

상부 암모니아 사이클을 도입한 드라이아이스 제조 사이클의 해석*

이근식
기계공학과

<요 약>

대기 중의 이산화탄소를 감소시키는 방법 중의 하나로 암모니아 냉동사이클을 상부 사이클로 하는 드라이아이스 제조 사이클을 고안하여 해석하였다. 상.하부 각 사이클은 2단 압축을 하며 플래쉬 드립에서 중간냉각함으로써 압축 각 단계에 유입되는 질량유량이 달라진다. 압축 각 단계의 압축동력, 질량유량, 출구온도를 이산화탄소의 응축압력에 따라 구하였다. 본 연구에서는 이산화탄소와 암모니아 사이클의 중간압력들을 계산하기 위하여 종래의 이산화탄소의 응축압력(26 bar)를 사용하였다. 그 결과, 종래의 이산화탄소의 응축압력(26 bar)은 최소압축동력과 최적의 이산화탄소의 응축압력의 관점에서 충분히 타당한 압력임을 입증하였다. 본 사이클은 수냉식 응축기를 가진 3단 압축 이산화탄소 제조 사이클의 응축압력(63 bar)보다 훨씬 낮은 응축압력(19~26 bar)으로 작동되며, 상업적인 드라이아이스 제조 시스템(260 kW/(ton/hr) of dry ice)보다 훨씬 낮은 압축동력이 소요되는 장점이 있다.

Analysis of a Dry Ice Production System with Topping Ammonia Cycle

Geun Sik Lee
Dept. of Mechanical Engineering

<Abstract>

A dry ice cycle with topping ammonia cascade refrigeration was devised and

* 위 논문은 1998년도 울산대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음

analyzed as a mean of mitigating the CO₂ concentration in the air. The trends of compression power, mass flow rate, and exit temperature of each compressor were investigated as a function of CO₂ condensing pressure. In this cycle, the conventional design pressure(26 bar) of CO₂ condenser was used to calculate the intermediate pressures of both CO₂-cycle and ammonia-cycle. Results show that the conventional design pressure of CO₂ condenser has an enough validity in point of both minimum compression power and optimum CO₂ condensing pressure. The present cascade cycle has advantages in much lower CO₂ condensing pressure(19-26 bar) than that(63 bar) of 3-stage compression system using CO₂ as both working fluid and refrigerant and much lower compression power(206-208 kW) in comparison with that(260 kW/(ton/hr) of dry ice) of typical commercial dry ice production system.

Key words: Dry ice production cycle(드라이아이스 제조 사이클), Topping ammonia cycle(상부 암모니아 사이클), Minimum compression power(최소압축동력), Optimum CO₂ condensing pressure (이산화탄소의 최적응축압력)

1. 서론

지구온난화로 인한 극심한 기후변화로 인하여 최근 온실가스에 대한 관심이 고조하고 있다.[1,2] 이 중 이산화탄소는 대기로의 막대한 배출량 때문에 지구온난화의 큰 요인이 되고 있다. 이들 이산화탄소의 처리에 대해 여러 방법들이 제시되어 왔다.[1] 이 중 이산화탄소를 액화하여 심해에 보관하는 방법[3], 열병합발전등을 통하여 에너지 사용효율을 높여서 이산화탄소배출을 간접적으로 줄이는 방법도 제시되었다.[4]

본 연구에서는 이산화탄소 배출량을 감소시키는 방법으로 발전소의 배기가스로부터 이산화탄소를 추출하여 드라이아이스 제조과정에 사용함으로써 총 이산화탄소 발생량을 줄이고 드라이아이스 제조과정에서 압축동력(소요전력)을 감소시킴으로써 발전소의 배출가스를 줄이는 데 관심을 두고 있다. [5]

그런데 드라이아이스 제조 사이클은 낮은 저온 작동부를 가지므로(1기압에서 -78°C) 기존의 냉동사이클과 달리 성적계수가 낮은 것이 특징이다. 또한 대기온도에서 응축압력이 높으므로 (300 K에서 67 bar), 이산화탄소를 압축할 때 많은 동력이 소요된다. 상업적으로는 드라이아이스 1 ton/hr 생산 시 요구되는 동력은 대략 260 kW이다.[6] 이러한 높은 응축압력은 압축효율의 저하를 야기하고 배관 및 장치 설계비용을 증가시키게 된다.

