

열통합 기법을 통한 이산화탄소 막 분리공정 에너지 해석

김성훈, 김태영, 김범석, 조현준, 여영구*†

*한양대학교 화학공학과

Energy Analysis in CO₂ Membrane Separation Process via Heat Integration

Seong Hun Kim*, Tae Yong Kim*, Beom Seok Kim*, Hyun-Jun Cho*, Yeong Koo Yeo*†

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University

ABSTRACT : The membrane separation processes have received attention due to advantages such as compactness, modularity, ease of installation, flexibility of operation, lower capital cost and lower energy consumption. In this study, we evaluated accuracy of cross-flow, co-current and counter-current models. With the most accurate model, we identified the operating conditions of the two-stage membrane separation and examined the effects of permeance and selectivity of the membrane by simulation. Furthermore, power requirements and operating cost savings due to the introduction of the heat exchanger were investigated by applying heat exchanger network synthesis technique in the two-stage membrane separation using vapor sweep.

초록 : 이산화탄소 분리공정에 있어서 분리막 공정은 소형, 모듈성, 설치의 용이성, 작동의 유연성, 낮은 설치 비용 및 낮은 에너지 소비량 등의 장점들로 인하여 주목 받고 있다. 본 연구에서는 실험데이터와의 비교를 통해 교차흐름, 병류흐름, 향류흐름 3가지 모델의 정확도를 알아보았다. 실험에서 이용된 이산화탄소 분리공정을 가장 잘 나타내어주는 모델을 토대로 전산모사를 통하여 2단 막 분리 구조에서의 운전조건을 규명하고 분리막의 투과도 및 선택도가 분리성능에 미치는 영향을 알아보았다. 나아가 수증기 sweep을 이용하는 2단 막 분리 구조에서 열교환망 합성기법을 적용하여 열교환기 도입에 따른 소요 전력의 변화와 운전비용 절감효과를 살펴보았다.

Key words : Carbon Dioxide Separation(이산화탄소 분리), Heat Exchanger Network Synthesis technique(열교환망 합성기법), Process Simulation(공정 모사), Membrane Process(분리막 공정)

- 기호설명

C_p : 순수 물질의 열용량 [J/(mol · K)]
 $C_{p,mix}$: 혼합 물질의 열용량 [J/(mol · K)]
 C_{pi} : i성분의 열용량 [J/(kmol · K)]
 C_{ps} : 순수 기체의 열용량 [J/(mol · K)]

$C_{pg,mix}$: 혼합 기체의 열용량 [J/(mol · K)]
 C_{pl} : 순수 액체의 열용량 [J/(mol · K)]
 $C_{pl,mix}$: 혼합 액체의 열용량 [J/(mol · K)]
 n_c : 상변화가 일어나는 몰 유량 [mol/s]
 n_g : 기체의 몰 유량 [mol/s]
 n_l : 액체의 몰 유량 [mol/s]
 Q : 열유동 [J/s]
 Q_{REC} : 열회수 [J/s]
 T_s : 공급온도 [K]

† Corresponding author

E-mail address: ykyeo@hanyang.ac.kr

열통합 기법을 통한 이산화탄소 막 분리공정 에너지 해석

- T_i : 목표온도 [K]
- y_i : i성분의 몰분율 [-]
- ΔH_{up} : 증발열 [J/mol]
- ΔT_{min} : 최소온도차 [K]

1. 서론

이산화탄소의 대기 방출을 줄이기 위한 포집 기술 가운데 분리막을 이용한 분리 방법은 소형, 모듈성, 설치의 용이성, 작동의 유연성, 낮은 설치 비용 및 낮은 에너지 소비량 등의 장점으로 인하여 주목받고 있다.^[1]

본 연구에서는 실험데이터를 이용하여 Shindo 등^[2]이 제안한 방법을 이용한 교차흐름과 Coker 등^[3]이 제안한 기법을 이용한 병류흐름 및 향류흐름의 3가지 모델의 정확도를 알아보았다. 실험에서의 이산화탄소 분리공정을 가장 잘 나타내어주는 모델을 토대로 전산모사를 통해 2단 막 분리 구조에서의 운전조건과 분리막의 투과도 및 선택도가 분리성능에 미치는 영향을 알아보았다. 나아가 Hussain과

Hagg^[4]가 제안한 수증기 sweep을 이용하는 2단 막 분리 구조에서 열교환망 합성기법을 적용하여 열교환기 도입에 따른 소요 전력의 변화와 운전비용 절감효과를 살펴보았다.

