

초저온 질소생산공정의 Exergy 해석 및 평가

용평순, 문흥만, 이성철*
 대성산소(주) 초저온연구소, 한양대학교 화학공학과*

Exergy Analysis and Evaluation of Cryogenic Nitrogen Production Process

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

Daesung Cryogenic Research Institute, Dept. of Chem. Eng., CPRC, Univ. of Hanyang*
 yongps@gastopia.co.kr

Abstract - The exergy method is used for analysis and evaluation of the cryogenic nitrogen production process which is operated by expansion turbine and liquid nitrogen. The exergy loss and thermodynamic efficiency are calculated for the each process. Also the operating efficiency and the exergy distribution are examined for each unit of process. The optimal conditions to minimize the exergy loss of nitrogen column are found that nitrogen recovery ratio is maximum and operating pressure is 5.0 kg/cm²g. The exergy method can be used to design a plant and to evaluate its process.

1. 서 론

플랜트 설계관점에서 보면 플랜트를 최소 비용으로 제작하여 최대의 효율로 운전되도록 만드는 것이 설계자의 목표이자 희망이다. 이러한 목표를 달성하기 위해서는 에너지의 생산과 소비를 고려한 공정해석, 평가에 관한 적절한 방법이 도입돼야 할 것이다. 일반적인 화학공정의 경우에는 에너지의 최적 이용을 위하여 온도와 열량 관계로부터 도입된 pinch technology가 많이 사용되고 있다[1]. 이 방법은 공정상의 모든 unit를 하나의 열교환기로 취급하여 최적의 열교환망을 합성하는 방법을 취하고 있다. 이 방법은 공정상의 모든 에너지가 열 에너지 형태로 존재한다면 훌륭한 방법이 될 수 있을 것이나 실제 공정에서는 여러 가지 형태의 에너지가 복합되어 존재하기 때문에 적용에 무리가 많다. 따라서 복합 형태로 존재하는 공정상의 에너지를 어떻게 해석하고 평가하며, 또 어떻게 설계에 적용해야 하는가가 매우 중요한 문제로 떠오르고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 도입된 방법이 exergy를 이용하는 방법이다[2]. 특히 초저온 플랜트는 에너지 효율이 장치의 경제성과 직결되기 때문에 exergy를 이용한 해석은 최적 공정설계를 위하여 좋은 수단이 될 수 있다[3].

Exergy는 '물질중의 이용 가능한 에너지의 개념으로 정의되며, 무한대의 열용량을 갖고 있는 기준 환경 하에서 일정량의 물질로부터 원리적으로 얻을 수 있는 에너지의 최대량(열기관), 혹은 일정량의 물질로부터 열을 제거하는데 소요되는 에너지의 최소량(냉동기)을 의미한다. 열역학 제1법칙으로 표현되는 'energy'가 에너지의 양을 표현하는 것에 비해 제2법칙에 의한 'exergy'는 에너지의 질을 표현하기 때문에 공정에 대해 exergy 해석을 실시하면 여기에 사용되는 유효에너지에 대한 정보를 얻을 수 있다.

한편, 공기를 질소, 산소, 아르곤과 같은 가스로 분리시키는 방법으로 심랭법, 흡착법, 막분리법이 있으나 흡착법, 막분리법의 경우 대개 중소규모나 저순도의 경우에 사용되며, 공업적으로 대용량의 가스를 고순도로 분리, 생산하기 위해서는 공기를 초저온상태로 액화시켜 증류탑을 통해 분리하는 심랭분리가 사용된다[4].

