

PVDF/플라즈마 막접촉기를 이용한 이산화탄소의 흡수에 관한 연구

최승학* · Tongzhai Gao · 오세중†

신문대학교 화학공학과
336-708 충남 아산시 탕정면 갈산리 100
(2004년 8월 30일 접수, 2004년 10월 29일 채택)

A Study on the Absorption of Carbon Dioxide using PVDF/Plasma Membrane Contactor

Seung-Hak Choi*, Tongzhai Gao and Sae-Joong Oh†

Department of Chemical Engineering, Sun-Moon University, 100, Galsan-ri, Tangjeong-myon, Asan 336-840, Korea
(Received 30 August 2004; accepted 29 October 2004)

요 약

PVDF(polyvinylidene fluoride) 중공사막 접촉기를 이용한 이산화탄소의 흡수에 관한 수치모사 및 실험을 수행하였다. 흡수제로는 물 또는 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA) 수용액을 사용하였다. 수치모사결과, 막접촉기에서의 이산화탄소의 농도분포는 MEA 수용액을 흡수제로 사용하였을 경우가 물을 흡수제로 사용하였을 경우보다 흡수제 공급속도의 영향을 덜 받았으며, 이산화탄소의 흡수속도 및 물질전달계수는 MEA의 농도가 증가할수록 증가하였다. 실험을 통하여 얻은 이산화탄소의 물질전달계수를 수치모사결과 및 이론치와 비교한 결과, 물을 흡수제로 사용하였을 경우 물질전달계수는 실험값과 수치모사결과, 이론값이 모두 잘 일치하였다. 반면에 MEA 수용액을 흡수제로 사용하였을 경우에는 수치모사결과와 이론값은 잘 일치하였으나, 실험값은 플라즈마로 처리한 경우와 처리하지 않은 경우 모두 수치모사 결과보다 낮은 값을 나타내었다. 그러나 막접촉기에 사용된 중공사막의 내구성은 플라즈마로 처리시킨 막이 플라즈마처리를 수행하지 않은 막보다 우수하였다.

Abstract – Numerical simulation and experiments were carried out on the absorption of carbon dioxide using PVDF hollow-fiber membrane contactor. Water or monoethanolamine (MEA) aqueous solution was used as absorbents. Simulation results showed that the concentration profile of carbon dioxide was less affected by the flow rate of MEA than that of water absorbent. The absorption rate and mass transfer coefficient of carbon dioxide increased as the concentration of MEA increased. The mass transfer coefficients obtained by experiments coincided with those obtained by numerical simulation and theoretical results for CO₂-water system. However, for CO₂-MEA system, the mass transfer coefficients obtained by experiments were lower than those obtained by simulation, while the simulation results agreed well with theoretical results. The durability of plasma-treated hollow fiber membranes was better than that of no plasma-treated ones.

Key words: Membrane Contactor, PVDF, Carbon Dioxide, Plasma

1. 서 론

최근 이산화탄소에 기인한 지구의 온난화현상이 심각하게 받아들여지고 있다. 이산화탄소의 주 발생원은 발전소, 제철소 및 일반 화학공장이며 이들은 전체 이산화탄소 발생량의 약 80%를 차지하고 있다. 산업혁명 이전의 대기 중 이산화탄소의 농도는 280 ppm 이었던 것이 1950년 말에는 315 ppm, 1990년에는 350 ppm으로 증가하였다. 이와 같은 추세로라면 2030년에는 지구의 평균기온이 현재보

다 1°C, 2100년에는 3°C 증가할 것으로 예측되고 있다[1]. 따라서 이산화탄소의 배출감소를 줄이고 제거하는 일이 현재로서는 매우 중요한 일이다.

이산화탄소를 제거하는 데는 흡수탑을 이용한 흡수공정이 많이 이용되어 왔으나 발전소처럼 다량의 flue gas가 배출되는 곳에서는 흡수탑의 크기도 따라서 커져야 하기 때문에 투자비용이 크게 소요된다. 막접촉기(membrane contactor)를 이용한 기체흡수공정은 막분리공정과 기존의 흡수공정을 혼합한 공정으로서 다공성막(porous membrane)을 사이에 두고 기체와 액체(흡수제)를 접촉시켜 농도차이에 의한 기체흡수를 유도하는 공정이다[2-4]. 이때 막의 역할은 막의 기공을 이용한 분리가 아니라 기체와 액체 사이의 접촉면적을 넓게 유지시키면서 기상과 액상 사이에 농도차가 존재할 때 기체의 이

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sjoh@sunmoon.ac.kr

*Present address: Korea Research Institute of Chemical Technology, 100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

동로를 제공하는 역할을 한다. 막접촉기를 이용한 흡수공정은 기존의 충전탑을 이용한 흡수공정에 비하여 다공성막의 접촉면적이 매우 넓기 때문에 장치의 면적을 최소화시킬 수 있으며, 기체와 액체의 유속을 별도로 조절시킬 수 있을 뿐만 아니라 충전탑에서 종종 발생하는 flooding이나 entrainment의 형성을 방지시킬 수 있다[5].

