

Polyethersulfone 중공사 분리막에 의한 이산화탄소 분리 : 실험과 수치해석 비교

송인호·안효성·전현수·정현규·이용택[†]·김정훈*·이수복*

충남대학교 공과대학 화학공학과, *한국화학연구원 신화학연구원
(2007년 3월 3일 접수, 2007년 6월 11일 채택)

Carbon Dioxide Separation by Hollow Fiber Membrane of Polyethersulfone : Comparison of Experimental Results with Numerical Analysis Data

Inho Song, Hyoseong Ahn, Hyunsoo Jeon, Houn-Kyu Joung, Yongtaek Lee[†], Jeong-Hoon Kim*, and Soo-Bok Lee*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-764, Korea
*Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

(Received March 3, 2007, Accepted June 11, 2007)

요약: 동일 운전 조건에서 폴리에서술폰 중공사 분리막을 이용하여 혼합 기체로부터 이산화탄소 분리 실험과 수치해석으로 얻어진 결과를 비교하였다. 순수한 기체의 투과도로부터 구한 이상 선택도를 활용한 예측값과 실험값이 많은 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 이산화탄소 투과도와 선택도를 혼합 기체 분리 실험 결과로부터 구한 후 공급 이산화탄소 몰 분율, 공급 압력과 투과측 압력의 함수로서 투과도와 선택도를 얻을 경우 수치해석 예측값과 실험값이 잘 일치하는 것을 확인하였다.

Abstract: Experimental and numerical analysis were performed for separation of carbon dioxide from carbon dioxide and nitrogen gas mixture using a polyethersulfone hollow fiber membrane. The experimental results were compared with those obtained at the same operating condition by the numerical analysis. It was observed that there was a big difference between the experimental results and those by a numerical analysis where the permeance of carbon dioxide and its ideal selectivity over nitrogen were obtained from the pure gas permeation. Therefore, the permeance of carbon dioxide and its selectivity were obtained from the separation experimental results using the numerical analysis as a function of the mole fraction of carbon dioxide, the feed pressure and the permeate pressure in the gas mixture. The results of the numerical analysis using the selectivity obtained from the gas mixture were in good agreement with those of the experimental.

Keywords: numerical analysis, carbon dioxide selectivity, polyethersulfone hollow fiber membrane, countercurrent flow

1. 서론

선택적 투과막을 이용한 기체 분리 연구는 1970년대 말부터 연구되어 현재 일부 선진국에서 산소, 수소 그리고 이산화탄소 분리기술이 실용화 단계에 이르렀다. 기체 분리막을 이용한 이산화탄소 분리 공정은 흡수, 흡착공정에 비하여 에너지 효율이 뛰어나며, 환경 친화형 청정 공정, 설비의 축소화 및 조작성 등의 측면에서

많은 장점이 있다. 이런 기체 분리막은 소재에 따라 크게 고분자 분리막, 무기막, 그리고 액막(촉진수송막)으로 분류된다[1].

이 중 고분자 분리막은 이산화탄소에 대한 투과도(permeance)와 선택도(selectivity, α)가 우수하여 막의 형태를 중공사(hollow fiber)나 필름(film)으로 비교적 쉽게 제조할 수 있는 장점을 지닌다. 또한 고분자막 소재, 막 제조 기술, 그리고 분리막 모듈의 개발로 인하여, 국외에서 고분자 기체 분리막을 이용하여 천연가스에서 배출되는 혼합 기체로부터 이산화탄소를 회수하

[†]주저자(e-mail : ytleee@cnu.ac.kr)

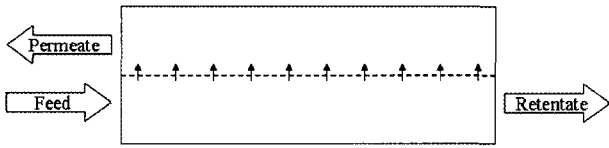


Fig. 1. A schematic of countercurrent flow in a hollow fiber membrane module.

는 상용화 기술이 보고된 바 있다[2].

