

最新 窒酸工場の技術改善

(Nitrogen No. 186, July-August, 1990)

編輯者註 :

窒酸工場の設計, 엔지니어링 및 建設管理 現場에서 從事하고 있는 定價있는 리더들이 Uhde社가 1990年 6월에 도르트문트에서 開催한 窒酸시리즈에 關한 第4次 特別 심포지움에 參席하였다. 여러나라에서 온 窒酸專門家들이 서로 만나서 새로운 아이디어를 交換하고 最新改善事項等에 關하여 討論하였다. Nitrogen社도 본 심포지움의 방청자로 초청받았으며 다음은 Nitrogen社가 工程管理, 테일가스처리 및 建設資料 等の 討論에 提示된 몇가지 主要事項에 대하여 報告한 內容임.

肥料産業은 지난 10여년에 걸쳐서 많은 變化를 하여 왔는데 유럽에서는 肥料工場의 改革이 크게 일어났다. 가장 注目할만한 特徵의 하나로서 經濟성이 약해져서 操業이 어렵게된 많은 規模가 작은 肥料工場들을 最新技術을 適用하여 大規模工場으로 대체하여 왔던 것이다. 主要窒素원으로서 가장 많이 使用되고 있는 尿素를 基底로한 配合肥料의 需要가 成長하고 있음에도 不拘하고 유럽의 窒素肥料의 總窒素生産量은 아직도 널리 보급되어 있는 農業條件下의 우수한 作物學的 性質의 理由때문에 窒酸 암모늄형의 肥料를 生産하여 왔다. 窒酸암모늄은 암모니아를 窒酸으로 中和하여 아주 간단한 方式으로 製造되지만 그러나 窒酸암모늄을 만드는데 使用되는 암모니아 製造에 關係되는 工程技術이나 암모니아로 窒酸을 製造하는 技術은 매우 간단하지가 않다. 窒酸生産은 肥料工業技術中の 最高의 技術임이 분명하다. 工程은 靑變적인 理論을 가지고 있는데 溫度, 壓力 및 應力은 日常的인 基準에 따라 取扱되어야하며 그것

은 磷鑛石을 처리하여 黃酸을 製造하는 肥料工業의 어느 다른 분과와도 비슷한 것이다.

그래서 이것은 가장 利롭고 有效한 技術開發의 肥沃한 영역의 하나가 되어왔고 아직도 계속되고 있으므로 그다지 놀랄만한 것은 아니다. 오늘날의 잘 알려진 工程으로 代替하기 위한 완전한 새로운 技術의 출현이 아직 불충분해서 통합 단일 암모니아工場, 2重壓力式 窒酸工程, 스트립핑式 尿素工程 및 2重吸收式 黃酸工程이 1960年代와 1970年代에 소개되었던 것처럼 어떤 개발이 또다시 본격적이고 革命的인 것으로 나타나게 되리라는 展望은 흐린 것이다.

Uhde社는 窒酸工場의 設計, 엔지니어링 그리고 建設에 열심으로 參與하여 매우 적은 양의 엔지니어링과 용역업무를 수행하는 회사인데 이 회사는 自社가 所在하는 도르트먼트에서 開催한 심포지움에 20여개국으로부터 80여명의 關聯産業代表들을 窒酸工程和 工場設計에 있어서 改善되어야할 問題點에 관하여 檢討하고 討論하였다. 話題의 초점은 工程制御의 自動化 및 시뮬레이션等 廣範圍하게 컴퓨터를 適用하는 것인데 이것은 많은 部分의 정보진술, 觸媒 및 貴金屬의 回收系統, 吸收塔設計, 建設資材, 테일가스처리 그리고 에너지회수등의 일을 責任지게 된다. 여기서 우리는 본 심포지움에 提出된 몇가지 論文에 관하여 報告하고자 한다.

