화할 것이다.

[0009] 블랙 또는 베타-결정 형태인 침전된 황화수은은 안정화되지 않는다면 pH 또는 산화환원-유도된 반응에 의해 쉽게 산화됨으로써 황화수은 침전물을 수 중에서 재산화 및 재용해되기 쉽게 만들 수 있다. 이러한 반응 잔류물의 재산화는 공정이 알칼리금속염, 예를 들어 황산나트륨, 아황산나트륨 또는 염화나트륨을 포함하는 경우 상당히 증가된다. 알칼리금속 이온의 존재는 생성된 블랙 중금속 설파이드를 오로지 알칼리토금속 이온(예: 칼슘 또는 마그네슘)의 존재하에서만 제조된 중금속 설파이드보다 더 무정형이고 재산화 및/또는 재용해에 덜 안정하게 한다. 이러한 재용해는 증가된 생물이용성에 대한 잠재능을 갖는다.

[0010] 용해된 수은 이온은 연소 가스의 더스트와 함께 운반되는 미량의 철 원소 및 철(II) 산화물과 반응할 수 있다. 존재하는 Hg^{x+} 는 부분적으로 금속 수은(Hg^0)으로 환원되며, 이는 수 중 난용성이며 적당히 높은 온도에서 매우 휘발성이어서 유출되는 연도 가스와 함께 Hg^0 증기로서 배출된다. FGD 스크리버로부터의 아웃바운드 Hg^0 농도가 그 인바운드 농도를 초과하는 이러한 공정을 '수은 재-배출'이라 지칭한다.

[0011] 상기 공정의 산물 안정성 문제를 극복하기 위해, 알칼리토금속계 성분을 단독으로 혼입하는 공정을 고안하였다 [참조: 미국 특허 출원 제 2005/0244319호 및 PCT 국제 공개 WO/2008/008475]. 이러한 공정은 주요 단점을 갖는다. 사용되는 알칼리토금속계 성분의 상대적인 불용성 및 필연적인 느린 반응성 때문에, 시약 혼합물을 스크리버 시스템에 첨가하기 전 약 3 마이크론의 평균 입자 크기로 미분하는 값비싼 시약 준비를 수행해야 한다. 이는 반응 성분의 표면적이 스크리버로 들어오는 수은과 이용 가능한 수소의 가스 잔류 시간 내에 반응하도록 한다. 이러한 시약 시스템은 알칼리토금속계 시약이 결정화 및 응집되는 경향 때문에 제한된 유용성을 가지며, 그 결과 입자 크기가 수일 내에 배가 되어 투명한 상등액 아래의 밀집 케이크에 시약이 가라앉음으로써 화학적 효능을 상실하고 취급 문제를 일으킬 수 있다. 또한, 설파이드 및 포스페이트 성분의 오랜 접촉은 포스페이트에 의해 촉매되는 가속된 축진에 기인하는 설파이드 함량의 손실을 이끈다. 이러한 산화는 탄산칼슘, 아황화칼슘, 트리수퍼포스페이트의 블렌드(4:4:1 또는 3:2:1의 비율)의 20 중량% 수성 슬러리에 대한 제조 2일 내에 20% 정도일 수 있으며, 침강은 제조 수 시간 내에 60% 정도일 수 있다. 또한, 기술적 황화칼슘은 특성상 매우 부식성이어서 연마 매질의 과도한 마모 및 황화칼슘 함유 슬러리를 집결시키기 위해 사용되는 펌프의 점검 밸브에 대한 상당한 마모 및 균열을 이끈다. 이러한 물질들의 취급 어려움을 극복하기 위해서, 고가의 연마 매질 및 값비싼 장비, 예를 들어 내구력은 있으나 값비싼 세라믹 점검-밸브가 장착된 316 등급의 스테인레스 스틸 펌프가 필요하다.

