

## 질산 농축을 위한 다단 증류탑의 해석

장길상 · 박근일 · 전관식 · 박현수

한국에너지연구소

(1986년 11월 5일 접수, 1987년 3월 30일 채택)

### Global Analysis of Multi-Stage Distillation of Nitric Acid

Kil Sang Chang, Geun-Il Park, Kwan Sik Chun and Hyun Soo Park

Korea Advanced Energy Research Institute

(Received 5 November 1986; accepted 30 March 1987)

#### 요 약

질산의 농축 회수를 위한 다단 증류탑의 전반적인 해석이 이루어졌다. 사용된 MESH 식은 각 성분물질(Component)과 체류량(Holdup) 및 엔탈피(Enthalpy) 변화를 고려한 CHE 모델로서 2 성분계에서의 정상상태는  $N$ 개의 단과 Reboiler 단계에 대해서 총  $3(N+1)$ 개의 대수식의 해로 나타낼 수 있다. 여기서 체류량 및 엔탈피 수지식을 먼저 해석하면 각 단계에서의 기, 액상의 유량을 각 성분농도의 함수로 표현할 수 있고 계의 정상상태는 총  $(N+1)$ 개의 비선형 대수방정식의 해로 집약된다. 이에 대해 Newton-Raphson 법과 Implicit Function Theorem을 응용하여 공급단과 공급농도, 온도와 환류량, Reboiler의 가열속도 등의 조업변수들에 따른 정상상태의 변화가 연구되었고 이들의 결과로 최적조업조건을 설정을 위한 방향이 제시되었다.

**Abstract**—Multi-stage distillation column for the concentration of nitric acid was completely analyzed. Composition, hold up and enthalpy changes (CHE) are considered in the MESH equations and thus for binary systems, the steady states can be expressed as the solutions of  $3(N+1)$  nonlinear algebraic equations for column of  $N$  stages and a reboiler stage. Here, Solving the hold up and enthalpy balance equations analytically the liquid and vapor flow rates are obtained as the functions of concentration of each stage and the number of equations reduced to  $(N+1)$ . For this system, Newton-Raphson method and implicit function theorem are applied to obtain the steady state behavior depending on the change of operation parameters such as feed stage, feed concentration, temperature, reflux flow rate and reboiler heating rate, and consequently the optimal operating conditions are suggested.

#### 1. 서 론

회석 질산을 농축하여 산업적으로 이용가능한 질산으로 회수하는 것은 폐기물 처리의 측면에서나 질산의 제조 공정면에서 매우 의미있는 일이다. 이러한 농축 문

제에 있어서 다단 증류탑이 효과적으로 이용된다는 사실은 이미 잘 알려져 있으나 질산의 강한 부식성으로 인하여 대기압하에서의 조업에 문제점이 발효된 바 있으며[1] 이의 보완책으로 조업온도를 낮추어 부식속도를 줄이는 감압증류 방법이 시도되었다[2, 3]. 본 보문

에서는 0.1-0.15 기압의 범위에서 회질산을 농축하기 위한 감압 증류탑에 대하여 계의 Model을 정하고 운전 변수들에 따른 정상상태의 변화를 고찰함으로써 최적의 운전조건을 설정하는 방향을 제시하고자 한다.

일반적으로 화학 반응기의 해석을 위해서는 정확한 동적모사를 통해서 정상상태의 흐름과 조업변수들의 영향이 먼저 밝혀져야 한다. 또한 정상조업중에 생기는 변화를 충분히 흡수할 수 있는 제어방법의 연구도 반드시 필요한 분야이나 계의 동적거동과 더불어 여기서는 다루지 않고자 한다. 증류장치의 거동을 가장 근사하게 모사한 경우는 각 성분물질(Component)과 체류량(Holdup) 및 엔탈피(Enthalpy) 변화를 고려한 CHE Model로서  $\sum X_i = 1$ 의 조건을 대입하면 (N+1)단의 증류탑에 대해서 (C+1)·(N+1)개의 상미분방정식으로 표현된다. 정상상태는 각 식의 시간에 대한 미분항이 소멸된 같은 수의 대수식의 해로 나타낼 수 있고 이의 일반적인 해석방법에 대해서는 많은 보문들이 발표된 바 있다[4-7]. 이들은 대부분이 궁극적으로는 Newton-Raphson 방법이나 그 변형된 형태를 사용하여 수렴성 문제를 해결하려고 시도하였다. 이와 같이 많은 변수를 동반하는 수식의 해는 예측된 초기치에 따라서 해의 수렴 여부가 불 분명하므로 초기치의 설정이 항상 문제가 된다.

본 보문에서는 체류량 및 엔탈피 변화식을 연립하여 해석적으로 풀고 각 단에서의 기상과 액상의 유량을 각 성분농도의 함수로 나타내어 (N+1)개의 변수를 갖는 대수 방정식의 해로 간략화함으로써 초기치의 설정을 용이하게 하고 Newton-Raphson 방법을 사용하여 쉽게 해에 수렴할 수 있었다. 조업변수에 따른 정상상태의 변화는 Implicit Function Theorem을 도입하여 Euler 방법으로 상태변수를 예측하여 Newton-Raphson 법으로 수렴시키는 Predictor-Corrector의 방법을 사용하였다. 이러한 문제는 다성분계의 공비증류 System에서 나타난 한 예[8]의 경우와 같이 2개 이상의 정상상태가 존재하는 경우 해의 수렴 방향이나 계산 방법상에 혼란을 초래할 수 있으나 2성분계의 경우에는 이와 같은 문제가 존재하지 않음이 밝혀져 있다[9]. 질산-물계의 평형관계 자료 및 물성치들은 주로 Perry의 Hand book[10]과 그밖의 문헌[3, 11]에 의했으며 비점계산은 Antoine식을 변형(Modify)하여 용액의 농도 및 압력에 따른 함수로 표현하여 사용하였다. 또한 기상의 평형 농도는 액상의 성분농도의 함수로 나타낸 상관식(correlation)을 사용하였으며, 이상의 상관식들은 문헌상의 자료들과 매우 잘 일치하였다.

