

## 심랭식 공기분리장치 개발 연구

문흥만  
대성산소(주) 초저온연구소

### A Study on the Development for a Cryogenic Air Separation Unit

Hung Man Moon  
Daesung Cryogenic Research Institute

moon@gastopia.co.kr

**Abstract** - Cryogenic air separation unit(ASU) was developed about 100 year ago in Europe. However, because there is not any ability of process design or manufacturing of ASU in Korea, many ASUs come from advanced countries every year. The purpose of this study is the development of cryogenic air separation unit by our own ability, especially cold box for nitrogen production. On this study, we developed the computer program for physical properties of gases and process simulation. We also did process design and manufactured of cold box, including air separation column, liquid air heat exchanger and condenser. The result of cold box test was successful.

#### 1. 연구동기

공기를 원료로 산소, 질소 등을 분리하는 방법으로는 심랭분리, 흡착분리, 막분리법이 있다. 흡착분리와 막분리법이 비교적 최근에 개발된 상온분리방식임에 비하여, 공기를 초저온으로 액화하여 분리하는 심랭분리법은 19세기 말 유럽에서 싹트기 시작해 1910년 독일의 Linde에 의하여 기본형태가 완성된 가장 오래된 방법이다. 심랭분리법은 장치가 복잡하고 제작비가 많이 드는 단점이 있지만 대규모 생산에 유리하고, 가스를 초고순도로 분리할 수 있다는 장점으로 현재 공기분리장치의 주류를 이루고 있다.

일반적으로 공기분리 가스시장은 GNP의 2배 정도 성장한다고 한다. 당사의 경우 산소, 질소, 아르곤을 합한 가스의 생산량이 지난 20년간 약 50배 이상 증가하였다. 국내시장의 경우 정확한 통계는 알 수 없으나 역시 비슷한 수준으로 성장했을 것으로 추정된다. 그러나 문제는 국내에 설치된 모든 심랭식 공기분리장치가 외국에서 제작되어 수입되고 있다는 점에 있다. 이러한 이유로

해외에서는 한국을 공기분리의 핵심장치는 물론 주변장치까지 소화할 수 있는 매력적인 시장으로 여기고 있다.

국내에도 심랭식 공기분리장치의 국산화를 위한 노력이 부분적으로 있었으나 모두가 공기전처리에 해당하는 warm part에 관한 것이고, cold box가 포함된 cold part에 대해서는 거의 전무한 상태다. 국내에서 cold part에 대한 연구가 부진한 이유는 여러 가지가 있을 수 있으나, 그중에는 국내시장을 지배하는 가스 4사중 당사를

Table 1. List of gas companies in Korea

가스회사명	소유구조
대성산소	대성산업 60% L'Air Liquide(프랑스) 20% Air Liquid Japan(일본) 20%
한국산업가스	Air Products(미국) 100%
Praxair Korea	Praxair(미국) 100%
KBOC	BOC(영국) 100%

제외한 3개사가 외국계 회사라는 점도 작용하고 있다. 이들 회사는 본국에서만 R&D를 수행하고, 한국에서는 가스의 생산과 판매에만 주력하는 정책을 취하고 있기 때문에 국내의 초저온 기술발전에 부정적인 영향을 미치고 있다.

당사의 경우 지난 79년 처음 공기분리 플랜트를 건설할 당시에는 모든 기술과 장치를 해외에서 도입했으나, 매년 국산화 비율을 늘려 지금은 많은 부분을 자체기술로 수행하고 있다. 그러나 기술의 핵심인 공정설계와 cold box 제작은 아직도 해외기술에 의존하고 있는 실정이다.

