

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C01B 17/69

(45) 공고일자 1987년05월07일
(11) 공고번호 87-000916

(21) 출원번호	특1984-0003828	(65) 공개번호	특1985-0001120
(22) 출원일자	1984년07월03일	(43) 공개일자	1985년03월16일

(30) 우선권주장 510527 1983년07월05일 미국(US)
(71) 출원인 몬산토 캄파니 아놀드 하베이콜

미합중국 미조리주 63167 세인트루이스시 노스린버그 불바드 800

(72) 발명자 도날드 레이 맥알리스터
미합중국 미조리주 63011 발원 브라이트스퍼래인 474
스티븐 안소니 자이볼드
미합중국 일리노이주 62298 워터루 박스 124 루트 4
(74) 대리인 임석재

심사관 : 강석주 (책자공보 제1292호)

(54) 진한 황산 제조공정으로 부터 열을 회수하는 방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

진한 황산 제조공정으로 부터 열을 회수하는 방법

[도면의 간단한 설명]

제 1도는 본 발명의 장치를 포함하는 황산플랜트의 공정도.

제 2도는 황산농도 변화에 따른 주어진 온도에서의 합금의 부식율과 황산으로 흡수되는 SO₃ 흡수율과의 관계 그래프.

제3도는 본 발명의 장치와 공정에 관한 다이아그램.

제4도는 종래 중간 흡수탑의 운전사이클에 대한 열회수탑의 운전사이클을 나타내는 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 황산제조공정에서 열을 회수하는 방법에 관한 것이다.

좀더 구체적으로는, 삼산화황이 진한황산에 흡수 될때 생기는 열의 회수 방법과 진한황산제조공정으로부터 열에너지를 회수하는데 사용되는 열회수탑에 관한 것이다.

황산의 제조공정은 이산화황을 포함하는 가스스트리밍으로 부터 시작된다.

이산화황은 컨버터에서 촉매산화 되어 삼산화황으로 되고, 삼산화황은 하나 또는 그 이상의 흡수공정으로 이송되어 황산을 형성한다.

이산화황을 삼산화황으로 산화시키는 반응은 발열반응이다.

이러한 발열반응에서의 열손실을 방지하기 위하여 보일러로 증기를 발생시키거나 이코노마이저로 보일러 공급수를 가열하거나 함으로써 낮은 수준의 공정열을 회수한다.

산화시킨후 삼산화황으로된 가스를 흡수탑에 통과시키면 가스상의 삼산화황은 전형적인 농도 98%의 황산에 흡수된다.

현대식 황산제조공장에는 중간흡수탑과 최종흡수탑으로 불리워지는 전형적인 두개의 흡수탑을 설치하고 있으며, 이러한 흡수탑은 컨버터내의 최종촉매 단계의 상·하향 흐름공정에 각각 위치한다.

오늘날의 황산제조공장에서는 가스상의 삼산화황으로 부터 에너지의 회수를 최대로 하기 위하여 흡

수탑에 유입시키기 전에 냉각시킨다.

흡수탑은 고온에서 발생하는 배관과 열교환기의 부식을 최소로 하거나, 산미스트(acid mist)의 형성을 최소로 하기 위하여 삼산화황이 황산에 용이하게 흡수되는 온도에서 운전을 행한다.

삼산화황을 황산으로 흡수처리하는 반응은 광장한 발열반응임으로 흡수탑의 온도를 낮게 유지시키기 위해서는 다량의 열을 냉각수로 흡수키겨야 한다.

흡수탑은 삼산화황으로 구성된 가스의 흐름이 탑내의 밀폐충 전물을 통하여 위로 통과하게 하고, 황산은 탑내의 밀폐충전물을 통하여 아래로 통과하도록 한다. 충전물은 황산과 가스흐름사이의 접촉을 크게하여 삼산화황이 황산으로 흡수되는 것을 돋는다.

황산을 펌프탱크로 뽑아내고 여기에 물을 가하여 원하는 농도로 희석한다.

이러한 흡수와 희석은 발열반응임으로 이때 발생한 열을 펌프탱크와 흡수탑유입구 사이에 있는 열교환기에서 제거시킨다.

흡수탑은 산유입구의 온도를 약 80°C, 산유출구의 온도를 120°C로 유지하면서 재순환된 황산의 농도를 대개 98%가 되도록 운전된다.

유입구의 온도를 낮게하면 뜨거운 가스의 흐름에 의한 열충격으로 인하여 필요치 않은 산미스트가 생성된다. 또한 유입구의 온도가 높으면, 유출구의 온도를 증가시켜 배관이나 열교환기의 부식을 증가시킬 수 있다.

그러므로, 흡수탑의 조작온도는 장치의 부식속도나 불필요한 산미스트의 형성을 고려하여 고정하거나 제한 하는 것으로 알려졌다.

흡수탑은 부식을 억제하기 위하여 탄소강을 입힌 벽돌로 세워지고 있으며 흡수탑의 주변에는 전형인 주철 또는 연성철(ductile iron)로된 관을 사용하고 있다. 오래전부터 다수의 재질들을 산냉각기(acid cooler)에 사용하고 있으나,

이러한 산냉각기들로는 주철관이나 라디에타섹순, 합금 C276으로된 판형열교환기, 폴리테트라플루오로메틸렌(PTFE)탱크 코일과 스테인레스강 웰 및 튜브형 열교환기 등이 있다.

주철재 냉각기들은 부식성 때문에 약 110°C까지에서만 사용할 수 있으므로 온도에 제한을 받는다.

또한 주철관은 열전달이 좋지 않은 물론, 황산제조공장 내에서 매우 넓은 공간을 차지하고, 다수의 기계적인 결합에 의하여 유출이 있을 수 있으므로 유지 및 보수비가 비싸다.

합금 C276으로된 판형 열교환기는 주철재 냉각기에 비하여 비용면에서는 효과적일 수 있으나, 가격이 비싼 이합금은 산의 최대온도가 90°C인 범위에서만 사용할 수 있으므로 온도에 제한을 받는다.

따라서, 약 120°C로 흡수탑으로 부터 나오는 액체는 열교환기에 유입되기 전에 순환되어 냉각된 산과 혼합시켜야 한다.

그러나 이러한 방법은 써어말드라이빙포오스(thermal driving force)를 감소시키기 때문에 고가인 합금의 사용은 황산으로 부터 열을 회수하고 자하는 문제점을 용이하게 해결할 수 있는 대책을 제공하지 못함을 보여준다.

PTFE재질의 탱크코일은 부식을 최소로 하기 위하여 사용되어 오고 있다.

용이하게 삽입할 수 있는 작고 얇은 벽의 관들은 적당한 열전달을 얻을 수 있다.

