한국에너지공학회(2004년도)
춘계 학술발표회 논문집 P143-150

중공사막을 이용한 CO_2 분리공정에 관한 모사

이대환 · 김형택
아주대학교 에너지학과

Simulation of CO_2 Separation Process by Using Hollow Fiber Membrane

Dae-Hwan Lee · Hyung-Taek Kim
Dept. of Energy Studies, Ajou University

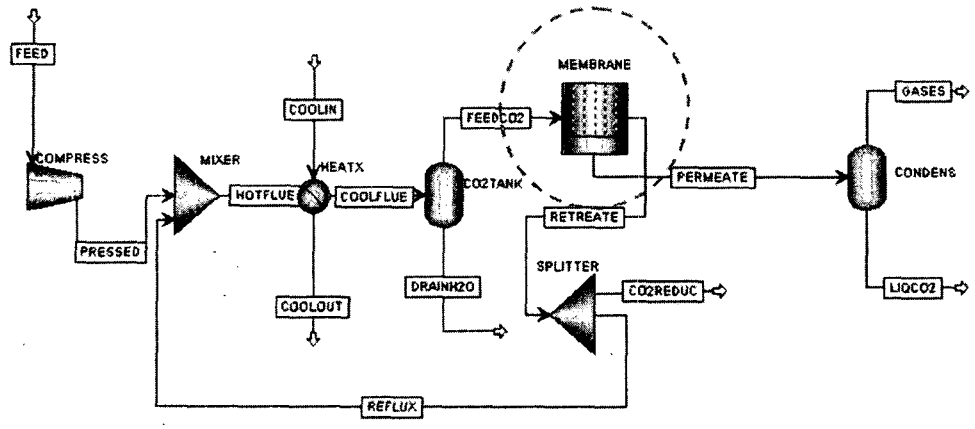
1. 서론

막분리공정을 통해서 여러 가지 효과를 기대할 수 있다. 먼저 흡수공정의 공정모사와 관련된 기술을 확보하여 고효율의 흡수탑 및 탈거탑을 설계하는데 필요한 파라미터들을 구할 수 있으며 반응변수 변화를 통한 흡수공정의 최적화를 결정할 수 있고 타 공정에 대한 공정모사를 확대할 수 있고 또한 각 기술들에 대한 효율을 비교하는 일이 가능하다. 따라서 본 연구에서는 상용 프로그램인 ASPEN PLUS를 사용하여 막분리 공정 시뮬레이션을 수행하고자 한다. ASPEN PLUS는 화학공정에 시스템 시뮬레이션 프로그램으로 하나의 공정 요소 기기에서 다른 요소 기기로 질량과 에너지의 연속적인 흐름이 있는 공정 요소 기기들의 조합으로 이루어져 있다. 시뮬레이션 수행 결과, 대상 공정플랜트의 요소 기기 및 전체 공정의 성능을 해석할 수 있으며, 또 중간 단계나 생성물의 상태량 및 유량, 조성에 대한 정보도 얻을 수 있다. 먼저 이산화탄소 막분리공정에 대한 시스템공정 모델을 구축한 후, 막모듈의 운전조건, 복합막의 형태변화에 따른 분리특성, 타 이산화탄소 처리기술과의 Integrated 적용시 공정 영향등의 공정변수들을 변화시키면서 막분리 공정에서 에너지가 최소화되는 설계변수 및 운전변수를 도출하여 이산화탄소 막분리공정 최적화를 수행할 것이다. 또한 이산화탄소 막분리공정에서 사용되는 에너지의 양 및 발생되는 사용 에너지 양을 분석하고 에너지 비용을 예측하여 이산화탄소 분라회수에 필요한 운전비용을 추정하고자 한다.

2. 연구

연구 진행은 두가지 방법으로 진행하였다. 첫 번째 실험은 Fortran을 이용하여 막모듈 1단에서의 분리효능에 대한 시뮬레이션 및 막모듈의 면적을 지정하였을 때의 분리효능에 대한 시뮬레이션을 진행하였다. 두 번째로는 Fortran을 이용하여 recycle이 없는 4단의 cascade를 구성한 경우 각 단에서의 필요막면적 및 필요막모듈갯수에 대하여 시뮬레이션하였다. 마지막으로 Fortran을 이용하여 recycle이 있는 4단의 cascade를 구성한 경우 각 단에서의 필요막면적 및 필요막모듈갯수를 구하였다.

