

막 접촉기-탈거탑 복합 공정을 이용한 이산화탄소 분리회수

연순화 · 서봉국 · 박유인 · 이규호[†]

한국화학연구원 분리막다기능소재연구센터
(2001년 7월 20일 접수, 2001년 9월 27일 채택)

Carbon Dioxide Recovery Using Membrane Contactor-Stripper Hybrid Process

Soon-Hwa Yeon, Bongkuk Sea, Yu-In Park and Kew-Ho Lee[†]

Membranes and Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea
(Received 20 July 2001; accepted 27 September 2001)

요 약

중공사막 접촉기를 기존의 흡수장치에 흡수기로 도입하여 구축한 hybrid 시스템을 이용하여 이산화탄소의 분리·회수에 관한 연구를 수행하였다. 분리효율이 우수한 중공사막 접촉기를 개발하기 위해 다양한 구조적 특성을 가지는 PVDF, PTFE 및 PP 중공사막을 이용하여 혼합 기체 및 흡수제 유량 등의 운전조건에 따른 이산화탄소 제거효율 특성을 조사하였다. 그 결과 중공사막 접촉기가 기존의 충전 흡수탑에 비해 큰 기-액간의 접촉면적으로 인해 분리효율이 높았으며, 그 중에서도 PVDF 중공사 막이 안정된 기-액간의 계면을 유지함으로써 다른 중공사막에 비해 우수한 분리효율을 나타내었다. 또한, 흡수제의 종류(H_2O , K_2CO_3 , MEA)에 따른 흡수능을 조사하고, CO_2 -MEA계에서 각 중공사막에 대한 물질전달 특성을 비교하였다. 이산화탄소 분리효율, 경제성, 물질전달 특성 등을 고려하면, MEA를 흡수제로 사용한 경우, PVDF 중공사막이 막 접촉기로서 가장 적합할 것으로 기대된다.

Abstract – Membrane contactor-stripper hybrid process was used to recover CO_2 from the flue gas. Porous PTFE, PVDF, PP hollow fiber modules were used as the membrane contactor. The CO_2 was removed by the porous polymeric hollow fiber membrane contactor using H_2O , K_2CO_3 or monoethanolamine(MEA) solution as the absorbent. Then, the CO_2 was recovered from the absorbent by the thermal stripping tower with steam. The membrane contactor increased the gas-liquid contactor area and mass transfer coefficient, and thus the hybrid process showed a higher CO_2 removal efficiency than the conventional absorption tower. PVDF module with smaller pore size showed the most stable gas-liquid interface and the highest removal efficiency among the hollow fiber membrane contactor modules.

Key words: Membrane Contactor, Carbon Dioxide, Hollow Fiber, Gas Absorption

1. 서 론

온실효과에 의한 지구 온난화 현상은, 자연적인 에너지흐름 방식의 억제에 의한 기후변화를 유발하며, 이러한 기후변화는 기상이변, 강수량 변화, 해수면 상승 등을 초래하여 식량공급, 수자원공급, 인간건강 등 생태계와 사회경제적 분야에 돌이킬 수 없는 영향을 미칠 것으로 예견되고 있다. 이러한 원인이 되는 규제대상 온실가스에는 이산화탄소, 메탄, 아산화질소, 과불화탄소, 수소불화탄소, 육불화화 등이 있지만, 이중 이산화탄소가 전체 온실가스 배출량의 80% 이상을 차지하고 있으며, 주로 인간활동에 의해 인위적으로 배출되고 있어 최근 세계 기후변화 협약 등에서도 규제가 엄격히 요구되고 있다. 산업구조상 화석연료를 주 에너지원으로 사용하고 있는 우리나라의 경우 지구온난화현상의 주범이라 할 수 있는 온실가스 중 이산화탄소가 87.7%를 차지하고 있다[1].

따라서 이산화탄소의 대량 발생원으로부터 이산화탄소를 효율적으로 분리·회수할 수 있는 분리공정 기술은 국내의 산업구조 보호와 국제적 규제에 대응하기 위한 필수적인 기술이며 이를 위해 경제적으로 우수하며 분리효율이 높은 이산화탄소 분리공정기술 개발이 필요하다. 이러한 이산화탄소 분리·회수기술은 그 나라의 전략적 핵심기술이라 볼 수 있으며, 향후 선진국의 기술이전 기피 등 많은 난제가 있을 전망이다. 따라서 이산화탄소 분리·회수 기술은 국내의 산업구조 보호와 국제적 규제에 대응하기 위한 필수적인 기술이며, 이를 위한 기술개발이 적극 필요하다.

이산화탄소를 처리 즉 분리·회수 등을 하는 기술은 석유화학공업, 천연가스의 정제, 그리고 암모니아 합성 등에 이미 적용되고 있다. 그러나 이러한 분리·회수 기술이 아직은 유기적이고도 복합적인 체계를 갖추지 못하였으며, 또한 더욱 중요한 것은 발생하는 가스에 대한 처리를 가스의 발생원에 따라 - 예를 들면, 온도, 압력, 가스의 농도 및 종류 - 그 처리방법을 달리 적용해야 한다는 것이다. 기존의 이산화탄소 분리 기술에는 흡착법, 흡수법 및 분리막법 등이 있다. 흡수법은 이미 오래

