

고에너지물질 비군사화 시설의 후처리 공정 모사 및 열교환기 합성망을 이용한 에너지 최적화

황래문¹⁾ · 김현수³⁾ · 오 민²⁾ · 문 일^{*,1)}

¹⁾ 연세대학교 화공생명공학과

²⁾ 한밭대학교 화공생명공학과

³⁾ 국방과학연구소 제4기술연구본부

Simulation and Process Optimization of High Energetic Materials Demilitarization Facility Gas Treatment Process

Raymoon Hwang^{*,1)} · Hyounsoo Kim³⁾ · Min Oh²⁾ · Il Moon^{*,1)}

¹⁾ Department of Chemical engineering, Yonsei University, Korea

²⁾ Department of Chemical engineering, Hanbat National University, Korea

³⁾ The 4th Research and Development Institute, Agency for Defense Development, Korea

(Received 5 October 2020 / Revised 21 January 2021 / Accepted 22 January 2021)

Abstract

The expiration date of high energetic materials(HEM), such as HMX, RDX, TNT, is important. If the expiration date is violated, the expected specification of HEM would not be satisfied which may cause a different conclusion in an urgent situation. As a result, this HEM should maintain fresh conditions which cause the accumulation of waste HEM. If HEM is landfilled during demilitarization, the impact on living organizations is serious. Additionally, landfilling HEM has a possibility of explosion. In this research, the process flow diagram of the demilitarization gas treatment process was simulated while satisfying the law of the environment in Korea. After validation of simulation, it was optimized thermodynamically using Heat Exchanger Network Synthesis(HENs). This study is expected to enhance the energy efficiency of the original facility by suggesting developed designs. This research was supported by Agency of Defense Development NE32 Korea. Thanks to Agency of Defense Development, Korea

Key Words : Simulation(모사), Optimization(최적화), Heat Exchanger Network Synthesis(열교환기합성망), Demilitarization(비군사화)

1. 서론

전쟁과 같은 특수한 상황에서 총알이나 폭탄과 같은

* Corresponding author, E-mail: raymoon@yonsei.ac.kr
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

폭발성 물질들이 기대 성능을 발휘하기 위해서는 해당 물질들이 설계된 사용 기한을 지키는 것이 중요하다. 이렇게 유효기한을 유지하게 되면 폐 폭발성 물질들이 증가하며 이를 처리하는 것이 중요하다. 만약 폐 폭발성 물질들을 매립하게 되면 잠재적인 폭발의 위험이 있고 생체에 치명적인 유해 물질들을 배출하게 된다^[1]. 따라서 이러한 폭발성 물질들을 땅에 묻기 보다는 태우는 것이 궁극적인 비군사화라고 할 수 있다. 안타깝게도 이렇게 폭발성 물질들을 태우게 되면 유독 기체들이 발생하게 되는데, 대기로 기체를 내보내기 전에 적합한 후처리를 해야 한다. 본 연구에서는 앞서 언급한 폭발성 물질 후처리 공정을 대상공정인 탄약 비군사화시설을 참고하여 정상상태 모사를 진행하였다. 또한, 검증된 정상상태 모사 모델을 이용하여 공정 최적화와 열교환기 합성망을 이용한 에너지 최적화를 진행하였다. 배출가스는 대한민국 환경규제에 의해 CO 25 ppm/hr, NO₂ 50 ppm/hr, NO 10 ppm/hr 이하를 만족하여야 한다. 이를 위해 해당 비군사화 시설에는 반응기, 습식 세정탑, 흡수탑, 선택적 촉매 환원 반응기(Selective Catalyst Reduction Reactor, SCR)를 이용하였다.

2. 대상공정 소개

NO, NO₂, CO, 그리고 CO₂가 해당 공정의 저감 대상 물질이다. NO, NO₂, 그리고 CO는 환경규제를 만족시키기 위하여 선택되었고 CO₂는 대표적인 지구온난화 기체이기 때문에 저감 대상 물질로 선정하였다. Fig. 1 같이 폭발성 물질이 Incinerator반응기로 들어가 처음 폭발하며 반응을 일으킨 후 사이클론 반응기를 통해 불순물을 거른 후 Oxidizer에서 완전 연소를 일으킨다. Scrubber에서는 NaOH용액을 통해 산성 기체인 SO₂, SO₃, HCl등을 분리한다. CO₂와 NO₂는 각각 흡수탑과 선택적 촉매 환원 반응기에서 분리된 후 환경규제를 만족하는 배출가스가 방출된다.

