

## 고순도 질소생산용 초저온 공기분리장치 개발 연구

### A Study on the Development of a Cryogenic Air Separation Unit to Produce High Purity Nitrogen

용평순\* 문홍만\*\* 이성철\*\*\*

Pyeong Soon Yong\*, Hung Man Moon\*\*, Sung Chul Yi\*\*\*

**Abstract** : For developing the cryogenic air separation unit, it requires some technology such as basic process design, equipment design and manufacturing based on the cryogenic physical properties and separation theory. In this study, we developed a process and equipment for producing high purity nitrogen which has the production capacity of 1600Nm<sup>3</sup>/h under 1ppm O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. Also we found that the number of theoretical plate(NTP) of distillation column was 44 and maximum nitrogen recovery ratio of this process was 42% from the process simulation. The performance test was also carried out for the nitrogen recovery ratio and equipment efficiency. The results showed that the optimum nitrogen recovery was 41% and the maximum equipment efficiency was attained.

**Key Words** : cryogenic air separation, nitrogen cold box, distillation, structure packing

## 1. 서 론

공기를 원료로 질소, 산소 등을 분리하는 방법으로는 심랭분리, 흡착분리, 막분리법이 있다. 흡착분리와 막분리법이 비교적 최근에 개발된 상온분리방식임에 비하여, 공기를 초저온으로 액화하여 분리하는 심랭분리법은 19세기 말 유럽에서 싹트기 시작해 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 공기분리 장치의 주류를 이루고 있다[1]. 이 방법은 공기의 비점 차이를 이용하여 질소, 산소, 알곤을 분리하기 때문에 저온 물성에 대한 이해와 함께 정확한 공정 조건의 모사 및 장치설계가 필요하다. 또한 이 기술에 대한 현재의 연구 관심사는 기존장치의 한계인 최대 제품회수율을 높이는 공정 및 장치의 효율을 극대화시키는 공정을 찾는 데 있다[2].

본 연구에서는 먼저 산소, 질소, 알곤에 대한 순물질 및 혼합물의 물성계산식 개발과, 공기분리장치의 공정모사기 개발을 하였으며, 제품가스의 순도가 산

소 및 수분이 각각 1ppm 이하인 질소 1600Nm<sup>3</sup>/h 를 생산하기 위한 공정에 대하여 공정설계 및 장치 제작을 실시하였다. 공정설계에서는 최대회수율 및 이론단수를 계산하였으며, 이를 기초로 하여 장치를 제작하였다. 또한 성능시험을 통하여 제품질소의 회수율, 효율관계를 기존장치 및 설계치와 비교, 고찰하여 보았다.

## 2. 본 론

### 2.1 장치의 개요

본 연구에서 개발하고자 한 공기분리공정을 그림 1에 나타내었다. 본 공정은 공기의 전처리 단계로 불순물을 제거하는 장치로 구성되는 상온부와 전처리된 공기를 초저온으로 액화분리 시키는 저온부 두 부분으로 나누어진다. 상온부는 대기중의 공기를 분리에 필요한 압력까지 압축시키는 공기압축기와 압축공기의 압축열에 의한 고온의 온도를 낮추는 냉동기, 공기중의 수분을 분리시키는 분리기, 공기중의 수분과 이산화탄소를 제거하는 흡착탑, 흡착탑 재생용 폐가스의 온도를 높이는 전기히터 등으로 구성되어 있으며, 저온부는 상온의 공기를 저온의 질소 및 폐가스와 열교환시켜 공기의 비점 상태까지 낮추어 주는 주열교환기, 공기가 질소, 산소, 알곤의 비점 차이에 의해 분리되는 증류탑, 질소가스가 응축되는 질소응축기, 질소응축기를 통해 가열되는 액체공기분리기, 그리고 건조공기와 액체공기, 회가스가 서로 열교환하는 액체공기열교환기, 등엔트로피 팽창을 통하여 한랭을 발생시키는 팽창터어빈, 등엔탈피팽창으로 액화가스의 온도를 떨어뜨리

