

온실가스 저감 기술 개발 사업

National Research Group on Greenhouse Gas Reduction

이산화탄소 분리회수 실용화기술 개발

Development of carbon dioxide recovery process

연구기관

한국에너지기술연구원

과학기술부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “이산화탄소 분리회수 실용화 기술개발”에 관한 연구과제의 보고서로 제출합니다.

2001. 11.

주관연구기관명 : 한국에너지기술연구원

수행책임자 : 조 순 행

연구원 : 김 종 남

한 상 섭

박 종 호

양 정 일

범 회 태

공동연구기관명 : 한국화학연구원

수행책임자 : 이 수 복

문 상 진

박 인 준

김 정 훈

김 동 권

하 종 욱

손 우 익

이 광 원

공동연구기관명 : 서울대학교, 화공과

수행책임자 : 김 화 용

요 약 문

I. 제목

이산화탄소 분리회수 실용화기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

1992년 6월에 브라질 리우데자네이루에서 개최된 유엔 환경개발회의에서 지구온난화의 주범인 CO₂ 등 온실가스의 배출을 규제하는 기후변화협약이 체결되었다. 이 협약의 체결에 따라 전 세계적으로 온실가스 배출량의 동결 및 온실가스 배출량 위반에 따른 규제가 본격화되었다. 우리 나라도 이에 대처하기 위해서는 가능한 한 이산화탄소를 적게 발생시키는 산업구조로의 전환이나 에너지를 적게 사용하는 공정의 개발이 시급하다. 그러나 이러한 노력은 그 한계를 가지고 있다. 따라서, 각종 산업분야에서 대량으로 방출되는 다양한 성분을 가진 배기가스에서 이산화탄소를 분리, 정제하거나 농축하는 기술은 온실가스의 문제를 해결하는데 가장 중요한 핵심기술 중의 하나이다.

연소배가스에서 이산화탄소를 회수하기 위하여 흡착분리공정의 연구를 수행하며 1996년에 배가스 약 110 Nm³/h를 처리하는 작은 Pilot Plant를 만들어 열병합발전소 굴뚝에 연결하여 회수 실험을 한 결과 전력소비가 1.26 kWh/CO₂ Nm³ 이어서 에너지소비가 많았다. 따라서 이산화탄소의 회수기술이 실용화되기 위해서 에너지소비가 적은 분리기술의 연구가 필요하다.

본 연구에서는 이산화탄소의 회수비용을 대폭 낮추기 위해 기존 흡착분리공정의 회수 에너지 소비 개선을 위한 공정 최적화를 수행함과 동시에 새로이 적용을 시도할 수 있는 유망한 기술로서 막분리법과 흡착법을 조합한 Hybrid System의 가능성을 타진하였다. 기존 흡착분리공정의 경우 배가스 중의 수분을 제거하기 위한 전처리 공정에서 이산화탄소의 손실이 발생하는데 이를 줄이기 위한 공정 기술의 개발과 1단과 2단 흡착탑의 운전 을 최적화하여 에너지소비를 줄일 수 있는 공정의 개발을 시도하였다. 막분리법에 사용할 만한 기술이 아직은 개발이 되어있지 않았으므로 본 연구에서는 이산화탄소와 질소의 분리선택성이 좋은 막의 재질과 이를 이용한 모듈의 제작, 분리시스템의 설계 기술을 개발

하고 그 성능을 평가하였다. 그리고 이러한 결과를 활용하여 분리막과 흡착탑을 이용한 Hybrid시스템과 2단흡착분리기술을 적용한 시스템의 비교 분석을 위한 이론적 연구를 수행하였다.

본연구의 최종목표는 이산화탄소 분리회수 실용화 기술을 확보하기 위한 전단계로서 연소배가스 1,000 Nm³/h를 처리하여 99% 이산화탄소를 회수하는 시스템의 설계 기술 획득하며 이 때 전력소비 원단위 0.8 kWh/CO₂ Nm³의 기술을 획득하고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

흡착분리기술의 개선은 첫째로 수분과 분진을 제거하는 전처리탑에서 이산화탄소의 손실을 줄이기 위하여 연소배가스의 폐열을 활용하는 가열재생 공정의 적정 조건을 찾는다. 그리고 에너지 소비가 가장 많은 1단 흡착탑의 에너지소비를 줄이기 위하여 균압, 세정, 탈착 조건 등을 전산모사와 실험을 통하여 최적화한다. 위 연구 결과들을 바탕으로 실제 연소 배가스 1000 Nm³/hr처리 규모의 장치 설계 기술을 확보하고 전력원단위를 예측하였다.

막분리 공정의 성공적인 적용을 위해서는 성능이 좋은 분리막의 개발이 선결과제인데 아직 연소배가스에서 이산화탄소를 효율적으로 분리할 수 있는 분리막은 사용화되어 있지 않다. 따라서 여러 가지 고분자 분리막을 제조하여 이산화탄소/질소 기체혼합물에 대한 분리성능을 평가하고 최고의 효율을 보이는 분리막을 선정한다. 그리고 선정된 분리막을 바탕으로 중공사막을 제조하고 대규모 연소배가스 처리에 적합한 모듈의 제조기술 확보함과 동시에 막분리공정 시스템을 구축하고 그 성능을 검증한다. 이렇게 얻어진 결과를 바탕으로 연소배가스 1000 Nm³/hr 처리에 필요한 막분리 공정을 설계한다.

이산화탄소가 포함되어 있는 공정부생가스에서 분리막과 PSA를 사용하여 이산화탄소를 부분 농축시킨 후 PSA공정을 이용하여 순도 99% 이상의 이산화탄소를 얻어내는 과정을 Model화 한다. 여러 가지 분리막에 대한 각 기체의 투과도계수 및 투과특성, 여러 가지 흡착제에 대한 각 기체의 등온흡착식 및 흡착특성등의 모델에 필요한 기초자료는 실험을 통하여 구한다. 또한 여러 가지 운전조건에 대한 모사를 진행하여 공정의 특성을 파악한다. 이를 토대로 다양한 Feed gas에 대하여 Hybrid system의 적절한 운전조건을

제시할 수 있는 프로그램 패키지를 완성한다.

IV. 연구개발결과

- 1) 이산화탄소 흡착분리회수 공정의 전력소비원단위를 약 50% 줄일 수 있는 기술을 개발하였다. 1996년의 pilot plant 실험의 결과에서는 1.26 kWh/CO₂ Nm³의 전력이 소비되었으나 전산모사와 실험의 비교 검토를 통하여 전처리장치, 1단PSA, 2단PSA의 공정의 운전조건을 개선하고 탈착방법을 개량하여 전력소비를 약 0.6 kWh/CO₂ Nm³ 정도로 줄일 수 있는 기술을 획득하였다.
- 2) 기존의 흡착분리 공정은 1단 PSA 공정에 3탑, 2단 PSA 공정에 3탑을 적용하였지만 개량된 기술은 1단 PSA에 2탑, 2단 PSA에도 2탑만이 필요하기 때문에 전력원단위의 감축과 더불어 장치투자비도 감축할 수 있다.
- 3) 이산화탄소/질소 기체혼합물 분리에 실용적으로 사용할 수 있는 PES 중공사막을 대량으로 제조할 수 있는 기술을 확립하였다. 제조된 PES 중공사막의 내경과 외경은 각각 200과 400 μ m 정도이며 외부 skin layer의 두께는 0.1 μ m 정도이었다.
- 4) 본 연구에서 개발한 PES 중공사막은 막의 편심이 없고 강도가 우수하며 기존 분리막에 비하여 이산화탄소/질소 기체혼합물에 대한 분리성능이 우수하다. PES 중공사막은 투과도는 25 GPU, 이산화탄소/질소의 선택도는 40 정도의 값을 보였다.
- 5) PES 중공사막을 대량 방사하여 이산화탄소/질소 혼합기체의 분리를 위한 막분리공정 시스템용 소형 중공사막 모듈을 제조하였다. 제조한 중공사막 모듈은 직경 3cm이고 길이 30cm인 스테인레스스틸 관 내부에 400 가닥의 중공사막이 장착되었다. 이 소형 중공사막의 표면적은 약 400cm²이다. 공급 압력 5 atmG이고 투과측 압력이 대기압인 경우, 본 연구에서 제조한 소형 PES 중공사막 모듈을 이용하면 이산화탄소 농도가 12%인 CO₂/N₂ 혼합가스 0.204 Nm³/hr를 처리하여 투과측으로 이산화탄소 농도가 27.3%인 농축가스를 0.008 Nm³/hr의 유량으로 분리해 낼 수 있다. 이 경우의 이산화탄소 회수율은 90%이다.
- 6) 소형의 중공사막 모듈을 이용한 막분리공정의 분리결과를 토대로 처리량 1000 Nm³/hr 규모의 막분리공정의 기본설계자료를 확보하였다. 이산화탄소/질소 기체혼합물 1000 Nm³/hr을 처리하기 위해서 표면적이 20m²인 대형 중공사막 모듈이 20 unit가 필요하다. 대형 중공사막 20 unit가 설치되는 막분리공정시스템의 공정도를 작성하였다.

7) Hybrid system 모델의 비교 평가 결과 PSA + PSA 조합이 분리막 + PSA 보다 전력 소비가 적은 것으로 분석되었다.

8) 연소배가스 1000 Nm³/hr 처리 시설의 기초설계를 하였다. 이 시설이 건설되면 전력소비는 0.57 kWh/Nm³-CO₂ 정도 될 것으로 추산되었다.

V. 연구개발결과의 활용계획

연소배가스에서 이산화탄소를 분리회수하는 데에 있어서 에너지소비를 약 50% 절감할 수 있는 흡착분리기술은 단계적으로 스케일업하여 연소배가스에서 이산화탄소를 회수하여 실용적으로 사용할 수 있는 시스템에 실증을 보여야 한다. 장기적으로 상업화 사용하는데에 문제가 없으며 경제성도 있다는 것을 실제로 증명하여 보인다면 좀더 큰 규모의 설비에서 이산화탄소를 회수하여 사용하는데에 보급이 용이해질 수 있을 것이며 나아가서 기후변화협약을 대비하는 온실가스저감 기술로서 이산화탄소를 대량 배출하는 곳에서 이산화탄소를 회수하는 기술로서 대비를 할 수 있을 것이다.

일차적으로 스케일업하는 규모는 1,000 Nm³/h에서 2,000 Nm³/h 의 혼합가스를 처리하여 약 200 Nm³/h의 이산화탄소를 회수하는 것으로 하는 것이 적합하리라고 생각된다.

본 연구를 통해서 개발된 PES 중공사막 제조기술과 중공사막 모듈 제조기술 및 막분리공정을 이산화탄소/질소 기체혼합물 분리에 실용적으로 사용할 수 있도록 하기 위해서는, 처리량 1000 Nm³/hr 규모 정도의 막분리공정을 설치하여 본 연구에서 확립된 기술을 실증하고 현장에서 발생하는 이산화탄소를 함유한 stack gas에 직접 적용하기 위한 연구가 추가로 필요하다. 이를 위해서 단계적으로 현재 규모의 약 100배정도 스케일업된 20 Nm³/h규모의 시험, 그리고 그 다음에 50배내지 100배의 스케일업을 하는데에 필요한 제조 및 운전 기술의 시험을 거쳐서 단계적으로 실용화가 추진되어야 할 것이다.

앞으로 추진하고자 하는 실증 및 현장적용 연구에서는 관련기업을 참여시켜 공동으로 연구를 수행할 계획이다.

SUMMARY

I. Title

Development of carbon dioxide recovery process

II. Objectives and significance

In 1992, United Nations Framework Convention on Climate Change(FCCC) to regulate the emission of carbon dioxide, which is main cause of global warming, was ratified in Rio, Brazil. After the contract of the convention, regulation on the country that does not freeze or reduce the emission amount of carbon dioxide entered into force. To cope with this international regulation, it is urgent to develop energy efficient processes or change our industrial structure from energy intensive one to energy efficient structure. However, those efforts are not enough to meet the requirement. Therefore, recovering carbon dioxide from the flue gas emitted from various industrial sector is required to solve the greenhouse gas problems.

Power consumption of a small pilot plant installed in 1996, which could treat 110 Nm³/hr of flue gas, was 1.26 kWh/CO₂ Nm³ when it was applied to a combined power plant. For the commercialization of CO₂ recovery process, it is necessary to develop a separation technology consuming less energy.

To reduce the cost of recovering carbon dioxide from flue gas to a great extent, we tried to optimize the existing adsorptive separation process and investigated the feasibility of the hybrid system, which combines the adsorption and membrane processes. In case of the adsorptive separation process, it was tried to reduce the energy consumption by reducing the loss of carbon dioxide in the pretreatment process and optimizing the first and second PSA processes. Membrane separation process for recovering carbon dioxide from flue gas is in its primitive stage. Thus, membrane showing good selectivity for CO₂/N₂ separation and membrane module were prepared in this study. We performed the theoretical analysis on the conventional adsorptive separation process and the hybrid system compared the

energy efficiency of two processes.

Objective of this study is to obtain the design technology for a plant, which can treat 1000 Nm³/hr of flue gas and produce CO₂ over 99% with the specific power consumption of 0.8 kWh/Nm³-CO₂, as a preliminary step to commercialize the carbon dioxide recovery process.

III. Contents and Scope of project

Part of carbon dioxide in flue gas is wasted at the pretreatment process for removing water and dust, which reduces the process performance. To reduce the loss of carbon dioxide at the pretreatment process, hot purge regeneration using waste heat of the flue gas was employed and appropriate operating conditions for the hot purge step was established. In addition, the operating conditions of the first stage PSA such as the pressure equalization step, low pressure purge, and desorption pressure were optimized through the theoretical analysis. Based on the results, a pilot plant, which can treat 1000 Nm³/hr of flue gas, was designed and the specific power consumption of the plant was estimated.

For the successful application of the membrane process, it is crucial to make a membrane having good selectivity and permeability to carbon dioxide. However, such a membrane has not been commercialized yet. Therefore, after evaluating the performance of various polymer membrane, the best membrane for CO₂/N₂ separation was selected. Through the experiments for preparing hollow fiber membrane with an apparatus of commercial size, the mass-production technology for the hollow fiber membrane, which can be used in commercial uses, was established. Small-scale hollow-fiber membrane modules for membrane-separation system were manufactured. Based on the experimental results obtained using the small-scale hollow fiber membrane module, basic design data for membrane separation process treating 1000 Nm³/hr were acquired.

A mathematical model for the adsorption and membrane processes were developed. With the developed model, energy efficiency of the hybrid system and adsorption

were compared and best combination of membrane and adsorption process was deduced.

IV. Results

1. A technology, which can reduce the specific power consumption of adsorptive separation process about by 50%, was developed. The specific power consumption of the pilot plant installed in 1996 was $1.26 \text{ kWh/Nm}^3\text{-CO}_2$. However, by reducing the loss of carbon dioxide at the pretreatment process and optimizing the first and the second stage PSA processes, the specific power consumption could be reduced to $0.6 \text{ kWh/Nm}^3\text{-CO}_2$.
2. Since the developed technology requires only two beds in the first and the second stage PSA, capital cost of the developed process is lower than that of the previous pilot plant, which used three beds both in the first and the second stage PSA.
3. By preparing various membranes of fluorine-containing polyimides and polyethersulfone (PES) and evaluating their separation properties for CO_2 and N_2 gases and mechanical properties, PES was selected as the most suitable material for the preparation of hollow fiber membrane. The outer and inner diameters of PES hollow fiber membrane prepared in this study were approximately 200 and $400 \mu\text{m}$, respectively, and the thickness of outer skin layer was $0.1 \mu\text{m}$.
4. The PES hollow fiber membrane had good mechanical strength, and showed excellent separation properties for CO_2/N_2 gas mixture. The permeability and selectivity for CO_2/N_2 gas mixture were about 25 GPU and 40, respectively.
5. Small-scale hollow-fiber membrane modules for membrane-separation system were manufactured using the PES hollow fiber membranes spined in this study. The diameter and length of the hollow-fiber membrane modules, in which 400 hollow fiber membranes were installed, were 3cm and 30cm , respectively. The active surface area of the module was about 400cm^2 . When the pressures for feed side and permeate side were 5 atmG and atmospheric, respectively, and CO_2/N_2 gas mixture with 12% CO_2 concentration was fed at a flow rate of $0.204 \text{ Nm}^3/\text{hr}$, the concentrated gas with

27.3% CO₂ concentration could be obtained from the permeate side at a flow rate of 0.008 Nm³/hr. In this case about 90% of CO₂ was recovered.

6. Based on the experimental results obtained using the small-scale hollow fiber membrane module, basic design data for membrane separation process treating 1000 Nm³/hr were acquired. To treat CO₂/N₂ gas mixture with a flow rate of 1000 Nm³/hr, 20 units of large-scale membrane module whose surface area is 20m² are needed. The process flow diagram for the commercial membrane separation system using 20 units of large-scale membrane module was prepared.

7. The combination of PSA+PSA was better than the hybrid system of membrane+PSA in terms of the specific power consumption.

8. Basic design of a process, which can treat 1000 Nm³/hr of flue gas was carried out. It was estimated that the specific power consumption of the process would be 0.57 kWh/Nm³-CO₂.

V. Recommendations

The adsorptive separation technology, which can reduce the specific power consumption for recovering CO₂ from combustion flue gas by 50%, should be verified in a large scale plant through gradual scale-up. If the system stability and economic feasibility of the adsorptive separation process is proved in a large scale plant, the supply of a commercial plant to recover and reuse carbon dioxide will be facilitated. Moreover, the technology can be used as a carbon dioxide abatement technology.

It looks sound to install a pilot plant, which can treat 1000 Nm³/hr or 2000 Nm³/hr of flue gas and produce about 200 Nm³/hr of carbon dioxide.

For the commercial application of the PES hollow fiber membrane and membrane module manufacturing technology developed in this study to the CO₂/N₂ separation, further research to verify the stability of the process when it is applied to the real stack gas is required with a plant, which can treat 1000 Nm³/hr of flue gas. For that purpose, after obtaining the manufacturing technology needed for the scale-up and related operating skill with a plant of capacity of 20 Nm³/hr, which is 100 times

larger than the capacity of the apparatus prepared in this study, the plant should be scaled up 50 times or 100 times, step by step.

We plan to include related industry in the next phase of this study, that is, in field test and verification study of the developed process.

- A. rotary dehumidifier
- B. Fixed bed dehumidifier
- 2. 2-stage PSA
 - A. Plant name
 - B. Capacity
 - C. Plant configuration
 - D. Summary of instrument
 - E. Estimation of power consumption

Chapter 3. Contents and results of the research (Membrane process)

Section 1. Experiments

- 1. Materials
- 2. Preparation of Non-Porous Membrane
- 3. Preparation of Asymmetric Flat membrane
- 4. Preparation of Polyimide Composite Membrane
- 5. Preparation of Asymmetric Hollow-Fiber Membrane
- 6. Coating With Silicone Resin
- 7. Measurement of Permeability of Non-Porous Membrane
- 8. Evaluation of Permeability of Asymmetric Flat Membrane and Hollow-Fiber Membrane
- 9. System of Membrane Separation Process
- 10. Evaluation of Membrane Structure and Dimension

Section 2. Results and Discussion

- 1. Preparation of Fluorinated Polyimide Flat Membrane and Separation Properties
- 2. Preparation of PES Asymmetric Flat Membrane and Separation Properties
- 3. Preliminary Preparation for Hollow-Fiber Membrane
- 4. Preparation of Hollow-Fiber Membrane

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	1
Section 1. Necessity of Research	1
Section 2. Objectives	3
Chapter 2. Research trends	5
Section 1. General outlook	5
Section 2. Adsorption	6
1. state of art	6
2. overseas	6
3. domestic	8
Section 3. Adsorption	8
1. state of art	8
2. overseas	9
3. domestic	10
Section 4. Membrane	11
1. state of art	11
2. overseas	12
3. domestic	14
Section 5. Cryogenic separation	14
Section 6. Hybrid system	14
1. state of art	15
2. overseas	15
3. domestic	15
Chapter 3. Contents and results of the research (PSA process)	17
Section 1. improvement of pretreatment process	17
1. Purpose	17

2. Experimental apparatus and method	17
3. Results and discussion	21
A. adsorption equilibrium of CO ₂ and water on activated alumina	21
B. Effects of adsorption time on process performance	24
C. Effects of purge gas temperature on process performance	32
4. Conclusions	34
Section 2 Improvement of 2-stage PSA process	34
1. Purpose	34
2. Experimental apparatus and method	35
3. Mathematical model	36
4. Results and discussion	43
A. Effects of pretreatment process	43
B. Effects of low pressure purge amount	50
C. Theoretical analysis	54
(1) Effects of low pressure purge	54
(2) Effects of cycle time	57
(3) Effects of desorption pressure	58
(4) Effects of pressure equalization step	60
(5) Effects of providing purge step	62
(6) Effects of rinse step	65
D. Process with the 1st and 2nd stage pressure equalization steps	67
(1) Effects of adsorption time of the first stage PSA	68
(2) Effects of low pressure purge of the first stage PSA	71
(3) Effects of the 2nd stage desorption pressure	73
E. Process with the providing purge and pressure equalization steps in the first step	76
5. Conclusions	78
Section 3. Design of adsorptive separation process reating 1000 Nm ³ /hr	79
1. Dehumidifier	79

A. rotary dehumidifier	79
B. Fixed bed dehumidifier	82
2. 2-stage PSA	82
A. Plant name	82
B. Capacity	82
C. Plant configuration	83
D. Summary of instrument	86
E. Estimation of power consumption	88
Chapter 3. Contents and results of the research (Membrane process)	91
Section 1. Experiments	91
1. Materials	91
2. Preparation of Non-Porous Membrane	92
3. Preparation of Asymmetric Flat membrane	92
4. Preparation of Polyimide Composite Membrane	93
5. Preparation of Asymmetric Hollow-Fiber Membrane	94
6. Coating With Silicone Resin	94
7. Measurement of Permeability of Non-Porous Membrane	98
8. Evaluation of Permeability of Asymmetric Flat Membrane and Hollow-Fiber Membrane	98
9. System of Membrane Separation Process	104
10. Evaluation of Membrane Structure and Dimension	106
Section 2. Results and Discussion	106
1. Preparation of Fluorinated Polyimide Flat Membrane and Separation Properties	106
2. Preparation of PES Asymmetric Flat Membrane and Separation Properties	119
3. Preliminary Preparation for Hollow-Fiber Membrane	134
4. Preparation of Hollow-Fiber Membrane	139
5. System of Membrane Separation Process	150

6. Design of Membrane Separation Process Treating 1000 Nm ³ /hr	152
Section 3. Conclusions	159
Chapter 3. Contents and results of the research (hybrid system)	163
Section 1. Membrane process	163
1. Theory	163
A. Permeation through non-porous polymer membrane	163
B. Permeation theory of multicomponent	165
(1) Cocurrent flow model	165
(2) Counter-current flow model	168
(3) Cross flow model	168
(4) Perfect mixing model	171
2. Simulation	173
A. Assumption	173
B. Algorithm	173
Section 2. PSA process	174
1. Theory	174
A. Adsorption isotherm	174
B. Adsorption kinetics	175
2. Simulation	175
Section 3. Simulation results	180
1. Membrane-PSA system	180
A. Membrane process	180
B. Membrane-PSA process	181
2. PSA-PSA system	181
Section 4. Comparison of energy consumption of hybrid system	182
1. Configuration of hybrid system	183
A. Membrane-PSA process	183
B. PSA-PSA process	183

2. Comparison of energy consumption	183
A. PSA–PSA process	186
B. Membrane–PSA process	187
Chapter 4. Attainability of Research Objectives	189
Section 1. Attainability of Research Objectives	189
Section 2. Impact and Utilization of Research Results	190
Chapter 5. Plan for Utilization of Research Results	191
Chapter 6. References	193

여 백

목 차

제 1 장 서론	1
제 1 절 연구개발의 필요성	3
제 2 절 연구개발 목표	5
제 2 장 국내외 기술개발 현황	5
제 1 절 개요	5
제 2 절 흡수분리	6
1. 기술의 개요	6
2. 국외 현황	6
3. 국내 현황	8
제 3 절 흡착분리	8
1. 기술의 개요	8
2. 국외 현황	9
3. 국내 현황	10
제 4 절 막분리	11
1. 기술의 개요	11
2. 국외 현황	12
3. 국내 현황	14
제 5 절 심냉분리	14
제 6 절 혼성분리	14
1. 기술의 개요	15
2. 국외 현황	15
3. 국내 현황	15
제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과 (흡착 분리)	17
제 1 절 전처리 공정 개선 연구	17
1. 목적	17
2. 실험 장치 및 방법	17

3. 결과 및 고찰	21
가. 활성알루미나에 대한 이산화탄소와 수분의 흡착 평형	21
나. 전처리탑의 흡착 시간에 따른 공정성능의 변화	24
다. 세정 가스의 온도에 따른 공정성능의 변화	32
4. 결론	34
제 2 절 2단 PSA 공정 개선 연구	34
1. 목적	34
2. 실험 장치 및 방법	35
3. 수학적 모델	36
4. 결과 및 고찰	43
가. 개선된 전처리 공정에 의한 PSA 공정의 성능변화	43
나. 1단 저압세정 유량에 따른 공정 성능의 변화	50
다. 전산모사를 통한 1단 PSA 공정 성능분석	54
(1) 저압 세정 유량의 영향	54
(2) 1단 사이클 주기에 따른 성능 변화	57
(3) 탈착 압력의 영향	58
(4) 균압 스텝의 영향	60
(5) 균압과 세정 공급 스텝의 영향	62
(6) 제품 세정(rinse) 스텝의 효과	65
라. 1단 균압과 2단 균압 스텝을 가진 2단 PSA 공정의 성능	67
(1) 1단 흡착시간의 영향	68
(2) 1단 저압 세정 유량의 영향	71
(3) 2단 탈착 압력의 영향	73
사. 균압과 세정공급을 1단에 적용한 공정의 성능	76
5. 결론	78
제 3 절 1000 Nm ³ 처리 규모 장치 설계	79
1. 전처리 제습 장치	79
가. 로터식 제습장치	79
나. 충전탑식 제습장치	82
2. 2단 PSA 공정 설계	82
가. Plant 명칭	82
나. 설계 능력	82
다. 장치의 구성	83

라. 구성 부품 사양 요약	86
마. 전력 소비 추정	88
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 (막분리)	91
제 1 절 실험	91
1. 원료	91
2. 비다공성막의 제조	92
3. 비대칭 구조의 평막의 제조	92
4. 폴리이미드 복합막의 제조	93
5. 비대칭 구조의 중공사막의 제조	94
6. 실리콘수지 코팅	94
7. 비다공성막의 투과도 측정	98
8. 비대칭 평막 및 중공사막의 투과특성 평가	98
9. 막분리공정시스템	104
10. 막의 구조 및 규격의 평가	106
제 2 절 결과 및 고찰	106
1. 불소계 폴리이미드 평막의 제조와 분리성능	106
2. Polyethersulfone(PES) 비대칭 평막의 제조와 분리성능	119
3. 중공사막 제조를 위한 예비실험	134
4. 중공사막 제조와 성능평가	139
5. 막분리공정시스템	150
6. 처리량 1000 Nm ³ /hr 규모의 막분리공정시스템 설계	152
제 3 절 결론	159
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 (Hybrid system)	163
제 1 절 분리막 공정에 대한 모사	163
1. 분리막 공정 이론	163
가. 비다공성 고분자 분리막을 통한 투과 이론	163
나. 다성분계 투과 이론	165
(1) 병류 모델링	165
(2) 향류 모델링	168
(3) 직교류 모델링	168
(4) 완전혼합 모델링	171

2. 분리막 공정 모사	173
가. 분리막 모델링의 가정	173
나. 분리막 모델링의 알고리즘	173
제 2 절 PSA 공정	174
1. PSA 공정 이론	174
가. 흡착등온식	174
나. 흡착속도식	175
2. PSA 공정 모사	175
제 3 절 모사 결과	180
1. 분리막-PSA 공정	180
가. 분리막 공정	180
나. 분리막-PSA 공정	181
2. PSA-PSA 공정	181
제 4 절 혼성공정의 에너지 비교	182
1. 혼성 공정의 구성	183
가. 분리막-PSA 공정	183
나. PSA-PSA 공정	183
2. 두 공정의 에너지 비교	183
가. PSA-PSA 공정	183
나. 분리막-PSA 공정	186
다. 두 공정의 비교	187
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	189
제 1 절 연구개발목표 달성도	189
제 2 절 대외 기여도	190
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	191
제 6 장 참고문헌	193

그림 목 차

[그림 3-1] 전처리 공정과 2단 CO ₂ PSA 공정의 사이클 구성	20
[그림 3-2] 활성 알루미나에 대한 수분의 흡착 등온선	22
[그림 3-3] 활성 알루미나에 대한 이산화탄소의 흡착 등온선	23
[그림 3-4] 이산화탄소의 흡착에 대한 수분의 영향	25
[그림 3-5] 전처리 흡착 시간이 전처리 공정을 거친 배가스의 CO ₂ 및 이슬점에 미치는 영향	27
[그림 3-6] 서로 다른 흡착 시간에서 전처리 배출가스의 CO ₂ 농도 변화	28
[그림 3-7] 서로 다른 전처리 흡착 시간에서 시간에 따른 배출가스 이슬점의 변화	30
[그림 3-8] 전처리 흡착 시간에 따른 흡착탑 내 온도 변화 곡선 a) 78초 b) 178초 c) 358초	31
[그림 3-9] 전처리 배출가스의 이슬점에 미치는 재생 온도와 냉각 스텝의 영향	33
[그림 3-10] CO ₂ 흡착분리 장치의 개략도	37
[그림 3-11] 개선된 전처리 공정의 효과(흑색 기호: 개선된 공정, 흰색 기호: 기존 공정)	46
[그림 3-12] R102의 운전 조건에서 1단 및 2단 흡착탑의 압력변화 a) 1단 흡착탑 b) 2단 흡착탑	48
[그림 3-13] R102의 조건에서 1단 및 2단 흡착탑의 온도 변화 a) 1단 흡착탑 b) 2단 흡착탑	49
[그림 3-14] 기존 전처리 공정과 개선된 전처리 공정을 적용한 공정의 성능 비교 (흑색 기호: 개선된 전처리 공정, 흰색 기호: 기존 전처리 공정)	51
[그림 3-15] 저압 세정 유량에 따른 공정 성능의 변화	53
[그림 3-16] 서로 다른 사이클 주기에서 1단 PSA의 성능에 미치는 세정유량의 영향 a) 140초 흡착, b) 280초 흡착 (Feed: 135L/min, 탈착 압력: 50 mmHg)	55
[그림 3-17] 사이클 주기가 1단 PSA 성능에 미치는 영향 (원료 유량: 135 L/min, 탈착 압력: 50 mmHg)	59
[그림 3-18] 탈착 압력이 1단 PSA 성능에 미치는 영향 (흑색 기호: CO ₂ 순도 탈착, 흰색 기호: 전력원단위)	61
[그림 3-19] 균압 공정이 공정의 성능에 미치는 영향	63
[그림 3-20] 균압, 세정 공급 스텝을 가진 공정과 기존 공정의 비교 (흑색 기호: 순도, 흰색 기호: 전력원단위, 탈착 압력: 50 mmHg)	64

[그림 3-21]	제품 세정 스텝이 공정의 성능에 미치는 영향 (환류비: 0.5)	66
[그림 3-22]	1단 흡착시간이 1단 균압과 2단 균압 공정구성의 성능에 미치는 영향 a) 150초 b) 300초	69
[그림 3-23]	서로 다른 1단 흡착 시간에서 1단 저압 세정 유량이 4.7 L/min 일 때의 공정 성능 (□: 1단 흡착시간 300초 ◇: 1단 흡착시간 150초)	72
[그림 3-24]	2단 탈착압력이 공정의 성능에 미치는 영향 (□: 150 mmHg ◇: 100 mmHg)	75
[그림 3-25]	1단 균압만 있는 공정과 균압과 세정공급 스텝이 있는 공정의 성능 비교 (□: 균압스텝만 ◇: 균압과 세정공급 스텝)	77
[그림 3-26]	로터식 제습장치의 기본 구조	81
[그림 3-27]	1000 Nm ³ 처리규모 PSA 장치의 개략도	84
[그림 3-28]	중공사막의 제조장치개략도	95
[그림 3-29]	중공사막 제조장치 전체 사진 및 방사부분 사진 (a) 중공사막 제조장치 (b) 중공사막 제조장치의 방사부분	96
[그림 3-30]	중공사막의 제조과정	97
[그림 3-31]	비다공성막의 기체투과 실험장치 개략도	99
[그림 3-32]	비다공성막의 기체투과 실험장치의 사진 (1)Overview (2)Permeation cell (3)Time-lag analysis system	100
[그림 3-33]	기체 투과 실험 장치 개략도	101
[그림 3-34]	중공사막의 기체투과실험장치	102
[그림 3-35]	중공사막 테스트장치사진	103
[그림 3-36]	시험용 중공사형 모듈사진 및 중공사막의 모듈제조과정	105
[그림 3-37]	대량 방사로 제조한 PES 중공사막 다발	107
[그림 3-38]	소형 중공사막 모듈(직경 3cm x 길이 30cm; 400 가닥의 중공사막 장착 (a) 소형 중공사막 모듈 (b) 단면	108
[그림 3-39]	소형 중공사막 모듈이 장착된 막분리공정 시스템의 개략도	109
[그림 3-40]	막분리공정 시스템 실험장치(a) 막분리공정 시스템 전체 사진 (b) 중공사막 모듈	110
[그림 3-41]	Chemical structures of dianhydride and diamines	111
[그림 3-42]	6FDA-TrMPD 평막의 유기용매(NMP/THF) 비율에 따른 구조 변화	115
[그림 3-43]	Polyetherimide 다공막(좌측 사진)과 Polyetherimide 다공막 지지체에 6FDA-TrMPD를 코팅한 6FDA-TrMPD 복합막(우측 사진)의 단면구조 및 표면 비교 (PEI/Glycerine/NMP=20/5/80)	117

[그림 3-44] Polyetherimide 다공막(좌측 사진)과 Polyetherimide 다공막 지지체에 6FDA-TrMPD를 코팅한 6FDA-TrMPD 복합막(우측 사진)의 단면구조 및 표면 비교 (PEI/Glycerine/NMP=20/10/80)	118
[그림 3-45] Variations of permeance and selectivity according to PES content (Evaporation time: 30sec, acetone/NMP=1/2)	122
[그림 3-46] Variation of membrane morphology according to PES content ((a) PES content: 20% (b) PES content: 30%))	124
[그림 3-47] Variation of membrane morphology according to acetone content (Evaporation time: 30sec, (a) PES content: 25%, acetone/NMP=1/2, (b) PES content: 25%, acetone/NMP=1/1, (c) PES content: 35%, acetone/NMP=1/2, (d) PES content: 35%, acetone/NMP=1/1)	126
[그림 3-48] Variation of membrane morphology according to ethanol content (PES content: 25%, evaporation time: 30sec, acetone/NMP=1/1, (a) ethanolcontent: 0%, (b) ethanol content: 5%, (c) ethanol content: 10%)	128
[그림 3-49] Variation of permeance and selectivity according to ethanol content (PES content: 25%, evaporation time: 30sec, acetone/NMP=1/1)	129
[그림 3-50] Morphology of membrane coated with silicone resin	131
[그림 3-51] Variation of permeance and selectivity according to temperature (PES content: 30%, evaporation time: 30sec, acetone/NMP=1/1)	133
[그림 3-52] Hollow fibers of PES and cross-sections	136
[그림 3-53] 방사높이에 따른 PES 중공사의 내경 및 외경 변화	137
[그림 3-54] 방사원액의 토출량의 변화(rpm에 의존)에 따른 PES 중공사의 내경 및 외경 변화	138
[그림 3-55] 내부 응고제의 토출량의 변화(압력에 의존)에 따른 PES 중공사의 내경 및 외경 변화	140
[그림 3-56] PES 중공사(hollow fiber)의 단면 사진	141
[그림 3-57] 6FDA-TrMPD 폴리이미드 중공사막의 단면 구조	143
[그림 3-58] PES/NMP=28/72 용액으로 제조한 PES 중공사막의 단면 사진	144
[그림 3-59] 여러 가지 방사조건에서 제조된 PES 중공사막의 단면 사진	146
[그림 3-60] 여러 가지 방사조건에서 제조된 PES 중공사막의 단면 사진	147

[그림 3-61] SEM photos of PES hollow fiber membrane:	
(a) Cross-section, (b) Outer skin layer	151
[그림 3-62] 소형 PES 중공사막 모듈의 분리결과(투과압력 3 atmG)	153
[그림 3-63] 소형 PES 중공사막 모듈의 분리결과(투과압력 5 atmG)	154
[그림 3-64] 소형 PES 중공사막 모듈의 분리결과(투과압력 7 atmG)	155
[그림 3-65] Membrane separation process	159
[그림 3-66] Conceptual view of gas concentration around a membrane	164
[그림 3-67] Diagram of single permeation stage with cocurrent flow	167
[그림 3-68] Diagram of single permeation stage with countercurrent flow	169
[그림 3-69] Diagram of single permeation stage with cross flow	170
[그림 3-70] Diagram of single permeation stage with perfect mixing	172
[그림 3-71] Pressure profile in PSA cycle	179
[그림 3-72] 분리막-PSA 공정	184
[그림 3-73] PSA-PSA Process	185

표 목 차

<표 1-1> 연도별 연구개발목표와 연구개발내용 및 범위	4
<표 3-1> 냉각스텝이 있는 경우의 CO ₂ PSA 공정 구성도	19
<표 3-2> 수분의 BET 평형상수	24
<표 3-3> 전처리 공정 세정가스의 온도에 따른 성능 변화	34
<표 3-4> 기존공정과 개선된 공정의 운전방법	38
<표 3-5> Langmuir 평형상수와 흡착열	41
<표 3-6> 흡착탑, 흡착제의 물리 상수와 열 및 물질 전달계수	44
<표 3-7> CO ₂ PSA의 연속운전 결과	45
<표 3-8> CO ₂ PSA 각 구성요소에서의 에너지 소비	52
<표 3-9> 균압을 도입한 1단 공정 구성	62
<표 3-10> 균압과 세정공급 스텝을 도입한 공정의 공정 구성	65
<표 3-11> 제품 세정을 하는 공정의 공정 구성	65
<표 3-12> 1단 2탑식, 2단 2탑식 공정 구성	67
<표 3-13> 공정 구성 2에서 1단 흡착시간이 150 초, 2단 흡착 시간이 120초 일경우의 각 스텝에서 흐르는 이산화탄소의 농도와 누적 부피	70
<표 3-14> 공정 구성 2에서 1단 흡착시간이 150 초, 2단 흡착 시간이 100초 일경우의 각 스텝에서 흐르는 이산화탄소의 농도와 누적 양	70
<표 3-15> 공정 구성 2에서 1단 흡착시간이 150 초, 세정 가스 유량이 4.7 L/min, 2단 흡착 시간이 100초 일경우의 각 스텝에서 흐르는 이산화탄소의 농도와 누적 부피	73
<표 3-16> 공정 구성 2에서 1단 흡착시간이 150 초, 세정 가스 유량이 4.7 L/min, 2단 흡착 시간이 120초 일경우의 각 스텝에서 흐르는 이산화탄소의 농도와 누적 부피(2단 탈착압력: 100 mmHg)	74
<표 3-17> 균압과 세정공급 스텝을 도입한 공정의 공정 구성	76
<표 3-18> 6FDA-TrMPD 제막용액의 제조	93
<표 3-19> 불소계 폴리이미드 분리막의 분리성능	112
<표 3-20> 반응조건에 따른 6FDA-TrMPD 폴리이미드의 분자량 변화	113
<표 3-21> 막제조에 사용한 유기용매의 분리성능에 대한 영향	113

<표 3-22> 제막용액의 조성과 증발시간에 따른 6FDA-TrMPD 비대칭 평막의 투과특성	116
<표 3-23> 폴리에서이미드 지지체 다공막과 6FDA-TrMPD 복합평막의 투과성능	119
<표 3-24> PES 비대칭막 제조에 사용한 유기용매	120
<표 3-25> PES의 유기용매에 대한 용해성	121
<표 3-26> Permeability and selectivity change according to the acetone content (Solvent evaporation time: 30sec)	125
<표 3-27> Permeability and selectivity change according to the solvent evaporation	127
<표 3-28> Permeability and selectivity change according to the silicone coating	132
<표 3-29> PES/NMP=28/72 용액으로 제조한 PES 중공사막의 분리성능	145
<표 3-30> PES 중공사막의 제조조건에 따른 분리성능	148
<표 3-31> Separation results of hollow fiber membrane module for CO ₂ /N ₂ Gas Mixture(CO ₂ Conc'n of Feed: 12.0%, Temp.: Room Temp., Recovery of CO ₂ : 90.0%)	156
<표 3-32> Input & output data in PSA modeling	177
<표 3-33> Boundary condition on PSA cycle	178
<표 3-34> 유량에 따른 조성과 회수율	180
<표 3-35> 압력과 유량에 따른 조성과 회수율	181
<표 3-36> 유입압력에 따른 분리막-PSA 공정의 조성과 회수율	182
<표 3-37> 초기 조성에 따른 PSA-PSA 공정의 조성과 회수율	182
<표 3-38> 도와 유입압력에 따른 전력소비량	186

제 1 장 서 론

제 1절 연구개발의 필요성

1992년 6월에 브라질 리우데자네이루에서 개최된 유엔 환경개발회의에서 지구온난화의 주범인 CO₂ 등 온실가스의 배출을 규제하는 기후변화협약이 체결되었다. 이 협약의 체결에 따라 온실가스 배출량의 동결 및 온실가스 배출량 위반에 따른 규제가 본격화되었다. 이러한 온실기체 중에서 이산화탄소가 온실효과(Green house effect)에 기여하는 정도가 약 50%에 달하기 때문에 이산화탄소의 배출량 규제는 온실효과의 제어를 의미한다고 할 수 있다. 우리나라는 1993년 12월 이 협약에 가입하였으며 1994년 3월부터 적용받기 시작했다. 우리나라는 현재 개도국으로 분류돼 있지만 OECD 가입 당시부터 선진국 그룹에 합류해야 한다는 국제적 압력을 받고 있다. 우리나라가 선진국으로 분류되면 온실가스 배출량을 1990년 수준으로 줄여야 하며 개도국에 친환경적인 기술과 재정지원을 해야 하는 특별의무를 지게 된다. 우리나라의 1990년 기준 이산화탄소 배출량은 6,520만 톤으로 추정된다. 에너지경제연구원은 우리나라의 CO₂배출 증가율이 매년 10% 안팎을 기록해 2000년에는 14,850만 톤에 이를 것으로 전망했다. 따라서, 기후변화협약상 선진국으로 분류되면 2000년에는 1990년 대비 8,330만 톤이나 줄여야 한다.

그러나, 이산화탄소 배출량의 동결이나 감축은 화석연료인 석탄 및 석유를 사용하는 석유화학, 발전 및 제철, 시멘트 등 대부분의 중화학산업분야의 강제적인 중단을 의미한다. 이에 대처하기 위해서는 가능한 한 이산화탄소를 적게 발생시키는 산업구조로의 전환이나 에너지를 적게 사용하는 공정의 개발이 시급하다. 그러나 이러한 노력은 그 한계를 가지고 있다. 선진국들은 이산화탄소의 배출량을 감축하기 위하여 에너지를 적게 사용하는 산업구조로의 전환이나 공정개발을 추진하면서 동시에 배출된 이산화탄소를 분리회수하여 해저에 저장하거나 저분자량의 탄화수소 및 알콜류 등으로 전환하는 기술 개발을 추진하고 있다. 산업구조의 전환이나 공정개발에 의한 이산화탄소 배출량의 감축에는 한계가 있으므로 궁극적으로는 배출된 이산화탄소를 분리회수하여 깊은 바다 밑에 저장하거나 다른 화학물질 제조의 원료로 사용하여야 할 것으로 판단된다. 따라서, 각종 산업분야에서 대량으로 방출되는 다양한 성분을 가진 배기가스에서 이산화탄소를 분리, 정제하거나 농축하는 기술은 온실가스의 문제를 해결하는데 가장 중요한 핵심기술이다.

화석연료를 사용하는 대량 배출원의 배기가스중의 이산화탄소 농도는 대체로 3-15% 정도이고 나머지는 질소가 대부분을 차지하고 있으며 배기가스의 온도는 300℃ 이상의 고온이다. 이러한 배기가스로부터 이산화탄소를 효율적으로 분리회수하기 위해서는 상기의 특성을 고려하여 적합한 분리기술을 선택하여야 한다. 배기가스로부터 이산화탄소를 회수하는데 적용가능한 분리기술은 크게 심냉법, 흡착법, 흡수법, 막분리법 등이 있다. 이중 심냉법은 가장 확실한 분리방법이지만 배기가스의 80-90%에 해당하는 고농도의 질소까지 액화를 시키므로 에너지가 가장 많이 소비되는 단점이 있어 단독공정으로는 사용되기 어렵다. 아래에 이들 분리기술의 장단점을 분석해 본다.

흡수법은 미국, 일본, 유럽에서 일부 상용화되어 있으나 개선할 사항이 많다. 장치의 규모가 처리능력에 비해 너무 크고 에너지가 다량 소비될 뿐만 아니라 부식성이 강한 흡수액이 다량 사용되고 이로 인하여 장치의 부식이 심하다는 단점이 있다. 이산화탄소의 농도가 높은 경우에 주로 적용되며 3-15% 정도의 이산화탄소를 함유하고 있는 배기가스에 적용하는 경우에는 농도가 낮아 에너지효율이 나쁘다. 또한, 배기가스에 함유된 미량의 SO_x, NO_x 등은 흡수제인 유기용매의 물성을 악화시켜 장기적인 적용에 문제가 있다. 최근에는 이들 단점을 보완하기 위하여 분리막-흡수 동시적용 (막흡수) 기술을 쓰기도 하나 흡수법 자체의 근원적인 단점을 완전히 배제하기는 힘들며 장치가 더욱 복잡해지는 추가적인 문제도 예상된다.

흡착법은 기술의 완성도가 가장 높다. 99% 이상의 고순도의 이산화탄소를 안정적으로 생산할 수 있다. 이산화탄소의 농도가 높을수록 회수율 및 순도가 높아지며 회수비용이 낮아진다. 반대로 농도가 낮을수록 회수율은 급격히 떨어지며 회수비용도 대폭 높아진다. 에너지 효율을 고려하여 이산화탄소의 농도가 높은 경우에 주로 적용된다. 즉, 이산화탄소 농도가 20-30%인 고로열풍로가스와 석유개질가스등에는 상용화 수준이나, 이산화탄소 농도가 그보다 낮은 연소배기가스에는 가스처리 능력도 충분히 크지 않고 분리효율도 급격히 떨어진다.

막분리법은 막분리 단독공정으로는 아직 상용화되지 않았으나, 고분자막, 세라믹막, 금속막, 액막, 막흡수법 등을 개발하고 이를 이산화탄소 분리에 응용하려는 연구가 세계적으로 매우 활발하다. 에너지 소모가 가장 적고 상온에서 조작성이 가능하며, 장치의 compact화 및 소형화가 용이하다. 막모듈 및 관련장치의 내구성도 타공정에 비해 가장 길다. 운전 조작성이 간편하고, 운전 조건의 변화에도 유연히 대응할 수 있다. 화력발전소

의 배기가스와 같은 저농도의 이산화탄소를 분리 농축하는데는 특히 이 공정이 가장 유리하다. 또한 분리막 모듈의 직병렬 연결만으로 간단하게 대용량화가 가능하며, 고온의 배연가스 직접촉부에 세라믹막 등을 조합할 경우 열효율 증가도 가능하다. 그러나, 현재 개발된 분리막 또는 막흡수기의 분리성능(분리계수와 투과계수)가 충분하지 않아 고순도의 이산화탄소 분리정제에는 에너지가 다량 소모되고 이산화탄소의 회수율도 낮아지는 단점이 있다.

이상과 같이 이산화탄소 분리기술들의 특징을 간략히 살펴보았다. 이산화탄소 분리기술의 효율성을 평가하기 위한 기준은 1)에너지 소비량, 2)처리능력, 3)이산화탄소 회수율, 4)이산화탄소 순도, 5)설비비와 운전비 등을 들 수 있다. 그러나, 이러한 평가기준을 충분히 만족시키는 단독 분리기술은 현재 개발되어 있지 못하다.

연소배가스에서 이산화탄소를 회수하기 위하여 흡착분리공정의 연구를 수행하여 1996년에 배가스 약 $110 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 를 처리하는 작은 Pilot Plant를 만들어 열병합발전소 굴뚝에 연결하여 회수 실험을 한 결과 전력소비가 $1.26 \text{ kWh}/\text{CO}_2 \text{ Nm}^3$ 이어서 에너지소비가 많았다. 따라서 이산화탄소의 회수기술이 실용화되기 위해서 에너지소비가 적은 분리기술의 연구가 필요하다.

이산화탄소의 분리기술 중에서 회수비용을 대폭 낮추면서 고순도의 이산화탄소를 고수율로 분리하기 위해서 본 연구에서는 흡착분리기술로 채택할 경우 전처리공정의 손실을 줄이고 1단과 2단 흡착탑의 운전을 최적화하여 에너지소비를 줄이는 방법과 새로이 적용을 시도할 수 있는 유망한 기술로서 막분리법과 흡착법을 조합한 Hybrid System의 가능성을 타진하였다. 막분리법에 사용할 만한 기술이 아직은 개발이 되어있지 않았으므로 본 연구에서는 이산화탄소와 질소의 분리선택성이 좋은 막의 재질과 이를 이용한 모듈의 제작, 분리시스템의 설계 기술을 확보하고자 하였으며 이러한 결과를 활용하여 분리막과 흡착탑을 이용한 Hybrid시스템과 2단 흡착분리기술을 적용한 시스템의 비교 분석을 통하여 에너지 효율이 높은 공정을 개발하고자 한다.

제 2절 연구개발 목표

이산화탄소 분리회수 실용화 기술을 확보하기 위하여 단계적으로 연소배가스 $1,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 를 처리하여 99% 이산화탄소를 회수하는 시스템의 설계 기술 획득 (전력소비 원단

위 0.8 kWh/CO₂ Nm³) 하고자 한다.

위의 연구목적을 달성하기 위한 연도별 연구개발목표와 연구개발내용 및 범위는 다음 <표 1-1>과 같다.

<표 1-1> 연도별 연구개발목표와 연구개발내용 및 범위

구분	연구목표	연구내용
1차년도 ('98)	-흡착분리: 전처리공정의 개선을 통한 이산화탄소 손실감소 -막분리: 중공사제조설비구축 -Hybrid시스템: 모델링	-배가스 10 Nm ³ /h 처리용량의 실험장치 개조를 통한 전처리공정의 손실 최소화 연구 -건습식 방사장치의 설계 및 설치, 중공사 제작 성능실험 -분리막공정 및 PSA공정 모델
2차년도 ('99)	-흡착분리: 배가스 열원이용 흡착탑재생 기술(전력원단위 20% 감축목표) -막분리: 중공사막제조기술 확립, 제조 성능평가 -Hybrid시스템: 시스템 구성 및 조작 변수 최적화	-전처리탑 및 1단 흡착탑의 탈착 성능 개선 -중공사막 및 모듈 제조 -Hybrid 시스템 구성 및 모델링
3차년도 ('00)	-흡착분리: 전력소비 0.8 kWh이하로 낮출 수 있는 성능 개선 -막분리: 중공사막 모듈제조, 막분리공정 구성, 설계 기술 확보 -Hybrid시스템 최적화 -스케일업 설계 기술 확보(1,000 Nm ³ /h)	-전처리탑 가열재생 성능 개선, 1단흡착탑 탈착기술 개선, 2단흡착탑 재생조건 적정화 -중공사막의 양산 및 코팅장치, 모듈의 제작, 막분리실험 시스템제작 -Hybrid시스템 모델 및 비교 평가 -스케일업 설계

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 개 요

CO₂는 드라이아이스, 자동용접, 탄산음료, 식물재배, 화학공업 원료 (요소, MgCO₃, BaCO₃, SrCO₃ 등), EOR (enhanced oil recovery) 등에 활용되고 있으며, 이에 필요한 CO₂를 공급하기 위하여 보일러나 가스터빈의 연소배가스에서 이산화탄소를 회수하는 흡수기술, 제철소 배가스에서 이산화탄소 흡착분리기술, 석유화학공장이나 주정공장 등의 CO₂ 함유가스에서 심냉법, 흡수법, 흡착법으로 CO₂를 회수하는 기술, 천연가스 생산 시 CO₂ 제거를 위한 흡수, 흡착, 막분리기술 등이 상용화 가동되고 있지만, 온실가스 감축을 목적으로 대용량의 CO₂ 회수 및 처리설비가 산업화된 적은 아직 없다[1].

화석연료 연소배가스로부터 CO₂의 회수-수송-저장에 드는 총 비용 중에서 CO₂ 회수에 75-80%가 소요될 것으로 예상되므로 저렴한 CO₂ 회수기술의 개발이 매우 중요하다. 비록 식품이나 비료공업 등에 CO₂를 공급하기 위하여 화석연료 배가스에서 CO₂를 회수하는 기술이 상용화 가동되고 있지만 온실가스 감축을 목적으로 화력 발전소 등에 적용되기 위하여는 CO₂ 회수 에너지 및 장치비를 획기적으로 삭감하여야 한다[2]. 미국에서는 2015년까지의 기술 개발 목표가 기존의 이산화탄소 회수와 저장비용인 탄소 1톤당 100~300달러를 2015년에는 탄소 1톤당 10달러 이하로 낮추는 것이다.

CO₂ 회수비용을 획기적으로 줄이기 위하여 연구되고 있는 기술에는 기존의 상용화된 심냉법, 흡수법, 흡착법의 성능 향상연구, 막분리법 (고분자막, 무기막), 혼성분리법 (막/흡수, PSA/심냉, 막/PSA 조합) 등 기존의 알려진 기술 외에도 새로운 개념의 기술로서 CO₂ hydrate, Wet CO₂ Scrubbers, Chemical sorbents 등의 CO₂ capture 기술과 발생되는 연소 배가스 중의 CO₂ 농도를 높여서 기존의 압축·냉각기술로 손쉽게 액체탄산을 만들게 하는 연소배가스 순환 산소부화연소, 금속산화환원연소 (chemical-looping combustion) 등이 있다. 본 장에서는 각 CO₂ 회수기술의 국내외 개발 현황에 대하여 조사하였다.

제 2 절 흡수분리

1. 기술의 개요

흡수분리법은 CO₂ 함유가스에서 CO₂를 회수하는 기술 중에서 가장 널리 사용되는 기술로서 최근에 지구온난화 문제와 관련되어 연소배가스에서 저렴하게 CO₂를 회수하는 기술로 적용하기 위한 연구가 진행되고 있다.

흡수분리공정의 운전원리는 흡수탑에서 흡수제와 분리대상 원료가스(연소 배가스)가 접촉하여 분리 대상가스만 선택적으로 흡수되고 나머지 가스는 흡수탑의 상부로 배출되며, 분리 대상가스를 흡수한 흡수제는 펌프를 이용하여 열교환기를 통과하여 가열된 상태로 분리 대상가스를 탈착하기 위한 탈거탑으로 유입되어 분리 대상가스를 탈착한 뒤, 탈착된 분리 대상가스는 탈거탑의 상부로 배출되고, 이 과정에서 흡수제는 재생되게 되는데, 탈거탑 하단에는 일부 탈착되지 않은 분리 대상가스를 완전히 탈착하기 위하여 재비기(Reboiler) 설치하여 흡수제를 재생하고, 가열된 재생 흡수제는 흡수탑으로부터 이송되어진 분리 대상가스를 흡수한 흡수제와 열교환기를 통하여 냉각된 후 다시 흡수탑으로 주입되어 분리 대상가스를 연속적으로 흡수, 분리하게 되어 있다.

흡수공정은 물리 또는 화학 흡수법으로 구분되나 실제적으로 이 두 흡수분리공정의 기본 구성 요소는 유사하다. 그러나 원료가스의 특성에 따라서 적용되는 흡수공정이 달라질 수 있으며 일반적으로 연소 배ガス와 같이 이산화탄소의 농도가 낮은 경우는 화학 흡수공정이 유효한 것으로 알려지고 있다. 대상 원료가스 중의 이산화탄소의 농도가 낮고, 정제된 가스 중의 이산화탄소가 낮은 경우는 대부분이 화학 흡수제인 아민계의 흡수제를 이용하고 있으며, 실제 상용공정에서도 알카놀 아민계의 흡수제가 많이 사용되고 있다.

연소 배가스인 경우 이산화탄소의 농도가 약 15%이하로 이산화탄소의 분압이 다른 화학공정 가스에 비하여 낮으므로 아민계의 화학 흡수제를 이용하는 것이 타당할 것으로 판단되어 지는데, 대표적으로 이용되는 1급~3급 알카놀 아민계의 화학 흡수제에는 MEA, DEA, TEA 및 MDEA 등이 있다.

2. 국외 현황

흡수공정을 이용한 상용공정이 이미 1930년대부터 적용된 이래 해외의 기술개발은 석유화학공업의 발전에 따라 크게 진보하게 되었으나, 흡수효율과 에너지 소비를 줄이기 위하여 고농도의 흡수제 또는 고성능 흡수제를 이용한 기술개발이 아직도 수행되고 있으며 아울러 재료의 부식문제와 공정 최적화 등을 위한 기술개발도 지속적으로 추진되고 있다.

일반적으로 이산화탄소를 공정가스 중에서 분리하기 위하여 적용하는 공정은 화학흡수 공정으로, 이들이 이용하는 대부분의 흡수제는 알카놀 아민류인데, 전 세계적으로 가동 중인 상용 분리설비만도 1,000기 이상인 것으로 알려지고 있으며 1970년 말과 1980년대 초에 EOR이나 식품 등에 필요한 CO₂를 공급하기 위하여 연소 배가스로부터 하루에 1200 톤까지의 이산화탄소를 분리하는 공정이 상용화된 적이 있지만 온실가스 감축을 목표로 적용되기 위해서는 CO₂ 회수 에너지를 많이 줄여야 한다.

Dow chemical사는 이와 같은 문제들을 해결할 수 있고 CO₂ 흡수량이 많은 고성능 흡수제(FS-1)를 개발하였는데, 이 공정은 후에 미국의 Fluor Daniel사에서 Econamine FG공정으로 개발되어 상용화 되었다. 이 공정은 연소 배가스가 흡수탑으로 들어오기 전 보일러에서 천연가스를 이용, 연소시켜 산소를 제거한 후, CO₂의 농도를 약 25%까지 증가시키는 특징이 있는 공정이다.

이 밖에도 이산화탄소와 H₂S 등과 같은 산성가스를 제거하기 위한 흡수공정들이 개발되어 상용화되고 있는데, 이러한 공정으로는 원료 가스를 가압 하에서 온도 약 120°C의 탄산칼리 수용액과 접촉하여 CO₂를 흡수시키고, CO₂를 흡수한 흡수제는 상압에서 재생탑으로 보내, Reboiler로부터의 수증기로 가열시켜 CO₂를 방출하며 COS 및 H₂S도 동시에 제거하는 열탄산칼리법과 n-methyl alanine산 칼리의 수용액을 흡수제로 이용하여 공정가스 중에 포함된 H₂S, CO₂는 각각 10~20 ppm정도까지 제거하는 Alkacid법 등이 있다.