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khlee@kriict.re.kr

전부터 기체분리공정에 도입되어 현재는 일본 등 몇몇 선진국에서는 화력발전소 및 제철소와 같은 이산화탄소 대단위 배출원에 실제 적용된 예가 있다. 기체의 분산을 기반으로 하는 흡수법은 기체를 액상에 분산 시킴으로써 물질전달 속도를 증가시키고 동시에 기-액간의 접촉면적을 넓히려 해왔다. 그러나 기존의 흡수장치는 기-액간의 접촉면적을 정확하게 계산할 수 없으므로 장치가 필요 이상으로 과대하게 설계될 수 있으며[2-4] 또한 액체의 범람(flooding)현상이나 편류(channing)현상 등이 발생하여 액체나 기체의 유속에 제한을 주는 기술적인 단점들을 가지고 있다[2]. 또한 막분리법에 의한 이산화탄소의 분리기술은 흡수·흡착에 비해 에너지 소모량이 적어 경제적이므로 미국과 일본 등 일부 선진국에서는 현재 실용화 단계에 있으나 분리막을 이용한 이산화탄소의 분리·회수 공정을 더욱 효율적으로 행하기 위해서는 막의 투과능 및 선택능 향상, 막의 수명, 제작성 등의 향상을 꾀해야 한다. 이러한 흡수법과 막분리법의 단점을 보완하기 위한 방법으로 혼성시스템인 hybrid 공정을 들 수 있다. Hybrid 공정은 흡수법의 흡수탑을 중공사막 접촉기(Hollow Fiber Membrane Contactor, HFMC)로 대체한 공정으로 이 시스템을 이산화탄소 분리 및 회수에 적용할 경우 중공사막 내에서의 이산화탄소와 흡수제간의 안정적인 기-액 반응, 중공사막의 큰 유효 표면적, 그리고 scale-up의 용이성 등과 같은 많은 장점들로 인하여 우수한 경제성과 높은 분리 효율을 기대할 수 있다[5, 6]. 따라서 scale-up된 혼성시스템의 경우 대규모 이산화탄소 배출원에 적용 가능하여 화력발전소, 제철 공장, 시멘트 공장 및 석유화학 관련 plant 배기가스 중 이산화탄소 분리·회수 및 천연가스 정제, bio gas 정제, 채유 공정 등 기타 기체분리의 기반 기술로 활용이 가능할 것으로 예상된다.

중공사막이 기-액 접촉기로서 역할을 하기 위해서는 세공 크기, 기공률, 표면적 및 화학적 물성 등이 충분히 고려되어야만 한다. 본 연구에서는 막 접촉기용으로서 효과가 기대되는 PP, PTFE, PVDF 중공사막을 이용하여, 우수한 CO₂ 흡수 제거용 막 접촉기 모듈을 개발하고자 하였다. 각 중공사막 모듈은 탈거 공정과 함께 연속 순환식으로 운전하면서, 흡수제의 종류 및 혼합 기체, 흡수제의 유속 등 각 공정 변수에 따른 CO₂ 제거 효율 및 물질전달 특성을 조사하였다. 또한, 기존의 충전탑에 의한 CO₂ 흡수 제거 실험을 통해 분리효율을 막 접촉기와 비교 평가하였다. 또한 이러한 연구결과를 토대로 99% 이상의 CO₂ 제거 효율을 얻을 수 있는 혼성시스템 구축을 위해 가장 적절한 중공사막 접촉기를 선정 검토하였다.

2. 실험

2-1. 흡수 모듈

본 연구의 CO₂ 흡수 공정에서는 막 접촉기로 PTFE (Polytetrafluoroethylene), PVDF(Polyvinylidene fluoride), PP(Polypropylene) 중공사막 모듈을 사용하였으며, 성능을 비교하기 위하여 1/4" PTFE rasching ring을 충전한

기존의 흡수탑 모듈을 사용한 실험도 수행하였다. 각 흡수 공정 모듈에 대한 자세한 사항을 Table 1에 나타내었다. 충전탑에서의 접촉 면적(contact area)은 충전 재료인 raching ring의 표면적을 나타내었고, 막 접촉기 모듈의 접촉 면적은 각 모듈에 충전된 중공사막의 표면적과 기공률로부터 계산한 값들이다. 본 연구에서 사용된 다공성 중공사막은 모두 소수성(hydrophobic)이고, 세공 크기 및 기공률 등의 구조적 물성면에서 차이를 보이고 있다. 대칭성(symmetric) 중공사막인 PTFE, PP와는 다르게, PVDF 중공사막은 비대칭성(asymmetric)으로 기공률 및 접촉면적을 직접적으로 계산할 수가 없었다. 각 모듈은 실험실 규모로서 아크릴로 housing 되었으며, 중공사막 모듈의 제작 과정은 이전의 연구에 자세히 보고되어 있다[7, 8].

2-2. 탈거 모듈

흡수모듈에서 흡수제가 흡수한 이산화탄소를 탈착하기 위하여 기존의 공정을 근거로하여 탈거탑(stripper)을 설치하였다. 탈거탑은 유리로 제작하였고 표면은 온도금 진공형태를 만들어 단열효과를 높였으며 열의 흐름을 관찰할 수 있게 창을 만들어 유체의 흐름을 쉽게 관찰할 수 있게 제작하였다. 탈거탑으로 유입되는 이산화탄소를 함유한 흡수제는 탈착의 효율을 높이기 위하여 유입 파이프에 heating band를 설치함으로써 높은 온도(80 °C)를 유지시켜 주었다. 고온에서 흡수제의 증발을 최소화하기 위하여 탈거탑 상부의 배기측에 응축기(condenser)를 설치하였다.

