

## 순환식 중공사막 접촉기를 이용한 이산화탄소의 분리

이용희<sup>1,2</sup> · 박유인<sup>1</sup> · 전대규<sup>1</sup> · 이용택<sup>2</sup> · 이규호<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>한국화학연구소 분리소재연구센터

<sup>2</sup>충남대학교 공과대학 화학공학과

(1999년 5월 15일 접수, 1999년 8월 27일 채택)

## Separation of Carbon Dioxide by Circulatory Hollow Fiber Membrane Contactor

Yonghee Lee<sup>1,2</sup>, You-In Park<sup>1</sup>, Daegy Jurn<sup>1</sup>, Yongtaek Lee<sup>2</sup> and Kew-Ho Lee<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>Membrane and Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology

<sup>2</sup>Department of Chem. Eng., College of Engineering, Chungnam National University

(Received 15 May 1999; accepted 27 August 1999)

### 요 약

흡수모듈과 진공식 탈착모듈로 구성된 순환식 중공사막 접촉기에서 이산화탄소 흡수, 분리에 대한 다양한 시스템 변수들의 영향을 고찰하였다. 흡수제로는 화학적 및 물리적 흡수제로 각각 탄산칼륨과 순수물을 사용하여 이산화탄소와 흡수제간의 반응에 따른 분리거동을 고찰하였다. 기체는 이산화탄소와 질소의 혼합기체를 사용하였으며, 중공사막의 기공상태는 혼합기체와 흡수제의 적절한 압력조절을 통해 비젯음성 조건을 유지하였다. 흡수모듈에서 흡수제의 유속이 증가할수록 이산화탄소 흡수속도는 증가하였으며, 특히 흡수제가 순수물인 경우에 비해 탄산칼륨일 때 크게 증가하는 경향을 보였다. 또한 혼합기체의 유속이 증가함에 따라 이산화탄소의 흡수속도 역시 증가하였다. 탈착모듈에서 진공도가 증가할수록 이산화탄소의 탈착속도는 증가하였으며, 탈착모듈로 유입되는 흡수제의 유속이 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다.

**Abstract** – The effects of various system parameters on the absorption and desorption of carbon dioxide into the absorbent liquid were investigated in a circulatory hollow fiber membrane contactor with absorption and vacuum mode desorption modules. An aqueous potassium carbonate solution was used as a chemical absorbent and its permeation results were compared to those obtained with pure water as a physical absorbent in order to figure out the effect of chemical reaction. The mixture of carbon dioxide and nitrogen was used as an feed gas, and the pore condition of hollow fiber membrane was hold to be non-wetted through an appropriate control of pressures of the mixture gas and the absorbent. The permeation rate of carbon dioxide was increased with the increment of the flow rate of the absorbent in the absorption module. Particularly, in the case of an aqueous potassium carbonate solution used as an absorbent, the permeation rate of carbon dioxide was higher than that in pure water. The permeation rate was increased with the increments of the flow rate of mixture gas. The desorption rate of carbon dioxide was increased with the increment of the vacuum degree in the desorption module, and the absorbent flow rate for the desorption module.

Key words: Carbon Dioxide, Circulatory Hollow Fiber Membrane Contactor, Absorption, Desorption

### 1. 서 론

산성기체인 이산화탄소는 지구 온난화 현상을 유발시키는 주요 온실기체 중 하나로 지구환경보전을 위한 기후의 안정성 확보라는 측면에서 발생원으로부터 이산화탄소를 효율적으로 분리·회수할 수 있는 기술의 개발은 매우 중요하다. 기존 이산화탄소 분리공정 중 하나인 흡수장치는 기체를 액상에 분산시킴으로써 물질 전달 속도를 증가시키고 동시에 기-액간의 접촉 면적을 넓히려 해왔다. 그러나, 기체의 분산을 기반으로 하는 장치는 기-액간의 접촉 면적을 정확하게 계산할 수 없으므로 장치가 필요 이상으로 과다하게 설계될 수 있는 문

제점을 가지고 있다[1-2]. 또한, 기존 공정들에서는 기체에 의한 액체의 범람(flooding)현상이나 편류(channeling)현상 등이 발생하여 액체나 기체의 유속에 제한을 주는 기술적인 단점들을 가지고 있다[2]. 따라서 이러한 기존 공정들의 단점을 극복하기 위하여 새로이 관심을 갖게 된 공정 중 하나가 다공성의 소수성 고분자 분리막을 이용하여 기체와 흡수제인 액체의 접촉을 인위적으로 제어할 수 있는 중공사막 접촉기 방식이라 할 수 있다. 중공사막 접촉기는 기체와 액체의 흐름을 독립적으로 조절할 수 있으며, 고정층 칼럼에서는 주입되지 않을 정도의 낮은 유속에서나 혹은 범람에 의한 제한속도 이상의 유속에서도 안정하게 조작이 가능하다[3-4]. 그리고 다른 공정들에 비해 매우 큰 기-액 접촉면적을 갖고 scale-up이 용이하다. 반면에 고분자막을 매개로 기체와 액체가 접촉하기 때문에 물질 전달 저항이 추

