

연소기체로부터 이산화탄소 회수를 위한 막 분리 공정의 최적화

한명완[†] · 김미영 · 김범식*

충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
*한국화학연구원 화학공정연구센터
305-600 대전시 유성구 장동 100
(2004년 8월 20일 접수, 2004년 11월 19일 채택)

Optimization of Membrane Separation System for Carbon Dioxide Recovery from Combustion Gases

Myungwan Han[†], Miyoung Kim and Beom-Sik Kim*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Chemical Process and Engineering Center, KRICT, 100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received 20 August 2004; accepted 19 November 2004)

요 약

공기 중의 이산화탄소가 10% 함유된 연소가스를 5단의 다단 농축 막분리 시스템을 이용하여 분리하는 것을 Aspen plus와 Excel을 이용하여 모사하였다. 분리된 이산화탄소의 농도는 99% 이상, 이산화탄소 제거 효율을 90% 이상으로 하였다. 이때 최적화 변수를 각 단의 압력, 각 단에서의 잔여물 농도로 하였고 각 단의 막 면적의 합과 막 분리시스템의 장치비와 운전비를 고려한 목적함수를 제안하여 최적화를 행하였다. 최적화 결과, 기존 설계에 비해 막 면적 및 총괄 소요비용을 절감할 수 있었으며, 이를 바탕으로 다단농축 막분리 시스템의 설계지침을 얻었다.

Abstract – Five stage enriching membrane system for separating combustion gas (air 90%, CO₂ 10%) was proposed and simulated by using Aspen plus and Excel. The system recovers 90% CO₂ of the combustion gas and the purity of CO₂ recovered was more than 99%. Optimization yields a reduction in membrane area as well as operating and capital cost. Retentate concentration and permeate pressure of each stage were chosen as optimization variables. By analyzing the optimization results, we derived several design guide lines for the enriching membrane system.

Key words: Optimization, Membrane, Combustion Gas, Separation System, Multi-Stage Enricher

1. 서 론

대기 중 이산화탄소의 증가에 따른 지구온난화는 현재 직면한 중요한 지구 환경문제의 하나이다. 현재 온실가스인 이산화탄소 방출에 대한 규제방안이 전 세계적으로 논의되고 있다는 점에서 연소배가스와 같은 배출원에서 이산화탄소의 효과적인 분리와 회수는 그 중요성이 부각되고 있다. 이산화탄소 회수를 위하여 흡수, 흡착, 막분리법 등이 사용될 수 있다. 막분리법은 기존의 흡수법이나 흡착법보다도 설치비용 및 운전비용이 저렴하고 친환경적인 공정이다.

기체분리막에 대한 연구는 고투과 선택성 분리막 소재의 개발에 치중되어 왔으며 막분리 공정 구조에 대한 연구는 상대적으로 소홀히 이루어졌다. 그러나 막공정의 상업화를 위해서는 효율적인 막 공정 구조의 선정과 조업조건의 결정이 매우 중요하다. 이것은 막 공

정의 경제성은 효율적인 막 공정의 설계에 달려있기 때문이며 이에 따라 다단 기체막 분리시스템에 대한 연구들이 진행되었다[1-6]. Hwang과 Kammermeyer[1]은 다단 투과막의 계산방법에 대하여 논하였다. Spillman[2]은 천연가스 처리를 위한 이산화탄소/메탄 혼합물에 대한 여러 가지 투과막 구조에 대하여 연구하였다. Babcock 등[3]은 천연가스 처리를 위한 단일 단 혹은 여러 단의 막 시스템의 경제성을 평가하였다. Qju 등[4], Lababidi 등[5], Qi와 Henson[6]은 다단 막 공정 구조의 최적화에 대해 연구하였다.

막 공정을 재순환이 없는 하나의 단으로 구성하는 것은 가장 흔하고 단순한 방법이다. 그러나 보다 높은 순도와 원하는 물질의 높은 회수율을 얻기 위해서는 재순환과 함께 다단의 막 공정 구조가 필요하게 된다. 보다 높은 순도와 회수율을 얻기 위해서 증류탑과 유사한 구조를 선택할 수도 있다. 즉 막을 조합하여, 즉 막의 네트워크를 구성하여 보다 높은 분리 효율을 얻을 수 있다. 이러한 막 분리 네트워크는 많은 수의 가능한 흐름형태와 배치로부터 만들어

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mwghan@cnu.ac.kr

질 수 있다. 흐름 형태는 완전 혼합, 십자 흐름, 향류, 병류 등이 포함된다. 이에 덧붙여 배치에 관해서는 재순환과 중간 단계에서 제품의 제거 등을 들 수 있다.

본 연구에서는 연소에 의하여 발생하는 공기-이산화탄소의 혼합물에서 이산화탄소를 분리, 농축하는 다단 기체막 분리 시스템의 모사를 하였고 이를 바탕으로 최적화 문제들을 구성하였다. 또한, 기존의 설계에 의한 결과와 최적화 결과를 비교분석하여 다단 기체막 분리 시스템 설계에 적용할 수 있는 설계지침들을 도출하였다. 공정의 모사와 최적화를 위해서 Aspen plus[7]와 Excel 서브루틴을 이용하였다.

2. 공정 설명

막 분리 공정은 다음의 대표적인 세 가지 배치가 주로 사용되고 있다. Fig. 1(a)에 보는 것과 같이 1단의 재순환이 없는 배치 모형이 가장 흔하고 단순한 배치 모형이다. 그러나 높은 순도를 얻기 위해서는 여러 단의 막이 필요하게 된다. Fig. 1(b), (c)에 나타난 것은 2 단으로 구성된 막 공정으로 Fig. 1(b)는 잔여물의 농축에, Fig. 1(c)는 투과물의 농축에 사용될 수 있다. 고순도 투과물을 얻고자 할 때는 막을 통과한 투과 생성물을 압축하여 다음 단계로 보내는 방식으로 여러 단의 막을 캐스케이드로 구성하여 목표하고자 하는 순도를 얻을 수 있다.

