생물산업(BT)과 환경산업(ET)를 기초로 자연과 환경을 지키는 기업, 생명을 존중하는 기업

액상촉매에 의한 탈황기술

2008. 02

비앤이테크(주)
TEL 061)373-9092FAX 061)373-9091
http://www.bnetech.co.kr

목 차

1. 공정 개요 1

2. 공정 설명 2

3. 탈황설비 공정의 적용범위 3

4. 탈황설비 공정상의 화학반응 4

5. 탈황설비 비교표 5

6. 현장적용성 6

7. 기술인증 8

1 공 정 개 요

1) 액상촉매 탈황설비란?

탈황설비란, 하수처리장의 혐기성 소화조에서 발생하는 가스 중 CH_4 성분을 회수하기 위하여 황화수소(H_2S) 성분을 제거하기 위하여 설치하며, 각종 산업현장(발전소, 정유회사등)에서 발생되는 고농도 황화수소(H_2S)를 제거하기 위하여 배출가스 중 황화수소(H_2S)를 액상 촉매와 반응시켜 고체의 황으로 침전시켜 제거하며, 액상촉매는 환원되어 재순환 하는 설비이다.

2) 탈황설비의 기본원리

본 탈황설비의 공정은 철 - 킬레이트 화합물을 기본으로 하는 액상촉매를 황화수소 흐름과 접촉시켜 가스를 액상으로 흡수한 후 이온화하고 이들 이온을 촉매의 산화 · 환원 반응을 이용하여 폐가스를 정화하는 공정이다.

공정상에서 기-액 접촉시 흡수와 반응이 순간적으로 일어나므로 촉매에 의한 연속운전이 가능하고 공정이 매우 간단하여 고정투자비가 적게들고 운전비용이 적다는 특징이 있다.

3) 액상촉매의 장점

◑ 산화 · 환원반응이 반복되어 순환되므로 촉매의 수명은 반영구적이다.

◑ 제2차 폐수, 폐기물, 대기공해를 유발하지 않음.

◑ 탈황효율이 우수 (99.9%)

◑ 설비가 간단하여 부지면적이 적게 소요.

◑ 설치비용 및 유지관리 비용이 타 방식에 비하여 저렴.

◑ 설비가 간단하여 운전이 용이하고 유지관리가 쉽다.

4) 탈황설비(액상촉매) 가동시 효과

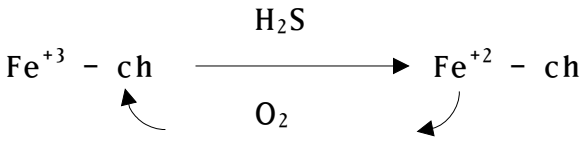
◑ 공장 근무자에 대한 쾌적한 근무환경 조성.

◑ 인근 지역주민에 대한 악취피해 방지 및 민원 발생요인 제거.

◑ 뛰어난 제거 효율로 인한 각종 재해요인 제거 및 총량규제에 대비.

2 공 정 설 명

1) 액상촉매의 산화 · 환원반응



촉매의 산화 · 환원 시간은 10^{-6} m/sec 속도에 의해 처리된다.

2) 공정 설명

◑ H_2S 가스는 HOOD 및 COVER에 의하여 포집된다.

◑ 포집되어진 H_2S 가스는 FAN에 의해 DUCT를 통하여 탈황설비로 이송된다.

◑ 액상촉매는 탈황설비 충진층 상부의 분사 NOZZLE에 의하여 분사된다.

◑ 이송된 H_2S 가스는 탈황설비에 충진된 충진층에서 분사된 액상촉매와 기-액 접촉에 의한 반응이 이루어진다.

◑ H_2S 가스는 액상촉매에 의해 산화되어 고체황(S^0)으로 제거되고, 촉매는 O_2에 의해서 재생되어 순환된다.

