

## 窒酸工場の 吸収塔 設計

( Source : Nitrogen No.188, 11 ~ 12月 1990 )

### 編輯者註

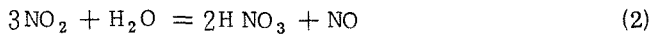
最新 窒酸工場에 있어서 吸收裝置의 크기와 運轉壓力은 環境保護基準에 맞는 吸收塔의 經濟的 實現可能性을 比較하는데 쓰이는 두개의 主要因子이다. 값이 매우 비싼 材料인 스테인레스 스틸로 만든 吸收塔은 塔의 크기를 줄이고 壓力을 높여서 NO<sub>x</sub> 排出量을 減少시키는데 매우 고무적이다. 現在 이 目標를 이룩하려는 새로운 概念의 代替方式으로서 低溫吸收工程의 導入이 提案된바 있다.

市販되고 있는 모든 窒酸은 空氣와 암모니아의 混合가스 스트림이 白熱이 나게 加熱된 白金合金으로 만든 觸媒거즈 (Gauze)를 통하여 酸化된 酸化窒素가스를 吸收塔의 上部에서 내려오는 冷却水와 逆流로 通過시킨 다음 冷却시켜 製造된다. 大部分의 窒酸은 58 ~ 65 % (重量)의 稀窒酸으로 生産되며 肥料製造에 使用된다. 最新 窒酸工場은 全工程을 통하여 單一壓力으로 運轉하던가 또는 吸收部門의 壓力을 酸化部門의 壓力보다 높게하는 2重壓力으로 運轉한다. 單一壓力의 工程은 4 ~ 6bar로 運轉하는 中間壓力의 工程과 7 ~ 11bar로 運轉하는 高壓工程으로 區分된다. 2重壓力工程에 있어서는 암모니아가 4 ~ 6bar에서 연소되는데 酸化窒素의 吸收은 9 ~ 14bar에서 일어난다. 吸收部門은 高壓吸收工程의 主要裝置費가 中間壓力의 工程에 比하여

---

投資費의 大部分 (20 ~ 25 %) 을 차지한다.

모든 窒酸工程에는 共通的인 세가지 基本過程이 있다. 즉 大氣中の 酸素와 암모니아의 混合가스가 高溫의 觸媒로 酸化되어 1酸化窒素(NO)를 生成하고 이것은 다시 酸素에 의하여 低溫酸化되어 아래의 反應式 1과 같이 2酸化窒素(NO<sub>2</sub>)와 2,4酸化窒素(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)가 生成되며 2酸化窒素는 물에 吸收되어 窒酸(NHO<sub>3</sub>)을 얻게 되는 것이다 (反應式 2). 두번째와 세번째의 過程은 주로 吸收塔에서 일어나지만 그러나 1酸化窒素의 酸化反應은 熱回收裝置와 稀窒酸의 工程凝縮水가 나오는 工程가스 冷却器列의 콜드엔드(Cold end)에 있는 冷却/凝縮器에서 始作된다.



이들 反應은 發熱反應인데 이 反應은 낮은 溫度로 運轉할 때 잘 일어난다.

이 獨特한 工程化學은 窒酸工場의 吸收塔設計를 肥料産業에서 使用된 다른 大部分의 大量取扱設備와는 별도로 고려하게 하는 것이다. 反應式 2에서 보면 2酸化窒素는 물과 反應하고 1/3은 1酸化窒素로 되돌아가는 것이 분명하다. 이것은 실질적으로 물에 녹지 않으므로 테일가스로 나가지 않으면 反應式 1에 의거 가스相에서 再酸化되어 다시 물과 접촉하여 窒酸으로 된다. 이 反應은 가스중 1酸化窒素의 잔류농도가 만족할만한 水準으로 낮아질때까지 여러 차례 반복하여 일어난다. 反應式 1은 2몰의 1酸化窒素와 1몰의 酸素가 마주쳐서 일어나는 反應인데 그의 反應率은 反應物質의 種類에 의해서 특히 1酸化窒素의 경우 強力한 影響을 받는다. 상대적으로 高濃度の 窒素酸化合物과 분자형 酸素를 含有하고 있는 吸收塔의 下部에서는 問題點이 없다. 여기서 1酸化窒素는 2酸化窒素로 再酸化되는데 2酸化窒素가 吸收塔內의 酸에 吸收될 수 있을 만큼 빠르게 再酸化되어 물과 反應한다. 그러나 암모니아 버너에 넣은 空氣와 1酸化窒素를 酸化하기 위해서 뒤에 追加한 공기로 부터 나오는 모든 窒素를 함유한 가스는 吸收塔의 上部로 통과하게 되므로 窒素酸化合物과 酸素의 濃度

---

---

를 더욱더 稀釋하게 된다. 2 몰의 1 酸化窒素와 1 몰의 酸素가 反應하는 確率은 減少하게 되며 그리고 그 反應은 2 酸化窒素의 吸收와 窒酸의 生成反應이 매우 빠르게 일어나는데 比해서 反應을 抑制하는 요소가 될만큼 매우 느리게 한다.

大量取扱이 아닌 氣相反應은 窒酸吸收의 吸收率 測定要因이 되기 때문에 氣-液 접촉단계의 數는 그들 사이에서 1 酸化窒素의 再酸化에 有效한 가스空間 (Gas Space) 의 중요정보다는 덜 중요하다. 그런데 거의 무한한 氣-液 접촉단계는 마련되어 있으나 本質적으로 가스의 自由空間이 마련되어 있지 않은 무작위 充填塔은 통상적으로 黃酸工場이나 탄산가스 吸收塔에 使用되지만 初期의 窒酸製造業者가 實驗運轉에서 經驗한바와 같이 窒酸吸收用으로는 滿足스럽지 못하다. 初期의 窒酸吸收塔은 버블캡 (Bubble-Cap) 이나 시브플레이트 (Sieve-Plate) 형으로 内部構造가 되어 있었으며 각 段階사이에 마련한 가스공간은 결국 塔의 規模를 점진적으로 크게하는 결과가 되었다.

單一壓力窒酸工場의 吸收塔에서 얻을 수 있는 效率에 대한 根本적인 한계는 가스 處理量에 따라 製作될 수 있는 容器的 크기와 運轉壓力 및 溫度에 대한 實際적인 한도에 의해서 강요되었다. 窒素酸化物의 排出은 결코 매우 해로운 지역영향이나 산성비 (Acid rain) 問題와의 關聯만이 아니고 매우 가시적인 排出의 增加가 있기 때문이며 오늘날 대부분의 産業國家에서 環境當局者들은 排出의 上限線을 製造業者가 經濟的 立場에서 받아들일수 있는 것보다 相當히 낮게 定하고 있다. 예를들면 北美와 日本 그리고 歐洲共同體 國家들은 總  $NO_x$  ( $NO_2 + NO$ ) 의 排出量의 上限線을 200 ppmv 또는 그 以下로 定하고 있다. 高壓範圍로 運轉하는 吸收塔에서는 窒酸의 分解나 또는 그 반대로 테일가스에서 나오는 잔류질소산화물의 제거에 대한 追加적인 措置를 하지 않고도 200ppmv 정도의 성적은 별로 어려움없이 達成할 수 있다. 適當한 溶液으로 테일가스를 세척하거나 분자체 (Molecular Sieve) 의 活性表面에  $NO_x$  를 吸着 또는 觸媒에 의해 환원하는 代替方式이 있으나 이들 수단은 必然적으로 모

---

은 部分에 대해서 生産原價를 높게 하는 것이며 추가적인 窒酸의 回收을 하지는 못한다. 이 問題에 대한 가장 좋은 해결책은 實質적으로 原價에 要求되는 標準으로 運轉할 수 있는 吸收塔의 設計라는 것에 의심의 여지가 없다. 이것은 때로는 집중적 吸收 (Extended absorption) 라고 부르고 있지만 用語를 올바르게 부르는 것은 既存工場을 標準으로 끌어올리는데 추가 吸收塔의 容量에 附加되는 系統의 改作을 記述하는 것으로 유보하는 것이 더 좋다. 吸收部門의 工程이나 裝置設計에서 酸化問題에 關하여 여러해동안 적지 않은 努力을 기울여온바 있다.