[0012] 습식 FGD 시스템에 진입시, 총 수은의 이온화되고 산화된 부분(Hg^x)은 스크리버 SO_x 흡수 매질에 주로 용해되고 인바운드 Hg^x 의 약 5%가 시스템을 통과한다. 습식 FGD 흡수 매질은 통상적으로 탄산칼슘, 탄산마그네슘 또는 이들의 혼합물 및 이들 각각의 설파이드 및 설페이트의 분산물이다. 시스템을 단순 통과하는 인바운드 Hg^x 의 양을 더욱 감소시키는 것이 바람직할 것이다. 또한, 일반적으로 연소 가스로부터 수은의 제거를 위한 보다 효과적인 화학물질 및 시스템을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 본 발명은 이들 요구를 충족한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 배기 가스로부터 하나 이상의 금속과 반응하는데 충분한 양의 하나 이상의 수용성 알칼리토금속 폴리설파이드의 수용액인 제 1 성분 및 하나 이상의 산화환원 완충제인 제 2 성분을 포함하고, 용액의 pH가 초기에는 pH 7 이상이어서 상기 성분들의 침전을 방지하는, 배기 가스로부터 하나 이상의 금속을 제거하기 위한 조성물을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0014] 유리하게는, 알칼리토금속 폴리설파이드의 pH는 10을 초과하고, 20 내지 35 중량%의 농도로 존재한다. 알칼리토금속 폴리설파이드는 바람직하게는 마그네슘 폴리설파이드, 칼슘 폴리설파이드 또는 마그네슘과 칼슘 폴리설파이드의 혼합물이며, 각각의 폴리설파이드 또는 이들의 혼합물은 25 내지 29%의 양으로 존재한다.

[0015] 바람직하게는, 산화환원 완충제는 인산의 수용성 일염기성 알칼리토금속 염이며, pH가 3 내지 3.5이고, 0.5 내지 5 중량% 농도로 수용액에 존재한다. 스크러버의 산성 환경에 진입시, 조성물의 pH가 4.5 내지 6.5로 떨어져 성분들이 공동 침전됨으로써 배기 가스 중의 금속(들)과 반응하는 작용제의 미분산된 형태 또는 에멀션을 형성한다.

[0016] 알칼리토금속 폴리설파이드와 산화환원 완충 용액은 함께 혼합되어 스크러버 시스템에 진입할 수 있고, 여기서 배기 가스의 낮은 pH가 폴리설파이드 및 완충제를 공동 침전시켜 금속(들)을 제거하기 위한 반응 작용제를 형성한다. 대안적으로, 폴리설파이드 및 완충제는 독립적으로 스크러버 시스템에 공동-분사된 후, 친밀히 혼합되고, pH 4.5 내지 6.5에 도달하였을 때 공동 침전되어 스크러버 용기에 반응 작용제의 에멀션 또는 마이크로-분산물을 형성할 수 있다. 이렇게 형성된 시약 혼합물은, 스크러버액을 만나 스크러버액에 완전히 분산되기 전, 응고 및 응집될 시간이 없다. 대안적으로, 가용성의 알칼리토금속 폴리설파이드 용액 및 가용성의 산화환원 완충 용액은 pH 7 내지 9의 바람직한 pH의 수용액에서 신속히 혼합됨으로써 긴밀히 혼합되어 1분 내에 스크러버 용기로 분사되는 공동-용액을 형성하며, 스크러버에 진입되고 산성 환경에 노출시, 용액의 pH가 4.5 내지 6.5에 도달하고, 여기서 조성물은 원위치에서 침전하여 인산칼슘-폴리설파이드 시약의 활성 에멀션 또는 마이크로-분산물을 형성한다. 결정적으로, 혼합물은, 스크러버액을 만나고 완전히 분산되기 전, 응고 및 응집될 시간이 없을 것이다. 결정적으로, 스크러버에서 시약의 신속한 혼합은 반응성 시약의 마이크로-분산물 또는 에멀션을 형성할 성분들 사이에 충분히 긴밀한 접촉을 가능하게 한다. 스크러버로의 즉각적인 첨가에 의해 최대의 가능한 회석이 뒤따를 경우, 비용이 많이 드는 시약 분쇄 또는 부식성 슬러리의 펌핑 없이, 이용 가능한 수은과의 반응에 이용 가능한 최소의 가능한 입자 크기 및 최대의 가능한 표면적의 보존을 보증한다.

[0017] 본 발명의 조성물은 스크러버에 진입시 침전된 시약의 분산을 촉진하기에 충분한 양의 계면활성제 또는 고분산제를 더 포함할 수 있다. 유리한 계면활성제 및 고분산제는 폴리에틸렌 산화물-폴리에틸렌 블록 공중합체 또는 이들 블록 공중합체의 포스페이트 에스테르이다.

