

초저온 공기분리 공정설계의 공정변수 영향

윤평순, 문흥만, 손무룡, 이성철*

대성산소(주) 초저온연구소,

한양대학교 화학공학과, 세라믹공정연구센터*

Effects on the Parameters for Process Design of Cryogenic Air Separation

Pyeong Soon Yong, Hung Man Moon, Moo Ryong Son, Sung Chul Yi*

Daesung Cryogenic Research Institute,

Dept. of Chem. Eng., CPRC, Univ. of Hanyang*

1. 서론

공기를 액화 증류시켜 질소, 산소, 아르곤으로 분리, 생산하는 공정은 공기를 구성하고 있는 물질에 대한 정확한 물성을 기초로 공정 모사를 통하여 개발되어 지고 있다[1,2]. 초저온 공기 분리공정을 설계함에 있어 각 장치의 공정변수를 정확히 고려하여 운전조건에 대한 모사를 실시해 봄으로써 보다 현실적인 공정 개발을 꾀할 수 있다. 이에 따라 본 연구에서는 H-플랜트를 모델로 하여 원료공기가 장치 내로 들어가서 제품 질소가스로 생산되어 나오기까지의 공정을 모사하였으며, 이를 구성하고 있는 장치 중 팽창터빈, 증류탑에 대한 공정변수를 변화시켜 가면서 이 변수들이 공정에 미치는 영향을 고찰하였으며, 이를 통하여 최적의 공정 조건을 찾아보았다.

2. 이론

초저온공정을 설계하기 위해서는 정확한 물성이 계산되어야 한다[3]. 본 공정을 모사함에 있어 중요한 물성은 엔탈피, 엔트로피, 기체의 증기압, 퓨가시티계수, 활동도 계수, 열용량, 밀도 등이며, 이에 대한 계산은 다음의 식들에 의해 이루어졌다. 순성분의 엔탈피 계산에는 액체의 경우 식(1)을, 기체의 경우는 식(2)을 사용했으며 혼합엔탈피 계산은 mixing 엔탈피 Δh_m 을 고려하여 계산하였다.

$$h_{i,i} = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (1)$$

$$-\frac{\Delta H}{RT} = \frac{1}{V} (B - T \frac{dB}{dT}) + \frac{1}{V^2} (C - \frac{1}{2} T \frac{dC}{dT}) \quad (2)$$

엔트로피의 경우 순성분 기체와 액체의 엔트로피는 L'Air Liquide사의 엔트로피 Table[4]로부터 온도의 함수로 이루어진 식(3)을 사용하였으며 혼합 엔트로피는 식(4)을 사용하였다.

$$S = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{T^3} + \frac{e}{T^4} \quad (3)$$

$$S_m = \sum_i x_i S_i + \frac{\Delta H_m}{T} - R(x_1 \ln x_1 \gamma_1 + x_2 \ln x_2 \gamma_2 + x_3 \ln x_3 \gamma_3) \quad (4)$$

증류탑 계산에 쓰인 방법은 일반적으로 많이 쓰이는 MESH법으로 각 단별로 Material balance, Equilibrium equation, 물분율의 Summation equation, Heat balance를 사용하여 계산했다[5].

(1) Material balance

$$L_{i-1} + V_{i+1} - L_i - V_i + F = 0 \quad (5)$$

$$L_{i-1} x_{i-1,j} + V_{i+1} y_{i+1,j} - L_i x_{i,j} - V_i y_{i,j} + F z_j = 0 \quad j=1, 2, \dots, C \quad (6)$$

