

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/14 (2006.01) *B01D 3/00* (2006.01)
B01D 53/78 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01D 53/1406 (2013.01)
B01D 3/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0152152

(22) 출원일자 2018년11월30일
 심사청구일자 2018년11월30일

(71) 출원인
주식회사 포스코
 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)

(72) 발명자
이승재
 경북 포항시 남구 지곡로 337, 335동 303호 (지곡동, LG그린빌라)

조문경
 경상북도 포항시 남구 지곡로 337, 337동 206호 (지곡동, 그린빌라)
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

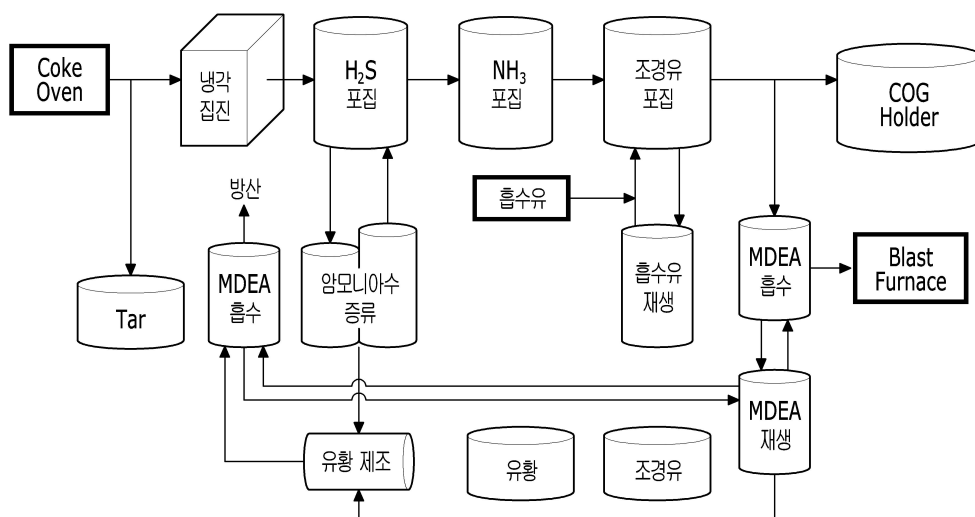
- (54) 발명의 명칭 **코크스 오븐 배가스 정제 방법 및 그 장치**

(57) 요약

본 발명의 일 구현예는 코크스 오븐 배가스 정화 방법 및 장치에 관한 것이다.

구체적으로, 코크스 오븐 배가스에 안수를 접촉시켜 황화수소를 제거하는 1차 황화수소 제거 단계, 상기 1차 황화수소 제거 단계를 통과한 가스에 물을 접촉시켜 암모니아를 제거하는 암모니아 제거 단계, 상기 암모니아 제거 단계를 통과한 가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소 및 암모니아가 흡수된 흡수액을 배출하는 2차 황화수소 제거 단계, 상기 2차 황화수소 제거 단계를 통과한 황화수소 흡수액을 증류하여, 산성 gas와 암모니아를 분리하는 증류 단계, 상기 증류단계에서 분리된 산성 gas를 포집하여 유황을 제조하는 유황 제조 단계, 및 상기 유황 제조 단계에서 배출되는 테일가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소를 제거하는 3차 황화수소 제거 단계를 포함하는 코크스 오븐 배가스 정화 방법을 제공할 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01D 53/1468 (2013.01)

B01D 53/1493 (2013.01)

B01D 53/78 (2013.01)

(72) 발명자

김병일

경북 포항시 남구 지곡로 337, 354동 304호 (지곡동, 지곡그린빌라)

우정화

경상북도 포항시 북구 천마로90번길 33, 107동 1402호 (양덕동, 1차이편한세상아파트)

김홍섭

경북 포항시 북구 법원로40번길 38, 106동 506호 (장성동, 롯데낙천대아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

코크스 오븐 배가스에 안수를 접촉시켜 황화수소를 제거하는 1차 황화수소 제거 단계;

상기 1차 황화수소 제거 단계를 통과한 가스에 물을 접촉시켜 암모니아를 제거하는 암모니아 제거 단계;

상기 암모니아 제거 단계를 통과한 가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소 및 암모니아가 흡수된 흡수액을 배출하는 2차 황화수소 제거 단계;

상기 2차 황화수소 제거 단계에서 배출된 흡수액을 증류하여, 산성 가스와 암모니아를 분리하는 증류 단계;

상기 증류단계에서 분리된 산성 가스를 포집하여 유황을 제조하는 유황 제조 단계; 및

상기 유황 제조 단계에서 배출되는 테일가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소가 흡수된 흡수액을 배출하는 3차 황화수소 제거 단계를 포함하는, 코크스 오븐 배가스 정제 방법.