[0018] 또한, 본 발명은 배기 가스를 본원에 기술된 조성물과 접촉시킴을 포함하여 배기 가스로부터 금속을 제거하는 방법에 관한 것이다. 이러한 접촉은 다수의 상이한 방식으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 작용제를 포함하는 조성물의 액적이 반응 및 이로부터 제거를 위해 배기 가스에 있는 금속(들)과 접촉하도록, 조성물은 배기 가스를 운반하는 도관에 분무될 수 있다. 조성물은 하나 이상의 수용성 알칼리토금속 폴리설파이드의 제 1 용액을 제공하고; 하나 이상의 산화환원 완충제의 제 2 용액을 제공하며; 분무 전에 상기 용액들을 배합하여 조성물을 형성함으로써 제조될 수 있다. 바람직한 조성물의 pH는 7 내지 9이고, 용액은 성분들의 침전 또는 침강을 피하기 위해 배기 가스 도관에 분무되기 전 1분 내의 시간에 배합된다. 도관에 도입되고 존재하는 gas와 상호작용시, 시약 분무물은 분무 액적 내에서 실질적 혼합(pH 4.5 내지 6.5)을 달성한다.

[0019] 대안적으로, 조성물은 하나 이상의 수용성 알칼리토금속 폴리설파이드의 제 1 용액을 제공하고; 하나 이상의 산화환원 완충제의 제 2 용액을 제공하며; 용액들이 도관에서 교차, 배합, 상호작용 또는 합체하여 조성물을 원위치에 형성하고 배기 가스가 pH 4.5 내지 6.5에서 공동 침전하는 폴리설파이드와 완충제를 갖는 용액의 pH를 낮추어 용액의 액적 중에 배기 가스로부터 제거를 위한 금속(들)과 반응하는 작용제를 형성하도록, 각각의 용액을 도관에 독립적으로 분무 또는 분사함으로써 제조될 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 실시예는 배기 가스로부터 하나 이상의 금속의 제거를 위해 배기 가스를 처리하기 위한 본원

에 기술된 조성물의 용도이다.

발명의 효과

[0021] 본 발명은, 연소 배기 가스로부터 수은과 기타 오염물을 제거하여 공기 오염을 줄이기 위한 조성물과, 이러한 공기 오염 감소를 달성하는데 이용되는 방법을 제공하는 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0022] 본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 더욱 잘 이해될 것이다.

도 1은, 전형적인 석탄 발전소 배치의 개략도.

도 2는, 본 발명의 하나의 실시예에 따른 것으로서, 연소 가스로부터 수은을 제거하기 위한 습식 FGD 스크러버 시스템의 개략도.

도 3은, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 것으로서, 신속 혼합 매니폴드를 포함하는, 연소 가스로부터 수은을 제거하기 위한 건식 스크러버 시스템의 개략도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 알칼리토금속 폴리설파이드의 사용이 당해 기술 분야에서 사용되는 다른 화합물 및 흡착제보다 상당한 개선을 제공한다는 것이 밝혀졌다. 본질적으로 불용성인 고체 형태의 알칼리토금속 설파이드 및 폴리설파이드는 알칼리 금속 설파이드 및 폴리설파이드보다 훨씬 덜 악취가 난다. 또한, 금속 폴리설파이드는 상응하는 설파이드보다 덜 휘발성이고 악취가 난다. 알칼리토금속 폴리설파이드는 이들 물질들 중 가장 적은 악취성 물질이기 때문에, 작업자가 취급하기 가장 용이하다. 또한, 폴리설파이드 쇄의 입체 방해의 효과 때문에, 이들 물질은 알칼리금속 설파이드, 알칼리토금속 설파이드 및 알칼리금속/알칼리토금속 설파이드 블렌드에 의해 경험되는 바와 같은 약화성(debilitating) 분해적 산화에 덜 민감하다.

[0024] 본 발명에 사용되는 완전한 가용성의 공정 시약 성분은, 비교적 저비용으로 수득 가능한 즉시 이용 가능한 장비를 사용하면서 최소한의 불평으로 쉽게 처리, 수송, 취급 및 펌핑된다.

[0025] 본 발명은 소각장치, 발전소 및 석탄노의 연도 가스에 의해 대기로 배출되는 금속 또는 다른 공기 오염물의 양을 감소시키기 위해 연소 가스로부터 수은 및 다른 오염물을 제거하는데 사용될 수 있는 조성물에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 연소 연도 또는 배기 가스에 있는 수은 및 기타 오염물의 양을 감소시키기 위한 조성물의 용도 및 공기 오염을 감소시키기 위해 사용되는 방법에 관한 것이다. 조성물은 알칼리토금속 폴리설파이드를 포함하며, 알칼리토금속은 주기율표의 제 2족에 열거되며, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 및 라듐을 포함한다. 본 발명의 바람직한 실시예는 마그네슘 및 칼슘을 사용한다.

