

最新 암모니아製造 技術 (Ⅱ)

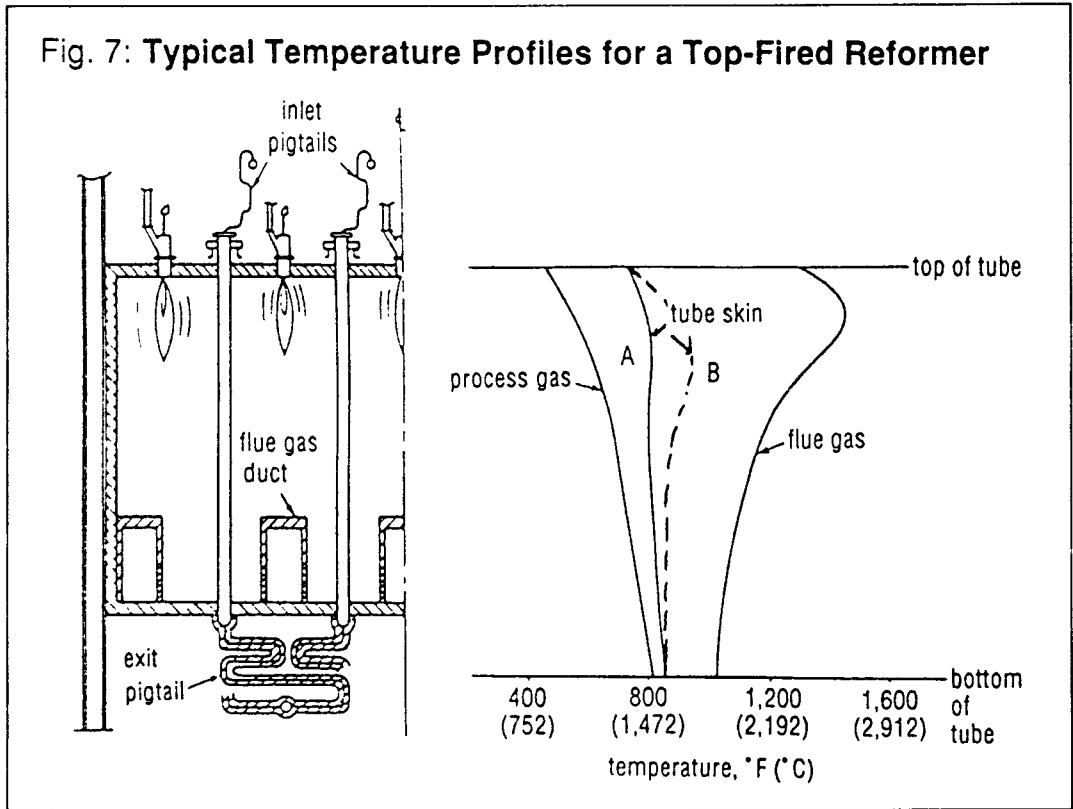
(Nitrogen No.199 September-October 1992)

○ 改質爐의 設計와 配置

改質爐의 配置는 여러가지 基準의 均衡이 잘 맞아야 하는 복잡한 課題이다. 첫째 튜브의 數나 直徑 및 길이는 爐의 容量과 壓力差를 고려하여 임시로 선택한 다음 엄격하고 정교한 最適化節次를 거치게 되는데 이것은 다시 相互作用의 영향을 받아 上述한바 튜브의 數에 영향을 미치게 된다. 예를 들면 上部點火식 爐에서 튜브의 列間거리는 튜브벽의 最高溫度에 強力한 영향을 미치게 되며 또한 튜브의 크기에는 물론 爐의 投資費에도 영향을 미치게 된다. 튜브의 간격(Tube Pitch)은 表面溫度에 영향을 미치게 된다. 그리고 遮蔽效果(Shielding effects)도 충분히 고려되어야 한다. 튜브의 길이는 改質爐박스의 放飼效果에 중요한 영향을 미친다. 契約者와 爐를 供給하는 業者들은 改質爐設計를 완벽하게 하기 위해서 매우 精確한 모델을 效率的으로 電算化하였다. 스티프 改質爐의 工業的 可能性의 折衷案을 택한 것이다. 예를 들면 튜브의 壽命이 일정치 않기 때문에 經濟性이 별로 없는 改質爐라도 設計는 가능한 것이다. 그러나 튜브의 最低設計壽命은 크리프破裂成績을 기준으로 하여 10,000時間이 일반적인 실제이다.