고분자 분리막은 대상 혼합 기체로부터 원하는 회수율을 얻기 위하여 넓은 면적의 분리막이 필요하다. 또한 다단 공정(multi stage)을 통하여 원하는 순도의 제품을 얻을 수 있다. 따라서 단위부피당 넓은 면적을 제공할 수 있는 중공사 분리막의 사용이 바람직한 것으로 사료된다. 이산화탄소의 투과도와 선택도가 뛰어난 분리막 소재로서 폴리설피온(polysulfone), 폴리아미드(polyamide), 폴리에서술폰(polyethersulfone) 등이 알려져 있다[3-6].

중공사막 모듈을 이용한 경우 공급물(feed)과 투과물(permeate)의 상호 흐름 방향에 따라 병류 흐름(cocurrent flow)과 향류 흐름(countercurrent flow)으로 분류할 수 있다[7]. 일반적으로 투과 구동력(driving force)을 크게 유지할 수 있는 향류 흐름이 선호되며 Fig. 1에 이와 같은 흐름을 도식적으로 나타내었다.

본 연구에서는 폴리에서술폰 중공사막 모듈을 사용하여 이산화탄소와 질소 혼합 기체로부터 이산화탄소를 분리 회수하고자 하였다. 또한 이미 개발된 수치해석 프로그램[8,9]을 이용하여 분리막 모듈의 분리 성능을 예측하고자 하였다. 이와 같이 얻어진 실험값과 수치해석을 통하여 얻은 값을 비교함으로써 프로그램 정확도를 분석하고자 하였으며, 차후 분리막 시스템 설계에 수치해석 프로그램의 이용 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 폴리에서술폰 중공사 분리막 모듈의 순수 기체 투과 실험

한국화학연구원에서 제조한[10] 폴리에서술폰 중공사막을 순수한 기체 투과 실험에 사용하였고, 특성은 Table 1과 같다. 일정 공급 압력의 순수한 기체가 중공사막 내부로 공급되었을 때 투과물의 몰 유량을 측정하였다. 공급 압력을 395.5 kPa에서 2062.7 kPa로

Table 1. Characteristics of Polyethersulfone Hollow Fiber Module

Hollow fiber O.D. (μm)	400
Hollow fiber I.D. (μm)	200
Effective thickness (μm)	0.1
Effective length (m)	0.45
Effective membrane area (m^2)	2.26

증가시켜가며 이산화탄소 투과도(P_{CO_2}), 질소 투과도(P_N)를 측정하였다.

2.2. 단일 분리막 모듈의 혼합 기체 분리 실험

혼합 기체 분리 실험에 사용한 중공사막을 모듈로 제작하여 실험에 사용하였다. 이산화탄소와 질소 혼합 기체 분리 실험은 공급 압력 591.7 kPa, 투과측(permeate side) 압력 101.325 kPa로 유지된 분리막 내부로 동일한 몰 유량의 혼합 기체가 공급되며 공급 이산화탄소 몰 분율이 0.12에서 0.90로 변화에 따른 분리막을 투과하여 나온 투과물과 분리막 내부에 남아 모듈 외부로 배출되는 잔류 배출물(retentate) 내의 이산화탄소 몰 분율에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 공급 이산화탄소 몰 분율이 동일한 혼합 기체의 부피 유량이 300 cm^3 (STP)/sec에서 1,666.7 cm^3 (STP)/sec로 변화에 따른 투과물과 잔류 배출물 내의 이산화탄소 몰 분율에 미치는 영향도 살펴보았다.