막접촉기를 이용한 기체흡수에 관한 연구는 막접촉기에서의 수치모사를 이용하여 흡수제의 유속 및 농도, 기체의 공급속도 등의 조업변수에 따른 물질전달계수의 변화를 조사하는 연구[4, 6, 7]와 실험을 통한 이산화탄소의 제거율을 조사하는 연구[5, 8] 등이 수행되어 왔다. 이산화탄소의 흡수제로는 KOH, NaOH 등의 염기성 수용액과 모노에탄올아민(MEA), 디에탄올아민(DEA) 등의 아민용액이 많이 사용된다. 이 중에서 아민용액은 이산화탄소의 흡수능력은 뛰어나지만 부식성이 강하여 흡수공정에서 수용액 중 흡수제의 농도를 크게 증가시킬 수 없는 문제점이 있다. 특히 막접촉기에 사용되는 막은 고분자 물질로서 아민용액에 대한 저항성은 매우 약하다. 일반적으로 소수성을 지닌 막이라도 내구성이 저하되어 흡수제가 막의 기공에 흡수되면 저항이 증대되어 기체의 흡수속도가 저하되는 문제점이 발생하게 된다. Choi 등[9]은 PVDF 평막의 표면을 플라즈마로 처리하여 아민용액에 대한 저항성을 조사하였으며 플라즈마 기체의 종류에 따른 막 소수성의 변화를 물에 대한 접촉각을 측정하여 조사하였다. 본 연구에서는 이 연구를 토대로 PVDF 중공사막을 플라즈마로 처리하여 막의 내구성을 향상시키고자 하였으며, 막접촉기를 이용한 이산화탄소의 흡수에 관한 수치모사 및 실험을 수행하였다. 그리고 막접촉기에서의 실험결과를 수치모사결과와 비교하였으며 막의 플라즈마 처리가 흡수제에 대한 저항성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 이론적 고찰

2-1. 막접촉기에서의 물질전달

Fig. 1과 같이 소수성, 다공성 막을 이용하여 기체 상태의 성분 A(여기서는 CO₂)를 액상의 흡수제를 통하여 흡수시키는 경우를 생각하자. 여기서 정상상태에서의 기체의 물질전달 플럭스(mass-transfer flux)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

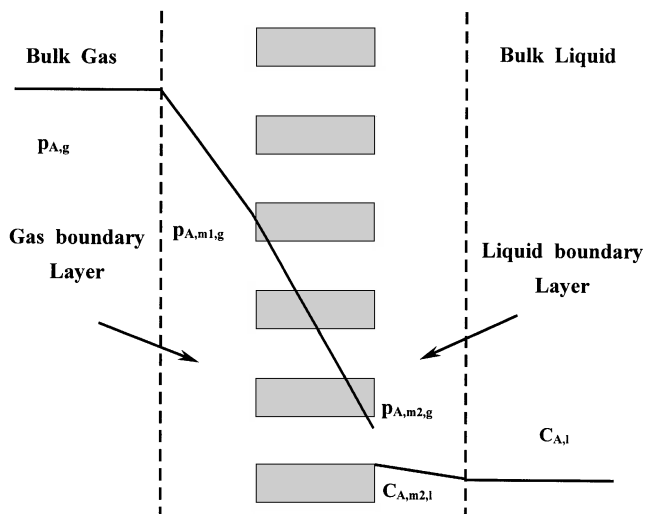


Fig. 1. Mass transfer in a porous membrane for gas absorption.

$$\begin{aligned}
 J_A &= k_g(P_{A,g} - P_{A,m1,g}) \\
 &= k_m(P_{A,m1,g} - P_{A,m2,g}) \\
 &= k_l(C_{A,m2,l} - C_{A,i})
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

단, k_g , k_m , k_l 은 각각 기상 및 막상(membrane phase) 그리고 액상에서의 물질전달계수(mass transfer coefficient)를 나타내며, p 및 C 는 각각 분압 및 액상에서의 농도를 나타낸다.

그리고 기-액 접촉면에서 평형상태에 있는 두 상의 농도관계는 Henry's law가 적용될 수 있고 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_A = H_A \cdot P_A \tag{2}$$

식 (1)을 기상의 총괄 물질전달 계수 K_g 또는 액상의 총괄 물질전달 계수 K_l 항으로 바꾸어 표현하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_A = K_g(P_{A,g} - P_{A,i}^{sat}) \tag{3}$$

$$= K_l(C_{A,i}^{sat} - C_{A,i}) \tag{4}$$

단, K_g 는 기상 총괄물질전달 계수, K_l 은 액상 총괄물질전달 계수이다. 여기서 Henry's law를 적용하면 다음과 같다.

$$C_{A,i} = H_A \cdot P_{A,i}^{sat}$$

$$C_{A,i}^{sat} = H_A \cdot P_{A,g}$$

따라서 식 (3)의 압력 항은 다음과 같이 바꾸어 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned}
 P_{A,g} - P_{A,i}^{sat} &= (P_{A,g} - P_{A,m1,g}) + \\
 & (P_{A,m1,g} - P_{A,m2,g}) + \frac{1}{H_A}(C_{A,m2,l} - C_{A,i})
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

식 (1)에 식 (3)을 대입하여 정리하면 식 (6)을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_l \cdot H_A} \tag{6}$$

같은 방법으로 식 (1)에 식 (4)을 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{K_l} = \frac{H_A}{k_g} + \frac{H_A}{k_m} + \frac{1}{k_l} \tag{7}$$

한편 Kreulen 등[10]은 물을 흡수제로 사용하였을 경우 Graetz-Leveque solution을 적용해 액상 물질전달 계수를 계산하는 관계식을 다음과 같이 나타내었다.

$$Sh = \left(\frac{k_{l,w} \cdot d_i}{D_A} \right) = 1.62(Gz)^{\frac{1}{3}} = 1.62 \left(\frac{d_i^2 \cdot v_i}{D_A \cdot L} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{8}$$

여기서 Sh 와 Gz 는 각각 Sherwood number $\left[\frac{k_{l,w} \cdot d_i}{D_A} \right]$ 와 Graetz number $\left[\frac{d_i^2 \cdot v_i}{D_A \cdot L \cdot \rho} \right]$ 이고 $k_{l,w}$ 는 화학반응이 없는 경우 액상의 물질전달 계수, d_i 는 중공사막의 내경, D_A 는 액상에서 이산화탄소의 확산계수, v_i 는 흡수제의 유속을 그리고 L 은 중공사막의 길이를 나타낸다.