본 연구는 보다 효율 좋은 초저온 공기분리 플랜트의 설계를 하기 위한 방안의 하나로 초저온 방법에 의해 질소를 생산하는 플랜트의 서로 다른 두 가지 방식인, 한랭발생을 위해 팽창터빈을 사용하는 방식과 액체질소를 사용하는 방식에 대해 exergy 해석 및 평가를 하였다. 이를 통하여 각각의 공정에 대한 열역학적 효율과 exergy의 흐름을 파악하였으며 또한 exergy 소비분포를 계산하여 공정을 구성하는 기기의 작동효율을 비교하여 공정선택 기준을 제시하였다. 그리고 현재 가동중인 질소생산 플랜트의 설계데이터와 운전데이터를 토대로 exergy 해석을 하였고, 결과를 비교하여 공정개선점을 찾아보았

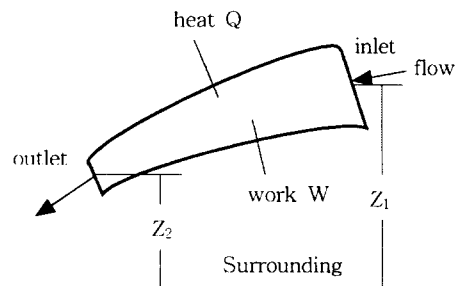


Figure 1. Steady state flow

Table 1. Conditions of Air Separation Process Calculation

	질소전용플랜트 비교		실제공정 비교	
	팽창터빈 이용	액체질소 이용	Design	실제 운전
원료공기량(Nm ³ /h)	3,730	3,600	3,600	3,800
생산량(Nm ³ /h)		1,600	1,550	1,551
제품 압력(kg/cm ² g)		5.5	5.4	5.2
증류탑이론단수		44		44
순도		O ₂ < 3ppm		O ₂ < 3ppm
증류탑압력(kg/cm ² g)		5.8		5.7

다. 또한 exergy 손실의 큰 부분을 차지하고 있는 unit중의 하나인 질소증류탑에 대한 공정조건 변화에 따른 exergy 분포 및 exergy 손실을 계산하여 exergy 손실이 최소화되는 최적의 공정조건을 찾아 보았다.

2. 본 론

2.1 Exergy 기본관계식

환경상태를 아래첨자 '0'으로 표기할 때, 정상상태로 흐르는 계(system)가 가역적인 상태에서 n kmol의 물질량으로 단위시간 당 행하는 ideal work는 다음과 같이 표현된다.

$$-W_{ideal} = (H_1 - T_0 S_1 + nu_1^2/2 + nZ_1 g) - (H_2 - T_0 S_2 + nu_2^2/2 + nZ_2 g) \quad (1)$$

이때 ideal work의 크기는 유체의 출구가 환경과 동일한 H₂=H₀, S₂=S₀, u₂=0, Z₂=Z₀ 상태에서 최고가 되고, 이 최고의 ideal work를 exergy라고 한다. 즉 정상흐름계에서 임의 상태의 exergy(E)는 ideal work와 같으며 위치에너지와 운동에너지가 무시할 만큼 작은 경우에 exergy는 식(2)와 같이 표현된다.

$$E = -W_{ideal} = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (2)$$

그리고 상태1에서 상태2로 변화할 때 exergy 변화량 ΔE는 식(3)과 같으며

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (3)$$

열출입 Q가 있는 계의 exergy 손실량 E_L은 식(4)로 계산된다.

$$E_L = T_0 \Delta S - Q \quad (4)$$

식(2)~(4)를 공정해석에 적용하면 공정 각 부분의 exergy 흐름과 소비를 파악할 수 있고 단위 기기별로 exergy 손실량이 계산된다. 그리고 초저온 공기분리 공정과 같은 저온공정에서의 열역학적 효율(η)은 식(5)로부터 얻을 수 있다(5).

$$\eta(\text{work required}) = \frac{-W_{ideal}}{-W_{ideal} + \sum E_L} \quad (5)$$

그리고 전체공정에 공급된 exergy 총량은 product의 exergy량에 단위 기기별로 소비된 exergy량의 합과 같다.