2.3. 단일 분리막 모듈의 혼합 기체 분리 수치해석

혼합 기체 분리 실험의 조작 변수로는 공급 이산화탄소 몰 분율과 몰 유량, 투과측 압력을 공급 압력으로 나눈 압력비(pressure ratio, γ_2), 분리막 면적 등이 있다. 이러한 조작 변수 변화에 따른 투과물과 잔류 배출물 내의 이산화탄소 몰 분율을 예측할 수 있도록 프로그램을 본 연구 그룹에서 이미 개발한 바 있다[9]. 분리막 특성, 순수한 기체 투과 실험으로부터 얻은 이산화탄소 투과도, 질소 투과도와 이상 선택도(ideal selectivity)를 개발된 프로그램에 적용하였다. 또한 보다 정확한 분리 거동을 예측하기 위하여 혼합 기체 분리 실험으로부터 구한 혼합 기체 선택도(mixture selectivity)를 적용하였다. 각각 경우의 프로그램 정확도를 분석하기 위해 동일 조건에서 혼합 기체 분리 실험값과 예측값을 비교하였다.

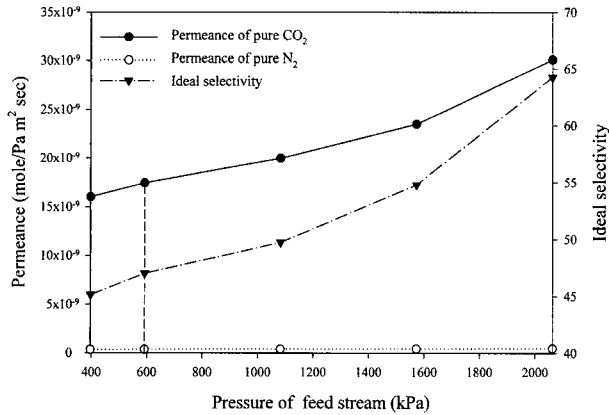


Fig. 2. Effect of feed pressure on pure gas permeance and selectivity obtained by experimental : $p_2 = 101.325$ kPa.

3. 결과 및 고찰

3.1. 순수한 기체 투과도 및 선택도

순수한 기체 투과 실험을 통하여 폴리이서술폰 분리막에 대한 이산화탄소와 질소 투과도를 얻을 수 있었으며 이를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2는 공급 압력 변화에 따른 순수기체의 투과도와 이상 선택도를 나타낸 것으로 591.7 kPa에서 이산화탄소와 질소 투과도는 각각 1.75×10^{-8} , 3.71×10^{-10} mole/Pa · m² · sec이다. 이산화탄소 이상 선택도는 식 (1)에 의해 47임을 알 수 있다.

$$\alpha = \frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}} \quad (1)$$

실험을 통해 얻어진 이산화탄소 투과도와 이상 선택도, 폴리이서술폰 분리막 특성 자료를 수치해석 프로그램에 사용하였다.

3.2 공급 물 분율 변화에 따른 이산화탄소 분리 거동

공급 이산화탄소 물 분율 변화에 따른 투과물과 잔류 배출물 내의 이산화탄소 물 분율 및 이산화탄소 회수율에 대한 실험값과 예측값을 Fig. 3에 나타내었다.

개발된 프로그램의 정확도를 분석하기 위해 식 (2)와 (3)을 이용하였다. 식 (2)는 이산화탄소 회수율(ψ), 식 (3)은 투과물 내의 이산화탄소 물 분율 실험값을 기준으로 하였을 때 예측값의 오차($|y|$)를 각각 정의한 식이다. 식 (2)에서 V 와 L 는 각각 투과물과 공급물의 물 유량을 나타내며, y 와 x_f 는 각각 투과물과 공급물 내의

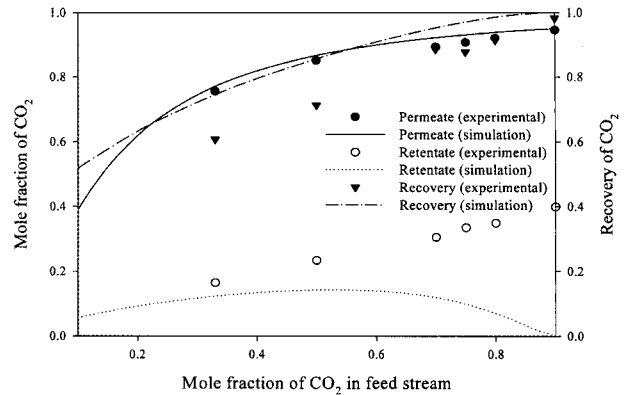


Fig. 3. Effect of mole fraction of carbon dioxide in feed stream on membrane performance : $L_f = 1,666.7$ cm³ (STP)/sec, $T = 298.15$ K, $A = 2.26$ m², $P_f = 591.7$ kPa, $\gamma_2 = 0.171$.

