(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C02F 5/00
C02F 11/02

(45) 공고일자 1999년10월15일
(11) 등록번호 10-0225742
(24) 등록일자 1999년07월21일

(21) 출원번호 10-1992-0016716
(22) 출원일자 1992년09월15일
(65) 공개번호 특1993-0005922
(43) 공개일자 1993년04월20일

(30) 우선권주장 765220 1991년09월25일 미국(US)
(73) 특허권자 짐프로 파사반트 인바이런멘탈 시스템즈 인코포레이티드 말라야 로날드 피
미국 위스콘신주 54474 로즈차일드 웨스트 밀리터리로드 301
(72) 발명자 마크 에이. 클라크
미합중국 위스콘신주 스코필드 로즈 애비뉴 515 아파트먼트 2
데이비드 에이. 벨라
미합중국 위스콘신즈 스코필드 데일리 애비뉴 1819
(74) 대리인 장용식

심사관 : 임창수

(54) 습식산화시스템에 대한 부식제어

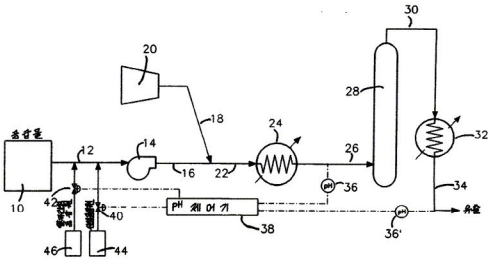
요약

습식산화시스템내에 작동 pH범위를 제어함에 의해 습식산화시스템에서의 부식을 제어하기 위한 방법이 기술되어 있다.

작동 pH범위는 습식산화시스템의 부식을 최소화하는 범위내로 선택한다.

습식산화시스템내의 pH를 모니터하고 pH조절물질을 처리시켜야 할 폐기물질에 첨가시켜 시스템의 pH를 선택된 작동 pH범위내로 유지시켜 부식을 최소화시킨다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

습식산화시스템에 대한 부식제어

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 제어방법을 사용하는 습식산화시스템의 일반적인 개략도.

제2도는 본 발명의 제어방법을 사용하는 습식산화시스템에 대한 다른 개략도.

제3도는 본 발명의 제어방법을 사용하는 습식산화시스템의 또 다른 개략도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 습식산화시스템에 있어 부식을 제어하는 방법에 관한 것이며 보다 상세히는 습식산화시스템에 있어서 작동 pH범위를 제어하는 것에 관한 것이다.

부식은 습식산화시스템에 사용되는 상승된 온도와 압력에서, 계속되어 오던 문제점이다.

습식산화시스템 작동에 있어서 시스템의 구성에 사용되는 특수한 금속이나 합금에 대한 부식을 최소화하는 바람직한 pH범위가 있다.

예컨대, 니켈-기제 합금은 일반적으로 pH 7보다 높은 범주에서는 유용하나 산성 pH에서는 그렇지 않다.

티타늄은 pH 2내지 11의 범위에 걸쳐 유용하나 불소화물에 민감하다.

스텐레스 스틸은 염화물의 농도가 250mg/ℓ이하인 경우 pH 5와 10 사이에서 유용하나 그렇지 않으면 응력부식균열(stress corrosion cracking)이 일어날 수 있다.

처리중에 사용되는 시스템의 부식을 최소화하기 위해 처리하는 동안 폐수의 pH를 제어하는 것에 대한 많은 방법들이 기술되어 왔다.

맥코이등의 미국특허 제3,761,409호는 황화물, 암모니아성 산성의 물을 공기산화하는 연속방법을 개시하는바 이 방법은 공급수의 pH를 약 6 내지 13 사이로 조절하고 250°F 내지 520°F에서, 75 내지 800psig에서, 황화물에서 황산염으로서의 화학양론적 전환을 기준으로 500%이하의 과잉산소로 산화를 시킨다.

차우허리의 미국특허 제4,350,599는 산화에 의해 발생된 이산화탄소가 가성공급액의 pH를 11이하로 감소시키는 가성액의 습식산화를 개시한다.

공급물의 pH를 11.0이하와 7.0이상으로 유지시키는 것은 더 적은 비용으로 습식산화시스템의 스텐레스 스틸의 부식을 막는다.

습식산화에 대해 산성 또는 염기성물질이 생성됨에 따라 제기되는 문제는, 습식산화시스템내 폐기물의 pH가 처리기간동안에 변하는 것이다. 또한, 처리되어야할 원 폐기물의 조성이 변할 수 있고 이것이 또한 습식산화시스템내 pH변화를 일으킬 수 있다. 이런 문제점을 극복하기 위해 본 발명자는 작동시스템내의 pH를 미리 선택한 작동범위내로 유지시키는 습식산화시스템의 부식을 최소화하는 방법을 발명했다.