○ 吸收에 미치는 壓力의 影響

吸收裝置는 運轉壓力에 따라서 매우 多樣하다. 初期는 大氣壓力이나 中間 壓力의 工場들은 다만 充填塔 (Packed Column) 만을 使用하였다. 各 吸收段階에서는 酸의 冷却과 吸收의 이중목적을 위해서 酸의 循環率을 높게 維持하였다. 7~9個의 段階로 構成된 보통 吸收系統은 전형적으로 5~6基의 塔으로 配列되었다. 1基의 塔에 있는 酸의 濃度는 塔의 上部에서 下部로 갈수록 약간 높아졌으며 한편 氣의 조성은 그 化學的 平衡이 入口에서는 미달이나 出口에서는 平衡值에 도달하였다. 氣공간에서의 酸化와 packing면위의 相界에서의 吸收는 同時的이고 連續적으로 進行되었다. 酸과 氣는 吸收塔系統의 후속단계를 向流로 通過하였다.

需要의 增加로 인하여 더 큰 工場의 容量과 壓力 및 吸收問題의 要求가 導入되었으며 이것은 곧 需要에 따른 責任量 生産을 할 수 있게 되었다. 必要한 裝置의 크기나 그 밖의 工場의 裝置에 더하여 吸收塔의 크기는 壓力下에서 氣의 體積이 減少하기 때문에 工場의 運轉壓力에 對하여 逆比例한다. 바꾸어 말하면 이것은 工場의 裝置에 對한 資本的 原價를 낮추는 것이다. 그리고 위에서 指摘한바와 같이 1酸化窒素가 酸化하여 2酸化窒素로 되는 酸化率은 壓力에 높아지면 크게 增加되므로 要求되는 吸收塔의 크기까지도 더 줄일수 있는 것이다.

吸收壓力를 증가시키는 長點은 다음의 方程式을 使用하여 說明할 수 있다.

$$V = v_o \tau$$

$V$  : 裝置의 體積 ( $m^3$ )

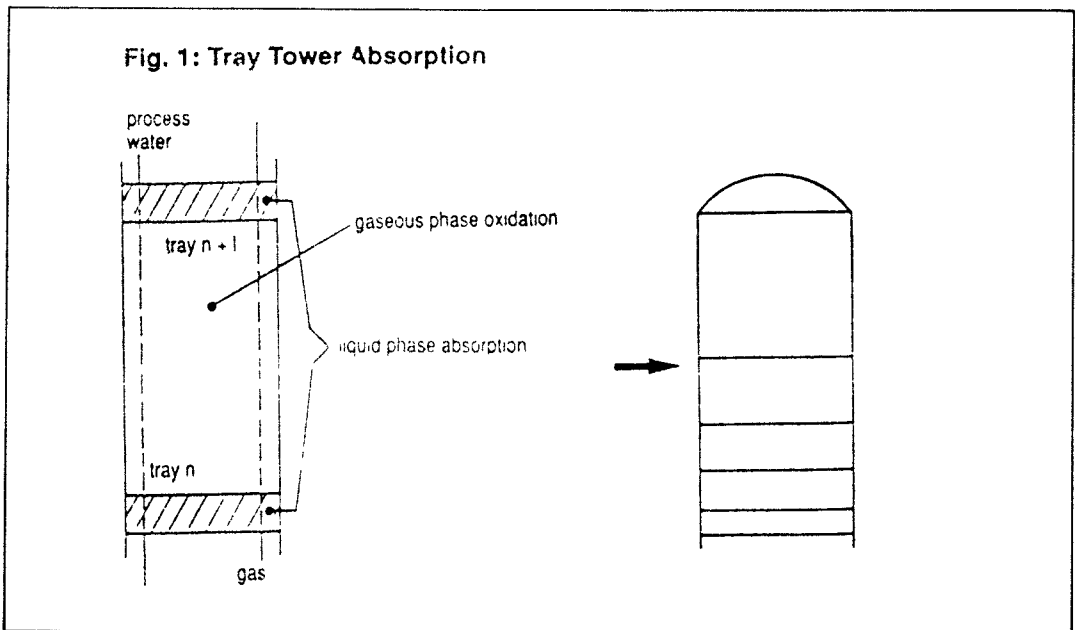
$v_o$  : 處理될 氣스의 有效量

$\tau$  : 원하는 酸化度에 必要한 滯留時間 (s)

$v_o$  와  $\tau$  는 各各 壓力과 壓力의 제공에 逆比例한다. 이것은 주어진 生産과 運轉條件에 對해서 設計될 裝置의 體積에 壓力의 제공에 逆比例한다는 것을 의미한다.

1 bar 의 壓力으로 運轉할때의 吸收塔의 體積은 8bar 의 壓力으로 運轉하는 것보다 약 500 倍의 體積이 必要하게 되며 吸收塔의 壁두께가 더 두꺼워야 함에도 불구하고 製作資材인 값이 비싼 스테인레스 스틸을 使用하므로써 상당히 많은 節約이 된다.

最新 工場에서는 트레이타 (Tray Tower) 이 使用되고 있다. 中間壓力의 工場은 보통 2 基의 트레이너타를 가지고 있으나 高壓의 工場은 2 基의 트레이타를 使用할 수도 있지만 통상 1 基의 타를 使用하도록 設計되고 있다. 버블캡과 시브플레이트가 통



---

---

상적으로 兩工程에 使用되고 있다.

氣相酸化反應은 反應式 1에 따라 트레이間的의 氣相空間 (Fig.1)에서 일어난다. 反應速度는 相對的으로 낮으며 溫度에 逆比例한다.

2酸化窒素은 물에 吸收되며 트레이 위에서 反應하여 反應式 2에 의하여 窒酸으로 된다. 이 反應의 反應率은 2酸化窒素의 分壓作用에 따르는데 이것은 吸收反應의 마지막 段階에서 減少된다. 위에서 說明한 바와 같이 轉化反應은 2酸化窒素의 일부가 1酸化窒素으로 되돌아가는 性質이 있기 때문에 不完全하다. 그러므로 어떤 段階에서는 1酸化窒素의 氣相酸化가 反應을 制限하게 된다.

吸收塔에서 吸收한 後의 테일가스에는 아직도 1酸化窒素과 2酸化窒素을 含有하고 있다. 現在 近代式工場에 對하여 통상적으로 인정된 標準은 生産된 窒酸 1屯當 1.9 kg의 NOx(HNO<sub>3</sub>로 計算)를 含有하고 있는데 이것은 200ppmv의 NOx에 相當한 것이다. 高壓으로 運轉하는 工場일지라도 테일가스중의 NOx 含量을 200ppmv 以下로 유지하기 위하여 매우 높은 吸收塔을 設置할 必要가 있는데 이것은 設置費가 매우 비싸다. 더우기 窒素酸化物의 92% 以上은 첫번째부터 10個의 트레이 (全體的의 20% 以下)에서 回收되고 全體積의 62%는 마지막 1%인 NOx를 回收하는데 使用된다.

○ 吸收에 미치는 溫度의 影響

1酸化窒素의 酸化率은 溫度에 依存하는 性質이어서 溫度가 上昇하면 酸化率은 급격히 떨어진다. 예를 들면 60℃에서의 反應率은 10℃에서의 反應率의 절반으로 減少된다. 酸化反應은 強力한 發熱反應이기 때문에 좋은 效率을 위해서는 強力한 連續的 冷却이 必要하다.

最新 窒酸工場에 있어서 冷却水나 其他 液體는 트레이 위의 液體에 잠겨있는 코일을 통하여 순환된다. 補充水는 塔의 上部에서 추가되며 이 물은 매우 순수해야 하는

---

데 窒酸工場과 窒酸의 後續使用에 必要한 裝置의 腐蝕防止를 위하여 특히 鹽化物로 汚染되어서는 안된다. 冷却 / 凝縮器에서 生産되는 稀窒酸工程凝縮水는 窒酸의 濃度에 對應하는 트레이로 보내진다. 트레이의 數는 壓力, 酸의 濃度, 가스의 造成 및 運轉 溫度에 따라 다양하다.

