

전해조 공정의 고급제어에 관한 연구

o 이종구*, 박선원*, 문상봉**

* 한국 과학 기술원 화학공학과

** 한양 화학 연구소

A Study on Advanced Control of Electrolyzer Process

o Jongku Lee*, Sunwon Park*, Sangbong Moon**

* Dept. of Chemical Engineering, KAIST

** Han Yang Chemical Corporation

Abstract

This paper presents a merit of feedforward Dynamic Matrix Control(DMC) for electrolyzer process. The electrolyzer consists of anode part and cathode part that are separated by ion membrane. As the electrolyzer process consumes a large amount of electricity, electric power change is inevitable in order to take advantage of the cheaper electricity during night. But the electric power change makes the electrolyzer control difficult because the electric power change affect the dynamics of the process. Feedforward DMC treats the electric power change as a load disturbance and gives the weighting value to the disturbance prediction part in the DMC algorithm. Feedforward DMC shows better regulation performance than PID control and feedforward-feedback control for electrolyzer process.

1. 서론

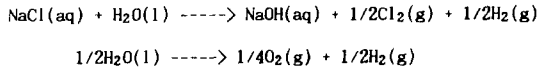
이 연구에 사용되는 전해조는 이온교환막을 이용하여 원료인 염수(鹽水)를 전기분해하여 가성소다 및 염소가스, 수소 가스를 제조하는 장치로서, 이온막을 중심으로 양극 부분(anode part)에는 염수가 들어가고, 음극 부분(cathode part)에는 순수(純水, deionized water)가 들어간다. 프로세스 부하

는 전해전류에 따라 결정되어지고 제어변수는 가성소다 농도와 전해조 온도이고, 조작변수는 순수의 유량과 전해조 내의 히터이다. 가성소다(NaOH) 농도변화를 따라가기 위해 순수의 유량으로 제어하고, 이온막의 활성화를 위하여 적어도 90°C이상의 온도를 유지할 필요가 있으므로 가성소다 농도와 전해조 온도 사이에 상호작용(interaction)이 존재하게 된다. 더우기 실제 공장에서는 전기분해에 다량의 전해전류가 필요하므로 전력 코스트를 절감하기 위해 전기요금의 주야간차를 이용한다. 야간은 최대한로 가동하고 주간에는 부하를 낮추는 운전을 하는데, 이 부하변경이 제어를 한층 어렵게하고 있다. 그러나 아침과 야간에 전해전류를 포함한 운전조건을 바꾸는 시기에도 제어변수인 가성소다 농도와 전해조 온도는 목표 설정치에 유지시킬 필요가 있다. 이러한 까다로운 제어조건을 만족시킬 수 있는 제어 방법으로 모델예측제어 방법이 있는데 그 중의 대표적인 것이 Dynamic Matrix Control(DMC)와 Model Algorithmic Control(MAC)이다. 이 방법들은 계단 응답 혹은 펄스 응답를 이용하여 미래의 제어변수값을 예측하고 이 값들이 원하는 궤적을 따라가도록 조작변수값을 결정해주는 제어기법으로 시간 지연이 있거나 조작변수와 제어변수의 수가 다른 복잡한 다변수계도 간단하게 처리할 수가 있다. 이 연구에서는 Dynamic Matrix Control을 이용하여 전해조를 제어한다.

2. 전해조에 관한 분석

그림 1은 이온 교환막을 사용한 전해조의 개략도를 보여준

다. 양극 부분에 염수가 들어가서 전기분해되어 염소가스와 나트륨 이온을 생성하고, 생성된 나트륨 이온은 막을 통하여 음극쪽으로 가게되고 이것이 Hydroxyl 이온(OH⁻)과 결합하여 가성소다를 만들게 된다. 전해조에서 일어나는 주된 반응은 다음과 같다.



