

Polytetrafluoroethylene과 Polysulfone막흡수를 이용한 이산화탄소의 분리

이기라 · 고준성 · 양승만[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1998년 1월 9일 접수, 1998년 4월 14일 채택)

Separation of Carbon Dioxide using Polytetrafluoroethylene and Polysulfone Membrane Contactors

Gi-Ra Yi, Joon-Seong Ko and Seung-Man Yang[†]

Department of Chemical Engineering, KAIST, Taejeon 305-701, Korea
(Received 9 January 1998; accepted 14 April 1998)

요 약

Polytetrafluoroethylene(PTFE)으로 제조된 막흡수기를 이용하여 질소와 이산화탄소의 혼합기체로부터 이산화탄소를 분리하였다. 이산화탄소를 선택적으로 분리하는데 사용한 흡수제로는 증류수와 monoethanol amine(MEA) 수용액을 이용하였다. 막흡수 과정에서 막 재질의 친수성 효과를 살펴보기 위하여 비교적 친수성이 강한 polysulfone(PS)막을 이용한 이산화탄소의 분리를 병행하여 수행하였다. 실험결과에 의하면 흡수제가 막의 기공을 적시는 것을 억제할 수 있는 소수성 재질인 PTFE로 만들어진 막이 친수성인 PS막보다 우수한 분리 성능을 나타내었으며 화학흡수제인 MEA가 물리흡수제인 증류수보다 우수한 분리성능을 보였다. 또한, 흡수제의 유량이 클수록 흡수된 이산화탄소의 농도는 감소하지만 전체적인 이산화탄소의 제거율은 증가하는 것으로 밝혀졌으며 제거율이 포화점에 이르는 흡수제의 유량이 존재함을 확인하였다. 끝으로, 모듈에서의 전달현상을 모사하여 얻어진 편미분방정식을 유한차분법을 이용하여 수치적으로 해석하였으며 수치해석결과와 실험결과가 비교적 잘 일치함을 보였다.

Abstract—Microporous membrane absorbers were used for separation of carbon dioxide and nitrogen mixture. The membrane was made of either polysulfone(PS) or polytetrafluoroethylene(PTFE) and the absorbents were distilled water and monoethanol amine(MEA)/water solution. The results showed that the hydrophilicity of the membrane materials was a very important factor in determining the separation efficiency and rather hydrophobic PTFE membrane exhibited better performance due to its hindrance to the absorbent wettability. Considering the separation efficiency alone, the chemical absorbent MEA was better than the physical absorbent water. Among the practically important features of the present results was that the removal rate of carbon dioxide was increased with the volume flow rate of an absorbent and saturated at a certain value. Finally, the theoretical predictions by the model for mass transport through the membrane absorber agreed reasonably well with the experimental results.

Key words : Carbon Dioxide, Membrane Contactor, Finite Difference Method, Gas Absorption

1. 서 론

기-액 접촉 경계면을 통하여 이루어지는 기체흡수에 관한 연구는 이론적 또는 실험적 측면에서 오래 전부터 이루어져 왔다. 기-액 접촉 계면에서의 물질 이동 현상은 물리적 또는 화학적 분리 조작에 대한 해석의 기초로서 화학 공정의 단위 조작, 고분자 가공, 발효의 미생물학적 처리 방법, 슬러리 처리 방법 등 산업적 공정에서 중요한 분야이다[1, 2].

기포탑, 충전탑 등의 기존 흡수장치는 기체를 액상에 분산시킴으

로써 물질 전달 속도는 증가시킴과 동시에 기-액간의 접촉 면적을 넓히려 해왔다. 그러나, 기체의 분산을 기반으로 한 장치는 기-액간의 접촉 면적을 정확히 계산할 수 없으므로 장치를 과다하게 설계될 수 있는 문제점을 가지고 있다. 또한, flooding, weeping, loading 등이 발생하여 액체나 기체의 유속에 제한을 준다. 즉, 기체와 액체의 흐름이 고속인 경우에는 flooding이 일어나며, 저속에서는 낮은 접촉 면적으로 인하여 효율이 나빠진다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 제안된 것이 막을 이용한 흡수 장치인 막흡수기(membrane absorber)인데, 막 접촉기(membrane contactor), 중공사 내재 액막(hollow fiber contained liquid membrane) 등으로도 불린다. 막흡수 장치는 기존의 고체막과 혼합형태로 액막의 선택성을 이용하고 고체막을 지지체로 이용함으

[†]E-mail : smyang@cais.kaist.ac.kr

로써 액막의 안정성을 보완한다[3].

액막이란 액체를 새로운 막물질로 이용하는 것으로 막을 통한 분자의 확산과 액막에서의 분자의 용해도 차이를 이용한 막의 선택적 투과 원리를 응용한 것이다. 고체막은 막이 두껍고(10^{-4} cm) 접촉 면적이 적어서 투과 속도가 느리지만, 액막은 용매의 소모량이 적고 두께가 매우 얇아(10^{-7} cm) 물질의 이동 속도가 빠르고, 동일체적에 대해서 큰 접촉 면적을 얻을 수 있어서 효과적이다. 이런 액막의 높은 선택성과 확산 계수를 이용하여 초기에 나타난 것이 함침 액막(immobilized liquid membrane; ILM)방식으로 용해도와 휘발성의 조건을 이용하여 크기나 두께 등이 적절히 고려된 친수성 기공내에 액체를 함침시키는 방식이다. 이 방법을 이산화탄소 흡수에 적용하여, 훨씬 좋은 투과도와 선택도를 얻었지만 함침한 액이 증발하며, 함침 액막이 기계적 강도가 떨어지고, 불안정하는 등의 문제점이 나타났다. 이러한 단점을 개선한 것이 앞에서 언급한 막흡수장치로 1970년대 후반부터 그 응용에 관한 연구논문들이 게재되기 시작하였다[5-13].