2. 모델의 검증

교차흐름, 병류흐름, 향류흐름 3가지 모델의 정확도를 알아보기 위하여 CO₂, O₂, N₂의 3성분계 원료에 대하여 수행한 CO₂ 막 분리 실험데이터를 토대로 투과측 CO₂ 순도와 CO₂ 회수율을 비교하였다. 실험조건은 Table 1에 보인 바와 같다.

Fig. 1은 실험결과 및 각 모델을 이용한 모사결과로 3가지 모델 중에서 향류흐름 모델이 실험결과를 가장 잘 나타내어주는 것을 알 수 있다.

3. 2단 막 분리 구조

단일 분리막을 이용하여 원하는 순도 및 회수율을 달성하기 위해서는 높은 압력비와 큰 막면적이 필요하다. 그러나 이는 비용 면에서 경쟁력이 저하되므로 분리막을 2개 이상 이용하거나 재순환 또는 sweep을 이용한다. 여기서는 Fig. 2의 2단 막 분리 구조에서 운전조건과 분리막의 투과도 및 선택도와 분리성능의 관계를 알아보았다.

Table 1 Experiment and simulation conditions

| | 3성분계 |
|------------------------------|-----------|
| 원료 유량 [cm ³ /min] | 2667~4000 |
| CENTIGRADE | 25 |
| 분리막 | Airrane |
| 막면적 [cm ²] | 3000 |

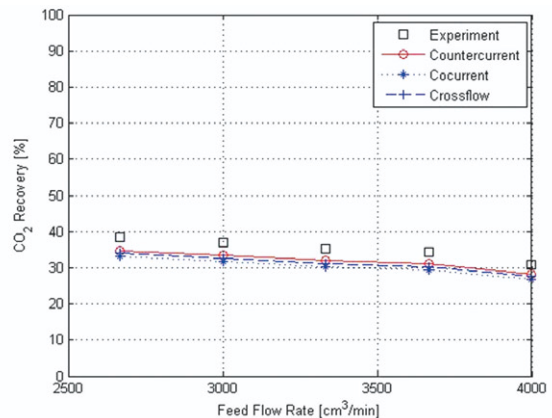
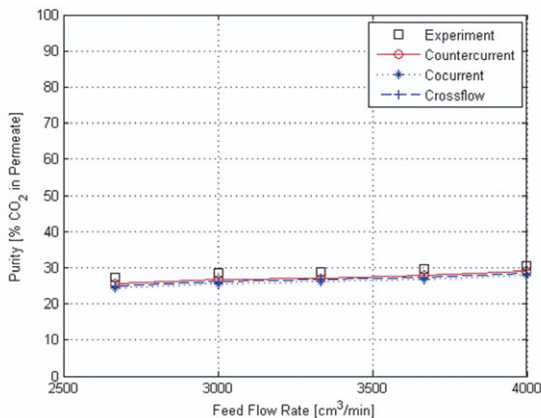


Fig. 1 Experiment and simulation results

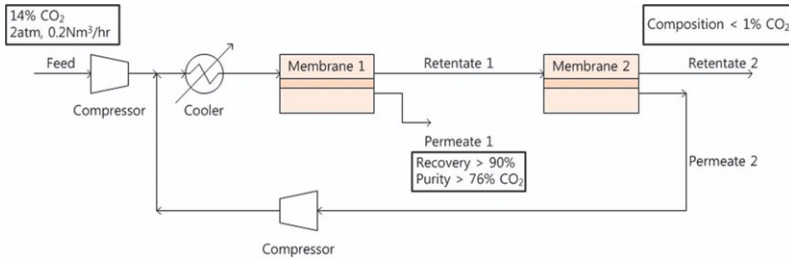


Fig. 2 Configuration of two-stage CO₂ membrane separation process

3.1 압력비와 막면적

압력비의 영향을 알아보기 위하여 최대 압력비를 50으로 설정하고 원료측 및 투과측 압력을 각각 2~10bar, 0.2~1bar 범위에서 변화시키며 투과측 CO₂ 순도와 CO₂ 회수율을 살펴보았다. 결과는 Fig. 3에 보인 바와 같다.

