

폴리이서설폰 중공사모듈을 이용한 연소배가스로부터 이산화탄소 분리회수를 위한 다단계 막분리공정 연구

최 승 학*** · 김 정 훈***† · 김 범 식** · 이 수 복**

*한국화학연구원 신화학연구원, **과학기술연합대학원대학교 청정화학 및 생물
(2005년 10월 19일 접수, 2005년 12월 16일 채택)

Multi-stage Membrane Process for CO₂ Separation from Flue Gas Using PES Hollow Fiber Membrane Modules

Seung-Hak Choi***, Jeong-Hoon Kim***†, Beom-Sik Kim**, and Soo-Bok Lee**

*Green Chemistry and Environmental Biotechnology, University of Science and Technology

**Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received October 19, 2005, Accepted December 16, 2005)

요 약: 본 연구는 LNG를 연료로 하는 화력발전소의 보일러를 대상으로 여기에서 배출되는 8~15% 내외의 이산화탄소 배가스 1,000 Nm³/일로부터 이산화탄소를 회수율 90%, 농도 99%로 회수하기 위한 다단 막분리 공정을 설계 및 제작하기 위한 선행연구결과이다. 본 연구실에서 이산화탄소에 대한 가스화안정성 및 이산화탄소/질소의 분리특성이 탁월한 폴리이서설폰(PES)소재를 대상으로 비대칭구조의 중공사형 분리막 및 모듈이 개발되었다[1]. 개발된 중공사막을 대상으로 모듈의 투과현상을 전산모사 하였으며 이를 이용하여 막분리 공정의 최종 회수조건에 적합하게 하기 위해 재순환공정이 가능한 4단 막분리 공정을 전산모사 하였다. 설계된 다단계 막분리 공정의 타당성을 입증하기 위해 개발된 중공사막모듈을 대상으로 설계된 운전 압력(공급측의 압력 및 투과측의 압력)과 공급 농도의 변화에 따른 막분리 공정의 투과량 및 농도를 조사하였다. 얻어진 결과를 공정모사를 통하여 계산된 결과를 비교한 결과 운전조건에 따른 유량, 순도, 막 면적 등에서 이론치와 실험치가 매우 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

Abstract: This paper describes the preliminary study on the development of multi-stage membrane demonstration plant for removal of carbon dioxide from flue gas stream being emitted from LNG boiler in thermal power generation plant. The prerequisite requirement is to design and develop the membrane process producing a 99% CO₂ with 90% recovery from LNG flue gas of 1,000 Nm³/day. Asymmetric polyethersulfone hollow fiber membranes and membrane modules developed in this laboratory[1] were used in this study. Using the permeation data for the hollow fiber membranes, modelling on the membrane module and multi-stage membrane process was done to meet the requirement condition of the process design. The effects of the operating pressure of feed and permeate side and feed concentration on CO₂ purity and recovery were investigated experimentally with the developed hollow fiber modules. These experimental results matched well with theoretical modelling results.

Keywords: carbon dioxide, poly(ether sulfone), process design, multi-stage membrane, membrane cascade

1. 서 론

1992년 6월 브라질 리우 환경 회의에서 온실가스 배출량 감축 등을 목표로 하는 국제 협약으로 기후변화

협약이 채택되고 그 부속 협정서인 교토의정서가 지난 2005년 2월 16일 공식 발효되었다. 이로 인하여 유럽 연합(EU), 일본 등 38개 서방 선진공업국이 경제여건에 따라 오는 2008년부터 2012년까지 지난 1990년 대비 이산화탄소, 메탄 등 6개 온실가스 배출량을 평균 5.2% 의무 감축해야 한다. 우리나라의 경우 2008년부

†주저자(e-mail : jhoonkim@kriict.re.kr)

터 2012년까지 온실가스를 감축해야 하는 교토의정서 1차 의무 이행국은 아니지만 세계 9위의 온실가스 배출국(2000년 기준 약 2억톤/년)이자 OECD (경제협력 개발기구) 회원국임을 감안, 우리나라는 2013년부터 온실가스를 감축해야 하는 2차 의무 이행국에 편입될 가능성이 높은 것으로 전망된다. 이산화탄소의 주 발생원은 발전소, 제철소 및 일반 화학공장이며, 이들은 전체 이산화탄소 발생량의 약 80%를 차지하고 있다 [2]. 이중에 LNG나 석탄 등의 화력원료를 연료로 하는 화력 발전소의 경우만 살펴보면, 한 개의 발전소에서 배출하는 이산화탄소의 발생량이 일반적으로 시간당 400 t 이상에 이르는 것으로 보고 된 바 있다[3]. 따라서 이러한 대단위 배출원으로부터 이산화탄소를 효율적으로 제거하기 위한 연구의 필요성이 증대되고 있다.

이러한 배가스로부터 이산화탄소를 분리하는 방법으로 흡수, 흡착, 막분리법이 주로 연구되고 있다. 이미 국내외에서 흡수법과 흡착법의 경우 배가스를 대상으로 2톤/일 규모의 실증플랜트가 개발되어 경제성을 톤당 US\$ 50~100 정도의 분리비용으로 성능을 평가하는 단계에 있으며 이와 함께 향후 톤당 US\$ 10~30 이내로 분리비용을 낮추고자 하는 연구를 진행하고 있다.

막분리법은 장치 기존의 타 공정에 비하여 에너지 소비가 적고 장치가 간단하며 소형화가 가능할 뿐만 아니라 조작 및 유지관리가 용이하다는 장점을 가지고 있다. 게다가 아민 등의 유독한 흡수제를 사용하지 않아 대기 중으로 2차 오염을 유발하지 않아 환경친화적인 장점을 가지고 있다. 이에 따라 막분리 공정에 의한 이산화탄소의 이러한 막분리 공정에는 선택분리특성의 고분자막을 이용한 고분자 분리막법, silica, zeolite, alumina 등의 소재를 중심으로 하는 세라믹 분리막법, 다공성의 소수성 고분자 막을 이용하여 기체와 흡수제인 액체의 접촉을 인위적으로 제어하는 중공사막 접촉기로 대표되는 흡수제를 사용한 분리막 접촉기 또는 촉진수송막 등이 있다[4].