PTFE재질은 200°C 이상의 온도에서 견딜 수 있으나, 낮은 기계적 강도 때문에 열회수 공정에서 발생할지도 모르는 증기의 압력으로 사용에 제한을 받는다.

따라서, 중간적인 열전달유체가 고온의 황산과 함께 열교환을 위해서 요구되며, 두번째 열교환기가 열전단 유체와 증기사이의 열전달을 위해서 필요함으로 이 방법을 열교환 방법으로 사용하면 비용이 많이든다.

스테인레스강, 대표적으로는 스테인레스강 316형 (Type 316 Stainless steel)으로된 열교환기가 산냉각기로 사용되어 오고 있으나, 이 열교환기는 부식을 최소로 하기 위하여 산의 온도와 산의 속도를 조심스럽게 조절하는 것이 요구된다.

최근 양극으로 보호된 스테인레스강으로된 산냉각기들은 부식을 최소로 할 수 있는 믿을만한 장치로 밝혀졌으나 115°C 이하의 산 온도에서 사용해야 하는 제한이 따른다. 또한, 양극 표면안정화를 제공하기 위한 설비가 고가이다. 상술한 바와같은 종래의 열교환기들은 냉각수로 열을 흡수시키거나 또는 보일러의 공급수를 가열하거나 함으로써 열을 회수하는 것이 고작이었다.

삼산화황을 황산에 흡수시킬 때 발생한 열을 회수하기 위한 많은 노력이 오래전 부터 진행되고 있다.

미국특허 제2,017,676호는 황산을 농축시키는 장치에 관하여 기술하고 있다.

여기에서는 삼산화황과 황산발연가스(fume)를 세라믹관을 가지는 열교환기에 통과시켜 점진적으로 균일하게 냉각시켜 가스를 약 350°C로 부터 약 140°C로 냉각시키는 것이다.

세라믹관은 황산과 접촉시 부식을 방지하기 위하여 사용되고 금속관들은 세라믹관의 기계적장력과 파열을 방지하기 위하여 개개의 세라믹관에 대하여 등심적으로 사용한다.

냉각될 매질 즉, 비등점이 높은 기름이나 비등하는 열수 등을 증기 보일러내에서 가능한한 고온으로 가열시켜야 한다.

이러한 방법으로 조작할 경우 황산 1톤에 대하여 약 1.5톤의 증기를 발생시킬 수 있으므로 황산제조비를 감소시킬 수 있다고 이 특허에서는 기술하고 있다. 영국특허 제1,175,055호는 황산의 제조방법에 관한 것으로 여기에서는 가스들을 선택적으로 촉매베드에 통과시켜 이산화황을 삼산화황으로 전환시키고 열교환기 또는 응축기에서 가스를 수증기 존재하에 냉각시켜 삼산화황의 일부를 황산으로 응축시키는 것이다.

열교환기는 열과 진한 황산에 의한 부식을 억제하는 물질 즉, 세라믹재질이나 자기재, 폴리테르라플루오로에틸렌이나 기타 부식 억제물질로 피복된 금속 및 실리콘철이나 닉켈합금과 같은 금속등으로 제조된다.

황산제조시 발생하는 열과 응축시 방출되는 열은 동력원으로 이용될 수 있는 고압증기를 생성시키는 데 사용될 수 있다. 이 영국특허는 또한 보다 진한상태의 황산을 회수하는 방법에 관해서도 설명한다. 즉 중간 응축시 증기의 양론적 감량을 이용하면 100% 이상의 농도를 가지는 황산을 얻는것이 가능하다는 것이다.

이산화황이 삼산화황으로 전환을 완료한 후 마지막 응축 단계에서 상당히 과잉의 증기 존재하에 응축된 삼산화황이 남아있다는 것은 결과적으로 모든 삼산화황이 가스의 흐름으로 부터 제거되었다는 것을 확인하는 것이다. 미국특허 제2,017,767호와 영국특허 제1,175,055호는 황산제조 공정으로 부터 열 에너지를 회수하는 방법에 관한 것이나, 여기에서는 구조상 특수한 물질의 사용이 요구되며 세라믹이나 자기재, 피복된금속, 실리콘철과 같은 연한 금속 및 고가의 닉켈합금을 금속한 부식과 장치의 손실을 방지하기 위하여 사용해야 한다고 기술하고 있다. 따라서 본 발명자들은 이러한 종래 기술의 단점을 개선하고자 다음과 같은 목적을 가지는 본 발명을 완성하였다.

첫째, 본 발명은 황산제조 공정에서 냉각수로 손실되는 열을 회수하는 방법을 제공하며,

둘째, 황산제조 공정에 있어서 삼산화황이 황산에 흡수될 때 발생하는 열을 회수하는 방법을 제공하며,

셋째, 황산의 부식효과를 현저히 감소시키면서 고온, 농축된 황산에 삼산화황을 흡수시키는 방법을 제공하며,

넷째, 종래 사용해오고 있는 것보다 높은 온도수준에서 삼산화황을 황산으로 흡수시킬 때 발생하는 열의 회수방법을 제공하며,

다섯째, 본 발명은 열회수탑, 열교환기와 황산제조공장에서 사용하는 펌프와 배관들과 같은 관련된 설비로 구성되는 열회수 시스템을 제공하는 것으로 이러한 시스템은 고온에서의 운전을 위해 전술한 바와같이 기계적으로나 열전달면 및 경제성에 제한성이 있는 자기재, 세라믹과 피복시킨 물질들보다도 저렴한 가격의 합금물질로 세워질 수 있다.

또한, 본 발명은 황산제조 공장의 컨버터를 통과하는 삼산화황을 열회수탑에서 고온의 진한황산으로 흡수시키고, 열을 열교환기내에서 회수하는 신규의 제조공정을 제공하는 것이다.

열회수탑은 상부와 하부에 각각의 유입구와 유출구를 갖도록 구성한다.

컨버터를 거쳐나온 삼산화황의 가스 스트리임을 냉각시킨후, 열회수탑의 하부 유입구로 유입시켜 탑을 통하여 위로 흐르게하고, 고온의 황산스트리임은 열회수탑의 상부 유입구로 유입시켜 탑의 아래 방향으로 흐르게 한다. 열회수탑과 열교환기의 모든 점에서 황산의 농도는 98% 이상 101% 이하이고 온도는 120°C 이상이다.

산의 농도는 황산의 중량%로 정해진다.

가스스트리임과 황산을 역방향으로 흐르게 하는 것은 삼산화황을 황산으로 하는데 유효한 드라이빙 포오스를 극대화 한다. 가스와 산의 병류도 사용할 수 있으나 효과적인 것은 아니다.