일본에서는 관서전력과 미쓰비시 중공업이 1990년부터 LNG 발전소의 연소배가스에서 CO₂ 회수용 흡수기술을 개발하여 오고 있으며, 배가스 600 Nm³/h을 처리하는 파이롯트 실험을 수행하고 아민계 신흡수제를 개발하여, 이를 1999년에 말레이시아의 암모니아 플랜트에 있는 스팀 개질기 가스에서 3400 Nm³/h의 CO₂를 회수하는 공정에 상용화하였다. 동경전력과 히다찌제작소는 요코스카의 COM (Coal-Oil Mixture) 연소 발전소 배가스를 1000 Nm³/h 처리하는 흡수법 파이롯 플랜트를 설치하여 실험하였는데 99%의 CO₂를 90%의 회수율로 분리할 수 있었지만 2000시간의 장시간 연속운전 결과 흡수액이 배가스 중의

SO_x와 반응하여 아민SO_x염이 형성되어 흡수성능이 저하되고 아민분해 생성물인 암모니아와 저분자 아민이 흡수탑정으로 배출되어 환경성이 안좋아서 흡수액의 성능향상 연구를 진행하고 있다.

3. 국내 현황

1994년부터 이산화탄소 회수를 위한 흡수제 성능평가, 흡수제의 첨가제 영향분석, 흡수공정 설계기술 개발에 관한 연구가 수행되어 실험실적 기반기술을 확보하였고, 2000년에서 2002년까지 LNG 화력발전소 배가스에서 CO₂ 40 Nm³/h (2-ton CO₂/day)를 흡수분리하는 현장적용 데모 플랜트를 미국의 설계기술로 설치 중에 있으며, 이 플랜트를 이용하여 에너지 절약형 흡수액 개발 연구 및 국산화 설계 기술을 획득할 예정이다.

제 3 절 흡착분리

1. 기술의 개요

흡착법은 연소배가스 (CO₂, N₂, O₂ 등) 중에서 CO₂를 선택적으로 흡착하는 고체 흡착제 (제올라이트, 활성탄 등)를 사용하여 CO₂를 분리하는 방법으로서 흡착제가 충전된 흡착탑을 압력변동흡착법 (PSA; pressure swing adsorption)으로 운전하여 고순도 CO₂를 생산한다. 연소 배가스 중에서 CO₂가 강흡착질이므로 흡착제에 흡착된 CO₂를 탈착하여 제품으로 취하며, PSA의 기본공정은 원료가스 송입스텝, 흡착스텝, 제품가스 세정스텝, 탈착스텝으로 구성된다. 원료가스 중의 CO₂ 농도가 25% 이상인 제철소나 석유화학공장 배가스에서 CO₂를 분리하는 기술은 1단 CO₂ PSA로서 일부 상용화 되어 가동되고 있으나 화력발전소 배가스 등 15% 이하의 CO₂가 함유된 연소배가스에서 지구온난화 경감을 위한 이산화탄소 대량분리에 적용하기 위하여는 아직 연구 중에 있다. CO₂ 농도가 15% 이하인 곳에서 CO₂를 회수하는 PSA 공정은 연소배가스를 전처리탑 (제진, 제습탑)으로 도입하여 분진과 수분을 제거한 후에 제진, 제습된 배가스를 1단 PSA 공정으로 도입하여 CO₂의 농도를 40~60%로 농축한 다음에 2단 PSA 공정에서 99% 이상의 고순도 CO₂를 생산한다. CO₂ PSA는 CO₂를 흡착하는 흡착제의 성능이 가장 중요하고, 흡착된 CO₂를 진공펌프를 이

용하여 탈착하므로 진공펌프의 성능과 효율적인 공정 구성이 중요하다[3, 4].

2. 국외 현황

석유화학공장 배가스, 천연가스 생산 등과 같은 높은 농도의 CO₂를 함유한 가스에서 CO₂를 회수하는 기술은 일본, 미국 등에서 상용화 되어 가동되고 있으며, 연소배가스에서 CO₂를 회수하는 PSA 공정은 주로 일본에서 연구가 수행되었다. 일본에서는 화력발전소와 같이 이산화탄소의 농도가 10~15 % 정도 포함되어있는 곳에서 이산화탄소를 회수하는 기술과 제철소 배가스와 같이 이산화탄소가 20~30 % 정도 포함하고 있는 곳에서 이산화탄소를 회수하는 기술로 구분되어 기술이 개발되었다. 화력발전소 배가스에서 이산화탄소를 회수하는 기술은 전력회사들이 90년대초부터 온실가스의 제어를 위하여 연구를 시작하였다. 북북전력에서는 50 Nm³/h 처리규모의 순환유동층 흡착분리기술의 연구를 수행하고 있고, 동북전력에서는 1992년 초부터 석탄화력발전소의 배가스를 시간당 약 1,700 Nm³/h 정도 처리할 수 있는 2단 PSA Pilot Plant를 지어 장기간 실험 운전을 하였다. 이 시험으로부터 99%의 이산화탄소를 90% 이상 회수할 수 있었으며 전력소비는 약 1.12 kWh/CO₂ Nm³ 정도 였다. 동경전력에서는 요코즈카 발전소의 COM연소 배가스를 시간당 약 1,000 Nm³/h 처리할 수 있는 Pilot Plant를 시험하였는데 5,000 시간 이상 장시간 운전한 결과 성능을 유지하며 운전할 수 있었다고 하였다. 이 흡착법 실험장치는 동북전력의 2단 PSA공정에다가 재생에 필요한 동력을 절감하기 위하여 재생 세정가스를 가열하여 공급하는 PTSA공정을 채택하였다. 실험 결과는 99% 이산화탄소를 90%이상 회수하였으며, 전력소비원단위는 1.01 kWh/CO₂ Nm³ 이었다[5]. 최근에는 1단 PSA 공정 대신에 하니컴형 흡착제를 사용하고 이를 연소배가스 열을 이용하여 TSA 운전하는 (1단 TSA + 2단 PSA)공정을 개발하고 있으며 이렇게 함으로써 전력원단위를 0.3 kWh/CO₂ Nm³ 이하로 낮출 수 있어서 발전전력의 약 10% 이하로 CO₂를 회수할 수 있을 것이라고 판단하고 있다.

제철소 배가스에서 이산화탄소를 회수하는 기술은 1980년대 후반에 신일본제철과 일본강관(NKK)에서 시간당 약 3,300 Nm³ 의 이산화탄소를 회수하는 1단 PSA공정이 상업화 운전을 개시하였다. NKK는 90년대초에 비슷한 규모의 이산화탄소 회수 설비를 2기 추가 설치하여 운전하고 있다. 이와 같이 이산화탄소 농도가 높은 곳에서 이산화탄소를 회수하

는 것은 훨씬 쉬워서 전력소비 원단위도 흡착회수 장치에서 약 $0.6 \text{ kWh/Nm}^3 \text{ CO}_2$ 정도인 것으로 보고되었다.

이외에 미국에서도 이산화탄소 회수하는 흡착분리 기술이 연구되고 있으나 대학에서 기초연구 수준으로 사이클타임을 아주 짧게 하여 대량을 처리할 수 있는 것을 목표로 RPSA공정을 연구하고 있다. 중국의 서남화공연구원에서도 이산화탄소를 회수하는 기술을 개발하여 실용화시켰으나 주로 석유화학공정의 혼합가스로부터 이산화탄소를 회수하는 것으로 실리카-젤을 흡착제로 사용하여 그 성능이 저조한 편이다.

최근에 새로이 대두되는 흡착기술에는 CO_2 선택성이 크고 흡착량이 많으면서 고온에서도 적용이 가능한 화학흡착제를 개발하여 IGCC나 화석연료로부터 수소제조 기술과 연계하여 CO_2 를 원천분리하려는 연구도 시작되고 있다.

3. 국내 현황

국내에서는 90년대에 들어와서 이산화탄소의 회수기술연구가 시작되었다. 한국에너지기술연구원에서는 90년 8월부터 흡착제의 선정연구, 기초공정연구를 거쳐 1996년에는 중유 화력발전소 배가스 $110 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 처리할 수 있는 2단 PSA 공정실험 장치를 제작하여 삼성정밀화학의 울산공장 열병합발전소의 굴뚝에 연결하여 실험운전을 하여 99%의 CO_2 를 90%의 회수율로 생산할 수 있었으며 장치의 규모상 전력원단위는 $1.26 \text{ kWh/Nm}^3 \text{ CO}_2$ 로서 일본의 동북전력이나 동경전력의 경우보다 약간 높았으나 단위 흡착제당 생산성에 있어서 일본의 경우보다 좋은 결과를 얻었다. 1997-8년에는 온산공단의 대한정밀화학의 광물소성 킬른의 굴뚝에 연결하여 이산화탄소를 회수하여 여기에서 얻어진 이산화탄소를 탄산바륨을 만드는 원료로 공급하는 실험운전을 하였다. 최근에도 계속하여 CO_2 회수에 소요되는 전력원단위를 줄이는 연구가 진행되고 있다.

그리고 CO_2 농도 25%인 제철소의 배가스를 원료로 사용하여 99%의 CO_2 를 분리하는 1단 3탑식 PSA 공정 (제올라이트 사용)도 포철의 의뢰로 한국에너지기술연구원에서 개발하였으며, 현재 RIST에서 CO_2 $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 를 생산할 수 있는 Pilot Plant 규모의 현장 적용 연구를 준비 중에 있다.

제 4 절 막분리

1. 기술의 개요

분리막법은 연소배가스를 고분자막이나 무기막으로 보내어서 CO₂만을 선택적으로 투과 시키어 고순도 CO₂를 분리하는 방법이다. 막분리법에서는 일반적으로 막소재개발, 모듈 개발, 그리고 시스템개발의 3가지로 나뉘어지는데, 핵심기술은 막소재의 개발이다.

기체분리용 고분자막에 관한 연구는 70년 이후에 활발히 진행되어 수소, 산소 분리 등에 상용화 적용되고 있지만, 아직까지 이산화탄소/질소 분리용으로 상용화된 분리막 모듈은 없고, 고분자막, 세라믹막, 금속막, 액막, 막흡수법 등을 개발하고 이를 이산화탄소 분리에 응용하려는 연구가 세계적으로 매우 활발히 진행되고 있다. 고성능 이산화탄소 분리막은 CO₂ 투과도와 CO₂/N₂ 분리계수가 높고, 수분이나 산성가스에 영향을 받지 않으며, 내열성과 기계적 강도가 좋으면서 제조가격이 저렴하여야 한다.

고분자 막은 일반적으로 투과율이 낮으며 시간이 지남에 따라 막의 성능이 저하되는 단점이 있다. 그러나 고분자 막은 가격이 싸며 단위 부피당 넓은 표면적을 갖게 제조가 가능한 장점이 있다. 금속막인 팔라듐 막은 수소와 이산화탄소를 분리하는데 효과적이지만 가스의 투과율이 낮으며 sulfur 분위기에서는 막의 기능이 저하된다. 다공성 무기막은 고분자막보다 투과성이 100에서 10000배 정도 높지만 고분자 막에서 처럼 넓은 표면적을 갖게 막을 제조하는 것이 힘들다. 그러나 무기막의 경우 높은 온도, 높은 압력에서도 사용이 가능하며 그 수명이 긴 장점이 있다. 최근에는 제올라이트를 이용한 막의 제조에 많은 노력을 들이고 있는데 제올라이트 막을 이용하면 분자체 효과를 볼 수 있지만 막의 제조 단가가 높고 투과도가 낮은 단점이 있다. 무기막은 pore의 직경을 작게는 0.5 nm까지 제어할 수 있으며 pore의 직경을 제어함으로써 분리 계수를 조절할 수 있는 장점이 있다. 또한 무기막을 이용하면 분자체 효과를 볼 수 있을 뿐만 아니라 경우에 따라서는 큰 분자를 선택적으로 투과시키는 막을 제조하는 것도 가능하다. 무기막에 대한 연구가 많이 진행되면 분리막을 이용하여 이산화탄소를 회수하는 것이 가능해 질 것으로 보이며 다성분 가스로부터 이산화탄소를 분리하기 위해서는 여러 개의 다른 특성을 보이는 분리막을 이용하여야 할 가능성도 있다.

막분리공정의 성능은 대개 투과도와 선택도로 나타내는데 이들은 서로 연관성을 지녀,

즉 선택도가 높으면 투과도가 낮아지고, 반대로 선택도가 낮아지면 투과도가 높아지는 일반적인 경향을 지니고 있다. 따라서 소재 개발시 공정조건에 따른 최적 투과선택도를 선정하는 것이 매우 중요하다 할 수 있다. 연구는 많이 되었지만 아직 구체적인 상용화 공정이 없는 것으로 보아 이들이 나타내는 어떤 경계치를 넘어야 하는 것으로 보여지며, 일반적으로 이 경계치는 이산화탄소/질소 기체의 경우 선택도 > 50 , 투과도 > 100 barrer가 되어야 상용화가 가능한 것으로 여겨지고 있다[6].

2. 국외 현황

지금까지 CO₂ 분리막의 개발은 주로 CO₂/CH₄, CO₂/hydro carbon 등 석유화학 가스에서 CO₂를 분리하려는 연구가 대부분이었으며, 이산화탄소/질소 혼합가스 분리에 관한 연구는 지구온난화문제가 본격적으로 거론되기 시작한 1990년 이후인 비교적 최근에 이루어졌다. 따라서, 세계적으로 이산화탄소/질소 분리를 위한 분리막 및 막분리공정에 관련된 기술은 아직 상용화되어 있지 않다.

이산화탄소 분리용으로 현재까지 개발된 기체분리막 모듈은 천연가스 분리를 위한 이산화탄소/메탄 기체혼합물 분리용인데, 캐나다의 Delta Projects의 Delsep, 미국의 Environgenics system에서 개발한 GASEP 등이 있다. 연구개발 시작이 늦어 현재까지 이산화탄소/질소 분리용으로 상용화된 분리막모듈은 아직 없으나 기체분리막 모듈을 생산하는 Air Product 등 많은 회사들이 여기에 관한 집중적인 연구를 수행 중에 있다. 현재까지 개발된 이산화탄소 분리용 고분자막소재는 이산화탄소/질소의 분리특성이 탁월한 6FDA계 폴리이미드, cardo type 폴리이미드, 폴리설피론, 셀룰로오스아세테이트가 가장 적합한 것으로 알려져 있다. 특히, 6FDA계 폴리이미드의 불소그룹은 이산화탄소에 대한 특별한 상호작용을 가지고 있어 이산화탄소에 대한 용해도가 우수하고 낮은 표면에너지는 폴리머의 응집력을 낮추므로 큰 자유부피를 가진다. 따라서 폴리설피론, 폴리이서이미드 등에 비해 이산화탄소에 대한 높은 투과계수 및 이산화탄소/질소에 대한 높은 선택도를 나타낸다. 현재까지 개발된 고분자 분리막의 이산화탄소/질소 기체혼합물에 대한 분리선택도는 10 정도이고 이산화탄소의 투과도는 100 Barrers 정도로 아직 낮은 편이다. 따라서 이산화탄소/질소의 분리에 뛰어난 선택도와 투과도를 가진 고분자소재를 개발하려는 연구가 미국, 일본을 중심으로 매우 활발하게 진행되고 있다.

일본에서는 연소배가스에서 CO₂ 분리막을 개발하기 위하여 통상산업성의 지원을 받으며 두 종류의 국가연구과제가 진행 중에 있다. 하나는 50°C 정도의 연도가스에서 CO₂ 분리막 개발 연구로서 지구환경산업기술연구기구(RITE)와 국가연구소가 공동으로 진행하는 “화학적 CO₂ 고정화”에 포함되어 있고, 다른 하나는 350°C 정도의 보일러 직후 배가스에서 CO₂ 분리막을 개발하는 것으로서 화인세라믹센터(JFCC)를 중심으로 진행되는 “이산화탄소고온분리회수”이다[7].

RITE에서는 CO₂ 투과율 = $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2/\text{s}/\text{cmHg}$, 선택도 $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 30$ 이상을 나타내는 폴리이미드 증공사막으로 실제배가스 적용시험을 수행하고 있고, 투과율 = $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2/\text{s}/\text{cmHg}$, 선택도 $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 60$ 이상을 나타내는 에틸렌옥사이드 구조가 포함된 고분자복합막과 $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 200$ 이상의 축진수송형 고분자겔막을 개발하고 있다. Suzuki 등[8]은 에틸렌옥사이드구조가 포함된 폴리이미드로 증공사막을 만들어서 50°C에서

CO₂ 투과율 = $0.69 \times 10^{-4} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2/\text{s}/\text{cmHg}$, 선택도 $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 33$ 을 장기간 유지하였다고 보고하고 있다. Matsuyama 등[9]은 아크릴산에 의한 플라즈마그라프트이온교환막에 에틸렌디아민을 고정화한 수합침막이 $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 2000$ 이상, 투과율 = $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2/\text{s}/\text{cmHg}$ 이상을 나타낸다고 보고하였다.

JFCC의 프로젝트는 무기막을 개발하는 것으로서 상온에서의 막성능은 고분자막보다 높은 소재도 개발하고 있다. 졸-겔법으로 만든 SiO₂막은 수증기 분위기에서 CO₂ 투과율 = $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2/\text{s}/\text{cmHg}$, 선택도 $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 80$ 이고, SiO₂-ZrO₂ 막은 CO₂ 투과율 = $0.69 \times 10^{-5} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2/\text{s}/\text{cmHg}$, 선택도 $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 100$ 이 측정되었다. 또 Y형 제올라이트막은 CO₂ 투과율 = $1.5 \sim 18 \times 10^{-4} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2/\text{s}/\text{cmHg}$, 선택도 $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 20 \sim 100$ 을 나타내었다.

고온의 배기가스를 냉각하지 않고 직접 적용이 가능한 소재상의 장점을 가진 세라믹막(무기막)이나 금속막의 경우 실험실적으로 우수한 기체 투과성능 및 선택도가 수없이 발표되었다. 그러나 박막으로의 가공이 어렵고 미세한 성형이 어려워 모듈화는 아직 이루어지지 않고 있고 기초연구단계에 머물러 있다. 그러나, 상용화기술 개발시에는 고온의 배기가스를 직접 처리할 수 있기 때문에 그 파급효과와 관련시장이 매우 커 일본, 미국 등을 중심으로 집중적인 연구가 수행되고 있다.

3. 국내 현황

CO₂ 분리막의 연구는 1992년도부터 폴리이미드막, 무기막에 대한 연구와 막분리공정에 대한 연구가 수행되어 왔다. 한국화학연구소에서 지금까지 연구된 바로는 6FDA-TrMPD 폴리이미드 분리막이 CO₂/N₂ 기체혼합물에 대하여 가장 우수한 분리성능을 보였으며 (투과도 300 barrers, 선택도는 20), 이를 이용한 증공사막을 제조하였고, 최근에는 막 모듈 제조 연구를 수행하고 있다. 최근에 실험한 증공사막의 성능은 CO₂ 투과율 = 0.25×10^{-4} cm³(STP)/cm²/s/cmHg, 선택도 α (CO₂/N₂) = 40을 나타내었다.

이외에도 액막법, 탄소체복합막 등 CO₂를 분리하기 위한 여러 연구가 정부출연연구소, 대학들에서 연구되어 오고 있으나 아직까지는 외국과 마찬가지로 기초연구단계에 있다.

제 5 절 심냉분리

심냉분리법은 CO₂ 함유가스를 가압 냉각하여 CO₂를 액화 분리하는 기술로서 고농도의 CO₂ (>90%)를 함유하고 있는 원료가스에서 액화 이산화탄소를 생산하기 위해서 상업적으로 많이 사용되고 있지만 농도가 낮은 경우에 적용하는데는 한계가 있다. 심냉법의 장점은 대량 생산에 용이하며 원료가스가 높은 압력에서 공급이 가능하고 높은 압력의 제품 생산에 적용이 쉬우며 액체 상태의 이산화탄소를 얻는 것이 가능한 장점이 있다. 그러나 냉각에 많은 에너지가 필요한 치명적인 단점이 있다.

연소배가스가 대기압으로 배출되고 이산화탄소의 농도가 낮기 때문에 연소배가스로부터 심냉법만으로 이산화탄소를 회수하기는 힘들다. 하지만 다른 방법으로 대량 회수된 CO₂를 저장 및 운송하기 위해서는 심냉법이 필요하며, 다른 방법으로 90% 이상의 CO₂를 생산하고 심냉법으로 고순도 액화 탄산을 제조하는 적절한 조합공정 연구를 수행하면 그 응용 범위를 넓힐 수 있는 가능성이 있다.

제 6 절 혼성분리

1. 기술의 개요

기존의 CO₂분리기술인 심냉법, 흡수법, 흡착법 및 막분리의 단점을 보완할 수 있도록 두 개 이상의 분리기술을 복합한 분리시스템 기술로서 막/흡수, 막/PSA, PSA/심냉분리 등의 조합이 가능하다. 이산화탄소 흡수능력이 우수한 알칼리금속염 또는 아민 수용액 등의 흡수액을 소수성 막을 경계로하여 이산화탄소/질소 기체혼합물과 접촉시켜 이산화탄소를 선택적으로 흡수 분리하는 막흡수 접촉기, 2단 PSA공정 대신에 1단을 막분리공정으로 하고 2단을 PSA 공정으로 하는 막/PSA 공정, 또는 1단 PSA + 2단 심냉법을 사용하는 PSA/심냉분리법 등의 혼성공정이 연구되고 있다.

2. 국외현황

노르웨이의 Kvaerner Oil & Gas에서는 막/흡수 접촉기를 이용하여 가스엔진 배가스를 2610 kg/h 처리하여 85%의 CO₂ (195 kg/h)를 회수하는 설비를 1998년 가을부터 가동하고 있다.

일본의 중부전력에서는 PSA와 심냉법을 결합한 공정으로 12.6%의 CO₂가 포함된 연소배가스 40 Nm³/h을 처리하는 실험을 수행하여 액체 CO₂를 90% 회수율로 생산하였으며 이 때의 전력원단위는 3.39 kW/Nm³ CO₂ 였다.

3. 국내 현황

한국화학연구소와 충남대가 온실가스사업단 과제로 막흡수접촉기 연구를 수행하고 있고, 한국에너지기술연구원-화학연구소-서울대 공동으로 막/PSA 혼성공정의 가능성을 연구 중이며, 현대중공업도 막/PSA 혼성공정을 연구하고 있다.

여 백

제 3장 연구개발 수행 내용 및 결과 (흡착 분리)

제 1 절 전처리 공정 개선 연구

1. 목적

10-15%의 CO₂를 함유하고 있는 연소배가스로부터 CO₂를 99%로 농축하기 위한 흡착분리 공정은 일반적으로 연소배가스 중의 수분을 제거하기 위한 전처리 공정과 건조된 연소배가스로부터 CO₂를 99%로 농축하기 위한 2단으로 이루어진 PSA 공정으로 구성된다. 1단 PSA 공정에서는 연소배가스 중의 CO₂가 약 40-60%로 부분적으로 농축이 되고 최종 2단 PSA 공정에서 99%로 농축된다. PSA 공정에 적용되는 흡착제는 제올라이트 13X 인데 이 흡착제는 수분에 의해 그 흡착 성능이 급격히 저하되기 때문에 전처리 공정을 통하여 수분을 제거하여 건조된 연소배가스를 PSA 공정에 공급하여야 흡착제의 수명이 오래동안 지속되고 공정의 안정성도 높아진다.

전처리 공정에 사용되는 흡착제는 활성알루미나인데 이 흡착제는 수분에 대한 흡착 성능이 뛰어나지만 이산화탄소도 일부 흡착하는 성질을 가지고 있다. 따라서 전처리 공정의 운전조건에 따라 전처리 공정에서 손실되는 이산화탄소의 양이 변하게 된다. 연소배가스가 배출될 때 그 온도는 약 150 °C 이상인데 이 때 버려지는 폐열을 일부 회수 사용하여 전처리 공정을 가열 재생하면 전처리 공정에서 소비되는 전력의 양도 줄어들면서 이산화탄소의 손실을 줄일 수 있는 가능성이 있다.

따라서 여기서는 전처리 공정에 사용되는 활성 알루미나에 대한 수분과 이산화탄소의 평형 흡착량을 측정하고, 전처리 공정에 가열 재생, 냉각등의 단계를 도입하여 전처리 공정에서 손실되는 이산화탄소의 양을 얼마나 줄일 수 있는지 또 그렇게 함으로써 연소배가스 중의 수분이 어느정도까지 제거되는지에 대한 연구를 수행하고자 한다.

2. 실험 장치 및 방법

활성 알루미나에 대한 물과 이산화탄소의 평형 흡착량을 magnetic suspension balance 를 이용하여 측정하였다. 수분에 대해서는 283K, 298K 그리고 313K에서 이산화탄소의 경

우에는 298K, 313K 그리고 328K에서 각각 흡착 등온선을 구하였다. 실제 전처리 공정에서는 활성 알루미나에 수분이 항상 어느 정도 흡착되어 있는 상태이므로 수분이 흡착된 상태에서 이산화탄소의 흡착 평형량이 얼마인지 아는 것이 중요하다. 본 연구에서는 30°C에서 수분에 의한 이산화탄소의 흡착 평형량 변화를 조사하기 위하여 먼저 일정량의 수분을 활성 알루미나에 흡착시킨 다음 이산화탄소의 분압을 증가시키면서 이산화탄소의 흡착 평형량을 측정하였다.

전처리 공정의 개선연구의 원료가스는 가정용 보일러에서 얻어졌다. 전처리 공정은 2개의 흡착탑으로 구성되어 있으며 재생에는 1단 PSA에서 배출되는 가스를 사용하였다. 재생가스는 열교환기를 거쳐 가열하였으며 열교환기를 거친 재생가스의 온도는 약 45°C였다. 45°C보다 고온의 재생가스를 얻기 위해서는 재생가스 라인에 열선을 설치하고 외부전원을 이용하여 가열하였다. 이산화탄소를 농축하기 위한 PSA공정은 1단과 2단 PSA로 구성되어 있으며 각 단계는 3개의 흡착탑이 사용되었다.

[그림 3-1]에 전처리 공정 한 주기 동안에 이루어지는 전처리공정과 2단식 CO₂ PSA 공정에서의 가스 흐름과 각 단사이의 상호 연관 관계를 나타내었다. 전처리 공정은 흡착-감압-가열세정-원료축압으로 이루어져있다. [그림 3-1]에 나타난 공정은 전처리 공정이 한 주기 운전이 되는 동안 1단과 2단 PSA공정에서는 한 탑에서만 흡착이 이루어진다. 그 다음 전처리 공정의 한 주기에서는 1단과 2단 PSA공정의 세 흡착탑중 다른 한 탑에서 흡착이 이루어지며 결국 1단과 2단 PSA공정의 모든 탑이 한번씩 흡착스텝을 거치게 되면 - 한주기 운전이 수행되면 - 전처리 공정은 세 번의 주기운전이 수행된다. [그림 3-1]에는 각 구성스텝의 스텝 시간을 같이 나타내었는데 그림으로부터 전처리 공정의 흡착스텝 시간은 78초임을 알 수 있다. 그리고 감압스텝과 원료 축압스텝의 스텝시간은 각 2초로 설정하였다.

1단 및 2단 PSA에 영향을 미치지 않으면서 단지 전처리탑의 흡착스텝 시간에 따른 전처리 공정 성능의 변화를 관찰하기 위해서는 1단과 2단 PSA의 사이클주기는 거의 일정하게 유지하면서 전처리 공정의 사이클주기만 변화시켜야 한다. 이를 위해서 본 연구에서는 위의 기본적인 공정구성에서 1단과 2단 PSA의 한 사이클 주기당 운전되는 전처리공정의 주기 운전 횟수를 변화시켰다. 즉 전처리 공정의 흡착스텝시간을 178초, 358초로 하고자 할 경우에는 1단과 2단 PSA가 한주기 운전되는 동안 전처리 공정은 각각 한 주기, 그리고 반 주기 운전을 수행하였다.

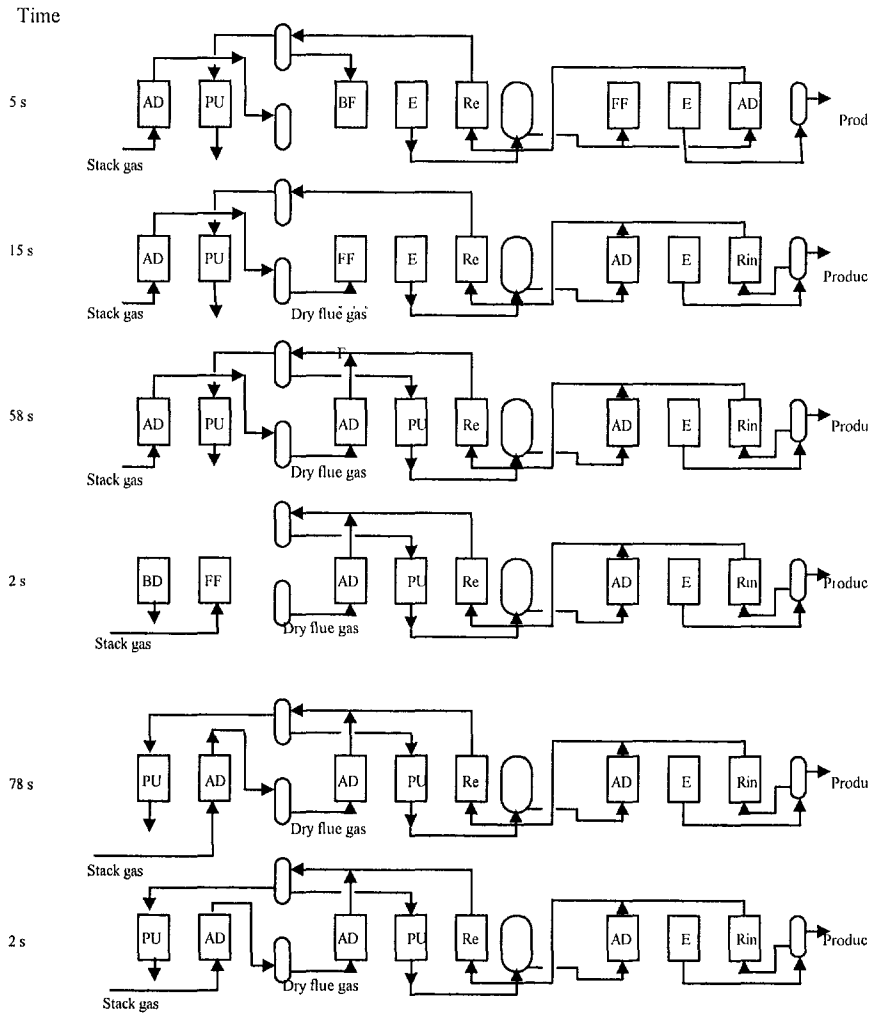
실제 연소배가스의 온도는 상당히 높는데 이 때 버려지는 열을 회수해서 이용하면 전처리 공정에서 사용되는 에너지 비용을 줄일 수 있다. 본 연구에서는 이렇게 버려지는 에너지를 회수하여 가열 재생하는 경우의 공정성능 변화를 조사하였다.

가열 재생후 흡착탑의 온도는 상당히 높아지기 때문에 흡착탑을 냉각하는 스텝이 필요할 수가 있는데 그 효과를 조사하기 위하여 위에 제시된 전처리 공정의 기본 공정구성을 흡착-감압-가열세정-냉각-원료축압으로 변형하여 전처리 공정을 운전하였다. 위의 공정을 두 탑의 전처리공정에서 연속적으로 수행하기 위해서 한 흡착탑에서 흡착과 감압이 수행되는 동안 다른 한탑에서는 가열 세정-냉각 그리고 원료축압스텝이 수행된다. 냉각스텝 시간은 가열 재생스텝 시간의 반으로 조절하였다. <표 3-1>에 가열 냉각스텝이 포함된 경우의 공정 구성도를 나타내었다.

<표 3-1> 냉각스텝이 있는 경우의 CO₂ PSA 공정 구성도

time (s)	5	15	100	5	15	100	5	15	98	2
전처리	A	AD								BD
	B	PU					Cooling			FF
1단	A	BF	FF	AD	Re		E	PU		
	B			PU	BF	FF	AD	Re		
	C	Re			E	PU	BF	FF	AD	
2단	A	FF	AD		Re		E			
	B	E			FF	AD		Re		
	C	AD	PU		E		FF	AD		

time (s)	5	15	100	5	15	100	5	15	98	2	
전처리	A	PU								Cooling	BD
	B	AD								FF	
1단	A	BF	FF	AD	Re		E	PU			
	B			PU	BF	FF	AD	Re			
	C	Re			E	PU	BF	FF	AD		
2단	A	FF	AD		Re		E				
	B	E			FF	AD		Re			
	C	AD	PU		E		FF	AD			



[그림 3-1] 전처리 공정과 2단 CO₂ PSA 공정의 사이클 구성

3. 결과 및 고찰

가. 활성 알루미나에 대한 이산화탄소와 수분의 흡착 평형

[그림 3- 2]에 활성 알루미나에 대한 수분의 흡착 등온선을 나타내었다. 다른 물리흡착에서와 마찬가지로 온도가 증가할수록 수분의 흡착 평형량은 감소한다. 수분의 흡착등온선은 BDDT[1] 분류를 따를 경우 type IV의 형태를 띄고 있음을 쉽게 알 수있다. 이런 형태의 흡착등온선은 주로 미세기공과 거대기공을 가지고 있는 흡착제에서 관찰되며 높은 분압에서 흡착평형량이 급격히 증가하는 것은 거대기공내에서 흡착질들이 응축되기 때문으로 해석된다. 실제 활성 알루미나는 미세기공 뿐만 아니라 거대 기공도 가지고 있는 흡착제로 알려져 있다. 이와같은 형태의 흡착등온선은 미세기공에서 단분자층 흡착만 일어난다는 가정하에서 얻어진 Langmuir평형식보다 다중 흡착층을 고려한 BET평형식으로 잘 나타낼 수 있다. BET 평형식은 다음과 같이 주어진다.

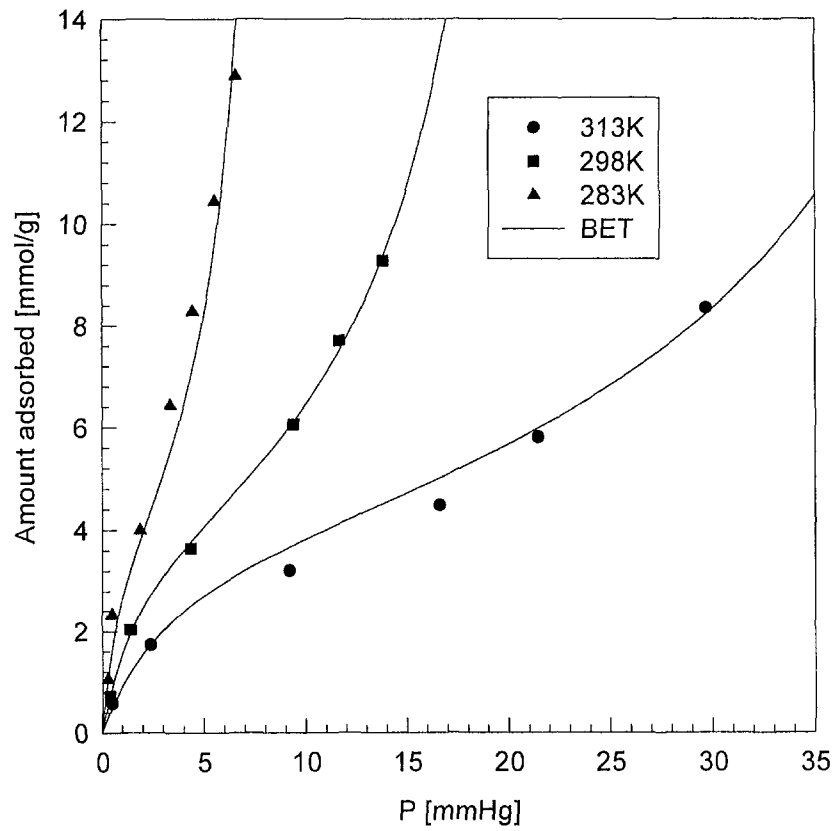
$$\frac{N}{N_M} = \frac{C \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 - \frac{P}{P_0} + C \frac{P}{P_0}\right)} \quad (3-1)$$

위 식에서 P_0 는 주어진 온도에서의 포화증기압이다. <표 3-2>에 각 온도에서 구해진 BET평형식의 상수값을 나타내었다. 단분자층으로 흡착될 수 있는 최대의 양을 나타내는 N_M 은 온도에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내고 있다. BET 평형상수중 C의 값은 아래 식과 같이 주어진다 [10].

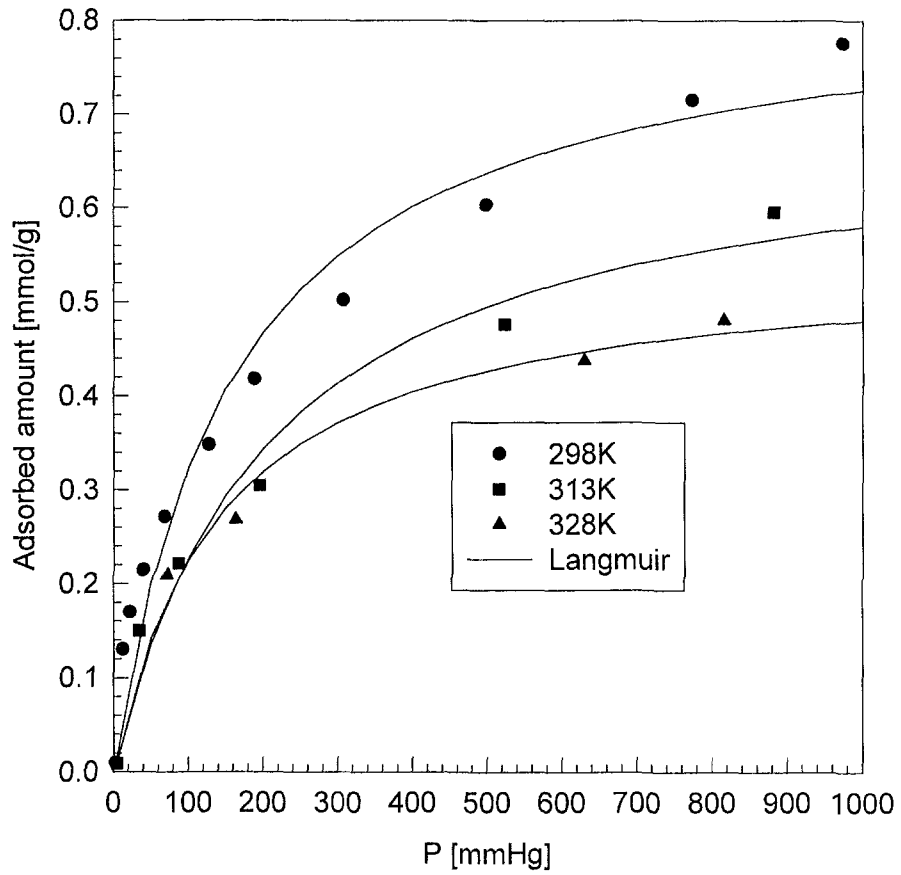
$$C = \frac{A_1 \nu_2}{A_2 \nu_1} e^{(E_1 - L)/RT} \quad (3-2)$$

여기서 A는 기체가 흡착상에 흡착될 확률이고 ν 는 흡착된 분자의 진동수이다. 그리고 E_1 과 L은 각각 흡착제 표면에 흡착할 때의 흡착열과 기체의 응축열을 나타낸다. <표 3-2>에서 보면 BET평형 상수 C가 온도가 증가함에 따라 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 위 식에서 알 수 있듯이 흡착제 표면의 흡착열이 응축열보다 크기 때문이다.

[그림 3- 3]에 활성 알루미나에 대한 이산화탄소의 흡착량을 나타내었다. 이산화탄소의 포화증기압은 상온에서 (25°C) 약 64bar 정도다. 본 연구에서 압력 범위는 약 1000mmHg로 포화증기압보다 굉장히 낮기 때문에 BET 평형식은 Langmuir평형식으로 근사



[그림 3- 2] 활성 알루미나에 대한 수분의 흡착 등온선



[그림 3- 3] 활성 알루미나에 대한 이산화탄소의 흡착 등온선

가 가능하다.

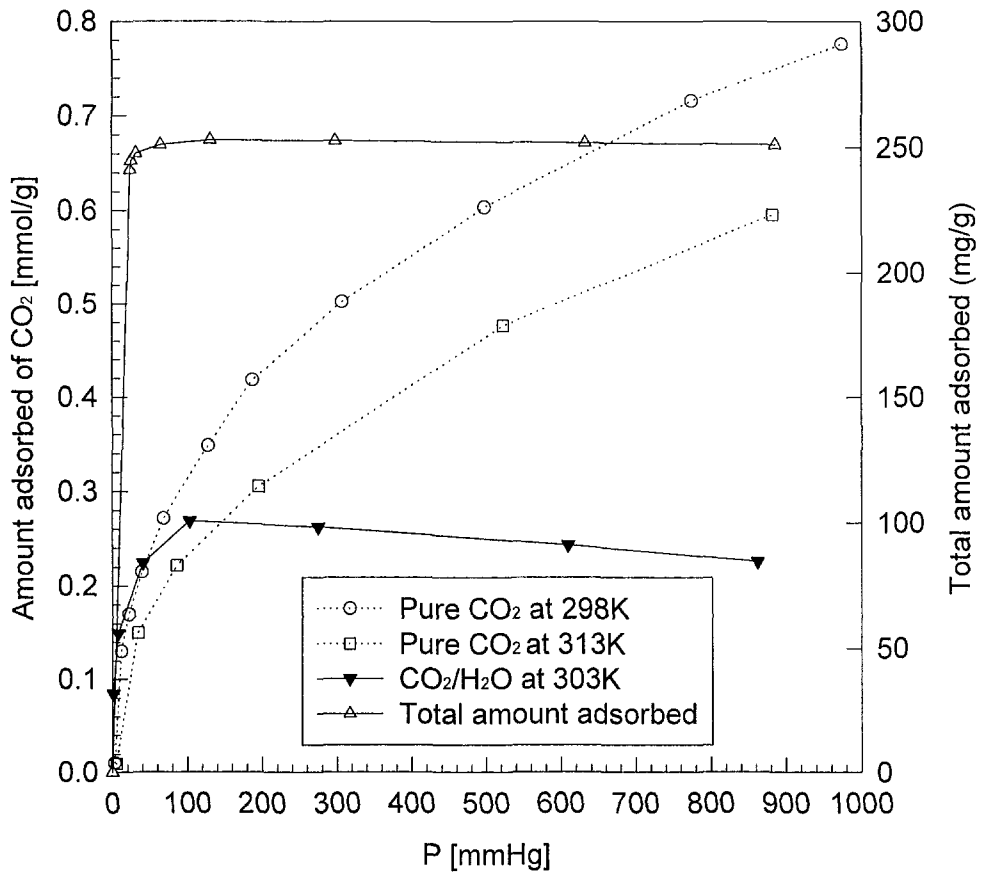
〈표 3-2〉 수분의 BET 평형상수

온도 (K)	283	298	313
N_M (mmol/g)	4.0254	4.1302	4.0426
C (-)	15.8009	13.1336	11.7409

이는 surface coverage가 낮을 경우에는 에너지 준위가 가장 높은 흡착제 표면에만 분자들이 흡착함을 나타낸다. [그림 3- 3]에는 실험에서 얻어진 결과를 Langmuir 평형식으로 예측한 결과를 같이 나타내었다. 그림으로부터 Langmuir 평형식이 실험 결과를 잘 예측하고 있음을 알 수 있다.

[그림 3- 4]는 수분이 이산화탄소의 흡착량을 미치는 영향을 보여주는 그림이다. 이산화탄소의 흡착량에 미치는 수분의 영향을 알아보기 위하여 먼저 수분을 활성 알루미늄에 일정 정도 흡착을 시킨다. 본 연구에서는 수분 분압 약 24mmHg에서 평형에 도달할 때까지 기다린다. 그런 다음 이산화탄소를 주입하면서 전체 흡착질량을 구하고 그로부터 수분의 흡착량을 뺀 나머지 값이 이산화탄소의 흡착량이다. 실제 이산화탄소의 분압이 증가함에 따른 수분의 흡착량은 이산화탄소의 흡착에 의해 탈착될 수도 있으므로 일정한 값이 아니다. 그러나 본 연구에서는 이산화탄소에 의해 수분이 탈착되지 않는다는 가정 하에 초기 수분의 흡착량을 일률적으로 뺀 나머지 값을 이산화탄소의 흡착량이라고 하였다. 그러므로 이산화탄소의 분압이 높은 영역에서는 이산화탄소의 흡착량이 실제 보다 작은 것으로 나타날 수 있다. [그림 3- 4]에서 이산화탄소의 흡착량이 이산화탄소의 분압이 높아지면서 낮아지는 것을 알 수가 있는데 이는 위에서 설명한 바와 같다. 발전소 연소배가스 중의 이산화탄소 농도는 약10%정도이므로 대기압 상태에서 이산화탄소의 분압은 약 100mmHg 이하가 된다. 이산화탄소의 분압이 100mmHg 이하가 되는 부분에서 CO₂/H₂O계의 이산화탄소 흡착량을 순수 성분의 이산화탄소 흡착량을 비교해 보면 두 값이 거의 차이가 나지 않는 것을 알 수 있다. 이로부터 이산화탄소의 흡착량은 알루미늄에 흡착된 수분에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

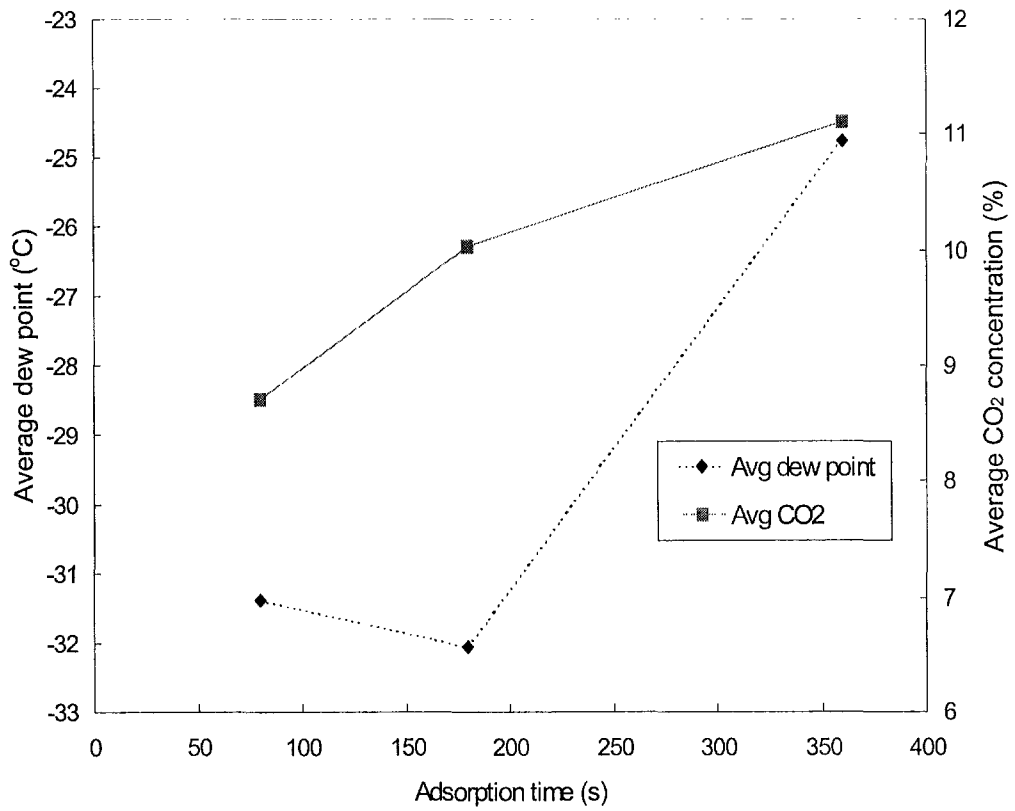
나. 전처리탑의 흡착 시간에 따른 공정의 성능 변화



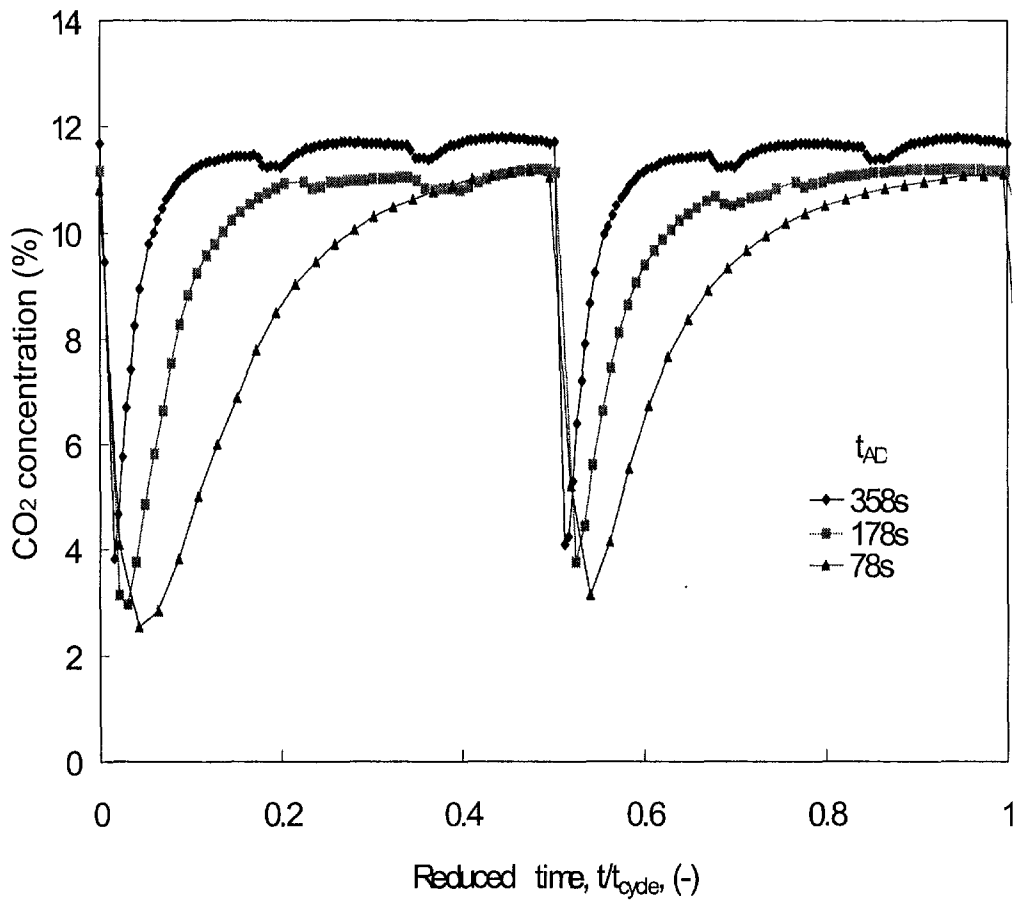
[그림 3- 4] 이산화탄소의 흡착에 대한 수분의 영향

[그림 3- 5]는 전처리탑의 흡착시간에 따른 전처리 배가스중의 평균 이산화탄소 농도와 평균 이슬점을 나타낸다. 전처리공정의 흡착시간이 78초에서 358초로 증가하면 전처리 배가스중의 이산화탄소 평균농도가 약 8.5%에서 11%로 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 전처리 배가스의 평균 이슬점도 -32°C 에서 -25°C 까지 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 전처리 배가스중의 수분 농도가 증가하는 것을 뜻한다. 이와같이 전처리 공정의 흡착스텝 시간이 길어짐에 따라 전처리 배가스의 평균 이산화탄소 농도와 이슬점이 증가하는 것은 시간에 따른 전처리 배가스중의 이산화탄소 농도변화와 이슬점의 변화를 살펴보면 이해할 수 있다.

[그림 3- 6]은 전처리 배가스중의 이산화탄소 농도의 시간에 따른 변화추이를 나타낸다. 그림에 나타난 무차원 시간은 전처리 공정의 사이클주기를 특성시간으로 하여 구해졌다. [그림 3- 6]로부터 이산화탄소 농도가 시간이 지남에 따라 증가하다가 일정한 시간이 지나면 원료가스중의 이산화탄소 농도에 근접하는 것을 알 수 있다. [그림 3- 6]에서 보면 전처리 배가스중 이산화탄소 농도가 원료중 이산화탄소의 농도와 같아지는 무차원 시간은 흡착스텝의 시간이 달라짐에 따라 달라진다. 그러나 그 무차원시간을 실제 시간으로 환산해 보면 흡착스텝의 시간에 관계없이 거의 동일한 시간대에 전처리 배가스중 이산화탄소의 농도가 원료중 이산화탄소와 같아지는 것을 알 수 있다. [그림 3- 6]에서 보이듯이 본 실험조건에서 원료가스로 포화되는 데에는 약 80초 정도의 시간이 소요되었다. 전처리 배가스중의 이산화탄소의 농도가 시간에 따라 큰 변화를 보이는 것은 활성 알루미나에서 어느 정도의 이산화탄소가 흡착 과 탈착을 반복하기 때문이다. 앞서 흡착 평형 실험 결과에서 보았듯이 이산화탄소는 순수 성분으로 존재할 때는 물론 수분이 어느 정도 흡착되어 있는 경우에도 활성 알루미나에 흡착되는 것을 보았다. 전처리 공정의 세정이 이루어지고 나면 전처리탑은 세정가스중의 이산화탄소와 거의 같은 농도 (약 2%)로 포화 흡착되어 있다. 이런 상태에서 이산화탄소의 조성이 11%인 원료가스가 흡착탑으로 주입되면 초기에는 세정가스의 이산화탄소 농도와 거의 같은 배가스가 나오다가 일정한 시간이 지나면 즉 원료가스로 포화 흡착되는 시점을 지나면 배가스 중의 이산화탄소의 농도는 원료가스중의 이산화탄소의 농도와 같아진다. 그러므로 전처리 배가스중의 평균 이산화탄소 농도는 전처리공정의 흡착시간 즉 사이클주기가 길어지면 길어질수록 원료중의 이산화탄소의 농도에 가까운 배가스가 많이 배출되고 이는 결과적으로 전처리 배가스중의 평균 이산화탄소농도를 증가하는 현상으로 나타난다.



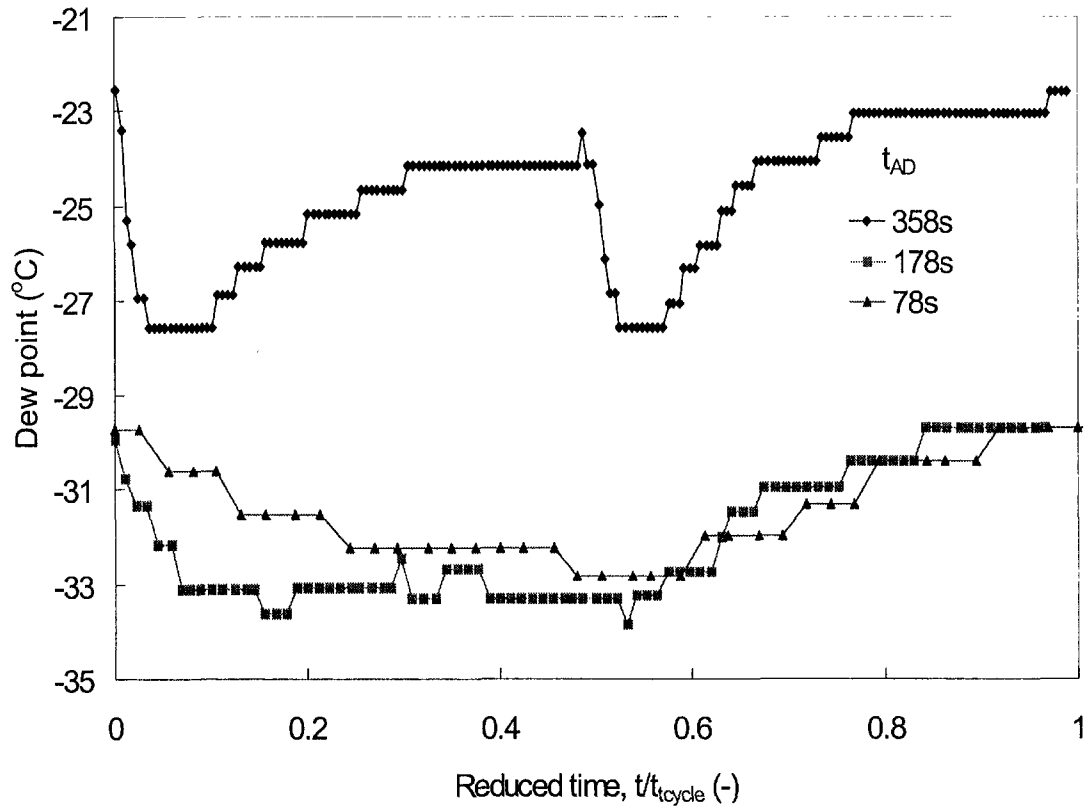
[그림 3- 5] 전처리 흡착 시간이 전처리 공정을 거친 배가스의 CO₂ 및 이슬점에 미치는 영향



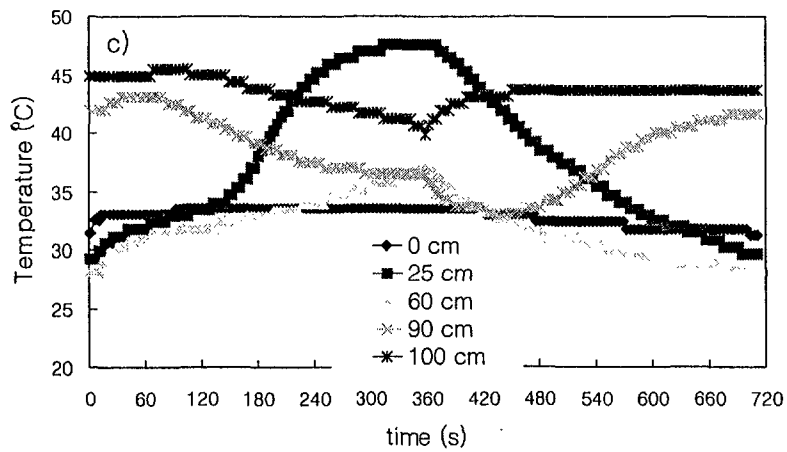
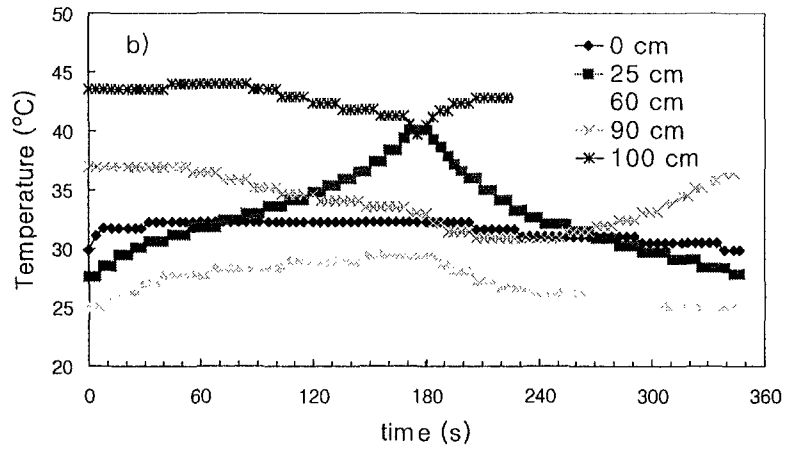
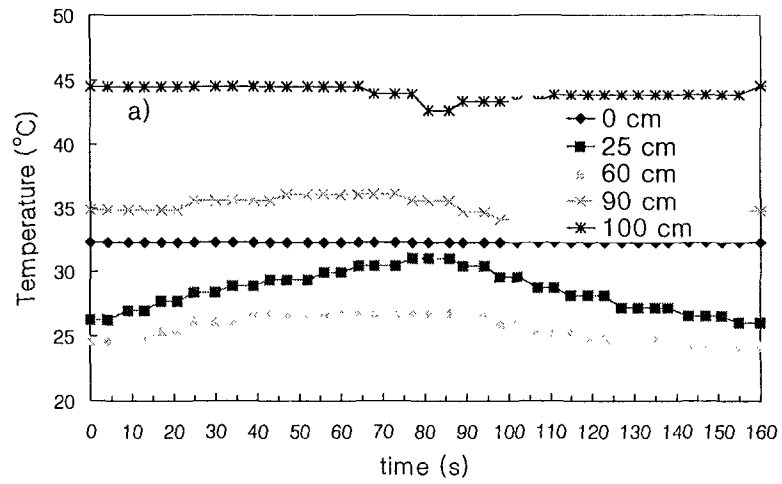
[그림 3- 6] 서로 다른 흡착 시간에서 전처리 배출가스의 CO₂ 농도 변화

전처리 배가스 중의 이산화탄소 농도가 높다는 것은 결국 전처리공정에서 손실되는 이산화탄소의 양이 작음을 뜻한다. 흡착스텝시간이 길어지면 이산화탄소의 손실은 줄어드는데 반하여 전처리 배가스중의 수분함량은 증가하게 된다. 이는 활성알루미나에 대한 수분의 흡착량이 한정되어 있어서 흡착스텝시간이 길어지면 수분이 파과되어 나오기 시작하기 때문이다. [그림 3-7]에 시간에 따른 전처리 배가스중의 이슬점 변화추이를 나타내었다. 흡착스텝시간이 358초 일 경우에는 일정 시간이 지나면 배가스의 이슬점이 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 수분의 파과가 일어나기 때문이다. 반면 흡착스텝시간이 178초 78초일 경우 수분의 파과와나기 때문이다. 반면 흡착스텝시간이 178초 78초일 경우 수분의 파과와 같은 현상은 보이지 않으며 흡착스텝시간에 관계없이 배가스중의 평균 수분함량은 거의 일정하였다.