온실기체의 분리막 공정의 상용화를 위해서는 우수한 분리특성의 소재의 개발과 함께 넓은 막면적을 가진 막모듈로 제작하고 이를 대상으로 효율적인 공정으로 만들기 위한 연구가 중요하다. 이러한 면에서 분리막접촉기, 또는 촉진 수송막의 경우 이산화탄소/질소

의 선택도는 수백에서 수천정도로 높지만 막의 장기적인 운전에 대한 불안정성 때문에 현재까지 상용화가 되지 못하고 있다. 또한 세라믹막의 경우 이산화탄소에 대한 선택도 및 투과도가 아주 높고 고온의 배가스에 직접 적용이 가능하다는 점에서 광범위하게 연구되고 있지만 아직까지 대량생산의 기술이 부족하므로 역시 상용화가 지연되고 있다.

고분자막의 경우 위의 두 가지 막기술에 비해 이산화탄소/질소의 선택도가 20~50 정도로 부족하지만 섬유나 필름처럼 막을 대량으로 값싸게 제조할 수 있으므로 이미 국내외의 방대한 석유화학, 천연가스 등의 이산화탄소 회수공정에 수십만 m³/h의 처리규모로 상용화된 기술로 향후 수십억톤/년의 막대한 양이 지구에 배출되는 이산화탄소의 회수에 적합한 기술로 보여진다[5].

고분자막을 이용한 기체분리공정은 선택도가 낮은 경우 분리를 목적으로 하는 대상 혼합물로부터 원하는 회수율과 원하는 순도의 제품을 얻기 위하여 단일 단(stage)으로 충분하지 않으므로 연속식 다단계의 막분리 공정이 필요하게 된다. 이러한 다양한 공정에 대하여 외국의 경우 단일 공정(single stage) 및 다단 공정(multi-stage)에 대하여 공정 변수가 전체 성능에 미치는 영향 등 이론적, 실험적으로 규명하고 경제성을 검토하여 최적화하는 연구가 활발히 진행되어 왔다[6-10]. 그러나 지금까지 연구한 결과를 살펴보면 배가스로부터 이산화탄소의 분리에 관한 연구는 경제성이 입증된 천연가스 내의 이산화탄소를 제거하거나 질소나 산소를 부화하는 막분리 공정과 비교하여 경제성이 부족하므로 연구가 거의 이루어지지 않았다. 현재까지의 배가스의 회수에 관한 연구결과를 보면 주로 1단 또는 2단의 막분리 공정 후 액화하는 방법이 주로 연구되어 왔으며 본 연구팀에서도 과거에 이러한 막분리-응축 혼합공정에 관한 연구를 수행한 적이 있다. 현재까지 국내외에서 다단 막분리 공정에 의해 이산화탄소를 99% 이상의 순도로 회수하는 막분리 공정이나 공정모사에 관한 연구는 거의 이루어 지지 않았다[11]. 현지점에서 실배출원(LNG를 연료로 하는 보일러)의 배가스로부터 이산화탄소를 효율적으로 분리·회수하기 위한 다단 막분리 공정의 개발은 국내외에서 중요한 의미가 있다고 본다. 특히 본 연구결과로부터 얻어질 막분리 기술을 경쟁기술인 흡수법과 흡착법과의 경제

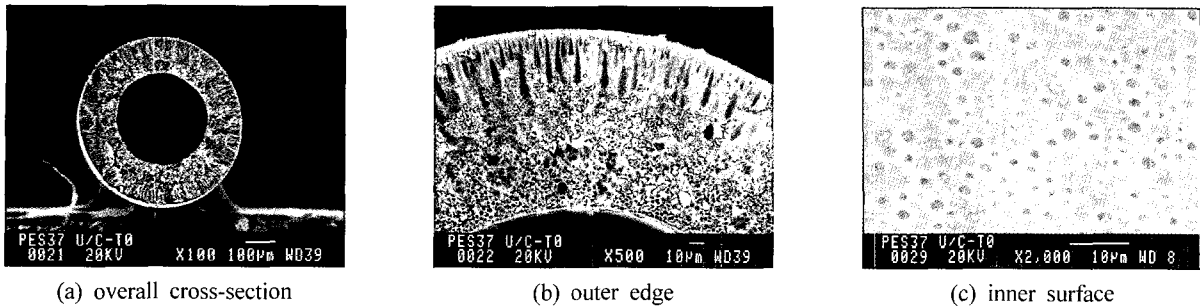


Fig. 1. SEM images of PES hollow fiber membrane.

성 및 기술의 장단점을 비교하는 연구 역시 향후 이산화탄소 분리의 상업화에 중요한 지표가 될 것으로 본다.

본 연구팀에서는 이러한 배경아래 LNG를 연료로 하는 배가스로부터 이산화탄소를 효율적으로 분리·회수하기 위한 막분리 공정의 실증플랜트 개발을 에너지관리공단의 청정에너지 사업으로 진행하고 있다. 이에 따라 이산화탄소에 대한 선택분리 능력이 뛰어나고 가스화저항성이 우수한 PES 고분자로 만들어진 비대칭구조의 기체분리용 중공사막(hollow fiber membrane)을 이미 개발하여 발표한 바 있다[1]. 본 연구에서는 개발된 중공사막의 투과특성을 대상으로 막분리 공정의 특성을 예측할 수 있는 전산모사프로그램을 작성하여 막분리 공정을 설계하였으며 그 결과를 토대로 재순환이 가능한 4단 막분리 공정을 설계하였다. 설계된 다단계 막분리 공정의 타당성을 입증하기 위해 설계된 운전 압력(공급측의 압력 및 투과측의 압력)과 공급농도의 조업변수에 따른 막분리 공정의 투과특성을 조사하여 공정모사를 통하여 계산된 결과를 비교하였으며 1,000 Nm³/day 처리에 요구되는 막분리 공정설계를 하였다.

