Korean Chem. Eng. Res., 56(5), 647-654 (2018)
https://doi.org/10.9713/kcer.2018.56.5.647
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

순산소 연소를 위한 초저온 공기분리장치의 최적공정 설계 연구

최형철*, · 문흥만* · 조정호**,†**

*대성산업가스(주) 초저온연구소
15434 경기도 안산시 단원구 산단로 128
**공주대학교 화학공학부
31080 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24
(2018년 7월 11일 접수, 2018년 8월 7일 수정본 접수, 2018년 8월 14일 채택)

A Study on the Optimal Process Design of Cryogenic Air Separation Unit for Oxy-Fuel Combustion

Hyeung-Chul Choi*,, Hung-Man Moon* and Jung-ho Cho**,†**

**Daesung Cryogenic Research Institute, Daesung Industrial Gases Co., Ltd., 128, Sandan-ro, Danwon-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, 15434, Korea*
***Department of Chemical Engineering, University of Kongju, 1223-24, Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31080, Korea*
(Received 11 July 2018; Received in revised form 7 August 2018; accepted 14 August 2018)

요 약

지구 온난화 문제 해결과 온실가스 감축을 위하여 화력발전소를 중심으로 순산소 연소를 통한 CO_2 포집 기술이 개발되었으나, 산소 생산 비용이 높아 경제성이 떨어지는 문제를 가지고 있다. 순산소 연소에 필요한 대량의 산소(>2,000 tpd)를 생산하는 방법은 초저온 공기분리장치(ASU: Air Separation Unit)가 가장 적합한 것으로 알려져 있으나, 대부분 고순도(>99.5%) 산소 생산에 최적화되어 건설되었다. 이런 초저온 공기분리장치에서 순산소 연소에서 사용이 가능한 낮은 순도(90~97%)의 산소를 생산하고 공정을 최적화할 경우, 공정 효율이 높아져 산소 생산 비용 절감이 가능하다. 본 연구에서는 순산소 연소 발전시스템에 산소를 공급할 수 있는 초대형(>2,000 tpd O_2) ASU 개발을 위하여 공정 분석 및 비교 평가를 수행하였다. 상용 프로그램인 AspenHysys를 이용하여 산소 순도에 따른 회수율 및 전력소모량을 계산하고 공정의 효율을 평가하였다. 그 결과 ASU를 통해 순산소 연소에 공급되는 산소는 약 95%가 최적이며, 생산 공정 최적화 시 약 12~18%의 전력소모량 절감이 가능한 것을 확인 할 수 있었다.

Abstract – In order to solve the global warming and reduce greenhouse gas emissions, it has been developed the CO_2 capture technology by oxy-fuel combustion. But there is a problem that the economic efficiency is low because the oxygen production cost is high. ASU (Air Separation Unit) is known to be most suitable method for producing large capacity of oxygen (>2,000 tpd). But most of them are optimized for high purity (>99.5%) oxygen production. If the ASU process is optimized for low purity(90~97%) oxygen producing, it is possible to reduce the production cost of oxygen by improving the process efficiency. In this study, the process analysis and comparative evaluation was conducted for developing large capacity ASU for oxy-fuel combustion. The process efficiency was evaluated by calculating the recovery rate and power consumption according to the oxygen purity using the AspenHysys. As a result, it confirmed that the optimal purity of oxygen for oxyfuel combustion is 95%, and the power consumption can be reduced by process optimization to 12~18%.

Key words: Oxy-fuel combustion, Oxygen, Cryogenic, Air separation, ASU

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhcho@kongju.ac.kr
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

대기 중의 공기를 분리하여 가스를 생산하는 산업가스 분야는 산업의 발전과 함께 성장해 왔으며, 산소의 경우 반도체, 철강, 화학 및 환경 분야의 고도화에 따라 그 수요가 지속적으로 증가하였다. 최근에는 지구 온난화 문제 해결과 온실가스 감축을 위하여 화력발전소를 중심으로 순산소를 사용하여 CO_2를 포집하는 순산소 연소(Oxy-fuel Combustion) 발전시스템 기술이 개발되었고, 산업체에서는 연소 효율 향상과 저급 연료 사용을 위해 공기 연소를 산소 부하 연소로 대체하기 위한 장치 개선이 이루어지고 있다. 또한 IGCC 및 GTL과 같이 에너지 전환 및 효율 향상을 위한 기술에도 대량의 산소가 소비될 것으로 예상되고 있다. 산업적으로 산소를 생산할 수 있는 방법은 흡착분리법(PSA: Pressure Swing Adsorption)과 초저온 공기분리법(ASU: Air Separation Unit)이 대표적이다. 흡착분리법은 상대적으로 낮은 순도(90~93%)의 산소를 중소형(1~200 tpd) 규모로 공급 시 적합한 방법으로 200 tpd 이상 대량의 산소 공급을 위해서는 용량의 한계 때문에 오히려 투자비가 상승하는 문제가 발생한다. 이에 반해 ASU는 초기 투자비가 높지만 고순도 산소 생산이 가능하고 장치의 대형화가 가능하며 산소 생산 용량이 증가할수록 제조원가가 감소되기 때문에 대량의 산소 생산 및 공급에 적합한 방식이다.