압력비가 증가할수록 순도와 회수율은 증가한다. 즉 원하는 목표를 위해서는 압력비가 높을수록 유리함을 알 수 있다.

다음으로 막면적의 영향을 알아보기 위하여 압력비 20에서 막면적을 50~500cm² 범위에서 모사를 수행하였다. 결과는 Fig. 4에 보인 바와 같다. 첫 번째 분리막의 막면적이 클수록 투과측 CO₂ 순도는 감소하고 CO₂ 회수율은 증가한다. 반면 두 번째 분리막의 막면적은 투과측 CO₂ 순도와 CO₂ 회수율에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

3.2 투과도

압력비 50 이하, 막면적 50~500cm²의 운전조건에서는 CO₂ 회수율 목표치는 달성할 수 있었지만 투과측 CO₂ 순도 목표치를 달성할 수 없었다. 이를 극복하기 위해서는 분리막의 분리능능의 향상이 필요하다. 목표 달성을 위한 분리막의 분리 성능을 알아보기 위해 압력비 20, 막면적 200cm² 일 때 CO₂ 투과도를 200~1800GPU, N₂ 투과도를 10~330GPU 범위에서 모사하였다.

Fig. 5는 첫 번째 분리막의 투과도에 따른 모사결과로서 투과측 CO₂ 순도 목표는 CO₂와 N₂의 투과도가 각각 300GPU 이상, 10GPU 일 때 달성할 수 있었다.

Fig. 6은 두 번째 분리막의 투과도 변화에 따른 모사결과로서 두 번째 분리막의 투과도에 관계없이 투과측 CO₂ 순도 및 CO₂ 회수율은 38.43%와 56.90%로 일정함을 알 수 있다.

이들 결과로부터 첫 번째 분리막의 CO₂ 투과도가 증가할수록 투과측 CO₂ 순도는 감소하고 CO₂ 회수율은 증가함을 알 수 있다. 또한 두 번째 분리막의 투과도는 투과측 CO₂ 순도 및 CO₂ 회수율에 영향을 미치지 않으므로 Fig. 3의 2 단 막 분리 구조에서 원하는 목표를 달성하기 위해서는 첫 번째 분리막의 성능이 중요하다.