청구항 2

제1항에서,

상기 암모니아 제거 단계를 통과한 가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소 및 암모니아를 제거하는 2차 황화수소 제거 단계 이후,

상기 2차 황화수소 제거 단계를 통과한 가스를 고로에 공급하는 단계를 더 포함하는, 코크스 오븐 배가스 정제 방법.

청구항 3

제1항에서,

상기 유황 제조 단계에서 배출되는 테일가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소가 흡수된 흡수액을 배출하는 3차 황화수소 제거 단계 이후,

상기 3차 황화수소 제거 단계를 통과한 테일 가스를 대기 방산하는 단계를 더 포함하는 코크스 오븐 배가스 정제 방법.

청구항 4

제1항에서,

상기 유황 제조 단계에서 배출되는 테일가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소가 흡수된 흡수액을 배출하는 3차 황화수소 제거 단계 이후,

상기 3차 황화수소 제거 단계에서 배출된 흡수액을 증류하여, 산성 가스와 암모니아를 분리하는 증류 단계를 더 포함하는 코크스 오븐 배가스 정제 방법.

청구항 5

제1항에서,

상기 2차 황화수소 제거 단계 및 상기 3차 황화수소 제거 단계에서 배출된 흡수액을 혼합하여 증류하는 코크스

오븐 배가스 정제 방법.

청구항 6

제4항에서,

상기 흡수액을 증류하여, 산성 gas와 암모니아를 분리하는 증류 단계는,

상기 흡수액을 100 내지 150℃로 증류하여, 산성 gas와 암모니아를 분리하는 코크스 오븐 배가스 정제 방법.

청구항 7

코크스 오븐 배가스와 안수를 접촉시켜 황화수소를 제거하는 H₂S 포집탑;

상기 H₂S 포집탑을 통과한 gas에 물을 접촉시켜 암모니아를 제거하는 NH₃ 포집탑;

상기 NH₃ 포집탑을 통과한 gas에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소 및 암모니아가 흡수된 흡수액을 배출하는 코크스 오븐 배가스용 MDEA 흡수탑;

상기 코크스 오븐 가스용 MDEA 흡수탑에서 배출된 흡수액을 증류하여 산성 gas와 암모니아를 분리하는 재생탑;

상기 재생탑에서 분리된 산성 gas를 포집하여 유황을 제조하는 유황 제조기; 및

상기 유황 제조기에서 배출되는 테일 gas에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소가 흡수된 흡수액을 배출하는 테일 가스용 MDEA 흡수탑을 포함하는 코크스 오븐 배가스 정제 장치.

청구항 8

제7항에서,

상기 NH₃ 포집탑을 통과한 gas에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소 및 암모니아가 흡수된 흡수액을 배출하는 코크스 오븐 배가스용 MDEA 흡수탑은,

상기 황화수소 및 암모니아가 흡수된 코크스 오븐 배가스를 고로에 공급하는 배출구를 더 포함하는 코크스 오븐 배가스 정제 장치.

청구항 9

제7항에서,

상기 유황 제조기에서 배출되는 테일 gas에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소가 흡수된 흡수액을 배출하는 테일 가스용 MDEA 흡수탑은,

상기 황화수소가 흡수된 테일 gas를 대기로 방산하는 배출구를 더 포함하는 코크스 오븐 배가스 정제 장치.

청구항 10

제7항에서,

상기 테일가스용 MDEA 흡수탑에서 배출된 흡수액은,

상기 상기 산성 gas와 암모니아를 분리하는 재생탑으로 이송되는 코크스 오븐 배가스 정제 장치.

청구항 11

제7항에서,

상기 재생탑은,

상기 코크스 오븐 배가스용 MDEA 흡수탑에서 배출된 흡수액과,

상기 테일가스용 MDEA 흡수탑에서 배출된 흡수액을 혼합하여 증류하는 코크스 오븐 배가스 정제 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 일 구현예는 코크스 오븐 배가스 정제 방법 및 그 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 제철소에서는 고로에서 다량의 샧물을 생산한다. 샧물 생산을 위해서는 원료인 석탄과 철광석이 필요하며, 고로에 석탄과 철광석을 바로 투입 시 통기성 등의 문제가 발생하므로 가공하여 사용한다. 구체적으로, 석탄은 Coke로 가공되고, 철광석은 소결광 또는 펠렛으로 변환 후 고로에 투입된다. 이때 Coke는 고로에서 통기성 향상 및 열원을 공급하는 역할을 한다. Coke는 Coke 제조용 석탄을 Coke Oven에서 고온으로 건류하여 생산하며 이 과정에서 COG(Coke Oven Gas)가 발생한다.