본 연구는 이러한 국내외 기술여건을 감안하여 심랭식 공기분리장치를 완전 국산화하고자 하는 노력의 일환으로 시작되었다. 연구는 산소, 질소, 아르곤에 대한 순물질 및 혼합물의 물성계산식 개발과, 증류탑의 증류공정, 공기분리장치의 공정 simulator 개발, 단위기기의 공정설계,

배관설계, 기기의 상세설계, cold box를 비롯한 장치제작, 플랜트 운전을 포함한 모든 내용이 포함되었다. 본 고에서는 이러한 연구를 어떻게 수행했으면 어떠한 결과가 얻어졌는지에 대해 언급하고자 한다.

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

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

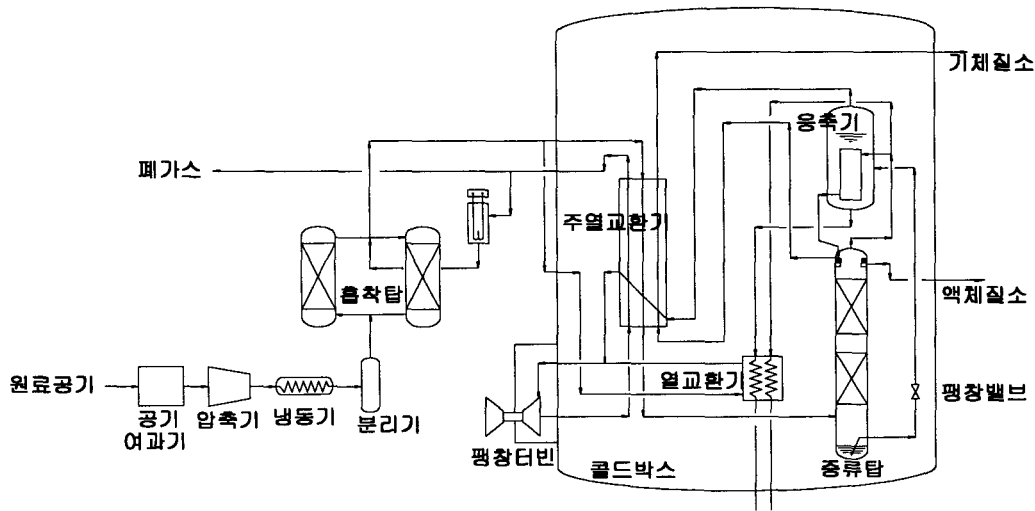


Fig.1. Air separation process to produce gas nitrogen

## 2. 연구내용

### 2.1 장치의 개요

본 연구에서 개발하고자 한 공기분리공정을 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 증류탑, 질소가스가 응축되는 질소응축기, 질소응축기를 통해 가열되는 액체공기분리기, 그리고 건조공기와 액체공기, 희가스가 서로 열교환하는 액체공기열교환기, 등엔트로피 팽창을 통하여 한랭을 발생시키는 팽창터어빈, 등엔탈피팽창으로 가스의 온도를 떨어뜨리는 팽창밸브 등으로 구성되어 있다. 이 중에서 초저온에 해당하는 부분은 cold box라는 단열상자 안에 놓여 있다. 본 연구에서는 이제까지 개발이 안되었던 cold box에 초점을 맞추어 이것을 먼저 제작하고, 기존의 전처리 장치에 연결하여 테스트하는 것을 기본원칙으로 삼았다. 설계의 기본조건은 질소가스 1550Nm<sup>3</sup>/h, 액체질소 50 Nm<sup>3</sup>/h를 생산하되, 순도는 산소와 수분이 각각 1ppm 이하가 되도록 하였다.

### 2.1 물성계산 및 공정설계

물성치로는 엔탈피, 엔트로피, 기체의 증기압, 퓨가시디계수, 활동도 계수, 열용량, 밀도 등이 있으며, 이에 대한 계산은 개발된 식들에 의해 이루어졌다. 순성분의 엔탈피 계산에는 액체의 경우 식(1)을, 기체의 경우는 식(2)를 사용했으며 혼합엔탈피 계산은 mixing 엔탈피 Δh<sub>m</sub>을 고려하여 계산하였다.