2. 실험

2.1. PES 중공사막 모듈의 제조 및 기체투과특성평가

본 연구에서는 현재 CO₂/N₂의 분리특성이 가장 우수한 기체 분리막 소재로 널리 연구되고 있는 폴리이서술폰(Poly(ether sulfone), 주우화학-4100P, 이하 PES로 칭함)을 사용하였다. PES 중공사는 용매인 NMP(1-Methyl-2-Pyrrolidinone)와 비용매인 아세톤 그리고 고분자인 PES의 농도를 서로 적절히 조절해 가며 고분자 용액을 제조한 후에 건·습식방사법을 통해 제조

하였으며 실질적 분리가 일어나는 외부 선택층에 존재할 수 있는 결함(defect)을 제거하기 위하여 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, Dow Corning Sylgard-184 이하 PDMS로 칭함)을 n-Hexane에 용해시켜 용액을 제조하고 이를 중공사의 외표면에 연속코팅 하였다. 제조되어진 PES 중공사 막의 단면 및 내부 표면의 구조를 Fig. 1에 나타내었다. 자세한 PES 중공사 막의 제조과정은 이미 본 연구팀에 의해 상세히 설명된 바 있다[1].

제조된 중공사는 외경이 2인치인 알루미늄 케이스에 45 cm의 유효 막 길이를 갖는 중공사 모듈로 제작하였으며 유효 막 면적이 약 2 m² 정도이다. 그리고 제조되어진 막모듈을 통한 질소와 이산화탄소 순수기체의 투과특성을 분석한 결과 이상선택도는 약 40, 투과도는 약 60 GPU 임을 확인하였다.

2.2. 단일 막모듈 및 다단 분리막 공정의 전산모사

단일 막모듈의 투과특성과 다단 막분리 공정의 투과특성을 예측하기 위해서 McCabe 등에 의해 수식화 된 자료를 토대로 막모듈의 투과특성을 예측하는 전산모사 프로그램을 개발하였다[12]. 이 프로그램은 평막이나 중공사막과 같이 모듈의 형태나 흐름에 상관없이 통합하여 적용될 수 있는 프로그램으로 현재 진행되는 중공사막 모듈의 특성을 예측할 수 있는 전산모사보다 정확도는 약간 낮지만 중공사 모듈 및 공정의 전산모사에 충분히 이용할 수 있다. 막모듈을 통하여 배출되는 이산화탄소의 농도는 공급측과 투과측의 압력비(pressure ratio, R), 막의 투과도(permeance) 및 혼합물에 대한 실질 분리인자(separation factor, α^*), 공급 혼합가스의 조성(composition) 그리고 회수율(recovery) 등에 의해 결정된다. 그리고 위에서 열거한 각각의 변수와 투과측 국부 계면에서의 이산화탄소 농도([CO₂])는

Table 1. Operating Conditions for Numerical Analysis

Variables	Conditions	Unit
Selectivity	40	-
Permeance	60	GPU
Fiber O. D	400	μm
Fiber I. D	200	μm
Effective length	45	cm
Number of hollow fiber	4,000	ea
Membrane area of module	2.3	m ²
Effective membrane area	2.1	m ²
Operating pressure	feed	6
	permeate	1 or 0.2

다음과 같은 상관관계를 가지고 있다[13]. 본 연구에서는 Microsoft EXCEL을 사용하여 해석하였다.

$$(\alpha^* - 1)[CO_2]_i^2 + \left(1 - \alpha^* - \frac{1}{R} - \frac{[CO_2]_{feed}(\alpha^* - 1)}{R}\right) [CO_2]_i + \frac{\alpha^*[CO_2]_{feed}}{R} = 0 \quad (1)$$

$$R \equiv \frac{p_{perm}}{p_{feed}} \quad (2)$$

이 식을 풀면 공급물 농도 $[CO_2]_{feed}$ 에 대한 투과물 농도 $[CO_2]_{perm}$ 을 계산할 수 있다. 모듈흐름을 교차류로 가정하면 단의 입구와 출구에서의 국부 투과물 농도의 평균을 취함으로써 단을 나가는 투과물의 평균농도를 계산하였다.

순도는 마지막 단을 거쳐 나오는 투과물의 이산화탄소 몰농도를 기준으로 하였으며, 막 면적과 막의 모듈 수는 다음의 식 (3), (4)로부터 구할 수 있다.

$$Area = \frac{Q_{perm} [CO_2]_{perm}}{P_A (p_{feed} [CO_2]_{feed} - p_{perm} [CO_2]_{i,ave})} \quad (3)$$

$$Modules = \frac{Area}{A_{eff}} \quad (4)$$

여기서 A_{eff} 은 유효 단면적이다.

본 수치모사에 실제 사용된 PES 중공사형 막모듈의 기본적인 특성은 Table 1과 같다. Table 1에 제시된 특성을 갖는 단일 중공사 막모듈을 통한 투과특성을 위

Table 2. The Composition of LNG Boiler Exhaust Gas

Component	Composition	
	wt%	vol%
N ₂	72.2	71.3
O ₂	2.0	1.7
H ₂ O	11.0	18.2
CO ₂	13.9	8.8
	100.0	100.0

에 열거한 수식들을 이용하여 해석하면 투과측으로 배출되는 이산화탄소의 농도 및 유량을 계산할 수 있고 이 결과로부터 전체 공정에 필요 막면적(막모듈 수) 등을 계산하였다.

LNG 보일러를 나오는 배가스의 조성은 일반적으로 Table 2와 같으며 이산화탄소 회수 공정은 크게 세 부분으로 나누어진다. 배가스로부터 배가스 내에 존재하는 수분을 냉각 응축하는 제습공정, 다단계 막분리 공정 그리고 마지막으로 농축되어 회수된 이산화탄소를 냉각 압축하여 회수하는 액화 공정으로 구성되어 있다. 특히 LNG배가스 내에 존재하는 수분은 이산화탄소와 함께 투과과정에서 경쟁을 하므로 제습 공정을 반드시 거쳐야 한다. 제습공정 후의 배가스내 이산화탄소의 농도는 약 10~12%로 증가하게 되므로 본 연구에서는 12%를 막분리 공정 첫 단의 공급농도로 설정하여 다단계 막분리 공정의 연구를 진행하였다. 다만 막분리 공정의 경우 많은 변수 중에서도 본 연구에서 개발을 목표로 하는 처리량(1,000 Nm³/day)과 회수 이산화탄소의 순도(99%), 회수율(90%) 등을 고려하여 설계하였다.

