(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월21일
(11) 등록번호 10-2012733
(24) 등록일자 2019년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/04 (2006.01) *B01D 53/48* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 53/04 (2013.01)
B01D 53/48 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0115025
(22) 출원일자 2017년09월08일
심사청구일자 2017년09월08일
(65) 공개번호 10-2018-0129589
(43) 공개일자 2018년12월05일
(30) 우선권주장
201710379460.3 2017년05월25일 중국(CN)
(56) 선행기술조사문헌
CN101524620 A*
KR1020060112217 A
WO2000041797 A1
JP11076748 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
지앙난 엔바이론멘탈 프로텍션 그룹, 인크.
케이만군도 그랜드 케이만 케이와이1-1002 피.오. 박스 10240 사우스 처치 스트리트 103 하버 플레이스 4층 하니스 피두시어리 (케이만) 리미티드
(72) 발명자
루오 징
중국 211100 난징 장닝 디스트릭트 수유안 에비뉴 29
슈 창샹
중국 211100 난징 장닝 디스트릭트 수유안 에비뉴 29
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인한성

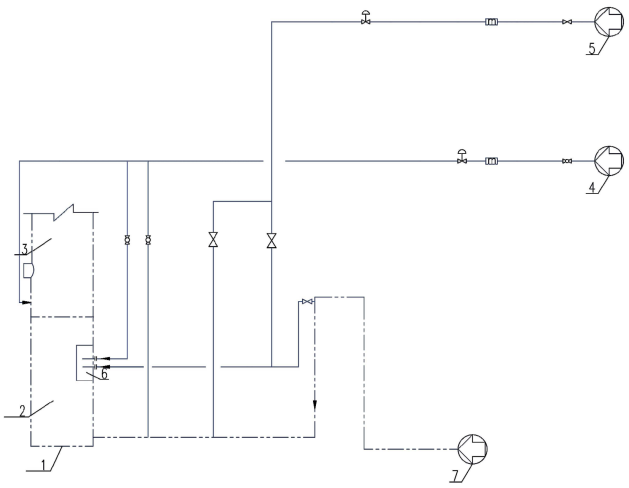
전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 김정은

(54) 발명의 명칭 **서로 다른 챔버에 암모니아 첨가를 통한 암모니아 기반의 탈황 방법 및 장치**

(57) 요 약

본 발명은 서로 다른 챔버에 암모니아 첨가를 통한 암모니아 기반의 탈황 방법에 관한 것으로서, 산화 섹션은 상호 연통되는 산화 챔버와 암모니아 혼합 챔버를 포함하고, 암모니아 흡착제가 암모니아 혼합 챔버에 첨가되는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는, 상기 방법의 흡착-산화 사이클은 산화 챔버와 2차 분사 흡착 섹션 사이의 액체 순환 및 암모니아 혼합 챔버와 1차 분사 흡착 섹션 사이의 액체 순환을 포함하고, 두 순환 사이에 적어도 산화 챔버와 암모니아 혼합 챔버간의 유체 연통을 통한 연통이 존재한다. 또한, 본 발명은 상기 방법을 구현하기위한 장치에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

슈 시앙준

중국 211100 난징 장닝 디스트릭트 수유안 에비뉴 29

루오 용잉

중국 211100 난징 장닝 디스트릭트 수유안 에비뉴 29

명 세 서

청구범위

청구항 1

서로 다른 챔버에 암모니아 첨가를 통한 암모니아 기반의 탈황 방법으로서,

산화 섹션이 상호 유체가 연통(communication)되는 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버를 포함하고, 암모니아 흡착제가 암모니아 혼합 챔버에 첨가되며,

상기 방법의 흡착-산화 사이클은 산화 챔버와 2차 분사 흡착 섹션 사이의 액체 순환 및 암모니아 혼합 챔버와 1차 분사 흡착 섹션 사이의 액체 순환을 포함하고, 두 순환 사이에 적어도 산화 챔버와 암모니아 혼합 챔버간의 유체 연통을 통한 연통이 존재하며,

처리될 이산화황 함유 가스 스트림을 제공하는 단계;

처리될 이산화황 함유 가스 스트림을 냉각-농축 섹션으로 공급하고, 냉각-농축 섹션 내 순환 세척액을 가스 스트림의 열을 이용하여 농축하면서, 냉각-농축 섹션 내 순환 세척액을 사용하여 가스 스트림을 세척 및 냉각하는 단계;

제 1 분사 흡착액과 역류 접촉(countercurrent contact)하는, 냉각-농축 섹션으로부터의 가스 스트림을 1차 분사 흡착 섹션으로 유입시키는 단계;

제 2 분사 흡착액과 역류 접촉하는, 1차 분사 흡착 섹션으로부터의 가스 스트림을 2차 분사 흡착 섹션으로 유입시키는 단계;

1차 분사 흡착 섹션의 하부로부터의 액체 스트림 및 2차 분사 흡착 섹션의 하부로부터의 액체 스트림을 환류 액체로서 각각 암모니아 혼합 챔버 및 산화 챔버로 공급하거나, 또는 상기 2개의 스트림을 결합한 후 결합된 액체 스트림을 암모니아 혼합 챔버 및 산화 챔버로 분리하여 공급하고, 산소 함유 가스를 산화 챔버로 공급하며, 암모니아 흡착제를 산화 챔버와 유체 연통하는 암모니아 혼합 챔버로 공급하는 단계;

제 2 분사 흡착액으로서 산화 챔버의 하부로부터 취출된 액체 스트림의 적어도 일부를 2차 분사 흡착 섹션으로 공급하고, 임의로, 산화 챔버의 하부로부터 취출된 액체 스트림의 적어도 일부를 후속 유닛으로 공급하여 암모니아 설페이트를 회수하는 단계;

제 1 분사 흡착액으로서 암모니아 혼합 챔버의 하부로부터 취출된 액체 스트림을 1차 분사 흡착 섹션으로 공급하는 단계; 및

액적을 제거한 후, 임의로 미립자 물질을 추가로 제거한 후, 2차 분사 흡착 섹션의 상부로부터의 가스 스트림을 배출하는 단계;

를 포함하는, 암모니아 기반의 탈황 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

- 처리될 이산화황 함유 가스가 석탄 연소(coal combustion)에서 생성되는 연도 가스 또는 유동층(fluidized-bed) 촉매 크래킹 공정에서 성성되는 연도 가스 또는 다른 산업 공정에서 생성되는 연도 가스인 것;

- 암모니아 흡착제가 액체 암모니아, 기체 암모니아, 수성 암모니아 또는 이들의 조합의 형태인 것;

- 산소 함유 가스가 산소, 공기, 산소가 풍부한(oxygen-enriched) 공기 또는 산소가 부족한(oxygen-poor) 공기인 것;

- 암모니아 흡착제를 튜뷸러 디스트리뷰터(tubular distributor), 마이크로포러스 디스트리뷰터(microporous distributor) 또는 스태틱 믹서(static mixer)를 사용하여 액체 스트림에 직접 첨가하고/하거나, 암모니아 흡착제를 먼저 산소 함유 가스와 혼합한 후, 혼합된 가스 스트림을 암모니아 혼합 챔버에 직접 첨가하는 것;

- 암모니아 혼합 챔버의 하부로부터 배출되는 순환 액체의 pH가 4.6 내지 8.0인 것;

- 산화 챔버의 하부로부터 배출되는 순환 액체의 pH가 4.0 내지 6.8인 것;

- 산화 챔버에 유입되는 환류 액체 내의 암모니아 흡착제 및 암모니아 혼합 챔버로부터 산화 챔버에 유입되는 암모니아 흡착제를 제외하고, 추가의 암모니아 흡착제가 산화 챔버에 첨가되지 않는 것;

- 암모니아 혼합 챔버에서의 산화율이 93% 내지 99.5%인 것;

- 산화 챔버에서의 산화율이 98.5% 이상인 것;

- 1차 분사 흡착 섹션 및 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 환류 액체의 총량을 기준으로, 환류 액체의 30 vol% 내지 85 vol%가 암모니아 혼합 챔버로 유입되고, 나머지 환류 액체가 산화 챔버로 유입되는 것; 및

- 산화 챔버의 하부로부터 취출된 액체 스트림이 이송되는 파이프라인과 암모니아 혼합 챔버의 하부로부터 취출된 액체 스트림이 이송되는 파이프라인 사이에 밸브-제어식(valve-controlled) 파이프라인이 제공되어, 각각 1차 분사 흡착 섹션 및 2차 분사 흡착 섹션으로 유입되는 액체 스트림의 양 및/또는 pH 값을 조절하는 것;

중 적어도 하나의 특징을 갖는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 1차 분사 흡착 섹션의 하부로부터의 액체 스트림과 2차 분사 흡착 섹션의 하부로부터의 액체 스트림이 결합되고, 여기에서, 결합된 환류 액체의 30 vol% 내지 85 vol%가 암모니아 혼합 챔버로 유입되어 암모니아 흡착제와 결합되며, 결합된 환류 액체의 나머지 부분은 산화 챔버로 유입되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

암모니아 흡착제의 적어도 일부는 마이크로포러스 디스트리뷰터를 통해 암모니아 혼합 챔버로 공급될 환류 액체 부분으로 유입되거나, 암모니아 혼합 챔버로 직접 공급되고/되거나,