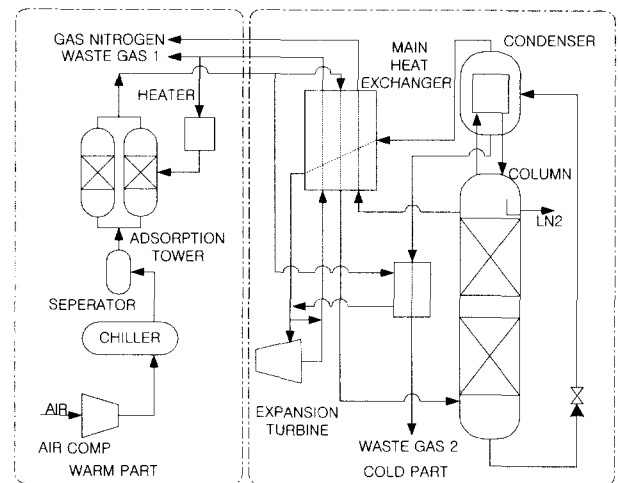


그림 1. 공기분리장치개략도

Fig. 1. Schematic Diagram of Air Separation Unit. 는 팽창밸브 등으로 구성되어 있다. 이 저온부는 운전

\* 정 회 원 : 대성산소 초저온연구소 주임연구원

\*\* 정 회 원 : 대성산소 초저온연구소 책임연구원

\*\*\* 정 회 원 : 한양대학교 화학공학과 부교수

원고접수 : 2001년 05월 08일

심사완료 : 2001년 05월 28일

온도가 약  $-180^{\circ}\text{C}$  정도의 저온이므로 외부로부터 열 침입을 막기 위해 콜드박스라는 단열장치 안에 놓이게 된다. 질소는 산소 및 알곤에 비해 비점이 낮아(1atm 기준  $-196^{\circ}\text{C}$ ) 증류탑 상부에서 제품질소로 배출되고, 탑하부에는 비점이 높은 산소분이 풍부한 공기가 모이게 된다. 이 액체 공기는 팽창밸브에 의해 팽창되어 온도 강하가 이루어지고 이 온도로 질소 응축기의 열원으로 사용하게 된다.

본 연구의 설계 기본조건은 공기로부터 질소 가스  $1550\text{Nm}^3/\text{h}$ , 액체 질소  $50\text{Nm}^3/\text{h}$ 를 생산하되, 순도는 제품 질소 중의 산소와 수분 농도가 각각 1ppm 이하가 되도록 하였다. 본 고에서 사용하는  $\text{Nm}^3$ 은  $0^{\circ}\text{C}, 1\text{atm}$  상태의 표준 부피를 의미한다.

**2.2. 물성계산 및 공정설계 방법**

증류방식에 의한 고순도 질소 분리 장치 설계에서는 공기의 압력변화에 의한 온도차를 이용하여 공기 및 제품 질소가 열교환되고, 분리되기 때문에 정확한 물성계산과 공정계산이 필수적이다. 본 공정설계를 위해 필요한 중요 물성치로는 엔탈피 ( $h$ ), 엔트로피 ( $S$ ), 기체의 증기압 ( $P^{sat}$ ), 퓨가시티계수 ( $\phi$ ), 활동도 계수 ( $\gamma$ ), 열용량 ( $C_p$ ), 밀도 ( $\rho$ ) 등이 있으며, 이에 대한 계산은 개발된 식들에 의해 이루어졌다[3]. 순성분 및 혼합물의 엔탈피 계산에는 액체의 경우 식(1), 식(2)를 사용하였으며, 특히 혼합물 엔탈피 계산에는 혼합 엔탈피  $\Delta h_m$ 을 고려하였다. 또한 기체의 경우에는 식(3), 식(4) 및 식(5)을 이용하여 계산하였다.

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

$$h_m = \sum_i x_i h_{l,i} + \Delta h_m \quad (2)$$

$$-\frac{\Delta H}{RT} = \frac{1}{V} (B - T \frac{dB}{dT}) + \frac{1}{V^2} (C - \frac{1}{2} T \frac{dC}{dT}) \quad (3)$$

$$H_i = H_o' + \int_{T_o}^T C_p' dT - \Delta H' \quad (4)$$

$$H_m = \sum_i y_i H_i \quad (5)$$

여기서  $T$ 는 온도[K]이며, 하첨자  $l$ 은 액상,  $i$ 는 성분을 의미한다. 한편 엔트로피의 경우 순성분 기체와 액체의 엔트로피는 L'Air Liquide사의 엔트로피 table[4]로부터 온도의 함수로 이루어진 식(6)을 사용하였으며 혼합 엔트로피는 식(7)을 사용하였다.