이와 같이 대량의 산소 생산에 적합한 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 각 요소기술들이 발전되어 왔다. 대부분의 ASU는 여러 가지 용도에 사용 가능한 고순도(>99.5%) 산소 생산에 최적화된 Double Column 방식으로 설계되고 운영되고 있다. 하지만 대규모의 산소 공급이 필요한 순산소 연소, 산소 부하 연소, IGCC 및 GTL과 같은 기술들은 산소의 순도보다 생산비용의 절감이 이 기술의 성패에 가장 중요한 요인이기 때문에 이에 적합한 ASU 공정에 대한 연구가 필요하다. 국내에서는 ASU와 관련하여 질소 생산을 위한 공정 연구[2,3]와 대성산업가스(주)를 통한 산소 ASU 국산화 연구가 진행되었으나, 대용량 O_2 ASU에 대한 공정 최적화 연구는 전무한 실정이다. 이에 반해 해외에서는 순산소 연소용 ASU를 위한 연구들이 다수 진행되었다. 2005년에 발표된 순산소 연소 관련 IEA 리포트[4]에서는 순산소 연소에서 산소 생산 비용 절감을 위해 저순도(90~97%)의 산소 사용이 가능하며 ASU의 전력소모량 절감을 위해 Condenser 또는 Column의 추가를 통한 공정 개선이 필요하다고 언급하였다. ASU는 산소의 순도를 낮출 경우 전력소모량 감소가 가능하며, 저순도 산소 생산에 최적화된 공정 적용을 통하여 고효율로 산소 생산이 가능하다. 저순도 산소 생산에 최적화된 개선된 공정들은 해외 가스메이커를 통해 약 20년 이전에 개발되어 발표[5,6]되었지만 대량의 저순도 산소에 대한 수요가 없었고 높은 투자비와 검증되지 않은 공정 안정성으로 상용화되기 어려운 환경이었다. 그러나 순산소 연소와 같은 기술들을 위해 저순도 산소를 고효율로 생산할 수 있는 ASU에 대한 요구가 높아지면서 관련 연구들이 진행되었다. Allam [7]은 순산소 연소를 위한 고효율 ASU 공정 및 ITM (Ion Transport membrane) 기술을 제시하였고, Higginbotham 등[8]은 여러 가지 ASU 공정에 대한 공정 효율 비교를 수행하였으나 각 공정에 대한 효율 차이에 대한 분석 및 공정 최적화는 빠져있었다.

본 연구에서는 순산소 연소에 적합한 최적의 ASU 개발을 위한 설계 기초 자료를 도출하고자 한다. 이를 위해 기존의 Double column 방식을 포함하여 저순도에선 ASU의 효율을 높일 수 있는 공정들을 비교하고 공정 최적화를 통해 ASU 공정 최적화를 통한 최고의 공정효율을 확인하고 효율 차이에 대한 분석을 실시하였다. 상용 공정 모사 프로그램인 AspenHysys (version 8.4)를 이용하여 공정모사를 진행하였으며, 이를 통해 산소 생산 조건(순도, 압력, 온도)에 따른 전력 소모량을 계산하여 공정의 효율을 평가하고 공정 최적화를 수행하였다.

2. 초저온 공기분리장치의 공정모사

2-1. 순산소 연소용 초저온 공기분리장치

대기 중의 공기를 분리하여 산소를 생산하는 ASU는 공기를 압축하는 압축기(MAC: Main Air Compressor), H_2O 및 CO_2와 같이 초저온에서 고화 할 수 있는 성분을 제거하는 상온부(Warm Part)와 공기를 액화 온도까지 냉각하여 비점차에 의해 분리하는 Cold box로 구성되어 있다. Cold box는 단열 상자로 내부에는 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 Column을 이용하여 공기를 분리하여 산소 및 질소를 생산한다. 이때 Double Column 사이에는 Condenser가 위치해 하부탑의 가스 응축 및 상부탑의 리보일링 역할을 수행한다.

2-2. 공정모사 대상 공정

전세계 대부분의 ASU에서는 Double column 방식을 사용하는데, 이것은 최소의 공정 구성으로 투자비를 최소화 하며, 비교적 높은 효율로 고순도 산소 생산이 가능하기 때문이다. ASU에서는 산소의 순도를 낮추면 전력소모량 감소가 가능하며, 저순도 산소 생산에 최적화된 공정을 적용할 경우 공정 효율을 높일 수 있다. 이런 고효율 공정은 기존 Double Column 방식에 Condenser를 추가하거나, BAC (Booster Air Compressor) 또는 중간 압력의 Column을 추가한 Three Column 방식 등이 있다. Table 2는 본 연구의 대상 공정에 대한 공정 특징을 정리한 내용이며, Fig. 1~4는 각 공정에 대한 개략도를 나타내고 있다.

Table 1. Oxygen production technology

	Cryogenic ASU	Adsorption(VSA)	Polymeric Membrane	Remark
Oxygen capacity	20 ~ 5,000tpd	1 ~ 200tpd	< 10	
Oxygen purity	90 ~ 99.9%	90 ~ 93%	< 40%	
Co-Product	N_2, Ar, Rare gases	Difficult	Difficult	
Capital Cost	Base	Low	Low	
Power Consumption	Base	Low	Low	
Characteristic	Advantage for large scale oxygen	Cost increase for large scale oxygen	Impossible large scale oxygen	

Table 2. O_2 ASU Process for Oxy-fuel combustion

	ASU Type	Equipment(Unit No.)	Description	Remark
1	Double Column	MAC, Column (2), Condenser (1)	고순도 산소 생산을 위한 대부분의 ASU에 적용된 공정	Conventional type
2	Dual Condenser	MAC, Column (2), Condenser (2)	Condenser 1기를 추가, 운전압력을 낮추어 효율을 높이는 공정	[5]
3	Dual Condenser with BAC	MAC, Column (2), BAC, Condenser (2)	Condenser 1기 추가 및 BAC를 추가하여 Dual pressure로 Feed Air 공급	
4	Three Column	MAC, Column (3), BAC, Condenser (3)	효율을 높이기 위해 압력이 다른 3개의 Column 사용	[6]

(MAC: Main Air Compressor, BAC: Booster Air Compressor)