암모니아 흡착제의 적어도 일부는 산소 함유 가스와 혼합된 후, 암모니아 혼합 챔버에 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법

청구항 6

제1항에 있어서, 액체 암모니아가 흡착제로 사용되고, 상기 액체 암모니아가 믹서를 통해 암모니아 혼합 챔버 내로의/내의 용액에 첨가되고/되거나, 상기 액체 암모니아가 먼저 산소-함유 가스와 혼합된 후 암모니아 혼합 챔버에 첨가되며, 여기에서, 상기 산소-함유 가스의 부피는 액체 암모니아의 기화 후 기체 암모니아의 부피의 3% 내지 10%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 암모니아 흡착제도 냉각-농축 섹션, 1차 분사 흡착 섹션 및 2차 분사 흡착 섹션 중 적어도 하나에 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 최초의 연도 가스 내 SO_2 농도가 30000 mg/Nm^3 이하이고, 총 입자 물질의 농도가 30 mg/Nm^3 이하인 조건 하에서, 청정 연도 가스에서, SO_2 농도가 35 mg/Nm^3 이하이고, 에어로졸을 포함한 총 입자 물질이 5 mg/Nm^3 이하이며, 암모니아 슬립은 3 mg/Nm^3 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

암모니아 기반의 탈황 방법을 수행하기 위한 장치로서:

상부로부터 분사된 제 1 분사액과 하부로부터 유입되는 가스 스트림을 역류 접촉시켜 접촉된 제 1 분사액 및 예비적으로 흡착된 가스 스트림을 제공하고, 접촉된 제 1 분사액을 하부로부터 취출하여 환류 액체를 제공하며, 예비적으로 흡착된 가스 스트림이 2차 분사 흡착 섹션으로 들어갈 수 있도록 배치되는, 1차 분사 흡착 섹션;

상부로부터 분사된 제 2 분사액과 1차 분사 흡착 섹션으로부터 유입되는 가스 스트림을 역류 접촉시켜 접촉된 제 2 분사액을 제공하고, 접촉된 제 2 분사액을 하부로부터 취출하여 환류 액체를 제공하도록 배치되는, 2차 분사 흡착 섹션; 및

산화 섹션;

을 포함하고, 상기 산화 섹션은:

적어도 상기 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 환류 액체의 일부 또는 상기 1차 및 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 혼합 환류 액체의 일부와 산소-함유 가스를 접촉 및 반응시키고, 2차 분사 흡착 섹션 또는 2차 및 1차 분사 흡착 섹션 양자 모두로 순환하기 위해 하부로부터 액체 상의 적어도 일부를 취출하도록 배치되는, 산화 챔버; 및

산화 챔버와 그의 상부 및/또는 측면에서 유체가 연통하고, 적어도 상기 1차 분사 흡착 섹션으로부터의 환류 액체의 일부 또는 상기 1차 및 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 혼합 환류 액체의 일부가 그 상부로부터 유입되어 암모니아 흡착제와 혼합할 수 있고, 1차 분사 흡착 섹션 또는 2차 및 1차 분사 흡착 섹션 양자 모두로 순환하기 위해 하부로부터 액체 스트림을 취출하도록 배치되는, 암모니아 혼합 챔버;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 10

제9항에 있어서, 1차 분사 흡착 섹션의 상류(upstream)에 냉각-농축 섹션을 추가로 포함하고, 상기 냉각-농축 섹션은, 냉각-농축 섹션에서 가스 스트림 내의 열을 이용하여 순환 세척액을 농축시키면서, 가스 스트림이 순환 세척액에 의해 세척 및 냉각되어 냉각된 가스 스트림을 제공하도록 처리되고, 냉각된 가스 스트림이 1차 분사 흡착 섹션으로 유입되어 가스 스트림이 제 1 분사액과 접촉될 수 있도록 배치되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서,

- 산화 섹션 내의 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버가 분리되어 제공되거나, 또는 산화 섹션 내의 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버가 탱크의 파티션(partition)에 의해 형성되거나, 또는 산화 섹션 내의 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버 양자 모두가 장치의 개별 섹션들을 수용하는 흡착 타워 내에 제공되고, 흡착 타워 하부의 파티션에 의해 형성되는 것;

- 암모니아 혼합 챔버의 부피는 하부로부터 2분 동안 취출되는 액체의 양보다 작지 않은 것;

- 산화 챔버의 하부로부터 순환 액체를 취출하는 파이프라인과 암모니아 혼합 챔버로부터 순환 액체를 취출하는 파이프라인 사이에 밸브-제어식 파이프라인이 제공되어, 각각 1차 분사 흡착 섹션 및 2차 분사 흡착 섹션으로 유입되는 순환 액체의 양 및/또는 pH 값을 조절할 수 있도록 하는 것;

중 적어도 하나의 특징을 갖는 장치.

청구항 12

제9항에 있어서, 산화 섹션 내의 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버가 탱크의 파티션에 의해 형성되거나, 또는 양자 모두 장치들의 개별 섹션을 수용하는 흡착 타워 내에 제공되고, 흡착 타워 하부의 파티션에 의해 형성되며, 여기에서, 암모니아 혼합 챔버의 단면적은 탱크 또는 흡착 타워의 단면적의 5% 내지 50%를 차지하고, 암모니아 혼합 챔버의 측면 및/또는 상부에 개구가 존재하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 암모니아 혼합 챔버는, 그 상부가 산화 챔버 내의 운전 레벨의 적어도 20㎝ 아래에 있도록 제공되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 14

제9항에 있어서, 암모니아 혼합 챔버와 산화 챔버 간에 유체 연통을 수행하도록 암모니아 혼합 챔버의 측면 및/또는 상부에 개구가 제공되고,

상기 장치가:

- 하나 이상의 홀이 암모니아 혼합 챔버의 측면상 1/3 하부에 개방되는 것;

- 하나 이상의 개구가 암모니아 혼합 챔버의 루프(roof) 상에 존재하는 것;

- 암모니아 혼합 챔버의 각 개구의 면적이 0.25 ㎡ 이하인 것;

- 암모니아 혼합 챔버의 하나 이상의 개구가 원형, 직사각형, 정사각형, 타원형 또는 육각형인 것; 및

- 암모니아 혼합 챔버의 측면 및/또는 상부의 개구가 개별 스트림의 유입구(inlet) 및 배출구(outlet)로부터 떨어져서 제공되는 것;

중 적어도 하나의 특징을 갖는 장치.

청구항 15

제9항에 있어서, 암모니아 혼합 챔버와 산화 챔버 간에 유체 연통을 수행하도록 암모니아 혼합 챔버의 적어도 측면상에 개구가 제공되고, 측면상의 개구의 수가, 개구의 총 면적이 유속 4 m/s에서 암모니아 혼합 챔버와 1차 분사 흡착 섹션 사이의 순환 펌프의 흐름에 도달하는데 필요한 단면적과 같거나 그보다 클 수 있도록 제공되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 16

제1항에 있어서,

- 암모니아 흡착제가 액체 암모니아, 기체 암모니아, 수성 암모니아 또는 이들의 조합의 형태인 것;

- 암모니아 흡착제를 튜뷸러 디스트리뷰터(tubular distributor), 마이크로포러스 디스트리뷰터(microporous distributor) 또는 스태틱 믹서(static mixer)를 사용하여 액체 스트림에 직접 첨가하고/하거나, 암모니아 흡착제를 먼저 산소 함유 가스와 혼합한 후, 혼합된 가스 스트림을 암모니아 혼합 챔버에 직접 첨가하는 것;

- 산화 챔버에 유입되는 환류 액체 내의 암모니아 흡착제 및 암모니아 혼합 챔버로부터 산화 챔버에 유입되는 암모니아 흡착제를 제외하고, 추가의 암모니아 흡착제가 산화 챔버에 첨가되지 않는 것;

- 암모니아 혼합 챔버에서의 산화율이 93% 내지 99.5%인 것;

- 산화 챔버에서의 산화율이 98.5% 이상인 것; 및

- 1차 분사 흡착 섹션 및 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 환류 액체의 총량을 기준으로, 환류 액체의 30 vol% 내지 85 vol%가 암모니아 혼합 챔버로 유입되고, 나머지 환류 액체가 산화 챔버로 유입되는 것;

중 적어도 하나의 특징을 갖는 방법.

청구항 17

제9항 또는 제10항에 있어서,

산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버가 상호 유체 연통하는 2개의 탱크에 의하여 제공되거나, 다르게는, 산화 챔버가 장치의 개별 섹션들을 수용하는 흡착 타워에 제공되고 암모니아 혼합 챔버가 흡착 타워 내 또는 흡착 타워의 바깥쪽에 제공되는, 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 서로 다른 챔버에 암모니아 첨가를 통한 암모니아 기반의 탈황 방법 및 그 장치에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 서로 다른 챔버에 암모니아 첨가를 통한 암모니아 기반의 탈황 방법 및 그 장치에 관한 것으로서, 여기에서 산화 섹션은 적어도 하나의 산화 챔버 및 적어도 하나의 암모니아 혼합 챔버를 포함하고, 암

모니아 흡착제를 암모니아 혼합 챔버에 첨가한다.

