

# 분리막과 PSA의 hybrid 시스템에 의한 이산화탄소 회수 공정

김연옥, 박현수, 김화용  
서울대학교 응용화학부

## Carbon dioxide recovery process by membrane/PSA hybrid system

Younuk Kim, Hyunsoo Park, and Hwayong Kim  
School of Chemical Engineering, Seoul National University

### 1. 서론

최근 지구 온난화와 관련하여 이산화탄소를 분리/회수하는 기술은 많은 관심의 대상이 되고 있다. 기존의 이산화탄소 회수 기술로서는 탄산칼륨 용액이나 알카놀아민 용액을 사용하여 흡수하는 기술이 사용되어져 왔으나 흡수공정은 투자비도 많고, 재생하기 위한 에너지,약품 등 운전비가 많이 들기 때문에 최근에는 흡착 공정 기술이 연구되어 일부 실용화 단계에 있다. 그러나 흡착 공정의 경우 장치 비용이 크다는 단점이 있다. 그리고 오래된 방식인 분리막 공정의 경우는 비용은 적게 들지만, 고순도의 제품을 얻기 어렵다는 단점이 있다.

각 공정이 갖는 단점을 보완하기 위해 최근에는 서로 다른 공정을 혼성하는 hybrid system이 연구되고 있다. 그래서 이번 연구에서는 이산화탄소 분리 회수에 널리 이용되는 분리막 공정과 흡착(PSA) 공정을 각각 모델링하고, 이산화탄소 분리 회수에 이용될 수 있는 hybrid system을 제안하고자 한다.

### 2. 이론

#### 2-1. 분리막 공정 모델링

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 네 가지 중 향류를 제외한 세 가지 흐름 양상의 경우는 선행 연구에 의해 모델링 방법이 제시되어 있다. 여기서는 가장 효율적인 향류 방식에서의 모델링을 수행하였다.

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.

투과 단에서의 향류는 Fig. 1에 나타나있다. 모델링에 관련된 식은 다음과 같다.

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

$$y_n = 1 - \sum_{k=1}^{n-1} y_k \quad (2)$$

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

$$\frac{dx_i}{ds} = - \frac{q_i}{f} (x_i - \gamma y_i) + \frac{x_i}{f} \sum_{k=1}^n q_k (x_k - \gamma y_k) \quad (4)$$

$$x_n = 1 - \sum_{k=1}^{n-1} x_k \quad (5)$$

$$g = f - (1 - \theta) \quad (6)$$

$$y_i = \frac{x_i f - x_{0i} (1 - \theta)}{f - (1 - \theta)}, \quad g \neq 0 \quad (7)$$

여기서,  $s = A \frac{Q_m P_h}{F \delta}$ ,  $s_t = A_t \frac{Q_m P_h}{F \delta}$ ,  $f = F / F_f$ ,  $\gamma = P_l / P_h$ ,  $q_i = Q_i / Q_m$ 이다.

( $F$  : flow rate,  $Q$  : permeability,  $A$  : area,  $P$  : pressure)

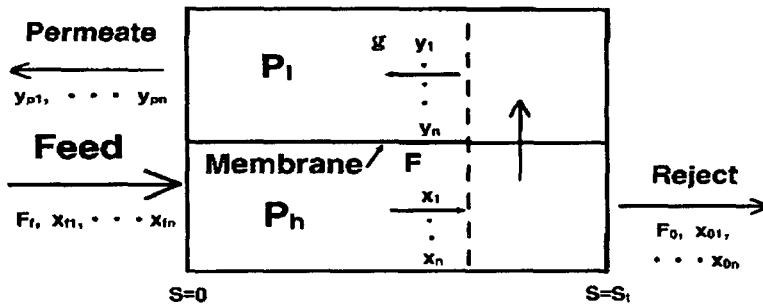


그림 1 단일 투과단에 대한 향류의 흐름도

## 2-2. PSA 공정 모델링

PSA 공정의 흡착탑을 모델링하는데 있어서의 중요한 요소는 Material balance, Momentum balance, kinetic, isotherm 등이 있다.