막흡수장치(membrane contactor)는 기존의 흡수장치와 비교하여 몇 가지 장점과 단점을 지니고 있다. 우선, 접촉 면적에 관한 것을 들 수 있다. 기-액간의 접촉면적이 기존의 장치에 비해 최대 10배까지 크다. 따라서 공간 및 기타 제반 조건에 있어서 기존의 흡수탑에 비해 강점을 가지고 있다. 또한 접촉면적을 정확히 계산할 수 있기 때문에 과다하게 설계될 염려가 없으며, flooding이나 loading 등이 나타나지 않으므로 조업 제약이 없다. 막흡수 장치 역시 막을 이용하므로 scale-up이 유리하다. 반면에 고체막을 매개로 기체와 액체가 접촉하기 때문에 물질전달저항이 추가되어 투과도가 감소하는 문제를 안고 있다. 이 외에도 중공사내에서 상(phase)사이의 경계가 존재하기 위해서는 임계압력차 이하에서 조업을 해야 하는 문제점도 안고 있다[12, 14].

이 연구에서는 막흡수기에서 추가되는 물질전달저항에 대한 막재질의 영향을 살펴보고, 특히, 강한 소수성 재료인 polytetrafluoroethylene(PTFE) 막을 이산화탄소 흡수에 응용할 수 있는 가능성을 살펴본다. 또한, 기-액 접촉면적과 액체의 유량의 변화에 따른 흡수량의 변화를 살펴본 것이며, 흡수가 일어나는 중공사 막모듈내에서 일어나는 물질전달을 모사하여 얻어진 편미분방정식을 유한차분법을 이용하여 푼 결과를 실험결과와 비교함으로써 모델 결과의 예측 가능성에 대해 검토하였다.

2. 중공사 막에서 이산화탄소 흡수

흡수제가 막을 적시는 경우에는 흡수제가 모세관 힘에 의하여 막의 기공 속으로 침투하게 되어 기공의 대부분이 막히게 된다. 이러한 경우에는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 액상의 긴 통로를 통하여 기체가 확산해야 하므로 이산화탄소의 분리효율이 안 젖는 막의 경우와 비교할 때 떨어지게 된다. 따라서, 본 장에서는 젖음(wetting) 현상이 나타나지 않는 PTFE막에서 이산화탄소와 질소의 혼합기체가 증류수에 흡수되는 공정을 모사하였다. 이러한 모델링을 통하여 흡수제로 아민계 물질과 물을 혼합 사용한 공정의 해석에 응용 가능성을 모색하였다. 해석을 간단히 하기 위하여 Karoor와 Happel이 제시한 가정을 사용하였다[3, 15]. 우선, 막흡수기 내부에서 기체와 액체의 흐름은 정상상태와 등온이며, 축 방향으로의 확산은 없다고 보았다. 관내부의 유체는 전형적인 포아즈이유(Poiseuille)흐름을 보이며, 기체는 이상기체로 가정하였다. 또한, 기-액 계면에서는 평형상태의 헨리법칙이 적용되고, 관 외부의 기체흐름에 대하여는 Happel의 자유표면모델을 사용하였다. 이러한 가정을 적용하여 관내부와 외부 그리고, 막에서의 물질 수지식을 유도하였다.

2-1. 관 내부에서의 물질수지

화학공학 제36권 제3호 1998년 6월

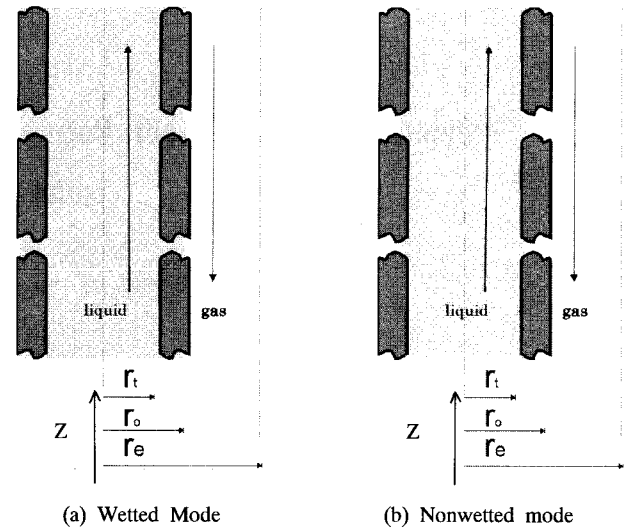


Fig. 1. Two different membrane-contactor configurations and definition of radial and axial components of cylindrical coordinates.

우선 막재질에 대한 흡수제의 젖음성(wettability) 여부에 따라 중공사 막 내부에서 상(phase)사이의 계면이 위치하는 양상의 차이를 Fig. 1에 나타내었다. 여기서는 Fig. 1(b)에 표현한 것과 같이 흡수제가 막에 안 젖는 경우에만 국한하였으며 좌표계는 해석의 편의상 원주좌표계를 사용하였다. 관 내부에서 전달현상을 모델하면 다음과 같은 편미분 방정식을 쉽게 얻을 수 있다.

$$D_{Ar} \left[\frac{\partial^2 C_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_r}{\partial r} \right] = V_z(r) \frac{\partial C_r}{\partial z} \quad 0 < r < r_t \quad (1)$$

여기서 D 는 기체의 확산계수이고, 아래 첨자 A 와 t 는 각각 CO_2 와 관에서의 변수를 의미한다. 그리고, r_t 는 Fig. 1에서와 같이 관의 내부 반지름을 의미한다. 관내부에서의 유체의 속도 $V(r)$ 은 포아즈이유식에서 얻어진 포물선 형태의 속도로 다음과 같다[16].

$$V_z(r) = 2 \left(\frac{Q_t}{A_t} \right) \times \left[1 - \left(\frac{r}{r_t} \right)^2 \right] \quad (2)$$

여기서 Q_t 와 A_t 는 각각 액체의 유량과 관 내부의 단면적을 나타낸다. 또한, 관내부 중심에서 반경방향으로 농도의 기울기는 대칭성에 의하여 0으로 놓을 수 있으며, 관 내부 벽에서의 농도는 헨리의 법칙으로부터 막에서의 농도와 관계시킬 수 있다. 따라서, 위의 편미분 방정식의 경계조건을 다음과 같이 수식화 할 수 있다.

$$\frac{\partial C_r}{\partial r}(0, z) = 0 \quad C_r(r_t, z) = C_w = H C_m(r_t, z) \quad (3)$$

여기서 H 는 헨리상수이고, C_w 와 C_m 는 각각 관 내부벽에서의 농도와 막 기공에서의 농도를 나타낸다.