Fig.7의 스케치는 溫度프로필에 부합하는 上部點火식 爐의 原理를 나타낸 것이다. 단순히 튜브壽命의 견지로 보면 溫度프로필 A는 壓力이 가장 낮은 튜브의 끝쪽에 最高溫度가 나타나기 때문에 가장 좋은 것이다. 溫度프로필 B는 더욱 두껍고 값이 비싼 튜

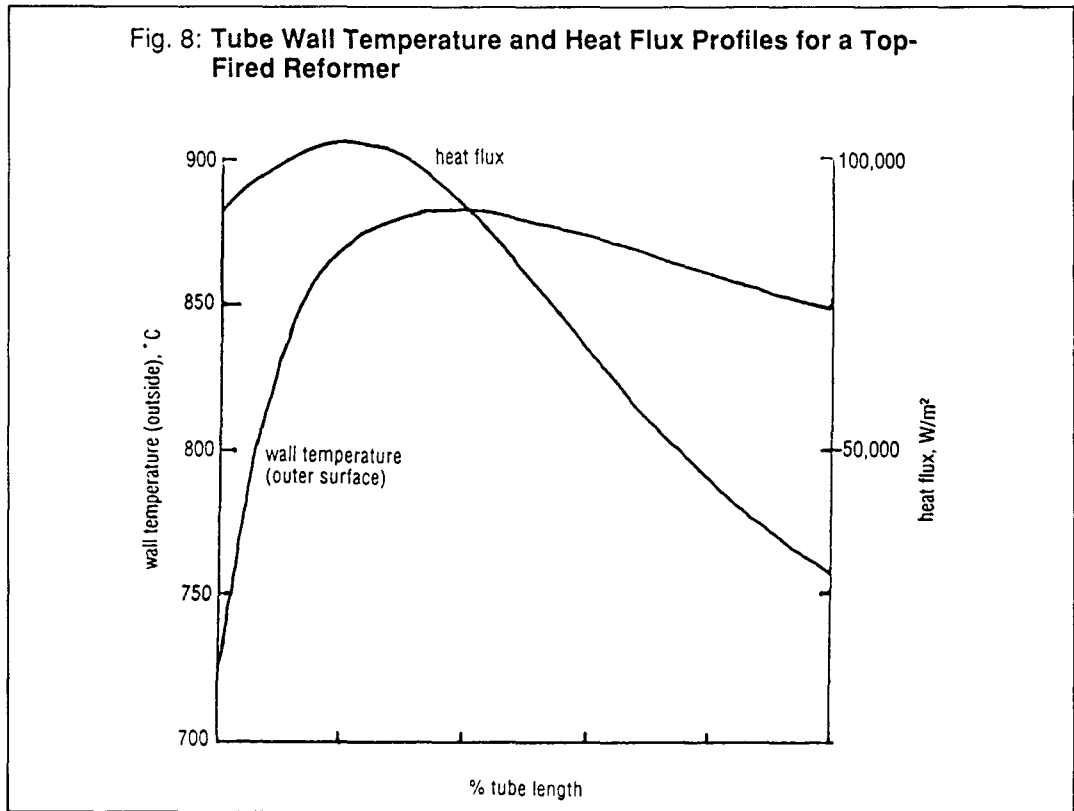
Fig. 7: Typical Temperature Profiles for a Top-Fired Reformer



브를 필요로 하는 한편 改質爐박스의 크기는 더 작게 될 것이다. Fig.8에 나타낸 바와 같이 最高의 反應을 하기 위해서는 결과적으로 높은 反應熱을 필요로 하므로 튜브의 上部쪽에서 熱流가 발생하게 된다.

많은 최신식 爐의 튜브내벽면적에 대한 熱流의 平均計算치는 대략 $60,000 \text{ W/m}^2$ 정도로 높다. 爐의 設計如何에 따라서 上部點火식 爐의 最大熱流는 1.4-2배가 더 높을수도 있으며 한편 側面點火(Side-fired) 및 階段식벽로(Terraced-Wallfurnace)의 平均熱流와 最大熱流간의 차이는 매우 적다.

모든 設計가 아주 잘 된(모든 契約者가 信賴하고 經驗을 하므로써 현재 標準이 되고 있는 設計) 改質爐를 본다면 튜브의 壽命은 100,000시간의 목표를 달성하는데 문제점이 없어야 한다. HK40과 같은 水準의 材料로 設計한 것으로서 平均熱流가 $54,000 \text{ W/m}^2$ 보다 낮은 한 암모니아工場의 改質爐를 示範運轉한 예를 보면 실제로 110,000시간을



運轉한후 金屬學的調查를 실시한 결과 30,000-40,000시간을 더 사용할 수 있는 것으로 기대되었다.

