



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0142786
(43) 공개일자 2023년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 17/74 (2006.01) C01B 17/765 (2006.01)
C01B 17/79 (2006.01) C01B 17/80 (2006.01)
C01C 1/24 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01B 17/74 (2013.01)
C01B 17/765 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-7030661
(22) 출원일자(국제) 2022년02월04일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년09월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/004391
(87) 국제공개번호 WO 2022/172864
국제공개일자 2022년08월18일

(30) 우선권주장
PCT/JP2021/004925 2021년02월10일 일본(JP)

(71) 출원인
니혼 칸키 코교 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 시바코엔 1-1-12
제이에프이 스틸 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고

(72) 발명자
니시테 츠토무
일본국 도쿄도 미나토쿠 시바코엔 1-1-12 니혼 칸
키 코교 가부시키키가이샤 내
쿠스다 히로마사
일본국 효고켄 고베시 츄오쿠 히가시카와사키쵸
3쵸메 1-1 가와사키 쥬코교 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인아주김장리

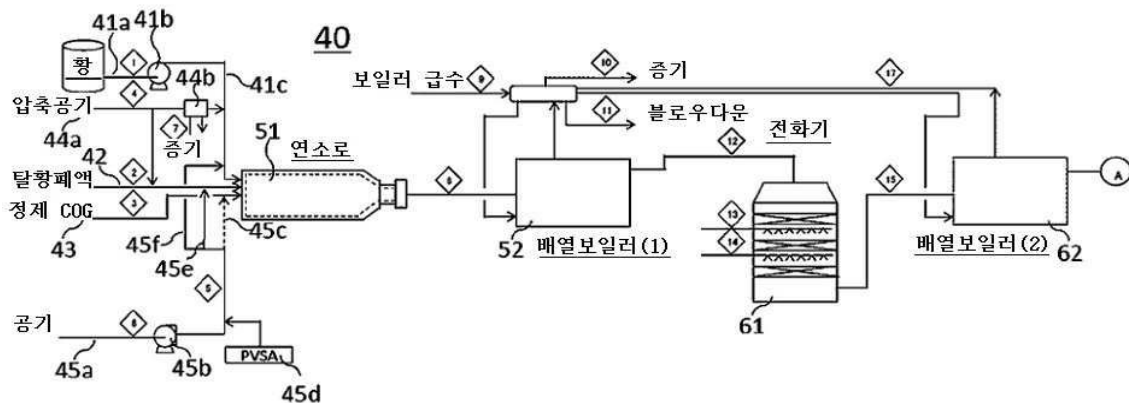
전체 청구항 수 : 총 44 항

(54) 발명의 명칭 **희황산 제조장치 및 희황산 제조방법**

(57) 요약

황 성분과, 질소 성분과, 40 내지 80중량% 이상의 수분을 적어도 함유하는 원료를 공급하는 관로(42) 등과, 산소 농도가 22 내지 40 체적%인 산소함유가스를 생성하는 PVSA(45d) 등과, 산소함유가스로 원료를 연소시켜 황산화물(SO_x: 여기서, 1 ≤ x < 3)과 10 체적% 이상의 수분을 함유하는 연소가스를 생성하는 연소로(51)와, 연소가스를 냉각시키는 배열 보일러(52)과, 이 황산화물(SO_x)을 촉매에 의해 산화시켜 삼산화황(SO₃)을 함유하는 반응가스를 생성하는 전화기(61)와, 반응가스를 냉각시켜 희황산을 생성하는 희황산탑(71)을 포함하고, 적어도 연소로(51)로부터 희황산탑(71)까지에 있어서 물을 첨가하는 일 없이, 원료의 수분만으로 90 중량% 미만의 희황산을 생성하는 희황산 제조장치(40)이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 17/79 (2013.01)

C01B 17/80 (2013.01)

C01C 1/24 (2013.01)

(72) 발명자

미즈노 유타

일본국 효고켄 고베시 슈오쿠 히가시카와사키쵸 3
쵸메 1-1 가와사키 슈코교 가부시키키가이샤 내

와타나베 슈헤이

일본국 효고켄 고베시 슈오쿠 히가시카와사키쵸 3
쵸메 1-1 가와사키 슈코교 가부시키키가이샤 내

코야마 나오미치

일본국 효고켄 고베시 슈오쿠 히가시카와사키쵸 3
쵸메 1-1 가와사키 슈코교 가부시키키가이샤 내

하세베 유스케

일본국 효고켄 고베시 슈오쿠 히가시카와사키쵸 3
쵸메 1-1 가와사키 슈코교 가부시키키가이샤 내

히나가 아오이

일본국 효고켄 고베시 슈오쿠 히가시카와사키쵸 3
쵸메 1-1 가와사키 슈코교 가부시키키가이샤 내

미야자키 히토시

일본국 효고켄 고베시 나가타쿠 카와니시도리 2쵸
메 4반치 카와사키 엔지니어링 카부시키키가이샤 내

오카다 히데아키

일본국 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 체이에프이 스틸 가부시키키가이샤 내

카와하타 사토시

일본국 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 체이에프이 스틸 가부시키키가이샤 내

이시다 유이치로

일본국 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 체이에프이 스틸 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

희황산 제조장치로서,

황 성분과, 질소 성분과, 40 내지 80중량% 이상의 수분을 적어도 함유하는 원료를 공급하는 원료공급수단;

산소농도가 22 내지 40 체적%인 산소함유가스를 생성하는 산소함유 가스생성수단;

상기 산소함유가스로 상기 원료를 연소시켜 황산화물(SO_x: 여기서, 1≤x<3)과 10 체적% 이상의 수분을 함유하는 연소가스를 생성하는 연소수단;

상기 연소가스를 냉각시키는 냉각수단;

상기 황산화물(SO_x)을 촉매에 의해 산화시켜 삼산화황(SO₃)을 함유하는 반응가스를 생성하는 반응수단; 및

상기 반응가스를 냉각시켜 희황산을 생성하는 희황산 생성수단

을 포함하되, 상기 연소수단으로부터 상기 희황산 생성수단까지에 있어서 물을 첨가하는 일 없이, 상기 원료의 수분만으로 90중량% 미만의 희황산을 생성하는 것을 특징으로 하는 희황산 제조장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산소함유 가스생성수단에서 생성한 산소농도가 22 내지 40 체적%인 상기 산소함유가스를 사용해서 상기 원료를 연소시킴으로써, 상기 연소수단에서 생성하는 상기 연소가스의 질소 산화물의 양을, 산소농도가 21체적%인 공기를 사용해서 동일한 조건에서 상기 원료를 연소시켰다고 가정했을 때에 생성하는 연소가스의 질소 산화물의 양보다도 적게 하는 것을 특징으로 하는 희황산 제조장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

적어도 상기 연소수단과 상기 반응수단 사이에 있어서 탈질을 위한 설비를 구비하고 있지 않은 것을 특징으로 하는 희황산 제조장치.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 연소수단이 900 내지 1100℃에서 상기 원료를 연소시키는 것을 특징으로 하는 희황산 제조장치.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 연소수단이 1050℃ 이하에서 상기 원료를 연소시키는 것을 특징으로 하는 희황산 제조장치.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 연소수단은,

상기 산소함유 가스생성수단으로부터 도입되는 상기 산소함유가스의 산소농도가 22 내지 30 체적%의 범위 내이며,

상기 연소수단에서 생성한 상기 연소가스 중의 산소농도가 2.0 내지 7.0 체적%의 범위 내인 것을 특징으로 하는

회황산 제조장치.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 회황산 생성수단에 있어서의 미반응 이산화황을 제거하는 가스제거수단을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조장치.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 가스제거수단은, 상기 미반응 이산화황과 암모니아를 반응시켜서 아황산암모늄((NH₄)₂SO₃: 아유안)을 생성시켜, 산화에 의해 황산암모늄((NH₄)₂SO₄: 유안)으로서 회수하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조장치.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 암모니아는, 암모니아수로 이산화황을 흡수할 경우와, 탈황폐액 중에 함유되는 암모니아로 이산화황을 흡수할 경우가 있고, 후자의 탈황폐액을 상기 미반응 이산화황과의 반응 후 적어도 일부를 상기 원료로서 리사이클시키는 것을 특징으로 하는 회황산 제조장치.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 연소수단은, 일부가 개구된 격자 형상 벽돌을 내부에 구비한 연소로인 것을 특징으로 하는 회황산 제조장치.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 반응수단은, 상기 촉매가 오산화바나듐(V₂O₅)이며, 탈질기능을 겸하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조장치.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 반응수단은, 상기 촉매에 부가해서 보조촉매로서 산화티타늄(TiO₂)을 함유하는 탈질촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조장치.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 반응수단은, 복수단에 설치한 상기 촉매를 갖추고, 복수단 중 전단의 상기 촉매에 의한 상기 황산화물의 상기 산화에 의한 발열 반응으로 승온하는 전화 후 가스에, 외부로부터 유입한 대기를 직접 혼합시켜서, 후단의 촉매반응에 적합한 온도에까지 강하시킴으로써, 열교환기에 의존하지 않고 상기 전화 후 가스의 온도를 저하시키는 것을 특징으로 하는 회황산 제조장치.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 반응수단은, 상기 전화 후 가스를 열교환기에 의해 간접적으로 냉각시키는 간접냉각수단과 상기 대기의 직접 혼합에 의한 냉각을 병용하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조장치.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 연소수단은, 5000 kJ/kg 미만의 원료에 상기 산소함유가스를 공급해서 연소시키고, 5000 kJ/kg 이상의 원료 및 조연제(助燃劑)를 공급할 경우에는 상기 조연제에 공기를 공급해서 연소시키는 것을 특징으로 하는 회황산 제조장치.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 연소수단은, 5000 kJ/kg 미만의 원료에 상기 산소함유가스를 공급해서 연소시키고, 상기 5000 kJ/kg 미만의 원료가 적을 경우에는, 5000 kJ/kg 이상의 원료나 조연제이어도, 산소함유가스를 공급해서 연소시키는 것을 특징으로 하는 회황산 제조장치.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 회황산 생성수단은, 황산 수용액의 온도를 상하로 제어함으로써 회황산의 농도를 조정하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조장치.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 회황산 생성수단에서 생성된 회황산의 농도를 70 내지 80 중량%로 농축시키는 황산농축수단을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조장치.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 회황산 생성수단은, 생성한 황산 수용액을 사용해서 상기 반응가스를 직접 접촉 냉각시키고 있고, 상기 반응가스를 간접냉각시키기 위한 설비를 구비하고 있지 않은 것을 특징으로 하는 회황산 제조장치.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 냉각수단은 보일러를 구비하는 배열(排熱) 보일러이며, 상기 배열 보일러는,

상기 보일러 내에 물을 공급하는 급수수단과,

상기 연소가스로 상기 물을 증발시켜서 증기를 발생시켜서 열교환에 의해 상기 연소가스를 냉각시키는 열교환수단

을 포함하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조장치.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 배열 보일러는,

상기 보일러의 출구온도의 변동에 대하여 상기 출구온도를 일정하게 하기 위한 보일러 바이패스와 조절밸브를 포함하는 출구온도 조정수단을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조장치.

청구항 22

제1항에 있어서,

상기 회황산 생성수단에 있어서, 원료의 수분량을 조정함으로써 상기 연소수단으로부터 상기 회황산 생성수단까

지에 있어서 물을 첨가하는 일 없이, 상기 회황산 생성수단에서 생성하는 회황산의 농도를 조정하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조장치.

청구항 23

회황산 제조방법으로서,

황 성분과, 질소 성분과, 40 내지 80중량% 이상의 수분을 적어도 함유하는 원료를 공급하는 원료공급공정;

산소농도가 22 내지 40 체적%인 산소함유가스를 생성하는 산소함유가스 생성공정;

상기 산소함유가스로 상기 원료를 연소시켜 황산화물(SO_x: 여기서, 1≤x<3)과 10 체적% 이상의 수분을 함유하는 연소가스를 생성하는 연소공정;

상기 연소가스를 냉각시키는 냉각공정;

상기 황산화물(SO_x)을 촉매에 의해 산화시켜 삼산화황(SO₃)을 함유하는 반응가스를 생성하는 반응공정; 및

상기 반응가스를 냉각시켜 회황산을 생성하는 회황산 생성공정

을 포함하되, 적어도 상기 연소공정으로부터 상기 회황산 생성공정까지에 있어서 물을 첨가하는 일 없이, 상기 원료의 수분만으로 90 중량% 미만의 회황산을 생성하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 산소함유가스 생성공정에서 생성한 산소농도가 22 내지 40 체적%인 상기 산소함유가스를 사용해서 상기 원료를 연소시킴으로써, 상기 연소수단에서 생성하는 상기 연소가스의 질소 산화물의 양을, 산소농도가 21체적%인 공기를 사용해서 동일한 조건에서 상기 원료를 연소시켰다고 가정했을 때에 생성하는 연소가스의 질소 산화물의 양보다도 적게 하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 25

제23항에 있어서,

적어도 상기 연소공정과 상기 반응공정 사이에 있어서 탈질을 위한 설비를 구비하고 있지 않은 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 26

제23항에 있어서,

상기 연소공정이 900 내지 1100℃에서 상기 원료를 연소시키는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 27

제26항에 있어서,

상기 연소공정이 1050℃ 이하의 온도에서 상기 원료를 연소시키는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 28

제23항에 있어서,

상기 연소공정은,

상기 산소함유가스 생성공정으로부터 도입되는 상기 산소함유가스의 산소농도가 22 내지 30 체적%의 범위 내이며,

상기 연소공정에서 생성한 상기 연소가스 중의 산소농도가 2.0 내지 7.0 체적%의 범위 내인 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 29

제23항에 있어서,

상기 회황산 생성공정에 있어서의 미반응 이산화황을 제거하는 가스제거공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 30

제29항에 있어서,

상기 가스제거공정은, 상기 미반응 이산화황과 암모니아를 반응시켜서 아황산암모늄((NH₄)₂SO₃: 아유안)을 생성시켜, 산화에 의해 황산암모늄((NH₄)₂SO₄: 유안)으로서 회수하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 31

제30항에 있어서,

상기 암모니아는, 암모니아수로 이산화황을 흡수할 경우와, 탈황폐액 중에 함유되는 암모니아로 이산화황을 흡수할 경우가 있고, 후자의 탈황폐액을 상기 미반응 이산화황과의 반응 후 상기 원료로서 리사이클시키는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 32

제23항에 있어서,

상기 연소공정은, 일부가 개구된 격자 형상 벽돌을 내부에 구비한 연소로를 사용하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 33

제23항에 있어서,

상기 반응공정은, 상기 촉매가 오산화바나듐(V₂O₅)이며, 탈질기능을 겸하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 34

제33항에 있어서,

상기 반응공정은, 상기 촉매에 부가해서 보조촉매로서 산화티타늄(TiO₂)을 함유하는 탈질촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 35

제23항에 있어서,

상기 반응공정은, 복수단에 설치한 상기 촉매를 포함하고, 복수단 중 전단의 상기 촉매에 의한 상기 황산화물의 상기 산화에 의한 발열 반응으로 승온하는 전화 후 가스에, 외부로부터 유입한 대기를 직접 혼합시켜서, 후단의 촉매반응에 적합한 온도에까지 강하시킴으로써, 열교환기에 의존하지 않고 상기 전화 후 가스의 온도를 저하시키는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 36

제23항에 있어서,

상기 반응공정은, 상기 전화 후 가스를 열교환기에 의해 간접적으로 냉각시키는 간접냉각공정과 상기 대기의 직접 혼합에 의한 냉각을 병용하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 37

제23항에 있어서,

상기 연소공정은, 5000 kJ/kg 미만의 원료에 상기 산소함유가스를 공급해서 연소시키고, 5000 kJ/kg 이상의 원

료 및 조연제를 공급할 경우에는 상기 조연제에 공기를 공급해서 연소시키는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 38

제23항에 있어서,

상기 연소공정은, 5000 kJ/kg 미만의 원료에 상기 산소함유가스를 공급해서 연소시키고, 상기 5000 kJ/kg 미만의 원료가 적을 경우에는, 5000 kJ/kg 이상의 원료나 조연제이어도, 산소함유가스를 공급해서 연소시키는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 39

제23항에 있어서,

상기 회황산 생성공정은, 황산 수용액의 온도를 상하로 제어함으로써 회황산의 농도를 조정하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 40

제23항에 있어서,

상기 회황산 생성공정에서 생성된 회황산의 농도를 70 내지 80 중량%로 농축시키는 황산농축공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 41

제23항에 있어서,

상기 회황산 생성공정은, 생성한 황산 수용액을 사용해서 상기 반응가스를 직접 접촉 냉각시키고 있고, 상기 반응가스를 간접냉각시키기 위한 설비를 구비하고 있지 않은 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 42

제23항에 있어서,

상기 냉각공정은, 보일러를 구비하는 배열 보일러를 사용하고, 상기 배열 보일러는,

상기 보일러 내에 물을 공급하는 급수 공정; 및

상기 연소가스로 상기 물을 증발시켜서 증기를 발생시켜서 열교환에 의해 상기 연소가스를 냉각시키는 열교환 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 43

제42항에 있어서,

상기 배열 보일러는, 상기 보일러의 출구온도의 변동에 대하여 상기 출구온도를 일정하게 하기 위한 보일러 바이패스와 조절밸브를 포함하는 출구온도 조정공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

청구항 44

제23항에 있어서,

상기 회황산 생성공정에 있어서, 원료의 수분량을 조정함으로써 상기 연소공정으로부터 상기 회황산 생성공정까지에 있어서 물을 첨가하는 일 없이, 상기 회황산 생성공정에서 생성하는 회황산의 농도를 조정하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 회황산 제조장치 및 회황산 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 황산(H₂SO₄)은, 강력한 산이며, 대량으로 제조되어서 여러 가지 분야에서 사용되고 있다. 황산에는 대별해서, 황산농도가 90중량% 이상으로 표시되는 공업용 농황산과, 90 중량% 미만으로 표시되는 공업용 회황산이 있고, 각각 성질이 다르다. 이 중, 회황산, 즉, 묽은 황산은, 강산성이지만 농황산, 즉, 진한 황산과 달리 산화 작용이나 탈수 작용은 없는 한편 금속재료 등에 강한 부식성을 나타낸다. 회황산은 공업용품이나 의약, 농약, 시약 등, 여러 가지 용도로 사용되고 있다.

