

공정최적화에 의한 황산공장의 이산화황가스 배출 최소화

조 병 학 · 송 광 호 · 김 인 원**

한국가스공사 연구개발원 화학공정연구팀
LG화학 기술연구원*, 건국대학교 화학공학과**
(1999년 9월 16일 접수, 1999년 9월 17일 채택)

Minimization of Sulfur Dioxide Gas Emission by Process Optimization of Sulfuric Acid Plants

Byoung-Hak Cho · Kwang Ho Song* and In-Won Kim**

Chemical Process Research Team, R&D Center, Korea Gas Corporation

*LG Chemical Ltd., Research Park**

*Dept. of Chemical Engineering, Konkuk University***

(Received 16 September 1999 ; Accepted 17 September 1999)

요 약

이산화황 배출에 대한 대기 오염 방지법의 엄격한 규제에 인하여 황산제조 업체에서는 가능한 높은 전화율을 얻는 방법에 관심을 갖고 있다. 본 연구에서는 현재 가동하고 있는 황산공장의 이중 접촉식 전환탑 공정에서 전화율을 증가시키고 배출되는 이산화황 가스의 농도를 최소화하기 위하여 매개변수 분석과 공정최적화 방법을 사용하였다. 이중 접촉식 전환탑 공정에 대하여 공급되는 이산화황의 조성, 각 촉매층 도입부의 압력과 온도, 촉매층의 높이의 변화에 대한 전화율 변화를 살펴보기 위해 공정 모델링과 컴퓨터 모사 프로그램을 개발하였다. 이를 통해 삼산화황으로의 최대 전화율과 배출되는 잔여 이산화황 가스 농도의 최소를 위해 촉매층의 도입부의 온도와 촉매층 높이를 최적화하였다. 이 최적치는 높은 전화율을 유지하도록 하는 전환탑 설계와 조업 조건의 지침이 될 것이다.

Abstract - Because of the tight pollution control of SO₂ emission, sulfuric acid manufacturers have been interested in the operation with the highest possible conversion efficiency. In this work, the design criteria and operating conditions of the catalytic converter were investigated for maximum conversion efficiency and minimum SO₂ emission by parametric analysis and process optimization for the existing acid plants. The Double Converter/Double Absorber(DC/DA) process was investigated by varying SO₂ compositions of feed gas, pressures and temperatures of layers of the converter and the depth of the catalyst beds. In order to evaluate the process, a computer simulator for sulfuric acid plants has been developed. The results by process optimization could be used for the converter design and operating conditions with highest conversion efficiency.

Key words : sulfuric acid plant, converter optimization, emission control

1. 서 론

대부분의 황산 제조 공정은 이산화황 형태의 황과 공기중의 산소를 높은 온도에서 산화시키기 위하여 고정식 다공성 고체 촉매를 이용한 접촉식 방법을 사용하고 있다. 제조된 삼산화황은 흡수탑에서 연한 황산에 흡수되어 원하는 농도의 황산으로 생산된다.

이전의 황산 제조 공정은 Fig. 1과 같은 단일 접촉식 전환탑 (Single Convert / Single Absorber, SC/SA) 공정에 의해 제조되었고 stack에서 배출되는 이산화황은 공정 조업 최적화를 거쳐 운전되더라도 2,000~3,000 ppm 이상이였다. 이산화황이 대기 오염된 물질로 판명된 이래 여러 종류의 공정 개발이 이루어졌으며 그 중에서 이중 접촉식 전환탑(Double Converter/Double Absorber, DC/DA) 공정이 개발되었다. 이 DC/DA 공정은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 첫 번째 전환탑(Converter 1)에서처럼 세 개의 촉매층을 거쳐 전환된 삼산화황은 흡수탑(Absorber 1)에서 연한 황산에 흡수되고 다시 미반응 이산화황은 두 번째 전환탑(Converter 2)의 촉매층을 통하여 삼산화황으로 전환된다.

