



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월12일  
(11) 등록번호 10-2164080  
(24) 등록일자 2020년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01D 53/64 (2006.01) B01D 47/00 (2006.01)  
B01D 53/78 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B01D 53/64 (2013.01)  
B01D 47/00 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7026587  
(22) 출원일자(국제) 2014년03월07일  
심사청구일자 2019년02월26일  
(85) 번역문제출일자 2015년09월24일  
(65) 공개번호 10-2016-0004264  
(43) 공개일자 2016년01월12일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/021714  
(87) 국제공개번호 WO 2014/138572  
국제공개일자 2014년09월12일  
(30) 우선권주장  
61/773,927 2013년03월07일 미국(US)  
14/193,973 2014년02월28일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
US20030091490 A1  
(뒷면에 계속)  
전체 청구항 수 : 총 20 항

(73) 특허권자  
레독스 테크놀로지 그룹 엘엘씨  
미합중국 인디애나주 46032-5659 카멜 스위트  
#170 노스 컬리지 에비뉴 11711  
(72) 발명자  
맥컬로프 토마스 피.  
미합중국 인디애나주 46032 카멜 프레스트윅 레인  
1535  
메이어 게리 조엘  
미합중국 인디애나주 46260 인디애나폴리스 윈터  
터 코트 1055  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
하영옥

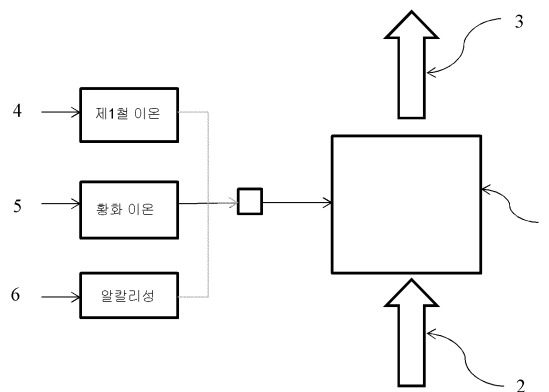
심사관 : 김경미

(54) 발명의 명칭 연도 가스로부터 수은을 제거하기 위한 황화제일철 현탁액의 사용

(57) 요약

황화제일철 현탁액은 적어도 FeS 및 Al(OH)<sub>3</sub>을 포함하고, 연도 가스 중에 수은 배출을 감소시키기 위해서 사용될 수 있다. 복잡한 화학적 반응, 침전, 공침전 및 흡착면의 조합을 통하여, 본 발명의 황화제일철 현탁액은 수은 재배출을 방지하면서 동시에, 기체 스트림으로부터 수은을 효과적으로 제거한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

**B01D 53/78** (2013.01)

*B01D 2251/20* (2013.01)

*B01D 2257/602* (2013.01)

*B01D 2258/0283* (2013.01)

(72) 발명자

**로퍼 랄프 이. 주니어.**

미합중국 인디애나주 46033 카멜 콜 포터 레인  
4745

**크리크 안토니 제이.**

미합중국 인디애나주 46278 인디애나폴리스 세틀랜  
드 레인 9029

(56) 선행기술조사문헌

US20120135214 A1

JP4593850 B2

KR100513894 B1

KR100829351 B1

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

원소 수은 및 산화된 수은을 함유하는 산업용 가스로부터 수은을 제거하기 위한 시약으로서,

a)  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  및 물을 함유하는 피클액과 적어도  $\text{NaAlO}_2$  및  $\text{NaOH}$ 를 함유하는 용액을 반응시켜  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NaCl}$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 를 함유하는 반응 혼합물을 형성하는 공정; 및

b) 상기 공정 a)의 반응 혼합물에  $\text{NaHS}$ 를 첨가하여 적어도  $\text{FeS}$  및  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 함유하는 황화제일철 현탁액을 형성하는 공정

에 의해 제조되는 황화제일철 현탁액을 포함하는 것을 특징으로 하는 원소 수은 및 산화된 수은을 함유하는 산업용 가스로부터 수은을 제거하기 위한 시약.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 공정 a)에서 반응하는 적어도  $\text{NaAlO}_2$  및  $\text{NaOH}$ 를 함유하는 용액은 고체 알루미늄을 세정하는데 사용되는 가성  $\text{NaOH}$  배스를 포함하는 것을 특징으로 하는 원소 수은 및 산화된 수은을 함유하는 산업용 가스로부터 수은을 제거하기 위한 시약.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

상기 공정 a)의 반응 혼합물의 pH는 8인 것을 특징으로 하는 원소 수은 및 산화된 수은을 함유하는 산업용 가스로부터 수은을 제거하기 위한 시약.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

상기  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 은 깁사이트, 바이어라이트, 무정형 수산화알루미늄 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 원소 수은 및 산화된 수은을 함유하는 산업용 가스로부터 수은을 제거하기 위한 시약.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

상기  $\text{FeS}$ 은 막키나와이트, 무질서 막키나와이트, 무정형 황화제일철 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 원소 수은 및 산화된 수은을 함유하는 산업용 가스로부터 수은을 제거하기 위한 시약.

**청구항 6**

수성 황화제일철 현탁액을 함유하는 습식 스크러버 시스템에 있어서 원소 수은 및 산화된 수은을 함유하는 산업용 가스로부터 수은 배출을 감소시키는 방법으로서,

a) 스크러버 내에 기체-액체 계면을 생성하고 황화제일철 현탁액과 산업용 가스를 접촉시켜서,

i) 상기 황화제일철 현탁액 중의 황화제일철의 표면 상에의 산업용 가스로부터의 산화된 또는 이온성 수은의 흡착;

ii) 산화철(수산화철) 상에의 산화된 또는 이온성 수은의 흡착; 및

iii) 황화제이수은으로서 가스-액체 계면에서의 산화된 또는 이온성 수은의 침전

중 적어도 하나를 야기하는 공정; 및

b) 이렇게 하여, 산업용 가스로부터 수은 배출을 감소시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 산업용 가스로부터 수은 배출을 감소시키는 방법.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

상기 산업용 가스는 연도 가스를 포함하는 것을 특징으로 하는 산업용 가스로부터 수은 배출을 감소시키는 방법.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

상기 산업용 가스는 석탄 연소로 또는 석탄 연소 보일러로부터의 연소 가스를 포함하는 것을 특징으로 하는 산업용 가스로부터 수은 배출을 감소시키는 방법.

**청구항 9**

제 6 항에 있어서,

상기 황화제일철 현탁액은 가성인 것을 특징으로 하는 산업용 가스로부터 수은 배출을 감소시키는 방법.

**청구항 10**

제 6 항에 있어서,

상기 황화제일철 현탁액은 적어도 FeS 및 Al(OH)<sub>3</sub>을 포함하는 것을 특징으로 하는 산업용 가스로부터 수은 배출을 감소시키는 방법.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서,

상기 Al(OH)<sub>3</sub>은 김사이트, 바이어라이트 또는 무정형 수산화알루미늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 산업용 가스로부터 수은 배출을 감소시키는 방법.

**청구항 12**

제 10 항에 있어서,

상기 FeS는 막키나와이트, 무질서 막키나와이트 또는 무정형 황화제일철을 포함하는 것을 특징으로 하는 산업용 가스로부터 수은 배출을 감소시키는 방법.

**청구항 13**

제 6 항에 있어서,

상기 황화제일철 현탁액은 제어된 제 1 철 이온원, 황화 이온원 및 알칼리성의 원을 조합함으로써 제조되고, 이들 중 하나 이상의 양은 상기 황화제일철 현탁액 중에 황화제일철에 대한 이온성 수은의 비율을 제어하도록 조절되는 것을 특징으로 하는 산업용 가스로부터 수은 배출을 감소시키는 방법.

**청구항 14**

제 6 항에 있어서,

상기 황화제일철 현탁액은 이온성 또는 산화된 수은이 원소 수은으로 재전환되는 것을 억제하는 것을 특징으로 하는 산업용 가스로부터 수은 배출을 감소시키는 방법.

