(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01D 53/50

(45) 공고일자 2003년02월19일
(11) 등록번호 10-0364652
(24) 등록일자 2002년12월02일

(21) 출원번호	10-1997-0700996	(65) 공개번호	특1997-0704502
(22) 출원일자	1997년02월15일	(43) 공개일자	1997년09월06일
번역문제출일자	1997년02월15일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1995/07015	(87) 국제공개번호	WO 1996/04979
(86) 국제출원일자	1995년06월02일	(87) 국제공개일자	1996년02월22일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 캐나다 중국 체코 일본 대한민국 멕시코 폴란드 슬로베니아 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 08/291,212 1994년08월16일 미국(US)

(73) 특허권자 마르셜렉스 인바이런멘탈 테크놀로지스 엘엘씨
미국 펜실베니아주 17046 레바논 노오스 세븐스 스트리트 200

(72) 발명자 갈, 엘리
미국 17543 펜실바니아주 리티쯔 랜돌프 드라이브 512
멩겔, 마이클, 엘.
미국 17026 펜실바니아주 프레데릭스버그 알. 디. #2박스 390

(74) 대리인 주성민

심사관 : 이숭실

(54) 석회암을사용하는습식배연가스탈황법

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 일반적으로 습식 배연가스 탈황 시스템(wet flue gas desulfurization system)에 관한 것이다. 바람직한 양태로, 본 발명은 석회암 용해 속도를 증가시켜 황 제거 효율을 증진시키기 위하여 암모늄 이온의 공급원을 가함으로써 석회암-기재 습식 배연가스 탈황 (WFGD) 시스템의 성능을 증진시키는 공정을 제공한다.

배경기술

<2> 석회암은 수많은 통상의 WFGD 시스템에서 바람직한 시약인 저가 천연 화학물질이다. 그러나, 통상적인 시스템 작동 조건하에서, 석회암은 서서히 용해된다. 그러므로, 통상적인 WFGD 시스템에서 사용되는 석회암 슬러리의 알칼리성을 증가시켜 시스템의 SO_2 제거 효율을 증가시키기 위하여, 과량의 석회암(전형적으로 90 내지 95%의 입자가 그 크기가 325 메쉬 미만이도록 분쇄시킨 것)을 사용하고 반응 탱크를 과도하게 크게하여 석회암 용해에 충분한 체류 시간을 제공한다. 용해된 석회암을 함유하는 슬러리를 SO_2 흡수탑에 일단 분무하면 용해된 석회암이 신속하게 고갈되고, 이에 따라 슬러리는 더 많은 양의 SO_2를 제거함에 있어 비효율적이 되기 때문에 높은 빈도의 슬러리 재순환이 필요하게 된다. 그 결과, 저가의 석회암이 WFGD 시스템에서 시약으로 사용될 경우 고가의 자본 및 작업 비용이 소요된다.

<3> WFGD 시스템 성능을 향상시키기 위하여, 아디프산 및 이염기성 유기 산과 같은 기타 첨가제를 사용하여 왔다. 그러나, 이들 첨가제는 상대적으로 고가이고, 산화되는 경향이 있으며 폐수로부터 회수할 수 없다. 그러한 첨가제는 슬러리 pH를 완충시키고 그의 효과를 증진시킴으로써 시스템 성능을 향상시키지만, 많은 경우에 있어 달성된 성능 향상은 첨가제의 제조 비용의 증대를 정당화시키기에 충분할 정도는 아니다.

<4> 그러므로, 석회암 용해 속도를 현격히 증가시키면서(따라서 SO_2 제거 효율이 증가됨), 동시에 저가의 회수 가능한 첨가제를 사용함으로써 석회암을 이용하는 WFGD 시스템의 자본 및 운용 비용이 절감될 수 있다면 특히 바람직할 것이다. 본 발명이 목적하는 것은 이렇게 성능면에서 향상된 석회암-기재 WFGD 시스템을 제공하는 것이다.