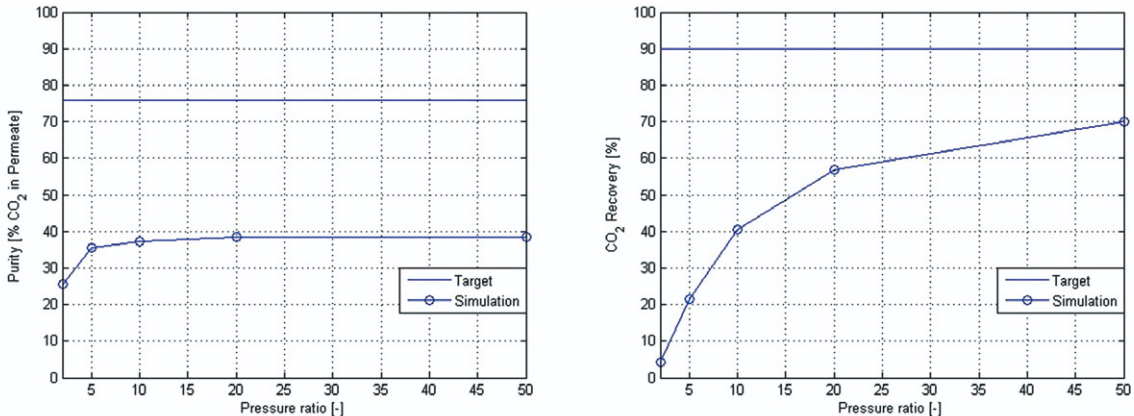


Fig. 3 Effect of pressure ratio on permeate CO₂ purity and CO₂ recovery

열통합 기법을 통한 이산화탄소 막 분리공정 에너지 해석

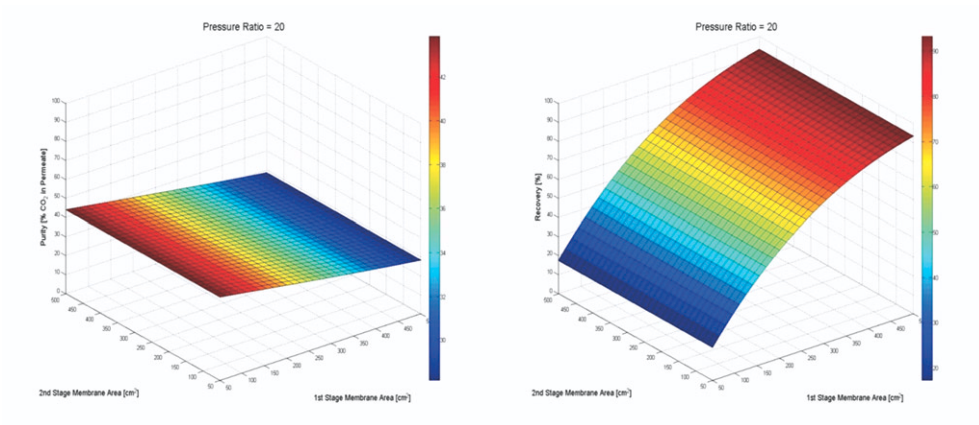


Fig. 4 Effect of membrane area on permeate CO₂ purity and CO₂ recovery.

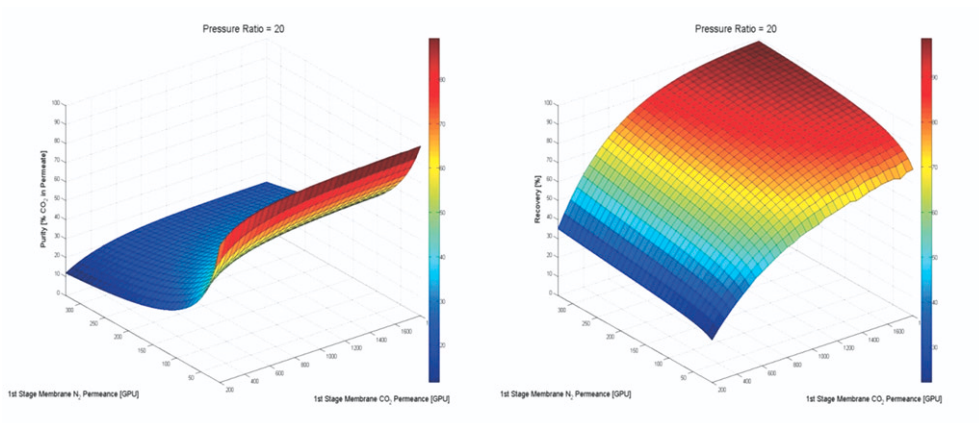


Fig. 5 Effect of 1st membrane CO₂/N₂ permeance on permeate CO₂ purity and CO₂ recovery.