**청구항 15**

제 6 항에 있어서,

상기 스크러버 시스템은 습식 연도 가스 탈황 장치를 포함하는 것을 특징으로 하는 산업용 가스로부터 수은 배출을 감소시키는 방법.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서,

상기 습식 연도 가스 탈황 장치는 벤투리 스크러버, 스프레이 스크러버, 사이클론 스프레이 챔버, 오리피스 스크러버, 충돌 스크러버 또는 충전층 스크러버를 포함하는 것을 특징으로 하는 산업용 가스로부터 수은 배출을 감소시키는 방법.

**청구항 17**

습식 가스 스크러버에 사용되는 습식 스크러버액 조성물로서,

상기 스크러버액은,

a)  $FeCl_2$ , HCl 및 물을 함유하는 피클액과 적어도  $NaAlO_2$  및 NaOH를 함유하는 용액을 반응시켜  $Fe^{2+}$ ,  $Cl^-$ , NaCl 및  $H_2O$ 를 함유하는 반응 혼합물을 형성하는 공정; 및

b) 상기 공정 a)의 반응 혼합물에 NaHS를 첨가하여 적어도 FeS 및  $Al(OH)_3$ 을 함유하는 황화제일철 현탁액을 형성하는 공정

에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 습식 가스 스크러버에 사용되는 습식 스크러버액 조성물.

**청구항 18**

제 17 항에 있어서,

상기 공정 a)의 반응 혼합물의 pH는 8인 것을 특징으로 하는 습식 가스 스크러버에 사용되는 습식 스크러버액 조성물.

**청구항 19**

제 17 항에 있어서,

상기  $Al(OH)_3$ 은 킵사이트, 바이어라이트, 무정형 수산화알루미늄 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 습식 가스 스크러버에 사용되는 습식 스크러버액 조성물.

**청구항 20**

제 17 항에 있어서,

상기 FeS는 막키나와이트, 무질서 막키나와이트, 무정형 황화제일철 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 습식 가스 스크러버에 사용되는 습식 스크러버액 조성물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 일반적으로 연도 가스 중에 오염물질의 정화에 관한 것이다. 본 발명의 보다 구체적인 실시형태는 연도 가스로부터 수은을 처리 및 제거하기 위한 알칼리성 황화제일철 현탁액을 포함하는 습식 가스 스크러빙액, 및 연도 가스로부터 수은을 제거하는 습식 가스 스크러빙액을 사용하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 황화제일철 현탁액의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 석탄 연소 보일러로부터 오염물질의 배출은 주요 환경 관심사이다. 특히, 수은은 신경독이므로, 이들 물질로부터 대기 중으로 수은의 배출은 낮은 농도에서도 인간의 건강 및 환경에 대한 위협함으로써 증가된 관심을 얻고

있다. 수은은 다른 석탄 자원에 다양한 농도로 함유되어 있으므로, 석탄의 연소로부터 대기 중으로 배출되는 수은의 총량은 설비 사이에서 크게 변한다.

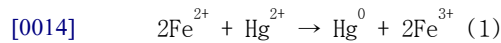
- [0003] 석탄의 연소 중에, 수은은 원소 수은( $Hg^0$ )의 형태로 연도 가스 중에 배출된다. 연소 가스가 냉각하므로, 수은의 일부는 가스 스트림 중에 이온성 또는 산화된 수은( $Hg^{2+}$ )으로 변형된다. 그 결과, 대기로 배출될 수 있는 상기 가스 스트림 중에 수은의 세가지 형태는 가스 스트림 중에( $Hg_{(p)}$ ) 함유되는 플라이애시 또는 입자로 제한된 원소( $Hg^0$ ), 이온성 또는 산화된( $Hg^{2+}$ ), 또는 수은이 있다.
- [0004] 수은의 다른 형태로의 원소 수은( $Hg^0$ )의 전환은 가스 스트림의 냉각 속도, 할로겐 또는 황 종의 존재(예를 들면, 염소, 브롬,  $SO_3^{2-}$ ), 플라이애시의 양 및 조성, 미연소 탄소의 존재, 및 설치된 대기오염 제어 장치의 제거 효율성의 다양한 요인에 의하지만, 이들로 제한되지 않는다. 이들 다양한 파라미터의 복잡한 상호작용을 고려하면, 수은의 형태는 결국 원소, 이온 및 입자 제한 중에 대하여 각각 총 수은의 10% 및 90%, 5% 및 15%, 및 10% 및 90% 사이에서 변화하는 대기에 관한 것이다.
- [0005] 수은 및 다른 오염물질은 전기집진기 또는 섬유필터 등의 입자상 물질 제어 장치에 후속 컬렉션을 갖는 배기 스트림에 건식 흡착제의 주입에 의해 연도 가스 스트림으로부터 포착 및 제거될 수 있다. 이들 시스템은 총괄적으로 "건식 스크러버" 시스템이라고 한다. 수은을 제거하기 위한 공지의 건식 흡착제 중에 활성탄 및 칼슘계 흡착제가 가장 활발하게 연구되고, 가장 널리 상업적으로 사용되고 있다.
- [0006] 수은 및 다른 오염물질은 전기집진기 또는 섬유필터 등의 입자상 물질 제어 장치에 후속 컬렉션을 갖는 배기 스트림에 건식 흡착제의 주입에 의해 가스 스트림으로부터 포착 및 제거될 수 있다. 건식 흡착제의 기술을 기초로 한 시스템은 총괄적으로 "건식 스크러버" 시스템이라고 한다. 수은을 제거하기 위한 공지의 건식 흡착제 중에 활성탄 및 칼슘계 흡수제가 가장 활발하게 연구되고, 가장 널리 상업적 규모로 사용되고 있다.
- [0007] 현재, 수은 배출 감소를 위한 건식 스크러버 시스템에 있어서 가장 일반적으로 사용되는 흡착제는 석탄 연소 및 오일 연소 발전소의 연도 가스 스트림에 분말 활성탄(PAC)의 주입이다. 분말 활성탄(PAC)은 이온성 또는 산화된 수은 종( $Hg^{2+}$ )을 포착하는데 효과적이지만, 분말 활성탄은 연도 가스 중에 수은 종의 상당한 비율을 구성하고 있는 원소 수은( $Hg^0$ )을 제거하는데 효과적이지 않고, 특히 아역청탄 및 갈탄 연료 자원을 사용하는 시설에서도 효과적이지 않다. 브롬 종을 갖는 PAC를 포함하거나 함침시킴으로써 이들 시스템에 있어서 원소 수은( $Hg^0$ )의 포집 효율성을 향상시키기 위한 노력이 계속되고 있다.
- [0008] 건식 스크러버 시스템에 있어서 수은 제거를 위해 사용되고 있는 다른 흡착제의 예는 Biermann 외 미국 특허 출원 제 2003/0103882호 및 점토층 사이의 중간 금속 황화물을 갖는 점토 등의 층상 흡착제의 제조가 기재되어 있는 Lovell 외 미국 특허 제 6,719,828호에 기재되어 있는 것을 포함한다. 건식 흡착제의 주입에 의한 수은 포착을 위한 다른 특허는 기관상 또는 기관에 화학적 화합물을 얇게 적층함으로써 상기 흡착제의 제조에 기초하고 있다. 기관에 사용되는 이들 흡착제의 종류는 Edmiston의 미국 특허 제 7,790,830호; Edmiston의 제 8,119,759호; 및 Edmiston의 8,217,131호에 기재되어 있는 졸-겔 유도체, Pate의 미국 특허 제 8,088,283호; Shankle의 제 8,412,664호; 및 Krogue 외 제 8,197,687호에 기재되어 있는 메조포러스 지지체 상에 셀퍼어셈블리된 단분자막, Lovell 외 미국 특허 제 7,288,499호에 기재되어 있는 층상 규산염, 또는 다른 기관의 다양성을 포함한다. Yang 외 이들 미국 특허 제 7,575,629호 및 제 7,704,920호 이외에는 기관 표면 상에 불수용성 금속 황화물을 형성하는 황화물염과 접촉하는 염이 수은 제거를 위한 효과적인 건식 흡착제를 제조하는데 사용될 때에 금속 이온을 배출할 수 있는 임의의 금속염이 기재되어 있다.
- [0009] 연도 가스로부터 수은을 제거하기 위한 이들 흡착제 건식 스크러버의 제조 및 사용은 복잡하고 비싸다.
- [0010] 환경에 대한 수은 및 다른 독성 가스 오염물질의 배출을 감소시키는데 사용되는 스크러버 시스템의 다른 유형은 일반적으로 "습식 스크러버"라고 한다. 습식 스크러버 시스템에 있어서, 오염물질을 포착 및 제거하기 위해서 상기 액체로 가스를 스프레이하거나, 액체의 풀(pool)을 통하여 가스를 강제로 넣거나, 또는 다른 접촉 방법 중 어느 하나로 스크러빙액과 접촉하여 상기 오염된 가스를 운반한다. 이들 습식 스크러버에 사용되는 액체 조성물은 제거 대상이 되는 오염물질에 따라 변화한다. 예를 들면, 이산화황( $SO_2$ ), 석회석( $CaCO_3$ )을 함유하는 흡착제 슬러리 등의 산성 가스를 제거하는데 사용되는 습식 연도 가스 탈황 장치(WFGD)에 있어서, 칼슘 또는 마그네슘

의 산화물 또는 수산화물, 또는 다른 혼합물이 주로 사용된다.