[0003] 황산의 제조에는, 황을 포함하는 원료가 필요로 된다. 원료로서는, 제철 등에 사용되는 코크스를 제조하는 과정에서 발생하는 가스(코크스로 가스(Coke Oven Gas): 이하 "COG")로부터의 탈황폐액 및 재생황이나, 구리정련공정으로부터 배출되는 SO_x 함유 가스 등이 사용된다.

[0004] 종래, 황산의 제조 방법으로서, 예를 들면, 특허문헌 1의 방법이 알려져 있다. 이 문헌에는, (a) 탄소 함유 연료를 연소해서 황 함유 재료로부터 이산화황을 형성하기 위한 열을 공급하고, 그리고 순수 산소 및 30 체적% 이상의 산소를 함유하는 혼합 가스로부터 선택되는 산소부화가스(이후, 산소함유가스라 함)를 공급해서 해당 연료의 연소를 지지하는 것, (b) 이산화황과 연료의 연소로부터 생기는 가스를 함유하는 혼합 가스를 형성하는 것, (c) 혼합 가스를 건조시키고, 해당 혼합 가스는 건조 후에 30 체적% 이상의 이산화탄소와 16체적%를 초과하는 이산화황을 함유하는 것 등이 기재되어 있다.

[0005] 또, 회황산의 제조에 관한 기재는 없지만, 특허문헌 2에는, 탈황폐액의 습식처리 시스템이 개시되어 있다. 이 시스템에서는, 탈황폐액을 연료 가스 및 공기와 함께 연소장치에 공급하고, 1050 내지 1100℃에서 연소시켜서 SO₂ 함유 프로세스 가스를 생성하는 공정, 이 프로세스 가스를 열교환에 의해 냉각시키는 공정, 냉각시킨 프로세스 가스를 탈질반응기에 통과시킨 후에 반응장치에 공급해서 SO₂로부터 SO₃로 전환을 행하는 공정, SO₃ 함유 프로세스 가스를 응축기 및 산 미스트 트랩(trap)을 통해서 황산을 생성하는 공정, 산 미스트 트랩으로부터의 배기가스에 잔류하는 SO₂를 배기가스처리장치에 있어서 암모니아수로 처리해서 황산암모늄을 회수하는 공정을 포함한다. 연소장치에는 공기가 공급된다.

[0006] 마찬가지로, 회황산의 제조에 관한 기재는 없지만, 특허문헌 3에는, 황을 연소시킨 가스를 원료로 하는 접촉식 황산 제조법에 있어서, 산소부화장치를 짜넣고, 산소부화 공기를 황연소로 그리고/또는 전화기(轉化器)에 공급하는 방법이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) JP 2519691 B (청구항 1 등)
- (특허문헌 0002) CN 110282606 A
- (특허문헌 0003) JP H1-160809 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 특허문헌 1의 방법에서는, 혼합 가스를 건조시키는 공정을 포함하므로, 회황산이 아니라, 황산농도가 높은 농황산을 제조하는 것을 목적으로 하고 있다. 일반적으로, 회황산의 제조는, 농황산을 제조한 후에 물로 희석시키는 방법이나, 황산응축온도(비점)를 조정할 수 있는 특수온도조정기 부착 황산제조장치가 채용되고 있다. 전자에 의한 방법에서는, 수분농도를 조정하기 위하여 고온의 연소가스를 일단 100℃ 미만까지 감온제습시키는 제습탑이나 농황산에 의한 탈수 작용을 이용하는 건조탑 등의 설비가 필요로 된다. 또, 이러한 제습탑이나 건조탑에 이어서, 400 내지 450℃까지 재가열하기 위한 기기(열교환기 등), 배관, 회전기 등의 설비가 필요로 된다. 한편, 후자에 의한 방법에서는, 황산응축온도(비점)를 조정할 수 있는 매우 고가인 특수온도조정기가 필요로 된

다. 따라서, 이러한 방법에서는, 희황산의 제조에 비용이 든다는 문제가 있다.

[0009] 또, 특허문헌 2에 기재된 시스템에서 제조되는 황산은 농도 93중량%의 고농도의 황산이며, 농도 90중량% 이하의 희황산을 제조하고 있지 않다. 본 문헌에 있어서 연소수단의 후단 그리고 반응수단의 전단에 있어서 세정탑에 물을 보충하는 것이 기재되어 있지만, 세정탑에 출구온도는 포화 수증기 온도 정도이며 대부분 수증기를 발생하지 않으므로, 연소가스 중의 수분량을 증가시키는 일은 없다. 이 때문에, 세정탑에 물을 보급해도, 희황산을 제조할 수는 없다. 또한, 특허문헌 2의 시스템에서는, 연소장치에 공기가 공급되어, 연소장치의 후단에 정화장치와 탈질반응기를 필수 구성으로 하고 있다.

[0010] 특허문헌 3에는 희황산을 생성하는 점에 대해서 기재가 없다. 또한, 산소부화장치는, SO₂에 대한 O₂의 상대농도를 열거함으로써, SO₂로부터 SO₃로의 평형 전환율을 올릴 목적으로 사용되고 있고, 질소 산화물(NO_x)에 관한 기재는 없다.

[0011] 본 발명의 목적은, 희황산을 염가에 제조 가능한 희황산 제조장치 및 희황산 제조방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, 원료로서, 황 성분과 질소 성분 외에, 수분을 많이 함유하는 것을 사용하고, 산소농도가 높은 산소함유가스로 원료를 연소시킴으로써, 희황산을 제조할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0013] 본 발명은, 황 성분과, 질소 성분과, 40 내지 80중량% 이상의 수분을 적어도 함유하는 원료를 공급하는 원료공급수단과, 산소농도가 22 내지 40 체적%인 산소함유가스를 생성하는 산소함유 가스생성수단과, 상기 산소함유가스로 상기 원료를 연소시켜 황산화물(SO_x: 여기서, 1≤x<3)과, 10 체적% 이상의 수분을 함유하는 연소가스를 생성하는 연소수단과, 상기 연소가스를 냉각시키는 냉각수단과, 상기 황산화물(SO_x)을 촉매에 의해 산화시켜 삼산화황(SO₃)을 함유하는 반응가스를 생성하는 반응수단과, 상기 반응가스를 냉각시켜 희황산을 생성하는 희황산 생성수단을 포함하고, 적어도 상기 연소수단으로부터 상기 희황산 생성수단까지에 있어서 물을 첨가하는 일 없이, 상기 원료의 수분만으로 90 중량% 미만의 희황산을 생성하는 것을 특징으로 하는 희황산 제조장치이다.

[0014] 본 발명에서는, 원료로서, 황 성분과 질소 성분 외에, 수분을 많이 함유하는 것을 사용하고, 산소농도가 높은 산소함유가스로 원료를 연소시킴으로써, 일정량 이상의 수분을 함유하는 상태에서 황산을 제조하고 있다. 이 때문에, 제조되는 황산은 희황산이 되고, 종래와 같이 제습설비나 건조설비를 설치해서 황산을 제조할 필요가 없다. 따라서, 종래와 비교해서 희황산의 제조에 드는 비용을 저감시킬 수 있다.

[0015] 또, 본 발명에서는, 연소수단으로부터 희황산 생성수단까지에 있어서, 물을 첨가하는 일 없이 원료의 수분만으로 90 중량% 미만의 희황산을 생성할 수 있다. 본 발명에서는 급수장치 등 특별한 장치를 필요로 하는 일이 없기 때문에, 희황산의 제조 비용을 저감시킬 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명에서는, 산소농도가 22 내지 40 체적%인 산소함유가스로 원료를 연소시키고 있다. 여기서, 일반적으로, 원료의 연소 시의 산소농도나 연소온도를 높게 하면, 질소 산화물(NO_x)이 생성되기 쉬워진다. 그러나, 본 발명에서는, 산소농도가 22 내지 40 체적%인 산소함유가스를 사용함으로써, 생성하는 배기가스의 양 자체를 적게 할 수 있다(후술하는 PVSA(45d)가 있을 경우의 배기가스량 10951Nm³/h와, PVSA(45d)가 없을 경우의 배기가스량 13207Nm³/h 참조). 그 결과, 연소가스 중에 함유되는 질소 산화물의 양이 증가하는 일 없고, 반대로 공기(산소농도 21체적%)를 사용했을 경우보다도 연소가스에 함유되는 NO_x의 양은 적어진다(후술하는 도 4 참조).

[0017] 이 경우에 있어서, 상기 산소함유 가스생성수단에서 생성한 산소농도가 22 내지 40 체적%인 상기 산소함유가스를 사용해서 상기 원료를 연소시킴으로써, 상기 연소수단에서 생성하는 상기 연소가스의 질소 산화물의 양을, 산소농도가 21체적%인 공기를 사용해서 동일한 조건에서 상기 원료를 연소시켰다고 가정했을 때에 생성하는 연소가스의 질소 산화물의 양보다도 적게 한다.

[0018] 이와 같이, 산소함유가스를 사용해서 원료를 연소시킴으로써, 통상의 공기를 사용해서 원료를 연소시킨 경우와 비교해서, 생성하는 연소가스에 함유되는 질소 산화물의 양을 줄일 수 있다.

[0019] 적어도 상기 연소수단과 상기 반응수단 사이에 있어서 탈질을 위한 설비를 구비하고 있지 않은 것이 바람직하다.

[0020] 이 경우에 있어서, 상기 연소수단이 900 내지 1100℃에서 상기 원료를 연소시키는 것이 바람직하다.

- [0021] 종래의 황산제조플랜트와 비교해서, 본 발명에서는 산소농도가 높기 때문에, 연소 유지에 필요한 조연제(助燃劑)(COG 등)를 보다 적게 하는 것이 가능해지고, 연소 비용을 저감시킬 수 있다. 또, 일반적으로, 산소농도를 높게, 또는 연소온도를 높게 하면, 질소 산화물(NOx) 등의 대기오염물질이 생성되기 쉬워지지만, 본 발명에서는 고산소농도로 원료나 조연제를 연소시켜도 생성하는 질소 산화물의 양이 증가하는 일 없고, 이 때문에 환경부하를 낮게 하는 것이 가능하다. 따라서, 질소 산화물의 제거를 위한 설비가 불필요 혹은 경미하게 되므로, 회황산의 제조 비용도 저감시킬 수 있다.
- [0022] 이 경우에 있어서, 상기 연소수단이 1050℃ 이하에서 상기 원료를 연소시키는 것이 바람직하다.
- [0023] 이와 같이, 연소수단에 있어서, 연소온도를 1050℃ 이하로 함으로써, 연소가스 중의 NOx 농도를 낮게 할 수 있어(후술하는 도 15와 같이 온도상승에 따라 NOx 농도도 오르므로), 이것에 의해 후류에 있어서 탈질을 위한 특별한 설비를 불필요하게 할 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 연소수단은, 상기 산소함유 가스생성수단으로부터 도입되는 상기 산소함유가스의 산소농도가 22 내지 30 체적%의 범위 내이며, 상기 연소수단에서 생성한 상기 연소가스 중의 산소농도가 2.0 내지 7.0 체적%의 범위 내이다.
- [0025] 연소수단에 있어서, 상기 조건에서 산소함유가스를 도입하여 연소 배기가스량을 저감시키면서, 연소 배기가스 중의 산소농도를 제어함으로써, SO₃ 전환율은 공기(산소부화없음) 연소의 경우와 동등한 값으로 유지할 수 있다. 이 때문에, 연소수단에서 생성한 연소가스 중의 하기에 나타내는 SO₃ 전환율을, 예를 들면 1.0 내지 3.0%의 범위 내와 같이 낮은 값으로 하는 것도 가능하다.
- [0026] SO₃ 전환율= (SO₃/SOx)×100
- [0027] (여기서, SO₃는 상기 연소가스 중에 함유되는 SO₃의 체적농도, SOx는 상기 연소가스 중에 함유되는 SOx의 체적농도이다).
- [0028] 이것에 의해, 연소로 후류의 배열(排熱) 보일러에서의 산노점에 영향을 미치지 않고 공기(산소부화없음) 공급의 경우와 동등하게 취급할 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 회황산 생성수단에 있어서의 미반응 이산화황을 제거하는 가스제거수단을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0030] 이와 같이, 미반응 이산화황을 제거하기 때문에, 이산화황을 환경 중에 방출하지 않고 체해하는 것이 가능하다.
- [0031] 이 경우, 상기 가스제거수단은, 상기 미반응 이산화황과 암모니아를 반응시켜서 아황산암모늄((NH₄)₂SO₃: 아유안)을 생성시켜, 산화에 의해 황산암모늄((NH₄)₂SO₄: 유안)으로서 회수하는 것이 바람직하다.
- [0032] 이와 같이, 미반응 이산화황을 암모니아와 반응시켜서 아황산암모늄을 생성하고, 그 후에 산화를 행하여, 황산암모늄으로서 회수할 수 있다.
- [0033] 이 경우에 있어서, 상기 암모니아는, 암모니아수로 이산화황을 흡수할 경우와, 탈황폐액 중에 함유되는 암모니아로 이산화황을 흡수할 경우가 있고, 후자의 탈황폐액을 상기 미반응 이산화황과의 반응 후 상기 원료로서 리사이클시키는 것이 바람직하다.
- [0034] 이와 같이, 암모니아원으로서 탈황폐액을 사용하여, 이산화황과의 반응 후의 탈황폐액을 원료로서 리사이클함으로써, 탈황폐액을 유효하게 이용할 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 연소수단은, 일부가 개구된 격자 형상 벽돌을 내부에 구비한 연소로를 채용하는 것이 바람직하다.
- [0036] 벽돌은 가열하면 열보유 효과를 지니므로, 미반응 원료를 후연소시킬 수 있다. 또, 후류 기기에의 복사 저감 외에, 격자 형상 벽돌은 적당한 개구를 가지고 있기 때문에, 이것이 정류효과로서 원료나 산소함유가스, 연소가스의 흐름을 양호하게 할 수 있다. 이 때문에, 연소수단에 의한 원료의 연소를 효율적으로 행할 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 황산화물(SOx)을 촉매에 의해 산화시켜 삼산화황(SO₃)을 함유하는 반응가스를 생성하는 반응수단은, 상기 촉매가 오산화바나듐(V₂O₅)이며, 탈질기능을 겸하는 것이 바람직하다.
- [0038] 이와 같이, 반응수단의 촉매가 오산화바나듐(V₂O₅)이며, 탈질기능을 겸함으로써, 황산화물의 산화와 질소 성분의

분해를 동시에 행할 수 있다.

