

PSA 4-step공정을 이용한 산소생산의 성능평가

서기철 서성섭*
 홍익대학교 공과대학 화학공학과
 (suhss@wow.hongik.ac.kr*)

Evaluation of 4-step PSA Process for O₂ Production

Ki-Cheul Seo Sung-Sup Suh*
 Department of Chemical Engineering, Hongik University
 (suhss@wow.hongik.ac.kr*)

1. 서 론

PSA 공정은 초기의 공기건조 공정에서 발전하여 현재는 수소정제, 공기분리, n-paraffin의 분리, CO₂ 분리 등 여러 분야에서 상용화되어 운영중이다. Cryogenic process는 공기로부터 고순도의 산소, 질소 비활성 기체를 대규모로 생산하는데 사용되고 있다. 그러나 고순도의 산소가 필요 없고 하루 사용량이 크지 않은 경우들이 많이 있다. 이러한 경우들에 PSA공정이 cryogenic process보다 경제적인 것으로 드러나 있다[1]. 필요로 하는 산소가 고순도가 아닌 경우들로는 폐수의 미생물적 처리, 오존발생기 공급용 산소, 제철소의 산소공급, 비철금속의 smelting, 펄프공장, 의료용 산소 공정들이 있다. 공기로부터 농축산소를 생산하는 여러 방법 중 대표적인 것이 pressure swing adsorption(PSA)을 이용한 생산법이다. 1958년 Skarstrom에 의해 출원된 특허와 이와는 독립적으로 Gurein de Montgareuil 및 Domine의 다른 방식의 특허[2]에 발표된 이후 지난 수십년간 조업조건의 개선, 장치의 간소화, 새로운 흡착제의 개발 등 PSA에 관련된 많은 연구가 진행되어 다양한 PSA공정이 개발되어 상용화 되었다.[3] 하지만 공기로부터 산소를 분리하는 PSA공정의 대부분이 고순도 산소 생산에 초점을 맞추고 있으며 저순도 산소의 경우 고순도 산소와 공기를 혼합하여 희석시켜 주는 방법이 일반적이다. 가정이나 사무실에서의 산소발생기처럼 비교적 저순도의 산소를 소량으로 생산하는 것은 전통적인 4단계 공정으로도 충분히 가능하다. 본 연구에서는 기본적인 4-step공정(Skarstrom)을 산소의 다양한 사용 목적에 따라 경제적이면서도 융통성 있게 적용할 수 있는 지침 마련을 위하여 저순도의 산소를 높은 회수율과 생산성으로 얻어내기 위한 조업 조건을 결정하기 위한 실험을 수행하였다.

2. 이 론

PSA공정의 성능은 순도, 회수율, 그리고 생산성 이 세 가지 파라미터로서 측정된다.[4] 순도는 생산된 제품의 체적 평균치이고, 회수율은 공급되는 혼합물 중의 회수 대상이 되는 성분이 얼마만큼 생산물로 회수되었는지를 나타내는 척도이다. 즉 생산물 중에 포함된 성분의 양을 공급혼합물 중의 그 성분의 양으로 나누어 준 것으로 측정된다. 회수율은 다음의 식으로부터 구할 수 있다.

$$R(\%) = \frac{\int [v_p(t) \times y(t)]}{v_f \times 0.205} \quad (1)$$

여기서 R은 회수율이고 y는 생성물의 농도이며 v는 속도로서 하첨자 p와 f는 생산물(product)과 공급혼합물(feed)을 나타낸다. 0.2093은 공기 중의 산소의 부피%가 20.93%이므로 공급혼합물의 속도에 곱해주어야 한다. 생산성은 단위량의 흡착제당 및 단위 시간당 처리해준 생산물의 양으로 측정된다. 기체의 흡착분리 공정에 있어서 생산성(productivity)이란 상업화를 목적으로 하는 공정에서 매우 중요한 요소이다. 더구나 공기분리 PSA공정에서 공기라는 원료는 그 자체로는

비용이 전혀 들지 않는 무한한 원료이다. 이렇게 무한한 원료를 단위시간당 단위 흡착제 무게 당 생산해 낼 수 있는 생산물의 양이 크다는 것은 매우 큰 이점이다. 이러한 이점은 장치의 소형화를 가져올 수 있어 장치비용의 절감을 기대할 수 있다. 생산성은 단위량의 흡착제당 및 단위 시간당 처리해준 생산물의 양으로 측정된다.

