

<학술논문>

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-B.2016.40.12.761>

ISSN 1226-4881(Print)
2288-5324(Online)

ACM을 이용한 가스 투과막 특성 해석 모델

송동근* · 신가희** · 윤진원** · 유상석***†

* 한국기계연구원, ** 충남대학교 기계공학과

Simulation Model of Membrane Gas Separator Using Aspen Custom Modeler

Dong-keun Song*, Gahui Shin**, Jinwon Yun** and Sangseok Yu***†

* Korea Institute of Machinery and Materials,

** Dept. of Mechanical Engineering, Chungnam Nat'l Univ.

(Received January 12, 2016 ; Revised September 20, 2016 ; Accepted October 17, 2016)

Key Words: Membrane Gas Separation(가스 분리 막), Lumped Model(집중 질량 모델), Multi-Cell Model(다중 셀 모델), Discretization Model(차분화 모델)

초록: 분리막을 이용한 탄화수소계 가스의 종 분리는 화학적 방법에 비해 공정 구성이 용이하고, 유지보수가 쉬우며 또 경제성이 우수하다. 분리막 기술의 발전과 함께 다양한 응용이 가능하지만, 이를 위한 체계적인 공정 연구를 위한 해석 방법은 다양하지 않다. 본 연구에서는 상용 프로그램에서 제공하는 유저 루틴을 이용해 분리막의 공정 해석을 하기 위한 분리막 물질 전달 모델을 개발하였다. 모델 개발에서는 집중용량법, 다중 셀 기법, 그리고 차분형 모델링 기법을 비교하여 각각의 특징을 분석하였으며, 확장성과 정밀도가 우수한 차분형 모델링 기법을 최종 모델로 선정하였다. 선정모델을 이용해 분리막의 가스 투과율에 영향을 주는 인자인 투과율, 투과면적, 양단 압력차, 투과 유량 등에 대한 기초 해석을 수행하였다. 이를 통해 압력비가 높아지게 되면 투과율은 점진적으로 향상되지만, 실제 선택도는 압력비 상승에 대해 최적점이 존재함을 알 수 있으며, 투과율도 최적점이 존재하였다.

Abstract: Membranes are used to separate pure gas from gas mixtures. In this study, three different types of mass transport through a membrane were developed in order to investigate the gas separation capabilities of a membrane. The three different models typically used are a lumped model, a multi-cell model, and a discretization model. Despite the multi-cell model producing similar results to a discretization model, the discretization model was selected for this investigation, due to the cell number dependence of a multi-cell model. The mass transport model was then used to investigate the effects of pressure difference, flow rate, total exposed area, and permeability. The results showed that the pressure difference increased with the stage cut, but the selectivity was a trade-off for the increasing pressure difference. Additionally, even though permeability is an important parameter, the selectivity and stage cut of the membrane converged as permeability increased.

- 기호설명 -

A : 분리막 투과면적(m²)
d : 막 두께
D : 확산계수(m²/s) 또는 튜브 내경(mm)
F : 몰유량(kmol/hr)
K : 흡착계수(kmol/bar/m³)

L : 튜브 길이(m) 또는 침투도(kmol/m²/s/bar)
J : 몰 유속(kmol/m²/hr)
n : 튜브 수 또는 단위 셀 개수
p : 압력(bar)
x : 단위 길이(m)
y : 몰분율

† Corresponding Author, sangseok@cnu.ac.kr

© 2016 The Korean Society of Mechanical Engineers

첨자

cell : 단위 셀

tube : 튜브
I : 개별 가스 종
r : 잔류 가스 출구측
p : 투과측 출구
f : 가스 공급측

1. 서론

분리막의 물질 분리는 기존의 화학 공정에 의한 상분리와는 다르게 입자의 크기를 이용하는 단순한 방법이지만 농도차에 의한 분자간 확산율, 전하 반발력, 분리막 재질에 대한 특정 성분의 용해도 차이 등에 따라 복합적으로 결정되기 때문에 효과적으로 입자를 분리할 수 있다.⁽¹⁾

가스 분리 기술은 전세계적으로 천연가스로부터 이산화탄소를 추출하기 위해 연구가 진행되다 최근에는 탄화수소 계열 연료의 분리에도 이용되고 있다.⁽²⁻⁷⁾ 가스 분리 기술에 대한 연구가 주로 화학 공정 차원에서 연구가 되었기 때문에, 아직은 주로 열수지 균형에 대한 상용 코드를 이용한 해석이 주로 진행되었지만, 탄화수소계 연료들의 분리를 위해 다양한 막 들이 개발되면서 이들 막에 대한 공정 상 특성 연구를 위해서 보다 구체화되고 세분화된 연구가 필요해지게 되었다.⁽⁷⁾