$$S_i = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{T^3} + \frac{e}{T^4} \quad (6)$$

$$S_m = \sum_i y_i S_i + \frac{\Delta H_m}{T} - R(\sum_i y_i \ln y_i \gamma_i) \quad (7)$$

증류탑 계산에는 증류 계산에 널리 쓰이는 MESH법을 사용하였다. 이 방법은 각 단별로 material balance(M), equilibrium equation(E), 물질운의 summation equation(S), Heat balance(H) 등 네 개의 방정식이 주어진 조건을 만족하도록 계산하는 방

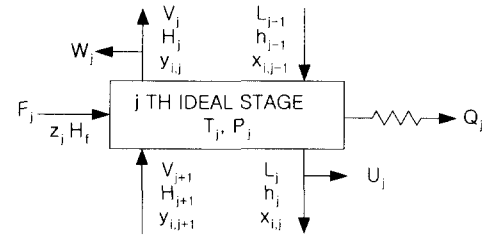


그림 3. 증류탑 j단의 물질 및 에너지 수지  
Fig. 2. Material and Energy balance of jth ideal stage in column

법을 말한다. 그림 2와 같이 j번째 이론단을 기준으로 지배방정식을 세우면 식(9)~식(11)과 같이 나타낼 수 있다.

(1) Material balance  

$$L_{j-1} + V_{j+1} - L_j - V_j + F_j = 0 \quad (8)$$

$$L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} - L_jx_{i,j} - V_jy_{i,j} + F_jz_i = 0 \quad (9)$$

$j = 1, 2, \dots, C$

(2) Enthalpy balance  

$$L_{j-1}h_{j-1} + V_{j+1}H_{j+1} - L_jh_j - V_jH_j + F_jH_f = 0 \quad (10)$$

(3) Equilibrium  

$$y_{i,j} = K_{i,j}x_{i,j} \quad (11)$$

(4) Summation  

$$\sum_i x_{i,j} = 1, \quad \sum_i y_{i,j} = 1 \quad (12)$$

여기서,  $L$ 은 액상,  $V$ 는 기상,  $F$ 는 원료의 유량이며,  $K$ 는 평형상수,  $x, y, z$ 는 각각 액상, 기상 원료의 조성이다. 위 식들을 이용하여 본 연구에서는 원료공기의 조건과 각단의 압력이 주어진 상태에서 각단의 평형온도 및 기상 및 액상의 조성을 구하였다. 상평형 계산에서 기상의 퓨가시티 계수의 계산에는 제2, 제3 virial 계수가 포함된 식(13)을 사용하였다.

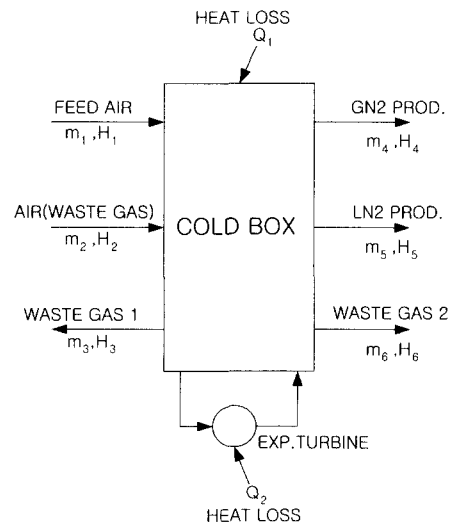


그림 3. 콜드박스의 물질 및 에너지 수지  
Fig. 3. Material and Energy Balance of Cold Box

표 1. 공정계산 결과

Table 1. Results of Process Design

		Temp[°C]	Press[atm]	Mole fraction (N <sub>2</sub> basis)	Flow(Nm <sup>3</sup> /h)	Remarks
Feed Air		+20	6.7	0.78	3600	vap.
Product Nitrogen	gas	+17	6.2	O <sub>2</sub> 1ppm	1500	vap.
	liquid	-175	6.3	O <sub>2</sub> 1ppm	50	liq.
Expansion Turbine	inlet	-156	3.0	0.61	1950	vap.
	outlet	-176	1.3	0.61	1950	vap.
Expansion valve	inlet	-171	6.4	0.61	2050	liq
	outlet	-180	3.2	0.58(l),0.80(v)	2050	liq + vap
Column	bottom	-171	6.6	0.61(l)	-	liq + vap
	top	-175	6.4	0.9995(v)	-	liq + vap
waste gas 1		+17	1.2	0.61	2030	vap
waste gas 2		+16	1.2	0.61	20	vap