- [0039] 이 경우에 있어서, 더욱 고탈질률이 필요할 경우에는, 상기 반응수단은, 상기 촉매에 부가해서 보조촉매로서 산화티타늄(TiO_2)을 함유하는 탈질촉매를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0040] 황산화물의 전화 시에는, 원료 중의 연소로 생기는 질소 성분(예를 들면 미분해 NH_3 , NO , NO_2 등의 NO_x) 농도가 높고 고탈질률이 필요할 경우에는, 보조촉매를 함유하지 않는 오산화바나듐에 있어서 질소 성분의 분해보다도 황산화물의 전화가 우선해서 진행된다. 이 때문에, 상기와 같은 보조촉매를 함유하는 탈질촉매를 설치함으로써, 황산화물의 전화보다도 질소 성분의 분해의 반응 쪽을 우선해서 질소 성분의 분해를 진행시킬 수 있다.
- [0041] 상기 반응수단은, 복수단에 설치한 상기 촉매를 구비하고, 복수단 중 전단의 상기 촉매에 의한 상기 황산화물의 상기 산화에 의한 발열 반응으로 승온하는 전화 후 가스에, 외부로부터 유인한 대기를 직접 혼합시켜서, 후단의 촉매반응에 적합한 온도에까지 강하시킴으로써, 열교환기에 의존하지 않고 상기 전화 후 가스의 온도를 저하시키는 것이 바람직하다.
- [0042] 이와 같이, 복수단의 촉매의 전단에서 전화 후 가스를 냉각시킴으로써, 후단에 있어서 온도를 내릴 수 있다. 이 때문에, 후단에 있어서 온도가 오르는 것에 의한 반응을 저하를 방지할 수 있는 것에 부가하여, 공기를 외부로부터 직접 취입함으로써, 냉각 효과 이외에, 전화에 필요한 산소의 분압을 높임으로써 반응을 촉진시키는 효과가 있다.
- [0043] 또한, 최상류 설비의 연소수단(연소로)이 아니라, 반응수단(전화기)에서 대기를 유인해서 산소를 보충하는 것에 의해, 상류설비의 연소로나 보일러의 통과 가스 용량을 보다 작게 억제할 수 있고, 연소로·보일러의 사이즈 다운 및 연소로 조연제의 저감에 효과가 있다. 또한, 상기 구성에 의해, 전화기에서의 전화 후 가스의 냉각도 겸하므로, 냉각을 위한 열교환기를 생략할 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 반응수단은, 상기 전화 후 가스를 열교환기에 의해 간접적으로 냉각시키는 간접냉각수단과 상기 대기의 직접 혼합에 의한 냉각을 병용해도 된다.
- [0045] 이와 같이, 외부로부터 유인한 대기를 직접 혼합시키는 냉각에 부가해서, 간접냉각수단에 의한 냉각을 행함으로써, 촉매의 후단에 있어서의 가스 온도를 촉매반응에 적합한 온도로 효율적으로 내릴 수 있고, 그리고 대기의 혼합량을 저감시킴으로써 가스량의 증가를 억제할 수 있다.
- [0046] 상기 연소수단은, 5000 kJ/kg 미만의 원료에 상기 산소함유가스를 공급해서 연소시키고, 5000 kJ/kg 이상의 원료에 공기를 공급해서 연소시키는 것이 바람직하다. 혹은, 상기 연소수단은, 5000 kJ/kg 미만의 원료에 상기 산소함유가스를 공급해서 연소시키고, 상기 5000 kJ/kg 미만의 원료가 적을 경우에는, 5000 kJ/kg 이상의 원료 및 조연제(COG 등)에도 산소함유가스를 공급해서 연소시켜도 된다.
- [0047] 원료가 5000 kJ/kg 미만인 경우, 연소가 불안정해지므로, 산소농도가 높은 산소함유가스를 공급해서 연소시킴으로써, 연소를 안정시킬 수 있다. 5000 kJ/kg 이상의 원료의 경우에는, 공기에 의해 용이하게 연소하므로, 공기를 공급해도 되고, 산소함유가스를 공급해도 된다. 즉, 원료의 공급비율에 따라서, 산소함유가스를 모든 원료에, 혹은 일부의 원료에 공급해도 된다. 이와 같이, 산소함유가스를 원료마다 배분함으로써, 원료의 연소를 효율적으로 행할 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 회황산 생성수단은, 순환 황산 수용액의 온도를 상하로 제어함으로써 회황산의 농도를 조정하는 것이 바람직하다.
- [0049] 회황산 생성수단에 있어서, 순환 황산 수용액의 온도를 상하로 제어함으로써, 생성하는 회황산의 농도를 조정할 수 있으므로, 예를 들면, 탈황폐액 중의 수분이 50중량%인 때, 회황산의 온도를 80℃ 전후까지 상승시킴으로써, 70중량% 전후의 거래 상품으로서의 가치를 가져오는 회황산을 생성할 수 있다.
- [0050] 또, 상기 회황산 생성수단에서 생성된 회황산의 농도를 70 내지 80 중량%로 농축시키는 황산농축수단을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0051] 이와 같이, 상기 회황산 생성수단에서 생성된 회황산의 농도를 70 내지 80 중량%로 농축시킴으로써, 거래 상품으로서의 가치를 가져오는 70% 이상의 회황산을 생성하는 동시에, 탄소강으로 구성되는 제품 라인에 내식 대응 가능한 70% 이상(바람직하게는 75% 전후)의 회황산을 생성할 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 회황산 생성수단은, 생성한 황산 수용액의 일부를 사용해서 상기 반응가스를 직접 접촉 냉각시키고

있고, 상기 반응가스를 간접냉각시키기 위한 설비를 구비하고 있지 않은 것이 바람직하다.

- [0053] 이와 같이, 회황산 생성수단에 있어서, 생성한 황산 수용액의 일부로 반응가스를 직접 냉각시킴으로써, 본 회황산 생성수단에 있어서 간접냉각을 위한 특별한 장치를 불필요하게 할 수 있다.
- [0054] 또, 상기 냉각수단은 보일러를 구비하는 배열 보일러이며, 해당 배열 보일러는,
- [0055] 상기 보일러 내에 물을 공급하는 급수수단과,
- [0056] 상기 연소가스로 상기 물을 증발시켜서 증기를 발생시켜서 열교환에 의해 상기 연소가스를 냉각시키는 열교환수단을
- [0057] 을 구비하는 것이 바람직하다.
- [0058] 이 경우에 있어서, 상기 보일러의 출구온도의 변동에 대하여 상기 출구온도를 일정하게 하기 위한 보일러 바이패스와 조절밸브를 포함하는 출구온도 조정수단을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0059] 이와 같이, 냉각수단을 배열 보일러로 하고, 보일러 출구의 온도를 일정하게 함으로써, 원료의 변동이나 보일러 수관의 오염에 의해 보일러의 출구온도가 변동하는 것을 방지하고, 일정한 온도의 반응성 가스를 반응수단에 공급할 수 있다.
- [0060] 또, 상기 회황산 생성수단에 있어서, 원료의 수분량을 조정함으로써 상기 연소수단으로부터 상기 회황산 생성수단까지에 있어서 물을 첨가하는 일 없이, 상기 회황산 생성수단에서 생성하는 회황산의 농도를 조정하는 것이 바람직하다.
- [0061] 이와 같이, 원료의 수분량을 조정함으로써, 물을 첨가하는 일 없이 회황산의 농도를 조정할 수 있다.
- [0062] 본 발명은, 황 성분과, 질소 성분과, 40 내지 80중량% 이상의 수분을 적어도 함유하는 원료를 공급하는 원료공급공정과, 산소농도가 22 내지 40 체적%인 산소함유가스를 생성하는 산소함유가스 생성공정과, 상기 산소함유가스로 상기 원료를 연소시켜 황산화물(SO_x: 여기서, 1≤x<3)과, 10 체적% 이상의 수분을 함유하는 연소가스를 생성하는 연소공정과, 상기 연소가스를 냉각시키는 냉각공정과, 상기 황산화물(SO_x)을 촉매에 의해 산화시켜 삼산화황(SO₃)을 함유하는 반응가스를 생성하는 반응공정과, 상기 반응가스를 냉각시켜 회황산을 생성하는 회황산 생성공정을 포함하고, 적어도 상기 연소공정으로부터 상기 회황산 생성공정까지에 있어서 물을 첨가하는 일 없이, 상기 원료의 수분만으로 90 중량% 미만의 회황산을 생성하는 것을 특징으로 하는 회황산 제조방법이다.
- [0063] 본 발명에서는, 원료로서, 황 성분과 질소 성분 외에, 수분을 많이 함유하는 것을 사용하고, 산소농도가 높은 산소함유가스로 원료를 연소시킴으로써, 일정량 이상의 수분을 함유하는 상태로 황산을 제조하고 있다. 이 때문에, 제조되는 황산은 회황산이 되고, 종래와 같이 제습설비나 건조 설비를 설치해서 황산을 제조할 필요가 없다. 따라서, 종래와 비교해서 회황산의 제조에 드는 비용을 저감시킬 수 있다. 또한, 본 발명에서는, 원료공급수단으로부터 회황산 생성수단까지에 있어서, 물을 첨가하는 일 없이 원료의 수분만으로 90 중량% 미만의 회황산을 생성할 수 있다. 이것에 의해, 급수장치 등 특별한 장치를 필요로 하는 일 없어, 회황산의 제조 비용을 저감시킬 수 있다. 또한, 본 발명에서는, 산소농도가 22 내지 40 체적%인 산소함유가스로 원료를 연소시키고 있기 때문에, 공기를 사용한 경우보다도 연소가스에 함유되는 NO_x의 양을 적게 할 수 있다. 이러한 높은 산소농도의 산소함입가스를 사용함으로써, 생성하는 배기가스의 양 자체도 적게 할 수 있다.
- [0064] 이 경우에 있어서, 상기 산소함유가스 생성공정에서 생성한 산소농도가 22 내지 40 체적%인 상기 산소함유가스를 사용해서 상기 원료를 연소시킴으로써, 상기 연소수단에서 생성하는 상기 연소가스의 질소 산화물의 양을, 산소농도가 21체적%인 공기를 사용해서 동일한 조건에서 상기 원료를 연소시켰다고 가정했을 때에 생성하는 연소가스의 질소 산화물의 양보다도 적게 한다.
- [0065] 이와 같이, 산소함유가스를 사용해서 원료를 연소시킴으로써, 통상의 공기를 사용해서 원료를 연소시킨 경우와 비교해서, 생성하는 연소가스에 함유되는 질소 산화물의 양을 줄일 수 있다.
- [0066] 적어도 상기 연소공정과 상기 반응공정 사이에 있어서 탈질을 위한 설비를 구비하고 있지 않은 것이 바람직하다.
- [0067] 이 경우에 있어서, 상기 연소공정이 900 내지 1100℃에서 상기 원료를 연소시키는 것이 바람직하다.
- [0068] 본 발명에서는, 산소농도가 높기 때문에, 연소 유지에 필요한 원료나 조연체(COG 등)를 보다 적게 하는 것이 가능해지고, 연소 비용을 저감시킬 수 있다. 또한, 일반적으로, 산소농도를 높게 하면, 또는 연소온도를 높게 하

면, 질소 산화물(NOx) 등의 대기오염물질이 생성되기 쉬워지지만, 본 발명에서는 고산소농도로 원료를 연소시킴에도 생성되는 질소 산화물의 양이 적고, 이 때문에 환경부하를 낮게 하는 것이 가능하다. 따라서, 질소 산화물의 제거를 위한 설비가 불필요 혹은 경미하게 되므로, 회황산의 제조 비용도 저감시킬 수 있다.

- [0069] 이와 같이, 상기 연소공정이 1050℃ 이하의 온도에서 상기 원료를 연소시키는 것이 바람직하다.
- [0070] 이와 같이, 연소공정에 있어서, 연소온도를 1050℃ 이하로 낮게 함으로써, 연소가스 중의 NOx 농도를 낮게 할 수 있고, 이것에 의해 후류에 있어서 탈질을 위한 특별한 설비를 불필요하게 할 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 연소공정은, 상기 산소함유가스 생성공정으로부터 도입되는 상기 산소함유가스의 산소농도가 22 내지 30 체적%의 범위 내이며, 상기 연소공정에서 생성한 상기 연소가스 중의 산소농도가 2.0 내지 7.0 체적%의 범위 내이다.
- [0072] 연소공정에 있어서, 상기 조건에서 산소함유가스를 도입해서 연소 배기가스량을 저감시키면서, 연소 배기가스 중의 산소농도를 제어함으로써, SO₃ 전환율은 산소부화없음인 경우와 동등한 값으로 유지할 수 있다. 이 때문에, 연소공정에서 생성한 연소가스 중의 SO₃ 전환율을, 예를 들면, 1.0 내지 3.0%의 범위 내와 같이 낮은 값으로 하는 것도 가능하다. 이것에 의해, 연소로 후류의 배열 보일러에서의 산노점에 영향을 끼치지 않고 공기(산소부화없음) 연소의 경우와 동등하게 취급할 수 있다.
- [0073] 또한, 상기 회황산 생성공정에 있어서의 미반응 이산화황을 제거하는 가스제거공정을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0074] 이와 같이, 미반응 이산화황을 제거하기 때문에, 이산화황을 환경 중에 방출하지 않고 제해할 수 있다.
- [0075] 이 경우, 상기 가스제거공정은, 상기 미반응 이산화황과 암모니아를 반응시켜서 아황산암모늄((NH₄)₂SO₃: 아유안)을 생성시켜, 산화에 의해 황산암모늄((NH₄)₂SO₄: 유안)으로서 회수하는 것이 바람직하다.
- [0076] 이와 같이, 미반응 이산화황을 암모니아와 반응시켜서 아황산암모늄을 생성하고, 그 후의 산화를 행하여, 황산암모늄으로서 회수할 수 있다.
- [0077] 이 경우에 있어서, 상기 암모니아는, 암모니아수로 이산화황을 흡수할 경우와, 탈황폐액 중에 함유되는 암모니아로 이산화황을 흡수할 경우가 있고, 후자의 탈황폐액을 상기 미반응 이산화황과의 반응 후 상기 원료로서 리사이클시키는 것이 바람직하다.
- [0078] 이와 같이, 암모니아원으로서 탈황폐액을 사용하여, 이산화황과의 반응 후의 탈황폐액을 원료로서 리사이클함으로써, 탈황폐액을 유효하게 이용할 수 있다.
- [0079] 또한, 상기 연소공정은, 일부가 개구된 격자 형상 벽돌을 내부에 구비한 연소로를 채용하는 것이 바람직하다.
- [0080] 이와 같이, 벽돌은, 가열하면 열보유 효과를 지니므로, 미연소 원료를 후연소시킬 수 있다. 또한, 후류 기기에 의 복사 저감 외에, 격자 형상 벽돌은 적당한 개구를 가지고 있기 때문에, 이것이 정류 효과로서 원료나 산소함유가스, 연소가스의 흐름을 양호하게 할 수 있다. 이 때문에, 연소수단에 의한 원료의 연소를 효율적으로 행할 수 있다.
- [0081] 또한, 상기 반응공정은, 상기 촉매가 오산화바나듐(V₂O₅)이며, 탈질기능을 겸하는 것이 바람직하다.
- [0082] 이와 같이, 반응공정의 촉매가 오산화바나듐(V₂O₅)이며, 탈질기능을 겸함으로써, 황산화물의 산화와 질소 성분의 분해를 동시에 행할 수 있다.
- [0083] 이 경우에 있어서, 더욱 고탈질률이 필요할 경우에는, 상기 반응공정은, 상기 촉매에 부가해서 보조촉매로서 산화티타늄(TiO₂)을 함유하는 탈질촉매를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0084] 황산화물의 전화 시에는, 원료 중의 연소로 생기는 질소 성분(예를 들면 미분해 NH₃, NO, NO₂ 등의 NOx) 농도가 비교적 높을 경우에는, 보조촉매를 함유하지 않는 오산화바나듐에 있어서는 질소 성분의 분해보다도 황산화물의 전화가 우선해서 진행된다. 이 때문에, 상기와 같은 보조촉매를 함유하는 탈질촉매를 마련함으로써, 황산화물의 전화보다도 질소 성분의 분해의 반응 쪽을 우선해서 질소 성분의 분해를 진행시킬 수 있다.
- [0085] 상기 반응공정은, 복수단에 설치한 상기 촉매를 구비하고, 복수단 중 전단의 상기 촉매에 의한 상기 황산화물의

상기 산화에 의한 발열 반응으로 승온되는 전화 후 가스에, 외부로부터 유인한 대기를 직접 혼합시켜서, 후단의 촉매반응에 적합한 온도까지 강하시킴으로써, 열교환기에 의존하지 않고 상기 전화 후 가스의 온도를 저하시키는 것이 바람직하다.

