

초임계 이산화탄소를 활용한 발전에 대한 연구

노상균[†]

동양대학교 화공생명공학과

A Study on the Power Generation Using Supercritical Carbon Dioxide

SANGGYUN NOH[†]

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Dongyang University, 145 Dongyangdae-ro, Punggi-eup, Yeongju 36040, Korea

[†]Corresponding author:
sgnoh@dyu.ac.kr

Received 16 July, 2019
Revised 2 August, 2019
Accepted 31 August, 2019

Abstract >> In this paper, the power generation efficiency increase has been studied for a Rankine cycle using both supercritical carbon dioxide as a working fluid and LNG as a coolant with PRO/II with PROVISION release 10.0 from Aveva company. Peng-Robinson equation of the state model with Twu's alpha function was selected for the modeling of the power generation cycle using LNG cold heat. Power generation efficiency was increased from 24.82% to 57.76% when using LNG as a coolant for supercritical carbon dioxide power generation cycle.

Key words: Supercritical carbon dioxide(초임계 이산화탄소), Liquefied natural gas(액화천연가스), Rankine cycle(랭킨 사이클), Computer simulation(전산 모사), Working fluid(작동유체)

1. 서론

작동유체를 활용한 Rankine 사이클을 통한 동력의 생산은 스팀뿐만 아니라 다양한 유체를 활용하는 것이 가능하다¹⁻³⁾. Fig. 1에는 가장 전통적인 작동유체인 스팀을 사용하여 동력을 생산해 내는 폐쇄형 Rankine 사이클에 대한 전산모사를 수행한 것을 PRO/II with PROVISION V10.0 (PRO/II)을 사용한 플로우시트로 나타내었다⁴⁾. Fig. 1에 의하면 스트림 1에서는 냉각수에 의해서 45°C에서 기포점까지 냉각된 물을 P01 펌프를 이용하여 물의 임계점 직전인 200 bar까지 가압한다. 작동유체인 액상의 물을 펌프로 가압하는 과

정에서 동력이 소모된다. 200 bar까지 가압된 액체상태의 물은 E01 증발기를 통해서 증발된다. E01에서는 물을 증발시키기 위해서 에너지가 사용된다. 고온, 고압의 작동유체인 물은 EX01 팽창기를 통해서 감압되면서 동력을 생산한다. 감압된 작동유체인 스팀은 냉각수를 이용해서 45°C까지 냉각 및 액화된다. Table 1에는 시간당 100 kg의 물을 작동유체로 이용하여 동력을 생산해 내는 공정에 대한 전산모사 결과를 요약 정리하였다. 작동유체인 스팀의 응축을 위하여 냉매로 냉각수를 활용할 경우 발전효율은 2.62%에 불과하다. Rankine 사이클의 발전효율은 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$\eta = \frac{EX01\ Power - P01\ Power}{E01\ duty} \times 100(\%) \quad (1)$$

냉매로 냉각수 대신에 액화천연가스(LNG)를 사용하면 LNG의 공급온도가 -163°C 가량으로 매우 낮기 때문에 모든 종류의 작동유체에 대한 펌프 전단의 온도를 낮출 수 있으므로 펌프 전단의 압력 또한 낮아지게 된다. 그러면 상대적으로 팽창기 전단의 압

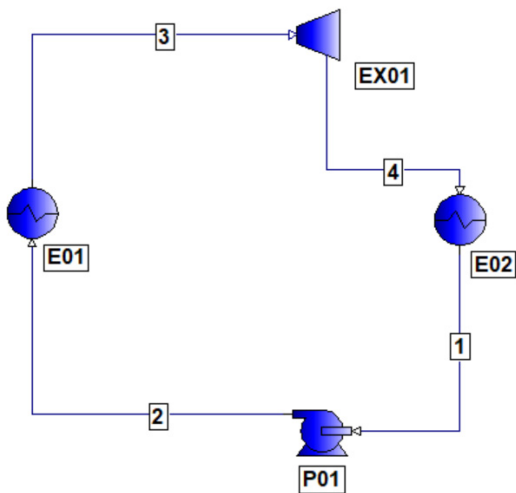


Fig. 1. Flow sheet diagram for a closed Rankine power generation cycle using PRO/II