막분리 공정의 회수율을 최종 회수조건에 적합하게 하기 위하여 1단계 막분리 공정에서는 배출되는 배가스의 농도를 2~3% 이내로 하고 회수율 90%의 조건을 유지하였으며 2단 이후는 전 단계의 공급액의 농도와 동일하게 잔류측(retentate)의 이산화탄소의 농도와 일치하게 하여 재순환하도록 다단 막분리 공정을 설계하였다.

2.3. 혼합기체를 통한 중공사 막모듈의 투과특성 평가

실험에 사용된 모듈은 Fig. 2와 같은 장치를 통하여 다양한 조업변수의 변화에 따른 막의 성능을 위에서 언급한 회수율과 투과측의 이산화탄소 농도를 통하여

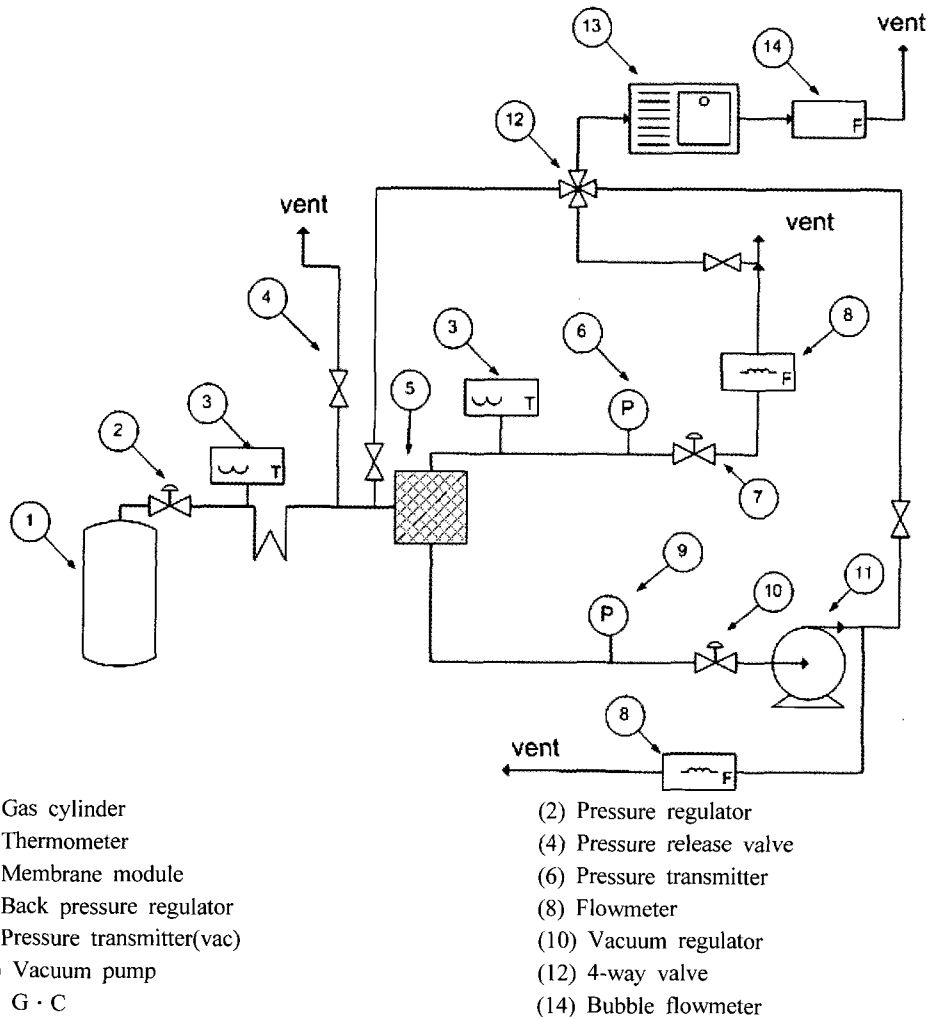


Fig. 2. A schematic diagram of mixture-gas permeation and separation measurement equipments.

규명하였다. 이미 언급한 것처럼 다단계의 막분리 공정 중에 1단의 경우 제습 공정을 거친 배가스의 조성인 혼합가스(CO₂ : N₂ = 12 vol% : 88 vol%)를 선정하여 사용하였다. 투과측과 잔류측의 농도는 GC (gas chromatography, Gow-Mac GC 580, TCD detector)를 사용하여 분석하였으며 공정변수로는 공급 혼합가스의 공급압력과 투과측의 감압여부(진공을 유지한 경우와 상압으로 유지한 경우), 공급유량의 변화를 통하여 스테이지-컷(stage-cut) 등을 변화시켰으며, 이들의 변화에 따른 투과측과 잔류측의 농도, 유량 등의 변화를 살펴보았다. 설정된 공급 압력은 에너지가 적게 드는 1단 가압펌프 방식을 고려하여 4, 6, 8 kgf/cm²으로 변화시켰으며, 투과측의 압력은 상압(1 kgf/cm²)인 경우와 대형화 할 경우 적합한 진공펌프의 성능에 맞추

어 0.2 kgf/cm²인 경우에 대한 성능을 평가하였다. 이 결과를 바탕으로 회수율 90%와 회수 이산화탄소 농도 99%를 만족하는 전체 다단계 막분리 공정에 대한 공정조건을 수립하였다. 막 모듈의 성능을 평가하기 위하여 사용되어진 선택 분리인자(separation factor, α^*)와 스테이지 컷(stage-cut, θ), 회수율(recovery, ψ)은 다음의 식과 같이 정의된다. 특히 실질 선택 분리인자는 혼합물의 공급조성과 투과물의 조성 그리고 이상선택도, 압력비등으로 계산되어진다[14].

$$\alpha^* = \alpha \frac{([CO_2]_{feed} - [CO_2]_{permR})}{([N_2]_{feed} - [N_2]_{permR})} \times \frac{[N_2]_{feed}}{[CO_2]_{feed}} \quad (5)$$