## 2. 시스템 (System)

일반적인 증류탑의 모사모델은 여러가지가 알려져 있으나 가장 적합하다고 여겨지는 것은 성분물질(Component)과 체류량(Holdup) 및 엔탈피(Enthalpy) 변화를 함께 고려하고 있는 CHE Model이라고 할 수 있다. 그러나 여기서도 Modelling 상의 어려움 때문에 다음과 같은 몇가지 가정을 도입하였다.

- (1) 기상의 체류량은 액상의 체류량에 비해 무시될 만하다.
- (2) 각 단에서의 온도 및 농도는 균일하다.
- (3) 각 단에서 용액은 완전혼합이 이루어진다.
- (4) 각 단을 떠나는 기상과 액상은 평형상태를 유지한다.

그러나 이와 같이 가정이 절대적인 것은 아니며 실제로 Model의 운용 과정에서 단효율 등의 개념을 도입하므로서 (3)과 (4)같은 가정은 많이 보정되어진다.

### 2-1. 정상상태 Modelling

이상의 가정들을 종합할 때 Fig. 1에 도시된 바와 같

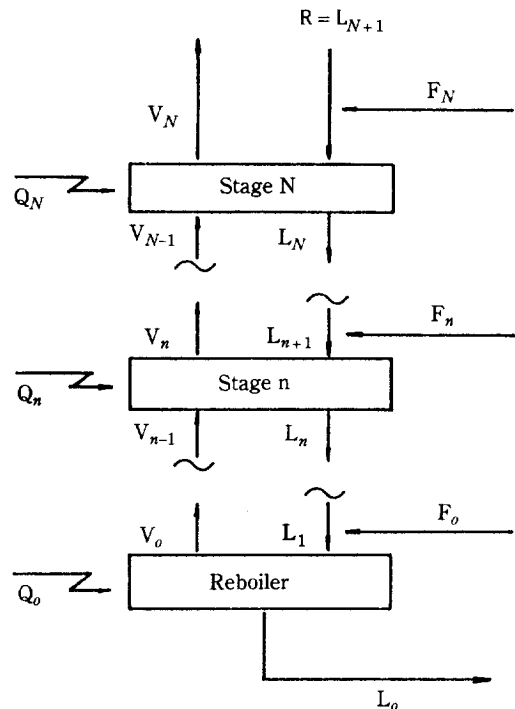


Fig. 1. Schematic diagram of distillation model column.

은 증류시스템의 정상상태는 시간에 대한 미분항이 소멸된 다음과 같은 대수식의 해로 나타낼 수 있다.

$$L_{n+1}x_{n+1} + V_{n-1}y_{n-1} - L_nx_n - V_ny_n + F_nx_n^F = 0 \quad (1)$$

$$L_{n+1} + V_{n-1} - L_n - V_n + F_n = 0 \quad (2)$$

$$L_{n+1}h_{n+1}^L + V_{n-1}h_{n-1}^V - L_nh_n^L - V_nh_n^V + F_nh_n^F + Q_n = 0 \quad (3)$$

여기서 다루고자 하는 질산과 물의 2성분계에서는 총 물질분율의 합이 1이 된다는 점을 고려할 때 성분의 물질수지는 질산에 대한 식만으로 충분하다. 위 식들은 기상 농도  $y$ 가 액상 농도  $x$ 와 온도 등의 변화에 따른 함수로서 심한 비선형성을 나타내므로 해석적 접근이 거의 불가능하다. 그러나 (2)와 (3)식은 액상과 기상의 유량  $L$ 과  $V$ 에 대해서 해를 얻을 수 있다. 식 (2)를 변형하여 각 단의 경우에 대해 정리를 하면 다음과 같은 식을 얻는다.

$$\begin{aligned} L_N &= L_{N+1} + V_{N-1} - V_N + F_N \\ L_N &= L_N + V_{N-2} - V_{N-1} + F_N \\ &= L_{N+1} - V_N + V_{N-2} + \sum_{i=N-1}^N F_i \end{aligned} \quad (4)$$

$$\vdots$$

$$L_n = L_{N+1} - V_n + V_{n-1} + \sum_{i=n}^N F_i$$

$$\vdots$$

$$L_1 = L_{N+1} - V_n + V_0 + \sum_{i=1}^N F_i$$

$$L_0 = L_{N+1} - V_n + \sum_{i=0}^N F_i$$

여기서  $n=0$ 인 경우는 Roboiler 단을 뜻하며  $N$ 은 탑의 최종단을 뜻하므로 탑의 총단수는  $(N+1)$ 이 된다. (4)의 결과를 다시 (3)식에 대입하여 정리하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있고

$$(h_{n-1}^V - h_n^L)V_{n-1} - (h_n^V - h_{n+1}^L)V_n + (h_n^L - h_{n+1}^L)V_n = G_n \quad (5)$$

식 (5)는  $V_n$ 에 관하여 다음과 같이 풀릴 수 있다.