[그림 3-8]은 전처리 공정의 흡착스텝시간이 각각 78초, 178초 그리고 358초일 때 시간에 따른 전처리 흡착탑에서의 온도변화를 나타낸다. 흡착스텝시간이 78초일 때는 탑입구로부터 25cm 지점의 온도가 흡착스텝에서 올라가는 것이 관찰되고 60cm 지점의 온도는 거의 올라가지 않는다. 이로부터 수분의 주 흡착 구간이 25cm 부근에서 형성됨을 추론할 수 있다. 그러나 흡착스텝시간이 358초로 길어지면 탑 입구로부터 25cm 되는 지점의 온도는 흡착스텝이 종료되는 시점에 거의 최고조에 달하고 60cm 되는 지점의 온도도 올라가고 있음을 관찰할 수 있다. 이로부터 흡착스텝시간이 358초 일 경우에는 탑 입구로부터 25cm 지점에서는 수분의 흡착이 거의 완료되는 것으로 판단되며 주 흡착구간이 60cm 지점까지 도달하는 것을 알 수 있다. 흡착 스텝의 시간이 358초일 경우 흡착 스텝이 종료되는 시점에서 전처리 배가스의 이슬점은 약 -24°C 였다. 대기압 -24°C 에서 공기중의 수분함량은 약 $5 \times 10^{-4} \text{g/g air}$ [perry chemical engineer handbook] 이고 35°C 에서 공기중의 수분 함량은 약 $4 \times 10^{-2} \text{g/g air}$ 정도이다. 즉 원료가스중 수분의 약 1/100 정도 되는 농도의 수분이 전처리탑 출구에서 배출된다. 전처리탑 내부의 수분 농도는 출구의 농도보다는 높게 형성되는 것을 감안하면 탑 입구로부터 60cm되는 지점부터 탑출구까지 굉장히 넓은 수분의 물질 전달대가 형성되는 것을 알 수 있다. 이렇게 수분의 물질전달대가 넓게 분포하는 이유는 수분의 Henry 상수가 굉장히 크기 때문이다. 압력이 굉장히 낮은 경우에 $\frac{P}{P_0} \ll 1$ 게 되므로 BET 평형식은 다음과 같이 근사가 가능하다.



[그림 3-7] 서로 다른 전처리 흡착 시간에서 시간에 따른 배출가스 이슬점의 변화



[그림 3-8] 전처리 흡착 시간에 따른 흡착탑 내 온도 변화 곡선
a) 78초 b) 178초 c) 358초

$$\frac{N}{N_M} = \frac{bP}{(1+bP)}, \quad b = \frac{C}{P_0} \quad (3-3)$$

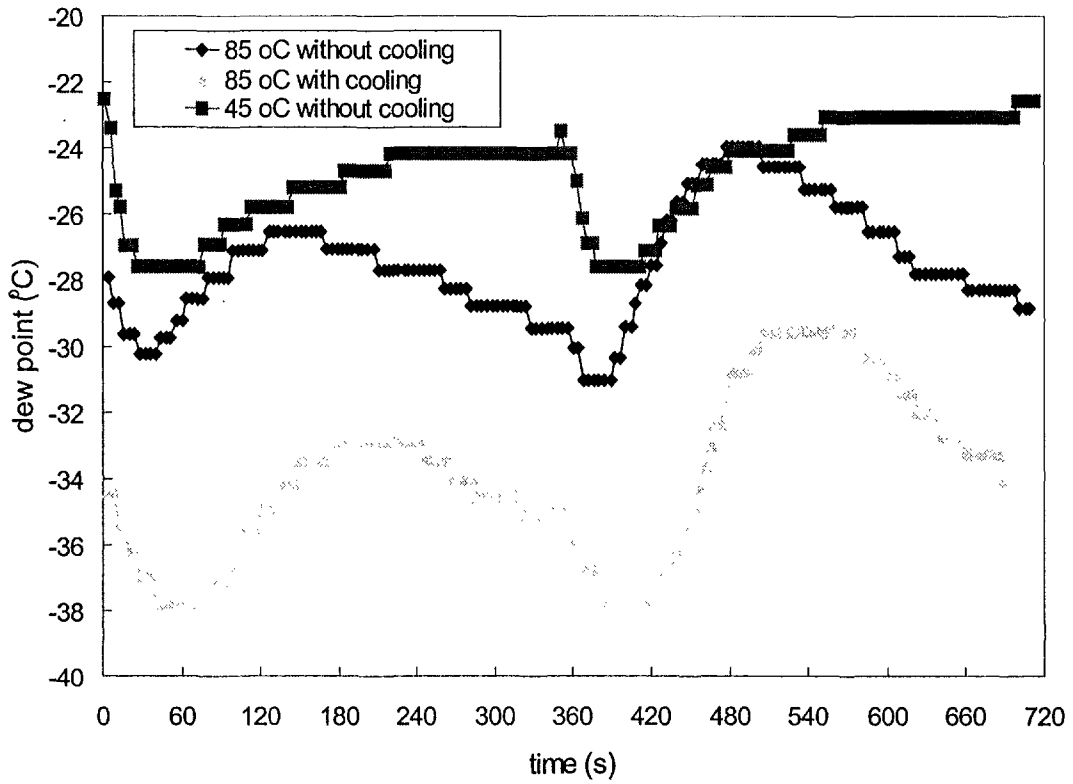
그러므로 40°C에서 Henry 상수는 $N_M b$ 이고 앞에서 보인 흡착평형 상수들을 이용하면 0.86 mmol/g mmHg 이다. 제올라이트 5A에 이산화탄소가 흡착하는 경우의 Henry 상수가 40°C에서 0.09 mmol/g mmHg 정도인 것을 감안하면 수분의 활성 알루미늄에 대한 Henry 상수는 굉장히 큰 값으로 이는 재생시 탈착이 잘되지 않게 되어 결국 탑내에서 넓은 물질 전달대를 가지게 된다.

다. 세정가스의 온도에 따른 공정성능의 변화

전처리 공정의 흡착스텝시간이 358초일 경우 전처리 공정에서 손실되는 이산화탄소의 양이 적기 때문에 공정의 성능 향상을 피할 수 있었지만 배가스의 평균 이슬점이 -24.7°C로 장기간의 운전에서 수분이 제올라이트로 충전된 1단 및 2단 PSA의 성능을 저하시킬 우려가 있다. 고온의 세정가스를 사용하면 흡착제의 재생이 원활히 이루어지게 되어 전처리 배가스의 수분함량을 떨어뜨릴 수 있다.

[그림 3-9]는 세정가스의 온도 및 냉각스텝의 유무에 따른 전처리 배가스의 이슬점의 변화를 보여준다. 세정가스의 온도가 45°C일 때보다 85°C일 때 전처리 배가스의 이슬점이 더 낮은 것을 볼 수 있고 특히 가열 재생 후 냉각 스텝을 도입하였을 경우가 이슬점이 가장 낮다. 가열 재생을 하면 흡착된 수분이 잘 탈착이 되지만 재생 후 흡착제의 온도가 높아지게 되어 흡착제의 흡착용량이 감소하게 된다. 이 두 가지 효과 때문에 45°C로 재생하였을 때와 85°C로 재생하였을 때의 이슬점에는 큰 차이가 보이지 않는다. 그러나 가열 재생 후 냉각스텝을 도입하면 흡착제의 온도가 내려가게 되어 흡착용량이 증가하게 되고 결과적으로 낮은 이슬점을 보이게 된다.

<표 3-3>에 세정가스의 온도에 따른 공정 성능의 변화를 나타내었다. 전처리 공정의 흡착스텝시간이 일정하게 유지되었기 때문에 전처리 배가스 중의 평균 CO₂농도는 세정가스의 온도에 관계없이 거의 일정하다. 그러나 전처리 배가스의 평균 이슬점은 세정가스의 온도가 45°C에서 85°C로 증가하면 -24.7°C에서 -27.5°C로 감소하고 특히 85°C로 가열 세정 후 냉각스텝을 도입하면 평균 이슬점이 -33.7°C로 떨어지는 것을 볼 수 있다.



[그림 3- 9] 전처리 배출가스의 이슬점에 미치는 재생 온도와 냉각 스텝의 영향

〈표 3-3〉 전처리 공정 세정가스의 온도에 따른 성능 변화

전처리 재생가스 온도(°C)	45	85	85
전처리 흡착스텝 시간 (s)	358	358	358
원료중 CO ₂ 농도 (%)	11.39	11.1	11.32
전처리 배가스의 평균 CO ₂ 농도 (%)	11.1	10.9	11.15
제품 순도 (%)	98.99	98.99	98.99
전처리 배가스의 평균 dew point (°C)	-24.7	-27.5	-33.9

4. 결 론

연소 배가스로부터 고순도 CO₂를 회수하는 2단 CO₂ PSA 장치는 배가스 중의 CO₂ 농도에 따라 공정의 성능이 크게 좌우된다. 흡착제로 사용되는 제올라이트를 보호하기 위하여 배가스 중의 수분은 전처리공정에서 제거된다. 전처리공정에 사용되는 활성알루미나는 수분뿐만 아니라 CO₂도 흡착하므로 건조 배가스 중의 CO₂ 농도가 감소하여 전체공정의 성능에 영향을 미친다. 11.3% CO₂의 연소배가스를 2탑식 전처리공정으로 제습하여 CO₂ 손실이 크지 않은 11.0% CO₂의 건조배가스를 생산하기 위해서는 전처리공정의 한주기 시간이 약 720초가 적절하였으며 이 때 건조배가스의 이슬점은 -24.7°C였다. 하지만 제올라이트 흡착제는 -30°C 이하의 건조가스가 요구되므로 전처리탑 재생가스인 1단 PSA 배출가스를 85°C로 가열하였을 때 -33.9°C의 이슬점을 갖는 건조 배가스를 생산할 수 있었다.

제 2 절 2단 PSA 공정 개선 연구

1. 목적

화력발전소 연소배가스와 같이 CO₂ 농도가 10~15%인 배가스로부터 99% CO₂를 분리, 회수하는 흡착분리공정은 배가스를 스크리버로 보내어 분진을 제거한 다음에 전처리공정으로 수분을 제거하고 1단 PSA에서 CO₂ 농도를 50~60%로 농축시킨 후에 2단 PSA로 보내어 99%의 CO₂를 농축, 회수한다. 1단과 2단 PSA공정에 사용되는 제올라이트 흡착제는 수분이 흡착되면

재생이 어려워서 공정의 성능이 떨어지므로 배가스중의 수분을 처리하는 전처리 공정이 필요하다. 전처리공정에는 활성알루미나가 사용되는데 수분과 함께 CO₂도 일부 흡착되기 때문에 전처리공정에서 CO₂의 손실이 발생한다. 이 때 손실되는 CO₂의 양을 줄이기 위한 방법으로 연소배가스의 폐열을 이용하여 전처리탑을 가열 재생 및 냉각 단계를 도입하면 전처리공정에서의 CO₂ 손실을 줄이면서도 전처리 배가스의 이슬점을 -35°C 까지 유지할 수 있음을 전처리 공정의 개선 연구에서 보았다. 여기서는 이렇게 전처리 공정에서 CO₂의 손실을 줄였을 때 전체 공정의 성능 개선 효과가 얼마나 되며 이론적으로 얼마 만큼의 에너지 소비가 줄어드는가에 대한 연구를 진행한다.

전처리 공정과 PSA 공정을 에너지 소비측면에서 비교할 때 PSA 공정에서 더 많은 에너지가 소비된다. 1단과 2단 CO₂ PSA의 경우 공정의 성능은 다양한 공정 변수에 의해 영향을 받으며 이들의 모든 조합에 대해 실험을 수행하여 공정 성능 변화를 조사하는 것은 많은 시간과 비용이 투입되어야 한다. 따라서 여기서는 CO₂ PSA 공정의 성능을 예측할 수 있는 수학적 모델을 개발하고 이를 이용하여 공정의 성능을 최대화할 수 있는 운전 조건을 도출하고자 한다. CO₂ PSA 공정의 전체 공정을 동시에 최적화하는 것은 계의 복잡성 때문에 용이하지 않으므로 1단과 2단을 각각 따로 해석하는 것이 필요하다.

CO₂ PSA공정에서 전력이 많이 소비되는 부분은 연소 배가스중의 CO₂를 부분 농축하는 1단 PSA로써 이 부분에 있어서 에너지의 효율적 사용은 전체 공정의 에너지 효율 향상에 크게 기여할 것이다. 따라서 1단 PSA 공정의 조업조건들이 공정의 전력 소비에 미치는 영향을 수학적 모델과 실험을 통하여 심도있게 해석한 후 이를 바탕으로 2단 PSA 운전 시 위에서 도출한 적정한 1단 PSA의 조업 변수 범위 안에서 공정의 해석을 시도하고자 한다. 이렇게 얻어지는 결과들을 종합하여 CO₂ 회수 에너지를 최소화 할 수 있는 공정 구성을 도출하고자 한다.

2. 실험 장치 및 방법

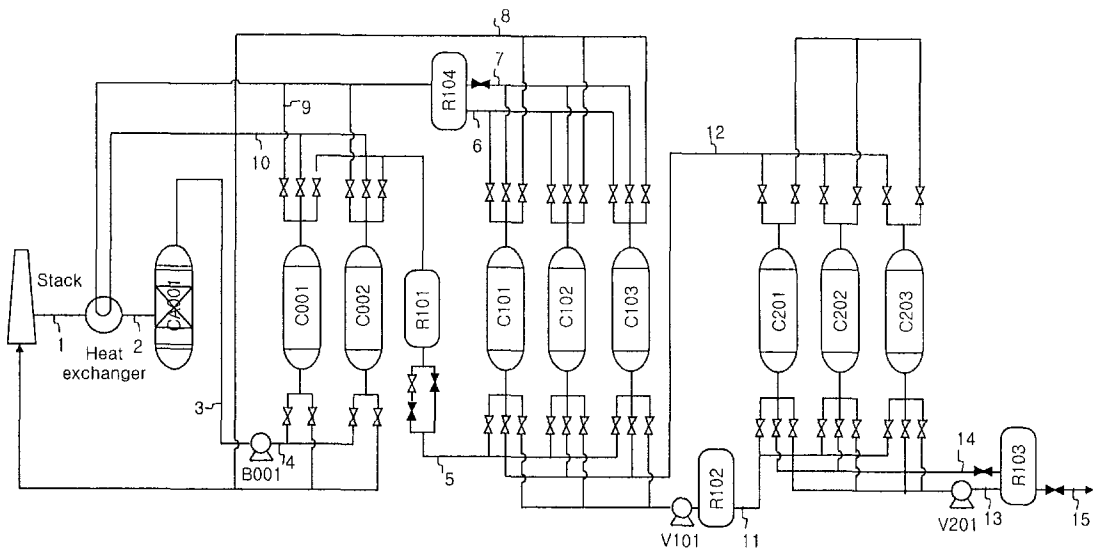
[그림 3-10]에 본 연구에서 사용된 장치의 개략도를 나타내었다. 연소배가스는 가정용 보일러에서 직접 등유를 태워서 얻었다. 연소배가스중의 분진과 일부 SO_x 등은 제진탑을 지나면서 제거된다. 이렇게 처리된 연소배가스는 2개의 흡착탑으로 구성된 제습탑으로 주입된다. 제습탑은 활성 알루미나로 충전되어 있으며 연소배가스중의 수분을 제거하여

배가스의 이슬점을 약 -35°C 이하로 유지하는 역할을 한다. 제습탑의 재생에는 1단 PSA에서 배출되는 가스를 사용하였다. 제습탑을 재생하기 위한 가스는 열교환기를 거치면서 일차 가열하면 약 45°C 정도의 온도가 얻어졌다. 45°C 보다 고온의 재생가스를 얻기 위해서는 재생가스 라인에 열선을 설치하고 외부전원을 이용하여 가열하였다. 연소 배가스의 유량을 측정하기 위해서 제습탑으로 연소배가스가 주입되는 라인에 와류형 유량계를 설치하였다. 이산화탄소를 농축하기 위한 PSA공정은 1단과 2단 PSA로 구성되어 있으며 각 단에는 3개의 흡착탑이 사용되었다. 제습탑을 거친 배가스의 이슬점과 CO_2 농도는 각각 hygrometer 와 mass spectrometer를 사용하여 연속적으로 분석하였다. 그 외 제품 CO_2 의 농도, 1단 PSA의 배가스 CO_2 농도, 2단 원료 가스중의 CO_2 농도 등은 G.C.(shimadzu)를 이용하여 분석하였다. 보일러 배가스의 유량은 150 NL/min 으로 유지하였으며 2단 제품의 CO_2 유량과 2단 세정 가스의 유량은 mass flow meter를 사용하여 측정하였다. 1단과 2단 진공펌프의 소비전력을 측정하기 위하여 디지털 전력량계를 전원 공급라인에 부착하였다.

전처리 흡착탑의 규격은 직경이 7.63cm 높이가 100cm 이고 1단 PSA 공정의 흡착탑은 직경이 8.9cm 높이가 150cm 였으며 2단 PSA 공정의 흡착탑은 직경이 5.1cm 높이가 150cm 이다.

기존공정의 가스 흐름도는 전처리 공정 개선 연구에 나타난 [그림 3-1]과 같다. 여기서 다시 부연 설명하자면, 전처리 공정이 한 주기 운전되는 동안 1단과 2단 PSA공정에서는 한 탑에서 흡착이 이루어지는 것을 볼 수 있다. 즉 1단과 2단 PSA 공정이 한 주기 운전이 되는 동안 전처리공정은 3 주기 운전이 수행된다. 기존공정의 전처리 흡착시간은 78초로 이루어져 있으며 1단 PSA와 2단 PSA의 흡착 시간은 각각 140초와 160초이다. <표 3-4>에 기존 전처리 공정과 제습탑을 가열 재생하는 개선된 전처리공정의 운전 방법 및 기본적인 1단과 2단의 운전 방법을 나타내었다. 제습탑을 가열 재생하는 개선된 공정에서는 전년도의 실험 결과를 바탕으로 흡착 시간을 6분, 가열 재생과 냉각을 각각 3분 동안 수행하였다. <표 3-4>에 나타낸 1단 및 2단 PSA공정 운전 방법은 기존공정과 개선된 공정에서 동일하게 적용되었다.

3. 수학적 모델



[그림 3-10] CO₂ 흡착분리 장치의 개략도

<표 3-4> 기존공정과 개선된 공정의 운전방법

a) 기존 공정의 전처리공정 운전방법

시간 (초)	78	2	78	2
Bed A	흡착	감압	세정	원료축압
Bed B	세정	원료축압	흡착	감압

b) 개선된 공정의 전처리공정 운전방법

시간 (초)	240	118	2	240	118	2
Bed A	흡착			가열 세정	냉각	원료축압
Bed B	가열 세정	냉각	원료축압	흡착		

c) 1단 PSA 운전 방법

시간 (초)	5	15	140	5	15	140	5	15	140
Bed A	BF	FF	흡착	회수			탈착	저압세정	
Bed B	탈착		저압세정	BF	FF	흡착	회수		
Bed C	회수			탈착		저압세정	BF	FF	흡착

d) 2단 PSA 운전방법

시간 (초)	5	155	5	155	5	155
Bed A	FF	흡착		세정	탈착	
Bed B	탈착		FF	흡착		세정
Bed C	흡착	세정	탈착		FF	흡착

BF: 역축압, FF: 원료축압

전처리 공정은 연소 배가스의 폐열을 이용하여 가열 재생하기 때문에 전처리 공정에서 소비되는 전력은 1단 및 2단 PSA에서 소비되는 전력에 비해 대단히 작다. 그러므로 CO₂의 생산원단위를 줄이기 위해서는 1단 및 2단 PSA에서 소비되는 전력을 줄여야만 한다. 1단 및 2단 CO₂ PSA는 다양한 공정 변수들이 서로 영향을 미치기 때문에 실험 변수들의 모든 조합에 대해서 실험적으로 그 영향을 살펴보는 것은 거의 불가능에 가깝다. 그러므로 적절한 수학적 모델을 사용하여 PSA 공정의 특성을 살펴보는 것이 필요하다.

1단 및 2단 CO₂ PSA 공정의 공정 특성을 이해하기 위한 이론적 해석은 흡착탑에 대한 물질수지와 에너지수지식을 세우고 여기에 흡착질과 흡착제 간에 물질 및 열전달 현상을 나타낸 식에 흡착평형식을 연계시켜 이를 수치적 또는 해석적 방법으로 풀어 이루어진다. 실제 공정을 수학적으로 상세하게 묘사하면 모델식이 지나치게 복잡해져서 해를 얻기가 어려우므로 실제 공정에 크게 영향을 미치지 않는 다음과 같은 가정을 도입하여 모델식을 단순화 한다.

- 1) 기체는 이상기체로 간주한다.
- 2) 반경 방향의 농도, 온도, 속도 구배는 없다.
- 3) 축방향으로 같은 위치에 있는 흡착질 및 흡착제의 온도는 일정하다.
- 4) 축방향으로의 물질 및 온도 분산 (dispersion)은 없다.
- 5) 물리적 성질들의 값은 온도에 따라 크게 변하지 않는다.

이와 같은 가정 하에 물질과 에너지수지식을 세우면 다음과 같이 유도된다.

1) 총괄 물질 수지식:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(uC)}{\partial z} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \sum_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (3-4)$$

2) 각 성분의 물질 수지식:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(uc_i) + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (3-5)$$

3) 에너지 수지식:

$$\begin{aligned}
(\varepsilon C C_{pg} + \rho_b C_{ps}) \frac{\partial T_g}{\partial t} + \varepsilon C C_{pg} u \frac{\partial T_g}{\partial Z} + \frac{2h_w}{R_i} (T_g - T_w) \\
- \rho_b \sum_i (-\Delta H_i) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0
\end{aligned} \quad (3-6)$$

4) 물질 전달식: 선형 구동 모델 (linear driving force model)

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_i (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (3-7)$$

5) 흡착탑 벽면에서의 에너지 수지식:

$$\rho_w C_{pw} (R_o^2 - R_i^2) \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2R_i h_w (T_g - T_w) + 2R_o U_a (T_w - T_{amb}) \quad (3-8)$$

6) 탑 내 압력 강하는 Ergun 식을 이용하여 계산하였다.

$$-\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu}{(\Phi_s d_p)^2} u + 1.75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho_g}{\Phi_s d_p} u^2 \quad (3-9)$$

위 식에서 Φ_s 는 흡착제의 구형정도 (sphericity)를 나타낸다.

다성분의 흡착 평형 모델로는 EL 모델과 이상 흡착상 이론을 Langmuir 모델과 결합한 IAS-L 모델을 사용하였다. EL 모델은 아래의 식으로 주어진다

$$q_i^* = \frac{q_{si} b_i p_i}{1 + \sum_i^N b_i p_i} \quad (3-10)$$

이상 흡착상 이론에 의하면 N개의 성분으로 이루어진 혼합 기체의 흡착 평형은 다음의 식들로 표현이 된다.

$$P y_i = p_i^o(\Pi) x_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3-11)$$

$$\Pi_1 = \Pi_2 = \dots = \Pi_N \quad (3-12)$$

$$\Pi_i^* = \frac{\pi_i A}{RT} = \int_0^p \frac{n_i}{p} dp \quad (3-13)$$

$$\frac{1}{n_i} = \left[\sum_i \frac{x_i}{n_i(p_i^o)} \right] \quad (3-14)$$

$$n_i = n x_i \quad (3-15)$$

위의 이상 흡착상 이론에 각 성분의 분산 압력 (spreading pressure) 구하기 위해 Langmuir 평형식을 적용하였다. Langmuir 평형식이 적용되면 그 때 각 성분의 분산 압력은 아래의 식으로 주어진다.

$$\Pi_i = \frac{\pi_i A}{RT} = q_{si} \ln(1 + b_i p) \quad (3-16)$$

Langmuir 평형식의 평형 상수들은 온도에 따라 변하며 그들의 온도 의존성은 아래의 형태로 나타내었다.

$$b_i = b_{i,0} \exp(b_{i,1}/T), \quad q_{si} = a_{i,1} + a_{i,2}/T, \quad (3-17)$$

본 전산모사에 사용된 흡착 평형 상수와 흡착열을 <표 3-5>에 나타내었다.

<표 3-5> Langmuir 평형상수와 흡착열

	$a_{i,1} \times 10^3$ (mol/g)	$a_{i,2}$ (K)	$b_{i,0} \times 10^4$ (1/mmHg)	$b_{i,1}$ (K)	-DH (cal/mol)
N ₂	-1.03	0.61	2.81	2520	5952
CO ₂	-1.95	2.03	87.84	2200	8333
O ₂	-0.37	0.94	19.4	1031	2976

이상 흡착상 이론으로부터 각 성분의 흡착량을 구하기 위해서 FastIAS를 사용하였다.

각 스텝에서의 초기 조건은 그 전 단계의 마지막 조건이 초기 조건이 된다. 1단 PSA의 탈착과 저압 세정 스텝에서 배출되는 가스가 저장조를 거쳐서 2단 PSA의 원료로 사용이 되므로 2단 원료가스의 농도 및 유량은 1단 PSA의 탈착과 저압 세정 스텝에서 얻어지는 가스의 평균 농도와 유량을 적용하였다. 1단 PSA의 회수 스텝에 공급되는 가스는 2단의 흡착과 세정스텝에서 배출되는 가스가 사용되는데 그 농도와 유량은 시간에 따라 변하는

값이다. 그러나 본 전산모사에서는 계산의 편의성을 위하여 2단에서 배출되는 가스의 평균 농도 및 유속을 가지는 가스가 1단 회수스텝에 도입된다고 가정하였다. 2단 세정 가스의 농도는 제품 CO₂의 농도와 동일하다. 그 외 각 스텝에서의 경계 조건은 아래와 같다.

1단 및 2단 흡착 스텝:

$$y_i(0, t) = y_{i,F}, \quad T(0, t) = T_F, \quad u(0, t) = u_F \quad (3-18)$$

2단 PSA의 원료가스 조성은 앞서 말했듯이 1단 탈착과 저압세정가스의 평균 조성으로 가정하였다.

탈착 스텝:

$$u(L, t) = 0, \quad u(0, t) = u_s \quad (3-19)$$

여기서 u_s 는 1단 및 2단 진공펌프의 흡입용량에 의해 결정된다. 일반적으로 진공펌프의 흡입용량은 흡입쪽의 진공도에 따라 변하는데 여기서는 아래의 식으로 흡입 용량의 변화를 가정하였다.

$$u_s = u_{s,o} \{1 - \exp[-(p_s - p_d)/a]\} \quad (3-20)$$

위 식에서 p_s 와 p_d 는 각각 흡입쪽의 압력과 최종 진공도달 압력을 나타낸다.

저압 세정스텝(PU):

$$y_i(L, t) = y_{i,PP}, \quad T(L, t) = T_F \quad (3-21)$$

$$u(L, t) = u_{PP} \frac{P_{PP}}{P_{PU}}, \quad u(0, t) = u_{s,o} \{1 - \exp[-(p_s - p_d)/a]\} \quad (3-22)$$

1단 회수 및 2단 세정 스텝의 경계조건은 흡착스텝의 경계조건과 유사하며 단지 도입되는 원료가스의 농도만 각각 2단에서 흡착 및 세정 시 배출되는 가스의 농도의 평균농도, 2단 제품의 농도가 된다.

1단 및 2단 원료 축압

$$u(L, t) = 0, \quad u(0, t) = C_v(p_F - p_b) \quad (3-23)$$

1단 축압의 가스 농도는 흡착 원료가스의 농도와 같고 2단 축압의 가스농도는 2단 원료 가스의 농도와 같다. 위 식에서 p_F 는 축압에 사용된 가스의 압력이고 p_b 는 흡착탑 입구의 압력이다.

CO₂ PSA 공정의 성능은 아래의 회수율, 순도 그리고 전력원단위로 나타내어진다.

$$\text{회수율:} \quad \frac{\text{2단에서의 CO}_2 \text{ 생산량}}{\text{1단 흡착 및 축압에 도입된 CO}_2 \text{ 양}} \quad (3-24)$$

$$\text{전력원단위:} \quad \frac{\text{소비전력}}{\text{2단에서의 CO}_2 \text{ 생산량}} \quad (3-25)$$

CO₂ PSA 공정에서 전력의 소비는 1단 및 2단 진공펌프 그리고 연소 배가스 이송용 송풍기 등에서 발생한다. 진공펌프나 송풍기 같은 기체 이송용 기기에서의 에너지 소비는 기체의 이송에 필요한 에너지와 진공펌프 각 부분을 구동하기 위한 에너지 등으로 구분하여 생각할 수 있다. 진공펌프에서 기체 이송에 필요한 에너지는 다음의 식을 이용하여 근사해 볼 수 있다.

$$W = nRT \frac{k}{k-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(k-1)/k} - 1 \right] \quad (3-26)$$

위 식에서 k 는 기체의 열 용량 비 (C_p/C_v)이다.

<표 3-6>에 본 전산모사에 사용된 흡착제의 물리적 성질 및 열 및 물질 전달 계수들을 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

가. 개선된 전처리 공정에 의한 PSA 공정의 성능 변화

<표 3-7>에 몇몇 실험조건을 바꾸어 가면서 CO₂ PSA공정 실험한 결과를 요약하였다. 가열 세정과 냉각 스텝을 이용하면 전처리 공정에서 손실되는 이산화탄소의 양을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 전처리 배가스 즉 주 PSA공정에 도입되는 원료가스의 이슬점도 낮게 유지할 수 있음을 알았다. <표 3-7>에서 PSA 도입 원료 농도가 7.7%인 경우는 기존의 전처리 공정을 적용한 실험 결과이다. 전처리 공정에서 CO₂의 손실을 줄일 때 주 PSA 공

<표 3-6> 흡착탑, 흡착제의 물리 상수와 열 및 물질 전달계수

흡착제 및 흡착탑의 물리적 상수		
Bed porosity	(-)	0.36
Particle density	(g/cm ³)	1.17
Particle diameter	(cm)	0.25
Density of wall	(g/cm ³)	8.0
Heat capacity of gas	(cal/mol K)	7.3
Heat capacity of adsorbent	(cal/g K)	0.22
Heat capacity of wall	(cm)	0.111
열 및 물질 전달 계수		
h_w	(cal/cm ² s K)	6.0×10^{-4}
U_w	(cal/cm ² s K)	1.0×10^{-4}
k_{CO_2}	(s ⁻¹)	0.02
k_{N_2}	(s ⁻¹)	0.1
k_{O_2}	(s ⁻¹)	0.1

정의 성능 변화를 회수율과 순도 그리고 생산유량의 측면에서 살펴 본 것이 [그림 3-11]에 나타나 있다. 위 실험에는 흡입용량이 145 L/min인 진공펌프를 2단 PSA에 두 기 설치하고 1단에는 대용량의 진공펌프를 사용하였을 경우이다. 전체 공정의 회수율은 전처리 공정에 도입되는 이산화탄소의 양을 바탕으로 얻어진 회수율을 그리고 PSA 공정의 회수율은 1단 CO₂ PSA공정에 도입되는 이산화탄소의 양을 바탕으로 얻어진 회수율을 의미한다. [그림 3-11]에 나타난 성능 곡선은 다른 조건들은 일정하게 유지하고 2단 제품의 환류비를 달리하면서 얻어진 것이다.

CO₂의 손실이 많은 기존 공정에서는 PSA공정만의 회수율과 전체 공정의 회수율이 큰 차이가 나지만 개선된 공정에서는 그 차이가 줄어드는 것을 확연히 볼 수 있다. 이는 앞서도 살펴보았듯이 전처리 공정에서 손실되는 이산화탄소의 양이 개선된 공정에서는 많이 줄어들기 때문이다. PSA공정만을 고려할 때 개선된 공정에서 얻어지는 제품의 회수율은 기존의 공정에서 보다 조금 나은 것으로 나왔지만 전체 공정을 고려하였을 때 개선된

<표 3-7> CO₂ PSA의 연속운전 결과

	전처리 원료 가스		1단 PSA 원료가스		2단 PSA 원료가스		2단 제품 가스		1단 세정 가스		회수율 (%)		2단 환류비 (%)	소비전력 (kWh/Nm ³)	
	CO ₂ 농도 (%)	유량 (NL/min)	CO ₂ 농도 (%)	유량 (NL/min)	CO ₂ 농도 (%)	유량 (NL/min)	CO ₂ 농도 (%)	유량 (NL/min)	CO ₂ 농도 (%)	유량 (NL/min)	전체 공정	PSA		1단	2단
R100	10.5	153.9	7.5	139.6	38.2	38.1	99.4	8.5	1.4	7.6	52.0	80.2	62.0		
R101	10.8	152.6	7.7	137.9	38.0	35.7	98.6	9.7	1.2	7.9	57.9	90.2	54.4		
R102	10.5	145.8	10.0	141.2	46.0	38.3	98.8	12.4	1.4	8.6	80.1	87.0	40.4		
R103	10.5	144.5	10.0	139.2	46.0	37.9	99.3	12.1	1.8	8.4	79.3	86.6	43.7		
R201 ^{a)}	10.7	148.6	10.4	140.4	55.7	50.3	99.1	12.4	1.4	8.2	77.7	84.4	34.5	3.5	0.5
R202 ^{b)}	10.3	145.9	10.2	140.0	48.8	35.1	96.2	11.5	2.2	4.7	73.8	77.7	30.1	2.37	0.54
R203 ^{c)}	10.8	157.6	10.7	152.7	24.9	24.9	81.9	9.2	5.4	0	44.0	46.0	31.8	3.0	0.63
R301	11.3	132.5	11.0	131.5	56.6	29.5	95.8	12.6	NA	7.8	81.2	83.4	0		
R302	11.0	127.2	10.8	126.2	59.4	30.7	99.2	11.2	NA	7.8	79.4	81.5	0		
R303	11.0	120.0	10.8	116.0	64.96	27.5	99.4	10.2	NA	7.8	76.8	80.9	0		
R304	11.0	108.5	10.8	104.5	57.2	24.6	97.3	10.1	NA	7.8	82.0	86.7	0		
R401	10.4	138.01	10.3	137.02	63.9	21.6	96.4	10.3	3.3	NA	68.9	70.1	0		

a): 1단 진공펌프 용량: 1 Nm³/h, 2단 진공펌프 용량: 145 L/min

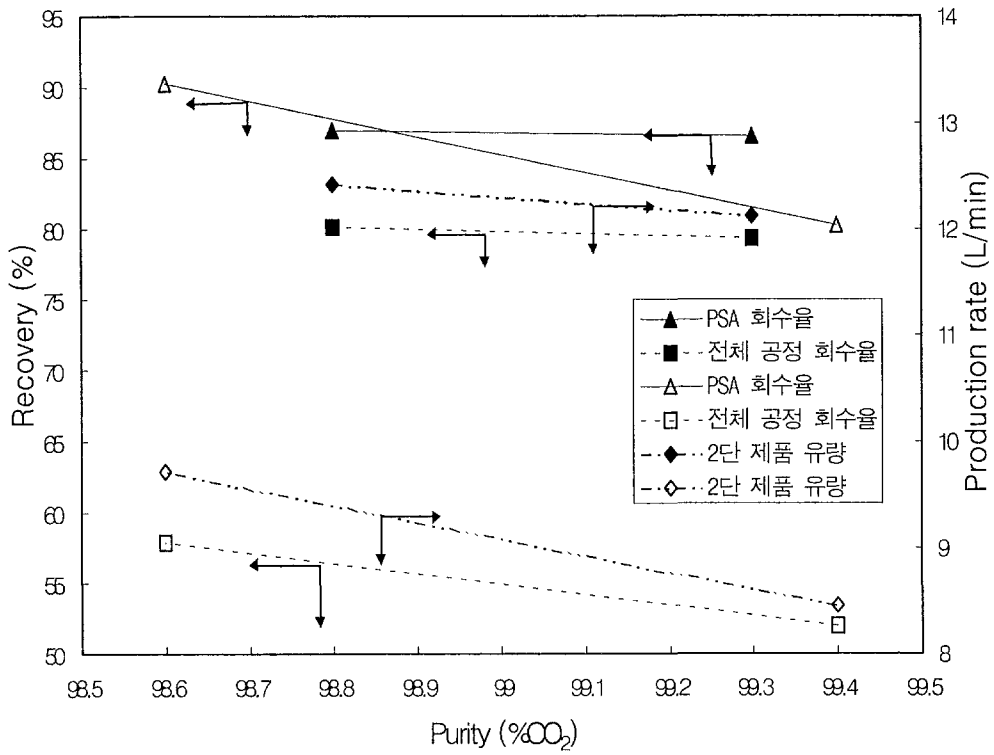
b): 1단 진공펌프 용량: 145L/min 2기, 2단 진공펌프 용량: 145 L/min

c): 1단 및 2단을 합친 진공펌프의 에너지 소비

R100-R203: 기존 2단 PSA 공정 적용, 공정 구성 <표 3-4>

R301-R304: 1단 균압, 2단 균압을 하는 공정, 공정 구성 <표 3-12>, R301, R302: 1단 흡착 150초, R303, R304: 1단 흡착 300초

R401: 1단 균압, 세정공급과 2단 균압을 하는 공정, 공정 구성 <표 3-17>

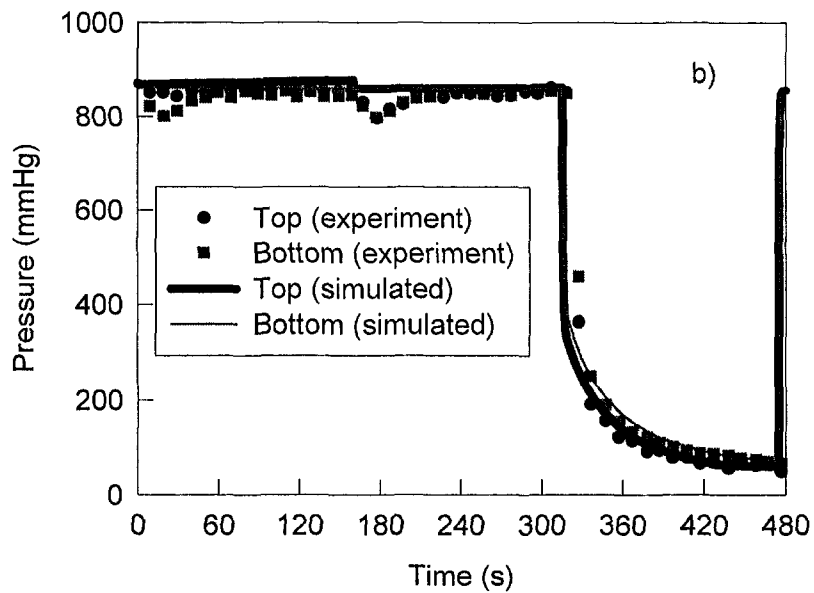
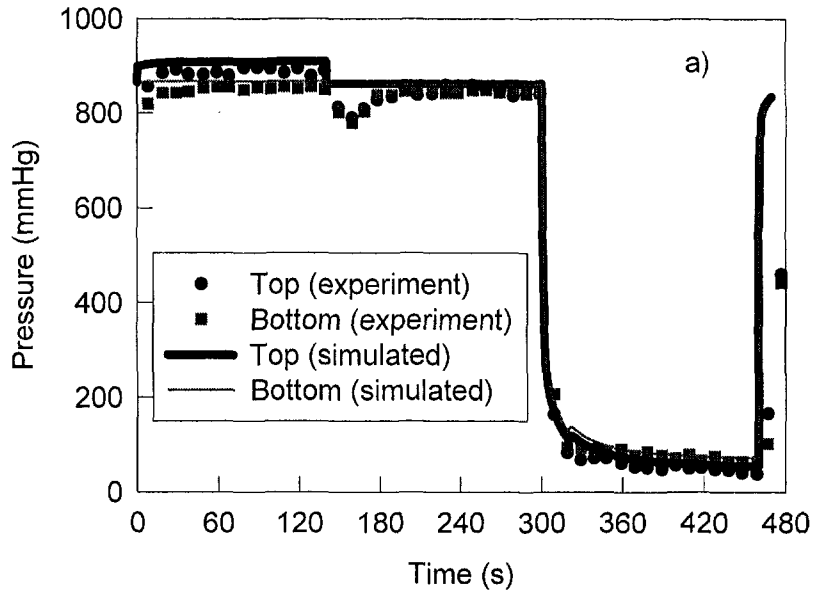


[그림 3-11] 개선된 전처리 공정의 효과
(흑색 기호: 개선된 공정, 흰색 기호: 기존 공정)

공정에서 얻어지는 회수율이 훨씬 높음을 알 수 있다. 이산화탄소의 순도가 99%일 경우 개선된 공정에서 전체 공정의 회수율은 기존의 공정에서 보다 약 20% 높았다. 제품의 순도가 99%일 경우 개선된 공정에서 전체 공정의 회수율은 약 81% 정도였다. 공정의 생산성 측면에서 살펴보았을 때도 개선된 공정이 기존의 공정보다는 우수함을 알 수 있는데 [그림 3-11]로부터 순도 99%의 이산화탄소를 얻을 때 개선된 공정에서 얻어지는 이산화탄소의 생산유량은 약 12.3 L/min이고 기존 공정에서는 약 9.5 L/min로 개선된 공정을 이용하였을 경우 약 29 %정도의 생산성 향상을 도모할 수 있었다.

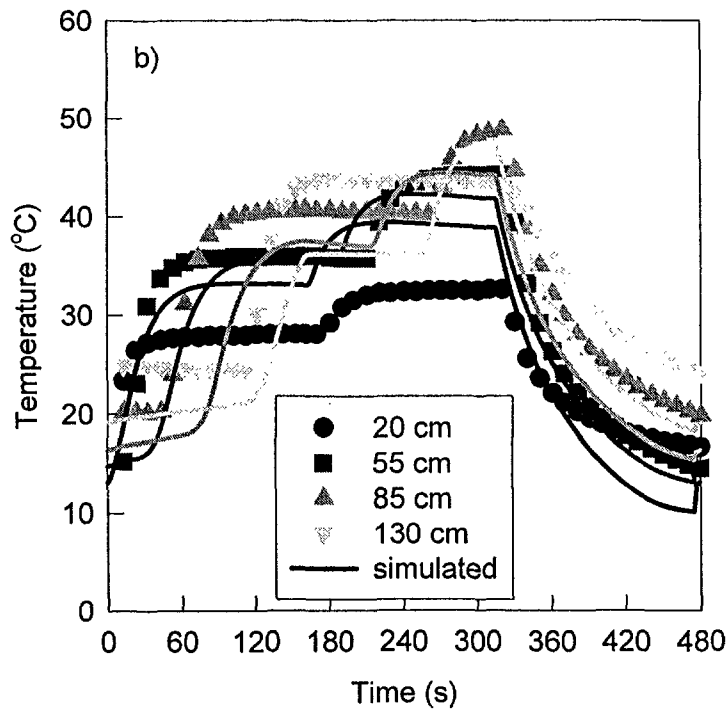
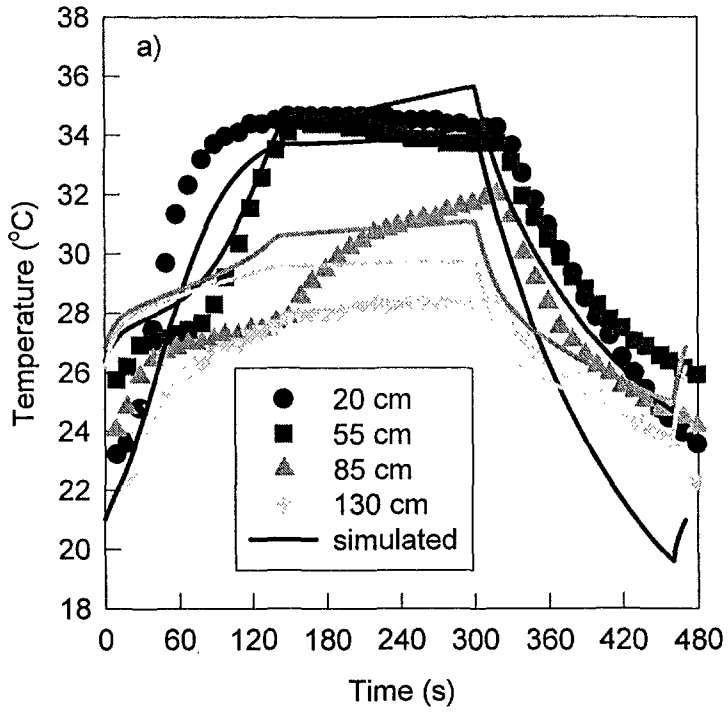
[그림 3-12]에 R102의 운전조건에서 실험과 전산모사를 통하여 얻어진 1단 및 2단 흡착탑의 압력변화를 나타내었다. 모델을 통하여 얻어진 결과가 실험 결과와 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. 특히 유량이 가장 큰 단계인 1단 흡착 단계에서 탑 내 압력 강하도 매우 근사치에 가깝게 예측하고 있음을 볼 수 있다. 실험에서 얻어진 흡착 단계의 압력 강하는 약 30 mmHg 였으며 이론적으로 얻어진 압력 강하는 약 34 mmHg 정도였다. 저압 세정 시 1단 흡착탑의 압력 손실은 실험에서는 약 20 mmHg 정도였고 이론적으로 얻어진 압력 손실은 18 mmHg 였다. 2단 흡착탑은 1단 흡착탑에서보다 유량이 작은 관계로 흡착 스텝이나 제품 세정 스텝에서의 압력 손실이 거의 없는 것으로 관찰되었으며 이론적으로도 압력 손실이 거의 없는 것으로 나타났다.

[그림 3-13]에는 R102의 운전 조건에서 실험과 전산모사에서 얻어지는 흡착탑 내의 온도 변화를 나타내었다. 흡착탑 내의 온도변화를 전산모사를 통하여 개략적으로 예측할 수 있음을 알 수 있다. 본 연구의 범위에서는 이산화탄소의 물질 전달대와 온도가 같은 진행 속도를 가지면서 이동한다. 그러므로 온도 개형으로부터 이산화탄소의 흡착이 활발히 일어나는 지점의 변화를 알 수 있다. 흡착이 끝나는 시점 즉 160초에는 원료 입구로부터 약 50cm 인 지점의 온도가 거의 최대가 되는 것으로 보아 이산화탄소의 주물질 전달대가 흡착탑의 55 cm 인 지점까지 진행하는 것을 알 수 있다. 이어진 회수 스텝 즉 2단 흡착탑의 흡착 및 제품 세정 단계의 배가스를 1단흡착탑에서 재 흡착하는 단계에서는 20cm, 50cm 지점의 온도는 거의 변화가 없는데 이는 2단 흡착탑의 흡착 및 제품 세정 배가스의 농도가 원료중의 이산화탄소 농도와 별 차이가 없어서 이미 원료농도로 포화 흡착된 지점, 즉 20cm 와 50cm 지점, 에서는 더 이상의 흡착이 일어나지 않는 것을 의미한다. 하지만 흡착 스텝에서 흡착이 많이 일어나지 않은 85cm 지점의 온도는 이어진 2단 흡착탑의 배가스 회수 단계에서 온도가 어느 정도 상승한다. 1단 흡착탑의 출구쪽에 가



[그림 3-12] R102의 운전 조건에서 1단 및 2단 흡착탐의 압력변화

a) 1단 흡착탐 b) 2단 흡착탐



[그림 3-13] R102의 조건에서 1단 및 2단 흡착탑의 온도 변화

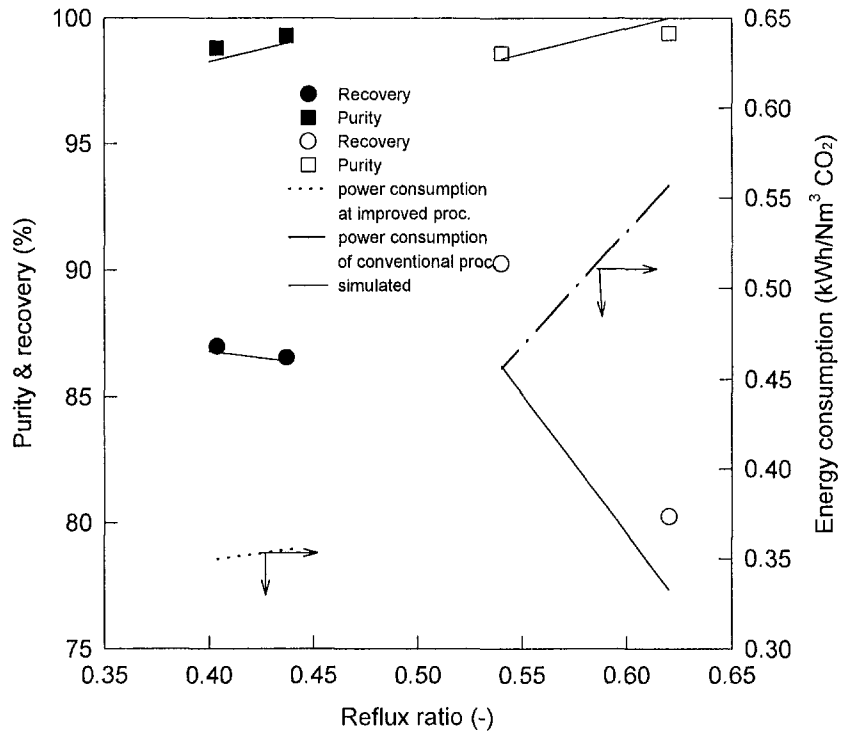
a) 1단 흡착탑 b) 2단 흡착탑

까운 130 cm 지점의 온도는 흡착 단계에서 조금 상승한 후 회수 단계에서도 온도 상승이 거의 없는 것으로 보아 이산화탄소의 주 물질전달대가 이 지점까지는 진행하지 않은 것으로 보인다.

2단 흡착탑의 흡착탑 입구에서 20 cm 인 지점의 온도를 제외하고는 거의 예측이 가능함을 알 수 있다. 흡착탑 입구에서 20 cm 인 지점의 온도가 잘 예측되지 않은 것은 수분이나 다른 불순물들의 영향으로 보인다. 수분 제거를 거치고 난 연소배가스 중에는 여전히 미량의 수분이 존재하는데 이는 1단 흡착탑에서 흡착과 탈착을 하면서 농축되어 2단으로 보내질 수 밖에 없다. 따라서 2단 흡착탑 원료 중의 수분농도는 1단 흡착탑의 원료 중의 수분농도 보다 높게 된다. 따라서 2단 흡착탑의 수분에 의한 오염은 1단 흡착탑에서 보다 심해지게 되는 것이다. 실험과 전산모사의 또 다른 차이점은 130 cm 지점의 온도 변화인데 실험에서 보이는 개형은 제품 세정 시에 위의 지점까지 이산화탄소의 흡착이 진행되지 않아서 제품 세정 시에 온도가 상승하지 않는 반면 전산모사를 통하여 얻어진 온도 변화 곡선은 제품 세정 시에 온도가 상승하는 것을 보여주고 있다.

[그림 3-14]에 전산모사를 이용하여 전처리 공정을 제외한 PSA공정만의 성능을 예측된 회수율, 순도 및 전력원단위를 나타내었다. [그림 3-14]로부터 전산모사가 실험에서 얻어진 회수율과 순도의 관계를 잘 예측하고 있음을 알 수 있다. [그림 3-14]에는 전산모사에 의해서 얻어지는 전력원단위를 함께 나타내었다. 이 전력원단위는 기체의 이송에 필요한 에너지만을 고려하였을 때 구해지는 값이며 1단 및 2단 진공펌프외에 PSA공정에 원료가스를 주입하기 위한 송풍기에서의 소비 에너지도 포함하고 있다. 99% 이산화탄소를 생산한다고 할 때 전처리 공정을 개선하여 이산화탄소의 손실을 줄이는 것으로 에너지 소비를 약 36% 감축할 수 있음을 알 수 있다. <표 3-8>에는 R102의 조건으로 공정모사를 하였을 때 송풍기, 1단 진공펌프, 2단 진공펌프가 단위 이산화탄소를 생산하기 위해서 소비하는 전력을 나타내었다. <표 3-8>에서 볼 수 있는 것처럼 공정의 구성 요소 중 에너지 소비가 가장 많은 요소는 1단 진공펌프이고 그 다음은 2단 진공펌프 그리고 송풍기에서 전력이 조금 소비된다. 그러므로 공정의 에너지 소비효율을 증가시키기 위해서는 각 구성요소에서 소비되는 에너지를 감축해야 하겠지만 그 중에서도 1단에서의 에너지 소비를 줄이는 것이 가장 중요함을 알 수 있다.

나. 1단 저압 세정 유량에 따른 공정 성능의 변화



[그림 3-14] 기존 전처리 공정과 개선된 전처리 공정을 적용한 공정의 성능 비교 (흑색 기호: 개선된 전처리 공정, 흰색 기호: 기존 전처리 공정)

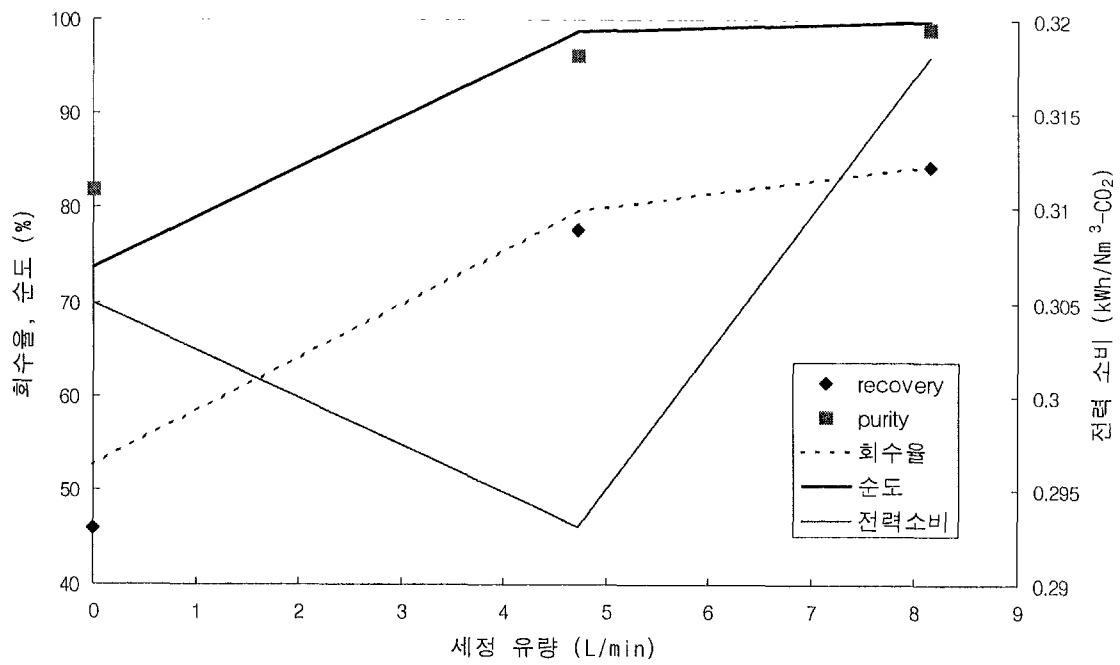
<표 3-8> CO₂ PSA 각 구성요소에서의 에너지 소비

송풍기 (kWh/Nm ³ CO ₂)	1단 진공펌프 (kWh/Nm ³ CO ₂)	2단 진공펌프 (kWh/Nm ³ CO ₂)
0.03	0.21	0.12

1단 저압 세정 유량이 공정의 전력원단위에 미치는 영향을 <표 3-7>에 나타나있다. 여기에서 얻어진 전력원단위는 1단에 1Nm³/min 용량의 진공펌프를 사용하고 2단에 145L/min의 진공펌프를 사용하였을 경우 얻어지는 전력원단위이다. 1단에 실제 필요한 용량보다 큰 용량의 진공펌프를 설치하여 운전하였기 때문에 측정된 공정의 전력원단위가 굉장히 큼을 알 수 있다. 참고로 무부하 운전 시 1단 진공펌프는 1.644 kWh/hr, 2단 진공펌프는 0.321 kWh/hr로 1단 진공펌프의 무부하 운전 소비 전력이 2단보다 약 5배 정도였다.

1단 저압 세정은 탈착스텝 후 탑 내에 잔존하는 이산화탄소를 회수하는데 효과적이지만 정도를 지나쳐서 수행하면 세정되어 나오는 가스중의 이산화탄소 농도가 줄어들기 때문에 단위 전력당 이산화탄소의 생산량이 감소하게된다. 그러므로 1단 저압세정은 적절하게 이루어져야 하는데 <표 3-7>로부터 실제 전력원단위를 최소화하는 최적의 1단 세정 유량이 존재함을 알 수 있다. <표 3-7>의 전력원단위는 농도에 관계없이 단순히 2단에서 얻어진 이산화탄소의 양을 기초로 구해졌다. 1단 저압세정의 양을 줄임에 따라 전력원단위가 감소하다가 증가하는 경향을 보이는 반면 2단 제품의 순도는 1단 저압 세정량의 감소에 따라 계속 감소하는 것이 관찰된다. 이는 공정의 한 주기 운전시간이 고정되어 있는 상태에서 저압 세정의 양의 감소에 따라 1단에서 탈착 되어 나오는 이산화탄소의 총량이 줄어들고 결과적으로 2단 흡착탑에 도입되는 이산화탄소의 양이 줄어들기 때문이다. 따라서 세정가스의 양이 줄어들면 2단 흡착탑의 크기를 줄이거나 2단의 한 주기 운전 시간을 늘려야 고순도의 이산화탄소를 얻을 수 있다. [그림 3-15]에 세정 가스양에 따른 공정 성능 실험과 전산모사 결과를 나타내었다.