전해조의 양극 부분에서의 물질수지식은 다음과 같다.

$$F_{\text{Cl}^-,1} + X F_{\text{Cl}^-,1,i} = F_{\text{Cl}^-,1,i}$$

$$F_{\text{Na}^+,1} + F_{\text{Na}^+,M} = F_{\text{Na}^+,1,i}$$

$$F_{\text{H}_2\text{O},1} + F_{\text{H}_2\text{O},M} + 1 * 3600(1 - \eta) / 2F = F_{\text{H}_2\text{O},1,i}$$

$$F_{\text{OH}^-,M} = 1 * 3600(1 - \eta) / F = F_{\text{H}_2\text{O},1,i}$$

$$F_{\text{Cl}_2(\text{g})} + F_{\text{Cl}_2(\text{aq})} = 1/2 * 3600 / 4F$$

$$F_{\text{O}_2} = 1(1 - \eta) * 3600 / 4F$$

$$F_{\text{Cl}_2(\text{aq})} = m_{\text{Cl}_2} * 18 F_{\text{H}_2\text{O},1} / 1000$$

$$F_{\text{Cl}^-,1} = F_{\text{Na}^+,1}$$

$$X = 13600\eta / (96500 F_{\text{NaCl},1,i})$$

그리고 음극 부분에서의 물질수지식은 다음과 같다.

$$F_{\text{Na}^+,2} = F_{\text{Na}^+,M}$$

$$F_{\text{OH}^-,2} = F_{\text{Na}^+,2}$$

$$F_{\text{H}_2\text{O},2} + 13600/F = F_{\text{H}_2\text{O},2,i} + F_{\text{H}_2\text{O},M}$$

$$F_{\text{H}_2(\text{g})} = 13600/2F$$

여기서

- F : Faraday's constant, 96,487x10⁶ C Kg eq⁻¹
- F_{j,1,i} : 양극 부분에서의 j 물질의 inlet molar flow rate
- F_{j,2,i} : 음극 부분에서의 j 물질의 inlet molar flow rate
- F_{j,1} : 양극 부분에서의 j 물질의 exit molar flow rate
- F_{j,2} : 음극 부분에서의 j 물질의 exit molar flow rate
- F_{j,M} : 막을 통과하는 j 물질의 molar flow rate
- m_j : j 물질의 수용액 상태에서의 molality
- l : Cell에 흐르는 전류
- X : NaCl feed에 기준하는 전환율
- η : 전류 효율

윗식으로부터 셀(cell)에 흐르는 전류와 전환율이 서로 비례 관계에 있음을 알 수 있다. 에너지 수지에서는 반응열과 입구 및 출구의 엔탈피를 고려하여 전해조에 필요한 열을 계산한다. 그 식은 다음과 같다

$$\Delta H (\text{cal/min}) = q - 60 (E I / 4.18)$$

여기서 q는 전해조로 분당 들어가는 열량, E는 전해조에 걸리는 전압, ΔH는 입구와 출구의 엔탈피 차이이다. 이 ΔH는 다음과 같이 계산된다.

$$\Delta H = \Delta H_p + \Delta H_{rxn,25}$$

$$\Delta H_p = C_{p,m,\text{Cl}_2} (T-25) F_{\text{Cl}_2} + C_{p,m,\text{H}_2} (T-25) F_{\text{H}_2} + C_{p,m,\text{O}_2} (T-25) F_{\text{O}_2} + (H_{\text{NaOH},T} - H_{\text{NaOH},25}) F_{\text{NaOH}} - 40 \Delta H_{rxn,25} = X F_{\text{NaCl},1,i} (\Delta H_{f,\text{NaOH}} + 1/2 \Delta H_{f,\text{Cl}_2(\text{g})} + 1/2 \Delta H_{f,\text{H}_2(\text{g})} - \Delta H_{f,\text{NaCl}(\text{aq})} - \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{l})})$$

여기서 ΔH_{rxn,25} : 25 °C에서 반응열

ΔH_{f,j} : 25 °C에서 j 물질의 몰랄 생성열

C_{p,m,j} : 25 °C 에 기준한 j 가스의 평균 열용량

H_{j,T} : 온도 T에서의 enthalphy

윗 식으로부터 전해조에서 발생하는 열은 반응열 뿐만 아니라 전력에도 좌우됨을 알 수 있다. 전압 수지에서는 음극과 양극의 활성화 오버포텐셜(overpotential), 농도편차, 전해질과 이온막의 저항 등을 고려하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E = E_0 + \eta_c + \eta_a + (IR)_{\text{soln},1} + (IR)_{\text{soln},2} + (IR)_{\text{mem}}$$