$$\begin{aligned} V_0 &= \frac{(h_0^L - h_1^L)V_N - G_0}{(h_0^V - h_1^L)} \\ V_1 &= \frac{(h_0^V - h_1^L)V_0 + (h_1^L - h_2^L)V_N - G_1}{(h_1^V - h_2^L)} \\ &= \frac{(h_0^L - h_2^L)V_N - \sum_{i=0}^1 G_i}{(h_1^V - h_2^L)} \\ &\vdots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_n &= \frac{(h_0 - h_{n+1})V_N - \sum_{i=0}^n G_i}{(h_n^V - h_{n+1}^L)} \\ &\vdots \\ V_N &= \frac{\sum_{i=0}^N G_i}{(h_0^L - h_N^V)} \end{aligned} \quad (6)$$

여기서

$$\begin{aligned} G_n &= (h_n^L - h_{n+1}^L)(L_{n+1} + \sum_{i=n+1}^N F_i) \\ &\quad + (h_n^L - h_n^F)F_n - Q_n \end{aligned} \quad (7)$$

이며 기상과 액상의 엔탈피는 성분농도와 평형상태의 온도(비점)의 함수로 측정되어 질 수 있다. 농도와 압력이 주어질 경우 질산-물계의 비등점 계산이나 평형 Data의 상관식들은 다음 절에서 다루기로 한다.

이렇게 얻어진 (4)와 (6)식을 다시 (1)식에 대입하면 계의 정상상태는 성분농도  $x$ 를 변수로 하는 다음과 같은 비선형 대수방정식의 해로 결정된다.

$$\begin{aligned} f_n(x) &\equiv L_{n+1}x_{n+1} + V_{n-1}y_{n-1} - L_nx_n - V_ny_n \\ &\quad + F_nx_n^F = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

## 2-2. 질산-물 시스템

증류탑의 운전범위인 0.1-0.15 기압하에서의 질산-물계의 평형농도 Data를 취하여 Fig. 2에 도시하였다. 그림으로 부터 알 수 있는 바와 같이 질산과 물의 혼합물은 약  $x=0.378$  정도에서 공비점을 형성하는 공

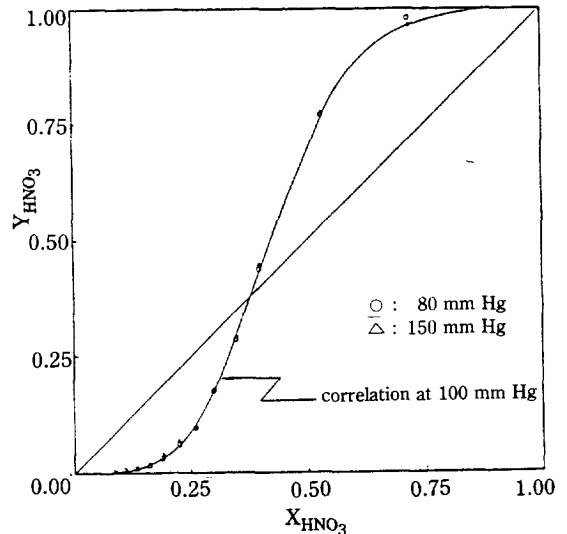


Fig. 2. Experimental & correlated vapor-liquid equilibria for the  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  system.

**Table 1. Equilibrium correlation coefficients.**

n	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
6	.110046	0.432360	26.3391	-75.9125	77.6317	-27.6007

비혼합물로서 두 극성물질의 특성으로 인하여 이상용액으로 부터 심한 편의를 나타내며 질산이나 물의 순수 성분에 가까울수록 평형곡선의 기울기가 영에 접근함을 알 수 있다. 이와 같은 곡선의 형태로 부터 얻어지는 조건들을 고려하여 상관식의 형태를 다음과 같이 정하였다.

$$y(x) = \sum_{i=1}^n C_i (3x^2 - 2x)^i \quad (9)$$

상관식의 계수를 정하기 위해서 탐의 운전범위내인 100 mmHg의 압력하에서 Data를 취하여 얻어진 결과는 Fig. 2에 실선으로 나타난 바와 같이 거의 완벽하며 상관계수는 Table 1에 나타내었다. 실제로 운전범위 내에서 평형농도의 압력에 대한 변화는 대단히 미미하므로 전 구간에서의 계산에 압력변화에 대한 보정이 없이 위의 상관식이 사용되었다.

각 단에서의 증발현상이 비등점에서 일어난다고 가정할 때 압력과 농도의 변화에 따른 비등점을 계산하기 위한 과정이 또한 필요하게 된다. 직접적으로 이 비등점을 얻을 수 없을 경우 반복계산법이 사용될 수도 있으나 여기서는 Antoine 식을 변화시켜 농도와 압력을 동시에 고려함으로써 비등점을 직접 구할 수 있도록 하였다.

Antoine 식을 변형하면 온도는 다음식을 사용하여 얻을 수 있으며,

**Table 2. Modified Antoine eq'n coefficients.**

n	A <sub>i</sub> (X)	a <sub>i0</sub>	a <sub>i1</sub>	a <sub>i2</sub>
1	A <sub>1</sub> (X)	11.775	-36.9208	-18.7258
2	A <sub>2</sub> (X)	-3888.5	2.42056 × 10 <sup>4</sup>	-4.10758 × 10 <sup>4</sup>
3	A <sub>3</sub> (X)	230.0	-8.94863 × 10 <sup>2</sup>	-1.67341 × 10 <sup>3</sup>

**Table 3. Enthalpy coefficients of HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system.**

component property	H <sub>2</sub> O			HNO <sub>3</sub>		
	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>0</sub>
Liquid phase	18.0	0.0	0.0	7.56	0.0	0.0
Vapor phase	8.22	0.8 × 10 <sup>-4</sup>	9.8802 × 10 <sup>3</sup>	12.75	0.0	7.12 × 10 <sup>3</sup>

$$T(x, P) = \frac{A_2(x)}{\ln P - A_1(x)} - A_3(x) \quad (10)$$

이 식에 사용된 계수들, A<sub>i</sub>를 농도의 함수로 생각하면 관계식은 다음과 같은 형태로 나타낼 수 있다.