전산 모사를 통하여 예측되는 제품의 순도와 회수율이 실험값과 유사함을 알 수 있다. 또한 전산모사에서 예측되는 전력소비가 절대값에서는 실험치와 많이 차이가 나지만 그 경향은 실험과 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. 즉 저압 세정을 수행하지 않으면 오히려 전력소비가 증가한다. 위의 결과는 2단 탈착 압력이 90 mmHg로 R102, R103 등의 탈착 압



[그림 3-15] 저압 세정 유량에 따른 공정 성능의 변화

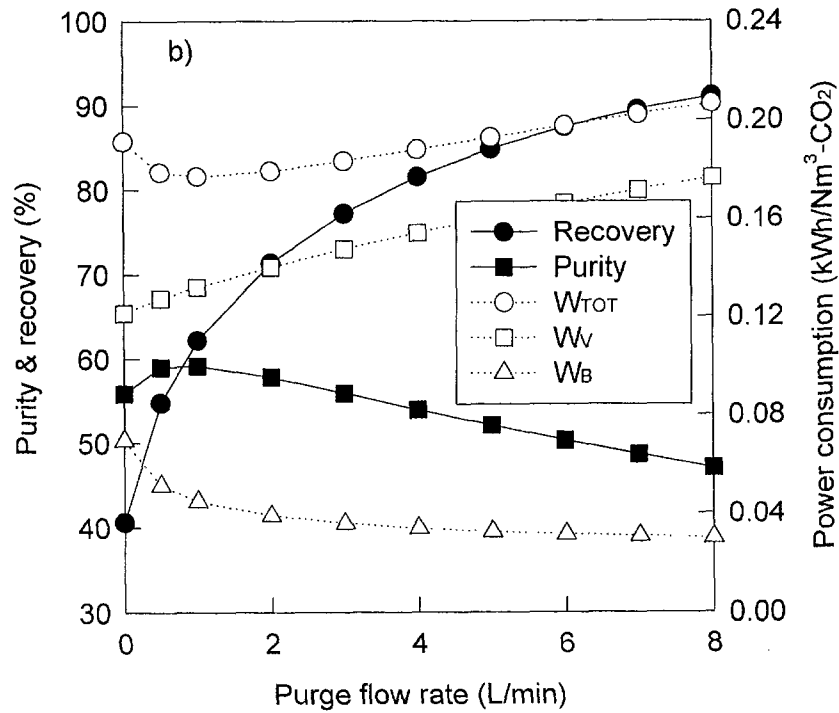
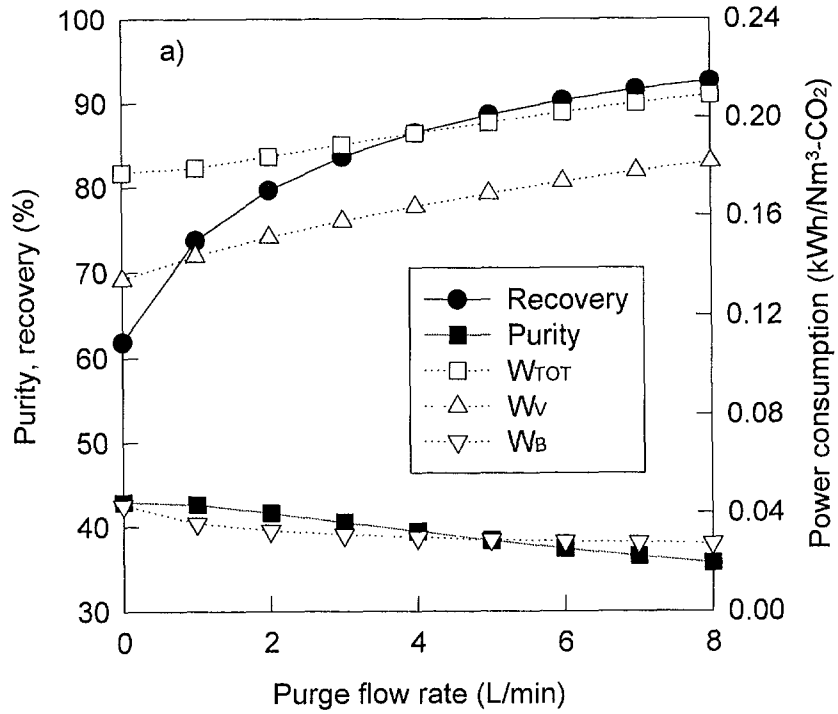
력 50 mmHg 보다는 높은 조건에서 수행되었다. 따라서 R104 에서는 2단 진공 탈착에 사용되는 에너지의 감소로 같은 저압 세정 유량, 8 L/min, 인 경우 에너지 소비가 R102 의 경우보다 낮아졌다.

다. 전사모사를 통한 1단 PSA 공정 성능 분석

(1) 저압 세정 유량의 영향

실험적으로 얻어진 전력원단위는 사용된 진공펌프의 용량이 너무 큰 관계로 저압세정량의 효과를 정확히 파악하는데 한계가 있으며 또한 세정 유량의 변화에 따라 2단 흡착공정의 운전조건도 바뀌어야만 원하는 농도의 이산화탄소를 얻을 수 있기 때문에 이 모든 조건에 대해 실험을 하기에는 어려움이 따른다. 또한 2단 전체 공정을 동시에 최적화를 수행하면 많은 운전 변수들의 상호 작용을 때문에 최적의 조업 조건을 도출하는데 많은 어려움이 따른다. 따라서 2단 공정 전체를 동시에 최적화하기 보다는 먼저 수학적인 모델을 이용하여 1단 PSA 공정의 최적화를 수행하고자 한다.

1단 저압 세정량이 공정의 성능에 미치는 영향을 전사모사를 통해서 알아보기 위하여 간단히 1단으로 구성되어 있으면서 흡착(140초)-탈착(20초)-저압세정(140초)-원료축압(20초)의 스텝으로 운전되는 공정에서 1단 저압 세정 유량에 따른 단위 이산화탄소 생산당 소비 전력을 조사하였으며 그 결과를 [그림 3-16 a])에 나타내었다. [그림 3-16]에 나타낸 전력원단위는 기체의 이송에만 사용된 에너지를 기준으로 구한 값으로 진공펌프 1기와 송풍기에서 소비되는 에너지를 합한 값이다. [그림 3-16 a])로부터 흡착 스텝 시간이 140초 일 경우에는 저압 세정 단계가 없을 때 전력원단위가 최소가 됨을 볼 수 있다. 그리고 송풍기에서의 전력 소비는 저압세정 가스 유량이 감소함에 따라 증가하고 진공펌프의 전력소비는 감소함을 볼 수 있다. 최적의 세정 가스량은 공정의 조업 조건이 달라지면 달라지는데 공정의 스텝시간을 흡착(280초)-탈착(40초)-저압세정(280초)-원료축압(40초) 운전을 할 경우에는 세정을 하지 않을 때보다 세정을 할 경우에 전체 공정의 전력원단위가 낮아지는 지점을 관찰할 수 있으며 특정 저압 세정 유량에서 전력원단위가 최저가 됨을 알 수 있다. 이는 [그림 3-16 b])로부터 알 수 있다. 세정 가스의 양을 줄임으로써 얻을 수 있는 다른 효과는 1단 운전에서 얻어지는 이산화탄소의 농도 증가가 나타난다는 것이다. 이는 2단 PSA 운전의 효율을 향상시켜서 전체 공정의 성능 향상에 기여할 것이다. 이렇게 세정가스의 양을 작게 하는 것이 모든 점에서 이롭지는 않은데



[그림 3-16] 서로 다른 사이클 주기에서 1단 PSA의 성능에 미치는 세정유량의 영향
 a) 140초 흡착, b) 280초 흡착 (Feed: 135L/min, 탈착 압력: 50 mmHg)

[그림 3-16]에 나타난 것처럼 공정의 회수율은 저압 세정가스 유량이 줄어들에 따라 감소하고 원료가스의 유량이 일정하기 때문에 이는 생산성의 감소로 연결된다. 이는 세정가스의 양이 줄어들면서 흡착제의 재생이 많이 되지 않아 흡착제의 유효 흡착량이 감소하기 때문이다. 흡착 스텝의 시간이 280초 인 경우 세정가스의 양을 8 L/min에서 0.5 L/min으로 줄이면 전력원단위는 약 10%감소하고 순도는 약 10%정도 증가한다. 반면 공정의 회수율은 약 35% 감소하는 것을 볼 수 있다. 저압 세정 유량에 따른 PSA 공정의 전력원단위 변화를 제대로 관찰하기 위해서는 1단의 순도 증가가 2단 PSA의 전력원단위에 미치는 영향을 종합적으로 검토하여야 가능할 것이다. 왜냐하면 2단에 도입되는 가스의 CO₂ 농도가 높은 경우 2단에서 소비전력을 줄일 수 있기 때문에 전체적인 공정의 전력원단위는 더 낮아질 가능성이 있다.

최적의 저압 세정 유량이 존재하는 것을 이해하기 위해서는 진공펌프와 송풍기에서 소비되는 전력을 고려하면 쉽게 이해가 가능하다. 송풍기나 진공펌프에서 소비되는 전력은 식()으로 주어지는데 1단 PSA 운전에서 생산되는 이산화탄소의 총량은 $F_{y_{CO_2}} R$ 이므로 송풍기에서 소비되는 전력원단위는 아래의 식으로 나타날 것이다.

$$W_B = R_g T_1 f \left(\frac{P_2}{P_1} \right) / (y_{CO_2} R) \quad (3-27)$$

여기서 P_1 은 흡입측 압력, P_2 는 토출측 압력 그리고 R은 회수율이다. 위 식으로부터 단위 부피의 이산화탄소를 생산하기 위하여 송풍기에서 소비되는 전력은 원료 중의 이산화탄소 농도와 공정의 회수율과 밀접한 관계가 있다. 즉 이산화탄소의 농도가 높고 공정의 회수율이 높으면 송풍기에서 소비되는 전력이 줄어든다. 일반적으로 일정한 원료 유량에서 세정가스의 양을 증가시키면 회수율은 증가한다. 따라서 송풍기의 전력소비는 세정가스의 양이 증가할수록 감소하게 된다.

반면 진공펌프의 전력소비는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$W_B = R_g T_1 f \left(\frac{P_2}{\bar{P}_1} \right) / y_{CO_2} \quad (3-28)$$

여기서 \bar{P}_1 는 탈착압력과 흡착 압력사이의 어느 압력을 나타내는데 저압 세정이 증가할수록 감소한다. 따라서 진공펌프에서의 전력소비는 탈착가스 중의 이산화탄소 농도가 높고 압축비가 낮을수록 감소한다. 이산화탄소의 농도가 높아짐에 따라 진공펌프의 전력소비가 줄어드는 현상은 진공펌프에서 이산화탄소외에 다른 가스 예를 들면 질소나 산소의

압축에 사용되는 전력의 양이 줄어들기 때문이다. 일정한 원료 유량에서 세정가스의 양이 증가하면 탈착가스중의 이산화탄소는 어느 범위에서는 증가하다가 어느 시점을 지나면 감소한다. 이는 [그림 3-16]에서 보여지는 바와 같다. 또한 세정 가스 양의 증가에 따라 점점 더 많은 양의 이산화탄소가 높은 압축비에서 생산되기 때문에 평균적인 압축비도 증가하게 된다. 그러므로 진공펌프에서 소비되는 전력은 세정가스의 양이 증가함에 따라 증가하게 된다. 이와같이 세정가스의 양이 송풍기와 진공펌프의 전력소비에 서로 상이한 영향을 미치기 때문에 특정 세정가스 유량에서 전력소비가 최소가 된다. 이 최적의 세정가스 양은 공정의 조업 조건에 따라 달라지게 되는데 예를 들어 흡착 단계에서 압력 손실이 크게 되어 송풍기에서 소비되는 전력의 비율이 증가하면 더 높은 세정가스의 양에서 전력소비가 최소가 된다.

흡착 시간이 140초 인 경우에는 위와 같은 최적의 저압 세정 유량이 존재하는 것이 보이지 않는 이유는 세정 가스의 유량이 작은 경우에는 공정의 회수율이 높아서 송풍기에서 소비되는 전력의 비율이 상대적으로 낮기 때문이며 흡착시간이 280초 인 경우에는 세정 유량의 감소에 따라 공정의 회수율 감소가 두드러져 송풍기에서 소비되는 전력의 비율이 증가하게 되어 최적의 세정 유량이 형성되게 된다.

(2) 1단 사이클 주기에 따른 성능 변화

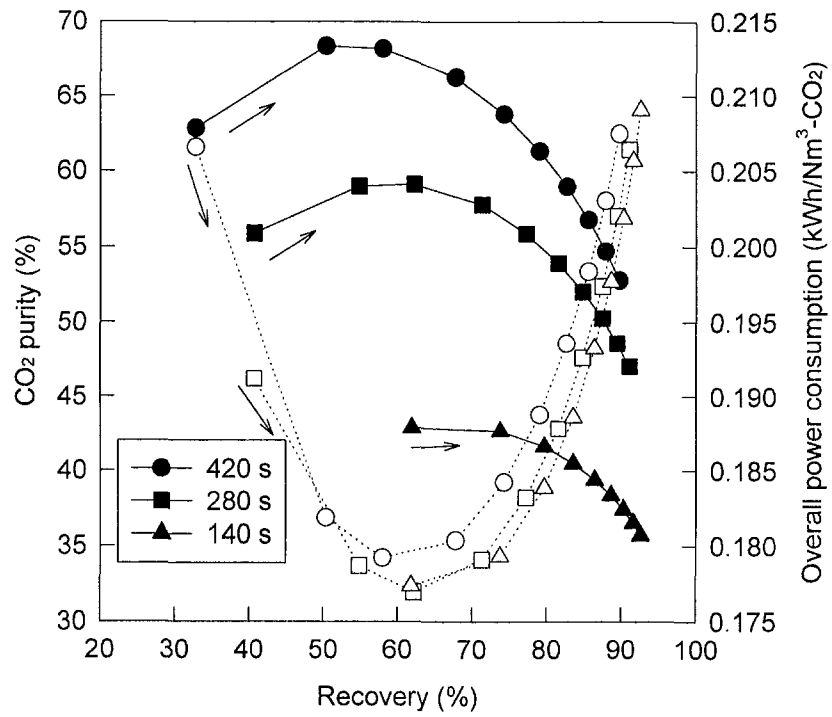
이산화탄소는 제올라이트에 강하게 흡착하기 때문에 탈착 및 세정스텝에서 재생이 용이하지 않다. 그 결과 흡착 스텝의 시간이 140 초인 경우 흡착 스텝이 끝난 후의 1단 흡착탑의 농도 곡선을 보면 이산화탄소의 주 물질전달대가 탑의 중간부분에 존재하게 되고 탑 출구 부분은 저 농도의 이산화탄소로 오염되어 있다. 이는 [그림 3-13]의 온도 변화 곡선을 보면 확인이 된다. 즉 흡착 단계에서는 탑의 약 55cm 지점 온도가 상승하는 것으로 알 수 있다. 이와 같은 농도 분포를 가지는 흡착탑을 탈착하면 낮은 세정 유량에서도 회수율이 높지만 탈착 가스 중의 이산화탄소 농도는 낮다. 만약 사이클 주기를 증가하여 흡착스텝 후 이산화탄소의 주 물질전달대가 탑 상부에 존재하게 하면 주어진 세정 가스 유량에서 얻어지는 탈착가스 중의 이산화탄소 농도는 높아져 진공펌프에서의 전력 소비를 줄이는 역할을 할 것이다. 반면 흡착시간이 길어지면 더 많은 양의 가스가 저압 세정 단계에서 얻어지기 때문에 식 (3-28)에 나타난 평균 압축비는 흡착 시간이 길어지면 증가하고 이는 진공펌프의 전력소비를 증가시키는 역할을 한다. 또한 주어진 저압 세

정가스의 유량에서 회수율은 흡착 시간이 길어지면 감소하기 때문에 송풍기에서의 전력 소비는 증가한다. 위의 세가지 효과가 복합적으로 작용하게 되어 공정의 전력소비는 흡착 시간에 따라 쉽게 증가한다거나 감소한다고 판단하기 힘들고 전산모사를 통하여 실제 확인해 봐야 그 결과를 알 수 있다. [그림 3-17]에 흡착 시간에 따른 공정의 성능 변화 즉 회수율, 순도 및 전력원단위의 변화를 나타내었다. 위 전산모사는 탈착 최종 압력은 50 mmHg, 진공펌프의 용량은 235 L/min으로 고정하고 수행하였다. [그림 3-17]으로부터 흡착 시간이 길어질수록 탈착된 가스중의 이산화탄소의 농도가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 반면 주어진 회수율에서 전력원단위는 흡착 시간이 140초에서 280초로 증가하면 별 차이가 없다가 흡착 시간이 420초로 증가하면 조금 증가한다.

흡착 시간이 420초 일 때 주어진 회수율에서 이산화탄소의 농도가 280초 일 때보다 높음에도 불구하고 전체 공정의 소비전력이 증가한다. 식 (3-27)에 의하면 주어진 회수율에서는 송풍기에서 소비되는 전력의 양은 거의 차이가 없다. 그러므로 주어진 회수율에서 전력원단위가 420초 일 때 높아지는 현상은 진공펌프에서의 전력 소비가 증가로 보아야 한다. 진공펌프의 전력소비는 식(3-28)에도 나타나 있듯이 탈착 가스 중의 이산화탄소 농도에 반비례하고 압축비가 증가하면 커진다. [그림 3-17]에서도 볼 수 있듯이 탈착가스 중의 이산화탄소 농도는 흡착 시간이 길 때가 짧을 때보다 높다. 이는 진공펌프의 전력소비를 줄이는 역할을 한다. 반면 흡착 시간이 길어질수록 회수율을 유지하기 위해서는 많은 양의 가스를 저압 세정에 도입하여야 하는데 이는 탈착 제품을 얻기 위한 평균 압축비가 증가하는 것을 나타낸다. 흡착 시간이 140초에서 280초로 증가하면 [그림 3-17]에서 보이는 바와 같이 이산화탄소의 상대적인 농도 증가가 상당히 커서 흡착시간의 증가에 따른 압축비의 증가를 어느 정도 상쇄하게되어 전력원단위의 증가가 소폭에 그친다. 그러나 흡착 시간이 280초에서 420초로 증가하면 이산화탄소 농도의 상대적인 증가가 140초에서 280초로 흡착 시간이 증가함에 따라 나타나는 증가보다 작아지고 이로 인해 흡착시간에 따른 압축비의 증가가 지배적으로 작용하게 되어 전력원단위의 증가로 나타난다.

(3) 탈착 압력의 영향

[그림 3-18]은 서로 다른 탈착압력에서 저압세정 가스 유량을 변화시키면서 얻어진 회수율과 순도 및 전력원단위와의 관계를 나타내었다. 주어진 회수율에서 탈착 제품의 이



[그림 3-17] 사이클 주기가 1단 PSA 성능에 미치는 영향
(원료 유량: 135 L/min, 탈착 압력: 50 mmHg)

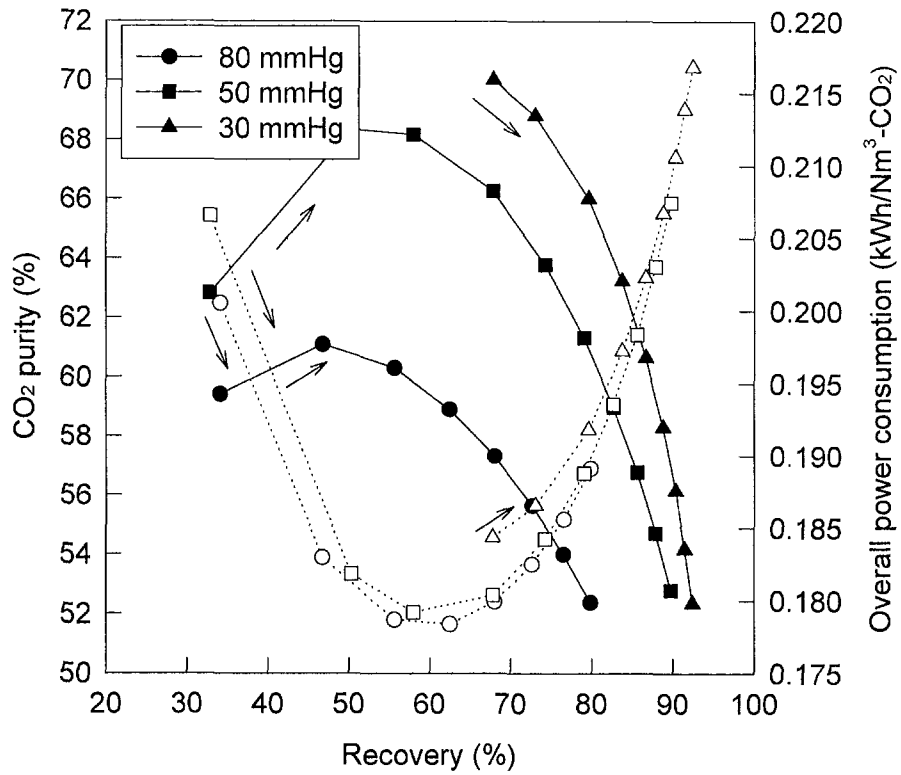
이산화탄소 순도는 탈착 압력이 낮아질수록 높아지는 것을 볼 수 있다. 전력원단위 측면에서 비교해 보면 탈착 압력이 50 mmHg일 때나 80 mmHg 일 때 별 차이를 보이지 않는다. 그러나 탈착 압력이 50 mmHg에서 30 mmHg로 더 낮아지면 주어진 회수율에서 전력원단위가 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 회수율이 낮은 경우에 전력원단위의 증가가 확연히 드러난다. 앞서도 언급했듯이 주어진 공정의 회수율에서는 송풍기에서 소비되는 전력의 양은 일정하기 때문에 이는 진공펌프의 전력소비 측면에서 설명되어야 한다. 즉 탈착압력이 낮아지면 제품을 얻기 위한 평균 압축비는 증가한다. 만약 탈착압력의 변화에 따른 이산화탄소의 순도 증가가 충분치 않다면 전력소비는 증가할 것이다. 탈착압력이 80 mmHg에서 50 mmHg로 감소했을 때에는 탈착 제품의 이산화탄소 농도의 상대적 증가가 탈착압력이 50 mmHg에서 30 mmHg로 감소되었을 때의 상대적 증가보다 훨씬 크다. 이러한 이유로 탈착 압력이 80 mmHg에서 50 mmHg로 감소하였을 때는 전력원단위의 증가가 미미하다가 50 mmHg에서 30 mmHg로 감소하면 낮은 회수율 범위 즉 60-70% 정도의 회수율 범위에서는 전력원 단위의 증가가 두드러진다. [그림 3-18]에서 보면 상대적 인 이산화탄소의 농도 증가가 낮은 회수율 범위에서 더 작아지는 것을 알 수 있다.

전력원단위가 많이 증가하지 않는 범위에서는 1단 탈착 압력을 낮추는 것이 유리한데 이는 1단 탈착 가스 중의 이산화탄소의 농도가 높아져서 이어진 2단 PSA 공정에서의 전력소비를 줄일 수 있기 때문이다. [그림 3-18]로부터 50 mmHg의 탈착압력이 전력원단위의 증가를 최소화하면서 1단 탈착 가스의 이산화탄소를 높이기 위해 적당한 탈착 압력임을 알 수 있다.

(4) 균압 스텝의 영향

4 스텝으로 이루어진 공정에 균압 단계를 추가하면 균압 동안에 이산화탄소를 제외한 질소나 산소가 다른 탭으로 이동하고 탭 내에는 이산화탄소가 농축된다. 이렇게 균압을 통하여 농축된 흡착탑을 탈착하면 탈착 단계에서 고농도의 이산화탄소가 생산되기 때문에 탈착 가스 중의 이산화탄소 농도가 증가한다. 이렇게 균압을 도입하여 탈착 시에 더 높은 농도의 이산화탄소를 얻게 되면 진공펌프의 전력소비를 줄일 수 있는 가능성이 있다.

<표 3-9>에 균압을 도입한 공정의 기본 공정 구성을 나타내었다. 각 스텝의 수행 시간은 흡착 스텝 시간을 기준으로 나타내었다.



[그림 3-18] 탈착 압력이 1단 PSA 성능에 미치는 영향
(흑색 기호: CO₂ 순도 탈착, 흰색 기호: 전력원단위)

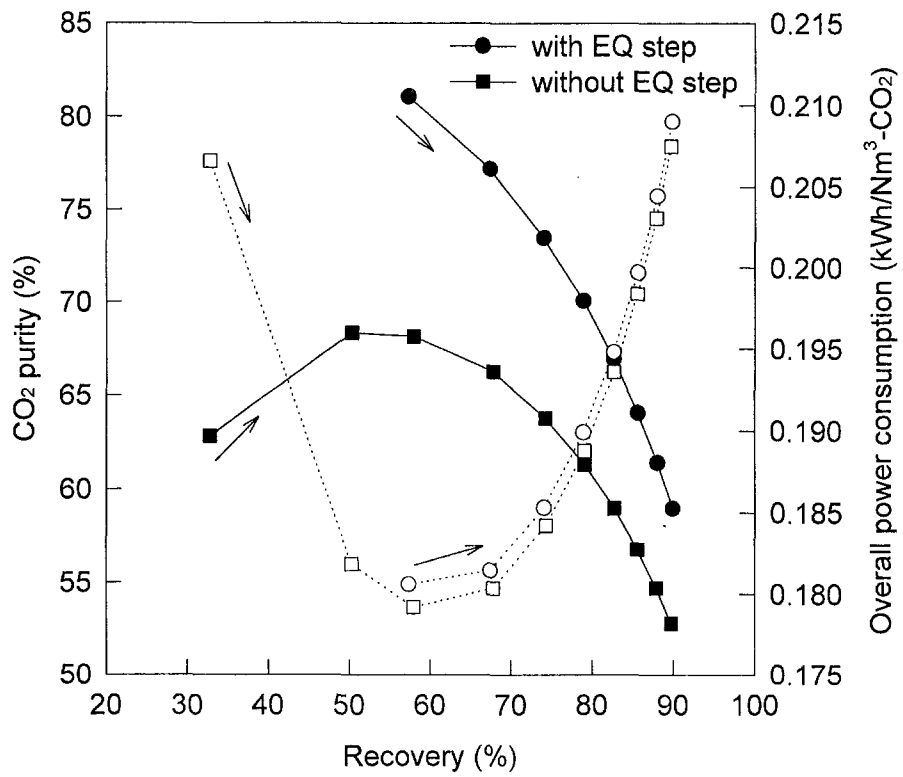
[그림 3-19]에 균압을 도입한 공정과 4스텝으로 이루어진 공정의 회수율, 순도 그리고 전력원단위를 비교하였다. [그림 3-19]으로부터 균압을 도입하면 탈착 가스 중의 이산화탄소의 농도가 많이 증가함을 알 수 있다. 주어진 회수율에서 전력원단위는 두 공정에서 거의 비슷한 것을 볼 수 있는데 이는 진공펌프에서의 전력소비도 거의 비슷함을 뜻한다. 균압을 도입한 경우 탈착 가스 중의 이산화탄소 농도가 높아짐에도 불구하고 진공펌프의 에너지 소비가 두 공정에서 비슷한 것은 균압에 따른 압축비의 증가 때문이다. 균압이 도입되면 진공 탈착 단계에서 얻어지는 이산화탄소의 양은 상대적으로 줄어들고 대신 저압 세정 단계에서 생산되는 이산화탄소의 양이 상대적으로 늘어난다. 즉 압축비가 큰 단계에서 생산되는 이산화탄소의 양이 늘어난다. 결과적으로 균압을 도입하면 이산화탄소의 생산을 위해 필요한 압축비가 증가하게 된다. 이런 이유로 탈착 가스 중의 이산화탄소 농도가 증가함에도 불구하고 오히려 균압을 도입한 공정의 전력원단위가 조금 높게 나타나는 것이다.

<표 3-9> 균압을 도입한 1단 공정 구성

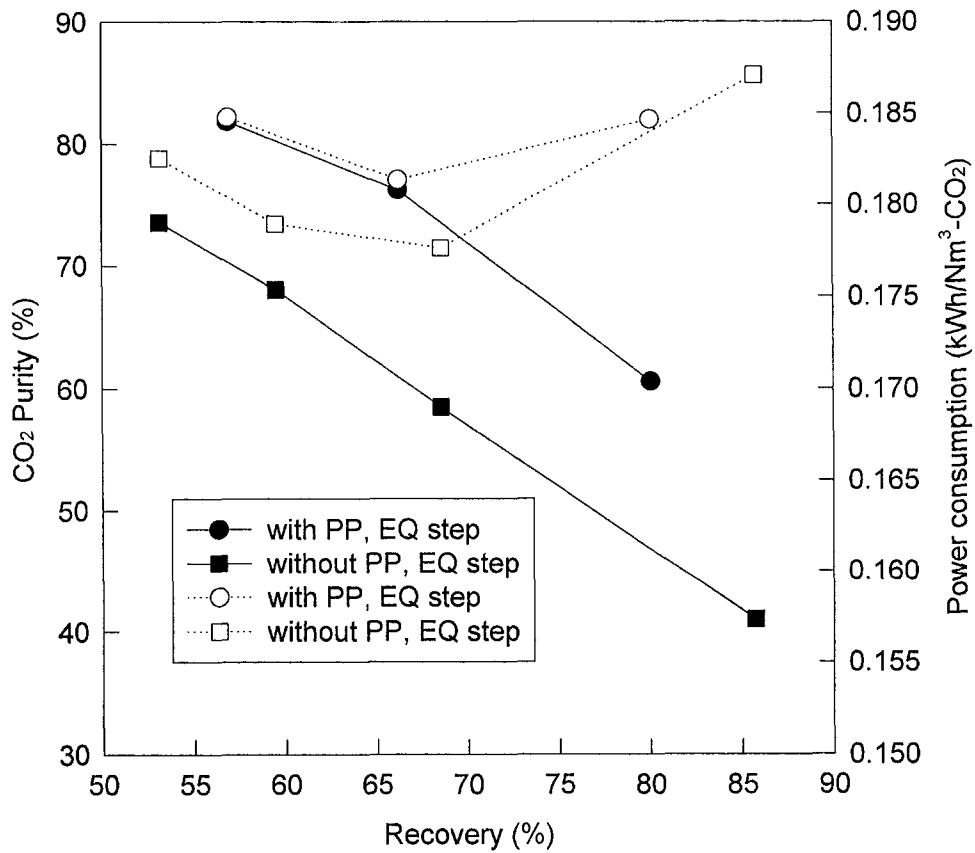
	1/14	1/7	1	1/14	1/7	1
흡착탑 A	균압	축압	흡착	균압	탈착	저압세정
흡착탑 B	균압	탈착	저압세정	균압	축압	흡착

(5) 균압과 세정공급 스텝의 영향

기존공정에 균압 스텝을 도입하여 흡착탑의 공극에 남아있는 질소를 다른 탑으로 넘겨서 탈착 스텝에서 이산화탄소의 농도를 높일 수 있음을 보았다. 기존 공정에서는 1단 저압세정 시 회수 및 흡착스텝의 배가스를 사용하는데 여기서는 흡착 스텝이 끝난 흡착탑과 세정 스텝에 있는 흡착탑을 연결하여 회수 스텝이 끝난 흡착탑은 세정가스를 공급하면서 일부 감압하는 공정의 성능을 살펴보고자 한다. 이를 이용하면 흡착 스텝이 끝난 탑의 탑 내 이산화탄소의 농도를 더 높일 수 있을 것으로 생각된다. <표 3-10>에 균압과 세정 공급 스텝을 도입한 공정 구성을 나타내었다. [그림 3-20]에 위 공정을 기본으로 사이클주기를 정수배씩 증가하면서 얻어진 공정의 성능을 기존의 공정과 비교하였다. 기존 공정의 세정 유량은 3 L/min 이고 두 공정에서 탈착 압력은 50 mmHg로 동일하다. 같은 이산화탄소 농도에서 진공펌프에 소비되는 에너지를 보면 새로 제안된 공정에서 약간 높음을 알 수 있다. 이는 균압공정을 가진 공정에서와 같은 이유이다. 즉 탈착가스 중의 이산화탄소 농도 증가에 의한 전력 소비 감소가 압축비의 증가에 의한 전력 소비 증



[그림 3-19] 균압 공정이 공정의 성능에 미치는 영향



[그림 3-20] 균압, 세정 공급 스텝을 가진 공정과 기존 공정의 비교
 (흑색 기호: 순도, 흰색 기호: 전력원단위, 탈착 압력: 50 mmHg)

<표 3-10> 균압과 세정공급 스텝을 도입한 공정의 공정 구성

시간 (초)	160			130	15	15	130	15	15
Bed A	흡 착			세정공급	균압	탈착	세정	균압	축압
Bed B	세정	균압	축압	흡 착			세정공급	균압	탈착
Bed C	세정공급	균압	탈착	세정	균압	축압	흡 착		

가를 상쇄하지 못하기 때문에 나타난 현상이다. 이 결과를 균압만을 가진 공정과 비교하면 균압과 세정 공급을 가진 공정의 CO₂ 순도 증가가 균압만을 가진 공정의 CO₂ 순도 증가보다 그리 크지 않음을 알 수 있다. 이는 균압만으로 벌써 많은 양의 이산화탄소가 균압 단계에 있는 다른 탑으로 흘러들어 가는 것을 의미한다.

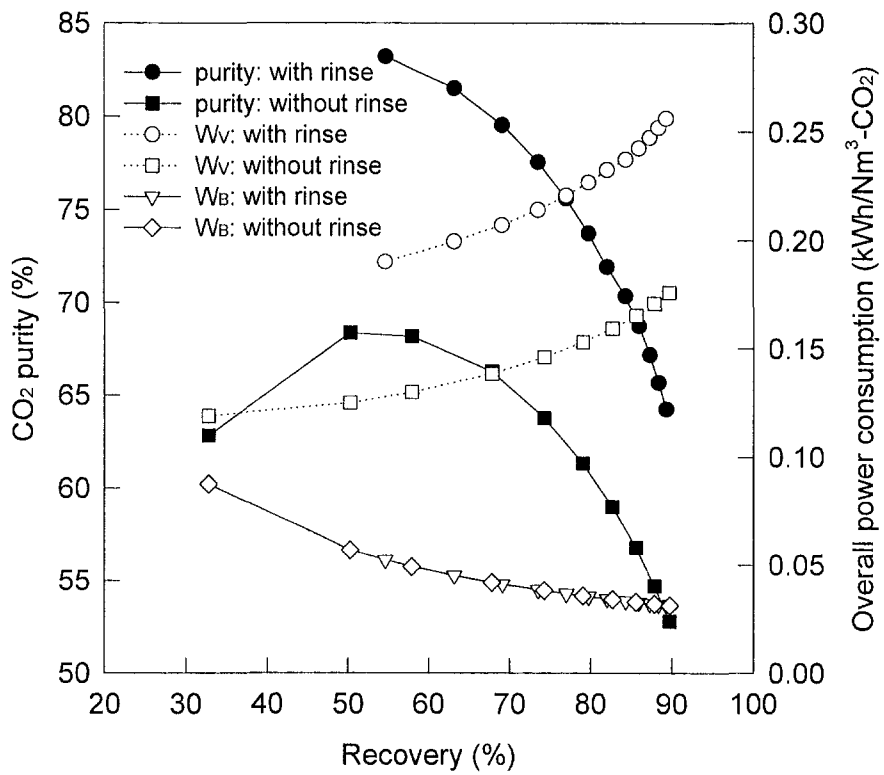
(6) 제품 세정 (rinse) 스텝의 효과

강 흡착성분을 농축하기 위한 PSA 공정은 종종 제품 세정 스텝을 도입하는 경우가 많다. 즉 탈착에서 생산되는 제품 중의 일부를 다시 흡착이 끝난 흡착탑으로 재순환하여 탑 내의 공극에 존재하는 약 흡착 성분을 씻어낸다. 연소배가스에서 이산화탄소를 농축하기 위한 2단 CO₂ PSA에서, 1단에서 어느 정도 농축된 이산화탄소는 2단에서 99%로 농축이 되는데 이 때 일부분의 이산화탄소는 배출되고 나머지가 제품으로 생산된다. PSA 공정의 회수율을 높이기 위해서는 2단 흡착 및 제품 세정 단계의 배가스를 1단으로 재순환하여 회수하게 되는데 이 단계가 공정이 성능에 미치는 효과가 제품 세정의 효과와 유사할 것이기 때문에 제품 세정의 효과를 관찰하면 2단 PSA에서 1단 PSA로 재순환되는 이산화탄소의 효과를 예측하는데 유용하게 적용될 수 있다. 제품 세정이 이루어질 경우의 공정 구성을 <표 3-11>에 나타내었다.

[그림 3-21]에 제품 세정에 따른 공정의 회수율, 순도, 그리고 전력원단위와의 상관 관계를 제품 세정을 수행하지 않는 4 스텝 PSA와 비교하였다. 제품 세정의 환류비(=제품 세정량/총 탈착가스량)는 0.5로 설정하였다.

<표 3-11> 제품 세정을 하는 공정의 공정 구성

시간	1/7	1	1/7	1	1/7	1
Bed A	축압	흡착	제품세정		탈착	세정
Bed B	탈착	세정	축압	흡착	제품세정	
Bed C	제품세정		탈착	세정	축압	흡착



[그림 3-21] 제품 세정 스텝이 공정의 성능에 미치는 영향 (환류비: 0.5)

제품 세정을 수행하면 탈착가스 중의 이산화탄소의 농도는 증가하여 진공펌프에서의 전력소비를 감소시키는 역할을 한다. 반면 제품 세정을 도입하면 주어진 회수율을 달성하기 위하여 더 많은 양의 가스를 진공펌프로 탈착한다. 이는 진공펌프의 전력소비를 증가시키는 역할을 한다. 이 둘을 고려하면 제품 세정을 도입한 공정에서 진공펌프의 전력소비는 다음의 식으로 나타난다.

$$W_B = R_g T_{1f} \left(\frac{P_2}{P_1} \right) / (y_{CO_2} \cdot (1 - rr)) \quad (3-29)$$

따라서 환류비, rr , 증가에 의한 탈착가스의 이산화탄소 농도 증가가 충분한 경우에는 진공펌프에서의 전력소비가 줄어들게 된다. 그러나 본 연구의 조건에서는 환류비가 0.5로 증가하였을 경우 농도의 증가가 충분하지 않아서 진공펌프의 전력소비가 증가하였다.

라. 1단 균압과 2단 균압 스템을 가진 2단 PSA 공정의 성능

1단 PSA 공정의 전산모사를 통하여 1단 PSA의 전력원단위를 줄일 수 있는 방안은 탈착 압력을 낮추어야 함을 알 수 있었다. 또한 균압 공정이나 세정 공급등을 통한 병류 감압은 전력원단위의 증가없이 2단에 도입되는 가스 중의 이산화탄소 농도를 높일 수 있음을 알 수 있었다. 뿐만 아니라 전체 공정의 전력원 단위를 줄이기 위해서는 2단에서 회수되지 않고 1단으로 재순환되는 이산화탄소의 양을 줄여야 함도 더불어 알 수 있었다. 이러한 결과들을 바탕으로 기존 공정외에 1단에 균압, 세정 공급 단계를 도입한 공정 2단에 균압을 도입하여 재순환되는 이산화탄소의 양을 줄이는 공정 구성에 대한 실험과 이론적 검토를 수행하였다. <표 3-12> 에 아래 실험 및 이론으로 검토된 2단 PSA 공정의 구성을 나타내었다.

<표 3-12> 1단 2탑식, 2단 2탑식 공정 구성

1단 PSA:

시간 (초)	5	5	30	120	5	5	30	120
Bed A	균압	축압	흡착		균압	탈착		세정
Bed B	균압	탈착		세정	균압	축압	흡착	

2단 PSA:

시간 (초)	10	10	100	10	10	100
Bed A	균압	축압	흡 착	균압	탈 착	
Bed B	균압	탈 착		균압	축압	흡 착

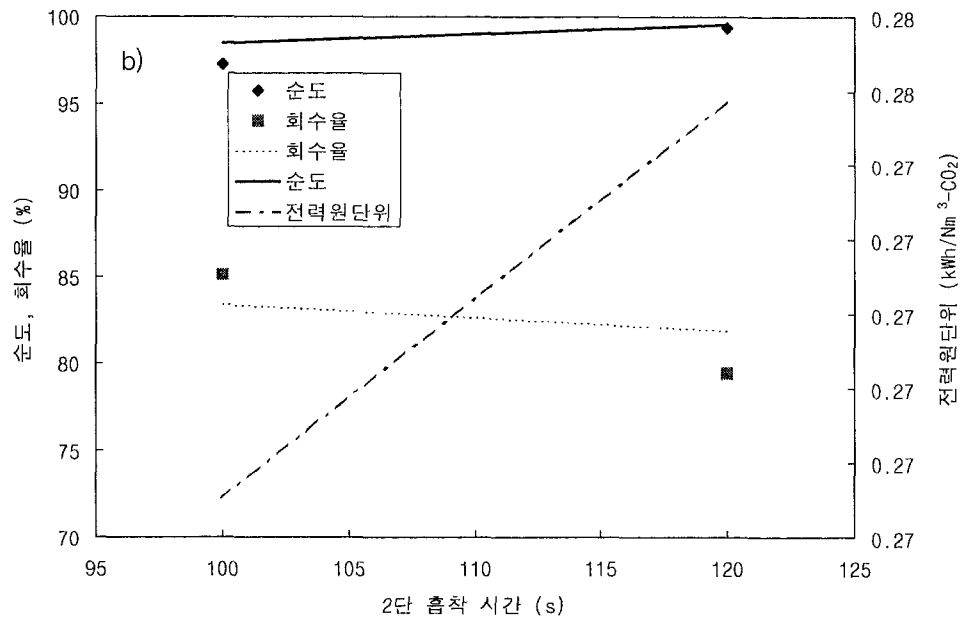
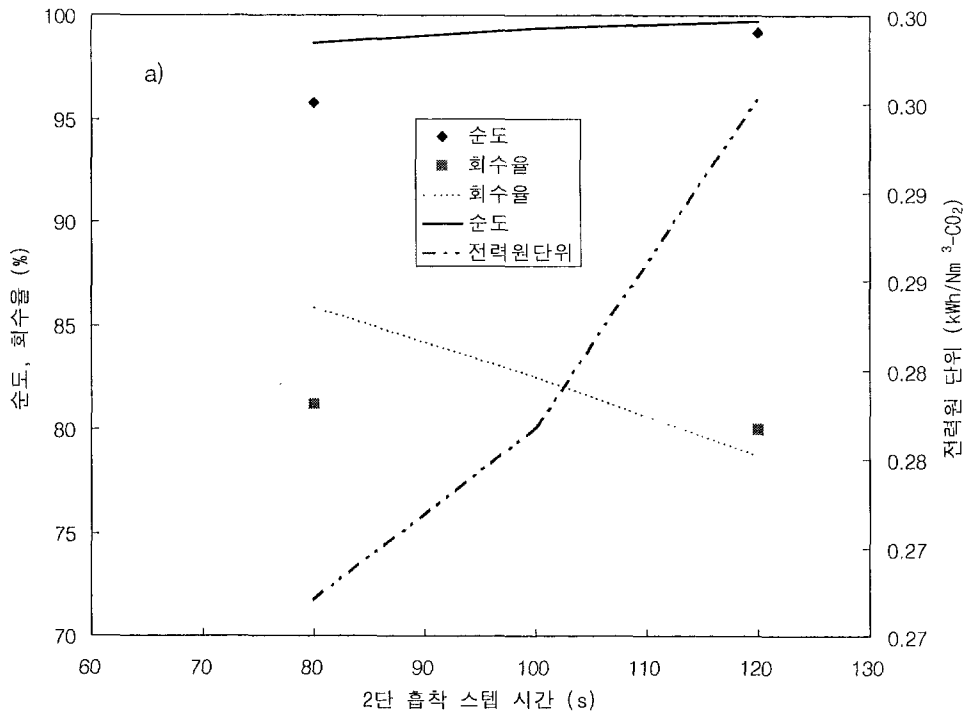
(1) 1단 흡착 시간의 영향

[그림 3-22]에 <표 3-12>에 나타난 공정 구성으로 실험한 결과와 전산모사 결과를 나타내었다. 이 때 1단 저압 세정의 유량은 7.8L/min으로 고정하였으며 1단 탈착 압력은 50 mmHg, 2단 탈착 압력은 약 125 mmHg로 설정하였다. [그림 3-22 a)]는 1단 흡착 시간을 150 초로 하였을 경우이고 [그림 3-22 b)]는 흡착 시간을 300초로 하였을 경우이다.

[그림 3-22]에는 전산모사를 통하여 얻어진 결과도 함께 나타내었는데 전반적으로 실험 결과를 잘 예측하고 있음을 볼 수 있다. 먼저 1단 흡착 시간이 150초 일 경우를 보면 2단의 흡착 시간이 약 120 초 일 경우에 99% 이상의 순도의 이산화탄소가 얻어졌으며 전산모사 상으로 는 약 100초 일 경우에도 99% 이상의 순도의 이산화탄소가 얻어졌다. 99% 이상 순도에서 회수율은 실험에서는 약 80% 정도였지만 이론적으로는 약 82%가 되는 것으로 나타났다. 전산모사 상으로 99% 이산화탄소를 회수하기 위해 소비되는 전력은 약 0.28 kWh/Nm³-CO₂ 정도 되는 것으로 나타났다.

1단 공정의 흡착 시간이 300초 일 경우에는 2단 흡착 시간이 약 120초에서 99% 순도의 이산화탄소를 얻을 수 있음을 볼 수 있다. 1단 흡착 시간이 150초에서 300초로 증가하였음에도 공정의 성능, 즉 회수율은 거의 변화가 없는 것으로 나타났으며 전력원단위도 거의 비슷하였다. 이는 1단 흡착탑의 크기를 줄여도 거의 같은 공정 성능을 얻을 수 있음을 의미한다.

주어진 1단 흡착 시간에서 2단 흡착시간을 증가시킴에 따라 제품 이산화탄소의 순도는 증가하고 전력원단위는 증가하는 것을 볼 수 있다. 2단 흡착 시간이 길어짐에 따라 2단 흡착탑의 유효 이용률은 증가하고 이는 제품의 순도 증가로 나타난다. 그러나 2단 흡착 시간이 증가하면 2단 흡착탑의 흡착 단계에서 배출되는 가스의 양은 늘어나고 이 가스는 다시 1단 흡착탑으로 재순환되어 1단 진공펌프에서의 부하가 늘어나게 된다. 따라서 전체적인 공정의 전력 소비는 증가하게 되는 것이다. <표 3-13>과 <표 3-14>에 1단 흡착탑의 흡착시간이 150 초이면서 2단 흡착탑의 시간이 120초 100초 인 경우의 각 배관



[그림 3-22] 1단 흡착시간이 1단 균압과 2단 균압 공정구성의 성능에 미치는 영향 a) 150초 b) 300초

〈표 3-13〉 공정 구성 2에서 1단 흡착시간이 150 초, 2단 흡착 시간이 120초 일경우의 각 스텝에서 흐르는 이산화탄소의 농도와 누적 부피

	G _{CO2} (L)	Y _{CO2} (%)
1단 흡착	49.6	12.7
1단 흡착 배가스	7.6	2.16
1단 탈착	42.9	66.48
2단 흡착	40.2	66.48
2단 흡착배가스	14.1	39.59
2단 탈착	28.57	99.72
2단 축압	2.71	66.48
회수율 (%)		
1단	2단	
86.52	66.58	
전력소비 (kWh/Nm ³ -CO ₂)		
1단 진공펌프	2단 진공펌프	송풍기
0.21	0.05	0.04

〈표 3-14〉 공정 구성 2에서 1단 흡착시간이 150 초, 2단 흡착 시간이 100초 일경우의 각 스텝에서 흐르는 이산화탄소의 농도와 누적 양

	G _{CO2} (L)	Y _{CO2} (%)
1단 흡착	41.2	12.7
1단 흡착 배가스	5.5	2.16
1단 탈착	36.7	59.5
2단 흡착	34.3	59.5
2단 흡착배가스	6.75	21.4
2단 탈착	30.1	99.37
2단 축압	2.3	59.5
회수율 (%)		
1단	2단	
88.95	81.94	
전력소비 (kWh/Nm ³ -CO ₂)		
1단 진공펌프	2단 진공펌프	송풍기
0.19	0.05	0.04

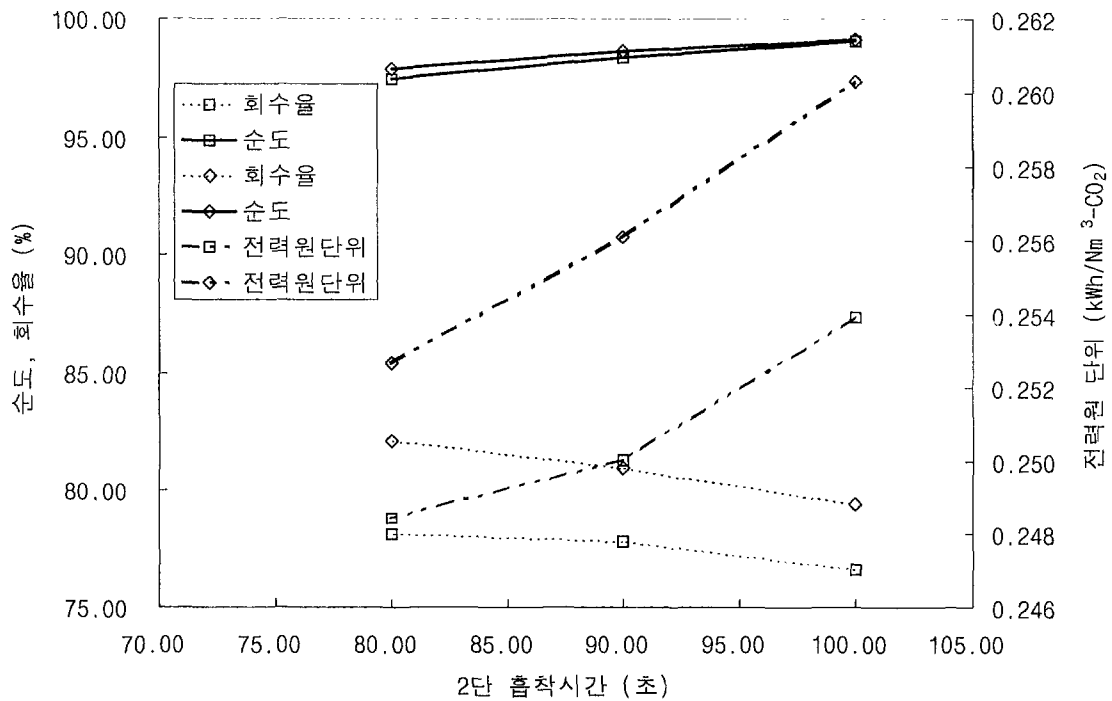
에서 흐르는 이산화탄소의 농도 및 누적 부피를 이론적으로 구한 결과를 각각 나타내었다. 이 때의 누적부피는 160초 기준 즉 1단의 반주기 운전동안 각 스텝에서 흐르는 부피이다.

2단 흡착시간이 120초 일 경우에는 2단 흡착에서 배출되어 1단으로 재순환되는 양이 많으며 2단 자체의 회수율은 66.6% 정도임을 볼 수 있다. 반면에 2단 흡착시간이 100초 일 경우에는 2단에서 1단으로 재순환되는 양이 줄어들고 회수율도 증가하여 약 82% 정도의 회수율이 얻어진다. 이렇게 1단으로 재순환되는 이산화탄소의 양이 차이가 나기 때문에 1단 진공펌프의 전력소비가 차이가 나는데 2단의 흡착시간이 120초 일 경우에 1단 진공펌프의 전력소비가 0.21 kWh/Nm³-CO₂로 2단 흡착시간이 100초 일 때의 0.19 kWh/Nm³-CO₂ 보다 높다. 하지만 다른 부분 즉 송풍기나 2단 진공펌프의 전력 소비는 두 조업조건에서 거의 일정하였다.

(2) 1단 저압 세정 유량의 영향

<표 3-12>의 공정 구성에서 세정 가스의 양을 4.7 L/min으로 조업할 경우의 공정 성능을 이론적으로 계산한 결과를 [그림 3-23]에 나타내었다. 1단 저압 세정의 양을 감소시키면 위 1단 PSA 공정의 전산모사에서 본 것처럼 공정의 회수율은 감소하지만 전력원 단위는 줄어드는 것을 관찰하였다. 1단 PSA 공정의 전력소비가 줄어들기 때문에 전체 공정의 전력원 단위도 줄어들게 되는데 [그림 3-23]에 그 효과가 나타나 있다. 즉 1단 저압 세정 가스의 양을 7.8 L/min으로 조업한 경우보다 전력원단위가 99% 순도의 이산화탄소 생산 기준으로 약 10% 낮아진다. 하지만 공정의 회수율은 저압 세정 가스 양이 작을 때 낮아지는데 99% 순도의 이산화탄소 생산시 약 3% 감소한다.

[그림 3-23]에는 1단 흡착 시간을 150초 300초로 했을 경우를 함께 나타내었는데 1단 흡착 시간이 150초 일 때나 300초 일 때의 순도는 거의 유사하였다. 그러나 전력원단위는 흡착시간이 300초일 경우가 낮고 회수율도 낮았다. 99% 순도 이산화탄소 생산을 가정할 경우 1단 흡착 시간을 300초로 하였을 때의 회수율은 약 77%였고 1단 흡착 시간을 150초로 할 때에는 80%정도의 회수율이 얻어지는 것으로 예측되고 있다. 전력원 단위 측면에서는 2단 흡착 시간을 300초로 하였을 경우 약 99% 순도의 이산화탄소 생산 시 약 0.254 kWh/Nm³-CO₂ 로 2단 흡착 시간을 150초로 하였을 경우에 비해 3%정도 낮다. 하지만 저압세정 가스 유량을 7.8 L/min 으로 하였을 경우와 마찬가지로 저압세정 가스 유량이



[그림 3-23] 서로 다른 1단 흡착 시간에서 1단 저압 세정 유량이 4.7 L/min 일 때의 공정 성능 (□: 1단 흡착시간 300초 ◇: 1단 흡착시간 150초)

4.7 L/min 일 경우에도 서로 다른 1단 흡착 시간에서 공정 성능이 거의 유사하였다. 이는 1단 흡착탑의 크기를 현재 실험실 규모의 반으로 줄여도 거의 같은 공정 성능을 얻을 수 있을 것이라는 것을 말해준다.

<표 3-15> 공정 구성 2에서 1단 흡착시간이 150 초, 세정 가스 유량이 4.7 L/min, 2단 흡착 시간이 100초 일경우의 각 스텝에서 흐르는 이산화탄소의 농도와 누적 부피 (2단 탈착 압력: 150 mmHg)

	G _{CO2} (L)	Y _{CO2} (%)
1단 흡착	38.7	10.32
1단 흡착 배가스	6.9	2.01
1단 탈착	32.8	63.4
2단 흡착	29.9	63.4
2단 흡착배가스	3.8	17.1
2단 탈착	28.89	99.16
2단 축압	2.71	63.4
회수율 (%)		
1단	2단	
84.71	88.08	
전력소비 (kWh/Nm ³ -CO ₂)		
1단 진공펌프	2단 진공펌프	송풍기
0.17	0.05	0.04

<표 3-14>의 1단 저압 세정 가스량이 7.8 L/min 일 때와 비교하면 2단의 회수율이 88%로 상당히 높아진 것을 볼 수 있다. 이렇게 2단의 회수율이 증가한 이유는 2단으로 도입되는 원료의 농도가 높아지기 때문이다. <표 3-15>와 <표 3-14>를 비교해 보면 1단 저압세정량이 작을 경우의 2단 원료 농도가 약 4% 높아지는 것을 볼 수 있다. 반면 1단의 회수율은 1단 저압 세정 가스량이 7.8 L/min 일 때보다 낮다. 결과적으로 전체 공정의 회수율은 세정량이 7.8 L/min 일 때나 4.7 L/min 일 경우 거의 비슷하게 나타난다.

(3) 2단 탈착 압력의 영향

2단 PSA의 회수율을 증가시키면 1단 공정으로 재순환되는 가스의 양을 줄일 수 있고 1단 진공펌프에서의 전력소비를 줄일 수 있다. 2단 PSA의 회수율을 증가시키기 위해서는

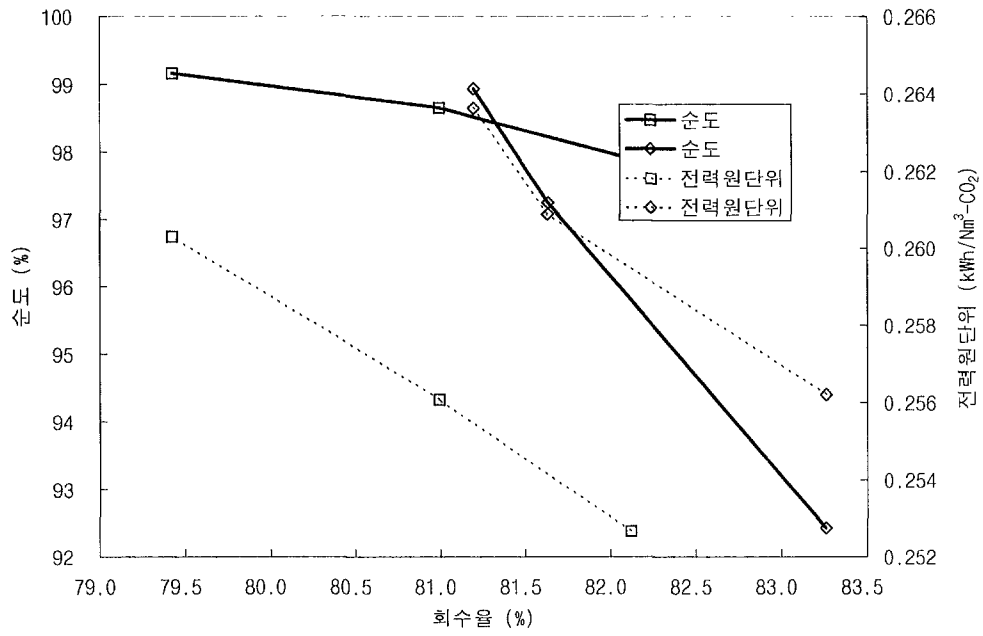
2단 원료의 농도를 증가시키거나 2단 탈착 압력을 낮추어야 한다. 2단 PSA 공정의 회수율을 증가시키기 위해 2단 탈착압력을 감소시키면 2단 PSA 공정의 전력소비는 증가한다. 따라서 2단 탈착 압력의 변화에 따른 전체 공정의 전력소비는 어느 부분의 전력소비 증가량이 더 많은 지에 따라 결정된다. [그림 3-24]에 <표 3-12>의 구성으로 운전되는 공정에서 1단 흡착시간을 150초를 설정하고 2단 탈착 압력을 100 mmHg, 150 mmHg로 하였을 경우의 공정의 회수율 및 순도 그리고 전력원단위를 이론적으로 비교한 결과를 나타내었다.

[그림 3-24]에서 보이듯이 주어진 회수율에서 전력원단위는 2단 탈착 압력이 100 mmHg 일 때가 높고 순도도 낮다. 이는 2단 진공펌프의 전력소비 증가가 심해지기 때문이다.

<표 3-16>에 2단 탈착 압력이 100 mmHg인 경우 각 스텝에서 흐르는 이산화탄소의 양과 농도를 나타내었다.

<표 3-16> 공정 구성 2에서 1단 흡착시간이 150 초, 세정 가스 유량이 4.7 L/min, 2단 흡착 시간이 140초 일경우의 각 스텝에서 흐르는 이산화탄소의 농도와 누적 부피 (2단 탈착압력: 100 mmHg)

	G_{CO_2} (L)	Y_{CO_2} (%)
1단 흡착	37.7	10.32
1단 흡착 배가스	6.7	1.97
1단 탈착	31.9	63.23
2단 흡착	29.1	63.23
2단 흡착배가스	2.3	11.15
2단 탈착	29.5	98.94
2단 축압	2.8	63.23
회수율 (%)		
1단	2단	
84.6	92.44	
전력소비 (kWh/Nm ³ -CO ₂)		
1단 진공펌프	2단 진공펌프	송풍기
0.17	0.06	0.04



[그림 3-24] 2단 탈착압력이 공정의 성능에 미치는 영향

(□ : 150 mmHg ◇ : 100 mmHg)

2단 도입 원료의 이산화탄소 농도 <표 3-15>와 비슷하지만 2단 회수율은 92.44%로 탈착 압력이 150 mmHg일 때보다 많이 증가하는 것을 볼 수 있다. 하지만 이에 따른 2단 진공 펌프의 전력소비 증가로 전체 공정의 전력소비는 증가한다.