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

저온부로 구성되는 콜드박스를 하나의 계로 볼 때 그림 3.과 같이 원료공기가 콜드박스로 도입된 후 제품질소로 생산하고, 나머지 공기는 등엔탈피 방식에 의해 작동되는 팽창터빈을 통해 한랭을 발생시켜 계의 분리에 필요한 냉열을 계에 전달해주고 밖으로 빠져나간다. 따라서 콜드박스로 유입되는 열침입량을 가정하여 물질 및 에너지 수지를 취하면 다음과 같다.

$$m_1 + m_2 = m_3 + m_4 + m_5 + m_6 \quad (14)$$

에너지 수지:

$$m_1 H_1 + m_2 H_2 + Q_1 + Q_2 = m_3 H_3 + m_4 H_4 + m_5 H_5 + m_6 H_6 \quad (15)$$

여기서,  $m_i$ 는 유량이며,  $H_i$ 는 엔탈피,  $Q_i$ 는 열침입량이다. 콜드박스 전체 및 각 장치에 대한 물질 및 에너지 수지는 일치해야 되며, 원료공기와 제품의 열량차

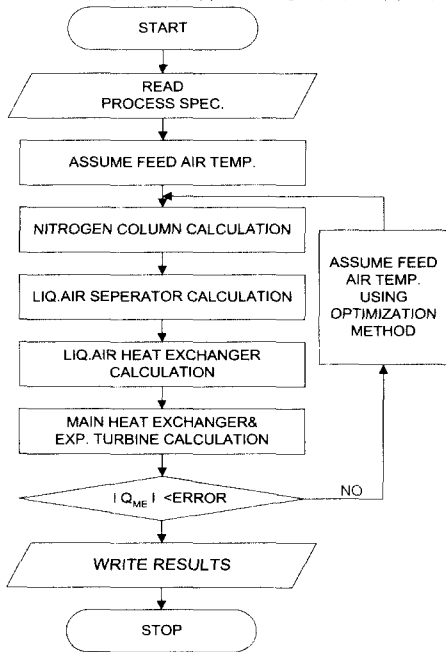


그림 4. 콜드박스 공정모사 순서도  
Fig. 4. Block diagram of cold box simulation.

그리고 외부로부터의 열침입  $Q_i$ 는 이 장치에서 요구되는 한랭량이 되어 이를 팽창터어빈에서 발생하는 한랭량으로 보충하게 된다. 따라서 콜드박스내 공정계산은 각 단위공정의 물질 및 에너지 수지 계산을 통하여 콜드박스의 필요열량, 그리고 전 공정에 대한 각 장치의 엔탈피를 계산해야 된다. 공정계산에 대한 순서도는 그림 4와 같다. 초기값으로 증류탑으로 유입되는 원료공기의 온도를 변화시켜가면서 주열교환기의 물질 및 에너지수지 및 식(14), 식(15)식으로 표현되는 콜드박스의 물질 및 에너지수지를 계산하였다. 증류탑은 MESH법을 이용하여 제품질소의 순도가 산소기준 1ppm이하가 되도록 이론단수를 설정하여 계산하였다. 또한 응축기는 증류탑에서 올라오는 질소가스가 액체공기분리기 내의 액체공기와 열교환하여 전응축이 되도록 하였다. 그림4에서  $|Q_{ME}|$ 는 목적함수로, 주열교환기 입구 출구의 에너지의 차이이며, 이 값이 오차보다 크면 증류탑 내로 들어가는 원료공기의 온도를 최적화 방법에 의해 새로이 가정한 후 처음과정부터 반복하게된다. 본 연구에서는 최적화 방법으로 할선법을 이용하였다. 초기온도는 원료공기의 비점상태를 설정하였으며, 최적화된 온도는 공기의 비점과 이슬점사이 존재한다. 공기는 순수가스와 달리 비점과 이슬점 온도가 다르기 때문에 주열교환기의 열교환량에 따라 이 두점 사이의 온도로 증류탑에 도입되어야 한다. 만약 비점 근처의 온도로 증류탑에 도입될 경우 공기 중의 기상성분이 적어지기 때문에 증류탑 내부의 기상의 흐름이 적어져 증류 불량으로 이어질 수 있다.