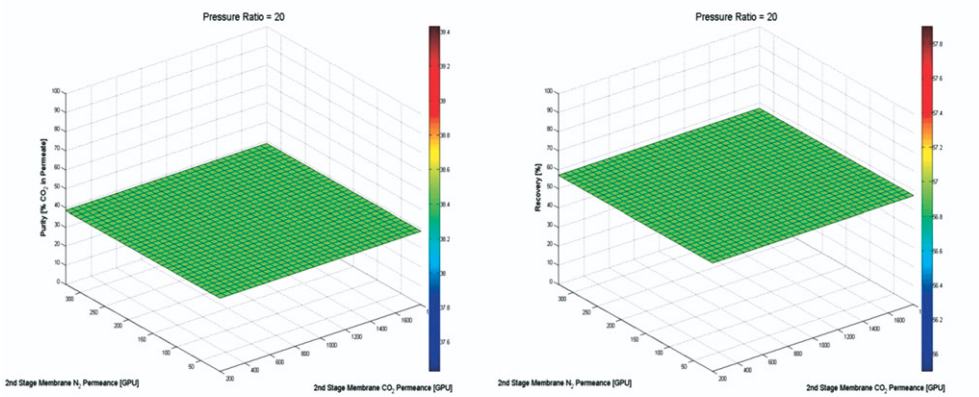


Fig. 6 Effect of 2nd membrane CO₂/N₂ permeance on permeate CO₂ purity and CO₂ recovery.

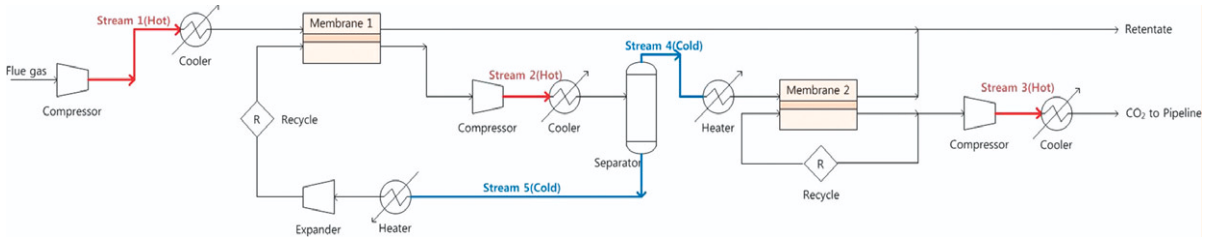


Fig. 7 Configuration of two-stage CO₂ membrane separation process with H₂O sweep.

4. 2단 막 분리 구조 : sweep 이용

Hussain과 Hagg는 실제 발전소의 연도 가스로부터의 CO₂ 분리에서 수증기를 sweep gas로 이용하여 분리성을 높이는 2단 막 분리 구조를 제시하였다. (4) 구조는 Fig. 7에 보인 바와 같다.

4.1 열교환망 합성

Fig. 7의 구조에서 열교환기 도입을 위한 열교환망 합성 기법을 이용하기 위해서는 차가운 흐름과 뜨거운 흐름의 공급온도(T) 및 목표온도(T_c)가 필요하다. 또한 각 흐름의 유량과 열용량(C_p), 열전달계수, 열교환기를 통한 압력강하, 사용 가능한 유틸리티 및 열교환기 비용에 관한 정보가 필요하다. 여기서는 최소온도차(ΔT_{min})에 따른 복합선도를 작성하고 이에 따라 pinch analysis를 이용하여 열교환망 합성을 진행하였다.

열교환망 합성을 위한 복합선도를 작성하기 위한 각 흐름의 열유동을 계산하기 위해서는 각 흐름의 열용량을 알아야한다. 열용량을 구하는 식은 식(1), (2)와 같다.^[5]

$$C_{p,L} = C1 + C2 \times T + C3 \times T^2 + C4 \times T^3 + C5 \times T^4 \quad (1)$$

$$C_{p,g} = C1 + C2 \left[\frac{C3}{T} / \sinh\left(\frac{C3}{T}\right) \right]^2 + C4 \left[\frac{C5}{T} / \cosh\left(\frac{C5}{T}\right) \right]^2 \quad (2)$$

식(1), (2)는 각각 액체와 기체 상태 순수물질의 열용량을 구하는 식으로 계수들은 Table 2에 나타내었다. 그러나 각 흐름은 혼합물로서 혼합물의 열용량은 식(3)으로 구할 수 있다.

$$C_{p,mix} = \sum_{i=1}^n y_i C_{p,i} \quad (3)$$

식(3)을 이용하여 각 흐름의 열용량을 계산한 후 식(4)를 통해 열유동을 계산할 수 있다.