본 발명은 높은 온도와 압력에서 작동하는 습식산화시스템의 구성재료의 부식을 제어하기 위한 방법으로 상기 시스템은 가스공급원으로부터의 산소를 포함하는 가스와 액체공급원으로부터의 액체를 혼합하여 산화공급혼합물을 형성하는 단계와 상기 공급혼합물을 유입도관, 제1열교환수단, 반응용기, 제2열교환수단, 그리고 유출도관의 순서로 상기 시스템을 통해 펌핑하는 단계로 구성되며, 상기 제어수단은 (1) 습식산화시스템의 구성재료부식을 최소화하는 범위내로 작동 pH범위를 선택하는 단계, (2) 상기 작동시스템의 한지점에서 pH를 측정하고 측정된 pH를 비교수단에 의해 선택된 작동 pH와 측정된 pH를 비교하는 단계, 그리고 (3) 상기 선택된 작동 pH범위를 벗어난 상기 측정된 pH에 반응하여 상기 액체공급공급원에 pH조절물질을 첨가하여 시스템전체를 통해 pH를 상기 작동 pH범위내로 보정하는 단계로 구성된다.

작동시스템의 pH는 유출시 또는 제1열교환수단 다음에서 측정한다.

pH조절물질은 산 또는 염기물질중 어느 하나가 될 수 있다.

제1도에 따르면 액체폐기공급물질은 탱크(10)에 담겨 있다.

액체폐기공급물질은 탱크(10)으로부터 공급도관(12)를 통해 펌프(14)로 흐르고 여기서 액체는 시스템압력으로 가압된다. 액체는 다른 도관(16)을 통해 흐르며 여기서 도관(18)으로부터 공급되는, 이 경우에는 콤프레서(20)으로부터 공급되는 공기 또는 산소와 같은 가압된 산소-함유 가스와 혼합된다.

이 산화공급혼합물을 형성하는 가스와 액체의 혼합물은 유입도관(22)을 통해 흐르고 제1열교환수단(24)에 이른다. 산화공급혼합물은 열교환기(24)에 의해 고온까지 가열되고 도관(26)을 통해 흘러 반응용기(28)로 들어가 잔류시간이 제공되어 습식산화반응이 일어난다. 산화된 가스-액체 혼합물은 도관(30)을 통해 반응용기(28)에서 배출되어 제2열교환수단(32)를 경유하면서 여기서 고온의 혼합물이 냉각된다. 냉각된 산화혼합물은 배출도관(34)를 통해 습식산화시스템을 빠져나간다.

도관(34)를 지난 지점에서 액체와 가스들은 감압되고, 분리되어 각각 배출된다.

습식산화에 의해 어떤 폐기물을 처리하는 동안 폐기물의 pH가 공급물질의 pH와 비교하여 현저히 변할 수 있다. 시스템내에서의 이런 변화는 습식산화시스템의 구성재료에 심각한 부식손상을 야기할 수 있다.

원폐기물의 조성이 또한 변화될 수 있고 이것이 습식산화시스템에서 pH가 넓게 변화하는 동태적인 상황을 초래한다.

습식산화는 산화시 알카리도(alkalinity)를 소모하는 물질 또는 습식산화처리시에 산종을 발생하는 물질을 산화시킬 수 있다. 그러므로 이것이 일어날때 시스템의 pH가 상당히 산성으로 될 수 있다.

마찬가지로 습식산화는 암모니아, 아민 또는 이산화탄소와 같은 염기성종을 발생시키거나 방출시키고 이것이 시스템내의 폐기물의 pH를 알카리쪽으로 올라가게 할 수 있다. pH변화의 양형태 어느것도 습식산화시스템에 대한 심각한 부식을 초래할 수 있다. 습식산화시 pH변화의 방향과 정도를 예측하는 것이 항상 용이한 것은 아니다. 이같은 문제점을 극복하기 위해 본 발명자는 구성재료에 대한 과도한 부식을 방지하는 습식산화시스템의 작동방법을 발명하였다.

이 방법은 습식산화시스템의 부식을 최소화하는 범위내의 작동 pH범위를 선택하고, 시스템내에 pH를 측정하고, 측정된 pH를 pH제어기와 같은 비교수단으로 선택된 작동 pH범위와 비교하는 것으로 구성된다.

시스템의 pH가 선택된 작동범위밖으로 이탈하는 경우에 적당한 pH조절물질을 액체공급물에 부가하여 선택된 작동범위내로 시스템 pH를 보정한다.