삼산화황을 황산으로 흡수시키는 공정은 공자의 것으로 더이상 언급하지 않기로 한다.

본 발명에서의 이러한 공정은 삼산화황을 황산으로 흡수시키는 것과 관련시킬 수 있으며, 이 공정에 의하여 발생된 열은 흡수열과 관련지울 수 있다.

흡수열은 재순환된 황산을 회석시키기 위하여 물을 첨가 할때 발생된 열을 포함하며, 이러한 공정단계는 열회수탑 내에서 또는 외부에서 일어날 수 있다.

삼산화황을 흡수한 후, 황산스트리임을 열교환기로 통과시키면 흡수열은 다른 유체와의 열교환에 의하여 회수된다. 열교환기는 황산스트리임으로부터 다른 유체로의 열전달을 촉진시키기 위하여 금속재로 제조하는 것이 바람직하다. 열회수탑을 98%와 101% 사이의 매우 좁은 산농도 범위로, 바람직하게는 99%와 100% 사이로 운전함으로 해서 삼산화황의 효과적인 흡수가 가능하였으며, 이전에는 불가능하리라고 생각되었던 온도에서 운전하여도 특정합금의 부식속도를 상당히 감소시킬 수 있음을 발견하였다.

특정합금은 전술한 바와 같은 농도범위에서 훌륭한 부식 저항성을 나타냄을 알았다. 일반적으로 스테인레스 강합금들은 고급Nickel 합금보다 부식 저항성이 우수하였다. 오오스테나이트, 페라이트 또는 듀플렉스 구조(Duplex Structure)를 갖는 스테인레스강 합금이 훌륭한 부식 저항성이 있음을 알았다.

30종의 합금을 전형적인 열회수 시스템의 일정한 조건하에서 실험하였다.

이들 합금의 부식저항성을 주로 합금을 이루는 성분의 %에 따라 특정지위침을 알았다.

본 발명의 열회수시스템에 가장 적합한 합금은 부식지수(CI)가 39보다 큰 성분들로 구성된다.

즉 CI > 39로 CI는 다음의 식으로 정의한다.

$$CI=0.35(Fe+Mn)+0.70(Cr)+0.30(Ni)-0.12(Mo)$$

여기에서,

Fe은 합금중 철의 wt%

Mn은 합금중 망간의 wt%

Cr은 합금중 크롬의 wt%

Ni은 합금중 니켈의 wt%이며

Mo은 합금중 몰리브덴의 wt%이다.

또한, 본 발명은 98% 이상 101% 이하의 농도와 120°C 이상의 온도를 가지는 액체황산에 삼산화황을 흡수시키고, 발생하는 흡수열을 다른 유체와의 열교환을 통하여 황산으로 부터 흡수열을 제거하는 공정으로 이루어진 황산제조 공정으로 부터 열을 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

종래의 황산제조 공장에서는 삼산화황을 황산으로 흡수시켜 발생되는 흡수열을 냉각탑에서 제거하였으나, 본 발명의 공정과 장치를 사용함으로써 이미 많은 양으로 손실된 열에너지를 높은 비율로 회수하여 유익하게 사용할 수 있었다.

예를들면, 회수된 열을 가열공정을 위하여 저압의 증기를 제조하는데 사용할 수도 있으며 또는 전기 발전을 위한 터보제너레이터의 동력원으로 사용할 수도 있다. 매일 2700톤의 황을 연소시켜 황산을 제조하는 공장에서는 열회수탑으로 부터 회수된 열로부터 6메가와트의 부수적인 전력원을 얻을 수 있다.

본 발명을 도면에 의해서 상세히 설명하면 다음과 같다.

제1도는 본 발명의 장치를 포함하는 황산제조공정을 구체적으로 설명하는 것이다.

황산의 제조공정은 잘 알려진 것으로 황산제조 공장의 부분에 대해서는 생략하기로 한다.

제1도는 황산플랜트로 이산화황을 포함하는 가스스트리임을 공급하기 위하여 황을 연소시키는 황산플랜트를 보여 준다.

송풍기 12로 공급되는 공기는 건조탑 14를 거쳐 황연소기 10에 유입되어 황을 연소시켜 이산화황을 포함하는 가스 스트리임을 제공한다.

다음에 이산화황을 포함하는 가스스트리임은 황연소기 10으로부터 빠져나와 첫번째 열교환기 22를 거쳐 컨버터 30으로 유입된다.

공급가스는 첫번째 열교환기 22에서 컨버터에 유입되기 적합한 온도에 가깝도록 냉각된다.

첫번째 열교환기 22는 전력원을 공급하기 위한 터보제너레이터 23을 움직이기 위하여 증기를 발생시키는데 사용되며 다른 용도로도 사용할 수 있다.

이산화황을 삼산화상으로 촉매전환시키는 컨버터 30은 대표적으로 첫번째 산화단계 32와 두번째 산화단계 34로 나누어진 다수의 촉매베드로 구성된다.

두촉매베드 사이에서는 이산화황이 산화되는 동안에 발생한 열을 제거하기 위한 열의 교환이 일어난다.

이러한 열교환기들은 제1도에는 표시되지 않았다. 종래의 황산플랜트에서는 첫번째 산화단계 32와 두번째 산화단계 34사이의 가스스트리임을 중간흡수탑으로 통과시켜 가스스트리임으로 부터 삼산화황을 제거하고 가스스트리임을 두번째 산화단계 34로 이송 시켰다. 이산화황을 공급하는 가스스트리임이 첫번째 산화단계 32를 통과하면 이산화황의 90% 이상이 삼산화황으로 전환 된다.

산화반응은 가역반응으로 평형상태를 이룬다

따라서 얼마간의 삼산화황은 남아있는 이산화황이 쉽게 산화될 수 있도록 가스스트리임으로 부터 제거되어야 한다.

이코노 마이저 54는 첫번째 산화단계 32로 부터 나오는 가스스트리임을 가스스트리임의 노점(dew point)이상의 온도로 냉각시키는데 사용된다.

다음에 가스스트리임내의 삼산화황은 황산스트리임으로 흡수되고, 이 공정에 의해서 열이 발생된다.

연관된 파이프나 열교환기의 부식을 최소로 하기 위하여 흡수는 전형적으로 산의 온도가 낮은 수준으로 유지되는 흡수탑에서 일어난다.

그러나, 흡수탑에서 온도를 낮게 유지하는 것은 열에너지를 경제적으로 실행 가능한 방법 적, 유용한 형태로 회수하기가 어렵다.

본 발명에 의하면, 이코노마이저 54를 거친 가스스트리임은 열회수탑 60의 하부유입구로 유입된다.

냉각된 삼산화황의 가스스트리임은 열교환기의 하부로 유입되어 페킹베드 61을 거쳐 위로 이송된다.