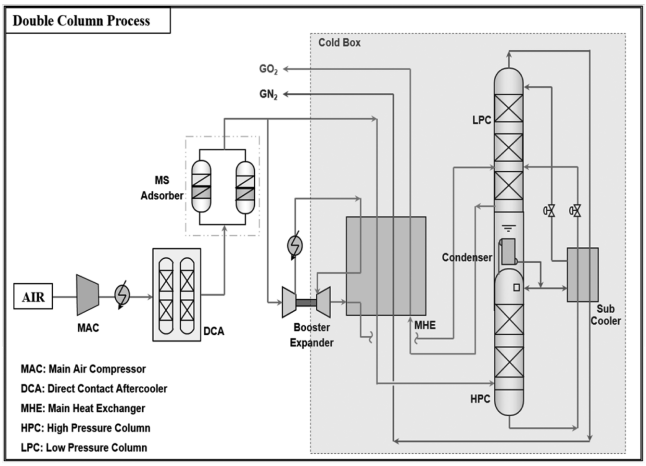

Fig. 1. Double Column type O_2 ASU (Conventional type).

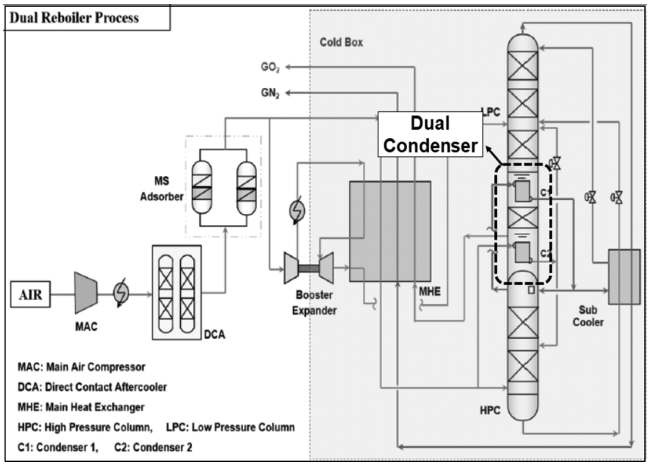

Fig. 2. Dual Condenser type O_2 ASU.

2-3. ASU 공정 모사

ASU 공정 설계를 위하여 공정모사 상용 Simulator인 AspenHysys (versio 8.4)를 사용하였다. 공기분리공정은 반응성이 없는 비극성 가스 분리 공정으로, 이와 같은 공정을 위해 AspenHysys에서 추천하는 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하였다[12]. 공기의 주요 성분인 N_2, O_2, Ar에 대한 물성 값과 각 성분들 사이의 상호작용 매개변수 (Interaction parameter, kij)는 AspenHysys에 내장되어 있는 값을 사용하였으며, 사용된 상호작용 매개변수는 Table 3에 나타내었다.

또한 Peng-Robinsin 상태 방정식은 가스 상태의 물성은 정확하게 계산하는 반면 액상 밀도 추산에는 정확성이 떨어지기 때문에 AspenHysys에서는 이를 보정할 수 있도록 액상 밀도 계산을 위해

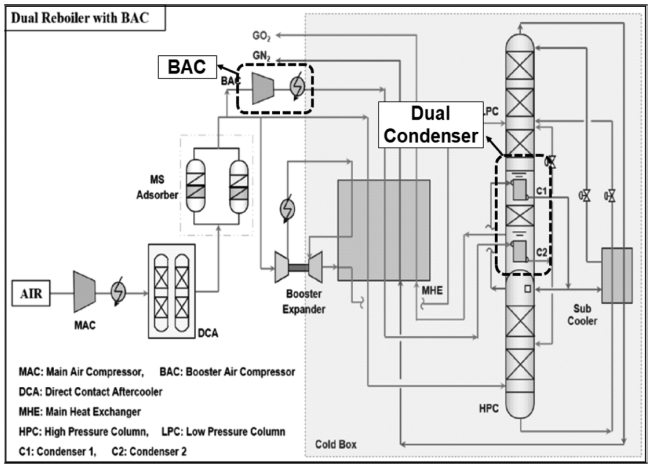

Fig. 3. Dual Condenser with BAC O_2 ASU.

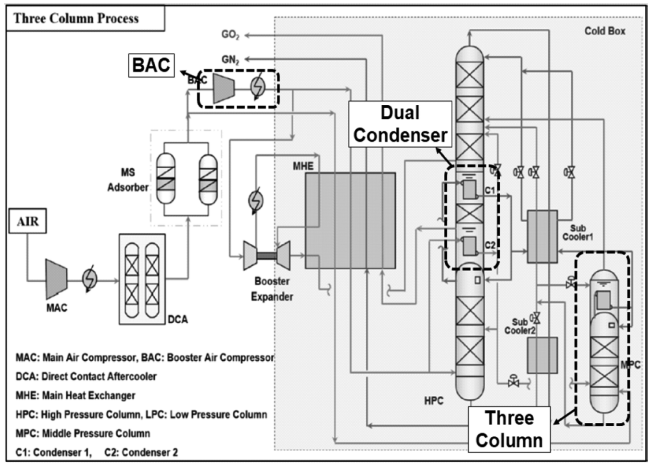

Fig. 4. Three Column type O_2 ASU.

Table 3. Binary interaction parameter kij for Peng-Robinson

Component i	Component j	kij
N_2	O_2	-0.012
N_2	Ar	0.0000
O_2	Ar	0.0104

Costald식을 선택하여 보정할 수 있도록 하고 있다. 본 연구의 공정 모사에서는 액체밀도 계산 시 비극성 및 극성이 작은 액체와 혼합물의 밀도 계산 시 0.5% 이내의 오차범위로 예측하는 것으로 알려진 Costald 식 [13]을 적용하였으며, Costald 모델식은 다음의 식 (1) ~(3)과 같다.