여기서 E : cell voltage

E₀ : open circuit cell voltage

η_c : 음극의 overpotential

η_a : 양극의 overpotential

(IR)_{soln,1} : 막과 양극 사이의 voltage drop

(IR)_{soln,2} : 막과 음극 사이의 voltage drop

(IR)_{mem} : 막 사이의 voltage drop

위의 식을 이용하여 온도, 가성소다 농도, 전류밀도에 따른 전압을 예측할 수 있다. 그림 2는 90 °C에서 가성소다 농도가 변화에 따른 전류와 전압의 값의 변화를 보여주는 그래프로 전류는 가성소다 농도와 선형적으로 비례하고, 전압 역시 거의 선형적으로 비례함을 알 수 있다. 그림 3은 일정 온도에서 전류와 NaOH농도에 따라 요구되는 열량의 변화에 관한 그림으로 각각의 전류에서 가성소다 농도에 증가에 따라 크게 변하지 않으나 발생하는 열이 많아짐을 알 수 있고, 큰 전류를 사용하게 되면 열이 많이 발생한다는 것을 알 수 있다. 그림 4는 전류를 20 암페어(ampere)로 고정시키고 여러 전해조 온도에서 가성소다 농도에 따른 요구되는 열량 변화에 관한 그래프로, 전해조가 일정온도를 유지할때 가성소다 농도 변화에 발생하는 열의 변화가 미미함을 알 수 있다. 그러므로 가성소다 농도는 전해 전류와 가장 밀접한 관계를 가지고 전해조의 온도와는 관계는 크지않을 것이라는 것을 예상할 수 있다.

3. 전해조 제어 실험 및 모사 결과

실험 장치는 그림 5와 같이 구성되어 있다. 가성소다 농도, 전해조 온도 등은 아날로그-디지털 전환기(analog-digital converter)를 통하여 퍼스널 컴퓨터에 들어가고, 제어 알고리즘에 의해 계산된 조작변수의 값은 디지털-아날로그 전환기를 통해 순수의 유량과 히터를 조작하게 된다.

앞의 전해조 분석결과로부터 알 수 있듯이 가성소다 농도와 전해조 온도와는 상관 관계가 작고, 실험의 목적이 전류의 변화에 무관하게 가성소다의 농도를 조절해 주는 것이므로 이 연구에서는 전해조 온도는 로컬(local)로 90 °C가 되게 제어하고, 전해전류의 변화에도 가성소다의 농도가 33%로 유지되도록 하는데 초점을 둔다.

우선 프로세스의 모델을 알기 위하여 순수의 유량을 계단파로 변화 시켰을때의 응답을 테스트한다. 그림 6는 정상상태(가성소다 농도= 33%, 전해조 온도=90 °C)에서의 순수의 유량(5 ml/min)을 8 ml/min, 2 ml/min으로 변화시켰을 때의 가성소다의 농도 변화이다. 그림에서 알 수 있듯이 선형성이 좋고, 이것에 기준하여 프로세스 모델을 구하면 $G_p = 2.4/(16.5s+1)$ 로 접근될 수 있다. 또한 정상상태에서의 전류(14 A)를 각각 18 A와 10 A로 변화시켰을 때의 가성소다 농도를 보면 그림 7과 같다. 그림에서 보듯이 아래 위로 4 A씩 을 변화 시켰지만 서로 정상상태 이득이 다르다는 것을 알 수 있다. 이것은 이온막의 효율이 전류 밀도에 따라 다르기 때문에 기인한 것이라 볼 수 있다. 그러므로 10 A로 변화시켰을 때를 기준으로 하여 부하(load) 외란의 모델을 구하면 대강 $G_L = 0.5/(22s+1)$ 이다. 이렇게 구한 프로세스 모델과 부하외란 모델을 이용하여 PID 제어기, feedforward-feedback 제어기, feedforward DMC를 설계하고 모사하였다. PID 제어기는 Cohen-Coon의 튜닝(tuning)방법을 이용하여 구했고, $K_c=2.93$, $t_i=4.6$, $t_d=0.705$ 가 적당한 것으로 나타났다. feedforward-feedback 제어기에서는 feedback 제어기로 PID 제어를 사용하고, feedforward 제어기로 리드래그 유니트(lead-lag unit)을 이용하였다. 즉 $-G_p/G_L$ 로 설계하였다. feedforward DMC의 경우에는 원래의 DMC 알고리즘에 로드외란 모델을 추가하여 만들었다[1]. DMC 튜닝 파라미터는 다음과 같이 optimization horizon=50, control horizon=10, move suppression factor=0.1, sampling time=0.5로 하였다.