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

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

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

한편 증류탑 공정계산에는 증류계산에 널리 쓰이는 MESH법을 사용하여 각 단별로 Material balance, Equilibrium equation, 물질울의 Summation equation, Heat balance를 계산하는 방법을 취했다.

#### (1) Material balance

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

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

j=1,2,...,C

#### (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

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

상평형 계산 중 기상의 퓨가시디 계수의 계산에는 제2, 제3 virial 계수가 포함된 다음 식을 사용하였다.

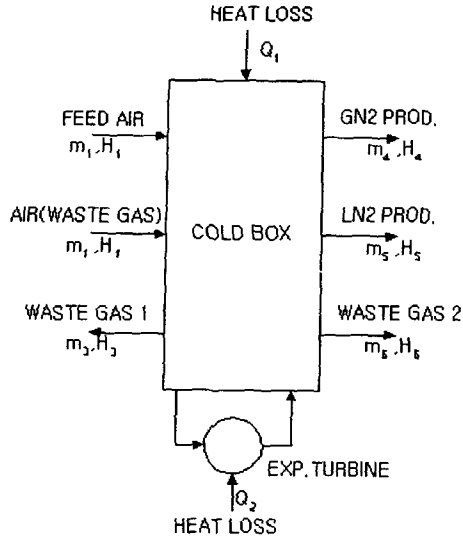


Fig.2. Input and output stream of cold box

$$\ln \phi_i = \frac{2}{V} \sum_{j=1}^n y_i B_{ij} + \frac{3}{2V^2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_i y_k C_{ijk} - \ln Z \quad (10)$$

Cold box를 하나의 계로 볼 때 Fig.2와 같이 원료공기가 cold box로 도입된 후 제품질소로 생산하고, 나머지 공기는 팽창터빈을 통해 한랭을 발생시켜주고 밖으로 빠져나간다. 따라서 cold box로 유입되는 열침입량을 가정하여 물질 및 에너지 수지를 취하면 다음과 같다.

$$\text{물질 수지: } m_7 + m_1 = m_3 + m_4 + m_5 + m_6 \quad (11)$$

에너지 수지:

$$m_7 H_7 + m_1 H_1 + Q_1 + Q_2 = m_3 H_3 + m_4 H_4 + m_5 H_5 + m_6 H_6 \quad (12)$$

여기서,  $m_i$ 는 유량이며,  $H_i$ 는 엔탈피,  $Q_i$ 는 열침입량이다. Cold box 전체 및 각 장치에 대한 물질 및 에너지 수지는 일치해야 되며, 원료공기와 제품의 열량차 그리고 외부로부터의 열침입  $Q_i$ 는 이 장치에서 요구되는 한냉량이 되어 이를 팽창터빈에서 발생하는 한냉량으로 보충하게 된다. 따라서 cold box내 공정계산은 각 단위공정의 물질 및 에너지 수지 계산을 통하여 cold box의 필요열량, 그리고 전 공정에 대한 각 장치의 엔탈피를 계산해야 된다. 공정계산에 대한 순서도는 Fig.3과 같다. 증류탑으로 들어가는 원료공기의 온도를 변화시켜가면서 주열교환기의 에너지수지 및 cold box의 에너지수지를 계산하였으며, 증류탑은 MESH법을 이용하여 제품질소의 순도가 산소기준 1ppm이하가 되도록 이론단수를 설정하여 계산하였다. 또한 응축기는 column에서 올라오는 질소가스가 액체공기분리기 내의 액체공기와 열교환하여 모두 응축이 되도록 하였다. Fig.3에서  $|Q_{ME}|$ 는 주열교환기 입구 출구의 에너지의 차이이며, 이 값이 오차보다

