

## 병류흐름의 중공사 분리막에 의한 이산화탄소 분리 수치 해석

송인호·안효성·이영진·전현수·이용택<sup>†</sup>·김정훈\*·이수복\*

충남대학교 공과대학 화학공학과, \*한국화학연구원 신화학연구원  
(2006년 8월 5일 접수, 2006년 9월 7일 채택)

### Numerical Analysis for Separation of Carbon Dioxide by Hollow Fiber Membrane with Cocurrent Flow

Inho Song, Hyoseong Ahn, Youngjin Lee, Hyunsoo Jeon, Yongtaek Lee<sup>†</sup>, Jeong-Hoon Kim\*, and Soo-Bok Lee\*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National University  
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chem. Tech.  
100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

(Received August 5, 2006, Accepted September 7, 2006)

**요약:** 이산화탄소에 대한 가소화 안정성 및 이산화탄소/질소의 분리특성이 탁월한 폴리이서술폰(PES) 중공사 분리막에 의한 이산화탄소 분리특성을 수치해석으로 알아보고자 하였다. 공정변수에 따른 이산화탄소 분리 거동을 예측하기 위하여 공급 기체와 투과기체가 같은 방향으로 흐르는 병류 흐름에 대한 분리막 공정 지배 방정식을 5차 Runge-Kutta-Verner 방법을 사용하여 Compaq Visual Fortran 6.6 소프트웨어를 이용 공정모사 프로그램을 개발하였다. 개발된 프로그램을 사용하여 수치해석을 수행한 결과, 이산화탄소 투과특성에 영향을 주는 가장 중요한 인자로서 공급 이산화탄소 분압, 투과측과 분리막 내부의 압력비 그리고 공급 기체가 분리막 내부에 머무르는 체류 시간임을 알 수 있었다.

**Abstract:** A numerical analysis was carried out for separation of carbon dioxide from carbon dioxide/nitrogen gas mixture by a polyethersulfone hollow fiber membrane which has shown a good stability against plasticization by carbon dioxide and an excellent separation efficiency for carbon dioxide from its gas mixture. A computer program for carbon dioxide separation was developed using the Compaq Visual Fortran 6.6 software. Governing module equations were thought to be an initial-value problem and the nonlinear ordinary differential equations were simultaneously solved using the Runge-Kutta-Verner fifth-order method. From results of numerical analysis, the carbon dioxide partial pressure of the feed stream, the pressure ratio of the feed side to the permeate side and the feed gas residence time at the inside of a membrane were found to be very important factors to affect the permeation characteristics of carbon dioxide.

**Keywords:** numerical analysis, cocurrent flow, carbon dioxide, polyethersulfone, hollow fiber membrane

#### 1. 서론

온실가스에 의한 지구 온난화의 영향은 기후 변화를 유발하고 기상이변, 강수량 변화, 해수면 상승 등을 초래하여 생태계와 사회 경제적 분야에 영향을 미치고 있다[1]. 이러한 이유로 인하여 온실가스 배출량 감축 등을 목표로 하는 기후 변화 협약이 1992년 채택되었고,

서방 선진국은 1990년 대비 온실가스 배출량을 2008년부터 2012년까지 평균 5.2% 의무 감축해야 한다는 교토의정서가 지난 2005년 2월 16일 공식 발효되었다. 우리나라의 경우 1차 의무 이행국은 아니지만, 세계 9위의 온실가스 배출국(2000년 기준 약 2억톤/년)이자 경제협력개발기구(OECD) 회원국임을 감안한다면, 2013년부터 온실가스를 감축해야 할 가능성이 높다[2]. 지구 온난화 현상의 원인이 되는 규제 대상 온실가스에는 이

<sup>†</sup>주저자(e-mail : ytleee@cnu.ac.kr)

산화탄소, 메탄, 아산화질소, 과불화탄소, 수소불화탄소, 육불화황 등이 있지만, 전체 온실가스 배출량의 80% 이상을 이산화탄소가 차지하며 대부분 인간 활동에 의해 인위적으로 배출되므로 엄격한 규제가 요구되고 있다[3].

산업구조상 화석연료를 주 에너지원으로 사용하는 산업체(화력발전소, 제철소 등)에서 발생하는 이산화탄소는 대부분 최종산물(배기가스)로 배출되며, 우리나라에서 배출되는 전체 온실가스의 87% 이상을 차지한다[4]. 특히 LNG나 석탄 등을 사용하는 화력 발전소의 경우 시간 당 400톤 이상의 이산화탄소를 배출하며[5], 이러한 대단위 발생원으로부터 이산화탄소를 효율적으로 분리·회수할 수 있는 기술은 국내의 산업구조 보호와 국제적 규제에 대응하기 위하여 기술 개발이 적극 필요하다[6]. 이산화탄소의 분리·회수기술에는 흡착, 흡수 공정 및 분리막 공정 등이 있다.

고분자 분리막을 이용한 기체 분리 공정은 단위부피당 넓은 막면적을 가지며, 대량생산이 용이한 중공사 분리막 형태의 기술이 적합하고, 이산화탄소/질소의 선택도와 투과도 그리고 높은 압력에서 이산화탄소에 대한 가소화 저항력 등이 우수하여 온실기체 분리막 소재로서 적합한 것으로 알려진 폴리에서술폰(polyethersulfone)을 중공사 분리막 소재로 사용하고 있다[7-10].