○ 컴퓨터에 의한 工程制御

오늘날 自動制御는 大規模 連續工程의 가장 重要한 특징이다. 1980年以前에 建設한 많은 窒酸工程들은 아직도 뉴매틱 제어장치를 使用하고 있지만 대부분의 新工場들은 디스트리뷰티드 콘트롤 시스템(DCS)으로 制御하고 있다. DCS方式 制御는 서로 연결되고 高速 데이터 채널에 의한 運轉員의 통제를 받는 주변장치에 연결되어 있는 다수의 콘트롤 컴퓨터에 適用된다. Distributed digital control은 첫째 미니 컴퓨터의 使用에 의하여 擴張되었다. 마이크로 컴퓨터基底 콘트롤 컴퓨터는 少數의

콘트롤루프 (전형적으로 1-16)를取扱할 수 있는데 값이低廉해서 공장의 중앙조정실내에서 사용하기가 좋지 않은 工場의 部分에 콘트롤 로직 (logic)을 設置하면 費用이 節約된다.

本 窒酸심포지움에 提出된 論文의 거의 절반은 窒酸工場에 대한 시뮬레이터, 진보적 제어 및 自動化와 같은 컴퓨터 적용에 관하여 集中되었다.

Uhde社는 1983年以來 窒酸工場操業의 최적화를 위한 소프트웨어를 開發하여 오고 있다. Uhde社의 O.Goettman氏는 Uhde社의 最新開發에 關한 論文을 提出하였다. 이 論文에는 吸收塔으로 流入되는 工程水의 流量을 調整하는 진보적 조정장치, 갑자기 故障를 檢出하는 module, 豫防整備프로그램 (PMP) 및 최적공정에 대한 새로운 構造 등이 包含되어 있는데 그것은 이제 情報데이터통신모듈 (IDDM)에 追加된 바 있다.

진보적 制御裝置는 상대관측 制御裝置로부터 그의 指示點 (Set point)을 受信하는 중추루프와 같은 재래식 流量制御裝置를 使用한 중속 制御루프로 設計된 바 있다. 상대관측제어의 아이디어는 測定에 의하여 決定할 수 없는 모든 工程의 변수를 再構成한 것이다. 이것은 嚴密한 모델과 본 시스템의 두 모델로 制御할 때 平行을 이루며 그리고 實際工程이 이와 同一한 변수로 操作됨으로서 달성될 수 있다. 사실 본 모델은 實在와 알려지지 않은 內部狀態에 대한 最初 條件의 近似值이므로 피드백 (feed back) 메카니즘은 또한 어떤 편차에 대한 補償이 必要하게 된다.

○ 訓練用 시뮬레이터

컴퓨터 시뮬레이터 支援에 의한 工場運轉員의 訓練은 크게 인기를 끌고 있다. 英國 Simcon社의 A.Whitfield는 이들 컴퓨터基底 모델에 대한 利點과 廣範圍한 使用을 說明하였다. 訓練用 시뮬레이터는 實際工場의 動的인 成績과 또한 工場에 대한 人間機械의 相互傳達手段을 模寫한다. 이것은 新入運轉員을 訓練시키는데 使用하는 하

나의 理想的인 도구인데 ; DCS 키보드, 스크린 및 命令體系 使用要員의 숙달 ; 運轉 訓練의 실습을 하며 그리고 숙련요원을 최대의 效率로 유지하는 것이다. Simcon 社의 動的, 實時間 시뮬레이터를 使用하면 訓練要員이 본 시뮬레이션과 實際工場 運轉 間의 차이점을 말할 수 없는 정도로 精密한 工程이나 또는 運轉을 模型으로 만들수 있다.

Simcon 社의 시뮬레이션 시스템의 獨特한 特徵의 하나는 自社의 전용 시뮬레이션 言語 GEPURS 이다. 본 GEPURS 는 일반목적 實時間의 소프트웨어로서 컴퓨터 專門技術을 要하지 않고 效率的인 工場모델開發과 變型을 하는데 融通性이 있고 實時間對 話式 構成으로 마련되었다. 이것은 顧客의 엔지니어링 要員이 수정하거나 또는 시뮬레이션 모형을 쉽게 그리고 效率的으로 更新할 수 있는 것이다.

