

Hot Potash CO₂工程과 運轉上의 注意

(Nitrogen NO.198 July-August 1992)

活性 핫포타쉬 CO₂除去工程은 암모니아工場에서 效率的이고 信賴性이 있으며 매우 인기가 좋은 工程이다. 그러나 이 工程도 어느 다른 工程이나 마찬가지로 가끔 잘못되는 경우가 있다. 이에 대한 注意깊은 調査研究는 運轉上의 反復的인 실수를 避하는데 도움이 된다.

엄밀하게 말하면 암모니아合成에 필요한 水素를 만드는 原料는 물의 電解에서 石炭의 가스化工程에 이르기까지 모든 工程에 대한 보편적인 原料라는 점에서 물(토상적으로 蒸氣狀態로 사용)이라고 볼 수 있다. 물론 거의 모든 암모니아工場들은 몇가지 化石燃料을 原料로 사용하고 있는데 이 化石燃料는 제일 먼저 물分子를 이루고있는 水素와 酸素間의 結合을 깨뜨려주는데 필요한 거대한 化學에너지源이 된다. 즉 다시 말하면 물分子의 酸素가 原料(化石燃料)中の 炭素와 結合하므로써 水素가 나오는 것이다.

옛날의 암모니아工場에서는 水素가 전혀 함유되어 있지 않은 코크(Coke)를 原料로 使用하였기 때문에 모든 水素는 스팀으로부터 얻어진 것이다. 그 後에 나온 암모니아工場은 氣體나 液體로 된 炭化水素를 혹은 드물게는 코크에 비하여 炭化水素를 더 함유하고 있는 石炭을 原料로 使用하였다. 이러한 炭化水素중에 함유되어 있는 水素는 合成가스中の 水素元素로 遊離된다. 이 合成가스중의 “보너스”로 얻어진 水素는 天然가스(메탄)를 原料로 使用하는 경우에 가장 많은데 天然가스는 全體的인 水素發生量의 約 50%를 提供해 준다. 그러므로 메탄이 있는 곳이나 메탄을 광범하게 開發하고 있는

곳에서는 메탄을 암모니아生産用 原料로 選好하는 것이며 이것은 또한 다른 어떤 化學 燃料보다도 使用하기가 간편하고 값이 싸다.

어떤 化學工場이나 石油化學 또는 石油를 처리하는 工程으로부터 나오는 副産物 또는 回收水素를 利用할 수 있는 극소수의 特殊 境遇를 除外한 모든 암모니아工場の 粗製 合成가스는 1酸化炭素와 2酸化炭素를 含有하고 있다. 酸素를 含有한 모든 物質은 암모니아合成反應에 直接的인 障害가 되며 觸媒를 損傷시키고 製品의 冷凍回收시스템에 問題를 일으키는 原因이 되므로 암모니아合成루프로부터 매우 엄격하게 제거되어야 한다.

1酸化炭素는 合成가스중의 다른 成分보다 分離하기가 좀 어려우며 아직도 물을 더 分離할 수 있는 충분한 化學에너지를 가지고 있으므로 可能한한 스팀과 反應시켜 完全히 2酸化炭素로 轉化되도록 한다. 1酸化水素와 對比하여 2酸化炭素의 分離除去는 적어도 理論的인 면에서 간단하다. 2酸化炭素는 물에 적당히 溶解됨으로 酸의 無水物이라고 할 수 있는데 “肥料製造用酸”인 窒酸, 黃酸 및 磷酸보다는 매우 약한 酸이다. 그러므로 2酸化炭素는 化學鹽基의 어떤 水溶液에나 잘 吸收될 수 있다. 2酸化炭素는 여러 가지 非水溶性 溶媒에도 상당한 범위까지 溶解된다. 그리고 2酸化炭素는 “分子체”(Molecular sieves)라고 알려진 몇가지 保存性 多孔構造(Engineered structures)를 가지고 있는 固體에도 吸收될 수 있다.

○ CO₂除去 除去工程의 特徵

初期에 使用한 2酸化炭素의 제거시스템은 물에 吸收하는 것에 불과한 것이었으나 이 工程은 高壓으로 運轉해야만 效率的이었다. 1酸化炭素를 舊式 銅液(Copper liquor) 工程으로 除去하기 爲해서 合成가스를 高壓으로 壓縮할 必要가 있던 時代에는 이 工程이 꽤 좋은 것이었다. 그러나 經濟的인 면에서 合成가스를 中間단계에서 壓縮하는 것은 피할 必要가 있는데도 아직도 상당부분의 불필요한 시설물을 가지고 있음으로 이들을

제거하면 效果的으로 節約할 수 있는 암모니아工程的 에너지를 合成가스壓縮에 消費하게 된 것이다. 그러므로 銅液工程은 이와 같은 高壓을 必要로 하지 않는 다른 方法으로 代替할 必要가 있었으며 合成가스工場의 殘餘壓力과 같은 水準의 보통 壓力으로 運轉할 수 있는 2酸化炭素 除去用 洗滌液의 開發이 매우 중요하게 되었다. 이 工程의 最大壓力은 改質部門에 依해서 指示됨으로 2酸化炭素 除去시스템의 效率的인 運轉壓力은 約 25~32bar로 되어 있다.

그런데 암모니아工場의 2酸化炭素를 除去하는 洗滌液은 물이 아닌 다른 溶液을 使用해야 하며 再使用할 수 있어야 하는 것이 絶對적인 必須條件이기 때문에 吸收劑의 費用이나 廢棄物處理의 問題가 없는 소형 암모니아工場이라 할지라도 1過式工程은 전혀 考慮될 수가 없는 것이다. 대부분의 경우 2酸化炭素는 인접한 要素工場에 使用하거나 만일 隣接한 尿素工場에 使用하거나 만일 要素工場이 없다면 다른 用途로 使用하던지 또는 市販용으로 再生하도록 고려되고 있다. 吸收劑의 溶液에 대한 要求條件은 매우 엄격한 편인데 그것은 한편으로 合成가스에서 매우 낮은 分壓으로 떨어져 있는 2酸化炭素를 吸收 또는 吸着할 수 있는 能力이 있어야 하지만 다른 한편으로는 吸收溶液이 2酸化炭素를 吸收하는 反應은 여타의 化學藥品等을 利用한 處理를 하지 않고도 單純한 物理的 條件(壓力, 溫度)의 變更만으로 吸收한 2酸化炭素를 다시 放出할 수 있어야 하기 때문에 그 工程의 條件下에서 2酸化炭素가 逆反應이 안되는 反應을 해서는 안된다.