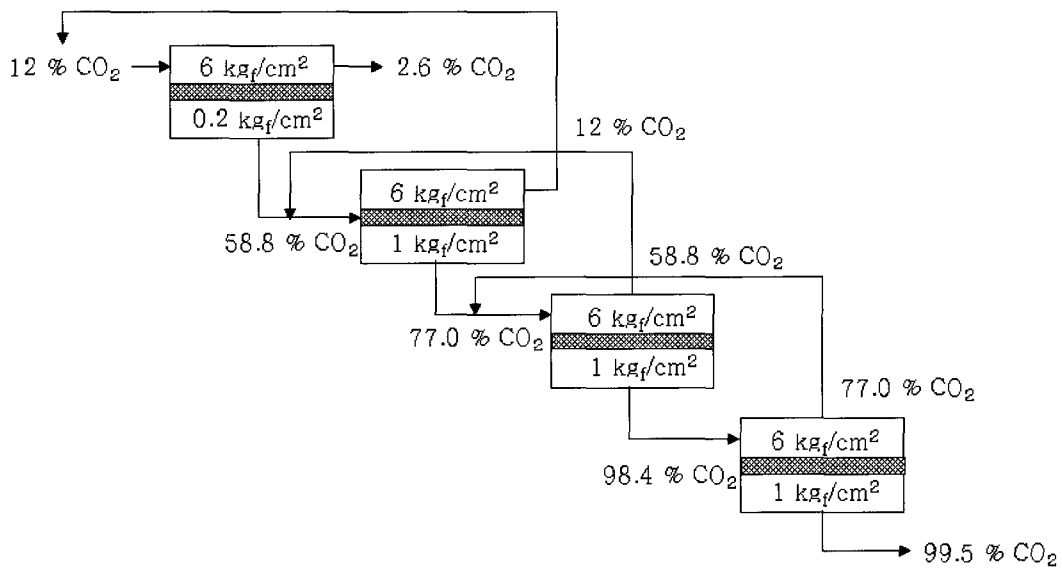


Fig. 3. A numerically simulated 4-stage membrane process.

$$\theta = \frac{Q_{perm}}{Q_{feed}} \quad (6)$$

$$\psi = \frac{Q_{perm} \times [CO_2]_{perm}}{Q_{feed} \times [CO_2]_{feed}} \quad (7)$$

식 (5)에서 α 는 이상선택도이며 식 (6), (7)의 Q_{perm} 과 Q_{feed} 는 각각 투과측과 공급측의 유량(L/min)을 나타낸다. 이렇게 실험적으로 얻어진 결과는 수치모사 결과와의 비교를 통하여 그 타당성을 검토하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 중공사 막 모듈 및 다단 공정의 전산모사

위에서 이미 설명한 것처럼 LNG 보일러 배가스 내의 수증기를 제거하는 제습 공정을 거친 배가스는 Fig. 3에서 보는 것처럼 첫 번째 단으로 공급되며, 농축되어 다시 2, 3, 4단으로 순차적으로 공급되게 된다. 이때 1단의 잔류측의 흐름을 제외한 후단(2-4단)의 잔류측은 다시 전단의 공급부로 재순환 된다. 본 연구에서 최종 목표는 전체 공급 이산화탄소를 회수율 90%, 순도 99%로 얻는 것이다. 원하는 회수율을 만족시키기 위해서는 1단에서 반드시 90% 이상을 회수하여야 한다. 이는 2단 이후의 경우에는 전량 재순환 되므로 회수율보다 고 순도의 이산화탄소를 회수하는데 그 초

점을 맞추어야 한다. 이와 함께 2단 이후의 경우에는 공정의 효율성을 고려하여 잔류측의 이산화탄소 농도를 전단의 공급 가스 농도로 맞추어 주는 것이 무엇보다 중요한 공정 조건 중의 하나라 하겠다[7,9]. 이러한 가정아래 각 단의 공급측과 투과측의 압력 변화에 따른 각 단의 이산화탄소 농도를 개발된 수치모사 프로그램을 사용하여 예측한 결과 중 한 예를 Fig. 3에 나타내었다. 이때 수치모사는 일단 이상선택도와 투과도를 기준으로 사용하여 설계한 후 위의 식 (5)를 사용하여 혼합가스를 통한 실질 분리인자를 계산하여 보정하였다. 보는 것처럼 각 단의 공급측 압력을 6 kgf/cm²으로 공급하고 1단의 투과측의 압력을 0.2 kgf/cm²로 그리고 2~4단의 투과측은 상압으로 유지하였으며 1단의 잔류측을 제외한 후단의 잔류흐름은 전단의 공급부와 같은 농도로 조절되어 전량 재순환 되도록 설계한 결과 본 연구에서 목표로 하는 99%의 이산화탄소를 90% 회수율로 얻기 위한 4단 막분리 공정을 설계할 수 있었다. 그리고 그 외의 다양한 조건에서 설계된 수치모사 결과는 뒤의 실험결과와 비교하여 뒤에서 상세히 설명하도록 하겠다.

