

## 공정 조건에 따른 PES 중공사막의 이산화탄소/질소 분리 특성

신효진, 이상윤, 김정훈, 장봉준, 이수복, 김범식\*, 김진수\*\*, 강득주\*\*\*

한국화학연구원 계면재료공정연구실, 한국화학연구원 화학공정연구센터\*,  
에너지관리공단\*\*, (주)제이오\*\*\*

## Effect of Operation Conditions on Permeation Characteristics of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> through Polyethersulfone Hollow-Fibre Membranes

Hyojhin Shin, Sangyun Lee, Jeong-Hoon Kim, Soo-Bok Lee,  
Beom-Sik Lee, Jin-Su Kim\*\*, Deuk-Ju Kang\*\*\*

Korea Research Institute of chemical Technology,  
Korea Energy Management Corporation\*\*, JEIO Co. Ltd\*\*\*

### 1. 서 론

이산화탄소는 메탄, 오존, 산화질소, CFC등의 온실기체 중 약 50%를 차지하는 물질로서 이산화탄소 발생의 저감과 함께 회수 기술의 개발을 통한 배출량 억제는 환경적 측면에서 대단히 중요한 것으로 간주되고 있다. 따라서 각종 산업분야에서 발생하는 다양한 성분을 가진 다성분계 배가스내에 존재하는 10%내외의 이산화탄소만을 분리정제 농축하여 메탄, 메탄올 등의 다른 화학물질의 제조의 원료, 신에너지원, 고부가가치의 신제품 등으로 전환하는 연구가 활발히 진행 중이다.

본 연구팀에서는 이미 상용화된 소재중에서 이산화탄소/질소의 분리특성이 가장 우수한 것으로 알려진 polyethersulfone(PES) 고분자를 대상으로 건습식 방사법에 의해 제조된 비대칭구조의 중공사막을 제조한 바 있다. 본 연구에서는 본 연구팀에서 개발된 중공사막을 이용한 소형 막모듈을 제조한 후 이를 대상으로 이산화탄소 분리/회수 특성을 각기 다른 압력, 온

도, 조성, 유속 등의 운전 조건에서 실험적으로 평가하였다.

본 실험은 실배출원으로 LNG 보일러를 통해 발생하는 이산화탄소를 함유한 배가스 처리용량 1,000-10,000 Nm<sup>3</sup> 규모의 막분리 공정의 실증화를 위한 선행연구로서 진행되었으며 실험적으로 얻어진 결과는 최종 공정의 최적 운전 조건과 필요 막면적을 구하는데 이용된다.

## 2. 실험

### 2.1. 중공사막 및 모듈제조

당 연구실에서 제조한 PES 중공사막을 이용하여 소형 실험용 모듈을 제작하였다. PES 고분자는 NMP를 용매로, 내부용고체는 NMP/water혼합 용액을, 외부 용고체로 물을 사용하여 방사되었으며 이 중공사는 외부에 스킨층을 갖는 단일 지상 구조(single finger structure)를 가지고 있음을 확인하였다. 제조된 중공사막에 5 wt%의 PDMS를 코팅하였으며 중공사의 크기는 내경 0.16-0.4 mm, 외경 0.50-0.7 mm이다. 측정된 중공사막의 이산화탄소투과도는 53 GPU였으며, 이산화탄소/질소의 선택도는 약 40 정도였다. 제조된 중공사 400 가닥을 원심접착장치에 설치된 SUS 재질의 모듈에 에폭시 수지를 주입하여 제조하였으며 총 유효 막면적은 약 0.20 m<sup>2</sup>이다.

### 2.2. 혼합기체의 투과실험

가스의 투과도 실험은 각기 다른 압력과 유량 조건에서 건조 기체를 이용하여 실시하였다. 막상단의 압력은 5 kg/cm<sup>2</sup>이내의 각기 다른 압력을 유지하였고 경우에 따라 막 하단에 진공을 유지하였다. 막에 투입되는 모든 가스는 항온조에 담긴 구리관을 통과하여 그 온도가 조절되도록 하였다.