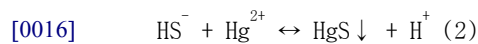
[0011] 원소 수은은 물(약 50 $\mu$ g/L)에 상당히 불용성이다. 따라서, 원소 수은은 습식 스크러버 시스템에 있어서 효과적으로 제거되지 않는다. 따라서, 연도 가스 중에 Hg<sup>0</sup>을 Hg<sup>2+</sup>로 산화하는 습식 스크러버의 업스트림 프로세스는 다운스트림 습식 스크러버 시스템에 의해 전체 수은 제거의 효율성을 개선시킬 수 있다.

[0012] 기상 산화는 역학적으로 제한되므로, 임의의 Hg<sup>0</sup>을 Hg<sup>2+</sup>로 산화하고, Hg<sup>0</sup>로 다시 환원되는 임의의 Hg<sup>2+</sup>를 유지한 후("재변환" 또는 "재배출"이라고 함), 결국 습식 스크러버 프로세스에 있어서 Hg<sup>2+</sup>를 포착하는 것은 수은 제거를 위해서 필수적이다.

[0013] 또한, 가스 스트림 및 스크러버액 중에 다른 이온 종과의 반응은 Hg<sup>2+</sup>에서 Hg<sup>0</sup>로의 재전환도 및 Hg<sup>2+</sup>를 제거하기 위한 습식 스크러버 시스템의 능력에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 메릴랜드 볼티모어에서 2006년 8월 28일~31일 EPRI-DOE-EPA-AWMA Combined Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium에서 발표된 B. Ghorishi의 "Role of Sulfides in the Sequestration of Mercury by Wet Scrubbers"에 있어서, 저자는 Hg<sup>2+</sup>가 용해 및 용액에서 이온화되면 스크러버 슬러리 중에 다른 용해된 성분과의 반응에 대상이 될 수 있음을 제안했다. 2가의 철(Fe<sup>2+</sup>) 등의 불순물의 경우에, 저자는 Hg<sup>2+</sup>에서 Hg<sup>0</sup>로의 환원은 이하의 반응에 의해 발생할 수 있다는 이론을 제시했다:



[0015] 또한, 수성 황화 이온의 존재 하에서, 이온성 또는 산화된 수은(Hg<sup>2+</sup>)은 이하의 반응에 따라서 HgS로서 침전되고, 불용성 고체로서 Hg<sup>2+</sup>를 효과적으로 격리시켰다:



[0017] 반응(1) 및 (2)은 습식 스크러버 시스템에 있어서 동시에 발생하므로, 재배출(재전환)의 대상인 Hg<sup>0</sup>의 양은 "수은 환원 반응 사이의 레이스"가 되고, HgS로서 Hg<sup>2+</sup>의 침전물이 된다. 스크러빙액 중에 1300ppm 미만의 Fe<sup>2+</sup> 농도에서, 모든 Hg는 HgS의 형태이므로 Hg<sup>0</sup> 재배출은 발생하지 않는다. 높은 Fe<sup>2+</sup> 농도(1300ppm 이상) 및 높은 pH(>4)에서, 임의의 수은은 Hg<sup>0</sup>로서 재배출되는 높은 경향이 있다.

[0018] 상기 연구에 기초하여, Downs 외 미국 특허 제 6,284,199호, Nolan 외 제 6,503,470호 및 제 6,855,859호 각각에는 상기 스크러빙액 중에 불순물로서 존재할 수 있는 전이금속에 의해 환원되기 전에 가스/액체 계면에서 이온성 또는 산화된 수은(Hg<sup>2+</sup>)의 재배출(재전환)의 가능성을 최소화하는 방법이 개시되어 있다.

[0019] 흡착 및 이온화(산화)된 수은의 침전을 위한 습식 스크러버에 있어서 기체/액체 계면에서 산화된 수은과 반응하기 위해서 황화 이온의 수용성원을 공급하기 위한 다양한 수단은 공기 및 황화수소(Downs 외 미국 특허 제 6,284,199호)의 혼합물을 주입하거나, 또는 황화물 폐수, 크라프트 가스 용액, 크라프트 카보네이트액, 황화칼륨 및 황화나트륨으로부터 선택되는 스크러빙액에 수성 황화물 종의 첨가를 포함한다. Hg<sup>0</sup>로 Hg<sup>2+</sup>의 재전환을 보다 억제하기 위해서, Nolan 외 미국 특허 제 6,855,859호에는 수성 황화 이온으로 Hg<sup>2+</sup>의 처리 전에 상기 연도 가스 중에 Hg<sup>2+</sup>로 존재하는 임의의 Hg<sup>0</sup>을 전환하기 위해서 상기 스크러빙액에 산화제를 우선 첨가하는 추가적인 공정이 개시되어 있다.

[0020] 습식 스크러버 시스템에 의한 수은 제거 메커니즘과 관련된 종래 기술은 수성 황화 이온에 의해 이온성 또는 산화된 수은(Hg<sup>2+</sup>)의 흡착에 의존한다. 이들 경우에, 흡착은 원자, 분자, 또는 벌크(액체)상의 체적으로 흡착되는 가스 스트림 중에 존재하는 이온이 흡착(포착)되는 현상이다. 한편, "흡착"은 가스, 액체, 또는 용해된 고체가 다른 고체 표면에 부착(결합)된 물리적인 현상이다. 흡착에 의한 결합의 정확한 특성은 관련된 종에 의존하지만, 흡착 공정은 일반적으로 물리흡착(약한 반데르발스 힘의 특성), 화학흡착(공유 결합의 특성), 또는 정전기 인력의 다른 유형으로 분류된다. 즉, 흡착은 하나의 상 중에 원래 존재하는 물질이 고체 표면 상의 벌크 액체 또는 가스로부터 원자, 이온, 또는 분자의 축적물이 대항하는 흡착으로서 다른 상(통상, 액체)에 용해됨으

로써 그 상으로부터 제거되는 공정이다.

- [0021] 습식 스크러버 시스템에 있어서의 환경은 동적이므로, 연도 가스 스트림으로부터 수은의 제거는 복잡하다. 성공적인 입의의 수은 제거 방법은 연도 가스 스트림 중의 수은 사이에 존재하는 다양한 평형 상태, 및 상기 습식 스크러버에 들어가는 연도 가스 내에 함유되는 다른 다양한 이온, 화학적 착물, 또는 화학적 화합물도 고려해야 한다.
- [0022] 수은 및 다른 다양한 이온, 화학적 착물, 또는 화학적 화합물을 함유하는 연도 가스가 상기 습식 스크러버에 한번 들어가면, 평형 조건의 제어와 함께 전제로 하는 연도 가스 스트림으로부터 수은의 성공적인 제거는 상기 습식 스크러버 중에 존재하는(또는 생성되는) 연도 가스 및 고체, 액체, 및 기상을 함유하는 수은 사이의 상호작용의 결과이다.
- [0023] 본 발명은 상기 습식 스크러버액 중에 수성 황화 이온에 의한 수은의 흡착에 기초하는 습식 스크러버 시스템의 단점 및 흡착제에 수은의 흡착에 주로 기초하는 건조 스크러버 중에 흡착제를 사용하는 단점을 극복하여, 불용성 황화제이수은 침전물을 형성한다.