酸化와 吸收效率를 改善하기 위하여 모든 계통은 2次空氣를 使用하는데 이 空氣는 冷却器나 吸收塔에서 注入된다.

55 ~ 65 % 範圍의 濃度로 窒酸을 生産하는 最新의 壓力一系統에 대한 吸收效率는 99.8 % 以上이다. 어떤 工程에서는 특별히 設計한 吸收塔에서 高壓과 冷却된 물을 使用하여 濃도가 70 %까지 되는 窒酸을 生産한다.

오늘날은 점차 컴퓨터 모델링을 使用하여 吸收塔의 設計를 하고 있다. 그러나 利用 可能的한 여러가지 數理的 컴퓨터모델의 玆밀한 분석은 本文의 範圍內에서 論議할 事項이 아니다.

#### ○ 最近의 吸收塔設計

여러 會社들은 窒酸吸收塔의 設計에 활발하게 參與함으로서 吸收效率를 改善하고 NOx의 排出量을 줄일수 있도록 窒酸工程을 수정하였다. 大部分의 경우에 있어서 이 들의 改善은 吸收段階의 壓力增加로 되었는데 그러나 요즘은 低溫吸收工程이 새로 히 提案된바 있다.

#### ○ 웨더를리社의 시뮬레이션

웨더를리 (Weatherly) 社는 1960 年代 中반이래 窒酸吸收塔設計에 컴퓨터 模型 링을 活用하고 있다. 웨더를리社의 시뮬레이션 프로그램은 원래 新식과 既存 吸收塔設計을 構造하기 爲하여 開發되었으나 그것은 現在 集中的 및 非集中的 吸收塔 그리고 시브트레이와 버블캡 吸收塔 모두에 使用되고 있다.

---

웨더를리社의 窒酸工場設計는 自體의 高壓單一壓力工程에 기초를 두고 있다.反縮機의 排出壓力은 現在 12.7 ~ 14.8 bar 範圍이고 吸收塔의 入口壓力은 12 ~ 14bar 범 위이다.

가장 經濟的인 吸收塔의 設計가 모두 基準에 適合하다고 判斷될 수 있기전에 熟考 되어야할 몇가지 必要한 要件이 있다.

첫째 그것은 集中的吸收方式의 使用이 NOx 排出量의 要求에 맞는지 또는 吸收塔과 觸媒에 의한 선택적 환원장치와 같은 NOx 제거장치 추가로 組合하여 使用하는 것 이 適合한지의 여부를 결정하여야 한다.

둘째 시브플레이트 트레이와 버블캡 트레이중 어느 것을 使用할 것인지를 選擇해 야 한다. 웨더를리社의 現行 標準窒酸工場의 吸收塔設計는 容量이 작은 工場에 대하 여 버블캡 트레이를 使用하고 있다. 시브플레이트 트레이는 여러해동안 標準으로서 使用되어 왔으나 原價問題를 除外하고는 버블캡 트레이의 吸收塔이 어느정도의 長點 이 있다.

시브플레이트 트레이는 트레이 위에 있는 液體한가운데에서 가스가 塔위로 통과하는 동안 체류하고 있는 가스를 덮어씌워주는데 必要하다는 점과 그리고 液體가 塔위에서 導 入되고 있다는 점에서 本質的으로 動的인 裝置라 할 수 있다. 시브플레이트 트레이 식 吸收塔의 稼動이 정지되면 트레이 위에 있는 酸은 시브의 구멍 (Sieve hole) 을 통하여 吸收塔의 밑바닥으로 내려와서 모이게 된다. 그러므로 스타트업중 工場에 所要되는 空氣의 流量은 塔의 要求量 (크기)에 다르게 되기 때문에 암모니아 酸化 反應塔의 點火에 必要한 空氣量보다도 더 많다. 한편 버블캡 트레이는 모든 조건하 에서 工場의 稼動을 정지하였을 때일지라도 트레이내의 液體를 본래의 상태대로 유 지하므로 白金觸媒의 거즈를 달구는데 要하는 空氣의 流量만을 스타트업時 通過시키 면 된다.

시브플레이트 트레이식 吸收塔의 上段에서 내려온 酸은 濃度가 낮기 때문에 工場



---

을 스타트업할때 規格에 맞는 濃度의 製品으로 만들기 위해서 재순환되어야 한다. 따라서 묽은 질산용 펌프가 必要하며 이에 따른 計裝, 밸브 및 配管이 추가된다. 이 묽은 窒酸用 펌프 특히 펌프의 샤프트室 (Shaft Seal) 은 窒酸工場에 있어서 主要故障의 根源이 되어 왔다. 한편 버블캡 트레이식 吸收塔은 稼動停止時 묽은 窒酸을 塔으로 부터 비워두는 일이 없다. 따라서 버블캡 트레이식 吸收塔을 使用하면 吸收塔의 窒酸濃度를 더 높이거나 또는 비워내놓은 묽은 窒酸을 再處理할 必要가 없다. 또한 稼動停止時 묽은 窒酸을 비워놓지 않는 버블캡 트레이식 吸收塔의 特色은 시브플레이트 트레이식 吸收塔보다 補修作業하기가 더 좋다는 것을 의미한다. 스타트업 순서는 더 간단하고 빠르게되며 그리고 묽은 질산이 冷却 / 凝縮器로부터 吸收塔의 트레이로 그라비티(Gravity)에 의해서 흐르게 되므로 묽은 窒酸을 處理할 펌프가 不必要하게 된다.

버블캡 트레이식 吸收塔은 스타트업時 酸을 재순환하지 않고 그의 酸濃度 프로필을 그대로 유지하기 때문에 테일가스에서 窒素酸化物의 排出을 시브플레이트형의 경우보다 더 빠르고 쉽게 관리할 수 있게 된다.

버블캡 트레이식 吸收塔의 主된 短點은 일반적으로 시브플레이트형보다 原價가 더 비싸다는 것이다. 生産容量이 더 큰 工場에 對하여 이 原價上의 短點은 運轉上의 長點보다 重要하다.

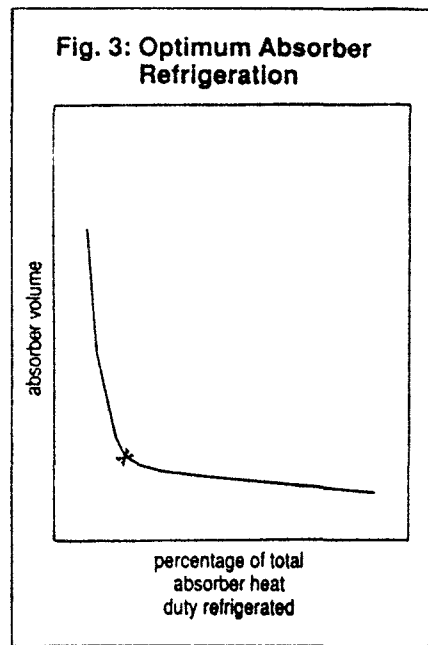
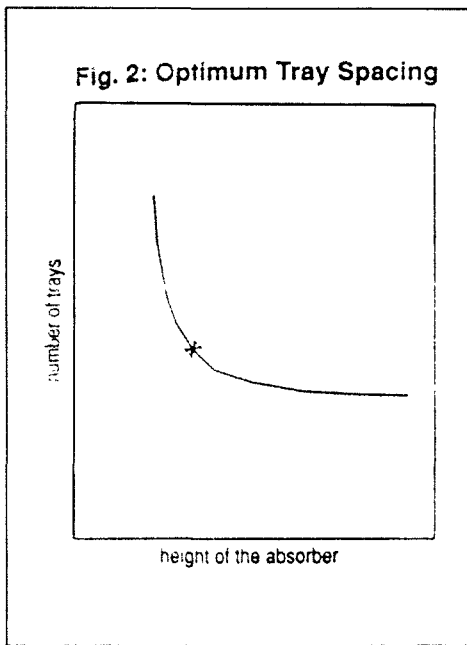
吸收塔의 工程에 對해서 일단 이들의 主要決定이 이루어지면 가장 적절한 활용을 할 수 있게 된다.