그러나 設計를 잘 하는 것은 目的의 半밖에 안되는 것이며 더욱 중요한 것은 암모니아工場과 이와 관련된 裝置의 運轉을 잘 해야 되는 것이다. 全世界의 모든 암모니아工場으로 부터 매년 튜브의 事故에 관한 報告를 해오고 있는데 이들의 대부분은 運轉의 잘못이나 運轉員의 過誤가 분명한 것이었다. 그것은 오늘날에 이르기까지 해마다 開催되는 암모니아工場과 相關장치들의 安全에 관한 AICHE年次심포지움에서 항상 討論의 主題로 되어 왔다. 改質爐튜브의 사용수명을 短縮시키는데 분명한 영향을 미치는 要因들중에는 觸媒의 害毒, 스팀量의 減少, 熱衝擊, 빠른 스타트업과정중 과도한 加熱 및 뜨거운 튜브내에 液相물의 存在(예를 들면 스팀시스템으로 부터 넘어온 물이나 튜브의 上部冷端部로 부터 생기는 凝縮水)로 인한 事故등이 있다.

예를 들면 黃의 害毒에 의해서 觸媒의 活動性이 低下되는데 이것은 反應率을 減少시키게 되므로 爐의 튜브에 供給된 熱量은 이 反應率만큼만 吸收하게 된다. 튜브벽의 溫度는 熱을 받는 튜브에 部分的으로 영향을 미치게 되므로 정상적인 溫度보다 더 높은 溫度로 安定化되어야 한다. 이것은 소위 “핫밴드”(Hot band)라는 것으로서 주목할만한 것이다. 正常的인 條件下에서 튜브의 가장 뜨거운 부분은 튜브材質에 대한 구조적 安定度의 限界値에 매우 近接한 溫度로 운전하도록 되어 있기 때문에 設計値보다도 조금만 높은 溫度로 運轉해도 튜브의 壽命에 심각한 영향을 미치게 된다.

觸媒가 적절하게 充填되지 않으면 펠렛트의 “브리징 형성”(Bridging) 때문에 觸媒層에 空隙이 생기게 되므로 핫밴드가 나타나거나 때로는 壓斑點이 생기는 수가 있다. 反應가스는 튜브벽으로 부터 反應熱을 받는 것이 분명하므로 모든 튜브를 통과하는 가스의 流量도 가능한 한 균일하게 흐르도록 해야 한다. 그러기 위해서는 각 튜브의 壓力差가 最小化되도록 觸媒를 매우 주의깊게 充填해야 된다.

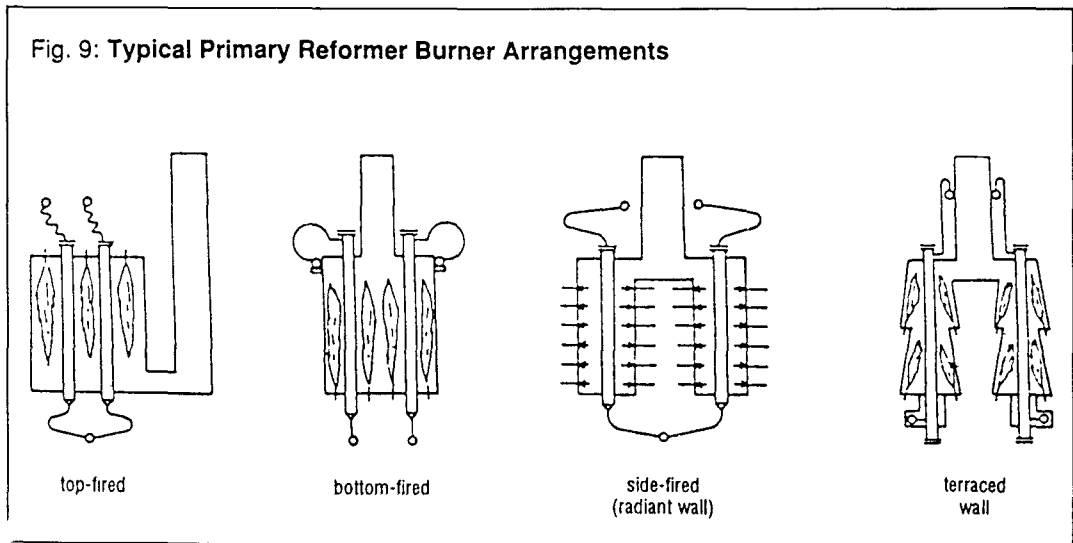
設計가 잘된 爐에서는 튜브나 또는 튜브의 灣曲部에 불꽃이 직접적으로 부딪치는 문제점이 일어나지 않도록 해야 한다.