**발명의 내용**

- [0024] 본 발명의 다양한 특징, 특성 및 실시형태에 의해서 명백해 질 것이고, 본 발명은 원소 수은 및 산화된 수은을 함유하는 산업용 가스로부터 수은을 제거하기 위한 시약을 제공하고, 상기 시약은 이하의 공정에 의해 제조되는 황화제일철 현탁액을 포함한다:
- [0025] a) 입의의 수용액, 입의의 수용액과 적어도  $\text{NaAlO}_2$  및  $\text{NaOH}$ 를 함유하는 가성 부산물,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  및 물을 함유하는 피클액을 반응시켜  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 를 함유하는 반응 혼합물을 형성하는 공정을 포함하지만 이들로 제한되지 않는다.
- [0026] b) 상기 공정 a)의 반응 혼합물에 황화물원,  $\text{NaHS}$ 를 첨가하여 적어도  $\text{FeS}$  및  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 함유하는 황화제일철 현탁액을 형성하는 공정을 포함하지만 이들로 제한되지 않는다.
- [0027] 본 발명은 수성 황화제일철 현탁액을 함유하는 습식 스크러버 시스템에 있어서 원소 수은 및 산화된 수은을 함유하는 산업용 가스로부터 수은 배출을 감소시키는 방법을 더 제공하고, 상기 방법은 이하를 포함한다:
- [0028] a) 스크러버 내에 기체-액체 계면을 생성하고 수산화알루미늄을 함유하는 황화제일철 현탁액과 산업용 가스를 접촉시켜서, 이하 i)~iii) 중 적어도 하나를 야기하는 공정:
- [0029] i) 수산화알루미늄을 함유하는 황화제일철 현탁액 중의 황화제일철 또는 수산화알루미늄의 표면 상에의 산업용 가스로부터의 산화된 또는 이온성 수은의 흡착;
- [0030] ii) 수산화알루미늄을 함유하는 황화제일철 현탁액 중에 반응 생성물로서 최소 존재하거나 또는 생성될 수 있는 산화철(수산화철) 상에의 산화된 또는 이온성 수은의 흡착; 및
- [0031] iii) 황화제이수은으로서 가스-액체 계면에서의 산화된 또는 이온성 수은의 침전; 및
- [0032] B) 이렇게 하여, 산업용 가스로부터 수은 배출을 감소시키는 공정.
- [0033] 본 발명은 습식 가스 스크러버에 사용되는 습식 스크러버액 조성물을 더 제공하고, 상기 습식 스크러버액은 이하의 공정으로 제조된다:
- [0034] a)  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  및 물을 함유 피클액과 적어도  $\text{NaAlO}_2$  및  $\text{NaOH}$ 를 함유하는 용액을 반응시켜  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NaCl}$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 를 함유하는 반응 혼합물을 형성하는 공정; 및
- [0035] b) 상기 공정 a)의 반응 혼합물에  $\text{NaHS}$ 를 첨가하여 적어도  $\text{FeS}$  및  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 함유하는 황화제일철 현탁액을 형성하는 공정.

**도면의 간단한 설명**

- [0036] 본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 설명하고, 이들은 실시예로만 제한되지 않는다:

도 1a 및 1b는 각각 FeS의 "단일셀" 및 "시트"를 나타낸다.

도 2a 및 도 2b는 각각 흑진사( $\beta$ -HgS)의 "단일셀" 및 "시트"를 나타낸다.

도 3은 일반적으로 본 발명의 일 실시형태에 의한 연도 가스로부터 수은을 제거하기 위한 프로세스의 도이다.

도 4는 듀얼 습식 FGD 스크러버 시스템을 갖는 석탄 연소 보일러의 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

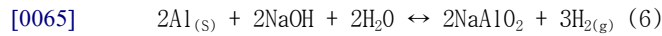
- [0037] 하나의 실시형태에 의하면, 본 발명은 수산화알루미늄을 함유하는 황화제일철 현탁액, 수산화알루미늄을 함유하는 황화제일철 현탁액의 제조 방법, 및 연도 가스로부터 수은을 처리 및 제거하기 위해서 수산화알루미늄을 함유하는 황화제일철 현탁액을 사용하는 방법을 제공한다.
- [0038] 알칼리성 황화제일철 현탁액은 석탄 연소 또는 기름 연소 보일러에 의해 생성된 연도 가스를 위한 습식 스크러빙액(또는 "습식 가스 스크러빙액")으로 사용할 수 있다.
- [0039] 하나의 실시형태에 의하면, 알칼리성 황화제일철 현탁액은 제 1 철 이온원(예를 들면,  $FeCl_2$ ), 황화 이온원(예를 들면, NaHS) 및 알칼리성의 원(예를 들면 NaOH)과 함께 조합하여 제조할 수 있다. 다른 실시형태에 의하면, 상기 알칼리성 황화제일철 현탁액은 수산화알루미늄을 더 포함한다. 본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 상기 불용성 황화제일철의 농도를 제어/조절하기 위해서 제 1 철 이온원, 황화 이온원 및 알칼리성의 원의 몰비는 연도 가스의 스크러빙 중에 제어/조절될 수 있다.
- [0040] 본 발명의 황화제일철 현탁액은 습식 FGD 스크러버 시스템의 총 수은 제거 능력을 향상시키기 위해서 사용할 수 있는 최소한의 가용성 콜로이드 현탁액이고, 벤투리 스크러버, 스프레이 스크러버, 사이클론 스프레이 챔버, 오리피스 스크러버, 충돌 스크러버 또는 충전층 스크러버 등을 포함하지만 이들로 제한되지 않는다.
- [0041] 복잡한 화학 반응, 침전, 공침전 및 표면 흡착의 조합을 통하여, 본 발명의 수산화알루미늄을 함유하는 황화제일철 현탁액은 수은 재배출을 방지하면서 동시에, 가스 스트림으로부터 효과적으로 수은을 제거할 수 있다. 수은 재배출은 산화(또는 이산화)될 때에 습식 FGD에 걸쳐서 발생하고, 수은은 그 원소의 형태로 다시 변환된 후 스택의 배출 중에 총 수은을 증가시키는 프로세스 스트림으로 돌아간다.
- [0042] 본 발명의 과정 중에, 발명자들은 놀랍게도  $Hg^0$ 로  $Hg^{2+}$ 의 임의의 재전환을 최소화하면서 동시에, 흡착 및 흡착 메커니즘 모두에 의해 효율적이고 경제적으로  $Hg^{2+}$ 를 제거할 수 있는 수산화알루미늄을 함유하는 최소한의 가용성 황화제일철(FeS)을 함유하는 액체 현탁액을 발견했다.
- [0043] 제 1 철 이온원(예를 들면,  $FeCl_2$ ), 알루미늄 이온원(예를 들면,  $Al(OH)_3$ ,  $NaAlO_2$ ) 및 황화 이온원(예를 들면, NaHS), 및 알칼리성의 원(예를 들면, NaOH)의 다양한 몰비의 조합이지만, FeS 및 수산화알루미늄 입자를 함유하는 얻어진 알칼리성 액체 현탁액은 가스 스트림으로부터 수은을 제거하는데 적합한 경제적이고 효율적인 습식 스크러빙액을 제공한다.
- [0044] 제 1 철 이온, 알루미늄 이온, 황화 이온 및 알칼리성의 원의 다양한 몰비의 이들 조합은 이와 같이 형성된 FeS 및 수산화알루미늄 입자와 평형에 있는 상술한 이온의 다른 비율을 함유하는 알칼리성 액체 현탁액을 야기하므로, 연도 가스로부터 수은의 제거를 제어하는 지배적인 또는 주요 메커니즘은 제조된 소망의 특정 처방에 기초하여 달라질 수 있다. 따라서, 이하의 연도 가스로부터 수은의 제거를 제어하는 지배적인 또는 주요 메커니즘의 후술은 임의의 방법으로 제한되는 것을 고려해야 한다.
- [0045] 본 발명에 있어서, "막키나와이트", "무질서 막키나와이트", "무정형 황화제일철"이라고 하는 황화제일철은 이하의 반응에 의해 해리되어 형성된다:
- [0046]  $FeS \leftrightarrow Fe^{2+} + S^{2-}$  (3)
- [0047] 황화제일철이 형성되는 환경에 따라서, 용해도곱( $K_{sp}$ )은  $1 \times 10^{-3}$  및  $1 \times 10^{-5}$  사이일 것이다. 이것은  $HgS(K_{sp}=3 \times 10^{-52})$ 의 용해도곱보다 몇승배 높으므로, 습식 스크러버 시스템에 있어서 존재(또는 형성)하는  $Hg^{2+}$ 의 존재 하에서,  $HgS$ 의 형성이 선호되고 신속하게 이루어진다. 금속 황화물이 침전물을 형성하면, 최소한의 수용성 황화제일철 고체 입자의 형태로 황화 이온을 제공함으로써 황화물의 화학량론적 양만이 임의의  $Hg^{2+}$  및 다른 금속을 침전

하는데 필요한 습식 스크러버액에 들어간다.