또한, $z=0$ 일 때 흡수제인 액체상에서의 이산화탄소 농도가 0이므로 다음과 같은 경계조건을 하나 더 생각할 수 있다.

$$C_r(r, 0) = 0 \quad (4)$$

2-2. 관 외부에서의 물질수지

다음과 같이 관 내부에서와 비슷한 물질 수지식을 얻을 수 있다.

$$D_{As} \left[\frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right] = V_{zs}(r) \frac{\partial C_s}{\partial z} \quad r_0 < r < r_e \quad (5)$$

여기서, 아래첨자 s는 관 외부에서 변수를 의미한다. 그리고, Fig. 1에 나타난 것과 같이 r_e 는 Happel의 자유표면(free surface) 모델에서 나온 값으로 막의 기공률(ϵ)을 고려하여 다음과 같은 식에서 결정된다[15].

$$r_e = \left[\frac{1}{1-\epsilon} \right]^{1/2} r_0$$

$V(r)$ 은 관 외부에서의 기체의 속도분포로 annulus부분에서 유체의 흐름을 해석하여 적용하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$V_{zs}(r) = -2 \left(\frac{Q_s}{A_s} \right) \times \left[1 - \left(\frac{r_0}{r_e} \right)^2 \right] \times \left[\frac{\left(\frac{r}{r_e} \right)^2 - \left(\frac{r_0}{r_e} \right) + 2 \ln \left(\frac{r}{r_e} \right)}{3 + \left(\frac{r_0}{r_e} \right)^4 - 4 \left(\frac{r_0}{r_e} \right)^2 + 4 \ln \left(\frac{r_0}{r_e} \right)} \right] \quad (6)$$

이 식의 V_{zs} 에서 음의 부호는 V_z 와 방향이 반대임을 나타낸다. 본 연구에서는 기체의 유량이 입구($z=0$)에서 출구($z=L$)로 가면서 Q_s^{in} 에서 Q_s^{out} 으로 변화하므로 이를 모델에 반영하기 위해 유량이 거리에 따라 선형적으로 감소한다고 가정하였다. 이를 적용하면 다음과 같은 속도분포를 얻을 수 있다.

$$V_{zs}(r, z) = -2 \left(\frac{Q_s^{in} - (1-z/L)(Q_s^{in} - Q_s^{out})}{A} \right) \times \left[1 - \left(\frac{r_0}{r_e} \right)^2 \right] \times \left[\frac{\left(\frac{r}{r_e} \right)^2 - \left(\frac{r_0}{r_e} \right) + 2 \ln \left(\frac{r}{r_e} \right)}{3 + \left(\frac{r_0}{r_e} \right)^4 - 4 \left(\frac{r_0}{r_e} \right)^2 + 4 \ln \left(\frac{r_0}{r_e} \right)} \right] \quad (6a)$$

관 외부에서 경계조건도 내부에서와 유사하게 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial C_s}{\partial r}(r_e, z) = 0 \quad C_s(r_0, z) = C_m(r_0, z) \quad (7)$$

(5) 식에서 사용한 D_{As} 는 관 외부에서의 확산계수로 본 연구에서 Nonwetted mode의 경우 질소내에서 이산화탄소의 확산계수로 0.165 cm²/sec를 이용하였다[16].

2-3. 막에서의 물질수지

막에서의 물질수지는 앞에서의 식 형태와는 달리 확산에만 존재한다.

$$D_{Am} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_m}{\partial r} \right) \right] = 0 \quad (8)$$

여기서, 하첨자 m은 막의 내부의 값을 나타낸다. 그러나, 막에서는 경계조건이 다소 복잡해진다. 헨리의 법칙이 적용가능하다고 가정하였으므로 다음과 같은 경계조건이 얻어진다.

$$C_t(r_i, z) = HC_m(r_i, z) \quad C_t(r_0, z) = HC_m(r_0, z) \quad (9)$$

이 경계 조건을 이용하여 (8) 식을 풀면 다음과 같다.

$$C_m = \frac{C_t(r_i) - C_t(r_0)}{(\ln r_i - \ln r_0)H} \ln r + \alpha \quad (10)$$

이 식에서는 상수 α 가 남아 있으므로 이것을 결정하기 위해서는 다른 경계조건이 추가로 필요하다. 이는 막의 양쪽경계에서 플럭스가 일정하다는 조건으로 이를 수식화하면 다음과 같다.

$$\left[D_{Am} \frac{\partial C_m}{\partial r} \right]_{r=r_i} = \left[D_{At} \frac{\partial C_t}{\partial r} \right]_{r=r_i} \quad \left[D_{Am} \frac{\partial C_m}{\partial r} \right]_{r=r_0} = \left[D_{At} \frac{\partial C_t}{\partial r} \right]_{r=r_0} \quad (11)$$

여기서 D_{Am} 은 막에서의 유효확산계수로서, 이는 막의 기공률(porosity)과 기공의 굴곡도(tortuosity)를 고려한 것으로 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$D_{Am} = \frac{D_{As}\epsilon}{\tau} \quad (12)$$

이 조건을 적용하여 얻은 결과를 정리하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\left[\frac{\partial C_t}{\partial r} \right]_{r=r_i} = \left[C_s(r_0) - \frac{C_s(r_i)}{H} \right] \frac{D_{Am}}{D_{At}} \frac{1}{(\ln r_0 - \ln r_i)r_i} \quad (13)$$

$$\left[\frac{\partial C_s}{\partial r} \right]_{r=r_0} = \left[C_s(r_0) - \frac{C_t(r_i)}{H} \right] \frac{D_{Am}}{D_{At}} \frac{1}{(\ln r_0 - \ln r_i)r_0} \quad (14)$$

이와 같이 구성된 편미분 방정식을 풀면 계의 거동을 예측할 수 있다. 세 개의 편미분 방정식이 연립되어 있어 본 연구에서는 유한차분법(finite difference method)을 사용하였다. 앞서 얻어진 (1)-(14) 식을 음적차분(implicit difference)화 하였으며, 여기서 얻어진 연립 방정식을 이용 행렬방정식을 구성하였고, 이 행렬식은 LU 분해법을 적용하여 풀었다[17].