Material balance는 dispersion term을 무시하여 convection 만 영향을 미치는 것으로 가정하였다. Momentum balance는 일반적으로 laminar와 turbulent flow에 모두 적합한 모델인 Ergun equation을 적용하였다. Ergun equation 은 다음과 같다.

$$\frac{\partial P}{\partial Z} \frac{2r_p\psi}{\rho_g V_g} \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)} = - \left( \frac{1.5 \times 10^{-3}(1-\epsilon)}{2\rho_g r_p\psi} \mu + 1.75 \times 10^{-5} M V_g \right) \quad (8)$$

(  $\psi$  : sphericity,  $r_p$  : particle radius,  $\epsilon$  : interparticle voidage  $\mu$  : viscosity  
 $\rho_g$  : gas molar density,  $V_g$  : velocity )

kinetic model 은 가장 널리 사용되는 Lumped resistance model을 사용하였다. 모델식은 다음과 같다.

$$\rho_s \frac{\partial w_i}{\partial t} = MTCg_i(c_i - c_i^*) \quad (9)$$

isotherm에 있어서 다성분계 모델링의 경우에는 일반적으로 Extended Langmuir 모델을 많이 사용하지만 이산화탄소에 대해서는 IAS-Langmuir 모델이 잘 예측해준다.

$$P y_i = P_i(\pi, T) x_i \quad (10)$$

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_0^{P_i} \frac{q_i}{P} dp \quad (11)$$

$$q_i = x_i q_i \quad (12)$$

## 3. 결과

### 3-1. 분리막 공정 모델링

hollow-fiber module의 countercurrent flow에 대하여 modeling 하였다. 유입 기체는 화력발전소 배가스와 유사한 이산화탄소와 질소의 이성분계로 하였다. 대상으로 한 membrane은 polyimide 막으로 투과도는 250 barrers 이고, 이산화탄소와 질소의 이성분계에 대한 선택도는 40이다. 분리막 공정의 조업 조건은 5 - 1.5 bar로 3.5 bar의 압력차를 갖는다. 이산화탄소 농도가 10%인 혼합물에 대해서 유량과 막면적의 비를 변수로 하여 모델링한 결과가 다음의 Fig 2 와 같다.

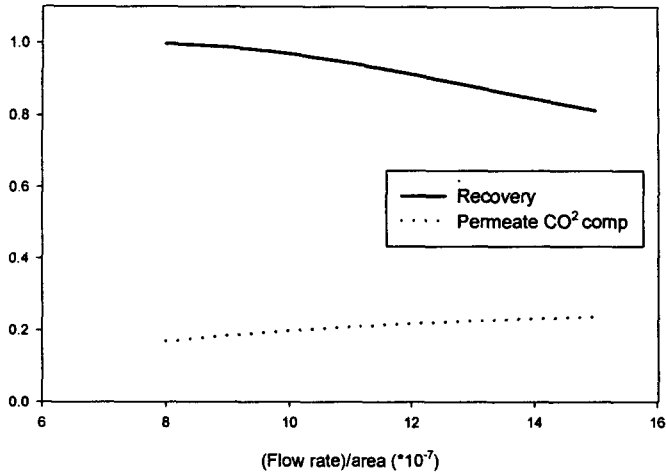


그림 2 유량/면적비에 대한 이산화탄소 회수율과 조성

그림에서 보듯이, 유량/면적비가  $12 \times 10^{-3}$  일 경우에는 회수율이 약 91%, 투과 이산화탄소 조성이 22% 정도가 됨을 알 수 있다. 유입 유량을 500NL/min 로 고정할 경우, 투과 유량은 약 207NL/min가 된다.

### 3-2. PSA 공정 모델링

기존의 여러 PSA 공정을 바탕으로 하여, CO<sub>2</sub> PSA 공정을 구성하였다. PSA의 공정은 기본 공정인 흡착, 세정, 탈착, 축압으로 구성되어 있다. 유입 기체의 이산화탄소 농도는 22%로 설정하였으며, 유입 유량은 207NL/min으로 하였다. 흡착은 5 bar에서 일어나며, 탈착은 0.01 bar에서 일어나도록 하였다. 조업 단계와 시간은 다음의 표1에 나타나있다.