(2) Enthalpy balance

$$L_{i-1} h_{i-1} + V_{i+1} H_{i+1} - L_i h_i - V_i H_i + F h_F = 0 \quad (7)$$

(3) Equilibrium

$$y_{i,j} = K_{i,j} x_j \quad (8)$$

(4) Summation

$$\sum_{j=1}^C x_{i,j} = 1 \quad , \quad \sum_{j=1}^C y_{i,j} = 1 \quad (9)$$

상평형 계산에는 액체의 경우 식(10),(11),(12)로 표현되는 van Laar의 활동도계수식을 사용하였으며,

$$\ln \gamma_1 = (x_2 A_{12} + x_3 A_{13}) - (x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_3 A_{23} + x_1 x_3 A_{13}) \quad (10)$$

$$\ln \gamma_2 = (x_1 A_{21} + x_3 A_{23}) - (x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_3 A_{23} + x_1 x_3 A_{13}) \quad (11)$$

$$\ln \gamma_3 = (x_1 A_{13} + x_2 A_{23}) - (x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_3 A_{23} + x_1 x_3 A_{13}) \quad (12)$$

기상의 퓨가시티 계수의 계산에는 제2, 제3 virial 계수가 포함된 virial식을 사용하였다[6].

$$\ln \phi_i = \frac{2}{V} \sum_{j=1}^n y_j B_{ij} + \frac{3}{2V^2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_j y_k C_{ijk} - \ln Z \quad (13)$$

2. 계 산

본 연구에서 고찰하고자 한 공기분리공정은 Fig.1에 나타내었다. 본 공정의 구성은 공기압축기와 분리기, 공기의 온도를 낮추는 냉동기, 공기중의 수분과 이산화탄소를 제거하는 흡착탑, 폐가스의 온도를 높이는 전기히터 등의 상온부와, 주열교환기, 공기가 비점차이에 의해 분리되는 정류탑, 질소가스가 응축되는 질소응축기, 질소응축기를 통해 가열되는 액체공기분리기, 그리고 건조공기와 액체공기와 회가스가 서로 열교환하는 액체공기열교환기, 등엔트로피 팽창을 통하여 한랭을 발생시키는 팽창터빈, 단열팽창으로 한랭을 발생시키는 팽창밸브 등으로 구성되어 있다. 또한 이중에서 초저온에 해당하는 부분은 콜드박스라는 단열상자 안에 놓여 있다. 이중 상온부는 현재 국내에서 제작 설계가 가능하지만 콜드박스에 싸여진 부분은 전적으로 외국기술에 의존하고 있어 이 부분에 대한 공정을 자체기술로 해석, 설계를 할 수 있는 능력을 배양함이 중요하다.

콜드박스를 하나의 계로 볼 때 Fig.2와 같이 원료공기가 콜드박스로 도입된 후 제품질소로 생산하고, 나머지 공기는 팽창터빈을 통해 한랭을 발생시켜주고 밖으로 빠져나간다. 따라서 본 계산에서는 콜드박스로 유입되는 열침입량을 가정하여 물질수지 및 에너지 수지를 세웠으며, 이에 대한 물질 수지 및 에너지 수지는 다음과 같다.

