

## 중공사막 접촉기를 통한 탄산칼륨 수용액으로의 이산화탄소 흡수거동 연구

염봉열 · 김민수 · 이용택 · 박유인\* · 이규호\*†

충남대학교 공과대학 화학공학과  
\*한국화학연구소 분리소재연구센터  
(1998년 3월 18일 접수, 1998년 7월 7일 채택)

### Absorption Behavior of Carbon Dioxide in Potassium Carbonate Aqueous Solution Using Hollow Fiber Membrane Contactor

Bong-Yeol Yeom, Minsoo Kim, Yongtaek Lee, You-In Park\* and Kew-Ho Lee\*†

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Chungnam National University  
\*Membrane and Separation Center, Korea Research Institute of Chemical Technology  
(Received 18 March 1998; accepted 7 July 1998)

#### 요 약

병류흐름 구조를 갖는 소수성의 다공성 중공사막 접촉기에서 이산화탄소 흡수에 대한 다양한 시스템 변수들의 영향을 고찰하였다. 흡수제로는 이산화탄소와 반응성이 있는 탄산칼륨 수용액을 사용하였으며, 반응에 의한 영향을 비교 고찰하기 위하여 순수물을 이용한 실험을 병행하였다. 기체는 이산화탄소와 질소의 혼합기체를 사용하였으며, 중공사막의 기공 상태는 혼합기체와 흡수제의 적절한 압력조절을 통하여 비젖음성 조건으로 유지하였다. 탄산칼륨 수용액을 흡수제로 사용했을 경우, 순수물에 비하여 실험변수들에 따라서 약 4-6배 정도 더 큰 이산화탄소의 투과속도를 얻을 수 있었으며, 흡수제 내의 탄산칼륨의 농도가 증가할수록, 그리고 혼합기체의 압력과 유속이 증가할수록 흡수속도가 증가함을 알 수 있었다.

**Abstract**—The effects of various system parameters on the absorption of carbon dioxide into the absorbent liquid were investigated in a hydrophobic microporous hollow fiber membrane contactor with a configuration of countercurrent. An aqueous potassium carbonate solution was used as an absorbent and its permeation results were compared to those obtained with pure water to figure out the effect of chemical reaction. The mixture of carbon dioxide and nitrogen was used as an inlet gas and the pore condition of the hollow fiber membrane was hold to be nonwetted through an appropriate control of pressures of a mixture gas and an absorbent. In case of an aqueous potassium carbonate solution used as an absorbent, the permeation rate of carbon dioxide was about 4-6 times higher than that in pure water. The permeation rate was increased with the increments of the concentration of potassium carbonate in an absorbent, the pressure and the flow rate of a mixture gas.

Key words: Carbon Dioxide, Hollow Fiber Membrane, Potassium Carbonate, Permeation Rate

#### 1. 서 론

지구온난화를 야기시키는 중요한 기체 성분 중의 하나인 이산화탄소의 분리·회수는 지구 환경 파괴의 주성분 분리측면에서 중요하며, 메탄올 등 다양한 화학약품들을 생산하는 원료로서 이산화탄소를 주로 이용하는 C1 화학 공정에 매우 중요하다[1]. 대기 중으로 배출되는 이산화탄소의 양은 에너지 수요증가와 밀접한 관련이 있으며, 화력발전소, 제철소, 시멘트 공장, 기타 화학관련 공장에서 발생하는 양이 이산화탄소 총 배출량의 약 50-70%를 차지하고 있다[2].

기존의 이산화탄소의 분리에 사용되어온 방법인 흡수탑(absorption tower) 정제기술이나 고정층칼럼(packed column) 기술 등은 기체에

의한 액체의 범람(flooding) 현상이나 편류(channeling) 현상 등의 기술적인 단점들을 가지고 있을 뿐만 아니라, 기체와 액체 각각의 흐름을 독립적으로 제어할 수 없다[3]. 따라서 기존의 상용공정들의 이러한 단점을 극복하기 위하여 새로이 관심을 갖게 된 공정 중 하나가 다공성의 소수성 고분자 분리막(microporous hydrophobic polymeric membrane)을 이용하여 기체를 분리하는 방법으로서, 이산화탄소를 포함하는 혼합기체와 수용성 흡수제를 인위적으로 접촉시켜 이산화탄소를 분리하는 중공사막 접촉기(hollow fiber membrane contactor) 방식이다[4-8]. 중공사막 접촉기는 기체와 액체의 흐름을 독립적으로 제어할 수 있으므로, 고정층칼럼에서 액체가 주입(loading)되지 않을 정도의 낮은 유속에서나 혹은 범람에 의한 제한속도 이상의 유속에서도 안정하게 조작이 가능하며[3-4], 다른 공정들에 비하여 상당히 큰 기-액 접촉면적을 갖는다. 반면에 막 자체로 인한 물질전달

†E-mail: khlee@pado.kRICT.re.kr

저항의 증가와 침적물 등으로 인한 막 오염(fouling), 그리고 고정층 칼럼에 비해 비싼 설치비 등의 단점을 가지고 있으므로[8-9], 막 자체로 인한 물질전달 저항의 증가로 인하여 발생하는 중공사막 접촉기의 분리효율 저하를 감소시키기 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다[9].