<sup>†</sup>E-mail: khlee@pado.kRICT.re.kr

가되어 투과도가 감소할 수 있으며 중공사막의 기공 내에서 상(phase) 사이의 경계가 존재하기 위해서는 임계압력차 이하에서 조업을 해야 하는 문제점을 갖는다[5-6]. 막 자체로 인한 물질 전달 저항의 증가로 인하여 발생하는 중공사막 접촉기의 분리효율 저하를 감소시키기 위해 모듈내에서 액체를 순환시키는 유동액막(flowing liquid membrane)이라는 방법으로 중공사 함침액막에 비해 액체의 순환효과로 모듈내에서의 물질 전달 저항을 낮출 수 있었다[7]. 또한, 한 개의 모듈내에서 흡수 및 탈착이 일어나는 기존 방법을 탈피하여 흡수와 탈착모듈을 완전히 분리하고, 이들 사이를 흡수제가 순환하는 방법을 제안하였는데, 이는 기-액 접촉에 따른 흡수와 막 분리의 두 기능을 동시에 갖는 원리이다[8-9].

본 연구에서는 분리된 흡수, 탈착모듈로 구성된 순환식 중공사막 접촉기를 사용하여 흡수제의 농도와 유속, 혼합기체의 유속 등 흡수모듈에서의 공정변수들과 진공방식의 탈착모듈에서 이산화탄소를 흡수한 흡수제가 모듈 내로 유입되는 유속과 진공압력변화 등 이산화탄소의 분리거동을 좌우하는 다양한 공정변수들을 고찰하였으며, 이러한 결과들을 이용하여 흡수, 탈착모듈을 연계한 연속적인 흡수, 탈착 공정을 통해 이산화탄소의 흡수, 분리 가능성과 흡수제의 재사용에 따른 분리거동을 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 실험재료

기-액 접촉기로 다공성 중공사막을 사용한 본 실험에서는 흡수제로는 화학적 흡수제로 이산화탄소와 반응 메커니즘이 비교적 잘 알려져 있는 탄산칼륨 수용액을 사용하였으며, 반응에 의한 이산화탄소의 흡수 증가를 비교, 고찰하기 위해 물리적 흡수제로 순수물을 사용하였다. 또한 기체는 이산화탄소와 질소의 비율이 20 : 80인 혼합기체(한국산업가스)를 사용하였다.

한편 본 실험에 사용된 다공성 중공사막은 친수성으로 알려져 있는 폴리설폰(polysulfone) 중공사막(모델명: PF 10, 대림산업)을 사용하였으며, 본 실험에서 사용한 중공사막의 특성을 Table 1에 나타내었다.

### 2-2. 중공사막 접촉기 제작

중공사막 접촉기의 제작 과정은 다음과 같다. 3/8" inch 스테인레스 스틸 튜브(sus tube)와 3/8" inch 스테인레스 유니온 티(sus union tee), 그리고, 3/8"에서 1/4" inch 튜브 크기로 줄이기 위한 크기 조정 유니온(reducing union)을 이용하여 중공사막 접촉기의 외부 본체를 제작하였다. 이렇게 제작된 중공사막 접촉기의 외부 본체에 중공사막 다발을 넣고 적당한 크기로 절단한 다음 실란트를 이용하여 중공사막의 양끝을 막는다. 그 다음 주사기를 이용하여 중공사막 접촉기의 외부 본체의 양끝에 에폭시를 일정량 주입한 다음 경화시킨다. 에폭시가 완전히 경화되면 중공사막이 막히지 않도록 절단한다. 이렇게 제작된 중공사막 접촉기의 사양을 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Dimension of polysulfone hollow fiber

I.D.( $\mu\text{m}$ )	O.D.( $\mu\text{m}$ )	Porosity(%)	Pore size( $\mu\text{m}$ )
1400	1700	2	0.1

Table 2. Characteristics of polysulfone hollow fiber module

Molule type	Contact length (cm)	I.D. (cm)	Fiber no.	Packing fraction	Contact area( $\text{cm}^2$ )	Modul volume( $\text{cm}^3$ )
Polysulfone hollow fiber	25	0.735	10	0.5	10.37	

### 2-3. 중공사막 압력조건

본 실험에서는 다공성 중공사막의 내부(tube-side)로 흡수제가 흐르고 외부인 동체측(shell-side)으로 혼합기체가 흐르게 하였다. 이때 중공사막 기공이 혼합기체로 채워지는 조건(gas-filled pore)이나, 혹은 흡수제로 채워지는 조건(liquid-filled pore)은 일차적으로 중공사막의 재질에 의해 좌우되며 또한, 중공사막 기공 양끝에 걸리는 물리적인 압력차이의 조절을 통해 유지할 수 있다. 즉, 본 연구에서와 같이 혼합기체가 중공사막의 기공을 채우는 비젯음성(non-wetted)조건을 만족시키기 위해서는 적절한 압력조건인  $\Delta P_c > (P_{\text{liquid}} - P_{\text{gas}})$ 을 만족하도록 조절해야 한다. 임계압력(critical pressure)  $\Delta P_c$ 는 아래의 Laplace 식으로부터 계산할 수 있다[9].

$$\Delta P_c = - \frac{2(\text{surface tension})(\cos\theta)}{(\text{maximum pore radius})}$$

여기서  $\theta$ 는 중공사막 표면의 접촉각(contactor angle)이다. 위의 식을 사용하여 계산한 폴리설폰 중공사막의 임계압력을 Table 3에 나타내었다.