[0004] Coke Oven에서 발생한 COG(Coke Oven Gas)에는 H_2S 및 NH_3 등 불순물이 다량 포함되어 있어, 제철소의 열원으로 사용하기 위해선 정제가 필요하다. COG 정제는 냉각기 및 Tar 집진기, H_2S 포집탑, NH_3 포집탑, 조경유 포집탑을 거쳐 불순물이 포집되고, 이후 COG Holder로 이송되어 사용된다.

[0005] 구체적으로는 COG 중 H_2S 와 NH_3 를 물을 이용하여 포집하며, 포집된 H_2S 와 NH_3 는 암모니아수 증류 공정을 통해 산성가스(Acid Gas)로 분리된다. 이후, 산성가스는 COR(Catalytic Oven Reactor)에서 약 $1,100^\circ C$ 고온으로 N_2 와 SO_2 로 열분해되어 황화합물을 생성하며, Claus Reactor에서 황화합물이 유황으로 전환된다. Claus Reactor에서는 H_2S 와 SO_2 가 2:1로 Gas 상태로 반응하게 되는데, 반응 후 잉여되는 Gas는 Tail Gas로 N_2 70%에 CO_2 가 약 15% 포함되어 있으며, H_2S 도 1% 이상 포함되어 대기방산을 하지 않고 COG 정제공정의 가장 첫 번째 단계인 냉각기 및 Tar 집진기 전단으로 Return 처리를 한다.

[0006] COG(Coke Oven Gas)는 H_2 가 50%, CH_4 가 25% 함유된 고품질 Gas로 주로 제철소 가열로 및 열처리로의 열원으로 사용된다. COG를 단순한 열원이 아닌 COG 중 포함된 50%의 H_2 를 고로의 환원제로 사용할 수 있다면, 용선을 생산하며 발생하는 CO_2 발생량을 줄이고 반응속도를 향상시켜 철광석을 용선으로 전환하는 환원 효율을 높일 수 있다. COG를 고로로 투입하기 위해선 환원에 불필요한 요소인 N_2 함량이 낮을수록 NO_x 발생량 저감 및 Gas Volume 감소에 유리하고, H_2S 함량이 적어야 용선 및 부생가스의 황(Sulfur)의 함량을 낮춰 품질을 높일 수 있다.

[0007] 또한, COG 중 H_2S 및 NH_3 등 불순물의 함량이 높으면 배관 부식 및 퇴적 문제를 일으켜 고로의 유량제어 부정확으로 인한 효율하락을 가져온다. 따라서, 고로 투입을 위해선 COG 중 H_2 함량을 높이고 H_2S 및 NH_3 함량을 낮추는 기술이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 코크스 오븐 가스에 포함된 황화수소를 1차적으로 정제한 후 배가스 내 포함된 황화수소를 MDEA 수용액으로 흡

수하여 2차적으로 제거하는 방법 및 장치를 제공하고자 한다.

[0010] 뿐만 아니라, 유황 제조 후 테일 가스 내 잔류하는 황화수소를 흡수, 제거하여 정제된 가스를 대기로 바로 방산하는 방법 및 장치를 제공할 수도 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 구현예인 코크스 오븐 배가스 정제 방법은, 코크스 오븐 배가스에 안수를 접촉시켜 황화수소를 제거하는 1차 황화수소 제거 단계, 상기 1차 황화수소 제거 단계를 통과한 가스에 물을 접촉시켜 암모니아를 제거하는 암모니아 제거 단계, 상기 암모니아 제거 단계를 통과한 가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소 및 암모니아가 흡수된 흡수액을 배출하는 2차 황화수소 제거 단계, 상기 2차 황화수소 제거 단계에서 배출된 흡수액을 증류하여, 산성 gas와 암모니아를 분리하는 증류 단계, 상기 증류단계에서 분리된 산성 가스를 포집하여 유황을 제조하는 유황 제조 단계, 및 상기 유황 제조 단계에서 배출되는 테일가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소가 흡수된 흡수액을 배출하는 3차 황화수소 제거 단계를 포함할 수 있다.