[0026] 폴리설파이드는 S_2 내지 S_{30} 의 범위일 수 있는 황 원자의 쇄를 포함하며, 알칼리토금속 양이온과 반응하여 금속 폴리설파이드를 형성할 것이다. 바람직한 실시예는 마그네슘 폴리설파이드(MgS_n) 및 칼슘 폴리설파이드(CaS_n) 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 알칼리토금속 폴리설파이드를 포함한다.

[0027] 이들 알칼리토금속 폴리설파이드는 수용액에서 자가 용해성이다. 알칼리토금속 폴리설파이드가 이러한 자가 용해 특성을 나타내는 농도는 용액의 pH에 의존적이며, 허용 가능한 pH 범위의 보다 낮은 값은 용해될 알칼리토금속 폴리설파이드의 농도가 감소됨에 따라 떨어진다. 따라서, 농도 및 pH는 상호관련되며, 2개의 값은 폴리설파이드가 용액에 잔류되도록 조절된다. 칼슘 폴리설파이드(CaS_n)는 수용액에서 자가 용해되도록 바람직하게는 25 내지 29 중량%의 농도를 갖고 pH 8을 초과한다. pH 8 이하의 용액은 칼슘 폴리설파이드 용액의 자가 용해성을 상실시키며 칼슘 폴리설파이드의 예멸선으로서 침전되게 한다.

[0028] 또한, 조성물은 산화환원 완충제를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 일-, 이- 또는 삼-염기성 알칼리토금속 인산염을 포함한다. 보다 바람직한 산화환원 완충제는 인산이수소칼슘($Ca(H_2PO_4)_2$)이다. 인산이수소칼슘의 수용액은 바람직하게는 농도가 2 중량%이고 pH가 3 내지 3.5이나, 2 중량% 미만의 농도를 가질 수 있다.

[0029] 또한, 조성물은 시약 분산을 촉진하고 수은 원소의 액체 상으로의 전달을 증진시키기 위한 계면활성제 또는 중합체성 고분산제를 포함할 수 있다. 바람직한 계면활성제 및 고분산제는 폴리에틸렌 산화물-폴리에틸렌 블록 공중합체 또는 이들 블록 공중합체의 포스페이트 에스테르이다. 이들 폴리에틸렌 산화물-폴리에틸렌 블록 공중합

체 또는 포스페이트 에스테르는 액체의 거동을 모방하여 비-이온의 금속성 수은을 반응 및 제거를 위해 용액 액적 중의 작용제와 접촉시키기 때문에 바람직하다. 이러한 유형의 시판되는 고분산제는 Brij 500[®] 또는 Sulphas D540[®] (Noveon Specialty Additives, Noveon Division, Lubrizol Ltd., Manchester, United Kingdom)을 포함한다. 고분산제의 바람직한 첨가 농도는 산화환원 완충제 용액 중 Solplus D540[®] 1,000부당 약 1부이나, 1,000,000부당 약 1부 내지 1,000부당 9부의 농도일 수 있다. 실제 농도는 농도 및 pH를 포함하여 용액의 전체적인 특성에 따른다.

[0030] 알칼리토금속 폴리설파이드 및 산화환원 완충제의 용액은 배합 시 pH 7 내지 9의 용액을 형성한다. 연소 가스에 노출시, 용액의 pH는 pH 4.5 내지 6.5로 떨어지고, 시약의 성분들은 공동 침전을 시작하여 활성 고체로서 작용제를 형성한다. 따라서, 활성제는 어떠한 이용 가능한 수은 화합물과도 유리한 표면 반응을 위해 최대한으로 이용 가능한 활성 표면적 및 포텐셜을 갖는 것이 바람직하다.

[0031] 수은 이외에 연소 가스에 존재하는 다른 중금속도 본 발명의 실시를 통해 회수될 수 있다는 것을 알 수 있을 것이다. 대부분의 중금속은 안정한 금속 설파이드 침전물을 형성한다. 일부 중금속은 개선체에 존재하는 포스페이트 또는 유사한 산화환원 완충제에의 노출 결과로서 후속하는 산화 및 재용해에 대해 안정화된다. 납, 셀레늄 및 다른 중금속이 물-안정한 형태로 회수될 수 있다.

