



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월29일
(11) 등록번호 10-1813116
(24) 등록일자 2017년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
F23G 7/04 (2006.01) F23G 5/24 (2006.01)
F23G 5/46 (2006.01) F23G 7/05 (2006.01)
F23J 13/02 (2006.01) F23J 15/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
F23G 7/04 (2013.01)
F23G 5/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0096786
(22) 출원일자 2016년07월29일
심사청구일자 2016년07월29일
(65) 공개번호 10-2017-0126373
(43) 공개일자 2017년11월17일
(30) 우선권주장
1020160056650 2016년05월09일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
JP2013534863 A
KR101509133 B1
KR101529130 B1

(73) 특허권자
이이알앤씨 주식회사
울산광역시 중구 중가로 55, 306호(유곡동)
(72) 발명자
이강우
부산광역시 해운대구 센텀중앙로 145 104동 3805호(재송동, 더샵센텀파크 1차)
문동현
부산광역시 기장군 정관면 구연방곡로 10 (정관센트럴파크) 603동 701호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 태웅

전체 청구항 수 : 총 7 항

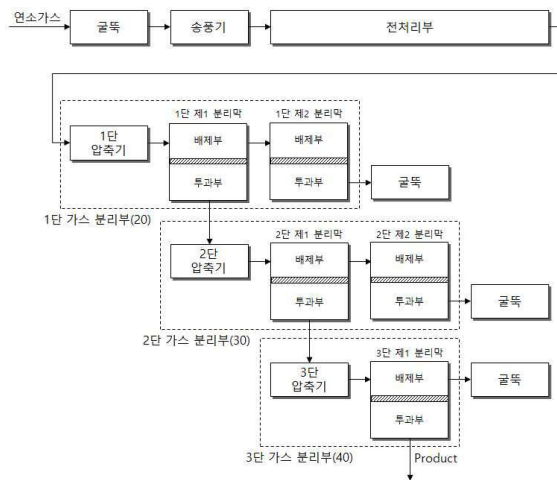
심사관 : 류시용

(54) 발명의 명칭 연소가스 중 이산화탄소 막분리 시스템 부산물 자원화 방법 및 장치

(57) 요약

본 발명은 1단 가스 분리부, 2단 가스 분리부 및 3단 가스 분리부를 포함하여 연소가스 중의 이산화탄소를 회수하는 분리막 시스템에서 발생하는 부산물을 자원화하는 방법 및 장치에 관한 것으로, 각 가스 분리부에 제2 분리막을 더 포함하여 분리막 시스템에서 발생하는 질소 등의 부산물을 고농도로 분리 및 농축이 가능하다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

F23G 5/46 (2013.01)
F23G 7/05 (2013.01)
F23J 13/02 (2013.01)
F23J 15/02 (2013.01)
F23G 2206/10 (2013.01)
F23G 2209/10 (2013.01)
F23G 2900/00001 (2013.01)
F23G 2900/50211 (2013.01)
F23J 2215/101 (2013.01)

(72) 발명자

석민광

부산광역시 기장군 정관면 정관3로 51 (정관롯데캐슬2차) 214동 1002호

이주호

울산광역시 중구 평동 2길 50, B동 203호

명세서

청구범위

청구항 1

1단 가스 분리부, 2단 가스 분리부 및 3단 가스 분리부를 포함하여 연소가스 중의 이산화탄소를 회수하는 분리막 시스템의 부산물 자원화 장치로서,

상기 1단 내지 3단 가스 분리부는 각각,

이산화탄소, 산소 및 질소를 포함하는 혼합 가스가 유입되고, 유입된 혼합 가스를 공급 압력으로 가압하여 유출하는 1단 내지 3단 압축기; 및

상기 가압된 혼합 가스가 유입되고, 유입된 혼합 가스 중 분리막을 투과한 성분이 농축되는 투과부, 및 분리막을 투과하지 못한 성분이 농축되는 배제부를 포함하는 1단 내지 3단 제1 분리막;을 포함하고,

상기 1단 및 2단 가스 분리부는 각각,

상기 배제부로부터 유출되는 질소가 농축된 혼합 가스가 유입되고, 유입된 혼합 가스 중 분리막을 투과한 성분이 농축되는 투과부, 및 분리막을 투과하지 못한 성분이 농축되는 배제부를 포함하는 1단 및 2단 제2 분리막;을 더 포함하여,

상기 제2 분리막의 배제부로부터 유출되는 질소가 농축된 혼합 가스를 생성하는 분리막 시스템의 부산물 자원화 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 1단 및 2단 제2 분리막의 막면적은 각각 1단 및 2단 제1 분리막 면적의 1 내지 8배인 분리막 시스템의 부산물 자원화 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 분리막 시스템의 부산물 자원화 장치는 상기 1단 및 2단 제2 분리막 각각의 배제부 유량을 조절하여 유입되는 혼합 가스의 유량에 대한 투과부로 유출되는 혼합 가스의 유량의 비율을 제어하는 제어부를 더 포함하며,

상기 제어부는 상기 1단 및 2단 제2 분리막에 유입되는 혼합 가스의 유량에 대한 투과부 유량의 비율이 0.2 내지 0.6 이도록 제어하는 분리막 시스템의 부산물 자원화 장치.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 1단 내지 3단 압축기는 각각 유입되는 혼합 가스를 2 내지 10 Bar·G의 공급 압력으로 가압하여 유출하는 분리막 시스템의 부산물 자원화 장치.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 1단 내지 3단 제1 분리막 및 상기 1단 및 2단 제2 분리막은 폴리술폰, 폴리이미드 및 폴리이서술폰으로 구성되는 군에서 선택되는 어느 1종 이상으로 형성되는 분리막 시스템의 부산물 자원화 장치.