### 2-4. 흡착-탈착 실험장치 구성

전체적인 실험장치의 구성은 Fig. 1과 같다. 흡수모듈 내부로 유입되는 혼합기체의 유속은 유량조절계(MFC, MKS Co.)를 이용하여 조절하였으며, 혼합기체의 압력은 압력조절기(back pressure regulator,

Table 3. Critical pressure of polysulfone hollow fiber

	Surface tension	Contact angle (degree)	Critical pressure ( $\Delta P_c$ )
Pure water	72 mN/m	69.78	82.2 psia
5 wt% $\text{K}_2\text{CO}_3$	43 mN/m	66.40	49.1 psia
10 wt% $\text{K}_2\text{CO}_3$	33 mN/m	65.07	37.7 psia

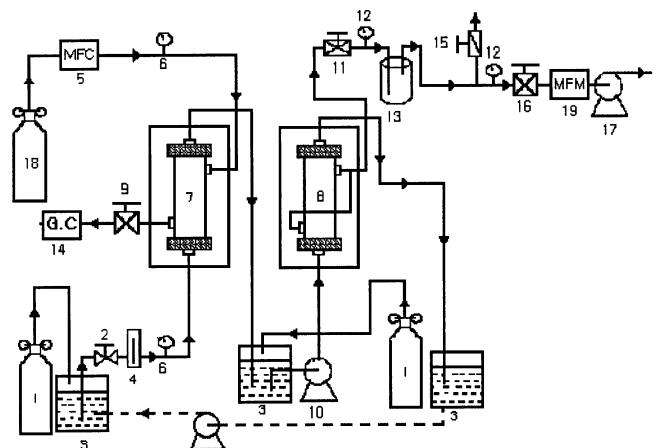


Fig. 1. Schematic experimental setup for gas absorption and desorption using hollow fibers.

- Helium gas bomb
- Needle valve
- Absorbent reservoir
- Liquid flow meter
- Mass flow controller(gas)
- Pressure gauge
- Absorption module
- Desorption module
- Back pressure regulator
- Master flux pump
- On-off valve
- Vacuum pressure gauge
- Vacuum trap
- Gas chromatograph
- Bellows valve
- Vacuum regulator
- Vacuum pump
- Mixture gas bomb
- Mass flow meter(gas)

Tescom Co.)를 이용하여 조절하였다. 또한 흡수제를 흡수모듈에 공급하기 위해 흡수제가 담겨있는 저장용기를 헬륨으로 가압하였으며, 흡수제의 유속은 니들 밸브(needle valve, Park Co.)를 이용하여 일정하게 유지시켰다. 흡수모듈의 기체 배출구는 유량 측정기와 기체크로마토그래프(Shimadzu Co.)를 온라인(on-line)으로 연결하여 모듈을 통과한 혼합기체의 유량과 조성을 측정하였다.

흡수모듈에서 배출된 이산화탄소를 흡수한 흡수제는 헬륨으로 퍼징(purging)시킨 중간 저장용기에서 펌프(Master-flex, Cole-Parmer Co.)를 이용하여 일정한 유속으로 탈착모듈에 주입하였다. 탈착모듈과 진공펌프(Ulvac, Sinku Kiko Co.)사이엔진공트랩을 설치하였으며, 유량 측정기와 기체크로마토그래프를 설치하여 흡수제로부터 탈착되어 나오는 이산화탄소의 유량과 농도를 측정하였다. 또한 진공압력계(Piz 100, Saskia)와 진공조절기(Tescom Co.)를 이용하여 진공압력을 조절하였다.

## 2.5. 실험방법

다양한 실험변수들에 따른 순환식 중공사막 접촉기에서의 이산화탄소 분리거동을 고찰하고자 하였으며, Table 4와 5에 본 연구의 실험 조건들을 나타내었다. 이산화탄소와 질소의 혼합기체를 유량조절계를 이용하여 흡수모듈의 동체측(shell-side)으로 일정하게 유입시켰다. 흡수제는 니들 밸브와 액체유량계를 이용하여 흡수모듈의 중공사막 내부(tube-side)로 일정하게 유입시켰으며, 흡수제 저장용기내의 압력은 헬륨을 이용하여 40 psig로 유지시켰다. 흡수모듈의 중공사의 기공 조건은 혼합기체로 채워져 있는 상태인 비젓음 조건으로 실험을 수행하였으며, 이를 위해서 혼합기체의 압력은 압력조절기를 이용하여 7 psig로 고정시켰으며, 흡수모듈에서 흡수제의 압력은 모듈 배출측에 장착되어 있는 니들 밸브를 이용하여 9 psig로 유지시켰다. 흡수모듈은 수직으로 설치하여 흡수제를 모듈의 하단부로 유입시켰으며, 혼합기체와 흡수제의 흐름은 서로 향류(countercurrent)로 흐르도록 하였다. 또한 흡수모듈의 혼합기체 유입측과 배출측에서 이산화탄소의 조성은 온라인(on-line)으로 연결된 기체크로마토그래프를 이용하여 측정하였다. 흡수모듈에서 배출된 이산화탄소를 흡수한 흡수제는 헬륨으로 퍼징(purging)시킨 중간 저장용기에서 펌프를 이용하여 일정한 유속으로 탈착모듈에 주입하였다. 탈착모듈에서 흡수제는 흡수모듈에서와 같이 중공사막의 내부(tube-side)로 흐르게 하였으며, 탈착모듈의 동체측(shell-side)엔진공펌프와 진공 압력조절기를 이용하여 중공사 기공 상태를 비젓음 조건이 유지되도록 진공압력을 조절하였다. 탈착모듈도 흡수모듈과 같이 수직으로 설치하여 이산화탄소를 흡수한 흡수제를 모듈의 하단부로 유입시켰으며, 모듈의 상단부에서 배출되는 흡수제는 다시 흡수모듈의 흡수제 저장용기로 흐려보냈다. 탈착모듈에서 배출된 기체는 진공트랩을 통과시켜 수분을 제거한 다음 유량측정기를