$$\text{물질 수지 : } m_f + m_1 = m_3 + m_4 + m_5 + m_6 \quad (14)$$

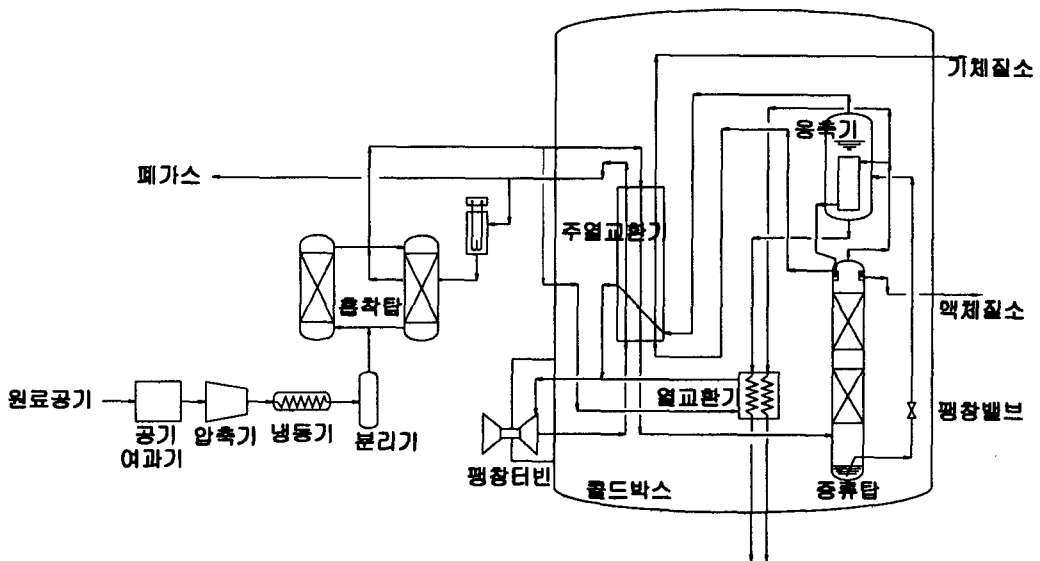


Fig.1 Air separation process to produce gas nitrogen.

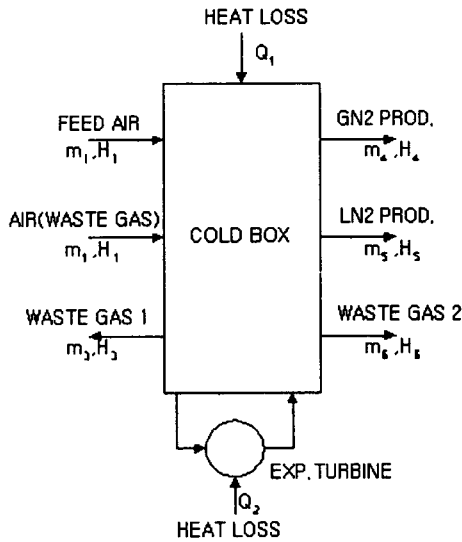


Fig.2 Input and Output Stream of Cold Box

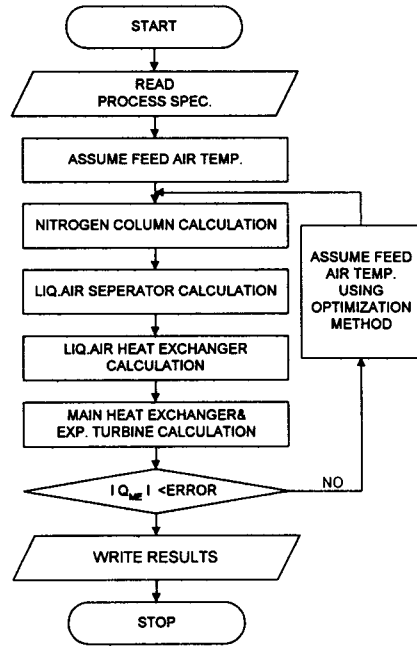


Fig.3 Block Diagram of Cold Box Simulation.

$$\text{에너지 수지} : m_7 H_7 + m_1 H_1 + Q_1 + Q_2 = m_3 H_3 + m_4 H_4 + m_5 H_5 + m_6 H_6 \quad (15)$$

여기서, m_i 는 유량이며, H_i 는 엔탈피, Q_i 는 열침입량이다. 콜드박스 전체 및 각 장치에 대한 물질 및 에너지 수지는 일치해야 하며, 원료공기와 제품의 열량차 그리고 외부로 부터의 열침입 Q 는 이 장치에서 요구되는 한냉량이 되어 이를 팽창터빈에서 발생되는 한냉량으로 보충하게 된다. 따라서 콜드박스내 공정계산은 각 단위공정의 물질 및 에너지 수지 계산을 통하여 cold box의 필요열량, 그리고 전공정에 대한 각 장치의 엔탈피, 에너지를 계산해야 된다. 공정 계산에 대한 순서도는 Fig.3과 같다. 증류탑으로 들어가는 원료공기의 온도를 변화시켜가면서 주열교환기의 에너지수지 및 콜드박스의 에너지수지를 계산하였으며, 증류탑은 MESH법을 이용하여 제품 질소의 순도가 산소농도기준 1ppm이하가 되도록 이론단수를 설정하여 계산하였다. 또한 응축기는 액체공기분리기 속의 액체공기와 열교환하여 모두 응축이 되도록 하였다. 팽창터빈의 용량 및 팽창터빈에서 By-pass되는 양을 결정한 뒤 주열교환기의 에너지 수지를 계산하였다. Fig.3에서 $|Q_{ME}|$ 는 주열교환기 입구 출구의 에너지의 차이이며, 이 값이 오차보다 크면 증류탑 내로 들어가는 원료공기의 온도를 최적화 방법에 의해 새로이 가정한 후 처음과정부터 반복하게된다. 초기 온도는 원료공기의 비점상태를 설정하였으며, 최적화된 온도는 공기의 비점과 이슬점사이에 존재한다. 본 연구에 사용된 최적화 방법은 secant법을 사용하였다.