청구항 6

제1항에 있어서,

이산화탄소, 산소, 질소 및 불순물을 포함하는 연소 가스가 유입되고, 상기 연소 가스로부터 불순물을 제거하여 이산화탄소, 산소 및 질소를 포함하는 혼합 가스를 상기 1단 압축기로 유출하는 전처리부;를 더 포함하는 분리막 시스템의 부산물 자원화 장치.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 전처리부는 상기 연소 가스 내의 입자상 물질 및 수분을 포함하는 불순물을 제거하는 필터, 드라이어 및 흡착탑을 포함하는 분리막 시스템의 부산물 자원화 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기체분리막을 이용하여 발전소, 제철소, 소각로 등에서 화석연료 및 폐기물을 연소 시 발생하는 연소 가스 중 이산화탄소를 분리 및 농축하는 분리막 시스템에서 발생하는 부산물의 자원화 방법 및 그 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연소 가스(combustion gas)는 연료의 연소에 의해 생긴 가스로서, 연료의 종류, 공기비, 연소의 완료 정도에 따라서 연소가스의 조성이 차이가 있으나, 대체로 유출되는 연소가스는 약 12~17%의 이산화탄소와 76~78%의 질소, 그리고 4~5%의 산소와 그밖에 미량의 수분과 SOx, NOx 화합물을 포함하고 있다.

[0003] 연소가스 중 이산화탄소를 분리/정제하기 위한 상업화 기술로는 흡착법(pressure swing adsorption), 흡수법(water scrubbing, methanol scrubbing, polyethylene glycol scrubbing 등), 막분리법(membrane separation)이 있다. 흡수공정은 주로 물을 이용한 흡수 공정(water scrubbing process)이 적용되며 이 공정은 흡수액의 종류, 기액 접촉면적, 가스와 물의 온도에 따라 성능이 좌우된다. 또한, 정제된 메탄가스에는 수분이 포화되어 있어 수분을 제거하는 후처리 공정을 필요로 한다.

[0004] 흡착공정은 흡착제와 혼합가스의 압력순환에 의해서 생기는 흡착 평형량의 차이를 이용하여 혼합가스 중 특정성분을 선택적으로 분리하는 기술로 주로 고압에서 이산화탄소를 흡착하고 저압에서 흡착성분을 탈착한다. 흡착공정은 비정상 상태의 운전이기 때문에 운전단계 중에 여러 가지 운전변수의 예측과 설계가 어려우며 흡착제에 따라 수분에 대한 전처리가 필요하다.

[0005] 이해 비해 분리막 공정은 상변화에 요구되는 에너지가 필요 없기 때문에 막공정에 요구되는 최소한의 구동력만으로 운전이 가능하여 에너지 절약형이고, 상변화가 없으므로 분리 대상물질의 정상변화가 일어나지 않는다. 또한 증발기(Evaporator)나 응축기(Condenser) 등이 없이 대부분 펌프, 배관, 멤브레인(membrane) 및 제어부(control part)로 구성되어 설비가 간소한 이점이 있다.

[0006] 분리막은 기체들의 투과되는 성질은 고분자 분리막인 경우에는 흡수 또는 용해 후, 분리막 내부를 이동하는 속도차에 의한 것과 고분자의 연결 축쇄 간에 존재하는 미세한 틈 사이로 기체 분자가 통과되는 방법들이 있다. 수소나 헬륨은 후자의 경우처럼 고분자 축쇄의 간격에 따라 기체가 투과하며, 수증기나 CO₂ 등은 흡수 또는 용해되고 분리막 내부를 이동하는 현상으로 투과된다.

[0007] 초기 기체분리막 공정은 수소 분리(H_2/CO , H_2/CH_4) 및 회수를 위해 시작 되었으나, 현재는 질소의 발생, 산소 농축공기 제조, 수소 및 휘발성 유기 증기 회수, 바이오가스 정제 등 다양한 분야로 확대되어 나가고 있으나, 연소 가스 중에 가장 많이 포함된 질소를 분리하여 자원화하는 기술에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-1997-7006886호(1997.12.01.)
- (특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-0324709호(2002.02.02.)
- (특허문헌 0003) 한국등록특허 제10-1327337호(2013.11.04.)
- (특허문헌 0004) 한국등록특허 제10-1275685호(2013.06.11.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 연소가스에 포함된 이산화탄소를 회수하기 위한 분리막 시스템에서 발생하는 질소를 자원화하는 방법 및 장치를 제공함에 있어서, 투과부(permeate)로 연결된 다단의 제1 분리막 및 각 단의 제1 분리막 배제부에 연결되는 제2 분리막을 포함하는 구성, 각 분리막의 구성 및 유량 제어를 통하여 고농도로 질소를 분리 및 농축하는 방법 및 장치를 제공하고자 한다.

[0010] 그러나 본 발명의 목적들은 상기에 언급된 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 1단 가스 분리부, 2단 가스 분리부 및 3단 가스 분리부를 포함하여 연소가스 중의 이산화탄소를 회수하는 분리막 시스템의 부산물 자원화 장치로서,

[0012] 상기 1단 내지 3단 가스 분리부는 각각, 이산화탄소, 산소 및 질소를 포함하는 혼합 가스가 유입되고, 유입된 혼합 가스를 공급 압력으로 가압하여 유출하는 1단 내지 3단 압축기; 및 상기 가압된 혼합 가스가 유입되고, 유입된 혼합 가스 중 분리막을 투과한 성분이 농축되는 투과부, 및 분리막을 투과하지 못한 성분이 농축되는 배제부를 포함하는 1단 내지 3단 제1 분리막;을 포함하고,

[0013] 상기 1단 및 2단 가스 분리부는 각각, 상기 배제부로부터 유출되는 질소가 농축된 혼합 가스가 유입되고, 유입된 혼합 가스 중 분리막을 투과한 성분이 농축되는 투과부, 및 분리막을 투과하지 못한 성분이 농축되는 배제부를 포함하는 1단 및 2단 제2 분리막;을 더 포함하여,

[0014] 상기 제2 분리막의 배제부로부터 유출되는 질소가 농축된 혼합 가스를 생성하는 분리막 시스템의 부산물 자원화 장치

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 분리막 시스템에서 발생하는 부산물 자원화 장치는 이산화탄소, 산소 및 질소를 포함하는 혼합 가스로부터 이산화탄소를 고농도로 분리하는 다단 가스 분리부 각각의 제1 분리막 배제부(retentate) 흐름에 제2 분리막을 더 포함하여 고농도의 질소를 분리 및 농축 가능하다.