이것이 충진탑에 관한 것이라고 하더라도, 트레이탑과 같은 가스와 액체를 접촉시키는 장치도 사용할 수 있다. 고온, 액상의 황산을 열회수탑 60의 상부로 부터 페킹베드 60으로 분무시키면 황산과 삼산화황이 서로 접촉함으로써 삼산화황이 황산에 흡수된다.

열회수탑 60내의 황산은 98% 이상 101%의 농도와 120°C 이상의 온도이다.

상술한 바와같이, 이공정에서 황산으로 흡수됨으로 인한 열이 방출된다.

고온의 황산이 120°C 이상의 온도로 열회수탑 60으로 유입되어 삼산화황을 흡수한 다음, 발열반응에 의하여 가열된 황산은 열회수탑으로 부터 빠져나온다.

고온의 진한 황산스트리임을 열회수탑을 통하여 재순환 시키기전에 열교환기 62로 통과시켜 삼산화황의 흡수열을 제거한다.

삼산화황의 흡수는 황산의 농도를 증가시키므로 황산을 어느 시점에서 희석시켜야 한다.

필요로하는 물은 열회수탑 60내에서 또는 열회수탑 60과 열교환기 62사이의 파이프로 가할 수도 있으나, 희석수는 황산이 열회수탑 60으로 유입되기전 충분한 혼합이 일어날 수 있는 곳에서 열교환기 60에서의 황산냉각에 따라 첨가하는 것이 바람직하다.

희석수는 증기상태로도 가할 수 있다.

이것은 회수된 열의양을 증가시켜 증기를 고압으로 사용할 수 있는 수단을 제공한다.

또한, 희석수는 묽은 황산으로도 가할 수 있다.

제1도에서 열교환기 62는 열회수탑 60의 외부에 있음을 나타낸다. 이것이 바람직한 배치라 하더라도 열교환기 62를 열회수탑 60내에 배치할 수도 있다.

열교환기 62에서 공정에 의하여 방출된 흡수열은 저압의 증기를 발생시킴으로써 제거된다.

여기에서의 증기는 절대압력 약 150 내지 1500kPa 사이이며 일반적으로는 약 300 내지 500kPa의 압력을 갖는다. 열회수 시스템에 의하여 발생한 증기의 양은 액상의 물을 산의 희석을 위하여 사용할 때 얻어진 산의 톤당 약 0.5톤이 얻어진다.

이 저압의 증기는 황산의 제조와 연관된 물질의 제조나 전기를 발생시키는데 사용할 수 있다.

공정에서의 사용을 위하여 저압의 증기를 터보제너레이터로 부터 제거하는 것은 일반적이다.

이러한 저압의 증기를 제거하는 것은 터보제너레이터의 전기출력을 감소시킨다.

열교환기 62에서 발생된 저압의 증기는 터보제너레이터로 부터 정상적으로 제거된 저압의 증기량을 감소시키거나 모든 증기를 제거하는데 사용할 수도 있다.

만약, 증기의 첨가가 필요하다면, 저압의 증기를 터보제너레이터 23내로 주입시킬 수도 있다.

터보제너레이터로 부터 저압증기의 제거를 중지하면 터보제너레이터의 전기적인 출력은 증가하고 또한 저압의 증기를 추가주입시켜도 제너레이터의 전기적 출력은 증가하게 된다.

하루 2700톤의 황을 연소시키는 황산제조공장에서는, 열교환기 62에서 발생된 저압의 증기를 사용한 결과 약 6메가와트의 부수적인 전력원을 얻을 수 있었다.

한편, 전력원은 보일러와 같이 랭킨사이클을 열교환기 62에 사용함으로써 얻을 수도 있다.

열회수탑의 사용을 통하여 얻을 수 있는 고온은 이와같은 용도를 경제적으로 가능케 할수있게 하였다.

이러한 방법으로 삼산화황이 황산에 흡수될 때 발생하는 열은 황산제조공정으로 부터 유용한 형태 즉, 전기의 발전이나 공정에 사용함으로써 이익을 줄 수 있게끔 사용될 수 있는 형태로 용도를 바꿀 수 있다.

이것이 냉각수에 의하여 제거되는 이열의 전형적인 손실과 냉각탑에서 대기로 방출되는 열의 손신과는 대조적인 것이다.

열회수탑을 통과한 가스스트리임은 열회수탑의 상부로 부터 빠져나와 가스스트리임내에 남아 있는 삼산화황의 흡수가 일어나는 중간흡수탑 64로 유입된다.

중간흡수탑 64에서 모든 삼산화황을 황산스트리임으로 흡수하는 종래의 황산제조 플랜트에서는 흡수된 열을 제거하는 것이 필요함으로, 황산이 중간흡수탑 64를 통하여 재순환하도록 산냉각기 66을 두어야 한다.

그러나, 본 발명은 이용한 황산제조공정에서는 대부분의 삼산화황을 열회수탑 60에서 황산에 흡수시킴으로서 남아있는 삼산화황의 아주 소량만을 중간흡수탑 64에서 흡수시킨다.

중간흡수탑 64내에서는 약간의 온도상승만이 나타난다. 이 경우에 발생하는 열은 공정과정에서 제거될 수 있으므로 산냉각기 66은 필요없게 됨으로 제거할 수도 있다.

제 1도에서 점선으로 나타낸 산냉각기 66은 공정으로 부터 제거된것임을 가르친다.

제 1도에서 나타낸 황산공정중 이외의 것은 공자의 것들이다. 삼산화황이 제거된 가스스트리임인 컨버터 30의 두번째 산화단계인 34로 되돌아와서 남아있는 이산화황이 산화를 완전하게 한다. 산화단계에서의 이러한 마지막 공정은 아산화황을 삼산화황으로 완전히 전환시킨다.

컨버터 30으로 부터 나온 가스스트리임을 이코너마이저 68에 통과시켜 냉각하고 최종흡수탑 70으로 보내면 여기에서 가스스트리임중의 삼산화황이 황산에 흡수된다. 황산으로 흡수되는 삼산화황의 양은 열회수탑이나 중간 흡수탑에서 흡수되는 양보다 매우적기 때문에 최종흡수탑 70에서 삼산화황이 황산으로 탑수됨으로 인하여 발생하는 열은 극히 적은 양이다.

삼산화황을 흡수시킨 다음, 가스스트리임을 대기중에 방출시킨다.