흡수제가 물이 아닌 경우 특히 화학반응을 동반한 경우에는 액상의 물질전달 계수를 예측하는 것은 매우 복잡하다. 화학반응이 빠른 경우는 반응물들이 액상에서 공존하지 않는 경우와(반응물이 기-액 접촉면 부근에서 빠른 반응을 하지만) 공존하는 영역이 존재하는 경우의 두 가지로 나누어 생각할 있다. 전자의 경우 물질전달 계수는 Qi와 Cussler[11]가 제안한 다음 식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$k_l = k_{l,w} \left(\frac{D_B \cdot C_B}{v \cdot D_A \cdot C_{A,m2,l}} \right) \quad (9)$$

여기서 $k_{l,w}$ 는 반응이 없는 경우에 식 (8)에 의해 계산된 물질전달 계수이며, v 는 이산화탄소와 반응하는 MEA의 양론계수, D_A 와 D_B 는 각각 이산화탄소 및 MEA의 확산계수, $C_{A,m2,l}$ 는 기-액 접촉면에서 액상에서의 이산화탄소 농도를 그리고 C_B 는 MEA의 농도를 나타낸다.

본 연구에서 사용된 이산화탄소와 MEA 반응의 경우에는 후자에 속하며 이 경우 액상에서의 물질전달 계수는 다음과 같이 나타낼 수 있다[11].

$$k_l = \sqrt{k^0 \cdot D_{A-B}} \quad (10)$$

식 (10)에서 k_l 는 액상에서의 물질전달 계수를, D_{A-B} 는 MEA 수용액 내에서의 이산화탄소의 확산 계수를 나타낸다. 그리고 k^0 는 pseudo first order 반응속도 상수로 식 (18)에 의해 정의되어진다.

그리고 막층에서의 물질전달 계수는 일반적으로 다음과 같은 형태로 표시된다[11].

$$k_m = \frac{D_{A-B} \cdot \epsilon}{\theta \cdot \tau_m} \quad (11)$$

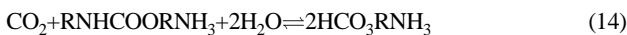
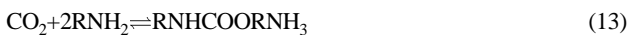
여기서 k_m 는 막에서의 물질전달 계수, ϵ 는 기공률(porosity), θ 는 막의 두께 그리고 τ_m 는 막의 굴곡도(tortuosity)를 나타내는데 τ_m 은 막의 기공 크기나 모양에 따라 다른 값을 나타내게 된다. 본 연구에서 사용된 막의 조건들, 즉 막 기공의 반지름, r_p 와 평균자유행로(mean free path), λ 의 비, r_p/λ 을 계산해 보면 0.322로 1보다 작은 값을 보인다. 따라서 본 연구의 경우에 막의 기공 내에서의 흐름은 Knudsen flow 이며 이 경우에 식 (11)은 다음과 같이 나타낼 수 있다[4, 10].

$$k_m = \frac{2 \cdot r_p}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_A}} \cdot \frac{\epsilon}{\theta \cdot \tau_m} \quad (12)$$

여기서 r_p 는 기공의 반지름, R 은 기체 상수, T 는 절대온도, M_A 는 이산화탄소의 분자량이다.

2-2. 화학반응

MEA 수용액이 이산화탄소를 흡수할 때 일어나는 주반응은 다음과 같다[12].



식 (13)에서 R 은 ethanol group($-CH_2CH_2OH$)을 나타낸다. 반응 (13)의 반응속도상수는 실험조건에 따라 다른 값을 갖지만 보통 25 °C에서 5,400-8,400 l/mol·sec로 알려져 있다[13, 14]. 그리고 반응 (13)과 (14)의 평형상수 비는 약 8.0×10^{-6} 이다[15]. 따라서 반응(14)을 무시하면 이 반응은 다음과 같이 간단히 나타낼 수 있다.



여기서 A 는 이산화탄소, B 는 MEA 그리고 C 는 Carbamate를 나타낸다. 그리고 반응(15)에서 반응시간이 매우 짧다고 가정하면 이 반

응에서 k_2^0 는 무시할 수 있으므로 식 (15)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.



식 (16)에서 성분 A 의 반응속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_A = -k_1^0 \cdot C_A \cdot C_B \quad (17)$$

액상에서 성분 B 의 농도가 일정할 경우 식 (17)의 반응속도식은 다음과 같이 간단히 표시할 수 있다.

$$R_A = -k_1^0 \cdot C_B \cdot C_A = -k^0 \cdot C_A \quad (18)$$

여기서 $k^0 = k_1^0 \cdot C_B$ 이다.