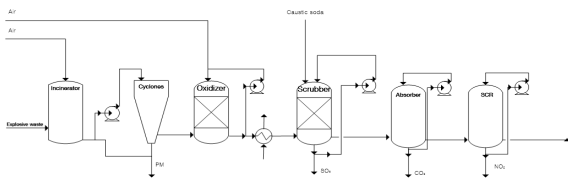


Fig. 1. Flow diagram of the gas treatment process

2.1 반응기

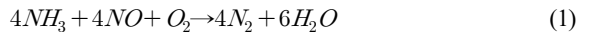
본 정상상태 모사 모델에서는 Caliber .30^[2]의 원료인 RDX, HMX를 5:5 질량 비율인 466 kg/hr의 유량으로 계산하였다. 폭발성 물질들의 연소 결과는 Kubota^[3]를 참고하여 계산하였다. Oxidizer에서의 반응은 완전 연소 반응을 가정하여 NO, SO₂, 그리고 CO를 각각 NO₂, SO₃, CO₂로 반응하도록 하였다.

2.2 습식 세정탑

SO₂, SO₃, HCl과 같은 산성 기체는 가성소다 용액을 이용하여 분리되었다.

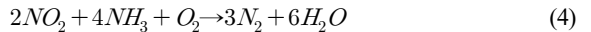
2.3 흡수탑과 선택적 촉매 환원 반응기

흡수탑에서는 Monoethylamine(MEA) 30 wt % 용액을 이용하여 CO₂를 분리한다. SCR에서는 NO₂를 분리하는데, 반응식과 속도식은 아래와 같다^[2,5].



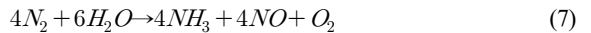
$$-\frac{4dNO}{dt} = 1.5 \times 10^7 e^{-\left(\frac{E_1}{RT}\right)} (P_{NH_3})^{0.0005} (P_{NO})^1 (P_{O_2})^{0.5} \quad (2)$$

$$= 15 \text{ kcal/gmol} \quad (3)$$



$$\frac{2dNO_2}{dt} = 1.5 \times 10^7 e^{-\left(\frac{E_2}{RT}\right)} (P_{NO_2})^1 (P_{NH_3})^{0.0005} (P_{O_2})^{0.5} \quad (5)$$

$$= 14.5 \text{ kcal/gmol} \quad (6)$$



$$+\frac{4dNO}{dt} = 1.5 \times 10^7 e^{-\left(\frac{E_2}{RT}\right)} (P_{H_2O})^{0.3} (P_{N_2})^0 \quad (8)$$

$$= 10 \text{ kcal/gmol} \quad (9)$$

3. 정상상태 모사 결과

정상상태 모사 모델을 검증하기 위하여 대상 공정의 실제 배출 데이터를 이용하였다. 모사 결과 최종

배출기체의 질소산화물, 황산화물, 염화수소 기체, 그리고 일산화탄소는 모두 대한민국의 환경규제를 만족하였다. 또한, 실제 데이터와 모사 결과가 모두 10 % 범위 내에 있다.

Table 1. Comparison of simulation result and real data

		NOx (ppm)	SOx (ppm)	HCl (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	O ₂ (%)	Dust (mg/Sm ³)	Flow (Sm ³ /hr)
Real Data	Day 1	0	0.0	0.0	6.0	N/A	13.96	0.22	2,417
	Day 2	0	0.0	0.0	5.0	N/A	14.18	0.20	2,719
	Day 3	2	0.0	0.0	5.0	N/A	15.89	0.19	2,647
	Average	0.67	0.0	0.0	5.3	N/A	14.68	0.20	2,594
Simulation result		0	0.0	0.0	0.0	26,434	18.21	N/A	2,772

4. 에너지 최적화

검증된 정상상태 모사 모델을 바탕으로 열교환기 합성망을 이용한 에너지 최적화를 실시하였다. 이를 위하여 기체 후처리 공정에서 작동하고 있는 다섯개의 열교환 장치에 대한 열역학적, 물리적 특성을 Fig. 2와 같이 분석하였다. 이를 통하여 복합선도(Composite curve)를 작성하여 열교환기 합성망(Heat Exchanger Network synthesis, HENs)을 실시하였다.