상술한 바는 인터페스플랜트(interpass plant)에 관한 것으로, 인터페스플랜트가 없는 경우에 열회수탑을 흡수탑의 상향흐름이 되도록 설치함을 피할 수 있다. 몇몇의 운전조건(operating condition)에 따라 열회수탑을 인터페스플랜트가 있는 경우에는 중간흡수탑으로, 인터페스플랜트가 없는 경우에는 흡수탑으로 대치함도 시도해 볼만하나, 열회수탑의 운전조건을 변경시키는 것은 플랜트방사(plant emissions), 하향흐름설비의 부식을 일으켜 흡수효율을 감소시키기 때문에 실제로 사용할 수 있는 바람직한 방법은 아니다.

제 2도는 일정한 온도에서 합금의 부식율과 SO_3 의 흡수율은 황산의 농도가 증가함에 따라 급히 감소하는 것을 나타내는 것이다.

본 발명에서는 고온에서 특정의 합금에 대한 황산으로 인한 부식성이 상당히 감소하는 반면에 황산으로의 삼산화황의 흡수는 열회수탑을 거쳐나온 가스스트리임으로부터 삼산화황을 제거하기 위한 충분한 수준에서 유지시킬 수 있다는 것이 좁은 운전범위에 의하여 알 수 있다.

제 3도는 본 발명의 열회수탑 60과 이하 연관된 파이프, 열교환기 62와 펌프 63을 도시한다.

컨버터 30의 첫번째 산화단계 32를 빠져나오는 삼산화황 가스스트리임은 하부 유입구 82를 통하여 열회수탑 60으로 들어간다.

가스스트리임은 펙킹베드 61을 통과하여 상향으로 이송하면서 황산스트리임과 접촉하여 삼산화황은 황산에 흡수된다. 삼산화황이 포함되지 않은 가스스트리임은 미스트제거기 89와 상부유출구 88을 통하여 열회수탑 60으로부터 빠져 나간다.

황산은 상부유입구 84를 통하여 열회수탑 60으로 들어가서 펙킹베드 61의 상부에 있는 다수의 산분산기를 통하여 분무된다.

황산이 펙킹베드 61을 통하여 아래로 흐름으로써 삼산화황의 가스스트리임과 황산이 접촉되어 삼산화황이 황산에 흡수된다. 삼산화황이 황산에 흡수되는 반응은 발열공정이다.

120°C 이상으로 열회수탑 60으로 들어간 황산은 삼산화황을 흡수함으로 인한 발열공정에 의하여 가열되어 240°C 이상의 온도로 열회수탑으로부터 빠져나온다.

하부유출구 86을 통하여 열회수탑을 빠져나온 황산은 펌프 63을 거쳐 열교환기 62에서 열회수탑 60으로 재순환 되기전에 삼산화화의 흡수로 인하여 발생한 열을 제거한다. 열교환기 62를 통과한 다음, 황산의 일부는 산파이프 95를 통하여 제거시킨다.

황산의 온도증가 이외에, SO_3 의 흡수는 황산의 농도를 증가시키기 때문에 황산을 희석시켜야 한다.

황산은 묽은 황산이나 액상 또는 증기상태의 물을 첨가함으로서 희석시킬 수 있으며, 물 또는 희석수라는 용어는 희석제로 사용될 수 있는 것에 관한 것이다.

산을 희석하기 위한 필요한 물은 파이프 90을 통하여 첨가 된다.

희석수는 열교환기 62와 열회수탑 60으로 황산을 유입시키는 상부유입구 84 사이에 있는 파이프 91을 통하여 첨가하는 것이 바람직하다.

그러나 이점에서의 희석수의 첨가는 본발명에서는 필요치 않다.

희석수는 황산을 통과시키기전에 열교환기 62를 거쳐 첨가시킬 수도 있으며 또는 열회수탑 60내에서 황산에 첨가시킬 수도 있다.

파이프 90에 의하여 행하여지는 희석수의 첨가는 합금의 펌프나 열교환기를 고농도의 황산에서 운전 할 수 있게 함으로 조작범위내의 어떠한 온도에서도 부식율을 가장 낮게 한다.

본 발명을 위해서 열회수탑의 운전조건을 황산온도 120°C 이상, 농도 98% 이상 101% 이하로 한정하는 것이 바람직하였다.

이러한 조건하에서의 열회수탑의 운전은 오랜기간동안 설비를 동작시키는데 필요한 특정합금에 대하여 황산에 의한 부식성을 감소시키고, 황산으로 삼산화황이 흡수되는 정도를 높인다.

삼산화황흡수율의 감소는 유용한 형태로 회수되는 열에너지의 양을 감소 시킨다.

산의 상한농도를 101%로 제한을 하는것은 대기압근처에서 열흡수탑을 운전시켜 높은 흡수율을 얻고자하는데 근거를 둔 것이다.

산의 농도 상한성은 열회수탑이 1000kPa 이상의 압력에서 운전된다면 약 105%까지 확대할 수 있다.

열회수탑 60, 열교환기 62, 펌프 63과 이들과 연관된 기타 장치들을 세우기 위해서 특별히 적합한 어떤재질을 정하여야 한다.

특히, 특정의 합금들은 열회수탑, 열교환기와 펌프가 운전될 수 있는 조건하에서 부식에 대한 저항성이 좋다는 것을 알았다. 이러한 합금들의 부식저항성은 합금을 이루는 주성분의 %에 따라 특징 지워진다.

본 발명의 열회수시스템에 가장 적합한 합금은 부식지수(CI)가 39보다 큰 성분들로 구성된다.

즉 CI > 39로 CI는 다음의 식으로 정의된다.

$$\text{CI} = 0.35(\text{Fe} + \text{Mn}) + 0.70(\text{Cr}) + 0.30(\text{Ni}) - 0.12(\text{Mo})$$

여기에서,

Fe은 합금중의 철의 wt%

Mn은 합금중의 망간의 wt%

Cr은 합금중의 크롬의 wt%

Ni은 합금중의 닉켈의 wt% 이며

Mo은 합금중의 몰리브덴의 wt% 이다.

이러한 합금들로 설치하는 것이 적합한 경우도 있으나 때로는 열회수탑을 종래의 재질로 설치하는 것이 가격별에서 보다 효과적일 수도 있다.

이 경우 열회수탑은 황산에 의한 부식으로부터 탄소강으로된 쉘을 보호하기 위하여 세라믹재질을 탄소강에 피복한것을 사용할 수 있다. 이러한 설치는 중간탑에서 종래 이용하는 것과 매우 유사한 것이다.

열회수탑의 기능은 삼산화황을 황산으로 흡수시키기 위하여 황산과 삼산화황의 가스스트리임을 접촉시키는 것이다. 이때 삼산화황이 황산에 흡수됨으로 인하여 발생하는 열에 의하여 산은 가열된다.