이산화탄소 물 분율을 의미한다.

$$\psi = \frac{V}{L} \times \frac{y}{x_f} \quad (2)$$

식 (3)에서 y_e 는 이산화탄소 분리 실험의 투과물 내의 이산화탄소 물 분율, y_n 은 프로그램으로 예측한 투과물 내의 이산화탄소 물 분율을 의미하며, $|y|$ 는 실험값에 대한 예측값의 오차를 의미한다.

$$|y| = \frac{|y_e - y_n|}{y_e} \times 100 \quad (3)$$

이산화탄소 투과도와 이상 선택도가 일정하다 가정하고 구한 예측값과 동일 조건에서 얻은 실험값을 식 (3)에 대입하였다. 그 결과 실험값보다 투과물 내의 이산화탄소 물 분율의 오차는 최대 1.75%, 이산화탄소 회수율의 오차는 최대 9.26% 크게 예측되었다. 이는 이산화탄소에 의한 고분자 분리막의 가소화(plasticization) 현상 때문에 이런 오차가 발생한 것으로 사료된다. 실제 고분자 분리막에 이산화탄소를 지속적으로 공급하면, 분리막 내부 자유 부피(free volume)가 커지는 가소화 현상이 발생한다. 이렇게 형성된 자유 부피로 질소가 보다 잘 투과될 수 있기 때문에 분리막은 일정한 이상 선택도를 유지하지 못하고 점차 감소하게 된다[11-13]. 따라서 프로그램 예측 정확도를 높이기 위해 혼합기체의 폴리이서술폰 분리막에 대한 이산화탄소 투과

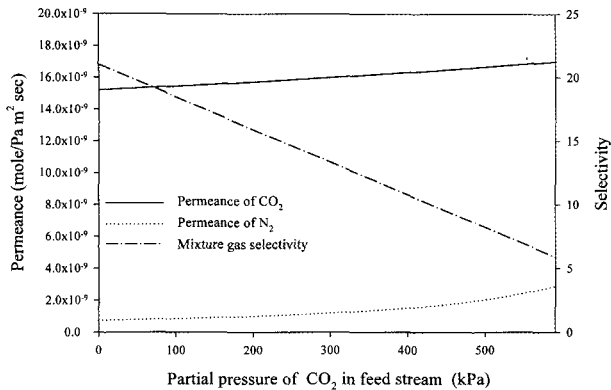


Fig. 4. Effect of carbon dioxide partial pressure on gas permeance and selectivity obtained by simulation : $P_f = 591.7$ kPa, $\gamma_2 = 0.171$.

도와 혼합 기체에 적용 가능한 선택도를 새로 구하여 프로그램에 사용하여야 할 것으로 판단된다.

3.3 혼합 기체 투과도 및 선택도

프로그램에 사용된 혼합 기체 투과도와 선택도는 다음과 같은 방법으로 구하였다. 혼합 기체 내 이산화탄소 투과도는 순수한 이산화탄소 투과도와 동일하다고 가정하였다. 즉 혼합 기체 내 이산화탄소 분압이 증가하면 이산화탄소 투과도가 증가한다. 이는 순수한 기체 투과 실험과 동일한 혼합 기체 내의 이산화탄소 압력을 증가시킨 실험을 통해서도 확인할 수 있었다[14]. 따라서 혼합 기체의 이산화탄소 투과도를 이산화탄소 분압의 함수로 표현하였다.