Table 4. Simulation condition for O_2 ASU

		Simulation condition	Remark
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	60,000N m^3/h (≒2,000 tpd)	
	Purity range	90~99.5%	
	Pressure	0.12 MPa	
Number of Tray.	H.P Column	25	
	L,P. Column	50	
Thermodynamic method		Peng-Robinson	
Compressor efficiency		80%	
Expansion Turbine efficiency		75%	
Cold box Heat leak		0.7 kcal/Nm^3	Cold box inlet Air

$$V_s/V^* = V_r^{(0)}[1 - \omega_{SRK}V_r^{(\delta)}] \quad (1)$$

$$V_r^{(0)} = 1 + \sum_0^3 A_k(1 - T_r)^{k/3},\ 0.25 < T_r < 0.95 \quad (2)$$

$$V_r^{(\delta)} = [\sum_0^3 BkT_r^k] / (T_r - 1.00001),\ 0.25 < T_r < 1.0 \quad (3)$$

순산소 연소는 석탄 연소를 위해 공기 대신 산소를 사용하는 기술로 순산소 연소가 적용될 화력 발전소의 규모를 고려할 경우 일반적인 ASU 규모와는 차별화된 초대형 규모의 장치를 필요로 한다. 500 MW급의 화력발전소의 경우 약 10,000 tpd의 산소 공급이 필요한 것으로 알려져 있다. 또한 산소 공급 압력은 대기압 근처로 산소 공급을 위한 추가 압축이 필요 없으며, 산소 순도보다는 산소 생산 효율이 중요하여 낮은 순도의 산소 사용이 가능하기 때문에 이에 적합한 공정 구성 및 최적화가 필요하다 본 연구에서는 실증 규모인 100 MW 순산소 화력발전소에 산소를 공급할 수 있는 2,000 tpd (≒ 60,000 Nm^3/h) 규모의 ASU 공정 모사를 수행하였다. 4가지 ASU 공정을 대상으로 산소 순도에 따른 각 공정의 운전조건, 산소 회수율 및 전력소모량을 계산하였다. 초저온 공기분리장치는 산소 생산을 위해 별도의 원료비가 발생하지 않고 운전 비용의 90% 이상이 전력 소모를 통하여 발생하기 때문에 공정 효율을 평가하는데 전력 소모량을 산출하는 방법이 가장 효과적인 방법이다. 공정 모사 결과의 보다 정확한 비교를 위하여 동일한 원료공기 조건, 제품 산소 및 공정 조건(Compressor 및 Expander 효율, Cold box 열침입량) 등을 적용하였다. 압축기의 효율은 초대형 ASU에 적용이 가능한 압축기를 생산하는 MAN Turbo사의 Turbo 압축기(모델명: RIKT140)의 효율값과 유사한 80%를 적용하였으며, Expander의 경우 세계 최대 규모의 초저온 Expander 생산이 가능한 Cryostar사의 Compressor loaded Turbo Expander의 효율 범위내의 값인 75%를 적용하였다. 공정모사에 적용된 조건은 Table 4에 나타내었다.

3. 공정모사 결과 및 고찰

3-1. 순산소 연소용 ASU 공정 비교

순산소 연소용 ASU 공정 비교를 위해 약 95% 산소 생산 공정에 대한 각 공정의 공정 계산을 수행하였으며, 그 결과는 아래 Table 5

Table 5. Comparison of simulation results for O_2 ASU process

		Unit	1. Double Column	2. Dual Condenser	3. Dual Con. with BAC	4. Three Column	Remark
GO_2 Product		Nm^3/h	60,000 (≒2,000tpd)				
GO_2 Purity		%	95.0				
Feed Air Flow		Nm^3/h	272,100	274,100	280,200	281,400	
MAC Pressure		MPa	0.543	0.464	0.395	0.337	
BAC Pressure		MPa	-	-	0.454	0.444	
H. P. Column	Pressure	MPa	0.505	0.426	0.359	0.428	Structured Packing
	Tray. No.		25	25	25	25	
L. P. Column	Pressure	MPa	0.131	0.131	0.131	0.131	
	Tray. No.		50	50	50	50	
Cold box Heat leak		kcal/hr	190,470	191,870	196,140	196,980	
Expansion Turbine rate		Nm^3/h	28,200	31,200	32,400	34,800	
MHE LMTD		°C	4.08	4.03	4.08	4.07	
O_2 recovery ratio		%	99.5	98.8	97.0	96.6	
Power Consumption		kW	20,460	18,240	17,340	17,040	
Power cost		kW/Nm^3	0.341	0.304	0.289	0.284	
		kW/O_2 ton	238.9 (100%)	223.9 (89.1%)	202.5 (84.7%)	198.5 (83.2%)	

(MHE: Main Heat Exchanger)

에 나타내었다.