이용하여 유량을 측정하였으며, 기체의 성분은 기체크로마토그래프를 이용하여 측정하였다. 흡수모듈과 탈착모듈은 항온조를 이용하여 298 K를 유지시켰다.

## 3. 결과 및 고찰

순환식 중공사막 접촉기를 이용한 혼합기체 중에 포함되어 있는 이산화탄소의 분리·회수공정에서 다양한 공정 변수들이 분리거동에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 따라서, 흡수제와 이산화탄소의 반응 유무, 화학적 흡수제인 탄산칼륨 수용액의 농도, 흡수모듈에서 흡수제와 혼합기체의 유속, 탈착모듈에서 모듈로 유입되는 흡수제의 유속과 진공압력 등 시스템의 인자들이 이산화탄소 분리거동에 미치는 영향을 고찰하였다.

### 3-1. 흡수모듈에서 흡수제 유속의 영향

Fig. 2에는 흡수제로 순수물과 5 wt%, 10 wt% 탄산칼륨 수용액을 사용했을 경우에 흡수제 유속의 변화에 따른 혼합기체로부터 흡수제 내로 투과된 이산화탄소 투과속도의 변화를 도시하였다. 혼합기체의 유속과 압력은 10 SCCM과 7 psig로, 흡수제의 압력은 9 psig로 일정하게 유지하였다.

그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 모든 흡수제에 대하여 흡수제의 유속이 증가함에 따라 이산화탄소의 투과속도는 점차로 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 본 연구팀이 이미 발표한 연구논문[1, 10]에 게재했듯이 중공사막내로 유입되는 흡수제의 유속이 증가함에 따라 중공사막내에 형성되는 액상 경계층(boundary layer)의 두께가 감소하게 되어 이산화탄소가 물리적으로 용해된 이산화탄소의 농도구배와 반응에 의하여 형성된 중탄산이온의 농도구배에 의해 벌크(bulk) 흐름으로 확산되는데 대한 액상에서의 물질전달 저항이 감소하기 때문이다. 결과적으로 전체 접촉기에 흡수되는 이산화탄소의 양은 물질전달 계수에 비례하기 때문에 투과속도가 증가하는 것으로 보인다. 또한 흡수제의 유속이 증가하면 체류시간이 감소하고, 그 결과 배출구에서의 이산화탄소 농도의 감소에도 불구하고 유속 증가 효과가 더 크기 때문에 전체 투과 흡수속도가 증가하는 것으로 판단된다.

이산화탄소의 투과속도는 순수물을 흡수제로 사용하였을 경우보다 는 탄산칼륨의 농도가 5 wt%와 10 wt%일 경우에 더 큰 값을 보이는

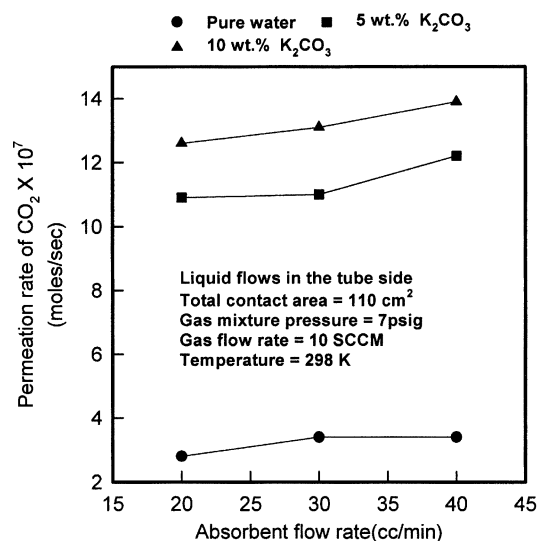


Fig. 2. Permeation rate of CO<sub>2</sub> versus absorbent flow rate with various concentrations of absorbent.