◑ H_2S 제거 결과로 생성된 고체황(S^0)을 액상촉매로부터 제거하기 위해서는 별도의 여과시설을 통해 고액분리시켜야 한다.

3) 탈황설비 가동시 촉매의 유지관리

◑ H_2S 가스를 제거하기 위해 탈황설비를 지속적으로 가동할때는 촉매의 농도에 맞추어 일정량의 촉매를 정량펌프에 의하여 자동 주입하여 주어야 한다.

◑ 촉매는 물속에 이온화된 상태로 존재하며, 수분의 증발을 가져오므로 탈황설비 가동시 수분의 자동 공급이 필요하며, 액상촉매는 1년에 10~20% 정도 소모되고, 디미스터로 5~10% 손실을 가져와 매년 15~30% 추가 보충량이 필요하다.

◑ H_2S 가스농도가 저농도일 경우 탈황설비 이외에 별도로 촉매 재생탑이나 탈수시설 등을 설치할 필요가 없다.

◑ H_2S 가스농도가 고농도일 경우 탈황설비 이외에 별도로 촉매 재생탑이나 여과시설, 탈수시설 등이 필요하다.

3 탈황설비 공정의 적용범위

1) 탈황설비(액상촉매) 적용가스

◑ 고 · 저농도의 H_2S 가스(수ppm~수십% 까지)

◑ 고농도의 H_2S 와 SO_2 의 동시 제거

◑ 고 · 저농도의 H_2S 및 이들을 포함한 화합물

2) 탈황설비(액상촉매)의 적용대상 공정

◑ 하수처리장에서 발생되는 H_2S 가스

◑ 화학공장에서 발생되는 H_2S 가스

◑ 정유공장에서 발생되는 H_2S 가스

◑ 발전소등에서 발생되는 H_2S 가스

◑ 제품의 제조공정에서 발생되는 H_2S 가스

◑ 오 · 폐수 처리장에서 발생되는 H_2S 가스

◑ 매립장의 CH_4 발전설비에서 발생되는 H_2S 가스

◑ 기타 공정에서 발생되는 H_2S 가스

3) 유입가스의 온도 및 액상촉매의 운전온도 범위

가스의 온도는 용액과 접촉하여 촉매에 영향을 주지 않아야 하는데 최대 적용온도는 50℃로 보며 이 이상의 온도는 열교환기의 설치가 요구된다. 유입가스의 온도는 촉매용액에 전달되는데 전체적인 열수지에 의하여 촉매의 온도가 40℃를 넘지 않는 것이 바람직하다.

4 탈황설비 공정상의 화학반응

반응의 첫단계는 기상의 황화수소가스가 액상으로의 흡수이다. 이때 기상의 농도와 액상의 농도는 Henry 법칙에 따른다.

Absorption Step

$$H_2S(gas) + H_2O \text{ -------} \triangleright H_2S(liq) + H_2O \quad (1)$$

액상으로 흡수된 성분은 평형상수에 따라 액상에서 이온화하여 각각의 이온으로 존재하며 이온의 존재비는 pH에 의존하게된다.

Ionizaton Step

황화수소가 수용액 중에서 아래식과 같이 해리된다.

$$H_2S(Liq) \triangleleft\text{------}\triangleright H^+ + HS^- \quad K_1 = 6.3 \times 10^{-8}(at\ 25℃) \quad (2)$$

$$HS^- \triangleleft\text{------}\triangleright H^+ + S^{2-} \quad K_2 = 1.3 \times 10^{-12}(\ 25℃) \quad (3)$$

Reaction Step

수용액 중의 이온들은 3가의 촉매로부터 전자를 공급받아 산화되어 고체 황(elemental sulfur) 으로 침전한다. 환원된 철은 2가 형태로 변화되고 재생 과정을 통하여 3가 철로 산화된다.