2.2 Exergy 계산

본 연구의 적용은 질소생산량 1600 Nm³/h의 초저온 공기분리공정으로 Figure 2, 3과 같다. 주요 공정구성 요소로는 압축기와 주 열교환기, 액체공기 열교환기, 증류탑, 응축기, 분리기, 팽창밸브가 있으며, Figure 2.의 공정에는 한랭발생원으로 팽창터빈이 사용되고 있으나 Figure 3의 공정에는 액체질소를 외부에서 공급하여 사용하고 있다. 즉 앞의 공정은 장치비가 많은 대신 운전비가 적게드는 공정이고, 후자는 장치가

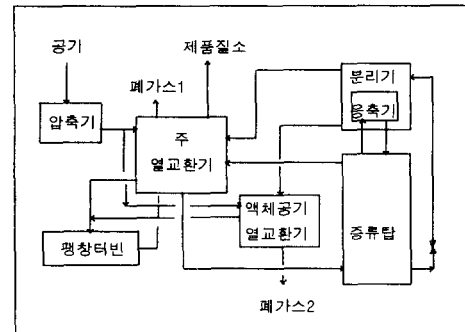


Figure 2. Air Separation Process using Expansion Turbine

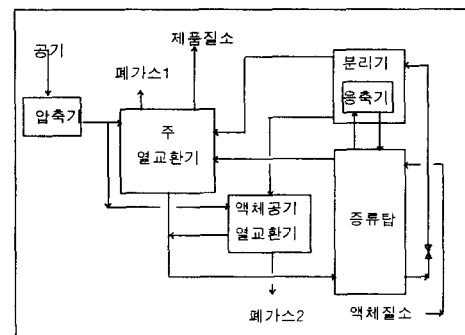


Figure 3. Air Separation Process using Liquid Nitrogen

Table 2. Results of Exergy Analysis for Air Separation Process.

	질소전용플랜트 비교		실제공정 비교	
	팽창터빈 이용	액체질소 이용	Design	실제 운전
열역학적효율 η (%)	33.4	44.9	33.4	28.1
$-W_{ideal}$ (kcal/h)	-86,226	-133,805	-90,492	-86,815
Exergy loss(kcal/h)				
압축기	-110,419	-111,473	105,091	-115,298
증류탑	-13,751	-20,468	7,540	-12,126
주열교환기	-39,610	-28,942	48,886	-69,435
액체공기열교환기	-2,837	-2,690	2,547	-2,743
팽창터빈	-5,273	-	16,165	-22,402
총량	-171,890	-163,573	-180,229	-222,004
압축기일량 W_s (kcal/h)	-295,833	-290,424	-281,557	-309,375

간단한 대신 액체질소를 계속 공급해야 하기 때문에 운전비의 부담이 있다. 이 두 공정을 열역학적 관점에서 비교하기 위하여 먼저 공정계산을 실시하였다. 이때 사용한 공정조건은 Table 1. 과 같다.

그리고 이때 사용된 물성 계산식으로는 증류 계산에 일반적으로 많이 사용되는 MESH법을 사용하여 각 단별로 Material balance, Equilibrium equation, 물분율의 Summation equation, Heat balance등을 계산했다. 순성분의 엔탈피 계산에는 액체의 경우 식(6)을, 기체의 경우는 식(7)을 사용했으며 혼합엔탈피 계산은 mixing 엔탈피 Δh_m 을 고려하여 식(8)을 이용하여 계산하였다.

$$h_{l,i} = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (6)$$

$$-\frac{\Delta H}{RT} = \frac{1}{V} (B - T \frac{dB}{dT}) + \frac{1}{V^2} (C - \frac{1}{2} T \frac{dC}{dT}) \quad (7)$$

$$h_{mix} = x_1 h_1 + x_2 h_2 + x_3 h_3 + \Delta h_m \quad (8)$$

엔트로피의 경우 순성분 엔트로피는 L'Air Liquide사의 엔트로피 Table(6)를 이용하여 액체의 경우는 온도의 함수로 이루어진 식(9)를 사용하였으며, 또한 기상의 경우는 식(10)을 이용하였다. 혼합 엔트로피는 식(11)을 사용하였다.

$$S_i = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (9)$$

$$S = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{T^3} + \frac{e}{T^4} \quad (10)$$

$$S_m = \sum_i x_i S_i + \frac{\Delta H_m}{T} - R(x_1 \ln x_1 \gamma_1 + x_2 \ln x_2 \gamma_2 + x_3 \ln x_3 \gamma_3) \quad (11)$$