[0013] 상기 암모니아 제거 단계를 통과한 가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소 및 암모니아를 제거하는 2차 황화수소 제거 단계 이후, 상기 2차 황화수소 제거 단계를 통과한 가스를 고로에 공급하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0014] 상기 유황 제조 단계에서 배출되는 테일가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소가 흡수된 흡수액을 배출하는 3차 황화수소 제거 단계 이후, 상기 3차 황화수소 제거 단계를 통과한 테일 가스를 대기 방산하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0015] 상기 유황 제조 단계에서 배출되는 테일가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소가 흡수된 흡수액을 배출하는 3차 황화수소 제거 단계 이후, 상기 3차 황화수소 제거 단계에서 배출된 흡수액을 증류하여, 산성 gas와 암모니아를 분리하는 증류 단계를 더 포함할 수 있다.

[0016] 구체적으로, 상기 2차 황화수소 제거 단계 및 상기 3차 황화수소 제거 단계에서 배출된 흡수액을 혼합하여 증류할 수 있다.

[0017] 상기 흡수액을 증류하여, 산성 gas와 암모니아를 분리하는 증류 단계는, 상기 흡수액을 100 내지 150℃로 증류하여, 산성 gas와 암모니아를 분리할 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 일 구현예인 코크스 오븐 배가스 정제 장치는, 코크스 오븐 배가스와 안수를 접촉시켜 황화수소를 제거하는 H₂S 포집탑, 상기 H₂S 포집탑을 통과한 가스에 물을 접촉시켜 암모니아를 제거하는 NH₃ 포집탑, 상기 NH₃ 포집탑을 통과한 가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소 및 암모니아가 흡수된 흡수액을 배출하는 코크스 오븐 배가스용 MDEA 흡수탑, 상기 코크스 오븐 배가스용 MDEA 흡수탑에서 배출된 흡수액을 증류하여 산성 gas와 암모니아를 분리하는 재생탑, 상기 재생탑에서 분리된 산성 가스를 포집하여 유황을 제조하는 유황 제조기, 및 상기 유황 제조기에서 배출되는 테일 가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소가 흡수된 흡수액을 배출하는 테일 가스용 MDEA 흡수탑을 포함할 수 있다.

[0020] 상기 NH₃ 포집탑을 통과한 가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소 및 암모니아가 흡수된 흡수액을 배출하는 코크스 오븐 배가스용 MDEA 흡수탑은, 상기 황화수소 및 암모니아가 흡수된 코크스 오븐 배가스를 고로에 공급하는 배출구를 더 포함할 수 있다.

[0021] 상기 유황 제조기에서 배출되는 테일 가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소가 흡수된 흡수액을 배출하는 테일 가스용 MDEA 흡수탑은, 상기 황화수소가 흡수된 테일 가스를 대기로 방산하는 배출구를 더 포함할 수 있다.

[0022] 상기 테일가스용 MDEA 흡수탑에서 배출된 흡수액은, 상기 산성 gas와 암모니아를 분리하는 재생탑으로 이송될 수 있다.

[0023] 구체적으로, 상기 재생탑은, 상기 코크스 오븐 배가스용 MDEA 흡수탑에서 배출된 흡수액과, 상기 테일가스용 MDEA 흡수탑에서 배출된 흡수액을 혼합하여 증류할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 코크스 오븐 배가스 내 CO_2 와 NO_x 발생량을 저감하여 친환경 조업이 가능하고, 용선 및 부생가스의 황(Sulfur) 함량을 낮춰 고품질 생산이 가능할 수 있다. 또한, 가스 부피(Gas Volume) 감소 및 배관 퇴적문제 해결을 통해 안정적인 유량조정이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 코크스 오븐 배가스 정제 방법 및 장치를 도식화한 것이다.
 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 코크스 오븐 배가스 정제 장치 중 MEDA 흡수탑과 MDEA 재생탑을 확대하여 도식화한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0030] 코크스 오븐 배가스 정제 방법

[0031] 본 발명의 일 구현예는 코크스 오븐 배가스 정제 방법이며, 이는 하기 도 1에 도시한 바와 같다.
 [0032] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 코크스 오븐 배가스 정제 방법 및 장치를 도식화한 것이다.
 [0033] 도 1에 도시하였듯이, 상기 코크스 오븐 배가스에 안수를 접촉시켜 황화수소를 제거하는 1차 황화수소 제거 단계, 상기 1차 황화수소 제거 단계를 통과한 가스에 물을 접촉시켜 암모니아를 제거하는 암모니아 제거 단계, 상기 암모니아 제거 단계를 통과한 가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소 및 암모니아가 흡수된 흡수액을 배출하는 2차 황화수소 제거 단계, 상기 2차 황화수소 제거 단계에서 배출된 흡수액을 증류하여, 상기 산성 가스와 암모니아를 분리하는 증류 단계, 상기 증류단계에서 분리된 산성 가스로부터 유황을 제조하는 유황 제조 단계; 및 상기 유황 제조 단계에서 배출되는 테일가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소가 흡수된 흡수액을 배출하는 3차 황화수소 제거 단계를 포함할 수 있다.