가소화 현상에 따른 폴리이서술폰 분리막의 선택도는 앞에서 구한 이산화탄소 투과도가 적용된 프로그램과 혼합 기체 분리 실험에서 투과물 내의 이산화탄소 물 분율 오차가 0.1% 이하를 만족하는 선택도를 각각 구한 후, 공급 이산화탄소 물 분율, 공급 압력과 투과측 압력의 함수로 표현하였다. 이렇게 얻은 혼합 기체 내 이산화탄소 투과도와 분리막의 선택도를 Fig. 4에 나타내었다.

혼합 기체 공급 압력이 591.7 kPa, 투과측 압력이 101.325 kPa로 일정하게 유지된 상태에서 구한 값들이다. x 축은 혼합 기체 내 이산화탄소 분압을 나타내며, 왼쪽 y 축은 혼합 기체 각각의 투과도를 의미하고, 오른쪽 y 축에 폴리이서술폰 분리막의 이산화탄소 선택도를 표시하였다. 혼합 기체 내 이산화탄소 투과도는 순수한 이산화탄소 투과도의 실험값을 바탕으로 구한 것이고,

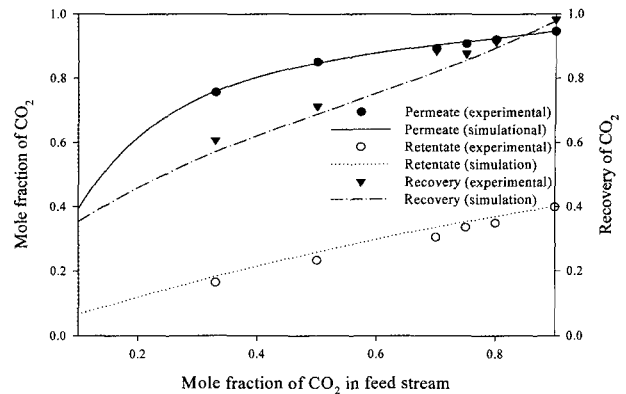


Fig. 5. Effect of mole fraction of carbon dioxide in feed stream on membrane performance : $L_f = 1,666.7$ cm³ (STP)/sec, $T = 298.15$ K, $A = 2.26$ m², $P_f = 591.7$ kPa, $\gamma_2 = 0.171$.

분리막의 선택도는 이산화탄소 투과도와 분리 실험을 통해 새로 계산된 값이다. 혼합 기체의 질소 투과도는 식 (1)을 이용하여 계산하였다. Fig. 4에서 보듯이 이산화탄소 분압이 증가하면 이산화탄소 투과도가 증가한다. 또한 질소 투과도도 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 가소화 현상에 관한 논문[11-13] 발표 결과와 일치하며, 따라서 본 논문에서 얻은 결과들이 타당하다고 판단된다. 이렇게 얻어진 선택도를 공급 이산화탄소 물 분율, 공급 압력과 투과측 압력으로 나타내어 예측 프로그램의 기본 자료로 사용하였다.

3.4. 공급 물 분율 변화에 따른 실험값과 예측값 비교

새로 구한 혼합 기체의 이산화탄소 투과도와 선택도를 프로그램에 적용하였으며, 공급 이산화탄소 물 분율 변화에 따른 투과물과 잔류 배출물 내의 이산화탄소 물 분율 및 이산화탄소 회수율에 대한 실험값과 다시 구한 예측값을 Fig. 5에 나타내었다.

일정 공급 물 유량에서 이산화탄소 물 분율 증가는 이산화탄소 분압의 증가를 의미한다. 이로써 이산화탄소 투과 구동력이 커지며, 그 결과 총 투과 물 유량과 투과물 내의 이산화탄소 물 분율이 증가한다. 따라서 이산화탄소 회수율은 식 (2)에 따라 증가한다. 잔류 배출물 내의 이산화탄소 물 분율은 공급 이산화탄소 물 분율 증가에 따라 지속적으로 증가함을 알 수 있다[8].