Table 1. Calculation Conditions of Air separation plant.

		온도[°C]	압력[kg/cm ² g]	조성(N ₂ 기준)	유량[Nm ³ /h]	비고
원료공기		+20	5.6	0.78	3600	vapor
제품기체질소		+17	5.4	O ₂ 1ppm	1500	vapor
액체 질소		-175	5.5	O ₂ 1ppm	50	liquid
팽창 터빈	입구	-156	2.1	0.61	1950	vapor
	출구	-176	0.3	0.61	1950	vapor
팽창 밸브	입구	-171	5.6	0.61	2050	liquid
	출구	-180	2.2	0.58(l),0.80(v)	2050	liquid+vapor
증류탑	하부	-171	5.6	0.61(l)	-	liquid+vapor
	상부	-175	5.5	0.9995(v)	-	liquid+vapor
폐가스 1		+17	0.25	0.61	2030	vapor
폐가스 2		+16	0.21	0.61	20	vapor

3. 결과 및 고찰

본 공정을 모사하기 위한 계산 조건 및 결과를 Table 1.에 나타내었다. 위의 조건을 토대로 본 연구에서 공정변수로 질소회수율, 제품의 순도, 액체질소 생산량, 팽창터빈의 효율을 택하여 계산을 실시하였다. 첫 번째로 질소의 회수율을 변화시켜가면서 제품 질소의 순도를 살펴보았으며, 두 번째로 액체질소의 생산량을 변화시켜 가면서 요구되는 원료공기의 양을 계산하여 보았다. 또한 팽창터빈의 효율을 변화시켜 가면서 한랭발생량 변화를 고찰하여보았다. Fig.4를 살펴보면 질소회수율이 증가함에 따라 제품 질소의 순도는 증류탑의 이론단수가 44단 이상의 경우에는 큰 영향이 없지만 40단 이하의 경우에는 회수율의 증가에 따라 순도는 급격히 감소함을 보이고 있다. Fig.5에는 액체질소 생산량 변화에 따른 원료공기의 양을 나타내었다. 액체질소를 50Nm³/h까지 생산할 경우 회수율은 평균 41%가 되지만 100Nm³/h까지 증대시켜 생산할 경우는 원료공기의 양이 늘어나 회수율은 평균 35%로 감소되었고, 팽창터빈에서의 한랭발생량이 30% 증가함을 알 수 있었다. 위의 결과를 종합하여볼 때 최적의 운전조건은 회수율 42%일 경우가 됨을 알 수 있었다. 또한 회수율 43%이상이 되도록 운전조건을 잡는 것은 불가능하였으며, 이 이상의 회수율이 요구될 경우 새로운 공정을 개발, 설계하여야 할 것이다. 한편, 모든 조건이 일정한 상태에서 액체질소의 생산량만을 50Nm³/h에서 60Nm³/h로 증가시켜 본 결과 가스질소의 생산량이 1500Nm³/h일 경우 팽창터빈의 용량은 부족하였으며, 만약 이만큼의 액체질소를 생산하려면 가스질소의 생산량을 1400Nm³/h이하로 줄이던가 팽창터빈의 효율을 증대시켜 용량을 크게 하면 될 것이다. 팽창터빈의 효율을 70%에서 85%까지 변화시켜 가면서 By-pass되는 유량과 팽창터빈을 통과하는 유량의 관계를 고찰한 결과 효율이 70%이하일 때에는 쿨드박스에 필요한 한냉량을 모두 공급시켜주기 못하기 때문에 이 이하의 효율에서는 운전이 불가능함을 알 수 있었다. 또한, 팽창터빈의 효율이 증가함에 따라 By-pass되는 유량이 증가하여 적은 양으로도 운전이 필요한 한랭을 발생시킬 수 있어 팽창터빈의 크기를 감소시킬 수 있다.