정확한 공정 비교를 위하여, 4가지 공정 모두 동일한 산소 생산조건(온도, 압력, 유량, 순도)를 만족 할 수 있도록 공정 조건을 적용하였다. 특히 초저온 장치에서 공정 효율에 큰 영향을 미칠 수 있는 이론단수(Number of theoretical plate), 외부 열침입 및 열교환기의 LMTD (Logarithmic Mean Temperature Difference)와 같은 공정 변수를 최대한 동일한 조건으로 공정 모사를 진행하였다. 공정 모사 통해 각 공정별 운전 압력, 산소 생산을 위해 필요한 Feed Air 유량 및 Expansion Turbine의 운전 조건을 포함하여 산소의 회수율 및 전력소모량에 대한 결과를 계산 할 수 있었다. 공정모사 결과는 Table 3에서 보는 것과 같이 60,000 Nm^3/h (2,000 tpd), 95% 산소 생산 시 Double Column 방식이 산소 회수율이 가장 높았지만, 운전 압력이 상대적으로 높아 전력소모량이 가장 큰 것을 알 수 있다. Double Column 방식의 산소 분리는 Condenser 1개를 사용하여 낮은 압력의 L.P Column의 액체산소로 높은 압력의 H.P. Column의 가스 질소를 응축하고 산소를 리보일링 하는 방법으로 H.P. Column과 L.P. Column이 일정 압력차이를 가지고 있어야 하고 이 압력차이가 장치 전체의 운전 압력인 MAC 압력으로 결정된다. 여기서 Condenser를 추가할 경우 H.P Column과 L.P Column의 압력 차이를 줄일 수 있기 때문에 MAC 압력을 낮출 수 있고 전력소모량도 감소 시킬 수 있다. 이것은 Condenser를 1개 추가한 Dual Condenser 방식이 Double Column 방식에 비해 낮은 MAC 압력으로 전력소모량이 낮아진 것으로 확인할 수 있다. Condenser와 함께 BAC를 추가하고 세 번째 Column을 추가할 경우 추가적인 전력소모량 절감이 가능한 것을 확인하였다.

3-2. 산소 순도에 따른 공정 효율 분석

4가지 ASU 공정을 대상으로 산소 순도에 따른 공정 모사를 수행하였다. ASU를 통해 생산되는 산소 순도를 90~99.5%까지 변화시키면서 각 공정에 대한 운전압력, 유량, 회수율 및 전력소모량 등을 계산하였다. 일반적으로 ASU에서는 산소 분리에 필요한 전력 외에도 흡착탑 재생, Utility 및 장치제어를 위한 전력 소모가 필요하지만, 본 연구에서는 산소 분리를 위한 전력소모량만 고려하였다. 산소 순도에 따른 전력소모량 계산의 결과는 Fig. 5를 통해 확인 할 수 있다.

모든 공정에서 저순도의 산소 생산 시 전력소모량이 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. Double Column 방식보다 2개 이상의 Mulit Condenser를 사용한 공정들에서 산소 순도가 낮아 질수록 전력소모

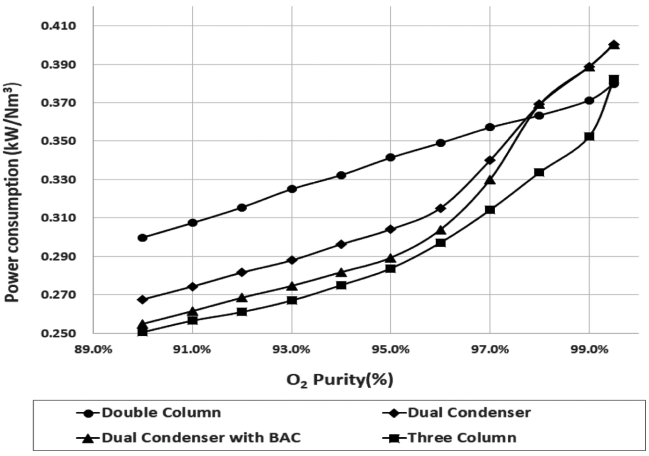

Fig. 5. Power Consumption according to oxygen purity.

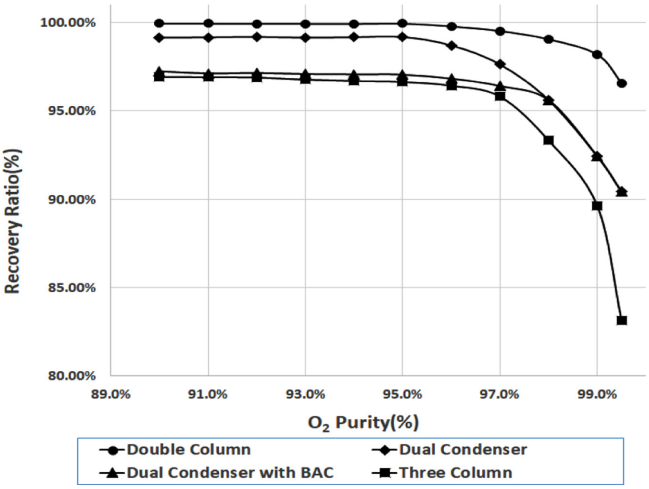

Fig. 6. O_2 recovery ratio according to oxygen purity.

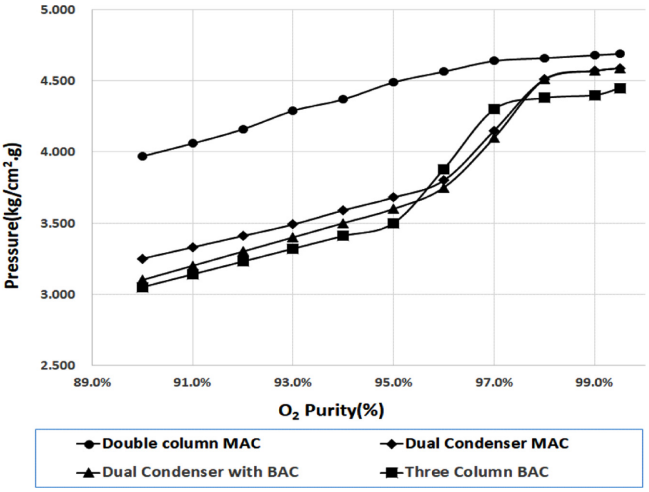

Fig. 7. Pressure of MAC according to oxygen purity.