3.2. 공정 변수별 막모듈의 투과특성

3.2.1 입력의 영향

공급 혼합가스의 조성이 CO₂ 12%인 제습공정을 거친 배가스를 대상으로 투과측의 압력을 대기압으로 유

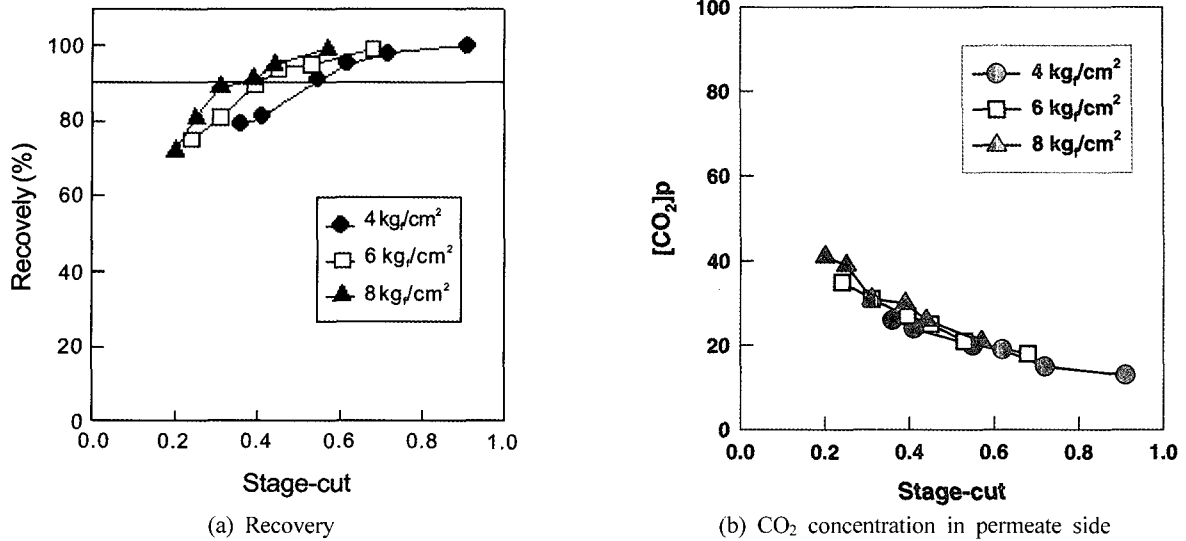


Fig. 4. Effect of feed pressure on membrane performance (permeate pressure : 0.2 kg/cm²).

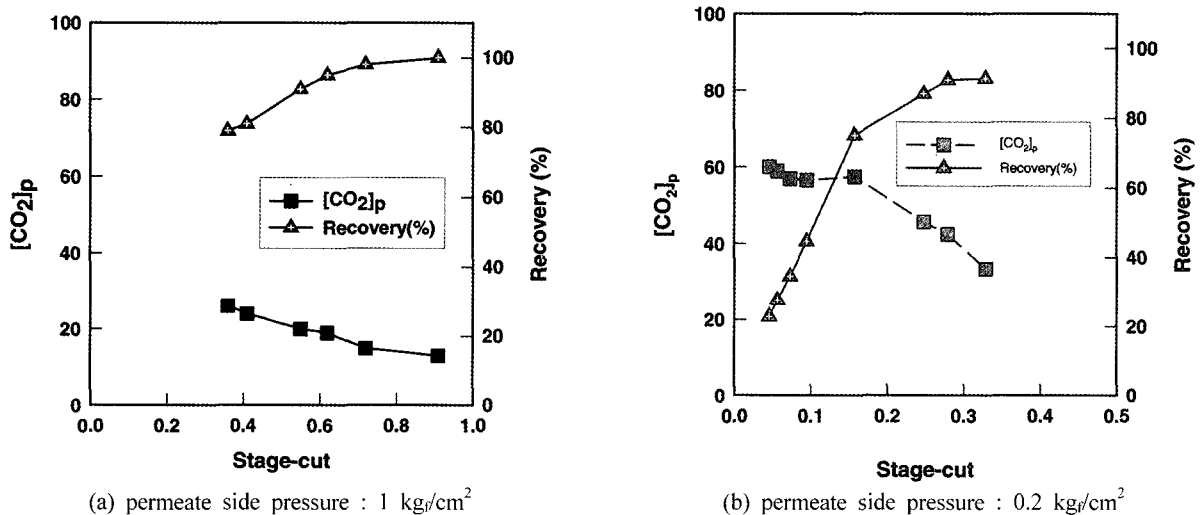


Fig. 5. Effect of permeate pressure on membrane performance (feed pressure : 4 kg/cm²).

지하고 공급압력의 변화가 회수율과 투과측의 농도에 미치는 영향을 조사한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과는 곧 다단 막분리 공정의 1단에 해당하는 결과로 1단에서의 압력조건 중 공급부의 압력의 설정에 관한 중요한 자료가 된다. 식 (6)에서 정의된 스테이지-컷은 공급유량의 변화를 통하여 조절하였으며, 그 결과 그림에서 보는 것처럼 공급측의 압력이 높을수록 동일한 스테이지-컷에서 보다 높은 회수율을 얻을 수 있었다. 전단으로 공급되는 이산화탄소의 농도와 공급압력이 4 kg/cm² 정도의 낮은 압력에서는 회수율 90%를 얻을 수 있는 스테이지-컷은 0.55 정도이며 이때 막을 통과

하여 투과측으로 배출되는 이산화탄소의 농도는 약 20% 정도 인 것을 확인할 수 있다. 그러나 공급압력이 높은(8 kg/cm²) 경우 회수율 90%를 만족하는 스테이지-컷은 0.3이며 이때 투과측의 이산화탄소 농도는 35%까지 증가하는 것을 알 수 있다[10].

그리고 Fig. 5의 경우 일정한 공급압력(4 kg/cm²)에서 투과측의 압력 변화에 따른 막의 성능을 조사한 결과이다. 이는 위에서의 결과와 마찬가지로 1단의 투과측 압력 조건을 확보하는데 매우 중요한 자료가 된다. 그림에서 보는 것처럼 회수율 90%를 만족하는 경우 이산화탄소의 농도가 투과측 압력이 대기압인 경우

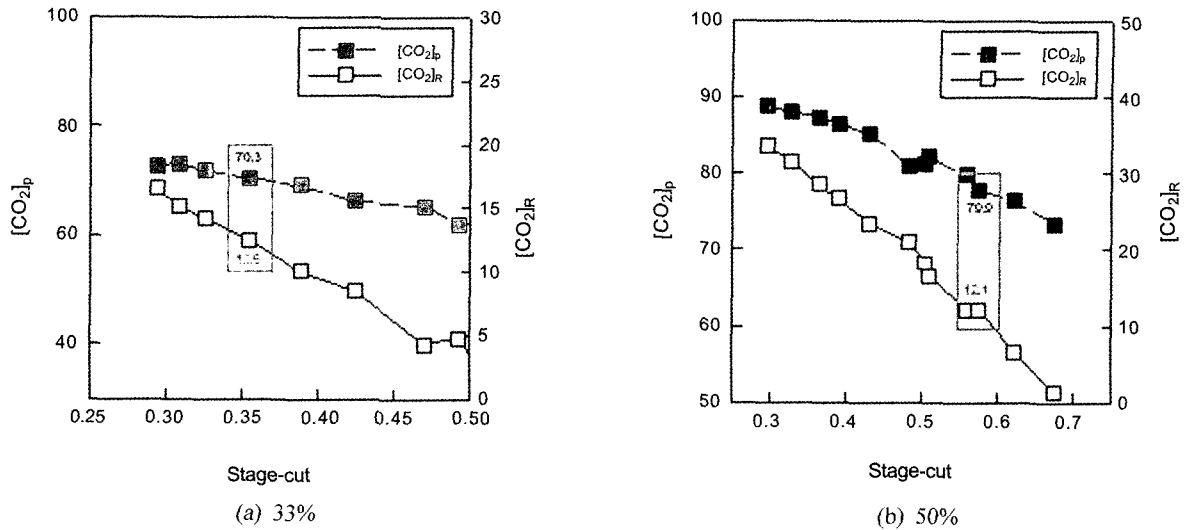


Fig. 6. Effect of feed concentration on membrane performance (2nd stage).