열회수탑으로 들어가는 황산은 120°C 이상이 온도를 갖는 것이 바람직하다. 이 온도는 삼산화황이 흡수됨으로 인한 발열에 의하여 240°C 정도로 상승한다. 이러한 온도가 바람직한 것이지만 압력이 증가하거나 삼산화황의 흡수가 감소하는 경우에는 그 이상의 온도도 가능하다. 적합한 온도 범위에서 저압의 증기, 예를들면 약 150 내지 1500kPa의 압력을 가지는 증기가 얻어질 수 있다. 증기의 압력이 증가하면 열회수탑으로 들어가는 황산의 온도도 따라서 증가시킬 필요가 있다.

또한, 본 발명은 제 3도에서 알수 있는 바와같이 장치배치에 제한을 주지않았음을 기술한다.

열교환기 62는 도시한 바와같이 열회수탑의 외부에 설치하나 열회수탑 60내에 설치할 수도 있다.

희석수는 파이프 90을 통해서 열교환기와 열회수탑 60의 상부유입구 84 사이에 있는 파이프 91로 가한다. 열교환기 62와 펌프 63의 적합한 배치에 의하여 항상 고농도의 황산이 접하기 때문에, 열교환기와 펌프의 부식을 최대로 낮추어서 장기간사용을 가능케 한다. 또한 본 발명의 부분적인것이기는 하나, 희석수는 열회수탑 60의 하부유출구 86과 열교환기 62사이에 있는 파이프 92내로 가할 수도 있으며, 열회수탑 60이나 탑으로 들어가는 가스스트리임에 직접 가할수도 있다. 후자와 같은 희석수의 첨가는 펌프 63과 열교환기 62를 통하여 첨가하는것 보다 황산의 농도를 감소시켜 감소된 농도의 황산은 열교환기 62와 펌프 63의 부식율을 증가시키는 결과를 초래한다.

제 4도는 황산의 농도와 온도에 대한 열회수탑 60의 운전사이클을 보여주는 그래프이다.

그래프는 스테인레스강 304L을 사용한 경우의 등부식선(isocorrosion line)을 표시함은 물론, 유일 가스와 유출산 사이의 삼산화황의 평형을 나타내는 선을 나타낸다.

이 평형선은 대기압하에서 황산에 흡수되는 삼산화황을 제한하는 조건을 명시한다.

열회수탑의 운전사이클은 삼각형 ABC이다.

공정에서 점 A, B와 점 C의 위치는 제 1도와 제 3도에서 찾을 수 있다.

운전 사이클중 점A는 열회수탑 60의 하부유출구 86에서의 온도와 황산의 농도 조건 등을 표시하며, 점B는 열교환기 62를 통과한후의 황산의 조건을 표시하며 점C는 희석수가 첨가된 후 상부 유입구 84를 통하여 열회수탑으로 들어오는 산의 조건을 나타낸다.

제 3도와 제 4도를 보면서 점C에서 출발하는 황산의 흐름을 고려하면서 완전한 운전사이클을 논하는 것은 흥미로운 것이다. 황산은 약 165°C의 온도와 약 99%의 농도로 열회수탑 60으로 들어간다.

열회수탑내에서 아래로 흐르는 황산에 위로 흐르는 삼산화황이 흡수되어 발열반응이 일어난다.

이에 따라 황산의 온도는 상승하고 농도는 증가한다. 점A로 표시되는 열회수탑의 유출구에서 황산은 약 200°C의 온도와 약 100%의 농도를 갖는다.

열회수탑을 통과한 다음에 황산은 열교환기 62로 들어가 냉각된다.

점B는 열교환기 62의 유출구에서의 조건이다. 이점에서 산은 약 200°C에서 약 157°C로 냉각되나 농도는 일정하게 유지하게 된다.

황산이 열회수탑으로 제차 들어가기 전에 희석수를 가한다. 진한 황산에 물을 가하는 것은 농도를 저하시키고 온도를 상승시키는 요인이 된다.

그러므로, 운전 사이클의 삼각형은 황산의 농도가 약 100%에서 99%로 감소되고 이 기간동안에 황산의 온도는 약 157°C에서 165°C로 상승하는 것을 보여 준다. 이점에서 황산은 다시 열회수탑으로 들어감으로 운전사이클은 반복된다.

제 4도는 열교환기 62를 포함하는 열회수탑의 조작사이클과 서로 상이한 온도와 황산의 농도에서의 스테인레스강 304L의 부식율, 삼산화황이 황산에 흡수되는 평형선등과의 관계를 용이하게 보여 준다.

이 운전사이클은 삼각형 DEF로 표현되는 종래 중간흡수탑의 조작사이클과 비교된다. 공정중에서 점DEF의 위치는 제 1도에서 찾아볼 수 있다.

점D는 중간탑을 나오는 산의 온도와 농도등의 조건을 표시하며, 점E는 펌프탱크내의 산이 물로 희석

되고 건조탑으로 부터 나오는 차거운 산과 혼합됨으로써 냉각된 조건을 표시하며, 점F는 산냉각기를 나와서 중간흡수탑으로 재순환하는 산의 온도와 농도를 표시한다.

제4도는 본 발명의 열회수탑이 10개나 또는 그 이상의 요인에 의해서 스테인레스강 304L의 부식율을 감소시키면서 종래에 이미 사용한 온도 보다도 더 높은 온도에서 삼산화황을 흡수시킬 수 있음을 보여준다.

부식율의 현저한 감소는 부식계수가 39보다 큰 기타합금에서도 발견되었으며 감소범위도 특정의 합금에 따라 다르다는 것을 알았다.

[실시예 1]

표1은 4가지 합금에 대한 부식율의 실험결과를 나타낸다. 합금 26-1은 페라이트스테인레스강, 합금 255는 듀플렉스 스테인레스강(duplex stainless steel), 합금 304L은 오스테나이트 스테인레스강이고 합금 C276은 고닉켈합금이다. 스테인레스강 합금은 황산의 농도가 100wt%로 부터 약 98wt%로 감소될 때 부식율은 35배 이상 증가함을 실험에 의해 알았다. 합금 C276은 비슷한 경향을 보여주나 부식율의 변화는 별로 극적인 것이 아니다.

합금 C276의 실험결과와 여타 스테인레스강의 실험결과를 비교한다면, 본 발명에 의한 스테인레스강의 합금이 상당한 장점을 갖고 있다는 것을 쉽게 알 수 있다.

상승된 온도에서 열회수탑과 열교환기에 사용한 합금들은 보다 수동적인 상태가 되어 부식율을 억제한다.

이러한 효과는 표1의 합금 C276의 실험결과와 제4도의 스테인레스강 304L등 부식선에서 알 수 있다.