○ 工程의 發展

이 工程의 特徵만으로 본다면 高壓에서 多孔性 分子體에 吸收된 2酸化炭素는 減壓下에서 2酸化炭素를 다시 放出하는 壓力스윙식 吸着方法이 매력적일 수 있다. 이 吸着劑는 固體로서 固定된 것이며 純粹한 物理的인 工程이기 때문에 正常運轉을 할때 性能의 低下를 이겨내지 못한다. 그리고 이 方法은 2酸化炭素만을 完全하게 選擇的으로 吸收하지 못하는데 메탄이나 알코올과 같은 不純物 그리고 合成가스중의 窒素 및 소량의

水素까지도 吸收하여 工程을 減壓할때 放出하게 된다. 그러므로 여기서 放出된 2酸化炭素는 尿素工場이나 또는 다른 使用處로 보내기전에 다시 한번 더 精製되어야 한다. 또 다른 實質的인 걸림들은 많은 容積의 吸收劑가 必要하며 따라서 더 큰 面積이 所要되므로 合成가스의 循環사이클을 調節하는데 복잡한 발브나 콘트롤러시스템이 要求된다는 것이다. 그러나 이들은 극복할 수 없는 것이라는 뜻은 아니며 PSA社는 ICI의 널리 알려진 LCA工程을 包含한 “소형”암모니아工場(約 450t/d까지)에 使用할 여러가지 工程圖를 設計한 바 있다.

生産容量이 1,000t/d 以上인 世界的인 規模의 암모니아工場에서 PSA社의 設計에 필요한 하드웨어가 좀 負擔이 되므로 모든 대형 工場들은 本質的으로 液體洗滌方法에 의거한 2酸化炭素除去시스템을 使用하고 있다. 40餘年에 걸쳐서 이와 같은 타입의 工程開發에 많은 노력을 하여 왔는데 처음에는 效率이 우수한 製品을 만드는데 노력하고 그 후에는 吸收液의 再生에너지를 줄이는데 노력하였다. 이 分野의 工程開發은 本質的으로 똑 같은 工程이 天然가스나 精油工場의 오프가스(Off-gas)로부터 酸性가스(2酸化炭素 및 黃化水素)를 除去하는데도 使用되고 있다는 事實 때문에 確實히 더 강화된 것이며 암모니아工場의 數가 늘어난 만큼 이 工程의 需要도 크게 增加된 것이다.

初期의 液體吸收式 工程은 모두 化學的 吸收에 의한 것이었는데 2酸化炭素는 壓力下에서 일종의 活性 成分을 가지고 있는 水溶液에 吸收되어 2酸化炭素의 느슨한 化合物이 形成되므로써 그의 溶液이 安定化되도록 한 것이다. 이 化合物은 富溶液(Rich Solution)을 低壓部門으로 통과시켜 순간적으로 나오는 스팀이 吸收되었던 2酸化炭素가스를 쫓아내는 役割을 하도록 그 溶液의 沸騰點까지 加熱하고 溶液위의 2酸化炭素蒸氣壓이 그 溶液의 平衡値以下로 감소되므로써 分解된다. 이러한 特性을 가지고 있는 化學的 物質의 液體에는 두가지 타입이 있는데 즉 알카놀아민 水溶液(처음에는 모노에타놀아민 : MEA를 使用)과 홉포타쉬 水溶液이 있다.

富溶液을 再加熱하는데 所要되는 에너지는 항상 암모니아工場에서 가장 에너지消費

량이 많은 部分의 하나인 2酸化炭素를 만드는 工程들의 알킬레스 힐이었다. 1970年代에 世界的으로 두 차례에 걸쳐서 油價의 再調整이 있었던 에너지波動의 結果로서 에너지節約에 대한 意識은 크게 고취되었으며 암모니아工場에도 低에너지의 特徵이 점차 더 크게 나타나기 시작하였다. 이 에너지波動의 事件은 2酸化炭素가 순전히 物理的인 溶解에 의하여 減壓에 의해서 放出되는 物理的 吸收시스템 즉 예를 들면 셀렉솔(Selexol)의 開發을 부추겨 주었다.

한편 化學的 吸收工程을 전용하고 있는 會社들은 再生에 所要되는 에너지를 줄이는데 많은 研究를 하였다. 그들은 添加劑를 利用하여 溶液을 다루는 化學을 더욱 正確하게 發展시켰으며 알카놀아민시스템을 보면 BASF社가 더 좋은 固有特性을 가진 MDEA(메칠디에타놀아민)와 같은 新 알카놀아민類를 開發하였다. 그들은 또한 그들의 工程을 여러가지 方法으로 改善하였는데 예를 들면 스크러빙溶液의 일부를 分離하여 리보일링만을 한 다음 吸收塔의 최종단계로 들어가도록 하였으며 한편 전체적인 벌크溶液은 減壓에 의하여 再生되도록 한 것이다. 따라서 化學的 吸收工程圖는 吸收溶液이 순전히 減壓에 의해서 再生되고 一部를 소량의 溶液은 精製된 合成가스를 ‘폴리싱’(Polishing)하는데 使用하기 위하여 스트립 또는 리보일이 필요하게 될 수도 있으므로 이는 일반적으로 物理的 溶媒가 이와 똑 같은 정도의 吸收效率를 달성할 수 없기 때문에 物理的 吸收工程圖를 닳게 되는 것이다.

만일 폴리싱 스테이지와 그의 再生塔이 싸이드스트립으로 運轉되는 대신 主液回路와 完全히 별도로 되어 있다면 混性の 2酸化炭素 除去部門을 갖는 편이 좋을 수 있는데 여기서 전체적인 2酸化炭素의 벌크는 物理的 溶媒로 除去되고 減壓에 의해서 再生되며 그리고 소량 남아있는 2酸化炭素는 폴리싱 스테이지에서 化學的 吸收에 의해서 除去되며 熱的 方法으로 再生된다.