[0016] 또한 각 단의 가스 분리부에 포함되는 각 단의 제1 분리막 배제부를 통과하는 가스는 공급 압력이 유지되므로 추가적인 동력 공급(가압) 없이 각 단의 제1 분리막 배제부에 제2 분리막 만을 부가 연결하여 부산물인 질소를 고농도로 분리 및 농축할 수 있을 뿐만 아니라 에너지 효율 또한 우수한 장치를 제공할 수 있다.

[0017] 또한 각 단의 제1 분리막에 각각 연결되는 제2 분리막의 막 면적을 조절함으로써 부산물의 분리 및 농축 효율을 더욱 높일 수 있다.

[0018] 또한 화력 발전소 등에서 발생하는 연소 가스로부터 분리 및 농축된 질소를 액체질소, 레이저 절단용 보조가스, 배관 및 오염방지용 정화제, 식음료 등 다양한 산업분야의 적용을 통해 부가 수익을 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 연소가스 중 이산화탄소 회수를 위한 분리막 시스템의 구성 및 흐름을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 연소가스 중 이산화탄소 막분리 시스템 부산물 자원화 장치의 구성 및 흐름을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하에 본 발명을 상세하게 설명하기에 앞서, 본 명세서에 사용된 용어는 특정의 실시예를 기술하기 위한 것일 뿐 첨부하는 특허청구의 범위에 의해서만 한정되는 본 발명의 범위를 한정하려는 것은 아님을 이해하여야 한다. 본 명세서에 사용되는 모든 기술용어 및 과학용어는 다른 언급이 없는 한은 기술적으로 통상의 기술을 가진 자에게 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다.

[0021] 본 명세서 및 청구범위의 전반에 걸쳐, 다른 언급이 없는 한 포함(comprise, comprises, comprising)이라는 용어는 언급된 물건, 단계 또는 일군의 물건, 및 단계를 포함하는 것을 의미하고, 임의의 어떤 다른 물건, 단계 또는 일군의 물건 또는 일군의 단계를 배제하는 의미로 사용된 것은 아니다.

[0022] 한편, 본 발명의 여러 가지 실시예들은 명확한 반대의 지적이 없는 한 그 외의 어떤 다른 실시예들과 결합될 수 있다. 특히 바람직하거나 유리하다고 지시하는 어떤 특징도 바람직하거나 유리하다고 지시한 그 외의 어떤 특징 및 특징들과 결합될 수 있다. 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예 및 이에 따른 효과를 설명하기로 한다.

[0023] 화력 발전소의 경우 굴뚝(stack)을 통해 배출되는 연소 가스의 조성은 이산화탄소 10~15%, 질소 70~73%, 산소, 4~9%, 수분 9~11%이고, 기타 황산화물 약 60ppm 이하, 질소산화물 약 80ppm이하, 더스트(Dust) 약 5mg/Sm³를 포함한다.

[0024] 본 발명은 상기와 같은 조성의 연소 가스로부터 이산화탄소를 높은 효율로 회수할 수 있는 분리막 시스템에서 발생하는 부산물을 자원화하는 장치를 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 분리막 시스템은 도 1에 나타나는 것과 같이 연소 가스로부터 이산화탄소, 질소 및 산소를 제외한 불순물을 제거하는 전처리 장치와 다단의 가스 분리부가 포함되는 가스분리 장치를 포함하고, 본 발명의 일실시예에 따른 분리막 시스템의 부산물 자원화 장치는 가스 분리부 제1 분리막 배제부에 연결되는 제2 분리막을 더 포함하여 연소 가스 중의 질소를 고농도로 분리 및 농축이 가능하다.

[0025] 분리막을 이용한 기체를 분리하는 메커니즘은 용해-확산 모델을 통해 설명할 수 있다. 고분자 분리막에서의 기체 투과 현상은 i) 상부(분리막을 경계로 상대적으로 높은 부분압)에서 경계면으로 확산, ii) 기체분자의 고분자 분리막에 대한 상대적인 흡착, iii) 고분자 분리막 내로의 기체의 확산, iv) 투과부(상대적으로 낮은 부분압)에서 기체의 탈착, v) 하부 경계면에서 외부로의 확산의 5단계로 구분할 수 있다.

[0026] 분리막에서의 기체 투과 속도는 kinetic diameter와 분리막 소재인 고분자와 투과 기체의 친밀도, 가스의 온도 등의 요인에 의해 결정된다. 이 때 전처리되어 불순물이 제거된 연소 가스, 즉 이산화탄소, 산소 및 질소를 포함하는 가스(이하, '혼합 가스'라고 한다)를 구성하는 성분들의 분리막 투과 속도는 상기 요인들로 인해 이산화탄소, 산소 및 질소 순서로 빠르다. 따라서 혼합 가스가 투과부(permeate) 및 배제부(retentate)를 포함하는 다단의 분리막을 지날 때마다 투과부에서는 상대적으로 투과 속도가 빠른 이산화탄소가 농축되고, 배제부에서는 상대적으로 투과속도가 느린 질소가 농축되어 최종 투과부에서는 고농도의 이산화탄소를 회수하고, 최종 배제부에서는 고농도의 질소를 회수할 수 있도록 한다.

[0027] 본 발명의 일실시예에 따른 분리막 시스템은 도 1에 나타낸 것과 같이 연소 가스 중의 이산화탄소, 산소 및 질소를 제외한 불순물을 제거하는 전처리부(10), 이산화탄소, 산소 및 질소를 포함하는 혼합가스로부터 이산화탄소를 고농도로 분리하는 1단 가스 분리부(20), 2단 가스 분리부(30) 및 3단 가스 분리부(40)를 포함한다.