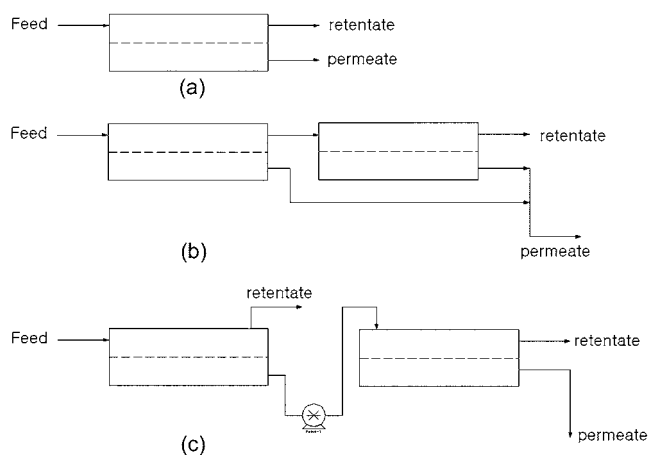


Fig. 1. Schematic diagram of the gas separation configurations: (a) single stage stripper; (b) two stage stripper; (c) two stage enricher.

본 연구에서는 소각로 등과 같이 연소에 의하여 발생하는 공기-이산화탄소의 혼합물에서 이산화탄소를 효율적으로 분리하기 위한 공정으로 다단 막 농축기를 사용하였다. 이 막 농축공정은 Fig. 1(c)에 나타난 공정을 5단으로 확장한 것이다. Fig. 2에 사용된 막 농축공정에 대한 개략도를 나타내었다. 5단의 막 공정으로 이루어진 다단 공정이며, 이산화탄소의 회수율을 높이기 위하여 재순환을 사용하였다. 사용된 막 분리 시스템에서 막의 면적, 조업비용, 장치 비용 등은 크게 두 개의 변수, 즉 각 단계에서의 잔여물 농도와 투과부의 압력에 영향을 받게 된다.

대상 막 농축 공정은 이산화탄소의 몰농도가 0.1인 이산화탄소-공기 혼합물을 5단의 막 농축기를 거쳐 99% 이상의 순도를 갖는 이산화탄소 혼합물로 분리한다. 이때 요구되는 연소가스 중 이산화탄소의 회수율은 90% 이상이다. 공급물은 대상 막 공정에 471.38 (STP)m³/h의 유속으로 공급되며, 각 막 공정 간에는 재압축을 위한 압축기와 압축열을 제거하기 위한 냉각기를 설치한다. 2단 이후 막의 잔여물은 모두 재순환되기 때문에 전체 공정의 잔여물은 막 1단에서 나가는 잔여물밖에 없다. 재순환은 공급물이 막 공정으로 들어간 후 2 개의 막을 통과한 후 잔여물이 다시 공급물과 혼합되어진다. 본 공정에 사용되는 막 모듈은 길이 100 cm, 외경 400 μ m, 내경 200 μ m으로 단위 m²당 1,500개의 중공사로 이루어져 있으며, 막 면적의 80%가 유효한 것으로 가정하였다. 이때 막의 선택도 α 는 20이고, 이산화탄소의 투과도 50 GPU로 하였다.

3. 막공정 모델

본 공정에 대한 막공정 모델에서는 모듈흐름형태를 교차류로 가정하였다. 따라서 막 표면을 따른 투과유체의 흐름은 없으며 주어진 위치에서 막을 통해 투과한 유체는 단지 그곳의 유체이다. 따라서 투과부를 나가는 유체는 이들 각 부분에서의 유체들의 평균농도를 갖는다. 또한, 막 경계층의 저항을 무시하고 막의 셀 쪽과 튜브 쪽의 압력은 각각 일정하다고 가정하였다. 각각의 단계에서 막을 통과할 때의 물질 수지와 혼합물의 농도 등은 다음과 같은 막의 분리 관계식들을 이용한다.

2성분 혼합물이 막으로 들어갈 때, 공급물의 조성과 몰 유속을 x, L 이라고 하고 투과물의 조성과 몰 유속을 y, V , 투과물의 국부 계면 기체 조성을 y_r 할 때 상대 투과도 Q 와 막 양단의 분압차(P_1 : 공급물의 압력, P_2 : 투과물의 압력)에 의한 물질 플럭스는 식 (1), (2)와 같다.

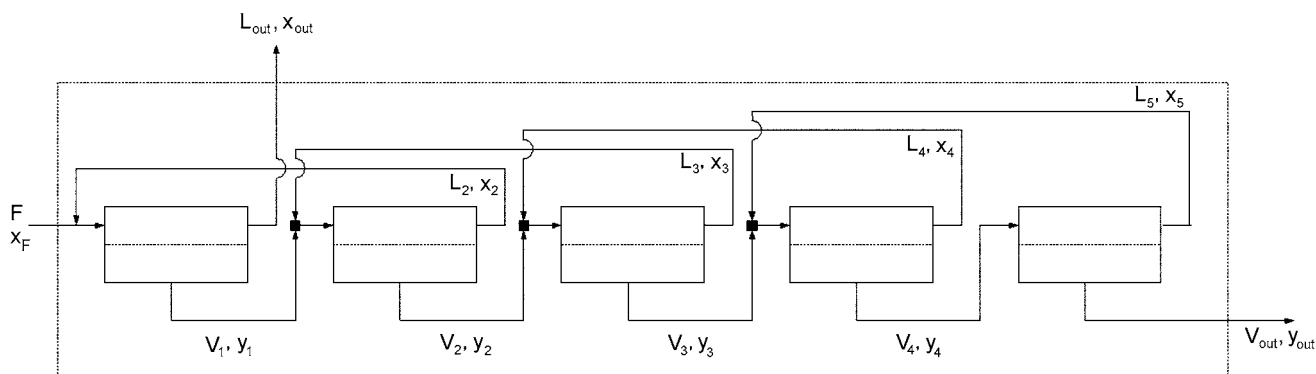


Fig. 2. Five stage enriching cascade.

$$J_A = Q_A(P_1x - P_2y) \tag{1}$$

$$J_B = Q_B[P_1(1-x) - P_2(1-y)] \tag{2}$$

공급부 압력과 투과부 압력의 비 R은 다음과 같이 표현되고

$$R \equiv \frac{P_2}{P_1} \tag{3}$$

각 성분의 막을 통과하는 물질 플럭스는 다음 식들에 의해 계산된다.

$$J_A = Q_A P_1(x - Py) \tag{4}$$

$$J_B = Q_B P_1[1 - x - R(1 - y)] \tag{5}$$

국부 투과물의 조성을 물질 플럭스로 나타내면,

$$y = \frac{J_A}{J_A + J_B} = \frac{Q_A P_1(x - Ry)}{Q_A P_1(x - Ry) + Q_B P_1[1 - x - R(1 - y)]} \tag{6}$$

상대투과도 $\alpha(Q_A/Q_B)$ 를 도입하고 y에 대해 정리하면 식 (7)과 같이 된다.

$$(\alpha - 1)y^2 + \left[1 - \alpha - \frac{1}{R} - \frac{x(\alpha - 1)}{R}\right]y + \frac{\alpha x}{R} = 0 \tag{7}$$

이 식을 풀면 공급물 농도 x에 대한 투과물 농도 y를 계산할 수 있다. 모듈흐름을 교차류로 가정하였으므로 단의 입구와 출구에서의 국부 투과물 농도의 평균을 취함으로써 단을 나가는 투과물의 평균농도를 계산하였다.