또한 드라이아이스 제조장치는 대부분 외국산이며 국내설계자료는 거의 전무한 실정이다. 이것이 본 연구를 착수하게 된 주요 동기가 되었다.

본 연구에서는 상부가 암모니아 사이클인 캐스케이드(cascade) 냉각을 도입한 드라이아이스 제조사이클을 구성하고 시뮬레이션을 통하여 해석하고자 한다. 캐스케이드 냉각을 도입함으로써 이산화탄소 사이클의 응축압력을 낮추고 총압축동력을 줄이는 것이 목적이다. 또한 압축기 출구온도를 낮출 수 있어서 윤활유의 탄화를 방지할 수 있으며, 상하부 각각의 사이클에서 적절한 윤활유와 배관재료를 선택할 수 있는 잇점이 있다. 본 연구를 통해

여 기존의 드라이아이스 제조사이클의 합리적인 설계 여부를 검증하고 기초 설계자료를 제시하고자 한다.

2. 해석

2.1 드라이 아이스 제조 시스템

Fig. 1에 캐스케이드 드라이 아이스 제조 시스템을, Fig. 2에 암모니아와 이산화탄소 사

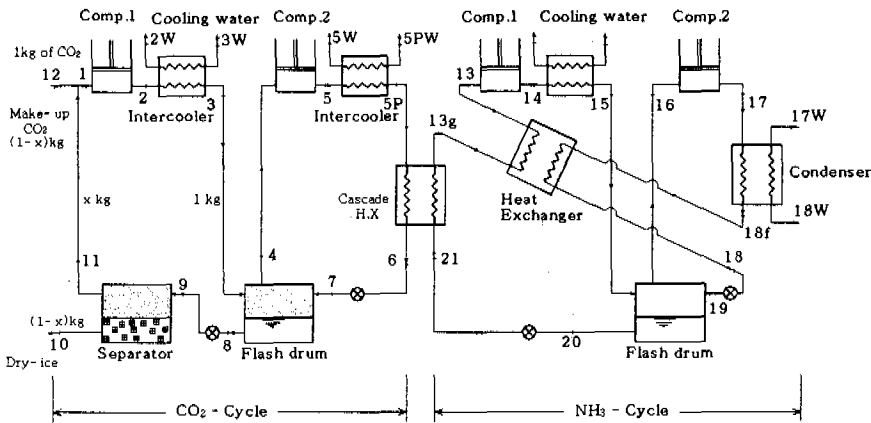
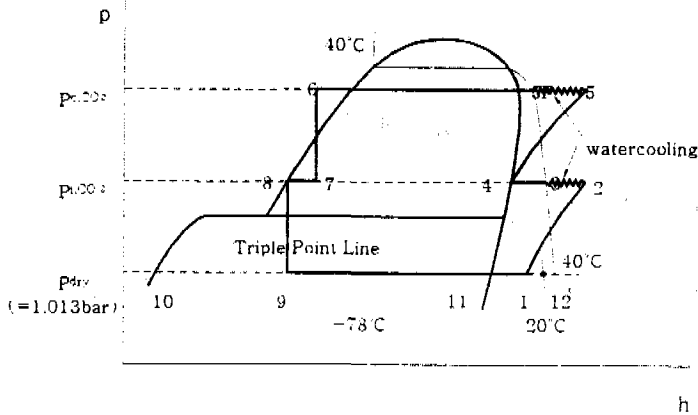
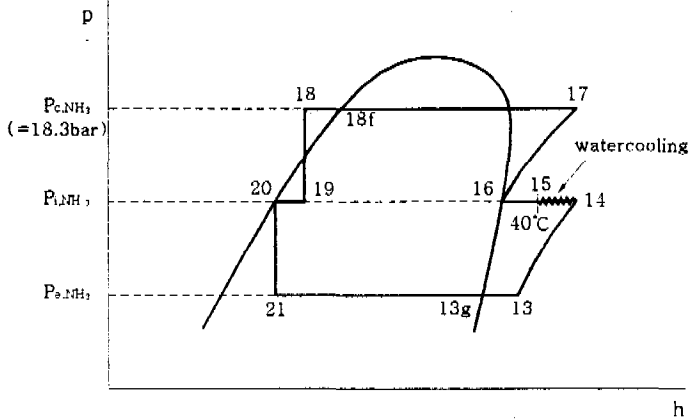


Fig. 1 Schematic diagram of a dry ice production cycle with ammonia cascade refrigeration.