Simcon 社의 PROGRES 시뮬레이터는 프로세스 플랜트에서 使用할 수 있도록 그 리고 實在論的으로 工場의 試運轉, 稼動停止, 正常運轉 및 非常條件 등을 가장 할수 있게 設計되었다. PROGRES 3200 運轉員訓練用 시뮬레이터는 單位操作, 標準工場 또는 慣行模型이 갖추어져 있다.

單位操作과 標準工場의 模型은 실제 工場에 대한 높은 品質의 嚴密한 시뮬레이션 에 있다. 각 模型은 에너지전달, 물질 수지 및 化學反應에 대해서 詳細하고 완벽하며 공정특유의 動的平衡狀態에 基準한 것이다. 慣行의 模型은 본 PROGRES 3200 시뮬레이터를 最終使用者의 實際工場에 對한 裝置設計와 공정응답에 연결하는 것을 許用하고 있다.

○ 新 素 材

窒酸工業에서 스테인레스 스틸은 在來式 建設資材이다. 標準오스트나이트系 스틸 (16-26%의 크롬 함유)이 窒酸을 取扱하고 있는 工場의 모든 部分에 廣範圍하게 使用되고 있다. 오스트나이트系 스틸을 선택하는 理由는 腐蝕에 대한 저항성과 熔接性

이 매우 우수하기 때문이다. 冷却 / 凝縮器와 같은 最惡의 條件에 露出되는 裝置는 腐蝕을 최소로 줄이기 위해서 高級크롬銅의 使用이 要求되는 것이다. 스웨덴 Sandvik Steel 社의 Göran Berglund 氏가 提出한 論文을 보면 窒酸工場에 대하여 새로운 듀플렉스 스테인레스 스틸의 性質과 適用可能性을 記述하고 있다.

窒酸에 耐蝕性이 좋은 스테인레스 스틸은 크롬함량이 높고 炭素와 기타 불순물의 함량이 낮은 것이다. 듀플렉스 스테인레스 스틸은 오스트나이트系 스틸 보다 닉켈함량이 낮고 크롬함량이 높다. 결과적으로 이 材料는 應力腐蝕과 耐龜裂性이 좋은 韋라이트系 스틸과 延性이 좋은 오스트나이트系 스틸을 混合한 약 50%의 韋라이트와 50%의 오스트나이트로 구성된 2相 (Duplex)의 미세구조로 만든 것이다. 부연하면 이 듀플렉스 스테인레스 스틸은 오스트나이트系 스틸의 것보다 約 두배의 降伏點引張強度와 炭素銅의 것과 비슷한 熱伸張性을 가지고 있다.

Sandvik 社의 新듀플렉스 스테인레스 스틸 SAF 2304는 廣範圍한 시험을 통하여 매우 유망한 결과를 얻었다. 이 銅의 사용은 熱交換器, 吸收塔의 셸 (Shell)과 冷却코일用으로 考慮되었다. 이 銅은 특히 吸收塔에 適用하는 것이 인기가 있는 것으로 보였다.

窒酸工場의 吸收塔은 一般적으로 標準 스테인레스 스틸 AISI 304L(W.-Nr.1.4306) 또는 AISI 304NL(W.-Nr.1.4311)로 製作된다. 腐蝕問題는 별로 나타나지 않지만 어떤 環境에서는 부식이 發生되는 수가 있다. 예를 들면 腐蝕은 鹽化物이 들어있는 冷却水를 使用할때 誘發될 수 있다. 鹽素이온은 銅의 表面위에 形成된 不動態로된 層을 浸蝕하거나 또는 그 膜을 통하여 擴散되어 孔蝕이나 應力腐蝕의 균열을 招來한다. 이것은 適切한 合金處理에 의하여 改善될 수 있다.