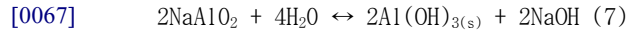
- [0048] 종래 기술과 비교하여 본 발명의 하나의 이점은 침전물  $Hg^{2+}$ 를 감소시키기 위해서 필요한 황화물의 요구량을 "이상" 또는 "이하"로 투입할 수 있는 가능성이 있다.
- [0049] 스크러버액 내로 배출된 황화물의 농도를 제어하는 평형 메커니즘과 동시에, 동일한 평형 메커니즘도 상기 스크러버액 중에  $Fe^{2+}$  이온의 농도를 제어하는데 기여한다.
- [0050] 상기 반응(3)에 따라서, 황화 이온의 각각의 몰이 상기 스크러버액으로 배출되고  $Fe^{2+}$ 의 1몰도 배출되므로, 상기  $Fe^{2+}$  농도가 제어되는 동시에, 특히 존재하는 높은 산소 연도 가스 농도 중에 ( $Hg^0$ )로 임의의  $Hg^{2+}$ 의 환원 전위는 상기 반응(1)에 따라서 감소된다.
- [0051] 도 1a 및 1b는 각각 FeS의 "단일셀" 및 "시트"를 나타낸다. 이들 도에 있어서, 각각의 철 이온은 각각의 황 이온에 "4방향" 배위되어 있음을 나타낸다.
- [0052] 도 2a 및 도 2b는 각각 흑진사( $\beta$ -HgS)의 "단일셀" 및 "시트"를 나타낸다. 이들 도에 있어서, FeS와 마찬가지로 각각의 수은 이온은 황 이온에 "4방향" 배위되어 있음을 나타낸다.
- [0053] 도 1a, 1b 및 2a, 2b에 있어서 두 구조는 매우 비슷하지만, 중요한 차이는 시트에 FeS를 형성하는 반면에, 흑진사( $\beta$ -HgS)는 "별키 침전물"이고 "시트" 내에 형성되지 않는 경향이 있다.
- [0054] 수은은 흑진사( $\beta$ -HgS)의 형성 중에 FeS와 반응하여 용해된다.
- [0055] 따라서, 본 발명의 다른 이점은 수성 황화 이온과의 조합에 의해 수성  $Hg^{2+}$ 를 제거하여 형성하고 불용성 HgS를 흡착을 통하여 침전시키는 것 이외에, 본 발명은 FeS 입자 표면에서 흡착을 통하여  $Hg^{2+}$ 의 제거도 촉진시킨다.
- [0056] "Sorption of Mercuric Ion by Synthetic Nanocrystalline Mackinawite(FeS)", Hoon Y. Jeong, 외, Environ. Sci. Technol. 2007(41), 7699-7705에 있어서, 저자는 흡착 이외에, 흡착 메커니즘은 수용액으로부터  $Hg^{2+}$ 의 제거에도 기여하는 것으로 결론지었다.
- [0057] 제거 메커니즘은  $Hg^{2+}$  및 FeS의 상대 농도에 의존한다.  $[Hg^{2+}]/[FeS]$ 의 몰비가 0.05로 낮은 경우에, 흡착은  $Hg^{2+}$ 를 제거하기 위해서 주로 담당한다. 몰비가 증가함에 따라, 흡착 능력은 포화되고 HgS의 침전이 야기된다. HgS의 침전과 동시에, FeS로부터  $Fe^{2+}$ 의 배출은 중성~염기성 pH에서 산화철(수산화철)로서 흡착 또는 침전 중 어느 하나 및 산성 pH 범위에 있어서 흡착 메커니즘에 의해 재흡착된다. 그 후에, 중성~염기성 pH에서 형성되는 산화철(수산화철) 침전물은  $Hg^{2+}$ 를 위한 흡착제로서도 작용할 수 있다.
- [0058] 따라서, FeS에  $Hg^{2+}$ 를 결합하기 위해서 제안된 메커니즘은 이하의 반응에 의해 FeS 표면(=FeS)에  $Hg^{2+}$  흡착 및 흑진사( $\beta$ -HgS)로서 침전을 포함한다고 생각된다:
- [0059]  $FeS_{(s)} + Hg^{2+} \leftrightarrow \beta-HgS + Fe^{2+}$  (4)
- [0060]  $\equiv FeS + Hg^{2+} \leftrightarrow \equiv FeS-Hg^{2+}$  (5)
- [0061] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 흡착은 고체-액체 계면에서  $Hg^{2+}$  축적을 담당하는 모든 프로세스를 포함하는 것을 의미하지만, 표면 침전화(높은 표면 적용범위에서) 및 표면 착물화(낮은 표면 적용범위에서)로 제한되지 않는다.
- [0062] 본 발명은 실시간 지속적으로 스크러버액의 수은 제거 효율성을 최적화하기 위해서 제 1 철 이온원, 황화 이온원 및 알칼리성의 원의 몰비를 조절하는 기능을 제공한다. 현탁액 중에 불용성 FeS의 농도를 조절하는 기능, 공급 원료, pH 및 둘의 조합을 화학량론을 조절함으로써 제 1 철 이온(또는 황화 이온)의 특정 농도를 갖는 스크러버액을 제조하는 기능은 습식 연도 가스 스크러버 오퍼레이터에게 특별한 유연성을 제공한다.
- [0063] 습식 스크러버에 있어서 황화제일철에 의한 연소 가스 스트림으로부터 수은을 제거하기 위해 제안된 상술한 메커니즘 이외에, 알루미늄 산화물 또는 수산화물의 존재(예를 들면, 무정형  $Al(OH)_3(s)$ , 깎사이트, 바이어라이

트)에서도 습식 스크러버 시스템에 있어서 연도 가스로부터 수은을 제거하는데 효과적이다.

[0064] 본 발명의 하나의 실시형태에 의하면, 황화제일철 현탁액은 알루미늄 양극산화 설비의 가성 부산물로부터 제조될 수 있다. 이 방법에 의하면, 알루미늄 양극산화 설비에서 고체 알루미늄은 이하와 같이 NaOH 베스에서 세정된다:

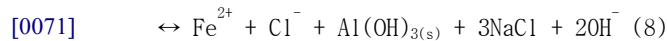
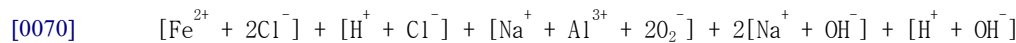


[0066] 결국, 상기 베스는 수산화알루미늄( $Al(OH)_3$ )이 반응에 따라 침전되는 지점에서  $NaAlO_2$ 로 포화된다:



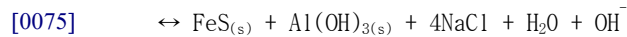
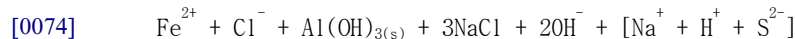
[0068] 상기 제 2 반응이 발생하여 상기 시스템을 오염시키기 전에, 양극산화 베스는 재활용을 위해 전송된다. 본 발명의 목적을 위해서, 가성 부산물은  $NaAlO_2$ , NaOH 및 가능하게는  $Al(OH)_{3(s)}$ 의 포화 혼합물이다.