전체막분리공정에서 공정도는 [그림1]과 같다.



[그림 1] 막분리공정도

배기가스는 Feed로 들어가서 Cooler를 통과하며 냉각되어 Flash내로 들어간 후 수분은 냉각되어 물로 배출되게 되며 수분이 제거된 Dry상태의 배기가스는 막분리장치로 주입되어 CO_2와 N_2로 분리되게 된다. Feed로 주입되는 배기가스의 조성은 [표 1]에 나타나있다.

공기비	CO_2			H_2O		SO_2	O_2			N_2			연소배기량		연소가스량	
	X_w	Y_w	Y_d	X_w	Y_w		X_w	Y_w	Y_d	X_w	Y_w	Y_d	kg/kg	Nm³/kg	kg/kg	Nm³/kg
1.0	15.9	9.6	11.8	12.9	19.7	0.0	0.0	0.0	0.0	71.2	70.7	88.1	17.2	10.7	18.2	11.9
1.1	14.9	8.7	10.7	11.9	18.2	0.0	2.0	1.7	2.1	72.2	71.3	87.2	19.0	11.8	20.0	13.0
1.2	13.8	8.1	9.7	11.0	17.0	0.0	3.7	3.2	3.8	72.5	71.8	86.5	20.7	12.9	21.7	14.0
1.3	12.9	7.5	8.9	10.3	15.9	0.0	5.1	4.4	5.3	72.5	72.2	85.3	22.6	14.0	23.4	15.1
1.4	11.1	7.0	8.2	8.7	14.9	0.0	6.3	5.5	6.4	73.0	72.6	85.3	24.3	15.0	25.2	16.2
1.5	10.4	6.5	7.6	8.1	14.1	0.0	7.4	6.4	7.6	73.2	72.9	84.2	25.9	16.1	26.7	17.0
1.6	9.7	6.1	7.1	8.6	13.4	0.0	8.3	7.3	8.4	73.0	73.2	84.5	27.7	17.2	28.6	18.3
1.7	9.2	5.8	6.7	6.2	12.8	0.0	9.1	8.0	9.2	73.5	73.4	84.1	29.4	18.2	30.3	19.4
1.8	8.7	5.5	6.3	7.8	12.3	0.0	9.9	8.7	9.9	73.6	73.6	83.9	31.1	19.3	32.1	20.6
1.9	8.3	5.2	5.9	7.5	11.7	0.0	10.6	9.3	10.6	73.7	73.8	83.6	32.8	20.4	33.8	21.0
2.0	7.9	5.0	5.6	7.2	11.2	0.0	11.2	9.8	11.0	73.8	74.0	83.3	34.6	21.5	35.5	22.7

X_w : Weight Fraction(kg/kg Fuel)

Y_w : Volume Fraction-Wet Basis (Nm^3/Nm^3 Fuel)

Y_d : Volume Fraction-dry Basis (Nm^3/Nm^3 Fuel),
case of gas analysis based on dry condition

Air temp : 25℃

Humidity : 60%

Fuel : NG

Atomic composition of Fuel (Wt.%)

C : 76.10 H : 23.87 N : 0.03

<표 1> 배기가스 조성

첫 번째로 Fortran을 이용하여 막모듈 1단에서의 분리효능에 대한 시뮬레이션 및 막모듈

의 면적을 지정하였을 때의 분리효능에 대한 시뮬레이션을 진행하였다. 이때 배기가스중의 수분은 제거되어 포함되어 있지 않다고 가정하였다.

Fortran을 이용하여 Membrane 내에서의 분리거동에 대한 지배방정식을 채택하여 막모듈 1단에서의 분리효능에 대한 시뮬레이션을 진행하였으며 또한 막모듈의 면적을 지정하였을 때의 분리효능에 대한 시뮬레이션을 진행하였다. 이러한 분리효능에 대한 시뮬레이션에서 사용된 분리거동에 대한 지배방정식은 (식 1), (식 2)와 같다.

$$(\alpha-1)y_i^2+\left(1-\alpha-\frac{1}{R}-\frac{x(\alpha-1)}{R}\right)y_i+\frac{\alpha x}{R}=0 \qquad \cdots(1)$$

$$A=\frac{(Vy)_{out}}{(J_A)_{out}}=\frac{(Vy)_{out}}{Q_A(P_1x-P_2y_i)_{ave}}$$

$$=\frac{(Vy)_{out}}{Permeate\ flux\times(x-Ry_i)_{ave}} \qquad \cdots(2)$$

α: selectivity

x : 공급측 조성

y_i : 투과측 조성

P_1 : 공급측의 압력

P_2 : 투과측의 압력

R : 압력비(P_2/P_1)

V : 투과측 유량

각각의 시뮬레이션은 [표 2]에 나타나 있는 파라미터들을 적용하여 계산되었다.

파라미터	파라미터량
P1(Feed 압력)	6 atm
P2(투과 압력)	0.1 atm
selectivity	20
permeability	20
모듈당 HF 개수	5000개
Feed양	1000m^3/day
HF길이	50cm
압력비	P2/P1

<표 2> 시뮬레이션 파라미터

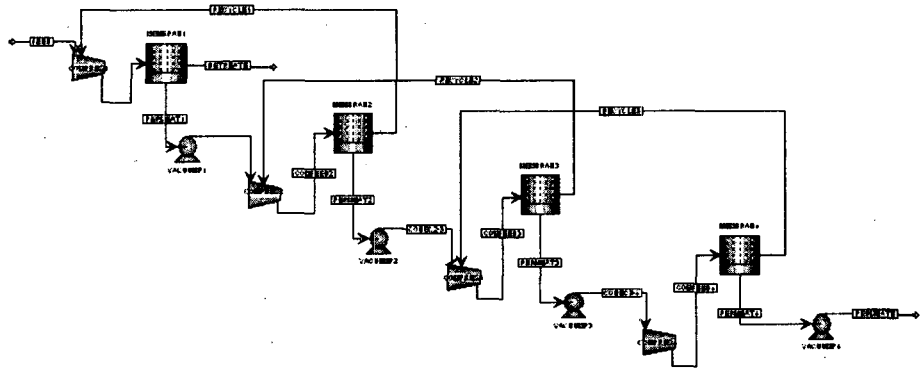
1단에 대한 계산을 다음과 같은 두가지 방법으로 진행하였다.

i) 잔여물의 CO_2농도인 x_T를 0.01로 고정하여 필요막면적 및 모듈갯수를 계산하고 또한 Permeate의 유량 및 농도를 계산하였다.

ii) 모듈갯수 50개의 Membrane area를 고정하여 적용한 후 Permeate의 유량 및 농도를 계

산하였으며 잔여물의 CO_2농도인 x_T 를 계산하였다.

두 번째로는 membrane을 4단cascade로 구성하여 잔여물의 CO_2농도인 x_T를 0.01로 고정하여 각 단에서의 필요막면적 및 모듈갯수를 계산하고 또한 마찬가지로 각단에서의 Permeate의 유량 및 농도를 계산하였다. 4단 cascade의 공정은 [그림 2]과 같은 형태로 구성되어 있다. 여기서는 recycle이 고려되지 않았다.



[그림 2] 4단 cascade 공정도

마지막으로는 membrane을 4단cascade로 구성하여 recycle을 고려하여 각 단에서의 필요막면적 및 모듈갯수를 계산하고 또한 마찬가지로 각단에서의 Permeate의 유량 및 농도를 계산하였다. 계산의 편의를 위하여 recycle되는 stream의 농도를 입력되는 농도와 같게 계산을 진행하였다.

1~3단에서는

$L(I,J) = L(I,J-1) + V(I,J-1) + V(I+1,J-1)$

4단에서는

$L(I,J) = L(I,J-1)$

I : i-th 모듈

J : iteration number

3. 결과 및 고찰

첫 번째 실험은 Fortran을 이용하여 막모듈 1단에서의 분리효능에 대한 시뮬레이션 및 막모듈의 면적을 지정하였을 때의 분리효능에 대한 시뮬레이션을 진행하였다.

i) Fortran을 이용하여 1단에 대해 계산한 경우

① 잔여물의 CO_2 농도인 x_T를 0.01로 고정한 경우

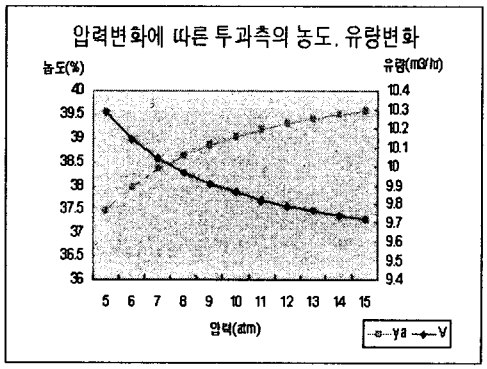
필요막면적 : 241.016 m^2

필요모듈갯수 : 76.72 개

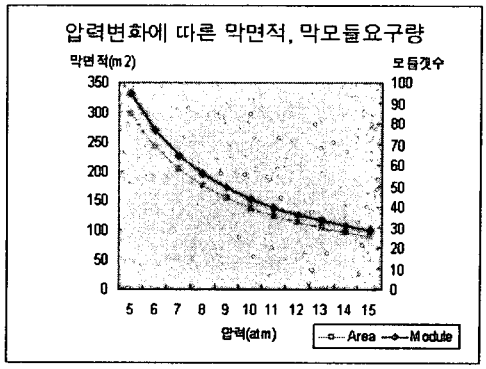
Permeate 유량 : 10.144 m^3

Permeate CO_2 농도 : 37.967%

압력변화에 따른 투과측의 농도 및 유량변화는 [그림 3]에 표현되어 있으며 압력변화에 따른 막면적요구량 및 막모듈요구량은 [그림 4]에 표현되어 있다.



[그림 3] 압력변화에 따른 투과측의 농도 및 유량변화



[그림 4] 압력변화에 따른 막면적요구량 및 막모듈요구량

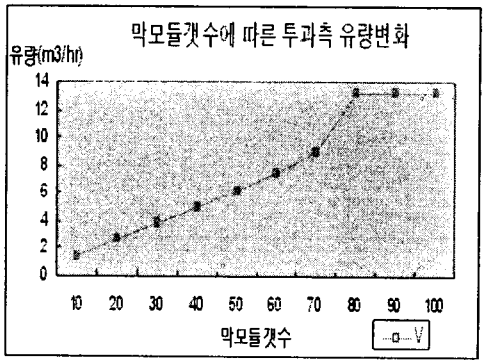
② 모듈 50개로 Membrane area를 지정한 경우

Permeate 유량 : 6.202 m^3

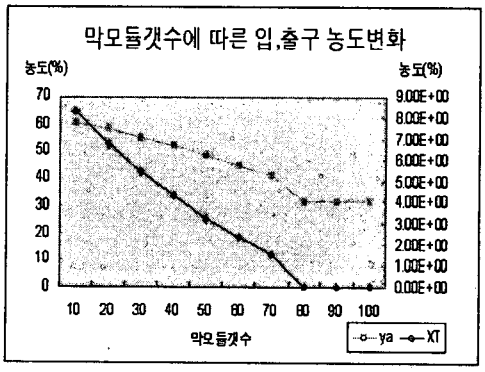
Permeate CO_2 농도 : 48.467%

x_T 농도 : 0.0327

압력을 고정하여 membrane area를 변화시키면서 막모듈갯수에 따른 투과측의 유량변화는 [그림 5]에 나타나 있으며 막모듈갯수에 따른 입, 출구의 농도변화는 [그림 6]에 나타나있다.



[그림 5] 막모듈갯수에 따른 투과측의 유량변화



[그림 6] 막모듈갯수에 따른 입, 출구의 농도변화

ii) Fortran을 이용하여 recycle이 없는 4단의 cascade를 구성한 경우 각 단에서의 필요막면적 및 필요막모듈갯수는 다음과 같다.