제1도를 참조하면, pH프로브(36 또는 36')를 배치하여 시스템내의 pH를 모니터한다. 실제 pH측정은 pH측정을 하기 앞서 시스템으로부터 냉각되고 감압된 산화혼합물의 작은 측류(side steam)가 필요할 수 있다. 더 냉각된 온도에서 측정된 pH는 시스템내의 pH와 약간 다를 수 있지만 이런 차이는 선택된 작동 pH범위를 설정할때 고려될 수 있다. pH프로브는 밸브 40과 42를 차례로 조절하는 pH제어기(38)에 연결된다. 이들 밸브(40,42)는 각각이 산공급원(44)와 염기공급원(46)으로부터 원폐기공급물에 산이나 염기의

첨가를 제어한다.

시스템내 폐기물의 pH가 선택된 작동 pH범위를 넘어올라간 때에는 제어기는 밸브(40)를 열어 선택된 산의 흐름이 공급물로 들어가 선택된 pH범위내로 시스템의 pH를 낮춘다. 마찬가지로 시스템내에 pH가 떨어지면 제어기(38)가 밸브(42)를 열어 선택된 알카리의 흐름이 공급물질로 들어가 선택된 pH범위내로 시스템의 pH를 올린다. pH조절물질은 펌프(14)의 앞에서 공급물에 가장 쉽게 첨가시킬 수 있다. 첨가지점과 펌프지점 사이의 인라인(in line) 믹서는 pH조절물질과 공급물을 완전히 혼합시키는데 유용하다.

제어기는 공급물에 pH조절물질을 과잉첨가하거나 시스템 pH이탈에 대해 과잉보상하지 않도록 고안되어 있다.

선택된 작동 pH범위밖으로의 시스템 pH의 이탈과 시스템내에 측정지점에 도달하는 pH보정사이에는 시간지연이 발생할 것이다. 이런 요인은 제어기(38)의 고안에 포함시켜야 한다.

시스템 pH프로브의 위치는 처리되야할 특정폐기물의 특징에 의존한다.

가성황화물폐수와 같이 아주 쉽게 습식산화되는 폐기물인 경우 pH프로브를 제1열교환수단(24)뒤 그리고 반응기(28)앞에 설치시킨다. 왜냐하면 산화의 의미있는 부분은 제1열교환기내에서 발생하고 pH도 시스템의 그 지점에서 현저히 변화하기 때문이다. 이같은 위치선정은 제1열교환수단의 경유시 pH변화에 신속한 응답을 제공한다. 달리, 시스템내의 pH변화가 느리고 주로 반응용기에서 일어나는 경우엔 유출라인(34)에 pH프로브를 위치시킬 수 있다. 이런 상황은 덜 쉽게 산화되는 폐수이거나 또는 유입하는 열교환기(24)를 통과하는 것없이 반응용기에 직접 첨가되는 농축된 폐수인 경우에 발생한다.

제2열교환수단내에서의 폐기물의 잔류시간은 일반적으로 단지 수분에 불과하여 pH측정을 반응용기후 제2열교환수단(32)앞에 설치하는 것은 잇점이 거의 없다.

제2도는 고온의 산화혼합물이 유입하는 저온원폐기물과 산소-함유 가스에 의해 냉각되는 경우 1공정의 열교환기(25)로써 제1과 제2열교환수단을 결합한 경우의 또다른 흐름도를 나타내고 있다. 제1, 2도에 공통되는 구성요소는 같은 표시로 나타냈다.

제3도는 폐기액체를 직접적으로 습식산화반응용기에 주입하는 것을 채용한 흐름도를 나타낸다. 제1, 2, 3도에 공통되는 구성요소는 같은 표시로 나타냈다.

제3도에서 희석수같은 운반액체는 탱크(11)에 담겨있다.

운반액체공급물은 탱크(11)로부터 공급도관(12)를 통해 펌프(14)로 흐르고 여기서 액체는 가압된다. 운반액체는 다른 도관(16)을 통해 흐르고 도관(18)으로부터 공급되는, 이 경우에는 콤프레서(20)로부터 공급되는 공기 또는 산소와 같은 가압된 산소-함유가스와 혼합된다.

가스와 액체혼합물은 혼합되어 운반액체/ 가스 혼합물을 형성하고 유입도관(22)를 통해 흐르고 일공정열교환수단(25)에 이른다. 운반액체/ 가스 혼합물을 열교환기(25)에 의해 높은 온도로 가열되고 도관(26)을 통해 반응용기(28)에 들어간다.

제2펌프(48)에는 저장탱크(50)으로부터 도관(52)을 통해 액체폐기물이 공급된다.

펌프(48)는 도관(54)를 통해 습식산화반응용기(28)에 직접 공급물액체폐기물을 전달시키는데 여기에서 폐기물은 가열된 운반액체/ 가스 혼합물과 혼합되고 습식산환처리가 수행된다. 산화된 액체/ 가스 혼합체는 도관(30)을 통해 반응용기(28)에서 배출되어 열교환기(25)과정에서 유입하는 운반액체/ 가스 혼합물에 의해 냉각된다.

