

## 개질된 중공사막 접촉기로 CO<sub>2</sub> 회수를 위한 흡수연구

서정환, 박보령, 조항대, 박영성\*, 하성용\*\*, 이형근  
한국에너지기술연구원, 대전대학교\*, 에어레인\*\*

### Absorption study on CO<sub>2</sub> capture in modified Hollow fiber membrane contactor

Jeong Hak Seo, Bo Ryoung Park, Hang Dae Jo,  
Yeong Seong Park\*, Seong Yong Ha\*\*, Hyung Keun Lee  
Korea Institute of Energy Research, Daejeon University\*,  
Airrane Co., Ltd\*\*

#### 1. 서론

지구상의 온실가스 농도가 빠르게 증가하면서 지구 온실효과를 억제하기 위한 기후변화협약이 진행되고 있으며, 이에 대응하기 위하여 국제적인 노력이 증대되고 있다. 또한 앞으로 석유자원의 고갈에 따라 탄소의 함량이 많은 석탄을 에너지원으로 사용하기 위해서는 대량으로 이산화탄소 회수 및 저장기술의 확보가 필수적이다.

막분리는 흡수탑을 중공사막 접촉기로 대체한 공정으로써 모듈 내에서 이산화탄소와 흡수제를 독립적으로 제어함으로써 안정적인 기-액 계면 형성을 유지할 수 있다. 또한 단위부피당 유효접촉면적이 크므로 높은 분리 효율을 기대할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 여러 분야에서 연구가 이루어지고 있다[1]. 그러나 중공사막 접촉기를 이용하여 장시간 운전할 경우 사용하는 흡수제에 의해 막이 젖으면 막 자체의 저항이 증가하여 기-액 접촉면적이 감소하는 단점이 있다. 이런 점을 보완하기 위해서는 소수성과 내구성이 향상된 중공사막 제조기술 개발이 중요하다. 또한 접촉기로 사용된 막은 소재의 특성과 기공 형태, 크기, 분포 등에 결정되나 표면의 기능기에 의해 발현되는 표면특성에 의해서도 영향을 받는다[2].

따라서 본 연구에서는 막의 특성을 흡수반응에서 장시간 운전시 소수성

을 지속적으로 유지하기 위하여 중공사막 표면에 실리콘 코팅을 하였으며, 제조된 막을 이용하여 이산화탄소의 흡수특성을 알아보고자 하였다.

## 2. 실험

본 연구에 사용된 중공사막은 상전이공정으로 제조하였으며, 고분자로는 Polyvinylidene fluoride(PVDF, Kynar<sup>®</sup> k-761, Elf Atochem. USA)와 용매로는 Dimethylacetamide(DMAc, Merck, Germany), 그리고 기공형성제로는 Lithium chloride(LiCl, 97%, Aldrich)를 사용하였다. 내부응고제와 외부응고제는 모두 물을 사용하였으며, 제조조건은 Table 1에 나타내었다. 건조된 중공사막을 (주)에어라인에서 Dip coating방법을 이용하여 막 표면에 실리콘 코팅하였으며, SEM (Hitachi, S-4700, Japan)을 통하여 중공사막의 단면 및 표면을 관찰하였다. 또한, 기체투과도를 이용하여 기공크기와 유효기공율을 측정하였으며, 막 표면의 소수성지표로 사용되는 접촉각을 sessile drop 방법으로 측정하였다(KRÜSS<sup>®</sup>, DSA10, Germany).

CO<sub>2</sub> 흡수성능 실험장치는 Fig. 1와 같이 가스공급장치, 중공사막 접촉기 모듈, 흡수제 공급장치, 흡수된 흡수제 분석장치, data acquisition system 등으로 구성되어 있다. CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> vol%로 혼합기체를 막 접촉기 모듈의 중공사막의 shell side로 공급하였고 가스유량은 1.5-4L/min으로 실험실 규모로 실시하였다. 흡수제로는 2M NaOH수용액을 사용하였고, 중공사막의 lumen side에 액체유량을 10-99 mL/min으로 조절하며 공급하였다.

## 3. 결과 및 토의

Fig. 2은 제조된 중공사막의 단면과 표면을 나타낸 것으로 SEM 분석을 통해 나타내었다. (a)와 (b)는 각각 실리콘 코팅되기 전과 후를 나타낸 것으로 그림에서와 같이 실리콘 코팅 층이 inner 단면에서 관찰되었으며, 두께는 288 nm정도였다.

Table 2는 기공크기와 유효기공율, 접촉각, critical water entry pressure(P<sub>c</sub>)를 나타낸 것으로 표에서와 같이 실리콘 코팅함으로써 접촉각과 P<sub>c</sub>가 증가함을 알 수 있었다. 또한 기공크기는 증가한 반면, 유효기공율은 감소함을 알 수 있었다. 이것은 실리콘으로 코팅함으로써 인해 작은 pore가 막히게 되므로 기공크기는 커지고 유효기공율은 감소하게 된다.