본 논문에서는 컴퓨터 전산모사를 통해 폴리에서술폰 소재 고분자 분리막 모듈 내부에서 이산화탄소의 분리거동, 공정 변수에 따른 이산화탄소의 분리특성을 예측함으로써 대단위 배출원의 배기가스로부터 이산화탄소를 분리·회수하는데 필요한 공정 설계 및 상용화에 필요한 기술 자료를 제공하고자 하였다. 따라서 이에 필요한 이산화탄소의 분리·회수 분리막 공정의 전산모사를 위하여 Compaq Visual Fortran 6.6 소프트웨어를 사용하였으며, 5차 Runge-Kutta-Verner 방법을 이용하여 이산화탄소 분리거동 예측 프로그램을 개발하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

공급기체와 투과기체가 같은 방향으로 흐르는 병류흐름(cocurrent flow)에서 중공사 분리막 내부 및 외부의 유체는 평류(plug flow) 흐름이며, 축 방향 혹은 반경 방향의 혼합이 존재하지 않는다. 중공사 분리막 바깥쪽(shell side)의 압력 강하는 존재하지 않고 일정하게

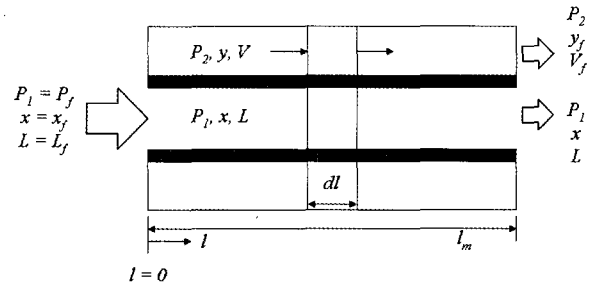


Fig. 1. A flow configuration for cocurrent flow.

유지된다. 분리막 내부로 공급되는 배기가스는 제습공정을 통해 수분이 완전히 제거된 건조 혼합기체로 공급되며, 공급 기체의 투과도는 각각의 기체 분압에 의존하지 않으며 기체간의 상호 작용이 존재하지 않고, 분리막 내부에서의 배기가스 점도는 일정하게 유지된다. 중공사 분리막 내부와 외부의 압력차에 의한 분리막은 기계적 변화가 일어나지 않고, 분리막 표면에서 농도분극이 존재하지 않는다고 가정하고 병류 흐름 공정 지배 방정식을 유도하였다.

Fig. 1은 이산화탄소 분리·회수 시스템의 전체적인 개략도이다.  $P_1, x$ , 그리고  $L$ 은 각각 중공사막 내부로 흐르는 공급 기체의 압력, 이산화탄소 몰분율, 그리고 몰유속을 나타낸다. 또한  $P_2, y$ , 그리고  $V$ 는 각각 분리막을 투과하여 포집된 투과측 기체의 압력, 이산화탄소 몰분율, 그리고 몰유속을 의미한다.  $l$ 은 중공사막의 기체 공급입구로부터의 거리를 나타내며,  $l_m$ 은 전체 길이를 의미한다.

병류 흐름의 총괄 물질 수지식과 이산화탄소와 질소 물질 수지식을 사용하여 병류 흐름에서 이산화탄소의 분리거동을 예측할 수 있는 시스템 지배 방정식을 유도하였다. 전산 모사는 유도된 지배 방정식에 다음과 같은 무차원군을 이용하여 모두 무차원화 하였다.

$$\alpha \equiv \frac{(Q/d)_{CO_2}}{(Q/d)_{N_2}} \tag{1}$$

$$\gamma_1 \equiv \frac{P_1}{P_f} \tag{2}$$

$$\gamma_2 \equiv \frac{P_2}{P_f} \tag{3}$$

$$l^* \equiv \frac{l}{l_m} \tag{4}$$

$$V^* \equiv \frac{V}{L_f} \tag{5}$$

$$L^* \equiv \frac{L}{L_f} \tag{6}$$

$$K_1 \equiv \pi D_{LM} \frac{l_m}{L_f} \left(\frac{Q}{d}\right)_{N_2} P_f \tag{7}$$

$$K_2 \equiv \frac{128\mu_f R T L_f l_m}{\pi P_f^2 d_i^4} \tag{8}$$

$Q$ 는 기체의 투과도를 의미하며,  $d$ 는 분리막 두께를 나타낸다. 또한  $D_{LM}$ 은 증공사 분리막 로그평균 직경을 의미하고,  $d_i$ 는 내경을 나타낸다. 하첨자  $f$ 는 초기 공급 기체 상태를 의미한다. 앞에서 정의된 무차원군 식 (1)~(8)을 이용하여 무차원화된 시스템 지배 방정식은 다음과 같다[11].

$$\frac{dx}{dt^*} = -\frac{K_1}{L^*} [\alpha(\gamma_1 x - \gamma_2 y) - x\{\alpha(\gamma_1 x - \gamma_2 y) + \gamma_1(1-x) - \gamma_2(1-y)\}] \tag{9}$$

$$\frac{dy}{dt^*} = \frac{K_1}{V^*} [\alpha(\gamma_1 x - \gamma_2 y) - y\{\alpha(\gamma_1 x - \gamma_2 y) + \gamma_1(1-x) - \gamma_2(1-y)\}] \tag{10}$$

$$\frac{dV^*}{dt^*} = K_1 \{\alpha(\gamma_1 x - \gamma_2 y) + \gamma_1(1-x) - \gamma_2(1-y)\} \tag{11}$$

$$\frac{dL^*}{dt^*} = -K_1 \{\alpha(\gamma_1 x - \gamma_2 y) + \gamma_1(1-x) - \gamma_2(1-y)\} \tag{12}$$

$$\frac{d\gamma_1}{dt^*} = -K_2 \frac{L^*}{\gamma_1} \tag{13}$$

식 (9)는 분리막 길이 증가에 따른 공급측 이산화탄소 물질유이 감소 변화함을 의미한다. 분리막 길이가 증가하면 이산화탄소 분압 차에 의한 이산화탄소 투과량이 계속 증가하게 되며, 따라서 공급측 내에 남아 있는 이산화탄소량이 감소한다. 또한 질소의 분압차에 의한 질소 투과량은 상대적으로 작기 때문에 공급측 질소의 감소량은 이산화탄소의 감소량에 비하여 상대적으로 작아 공급측 내의 이산화탄소 물질유이 감소하게 된

다. ' $\alpha(\gamma_1 x - \gamma_2 y)$ ' 항은 이산화탄소 투과 플럭스(flux)를 의미하며 ' $\gamma_1(1-x) - \gamma_2(1-y)$ ' 항은 질소 투과 플럭스를 의미한다. 수식 사이에 첨가된 ' $x$ ' 항은 이산화탄소 물질 수지식을 미분하는 과정에서 발생된 항이다. 증공사 분리막 내부 압력 강하를 나타내는 식 (13)은 Hagen- Poiseuille 식을 사용하여 유도하였다.