[0069] 피클액(주로,  $FeCl_2$ , HCl 및 물의 혼합물)은 약 8의 최종 pH를 달성하기 위해서 상기 가성 부산물의 요구량과 혼합된다:



[0072] 얻어진 혼합물에 있어서,  $Al(OH)_{3(s)}$ 은 무정형  $Al(OH)_3$ , 깃사이트, 바이어라이트로서 침전되고; "강산/강염기 반응"의 결과로서 "NaCl"이 형성되고, 제 1 철 이온( $Fe^{2+}$ )이 용액에서 대부분이다.

[0073] 황화수소나트륨(NaHS)을 상기 얻어진 혼합물에 첨가한다. 무수한 가능성이 있지만, 본 발명자들은 이하의 반응의 변화가 가장 가능성 있다고 판단된다. 형성된 고체 생성물의 물의 사용량은 반응물 및 최종 pH의 초기 화학량론적 양에 의존한다:



[0076] NaCl의 용해도는 높으므로(360g/L), 나트륨 및 염소 이온은 수상에서 가장 가능성이 있다. 건조시에, 상기 NaCl은 암염(NaCl)으로 침전될 것이다. 상기 "수산화알루미늄" 일부는 침전물의 형태이다(예를 들면, 무정형  $Al(OH)_{3(s)}$ , 깃사이트, 바이어라이트). 상술한 바와 같이, 형성된  $FeS_{(s)}$ 는 때때로 "막키나와이트", "무질서 막키나와이트", "무정형 황화제일철"이라고 한다. 첨가된 NaHS의 화학량론적 양에 따라서, 과잉 수성 황화물( $S^{2-}$ ) 또는 제 1 철 이온( $Fe^{2+}$ )이어도 좋다.

[0077] 개별 고상의 농도는 많은 환경 요인(예를 들면, pH, 온도, 다른 이온 등)에 의존한다. 대부분의 습식 스크러버의 작동 pH가 5 및 7 사이이므로 본 발명에 관련된 "수산화알루미늄상"에 대하여, 임의의 수산화알루미늄은 낮은 용해도곱( $K_{sp}$  약  $1 \times 10^{-7}$  및  $1 \times 10^{-8}$ )이 제공된 고체 입자가 될 것이다.

[0078] "EXAFS study of mercury(II) sorption to Fe- and Al-(hydr)oxides: I. Effects of pH", Christopher S. Kim, 외, Journal of Colloid and Interface Science 271(2004), 1-15, 및 "EXAFS study of mercury(II) sorption to Fe- and Al-(hydr)oxides: II. Effects of Chloride and Sulfate", Christopher S. Kim, 외, Journal of Colloid and Interface Science 270(2004), 9-20에 있어서,  $Hg^{2+}$ 는 바이어라이트 구조를 포함하는  $Al(O, OH)_6$  8면체에 가장자리 공유 바이덴테이트 및 코너 공유 바이덴테이트 착물로서 강하게 흡착된다. 상기  $Hg^{2+}$ 의 흡착은 전형적인 습식 스크러버 시스템에 있어서 존재하는 염소 및 황산 이온의 존재 하에서 모두 억제되고 촉진된다.

[0079] 저자는 바이어라이트 및 염화물 농도( $Cl^- > 10^{-3}$ )의 존재하 및 pH 6에 있어서, 수성  $Hg^{2+}$ 의 일부가  $Hg^+$ 로 수성  $Hg^{2+}$ 의 바이어라이트 표면에서 촉진된 환원 및  $Hg_2Cl_{2(s)}$ (칼로멜) 또는  $Hg_2Cl_{2(aq)}$  중의 형성에 흡착되지 않는 것에 주

목했다. 본 발명에 대하여,  $Hg_2Cl_{2(s)}$  또는  $Hg_2Cl_{2(aq)}$  종의 형성은 식(1) 또는 (4)에 따라서  $Fe^{2+}$ 에 의해  $Hg^0$ 로  $Hg^{2+}$ 의 완전한 환원을 억제하거나 지체시킴으로써, 습식 스크러버에 있어서 전반적인 제거 효율성이 유용하다.

[0080] 또한, 저자는 황산 이온( $SO_4^{2-}$ )의 존재 하에서,  $Hg^{2+}$  흡착 표면 피복률을 향상시킨 바이어라이트에 주목했다. 그들은  $Hg^{2+}$  흡착을 정전기적으로 억제하는 포지티브 표면 전하를 효과적으로 환원시킴으로써, 바이어라이트 표면에서 황산 이온의 흡착 및 축적될 수 있는 효과를 상정했다.

[0081] 요약하면, 상기 황화물 현탁액 중에 FeS 부분은 HgS로서 침전 및/또는 용해에 의한 것, 또는 FeS 표면에서 숄프하이드리드와 상기  $Hg^{2+}$ 의 결합을 통한 것(예를 들면,  $\equiv FeS-Hg$ ) 중 어느 하나로  $HgS_{(s)}$ 의 형성을 촉진시킨다. 이것이 발생하면, 황화제일철 및 황화제이수은의 산화 및 용해 반응은 상당히 감소된다. 바이어라이트에 대하여, 황산 이온은 바이어라이트 표면에서 직접  $Hg^{2+}$  흡착/축적을 촉진시키는 경향이 있다. 염화물은 바이어라이트에서  $Hg^{2+}$ 의 표면 흡착을 감소시키는 경향이 있지만, 수상에서  $Hg_2Cl_{2(s)}$ 의 형성은  $Hg^0$ 으로  $Hg^{2+}$ 의 완전한 환원 및 수은 재배출의 가능성을 최소화함으로써 전반적으로 유용하다.

[0082] 도 1은 본 발명의 하나의 실시형태에 의한 연도 가스로부터 수은을 제거하기 위한 프로세스의 일반적인 도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 제 1 철 이온원(예를 들면,  $FeCl_2$ )(4), 황화 이온원(예를 들면, NaHS)(5) 및 알칼리성의 원(예를 들면, NaOH)(6)은 황화제일철 입자의 알칼리성 액체 현탁액을 제조하기 위해서 함께 조합된다. 상기 황화제일철 입자의 알칼리성 액체 현탁액은 연도 가스 스트림(2)이 세정 가스 스트림(3)을 제조하기 위해서 통과하는 습식 가스 스크러버(1)에 있어서 습식 스크러버액으로서 사용된다.

[0083] 도 1에 도시된 프로세스는 습식 스크러빙액 중에 불용성 황화제일철( $FeS$ )의 농도를 실시간으로 제어/조정하는 것을 허용하기 위해서, 프로세스 중에 제 1 철 이온원, 황화 이온원 및 알칼리성의 원의 물비를 제어/조정하는 것을 허용한다.

[0084] 본 발명은 본 발명의 대표로만 고려되는 이하의 비제한적인 실시예를 참조하여 설명하지만, 이들로 제한되지는 않는다.

[0085] (실시예)

[0086] 실시예 1

[0087] 실시예에 있어서, 황화제일철 현탁액을 역청탄을 소성하는 미분탄 보일러에서 250MW의 특징으로 테스트했다. 상기 보일러에서는  $NO_x$ 를 제어하기 위한 SCR, 미립자를 제거하기 위한 백 하우스 및  $SO_2$ 의 배출을 제어하기 위한 습식 연도 가스 탈황(FGD) 유닛을 이용했다. 상기 테스트 설정은 도 3에 나타난다. 각각의 스크러버는 약 30,000갤런의 작업량을 가지고 있었다.

[0088] 본 실시예의 개시시에, 황화제일철 현탁액의 60갤런은 각각의 펌프의 방출로 펌핑되었다. 상기 펌프는 6gpm의 속도로 각각의 스크러버 시스템에 황화제일철 현탁액을 공급하여, 각각의 사이드의 재생 펌프의 출구에서 각각의 스크러버 시스템으로 60갤런을 얻기 위해서 대략 10분 걸렸다.