특히 혼합가스를 이용한 실험의 경우 배출되는 가스는 그 일부를 별도의 배관을 통해 샘플링하여 가스크로마토그래피법(Gas chromatography, Gow-Mac GC 580, TCD detector)으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1. 기체투과특성

#### 3.1.1. 이상선택도

각기 다른 네 회사의 상용 분리막 모듈을 구매하여 그 기체 투과/분리 성능을 본 연구실에서 제작한 모듈과 비교하였다. Fig. 2는 상온, 3 kg/cm<sup>2</sup>의 압력 조건하에서 얻어진 결과이다. 본 연구실에서 제조한 PES 중공사는 이산화탄소 분리, 회수 목적의 막으로서 충분한 가능성을 보여준 다 할 수 있다.

### 3.1.2. 압력과 유량의 영향

다양한 압력과 유량 조건하에서 증공사 모듈의 crossflow 투과 특성을 평가하였다.

Fig. 3은 막모듈의 하단에 진공을 적용하지 않은 상태로 막 상단의 가압이 기체의 투과 성능에 미치는 영향을 관찰한 것이다. 이 경우 막 상단의 유량이 클수록 투과량이 많아지며 이산화탄소 농도도 커진다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 막의 하단에 진공을 적용한 경우의 기체 투과 특성 시험 결과이다. 이 경우도 위와 마찬가지로 막 상단의 유량이 클수록 투과량이 많아지며 이산화탄소 농도도 커진다는 것을 확인할 수 있다. 한편 막 하단의 진공에 의해 투과 기체의 양이 비약적으로 증가한 것을 볼 수 있으며 이산화탄소의 농도 또한 증가한 것을 확인할 수 있다.

결론적으로 막 상단의 가압과 하단의 감압은 전체 막분리 특성에 영향을 미치며 그 효과는 서로 유기적으로 작용하는 형태로 나타난다. 특히 이산화탄소 회수 공정의 경우 투과 대상이 되는 배가스의 이산화탄소 함량이 10% 내외의 적은 양이기 때문에 막하단의 감압이 공정의 효율성에 절대적인 영향을 미친다는 것을 실험적으로 확인할 수 있었다.

### 3.1.3. 온도의 영향

각기 다른 온도 조건에서 증공사 모듈의 투과 특성과 이산화탄소/질소 분리능을 평가하였다. 온도 조건은 이산화탄소 회수 플랜트가 건설, 운전될 우리나라의 대기 온도 영역인 0, 20, 30 도로 설정하였다. Fig. 5에서 보이는 바와 같이 0도에서의 실험 결과로부터 가장 큰 [CO<sub>2</sub>]의 투과 기체를 얻을 수 있었다. 이는 낮은 온도에서의 이산화탄소/질소의 높은 선택도에 기인한 것이다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부 에너지 관리공단의 에너지 자원기술 개발 사업의 연구비 지원으로 진행되었습니다. [www.komco.or.kr](http://www.komco.or.kr)

## 4. 참고문헌

- [1] 이수복, 이용택 외 11명, 조합형 이산화탄소 분리회수 기술 개발에 관한 최종보고서, 97C-CD02-P-1 (1999)
- [2] Hideto Matsuyama, Masaaki Teramoto and Kiyoshi Iwai, *J. Memb. Sci.* **93** (2002) 237
- [3] H. Yanagishita, R. Sotoaka, N. Nakayama, D. Kitamoto and T. Nakane, *膜 (Membrane)*, **17(3)** (1992) 153