3. 실험

막의 재질이 분리 성능에 미치는 영향을 살펴보기 위해 소수성 재질인 PTFE 중공사막과 비교적 친수성이 강한 PS 중공사막을 사용하였다. PS막은 신경인더스트리에서 제작한 모듈을 사용하였고, PTFE막은 일본 Gore-Tex Inc. 제품(TA0007)을 이용 실험실에서 모듈을 제

Table 1. Characteristics of hollow fiber modules used in this study

	Pore size(μ m)	Fiber O.D(mm)	Fiber I.D.(mm)	Shell diameter	Length of module(cm)	No. of fiber	Material	a(cm ² /cm ³)
1	1.0	1.0	0.7	2.62	18	27	PTFE	0.982
2	1.0	1.0	0.7	2.62	18	47	PTFE	1.764
3	0.1	0.5	0.3	2.54	27	99	Polysulfone	0.491
4	0.1	0.5	0.3	2.54	27	100	Polysulfone	0.496

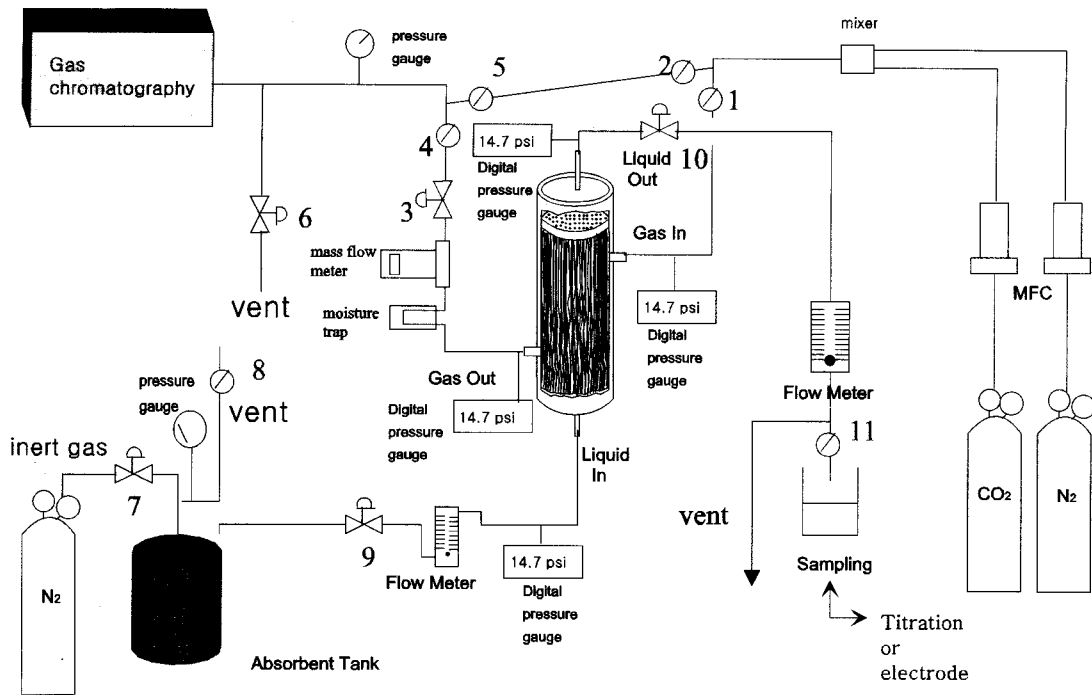


Fig. 2. Schematic of the experimental apparatus.

작하였다. 기공 직경이 $1\mu\text{m}$ 인 PTFE막의 기포점 압력(bubble point pressure)은 $81.6\text{ kPa}(12\text{ psi})$ 이며 [18], 중공사막 모듈의 특성은 Table 1에 수록하였다.

실험장치의 개략도는 Fig. 2에 나타내었다. 질소와 이산화탄소의 도입 유량을 조절하기 위해 유량조절계(UFC1100, Unit Instruments, Inc.)를 각각 사용하였다. 유량조절계를 통과한 질소와 이산화탄소는 기체 혼합기(E-04889-12, Cole-Parmer)를 이용하여 혼합했다. 막을 통과한 후의 기체 유량은 유량계(Top-Trak 820, Sierra Instrument, Inc.)를 이용하여 측정하였다. 막에서 기체의 압력을 조절하기 위하여 측정 밸브를 사용하였다. 막에서의 압력은 안쪽의 경우에는 액상의 압력을 더 높여야 한다. 본 실험에서는 액체쪽의 압력이 약 $17.2\text{--}34.0\text{ kPa}(4\text{--}5\text{ psi})$ 높게 유지하였다. 기체의 조성은 TCD(thermal conductivity detector) 기체크로마토그래프(Hewlett-Packard 5890 Series II)를 이용하여 분석하였다. 사용한 컬럼은 Porapak Q(Hewlett-Packard)이다. 액상에서의 농도는 CO_2 전극(Orion model 9502BN, Orion Research, Inc.)을 사용하여 기상에서의 농도 분석결과와 비교하였다. 이 전극은 $4.4\text{--}440\text{ ppm}$ 의 범위에서 사용할 수 있으며, 오차 한계는 $\pm 2\%$ 이다.

