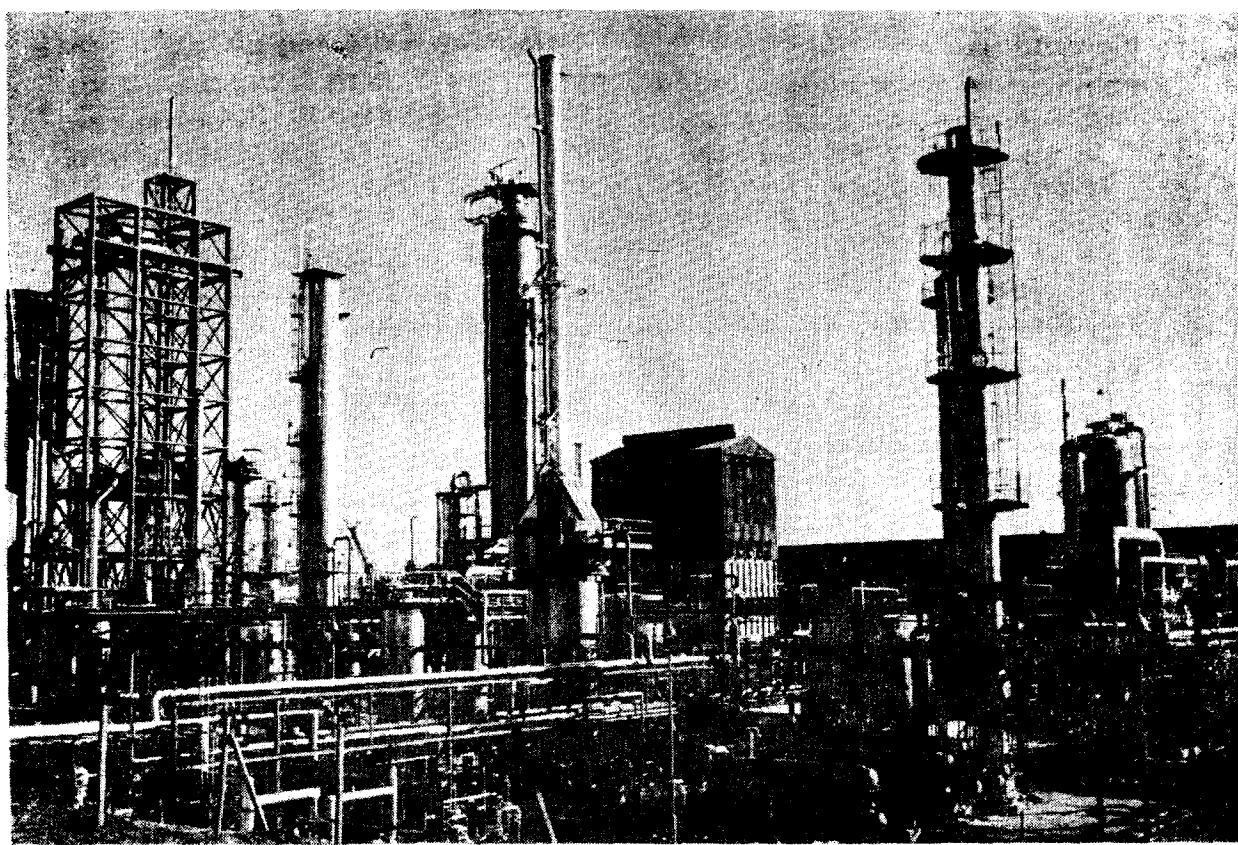


《工場紹介》

韓國肥料

朴清石*



1. 韓肥의 沿革과 規模

韓肥는 1964년 8월 20일 日本三井物産과 借款契約後
1964년 8월 27일 資本金 20億원으로 李秉喆氏에 依해
創設되었다.

*韓國肥料工業株式會社

1965年 12月 整地工事は 始作하여 1966年 12月 31日
完工을 보았으며, 1967年 4月 20日 竣工式을 갖고 生
產에 들어갔다.

本工場의 規模는 아래와 같다.

生產能力 : 암모니아工場 590 t/D

尿水工場 1,000 t/D (330,000 t/年)

所要原料 : Naphtha 154,000 t/年

Boiler : 54 t/H—3基

用水施設 : 43,000 t/D

其他施設 : 工作工場, 製袋工場, 熔接工場.