<5> 광의적으로, 본 발명은 석회암-기재 WFGD 시스템에 암모늄 이온의 공급원을 혼입시키는 것에 관한 것이다. 이에 대해서, 수성 석회암-함유 슬러리에 암모늄 이온이 존재하면 석회암의 용해 속도가 증가되고 이에의해 이러한 슬러리를 사용하는 WFGD 시스템의 SO_2 제거 효율이 향상된다.

<6> 본 발명의 다른 양태 및 잇점은 하기 바람직한 실시 양태의 상세한 기술을 고찰함으로써 더욱 명

백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

<7> 여러 도면에서 동일한 부호는 동일한 요소를 나타낸다.

<8> 도 1은 본 발명에 따르는 바람직한 습식 배연 탈황 시스템의 계통도이고,

<9> 도 2는 용해된 클로라이드의 함수로서의 60 ℃ (140 °F) 및 pH 5.5에서 석회암에 대한 용해 속도이며 (크기가 325 메쉬 미만인 입자 95%),

<10> 도 3은 본 발명에 따라서 암모늄 이온의 존재에 의해 성취되는 성능 향상을 나타내는 용해된 클로라이드의 상이한 농도에서의 석회암 용해 속도를 나타내고,

<11> 도 4는 첨가제를 함유하지 않는 석회암 슬러리 및 본 발명에 따르는 NH_3 3000 ppm을 함유하는 슬러리를 비교하는 SO_2 제거 효율 대 재순환 비율의 곡선을 나타낸다.

발명의 상세한 설명

<12> 본 발명에 따른 특히 바람직한 암모늄-이온 증가된 WFGD 시스템의 계통도를 첨부된 도 1에 나타낸다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이, SO_2를 함유하는 배연가스 (스트림 1)을 흡수탑 (20)으로 유동시키면, 여기서 석고, 석회암, 및 석회암 용해 속도를 증가시키고 시스템 성능을 향상시키는 용해된 암모늄 (또는 이후 논의될 암모늄 이온의 기타 공급원)을 함유하는 재순환 분무액 (스트림 3)에 의해 SO_2가 포획된다. 순수한 가스 (스트림 2)를 시스템으로부터 방출시킨다. 재순환 루프로부터 유출된 스트림 (스트림 4)를 히드로사이클론 (22)로 유동시키고 이로부터 상류오버플로우 (스트림 5)는 흡수탑 (20)으로 되돌아가고 언더플로우 (스트림 6)은 필터 공급 탱크 (24)로 유동된다. 상기 필터 공급 탱크는 일부 또는 대부분의 암모늄을 회수하기 위하여 사용할 수 있다.

<13> 수산화칼슘 (스트림 7)을 필터 공급 탱크 24 중의 슬러리에 가하여 pH를 약 9 내지 약 11로 증가시킨다. 송풍기 (26)으로부터 공기 (스트림 13)를 필터 공급 탱크 (24)의 바닥부로 살포하여 슬러리로부터 암모니아를 제거한다. 이어서, 암모니아 함유 공기 (스트림 14)를 산화 공기 압축기 (28)로부터의 산화 공기 (스트림 15)와 혼합하고 흡수탑의 바닥부로 유동시켜 아황산염을 황산염으로 산화시키고 흡수탑 중의 슬러리와 반응시켜 암모늄으로서 암모니아를 회수한다. 필터 공급 탱크로부터의 암모니아 희박 슬러리 (스트림 8)를 필터 (30)에서 탈수시킨다. 세척수 (스트림 9)를 사용하여 클로라이드 및 미량의 암모늄을 필터 케이크로부터 제거한다. 세척수는 또한 필터 케이크로부터 과량의 석회암을 용해시킨다. 그 결과, 순순한 석고 케이크 (스트림 10)가 낮은 농도의 암모니아 또는 암모늄염을 함유하는 필터로부터 방출된다. 필터 공급 탱크 내 슬러리로부터 암모니아를 제거함으로써 또는 필터 케이크를 세척함으로써, 석고중의 암모니아 또는 암모늄염이 약 5 ppm 이하, 바람직하게는 약 1 ppm 이하로 저하될 수 있다. 여액 (스트림 11)을 흡수탑으로 다시 재순환시킨다. 클로라이드로부터 시스템을 정화시키기 위하여, 배출 스트림을 폐수 처리 장치로 보낼 수 있다 (스트림 12). 또한, 폐수중의 암모늄 농도를 저하시키기 위하여, 공기를 살포하면서 소량의 수산화나트륨을 물에 가하여 pH를 약 11 내지 약 12로 증가시킴으로써 더 많은 양의 암모니아를 제거할 수도 있다. 이러한 방법으로 폐수 배출물 중의 암모니아 또는 암모늄염을 최저 5 ppm 이하, 바람직하게는 약 1 ppm 이하로 감소시킬 수 있다.