이들 미분 수지식 중 식 (10)은  $t^*=0$ 인 지점에서 우변의 분모항이 0이므로 직접 사용이 불가능하다. 따라서 L'Hopital rule과 이산화탄소의 십자흐름(cross flow)을 이용하여  $t^*=0$ 인 지점에서 사용할 수 있는 식 (14)를 얻을 수 있다.

$$\left. \frac{dy}{dt^*} \right|_{t^*=0} = \frac{\{\alpha x(1-y) - y(1-x)\} \frac{d\gamma_1}{dt^*} + \{\alpha\gamma_1(1-y) + \gamma_1 y\} \frac{dx}{dt^*}}{2\alpha(\gamma_1 x - \gamma_2 y) + 2\gamma_1(1-x) + \gamma_2(1-y)(\alpha-2) + \gamma_2 y} \tag{14}$$

식 (9)~(14)를 해석하기 위한 초기 조건, 즉  $t^*=0$ 인 지점에서의 각 변수들의 초기 값은 다음과 같다.

$$x = x_f \tag{15}$$

$$L = L_f \tag{16}$$

$$P_f = P_f \tag{16}$$

$$V = 0 \tag{17}$$

$t^*=0$ 에서의 초기 조건인  $y$ 는 CO<sub>2</sub>의 농도는 십자흐름에 의해서 형성된 농도로 가정할 수 있다.

투과측 물질유 =  $\frac{CO_2 \text{ 투과량}}{\text{전체투과량}}$  으로 정의된다[12,13].

따라서, 다음과 같은 식 (18)을 얻을 수 있다.

$$y = \frac{(\alpha-1)(\gamma_2 + \gamma_1 x) + \gamma_1 - \sqrt{\{(\alpha-1)(\gamma_2 + \gamma_1 x) + \gamma_1\}^2 - 4\gamma_2(\alpha-1)(\alpha\gamma_1 x)}}{2\gamma_2(\alpha-1)} \tag{18}$$

### 3. 전산모사

상미분방정식 형태를 취하고 있는 병류 흐름 지배 방정식을 전산모사를 통해 해석하기 위하여 5차 Runge-Kutta-Verner 방법을 사용하였다. 전산모사는 Compaq

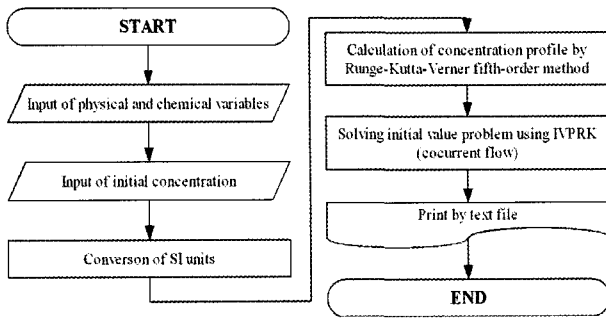


Fig. 2. Flow diagram to solve nonlinear ordinary differential equations.

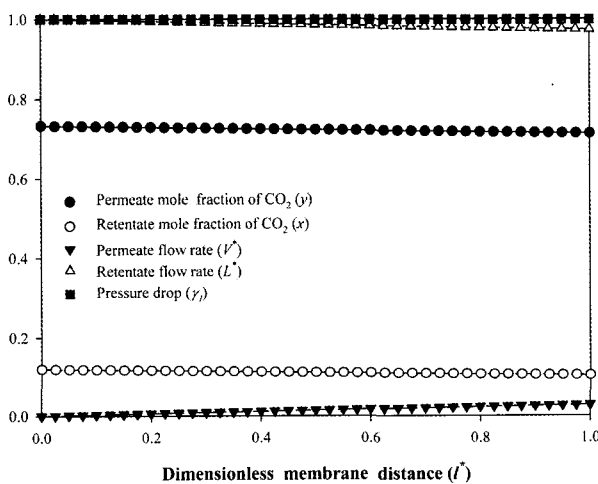


Fig. 3. Performance of membrane module in cocurrent flow.

Visual Fortran 6.6 프로그램을 사용하여 코딩작업을 수행하였으며 프로그램 코딩을 위한 순서도는 Fig. 2와 같다.

본 전산모사에 사용된 폴리이서술폰 중공사 분리막의 기본적 특성은 Table 1과 같다. 중공사 분리막의 투과특성과 시스템 지배 방정식을 이용하면 분리막을 통한 이산화탄소의 분리 거동을 예측할 수 있다.

이산화탄소 분리 거동 예측시 필요한 혼합기체의 초기 공급 농도를 결정하고 분리막의 이산화탄소 투과 구동력(driving force)인 투과측과 분리막 내부의 압력비( $\gamma_2$ )를 결정하여 전산모사를 수행하였다. 전산모사를 통하여 분리막 길이에 따른 투과측과 분리막 내부의 이산화탄소 몰분율, 몰유량, 중공사 분리막 내부의 압력 변화를 무차원으로 구할 수 있으며, 공급 총 기체 유량 대비 투과된 총 기체 유량비인 총 투과 분율(stage cut,  $V^*$ ) 변화에 따른 투과측 이산화탄소 몰분율과 이산화탄소 회수율(recovery,  $\psi$ )을 해석하고자 하였다.