本工場의 特色은 最新工程인 naphtha 改質法을 採用하였으며 CO₂ removal에는 G. V. process^{*1} 를 쓰고 있는 點이며, 建設當時에는 單一尿素肥料工場으로서는 世界最大規模임을 만큼 大規模 工場인 點이다.

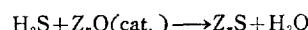
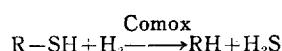
2. Process 紹介

A. Ammonia Plant

本工程은 naphtha를 高壓 steam 과 air로써 改質(reforming)하여, CO₂ 와 H₂ 를 生產하고, NH₃ 를 合成한다.

a). Desulfurization

Naphtha 中의 sulfur 分은 1st reformer 의 NiO 觸媒에 毒作用을 하므로 naphtha 前處理工場 (I. F. P.) plant^{*2} 에서 20 p. p. m. 以下로 脫硫된 naphtha 를 다시 H₂ 添加하여 400°C, 30kg/cm² 에서 反應시켜 S 分을 0.5 p. p. m. 以下로 한다.

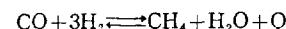
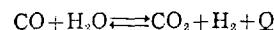
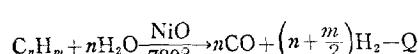


(R=Alkyl 基)

b). Steam Reforming

Naphtha 의 steam reforming 은 吸熱反應이므로 炉內에서 高溫으로 加熱되면서 反應된다. 此副生物生成을 抑制하기 為해서 過剩의 水蒸氣를 供給하며 높은 溫度를 維持한다.

1st reformer 内의 反應은 아래와 같다.



1st reformer에서 一次改質된 gas는 2nd reformer에서 hot air를 導入하여 H₂ 와 燃燒시키므로써 더 높은 溫度(980°C)를 얻어 CH₄ 를 改質함과 同時に NH₃ 合成에 必要한 N₂ 를 供給한다.

c). CO shift conversion

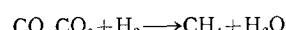
2nd reformer에서 나온 gas는 W. H. boiler 를 거쳐 quench drum에서 condensate 를 直接 spray 해 줌으로써, steam 供給과 함께 溫度를 降低시킨 다음 1st shift converter로 간다. 1st shift converter에서는 Fe, Cr 觸媒上에서 2nd shift converter에서는 Cu, Zn 觸媒上에서 CO는 steam 과 反應하여 CO₂ 를 된다.

d) CO₂ Removal

Process gas는 rasching ring 으로 充填되어 있는 absorber에서 G. V. 溶液斗 向流로 接觸하여 CO₂ 가除去된다. CO₂ 를 溶解한 G. V. solution regenerator에서 高溫, 低壓으로 되어 CO₂ 를 分離再生시켜 尿素工場으로 보내어 진다.

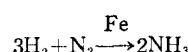
e). Methanation

Process gas 中 CO₂ removal에서 除去되지 않고 남은 CO 및 CO₂ 는 NH₃ 合成觸媒에 毒作用을 하므로 methane 化 시켜 除去한다.

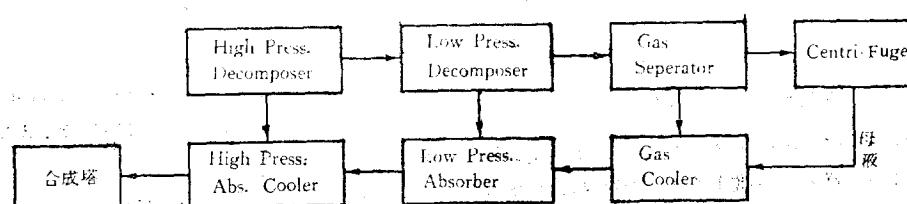


f). NH₃ Synthesis

Methane 化된 process gas는 synthesis gas compressor에서 300 kg/cm² 의 高壓으로 壓縮되어 Fe₃O₄ 上에 充填되어 있는 合成塔의 觸媒上에서 520°C에서 NH₃ 를 合成된다.



이때 合成塔 inlet의 NH₃濃度는 3.1% 이고 outlet



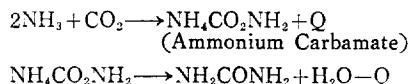
의 濃度는 14.7%~17.9% 이다.