Qi와 Cussler[5]는 수산화나트륨 수용액을 흡수제로 사용하여 이산화탄소를 분리할 시에, 중공사막 접촉기에 유입되는 흡수제내에서 기체성분의 농도변화를 표현할 수 있는 물질전달 지배방정식을 유도하였으며, 이를 이용하여 유속과 농도 등에 따른 중공사막 접촉기의 성능 거동에 대하여 고찰하였다. 또한 Kreulen[3, 11] 등은 수산화나트륨 수용액을 이용하여 혼합기체 중에 포함된 이산화탄소를 중공사막 접촉기를 통하여 분리하고자 하였는데, 흡수제내의 이산화탄소 흡수거동을 Graetz-Leveque 상관관계식으로 표현하였으며, 중공사막 표면을 실리콘 코팅하여 흡수제가 기공에 침투하여 물질전달 저항이 증가하는 것을 감소시키고자 하였다. Karoor와 Sirkar[8]는 다양한 흐름배치를 갖는 중공사막 접촉기를 이용하여 혼합기체의 분리에 대하여 고찰하였으며, 수치해석을 통하여 분리거동을 만족스럽게 예측할 수 있음을 보였다. 이외에도 중공사막 접촉기를 인공폐에 응용한 연구[9]와 화력발전소에서 발생하는 연소기체내에 포함되는 이산화탄소를 제거하기 위하여 중공사막 접촉기를 사용한 연구도 진행되었다[10].

중공사막 접촉기를 기체 분리에 이용할 경우, 사용된 중공사 자체에 기체에 대한 선택도(selectivity)를 가지는 것이 아니고 단지 기-액 계면을 형성하는 접촉기의 기능만을 가지므로 분리하려는 기체 성분에 선택적으로 작용하는 흡수제를 선정하여야만 한다. 기존 상용공정에서 이산화탄소 분리를 위하여 사용되어온 흡수제로는 수산화나트륨[5], 카보네이트 계열의 탄산칼륨[11-13], 그리고 아민 계열의 MEA(monoethanolamine)[14], DEA(diethanolamine)[8] 등이 있으며[15], 이들은 이산화탄소와 가역적인 화학반응(reversible chemical reaction)을 일으켜 복합화합물을 생성함으로써 순수물과 같이 반응에 의한 영향이 거의 없는 물리적인 흡수에 의한 것보다 더 많은 양의 이산화탄소를 흡수, 분리할 수 있다[16].

본 연구에서는 흡수제로서 탄산칼륨 수용액을 선택하였으며, 탄산칼륨 수용액내의 탄산칼륨 농도가 이산화탄소의 흡수·분리에 미치는 정량적 실험 연구가 수행되지 않았음에 착안하여 중공사막 접촉기에서 여러 농도의 탄산칼륨 수용액을 흡수제로 사용했을 경우의 이산화탄소 분리거동을 다양한 공정변수들, 즉 흡수제의 농도와 유속, 혼합기체의 유속과 압력변화에 대하여 고찰하였으며, 이에 대한 결과를 이산화탄소를 주로 물리적으로 흡수하는 순수물을 흡수제로 사용한 결과들과 비교하여 흡수제의 화학반응이 이산화탄소의 분리거동에 어떠한 영향을 주는지 고찰하고자 하였다.

## 2. 모듈 제작 및 실험방법

### 2-1. 시약 및 실험재료

중공사막 모듈을 기-액 접촉기로 사용한 본 실험에서는 20:80 비율의 이산화탄소와 질소 혼합기체를 한국산업가스에서 구입하여 사용하였고, 흡수제로는 기존의 기체흡수공정에 폭넓게 사용되어 왔으며, 이산화탄소와의 반응 메커니즘이 비교적 잘 알려져 있는 탄산칼륨 수용액을 사용하였으며, 또한 반응에 의한 이산화탄소의 흡수 증가를 비교, 고찰하기 위하여 순수물을 흡수제로 사용하였다.

한편 이산화탄소 분리 실험에 사용된 중공사막은 소수성 막으로 Hoechst Celanese사의 Celgard X-20 다공성 폴리프로필렌 중공사막을 사용하였으며, 본 실험에 사용된 중공사막의 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Dimension of Celgard X-20 hollow fiber

ID(μm)	OD(μm)	Porosity(%)	Bubble point pressure(psi)
400	450	40	150

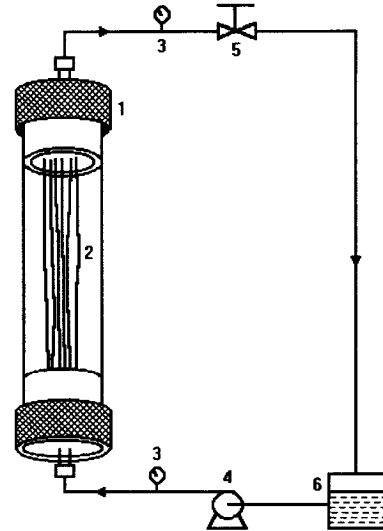


Fig. 1. Leak test apparatus.