Table 1. Characteristics of polyethersulfone hollow fiber module

Permeability of carbon dioxide (mol/m <sup>2</sup> · sec · Pa)	2.01×10 <sup>-8</sup>
Selectivity	25
Hollow fiber O. D. (μm)	400
Hollow fiber I. D. (μm)	200
Number of hollow fibers (ea)	4,000
Effective thickness (μm)	0.1
Effective length (m)	0.45
Effective membrane area (m <sup>2</sup> )	2.26

Table 2. Operating condition for numerical analysis

Feed mole fraction of carbon dioxide	0.10~0.90
Permeate pressure (kPa)	10~101
Feed pressure (kPa)	400~1,500
Area of hollow fiber membrane module (m <sup>2</sup> )	2.26~22.6
Feed flow rate (cm <sup>3</sup> /sec)	100~1,000

기본적으로 2.26 m<sup>2</sup>의 막 면적을 지닌 모듈에 공급압력을 607.95 kPa, 투과측과 분리막 내부의 압력비는 0.167로 유지된 상태에서 298.15 K의 혼합가스 500 cm<sup>3</sup>/sec를 분리막 모듈에 공급하였으며, 분리 특성에 영향을 줄 수 있는 공정 변수 변화에 따른 이산화탄소 분리 특성을 해석하였다. 공정 변수 변화는 Table 2와 같다.

총 투과 분율 변화에 따른 이산화탄소 분리 특성은 총 투과 분율이 0.1~0.9로 변할 때 투과측 이산화탄소 몰분율, 회수율을 사용하여 해석하였다. 이산화탄소 회수율은 식 (19)와 같이 정의된다.

$$\psi \equiv \frac{V \times y}{L_f \times x_f} \times 100 \quad (19)$$

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1. 분리막 길이에 따른 이산화탄소 분리거동

분리막을 사용하는 이산화탄소 분리 공정을 예측하기 위해서는 분리막 내부 길이변화에 따른 이산화탄소 분리 거동을 확인해야 한다. Fig. 3은 2.26 m<sup>2</sup>의 막 면

적을 지닌 모듈에 공급압력 607.95 kPa, 투과측과 분리막 내부의 압력비 0.033로 유지한 상태에서 298.15 K의 이산화탄소 몰분율은 0.12인 혼합가스 500 cm<sup>3</sup>/s를 분리막 모듈에 공급하였을 때의 투과측과 분리막 내부 이산화탄소 몰분율, 몰유량 그리고 분리막 내부의 압력강하 등을 무차원으로 나타낸 결과이다.

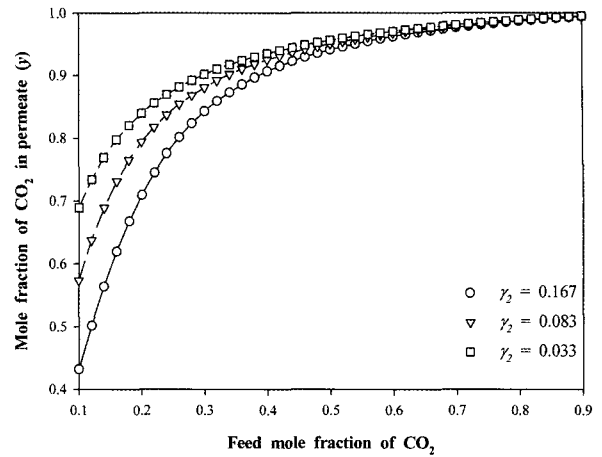
분리막 길이( $l^*$ )가 0에서 1로 증가함에 따라 투과측 몰분율은 0.7328에서 0.7128로 점차 감소하였지만, 몰유량은 0.0275로 점차 증가하였다. 이로 인하여 배출되는 분리막 내부 몰분율은 0.12에서 0.1032로 몰유량은 1에서 0.9725로 점차 감소하였다. 분리막 내부의 압력은 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 이는 분리막을 투과한 기체는 공급 기체에 비하여 이산화탄소가 농축되었다는 것을 의미하며, 이산화탄소 혼합기체를 분리막을 사용하여 이산화탄소를 분리·회수 가능성을 확인할 수 있다. 그러나 분리막 길이가 매우 큰 영향을 주기 때문에 그 영향을 고려하여 모듈 설계가 필요하다고 할 수 있다.

4.2. 공정변수에 따른 이산화탄소 분리거동

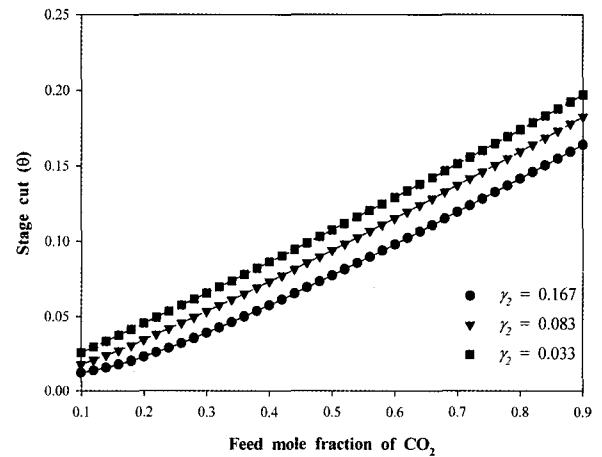
분리막을 사용하여 이산화탄소를 분리하는 공정에서 이산화탄소 분리특성에 영향을 주는 변수로 공급 기체 내 이산화탄소 몰분율, 공급압력, 투과측과 분리막 내부의 압력비, 분리막의 면적을 공정변수로 선정하였고, 이들 공정변수가 투과측 몰분율과 총 투과 분율에 미치는 영향을 살펴보았다.