○ 狀態가 잘 못되었을 경우

2酸化炭素 除去方法의 技術은 本 Nitrogen誌에 가끔 매우 자세하게 記述되어 왔는데 世界各國에 있는 여러 암모니아工場에서 잘 運轉되고 있다는 많은 증거들이 제시되었다. 그러나 가장 널리 立證되고 잘 設計된 工程이라 할지라도 여러가지 이유때문에 가끔 불가피하게 狀態가 잘 못될 수 있는데 그것은 2酸化炭素 除去工程만이 아니라 다른 工程도 狀態가 나빠질 수 있는 것이다. 최근 우리가 2酸化炭素 除去工程을 再檢討한 이래 技術의 向上(肥料製造技術의 여러가지 다른 分野와 같이)은 그 당시 좀 낡은 部分을 改善하여 全體的으로 再立證할 수 있는 水準에 이르지 못 하였기 때문에 肥料工場의 2酸化炭素 除去工程에서 狀態가 좋지 않은 곳이 있을 경우 우리는 대충 살펴보는 대신 좀더 흥미를 가지고 생각하게 되었다.

美國 化工學會가 주관한 암모니아工場 및 關聯施設의 安全에 대한 年次심포지움에서 이와 같은 種類의 經驗을 綜合的으로 討議한 포럼(Forum)이 있었는데 지난 몇년동안에 숏포타쉬工程의 유니트에서 發生된 여러가지 事件들이 報告되었다. 商業的으로 具體化된 여러가지 工程(벤필드, 카타카브, 베트로코크 等)이 實際로 世界各國의 많은 암모니아工場에 設置되었는데 이것은 실제로 대부분의 암모니아工場들이 널리 使用한 工程이었으며 암모니아工場의 安全에 대한 심포지움에 2酸化炭素 除去工程에 관한 報告書가 提出된 理由는 아마도 이 工程이 가지고 이쓴 內在的 次點보다도 더 關心을 갖었던 것으로 생각된다. 運轉員의 잘못으로 일어나는 어떤 問題點들은 매우 工程하게 밝혀질 수 있지만 다른 問題點들은 그것이 비꼬인점으로 볼때 마치 머피法則(Murphy's Law)의 表現인 것으로 생각된다.

○ 腐蝕問題

2酸化炭素 그 自體는 弱酸性物質에 不過하지만 아민이나 숏포타쉬를 使用하는 鋼에 對하여 腐蝕性이 매우 強하다. 아민溶液중에서 問題가 되는 物質의 種類는 아민카바메이트이다. 舊式 MEA 工程은 아민가드(Amine Guard)와 같은 腐蝕抑制劑(Corrosion Inh-

ibitor)가 導入될 때까지 카바메이트腐蝕에 특히 敏感하였으나 최근의 MDEA와 같은 알카놀아민類는 附加生成物인 카바메이트의 耐熱安定性이 낮아서 이 溶液에 어느 정도까지 蓄積되지 않기 때문에 腐蝕에 대한 問題點이 적다. 이 效果는 溶液中の 添加劑에 依하여 더 抑制되는데 그것은 카바메이트 대신 아민카보네이트의 生成率이 높여주기 때문이다.

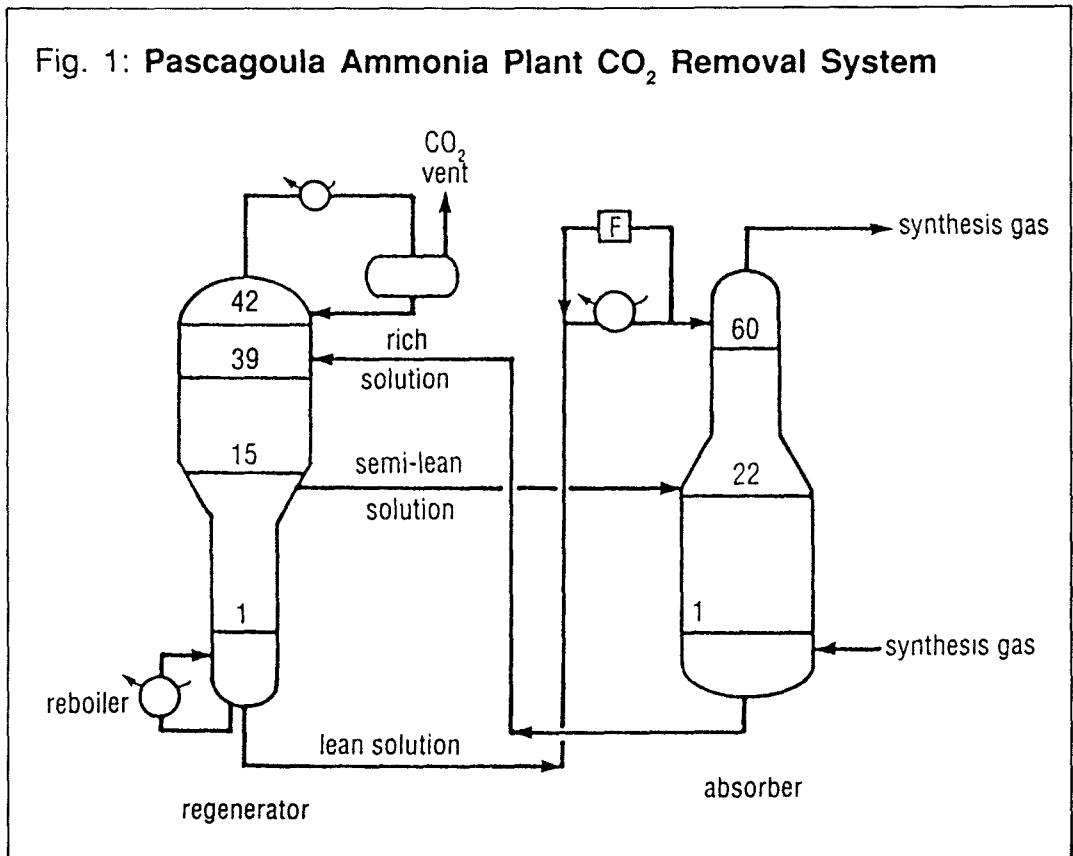
홉포타쉬工程的 損傷은 바이카보네이트의 이온에 의해서 야기되는데 그것이 工程化學의 主要部分을 이루고 있기 때문에 이 바이카보네이트 이온의 生成을 抑制하여 腐蝕에 대한 問題點을 극복할 수는 없다. 그러한 腐蝕은 溶液中の 바나듐鹽에 의해서 저지되며 이 바나듐은 溶液의 再生시스템에서 소량의 空氣를 繼續적으로 注入하여 주므로서 5價바나듐(V^{5+})의 상태로 維持된다. 이 5價바나듐은 溶液에 露出된 鋼의 表面위에 密着性 受動態의 마그네타이트(Fe_2O_3)層을 形成하여 주는데 必要的인 酸化力을 維持해 준다.