3. 전산모사

3-1. 물질전달수지 및 무차원화

Fig. 2와 같이 한 가닥의 중공사막을 통하여 이산화탄소가 흡수체로 흡수된다고 가정하자. 여기서 흡수체는 막의 바깥쪽(shell side)으로 흐르고, 기체는 향류(countercurrent)로 막의 내부(tube side)로 공급된다. 여기에서 사용된 가정은 다음과 같다.

- 1) 흡수체는 막의 바깥부분으로 흐르며 완전 혼합된다.
- 2) 혼합기체는 막의 내부로 plug flow로 흐르며 이상기체로 가정한다.
- 3) 이산화탄소와 MEA의 화학반응은 막의 바깥쪽에서 일어나며

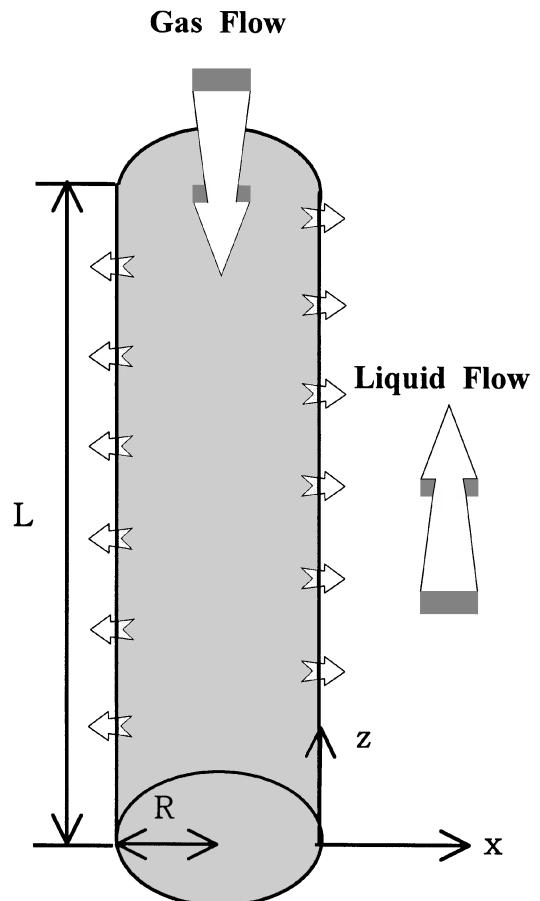


Fig. 2. Schematic coordinate of a single hollow fiber membrane.

반응이 빠르고 pseudo first order reaction으로 가정한다.

- 4) 정상상태로 조업되며 등온공정이다.
- 5) 기-액 접촉면에서 Henry's law가 적용될 수 있다.
- 6) 이산화탄소와 함께 공급되는 불활성기체(N₂)는 반응에 참여하지 않는다.
- 7) 중공사의 각 가닥은 이산화탄소의 물질전달에 서로 영향을 미치지 않으며 기상 및 액상에서의 bulk phase의 농도는 각각 일정하다.

Fig. 2에서 액상에서의 물질수지를 취하여 cylindrical coordinate에서의 지배방정식(governing equation)을 유도하면 다음과 같다.

$$v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_A \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} \right) + R_A \quad (19)$$

단, r은 중공사의 중심으로부터 반지름 방향으로의 거리, z는 관의 입구에서부터 액체가 흐르는 방향으로의 거리를 나타낸다. 식 (19)에서 화학반응이 기-액 계면부근에서 빠르게 일어나기 때문에 이산화탄소가 계면부근에서만 존재한다고 가정하면 이 시스템은 rectangular coordinate로 가정할 수 있다. 식 (19)를 rectangular coordinate를 써서 나타내면 다음과 같다.

$$v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \right) + R_A \quad (20)$$

식 (20)의 C_A=C_A(x, z)로 표현되며, 이 경우 경계조건을 살펴보면 다음과 같다.

$$C_A(x, 0)=0, C_A(0, z)=C_A^{sat}, C_A(\infty, z)=0 \quad (21)$$

식 (20)을 무차원화하기 위하여 다음의 새로운 무차원 변수(dimensionless variables)를 도입하자.

$$C_A^* = \frac{C_A}{C_A^{sat}}, z^* = \frac{z}{L}, x^* = \frac{x}{R}$$

이 무차원변수들을 식 (20)에 대입하면 다음 식을 얻는다.

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial z^*} = \frac{D_A \cdot L}{v_z \cdot R^2} \cdot \left(\frac{\partial^2 C_A^*}{\partial x^{*2}} \right) + R_A \quad (22)$$

식 (22)의 반응속도항에 식 (18)을 대입하고 무차원 변수를 대입하여 정리하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial z^*} = \frac{D_A \cdot L}{v_z \cdot R^2} \cdot \left(\frac{\partial^2 C_A^*}{\partial x^{*2}} \right) - \frac{k^0 \cdot L}{v_z} \cdot C_A^* \quad (23)$$

여기서

$$\frac{D_A \cdot L}{v_z \cdot R^2} \equiv \alpha, \frac{k^0 \cdot L}{v_z} \equiv \beta, \text{라 놓으면}$$

식 (23)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial z^*} = \alpha \cdot \left(\frac{\partial^2 C_A^*}{\partial x^{*2}} \right) - \beta \cdot C_A^* \quad (24)$$

식 (24)에서 경계조건은 다음과 같다.

$$C_A^*(x^*, 0)=0, C_A^*(0, z^*)=1, C_A^*(\infty, z^*)=0 \quad (25)$$

이 지배방정식 (24)를 해석하기 위하여 Crank-Nicolson Method를 사용하였다.