<14> 별법으로, 흡수탑으로부터의 배출물을 필터 공급 탱크로 직접 유동시켜 히드로사이클론의 사용을 배제시킬 수 있다. 또한, 케이크로부터 암모늄의 제거는 효율적인 케이크 세척에 의해 수행될 수 있다. 이 경우, 99%+ 세척 효율이 성취되어 케이크중 암모늄 농도를 수 ppm 정도로 감소시킬 수 있다.

<15> 상기 간략히 언급한 바와 같이, 본 발명에 따르는 WFGD 시스템중 석회암 슬러리에 혼입되는 성능-향상 첨가제는 암모늄 이온의 공급원이며 따라서 가스상 또는 수성 암모니아 또는 수용성 암모늄염(예, 황산암모늄, 염화암모늄, 탄산암모늄), 우레아 등의 형태일 수 있다. 본 발명에 따른 WFGD 시스템에서 석회암 함유 슬러리에 가할 경우, 용액중 암모늄 이온은 석회암 용해 속도를 증가시킨다.

<16> 바람직한 양태로, 본 발명에 따르는 WFGD 시스템에 사용되는 석회암 함유 슬러리는 적어도 약 500 ppm의 암모늄 이온을 함유한다. 석회암 함유 슬러리중 클로라이드 이온의 농도를 증가시키고자 할 경우 전형적으로 더 높은 농도의 암모늄 이온을 필요로 한다. 따라서, 예를들면, 클로라이드 이온이 약간 또는 전혀 존재하지 않는 경우 전형적으로 약 1000 ppm의 암모늄 이온이 충분하지만, 현저한 양 (예를들면 약 50,000 ppm)의 클로라이드 이온이 또한 존재할 경우 약 6000 ppm 이상의 암모늄 이온을 필요로 할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따라서, 암모늄 이온은 석회암 함유 슬러리중에 약 500 내지 약 7500 ppm, 바람직하게는 약 1000 ppm 내지 약 6500 ppm의 양으로 존재한다. 이들 농도의 암모늄 이온이 석회암 함유 슬러리중에 존재하는 경우, 석회암의 용해 속도는 (석회암 그램당 시간당 용해된 $CaCO_3$의 밀리몰로 표현; mmol/h/g) 약 20 mmol/h/g이고, 전형적으로 약 40 mmol/h/g일 수 있다 (즉, 약 40 내지 약 150 mmol/h/g).

<17> 이에 대하여, 첨부되는 도 2는 용해된 클로라이드의 함수로서 60 ℃ (140 °F) pH 5.5에서 석회암 입자 (입자의 95%가 325 메쉬 미만)에 대한 전형적인 용해 속도 곡선을 나타낸다. 도 2의 용해 속도는 석회암에 대한 것으로서 그의 원량의 평균 80 내지 90%가 용해되었을 때 측정된 것이다. 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 석회암의 용해 속도는 슬러리중에 클로라이드가 없는 경우 14.6 mmol/h/g이고 클로라이드 ($CaCl_2$로서 첨가)가 각각 20,000 및 50,000 ppm인 경우 11.8 및 8.8 mmol/h/g로 감소된다.