$$HS^- + OH^- + Fe^{+++} - chelate \triangleleft\text{------}\triangleright So + H_2O + Fe^{++} - chelate \quad (4)$$

$$S^{2-} + 2H + 2OH^- + 2Fe^{++} - chelate \triangleleft\text{---}\triangleright S_O + 2H_2O + 2Fe^{++} - chelate \quad (5)$$

촉매와 황화수소와의 반응은 다음과 같이 추론된다.

$$H_2S + Fe^{3+}(OH^-)Ln^- \triangleleft\text{------}\triangleright Fe^{3+}(SH^-)Ln^- + H_2O \quad (6)$$

$$Fe^{3+}(SH^-)Ln^- \triangleleft\text{------}\triangleright Fe^{2+}Ln + HS^o \quad (7)$$

$$HS^o + Fe^{3+}(OH^-)Ln \triangleleft\text{------}\triangleright Fe^{3+}Ln^- + S + H_2O \quad (8)$$

액상촉매의 재생반응

$$O_2(g)\text{------}\triangleright O_2(aq) \quad (9)$$

$$4Fe^{++} - chelate + O_2(aq) + 2H_2O \text{ -----}\triangleright 4Fe^{+++} - chelate + 4OH^- \quad (10)$$

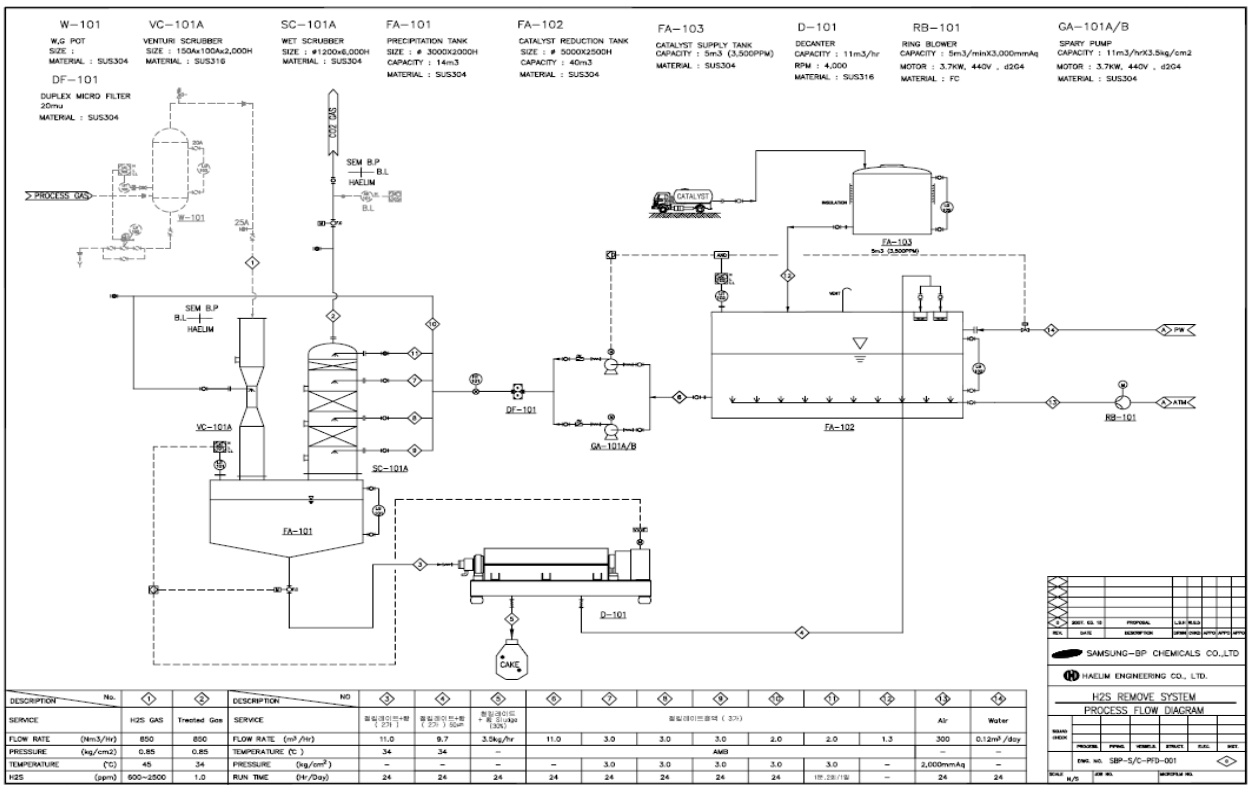
상기와 같이 흡착, 이온화, 반응단계를 거쳐 H_2S 가스는 고체황(S^O)으로 제거되며 환원된 액상촉매는 산소의 산화작용에 의해 재생된다.