국내 대기오염 방지법에 의한 황산제조 공정에서 배출되는 이산화황 농도에 대한 규제 허용한계는 300ppm이며 이는 약 99.7%의 전화를임을 알 수 있다. 그러므로 이 연구는 황산 제조 공정에서 이산화황 배출을 최소화 할 수 있는 공정을 개발하기 위하여 수행되었다. 잔여 이산화황 농도의 최소화는 이산화황을 삼산화황으로 최대한 전화시키는 것을 의미한다.

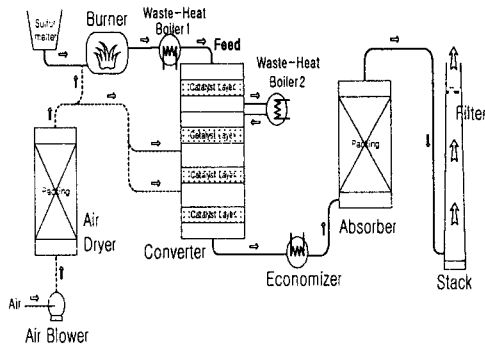


Fig. 1. Single Converter / Single Absorber(SC/SA) process.

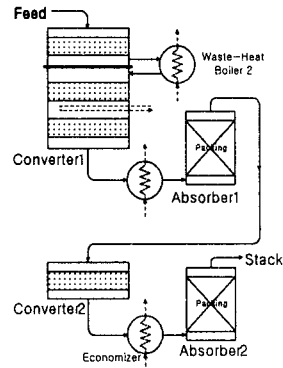
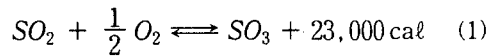


Fig. 2. Double Converter/ Double Absorber(DC/DA) process.

촉매에 의한 접촉식 제조공정에서 도입되는 화학반응식은 아래와 같다.



SO₂/SO₃ 시스템에 대하여 열역학적인 측면과 양론적인 측면을 고려한 삼산화황의 생성의 최대화를 위한 방안은 다음과 같다.

- 1) 삼산화황 생성 반응은 발열반응이므로 촉매층에서의 열 제거
- 2) 산소 농도 증가에 의한 삼산화황 생성 증가
- 3) 이중 흡수 방식에 의한 생성된 삼산화황의 제거
- 4) 반응탑 압력 증가에 의한 삼산화황 생성 증가
- 5) 반응 조건에 따른 다양한 촉매 선택 (Donovan et al., 1978)

삼산화황 생성의 최대화를 위한 방법 혹은 stack에서 배출되는 잔여 이산화황 농도의 최소화를 위한 방법으로 SC/SA 공정에서는 최대 전화율 98.5%가 도출되었으며 DC/DA 공정에서는 반응 중간에 삼산화황의 제거를 통해 99.7%의 전화율에 도달하였다.

전환탑은 이산화황의 산화반응이 매우 높은 열을 수반하는 반응이므로 열을 식히기 위한 과정을 중간에 도입하기 위하여 4단의 고정식 촉매층이 고안되었다. SO₂/SO₃ 시스템에 대하여 삼산화황 생성을 크게 하기 위한 것으로 반응조건의 변화와 공정의 효율 증진 방법이 있다.

초기설계에 의해 98~99.7%의 효율을 갖도록 구성된 DC/DA 공정이 건설되어 운영되고 있으나 현재의 조업상태로는 가동율을 높여 생산량을 늘리게 되면 삼산화황으로의 전화율은 떨어지게 된다. 즉, 현 상태에서부터 생산량과 용량 증대에 위해 조업 조건을 변화하고자 할 때 이전의 생산량 증가 및 높은 전화율 유지에 필요한 조건들과 일치하지 않는 조업조건이라면 황산 공장을 가동하는 운전원들에 의한 자율적 변형이 이루어지지 못하고 vender에게 자료를 받아 조업하는 형태로 운영되고 있는 실정이다. 그러므로 어느 정도 vender에 의한 조업 조건 선정 이후에는 생산량, 가동능력, 전화율 증가를 위한 조업 조건 변화를 아래와 같은 공정 모사 및 변수 분석, 그리고 최적화 기법 도입에 의한 조업조건의 자율적 변경을 수행할 수 있다.