[0089] 5분 후에, 상기 황화제일철 현탁액은 스크러버 타워로 도입되고, 총 Hg는 Hg CEMS로부터 상당히 떨어지는 경향이 있었다. 그 후에, 상기 스크러버 시스템으로 펌핑된 황화제일철 현탁액의 60갤런의 초기 충전 후에 2시간 동안 주입을 중단했다.

[0090] 상기 황화제일철 현탁액의 초기 충전 후에, 유지 충전량을 테스트했다. 상기 스택 Hg 레벨은 베이스라인(1.31b/TBtu 평균)값 이하로 떨어지고, 상기 초기 충전 후에 2시간 윈도우 동안  $\sim 0.1\mu g/dscm$ 으로 고정됐다. 상기 Hg 관독에서 상기 베이스라인의 50%까지 증가하는 것이 관찰되는 경우, 유지 충전은 상기 펌프를 통하여 약 0.7gpm의 낮은 펌핑 속도로 상기 황화제일철 현탁액의 주입에 의해 개시되었다. 상기 현탁액이 소진될 때까지 5시간 동안 상기 황화제일철 현탁액 유지 주입을 지속했다. 상기 EPA레퍼런스 Method 30B를 적용하는 스택 Hg 테스트의 3회 실행을 10:45 및 13:20 사이에서 행하고, 상기 테스트 결과는 하기 표 1에 요약했다.

표 1

황화제일철 현탁액 적용 스택 Hg 테스트 결과

날짜 2013	실행 #	유닛 로드	배합탄 중의 Hg	황화제일철 현탁액 속도	FGD pH	M-P 노스 FGD 주입구	M-P 노스 FGD 주입구	M-P 산화 FGD 주입구	M-P 스택 Hg0	M-P 스택 HgT	Hg 재배출	전체 Hg 제거
		MW	lb/TBtu	Gal/hr		lb/ TBtu	lb/ TBtu	%	lb/ TBtu	lb/ TBtu	%	%
7/10	1	255	6.0	0	N	0.48	3.40	91.9	1.03	1.28	112.9	78.7
	2	255	6.0	0	N	0.63	5.10	89.4	0.65	0.91	2.8	84.8
7/11	1	255	6.0	0	N	0.73	3.37	87.8	1.04	1.33	41.6	77.8
	2	255	6.0	0	N	0.63	2.89	89.5	1.08	1.49	71.2	75.2
9/27	1	255	6.0	41	N	0.62	3.69	89.7	0.44	0.65	-28.7	89.2
	2	255	6.0	41	N	0.62	3.69	89.7	0.11	0.39	-81.5	93.5
	2	255	6.0	41	N	0.62	3.69	89.7	0.10	0.34	-84.0	94.3

[0091]

[0092]

[0093]

[0094]

[0095]

[0096]

[0097]

[0098]

[0099]

[0100]

[0101]

[0102]

[0103]

[0104]

표 1에 나타난 바와 같이, 연도 가스 미처리에 의한 베이스라인 스택 Hg(T)의 평균은 ~1.31b/TBtu이고; Hg 재배출은 57.1%(상기 스크러버에 걸쳐서 평균으로 57.1% 증가된 Hg(0) 부분)이고 전체 Hg(T) 제거 효율성의 평균은 79.1%이었다.

황화제일철 현탁액의 주입 중에, Method 30B의 3회 실행은 스택 Hg(T)에 대해서 0.461b/TBtu의 평균이 되고, 상기 스크러버에 걸쳐서 나타난 Hg의 재배출이 완전히 제거된 것을 나타내는 Hg-재배출 항목은 3개의 음수(-28.7% -81.5% 및 -84.0%)를 나타내고, 전체 Hg(T)의 제거 효율성은 92.3%에서 13%로 향상시킬 수 있는 것이 확인되었다.

실시예 2

본 실시예에 있어서, 황화제일철 현탁액의 다양한 양은 실시예 1에서 사용된 역청탄을 소성하는 미분탄 보일러에 동일한 250MW으로 주입했다.

초기 베이스라인 수는 테스트는 이하와 같다:

2013년 7월 11일에 있어서, 전체 Hg 제거 효율성은 76.5%이었다. FGD 주입구에서 기본 Hg 산화는 88.7%였지만, 테스트 결과는 수는 재배출에 의한 습식 FGD에 걸쳐서 Hg0에서 실질적인 증가(56%)를 나타냈다.

2013년 7월 25일에 있어서, 전체 Hg 제거 효율성은 75.0%이고, 습식 FGD 주입구에서 기본 수는 산화는 98.3%이었다. 테스트 결과는 습식 FGD에 걸쳐서 수는 재배출에서 실질적인 증가(1,200%)를 나타냈다.

최종적으로 2013년 11월 1일에 있어서, 전체 Hg 제거 효율성은 87.8%이고, 습식 FGD 주입구에서 기본 Hg 산화는 97.0%이었다. Hg0는 239% 증가했다.

상기 습식 FGD에 걸쳐서 수는 재배출에 기여하는 Hg<sup>0</sup> 중에 상당한 증가는 베이스라인 작동 조건에서 1.201b/TBtu의 향후 MATS 규제값에 근거하여 입증하기에 적합한 수는 배출 레벨을 달성하는 것을 방지한다.

2013년 11월 12일에 있어서, 상기 황화제일철 현탁액 주입의 연속을 파라메트릭 테스트를 위해서 행했다. 상기 테스트의 목적은 두가지 이다; 첫번째는 황화제일철 현탁 주입이 상기 습식 FGD를 통하여 Hg<sup>0</sup>을 안정화시킬 수 있는지의 여부를 결정하고, 두번째는 상기 스택 Hg의 정상 상태 제어를 제공하기 위해서 상기 황화제일철 현탁액의 최소 요구 주입 속도를 추정한다.

본 실시예에서 사용되는 황화제일철 현탁액의 대상 주입 속도는 2개의 FGD 스크러버 모듈 각각에 시간당 40, 20, 10 및 5갤런(gph)이었다. 각각의 주입 속도 및 정상 상태 조건 후에 달성되었다(~주입 개시 후 1.5시간). 테스트는 EPA Method 30B에 따라서 Hg의 3개의 측정값을 취했다.

2013년 11월 12일에 있어서, 상기 황화제일철 현탁액을 40gph/스크러버의 속도로 주입했다. 전체 Hg 제거 효율성은 95.1%이었다. 총 수는 10.991b/TBtu에서 0.591b/TBtu로 감소하고, Hg<sup>0</sup> 비율은 0.901b/TBtu에서 0.401b/TBtu로 감소했다. 결과는 황화제일철 현탁액의 주입이 수는 재배출 문제를 성공적으로 해결하고, 스택에서 1.21b/TBtu의 MATS 킴플라이언스 한도 내의 수는 배출 레벨을 초래했다.

2013년 11월 19일에 있어서, 상기 황화제일철 현탁액을 20gph/스크러버의 속도로 주입했다. 전체 Hg 제거 효율

성은 96.1%이고, 총 수은은 9.61b/TBtu에서 0.461b/TBtu로 감소했다. Hg<sup>0</sup> 비율은 1.081b/TBtu에서 0.301b/TBtu로 감소했다. 즉, 황화제일철 현탁액의 주입은 20gph에서 MATS 컴플라이언스 내의 배출 레벨을 초래했다.

[0105] 보다 낮은 주입량으로 달성할 수 있는 MATS 컴플라이언스를 결정하기 위해서, 11월 19일 테스트 중에 황화제일철 현탁액을 10gph/스크러버의 속도로 주입했다. 상기 주입 속도에서, 전체 Hg 제거 효율성은 97.3%이고, 총 수은은 8.551b/TBtu에서 0.331b/TBtu로 감소하고, Hg<sup>0</sup> 비율은 0.931b/TBtu에서 0.231b/TBtu로 감소했다. 상기 황화제일철 현탁액의 주입은 10-gph 속도로 MATS 컴플라이언스를 입증하기 위해서 지속됐다.