만일 集中的 吸收方式을 活用한다면 吸收塔의 設計는 예를 들면 주변조건이 더 쉽고 습한 여름철의 매우 어려운 상태하에서도 NOx 排出量의 要求에 알맞게 충분히 效率的이어야 한다. 가장 原價節減이 잘 되는 모델을 導出해 내기 위하여 工程은 몇가지 기본단계로 나누어진다.

吸收塔의 직경은 工場의 容量과 計劃한 吸收塔의 洗滌條件에 대한 分析에 의해서

얻어진다. 가장 적합한 직경은 구조적 支持物의 설계가 原價節減이 되게 높고 : 직경의 비를 갖는 吸收塔의 設計에서 算出되어야 한다. 또한 이 직경은 우수한 트레이의 水力學的 設計가 許容될 수 있도록 선택되어야 한다.

가장 適合한 트레이의 간격은 정하는 것은 더 크게 늘린 트레이의 間隔과 추가된 트레이의 接觸段階에 있는 브레이크포인트(Break-Point)를 결정하기 위하여 個個의 吸收塔시뮬레이션을 多目的으로 해석하여 導出한다. Fig.2는 吸收에 要求되는 트레이의 數와 吸收塔높이 사이의 代表的인 相關關係를 나타내는 圖表的으로 說明한 것이다. 代表的인 브레이크포인트는 X로 표시하였다.



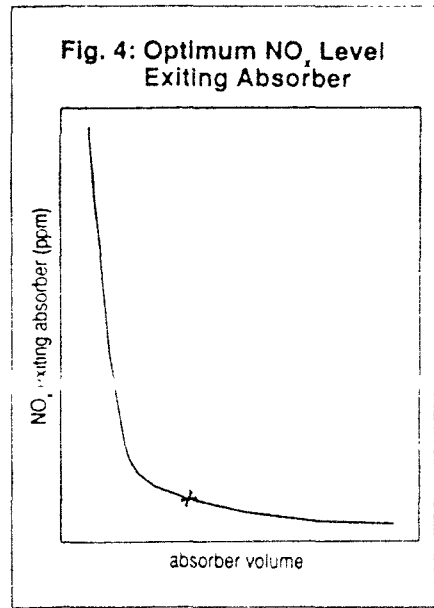
類似한 圖表的 해석은 集中的吸收塔에 使用하기 위한 가장 效率的인 冷凍量을 測定하는데 使用된다. Fig.3은 吸收塔의 必要한 體積과 冷却을 통하여 마련된 전체 塔의 冷却能力 比率間的 대표적인 相關關係를 나타낸다.

적절한 트레이의 間隔과 冷凍의 要求量이 일단 確定되면 冷却面積의 必要 條件은 冷却코일의 面積을 吸收塔의 體積이 追加로 要求될 때까지 줄이는 것에 의하여 導出

된다.

만일 비집중적 吸收塔을 設計하고자 한다면 그 設計節次는 冷凍條件의 節次가 吸收塔에서 나오는 NOx의 濃度を 最適化하는 하나의 해석절차로 代替하는 것을 除外하고 基本的으로 同一한 것이다. Fig.4는 既存 吸收塔의 NOx 排出濃도와 吸收塔의 體積間의 相關關係를 나타냈다. 여기서도 代表的인 브레이크 포인트를 X로 表示하였다.

웨더를리社의 시뮬레이션 프로그램은 예를 들면 冷凍系統의 設置와 같은 것을 修正하고자 할때나 또는 冷却코일에 모인 찌꺼기나 막히는 問題點을 해결하기 위한 既存 吸收塔의 設計를 分析하는 데에도 使用될수 있다.

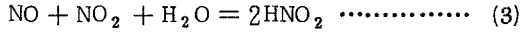


#### ○ 론 - 포울렌의 吸收技術

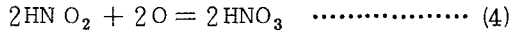
론-포울렌 (Rhon Poulenc)의 特許인 高效率吸收技術을 使用하면 吸收塔의 높이를 상당히 낮출 수 있다. 基本的인 메커니즘의 研究는 吸收스테이지의 처음 단계와 마지막단계에 다른 技術을 使用하므로써 吸收塔의 크기를 最適化할 수 있다는 것을 보여주었다.

이미 말한바와 같이 工程가스중에 酸化窒素의 含量이 10萬ppmv에서 8千ppmv의 範圍로 들어있는 吸收塔의 下半部에서는 1酸化窒素가 2酸化窒素로 酸化되고 2酸化窒素는 가급적 빨리 吸收되어 窒酸으로 轉化된다. NOx 含量이 8千ppmv 以下로 줄어들고 유리산소가 적은 吸收塔의 上半部에서는 1酸化窒素의 酸化率이 상당히 낮아지며 工程가스중에는 주로 1酸化窒素만 남아있게 된다. 高效率吸收는 反應式 3에

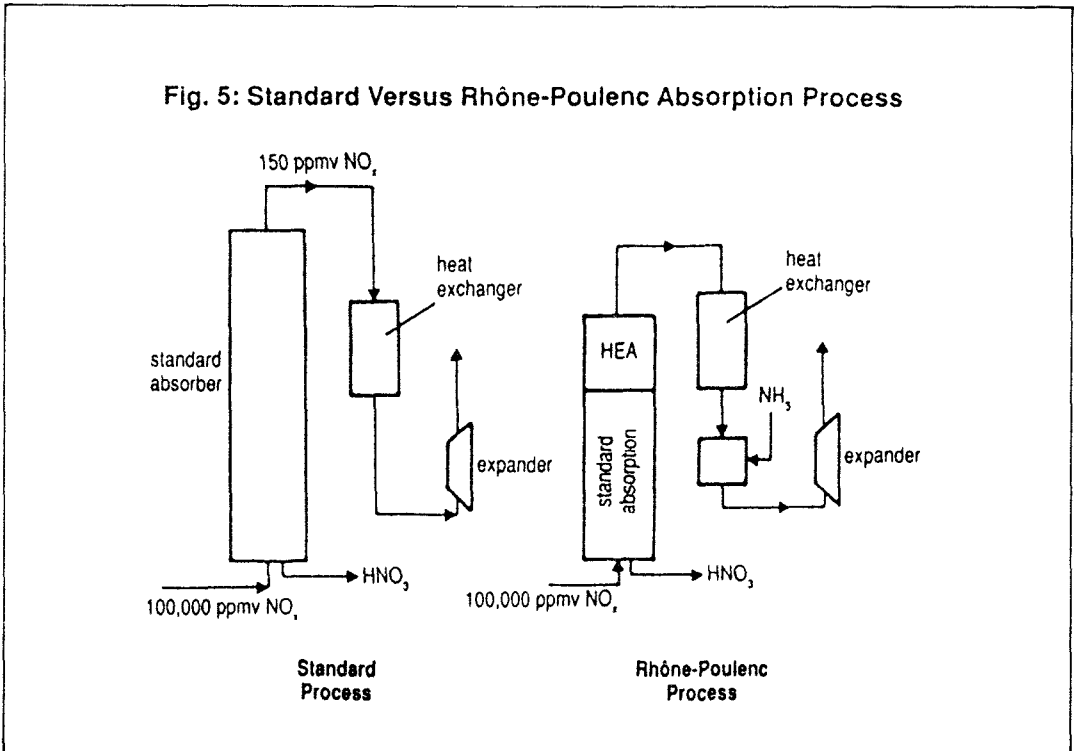
서 보는바와 같이 대체반응메커니즘의 存在에 根據하는 것이다.



最初 氣相에서 生成되는 亞窒酸은 安定한 種類가 아니어서 다시 分解하여 窒素酸物과 물로 되거나 또는 물에 吸收되어 窒酸으로 酸化될 수 있다(反應式 4).