4.1 대상공정 및 열교환기 분석

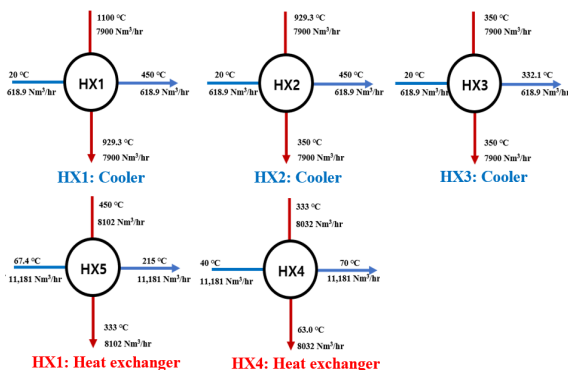


Fig. 2. Temperature and flowrate of heat exchangers at treatment process

Fig. 2와 같이 대상 후처리 공정은 3개의 Cooler와 2개의 Heat exchanger로 구성 되어있다. 이 중 HX 2의 Hot stream 온도변화가 제일 크다. 다섯개의 열교환기 장치의 위치는 Fig. 3에 나타나 있다. 폭발성 폐기물로 구성된 Flow는 총 여섯 개의 단위 공정을 거쳐 대기로 최종 배출된다. 본 공정은 공기를 냉매로 하여 뜨거운 Flow를 냉각시킨다.

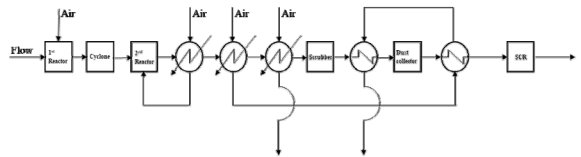


Fig. 3. Flow diagram of treatment process

4.2 열교환기 합성망

Fig. 4와 같이 대상공정의 Hot process stream들과 Cold process stream의 온도변화 별 엔탈피 변화량을 나타낸 그래프를 복합선도 그래프라고 한다. 그래프상 위쪽 선인 Hot composite curve와 아래쪽 선인 Cold composite curve가 가장 인접한 점을 Pinch point라고 하며 본 연구의 경우 pinch point의 온도인 pinch temperature는 67.4 °C 이다. Hot composite curve와 Cold composite curve가 만나게 되면 온도 교차가 발생하며 이러한 경우 열교환기 합성망 설계가 불가능하다. 따라서 Hot/Cold composite curve간의 여유를 두어야 하는데 이를 Minimum temperature approach(ΔT_{min})라고 하며 본 연구에서는 10 °C 로 가정하였다[6].

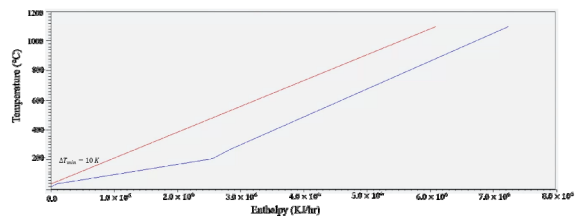


Fig. 4. Composite curve of the process

5. 결과

Table 2에서는 Reference 공정의 heating, cooling에 들어가는 에너지와 열교환 면적(HT)를 나타내었다. 수식 (10)과 (11)과 같이 대상공정의 열교환 면적 비율

과 heat duty 비율의 수치를 이용하여 열교환기 합성 망 디자인들을 분석하였다.