각각의 제어기에 대하여 로드외란의 변화가 +4만큼 일어났을 때 정상상태로 부터의 deviation값인 가성소다 농도변화의 조작변수로서의 순수의 유량 변화가 그림 8에 보여진다. feedforward DMC의 제어성능이 가장 좋으면서도, 조작변수의 변화가 부드럽게 움직이는 것을 볼 수 있다. 그림 8은 부하외란 모델이 변했을 때, 즉 18 A로 변했을 때로 기준하여 $G_L = 0.375/(27s+1)$ 로 되었을 때 각각의 제어기의 성능 비교를 보여준다. 여기서 feedforward DMC는 쉽게 부하외란의 예측부분에 가중치를 0.8로 주어 에러의 예측에 있어서 부하외란의 비중을 줄여주게 만든 것이다. 그러나 feedforward 제어기는 리드래그를 다시 조정해 주어야하므로 외란의 모델이 불확실한 경우나 변하는 경우에 제어 성능이 떨어지게 된다. 그림 8로부터 알 수 있듯이 feedforward DMC가 외란의 모델이 변한 경우에도 가장 제어 성능이 좋은 것으로 나타났다.

4. 결론

전해조 프로세스는 다량의 전해전류를 필요로 하므로 전력 코스트를 절감하기 위하여 전기 요금의 주야간 차를 이용하므로, 야간과 주간 부하변경이 불가피하다. 그러므로 이번 연구에서는 전해전류의 변화를 모델을 아는 부하외란으로 처리하여 feedforward-feedback 제어기와 feedforward DMC의 제어 성능을 비교하였다. 부하외란의 모델이 전류의 부하에 따라 변화하므로 부하외란의 예측항에 가중치를 쉽게 줄 수 있는 feedforward DMC가 제어 성능이 더 좋은 것으로 판명되었다. 실험에서는 전해조가 미니 셀(mini cell)로 제작된 것이므로 순수의 유량이 너무작아 전해조의 온도를 직접 히터로 조절하기 때문에, 순수의 유량이 전해조 온도에 영향을 크게 주지 못하므로 전해조 온도가 일정하게 유지될 수 있다고 가정하였지만 실제 공장에서는 전해조의 온도가 순수의 예열온도와 유량으로 제어되므로 전해조 온도와 가성소다 농도사이 상호작용(interaction)이 크게 작용할 수 있다. 이런 경우에는 다변수 제어 시스템인 feedforward DMC의 성능이 더욱 돋보일 것이라 예측된다.

참고 자료

- [1] C. R. Cutler and B. L. Ramaker, "Dynamic Matrix Control - A Computer Control Algorithm", ACC Proceedings, 1980

- [2] C. E. Garcia and M. Morari, "Internal Model Control 1.", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Dev., Vol.21, 1982
- [3] C. E. Garcia and A. M. Morshedi, "Quadratic Programming Solution of Dynamic Matrix Control", Chem. Eng. Commun., Vol.46, 1986
- [4] D. R. Morris, "Exergy Analysis and Cumulative Exergy Consumption of Complex Chemical Processes: The Industrial Chlor-Alkali Processes", Chem Eng. Sci., Vol.46, No.2, 1991
- [5] T. Miyauchi and T. Matsushita, "電解槽 フロセスの IDCOM 制御の適用", 化學プロセス, Vol.30, No.10, 1987