본 연구의 막 공정 총괄 수지와 총괄 성분 수지는 식 (8), (9)와 같다.

$$F = L_{out} + V_{out} \tag{8}$$

$$F x_F = L_{out} x_{out} + V_{out} y_{out} \tag{9}$$

여기서 F와 x_F 는 연소가스 공급물의 유속과 물 농도, L_{out} 과 x_{out} 는 1단 잔여물의 유속과 농도, V_{out} 과 y_{out} 는 최종단 투과물의 유속과 농도이다.

전체 공정의 수율은 식 (10)과 같다.

$$yield = \frac{(F \cdot x_F - L_{out} \cdot x_{out})}{F \cdot x_F} \tag{10}$$

순도는 마지막 단을 거쳐 나오는 투과물의 이산화탄소 몰농도를 기준으로 한다.

막 단면적과 막의 모듈 수는 다음의 식 (11), (12)로부터 구할 수 있다.

$$Area = \frac{(Vy)_{out}}{(JA)_{out}} = \frac{(Vy)_{out}}{Q_A(P_1x - P_2y)_{ave}} \tag{11}$$

$$Modules = \frac{Area}{A_{eff}} \tag{12}$$

여기서 A_{eff} 은 유효 단면적이다.

막 공정에서 사용된 Excel 파일은 막의 단면적이나 모듈 수를 계산하는데 이용하게 된다. 이는 Aspen plus에서 막의 단면적이나 모듈 수를 직접 계산할 수 없기 때문이다. 따라서 Excel 파일을 Aspen plus가 읽어들이 수 있는 형식과 계산 내용을 갖추어 만들고 이를 Aspen plus에서 읽어들이게 되는데 Aspen plus와 Excel 파일은 다시 Excel의 'macro' 기능과 'VBA'언어를 이용하여 연결하고, 이로부터 공정모사가 최종적으로 가능하게 된다. 전체 공정의 물질 수지 및 에너지 수지, 최적화는 Aspen plus가 담당하고, 구체적인 막의 계산식을 포함한 서브루틴들은 Excel로 구성하였다. Aspen plus 상에 구성된 공정도를 Fig. 3에 나타내었다.

4. 기존 설계 방법

대상 공정의 기존 설계방법은 다음과 같다. 기존 설계 방법의 특징은 막 공정으로 공급되는 연소가스의 몰농도와 재순환되어 들어오는 흐름의 몰농도가 같게 하는 것이다. 예를 들어 1단으로 들어가는 공급물의 이산화탄소 몰 농도와 2단에서 나가는 잔여물의 이산화탄소 몰농도는 같도록 한다. 마찬가지로 1단의 투과물과 재순환되는 3단의 잔여물 농도가 같다.

기존 설계 방법의 설계순서는 다음과 같다. 대상 막 공정인 5단 농축기를 나가는 투과물의 이산화탄소 몰 농도는 99%, 이산화탄소 몰 회수율은 90%이므로 전체 막 공정 물질수지인 식 (8), (9)로부터 막 공정 잔여물(L_{out})의 유속과 농도(x_{out})를 계산할 수 있다. 이를 바탕으로 1단에 대한 물질 수지식을 이용하여 투과물 유속(V_1)을, 식 (7)로부터 1단의 막 양단의 투과물 농도들(y_p, y_o)을 계산할 수 있다. 계산된 이들 국부 농도들로부터 1단을 나가는 투과물의 평균농도(y_{an})를 구할 수 있다. 이렇게 얻어진 결과들을 가지고 식 (11)

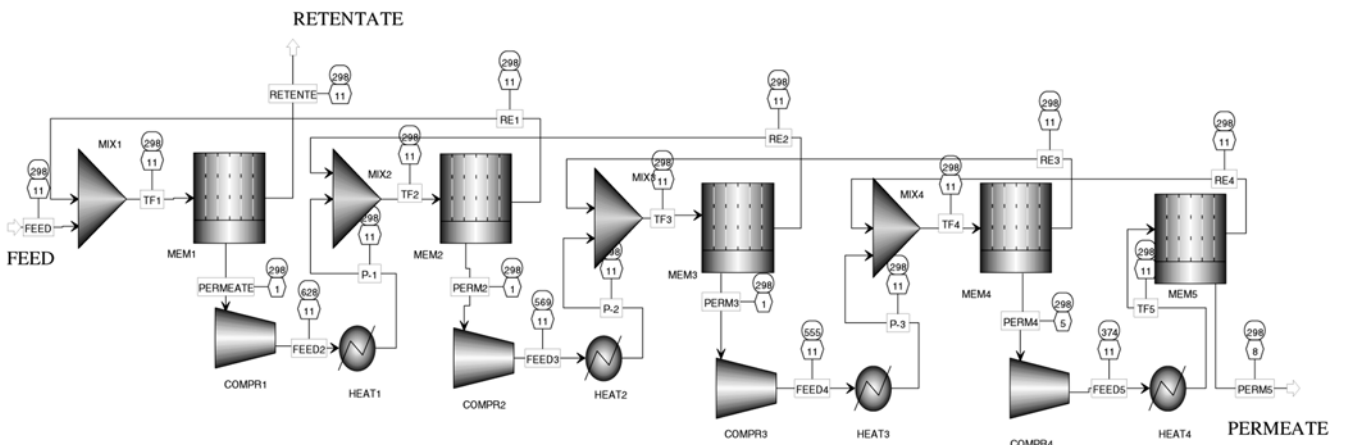


Fig. 3. Process flow diagram for the five stage enriching cascade.