[0035] 먼저, 코크스 오븐 배가스에 안수를 접촉시켜 황화수소를 제거하는 1차 황화수소 제거 단계를 실시할 수 있다.

[0036] 본 명세서에서 "코크스 오븐 배가스"란, Coke 제조용 석탄을 Coke Oven 에서 고온으로 건류하여 생산하는 과정에서 발생하는 가스 즉, COG (Coke Oven Gas)를 의미한다.

[0037] 상기 코크스 오븐 가스에는 H_2S 및 NH_3 등 불순물도 다량 포함되어 있지만, 수소와 메탄 등이 다량 함유된 고품질 가스이다. 이에 따라, 상기와 같은 불순물을 정제하여 고로의 열원 및 환원제로 사용할 수 있다.

[0038] 보다 구체적으로, 코크스 오븐 가스(Coke Oven Gas)는 Tar 집진, 냉각, H_2S 포집, NH_3 포집, 및 조경유 포집 공정을 거쳐 불순물이 포집된 후 코크스 오븐 가스 홀더(COG Holder)로 이송될 수 있다.

[0039] 이에, 타르를 포집한 후 냉각된 코크스 오븐 가스에 안수를 접촉시켜 황화수소를 제거하는 1차 황화수소 제거 단계를 실시할 수 있는 것이다.

[0040] 구체적으로, 코크스 오븐 가스(COG) 중 H_2S 및 CO_2 포집 메커니즘에서 암모니아수 NH_4OH 는 H_2S 와 낮은 온도에서 이온결합을 통해 $(\text{NH}_4)\text{SH}$ 와 H_3O 형태의 수용액을 생성하며 H_2S 를 흡수할 수 있다. 이후, 높은 온도에서 암모니아수를 증류하며 NH_4OH 로 돌아오며 H_2S 가스를 분리할 수 있는 것이다.

[0042] 이후, 1차 황화수소 제거 단계를 통과한 가스에 물을 접촉시켜 암모니아를 제거하는 암모니아 제거 단계를 실시할 수 있다.