Table 1. Power generation cycle simulation results summary using water as a working fluid

Item	Value	Unit
Working fluid flow rate	100	kg/h
Stream 1 pressure	0.0969	bar
Stream 1 temperature	45	°C
Stream 2 pressure	200	bar
Stream 3 temperature	365.7	°C
P01 power	0.7010	kW
P01 efficiency	80	%
E01 duty	701.0	kW
E02 duty	36,700	kcal/h
EX01 power	19.0595	kW
EX01 efficiency	80	%
Power generation efficiency	2.62	%

력을 높이기 위해서 펌프 후단의 압력을 높임으로써 증발기에서 고온, 고압상태의 스팀을 사용하지 않아도 된다는 장점이 있다. 하지만 물을 작동유체로 사용하는 경우에는 녹는점이 0°C로 비교적 높기 때문에 냉매로써 LNG의 냉열을 활용하기에 적합하지 않다는 단점이 있다.

Table 2에는 프로판, 프로필렌, 이산화탄소 및 물 작동유체에 대해서 발전공정에 필요한 임계압력과 녹는점을 정리하였다.

Table 2에 의하면 물의 경우에는 임계압력은 220.55 bar로써 다른 작동유체에 비해서 월등하게 높음을 알 수 있다. 임계압력이 높다는 것은 펌프에 의해서 팽창기 전단압력을 높일 수 있어서 팽창비 증가를 통한 발전량을 높일 수 있다는 장점이 있다. 하지만 녹는점은 0.00°C로써 다른 작동유체에 비하여 매우 높은 편이고 또한 LNG의 냉열을 거의 활용할 수 없다는 단점이 있다. 녹는점이 높으면 냉각제를 이용해서 펌프 전단의 온도를 낮추는 데 한계가 있기 때문에 펌프 전단의 압력을 많이 낮추기가 어렵다. 그렇게 되면 팽창기 후단의 압력을 낮추는 데 한계가 있기 때문에 많은 발전량을 얻을 수 없다는 단점이 있다.

본 연구에서는 작동유체를 물 대신에 프로필렌을 사용해서 응축기에서 냉각수를 사용한 경우와 LNG의 냉열을 사용한 경우 및 펌프 후단의 압력을 프로필렌 임계압력의 95%까지 올린 경우에 대해서 발전효율의 변화를 PRO/II 상용성 화학공정모사기를 활용한 전산모사 작업을 통해서 정량적으로 분석하였다. 또한 작동유체를 초임계 이산화탄소로 사용한 경우에 대해서도 응축기에서 냉각수를 사용한 경우와 LNG 냉열을 사용한 경우에 대해서 발전효율에 미치는 영향에 대해서 정량적으로 비교하였다. 본 연구에서는 한국가스공사에서 제공하는 LNG의 조성 중에

Table 2. Physical property summary for several working fluids

Working fluid	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	CO ₂	H ₂ O
Critical pressure (bar)	42.48	46.65	73.83	220.55
Melting point (°C)	-187.68	-185.26	-56.57	0.00

서 typical case에 대해서 적용하였으며 Table 3에 LNG의 조성을 나타내었다.

2. 열역학 이론

본 연구의 전산모사 대상 성분들은 질소를 제외하면 모두 탄화수소 성분들이며, 여기에 작동유체인 물과 이산화탄소 성분이 추가된다. 본 연구에서는 상태방정식 모델식인 Peng-Robinson 모델식을 적용하였는데, 그 이유는 이산화탄소와 질소를 포함하여 탄화수소 혼합물의 증기-액 상평형 계산에 적합한 모델식이기 때문이다⁵⁾. 상태방정식 모델식 중에서 통계열역학 모델식에 기반한 SAFT 모델식이나 PC-SAFT 모델식은 증기-액 상평형 계산을 좀 더 잘 추산하는 것은 사실이지만 Peng-Robinson 상태방정식과 같이 순수성분의 매개변수 등이 전산모사기에 내장되어 있지 않기 때문에 아직은 사용에 많은 제약이 따른다고 할 수 있다⁶⁾.