배 경 기 술

[0002] 현재, 가스로부터 이산화황을 제거하기 위한 전 세계적인 주류의 공정은 석회석 탈황 공정 및 암모니아 기반의 탈황 공정이다. 석회석 탈황 공정에서는 탈황중 많은 양의 폐수와 석고 슬래그가 생성되며, 이러한 폐수 및 폐슬래그를 처리하기 위해 많은 투자와 운영 비용이 필요하다. 또한, 석회석 탈황 공정에서 1톤의 이산화황을 제거하는 동안 약 0.7톤의 이산화탄소가 동시에 발생된다. 암모니아 기반의 탈황 공정을 이용하면, 기본적으로 폐수 또는 폐슬래그가 생성되지 않고 공급되는 암모니아 탈황기가 유용한 암모늄 설페이트 비료로 전환되므로 환경 친화적이다.

[0003] 중국 특허 CN 1283346C 및 CN 1321723C에는, 암모니아를 제거제로 사용하여 청정 가스 중 SO_2 농도가 100 mg/Nm^3 미만이 되도록 석탄 연소 연도 가스(flue gas)로부터 SO_2를 제거하는 공정이 개시되어 있다. 그러나, 청정 가스 내에 암모니아 슬립(ammonia slip)의 양이 최대 12 mg/Nm^3 가 될 수 있다. 상기 특허들에서는, 에어로졸의 형성에 대해서는 전혀 인식하고 있지 않다.

[0004] 중국 특허 CN 100428979C 에는, 탈황 타워가 멀티 섹션 구조로 설계되고, 기저부터 상부까지 연속적으로 산화 섹션, 결정화 섹션, 냉각 흡수 섹션 , 메인 흡수 섹션 및 탈수-디미스트(dehydration-demisting) 섹션을 포함하는, 타워 내부의 결정화에 의한 암모니아 기반의 탈황 공정 및 그의 장치가 개시되어 있다. 이 공정에서, 결정화에 연도 가스의 증발력이 사용되어 작동 에너지 소비를 감소시키고, 청정 가스 내 SO_2 농도는 200 mg/Nm^3 미만, 암모니아 함량은 3 mg/Nm^3 으로 저감될 수 있다.

[0005] 중국 특허 CN 103301705B에는 10 ㎛ 이상의 대부분의 액적(droplet)을 제거하기 위한 흡착 액체 디미스터(demister)와 재세척에 의해 미립자 물질을 제거하기 위한 연도 가스 디미스터 및 흡착 섹션 후 물 스크러빙(scrubbing)이 제공되어 미립자 제거율이 60% 이상이 되는, 탈황된 연도 가스 내의 미립자 물질을 제어하기 위한 장치 및 공정이 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 서로 다른 챔버에 암모니아 첨가를 통한 암모니아 기반의 탈황 공정 및 암모니아 슬립과 에어로졸 형성을 추가로 억제할 수 있는 장치가 여전히 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은 선행 기술들의 암모니아 기반의 탈황 공정이 갖는 암모니아 슬립 및 에어로졸 형성 문제를 해결하기 위해 많은 연구를 수행하였다. 그 결과, 암모니아 기반의 탈황 장치의 서로 다른 구역에서 용액을 제어하는 기술적 수단을 채택하여 서로 다른 챔버에 암모니아-첨가 및 서로 다른 섹션에 암모니아-첨가를 통해 각기 다른 조성을 가지도록 구성함으로써, 암모니아 슬립 및 에어로졸 형성을 제어할 뿐만 아니라, 효율적인 탈황이 가능하도록 하여 본 발명을 완성하였다.

[0008] 따라서, 본 발명의 일 측면으로서, 본 발명은 서로 다른 챔버에 암모니아-첨가를 통한 암모니아 기반의 탈황 방법에 관한 것으로서, 여기에서 산화 섹션은 서로 유체가 연통(communication)하는 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버를 포함하고, 암모니아 흡착제가 암모니아 혼합 챔버에 첨가된다.

[0009] 일 구체예로서, 암모니아 기반의 탈황 방법의 흡착-산화 사이클은 산화 챔버와 2차 분사 흡착 섹션 간의 액체 순환 및 암모니아 혼합 챔버와 1차 분사 흡착 섹션간의 액체 순환을 포함하고, 적어도 산화 챔버와 암모니아 혼합 챔버간의 유체 연통을 통하여 두 순환 사이에 연통이 존재한다.

[0010] 본 발명의 다른 측면으로서, 본 발명은 암모니아 기반의 탈황 장치에 관한 것으로서, 상기 장치는:

[0011] 상부로부터 분사된 제 1 분사액과 하부로부터 유입되는 가스 스트림을 역류 접촉(countercurrent contact)시키고, 접촉된 제 1 분사액을 하부로부터 취출하여 환류 액체를 제공하고, 예비적으로 흡착된 가스 스트림이, 예를 들어, 가스 캡을 갖는 파티션(partition)을 통해 2차 분사 흡착 섹션으로 들어갈 수 있도록 배치되는 1차 분사

흡착 섹션;

[0012] 상부로부터 분사된 제 2 분사액과 1차 분사 흡착 섹션으로부터 유입되는 가스 스트림을 역류 접촉시키고, 접촉된 분사액을 하부로부터 취출하여 환류 액체를 제공하도록 배치되는 2차 분사 흡착 섹션; 및

[0013] 산화 섹션을 포함하고,

[0014] 상기 산화 섹션은:

[0015] 적어도 상기 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 환류 액체의 일부 또는 상기 1차 및 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 혼합 환류 액체의 일부와 산소-함유 가스를 접촉 및 반응시키고, 2차 분사 흡착 섹션 또는 2차 및 1차 분사 흡착 섹션 모두로 순환하기 위해 하부로부터 액체 상의 적어도 일부를 취출하도록 배치되는, 산화 챔버; 및

[0016] 산화 챔버와 그의 상부 및/또는 측면에서 유체가 연통하고, 적어도 상기 1차 분사 흡착 섹션으로부터의 환류 액체의 일부 또는 상기 1차 및 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 혼합 환류 액체의 일부가 그 상부로부터 유입되어 암모니아 흡착제와 혼합할 수 있고, 2차 분사 흡착 섹션 또는 2차 및 1차 분사 흡착 섹션 모두로 순환하기 위해 하부로부터 액체 스트림을 취출하도록 배치되는, 암모니아 혼합 챔버;

[0017] 를 포함한다.

[0018] 일 구체예로서, 상기 장치는 1차 분사 흡착 섹션의 상류에 냉각-농축 섹션을 추가로 포함하고, 여기에서 냉각-농축 섹션은, 가스 스트림이 처리되도록, 예를 들면, 석탄-연소 보일러에서 생성된 연도 가스가 냉각-농축 섹션에서 순환 세척액에 의해 세척 및 냉각되고, 가스 스트림 내의 열을 이용하여 냉각-농축 섹션에서 순환 세척액을 농축시키며, 냉각된 가스 스트림이 1차 분사 흡착 섹션으로, 예를 들면, 가스 캡을 갖는 파티션을 통해 1차 분사 흡착 섹션으로 들어갈 수 있도록 배치된다.

발명의 효과

[0019] 본 발명은 보다 엄격한 배출 요건을 만족할 수 있도록 암모니아 기반의 탈황에서 생성되는 암모니아 슬립 및 에어로졸의 문제점들을 유리하게 해결할 수 있다. 최초의 연도 가스 내 SO_2 농도가 30000 mg/Nm^3 이하이고, 총 입자 물질의 농도가 30 mg/Nm^3 이하인 조건 하에서, 처리된 청정 연도 가스 내 SO_2 함량이 35 mg/Nm^3 이하이고, 총 더스트(에어로졸 포함) 함량이 5 mg/Nm^3 이하이다.

[0020] 본 발명의 방법에 있어서, 처리된 청정 연도 가스 내의 암모니아 슬립은 3 mg/Nm^3 이하이고, 암모니아의 이용률은 99% 이상에 달한다.

[0021] 본 발명의 장치는 높은 정제 효율을 갖고, 안정적이고 신뢰성 있게 작동될 수 있으며, 2차 오염을 방지하고 광범위한 적용 범위를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0022] 본 발명의 이해를 돕기 위해 도면을 제공하지만, 청구의 범위와 일치하지 않는 방식으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

도 1은 본 발명의 구체예에 따른 방법을 도식화한 도면이다.

도 2는 본 발명의 구체예에 따른 흡착 순환을 도식화한 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 구체예에 따른 암모니아 혼합 챔버의 개구부를 도식화한 도면이다.

도면에 있어서, 동일한 참조 번호들은 동일한 스트림 또는 유닛을 나타내며,

1은 흡착 타워, 2는 산화 챔버, 3은 냉각-농축 섹션, 4는 수성 암모니아, 5는 액체 암모니아, 6은 암모니아 혼합 챔버, 7은 공기, 8은 1차 분사 흡착 섹션, 9는 2차 분사 흡착 섹션, 10은 가스 캡, 11은 1차 분사 흡착 순환 펌프, 12는 2차 분사 흡착 순환 펌프를 의미한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명의 일 측면으로서, 본 발명은 서로 다른 챔버에 암모니아 첨가를 통해 암모니아 기반의 탈황 방법을 제공하며, 산화 섹션은 상호 유체가 연통하는 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버를 포함하고, 암모니아 흡착제가

암모니아 혼합 챔버에 첨가된다.