○ 吸收塔셀의 腐蝕

이러한 工程의 배열은 工場의 전체적인 수명을 통해서 만족스러운 操業이 될 수 있지만 체브론社(Cheron Corp.)는 미시시피주의 파스카고올라에 있는 암모니아工場의 카타카브유니트(Fig.1)에서 1983~1986年 사이에 만족스러운 運轉을 하지 못하고 때로는 失敗할 수도 있다는 것을 發見하였다. 이 工場은 商業的인 理由로 1987年에 閉鎖한후 分解하여 파키스탄으로 移轉되었다.

16~17%의 CO_2 가 함유되어 있는 570萬 Nm^3/d 의 合成가스를 處理하는 이 工場의 홉포타쉬 시스템은 1966年 設置되었으며 正常運轉時 溶液이 차 있는 低部레벨라 吸收塔의 첫째 트레이간의 蒸氣가 차 있는 空間과 接한 吸收塔셀의 內側에 심한 損傷이 생긴 것을 發見한 1983年 10月까지의 17年 동안은 比較的 腐蝕으로 인한 事故가 없이 運轉되었다. 損傷된 部分은 熔接을 한 다음 熔接한 部分에 스테인레스 스틸板의 스트립(Strip)을

Fig. 1: Pascagoula Ammonia Plant CO₂ Removal System



대고 熔接하여 덮어 씌우는 方法으로 수리하였다. 그러나 2년이 지난뒤 前에 熔接을 하였던 部分과 隣接한 셀에 구멍이 생겨서 工場의 運轉을 정지하였다.

전에 修理했던 셀의 周邊이 모두 腐蝕되어 1,450kg에 달하는 金屬의 損失이 있었음이 밝혀졌다. 칼럼의 南쪽에 있는 底部다운카머(Bottom downcomer)를 固定시켜 준 카본스틸로 만두 2個의 內側 불팅스트립이 全般的으로 浸蝕되었는데 이 浸蝕된 部分은 카보네이트溶液이 칼럼의 벽을 따라 흘러 나오게 하였다. 스테인레스스틸의 스트립으로 라이닝한 裏面의 셀메탈(Shell metal)은 應力腐蝕의 龜裂이 되었는데 이는 應力の 除去가 잘 안되고 카보네이트 溶液이 라이닝의 裏面으로 浸透되었기 때문에 것으로 여겨진다.

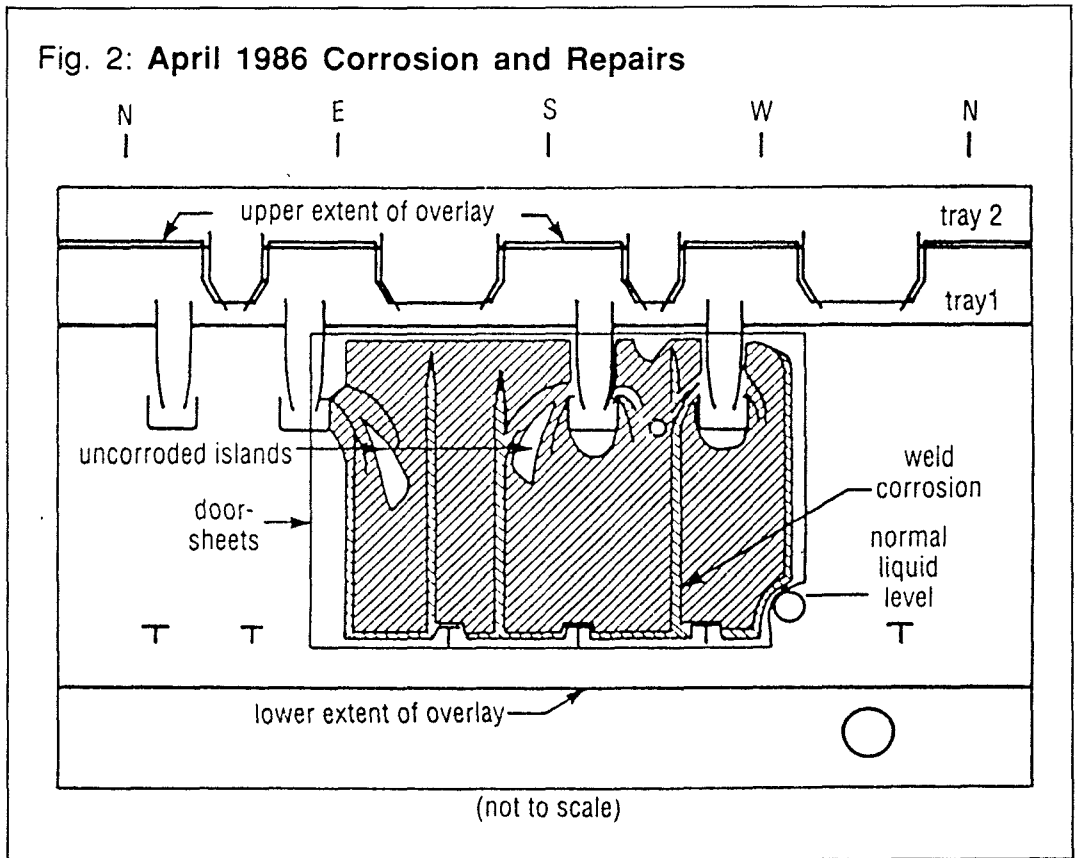
이 당시 3m×7.9m 넓이의 셀의 斷面을 잘라내고 4個의 새 鐵板을 接合熔接해 붙이는

한편 라이닝한 스테인레스 스틸의 스트립을 모두 除去하였다. 제일 아랫쪽 트레이에 붙인 볼팅스트립은 410타입의 스테인레스 스틸로 代替하였으며 600°C에서 칼럼底部의 全斷面의 應力除去를 하기전에 豫熱을 할 때 받는 應力을 하였다. 그 다음 이 吸收塔은 칼럼에 4%의 카타카브溶液에 대한 腐蝕抑制劑와 1%의 過酸化水素를 80% 레벨까지 채워서 흠뻑 적시게 방치한후 200°C까지의 溫度로 循環시켜 受動態化 하였다. 受動態化溶液에 포타쉬를 正常濃度가 되도록 추가한 다음 이 유니틀 다시 써비스하였다.