1. Pre-potting module
2. Hollow fibers
3. Pressure gauge
4. Rotary pump
5. Needle valve
6. Reservoir

### 2-2. 중공사막 모듈 제작

모듈 제작과정은 다음과 같다. 중공사막을 알맞은 크기로 잘라 양 끝을 테이프로 고정하는데, 이때 중공사막을 절단시에 중공사막의 모양이 변형되거나 막 표면이 오염되지 않도록 주의한다. 원하는 갯수의 중공사막이 준비되면 중공사막의 양 끝에 실란트를 고르게 바른 후, 중공사막 다발을 누수실험용 모듈에 고정시킨다. 이때 사용된 실란트가 완전히 경화된 후, 편홀이 있거나 새는 중공사막을 제거하기 위하여 누수실험을 실시하며, 이때 사용되는 누수실험장치를 Fig. 1에 도시하였다. 누수실험은 중공사막 내부로 순수물을 약 20 psig의 압력으로 흘려보내며 일정 시간(약 2시간)이 지난 후에 중공사막 벽을 통하여 물이 유출되는 중공사막을 제거하는 방법을 사용하였다. 이렇게 누수실험을 통과한 중공사막을 이용하여 실험에 사용할 모듈을 제작한다. 실란트를 사용하여 중공사막을 모듈에 고정시킨 후 약 1일 정도 경과되어 실란트가 경화된 후 모듈 안쪽을 에폭시로 채워넣는다. 이렇게 제작된 중공사막 모듈의 사양을 Table 2에 나타내었다.

### 2-3. 중공사막 압력조건

다공성 중공사막의 막내부로 혼합기체가, 외부인 동체측(shell-side)으로 흡수제가 흐르는 경우, 이때 모듈내의 흐름배치와 기공내에서의 이산화탄소 농도분포는 Fig. 2와 같다. 막 기공이 혼합기체로 채워지는 경우나, 혹은 흡수제로 채워지는 경우의 조건은 일차적으로

Table 2. Characteristics of Celgard X-20 hollow-fiber module

Module type	Contact length(cm)	ID Fiber (cm)	Packing no.	Fraction	Contact area(cm <sup>2</sup> )	Module volume(cm <sup>3</sup> )
Celgard X-20 hollow fiber	20	3.5	5	0.002612		0.0735

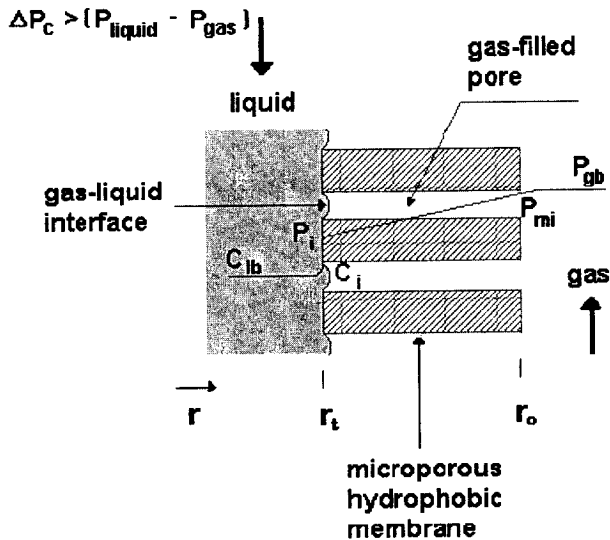


Fig. 2. Non-wetted mode of hydrophobic membrane based gas-liquid contact.

(g : gas, m : membrane, l : liquid, i : interface, b : bulk)

Table 3. Critical Pressure of Celgard X-20 hollow fiber

	Surface tension	Angle(degree)	Critical pressure( $\Delta P_c$ )
Pure water	72 mN/m	115	176.5 psia
5 wt% $K_2CO_3$	43 mN/m	102	51.8 psia
10 wt% $K_2CO_3$	33 mN/m	97	23.3 psia

중공사막의 재질에 좌우된다. 그러나 소수성 중공사막이라 할지라도 중공사막 양단에 걸리는 물리적인 압력차이의 조절을 통하여 기공의 상태를 Fig. 2에서와 같이 유지할 수 있다. 즉 비젓음성 조건을 만족시키기 위해서는 적절한 압력조건, 즉  $\Delta P_c > (P_{liquid} - P_{gas})$ 를 만족하도록 혼합기체와 흡수제 각각의 압력을 조절해야 하며, 임계압력(critical pressure)  $\Delta P_c$ 는 아래의 Laplace 식을 사용하여 계산할 수 있다[17].

$$\Delta P_c = - \frac{2(\text{표면장력})(\cos\theta)}{(\text{최대기공크기})} \quad (1)$$

여기서  $\theta$ 는 표면의 접촉각이다. 위의 식을 사용하여 계산한 Celgard X-20 중공사막의 임계압력을 Table 3에 나타내었다.

## 2.4. 실험장치 구성

전체적인 장치의 구성은 Fig. 3과 같다. 혼합기체의 유량은 비누방울 유량계(soap film flowmeter, Hewlett-Packard)를 사용하여 측정하였으며, 각 라인에서의 압력은 압력계(Span instruments, 범위 0-30 psig)를 이용하여 측정하였고, 니들밸브를 사용하여 유입되는 혼합기체의 유속을 조절하였다. 모듈에 흡수제를 공급하기 위해서 자동 Master-flex 펌프(model: Digistaltic, pump head: PTFE tubing pump (model 77390-00))를 사용하였으며, 항온조(Lauda Co.)를 사용하여 모듈을 일정 온도로 유지시켰다. 모듈을 통과한 혼합기체가 기체크로마토그래프의 칼럼에 직접 유입되도록 중공사막 모듈을 통과하여 나온 혼합기체를 기체크로마토그래프에 온라인으로 연결하여 분석하였다. 흡수제 저장용기에는 질소 퍼지하여 공기 중에 포함된 이산화탄소가 흡수제내로 유입되는 것을 막아 실험상의 오차를 줄이고자 하였다.