[0028] 1단 가스 분리부(20), 2단 가스 분리부(30) 및 3단 가스 분리부(40)는 도 2에 나타낸 것과 같이 각각 압축기(21, 31, 41) 및 제1 분리막(23, 33, 43), 제2 분리막(24, 34, 44)을 포함한다. 즉 1단 가스 분리부(20)는 1단

압축기(21), 1단 제1 분리막(23) 및 1단 제1 분리막의 배제부측 가스를 인입해주는 1단 제2 분리막(24) 을 포함하고, 2단 가스 분리부(30)는 2단 압축기(31), 2단 제1 분리막(33) 및 2단 제1 분리막의 배제부측 가스를 인입해주는 2단 제2 분리막(34)을 포함하며, 3단 가스 분리부(40)는 3단 압축기(41), 3단 분리막(43) 및 3단 제1 분리막의 배제부측 가스를 인입해주는 3단 제2 분리막(44, 미도시)을 포함할 수 있다.

- [0029] 각단(stage)의 제1 분리막(23, 33, 43)은 분리막 투과 속도가 빠른 이산화탄소의 상대적인 농도가 높은 투과부 및 분리막 투과 속도가 느린 질소의 상대적인 농도가 높은 배제부를 포함한다.
- [0030] 더욱 구체적으로 본 발명의 일실시예에 따른 분리막 시스템은 전처리부(10)에서 불순물을 제거한 후 1단 압축기(21)에서 가압한 혼합가스를 1단 제1 분리막(23) 도입부로 공급하고, 1단 제1 분리막(23)의 투과부에서 이산화탄소가 1차 농축된 혼합가스를 2단 압축기(31)에서 가압하며, 2단 제1 분리막(33) 도입부로 공급한다. 2단 제1 분리막(33)의 투과부에서 이산화탄소가 2차 농축된 혼합가스를 3단 압축기(41)에서 가압하고, 3단 제1 분리막(43) 도입부로 공급하여 3단 제1 분리막(43)의 투과부에서는 95% 이상의 농도로 농축된 이산화탄소를 생산할 수 있다.
- [0031] 이때, 1단 제1 분리막(23) 배제부에 질소가 농축된 혼합가스를 1단 제2 분리막(24) 도입부에 공급하고 1단 제2 분리막(24) 배제부에서 99% 이상의 농도로 농축된 질소가스를 생산할 수 있다.
- [0032] 또한, 이때, 2단 제1 분리막(23) 배제부에 질소가 농축된 혼합가스를 2단 제2 분리막(34) 도입부에 공급하고 2단 제2 분리막(34) 배제부에서 99% 이상의 농도로 농축된 질소가스를 생산할 수 있다.
- [0033] 발전소, 제철소, 소각로 등의 굴뚝(stack)에서 발생하는 연소 가스는 송풍기로 음압을 형성하여 전처리부(10)로 보내진다. 전처리부(10)는 필터(11), 드라이어(12) 및 흡착탑(13)을 포함하여 연소 가스 중 미량의 산성가스, 입자상 물질, 수분 등의 불순물을 제거한다.
- [0034] 필터(11)는 연소가스 내의 입자상 물질을 제거하기 위한 것으로 필터(11)의 세퍼레이터(separator) 내부에 여과도 3미크론(micron)의 엘리먼트(element)의해 불순물 및 수분이 관성 충돌작용으로 제거된다. 엘리먼트로는 소결금속, 합성수지, 철망 등으로 구성되며, 소결금속 엘리먼트는 미소한 금속입자를 틀에 충전하고 전기로로 가열하여 입자간의 접촉 부분만을 상호 밀착시켜, 많은 미세한 구멍의 여과층을 형성시킨 것으로서, 직선으로 유동하지 않고 구불구불하게 유동하는 연소가스의 여과작용이 엘리먼트 표면이 아니라 내부에서도 이루어져 수분 및 입자상 물질을 제거한다.
- [0035] 드라이어(12)는 연소가스를 저온의 냉매가스에 의하여 강제적으로 냉각하여 가스 중에 포함된 수분을 응축시켜 배출하는 장치이다. 드라이어(12)에 공급되는 연소가스의 노점(dew point)은 부하의 대소에 따라 달라진다. 연소가스의 압력이 높을수록, 온도가 낮을수록, 유량이 작을수록, 또한 주위의 공기 온도가 낮을수록 부하가 작아지며, 노점은 낮아지게 된다. 그러나 반대의 경우는 부하가 크고, 노점은 높아지게 된다. 단위 질량당 가스 중에 포함되는 수증기는 온도가 같은 경우, 압력이 높을수록 적어지게 되며, 압력이 같은 경우에는 온도가 낮을수록 적어지게 된다. 또 주위의 공기 온도가 낮으면, 연소가스를 냉각하는데 사용된 냉매가스를 다시 액화시키는 응축기로부터 방열효과가 높아지게 되며, 부하가 감소하는 것과 동일한 효과가 얻어진다.
- [0036] 흡착탑(13)은 유입되는 연소가스의 조성에 따라 수분이 적을 때에는 개별 흡착탑을 단독으로 운전 가능한 병렬 배치가 가능하고, 수분의 양이 많을 경우 여러 개의 흡착탑을 동시에 운전 가능한 직렬 배치가 가능하다. 흡착탑(13)은 하부의 가스공급라인과 상부의 가스배출라인, 내부에는 흡착제로 충전되어 있으며, 흡착탑(13) 하부로 공급된 가스는 내부에 충전된 흡착제로 인하여 불순물을 제거하고 불순물이 제거된 가스는 상부로 배출되는 구조를 갖는다.
- [0037] 전처리부(10)에 의해 불순물이 제거된 혼합가스는 1단 가스 분리부(20)로 보내지게 된다. 가스 분리부는 압축기와 분리막으로 구성되어 있으며, 압축기는 혼합가스 내의 이산화탄소, 질소, 산소가 원활하게 분리가 이루어질 수 있도록 구동력(driving force)을 제공하는 장치이며, 분리막은 유입된 혼합가스 성분들의 투과 속도 차이를 이용하여 분리하는 장치이다.
- [0038] 압축기는 스크류타입으로 중앙에 크게 비틀린 6구획의 나사 구조를 갖고 있는 스크류 로터와 각각 11개의 톱니를 갖고 있는 2개의 게이트로터가 축을 대상으로 맞물린 구조로서, 중앙의 스크류 로터가 회전하면 스크류 로터의 벌어진 홈의 공간에 바깥 공기가 빨려 들어가 실린더와 게이트 로터에 의해 1개의 압축실이 형성하게 되고 스크류 로터의 회전에 따라 게이트 로터의 톱니가 이동하고, 벌어진 홈의 공간에 용적이 축소되어 갇힌 공기는 압축되어 압력이 상승되어 회전이 더 진행되어 내부의 압력이 소정의 압력으로 높아질 때, 파이프 바깥쪽에 마련된