이클의 P-h 선도를 도시하였다. 원료 이산화탄소 가스는 2단 압축과 중간냉각을 거친 후 응축기에서 암모니아의 증발부(cascade heat exchanger)에 열을 방출하고 스로틀링(throttling) 과정을 통하여 저압저온의 습증기 상태로 된다. 플래쉬 드럼에서 분리된 액은 다시 재차 스로틀링 과정을 통하여 고체와 증기의 포화상태로 된다. 분리기에서 건도 x kg에 해당하는 포화증기는 $(1-x)$ kg의 보충 이산화탄소 가스와 함께 저압 압축단에 유입되며, $(1-x)$ kg의 고체탄산은 가압성형하면 드라이아이스가 된다. 각 사이클에서 압축기는 2단으로 구성되어 있으며 암모니아의 응축부는 대기압하에서 물을 이용한 냉각이 가능하도록 18.3 bar(포화온도 46.1°C)까지 암모니아를 압축한다.



(a) Bottoming carbon dioxide cycle



(b) Topping ammonia cycle

Fig. 2 Pressure-enthalpy diagram of the dry ice production cycle.

압축동력을 줄이기 위하여 각 압축과정 직후 물로 냉각하고 플래쉬 드럼에서 액화탄산 및 액체 암모니아의 증발열을 이용하여 고압단의 입구 가스들을 냉각시킨다. 플래쉬 드럼은 스토틀링 과정후의 이산화탄소 및 액체 암모니아의 습증기를 액과 증기로 분리하는 기능과 압축기 입구의 유입가스를 중간냉각(intercooling)하는 기능을 가진다. 여기서 분리의 압력(P_{dry})은 1기압(포화온도는 78.5°C)으로, 암모니아 응축기의 포화압력은 18.3 bar (포화온도는 46.1°C)으로 고정되어 있으므로, 암모니아 사이클의 증발부 온도 T_{e,NH_3} (증발 포화압력, P_{e,NH_3}), 이산화탄소 사이클의 응축부 온도 T_{c,CO_2} (응축 포화압력, P_{c,CO_2}), 암모니아 및 이산화탄소 사이클의 중간압력들이 최소 압축동력을 결정하기 위한 변수가 된다.

Fig. 2의 이산화탄소의 P-h선도에서 이산화탄소 사이클의 중간압력을 응축압력에 가깝게 하면, 고압단의 압축동력은 감소하나 저압단의 스토틀링과정에서 플래쉬 가스가 많이 발생하여 압축동력이 증가하고, 반대로 분리의 압력에 가까이 낮추면 고압단의 압력비가

커져서 고압단의 압축동력이 증가하게 됨을 알 수 있다.[5] 따라서 압축동력을 최소로 하는 중간압력(P_i)이 증발압력과 응축압력 사이에 존재함을 예측할 수 있다. 암모니아의 P-h 선도에서도 압축 중간압력의 증감에 따른 압축동력의 거동도 유사하게 추정된다. 한편 암모니아 사이클의 증발부 온도와 이산화탄소 사이클의 응축부 온도는 이 두 사이클의 압력비를 온도에 대하여 그려봄으로써 구할 수 있다.[7]

2.2 열역학적 해석

사이클 해석을 위해 물성치 프로그램[8]을 이용하였으며, 이산화탄소 사이클의 응축부 포화압력을 가정한 후 이에 대응하는 압축동력과 각 사이클의 질량유량 등을 시뮬레이션을 통하여 구하였다.

시뮬레이션을 위한 기본 가정은 다음과 같다. 드라이아이스의 생산량은 1 ton/hr로 한다. 이산화탄소 사이클과 암모니아 사이클에서 저압단 입구는 과열증기 상태이며 고압단 입구는 포화증기 상태이다. 저압축 스톱플링과정에서 입구상태는 포화액의 상태이다. 배관에서의 압력강하는 무시하며, 플래쉬 드럼들과 분리기에서 외부로의 열전달은 무시한다. 에너지 식에서 운동에너지와 위치에너지 항들은 무시한다. 시뮬레이션 조건은 Table 1과 같다.