## 2.5. 실험방법

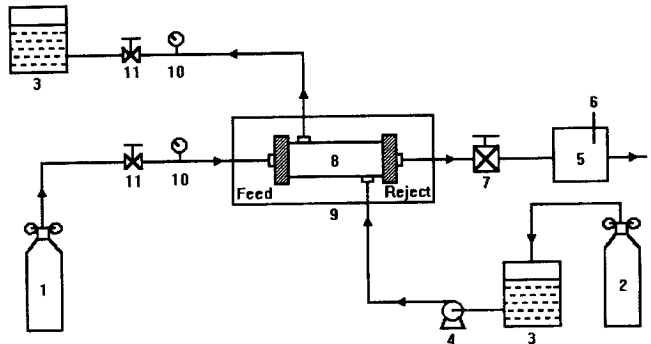


Fig. 3. Schematic experimental setup for gas absorption using hollow fibers.

1. Mixture gas bomb
2. Nitrogen gas bomb
3. Absorbent reservoir
4. Rotary pump
5. Gas chromatograph
6. Soap film flowmeter
7. Back pressure regulator
8. Membrane contactor
9. Thermosatic
10. Pressure gauge
11. Needle valve

다양한 실험변수들에 따른 중공사막 접촉기에서의 이산화탄소 분리거동을 고찰하고자 하였으며, 유입측과 배출측의 이산화탄소 조성의 변화를 TCD(thermal conductivity detector) 검출기가 부착된 기체크로마토그래프(HP Model 5890)를 이용하여 측정하였다.

중공사의 기공 조건은 혼합기체로 채워져 있는 상태인 비젓음 조건에서 실험을 수행하였으며, 이를 위하여 액상인 흡수제의 압력은 10 psig로, 기상인 이산화탄소와 질소의 혼합기체 압력은 4-6 psig로 조절하여 실험을 수행하였다. 이러한 압력범위에서 실험을 수행할 때에 혼합기체가 기포의 형태로 액상에 유입되거나 기체가 흐르는 관을 통하여 액체가 응축되는 현상이 나타나지 않음을 확인하였다. 또한 혼합기체가 충전율(packing fraction)이 작은 모듈측으로 흐를 경우 편류(channeling) 현상이나 우회(bypass) 흐름이 생김으로 인하여 흡수제와 혼합기체 사이의 고른 접촉이 어렵기 때문에 중공사막 접촉기의 분리효율 감소가 발생하게 된다. 따라서 흡수제를 모듈측으로, 그리고 혼합기체를 중공사막 내부로 흐르도록 하여 혼합기체와 흡수제가 서로 고르게 접촉할 수 있도록 하였다. 중공사막 접촉기 모듈의 배치는 수평배치와 수직배치를 생각할 수 있으나, 어떠한 배치 구조를 가지는 경우라도 중공사막 접촉기의 성능에는 큰 영향을 미치지 않으므로[8], 본 연구에서는 모듈을 수평으로 설치하여 혼합기체와 흡수제가 서로 향류(countercurrent)로 흐르도록 하였다.

검량곡선은 주사기를 사용하여 여러 부피의 순수한 이산화탄소를 기체로부터 취하여 기체크로마토그래프에 주입시켰을 때 얻어진 면적 데이터를 사용하여 작성하였다. 이때 데이터의 신뢰성을 위하여 각각의 부피당 평균 5회 이상의 주입을 통하여 얻어진 데이터의 평균값을 사용하여 검량곡선을 작성하였고, 이때의 기체크로마토그래프 조건은 실험과 동일하게 오븐온도 110 °C, 검출기와 주입기 온도는 각각 160 °C 그리고 수송기체 유속이 75 cc/min이 되도록 조절하였다.

비누방울 유량계를 사용하여 기체크로마토그래프의 수송기체로 사용된 헬륨의 유속이 75 cc/min이 되도록 조절한 후, 기체크로마토그래프의 시그날이 안정되면 저장 용기 안의 이산화탄소와 질소의 혼합기체를 중공사막 내부로 흘려보내기 위해 조절기(regulator) 밸브를 열고, 니들밸브를 이용하여 원하는 기체의 유속으로 조절한 후, 중공사막내의 기체 압력을 모듈 배출구측에 설치된 압력조절기(Tescom Co.)를 이용하여 원하는 압력으로 조절하였다. 기체 유속이 조절되면 펌프를 작동시켜서 흡수제를 중공사 모듈 내부로 유입시

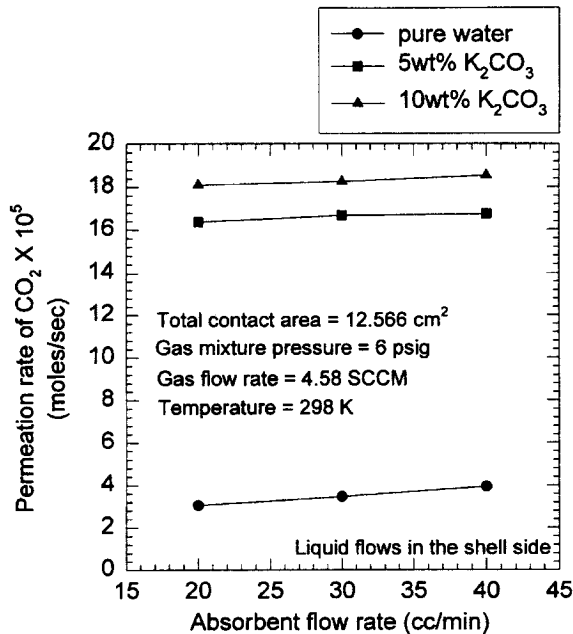


Fig. 4. Permeation rate of CO<sub>2</sub> versus absorbent flow rate with different concentrations of absorbent.