본 연구에서는 가스 분리에 이용되는 분리막을 모델링하여, 분리막 투과 가스의 이송 기구에 의해 분리율이 어떤 영향을 받게 되는지에 대한 연구를 진행하고자 한다. 이를 위해 공정 해석에 주로 이용되는 상용 프로그램 Aspen Plus[®]의 사용자 모델 개발 도구인 Aspen Custom Modeler[®]를 사용하였다. 모델 개발에서는 기존 Aspen Plus[®]가 가지고 있지 않은 새로운 모듈을 개발하고자 하였으며, 3가지 독립적인 유사 2차원 모델(pseudo two-dimensional model)을 개발하고 모델 검증을 거쳐 해석을 위한 모델을 선정하고자 한다. 그리고, 선정 모델을 이용해 분리막의 거동에 영향을 미치는 인자에 대한 기초 연구를 진행하고자 한다.

2. 분리막을 통한 가스 분리 모델링

2.1 모델 개발 및 비교 검증

분리막 모델은 분리막의 가스 이송 모델을 포함하여 가스 공급단(Feed side)과 가스 투과단(Permeate Side)에 대한 종 보존 지배 방정식을 이

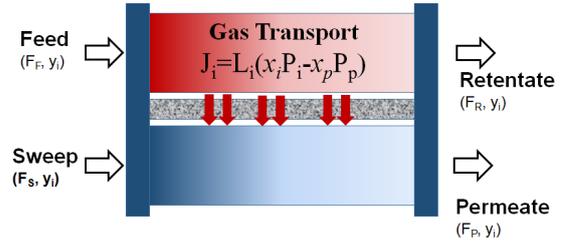


Fig. 1 In/Out/Transport flow in Model 1

용하여 모델을 구성하였다. 모델의 상대적인 유용성을 비교하여 최적의 모델을 선정하기 위해 집중용량 모델(Lumped Model, Model 1), 다중 셀 모델(Multi-cell model, Model 2), 그리고 차분형 모델(Discretization Model, Model 3)을 개발하였다. 모델 1은 질량보존과 종 보존만을 고려하되, 가스의 축방향 이송에 따른 종의 농도 감소를 적용하지 않은 집중용량 모델(Lumped Model)로 Fig. 1과 같이 공급(Feed)측과, 투과(Permeate)측을 표시하였다.

분리막을 통한 가스 분리를 해석하기 위해서는 양단의 질량 보존을 만족해야 한다.

$$F_f = F_p + F_r \tag{1}$$

또한, 양단의 종 보존 방정식은 다음과 같다.

$$F_f \times y_{i,f} = F_p \times y_{i,p} + F_r \times y_{i,r} \tag{2}$$

분리막을 통해 전달되는 가스의 몰유속은 양단의 분압차와 가스의 침투도(Li)에 의해 결정되며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_i = L_i \times [y_{i,f} \times P_f - y_{i,p} \times P_p] \tag{3}$$

여기서, 침자 f는 공급측(feed), r은 유입측 잔류 가스 출구측(retentate), p는 투과측(permeate)을 말한다. 식 (3)의 가스 침투도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.⁽⁸⁾

$$L_i = \frac{D_i \times K_i}{\delta} \tag{4}$$

또한, 분리막 양단 출구에서의 가스 조성은 다음과 같은 식을 만족한다.

$$\sum_{i=1}^n y_{i,p} = 1 \tag{5}$$

$$\sum_{i=1}^n y_{i,r} = 1 \quad (6)$$

분리막 양단 출구에서의 가스 유량은 다음 식으로부터 결정할 수 있다.

$$F_{i,p} = A_{mem} \times J_i \quad (7)$$

$$F_{i,r} = F_{i,i} - A_{mem} \times J_i \quad (8)$$

편의상 분리막은 중공관막으로 가정하게 되면, 막의 총 면적은 다음으로부터 구할 수 있다.

$$A_{mem} = n_{tube} \times \pi D_{i,tube} L_{tube} \quad (9)$$

막의 가스 분리 현상을 지배하는 식은 식 (1)에서 식 (8)까지이며, 만약 두 종의 가스(CH₄, CO₂)를 가정하게 되면, 8개의 미지수가 나온다.