1단 필요막면적 : 237.160 m^2

1단 필요모듈갯수 : 75.49 개 ≒ 76개

2단 필요막면적 : 53.795 m^2

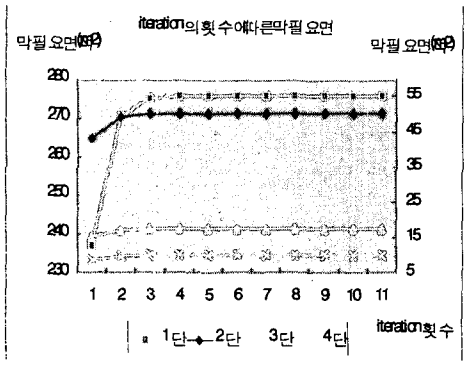
2단 필요모듈갯수 : 17.12 개 ≒ 18개

3단 필요막면적 : 22.884 m^2

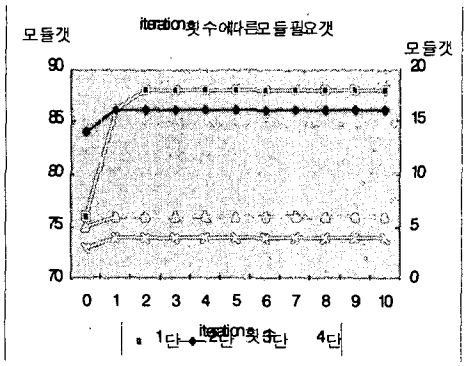
3단 필요모듈갯수 : 7.28 개 ≒ 8개
4단 필요막면적 : 16.018 m^2
4단 필요모듈갯수 : 5.10 개 ≒ 6개
총 필요막면적 : 329.857 m^2
총 필요모듈갯수 : 108개
총 필요 Hollow Fiber 개수 : 540000 개
입력 Feed 유량 : 41.667 m^3/hr
최종 Peremate 유량 : 2.4718 m^3/hr
최종 Peremate CO_2 농도 : 93.329 %

iii) Fortran을 이용하여 recycle이 있는 4단의 cascade를 구성한 경우 각 단에서의 필요막면적 및 필요막모듈갯수는 다음과 같다.

1단 필요막면적 : 275.448 m^2
1단 필요모듈갯수 : 87.68 개 ≒ 88개
2단 필요막면적 : 50.111 m^2
2단 필요모듈갯수 : 15.95 개 ≒ 16개
3단 필요막면적 : 17.66 m^2
3단 필요모듈갯수 : 5.62 개 ≒ 6개
4단 필요막면적 : 10.107 m^2
4단 필요모듈갯수 : 3.22 개 ≒ 4개
총 필요막면적 : 353.326 m^2
총 필요모듈갯수 : 114개
총 필요 Hollow Fiber 개수 : 570000 개
입력 Feed 유량 : 41.667 m^3/hr
최종 Peremate 유량 : 2.8708 m^3/hr
최종 Peremate CO_2 농도 : 93.866 %



[그림 7] iteration 횟수에 따른 막필요면적



[그림 8] iteration 횟수에 따른 모듈필요갯수

4. 결론

Fortran을 이용하여 1단에 대한 계산을 진행한 결과는 잔유물상의 CO_2농도, 즉, x_T를 0.01(1%)로 고정한 경우에 필요막면적은 241.016 m^2정도이며 필요막모듈갯수는 약 76.72 개로 77개의 모듈을 필요로 하였으며 그 때의 Permeate의 유량은 10.144 m^3을 나타내었다. 또한 Permeate의 CO_2 농도는 약 37.967%이었다. 또한, Membrane area를 모듈 50개로 지정한 경우의 결과는 Permeate의 유량은 6.202 m^3로 계산되었으며 Permeate의 CO_2 농도는 약 48.467% 정도였다. 그리고 잔유물상의 CO_2농도인 x_T의 농도는 0.0327(3.27%)로 계산되었다.

이러한 계산결과들을 가지고 Fortran을 이용하여 4단의 cascade구성하여 recycle이 없는 cascade를 계산한 결과 1단에서의 필요막면적은 237.160 m^2이고 1단에서의 필요모듈갯수는 약 75.49 개로 76개를 필요로 하였다. 2단에서의 필요막면적은 53.795 m^2이고 2단에서의 필요모듈갯수는 약 17.12 개로 18개가 필요하며 3단에서의 필요막면적은 22.884 m^2로 계산되었으며 3단에서의 필요모듈갯수는 약 7.28 개로 8개의 모듈을 요구한다. 마지막으로 4단에서의 필요막면적은 16.018 m^2으로써 4단에서의 필요모듈갯수는 약 5.10 개, 즉 6개가 필요한 것으로 계산되었다. 따라서 막분리에서 필요한 총막면적은 329.857 m^2이고 총 필요모듈갯수는 108개이다. 이 모듈을 마련하기 위한 필요로 하는 Hollow Fiber의 개수는 540000 개다. 이러한 막모듈에 필요한 Feed입력 유량은 41.667 m^3/hr이고 막모듈을 통과하고 나온 최종 Peremate의 유량은 약 2.4718 m^3/hr정도이다. 그리고 이때 계산된 최종 Peremate CO_2 농도는 약 93.329 %로 계산되었다. 위와 같은 계산을 통하여 고분자막을 이용한 CO_2분리를 위해서는 약 108개의 막모듈을 이용하여 10%의 CO_2농도를 지닌 배가스 41.667 m^3/hr가 93%의 CO_2농도의 2.4718 m^3/hr의 양으로 회수할 수 있다는 결론을 내렸다.