<18> 석회암 용해 속도에 대한 용해된 암모늄 이온의 효과를 첨부되는 도 3에 용해 속도 곡선으로 나타낸다. 도 3에서 알수 있는 바와 같이, 클로라이드가 존재하지 않는 경우, 암모늄 이온 (황산암모늄으로 첨가)을 슬러리에 첨가시 용해 속도는 14.6 mmol/h/g에서 127 mmol/h/g로 증가된다. 3090 ppm 및 6440 ppm 암모늄 이온이 각각 사용될 경우 상기 속도는 197 및 286 mmol/h/g로 증가된다. 클로라이드가

50,000 ppm인 경우, 용해 속도는 단지 8.8 mmol/h/g이지만, 용액중 암모늄 이온이 6440 ppm인 경우, 42.4 mmol/h/g로 5배 증가한다.

<19> 석회암 용해 속도가 현저히 증가하게되면 WFGD 시스템 작업자는 더 거친 석회암 입자, 더 적은 화학양론적 양의 석회암 및(또는) 더 낮은 슬러리 재순환 비율을 사용할 수 있게 되며, 이에 따라 자본 및 운전 비용을 절감할 수 있게 된다. 첨부되는 도 4에는, SO_2 제거 효율을 용액중에 첨가물이 없는 경우 및 3000 ppm의 암모늄 이온이 존재하는 경우 재순환 비율의 함수로서 나타낸다. 유사한 작업 조건하에서 석회암의 화학양론적 양이 1.15인 경우와 비교하여 단지 1.03인 경우라 하더라도 시스템에 암모늄 이온을 가할 경우 SO_2 제거 효율이 2 내지 3% 더 높다.

<20> 본 발명을 가장 실용적이고 바람직한 양태로 생각되는 것과 관련하여 기술하였는데, 본 발명이 기술된 양태로 제한되지는 않지만, 첨부되는 청구의 범위의 정신 및 범주내에 포함되는 여러가지 변형 및 등가의 배열이 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 석회암의 용해 속도를 증진시키는 유효량의 암모늄 이온을 포함하는 석회암함유 슬러리 수용액과 황 함유 배연가스를 흡수탑에서 접촉시키는 단계,

(b) 아황산염을 황산염으로 산화시키기 위해 흡수탑으로 산화 공기를 공급하는 단계,

(c) 상기 흡수탑으로부터 탈황 가스를 제거하는 단계,

(d) 상기 슬러리로부터 암모늄 이온을 회수하고 회수된 암모늄 이온을 흡수탑으로 재순환시키는 단계를 포함하고, 여기서 상기 단계 (d)는

(I) 암모늄 이온 함유 슬러리의 스트림을 흡수탑으로부터 여과 공급 탱크로 이송하는 단계,

(II) 슬러리로부터 암모니아를 제거하고 암모니아 희박 슬러리 및 암모니아 풍부 공기 스트림을 형성시키기 위해 상기 여과 공급 탱크를 공기로 정화시키면서 이와 동시에 상기 슬러리를 여과 공급 탱크 내에서 수산화칼슘과 접촉시키는 단계,

(III) 암모니아 함량이 5 ppm 미만인 석고 케이크를 수득하기 위하여 상기 암모니아 희박 슬러리를 탈수시키고 세척하는 단계 및

(IV) 상기 암모니아 풍부 공기 스트림과 상기 산화 공기의 혼합물을 단계 (b)를 수행하는 중에 흡수탑으로 공급하여 흡수탑 중에 암모늄 이온 공급원을 제공하도록, 상기 단계 (II)에 따라 수득한 암모니아 풍부 공기 스트림의 적어도 일부를 흡수탑으로 보내기 전에 산화 공기와 혼합시키는 단계를 포함하는,