2. 전환탑 모델링

한 개의 단을 갖는 촉매층 반응기의 모사에 관한 문제는 촉매의 geometry, 촉매의 특성, 촉매층 전단에서의 유량과 온도, 도입 압력이 주어지면 후단에서의 조성, 온도, 압력 등이 계산된다. (Crowe et al., 1971)

2.1. 모델식

모델의 구성은 전환탑 외부와의 열교환이 없는 단열 상태로 반응이 이루어지며 촉매층에 대한 물질 및 열전달이 없는 이상기체 거동을 갖는다고 가정하였다. 전화율과 온도의 탑높이에 대한 변화는 아래 식에 의해 나타내어진다.

$$\frac{dx_{SO_2}}{dz} = \frac{r_{SO_2} \rho_B A}{F_{SO_2}} \quad (2)$$

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{A r_{SO_2} \rho_B \Delta H_{SO_2}}{\sum_{i=1}^n F_i C_{P_i}} \quad (3)$$

압력강하에 대한 식은 공장 데이터에 의해 다음과 같이 유도되었다.

$$\frac{dP}{dz} = -0.0275 (\text{Capacity factor}) \frac{\Delta x}{\Delta z} \frac{(420 + 273.15)}{T} \quad (4)$$

2.2. 평형상수

식(1)과 연관된 평형상수는 Kelly (1949)에 의해 다음과 같이 온도에 의한 함수로서 구해졌다.

$$K_p = \exp\left(\frac{12.127}{T-11.433} - 0.1309 \log T + 8.5 \times 10^{-4} T - \frac{3.774 \times 10^4}{T^2}\right) \quad (5)$$

2.3. 반응속도식

이산화황의 산화에 대해 많은 반응속도식이 제시되었으나 촉매의 특성과 관련되어 넓은 온도 범위 및 확산 효과를 갖는 Kubota et al.(1959)의 삼산화황 생성 반응 속도식을 사용하였다.

$$r_{SO_2} \rho_B = (-r_{SO_2}) \rho_B = E_c k \frac{P_{O_2} - (P_{SO_2} / K_p P_{SO_2})^2}{D^2} \quad (6)$$

$$D = 1 + K_a P_{SO_2} / P_{SO_2} \quad T < 450^\circ C$$

$$= 1 + K_b P_{O_2}^{1/2} / P_{SO_2} \quad T > 500^\circ C \quad (7)$$

k , K_a , K_b 는 온도에 가장 큰 영향을 받는 변수이며 유효계수, E_c 의 경우 공장 조업데이터 중에서 각 촉매층 후단에서의 온도에 맞춘 값을 사용하였다.

3. 매개변수 분석

전환탑에서 전화율을 최대화 하는 최적 조업 조건을 찾기 위한 매개변수 분석으로 주어진 시스템의 응답에 대한 입력변수의 영향을 알아 보았다. 전환탑 촉매층 각 단의 최적값과 온도 최적치는 앞 절에 나타낸 수식을 구현한 프로그램에 의하여 구하였다. 이 프로그램은 촉매층에서의 온도 경향, 각 촉매층 후단에서의 전화율, 그리고 이들 매개변수 조건에서의 평형값들을 구할 수 있다. 평형값들은 설계 엔지니어에게 최적의 촉매층 분포를 알 수 있는 기본값을 제시할 수 있다.