[0106] 11월 20일에 있어서, 컴플라이언스를 달성하기 위한 최적 속도를 확립하기 위해서 상기 황화제일철 현탁액을 5gph/스크러버의 속도로 주입했다. 전체 Hg 제거 효율성은 95.8%이고, 총 수은은 9.881b/TBtu에서 0.501b/TBtu로 감소하고, Hg<sup>0</sup> 비율은 0.841b/TBtu에서 0.311b/TBtu로 감소했다. 상기 낮은 주입 속도에서도, 상기 황화제일철 현탁액을 <1.21b/TBtu의 MATS 컴플라이언스 한도 내에서 보일러 스택 배출을 성공적으로 완전히 초래했다.

[0107] 본 실시예에서 행한 테스트 결과를 이하의 표 2에 나타낸다.

**표 2**

다른 주입 속도에서 황화제일철 현탁액의 테스트 요약

날짜 2013	테스트 B-베이스라인 P-파라메트릭	배합탄 중의 Hg lb/TBtu	주입량 GPH	FGD 주입구			스택			시스템
				Hg <sup>0</sup> lb/TBtu	HgT lb/TBtu	% Hg 산화	Hg <sup>0</sup> lb/TBtu	HgT lb/TBtu	% Hg 제배출	% 전체 Hg 제거
7/11	B	6	0	0.68	3.13	88.7	1.06	1.41	56	76.5
7/25	B	9	0	0.15	5.91	98.3	1.95	2.25	1200	75.0
11/11	B	12	0	0.36	6.72	97.0	1.21	1.46	239	87.8
11/12	P	12	40	0.90	10.99	92.5	0.40	0.59	0	95.1
11/19	P	12	20	1.08	9.60	91.0	0.30	0.46	0	96.2
11/19	P	12	10	0.93	8.55	92.3	0.23	0.33	0	97.3
11/20	P	12	5	0.83	9.88	93.0	0.31	0.50	0	95.8

[0108] 이들 테스트로부터, 5gph의 낮은 주입 속도에서도 상기 황화제일철 현탁액은 습식 FGD에 걸쳐서 원소 수은의 명백한 증가 없이 산화된 수은을 안정화시키는 것을 발견했다.

[0110] 또한, 상기 황화제일철 현탁액 주입은 전체 시스템의 수은 제거 효율성을 향상시키고, 1.21b/TBtu의 MATS 한도보다 낮은 약 60%로 총 스택 수은을 감소시켰다.

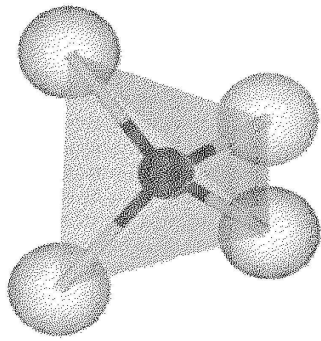
[0111] 이들 결과는 상기 황화제일철 현탁액 주입 속도의 추가적인 감소도 장기간의 연속 주입으로 달성할 수 있었다.

[0112] 이들 테스트의 결과는 상기 황화제일철 현탁액이 수은 스택 배출을 감소시키고 석탄 연소 보일러에서 차후 USEPA MATS 한도에 따라서 달성하기 위한 비용 효율적인 방법을 제공하는 능력을 가지고 있음을 입증했다.

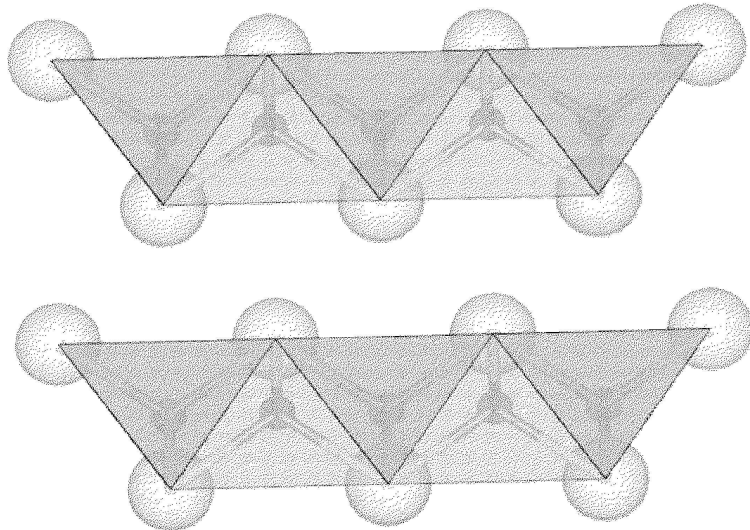
[0113] 본 발명은 상술한 바와 같이 특정 수단, 물질 및 실시형태를 참조하여 설명하고 있지만, 당업자는 본 발명의 본질적인 특징을 용이하게 확인할 수 있고, 다양한 변경 및 수정을 상술한 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않는 다양한 용도 및 특징에 적용할 수 있고, 첨부된 청구 범위에 나타낸다.

도면

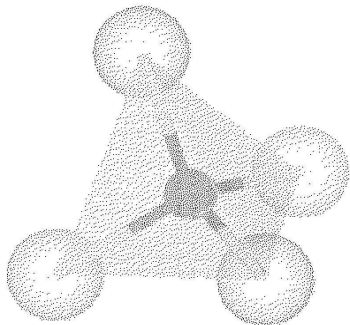
도면1a



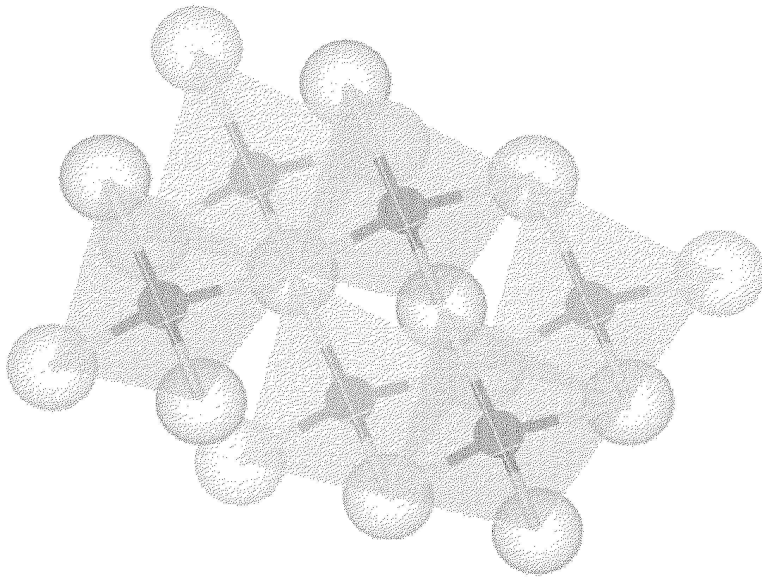
도면1b



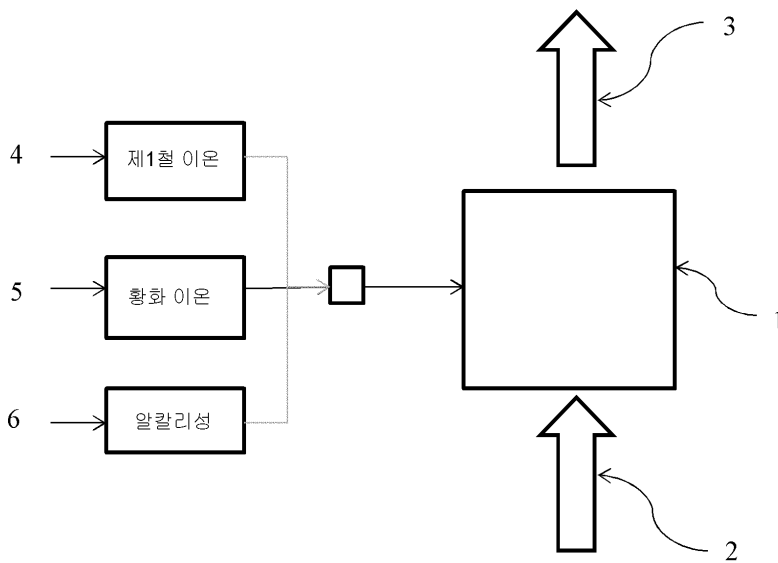
도면2a



도면2b



도면3



도면4