그런데 약 4개월이 지난 무렵인 1986年 4月 모든 修理部分을 自體調査하기 위하여 超音波試驗을 實施한 結果 修理를 했던 部分에서 重金屬의 損失이 있었음이 드러났으며 특히 熔接部分은 液體가 흐른 모양을 指示해주는 蝕劑된 канал을 형성하면서 매우 심하게 腐蝕된 것이 발견되었다. 그러나 410타입의 스테인레스 볼팅스트립은 腐蝕되지 않았다.

이 工場은 製品의 需要가 많은 期間에는 設計容量의 約 110%로 運轉된 바 있었는데 事故가 없었던 해에는 이와 같은 超過容量으로 가끔 運轉하였다. 그러나 1985年度 工場을 修理한 後 포타쉬溶液의 機械的인 損失量을 새 溶液으로 補充하는 대신 400~500 ppm의 철분을 함유하고 있는 전에 使用했던 포타쉬溶液으로 補充하였는데 이 溶液중의 鐵分은 바나듐인히비터의 酸化狀態가 낮아서 受動態化가 잘 안되는 原因을 감소시켜 주는 것으로 생각되었다.

이 때의 修理(Fig.2)는 두께 2.5mm의 309L타입 鐵板 4조각으로 熔接하여 덮어씌운 것이다. 代替된 部分은 上部와 下部의 熔接部分이 溶液에 잠겨있도록 選定하므로서 腐蝕抑制劑가 들어있는 溶液과 연속적으로 接觸되도록 하였다. 둘째 트레이의 세포트 링에 이르는 셀의 殘餘部分까지도 스테인레스鐵板으로 덮어씌웠다. 下段部쪽에 있는 두 트레이의 세포트 링과 底部에 있는 트레이 볼팅클립은 304L타입의 스테인레스 스틸로 代替되었으며 모든 熔接部分은 應力을 除去하였다. 其他 内部構造를 變更한 것은 液體가 蒸氣部分의 셀에 부딪치지 않도록 만든 것이다. 이 吸收塔은 전에 受動態化하였던



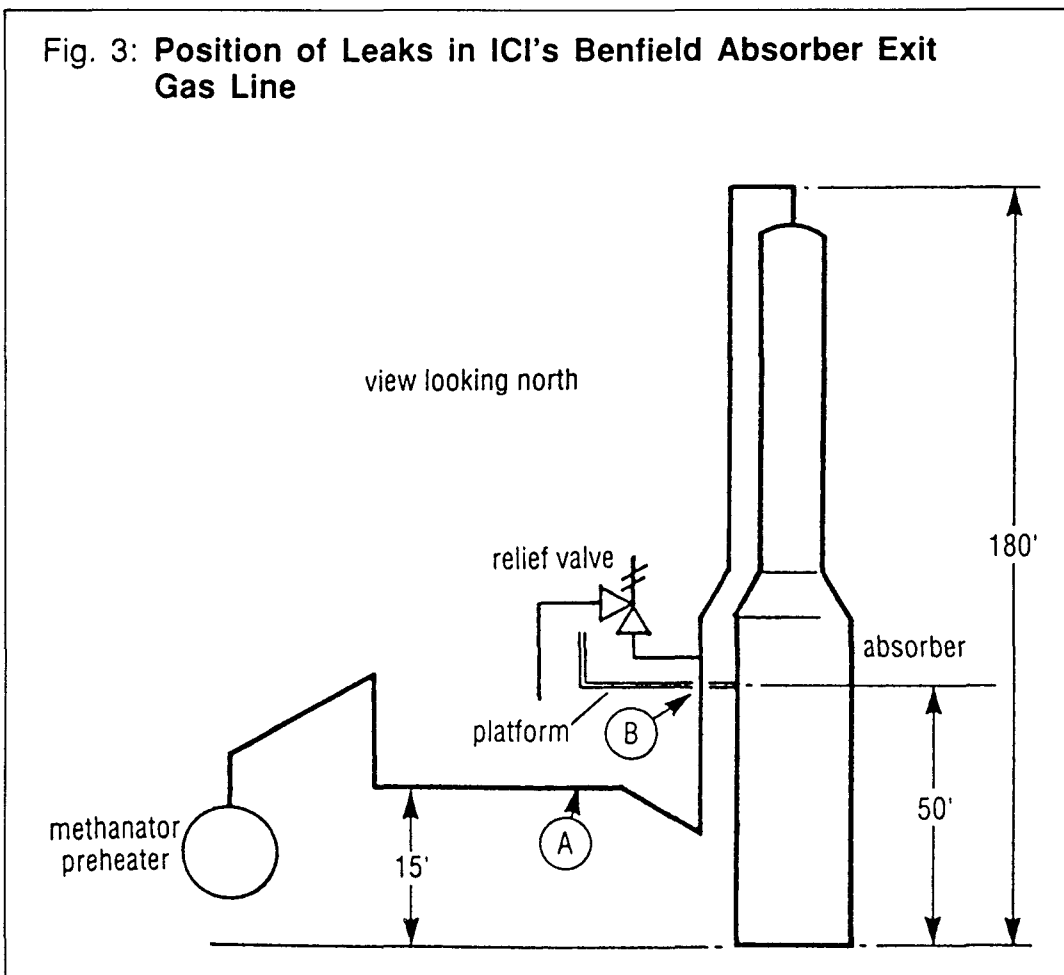
것과 같은 방법으로 프레패시베이션을 하였는데 그後 溶液의 化學的 條件은 腐蝕抑制劑의 濃度를 5%以上으로 維持되도록 하고 鐵分의 含量이 1000ppm이하로 維持되도록 더욱 주의깊은 調整을 必要로 하였다. 工場을 閉鎖하기전 마지막 7개월동안의 運轉期間中 修理部分에서 發生된 腐蝕은 發見되지 않았다.