식 (2)에는 Peng-Robinson 상태방정식의 functional form을 나타내었다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b) - b(v-b)} \quad (2)$$

식 (2)에서 a 와 b 는 각각 에너지 매개변수와 크기 매개변수이다. 이는 임계온도와 임계압력의 함수로 식 (3) 및 식 (4)와 같이 표현할 수 있다.

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3)$$

Table 3. LNG compositions

Component	mol%
N ₂	0.04
CH ₄	89.26
C ₂ H ₆	8.64
C ₃ H ₈	1.44
I-C ₄ H ₁₀	0.27
N-C ₄ H ₁₀	0.35
M.W.	17.924

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4)$$

또한 α 는 알파 함수로써 Kontogeorgis와 Folas⁷⁾가 제안한 편심인자를 사용한 것을 개선하기 위해서 Twu 등⁸⁾이 제안한 식 (5)를 사용하였다.

$$\alpha = T_r^{C_3(C_2-1)} \exp \left[C_1 \left(1 - T_r^{C_2 C_3} \right) \right] \quad (5)$$

한편 Table 4에는 질소와 이산화탄소 및 탄화수소 성분들에 대한 Peng-Robinson 상태방정식을 적용하기 위한 임계온도, 임계압력 및 이심인자를 나타내었다. 그리고 Table 5에는 질소와 이산화탄소 및 천연가스 구성 성분들에 대한 Twu의 alpha function의 계수들을 나타내었다.

Table 4. Critical temperature, critical pressure and acentric factor

Composition	T _c (°C)	p _c (bar)	ω
N ₂	-146.95	34.00	0.0377215
CO ₂	31.06	73.83	0.223621
CH ₄	-82.59	45.99	0.0115478
C ₂ H ₆	32.17	48.72	0.099493
C ₃ H ₈	96.68	42.48	0.152291
I-C ₄ H ₁₀	134.99	36.48	0.180771
N-C ₄ H ₁₀	151.97	37.96	0.200164
H ₂ O	373.98	220.55	0.344861

Table 5. Coefficients in alpha function

Composition	C ₁	C ₂	C ₃
N ₂	0.576421	0.909345	0.676502
CO ₂	0.704135	-0.305568	1.84887
CH ₄	0.119488	0.904017	-
C ₂ H ₆	0.526261	-0.0178246	0.12642
C ₃ H ₈	0.595095	0.0348924	0.095946
I-C ₄ H ₁₀	0.648491	-0.11527	0.532363
N-C ₄ H ₁₀	0.67287	-0.0414722	0.219121
H ₂ O	0.919394	-0.333055	0.319113

3. 전산모사

3.1 작동유체로써 프로필렌을 사용한 경우(1)

프로필렌을 작동유체로, 냉각수를 사용하여 응축기 후단의 온도를 45°C까지 냉각 및 액화시킨 폐쇄형 Rankine 사이클에 대한 동력생산 공정의 PRO/II 를 활용한 전산모사 결과는 Table 6에 요약 정리하였다.

물을 냉각제로 사용하는 경우 E02 후단에서 얻을 수 있는 작동유체의 온도는 45°C이다. 그리고 이때 얻어지는 동력생산 효율은 6.48%에 불과하다. 이는 팽창기 후단의 압력이 18.616 bar로 매우 높아져서 팽창비가 크게 떨어지기 때문이다.

3.2 작동유체로써 프로필렌을 사용한 경우(2)

프로필렌을 작동유체로, LNG 냉열을 활용하여 펌프 전단의 온도를 충분히 낮추어서 폐쇄형 Rankine 사이클에 대한 동력생산 공정의 PRO/II 플로우쉬트는 Fig. 2에 나타내었다. LNG의 냉열을 활용하여 작동유체 응축기, E02에서 작동유체와 LNG 사이의 온도 차는 3°C까지 접근시켰으며 LNG의 잠열을 활용하기 위해서 E02 후단에서 LNG의 액상 물 분율은 0이

되도록 컨트롤러, CN1을 활용하여 스트림 L1의 LNG의 주입유량을 조절하였다. 그리고 펌프, P01 후단의 압력은 작동유체의 임계압력의 95%인 44.318 bar 까지 가압하였다. EX01의 도출압력은 LNG 냉열에 의해서 냉각할 수 있는 최소온도에서의 기포점 압력과 같으며 그 압력은 0.702 bar이다. 증발기 E01 후단에서는 작동유체를 포화증기 상태까지 가열하도록 하였다. 한편 컨트롤러, CN1에서는 LNG가 E02 후단에서 포화증기 상태까지 증발하도록 유량을 조절하였다. Table 7에는 프로필렌을 작동유체로 사용하고 LNG 냉열을 사용한 단일팽창 Rankine 사이클에 대한 전산모사 결과를 요약하여 정리하였다.