사. 균압과 세정공급을 1단에 적용한 공정의 성능

1단의 저압 세정에 흡착이 끝난 흡착탑을 병류감압 하면서 얻어지는 가스를 사용하는 공정의 성능을 1단에 균압만 적용하고 1단 저압세정은 1단 흡착에서 배출되는 가스를 사용하는 공정의 성능과 전산모사를 통하여 비교하였다. <표 3-17>에 1단에 균압과 세정공급을 추가한 공정의 구성을 나타내었다. 1단의 흡착시간은 150초로 설정하였으며 2단의 흡착시간은 110, 100, 90초로 변화하면서 성능 변화를 조사하였으며 그 결과를 [그림 3-25]에 나타내었다.

1단 세정공급과 균압을 도입한 공정의 전력원단위는 1단에 균압만을 적용한 공정보다 낮지만 회수율은 균압만을 적용한 공정보다 낮다. 이는 세정 공급 단계에서 다른 탑의 저압 세정을 위해 사용되는 가스의 양이 줄어들었기 때문이다.

세정공급을 추가한 공정에서 회수율을 증가시키기 위해서는 1단의 사이클 주기를 더욱 줄여야 한다. 이를 경우 회수율은 증가하겠지만 생산성은 줄어든다. 특히 세정공급 단계를 추가한 공정은 사이클 주기를 어느 정도 범위에서 조절할 수 있는 가능성이 많이 줄어든다. 이러한 결과들을 종합해보면 1단에 균압만을 적용한 공정이 세정공급과 균압을 동시에 적용하는 공정보다 우수하다고 할 수 있다.

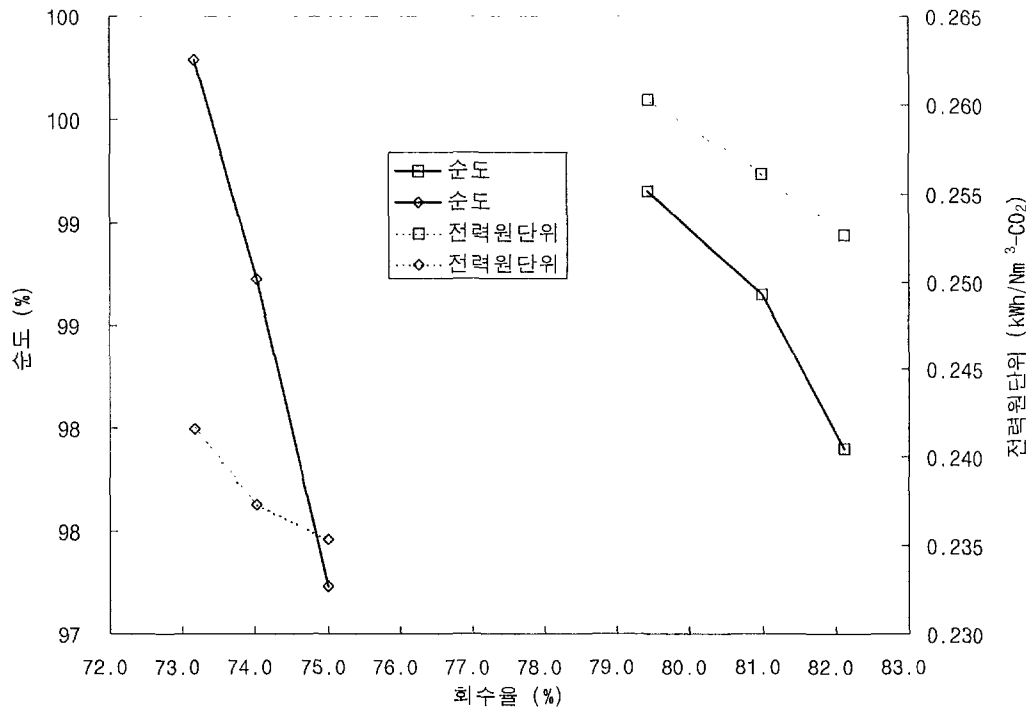
<표 3-17> 균압과 세정공급 스텝을 도입한 공정의 공정 구성

1단 PSA:

시간 (초)	160			130	15	15	130	15	15
Bed A	흡착			PP	균압	축압	세정	균압	탈착
Bed B	세정	균압	축압	흡착			pp	균압	탈착
Bed C	PP	균압	탈착	세정	균압	축압	흡착		

2단 PSA:

시간 (초)	10	10	100			10	10	100	
Bed A	균압	축압	흡착			균압	탈착		
Bed B	균압	탈착			균압	축압	흡착		



[그림 3-25] 1단에 균압만 있는 공정과 균압과 세정공급 스텝이 있는 공정의 성능 비교
 (□ : 균압스텝만 ◇ : 균압과 세정공급 스텝)

5. 결 론

연소 배가스로부터 고순도 CO₂를 회수하는 2단 CO₂ PSA 장치는 배가스 중의 CO₂ 농도에 따라 공정의 성능이 크게 좌우된다. 흡착제로 사용되는 제올라이트를 보호하기 위하여 배가스 중의 수분은 전처리공정에서 제거된다. 전처리공정에 사용되는 활성알루미나는 수분뿐만 아니라 CO₂도 흡착하므로 건조 배가스 중의 CO₂ 농도가 감소하여 전체공정의 성능에 영향을 미친다. 이 과정에서 손실되는 이산화탄소의 양을 줄이기 위하여 전처리 공정을 연소배가스의 폐열을 이용하여 가열 재생한다는 가정 하에 전처리 공정에 가열재생 및 냉각 스텝을 도입하였다. 그 결과 전처리공정에서 손실되는 이산화탄소의 양을 많이 줄일 수 있었고 10.5% CO₂ 연소배가스 농도를 거의 그대로 유지할 수 있었다.

전처리 공정에 가열재생 스텝과 냉각스텝을 도입한 공정과 도입하지 않은 공정에서 전체공정의 성능을 비교한 결과 가열재생 스텝과 냉각스텝을 도입한 경우 공정의 생산성을 약 29% 향상시킬 수 있었다. PSA공정에 대한 수학적 모델을 이용하여 공정의 전력원단위를 계산해 본 결과 전력원단위도 약 36% 감축됨을 알 수 있었고 1단 진공펌프에서 약 58%의 에너지가 소비되고 2단 진공펌프에서 약33% 그리고 나머지 약 9%가 송풍기에 사용된다는 사실을 알 수 있었다.

개발된 수학적 모델을 이용하여 에너지가 다량으로 소비되는 1단 진공펌프의 에너지 효율을 극대화할 수 있는 조업조건을 알아보기 위하여 1단의 저압 세정유량, 사이클주기, 탈착 압력 등이 전력원단위에 미치는 영향을 조사하였다. 1단에서 적절한 세정은 에너지 효율을 향상시키고 생산되는 CO₂의 농도도 높이는데 효과가 있음을 알 수 있었다. 탈착 압력이 높아지면 압축비가 낮아져서 진공펌프의 전력소비를 줄이는 역할을 하지만 탈착가스 중의 이산화탄소 농도가 낮아져 이산화탄소 생산에 사용되는 유효 에너지의 감소로 진공펌프에서의 전력소비를 줄여들지 않는다. 오히려 탈착압력의 증가와 더불어 2단원료로 도입되는 가스 중의 이산화탄소 농도가 낮아져 2단에서 소비되는 전력 소비를 증가시키게 된다. 따라서 탈착 압력은 50 mmHg로 유리하였다. 1단에서 생산되는 CO₂의 농도를 높이기 위하여 1단에 균압만을 도입하는 것으로 에너지 효율은 거의 유지하면서 높은 농도의 CO₂를 얻을 수 있었으며 세정 공급을 동시에 도입한 경우는 균압만을 도입한 경우와 유사한 결과를 얻었다. 2단에서 회수되지 않고 재순환되는 이산화탄소는 1단의 부하를 증가시켜서 1단 탈착가스 중의 이산화탄소 농도는 증가시킬 수 있지만 전력원단위는 증가하는 것으로 나타났다. 이 결과들을

바탕으로 2단 PSA 공정에 공정 구성을 고안하고 전산모사와 실험을 통하여 그 성능을 평가하였다. 1단에 균압과 2단에 균압을 도입하여 재순환되는 제품 가스의 양을 줄임으로써 전력원 단위를 줄일 수 있음을 전산모사를 통하여 확인하였다. 기존 공정에 비해 1단에서 더욱 농축된 이산화탄소를 얻음으로써 2단의 탈착 압력을 높게 유지하여도 99%의 CO₂를 얻는데는 아무런 어려움이 없었으며 적정 탈착압력은 전산모사로는 150 mmHg 정도였다. 1단에 균압과 세정 공급을 도입한 2단 PSA 공정은 전력원단위에서는 약간 우수한 것으로 나타났지만 회수율은 1단에 균압만을 도입한 공정에 비해 낮았다. 이는 1단 저압세정 가스의 양이 줄어든 효과로 전력원단위의 감소는 1단에 균압만을 도입한 공정에서도 세정가스의 양을 더욱 줄이면 같은 효과를 볼 수 있을 것으로 생각된다. 또한 균압과 세정공급 단계를 도입한 공정은 생산성의 저하가 나타나므로 이를 고려하여 1단에 균압만을 도입하는 것이 우수하다고 판단하였다. 1단에 균압과 2단에 균압만을 적용한 공정으로 얻어지는 회수율은 1단 저압 세정 가스의 유량이 7.8 L/min일 경우 81%정도였으며 그 때의 전력원 단위는 0.27 kWh/Nm³-CO₂, 4.7 L.min일 경우에는 0.25 kWh/Nm³-CO₂ 정도로 추산되었다. 이는 기존 공정과 비교하였을 때 회수율은 5% 감소에 전력원단위는 28% 감소한 결과이다.

제 3 절 1000 Nm³ 처리 규모 장치 설계

1. 전처리 제습 장치

가. 로터식 제습장치

상용화된 또 다른 흡착식 제습장치로 허니콤을 이용한 로터식 제습기가 있다. 여기서는 이 로터식 제습기를 전처리 공정에 적용하였을 경우 전처리 공정의 전력소비를 살펴 보고자 한다.

[그림 3-26]에 일본의 서부 기연에서 상용화하여 시판하고 있는 로터식 제습장치의 개략도를 나타내었다. 로터식 제습장치의 기본 구성 요소는 로터식 열교환기, 냉동 제습기, 송풍기, 전기 히터로 구성되어 있다.

로터식 열교환기에서 연소배가스 중의 수분이 부분적으로 제거되는데 35 °C로 포화된 연소배가스의 경우 약 반으로 수분의 양이 감소된다. 이렇게 수분이 부분 제거된 연소배가스는 제습냉동기에서 10 °C로 냉각되고 그 과정에서 일부 수분이 다시 제거된다. 위

과정을 거쳐 10 °C 포화 수증기압을 가진 연소배가스는 다시 송풍기를 거쳐 로터식 제습 장치로 도입되어 이슬점이 -35°C 인 건조 연소배가스가 로터식 제습기 출구에서 얻어진다.

로터식 제습기의 재생을 위한 세정가스는 PSA 공정을 거쳐 건조된 1단 PSA 흡착배가스의 약 1/3이 사용되며 나머지 2/3은 로터식 열교환기의 재생을 위해 사용된다. 로터식 제습장치의 재생을 위한 가스는 로터식 제습장치를 거치면서 약 85°C로 가열되고 다시 전기 히터를 거쳐 160°C로 최종 가열되어 사용된다.

로터식 제습기의 운전에 필요한 전력은 냉동기의 가동과 전기 히터의 가동 그리고 가스 이송을 위한 송풍기에서 소비된다. 로터식 제습기에 적용되는 허니콤은 압력손실이 극히 미미하기 때문에 송풍기에서 사용되는 전력은 냉동기나 전기 히터에 사용되는 전력에 비해 대단히 작다. 그러므로 냉동기와 전기 히터의 전력 소비를 고려하면 로터식 제습장치의 전력 소비를 예측해 볼 수 있다.

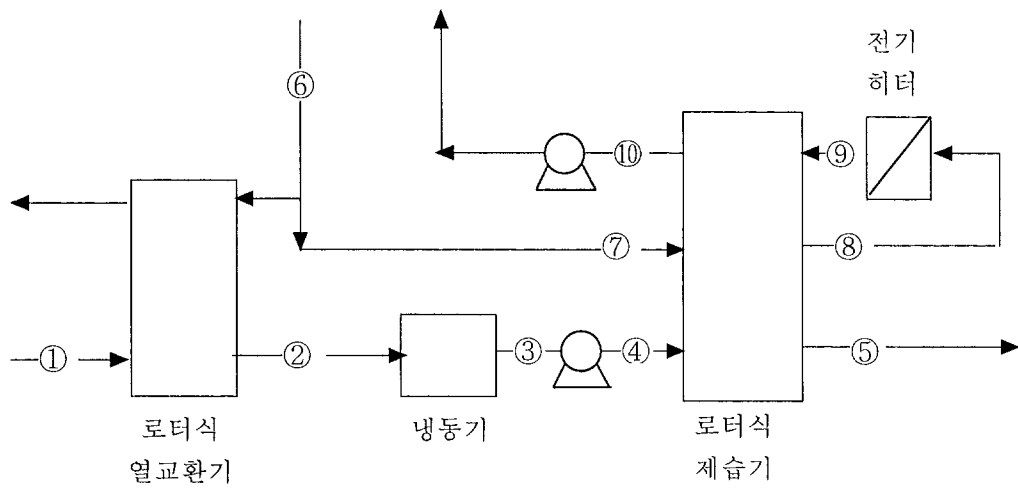
연소배가스 1000 Nm³/hr 의 처리 시 냉동기에서 도입되는 연소배가스의 온도는 35 °C, 52% 상대습도를 가지고 배출되는 가스는 10 °C에서 포화수증기압을 가진다고 하면 이 때 냉동기에서 공급되어야 할 열량은 53600 kJ/hr 가 된다. 냉동기의 COP가 4 라고 가정하면 실제 공급되어야 할 전력은 시간당 3.7 kWh 정도가 된다. 1000 Nm³/Hr 처리시 생산되는 CO₂의 양을 약 80 Nm³으로 계산하면 (CO₂ 농도 12%, 회수율: 80% 가정) 0.039 kWh/Nm³-CO₂ 의 전력이 소비된다. 52500 kJ/hr의 열량을 제거하기 위한 상용 냉동제습기의 경우 약 3.75kW의 압축기를 사용하는데 이는 COP를 4라고 가정하고 계산한 위의 수치와 유사하다.

전기 히터에서는 약 333 Nm³/hr 의 건조 배가스를 85 °C에서 160 °C로 가열하는데 이 때 약 32800 kJ/hr 의 열량이 필요하다. 그러므로 전기히터에서는 약 0.1 kWh/Nm³-CO₂ 의 전력이 소비된다. 만약 연소배가스의 폐열을 회수하여 사용한다면 전기 히터에서 필요한 전력 소비는 많이 줄어들 것이다.

로터식 제습장치의 전력소비:

연소배가스 처리량: 1000 Nm³/hr, CO₂ 농도:12%, 회수율: 80% 기준

- 냉동기 전력소비: 0.038 kWh/Nm³-CO₂
- 전기히터 전력소비: 0.1 kWh/Nm³-CO₂



[그림 3-26] 로터식 제습장치의 기본 구조

나. 충전탑식 전처리 장치

연소배가스 1000 Nm³/hr 처리 규모의 제습 흡착탑의 규모:

- 직경: 100 cm
- 높이: 150 cm
- 압력 손실: 83 mmHg

충전탑식 제습 흡착탑에서의 압력 손실 때문에 더해지는 송풍기의 전력소비 증가는 충전탑식 제습 흡착탑이 없는 상태에서 송풍기의 토출압력에 따라 약간 다른데 여기서는 배관 및 1단 흡착탑, 열교환기등을 거치면서 압력 손실이 0.2 kgf/cm² G라고 가정한다. 시간당 1000 Nm³의 연소배가스를 송풍하는 상용 송풍기의 전력소비는 토출 압력이 0.2 kgf/cm² G 일 경우 10.2 kW 이고 토출압력이 0.3 kgf/cm² G 일 경우에는 15.3 kW로 약 소비전력이 5 kW 정도 증가한다. 충전탑식 전처리 장치에서 소비되는 전력은 0.052 kWh/Nm³-CO₂ 이다.

충전탑의 가열 재생에 필요한 에너지는 8500 kcal/hr로 로터식 제습장치에 필요한 열의 약 1/4이다.

이상의 비교에서 제습 장치의 가열 재생에 연소배가스의 폐열을 이용한다면 전력소비 측면에서 로터식 흡착탑이 우수함을 알 수 있다. 그러므로 1000 Nm³/hr 처리규모의 PSA 공정 설계에서 전처리 공정은 로터식 전처리 공정을 채택한다.

2. 2단 PSA 공정 설계

가. Plant 명칭 ; CO₂ PSA

나. 설계 능력

- o 원료가스 유량: 1000 Nm³/h
- o 제품 가스 유량 ; 97 Nm³/h
- o 제품 CO₂ 순도 ; 99%
- o 제품 CO₂ 압력 ; 0.2 kgf/cm² G
- o 제품 CO₂ 온도 ; 30°C

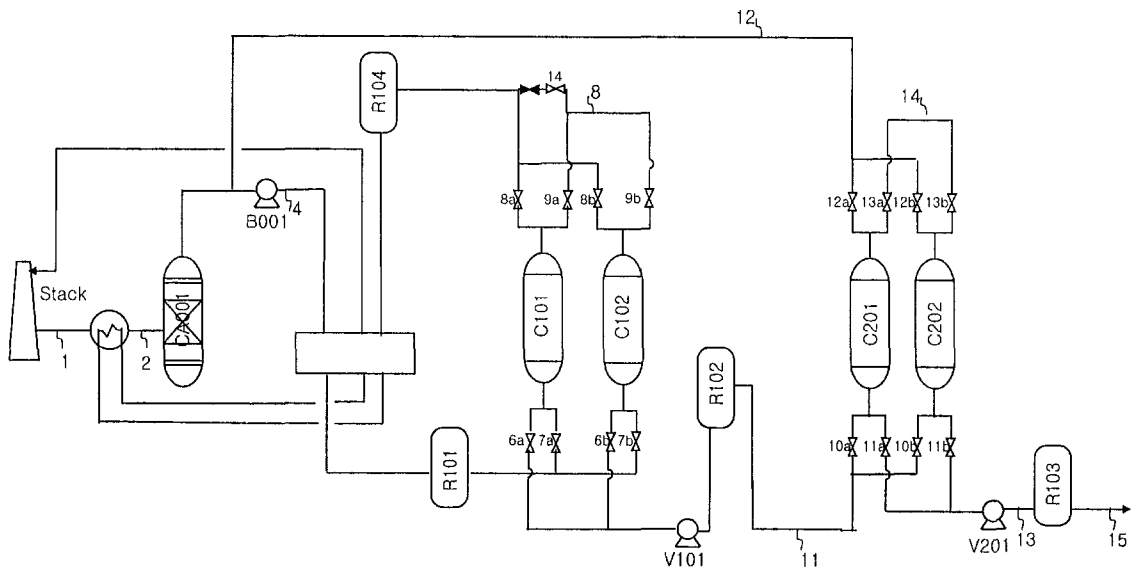
o 원료가스 조성: 증유 화력발전소 탈황설비 후 배가스 기준

배가스 주요성분	성분비(v/v %)
CO ₂	~12 %
N ₂	balance
O ₂	4~7 %
H ₂ O	포화
SO _x	~100 ppm
NO _x	~100 ppm
분진	~120 mg/m ³
온도	30°C
압력	760 mmHg

다. 장치의 구성

CO₂ 흡착분리 장치는 [그림 3-27]에서 보이는 바와 같이 연소배가스 중의 분진을 제거하는 scrubber, 수분을 제거하는 제습탑, CO₂의 농도를 50~60%로 높이는 1단 PSA, 99%의 CO₂를 농축하는 2단 PSA로 이루어져 있다.

- 원료가스 송풍기 : 1기
- 열교환기 : 1기
- 가스세척탑 (scrubber) : 1기
- 로터식 제습기 : 1기
- 1단 PSA 원료가스 저장조 : 1기
- 1단 PSA 흡착탑 : 2기
- 1단 PSA 진공펌프 : 1기
- 2단 PSA 원료가스 저장조 : 1기
- 2단 PSA 흡착탑 : 2기
- 2단 PSA 진공펌프 : 1기
- 2단 PSA 제품가스 저장조 : 1기
- 압력계 (흡착탑 압력 측정) : 9 set



[그림 3-27] 1000 Nm³ 처리 규모 PSA 장치의 개략도

Sequence Control & Data acq.	: 1 set
Interlock system	: 1 set
자동밸브	: 1?개
유량계 (제품가스 유량 측정)	: 1 set
유량계 (원료가스 유량 측정)	: 1 set
유량계 (세정가스 유량 측정)	: 1 set

라. 구성 부품 사양 요약

종 류	설계사양
1. 원료가스 송풍기	유량 1000 Nm ³ /h, 압력 0.5 kgf/cm ² G
2. 가스세척탑	100cm, 높이 150 cm, 물 순환량: 1600 L/h
3. 열교환기	heat duty: 32800 kcal/h
4. 제습설비	로터식 제습기
5. 1단 PSA 원료가스 저장조 (1기) - 체적 - 내경 - 높이 - 재질 - 압력 - 온도	6.55 m ³ 200 cm 200 cm carbon steel pipe, 16 inchs, schedule 40 1.5 atm abs. (nor.) 30 °C
6. 1단 PSA 흡착탑 (2기) - 부피 - 재질 - 내경 - 높이 - 압력 - 온도	1.85 m ³ carbon steel pipe, 10 inchs, schedule 40 110 cm H _T = 195 cm 1.5 atm abs. (nor.) 30°C
7. 1단 PSA 진공펌프 (1기)	용량 1800 m ³ /h, Ultimate P = 10 torr
8. 2단 PSA 원료가스 저장조 (1기) - 체적 - 내경 - 높이 - 재질 - 압력 - 온도	36.2 m ³ 350 cm 380 cm carbon steel pipe, 16 inchs, schedule 40 1.5 atm abs. (nor.) 30 °C
9. 2단 PSA 흡착탑 (2기) - 부피 - 재질 - 내경 - 높이 - 압력 - 온도	0.8 m ³ 80 cm 160 cm carbon steel pipe, 16 inchs, schedule 40 1.5 atm abs. (nor.) 30 °C
10. 2단 PSA 진공펌프 (1기)	용량 300 m ³ /h, Ultimate P = 10 torr

11. 제품가스 저장조 (1기) - 체적 - 내경 - 높이 - 재질 - 압력 - 온도	2.62 m ³ 150 cm 150 cm carbon steel 0.1 ~ 1.5 kgf/cm ² G 30 °C
12. 흡착제 - 제올라이트	3614 kg
13. 자동밸브 (17개)	On-Off Valve Double act. actuator Limit s/w (open side) 1.5 inch: 1 ea 3 inch : 4 ea 3.5 inch: 2 ea 5 inch: 4 ea 6 inch: 4 ea 8 inch: 2 ea
14. Sequence 제어 및 데이터 처리 시스템 & control pannel	PLC & FixDmacs: D/O; 48ch, A/I; 16ch, TC; 16ch pentium III PC
15. 유량계	- F1 ; 0-2000Nm ³ /h, 0.4kgf/cm ² G - F2 ; 0-400 Nm ³ /h, 0.2kgf/cm ² G - F3 ; 0-200 Nm ³ /h, 0.2kgf/cm ² G
16. 압력계	- 0-2000 mmHg abs. 9ea

마. 전력 소비 추정

- 송풍기: 1000 Nm³/hr, 토출압력: 0.2 kgf/cm²G, 동력: 10.2 kW
- 제습 냉동기: 3.75 kW
- 1단 진공펌프: 1800 m³/hr, 동력: 33.7 kW
- 2단 진공펌프: 300 m³/hr, 동력: 7.5 kW
- 총동력: 55.15 kW, 전력원 단위: 0.57 kWh/Nm³-CO₂ (max)

[1] R. T. Yang, Gas separation by adsorption process, Butterworths, 1987

[2] Lowel, S. and Shields, J. E., Powder surface area and porosity, chapman & hall, 3rd ED

여 백

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 (막분리)

제 1 절 실험

1. 원료

불소계 폴리이미드 합성에 사용된 디안하이드라이드는 hexafluoroisopropylidene-2,2'-bis(phthalic acid anhydride) (6FDA, Clariant)로 150℃에서 진공 건조하여 사용하였다. 여러 종류의 디아민을 사용하였는데, p-phenylenediamine (p-PDA, Aldrich)은 승화법에 의해 정제하였다. 2,4,6-trimethyl-1,3-phenylenediamine (TrMPD, Aldrich)은 헥산에서 재결정하였다. 3,5-diamino benzoic acid(DABA, Aldrich)은 에탄올에서 재결정하였다. 2-perfluorohexyethyl-3,5-diamino benzotate (PFDAB)은 3,5-diamino benzoic acyl chloride 와 2-perfluorohexylethyl alcohol로부터 본 연구실에서 제조되었으며 EA/헥산에서 재결정하였다. Siloxane diamine (SiDA, Shinetsu Co.)는 구입한 대로 사용하였으며 평균분자량은 800이었다. 2,2-bis(3-aminophenyl)hexafluoro propane (BAHF, Aldrich Co.)는 헥산에서 재결정하여 사용하였다. 폴리이미드를 합성하기 위한 용매는 무수 N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Aldrich)와 THF(tetrahydrofuran)를 사용하였으며 이미드화에 쓰이는 촉매로는 acetic anhydride(Junsei Chem.), pyridine(Junsei Chem.), m-xylene(Aldrich), methanol(Junsei Chem) 등을 사용하였다. 제막용매로 쓰이는 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), tetrahydrofuran (THF), acetone(AC), 에탄올 등은 동경화성의 제품으로 CaH₂로 수분을 제거한 후 여과하여 사용하였다.

본 연구에서 분리막 제조에 사용한 Polyethersulfone (PES)은 분리막용으로 개발된 PES(Ultrason E 2020P, BASF, Germany)이다. PES는 무정형의 고분자로서 유리전이온도가 225℃이고 다른 분리막 소재인 cellulose acetate, polycarbonate와 polyetherimide보다 hydrolytic stability가 뛰어나다. PES는 porous flake형태로 수분을 제거하기 위해 130℃에서 24시간 건조하여 사용하였다.

2. 비다공성막의 제조

제조된 폴리이미드를 NMP, THF, DMAc, chloroform, Acetone 등의 유기용매들에 5-10 wt%로 녹이고 이 용액을 glass plate에서 일정두께로 제막한다. Glass plate 는 상온에서 6시간 동안 진공에서 건조한 후 80℃에서 12시간 150℃에서 1시간, 250℃ 에서 1시간 동안 유지한 후 바로 냉각시킨다. 이와 같이 하여 얻어지는 폴리이미드 분리막을 떼어 일정크기로 절단하여 실험에 사용하였다.

3. 비대칭 구조의 평막의 제조

비대칭막의 제조는 건/습식 상전환법을 이용하여 제조하였다 상전환법은 캐스팅, 용매의 증발, 응고(coagulation), 건조의 4단계로 이루어진다. 용매의 증발 단계에서 얇은 표피층이 생성되며 응고 단계에서 대부분의 다공성 지지층 구조가 만들어진다.

PES/NMP/아세톤/에탄올의 조성비를 변화시키며 고분자와 용액을 혼합하여 상온에서 24시간 교반하여 캐스팅용액을 제조한 뒤 24시간 방치하여 기포를 제거하였다. 이렇게 제조된 캐스팅용액을 상온에서 양 끝만이 일정 높이 테이프로 붙여진 유리판 위에 붓고 유리막대로 캐스팅하였다. 이렇게 캐스팅 된 막을 일정시간 상온에서 공기 중에 방치하여 용매를 증발시킨 후 응고제인 1차 증류수에 담가 응고시킨다. 응고제는 몇 번을 갈아주고 마지막으로 80℃의 물에 담가 용매를 제거하였다. 그 후 오븐에서 100℃로 건조하여 비대칭막을 제조하였다.

6FDA-TrMPD계 평막 및 증공사의 방사실험에 사용된 방사용액의 조성은 <표 3-18>와 같다. 사용된 6FDA-TrMPD의 분자량은 50,000-100,000 이었다. 제막용매로 쓰이는 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), Tetrahydrofuran(THF), Acetone(AC)은 모두 6FDA-TrMPD의 용매로서 Acetone > THF > NMP의 순으로 증발 온도가 증가한다. 제막 용액의 제조과정 중에서 휘발성 유기용매의 휘발을 조사한 결과 무게에 있어 큰 변화가 없었다.

비대칭구조의 평막은 고분자 용액의 상분리 원리를 응용하여 만들어진다. 유리판 위에 테이프 두장을 겹쳐 붙인 후에 제막 용액을 부은 뒤에 유리봉으로 막을 밀고 0, 1, 2, 3 분 간격으로 증발시간을 유지시킨 후에 25도의 증류수에 침지하여 막을 만들었다. 2일간

물을 4회 갈아준 다음 60도의 열수 속에서 12시간 유지하여 잔여 용매를 제거하였다.

<표 3-18> 6FDA-TrMPD 제막용액의 제조

시 료	농도조성비 P/N/T/A	무게비	총 중합무게	3일 뒤	용액상태
1	18/30/30/20	5.4/9/9/6	168	168	진갈색 완전용해
2	22/30/30/20	6.6/9/9/6	181	180	진갈색 완전용해
3	20/30/30/20	6/9/9/6	168	168	진갈색 완전용해
4	20/10/50/20	6/3/15/6	167	167	진갈색 완전용해
5	20/50/10/20	6/15/3/6	170	170	진갈색 완전용해

4. 폴리이미드 복합막의 제조

가. 6FDA-TrMPD 복합막

폴리이서이미드 평막에 6FDA-TrMPD가 박막으로 코팅된 복합막을 제조하기 위해 먼저 PEI/NMP=20/80, PEI/Glycerine/NMP=20/5/80, PEI/ Glycerine/NMP =20/10/70 제막 용매를 제조하였다. 비대칭구조의 평막의 제조와 동일한 방법으로 PEI, PES막을 제조한 다음 이를 완전 건조시킨후 5% 6FDA-TrMPD/Acetone 용액에 5초간 침지한 후에 이를 건조하여 막의 표면 및 단면구조와 투과특성을 조사하였다.

나. 6FDA-BAPAF 복합막

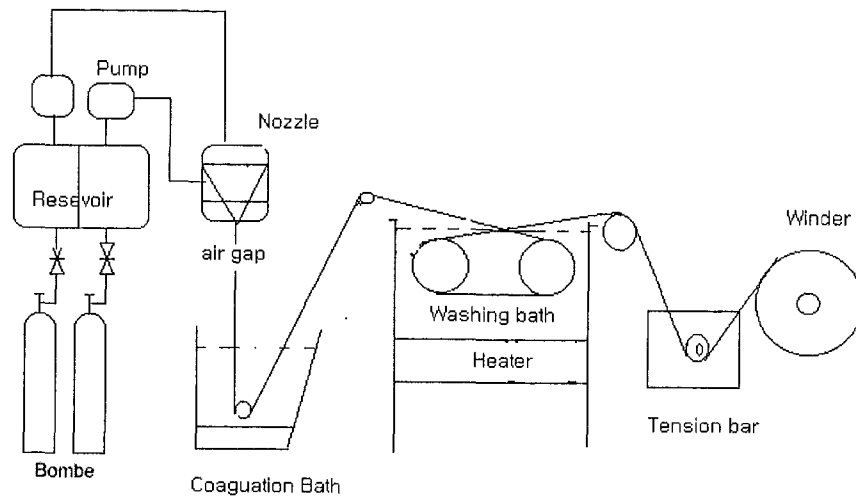
Support layer는 PES(polyethersulfone, 새한) porous membrane을 사용하였고 selective layer로는 6FDA-BAPAF polyimide를 사용하였고 sealing layer로는 184 silicone elastomer(Dow Corning Corp.)를 사용하였다. 먼저 6FDA-BAPAF polyimide를 2-ethoxyethanol에 1.0 wt%로 녹인다. 그 후 이 용액을 PES membrane 위에 dip coating 법으로 composite membrane을 형성하고 1일 동안 건조한다. 그리고 다시 defect를 보완하기 위하여 silicone elastomer를 hexane에 3.0 wt%로 녹인 후 dip coating 하여 50℃에서 2일 동안 건조한 후 최종적인 polyimide composite membrane을 얻는다.

5. 비대칭 구조의 증공사막의 제조

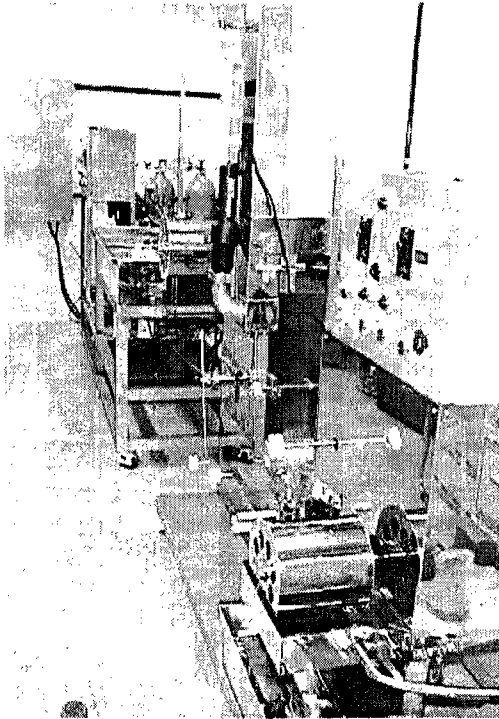
본 실험에 사용한 증공사의 제조장치는 본 연구팀에서 직접 설계하여 제작하였다. 그 개략도를 [그림 3-28]에 나타내었으며, 제작하여 설치한 증공사막 방사장치는 실제 상업적으로 사용할 수 있는 규모이고 그 사진을 [그림 3-29]에 나타냈다. 증공사막은 고분자 용액의 상분리 이론을 바탕으로 한 건습식 방사법에 의해 제조된다. 증공사의 제조과정을 [그림 3-30]에 나타내었으며 설명하면 다음과 같다. 기체분리용 증공사막의 경우 선택분리층을 갖는 표면층이 외부에 있으므로 air gap을 통과하는 과정에서 용매의 증발속도의 조절은 투과도와 선택도를 좌우한다. 용매의 증발속도를 조절하기 위하여 방사장치는 항온항습실에 설치가 된다. 일반적으로 폴리머를 휘발성 유기용매, 비휘발성 유기용매, 비용매의 혼합용액에 일정한 농도로 녹여 방사용액을 제조하며 물과 유기용매를 일정비율로 혼합해 내부응고제를 만들었다. 이들을 각각의 저장탱크에 담고 두 개의 기어 펌프와 질소 분배를 사용하여 이중관형 노즐(외경 : 0.56mm, 내경 : 0.23mm, 내부홀 : 0.12mm)을 통해 일정 높이의 air gap을 지나 외부 응고액이 담긴 1차 침전조에 방사한다. 응고과정 중의 증공사를 60°C의 물이 들어있는 2차 침전조 내의 권취장치를 통해 완전히 응고시킨다. 응고된 증공사는 연속적으로 텐션 조절기능을 갖는 dancing roll을 거쳐 bobbin에 감겨진다. 방사가 끝난 후 감겨진 증공사막은 일정 길이로 절단한 후 냉수에서 2일간 세척하고 60°C의 온수 속에서 12시간 이상 처리하여 잔여 유기용매를 완전히 제거한다.

6. 실리콘수지 코팅

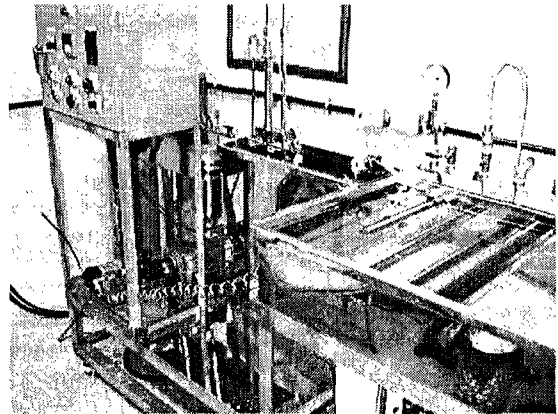
증공사막에는 제조과정 중에서 핀홀과 같은 defect가 형성될 수 있다. 이 defect를 메꾸기 위하여 제조된 증공사막의 외부를 실리콘 수지로 얇게 코팅을 해 주어야 한다. 실리콘 수지 코팅은 증공사막의 투과도는 손상시키지 않으면서 증공사막에 형성된 핀홀과 같은 defect를 막아 선택도의 손상을 보완할 수 있다. 상용화된 모든 기체분리막은 실리콘 수지로 코팅되어 있다. 본 연구에서도 연속코팅장치를 이용하여 증공사막 외부를 실리콘 수지/헥산 용액으로 코팅을 한 후 용매를 증발시켰다. 그 후 진공에서 완전히 건조한 다음 증공사막 형태의 모듈로 제작하여 투과 테스트한다. 증공사막의 실리콘수지 코팅



[그림 3-28] 중공사막의 제조장치개략도



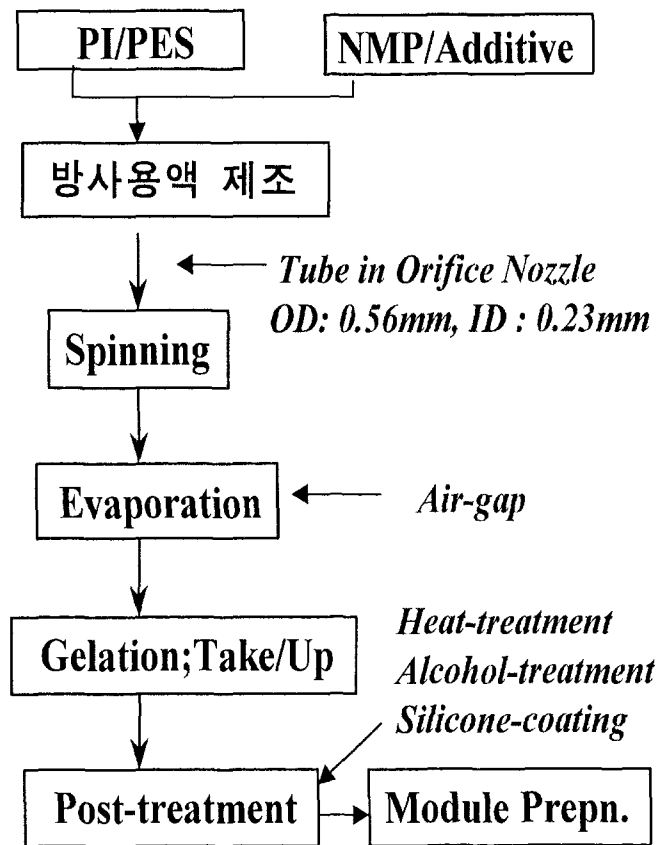
(a) 증공사막 제조장치



(b) 증공사막 제조장치의 방사부분

[그림 3-29] 증공사막 제조장치 전체 사진 및 방사부분 사진

• 방사과정 (건습식방사법)



[그림 3-30] 중공사막의 제조과정

에 사용된 수지는 polydimethylsiloxane (SYLGARD 184 SILICONE ELASTOMER, DOW CORNING Co.)이며, 이것을 n-hexane에 5wt%로 녹인 용액으로 막을 코팅한 후 60°C에서 건조하였다.

7. 비다공성막의 투과도 측정

가. 투과장치의 제작

비다공성 분리막의 기체 투과도는 time-lag 원리를 적용한 기체투과장치를 사용하여 구해진다. 본 실험실에서 제작된 기체투과장치의 모식도와 그 장치사진을 [그림 3-31]와 [그림 3-32]에 나타내었다.

나. 측정원리

일정 부피 내의 압력의 증가와 시간과의 관계를 도식하여 얻어진 선도의 기울기로부터 다음과 같은 식에 의해 구해진다.

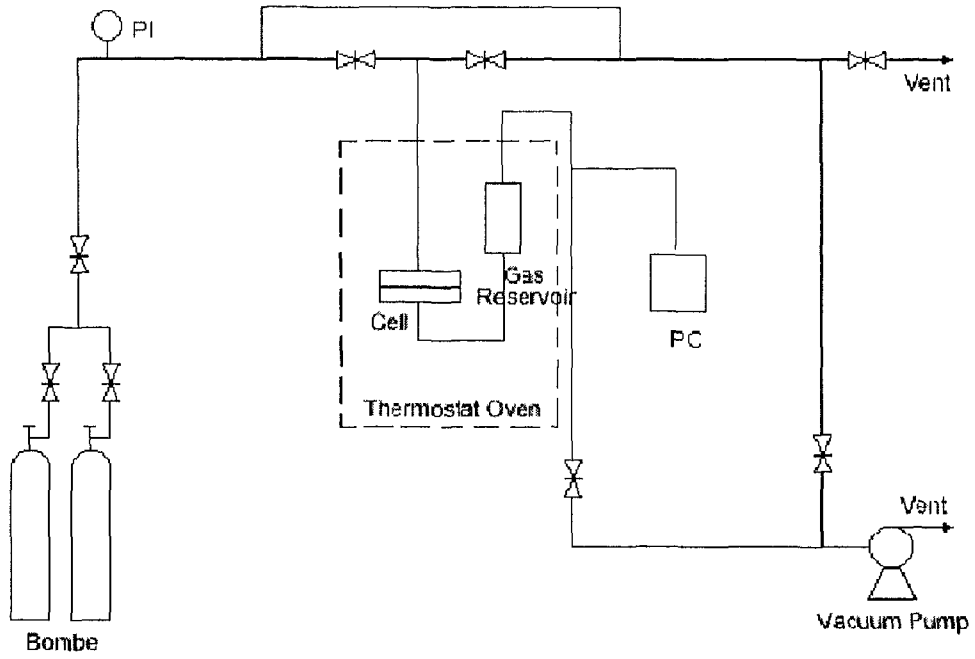
$$Q = DS p_1 \left(\frac{t}{l} - \frac{l}{6D} \right) = \frac{DS}{l} p_1 \left(t - \frac{l^2}{6D} \right)$$

단위는 $\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 로 나타내며, 이 단위의 10^{-10} 을 1 Barrer라고 한다.

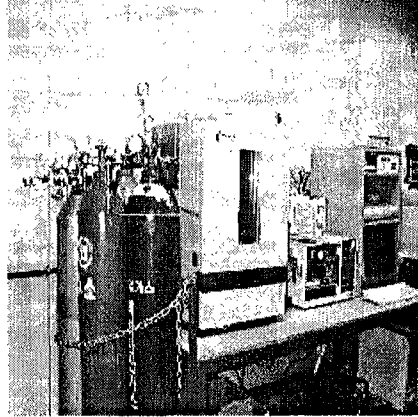
8. 비대칭 구조의 평막 및 증공사막의 투과특성 평가

가. 비대칭 구조의 평막 및 시험용 증공사막 모듈의 투과실험장치

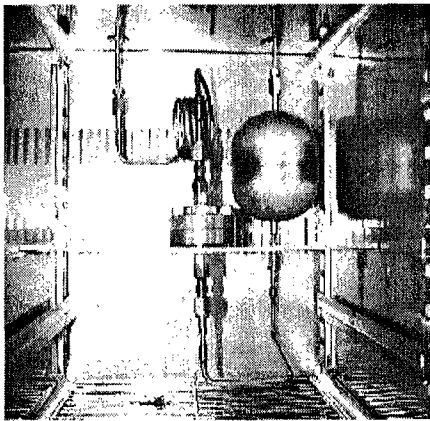
비대칭 평막 및 증공사막(시험용 증공사막 모듈)의 투과실험은 본 실험실에서 제작된 투과장치를 사용하여 측정하였다. 평막의 경우 평막투과 셀을 시험용 증공사막 모듈대신 장착하여 사용한다. 장치의 개략도를 [그림 3-33]과 [그림 3-34]에, 장치의 사진을 [그림 3-35]에 나타냈다.



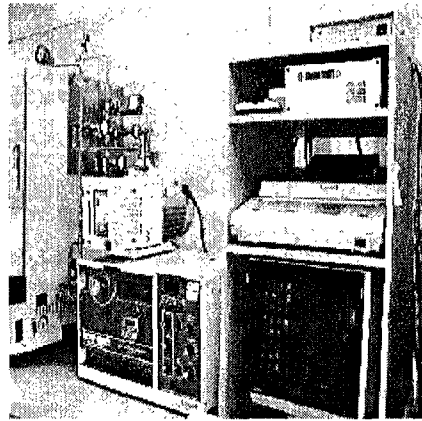
[그림 3-31] 비다공성막의 기체투과 실험장치 개략도



(1) Overview

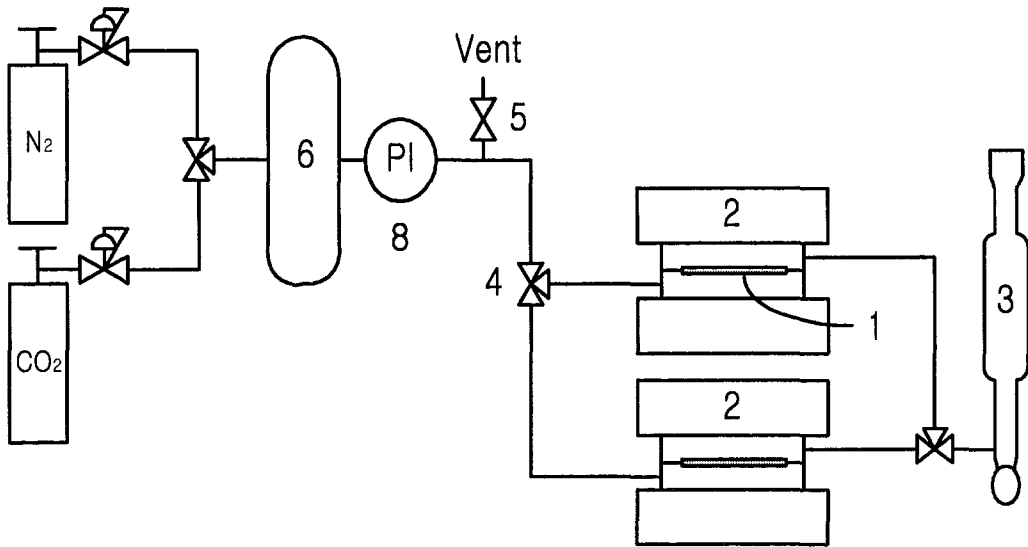


(2) Permeation cell



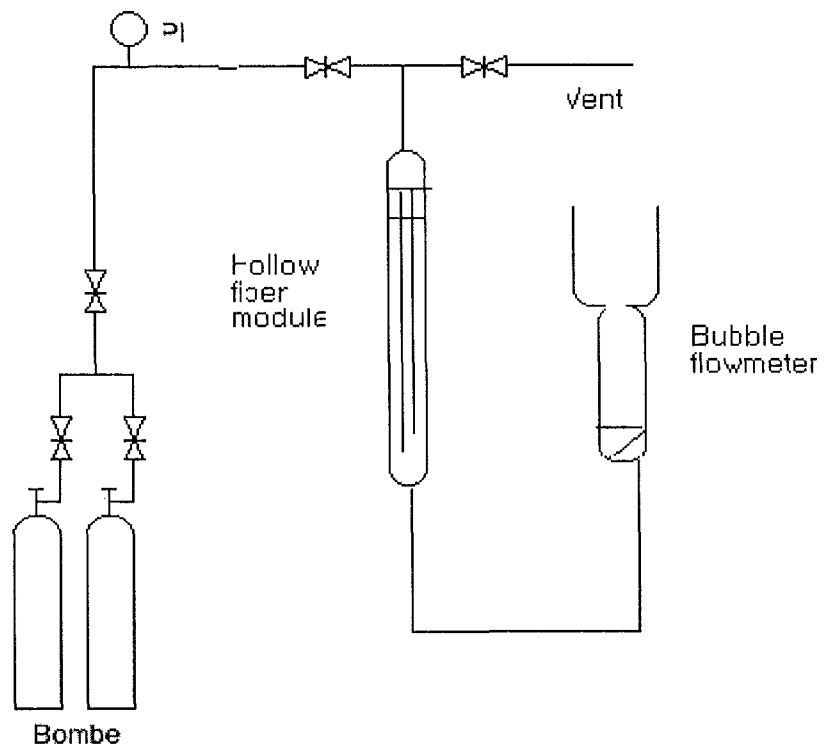
(3) Time-lag analysis system

[그림 3-32] 비다공성막의 기체투과 실험장치의 사진

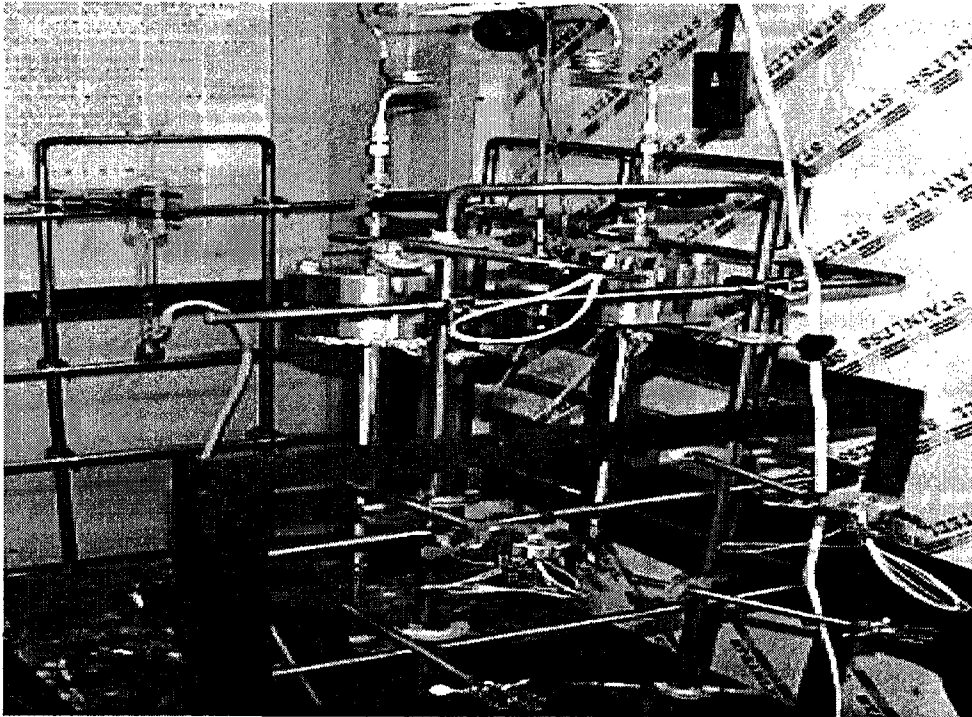


[그림 3-33] 기체 투과 실험 장치 개략도

1. Membrane 2. Membrane cell 3. Bubble flow meter 4. Three-way valve
5. Two-way valve 6. Reservoir 7. Regulator 8. Pressure indicator



[그림 3-34] 증공사막의 기체투과실험장치



[그림 3-35] 증공사막 테스트장치사진

나. 시험용 증공사막 모듈의 제조

제조된 시험용 증공사막 모듈의 사진을 [그림 3-36] 에 나타냈다. 재질은 스테인레스-스틸로 고압에 견디게 제조되어 있으며 내부에는 길이 15-22cm, 6-12 가닥 정도의 증공사막이 실리콘과 에폭시수지로 접착되어있다.

다. 비대칭 구조의 평막 및 시험용 증공사막의 투과 실험

비대칭구조의 평막은 투과셀에 고정된 후 bubble flowmeter가 장착된 기체투과 테스트장치에서 측정한다. 이 때 투과셀 내의 유효막면적은 3cm²와 5cm²였다.

증공사막은 증공사 형태의 시험용 소형 모듈을 만들어서 측정한다. 증공사막의 순수 기체에 대한 투과도를 25℃에서 공급측 압력이 1atm에서 10atm의 범위에서 변화시키면서 측정하였다. 소형 모듈에 쓰여진 증공사의 가닥수는 3가닥이고 유효길이는 15-20cm로 하였다. 분리막의 면적은 단지 증공사의 외경을 기준으로 계산하였다. 사용된 기체는 이산화탄소, 산소, 질소, 메탄, 수소의 5종의 기체를 사용하였다.

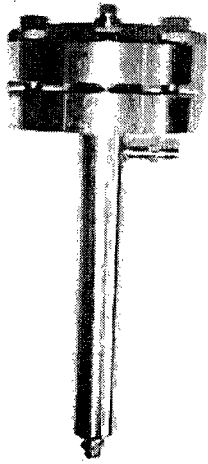
Pressure-normalized flux $(P/L)_i$ 는 bubble flow meter 측정법에 의해 측정되는데 다음과 같은 식에 의해 계산된다.

$$\left(\frac{P}{L}\right)_i = \frac{Q_i}{\Delta p \cdot A}$$

여기에서 Q_i 는 표준온도와 압력하에서 기체 I의 volumetric flow rate이며, Δp 는 transmembrane pressure drop이고 A 는 막면적이다. Pressure-normalized gas flux는 흔히 GPU(1 GPU = 1 x 10⁻⁶ cm³(STP)/(cm².s.cmHg) 단위로 표현된다. 비대칭 구조의 증공사막의 ideal separation factor($a_{A/B}^*$)는 다음과 같은 식에 의해 계산된다.

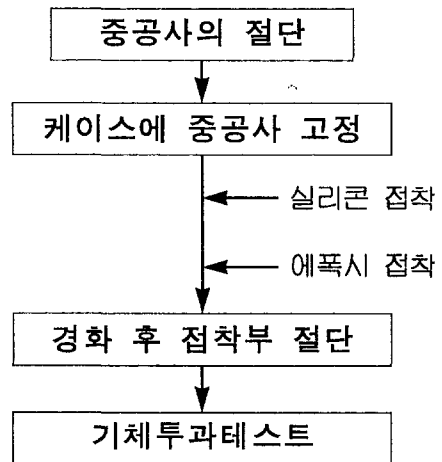
$$a_{A/B}^* = \frac{P_A}{P_B} = \frac{(P/L)_A}{(P/L)_B}$$

9. 막분리공정시스템



시험용 중공사형 모듈사진
(20cm × 6가닥)

· 중공사막 모듈 제조과정



[그림 3-36] 시험용 중공사형 모듈사진 및 중공사막의 모듈제조과정

가. 증공사막 대량 방사

증공사막 제조실험으로 확립된 최적의 제조조건을 이용하여 증공사막을 대량 방사하였다(50cm길이의 증공사막 5000 가닥 정도 방사). 제조한 PES 증공사막의 일부를 [그림 3-37]에 나타내었다.

나. 소형 증공사막 모듈 제조

대량 방사한 PES 증공사막을 이용하여 이산화탄소/질소 혼합기체의 투과특성을 측정할 막분리공정 시스템용 소형의 증공사막 모듈을 제조하였다. 증공사막 모듈의 제조방법은 앞에서 언급한 시험용 증공사막 제조방법과 유사하다 [그림 3-36]. 직경 3cm, 길이 30cm인 스테인레스스틸 관에 400 가닥의 증공사막을 넣은 다음에 관의 양쪽 끝에 에폭시 접착제로 접착하여 증공사막을 고정한 후, 접착이 완료된 후에 증공사막의 양쪽 끝을 절단하여 증공사막이 장착된 모듈을 제작한다. 이와 같이 하여 제작된 증공사막 모듈의 사진을 [그림 3-38]에 나타내었다.

다. 막분리공정시스템

제작한 소형 증공사막 모듈을 이용하여 이산화탄소/질소 혼합기체를 분리할 막분리공정시스템을 구성하였다. 본 연구에서 제작한 막분리공정 시스템의 개략도는 [그림 3-39]와 같으며, 막분리공정시스템의 실험장치 사진은 [그림 3-40]에 나타내었다.

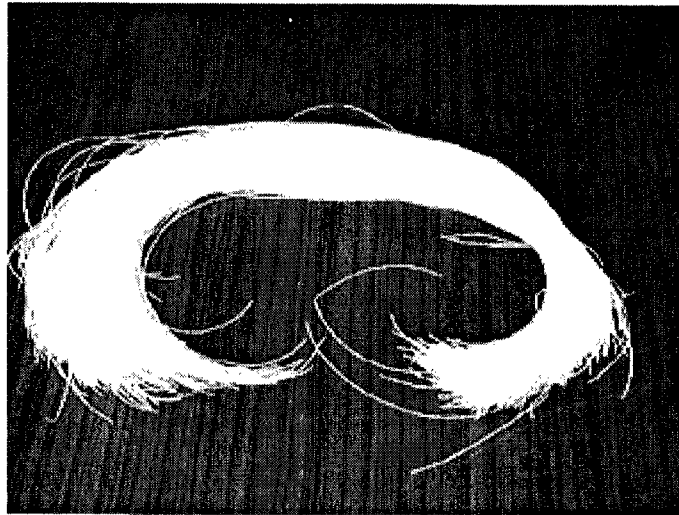
10. 막의 구조 및 규격의 평가

증공사의 내경과 외경, 두께 및 단면 구조는 제조된 증공사막을 액체질소로 냉동시켜 단면을 부러뜨린 후 주사전자현미경(SEM, XL-30S-FEG, Philips)을 이용하여 확인하였다.