즉, 두 가스의 잔류가스 출구측과 투과측에서의 물분율(4개)과 몰유량(2개), 그리고 유입측으로부터 투과측으로 이송되는 가스의 단위 면적당 이송량(2개) 등이다. 그러므로 이러한 8개의 미지수를 풀기 위해서는 8개의 연립 비선형 방정식을 풀어야 하며, 본 연구에서는 Aspen Custom Modeler[®]에서 제공하는 해석 알고리즘을 적용하였다.⁽¹⁰⁾ 물리적으로 유입측 입구로 가스가 유입되게 되면 일정량은 투과측으로 이송되고 잔류가스 출구 유량은 이에 따라 감소하게 되며, 전체적인 감소량은 투과측으로 이송된 양, 이송을 위한 구동력(J_i)과 관련이 있다. 여기서, 순수하게 집중 용량법을 적용하고, 출구단의 농도에 의한 해석만을 진행하게 되면 모델의 오차가 매우 커지게 된다. 그러므로 잔류가스 출구단 가스 잔량이 이송을 위한 구동력과 서로 종속적인 관계인 점과 입구 유량도 이송력에 영향을 주는 점을 고려하여, 식 (3)의 유입측 가스 농도는 유입측 입구와 출구의 평균을 적용한 연립 비선형 방정식을 풀도록 하였다.

Model 1에서 적용한 집중 용량법의 경우에는 단순히 투과량을 계산할 수 있다는 장점이 있지만, 분리막 양단의 가스 농도를 정확하게 모사하는데는 한계가 있다. 그러므로 양단 가스의 평균 농도를 보다 정확하게 예측하여 해석의 정밀도를 향상시키기 위해 다중 셀 모델을 개발하였다. 다중 셀 모델에서는 집중 용량 모델의 유동 방향을 k개의 셀로 나누어서 근을 구하는 모델이다. 해석 방법은 모델 1과 동일하게 비선형 해를 구하는 Newton-Raphson 방법을 적용하였다.

모델 2의 질량보존 방정식은 다음과 같다.

$$F_{r,k-1} + F_{p,k-1} = F_{r,k} + F_{p,k} \quad (10)$$

또한, 양단의 종 보존 방정식은 Model 1과 다르게 양측에 대해 다음과 같이 표시하였다. 잔류가스 출구 측의 종보존식은:

$$F_{r,i,k} = F_{r,i,k-1} - A_{mem} J_{i,k} \quad (11)$$

투과측에 대한 종보존 식은:

$$F_{p,i,k} = F_{p,i,k-1} + A_{mem} J_{i,k} \quad (12)$$

여기서, 첨자 i는 가스 종을 말하며, k는 셀 번호이다. 분리막을 통해 전달되는 가스량은 양단의 분압차와 가스의 침투도(L_i)에 의해 결정되며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_{i,k} = L_i \times [y_{i,r,k-1} \times P_f - y_{i,p,k} \times P_p] \quad (13)$$

여기서, 첨자 f는 유입측(feed), r은 유입측 잔류가스 출구측(retentate), p는 투과측(permeate)을 의미한다. Model 1과 달리 다중 셀 모델에 대해서는 가스 농도가 셀마다 다르게 계산 될 수 있기 때문에 식 (13)과 같이 각단 입력단에서의 가스 분압을 주어진 셀의 평균 분압으로 가정하였다.

각 셀의 출구에서 가스 조성은 다음과 같은 식

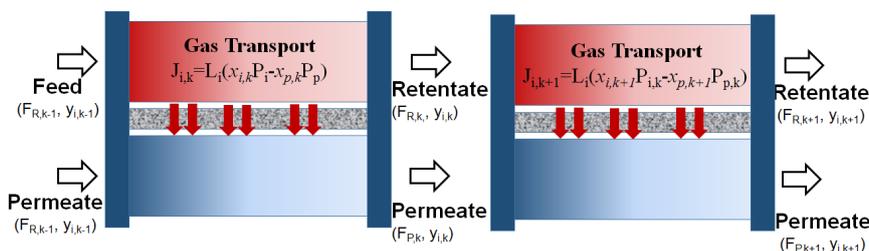


Fig. 2 In/Out/Transport flow in Model 2

을 만족한다.

$$\sum_{i=1}^n y_{p,i,k} = 1 \quad (14)$$

$$\sum_{i=1}^n y_{r,i,k} = 1 \quad (15)$$

편의상 분리막은 중공관막으로 가정하게 되면, 막의 주어진 셀에서의 면적은 다음으로부터 구할 수 있다.

$$A_{mem} = \frac{n_{tube} \times \pi D_{i,tube} L_{tube}}{n_{cell}} \quad (16)$$

여기서, n_{cell} 은 단위 셀의 개수이다. 다중 셀 모델을 해석하기 위한 제한 조건은 다음과 같다.

$$F_{r,i,0} = y_{f,i} F_f \quad (17)$$

$$F_{p,i,0} = y_{sweep,i} F_{sweep} \quad (18)$$

$$F_{r,i,n_{cell}} = F_{r,i} \quad (19)$$

$$F_{p,i,n_{cell}} = F_{p,i} \quad (20)$$

식 (18)에는 sweep유량을 정의하였으며, 이는 다중 셀 모델 외부에서 초기 유량을 정의하여 줌으로써 해석의 안정화 및 수렴성을 개선하였다. Model 2의 해석을 위해서는 모델 1과 동일한 수치해석 알고리즘을 적용하였다.