100%의 가동율을 갖는 공장 데이터는 각 단에서의 유효계수 값을 추정하기 위하여 사용되었다. 각 촉매층의 유효계수는 각각 0.40, 0.32,

0.56, 0.10을 사용하였다. 40%의 가동율에서도 이 수치를 사용하였다. 마지막 단에서 사용한 유효계수는 흡수탑을 거쳐 삼산화황이 제거된 가스에서는 어느 정도 습도가 남아 있을 것이며 이는 반응을 거스르는 부촉매의 역할을 하기 때문인 것으로 추정된다. 각 촉매층에서의 온도, 압력, 그리고 전화율은 이산화황 농도가 11.37mol% 상태에서 컴퓨터를 이용한 모사를 수행하였다. 앞서 나타낸 100%와 40%의 조업 가동율에 대한 모사에 의한 값과 조업 데이터에 의한 값을 각각 Table 1과 Table 2에 비교하였다. 이를 살펴보면 모사에 의한 수치와 조업 데이터의 수치가 잘 맞음을 알 수 있다.

Table 3은 DC/DA 공정에서 feed로서 첫 번째 단계에 공급되는 가스의 조성을 다양하게 변화시켜 나오는 전화율과 각 촉매층 후단의 온도를 나타내었다. 각 단의 도입부에서의 가스의 온도는 각각 420℃, 440℃, 440℃, 425℃를 사용하였다. 이를 살펴보면 이산화황의 낮은 농도와 이산화황/산소의 높은 비는 전화율을 크게 변화시키지 못하는 것으로 나타났다. 다만 97.48%의 전화율을 나타내는 부분은 식(1)의 산화반응에서 나타낸 바와 같이 공급되는 공기 중의 산소의 양이 적기 때문임을 알 수 있다.

Table 1. Comparison of simulated operating conditions with plant data in the converter at 40% operation.

Parameter	Simulation run	Plant measurement
Temperature (°C)	1 st bed	618.5
	2 nd bed	517.8
	3 rd bed	461.4
	4 th bed	441.0
Pressure (atm)	1 st bed	1.071
	2 nd bed	1.703
	3 rd bed	1.069
	4 th bed	0.999
Conversion (%)	1 st bed	64.74
	2 nd bed	89.33
	3 rd bed	96.04
	4 th bed	99.88

Table 2. Comparison of simulated operating conditions with plant data in the converter at 100% operation.

Parameter	Simulation run	Plant measurement
Temperature (°C)	1 st bed	623.2
	2 nd bed	509.6
	3 rd bed	462.2
	4 th bed	441.3
Pressure (atm)	1 st bed	1.40
	2 nd bed	1.37
	3 rd bed	1.37
	4 th bed	1.11
Conversion (%)	1 st bed	66.12
	2 nd bed	88.08
	3 rd bed	96.04
	4 th bed	98.96

Table 3. The simulation result with various feed compositions for DC/DA process

Feed SO ₂ % (SO ₂ :O ₂)	Outlet temperature(°C)				Conversion (%)	SO ₂ Conc. [mo l./hr(ppm)]
	1 st bed	2 nd bed	3 rd bed	4 th bed		
8.0(1:1.59)	597	473	449	433	99.93	0.88(62)
9.0(1:1.30)	607	486	450	433	99.89	1.42(115)
10.0(1:1.07)	615	498	453	438	99.77	2.97(271)
11.0(1:0.88)	622	508	459	441	99.29	9.14(935)
11.37(1:0.82)	623	510	462	441	98.96	13.43(1,416)
12.0(1:0.72)	626	511	472	440	97.48	32.54(3,683)

Table 4. The simulation results using the optimum inlet temperatures and depths of each stage in the converter for DC/DA process

SO ₂ mol% (SO ₂ :O ₂)	Outlet Temperature(°C)				Conversion	SO ₂ Conc mol/hr (ppm)
	1 st bed	2 nd bed	3 rd bed	4 th bed		
8.0 (1:1.70)	589	492	459	432	99.96	0.58(41)
9.0 (1:1.63)	601	501	462	434	99.95	0.70(57)
10.0 (1:1.34)	610	510	467	438	99.91	1.13(104)
11.0 (1:1.22)	615	519	475	443	99.81	2.42(247)
11.36 (1:1.11)	616	521	478	446	99.74	3.38(358)
12.0 (1:0.91)	616	527	483	451	99.06	12.09(1,373)