- [0086] 이와 같이, 복수단의 촉매의 전단에서 전화 후 가스를 냉각시킴으로써, 후단에 있어서 온도를 내릴 수 있다. 이 때문에, 후단에 있어서 온도가 오르는 것에 의한 반응 속도저하를 방지할 수 있다. 또한, 공기를 외부로부터 직접 취입함으로써, 냉각 효과 이외에, 전화에 필요한 산소의 부족분도 공급할 수 있다. 또한, 최상류 설비의 연소공정(연소로)이 아니라, 반응공정(전화기)에서 산소보충을 함으로써, 상류설비의 연소로나 보일러의 통과가스 용량을 보다 작게 억제할 수 있고, 연소로·보일러의 사이즈 다운 및 조연제의 저감에 효과가 있다. 또한, 상기 구성에 의해, 전화기의 열교환기를 생략할 수 있다.
- [0087] 또한, 상기 반응공정은, 상기 전화 후 가스를 열교환기에 의해 간접적으로 냉각시키는 간접냉각공정과 상기 대기의 직접 혼합에 의한 냉각을 병용해도 된다.
- [0088] 이와 같이, 외부로부터 유인한 대기를 직접 혼합시키는 냉각에 부가해서, 간접냉각공정에 의한 냉각을 행함으로써, 촉매의 후단에 있어서의 가스 온도를 촉매반응에 알맞은 온도로 효율적으로 내릴 수 있고, 그리고 대기의 혼합량을 저감시킴으로써 가스량의 증가를 억제할 수 있다.
- [0089] 상기 연소공정은, 5000 kJ/kg 미만의 원료에 상기 산소함유가스를 공급해서 연소시키고, 5000 kJ/kg 이상의 원료에 공기를 공급해서 연소시키는 것이 바람직하다.
- [0090] 혹은, 상기 연소공정은, 5000 kJ/kg 미만의 원료에 상기 산소함유가스를 공급해서 연소시키고, 상기 5000 kJ/kg 미만의 원료가 적을 경우에는, 5000 kJ/kg 이상의 원료 및 조연제(COG 등)에도 산소함유가스를 공급해서 연소시켜도 된다.
- [0091] 원료가 5000 kJ/kg 미만인 경우, 연소가 불안정해지므로, 산소농도가 높은 산소함유가스를 공급해서 연소시킴으로써, 연소를 안정시킬 수 있다. 5000 kJ/kg 이상의 원료인 경우에는, 공기에 의해 용이하게 연소되므로, 공기를 공급해도 되고, 산소함유가스를 공급해도 된다. 즉, 원료의 공급 비율에 따라서, 산소함유가스를 모든 원료에, 혹은 일부의 원료에 공급해도 된다. 이와 같이, 산소함유가스를 원료마다 배분함으로써, 원료의 연소를 효율적으로 행할 수 있다.
- [0092] 또, 상기 회황산 생성공정은, 순환 황산 수용액의 온도를 상하로 제어함으로써 회황산의 농도를 조정하는 것이 바람직하다.
- [0093] 회황산 생성공정에 있어서, 순환 황산 수용액의 온도를 상하로 제어함으로써, 생성하는 회황산의 농도를 조정할 수 있으므로, 예를 들면, 탈황폐액 중의 수분이 50중량%일 때, 회황산의 온도를 80℃ 전후까지 상승시킴으로써, 70중량% 전후의 거래 상품으로서의 가치를 가져오는 회황산을 생성할 수 있다.
- [0094] 또한, 상기 회황산 생성공정에서 생성된 회황산의 농도를 70 내지 80 중량%로 농축시키는 황산농축공정을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0095] 이와 같이, 상기 회황산 생성공정에서 생성된 회황산의 농도를 70 내지 80 중량%로 농축시킴으로써, 거래 상품으로서의 가치를 가져오는 70% 이상의 회황산을 생성하는 동시에, 탄소강으로 구성되는 제품 라인에 내식 대응 가능한 70% 이상(바람직하게는 75% 전후)의 회황산을 생성할 수 있다.
- [0096] 또, 상기 회황산 생성공정은, 생성한 황산 수용액을 사용해서 상기 반응가스를 직접 접촉 냉각시키고 있고, 상기 반응가스를 간접냉각시키기 위한 설비를 구비하고 있지 않은 것이 바람직하다.
- [0097] 이와 같이, 회황산 생성공정에 있어서, 생성한 황산 수용액의 일부로 반응가스를 직접 냉각시킴으로써, 본 회황산 생성공정에 있어서 간접냉각을 위한 특별한 장치를 불필요하게 할 수 있다.
- [0098] 또한, 상기 냉각공정은, 보일러를 구비하는 배열 보일러를 사용하고, 해당 배열 보일러는,
- [0099] 상기 보일러 내에 물을 공급하는 급수 공정과,
- [0100] 상기 연소가스로 상기 물을 증발시켜서 증기를 발생시켜서 열교환에 의해 상기 연소가스를 냉각시키는 열교환 공정
- [0101] 을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0102] 이 경우에 있어서, 상기 보일러의 출구온도의 변동에 대해서 상기 출구온도를 일정하게 하기 위한 보일러 바이

패스와 조절밸브를 포함하는 출구온도 조정공정을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0103] 이와 같이, 냉각공정을 배열 보일러로 해서, 보일러 출구의 온도를 일정하게 함으로써, 원료의 변동이나 보일러 수관의 오염에 의해 보일러의 출구온도가 변동하는 것을 방지하고, 일정한 온도의 반응성 가스를 반응공정에 공급할 수 있다.

[0104] 또한, 상기 회황산 생성공정에 있어서, 원료의 수분량을 조정함으로써 상기 연소공정으로부터 상기 회황산 생성 공정까지에 있어서 물을 첨가하는 일 없이, 상기 회황산 생성공정에서 생성하는 회황산의 농도를 조정하는 것이 바람직하다.

[0105] 이와 같이, 원료의 수분량을 조제함으로써, 물을 첨가하는 일 없이 회황산의 농도를 조정할 수 있다.

발명의 효과

[0106] 본 발명에 따르면, 회황산을 염가에 제조가능한 회황산 제조장치 및 회황산 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0107] 도 1은 본 발명의 회황산 제조장치의 상류측 공정을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 회황산 제조장치의 하류측 공정을 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 연소수단(연소로)의 내부구조를 나타낸 모식도이다.
- 도 4는 연소로(51)의 시뮬레이션의 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 전화기(61)의 내부구조를 나타낸 모식도이다.
- 도 6은 본 발명의 연소수단(연소로)의 실시형태의 내부구조를 나타낸 모식도이다.
- 도 7은 실시예에서 사용한 설비의 계통도이다.
- 도 8은 실시예의 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 9는 실시예의 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 10은 실시예의 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 11은 실시예의 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 12은 실시예의 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 13은 실시예의 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 14는 실시예의 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 15는 실시예의 결과를 정리한 그래프이다.
- 도 16은 실시예의 결과를 정리한 그래프이다.
- 도 17은 실시예의 결과를 정리한 그래프이다.
- 도 18은 실시예의 결과를 정리한 그래프이다.
- 도 19는 탄소강의 황산에 대한 부식성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0108] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서, 그 구성을 설명한다. 본 발명은, 그 요지를 변경하지 않는 범위에서, 적당히 변경해서 실시하는 것이 가능하다.

[0109] 1. 회황산 제조장치 및 회황산 제조방법

[0110] 이하, 도 1 내지 도 3을 참조해서, 본 발명의 일 실시형태에 따른 회황산 제조장치 및 회황산 제조방법에 대해서 설명한다. 도 1은 회황산 제조장치(40)의 상류측 공정을 나타내는 모식도이며, 도 1은 산소함유가스를 원료(여기서는 탈황폐액·용융황)에 공급할 경우를 나타내는 모식도이다. 정제 COG용에는 산소함유가스를 공급할 경

우와 공기를 공급할 경우가 있다.

- [0111] 도 2는 회황산 제조장치(40)의 하류측 공정을 나타낸 모식도이다. 또, 본 발명의 "회황산"이란, 황산농도가 90 중량% 미만인 황산 수용액을 의미하고, JIS K1321로 규정되는 "희박 황산"(황산 성분 60 내지 80중량%)이나 "정제 회황산"(황산 성분 27 내지 50중량%)을 포함한다.
- [0112] 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 실시형태의 회황산 제조장치(40)는 원료를 공급하는 수단을 포함한다. 본 실시형태의 원료는 용융황, 탈황폐액, 조연제로서의 정제 COG로 이루어진다. 원료공급수단은 이들 원료를 연소로(51)에 공급하는 수단이다. 본 실시형태의 회황산 제조장치(40)는 원료인 용융황을 공급하는 관로(41a)를 구비한다. 용융황은 제우스 등으로부터 회수되는 황을 용융 상태로 한 것이다. 관로(41a)에는 펌프(41b)가 접속되어 있고, 이것에 의해 원료가 관로(41c)에 이송되어서 연소로(51) 내에 공급된다.
- [0113] 또한, 회황산 제조장치(40)는, 원료인 탈황폐액을 공급하는 관로(42)를 구비한다. 탈황폐액은, 코크스로설비 등으로부터 배출되는 배기가스(조질 COG) 중의 매진(煤塵)이나 유기물 및 황화합물 등을 제거할 목적으로 설치된 탈황설비로부터의 폐액이다. 일반적으로, 탈황폐액에는, 유리 황, 유리 NH₃, NH₄SCN, (NH₄)₂S₂O₃, H₂O 등의 성분이 함유된다. 이 중 물(H₂O)은, 특히 규정하지 않지만 탈황폐액 전체의 50중량% 이상이 되는 일이 많다. 관로(42)는 연소로(51)에 연통하고 있어, 탈황폐액도 원료로서 연소로(51) 내에 공급된다.
- [0114] 또한, 회황산 제조장치(40)는, 조연제로서의 정제 COG를 공급하는 관로(43)를 구비한다. 정제 COG는, 제철 등에 사용되는 코크스를 제조하는 과정에서 발생하는 가스이다. 일반적으로, 정제 COG에는, H₂, N₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, 미량의 황화합물 등의 성분이 함유된다. 관로(43)도 연소로(51)에 연통하고 있어, 정제 COG도 조연제로서 연소로(51) 내에 공급된다.
- [0115] 관로(41a), 펌프(41b), 관로(41c), 관로(42), 관로(43)는, 본 발명의 원료 및 조연제 공급수단에 해당하고, 이들 수단에 의해 가연물 원료공급공정을 실현한다. 이들에 의해 연소로(51)에 공급되는 원료(용융황, 탈황폐액) 중 탈황폐액은, 황 단체 이외에 (NH₄)₂S₂O₃ 등의 황 성분(10 내지 40중량%)과, NH₃ 등의 질소 성분(5 내지 25중량%)과, 수분(40 내지 80중량%)을 포함하고 있다. 본 실시형태와 같이, 원료가 복수종류(예를 들어, 본 실시형태에서는 용융황, 탈황폐액의 2종류) 존재할 경우에는, 수분의 함유량은, 각 원료 및 조연제 중의 수분을 혼합한 양으로서 정의된다.
- [0116] 관로(41c)와 관로(42)에는, 분무매체인 압축 공기를 공급하는 관로(44a)가 접속되어 있다. 관로(44a)에는, 증기가열기(44b)가 설치되어 있고, 가온된 공기가 관로(41c)에 공급되어, 이들 원료의 연소 효율을 향상시키는 미분무화를 행하고 있다. 또한, 회황산 제조장치(40)에는, 공기를 공급하는 관로(45a)가 설치되어 있다. 관로(45a)로부터 공급되는 공기는 송풍기(45b)를 개재해서 관로(45c)에 이송된다.
- [0117] 도 1에 있어서, 관로(45c)에는, 산소가스 발생장치(PVSA(45d): 진공형 압력 스윙 흡착법)가 설치되어 있고, 이 PVSA(45d)로부터 고농도의 산소가 공급된다. PVSA(45d)는, 제올라이트 등의 흡착제를 사용해서 공기 중의 질소를 가압 하에서 흡착 제거하고, 고순도의 산소를 효율적으로 얻는 장치이다. PVSA(45d)는, 순도 90 체적% 이상의 산소를 발생하는 것이 가능하다. 이 산소는 관로(45a)의 공기와 혼합되어, 산소농도가 높은 공기로서 연소로(51) 내에 공급된다. 산소가스 발생장치(45d)로서 PSA방식(압력 스윙 흡착법)을 이용해도 된다. 또한 그 대체로서, 기존의 산소 가스 배관으로부터 분기되어서 산소를 공급해도 된다. 여기서는, 관로(45e)를 탈황폐액에의 산소함유가스에 사용하고, 관로(45f)를 용융황에의 산소함유가스에 사용하였다.
- [0118] 관로(45a), 송풍기(45b), PVSA(45d), 관로(45c), 관로(45e), 관로(45f)는, 본 발명의 산소함유 가스생성수단에 해당하고, 이들 수단에 의해 산소함유가스 생성공정을 실현한다. 관로(45c)는 산소함유가스가 아니라 공기를 이용할 경우도 있고, 점선으로 나타내고 있다. 이들에 의해 연소로(51)에 공급되는 산소함유가스는, 22 내지 40 체적%, 바람직하게는 22 내지 30 체적%, 보다 바람직하게는 25 내지 30 체적%의 산소농도로 조정된다.
- [0119] 연소로(51)(연소수단)는, 산소함유가스로 원료를 연소시켜 황산화물(SO_x)과, 10 체적% 이상의 수분을 함유하는 연소가스를 생성하는 연소공정을 행한다. 도 3은 연소로(51)의 내부구조를 나타낸 모식도이다. 이 도면에 나타낸 바와 같이, 연소로(51)의 상류에는, 원료와 산소함유가스가 공급되는 공급구(51a)가 설치되어 있고, 내부에서 원료가 연소되어서 하류의 배출구(51b)로부터 연소가스가 배출된다. 본 실시형태에서는, 도면의 상단의 공급구(51a)로부터는, 용융황이 공급되고, 중단의 공급구(51a)로부터는 탈황폐액이 공급되고, 하단의 공급구(51a)로부터는 정제 COG가 공급된다. 한편, 본 실시형태와 같이 원료의 종류마다 다른 공급구로부터 원료를 공급하는

양상 이외에, 미리 원료의 일부 또는 전부를 혼합한 상태에서 연소로(51)에 원료를 공급해도 된다.