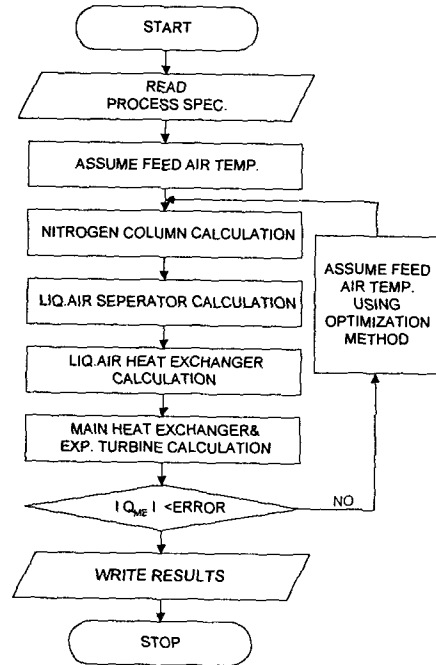


Fig.3. Block diagram of cold box simulation.

크면 증류탑 내로 들어가는 원료공기의 온도를 최적화 방법에 의해 새로이 가정된 후 처음과정부터 반복하게 된다. 초기온도는 원료공기의 비점상태를 설정하였으며, 최적화된 온도는 공기의 비점과 이슬점사이에 존재한다.

공정계산결과 증류탑의 이론단수는 44단이며, 이를 만족시키기 위한 각 장치 및 stream 별 온도, 압력, 유량, 열량 조건이 결정되었다. 공정계산은 장치제작의 가장 기본이 되는 데이터를 제공해 주기 때문에 부정확한 계산결과는 장치제작에 있어서 심각한 결함을 일으킬 수 있다. 공정계산결과를 토대로 PFD(Process Flow Diagram)가 제작되고, 장치의 운전을 고려한 P&ID(Pipe & Instrument Diagram)가 작성되었다.

## 2.2 상세설계와 단위기기제작

기존설계 자료를 바탕으로 단위기기의 상세설계 및 배관설계, 그리고 장치제작이 이루어졌다. 증류탑은 기존의 tray type이 아닌 최근에 보급되기 시작한 신기술인 structure packing 방식을 채용하여 제작하였다. 주열교환기와 응축기에 사용되는 초저온 열교환기는 초저온에서 강하며, 고효율의 열교환이 가능한 brazed aluminium plate-fin type의 열교환기를 채용했다(Fig.4). 한편 액체공기열교환기는 응축기 하부의 액체공기와 콘텐서 상부의 회가스의 한랭을 원료공기로 회수하는 역할을 하는 것으로 열교환기의 길이 1.5m 내에서 약 200℃의 열교환이 일어나야만 한다. 이를 위해 초저온 장치에서 많이 사용하는 helical wound coil tube 형식의 열교환기를 자체설계, 제작했다. 이때의 재질은 스테인레스틸과 구리가 사용됐다.