5 탈황설비 비교표

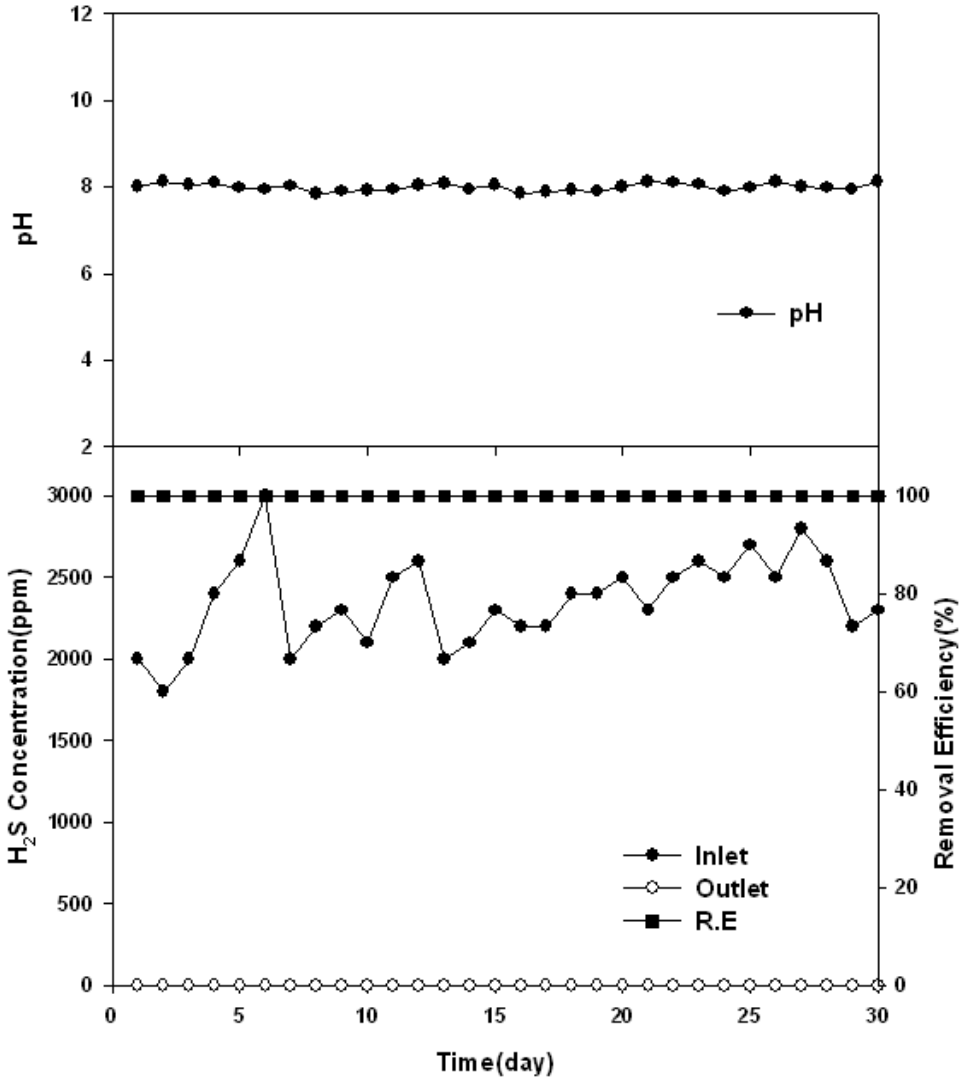
[탈황기술의 특징비교]