토출구에서 압축가스가 토출되는 원리를 이용한다.

- [0039] 압축기에 의해 가압된 가스는 분리막을 통과하며, 분리막은 투과 속도가 빠른 가스 성분의 상대적인 농도가 높은 투과부(permeate) 및 투과 속도가 느린 가스 성분의 상대적인 농도가 높은 배제부(retentate)를 포함한다. 분리막을 통과하는 연소가스 중 배제부를 통과하는 가스는 부산물 가스로서 공급 압력과 유사한 압력을 유지하고 있으며, 투과부를 통과하는 가스는 이산화탄소가 분리되어 농축된 가스로서 감압되어 농축된 혼합가스를 공급 압력보다 낮은 압력으로 다음 단의 가스 분리부로 유입된다.
- [0040] 압축기는 전단의 가스 분리부의 분리막 투과부로부터 유출되는 농축된 혼합 가스의 유출 압력에 대하여 2배 내지 10배로 가압하여 후단의 가스 분리부의 분리막으로 유입시키는 공급 압력을 제공한다. 분리막으로 유입된 혼합 가스는 분리막을 투과하면서 감압되는데, 후단의 가스 분리부의 압축기에 의해 공급 압력으로 가압된 후 후단의 분리막으로 혼합 가스가 유입된다.
- [0041] 예를 들어, 압축기에 의해 연소 가스는 2 내지 10 Bar·G의 공급 압력으로 가압되어 후단의 분리막으로 유입되고, 분리막의 투과부를 통과하여 농축된 혼합 가스는 0 내지 1 Bar·G의 압력으로 감압된다. 감압된 혼합 가스는 후단의 가스 분리부에 포함되는 압축기에 의해 다시 2 내지 10 Bar·G의 공급 압력으로 가압되어 후단의 분리막으로 유입된다.
- [0042] 더욱 구체적으로, 전처리부(10)로부터 불순물이 제거된 혼합가스는 1단 압축기(21)로 유입되고, 1단 압축기(21)에 의해 가압되는 혼합가스는 1단 제1 분리막(23) 도입부로 유입되며, 혼합가스 중 이산화탄소가 상대적으로 빠른 속도로 분리막을 통과하여 1단 제1 분리막(23)의 투과부에 1차 농축되어 2단 압축기(31)로 유입된다. 혼합가스 중 질소는 상대적으로 느린 속도에 의해 대부분이 분리막을 투과하지 못하고 1단 제1 분리막(23)의 배제부를 통과하여 배출되거나 굴뚝으로 반송되어 분리막 시스템을 다시 통과시키거나 제2 분리막에 통과시켜 부산물 가스인 질소를 농축시킬 수 있다.
- [0043] 분리막은 내부 중공 부분의 지상 구조와 중간층의 마이크로 기공 그리고 표면의 비다공성 구조로 되어 있는 분리막을 사용할 수 있다.
- [0044] 1단 제1 분리막(23)을 통해 얻어지는 이산화탄소가 1차 농축된 혼합가스는 35% 이상의 농도의 이산화탄소를 포함한다.
- [0045] 2단 압축기(31)는 1차 농축된 혼합가스를 가압하여 2단 제1 분리막(33)으로 유입시키는데, 이 때 2단 압축기(31)의 흡입 압력에 의해 1단 제1 분리막(23)의 투과부측의 이산화탄소 분리 효율이 상승되는 효과가 있다.
- [0046] 1단 제1 분리막(23)의 투과부를 통과한 1차 농축된 혼합가스는 1단 제1 분리막(23)에의 공급 압력보다 낮은 압력으로 2단 압축기(31)에 유입되고, 1차 농축된 혼합가스는 2단 압축기(31)에 의해 가압되어 2단 제1 분리막(33) 도입부로 유입된다.
- [0047] 2단 제1 분리막(33) 도입부로 유입되는 1차 농축된 혼합가스 중 이산화탄소가 상대적으로 빠른 속도로 분리막을 통과하여 2단 제1 분리막(33)의 투과부에 2차 농축되어 3단 압축기(41)로 유입된다. 1차 농축된 혼합가스 중 질소는 상대적으로 느린 속도에 의해 대부분이 분리막을 통과하지 못하고 2단 제1 분리막(33)의 배제부를 통과하여 배출되거나 굴뚝으로 반송되어 분리막 시스템을 다시 통과시키도록 할 수 있다.
- [0048] 2단 제1 분리막(33)을 통해 얻어지는 이산화탄소가 2차 농축된 혼합가스는 70% 이상의 농도의 이산화탄소를 포함한다.
- [0049] 3단 압축기(41)는 2차 농축된 혼합가스를 가압하여 3단 제1 분리막(43)으로 유입시키는데, 이 때 3단 압축기(41)의 흡입 압력에 의해 2단 제1 분리막(33)의 투과부측의 이산화탄소 분리 효율이 상승되는 효과가 있다.
- [0050] 2단 제1 분리막(33)의 투과부를 통과한 2차 농축된 혼합가스는 2단 제1 분리막(33)에의 공급 압력보다 낮은 압력으로 3단 압축기(41)에 유입되고, 2차 농축된 혼합가스는 3단 압축기(41)에 의해 가압되어 3단 제1 분리막(43) 도입부로 유입된다.
- [0051] 3단 제1 분리막(43) 도입부로 유입되는 2차 농축된 혼합가스 중 이산화탄소가 상대적으로 빠른 속도로 분리막을 통과하여 3단 제1 분리막(43)의 투과부에 3차 농축되어 95% 이상의 이산화탄소를 생성한다. 2차 농축된 혼합가스 중 질소는 상대적으로 느린 속도에 의해 대부분이 분리막을 통과하지 못하고 3단 제1 분리막(43)의 배제부를 통과하여 배출되거나 굴뚝으로 반송되어 분리막 시스템을 다시 통과시키거나 제2 분리막에 통과시켜 부산물 가스인 질소를 농축시킬 수 있다.