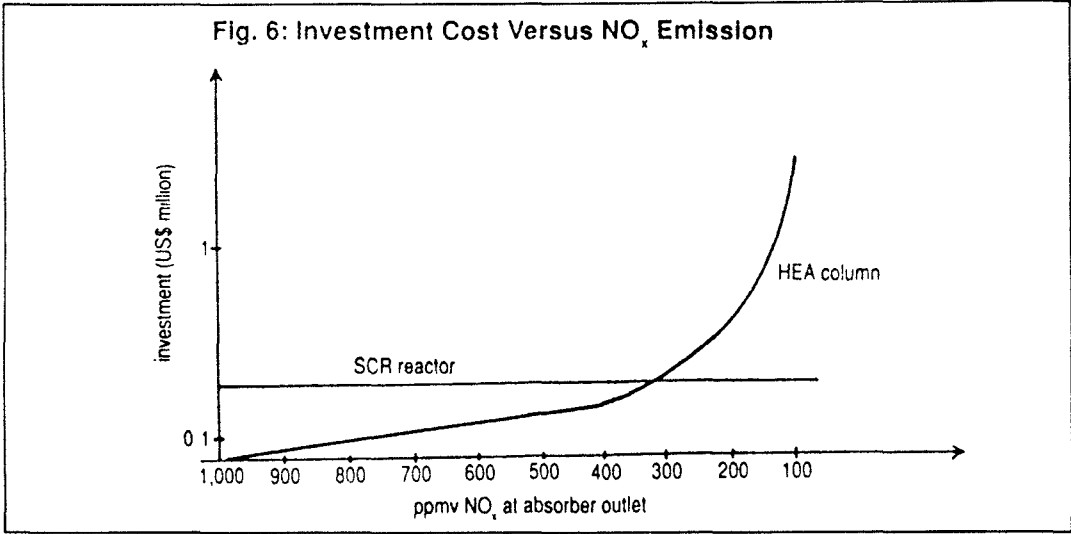
高效率吸收의 本質은 反應式 3 과 4를 선호하는 條件을 마련해 주는 것이다. 反應式 3에 대해서 가장 좋은 條件은 NO/NO<sub>2</sub>의 比가 적당히 높을 때인데 反應式 3은 1 酸化窒素와 2 酸化窒素를 같은 比率로 소모하고 있으므로 NO/NO<sub>2</sub>의 最適 比率은 보조적인 反應式 4에 의해서 유지된다. 高效率吸收에 대한 利用할 수 있는 知識은 過酸化水素에 대하여 대충 설명하는 것 외에는 이것이 어떻게 되는 것인지 매우 애매하다.

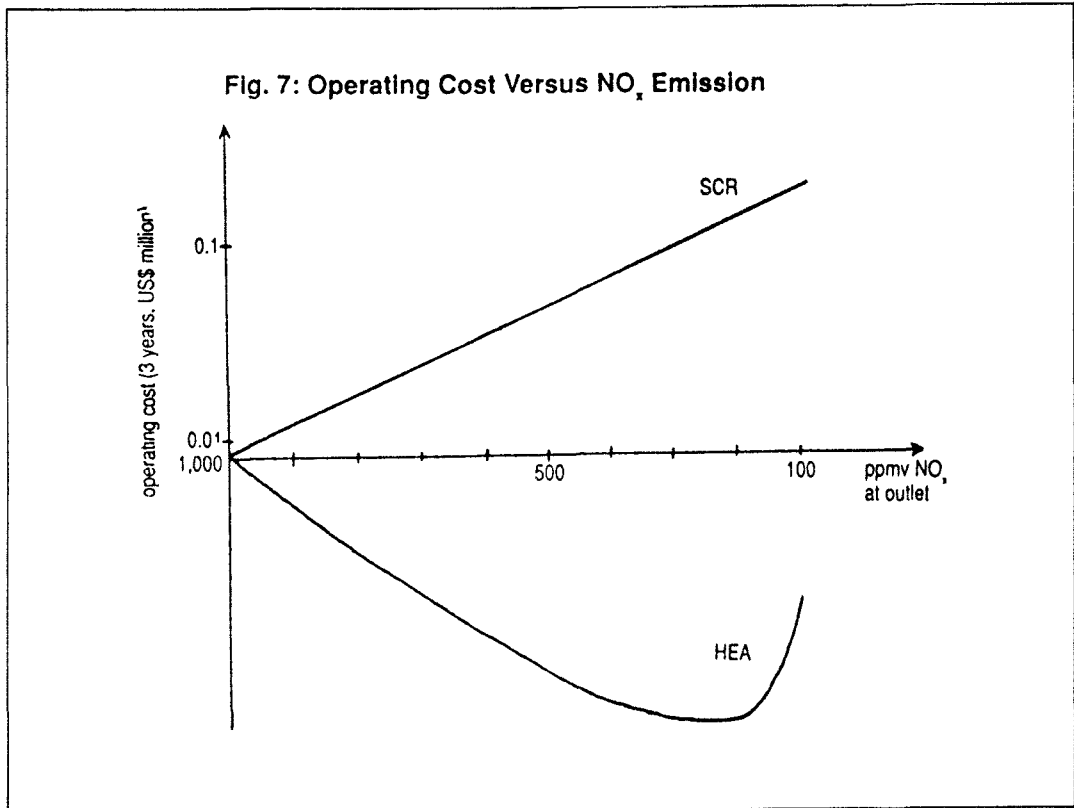


高效率吸收에 대한 經濟的限界는 즉 트레이에서 추가비용을 정당화하는데 새트레이에서 回收되는 窒酸의 量이 不充分하다는 점과 이와 關聯된 壓力强下가 되는 점에서 잔류질소산화물의 量이 500 ~ 800ppmv에 이르는 것이다.

그러므로 룬-포울렌은 吸收塔의 出口에서의 NOx 排出量을 經濟的으로 合理的인 水準, 예를 들면 700ppmv로 제한하고 다음에 별도의 反應塔에서 암모니아를 使用하여 觸媒에 의한 선택적환원 (SCR)을 提案하였다.( Fig.5) 吸收塔出口에서의 合理的인 NOx 濃度の 考慮는 몇가지 파라메타 즉 吸收壓力, 그 工場의 出口에서 要求되는 NOx의 最終濃度, 스테인레스 스틸의 價格, 암모니아, 에너지 및 投資金額의 回收期間等에 의해서 左右된다.

Fig.6 과 Fig.7에서 커브 C<sub>1</sub> 과 C<sub>2</sub>는 生産容量이 500t/d인 工場에 대한 일반적인 경향을 나타낸 것이다. Fig.6은 추가흡수공정이나 또는 觸媒에 의한 選擇的 還元裝置를 가진 工場에서 排出하는 NOx 濃度 1000ppmv으로 부터 시작하여 주어진 NOx의 濃度を 얻는데 必要的 投資金額을 나타냈다. Fig.7은 高率吸收工程과 觸媒에 의한 還元工程에 대하여 3年의 期間에 걸친 누적적인 運轉費를 比較한 것이다. 이들 커브를 해석해보면 最終 NOx 排出量이 더 낮은 것을 원할수록 高效率吸收工程





과 촉매에 의한 선택적 환원공정을 함께 사용하는 것이 이익이 더 크게 된다. 吸收塔 出口에서의 實際的인 NO<sub>x</sub>의 하한선은 500~800ppmv이다.

이 高效率吸收工程和 촉매에 의한 選擇的 還元工程을 組合한 配列은 이미 4基의 古식 窒酸工場에 設置한바 있다. 촉매 DN 110의 成績에 의하면 NO<sub>x</sub> 排出量은 암모니아를 使用하지 않고도 100ppmv 이하로 도출할 수 있다.