- [0120] 연소로(51)의 원료공급 측에는 수분증발 영역이 있고, 여기서는 주로 용융황 및 정제 COG의 연소와 탈황폐액 중의 수분증발이 행해진다. 그 후류가 가연물 연소 영역에서, 탈황폐액 중의 가연물이 연소된다. 이들 사이는 경계부로 되어 있다. 가연물 연소 영역과 배출구(51b) 사이에는 격자 형상 벽돌(51c)이 설치되어 있다. 격자 형상 벽돌(51c)은 입방체의 내열 벽돌을 격자 형상으로 나열하는 동시에 일부를 개구 상태로 한 것이다. 격자 형상 벽돌(51c)의 개구율은 50% 전후로 하는 것이 바람직하다. 격자 형상 벽돌(51c)은 복수단 설치하는 일이 많다.
- [0121] 연소로(51)는, 도입되는 산소함유가스의 산소농도가 22 내지 40 체적%, 바람직하게는 22 내지 30 체적%의 범위 내이며, 연소로(51)에서 생성한 연소가스 중의 산소농도가 2.0 내지 7.0 체적%의 범위 내이며, 연소로(51)에서 생성한 연소가스 중의 SO₃ 전환율이 1.0 내지 3.0%의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. SO₃ 전환율은 하기의 식으로 표시된다.
- [0122] SO₃ 전환율 = (SO₃/SO_x) × 100
- [0123] (여기서, SO₃는 상기 연소가스 중에 함유되는 SO₃의 체적농도, SO_x는 상기 연소가스 중에 함유되는 SO_x의 체적농도이다).
- [0124] 가연물 연소 영역의 후류에 설치된 격자 형상 벽돌(51c)을 설치함으로써, 후류 기기에의 복사 저감 외에 이하의 기능을 발휘할 수 있다. 격자 형상 벽돌(51c)은, 가연물 연소 영역에서의 공기와 가연물의 혼합 상태에 불비가 만일 생겼을 경우에 있어서도, 가연물이 미연소 상태에서의 분출 현상을 일으키지 않도록, 물리적으로 공기와 가연물의 재혼합을 촉진시키고, 벽돌의 보유열에 의한 재연소를 촉진시키는 기능을 가진다. 이 목적을 위하여, 복수단의 격자 형상 벽돌(51c)을 설치하는 것이 바람직하다. 또한, 복수단의 격자 형상 벽돌(51c)의 각 단 개구부는 서로 엇갈림 배열로 한다. 이것에 의해, 가스 중의 더스트는 벽돌 표면에 부착 성장해서 낙하하므로, 최하부에는 개구부를 설치하지 않고 낙하 더스트를 축적시키는 복수단의 격자 형상 벽돌(51c)을 설치하는 것이 바람직하다.
- [0125] 도 6은 연소로(51)에 산소함유가스를 공급하는 수단의 실시형태예의 모식도이다. 이 도면에 기재된 바와 같이, 연소시키는 원료 중, 황의 공급구(51a)의 버너에는 관로(45f)로부터 산소함유가스를 공급하는 수단을 구비하고, 탈황폐액의 공급구(51a)의 버너에는 관로(45e)로부터 산소함유가스를 공급하는 수단을 구비한다. 연소로(51)에 정제 COG를 공급하는 경로에서는, 도면의 (b)에 나타난 바와 같이, 정제 COG의 공급구(51a)의 버너에는 관로(45c)로부터 산소함유가스를 공급하는 수단을 구비한다. 통상 탈황폐액의 발열량은 5000 kJ/kg 미만으로 낮기 때문에 연소되기 어렵지만, 22 내지 40 체적%의 산소를 함유하고 있는 산소함유가스를 그 버너에 공급함으로써 연소가 촉진된다. 한편, 용융황과 같은 발열량이 높은 원료에 대해서는 공기를 공급하는 것만이어도 된다. 마찬가지로, 정제 COG도 공기를 공급하는 것만이어도 된다. 양자는 각각 독립해서 연소 제어하는 것이 바람직하다.
- [0126] 연소로(51)에서 원료를 연소시키는 연소온도로서는, 900 내지 1100℃의 범위 내가 바람직하다. 연소온도의 상한은 바람직하게는 1050℃ 이하이다. 연소가스 중의 NO_x량을 저감시킬 목적으로부터는, 연소온도는 낮은 것이 바람직하며, 예를 들면 1025℃ 이하, 나아가서는 100℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 후술하는 도 15에 나타난 바와 같이 연소온도가 높아지면 NO_x 농도가 상승하기 때문이다.
- [0127] 연소로(51)에서는, 22 내지 40 체적%의 산소함유가스로 원료를 연소시키기 때문에, 통상의 공기(산소농도 21체적%)를 사용해서 동일 조건에서 원료를 연소시킨 경우보다도, 생성하는 연소가스에 함유되는 NO_x의 양을 줄일 수 있다. 예를 들면, 산소농도 22 내지 40 체적%의 산소함유가스로 원료를 연소시킨 때에 연소가스에 함유되는 NO_x량을 NO_{x(공부)}로 하고, 산소농도 21 체적%인 공기를 사용해서 동일조건에서 같은 원료를 연소시킨 때의 연소가스에 함유되는 NO_x량을 NO_{x(공기)}로 했을 때에, 하기 식으로 표시되는 NO_x 감소율을 50 내지 95%로 할 수 있다.
- [0128] NO_x 감소율 : NO_{x(공부)}/NO_{x(공기)} × 100(%)
- [0129] NO_x 감소율은, 산소농도를 높임에 따라서 감소하는 경향이 있고, 산소농도가 25 체적%에서는 약 80%, 산소농도가 30 체적%에서는 약 60%로 될 수 있다.
- [0130] 연소로(51)에서 생성한 연소가스는, 배열 보일러(52)(Waste Heat Boiler: WHB)(냉각수단)에 이송된다. 배열 보일러(1)(52)은, 약품조정된 물을 보일러 내에 급수하고, 연소가스로 증발해서 증기를 발생하는 동시에 열교환에 의해 연소가스를 냉각시키는 냉각공정을 행한다. 이것에 의해, 연소가스의 온도는 380 내지 460℃, 바람직하게

는 420℃ 정도까지 냉각된다.

[0131] 배열 보일러(1)(52)은, 보일러를 구비하고 있고, 이 보일러 내에서 연소가스를 냉각시킨다. 폐열 보일러(1)(52)은, 상기 보일러 내에 물을 공급하는 급수수단(급수 공정)과, 이 급수수단으로부터의 물을 연소가스로 증발시켜서 증기를 발생시켜서 열교환에 의해 연소가스를 냉각시키는 열교환수단(열교환 공정)을 구비하고 있다. 또한, 본 실시형태의 배열 보일러(1)(52)은, 보일러 중 전화기(61)의 출구온도를 전화기(61)에서 반응가스를 생성하는 데 필요한 온도로 조정하는 출구온도 조정수단(출구온도 조정공정)과, 보일러의 출구온도의 변동에 대하여 출구온도를 일정하게 하기 위한 보일러 바이패스와 조절밸브를 포함하는 정온화 수단(정온화 공정)을 구비한다. 출구온도 조정수단은, 보일러의 바이패스 덕트와 바이패스 가스량 조정밸브를 구비하고, 고온의 바이패스 가스량을 조정하고, 보일러 출구의 저온 가스와 혼합함으로써 소정의 온도의 연소가스를 얻는다. 또, 배열 보일러(1)(52)은, 열교환수단에서 발생한 증기를 회수해서 급수수단의 물로서 재이용하는 리사이클 수단(리사이클 공정)을 설치해도 된다.

[0132] 배열 보일러(1)(52)로 냉각된 연소가스는, 전화기(61)(반응수단)에 도입된다. 배열 보일러(1)(52)로 냉각된 연소가스에는, 미량의 질소 성분(예를 들어, 미분해NH₃이나, NO, NO₂ 등의 NO_x)이 포함된다. 전화기(61)는, 복수단(도면에서는 3단)으로 설치한 촉매에 의해, 연소가스 중의 이산화황(SO₂)과 산소를 반응시켜서 산화시키고, 삼산화황(SO₃)을 함유하는 반응가스를 생성하는 반응을 행한다(반응공정). 보다 구체적으로는, 전화기(61)는, 복수단 중 전단의 촉매에 의한 황산화물(SO_x)과 산소의 산화(발열 반응)로 승온하는 전화 후 가스에, 외부로부터 유인한 대기를 직접 혼합시켜서, 후단의 촉매반응에 적합한 온도에까지 강하시키는 수법에 의해, 고효율로 이산화황을 삼산화황(SO₃)으로 변환시킨다.

[0133] 도 5는 전화기(61)의 내부구조를 나타내는 모식도인, 도면의 (a)는 측면도, (b)는 (a)의 A-A' 단면도, (c)는 (b)의 파선구 내의 확대도이다. 이 도면에 나타낸 바와 같이, 전화기(61)는, 대기의 공기를 취입하는 주 공기관(61a)과, 주 공기관(61a)으로부터 전화기 내에서 분기되는 분기 공기관(61b)과, 분기 공기관(61b)으로부터 전화기 내에 공기를 송입하는 공기구(空氣口)(61d)를 구비하고 있다.

[0134] 촉매로서는, 황산의 제조에 사용되는 공지의 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 오산화바나듐(V₂O₅) 등을 들 수 있다. 오산화바나듐에는, 탈질기능이 있어, NH₃와 NO_x를 반응시켜서 질소(N₂)와 물(H₂O)로 분해시킨다. 이 때문에, 본 촉매에 의해 삼산화황의 생성과, 질소 성분(NH₃ 및 NO_x)의 분해를 동시에 행할 수 있다. 이때, 탈질용으로 NH₃를 주입해도 된다. 전화기(61)의 제1단에서는 이산화황(SO₂)의 60 내지 80%가 산화 반응하므로, 반응 후의 가스 온도는, 500 내지 600℃, 바람직하게는 540℃ 정도가 된다. 전화기(61)의 제2단 및 제3단에서 나머지의 이산화황(SO₂)을 삼산화황(SO₃)으로 산화 반응시키지만, 이 어느 쪽의 단의 입구온도도 410 내지 440℃로 하는 것이 바람직하며, 전단 출구 가스에 대기를 직접 혼합시켜서 온도조절시키고 있다.

[0135] 또, 전화기(61)의 제1단의 상류 측(배열 보일러(1)(52)로부터의 연소가스의 유입 측)에, 탈질촉매를 배치해도 되고, 탈질촉매로서는, 오산화바나듐에 보조촉매를 혼합한 것을 이용할 수 있다. 보조촉매로서는, 산화티타늄(TiO₂) 등, 혹은 이들의 혼합물을 들 수 있다. 황산화물의 전화 시에는, 상기와 같은 보조촉매를 함유하는 탈질촉매를 마련함으로써, 황산화물의 전화보다도 질소 성분의 분해의 반응 쪽이 우선해서 진행되어 질소 성분이 분해된다. 그리고, 탈질촉매의 후단에서는, 보조촉매를 함유하지 않는 오산화바나듐에 의해서 질소 성분의 영향을 받기 어려운 상태에서 황산화물의 전화를 효율적으로 행할 수 있다.

[0136] 또한, 전화기(61)는, 전화 후 가스를 열교환에 의해 간접적으로 냉각시키는 간접냉각수단(도면 생략)과 직접 냉각을 병용하는 것도 가능하다. "간접냉각"이란, 상기의 외부로부터 유인한 대기를 전화 후 가스에 혼합해서 직접적으로 전화 후 가스를 냉각시키는 것과는 달리, 예를 들면 제1단 후류의 전화 후 가스에 냉매를 직접 접촉시키지 않고 냉각시키는 것을 의미한다. 간접냉각수단은, 간접냉각을 행하는 공정(간접냉각공정)을 실시하는 장치이다. 간접냉각수단으로서, 전열면의 산노점방지의 관점에서, 저온 측에 증기를 이용한 열교환기나 보일러 등이 바람직하다.

[0137] 전화기(61)에서 생성한 반응가스는, 배열 보일러(2)(62)에 이송되어서 냉각된다. 배열 보일러(2)(62)는, 상기 배열 보일러(1)(52)와 마찬가지로의 장치를 사용할 수 있다. 배열 보일러(2)(62)에서, 반응가스는 250℃ 전후로 되는 황산 노점을 피한 온도인 280 내지 300℃ 정도까지 냉각된다. 또, 이 배열 보일러(2)(62)는, 에너지 유효이용의 관점에서, 설치가 권장되지만, 본 발명에 있어서 필수 장치가 아니라, 임의로 설치할 수 있다.

- [0138] 다음에, 도 2에 나타낸 바와 같이, 배열 보일러(2)(62)에서 냉각된 반응가스는, 회황산 생성공정을 행하는 회황산탑(71)(회황산 생성수단)의 탑저부에 이송된다. 회황산탑(71)은, 반응가스 중의 H₂O와 SO₃를 순환 황산 수용액(회황산)에 흡수시켜, 제품의 회황산을 생성하는 장치이며, 흡수탑이라고도 불린다. 회황산탑(71)의 탑 내에는 충전물이 충전되어, 탑 상부로부터 황산 수용액이 충전물을 향해서 분무되고 있고, 반응가스가 충전물 사이를 통과할 때에 황산 수용액과 접촉함으로써 H₂O와 SO₃가 황산 수용액에 흡수된다.
- [0139] SO₃를 흡수한 황산 수용액은, 탱크(73)(회황산 생성수단)에 이송되어, 열교환기(74)(회황산 생성수단)에 의해, 도시하지 않은 냉각탑으로부터의 냉각수에 의해 냉각된 후, 최종제품으로서 탱크(75)에 저장된다. 탱크(75) 내에서는, 황산 수용액의 온도는 50 내지 60℃ 정도까지 내려간다.
- [0140] 또, 최종제품으로서 탱크(75)에 저장되는 황산 수용액의 황산농도는, 황산 성분과 질소 성분과 40 내지 80중량% 이상의 수분을 포함하는 원료에 따라서, 대부분은 50 내지 70중량%의 범위로 되어 있다. 본 실시형태에서는, 최종제품으로서의 회황산에 거래 상품으로서의 가치를 가져오기 위하여, 황산농도를 70중량% 이상으로 올리는 것도 가능하다. 본 실시형태의 열교환기(74)(온도제어수단)는, 회황산탑(71)으로부터의 순환 황산 수용액의 온도를 상하로 제어하는 것이 가능하다. 그리고, 최종제품의 황산농도를 올리기 위해서는, 열교환기(74)에서의 냉각 정도를 느슨하게 해서, 회황산탑(71)의 탑 상부로부터 분무시키는 황산 수용액의 온도를 50 내지 60℃ 정도로부터 80 내지 100℃ 정도, 바람직하게는 80℃ 전후로 상승시킨다. 이것에 의해, 회황산탑(71)의 출구 가스 중의 동반 수분량을 증가시켜, 탱크(75)에 저장되는 황산 수용액의 황산농도를 70중량% 이상으로 올릴 수 있다. 또한, 필연적으로 탱크(75) 내에서는, 황산 수용액의 온도는 80 내지 100℃로 올라간다.
- [0141] 한편, 열교환기(74)에서 순환 황산 수용액의 온도를 상승시키는 것에 의해, 부식이 문제가 된다. 황산 수용액은, 온도가 상승하면, 부식성이 증가한다. 이 때문에, 순환 황산 수용액의 온도를 상승시키면, 회황산탑(71), 열교환기(74), 탱크(73), 탱크(75), 배관 등의 황산 수용액이 접촉하는 부위에는, 황산에 대한 내부식성이 높은 고가인 재료(예를 들어, 납, 하스텔로이 B2, Teflon(등록상표) 라이닝 등)가 필요하다. 이것에 의해, 설비 비용 높음을 초래하게 된다.
- [0142] 그래서, 본 실시형태에서는, 탱크(75)에 저장된 황산 수용액을 농축시키기 위한 황산농축장치(황산농축수단)를 설치하는 것도 가능하다. 황산농축장치에서는, 황산 수용액에 함유되는 황산을 농축시켜 농도를 올릴 수 있다(황산농축공정). 황산농축장치로서는, 가열 등에 의해 황산 수용액에 포함되는 수분을 증발시켜서 농축시키는 장치를 들 수 있다. 이와 같이, 황산농축장치를 구비함으로써, 탱크(75)에서 50 내지 70중량%의 저농도의 황산 수용액을, 황산농축장치에 있어서 70중량% 이상의 고농도의 황산 수용액으로 할 수 있다. 이것에 의해, 회황산탑(71)이나 열교환기(74) 등을 순환하는 황산 수용액의 온도를 높게 하는 일 없이, 탱크(75)에서 50 내지 70중량%의 황산 수용액이 얻어지면, 그 후의 황산농축장치에 있어서 황산농도가 70중량% 이상인 시장성이 있는 황산 수용액을 얻을 수 있다. 따라서, 회황산탑(71), 열교환기(74)와 같은 설비에 황산에 대한 내부식성이 높고 고가인 재료를 사용하는 일이 없거나, 혹은 사용했다고 해도 소규모(용량)이면 되므로, 설비의 저비용화를 도모할 수 있다는 장점을 지닌다.
- [0143] 또한, 탄소강은, 다양한 제품 라인에서 사용되지만, 황산에 대한 부식에 약하고, 이 때문에 고농도 그리고 고온의 황산을 접촉시키면 바로 부식된다는 문제가 있다. 도 19는 탄소강(SS400제)에 대한 황산의 부식성을 나타낸 도면이다. 횡축이 황산농도(중량%), 세로축이 부식 속도를 나타내고 있다. 이 도면으로부터, 황산농도 70 내지 80 중량% 부근에서는, 탄소강의 부식이 경감되어, 온도를 내리는 것에 의해 부식 속도는 크게 저하되는 것을 알 수 있다. 즉, 상기 어느 쪽인가의 방법으로 농도를 70 내지 80중량%로 한 제품 황산의 온도를 내리는 것에 의해, 탄소강의 적용이 가능해진다.
- [0144] 회황산탑(71)의 탑정상부로부터는, 황산 미스트나 미반응 SO₂ 등을 함유하는 가스가 배출된다. 이 배출가스는, 습식 전기집진기(76) 또는 미스트 제거기에서 황산 미스트가 회수되어 탱크(73)에 이송되어서 황산 수용액으로서 재이용되지만, 나머지는 가스제거공정을 행하는 제해탑(81a)(가스제거수단)에 이송된다.
- [0145] 습식 전기집진기(76) 또는 미스트 제거기로부터의 배출가스는 제해탑(81a)의 탑저부에 이송되어, 동일하게 탑저부로부터 도입되는 암모니아수와 접촉한다. 배출가스 중의 미반응 SO₂는 암모니아와 반응해서 아황산암모늄((NH₄)₂SO₃; 아유안)을 생성한다. 아황산암모늄을 함유하는 폐액은, 펌프(82)로 대부분이 제해탑(81a)에 순환 반송되고, 일부는 블로워(83)로부터의 산화용 에어로 인라인 믹서 등을 개재해서 공기산화되어, 기액 분리기(84)를 개재해서 황산암모늄((NH₄)₂SO₄; 유안)으로서 탱크(85)에 이송된다. 제해탑(81a)으로부터의 가스와 동반 미스

트는, 펌프(86)에 의한 제해탑(81b)의 순환액으로 세정되고, 가스는 제해탑(81b)으로부터 배출된다. 제해 후의 배출가스에는, SO₂는 함유되지 않고, N₂, O₂, CO₂ 및 규제값 내 NO_x만으로 된다.