이 흐름도는 물과 혼합되기 어려운, 현탁액에서 침전되는 입자를 포함한 액체폐기물, 또는 폭발성물질과 같이 열에 민감한 폐기물에 사용되는 것이다.

제3도에서 시스템의 pH는 반응용기(28)로부터의 하류점에서 모니터한다.

여기에서는 36'지점에서 모니터한다. 제어기(38)은 위 제1도에서 개요를 설명한 것과 같이 운반액체공급물에 산이나 염기를 첨가하는 것에 의해 선택된 작동 pH범위를 이탈하는 산화된 유출물의 pH에 응답한다.

열교환수단은 선택적으로 위 제1도에 나타낸 것처럼 분리하여 배열할 수 있다.

상술한 기재로부터 이 분야에 기술을 가진 사람은 본 발명의 필수적특징을 쉽게 확인할 수 있고 이것의 본질과 범위로부터 이탈됨이 없이 본 발명에 많은 수정과 변형을 가하여 여러용도에 적용시킬 수 있을 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

습식산화시스템의 구성재료에 대한 부식을 제어하는 상기 시스템의 작동제어방법에 있어서, 이 시스템은 높은 온도와 압력에서 작동하고, 이 시스템작동은 액체공급원으로부터의 액체를 가스공급원으로부터의 산소-함유 가스와 혼합하여 산화공급혼합물을 형성하는 단계와, 상기 공급혼합물을 상기 시스템을 통하여 공급도관, 제1열교환수단, 반응용기, 제2열교환수단 및 유출도관의 순서로 펌프하는 단계로 구성되고, 상기 제어방법은 (1) 습식산화시스템의 구성재료의 부식을 최소화하는 작동 pH범위를 선택하는 단계, (2) 상기 작동시스템의 한 지점에서 pH를 측정하고, 측정된 pH를 비교수단에 의해 선택된 작동 pH범위와 비교하는 단계, 그리고 (3) 상기 전시스템의 pH를 상기 작동 pH범위내로 되게하는 양으로 pH 조절물질을 상기 액체공급원에 첨가하는 단계로 구성된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 작동시스템의 pH를 측정하는 상기 지점이 상기 제2열교환수단을 지나 상기 유출도관에 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 작동시스템의 pH를 측정하는 상기 지점이 상기 제1열교환수단 후에, 상기 반응용기앞에 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 pH 조절물질이 알카리성 공급원인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 pH 조절물질이 산성 공급원인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

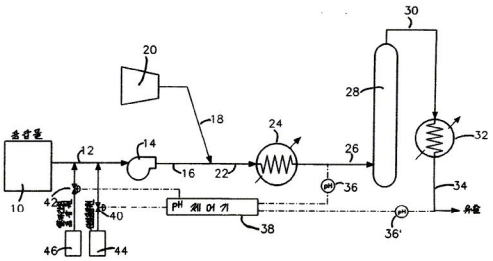
습식산화시스템의 구성재료에 대한 부식을 제어하는 상기 시스템의 작동제어방법에 있어서, 이 시스템은 높은 온도와 압력에서 작동하고, 이 시스템작동은 운반액체 공급원으로부터의 운반액체를 가스공급원으로부터의 산소-함유 가스와 혼합하여 운반액체/ 가스 혼합물을 형성하는 단계와, 상기 액체/ 가스 혼합물을 상기 시스템을 통하여 공급도관, 제1열교환수단, 반응용기, 제2열교환수단 및 유출도관의 순서로 펌프하고, 액체공급물질을 상기 반응용기에 직접 주입하는 단계로 구성되고, 상기 제어방법은 (1) 습식산화시스템의 구성재료의 부식을 최소화하는 작동 pH범위를 선택하는 단계, (2) 상기 작동시스템의 한 지점에서 pH를 측정하고, 측정된 pH를 비교수단에 의해 선택된 작동 pH범위와 비교하는 단계, 그리고 (3) 상기 전시스템의 pH를 상기 작동 pH범위내로 되게하는 양으로 pH 조절물질을 상기 운반액체공급원에 첨가하는 단계로 구성된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

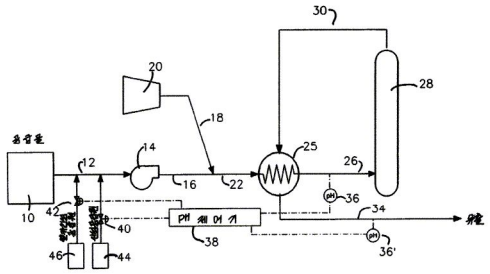
제6항에 있어서, 상기 작동시스템의 pH를 측정하는 상기 지점이 상기 제2열교환수단을 지나 상기 유출도관에 있는 것을 특징으로 하는 방법.

도면

도면1



도면2



도면3