[0024] 일 구체예로서, 암모니아 기반의 탈황 방법의 흡착-산화 사이클은 산화 챔버와 2차 분사 흡착 섹션 간의 액체 순환 및 암모니아 혼합 챔버와 1차 분사 흡착 섹션간의 액체 순환을 포함하고, 두 순환 사이에 적어도 산화 챔버와 암모니아 혼합 챔버간의 유체 연통을 통한 연통이 존재한다.

[0025] 일 구체예로서, 암모니아 기반의 탈황 방법은:

[0026] 처리될 이산화황 함유 가스 스트림을 제공하는 단계;

[0027] 처리될 이산화황 함유 가스 스트림을 냉각-농축 섹션으로 공급하고, 냉각-농축 섹션 내 순환 세척액을 가스 스트림의 열을 이용하여 농축하면서, 냉각-농축 섹션 내 순환 세척액을 사용하여 가스 스트림을 세척 및 냉각하는 단계;

[0028] 제 1 분사 흡착액과 역류 접촉하는, 냉각-농축 섹션으로부터의 가스 스트림을 1차 분사 흡착 섹션으로 유입시키는 단계;

[0029] 제 2 분사 흡착액과 역류 접촉하는, 1차 분사 흡착 섹션으로부터의 가스 스트림을 2차 분사 흡착 섹션으로 유입시키는 단계;

[0030] 1차 분사 흡착 섹션의 하부로부터의 액체 스트림 및 2차 분사 흡착 섹션의 하부로부터의 액체 스트림을 환류 액체로서 각각 암모니아 혼합 챔버 및 산화 챔버로 공급하거나, 또는 상기 2개의 스트림을 결합한 후 결합된 액체 스트림을 암모니아 혼합 챔버 및 산화 챔버로 분리하여 공급하고, 산소 함유 가스를 산화 챔버로 공급하며, 암모니아 흡착제를 산화 챔버와 유체 연통하는 암모니아 혼합 챔버로 공급하는 단계;

[0031] 제 2 분사 흡착액으로서 산화 챔버의 하부로부터 취출된 액체 스트림의 적어도 일부를 2차 분사 흡착 섹션으로 공급하고, 임의로, 산화 챔버의 하부로부터 취출된 액체 스트림의 적어도 일부를 후속 유닛으로 공급하여 암모니아 설페이트를 회수하는 단계;

[0032] 제 1 분사 흡착액으로서 암모니아 혼합 챔버의 하부로부터 취출된 액체 스트림을 1차 분사 흡착 섹션으로 공급하는 단계; 및

[0033] 액적을 제거한 후, 임의로 미립자 물질을 추가로 제거한 후, 2차 분사 흡착 섹션의 상부로부터의 가스 스트림을 배출하는 단계를 포함한다.

[0034] 본 발명의 방법에 있어서, 처리되는 이산화황 함유 가스는 임의의 산업 생산 공정에서 생성되는 임의의 이산화황 함유 가스일 수 있다. 처리되는 이산화황 함유 가스의 예로는, 석탄 연소에 의해 생성되는 연도 가스 및 유동층(fluidized-bed) 촉매 크래킹 공정에서 성성되는 연도 가스 등을 들 수 있으나, 이에 한하지 않는다.

[0035] 본 발명의 방법에 있어서, 암모니아는 가스 스트림 중의 황산화물을 제거하기 위한 흡착제로서 사용된다. 암모니아는 액체 암모니아, 기체 암모니아, 수성 암모니아 또는 이들의 조합의 형태일 수 있다.

[0036] 본 발명의 방법에 있어서, 산소 함유 가스는, 예를 들어, 산소, 공기, 산소가 풍부한(oxygen-enriched) 공기, 산소가 부족한(oxygen-poor) 공기 등일 수 있다.

[0037] 본 발명의 핵심적인 특징은, 산화 섹션에서, 서로 유체가 연통하는 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버가 분리되어 제공되고, 통상적으로 암모니아 흡착제만 암모니아 혼합 챔버로 도입되는 것이다. 이러한 방식에서, 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버 내의 물질들의 산화율 및 pH를 분리하여 제어할 수 있다.

[0038] 본 발명의 방법에 있어서, 암모니아 흡착제의 첨가 방법은 특히 제한되지 않는다. 구체예로서, 암모니아 흡착제를 튜뷸러 디스트리뷰터(tubular distributor), 마이크로포러스 디스트리뷰터(microporous distributor) 및 스태틱 믹서(static mixer) 등을 사용하여 액체 스트림에 직접 첨가한다. 다른 구체예로서, 암모니아 흡착제를 우선 가스 스트림 (예: 공기)와 혼합한 후, 혼합된 가스 스트림을 예를 들어, 암모니아 혼합 챔버에 직접 첨가하거나, 액체 스트림에 첨가하고, 예를 들어, 상기 액체 스트림을 튜뷸러 디스트리뷰터, 마이크로포러스 디스트리뷰터, 스태틱 믹서 등을 사용하여 암모니아 혼합 챔버에 첨가한다. 암모니아 흡착제, 이를 테면, 액체 암모니아를 가스 스트림에 혼합하는 경우, 가스 스트림의 양은 특히 제한되지 않으나, 액체 암모니아의 기화 후 기체 암모니아 대 가스 스트림의 부피비가 1 : 0.03~1 : 0.2, 바람직하게 1 : 0.03~1:0.1이 되도록 하는 것이 바람직할 수 있다.

[0039] 본 발명의 방법에 있어서, 2개의 흡착-산화 사이클이 존재한다. 하나는 2차 분사 흡착 섹션과 산화 챔버 간의

액체 스트림 순환이고, 다른 하나는 1차 분사 흡착 섹션과 암모니아 혼합 챔버 간의 액체 스트림 순환이다. 그리고, 적어도 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버 간의 유체 연통을 통한 연통이 이루어진다. 또한, 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버로부터 순환하는 분사 흡착액을 이송하는 파이프 라인은 서로 독립적일 수 있으나, 둘 사이에 밸브에 의해 제어되는 연통 파이프 라인은 바람직하게 1차 분사 흡착 섹션 및 2차 분사 흡착 섹션을 지나는 액체의 양 및/또는 pH를 조절할 수 있도록 배치된다. 또한, 1차 분사 흡착 섹션으로부터의 환류 액체 및 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 환류 액체는 각각 암모니아 혼합 챔버 및 산화 챔버로 공급되거나 조합될 수 있으며, 이어서 조합된 환류 액체의 일부는 암모니아 혼합 챔버로 공급되고, 다른 일부는 산화 챔버로 공급된다. 1차 분사 흡착 섹션 및 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 환류 액체의 총량을 기준으로, 30 vol% 내지 85 vol%, 예를 들면, 약 60 vol% 내지 약 70 vol%, 예를 들면, 약 60 vol%의 환류 액체가 암모니아 혼합 챔버로 유입되고, 나머지는 산화 챔버로 유입된다.

[0040] 특정 구체예로서, 1차 분사 흡착 섹션의 하부로부터의 분사액과 2차 분사 흡착 섹션의 하부로부터의 분사액이 결합되어 환류되고, 여기에서 약 60 vol% 내지 약 70 vol%, 예를 들면, 65 vol%의 결합된 환류 액체가 암모니아 혼합 챔버로 유입되며, 상기 환류 액체는 암모니아 흡착제와 결합하여 pH 값을 조절하고, 결합된 환류 액의 나머지는 산화 챔버로 유입된다.

[0041] 일부 특정 구체예로서, 암모니아 흡착제로서 액체 암모니아가 사용되고, 여기에서 액체 암모니아의 일부(예: 암모니아 혼합 챔버에 첨가되는 총 암모니아를 기준으로 약 55 mol%)가 마이크로포러스 디스트리뷰터 또는 다른 형태의 디스트리뷰터를 통해 암모니아 혼합 챔버 내 환류 액체 부분에 균일하게 유입되고, 나머지 부분(예: 암모니아 혼합 챔버에 첨가되는 총 암모니아를 기준으로 약 45 mol%)은 산소 함유 가스(예: 공기)와 혼합된 후 암모니아 혼합 챔버에 첨가된다. 산소 함유 가스(예: 공기)의 부피는 액체 암모니아의 기화 후 기체 암모니아 볼륨의 약 3% 내지 약 10%, 예를 들면, 5%이다.