Fig 2는 액체유속과 실리콘 코팅 유무에 따른 총괄물질 전달계수를 나타낸 것으로 기체유속과 유입 CO<sub>2</sub> 압력은 각각 1.41 m/s, 21.7 kPa 이었으며, 흡수제는 2M NaOH, 유효 fiber의 길이는 0.825 m 이었다. 그림에서와 같이 액체유속이 증가할수록 총괄물질전달계수는 증가하였으며, 코팅하기

전의 증공사막이 높은 제거효율을 나타냄을 알 수 있었다. 액체유속이 증가 할수록 단위시간당 NaOH 용액과 CO<sub>2</sub>의 반응이 증가하게 되며, 액체막 물질전달계수가 증가하게 되므로 총괄물질 전달계수가 증가하게 된다[3].

#### 4. 참고문헌

1. S. Karoor and K Sirkar, "Gas absorption studies in microporous hollow fiber membrane modules", Ind. Eng. Chem. Res. 32, 674, (1993).
2. Bo Ryoung Park, Ji Won Rhim, Sang Yun Lee, Taek Sung Hwang and Hyung Keun Lee, "Membrane surface modification through direct fluorination for gas-liquid contactor", Membrane Journal, 17(4), 345, (2007)
3. David deMontigny, Paitoon Tontiwachwuthikul, and Amit Chakma, "Comparing the absorption performance of packed columns and membrane contactors", Ind. Eng. Chem. Res., 44, 5726, (2005)

**Table 1** Preparation conditions of the hollow fiber membranes.

Dope composition	
PVDF, Kynar® k-761, Mw= 440,000	14.0 wt. %
DMAc	78.83 wt. %
LiCl	5.22 wt. %
H <sub>2</sub> O	1.95 wt. %
Viscosity	2936 cP (20℃)
Coagulation bath composition	
air gap	10 cm
internal coagulant	water

**Table 2** Properties of hollow fiber modules used in this experiment

	Mean pore size( $\mu\text{m}$ )	Effective surface porosity( $\text{m}^{-1}$ )	Critical water entry pressure(atm)	Contact angle( $^{\circ}$ )
w/o coating	0.0747	2921	0.5	81.3
w/ coating	0.0801	2742	1.0	78.3

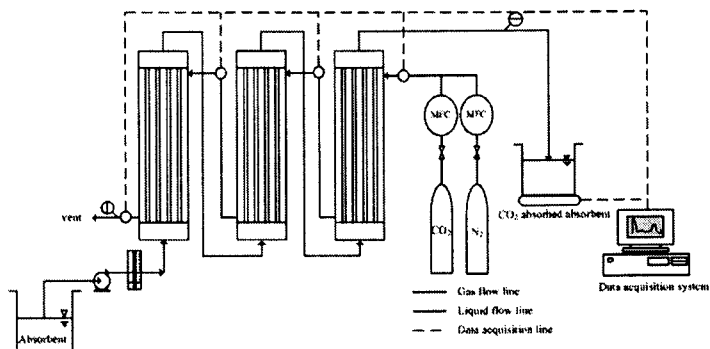


Fig. 1 Schematic diagram of multi-stages G-L contactor apparatus.

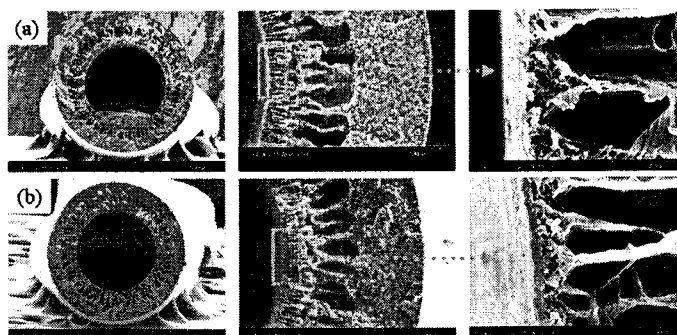


Fig. 2 SEM pictures of prepared hollow fiber membrane; (a) without coated-membrane, (b) silicone coated membrane.

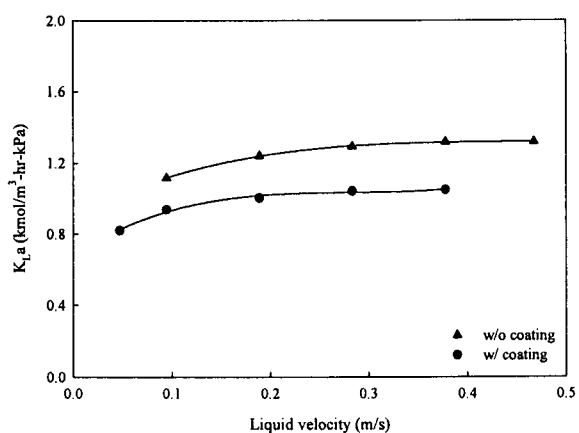


Fig. 3 Effect of Liquid velocity and silicone coating on overall mass transfer coefficient ( $U_g=1.41$  m/s,  $p_{CO_2}=21.7$  kPa, 2M NaOH,  $L_f=0.825$  m)