습식 배연가스 탈황 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 암모늄 이온이 암모니아, 수용성 암모늄 염 및 우레아로 이루어진 군으로부터 선택된 암모늄 이온 공급원중 하나 이상으로부터 수득되는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 수용성 암모늄 염이 황산암모늄, 염화암모늄 및 탄산암모늄을 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 암모늄 이온이 약 500 내지 약 7500 ppm의 양으로 상기 슬러리중에 존재하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 슬러리가 또한 0 내지 약 50,000 ppm의 클로라이드 이온을 함유하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 암모늄 이온이 적어도 약 20 mmol/h/g의 석회암 용해 속도를 성취하기에 유효한 양으로 존재하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 암모늄 이온이 적어도 약 40 mmol/h/g의 석회암 용해 속도를 성취하기에 유효한 양으로 존재하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 암모늄 이온이 약 40 mmol/h/g 내지 약 150 mmol/h/g의 석회암 용해 속도를 성취하기에 유효한 양으로 존재하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 슬러리에 공기를 살포하여 암모니아를 제거하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 단계 (c)가 상기 석고 케이크를 여과시키고 세척수로 세척하여 미량의 암모니아를 제거하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 석고 케이크로부터의 상기 세척수에 공기를 살포하고 수산화나트륨을 가하여 pH를 약 11 내지 12로 상승시킴으로써 세척수로부터 암모니아를 제거하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 12

황 함유 배연가스 스트림, 석회암 함유 슬러리, 및 상기 배연가스 스트림과 석회암 함유 슬러리를 서로 접촉시켜 배연가스 스트림으로부터 황을 제거하는 흡수탑을 갖는 습식 배연가스 탈황 시스템에 있어서,

(a) 석회암의 용해 속도를 증진시키는 유효량의 암모늄 이온을 포함하고 흡수탑 내에서 배연가스 스트림과 접촉하는 흡수탑 내의 석회암 함유 슬러리,

(b) 흡수탑으로부터 탈황된 가스를 배출시키기 위한 세정 가스 스트림 및

(c) 상기 슬러리로부터 암모늄 이온을 회수하고 회수된 암모늄 이온을 흡수탑으로 재순환시키기 위한 회수 및 재순환 시스템을 포함하고, 여기서 상기 회수 및 재순환 시스템은

(I) 수산화칼슘을 함유하는 여과 탱크,

(II) 암모늄 이온을 함유하는 슬러리의 스트림을 흡수탑으로부터 여과 탱크로 이송시키기 위한 슬러리 이송 스트림,

(III) 슬러리로부터 암모니아를 제거하고 암모니아 희박 슬러리 및 암모니아 풍부 공기 스트림을 형성시키기 위하여 상기 여과 탱크를 공기로 연속해서 정화시키기 위한 송풍기

(IV) 상기 여과 탱크로부터의 암모니아 풍부 공기 스트림의 적어도 일부를 흡수탑으로 재순환시켜 흡수탑 중에 암모늄 이온의 공급원을 제공하기 위한 재순환 스트림 및

(V) 상기 여과 탱크로부터 암모니아 희박 슬러리를 수용하고 암모니아 희박 슬러리를 탈수시키고 세척하여 암모니아 함량이 5 ppm인 석고 케이크를 수득하기 위한 석고 회수 시스템을 포함하는,