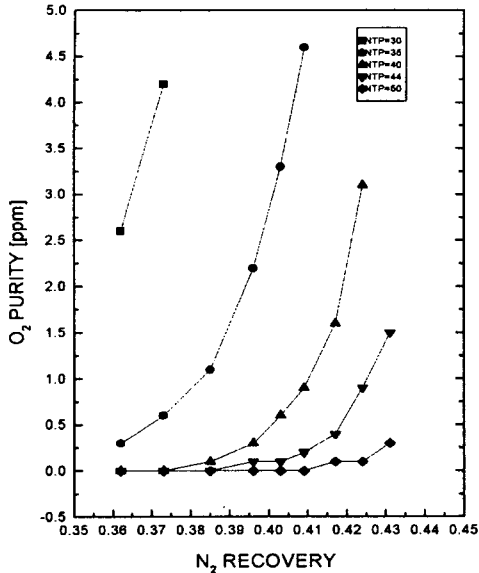


Fig.4 Relationship of O2 purity and N2 Recovery

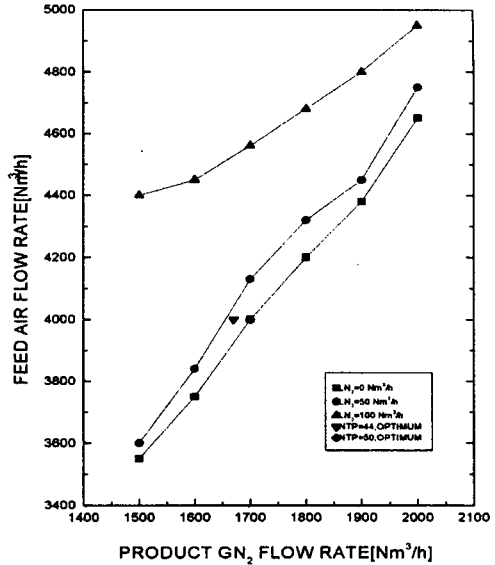


Fig.5 Relationship of Feed Air Flow and Product GN2 Flow rate

4. 결론

본 연구에서는 초저온공기분리공정에 대한 쿨드박스의 공정모사를 수행하였으며, 공정변수인 제품질소회수율, 팽창터빈의 효율 등을 변화시켜 가면서 이 변수들이 공정에 미치는 영향을 고찰하고 최적의 공정을 찾아보았다. 최적의 공정조건은 질소회수율이 42%, 팽창터빈의 효율은 75%, 증류탑의 이론단수는 44단, 제품질소의 순도는 산소기준 1ppm이하의 경우가 될 경우였다. 이 공정모사를 통하여 기본공정설계를 확립할 수 있었으며, 공정 변수들의 영향을 충분히 고찰함으로써 현장 운전조건으로 충분히 활용될 수 있으리라 판단된다.

참고문헌

1. 문홍만, 박두선, 손무룡, "저온공기분리기술", 화학공업과 기술, 11(3), 177(1993)
2. 문홍만, 박두선, 손무룡, "공기분리기술과 전망", 화학공업과 기술, 15(3), 211(1997)
3. 용평순, 문홍만, 손무룡, 이성철, "질소, 산소, 아르곤에 대한 상대방정식의 신뢰도", KIGAS, 1(1), 41(1997)
4. L'Air Liquide, "Gas Encyclopaedia", Elsevier(1976)
5. Perry, R.H., "Perry's Chemical Engineers Handbook", McGraw Hill(1986)
6. Reid, R.C., Prausnitz, J.M., "The Properties of Gases & Liquids", McGrawHill(1986)