Fig. 5에서 보듯이 실험값과 예측값이 잘 일치함을 알 수 있으며, 프로그램의 정량적 정확도를 분석하기 위하여 식 (2)와 (3)을 이용하였다. 투과물 내의 이산화

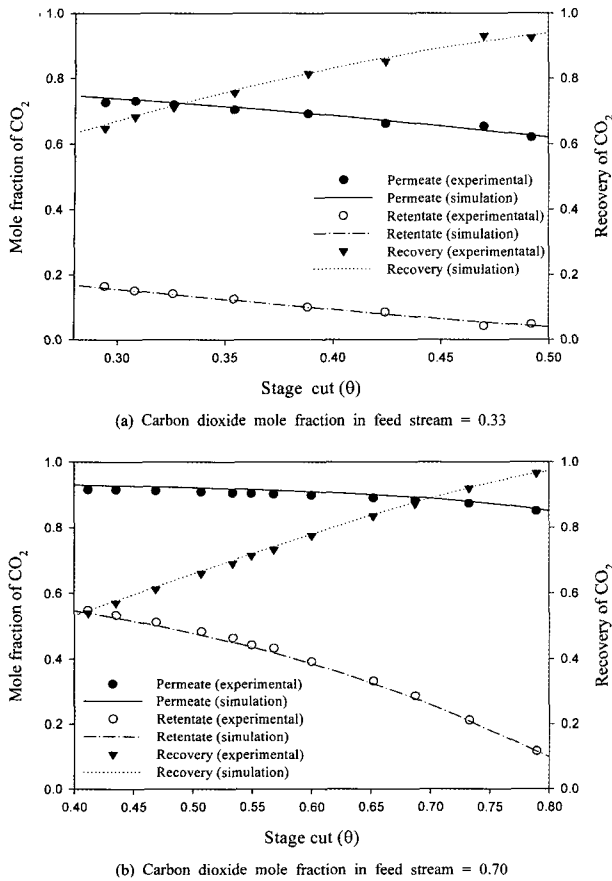


Fig. 6. Effect of feed flow rate on membrane performance with different feed mole fraction : $T = 298.15$ K, $A = 2.26$ m², $P_f = 591.7$ kPa, $\gamma_2 = 0.171$.

탄소 몰 분율의 오차는 최대 0.35%, 이산화탄소 회수율의 오차는 최대 3.88%로 나타났다.

Fig. 6에 일정 공급 이산화탄소 몰 분율에서 총 투과 분율 변화에 따른 투과물과 잔류 배출물 내의 이산화탄소 몰 분율 및 이산화탄소 회수율에 대한 실험값과 예측값을 비교하였다. 총 투과 분율(stage cut, θ)은 분리막을 투과하는 총 기체 몰 유량을 공급 몰 유량으로 나눈 값을 의미한다. 공급 몰 유량이 증가하면 공급되는 기체의 체류시간이 감소한다. 기체 체류시간 감소로 인하여 공급 입구와 출구에서의 이산화탄소 몰 분율 차가 작아진다. 따라서 투과 구동력이 높게 유지되어 투과물과 잔류 배출물 내의 이산화탄소 몰 분율은 높게 유지되지만, 총 투과 분율은 감소하게 된다[9]. 따라서 Fig. 6에서 보듯이 총 투과 분율이 증가할수록 투과물과 잔류 배출물 내의 이산화탄소 몰 분율이 작아짐을 알 수 있다. 일정 공급 이산화탄소 몰 분율에서 공급 몰 유량

이 감소하면 총 투과 분율이 크게 증가하는 반면, 투과물 내의 이산화탄소 몰 분율은 감소한다. 따라서 이산화탄소 회수율은 식 (2)에 따라 증가하게 된다. Fig. 6 (a), (b)에 공급 이산화탄소 몰 분율 변화에 따른 결과를 나타내었다. 공급 이산화탄소 몰 분율이 증가하면 투과 구동력, 이산화탄소 투과도의 증가로 투과물과 잔류 배출물 내의 이산화탄소 몰 분율과 총 투과 분율이 증가하는 것으로 사료된다. 그러나 전체적으로 총 투과 분율 증가에 따른 변수들의 변화 경향은 유사함을 알 수 있다.