2.3. 공정설계 결과 및 고찰

공정계산결과 증류탑의 최적이론단수는 44단이며, 이를 만족시키기 위한 각 장치 및 흐름별 온도, 압력, 유량 조건은 표1에 나타내었다. 산소 농도 1ppm이하 및 이 공정의 질소회수율 조건을 잘 만족시키는 최적 이론단수는 44단에서 나타났으며, 이때 원료공기대비 질소회수율 42%에서 최고를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이것은 그림 5에 나타내었다. 만약 초고순도 질소생산을 위해 질소에 포함된 산소의 농도를 0.1ppm 이하로 할 경우는 질소회수율을 낮추거나, 이론단수를 높여야 할 것이다. 여기서 질소회수율은 다음식과 같다.

$$\text{질소회수율}(\%) = \frac{\text{제품질소생산량}}{\text{원료공기량}} \times 100 \quad (16)$$

두 번째로는 팽창터어빈의 효율과 한랭량을 고찰하여보았다. 터어빈의 기계적 성능은 메이커에서 정해지

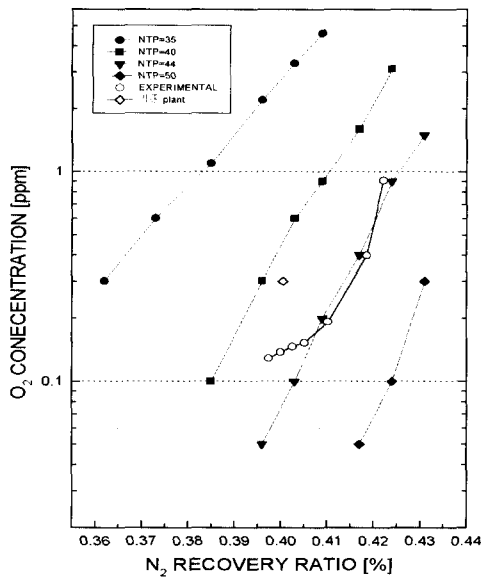


그림 5. 질소 회수율에 따른 산소 농도 변화  
Fig. 5. O<sub>2</sub> Concentration for N<sub>2</sub> Recovery Ratio.

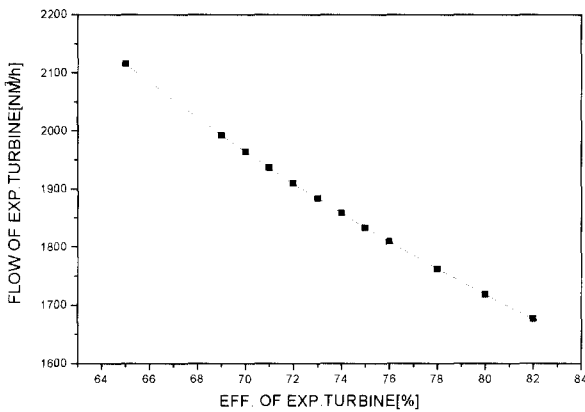


그림 6. 팽창 터빈의 효율에 따른 터빈 유량 변화  
Fig. 6. Flow for efficiency of expansion turbine

는 사항이지만 팽창 효율의 차이에 따라 콜드박스 내로 어느 정도의 한랭이 공급되는지를 고찰하여 보았다. 이 결과는 그림 6에 나타내었다. 그림 6을 보면 효율이 좋을수록 터빈을 통과하는 유량이 적게 됨을 알 수 있다. 유량이 적어지면 그만큼 운전비가 감소될 것이다. 본 연구에서는 안전율을 고려하여 효율을 75%로 설정하였다. 세 번째로 증류탑 계산 결과에 대한 이론 단계에 대한 각 성분의 농도 분포도는 그림 7과 같다. 여기서 질소는 탑 상부로 진행됨에 따라 농도가 증가하며, 산소 및 아르곤은 감소됨을 보이고 있다.