[0032] 따라서, 본 발명은, 석탄 발전소로부터 발생하는 연소 가스 중의 수은 및 실제로 다른 중금속의 문제를 쉽게 수득 가능한 시약, 기술, 및 종래의 연소 가스 스크리버, 예를 들어 연도 가스 탈황(FGD) 스크리버와 함께 사용될 수 있는 장치를 사용하여 이러한 오염물을 제거하는 개선된 공정을 제공함으로써 공정 잔류물 안정성과 함께 시약 안정성 및 밀링 비용에 대한 문제를 검토한다. 본 발명은 본원에 기술된 조성물을 단독으로 또는 바람직하게는, 필수적이지는 않지만, 종래의 알칼리토금속 카보네이트 FGD 시스템과 병용하여 사용하는 것을 수반한다.

[0033] 바람직한 폴리설파이드인 칼슘 폴리설파이드(CaS_x)는 25 내지 29 중량% 용액으로 시판된다. 이는 액체이기 때문에, 고형 황화칼슘을 사용하는 선행 기술에 비해 다수의 이점을 제공할 것으로 예상된다. 이러한 물질에 대해 고체-비함유 용액을 사용하는 것이 유리하지만, 희석시, pH 7 이하의 산성 환경에서 25 내지 29 중량% 칼슘 폴리설파이드 용액은 그 유리한 자가 용해 특성을 상실하여 칼슘 폴리설파이드의 에멀션 또는 석회황으로 침전될 것이다. 이러한 석회황은 빠르게 응고, 응집 및 가라앉음으로써 임의의 이용 가능한 수은 화합물과의 유리한 표면 반응을 위한 이용 가능한 활성 표면적 및 포텐셜을 크게 감소시킨다. 또한, 알칼리토금속 포스페이트, 예를 들어 황산칼슘은 pH 4.5 이상에서 불용성이다. 그러나, 산성 포스페이트, 예를 들어 인산이수소칼슘은 알칼리 액체 폴리설파이드의 계면활성 특성 및 결정화에 대한 방해 효과 때문에 과량의 칼슘 폴리설파이드에 의해 중화되는 경우, 생성된 이염기성 인산수소칼슘은 순간적으로 과포화 용액을 형성하며 이는 통상적으로 빠르게 침전된다. 이는 금속 오염물의 최적 제거를 위해 용액이 이러한 침전 전에 사용되도록 분무 시스템을 고안하는데 이용될 수 있다.

[0034] 본 발명의 또 다른 실시예는 연소 가스 중의 금속 또는 다른 오염물 또는 공해물을 감소시키는 방법에 관한 것이다. 본 방법은 하나 이상의 가용성 알칼리토금속 폴리설파이드의 분리된 용액 및 하나 이상의 가용성 일염기성 알칼리토금속 인산염의 분리된 용액을 제공하고, 연도 가스 탈황 스크리버로 분리된 용액들을 분무하는 동안 2개의 용액을 배합하거나 혼합된 용액을 연도 가스 탈황 스크리버로 분무하기 직전에 용액들을 배합하며, 용액을 습식 또는 건식 연도 가스 탈황 스크리버에 분무하여 작용제를 포함하는 분무물의 액적이 연도 가스에 있는 오염물과 접촉되는 것을 포함한다.

[0035] 2개의 용액이 분리된 분무물로서 스크리버에 진입하면, 용액은 스크리버의 일 영역으로 분사되어 여기서 긴밀히 혼합될 수 있어야 한다. 이는 분무된 스트림이 원위치에서 교차하고 혼합되도록 분무 노즐을 배치함으로써 달성될 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명은 연소 배기 가스로부터 오염물을 제거하기 위한 하나 이상의 가용성 알칼리토금속 폴리설파이드 및 하나 이상의 가용성 일염기성 알칼리토금속 인산염을 포함하는 용액의 용도에 관한 것이다. 이 용도는 가용성 알칼리토금속 폴리설파이드 및 가용성 일염기성 알칼리토금속 인산염의 각각의 용액을 배합하고, 배합 용액을 배기 가스의 스트림으로 분무시켜, 가스를 혼합 용액에서 알칼리토금속 폴리설파이드와 일염기성 알칼리토금속 인산염의 공동 침전에 의해 생성된 응집 고체 및 분무 액적과의 접촉을 통해 금속(들) 또는 다른 오염물을 흡수하는 것을 포함한다.

[0037] 2개의 용액은 분사 노즐에 용액을 공급하는 매니폴드에서 외적으로 용액 스트림을 혼합함으로써 FGD 스크리버로

의 분사 전에 배합될 수 있다. 매니폴드는 스크러버에 진입하기 직전 2개의 용액 스트림을 잇는 단순 "T" 조인트로 이루어질 수 있다. 혼합 용액은 바람직하게는 연도 가스와의 접촉 전에 반응물이 용액으로부터 침전되는 것을 피하기 위해 1분 이내에 스크러버에 들어가야 한다. 따라서, 접합점의 바람직한 위치는 스크러버에서 10m에 있고, 용액을 전달하는 파이프의 내부 직경은 0.75 인치 또는 2cm를 초과하지 말아야 한다.