窒酸沸騰試驗 (Huey Test)은 통상적으로 窒酸에 스테인레스 스틸의 適用性을 比較하는데 使用된다. SAF 2304에 대한 代表的인 Huey Test 値는 材料의 상태에 關係없이 (예를 들면 材料를 용접이나 購入狀態 그대로) 0.20mm/y 이하이다. 代表的

인 吸收塔의 條件 (約 60 % 窒酸, 55 ℃) 은 SAF 2304 의 窒酸浸蝕에 대하여 매우 厚한 마진을 許容한다. 腐蝕率이 良好한 것은 그렇다 하더라도 선택적 침식의 깊이가 낮은 것도 대단히 중요한데 그렇지 않으면 코일이 塔의 셸을 뚫고 들어간 位置의 塔의 鐵板을 酸이 침투하는 危險이 있기 때문이다. 이 問題는 304L에서 發生되었는데 실제로 塔의 故障를 招來한바 가 있다. SAF 2304 에 대한 選擇的 침식의 깊이는 20 마이크론 以下이다.

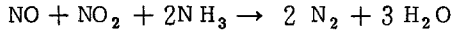
降伏點引張強度가 周邊溫度에서 400N/mm^2 인 SAF 2304 는 오스트나이트系 스틸을 능가하는 長點을 가진 것이 分明하다. 計算을 하여 본 結果 塔의 셸을 SAF 2304 를 使用하는 것이 在來式 AISI 304LN 을 使用하는 것 보다 約 75 噸이 적은 材料로 設計할 수 있다는 것을 알았다. 이 두가지 材料의 kg當 價格差異가 없다고 가정하면 材料費는 重量減少에 정비례할 것이다.

○ 觸媒에 대한 NO_x 의 選擇的 還元

窒酸工場의 테일가스중 窒素酸化物 (NO_x) 除去工程은 20 餘年동안 使用되어 왔다. 새로운 촉매의 開發을 이끌어왔던 西獨 BASF 社의 Roland Spahl 氏가 提出한 論文은 암모니아를 使用하여 觸媒에 의한 NO_x 의 選擇的 還元에 관한 見解를 論議하였다.

反應메카니즘과 발전소와 같은 大形爐의 施設에서 나오는 廢가스중의 질소산화물의 除去에 대한 觸媒에 의한 選擇的 還元の 技術開發로부터 얻은 經驗에서 터득한 知識으로 BASF 社는 질산공장을 위한 最近의 NO_x 除去用 觸媒 04-81 의 試驗用 實驗室과 파이어트 플랜트를 完成하였다.

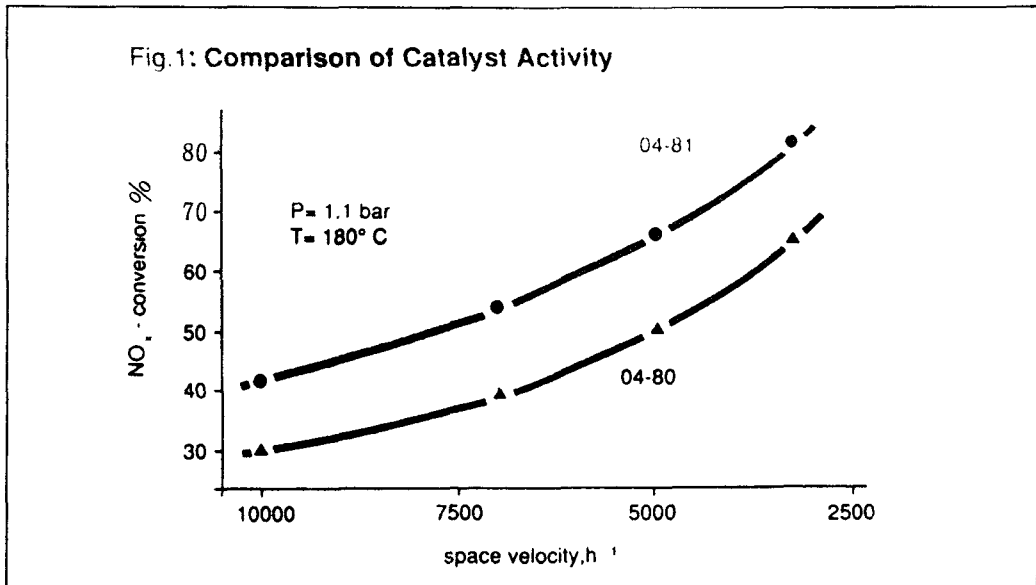
還元메카니즘 研究는 觸媒에 의한 選擇的 還元反應에 미치는 영향과 또한 여기에서 觸媒의 活動性에 미치는 영향이 들어오는 窒素酸化物의 酸化程度에 따른다는 것을 알았다. 窒酸工場의 테일가스중의 NO_x 減成에 대한 反應은 다음 化學反應式으로 表示된다.