○ 가스出口라인의 腐蝕

포타쉬溶液은 생각지도 않은 곳으로 들어가는 경우가 있는데 이러한 곳에서도 腐蝕이 일어날 수도 있다. ICI는 빌링함에 있는 自社의 No.4 암모니아工場에서 發生된 이러한 腐蝕事例의 하나를 報告하였다. 이 工場의 2酸化炭素 除去시스템은 27~29%의 포타쉬와 吸收促進劑로서 1~2%의 디에타놀아민 그리고 부식억제제로서 0.3~0.4%의 V^{5+}

가 들어있는 벤필드 용액을 사용하였다. 본래 이 시스템의 수동화(受動態化)는 질산칼륨을 사용한 도핑(Dopping)으로 유지되었는데 그후 이것은 재생탑에서 에어레이션(에어레이션)을 해주는 방법으로 대체하였다. 이 흡수탑은 1987년까지 26bar의 압력으로 운전하였으며出口的 온도는 75°C이었다. 그후 공장의 효율을 개선하기 위하여 운전조건을 변경하였는데 그 결과 出口의 온도가 85°C로 올라가게 된 것이다.

공장의 조건을 변경한 6개월후 흡수탑出口에서 메타네이터의 피드히터(Fig.3의 A지점)로 연결되는 가스라인에 약 18cm길이의 크랙이 세로로 생겼는데 이 크랙을 통하여 가스의 누설이 발생하였다. 따라서 이 공장의 운전을 중지하고 약 2.5m의 크랙이 생긴



부분의 가스라인을 切斷하고 새것으로 代替하였다. 그리고 吸收塔出口의 溫度는 本來의 溫度인 75°C로 낮추었다. 2일이 지난후 가스라인이 플랫트폼을 통과하는 지점(Fig. 3의 B지점)에 새로운 크랙이 發生하여 소량의 가스가 누설되는 것을 發見한후 放射線 試驗을 繼續적으로 實施한 結果 熔接部分의 한 支點에 심각한 크랙이 밝혀짐으로서 또 다시 工場의 運轉을 정지하게 되었다. 모두 40個所에 달하는 가스라인의 熔接部分을 調查한 결과 7個所의 熔接部分에 상당한 缺陷이 생긴 것으로 밝혀졌다. 이 缺陷이 있는 곳은 모두 切斷해내고 새것으로 代替하였으며 全體的인 水壓試驗을 하였다. 한편 緊急事項으로서 가스라인 전체를 310타입의 스테인레스 스틸로 다시 製作하여 1988年 2월에 이것으로 代替하였다.

이 가스라인에서는 카보네이트/바이카보네이트 시스템의 應力腐蝕에 의하여 크랙이 發生하여 缺陷이 생겼는데 이 크랙에 2次腐蝕이 없는 점으로 볼때 이것은 최근에 발생한 것임을 알 수 있었다. 메타네이터의 豫熱器에 損傷을 주는 溶液의 케리오버(Carry-over) 전에 있었지만 벤필도溶液을 使用하는 吸收塔出口의 溫度를 85°C로 올린 이후까지 이 가스라인의 損傷이 發見되지 않았다. 벤필드시스템에서 일단 나온 溶液은 V^{5+} 가 酸化狀態로 維持되는 것은 아니지만 潛在的 腐蝕性은 出口의 溫度가 75°C로 되어 있는 한 크랙이 일어나지 않는 處方으로 남아 있는데 단지 出口의 溫度가 上昇할 때는 크랙에 대한 處方이 필요한 것으로 나타났다.

○ 스팀시스템의 汚染

브라질에 있는 Nitrofertil社의 Caracari 암모니아工場의 핫포타쉬 시스템에서 포타쉬가 스팀시스템으로 들어간 사건이 있었는데 이것이 큰 事故과 原因으로 되었다.

이 事件은 보일러給水의 디어레이터에 補充水를 供給해주는 펌프驅動用 터빈의 거버너가 誤作動하는데서 부터 시작되었다. 이 펌프는 카타카브 유니트에서 貧溶液펌프(Lean Solution Pump)의 실시스템(Seal System)에도 물을 供給해주는 役割을 하였다.

터빈의 거버너가 誤作動된지 몇시간이 지난후 이 펌프들은 過熱되고 있음이 發見되었는데 調査結果 펌프의 실시시스템에 물이 흐르지 않고 있다는 것이 밝혀졌다. 凝縮器 (Surface Condenser)에서 나오는 蒸氣凝縮水를 펌프의 실시시스템용으로 돌려 놓으려는 試圖를 하였으나 성공하지 못하고 임시변통으로 2酸化炭素스트리퍼에서 나오는 工程凝縮水를 펌프의 실시시스템에 供給하였다. 이것은 원래의 정상적인 運轉溫度로 복귀시켜 주었으나 事態는 거의 곧바로 이 암모니아工場의 다른 부분이 惡化되기 始作하였다. 改質爐의 出口溫度 및 過熱스팀의 溫度가 모두 떨어지고 主보일러에서 나오는 물의 pH는 9.5에서 12로 올라 갔으며 冷凍 및 合成가스 壓縮器로 供給하는 스팀라인으로부터 나오는 드레인에서 끈끈한 液體가 發見되었다. 그래서 보일러의 블로우다운발브 및 스팀드럼과 디어레이터의 발브는 물론 스팀응축수계통과 모든 터빈의 발브를 열고 조사하였다.

이와 같은 조치에도 불구하고 問題는 惡化되어가고 있었다. 爐의 I.D.Fan을 돌려주는 터빈의 效率이 떨어지고 合成가스壓縮器에 潤滑油를 供給해주는 펌프排出側의 低壓 얼람(Low-Pressure alarm)이 세 차례나 올랐다. 그리고 高壓스팀시스템의 壓力은 105bar에서 88bar로 떨어지는 한편 中壓스팀의 溫度는 37°C로 상승하였다. 合成가스壓縮器用 터빈의 第1段을 거처나온 가스의 壓力은 8bar가 正常인데 14bar까지 올라갔다. 合成가스壓縮器의 오일펌프를 돌려주는 터빈으로 들어가는 스팀라인에서 振動이 일어났기 때문에 스레이펌프를 서비스하게 되었다.