실제 공장에서 여러 단의 단열 촉매층에 대한 반응의 정도를 가정한 상태에서 전환율과 온도와 온도와의 관계를 나타낸 전형적인 그림을 Fig. 3에 나타내었으며 Fig. 4에서는 이산화황 농도 11.37%의 feed 조성에 대해 적용하였다. 이들 그림으로부터 조업데이터와 모사에 의한 예측된 수치와 잘 맞음을 알 수 있다.

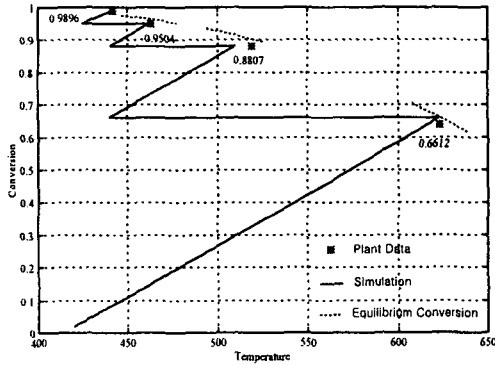


Fig. 3. Stage diagram of DC/DA Process at 100% operation.

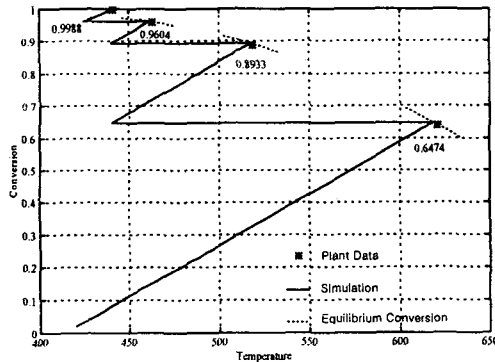


Fig. 4. Stage diagram of DC/DA Process at 40% operation.

다음으로 여러 변수 중에서 2번째 촉매층과 세 번째 촉매층의 온도를 변화시켜 마지막 단에서 유출되는 전환율의 변화를 살펴보았다. 각 촉매층의 높이와 네 번째 단의 도입 온도는 변화시키지 않고 위 두 요소를 변화시켜 나타난 값을 3차원 mesh 과 contour 형식의 그림

으로 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 이로부터 최대 전환율을 갖도록 하는 온도의 변화는 최적치 부근에서 상대적으로 둔감하게 나타남을 알 수 있었다.

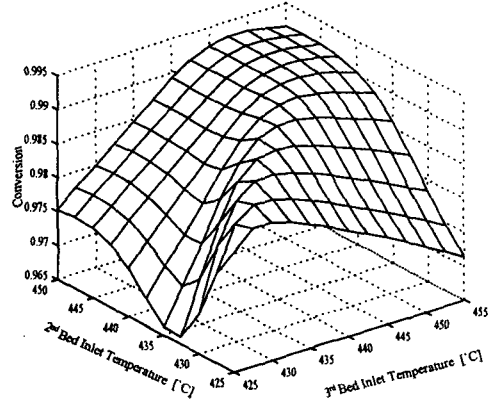


Fig. 5. Three dimensional mesh plot of conversion with respect to the inlet temperature of 2nd and 3rd layers.

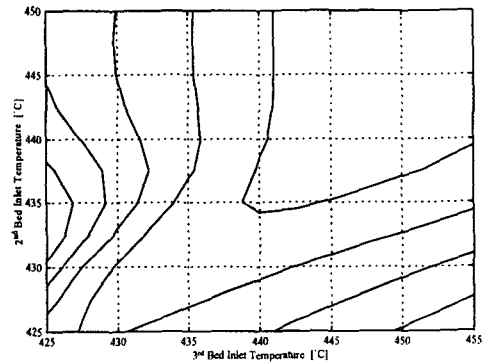


Fig. 6. Contour plot of conversion with respect to the inlet temperature of 2nd and 3rd layers.