여기서 기존의 설계에서 이산화탄소의 응축압력은 26 bar로 추천되고 있으므로[9] 이를 기준으로 하여 총 압축동력이 최소가 되는 이산화탄소와 암모니아의 중간압력의 최적치를 시뮬레이션에 의해 각각 6 bar와 4 bar로 구하였다.

Variables	Values
Compressor efficiency	85 %
Condenser pressure of CO ₂ , P _c , CO ₂	14-44 bar
Condenser pressure of ammonia, P _c , NH ₃	18.3 bar
Intercooling temperature by water	40°C
Intermediate pressure of CO ₂ , P _i , CO ₂	6 bar
Intermediate pressure of ammonia, P _i , NH ₃	4 bar
Make-up gas temperature, T ₁₂	20°C
Separator pressure, P _{dry}	1.03 bar
Degree of subcooling for T ₆ , T ₆ -T _c , CO ₂	14°C
T _e , NH ₃ -T _c , CO ₂	10°C

Table 1 Simulation Conditions for a dry ice production cycle with ammonia cascade refrigeration.

각 장치에 대한 질량보존 식과 에너지 식은 다음과 같다.

분리기(SEPARATOR):

$$x_9 = \frac{h_{11} - h_9}{h_{11} - h_{10}} \quad (1)$$

$$h_1 = (1 - x_9)h_{12} + x_9h_{11} \quad (2)$$

$$m_1 = \frac{1000}{(1 - x_9)} \quad (3)$$

여기서 x_9 는 고체-증기 분리기에서 건도를, h 는 엔탈피를, m_1 은 1 ton/hr의 드라이아이스 생산시 압축기 제1단에서의 질량유량을 표시한다.

이산화탄소 및 암모니아 플래쉬 드럼(FLASH DRUM):

$$m_i h_i + m_j h_j = m_k h_k + m_l h_l \quad (4a)$$

$$m_{i1} = m_i = m_l \quad (4b)$$

$$m_j = m_k \quad (4c)$$

$$m_k = \frac{m_i(h_i - h_l)}{h_k - h_j} \quad (4d)$$

여기서 이산화탄소측 플래쉬 드럼에서는 하첨자 i, l 은 상태점 1을, i, j, k, l 는 상태점 3, 7, 4, 8을 각각 표시한다. 한편, 암모니아측 플래쉬 드럼에서는 하첨자 i, l 은 상태점 13을, i, j, k, l 는 상태점 15, 19, 16, 20을 각각 표시한다.

압축기(COMPRESSOR):

$$h_{ea} = h_i + \frac{(h_{es} - h_i)}{\eta_c} \quad (6)$$

여기서 η_c 는 압축기의 등엔트로피 압축효율을, 하첨자 e 는 압축기의 출구상태 2, 5, 14, 17을, 하첨자 i 는 압축기의 입구상태 1, 4, 13, 16을 각각 표시한다. 하첨자 a 는 실제과정을, 하첨자 s 는 등엔트로피 과정을 표시한다. 이들 정의로부터 압축기 각 단의 압축동력과 총압축동력은 다음과 같다.

$$W_{CO_2} = m_1(h_{2a} - h_1) \quad (7a)$$

$$W_{CO_2} = m_4(h_{5a} - h_4) \quad (7b)$$

$$W_{NH_3} = m_{13}(h_{15a} - h_{13}) \quad (7c)$$

$$W_{NH_3} = m_{16}(h_{17a} - h_{16}) \quad (7d)$$

$$W_{CO_2} = W_{G,CO_2} + W_{C,CO_2} \quad (7e)$$

$$W_{NH_3} = W_{G,NH_3} + W_{C,NH_3} \quad (7f)$$

$$W_{C,CO_2} = W_{CO_2} + W_{C,NH_3} \quad (7g)$$

한편 캐스케이드 열교환기(이산화탄소 사이클의 응축부 혹은 암모니아 사이클의 증발부)와 암모니아 사이클의 재생 열교환기(스토틀링 과정 전의 과냉용)에 에너지 식을 적용하여 미지의 상태 및 유량을 결정할 수 있다. 먼저, 가정된 이산화탄소의 응축기 압력 P_{c,CO_2} 으로부터 응축기 포화온도 T_{c,CO_2} 가 정해지며, 이보다 10°C 낮은 값으로 암모니아측 증발온도 T_{e,NH_3} ($=T_{c,CO_2}-10^\circ\text{C}$)로 정하였다. 이제 캐스케이드 열교환기의 출입 엔탈피와 이산화탄소의 질량유량으로부터 저압부 암모니아의 질량유량 m_{13} 을 에너지 식에서 산출할 수 있다. 암모니아의 저압부 압축기의 입구상태 h_{13} 는 암모니아 사이클의 재생 열교환기에 대한 에너지 식으로부터 결정된다.