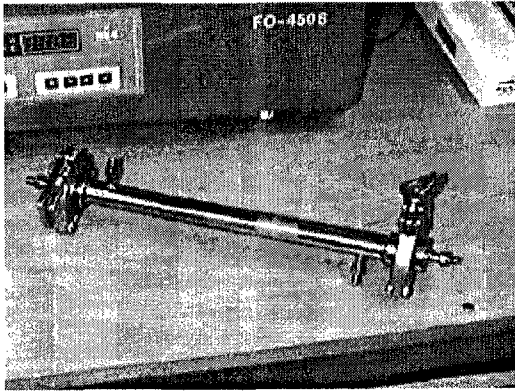
제 2 절 결과 및 고찰

1. 불소계 폴리이미드 평막의 제조와 분리성능

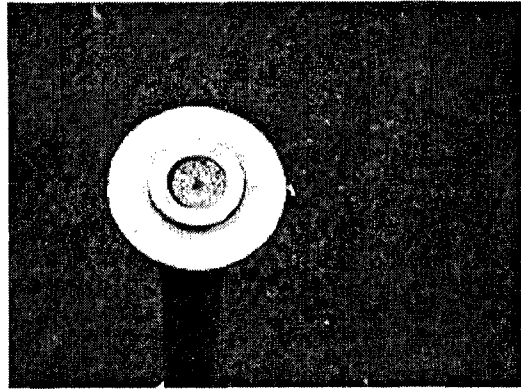
가. 불소계 폴리이미드 평막의 제조



[그림 3-37] 대량 방사로 제조한 PES 중공사막 다발

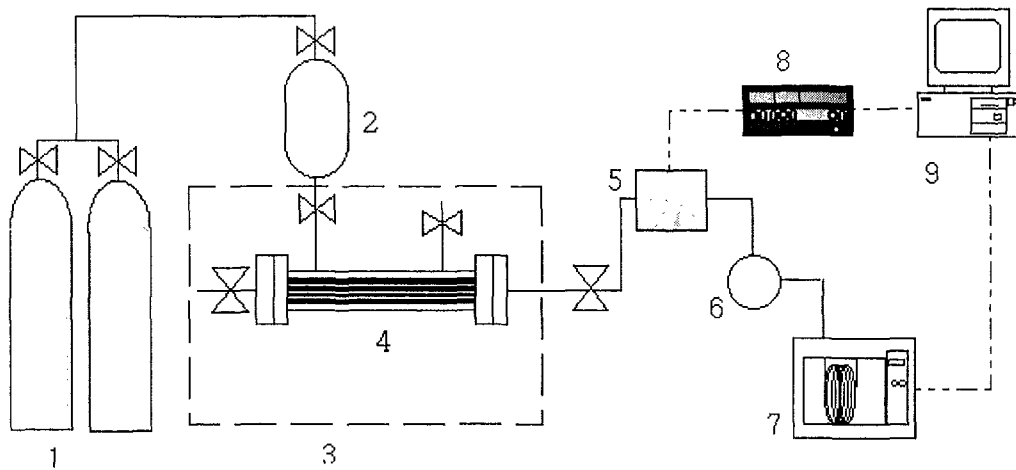


(a) 소형 증공사막 모듈



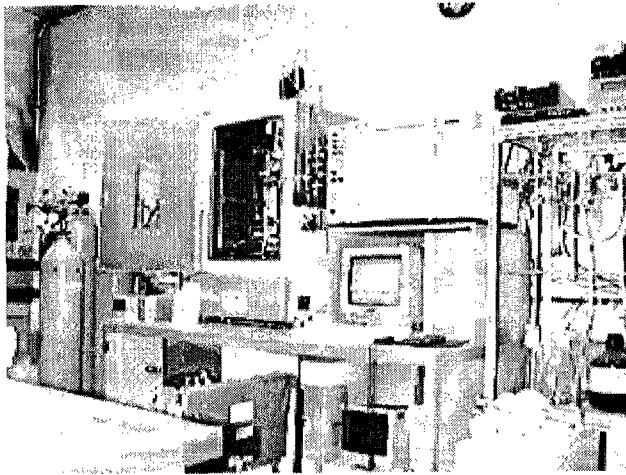
(b) 단면

[그림 3-38] 소형 증공사막 모듈(직경 3cm x 길이 30cm; 400 가닥의 증공사막 장착)

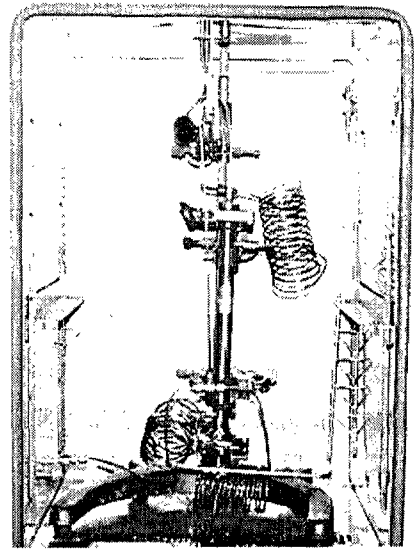


- | | |
|------------------------------|----------------------|
| 1. Permeant Gas | 2. Reservoir |
| 3. Constant Temperature Bath | 4. Permeation Module |
| 5. Mass Flow Measurement | 6. Sampling Valve |
| 7. GC | 8. Read- Out Unit |
| 9. Acquisition Computer | |

[그림 3-39] 소형 중공사막 모듈이 장착된 막분리공정 시스템의 개략도



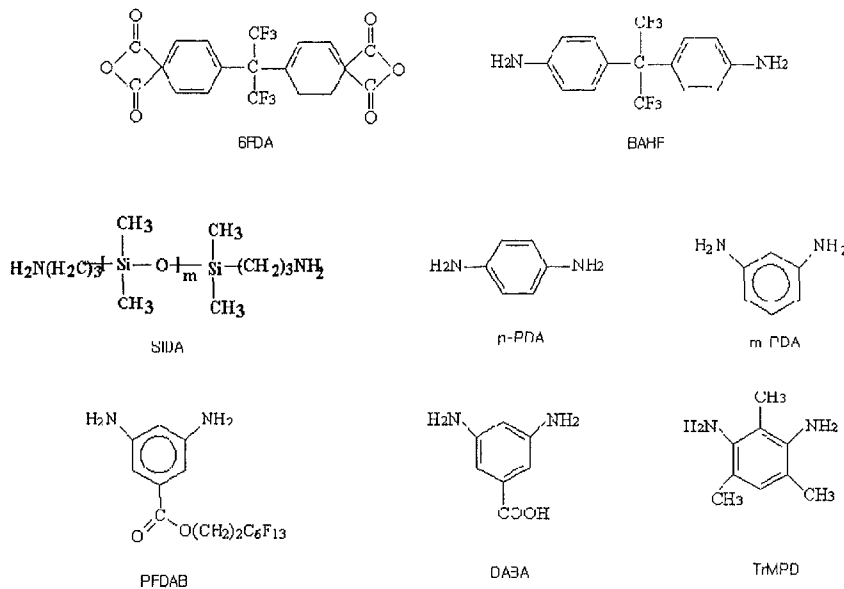
(a) 막분리공정 시스템 전체 사진



(b) 중공사막 모듈

[그림 3-40] 막분리공정 시스템 실험장치

사용된 디안하이드라이드와 디아민의 화학구조를 [그림 3-41]에 나타냈다. 본 연구에서 합성된 불소계 폴리이미드는 7종으로 모두 고분자로 성공적으로 제조되었으며 평막의 형태로 제조되어 이들은 모두 분리막으로 사용될 수 있을 정도의 충분한 강도를 가지고 있었다. 모든 제조된 막의 두께는 대략 50 μ m이었다.



[그림 3-41] Chemical structures of dianhydride and diamines

나. 불소계 폴리이미드 평막의 투과특성

본 연구에서 제조한 여러 가지 불소계 폴리이미드 분리막을 이용하여 수소, 메탄, 질소, 산소, 이산화탄소 등의 기체에 대하여 측정된 분리성능을 <표 3-19>에 나타내었다. <표 3-19>에서 보는 바와 같이 이산화탄소 투과도와 이산화탄소/질소 선택도를 모두 고려하면 6FDA-TrMPD 분리막이 가장 우수한 분리성능을 보이는데, CO₂ 투과도는 300 barrer이고 CO₂/N₂ 선택도는 20이다. 이하의 연구에서는 6FDA-TrMPD 폴리이미드 분리막과 PES 분리막을 이산화탄소/질소 혼합기체를 분리하기 위한 막분리공정의 분리막 소재로 사용할 수 있는지의 여부를 집중적으로 검토하였다.

다. 반응조건에 따른 6FDA-TrMPD 폴리이미드의 분자량

<표 3-20>에 반응조건에 따라 합성한 6FDA-TrMPD 폴리이미드의 분자량 변화에 관한

〈표 3-19〉. 불소계 폴리이미드 분리막의 분리성능

Polyimide	FFV	Tg	H ₂	CH ₄	N ₂	O ₂	CO ₂	CO ₂ /N ₂
6FDA-p-PDA	0.162	305	41.0	0.46	0.89	4.0	18.6	20.9
6FDA-TrMPDA	0.182	377	379.3	11.59	15.32	81.81	309.06	20.2
6FDA-DABA	0.164	346	4.685	0.04	0.07	0.46	1.84	26.3
6FDA-BAHF	0.185	320	-	4.318	3.337	16.45	43.09	12.9
6FDA-SIDA	0.182	-118, -5.4	104.58	120.76	23.24	45.59	202.88	8.7
6FDA-m-PDA	0.162	290	-	0.21	0.38	2.55	9.73	25.6
6FDA-PFDAB	0.183	205	-	0.44	0.74	4.74	17.77	24.0

실험결과를 정리하였다. 6FDA와 TrMPD의 당량비는 1 : 1로 일정하게 반응하였다. 반응온도가 높을수록, 반응물의 농도가 높을수록 분자량이 커지는 경향을 보였다. 분리막 제조에 이용할 수 있는 우수한 강도를 갖는 폴리이미드의 적합한 분자량은 50,000-100,000이다. 본 연구에서 주로 사용한 6FDA-TrMPD 폴리이미드의 합성조건은 다음과 같다:

- 반응물의 농도: 20%
- 6FDA/TrMPD 당량비: 1/1
- 반응온도 190℃
- 반응시간은 19시간

라. 용매의 종류에 따른 6FDA-TrMPD 비다공성막의 투과특성

6FDA-TrMPD 분리막의 제조에 사용되는 유기용매의 종류에 따른 기체투과특성을 〈표 3-21〉에 나타내었다. 측정조건은 25℃, 5 atm이었다. 〈표 3-21〉에서 보는 바와 같이 NMP와 DMAC의 경우에 CO₂/N₂ 선택도가 20 이상이며 투과도가 비교적 높은 값(250-300 barrer)을 보여주고 있다. 이것은 비교적 휘발성이 큰 용매인 Acetone, Chloroform, THF의 경우에는 제막 과정에서 용매의 휘발이 빨라 치밀한 구조의 막이 형성되지 못하기때문이라고 생각된다. Chloroform을 사용하여 제조한 분리막의 FFV(Fractional Free

〈표 3-20〉 반응조건에 따른 6FDA-TrMPD 폴리이미드의 분자량 변화

반응물 농도(%)	총 중량(g)	6FDA/TrM PD 당량비	반응온도 (°C)	반응시간 (hr)	분자량(Mn)
15.0	100	1/1	195	22	139700
15.0	500	1/1	190	20	44200
20.0	500	1/1	190	19	79400
20.0	500	1/1	205	56	186700

Volume)값이 NMP나 DMAc의 경우보다 크다는 것을 알 수 있다. FFV는 분리막 내에 존재하는 빈공간의 부피를 간접적으로 나타내 준다. 따라서, FFV값이 큰 경우에는 분리막 구조의 치밀도가 낮다고 할 수 있다. 본 연구에서는 분리막을 제조하는데 휘발성 용매로는 NMP를 사용하였고, 휘발성 용매로는 THF를 주로 사용하였다.

〈표 3-21〉 막제조에 사용한 유기용매의 분리성능에 대한 영향

Solvent	FFV	H ₂	CH ₄	N ₂	O ₂	CO ₂	CO ₂ /N ₂
NMP	0.188	-	10	12	25	254	22
DMAc	0.182	379	12	15	82	309	20
Chloroform	0.198	747	24	28	50	374	13
THF	-	-	-	9	-	97	10
Acetone				21		278	13

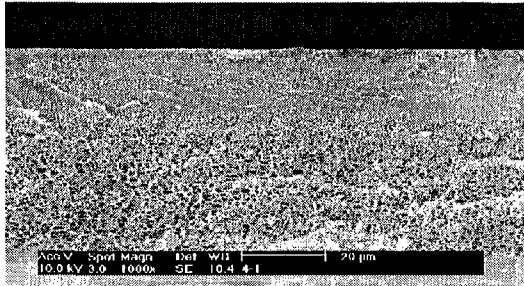
라. 6FDA-TrMPD 비대칭 평막의 구조 및 투과특성

전체적으로 막의 상분리가 발생하여 하얗게 응고되는 시간은 전체적으로 30초 이하였다. 모든 평막이 수축하는 현상을 보였으며 NMP농도가 높아질수록 표면이 깨끗하고 매끈

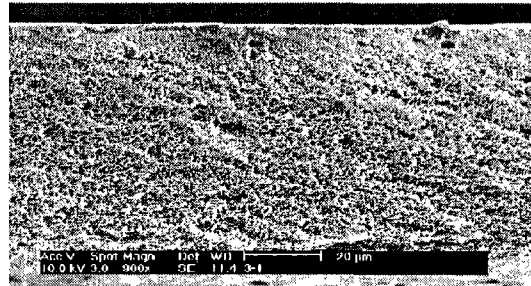
한 느낌과 백색에 가까운 색을 나타내며 THF의 농도가 높아질수록 표면이 거칠어지고 색깔이 노란색에 가까워진다. 이러한 수축현상은 고분자 농도에는 별 상관이 없었으며 NMP 농도가 높을수록 수축이 적었다. 이러한 사실로 보아 휘발성 유기용매의 과도한 휘발로 인해 막의 표면이 수축하였기 때문에 나타난 결과라고 본다. 전체적으로 막의 두께는 80 μm 정도였으며 고분자 용액의 농도가 낮거나, 증발시간이 길거나 휘발성 유기용매의 농도가 높을수록 막의 두께가 얇아지는 결과를 보였다. 막의 강도는 고분자 농도가 높을수록 증가되었으며 NMP 농도가 높을수록 brittle해짐을 알 수 있었다.

제조된 비대칭구조의 평막들의 단면 및 표면확대사진들을 조사하여 그 중에 일부를 [그림 3-42]에 나타냈다. 전체적으로 막의 구조는 비대칭구조로 잘 발달되어 있음을 알 수 있었다. [그림 3-42]에서 보는 바와 같이 동일 고분자 조성에서 NMP의 농도가 높아지면 지상구조가, THF가 높아지면 스폰지 구조가 얻어졌다. 스킨층의 경우 휘발성 유기용매인 THF가 많은 경우 스킨층의 구조가 치밀하고 두꺼웠다. 또한 Acetone의 영향으로 NMP/THF = 50/10의 경우도 스킨층이 치밀한 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 동일조성의 제막용매에서 증발시간이 길거나 고분자의 농도가 높아지면 막의 스킨층의 두께가 두꺼워지는 것을 알 수 있었다.

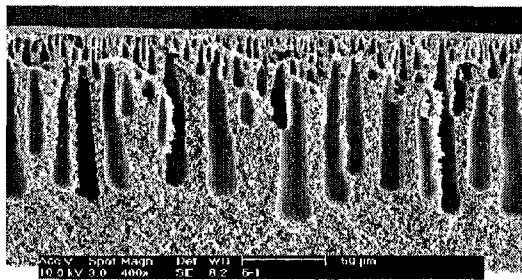
<표 3-22>에 제조된 6FDA-TrMPD 비대칭 평막의 투과특성에 관한 실험결과를 요약하였다. 전체적으로 투과도는 CO_2 의 경우 22-5.6 GPU의 값을 양호한 값을 보였으며 N_2 의 경우 0.7-0.2 GPU의 값을 보였다. 선택도는 25-37 정도로 원래의 6FDA-TrMPD막의 선택도(10-22)에 비해 높은 값을 보였다. 이러한 결과는 비다공성막의 측정이 5 atm에서 이루어진 데 비해 비대칭막의 경우 측정압력이 10 atm에서 이루어진 데 기인한 결과로 용해도가 높은 CO_2 가 높은 압력에서 막을 가소화시켜 상대적으로 높은 값을 보인 것으로 생각된다. 비대칭막의 투과도(permeance)와 비다공성막의 투과도(permeability)로부터 계산된 막의 스킨층의 두께는 약 10 μm 정도로 여전히 스킨층이 두꺼움을 알 수 있다. 따라서, 실험결과로부터 휘발성 유기용매의 양을 줄여야 한다는 것을 알 수 있다. 전체적으로 증발시간이 길어질수록 투과도는 약간 줄고 선택도는 약간 높아지는 경향을 보였다. 특히 PI/NMP/THF/Ac = 18/30/30/20 조건으로 제조된 6FDA-TrMPD 비대칭 평막의 투과도와 선택도가 모두 가장 좋은 값을 보였다. 고분자의 농도가 18%에서 22%로 증가하는 경우 투과도는 줄었지만 선택도의 변화는 거의 없었다. 또한 전체적으로 투과도의 변화에 비해 선택도는 전체적으로 큰 차이가 없었는데 이러한 이유는 휘발성 유기용매의 비율이



NMP/THF= 10/50



NMP/THF= 30/30



NMP/THF= 50/10



NMP 50% skin layer magnification

[그림 3-42] 6FDA-TrMPD 평막의 유기용매(NMP/THF) 비율에 따른 구조 변화

〈표 3-22〉 제막용액의 조성 and 증발시간에 따른 6FDA-TrMPD 비대칭 평막의 투과특성

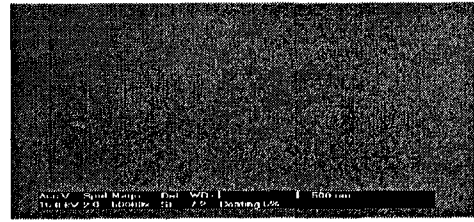
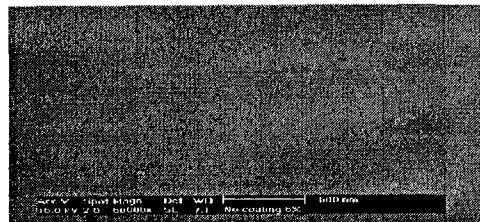
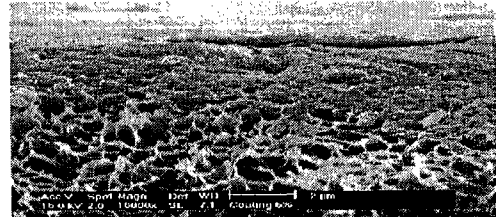
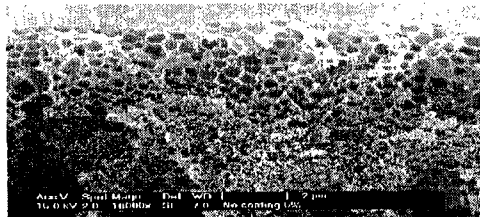
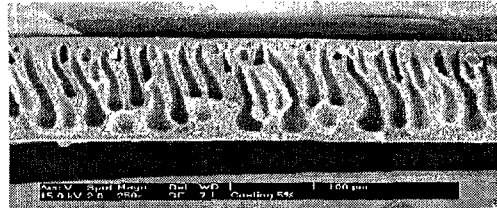
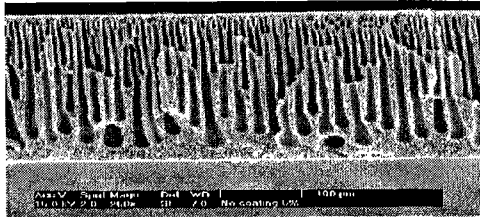
농도비(%) P/N/T/A	방치시간 (min)	N ₂ 투과량 GPU*	CO ₂ 투과량 GPU	선택도 CO ₂ /N ₂
18/30/30/20	0	0.7	22.0	33
	1	0.2	8.5	35
	3	0.2	6.4	37
22/30/30/20	1	0.3	7.5	28
	3	0.2	6.1	30
20/30/30/20	1	0.2	6.3	30
	3	0.2	6.2	31
20/10/50/20	1	0.3	7.9	25
	3	0.3	8.5	34
20/50/10/20	1	0.3	7.2	25
	3	0.2	5.6	26

높아 짧은 증발시간에도 선택분리기능을 가진 스킨층이 두껍게 형성되기 때문이라고 생각된다.

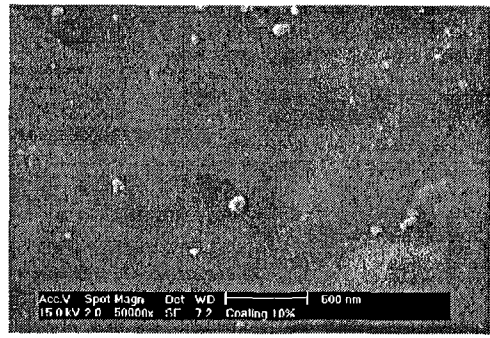
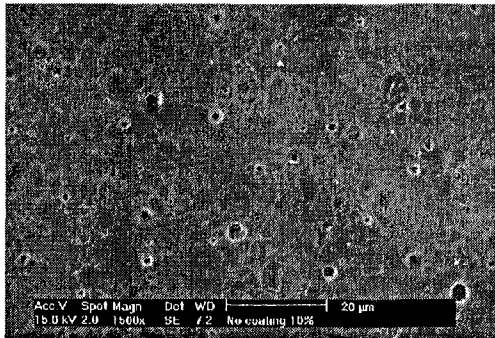
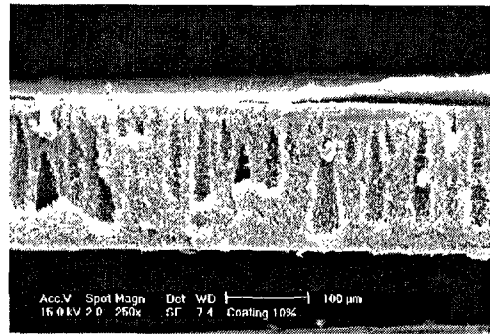
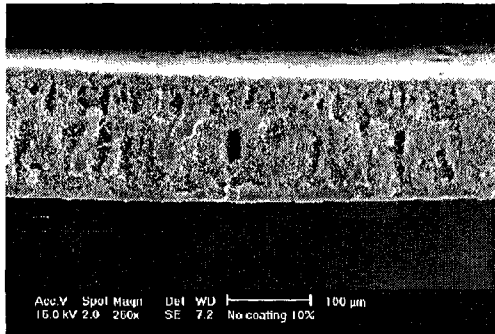
마. 6FDA-TrMPD 복합평막의 구조 및 투과특성

[그림 3-43]과 [그림 3-44]에 지지체로 사용된 Polyetherimide(PEI, 폴리에서이미드) 다공막과 6FDA-TrMPD 복합막의 구조를 비교하였다. 지지체로 사용된 Polyetherimide(폴리에서이미드) 다공막은 PEI/Glycerine/NMP 용액을 이용하여 제조되었다.

Glycerine의 농도가 5%([그림 3-43])에서 10%([그림 3-44])로 높아질 때 막의 구조는 지상구조에서 스폰지구조로 전환됨을 알 수 있었으며 표면의 기공의 크기가 커지는 것을 알 수 있었다. 5%의 6FDA-TrMPD/acetone의 용액으로 폴리에서이미드 다공막을 코팅한 결과 표면의 기공들이 사라짐을 확인할 수 있었다. 표면층을 확대한 사진으로부터 대략 2-5 μ m 정도의 코팅층이 존재한다는 것을 확인하였다.



[그림 3-43] Polyetherimide 다공막(좌측 사진)과 Polyetherimide 다공막 지지체에 6FDA-TrMPD를 코팅한 6FDA-TrMPD 복합막(우측 사진)의 단면구조 및 표면 비교 (PEI/Glycerine/NMP=20/5/80)



[그림 3-44] Polyetherimide 다공막(좌측 사진)과 Polyetherimide 다공막 지지체에 6FDA-TrMPD를 코팅한 6FDA-TrMPD 복합막(우측 사진)의 단면구조 및 표면 비교 (PEI/Glycerine/NMP=20/10/80)

〈표 3-23〉에 6FDA-TrMPD 폴리이미드를 코팅하기 전의 폴리이서이미드 지지체와 6FDA-TrMPD 폴리이미드를 폴리이서이미드 지지체위에 코팅하여 제조한 6FDA-TrMPD 복합 평막의 이산화탄소와 질소에 대한 투과특성을 정리하여 나타내었다. 〈표 3-23〉에 나타낸 폴리이서이미드 지지체는 PEI/Glycerine/NMP=20/5/80 용액으로 제조된 것이다. 투과압력은 5 atm이었다. 실험결과 코팅전의 이산화탄소 투과량과 선택도에 비해 선택도는 거의 6FDA-TRMPD의 고유의 선택도에 근접하는 결과를 얻었으나 투과도는 코팅층의 두께에 비해 아주 작은 값을 얻었다. 이러한 결과는 capillary action으로 인하여 미세기공에 코팅요액이 침투해 들어가서 선택층의 두께가 두꺼워졌기 때문이다. 이것은 dip-coating법의 단점이다. 코팅하는 방법으로 복합막을 제조하는 경우에는 코팅 전에 제 3의 물질로 표면기공을 채운 후에 코팅하는 방법이 요구된다.

〈표 3-23〉 폴리이서이미드 지지체 다공막과 6FDA-TrMPD 복합평막의 투과성능

분리막	투과도(GPU)		선택도 (CO ₂ /N ₂)
	CO ₂	N ₂	
Polyetherimide 지지체 다공막	14.0	15	≈1
6FDA-TrMPD 복합막	2.5	0.2	13

바. 불소계 폴리이미드 평막 제조 및 성능평가 결과

이상의 불소계 폴리이미드 분리막 제조 및 성능평가 실험을 통하여 6FDA-TrMPD 폴리이미드 고분자 분리막이 이산화탄소/질소 기체혼합물을 분리하는데 우수한 분리성능을 나타낸다는 것을 확인하였으며, 또한, 비대칭 구조를 갖는 6FDA-TrMPD 폴리이미드 평막을 제조할 수 있는 방법을 확립하였다. 그러나, 대용량의 이산화탄소/질소 기체혼합물을 처리하기 위해서는 중공사막 형태의 분리막이 필요하다. 6FDA-TrMPD 폴리이미드 분리막을 실용적으로 사용하기 위해서는 6FDA-TrMPD 폴리이미드 중공사막을 제조하는 기술을 개발하여야 한다. 이하의 중공사막 제조 연구에서 6FDA-TrMPD 폴리이미드 중공사막의 제조조건을 검토하여 실용적으로 사용할 수 있는 여부를 평가한다.

2. Polyethersulfone(PES) 비대칭 평막의 제조와 분리성능

가. 용매의 선정

캐스팅 용액에 사용되는 용매와 비용매는 비대칭막의 구조와 성능에 큰 영향을 미친다. 만약 액상 응고법(aqueous coagulation)이 사용된다면 이들 용매들은 물과 혼합이 되어야 한다. PES 비대칭막의 제조에 사용된 용매의 휘발도 척도인 비점을 <표 3-24>에 나타내었다. 그리고 PES의 용해 여부는 각 용매 45g에 PES 5g을 넣어 25℃에서 하루를 교반하여 완전하게 용해되는 것을 기준으로 판단하였다.

<표 3-24> PES 비대칭막 제조에 사용한 유기용매

Solvent	BP (°C)	Non solvent	BP (°C)
NMP	202	Acetone	56.5
		Methanol	64.7
		Tetrahydrofuran	65.4
		Ethyl acetate	76.5
		Ethanol	78
		Methylethylketone	80

건/습식 상전환법은 캐스팅 용액을 만들 때 적어도 하나 이상의 휘발성 용매나 비용매가 사용되어야 한다. 일단 캐스팅된 막은 이 휘발성 용매의 증발에 의해 침전제에 담기 전에 바깥쪽 부위가 건조 상분리가 일어나게 되고 침전제에 넣으면 습식 상분리가 일어난다. 이 때 용매와 침전제와의 혼합성에 따라 막의 구조가 변하게 된다. 일반적으로 물과의 혼합성이 좋은 용매는 대부분 낮은 휘발도를 가진다. 이것은 용매가 높은 극성을 가지고 수소결합이 많은 반면 이들 분자간 힘이 휘발하려는 성질을 억누르기 때문이다(10). 일반적으로 사용되는 휘발성 용매로는 아세톤, THF등이 사용되는데 이는 휘발도가 높으면서 물과의 혼합성이 양호하기 때문이다. 또한 휘발성 용매보다 휘발도가 낮은 용매로는 NMP, dimethylformamide 등이 사용된다.

아세톤, THF를 휘발성 비용매로 사용하고 NMP를 용매로 사용하여 PES의 농도와 용매의 농도를 변화시키면서 25℃에서 용해 여부를 실험해 본 결과 아세톤, NMP, PES 시스템은 PES의 함량 35%까지도 용해시키는 반면 THF, NMP, PES 시스템은 PES의 함량이 25% 이상이 되면 상분리가 일어나 gel화 되는 현상을 나타내었다. 이 결과를 <표 3-25>에 정리하

였다.

이 결과로 볼 때 THF을 휘발성 비용매로 사용하는 것은 막의 형성 및 용해도에 문제가 있다고 판단할 수 있다. 본 연구에서는 아세톤, NMP, PES 시스템을 사용하기로 하였다.

나. PES의 함량에 따른 영향

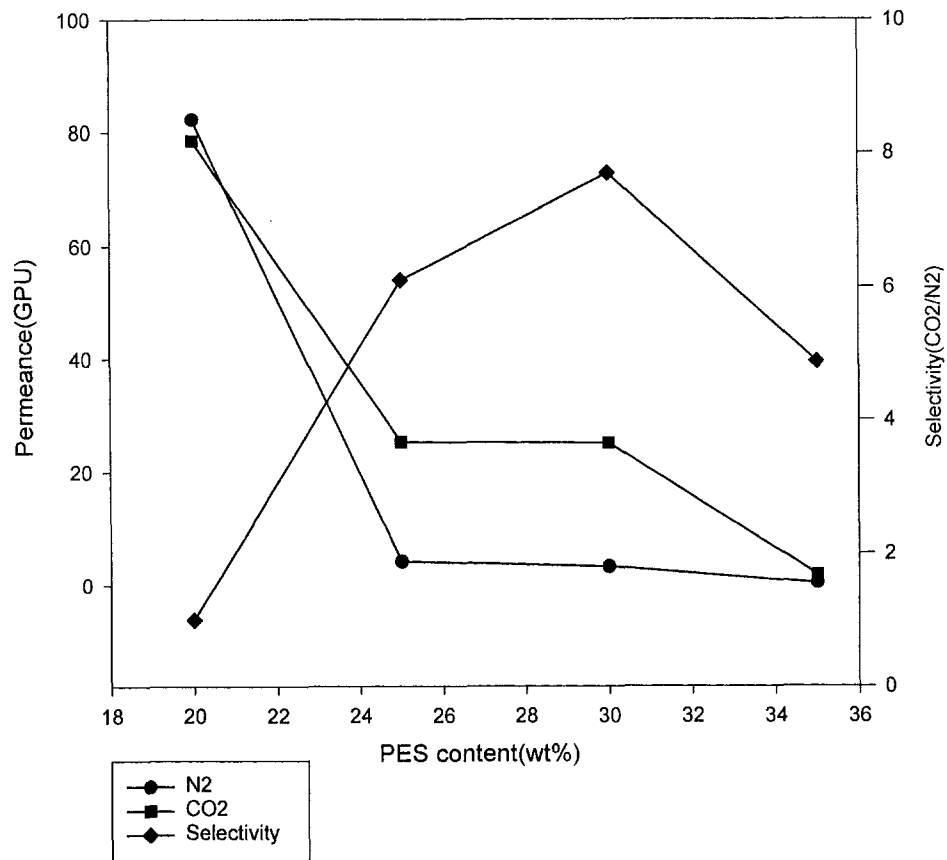
캐스팅 용액의 고분자의 함량은 건/습식 상분리법에 있어서 중요한 매개변수 중의 하나이다. 일반적으로 고분자의 분자량, 용매의 점도, 온도 등이 중요한 요인이지만 대개의 경우 고분자의 농도가 30% 이하인 경우가 적당한 캐스팅용액의 점도를 유지할 수 있고 또한 증공사막의 제조에도 가장 적당하다(10).

캐스팅 용액의 고분자 함량의 영향을 [그림 3-45]에 나타내었다. 용매의 증발시간

<표 3-25> PES의 유기용매에 대한 용해성

PES (wt%)	THF (wt%)	Acetone(wt%)	NMP (wt%)	Solubility
20	27		53	○
25	25		50	×
30	23		47	×
20		27	53	○
20		40	40	○
25		25	50	○
25		37.5	37.5	○
30		23	47	○
30		35	35	○
35		21.7	43.3	○
35		32.5	32.5	○

즉, 건식 상전환 시간을 30초로 하고, 아세톤과 NMP의 비를 1:2로 하면서 PES 고분자의 함량을 20~35% 범위에서 변화시키면서 분리막을 제조하여 CO₂와 N₂의 투과도 및 선택도의



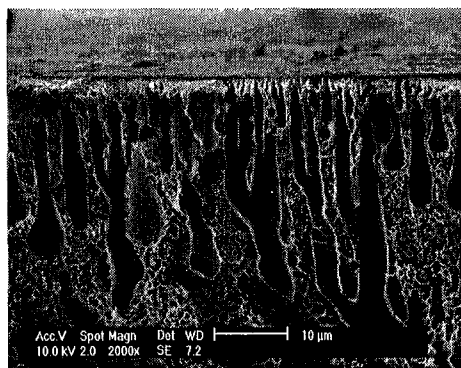
[그림 3-45] Variations of permeance and selectivity according to PES content (Evaporation time: 30sec, acetone/NMP=1/2)

변화를 측정하였다. 고분자 함량 30%까지는 고분자의 함량이 증가할수록 각 기체의 투과도는 감소하는 반면 선택도는 증가하는 결과를 보인다. 한편, 고분자 함량 30% 이상에서는 투과도와 선택도가 모두 감소한다. 고분자 함량 20%에서는 선택도가 1이하로 CO₂의 N₂에 대한 선택도가 없는 것으로 판단된다. 선택도가 1 이하라는 것은 CO₂보다 오히려 N₂가 더 잘 투과한다는 것을 의미한다. 이것은 표피층에 결점이 있어 표피층에서 용해 확산에 의한 기체의 선택적 투과가 일어나지 않기 때문으로 보인다. 이는 [그림 3-46]에 나타낸 표피층의 주사현미경 사진에서 잘 나타난다. 고분자 함량이 20%인 [그림 3-46(a)]의 사진에서는 표피층이 얇고 지지층의 finger void가 표피층에 거의 맞닿아 있거나 표피층이 없는 부분이 있고 이 부분으로 기체가 주로 투과하게 되므로 선택적 투과가 이루어지지 않는다. 이에 반하여, 고분자 함량이 30%인 [그림 3-46(b)]의 사진에서는 표피층에 거의 맞닿아 있거나 표피층이 없는 부분을 볼 수 없다. 고분자 함량이 35%인 경우에 투과도가 급격하게 감소하면서 선택도는 오히려 약간 감소한다. 이 경우의 투과도가 급격하게 감소하는 것은 고분자 함량이 많아지면서 분리막 구조가 치밀해지기 때문이라고 할 수 있으며, 선택도가 감소하는 것은 분리막 표피층에 일부의 결점이 있기 때문일 것이라고 추정된다.

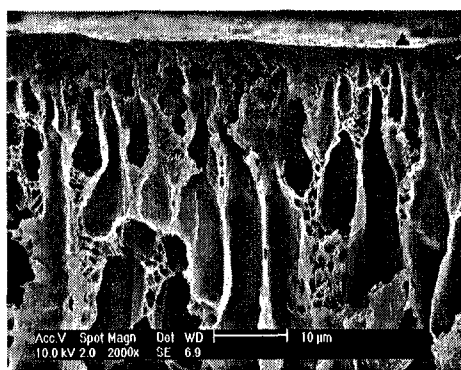
다. 용매의 함량에 따른 영향

휘발성 비용매와 용매의 무게비는 건/습식 상전환법에 의해 만들어지는 비대칭막제조에 있어서 또 하나의 기본적인 중요한 변수이다. 휘발성 비용매와 용매의 무게비에 의해 캐스팅 용액의 휘발도 및 응고율을 조절할 수 있기 때문이다. 일반적으로 비용매의 함량이 증가하면 용매와의 상호작용에 의해 용매의 용해력이 감소되어지고 이로 인하여 상전환이 빠르게 일어나게 된다.

아세톤/NMP 사용량 비가 1/2와 1/1인 경우에 용매의 증발 시간을 30초로 하고 PES 함량을 변화시켜 제조된 분리막들의 분리성능을 <표 3-26>에 정리하였다. 용매의 증발 시간에 관계없이 아세톤/NMP의 비가 1/2에 비해 1/1일 경우에 기체의 투과도는 감소하고 선택도는 증가하는 경향의 결과를 보였다. 캐스팅 용액 중의 휘발성 용매인 아세톤에 비휘발성 용매인 NMP에 비하여 상대적으로 많아지면, 건식 상전환 단계에서 유효 표피층의 두께가 두꺼워지고 치밀해져 얻어지는 분리막의 투과도는 감소하고 선택도는 증가한다. 또한, 아세톤/NMP의 비는 습식 상전환단계에서 용매 및 비용매와 응고액 간의



(a)



(b)

[그림 3-46] Variation of membrane morphology according to PES content ((a) PES content: 20% (b) PES content: 30%))

<표 3-26> Permeability and selectivity change according to the acetone content(Solvent evaporation time: 30sec)

PES(wt%)	Acetone:NMP=1:2			Acetone:NMP=1:1		
	PCO2	PN2	α CO2/N2	PCO2	PN2	α CO2/N2
20	457.5	546.1	0.8	324.4	367.4	0.9
25	31.9	9.3	3.4	29	2.9	10.1
30	31.6	8.9	3.6	28.2	0.6	49.8
35	1.8	0.4	4.9	-		

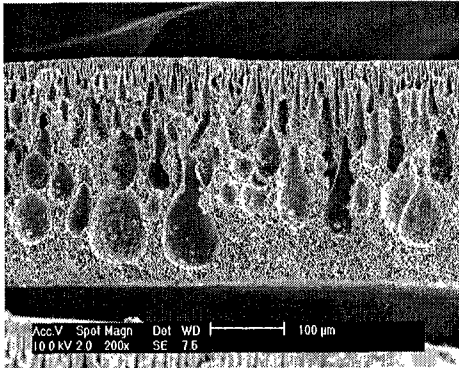
치환속도에 영향을 미쳐 분리막의 지지층의 구조에 변화를 가져온다.

[그림 3-47]에서 보는 것처럼 아세톤의 양이 증가하면 막내부에 finger void인 macro void가 감소하게 되는 것을 관찰할 수 있다. 이는 아세톤이 증가하면 물과의 치환율을 증가시켜 macro void의 감소를 가져오는 것으로 해석할 수 있다. 이는 또한 기체의 투과도를 감소시키는 요인이 될 수 있다. 이 실험의 결과로부터 건식 상전환의 시간 즉, 용매의 증발시간이 증가할수록 투과도는 감소하고 선택도는 증가한다는 것을 충분히 예상할 수 있고 또한 습식 상전환 단계에서 아세톤의 사용량이 증가할수록 분리막 구조가 변하여 투과도가 감소하게 된다는 것을 충분히 예상할 수 있다. 이에 대한 실험결과는 <표 3-27>에 정리하였다. 이 결과에서도 예상한 바와 같이 증발시간이 5초에서 30초로 증가하였을 경우에 투과도는 감소하고 선택도는 증가한다는 것을 알 수 있다. <표 3-27>에서 특히 주목할 것은 증발시간 30초, 아세톤/ NMP의 비가 1/1이고, PES고분자의 양이 30 wt%인 경우에 제조된 분리막의 분리성능은 CO₂ 투과도와 CO₂/N₂의 선택도는 각각 21.2 GPU와 61.4이라는 것이다. 이 결과는 아주 우수한 분리성능으로서, Ingo 등(13)이 얻은 결과보다 우수한 것이다.

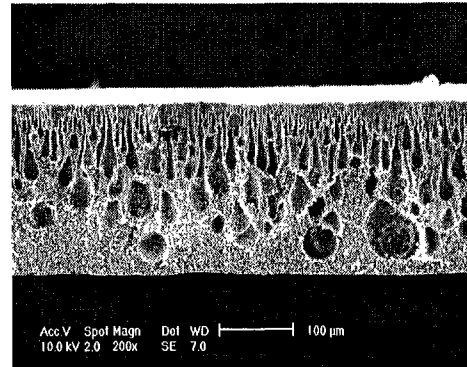
라. 비용매 첨가제의 첨가에 따른 영향

용매의 무게비 이외에 비용매 첨가제가 또한 상전환법에 의해 만들어지는 비대칭막의 제조에 있어서 또 하나의 중요한 변수이다. 비용매 첨가제 또한 용매 및 비용매와 응고액 간의 치환속도를 조절할 수 있어 막의 구조를 변화시킬 수 있기 때문이다. 여기에서는 비용매 첨가제로 에탄올을 첨가하여 투과도 및 선택도의 변화와 막의 구조변화

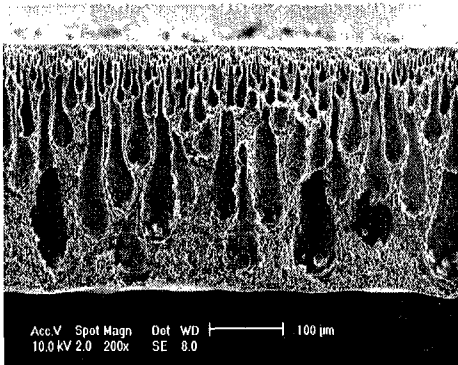
(a)



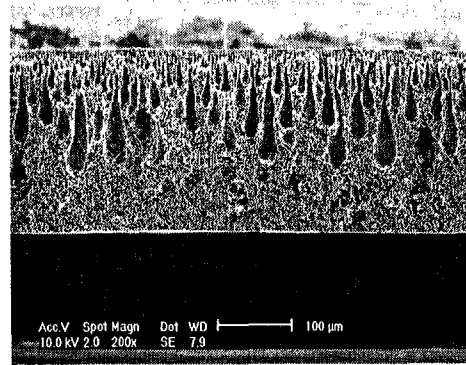
(b)



(c)



(d)



[그림 3-47] Variation of membrane morphology according to acetone content (Evaporation time: 30sec, (a) PES content: 25%, acetone/NMP=1/2, (b) PES content: 25%, acetone/NMP=1/1, (c) PES content: 35%, acetone/NMP=1/2, (d) PES content: 35%, acetone/NMP=1/1)

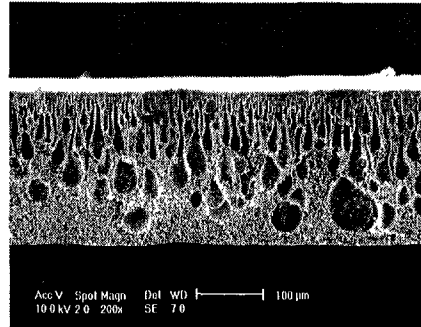
<표 3-27> Permeability and selectivity change according to the solvent evaporation

농도비(%) P/A/N/E	Evapoeration Time(sec)	실리콘코팅	N ₂ 투과도 (GPU)	CO ₂ 투과도 (GPU)	선택도 (CO ₂ /N ₂)
20/27/53/00	0	×	546.1	457.5	1
	30	×	82.2	78.5	1
25/25/50/00	0	×	9.3	31.9	3
	30	×	4.2	25.3	6
30/23/47/00	0	×	8.9	31.6	4
	30	×	3.3	25.1	8
35/21/43/00	0	×	0.6	2.4	4
	30	×	0.4	1.8	5
20/40/40/00	0	×	367.4	324.4	1
	30	×	23.2	23.4	1
25/37/37/00	0	×	2.9	29	10
	30	×	0.6	22.6	38
		○	0.5	21	39
25/35/35/05	30	×	3.2	33.3	10
		○	1.1	31.2	29
25/32/32/10	30	×	19.5	73.4	4
		○	1.4	38.7	28
30/35/35/00	0	×	0.6	28.2	50
	30	×	0.3	21.2	61
35/32/32/00	0	×	N.D	N.D	N.D
	30	×	N.D	N.D	N.D

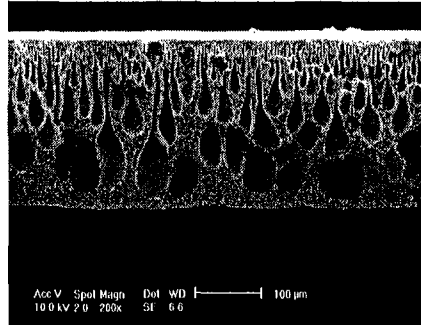
에 대하여 살펴보았다.

[그림 3-48]에는 비용매 첨가제인 에탄올의 사용량을 증가시키면서 제조한 분리막의 단면사진들을 나타내었다. 에탄올 함량이 증가하면서 finger like void인 macro void가 증가하는 경향을 볼 수 있다. 또한, [그림 3-49]는 비용매 첨가제인 에탄올의 사용량을 증가시키면서 제조한 분리막의 분리성능을 나타내었다. 첨가제인 에탄올의 함량이 증가

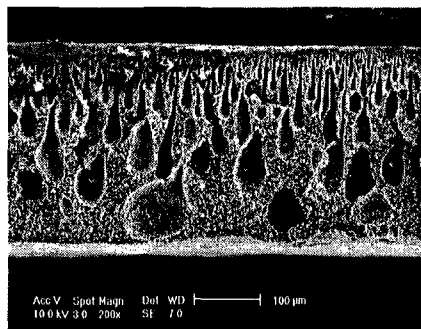
(a)



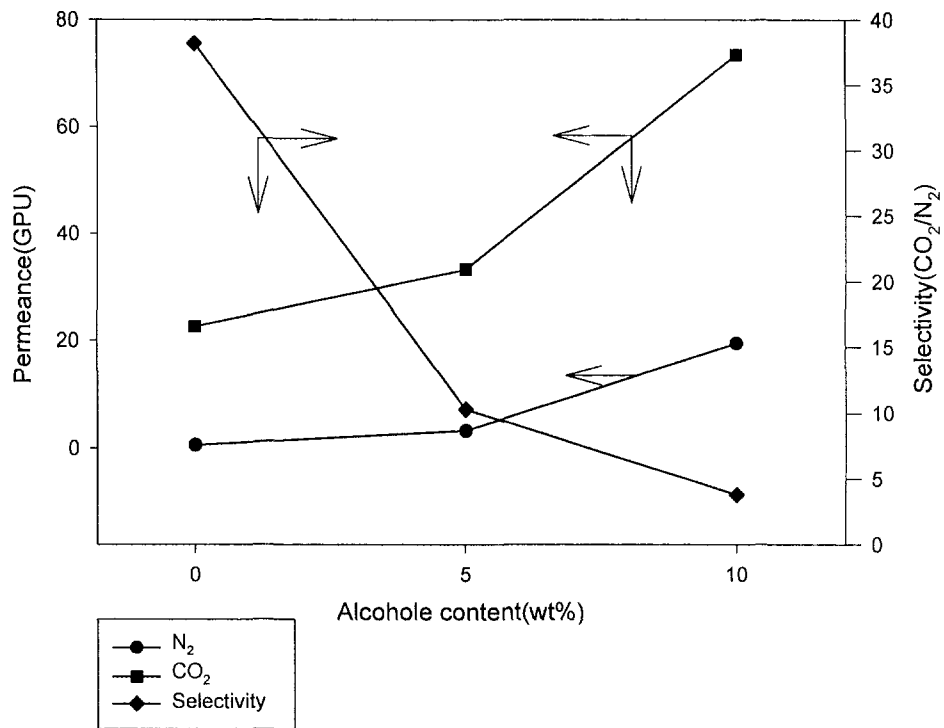
(b)



(c)



[그림 3-48] Variation of membrane morphology according to ethanol content (PES content: 25%, evaporation time: 30sec, acetone/NMP=1/1, (a) ethanol content: 0%, (b) ethanol content: 5%, (c) ethanol content: 10%)



[그림 3-49] Variation of permeance and selectivity according to ethanol content (PES content: 25%, evaporation time: 30sec, acetone/NMP=1/1)

하면서 기체의 투과도는 증가하는데 반해 선택도는 감소하는 경향을 보인다. 이것은 에탄올의 함량이 증가함에 따라 내부 open cell 및 macro void가 발달하여 투과도가 증가하게 되고 막표면의 포피층에 성긴 구조를 형성시킴으로써 선택도의 감소를 유발하기 때문이다.

마. 실리콘 코팅에 따른 영향

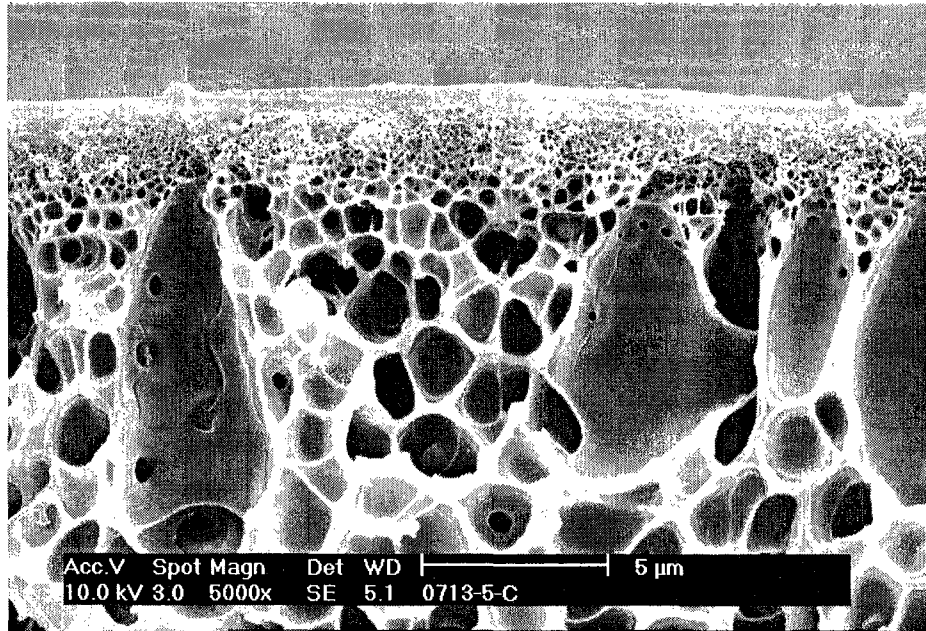
일반적으로 상전환법으로 제조되는 분리막은 핀홀과 같은 결점을 갖는다. 이러한 결점을 보완하기 위하여 기체분리막 제조에서 일반적으로 사용하는 방법은 실리콘 수지로 분리막 표면을 코팅하는 것이다. 본 연구에서도 제조된 분리막을 실리콘 수지로 코팅하여 그 효과를 검토하였다. [그림 3-50]에 실리콘을 코팅한 막의 사진을 나타내었다. 이 사진에서 실리콘이 분리막에 잘 코팅되어 있는 것을 알 수 있다.

<표 3-28>에 비용매 첨가제인 에탄올의 사용량을 변화시켜 얻은 분리막의 코팅 전과 코팅 후의 분리성능을 비교하였다. 비용매 첨가제인 에탄올을 사용하지 않은 경우에는 코팅 전과 후의 분리성능에 차이가 없다. 비용매 첨가제를 사용하지 않은 경우의 분리막은 결점이 거의 없는 것 같다. 그러나, 비용매 첨가제가 많이 사용된 분리막일수록 코팅 전에는 선택도가 불량하였으나, 실리콘 수지 코팅을 함으로써 선택도가 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 실리콘 수지 코팅이 분리막의 결점을 보완하는데 아주 효과적임을 알 수 있다.

바. 분리막의 분리성능에 대한 온도의 영향

고분자 분리막을 투과하는 기체의 투과속도는 온도에 영향을 받는다. 온도는 기체의 분리막 표면에서의 용해 및 분리막 내에서의 확산에 영향을 줄 수 있다. 일반적으로 기체의 고분자에 대한 용해도는 온도가 증가하면 감소하지만, 고분자 내에서의 확산속도는 온도 증가에 따라 증가한다(30). 즉, 온도 증가가 용해도 감소와 확산속도 증가의 어느 쪽 더 큰 영향을 주는가에 따라 투과속도의 증감이 결정된다.

PES 분리막의 분리성능에 대한 온도의 영향을 알아보기 위하여 실험에 사용한 분리막은 앞의 실험에서 가장 우수한 분리성능을 보인 분리막의 제조조건인 PES 30%, 아세톤/NMP의 비 1/1, 건식 상전환 시간 30초의 조건에서 제조된 비대칭막이었다. 그 결과는



[그림 3-50] Morphology of membrane coated with silicone resin

<표 3-28> Permeability and selectivity change according to the silicone coating

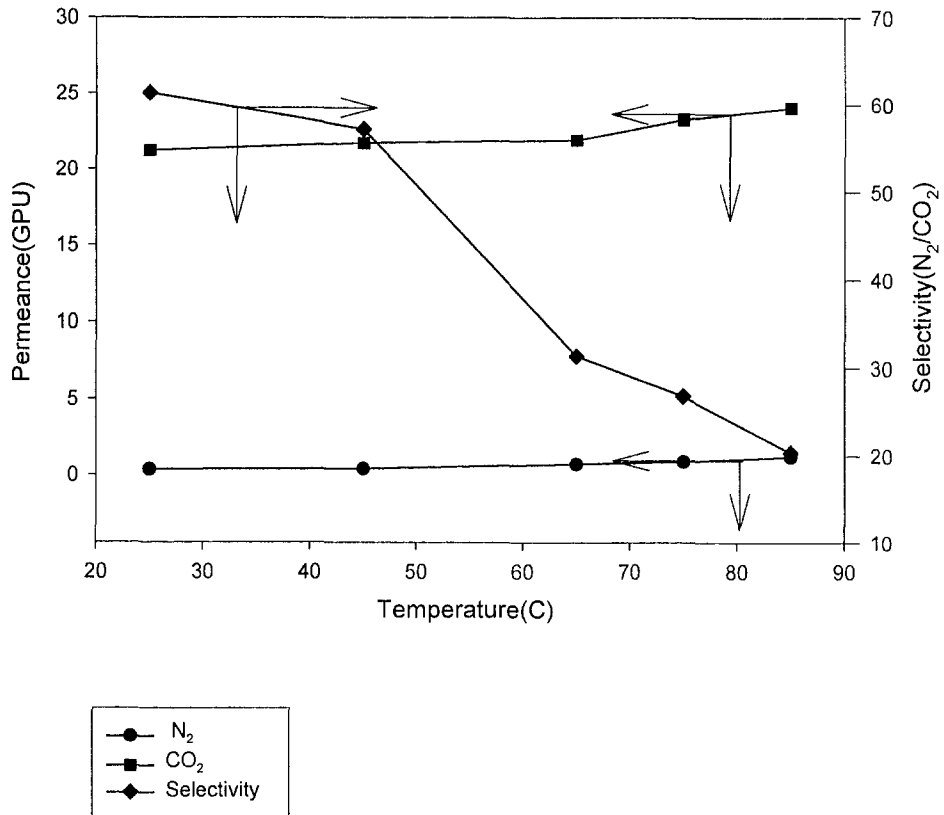
Ethanol (wt%)	Before coating			After coating		
	P _{CO2}	P _{N2}	$\alpha_{CO2/N2}$	P _{CO2}	P _{N2}	$\alpha_{CO2/N2}$
0	22.6	0.6	38.2	21.0	0.5	38.9
5	33.3	3.2	10.3	31.2	1.1	29.3
10	73.4	19.5	3.8	38.7	1.4	28.2

[그림 3-51]과 같다. [그림 3-51]에서 보듯이 온도가 증가할수록 이산화탄소와 질소의 투과도는 모두 서서히 증가한다. 이는 온도 증가에 따른 용해도의 감소 효과보다 확산계수의 증가 효과가 커서 겉으로 나타나는 투과속도는 증가하는 것으로 해석된다. 그러나, 이산화탄소/질소 선택도는 온도 증가에 따라 급격하게 감소하는 것으로 볼 수 있다. 온도 증가가 이산화탄소의 증가보다는 상대적으로 질소의 투과속도의 증가에 더 크게 기여하기 때문이다. PES 기체분리막을 이산화탄소/질소 기체혼합물 분리에 사용하는 경우에 조업 온도는 상온에 가까울 수록 유리하다.

사. PES 평막 제조 및 성능평가 결과

여러 가지 캐스팅 용액의 조성을 가지고 다양한 조건으로 비대칭구조의 PES 평막들을 제조하여 그 구조를 분석하고, 이산화탄소와 질소 기체의 투과특성을 조사하였다. 외표면에 치밀한 구조를 갖는 표피층과 finger like void를 갖는 다공성 지지층으로 구성되는 비대칭구조가 잘 발달된 이산화탄소/질소 기체 혼합물에 대한 분리성능이 우수한 PES 분리막을 제조할 수 있었다. 또한 이 분리막의 최적조건에서의 분리성능은 이산화탄소 투과도는 21.2 GPU이고, 이산화탄소/질소 선택도는 61.4 정도이었다. 그리고 다음과 같은 사항을 알 수 있었다.

1) 캐스팅 용액 중에서 PES의 농도가 높아질수록 제조된 분리막은 투과도는 낮아지고 선택도는 높아지는 것을 알 수 있었다. 또한 동일 PES 조성에서 휘발성 용매의 비율과



[그림 3-51] Variation of permeance and selectivity according to temperature (PES content: 30%, evaporation time: 30sec, acetone/NMP=1/1)

용매의 증발시간이 증가할수록 기체의 투과도는 낮아지고 선택도는 높아지는 것을 알 수 있었다. 이는 휘발성 용매의 양이 증가할수록 표피층이 두꺼워지고 치밀해지며 용매의 치환조건의 변화로 finger like void인 macro void가 감소하기 때문이다.

2) 비용매 첨가제를 첨가하는 경우에는 분리막의 형성과정에서 막표면에 성긴 구조를 형성시켜 첨가제의 함량이 증가할수록 투과도는 높아지고 선택도는 낮아지는 경향을 보였다. 분리막의 결점을 보완하기 위한 실리콘 수지 코팅은 투과도를 감소시키지 않고, 선택도를 크게 증가시키는 효과가 있었다.

이상의 PES 평막 제조 및 성능평가 실험을 통하여 PES 고분자 분리막이 이산화탄소/질소 기체혼합물을 분리하는데 우수한 분리성능을 나타낸다는 것을 확인하였으며, 또한, 비대칭 구조를 갖는 PES 평막을 제조할 수 있는 방법을 확립하였다. 그러나, 대용량의 이산화탄소/질소 기체혼합물을 처리하기 위해서는 중공사막 형태의 분리막이 필요하다. PES 폴리이미드 분리막을 실용적으로 사용하기 위해서는 PES 중공사막을 제조하는 기술을 개발하여야 한다. 이하의 중공사막 제조 연구에서 본 PES 평막 제조 실험을 통하여 얻은 기술적 사항과 제조조건을 활용하여 PES 중공사막을 제조할 수 있는 최적의 제조조건을 검토하고자 한다.

3. 중공사막 제조를 위한 예비실험

가. 중공사막 제조장치의 성능 테스트

본 연구에서는 상업적 규모로 중공사막을 대량으로 제조할 수 있는 제조장치([그림 3-28]과 [그림 3-29])를 설계하여 설치하였다. 건습식 방사법에 의한 중공사의 제조에서 PES와 PEI(Polyetherimide)를 모델 고분자로 이용하여 PES/NMP, PEI/NMP 방사용액을 제조한 후 예비 방사실험을 수행하여 제조장치의 성능과 중공사막 제조조건을 미리 검토하였다.

Zeinith사에서 구입한 정량 기어 펌프의 회전 rpm과 토출량의 관계를 조사한 결과 거의 선형관계를 보였다. 또한 내부 응고제의 외부에 가한 압력과 토출량의 관계 역시 깨끗한 선형관계를 보이는 것을 확인하였다. 제조된 중공사를 권취하는 과정에서 tension controller의 동작이 정상적으로 작동하는 것을 확인하였다. 세부적으로 많은 부분의 개선작업이 있었지만 자세한 설명을 생략한다.

개선된 방사장치에서 제조된 증공사의 구조는 내부 응고제로 물을 사용한 경우는 내외부에 이중스킨을 가진 이중지상구조(double-finger structure)였으며 내부 응고제로 NMP/water=80/20을 사용한 경우에는 외부에만 스킨층을 갖는 단일지상구조(single-finger structure)였다. [그림 3-52]에는 본 연구실에서 제조된 증공사의 제조장치를 통해 얻어진 폴리이서설폰 증공사의 모습과 그 단면 구조를 나타낸 것이다. 이들은 모두 내경과 외경은 증공사의 내부는 거의 완벽한 원형을 유지하고 있었다. 이것은 본 연구실에서 제조된 증공사제조장치의 성능이 우수하며, 방사용액의 토출량과 내부응고제의 토출조건이 증공사의 제조에 적합함을 의미한다. 그러나, 이 증공사에는 skin층이 존재하지 않으므로 증공사막으로 사용할 수 없다. Skin층을 형성된 증공사막의 제조조건은 제조실험을 통하여 확립하여야 한다.