그리고 調査가 불충분하여 아직 發表되지 않은 또하나의 중요한 점은 튜브壽命에 대한 熱循環過程(Thermal Cycling)의 영향인데 이것은 爐를 스타트업할때 加熱하고 셧다운할때 冷却하는 일을 여러차례 반복하면 튜브壽命에 어느 정도나 영향을 미치느냐 하는 것이다. 물론 金屬 튜브는 低溫에서 脆化되고 高溫에서 延性으로 되는 성질이 있으므로 爐가 加熱될때 마다 壓力을 받으면 늘어나게 되어 상당한 영향을 받게 되는 것으로 알려져 있다. 한편 크리프作用은 셧다운時 어느정도 逆轉되는데 이 反轉은 運轉時間과 循環過程의 횟수에 따라 減退된다. 이 메커니즘은 정상적인 방법으로는 이해되지만 예를 들어 10,000시간의 튜브壽命을 유지하도록 設計하는데는 몇 차례의 스타트업과 셧다운을 허용할수 있는지는 분명하게 정할수가 없는 것이다.

○ 버너의 配列

버너의 配列은 改質爐의 設計를 어떤 방식으로 하느냐에 따라 구별되는 특징이 있다. (Fig.9).

全體的인 熱效率은 그다지 차이가 없으며 예를 들면 上部點火식 爐의 경우 95%정도의 熱效率로 할수 있지만 熱流의 放射部門과 環流(熱回收)部門간의 加熱容量의 차이는 다를 수 있다. 底部點火식 爐는 최신 암모니아工場에서 일반적으로 사용되지 않는 것이기 때문에 여기서는 고려하지 않았다.



上部點火식 改質爐는 生産容量이 큰 大型工場에 더 적합하다. 爐內에는 600-1,000個의 튜브를 設置할 수 있다. 메타놀工場용 爐에는 2次改質爐가 필요하지 않으며 改質容量의 全體를 처리하는 이 爐는 M.W. Kellogg社, Humphreys and Glasgow 社 및 Uhde社에 의해서 設置되었는데 1基의 爐에는 600個이상의 튜브를 사용하고 있다. 世界的 규모인 암모니아工場의 上部點火식 改質爐에는 보통 300-400個의 튜브를 사용하고 있는데 이 시스템은 다음과 같은 몇가지 長點이 있다. :

(1) 點火는 같은 레벨에서만 일어나므로 튜브數와 관련한 버너數는 側面點火식에서 보다 적다. 그것은 燃料가스와 豫熱된 燃燒용 空氣를 배분하는 配管을 간편하게 하여

오늘날 效率이 좋은 모든 工場의 표준이 된 것이다.

(2) 다른 設計에서 보다 熱流의 放射效率이 더 높다.

(3) 버너는 強力한 加熱이 요구되는 곳인 原料가스와 스팀의 混合物이 送入되는 入口쪽에 設置된다. 이 區域에서는 $125,000\text{W}/\text{m}^2$ 이상의 熱流가 放射될수 있다.

(4) 이 시스템을 사용하면 建設용 構造鋼의 所要量이 적다.

그러나 上部點火식 爐에 投入되는 熱量은 제한적인 정도로 밖에 調節될수가 없다.

側面點火식 改質爐의 버너는 爐의 벽에 設置되며 爐內에 設置된 1列 또는 2列의 튜브는 주로 爐벽으로 부터 放射되는 熱을 받게 된다. 이것은 매우 균일한 熱의 배분이 요구되는 것으로서 단일 버너나集團의 개별적 制御에 의해서 추가적으로 조절되수도 있는 것이다. 多數의 버너를 사용하는 것은 燃料과 預熱된 燃燒空氣의 配分을 더욱 복잡하게 하며 비용도 더 비싸지게 된다. 改質爐의 높이와 폭은 튜브와 爐벽의 放射狀構造에 의해서 고정되기 때문에 더 많은 튜브를 설치하려면 改質爐를 세로로 확장해야만 가능한 것이다. 이 設計에서 튜브의 數가 100-150개로 限定되었기 때문에 그후 放射狀 爐의 複式박스가 필요하게 된것이다. 그러므로 이 시스템은 Braun工程이나 또는 ICI의 AMV工程의 경우와 같이 容量이 적은 工場이나 또는 대형 工場의 수준이 낮은 簡易改質이 더 적합한 것으로 생각되는 것이다. 이 시스템의 放射效率은 上部點火식 爐보다는 낮다. 階段식 壁爐는 側面點火식 爐를 특별히 변형한 종류라고 생각할수 있는 것이다. 이 改質爐는 上向點火식(Upward-firing)버너가 設置되어 있는 몇단계의 傾斜壁을 가지고 있다. 이 獨特한 버너의 設置는 각 區域別 熱流의 조절을 할 수 있도록 만든 것이다.