[0146] 또, 미반응 이산화황(SO₂) 가스처리(배연탈황)를 위한 흡수 증화제로서, 탈황폐액을 이용하여, 탈황폐액 중에 함유되는 암모니아와 이산화황을 반응시킬 수도 있다. 이 경우, SO₂ 흡수 후의 탈황폐액을 관로(89)로부터 제거해서 관로(42)에 반송함으로써(도면의 "탈황폐액반송"), 탈황폐액을 원료로서 리사이클(recycling)시킬 수 있다. 이것에 의해, 탈황폐액을 유효하게 이용할 수 있다.

[0147] 배출가스는, 블로워(87)로 흡인/승압되고, 굴뚝(88)을 개재해서 대기 중에 배출된다. 블로워(87)는, 본 회황산 제조장치(40)의 개별의 장치 모두에 대해서 부압으로 하는 기능을 지니고 있다. 이것에 의해, 온도가 높고 유해한 가스가 대기에 유출되는 것을 방지하고 있다. 또한, 전화기(61)에 있어서, 특별한 설비를 구비하는 일 없이, 대기 중 공기를 유인하는 기능도 겸비하고 있다. 이상에 의해, 회황산제조와 배기가스처리가 행해진다.

[0148] 본 실시형태의 회황산 제조장치나 회황산 제조방법에서는, 적어도 연소수단(연소로(51))으로부터 회황산탑(71)(회황산 생성수단)까지에 있어서, 생성하는 연소가스나 반응가스, 황산 수용액에 물(수증기를 포함함)을 첨가하는 일 없이, 원료에 함유되는 수분만으로 농도 90 중량% 미만의 회황산을 생성할 수 있다. 이 때문에, 회황산의 제조를 행하기 위하여 필요로 되는 급수 설비가 불필요해지고, 회황산 제조 비용을 저감시킬 수 있다.

[0149] 2. 시뮬레이션

[0150] (1) 회황산 제조장치전체의 시뮬레이션

[0151] 도 1, 도 2의 회황산 제조장치(40)에 대해서, 표 1에 나타낸 설정값에 의거하고, 전해질 시뮬레이터인 "OLI Flowsheet: ESP"(OLI Systems사), 범용 프로세스 simulator PRO/II™(AVEVA사), 및 계산 소프트웨어를 사용하여, 시뮬레이션을 행하였다.

[0152] 도면 중의 각 장치에 대해서, 재료 밸런스(material balance)용의 설정값은 하기 표의 값을 사용하였다.

표 1

온도		℃	20
탈황폐액	온도	℃	70
	유량	kg/h	2,000
용융황산	온도	℃	140
	유량	kg/h	585
정제 COG	온도	℃	30
	유량	Nm ³ /h	40.0
공기비		-	1.30
산소가스	농도	%	90
	유량	Nm ³ /h	276
노출구	배기가스온도	℃	997
WHB1	배기가스온도	℃	410
전화기	전화율	%	95
WHB2	배기가스온도	℃	280
회황산탑	배기가스온도	℃	50
회황산	농도	중량%	67.4
제해탑	배기가스온도	℃	40
	안수(安水)농도	중량%	25
	황산암모늄농도	중량%	30

[0153]

[0154] 원료의 탈황폐액과 COG에 대해서, 성분의 설정값은 하기 표의 값을 사용하였다.

표 2

탈황폐액의 성분	
	중량%
유리-S	3.2
유리-NH ₃	0.4
NH ₄ SCN	28
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	7.9
(NH ₄) ₂ SO ₄	10.3
H ₂ O	50.2
합계	100

[0155]

표 3

정제 COG의 성분	
	부피%
H ₂	52.7
N ₂	8.3
O ₂	0.5
CO	8.6
CO ₂	3.1
CH ₄	24.3
C ₂ H ₆	2.4
합계	100

[0156]

[0157] 상기 시뮬레이션의 결과를 하기 표에 나타낸다. 표의 "항목"행은, 도 1, 도 2에 있어서의 마름모꼴로 둘러싸인 수치를 나타내고 있고, 그것보다 아래의 행은 그 항목의 위치에 있어서의 온도나 성분 등의 결과를 나타내고 있다.

[0158] 이 결과로부터, 최종 회황산의 농도는 67.4중량%(항목 22)가 되는 것을 알 수 있었다. 또, PVSA(45d)가 없고, 연소로(51)에 도입되는 공기의 산소농도가 대기와 같은 회황산 제조장치(40)에 대해서도 마찬가지로 시뮬레이션을 행하였다. 그 결과, 연소로(51)로부터 배출되는 연소 배기가스(항목 6)와 굴뚝(88)으로 배출되는 배기가스(항목 31)는, PVSA(45d)가 있을 경우에는, 각각 7829Nm³/h(하기 표)와 10951Nm³/h(하기 표)였다. 한편, 상기 항목은, PVSA(45d)가 없을 경우에는, 각각 10365Nm³/h와 13207Nm³/h였다. 이것으로부터, 본 발명과 같이 PVSA(45d)에 의해 산소함유가스의 산소농도를 25체적%로 높게 함으로써, 배기가스량을 약 25% 삭감할 수 있는 것을 알 수 있었다. 이 결과, 예를 들면, 전화기(61)의 경우, 촉매의 필요량은 단위시간당 가스가 촉매층에 접촉하는 시간의 역수, 즉, 공간속도 SV(단위, 1/hr)가 거의 일정 조건하에서 산출되므로, 가스량을 25% 저감시킴

으로써 필요 촉매량을 25% 저감시킬 수 있다.

표 4

항목		1	2	3	4	5	6	12	15
온도	°C	140	70	0	20	20	997	410	428
유량(액체)									
총 S	kg/h	585	418	0	0	0	0	0	0
H2O	kg/h	0	1,004	0	0	0	0	0	0
H2SO4	kg/h	0	0	0	0	0	0	0	0
NH3	kg/h	0	0	0	0	0	0	0	0
(NH4)2SO4	kg/h	0	0	0	0	0	0	0	0
합계	kg/h	585	2,000	0	0	0	0	0	0
유량(증기)									
SO2	Nm3/h	0	0	0	0	0	682	682	33
SO3	Nm3/h	0	0	0	0	0	20	20	669
O2	Nm3/h	0	0	0	231	1,191	325	325	1,014
H2O	Nm3/h	0	0	0	0	73	1,947	1,947	2,025
합계	Nm3/h	327	1,708	0	1,098	4,838	7,829	7,829	12,409

[0159]

표 5

항목		16	18	19	22	28	31	36
온도	°C	280	50	48	50	20	40	52
유량(액체)								
총 S	kg/h	0	0	0	956	0	0	0
H2O	kg/h	0	0	0	1,418	150	0	453
H2SO4	kg/h	0	0	0	2,927	0	0	0
NH3	kg/h	0	0	0	0	50	0	0
(NH4)2SO4	kg/h	0	0	0	0	0	0	194
합계	kg/h	0	0	0	4,345	200	0	647
유량(증기)								
SO2	Nm3/h	33	33	33	0	0	0	0
SO3	Nm3/h	669	7	0	0	0	0	0
O2	Nm3/h	1,014	1,014	1,138	0	0	1,173	0
H2O	Nm3/h	2,025	111	114	0	0	399	0
합계	Nm3/h	12,409	9,832	10,419	3	0	10,951	0

[0160]

[0161] (2) 연소로(51)의 시뮬레이션

[0162] 도 3의 연소로(51)에 대해서, 화학반응 시뮬레이션 소프트웨어 "CHEMKIN"(ANSYS사)을 사용해서, 시뮬레이션을 행하였다. 조건은 이하와 같다.

[0163] <계산 조건>

- [0164] · 액체 물질은 모두 기체로 치환한다.
- [0165] · S를 함유하는 화학종에 대해서는 불활성 물질로서 N₂로 치환한다.
- [0166] · 연소로 내는 플러그 플로우 흐름으로 한다.
- [0167] · 연소에 따르는 발열은 고려하지 않는다.
- [0168] · PVSA 있음과 PVSA 없음의 사례로 해석을 실시하였다.
- [0169] 연소로(51) 입구의 성분은 하기 표의 값을 설정하였다.

표 6

액체	S	kmol/h	18.8
	유리-NH ₃	kmol/h	5.9
	NH ₄ SCN	kmol/h	10.5
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	kmol/h	2.7
	H ₂ O	kmol/h	138.9
증기	SO ₂	kmol/h	0.0
	SO ₃	kmol/h	0.0
	H ₂	kmol/h	0.2
	N ₂	kmol/h	186.6
	O ₂	kmol/h	72.4
	CH ₄	kmol/h	0.1
	CO ₂	kmol/h	0.0
	H ₂ O	kmol/h	3.7
	NH ₃	kmol/h	0.0

[0170]

[0171] 상기 성분에 대해서, 시뮬레이션의 입력값은 이하의 수치를 설정하였다.

표 7

H ₂	kmol/h	0.2
N ₂	kmol/h	208.0
O ₂	kmol/h	72.4
CH ₄	kmol/h	0.1
CO ₂	kmol/h	0.0
H ₂ O	kmol/h	142.6
NH ₃	kmol/h	32.3
합계	kmol/h	455.7

[0172]

[0173] 연소로(51)의 계산 조건은 이하의 수치를 설정하였다.

표 8

사례	입구유량 [kmol/h]	온도 [°C]	입구 H ₂ 질량분획	입구 O ₂ 질량분획	입구 H ₂ O 질량분획	입구 CH ₄ 질량분획	입구 CO ₂ 질량분획	입구 NH ₃ 질량분획	입구 N ₂ 질량분획
PVSA있음	455.7	980	0.000041	0.205	0.228	0.000195	0	0.0489	0.517
PVSA없음	780.6	980	0.00166	0.169	0.13371	0.00672	0.00190	0.0276	0.659

[0174]

[0175] 시뮬레이션의 결과(그래프)를 도 4에 나타낸다. PVSA 없음 사례의 노 출구의 NO 생성량을 1로 해서 PVSA 있음 사례와 비교하였다. 이 도면의 NO로 나타낸 바와 같이, PVSA 있음 사례 쪽이, NOx 생성량이 적은 것을 알 수 있다. PVSA 없음 사례에서는, 연소로 입구 측에서 COG 가스(CH₄, H₂, CO)의 연소에 의해, NOx가 생성되어 있는 것을 알 수 있었다. PVSA 있음 쪽이, NOx 생성량이 낮아지는 이유로서는, PVSA 있음 사례에서는, COG 가스 유래

NOx 생성이 억제되어 있는 것이 원인으로 추측된다.

[0176] **실시예**

[0177] 이하, 본 발명을 실시예에 의거해서 구체적으로 설명한다. 단, 이들은 본 발명의 목적을 한정하는 것은 아니다. 본 실시예는, 본 특허의 요부인 산소함유가스에 의한 원료의 연소 특성을 실증하는 것을 주목적으로 실시한 것으로, 본 발명의 원료공급수단, 산소함유 가스생성수단, 연소수단에 관한 구성에 대해서, 실제의 설비를 사용해서 실험을 행하였다. 또, 이하의 실시예에 있어서, 본 발명의 용어와의 대응 관계는 이하와 같다.

[0178] (본 발명의 용어: 실시예 중의 용어)

[0179] · 원료(탈황폐액): 연소액

[0180] · COG: COG(코크스로 가스라고도 기재)

[0181] · 산소함유가스: 산소부화 공기

[0182] · 연소가스: 배기가스(연소 배기가스 등이라고도 기재)

[0183] · 연소수단: 로(원통로, 연소로 등이라고도 기재)

[0184] · 원료에 용융황은 이용하고 있지 않다.

[0185] 1. 실험로에서의 실험 개요

[0186] 원통로를 사용해서, 연소 실험을 행하였다.

[0187] (1) 계통도

[0188] 본 시험에서 사용한 설비의 계통도를 도 7에 나타낸다.

[0189] (2) 원료 사양

[0190] 연소액 및 COG의 사양은 하기와 같이 하였다.

표 9

연소액(탈황폐액)

온도	상온
성분(중량%)	
S	3.2
NH3	0.4
NH4SCN	28
(NH4)2S2O3	7.9
(NH4)2SO4	10.3
H2O	50.2
합계	100

[0191]

표 10

COG

온도	30 °C
성분 (건조 부피%)	
H2	52.7
N2	8.3
O2	0.5
CO	8.6
CO2	3.1
CH4	24.3
C2H6	2.4
합계	100

[0192]

[0193] (3) 주요기기 사양

[0194] 주요 기기는 하기와 같다.

표 11

번호	기기명
1	연소로
2	연소액 버너
3	COG 버너 (난기용, 보조연소용 서브버너)
4	연소액 펌프
5	연소액 탱크

[0195]

[0196] (4) 배기가스 분석에 대해서

[0197] 배기가스 분석 항목은 하기 표와 같다.

표 12

측정대상	분석기기 · 방법
NOx	연속분석
O ₂	연속분석
CO	연속분석
NH ₃	중화적정
SO ₂	중화적정
SO ₃	중화적정

[0198]

[0199] (5) 실험 개요

[0200] 각 실험의 운전 조건은 기재 대로.

[0201] 실시예라고 기재한 실험은, 산소함유가스 중의 산소농도를 변화시킨 사례이며, 비교예는 공기를 공급한 사례를 나타낸다. 또, 하기 표의 산소농도는 일차연소 공기 중의 산소농도를, 또 배기가스온도는 목표값을 나타낸다.

표 13

실험 번호	산소농도	배기가스온도
실험 1-1	21 %	900 °C
실험 1-2	21 %	950 °C
실험 1-3	21 %	1000 °C
실험 2-1	25 %	950 °C
실험 2-2	25 %	1000 °C
실험 3-1	30 %	900 °C
실험 3-2	30 %	950 °C

[0202]

[0203] 1) 난기(暖氣) 운전

[0204] 콜드 스타트에서는 COG 전소운전에 의해, 난기로 하였다.

[0205] 2) 본 실험

[0206] 상기 "(5) 실험 개요"에 따라서, 운전 조건을 변화시켜서 연소 실험을 실시하였다. 구체적으로는, COG 전소에 의해 노내가 충분히 난기로 된 것을 확인 후, 연소액을 서서히 공급하고, 실기(實機)에서 계획되어 있는 용융황에 대해서는, 상당하는 발생 열량분의 COG를 공급하였다. 운전 조건 설정 후, 배기가스 조성을, 자동분석계 및 가스 샘플링/중화 적정분석으로 측정하였다.

[0207] 2. 실험 결과

[0208] (1) 실험 결과 일람

[0209] 실험 결과를 표 14에 나타낸다. 또, 본 시험을 통해서, 원료는 완전 연소시키고 있었음에도 불구하고 배기가스의 산소농도가 계산값과 일치하지 않아 노의 노후화에 의한 공기의 누설 포함이 있었다고 상정되어, 투입 산소에 대하여 배기가스의 산소농도 측정값을 일치시키도록, 연소 공기량을 보정해서 실험 결과를 정리하였다. 또한, 도 8 내지 도 14에 노내 온도분포를 나타낸다.

[0210] (2) 실험 결과의 정리

[0211] 실험 결과를 이하와 같이 정리한다. 또, 연소 배기가스온도로서 도 8 내지 도 14의 노 온도 번호 3을 채용하였다.

표 14

(a) 실험결과 산소부화 없음 (O₂=21%)

연소온도	실험 1-1 905°C	실험 1-2 947°C	실험 1-3 1010°C
배기가스량 (습식)	314Nm ³ /h	464Nm ³ /h	417Nm ³ /h
SO ₃ 전환율 (%)	2.3% / 2.4%	2.9% / 2.5%	1.6% / 2.8%
NO _x 농도 (O ₂ =12% 환산)	0.05	-	0.24

(b) 실험결과 산소부화 (O₂=25%)

연소온도	실험 2-1 949°C	실험 2-2 1002°C
배기가스량 (습식)	408Nm ³ /h	330Nm ³ /h
SO ₃ 전환율 (%)	2.2% / 2.3%	- / 2.1%
NO _x 농도 (O ₂ =12% 환산)	0.20	0.24

(c) 실험결과 산소부화 (O₂=30%)

연소온도	실험 3-1 900°C	실험 3-2 955°C
배기가스량 (습식)	342Nm ³ /h	352Nm ³ /h
SO ₃ 전환율 (%)	3.8% / 2.9%	-
NO _x 농도 (O ₂ =12% 환산)	0.09	0.18

주: NO_x 농도 (O₂=12% 환산)는, 환경규제값에 대한 실측값의 비를 나타낸다.

[0212]

[0213]

(3) 배기가스의 암모니아 분석 결과

[0214]

분석값은 적정법 정량 하한보다 작고, 암모니아 농도는 1ppm 이하(검출한계 이하)인 것을 확인하였다. 또 배기가스온도조건은, 암모니아 연소상, 가장 엄격한 조건이라고 여겨지는 900°C에서 확인하였다.