- [0044] 이로써, 상기 1차 황화수소 제거 단계와 암모니아 제거 단계를 거치면서, 상기 코크스 오븐 가스에 포함되었던 황화수소와 암모니아가 일부 정제된 상태일 수 있다.
- [0046] 다만, 본 발명의 일 구현예는 아래와 같이 황화수소를 더 정제할 수 있다.
- [0047] 이후, 상기 암모니아 제거 단계를 통과한 가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소 및 암모니아가 흡수된 흡수액을 배출하는 2차 황화수소 제거 단계를 실시할 수 있다.
- [0048] 본 명세서에서, "MDEA 수용액"이란 메틸디에탄올아민(Methyl Di-Ethanol Amine, MDEA) 수용액을 의미한다.
- [0049] 즉, 앞선 단계에 의해 정제된 후 코크스 오븐 가스에 잔류하는 황화수소와 암모니아를 MDEA 수용액으로 흡수하여 더 제거할 수 있다.
- [0050] 이때, 상기 MDEA 수용액의 농도는 10 내지 50% 일 수 있다.
- [0051] 구체적으로, 약 40℃ 에서 H_2S 와 NH_3 가 흡수될 수 있다.
- [0052] 더 구체적으로, MDEA 수용액도 앞서 암모니아수(안수)와 마찬가지로 낮은 온도에서 H_2S 와 이온결합을 통해 $((C_2H_4OH)_2NHCH_3)SH$ 수용액을 생성하며 H_2S 를 흡수하고, 높은 온도에서 MDEA 수용액으로 돌아오며 H_2S 가스를 분리한다. 하지만 COG 중 CO_2 성분은 암모니아수인 NH_4OH 의 N 원자와 반응하여 NH_2COO 성분으로 결합하며 H_2S 포집을 방해한다.
- [0053] 반면, MDEA 수용액은 CO_2 와 빠른 반응을 하는 N 원자에 직접적으로 붙은 H 원자가 없고 N 원자 주위를 C 원자가 둘러 쌓고 있어 CO_2 와 빠른 반응을 하지 않는다. 따라서, CO_2 가 포함된 기체 내에서 H_2S 를 선택적으로 흡수가 가능하다.
- [0054] 보다 구체적으로, 정제된 코크스 오븐 가스(COG)에는 H_2S 가 약 0.1부피% 만큼 포함되어 있는 반면, CO_2 는 3부피%만큼 포함되어 있어 기존 암모니아수로 H_2S 를 모두 제거하는 데에는 한계가 있다.
- [0055] 이에 따라, MDEA 수용액을 이용할 경우, 상기의 이유로 H_2S 의 흡수능을 크게 향상시킬 수 있다. 이에, 1차 정제된 코크스 오븐 가스(COG)의 추가 정제를 통한 H_2S 함량 저감이 유리할 수 있다.
- [0056] 이에, 상기 2차 황화수소 제거 단계를 거친 코크스 오븐 배가스는 불순물이 더 적은 상태로 고로에 투입할 수 있다.
- [0058] 이후, 상기 2차 황화수소 제거 단계에서 배출된 흡수액을 증류하여, 산성 gas와 암모니아를 분리하는 증류 단계를 실시할 수 있다.
- [0059] 구체적으로, 상기 산성 gas는 후술하는 유황 제조 단계에 투입하여 재사용할 수 있다.
- [0061] 상기 증류단계에서 분리된 산성 gas로부터 유황을 제조하는 유황 제조 단계를 실시할 수 있다.
- [0062] 구체적으로, 상기 증류단계에서 분리된 산성 gas 내 황화 수소를 포집하여 유황 제조 단계에 사용할 수 있다.
- [0064] 마지막으로, 상기 유황 제조 단계에서 배출되는 테일가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소가 흡수된 흡수액을 배출하는 3차 황화수소 제거 단계를 실시할 수 있다.
- [0065] 구체적으로, 유황 제조 단계의 Claus Reactor 에서 유황 제조 후 배출되는 테일 gas에는 H_2S 가 1부피% 이상 포함될 수 있다. 이에, 상기 테일 gas(Tail Gas)에 MDEA 수용액을 접촉시켜 H_2S 를 추가로 흡수하여 제거할 수 있다.