3. 결과 및 토의

Fig. 3은 $P_{i,CO_2}=6 \text{ bar}$, $P_{i,NH_3}=4 \text{ bar}$ 인 경우 캐스케이드 열교환기의 증발측(암모니아) 포화온도와 응축측(이산화탄소) 포화온도가 변화할 때 각 이웃 단의 압력비의 경향을 나타낸 그림이다. -25°C 부근이 두 압력비가 일치하는 교점이므로 이산화탄소의 응축포화온도는 -20°C 부근으로, 암모니아의 증발포화온도는 -30°C 부근으로 선정할 수 있다. 이에 대응하는 포화압력은 각각 $19 \text{ bar}(=P_{c,CO_2})$, $1.13 \text{ bar}(=P_{e,NH_3})$ 이다.

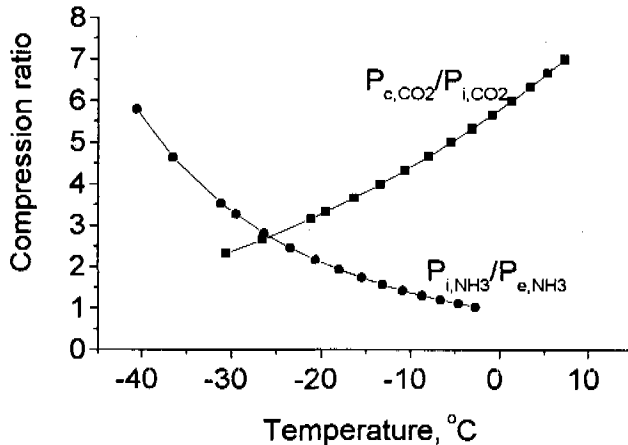


Fig. 3 Plot to determine intermediate temperature in cascade heat exchanger

Fig. 4-9는 $P_{i,CO_2}=6 \text{ bar}$, $P_{i,NH_3}=4 \text{ bar}$ 인 경우 이산화탄소의 응축 포화압력(P_{c,CO_2})의 함수로서 압축동력, 각 압력에서의 포화온도, 질량유량, 압축기 출구온도, 건도를 나타내었다.

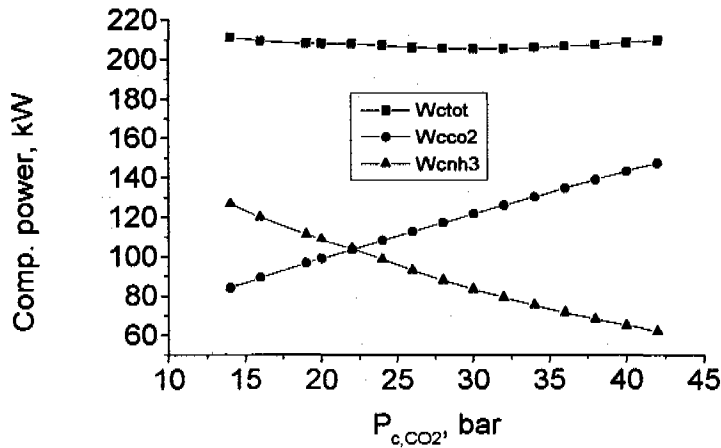


Fig. 4 Compression power as a function of CO₂ condensing pressure.

Fig. 4에서 총 압축동력은 최대 211.2 kW ($P_{c,CO_2}=14$ bar), 최소 205.6 kW ($P_{c,CO_2}=30$ bar)이며, 응축압력의 범위가 19-36 bar일 때 총 압축동력이 거의 일정함을 알 수 있다. 이산화탄소의 압축동력은 이산화탄소의 응축압력이 증가함에 따라 선형적으로 증가함을 볼 수 있다. 이는 Fig. 5에서 고압단의 압축동력이 선형적으로 증가하기 때문이다. 이 증가는 Fig. 7에서 고압단 압축기의 질량유량이 선형적으로 증가하는 요인과 고압단 압축기의 압력비가 선형적으로 증가하는 요인이 합쳐졌기 때문이다. 한편 암모니아의 압축동력은 이산화탄소의 응축압력이 증가함에 따라(암모니아의 증발압력이 증가함에 따라) 단조 감소함을 볼 수 있다. 이는 Fig. 5에서 고압단의 압축동력은 거의 일정함에 반하여 저압단의 압축동력이 단조 감소하기 때문이다. 이 감소는, Fig. 7에서 암모니아의 저압단 압축기의 질량유량이 거의 일정함에 반하여, 저압단 압축기의 압력비가 단조 감소하기 때문이다.