**2.4 상세 설계 및 단위기 제작**

공정계산결과를 기초로 장치의 안전을 및 실제 효율을 고려하여 단위기기의 상세설계 및 제작이 이루어졌으며, 또한 저온의 열응력을 고려한 배관설계 및 제작이 이루어졌다. 증류탑은 기존의 tray 형태가 아닌 최근에 보급되기 시작한 신기술인 규칙충전물 (structure packing) 방식을 채용하여 제작하였다.

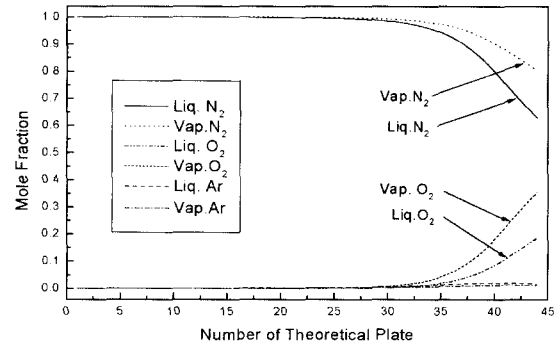


그림 7. 증류탑에서 기상과 액상의 농도 분포  
Fig. 7. Profile of vapor and liquid mole fraction in the distillation column.

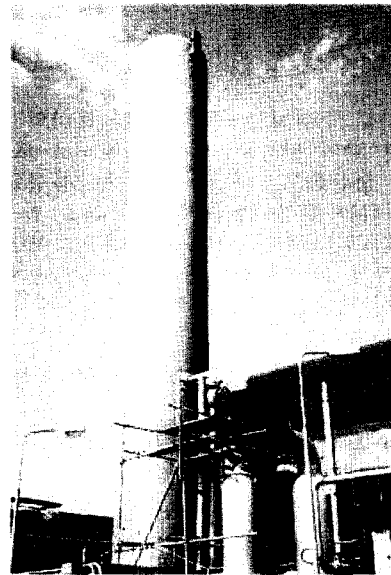


그림 8. 콜드박스 모습  
Fig. 8. View of cold box

주열교환기와 응축기에 사용되는 초저온 열교환기는 초저온에서 강하며, 고효율의 열교환이 가능한 brazed aluminium plate-fin type의 열교환기를 채용했다. 한편 액체공기 열교환기는 응축기 하부의 액체공기와 콘덴서 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. 이 장치의 성능은 이론적인 열교환량 대비 88%의 효율을 갖고 있음을 실험을 통하여 파악하였다.

제작된 본 콜드박스의 총 길이는 18m, 직경은 2.2m 무게는 25톤이며, 내부기기와 외부기기 사이에는 퍼라이트진공단열을 하였으며, 진공도는 0.02torr를 유지하고 있다. 제작된 콜드박스는 그림 8과 같다.

**2.5 콜드박스 성능시험 결과 및 고찰**

본 연구에서 개발된 콜드박스에 대한 성능시험을 위한 운전제어는 DCS방법을 채택하였다. 첫 번째는 설계값과 운전값에 대한 비교 실험하였

표 2. 설계값과 운전값의 비교

Table 2. Comparison of design and operating results

Item		DESIGN	EXP.
Column Pressure (atm)	bottom	5.78	5.6
	top	5.74	5.58
	ΔP	0.04	0.02
Product Nitrogen	GN2	1550	1550
	LN2	50	50
	total	1600	1600
Purity of Nitrogen (ppm)	O2	1	0.1
	H2O	1	0.1
N2 Reflux Ratio(GN2/AIR)		40.5	41.3
Reflux Ratio(1단 L/V)		0.62	0.61
Power(KW)		385.17	367.13
Unit Power(kW/Nm3)		0.24	0.23
Power Saving			5%

다. 이 실험에서는 첫째 제품질소 생산량을 1,600Nm<sup>3</sup>/h로 정하고, 이때의 최대회수율을 갖는 조건을 찾아보았으며, 이때의 내부환류비 및 전력량을 산출하여 보았다. 이 실험의 조건 및 결과는 표2와 같다. 본 장치의 최대 회수율은 41.3%일 경우였고, 이때 증류탑 압력이 6.4atm이 됨을 알 수 있었다.