4.2.1. 이산화탄소 몰분율의 영향

공급 기체의 이산화탄소 몰분율 변화에 따른 투과측 이산화탄소 몰분율과 총 투과 분율을 Fig. 4에 나타내었다. 투과측 압력이 일정할 때 공급 기체 내의 이산화탄소 몰분율이 0.1에서 0.9로 증가함에 따라 투과측 이산화탄소 몰분율은 지속적으로 증가하지만 그 증가폭이 점차 감소하는 것을 Fig. 4(a)를 통해서 확인할 수 있다. 이는 일정한 이산화탄소/질소 선택도를 가진 분리막을 통해 혼합기체가 투과될 때 일정비로 이산화탄소와 질소가 투과한다. 따라서 공급 기체 내의 이산화탄소의 몰분율이 0.1과 같이 작은 경우 질소의 플럭스가 상대적으로 작기 때문에 투과측 이산화탄소의 몰분율에 미치는 영향이 적어 투과측 이산화탄소의 몰분율 증가폭이 큰 값을 나타낸다. 그러나 공급 기체 내의 이산화탄소 몰분율이 0.5와 같이 클 경우 질소의 플럭스



(a) CO<sub>2</sub> mole fraction in permeate side.

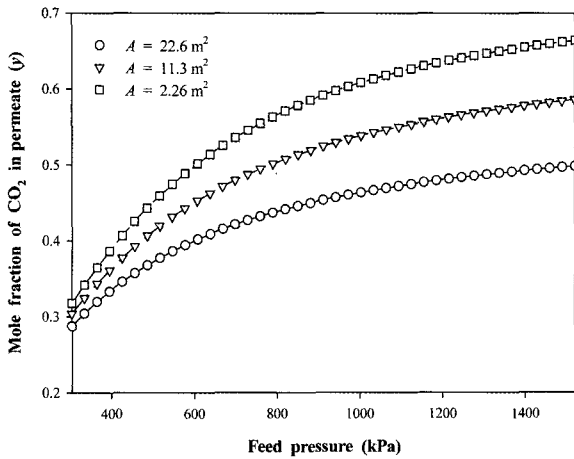


(b) Flow rate in permeate side.

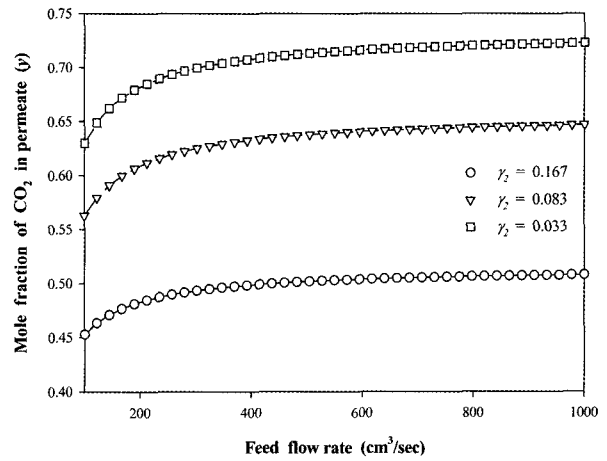
Fig. 4. Effect of feed mole fraction on membrane performance with different pressure ratios:  $L_f = 500 \text{ cm}^3/\text{sec}$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $A = 2.26 \text{ m}^2$ ,  $P_f = 607.95 \text{ kPa}$ .

가 비슷하거나 크기 때문에 투과측 이산화탄소의 몰분율에 미치는 영향이 커서 투과측 이산화탄소의 몰분율 증가폭이 작아지는 것으로 사료된다. 공급 기체 내의 이산화탄소 몰분율이 증가할수록 이산화탄소 분압이 증가하고 투과되는 몰유량이 증가한다. 따라서 총 투과 분율이 증가하는 것으로 판단된다.

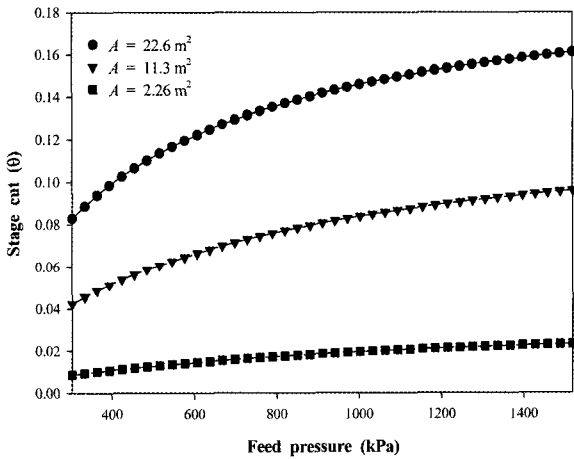
동일한 이산화탄소 몰분율을 가진 공급 기체의 일정 압력 대비 투과측의 압력비가 0.167에서 0.033으로 감소하면 이산화탄소 투과 구동력인 분압차가 증가한다. 따라서 압력비가 작은 경우 투과측 이산화탄소의 몰분율과 총 투과 분율이 압력비가 큰 경우보다 더 높게 나타난 것으로 판단된다.



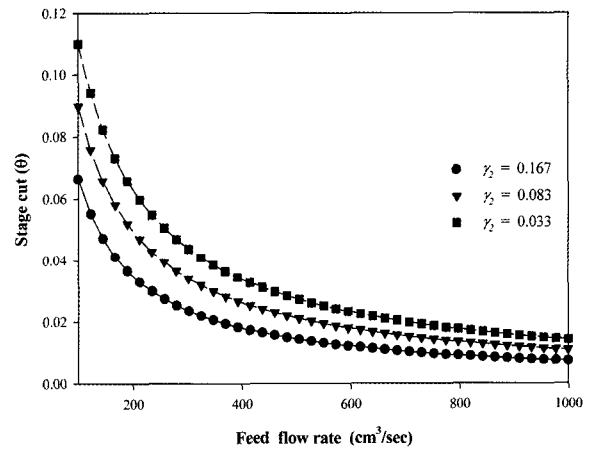
(a) CO<sub>2</sub> mole fraction in permeate side



(a) CO<sub>2</sub> mole fraction in permeate side.