2-3. Hybrid 공정

각 모듈을 이용한 CO₂ 분리 회수 실험은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 흡수-탈거 연속 순환식 공정으로 수행하였다. N₂:CO₂=75:25 vol%의 혼합기체를 막 접촉기 모듈의 하부에서 중공사막 내측(tube side)으로 공급하였다[1]. 흡수제로는 순수물(distilled water), 5 wt%의 monoethanolamine (MEA, Junsei chemical co.) 또는 5 wt% K₂CO₃(Junsei chemical co.) 수용액을 중공사막 외측(shell side)으로 공급하였다. 중공사막의 화학 흡수제에 대한 내약품성의 검증이 부족하여 실제 사용되는 흡수제 농도보다 낮게 설정하였다. 실온의 공급 혼합 기체는 100-700 cc/min, 흡수제는 12-60 cc/min의 범위에서 각각 유량을 변화시키면서 CO₂ 제거 효율을 조사하였다. 흡수모듈에서 흡수제와 원료가스가 접촉하여 CO₂만 선택적으로 흡수되고 나머지 가스는 흡수모듈의 상부로 배출된다. CO₂를 흡수한 흡수제는 펌프를 이용하여 가열된 상태로 탈거탑으로 유입되어 CO₂를 탈착한다. 이때, 탈착된 CO₂ 가스는 탈거탑의 상부로 배출되고, 이 과정에서 흡수제는 재생되게 되는데, 탈거탑 하단에는 일부 탈착되지 않은 분리 대상가스를 완전히 탈착하기 위하여 재비기(reboiler)가 설치되어 흡수제를 재생한다. 가열된 재생 흡수제는 냉각된 후 다시 흡수 모듈로 주입되어 CO₂를 연속적으로 흡수, 분리하게 된다. 각 흡수제는 heating band를 사용하여 흡수 모듈 입구에서 30-40 °C, 탈거탑 입구에

Table 1. Dimension and properties of absorber modules

	Packed column	PTFE module	PVDF module	PP module
Diameter(m)	0.027	0.02	0.02	0.02
Length(m)	0.2	0.23	0.23 m	0.23
Surface area(m ² /m ³)	710	1339.5	1488.1	2855.29
Contact area(m ² /m ³)	710	937.64	-	1998.7
Volume(cm ³)	114.45	72.2	72.2	72.2
Fiber	I.D.(μm)	1000	830	250
	O.D.(μm)	1913	1070	550
	Pore size(μm)	1	0.03	0.25
	Porosity(%)	70	-	70
	Packing density	0.64	0.4	0.4
	Number of fiber	70	139	519

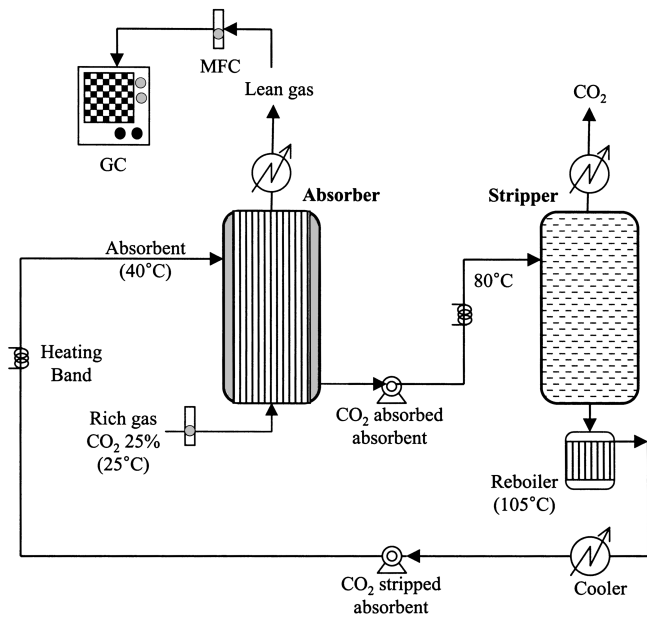


Fig. 1. Experimental set up for CO₂ recovery process using absorption.

서 80 °C로 각각 유지하였으며, 탈거탑 하부에는 105 °C의 reboiler를 설치하였다. 막 접촉기 모듈에서는 기상(tube side)과 액상(shell side)의 압력을 needle valve에 의해 2-4 psig 범위에서 조절하여 안정된 기-액 계면 형성을 유지하면서 흡수 실험을 수행하였다. 흡수모듈을 통과하여 나오는 기체 조성은 TCD-GC(GC-14B, Shimadzu)로 분석하였으며, 정상 상태에서 20분 간격으로 10회 이상 auto sampling하여 CO₂ 제거효율 및 흡수량을 계산하였다. 기체와 액체의 유량이 고정된 상태에서 약 4시간 가량 연속적으로 sampling된 10개이상의 data가 오차범위 5%이내의 값이 연속적으로 나타낼 때의 값을 평균하여 CO₂ 제거효율을 결정하였다. 일정한 기체와 액체의 유량의 조건에서 처음에 sampling된 값이 연속적으로 일정함을 나타내는 것은 탈거탑에서 CO₂가 완전히 탈착된다고 볼 수 있다. 그러므로 여기서의 모든 결과들은 탈거탑에서 이산화탄소가 완전히 탈착되는 조건에서 운전하였다. 각 실험에 대한 신뢰성 향상을 위해, 운전 조건이 바뀔 때마다 각 모듈은 충분히 세척, 건조하여 사용하였다.

3. 물질전달 이론

중공사 막 접촉기에 의한 기-액간의 물질전달에서는 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 기체 경막, 막의 기공, 액체 경막을 통해 이동한다. 각각의 물

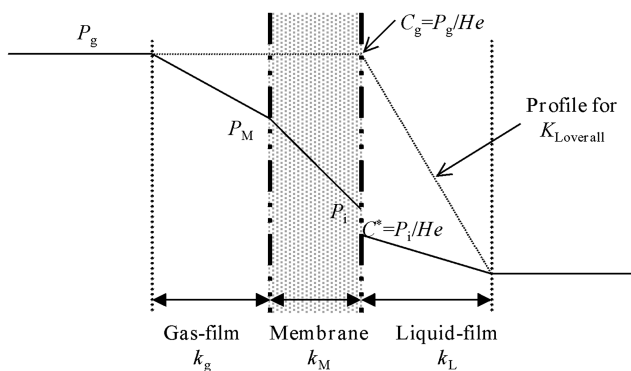


Fig. 2. Film model for mass transfer across an ideal non-wetted membrane.