[0038] 혼합 용액은 스크러버로의 분사시 에어로졸화된다. 작용제의 소적 형성은 연도 가스 및 수은 증기와와의 접촉에 이용 가능한 표면적을 크게 증가시킨다. 수은 및 다른 금속들은 액적의 표면에서 작용제와 반응하거나 액적으로 통과되어 그 내에서 알칼리토금속 폴리설파이드 및 산화환원 완충제와 반응함으로써 안정한 황화수은을 형성할 수 있다. 고분산제의 존재는 시약과 반응하기 위해 액적의 내부로 통과되는 금속 수은의 양을 증가시킨다. 또한, 용액을 도관에 분무시켜 액적을 형성하기 전 용액에 있는 작용제의 분산을 돕는다.

[0039] 또 다른 실시예에서, 시약은 폐쇄형 FGD 시스템에 첨가 전 개방 상태에서는 서로 혼합되지 않는다. 바람직하게는, 이들은 안전 매니폴드 내에서 함께 혼합되며, 적합한 안전 시스템이 설치되어 시약 또는 임의의 유출물이 개방 상태에서 또는 FGD 또는 내장된 혼합 매니폴드로의 분사 전 어떠한 포인트에서도 혼합되지 않도록 한다. 최적 조건 하에서, 본원에서 기술되는 방법은 철 및 그 산화물을 격리시키는 시약의 능력을 통해 Hg^0 재배출 현상을 억제하기에 충분하다. 또한, FGD 내에서의 Hg^x 포착 속도는 약 95% 내지 99% 초과로 증가되며, 굴뚝으로부터의 Hg^0 배출은 습식 FGD로 들어온 수준의 40% 초과로 감소될 수 있다. 따라서, 전체적인 총 수은 배출은 0.5 내지 $1.5 \mu g / Nm^3$ 범위로 감소되어 EPA의 청정 공기 규정(Clean Air Interstate Rule)을 완전히 따를 수 있다.

[0040] 본 발명은 다양한 공정 또는 오염 조절 장비에 적용가능하다. 액체 조성물의 미세 액적을 분무 또는 분사에 의해 연도 가스 도관에 간단히 진입할 수 있고, 또한 조성물을 종래의 스크러버에 진입할 수도 있다. 공기 오염 조절을 위한 스크러버는 널리 공지되어 있다. 이러한 스크러버의 비제한적 예는 밥콕 및 윌콕(Babcock and Wilcox, McDermott International의 자회사) 및 알스트롬 코퍼레이션(Alstom Corp.)에 의해 시판되는 습식 연도 가스 탈황(FGD) 스크러버 시스템이다. 이들 스크러버는 시약을 도입하기 위한 하나 이상의 분무 레벨을 갖고 하나 이상의 분무 노즐을 포함한다.

[0041] 또한, 본 발명에 따른 연소 가스로부터 수은 및 기타 금속들의 제거는 연소 가스로부터 SO_x 및 NO_x 를 제거하기 위한 기존의 공기 오염 조절 장비 및 방법과 호환성이 있다. 또한, 본 방법은 습식 FGD 내에서 석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)의 형성 화학을 방해하지 않으며, 생성된 석고는 결코 그 화학적 특성, 물리적 외관 또는 냄새의 변화로 시판 불가능하게 되지 않는다.

[0042] 습식 FGD 스크러버에서, 산소 전달 공정은 황화칼슘($CaSO_3$)의 시판 가능한 황산칼슘($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 석고)으로의 변환에 중요하다. 부생성물의 변환은 반응식: $CaSO_3 + 1/2 O_2 + 2 H_2O = CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ 를 따른다. 이러한 공정에 대한 방해는 스크러버 내에 탄산칼슘($CaCO_3$)의 결합, SO_2 제거 용량의 감소 및 이에 따른 석고 부생성물의 품질 저하를 이끈다. 최악의 경우, 시판 가능한 석고 부생성물이 물리적으로 취급이 어려운 컴플렉스 칼슘 설파이트-설페이트 하이드레이트 및 값비싼 매립쓰레기로 처분되어야 하는 시판 불가능한 젤라틴성 폐기물로 변환된다. 중요하게도, 금속 설파이드에 의한 산소 소기는 석고 형성 공정의 장애 원인일 수 있다. 결정적으로, 칼슘 폴리설파이드는 산화에 덜 민감하여 황화칼슘 또는 사황화나트륨보다 석고 형성을 덜 불리하게 방해할 수 있다.