과 (12)를 사용하여 1단의 필요한 막 면적(A_1)을 계산한다. 이때 투과부 압력은 1기압으로 가정한다. 1단에서 나가는 투과물은 2단에서 순환되는 잔여물과 혼합되어 2단 막으로 들어가게 된다. 이때 1단으로 들어가는 공급물의 이산화탄소 몰 농도와 2단에서 나가는 잔여물의 이산화탄소 몰농도는 같도록 설계한다. 따라서 2단의 막 출구 잔여물 농도(x_2)가 결정된다. 1단에서와 마찬가지로 1단 물질 수지식, 식 (7), (11), (12)를 이용하여 2단을 나가는 투과물의 유속, 이산화탄소 농도, 막 면적(A_2)을 결정할 수 있다. 3단, 4단, 5단은 2단과 마찬가지로의 계산과정을 거친다. 또한, 각 단의 투과부 압력은 1기압으로 하였으며, 5단의 투과물 평균농도가 99%가 되도록 4단과 5단의 투과부 압력을 조정할 수 있도록 한다. 본 대상공정의 경우 투과부 압력으로 1, 2, 3단은 1 bar, 4단은 5 bar, 5단은 8 bar로 결정되었다.

기존 설계의 장점은 앞서 언급된 가정들을 바탕으로 몇 번의 반복계산을 통하여 공정설계를 완성할 수 있다는 것이다. 본 연구에서는 최적설계시 기존설계에 비해 얻을 수 있는 이득에 대한 분석과 이를 바탕으로 최적 설계지침들을 얻고자 하였다.

5. 최적 설계 문제의 구성

앞서 언급된 대상 막 공정에 대한 최적 설계 문제를 구성하였다. 본 최적설계문제에서는 기존설계에서 사용되었던 두 가정을 제거하였다. 즉, 재순환되어 들어오는 잔여물 농도(x_0)와 앞단으로부터 들어오는 투과물 농도가 같다는 가정과 투과물 압력을 일반적으로 상압으로 유지한다는 가정을 제거하였다. 이에 따라 각 단의 잔여물 농도(x_0)와 각 단의 투과물 압력(p_0)는 최적화 변수로 사용될 수 있다.

본 연구에서는 두 가지 형태의 설계문제를 고려하였고 이에 따라 두 가지 형태의 목적 함수를 구성하였다. 이때 사용된 비용인자들은 Qju 등[4]의 논문에서 나타난 것을 사용하였다. 목적함수에 사용된 비용인자들은 시간과 장소에 따라 다르기 때문에 이를 추정하는 것은 매우 어렵다. 따라서 본 연구는 단지 하나의 최적설계 예를 보여주는 것이다. 최적화 방법은 SQP(successive quadratic programming)를 이용하였다. 목적함수들과 최적화 변수들에 대하여 기술하였다.

목적함수 1. 막 자체의 이득을 보기 위해 최적화를 행하는 것이다. 따라서 최적화 목적 함수는 전체 공정 막의 모듈 수의 합으로 하였으며, 식 (13)과 같다.

$$\text{Membrane Area Function} = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 \quad (13)$$

$A_n = n$ 번째의 단의 단면적($n=1, 2, 3, 4, 5$)

목적함수 2. 막 공정의 총괄 공정 비용을 최적화 목적 함수로 하는 것이다. 일반적으로 막 공정의 총괄 공정 비용은 장치 비용, 생산물의 손실 비용 그리고 공급물의 비용으로 나누어 볼 수 있다. 가장 큰 영향을 미치는 장치 비용은 압축기 작동에 사용되는 전기에너지 비용이며 식 (14)와 같이 표현된다.

$$k_4 W \text{ or } k_4 \frac{k}{e^{k-1}} \frac{(P_0 x_0 T_1)}{T_0} \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad (14)$$

P_0, T_0 =표준조건(1 atm, 273 K)
 T_1 =입력 가스의 절대온도 [K]
 x_0 =공급 물 유량 [m^3/h]
 k_4 =단위 전기비용[\$/KW]

$\frac{P_2}{P_1}$ =압력 비
 k =열 용량 비
 W =필요 전기량[KW]
 e =압축기 효율

Aspen plus를 통해 압축기의 동력 값을 알 수 있기 때문에 $k_4 W$ 식을 압축에 소요되는 조업비용으로 이용할 수 있다. 여기서 $k_4=396$ (\$/kW)으로 하였다. 압축에 의한 가스의 온도 상승을 막기 위한 열 교환기에 소요되는 냉각수 비용은 전기 동력에 비해 적으므로 본 목적함수에서는 제외하였다. 두 번째로 생성물의 손실 비용이 비용 함수에 영향을 미치는데 본 공정에서는 이산화탄소 손실에 따른 비용은 없다고 가정하였다. 감가상각비에 의한 조업비의 증가는 식 (15)와 같이 나타낼 수 있다.

$$C_{\text{membrane}} + C_{\text{compressor}} = v_1 k_1 (A_m)^{b_1} + v_2 k_2 [(q_f)^{b_2} + (q_r)^{b_2}] \quad (15)$$

b_1, b_2 =각 항의 기여도
 k_1 =막의 단위 면적 비용 [\$/ m^2]
 k_2 =압축기의 단위 비용 [\$/(std m^3/min)]
 A_m =막의 단면적 [m^2]
 q_f =압축기로 들어가는 공급 유량 [kmol/s]
 q_r =압축기로 재순환되어 들어가는 유량 [kmol/s]
 v_1 =막의 연간 감가상각비
 v_2 =압축기의 연간 감가상각비

만약 10%가 회수, 축적이 된다면 연간 막의 감가상각비는 $v_1=0.45 \text{ year}^{-1}$, 또한 연간 압축기의 감가상각비 $v_2=0.06 \text{ year}^{-1}$ 라 가정하고, 나머지 변수들에 대해서는 $b_1=0.8, b_2=0.6, k_1=80 \text{ \$/m}^2, k_2=3.55 \text{ \$/ (kmol/s)}$ 로 하였다. 또한, 압축기로 재순환되는 유량은 없으므로 0이 된다. 따라서 최적화 목적 함수는 식 (16)과 같다.

$$\text{Cost Function} (\$/\text{yr}) = 396W + 0.45 \cdot 80 (A_m)^{0.8} + 0.06 \cdot 3.55 \cdot (q_f)^{0.6} \quad (16)$$

5-1. 최적화 변수

막 공정의 최적화 변수가 될 수 있는 각 단의 투과물 압력과 재순환되는 막의 잔여물 농도를 최적화 변수로 선정하였다. 이는 투과부에 대한 공급부의 압력비에 따라, 또한 막의 잔여물 농도에 따라 막의 투과속도, 필요한 막의 단면적, 압축기의 소요에너지가 변하기 때문이다. 최적화 변수인 투과물의 압력 범위는 0.1 기압에서 11기압까지로 하였다. 이와 같이 설정한 이유는 일부 압축기들은 압축기 전단의 압력을 0.1 기압까지 떨어뜨리는 것이 가능하기 때문이다.