#### ○ Grande Paroisse

Grande Paroisse社는 세계에서 가장 큰 多數의 最新工場을 구체화한바 있는 自體의 2重壓力工程을 가지고 있다. 이 工程의 吸收塔은 시브플레이트형으로 되어 있으며 排氣中 窒素化合物의 濃度를 100ppmv 또는 그 이하가 되게 設計할 수 있

---

다. 이 吸收塔의 設計에 들어가 있는 많은 노하우 (Know-how) 는 구식 中間壓力吸收系統의 成績을 改善하기 위하여 Grande Paroisse 의 “집중적 흡수” 系統에 使用할 高效率의 補助吸收塔을 開發하는 데에서 얻어진 것이다.

○ **Uhde**

앞으로 生産容量을 늘리거나 또는 더 嚴格한 環境汚染 規制法令에 대비하여 Uhde 社は 窒酸工程에 대한 새로운 案을 提示하였다.

現在까지 設置된 窒酸吸收塔의 높이가 가장 높은 것은 80 m를 넘는다.

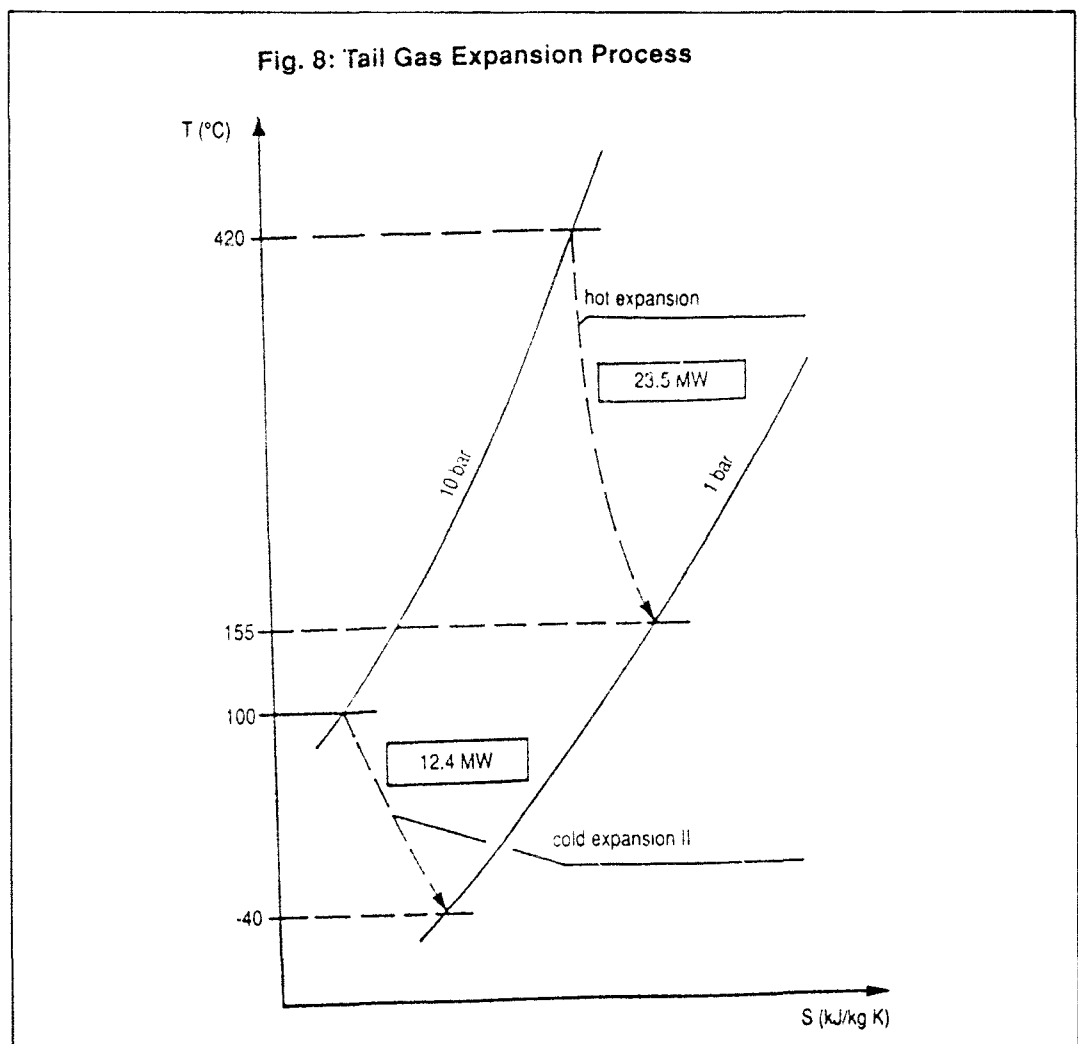
이것은 吸收塔컬럼에 대한 大略的인 經濟的限界를 나타내는 것으로서 만일 높이를 더 높이면 해결하기에 너무 비싼 費用이 드는 문제점이 생긴다. 예를 들면 높이가 높은 컬럼은 높이가 낮은 컬럼보다 設置現場으로 수송하기 위하여 더 여러 구간으로 절단되어야 하며 더 많은 현장용접을 수반하게 된다. 무게도 더 무거우므로 基礎工事도 더 엄격한 標準을 따라야 한다. 기타 階段槽로 연결된 2基의 吸收塔을 設置하는 것은 물론 技術的으로 完全히 滿足스럽게 되지만 추가로 必要한 펌프, 配管, 計裝 및 2基의 基礎工事に 所要되는 追加費用 그리고 1基대신에 2基의 壓力容器를 製作하는데 所要되는 追加費用의 見地에서 보면 이것은 經濟的 基準에 맞지 않는 것으로 판정된다.

運轉壓力을 좀더 높이면 吸收塔의 크기를 줄일 수는 있지만 이것은 追加費用 特別히 窒素를 含有하는 가스壓縮機를 현재의 것보다 段數를 더 늘리는데 드는 追加費用없이 達成할 수 없는 것이다. Uhde 社は 그 대신에 吸收塔의 運轉溫度를 考察하였다.

앞에서 說明한 바와 같이 1酸化窒素를 酸化하는 것은 溫度를 낮추므로서 向上되지만 純水가 塔의 上部에서 주입되는 在來式 窒酸吸收塔에서 이 반응이 이루어질수 있는 氷點의 考慮에 의해서 制限된다. 在來式 冷凍系統도 역시 運轉하는데 費用이 많이 든다.

Uhde 社の 아이디어는 테일가스의 팽창으로부터 冷却力を 얻는 것이다. Uhde 社の

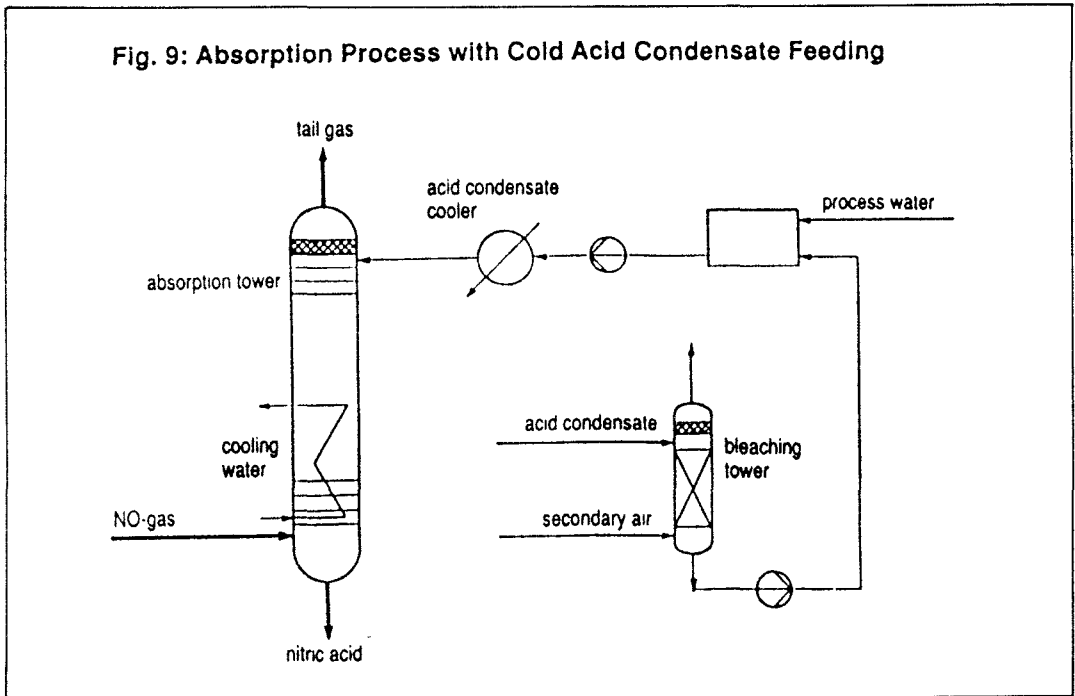
2重壓力窒酸工場에서 正常的으로 테일가스는 機械的 에너지를 最大로 回收할 수 있도록 하기 위해서 回收터빈으로 導入되기 전에 約 420 °C로 일부러 再加熱된다.(Fig. 8). 그러나 그 대신에 테일가스를 100 °C의 익스펜더 (Expander)에 送入한다면 테일가스의 壓力은 10bar에서 1bar로 팽창하면서 그의 溫度는 約 -40 °C로 떨어진다. 이것은 에너지回收에 있어서 電力으로 23.5MW에서 12.4MW로 상당히 심한 차이가 생기게 되는데 그것은 스팀터빈에 의해서 補償되어야 한다. 테일가스의 出口溫度에 대한 실제적인 下限線은 그 가스의 昇華點 (Sublimation Point)에 依存하는데