- [0052] 1단 내지 3단을 거칠수록 혼합가스가 분리/농축됨에 따라 막 면적을 감소시켜 형성함으로써 분리막 사용을 절감하면서도 이산화탄소의 분리효율을 높일 수 있다. 더욱 구체적으로 1단 가스 분리부(20)의 1단 제1 분리막(23) 면적에 대하여, 2단 가스 분리부(30)의 2단 제1 분리막(33) 면적은 1단 제1 분리막(23) 면적의 10% 내지 50%로 형성하고, 3단 가스 분리부(40)의 3단 제1 분리막(43) 면적은 2단 분리막(23) 면적의 20% 내지 60%로 형성한다.
- [0053] 각 단의 가스 분리부에 포함되는 압축기에 의해 분리막으로 공급되는 압력이 일정하게 유지되고, 전단 분리막에 발생하는 흡입 압력에 의해 이산화탄소 분리 효율이 증가하기 때문에, 후단으로 갈수록 작은 면적의 분리막을 사용하더라도 이산화탄소가 더욱 농축된 혼합 가스를 제공할 수 있다.
- [0054] 제1 분리막은 폴리술폰, 폴리이미드 및 폴리이서술폰으로 구성되는 군에서 선택되는 어느 하나 이상으로 이루어진 분리막을 사용한다.
- [0055] 본 발명의 일실시예에 따른 분리막 시스템의 부산물 자원화 장치는 도 2에 나타낸 것과 같이 가스 분리부(20, 30)에 제1 분리막의 배제부를 통해 통과되는 가스 중의 질소를 분리 및 농축하기 위하여 1단 제1 분리막(23)의 배제부 후단에 연결되는 1단 제2 분리막(24) 및 2단 제1 분리막(33)의 배제부 후단에 연결되는 2단 제2 분리막(34)을 더 포함한다.
- [0056] 각 단의 제1 분리막의 배제부를 통과하는 가스는 투과부를 통과하는 가스가 감압되는 것과 달리, 제1 분리막의 도입부로 공급되는 압력 즉, 압축기에 의해 가압된 압력이 유지되므로 추가적인 동력 공급(가압) 없이 제2 분리막만을 추가적으로 설치하여 부산물인 질소를 고순도로 분리 및 농축하여 얻는 것이 가능하다.
- [0057] 더욱 구체적으로, 각 단의 제1 분리막의 투과부를 통과하는 가스는 분리막을 통과하면서 감압되어 공급 압력보다 낮은 압력으로 다음 단의 가스 분리부로 유입되기 때문에 각 가스 분리부의 분리막 이전에 압축기가 배치되지만, 각 단의 제1 분리막의 배제부를 통과하는 가스는 분리막을 통과하지 않기 때문에 공급 압력과 동일한 압력으로 각 단의 제2 분리막으로 유입되기 때문에 각 단의 제2 분리막 이전에 압축기가 배치될 필요가 없다.
- [0058] 더욱 구체적으로 본 발명의 일실시예에 따른 분리막 시스템은 전처리부(10)에서 불순물을 제거한 후 1단 압축기(21)에서 가압한 혼합가스를 1단 제1 분리막(23) 도입부로 공급하고, 1단 제1 분리막(23)의 배제부를 통과하는 질소가 1차 농축된 혼합가스를 1단 제2 분리막(24)으로 유입시켜 1단 제2 분리막(24)의 배제부에서 질소가 2차 농축된 혼합가스를 얻고, 1단 제1 분리막(23)의 투과부를 통과하는 이산화탄소가 1차 농축된 혼합가스를 2단 압축기(31)로 유입시킨다.
- [0059] 1단 제2 분리막(24)을 통해 얻어지는 질소가 2차 농축된 혼합 가스는 99% 이상의 고농도의 질소를 포함한다.
- [0060] 2단 압축기(31)로 유입된 이산화탄소가 1차 농축된 혼합가스는 가압되어 2단 제1 분리막(33) 도입부로 공급된다. 2단 제1 분리막(33)의 배제부를 통과하는 질소가 1차 농축된 혼합가스를 2단 제2 분리막(34)으로 유입시켜 2단 제2 분리막(34)의 배제부에서 질소가 2차 농축된 혼합가스를 얻고, 2단 제1 분리막(33)의 투과부를 통과하는 이산화탄소가 2차 농축된 혼합가스를 3단 압축기(41)로 유입시킨다.
- [0061] 1단 제2 분리막(24) 및 2단 제2 분리막(34)을 통해 얻어지는 질소가 2차 농축된 혼합 가스는 각각 99% 이상의 고농도의 질소를 포함한다.
- [0062] 3단 압축기(41)로 유입된 이산화탄소가 2차 농축된 혼합가스는 가압되어 3단 제1 분리막(43) 도입부로 공급된다. 3단 제1 분리막(43)의 배제부를 통과하는 혼합가스는 곧바로 보내지고, 3단 제1 분리막(43)의 투과부를 통과하는 이산화탄소가 3차 농축된 혼합가스를 얻는다.
- [0063] 1단 제2 분리막(24) 및 2단 제2 분리막(34)의 막면적을 제어하여 질소의 분리효율을 높일 수 있다. 더욱 구체적으로 1단 제2 분리막(24) 면적을 1단 제1 분리막(23) 면적의 1 내지 8배로 형성하고, 2단 제2 분리막(34)의 막면적을 2단 제1 분리막(33) 면적의 1 내지 8배로 형성한다. 1배 미만으로 형성하는 경우 각 단의 제2 분리막 배제부에서 유출되는 질소농도는 99%까지 증가하지만 생산량이 줄어드는 문제점이 있고, 8배 초과인 경우 각 단의 제1 분리막 배제부 가스의 질소가스 농축이 안 되는 문제점이 있다. 바람직하게는 1단 제2 분리막(24) 면적을 1단 제1 분리막(23) 면적의 3 내지 7배로 형성하고, 2단 제2 분리막(34)의 막면적을 2단 제1 분리막(33) 면적의 3 내지 7배로 형성하는 것이 좋다.
- [0064] 제2 분리막은 제1 분리막과 마찬가지로 폴리술폰, 폴리이미드 및 폴리이서술폰으로 구성되는 군에서 선택되는 어느 하나 이상으로 이루어진 분리막을 사용한다.
- [0065] 본 발명의 일실시예에 따른 분리막 시스템의 부산물 자원화 장치는 1단 가스 분리부(20), 2단 가스 분리부(30)