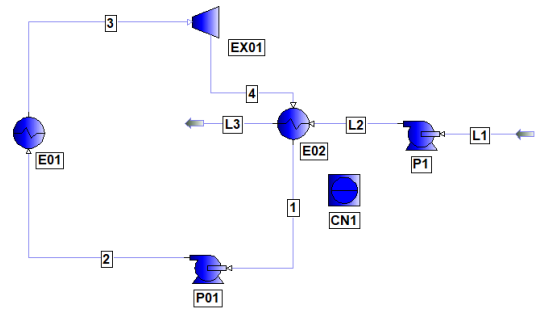


Fig. 2. PRO/II flow sheet diagram for a propylene Rankine power generation cycle using LNG cold heat

Table 6. Summary for a Rankine cycle using propylene as a working fluid and cooling water as a cooling medium

Item	Value	Unit
Working fluid flow	100	kg/h
Working fluid E02 outlet temperature	45	°C
Expander outlet pressure	18.616	bar
P01 outlet pressure	44.318	bar
E01 outlet temperature	89.4	°C
E01 duty	7.2	kW
E02 duty	5,800	kcal/h
P01 power	0.1908	kW
EX01 power	0.6577	kW
Power generation efficiency	6.48	%

Table 7. Summary for a Rankine cycle using propylene as a working fluid and LNG as a cooling medium

Item	Value	Unit
Working fluid flow	100	kg/h
LNG flow	61.2	kg/h
Working fluid E02 outlet temperature	-58.2	°C
Expander outlet pressure	0.702	bar
LNG E02 outlet temperature	-61.2	°C
P01 outlet pressure	44.318	bar
E01 outlet temperature	89.4	°C
E01 duty	14.8	kW
E02 duty	10,080	kcal/h
P01 power	0.2274	kW
EX01 power	3.8604	kW
Power generation efficiency	24.55	%

Table 6에서 응축기에서의 프로필렌의 액화를 위해서 냉각수를 사용한 경우의 발전 효율은 6.48%에 불과하지만 Table 7에서 작동유체와 LNG 사이의 접근온도를 3°C로 하였을 때, E02 후단에서 작동유체의 온도를 -58.2°C까지 낮출 수 있었다. 이때 얻어지는 동력생산 효율은 24.55%로써 LNG 냉열 대신에 물을 냉각제로 사용할 때의 동력생산 효율이 18.07% 포인트 증가함을 알 수 있었다.

3.3 작동유체로써 이산화탄소를 사용한 경우(1)

Fig. 3에는 작동유체로 초임계 이산화탄소를 사용하고, 냉각수를 사용한 경우의 폐쇄형 Rankine 사이클에 대한 PRO/II 플로우시트를 나타내었다.

Table 8에는 초임계 이산화탄소를 작동유체로 할

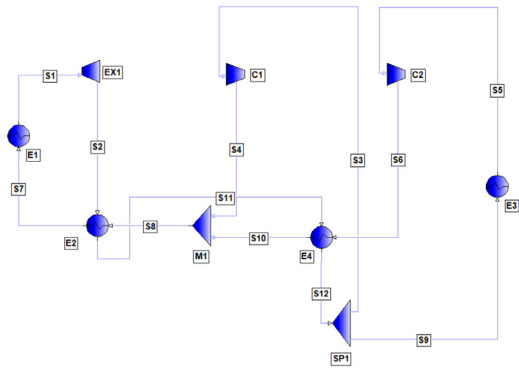


Fig. 3. PRO/II flow sheet diagram for a closed two-stage Rankine power generation cycle using CO₂ as a working fluid and cooling water as a coolant

Table 8. Summary for a Rankine cycle using supercritical carbon dioxide as a working fluid and cooling water as a coolant

Item	Value	Unit
Working fluid flow	341,640	kg/h
Working fluid E03 outlet temperature	45	°C
EX01 power	16,480	kW
C1 & C2 power	10,542	kW
E1 duty	23,925	kW
Power generation efficiency	24.82	%

용하고 냉각수를 이용한 경우에 대한 전산모사 결과를 요약 정리하였다.