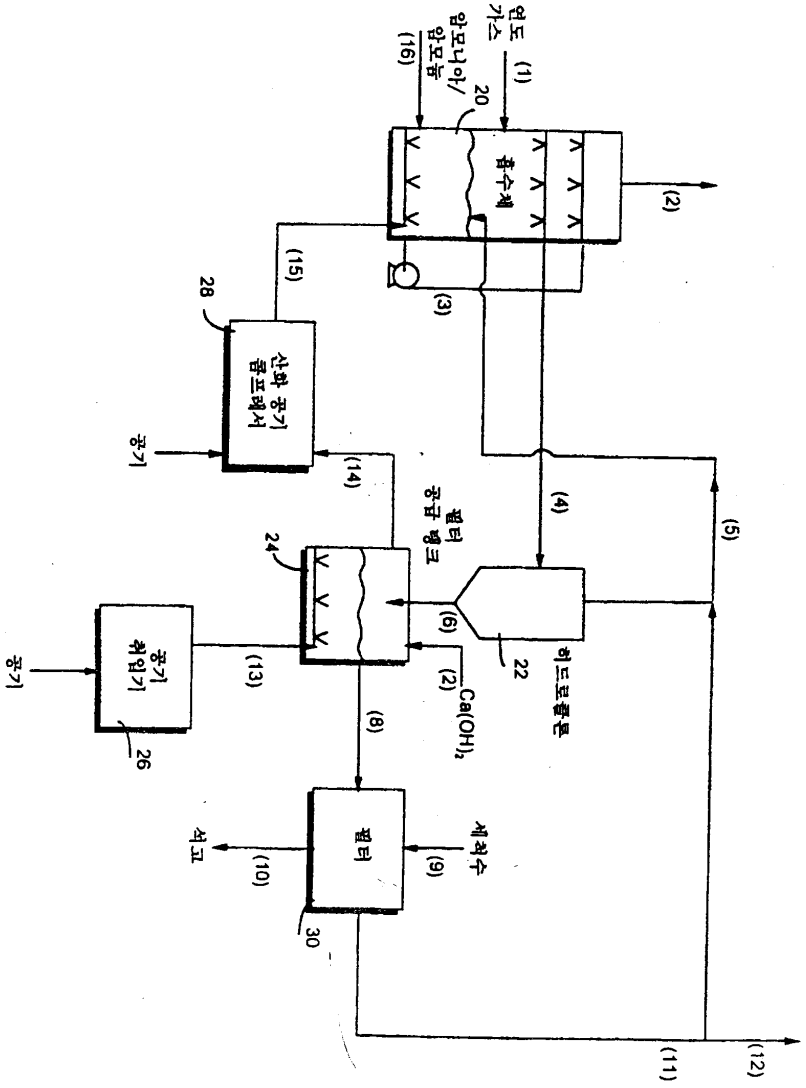
습식 배연가스 탈황 시스템.

요약

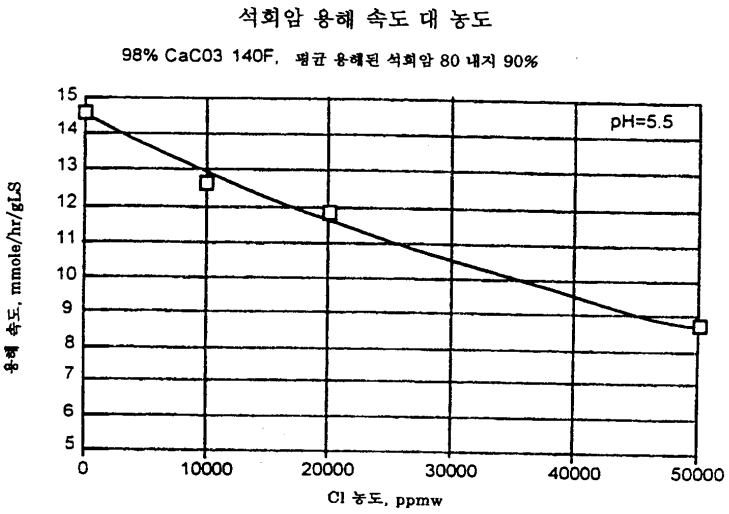
습식 배연가스 탈황 시스템 (WFGD)에 사용되는 석회암-함유 슬러리에 대한 석회암 용해 속도는 암모늄 이온을 첨가함으로써 증진된다. 암모늄 이온은 석회암-함유 슬러리중으로 가스상 또는 암모니아수 및(또는) 수용성 암모늄염, 예를들면 황산암모늄, 염화암모늄, 또는 탄산 암모늄을 혼입시킴으로써 수득될 수 있다. WFGD 시스템에서 사용되는 석회암-함유 슬러리에 대한 석회암 용해 속도가 증가되면 더 거친 석회암 입자, 더 적은 화학양론적 양의 석회암 및 더 낮은 슬러리 재순환 비율을 사용할 수 있게 되어, 자본 및 작업 비용을 절감할 수 있게 된다. 암모늄 이온은 회수되어 공정중에 재사용될 수 있다.