4. 결과 및 고찰

이산화탄소의 효과적인 전달특성을 확인하기 위하여 총괄물질전달계수를 다음과 같이 정의하였다 [14].

$$K_{OL} = \frac{V_l C_l^{out}}{60 A_T \Delta C_{lm}} \quad (15)$$

(15) 식에서 ΔC_{lm} 은 막에서 대수 평균 농도 차이(logarithmic mean concentration difference)로 아래와 같이 정의된다.

$$\Delta C_{lm} = \frac{(HC_g^{in} - C_l^{out}) - HC_g^{out}}{\ln \left(\frac{HC_g^{in} - C_l^{out}}{HC_g^{out}} \right)} \quad (16)$$

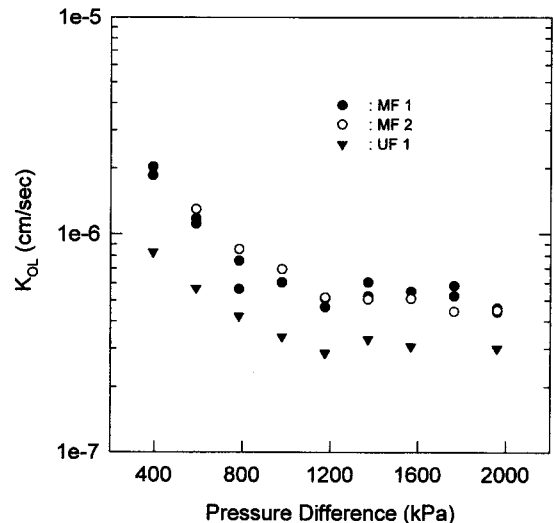


Fig. 3. Overall mass transfer coefficient of CO_2 as a function of the transmembrane pressure in PS membrane absorber.

(16) 식에서 헨리 상수는 $3.588 \times 10^{-5} (\text{mole}/\text{cm}^3 \text{ atm})$ 를 사용하였다 [19]. 먼저 소수성 막을 이용한 실험결과와 친수성 막의 결과를 비교하였다. Fig. 3에는 친수성 막인 PS 막흡수기에서의 CO_2 의 총괄물질전달계수를 막 양단의 압력차(transmembrane pressure)의 함수로 나타내었다. 총괄물질전달계수의 크기차수(order)만 살펴보면 약 10^{-6} 이다. 또한, 막의 기공 크기에 따라 값을 비교해 보면 한외여과(UF; ultrafiltration)막보다 기공이 큰 미세여과(MF; microfiltration)막이 조금 높다. 이는 유효접촉면적이 넓은 막이 물질전달에 더 효율적임을 말해준다. 막 양단의 압력차이가 커지면 이산화탄소의 선속(flux)은 증가하나 물질전달계수는 감소하는 양상을 보이고 있다. 이는 압력차이의 증가속도보다 이산화탄소가 흡수되어 전달되는 양의 증가속

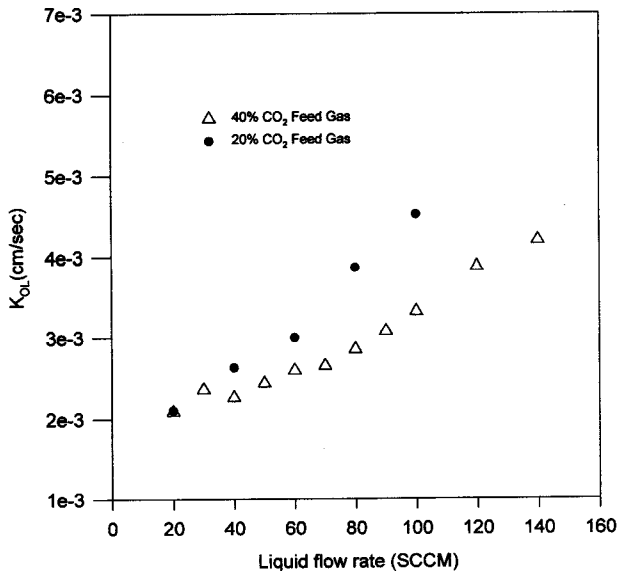


Fig. 4. Overall mass transfer coefficient of CO₂ as a function of the absorbent volume flow rate in PTFE membrane absorber.

도가 낮다는 것을 의미한다. Fig. 4에는 이산화탄소의 총괄물질전달 계수를 흡수제의 유량(volume flow rate)의 함수로 도시하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 소수성 재질인 PTFE 막의 경우에는 총괄물질 전달계수의 크기차수가 약 10^{-3} 이고 흡수액의 유량이 증가함에 따라 총괄물질전달계수가 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 친수성 및 소수성막에서 모두 나타나며, 공급혼합기체의 조성이 다른 경우에도 같은 현상을 보인다.

Fig. 5는 앞에서 살펴본 실험 데이터를 무차원수로 관계지어 표시한 것이다. 여기서 사용된 무차원 수들은 셸우드(Sherwood)수 Sh 와, 그라츠(Graetz)수 Gz 로서 다음과 같은 방법으로 정의된다.

$$Sh = \frac{K_{OL} 2r_i}{D_L}, \quad Gz = \frac{V_L}{60ND_L L} \quad (17)$$

여기서, D_L 은 물에서의 이산화탄소의 확산계수로 $2 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{sec})$

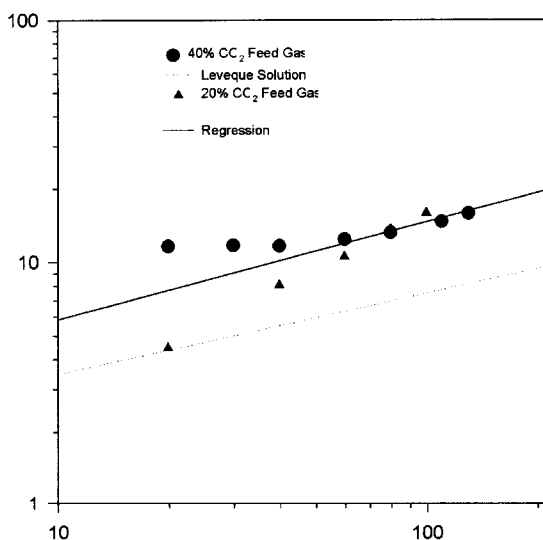


Fig. 5. Sherwood number as a function of Graetz number for CO₂ absorption in water through PTFE membrane absorber.