Model 1과 2가 Newton-Raphson의 근 탐색 방법을 적용하는 것과는 달리, Aspen Custom Modeler[®]는 편미분 방정식을 해석하기 위해 총 10가지의 미분 방정식 알고리즘을 제공하고 있다. 이 중 7가지는 유한 차분법(Finite Difference Method)을 적용하고 3가지는 유한요소법(Finite Element Method, Orthogonal Collocation)을 적용한다. Model 3에서는 유한 차분법을 적용하였으며, Fig. 3에는 지배

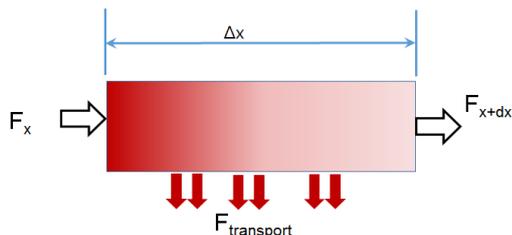


Fig. 3 Concept of differential mass transport through gas separation membrane

방정식을 유도하기 위한 제어체적을 보여주고 있다.

상기 도식에 있는 차분 길이(Δx)에 따른 몰 유량 변화를 분리막 양단에 대해 정리하면 다음과 같다. 잔류 가스 출구 측의 종보존식은:

$$\frac{dF_{r,i}}{dx} = -A'_{mem} \times J_i \quad (21)$$

투과측에 대한 종보존 식은:

$$\frac{dF_{p,i}}{dx} = +A'_{mem} \times J_i \quad (22)$$

여기서 A'_{mem} 은 단위 유동방향 길이 당 분리막 면적을 의미한다. 여기서, 첨자 i 는 가스 종을 말한다. 분리막을 통해 전달되는 가스는 양단의 분압차와 가스의 침투도(L_i)에 의해 결정되며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_i = L_i \times [y_{i,r} \times P_{feed} - y_{i,p} \times P_{permeate}] \quad (23)$$

여기서, 첨자 f 는 유입측(feed), r 은 유입측 잔류 가스 출구측(retentate), p 는 투과측(permeate)을 말한다. 가스의 분리막 양 측에서의 조성은 다음과 같은 식을 만족한다.

$$\sum_{i=1}^n y_{p,i} = 1 \quad (24)$$

$$\sum_{i=1}^n y_{r,i} = 1 \quad (25)$$

편의상 분리막은 중공관막으로 가정하게 되면, 유동방향 단위 길이 당 분리막 면적은 다음으로부터 구할 수 있다.

$$A'_{mem} = n_{tube} \times \pi D_{i,tube} \quad (26)$$

차분형 지배 방정식을 풀기 위해서는 경계조건을 정해줘야 하며 다음과 같은 경계 조건을 적용하였다.

$$F_{r,i}(x=0) = y_{f,i} F_f \quad (27)$$

$$F_{p,i}(x=0) = y_{sweep,i} F_{sweep} \quad (28)$$

또한, 다음과 같이 출구에서의 유량을 외부 변

Table 1 Membrane properties and component permeances

Variables	Physical Value
Number of fibers	800
Length (m)	0.38
D_i (mm)	0.40
A (m^2)	0.38
L_{CH4} (kmol/hr.bar. m^2)	2.00×10^{-4}
L_{CO2} (kmol/hr.bar. m^2)	8.27×10^{-3}
Pressure ratio	25
Temperature (°C)	25
Feed in ($X_{CH4}:X_{CO2}$)	0.65:0.35

수로 지정하여 최종 출력을 ACM에서 확인할 수 있다.

$$F_{r,i}(x = L_{tube}) = F_{r,i} \quad (29)$$

$$F_{p,i}(x = L_{tube}) = F_{p,i} \quad (30)$$

모델 2에 비해 차분형 지배방정식의 장점은 셀 수에 대한 자유도이다. Model 3에서도 노드수를 지정해야 하지만, 차분기법을 다양화 하는 것을 통해 최소 노드수를 만족하게 되면 노드수에 대한 의존도가 Model 2보다 상대적으로 작아진다.

3. 특성 해석 모델 선정

3.1 해석 조건

모델 검증을 위해 분리막 가스 분리 실험 결과⁽⁹⁾와 비교하였다. 실험에 사용된 멤브레인 모듈은 중공사막(hollow fiber membrane)으로 이루어진 모듈이고 모듈 실험 조건은 Table 1에 나타났다.

결과 비교 대상 파라미터는 각 모델에 대해, 공급 유량에 대한 투과(Permeate) 유량, 공급 유량에 대한 잔류(Retentate) 유량, 공급 유량에 대한 잔류 조성을 이용하여 공급유량과 투과 유량의 비인 차단비(Stage Cut)이다. 차단비 비교는 멤브레인을 통한 투과 성능을 비교할 수 있으며, 잔류 유량 비교를 통해, 가스 실제 투과량 비교가 가능하다.