$$Q = \Delta H = n \int_{T_s}^{T_c} C_{p,mix} dT \quad (4)$$

흐름 1,3,4는 상변화가 없으므로 식(4)를 통해 바로 계산할 수 있으나 흐름 2, 5는 상변화가 수반되므로 상변화가 일어나는 시점의 온도(T)와 상변화에 소요되는 열량인 증발열(ΔH_{vap}) 값이 요구되며 이 때의 열유동은 식(5), (6)을 이용하여 계산할 수 있다.

$$Q = \Delta H = n_g \int_{T_s}^{T_c} C_{pg,mix} dT - n_c \sum_{i=1}^n y_i \Delta H_{vap,i} + n_g \int_{T_c}^{T_t} C_{pg,mix} dT + n_l \int_{T_c}^{T_t} C_{pl,mix} dT \quad (5)$$

$$Q = \Delta H = n_l \int_{T_s}^{T_c} C_{pl,mix} dT + n_c \sum_{i=1}^n y_i \Delta H_{vap,i} + n_g \int_{T_c}^{T_t} C_{pg,mix} dT \quad (6)$$

Table 2 Heat capacity coefficients

| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|------------------|---------------------------|-------------|-------------|----------------------------|-------------------------|
| Liquid | | | | | |
| CO ₂ | -8.3043 e ⁶ | 10437 0 | -433.3 3 | 0.60052 | - |
| H ₂ O | 2.7637 e ⁵ | - 2090.1 | 8.125 | -1.4116 e ⁻² | 9.37 e ⁻⁶ |
| Gas | | | | | |
| CO ₂ | 29370 | 34540 | 1428 | 26400 | 588 |
| N ₂ | 29105 | 8614.9 | 1701.6 | 103.47 | 909.79 |
| O ₂ | 29103 | 10040 | 2526.5 | 9356 | 1153.8 |
| H ₂ O | 33363 | 26790 | 2610.5 | 8896 | 1169 |

열통합 기법을 통한 이산화탄소 막 분리공정 에너지 해석

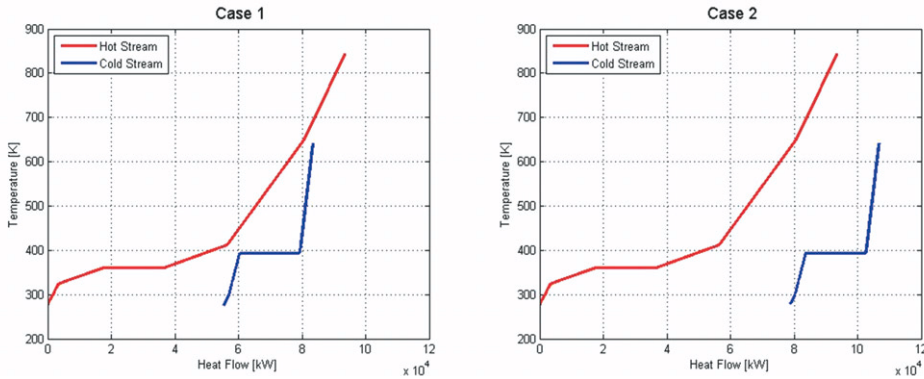


Fig. 8 Hot and cold stream composite curve as changing minimum approach temperature

식(1)~(6)을 이용하여 열유동 값을 계산한 뒤 최소온도차 (ΔT_{min})에 따른 복합선도는 Fig. 8에 보인 바와 같다. 최소 온도차가 증가할수록 차가운 흐름의 선도는 오른쪽으로 이동하며 최소온도차 155K를 기준으로 Case 1과 Case 2로 나뉜다.

4.2 열회수(Q_{REC})

최소온도차에 따른 열회수량은 Fig 9에 보인 바와 같다. Case 1은 열회수량이 일정하며 case 2는 최소온도차의 증가에 따라 열회수량이 감소함을 알 수 있다.