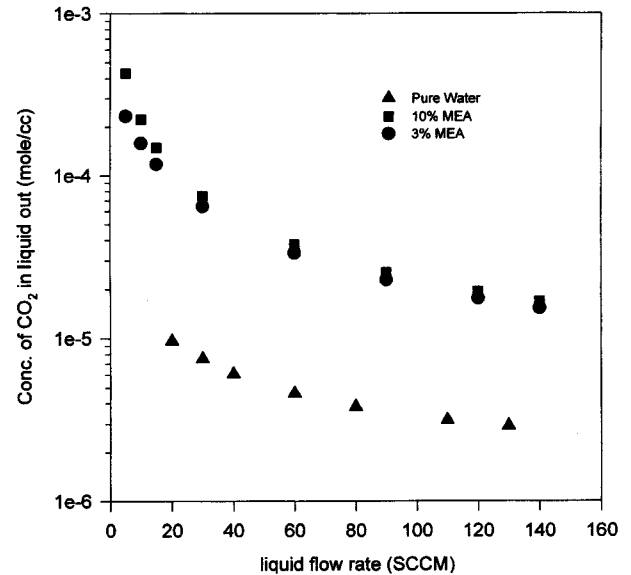


Fig. 6. Concentration of CO₂ in the liquid outlet as a function of the absorbent volume flow rate in PTFE membrane absorber for various MEA concentrations.

이다[19]. Fig. 5에서 점선은 레비큐(Leveque) 해를 나타낸 것으로 다음과 같은 식으로 표현된다[20].

$$Sh = 1.615Gz^{1/3} \quad (18)$$

(18) 식은 $Gz > 20$ 인 경우에 성립하는 것으로 본 연구조건과 일치한다. Fig. 5에 나타난 것과 같이 공급기체의 이산화탄소 농도가 부피 기준으로 20%인 경우와 40%경우에서 Sh 와 Gz 의 관계는 비슷한 양상을 나타내며, 각각을 대수치수(log scale)로 나타낼 때, 기울기는 약 $1/3$ 을 보임으로써 레비큐 해에 근접함을 보여주고 있다. 이상의 고찰을 통해 소수성 재질인 PTFE 막이 친수성 재질의 PS 막보다 더 우수한 분리 효율을 나타낼을 알 수 있다. 흡수제의 종류에 따른 CO₂의 분리 효율 변화를 고려하기 위하여 물보다 CO₂흡수성이 뛰어난 MEA를 물에 첨가하여 PTFE 막흡수기에 주입한 CO₂분리 실험을 수행하였다. Fig. 6에는 흡수제의 유량에 따라 변하는 액상흐름의 출구에서 측정된 CO₂농도를 도시하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 전체 이산화탄소 제거량은 유속이 증가함에 따라 증가한다. 흐름이 빨라짐에 따라 이산화탄소가 관내부로 확산되는 깊이가 감소하고 따라서 흡수제에 포함된 전체적인 이산화탄소의 농도가 감소하나 유속이 증가함에 따라 이산화탄소를 흡수하는 액체의 부피가 커지므로 많은 양의 이산화탄소를 제거할 수 있다. 이산화탄소의 제거량은 다음과 같이 정의하고, Fig. 7에는 흡수제인 MEA수용액의 유속에 따른 CO₂제거량의 변화를 나타내었다.

$$\% \text{Removal} = \frac{(C_i Q_i)_{out}}{(C_s Q_s)_{in}} \times 100 \quad (19)$$

유속이 증가함에 따라 제거량은 포화되어 한계값에 도달하나, 화학 흡수제인 MEA수용액을 사용하였을 때의 값은 물만 사용하였을 때의 값의 5배 이상의 효과를 나타내었다. 주목할 점은 제거량이 더 이상 증가하지 않는 포화점이 나타나는 것이다. 순수한 물을 흡수제로 사용한 경우에는 확실한 포화점이 나타나지 않았지만 계속 유속을 증가시키면 포화점에 도달하게 될을 예상할 수 있다. 이 포화 유속이상에서는 이산화탄소의 농도가 급격히 감소하므로 이 이상의 농도에서는 흡수제가 낭비된다. 따라서 제거량이 포화되는 점을 찾

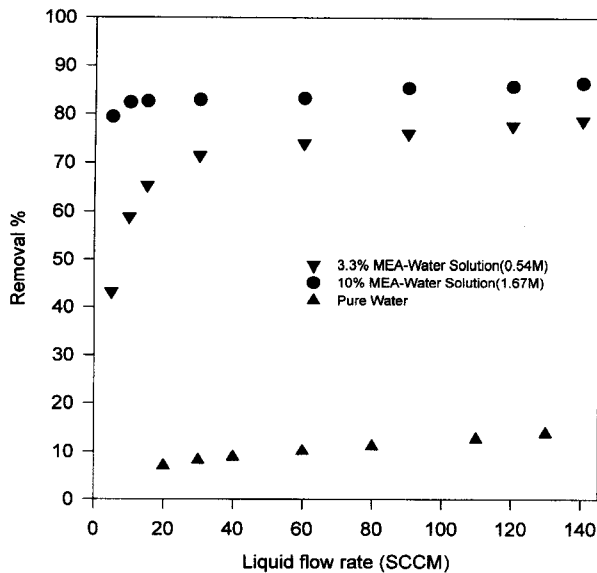


Fig. 7. Removal rate of CO₂ from 40 % CO₂ feed gas as a function of the absorbent volume flow rate in PTFE membrane absorber for various MEA concentrations.