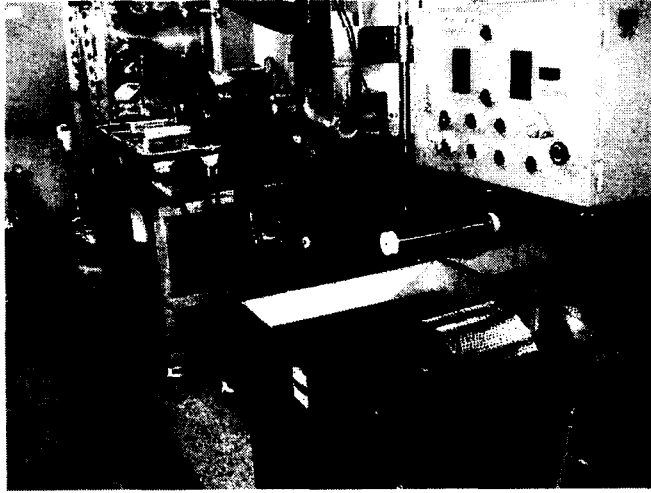


Fig. 1 당 연구실이 보유한 중공사 방사 장치 사진

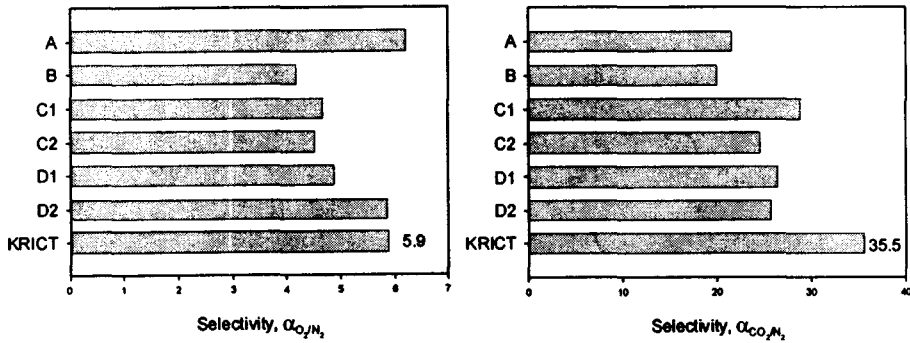


Fig.2 다양한 상용 모듈과 PES 중공사 모듈(KRICT)의 이상 선택도

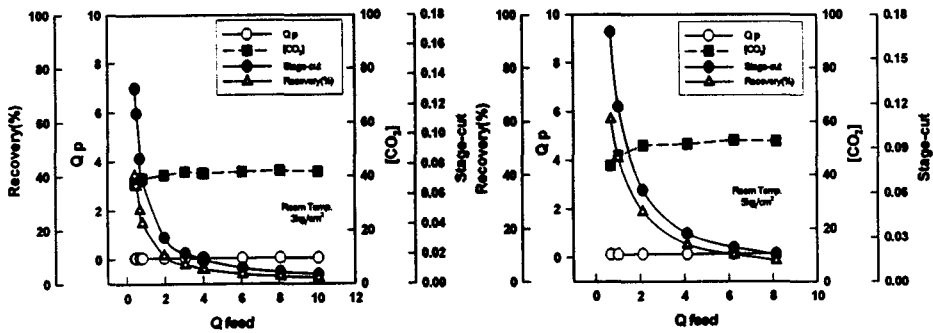


Fig. 3 상온, 상부압 3kgf/cm<sup>2</sup>, 5kgf/cm<sup>2</sup>, 하부압이 상압일 때 PES 중공사막의 투과도

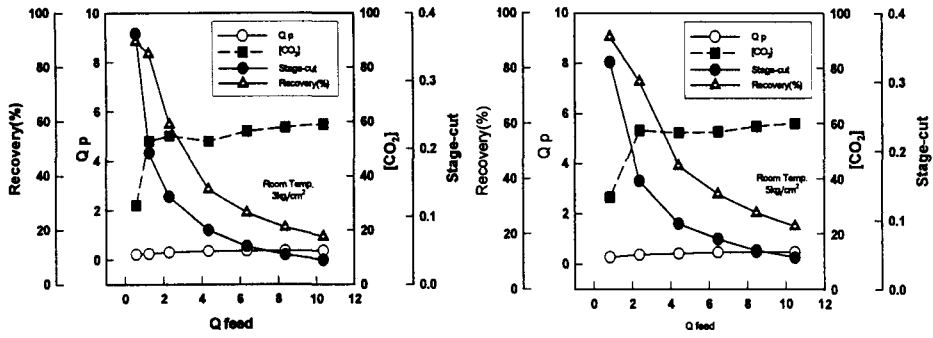


Fig. 4 상온, 상부압 3kgf/cm<sup>2</sup>, 5kgf/cm<sup>2</sup>, 하부압이 진공일 때 PES 중공사막의 투과도

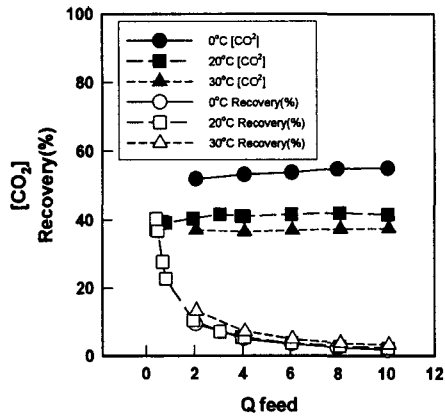


Fig. 5 상부압 3kgf/cm<sup>2</sup>, 온도가 0 °C, 20 °C, 30 °C, 하부압이 상압일 때 PES 중공사막의 투과도