이 온도나 또는 그 이하의 온도에서 테일가스터빈이 수결될수도 있기 때문이다.

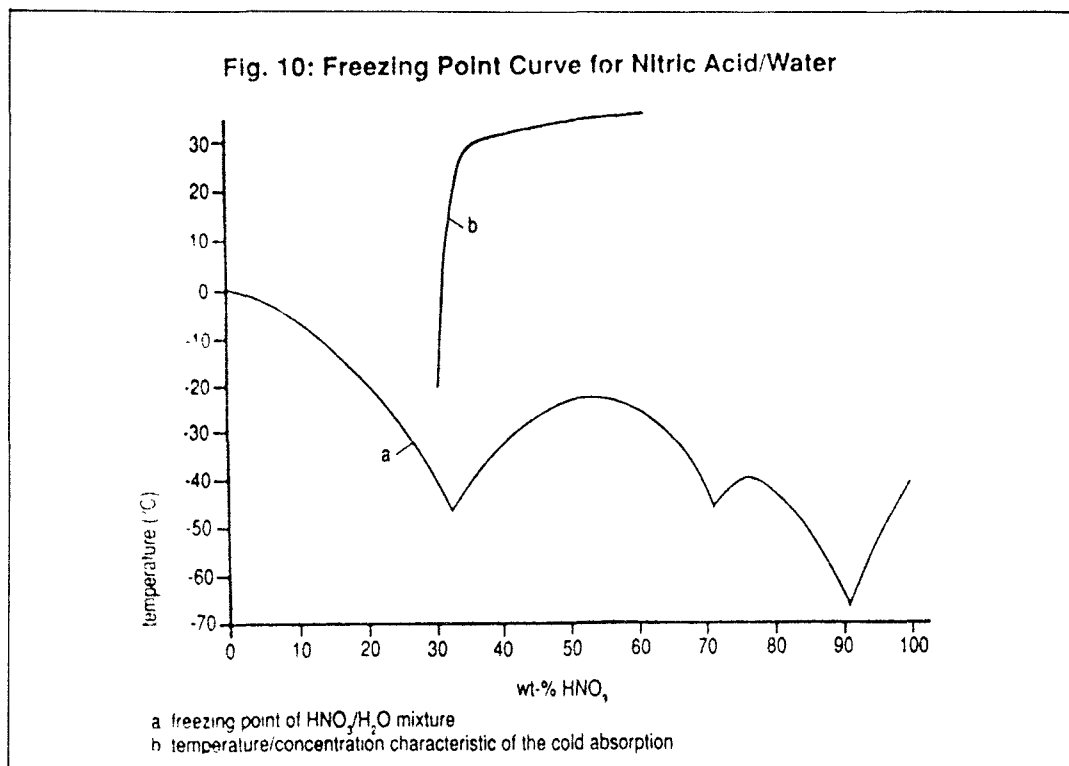
吸收部門의 低溫條件을 찾아내기 위하여 研究한 여러가지 方法中에서 가장 分明하게 實行性이 있는 것은 첫째 冷却 / 凝縮機에서 나오는 窒酸凝縮水를 블리칭 (Bleaching) 하고 다음에 그것을 吸收塔에 送入口기 전에 補充工程水와 함께 冷却하는 方法이다 (Fig.9).



이 構成의 長點은 窒酸凝縮水와 工程凝縮水의 混合物에 대한 熱容量이 塔 上段部의 冷却이 더 이상 필요하지 않을만큼 크기 때문에 冷却코일의 必要가 없다는 것이다.

窒酸凝縮水와 工程凝縮水의 混合物은 氷點커브 (Fig.10) 에서 보는바와 같이  $-20^{\circ}\text{C}$  이하의 氷點을 가지고 있기 때문에 吸收過程中 結氷이 일어나지는 않는다. 吸收컬럼의 溫度프로필은 吸收컬럼의 어떤 지점에서 結氷이 일어나는 위험이 없이 溫度프로필과 일치해야 한다. 더구나 溫度가 가장 낮은 트레이에 있는 窒酸의 濃度는 그 트레이의 溫度와 氷點사이에서  $5 \sim 10\text{K}$ 의 安全마진이 있어야 한다.

吸收컬럼의 설계에 低溫을 연관시킨 것은 매우 劇적인 것이다 (Fig.11). 컬럼의 直徑이 통상적인 Uhde의 2중압력공정에 使用한 것과 똑같은 吸收컬럼을 例로 들면 圓筒部門의 높이는 38.5 m (56%), 트레이의 數는 13個 (35%), 그리고 冷却코일은 27개 (45%)로 줄일수가 있다.



이 신중한 計劃은 2年前에 開發한 새로운 吸收프로그램을 가지고 실행한 것이다. 이 프로그램은 전에 失敗한 트레이의 效率을 基準으로 한 平衡프로그램을 더 낮은 溫度範圍에 延長하도록 한 것이다. 吸收컬럼의 各段은 버블컬럼反應塔(吸收)과 斷熱 플러그플로우 (Adiabatic Plug flow) 反應塔(酸化)의 組合으로서 묘조한 것이다. 全體컬럼은 가스側과 液體側으로 區分하고 하나의 루프計算 (Loop Calculation) 으로서 實行한 것이다.