량 감소 폭이 커지게 된다. 이것은 저순도 산소 생산 시 1개의 Condenser보다 2개 이상의 Condenser를 사용하는 것이 MAC의 운전 압력(Fig. 7)을 낮추어 전체 공정 효율을 상승 시킬 수 있다는 것을 말해준다. 산소 회수율(Fig. 6)의 경우 Double Column에 비하여 Multi Condenser를 사용한 공정에서 더 낮은 산소회수율을 나타낸다. 산소 회수율이 낮아 진 것은 MAC의 압력이 낮아지면서 초저온 장치에 저온에너지를 공급하는 Expansion Turbine의 유량이 증가하여 산소 회수율이 떨어진 것으로 판단된다.

ASU 공정을 비교한 결과는 Double column → Dual Condenser → Dual Condenser with BAC → Three Column 순서로 전력소모량이 절감 되는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 ASU에서 효율 상승을 위해 Condenser, BAC 및 Three Column 등을 추가한 결과로, 공정을 복잡하게 구성할수록 전력소모량을 감소시킬 수 있다. 하지만 공정의 복잡성이 높아질수록 투자비가 증가하고 공정의 안정성이 떨어질 수 있기 때문에 공정의 선택을 위해서는 장치 규모에 따른 적합한 투자비, 공정 효율 및 산소 제조원가를 고려한 공정 선택이 필요하다.

산소 순도별 공정 모사 결과에서 산소 순도가 약 95%를 넘기 시작하면서 전력소모량을 비롯하여 산소 회수율 및 MAC의 운전압력에 급격한 변화가 나타났다. 이는 공기를 액화온도까지 냉각하여 분

리하는 ASU에서 산소를 생산 시 비점 차이가 큰 O_2와 N_2 성분이 먼저 분리되고 그 이후 비점 차이가 작은 Ar 성분이 분리되기 때문이다. 약 95% O_2의 경우 3.5~4%의 Ar 성분과 1~1.5%의 N_2 성분이 포함되어 있기 때문에 산소 순도가 95% 이상이 될수록 비점 차이가 크지 않은 O_2와 Ar 성분 분리가 시작되며 회수율이 떨어지고 전력 소모량은 급격히 증가하게 된다. 특히 Multi Condenser를 사용하는 공정에서 그 영향은 더 크게 나타났다. 반면 산소 순도가 높아질수록 Multi Condenser의 영향은 감소하기 때문에 고순도 산소(>99.5%) 생산 시 Double column 방식이 가장 낮은 전력소모량을 나타낸다.

순산소 연소에서는 석탄 연소를 위해 공기 연소 대신 순산소를 사용하며, 연소에 필요한 산소가 고순도일 경우 ASU를 통해 공급되는 산소량을 최소화 할 수 있다. 하지만 ASU에서 산소 생산 시 약 95% 이상에서 효율이 급격히 떨어지기 때문에 ASU에서 효율이 급격히 변하지 않으면서 가장 높은 순도의 산소를 순산소 연소에 공급하는 것이 바람직하다. 따라서 ASU에서 약 95%의 산소를 생산하여 순산소 연소에 공급하는 것이 최적의 산소 순도로 판단된다.

4. 순산소용 ASU 공정 최적화

순산소 연소용 ASU의 공정모사에서는 공정 비교를 위하여 Double Column 방식의 ASU 공정조건과 동일한 이론단수, 열교환기 및 팽창터빈 운전 조건으로 공정 모사를 수행하였다. 그 결과 Double Column 방식의 경우 95% 산소 생산 시 산소 회수율이 최대가 되지만, 저순도 산소 생산에 최적화된 고효율 ASU 공정은 모두 산소 회수율이 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있었다. 고효율 ASU 공정에서 산소 회수율이 낮은 이유는 운전 압력이 낮아지면서 팽창터빈으로 들어가는 유량이 증가했고 이에 따른 Column의 운전 조건이 최적화 되지 못했기 때문이다. 이것은 공정 최적화를 통해 개선 가능하지만 전체 공정효율에 미치는 영향이 어느 정도인지는 확인이 필요하다. 이에 본 연구에서는 3가지 고효율 ASU 공정 중 Double column 방식에 비해 최소의 공정 변경으로 투자비 상승이 가장 작은 Dual Condenser 방식을 대상으로 이론 단수, 열교환기 및 팽창터빈의 공정최적화를 통하여 공정효율 개선의 영향을 확인하고자 하였다.

4-1. 이론단수

Dual Condenser ASU 공정의 이론 단수(Number of theoretical plate)를 최적화하기 위해 이론단수 변화에 따른 순도변화를 계산하였으며 그 결과는 Fig. 8 및 Fig. 9와 같다. Dual Condenser ASU 공정에서 H.P. Column 및 L.P. Column 모두 동일한 유량 및 압력조건일 경우 50단을 넘어가면서부터 이론단수가 순도에 영향을 주지 않게 되고 H.P Column은 54단, L.P Column은 58단 부터는 더 이상 의미있는 순도변화가 관찰되지 않았다. 이런 결과로 H.P. Column은 54단, L.P Column은 58단이 최적 이론 단수임을 확인하였다.

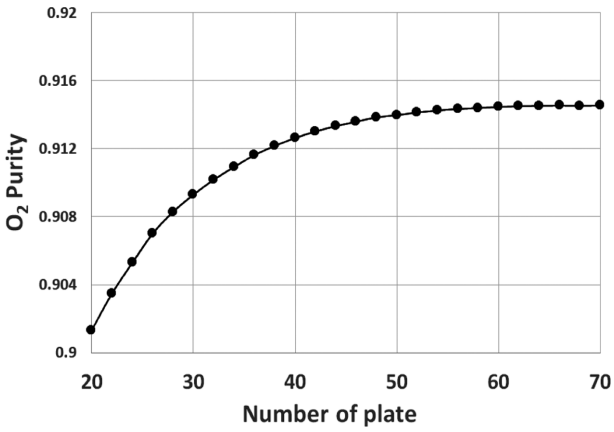

Fig. 8. Nitrogen purity on H.P. Column.