4. 결론

혼합 기체에서 폴리이서술폰 증공사 분리막을 이용한 이산화탄소 분리 실험값과 수치해석 프로그램을 통해 구한 예측값을 비교하였다. 정확도가 높은 수치해석 프로그램 개발을 위하여 분리막의 기체 투과도와 선택도를 순수한 기체 투과 실험과 혼합 기체 분리 실험을 통해 구하였다. 기체 투과도와 선택도는 공급 이산화탄소 몰 분율, 공급 압력과 투과측 압력의 함수로 표현하였다. 공급 혼합 기체 내 이산화탄소 분압이 증가할수록 이산화탄소 투과도는 소폭 증가하였고, 선택도는 선형적으로 감소함을 알 수 있었다. 이렇게 얻어진 투과도와 선택도를 수치해석 프로그램에 적용하였으며, 실험값과 예측값 비교를 통해 개발된 프로그램의 정확도가 매우 높음을 알 수 있었다.

감사

본 연구는 에너지·자원기술개발사업 청정에너지 연구개발비 지원(2003-C-CD02-P-04-3-020)으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. 서봉국, 박유인, 이규호, “대기중 이산화탄소 배출 제어를 위한 분리막 기술”, *HWAHAK KONGHAK*, **41**, 415 (2003).
2. C. Hendriks, “Carbon Dioxide Removal from Coal Fired Power Plant”, pp. 53-81, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994).

3. D. L. Ellig, J. B. Althouse, and F. P. McCandless, "Concentration of methane from mixtures with carbon dioxide by permeation through polymeric films", *J. Membr. Sci.*, **6**, 259 (1980).
4. G. C. Kapantaidakis and G. H. Koops, "High flux polyethersulfone-polyimide blend hollow fiber membranes for gas separation", *J. Membr. Sci.*, **204**, 153 (2002).
5. I. Pinnau, J. Wind, and K. V. Peinemann, "Ultra-thin multicomponent poly(ether sulfone) membranes for gas separation made by dry/wet phase inversion", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2028 (1990).
6. W. H. Mazur and M. C. Chan, "Membranes for natural gas sweetening and CO₂ enrichment", *Chemical Engineering Process*, Oct., **38** (1982).
7. N. Boucif, A. Sengupta, and K. K. Sirkar, "Hollow fiber gas permeator with countercurrent or co-current flow : series solutions", *I&EC Fundam.*, **25**, 217 (1986).
8. 송인호, 안효성, 이영진, 전현수, 이용택, 김정훈, 이수복, "병류흐름의 증공사 분리막에 의한 이산화탄소 분리 수치해석", *멤브레인*, **16**, 204 (2006).
9. 송인호, 안효성, 이영진, 전현수, 이용택, 김정훈, 이수복, "수치해석에 의한 향류 흐름 증공사 분리막의 이산화탄소 분리 성능 해석", *멤브레인*, **16**, 252 (2006).
10. 김정훈, 손우익, 최승학, 이수복, "온실기체 분리용 폴리이서설폰 비대칭 증공사 막의 제조", *멤브레인*, **15**, 147 (2005).
11. A. Mokdad and A. Dubault, "Transport properties of carbon dioxide through single-phase polystyrene/poly(vinylmethylether) blends", *J. Membr. Sci.*, **172**, 1 (2000).
12. T. Visser, G. H. Koops, and M. Wessling, "On the subtle balance between competitive sorption and plasticization effect in asymmetric hollow fiber gas separation membrane", *J. Membr. Sci.*, **252**, 265 (2005).
13. J. H. Kim, W. J. Koros, and D. R. Paul, "Effects of CO₂ exposure and physical aging on the gas permeability of thin 6FDA-based polyimide membranes Part 2. with crosslinking", *J. Membr. Sci.*, **282**, 32 (2006).
14. 최승학, 김정훈, 김범식, 이수복, "폴리이서설폰 증공사모듈을 이용한 연소배가스로부터 이산화탄소 분리회수를 위한 다단계 막분리공정 연구", *J. Membr.*, **15**, 310 (2005).