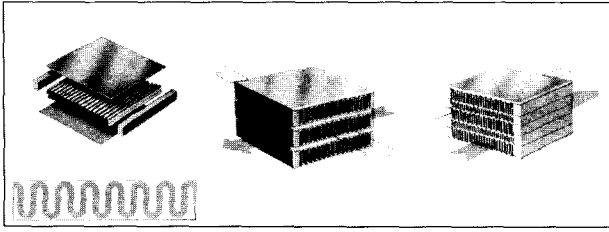


Fig. 4. Brazed aluminium plate-fin heat exchanger

### 2.3 Cold box 제작 및 설치

Cold box는 내부기기를 외부의 침입열로부터 단열시키는 것과, 내부기기의 하중을 모두 받아 지탱하는 두가지 역할을 하게된다. 내부기기가 안전하게 cold box에 지지되기 위해서는 충분한 서포트가 필요하나 서포트가 많아지면 서포트를 통한 외부의 열침입이 과다하게 발생하게 된다. 그리고 내부기기와 서포트와의 위치선정이 잘못 되면 장치가 저온으로 냉각될 때 장치의 수축에 의하여 서포트가 깨지거나 장치가 뒤틀리는 경우가 생긴다. 반대로 서포트를 약하게 설계하면 장치의 운반이나 운전 중에 장치가 손상을 입는 경우도 발생한다. 또한 단열성능의 향상을 위하여 cold box의 크기를 늘리면 단열성능은 향상되나 장치의 제작비가 많이 들고 설치공간이 커지며, 반대로 장치를 작게 만들면 단열성능이 저하되어 운전비가 상승한다. 따라서 cold box casing의 설계는 단열과 서포트 강도, 제작비 등의 사항을 잘 조화시켜 이루어져야 한다. 그리고 cold box 내부는 단열을 위하여 진공을 유지해야 하므로 진공에 적합한 구조로 만들어야 하며, 만일의 사태에 대비한 안전설계가 이루어져야 한다. Fig.5는 본 연구결과로 제작된 cold box로 현장 테스트를 위해 설치된 모습을 나타내고 있다.

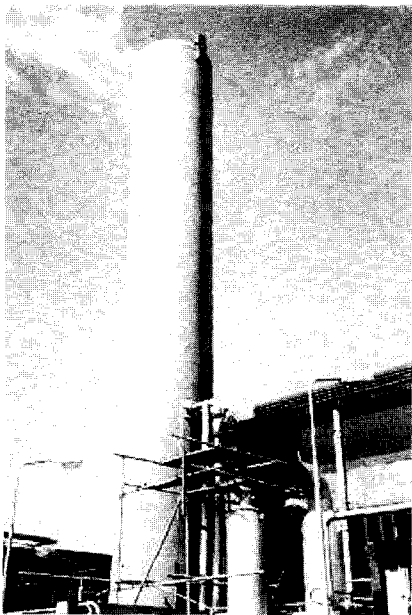


Fig. 5. View of cold box

### 2.4 Cold box 운전 및 결과

본 연구에서 개발된 cold box를 테스트하여 Table 2와 같은 결과를 얻었다. 또한 연구개발품을 기존에 사용하던 A사의 cold box와 성능비교를 실시한 결과 장치의 성능 면이나 안전성 면에서 오히려 우수한 결과를 나타내었다. 특히 structure packing을 사용하여 증류 column 내의 압력을 저하시킨 것은 약 5%의 운전비 절감효과를 가져오고 있음을 알 수 있었다.

Table 2. Result of cold box test

		연구개발품	A사 cold box
설계치	질소생산량 (Nm <sup>3</sup> /h)	1,600 (LN2 50)	1,550 (LN2 50)
	순도	산소 1 ppm 이하 수분 1 ppm 이하	
크기	길이 (m)	18	12
	직경 (m)	2.2	2.2
	무게 (톤)	25	17
증류탑 형식		structure packing	sieve tray
Feed Air 범위 (Nm <sup>3</sup> /h)		2,600~4,500	3,700~3,870
최대질소생산량 (Nm <sup>3</sup> /h)		1,750	1,550
회수율		41%	40%
Column 운전압력 (kg/cm <sup>2</sup> )		4.8~5.9	5.5~5.8

### 3. 결론

공기의 심랭분리는 초저온기술의 산업화를 위한 입문과정에 해당된다. 해외의 사례에서도 알 수 있듯이 심랭분리기술의 확립은 많은 기술파급효과를 가져와 초저온 산업발전의 원동력으로 작용해왔다. 본 연구는 국내에서 처음으로 시도된 상용 규모의 초저온 플랜트 제작으로 첫 시도에서 만족할만한 성과를 얻었다. 앞으로는 이 결과를 바탕으로 보다 진보된 초저온 가스분리기술의 개발에 주력할 예정이다.

본 연구는 산업자원부에서 시행한 에너지·자원기술개발사업으로 수행한 연구결과입니다.

### (참고 문헌)

- [1] 문홍만, 박두선, 손무룡, "저온공기분리기술", 화학공업과기술, 11(3), 33-39, 1993
- [2] L'air Liquide, "Gas Encyclopaedia", Elsevier, 1976
- [3] Hands, B.A., "Cryogenic Engineering", Academic Press, 1986