(b) Flow rate in permeate side.



(b) Flow rate in permeate side.

**Fig. 5.** Effect of feed pressure on membrane performance with different membrane areas:  $x_f = 0.12$ ,  $L_f = 500 \text{ cm}^3/\text{sec}$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $\gamma_2 = 0.167$ .

**Fig. 6.** Effect of feed flow rate on membrane performance with different pressure ratios:  $x_f = 0.12$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $A = 2.26 \text{ m}^2$ ,  $P_f = 607.95 \text{ kPa}$ .

4.2.2. 공급 압력의 영향

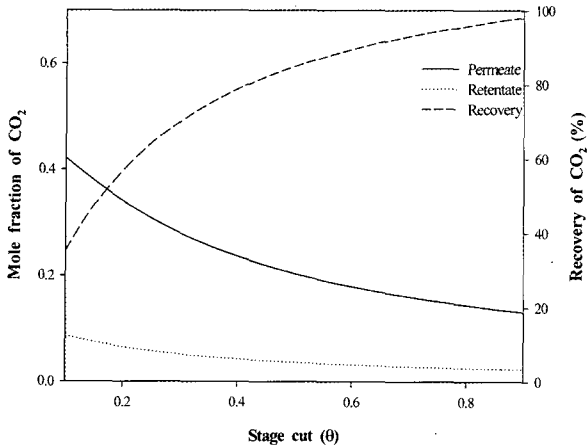
공급 압력 변화에 따른 투과측 이산화탄소 몰분율과 총 투과 분율을 Fig. 5에 나타내었다. 분리막 면적이 일정할 때 공급 압력이 400 kPa에서 1,500 kPa로 증가함에 따라 투과측 이산화탄소 몰분율과 총 투과 분율이 지속적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 공급 기체의 이산화탄소의 몰분율이 동일한 상태에서 공급압력이 증가하면 공급 기체의 이산화탄소 분압이 증가한다. 결과적으로 이산화탄소 투과 구동력인 분압차가 증가하여 이산화탄소 몰분율과 총 투과 분율이 증가하는 것으로 판단된다.

동일한 공급압력의 혼합 기체를 사용하고 분리막의

길이를 고정된 채 증공사막의 개수를 감소시켜 22.6 m<sup>2</sup>에서 2.26 m<sup>2</sup>으로 면적을 감소함에 따라 투과측 혼합기체 내의 이산화탄소 몰분율은 증가하지만 총 투과 분율은 감소하는 것을 확인하였다. 이는 증공사 분리막 개수 감소에 따라 혼합기체의 체류시간이 감소하고 따라서 총 투과 유량이 감소한다. 체류시간 감소로 인하여 공급측 이산화탄소 몰분율이 높게 유지되고 따라서 투과측 이산화탄소 몰분율이 상대적으로 높게 나타난 것으로 판단된다.

4.2.3. 공급 부피 유량의 영향

공급 부피 유량 변화에 따른 투과측 혼합기체의 이산



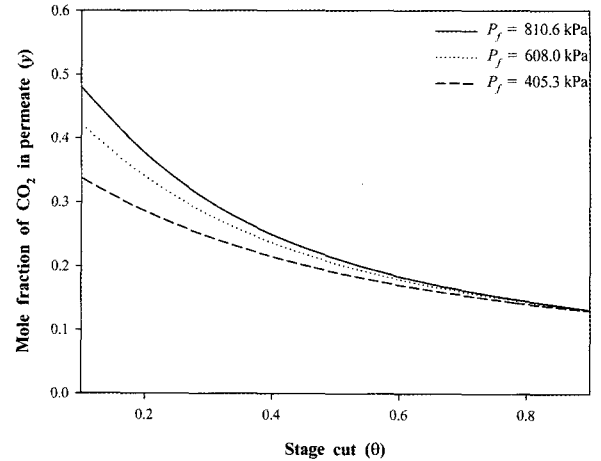
**Fig. 7.** Recovery and mole fraction of CO<sub>2</sub> at permeate and retentate side in terms of stage cut:  $x_f = 0.12$ ,  $T = 298.15$  K,  $A = 2.26$  m<sup>2</sup>,  $P_f = 607.95$  kPa,  $\gamma_2 = 0.167$ .

화탄소 물분율과 총 투과 분율을 Fig. 6에 나타내었다. 투과측 압력이 일정할 때 공급 부피유량을 100 cm<sup>3</sup>/sec에서 1,000 cm<sup>3</sup>/sec로 증가함에 따라 투과측 이산화탄소 물분율은 증가하고, 총 투과 분율은 감소한다. 이는 4.2.2에서 서술한 바와 같이 체류 시간의 감소에 따른 영향으로 판단된다. 동일한 공급 부피유량에서 압력비가 0.167에서 0.033로 감소함에 따라 투과측 이산화탄소 물분율과 총 투과 분율이 증가하였다. 이는 분압차의 증가에 따른 영향으로 판단된다.