[표 1]

부식 실험 결과

부식율(mm/yr)						
합금명	UNS명칭	부식계수(CI)	H ₂ SO ₄ wt%	143°C	227°C	
합금 26-1	S44625	44	98.0	0.04	0.37	
			98.5	0.03	0.20	
			99.0	0.00	0.03	
			100.0	0.00	0.01	
합금 255	S32550	42	98.0	0.22	0.70	
			98.5	0.02	0.18	
			99.0	0.01	0.05	
			100.0	0.00	0.02	
합금 304L	S30403	40	98.0	0.57	0.89	
			98.5	0.33	0.43	
			99.0	0.16	0.21	
			100.0	0.04	0.03	
합금 C276	N10276	32	98.0	1.56	0.47	
			98.5	0.83	0.24	
			99.0	0.52	0.13	
			100.0	0.33	0.20	

[실시예 2]

넌-인터페스 황연소 황산플랜드(non-interpass sulfur burning sulfuric acid plant)에 파일럿 열회수탑을 최종흡수탑 앞에 설치하였다.

삼산화황이 7.5Vol%이고 온도가 260°C인 공정가스를 열회수탑에 5.0Nm³/min으로 공급하는 농도가 99.0wt%이고 온도가 162°C인 황산을 35kg/min의 속도로 열회수탑의 상부에 공급하였다.

탑에서 나오는 산의 농도는 99.9wt%이고 온도는 201°C였다. 공급가스로부터 삼산화황의 흡수율은 약 96%이다. 산은 탑으로부터 펌프탱크로 중력에 의하여 흘러 여기에서 보일러로 이송되어 450kPa의 압력하에서 0.8kg/min의 증기를 발생한다.

155°C의 온도로 보일러에서 나오는 산에 액상의 물을 첨가하여 99.0wt%의 농도로 희석시키면 발열반응에 의하여 산의 온도는 162°C로 증가한다.

다음에 탑의 상부로 재순환시켜 공정을 완료한다. 보일러 전후에 장치된 일련의 부식율 모니터들은 스테인레스강 304L의 부식율이 0.05mm/year 이하임을 보여주었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

삼산화황가스를 황산에 흡수시키는 황산의 제조 공정에 있어서, 황산의 농도를 120°C에서 98%-101%로 조정하여 열회수탑에서 흡수시키고, 흡수과정에서 발생하는 흡수열을 열교환기를 통하여 유용한 형태로 다른 유체와 열교환시키며, 다른 유체를 120°C 이상으로 가열함을 특징으로하는 황산제조공정에서의 열회수방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 황산의 농도를 99% 내지 100%로 하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 열교환된 황산은 열교환기에서 열회수탑으로 재순환시키는 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서, 황산은 재순환되는 동안 98% 이상 99% 이하의 농도로 희석시키는 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 재순환되는 황산은 물은 황산이나 물을 첨가하여 희석시키는 방법.

청구항 6

제 4항에 있어서, 재순환되는 황산은 증기상태인 물을 첨가하여 희석시키는 방법.

청구항 7

삼산화황 함유가스스트림을 도입하여 탑내를 통과 시키기위한 하부유입구(82), 98% 이상의 농도를 갖는 황산의 흐름을 도입하여 탑내를 통과시키기 위한 상부 유입구 (84), 가스스트림을 배출시키기 위한 상부 배출구(88), 적어도 99% 이상의 농도를 갖는 황산을 배출시키기 위한 하부 배출구(86)와, 그리고 흡수열을 황산에서 다른 유체로 열을 교환시키기에 필요한 열교환기(62)를 갖는, 열회수탑(60)으로 구성된 황산제조공정에서의 에너지 회수장치.

청구항 8

제 7항에 있어서, 열회수탑은 세라믹제로 피복된 탄소강으로 제조된 장치.

청구항 9

제 7항에 있어서, 열회수탑은 고온의 진한 황산과 접촉하여도 부식이 적은 합금으로 제조된 장치.

청구항 10

제 9항에 있어서, 열회수탑은 주요합금성분이 다음의 관계를 갖는 합금으로 제조된 장치.

$$0.35(\text{철}+\text{망간})+0.70(\text{크롬})+0.30(\text{닉켈})-0.12(\text{몰리브덴}) > 39$$

상기에서

철은 합금중에서 철의 중량%

망간은 합금중에서 망간의 중량%

크롬은 합금중에서 크롬의 중량%

닉켈은 합금중에서 닉켈의 중량%

몰리브덴은 합금중에서 몰리브덴의 중량%

를 나타낸다.

청구항 11

제 7항에 있어서, 열교환기를 열회수탑의 외부에 설치한 장치.

청구항 12

제 7항에 있어서, 열교환기를 열회수탑의 내부에 설치한 장치.

청구항 13

열회수탑내의 압력을 1,000kPa까지의 압력하에서, 삼산화황 가스를 98% 내지 105%의 농도를 갖는 120°C의 온도의 황산에 접촉시키고, 삼산황산이 황산중에 흡수되어 발생되는 흡수열을 열교환기내에서 전기황산으로부터 다른 유체와의 열 교환에 의하여 유용한 형태로 열 교환 시키고, 다른 유체를 120°C 이상으로 가열함을 특징으로하는 황산제조공정에서의 열회수방법.

청구항 14

제 7항에 있어서, 열교환기는 크롬을 함유한 철의 합금, 크롬을 함유한 철-닉켈합금, 크롬을 함유한

닉켈합금으로 구성된 군으로 부터 선택된 합금으로 제조됨을 특징으로 하는 장치.

청구항 15

(신설) 제 7항에 있어서, 합금은 오스테나이티크(Austenitic), 헤라이티크 (Ferritic) 또는 이중 구조를 갖음을 특징으로 하는 장치.

청구항 16

(신설) 제 7항에 있어서, 합금의 조성은 다음의 관계를 갖음을 특징으로 하는 장치.

$$0.35(\text{철}+\text{망간})+0.70(\text{크롬})+0.30(\text{닉켈})-0.12(\text{몰리브덴}) > 39$$