- [0066] 이에 따라, 상기 3차 황화수소 제거 단계에 의해 황화수소가 제거된 테일 가스는 환경 기준에 맞춰 대기 중에 바로 방산할 수 있다.
- [0067] 즉, 본 발명의 일 구현예에 따른 코크스 오븐 배가스 정제 방법은, 기존의 유황 제조 설비에서는 Claus Reactor에서 반응 후 H_2S 가 1부피% 이상 포함된 테일 가스(Tail Gas)를 대기 방산 하지 못하고, 코크스 오븐 가스 정제 공정의 가장 첫 번째 단계인 Tar 집진 및 냉각 공정으로 회수하여 처리하는 점과 차이가 있다.
- [0068] 또한, CO_2 가 약 15부피% 만큼 포함된 테일 가스(Tail Gas)도 CO_2 와 반응이 빠른 암모니아수를 이용하는 것보다, MDEA 수용액을 이용하는 경우 H_2S 의 포집이 더 유리할 수 있다.
- [0070] 상기 유황 제조 단계에서 배출되는 테일가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소가 흡수된 흡수액을 배출하는 3차 황화수소 제거 단계 이후에도, 상기 상기 3차 황화수소 제거 단계에서 배출된 흡수액을 증류하여, 산성 gas와 암모니아를 분리하는 증류 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0071] 이후, 코크스 오븐 배가스 정제 장치에서 후술하겠지만, 상기 2차 황화수소 제거 단계 및 상기 3차 황화수소 제거 단계에서 배출된 흡수액을 혼합하여 같이 증류할 수도 있다.
- [0072] 이에 따라, 본 발명의 일 구현예인 코크스 오븐 배가스 정제 방법에서 배출된 MDEA 수용액(흡수액)은 증류 후 산성 gas와 암모니아를 분리하고 재사용할 수 있다.
- [0074] **코크스 오븐 배가스 정제 장치**
- [0075] 본 발명의 다른 일 구현예는 코크스 오븐 배가스 정제 장치이며, 이는 하기 도 1 및 도 2에 도시한 바와 같다.
- [0076] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 코크스 오븐 배가스 정제 방법 및 장치를 도식화한 것이다.
- [0077] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 코크스 오븐 배가스 정제 장치 중 MEDA 흡수탑과 MDEA 재생탑을 확대하여 도식화한 것이다.
- [0078] 다만, 상기 도 1 및 도 2는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 구체적으로, 코크스 오븐 배가스와 안수를 접촉시켜 황화수소를 제거하는 H_2S 포집탑, 상기 H_2S 포집탑을 통과한 가스에 물을 접촉시켜 암모니아를 제거하는 NH_3 포집탑, 상기 NH_3 포집탑을 통과한 가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소 및 암모니아가 흡수된 흡수액을 배출하는 코크스 오븐 가스용 MDEA 흡수탑, 상기 코크스 오븐 가스용 MDEA 흡수탑에서 배출된 흡수액을 증류하여 산성 gas와 암모니아를 분리하는 재생탑, 상기 재생탑에서 분리된 산성 gas를 포집하여 유황을 제조하는 유황 제조기, 및 상기 유황 제조기에서 배출되는 테일가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소가 흡수된 흡수액을 배출하는 테일가스용 MDEA 흡수탑을 포함할 수 있다.
- [0082] 먼저, 코크스 오븐 배가스와 안수를 접촉시켜 황화수소를 제거하는 H_2S 포집탑을 포함할 수 있다.
- [0083] 구체적으로, 도 1에 도시된 바와 같이, 코크스 오븐 배가스는 Tar 집진기, 냉각기를 거쳐 H_2S 포집탑을 거칠 수 있다. 이때, 상기 코크스 오븐 배가스에 안수를 접촉시켜 황화수소를 1차적으로 제거할 수 있다.
- [0085] 이후, 상기 H_2S 포집탑을 통과한 가스에 물을 접촉시켜 암모니아를 제거하는 NH_3 포집탑을 포함할 수 있다.
- [0087] 또한, 상기 NH_3 포집탑을 통과한 가스에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소 및 암모니아가 흡수된 흡수액을 배출하는 코크스 오븐 배가스용 MDEA 흡수탑을 포함할 수 있다.
- [0088] 구체적으로, H_2S 포집탑과 NH_3 포집탑을 통과한 코크스 오븐 배가스를 상기 코크스 오븐 배가스용 MDEA 흡수탑

하부에 공급하고, 상기 흡수탑 상부에서 MDEA 수용액을 분사하여 상기 코크스 오븐 배가스에 포함된 황화수소 및 암모니아를 흡수하여 흡수액을 배출할 수 있다.

[0089] 이에, 상기 정제된 코크스 오븐 배가스 내 포함되어있던 황화수소를 제거할 수 있다. 전술하였지만, 이산화탄소와의 반응성이 낮은 MDEA 수용액을 이용함으로써, 황화수소 제거가 더 용이할 수 있다.

[0091] 이후, 상기 코크스 오븐 가스용 MDEA 흡수탑에서 배출된 흡수액을 증류하여 산성 gas와 암모니아를 분리하는 재생탑을 포함할 수 있다.

[0092] 구체적으로, 상기 코크스 오븐 가스용 MDEA 흡수탑에서 배출된 흡수액을 100 내지 150℃로 증류하여, 산성 gas와 암모니아를 분리할 수 있다. 이에, 상기 산성 gas와 암모니아가 분리된 MDEA 수용액을 재사용할 수 있다.

[0094] 이후, 상기 재생탑에서 분리된 산성 gas를 포집하여 유황을 제조하는 유황 제조기를 포함할 수 있다.

[0095] 전술하였지만, 재생탑에서 흡수액을 증류하면서 분리한 황화수소는 포집되어 유황 제조기로 이송될 수 있다. 이에, 유황 제조에 재사용될 수 있다.

[0097] 상기 유황 제조기에서 배출되는 테일 gas에 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소가 흡수된 흡수액을 배출하는 테일 가스용 MDEA 흡수탑을 포함할 수 있다.

[0098] 구체적으로, 유황 제조 공정 중 배출되는 테일 gas에도 1부피% 이상의 황화수소가 포함될 수 있다. 이에 따라, 상기 테일 gas에도 MDEA 수용액을 접촉시켜 황화수소를 제거할 수 있다.

[0100] 또한, 상기 테일가스용 MDEA 흡수탑에서 배출된 흡수액도 전술한 산성 gas와 암모니아를 분리하는 재생탑으로 이송될 수 있다.