질전달 flux, N 은 다음과 같이 나타낼 수 있다[5].

$$\begin{aligned} N(n\pi d_i) &= K_L(n\pi d_i)(P_g/He) \\ &= Ek_L^0(n\pi d_i)(P_g/He) \\ &= (k_M/RT)(n\pi d_o)(P_M - P_i) \\ &= k_G(n\pi d_o)(P_g - P_M) \end{aligned} \quad (1)$$

여기서, k_L^0 , k_M , k_G 는 각각 액상, 막, 기상에서의 물질전달 계수[m/s]를 나타내며, n 은 모듈의 중공사 개수, d_i , d_o 는 중공사의 내경과 외경[m], P_g , P_i , P_M 는 각각 기상, 막-액상 계면, 막에서의 이산화탄소 분압[kPa], He 는 Henry 상수[m³·kPa/mol], E 는 enhancement factor[-]를 나타낸다[5]. 다공성 중공사 막 접촉기를 통한 기-액간의 물질전달에서 전체 저항은 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$(1/K_L) = (1/Ek_L^0) + (1/k_M)(RT/He)(d_i/d_o) + (1/k_G)(1/He)(d_i/d_o) \quad (2)$$

액상 총괄물질전달 계수($K_L a$)[s⁻¹]는 다음 식에 의해 구하였다.

$$K_L a = R/(\Delta P_{LM}/He) \quad (3)$$

R 은 CO₂ 흡수속도[mol/s·m²], ΔP_{LM} 은 기상에서 CO₂의 로그평균 분압[Pa], He 는 Henry 상수[Pa·m³/mol]이다. 흡수제 유량 및 기체 유량 변화에 따른 각 모듈의 물질전달 특성을 조사 비교하였다. 일반적으로 기체 유속이 극단적으로 늦지 않으면, 기체 경막 저항은 다른 저항에 비해 무시 가능하다. 또한, 막 접촉기에서는 중공사 막의 기공이 기상을 유지하는 조건에서 운전을 함으로서 기공에서의 물질전달 저항을 감소시킬 수 있다. 즉, 기-액 계면이 중공사 막의 액상측 표면에서 유지되도록 하는 것이 물질전달에 유리하다. 이 경우, 다공성 막을 통한 물질전달 계수 k_M 은 다음 식과 같이 주로 세공의 구조적 물성값에 의해 결정된다[10, 11].

$$k_M = D_e \epsilon / (\tau t) \quad (4)$$

여기서, D_e 는 이산화탄소의 확산계수(effective diffusivity)[m²/s], ϵ 은 기공률[-], τ 은 기공의 구조적 계수(tortuosity), t 는 중공사의 두께를 각각 나타낸다. 일반적으로 다공성 중공사 막의 기공이 기상을 유지하는 조건에서는 k_M 이 약 0.012-0.077 m/s 정도로 알려져 있다[5].

중공사 막 기공이 기상으로 채워지는 조건(gas-filled pore)이나, 또는 액상으로 채워지는 조건(liquid-filled pore)은 중공사 막의 화학적 재질과 기-액상 사이의 물리적 압력차이에 의해 결정 또는 유지될 수 있다[6, 9]. 본 연구에서 사용된 다공성 중공사막은 모두 소수성으로 흡수제에 대한 젖음성(wettability)이 떨어지지만, 세공 크기에 따라 그 특성이 달라질 수 있다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 흡수제의 온도영향

PTFE 모듈과 PP 모듈의 CO₂ 제거 효율에 대한 화학적 흡수제 MEA의 온도에 대한 영향을 조사하여 Fig. 3과 4에 나타내었다. 흡수제 온도가 10 °C 상승하면 두막 모두 CO₂ 제거 효율이 10-15%정도 향상되었다. 화학반응을 동반하는 아민계 화학 흡수제의 경우 온도가 높을수록 화학반응 속도가 증가하여 CO₂ 흡수량이 많아지는 것과 일치한다.

4-2. 이산화탄소 제거효율

CO₂ 제거를 위한 적절한 흡수제의 선정을 위해, 충전탑을 이용한 각 흡수제에 대한 CO₂ 제거 효율을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 일정한 기체 유량에서 물에 비해 K₂CO₃의 CO₂ 흡수량은 1.5배 정도 높았고, MEA의 경우는 약 20배 이상의 상당히 높은 CO₂ 처리 능력을 보이고 있다. 약 90%의 CO₂ 제거 효율 범위에서, K₂CO₃에 비해서 MEA 약 1/5 정

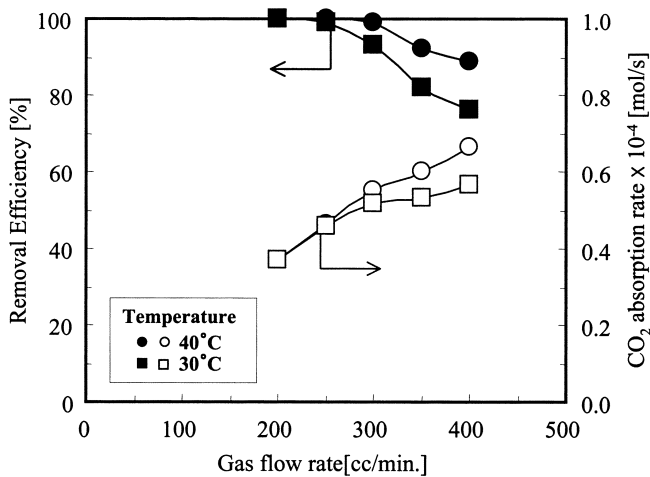


Fig. 3. Effect of MEA temperature on CO₂ removal efficiency of PTFE module. Absorbent flow rate, 20 cc/min.