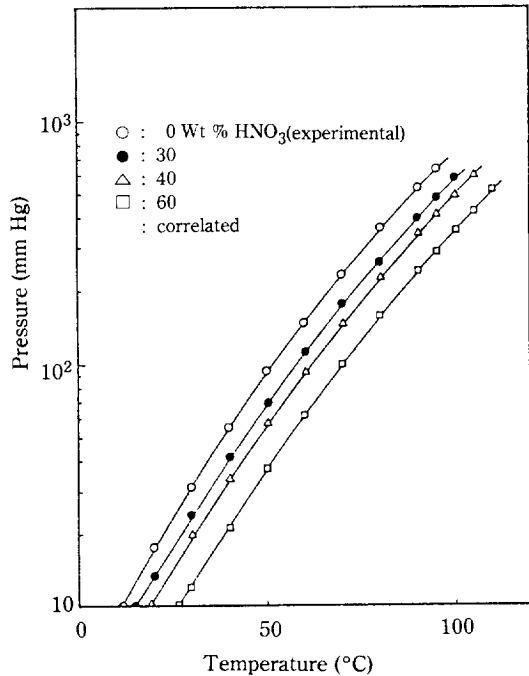
$$A_i(x) = \sum_{j=0}^n a_{ij} (1/2x^2 - x_c x)^j \text{ for } i=1, 2, 3 \quad (11)$$

위의 상관식에서 얻어진 계수들은 Table 2에 나타나 있고 그 결과는 Fig. 3에 도시되었다.

이밖에 엔탈피 계산에는 일반적으로 알려진

$$h = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 \quad (12)$$

식이 사용되었고 계수들이 Table 3에 나타나 있다.

**Fig. 3. Experimental & correlated total pressure of nitric acid solutions.**

### 3. 계산방법

비선형 대수방정식군의 해를 구하는 방법으로서 가장 잘 알려져 있는 것으로서는 다음과 같은 반복계산을 통해서 해에 수렴시키는 Newton-Raphson 방법이다.

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 - [\mathbf{f}_x(\mathbf{x}_0)]^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{x}_0) \quad (13)$$

이외에도 몇가지 변형된 방법들이 알려져 있으나 수렴 속도나 Algorithm의 간편성으로 미루어 볼 때 해의 수렴 방향에 문제점이 없을 경우 가장 적절한 방법이다. 본 실험에서는 (8)식에 대하여 초기치  $\mathbf{x}$ 의 값을 예측하여 반복계산을 되풀이 하는 동안  $\mathbf{f}$ 의 norm ( $\|\cdot\|$ )이 주어진 tolerance ( $\epsilon = 1.0 \times 10^{-10}$ )를 만족시킬 때를 해에 수렴했다고 보았으며 잘 수렴이 되지 않는 경우는 (8)식에 대하여 relaxation 및 Newton-Raphson법을 도입하였다. 운전조건을 변수로 한 정상상태의 변화를 계산하는데 다음과 같은 Implicit Function Theorem을 도입하여 사용하였다.

어떤 운전변수  $p$ 에 따른 계의 정상상태 변화를 다음과 같이 나타낼 수 있다고 하자.

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}, p) = 0 \quad (14)$$

함수  $\mathbf{f}(\mathbf{x}_0, p_0)$ 가  $(\mathbf{x}_0, p_0)$ 부근에서  $\mathbf{x}$ 와  $p$ 에 대해 연속적으로 미분가능이고  $\mathbf{f}_x(\mathbf{x}_0, p_0) \approx 0$  이면 식 (14)는 유일(unique)한 해  $\mathbf{x} = \mathbf{x}(p)$ 를 가지며 다음 관계가 성립한다.

$$\frac{d\mathbf{x}(p)}{dp} = -[\mathbf{f}_x(\mathbf{x}(p), p)]^{-1} \mathbf{f}_p(\mathbf{x}(p), p) \quad (15)$$

여기서  $\mathbf{f}_x$ 는  $N$ 개의 대수식에 대해서  $N \times N$ 의 Jacobian 행렬이 되며  $\mathbf{f}_p$ 는  $\mathbf{f}$ 의  $P$ 에 대한 편미분 Vector이다. (15)식은 일종의 Initial value problem으로 초기치( $\mathbf{x}_0, p_0$ )로부터 적절한 범위 내에서 변수  $p$ 에 대해 적분하면 운전변수에 대한 정상상태의 변화를 연속적으로 계산할 수 있다. 단지 연속적인 계산이 불가능한 경우는 Tri-Diagonal 형태로 나타나는 Jacobian 행렬이 Singular인 경우로 이때는 bifurcation 현상이 일어나 2개 이상의 정상상태가 존재하게 된다. 그러나 2성분계의 Jacobian 행렬에 대해서는 이러한 Singularity가 존재하지 않는 것이 증명되었다 [9, 12].

(15)식을 정확히 적분하기 위하여서는 Euler 방법에 의해서 얻어진 값을 식 (14)에 대한 예측치로 하여 Newton-Raphson법으로 수렴시키는 Predictor-Cor-

rector 방법을 사용하였고  $\mathbf{f}_x$ 와  $\mathbf{f}_p$  등의 Frechet 미분 값들은 모두 수치해에 의하여 얻어졌다. Newton-Raphson 반복계산의 수렴속도는 Euler 법에 의한 계산의 정확도에 달려있으나 대체로 4-7회 정도의 범위를 넘지 않았다.