3.2. 모델 검증 및 해석 모델 선정

차단비(stage cut)는 투과량과 공급량의 비를 나타내는 것으로 막을 통해 얼마만큼의 기체가 투

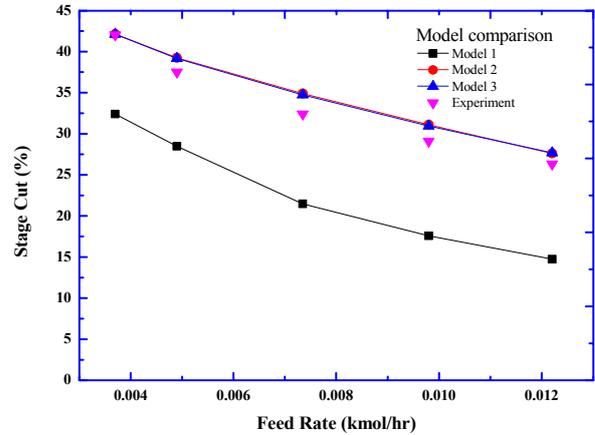


Fig. 4 Models comparison with experiment of stage cut (%)

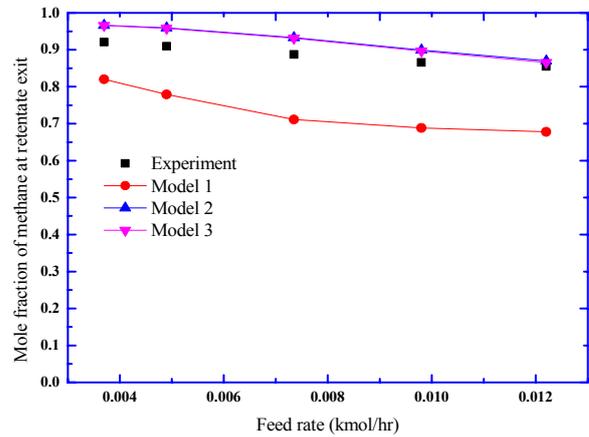


Fig. 5 Models comparison with experiment in terms of Retentate Methane mole fraction (%)

과할 수 있는지를 보여준다. 여기에 투과율이 결정이 되면, 투과측 출구단에서의 각 가스의 조성을 결정할 수 있다. Fig. 4에 보여지듯이, Model 2와 Model 3은 실험결과와 초기 시작점에서 동일한 투과율로 시작하였지만, 공급측 유량을 증가시키는 과정에서 실험치와 최대 약 8% 오차를 보이는데 비해, Model 1은 공급 유량 초기치부터 매우 큰 오차를 가지고 시작하며 그 차이가 뒤로 갈수록 커지는 것을 볼 수 있다.

모델간 비교를 통해, Model 2와 Model 3이 공급측 가스 유량과 잔류 가스 유량에 의해 상대적인 농도 변화 추이를 국지적으로 예측할 수 있는데 비해, Model 1의 경우 공급 유량과 잔류 유량의 평균을 이용하였기 때문에 오차가 커지는 것으로 판단된다.

차단비가 단순히 막의 투과량을 보여주기 때문

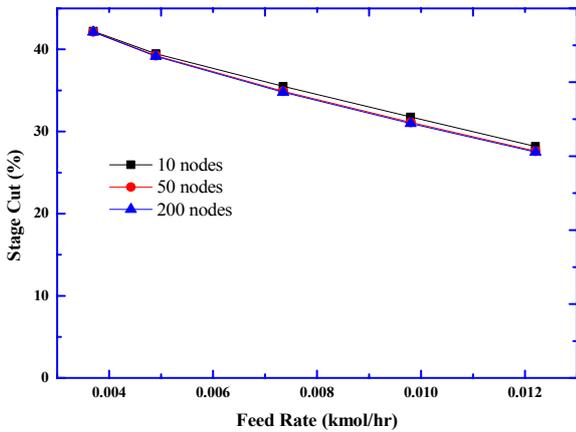


Fig. 6 Grid dependence of model 2 in stage cut

에, 실제 어느 정도 선택비(selectivity)를 가지고 투과되는지에 대해서도 모델 검증이 필요하다. 이를 위해 잔류 가스 중 메탄의 농도에 대하여 실험과의 비교를 하였다.⁽⁹⁾ Fig. 5에는 잔류 가스 중 메탄의 몰 분율에 대한 3가지 모델과 실험 결과를 비교하였다. Model 1은 잔류 가스 중 메탄 농도에 대해서도 경향성마저 최대 20%의 오차를 보여주고 있다. 이에 비해 Model 2와 Model 3은 5% 미만의 오차 범위에서 실험결과와 수렴하는 것을 볼 수 있다. 메탄과 이산화탄소의 투과율은 분리막 및 상대가스의 종류에 따라서 차이는 있지만, 대상에 따라 수십배까지 차이가 나는 것으로 문헌상에 알려져 있으며,⁽¹¹⁾ 동일 비교를 위해, Rodrigues⁽⁹⁾의 결과를 이용하였다.