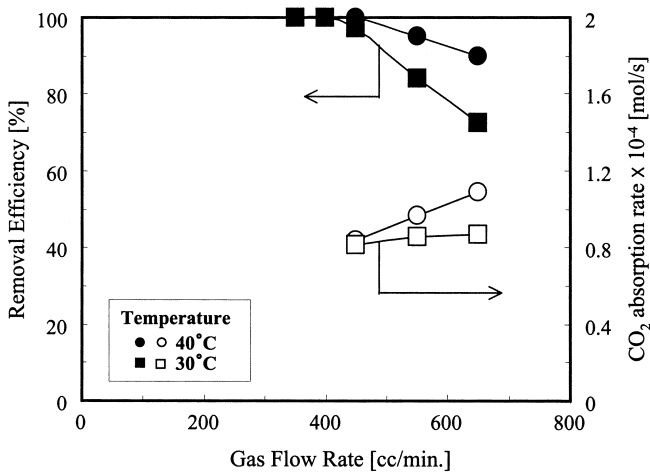


Fig. 4. Effect of MEA temperature on CO₂ removal efficiency of PP module. Absorbent flow rate, 20 cc/min.

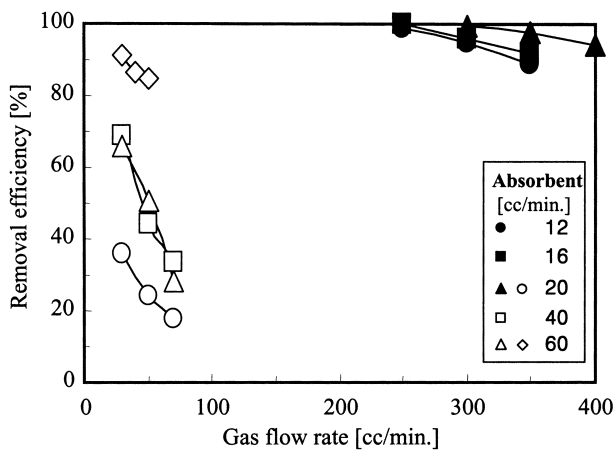


Fig. 5. CO₂ removal efficiency according to gas and absorbent flow rate in packed column module.
○□△, H₂O; ◇, 5 wt% K₂CO₃; ●■▲, 5 wt% MEA.

도의 유량으로 10배 이상의 많은 CO₂를 분리 회수하고 있다. 무기계의 흡수제는 취급이 용이하지만 아민계에 비해 CO₂ 제거율이 낮고 수송관 및 모듈에 석출되는 문제점이 있다. 화학 흡수제로서 이산화탄소와의

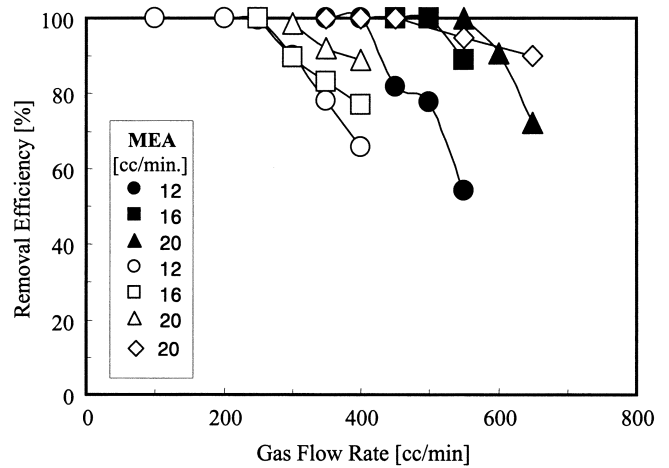


Fig. 6. CO₂ removal efficiency of PTFE, PVDF and PP module.

Absorbent, 5 wt% MEA. ●■▲, PVDF(30°C); ○□△, PTFE(40°C); ◇, PP(40°C).

반응성과 흡수제 몰당 이산화탄소의 흡수량이 양호한 아민계 흡수제는 부식성과 증발이 쉽게 발생하는 문제가 있지만, 작업 온도 40°C이하, MEA 농도 25 wt% 이하의 조건에서는 크게 문제가 되지 않는 것으로 알려져 있다[12].

화학적 흡수제 MEA에 대해서 PTFE, PVDF 그리고 PP 막 모듈에 대한 CO₂ 제거 효율을 Fig. 6에 나타내었다. 일정한 흡수제 유량에 대해 흡수능력이 한계에 이르면 그 이후에는 기체 유량의 증가에 따라 효율이 감소하고 있으며, 일정한 기체 유량에 대해서 흡수제의 유량을 증가시키면 흡수량의 증가에 의해 효율이 증가하는 경향을 보이고 있다. 같은 흡수제 유량에 대해서 PTFE 모듈 보다 PVDF 모듈과 PP 모듈이 약 2배 정도의 CO₂ 처리능력을 나타내고 있다.

4.3. 단위 부피 및 표면적당 흡수율

각 흡수 모듈의 CO₂ 제거 능력을 비교하기 위해, 흡수제로 MEA를 사용했을 때, 각 모듈의 단위 부피당 CO₂ 흡수량을 Fig. 7에 나타내었다. 중공사 막 표면에서 안정된 기-액 경계면이 형성되는 PVDF 모듈과 단위면적당 접촉면적이 비교적 큰 PP 모듈이 PTFE 모듈과 충전탑보다 2-3 배 높은 흡수율을 나타내고 있다. 90%이상의 CO₂ 제거효율을 보이는 혼합 기체와 흡수제의 유량 비는 충전탑이 20 : 1, PTFE막이 18 : 1, PP

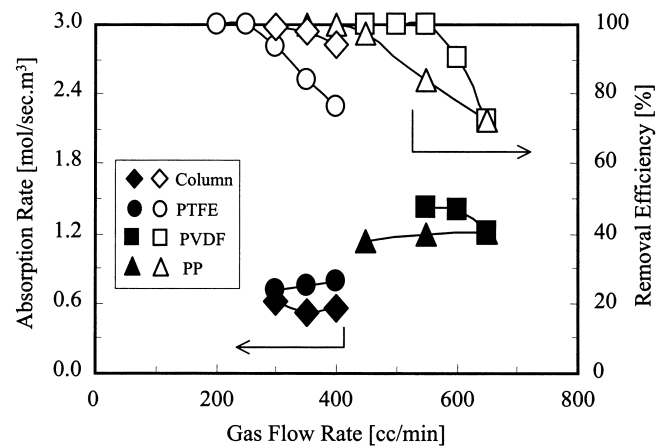


Fig. 7. CO₂ absorption rate per volume of the module.