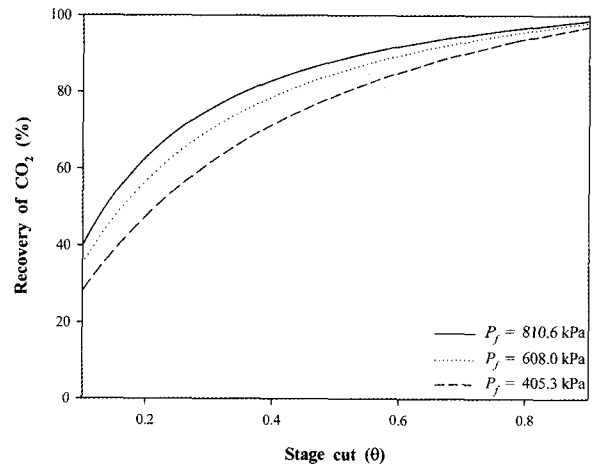
4.3. 총 투과 분율에 따른 이산화탄소 분리거동

총 투과 분율이 0.1에서 0.9로 변할 때 투과측과 잔류 배출측 이산화탄소 물분율과 회수율 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 총 투과 분율이 증가할수록 물분율은 감소하고 회수율은 증가하였다. 이미 앞의 4.2.4절에서 공급 부피유량이 감소할수록 총 투과 분율이 증가하는 것을 확인하였다. 따라서 공급 부피유량의 감소는 총 투과 분율의 증가를 의미하며 결과적으로 분리막 내부의 이산화탄소 물분율이 상대적으로 낮게 되어 투과측과 잔류 배출측 물분율은 감소한다. 또 다른 결과로서 식 (19)에 의해서 이산화탄소 회수율이 증가한다.

투과측 압력을 대기압으로 유지한 상태에서 공급 압력의 변화가 투과측 이산화탄소 물분율과 회수율에 미치는 영향을 Fig. 8에 나타내었다. 동일한 총 투과 분율에서 공급압력이 증가하면 이산화탄소 분압이 증가하게 되고 결과적으로 투과측 이산화탄소 물분율이 증가한 것으로 판단된다. 동일한 총 투과 분율에서 투과측



(a) Permeate mole fraction of CO<sub>2</sub> vs. stage cut



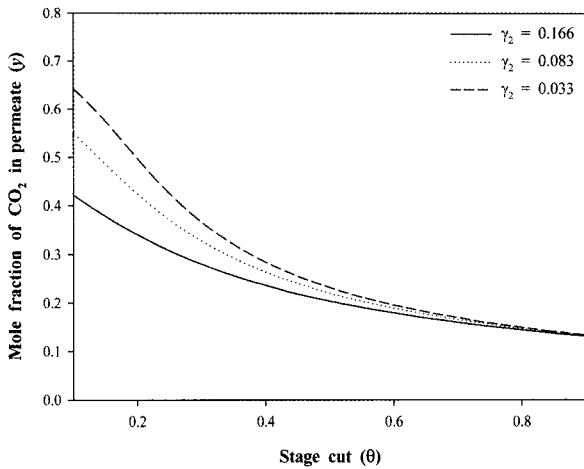
(b) Recovery of CO<sub>2</sub> vs. stage cut

**Fig. 8.** Effect of feed pressure on membrane performance with different feed pressures:  $x_f = 0.12$ ,  $T = 298.15$  K,  $A = 2.26$  m<sup>2</sup>,  $P_2 = 101.325$  kPa.

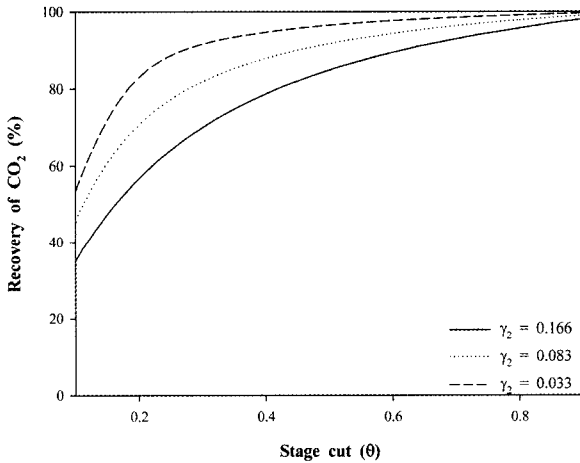
이산화탄소 물분율이 증가하면 식 (19)에 의해서 이산화탄소 회수율도 따라서 증가한 것으로 사료된다.

공급 압력을 607.95 kPa로 유지한 상태에서 투과측 압력의 변화가 투과측 이산화탄소 물분율과 회수율에 미치는 영향을 Fig. 9에 나타내었다. 동일한 총 투과 분율에서 압력비가 감소하면 투과측 이산화탄소 물분율은 감소하고 회수율은 증가한다. 이는 이산화탄소 분리 구동력인 분압차 증가로 인한 결과와 일치한다.

Fig. 9와 10을 통해서 공급 기체 내의 이산화탄소 분압과 공급 기체의 압력 대비 투과측의 압력비인 분압차가 이산화탄소 회수율에 매우 큰 영향을 미치며 특히



(a) Permeate mole fraction of CO<sub>2</sub> vs. stage cut



(b) Recovery of CO<sub>2</sub> vs. stage cut

**Fig. 9.** Effect of permeate pressure on membrane performance with different pressure ratios:  $x_f = 0.12$ ,  $T = 298.15$  K,  $A = 2.26$  m<sup>2</sup>,  $P_f = 607.95$  kPa.

분압차가 분압보다 회수율에 미치는 영향이 더 큰 것으로 판단된다.