[0042] 주로 암모니아 혼합 챔버에 도입되는 암모니아 흡착제의 양을 조절하고, 두 흡착-산화 사이클의 상대적인 양을 조절함으로써, 암모니아 혼합 챔버 및 산화 챔버의 배출구에서 순환 액체의 pH와, 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버에서의 각각의 산화율을 제어할 수 있다. 일부 구체예로서, 암모니아 혼합 챔버의 배출구에서 순환 액체의 pH는 4.6 내지 8.0, 바람직하게 5.6 내지 6.4의 범위에 있고, 암모니아 혼합 챔버에서의 산화율은 93% 내지 99.5%, 바람직하게 97.5% 내지 99%의 범위에 있으며, 산화 챔버의 배출구에서 순환 액체의 pH는 4.0 내지 6.8, 바람직하게 4.5 내지 5.9이고, 산화 챔버에서의 산화율은 98.5% 이상, 바람직하게 98.5% 내지 99.5%이다. 본원에서 사용되는 용어 "산화율"은 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버에 유입되는 환류 액체 내의 암모늄 설파이트(암모늄 비설파이트)가 산화되어 암모늄 설페이트로 전환되는 비율을 말한다.

[0043] 임의로, 본 발명의 방법에 있어서, 또한 암모니아 흡착제가 산화 챔버, 냉각-농축 섹션 (pH가 2.5~5.5, 바람직하게 3~3.5의 범위로 제어됨), 1차 분사 흡착 섹션 및 2차 분사 흡착 섹션 중 적어도 하나로 첨가되어 각 섹션 내 물질의 pH를 조절한다.

[0044] 도 1 및 2를 참조로 하여 본 발명의 방법의 일 구체예를 설명한다. 처리될 가스 스트림, 예를 들어 석탄-연소 보일러에서 생성된 연도 가스가 냉각-농축 섹션(3)으로 유입되어, 냉각-농축 섹션에서 순환하는 세척액을 사용하여 가스 스트림이 세척 및 냉각되고, 연도 가스 내의 열을 이용하여 냉각-농축 섹션 내 순환하는 세척액을 농축한다. 도 1에 나타나 있듯이, 필수적인 것은 아니나, 암모니아 흡착제(4)(예: 수성 암모니아)도 역시 냉각-농축 섹션(3) 내 가스 스트림으로 도입된다. 냉각된 가스 스트림은 상부의 1차 분사 흡착 섹션(8)으로 유입(예: 가스 캡을 통함)되고, 상기 가스 스트림은, 가스 스트림 내 황산화물의 적어도 일부가 분사액에 흡착되어 가스 스트림 내의 황산화물의 양이 감소되도록, 1차 분사 흡착 섹션(8)의 상부로부터 분사기를 통해 유입하는 제 1 분사액과 역류 접촉한다. 접촉된 제 1 분사액은 1차 분사 흡착 섹션(8)의 바닥에 수집되고, 산화 챔버(2) 및 암모니아 혼합 챔버(6)로 유입되는 환류 액체로 취출된다. 1차 분사 흡착 섹션(8)에 1차적으로 흡착된 가스 스트림은 상부의 2차 분사 흡착 섹션(9)으로 유입(예: 가스 캡을 통함)되고, 상기 가스 스트림은, 가스 스트림 내 황산화물의 함량이 더욱 감소되고, 가능하게는 혼입된 암모니아의 양이 감소되도록, 2차 분사 흡착 섹션(8)의 상부로부터 분사기를 통해 유입하는 제 2 분사액과 역류 접촉한다. 접촉된 제 2 분사액은 2차 분사 흡착 섹션(9)의 바닥에 수집되고, 산화 챔버(2) 및 암모니아 혼합 챔버(6)로 유입되는 환류 액체로 취출된다. 2차 분사 흡착 섹션(9)에서 추가로 처리된 가스 스트림은 액적을 제거한 후 배출되거나, 미립자 물질을 추가로 제거하는 임의의 후속 섹션을 통해 추가로 처리한 후 배출될 수 있다. 2차 분사 흡착 섹션(9)으로부터의 환류 액체 또는 1차 분사 흡착 섹션(8)과 2차 분사 흡착 섹션의 결합된 환류 액체 (도 1에 도시됨)가 산화 챔버(2)에 도입되고, 그 안에서 환류 액체 내의 암모늄 설파이트(암모늄 비설파이트)의 적어도 일부가 암모늄 설페이트로 산화되도록, 산소 함유 가스(7)(예: 공기)와 혼합된다. 산화 챔버(2) 하부의 액체 상의 부분은 파이프라인(13)

을 통해 취출되고, 취출된 액체 스트림의 적어도 일부는 분사 흡착 액체로서 순환 펌프(12)를 통해 2차 분사 흡착 섹션(9)의 상부로 공급되며, 임의로 취출된 액체 스트림의 적어도 일부는 암모늄 설페이트의 회수를 위한 처리를 위해 하류(downstream) 유닛으로 공급된다. 암모니아 혼합 챔버(6)가 추가로 제공되어, 상부 및 측면 상의 개구를 통해 산화 챔버(2)와 유체 연통되어 양 챔버 간에 물질 교환이 가능하게 한다. 1차 분사 흡착 섹션(8)의 바닥으로부터의 환류 액체의 적어도 일부 또는 1차 분사 흡착 섹션(8)의 바닥 및 2차 분사 흡착 섹션(9)의 바닥으로부터의 결합된 환류 액체의 적어도 일부는 그 상부에서 암모니아 혼합 챔버(6)로 유입되어(예: 마이크로포러스 디스트리뷰터를 통함), 암모니아 흡착제(5)(예: 액체 암모니아)와 결합된다. 추가의 암모니아 흡착제(5)(예: 액체 암모니아)는 공기(7)와 혼합된 후, 암모니아 혼합 챔버(6)에 첨가된다. 파이프라인(14)을 통해 암모니아 혼합 챔버(6)의 하부로부터 액체의 일부가 취출되어, 순환 펌프(11)를 통해 분사 흡착 액체로서 1차 분사 흡착 섹션(8)의 상부로 공급된다. 파이프라인(13 및 14) 사이에 연통 채널이 제공될 수 있고, 이것에 의해 1차 분사 흡착 섹션(8) 및 2차 분사 흡착 섹션(9)으로 유입되는 분사액들의 양과 pH 값을 조절할 수 있다. 본 공정에서, 암모니아 흡착제는, 암모니아 혼합 챔버(6) 및 냉각-농축 섹션(3) 뿐만 아니라, 임의로 하나 이상의 1차 분사 흡착 섹션(8), 2차 분사 흡착 섹션(9) 및 임의로 미립자 물질의 제거 섹션으로도 도입되어, 각 섹션에서 스트림의 조성 및 pH를 조절하고 제어한다 (도시되지 않음).

[0045] 본 발명의 다른 측면으로서, 본 발명은 상기 본 발명의 방법을 수행하기에 적합한 암모니아 기반의 탈황 장치를 제공하며, 상기 장치는:

[0046] 상부로부터 분사된 제 1 분사액과 하부로부터 유입되는 가스 스트림을 역류 접촉시키고, 접촉된 제 1 분사액을 하부로부터 취출하여 환류 액체를 제공하고, 예비적으로 흡착된 가스 스트림이, 예를 들어, 가스 캡을 갖는 파티션을 통해 2차 분사 흡착 섹션으로 들어갈 수 있도록 배치되는 1차 분사 흡착 섹션;

[0047] 상부로부터 분사된 제 2 분사액과 1차 분사 흡착 섹션으로부터 유입되는 가스 스트림을 역류 접촉시키고, 접촉된 분사액을 하부로부터 취출하여 환류 액체를 제공하도록 배치되는 2차 분사 흡착 섹션; 및

[0048] 산화 섹션을 포함하고,

[0049] 상기 산화 섹션은:

[0050] 상기 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 환류 액체의 일부 또는 상기 1차 및 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 혼합 환류 액체의 적어도 일부와 산소-함유 가스를 접촉 및 반응시키고, 2차 분사 흡착 섹션 또는 2차 및 1차 분사 흡착 섹션 모두로 순환하기 위해 하부로부터 액체 상의 적어도 일부를 취출하도록 배치되는 산화 챔버; 및

[0051] 산화 챔버와 그의 상부 및/또는 측면에서 유체가 연통하고, 상기 1차 분사 흡착 섹션으로부터의 환류 액체의 일부 또는 상기 1차 및 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 혼합 환류 액체의 적어도 일부가 그 상부로부터 유입되어 암모니아 흡착제와 혼합할 수 있고, 2차 분사 흡착 섹션 또는 2차 및 1차 분사 흡착 섹션 모두로 순환하기 위해 하부로부터 액체 스트림을 취출하도록 배치되는, 암모니아 혼합 챔버;

[0052] 를 포함한다.

[0053] 일 구체예로서, 상기 장치는 1차 분사 흡착 섹션의 상류에 냉각-농축 섹션을 추가로 포함하고, 여기에서 냉각-농축 섹션은, 가스 스트림이 처리되도록, 예를 들면, 석탄-연소 보일러에서 생성된 연도 가스가 냉각-농축 섹션에서 순환 세척액에 의해 세척 및 냉각되고, 가스 스트림 내의 열을 이용하여 냉각-농축 섹션에서 순환 세척액을 농축시키며, 냉각된 가스 스트림이 1차 분사 흡착 섹션으로, 예를 들면, 가스 캡을 갖는 파티션을 통해 1차 분사 흡착 섹션으로 들어갈 수 있도록 배치된다.

[0054] 바람직한 구체예로서, 상기 장치의 개별 섹션들은 흡착 타워에 수용된다.