켰다. 흡수제가 모듈내로 들어가기 전에 압력 게이지를 설치하였고 모듈을 통과하여 나오는 쪽에 밸브를 설치하였으며, 이를 사용하여 비젯음성 조건에 적합한 압력으로 조절하였는데, 이때의 흡수제 압력은 약 10 psig, 혼합기체의 압력은 4-6 psig로 조절하였다. 위의 모든 조작들이 완료되면 약 30분 간격으로 통과되어 나오는 기체의 조성을 기체크로마토그래프로 측정하고, 혼합기체의 농도변화가 시간에 따라 변화되지 않을 때까지 계속하였다.

### 3. 결과 및 고찰

중공사막 접촉기를 이용하여 혼합기체 중에 포함된 이산화탄소를 제거하고자 할 경우, 여러 가지 공정 변수들이 분리거동에 미치는 영향을 고찰하고자, 반응이 있는 경우(탄산칼륨 수용액과 이산화탄소)와 반응이 없는 경우(순수물과 이산화탄소) 각각에 대하여 탄산칼륨 수용액의 농도, 흡수제와 혼합기체의 유속, 혼합기체의 압력 등의 변수들이 이산화탄소 분리거동에 미치는 영향을 고찰하였다.

#### 3-1. 흡수제 유속의 영향

Fig. 4에는 흡수제로 순수물과 5 wt%, 10 wt% 탄산칼륨 수용액을 사용했을 경우에 혼합기체로부터 흡수제내로 투과된 이산화탄소 투과속도의 변화를 흡수제의 유속에 대하여 도시하였다. 그림에 나타난 흡수제의 유속이 변화하는 모든 실험데이터에 대하여 기체의 유속은 4.58 SCCM으로, 온도는 298 K로 일정하게 유지하였으며, 이때의 혼합기체 압력은 6 psig이었고, 액상의 압력은 10 psig이었다.

그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 모든 흡수제에 대하여 흡수제의 유속이 증가함에 따라서 이산화탄소의 투과속도는 점차 느리게 증가하나 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 중공사막 모듈내로 유입되는 흡수제의 유속이 증가함에 따라서, 모듈내에서 중공사 주위에 형성되는 액상 경계층의 두께가 감소하게 된다. 따라서 이산화탄소가 물리적으로 용해된 이산화탄소의 농도구배와 반응에 의하여 형성된 중탄산이온의 농도구배에 의하여 벌크 흐름으로 확산해가는데 대한 액상의 물질전달 저항이 감소하게 된다. 결과적으로 전체 접촉

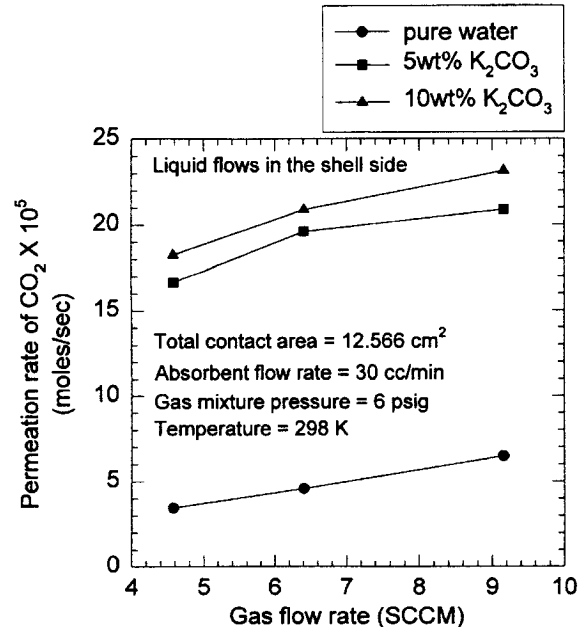


Fig. 5. Permeation rate of CO<sub>2</sub> versus gas flow rate with different concentrations of absorbent.

기에 흡수되는 이산화탄소의 양은 물질전달계수에 비례하기 때문에 투과속도가 증가한 것으로 판단된다. 유속이 증가하면 체류시간이 감소하고, 그 결과 출구 이산화탄소 농도의 감소에도 불구하고 유속 증가 효과가 더 크기 때문에 전체 투과 흡수속도가 증가하는 것으로 사료된다.