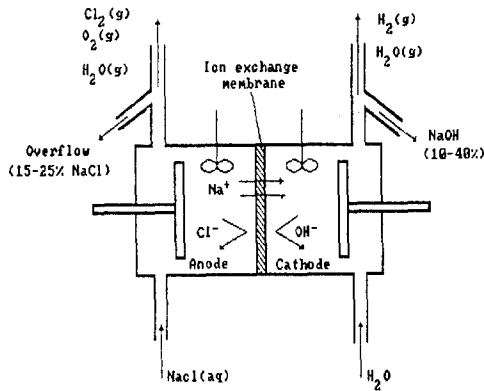


그림 1 이온교환막 chlor-alkali cell의 개략도

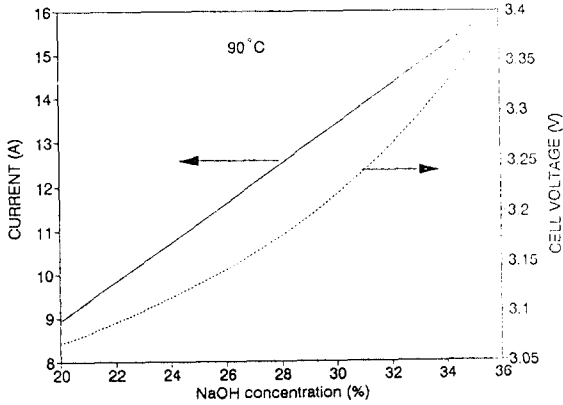


그림 2 NaOH 농도에 따른 전해조에 걸리는 전류와 전압

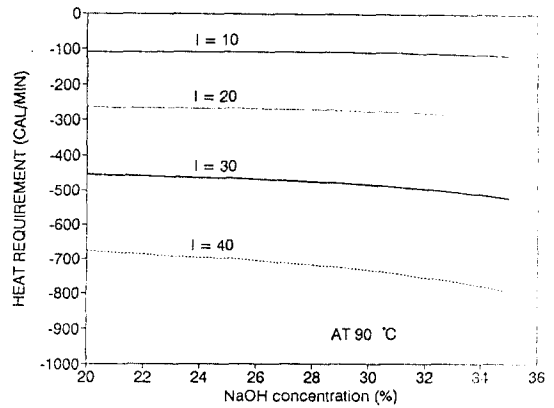


그림 3 일정 온도에서 전류와 NaOH 농도에 따른 전해조에 필요한 열량

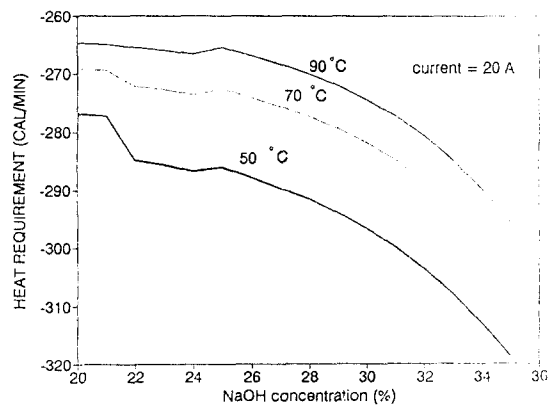


그림 4 일정 전류에서 온도와 NaOH 농도에 따른 필요한 열량

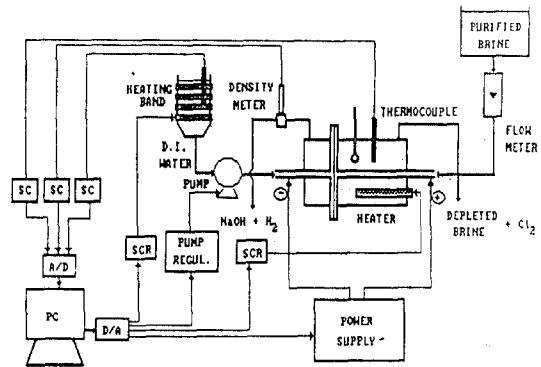


그림 5 전해조의 제어구조

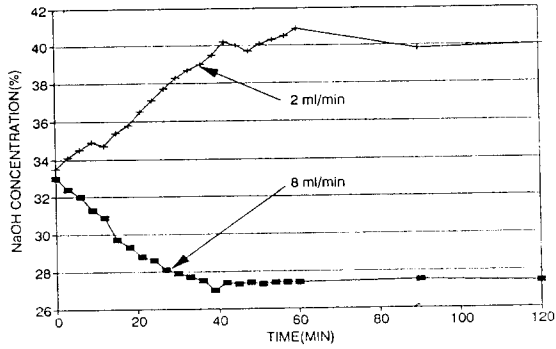