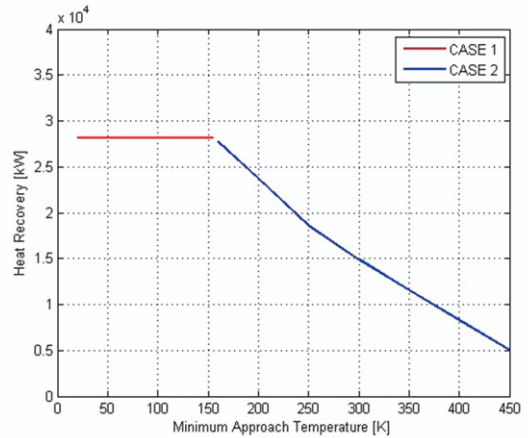


Fig. 9 Minimum approach temperature vs. heat recovery

4.3 유틸리티 전력

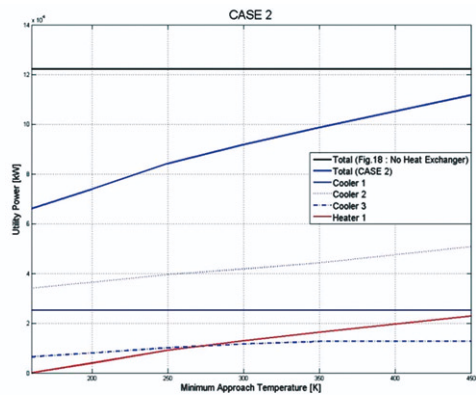
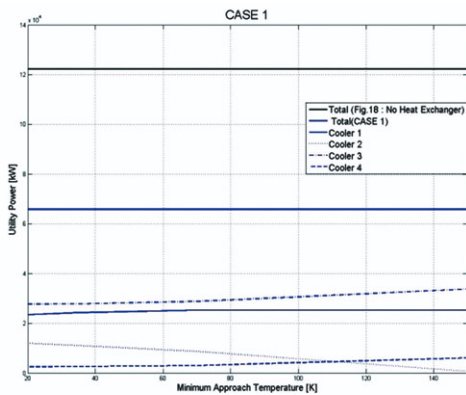


Fig. 10 Minimum approach temperature vs. utility power (cooler and heater)

최소온도차에 따른 가열기와 냉각기에 필요한 전력값은 Fig. 10에 보인 바와 같다. Case 1은 열회수량이 일정하므로 가열과 냉각에 필요한 유틸리티 전력이 일정하다. 반면 case 2는 최소온도차의 증가에 따라 열회수량이 감소하므로 유틸리티 전력은 증가한다. 그러나 두 가지 경우에서 모두 열교환기를 도입하지 않은 구조와 비교했을 때 최대 kW 만큼의 전력을 줄일 수 있다.

5. 결론

본 연구에서는 발전소의 연도 가스로부터 이산화탄소 막 분리공정에서 전력 비용을 줄이기 위해 열교환망 합성 기법을 적용하여 열교환기를 도입하였다. 향류흐름 모델을 이용하여 수증기 sweep을 이용하는 2단 막 분리 구조에서 최소온도차에 따른 열회수량, 유틸리티 전력 값을 살펴보았다.

열교환기를 도입함으로써 유틸리티 전력을 줄일 수 있었다. 그러나 열교환기의 도입에 전력비용의 감소량 보다 열교환기의 도입으로 인한 c설치비용의 증가가 더 클 경우 열교환기 도입의 의미가 없어진다. 따라서 분리막의 수명, 운전 기간, 유틸리티 전력비용, 그리고 열교환기 도입에 따른 설치비용 등의 경제성 평가를 통하여 열교환기의 도입 여부를 결정하는 것이 중요하다.

참고문헌

1. R. Khalilpour, A. Abbas, Z. Lai, I. Pinnau, Analysis of hollow fibre membrane systems for multicomponent gas separation, Chemical Engineering Research and Design 91 (2013) 332-347.
2. Y. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome, H. Inoue, Calculation methods for multicomponent gas separation by permeation, Separation Science and Technology 20 (1985) 445-459.
3. D.T. Coker, B.D. Freeman, G.K. Fleming, Modeling multicomponent gas separation using hollow-fiber membrane contactors, AIChE journal 44 (1998) 1289-1300.
4. Hussain, M.-B. , A feasibility study of capture from flue gas by a facilitated transport membrane, Journal of Membrane Science 359 (2010) 140-148.
5. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook 8/E, McGraw-Hill, 2007. 