3-2. 평균물질전달계수

단위 면적당 이산화탄소의 평균흡수속도(J_{A,av})는 기-액 접촉면에서의 농도구배를 이용하여 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$J_{A,av} = \frac{\int_0^L -D \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} dz}{\int_0^L dz} \quad (26)$$

식 (26)을 무차원화하면

$$J_{A,av}^* = \frac{D \cdot C_A^{sat}}{R} \cdot \frac{\int_0^1 \left(\frac{\partial C_A^*}{\partial x^*} \right)_{x^*=0} dz^*}{\int_0^1 dz^*} \quad (27)$$

그리고 평균물질전달계수(k_{L,av})는 다음과 같이 정의된다.

$$J_{A,av} = k_{L,av} \cdot (C_A^{sat} - C_A^\infty) \quad (28)$$

4. 실험

4-1. 실험시료

본 연구를 수행하기 위하여 소수성의 PVDF 중공사막을 국내의 모 연구소에서 공급받아 사용하였으며, MEA(석산이화학, 99%)는 구입하여 증류수와 혼합하여 수용액을 만들어 사용하였다. 그리고 이산화탄소와 질소의 혼합기체(20:80)는 예일 교역에서 구입하여 사용하였다.

4-2. 중공사막의 표면처리

플라즈마 처리를 위한 기체로는 PVDF 평막의 내구성 향상에 가장 좋은 효과를 나타내었던 CF₄ 기체를 사용하였으며[9], 실험방법은 중공사막 3-4가닥을 플라즈마 반응관 내에 설치하고 막의 표면을 플라즈마로 처리하였다. 자세한 실험방법은 [9]에 자세히 서술되어 있다.

4-3. 중공사막 모듈제작

막모듈을 제작하기 위하여 먼저, 중공사막을 일정한 길이로 자르고 양끝을 테이프로 막는다. 이때 중공사막의 모양이 변질되거나 막표면이 오염되지 않도록 주의한다. 다음에 원하는 개수의 중공사를 파이프 유리관에 일정한 간격으로 설치하고 관의 양쪽 끝을 예폭시 접착제를 이용하여 밀봉하였다. 그리고 유리관의 외부로 노출된 접착제 및 중공사 가닥을 톱으로 절단하였다. 막모듈은 제작한 후에 누수실험을 통하여 누수가 없음을 확인한 후 막접촉시스템에 장착하여 사용하였다. 실험에 사용한 중공사막 모듈의 특성을 Table 1에 정리하여 나타내었다.

4-4. 흡수실험

이산화탄소의 흡수실험에 사용된 막접촉시스템의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 막모듈, reservoir, 액체순환펌프 등 대부분의 장치는 항온조 내부에 설치하여 사용하였다. 흡수제는 물 또

Table 1. Properties of PVDF hollow fiber membrane modules.

Module diameter (cm)	1.8
Module length (cm)	15
Fiber I.D (μm)	830
Fiber O.D (μm)	1070
Fiber pore size (μm)	0.03
Number of fiber	3

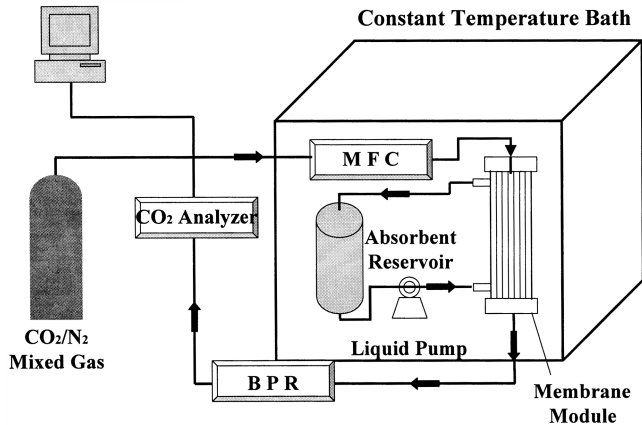


Fig. 3. Schematic diagram of the membrane contactor for carbon dioxide absorption.

는 MEA 수용액을 사용하였으며 Master-flex pump(Cole Parmer Corp.)를 이용하여 중공사막의 바깥쪽으로 흡수제가 일정한 속도로 공급되도록 하였다. 20:80 비율의 이산화탄소와 질소의 혼합기체는 mass flow controller를 통하여 일정한 속도로 중공사막의 내부로 공급하였으며, 후압조절기(back pressure regulator, Bronkhorst High-Tech)를 이용하여 중공사막 내부의 압력을 일정하게 조절하였다. 그리고 Δp_c 값을 유지하기 위하여 질소를 흡수제 저장탱크에 연결하여 중공사막 외부의 압력을 조절하였다. 중공사막을 통하여 배출되는 혼합기체 중의 이산화탄소 농도는 CO₂ Analyzer(Analytical Technology, Inc., model: E12-10)를 이용하여 분석하였다.