Table 4. Experimental conditions for absorption

Fiber no.	Absorbent	Absorbent flow rate (cc/min)	Gas flow rate (cm <sup>3</sup> /min)	Temp. (°C)
10	Pure water	20	5	25
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5 wt%	30	7.5	
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10 wt%	40	10	

Table 5. Experimental conditions for desorption

Absorbent	Vacuum pressure (torr)	Absorbent flow rate (cc/min)
Pure water	50	20
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5 wt%	100	30
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10 wt%	400	30

것을 알 수 있었다. 흡수제의 유속이 증가함에 따라 더 분명해진다. 이러한 경향은 본 연구팀이 이미 발표한 연구논문[11]에 게재했듯이 수용액상의 이산화탄소는 물과 반응하여 수소이온( $H^+$ )과 중탄산이온( $HCO_3^-$ )을 생성하고 탄산칼륨은 물에 용해되어 용액내에서 알칼리이온( $K^+$ )과 탄산이온( $CO_3^{2-}$ )으로 분해되며 생성된 탄산이온은 가수분해하여 중탄산이온과 수산화이온( $OH^-$ )을 형성한다. 즉, 탄산염은 수용액상에서 이산화탄소와 직접 반응하는 것이 아니라 수산화이온의 생성원으로 작용한다. 이렇게 생성된 수산화이온은 이산화탄소와 반응하여 중탄산이온을 형성하고, 생성된 중탄산이온이 이산화탄소의 촉진수송 역할을 수행한다. 따라서 탄산칼륨의 농도가 증가함에 따라 흡수제 내에 물리적으로 용해된 이산화탄소와 반응할 수 있는 수산화이온의 양이 증가하게 되고, 최종적으로는 이산화탄소와 수산화이온의 반응에 의해 생성되는 중탄산이온의 양이 증가한다. 중공사막내에서 이산화탄소는 흡수제에 물리적으로 용해된 형태와 위와 같이 중탄산이온의 형태로 각각 액상 경계층으로부터 반대방향으로 농도구배에 의해 이동하므로 이산화탄소가 단독으로 이동할 경우에 비해 더 많은 양의 이산화탄소가 흡수된다. 그러나, 흡수제가 순수물인 경우에는 이산화탄소의 흡수가 주로 물리적인 용해에 의하여 이루어짐으로, 이산화탄소의 총 투과속도에 미치는 중탄산이온의 영향은 아주 작으며, 따라서 흡수제가 탄산칼륨 수용액인 경우에 비해 이산화탄소의 흡수량이 상당히 작음을 알 수 있다.

Fig. 3에는 흡수제의 유속변화에 따른 혼합기체 내에서의 이산화탄소 제거율을 도시하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 실험조건 내에서 탄산칼륨 농도가 5 wt%와 10 wt%인 경우 이산화탄소 제거율이 각각 75%와 84%이었으며, 흡수제로 탄산칼륨을 사용한 경우 흡수제의 유속이 증가함에 따라 이산화탄소의 제거율이 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 또한 흡수제의 유속이 증가함에 따라 흡수제 농도에 의한 이산화탄소 제거율의 차이가 점차 증가하는 이유는 흡수제의 유속이 낮을 경우에는 액상 경계층 내에서의 물질전달 저항으로 인하여 농도구배에 의한 확산이 원활히 이루어지지 못한다. 그러나, 흡수제의 유속이 빠른 경우에는 벌크 흐름으로의 확산이 원활히 이루어져 탄산칼륨의 농도가 높을수록 반응에 의해 생성되는 중탄산이온의 양이 상대적으로 많아지며, 따라서 이산화탄소 제거율의 차이가 흡수제의 유속이 증가함에 따라 조금씩 증가하는 것으로 사료된다. 반면에 흡수제가 순수물의 경우 실험조건하에서 이산화탄소

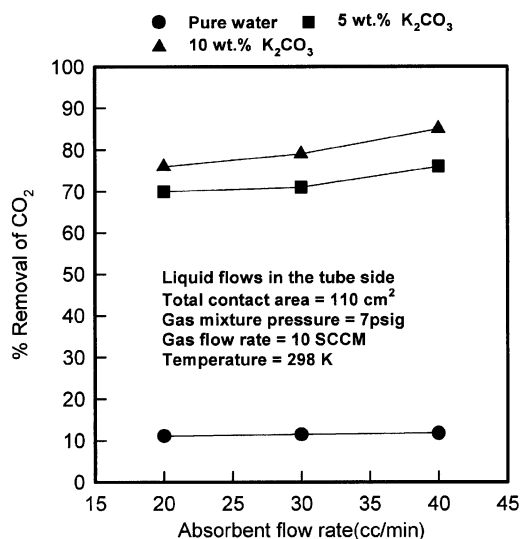


Fig. 3. Removal % of CO<sub>2</sub> versus absorbent flow rate with various concentrations of absorbent.

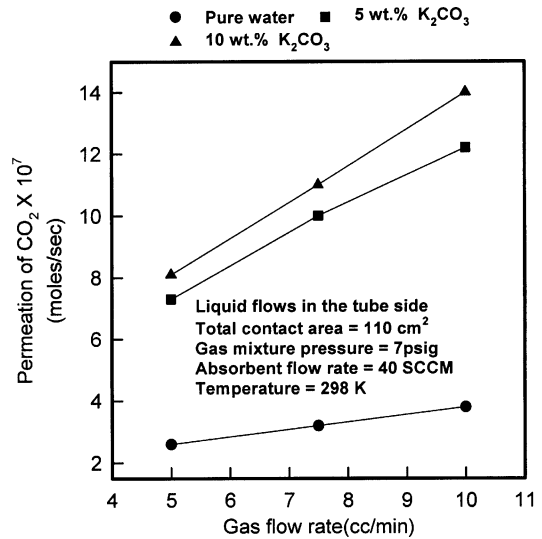


Fig. 4. Permeation rate of CO<sub>2</sub> versus gas flow rate with various concentrations of absorbent.