### 4. 결과 및 검토

위에서 얻어진 모사식을 14단의 다공판과 1개의 Reboiler 단으로 형성된 총 15단 증류탑에 적용하였다. 환류액은 탑상부 생성물의 질산 농도를 더욱 낮추는 효과를 기대하여 순수한 물을 사용하였고 운전 압력은 탑상부를 0.1, 탑하부를 0.15 기압으로 고정하여 각 단에서의 압력강하를 균일하게 보았으며 외부로의 열손실은 무시할 만 하다고 가정하였다. ( $Q_i = 0, i = 1, 2, \dots, N$ ). 또한 각 단에서의 혼합효율을 고려하여 평형정도를 보정하여 주기 위한 Murphree 단효율[13]은 모든 단에서 0.46으로 고정하였다. 따라서 전모사 과정을 통하여 이 개념이 유지되었고, 다음의 운전조건( $Q_0 = 30$  Kcal/min,  $F = 3$  mole/min,  $x^f = 0.1$ ,  $T^f = 25^\circ\text{C}$ ,  $R = 1$  mole/min,  $T^R = 25^\circ\text{C}$ )을 중심으로 하여 여러 조업변수들이 생성물에 미치는 영향을 최적조업의 측면에서 검토하고자 한다.

#### 4-1. 공급단 및 Reboiler의 효과

질산 증류 시스템의 모사를 통해서 가장 먼저 행해진 실험은 Reboiler의 가열속도 ( $Q_0$ )에 대한 효과적인 공급단의 선택을 위한 것이었다. Hanford[3]에서 행한 감압증류 장치의 운전이나 실제 우리들의 실험에서는 주로 제 5단을 공급단으로 사용하였으나 시스템 모사를 통해서 얻어진 결과는 여러가지 운전조건에 따라 다른 최적 공급단이 존재한다는 사실이다. 또한 Reboiler의 가열속도는 증류시스템의 운전경비중 가장 많은 비중을 차지하며 직접 기체의 증발속도와 연결되어 탑의 크기를 결정짓는 중요한 설계 변수이다. Reboiler의 가열속도에 따른 증류탑의 운전성능을 평가하는 데는 기액의 유량변화에 따라 각 단의 단효율이 우선적으로 얻어져야 하지만 여기서는 그 변화를 고려하지 않고 고정된 값으로 처리하였다.

Fig. 4에는 Reboiler 가열속도에 따른 탑저 생성물과 탑상부 생성물의 농도변화를 공급단을 달리한 경우에 대해 도시하였다. 그림을 통해서 알 수 있는 바와 같이 탑저 생성물의 농도를 보면 가열속도가 높아질수록

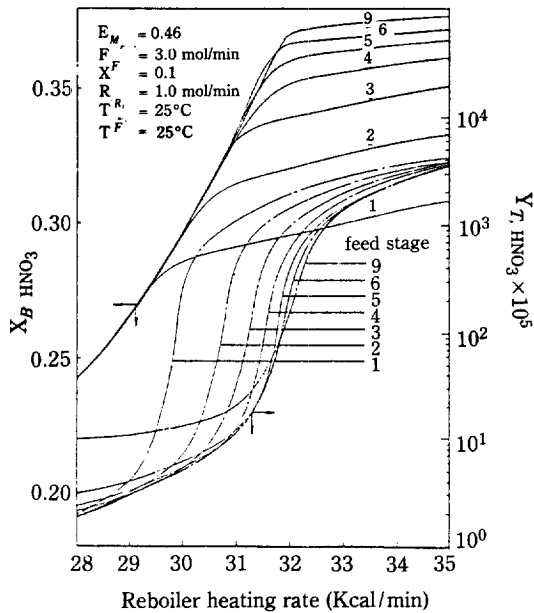


Fig. 4. Top & bottom product concentrations for various feed stages depending on the change of reboiler heating rate.

록 탑의 상부로 공급하는 것이 효과적인 것으로 나타나 있으나 탑상부 생성물의 농도는 가열속도가  $Q_0 = 30\text{--}31\text{ Kcal/min}$ 의 범위를 넘어갈 경우 급격한 상승경향을 나타내므로 이러한 범위는 적절한 조업조건에서 제외되는 것이 일반적인 경향이다.

따라서  $Q_0 = 30\text{ Kcal/min}$ 는 3단에서 5단 사이의 공급단을 택할 경우 적절한 값으로 여겨진다. 공급단이나 가열속도를 결정하는 또 하나의 요소는 탑상부 생성물에 대하여 허용 한계농도가 요구되는 경우 최적공급단의 설정은 한결 용이하며 이 조건을 만족하면서 최대 농도의 탑저 생성물을 얻는 단이 된다.

Fig. 5와 6에는 최적 공급단을 사용했을 때와 그렇지 않은 경우의 농도와 온도분포를 각각 도시하였다. 그림에 나타난 바와 같이 대체로 최적의 조업 상태에서는 농도와 온도 분포가 매우 유연하나 여기서 벗어날수록 굴곡성과 급격한 변화를 보여주고 있어서 비효율적 운전임을 알 수 있다.