실험방법은 모든 장치를 항온조 내부에 설치하고 reservoir내의 수용액이 일정한 온도(25 °C)에 도달하면 master flex pump를 이용하여 액체를 순환시키고 이산화탄소/질소 혼합기체를 공급하면서 흡수실험을 수행하였으며, 막접촉기를 통하여 배출되는 기체 중의 이산화탄소의 농도를 CO₂ Analyzer를 통하여 연속적으로 분석하여 컴퓨터에 저장하였다. 이산화탄소의 흡수속도는 실험 전후의 이산화탄소의 농도차이를 이용하여 계산하였다. 본 실험에서 사용된 조업조건을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Operating conditions for carbon dioxide absorption using the membrane contactor

Variables	Conditions ^a
Temperature (K)	298
Mixed gas pressure (atm)	1.27
Mixed gas flow rate (SCCM)	30
Absorbent pressure (atm)	1.68
Absorbent flow velocity (cm/sec)	Water 1, 2, 5 MEA solution 1, 10, 100
Concentration of CO ₂ in Mixed Gas (vol%)	20

^aThe underlined conditions are used as the typical operating conditions.

5. 결과 및 고찰

흡수제로 순수한 물을 사용하였을 경우 액상에서의 이산화탄소 농도 분포를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 x^* 는 Fig. 2에서 중공사막의 기-액 접촉면으로부터 흡수제가 흐르는 방향과 수직 방향으로의 거리(x)를 무차원화한 변수로 액상 경계층의 두께를 의미한다. 따라서 기-액 계면에서는 $x^*=0$ 으로 표시된다. z^* 는 중공사막의 길이 방향(z)을 무차원화한 변수로 흡수제가 공급되면서 처음으로 중공사막과 접촉하는 지점을 $z^*=0$ 으로 하였다. 이 두 변수는 이미 식 (20)의 지배방정식을 무차원화하기 위한 변수로 정의된 바 있다. Fig. 4에서 흡수제가 공급되는 막접촉기의 입구 부분($z^*=0.02$)에서는 이산화탄소가 액상으로 용해되기 시작하여 z^* 가 증가할수록 x^* 방향으로 확산이 동반되어 결국 출구 부분에서는 x^* 가 약 1.5(중공사막 반지름의 1.5배)되는 거리까지 확산되어 가는 것을 알 수 있었다. 그리고 이산화탄소의 물에 대한 확산도 계수는 약 $2 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ 로 매우 낮기 때문에 [8] 막접촉기의 입구 ($z^*=0$)에서부터 축적된 이산화탄소는 출구 부분($z^*=1$)으로 갈수록 농도가 증가되는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 액상에서의 이산화탄소의 농도기울기를 나타낸 것이다. 그림에서 z^* 가 0.02인 막접촉기의 입구 부분에서는 흡수제 내부로 이산화탄소의 흡수가 거의 이루어지지 않았기 때문에 큰 농도기울기를 나타내며 z^* 가 증가하면서 흡수제 내에서 이산화탄소의 농도가 Fig. 4에서처럼 증가하기 때문에 농도기울기는 감소하게 됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 물을 흡수제로 사용하였을 경우의 이산화탄소에 대한 액상에서의 평균물질전달계수($k_{l,av}$)를 도기한 것이다. Fig. 6에서 평균

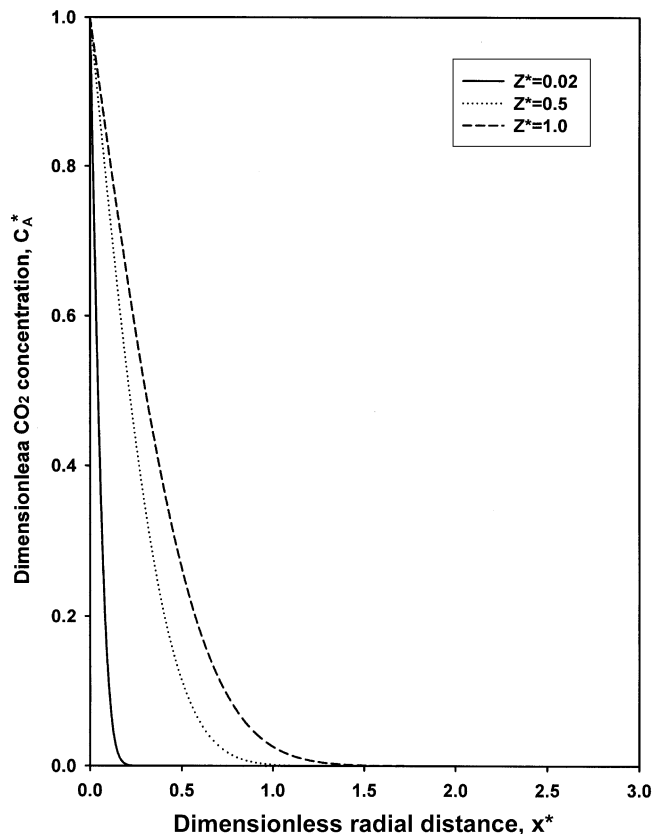


Fig. 4. Dimensionless concentration profile of carbon dioxide in CO₂-water system.