Table 2. Results of three HENs designs

Design 1	Heat duty (kJ/hr)	HT (m ²)	ER	SR
Heating	1.00×10 ⁶	289.5	0.39	-1.17
Cooling	1.40×10 ⁵	35.9	0.98	0.64
Total	1.14×10 ⁶	329.7	0.87	-1.72
NO.Unit	7			

Design 2	Heat duty (kJ/hr)	HT (m ²)	ER	SR
Heating	8.63×10 ⁵	576.7	0.47	-2.44
Cooling	0	0	1.00	1.00
Total	8.63×10 ⁵	576.7	0.47	-3.76
NO.Unit	6			

Design 3	Heat duty (kJ/hr)	HT (m ²)	ER	SR
Heating	4.42×10 ⁶	167	1.71	-6.36
Cooling	3.56×10 ⁶	135	0.50	-0.37
Total	7.98×10 ⁶	302	0.08	-1.49
NO.Unit	5			

Original	Heat duty (kJ/hr)	HT (m ²)	ER	SR
Heating	1.63e+6	36.0	NA	NA
Cooling	0	75.1	NA	NA
Total	8.628e+5	121.2	NA	NA
NO.Unit	5			

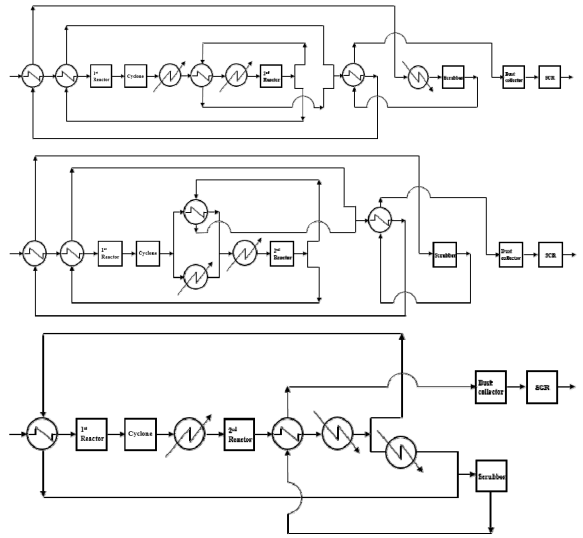


Fig. 5. HENs design 1~3

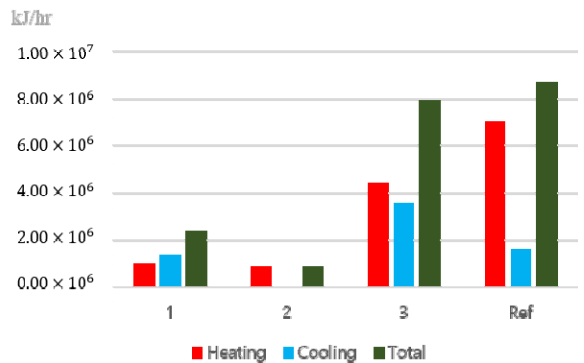


Fig. 6. Energy consumption comparison

Energy Ratio (ER):

$$\frac{\text{heat duty difference}}{\text{heat duty of the original case}} \quad (10)$$

Surface area Ratio (SR):

$$\frac{\text{Surface area difference}}{\text{Surface area of the original case}} \quad (11)$$

열교환기 합성망을 통해 대상공정보다 효율이 좋은 세 개의 디자인을 계산하였다. 세 디자인 모두 에너지와 설비 비용 면에서 개선되었다. 설비 비용의 경우 열교환기 면적을 열교환기 제작 단가로 고려하였다. 장치의 설치비는 고려하지 않았다. Fig. 6에 제안된 세 개의 design의 heating, cooling에 소모되는 에너지를 나

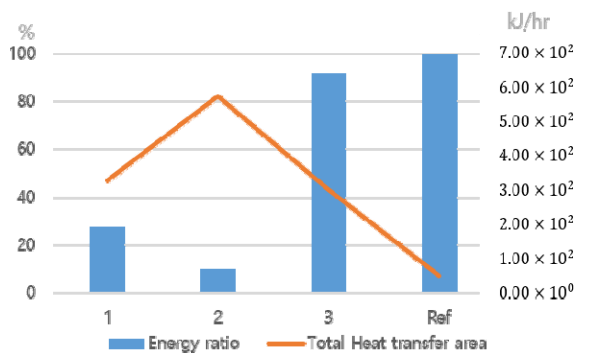


Fig. 7. Energy consumption ration and heat transfer area comparison

타내었다. 대상공정의 에너지 소비량은 제안된 design 대비 높았으며 전체 에너지 소비량은 design 2이 가장 낮았다. Fig. 7은 대상공정 대비 열교환 면적의 비율을 나타내었다. Design 3의 경우 열교환 면적이 대상공정과 차이가 적어 에너지 효율이 낮은 반면, design 2의 경우 에너지 효율이 가장 높다.