Model 2와 Model 3이 분리막 가스 분리 해석에 적합할 것으로 보여지며, 각각의 장단점 비교를 통해 보다 명확하게 모델 선정을 할 필요가 있다. Fig. 6에는 Model 2의 Grid 의존도를 보여주고 있는 것으로 전체 셀 수를 50개 이상에서는 결과가 수렴하는 것을 볼 수 있으나 그 이하에서는 오차가 발생하는 것을 알 수 있다.

모델 2와는 다르게 모델 3의 경우에는 Aspen Custom Modeler[®]에서 제공하는 10가지 해석 알고리즘에서 셀 수가 5이상에서는 오차범위 0.01%이내에서 동일한 결과를 나타내었다. 그러므로 Model2와 Model 3은 모두 분리막의 가스 투과율을 효과적으로 해석할 수 있으나, Model 2의 경우에는 셀수를 50셀 이상으로 크게 가져가는 것이 유리하다는 것을 알 수 있었다. 이에 비해 Model 3은 최소 셀 수 이상에서 셀 수에 의존도가 크지 않아 해석 시간 면에서도 상대적으로 유

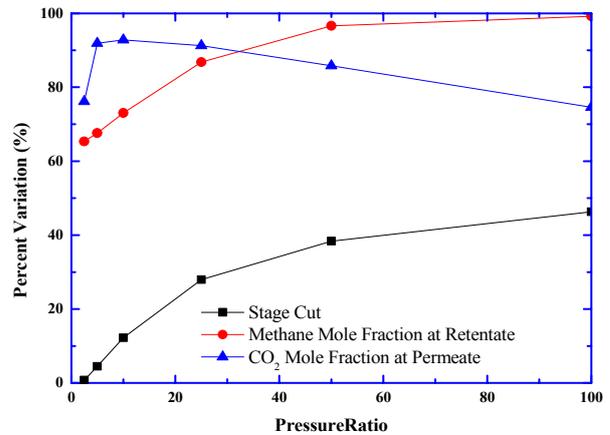


Fig. 7 Performance of membrane separator in terms of pressure ratio

리하다는 것을 알 수 있었다. 그러므로, 본 연구에서는 Model 3을 최종 해석 모델로 선정하였다.

4. 분리막 가스 분리 해석

4.1 압력비에 따른 특성

압력에 따른 분리막 특성 해석을 위해 표1의 운전조건과 실험결과에서 획득한 공급유량 조건 (0.012 kmol/hr) 조건을 적용하여 해석을 수행하였다. 결과는 Fig. 7과 같으며 압력비가 증가함에 따라 차단비(stage cut)와 잔류 메탄 농도가 높아지는 것을 볼 수 있다. 잔류 메탄 농도가 높아진다는 것은 투과 가스측으로 이산화탄소가 대부분 이송된다는 것을 의미하므로 압력비가 높을수록 이산화탄소의 분리가 효과적으로 진행되는 것을 의미한다. 하지만, 압력비를 계속 증가 시키게 되면 잔류가스 농도비는 100%로 수렴하게 되지만, 투과가스 측 이산화탄소 몰분율은 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉, 잔류가스에 포함되지 못한 메탄의 경우 투과 가스 측으로 투과되어, 투과 가스 중 이산화탄소 농도를 감소시키는 것으로 볼 수 있다.

투과 가스 측으로의 메탄 투과량과 잔류가스 중의 메탄 가스 농도를 비교해 보면 이들 간에는 trade-off 가 존재함을 알 수 있다. 그러므로 단일 분리막 모듈을 이용하는 경우에는 운전 조건이 최적화가 중요하다. 또한, 투과가스 총량이 증가하면서 메탄의 상대적 몰농도도 같이 증가하는 경우에는 분리막을 다단으로 설계하여 재순환하는 방식으로 투과가스 측 상대 농도를 감소시킬

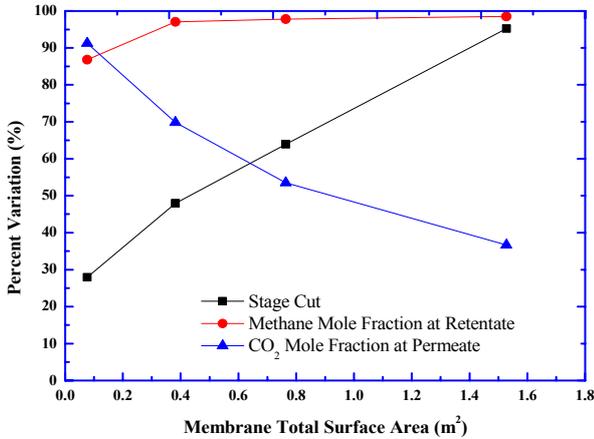


Fig. 8 Effect of membrane surface area

필요가 있다.