Table 3. Effect of Feed Gas Concentration and Operating Pressure on Membrane Module Performance

Stage	[CO ₂] _{feed}	P _{out} (kgf/cm ²)	P _p (kgf/cm ²)	[CO ₂] _p	Stage-cut	Recovery (%)	[CO ₂] _R
1 st	12%	6	1	33	0.35	92	2
			0.2	50	0.2	90	2
2 nd	33%	6	1	70	0.35	76	12.5
	50%			80	0.56	89	12
3 rd	70%	6	1	89	0.65	83	33
	80%			94	0.67	78	50
4 th	89%	6	1	96	0.79	80	70
	94%			99	0.82	85	80

20%에 불과하던 이산화탄소의 농도가 투과측에 진공 (0.2 kgf/cm²)을 도입함으로써 약 40% 정도까지 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다.

이상의 Fig. 4와 5의 결과로부터 원하는 회수율 (90%)을 만족하며 높은 투과측 회수 농도를 얻기 위해서는 공급측의 압력은 높게 유지하는 것이, 투과측의 압력은 진공으로 낮추는 것이 유리하다는 결론을 내릴 수 있다. 이는 공급측의 압력을 높이거나 투과측의 압력을 낮춰 이산화탄소의 투과 추진력을 증가시켜 그로 인하여 높은 농도의 이산화탄소 회수가 가능하기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 상부압력은 현재 시판중인 가압펌프의 경우 에너지효율이 높은 1단 압축 시스템을 채택한 경우 최대 9 kgf/cm²까지가 내구성을 감안한 최대 유효압력임을 감안하여 일단 6 kgf/cm²의 운전조건을 채택하였다. 이 경우 투과측의 압력을 변화

시킨 결과 회수율 90%를 만족하는 조건에서 투과측의 압력이 대기압인 경우와 진공을 유지한 경우 그 농도가 각각 32%와 51%로 조사되었다. 따라서 본 연구에서는 1단의 경우 공급측의 압력을 6 kgf/cm²으로 잠정 결정하였으며 투과측의 압력을 1, 0.2 kgf/cm²의 두 가지 경우를 대상으로 아래에 설명된 추가실험을 진행하였다.

3.2.2. 공급 농도의 영향

윗 절에서 살펴본 것처럼 1단에서 각기 다른 조업 압력 조건에서 배출된 각기 다른 농도의 이산화탄소 (32%, 51%)를 2단으로 공급한 경우에 대하여 공급압력은 1단에서와 같이 6 kgf/cm²으로 유지하고 투과측 압력을 대기압으로 유지한 경우에 대하여 스테이지-컷 변화에 따라 모듈의 투과성능을 실험하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 보는 것처럼 잔류측의 흐름이

Table 4. Comparison of the Simulated and Experimental Results

Operating Conditions			Results			
Exp.	Pressure Feed/Permeate (kgf/cm ²)	Stage	[CO ₂] _{perm} (vol%)		Membrane area required (m ²)	
			Simulated	Experimental	Simulated	Experimental
Case I	6/0.2	1 st	52	50	77.2	77.9
	6/1	2 nd	73	80	31.3	26.5
	6/1	3 rd	96	94	8.8	10.1
	6/1	4 th	99	99	6.6	5.8
Case II	6/1	1 st	32	32	271.4	224
	6/1	2 nd	69	70	45.1	26.5
	6/1	3 rd	92	89	12.9	10.1
	6/1	4 th	97	96	6.5	5.8
	6/1	5 th	99.9	99	3.6	2.9

전단의 공급농도와 같은 조건에서 투과측의 이산화탄소 농도는 32%의 혼합가스가 공급된 경우 약 70%로, 51%가 공급된 경우에는 약 80%로 농축되어 투과됨을 확인할 수 있다.

3단과 4단의 경우에도 2단을 통과한 각기 다른 농도(70%, 80%)에 대하여 위에서와 같은 방법으로 투과측의 압력을 대기압으로 유지하고 투과측으로 배출되는 이산화탄소의 농도를 측정하였다. 이 경우에도 잔류측의 농도는 전단의 공급농도와 같게 유지하면서 실험을 진행하였고 그 결과를 Table 3에 나타냈다. 2단~4단의 경우 투과측의 압력은 대기압으로 유지하고 실험을 진행하였다. 이는 먼저 투과측으로 나오는 이산화탄소의 양이 후단으로 갈수록 많아지면서 보유하고 있는 진공 펌프의 용량으로 충분하지 않았기 때문이며, 다른 하나의 이유는 실제 다단 공정에서 경제적인 측면에서 경쟁력을 갖추기 위해서는 압축기나 진공 펌프, 냉각기 등 고가의 장치 사용을 가급적 줄이는 것이 유리하기 때문이다. 뿐만 아니라 수치모사 결과 4단 막분리 공정으로 1단에 대한 투과측의 진공 유지만으로도 원하는 회수율과 회수 순도를 얻을 수 있음을 실험적, 이론적으로 확인하였기 때문에 추가적인 실험이 진행되지 않았다.