다음으로 recycle이 있는 4단의 cascade를 계산한 결과 1단에서의 필요막면적은 275.448 m^2이고 1단에서의 필요모듈갯수는 약 87.68 개로 88개를 필요로 하였다. 2단에서의 필요막면적은 50.111 m^2이고 2단에서의 필요모듈갯수는 약 15.95 개로 16개가 필요하며 3단에서의 필요막면적은 17.66 m^2로 계산되었으며 3단에서의 필요모듈갯수는 약 5.62 개로 6개의 모듈을 요구한다. 마지막으로 4단에서의 필요막면적은 10.107 m^2으로써 4단에서의 필요모듈갯수는 약 3.22 개, 즉 4개가 필요한 것으로 계산되었다. 따라서 막분리에서 필요한 총막면적은 329.857 m^2이고 총 필요모듈갯수는 108개이다. 이 모듈을 마련하기 위한 필요로 하는 Hollow Fiber의 개수는 570000 개다. 이러한 막모듈에 필요한 Feed입력 유량은 41.667 m^3/hr이고 막모듈을 통과하고 나온 최종 Peremate의 유량은 약 2.8708 m^3/hr정도이다. 그리고 이때 계산된 최종 Peremate CO_2 농도는 약 93.866 %로 계산되었다. 위와 같은 계산을 통하여 고분자막을 이용한 CO_2분리를 위해서는 약 114개의 막모듈을 이용하여 10%의 CO_2농도를 지닌 배가스 41.667 m^3/hr가 93%의 CO_2농도의 2.8708 m^3/hr의 양으로 회수할 수 있다는 결론을 내렸다.

recycle이 있는 경우에 recycle이 없던 경우보다 첫단의 필요 막면적은 증가를 하였으나 2단 이후부터 필요 막면적은 줄어있음을 알 수 있다. recycle이 있는 경우에 Peremate CO_2 농도가 약 0.53%증가 하였고 Peremate의 유량 또한 0.4 m^3/hr정도가 증가하였다. recycle이 있는 경우에 훨씬 더 고농도의 CO_2 분리효율이 상승하였음을 확인하였다.

5. 향후연구계획

Aspen Custom Modeler를 이용하여 1단으로 구성하여 작성된 1단구성을 Aspen Plus Model로 Converting하여 Converting된 model을 이용하여 Aspen Plus상에서 4단의 Cascade를 구성할 예정이다. 이 구성된 Cascade를 시뮬레이션하고 평가하여 Fortran결과와

비교할 것이다. 이 비교된 결과를 검증하는 과정을 진행할 것이다. 이 Aspen Plus를 이용하여 최적의 parameter를 도출할 수 있도록 압력, 선택도, 투과도 등의 parameter를 변화시키면서 최적의 parameter의 조건을 선정할 것이다. 또한 다단구성의 변화를 통하여 최적화된 구성을 확인하고 평가를 진행할 것이다. 다단 구성을 변화시켜가면서 최적의 다단 구성을 결정하고 평가할 것이다. 그 후에 공정상에 위치하고 있는 세부장치에 대한 시뮬레이션를 진행하여 Vacuum pump, Compressor, Liquid CO_2 제조를 위한 응축기 등에 필요한 에너지를 계산하고 그 필요에너지에 대한 요구되는 Cost를 분석하여 평가를 진행하고자 한다.

6. 참고문헌

1. G. C. Kapantaidakis, G. H. Koops, "High flux polyethersulfone-polyimide blend hollow fiber membranes for gas separation", Journal of Membrane Science 204 (2002) 153-171
2. 서봉국,. 박유인, 이규호, "대기중 이산화탄소 배출 제어를 위한 분리막 기술", HWAHAK KONGHAK Vol.41, No.4, August, 2003, pp. 415-425
3. 김정훈, 임지원, 이수복, "온실기체 분리회수를 위한 막분리기술 연구 동향", Membrane Journal, Vol.12, No.3, September, 2002, 121-142
4. Li Xu, Lin Zhang, Huanlin Chen, "Study on CO_2 removal in air by hydrogel membranes", Desalination 148 (2002) 309-313
5. R. Wang, S. L. Liu, T. T. Lin, T. S. Chung, "Characterization of hollow fiber membranes in a permeator using binary gas mixtures", Chemical Engineering Science 57 (2002) 967-976
6. James Marriott, Eva Sorensen, "A general approach to modelling membrane modules", Chemical Engineering Science 58 (2003) 4975-4990