6. 최적화 결과

6-1. 전체 막 모듈 수의 최적화

각 단에서의 막 잔여물 농도와 추출물의 압력을 최적화 변수로 하여 막공정 전체의 모듈수의 합을 최소화하는 것을 최적화 문제로 선정하였다. 최적화 결과, 재순환되어 들어오는 공급물의 농도(2단 이후의 잔여물의 농도)를 최적화 변수로 했을 때, Fig. 4와 같이 막의 모듈 합이 122으로 기존 설계 방법에 비해 6.15% 감

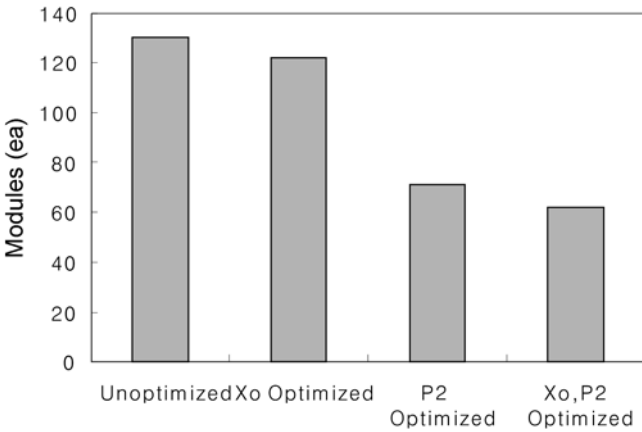


Fig. 4. Comparison of number of membrane modules between optimized and conventional process designs.

소하였다. 투과물의 압력에 의한 최적화 결과는 71개로 45% 감소 효과를 보였다. 투과물의 압력(p_o)과 재순환되어 들어오는 공급물의 농도(x_o) 모두를 최적화한 결과는 62개로 51%가 감소하였다.

이상에서 기존 설계에 비해 재순환되어 들어오는 잔여물 농도(x_o)를 최적화한 경우 막 모듈을 줄일 수 있음을 볼 수 있다. 이는 2단의 재순환되는 막의 잔여물 농도가 높아질수록 첫 단의 분리 부담이 늘어나는 대신에 후속 단들의 분리 부담이 줄어들게 되기 때문이다. 즉 첫 단의 모듈 수는 증가하나 후속 단의 모듈 수는 줄어들기 때문에 전체적인 모듈 수를 줄일 수 있다. 그러나 첫째 단으로 재순환되는 잔여물의 농도가 너무 높은 경우 첫째 단에서 분리 부담이 커져서 오히려 소요 막 면적이 크게 증가할 수 있다. Fig. 6에 연소가스와 혼합되는 재순환 공급물의 이산화탄소 농도에 따른 최적 모듈수의 변화를 나타내었다.

막 투과물 압력을 최적화한 경우, 모듈수를 상당히 절감할 수 있는 것으로 나타났다. 이는 투과물의 압력에 의해 막의 구동력이 달라지기 때문이다. 즉, 막의 구동력은 공급물의 압력과 투과물의 압력 차이인데 투과물의 압력이 낮아질수록 막의 구동력은 커지기 때문에 막 모듈 수의 감소를 가져온다.

투과물의 압력만을 최적화 변수로 한 공정과 투과물의 압력, 재순환 공급물의 농도 모두를 최적화 변수로 한 공정에서 역시 차이가 나는 것은 재순환 공급물의 농도가 높아짐에 따라 막의 모듈 수에 감소를 가져오기 때문이라고 할 수 있다. 두 변수를 모두 최적화 하였을 경우 막 모듈 수가 보다 큰 폭으로 감소하였다.

위와 같은 최적화에 따른 변수들의 변이를 비교하였다. 최적화시 재순환 공급물 $x_o(2)$ 의 농도는 기본 공정보다 증가하였다(Fig. 5(a)). 이는 첫째 막으로 공급되는 흐름의 이산화탄소 농도가 상승했다는 것을 말해 준다. 막의 투과부 압력은 기본 공정보다 크게 감소하고 있음을 보여준다(Fig. 5(b)). 막의 투과부 압력은 모든 단계 걸쳐서 기존 공정에 비해 조금씩 줄어드는 경향을 보였다. 투과부 압력이 1 bar 이하로 떨어지면서 구동력이 증가하고 이에 따라 큰 이득이 생겼음을 알 수 있다. 이것은 투과부 압력이 상압 이상이고 투과부 압력만을 최적화한 경우 막 모듈수가 기존공정에 비해 0.7%, 잔여물 농도와 투과부 압력을 최적화했을 경우 막 모듈이 8.3% 감소하는 데서도 확인할 수 있었다.

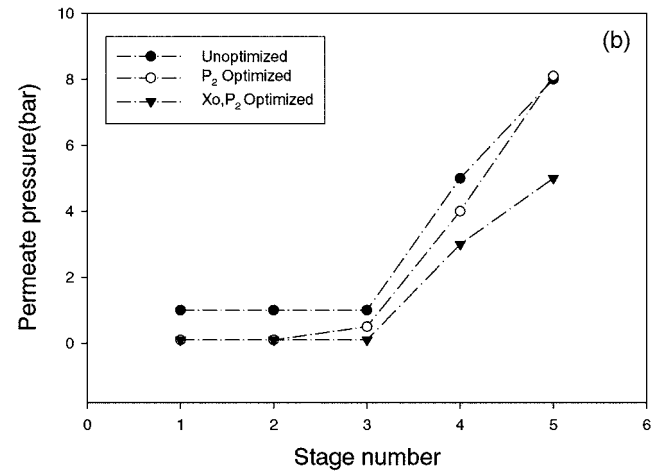
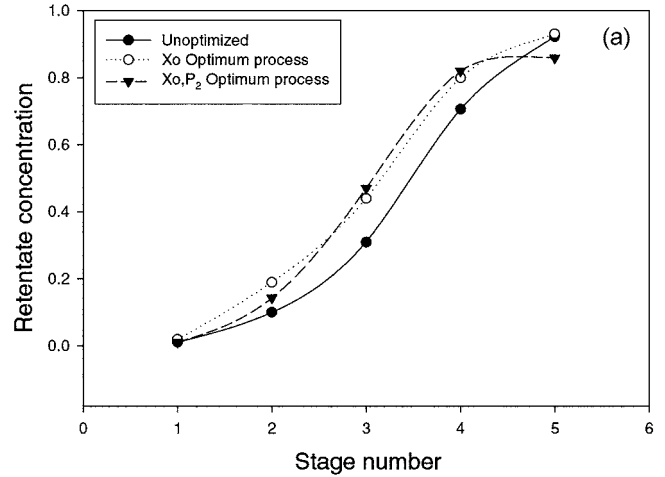


Fig. 5. Optimization results for the case of minimizing total membrane modules: (a) retentate concentration; (b) permeate pressure.