Fig. 5에서는 이산화탄소의 응축압력에 따른 각 단 압축동력의 상대적인 크기와 증감 경향을 살필 수 있다. Fig. 3에서 얻어진 이산화탄소의 응축압력 19 bar부터 종래의 설계압력 26 bar까지는 각 단의 압축동력이 30-60 kW의 범위에서 그리 크게 변하지 않음을 알 수 있다. 이는, Fig. 4에서 19 bar부터 26 bar까지 이산화탄소와 암모니아의 압축동력 각각은 90-110 kW의 범위로, 두 압축동력의 크기가 비슷하게 설계값이 선정되고 있음을 알 수 있다.

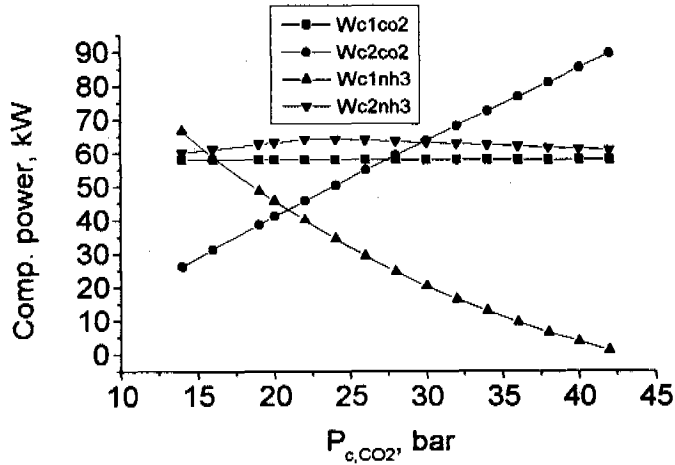


Fig. 5 Compression power of each stage as a function of CO₂ condensing pressure.

Fig. 6은 이산화탄소의 응축압력의 변화에 따른 각 단 압력의 포화온도를 보여주고 있다. 35 bar 이상에서는 암모니아측 저압단 입구압력(중발기 압력)의 포화온도(T_{e,NH_3})가 중간 압력의 포화온도(T_{i,NH_3})에 아주 가까우므로 암모니아측 저압단의 압축동력이 적게 소요됨을 예측할 수 있다. 이는 Fig. 5에서 저압단의 압축동력이 10 kW 이하임을 확인할 수 있다.

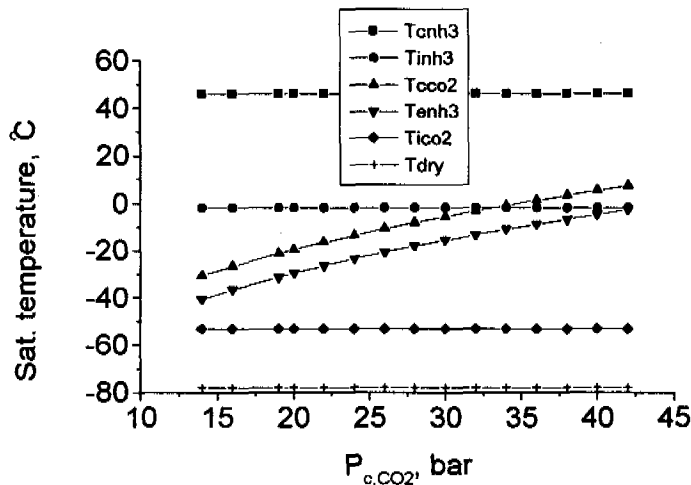


Fig. 6 Saturation temperature as a function of CO₂ condensing pressure.