3.2.3. 전산모사결과 및 실험결과의 비교

이상에서 살펴본 수치모사결과와 실험결과를 Table 4에 나타냈다. 수치모사의 경우 위에서 이미 설명한 대로 혼합가스를 사용한 실질 분리인자를 식 (5)를 사용하여 계산한 결과 25 정도의 선택도를 보였으며 투

과도는 60 GPU를 나타내었으므로 이를 사용하여 수치모사 하였다. Case I의 경우는 모든 단의 공급압력을 6 kgf/cm²로 고정하고 1단의 투과측 압력을 감압(0.2 kgf/cm²)하고 나머지 2, 3, 4단의 경우 투과측의 압력을 상압으로 조업한 경우에 대한 수치모사 결과이다. 그리고 case II의 경우는 case I의 경우와 마찬가지로 공급부의 압력을 6 kgf/cm²로 고정하고 투과측의 압력을 모두 상압으로 유지한 경우이다. 이 두 경우 모두 회수율 90%, 순도 99%를 얻기 위하여 조작되었다. 이 두 경우를 비교해 보면 먼저 다단 공정 중 1단의 경우 회수율 90%를 만족하면서 배출되는 이산화탄소의 농도를 비교해 보면 투과측의 압력을 감압하므로 인하여 32% 정도의 이산화탄소를 52%까지 높일 수 있음을 예측할 수 있다. 그리고 1단에서부터 발생된 이산화탄소 투과농도의 차이는 전체 다단 막분리 공정의 단 수의 차이로 나타나게 된다. 즉 원하는 99% 순도의 이산화탄소를 얻기 위하여 case I의 경우 전체 공정은 4단이었으나 case II의 경우 5단으로 증가하는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 주로 필요 막면적(필요 모듈수)에 초점을 맞추고 있음을 감안한다면 case I의 경우가 훨씬 더 유리하다는 것을 예측할 수 있다. 그리고 수치모사 결과와 실험결과를 비교해 보면 이산화탄소의 회수 농도와 필요 막면적이 매우 잘 일치함을 알 수 있고 이를 통하여 본 연구에서 개발 되어진 공정모사를 위한 수치모사가 성공적으로 개발되었음을 실험적으로 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 LNG를 연료로 사용하는 보일러를 대상으로 일일 1,000 Nm³/일의 배가스를 배출하는 실배출원으로부터 이산화탄소를 분리·회수하기 위하여 이산화탄소에 대한 분리 투과 특성이 우수한 PES 중공사를 제조하고 이를 모듈로 제작한 후 제조되어진 모듈을 이용하여 다단 막분리 공정에 공급측 및 투과측의 압력, 공급 농도, 조업 온도 등이 미치는 영향을 살펴보고 이를 수치모사 결과와 비교하고 최적화 하였다. 당 연구에서 목표로 하는 90%의 이산화탄소 회수율과 99%의 순도를 얻기 위해서는 1단에서의 회수율 확보와 함께 다른 나머지 각 단에서의 조업변수의 최적화를 통하여 이산화탄소의 순도를 확보하는 것이 매우 중요하다. 조업압력의 경우 공급압력이 높을수록 그리고 투과측의 진공을 가한 경우가 유리하다. 이때 다른 공정과의 경쟁력을 경제적인 측면을 고려하여 적당한(6 kg/cm²) 공급측의 압력과 투과측의 진공도(0.2 kg/cm²)를 결정해야 한다. 공급농도의 경우 2단의 공급 농도부터 가능한 높게 유지되는 것이 전체 공정을 보다 소형화 할 수 있지만, 이 경우 공정의 효율을 감안하여 2단 이후의 미 투과측 흐름의 농도는 전단의 공급측 농도와 같게 유지시켜 주어야 한다. 그리고 조업온도의 경우 온도를 낮게 유지하는 것이 막모듈의 성능향상에 유리하다는 결론을 얻을 수 있었다. 또한 수치모사결과와 실험적으로 계산되어진 결과가 매우 잘 일치함을 확인할 수 있었으며 이를 바탕으로 실증플랜트를 상세 설계 하였고 현재 운전 준비 중이다.

감 사

본 연구는 에너지관리공단 청정자원 연구개발비 지원(BC1-107)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. 김정훈, 손우익, 최승학, 이수복, "온실기체 분리용 폴리이서설폰 비대칭 중공사 막의 제조", *Membrane J.*, **15**, 147 (2005).
2. 연순화, 서봉국, 박유인, 이규호, "막접촉기-탈거담 복합공정을 이용한 이산화탄소 분리회수", *HWAHAK*

- KONGHAK*, **39(6)**, 709 (2001).
3. H. A. Rangwala, "Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors", *J. Membr. Sci.*, **122**, 229 (1996).
4. 서봉국, 박유인, 이규호, "대기중 이산화탄소 배출 제어를 위한 막분리 기술", *HWAHAK KONGHAK*, **41(4)**, 415 (2003).
5. C. Hendriks, "Carbon dioxide removal from coal-fired power plant", pp. 53-81, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994).
6. C. Y. Pan and H. W. Habgood, "Gas separation by permeation. Part I. Calculation method and parametric analysis", *Can. J. Chem. Eng.*, **56**, 197 (1978).
7. C. Y. Pan and H. W. Habgood, "Gas separation by permeation. Part II. Effect of permeate pressure drop and choice of permeate pressure", *Can. J. Chem. Eng.*, **56**, 210 (1978).
8. H. Lababidi, G. A. Al-Enezi, and H. M. Ettouney, "Optimization of module configuration in membrane gas separation", *J. Membr. Sci.*, **112**, 185 (1996).
9. S. Weller and W. A. Steiner, "Engineering aspects of separation of gases", *Chem. Eng. Prog.*, **46**, 585 (1950).
10. S. A. Stern, J. E. Perrin, and E. J. Jaimon, "Recycle and multimembrane permeators for gas separations", *J. Membr. Sci.*, **20**, 25 (1984).
11. 한명완, 김미영, 김범식, "연소기체로부터 이산화탄소 회수를 위한 막 분리 공정의 최적화", *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**, 222 (2005).
12. W. L. McCabe, J. C. Smith, and P. Harriott, "Unit operations of chemical engineering", pp. 846-853, McGraw-Hill International Editions, Singapore (1993).
13. M. Mulder, "Basic principles of membrane technology", pp. 311-317, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1996).
14. H. Paul, C. Philipsen, F. J. Gerner, and H. Strathmann, "Removal of organic vapors from air by selective membrane permeation", *J. Membr. Sci.*, **36**, 363 (1988).