合成된 gas는 一次로 C.W에 依해 冷却되고, 다시 冷凍機에 依해 强制循環蒸發되는 evaporator에서 -2° C 까지 冷却되어 NH₃는 分離되고 남은 gas는 recycle 시켜 再合成하고, 一部는 purge 하여 系內에 inert의 gas 蓄積을 防止한다.

B. Urea Plant

a). 合成

NH₃ plant에서 온 CO₂ gas와 liq NH₃는 230kg/cm², 190°C의 合成塔內에서 合成된다.



全體的 反應은 發熱反應이고, urea 合成率은 61% 前後이며 NH₃ 過剩率은 100% 이다.

b). 分解

合成塔을 나온 尿素 및 未反應物質들은 let-down valve를 거쳐 降壓降溫되어 high pressure decomposer, low pressure decomposer, gas separator, oxidizer의 순서로 尿素와 未反應物質을 分解 分離하여 urea solution은 다음의 結晶部門으로, 未反應物質은 回收部門으로 보낸다.

c) 回收部門

高壓分解塔 및 低壓分解塔에서 carbamate가 分解되고 尿素溶液과 分離된 未反應物質은 回收部門에서 absorbing 되어 recycle 된다.

d). 結晶部門

分解部門에서 넘어온 約 70% 濃度의 urea solution은 結晶槽에서 vacuum generator에 依해 約 80%까지 濃縮結晶되어 centrifuge에서 結晶과 母液으로 分離된다. 다음 結晶은 造粒塔으로 母液은 다시 結晶槽로 순환되며 이중一部分은 回收部門의 gas condenser에서 absorbent로 使用되며 同時에 이것은 biuret 抑制策도 된다.

e). 造粒部門

Centrifuge에서 나온 結晶尿素은 pneumatic dryer를 거치는 동안水分이 除去되어 造粒塔 top에 있는 cyclone을 거쳐 melter에서 녹는다.

melting 된 尿素은 nozzle plate를 거치면서 작은 粒子가 되어 下部로 落下하는 동안 冷却 固化되어 完全製品화 된다.

3. 世界의 趨勢

窒素質 肥料의 基本인 NH₃의 合成은 H₂의 製造方法에 따라 分類된다.

H₂의 製造方法은

- ① 炭化水素 水蒸氣 改質法
(Steam Reforming)
- ② 液體炭化水素의 部分酸化法
(Partial Oxidation)
- ③ 固體燃料에서 用는 方法
- ④ 其他

等이 있으며 各 process의 product cost는 아래와 같다.

위에서 보는 바와 같이 partial oxidation process는 steam reforming process 보다 production cost가 높으며 steam reforming process 中에서도 natural gas를 原料로 하는 process가 훨씬 經濟的이다.

Process	Product Cost Ratio
Steam Reforming	
Natural Gas	1.00(~1.25)
Naphtha	1.46
Partial Oxidation	
Naphtha	1.55
Fuel Oil	1.62
Coal	1.72

(Sulfur Institute, Oct. 1966)