4.2 분리막 표면적에 따른 투과유량 특성

분리막을 통한 투과량이 증가하더라도, 투과량 중 메탄 농도가 높아지게 되면, 분리막의 가스 선택도가 낮아지는 것을 의미한다. 투과량은 분리막 양단의 농도에 의해서도 영향을 받으며 투과율, 그리고 투과 면적에 의해 달라지게 된다. Fig. 8은 분리막 튜브의 개수를 증가시키는 방법으로 투과 면적을 증가시키면서 특성 변화를 관찰하였다. 전체적으로 차단비는 분리막 표면적 증가에 비례하여 증가하는 것을 볼 수 있다. 하지만, 분리막 표면적이 증가함에 따라 투과측에서의 이산화탄소 농도가 현저하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉 투과량이 급격히 증가함에 따라 공급가스에 포함된 메탄 중 상당량이 투과측으로 이송된다는 것을 알 수 있으며, 이러한 현상은 또 잔류가스 중 메탄 농도가 포화되어 발생하는 것으로 볼 수 있다. 분리막 면적을 일정량 이상으로 가져가는 경우에는 잔류가스의 메탄 농도가 충분히 포화상태에 도달할 수 있는 반면 투과측으로 이송되는 메탄량이 증가하기 때문에, 투과 유량측을 재순환 시키면서 다단 방식을 채택함으로써 공정 시스템 차원의 효율을 향상 시킬 필요가 있다.

4.3 공급 유량 변화의 영향

공급 유량을 증가시키는 경우에는 분리막을 통해 이송되는 투과량이 감소하게 되어 메탄의 잔류가스 출구단 농도가 계속 감소하게 된다. 하지만, 메탄의 투과율이 상대적으로 영향을 받게 되

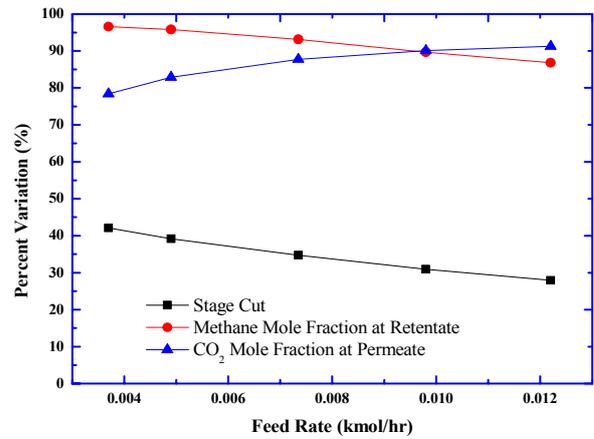


Fig. 9 The effect of feed rate in the performance of membrane separator

어, 투과 가스 중 이산화탄소 농도가 높아지는 것을 볼 수 있다. 이에 비해 차단비는 공급 유량의 증가와 함께 감소하게 되는데 이는 공급유량의 슬립(slip)율이 증가함을 의미한다. 즉, 분리막을 통과할 수 있는 유량이 감소하게 되면서, 분리막을 통해 선택적으로 투과 유량으로 배출되어야 하는 유량이 감소하게 되고 전체적으로 잔류가스 중 이산화탄소의 농도가 높아지는 것으로 볼 수 있다.

4.4 투과율에 따른 분리막 거동 특성

가스의 분리막 투과 특성은 분리막 투과 면적, 분리막 투과율, 그리고 양단의 농도에 의해 영향을 받게 된다. 이중 투과율은 가스 고유의 물성치로 확산-용해 모델에서는 확산계수와 용해도의 곱으로 표현할 수 있다. 즉, 확산계수와 물질의 용해도는 고유한 물성치이기 때문에 순수 용매를 사용하는 경우에는 그 특성이 변하지 않는다. 하지만, 분리막은 선택적으로 가스의 투과율을 제어하기 위해 개발되는 것으로 에탄과 에틸렌을 가지고 투과율을 측정된 Nymeijer등에 따르면 분리막의 종류에 따라 수백배 이상의 차이를 보인다.⁽⁷⁾ Fig. 10에서는 가스 투과율에 따른 이산화탄소 분리 효과를 확인하기 위해 기존에 입력으로 사용한 이산화탄소의 투과율에 대해 1배, 10배, 100배 변화시킨 경우에 대한 결과이다.