제거율이 20% 이하이며, 흡수제 유속이 증가함에 따라서 그 증가율이 거의 일정해지는 것을 볼 수 있다.

### 3-2. 흡수모듈에서 혼합기체 유속의 영향

Fig. 4에는 혼합기체의 유속변화에 대한 이산화탄소의 투과속도 변화를 여러 농도의 흡수제에 대하여 도시하였다. 흡수제의 유속은 40 cc/min, 압력은 9 psig로, 혼합기체의 압력은 7 psig로 유지하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 순수물의 경우에는 이산화탄소의 투과속도가 혼합기체의 유속이 증가함에 따라 서서히 증가하는 반면, 흡수제가 탄산칼륨인 경우에는 농도가 증가할수록 순수물에 비해 이산화탄소의 투과속도가 급격히 증가함을 알 수 있다. 이는 혼합기체의 유속이 증가함에 따라 단위 시간당 흡수제와 반응하는 이산화탄소의 양이 증가하기 때문에 더 많은 양의 이산화탄소가 흡수되는 것으로 사료된다. Fig. 5에는 혼합기체의 유속변화에 따른 이산화탄소의 제거율을 도시하였다. 혼합기체의 유속이 증가함에 따라 이산화탄소의 제거율은 크게 감소하는 경향을 보는데, 이는 혼합기체의 유속이 증가

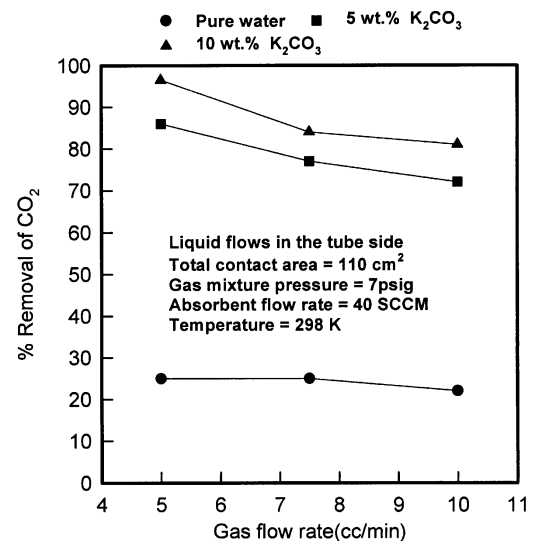


Fig. 5. Removal % of CO<sub>2</sub> versus gas mixture flow rate with various concentrations of absorbent.

함에 따라 흡수제와 반응할 수 있는 충분한 시간동안 접촉하지 못하고 배출되기 때문에 보인다. 따라서 적절한 이산화탄소 제거율을 얻기 위해서는 흡수제와 혼합기체가 충분히 반응할 수 있는 접촉시간을 제공함으로써 가능하리라 판단된다. 흡수제가 순수물인 경우에는 탄산칼륨에 비해 혼합기체 유속에 따른 이산화탄소 제거율의 변화가 크지 않은 것을 볼 수 있다. 이는 반응에 의하여 이산화탄소를 흡수하는 탄산칼륨 수용액과는 달리 순수물은 이산화탄소의 용해도와 분압에 의한 흡수가 지배적이기 때문에 혼합기체의 유속 증가에 따른 이산화탄소의 공급량 증가만큼 이산화탄소의 절대 흡수량이 증가할 수 없을 것으로 보여지며, 따라서 이산화탄소의 제거율도 다소 감소한 것으로 사료된다.

### 3-3. 탈착모듈에서 진공도의 영향

탈착모듈에서 이산화탄소를 흡수한 흡수제가 증공사막 내부(tube-side)로 흐르는 경우 탈착모듈의 동체(shell-side)의 진공압력 변화에 따른 이산화탄소의 투과거동을 고찰하였다. Fig. 6과 7은 흡수모듈에

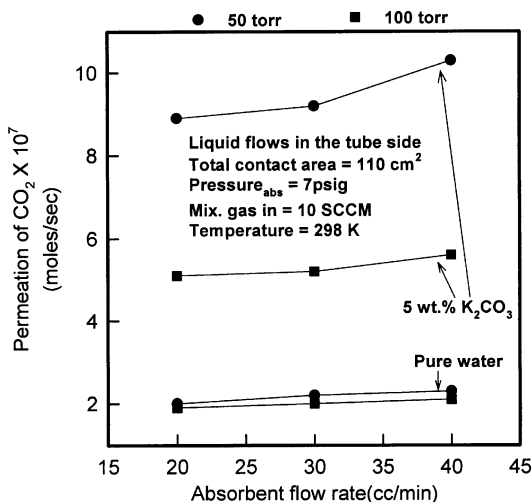


Fig. 6. Permeation rate of CO<sub>2</sub> versus absorbent flow rate with various vacuum pressures for desorption mode(Absorbent: 5 wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