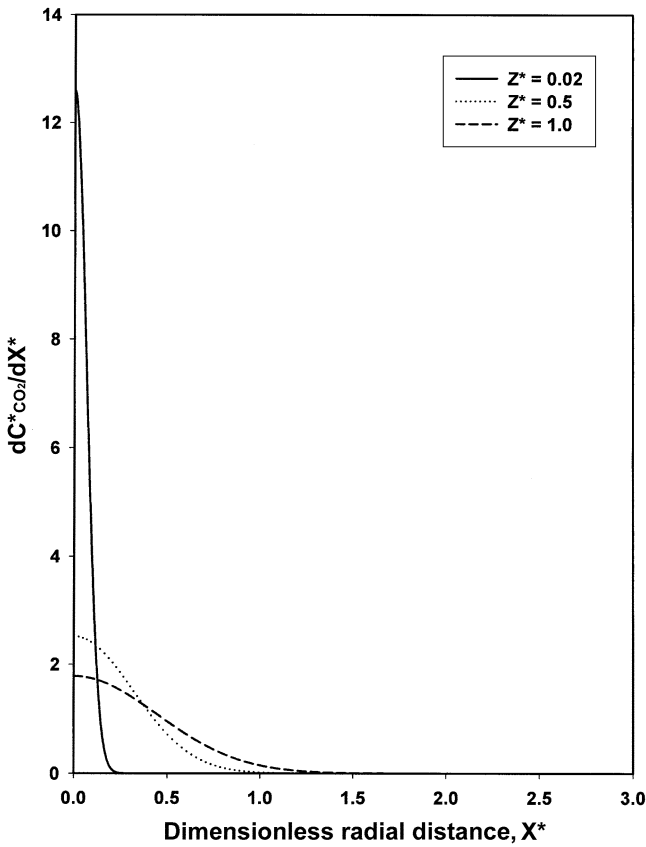


Fig. 5. Dimensionless concentration gradient of carbon dioxide in CO₂-water system.

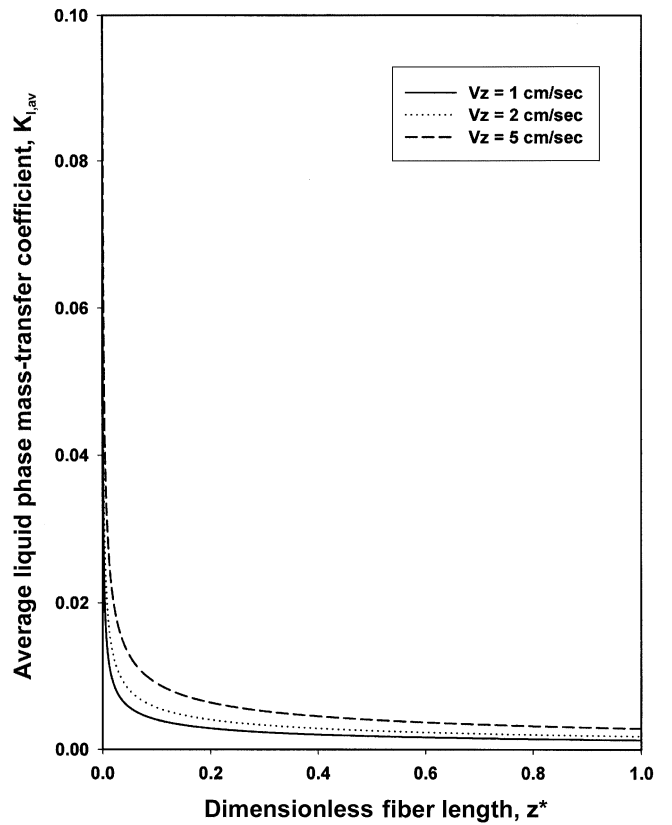


Fig. 7. The effect of absorbent flow rate on the average mass transfer coefficient in CO₂-water system.

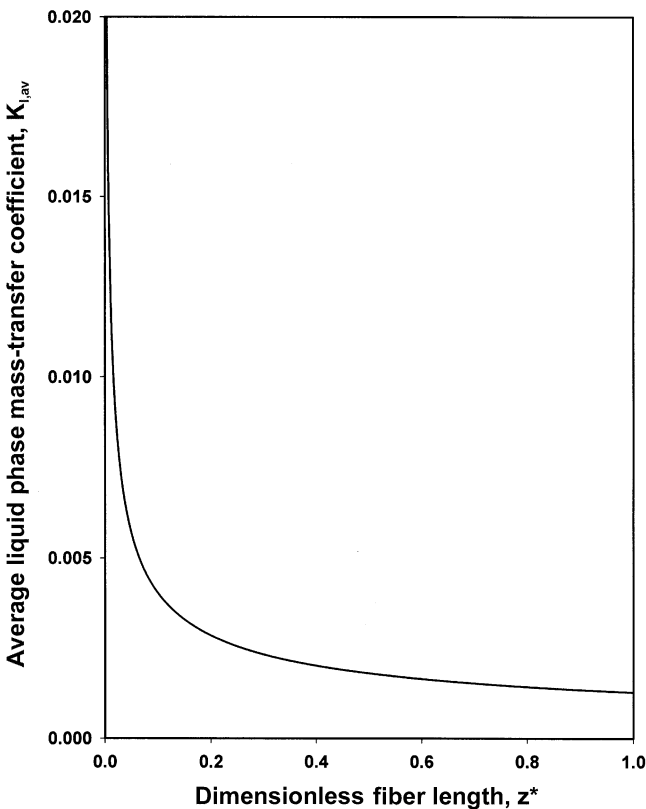


Fig. 6. Average mass transfer coefficient as a function of dimensionless fiber length in CO₂-water system.

물질전달계수는 z^* 가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 z^* 가 증가할수록 막의 기-액 계면에서의 농도 기울기가 감소하기 때문이다.