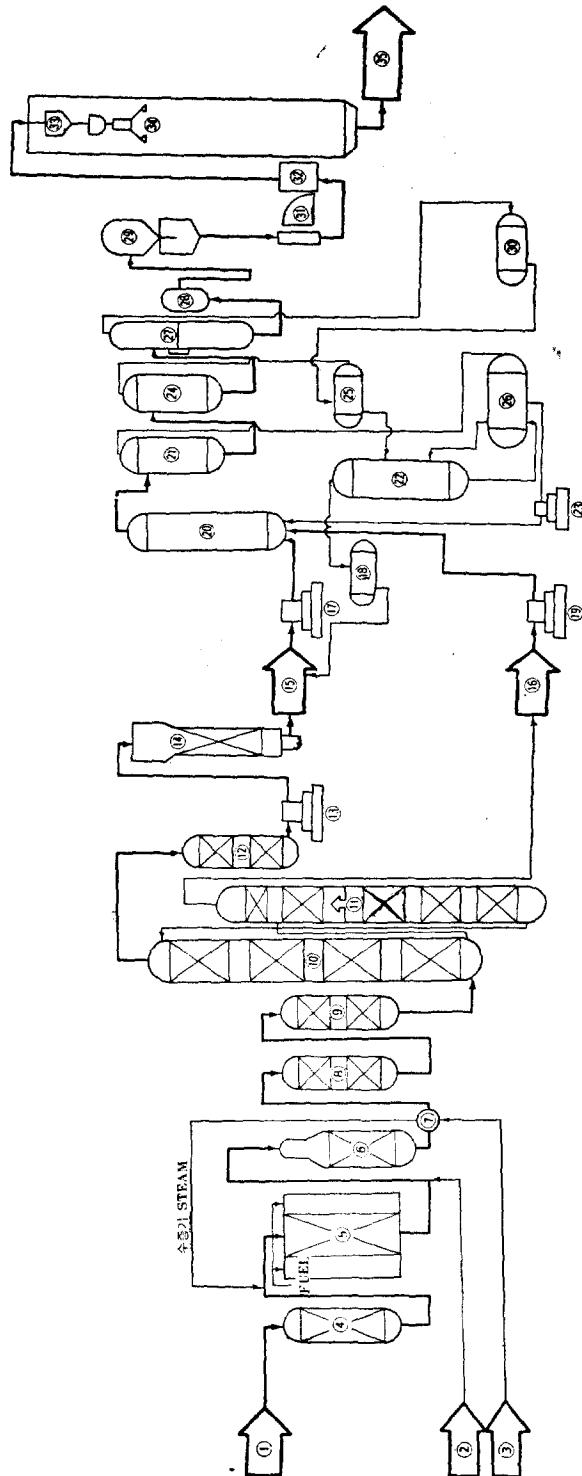
따라서, 世界的으로 大部分의 工場들이 steam reforming process를 採擇하고 있으며, 原料로 써는 natural gas를 使用한다. 天然 gas가 生產되지 않는 곳에서는 輸送問題上 naphtha를 導入 使用하는 實情이다.

또하나의 두드러진 現象으로는 工場의 大型化이다. 工場의 大型化는 投資費가 많이 所要되지만, steam turbine驅動 centrifugal compressor를 使用함으로써 reciprocating compressor를 使用할 境遇에 比해 莫大한 電力費의 節約를 가져온다.

大部分의 企業體들이 必要以上으로 大型化한 工場을建設하는 理由는 아래의 圖表를 보면 알 수 있다.

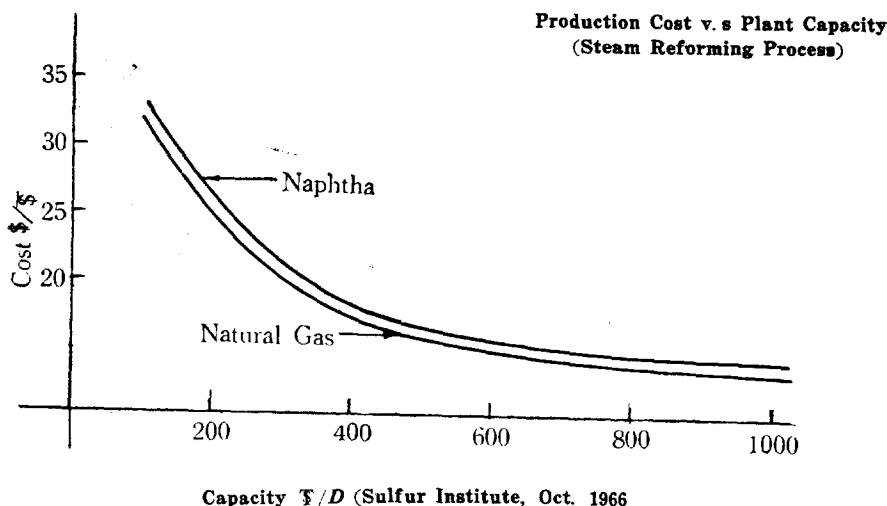
現代는 3,000 t/D의 NH₃ 生產工場建設이 可能하다고 하지만 지나친 大型化는 大型機器의 莫大한製作費 負擔과 製作된 機器의 現地輸送問題 等을勘案할 때 위의 圖表에서 보는 바와 같이 1,000 t/D 程度가 經濟의이라 할 수 있다.