나. 방사조건에 따른 PES 증공사의 구조 및 규격

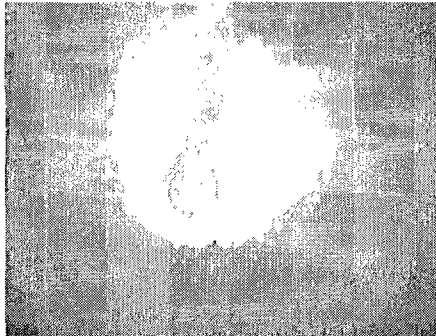
방사높이, 방사원액의 토출량, 내부응고제의 토출량이 증공사의 구조 및 규격에 미치는 영향을 파악하기 위해 이들을 변화시켜 증공사를 제조하는 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 방사높이의 변화

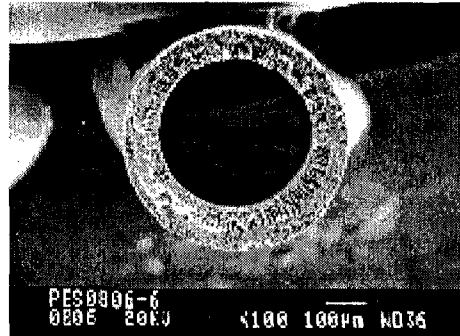
[그림 3-53]에 PES/NMP=28/72(w/w)을 방사원액으로 하여 방사높이에 따른 폴리이서설폰 증공사의 내경, 외경 및 외경/내경의 변화를 나타냈다. 증공사를 안정적으로 제조하기 위해 내, 외부응고제는 물을 사용하였다. 방사용액의 토출속도는 150 rpm, 내부응고제의 토출압력은 0.23 kg/cm^2 으로 고정하였다. 방사높이란 노즐과 응고조의 물과의 거리를 의미한다. 방사높이가 높아질수록 증공사의 외경과 내경은 점차 줄어드는 것을 알 수 있으며 증공사의 기계적인 강도와 내압성과 직접적인 관련이 있는 외경/내경은 증가한다는 사실을 알 수 있었다.

(2) 방사원액의 토출량의 변화

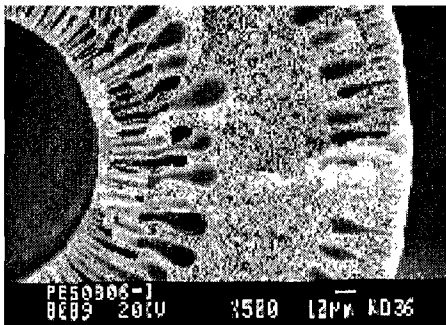
[그림 3-54]에 방사원액의 토출량의 변화(rpm에 의존)에 따른 폴리이서설폰 증공사막의 내경, 외경, 외경/내경의 변화를 나타낸 것이다. 방사높이는 0cm로, 내부 응고제의 토출압력은 0.23 kg/m^2 으로 고정하였다. 보는 바와 같이 방사용액의 토출량(rpm에 의존)이 증가할수록 증공사의 외경은 증가하나 내경은 감소하는 것을 알 수 있었다.



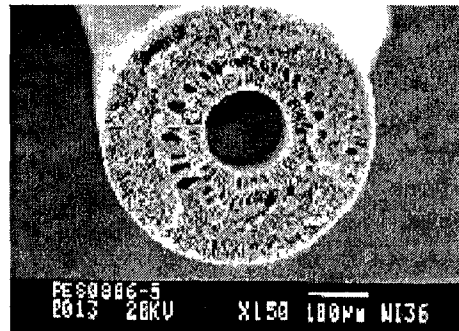
Hollow fiber



Cross-section of HF

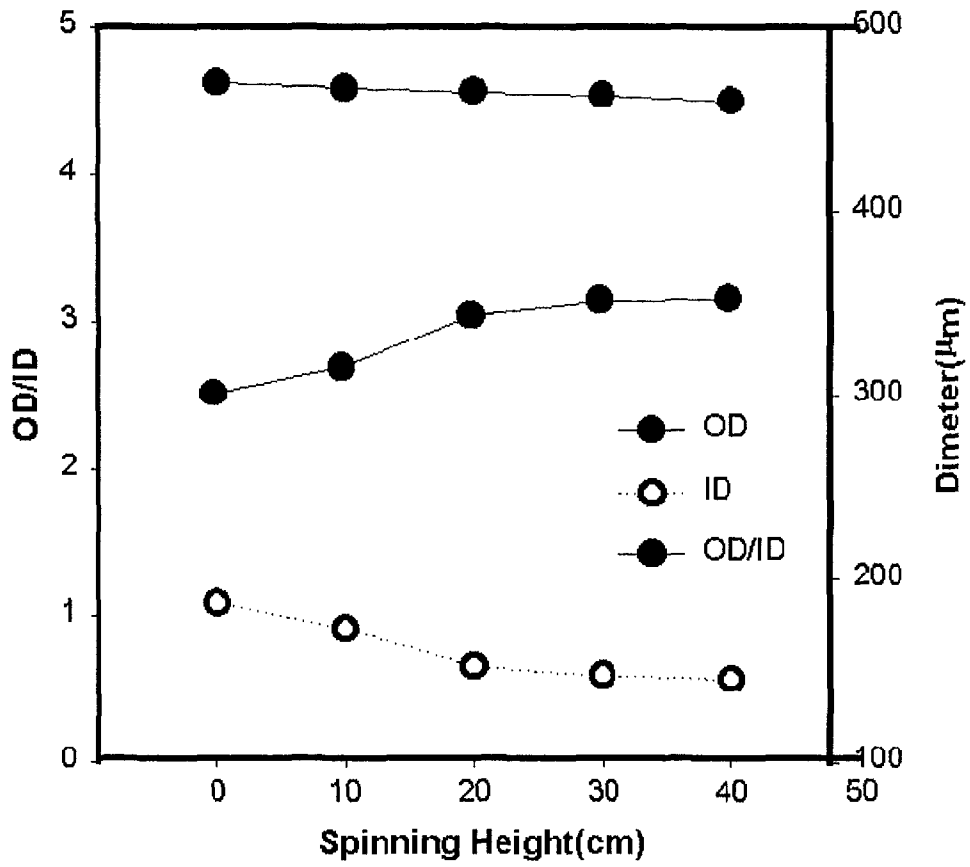


Cross-section of HF

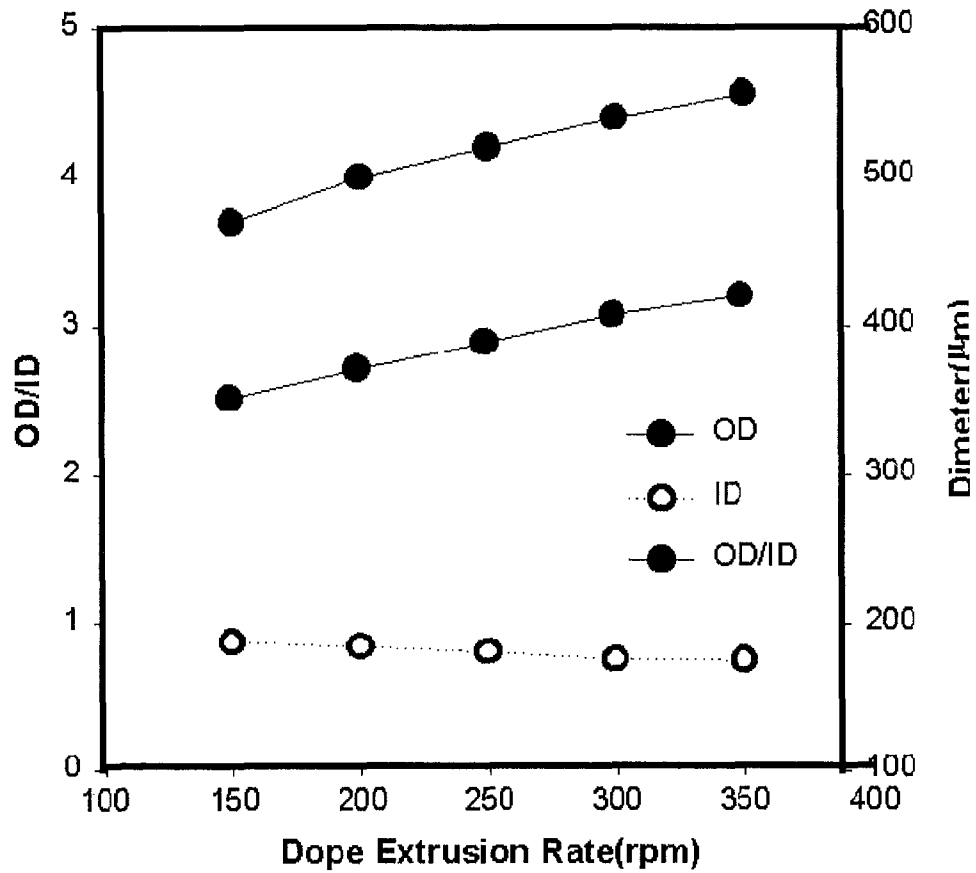


Cross-section of HF

[그림 3-52] Hollow fibers of PES and cross-sections



[그림 3-53] 방사높이에 따른 PES 중공사의 내경 및 외경 변화



[그림 3-54] 방사원액의 토출량의 변화(rpm에 의존)에 따른 PES 중공사의 내경 및 외경 변화

그리고 외경/내경의 비는 점차 증가함을 알 수 있었다. 또한 제조된 증공사는 이중지상구조로 모두 완벽한 원형을 이루고 있었다.

3) 내부응고제의 토출량의 변화

[그림 3-55]는 내부응고제의 토출량의 변화(압력에 의존)에 따른 폴리이서설 폰 증공사막의 내경, 외경, 외경/내경의 변화를 나타낸 것이다. 방사높이는 0cm로, 방사원액의 토출량은 200rpm으로 고정하였다. 보는 바와 같이 내부 응고제의 토출압력(량)이 증가할수록 증공사의 외경, 내경은 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 외경/내경의 비는 점차 증가함을 알 수 있었다. 제조된 증공사는 이중지상구조로 모두 완벽한 원형을 이루고 있었다.

3) 방사조건의 최적화

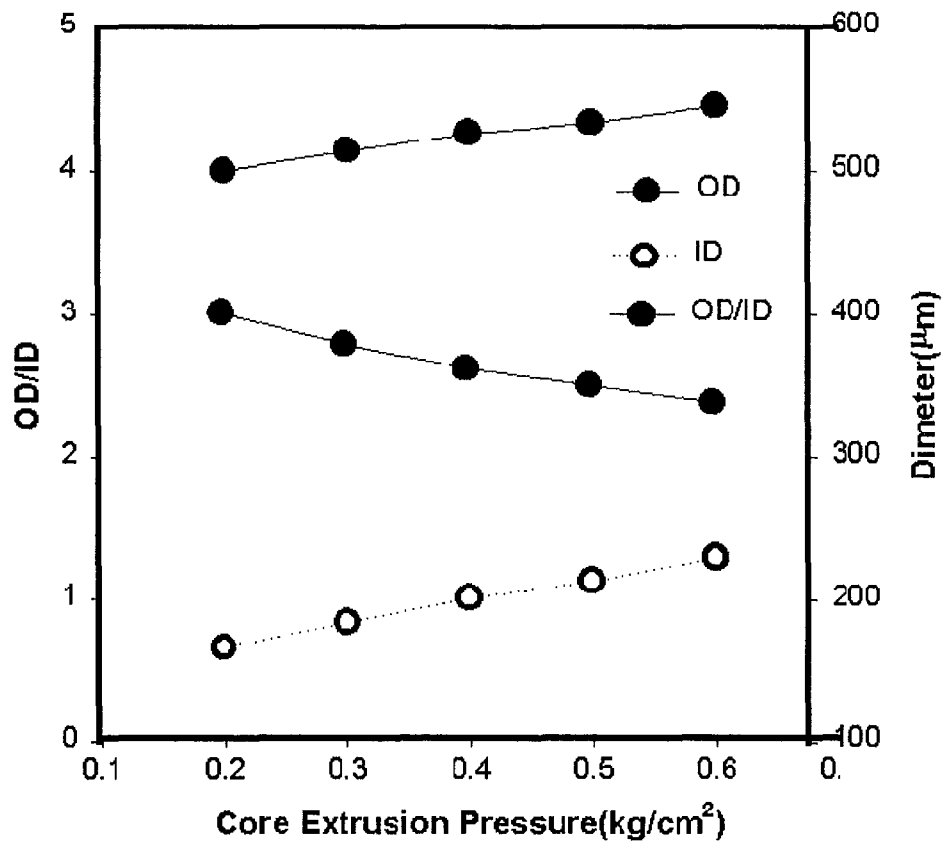
앞에서 기술한 방사높이, 방사원액의 토출량, 및 내부응고제의 토출량 등의 세가지 방사조건 하에서 얻어진 증공사의 일부의 사진을 [그림 3-56]에 나타내었다. 내경이 140-190um, 외경이 450-550um, 외경/내경은 2.3-3.3정도의 값을 가지고 있었다. 상업화된 Ube 증공사막의 경우 내경이 200um, 외경이 400um, 외경/내경이 2인 것으로 보아 본 실험에서 얻은 결과가 여기에 근접하고 있음을 알 수 있다. 이 실험결과를 토대로 약간의 방사조건을 조절하면 skin층이 잘 발달된 비대칭 구조의 원하는 기체분리용 증공사막을 얻을 수 있으리라고 생각된다.

다. 증공사막 제조를 위한 예비실험 결과

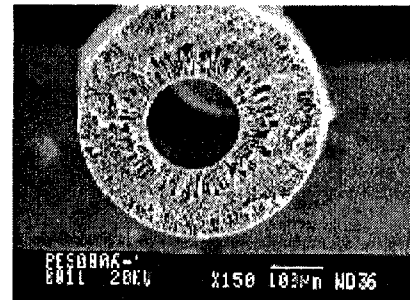
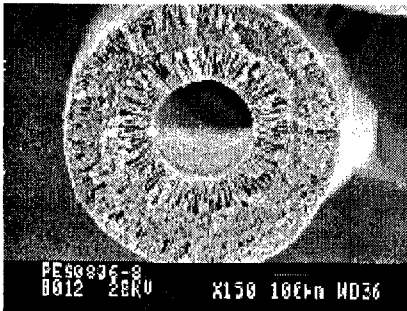
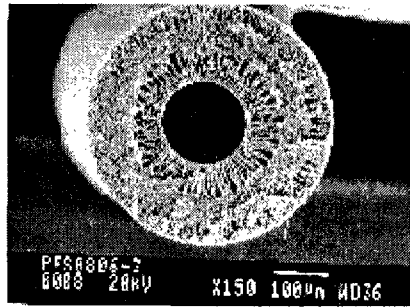
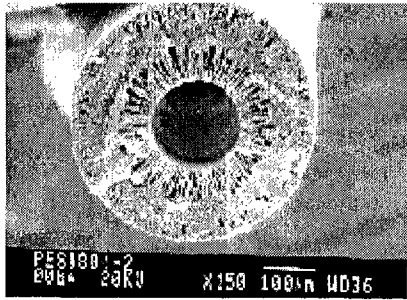
이중관형 노즐, 텐션조절기능, 실리콘 코일장치 및 연속코팅기능을 가진 연속식 증공사막 제조장치를 본 연구실에서 설계, 제작하였다. 이 증공사막 제조장치를 이용한 PES 증공사의 방사실험을 통하여, 장치상의 문제점을 개선한 결과 연속적으로 증공사를 제조하는데 아주 우수한 성능을 보였다.

방사높이, 방사원액의 토출량, 및 내부응고제의 토출량 등의 세가지 방사조건을 변화시켜 상업화된 증공사와 유사한 규격을 갖는 증공사를 제조할 수 있었다. 이 실험결과를 토대로 방사조건을 최적화하면 skin층을 갖는 비대칭 구조의 기체분리용 증공사막을 제조할 수 있다.

4. 증공사막 제조와 성능평가



[그림 3-55] 내부 응고제의 토출량의 변화(압력에 의존)에 따른 PES 중공사의 내경 및 외경 변화



[그림 3-56] PES 중공사(hollow fiber)의 단면 사진

가. 6FDA-TrMPD 중공사막의 제조와 성능평가

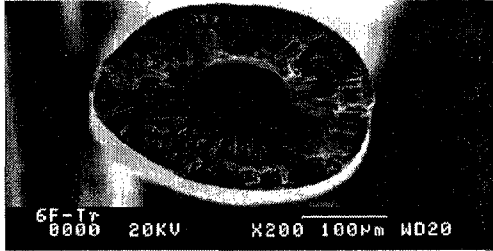
앞에서 기술한 6FDA-TrMPD 평막 실험에서 얻어진 결과와 중공사 제조 예비실험에서 얻은 PES 방사조건을 적용하여 6FDA-TrMPD 중공사막을 제조하였다. 방사용액의 조성은 PES의 방사조건과 같게 설정하였는데, 6FDA-TrMPD/NMP = 22/78(w/w)이고, 6FDA-TrMPD/Acetone/NMP = 25/ 25/50 (w/w/w)이었으며, 내부와 외부응고제로는 각각 물을 사용하였다. 방사높이는 10cm이었다. 제조된 중공사의 단면사진을 [그림 3-57]에 나타냈다. PES 평막 및 6FDA-TrMPD 폴리이미드 평막 등에서 얻어진 결과와 동일하게 첨가제로 휘발성 유기용제를 적게 사용하는 경우에는 이중지상구조의 중공사막이, 첨가제를 사용한 경우는 스폰지 형태의 중공사막이 제조되었다. 또한 내표면과 외표면에는 기공이 발견되지 않았다.

그러나 6FDA-TrMPD 폴리이미드 비대칭 구조 중공사막은 비대칭 구조의 평막과는 달리 완전히 건조한 후에 기체투과 실험 중 막이 파괴되는 현상이 발생하여 투과실험을 수행할 수 없었다. 6FDA-TrMPD 폴리이미드 비대칭 구조 중공사막은 강도가 충분하게 크지 않아 상업적 용도의 기체분리막으로 사용할 수 없을 것 같다. 막의 강도가 낮은 이유는 TrMPD의 구조로 인한 주쇄의 경직성에 그 원인이 있다고 보여진다.

따라서, 이하의 실험에서는 평막 실험에서 우수한 분리성능을 나타내었던 PES를 이용한 중공사막의 제조실험을 중점적으로 수행하였다.

나. PES 중공사막의 제조 및 성능평가

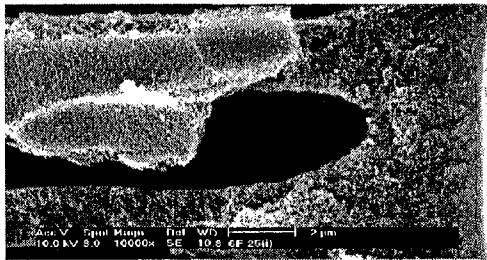
방사용액의 농도가 PES/NMP=28/72, 내외부 응고제는 물을 사용하여 제조된 중공사막의 단면사진의 일부를 [그림 3-58]에 나타냈다. 보는 바와 같이 내외부에 스킨층을 가진 이중지상구조의 중공사막의 형태를 가지고 있었다. 제조된 PES 중공사막을 그대로 또는 실리콘용액 5%에서 코팅한 후 행한 투과실험을 수행한 결과를 <표 3-29>에 나타냈다. 보는 바와 같이 방사용액의 조성에서 휘발성 유기용매가 포함되지 않는 경우 선택도는 1.8 정도로 아주 낮은 값을 보였으며 코팅 후에도 2.1로 약간 증가하였다. 이것은 실리콘막 자체의 선택도(11)에도 미치지 않은 아주 낮은 값으로 제조된 중공사막의 표면 기공이 너무 커서 완벽한 실리콘의 코팅이 이루어지지 않았기 때문에 나타난 결과이다. 따라서 이후의 실험에서는 방사용액에 휘발성 유기용매를 사용하여 실험을 수행하였다. 휘발성 유기용매가 혼합된 다양한 조성의 방사용액을 사용하여 제조된 중공사의 단면



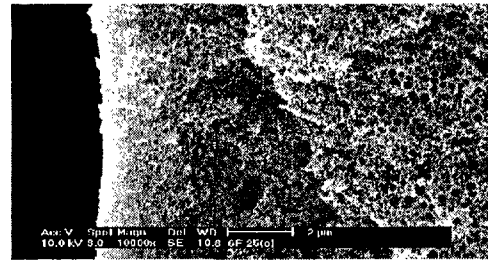
22% 중공사막



25% 중공사막

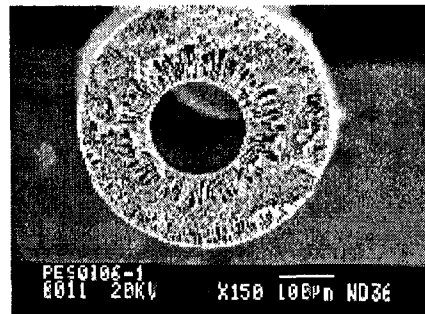
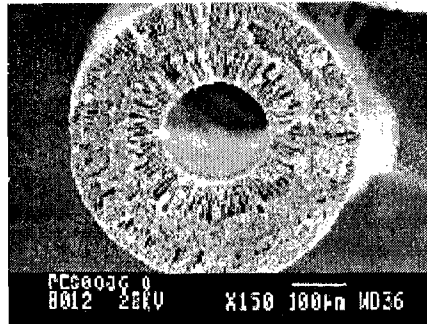
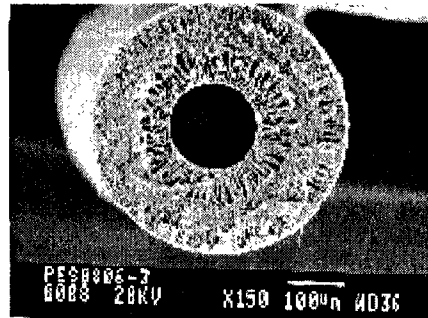
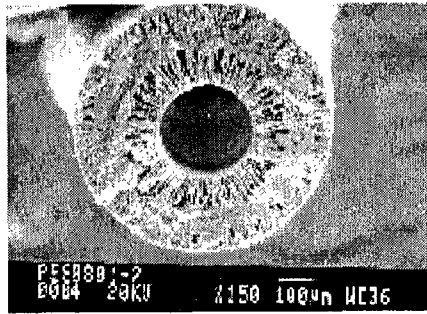


Inner skin layer



Outer skin layer

[그림 3-57] 6FDA-TrMPD 폴리이미드 중공사막의 단면 구조



[그림 3-58] PES/NMP=28/72 용액으로 제조한 PES 증공사막의 단면 사진

〈표 3-29〉 PES/NMP=28/72 용액으로 제조한 PES 중공사막의 분리성능

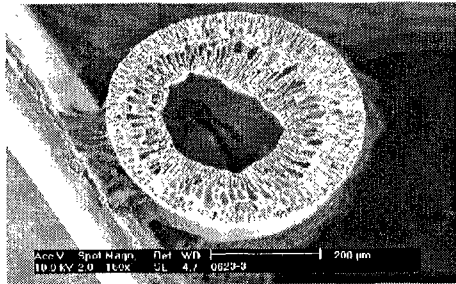
	$P_{CO_2}(GPU)$	$P_{N_2}(GPU)$	선택도 (CO_2/N_2)
실리콘 코팅 전	133	74	1.8
실리콘 코팅 후	58	27	2.1

사진의 일부를 [그림 3-59]과 [그림 3-60]에 나타냈다. 먼저 중공사의 단면구조를 보면 전체적으로 내부응고제의 조성이나 방사높이에 상관없이 모두 이중지상구조로 되어 있다는 것을 알 수 있다. 또한 방사용액에서 폴리마의 농도가 높고, 내부응고제를 물을 쓰거나, 방사높이가 낮을수록 중공사의 단면구조가 편심이나 찌그러짐이 적다는 것을 알 수 있었다. 이러한 편심이 발생하는 이유는 방사용액 내에 휘발성 유기용매의 사용 또는 내부와 외부응고제로 MeOH, NMP/물 등을 사용하면 외부응고제의 중공사의 내부침투에 장애를 받기 때문이다. 이러한 문제는 침전조의 개선으로 해결될 것으로 보인다.

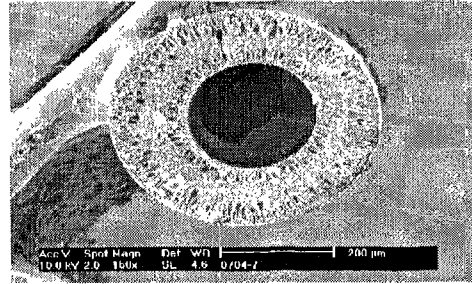
〈표 3-30〉에 여러 가지 조건에서 제조된 중공사막의 투과특성 측정결과를 정리하였다. 보는 바와 같이 전체적으로 막의 편심 여부에 상관없이 우수한 투과특성을 보이고 있었다. 이러한 결과는 지상구조가 외부에 고르게 발달한 점으로부터 예측된 사실이다. 흥미 있는 사실은 일반적인 기체분리용 중공사막의 대부분이 다공성 스폰지 구조를 보이는데 비해 제조된 PES중공사막은 지상구조를 보인다는 점이다. 일반적으로 지상구조의 경우 표면에 큰 defect를 가진다고 보는데 여기에서는 기체분리가 가능한 정도로 작은 기공을 가진 표면에서 생성된다는 점이 막의 구조형성 이론에서 검토를 필요로 하는 주목할 만한 사실이다.

제조된 중공사막의 경우 막의 표면에 많은 defect를 가지고 있기 때문이며 5%의 실리콘용액으로 코팅을 하였다. 중공사막의 투과도가 크고 선택도가 낮은 경우에는 코팅을 한 경우 주로 투과도의 감소가 심하고 선택도의 증가가 크지 않았다. 반면에 선택도가 높고 투과도가 낮은 경우에는 실리콘을 코팅한 경우 투과도의 감소가 작고 선택도의 증가가 크게 이루어진다.

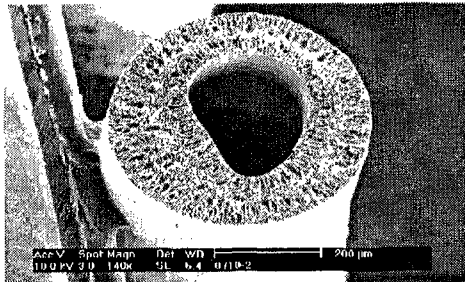
A/N의 비가 1/2에서 1/1로 증가하면 이산화탄소, 질소의 투과량은 큰 변화가 보이지 않지만 선택도의 증가는 확실히 나타난다. 이것은 휘발성 유기용매의 양이 증가할수록 외부표면에 치밀한 스킨층을 쉽게 만들 수 있음을 의미한다. 동일한 휘발성/비휘발성 유



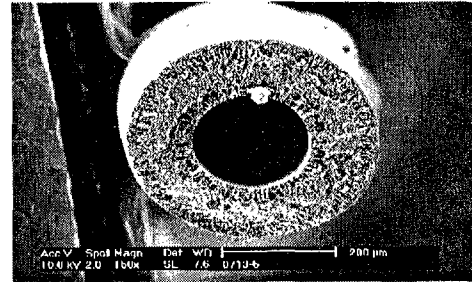
(P/N/A/E=30/21.7/46.7/5)



(P/N/A/E=30/35/35/0)

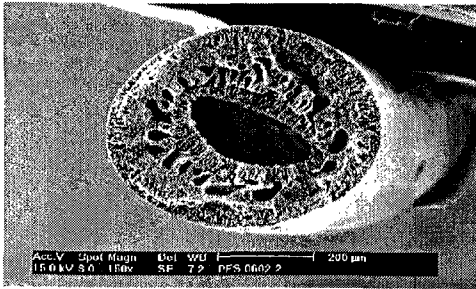


(P/N/A/E=35/32.5/32.55/0)

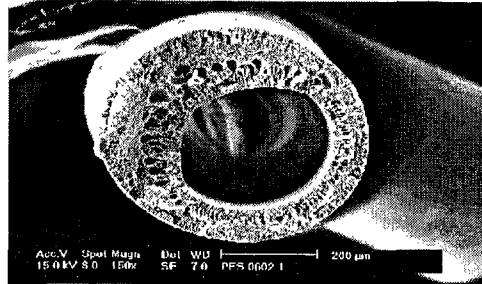


(P/N/A/T=30/35/25/10)

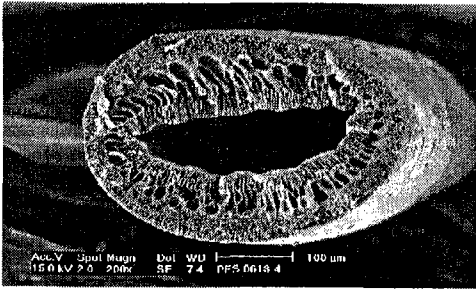
[그림 3-59] 여러 가지 방사조건에서 제조된 PES 중공사막의 단면 사진



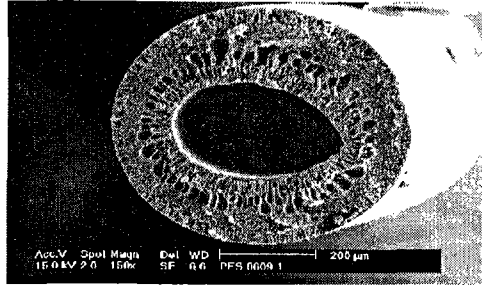
(P/N/A/E=25/25/50/0)



(P/N/A/E =25/37.5/37.5/0)



(P/N/A/E=25/25/50/5)



(P/N/A/E=30/21.7/43.3/0)

[그림 3-60] 여러 가지 방사조건에서 제조된 PES 중공사막의 단면 사진

〈표 3-30〉 PES 증공사막의 제조조건에 따른 분리성능

농도비(%) P/N/A/E(T)	방사 높이 (cm)	내부 응고제	실리콘 코팅/EV	N ₂ 투과량 GPU	CO ₂ 투과량 GPU	선택도 CO ₂ /N ₂	증공사 단면
25/25/50/0	57	물	X	4.6	46	10	편심
			O	2.4	38	16	
25/37.5/37	5	물	X	58	87	1.5	양호
			O	5.1	29	6.3	
	25	물	X	6.3	39	6	편심
			O	2.4	46	19	
	25	물/MH (1/1)	X	6.1	38	6	편심
			O	0.9	38	40	
25/25/50/5(E)	64	물	X/EV	2.1	35	16	편심
			O/EV	0.9	35	43	
30/21.7/43.3/0	57	물	X	2.6	34	13	편심
			O	0.5	14	27	
30/35/35/0	20	물	X	3.4	37	11	우량
			O5	1.5	32	22	
	20	MH	X/EV	1.1	30	28	양호
			O/EV	0.5	24	53	
	30	물	X	1.6	30	19	우량
			O	0.8	25	40	
30/35/25/10 (T)	40	물	X	0.5	11	22	우량
			O	0.4	9.2	26	
	30	MH	X	0.7	11	15	우량
			O	0.5	11.5	25	
	40	MH	X	0.4	18	51	우량
			O	0.3	16	62	
35/32.5/32.5/0	30	물	X	0.9	14	16	편심
			O	0.2	3.7	16	

기용매의 비에서 고분자의 농도가 증가하면 투과도의 저하와 함께 선택도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 막제조 실험에서 많이 보여지는데 고분자의 농도의 증가로 인해 막의 표면의 스킨층의 치밀도와 두께가 증가한다는 것을 의미한다. 휘발성 비용매를 첨가한 경우는 첨가하지 않는 경우에 비해 투과도는 증가하면서 선택도는 약간

감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 이용하면 적절한 선택도의 조절과 함께 투과도를 높일 수 있다. 방사높이의 증가는 휘발시간의 증가와 동일하게 볼 수 있다.

방사용액의 점도와 내부응고제의 조성, 증공사의 단면의 형태 안정성을 고려함에 따라 동일한 방사높이에서의 방사가 어려웠다. 방사높이가 증가하는 경우 전체적으로 휘발시간의 증가로 인해 투과도는 감소하며 반대로 선택도는 증가한다는 사실을 알 수 있었다. 또한 내부응고제를 MeOH가 들어가는 경우 물을 쓴 경우에 비해 내표면이 다공성으로 변하면서 투과속도의 증가와 선택도의 증가를 동시에 보였다. 이러한 것은 막의 투과분리 특성이 선택 스킨층에서만 좌우되는 것이 아니라 하부 다공성 지지층에도 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 즉 투과속도가 빠른 기체가 하부층의 저항으로 인해 감소할 때 투과도가 감소하며 이것은 선택도의 감소로 이어진다는 것을 의미한다. 따라서 투과성능을 개선하기 위해서는 하부층의 저항을 감소시키는 연구가 필요하다는 것을 알 수 있다. 또한, 본 연구보고서에는 기재하지 않았지만 여러 가지 제조 조건하에서 40-60정도의 아주 우수한 선택도를 보이는 증공사막이 제조되었다.

다. 증공사막 제조와 성능평가 결과

6FDA-TrMPD 폴리이미드는 평막의 형태로 상업적으로 사용이 가능하다고 생각되지만, 증공사막 형태로는 막의 강도가 약하여 상업적으로 활용하기 어려울 것으로 보인다.

PES 증공사막은 강도에 문제가 없고, 이산화탄소/탄소 기체혼합물에 대하여 우수한 분리성능을 나타낸다. 전체적으로 증공사의 투과특성과 막단면 구조, 막제조의 안정성을 고려했을 때 최적의 PES 증공사막은 P/A/N= 30/35/35 방사용액으로 제조된 것이다. 이 조건에서 제조된 PES 증공사막의 내경/외경은 200/400 μm 이고 외표면의 선택층의 두께는 0.1 μm 이하이었다. 또한, 이 증공사막은 막의 편심이 없고 투과도는 25 GPU, 이산화탄소/질소의 선택도는 40 정도의 값을 보였다. 상업화된 일본의 Ube사의 폴리이미드막 (증공사의 내경/외경: 200/400 μm , 분리성능: CO₂ 투과도 60 GPU, CO₂/N₂ 선택도: 30)에 필적할 만한 우수한 규격과 성능을 나타내었다.

이하에서는 본 실험에서 얻은 최적조건하에서 PES 증공사막을 대량 방사하여 소형의 증공사막 모듈을 제조하고, 이를 이용한 이산화탄소/질소 기체혼합물을 분리하는 막분리 공정에 적용한 실험결과를 기술한다.

5. 막분리공정시스템

가. PES 증공사막 대량 제조

PES 증공사막 제조실험으로 확립된 최적의 제조조건을 이용하여 PES 증공사막을 대량 방사하였다(50cm길이의 증공사막 5000 가닥 정도 방사). 제조한 PES 증공사막의 일부를 [그림 3-37]에 나타내었다. PES 증공사막의 제조조건은 다음과 같다:

- 방사용액: P/N/A = 30/35/35
- 방사높이: 20 cm
- 내외부용고제: 물
- 실리콘 수지 코팅

[그림 3-61]에 제조된 증공사막의 단면과 외부 skin층의 SEM 사진을 나타내었다. 증공사막의 내경과 외경은 각각 200과 400 마이크론 정도이며 외부 skin layer의 두께는 0.1 마이크론 정도이었다.

나. 소형 증공사막 모듈 제조

대량 방사한 PES 증공사막을 이용하여 이산화탄소/질소 혼합기체의 투과특성을 측정할 막분리공정시스템용 소형의 증공사막 모듈을 제조하였다. 제작한 증공사막 모듈은 직경 3cm이고 길이 30cm인 스테인레스스틸 관인데, 내부에 400 가닥의 증공사막이 장착되었다([그림 3-38]). 이 소형 증공사막의 표면적은 약 400cm²이다.

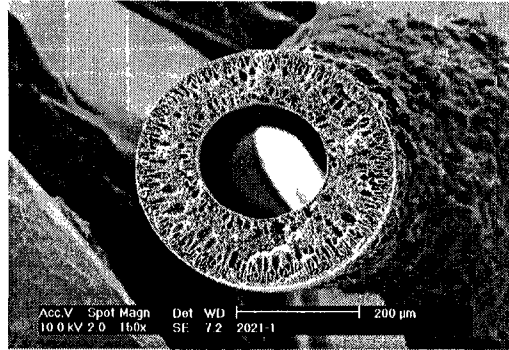
다. 막분리공정시스템

제작한 소형 증공사막 모듈의 이산화탄소/질소 혼합기체에 대한 분리성능을 평가하기 위한 막분리공정시스템을 설계하여 구성하였다([그림 3-39]와 [그림 3-40]). 이산화탄소/질소 분리 막분리공정을 확립하기 위하여, 막분리공정시스템을 이용하여 이산화탄소의 농도가 12%인 CO₂/N₂ 기체혼합물에 대하여 증공사막 모듈의 분리성능을 평가하였다.

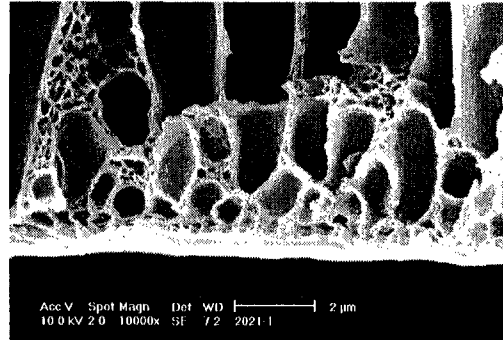
라. 막분리공정 분리 결과

공급가스 중의 이산화탄소 농도를 12%, 투과측 압력을 대기압, 투과 온도를 상온

(a)



(b)



[그림 3-61] SEM photos of PES hollow fiber membrane: (a) Cross-section
(b) Outer skin layer

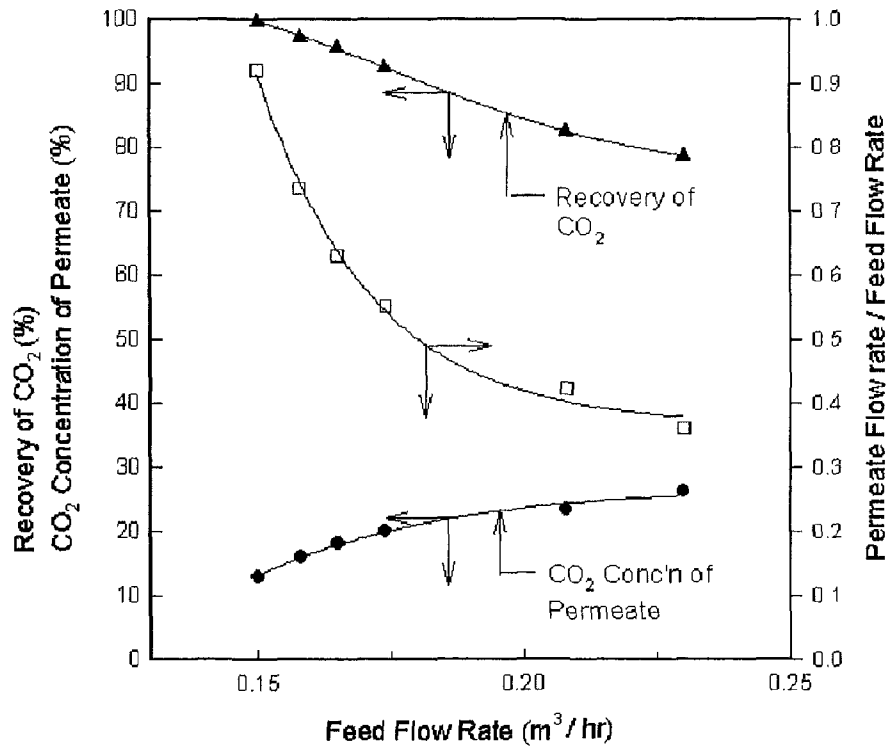
으로 각각 유지하면서 공급압력을 3, 5와 7 atmG로 변화시키면서 공급가스 유량 및 투과가스의 유량과 이산화탄소 농도의 변화를 조사하였다. 앞에서 기술한 PES 평막 실험에서 투과 온도가 높을수록 선택도가 저하되고, 상온의 투과온도가 적합하다는 것이 밝혀졌으므로, 본 막분리공정 분리에서는 투과 온도를 상온으로 유지하였다. 소형의 PES 증공사막 모듈(분리막 표면적 400cm^2)의 분리결과를 막면적 0.1m^2 인 경우로 환산한 이산화탄소/질소 기체혼합물의 공급 압력에 따른 분리결과를 [그림 3-62], [그림 3-63]와 [그림 3-64]에 나타내었다.

일정한 압력하에서 소형의 증공사막 모듈에 공급되는 이산화탄소/질소 기체혼합물의 유량이 증가함에 따라 투과가스/공급가스의 비와 투과가스로 회수되는 이산화탄소의 비율은 빠르게 감소하는 경향을 보이거나, 투과가스 중의 이산화탄소 농도는 조금씩 증가하는 경향을 보인다.

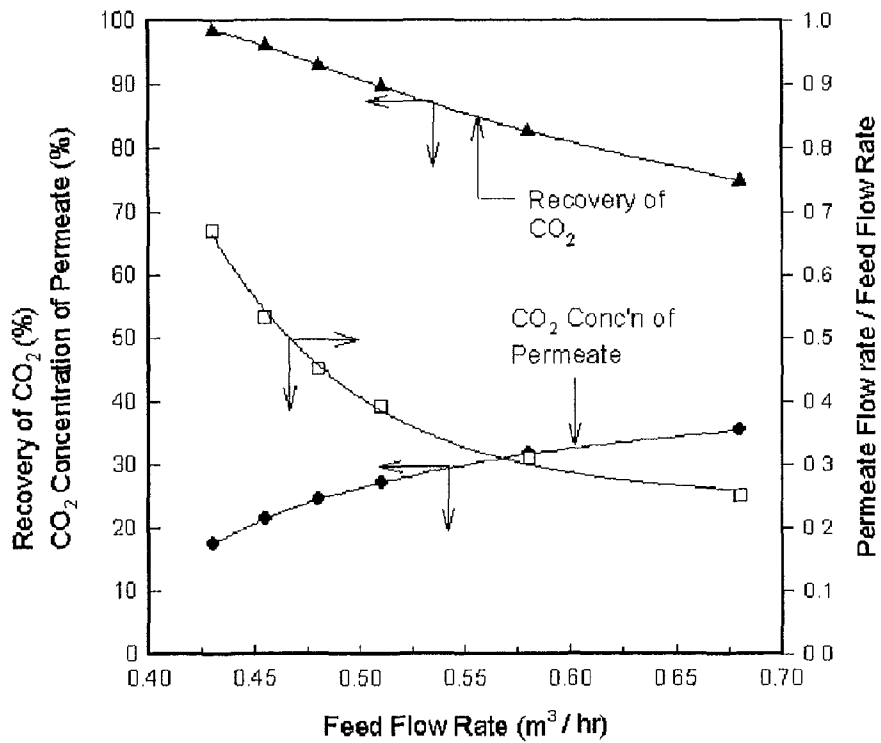
[그림 3-62] [그림 3-63] [그림 3-64]의 결과로부터 막모듈에 공급된 이산화탄소의 90%를 투과측으로 회수하는 경우에 공급압력에 따른 투과가스의 유량과 이산화탄소 농도 및 공급가스 유량의 변화를 <표 3-31>에 정리하였다. 압력이 증가함에 따라, 투과가스 중의 이산화탄소 농도가 증가하며, 또한 더 많은 양의 혼합가스를 분리할 수 있다는 것을 알 수 있다. 즉, 분리성능만 고려한다면, 압력이 높은 것이 바람직하다고 할 수 있다. 그러나, 압력이 높으면, 혼합가스를 압축하는데 비용이 더 들어가기 때문에 비경제적이다. 압축 비용과 분리능력을 모두 고려하여 최적의 운전 압력을 결정해야 한다. 공급 압력이 대략적으로 5 atmG 이상인 경우에는 2단 압축시스템이 필요하고, 운전비가 급격하게 증가한다. 따라서, 가능한 한 1단 압축시스템을 사용한다고 하면, 공급 압력은 5 atmG이 바람직할 것으로 분석된다. 공급 압력 5 atmG이고 투과측 압력이 대기압인 경우, 본 연구에서 제조한 소형 PES 증공사막 모듈을 이용하면 이산화탄소 농도가 12%인 CO_2/N_2 혼합가스 $0.204\text{ Nm}^3/\text{hr}$ 를 처리하여 투과측으로 이산화탄소 농도가 27.3%인 농축가스를 $0.08\text{ Nm}^3/\text{hr}$ 의 유량으로 분리해 낼 수 있다.

이하에서는 이 결과를 이용하여 이산화탄소 농도가 12%인 CO_2/N_2 혼합가스 $1000\text{ Nm}^3/\text{hr}$ 를 처리할 수 있는 막분리공정시스템을 설계한다.

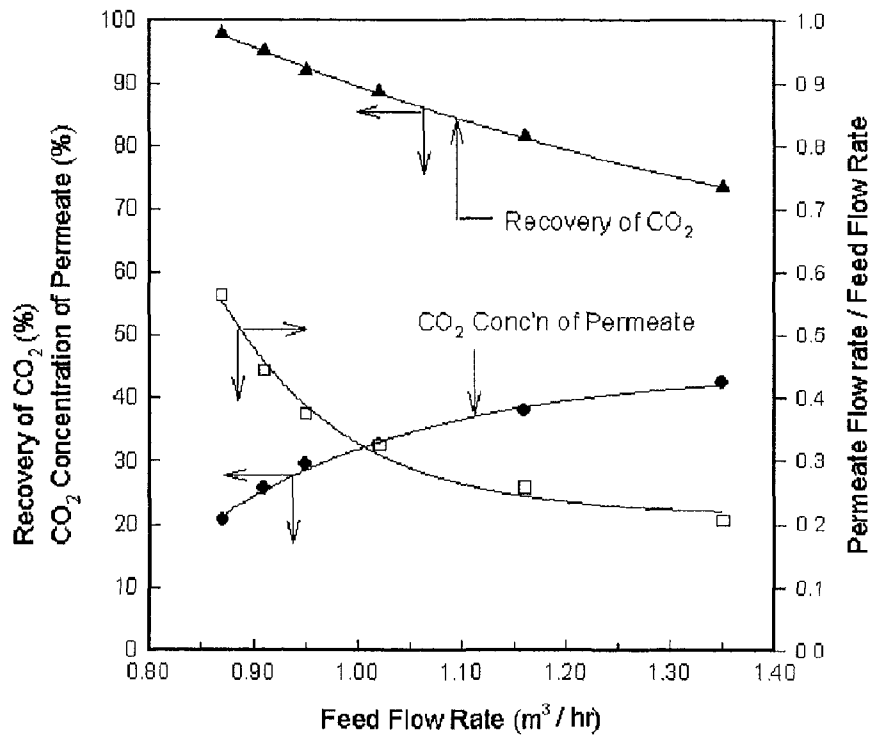
6. 처리량 $1000\text{ Nm}^3/\text{hr}$ 규모의 막분리공정시스템 설계



[그림 3-62] 소형 PES 중공사막 모듈의 분리결과(투과압력 3 atmG)



[그림 3-63] 소형 PES 중공사막 모듈의 분리결과(투과압력 5 atmG)



[그림 3-64] 소형 PES 증공사막 모듈의 분리결과(투과압력 7 atmG)

<표 3-31> Separation results of hollow fiber membrane module for CO₂/N₂ Gas Mixture(CO₂ Conc'n of Feed: 12.0%, Temp.: Room Temp., Recovery of CO₂: 90.0%)

Feed Press. (atmG)	3	5	7
CO ₂ Concentration of Permeate (%)	20.9	27.3	31.4
Permeate Flow Rate (Nm ³ /hr)	0.094	0.201	0.342
Retentate Flow Rate (Nm ³ /hr)	0.088	0.309	0.651
Feed Flow Rate (Nm ³ /hr)	0.182	0.51	0.99

가. 설계기준

앞에서 기술한 결과를 설계기준으로 하여, 이산화탄소 농도가 12%인 CO₂/N₂ 혼합가스 1000 Nm³/hr를 처리할 수 있는 막분리공정시스템을 설계한다. 중요한 설계기준을 정리하면 다음과 같다:

- Membrane Area: 0.1 m²
- Feed Pressure: 5 atmG
- Permeate Pressure: 0 atmG
- 공급가스(Feed)의 CO₂ 농도: 12 %
- 공급가스 유량: 0.5 Nm³/hr
- Permeate의 CO₂ 농도: 27.3 %
- Permeate의 유량: 0.2 Nm³/hr
- CO₂ 회수율: 90%

나. PES 중공사막 모듈 scale-up

소형 중공사막 모듈을 scale-up하여 1 모듈당 100 Nm³/hr 혼합기체를 처리할 수 있는 대형 중공사막 모듈은 20m²의(100 Nm³/hr/(0.5Nm³/hr/0.1m²)) 막표면적이 필요하다. 이 중공사막 모듈에는 유효길이 90cm인 PES 중공사막이 40,000 가닥 장착되어야 하고, 중공사막 모듈의 직경이 3cm인 경우에 400 가닥의 중공사막이 장착될 수 있으므로 대형 중공사막 모듈의 직경은 30cm 가되어야 한다. 이를 정리하면, 대형 PES 중공사막 모듈 1

unit의 규격은 다음과 같다.

- 증공사막 모듈: 직경 30cm, 유효길이 90cm
- 장착 PES 증공사막: 40,000 가닥
- 증공사막의 유효 표면적: 20m^2
- 이산화탄소/질소 기체혼합물 처리능력: $100\text{ Nm}^3/\text{hr}$

다. 막분리공정 설계: 처리량 $1000\text{ Nm}^3/\text{hr}$ 기준

이산화탄소/질소 기체혼합물 $1000\text{ Nm}^3/\text{hr}$ 을 처리하기 위해서 앞에서 설계한 표면적이 20m^2 인 대형 증공사막 모듈이 이론적으로 10 unit가 필요하나, 운전 중 파손되었을 때 보수를 위하여 여유있게 한다면 실제로 설치할 대형 증공사막 모듈은 이론적으로 필요한 것의 2배로 하여 20 unit가 필요하다.

대형 증공사막 20 unit가 설치되는 이산화탄소/질소 기체혼합물 처리량이 $1000\text{ Nm}^3/\text{hr}$ 인 막분리공정시스템의 공정도는 [그림 3-65]과 같다. 이 막분리공정의 운전조건은 다음과 같다.

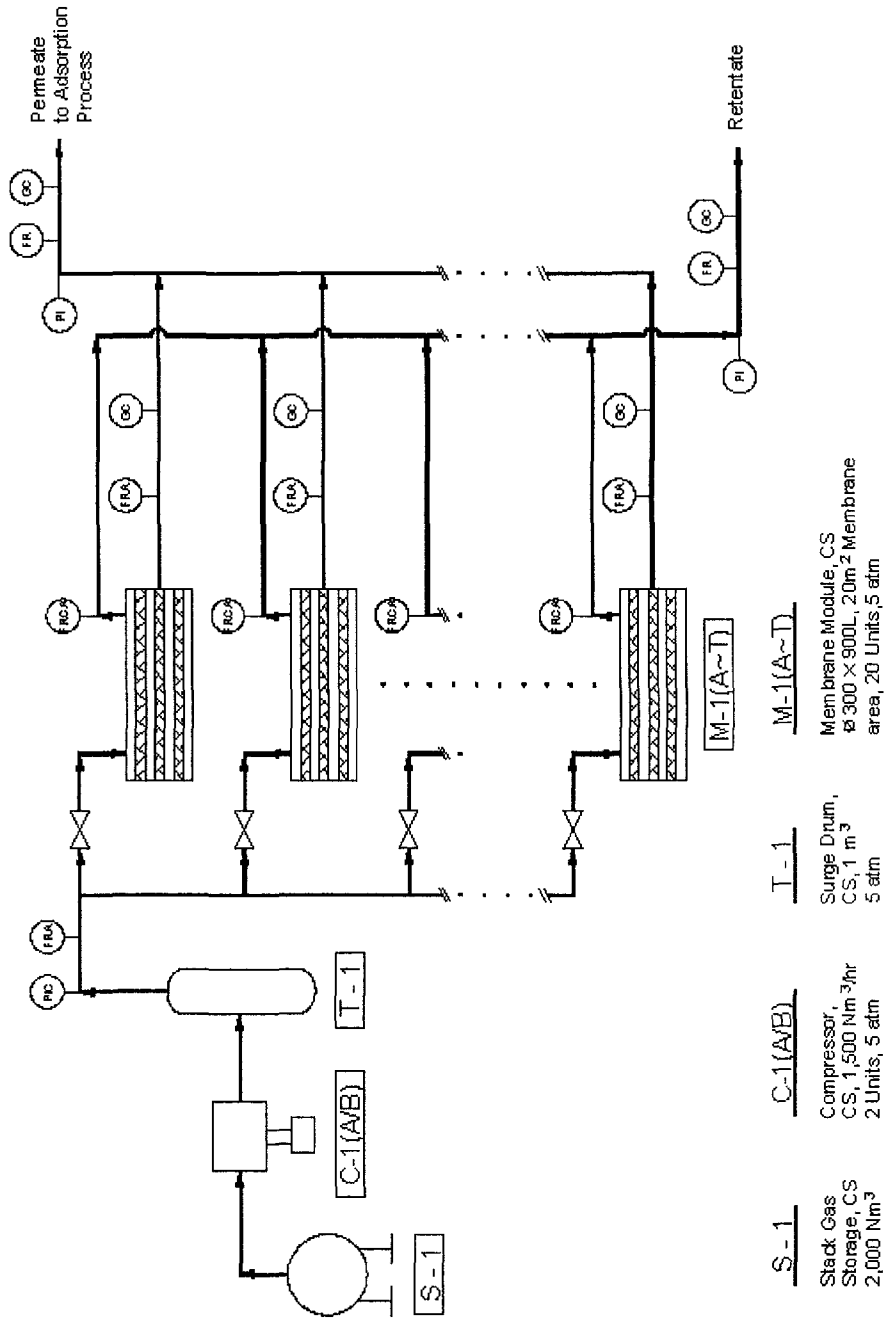
- Membrane Area: 400 m^2
- Feed Pressure: 5 atmG
- Permeate Pressure: 0 atmG
- 투과 온도: 상온
- 공급가스(Feed)의 CO_2 농도: 12 %
- 공급가스 유량: $1000\text{ Nm}^3/\text{hr}$
- Permeate의 CO_2 농도: 27.3 %
- Permeate의 유량: $400\text{ Nm}^3/\text{hr}$
- CO_2 회수율: 90%

라. 막분리공정시스템의 설치투자비 추정

앞에서 설계한 처리량 $1000\text{ Nm}^3/\text{hr}$ 의 막분리공정시스템에 필요한 장치의 가격으로 막분리공정시스템의 설치투자비를 아래와 같이 추정하였다. 처리량 $1000\text{ Nm}^3/\text{hr}$ 의 막분리공정시스템의 설치에 필요한 투자비는 대략적으로 86,000만원 정도일 것으로 추정된다.

M-1(A-T)	500만원/개 x 20개 =	10,000 만원
C-1(A/B)	3,000만원/개 x 2개 =	6,000 만원
S-1	5,000만원/개 x 1개 =	5,000 만원
T-1	500만원/개 x 1개 =	500 만원
PIC	2,000만원/개 x 1개 =	2,000 만원
FRCA	1,000만원/개 x 20개 =	20,000 만원
FRA	500만원/개 x 22개 =	11,000 만원
GC	3,000만원/개 x 2개 =	6,000 만원
Piping		5,500 만원
Structure & 건설비		20,000 만원

계		86,000 만원



[그림 3-65] Membrane Separation Process

제 3 절 결론

앞에서 기술한 연구로부터 얻은 결과를 요약하여 정리하면 다음과 같다.

1. 여러 가지 불소계 폴리이미드와 PES 고분자 소재를 이용하여 평막과 증공사막을 제조하여 분리성능을 평가함으로써, 이산화탄소/질소 기체혼합물의 분리막 제조에 PES를 선정하였다.

2. 이산화탄소/질소 기체혼합물 분리에 실용적으로 사용할 수 있는 PES 증공사막을 대량으로 제조할 수 있는 기술을 확립하였다. PES 증공사막의 최적의 주요 제조조건은 다음과 같다:
 - 방사용액: P/N/A = 30/35/35
 - 방사높이: 20 cm
 - 내외부응고제: 물
 - 실리콘 수지 코팅
 제조된 PES 증공사막의 내경과 외경은 각각 200과 400 μm 정도이며 외부 skin layer의 두께는 0.1 μm 정도이었다.

3. 본 연구에서 개발한 PES 증공사막은 막의 편심이 없고 강도가 우수하며 기존 분리막에 비하여 이산화탄소/질소 기체혼합물에 대한 분리성능이 우수하다. PES 증공사막은 투과도는 25 GPU, 이산화탄소/질소의 선택도는 40 정도의 값을 보였다. 상업화된 일본의 Ube사의 폴리이미드막(CO_2 투과도 60 GPU, CO_2/N_2 선택도 30)에 필적할 만한 우수한 분리성능을 나타내었다.

4. PES 증공사막을 대량 방사하여 이산화탄소/질소 혼합기체의 투과특성을 측정할 막분리공정 시스템용 소형의 증공사막 모듈을 제조하였다. 제조한 증공사막 모듈은 직경 3cm이고 길이 30cm인 스테인레스스틸 관 내부에 400 가닥의 증공사막이 장착되었다. 이 소형 증공사막의 표면적은 약 400 cm^2 이다. 공급 압력 5 atmG이고 투과측 압력이 대기압인 경우, 본 연구에서 제조한 소형 PES 증공사막 모듈을 이용하면 이산화탄소 농도가 12%인 CO_2/N_2 혼합가스 0.204 Nm^3/hr 를 처리하여 투과측으로 이산화탄소 농도가 27.3%인 농축가스를 0.008 Nm^3/hr 의 유량으로 분리해 낼 수 있다. 이 경우의 이산화탄소 회수율은 90%이다.

5. 소형 증공사막 모듈을 scale-up하여 설계한 대형 PES 증공사막 모듈 1 unit의 규격은 다음과 같다.

- 증공사막 모듈: 직경 30cm, 유효길이 90cm
- 장착 PES 증공사막: 40,000 가닥
- 증공사막의 유효 표면적: 20m^2
- 이산화탄소/질소 기체혼합물 처리능력: $100\text{ Nm}^3/\text{hr}$

6. 소형의 증공사막 모듈을 이용한 분리결과를 토대로 처리량 $1000\text{ Nm}^3/\text{hr}$ 규모의 이산화탄소/질소 혼합물의 막분리공정의 기본설계자료를 확보하였다. 이산화탄소/질소 기체혼합물 $1000\text{ Nm}^3/\text{hr}$ 을 처리하기 위해서 표면적이 20m^2 인 대형 증공사막 모듈이 20 unit가 필요하다. 대형 증공사막 20 unit가 설치되는 막분리공정시스템의 공정도를 작성하였다. 이 막분리공정의 운전조건은 다음과 같다.

- Membrane Area: 400 m^2
- Feed Pressure: 5 atmG
- Permeate Pressure: 0 atmG
- 투과 온도: 상온
- 공급가스(Feed)의 CO_2 농도: 12 %
- 공급가스 유량: $1000\text{ Nm}^3/\text{hr}$
- Permeate의 CO_2 농도: 27.3 %
- Permeate의 유량: $400\text{ Nm}^3/\text{hr}$
- CO_2 회수율: 90%

여 백

제 3장 연구개발수행 내용 및 결과 (Hybrid system)

제 1 절 분리막 공정에 대한 모사

1. 분리막 공정 이론

가. 비다공성 고분자 분리막을 통한 투과 이론

고분자가 유리 이전 온도(T_g) 이상에서는 상대적으로 간단한 형태로 투과 특성을 보이며 용해-확산 모델이라고 한다. 기체가 분리막을 통과하려면 먼저 기체성분이 분리막 벽에 용해되어야 한다. 그리고 분리막 내부를 따라 확산되고 최종적으로 분리막 벽으로부터 다시 기상으로 빠져나가게 된다. 이러한 세가지 연속적인 과정에 대해 Henry의 용해도 법칙과 Fick의 확산법칙이 아래의 식들처럼 적용된다.