[0043] 이와 대조적으로, 알칼리금속염, 예를 들어 나트륨의 스크러버에 대한 진입은 스크러버 액체 내에 가용성 알칼리금속 설페이트 및 할라이드, 예를 들어 황산나트륨 및 염화나트륨을 형성할 것이다. 이들 작용제는 스크러버 액체의 순환 시 농축될 것이다. 그 결과, 알칼리금속계 시약의 첨가를 포함하는 습식 FGD 공정로부터 분리되는 석고는 가용성 알칼리금속 설페이트 및 할라이드 염으로 오염되어 벽판 제조 또는 농업 용도를 위한 물질로서 석고의 사용 및 판매 가능성을 손상시킬 것이다. 따라서, 알칼리토금속 시약의 단독 사용은 본 발명에 의해 제공되는 개선된 성능에 매우 중요하다.

[0044] 대안적으로, 2개의 용액은 공급 시스템을 사용하여 스크러버에 독립적으로 분사될 수 있다. 상이한 용액의 액적들이 서로 접촉하고 합체될 때 용액들은 배합된다. 이는 반응물들이 연도 가스에 존재하는 수은 및 다른 금속들과 반응하기 전 침전되거나 응집되어야 하는 시간을 줄이지만, 용액에 대해 2개의 독립적인 공급 시스템이 필요하기 때문에 전달 시스템에 대한 비용을 증가시키고 복잡하게 한다.

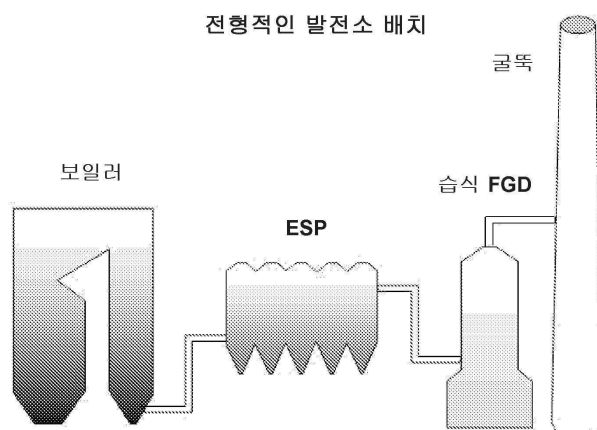
[0045] 포스페이트 성분이 다양한 방식으로 첨가될 수 있다. 독립 스트림으로 분무 또는 분사하는 것에 추가하여, FGD

에 SO₂ 흡수 슬러리를 공급하는 홀딩 탱크에 첨가될 수 있다.