Fig.12는 새로운 工程에 대한 最終設計圖를 나타낸 것이다. 이 工場과 通常적인

**Fig. 11: Comparison of Absorption Column Design**

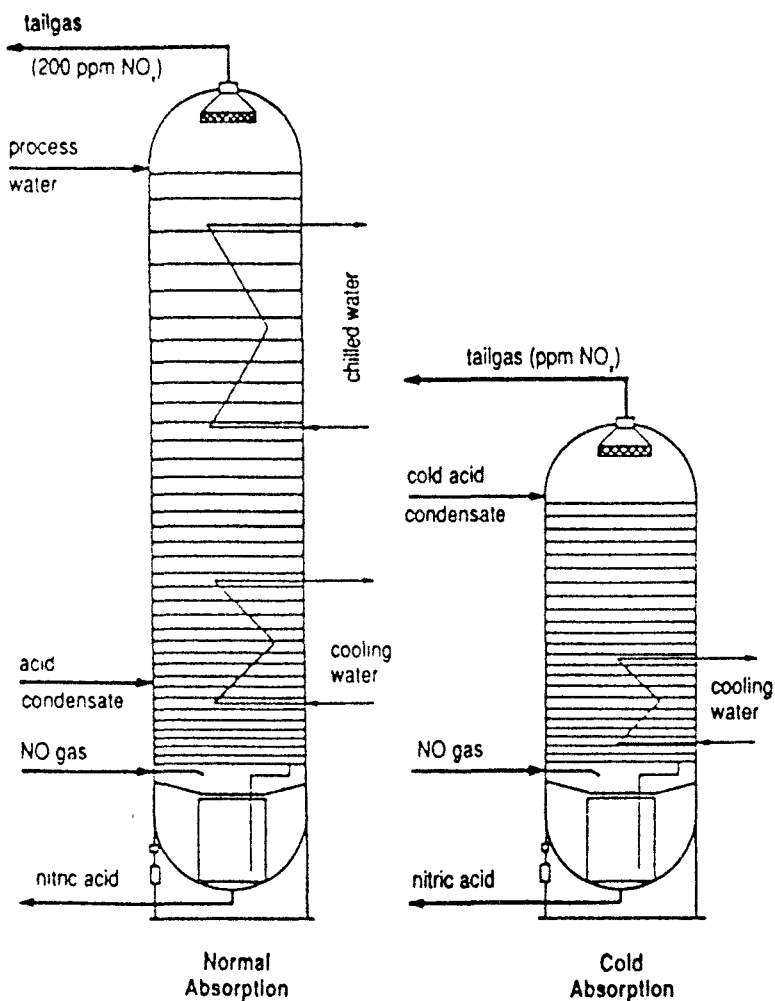
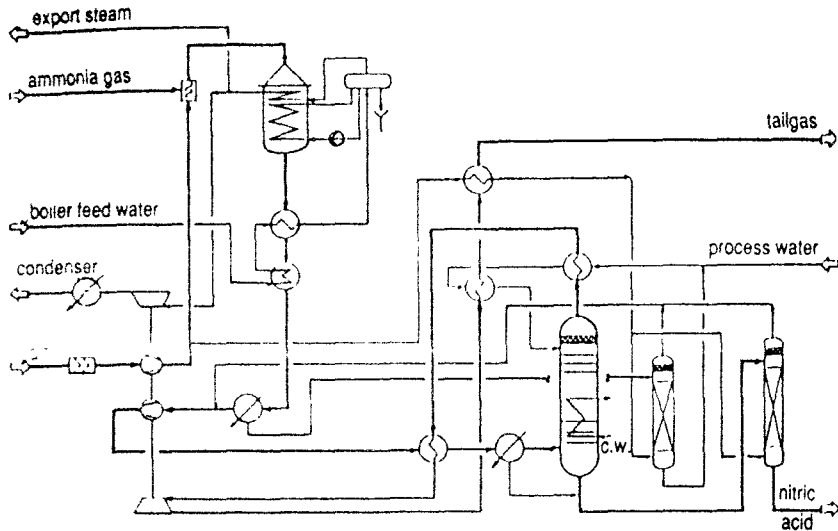


Fig. 12: Dual-Pressure Plant with Low-Temperature Absorption



Uhde의 2중압력工場에서 生産한 窒酸의 量이나 品質은 차이점이 없었다. 폐열보일러의 업스트림에 있는 모든 것은 동일하였다. 新工程의 廢熱보일러, 에코노마이저 및 給水豫熱機는 좀더 크게 만들었으며 통상적인 2중압력工程에서 要求되는 4기의 테일가스 예열기중 2기는 필요하지 않게 되었다.

테일가스는 2기의 豫熱器에서 10℃로 加熱된다. 테일가스터빈에서 생기는 溫度降下는 窒酸凝縮水와 工程水스트림의 冷凍 및 2次空氣의 冷却에 活用된다. 窒酸凝縮水와 工程水스트림은 테일가스의 팽창을 배경으로 하여 冷凍되기 전에 豫熱한다음 컬럼에 送込된다. 테일가스터빈의 에너지產出은 48%이하이므로 스팀터빈과 스팀터빈 凝縮機의 出力을 適切하게 倍加한다. 機械裝置의 技術的 妥當性에 대해서는 關聯業體와 協議한바 있으나 문제점이 豫見되지는 않았다.

새로운 案의 妥當性에 관하여 가장 重要한 疑問點은 經濟的 實行可能性이다. Uhde의 재래식 2중압력工場에 대한 裝置費는 4000萬~4500萬마르크(DN) 범위인데 이 裝置費中의 30% 이상은 壓縮機세트 값이다. 그 다음으로 裝置費가 큰 단일품목은

---

---

보일러유니트와 吸收塔인데 各已 投資費가 400 萬마르크나 된다. 나머지는 殘餘裝置費에 該當된다. 兩工場의 配管, 計裝 및 電氣裝置에 대한 投資費는 大略 同一하다.

新案으로하면 吸收컬럼의 縮少로부터 約 200 萬마르크 정도의 投資費를 節約하게 된다. 한편 에너지 흐름의 內的變化는 壓縮機셋트와 터빈驅動裝置를 포함한 기타 장치의 變更으로 귀착된다. 스팀터빈의 擴張費는 테일가스터빈의 縮少로 대충 보상된다. 그러므로 사실상 전체적인 터보壓縮機셋트에 대한 投資費는 변함이 없는 것이다.

스팀터빈凝縮機와 보일러設備를 가지고 있는 部門에서의 投資費는 約 25 % 增加된다. 스팀터빈凝縮機는 125 %까지 擴大되어야 하며 工程에 대한 스팀消費량의 增加는 보일러設備의 擴張을 要하게 된다.

2 個의 工程概念에 대한 工程裝置費를 比較해 보면 새로운 案으로된 工場의 投資費가 約 170 萬마르크정도 節約되는 것으로 나타났다. 吸收컬럼의 規模를 縮少하는 데에서 얻어지는 追加節減額은 基礎工事費, 現場輸送費 및 設置費등의 節減額을 모두 呑한 것이다. 保冷(Cold insulation)에 必要한 費用은 相對的으로 그리 중요한 것은 아니나 여기서 節減되는 金額은 20 ~ 40 萬마르크이며 新案으로된 工場에 對한 最終的인 全體節減額은 모두 200 萬마르크 정도이다.

Table I 은 工場의 運轉費計算에 關係가 있는 工程의 스트림을 나타낸 것이다. 새로운 案으로된 工場에 대한 冷却水의 消費량이 상당히 增加되는 것을 除外하고 工程스트림은 변함이 없거나 약간의 차이가 있는 정도다.

消費材에 대한 費用으로 암모니아; 215DM/t, 工程水 및 보일러給水; 0.22DM/t, 冷却水; 0.02DM/t 및 잉여스팀대금; 20DM/t 을 考慮하면 60 %窒酸 1 屯當의 運轉費가 보통 工場에 대해서는 55.47 마르크, 新案의 工場에 對해서는 55.75 마르크이다. 이것은 60 %窒酸 1 屯當 原料와 보조물에 대한 추가운전비가 0.28 마르크라는 것을 의미한다.

利率을 8 %로 잡고 年間 運轉時間을 8,000 時間으로 가정하면 구식공장(보통공

Table I Feedstock and Utility Flows for Calculation of the Operation Cost (tonnes/h)		
	Normal Design	Cold absorption Design
Ammonia	21.4	21.4
Process water	20.8	20.8
Cooling water	8,882.2	10,427.9
Boiler feed water	29.7	30.6
Export steam	28.0	28.5

장)의 追加投資費를 버는데 36년이 걸리게 된다. 다시 말하면 새로운 案으로된 工場이 經濟적으로 使用可能한 것이다.

이 工程에 대한 運轉費는 그 工場이 設置되는 位置에 따라 크게 영향을 받는다는 것을 注目해야 한다. 溫度가 낮은 位置가 더욱 有利하다. 0℃ 이하의 試驗해 보지 않은 吸收溫度 範圍內에서의 運轉은 危險性이 있을수 있다. 그러나 그것은 適當한 安全性試驗을 實施할 수가 있다.

吸收塔의 크기를 縮少하는 代案으로서 新案은 테일가스중의 NOx 含量을 效果的으로 크게 減少시키는데도 使用될 수 있다.

마음마다 품질의식 손길마다 품질개선