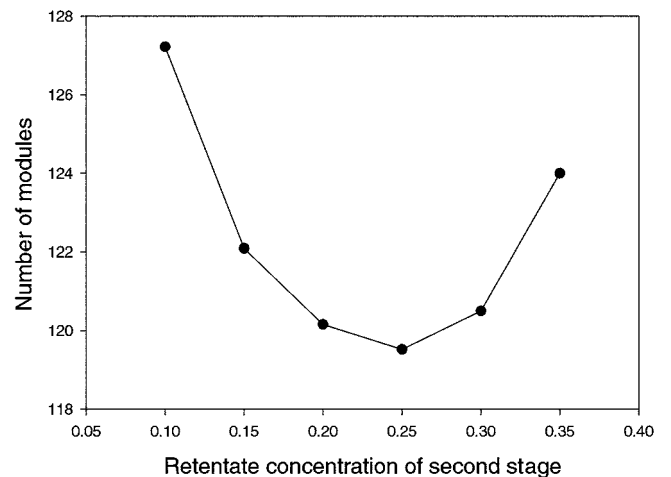


Fig. 6. Variation of optimized number of modules against retentate concentration of second stage.

6-2. 막공정 총괄 비용의 최적화

각 단계에서의 막 잔여물 농도와 추출물의 압력을 최적화 변수로 하여 막 공정 전체의 총괄공정비용을 최소화하는 것을 최적화 문제로 선정하였다. Fig. 7을 통해 최적화 결과, 재순환 공급물의 농도

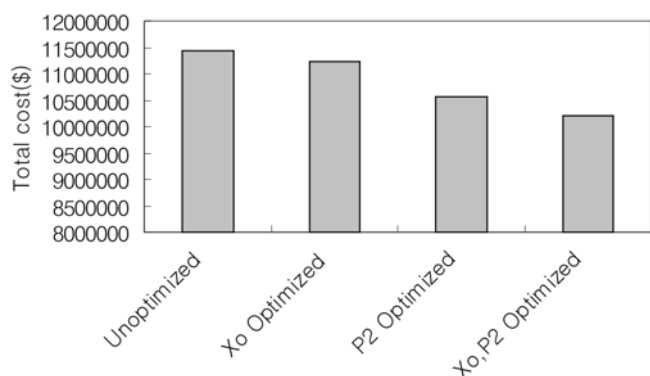


Fig. 7. Comparison of total cost between optimized and conventional process designs.

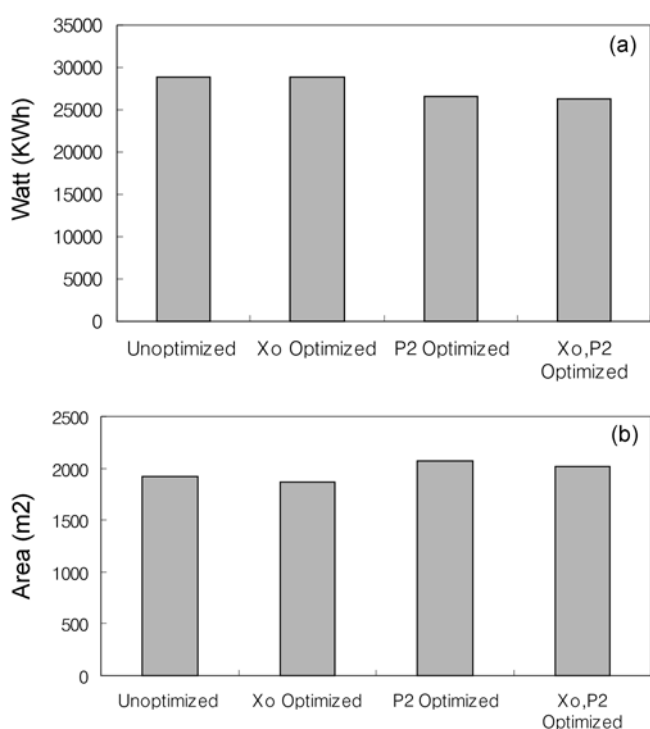


Fig. 8. Comparison of energy and membrane area between optimized and conventional process designs: (a) energy required for compression; (b) membrane area.

가 최적화 변수였을 때, 막 공정 비용이 1.8% 감소하였음을 알 수 있다. 막 투과물의 압력변화에 따른 최적화 결과는 7.78% 감소하였다. 두 최적화 변수를 모두 최적화한 결과는 10.84%의 비용이 감소하였다(Fig. 8).

최적화에 의한 비용 절감 폭은 막 모듈 수만을 목적함수로 하여 최적화하였을 때보다 작게 나타났다. 이는 압축에 의한 에너지 비용의 증가로 인하여, 투과부 압력 감소에 의한 막 면적 비용 감소가 상쇄되기 때문이다. 최적화 효과 면에서는 목적함수를 막 모듈 수로 하였을 때와 마찬가지로 기존 설계, 재순환 공급물 농도 변수를 최적화한 설계, 막의 투과물의 압력 변수를 최적화한 설계, 재순환 공급물 농도·막의 투과물의 압력 변수를 최적화한 설계의 순으로 후자로 갈수록 비용절감이 되었다.