가장 좋은 NOx 減成率은 50 %의 酸化程度, 量論的인 말로하면 NO/NO₂ 比에서 이루어진다. 30 % 이하와 60 % 이상인 酸化程度에서는 觸媒에 의한 선택적 還元效率이 急激히 떨어진다.

研究의 初期段階에서 5 산화바나듐 (V₂O₅) 은 活動성과 또한 安定성의 理由로 가장 좋은 活動的 成分이라는 것을 發見하였다. 二酸化티타늄은 觸媒의 性質을 갖는 것에 부가해서 二酸化티타늄은 또한 암모니아에 대하여 높은 저장능의 추가적인 利點을 가지고 있다. 그것은 吸收塔의 不安이 發生하거나 또는 工場을 스타트업이나 셧다운할 때처럼 NOx 含量의 갑작스런 變動이 있을 때 완충제로서의 역할을 할 수 있다는 것을 의미한다. 그러므로 04-81 을 사용하면 NOx 含量의 變動은 觸媒에 의한 선택적 還元工程의 다운스트림에서 NOx 방출량의 대폭적인 增加가 發生하는 일이 없이 또는 窒酸의 테일가스가 현저하게 着色되는 일이 없게 저지될 수가 있다.

04-81 에 대한 試驗結果는 BASF 社의 V-Al₂O₃ 基底觸媒 04-80 과 比較되는데 그것은 이미 大規模의 工場에서 立證되었다. 이 04-81 이 Fig.1에서 보는 바와 같이



보다 우수하다는 것을 알았다. 이것은 完全射出成形대신 고리모양으로 되어 있기 때문에 壓力降下가 減少되는 特徵이 있는데 그것은 反應塔內의 要求되는 空間이 적어도 된다는 것을 의미한다.

○ 테일가스 익스팬더

Sulzer-Escher Wyss 社가 窒酸工場用 유도날개제어장치와 연계한 新時代 테일가스 익스팬더를 Nitrogen 紙 167 卷(1987)에 소개하였는데 현재의 팽창터빈과 함께 經驗한 運轉上의 問題點이 強調되었다. 스위스 Sulzer-Eschor Wyss 社의 E.Niederermann 氏가 提出한 論文에 이들 新時代 테일가스 익스팬더의 設計特徵과 지금까지 얻은 經驗이 제시되었다.

在來式 익스팬더의 部分的 流入許容으로 야기된 振興의 問題點을 피하기 위하여 Sulzer-Escher Wyss 社는 完全孤形의 流入孤形의 流入許容裝置와 첫번째 Blade 列에 연속적으로 調整할 수 있는 유도날개를 가진 새로운 익스팬더를 設計하기로 決定하였다. 工程裝置의 正確한 유량저항과 터보장치의 유량허용한계에는 항상 약간의 예상되는 不確實性이 있음으로 익스팬더로 들어가는 入口의 유도날개 制御裝置는 正確히 要求되는 流量에 適應하고 效率의 損失이 없는 最適工程壓力을 유지하는데 하나의 理想的인 手段이다. 지금까지 總 9 基의 壓縮機列에 가변적인 入口의 誘導날개를 가진 新 익스팬더를 設置한바 있는데 이중 6 基는 현재 연속 운전중에 있으며 3 基는 設置 또는 試運轉段階에 있다. 稼動中인 6 列은 지금 約 120,000 運轉時동안 運轉하여 오고 있는데 가장 높은 個別 運轉時數는 1 列이 30,000 時동안 運轉해 오고 있다.