Absorbent, 5 wt% MEA 20 cc/min. packed column(40°C); PTFE, PVDF and PP(30°C).

막이 28 : 1 그리고 PVDF 막이 30 : 1로 PVDF막에서 같은 흡수제의 양으로 가장 많은 유입기체의 처리를 보였다. Fig. 8은 물리적인 흡수제 water를 사용했을 때의 단위부피당 CO₂ 흡수량을 나타내었다. 충전탑에서 가장 낮은 흡수량을 보이고 있고 막에 있어서는 PTFE막이 가장 높은 흡수율을 보였다. 세공의 크기가 작은 PVDF막은 MEA-CO₂ system과 반대로 PTFE보다 낮은 흡수율을 보였다. Water-CO₂ system에서 충전탑과 PTFE 모듈을 비교하면 실제 접촉면적이 약 2배 가량 PTFE가 큰 것에 비해 흡수량은 약 10배 가량 증가하는 것으로 볼 때, 충전탑에서의 실제 기-액 접촉 면적(유효 접촉면적)이 충전물질의 접촉 면적에 충분히 미치지 못하고, 기-액 계면에서의 물질 전달도 충분하지 못한 것으로 판단된다. 이것은 충전탑 내에서 유체의 범람(flooding), 편류(channelling) 현상 때문으로 생각되며, 막 접촉기에서는 기체 및 액체의 흐름을 완전히 분리하여 독립적으로 제어함으로써 기-액 접촉 면적을 증대시켜 물질전달이 촉진되고, 안정된 기-액 계면의 형성으로 막의 물질전달 저항은 최소화됨을 알 수 있다. PTFE막과 PVDF막에서 흡수제의 유량과 제거 효율이 같은 범위에서 water보다 MEA가 약 5-20배 이상의 유입 gas를 처리하였고, water-CO₂ system의 단위부피당 CO₂ 흡수량은 MEA-CO₂ system에 비해 1/5-1/30정도로 낮은 것으로 볼 때 물리적 흡수제인 water와 화학적 흡수제인 MEA의 흡수능력을 비교할 수 있다.

Fig. 8의 water-CO₂ system에서 PVDF와 PTFE막만을 비교해 볼 때 Fig. 7의 MEA-CO₂ system의 경우와 반대로, PTFE 모듈이 약 2배 정도의 더 많은 CO₂ 처리능력을 나타내고 있다. 흡수제의 변화에 따른 이러한 반대 현상은 PTFE막에 대한 흡수제 water와 MEA의 wettability 차이에 의한 기-액간의 계면 안정성에 의한 것으로 생각된다. 세공의 wettability는 막 양단에 걸리는 압력차이에 따라서 중공사막 기공내의 정체층 상태가 바뀔 수 있는 점에서 나타난다. 이것은 임계압력(critical pressure)에 의해 결정되는데 이것의 식은 다음과 같다.

$$\Delta P_c = - \frac{2(\text{surface tension})(\cos\theta)}{(\text{maximum pore radius})} \quad (5)$$

즉 표면장력과 접촉각(막의 표면에 대한 흡수제가 갖는 표면장력과 접촉각) 그리고 최대 기공크기에 의해 임계압력이 결정된다. MEA-CO₂ system에서 흡수제 MEA는 PTFE막과 PVDF막 모두에 대하여 낮은 표면장력(높은 친화력)을 가지고 있다. 그렇지만 PVDF막은 세공의 크기가 작아 낮은 표면장력에도 불구하고 젖음성을 결정짓는 임계압력이 높아 소수성을 유지할 수 있지만, PTFE막은 세공의 크기가 커서 임계압력이 낮아지므로 소수성을 유지하지 못하고 막 기공을 wetting(liquid-filled pore)시켜 pore내에 정체층을 형성하게 된다. 이것이 세공내에서

의 물질전달저항을 증가시키는 요인으로 작용하여 PTFE 중공사 막에 전체 물질 전달 저항을 증가시켜 흡수율을 감소시킨다. 반면에 water-CO₂ system에서의 순수한 water는 PVDF막과 PTFE막 모두에 대하여 높은 표면장력(낮은 친화력)을 가지고 있어서 아무리 PTFE막의 세공이 클지라도 높은 임계압력을 유지할 수 있어 두 막 모두 소수성을 유지할 수 있게 된다. 그러므로 water-CO₂ system에서는 막에서의 저항이 거의 없는 상태에서 물질전달이 일어나므로 여기서의 CO₂ 흡수율은 실제 물질 전달이 이루어지는 막의 전체 접촉면적(contact area)에 의해 좌우되리라 사료된다. 세공경의 크기로 유추해 볼 때 PVDF보다 30배정도 세공이 큰 PTFE막에서 실제 접촉면적이 크다고 볼 수 있고, 흡수율 또한 PTFE가 더 높음을 알 수 있다. 실제로 막의 접촉면적을 구하기 위해서는 물리적인 흡수제인 순수한 물을 흡수제 사용하여 도출된 흡수량의 결과를 가지고 막의 접촉면적을 구하기도 한다[5]. 그러므로, 기-액간의 안정된 계면 형성을 위해서는 흡수제의 종류에 따른 막의 소수특성 뿐만 아니라 기공 크기도 동시에 제어되어야 할 것으로 판단된다.

