

## 파일럿규모의 다단계 막분리 공정을 통한 LNG 연소 배가스로부터 이산화탄소의 회수연구

최 승 학\*\*\* · 김 정 훈\*\*\*,† · 김 범 식\* · 이 수 복\* · 이 용 택\*\*\*

\*한국화학연구원 신화학연구단 환경에너지센터, \*\*과학기술연합대학원대학교 청정화학 및 생물학, \*\*\*충남대학교 화학공학과  
(2007년 9월 5일 접수, 2007년 9월 13일 채택)

### CO<sub>2</sub> Recovery from LNG-fired Flue Gas Using a Multi-staged Pilot-scale Membrane Plant

Seung-Hak Choi\*\*\*, Jeong-Hoon Kim\*\*\*,†, Beom-Sik Kim\*, Soo-Bok Lee\*, and Yong-Taek Lee\*\*\*

\*Environment-Energy Center, Korea Research Institute of Chemical Technology

\*\*Green Chemistry and Environmental Biotechnology, Korea University of Science and Technology

\*\*\*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

(Received September 5, 2007, Accepted September 13, 2007)

요 약: 본 연구는 LNG를 연료로 사용하는 화력발전소 보일러에서 배출되는 1,000 Nm<sup>3</sup>/day의 연소 배가스에 포함된 8~10%의 CO<sub>2</sub>를 대상으로 순도 99%, 회수율 90%로 회수할 수 있는 실증규모의 다단계 막분리 공정에 관한 운전 결과이다. 이를 위해 본 연구팀에서는 가스화 안정성이 우수한 폴리이서설폰 증공사막을 개발하고 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 분리특성을 연구한바 있으며[1], 소형 모듈을 이용하여 압력 및 CO<sub>2</sub>의 조성 변화에 따른 투과 특성을 실험과 향류 방식의 전산 모사를 통하여 확인하여 막분리에 의한 CO<sub>2</sub>의 회수 가능성을 확인한 바 있다[2-4]. 이러한 선행 연구결과를 바탕으로 pilot 규모의 다단계 막분리 plant를 설계하여 제작, 설치, 운전하였으며 그 운전 결과를 다단계 공정의 수치 모사 결과와 비교하였다. 전체 공정은 크게 배출되는 배가스 내의 수분을 전단에서 제거하기 위한 제습 공정과 후단에 재순환이 가능한 4단계 막분리 공정으로 구성되어 있다. 4단 분리막 공정에서 배출되는 최종 CO<sub>2</sub>의 농도는 운전 조건에 따라 95~99%의 CO<sub>2</sub>가 0.15~0.2 ton/day의 회수율 70~95% 회수규모로 얻어졌다. 얻어진 실험 결과는 수치 모사 결과와 비교하였을 때 매우 잘 일치 하는 것을 알 수 있었으며 운전 중 전체 공정은 안정적으로 작동하는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통해 다단계 막분리 공정을 통한 배가스에서 CO<sub>2</sub>를 성공적으로 분리할 수 있었다.

**Abstract:** In this study, a multi-staged pilot-scale membrane plant was constructed and operated for the separation of CO<sub>2</sub> from LNG-fired boiler flue gas of 1,000 Nm<sup>3</sup>/day. The target purity and recovery ratio of CO<sub>2</sub> required for the pilot plant were 99% and 90%, respectively. For this purpose, we previously developed the asymmetric polyethersulfone hollow fibers and evaluated the effects of operating pressure and feed concentration of CO<sub>2</sub> on separation performance [1,2]. The permeation data obtained were also analyzed in relation with the numerical simulation data using counter-current flow model [3,4]. Based on these results, we designed and prepared the demonstration plant consisting of dehumidification process and four-staged membrane process. The operation results using this plant were compared with the numerical simulation results on multi-staged membrane process. The experimental results matched well with the numerical simulation data. The concentration and the recovery ratio of CO<sub>2</sub> in the final stage permeate stream were ranged from 95~99% and 70~95%, respectively, depending on the operating conditions. This study demonstrated the applicability of the membrane-based pilot plant for CO<sub>2</sub> recovery from flue gas.

**Keywords:** pilot plant, multi-staged membrane process, CO<sub>2</sub> recovery, LNG flue gas

† 주저자(e-mail : jhoonkim@kricr.re.kr)

## 1. 서 론

최근 들어 계속되는 국내·외에서의 기상이변, 특히 최근에 발생한 미국 플로리다주의 대홍수를 비롯하여 국내에서 매년 반복되는 여름철 홍수, 살인적인 폭염 등은 그 피해가 수조원단위에 이르며 많은 인명피해를 수반하고 있다. 이러한 기후변화는 지구 온난화 현상에 기인하고 그 대응책 마련을 위한 국제사회의 논의가 본격화되고 있으며 그 논의의 중심에 CO<sub>2</sub>가 자리하고 있다. CO<sub>2</sub>는 대표적인 온실가스로 전 세계 온실가스 발생량의 50%를 차지하는 것으로 알려져 있으며 지구 온난화의 주범으로 인식되고 있다. 지구 온난화에 대한 국제사회의 대책은 마침내 지난 2005년 2월 16일 교토 의정서의 공식 발효를 이끌어 냈으며 우리나라의 경우 1차 공약 기간 내에 의무감축을 적용 받지 않고 있으나 선발 개발도상국으로서 2차 공약기간 내의 우선 협상 대상국임을 감안하면 의무 감축을 피하기란 그리 쉽지 않을 것으로 전망된다. 전 세계적으로 약 80%가 화석 연료의 연소과정에서 발생하는 CO<sub>2</sub>의 주 배출원을 보면 화석연료를 사용하는 발전소, 석유정제, 제철, 시멘트 및 화학공장 등이 가장 대표적이다[5,6]. 이에 따라 감축 의무 이행국으로 편입될 경우 화석원료를 사용하는 에너지 다소비 산업인 화력발전, 제철, 자동차 산업, 석유화학산업, 시멘트 산업 등의 수출이나 국내산업의 성장에 커다란 제약을 받을 것으로 예측되며 이를 해결할 수 있는 대처방안이 절실하게 요구되고 있다.

현재 세계적인 CO<sub>2</sub>관련 연구 추세를 보면 실배출원으로부터 CO<sub>2</sub>를 포집하여 해양이나 지상에 저장하는 CCS (Carbon Capture & Storage)에 관한 연구가 활발하게 진행 중이다. CCS의 전체 비용의 약 70~80%를 분리·농축 비용이 차지하게 되므로 전체 공정에서 가장 중요한 공정이라 할 수 있다. 배가스는 일반적으로 연소 과정에서 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, 먼지 등과 함께 배출된다. 배출가스의 성분이나 조성은 사용되는 연료에 따라 달라지지만 Table 1에서 보는 바와 같이 N<sub>2</sub>가 약 70~85% 정도로 가장 많으며 CO<sub>2</sub>가 8~15%, 수분이 10~20%를 차지하고 나머지는 O<sub>2</sub>와 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 등이 1% 이하로 들어 있다. 따라서 이러한 배출가스 내에서 CO<sub>2</sub>만을 회수하기 위해서는 수분이나 dust, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 등을 처리하는 전처리과정과 전처리된 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 등의 혼합물로부터 CO<sub>2</sub>만을 선택적으로 분리·회수할

수 있는 경제적인 분리 공정을 필요로 한다[7-9].

이러한 분리 공정에는 흡수법(absorption), 흡착법(adsorption), 심냉법(cryogenics), 그리고 막분리법(membrane) 등이 있다. 이 중 흡수공정의 경우 기술의 성숙도가 매우 높으며, 특히 저농도, 대용량의 CO<sub>2</sub> 배가스 처리에 유리한 것으로 알려져 있다. 미국의 경우 1970년대 후반부터 발전소 연소배가스로부터 CO<sub>2</sub>를 분리·회수하기 위하여 화학 흡수법을 사용하였다[9]. 국내의 경우에도 한국전력에서 2 ton-CO<sub>2</sub>/day 처리 규모의 흡수 분리 공정이 운전 중이다. 흡수법이 가장 널리 사용되어 왔으나 흡수액 재생에 드는 높은 에너지 비용과 흡수액에 의한 장치의 부식문제 그리고 flooding, unloading, channeling, foaming 등의 공정상의 문제점 등은 여전히 해결되어야 할 문제로 남아 있다. 이외에 미국의 경우 210 ton-CO<sub>2</sub>/day을 회수하는 흡착공정이 상용화 중에 있고, 국내에서는 포항제철이 흡착 분리법을 이용하여 0.6 ton-CO<sub>2</sub>/day을 처리하는 plant를 운전 중에 있다. 흡착법은 고농도의 CO<sub>2</sub> 처리에 적합하나, 대용량 배가스 처리에 어려움이 있으며 탈착 에너지 비용 및 장치비용이 높다는 단점을 여전히 가지고 있다.

이러한 문제점들을 극복하기 위한 대체 공정으로 부상되는 것이 고분자 분리막을 이용한 막분리 공정이다. 막분리법의 경우 기존의 분리 공정에 비해 장치가 작고 에너지 소비가 적으며 운전 및 유지 관리가 용이하며, scale-up이 매우 용이하며 환경 친화적이며 원격조정이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 이는 적용하고자 하는 system의 크기에 따라 분리막 모듈을 증감시킴으로써 system의 용량에 맞게 변화시킬 수 있으며 성능의 정확한 예측이 가능하다[10].

이러한 장점을 바탕으로 많은 연구자들이 화석연료를 연소시키는 과정에서 발생하는 CO<sub>2</sub>의 회수를 위해 막분리 공정을 도입해 보았으며 그 가능성에 관한 연구를 수행하였다. Feng과 Ivory는 증공사 막을 이용한 연소배가스로부터 CO<sub>2</sub>의 분리에 관하여 발표한 바 있으며[11], 최근에 Hagg 등은 천연가스를 연료로 사용하는 발전소에서 발생하는 배가스로부터 CO<sub>2</sub>를 제거하는 막분리 공정에 관하여 수치 모사를 수행한 바 있다[12]. 한국화학연구원의 이규호 박사팀은 탄산칼슘, 에탄올아민 등의 흡수제를 함침한 막접촉기(membrane contactor)를 제작하여 pilot scale의 CO<sub>2</sub> 분리기술에 관하여 보고한 바 있다[13]. Favre 등은 막분리 공정을 통한 연

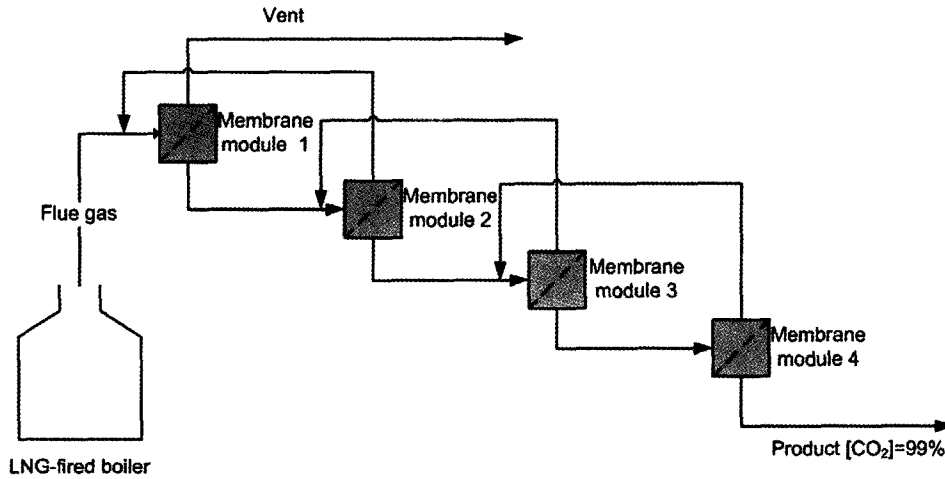


Fig. 1. Schematic diagram of 4-staged membrane process.

소 후 CO<sub>2</sub> 분리에 필요한 에너지 비용 등에 관하여 연구하였고[14], Datta 등은 천연가스를 정제하는 다단 막분리 공정에 대하여 소개하고 최적의 막분리 공정 구조와 설계변수에 관하여 연구한 바 있다[15]. 이러한 연구에도 불구하고 아직까지 실제 plant의 설계 및 운전에 필요한 다양한 공정 변수 등에 대한 체계적인 연구가 국내외적으로 매우 미흡한 상태이며 아직 실증규모로 실배출원을 대상으로 적용된 연구사례가 아직 보고되지 않고 있다.

이러한 배경 아래 본 연구팀은 CO<sub>2</sub> 주 배출원인 화력발전 및 각종 산업의 LNG 보일러의 적용을 고려하여, LNG 보일러 연소배가스로부터 CO<sub>2</sub> 분리·회수를 위한 막분리 공정을 개발하고자 연구를 수행하였다. 이를 위해 본 연구팀에서는 가스화안정성이 우수한 폴리이서설폰을 대상으로 중공사막을 제조하고 제조된 막의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리특성을 연구하였으며 이를 이용한 조업 압력 및 CO<sub>2</sub> 조성 변화에 따른 투과특성을 투과실험 및 전산모사를 수행하여 막분리법에 의한 CO<sub>2</sub>의 회수 가능성을 확인한 바 있다[1-4].

본 연구에서는 이러한 선행연구에 근거하여 국내에서 아직 시도되지 않았던 pilot 규모(건조 배가스 기준, 1000 Nm<sup>3</sup>/day, 694 L/min)의 막분리 공정을 설계 및 운전하여 막분리 공정을 최적화하였으며 이러한 연구 결과를 통해 향후의 막분리 기술을 이용한 CO<sub>2</sub>의 분리기술의 연구 방향을 설정하고자 하였다. 이를 위해 다단 막분리 공정의 경우 배가스 내 CO<sub>2</sub>의 초기농도 및 개발된 폴리이서설폰 중공사막의 CO<sub>2</sub>의 N<sub>2</sub>에 대한

선택도 및 투과도를 고려하여 Fig. 1에 보는 것과 같이 4단으로 구성하였으며 1단의 잔류측(retentate)은 대기 중에 배출되게 되며 이를 제외한 모든 후단 잔류측 흐름은 전단의 공급측(feed)으로 전량 재순환하게 구성하였다. 전체공정에서 전체 회수율(90%)은 1단의 잔류측의 유량 및 농도 조건을 결정할 중공사막의 면적, 공급측과 투과부의 압력의 비율에서 결정되며 최종의 회수농도(99%)는 분리막의 단(stage) 수와 조업조건에 의해 결정된다. 각 단의 공급측 및 투과측의 압력조건, 그리고 각 단에 장착되는 막모듈의 개수에 의해 변화하는 막면적 등에 의해 막분리 공정의 성능은 변화하게 되므로 이러한 변수를 대상으로, 특히 1단과 2단의 투과측의 감압여부에 따른 전체 pilot plant의 분리 성능에 미치는 영향을 중점적으로 조사하였다. 얻어진 투과 실험 결과를 다단계 막분리 공정의 전산 모사의 결과와 비교함으로써 향후 막분리 공정의 상용화를 대비한 scale-up의 설계 자료를 확보하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 폴리이서설폰 중공사막 및 모듈의 투과특성 평가

본 연구팀에는 CO<sub>2</sub>의 실증공정의 개발을 위해 CO<sub>2</sub>의 분리특성이 우수하고 가스화 저항성이 우수한 것으로 알려진 폴리이서설폰(polyethersulfone, 주우화학-4100P, 이하 PES로 칭함)을 사용하여 건-습식 상전이 공정(dry-wet phase inversion)으로 외부에 박막의 선택층을 갖는 비대칭 중공사를 제조하였으며, 실리코코팅을 통

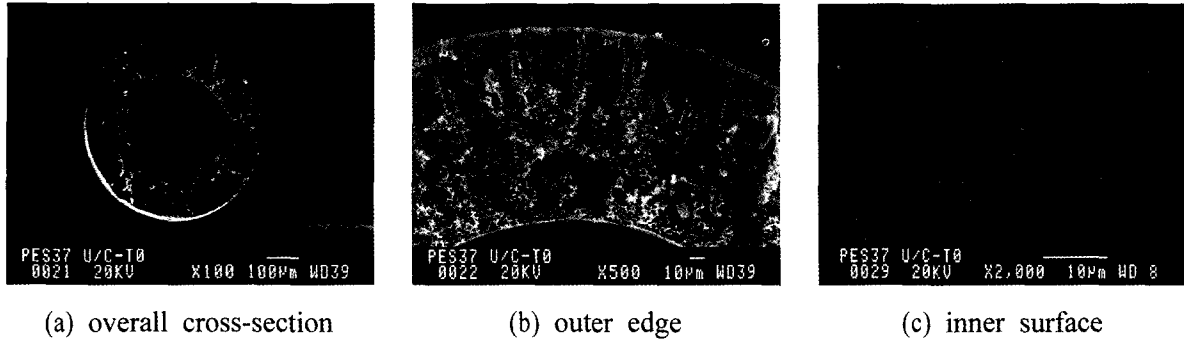


Fig. 2. SEM images of PES hollow fiber membranes. (a) overall cross-section, (b) outer edge and (c) inner surface.

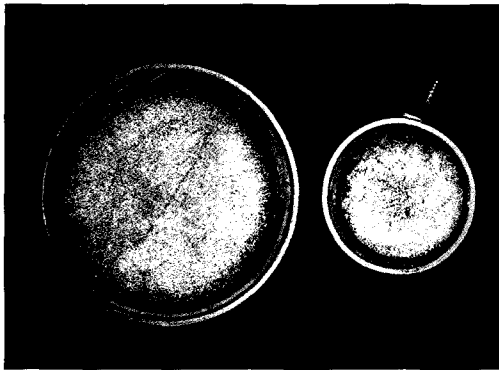


Fig. 3. Cross-section of prepared 3 inch (left) and 2 inch (right) hollow fiber membrane modules.

해 중공사막의 defect를 제거하였다. 얻어진 PES 중공사막을 소형모듈로 제조하여 압력 및 농도조건에 따른 그 투과특성을 발표한 바 있다[1]. 제조된 중공사는 Fig. 2에서 보이는 것처럼 다공성의 하부 구조와 박막의 선택층을 갖는 구조로 PES 중공사막의 분리특성은 CO<sub>2</sub>의 순수 투과도가 약 60 GPU, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 이상 선택도가 약 40으로 나타났다.

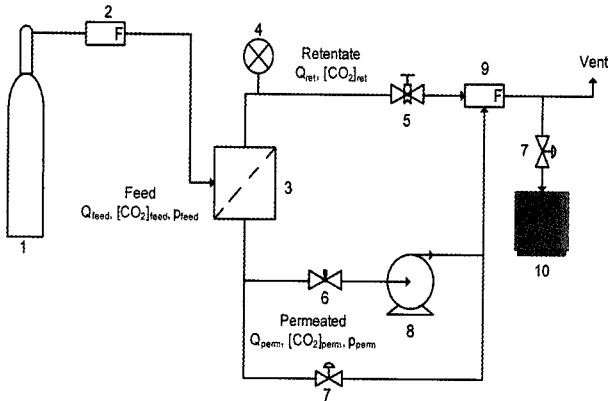
실험에 사용된 중공사모듈은 Fig. 3에 보여지는 것처럼 2 inch (우측)와 3 inch (좌측) 크기로 각각 제조되었으며 Fig. 4와 같은 장치를 통하여 다양한 조업 변수의 변화에 따른 분리막 모듈을 투과하는 CO<sub>2</sub>의 농도와 회수율을 등을 조사하였다. 이미 언급한 것처럼 다단계의 막분리 공정 중에 1단의 경우 제습 공정을 거친 배가스의 조성인 혼합가스(CO<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 12 vol% : 88 vol%)를 선정하여 사용하였다. 투과측과 잔류측의 농도는 GC (gas chromatography, Gow-Mac GC 580, TCD detector)를 사용하여 분석하였으며 공정변수로는 공급 혼합가스의 공급 압력과 투과측의 감압여부(진공을 유지한 경우와 상압으로 유지한 경우), 공급유량의 변화

를 통하여 스테이지-컷(stage-cut) 등을 변화시켰으며, 이들의 변화에 따른 투과측과 잔류측의 농도, 유량 등의 변화를 조사하여 발표한 바 있다[2]. 얻어진 이러한 결과들은 단위 중공사모듈의 전산모사 및 회수율 90%와 회수 CO<sub>2</sub> 농도 99%를 만족하는 전체 다단계 막분리 공정에 대한 비교 data로 사용되었다.

## 2.2. 중공사 모듈의 투과특성과 전산 모사 결과 비교

본 연구팀에서 제공한 폴리이서설론 중공사막 및 모듈의 형태 및 투과특성자료를 기반으로 단위 중공사 모듈 및 다단계 막분리 공정의 수치 모사는 충남대학교의 이용택 교수팀에 의해 향류방식의 투과모형을 통해 수행되었다[3,4]. 전산모사 과정에 관하여 간단히 살펴보면 Fig. 5에 보여지는 것과 같이 한 개의 중공사를 대상으로 향류흐름에 대하여 다음의 몇 가지 가정을 시작으로 수치모사는 진행되었다. 먼저 중공사 막 내부 및 외부의 유체 흐름은 층류(laminar flow) 또는 plug flow이다. 또한 축방향 혹은 반경방향의 혼합이 존재하지 않는다. 셋째 중공사 바깥쪽(shell side)은 압력 강하가 존재하지 않고 일정하게 유지된다. 넷째 각 기체의 투과도는 각 기체의 분압에 의존하지 않으며 각 기체간의 상호 작용이 존재하지 않는다. 그리고 공급되는 기체의 점도는 일정하게 유지된다. 압력에 의한 분리막의 기계적 변화가 일어나지 않는다. 마지막으로 농도 분극이 존재하지 않는다. 이러한 가정 하에 총괄물질 수지식과 CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>에 대한 각각의 물질 수지식을 작성하면 다음의 식 (1)~(3)과 같다.

$$\begin{aligned} L_f + V &= L + V_f \\ L_f - V_f &= L - V \end{aligned} \quad (1)$$



- (1) Mixture gas cylinder (2) Mass flow controller
- (3) Membrane module (4) Pressure and temperature indicator
- (5) Back-pressure regulator (6) Vacuum regulator
- (7) Valve (8) Vacuum pump
- (9) Mass flow meter (10) Gas chromatograph

Fig. 4. Schematic diagram of mixture gas permeation and separation measurements.

$$CO_2 : L_f \cdot x_f - V_f \cdot y_f = Lx - Vy \quad (2)$$

$$N_2 : L_f(1-x_f) - V_f(1-y_f) = L(1-x) - V(1-y) \quad (3)$$

또한  $dl$ 의 미분 구간에서의  $CO_2$ 와  $N_2$ 의 미분 물질 수는 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$CO_2 : \frac{d(Vy)}{dl} = -\pi D_{LM} \left(\frac{Q}{d}\right)_{CO_2} (P_1x - P_2y) \quad (4)$$

$$N_2 : \frac{d\{V(1-y)\}}{dl} = -\pi D_{LM} \left(\frac{Q}{d}\right)_{N_2} \{P_1(1-x) - P_2(1-y)\} \quad (5)$$

그리고 공급측의 압력 강하 식은 Hagen - Poiseuille 식 으로부터 다음과 같이 유도된다.

$$\frac{dP_1}{dl} = -\frac{128RTL\mu_f}{\pi P_1 d_i^4} \quad (6)$$

이상에 나열된 식들에 대하여 정리하면 다음의 시스템 지배 방정식(system governing equation) 식 (7)을 얻을 수 있다.

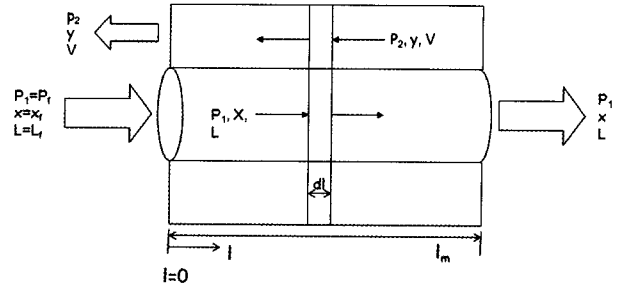


Fig. 5. A flow configuration for countercurrent flow.

$$\frac{dy}{dl} = -\frac{\pi D_{LM} \left(\frac{Q}{d}\right)_{CO_2} (P_1x - P_2y)}{V} + \frac{y\pi D_{LM} \left[\left(\frac{Q}{d}\right)_{CO_2} (P_1x - P_2y) + \left(\frac{Q}{d}\right)_{N_2} \{P_1(1-x) - P_2(1-y)\} \right]}{V} \quad (7)$$

위 식 (7)을 풀기 위하여 새로이 무차원군을 도입하고 경계조건(boundary condition)을 대입하여 정리하면, 식 (8)과 같이 무차원화된 식을 얻을 수 있다.

$$y = \frac{(\alpha-1)(\gamma_2 + \gamma_1 x) + \gamma_1 - \sqrt{\{(\alpha-1)(\gamma_2 + \gamma_1 x) + \gamma_1\}^2 - 4\gamma_2(\alpha-1)(\alpha\gamma_1 x)}}{2\gamma_2(\alpha-1)} \quad (8)$$

이상에서 얻어진 지배 방정식을 해석하기 위하여 5차 Runge-Kutta-Verner method를 사용하였다. 전산모사는 COMPAQ Visual Fortran을 사용하여 수행되었다. 수치 모사에 관한 보다 상세한 설명 및 수행 방법은 본 연구팀과 충남대학교 이용택 교수팀에서 이미 발표되어 있으므로 생략하기로 한다[3,4].

$CO_2$ 와 같은 극성기체는 가소화 현상에 의해 순수 투과도 및 선택도가 압력증가에 따라 크게 증가하는데 반하여 실제 혼합가스에 대해서 실제 선택도는 크게 감소하는 것을 실험적으로 확인한 바 있으며 이는 고농도의  $CO_2$ 를 분리하는 공정에서 필요한 막면적이나 압력조건 등의 조업조건이 크게 달라질 수 있음을 의미한다. 이 과정에서 공정모사에 사용된 투과도와 선택도가 단일 가스에 대한 투과도와 이상 선택도가 아닌 실제 혼합가스에 대하여 얻어진 실험 결과를 바탕으로 전산모사되었다. 이에 따라  $CO_2/N_2$ 의 분리인자와  $N_2$ 의 투과도는  $CO_2$ 의 분압의 함수로 수식화하여 표현되어진다.  $CO_2$ 에 의한 PES막의 가소화에 기인하며 실제 분리인자를 도입함으로써 실험 결과와 유사한 수치 모사를 수행하였

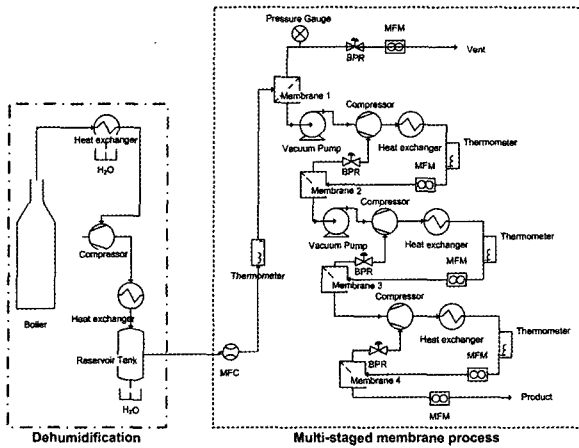


Fig. 6. Schematic illustration of dehumidification and multi-staged membrane system.

다. 위에서 개발되어진 수치 모사 프로그램이 실제 혼합기체의 투과 데이터를 고려하여 가소화현상을 반영 하였으므로, 다양한 조업변수의 변화에 따른 분리막 모듈의 투과특성을 매우 잘 예측할 수 있을 것으로 기대 되었다. 이러한 결과를 통하여 다단계 막분리의 전산모사 프로그램을 확립하여 각 단계에서 적용될 조성 및 압력에 따른 막면적과 투과유량을 조사하였다. 이를 이용하여 CO<sub>2</sub> 1,000 Nm<sup>3</sup>/day 규모의 배가스를 99%의 CO<sub>2</sub> 순도와 회수율 90% 조건을 만족하기 위해 필요한 실증 plant의 상세설계 자료로 활용하였다.

2.3. 다단계 막분리 공정의 설계, 제작 및 운전

전체 CO<sub>2</sub> 회수 공정의 구성은 일반적으로 화석연료의 연소과정에서 배출되는 배가스에는 다양한 성분들 (dust, H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 등)이 함께 배출된다. 그 중에서 선택적으로 CO<sub>2</sub>를 분리하기 위해서는 전처리 공정이 필수적이다. 그러나 본 연구에서 그 대상으로 선택한 LNG연소 배가스의 경우에는 수분을 제외한 불순물이 거의 없는 비교적 깨끗한 배가스로 알려져 있다. 이에 따라 연소 배가스는 별다른 전처리 과정 없이 바로 제습공정을 거치게 된다. 분리막 공정에서 수분의 경우 그 투과도가 매우 높아 CO<sub>2</sub>와 경쟁관계에 있고 분리막 모듈 내에서 응축이 일어나는 경우 막모듈의 투과특성이 급격히 저하되거나 심한 경우 모듈자체의 손상을 야기할 수 있기 때문에 수분을 제거하는 공정을 반드시 거쳐야 한다. 제습공정을 거친 배가스는 다단계 막분리 공정을 거쳐 회수율 90%, 순도 99%로 분리 회수된다.

그리고 마지막으로 고농도로 회수된 CO<sub>2</sub>는 냉각 압축을 통해 액화시키는 액화공정을 통해 저장된다. 위에서 열거한 공정 중에서 본 연구에서 설치한 pilot plant의 경우에는 고온의 배가스를 냉각하고 압축하는 과정을 거쳐 수분을 제거하는 제습공정과 재순환이 가능한 다단계 막분리 공정으로 구성되어 있다. CO<sub>2</sub>의 농도가 10% 이내이며 정제된 질소의 사용처가 명확하지 않는 점을 감안하면, 막분리 공정의 공급 압력은 가능한 저압으로 구성하고 투과측 압력을 저압으로 유지하면서 최대의 상부압/하부압의 비율을 높게 설정하는 것이 공정의 압축비용을 적게 들이게 되므로 경제성이 높을 것으로 예상되었다. 이를 위해 공급압은 6~8 kg/cm<sup>2</sup>로 그리고 하부압은 1~0.1 kg/cm<sup>2</sup>로 유지하도록 사전에 plant설계의 지표를 정하였다.

선행연구로 얻어진 단위 모듈의 실험 결과와 가소화 현상을 고려한 수치 모사 결과를 얻어진 압력조건에 따른 투과특성의 결과를 토대로 각 단의 물질 수지식 (mass balance) 및 에너지 수지식(heat and energy balance) 등을 작성하였으며 이를 토대로 Fig. 6에 보여지는 것처럼 LNG 연소 보일러를 포함하여 제습공정과 다단계막분리 공정을 설계하였으며 pilot plant의 상세 P&ID 등의 설계를 하여 국내 화학 plant 전문 엔지니어링 회사인 제이오(주)에서 1,000 Nm<sup>3</sup>/day 규모의 plant의 상세설계 및 제작을 거쳐 한국화학연구원에 설치하였다. 다단계 막분리 공정 부분에서 압축 배가스는 유량 조절계(MFC, mass flow controller)를 통하여 다단계 막분리 공정정의 첫 번째 단(stage)으로 일정유량 공급된다. 1단계 막분리 공정을 살펴보면 먼저 공급측의 압력을 조절할 수 있는 역 압력 조절기(BPR, back pressure regulator)를 통하여 공급 압력이 조절되며 압력 조절에 과잉 공급되는 유량은 배출되어 버려진다. 1단계에서 전체 공정의 회수율이 결정되게 된다. 따라서 1단계에서의 분리막 모듈의 수와 공급측과 투과측의 압력, 유량 등을 적절히 조절하여 회수율 90%를 만족하며 투과측의 회수 CO<sub>2</sub> 농도가 최고가 되도록 공정을 운전하여야 한다. 1단계 전체 모듈의 수는 각 모듈의 공급측과 잔류측에 valve를 달아 막면적의 개별 조절이 가능하게 하였다. 1단계의 투과측의 경우 진공도를 조절할 수 있도록 진공펌프의 흡입부와 토출부 사이에 by-pass valve를 설치하였다. 투과측의 감압여부에 따른 투과 CO<sub>2</sub> 농도 및 회수율 변화를 살펴보기 위하여 진공펌프를 사

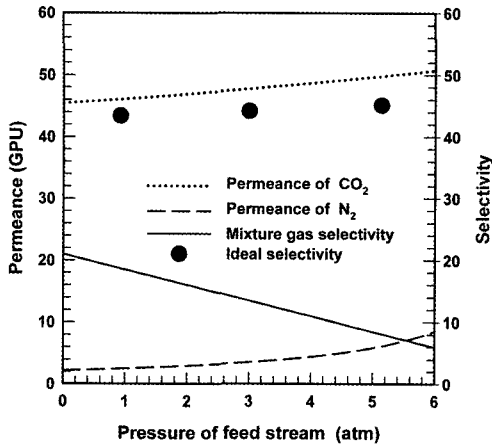


Fig. 7. Comparison of ideal selectivity and real separation factor of PES hollow fiber membrane modules.

용하지 않을 경우 배가스의 흐름이 원활하도록 line을 설계 운전하였다.

1단을 통과한 투과 기체들은 다시 2단 압축기를 통하여 원하는 압력으로 압축되고 열교환기를 지나 원하는 조업온도로 냉각된다. 2단 압축기의 선정 및 운전 과정에서 가장 중요한 것은 일반적으로 압축기의 흡입측의 압력은 상압 혹은 미압의 가압조건이 형성되어야 한다는 것은 매우 잘 알려진 사실이지만 실제로 운전 과정에서는 유지하기가 쉽지 않다. 따라서 1단을 통과하여 배출되는 배가스의 양에 따라 유동적으로 공급압이 변하게 되므로 이에 유연하게 대처할 수 있도록 2단 압축기를 통해 압축한 일부 혼합가스를 다시 2단 압축기의 흡입측으로 우회시키는 by-pass line을 설치하여 2단 압축기를 안전하게 운전하였다. 2단 압축기를 통해 공급되는 혼합가스는 다시 모듈수를 가변적으로 변화시킬 수 있는 2단 막분리 공정으로 공급되어 투과측과 잔류측으로 분리되어진다. 이때, 2단의 공급 유량의 경우 1단을 통과한 전량의 혼합가스가 2단으로 압축 공급되는 것이 아니라 by-pass 정도에 따라 가변적으로 변하게 된다. 따라서 실험의 재관성과 재현성을 확보하기 위해서는 by-pass되는 정도, 즉 2단 압축기의 공급측의 압력을 고정된 압력으로 유지하는 것이 매우 중요하다. 미투과측의 경우 전량 다시 1단의 공급측으로 공급된다. 따라서 효율성을 위하여 1단의 공급농도, 즉 제습공정을 거친 1단 공급농도와 일정하게 유지하여야 한다. 이를 위하여 2단의 막면적(막모듈)의 조절을 통한 막면적의 변화 그리고 압력 등을 적절히 조절하여야 한다. 투과된 농축 CO<sub>2</sub> 혼합가스는 다시 3단 압축기로 공급된

다. 이 경우도 마찬가지로 by-pass 압력을 일정하게 유지시켜야 한다. 3단 압축기에서 압축된 혼합가스는 2단에서와 동일하게 열교환기를 거쳐 3단에 공급되고 3단을 통과한 투과물은 순차적으로 4단으로 공급되고 미투과측의 흐름은 전단, 즉 2단의 공급측과 합류하게 된다.

각 단의 흐름을 정리하면 1단에서의 경우 전체의 회수율을 고려하여 막모듈의 수를 조절하여 막면적을 조절하고 역 압력 조절기를 통하여 공급압력, 그리고 1단의 경우 투과측의 압력을 상압인(진공을 가하지 않은) 경우와 감압(원하는 진공도로 조절 가능)한 경우에 대하여 회수율 90%를 확보한다. 그리고 1단을 제외한 나머지 각 단은 그 단의 잔류측의 흐름이 다시 전단의 공급측으로 공급되어 지는 것을 감안하여 가능한 전단의 공급농도와 동일하게 운전 변수를 조절한다. 이러한 기본 조건을 고려하여 1~4단 전체 다단 막분리 공정을 운전하였다.

Pilot plant의 경우 실험실 규모에서의 다단 막분리 공정과 상이하게 전체 4단 공정 전체가 안정화되는 데는 많은 시간이 요구된다. 다시 말해서 공급 유량(2, 3, 4단)이나 공급 압력, 투과측의 감압여부, 각 단에서의 모듈수(막면적) 등의 다양한 변수 중 하나의 변수가 바뀌어도 전체 공정을 통해 각 단에서 투과되는 유량 및 농도 공급농도 및 유량, 각 압축기에서의 by-pass량 등이 모두 바뀌게 된다. 따라서 이러한 시행 오차를 줄이기 위하여 공정을 정확하게 예측할 수 있는 수치 모사 결과가 필요하게 된다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1. 단위 중공사 모듈의 투과 실험 결과 및 전산 모사와 비교

단위 중공사모듈을 대상으로 조업 압력변화에 따른 순수 가스 및 혼합가스를 대상으로 투과 특성을 평가하였고[1,2] 그 결과를 수치모사 결과의 비교한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 7에서 보는 것처럼 이상 선택도(●, symbol)는 압력증가에 따라 크게 증가하는데 반하여 실제 혼합가스에 대해서 실제 선택도(실선)는 크게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 고농도의 CO<sub>2</sub>를 분리하는 공정에서 필요한 막면적이나 압력조건 등의 조업조건이 크게 달라질 수 있음을 의미한다. 다시 말해서 CO<sub>2</sub>에 의한 PES막의 가소화에 기인한다. 실제 가소화에 따른 분리인자를 도입하여 수치 모사한 결과

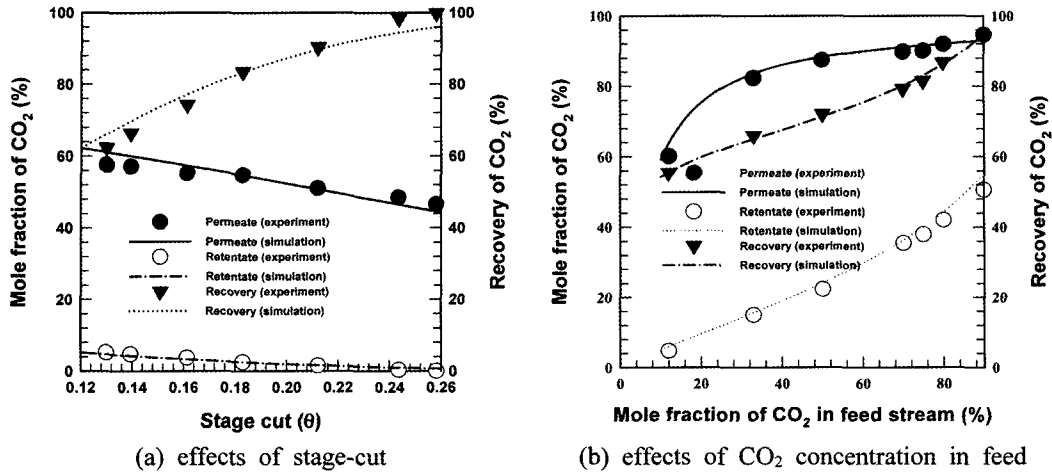


Fig. 8. Comparison of experimental results with numerical simulation results.



Fig. 9. Photograph of a multi-staged membrane system for CO<sub>2</sub> recovery from LNG fired flue gas (installed in KRICT).

를 실험 결과와 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)의 경우는 유량 변화의 항(stage-cut)에 따른 투과량과 회수율, 그리고 회수 순도를, Fig. 8(b)은 공급되는 CO<sub>2</sub>의 농도의 변화에 따른 투과량, 회수율, 회수 CO<sub>2</sub> 순도를 나타낸 것이다. 그림에서 보이는 실선은 수치모사 결과이며 이를 실제 준비된 PES 중공사 모듈을 통하여 확인한 결과가 symbol로 나타나 있다. Fig. 8(a)과 (b)에서 확인할 수 있는 것처럼 실험 결과와 수치모사 결과가 매우 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 실험결과와 비교를 통하여 개발되어진 수치모사 프로그램이 다양한 조업변수의 변화 및 다단계 재순환형 막분리 공정에 따른 분리막 모듈의 투과특성을 매우 잘 예측할 수 있음을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 막분리 plant 설계, 제작 운전 및 수치모사 결과 비교

PES 중공사 모듈의 투과실험 결과와 단위 모듈의 전산 모사 프로그램을 다단계 막분리 공정에 적용하여 얻어진 전산모사 프로그램을 바탕으로 다단계 막분리 공정을 설계 제작하였다. 각 단에서 적용될 조성 및 압력에 따른 막면적과 투과유량을 조사하여 CO<sub>2</sub> 1,000 Nm<sup>3</sup>/day 규모의 배가스를 토대로 99%의 CO<sub>2</sub>의 순도와 회수율 90%의 조건을 맞는데 필요한 실증 plant의 상세설계를 수행하였다. CO<sub>2</sub>의 농도가 10% 정도이므로 막분리 공정의 상부압은 가능한 낮은 압력으로 구성하고 하부압력을 진공으로 유지하여 최대의 상부압/하부압의 비율을 높게 설정하는 것이 투과층의 농도를 높이며 압축비용, plant 비용을 적게 들이게 되므로 설계의 기본 지표로 상부압은 6~8 kg/cm<sup>2</sup> 정도로 그리고 하부압은 0.1~0.2 kg/cm<sup>2</sup> 정도로 유지하도록 설계하였다. 제작된 실제 pilot plant가 한국화학연구원 내에 설치되었으며 실제 사진이 Fig. 9에 나타났다. 사진에서 보여지는 것처럼 plant에는 제습공정을 포함한 다단 막분리 공정부분과 각 plant의 부분들의 운전 및 조업 조건을 조절하고 그 결과를 실시간으로 확인할 수 있는 control room을 포함하고 있다.

Plant를 운전하기 위해서는 기본적인 초기 조건들을 설정해야 한다. 즉, 각 단에서 사용될 중공사 막모듈 수(막면적) 그리고 공급측 및 투과측의 압력조건 등이 결정되어야 한다. 개발된 pilot plant에 대한 분리 특성을 잘 예측할 수 있는지 확인하기 위하여 위의 재순환이



**Table 1.** Flue Gas Composition of LNG-fired Boiler

Component	Before dehumidification	After dehumidification
	vol%	vol%
N <sub>2</sub>	71.3	87.2
O <sub>2</sub>	1.7	2.0
H <sub>2</sub> O	18.2	-
CO <sub>2</sub>	8.8	10.8
Total	100	100

가능한 다단계 막분리 공정의 pilot plant 운전 변수의 변화에 따른 운전 결과와 수치 모사한 결과를 다음과 같은 세 가지 경우에 대하여 비교해 보았다. Case 1) 1~3단 공급측 압력을 6 kgf/cm<sup>2</sup>으로 유지하고 4단만 3 kgf/cm<sup>2</sup>으로 유지하고 투과측의 압력을 모두 상압으로 유지한 경우, Case 2) 공급측의 압력은 case 1과 동일하지만 1단의 투과측의 압력을 감압하여 진공(0.2 kgf/cm<sup>2</sup>)으로 유지하는 경우, 마지막으로 Case 3) 공급측 압력은 case 1과 동일하나 1단과 2단의 투과측 압력을 진공(0.2 kgf/cm<sup>2</sup>)으로 유지한 경우이다.

아래의 Tables 2~4를 보면 각 단의 공급측, 잔류부

및 투과부의 농도 및 유량, 회수율, 막면적 등에서 실험 결과와 수치 모사 결과가 매우 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 다른 농도의 혼합가스를 대상으로 실제 공급 농도 및 압력에 따른 증공사 막모듈의 측정된 투과특성에서 얻어진 가소화현상을 고려하여 얻어진 투과도 및 선택도의 자료를 수치 모사의 프로그래밍 과정에 적절히 도입하였기 때문이라고 생각된다.

그러나 1단의 하부압력이 상압이 적용된 Table 2를 보면 1단에서 필요로 하는 막모듈의 숫자가 수치 모사 결과에서는 15개 정도였으나 실제 운전 중에는 20개의 모듈을 사용해야 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 이것은 감압이 적용된 다른 Table 3과 4의 경우에서 1단의 경우의 각각 1개씩의 적은 오차를 보이고 있음과는 확실히 구분되는 결과라고 보여진다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명이 가능하다. 즉 전산 모사의 결과는 단위 증공사막의 전산 모사 결과를 바탕으로 다량의 막모듈에 적용하게 되는데 투과부가 상압이 적용되면 다수의 증공사막의 모듈의 배열간격에 따른 투과기체들의 채널링 현상이 심하게 되어 모듈 내부의 CO<sub>2</sub>의 막들에

**Table 2.** Comparison of Numerical Simulation and Experimental Results: Case 1 - 1 kgf/cm<sup>2</sup> of Permeate Pressure at the 1<sup>st</sup> Stage

Stage		Q <sub>feed</sub> [L/min]	Q <sub>perm</sub> [L/min]	Q <sub>ret</sub> [L/min]	[CO <sub>2</sub> ] <sub>feed</sub> [%]	[CO <sub>2</sub> ] <sub>perm</sub> [%]	[CO <sub>2</sub> ] <sub>ret</sub> [%]	Recovery [%]	Module [ea]
1 <sup>st</sup>	Sim.	500.0	172.7	327.3	<b>10.8</b>	28.1	1.7	<b>90.0</b>	<b>15</b>
	Exp.	500.0	172.0	328.0	<b>10.8</b>	28.2	1.7	<b>89.8</b>	<b>20</b>
2 <sup>nd</sup>	Sim.	206.6	69.1	137.6	28.1	62.7	10.8	74.5	3
	Exp.	204.0	84.0	120	28.3	62.7	11.9	91.2	3
3 <sup>rd</sup>	Sim.	84.4	50.4	33.9	62.7	85.9	28.1	82.0	1
	Exp.	95.0	63.0	32.0	62.8	85.2	28.4	90.0	1
4 <sup>th</sup>	Sim.	50.4	35.1	15.3	85.9	<b>96.1</b>	62.7	77.9	1
	Exp.	63.0	52.0	11.0	86.4	<b>95.7</b>	63.1	91.4	1

**Table 3.** Comparison of Numerical Simulation and Experimental Results: Case 2 - 0.2 kgf/cm<sup>2</sup> of Permeate Pressure at the 1<sup>st</sup> Stage

Atage		Q <sub>feed</sub> [L/min]	Q <sub>perm</sub> [L/min]	Q <sub>ret</sub> [L/min]	[CO <sub>2</sub> ] <sub>feed</sub> [%]	[CO <sub>2</sub> ] <sub>perm</sub> [%]	[CO <sub>2</sub> ] <sub>ret</sub> [%]	Recovery [%]	Module [ea]
1 <sup>st</sup>	Sim.	500.0	112.4	387.6	<b>10.8</b>	43.3	1.4	<b>90.0</b>	<b>9</b>
	Exp.	500.0	112.0	388.0	<b>10.8</b>	43.0	1.3	<b>89.2</b>	<b>10</b>
2 <sup>nd</sup>	Sim.	150.7	80.4	70.3	43.3	71.7	10.8	88.4	2
	Exp.	132.0	70.0	62.0	43.0	72.5	12.4	89.4	3
3 <sup>rd</sup>	Sim.	94.1	55.8	38.3	71.6	91.2	43.2	75.4	1
	Exp.	80.0	60.0	20.0	74.3	88.9	41.2	89.7	1
4 <sup>th</sup>	Sim.	55.8	42.0	13.8	91.2	<b>97.6</b>	71.6	80.6	1
	Exp.	60.0	50.0	10.0	88.9	<b>96.8</b>	74.2	90.7	1

**Table 4.** Comparison of Numerical Simulation and Experimental Results: Case 3 - 0.2 kg/cm<sup>2</sup> of Permeate Pressure at the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> Stage

Stage		Q <sub>feed</sub> [L/min]	Q <sub>perm</sub> [L/min]	Q <sub>ret</sub> [L/min]	[CO <sub>2</sub> ] <sub>feed</sub> [%]	[CO <sub>2</sub> ] <sub>perm</sub> [%]	[CO <sub>2</sub> ] <sub>ret</sub> [%]	Recovery [%]	Module [ea]
1 <sup>st</sup>	Sim.	500.0	102.1	397.9	<b>11.3</b>	49.8	1.4	<b>90.0</b>	<b>9</b>
	Exp.	500.0	122	378.0	<b>11.3</b>	43.3	1.3	<b>91.8</b>	<b>10</b>
2 <sup>nd</sup>	Sim.	119.91	63.1	56.8	49.8	84.5	11.3	89.3	2
	Exp.	137.0	53.0	84.0	43.3	78.5	11.8	70.1	3
3 <sup>rd</sup>	Sim.	80.07	62.3	17.8	84.5	94.4	43.2	86.9	1
	Exp.	56.0	41.0	15.0	78.5	95.7	45.7	89.4	1
4 <sup>th</sup>	Sim.	62.25	45.3	17.0	94.4	<b>98.2</b>	79.5	75.6	1
	Exp.	41.0	38.0	3.0	95.9	<b>99.7</b>	81	96.4	1

**Table 5.** Operation Example 1 of Multi-stage Membrane Process (Case 3) - 6.5 kg/cm<sup>2</sup> of Feed Pressure at 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> Stage

Pressure feed/Permeate [kg/cm <sup>2</sup> ]	Stage	Feed stream		Permeate stream		
		[CO <sub>2</sub> ] vol%	Q <sub>feed</sub> [L/min]	[CO <sub>2</sub> ] vol%	Q <sub>perm</sub> [L/min]	Recovery %
6.5 / 0.17	1 <sup>st</sup>	10.8%	500	43.0%	113	<b>90.0</b>
6.5 / 0.16	2 <sup>nd</sup>	43.0%	128	77.3%	58	81.5
4.0 / 1.0	3 <sup>rd</sup>	77.3%	61	95.2%	46	92.9
3.2 / 1.0	4 <sup>th</sup>	95.2%	46	<b>98.2%</b>	<b>43</b>	96.4

대한 고른 접촉이나 농도의 분포, 채택된 이상적인 향류흐름을 확보하기가 어렵기 때문이라고 보여진다. 그 외에도, 제조되어진 중공사 막모듈의 투과도 및 선택도가 이론적인 계산과는 달리 모든 모듈에서 약간씩 차이가 나며 균일하지 않기 때문에 실제로 각 모듈을 통한 유효 막면적이 서로 일치하지 않는 것도 한 원인으로 사료된다.

세 가지 경우 별로 얻어진 결과를 비교하여 보면 각각 초기농도에서 Case 1과 2의 경우 10.8%라는 순도에서 수행되었으며 Case 3의 경우 11.2%라는 약간의 초기농도의 오차는 있지만 Case 1의 경우 최종적으로 회수율 90%에서 96%의 순도를 보였으며, Case 2의 경우 최종 회수율 90%에서 순도가 97%로 전산모사의 결과와 실험결과 모두 목표치를 만족시키지 못했다. 따라서 본 연구에서 목표로 하는 99% 이상, 회수율 90% 이상의 조건을 맞추기 위해서는 Case 3의 경우가 가장 적절하다는 것을 알 수 있었다.

### 3.3. 다단계 Pilot plant 운전의 운전예

Tables 5~8은 Case 3 (1단과 2단의 투과부를 0.2 kg/cm<sup>2</sup>으로 감압)을 대상으로 전체 막모듈의 수는 수치 모사 결과와 동일하게 유지하면서 상부압력과 하부

압력을 조금씩 변화시키면서 운전하여 각단에서 CO<sub>2</sub>의 회수율과 순도의 변화 및 유량을 조사한 결과이다. 이때 제습공정을 거친 배가스 내의 CO<sub>2</sub>의 농도는 연소조건의 변화로 각각 Tables 5~6에서 10.8%와 Tables 7~8에서 11.2%를 대상으로 적용되었다.

Tables 5~6에서는 1단 공급측의 상부압력을 Case 3의 초기조건인 6 kg/cm<sup>2</sup>에서 6.5와 7 kg/cm<sup>2</sup>로 변화시킨 경우에 얻어진 결과이다. 초기 CO<sub>2</sub>농도가 10.8%의 조건에서 회수율 90.0%를 얻는 조건에서 1단과 2단의 투과측에 각각 진공을 도입하여 조합한 결과 4단에서 투과되는 CO<sub>2</sub>의 농도는 최대 98.2%였으며, CO<sub>2</sub>의 최종 투과량은 43 L/min인 것을 확인할 수 있었다. 목표치 99%보다 약간 낮은 CO<sub>2</sub>의 농도는 초기단계의 CO<sub>2</sub>농도가 10.8%였기 때문으로 생각된다.

Table 5에서와 동일한 조건에서 1단의 공급 압력을 7 kg/cm<sup>2</sup>로 변화하여 전체공정의 투과특성에 대해 조사한 결과를 Table 6에 나타내었다. 그 결과 Tables 5~6에서 보는 것처럼 공급 압력이 높아지면서 공급 배가스 내의 CO<sub>2</sub>의 투과도가 증가하게 되어 1단의 투과부에서의 CO<sub>2</sub>의 농도가 43%에서 37.2%로 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 1단 투과부 유량의 경우 113 L/min에서 137 L/min으로 증가하였다. 이를 통해 계산되어진

**Table 6.** Operation Example 2 of Multi-stage Membrane Process (Case 3) - 7.0 kg/cm<sup>2</sup> of Feed Pressure at 1<sup>st</sup> Stage

Pressure feed/Permeate [kg/cm <sup>2</sup> ]	Stage	Feed stream		Permeate stream		
		[CO <sub>2</sub> ] vol%	Q <sub>feed</sub> [L/min]	[CO <sub>2</sub> ] vol%	Q <sub>perm</sub> [L/min]	Recovery %
7.0 / 0.17	1 <sup>st</sup>	10.8%	500	37.2%	137	<b>94.4</b>
6.5 / 0.22	2 <sup>nd</sup>	37.2%	162	75.6%	74	92.8
4.5 / 1.0	3 <sup>rd</sup>	75.6%	77	94.3%	52	84.2
3.3 / 1.0	4 <sup>th</sup>	94.3%	52	<b>97.0%</b>	<b>49</b>	96.9

**Table 7.** Operation Example 3 of Multi-stage Membrane Process (Case 3) - 6.0 kg/cm<sup>2</sup> of Feed Pressure at 3<sup>rd</sup> Stage

Pressure feed/Permeate [kg/cm <sup>2</sup> ]	Stage	Feed stream		Permeate stream		
		[CO <sub>2</sub> ] vol%	Q <sub>feed</sub> [L/min]	[CO <sub>2</sub> ] vol%	Q <sub>perm</sub> [L/min]	Recovery %
6.0 / 0.17	1 <sup>st</sup>	11.2%	500	43.7%	115	<b>90.0</b>
6.0 / 0.13	2 <sup>nd</sup>	43.7%	138	79.1%	50	65.6
6.0 / 1.0	3 <sup>rd</sup>	79.1%	62	95.2%	39	75.7
3.0 / 1.0	4 <sup>th</sup>	95.2%	39	<b>99.2%</b>	<b>27</b>	72.1

**Table 8.** Operation Example 4 of Multi-stage Membrane Process (Case 3) - 4.5 kg/cm<sup>2</sup> of Feed Pressure at 3<sup>rd</sup> Stage

Pressure feed/Permeate [kg/cm <sup>2</sup> ]	Stage	Feed stream		Permeate stream		
		[CO <sub>2</sub> ] vol%	Q <sub>feed</sub> [L/min]	[CO <sub>2</sub> ] vol%	Q <sub>perm</sub> [L/min]	Recovery %
6.0 / 0.17	1 <sup>st</sup>	11.3%	500	47.0%	110	<b>91.5</b>
6.5 / 0.21	2 <sup>nd</sup>	47.0%	139	78.4%	60	72.0
4.5 / 1.0	3 <sup>rd</sup>	78.4%	68	93.9%	39	68.7
3.3 / 1.0	4 <sup>th</sup>	93.9%	39	<b>98.3%</b>	<b>31</b>	83.2

최종 이산화탄소의 회수율은 90.0%에서 94.4%로 증가하였으며 회수유량은 43 L/min에서 49 L/min으로 증가하는 것을 확인하였다. 회수 농도는 37% 정도로 같은 1단의 압력을 증가시킨 경우에 비해 6% 정도 낮은 농도를 얻을 수 있었고 최종단계의 CO<sub>2</sub>의 농도 역시 98.2%에서 97%로 오히려 낮아지는 결과를 보였다. 이러한 결과는 일반적으로 알려진 바와는 달리 초기압력의 증가가 회수율과 회수유량의 면에서는 유리하지만 오히려 순도에는 역효과를 가져온다는 흥미로운 사실을 발견할 수 있었다. 이러한 결과는 같은 유량을 공급하면서 1단의 공급 압력을 증가시키는 경우 Table 6에서의 결과와 같이 배가스가 같은 면적(같은 숫자)의 모듈을 통과하면서 막모듈의 입구와 출구에서의 공급 농도구배가 급격히 감소하게 되어 전체 CO<sub>2</sub> 회수 농도가 감소하게 된다. 마찬가지로 1단의 투과측 농도 또한 감소하게 되며 그 결과 Tables 5~6에는 나타나지 않았으나 이 때의 잔류측의 농도가 1.4%에서 1.6%로 증가함

을 확인하였다.

Table 4의 Case 3의 운전조건에서 CO<sub>2</sub> 농도가 11.2%인 경우에 얻어진 결과를 Table 7에 나타냈었으며 동일한 조건에서 3단의 공급 압력만을 4.5 kg/cm<sup>2</sup>로 변화시킨 경우에 얻어진 결과를 Table 8에 나타냈었다. 그 결과 전체 회수율은 90%에서 91.5%로 증가하였지만 회수 순도가 99.2%에서 98.3%로 감소하였으며 CO<sub>2</sub> 유량은 27 L/min에서 31 L/min으로 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 따라서 이러한 압력변화를 통해 원하는 CO<sub>2</sub>의 순도와 회수율, 회수량을 적절하게 조절할 수 있음을 실험을 통하여 알 수 있었다. 이상의 실험을 통해 제작된 다단 막분리 공정 pilot plant가 CO<sub>2</sub> 1,000 Nm<sup>3</sup>/day 규모의 배가스를 토대로 99%의 CO<sub>2</sub>의 순도와 회수율 90%를 얻을 수 있도록 적절하게 설계되었음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 선행연구를 통해 그 가능성이 확인된 PES 증공사막모듈을 이용한 다단 막분리 공정을 이용하여 실배출원(LNG 보일러)으로부터 CO<sub>2</sub>를 분리·회수하기 위한 pilot plant에 대한 운전한 결과를 보고하였다. Pilot plant는 건조 배가스 기준 500 L/min를 회수율 90%, 99%의 순도로 회수하기 위하여 제습공정, 다단 막분리 공정, 액화공정으로 구성되었으며 전산모사결과와 실험 결과를 바탕으로 상세 설계 하여 설치, 운전하였다. 다단 막분리 공정의 경우 다양한 조업변수(공급압력, 투과측의 상압 및 감압조건)를 바꾸어 가며 이들 변수가 회수율과 회수 농도에 미치는 영향을 연구하였다.

Pilot plant 운전 결과 다양한 운전조건에서 순도 95~99%의 CO<sub>2</sub>가 0.15~0.2 ton/day의 회수율 70~95% 회수규모로 얻어졌다. 특히 1단에서 투과측에 감압을 적용하는 경우 막면적의 감소와 함께 CO<sub>2</sub>의 농도의 증가가 현저하게 증가하였다. 얻어진 실험 결과는 수치모사 결과와 비교하였을 때 매우 잘 일치하는 것을 알 수 있었으며 이로 보아 plant의 설계에서 설치 운전까지의 단계들이 매우 성공적으로 수행되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 단일가스를 통한 이상 선택도와 투과도만의 데이터에 의존하는 단위 막모듈의 전산모사에만 의존하지 않고 실제 모듈의 투과성능을 다양한 조건에서 평가하고 이를 수치 모사에 반영하여 보다 더 정확한 공정 예측이 가능했기 때문이다.

일부 공정 조건(막면적, 모듈수)에서는 실험 결과와 수치 모사 결과가 일정 부분의 오차를 보였는데 이는 막면적을 민감하게 조절할 수 없는 문제이거나 준비된 여러 개의 모듈들의 막 성능(투과도 및 선택도)에서 약간의 차이를 보이기 때문이다.

향후 본 연구팀에서는 이번 연구를 통해 얻어진 pilot plant 운전 결과를 바탕으로 실배출원으로부터 CO<sub>2</sub>를 분리·회수하는 막분리 공정에 대한 경제성 평가를 수행할 예정이며 향후 분리막 공정의 연구 방향을 제시하는데 매우 유용한 정보로 사용될 수 있을 것이다.

#### 감 사

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단 청정자원 연

구개발(이산화탄소 온실기체분야)의 연구비 지원(BC1-107)으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. 김정훈, 손우익, 최승학, 이수복, “온실기체 분리용 폴리이서설편 비대칭 증공사 막의 제조”, *멤브레인*, **15**(2), 147 (2005).
2. 최승학, 김정훈, 김범식, 이수복, “폴리이서설편 증공사 모듈을 이용한 연소배가스로부터 이산화탄소 분리회수를 위한 다단계 막분리 공정연구”, *멤브레인*, **15**(4), 310 (2005).
3. 송인호, 안효성, 이영진, 전현수, 정현규, 이용택, 김정훈, 이수복, “수치해석에 의한 향류 흐름 증공사 분리막의 이산화탄소 분리 성능”, *멤브레인*, **16**(4), 252 (2006).
4. 송인호, 안효성, 전현수, 정현규, 이용택, 김정훈, 이수복, “Polyethersulfone 증공사 분리막에 의한 이산화탄소 분리”, *멤브레인*, **17**(2), 134 (2007).
5. B. Metz, O. Davidson, H. Coninck, M. Loos, and L. Meyer, “Carbon dioxide capture and storage: Summary for policymakers and technical summary”, Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC special report, March (2006).
6. K. Thambimuthu, “A perspective on greenhouse gas control technology”, The 8th international conferences on greenhouse gas control technologies, IEA Greenhouse Gas R & D Programme, 19th-23rd June, Trondheim, Norway (2006).
7. C. M. White, B. R. Strazisar, E. J. Granite, J. S. Hoffman, and H. W. Pennline, “Separation and capture of CO<sub>2</sub> from large stationary sources and sequestration in geological formations; A summary of the 2003 critical review”, Air&Waste Management Association’s Magazine for Environmental Managers, June, pp. 29-33 (2003).
8. M. Iijima, K. Ishida, T. Takashina, H. Tanaka, T. Hirata, and T. Yonekawa, “Carbon dioxide capture technology for coal fired boiler”, International conferences on greenhouse gas control technology, pp. 1781-1786 (2005).

9. J. Davison, CO<sub>2</sub> Capture, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 18th January, Cheltenham, UK, (2006).
10. S. A. Stern, "Polymers for gas separation: the next decade", *J. Membr. Sci.*, **94**, 1 (1994).
11. X. Feng and J. Ivory, "Development of hollow fiber membrane systems for nitrogen generation from combustion exhaust gas Part I. Effects of membrane configuration", *J. Membr. Sci.*, **176**, 197 (2000).
12. M.-B. Hagg and A. Lindbrathen, "CO<sub>2</sub> capture from natural gas fired powerplants by using membrane technology", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 7668 (2005).
13. S.-H. Yeon, K.-S. Lee, B. Seo, Y.-I. Park, and K.-H. Lee, "Application of pilot-scale membrane contactor hybrid system for removal of carbon dioxide from flue gas", *J. Membr. Sci.*, **257**, 156 (2005).
14. R. Bounaceur, N. Lape, D. Roizard, C. Vallieres, and E. Favre, "Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: A parametric study", *Energy*, **31**, 2556 (2006).
15. A. K. Datta and P. K. Sen, "Optimization of membrane unit for removing carbon dioxide from natural gas", *J. Membr. Sci.*, **283**, 291 (2006).