상기에서

철은 합금중에서 철의 중량%

닉켈은 합금중에서 닉켈의 중량%

망간은 합금중에서 망간의 중량%

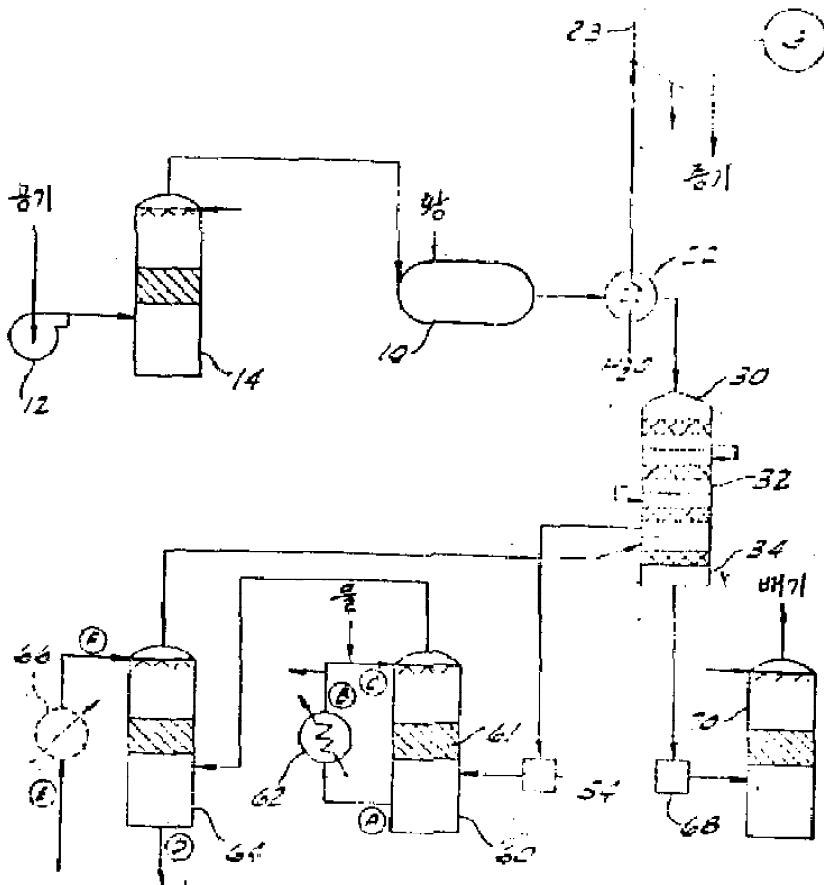
몰리브덴은 합금중에서 몰리브덴의 중량%

크롬은 합금중에서 크롬의 중량%

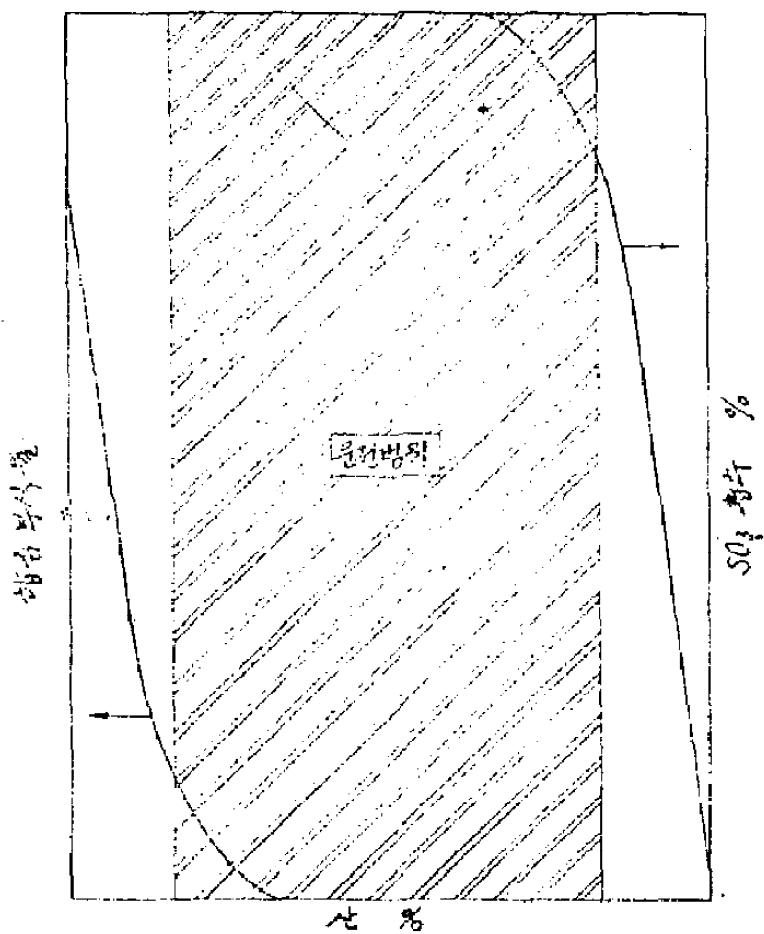
를 나타낸다.

도면

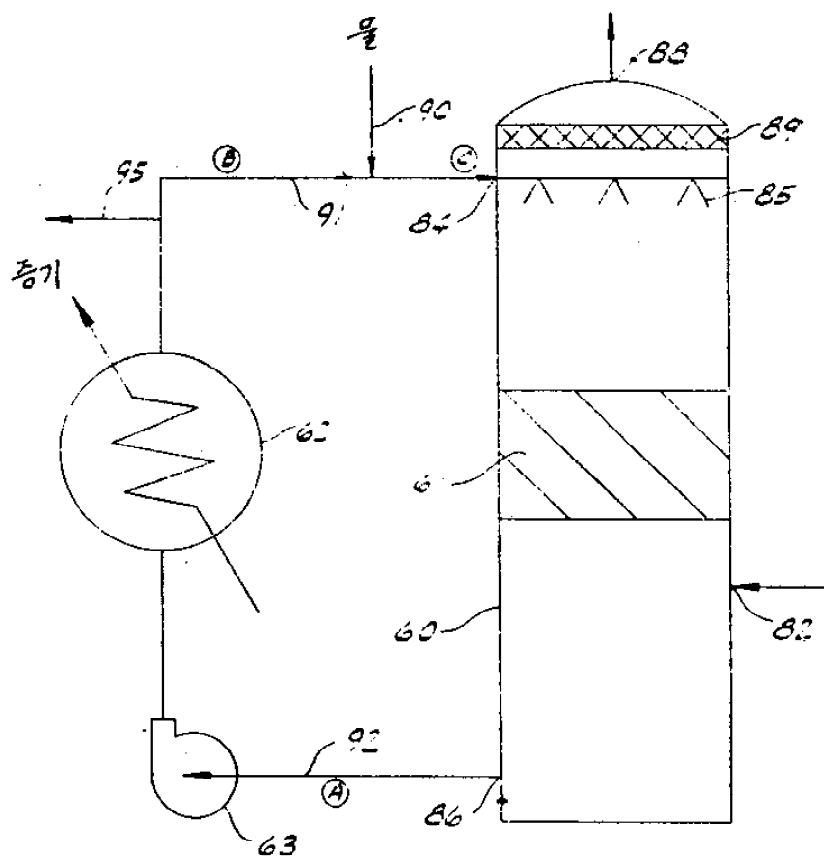
도면1



도면2



도면3



도면4