[0101] 이에, 상기 코크스 오븐 배가스용 MDEA 흡수탑에서 배출된 흡수액과, 상기 테일가스용 MDEA 흡수탑에서 배출된 흡수액은 동일한 재생탑에서 혼합하여 증류할 수 있다. 이에, 설비의 단순화가 가능할 수 있다.

[0103] 또한, 상기 흡수탑과 상기 재생탑 사이 열교환기를 더 포함할 수 있다.

[0104] 구체적으로, 상기 흡수탑에서 배출된 흡수액은 상기 열교환기를 거쳐, 상기 재생탑 상부로 이송되어 증류할 수 있다.

[0105] 증류 후 상기 흡수액 내 산성 gas와 암모니아는 재생탑 상부로 빠져나오고, 산성 gas와 암모니아가 떨어져 나간 MDEA 수용액은 열교환기를 거쳐 다시 흡수탑 상부로 이송되어 재사용 될 수 있다. 이에, 상기 재생탑에서 상기 흡수탑으로 이송되는 MDEA 수용액은, 상기 흡수탑에서 상기 재생탑으로 이송되는 흡수액과 열교환기에서 열을 교환할 수 있다.

[0107] 또한, 상기 흡수탑과 열교환기 사이 MDEA 수용액 재생기를 더 포함할 수 있다.

[0108] 구체적으로, MDEA 수용액 전체 100분율% 중 5 내지 20% 는 열화를 방지하기 위해 MDEA 재생기에서 전기투석 또는 이온교환 방식을 통해 열화된 성분을 제거할 수 있다. 이후, 기존 95 내지 80분율%의 MDEA 수용액과 회석되어 재사용될 수 있다.

[0109] 또한, 도 2에서 Buffer Drum 과 Blower 는 파일럿 플랜트(Pilot Plant) 기준으로 실제 공정에선 생략이 가능하며, MDEA 흡수탑 후단의 Wash Column 은 MDEA 흡수탑 전단으로 통합될 수 있다.

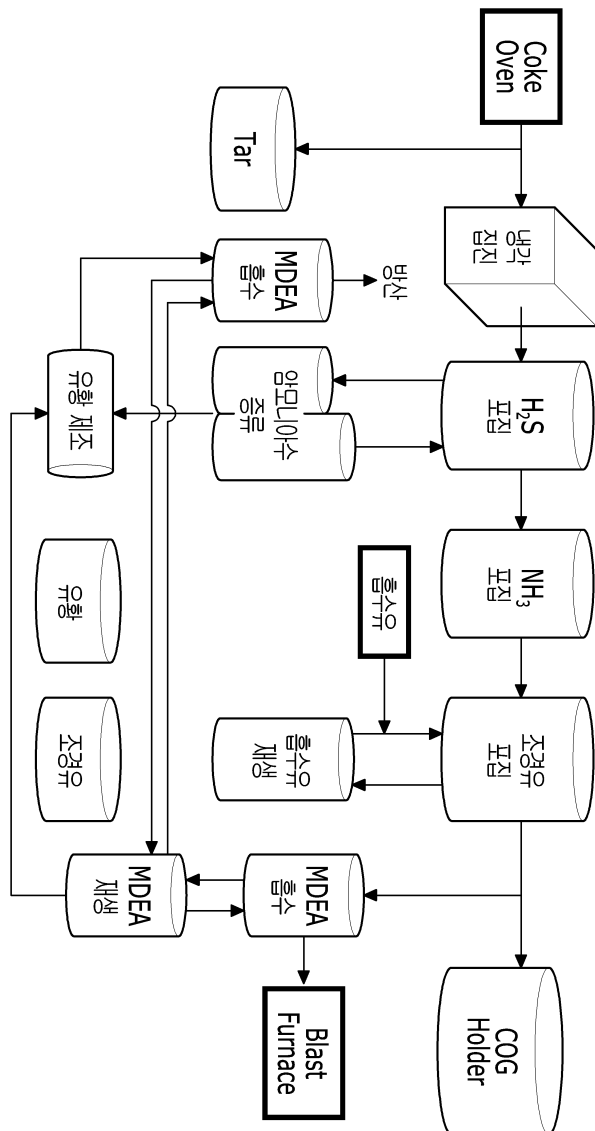
[0110] 또한 MDEA 흡수탑 하단에 Cooling Stage 를 설치하여 COG 혹은 Tail Gas 의 온도 조정이 가능하다.

[0112] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하

는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



도면2