4. 공정최적화

앞 절의 매개변수 분석에 의하여 다양한 초기 조건(온도, 압력, 이산화황의 조성 등)에 대

한 전화율의 변화 추이를 살펴보았다. 전화율에 가장 큰 영향을 미치는 변수는 각 촉매층에 도입되는 온도였으며 다음은 feed 가스 중의 이산화황의 농도였다.

최적화 문제는 공장에서 실질적인 공정의 변화를 유도할 수 있도록 설계하였다. 모든 경우에 대해 최적화의 목적함수는 삼산화황으로의 전화율이 최대(잔여 이산화황농도의 최소화)가 되도록 하였다. feed의 유량과 조성, 촉매층의 전체 높이(촉매층 각 단의 높이의 합)는 일정한 값을 사용하였다. 각 단의 온도는 촉매의 특성과 관련하여 최대 630℃로 제한하였다. Vanadium oxide 촉매의 유용한 범위는 425~625℃로 알려져 있다.

조작 변수로 각 촉매층에 도입되는 온도와 촉매층 높이를 변화시켰다. 이 중에서 첫 번째 단의 도입온도는 실제 공장에서 제한된 열교환기의 성능 때문에 작은 범위에서의 변화가 도입될 수밖에 없어 조작변수에서 제외되었다. 첫 번째 촉매층에 도입되는 온도는 나머지 촉매층에 도입되는 최적 온도와 최대 전화율에 적은 영향을 주므로 가능한 다양하게 선택할 수 있었다. 또한 네 번째 촉매층이 도입 온도는 Fig. 2에서와 같이 흡수탑을 거친 후 도입되므로 첫 단의 상황과 같음을 알 수 있다. 그래서 첫 번째와 네 번째 촉매층의 온도는 고정된 값을 사용하였다.

전환탑의 최적화는 다음과 같이 수행하였다. 두 번째와 세 번째 촉매층의 도입온도에 대한 변화와 더불어 전체 촉매층의 높이는 고정된 상태에서 각 촉매층의 높이를 변화시킬 수 있도록 두 가지 종류의 변수들에 대한 것을 조작 변수로 하여 다양한 이산화황의 조성을 갖는 feed의 조건에 대하여 최적화를 수행하였다. 온도와 촉매층의 높이에 대한 최적 수행 결과는 Table 4에 나타내었다. Base case와 비교하여 프로그램에 의한 모사를 수행한 후 잔여 이산화황의 수치와 전화율의 변화를 Fig. 7과 Fig. 8에 비교하여 나타내었다.

결과로서 네 개의 촉매층을 갖는 반응기 시스템에서 가장 최대의 전화율은 전환탑에 처음에 도입되는 feed 가스 중의 이산화황의 농도를 낮게 함으로써 잔여 가스 중의 최소 이산화황이 배출됨을 알 수 있었다. 즉, 이산화황에 대하여 8%의 feed 농도 조성을 갖는 가스는 99.96%의 전화율을 갖으며, 이산화황 12% 조성의 경우는 99.06%의 전화율을 얻었다. 그리

고 이들 결과로부터 반응이 다양하게 전개되더라도 두 번째 단과 세 번째 촉매층에 도입되는 온도는 모두 450℃ 부근으로 나타났다. 각 촉매층의 분포는 stack으로 배출되는 잔여 이산화황 농도를 감소시키는 중요한 요인임을 알 수 있었다.

모사에 사용된 반응속도식은 평형상태 근처에서 반응이 잘 진행되지 않지만 실험실에서 낮은 전화율 부분에 대한 상관관계를 표시한 것이다. 그러므로 위 결과중의 일부는 반응속도식이 평형 근처에서 정확하지 않으므로 실제 공장에서 시험되어야만 한다.