窒素酸化物(NO_x)의 排出은 모든 産業國家에서 公害문제에 대한 관심과 이를 規制하기 위한 立法활동이 커지는 主要因이 되고 있는 것이다. 암모니아工程 자체는 窒素酸化물을 발생시키지 않지만 유일한 발생원은 주로 燃料를 연소시키는 改質爐이며 現場에 設置되어 있는 보조보일러나, 스타트업히터에서도 어느정도 발생된다. 燃燒가스중 窒

窒素酸化物の發生源은 두가지가 있는데 燃料로 부터 생기는 窒素酸化物(Fuel NOx)은 燃料가스중의 成分중에 존재 할 수도 있는 化學的으로 結合되어 있는 窒素成分이 酸化物로 형성되는 한편 熱에 의해 생기는 窒素酸化物(Thermal NOx)은 燃燒空氣중에 있는 元素상태의 窒素로 부터 형성되며 때로는 燃料가스중에 微量成分으로 함유되어 있는 소량의 窒素酸化物이 나올수 있는 것이다.

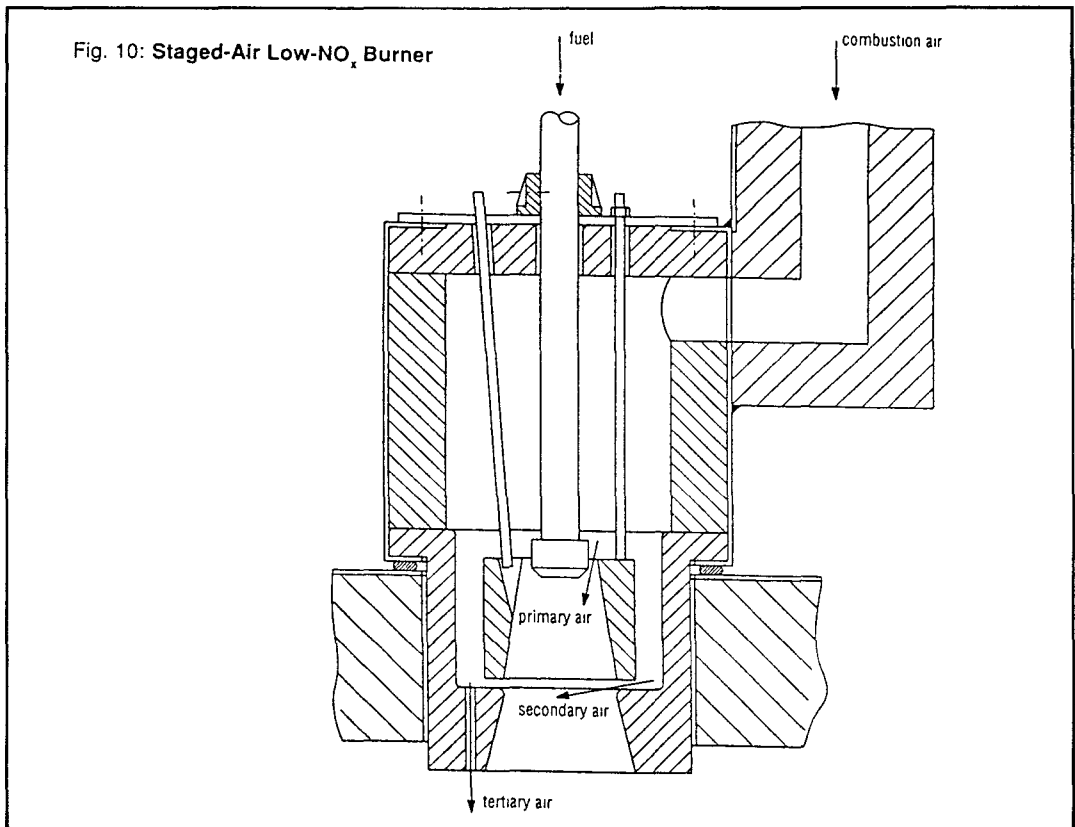
窒素酸化物の 形成은 주로 높은 火焰溫度와 酸素濃度 및 燃燒區域內에서의 滯留時間에 의해 영향을 받는다. 대부분의 燃料가스중에 들어 있는 總窒素함량은 낮기 때문에 燃燒가스중 窒素酸化物の 함량은 주로 熱에 의해 생기는 窒素酸化物에 의해서 左右된다고 볼수 있지만 만일 암모니아를 함유하고 있는 폐지가스나 플래쉬가스를 爐의 燃料와 함께 태운다면 燃燒가스중 窒素酸化物の 함량이 상당히 높아지게 되는데 이것은 燃料가스에 포함된 암모니아함량의 약 50%가 窒素酸化物로 轉化되기 때문이다.