그림 6 순수유량의 계단과 변화에 대한 가성소다의 농도변화

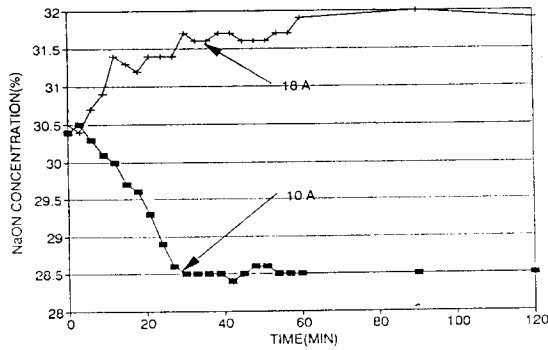


그림 7 전해전류의 계단과 변화에 대한 가성소다의 농도변화

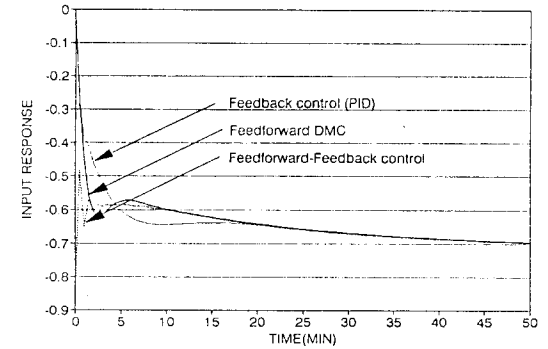
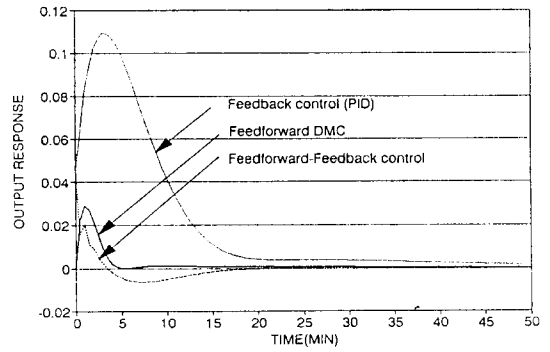


그림 9 부하의 dynamics가 바뀌었을 때 부하의 변화에 대한 PID제어, feedforward-feedback제어, feedforward DMC의 외란제거 성능

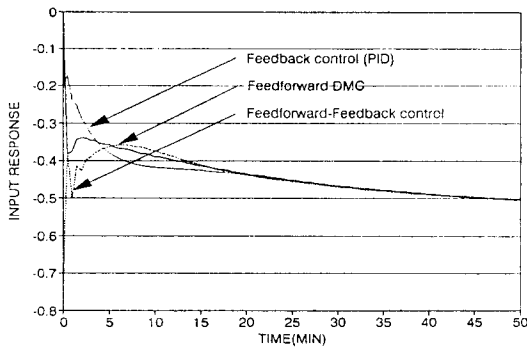
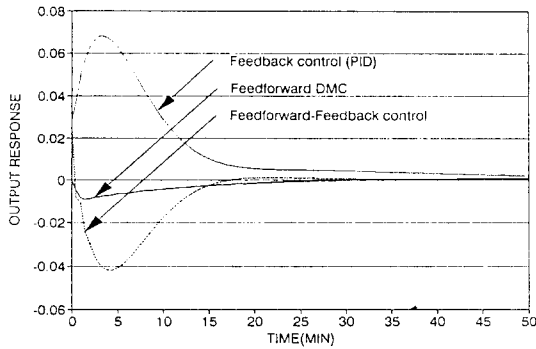


그림 8 부하의 변화에 대한 PID제어, feedforward-feedback제어, feedforward DMC의 외란제거 성능