[0215]

3. 결과 평가

[0216]

(1) NO_x 생성량의 평가

[0217]

배기가스 중의 NO_x 농도는, 상기 표 14(a), (b), (c)와 같다. 도 15와 같이, 배기가스온도가 높을수록 NO_x값은 높아지지만, 어느 쪽의 결과에 있어서도, NO_x는 환경규제값보다도 충분히 낮은 것을 확인하였다.

[0218]

산소부화에 의한 NO_x량의 저하(도 16)

[0219]

· 1000°C, 950°C에서는, 산소부화에 의한 NO_x 생성량의 저하가 보인다. 이 결과는 시뮬레이션과도 일치한다.

[0220]

이것은, 산소부화에 의한 COG 저감에 의한 것이라고 추측된다.

[0221]

· 900°C에서는, 애초의 NO_x 생성량이 적고, 산소농도에 의한 현저한 유의차이는 보이지 않았다.

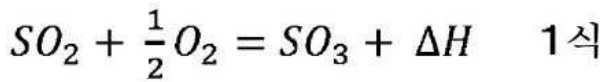
[0222]

(2) SO₃ 전환율의 평가

[0223]

SO₂로부터 SO₃로의 전환은, 일반적으로 하기 산화 반응식(발열) 및 화학평형식에서 거론된다.

[0224] [수식]



$$K_p = \frac{p^{SO_3}}{p^{SO_2} \times p^{O_2^{1/2}}} \quad 2\text{식}$$

$$\log K_p = \frac{5186.5}{T} + 0.611 \log T - 6.747 \quad 3\text{식}$$

K_p : 화학평형 정수

p_X : 각 성분 X의 분압

[0225]

[0226] 이들 식이 의미하는 바는, 이하의 2점이다.

[0227] 1) 온도가 높을수록, SO_3/SO_2 비가 작아진다

[0228] 2) 산소농도가 높을수록, SO_3/SO_2 비가 커진다

[0229] 우선, 배기가스온도가 높을수록, SO_3 전환율은 낮아지는 경향이 보이고, 이것은 상기 1식에서 설명된다. 한편으로, 실험 결과를 산소부화율에 관계없이 배기가스의 산소농도로 정리한 것이 도 17이다. 이 도면으로부터, 배기가스의 산소농도가 높을수록, SO_3 전환율은 높아지고 있으며, 이것은 상기 2식에서 설명된다.

[0230] 실험 결과에 따르면, 연소구역에서의 산소분압보다도, 연소로 후반의 영역에 있어서의 배기가스의 온도 및 산소농도가 SO_3 의 전환율에 영향을 미친다고 여겨진다. 즉, 산소부화율은 SO_3 전환율에는 영향을 미치지 않고, 노 출구에 있어서의 배기가스의 온도나 산소농도가 SO_3 전환율에 영향을 미치고 있다. 이와 같이, 연소 구역뿐만 아니라 노 출구의 배기가스에서 SO_3 전환율을 평가하는 것이 적절한 것을 확인하였다.

[0231] 또, SO_3 전환율은 하기의 식으로 표시된다.

$$SO_3 \text{ 전환율} = (SO_3/SO_x) \times 100$$

[0233] (여기서, SO_3 는 상기 배기가스 중에 함유되는 SO_3 의 체적농도, SO_x 는 상기 배기가스 중에 함유되는 SO_x 의 체적농도이다).

[0234] 상기 화학평형정수(K_p)는 Bodenstein 및 Pohl의 식이 제창되어 있고, 본 식을 이용해서 실험 결과를 평가하였다. 실험에서 얻어진 각 가스 성분의 분압에 대해서, 상기 3식의 배기가스온도를 보정하는 것에 의해 실측값과 3식에서 얻어진 값이 대체로 일치하는 것을 알 수 있었다. 도 18에 산소농도 6% 부근에서의 실측값과 3식에서의 평형 곡선을 나타낸다.

[0235] (3) 암모니아의 평가

[0236] 배기가스 중의 암모니아에 대해서는 검출되지 않고, 탈황폐액의 완전 연소 그리고 암모니아 농도가 환경규제값보다 낮은 것을 확인하였다.

[0237] 4. 정리

[0238] 1) 산소부화에 의한 연소 배기가스량의 저감

[0239] · 실험에서도 산소부화에 의한 배기가스량의 저감 효과를 확인하였다.

[0240] 2) 산소부화에 의한 NO_x 량의 저하

[0241] · 산소부화연소에 있어서, NO_x 농도는 환경규제값을 만족하는 낮은 값인 것을 확인하였다.

[0242] · 1000℃, 950℃에서는, 산소부화에 의한 NO_x 생성량의 저하가 보여진다. 이 결과는 시뮬레이션과도 일치한다.

- [0243] 3) 암모니아 농도
- [0244] · 산소부화연소에 있어서, 암모니아 농도는, 환경규제값을 만족하는 낮은 값인 것을 확인하였다.
- [0245] 4) 산소부화에 의한 SO₃ 전환율
- [0246] · 산소부화에 의해, 노 출구에서의 배기가스 중 SO₃ 전환율은 영향이 없는 것을 확인하였다. 배기가스 중의 산소 농도에 의한 SO₃ 전환율에의 영향을 확인하였다.
- [0247] · 배기가스 중의 산소농도를 조정함으로써, 산소부화에 의해 배기가스유량을 저감하면서 SO₃ 전환율을 공기연소 시와 동등하게 할 수 있다.
- [0248] 표 15에, 배기가스온도 950℃에 있어서의 산소부화와 배기가스량(습식(Wet))의 관계를 나타낸다. 본 표와 같이, 산소부화율을 올릴수록 배기가스량을 저감시킬 수 있는 것이 확인되었다. 실제 설비에 있어서는, 배기가스유량을 30% 정도 저감시킬 수 있는 것이 예상된다.

표 15

산소부화에 의한 배기가스량의 저감효과			
	실험 1-2	실험 2-1	실험 3-2
산소부화율	O ₂ =21%	O ₂ =25%	O ₂ =30%
배기가스량(습식)	464Nm ³ /h	408Nm ³ /h	352Nm ³ /h
배기가스저감률	-	-12%	-24%

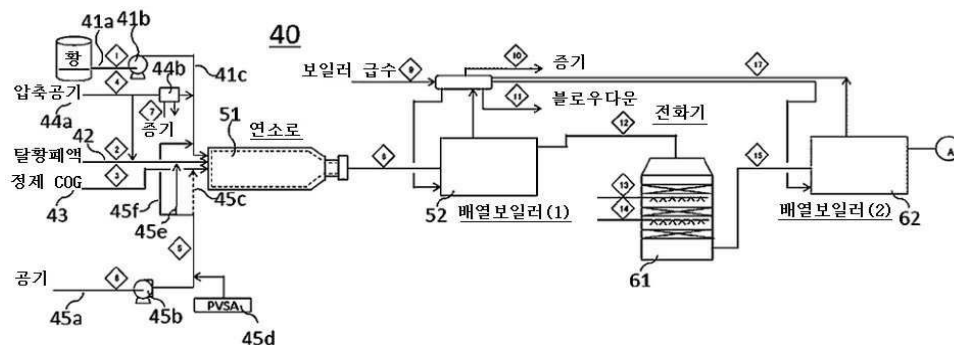
[0249]

부호의 설명

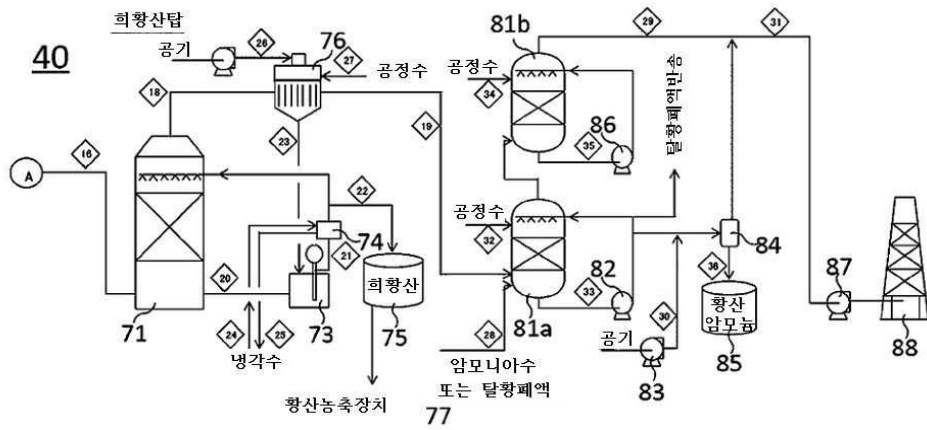
- [0250] 40: 회황산 제조장치, 41a: 관로(원료공급수단), 41b: 펌프(원료공급수단), 41c: 관로(원료공급수단), 42: 관로(원료공급수단), 43: 관로(원료공급수단), 44a: 관로(산소가스함유 가스생성수단), 44b: 증기가열기(산소가스함유 가스생성수단), 45a: 관로(산소함유 가스생성수단), 45b: 송풍기(산소함유 가스생성수단), 45c: 관로(산소함유 가스생성수단), 45d: PVSA(산소함유 가스생성수단), 45e: 관로, 51: 연소로(연소수단), 51a: 공급구, 51b: 배출구, 51c: 격자 형상 벽돌, 52: 배열 보일러(1)(냉각수단), 61: 전화기(반응수단), 61a: 주 공기관, 61b: 분기 공기관, 61c: 공기구, 62: 배열 보일러(2), 71: 회황산탑(회황산 생성수단), 73: 탱크(회황산 생성수단), 74: 열교환기(회황산 생성수단), 75: 탱크, 76: 습식 전기집진기, 81a: 제해탑(가스제거수단), 81b: 제해탑(가스제거수단), 82: 펌프, 83: 블로워, 84: 기액 분리기, 85: 탱크, 86: 펌프, 87: 블로워, 88: 굴뚝