窒素酸化物の 規制는 地域에 따라 다른데 美國에서와 같이 放出된 窒素酸化物の 總量을 規制하거나 獨逸이나 다른 나라들과 같이 窒素酸化物の 濃度を 規制하는 수가 있다. 현재 獨逸에서는 熱容量이 300MW까지의 新設된 爐에 대해서 3%의 酸素가 함유된 플루가스중 窒素酸化物の 함량은 NO₂로 계산해서 200mg NO_x/Nm³로 제한하고 있는데 이것은 97.5ppmv에 해당되는 것이다. 최근 修正된 美國의 空氣清淨法令(CCA)은 窒素酸化物の 發生原은 5가지의 카테고리로 分類하고 이 分類에 적절한 總放出量의 制限置를 定하였다. 이 5가지의 分類는 10t/a이하를 방출하는 等級5(“最低汚染源”)까지로 범위를 정하고 있다. NO_x함량이 320mg인 플루가스를 방출하는 1,350t/d(1,500st/d)용량의 암모니아工場은 약 210t/a의 NO_x를 방출하게 되므로 最高汚染源(等級5)으로 分類될수 있다. 美國의 이 法令은 아직 시행되지는 않고 있는데 美國環境廳과 産業體간에 論議가 進行되고 있는 상태다.

最新의 모든 低에너지암모니아工場들은 이미 燃料사용량을 節約하는 방법으로 NO_x의 방출량을 減縮하는데 크게 기여하였는데 이것은 逆으로 플루가스의 排出量도 줄어들게

되는 것이다. 最新工場들은 總 에너지수요량의 약 20%만을 燃料로서 사용하고 있는데 구식工場들은 45%이상을 燃料로서 사용하였다. 窒素酸化物的 방출량을 줄이는 한가지 가능한 手段은 燃燒空氣의 預熱溫度를 250-300%로 제한하는 것인데 그것은 工場의 熱效率이 상당히 줄어들게 되므로 最新工場의 몇군데에서는 空氣壓縮機를 驅動하는데 가스터빈을 연결하여 사용하고 여기서 나오는 매우 뜨거운 排氣가스는 改質爐의 燃燒용 空氣로서 사용하던 것을 사실상 불가능하게 하는 것이다.

그러나 또다른 적합한 手段을 사용한다면 燃燒空氣의 溫度가 350°C정도로 높을때라도 NOx의 방출량은 200mg/Nm³로 낮게 할수가 있다. 燃燒가스와 섞어서 태우는 퍼지가스나 플래쉬가스중의 암모니아함량을 100ppm이하가 되도록 洗滌해 주는 것은 한가지 분명하고 필요한 方便이 되는 것이다. 天然가스버너에 대한 設計技術의 開發도 아주 높은 플루가스溫度를 낮추어 주고 燃燒중의 매우 뜨거운 部分에 있는 遊離酸素의 濃度



를 제한해 주는데 도움이 되었다. 소위 低NOx버너라고 하는 것은 燃燒空氣나 燃料가스가 多段식으로 들어가도록 設計된 것이다. Fig.10은 이 버너를 例示한 것이다.