圖程工造製 料肥素尿
PROCESS FLOW DIAGRAM OF UREA PRODUCTION



- (1) NAPHTHA (2) AIR (3) WATER (4) DESULFURIZATION VESSEL (5) 1st REFORMER (6) 2nd REFORMER (7) WASTE HEAT BOILER
- (8) 1st SHIFT CONVERTER (9) 2nd CONVERTER (10) CO₂ ABSORBER (11) CO₂ REGENERATOR (12) METHANATOR (13) SYNTHESIS GAS COMPRESSOR (14) AMMONIA SYNTHESIS CONVERTER (15) NH₃ (16) CO₂ (17) LIQUID NH₃ FEED PUMP (18) AMMONIA CONDENSER
- (19) CO₂ COMPRESSOR (20) REACTOR (21) HIGH PRESSURE DECOMPOSER (22) HIGH PRESSURE ABSORBER (23) RECOVERED SOLUTION CHARGE PUMP (24) LOW PRESSURE DECOMPOSER (25) LOW PRESSURE ABSORBER (26) HIGH PRESSURE ABSORBER COOLER
- (27) GAS SEPARATOR (28) FILTER (29) CENTRIFUGE (30) GAS CONDENSER (31) CRYSTALLIZER (32) DRYER (33) MELTER (34) PRILLING TOWER (35) PRILLED UREA

工場의 大型化의 規模에 對한 經濟性은 아래 그림과 같다.



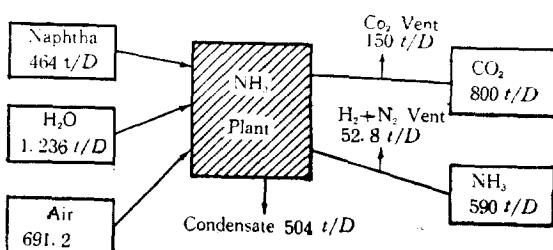
Plant Capacity	400t/D	600t/D	600t/D (운전 400t/D)
Compressor & Drive	Reciprocating	Centrifugal Steam Turbine	Centrifugal Steam Turbine
投資費	\$ 6,200,000	\$ 8,300,000	\$ 8,300,000
Power/TNH ₃ (0.01 \$/K. W. H.)	.24	.04	.05
Cost \$/TNH ₃	32.09	27.43	32.58

Chemical Week. Oct. 9. 1965.

4. 原料 使用量과 製品量

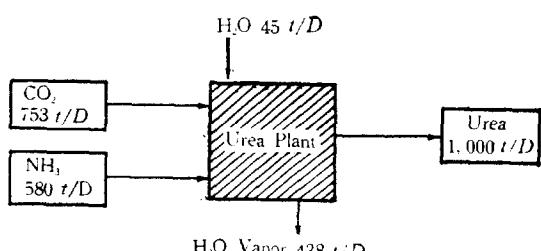
當工場에서 使用하는 原料 및 製品의 量을 간단히 図表로 表示하면 아래와 같다.

1) NH₃ 工場



2) Urea 工場

Urea 工場은 同大同型의 2系列로 되어 있다.



5. Operation 上의 問題點

當工場은 大規模 工場으로서 大規模화에 따르는 問題點과 其他 問題點들이 있어 試運轉때 부터相當한 trouble 이 있었는데, 重要한 것을 要約 說明하면 다음과 같다.

1) I.G.G 窒素 Gas 中 NO 및 NO₂ 生成

工場의 start-up 나 shut-down 時에 必要로 하는 inert gas 는 空氣分離裝置가 없는 工場에서는 L.P.G. 를 燃燒시켜 얻은 gas에서 CO₂를 除去한 후 窒素를 얻어 使用하게 된다.

이때 combustion chamber 内의 溫度가 높으면 空氣中的 N₂와 O₂가 反應하여 NO를 生成하게 되고 生成된 NO는 gas 中에 存在하는 酸素와 低溫에서 反應하여 NO₂를 生成한다. NO₂는 gas 中의 水分과 作用하여 HNO₃를 生成하게 된다. 當工場에서 I.G.G plant

를 運轉하여 flushing, pressure test 等 試運轉을 準備하는 동안에 air compressor의 intercooler, synthesis gas compressor의 inlet line 및 gas final cooler의 溫度計 gasket 等에 HNO_3 에 依한 腐蝕現象이 發見되었던 바 이를 解決하기 為하여 L. P. G combustion chamber에 steam을 넣어 燃燒溫度를 降低시켜(約 1,3000°C→900°C) NO의 生成을 抑制하고 生成된 少量의 NO는 KMnO_4 tower를 通過して NO_2 로 酸化시킨後 NaOH 溶液으로 洗滌하여 NO 및 NO_2 의 量을 trace로 할 수 있었다.