### 5. 결 론

이산화탄소 분리·회수하기 위하여 이산화탄소에 대한 분리 투과 특성이 우수한 폴리이서술폰 중공사 분리막을 사용하는 병류 흐름 공정의 이산화탄소의 분리 거동 특성을 예측하기 위한 시스템 지배 방정식을 유도하였다. 공정모사 프로그램은 Compaq Visual Fortran 6.6 소프트웨어와 5차 Runge-Kutta-Verner 방법을 사용하

여 개발하였다. 개발된 프로그램을 사용하여 이산화탄소 투과거동에 공정변수가 미치는 영향을 전산모사 하였으며 그 결과 이산화탄소 분리·회수 공정에 중요한 인자로 공급 이산화탄소 분압, 이산화탄소 투과 구동력인 투과측과 분리막 내부의 압력비 그리고 공급 기체가 분리막 내부에 머무르는 체류 시간임을 알 수 있었다. 영향력으로는 분압이 증가하거나 압력비가 감소할수록 투과측 이산화탄소 몰분율과 총 투과 분율 그리고 이산화탄소 회수율은 증가하며 체류시간이 증가하면 총 투과 분율과 회수율이 증가하는 반면 몰분율은 감소함을 확인하였다.

### 사 용 기 호

- $A$  : Effective membrane area [m<sup>2</sup>]
- $d_i$  : Inside diameter of hollow fibers [μm]
- $D_{LM}$  : Log mean diameters of hollow fibers [μm]
- $K_1$  : Constants defined in eqn. (7)
- $K_2$  : Constants defined in eqn. (8)
- $l$  : Active length of hollow fiber [m]
- $l_m$  : Total length of hollow fiber [m]
- $l^*$  : Dimensionless length of hollow fiber, eqn. (4)
- $L$  : Local feed molar flow rate [mol/sce]
- $L_f$  : Fresh feed molar flow rate to the permeator [mol/sce]
- $L^*$  : Dimensionless local feed molar flow rate, eqn. (6)
- $P_f$  : Inlet feed pressure [kPa]
- $P_1$  : Pressure of feed stream [kPa]
- $P_2$  : Pressure of permeate stream [kPa]
- $R$  : Gas constants [cm<sup>3</sup> · kPa/mol · K]
- $(Q/d)_{CO_2}$  : Specific permeability of species CO<sub>2</sub> through hollow fibers [mol/m<sup>2</sup> · sec · Pa]
- $(Q/d)_{N_2}$  : Specific permeability of species N<sub>2</sub> through hollow fibers [mol/m<sup>2</sup> · sec · Pa]
- $T$  : Absolute temperature [K]
- $V$  : Local permeate molar flow rate [mol/sec]
- $V_f$  : Fresh permeate molar flow rate [mol/sec]
- $V^*$  : Dimensionless local permeate molar flow rate, eqn (5)
- $x$  : Local mole fraction of the more permeable



	component on the feed side
$x_f$	: Value of CO <sub>2</sub> at the feed entry
$y$	: Local mole fraction of the more permeable component on the permeate side
$y_f$	: Value of CO <sub>2</sub> at the permeate entry
$a$	: Ideal selectivity defined in eqn. (1)
$\gamma_1$	: Pressure ratio defined in eqn. (2)
$\gamma_2$	: Pressure ratio defined in eqn. (3)
$\mu_f$	: Gas mixture viscosity [Pa · sec]
$\pi$	: The ratio of the circumference of a circle to its diameter
$\psi$	: The degree of recovery of CO <sub>2</sub> defined in eqn. (19)

### 감 사

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

### 참 고 문 헌

1. 서봉국, 박유인, 이규호, “대기중 이산화탄소 배출 제어를 위한 분리막 기술”, *HWAHAK KONGHAK*, **41**(4), 415 (2003).
2. 최승학, 김정훈, 김범식, 이수복, “폴리이서설폰 중공사모듈을 이용한 연소배가스로부터 이산화탄소 분리회수를 위한 다단계 막분리공정 연구”, *Membrane J.*, **15**(4), 310 (2005).
3. N. Inhm, “Survey report on new technology trends for greenhouse gas reduction”, *Korean Intellectual Properties Office (KIPO)*, Seoul (2001.1).
4. 연순화, 서봉국, 박유인, 이규호, “막접촉기-탈거담 복합공정을 이용한 이산화탄소 분리 회수”, *HWAHAK KONGHAK*, **39**(6), 709 (2001).
5. 연순화, 서봉국, 이기섭, 박유인, 이규호, “PVDF와 PP 증공사막 접촉기를 이용한 Alkanolamine 수용액의 이산화탄소 흡수 분리특성”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(8), 787 (2002).
6. M.-S. Chun and K.-H. Lee, “Analysis on a hydrophobic hollow-fiber membrane absorber and experimental observation of CO<sub>2</sub> removal by enhanced absorption”, *Sep. Sci. Tech.*, **32**(15), 2445 (1997).
7. D. L. Ellig, J. B. Althouse, and F. P. McCandless, “Concentration of methane from mixtures with carbon dioxide by permeation through polymeric films”, *J. Membr. Sci.*, **6**, 259 (1980).
8. G. C. Kapantaidakis and G. H. Koops, “High flux polyethersulfone-polymide blend hollow fiber membranes for gas separation”, *J. Membr. Sci.*, **204**, 153 (2002).
9. I. Pinnau, J. Wind, and K. V. Peinemann, “Ultrathin multicomponent poly(ether sulfone) membranes for gas separation made by dry/wet phase inversion”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2028 (1990).
10. W. H. Mazur and M. C. Chan, “Membranes for natural gas sweetening and CO<sub>2</sub> enrichment”, *Chemical Engineering Process*, Oct., 38 (1982).
11. N. Boucif, A. Sengupta, and K. K. Sirkar, “Hollow fiber gas permeator with countercurrent or cocurrent flow : series solutions”, *I&EC Fundam.*, **25**, 217 (1986).
12. A. Sengupta and K. K. Sirkar, “Ternary gas mixture separation in two-membrane permeators”, *AIChE J.*, **33**, 529 (1987).
13. M. Sidhoum, A. Sengupta, and K. K. Sirkar, “Asymmetric cellulose acetate hollow fibers : studies in gas permeation”, *AIChE J.*, **34**, 417 (1988).