상평형 계산에는 fugacity 계수의 계산의 경우 제2, 제3 Virial 계수가 포함된 식(12),식(13)을 사용하였다.

$$\ln \phi_i = \frac{2B}{V} + \frac{3}{2} \frac{C}{V^2} - \ln Z \quad (12)$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{2}{V} \sum_k y_k B_{ki} + \frac{3}{2} \frac{1}{V^2} \sum_k \sum_l y_k y_l C_{kli} - \ln Z \quad (13)$$

액체의 경우는 Van Laar의 활동도 계수식을 사용하였다.

2.3 Exergy 계산 결과

질소생산용 초저온 공기분리공정의 exergy해석 결과는 Table 2와 같다. 이 계산에서 exergy의 값이 0이 되는 환경기준은 1기압, 20°C로 하였고 실제공정에서는 공기중의 CO₂와 수분을 제거하기 위해 압축기 후단에 흡착탑이 존재하나 여기서는 생략하였다. 이 결과에서 알 수 있듯이 같은 양의 질소를, 같은 순도로 생산하는공정이라도 팽창터빈을 한랭원으로 사용하는 공정과 액체질소를 한랭원으로 사용하는 공정과는 공정효율에서 차이가 나고 있으며, 또한 각 기기별 exergy 손실량에도 차이를 보이고 있음을 알 수 있었다. 이와 같이 화학공정에서의 효율은 공정구성이나 공정조건에 따라서 변화할 수 있으므로 생산제품의 상태에 초점을 맞춘다면 여러 가지 공정 중에서 가장 열역학적 효율이 높은 공정을 선택하는 것이 바람직할 것이다. 물론 한랭원으로 액체질소를 사용하는 공정은 외부에서 액체질소를 계속 공급하는 문제가 있으나 이는 공정 효율과 장치비, 액체질소의 공급가에 사용자의 편의성 등을 종합적으로 고려하여 판단할 문제가 되겠다. 한편 이러한 해석기법을 실제가

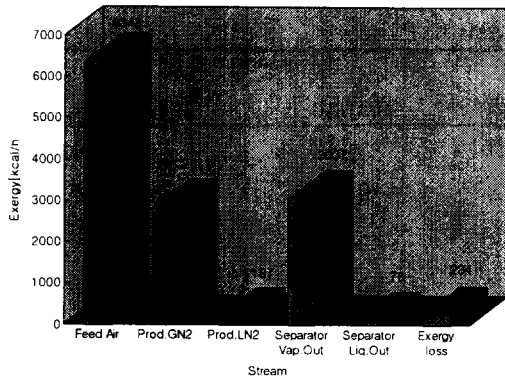


Figure 4. Exergy Distribution of Distillation column

동중인 플랜트에 적용한 결과 Table 2와 같이 설계효율과 운전효율에 다소 차이를 보이고 있으며, 이것은 실제운전에서는 효율을 저하시키는 여러 요인이 복합적으로 작용하여 생긴 것으로 파악된다. Table 2를 살펴보면 exergy 손실이 압축기에서 가장 많이 발생되고 주열교환기 및 증류탑이 다음으로 많이 발생되고 있음을 알 수 있다. 이러한 장치에 대한 에너지 손실을 줄이는 노력의 일환으로 본 연구에서는 공기분리장치 중 증류탑 부분만을 별도로 exergy 평가를 하였다. 증류탑 계산 조건으로 이론단수를 44단, 탑의 압력손실을 0.04kg/cm²g, 제품질소의 순도를 3ppm이하, 단열상태로 가정하여 계산을 하였다. 계산 결과 본 증류탑의 전체 엔트로피 수치는 0.3499kcal/K.h로 비가역 공정임을 알 수 있는데, 이 엔트로피의 차이는 원료가 계의 내부로 들어가 여러 경로를 거치면서 엔트로피가 증가되었기 때문이며, 만약 외부와 열교환이 없을 시에는 내부엔트로피 변화의 합이 전체의 합과 같아야 한다. 증류탑을 구성하고 있는 각 unit별 엔탈피 및 엔트로피를 계산한 후 증류시스템 내부의 exergy 흐름을 계산한 결과 그림 4와 같이 원료가 갖고 있는 exergy는 각 product별로 분배되어 시스템 밖으로 나가고, 나머지는 비가역 과정에 의한 분리에너지로 소비됨을 알 수 있었다. Figure 5.에는 질소회수율에 따른 exergy 변화량을 나타내었는데 회수율이 증가함에 따라 시스템의 전체 비가역성이 줄어들어 본 증류공정의 한계점인 회수율 43%에서 exergy 손실이 최저를 나타내고 있다. 한편, 증류탑 내의 압력손실 변화에 따른 exergy 손실 및 질소회수율 변화를 고찰하여 본 결과 압력손실이 증가함에 따라 질소 회수율은 감소하였으며, 또한 exergy 손실은 압력손실이 0.05 kg/cm²씩 증가할 때마다 약 30%이상 증가됨을 알 수 있었다. feed의 압력변화에 따른 exergy 분포를 살펴본 결과 압력이 상승할수록 exergy 손실량이 증가함을 알 수 있었다.

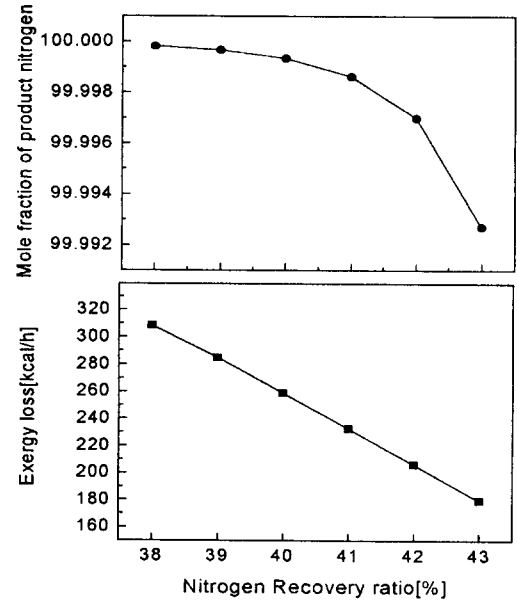


Figure 5. Exergy loss of distillation to N₂ recovery Ratio

3. 결 론

이상과 같이 초저온 분리공정에 대한 exergy 평가를 실시하여 서로 다른 공정의 비교, 실제공정의 비교, 질소증류탑에 대한 exergy평가 등을 해 봄으로써 공정 설계시 효율적인 공정의 선택 기준으로 활용될 수 있는 가능성을 찾아보았으며, 또한 exergy 손실을 최소화시킬 수 있는 공정 설계 조건을 고찰하여 보았다. 이러한 평가 결과가 공정개선을 위해 사용되기 위해서는 기기별 exergy loss중에서 이용 가능한 부분을 찾아내어 최대한으로 손실을 줄이는 노력이 필요하며, 경제성과 연계된 해석방법이 도입되어 평가된다면 보다 효율이 좋은 공정을 설계할 수 있을 것이다. 또한 초저온 플랜트와 같은 플랜트를 도입시 서로 다른 공정을 exergy법을 이용하여 평가한다면 최선의 방법으로 에너지 효율이 좋은 플랜트를 선택할 수 있으리라 판단된다.

[참 고 문 헌]

- [1] Linhoff, B. J. *Energy Resources Technology*, 111, 137-147, 1989
- [2] Kotas, T. J., *Chem. Eng. Res. Des.*, 64, 212-229, 1986
- [3] Hands, B. A., "Cryogenic Engineering", Academic Press, 1986
- [4] 문홍만, 박두선, 손무룡, *화학공업과 기술*, 11(3), 33-39, 1993
- [5] Perry, R. H., "Perry's Chemical Engineers Handbook", McGraw Hill, 1986
- [6] L'air Liquide, "Gas Encyclopaedia", Elsevier, 1976