이산화탄소의 투과속도는 순수물을 흡수제로 사용하였을 경우보다는 탄산칼륨의 농도가 5 wt%인 경우가, 또한 10 wt%인 경우에 더 큰 값을 보이는 것을 알 수 있고, 이러한 경향은 흡수제의 유속이 증가함에 따라서 더 분명해짐을 알 수 있다. 탄산칼륨은 용해되어 탄산이온을 생성하고, 이는 물과 반응하여 수산화이온을 생성하게 됨으로, 흡수제내에 포함되는 탄산칼륨의 농도가 증가함으로써 이산화탄소와 반응할 수 있는 수산화이온의 양이 증가하게 된다. 최종적으로 이산화탄소와 수산화이온의 반응으로 인하여 중탄산이온이 생성됨으로, 이산화탄소는 물리적으로 용해된 형태와 화학반응에 의한 복합물의 형태로 이동하게 된다. 따라서, 이산화탄소가 단독으로 이동할 때에 비하여 더 많은 양의 이산화탄소가 흡수된다. 그러나 흡수제가 순수물인 경우에는 이산화탄소의 흡수가 주로 물리적인 용해에 의하여 이루어짐으로, 이산화탄소의 총 투과속도에 미치는 중탄산이온의 영향이 미미하며, 따라서 흡수제가 탄산칼륨 수용액인 경우에 비하여 이산화탄소의 흡수량이 상당히 작음을 알 수 있다.

#### 3-2. 혼합기체 유속의 영향

혼합기체의 유속 변화에 따른 이산화탄소의 투과속도 변화를 여러 농도의 탄산칼륨 수용액에 대하여 Fig. 5에 도시하였고, 이때 흡수제의 유속은 30 cc/min으로 일정하게 유지하였으며, 온도는 298 K, 혼합기체의 압력은 6 psig로 유지하였다.

그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 흡수제내로 흡수되는 이산화탄소의 투과속도는 혼합기체의 유속이 증가함에 따라서 점차 증가하는 것을 볼 수 있으며, 순수물에 비하여 탄산칼륨 수용액의 농도가 증가할수록 이산화탄소의 투과속도 역시 증가함을 알 수 있다. 이는 중공사 내부로 흐르는 혼합기체의 유속이 증가함에 따라서 기체상의 물질전달 저항이 감소하고 결과적으로 더 많은 양의 이산화탄소

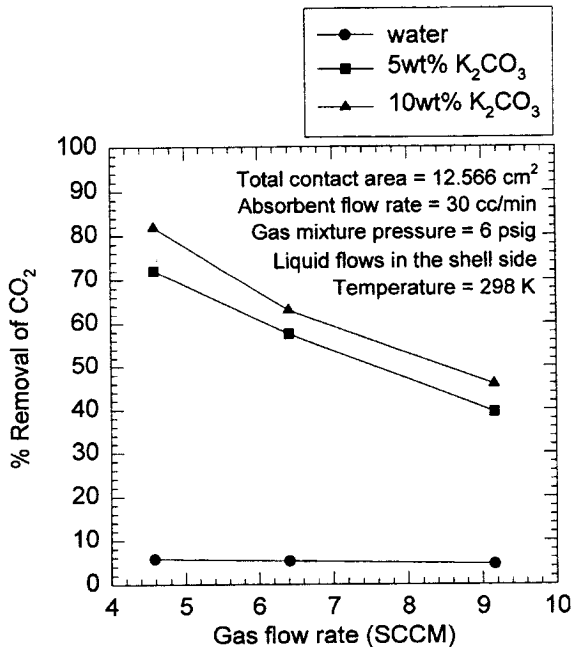


Fig. 6. CO<sub>2</sub> removal versus gas mixture flow rate with different concentrations of absorbent.

가 흡수되는 것으로 사료된다.

혼합기체의 유속변화에 따른 이산화탄소 제거율을 Fig. 6에 나타내었다. 혼합기체의 유속이 증가함에 따라서 이산화탄소의 투과속도는 증가하는데 반하여, 이산화탄소 제거율은 10 wt%의 경우에는 82 %에서 48 %로, 5wt %인 경우에는 72 %에서 40 %로 급격하게 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이는 혼합기체의 유속이 증가함에 따라서 중공사막으로 유입된 이산화탄소가 흡수제와 모두 접촉하지 못하고 배출되거나 반응가능한 충분한 시간 동안 접촉하지 못하고 배출되므로, 이산화탄소의 투과속도는 증가하나 제거율은 오히려 낮아지는 것으로 생각된다. 따라서 원하는 이산화탄소의 제거율을 얻기 위한 방법으로는 중공사막 접촉기의 길이에 대한 혼합기체의 유속을 적절히 조절하는 것과 혼합기체의 유속에 대하여 알맞은 중공사막의 유효접촉면적을 증가시키거나 중공사막 접촉기를 연속해서 설치함으로써 이를 수 있으리라 생각된다. 그러나 이에 비하여 순수물의 경우에 이산화탄소의 제거율은 6 % 정도였으나, 혼합기체의 유속이 증가함에 따라서 제거율의 변화가 크지 않음을 볼 수 있다. 이는 혼합기체 유속의 증가에 따른 기상의 물질전달 저항 감소의 효과와 모듈내로 유입된 모든 이산화탄소가 흡수제와 접촉하지 못하고 모듈을 통과하여 배출됨에 따른 제거율 감소가 거의 상쇄되기 때문으로 생각된다. 또한 순수물의 경우에는 탄산칼륨 수용액의 경우와 달리 반응에 의한 제거가 큰 영향을 차지하는 것이 아니라 순수물에 대한 이산화탄소의 용해도와 이산화탄소의 분압에 따른 흡수가 전체 이산화탄소의 흡수를 지배하기 때문인 것으로 사료된다.