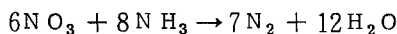
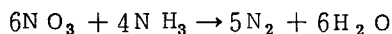
試運轉中 몇가지 사소한 문제점은 별문제로 하고 新 익스팬더의 使用經驗은 그 機能이 매우 좋아서 익스팬더의 故障때문에 工場을 세운바는 없었으며 E40에서 E71 까지의 크기가 다른 다섯가지 構造로 組立하여 계속 運轉하고 있다.

○ 窒酸工場の改修 옵션

既存 窒酸工장을 改修하고자 하는 通常的인 動機는 일반적으로 에너지수지를 改善하고 經濟的으로 合理的인 限界內에서 生産容量을 增大하며 더욱 엄격한 環境汚染規定에 따르고자 하는데 있다. Uhde 社의 R.Schallert 氏가 提出한 論文은 Uhde의 工程과 다른 獨占工程을 使用한 두가지 窒酸工장에 適用할 수 있는 다른 改修 옵션에 關하여 論議한다.

一般的으로 窒酸工場에서 나오는 窒素化合物(NO_2)의 排出量을 줄이는데 使用될 수 있는 工程은 4가지 種類가 있는데: 擴張吸收; 觸媒에 의한 還元(選擇的 및 非選擇的); 化學的 / 物理的 吸收; 吸着等의 方法이다. NO_x 를 除去하기 위해서 改修하는데 가장 좋은 方法은 觸媒에 의한 選擇的 脫일가스 處理를 한 후 이어서 擴張吸收 方式을 組合하는 것이다. 이 方法에 의하면 NO_x 의 濃度를 大部分의 나라에서 바라는 水準인 200ppm (용적) 이하로 낮출 수 있다.

따라서 上述한 BASF 社의 窒酸化合物 除去 시스템은 5 酸化바나듐(V_2O_5) 觸媒를 使用하여 脫일가스중의 NO_x 濃度가 反應塔入口에서 最高 約 300 ppm인 것을 反應塔出口에서 200ppm 以下로 줄여준다. 主要 反應式은 다음과 같다.



암모니아 消費量이 經濟的 判斷의 主要인인데 그것은 주어진 酸化度, 工程의 溫度 및 壓力條件과 함께 反應塔入口의 NO_x 의 濃度에 依存된다. 많은 경우에 있어서 處理된 脫일가스중의 암모니아 배출 制限濃度는 15ppm이다. 이것은 反應塔이 충분히 적당한 容積의 觸媒를 保有할 수 있게 保障함으로서 達成될 수 있다.

吸收塔의 容積은 현재의 程度에서 줄일 수 있는 範圍는 매우 限定的이다. 그러나

이것은全體工程의成績으로 보아費用이 적게드는範圍에서 줄일 수가 있다. 예를 들면 트레이의個別吸收效率를改善하기 위하여 트레이의 턱(Weir)의 높이를 높이면 결과적으로壓力降下가增加되어 테일가스터빈에서回收되는 에너지의량이 상당히減少될 것이다. Uhde社는 DACM이라는 새로운 컴퓨터패키지를開發하였는데 이것은 다른 것들과比較하여吸收塔의 시브트레이 위에 있는液體의 깊이와 관련하여 트레이의效率를 더精密하게測定할 수 있다. 이 최대활용 계산장치(Optimization Calculation)는 선택적 제거시스템과組합한擴張吸收裝置의經濟的運轉을 위하여 테일가스중의 NOx의最大許容濃度を確認하고改修를判斷하는데 능숙하다.