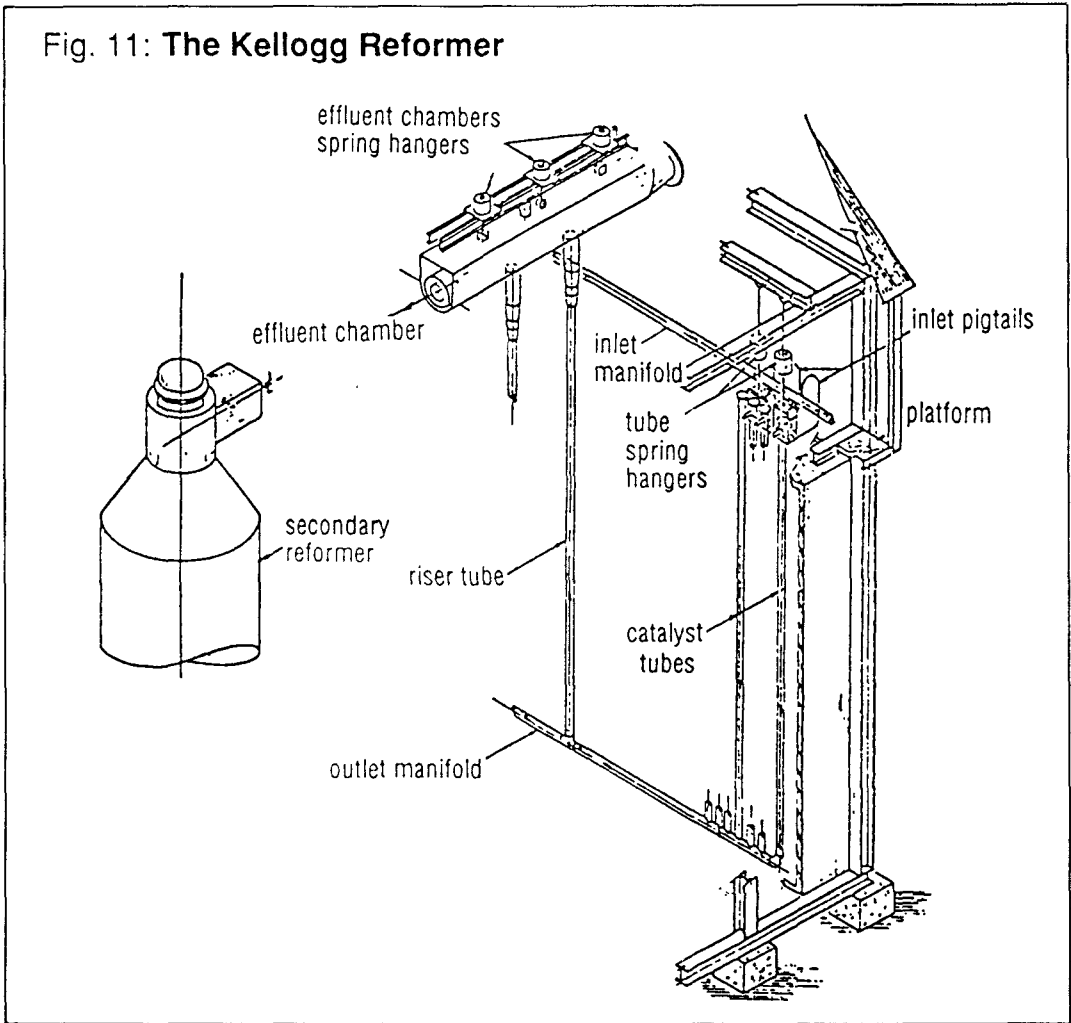
既述한바와 같은 방법을 사용하면 NOx의 방출량은 150mg/m³이하로 낮출수 있게 된다. NOx의 방출량을 좀더 낮추고자 한다면 플루가스덕트에 觸媒를 이용한 선택적 還元裝置를 설치할 필요가 있는 것이다. 이것은 암모니아工場의 經濟性を 위태롭게 할뿐만 아니라 표면상으로 欠點을 감추는 것에 불과한 것이며 사실상 암모니아工場에서 방출되는 NOx는 發電所나 交通手段으로 부터 방출되는 NOx量에 견주어 무시할만한 것이다.

○ 特殊爐의 特徵

대부분 契約者들이 가지고 있는 改質爐는 特殊한 設計特徵이 있다. M. W. Kellogg社는 모듈형의 技術을 選好한다. 이 改質爐의 튜브列은 플루가스터널사이의 파이어박스 내에 위치한 水平헤더에 熔接되어 있다. 튜브가 中央라이서의 兩側에 同數로 設置되어 있는 튜브하프(Tube harp)는 파이어박스 上部에 있는 水冷식 트랜스퍼라인(Transfer line)에 연결된다.(Fig.11).이 튜브는 스프링행거에 의해서 지탱되고 있다. 이와 같은 튜브의 配列은 爐를 좀더 稠密하게 만들수 있게 하며 “하프모듈”(Harp-modules)을 부분적으로 미리 組立한 것을 사용할수 있기 때문에 爐의 建設을 한층 더 빨리 할수 있게 된다. 그러나 단일 튜브의 故障를 처리하려면 爐內로 들어가는 原料나 燃料를 차단하지 않으면 안되며 故障난 튜브를 고립시키거나 交替하기 위해서 爐內로 들어갈 필요가 있기 때문에 冷却해야 되므로 어느 정도 힘을 들여야 고칠수 있게 된다. 그렇지만 이 工程技術은 世界的으로 140여기의 工場에 적용되어 매우 높은 信賴性이 立證되었으며 最近 이 技術은 좀더 改善된바 있다. 이 技術은 칠레에 있는 2,500st/d容량의 메타놀工場에 設置된 爐에 의해 例示된바와 같이 대형 工場의 施設에 잘 맞는 것이다.