둘째 질소회수율의 차이에 따라 온도 변화를 측정하여 보았다. 측정 결과는 그림 5에 나타내었다. 온도 분석은 산소 농도 ppb까지 측정 가능한 Delta-F분석기를 사용하였다. 그림 5에서 실험치가 "○"로 표시되어 있는데, 질소회수율에 첫 번째는 기존장치와의 비교실험을 하였다. 실험결과에 따라 약간 차이가 있지만 설계이론단수 44단을 전후로 하여 위치하고 있어 설계치에 근접함을 알 수 있으며, 최적 운전점은 약 41%~41.5% 부근임을 알 수 있었다. 또한 이때 증류탑 압력은 최소로 운전되었다. 따라서 이 지점이 장치의 효율을 극대화시키는 최적의 운전조건이라 할 수 있겠다.

세 번째 성능실험은 기존장치와 비교 실험을 하였다. 그림 5에서 기존 플랜트의 경우는 "◇"의 위치가 되겠으며, 이론단수가 41단 근처에서 형성되고 있어 본 장치가 성능이 더 우수함을 보이고 있다. 또한 본 장치의 질소회수율이 41%로 기존장치와 비교할 때 약 2.5%가 증가되었고, 운전압력은 평균 0.5atm이 줄었는데, 질소회수율의 증가 및 증류탑의 운전압력의 저하는 본 장치에서는 규칙충전물의 채용으로 인해 운전 조건이 향상되었기 때문이며, 이 결과로 약 5%의 운전비를 절감할 수 있었다. 한편 원료공기의 유량범위가 2,600~4,500Nm<sup>3</sup>/h에서 고순도 제품질소가 40%이상의 회수율로 생산되어 원료공기의 유량변동에 따른 정류탑의 안정도가 기존장치에 비해 좋음을 알 수 있었다. 이 안정도로 인해 사용자의 요구에 따라 질소생산량을 변동시키면서 운전을 할 수 있다는 장점을 갖고 있다 할 수 있겠다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 공정설계 및 이 결과를 기초로 안전 및 실제효율을 고려하여 본 장치를 만들었다. 성능시험 결과를 종합하면 이 장치는 이론적 최대 질소회수율인 42%에 근접한 41.5%의 질소회수율을 갖고 있으며, 최적운전점은 41%인 경우였다. 그리고 이때 장치의 효율을 극대화시킬 수 있었다. 또한 기존장치와

비교한 결과 본 장치가 질소회수율 및 순도가 높게 나타났다. 이 결과는 장치의 성능이 우수하다는 것을 의미한다. 이와 같이 본 콜드박스의 개발을 통해 초저온 공정설계 능력 확립 및 제작기술 확립을 꾀할 수 있었으며, 이 기술은 초저온 분리, 진공단열, 자동제어분야에 많은 응용이 될 것이다.

### 감사의 글

이 연구는 산업자원부에서 시행한 에너지절약기술 개발사업(과제번호:1997-E-ID02-P-01)으로 수행한 연구결과입니다.

### 참 고 문 헌

- [1] 문흥만, 박두선, 손무룡, "저온공기분리기술", 화학공업과학기술, vol.11, No.3, pp.33-39, 1993
- [2] Hands, B.A., "Cryogenic Engineering", Academic Press, 1986
- [3] P.S.Yong, H.M.Moon, M.R. Son and S.C. Yi, "A Reliability of Equation of State for Nitrogen, Oxygen and Argon", KIGAS, vol.1 No.1, pp.41-48, 1997
- [4] L'air Liquide, "Gas Encyclopaedia", Elsevier, 1976

### 저 자 소개



#### 용평순(龍平淳)

1967년 11월 01일생, 1993년 강원대 공대 화학공학과 졸업, 1995년 동대학원 화학공학과 졸업(공학석사), 현재 대성산소(주) 초저온연구소 주임연구원 및 한양대학교 화학공학과 박사과정



#### 문흥만(文興萬)

1960년 9월 9일생, 1983년 홍익대 공대 화학공학과 졸업, 1987년 Nihon Univ. 대학원 화학공학과 졸업(공학석사), 1990년 동대학원 화학공학과 졸업(공학박사), 현재 대성산소(주) 초저온연구소 책임연구원



#### 이성철(李晟澈)

1958년 1월 22일생, 1981년 한양대 화학공학과 졸업, 1984년 Univ. of Iowa 화학공학과 졸업(공학석사), 1987년 Brigham Young Univ. 화학공학과 졸업(공학박사), 현재 한양대학교 화학공학과 부교수