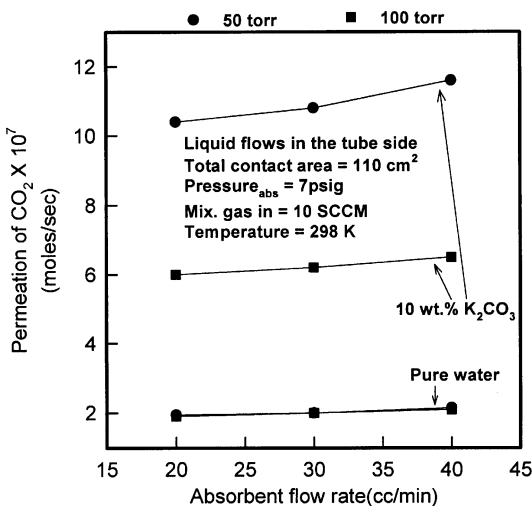


Fig. 7. Permeation rate of CO<sub>2</sub> versus absorbent flow rate with various vacuum pressures for desorption mode(Absorbent: 10 wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

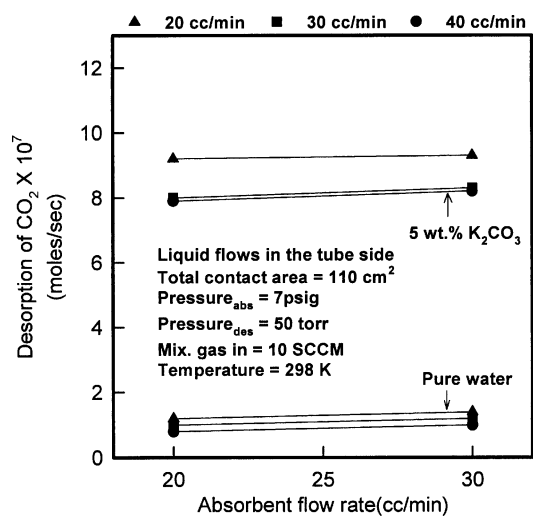


Fig. 8. Desorption rate of CO<sub>2</sub> versus absorbent flow rate in to the desorption module with various absorbent flow rate for absorption mode.

서 혼합기체의 압력을 7 psig로 고정시킨 후 탈착모듈의 압력 변화에 따른 흡수모듈에서 이산화탄소의 투과속도 변화로써, 흡수제로 각각 5 wt%와 10 wt%의 탄산칼륨을 사용했을 경우의 실험결과이다. 진공압력이 100 torr에서 50 torr로 변화함에 따라 이산화탄소의 투과속도는 증가하였으며 특히, 순수물에 비해 탄산칼륨 수용액의 경우 이산화탄소 투과속도의 변화가 더 큰 것을 볼 수 있었다. 이는 진공도가 증가함에 따라 흡수제에 흡수되어 있는 이산화탄소의 탈착에 필요한 구동력(driving force)이 증가하고 따라서 기-액 계면에서 탈착이 더 용이해지기 때문이다.

### 3-4. 탈착모듈로 유입되는 흡수제 유속에 따른 이산화탄소의 회수 특성

Fig. 8과 9에는 각각 흡수제로 5 wt%와 10 wt%의 탄산칼륨을 사용하여 탈착모듈에 유입되는 흡수제의 유속에 따른 이산화탄소의 투과 거동에 대해 도시하였다. 흡수모듈에서 흡수제의 유속은 20, 30, 40 cc/min으로 변화시켰고 혼합기체의 유속은 10 SCCM으로 고정시켰다. 또한 탈착모듈의 진공압력은 50 torr로 고정시켰으며, 탈착모듈로 유입되는 이산화탄소를 흡수한 흡수제의 유속을 20 cc/min에서 30 cc/min으로 변화시켰다. 그 결과, 탈착모듈로 유입되는 흡수제의 유속이 증가함에 따라 이산화탄소의 탈착 속도가 약간 증가하는 경향을 보였다. 이는 탈착모듈로 유입되는 흡수제의 유속이 증가함에 따라 흡수제에 흡수되어 있는 이산화탄소의 양이 증가하기 때문이다. 그러나, 탈착모듈로 유입되는 흡수제의 유속이 너무 빠른 경우 운전 초기에 탈착되는 이산화탄소의 양은 많지만 빠른 유속으로 인하여 이산화탄소가 완전히 탈착되지 못하고 탈착모듈을 통과하므로 흡수제 내에 잔존하는 이산화탄소의 양이 증가하여 흡수모듈에서 흡수제의 흡수능력이 떨어질 가능성이 높다. 따라서 탈착모듈을 통과한 흡수제를 순환시켜 재사용하기 위해서는 탈착모듈 내에서 충분한 체류시간을 제공함으로써 이산화탄소를 완전히 탈착할 수 있도록 유입되는 흡수제의 유속과 모듈의 길이를 충분히 고려하여 공정을 설계하여야 한다.