전체 공정의 에너지 비용은 투과부의 압력이 낮아지고 잔여물의

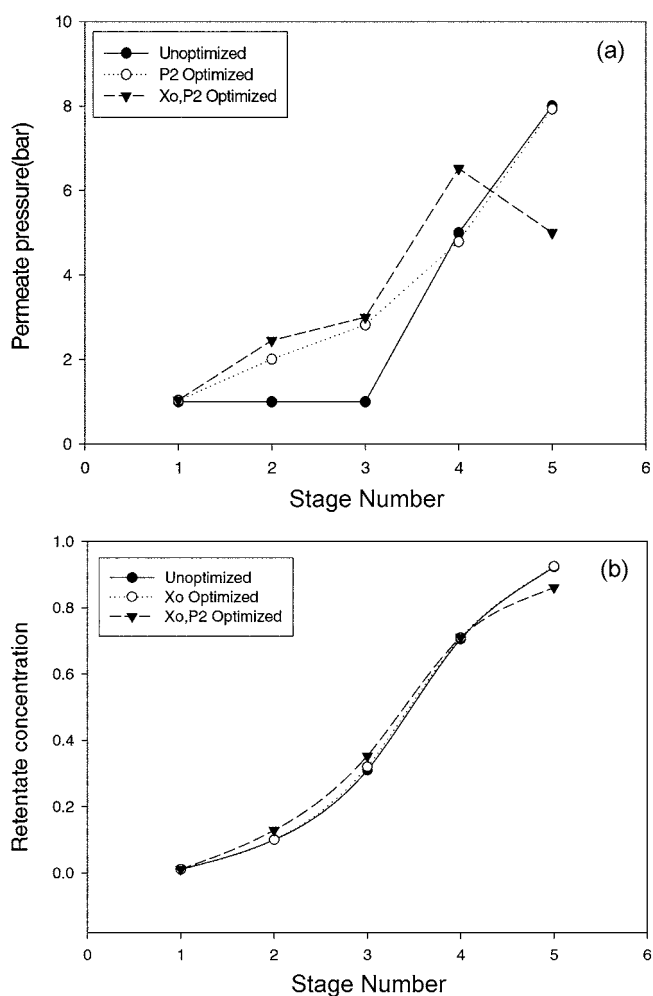


Fig. 9. Optimized vs. conventional design results for the case of minimizing the overall cost: (a) permeate pressure; (b) retentate concentration.

농도가 높아질수록 더 많이 소요된다. Fig. 9(a)에서 투과부 압력을 최적화한 경우 에너지 비용이 줄었고, 재순환 공급물의 농도를 최적화한 경우는 에너지 비용의 절감 폭이 크지 않음을 볼 수 있다. 따라서 투과부의 압력이 에너지 비용에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

막 면적의 경우, Fig. 9(b)에서와 같이 재순환 공급물의 농도가 높아지고 투과부 압력이 낮아질수록 막의 면적은 작아진다. Fig. 9(b)를 보면, 재순환 공급물의 이산화탄소 농도가 높아진 최적화 공정인 'Xo optimized'와 'P2, Xo optimized'는 그렇지 않은 공정인 'unoptimized', 'P2 optimized'에 비해 막 단면적이 줄었고, 투과물의 압력에 대한 면을 보면, 'unoptimized', 'Xo optimized'보다 'P2 optimized', 'P2, Xo optimized' 공정이 막의 단면적이 증가하였음을 알 수 있다.

이는 최적화 변수의 비교를 통해 설명할 수 있다. Fig. 9(b)에서 최적화 변수 중 막 투과물의 압력을 살펴보면 투과부 압력이 전단에 비해 후단으로 갈수록 점차 증가하고 있다. 이는 압축 부담을 줄어든게 하여 에너지 비용을 낮추는 효과가 있다. 이 결과는 막의 모듈 수를 최적화할 때 투과부 압력이 낮아질수록 공정에 이득을 주는 것과 상반된 결과이다. 이것은 막 공정 전체 총괄 비용

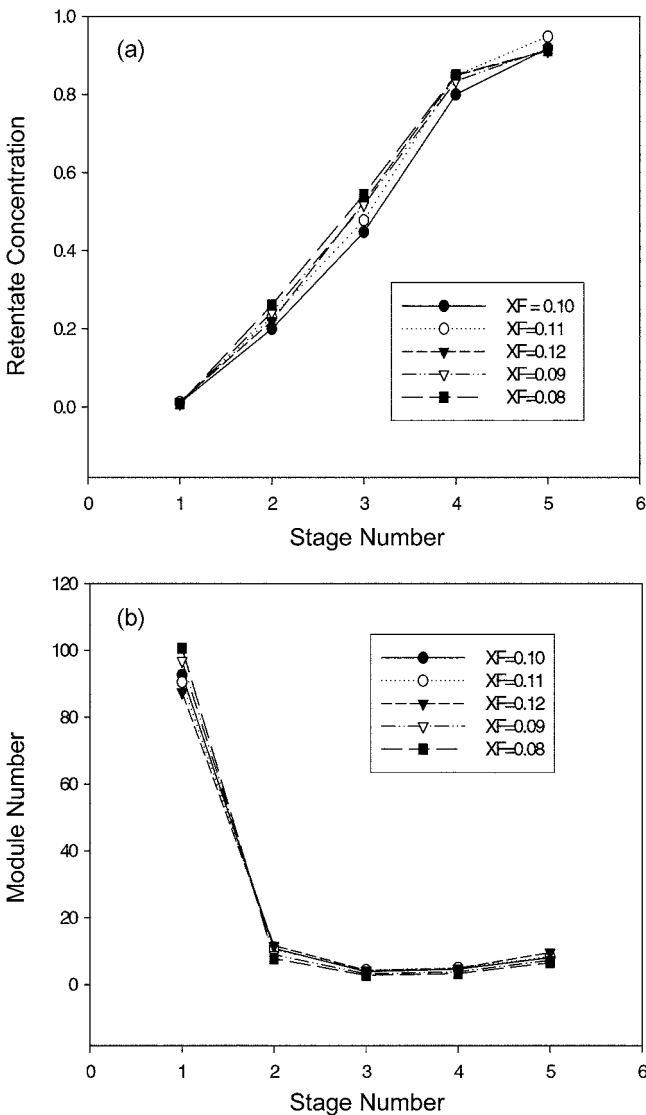


Fig. 10. Effect of combustion gas composition on the optimization results: (a) retentate concentrations; (b) number of modules.

에서 압축 에너지 비용이 차지하는 비율이 높기 때문이라고 볼 수 있다.

그에 비해 재순환 공급물의 농도에 대한 경향은 Fig. 9(a)와 같이 막의 모듈 수를 최적화했을 때의 경향과 같다. 이는 역시 공급물의 이산화탄소 농도가 높아졌기 때문에 막의 단면적을 줄이는 효과가 있었다고 할 수 있다. 그러나 ‘P2 optimized’와 ‘P2, Xo optimized’ 공정을 비교해 볼 때 에너지 비용이 더 줄었음을 알 수 있다. 공급물의 이산화탄소 농도가 높아지면 막의 단면적이 작아지고, 막의 단면적이 줄면 그만큼 재압축을 위한 압축기의 에너지 비용이 줄어들기 때문이다. 이는 공급물의 이산화탄소 농도가 높아지면서 막의 단면적을 이산화탄소 농도가 변하지 않는 공정보다 줄어들기 때문에 에너지 비용의 절감을 가져왔다고 볼 수 있다.

그러나 막 모듈 수만을 최적화한 결과에 비해 막 전체공정의 총괄 공정비용을 최적화한 결과의 절감 정도가 떨어지는 것은 막 공정에서 투과부의 압력이 낮아지면 막 면적은 줄어들지만, 재압축 비용은 증가하기 때문이다.