및 3단 가스 분리부(40)에 각각 포함되는 각 분리막의 배제부 유량을 조절하는 제어부(50)를 더 포함한다.

[0066] 제어부(50)는 일정한 압력에서 1단 제2 분리막(24), 2단 제2 분리막(34), 3단 제1 분리막(43) 각각의 배제부 유량을 조절하여 상기 분리막에 유입되는 혼합 가스의 유량에 대한 투과부로 유출되는 혼합 가스의 유량의 비율(stage-cut)을 제어한다.

[0067] 더욱 구체적으로, 제어부(50)는 1단 제2 분리막(24)에 유입되는 혼합 가스의 유량에 대한 투과부 유량의 비율이 0.2 내지 0.6 범위 내 이도록 제어하고, 2단 제2 분리막(34)에 유입되는 혼합 가스의 유량에 대한 투과부 유량의 비율이 0.2 내지 0.6 범위 내 이도록 제어하며, 3단 제1 분리막(43)에 유입되는 혼합 가스의 유량에 대한 투과부 유량의 비율이 0.4 내지 0.7 범위 내 이도록 제어한다.

[0068] 각 단의 분리막에 유입되는 혼합 가스의 유량에 대한 투과부 유량의 비율이 상기의 범위 내에서 작아질수록 제1 분리막 투과부의 이산화탄소 농도가 높아지고, 투과부 유량의 비율이 상기의 범위 내에서 커질수록 제2 분리막 배제부의 질소농도가 높아지게 된다. 또한 각 단의 제1 분리막에서 상기 비율을 초과하여 운전할 경우 이산화탄소 농축농도가 저하되는 문제점이 있다. 또한 제2 분리막의 경우 상기 비율 미만으로 운전할 경우 질소의 농축농도가 저하되는 문제점이 있으며, 상기 비율 미만으로 제어되는 경우 이산화탄소의 회수 효율이 저감되는 문제점이 있다.

[0069] **실시예**

[0070] 연소가스의 제1 모사가스를 제조하여 본 발명의 일실시예에 따른 분리막 시스템의 부산물 자원화 장치의 분리막 성능 평가를 실시하였다. 제1 모사가스의 조성은 이산화탄소 10~15%, 질소 70~73%, 산소 4~9%로 제조하였다.

[0071] 레귤레이터를 통해 제1 모사가스를 7bar·G의 압력으로 1단 제1 분리막에 유입시키고 1단 제1 분리막의 배제부와 투과부로 나뉘어 분리하였다. 스테이지-컷을 제어하여 얻어진 1단 제1 분리막의 배제부와 투과부에서의 이산화탄소, 산소 및 질소의 농도를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0072]

No.	1 st membrane in-flow rate(LPM)	1 st Permeate out-flow rate(LPM)	1 st Retentate Conc.(%)			1 st Permeate Conc.(%)		
			CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	O ₂	N ₂
1-1	101	13.0	7.03	6.21	86.75	46.70	11.24	42.06
1-2	73	13.0	4.85	5.91	89.25	45.80	11.26	42.94
1-3	63	13.0	3.91	5.67	90.42	43.80	11.42	44.78
1-4	53	13.0	2.86	5.31	91.83	40.70	11.62	47.68
1-5	43	13.0	1.24	4.76	94.00	37.30	11.70	51.00

[0073] 1단 제1 분리막 투과부를 통과한 가스 조성(No. 1-1)으로 제2 모사가스를 제조하고 제조된 제2 모사가스를 7bar·G의 압력으로 2단 제1 분리막에 유입시키고 2단 제1 분리막의 배제부와 투과부로 나뉘어 분리하였다. 스테이지-컷을 제어하여 얻어진 2단 제1 분리막의 배제부와 투과부에서의 이산화탄소, 산소 및 질소의 농도를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0074]

No.	2 nd Membrane in-flow rate(LPM)	2 nd permeate out-flow rate(LPM)	2 nd Retentate Conc.(%)			2 nd Permeate Conc.(%)		
			CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	O ₂	N ₂
2-1	115	5.8	23.14	11.04	65.82	86.30	6.03	7.67
2-2	89	6.6	17.54	11.36	71.10	85.30	6.35	8.35
2-3	79	6.9	14.29	11.45	74.27	83.30	6.77	9.93
2-4	68	7.0	11.07	11.28	77.64	80.40	7.51	12.09
2-5	56	7.0	6.88	11.14	81.98	77.47	8.10	14.50
2-6	44	7.0	2.32	10.32	87.36	70.70	9.24	20.06

[0075] 2단 제1 분리막 투과부를 통과한 가스 조성(No. 2-1)으로 제3 모사가스를 제조하고 제조된 제3 모사가스를 7bar·G의 압력으로 3단 제1 분리막에 유입시키고 3단 제1 분리막의 배제부와 투과부로 나뉘어 분리하였다. 스테이

지-컷을 제어하여 얻어진 3단 제1 분리막의 배제부와 투과부에서의 이산화탄소, 산소 및 질소의 농도를 표 3에 나타내었다.