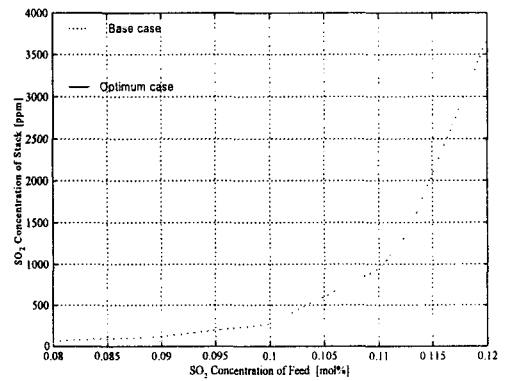


Fig. 7. Comparison of concentration of SO₂ between the base case and optimum case for DC/DA process

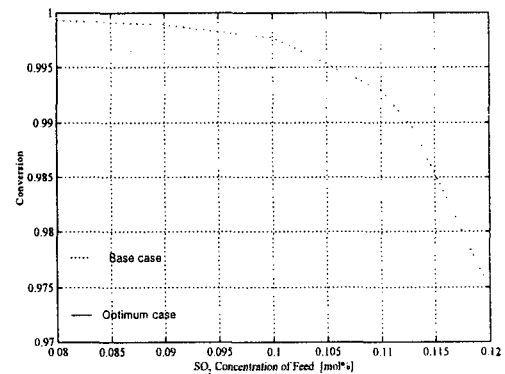


Fig. 8. Comparison of conversion between the base case and optimum case for DC/DA process

5. 결 론

황산 공장에서 이산화황의 전환율을 높이고 배출되는 이산화황가스의 농도를 최소화하기 위해서 전환탑 시스템에 대한 최적화 연구를 수행하였다. 최적해에 의한 모사 결과로부터 stack에서의 이산화황의 농도는 다양한 조성의 feed와 더불어 DC/DA 공정에 대하여 250ppm 이하로 낮출 수 있었다. 전환탑 최적화 문제의 해는 높은 전환율을 유지하도록 하는 전환탑 설계와 조업 조건의 지침이 될 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구의 지원에 의한 것으로 지원에 감사드립니다.

사 용 기 호

x_{SO_3} = conversion of SO_2 to SO_3
 A = cross sectional area
 r_{SO_3} = rate of formation of SO_3
 F_{SO_2} = SO_2 flow rate at $x_{SO_3}=0$
 T = bed temperature
 $-\Delta H$ = heat of formation
 F_i = flow rate of i
 C_{P_i} = heat capacity of i
 i = component of SO_3, SO_2, O_2, N_2
 E_C = cross sectional area

k = rate constant
 P_i = partial pressure of i
 K_P = equilibrium constant

참 고 문 헌

1. Browder, T. J., "Improvements In Sulfuric Acid Processes," *Chem. Eng. Prog.*, 70, March (1977).
2. Chartrand, G., and C. M. Crowe, "The Optimization of the Catalytic Oxidation of Sulfur Dioxide in a Multi-Bed Adiabatic Reactor," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 47, 296 (1969).
3. Crowe, C., and A. E. Hamielec, T. W. Hoffman and A. I. Johnson, *Chemical Plant Simulation*, 1971.
4. Donovan, J. R., J. S. Palermo and R. M. Smith, "Sulfuric Acid Converter Optimization," *Chem. Eng. Prog.*, 51 (September, 1978).
5. Kelly, K. K., "Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy. X: High-Temperature Heat-Content, Heat Capacity, and Entropy Data for Inorganic Compounds," U.S. Dept. of the Interior (1949).
6. Kubota, H., M. Ishizawa and M. Shindo, "The Rate of Catalytic Oxidation of Gaseous Sulfur Dioxide with Vanadium Catalyst," *Sulfuric Acid Japan*, 12, 243 (1959).