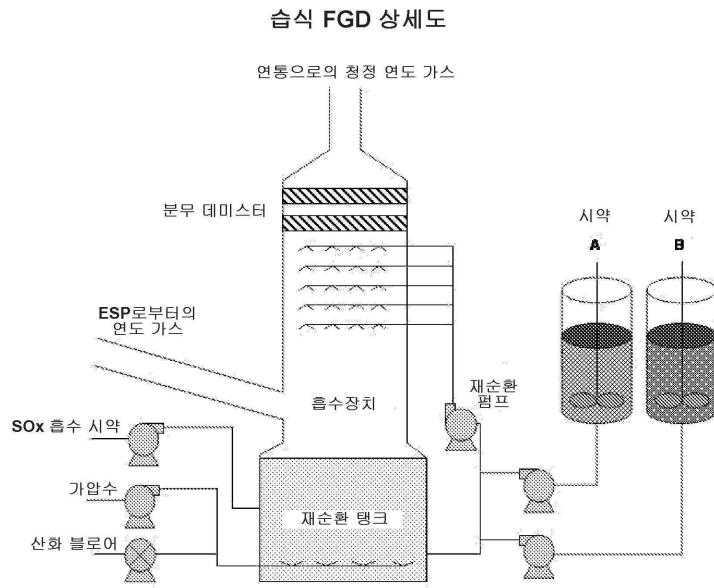
- [0046] 통상적으로, 용액 배합물의 pH는 혼합 후 4.5 내지 6.5이다. 이는 활성 고체의 침전물을 형성한다. pH를 6.5 초과 또는 4.5 미만으로 증가시키는 시도는 실제로 유용하지 않다. 스크러버의 배수 펌프 및 재순환 탱크 내의 pH는 약 10분의 용액 잔류 시간 동안 5.5 내지 6.5의 범위일 수 있다.
- [0047] 용액은 건식 또는 습식 스크러버로 분사될 수 있다. 습식 스크러버와 함께 사용되는 경우, 용액은 통상적으로 분무 노즐을 통해 분사된다. 건식 스크러버는 통상적으로 용액을 분사 및 분산시키기 위해 회전식 분무기를 사용한다.
- [0048] 본 발명의 특정 실시예에 따라, 본 방법은 시약(A)[pH 11.3 내지 11.5의 29% 칼슘 폴리설파이드(CaS_x)의 용액](BSP Cascade[®], Best Sulfur Products of Fresno, CA)를 용적형 계량 펌프를 통한 0.75 inch 가압 라인을 경유하여 스크러버 액체 재순환 펌프의 진공측에 위치한 밸브를 통해 스크러버로 펌핑하는 것을 포함한다. 마찬가지로, 시약(B)(약 pH 3 내지 3.5의 2 중량% 인산이수소칼슘 용액)는 재순환 펌프의 진공측에 위치되고 칼슘 폴리설파이드 첨가 밸브의 상부에 위치한 제 2 밸브를 통해 펌핑된다. 이상적으로, 시약(B)에 대한 첨가 포트는 시약(A)에 대한 첨가 포트로부터 수 피트 떨어지게 위치되어, 2개의 시약이 농축 상태에서 만날 가능성을 최소화하며 생성된 혼합물은 pH 4.5 내지 6.5에서 FGD에 완전히 진입한다. 대안적으로, 임의의 일-, 이- 또는 삼-염 기성 알칼리토금속 포스페이트 염 또는 인산 형태의 시약(B)의 포스페이트 성분이 FGD에 SO_x 흡수 슬러리를 공급하는 홀딩 탱크에 첨가될 수 있다. 또한, 시약(B)은 시약 분산을 촉진하고 액체상으로 수은 원소의 전달을 돕기 위해 중합체성 고분산제 또는 계면활성제성 고분산제를 포함할 수 있다.
- [0049] 알칼리토금속 폴리설파이드 용액 및 산화환원 완충제 용액은 바람직하게는 FGD 스크러버 시스템으로 1:1 중량비로, FGD 시스템으로 들어오는 연도 가스의 20,000,000scf(standard cubic feet) 당, 각각의 용액에 대해 시간당 2,200 lbs(1,000 Kg)의 속도로 펌핑된다('scf'는 15.5 °C/60 °F 및 1.000 bar에서의 가스 용적을 언급한다. 1.0 scf는 약 0.0265/NM³와 같다).
- [0050] 본 발명을 다양한 예시 및 바람직한 실시예를 참조하여 기술하였으나, 본 발명이 이로 제한되는 것은 아니다. 본 발명을 벗어나지 않으면서 다양한 변형이 이에 가해질 수 있으며, 본 발명의 범위는 단지 첨부된 특허청구범위 및 그 등가물에 의해서만 제한된다. 특허 청구항에서, 단수의 사용은 다수의 성분의 사용을 배제하는 것이 아니다. 따라서, 하나를 초과하는 알칼리토금속 폴리설파이드, 하나를 초과하는 알칼리토금속계 일염기성 인산염 등이 사용될 수 있다.

도면

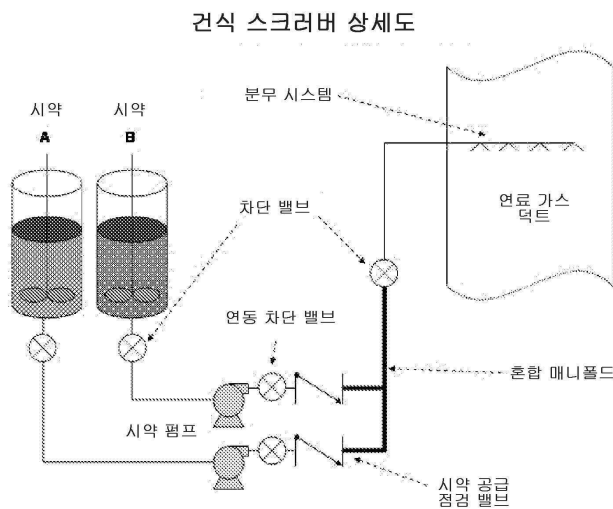
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제14항

【변경전】

제9항에 있어서,

【변경후】

제10항에 있어서,