[0055] 본 발명의 장치에 있어서, 산화 챔버의 부피는 산화에 요구되는 체류 시간을 기준으로 결정될 수 있고, 암모니아 혼합 챔버의 부피는 일반적으로 2분 이상의 순환 펌프 흐름보다 작지 않게 한다.

[0056] 일부 구체예로서, 산화 섹션 내의 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버는 분리되어 제공될 수 있다. 예를 들면, 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버는 상호간에 유체 연통하는 2개의 탱크로 제공될 수 있다. 다르게는, 산화 챔버는 상기 장치들의 개별 섹션을 수용하는 흡착 타워에 제공되고, 암모니아 혼합 챔버는 흡착 타워 내 또는 흡착 타워의 바깥쪽에 제공될 수 있다.

[0057] 추가의 구체예로서, 산화 섹션 내의 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버는 탱크의 파티션에 의해 형성된다. 다른 추가의 구체예로서, 산화 섹션 내의 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버 모두, 장치의 개별 섹션을 수용하는 흡착

타워 내에 제공되고, 흡착 타워 하부의 파티션에 의해 형성된다. 이러한 구체예에 있어서, 암모니아 혼합 챔버의 단면적(cross sectional area)은 탱크/흡착 타워의 단면적의 85% 이하, 예를 들면, 60% 이하, 또는 50% 이하, 또는 40% 이하, 또는 8% 내지 50%, 또는 10% 내지 40%, 또는 12% 내지 35%를 차지한다.

[0058] 일반적으로, 암모니아 혼합 챔버는 산화 챔버의 제어된 레벨의 아래에 제공된다. 예를 들면, 암모니아 혼합 챔버의 상부는 산화 챔버의 제어된 레벨보다 적어도 20cm 아래에, 바람직하게는 100~200cm 아래에 존재할 수 있다. 본 발명의 장치에 있어서, 암모니아 혼합 챔버의 바닥면에는 개구가 존재하지 않는다. 산화 챔버와 유체 연통하는 하나 이상의 밸런싱 홀(balancing hole)이 측면, 바람직하게, 측면의 하부, 예를 들면, 측면의 1/8 하부에, 또는 1/6 하부에, 또는 1/5 하부에, 또는 1/4 하부에, 또는 1/3 하부에 개방된다. 각 개구의 면적은 일반적으로 0.25 ㎡ 이하, 바람직하게 0.1 ㎡ 이하, 보다 바람직하게 0.05 ㎡ 이하, 보다 더 바람직하게 0.01 ㎡ 이하이다. 개구의 형태는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 개구는 원형, 직사각형, 정사각형, 타원형, 육각형 등일 수 있다. 특정 구체예로서, 개구는 80×80 mm 또는 90×90 mm 또는 100×100 mm의 정사각형이다. 다른 특정 구체예로서, 개구는 80 또는 85 또는 90 또는 95 또는 100 또는 110 mm의 직경을 갖는 원형이다. 측면상의 개구의 수는, 단일 개구의 면적 및 유속 4 m/s에서 적어도 단일 순환 펌프의 흐름에 도달하는데 필요한 단면적에 따라 계산할 수 있다. 일반적으로, 측면상의 개구의 수는 개구의 총 면적이 유속 4 m/s에서 단일 순환 펌프의 흐름에 도달하는데 필요한 단면적과 같거나 더 크게 할 수 있다. 또한, 암모니아 혼합 챔버의 상부에도 하나 이상의 개구가 존재한다. 일반적으로, 상부의 개구의 수는 측면상의 개구의 수의 1~3배이며, 상부의 개구의 크기는 측면상의 개구의 크기와 동일하거나 상이할 수 있으며, 바람직하게는 거의 동일할 수 있다. 상부의 개구의 형태는 측면상의 개구의 형태와 동일하거나 상이할 수 있고, 바람직하게는 거의 동일할 수 있다. 암모니아 혼합 챔버의 측면 및 상부의 밸런싱 홀은 일반적으로 개별 스트림의 유입구(inlet) 및 배출구(outlet)로부터 떨어져서 제공되어야 한다. 도 3은 본 발명의 구체예에 따른 암모니아 혼합 챔버의 개구의 배열을 개략적으로 도시한 것이다. 암모니아 혼합 챔버의 측면 및/또는 상부의 개구의 배열은 2개의 순환간에 연통이 가능하게 한다.

[0059] 암모니아 혼합 챔버의 형태는 중요하지 않다. 그 형태는 일반적으로 그것의 위치와 공정 장비의 용이성에 따라 결정될 수 있다. 예를 들면, 암모니아 혼합 챔버가 타워 또는 탱크벽에 연결된 경우, 반-원통형일 수 있고; 암모니아 혼합 챔버가 타워의 중간에 배치되는 경우, 수평 탱크로 설계될 수 있으며; 암모니아 혼합 챔버가 타워의 바깥에 배치되는 경우, 원통형 수직 탱크로 설계될 수 있다.

[0060] 특정 실시예로서, 본 발명의 장치를 도 1 내지 3에 나타내었다. 여기에서 암모니아 혼합 챔버(6)의 단면적은 흡착 타워(1)의 단면적의 약 15% 내지 약 30%, 예를 들면, 18%, 20%, 22% 또는 25%이고; 암모니아 혼합 챔버(6)의 높이는 산화 섹션의 높이의 약 30 내지 약 42%, 예를 들면, 35%, 38% 또는 40%이며, 전체 암모니아 혼합 챔버(6)는 산화 챔버(2) 내에 제어된 레벨보다, 예를 들면, 적어도 약 50cm, 예를 들면, 60cm, 80cm, 100cm 또는 150cm 낮고; 암모니아 혼합 챔버(6)의 부피는 약 15~40 ㎥, 예를 들면, 18, 22 또는 26 ㎥이며, 산화 챔버(2)의 부피는 150~400 ㎥, 예를 들면, 180, 220, 260 ㎥이고, 암모니아 혼합 챔버(6) 대 산화 챔버(2)의 부피비는 약 1 : 10이며; 암모니아 혼합 챔버(6)는 측면 하부(예: 하부의 1/4 또는 1/5 또는 1/6)에 약 5 내지 약 15개, 예를 들면 10개, 그것의 루프(roof)에 10 내지 30개, 예를 들면, 20개의 밸런싱 홀을 가질 수 있고, 각 홀의 크기는 80×80 ㎜일 수 있으며, 상기 밸런싱 홀은 환류 액체의 유입구 및 암모니아 흡기구(intake)로부터 떨어져서 제공되고; 1차 분사 흡착 섹션(8) 및 2차 분사 흡착 섹션(9)으로부터의 환류 액체는 결합되며, 여기에서, 총 환류 액체의 약 60~70 vol%, 예를 들면, 65 vol%가 암모니아 혼합 챔버(6)에 유입되어 액체 암모니아(5)와 혼합되고, 환류 액체의 나머지 부분은 산화 챔버(2)로 유입되며; 암모니아 혼합 챔버(6)로 공급되는 액체 암모니아의 총량을 기준으로, 예를 들면, 액체 암모니아(5)의 약 55%가 암모니아 혼합 챔버(6)에 (예를 들어, 마이크로포러스 디스트리뷰터를 통해) 직접 첨가되고, 액체 암모니아(5)의 나머지 45%는 공기(7)와 혼합된 후 암모니아 혼합 챔버(6)로 공급되며, 공기(7)의 부피는 액체 암모니아의 기화 후의 기체 암모니아의 부피의 약 5% 내지 약 10%이다. 필요에 따라 산화 챔버(2) 및 암모니아 혼합 챔버(6)로부터의(및/또는 상기 양 챔버들로의) 각각 파이프라인 상에 밸브를 설치하여, 상기 양 챔버들로부터의(및/또는 상기 양 챔버들로의) 물질들의 흐름을 조절하고, 상기 양 챔버들로부터의(및/또는 상기 양 챔버들로의) 액체 스트림의 조성을 조절할 수 있다.

[0061] [실시예]

[0062] 실시예 1

[0063] 본 발명의 장치를 사용하여 석탄 연소 공정으로부터의 연도 가스의 암모니아 기반의 탈황을 실시하였다. 상기 장치는 산화 챔버 및 암모니아 혼합 챔버가, 양 탱크의 중간 부분에 DN500 연통 파이프가 있는, 흡착 타워 외부

의 2개의 탱크에 의해 제공되는 것을 제외하고, 기본적으로 도 1 내지 도 3에 나타난 바와 동일하게 하였다. 암모니아 혼합 챔버의 하부 내의 배출구로부터의 순환 액체를 1차 분사 흡착 섹션의 상부로 유입시키고, 산화 챔버의 하부 내의 배출구로부터의 순환 액체를 2차 분사 흡착 섹션의 상부로 유입시켰다. 1차 분사 흡착 섹션으로부터의 환류 액체 및 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 환류 액체를 냉각-농축 섹션과 1차 분사 흡착 섹션 사이의 기체-액체 분리기에서 총량 2700 m^3/h로 수집하고, 여기에서 환류 액체의 60 vol%를 암모니아 혼합 챔버로 유입시키고, 환류 액체의 40 vol%를 산화 챔버로 유입시켰다. 액체 암모니아를 마이크로포러스 디스트리뷰터를 통해 204 kg/h의 유속으로 암모니아 혼합 챔버에 균일하게 천천히 첨가하고, 추가의 액체 암모니아를 디스트리뷰터를 통해 300 kg/h로 공기에 첨가하여, 공기의 부피를 액체 암모니아의 기화 후의 기체 암모니아 부피의 10%가 되도록 한 후, 혼합 가스를 암모니아 혼합 챔버에 공급하였다. 암모니아 혼합 챔버의 부피는 27 m^3, 산화 챔버의 부피는 200 m^3이었으며, 하류 유닛으로의 스트림이 없도록 하여 암모늄 설페이트를 회수하였다.