표 3

[0076]

No.	3 rd Membrane in-flow rate(LPM)	3 rd permeate out-flow rate(LPM)	3 rd Retentate Conc.(%)			3 rd Permeate Conc.(%)		
			CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	O ₂	N ₂
3-1	113	5.9	49.84	12.58	37.58	95.64	4.36	0.00
3-2	98	6.8	44.37	13.31	42.33	95.31	4.69	0.00
3-3	88	7.1	39.16	13.82	47.02	94.85	5.15	0.00
3-4	76	7.0	32.74	14.30	52.96	94.26	5.74	0.00

[0077]

상기 표 1 내지 표 3에 나타나는 결과와 같이 1단 ~ 3단 제1 분리막 모두 Stage-cut이 작아질수록 투과부의 이산화탄소 농도가 높아지는 것을 알 수 있으며, 1단 제1 분리막의 경우 35% 이상, 2단 제1 분리막의 경우 70% 이상, 3단 제1 분리막의 경우 95%이상으로 고농도로 농축된 이산화탄소를 생성할 수 있음을 알 수 있다.

[0078]

한편, 1단 제1 분리막 배제부를 통과한 가스 조성(No. 1-1)으로 제4 모사가스를 제조하고 제조된 제4 모사가스를 1단 제2 분리막에 유입시키고 1단 제2 분리막의 배제부와 투과부로 나뉘어 분리하였다. 막면적 및 스테이지-컷을 제어하여 얻어진 1단 제2 분리막의 배제부에서의 이산화탄소, 산소 및 질소의 농도를 표 4에 나타내었다.

[0079]

또한 2단 제1 분리막 배제부를 통과한 가스 조성(No. 2-1)으로 제5 모사가스를 제조하고 제조된 제5 모사가스를 2단 제1 분리막에 유입시키고 2단 제2 분리막의 배제부와 투과부로 나뉘어 분리하였다. 막면적 및 스테이지-컷을 제어하여 얻어진 2단 제2 분리막의 배제부에서의 이산화탄소, 산소 및 질소의 농도를 표 4에 나타내었다.

표 4

[0080]

구분	막면적비	Stage-cut	Retentate Conc.(%)		
			CO ₂	O ₂	N ₂
1단 제2 배제부	1단 제1 분리막 면적의 4.4 배	0.818	0.0	0.5	99.5
2단 제2 배제부	2단 제1 분리막 면적의 4.0 배	0.818	0.0	0.7	99.3

[0081]

상기 표 4에 나타나는 것과 같이 1단 제2 분리막의 면적을 1단 제1 분리막 면적의 4.4배로 하고, 스테이지-컷을 0.818로 제어한 경우 및 2단 제2 분리막의 면적을 2단 제1 분리막 면적의 4.0배로 하고, 스테이지-컷을 0.818로 제어한 경우에, 1단 제2 분리막 배제부, 2단 제2 분리막 배제부 모두에서 99% 이상의 고농도로 질소가스를 분리 및 농축할 수 있음을 알 수 있다.

[0082]

진술한 각 실시예에서 예시된 특징, 구조, 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다. 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

[0083]

100: 분리막 시스템

10: 전처리부

11: 필터

12: 드라이어

13: 흡착탑

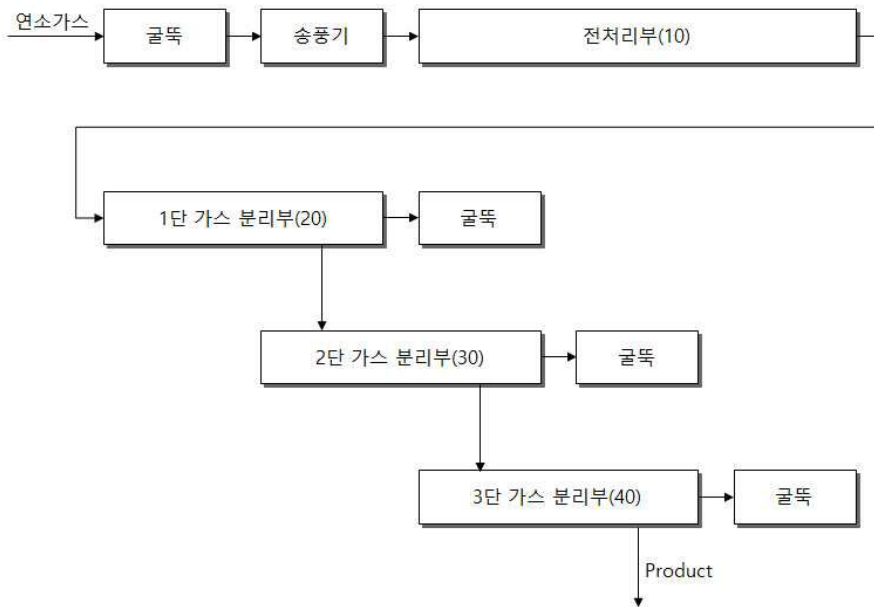
20: 1단 가스 분리부

21: 1단 압축기

- 23: 1단 제1 분리막
- 24: 1단 제2 분리막
- 30: 2단 가스 분리부
- 31: 2단 압축기
- 33: 2단 제1 분리막
- 34: 2단 제2 분리막
- 40: 3단 가스 분리부
- 41: 3단 압축기
- 43: 3단 제1 분리막
- 50: 제어부

도면

도면1



도면2