合成가스壓縮器의 오일펌프터빈으로 들어가는 스팀라인의 스트레이너를 調査해본 結果 黑色固體가 터빈自體의 内部에서 發見되었다. 그래서 이 工場은 스팀시스템을 調査하기 위하여 運轉을 停止하였다.

스팀제너레이터의 드럼이나 디어레이터 또는 凝縮器에서는 堆積物이 그다지 發見되지 않았으나 터빈으로 들어가는 스팀라인에 있는 대부분의 스트레이너에는 磁性이 높은 黑色汚物로 가득 차 있었는데 이 黑色汚物의 어떤 境遇는 끈적이는 것이어서 닦아

떨 수 있었으나 다른 경우는 떨어지지 않는 凝固物로 굳어 있었다. 스팀이 들어가는 모든 터빈의 발브가 이 黑色固體의 影響을 받았다. 그리고 合成가스壓縮器의 터빈로터는 異常이 없는 것으로 보였으나 케이싱의 排出口쪽에 마모에 의한 약간의 損傷이 있었다. 高壓스팀라인도 調査를 하였는데 약간의 粘性物質이 들어있는 것을 發見하였다. 改質觸媒를 分析해본 결과 非正常的으로 많은 칼륨, 鐵分, 鹽化物 및 칼슘 등이 含有되어 있는 것으로 나타났다.

이 分析結果는 故障난 카타카브溶液의 펌프실(Pump Seal)에 물을 供給할때 汚染되었다는 것을 밝혀 준 것이다. 즉 이것은 工程凝縮水를 펌프실에 供給하려던 試圖가 이 펌프의 内部 壓力이 凝縮水라인의 内部壓力보다 높았기 때문에 실패되었던 당시 카타카브溶液이 실을 통해서 스팀凝縮水시스템으로 逸失되었다는 結論을 얻게 하여 준 것이다.

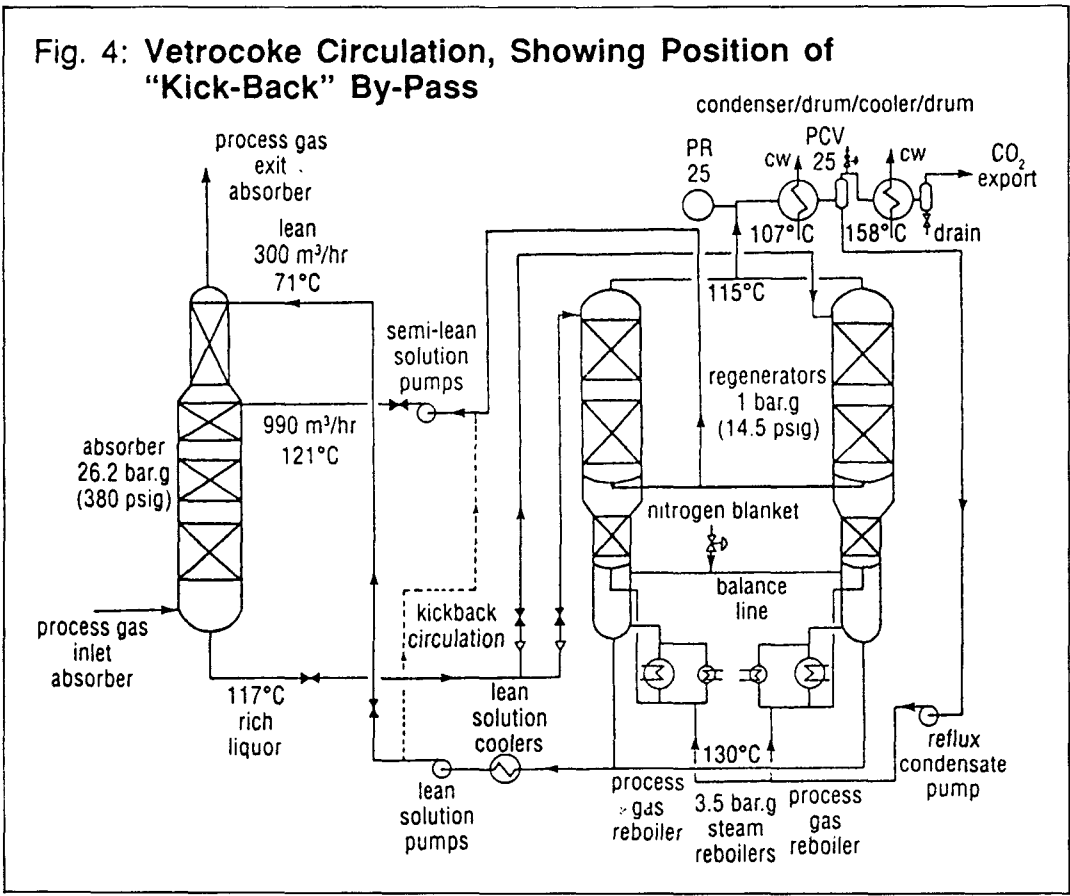
이 工場을 補修하기 위해서 中壓스팀시스템은 스팀으로 불어내고 터빈은 飽和스팀으로 洗滌하였으며 보일러給水시스템은 處理水로 洗滌하고 損傷된 機械는 交替함과 同時에 스팀시스템을 再受動態化하는 作業을 하였다. 凝縮器와 카타카브펌프실사이의 物理的인 連結은 事故의 再發可能性을 없애기 위하여 除去되었으며 나중에 전체적인 스팀시스템으로 부터 이 펌프의 連結을 分離할 수 있도록 CO₂시스템의 凝縮水를 使用하는 새로운 펌프실 시스템이 設置되었다.

○ 再生塔의 崩壞

마지막으로 1983년에 한 運轉員의 작은 失手로 責任을 져야 할 重大한 事故가 發生했었다는 것이 최근에 報告되었다. ICI는 지금은 모두 稼動을 中止하였지만 빌링함지역에서 3基의 켈로그 암모니아工場을 運轉하였다. 이 工場들은 베트로코트 훗포타쉬를 使用한 2酸化炭素 除去시스템을 가지고 있었다.