#### 4-2. 환류량의 영향

증류탑의 설계에서 환류비는 주로 최저환류비를 계산하여 여기에 설계상 필요한 인자 (1.1-1.5)를 곱해주므로서 결정된다[15]. 실제 증류탑의 운전에서는 이외에도 설계상의 인자들로 인한 효과가 복합적으로 나타

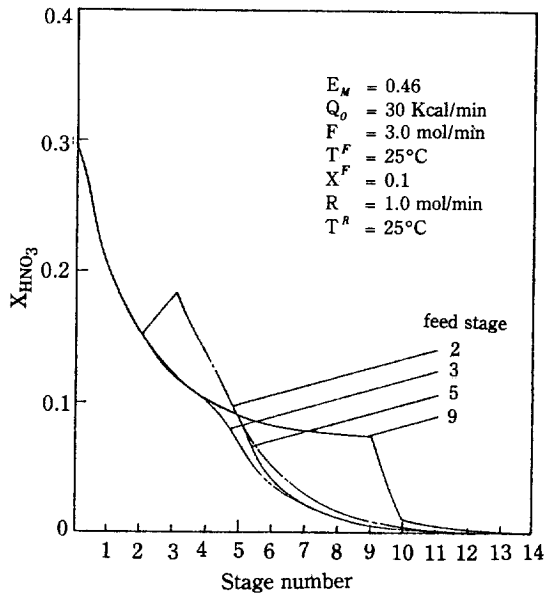


Fig. 5. Liquid concentration profiles for various feed stages.

나므로 최적 조업조건의 설정과정이 필요하게 되는 것이며 이는 개념상 설계시에 요구되는 생성물을 얻을 수 있는 운전조건과는 조금의 차이가 있다. 따라서 환류량을 변수로 한 최적조건은 최소의 환류량으로 탑저와 탑상부 생성물의 농도차가 최대의 폭으로 벌어지는 경우

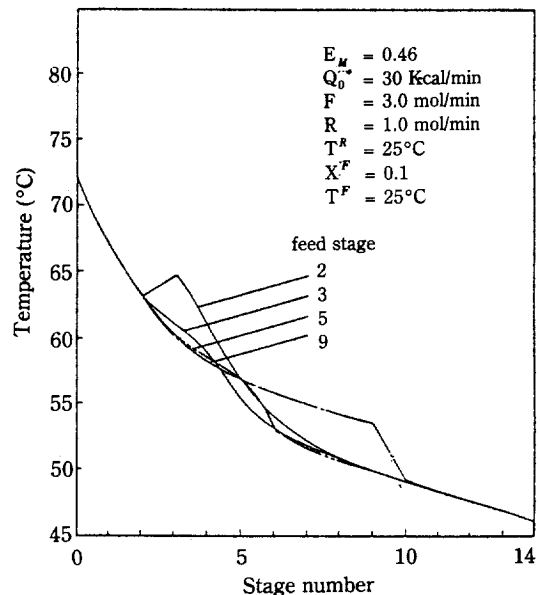


Fig. 6. Temperature profiles for various feed stages.

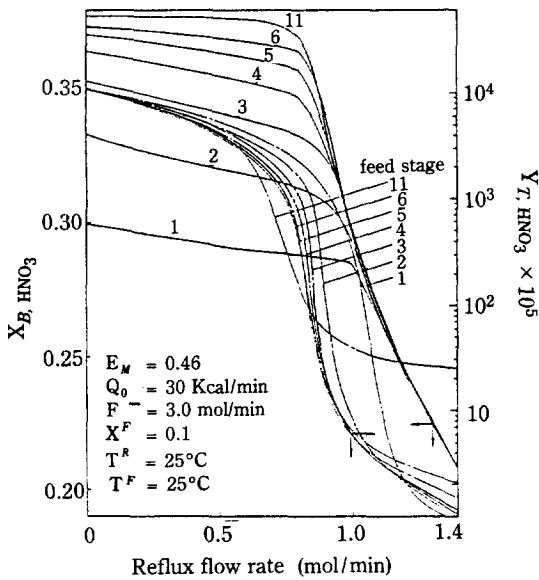


Fig. 7. Top & bottom product concentrations for various feed stages depending on the change of reflux flow rate.

라고 말할 수 있다.

Fig. 7에는  $Q_0=30 \text{ Kcal/min}$  일 때 환류량의 변화에 대한 탑저 및 탑상부 생성물의 농도를 공급단을 달리했을 경우에 대해 도시하였다. 그림을 통해서 살펴보면 환류량을 점차 줄여나갈 경우 어떠한 점 부근에 이르렀을 때 공급단에 따라서 탑저생성물의 농도는 이에 역비례하여 증가하다가 그 변화량이 갑자기 감소하게 되고 반면에 탑상부 생성물 농도는 심한 변화를 나타내게 된다. 최적운전을 고려할 때 탑저생성물의 농도가 높은 것이 좋겠으나 탑상부 생성물의 농도가 급변하는 부분은 적당한 운전범위라고 할 수 없으므로 탑상부 생성물의 완만한 경사를 이루면서 또한 탑저생성물의 농도가 가장 높아지는  $R=1.0$  부근이 적절하다고 볼 수 있다.

탑상부 생성물의 농도변화가 완만한 부분과 급경사를 이루는 부분의 환류량( $R=1.2, 1.0, 0.8 \text{ mol/min}$ )을 택하여 농도분포 곡선을 그려보면 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 서로 상이함을 볼 수 있다. 특히  $R=0.8$ 인 경우 공급단 윗부분에서 성분분리 효율이 많이 떨어지는 것을 알 수 있으며 극단적으로는 설계과정에서 나타나는 최소 환류비의 개념과 무한단수의 필요성 등이 설명될 수 있다.