질량유량은 Fig. 7에서 알릴 수 있다. 암모니아의 경우 두 압축단의 질량유량이 거의 같은 값이므로 최적의 중간압력이 고압과 저압의 기하평균값과 유사하게 될 것으로 예측할 수 있다. 반면에 이산화탄소의 경우 두 압축단의 질량유량이 다르고 이산화탄소의 응축압력의 함수로서 단조 증가하므로, 최적의 중간압력이 고압과 저압의 기하평균값과 상이하게

(높게) 될 것으로 예측할 수 있다.

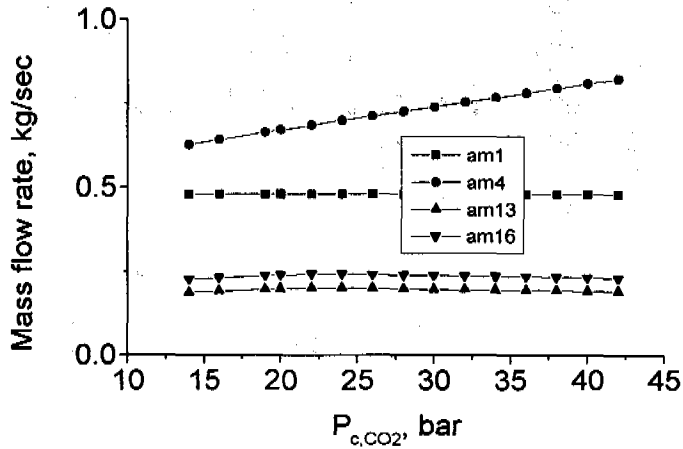


Fig. 7 Mass flow rate of each compression stage as a function of CO₂ condensing pressure.

압축기 출구온도는 작동 윤활유의 탄화에 영향을 준다. Fig. 8에서 이산화탄소의 응축압력이 19 bar부터 26 bar까지 변할 때 압축기 출구온도는 암모니아의 저압단 출구온도가 가장 높은 값으로 약 136°C로서 만족할 만한 값을 알 수 있다.

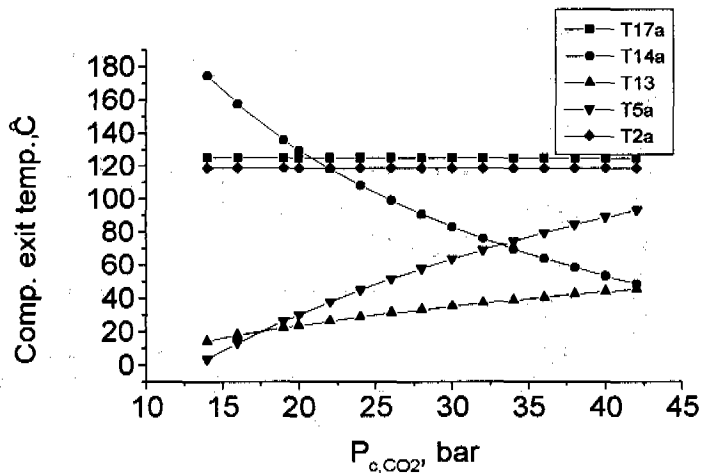


Fig. 8 Exit temperature of each compression stage as a function of CO₂ condensing pressure.

건도는 질량유량과 압축동력에 영향을 준다. Fig. 9에서 분리기의 건도 x_9 이 일정함은 이산화탄소의 분리기압력 P_{dy} (1.013 bar)와 중간압력 (6 bar)이 일정하기 때문이며, 플래쉬

드럼의 건조 x_7 이 증가함은 이산화탄소의 응축압력이 증가함에 따라 중간압력까지 팽창할 때 플래쉬 가스의 생성이 많아지기 때문이다. 반면에 암모니아의 경우 이산화탄소의 응축압력이 증가함에 따라 암모니아의 증발압력이 높아지므로 증발기측 건조 x_{21} 가 감소함은 당연하다.

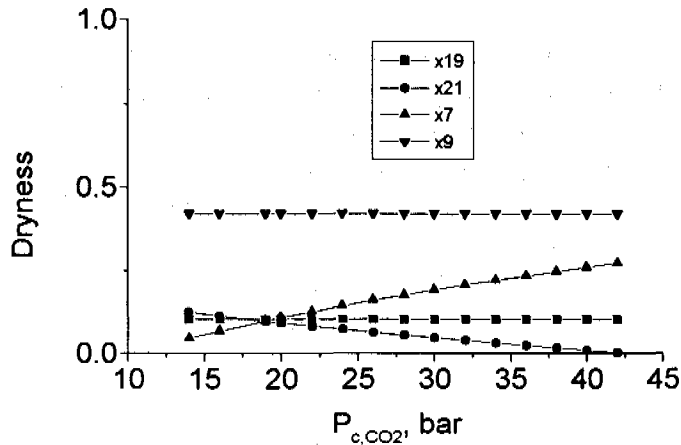


Fig. 9 Dryness each post-throttling process as a function of CO2 condensing pressure.