일정한 표면적에서 흡수율을 비교하기 위해 MEA-CO₂ system에 대하여 PVDF, PP 및 PTFE 모듈의 중공사 막의 표면적(surface area)당 CO₂ 흡수량을 Fig. 9에 나타내었다. PVDF 모듈의 흡수량이 PTFE에 비해 더 크게 나타나고 있는 것은 PTFE막에 대한 MEA의 wettability 증가로 인해, 중공사 막의 기공내로 MEA 용액이 침투함으로써 막에 의한 물질전달 저항이 증가함을 알 수 있고, PP 막은 표면적당 흡수율이 가장 떨어지는 막으로 이 막의 전체의 흡수율은 넓은 표면적에 의존하는 것을 알 수 있다.

각 모듈에 대한 MEA-CO₂계와 water-CO₂계에서의 총괄물질전달계수를 각각 계산하여 Fig. 10과 11에 나타내었다. 흡수제의 유속을 20 cc/min으로 하였을 때 CO₂ 제거효율이 100%이하인 기체 유속에 대하여 나타내었다. 앞서 설명한 바와 같이 흡수제가 CO₂를 제거할 수 있는 한계(제거효율 100%이하)에 도달하게 되면 아무리 기체유속을 늘린다 하더라도 비슷한 양만을 흡수할 수 있게 된다. 그러나 유입되는 기체의 양이 많아졌기 때문에 기상의 평균 CO₂ 농도가 증가하게 되어 기체와 액체간의 농도차는 증가하므로 총괄물질전달계수는 기체 유량이 많아짐에 따라 감소하게 된다. MEA-CO₂ 계의 경우 Fig. 10에서 PP막이 가장 큰 접촉면적을 가졌음에도 불구하고 PVDF막이 물질전달능력(K_La)에 있어서 가장 우수한 것으로 나타났다. Water-CO₂ 계에서는 pore 크기가 가장 큰 PTFE 막에서 우수한 물질전달 능력(K_La)을 보였다. 이것은 앞의 결과들과도 일치하는 것으로, 기-액간의 경계층이 막 표면에서 안정적으로 형성되지 않으면 중공사막에 의한 물질전달 저항이 크게 작용하는 것을 알 수 있다.

Table 2는 CO₂ 25%의 배기가스 2 Nm³/h를 CO₂ 제거효율 99% 이상

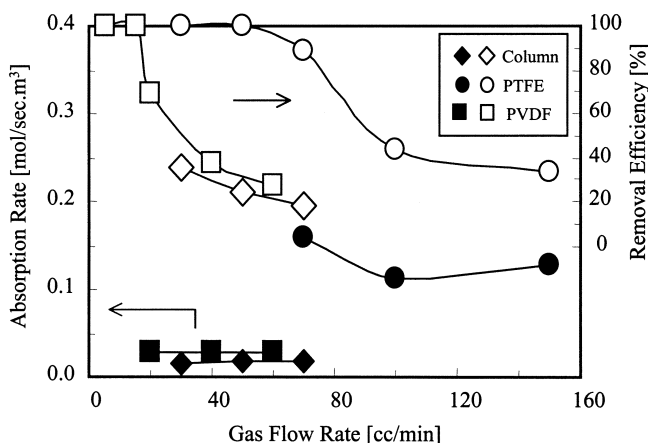


Fig. 8. CO₂ absorption rate per volume of the module.
Absorbent, H₂O 20 cc/min. packed column, PTFE(40 °C); PVDF(30 °C).

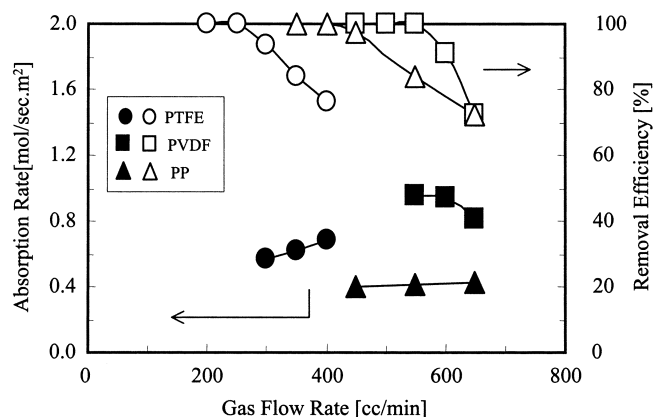


Fig. 9. CO₂ absorption rate per surface area of the module.
Absorbent, 5 wt% MEA 20 cc/min. PTFE, PP and PVDF; 30 °C.

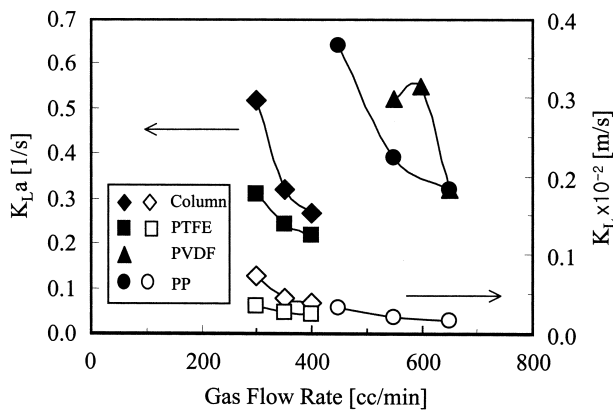


Fig. 10. Overall mass transfer coefficient of the modules.

Absorbent, 5 wt% MEA 20 cc/min. PTFE, PVDF and PP, 30 °C, Column; 40 °C.