#### 4-3. 공급온도 및 농도의 영향

증류탑의 설계과정에서 공급농도와 온도는 q-line을

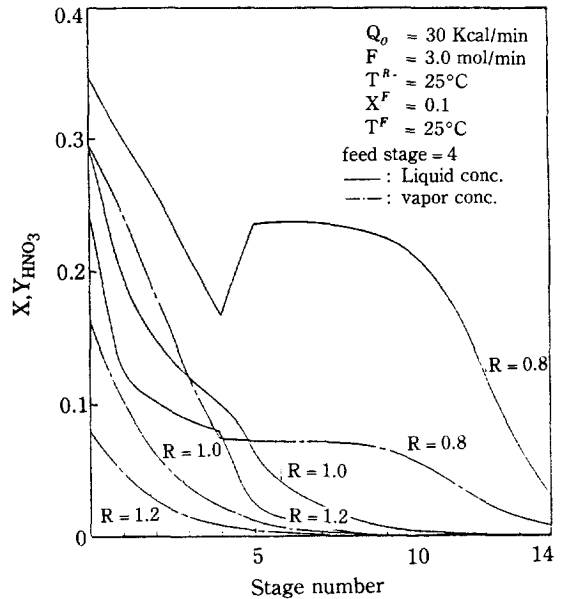


Fig. 8. Liquid & vapor concentration profiles for various reflux flow rates.

결정하는 중요한 요소로서 공급단의 설정과 밀접한 관계가 있다. 일반적인 관점에서 보면 공급단은 탑내부의 농도 및 온도분포를 크게 변화시키지 않는 위치가 적절하나 공급온도와 농도의 영향이 생성물에 어떤 영향을 주는지 알아볼 필요가 있다. Fig. 9에는 몇개의 다른 공급단에 대해서 공급온도를 변화시켰을 때 생성물의

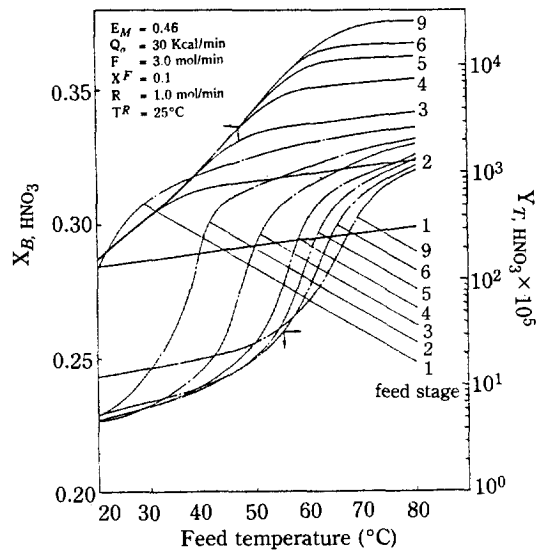


Fig. 9. Top & bottom product concentrations for various feed stages depending on the change of feed temperature.

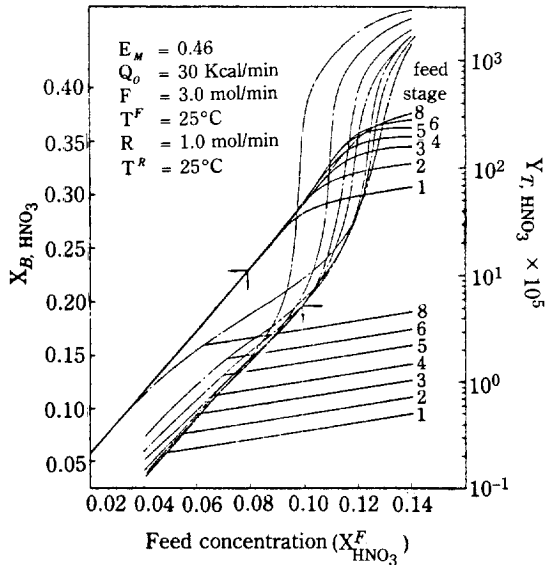


Fig. 10. Top & bottom product concentrations for various feed stages depending on the change of feed concentration.

농도 변화를 도시하였다. 그림에서 나타난 경향은 3단에서 6단사이로 공급할 경우 탑상부 생성물의 농도변화가 급격하지 않은 부분인 40°C 정도까지 공급온도를 올림으로써 탑저 생성물의 농도 또한 0.32까지 증가시킬 수 있을 것이 예상되나 탑상부 생성물의 농도가 설계치인  $0.58 \times 10^{-4}$ 을 초과하게 된다. 이 농도 한계를 충족시키기 위해서는 Reboiler의 가열속도를 조금 줄이고 공급온도를 올리는 방법도 생각할 수 있으나 이러한 방법은 열교환 장치를 위한 부가적인 설비비 부담이 증가하기 때문에 반드시 적절한 방법이라고 할 수 없다.

공급 농도의 변화가 생성물에 미치는 영향은 Fig. 10에 도시한 바와 같이 탑저 및 탑상부 생성물의 농도 변화로 나타났다. 공급농도가 증가하면 탑저 생성물의 농도는 더욱 높아지나  $x^F=0.1$ 을 넘을 경우 탑상부 생성물의 농도변화는 매우 급격함을 볼 수 있다. 이는  $x^F=0.1$ 이 적절한 공급농도임을 말하고 있는 것이다. 더우기 공급농도가 이보다 낮아지는 경우의 조업을 위해서  $x^F=0.06$ 에 대하여 Reboiler의 가열속도를 변화시켜 보았다(Fig. 11). 이 경우  $Q_0=30$  Kcal/min에서  $x^F=0.1$ 인 경우와 상응하는 생성물의 농도( $x_B=0.295$ ,  $y_T=0.58 \times 10^{-4}$ )를 얻기 위해서는  $Q_0=33.5$  Kcal/min정도가 필요하게 되는데 가열량의 증가는 그만큼 증기의 발생을 증가시키므로 단효율이 급격히 감소할 우려가 있고 전체적인 분리효율의 감소를 가져온

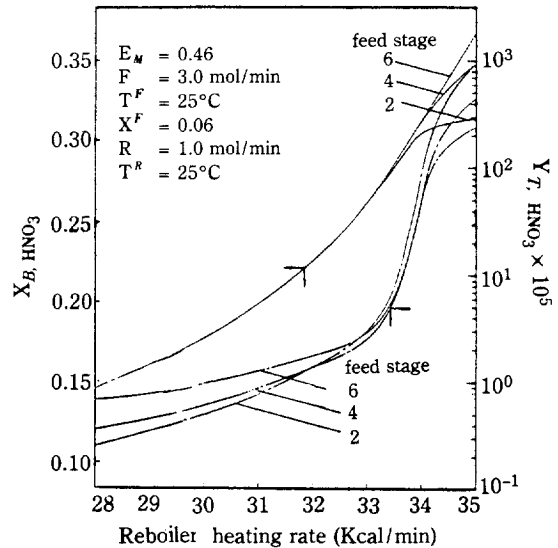


Fig. 11. Top & bottom product concentrations depending on the heating rate change for feed concentration,  $X^F=0.06$ .