구 분	습식 탈황(액상 촉매법)		습식탈황(약액법)	건식 탈황
접촉 촉매	액 상	탈황 흡수탑 + 촉매 재생탑	액 상	고 상
촉매종류	철-킬레이트		40%NaOH	산화철(FeO_3)계 탈황제
촉매수명	대		소 비	주기적 교체
재생비용	소		-	-
적용농도	고 ~ 저		고 ~ 저	중
장치복잡성	중		중	소
장치가격	중 / 대		중	중
유지관리비용	소		대	대
장 · 단점	· H_2S 제거 효율우수 · 고효율이 일정하게 유지 · 농도 변화에 대응 · 주기적인 유지관리 필요		· H_2S 제거 효율우수 · 고효율이 일정하게 유지 · 농도 변화에 적응 필요 · 주기적인 유지관리 필요	· H_2S 제거 효율우수 · 고농도 유입시 효율 불균형 · 수분에 의한 탈황제 응결 · 주기적인 유지관리 필요 · 폐기물 위탁처리 필요(탈황제)

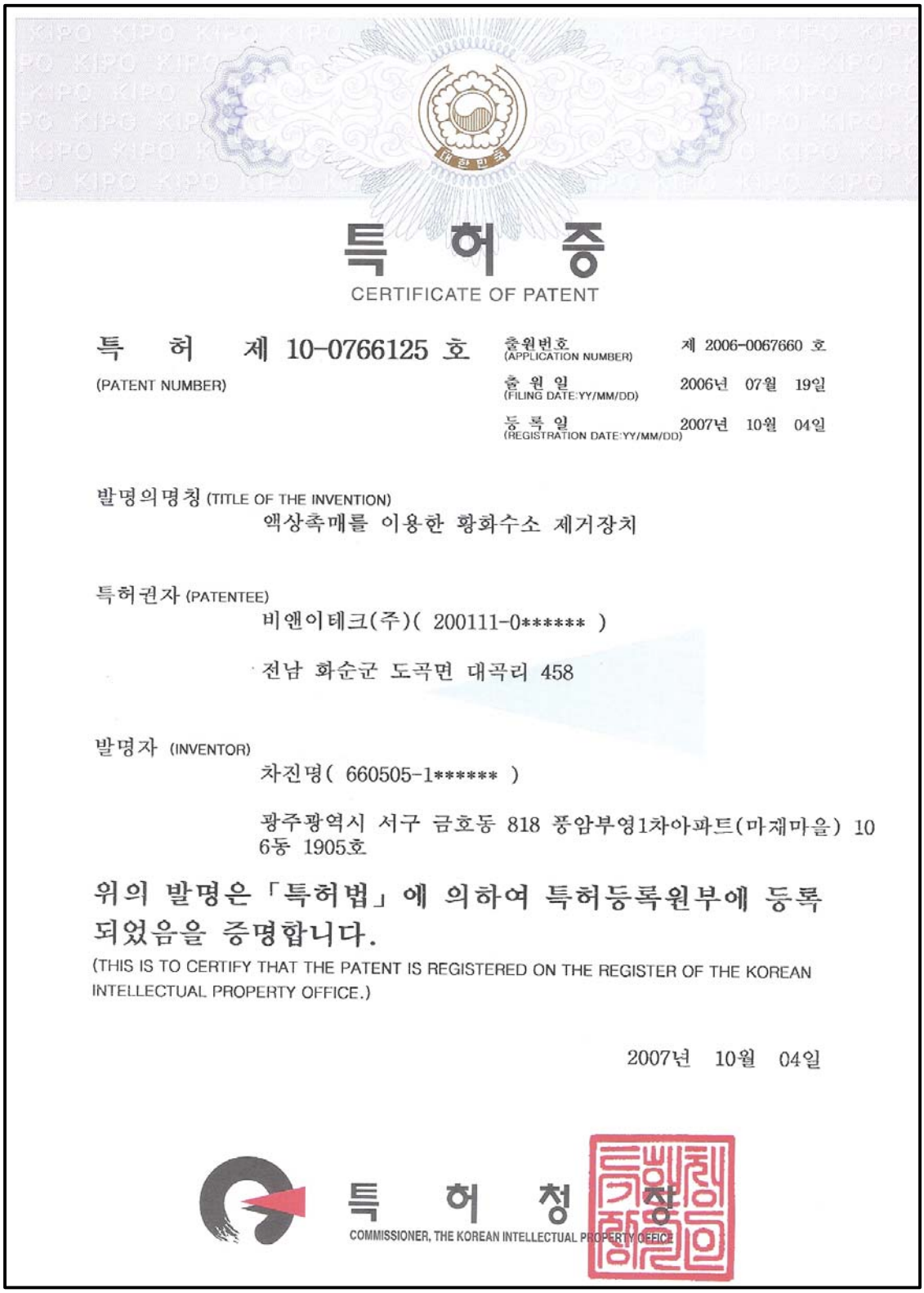
6 현장 적용성(울산 S화학)