또 다른改修를目標로 하는分野는廢熱回數를最大로 하는 것이다. 이分野에서 가장 좋은 에너지改善은 가능한대로冷却水에依한熱損失을最少로 유지함으로써 얻어질 수 있으며 따라서回復力있는 에너지로서回收하여有益한 스팀發生을 하는 것이다. 테일가스와 함께工場에서 나가는 에너지의改善은 테일가스터빈의熱的效率로改善될 수 있는 것만이可能할 것이다.

○ 觸媒의改善과白金回收시스템

觸媒와回收시스템의成績에關하여最近에 있었던發展에 대한檢討는西獨 Degussa社의 H. Dubler氏의論文에 제시되어 있다.窒酸觸媒에關하여重要的變化는 없지만高度로精密한物理的分析方法의應用으로明確한測定이 가능하게 되었으며 몇가지 경우에는觸媒에 의한 암모니아酸化의 메카니즘에 관한 과거의 아이디어를再考하게 하고 있다. 예를 들면 어째서 Pt 10Rh 커즈가酸化로 다음을形成하여非活動性으로 되는지의重要的理由를 알게 되었다. 일단 이觸媒가非活動性으로 되면 어떻게 2元的 Pt/Rh觸媒를新式合成塔條件에適用할 수 있는지에 대하여 많은努力이集中되었다. 대체할白金基底觸媒의探索을 현재 계속하고 있으나

거의 진척은 보지 못하고 있다.

이와 對比하여 Degussa 社의 白金回收工程은 매우 큰 진척을 이룩하였다. 고유의 파라디움 20 金 (Pd 20Au) 개터커즈중의 金은 完全히 除去되었으며 커즈의 크기는 가스流量的 基準에 따라서 전반적으로 調査되었다. 지금까지 使用된 개터팩 (Getter Pack)에 와이어 (Wire)의 직경과 메쉬 (mesh)의 크기가 다른 것으로 만든 커즈를 넣고 더 조밀한 커즈가 윗쪽으로 위치하게 하여 反應塔內에 配列한다. 實際에 있어서 이것은 가스가 팩을 통하여 아래쪽으로 흐름으로 커즈의 포착面積이 減少된다는 것을 意味한다. 가스 스트림內의 白金粒子的 濃度는 개터팩의 밑바닥地域이 훨씬 더 낮으므로 층들의 確率은 上層部에서 보다 훨씬 더 낮다. Degussa 社는 白金의 회석 영향을 補償해줄만큼 다운스트림의 개터表面積을 늘리기 위하여 轉化하는 커즈의 영향을 조사하기로 결정하였다.

이 配列이 技術的인 견지에서 效率的이라는 것이 立證되었을지라도 다음에는 收益性을 改善하기 위하여 合成와이어의 使用可能性을 調査할 必要가 있었다. 닉켈처럼 파라디움과 쉽게 合金을 만드는 元素는 反應塔의 條件下에서는 揮發되어 여러개의 空洞을 가진 파라디움結晶의 잔해만 남기게 된다. 이 根據에서 파라디움으로 被覆한 닉켈와이어를 使用하여 와이어테스트와 커즈시험을 實施하였는데 이 커즈는 다단층용의 全體表面積이 上層에 設置한 것의 表面積을 초과하도록 配列하였다.(Fig.2). 파라디움 被覆層의 두께는 통상의 表面被覆을 하는 標準커즈형 벌크의 量을 變更하여 定하였으며 따라서 파라디움함량에 있어서 많은 量이 要求되는 것은 아니라 그 結果는 고무적이었으며 效率의 增加를 나타냈다. 그러나 相對的으로 두꺼운 被覆을 한 精密한 合成와이어의 製作에 對한 후속시도는 값이 너무 비싸다. 좀더 低廉한 製品의 探求가 要望된다.