3. 실험

본 실험의 전체적인 개요는 압력이 주기적으로 변하는 흡착탑에 공기를 통과시켜 산소를 농축 생산하는 것이다. 이를 위해 Figure 1. 에 나타난 두 탑 PSA system이 사용되었다. 실험장치는 크게 길이 100cm, 내경 5.1cm로 제작된 두 개의 흡착탑과 한 개의 moisture trap, 그리고 한 개의 product tank(20 l)로 이루어져 있다. 흡착제는 molecular sieve 5A를, 공급기체는 99.99% Air를 사용하였다.

흡착탑을 200°C 이상의 고온과 10^{-3}kg/cm^2 이하의 압력으로 12시간 이상 유지시켜 흡착제를 재생하는 전처리 과정을 거친 후 PSA 연속공정의 실험을 수행하였다. 조업시간, 조업압력, 퍼지유량 등의 조업조건을 달리하면서 진행된 실험 결과를 통해 순도, 회수율, 생산성이 얻어졌고 이를 비교하였다. 이번 실험에서는 저순도 산소를 생산하면서 가장 높은 회수율과 생산성을 기록하는 조업변수를 최적화 조건의 기준으로 결정하였다.

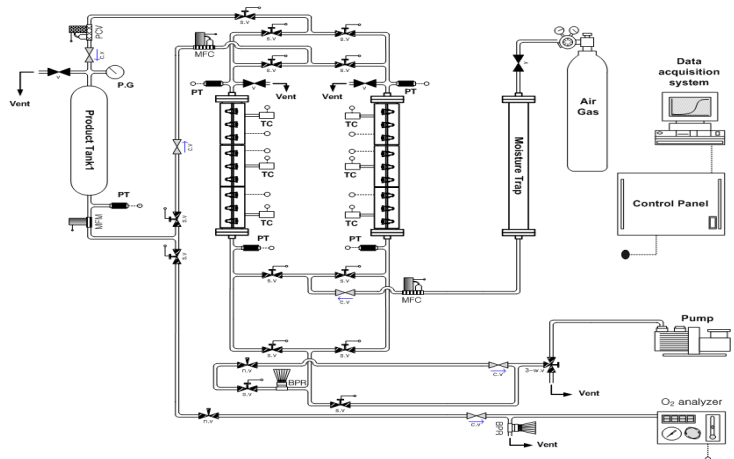


Figure 1. Schematic diagram of two-beds PSA apparatus

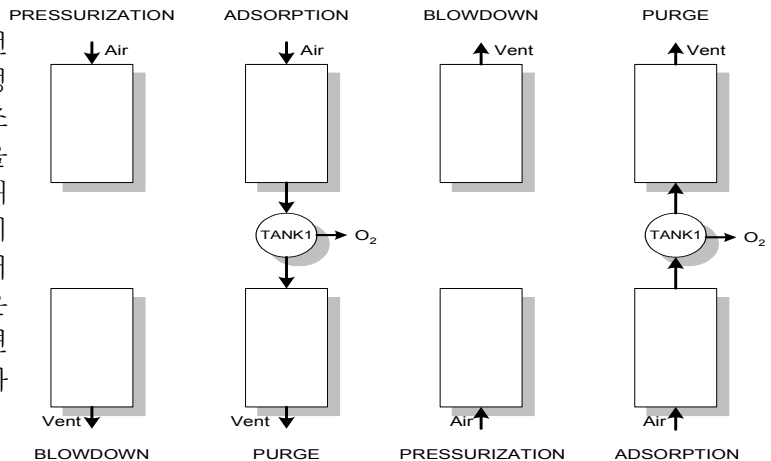


Figure 2. Sequence of steps in the 4-step cycle

4. 결과 및 토론

Figure 3.은 가압시간 220초, 흡착압력 3.5atm, 탈착압력 1.0atm, 피드유량 3500ml/min, 퍼지유량 900ml/min에서 흡착시간을 100초에서 20초씩 늘려가며 순도와 회수율 그리고 생산성을 측정한 그래프이다. 흡착시간이 짧을 경우 강흡착질인 질소의 농도파면이 출구까지 충분히 도달하지 않은 시간에 흡착단계가 종료됨으로써 약흡착질인 산소의 순도는 높으나 회수율과 생산성은 낮아지는 결과를 나타내었다. 반면에 실험 구간 내에서 흡착시간이 길어지면 흡착탑에서 산소가 생산되는 시간이 충분히 주어져 product 탱크로 유입되는 생산 유량이 증가함으로써 회수율과 생산성이 향상되지만 순도는 낮아지게 된다. 이같은 결과는 가압시간의 경우에서도 똑같이 관찰되었