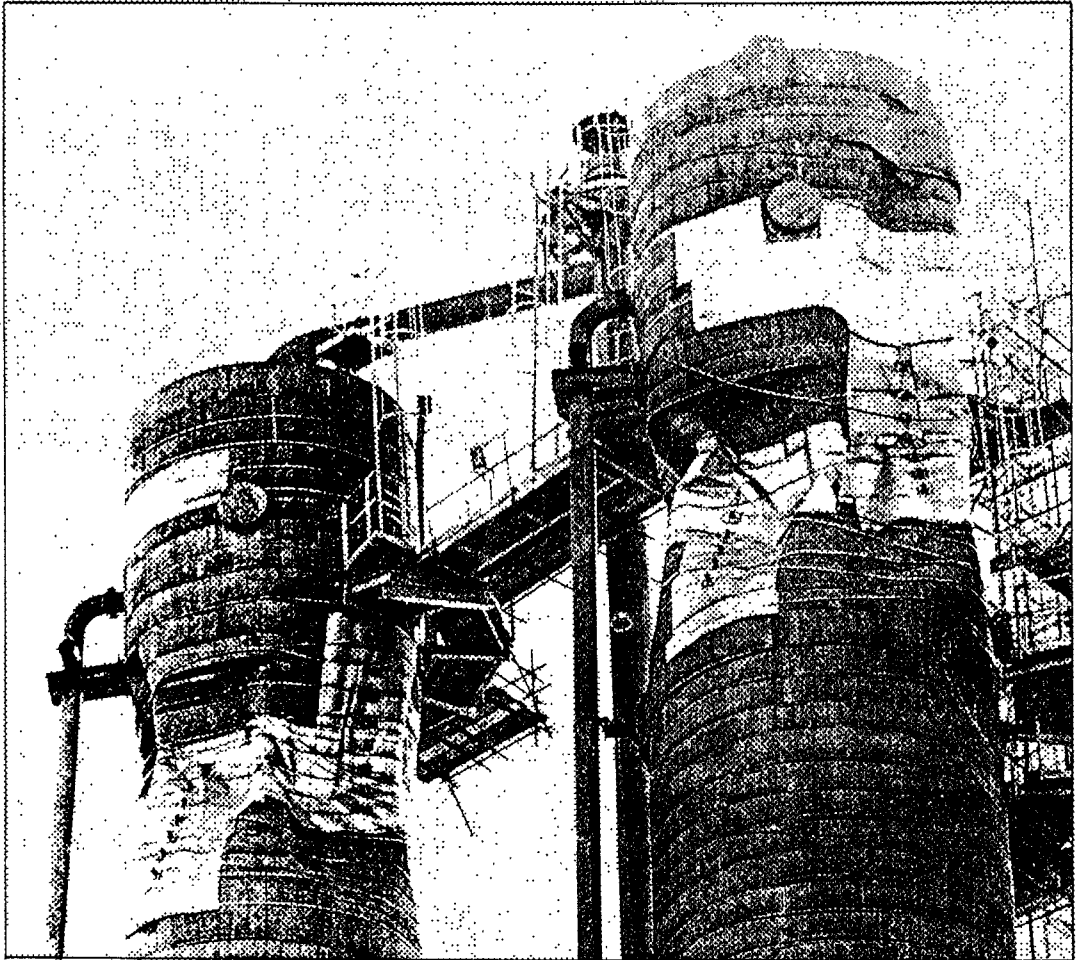
No. 1工場은 스팀改質爐의 主要整備를 爲하여 稼動을 停止하였는데 整備後의 再稼動

에 對備하여 베토코크유니트와 이 유니트의 리보일러 및 熱交換器는 正常的인 循環 狀態로 維持하였다. 6時間이 지난후 세미린溶液(Semi-lean Solution)의 回路로 들어가 는 린溶液의 回路가 짧아졌기 때문에 이 溶液의 펌프에 使用되는 스팀의 消費量이 減 少되어 循環은 “킱백”循環(Kick-back Circulation)으로 縮小되었다(Fig. 4). 이 유니트



의 運轉은 部分的으로 열린 2酸化炭素의 排出口를 통해서 스팀을 排出하는 再生塔과 함께 縮小된 水準으로 約 4時間동안 維持되었다. 이때 새로운 問題가 發生하였는데 리 보일러가 아직도 풀 오퍼레이션(Full Operation)되고 있다고 베토코크유니트의 運轉 員이 報告한 것이다. 이것은 4bar의 스팀이 虛費된 것으로 보였는데 리보일러의 보일 링이 停止되고 再生塔의 壓力이 大氣壓으로 떨어졌으며 블로우오프밸브(Blow-Off Valve)

가 닫기도록 스팀의 流量이 떨어졌었다. 이 때 再生塔内の 蒸氣가 凝縮되어 壓力이 繼續 떨어지자 再生塔은 上部근처에서 안쪽으로 갑자기 쭉그러들면서 崩壞되었다.



The collapsed upper sections of the ICI Vetrocoke regenerators.

이 不祥事에 대한 全體의인 要因을 略述하면 다음과 같다. 리보일러로 들어가는 스팀의 量이 減少되면 再生탑의 오버헤드라인에 있는 凝縮器의 드레인을 열고 하였으며 2酸化炭素의 블로우오프발브는 自動制御裝置를 제치고 手動으로 完全히 열어야 했는데 이 조치를 안했던 것이다. 0.28bar g로 셋트된 低壓알람은 故障이었으며 0.14bar g로 셋트된 窒素브랑켓트시스템의 低壓 알람/트립 裝置도 -0.5bar의 壓力에서 發生한 것으

로 推定되는 崩壞事故의 以後까지 事實上 作動되지 않았다. 그리고 트립발브조차도 슬레노이드가 동여 메어져 있었기 때문에 열리지 않았다. 工場의 運轉停止에 依해서 야기된 이 混亂은 그 當時 正規的인 트립시험이 實施되지 않았기 때문이라는 것을 意味하는 것이다.

마음마다 품질의식 손길마다 품질개선