도면

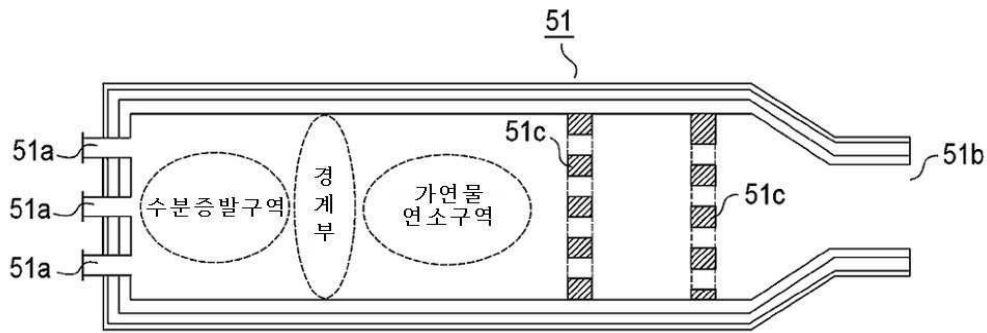
도면1



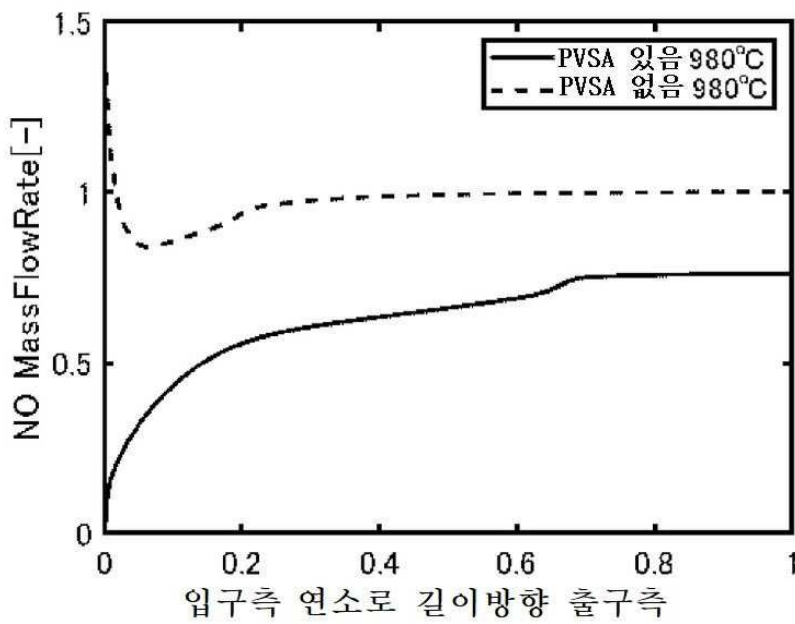
도면2



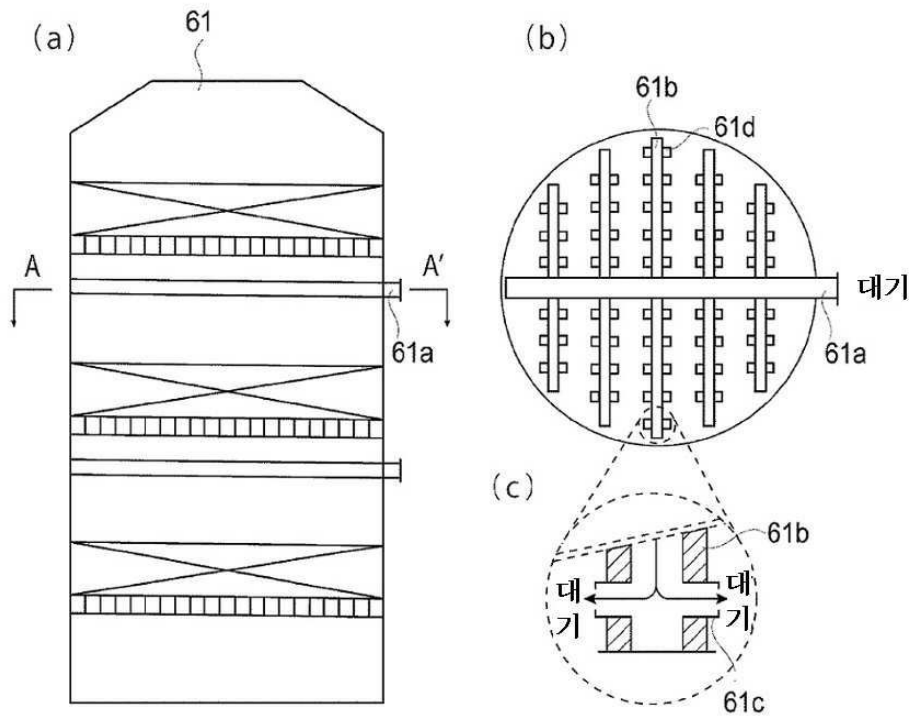
도면3



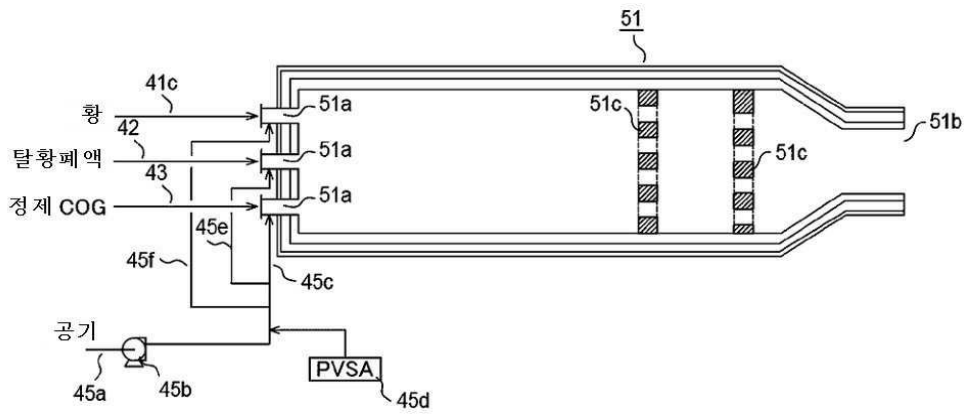
도면4



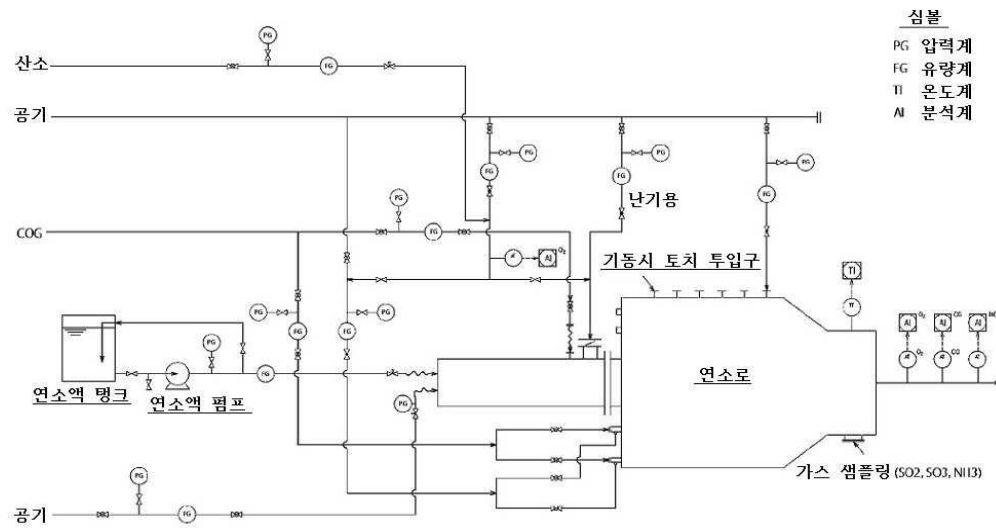
도면5



도면6

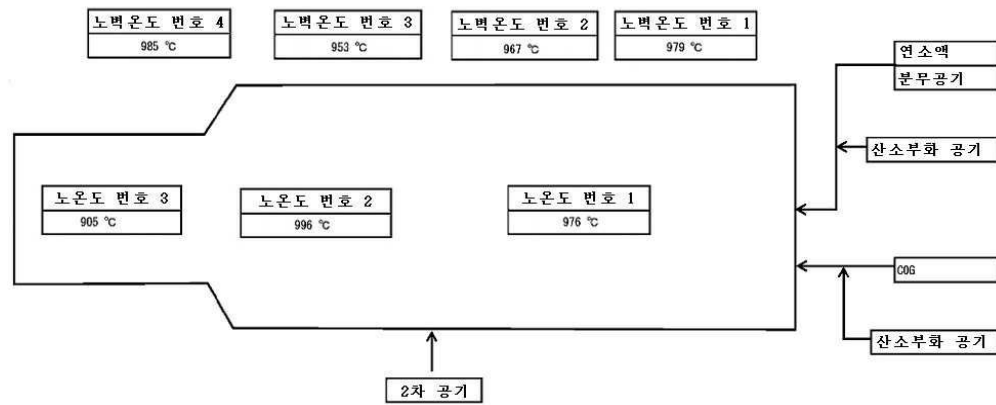


도면7



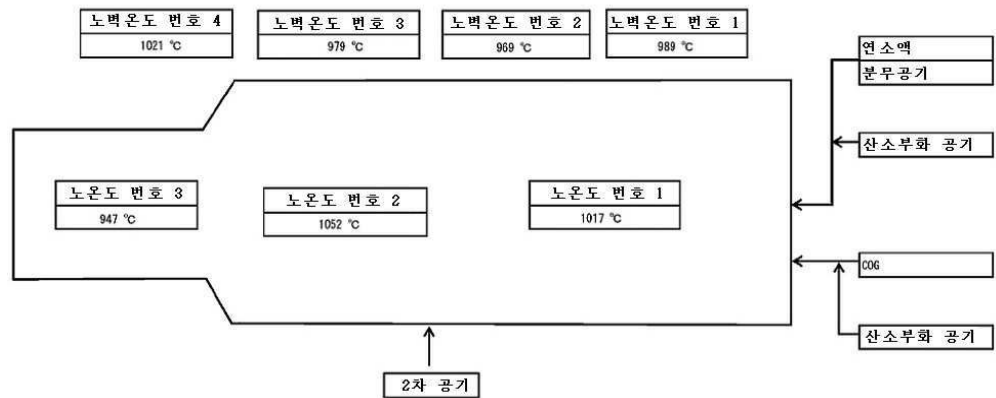
도면8

실험 1-1 (O₂=2.1%, 배기가스 온도 900℃)



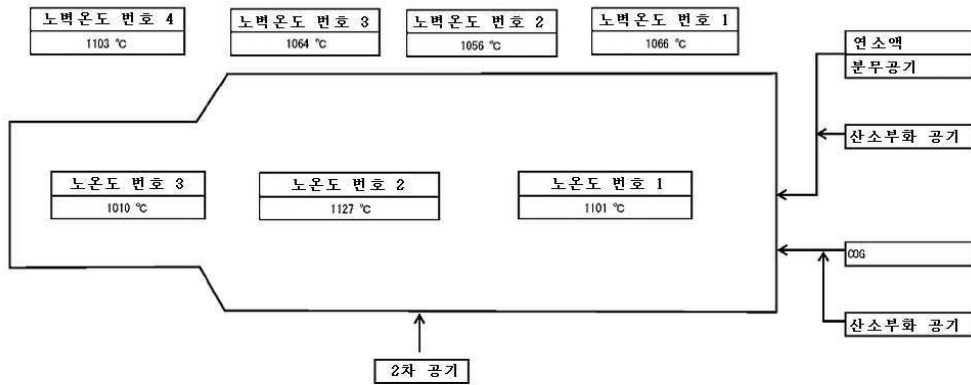
도면9

실험 1-2 (O₂=2.1%, 배기가스 온도 950℃)



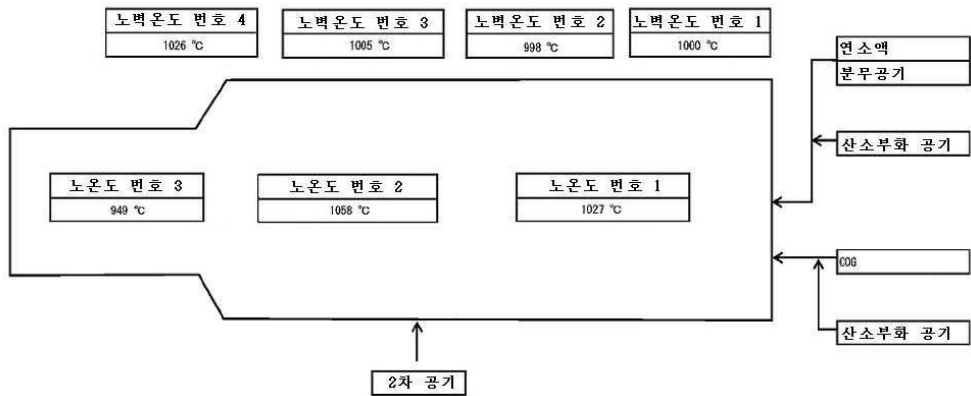
도면10

실험 1-3 (O₂=2.1%, 배기가스 온도 1000℃)



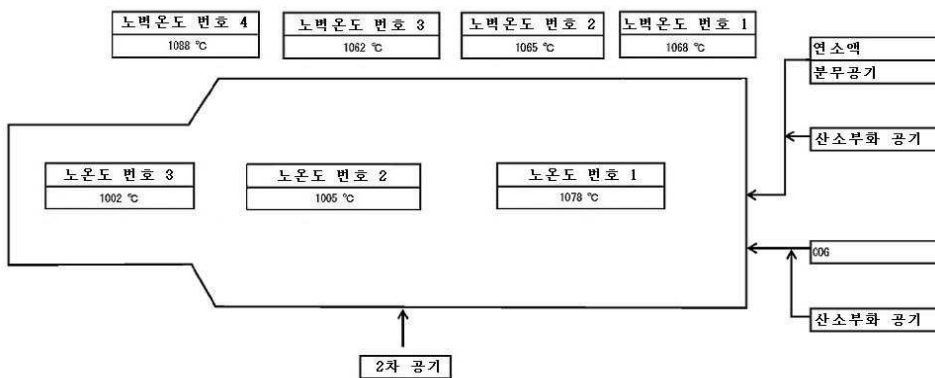
도면11

실험 2-1 (O₂=2.5%, 배기가스 온도 950℃)



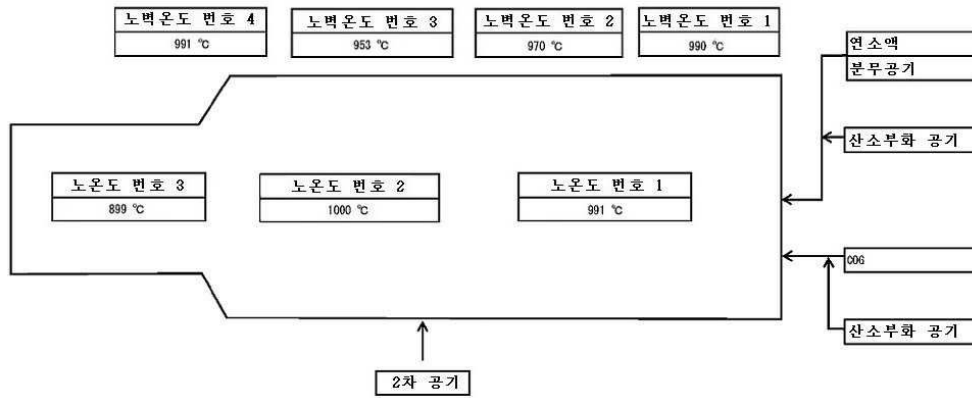
도면12

실험 2-2 (O₂=2.5%, 배기가스 온도 1000℃)



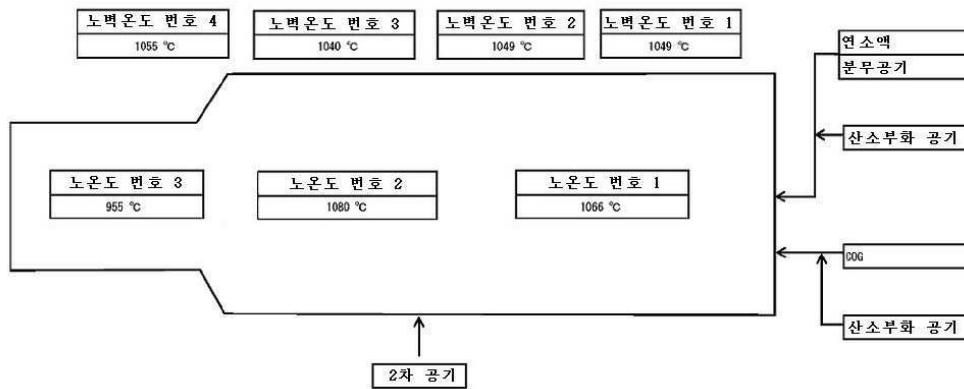
도면13

실험 3-1 (O₂=30%, 배기가스 온도 900℃)



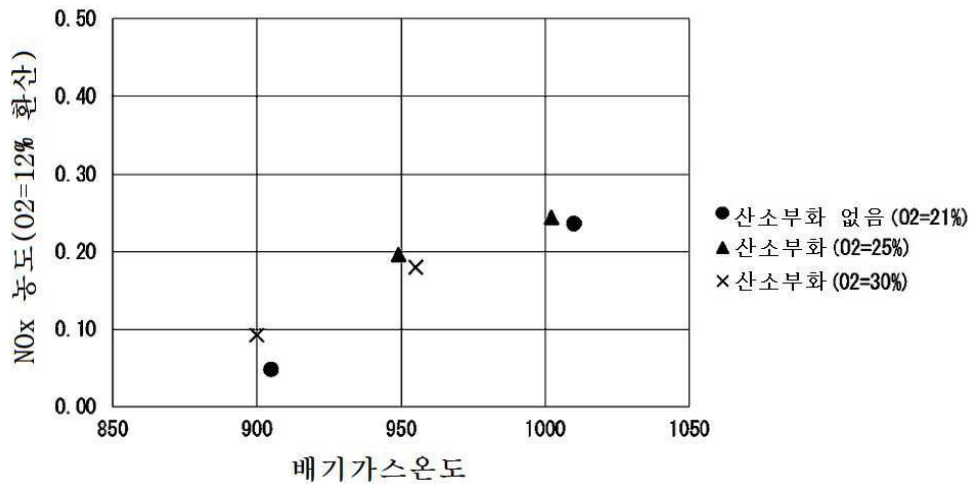
도면14

실험 3-2 (O₂=30%, 배기가스 온도 950℃)

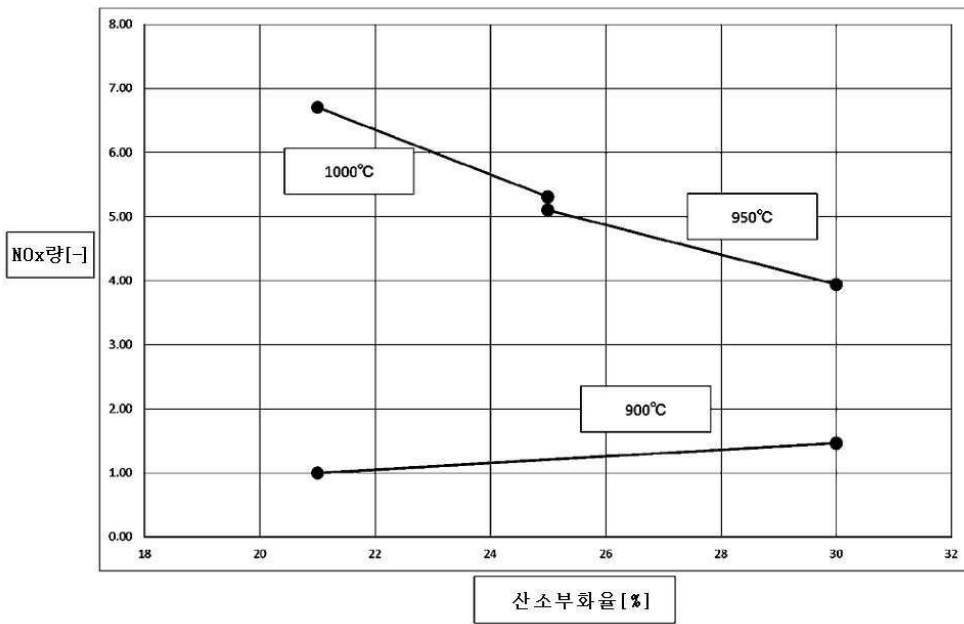


도면15

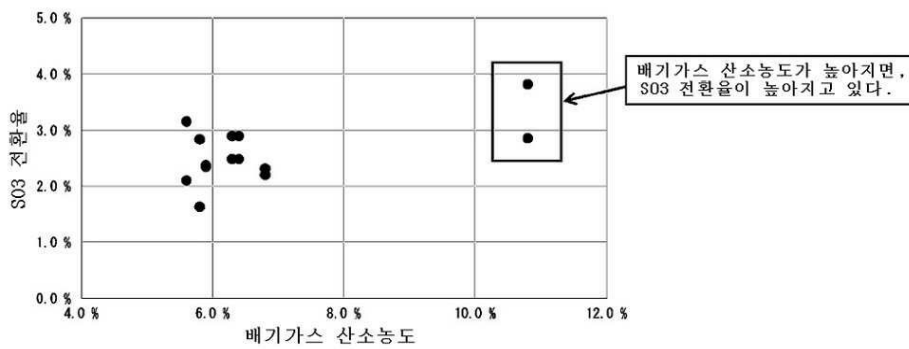
배기가스온도 대 NO_x 농도(O₂=12% 환산)



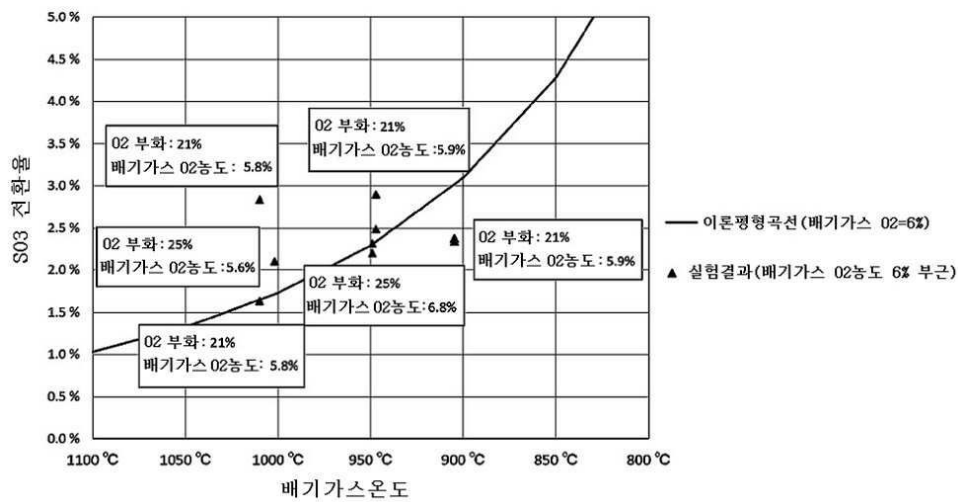
도면16



도면17



도면18



도면19