[0064] 최초의 연도 가스의 흐름은 600000 Nm^3/h, 온도는 145℃였고, SO_2 농도는 1600 mg/Nm^3였으며, 총 입자 물질의 농도는 21.3 mg/Nm^3였다. 암모니아 혼합 챔버의 하부 내 배출구에서 순환 액체의 pH는 6.1, 암모니아 혼합 챔버에서 산화율은 98%였다. 산화 챔버의 하부 내 배출구에서 순환 액체의 pH는 5.3, 산화 챔버에서 산화율은 99.5%였다. 냉각-농축 섹션의 배출구에서 가스 온도는 51.4℃였다.

[0065] 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 청정 연도 가스에서, SO_2 함량은 17.3 mg/Nm^3, 총 입자 물질(에어로졸 포함)의 함량은 1.8 mg/Nm^3, 동반된 암모니아의 양은 0.35 mg/Nm^3였다.

[0066] 실시예 2

[0067] 산화 챔버와 암모니아 혼합 챔버를 직경 5.5 m의 동일한 탱크에 제공하고, 암모니아 혼합 챔버의 단면적을 탱크의 단면적의 18%로 하며, 암모니아 혼합 챔버의 상부를 산화 챔버 내 액체 레벨보다 1 m 낮게 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 암모니아 혼합 챔버의 측면상의 하부에 13개의 밸런싱 홀을 개방하고, 루프 상에 22개의 밸런싱 홀을 개방하였으며, 각 홀의 크기는 80×80 mm였고, 밸런싱 홀을 순환 액체 및 암모니아 흡기구로부터 떨어지게 제공하였다. 반-원통형의 암모니아 혼합 챔버의 부피는 27 m^3, 산화 챔버의 부피는 220 m^3였다. 1차 분사 흡착 섹션으로부터의 분사액와 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 분사액을 결합하였고, 여기에서, 결합된 환류 액체의 70%가 2522 kg/h로 20% 수성 암모니아와 결합한 후, 암모니아 혼합 챔버로 유입시켰으며, 나머지 환류 액체는 산화 챔버로 유입시켰다.

[0068] 암모니아 혼합 챔버로부터 취출된 순환 액체의 pH는 6.3이었고, 암모니아 혼합 챔버 내 산화율은 98.6%였다. 산화 챔버로부터 취출된 순환 액체의 pH는 5.4였고, 산화 챔버 내 산화율은 99.7%였다.

[0069] 청정 연도 가스에서, SO_2 함량은 16.3 mg/Nm^3, 총 입자 물질(에어로졸 포함)의 함량은 2.1 mg/Nm^3, 동반된 암모니아의 양은 0.42 mg/Nm^3였다.

[0070] 실시예 3

[0071] 산화 챔버와 암모니아 혼합 챔버를 직경 6 m의 동일한 탱크에 제공하고, 암모니아 혼합 챔버의 단면적을 탱크의 단면적의 20%로 하며, 암모니아 혼합 챔버의 상부를 산화 챔버 내 액체 레벨보다 1.5 m 낮게 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 암모니아 혼합 챔버의 측면상의 하부에 8개의 밸런싱 홀을 개방하고, 루프 상에 13개의 밸런싱 홀을 개방하였으며, 각 홀의 크기는 100×100 mm였고, 밸런싱 홀을 순환 액체 및 암모니아 흡기구로부터 떨어지게 제공하였다. 암모니아 혼합 챔버의 부피는 25 m^3였고, 탱크의 중앙에 위치시켰으며, 수평 탱크였다. 산화 챔버의 부피는 228 m^3였다. 1차 분사 흡착 섹션으로부터의 분사액와 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 분사액을 결합시키지 않고, 각각 암모니아 혼합 챔버와 산화 챔버로 공급하였으며, 여기에서, 암모니아 혼합 챔버로의 환류 액체의 흐름은 1700 m^3/h, 산화 챔버로의 환류 액체의 흐름은 600 m^3/h였다. 흡착제로서 사용된 20% 수성 암모니아를, 5432 kg/h의 흐름으로 암모니아 혼합 챔버로 유입되는 환류 액체에 첨가하고, 1316 kg/h의 흐름으로 산화 챔버로 유입되는 환류 액체에 첨가하였다.

[0072] 최초의 연도 가스의 흐름은 300000 Nm^3/h, 온도는 145℃였고, SO_2 농도는 8500 mg/Nm^3였으며, 총 입자 물질의 농도는 28.5 mg/Nm^3였다.

[0073] 암모니아 혼합 챔버로부터 취출된 순환 액체의 pH는 6.5, 암모니아 혼합 챔버에서 산화율은 96.8%였다. 산화 챔

버로부터 취출된 순환 액체의 pH는 5.3, 산화 챔버에서 산화율은 99%였다.

[0074] 청정 연도 가스에서, SO_2 함량은 31.4 mg/Nm³, 총 입자 물질(에어로졸 포함)의 함량은 2.8 mg/Nm³, 동반된 암모니아의 양은 0.7 mg/Nm³였다.

[0075] 비교예

[0076] 암모니아 혼합 챔버 및 산화 챔버가 하나로 결합되어, 서로 다른 챔버에서 암모니아 첨가를 실시하지 않는 것을 제외하고, 실시예 3과 동일하게 실시하였다. 1차 분사 흡착 섹션으로부터의 분사액와 2차 분사 흡착 섹션으로부터의 분사액을 결합한 후, 산화 챔버에 2300 m³/h로 유입시키고, 이어서 20% 수성 암모니아를 6770 kg/h로 첨가하였다. 산화 후, 분사액을 흡착을 위해 1차 및 2차 분사 흡착 섹션으로 되돌렸다. 산화된 순환 액체의 pH는 5.9, 산화율은 98.3%였다.

[0077] 청정 연도 가스에서, SO_2 함량은 67 mg/Nm³, 총 입자 물질(에어로졸 포함)의 함량은 12 mg/Nm³, 동반된 암모니아의 양은 2.7 mg/Nm³였고, 20% 수성 암모니아의 소비가 22 kg/h 증가하였다. 이러한 지표들은 실시예 3에 비해 열악한 것이다.

[0078] 상기 실시예 및 비교예에서 사용된 일부 지표들의 검출 방법과 주요 장비를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0079] 일부 지표들의 검출 방법과 주요 장비

	모니터링 항목	분석 방법/표준 의 명칭 및 넘버	장비의 명칭 및 모델	장비 넘버
1	연도 더스트 (Flue dust)	고정 소스의 배기가스에서 방출되는 기체 오염물질들의 입자의 측정 및 샘플링 방법. GB/T16157-1996	Laoying 3012H 연도 더스트 샘플러 전자 저울 BS224S 및 AB204-S	8042448, 08244496 18360886 및 1119051201
2	SO_2	고정 소스의 배기가스에서 이산화황의 측정 고정-전위 전기분해 방법 HJ/T 57-2000	Testo 350 연도 가스 분석기	10# 및 1#
4	암모니아	공기 및 배기 - 암모니아의 측정 네슬러 시약 분광 광도계 HJ 533-2009	Laoying 3072H 722 분광 광도계	02085809 및 2c5BP363
5	연도 가스 산소 함량	고정 소스에서 방출되는 연도 가스의 연속 배출 모니터링 시스템을 위한 상세 내용 및 테스트 방법 (Appendix B) (HJ/T 76-2007)	Testo 350 연도 가스 분석기	10# 및 1#
6	연도 가스 온도	고정 소스의 배기가스에서 방출되는 기체 오염물질들의 입자의 측정 및 샘플링 방법-플래티늄 저항법 (GB/T16157-1996)	TES-1310	/
7	연도 가스 습도	고정 소스에서 방출되는 연도 가스의 연속 배출 모니터링 시스템을 위한 상세 내용 및 테스트 방법 (Appendix B) (HJ/T 76-2007)	Laoying 3012H 연도 더스트 샘플러	8042448 및 08244496

[0080] 본원에서 언급된 특허, 특허출원 및 테스트 방법은 본원에 참조로 인용된다.

[0081] 본 발명을 예시적인 구체예를 참조하여 설명하였으나, 당업계의 통상의 기술자가 인식할 수 있듯이, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않는 한 다양한 변경과 수정이 가능하다. 따라서, 본 발명은, 본 발명의 최상의 구현

방법으로 개시된 구체예로 한정되는 것은 아니며, 특허청구범위의 범위 내에 있는 모든 구체예를 포함한다.