### 3-5. 흡수제 재사용에 따른 이산화탄소 분리특성

Beckman은 순환식 막흡수기를 사용하여 혼합기체 중의 이산화탄소를 분리하고 흡수제 내에 용해된 이산화탄소를 회수하여 흡수제의 재사용 가능성을 제시하였으며[7], 본 연구팀에서도 모델링 연구를 수행하였다[9]. Fig. 10에는 흡수제의 재사용에 따른 이산화탄소의 투과

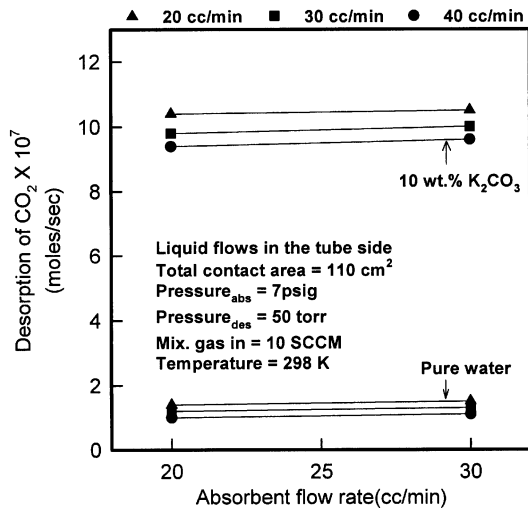


Fig. 9. Desorption rate of  $\text{CO}_2$  versus absorbent flow in to the desorption module with various absorbent flow rate for absorption mode.

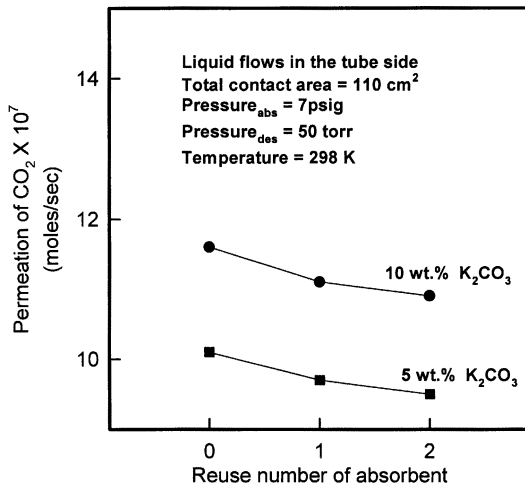


Fig. 10. Permeation rate of  $\text{CO}_2$  versus reuse number of absorbents for desorption mode.

속도를 나타내었다. 흡수제는 5 wt%, 10 wt% 탄산칼륨 수용액을 사용하였고, 흡수제의 유속은 40 cc/min, 혼합기체의 유속과 압력은 각각 10 SCCM과 7 psig를 유지시켰다. 또한 탈착모듈로 유입되는 흡수제의 유속은 20 cc/min이고, 탈착모듈의 진공압력은 50 torr로 고정시켰다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 흡수제의 재사용 횟수가 1회와 2회인 경우 이산화탄소의 투과속도가 점차로 일정한 값으로 수렴하고

있음을 볼 수 있다. 그 이유는 흡수제의 재사용 횟수가 1회와 2회인 경우 순수 흡수제에 비해 이산화탄소의 흡수능이 떨어지는데, 이는 탈착모듈에서 흡수제에 용해되어 있는 이산화탄소가 완전히 탈착되지 못하고 일부가 잔류하기 때문이다. 따라서, 이러한 상태의 흡수제가 흡수모듈로 유입될 경우 이산화탄소와 반응할 수 있는 수산화이온의 감소로 인하여 흡수능력이 감소하게 되고 따라서, 이산화탄소의 투과 속도가 떨어져 일정한 값으로 수렴하는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

순환식 중공사막 접촉기에서 탄산칼륨 수용액과 순수물을 흡수제로 사용하여 이산화탄소, 질소의 혼합기체로부터 이산화탄소를 연속적으로 흡수, 분리하고자 하는 실험을 통해 그 가능성과 분리거동에 영향을 미치는 시스템 인자들에 대해 고찰하였다. 흡수모듈에서 이산화탄소의 흡수에 영향을 미치는 인자들 즉, 흡수제와 혼합기체의 유속, 흡수제의 반응성 유무, 그리고 흡수제의 농도 등에 따른 분리거동의 변화를 관찰함으로써 본 실험조건하에서 최적의 운전조건을 확립할 수 있었다. 또한 이러한 흡수 실험결과와 연계하여 진공식 탈착모듈에서의 다양한 공정 변수들 즉, 진공압력과 탈착모듈에 유입되는 흡수제의 유속 등에 따른 분리특성을 관찰할 수 있었다. 따라서 우수한 분리성능을 갖는 순환식 중공사막 접촉기를 설계하기 위해서는 이들 인자들에 대한 충분한 고려가 필수적으로 선행되어야 함을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Chun, M. S. and Lee, K.-H.: *Separation Science and Techn.*, **32**(15), 2445(1997).
2. Yi, G.-R., Ko, J.-S. and Yang, S.-M.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 453(1998).
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. Park, S. W., Suh, D. S., Hwang, K. S. and Kumazawa, H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **14**, 285(1997).
6. Karoor, S.: Ph. D Dissertation, Stevens Institute of Technology, U.S.A. (1992).
7. Teramoto, M., Matsuyama, T., Yamashiro, T. and Okamoto, S.: *J. Membrane Sci.*, **45**, 115(1989).
8. Shelekhin, A. B. and Beckman, I. N.: *J. Membrane Sci.*, **73**, 73 (1992).
9. Chun, M. S. and Lee, K.-H.: *Membrane J.*, **5**(1), 35(1995).
10. Yeom, B.-Y., Kim, M. S., Lee, Y. T., Park, Y.-I. and Lee, K.-H.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 720(1998).
11. Lee, Y. T., Yeom, B.-Y., Lee, Y. H., Park, Y.-I. and Lee, K.-H.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 726(1998).