### 3.3. 혼합기체 압력의 영향

중공사막 내부에 가해지는 혼합기체의 압력이 이산화탄소의 투과속도에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 이때 혼합기체의 유속은 4.58 SCCM, 흡수제의 유속은 30 cc/min 그리고 온도는 298 K로 일정하게 유지시켰다.

혼합기체 압력의 증가에 따라 이산화탄소의 투과속도 역시 점점 증가하였다. 이는 혼합기체의 압력 증가에 따라서 흡수제와 혼합기체 사이의 계면에서 이산화탄소의 용해도가 증가되기 때문으로 사

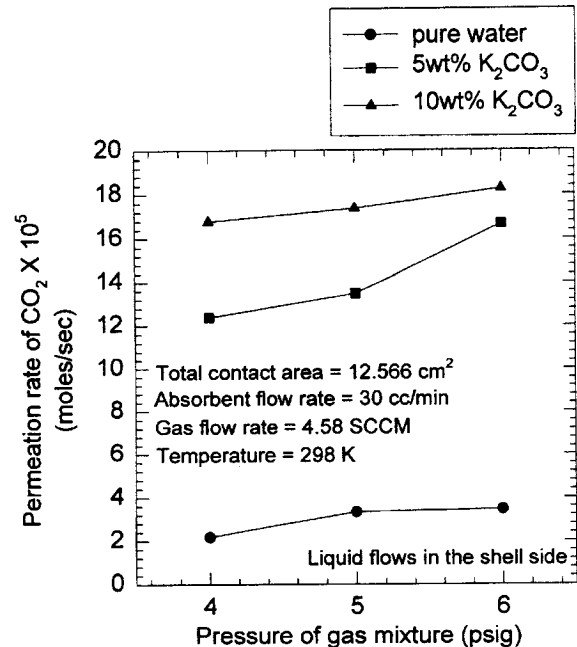


Fig. 7. Permeation rate of CO<sub>2</sub> versus pressure of gas mixture with different concentrations of absorbent.

료된다. 또한 흡수제가 순수물인 경우에 비하여 탄산칼륨 수용액인 경우, 혼합기체 압력의 증가에 따라서 이산화탄소의 투과속도가 계속 증가하는 경향을 나타내었다. 이 현상은 탄산칼륨 수용액의 경우 혼합기체의 압력이 증가됨에 따라서 기-액 계면에서 이산화탄소의 용해도가 증가함에 따라서 더 많은 양의 이산화탄소가 흡수되기 때문에 이산화탄소의 물리적인 흡수량이 증가하고 또한 반응에 의해서 흡수 가능한 양이 부가되어 전체적인 이산화탄소 흡수량이 증가하는 것으로 생각된다. 또한 이산화탄소의 투과속도가 압력에 따라서 계속 증가하는 경향을 나타내는 것으로 보아서, 반응이 수반되는 경우 이산화탄소를 흡수할 수 있는 중공사막 접촉기의 성능이 상당히 향상되는 것을 알 수 있다. 이에 비하여, 흡수제로 순수물을 사용한 경우에는 압력이 증가함에 따라서 소폭 상승함을 알 수 있으며, 이는 혼합기체가 모듈내에 머무는 일정한 시간 동안에 용해도에 의하여 증가할 수 있는 이산화탄소의 흡수량이 액상 경계층에서의 이산화탄소 농도의 순수한 증가에 의하기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.4. 탄산칼륨 농도의 영향

Fig. 8에는 흡수제로 사용된 탄산칼륨 수용액의 농도에 따른 이산화탄소의 투과속도 변화를 나타내었다. 탄산칼륨 수용액의 농도를 0, 3 wt%, 5 wt%, 10 wt%로 변화시키면서 분리거동을 고찰하였으며, 이 경우의 모든 데이터에 대하여 흡수제의 유속은 30 cc/min으로, 혼합기체의 유속은 4.58 SCCM으로, 그리고 혼합기체의 압력과 온도는 각각 6 psig와 298 K로 일정하게 유지하였다.

그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 흡수제내의 탄산칼륨 농도가 증가함에 따라서 흡수되는 이산화탄소의 양이 점차 증가됨을 알 수 있고, 특히 순수물을 사용했을 경우에 비하여 탄산칼륨 수용액의 농도를 3 wt%, 5 wt%, 10 wt%로 증가시켰을 때는 각각 거의 4.5배, 5.2배, 그리고 5.5배 정도 많은 양의 이산화탄소가 흡수됨을 볼 수 있다. 그러나 탄산칼륨의 농도가 증가함에 따라 투과속도는 증가하나 선형적으로 증가하는 것이 아니라 점차 증가율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 반응이 없는 경우에 비하여 화학반응에 의한 영향이 첨가되어 이산화탄소의 투과속도에서 급격한 증가를 보이나, 점차

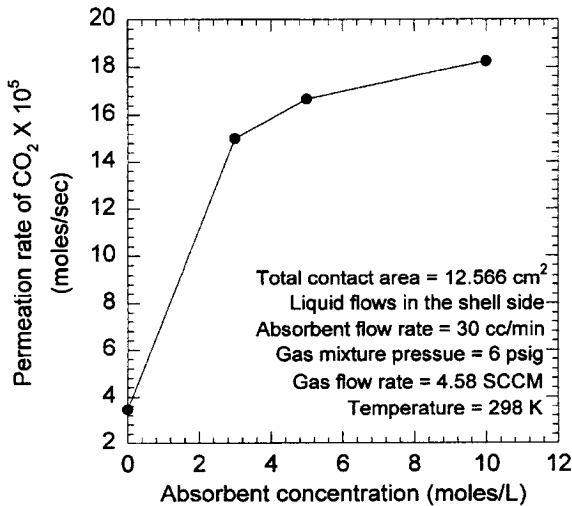


Fig. 8. Permeation rate of CO<sub>2</sub> versus absorbent concentration.