먼저 [그림 3-66]의 왼쪽 벽에서 일어나는 평형은 기체의 고분자 분리막에 대한 용해도에 따르므로 식 (3-32)과 같다.

$$z_{iF} = S_i P_F x_i \quad (3-32)$$

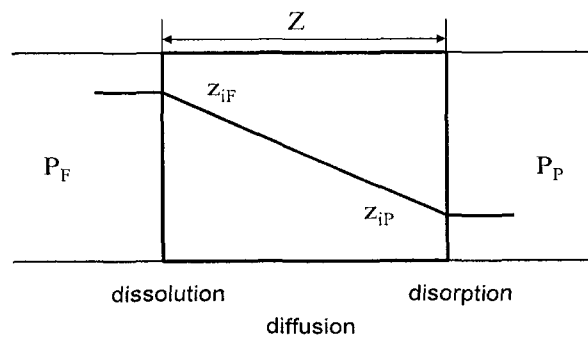
이 때, z 는 분리막 내부에서의 농도, S 는 분리막 고분자에 대한 기체의 용해도, x 는 투과되지 못한 기체의 조성을 나타낸다. 또한 하첨자 i 는 i 성분의 특성을 뜻하며, 하첨자 F 는 투과되지 못한 기체, 즉 원료부의 특성을 나타낸다. 분리막 내부를 통한 기체의 확산은 식 (3-33)와 같다.

$$Q_i/A = D_i (z_{iF} - z_{iP})/Z \quad (3-33)$$

이 때, Q 는 단위 시간당 고분자막을 통해 이동하는 기체 분자의 몰수, D 는 확산계수, Z 는 분리막의 두께, 그리고 하첨자 P 는 투과된 기체의 특성을 나타낸다. [그림 3-66]의 오른쪽 벽을 통해 분리막을 빠져 나오는 기체의 농도도 역시 고분자 분리막에 대한 용해도에 따르므로 식 (3-34)과 같다.

$$z_{iP} = S_i P_P y_i \quad (3-34)$$

고분자 분리막의 기체 분리 특성은 투과도(permeability)와 선택도(selectivity)에 의해 결정된다. 투과도는 분리막 공정의 공정용량과 생산성에 밀접한 영향을 끼치며, 원료



[그림 3-66] Conceptual view of gas concentration around a membrane

기체중의 각 성분의 고분자막을 통한 이동속도에 의해 결정된다. 선택도는 일정한 양의 원료 기체를 처리하는데 필요한 분리막의 면적을 결정하기 때문에 곧바로 분리막계의 처리비용에 영향을 미친다. 이상적으로는, 즉 원료 기체 성분이 고분자 분리막의 특성에 무관할 때 선택도는 투과도의 비에 의해 결정된다. 투과된 기체의 순도는 선택도에 의해서 직접적으로 결정되며, 물론 원료 기체의 농도, 분리막 양쪽의 압력차, 그리고 회수율에 의해 영향을 받는다. i 성분의 투과도 Π_i 는 식 (3-32)에서 (3-34)으로부터 유도되어 식 (3-35)로 표현될 수 있다.

$$\Pi_i = \frac{D_i S_i}{Z} = \frac{Q_{Py_i}}{A [P_F x_i - P_D y_i]} \quad (3-35)$$

나. 다성분계 투과 이론

다성분계 기체의 단일 단계 투과에 대한 계산 방법은 네 가지의 흐름 양상으로 나타난다: 병류(cocurrent flow), 향류(countercurrent flow), 직교류(cross flow), 완전혼합(perfect mixing). 그리고 이러한 모델에 대한 이성분계의 계산 방법은 Kammermeyer 등에 의해 전개되었다. 삼성분계나 사성분계에 대한 완전혼합의 계산 방법 역시 Brubaker와 Kammermeyer에 의해 개발되었다. 그리고 다성분계에 대한 각 흐름의 모델링 방법은 shindo 에 의해 제안된 다음과 같은 모델이다.

우선 모델링에 사용되는 기본적인 가정은 다음과 같다.

- (1) 투과율은 Fick의 법칙을 따른다.
- (2) 각 성분의 투과능은 순수 성분인 경우와 같다.
- (3) 유효 막 두께는 일정하다.
- (4) 투과 방향으로의 농도 구배는 무시한다.

(1) 병류 모델링

투과단에서의 병류 흐름은 [그림 3-67]에 나타나 있다. 미소 구간 dA 에서의 전데 물질 수지는 다음과 같다.

$$-dF = dG = dA \sum_{k=1}^n \frac{Q_k}{\delta} (P_k x_k - P_D y_k) \quad (3-36)$$

그리고 성분 i 에 대한 물질 수지는 다음과 같다.

$$-d(x_i F) = d(y_i G) = dA \frac{Q_i}{\delta} (P_h x_i - P_l y_i) \quad (3-37)$$

여기서 F 는 유입 흐름(고압)의 유속이고, G 는 유입 흐름에 평행한 투과 흐름(저압)의 유속이다. n 은 기체 성분의 수이며, P_h 와 P_l 은 유입측과 투과측의 압력이다. Q_i 는 성분 i 의 투과도이며, δ 는 막의 두께이다. x_i 와 y_i 는 유입측과 투과측의 몰분율이다.

위에서의 각 식을 입구에서 임의의 지점까지 적분하면,

$$G = F_f - F \quad (3-38)$$

$$y_i = \frac{x_{fi} F_f - x_i F}{F_f - F}, \quad G \neq 0 \quad (3-39)$$

여기서 F_f 는 입구에서의 유입 유속이고 x_{fi} 는 성분 i 의 유입 몰분율이다. $G=0$ 인 경우는 $F \rightarrow F_f$ 인 극한의 경우에 대한 L'Hospital 법칙을 적용하여 다음과 같이 얻어질 수 있다.

$$y_i = \frac{\frac{Q_i}{\delta} (P_h x_i - P_l y_i)}{\sum_{k=1}^n \frac{Q_k}{\delta} (P_h x_k - P_l y_k)}, \quad G=0 \quad (3-40)$$

무차원 변수를 다음과 같이 정의한다.

$$s = A \frac{Q_m P_h}{F_f \delta}, \quad s_t = A_t \frac{Q_m P_h}{F_f \delta} \quad (3-41)$$

$$\theta = 1 - f_0, \quad f = F/F_f, \quad g = G/F_f \quad (3-42)$$

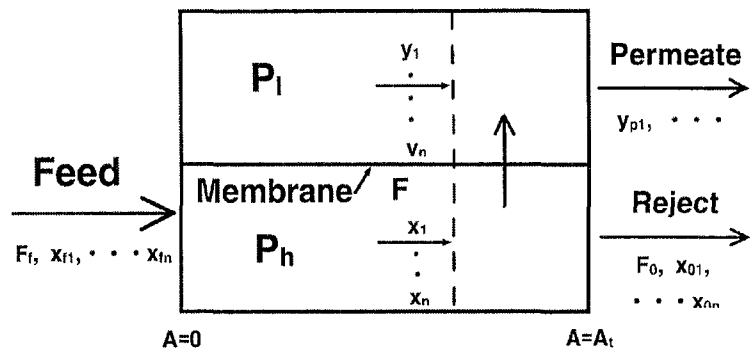
$$\gamma = P_l/P_h, \quad q_i = Q_i/Q_m \quad (3-43)$$

무차원 변수로 식들을 정리하면 다음과 같다.

$$y_i = \frac{x_i q_k / q_i}{\gamma \{ (q_k / q_i) - 1 \} + (x_i / y_i)}, \quad g=0 \quad (j \neq i, n) \quad (3-44)$$

$$y_n = 1 - \sum_{k=1}^{n-1} y_k \quad (3-45)$$

$$\frac{df}{ds} = - \sum_{k=1}^n q_k (x_k - \gamma y_k) \quad (3-46)$$



[그림 3-67] Diagram of single permeation stage with cocurrent flow

$$\frac{dx_i}{ds} = -\frac{q_i}{f}(x_i - \gamma y_i) + \frac{x_i}{f} \sum_{k=1}^n q_k(x_k - \gamma y_k) \quad (3-47)$$

$$x_n = 1 - \sum_{k=1}^{n-1} x_k \quad (3-48)$$

$$y_i = \frac{x_{fi} - fx_i}{1-f} \quad (3-49)$$

$$g = 1 - f \quad (3-50)$$

병류 형태에서의 막을 통한 다성분계 기체 분리 계산은 위의 각 식들을 이용하여 수행된다.

성분별 x_{0i} 값과 y_{pi} 값은 각 미분방정식으로 구성된 계를 적분해서 구할 수 있다. 이 때의 초기 조건은 다음과 같다.

$$f=1, \quad x_i = x_{fi} \quad (i=1, \dots, n-1) \quad (3-51)$$

(2) 향류 모델링

[그림 3-68] 에 나타난 모델을 보면, 거의 병류와 비슷한 식들을 이용할 수 있다. 투과 흐름의 유속 g 는 항상 음수가 된다. 병류에서의 식들과 무차원 변수를 이용하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

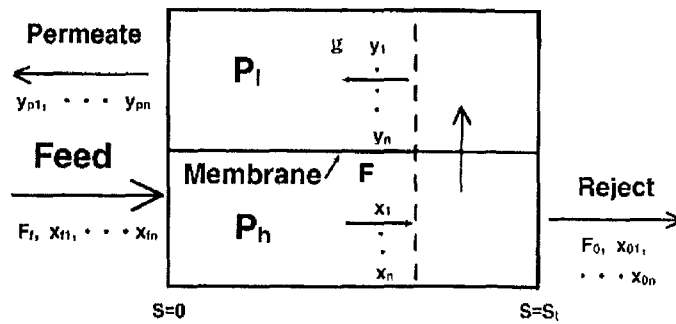
$$g = f - (1 - \theta) \quad (3-52)$$

$$y_i = \frac{x_i f - x_{0i}(1 - \theta)}{f - (1 - \theta)}, \quad g \neq 0 \quad (3-53)$$

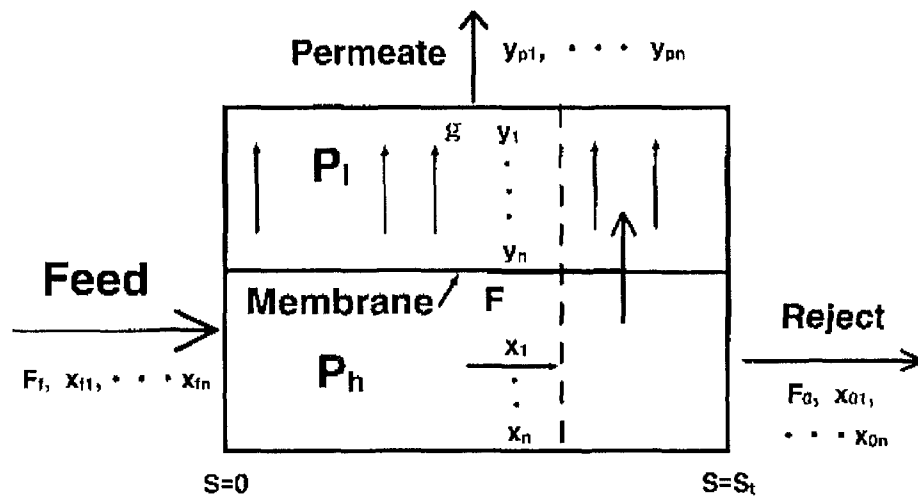
식 (3-44)에서 식 (3-48)까지의 식들은 병류에 있어서도 적용된다. (3-52)과 (3-53)이 (3-50)와 (3-49) 대신에 쓰인다. 향류의 경우는 적분이 역방향으로 행해지며, 전체를 한꺼번에 풀어야 하는 난점이 있다.

(3) 직교류 모델링

직교류에 대한 투과는 [그림 3-69] 에 나타나 있다. 이 경우에는 (3-46)에서 (2-48)까지가 유효하다. 투과 흐름은 유입 흐름에 수직 방향이며, 투과측에서는 유입 흐름과의 평행 흐름이 없는 것으로 가정한다. 그러므로 모든 막 표면에서의 $g=0$ 이 된다. 투과측에서의 몰분율은 (3-44)와 (3-45)식에 의해 주어진다. 직교류에서의 계산은 병류와 비슷한 방법으로 수행되며, 질량 보존이 다음과 같은 식으로 나타난다.



[그림 3-68] Diagram of single permeation stage with countercurrent flow



[그림 3-69] Diagram of single permeation stage with cross flow

$$x_{fi} = x_{0i}(1 - \theta) + y_{\pi}\theta \quad (i = 0, \dots, n) \quad (3-54)$$

투과 흐름의 물분율은 (3-54)식으로 주어진다. 물론 (3-54)는 다른 어떤 흐름에 대해서도 동일하게 적용할 수 있다.

(4) 완전혼합 모델링

[그림 3-70]은 완전혼합의 경우에 대한 투과를 나타낸다. 이성분에 대한 다음과 같은 관계가 전체 막 표면에 대해 성립한다.

$$\frac{y_{\pi}}{y_{pj}} = \frac{q_i(x_{0i} - \gamma y_{\pi})}{q_j(x_{0i} - \gamma y_{pj})} \quad (3-55)$$

(3-54)식을 이용하여 x_{0i} 와 x_{0j} 를 소거하면 y_{pj} 가 다음과 같이 나타난다.

$$y_{pj} = \frac{x_{fi}q_j/q_i}{(\gamma + \theta - \gamma\theta)\{(q_j/q_i) - 1\} + (x_{fi}/y_{\pi})} \quad (3-56)$$

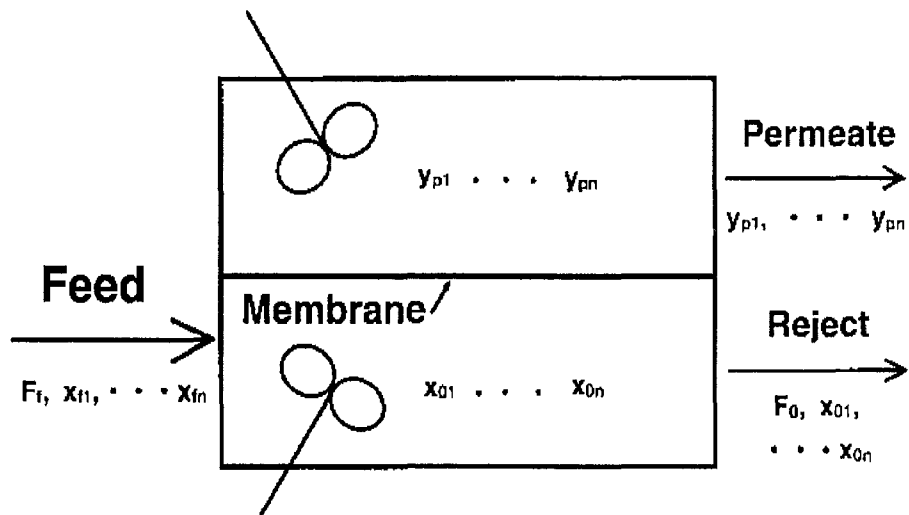
y_{pj} 의 합은 1이므로

$$\sum_{k=1}^n \frac{x_{fk}q_k/q_i}{(\gamma + \theta - \gamma\theta)\{(q_k/q_i) - 1\} + (x_{fi}/y_{\pi})} = 1 \quad (3-57)$$

그리고, 전체 막 표면에서의 물질 수지는 다음과 같다.

$$\theta = s_t \sum_{k=1}^n q_k(x_{ok} - \gamma y_{pk}) \quad (3-58)$$

식 (3-57)는 Newton의 반복계산법에 의해 풀린다. 완전 혼합인 경우에는 먼저 θ 를 가정하고, y_{pi} , x_{0i} 를 계산하고, (3-58)에 대입시켜 만족시키는 값을 구하면 된다.



[그림 3-70] Diagram of single permeation stage with perfect mixing

2. 분리막 공정 모사

가. 분리막 모델링의 가정

반경 방향으로 농도차가 있는 다공성 증공사막을 이용하여 이산화탄소와 질소가 포함되어 있는 계에 대한 기체 분리막 공정을 모델링 하였다. 모델링을 위해서는 몇 가지 가정이 필요하다. 그 중 대표적인 가정은 다음과 같다.

첫째, 기체 분리막에 있어서의 투과 속도는 Fick의 법칙을 따른 것으로 가정한다.

둘째, 각 기체 성분의 투과도는 순수 기체일 때와 같으며, 압력의 영향을 받지 않는 것으로 가정한다.

셋째, 유효 막 두께는 막의 길이 방향에 대해 일정한 값을 갖는다. 즉 막의 투과가 길이 방향으로 일정하게 일어나는 것으로 가정한다.

넷째, 투과 방향으로의 농도 구배는 무시한다. 이것은 막 내부의 개별적인 농도 구배를 무시하는 것이며, 농도 구배를 막의 안팎의 차이로 나타낸다는 것이다.

다섯째, 유입 기체의 압력 강하는 무시한다. 일반적으로는 유입 기체의 유입 압력이 막 모듈을 통과하면서 작아지는 경향을 보이지만, 모듈의 크기가 작은 경우, 이러한 효과는 무시할 수 있다.

나. 분리막 모델링의 알고리즘

다성분계의 분리막 투과 공정의 계산은 앞의 이론에서의 식을 통하여 이루어진다. 먼저 병류의 경우를 생각해보려 한다. 예를 들어 주어진 x_{fi} , q_i , γ , s_i 들에 대해서 x_{oi} , y_{pi} , θ 를 계산하는 문제를 생각할 수 있다. x_{oi} 혹은 y_{pi} 는 성분 i 에 대한 농도를 나타낸다. x_{oi} , y_{pi} , θ 는 앞에서 본 (3-44)에서 (3-50)를 연립하여 적분함으로써 구할 수 있다.

향류의 경우는 적분이 거꾸로 이루어진다. 해를 구하는 과정은 $s=s_i$ 일 때부터 $s=0$ 인 때까지를 적분하여 $x_{oi}(i=1, \dots, n-1)$ 와 θ 를 구하고, $s=0$ 에서의 x_i 와 f 가 x_{fi} 와 1에의 수렴 여부를 확인하여 구한다. 만약 그 값이 수렴하지 않으면 $s=s_i$ 에서의 새로운 x_{oi} 와 θ 를 예상하고, 그 값에 의한 x_i 와 f 가 x_{fi} 와 1로 수학적으로 충분히 수렴할 때까지 과정을 반복하여 구한다.

주어진 x_{fi} , q_i , γ , θ 에 대해 x_{oi} 혹은 y_{pi} 를 구하는 방법은 다음과 같다.

(3-47)을 (3-46)로 나누면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\frac{dx_i}{df} = \frac{q_i(x_i - \gamma y_i) - x_i \sum_{k=1}^n q_k(x_k - \gamma y_k)}{f \sum_{k=1}^n q_k(x_k - \gamma y_k)} \quad (3-59)$$

그리고, (3-46)에서

$$\frac{ds}{df} = \frac{-1}{\sum_{k=1}^n q_k(x_k - \gamma y_k)} \quad (3-60)$$

병류인 경우에는 (3-59)과 (3-60)를 앞의 (3-44)에서 (3-50)까지의 식을 이용하여 $f=1$ 에서 $f=1-\theta$ 까지 적분하여 x_{oi} , y_{pi} , s , s_t 값을 얻는다. 그리고 향류인 경우는 앞의 식들에 (3-52)과 (3-53)를 사용하여 역방향으로 적분하여 값을 얻게 된다.

제 2 절 PSA 공정

1. PSA 공정이론

가. 흡착등온식

1918년 Langmuir가 흡착 등온식을 제안한 이후로 많은 흡착 등온식이 발표되었다. 최초로 이론적 근거가 있는 Langmuir 흡착식은 흡착제 표면이 모든 위치에서 동일한 흡착 에너지를 가지며 하나의 흡착점은 단 하나의 분자만을 흡착시킨다는 단순한 가정에서 유도된 것이다. 이 등온식은 흡착제 표면이 균질하고 흡착 성분이 비극성을 띠는 분자들인 경우는 비교적 잘 적용된다. 그러나 특정한 흡착계의 경우 Langmuir 흡착 등온식이 이상적인 흡착 현상을 가진다는 단순한 가정에서 유도된 것이기 때문에 실제적이지 못한 경우가 자주 발생한다. Langmuir 흡착 등온식을 따르지 않는 흡착계에 대하여 1926년 Freundlich는 새로운 등온식을 발표하였다. 이 흡착 등온식은 이론적 배경은 없지만 유기물이 활성탄에 흡착하는 흡착계 등에 매우 잘 적용되는 것으로 알려져 있다.

위의 Langmuir 흡착등온식을 경쟁흡착의 원리에 의해 다성분계로 확장한 것이 extended

Langmuir 흡착등온식이며 그 표현식은 식은 (3-61)와 같다.

$$\frac{q_i}{q_{i,s}} = \frac{b_i c_i}{1 + \sum_i b_i c_i} \quad (3-61)$$

extended Langmuir 흡착등온식은 이론적이며 열역학적으로 타당하기 때문에 (3-62)을 만족하고 또한 많은 대상계에 적절하게 적용되고 있다.

$$\frac{1}{c_i} \left(\frac{\partial n_i}{\partial c_k} \right)_{T,c} = \frac{1}{c_k} \left(\frac{\partial n_k}{\partial c_i} \right)_{T,c} \quad i, k = 1 \dots N \quad (3-57)$$

위에서 언급한 두 흡착 등온식 이외에도 BET 흡착등온식, Volmer 흡착 등온식, Virial 흡착 등온식, Sips 흡착 등온식, IAS 이론(ideal adsorbed solution theory), NAST 이론(nonideal adsorbed solution theory), Flory-Huggins vacancy solution 이론등이 제안되어 왔다.

나. 흡착속도식

흡착 등온식을 이용하여 실제 흡착량을 구하기 위해서는 흡착 속도식이 필요하다. 이러한 흡착 속도식은 여러 가지가 제안되어 왔으며 이 중에서 LDF(Linear Driving Force) 모델식은 확산속도가 큰 기체에 주로 사용되며, PSA를 비롯하여 파과속도 계산등에 널리 이용되었다. 이 식은 흡착 속도가 평형농도와 현재 농도의 차이에 선형적인 관계를 갖게 되며, 그 비례 상수는 물질 전달 계수로서 Glueckauf는 식 (3-64)과 같이 흡착기체의 확산계수와 흡착제의 지름에 의해 그 값을 결정하는 방법을 제안하였다.

$$\text{LDF model :} \quad \frac{\partial n_i}{\partial t} = k_i(n_i^* - n_i) \quad (3-63)$$

$$k_i = 15 \frac{D_e}{R_p^2} \quad (3-64)$$

2. PSA 공정 모사

PSA 공정을 모델링하기 위해서는 먼저 식 (3-65)처럼 각 기체에 대한 물질 수지를 세운다.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial(v c_i)}{\partial Z} - D \frac{\partial^2 c_i}{\partial Z^2} + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) \frac{\partial n_i}{\partial t} = 0 \quad (3-65)$$

위의 편미방식을 그대로 해결하기 위해서는 많은 어려움이 따르므로 적절한 가정이 필요하다. 먼저 다음 식처럼 이상기체라는 가정이 필요하다. 실제로 고압 조건이 아니고 상온 조업이며, 대상기체가 질소와 이산화탄소이므로 이 가정은 적절하다고 판단된다.

$$\text{ideal gas assumption } c_i = \frac{P y_i}{RT} \quad (3-66)$$

흡착탑을 따라서 길이 방향으로 압력차가 없다는 가정에서 식 (3-67)이 적용되며, 반경 방향의 압력차도 고려하지 않는다.

$$\text{negligible bed pressure drop } \frac{\partial P}{\partial Z} = 0 \quad (3-67)$$

또한 축방향의 분산효과를 무시한다는 가정에서 식 (3-68)이 적용되며, 반경방향의 농도차도 고려하지 않는다.

$$\text{no axial diffusion } \frac{\partial^2 c_i}{\partial Z^2} = 0 \quad (3-68)$$

그리고 식 (3-69)처럼 흡착탑 주위의 온도는 항상 일정하며 흡착열을 무시한다는 가정으로 물질 수지를 단순화시킬 수 있다.

$$\text{isothermal condition } T_{bed} = T_{gas} = \text{Const}, \Delta H_{ads} = 0 \quad (3-69)$$

위와 같은 가정을 적용하여 물질 수지식을 단순화시키면 식 (3-70)처럼 조성의 함수로 표현된다.

$$\frac{\partial P y_i}{\partial t} + v P \frac{\partial y_i}{\partial Z} + y_i P \frac{\partial v}{\partial Z} + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) RT \frac{\partial n_i}{\partial t} = 0 \quad (3-70)$$

고순도 제품을 얻는 정제 공정의 경우, PSA로 유입되는 기체중 얻으려는 물질의 분율이 매우 높아 위 식에서의 v 값을 상수로 생각 할 수 있지만, 본 모사의 경우 혼합가스중의 이산화탄소 분율이 낮기 때문에 기체의 조성과 더불어 기체의 속도도 구하여야 하는 해가 된다.

흡착계가 결정되면 각각의 초기조건과 경계조건이 결정되므로 위의 편미방을 풀 수 있다. 이러한 주기적 흡착공정에 대한 편미방을 푸는 방법으로는 characteristics model, Runge-Kutta method와 FDM을 혼용하는 방법, cell model 등 여러 가지가 있다. 최근의 대부분은 해석 방법은 유한차분법이나 orthogonal collocation 방법이 주류를 이룬다. 일반적인 고정층 흡착공정과 같이 시간에 따라 경계조건이 바뀌지 않는 경우에는 NMOL 방법도 상당히 적절한 방법으로 선정되지만, 주기적 공정처럼 경계조건이 시간과 단계에 따라 급격히 변화하는 경우에는 계산시간이나 수렴성 면에서 유한차분법이나 orthogonal collocation 방법이 NMOL 법보다 우수하다

혼합가스로부터 이산화탄소를 생산하는 PSA 공정의 분리 정제 과정을 모사하기 위해서는 식 위의 편미분 방정식을 적절한 초기조건과 경계조건으로 풀어야 한다. 모델링의 편의를 고려하여 선정한 초기 입력 자료와 계산에 의해서 출력될 자료를 <표 3-32>에 나타내었다.

<표 3-32> Input & output data in PSA modeling

input data	output data
feed gas characteristics	
CO_2 composition (y_i)	
pressure (P_{high})	
temperature (T)	
product gas pressure (P_{low})	CO_2 composition profile with time variation (y_i)
isotherm parameters ($b_i, q_{i,s}$)	product flow rate (Q_P)
effective diffusivity (D_e)	overall recovery
adsorbent particle characteristics	adsorbent amount
radius (R_p)	
bulk density (ρ)	
porosity (ϵ)	
PSA cycle time	

PSA 공정의 사이클(cycle)은 [그림 3-71]에 나타난 것처럼 가압, 흡착, 감압, 탈착의 4단계로 구성하였으며, 각 공정의 시간(cycle time)을 측정하여 적용하였다. 또한 반경 방향의 확산을 고려하지 않았기 때문에, 탑내에서는 높이가 같으면 기체 속도가 같게 되고, 또한 흡착탑의 길이와 반경을 측정하여 적용하였다.

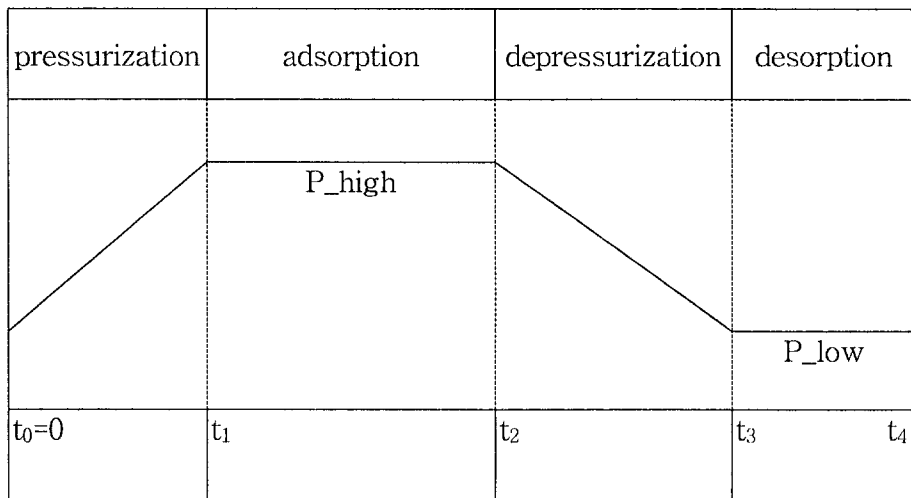
가압 단계에서는 흡착탑 원료 기체가 아래로부터 흡착탑 내부로 주입되며, 이 시간 동안 압력 변화는 시간에 대해 선형 함수를 보인다. 흡착 단계에서는 역시 원료 기체는 흡착탑 아래로부터 주입되며, 고압 상태에서 흡착탑 상부로 정제된 질소 기체가 나가게 된다. 흡착 단계동안 흡착제에 흡착되어 있던 이산화탄소 분율이 높은 기체의 대부분은 감압 단계에서, 탑 아래쪽을 통하여 빠져나가게 된다. 재생 단계에서는 낮은 압력하에 탑 상부로부터 생산된 질소를 공급하면서 흡착제에 존재하는 이산화탄소를 탈착시키게 된다. 각 공정을 모사하는 데는 적절한 초기조건과 경계조건이 필요하다. 실제 공정에서는 탈착이 완료된 시점에서의 탑 내부의 농도 분포가 가압단계의 초기 조건이 되어야 한다. 이를 적절히 모사하기 위해서는 공정의 전 단계를 계속해서 반복 모사한 뒤 정상 상태에 도달하였을때의 결과를 얻어야 한다. 간단한 방법으로는 압축단계 전의 초기 상태를 탈착이 끝난 시점과 비슷한 상태를 적용시키기 위하여 식 (3-71)과 같이 각 미소구간에 대해서 지수함수의 형태로 조성을 구할 수도 있다.

$$y_i = \frac{y_{feed}}{2} \exp(-10L) \quad (3-71)$$

또한 각 단계에서의 경계조건은 <표 3-33>에 나타내었으며, 각 단계의 초기 조건은 전 단계의 마지막 상태를 그대로 받게 된다.

<표 3-33> Boundary condition on PSA cycle

pressurization ($0 < t < t_1$)	at $Z = 0,$ $y = y^{feed}$ at $Z = L,$ $v = 0$
adsorption ($t_1 < t < t_2$)	at $Z = 0,$ $y = y^{feed}$ $v = v^{feed}$
depressurization ($t_2 < t < t_3$)	at $Z = L,$ $v = 0$
desorption ($t_3 < t < t_4$)	at $Z = L,$ $y = y^{product}$



[그림 3-71] Pressure profile in PSA cycle

제 3 절 모사 결과

1. 분리막-PSA 공정

가. 분리막 공정

이론에서 제시한 방법으로 모사를 실행하였다. 분리막의 모사 대상은 아래 조건과 같은 PES 증공사막으로 삼았다.

- 증공사막 면적: 0.1 m^2 (길이 30 cm, 400 가닥의 증공사막이 장착된 모듈)
 - 증공사막 외경: $400 \mu\text{m}$, 내경: $200 \mu\text{m}$, skin layer 두께: $0.1 \mu\text{m}$
 - 공급가스혼합물(CO_2/N_2)의 CO_2 농도: 12 %
 - 공급가스 압력(Gauge 압력): 5 ATM G
 - 투과측 압력: 대기압

먼저 유량을 변화시키면서 조성과 회수율을 조사하였는데 그 결과는 <표 3-34>에 나타나 있다. 이 때 압력은 5atmG로 하였다.

다음은 공급가스의 압력을 각각 3, 5, 7 atmG로 변화하였을 때, 각각의 유량에 따른 실험 결과와 계산 결과는 <표 3-35>와 같다.

<표 3-34> 유량에 따른 조성과 회수율

유량(m^3/hr)	조성(실험,%)	조성(계산,%)	회수율(실험,%)	회수율(계산,%)
0.455	21.6	22.384	96.1	98.005
0.48	24.7	25.344	93.2	94.449
0.51	27.3	27.355	89.7	90.839
0.58	31.8	30.284	82.8	84.927

이상의 결과에서 볼 수 있듯이 실험치와 계산치가 조성과 회수율면에서 거의 유사함을

확인할 수가 있었다. 비록 계산치가 실험치보다 약간 나은 결과를 보였으나, 오차범위를 감안하면 거의 일치한다고 할 수 있겠다. 따라서 본 모사의 결과를 신뢰할 수 있다고 생각되며, 이 계산된 결과를 바탕으로 다음의 membrane-PSA 공정에 대한 모사를 수행하였다.

〈표 3-35〉 압력과 유량에 따른 조성과 회수율

	실험	계산	실험	계산	실험	계산
유입압력(atmG)	3	3	5	5	7	7
유량(m ³ /hr)	0.182	0.182	0.51	0.51	0.99	0.99
조성(%)	20.9	21.245	27.3	27.355	31.4	31.933
회수율(%)	89.95	91.527	89.7	90.839	90.4	90.27

나. 분리막-PSA 공정

위의 모사 결과를 이용하여 분리막과 PSA 공정을 결합한 공정에 대한 모사를 수행하였다. 분리막-PSA 공정의 경우 초기 유입되는 이산화탄소의 조성은 위와 같이 12%로 동일하게 하고 유량은 1000 m³/hr으로 고정하였다. 유입 압력을 변화시켜가면서 2단으로 구성된 전체 공정의 조성과 회수율을 구하였다. 다른 조작변수들을 고정시키고 압력만을 변화시킨 것은 압력에 따른 변화가 상대적으로 크기 때문이고, 공정의 효율성을 평가하기 위해 에너지 비용을 계산할 것인데 여기에 가장 중요한 영향을 끼치기 때문이다.

분리막-PSA 공정의 압력에 따른 조성과 회수율은 〈표 3-36〉과 같다.

2. PSA-PSA 공정

PSA-PSA 공정의 경우 초기 유입되는 이산화탄소의 조성 10%와 12%인 경우에 대하여 계산하였고, 1단 PSA 공정을 거친 후 이산화탄소의 조성과 최종제품의 순도와 회수율은 〈표

3-37>과 같다.

<표 3-36> 유입압력에 따른 분리막-PSA 공정의 조성과 회수율

유입압력(atmG)	PSA유입조성	제품조성	공정회수율
3	21.245	90.2	88.9
5	27.355	99.1	88.2
7	31.933	99.2	90.1

<표 3-37> 초기 조성에 따른 PSA-PSA 공정의 조성과 회수율

1단 유입 조성	2단 원료 조성	최종 제품 조성	최종 제품 회수율
10	38.2	99.4	80
10	46	98.8	87
12	55.7	99.1	84
12	59.4	99.2	81
12	64.96	99.4	80

제 4 절 혼성공정의 에너지 비교

분리막 공정은 순도는 낮지만 회수율이 높은 장점이 있는 반면, PSA 공정은 회수율은 낮지만 순도는 높은 장점이 있다. 보다 나은 공정을 만들기 위해서는 각각의 공정을 조합할 필요가 있다. 여기서는 에너지연구소에서 실험중인 PSA-PSA공정의 실험결과와 현재 검토중인 분리막-PSA공정에 대한 모사결과를 에너지원단위로 비교해 보았다. 모사는 실험 결과의 순도와 이산화탄소 양을 동일하게 하고, 2단 PSA 공정은 동일하다는 가정하에 1단 PSA 공정과 분리막 공정의 에너지 비용을 계산하여 비교해 보았다.

1. 혼성 공정의 구성

가. 분리막-PSA 공정

분리막과 PSA를 연결한 공정은 [그림 3-72]와 같다.

앞서 보았던 PSA-PSA 공정과 거의 비슷하지만, 분리막 공정에서는 배가스를 먼저 압축하여 통과시키기 때문에 따로 송풍기를 설치할 필요는 없다. 따라서, 2단 PSA 공정을 제외한 압축동력만 계산하면 된다. 펌프의 수가 하나이므로 에너지효율이 좋을 것 같지만, 처음에 많은 양을 압축하여야 하므로 같은 양의 제품을 생산한다는 가정하에 각 공정의 동력비를 계산해야 할 필요가 있다.

나. PSA-PSA 공정

2단으로 구성되어 있는 PSA 공정은 [그림 3-73]과 같이 구성되어 있다.

배가스의 CO_2 의 농도가 낮고 여러 가지 성분이 섞여있으면 분리하기 어렵기 때문에 먼저 전처리 공정을 거친다. 전처리 공정으로 들어가는 배가스를 넣어주기 위하여 송풍기를 설치하였다. 여기서 약간의 전력이 소비된다. 그리고, 앞에서도 언급했듯이 2단 PSA 공정의 조건은 동일하다고 가정하였으므로 관심있는 것은 첫 번째 PSA 공정이다. 따라서, 2단 PSA공정의 진공펌프를 제외한 송풍기와 1단의 제품을 회수하기 위한 진공펌프 2개의 전력소비량을 계산하면 된다.

2. 두 공정의 에너지 비교

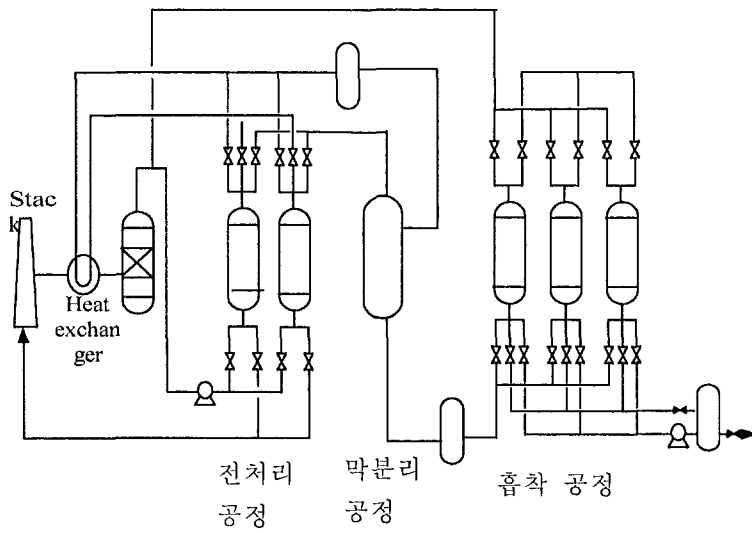
앞서 언급했듯이 두 공정의 1단 PSA와 분리막 공정의 에너지 소비를 비교하면 다음과 같다.

처리량은 $1000N\text{m}^3/\text{hr}$, 배가스 온도는 25°C , 제품 순도 99.2%를 조건으로 계산하였다. 전력소비량은 제품 CO_2 $1N\text{m}^3$ 당 전력량으로 계산하였다.

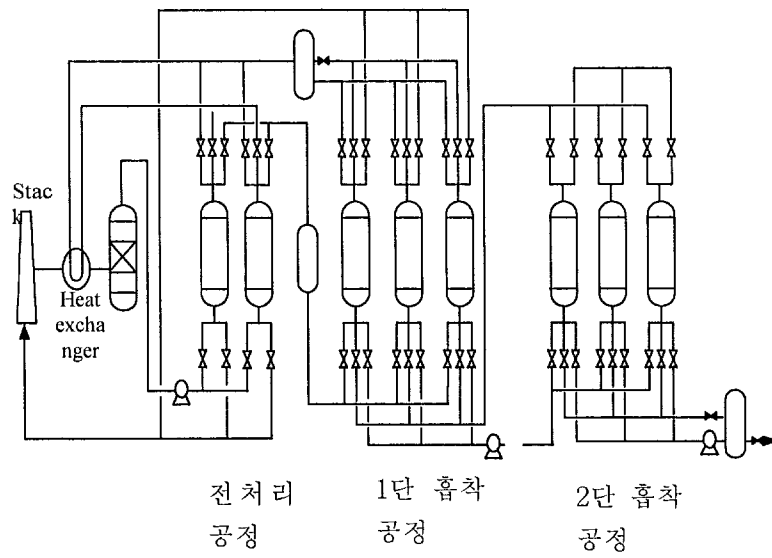
가. PSA-PSA 공정

CO_2 농도 : 12%

배가스 공급 압력 : 1.3atmG , 탈착압력 : 57mmHg



[그림 3-72] 분리막-PSA 공정



[그림 3-73] PSA-PSA Process

2단 공급조성 : 61%

송풍기 전력소비 : 0.077kWh/Nm³ CO₂

진공펌프 전력소비 : 0.15kWh/Nm³ CO₂

총괄 전력소비 : 0.227kWh/Nm³ CO₂

CO₂농도 : 10%

배가스 공급 압력 : 860mmHg , 탈착압력 : 60mmHg

2단 공급 조성 : 55.2%

송풍기 전력소비 : 0.058kWh/Nm³ CO₂

1단 진공펌프 전력소비 : 0.18kWh/Nm³ CO₂

총괄 전력소비 : 0.238kWh/Nm³ CO₂

나. 분리막-PSA 공정

유입되는 CO₂의 농도에 대한 2단 공정의 유입 압력에 따른 회수율과 전력소비량은 <표 3-38>과 같다. 전력소비량에서는 유입압력이 낮을수록 유리하지만 2단 PSA 공정까지 생각하면 막 투과후 순도가 낮기 때문에 원하는 99%이상의 순도를 얻을 수 없게된다. 반대로 순도를 높이기 위해서는 막투과 압력을 높일수록 유리한데 이는 에너지 효율이 떨어진다. 따라서, 유입압력이 5atmG인 경우가 가장 적합하다고 하겠다.

<표 3-38> 농도와 유입압력에 따른 전력소비량

CO ₂ 농도(%)	투과후 순도(%)	유입압력	회수율(%)	전력소비 (kWh/Nm ³ CO ₂)
10	27.3	5	87.4	0.64
12	21.24	3	88.9	0.35
12	27.35	5	88.3	0.54
12	31.93	7	90	0.8

다. 두 공정의 비교

위의 결과에서 분리막 공정의 경우 농도 12% , 유입압력 5atmG인 경우를 최적화된 공정이라고 가정한다면, 분리막의 경우는 0.54kWh/Nm³ CO₂이다. 물론 분리막 공정의 초기 유입압력이 낮아지면 에너지 효율이 좋아지지만, 표 4.3에서 보듯이 초기 유입압력이 낮아지면 원하는 순도의 제품을 생산할 수 없으므로 5atmG인 경우를 최적화라고 생각하였다. 같은 제품을 생산하는 PSA 공정인 경우에는 0.227kWh/Nm³이다. 따라서, 에너지 효율면에서는 분리막 공정보다 PSA 공정이 유리하다는 결론을 내릴 수 있겠다. 실제 공정에서 압축펌프의 효율보다 진공펌프의 효율이 떨어진다는 것을 감안하여 송풍기와 압축기의 효율을 70%, 진공펌프의 효율을 50%라고 생각하면 PSA-PSA 공정의 전력 소비는 0.41kWh/Nm³ CO₂ , 분리막-PSA 공정의 전력 소비는 0.77kWh/Nm³ CO₂이다. 이상의 결과에서 우리가 생각하는 조건인 농도 12%의 배가스의 경우에는 분리막-PSA 공정보다 PSA-PSA 공정이 유리하다고 할 수 있겠다. 배가스의 농도가 높아져서 분리막의 유입 압력이 낮아진다면 두 공정 모두 경쟁력이 있다고 생각되나, 현재 사용하는 분리막 모듈이 상용화되지 않고 개발중이라는 점과 공정의 안정성면에서 두 공정 중 PSA-PSA 공정이 유리하다는 결론을 내릴 수 있다.

여 백

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절 연구개발목표 달성도

구분	연구목표	연구내용	달성도 (%)
1차년도 ('98)	-흡착분리: 전처리공정의 개선을 통한 이산화탄소 손실감소 -막분리: 중공사제조설비구축 -Hybrid시스템: 모델링	-배가스 10 Nm ³ /h 처리용량의 실험장치 개조를 통한 전처리공정의 손실 최소화 연구 -건습식 방사장치의 설계 및 설치, 중공사 제작 성능실험 -분리막공정 및 PSA공정 모델	100
2차년도 ('99)	-흡착분리: 배가스 열원이용 흡착탑 재생 기술(전력원단위 20% 감축목표) -막분리:중공사막제조기술 확립, 제조성능평가 -Hybrid시스템: 시스템 구성 및 조작변수 최적화	-전처리탑 및 1단 흡착탑의 탈착 성능 개선 -중공사막 및 모듈 제조 -Hybrid 시스템 구성 및 모델링	100
3차년도 ('00)	-흡착분리: 전력소비 0.8 kWh이하로 낮출 수 있는 성능 개선 -막분리: 중공사막 모듈제조, 막분리공정 구성, 설계 기술 확보 -Hybrid시스템 최적화 -스케일업 설계 기술 확보(1,000 Nm ³ /h)	-전처리탑 가열재생 성능 개선, 1단흡착탑 탈착기술 개선, 2단흡착탑 재생조건 적정화 (전력소비원단위: 0.6 kWh/Nm ³ -CO ₂ 정도 달성) -중공사막의 양산 및 코팅장치, 모듈의 제작, 막분리실험 시스템제작 -Hybrid시스템 모델 및 비교 평가 -스케일업 설계	100

제 2 절 대외 기여도

구분	논문게재			학술발표			특허출원			특허등록			기업화	기술료 수입		
	국내	국외	계	국내	국외	계	국내	국외	계	국내	국외	계	건수	건수	금액 (억원)	
1차년도 (’98)	1		1													
2차년도 (’99)	2	1	3	2		3	2		2		2	2				
3차년도 (’00)	1	1(1)	2(1)	5	1	3	1		1							
총계	4	2(1)	6(1)	7	1	8	3		3		2	2				

괄호내는 게재를 목적으로 제출된 논문

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

이산화탄소 분리 회수 공정의 에너지 소비를 당초 목표보다 더 줄일 수 있는 기술을 개발하였다. 이러한 공정 기술들이 바로 실용화 장치의 설계 제작에 활용을 할 수 있다고 판단되지만 수요자의 신뢰가 있어야 실용화가 될 수 있으므로 바로 대형화 분리회수 장치로 활용은 어렵다. 따라서 단계적으로 1,000 Nm³/h, 내지 2,000 Nm³/h 정도의 규모로 시범적 실용화 적용을 통하여 기술의 실증을 보이고 신뢰성을 확보하여 다음 단계에 대형 이산화탄소 회수 기술로 활용할 수 있도록 하는 것이 바람직하다.

흡착 분리 부문에서 얻어진 연구 결과들은 여타의 VSA 공정의 에너지 효율 증대를 위한 기술들의 개발에도 적용이 가능하며 이산화탄소 분리를 위해 개발된 분리막 기술은 수소/질소, 산소/질소, 메탄/수소 등과 같은 다른 기체혼합물의 분리기술에 직접적으로 적용되거나, 새로운 기술을 개발하는데 활용될 수 있다.

여 백

제 6장 참고 문헌

참고문헌

1. 김종남 외, CO₂ 고효율 회수와 자원화 요소기술 기반구축 및 개발전략 수립, 2001. 1., 한국에너지기술연구원
2. "Greenhouse Issues", No. 51, November, 2000, IEA GHG R&D Programme
3. 조순행 외, "제올라이트를 이용한 제철부생가스로부터 CO₂ 회수에 관한 연구", 한국에너지기술연구소, 1996. 11.
4. 조순행 외, "CO₂ 흡착분리공정 개발", 1996. 11., 통상산업부, 93-P-10-13,
5. 太田博光, 地球温暖化対策におけるCO₂分離除去技術, 分離技術, 27(5), 24 (1997)
6. "이산화탄소 분리이용 기술연구회 활동 보고서" 2000. 12, 에너지관리공단 R&D본부
7. Kenji Haraya, "온난화대책으로서의 가스분리막 적용 가능성", 分離技術, 28(5), 27 (1998)
8. Suzuki H., et al., J. Membr. Sci., 146, 31 (1998)
9. Matsuyama H., et al., J. Membr. Sci., 93, 237 (1994)
10. Lowel, S. and Shields, J. E., Powder surface area and porosity, chapman & hall, 3rd ED.
11. Hideto Matsuyama, Masaaki Teramoto, and Kiyoshi Iwai, J. Memb. Sci., 93, 237 (1994)
12. Masaaki Teramoto, Katsuya Nakai, Nobuaki Ohnishi, Qingfa Huang, Takashi Watari, and Hideto Matsuyama, J. Memb. Sci., 35, 538 (1996)
13. Hideto Matsuyama, Akihiro Terada, Tadashi Nakagawa, Yoshiro Kitamura, and Masaaki Teramoto, J. Memb. Sci., 163, 221 (1999)
14. 이수복, 이용택외 11명, 조합형 이산화탄소 분리회수 기술 개발에 관한 최종보고서, 97C-CD02-P-1 (1999)
15. H. Yanagishita, R. Sotoaka, N. Nakayama, D. Kitamoto and T. Nakane, 膜 (MEMBRANE), 17(3), 153 (1992)
16. S. Perez, E. Merlen, E. Robert, J. P. Cohen Addad, and A. Viallat, J. Appl. Polym. Sci., 47, 1621 (1993)
17. P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg, and J. Feijen, J.

- Memb. Sci.*, 117, 1 (1996)
18. Hisao Hachisuka, Tomomi Ohara, and Kenichi Ikeda, *J. Memb. Sci.*, 116, 265 (1996)
 19. C. Barth, M. C. Goncalves, A. T. N. Pires, J. Roeder, and B. A. Wolf, *J. Memb. Sci.*, 169, 287 (2000)
 20. Steven Charles Pesek, Doctor thesis, The University of Texas (1993)
 21. W. J. Koros, G. K. Fleming, *J. Memb. Sci.*, 83, 1 (1993)
 22. S. C. Pesek and W. J. Koros, *J. Memb. Sci.*, 88, 1 (1994)
 23. Ingo Pinnau, Jan Wind, and Klaus-Viktor Peinemann, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 2028 (1990)
 24. A. Tabe Mohammadi, T. Matsuura and S. Sourirajan, *Gas. Sep. Purif.*, 9, 3, 181
 25. K. Kimmerle, T. Hofmann, and H. Strahmann, *J. Memb. Sci.*, 61, 1 (1991)
 26. Yusei Hirayama, Yoji Kase, Nozomu Tanihara, Yoshiyuki Sumiyama, Yoshihiro Kusuki, Kenji Haraya, *J. Memb. Sci.*, 160, 87 (1999)
 27. Gerald T. Paulson, Anthony B. Clinch and F. P. McCandless, *J. Memb. Sci.*, 14, 129 (1983)
 28. Kazuhiro Tanaka, Masaaki Okano, Hiroyuki Toshino, Hidetoshi Kita and Ken-Ichi Okamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 30, 907 (1992)
 29. S. A. Stern, Y. MI and H. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 27, 1887 (1989)
 30. J. S. McHattie, W. J. Koros and D. R. Paul, *Polymer*, 32, 2618 (1991)
 31. Danial L. Ellig, Joseph B. Althouse and F. P. Mccandless, *J. Memb. Sci.*, 6, 259 (1980)
 32. J. M. Cheng, D.M. Wang, F.C. Lin and J.Y. Lai, *J. Memb. Sci.*, 109, 93 (1996)
 33. F.C. Lin, D.M. Wang and J. Y. Lai, *J. Memb. Sci.*, 110, 17 (1996)
 34. T. H. Yung and L.W. Chen, *J. Memb. Sci.*, 59, 69 (1991)
 35. T. H. Yung and L.W. Chen, *J. Memb. Sci.*, 59, 109 (1991)
 36. Frank W. Altena and C.A. Smolders, *Macromolecules*, 15, 1491 (1982)
 37. S.A. McKelvey and W. J. Koros, *J. Memb. Sci.*, 112, 29 (1991)

38. L. P. Cheng and C. C. Gryte, *Macromolecules*, 25(12), 3293 (1992)
39. H. Strathmann, K. Kock, P. Amar and R.W. Baker, *Desalination*, 16, 179 (1975)
40. R. R. Zolandz, G. K. Fleming, in: W. S. Ho, Kamalesh.K.Sirkar(Eds.), *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY (1992)
41. W. I. Sohn, D. H. Ryu, S. J. Oh and J. K. Koo, *J. Memb. Sci.*, 175, 163 (2000)
42. Y. Shindo, T. Hakuta, and H. Yoshitome, "Calculation Methods for Multicomponent Gas Separation by Permeation", *Separation Science and technology*, 20, pp. 445-459 (1985).
43. Langmuir I., "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, 40, p. 1361 (1918).
44. Ruthven D. M., "Principles of Adsorption & Adsorption Processes," John Wiley & Sons (1984).
45. Pelling Cen, Ralph T. Yang, "Bulk Gas Separation by Pressure Swing Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 25, pp. 758-767 (1986).
46. Byungsik Kim, "Membrane for the Separation of Hydrogen," *Membrane Journal*, 4, pp. 30-37 (1994).
47. D. R. Paul, Yuri P. Yampol'skii, "Polymeric Gas Separation Membranes," CRC Press, pp. 580-587 (1994).
48. R. E. Kesting, A. K. Fritzsche, "Polymeric Gas Separation Membranes," John Wiley & Sons, Inc., pp. 358-406 (1993).
49. Suntak Hwang "Production of High Purity Oxygen by Combination of Membrane and PSA Methods," *Membrane Journal*, 4, pp. 1-8 (1994).
50. Mark W. Ackley, Ralph T. Yang, "Kinetic Separation by Pressure Swing Adsorption : Method of Characteristics Model," *AIChE Journal*, 36, pp. 1229-1238 (1990).
51. G. K. Fleming, G. E. Dupris, "Hydrogen Membrane Recovery Estimates," *Hydrocarbon Processing*, pp. 61-64 (1993).
52. Jaeyoung Yang, Sangsup Han, et al., "Numerical Simulation of Adsorption Bed and Bed Dynamics for H₂/CO Gas Mixture," *Hwahak Konghak*, 33, pp. 56-67 (1995).

53. Jongnam Kim, JongDuk Kim, et al., "Non-Isothermal Adsorption of Nitrogen-Carbon Dioxide Mixture in a Fixed Bed of Zeolite-X," *J. of Chem. Eng. of Japan*, 27, pp. 45-51 (1994).
54. Z. Z. Mutasim, J. H. Bowen, "Multicomponent Pressure Swing Adsorption for Non-isothermal, Non-equilibrium Conditions," *Trans IChemE*, 70, pp. 346-353 (1992).
55. S. J. Doong, R. T. Yang, "Bulk Separation of Multicomponent Gas Mixtures by Pressure Swing Adsorption : Pore/Surface Diffusion and Equilibrium Models," *AIChE Journal*, 32, pp. 397-410 (1986).
56. Sungsup Suh, Cheeburm Shin, "Effect of Pressure Ratio, Feed Rate, and Purge Rate on PSA Performance," *Hwahak Konghak*, 32, pp. 414-424 (1994).
57. Xianshe Feng, Chuen Y. Pan, John Ivory, and Dave Ghosh, "Integrated membrane/adsorption process for gas separation", *Chemical Engineering Science*, 53, 9, pp. 1689-1698 (1998).

서 지 정 보 양 식		1. 보고서번호 2000-j-CG-01-B-12 / KIER-A06525
2. 서명 : 부서명 이산화탄소 분리회수 실용화 기술 개발		
3. 보고서 종류 최종보고서	4. 수행 부서명 한국에너지기술연구원	
5. 연구수행자(연구책임자 맨 앞에 기재) 조순행; 이수복; 김화용 외 12명		
6. 보고서 발행일 2001. 11. 30.	7. 페이지(서문, 본문) xxvi, 196	8. 참고사항 도표(39)개/그림(73)개/참고문헌(57)개
9. 위탁기관 과학기술부	10. 공개여부 공개 (○) 비공개 ()	
11. 초록 (250단어 내외) 연소배가스에서 이산화탄소를 저 에너지 비용으로 회수하기 위해 기존의 흡착분리 공정 최적화와 분리막과 흡착공정을 결합한 공정의 가능성을 실험과 이론을 통하여 검토하고 연소배가스 1000 Nm ³ /hr 처리 규모의 장치 설계 기술을 획득하였다. 기존 흡착공정의 최적화를 통하여 이산화탄소 회수에 필요한 전력소비를 약 50% 줄일 수 있는 기술을 개발하였다. 개발된 기술을 적용할 경우 이산화탄소 회수 전력소비가 약 0.57 kWh/CO ₂ Nm ³ 될 것으로 추정되었다. 또한 개발된 기술은 기존 기술에 비하여 적은 수의 흡착탑이 소요되기 때문에 장치투자비 측면에서도 유리한 면이 있다. 이산화탄소/질소 기체혼합물 분리에 실용적으로 사용할 수 있는 PES 중공사막을 대량으로 제조할 수 있는 기술을 확립하였다. 제조된 PES 중공사막은 막의 편심이 없고 강도가 우수하였으며 투과도는 25 GPU, 이산화탄소/질소의 선택도는 40 정도로 기존 분리막에 비하여 이산화탄소/질소 기체혼합물에 대한 분리능이 우수하였다. PES 중공사막을 대량 방사하여 이산화탄소/질소 혼합기체의 분리를 위한 막분리공정시스템용 소형 중공사막 모듈을 제조하였다. 공급 압력 5 atmG이고 투과측 압력이 대기압인 경우, 본 연구에서 제조한 소형 PES 중공사막 모듈을 이용하면 이산화탄소 농도가 12%인 CO ₂ /N ₂ 혼합가스 0.204 Nm ³ /hr를 처리하여 투과측으로 이산화탄소 농도가 27.3%인 농축가스를 0.008 Nm ³ /hr의 유량으로 분리해 낼 수 있다. 이 경우의 이산화탄소 회수율은 90%였다. 소형 중공사막 모듈을 이용한 막분리공정의 분리결과를 토대로 이산화탄소/질소 기체혼합물 1000 Nm ³ /hr을 처리하기 위해서 표면적이 20m ² 인 대형 중공사막 모듈이 20 unit가 필요함을 알 수 있었다. Hybrid system 모델의 비교 평가 결과 PSA + PSA 조합이 분리막 + PSA 보다 전력소비가 적은 것으로 분석되었다.		
12. 주제코드 10900, 200500, 320303, 360600, 540100		
13. 키워드(10개 내외) 연소배가스; 이산화탄소 회수; 흡착분리공정; 분리막 공정; PES 중공사막, 혼성공정; 전력소비		

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET		1. REPORT NO. 2000-j-CG-01-B-12 / KIER-A06525
2. TITLE : SUBTITLE Development of carbon dioxide recovery process		
3. TYPE OF REPORT Final Report		4. PERFORMING LAB. Korea Institute of Energy Research
5. RESEARCHER Soon-Haeng Cho; Bok-Su, Lee; Wha-Yong, Kim and other 12 researchers		
6. REPORT DATE 2001. 11. 30.	7. TOTAL PAGES xxvi, 196	8. REFERENCE Tabs. (39) / Figs. (73) / Refs. (57)
9. SPONSORING ORGANIZATION Ministry of Science and Technology		10. CLASSIFIED OPEN (<input type="radio"/>) NOT OPEN (<input type="checkbox"/>)
11. ABSTRACT (About 250 words) <p>In order to recover carbon dioxide from flue gas with lower energy consumption, optimization of the conventional adsorptive separation process was performed and the feasibility of the hybrid system was investigated with experiment and theory. A technology, which can reduce the specific power consumption of adsorptive separation process by 50%, was developed. It was estimated that the specific power consumption of the process would be 0.57 kWh/Nm³-CO₂ applying the developed technology. In addition, since the developed technology requires less adsorber, capital cost also could be reduced. A technology for the mass production of PES hollow fiber membrane, which can be used for the separation of carbon dioxide/nitrogen, was obtained. The PES hollow fiber membrane had good mechanical strength, and showed excellent separation properties for CO₂/N₂ gas mixture. The permeability and selectivity for CO₂/N₂ gas mixture were about 25 GPU and 40, respectively. Small scale hollow-fiber membrane modules for membrane-separation system were manufactured using the PES hollow fiber membranes spined in this study. When the pressures for feed side and permeate side were 5 atmG and atmospheric, respectively, and CO₂/N₂ gas mixture with 12% CO₂ concentration was fed at a flow rate of 0.204 Nm³/hr, the concentrated gas with 27.3% CO₂ concentration could be obtained from the permeate side at a flow rate of 0.008 Nm³/hr. In this case about 90% of CO₂ was recovered. Based on the experimental results obtained using the small scale hollow fiber membrane module, to treat CO₂/N₂ gas mixture with a flow rate of 1000 Nm³/hr, 20 units of large-scale membrane module whose surface area is 20m² are needed. The combination of PSA+PSA was better than the hybrid system of membrane+PSA in terms of the specific power consumption.</p>		
12. SUBJECT CATEGORY 10900, 200500, 320303, 360600, 540100		
13. KEYWORD Flue gas; Carbon dioxide; Adsorptive separation; Membrane separation; PES hollow fiber; Hybrid system, Energy consumption		

KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH