

중공사막을 이용하는 다성분 혼합물 분리공정의 모델링

김신아 · 김진국 · 이영무* · 여영구†

한양대학교 화학공학과
133-791 서울시 성동구 행당동 17
*한양대학교 에너지공학과
133-791 서울시 성동구 행당동 17

(2014년 5월 30일 접수, 2014년 8월 11일 수정본 접수, 2014년 8월 19일 채택)

Modeling of Multicomponent Mixture Separation Processes Using Hollowfiber Membrane

Sin-Ah Kim, Jin-Kuk Kim, Young Moo Lee* and Yeong-Koo Yeo†

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea
*WCU Department of Energy, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea
(Received 30 May 2014; Received in revised form 11 August 2014; accepted 19 August 2014)

요 약

지금까지의 분리막 공정 모델링에 대한 연구는 주로 2성분계 원료의 분리공정에 집중되어 왔다. 실제 운전에서 2성분계 혼합물은 매우 드물며 다성분계 혼합물이 대부분이므로 막분리 공정의 설계를 위해서는 다성분계 막분리 공정에 대한 모델개발이 필수적이다. 본 연구에서는 중공사막을 이용하는 분리막 공정에서 다성분 혼합물 원료에 대한 분리공정 모델링을 수행하였다. 다양한 형태의 다성분 공정모델을 구현하였으며 실험결과를 이용하여 모델의 정확도 및 신뢰도를 조사하였다. 개발된 모델들은 원료 흐름의 유입조건과 다양한 운전조건에 대하여 안정적이고 실험 데이터에 근접한 모사결과를 보여 주었다.

Abstract – So far, most of research activities on modeling of membrane separation processes have been focused on binary feed mixture. But, in actual separation operations, binary feed is hard to find and most separation processes involve multicomponent feed mixture. In this work models for membrane separation processes treating multicomponent feed mixture are developed. Various model types are investigated and validity of proposed models are analysed based on experimental data obtained using hollowfiber membranes. The proposed separation models show quick convergence and exhibit good tracking performance.

Key words: Hollowfiber Membrane, Multicomponent Mixture, Permeability, Separation Model

1. 서 론

기체 혼합물에서 특정 성분만을 분리하는 방법에는 여러 가지가 있으나 그 중에서도 분리막을 이용하는 공정은 상변화를 수반하지 않아서 에너지 절감이 가능하며, 낮은 온도에서도 운전이 가능하고, scale-up이 용이하다는 등의 장점을 지니고 있어서 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 분리막은 해수담수나 정수와 같은 수처리용, 혈액투석과 의약품수 등의 의료용, 식품정제나 반도체 용수 정제와 같은 산업용으로 널리 사용되고 있다. Weller와 Steiner는 분리막 공정에 있어서 완전혼합모델과 교차흐름모델에 대한 2성분계

혼합물의 분리모델을 개발하였으며[1,2] 이후 향류흐름과 병류흐름 모델을 규명하고 이를 이전의 모델들과 비교분석한 결과들이 발표되었다[3-6]. 하지만 실제 운전에서는 2성분계는 매우 드물기 때문에 다성분계 분리공정에 대한 모델의 개발이 필수적이지만 현재 다성분계 모델에 대하여 발표된 연구결과는 2성분계 모델에 비해 현저하게 실정이다. 그러나 점차 다성분계 혼합물의 분리에 대한 필요성에 의해 다양한 흐름유형에 대한 모델의 구현이 이루어지고 있다. Shindo 등[7]은 다성분 혼합물에 대해 완전혼합흐름, 교류흐름, 향류흐름, 병류흐름, 그리고 one-side 혼합모델을 구현하고 근사계산을 통하여 막 면적을 알 때와 stage-cut을 알 때의 두 가지 경우에 대한 계산 결과를 제시하였다. 단일모델에서 완전혼합흐름에 대한 이론적 분석도 제시된 바 있다[8]. Li 등[9]은 5가지의 흐름유형에 대한 모델을 구현하고 다양한 조건에서 stage-cut 변화에 따른 민감도 분석을 수행하였다. McCandless[9]는 반복계산을 통하여 향류흐름에서 투과측 기체를 재순환시키는 모델을 제시하였다. 아울러 Kovvali 등

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ykyeo@hanyang.ac.kr

‡이 논문은 한양대학교 배성열 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

[11,12]은 압력강하 효과와 비이상적 흐름패턴을 고려한 다성분계 혼합물 분리에 대하여 고찰하였으며 또한 선형 근사모델을 활용하여 압력강하를 고려한 향류흐름 모델을 구현하고 stage-cut 변화에 따른 막 면적과 압력비에 대한 민감도 분석을 수행하였다. Chen 등[13]은 ADFA(Average Driving Force Approximation) 방법을 사용하여 향류흐름에 대한 모델을 제시하였으며 Davis[14]는 음함수를 사용하여 향류흐름에 대한 모델을 구현하고 그 결과를 기존의 문헌과 비교하여 나타내었다. Coker 등[15]과 Katoh 등[16]은 교차흐름, 병류흐름, 향류흐름을 tank-in-series 모델, 즉 하나의 모듈을 100~1000개의 stage 들로 나누고 각각에 대하여 비선형 미분방정식을 세워 계산하는 방식을 사용하였는데 이 방법에서는 각 stage에서 초기성분의 조성을 가정해야 한다. Kaldis 등[18]은 직교배열 방법을 이용한 계산법을 제시하였으며 정유가스로부터 수소를 분리하는 실험 데이터와의 비교를 통하여 모델을 검증하였다. 이 외에도 MINLP를 활용하여 다중모듈을 구현하고 기체혼합물을 분리하거나[17] 향류흐름 및 병류흐름모델을 구현하여 이산화탄소공정을 모델링한 결과도 발표되었다[19].

본 연구에서는 중공사막을 이용하는 다성분계 분리막 공정의 모델링에 초점을 맞추어 완전혼합흐름, 교차흐름, 향류흐름, 병류흐름, 그리고 multi-cell 모델과 같은 5가지 모델을 구현하고 각각의 흐름에 대하여 원료가 막 외부로 주입되는 외압식과 막 내부로 주입되는 내압식의 두 가지 경우를 고려하였으며 아울러 압력강하가 존재하는 경우와 존재하지 않는 경우로 나누어 분석하였다. 또한 잔류측의 key 성분 조성을 알 때와 stage-cut을 알 때, 그리고 막 면적을 알 때의 각 경우에 대하여 모사를 수행하였다. 구현한 모델을 바탕으로 기존의 문헌[7,20,21]과 모사결과를 비교하고 실험결과와의 비교를 통하여 모델의 신뢰도와 정확성을 살펴보았다.

2. CO₂ 분리실험

중공사막은 다른 형태의 막에 비해 단위부피당 비교적 큰 면적을 갖는다. 상용화된 중공사막은 두께가 0.5 μm보다 얇으며 이는 1 Barrer의 막 투과도로부터 6.7×10⁻¹⁰ mol/m²·s·Pa의 투과속도를 가능하게 한다. 본 연구에서 사용된 중공사막의 전구체는 hydroxyl-containing polyimide(HPI)로서 HPI의 고분자 사슬은 높은 자유부피 요소들을 유발시키는데 이는 높은 기체 투과도와 관련된다[22].

중공사막은 고분자 전구체와 n-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 용매, 그리고 tetrahydrofuran(THF) 휘발성 용매로 이루어진 dope 용액의 압출성형에 의해 제조된다. Fig. 1은 막 투과도 측정실험을 보인 것이다. 중공사막의 분리성능은 온도 가변용 장치로 측정되는데 이 장치에서는 각 흐름의 압력과 유량을 조절할 수 있다. 15 mol%의 이산화탄소와 85 mol%의 질소로 구성된 혼합가스는 원료기체로 유입되고 고순도의 헬륨을 sweep 가스로 사용하였다. 유입기체의 압력은 압력비를 1~7 atm 범위에서 다양하게 변화시켰으며 유입기체 중 투과된 분율(stage-cut)을 계산하기 위해 잔류흐름에서 기체 유량을 조절하였다. 또한 투과흐름에서 유량이 측정장비에 의해서 방해되지 않게 하기 위해서 질량유량 제어장치 대신 질량유량계를 사용하였다[23].

3. 중공사막 분리공정의 모델링

중공사막을 이용한 기체분리 공정에서 고압의 유입기체는 막의 한 쪽 방향으로 유입되어 막의 다른 쪽 방향으로 투과되며 투과된 기체는 낮은 압력 쪽으로 유출된다. 이러한 막 분리 공정모델의 구현에서는 일반적으로 다음과 같은 몇 가지 가정들이 도입된다[7,9,15,16,21].

1) 기체의 매우 높은 확산계수로 인하여 막의 Table면 부근에서의

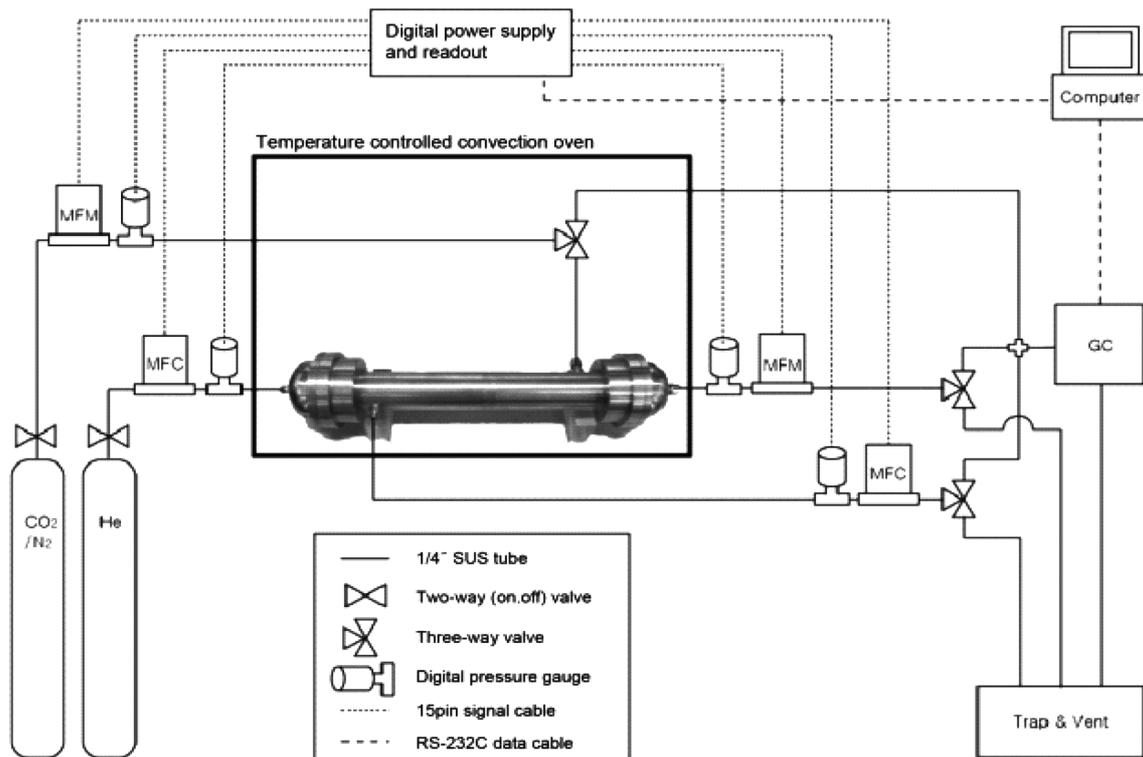


Fig. 1. Schematic diagram for membrane permeation test.

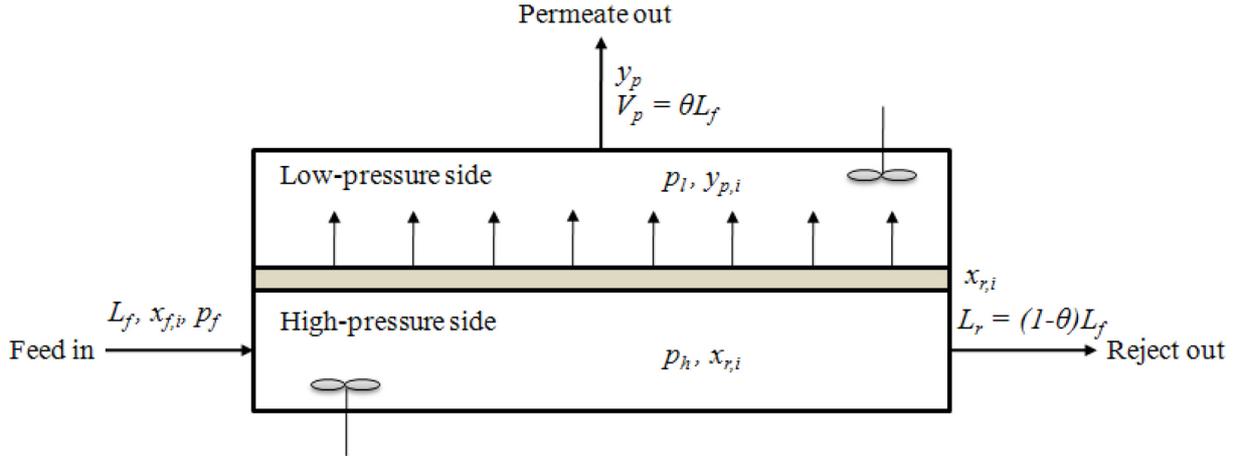


Fig. 2. Complete mixing model.

농도구배는 매우 작으므로 막 저항과 비교되는 기체의 막 저항은 무시될 수 있다. 따라서 막 내부에서 기체의 막 저항은 일정하다.

2) 플러그 흐름에서 기체의 흐름이 막과 평행으로 이루어진다면 기체의 흐름과 같은 방향으로 농도구배가 이루어진다.

3) 온도는 항상 일정하다.

4) 기체 흐름에서의 압력강하는 층류 흐름에 대한 Hagen-Poiseuille 식으로 계산될 수 있다.

5) 각 성분의 투과도(permeability)는 일정하다. 즉 서로 다른 성분들 사이에 간섭작용이 없다.

3-1. 완전혼합(Complete mixing) 모델

Fig. 2에 보인 완전혼합 모델에서는 연속교반 탱크와 유사하게 막 내부에서의 배제기체, 또는 잔류물과 생성물, 또는 투과기체(permeate)의 조성은 각각 균일하다고 가정한다.

막 면적을 A_m 이라고 할 때, 총 확산속도 q 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q = \sum_{i=1}^{N_c} q_i = \sum_{i=1}^{N_c} A_m J_i (p_h x_{r,i} - p_l y_{p,i}) \tag{1}$$

위에서 N_c 는 성분 수이다. 식 (1)로부터 다음과 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$\frac{y_{p,i}}{y_{p,j}} = \frac{J_i (p_h x_{r,i} - p_l y_{p,i})}{J_j (p_h x_{r,j} - p_l y_{p,j})} = \frac{J_i (x_{r,i} - r y_{p,i})}{J_j (x_{r,j} - r y_{p,j})} \tag{2}$$

한편 물질수지식은 다음과 같다.

$$L_f x_{f,i} = L_r x_{r,i} + V_p y_{p,i} \tag{3}$$

$\sum_{j=1}^{N_c} y_{p,j} = 1$ 이므로 식 (2)와 (3)으로부터 투과측 key 성분의 조성, 즉 $y_{p,m}$ 에 대한 다음과 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$\sum_{j=1}^{N_c} \frac{\alpha_j x_{f,j}}{\frac{x_{f,m}}{y_{p,m}} + (\theta + r - r\theta)(\alpha_j - 1)} = 1 \tag{4}$$

아울러 투과측 j성분의 조성, 즉 $y_{p,j}$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$y_{p,j} = \frac{\alpha_j x_{f,j}}{\frac{x_{f,m}}{y_{p,m}} + (\theta + r - r\theta)(\alpha_j - 1)} \tag{5}$$

Stage-cut θ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\theta = \left(\frac{A_m p_h}{L_f} \right) \sum_{i=1}^{N_c} J_i (x_{r,i} - r y_{p,i}) = \left(\frac{A_m J_m p_h}{L_f} \right) \sum_{i=1}^{N_c} \alpha_i (x_{r,i} - r y_{p,i}) \tag{6}$$

3-2. 교차흐름(Cross-flow) 모델

Fig. 3에 보인 교차흐름 모델에서 고압측 기체는 막과 평행하여 흐르며 그 유속은 매우 커서 플러그 흐름으로 간주될 수 있고 저압측의 투과기체는 사실상 막에 대하여 수직으로 흐르는 것으로 간주한다. 아울러 막의 양 쪽에서는 혼합이 이루어지지 않는 것으로 가정한다. 따라서 막을 따르는 임의의 위치에서의 투과기체 농도는 그 위치에서의 원료 성분들의 상대적인 투과율에 의해 결정된다.

압력강하는 원료기체 혼합물이 중공사막의 내부로 유입되는 경우에만 고려한다. 즉 투과측의 압력(즉 저압)은 일정하다고 간주하며 원료가 중공사막의 내부로 유입되는 경우에만 플러그 흐름으로 간주하여 압력변화를 고려한다. 압력강화로 인하여 잔류측 압력 p_h 는 중공사막의 길이에 따라 변하며 바깥측의 투과측 압력 p_l 은 일정하다고 가정한다[12]. 저압에서 기체 혼합물의 점도는 Hering-Zipperer 추론식으로부터 계산할 수 있다[15].

무차원 변수 $z^* = \frac{z}{L}$, $L^* = \frac{L}{L_f}$, $L_r^* = \frac{L_r}{L_f}$, $\alpha_i = \frac{J_i}{J_m}$, $r = \frac{p_l}{p_h}$ 들을 이용하면 다음 관계들을 얻을 수 있다.

$$\frac{dL^*}{dz^*} = -K_1' \sum_{i=1}^{N_c} \alpha_i \left(\frac{x_i}{r} - y_i \right) \tag{7}$$

$$\frac{dx_i}{dz^*} = K_1' \left\{ \frac{x_i}{L^*} \sum_{i=1}^{N_c} \alpha_i \left(\frac{x_i}{r} - y_i \right) - \frac{\alpha_i}{L^*} \left(\frac{x_i}{r} - y_i \right) \right\} \tag{8}$$

$$\frac{dr}{dz^*} = K_2 L^* r^3 \tag{9}$$

$$K_1' = \frac{\pi d_o N_F l_E J_m p_l}{L_f}, K_2 = \frac{128 \mu T R_g l_E L_f}{\pi d_i^4 N_F p_l^2}, K_2' = \frac{128 \mu T R_g L_f^2}{\pi^2 d_i^4 d_o p_l^3 N_F^2 J_m} \tag{10}$$

3-3. 병류흐름(Cocurrent) 모델

Fig. 4에 보인 병류흐름에서는 공급기체와 투과된 기체의 흐름방

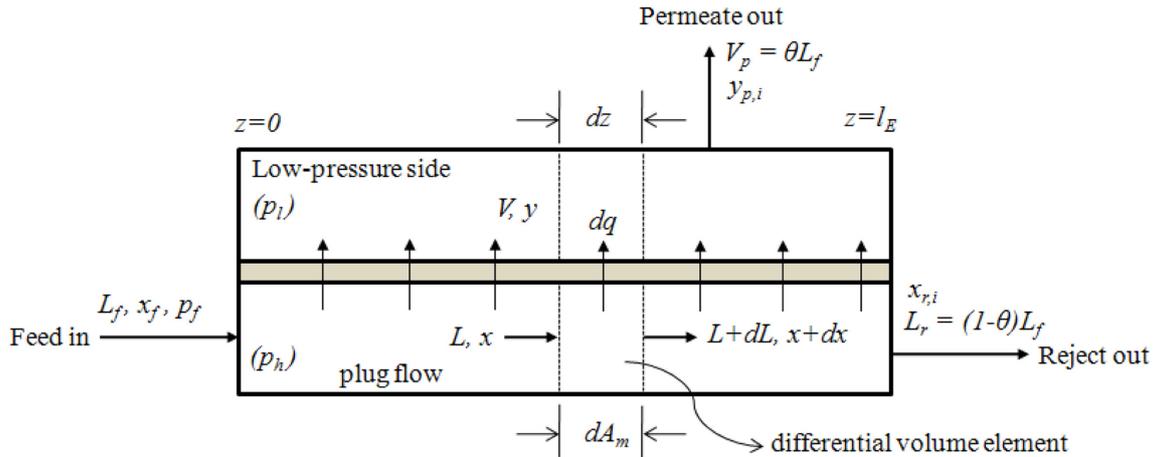


Fig. 3. Cross flow model.

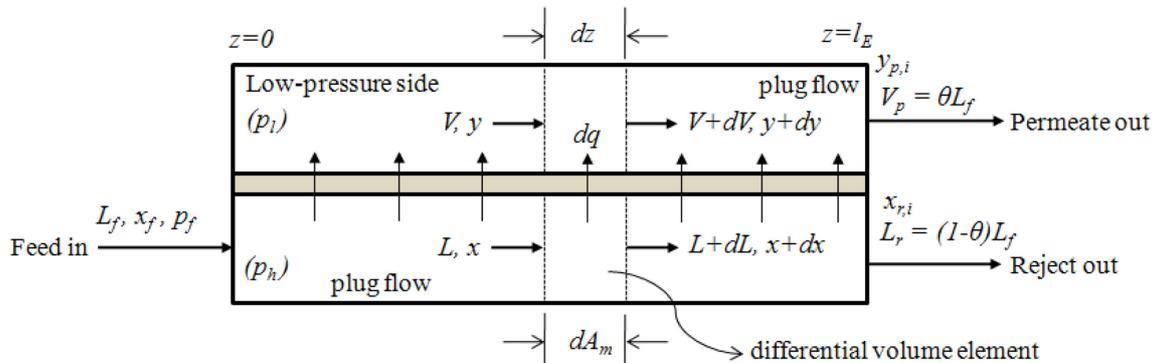


Fig. 4. Cocurrent flow model.

향이 서로 동일하다. 막 양측의 흐름은 플러그 흐름으로 간주한다. 원료기체 혼합물은 중공사막의 외부, 혹은 내부로 주입될 수 있다. 각 경우에 있어서 압력강하는 중공사막의 내부 흐름에서만 존재하는 것으로 가정한다[12].

원료기체 혼합물이 튜브형 중공사막의 외부로 유입되는 경우 무차원 면적 $s_h = \frac{J_m p_h}{L_f}$ 와 무차원 변수들을 도입하면

$$\frac{dL^*}{ds_h} = -\sum_{i=1}^{N_c} \alpha_i (x_i - ry_i) \quad (11)$$

$$\frac{dx_i}{ds_h} = \frac{x_i}{L^*} \sum_{i=1}^{N_c} \alpha_i (x_i - ry_i) - \frac{\alpha_i}{L^*} (x_i - ry_i) \quad (12)$$

$$\frac{dr}{ds_h} = -K_3 \frac{1-L^*}{r} \quad (13)$$

$$K_3 = \frac{128\mu TR_g L_f^2}{\pi d_i^4 d_o p_h^3 N_F^2 J_m} \quad (14)$$

한편 원료기체 혼합물이 튜브형 중공사막의 내부로 유입되는 경우에는 다음 관계를 얻는다.

$$\frac{dL^*}{ds_i} = -\sum_{i=1}^{N_c} \alpha_i \left(\frac{x_i}{r} - y_i \right) \quad (15)$$

$$\frac{dx_i}{ds_i} = \frac{x_i}{L^*} \sum_{i=1}^{N_c} \alpha_i \left(\frac{x_i}{r} - y_i \right) - \frac{\alpha_i}{L^*} \left(\frac{x_i}{r} - y_i \right) \quad (16)$$

$$\frac{dr}{ds_i} = K_3 L^* r^3 \quad (17)$$

3-4. 향류흐름(Countercurrent-flow) 모델

Fig. 5에 보인 향류흐름모델은 투과측과 잔류측 흐름의 방향이 서로 반대인 모델이다. 앞에서와 마찬가지로 투과 흐름이 튜브 내부에서 이루어지는 경우와 튜브 외부에서 이루어지는 경우로 구분할 수 있는데 두 경우 모두 튜브 내부에서의 압력강하만을 고려하기로 한다[12].

먼저 잔류측 흐름의 조성변화를 살펴보면 원료가 유입되는 위치가 $z=0$ 이 되며 잔류측 흐름이 유출되는 위치는 $z=l_E$ 가 되고 조성 과 압력의 변화를 나타내는 모델식들은 z 의 방향에 따라 설정된다. 무차원 변수 L^* , z^* 와 V^* 와 무차원 면적 $s_h = \frac{J_m p_h}{L_f} A_m$, 그리고 stage-cut θ 를 적용하면 다음 관계들을 얻는다.

$$y_i = \frac{L^* x_i - (1-\theta)x_{r,i}}{L^* + \theta - 1} \quad (18)$$

$$\frac{dr}{ds_h} = -K_3 \frac{1-L^*}{r} \quad (19)$$

원료가 중공사막 내부로 주입되는 경우에는

$$\frac{dr}{ds_i} = K_2' L^* r^3 \quad (20)$$

$$K_2' = \frac{128\mu TR_g L_f^2}{\pi^2 d_i^4 d_o N_F^2 p_i^3 J_m} \quad (21)$$

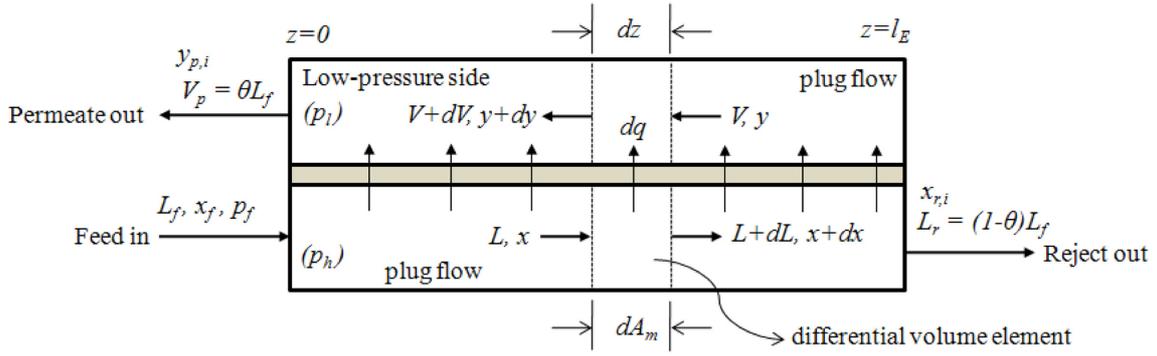


Fig. 5. Countercurrent flow model.

다음에 투과측 흐름을 중심으로 조성변화를 살펴보면 잔류측 흐름이 유출되는 위치($z = l_E$)가 무차원 거리변수 $s = 0$ 이 되며 투과측 흐름이 유출되는 위치는 $s = s_f(z = 0)$ 가 된다.

원료가 증공사막 외부로 주입되는 경우에는

$$\frac{dV^*}{ds} = \sum_{i=1}^{N_c} \alpha_i(x_i - ry_i) \tag{22}$$

$$\frac{dy_i}{ds} = -\frac{y_i}{V^*} \sum_{i=1}^{N_c} \alpha_i(x_i - ry_i) + \frac{\alpha_i}{V^*}(x_i - ry_i) \tag{23}$$

$$x_i = \frac{(1-\theta)x_{r,i} + V^* y_i}{1 + V^* - \theta} \tag{24}$$

$$\frac{dr}{ds} = K_4 \frac{V^*}{r} \tag{25}$$

$$K_4 = \frac{128\mu TR_g L_f^2}{\pi^2 J_m d_i^4 d_o p_h^3 N_F^2} \tag{26}$$

원료가 증공사막의 내부로 유입되는 경우에는

$$\frac{dr}{ds} = -K_2' (1 + V^* - \theta)r^4 \tag{27}$$

3-5. Multi-cell 모델

Multi-cell 모델에서는 기존의 전형적인 증공사막 막분리공정의 모델계산 방법인 선형 근사 방법과는 달리 증공사막이 완전한 교반이 이루어지는 다수의 cell들로 구성되어 있다고 간주하고 각 cell에 대한 모델식을 구성한 다음 계산을 수행한다. 특히 향류흐름모델의 경우 가정하는 초기조건에 따라 수렴속도가 달라짐은 물론 얻어지는 결과가 차이가 나기도 한다. 이러한 경우 이들을 함께 풀어내는 방법이 효과적인 수단이 된다. 모델링에 있어서는 기체 성분들의 투과도가 압력과는 무관하고 압력강하는 증공사막 튜브의 내부에서만 발생하며 Hagen-Poiseuille 관계식을 따른다고 가정한다[15,16].

Fig. 6은 향류흐름의 multi-cell 모델을 나타낸 것이다. 원료혼합기체는 증공사막의 내부, 혹은 외부로 주입될 수 있으며 압력강하는 증공사막의 내부 흐름에 대해서만 고려하기로 한다.

향류흐름 multi-cell 모델의 계산과정에서는 cell 수 n 을 설정하고 ΔA_m 을 다음과 같이 구한다.

$$\Delta A_m = \frac{\pi d_o l_E N_f}{n} \tag{28}$$

투과측 흐름의 성분 j 의 몰유량을 $v_{j,k}$ 라고 하면

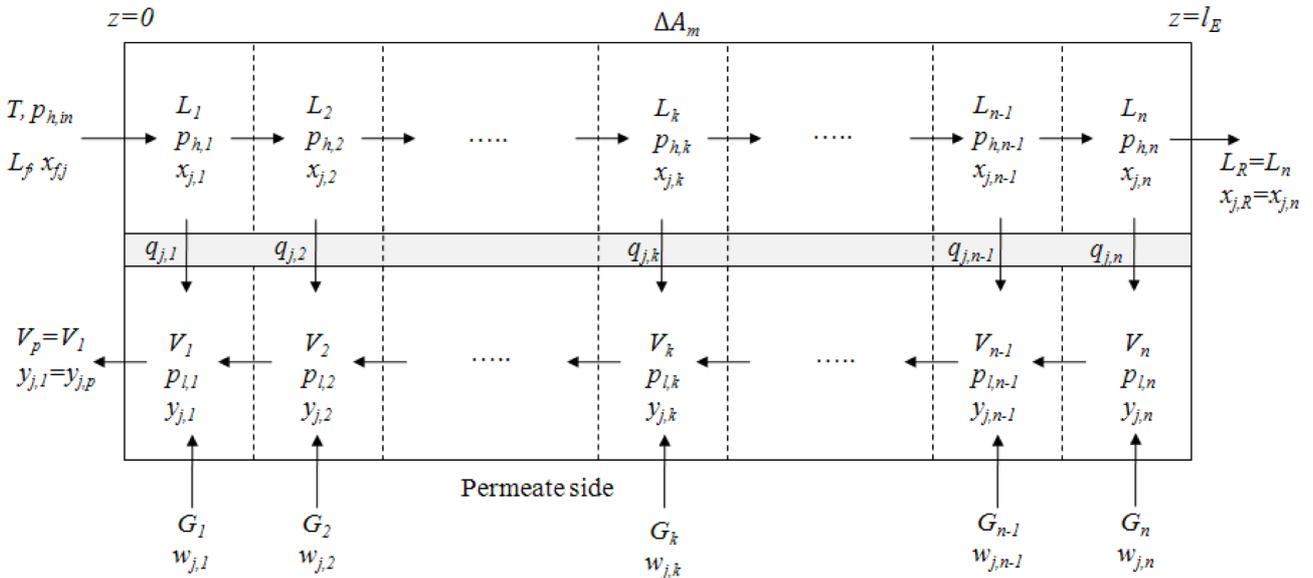


Fig. 6. Countercurrent flow multi-cell model.

$$V_{j,k} = \frac{V_k}{p_{l,k} J_j \Delta A_m} \left\{ l_{j,k-1} - \left(1 + \frac{p_{h,k} J_j \Delta A_m}{L_k} \right) l_{j,k} \right\} \quad (29)$$

Thomas 알고리즘[15]을 이용하면 k 번째 cell에서 잔류되는 j성분의 몰유량은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$l_{j,k} = q_{j,k} - s_{j,k} l_{j,k+1} \quad (30)$$

위에서 $s_{j,k}$ 및 $q_{j,k}$ 는

$$s_{j,k} = \frac{D_{j,k}}{C_{j,k} - B_{j,k} s_{j,k-1}} \quad (31)$$

$$q_{j,k} = \frac{b_{j,k} - B_{j,k} q_{j,k-1}}{C_{j,k} - B_{j,k} s_{j,k-1}} \quad (32)$$

와 같이 주어지며 계수 $B_{j,k}$, $C_{j,k}$, $D_{j,k}$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다[15].

$$B_{j,k} = -1 - \frac{w_k}{\alpha_j \Delta s_l} \quad (33)$$

$$C_{j,k} = 1 + \frac{w_k}{\alpha_j \Delta s_l} \left(1 + \frac{\alpha_j \Delta s_l}{z_k r_k} \right) + \frac{w_{k+1}}{\alpha_j \Delta s_l} \quad (34)$$

$$D_{j,k} = -\frac{w_{k+1}}{\alpha_j \Delta s_l} \left(1 + \frac{\alpha_j \Delta s_l}{z_{k+1} r_{k+1}} \right) \quad (35)$$

한편 k 번째 cell에서의 유입 압력은

$$p_{h,k} = \frac{p_{h,k-1} + \sqrt{p_{h,k-1}^2 - a}}{2} \left(a = \frac{512 \mu_m R T l_E L_k}{\pi d_i^4 n N_f} \right) \quad (36)$$

$$p_{l,k+1} = p_{l,k} + \frac{128 \mu_m R T l_E V_k}{\pi d_i^4 n N_f p_{l,k}} \quad (37)$$

와 같이 주어진다.

Cell의 수 n은 중공사막 내에서 각 성분의 농도분포가 잘 나타나도록 설정되어야 한다. 최소 cell 수 n_{\min} 은 각 cell 내에서의 투과 구동력이 최대가 되는 이상적인 상황을 가정하여 결정할 수 있다. 각

cell 사이에서 가능한 최대 조성변화를 Δx_{\max} 라고 하자. 최대 조성변화가 이루어지려면 투과 구동력이 최대가 되어야 하는데 이는 잔류층 압력이 원료압력 p_j 로 유지되고 투과층 압력 $p_{l,k}$ 가 0일 때이다. $x_{j,n} = x_{j,j} - n_{\min} \Delta x_{\max}$ 이므로 $k = n_{\min}$ 인 경우를 고려하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$n_{\min} = \frac{\pi d_o l_E N_f p_j J_j x_{j,j}}{\Delta x_{\max} (L_f + \pi d_o l_E N_f p_j J_j)} \quad (38)$$

허용 가능한 최대 조성변화 Δx_{\max} 는 적절하게 정하여 준다. 대체적으로 $\Delta x_{\max} = 0.001 \sim 0.005$ 범위로 하면 무난하다.

그러나 퍼지 흐름이 존재하거나 잔류흐름의 일부를 sweep로 이용하는 경우에는 이 흐름들이 어느 cell로 유입되는가를 지정해 주어야 하므로 사전에 cell 수 n을 고정시켜 둔다.

한편 stage-cut 및 잔류층 흐름 조건이 주어진 상태에서 소요 막 면적을 구하는 경우 전체 모듈을 하나의 cell이라고 간주하면 다음과 같이 막 면적에 대한 식을 얻을 수 있다.

$$A_m = \frac{L_f x_{j,f} - L_r (1 - \theta) x_{j,r}}{\frac{J_j}{2} \left\{ p_h (x_{j,f} + x_{j,r}) - p_l y_{j,p} \right\}} = \frac{2 L_f \{ x_{j,f} - (1 - \theta) x_{j,r} \}}{J_j \left\{ \left(p_h - \frac{p_l}{\theta} \right) x_{j,f} + \left(p_h + \frac{(1 - \theta) p_l}{\theta} \right) x_{j,r} \right\}}$$

이는 전체 막 면적의 초기 가정 값으로 이용할 수 있다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 다성분 혼합물의 분리

앞에서 구한 다성분 혼합물 분리 모델들의 타당성을 검증하기 위해 참고문헌[7]과 동일한 조건에서 모사를 수행하고 결과들을 비교하였다. 원료기체는 H₂, CH₄, CO, N₂, CO₂의 5가지 성분들로 이루어진 혼합물이며 막을 통하여 H₂가 분리된다. 완전혼합흐름, 교차흐름, 병류흐름, 향류흐름의 4가지 모델에 대하여 모사를 수행하여 5가지 성분에 대한 투과층 조성 및 stage-cut 값을 비교하여 Table 1에 나타내었다. 모사결과는 참고문헌[7]의 결과와 거의 일치함을 알

Table 1. Results of comparison between reference [7] and simulations

Model	Classification	Feed gas					stage-cut
		H ₂	CH ₄	CO	N ₂	CO ₂	
Complete mixing	Ref[7]	0.4310	0.0945	0.1959	0.1165	0.1621	0.3964
	Computed	0.4311	0.0945	0.1958	0.1164	0.1622	0.3963
Cross flow	Ref[7]	0.4707	0.0910	0.1806	0.1072	0.1505	0.4131
	Computed	0.4708	0.0910	0.1804	0.1071	0.1507	0.4130
Cocurrent flow	Ref[7]	0.4662	0.0917	0.1821	0.1081	0.1518	0.4112
	Computed	0.4658	0.0918	0.1822	0.1081	0.1521	0.4109
Counter current flow	Ref[7]	0.4742	0.0905	0.1793	0.1065	0.1495	0.4146
	Computed	0.4737	0.0905	0.1794	0.1065	0.1498	0.4142

Table 2. Simulation results compared with experimental data

Model	Permeate composition	Retentate composition	Selectivity	Stage-cut
Experimental result	0.3753	0.1430	3.4310	0.0200
Complete mixing	0.4100	0.1414	3.9386	0.0316
Cross flow	0.4198	0.1411	4.0993	0.0319
Cocurrent flow	0.4606	0.1383	4.8395	0.0364
Counter current flow	0.4217	0.1410	4.1327	0.0319

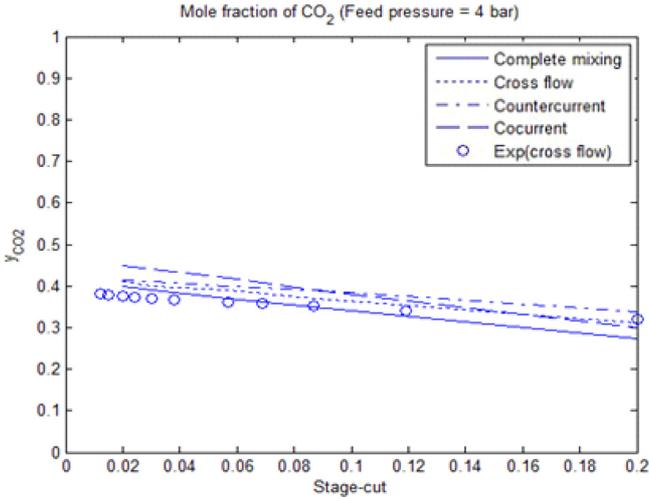


Fig. 7. Effects of stage-cut on CO₂ composition.

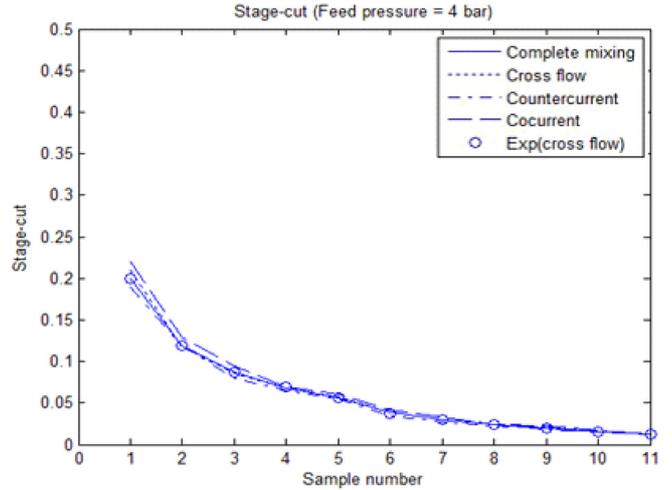


Fig. 9. Stage-cut changes : comparison between simulations and experiments.

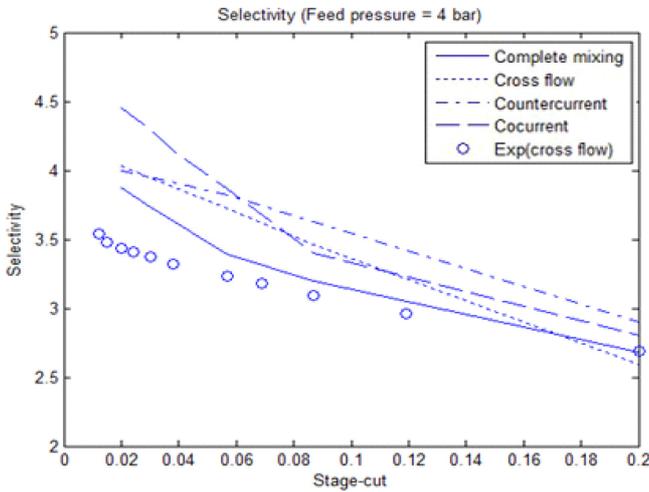


Fig. 8. Selectivity changes with stage-cut.

수 있다. 아울러 향류흐름에서 H₂의 순도가 가장 높음을 알 수 있다.

4-2. CO₂-N₂ 기체 혼합물로부터의 CO₂의 분리

CO₂-N₂ 기체 혼합물로부터 CO₂를 분리하는 실험에서 원료기체는 중공사막의 내부로 주입되었으며 실험으로부터 얻은 결과와 모사결과는 Table 2에 나타내었다. 완전혼합흐름, 교차흐름, 병류흐름, 향류흐름의 4가지 모델에 대하여 모사를 수행하였으며 그 결과는 실험결과와 약간의 차이를 보임을 확인할 수 있다.

한편 원료유량과 stage-cut을 변화시키면서 실험을 수행하였고 Stage-cut의 변화에 따라 4가지 모델에 대하여 투과측 CO₂의 순도를 계산한 결과와 실험데이터를 Fig. 7에 나타내었다. 4가지 모델 모두 전반적으로 실험값과 일치하며 경향 또한 비슷함을 알 수 있다.

Stage-cut의 변화에 따른 선택도의 변화에 대하여 4가지 모델에 따른 계산을 수행한 결과와 실험데이터 값을 Fig. 8에 나타내었다. 실험값과 계산값이 차이를 보이지만 전반적인 변화 경향은 비슷함을 알 수 있다.

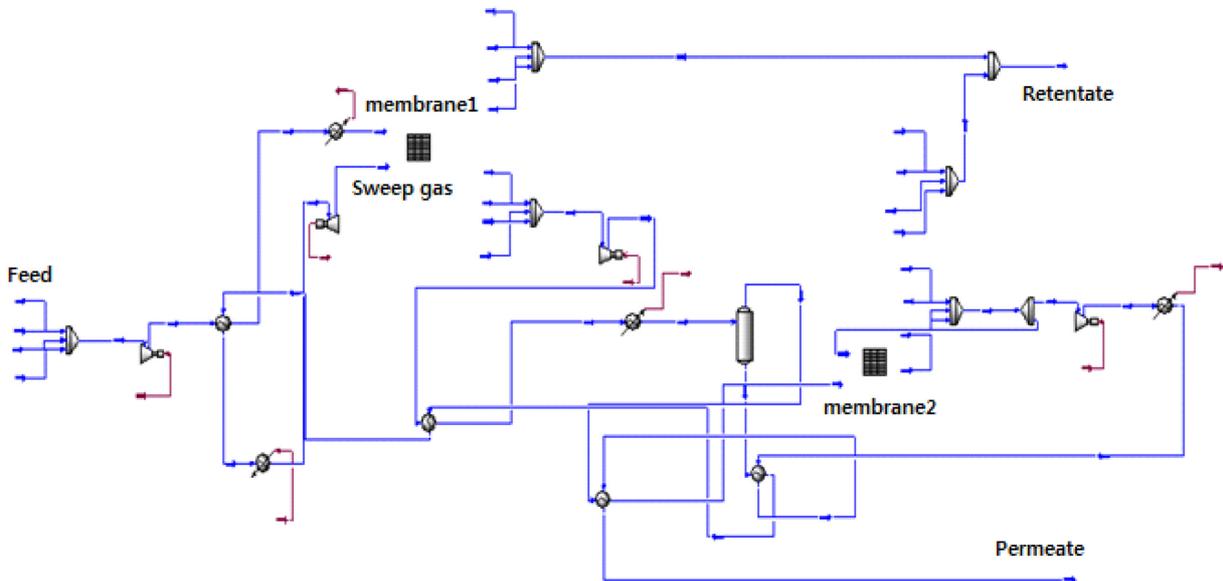


Fig. 10. Flowsheet of 2-stages membrane with sweep gas.

Table 3. Simulation results of 2-stages membrane with sweep gas

Model	Classification	Composition			
		N ₂	CO ₂	O ₂	H ₂ O
Flue gas	Ref[20]	0.80	0.10	0.05	0.05
	Computed	0.80	0.10	0.05	0.05
Retentate 1	Ref[20]	0.88	0.01	0.05	0.06
	Computed	0.88	0.01	0.05	0.06
Permeate 1	Ref[20]	0.07	0.55	0.02	0.36
	Computed	0.07	0.55	0.1225	0.0346
Retentate 2	Ref[20]	0.8	0.01	0.11	0.04
	Computed	0.8426	0.0003	0.1225	0.0346
Retentate	Ref[20]	0.88	0.01	0.05	0.06
	Computed	0.88	0.01	0.05	0.06
CO ₂ to pipeline	Ref[20]	0.02	0.96	0.02	0.00
	Computed	0.0207	0.9641	0.0152	0.00

Fig. 9는 유입유량이 변함에 따라 달라지는 stage-cut을 4가지 모델에 대하여 계산을 수행한 결과와 실험데이터 값을 나타낸 것이다. 실험값과 계산수행 값이 거의 일치하며 경향 또한 비슷함을 알 수 있다.

4-3. Sweep gas 주입 시 다성분 혼합물로부터의 CO₂의 분리

앞서 구현한 multi-cell 모델을 활용하여 sweep gas를 주입한 공정을 구성하고 기존에 발표된 결과값[20]과의 비교를 통하여 모델의 신뢰도와 타당성을 분석하였다. Sweep gas는 원료유량의 5%에 해당하는 41.5 MMSCFD(574.18 gmol/s)로 주입되며 유입된 sweep gas는 1단 중공사막을 거쳐 분리장치에 의해 분리 회수되어 1단 중공사막으로 재순환된다. 모사에서는 AspenPlus HYSYS[®]를 사용하였는데 이를 이용하여 구성된 2-모듈 공정도는 Fig. 10에 보인 바와 같다. 이 공정도에서 AspenPlus HYSYS[®]와 MATLAB[®]으로 구현한 향류흐름 모델을 연동하여 각각의 중공사막은 spread sheet로 나타내고 sweep gas로 주입된 H₂O는 separator를 사용하여 분리하였다. sweep gas로 주입한 경우의 모사결과는 Table 3에 보인 바와 같다. Table에서 1 번째 분리막과 2번째 분리막의 투과측과 잔류측에서 네 가지 성분의 조성이 참문헌과 아주 근소한 차이를 보이지만[20] 서로 거의 일치함을 알 수 있다.

5. 결 론

다성분 원료흐름의 경우에 대하여 중공사막을 이용하는 분리공정에 대한 다양한 형태의 모델을 구성하였다. 구성된 모델들을 이용한 모사결과와 기존의 발표된 결과들[7,20]과의 비교 및 실험데이터와 모사결과와의 비교를 통하여 구현한 모델의 정확성과 신뢰도를 평가하고 비교하여 보았다. 기존 문헌들과 모사결과는 잘 일치함을 보였으며 실험결과와도 대체적으로 일치하는 경향을 보였다. 또한 multi-cell 모델을 활용한 이중 모듈에서 sweep gas를 이용하는 경우에도 모사 결과는 기존의 연구결과[20]와 잘 일치함을 보였다.

감 사

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 (재)한국이산화탄소 포집 및 처리연구 개발센터의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

Nomenclatures

- x : composition of retentate side [-]
- y : composition of permeate side[-]
- N_c : number of components [-]
- P : permeability [mol/s·m·pa]
- J : permeance, P/t [mol/s·m²·pa]
- t : thickness of membrane [m]
- L_f : feed rate [mol/s]
- L : retentate rate [mol/s]
- V : permeate rate [mol/s]
- r : pressure ratio, p_r/p_l [-]
- p_h : inlet pressure [pa]
- p_l : outlet pressure [pa]
- A_m : membrane area [m²]
- z* : dimensionless length [m]
- d_o : outside diameter of a hollowfiber membrane [m]
- d_i : inside diameter of a hollowfiber membrane [m]
- N_F : number of hollowfibers [-]
- q : diffusion rate [mol/s·m²]
- R_g : gas constant [pa·m³/mol.K]
- K : dimensionless constant [-]
- l_E : length of membrane [m]
- z : distance from the feed inlet [m]
- s : dimensionless membrane area [-]
- T : absolute temperature [K]
- G : purge stream rate [mol/s]
- l : retentate outlet rate [mol/s]
- v : permeate outlet rate [mol/s]
- w : mole ratio [-]

Greek Letters

- θ : stgae-cut, V/L_f [-]
- α : selectivity, J_i/J_m [-]
- μ : viscosity [cP]

References

1. Weller, S., Steiner and W. A., "Separation of Gases by Fractional Permeation through Membranes," *J. Appl. Phys.*, **21**, 279(1950).
2. Weller, S., Steiner and W. A., "Engineering Aspects of Separation of Gases," *Chem. Eng. Prog.*, **46**, 585(1950).
3. Blaisdell, C. T. and Kammermeyer, K., "Counter-current and Co-current Gas Separation," *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 1249-1255(1973).
4. Stern, S. A. and Wang, S. C., "Counter-current and Co-current Gas Separation in a Permeate Stage. Comparison of Computation Methods," *J. Membr. Sci.*, **4**, 141-148(1978).
5. Rautenbach, R. and Dahm, W., "Simplified Calculation of Gas-Permeation Hollow-Fiber Modules for the Separation of Binary Mixtures," *J. Membr. Sci.*, **28**, 319-327(1986).
6. Krovvidi, K. R., Kovvali, A. S., Vemury, S. and Khan, A. A., "Approximate Solutions for Gas Permeators Separating Binary Mixtures," *J. Membr. Sci.*, **66**, 103-118(1992).
7. Shindo, Y., Hakuta, T. and Yoshitome, H., "Calculation Methods for Multicomponent Gas Separation by Permeation," *Sep. Sci. Technol.*, **20**(5&6), 445-459(1985).
8. Shindo, Y., Itoh, N. and Haraya, K., "A Theoretical Analysis of Multicomponent Gas Separation by Means of a Membrane with Perfect Mixing," *Sep. Sci. Technol.*, **24**(7&8), 599-616(1989).
9. Li, K., Acharya, D. R. and Hughes, R., "Mathematical Modeling of Multicomponent Membrane Permeators," *J. Membr. Sci.*, **52**, 205-219(1990).
10. McCandless, F. P., "Iterative Solution of Multicomponent Permeator Model Equations," *J. Membr. Sci.*, **48**, 115-122(1990).
11. Kovvali, A. S., Vemury, S., Krovvidi, K. R. and Khan, A. A., "Models and Analyses of Membrane Gas Permeators," *J. Membr. Sci.*, **73**, 1-23(1992).
12. Kovvali, A. S., Vemury, S. and Admassu, W., "Modeling of Multicomponent Countercurrent Gas Permeators," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 896-903(1994).
13. Chen, H., Jiang, G. and Xu, R., "An approximate Solution for Counter-current Gas Permeation Separating Multicomponent Mixtures," *J. Membr. Sci.*, **95**, 11-19(1994).
14. Davis, R. A., "Solution Method for Countercurrent Plug Flow Models of Multicomponent Gas Separation by Permeation," *Sep. Sci. Technol.*, **40**, 3017-3031(2005).
15. Coker, D. T. and Freeman, B. D., "Modeling Multicomponent Gas Separation Using Hollow-Fiber Membrane Contactors," *AIChE J.*, **44**, No.6(1998).
16. Katoh, T., Tokumura, M., Yoshikawa, H. and Kawase, Y., "Dynamic Simulation of Multicomponent Gas Separation by Hollow-Fiber Membrane Module: Nonideal Mixing Flows in Permeate and Residue sides Using the Tanks-in-Series Model," *Sep. Purif. Technol.*, **76**, 362-372(2011).
17. Qi, R. and Henson, M. A., "Membrane System Design for Multicomponent Gas Mixtures via Mixed-Interer Nonlinear Programming," *Comput. Chem. Eng.*, **24**, 2719-2737(2000).
18. Kaldis, S. P., Kapantaidakis, G. C. and Sakellariopoulos, G. P., "Simulation of multicomponent Gas Separation in a Hollow Fiber Membrane by Orthogonal Collocation - Hydrogen Recovery From Refinery Gases," *J. Membr. Sci.*, **173**, 61-71(2000).
19. Khalilpour, R., Abbas, A., Lai, Z. and Pinnau, I., "Modeling and Parametric Analysis of Hollow Fiber Membrane System for Carbon Capture from Multicomponent Flue Gas," *AIChE J.*, **58**, No.5(2012).
20. Hussain, A. and Högg, M. B., "A Feasibility Study of CO₂ Capture from Flue Gas by a Facilitated Transport Membrane," *J. Membr. Sci.*, **359**, 140-148(2010).
21. Choi, J. H., Youn, P. S., Kim, K. C., Yi, C. K., Jo, S. H., Ryu, H. J. and Park, Y. C., "A Model on a Bubbling Fluidized Bed Process for CO₂ Capture from Flue Gas," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(3), 516-521(2012).
22. Park, H. B., Jung, C. H., Lee, Y. M., Hill, A. J., Pas, S. J. *et al.*, "Polymers with Cavities Tuned for Fast Selective Transport of Small Molecules and Ions," *Science*, **318**, 254-258(2007).
23. Jung, H. J., Han, S. H., Lee, Y. M. and Yeo, Y. K., "Modeling and Simulation of Hollow Fiber CO₂ Separation Modules," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(7), 1497-1504(2011).