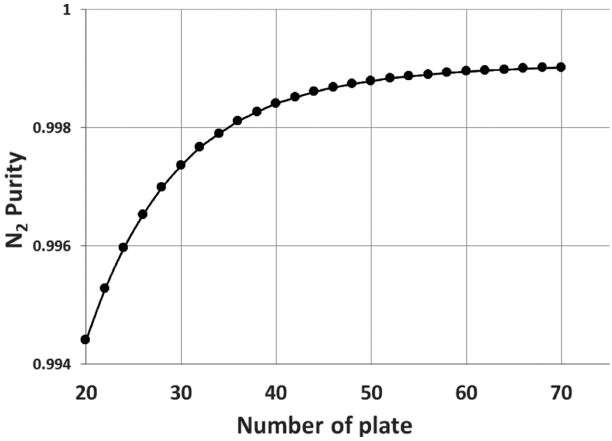

Fig. 9. Oxygen purity on L.P. Column.

4-2. 초저온 열교환기 및 팽창터어빈

ASU의 Cold box내부의 초저온 열교환기인 MHE는 원료공기를

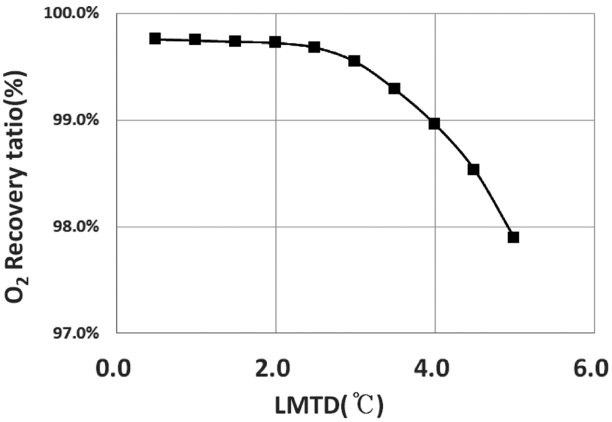

Fig. 10. Relationship of Oxygen recovery ratio and LMTD of MHE.

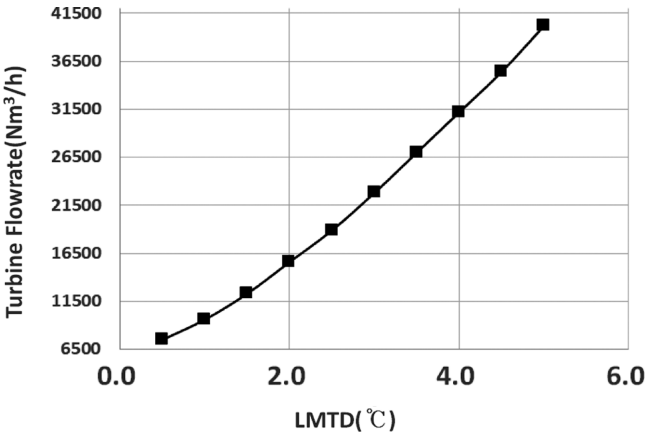

Fig. 11. Relationship of Turbine flowrate and LMTD of MHE.

Table 6. The results of process optimization for ASU

		Unit	1. Double Column	Process Optimization			Remark
				2. Dual Condenser	3. Dual Con. with BAC	4. Three Column	
GO_2 Product		Nm^3/h	60,000 (≒2,000 tpd)				
GO_2 Purity		%	95.0				
Feed Air Flow		Nm^3/h	272,100	272,400	274,800	276,000	
MAC Pressure		MPa	0.543	0.464	0.395	0.337	
BAC Pressure		MPa	-	-	0.454	0.445	
H.P. Column	Pressure	MPa	0.505	0.426	0.359	0.428	Structured Packing
	Tray. No.		25	54	54	54	
L.P. Column	Pressure	MPa	0.131	0.131	0.131	0.131	
	Tray. No.		50	54	54	54	
Cold box Heat leak		kcal/hr	190,470	190,680	192,360	193,200	
Expansion Turbine rate		Nm^3/h	28,200	15,600	24,000	27,000	
MHE LMTD		°C	4.08	2.02	2.03	2.01	
O_2 recovery ratio		%	99.5	99.8	98.9	98.1	
Power Consumption		kW	20,460	18,066	17,041	16,752	
Power cost		kW/Nm^3	0.341	0.301	0.284	0.279	
		kW/O_2 ton	238.9 (100%)	210.7 (88.1%)	198.8 (83.2%)	195.4 (81.7%)	

공기 액화온도 근처까지 열교환하는 역할을 하며, ASU 공정 효율에 영향을 줄 수 있다. 열교환기의 LMTD가 작을수록 열교환 효율은 높아지지만 열교환기의 크기를 키울 수 있기 때문에 보다 경제적인 최적 열교환기 선정을 위해서 열교환기의 LMTD에 따른 산소의 회수율 변화(Fig. 10) 및 LMTD에 따른 Turbine 유량 변화(Fig. 11)를 살펴보았다.

Dual Condenser ASU 공정에서 초저온 열교환기의 LMTD에 대한 영향을 확인한 결과 LMTD가 커질수록 산소 회수율이 급격하게 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 Double Column 방식보다 운전 압력이 낮은 Dual Condenser 방식에서 열교환 효율이 떨어질 경우 저온 에너지 공급을 위해 Turbine 유량이 증가하기 때문이다. 이와 같은 결과로 초저온 열교환기의 LMTD를 약 2도 이하로 줄일 경우 최적의 산소 회수율을 보이게 된다.

4-3. 순산소용 ASU 공정 최적화

Dual Condenser 공정의 공정 최적화를 실시한 결과 산소 회수율을 99.5%이상 높일 수 있었고, 전력소모량도 Double Column 방식에 비해 약 12% 감소가 가능한 것을 확인 할 수 있었다. 동일한 방법으로 Dual Condenser with BAC 및 Three Column 공정에 대한 공정 최적화를 실시한 결과 저순도 산소 생산 시 효율이 높은 3가지 공정 모두 산소 회수율이 높아지고 전력소모량의 감소를 확인할 수 있었다. 이 결과는 Table 6에 나타내었다.

순산소 연소용 ASU에서 공정 최적화를 통해 95% 산소 생산 시 Double Column 방식에 비해 Condenser, BAC 및 Three Column을 추가하는 방식으로 12%에서 최대 18%까지 전력소모량 감소가 가능한 것을 확인하였다. 하지만 순산소 연소에서 ASU 전력 효율을 극대화 하기 위해서는 ASU에서 전력소모량의 대부분을 차지하는 압축기류의 효율 상승, 초저온 열교환기 및 단열 성능이 향상된 신규 단열재 개발을 통해 추가 적인 전력 소모량 절감이 가능하다. 또한 ASU를 통해 순산소 발전 시스템에 산소를 공급하기 때문에 각 공정간 열통합(Heat Integration)을 통해 산소 사용에 따른 순산소 발전시스템의 효율 감소를 최소화 할 수 있는 노력이 필요하다.

5. 결 론

본 연구에서는 순산소 연소 발전시스템에 대량의 산소 공급이 가능한 초대형 규모의 ASU 개발을 위하여 ASU 공정모사를 통한 공정 비교 및 공정 최적화를 수행하였다. 일반적으로 ASU에 적용되고 있는 Double Column 방식을 포함하여 저순도 산소 생산에서 효율을 높이기 위한 Dual Condenser, Dual Condenser with BAC 및 Three Column 방식에 대해 산소 순도에 따른 회수율 및 전력소모량을 계산하고 공정의 효율을 평가하였다. 그 결과 순산소 연소에 약 95%의 산소 순도가 ASU를 통해 공급되는 산소의 최적 조건인 것을 확인하였으며, 저순도 산소 생산에 효율이 높은 고효율 ASU 공정은 공정 최적화를 통해 95% 산소 생산 시 약 12~18%의 전력소모량 감소가 가능한 것을 확인하였다. 이를 통해 산소 생산 시 소모되는 전력소모량 감소가 중요한 순산소 연소 기술을 위해 ASU 공정의 선택 기준 및 근거를 제시하였다. ASU 공정 선택은 전력소모량과 같은 공정 효율과 함께 투자비 및 공정의 안정성 등 여러 가지 요인들이 함께 검토되어야 한다. 따라서 본 연구결과와 함께 ASU 공정 및 용량별 투자비 및 산소 제조원가 분석을 통한 경제성 검토가 함께 진행되면 ASU 공정 선택의 훌륭한 기준이 될 것으로 기대한다.

References

1. Barron, R. F., "Cryogenic systems., 2nd ed.," Monographs on Cryogenics, New York: Oxford University Press(1985).
2. Yong, P. S., Moon, H. M., Son, M. R. and Yi, S. Chul., "A Reliability of Equation of State for Nitrogen, Oxygen and Argon," *J. of KIGAS* **1**(1), 41-48(1997).
3. Yong, P. S., Moon, H. M. and Yi, S. Chul., "A Study on the Development of a Cryogenic Air Separation Unit to produce High purity Nitrogen," *J of KIASC*, **3**(1), 69-73(2001).
4. IEA Report 2005/9, "Oxy Combustion Processes for CO_2 Capture from PowerPlant"(2005).
5. Harry, C and Williamsville, N. Y., "Side Column Cryogenic Rectifi-

cation System for Producing Lower Purity Oxygen," U.S Patent, 5,463,871(1995).
6. Rakesh, A., Zbigniew, E. and Macungie, T. F., "Three Column Cryogenic Cycle for the Production of Impure Oxygen and Pure Nitrogen," U.S Patent, 5,682,764(1997).
7. Allam, R. J., "Improved Oxygen Production Technologies," *Energy Procedia*, **1**(1), 461-470(2009).
8. Higginbotham, P., White, V., Fogash, K. and Guvelioglu, G., "Oxygen Supply for Oxycoal CO_2 Capture," *Energy Procedia*, **4**, 884-891(2011).
9. Fu, C. and Gundersen, T., "Using Exergy Analysis to Reduce Power Consumption in Air Separation Units for Oxy-combustion Processes," *Energy*, **44**(1), 60-68(2012).
10. Lee, H. K., Choi, S. M., Moon, H. M., Seo, S. I., "Proposed Process and Design Considerations for Air Separation and CO_2 Purification in a 100MWe Oxy-Coal Power Generation System," *Energy Technology*, **1**, 217-225(2013).
11. Ebrakimi, A., Meratizaman, M., Reyhani, H. A., Pourali, O. and Amidpour, M., "Energetic, Exergeric and Economic Assessment of Oxygen Production from Two Columns Cryogenic Air Separation Unit," *Energy*., **90**, 1298-1316(2015).
12. Aspen Technology, "AspenHysys Thermodynamics V.8.8," (2015).
13. Hankinson, R. W., Thomson, G. H. and Brobst, K. R., "An Improved Correlation for densities of Compressed Liquids and Liquid Mixtures," *AIChE J*., **28**(4), 671-676(1982).