해석 결과 분리막의 투과율은 특정 투과율 이하로 내려가지 않는 경우에는 분리막 전체의 성능에 크게 영향을 주지 않는 것으로 나타났으며, 차단비와 양단 가스 농도를 분석해 보면, 투과율

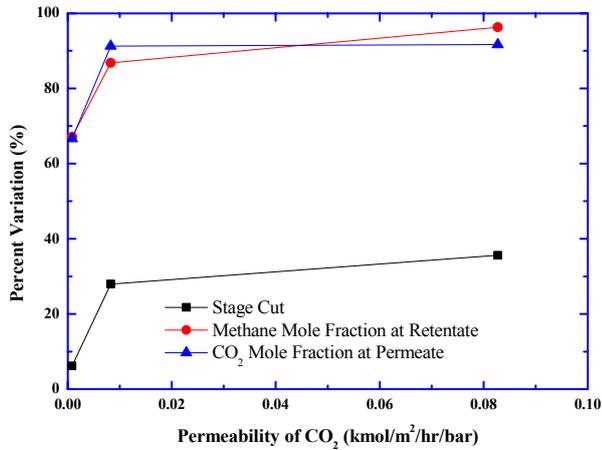


Fig. 10 Effect of CO₂ permeability on Performance of membrane separator

은 특히 투과 유량의 가스 선택도에 크게 영향을 주는 것을 알 수 있다.

5. 결론

본 연구에서는 가스 투과 분리막의 특성을 조사할 수 있는 3가지 모델을 개발하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 분리막을 통한 가스 분리를 모사하기 위해 집중 용량 모델, 다중 셀 모델, 미분 방정식 해석 모델 등 3가지 모델을 개발하였으며, Model 1의 경우에만 실험과 이탈하여 발생하는 오차가 크고, Model 2와 Model 3의 경우에는 최대 5% 미만의 오차를 보였으며, 유사 2차원 해석(pseudo two-dimensional analysis)이 가능하도록 모델 3을 주해석 모델로 선정하였다.

(2) 분리막의 양단간 압력비가 10 이하에서는 이산화탄소 선택율이 최고값을 가지게 되고, 압력비를 추가 상승시키는 경우 차단비는 증가하지만 투과단의 선택율은 특정 압력비까지 증가하다 잔류가스의 메탄 농도가 높아짐에 따라 감소하게 된다.

(3) 투과율을 10배까지 증가시킨 경우 투과단에서의 이산화탄소의 농도가 증가하지만, 투과율을 그 이상 올려도, 이산화탄소 투과율이 크게 증가하지 않았다. 결과적으로 1단 투과의 한계를 보여주는 것으로 투과율을 높게 설정하기 위해서는 1단 분리보다는 다단 분리를 적용해야 한다는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 2014년도 한국연구재단의 기초연구사업(No.2014R1A1A2053692)과 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원(NO.20152010103420)을 받아 수행되었습니다.

참고문헌 (References)

- (1) Baker, R. W., 2012, *Membrane Technology and Applications*, 3rd Edition, Wiley.
- (2) Javaid, A., 2005, "Membrane for Solubility-based Gas Separation Applications," *Chemical Engineering Journal* 112, pp. 219~226.
- (3) Koros, W. J. and Fleming, G. K., 1993, "Membrane-based Gas Separation," *Journal of membrane science*, 83, pp. 1~80.
- (4) Pandey, P. and Chauhan, R. S., 2001, "Membrane for Gas Separation," *Prog. Polym. Sci.* 26, pp. 853~893.
- (5) Ahmad, F., L au, K. K., Shariff, A. M. and Murshid, G., 2002, "Process Simulation and Optimal Design of Membrane Separation System for CO₂ Capture from Natural Gas," *Computers and chemical engineering* 36, pp. 119~128.
- (6) Shin, H. M., Park, J. K. and Kim, H. T., 2005, "A Study on the Simulation of Separation Process by Using Hollow Fiber," *Proceeding of korea society of energy and climate change*, pp. 52~57.
- (7) Dorothea Catharina Nymeijer, *Gas-Liquid Membrane Contactors for Olefin/Paraffin Separation*, 2003, University of Twente.
- (8) Wijmans, J. G. and Baker R. W., 1995, "The Solution-diffusion Model: a Review," *J. Membrane Sci.*, 107, pp. 1~21.
- (9) Diana Fernandes Rodrigues, 2009, "Model Development of a Membrane Gas Permeation Unit for the Separation of Hydrogen and Carbon Dioxide," *Dissertation of Master of Science*, Instituto Superior Technico, Technical University of Wien.
- (10) Aspen Custom Modeler, 2005, "Getting Started Guide," Version 2004.1, AspenTech.