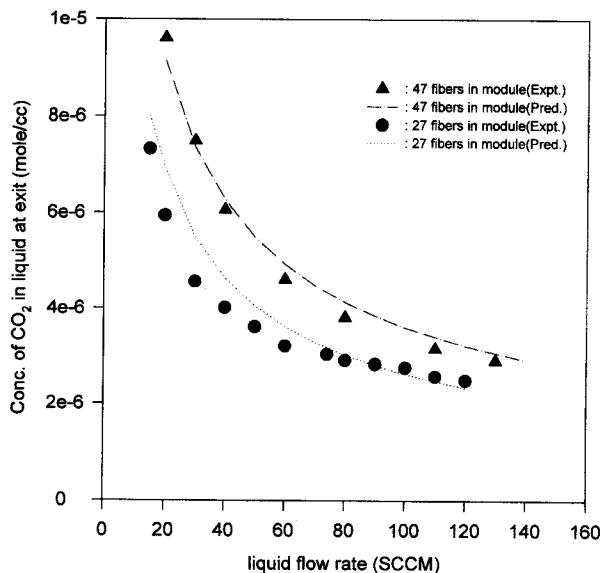
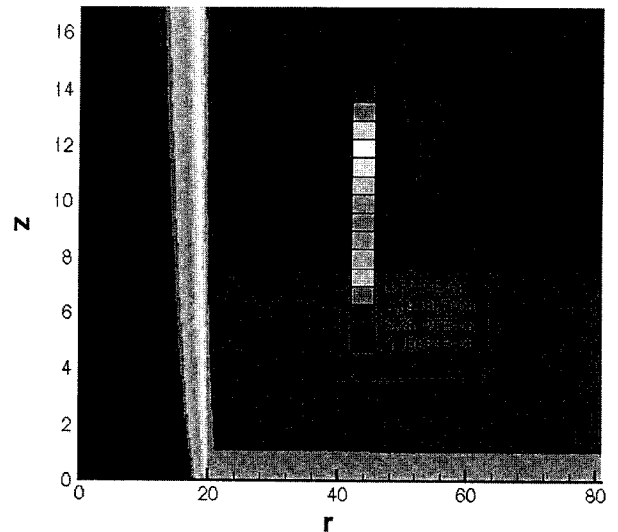


Fig. 8. Concentration of CO₂ in the liquid outlet as a function of the absorbent volume flow rate through modules of different surface areas.

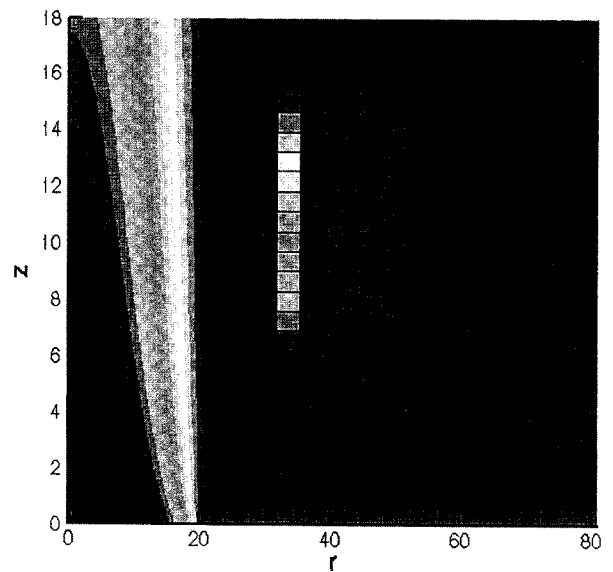
는 것이 막흡수 공정의 효과적인 설계에 중요하다. 본 연구에서는 순수한 물을 사용할 경우 포화점으로 대략 150SCCM(standard cubic centimeter) 부근을 예상할 수 있다. 이는 모델을 통한 결과에서도 확인할 수 있다. 또한, 흡수능력이 좋은 화학흡수제인 MEA수용액을 사용한 경우 물리흡수제인 물의 경우보다 포화점이 훨씬 빨리 나타났다.

MEA수용액은 물만 사용한 결과와 비교해 볼 때 월등한 흡수능력을 나타내므로 동력비를 줄일 수 있다는 가능성을 제시한다. 그러나, 너무 강한 흡수는 오히려 탈거 비용면에서 불리하므로 경제적인 측면에서 이에 관한 연구가 더 필요하다.

Fig. 8은 소수성막이라서 젖음(wetting)이 일어나지 않는 막에 대한 모델을 수치해법으로 푼 결과를 실제 실험결과와 비교하여 나타낸



(a) Liquid flow rate : 120(SCCM)



(b) Liquid flow rate : 20(SCCM)

Fig. 9. CO₂ concentration distribution at different liquid flow rates.

것이다. 접촉면적에 관계없이 모델 결과와 실험치가 상당히 일치하였으며, 접촉면적의 증가에 따라 이산화 탄소의 흡수량이 증가하였다. 흡수제의 유량이 증가함에 따라 흡수제에서의 이산화탄소 농도가 감소하였으나, 이것이 전체 이산화탄소 제거량이 감소한 것을 의미하지 않는다. 속도의 증가에 비해 제거량의 상승정도가 낮은 것이다.

흡수제의 유량에 따른 액상에서의 이산화탄소 농도분포 변화를 수치해법을 써서 예측하였다. Fig. 9(a), (b)에는 물을 흡수제로 사용하였을 때 액상의 유량이 120SCCM 및 20SCCM인 각각의 경우에 대한 CO₂의 농도분포를 수치해석으로 구하여 그 결과를 수록하였다. 오른쪽의 어두운 부분은 막흡수기 모듈의 shell쪽이고, 축방향 그리드가 0-20인 부분이 흡수제가 존재하는 액상이며 밝은 정도가 CO₂의 농도를 나타낸다. 흡수제의 유량이 작을수록 CO₂의 농도가 높은 구간이 넓게 분포함을 알 수 있다. 그러나, 비록 흡수제의 농도는 높으나 유량이 낮으므로 제거율이 떨어지게 된다.