로 첨가되는 탄산칼륨의 양이 증가함에 따라서 이산화탄소의 투과 속도 증가가 화학적인 인자들, 즉 반응속도와 평형상수 등에 의하여 조절될 뿐만 아니라 물리적인 인자들, 즉 이산화탄소의 수용액내 용해도와 확산계수 그리고 중탄산이온의 확산계수 등에 의해서도 영향을 받기 때문인 것으로 생각된다. 실제로 이들 모든 물리적 특성 값들이 탄산칼륨 농도가 증가함에 따라 크게 낮아짐이 밝혀진 바 있다[18]. 따라서 흡수제내의 농도증가에 따라 흡수 투과속도가 크게 개선되지 않는 높은 농도 영역은 오히려 높은 비중과 점도를 초래하기 때문에 동력학적인 측면에서 경제적으로 바람직하지 못하다. 따라서 유속, 농도 그리고 접촉면적 등의 여러 공정조건들을 고려하여 공정을 최적화하는 것이 필요할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

중공사막 접촉기에서 탄산칼륨 수용액과 순수물을 흡수제로 사용하여 혼합기체내에 포함된 이산화탄소의 흡수실험을 수행하였으며, 이때 접촉기내에 공급되는 흡수제와 혼합기체의 유속을 독립적으로 조절이 가능하였다. 이산화탄소의 흡수에 영향을 끼치는 시스템 인자들, 즉 흡수제의 유속과 농도, 그리고 모질내에 유입되는 혼합기체의 유속과 이산화탄소의 분압 등에 따른 변화를 관찰할 수 있었다. 특히 혼합기체의 유속과 압력 그리고 흡수제의 농도가 이산화탄소의 흡수에 상당히 큰 영향을 주는 것을 알 수 있었으며, 순수물과의 결과 비교를 통하여 탄산칼륨 수용액을 흡수제로 사용했을 경우에, 상당히 큰 이산화탄소의 투과속도 증가를 관찰할 수 있었다. 따

라서 원하는 분리성능을 갖는 중공사막 접촉기를 설계하기 위해서는 이들 인자들에 대한 충분한 고려가 필수적으로 선행되어야 함을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 G-7 환경공학기술 개발사업(1996-1997년)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Ghosh, A. C., Borthakur, S. and Dutta, N. N.: *J. Membrane Sci.*, **96**, 183(1994).
2. Lee, K.-H., Kim, Y.-M., Park, Y.-I. and Nam, S.-E.: "Separation and Recovery of CO<sub>2</sub> from Flue Gases", Report No. NG 1008, Ministry of Environment, Korea.
3. Kreulen, H., Smolders, C. A., Versteeg, G. F. and van Swaaij, W. P. M.: *J. Membrane Sci.*, **78**, 197(1993).
4. Yang, M.-C. and Cussler, E. L.: *AIChE J.*, **32**, 1910(1986).
5. Qi, Z. and Cussler, E. L.: *J. Membrane Sci.*, **23**, 333(1985).
6. Ahn, J.-S. and Lee, S.-M.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 675(1996).
7. Kim, Y.-I., Jin, D.-W., Kim, J.-H., Choi, D.-U. and Park, D.-W.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 806(1996).
8. Karoor, S. and Sirkar, K. K.: *J. Membrane Sci.*, **112**, 229(1996).
9. Yang, M.-C. and Cussler, E. L.: *J. Membrane Sci.*, **42**, 273(1989).
10. Matsumoto, H., Kamata, T., Kitamura, H., Ishibashi, M., Ohta, H. and Nishikawa, N.: 2nd CO<sub>2</sub> Workshop, KRICT, Taejeon(1994).
11. Kreulen, H., Smolders, C. A., Versteeg, G. F. and van Swaaij, W. P. M.: *J. Membrane Sci.*, **78**, 217(1993).
12. Otto, N. C. and Quinn, J. A.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 949(1971).
13. Astarita, G., Savage, D. W. and Bisio, A.: "Gas Treating with Chemical Solvents", John Wiley & Sons, New York, NY(1983).
14. Laddha, S. S. and Danckwerts, P. V.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 479(1981).
15. Hii, S. and Takeuchi, H.: *Gas Separation & Purification*, **8**, 107(1994).
16. Meldon, J. H., Stroeve, P. and Gregoire, C. E.: *Chem. Eng. Commun.*, **16**, 263(1982).
17. Kim, B.-S. and Harriott, P.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **115**, 1(1987).
18. Yeom, B.-Y. and Lee, Y.: *Research Inst. of Ind. Technology, Chungnam National Univ.*, **11**, 1(1996).