이로 因하여 start-up 이 約 1個月程度 延遲되었으며 前記한 臨時 施設은 運轉費가 大量이 所要되고 trouble이 잦아서 約 1年後인 1968年 4月 定期補修時に pt-Ni 觸媒를 利用하여 NO를 分解하는 觸媒塔을 세우므로서 이 問題는 完全히 解決되었다.

2) Waste Heat Boiler 의 Fouling 問題

이 問題는 naphtha-steam reforming에 依한 NH_3 製造工程에서 아직 完全히 解決되지 않고 있으며 大規模化에 따르는 重大問題點의 하나이다.

2^{nd} reformer에서 나온 950°C 以上的 合成 gas는 다음 step인 high temp. shift converter의 溫度인 360°C 까지 떨어뜨리는데, 一部 热交換에 依하고 나머지는 steam과 quench water로 溫度를 떨어뜨린다.

여기에서 waste heat를 利用한 boiler를 設置하여 steam을 發生시키는데, 1^{st} reformer의 觸媒中에는 carbon deposit抑制剤인 potash가 들어있다.

이 potash(k)를 stabilize하기 為해 每 start-up마다 數時間씩 stabilization하고 있으나, 多少의 potash가 immigration하여 2^{nd} reformer로 간다. 980°C의 高溫인 2^{nd} reformer에서 이 potash가 vaporize하여 waste-heat boiler로 가서 차가운 boiler tube에 끓어 다시 固化附着하여 fouling을 일으킨다. 이 fouling으로 因해 boiler에서의 热交換이 惡化되어 高壓 steam의 發生이 低下될 뿐만 아니라, 다음 段階에 必要로하는 溫度까지 떨어뜨릴 수가 없어 1~2個月마다 工場을 shut-down 한 後 descaling을 하지 않으면 안되었다. 그러나 2nd W. H. B를 追加新設하여 descaling回數를 複雰 줄여서 解決한 것이다.

3) NH_3 合成塔內의 偏流現象

工場의 大型化에 基因한 問題點의 하나로써 NH_3 生產量에 比하여 合成塔의 size를 窄게하려고 試圖하였

는 것이나 設計의 잘못으로 合成 gas의 偏流現象에 依하여 部分的인 溫度上昇이 생기고 塔內의 溫度分布가 均一하지 못하여 shut-down이 잦으며 distributor 및 quench line에 crack가 생겨 數次 修理하였으며 이로 因하여 性能保障이 늦었고 條件附 性能保障을 하였다.

그後 設計會社에서 設計變更를 하여 合成塔 cartridge를 다시 단들어 代替하므로서 完全히 解決되었다.

맺는 말

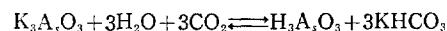
當工場은 1967年 4月 20日 竣工되어 오늘까지 運轉되어 오면서 여러가지 意義깊은 實績을 쌓아왔다.

첫째, 大規模 現代式 工場을 國內技術陣에 依해 建設했을 뿐만 아니라 우리 技術 만으로 整備, 運轉하여 設計容量 以上을 生產하고 있으며,

둘째, 258日 無事故 運轉이라는 長期運轉 記錄을樹立하였고,

셋째, 우리의 宿願이던 肥料의 自給自足은 물론, 年間 10餘萬 ton 씩을 輸出함으로써 國際收支改善에 이바지 하고 있을뿐 아니라, 本格的인 工產品의 海外輸出이라는 자랑스러운 課業을 途行하고 있음을 자랑스럽게 여기고 있는 바이다.

*1 : Giammarco Vetrocke Process의 略字이며 CO_2 removal process 中의 하나이다. CO_2 의 吸收反應은 아래와 같다.



G. V Solution은 硫素를 含有하므로 毒性이 強하여 取扱上の 缺點을 지니기는 하나 CO_2 吸收率이 높고 再生이 容易하며 特히 Fe材質에 對한 防蝕性이 크다.

*2 : I. F. P. 社에서 設計한 naphtha 前處理工程으로原料 naphtha 中의 約 2000 p. p. m의 sulfur分을 comox 觸媒上에서 H_2 添加反應시켜 20 p. p. m以下로 脫硫시키는 工程이다.

편집자註 :

이 글을 마련하는데 애써 주신 권순영씨와 박철석씨에게 감사드린다.