Uhde社는 改質爐의 出口에 대한 獨特한 배치방법을 開發하였는데 이것은 大型爐에서

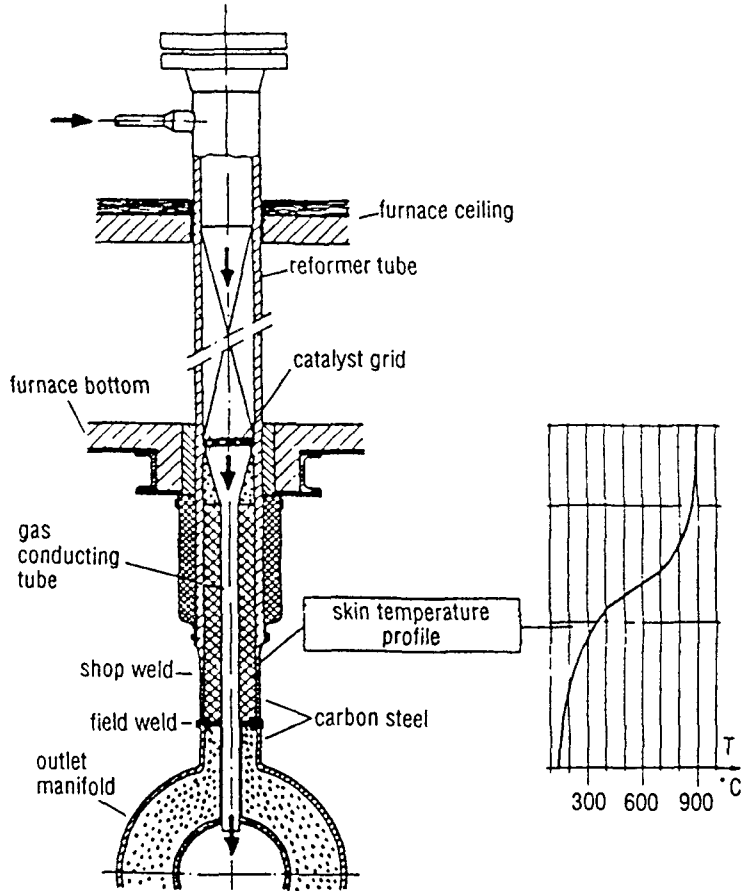
Fig. 11: The Kellogg Reformer



20餘年동안 훌륭하게 사용되어 왔다. 튜브는 Fig. 12에 나타낸 바와 같이 파이어박스外 側에 있는 多量헤더(Manifold-header)의 出口에 견고하게 연결되어 있다. 個別튜브에 故障이 생겼을 경우 爐를 冷却할 필요가 없다. 原料와 燃料의 供給을 차단하고 熔接된 이음매의 出口를 잘라낸 다음 多重헤더위에 있는 튜브의 接合台부에 캡을 씌우고 다른 理由로 封한다. 이 故障난 튜브는 다른 理由로 爐의 運轉을 완전히 정지할때까지 爐內에 그대로 남게 된다.

많은 上部點火식 改質爐는 出口의 피그테일을 가지고 있는데 예를 들면 Humphreys & Glasgow와 ICI의 設計가 그러한 것이다.

Fig. 12: Uhde Reformer Tube-Manifold Connection



주장하고 있는 長點은 入口나 出口의 피그테일에 故障이 발생했을때 工場의 運轉을 중단하지 않고 故障部位를 孤立시키는데 水壓식 클램프를 사용하여 물릴수가 있다. 그러나 이 方法은 안전상의 견지에서 볼때 매우 어려운 節次이며 故障이 많았기 때문에 인기를 잃었지만 현재는 튜브의 材質이 더 좋아지고 爐의 設計가 改善되어 故障의 頻度가 적어졌다. 피그테일은 튜브의 材質보다 強度가 낮은 인콜로이 800H와 같은 可鍛性이 더 좋은 材質로 만들어졌기 때문에 또다른 故障의 可能性이 있을수 있다. 側面點火식과 階段식 改質爐도 여러가지 형태의 피그테일을 사용한다.

(계속)