도면

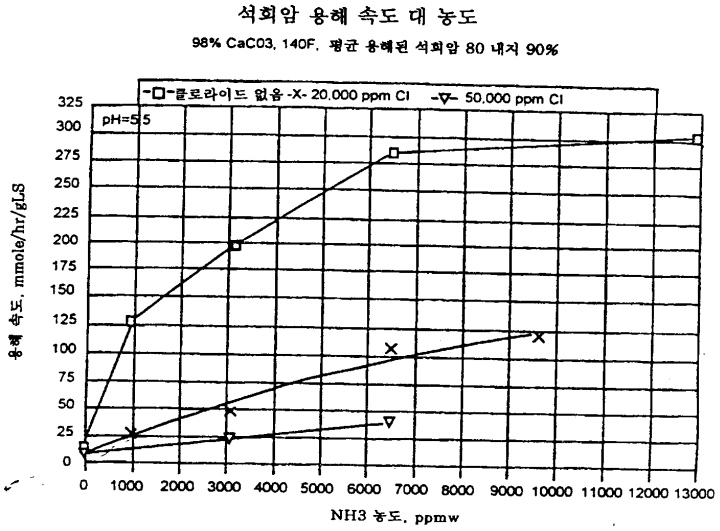
도면1


연도 가스
(1)
암모니아/ 암모늄
(16)
20
흡수체
(2)
(3)
(15)
28
산화 공기 콤프레서
공기
(14)
(4)
(5)
필터 공급 탱크
24
(6)
22
히드로클론
(2)
Ca(OH)2
공기 취입기
공기
(13)
26
(8)
필터
세척수
(9)
(10)
석고
30
(11)
(12)

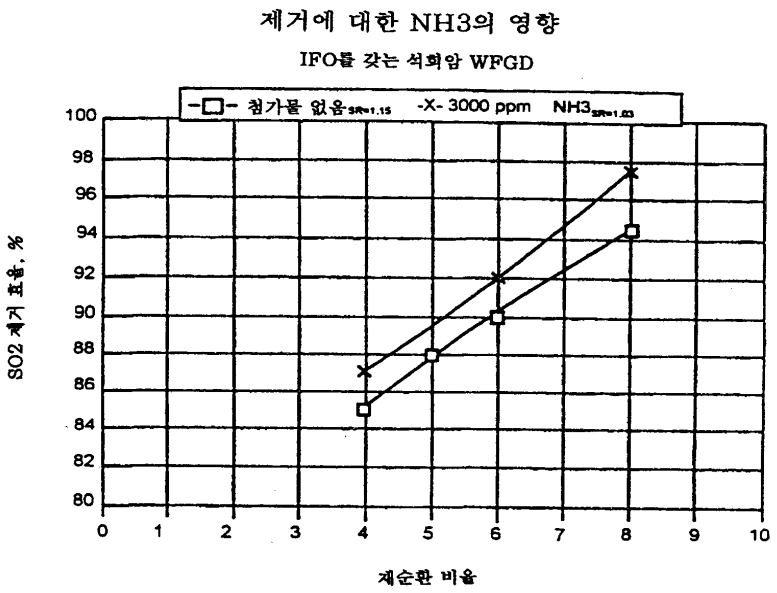
도면2


석회암 용해 속도 대 농도
98% CaC03 140F, 평균 용해된 석회암 80 내지 90%
pH=5.5
용해 속도, mmole/hr/gLS
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
0
10000
20000
30000
40000
50000
Cl 농도, ppmw

도면3


석회암 용해 속도 대 농도
98% CaC03, 140F, 평균 용해된 석회암 80 내지 90%
-□-클로라이드 없음 -X- 20,000 ppm Cl -▽- 50,000 ppm Cl
pH=5.5
용해 속도, mmole/hr/gLS
325
300
275
250
225
200
175
150
125
100
75
50
25
0
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
9000
10000
11000
12000
13000
NH3 농도, ppmw

도면4


제거에 대한 NH3의 영향
IFO를 갖는 석회암 WFGD
첨가물 없음
-X- 3000 ppm NH3
SO2 제거 효율, %
100
98
96
94
92
90
88
86
84
82
80
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
재순환 비율