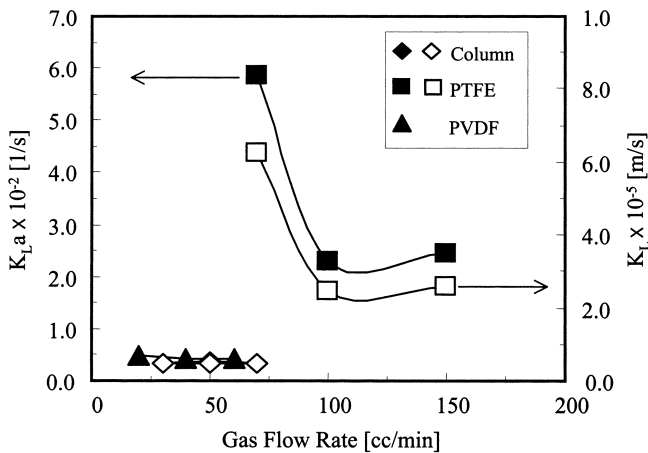


Fig. 11. Overall mass transfer coefficient of the modules.

Absorbent, H₂O 20 cc/min. PTFE, PVDF; 30 °C, Column; 40 °C.

Table 2. Comparison of absorber volume for feed gas 2 m³/hr in CO₂-MEA system and water-CO₂ system

Modules	Volume(cm ³)	
	MEA-CO ₂ system [>>99%]	Water-CO ₂ system [35-37%]
Packed column	12700	127000
PTFE	8020	16000
PP	5350	-
PVDF	4380	60200

*Absorbent, 20 cc/min.

으로 운전하기 위해 필요한 흡수모듈의 부피를 비교한 것이다. Fig. 7과 8의 각 모듈 단위 부피당 흡수 용량으로부터 예측하였다. 다공성 PVDF 중공사 막을 이용한 막 접촉기 모듈을 사용할 경우, 요구되는 모듈의 부피는 기존 충전탑의 약 1/3정도까지 감소시킬 수 있다. 물을 흡수제로 사용하면 MEA에 비해 약 10배 정도의 큰 모듈이 필요하게 된다. 그러므로, 높은 기-액 접촉면적과 안정된 기-액 경계층을 유지할 수 있는 PVDF 중공사 막 접촉기와 흡수제 MEA를 이용하면, 기-액 접촉효율 향상과 단위설비 당 처리가스의 용량을 확대시킴에 따른 장치의 소형화와 이로 인한 분리비용의 절감이 가능해져서 보다 경제적이고 효율

적으로 CO₂를 제거할 수 있을 것으로 기대된다.

5. 결 론

중공사막 접촉기를 기존의 흡수장치에 흡수기로 도입하여 구축한 hybrid 시스템을 이용하여 이산화탄소의 분리·회수에 관한 연구를 수행하였다. 중공사막 접촉기로는 PTFE, PVDF, PP를 사용하여 공정변수에 따른 이산화탄소의 분리실험을 수행하였으며 이 결과를 기존의 충전탑과 비교하였다. 또한 흡수제의 종류(water, MEA) 및 흡수제, 혼합기체의 유속 등 운전조건에 따른 이산화탄소 분리효율 실험을 수행한 결과 공급 기체유량이 증가함에 따라 제거효율이 감소하였고, 흡수제 유량이 증가함에 따라 CO₂ 흡수량이 증가하여 제거효율이 증가하였다. 똑같은 양의 CO₂를 분리하는데 있어서 MEA는 높은 화학반응으로 인하여 더 많은 양의 기체를 처리할 수 있음을 알 수 있었다. 이산화탄소의 분리효율은 기존의 충전탑에 비해 중공사막 접촉기의 경우가 높았으며 MEA를 흡수제로 사용하는 경우, PVDF가 충전탑이나 PTFE, PP 모듈에 비해 매우 우수한 이산화탄소 분리효율을 나타내었다.

흡수제가 MEA의 경우는 PVDF 모듈이 약 2배 정도의 CO₂ 처리능력을 나타내고, 물의 경우는 PTFE 모듈이 약 2배 정도의 CO₂ 처리능력을 나타내고 있다. 물-CO₂ 계에서는 PTFE의 기-액간의 접촉면적이 상대적으로 크기 때문이고, MEA-CO₂ 계에서는 MEA가 PTFE 기공에 wetting되어 물질전달 저항이 증가하기 때문이다. 우수한 막 접촉기를 위해서는 중공사막의 화학적 성질뿐만 아니라, 세공 크기 및 구조 등이 동시에 제어되어야 할 것이다.

감 사

본 연구는 과학기술부 중점국가 연구과제인 “온실가스 저감기술 개발 사업”의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. “Report on New Technology Trend for Greenhouse Gas Reduction,” Korean Intellectual Properties Office(KIPO)(Jan. 2001).
2. Chun, M. S. and Lee, K.-H.: *Separation Science and Technology*, **32**(15), 2445(1997).
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. Rangwala, H. A.: *J. Membrane Sci.*, **112**, 229(1996).
6. Gabelman, A. and Hwang, S.-T.: *J. Membrane Sci.*, **159**, 61(1999).
7. Yeom, B.-Y., Kim, M. S., Lee, Y. T., Park, Y.-I. and Lee, K.-H.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 720(1998).
8. Lee, Y., Park, Y.-I., Jum, D., Lee, Y. and Lee, K.-H.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 32(2000).
9. Noble, R. D. and Stern, S. A.: “Membrane Separations Technology Principles and Applications,” Elsevier, Netherlands, 467(1995).
10. Mahmud, H., Kumar, A., Narbaitz, R. M. and Matsuura, T.: *J. Membrane Sci.*, **179**, 29(2000).
11. Qi, Z. and Cussler, E. L.: *J. Membrane Sci.*, **23**, 333(1985).
12. Desideri, U. and Paolucci, A.: *Energy Conversion & Management*, **40**, 1899(1999).