부호의 설명

[0082] 1: 흡착 타워

2: 산화 챔버

3: 냉각-농축 섹션

4: 수성 암모니아

5: 액체 암모니아

6: 암모니아 혼합 챔버

7: 공기

8: 1차 분사 흡착 섹션

9: 2차 분사 흡착 섹션

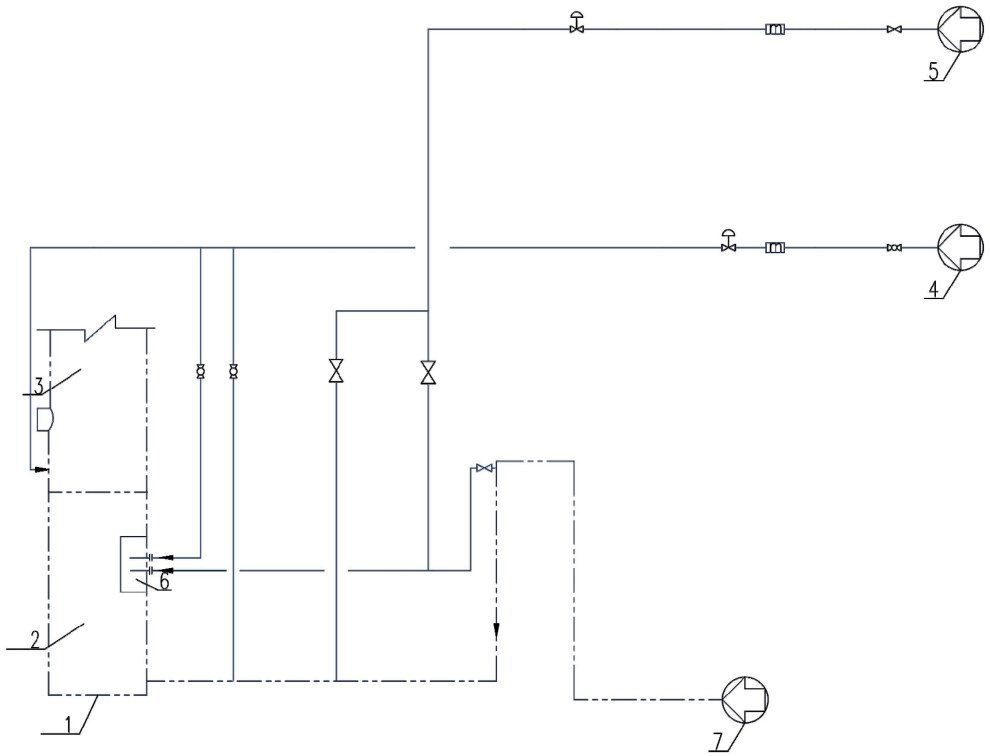
10: 가스 캡

11: 1차 분사 흡착 순환 펌프

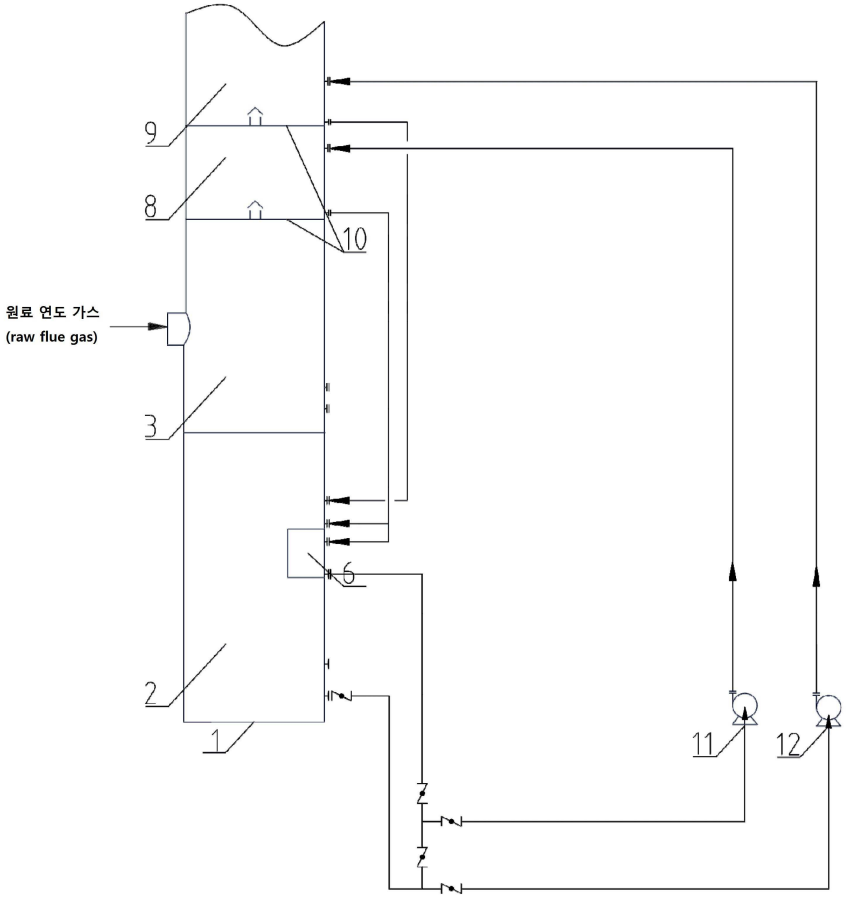
12: 2차 분사 흡착 순환 펌프

도면

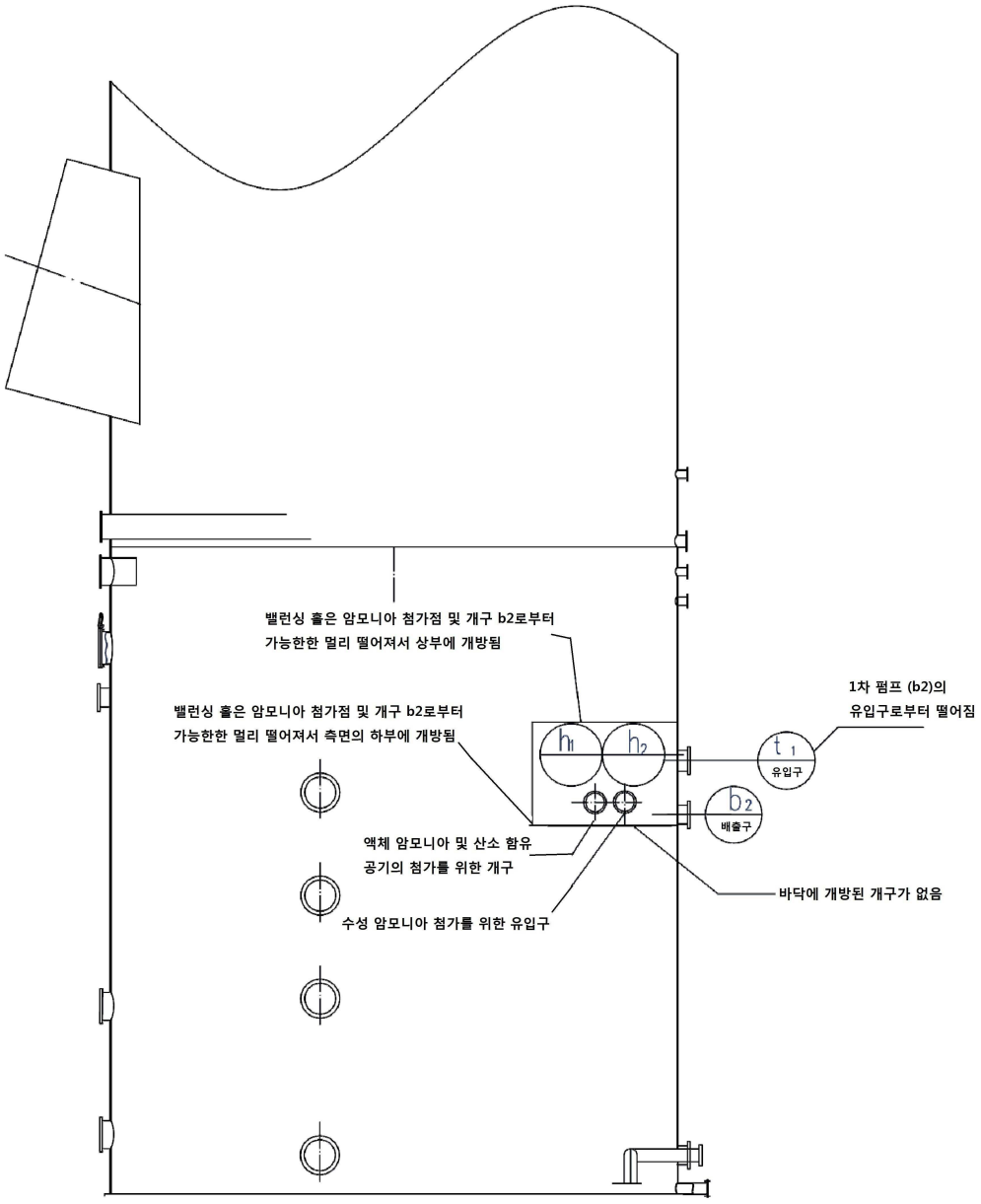
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 6 및 4번째줄

【변경전】

상기 산소-함유 가스의 양은

【변경후】

상기 산소-함유 가스의 부피는