다. 따라서 효과적인 적절한 운전을 위하여 공급량을 30 Kcal/min의 가열속도에 맞추면 공급속도는 약  $F=2.69$  mole/min가 되며 이는 당초 처리량 3 mole/min에 비해서 10% 이상 감소되는 양이다.

## 5. 결 론

이상에서 우리는 다단 증류탑을 사용한 질산의 농축 공정에 대하여 수치모사를 통한 해석방법과 여러 조업 변수들의 영향을 검토하여 보았다. 모사 과정에서 CHE 모델은 기체와 액체의 유량을 해석적으로 얻음으로써 성분농도만의 함수로 표현할 수 있었고 이 해를 위해서 Newton-Raphson 법과 Implicit Function Theorem을 응용한 연속적인 계산방법은 어떤 조업 변수에 대해서나 매우 효과적이었다. 비등점의 계산과정에서는 농도와 압력의 함수로 나타낸 변형된 Antoine 식을 사용하여 불필요한 반복계산과정을 줄일 수 있었다.

운전변수에 따른 정상상태의 변화를 고찰해 본 결과 제시된 운전조건들은 최적운전 범위에 잘 부합하였고, 공급단은 Reboiler 가열 속도와 공급온도 및 농도, 환류량 등에 따라서 적합한 위치가 존재하며 탑저 및 탑상부 생성물의 농도를 고려하여 3단에서 5단 사이에서 택할 수 있다.



결과적으로 여기에 사용된 수치모사는 최적 조업조건을 설정하는데 유용하게 사용될 수 있으며 공급량, 환류량 및 Reboiler 가열속도간에 등비례관계가 성립하므로 Scale-up 과정에 똑같이 적용될 수 있다. 더우기 장치의 크기나 구조를 달리하여 효율적으로 단효율을 높일 수 있다면 본 모델은 최적의 설계자료를 제공할 수 있으리라 본다.

## NOMENCLATURE

$A_i$  : Antoine coefficients  
 $a_{ij}$  : Correlation coefficients in Equation (17)  
 $b_i$  : enthalpy coefficients in Equation (18)  
 $c$  : Number of components  
 $C_i$  : Equilibrium correlation coefficients in Equation (12)  
 $E_M$  : Murphree tray efficiency  
 $F_i$  : Feeding rate to the  $i$ th stage (mol/min)  
 $G_n$  : See Equation (10)  
 $h$  : Molar enthalpy (cal/mol)  
 $L_i$  : Liquid flow rate leaving the  $i$ th stage (mol/min)  
 $N$  : Number of stages  
 $P$  : Pressure (atm)  
 $p$  : Independent operation parameter  
 $Q_i$  : Heat input to the  $i$ th stage (Kcal/min)  
 $R$  : Reflux flow rate (mole/min)  
 $T$  : Temperature ( $^{\circ}$ C)  
 $V_i$  : Vapor flow rate leaving the  $i$ th stage (mol/min)  
 $x_i$  : Mole fraction of nitric acid in liquid phase of the  $i$ th stage  
 $x_c$  : Azeotropic mole fraction of nitric acid  
 $y_i$  : Mole fraction of nitric acid in vapor phase of the  $i$ th stage

## Superscripts

F : Feed  
 L : Liquid

R : Reflux  
 V : Vapor

## Subscripts

B : Bottom  
 T : Top

## REFERENCES

1. Arnold, D.S., Whitman, A. and Podlipec, F.J.: *Chem. Eng. Prog.*, **52**, 362 (1956).
2. Michels, L.R.: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **56**, 12 (1960).
3. HW-31000, Purex Technical manual, Hanford Atomic Products Operation, Washington (1955).
4. Šalgovič, A., Hlaváček, V. and Ilavský, J.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1599 (1981).
5. Ketchum, R.G.: *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 387 (1979).
6. Naphtali, L. and Sandholm, D.P.: *AIChE J.*, **17**, 148 (1971).
7. Rose, A., Sweeny, R.F. and Schrodt, V.N.: *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 737 (1958).
8. Magnussen, T., Michelsen, H.L. and Fredenslund, Aa.: *I. Chem. Eng. Symp. Ser.*, No. 56, 4.2/1 (1979).
9. Doherty, M.F. and Perkins, J.D.: *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 381 (1982).
10. Perry R.H. and Green, D.: "Perry's Chemical Engineers Handbook", 6th Ed., McGraw-Hill, NY (1984).
11. Dean, J.A.: "Lange's Handbook of Chemistry", 11th Ed., McGraw-Hill (1973).
12. Mah, R.S.H., Michelson, S. and Sargent, R.W.H.: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 619 (1962).
13. Murphree, E.V.: *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 747 (1925).
14. Colburn, A.P.: *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 526 (1936).
15. Coulson, J.M., Richard, J.F., Backhurst, J.R. and Harker, J.H.: "Chemical Engineering", 3rd Ed., Vol. 2, Pergamon-Press (1978).