운 전 결 과


pH
pH
H_2S Concentration(ppm)
Removal Efficiency(%)
Inlet
Outlet
R.E
Time(day)

7 기 술 인 증



특 허 증

CERTIFICATE OF PATENT

특 허 제 10-0766125 호
(PATENT NUMBER)

출원번호 (APPLICATION NUMBER) 제 2006-0067660 호
출 원 일 (FILING DATE:YY/MM/DD) 2006년 07월 19일
등 록 일 (REGISTRATION DATE:YY/MM/DD) 2007년 10월 04일

발명의명칭 (TITLE OF THE INVENTION)
액상촉매를 이용한 황화수소 제거장치

특허권자 (PATENTEE)
비앤이테크(주)(200111-0******)
전남 화순군 도곡면 대곡리 458

발명자 (INVENTOR)
차진명(660505-1******)
광주광역시 서구 금호동 818 풍암부영1차아파트(마재마을) 106동 1905호

위의 발명은 「특허법」에 의하여 특허등록원부에 등록되었음을 증명합니다.

(THIS IS TO CERTIFY THAT THE PATENT IS REGISTERED ON THE REGISTER OF THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE.)

2007년 10월 04일

특 허 청 장
COMMISSIONER, THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

특 허 증

CERTIFICATE OF PATENT

특 허 제 0549544 호

(PATENT NUMBER)

출원번호 (APPLICATION NUMBER)	제 2001-0022421 호
출 원 일 (FILING DATE:YY/MM/DD)	2001년 04월 25일
등 록 일 (REGISTRATION DATE:YY/MM/DD)	2006년 01월 27일

발명의명칭 (TITLE OF THE INVENTION)

황화수소 및 황화수소/아황산가스 동시 제거용 액상철착물 조성물

특허권자 (PATENTEE)

비앤이테크(주)(200111-0******)

전남 화순군 도곡면 대곡리 458

발명자 (INVENTOR)

차진명(660505-1******)

광주광역시 서구 금호동 818 풍암부영1차아파트(마재마을) 106동 1905호

위의 발명은「특허법」에 의하여 특허등록원부에 등록되었음을 증명합니다.

(THIS IS TO CERTIFY THAT THE PATENT IS REGISTERED ON THE REGISTER OF THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE.)

2006년 01월 27일

특 허 청 장

COMMISSIONER, THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE