

순산소 연소를 위한 초저온 공기분리장치의 엑서지 분석

최형철^{*,**} · 문흥만^{*} · †조정호^{**}

*대성산업가스(주) 초저온연구소, **공주대학교 화학공학부
(2018년 8월 9일 접수, 2019년 1월 18일 수정, 2019년 1월 19일 채택)

Exergy Analysis of Cryogenic Air Separation Unit for Oxy-fuel Combustion

Hyeung-chul Choi^{*,**} · Hung-man Moon^{*} · †Jung-ho Cho^{**}

*Daesung Cryogenic Research Institute, Daesung Industrial Gases Co., Ltd., 128,
Sandan-ro, Danwon-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, 15434, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, University of Kongju, 1223-24, Cheonan-daero,
Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31080, Korea

(Received August 9, 2018; Revised January 18, 2019; Accepted January 19, 2019)

요약

지구 온난화 문제 해결과 온실가스 감축을 위해 순산소 연소를 통한 CO₂ 포집기술이 개발되었으나, 산소 생산 비용이 높아 경제성이 떨어지는 문제를 가지고 있다. 순산소 연소에 필요한 대량의 산소 생산은 초저온 공기분리장치(ASU: Air Separation Unit)가 가장 적합한 방법으로 산소 생산 비용 절감을 위해 ASU의 효율을 높이는 것이 필요하다. ASU의 효율 향상을 위해서는 현재 공정의 효율 평가 및 에너지 소비 형태를 확인해야 하며, 이를 위해 엑서지 분석이 사용될 수 있다. 엑서지 분석은 공정에서 사용된 에너지의 정보, 에너지 손실의 위치, 크기 등을 확인 시켜 주며, 에너지 손실을 최소화 할 수 있는 공정 최적화를 가능하게 해준다. 본 연구에서는 초대형 규모의 ASU 공정개발 및 최적화를 위해 엑서지 분석을 이용하였다. ASU의 공정모사를 수행하고 그 결과를 바탕으로 엑서지 값을 계산하였다. 그 결과 ASU의 cold box에서 엑서지 손실을 줄이기 위해 운전압력을 낮추는 방법을 제안하였고, cold box의 열침입 및 열손실 감소의 필요성을 확인하였다. 또한 ASU의 단위 공정 중 다른 공정과 열통합이 필요한 위치를 확인 하였다.

Abstract - In order to solve the global warming and reduce greenhouse gas emissions, CO₂ capture technology was developed by applying oxy-fuel combustion. But there has been such a problem that its economic efficiency is low due to the high price of oxygen gases. ASU is known to be most suitable method to produce large quantity of oxygen, to reduce the oxygen production cost, the efficiency of ASU need to be improved. To improve the efficiency of ASU, exergy analysis can be used. The exergy analysis provides the information of used energy in the process, the location and size of exergy destruction. In this study, the exergy analysis was used for process developing and optimization of large scale ASU. The process simulation of ASU was conducted, the results were used to calculate the exergy. As a result, to reduce the exergy loss in the cold box of ASU, a lower operating pressure process was suggested. It was confirmed the importance of heat leak and heat loss reduction of cold box. Also, the unit process of ASU which requires thermal integration was confirmed.

Key words : exergy analysis, oxy-fuel combustion, oxygen, cryogenic, air separation, ASU

†Corresponding author:jhcho@kongju.ac.kr

Copyright © 2019 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

대기 중의 공기를 분리하여 생산되는 산소는 반도체, 철강, 화학 및 환경 분야의 고도화에 따라 그 수요가 지속적으로 증가하고 있다. 최근에는 지구 온난화 문제 해결과 온실가스 감축을 위하여 산소를 사용하여 CO₂를 포집하는 순산소 연소(Oxy-fuel combustion) 기술이 개발되었으나, 산소 생산 비용이 높아 경제성이 떨어지는 문제를 가지고 있다.

산업적으로 산소를 생산할 수 있는 방법은 흡착분리법(PSA: Pressure Swing Adsorption)과 초저온 공기분리법(ASU: Air Separation Unit)이 대표적이다. 흡착분리법은 상대적으로 저순도(90~93%)의 산소를 중순형(1~200tpd) 규모로 공급 시 적합한 방법으로 대량의 산소 공급 시 용량의 한계로 투자비가 상승하는 문제가 발생한다. 이에 반해 ASU는 초기 투자비가 높지만 장치가 대형화 될수록 산소 제조 원가 감소로 대량의 산소 생산에 적합한 방식이다. 이런 ASU는 1910년 Linde에 의해 double column 방식의 ASU 공정[1]이 완성된 이후, 현재까지 기본 공정은 크게 변하지 않고 투자비 절감 및 장치 효율 향상을 위한 요소 기술들이 발전되어 왔다. 현재 대부분의 ASU는 고순도(>99.5%) 산소 생산에 최적화되어 있지만, 순산소 연소에서는 경제성을 위해 산소 생산 비용 절감이 가능하다면 저순도(90 ~97%) 산소의 사용이 가능하다. [2] 이와 같은 저순도 산소 생산은 기존의 double column 방식에 condenser 또는 column을 추가하여 효율을 높일 수 있도록 여러 가스메이커를 통해 공정들이 발표되었다[3,4]. 하지만 대량의 저순도 산소에 대한 수요가 없었고 높은 투자비로 상용화되기 어려운 실정이었다.

이런 순산소 연소용 ASU는 산소 생산 비용 절감을 위해 ASU의 효율을 높이는 것이 가장 중요하며, 효율 향상을 위해 현재 공정의 효율 평가 및 에너지 소비 형태를 확인하는 것이 선행되어야 한다. 이를 위해 초저온 공정에서는 열역학 제2법칙에 근거한 엑서지(Exergy) 분석을 사용할 수 있다. 열역학 제 1법칙으로 표현되는 에너지가 에너지의 양을 표현한 것에 비해 2법칙에 의한 엑서지를 분석하면 에너지의 질을 표현하기 때문에 공정에서 사용된 유효에너지에 대한 정보를 얻을 수 있고, 장치에서 엑서지 손실이 발생하는 위치, 크기 등을 파악할 수 있다. 이를 통해 에너지 손실을 최소화시킬 수 있도록 공정최적화 및 다른 공정과의 열통합(heat integration)을 위한 근거 자료를 도출할 수 있다. 초저온 공기분리장치에 대한 엑서지 분석으로 Yong 등[5]은 질소 생산을 위한 초저온 공기분리장치의 종류탐에 대한 엑서지 분석을 실시하

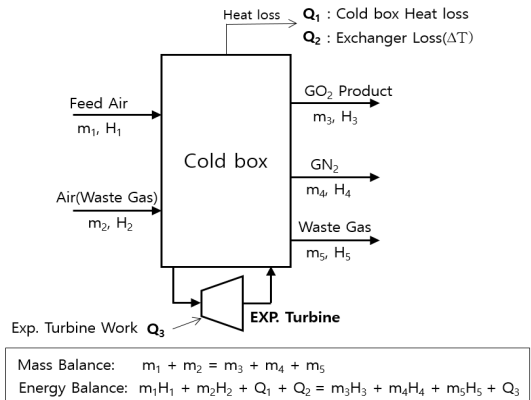


Fig. 1. Material and energy balance of cold box.

였고 L.V. van der Ham 등[6]은 IGCC에 필요한 고압의 산소, 질소를 생산하는 ASU에 대하여 double column과 three column ASU를 대상으로 엑서지 분석을 수행하였다. 또한 A. Ebrahii 등[7]은 산소 생산을 위한 ASU의 엑서지 분석을 에너지 사용량 및 투자비를 고려한 경제성과 연계하여 분석하였다. 하지만 순산소 연소에 공급하기 위한 초대형 규모의 저압(<0.12MPa), 저순도(90~97%)의 산소 생산에 최적화된 공정 연구와는 차이점을 가지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 순산소 연소에 적합한 초대형(>2,000tpd O₂) 규모의 ASU 공정 개발 및 최적화를 위해 엑서지 분석을 적용하여 연구를 수행하였다. 엑서지 분석을 통해 ASU의 효율을 평가하고 공정 개선안을 도출하고자 하였다. 이를 위해 상용 공정 모사 프로그램인 AspenHysys(version 8.4)를 이용하여 ASU의 공정 모사를 수행하고, 그 결과를 바탕으로 엑서지 값을 계산하였다. 엑서지 분석은 ASU에서 공기를 분리하는 핵심 장치인 cold box를 대상 시스템으로 각 단위공정에 대한 엑서지 변화, 손실량 및 효율 등을 확인하였다. 또한 ASU 전체 공정에서 엑서지 소비 분포를 확인하여 여러 공정의 통합이 필요한 순산소 연소 공정에서 ASU의 열통합(heat integration)이 가능한 위치를 찾고자 하였다. Fig. 1.은 ASU의 엑서지 분석 대상 시스템인 cold box의 물질 및 에너지 수지를 나타낸 개략도이다.

II. 엑서지 이론

화학공정의 에너지 효율 평가 및 최적화는 효과적인 에너지 및 자원 이용을 위해 필수적이다. 이러한 장치의 효율을 평가하는 방법으로 열역학 1법칙에 근거한 에너지 분석 방법(Pinch technology)과

열역학 2법칙에 근거한 엑서지(Exergy) 분석 등을 사용한다. 열역학 1법칙에 의한 에너지 분석은 공정 상의 모든 단위공정들을 하나의 열교환기로 취급하여 최적의 열교환망을 합성하는 방식으로 열과 일을 구분없이 통합하여 사용하기 때문에 에너지의 양에 대한 확인은 가능하지만 에너지의 질을 정량화 할 수는 없다. 반면에 열역학 2법칙에 의한 엑서지 분석은 서로 다른 수준의 에너지원들에 대한 정량적인 분석이 가능하기 때문에 대상 시스템 또는 단위기기에 대하여 투입량과 배출량을 비교함으로써 에너지 손실 크기, 손실의 원인과 위치를 쉽게 파악할 수 있다. 특히 순산소 연소용 ASU의 경우 에너지 효율에 따른 산소 생산비용이 순산소 연소 기술의 경제성과 직결되기 때문에 ASU의 엑서지 분석은 최적 공정설계를 위한 훌륭한 도구가 될 수 있다.

엑서지는 물질중의 이용 가능한 에너지의 개념으로 정의되며, 무한대의 열용량을 갖고 있는 T_0 , P_0 의 기준환경 하에서 일정량의 물질로부터 원리적으로 얻을 수 있는 에너지의 최대량(열기관) 혹은 일정량의 물질로부터 열을 제거하는데 소요되는 에너지의 최소량(냉동기)을 의미한다. 엑서지는 Kotas(1986), Szargut, et, al(1988), Hinderink(1996)의 연구를 통하여 체계화 되었다[8,9,10].

물질흐름에서 물질의 총엑서지(Ex_{total})는 온도와 압력에 의한 물리적엑서지(Ex_{phys}), 화학성분에 의한 화학엑서지(Ex_{chem}), 혼합물의 혼합엑서지의 합으로 표현되며, 식으로 표현하면 식(1)과 같다. 반응성 없는 비극성 가스를 분리하는 초저온 공기분리 공정에서는 혼합엑서지는 영향이 크지 않기 때문에 무시한다.

$$Ex_{total} = Ex_{phys} + Ex_{chem} + \Delta_{mix}Ex \quad (1)$$

물리적 엑서지는 물질이 실제 상태(T , P)에서 가역과정에 의해 T_0 , P_0 에 있는 물리화학적평형으로 될 때 얻을 수 있는 최대의 일량으로 정의된다. 이런 물리적 엑서지의 운동에너지 항목과 위치에너지 항목을 무시하고, 수식적으로 나타내면 식(2)와 같다.

$$Ex_{phys} = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (2)$$

기상과 액상의 흐름을 고려한 다성분계의 화학엑서지는 식(3)로 표현된다. 여기서 L_o 및 V_o 는 액상 및 기상의 유량이며, x_o 및 y_o 는 액상 및 기상의 조성이다. $Ex_{chem,i}$ 는 순성분 i 의 화학엑서지이다.

$$Ex_{chem} = L_o \sum_{i=1}^n x_{o,i} Ex_{chem,i} + V_o \sum_{i=1}^n y_{o,i} Ex_{chem,i} \quad (3)$$

또한 엑서지 손실은 엑서지 파괴(Exergy destruction) 등으로 불리는데, 이것은 정상상태 물질흐름의 엑서지 밸런스에 의해 식(4)에 의해 계산되어질 수 있으며, 또한 외기와외의 열교환이 없다고 가정하여 유도된 Guoy-stoda 공식인 식(5)를 통해 계산되어질 수 있다. 공정설계에 있어 물질수지 및 에너지 수지는 반드시 고려하여야 하는데, 여기에 엑서지를 추가하여 고려하면 에너지의 질을 평가할 수 있고, 엑서지 손실 부위 및 크기를 파악할 수 있기 때문에 이를 통하여 공정개선 및 최적 공정을 찾을 수 있다.

$$Ex_{loss} = \sum_{inlet} Ex_i - \sum_{outlet} Ex_j \quad (4)$$

$$Ex_{loss} = T_0 \left(\sum_{outlet} S_j - \sum_{inlet} S_i \right) = T_0 \Delta S \quad (5)$$

엑서지의 효율을 계산하는 방법에는 여러 가지 방법이 있겠지만 본 연구에서는 엑서지 효율(η)은 식(6)를 이용하여 계산하였다.

$$\eta = \left(\frac{\sum_{outlet} Ex_j}{\sum_{inlet} Ex_i} \right) * 100$$

$$= 1 - Ex_{loss} / \sum_{inlet} Ex_i * 100 \quad (6)$$

III. ASU의 공정모사

3.1. 순산소 연소용 ASU 공정

ASU는 공기를 압축하는 압축기(MAC: Main Air Compressor), 원료 공기를 예비 냉각(Pre-cooling) 하고 H_2O 및 CO_2 와 같이 초저온에서 고화할 수 있는 성분을 제거하는 상온부(warm Part)와 공기를 액화온도까지 냉각하여 비점차에 의해 분리하는 cold box로 구성되어 있다. cold box는 ASU에서 공기를 분리하는 핵심 장치로서 단열된 상자에 열교환을 위한 초저온 열교환기, 저온에너지 공급을 위한 expander, 초저온 column 및 condenser로 구성되어 있다. 공기 분리의 기본원리는 압축 및 정제된 공기를 J-T Valve 및 expansion turbine을 사용하는 Claude cycle을 이용하여 비점 근처 온도까지 냉각하고 압력이 다른 두 개의 column과 하나의 condenser를 사용하여 공기를 분리하는 double column 방식을 이용하여 산소를 생산한다. Fig. 2에 대부분의 ASU에 적용되고 있는 double column 방식의 ASU 공정을 나타내었다.

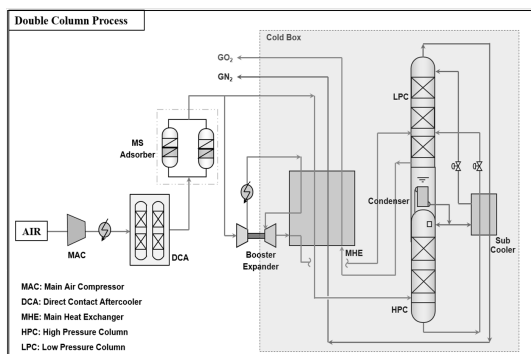


Fig. 2. double column type O2 ASU.

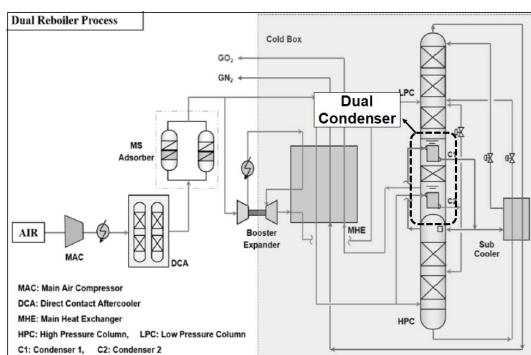


Fig. 3. dual condenser type O2 ASU.

double column 사이에는 condenser가 위치해 하부탑인 H.P.(High Pressure) column의 가스 응축과 함께 상부탑인 L.P.(Low Pressure) column의 리보일링 역할을 수행한다. ASU에서는 condenser의 온도차에 따라 H.P. column의 운전압력이 결정되기 때문에 전체 에너지 효율에 큰 영향을 미친다. 저순도 산소 생산의 경우에는 condenser 및 column을 추가하여 운전압력을 낮출 수 있으며, condenser 1기가 추가된 dual condenser ASU 공정을 Fig. 3.에서 확인 할 수 있다.

3.2. 순산소 연소용 ASU 공정모사

ASU의 공정모사를 위하여 공정 모사 상용 simulator인 AspenHysys(versio 8.4)를 사용하였다. 공기분리공정은 반응성이 없는 비극성 가스 분리 공정으로, 이와 같은 공정을 위해 Aspen Hysys에서 추천하는 PR(Peng-Robinson) 상태방정식을 사용하였다[11]. PR 상태방정식이 가스 상태의 물성은 정확하게 계산하는 반면 액상 밀도 추산에 정확성이 떨어지기 때문에 액상 밀도 계산은 Costald식을 사용

Table 1. Simulation condition for O₂ ASU

		Simulation condition
Feed Air	Composition	N ₂ 78.11%, O ₂ 20.96%, Ar 0.93%
	Pressure	Atmos. Pressure
	Temperature	30°C
	Flowrate	depend on the recovery ratio
Product Oxygen	Capacity	60,000Nm ³ /h (≒2,000tpd)
	Purity range	95.0%
	Pressure	0.12 MPa
Numbers of Tray.	H.P. Column	25
	L.P. Column	50
Thermodynamic method	Peng-Robinson	
Compressor / Expansion turbine efficiency	80% / 75%	
Cold box Heat leak	0.7 kcal / Nm ³	

하여 보정하였다. 공기의 주요 성분인 N₂, O₂, Ar에 대한 물성 및 각 성분 사이의 상호작용 매개변수는 모두 AspenHysys에 내장된 값을 사용하였다.

공정 모사 조건은 순산소 연소가 적용될 화력발전소에 공급이 가능한 대량의 산소 생산이 가능한 용량으로 발전소의 최소 규모인 100MW 순산소 화력 발전소에 산소를 공급할 수 있는 2,000tpd(≒ 60,000Nm³/h) 규모의 ASU 공정 모사를 수행하였다. 약 95% 산소를 생산하는 ASU 공정에 대하여 공정 모사를 수행하였으며, 그 조건은 Table 1.과 같다.

순산소 연소용 ASU의 공정모사는 대부분의 ASU에 적용되고 있는 Double Column 방식과 Condenser를 추가한 Dual Condenser 공정을 대상으로 하였다. 공정 모사결과의 정확한 비교를 위하여 동일한 원료 공기 조건, 산소 생산조건(온도, 압력, 유량, 순도)를 적용하였다. 또한 Cold box 효율에 영향을 미칠 수 있는 MHE(Main Heat Exchanger) 열교환기의 LMTD(Logarithmic Mean Temperature Difference), 압축기/ 팽창터빈의 효율, Column의 이론단수 및 Cold box의 Heat leak는 실제 가동 중인 대형 ASU와 유사한 조건을 적용하였다. 공정 모사 결과는 Table 2.에서 확인 할 수 있다.

Table 2. Comparison of simulation results for O₂ ASU process

		Unit	Double Column	Dual Condenser
GO ₂ Product		Nm ³ /h	60,000 (≒ 2,000tpd)	
GO ₂ Purity		%	95.0	
Feed Air Flow		Nm ³ /h	272,100	274,200
MAC Pressure		MPa	0.543	0.464
H.P. Column	Pressure	MPa	0.505	0.426
	Tray. No.		25	25
L.P. Column	Pressure	MPa	0.131	0.131
	Tray. No.		50	50
Cold box Heat leak		kcal/hr	190,470	191,870
Expansion Turbine		Nm ³ /h	28,200	31,200
MHE LMTD		°C	4.08	4.03
O ₂ recovery ratio		%	99.5	98.8
Power Consumption		kW	20,370	18,438
Power cost		kW/Nm ³	0.340	0.307
		kW/O ₂ ton	237.6	215.0
			(100%)	(90.4%)

95% 산소 2,000 tpd를 생산하는 초대형 ASU에 대한 공정 모사를 수행하였다. 공정 모사 결과 double column 방식의 ASU는 산소 회수율이 높지만 운전압력이 상대적으로 높아 전력 소모량이 dual condenser 방식에 비해 약 10% 높은 것을 확인할 수 있었다. 두 개의 증류탑과 하나의 condenser로 이루어진 double column 방식에서 condenser를 추가하게 되면 하부탑인 H.P. column의 압력을 낮출 수 있고, 이것은 대부분의 에너지가 소모되는 MAC의 압력을 낮출 수 있기 때문이다.

IV. ASU의 엑서지 분석 및 고찰

4.1. ASU의 Cold box 엑서지 분석

순산소 연소용 ASU의 엑서지 계산은 Aspen Hy-

Table 3. The exergy calculation conditions of O₂ ASU

		Temp (°C)	Press. (MPa.)	Flow (Nm ³ /h)
Double Column	Feed Air	20	0.508	272,100
	Product GO ₂	18.7	0.131	60,000
	Waste GN ₂	18.5	0.121	212,100
Dual Condenser	Feed Air	20	0.433	274,200
	Product GO ₂	17.5	0.131	60,000
	Waste GN ₂	18.5	0.121	212,100

Table 4. The exergy calculation results of O₂ ASU

		Exergy (kW)			Exergy Distribution (%)
		Physical	Chemical	Total	
Double Column	Feed Air	13,496.9	5,072.3	18,539.2	100%
	GO ₂	470.6	3,159.5	3,630.1	19.6%
	W. GN ₂	1,157.9	1,916.8	3,074.7	16.6%
	Exergy loss (kW)			11,834.4	63.8%
	Exergy Efficiency (%)			36.2	
Dual Condenser	Feed Air	12,223.4	5,117.0	17,340.5	100%
	GO ₂	470.6	3,159.5	3,630.1	20.9%
	W. GN ₂	1,175.9	1,916.8	3,092.7	17.8%
	Exergy loss (kW)			10,617.7	61.2%
	Exergy Efficiency (%)			38.8	

sys를 이용한 공정모사 결과(3-2)와 식 (1) ~ (6)을 이용하여 물리적, 화학적 엑서지, 엑서지 손실(Exergy destruction) 및 효율을 계산을 하였다. 대상 시스템은 ASU의 cold box로 하였으며, double column 방식과 2개의 condenser를 사용하는 dual

condenser 방식을 구분하여 계산하였다. cold box에서는 외부 열침입(Heat leak), 열교환기의 열손실(Heat loss) 및 팽창터빈의 에너지 공급은 공정모사 단계에서 적용하였다. cold box의 엑서지 계산 조건은 Table 3.에 나타내었으며, 그 결과는 Table 4.에서 확인 할 수 있다.

cold box에 대한 엑서지 계산 결과 95%의 산소를 생산하는 ASU의 엑서지 효율은 약 36~38% 인 것으로 확인되었다. 또한 두가지 ASU 공정에 대한 엑서지 계산 결과 double column 방식이 약 11% 엑서지 손실이 크고, 엑서지 효율도 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이것은 공정모사 결과의 전력소모량 계산 결과와 유사성을 보이는 것으로 엑서지 손실을 줄이는 것이 전체 에너지 효율을 높인다는 것을 확인 시켜 준다.

4.2. Cold box의 엑서지 손실 분석

ASU의 cold box에서 엑서지 손실을 줄이고 에너지 효율을 높이기 위해서는 엑서지 손실에 대한 위치를 확인하는 것이 필요하다. ASU의 cold box는 단위공정으로 MHE(Main Heat Exchanger), sub-cooler, H.P. column, L.P. column, dual condenser, expansion turbine 및 expansion valve 등이 있으며, 이에 대한 엑서지 손실량을 계산하였다. 그 결과는 Table 5.에서 확인 할 수 있으며, cold box의 엑서지 손실 분포를 Fig. 4에 나타내었다.

ASU cold box에서 엑서지 손실이 가장 큰 위치는 초저온 증류탑으로 산소와 질소의 분리가 일어

나는 L.P. column과 H.P. column이다. cold box의 초저온 증류탑은 원료공기가 산소와 질소로 분리되는 장치로 전체 cold box 엑서지 손실의 L.P. column의 경우 61~63%, H.P. column의 경우 18~20%의 엑서지 손실이 발생한다. 초저온 증류탑 외에도 초저온 열교환기인 MHE, sub-cooler에서도 13~15%의 엑서지 손실이 발생하였고, 팽창터빈과 팽창밸브에서도 일부 엑서지 손실이 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

ASU의 cold box에서 산소와 질소의 분리가 일어나고 산소를 생산하는 L.P. column에서 엑서지 손실이 가장 큰 것은 산소와 질소를 분리하는데 소모되는 에너지가 가장 크다는 것을 알 수 있게 해준다. 이런 엑서지 손실을 감소 시키기 위해 가장 영향이 클 것으로 예상되는 cold box 운전압력에 따른 엑서지 변화를 계산하였고, 그 결과를 Fig. 5.

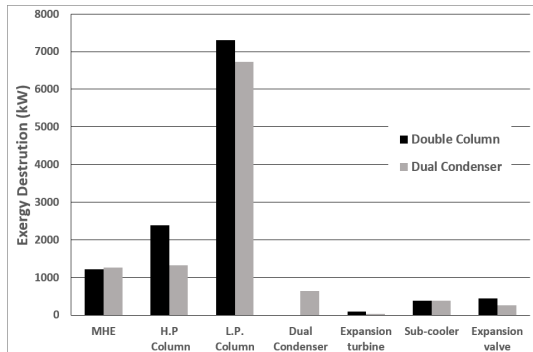


Fig. 4. Distribution of exergy destruction for ASU cold box.

Table 5. Comparison between the exergy destruction of double column and dual condenser ASU cold box

	Exergy destruction (kW)	
	Double Column	Dual Condenser
MHE	1,221.9 (10.3%)	1,256.0 (11.8%)
Sub-Cooler	378.6 (3.2%)	385.7 (3.6%)
H.P. Col.	2390.3 (20.2%)	1,325.4 (12.5%)
Dual condenser	-	638.5 (6.0%)
L.P. Col.	7,305.6 (61.7%)	6,722.3 (63.3%)
(Heat leak)	(221.3)	(222.9)
Exp. turbine	92.1 (0.8%)	32.5 (0.3%)
Exp. Valve	445.9 (3.8%)	257.3 (2.4%)
Total	11,834.4 (100%)	10,617.7 (100%)
Exergy Efficiency, (%)	36.2	38.8

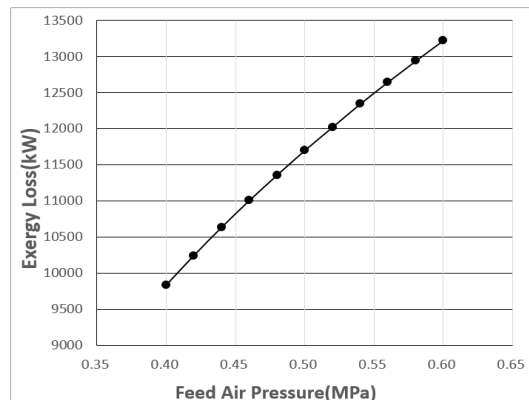


Fig. 5. Exergy destruction according to feed air pressure on cold box.

에 나타내었다.

Cold box의 feed air 변화에 따른 엑서지 손실 변화를 보면, feed air 압력이 0.2MPa이 낮아짐에 따라 약 3~5%의 엑서지 손실이 비례적으로 감소한다. cold box의 엑서지 손실에 운전압력이 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있으며, 운전 압력을 낮출 수 있는 방법을 찾아야 한다. cold box에서 운전 압력을 낮출 수 있는 방법은 생산되는 산소의 순도를 낮추거나 저순도 산소 생산 시 condenser 및 column을 추가하는 방법으로 운전압력을 낮출 수 있다[6,7]. 이것은 앞서 Table 5.의 계산 결과와 같이 condenser를 추가한 dual condenser 방식이 기존의 double column 방식에 비해 약 11%의 낮은 엑서지 손실을 보이는 것으로 확인 할 수 있다. 하지만, 장치 추가에 따른 공정의 복잡성이 커지고 투자비 상승 요인이 발생하기 때문에 실제 공정 적용을 위해서는 공정 규모에 따른 경제성이 함께 검토되어야 한다.

엑서지 손실을 감소시킬 수 있는 또다른 방법은 cold box의 열침입(Heat leak)을 줄이는 방법이다. 실제 cold box에서 초저온 증류탑 하부 및 condenser vessel에 액체산소(or 액체공기)가 저장되어 운전되고 있으며, 외부 열침입에 의해 에너지 손실이 발생한다. 본 연구의 엑서지 계산에서는 이를 초저온 증류탑에 반영하여 계산하였으며, cold box의 열침입량이 전체 엑서지 손실의 약 2-3%를 차지하고 있다. 이와 같은 열침입량은 cold box의 단열을 효율적으로 바꾸고 cold box를 보다 더 compact화하여 개선 시킬 수 있다.

Cold box 엑서지 손실 절감의 또다른 방법으로는 초저온 열교환기인 MHE 및 sub-Cooler의 효율

을 높이는 방법이다. cold box의 열교환기에서는 열교환을 통해 저온에너지를 회수하는데 이 때 열손실(heat loss)이 발생하며 열교환기의 LMTD가 커질수록 열손실이 증가한다.

열손실이 증가하면 cold box에서 저온에너지를 공급하는 팽창터빈의 유량이 증가하고 이는 산소 회수율이 감소되는 원인으로 작용한다. Fig. 6.에서는 초저온열교환기의 LMTD에 따른 엑서지 손실량 변화 및 산소 회수율 변화를 나타내었다.

4.3. ASU 공정의 엑서지 분석

ASU에서는 전체 에너지 소비의 대부분을 공기 압축에 사용하고 투입된 에너지는 공정이 진행될수록 공정 효율에 따라 엑서지가 변화하게 된다 ASU의 전체 엑서지 변화를 확인하기 위해서는 핵심 공정인 cold box뿐 아니라 기타 단위공정에 대한 엑서지 분석도 필요하다. 이를 위해 본 연구에서는 cold box를 포함하여 MAC 및 압축된 공기를 냉각하는 pre-Cooling 단계의 엑서지 손실을 계산하여 ASU 전체 엑서지 흐름을 확인하고자 하였다. 엑서지 계산 결과는 Table 6.에서 확인할 수 있다.

순산소 연소용 ASU의 각 단위공정에 대한 엑서지 손실을 검토한 결과 cold box의 엑서지 손실이 약 60~65%로 가장 큰 것을 확인하였다. cold box의 경우 앞서 언급한 것처럼 운전 압력 절감을 위한 공정 채택, 단열 효율 향상을 통한 열침입량 절감, 초저온 열교환기의 효율 향상을 통한 열손실량 감소를 통해 개선 할 수 있다.

ASU에서는 cold box외에도 엑서지 손실의 약 35 ~ 40%가 공기를 압축하는 MAC 및 공기를 예비 냉각하는 pre-Cooling 단계에서 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 이 중 압축기의 엑서지 손실은

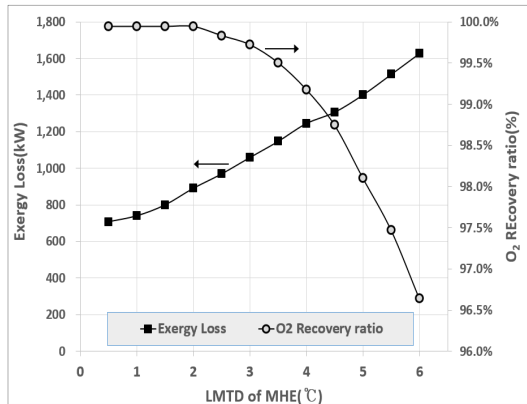


Fig. 6. Exergy loss according to LMTD of MHE on cold box.

Table 6. Total exergy destruction about the unit process of the ASU

	Exergy destruction (kW)	
	Double Column	Dual Condenser
MAC (3 stages)	3,263.7 (17.8%)	3,010.2 (18.1%)
Pre-Cooling	3,195.1 (17.4%)	2,923.0 (17.6%)
Cold box	11,834.4 (64.6%)	10,617.7 (60.9%)
Total Exergy destruction	18,293.2 (100%)	16,550.9 (100%)
MAC Power (kW)	20,370.0	18,438.0

압축기 자체의 효율과 연관이 있기 때문에 압축기 효율 향상을 통해 개선할 수 있다.

Pre-cooling 단계의 경우는 압축된 공기가 가지고 있는 열에너지를 냉각수로 cooling 하면서 엑서지 손실이 발행하는데 이것은 열에너지를 회수하는 방법으로 감소시킬 수 있다. 순산소 연소용 ASU의 경우 ASU는 순산소 연소 발전플랜트와 CO₂ 처리장치(CPU: CO₂ processing unit)와 함께 설치되기 때문에 다른 공정과의 열통합(heat integration)을 통해 산소의 pre-heating에 사용하거나 다른 공정의 열원으로 열통합하여 엑서지 손실을 감소시키고 ASU의 효율을 높일 수 있다.

V. 결론

본 연구에서는 순산소 연소를 위한 초대형 규모의 ASU 공정 개발 및 공정 최적화를 위하여 엑서지 분석을 이용하였다. ASU에서 공기 분리의 핵심 장치인 cold box의 엑서지를 계산하고 엑서지 변화 및 손실을 분석 하였으며, ASU 전체 공정 중 다른 공정과 열통합이 가능한 공정을 찾고자 하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) ASU의 cold box는 엑서지 효율이 36~38%로 낮고 엑서지 손실의 대부분은 초저온 증류탑인 L.P. column(61-63%) 및 H.P. column(18-20%)에서 발생하고, 초저온 열교환기에서도 13-15%의 엑서지 손실이 발생하는 것을 확인하였다.

2) cold box의 엑서지 손실을 감소시키는 방법으로 condenser 또는 column을 추가하여 저순도 산소 생산 시 운전 압력을 낮출 경우 엑서지 손실을 줄일 수 있는 것을 확인하였다. Double column 방식에서 condenser 1개를 추가한 dual condenser 방식의 경우 C/B의 엑서지 효율이 36.2 → 38.8%로 상승하였다. 이와 같이 공정 개선으로 엑서지 손실을 감소시킬 수 있지만 공정 개선에 따른 투자비 상승이 필요하므로 경제성 검토가 함께 필요하다.

3) ASU의 단위공정에 대한 엑서지 분석을 실시한 결과 cold box에서 가장 많은 엑서지 손실이 발생하였지만 MAC 및 pre-cooling 단계에서도 상당량의 엑서지 손실이 확인되었다. 특히 pre-cooling 단계의 엑서지 손실은 회수할 수 있는 에너지로 산소의 pre-heating 또는 다른 공정과의 열통합을 통해 전체 ASU의 효율을 개선할 수 있다.

사용기호

T	: temperature [°C]
P	: pressure [MPa]
m, F	: flowrate [Nm ³ /h], [kg/h]
L	: Liquid flowrate
V	: Vapor flowrate
x	: liquid mole fraction
y	: vapor mloe fraction
H	: Enthalpy [kJ/kg]
Q	: Heat flow [kJ/kg]
S	: Entropy [kJ/kg.°C]
Ex	: Exergy [kW]
Ex _{phys}	: Physical Exergy
Ex _{chemc}	: Chemical Exergy
Ex _{loss}	: Exergy destruction(loss)

그리스 문자

η : efficiency [%]

REFERENCES

- [1] Barron, R. F. "Cryogenic systems., 2nd ed." Monographs on Cryogenics, New York: Oxford University Press (1985)
- [2] IEA Report 2005/9, "Oxy Combustion Processes for CO₂ Capture from PowerPlant" (2005)
- [3] Harry, C, Williamsville, N. Y., "Side column cryogenic rectification system for producing lower purity oxygen", *U.S Patent*, 5,463,871, (1995)
- [4] Rakesh, A, Emmaus, Zbigniew, T. F., Macungie, "Three column cryogenic cycle for the production of impure oxygen and pure nitrogen", *U.S Patent*, 5,682,764(1997)
- [5] Yong, P. S., Moon, H. M., Yi, S. C., "Exergy Analysis of Cryogenic Air Separation Process for Generating Nitrogen" *J. of Industrial and engineering Chemistry*, 8(6), 499-505, (2002)
- [6] L.V. van der Ham, S. Kjelstrup, "Exergy analysis of two cryogenic air separation processes", *Energy*, 35, 4731-4739, (2010)
- [7] A. Ebrahimi, M. Meratizaman, H. A. Reyhani, O. Pournali, M. Amidpour, "Energetic, exergetic and economic assessment of oxygen

- production from two columns cryogenic air separation unit", *Energy*, 90, 1298-1316, (2015)
- [8] Kotas, T. J., "Exergy Method of Thermal and Chemical Plant Analysis", *Chem. Eng. Res. Des.*, 64, 212, (1986)
- [9] Szargut, J. "Chemical Exergy of the Elements", *Applied Energy*, Vol. 32, pp.269-286(1989)
- [10] Hinderlink, A.P. and Van Der Kooi, H. J., "Exergy Analysis of Separation Process of Mixtures", *AES*, 39, 537-543, (1999)
- [11] Aspen Technology, "AspenHysys Thermodynamics V.8.8", (2015)