다. 하지만 그래프에서도 나타나듯이 흡착 시간이 지나치게 길어질 경우 흡착되지 않고 빠져나오는 질소의 영향으로 순도와 회수율, 생산성 모두 악화되므로 그 이상의 구간은 고려할 필요가 없다. 따라서 180초로 하였을 때 가장 높은 회수율과 생산성을 보인 180초를 조업에서의 흡착시간으로 결정하였다. 마찬가지로 가압시간을 결정하기 위해 흡착시간을 180초로 고정된 상태에서 가압시간을 240초에서 20초 간격으로 실험한 실험결과 300초의 가압시간으로 조업한 경우 순도는 다른조업조건보다 낮은 35.1%를 나타냈지만 회수율과 생산성은 각각 최대값을 보임을 Figure 4. 를 통해 알 수 있다. 이렇게 결정된 가압 300초, 흡착 180초의 조업시간에서 퍼지 유량을 달리하면서 실험이 수행되었다.

Figure 5.는 가압과 흡착시간이 고정된 상태에서 퍼지유량의 변화의 따른 결과를 보여준다. 퍼지유량은 생산되는 산소의 일부를 활용한 것이기 때문에 퍼지유량이 증가할 경우 생산성과 회수율은 저하된다. 반면, 흡착탑이 세정되는 효과로 인해 순도는 큰폭으로 상승하는 결과가 나타났다. 주목할 점은 퍼지유량의 증가에 따라 생산성과 회수율이 감소하는 폭에 비해 상대적으로 순도가 증가하는 효과는 월등하다는 것이다. 따라서 생산성과 회수율의 감소를 최소화하면서 순도를 증가시키는 방법으로 퍼지유량을 증가시키는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

Molecular sieve 5A를 이용하여 공기로부터 산소를 농축시키는 2탑 PSA 공정에 대한 실험이 수행되었다. 가압-흡착-감압-세정단계로 이루어진 전통적인 Skarstrom cycle을 적용한 실험을 통해 저순도 산소 생산을 목적으로 하는 PSA 공정에서 조업 조건의 영향을 검토하였다. 생산성과 회수율을 향상시키기 위한 조업 조건으로는 가압시간과 흡착시간의 증가, 퍼지유량의 감소가 필요함을 확인했으며, 생산되는 산소의 생산성과 회수율의 희생을 최소로 하면서 순도를 높이는 방안으로 퍼지유량의 증가를 선택할 수 있었다. 여러 가지 조업변수들을 변화시키며 측정한 결과 각각의 조업변수에서 저농도 산소 생산

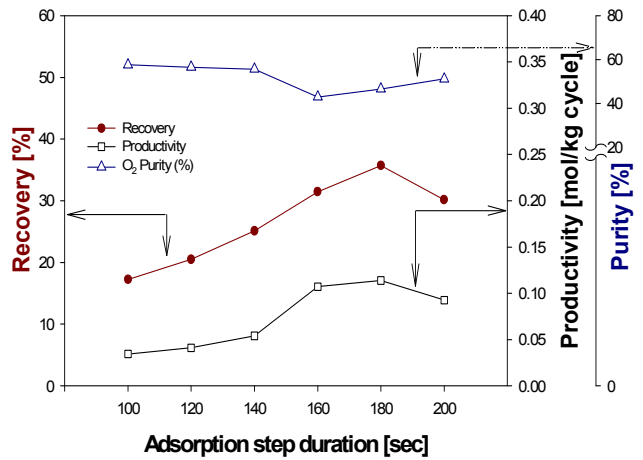


Figure 3. Effect of adsorption step duration on recovery, productivity, and purity