Fig. 10은 공급기체 중 이산화탄소의 농도가 20 %인 경우에 대한 실험결과인데, 액상에서의 농도를 CO₂ 전극을 이용한 것과 기체크

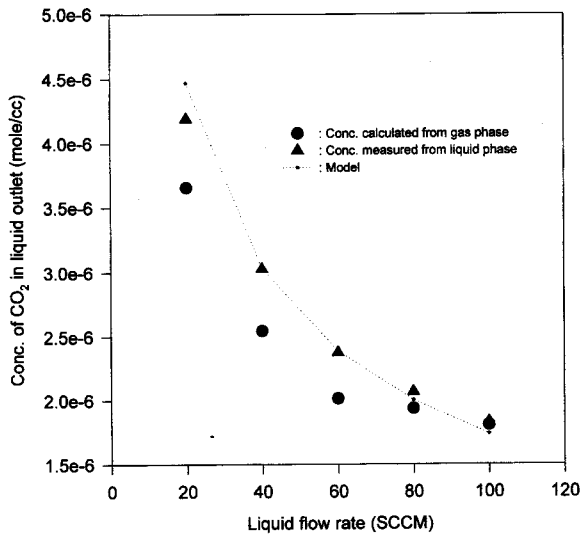


Fig. 10. CO₂ concentration in the liquid outlet as a function of the absorbent volume flow rate in PTFE membrane absorber.

로마토그래프를 써서 측정한 결과를 비교하기 위해 함께 도시하였다. Fig. 10으로부터 양쪽 상에서 측정한 값이 서로 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 이것은 기상에서의 농도 변화만 관찰해도 계를 해석하는데 문제가 없음을 말해준다. 이러한 결과는 일반적으로 흡수제를 사용할 때 액상에서의 농도측정이 어려우므로 실험이 비교적 간편한 기상에서의 농도측정을 통해 액상에서의 농도를 계산하는 것의 타당함을 뒷받침해준다.

6. 결 론

소수성 재질인 PTFE와 친수성이 있는 PS 중공사 막을 사용하여 막흡수 장치를 구성하였다. 흡수제로 물과 MEA 수용액을 사용하고, 공급기체로 이산화탄소와 질소의 혼합기체를 사용하여 이산화탄소의 흡수 속도를 측정하였다. 소수성 재질인 PTFE 중공사 막을 통한 이산화탄소의 흡수속도가 친수성인 PS막의 경우 보다 약 5배 높은 값을 나타냈다. 흡수제의 속도가 증가함에 따라 흡수제의 이산화탄소 농도는 감소하지만, 전체 이산화탄소 제거량은 증가하였으며, 임의의 값 이상에서는 이산화탄소의 제거율이 더 이상 증가하지 않는 포화 현상을 나타내었다. 실험결과와 모델을 통해 예측한 값이 잘 일치함을 확인하였다.

감 사

본 연구는 통상산업부 산하 에너지자원개발지원센터의 청정 에너지 연구사업에 의하여 지원되었다.

사용기호

ΔC_{lm} : logarithmic mean concentration difference of CO₂
 A_T : mass transfer area based on surface area of gas-liquid contact [cm²]
 A_t : cross section area in tube side [cm²]
 A_s : cross section area in shell side [cm²]
 C : concentration of CO₂ [moles/CC]
 C_g^{in} : concentration of CO₂ at the gas stream inlet [mol/cm³]
 C_g^{out} : concentration of CO₂ at the gas stream outlet [mol/cm³]

C_l^{out} : concentration of CO₂ at the liquid inlet [mol/cm³]
 C_w : concentration of CO₂ at the gas-liquid interface at the membrane phase [mol/cm³]
 D_{Am} : diffusivity of species A in the membrane phase
 D_{As} : diffusivity of species A in the shell side
 D_{At} : diffusivity of species A in the tube side
 H : dimensionless Henry's constant
 L : effective length
 Q_l : flow rate of liquid phase [cm³/min]
 r_0 : outer radius [cm]
 r : radial coordinate position [cm]
 r_e : free surface radius [cm]
 r_i : inner radius of fiber [cm]

하첨자

A : carbon dioxide
 s : shell side
 t : tube side

참고문헌

- Cooney, D. O. and Jackson, C. C.: *Chem. Eng. Comm.*, **79**, 153 (1989).
- Paul, J. and Pradier, C. M.: "Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues", Athenaeum Press Ltd, U.K.(1994).
- Karoor, S. and Sirkar, K. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 674(1993).
- Sirkar, K. K.: *ACS Symposium Series*, **642**, 222(1996).
- Ahmed, T. and Semmens, M. J.: *J. Mem. Sci.*, **69**, 11(1996).
- Papadopoulos, T. and Sirkar, K. K.: *J. Mem. Sci.*, **94**, 163(1994).
- Majumdar, S., Guha, A. K. and Sirkar, K. K.: *J. AIChE*, **34**, 1135 (1988).
- Ghosh, A. C., Borthakur, S. and Dutta, N. N.: *J. Mem. Sci.*, **96**, 183 (1994).
- Guha, A. K., Majumdar, S. and Sirkar, K. K.: *J. Mem. Sci.*, **62**, 293(1991).
- Guha, A. K., Majumdar, S. and Sirkar, K. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 593(1992).
- Majumdar, S., Sengupta, A., Cha, J. S. and Sirkar, K. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 667(1994).
- Park, S. W., Suh, D. S., Hwang, K. S. and Kumazawa, H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **14**, 285(1997).
- Rangwala, H. A.: *J. Membrane Sci.*, **112**, 229(1996).
- Karoor, S.: Ph. D. Dissertation, Stevens Institute of Technology, U.S.A.(1992).
- Happel: *J. AIChE*, **5**(2), 174(1959).
- Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N.: "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, Inc., U.S.A.(1960).
- Burden, R. L. and Faires, J. D.: "Numerical Analysis", PWS publishing com., U.S.A.(1993).
- Kim, B. S. and Harriott, P.: *J. Colloid Interface Sci.*, **115**, 1(1987).
- Geankoplis, C. J.: "Mass Transport Phenomena", Holt, Rinehart and Winston, Inc., N.Y., U.S.A.(1972).
- Skelland, A. H. P.: "Diffusional Mass Transfer", John Wiley & Sons, Inc., U.S.A.(1974).