6-3. 연소가스의 이산화탄소 농도 변화의 영향

연소가스내 이산화탄소 농도가 변한 경우의 최적점의 변화를 살펴 보았다(Fig. 10). 이는 연소가스의 농도가 변화할 때, 최적화된 변수들의 민감도를 알아보기 위한 것이다. 연소가스내의 이산화탄소 농도가 변하는 경우, 첫째 단의 단면적이 이 변화에 가장 민감하게 변화시켜야 하는 것으로 나타났다. 연소가스내의 이산화탄소 농도 감소 또는 증가는 첫째단의 단면적 증가 또는 감소에 의해 공정 성능을 그대로 유지할 수 있음을 보여준다.

즉 연소가스 내의 이산화탄소 농도가 10% 보다 낮은 경우, 첫째 단의 단면적 증가에 의해 첫째단의 추출물 농도를 증가하게 되고 이에 따라 둘째단의 잔여물 농도가 증가할 수 있게 된다. 이 잔여물은 재순환되어 연소가스와 혼합되므로 첫째 단으로 들어오는 기체의 이산화탄소 농도를 증가시키는 역할을 하게 된다. 따라서 연소가스 내의 이산화탄소 농도가 변화가 있을 때는 첫째단의 단면적을 이 변화를 수용할 수 있을 정도로 크게 하는 것이 이산화탄소 농도 변화에 대해 공정을 안정화할 수 있는 하나의 방법이다.

이산화탄소 농도 변화에 대하여 막 면적의 증가와 같은 영향을 일으킬 수 있는 방법은 투과물의 압력을 낮추는 것이다. 따라서 조업 시에는 첫째단의 투과물의 압력을 변화시키는 방법을 통하여 이산화탄소 농도의 변화에 잘 대처할 수 있을 것으로 사료된다. 즉 첫째 단에서의 막 면적 또는 투과 압력 조절을 통하여 투과 속도를 제어하는 것에 의하여 연소가스 내의 이산화탄소 농도의 변화에 대하여 공정을 효율적으로 안정화시킬 수 있다.

7. 결 론

연소가스 중의 이산화탄소를 분리, 농축하는 막 분리 시스템에 대한 설계 및 조업 최적화를 행하고, 기존 설계 방법과 비교를 통하여 설계 지침을 얻었다. 막 면적을 최소화하는 경우, 기존 설계 방법에 비해 재순환 공급물 농도만을 최적화하였을 경우 6.2%, 투과물의 압력을 최적화한 경우 45%의 막면적을 절감할 수 있었다. 기체압축기의 조업비용 및 감가상각비, 막 고정비용 등을 고려한 총괄공정비용을 목적함수로 하여 최적화한 했을 때, 공급물 농도만을 최적화한 경우 1.8%, 투과부 압력을 최적화한 경우, 7.78%, 두 변수 모두 최적화한 경우 10.84%의 총괄비용을 절감할 수 있었다. 또한, 이상의 최적화 과정에서 비용을 절감할 수 있는 다음과 같은 설계 지침들을 얻을 수 있었다.

(1) 첫째 단으로 재순환되는 잔여물의 농도를 높여서 첫째 단에서의 분리능을 높이면 후속 단들에서의 분리 및 농축 부담이 줄어들어 전체적으로 막 면적을 줄일 수 있다. 그러나 첫째 단으로 재순환되는 잔여물의 농도가 너무 높은 경우 첫째 단에서 분리 부담이 커져서 오히려 소요 막 면적이 크게 증가할 수 있다.

(2) 각 단의 투과부 압력은 전체적으로 후단으로 갈수록 점차 증가하는 경향을 갖도록 하는 것이 기체 압축기의 에너지 비용을 줄일 수 있는 방법이다. 각 단의 투과부 압력을 상압보다 낮게 유지하는 것은 각 단의 막 모듈수를 크게 줄일 수 있으나 재압축 비용을 증가시키기 때문에 경제적인 이점이 없는 것으로 나타났다.

(3) 각 단의 잔여물 농도와 추출물 압력을 변화시키는 경우 마지막 단의 투과물을 다시 압축하지 않으므로 마지막 단 추출물

압력을 낮게 유지하여 막 면적을 줄일 수 있다. 그러나 이산화탄소 제품의 압력이 높아야 하는 경우 (2)번 지침을 유지하는 것이 좋다.

(4) 연소가스내의 이산화탄소 농도가 변하는 경우, 첫째 단의 단면적이 이 변화에 대해 가장 민감하게 변화시켜야 하는 것으로 나타났다. 따라서 이산화탄소 농도가 변화가 있을 때는 첫째 단의 단면적을 이 변화를 수용할 수 있을 정도로 크게 하거나, 첫째 단 투과부의 압력을 조정하는 것이 연소가스의 이산화탄소 농도변화에 대해 공정성능을 효율적으로 안정화할 수 있는 방법이다.

향후 연구에서는 상수로 가정된 투과도 및 선택도를 실험을 통하여 온도, 압력, 농도 등의 함수로 도출하여, 이를 이용하여 보다 실제적인 최적화 및 설계 및 조업지침들을 만들고자 한다.

감 사

이 연구는 과학기술부의 지원으로 수행되는 21세기 프론티어 사업(이산화탄소 저감 및 처리기술 개발)의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Hwang, S-T. and Kammermeyer, K. L., *Membranes in Separations*, Wiley-Interscience, New York, 324-338(1975).
2. Spillmann, R. W., "Economics of Gas Separation Membranes," *Chem. Eng. Progress*, **85**(1), 41-62(1989).
3. Babcock, R. E., Spillmann, R. W., Goddin, C. S. and Cooley, T. E., "Natural Gas Cleanup: a Comparison of Membrane and Amin Treatment Processes," *Energy Progress*, **8**, 135-142(1988).
4. Qju, M., Hwang, S-T. and Kao, Y-K., "Economic Evaluation of Gas Membrane Separator Designs," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**(11), 1670-1677(1989).
5. Lababidi, H., Al-Enezi, G. A. and Ettouney, H. M., "Optimization of Module Configuration in Membrane Gas Separation," *Journal of Membrane Science*, **112**(2), 185-197(1996).
6. Qi, R. and Henson, M. A., "Membrane System Design for Multicomponent gas Mixtures via Mixed-Integer Nonlinear Programming," *Computers and Chemical Engineering*, **24**(12), 2719-2737 (2000).
7. Aspen Plus User Guide, Version 12.1, Aspen Technology, Inc. (2004).