4. 결론

암모니아 사이클을 상부 사이클로 하고 이산화탄소 사이클을 하부 사이클로 하는 캐스케이드 드라이 아이스 제조 시스템을 구성하고 해석하였다. 시뮬레이션을 통하여 압축동력과 질량유량, 압축기 출구온도 등을 이산화탄소측 응축압력의 함수로 구하였다. 하부 이산화탄소 사이클에서 드라이 아이스 분리압력은 대기압으로, 상부 암모니아 사이클에서 응축부는 18.3 bar로 고정되었을 때 기존의 설계치(이산화탄소측 응축압력이 26 bar)를 이용하여 총 압축동력을 최소로 하는 각 사이클의 중간압력을 각각 6 bar와 4 bar로 산출하였다. 이로부터 다시 이산화탄소측 응축압력을 변화시켰을 때 압축동력과 질량유량의 거동을 조사하고 기존 설계치의 타당성을 살펴보았다.

동일 압력비 조건에서 이산화탄소의 응축압력을 구하면 19bar이며 이 때의 총압축동력은 208.3 kW이다. 한편 응축압력 26 bar에서 총압축동력은 206.4 kW로 1 ton/hr의 드라이 아이스 생산시 동일 압력비 조건보다 약 2 kW의 동력이 적게 소요됨을 알 수 있었다. 이에 관련된 주 요인을 규명한 결과, 이산화탄소 사이클에서 플래쉬 가스의 증발로 인한 고압부와 저압부의 질량유량이 상이함 때문임을 알 수 있었다. 그러나 19-26 bar의 응축압력에서 압축동력의 변화가 그리 크지 않고, 종래의 상업적 드라이 아이스의 제조시스템(260 kW)과 비교할 때 훨씬 낮은 압축동력이 소요되므로, 적절한 압력은 경제성 등의 다른 인자와 함께 고려되어야 할 것으로 사료된다. 한편, 이산화탄소가 작동유체인 3단 압축 드라이아이스 제조시스템의 고압에 따른 압축효율의 저하를 고려하여 압축효율을 75%로 할

때 총 압축동력은 약 200 kW/(ton/hr) of dry ice로서, 본 시스템과 비슷한 압축동력이 소요되나, 낮은 배관 압력면에서 본 캐스케이드 시스템이 유리하다고 볼 수 있다.

참고문헌

1. Denton, J., 1997, Energy Conversion and Management, Vol.38, Suppl., Pergamon.
2. Wallis, M. K. and Lucas, N. J. D., 1994, Economic Global Warming Potentials, Int. J. Energy Research, Vol. 18, pp. 57-62.
3. Lund, P.C. et al., 1994, A Simulation Model and a Thermodynamic Data Base for the System Sea Water/Liquid CO₂ at Large Depths, Energy Convers. Mgmt, Vol. 35, No. 10, pp. 827-834.
4. Blok, K and Turkenburg W. C., 1994, CO₂ Emission Reduction by means of Industrial CHP in the Netherlands, Energy Convers. Mgmt, Vol. 35, No. 4, pp. 317-340.
5. 이근식, 1998, 플래쉬 드림이 있는 고체탄산 제조 사이클에서 압축동력 최소조건, 공기조화냉동 공학회, 98하계학술발표회 논문집, pp. 1172-1176.
6. Seifritz, W., 1993, The Terrestrial Storage of CO₂-Dry Ice, Energy Convers. Mgmt, Vol. 34, No. 9-11, pp. 1121-1141.
7. King, G. R., 1971, Modern Refrigeration Practice, McGraw-Hill, pp. 151, 398-399.
8. PROPATH Group, 1993, PROPATH: A Program Package for Thermophysical Properties. Version 8.1.
9. 박준택, 1993, 액화탄산가스와 드라이 아이스의 제조, 월간냉동공조기술, 93년4월호, pp62-67.