표 1 PSA 공정의 조업 단계와 시간

조업 단계	AD	PU1	PU2	DS	PZ
시간(sec)	180	150	30	150	30

이러한 공정을 통한 공정 회수율은 약 35% 정도로 나타나며, 이산화탄소 순도는 약 99% 정도가 된다.

### 3-3. 새로운 hybrid 시스템의 제안

분리막 공정의 경우, 회수율이 매우 높는데 반해, 투과 기체의 순도가 매우 낮은 단점을 가지고 있으며, PSA 공정의 경우, 반대의 특성을 갖고 있다. 그래서 본 연구에서는 두 가지 공정을 결합한 새로운 공정을 제안하고자 한다. 새로운 공정은 그림 3에 나타나있으며, 이 공정의 경우, 기존에 연구되었던 분리막-PSA 연속공정을 포함하고 있으며, PSA에서의 폐기체가 다시 분리막 공정으로 재활용 되는 특징을 갖고 있다.

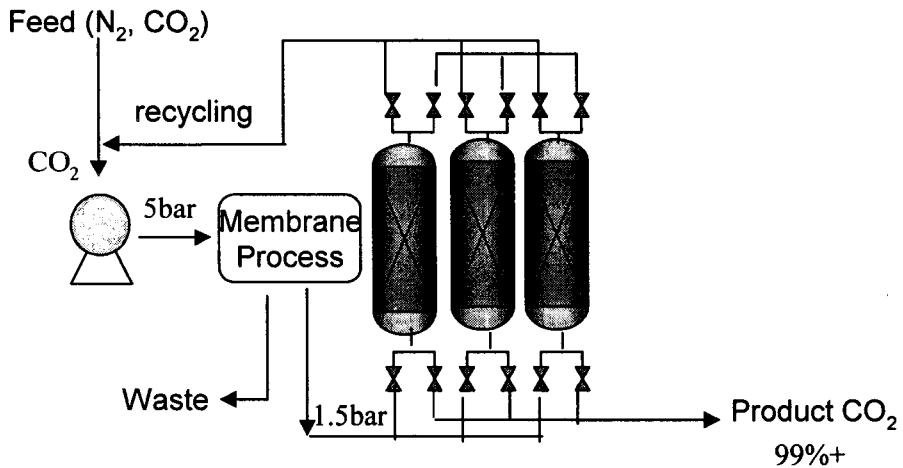


그림 3 새로운 hybrid 시스템의 모식도

앞서 살펴보았던 각 공정의 모사 결과를 결합하여 새로운 공정 전체 성능을 계산하였다. 우선 두 공정을 결합하여 steady 상태를 구하였고, 그것을 통해 전체 공정의 성능을 구했다.

연속 공정에서의 Feed + recycling : 농도 11.8%, 유량 1190 NL/min

새로운 공정의 회수율 : 92%, 이산화탄소 순도 : 99%

product의 유량 : 24 NL/min

### 4. 결론

앞서 살펴본 바와 같이 새로운 hybrid 시스템의 경우, 회수율과 순도 면에서 이산화탄소 회수에 쓰이는 다른 공정보다 앞선 것임을 볼 수 있다. 앞으로 연구

해야 할 부분은 유입유량이 증가할 경우에 관한 것과 실제적인 공정 비용 면에서의 경제성을 고려해보는 것이다. 다른 개별 공정과 비교하여 에너지 면에서, 그리고 공정 비용의 면이 해결될 경우, 제안된 hybrid 시스템은 새로운 이산화탄소 회수 공정으로 충분히 응용될 수 있을 것이다.

#### 참고문헌

1. Y. Shindo : "*Separation Science and Technology*", 20(5&6), pp. 445-459(1985).
2. "PSA 공정 설비개발(CO<sub>2</sub> PSA)", (공업화 공정기술, PSA공정의 개발에 관한 연구(Ⅱ), 과학기술처보고서, KE92001S(1), 1993.
3. "분리막과 PSA의 혼성계 모델을 통한 수소 분리 공정의 최적화 연구", 서울대학교 공과대학 에너지자원 신기술연구소, 1998.