6. 결론

Table 2에서와 같이 에너지적인 관점에서 Design 2의 에너지 소모량은 Reference design에 비해 7.82×10^6 kJ/h인 90.1%의 비율로 세 케이스 중 최대로 감소하였다. Design 3의 경우 7.00×10^5 kJ/h인 8.06 %의 비율로 세 케이스 중 최소로 감소하였다. 이는 Design 2가 디자인 내에 냉각장치가 없어 냉각에 소모되는 에너지가 없기 때문이다. 투자 비용의 관점에서 Design 2의 경우가 reference design 대비 455.5 m^2 (376 %) 증가로 가장 높았고 Design은 reference design 대비 180.9 m^2 (149 %) 증가로 가장 낮았다. 열교환기 합성망을 통해 대상공정보다 효율이 좋은 세 개의 디자인을 계산하였다. 세 디자인 모두 에너지와 설비 비용 면에서 개선되었다. 설비 비용의 경우 열교환기 면적을 고려하였다. Table 2에서와 같이 에너지적인 관점에서 Design 2의 에너지 소모량은 Reference design에 비해 7.82×10^6 kJ/h인 90.1 %의 비율로 세 케이스 중 최대로 감소하였다. Design 3의 경우 7.00×10^5 kJ/h인 8.06 %의 비율로 세 케이스 중 최소로 감소하였다. 이는 Design 2가 디자인 내에 냉각장치가 없어 냉각에 소모되는 에너지가 없기 때문이다. 투자 비용의 관점에서 Design 2의 경우가 reference design 대비 455.5 m^2 (376 %) 증가로 가장 높았고 Design은 reference design 대비 180.9 m^2 (149 %) 증가로 가장 낮았다. 종합적으로 현재 영동 탄약비군사화 시설의 에너지 효율의 개선의 여지가 높다. 특히 냉각장치가 없어 추가 장비 설치가 용이하며 열효율 또한 높은 Design 2가 적합하다.

후 기

본 연구에서는 탄약 비군사화 시설을 기준으로 정상상태 모사를 실시하였으며 실제 데이터를 바탕으로 검증하였다. 이 정상상태 모사 모델은 대한민국 환경기준치를 만족시키며 실제 공정과의 오차는 10 %를 넘지 않는다. 본 모델을 통해 열교환기 합성망을 통한 에너지 최적화를 실시하였다. 열교환기 합성망을 통한 세계의 Design들이 계산하였으며 각 Design을 에너지와 초기 비용 관점에서 분석하였다. 탄약 비군사화 시설의 공정 효율 개선에 도움이 될 것으로 기대된다. 본 연구는 국방과학연구소의 지원으로 이루어졌습니다. 이에 감사합니다.

References

- [1] C. Pennington, "Environmental Fate of Explosives," Judith, Thermochemica Acta, 33, pp. 163-172, 2002.
- [2] US Rifles, "Caliber .30, M1," Department of the Army, 1965.
- [3] Naminosuke Kubota, "Propellants and Explosives Thermochemical Aspects of Combustion," Wiley-vch, pp. 277-292, 2015.
- [4] Andrew J. Sweeney, "Computer Simulation and Optimization of the NOx Abatement System at the Radford Facility and Army Ammunition Plant," Virginia Tech, 1999.
- [5] N weinhart, "Evaluation of a Novel Concept for Combined NOx and SOx Removal," Jurgen Haunstetter, Chalmers University of Technology, 2015.
- [6] Ian C. Kemp, "Pinch Analysis and Process Integration," Elsevier, pp. 99-157, 2011.