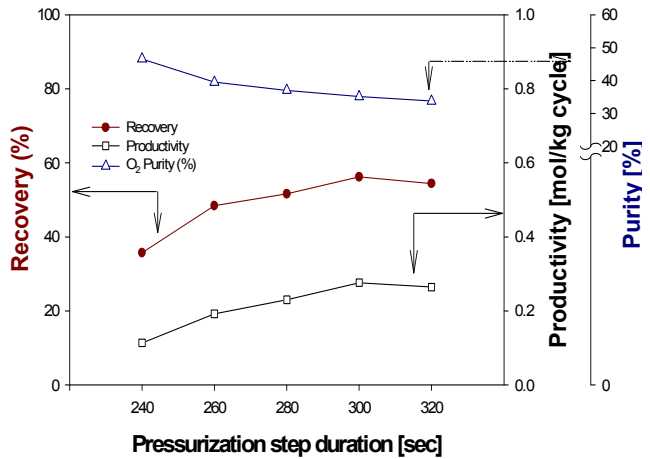


Figure 4. Effect of pressurization step duration on recovery, productivity, and purity

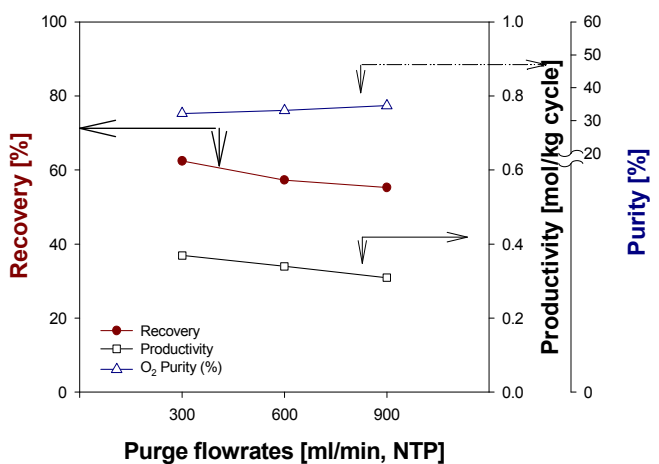


Figure 5. Effect of purge flowrates on recovery, productivity, and purity

을 위한 최적의 값이 존재함을 알 수 있었다. 흡착압력 3.5atm, 탈착압력 1.0atm, 공급공기유량 3500ml/min(NTP)의 조건에서 가압시간은 300초, 흡착시간은 180초일때 회수율과 생산성이 가장 크게 얻어졌다. 이러한 조업에서 퍼지유량이 증가함에 따라 생산성과 회수율이 감소하면서 순도가 뚜렷이 증가하였다.

PSA공정에서는 한 주기가 여러 개의 단계로 이루어져 있으며 여러 개의 독립적인 또는 상호 의존적인 조업변수들이 존재한다. 원하는 제품산소 순도의 기준이 달라짐에 따라 이러한 조업변수들의 최적치 또한 바뀔 수 있다. 본 연구 결과는 PSA 공정을 설계할 때 목표로 하는 순도를 달성하기 위한 회수율과 생산성을 극대화하기 위한 조업변수 값을 찾아내는데 도움이 될 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. 1. Yang, R. T., "Adsorbents : fundamentals & applications", A John Wiley and Sons Inc, Publication (2003)
2. P. Guerin de Montgareuil and D. Domine, U.S. Patent 3,155,468(1964), to Societe L air Liquide, Paris.
3. Suh, S. S., Wankat, P. C., "Pressure swing adsorption for binary gas separation with Langmuir isotherms", Chemical engineering science, 44(10), 2407-2410 (1989)
4. Ralph T. Yang, "Adsorption : fundamentals and applications", Wiley-interscience, (2003)
5. 박경찬, "질소와 산소 및 혼합물의 5A molecular sieve에 대한 흡착특성의 연구", 홍익대학교 대학원 석사학위 논문, (1995)
6. Phillips C. Wankat, "Rate-controlled separations", Blackie academic & professional, an imprint of Chapman & Hall, (1994)