3.4 작동유체로써 이산화탄소를 사용한 경우(2)

Table 9에는 초임계 이산화탄소를 작동유체로 활용하고 LNG 냉열을 이용하는 경우에 대한 전산모사 결과를 요약 정리하였다.

4. 결론

본 연구에서는 작동유체로 초임계 이산화탄소를 사용하여 동력을 생산하는 Rankine 사이클의 효율 향상을 위해서 냉매로 냉각수 대신에 LNG 냉열을 활용하는 경우의 동력생산 효율을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 작동유체로 초임계 이산화탄소를 사용하면 전통적인 작동유체인 물을 사용하는 경우에 비해서 녹는점이 매우 낮아지기 때문에 LNG 냉열을 활용해서 응축기 후단의 온도를 -50°C까지 낮출 수 있어서 펌프 후단의 압력을 더 낮출 수 있다. 따라서 팽창기에서 팽창비를 더욱 높일 수 있으므로 동력 생산을 더 늘릴 수 있다는 장점이 있다.

둘째, 프로필렌 작동유체의 경우 임계압력의 95%에 해당하는 압력까지만 펌프 후단에서 가압하였지만 초임계 이산화탄소의 경우에는 임계압력 이상인 297 bar까지 올려서 팽창비 증가로 인한 추가적인 동력 생산량을 얻을 수 있었다.

Table 9. Summary for a Rankine cycle using supercritical carbon dioxide as a working fluid and LNG as a coolant

Item	Value	Unit
Working fluid flow	341,640	kg/h
Working fluid E03 outlet temperature	45	°C
EX01 power	16,480	kW
C1 & C2 power	2,660	kW
E1 duty	23,925	kW
Power generation efficiency	57.76	%

셋째, 초임계 이산화탄소를 작동유체로 활용한 경우 냉각수를 사용한 경우 발전 효율이 24.82%에 불과하였으나, LNG 냉열을 활용하여 응축기 후단의 온도를 -50°C 까지 낮춘 경우 발전효율은 57.76%로 2배 이상 상승함을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 2018년도 동양대학교 학술연구비의 지원으로 수행되었다.

References

1. J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, and M. T. Swihart, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 8th ed., McGraw-Hill Higher Education, USA, 2018, pp. 320-321.
2. S. I. Sandler, "Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics", 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., USA, 2006, pp. 4-5.
3. R. E. Balzhiser and M. R. Samuel, "Engineering Thermodynamics", Prentice-Hall, Inc., USA, 1977, pp. 318-323.
4. J. H. Cho, J. G. Park, and S. T. Kim, "Simulation of Chemical Process Using Pro/II with PROVISION", A-JIN, Korea, 2004, pp. 49-61.
5. Y. D. Peng and D. B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State", Ind. and Eng. Chem. Fund., Vol. 15, No. 1, 1976, pp. 59-64, doi: <https://doi.org/10.1021/i160057a011>.
6. I. Polishuk and J. M. Garrido, "Comparison of SAFT-VR-Mie and CP-PC-SAFT in predicting phase behavior of associating systems II. Ammonia-Hydrocarbons", Journal of Molecular Liquids, Vol. 269, 2018, pp. 657-665, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.098>.
7. G. M. Kontogeorgis and G. K. Folas, "Thermodynamic Models for Industrial Applications", John Wiley & Sons, Inc., USA, 2009, pp. 41-42, doi: <https://doi.org/10.1002/9780470747537>.
8. C. H. Twu, D. Bluck, J. R. Cunningham, and J. E. Coon, "A Cubic Equation of State with a New Alpha Function and a New Mixing Rule", Fluid Phase Equilib., Vol. 69, 1991, pp. 33-50, doi: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(91\)90024-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)90024-2).