Fig. 7은 흡수제의 유속변화가 이산화탄소의 평균물질전달계수에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Fig. 7에서 물질전달계수는 유속에 관계없이 z^* 가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었지만 유속이 증가할수록 물질전달계수는 증가하였다. 흡수제의 유속에 따른 물질전달계수의 증가는 흡수제의 유속이 증가함에 따라 이산화탄소의 농도 기울기가 증가하기 때문으로 생각된다. Fig. 8은 농도가 각각 2 wt(%)와 20 wt(%)인 두 종류의 MEA 수용액이 각각 1 cm/sec의 속도로 막 접촉기 내로 공급될 경우 수치모사를 통하여 구한 이산화탄소의 농도분포를 x^* 의 함수로 나타낸 것이다. 물을 흡수제로 사용하였을 경우에(Fig. 4) 비하여 MEA 농도가 증가할수록 x^* 가 아주 짧은 범위 내에서 이산화탄소의 농도가 급격하게 감소하고 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 기-액 접촉면에서 화학반응에 의하여 이산화탄소가 빠른 속도로 소모되기 때문에 나타나는 결과이다. 그리고 이산화탄소의 농도분포는 z^* 가 변하여도 유사한 농도 분포를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 9는 MEA 수용액을 흡수제로 사용하였을 경우의 이산화탄소의 평균물질전달계수를 z^* 의 변화에 따라 도시한 것이다. 그림에서 물질전달계수는 z^* 가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며 물을 흡수제로 사용한 경우보다 z^* 에 관계없이 모두 큰 값을 나타내었다. 그리고 MEA의 농도가 증가할수록 물질전달계수는 큰 값을 나타내었다. Fig. 9에서 MEA의 농도가 10배 증가함에 따라 물질전달계수가 약 3배 정도 증가한 것을 알 수 있는데, 이것은

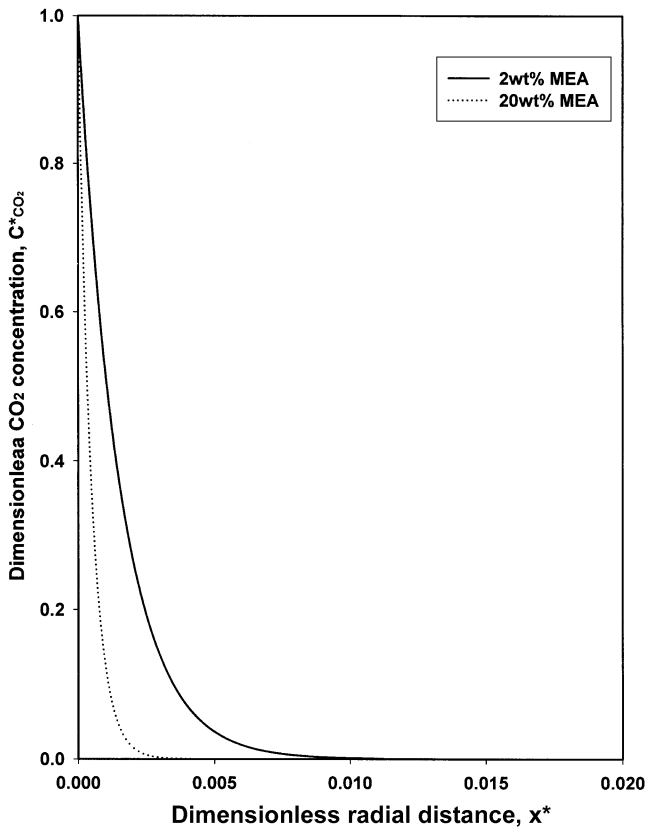


Fig. 8. The effect of absorbent concentration on dimensionless concentration of carbon dioxide in CO₂-MEA system.

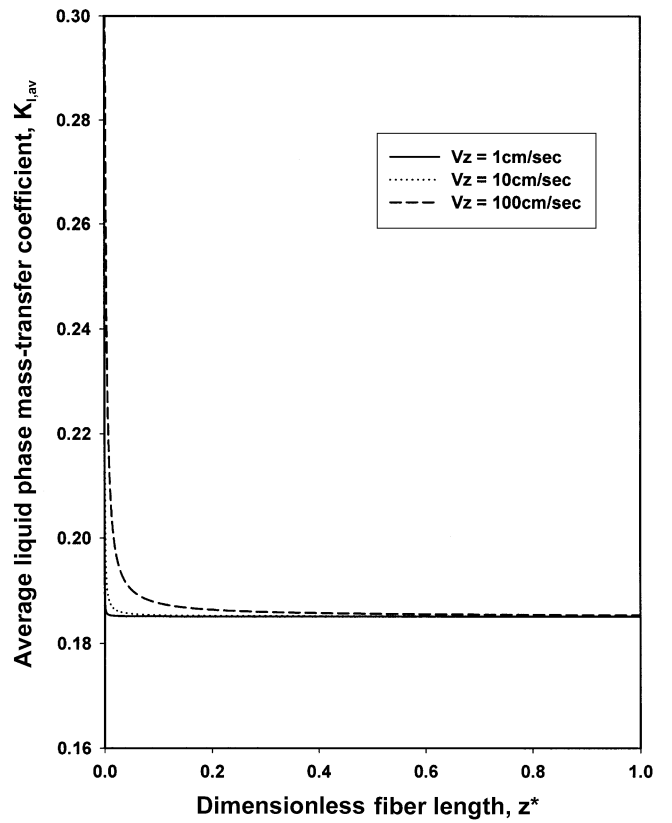


Fig. 10. The effect of absorbent flow rate on the average mass transfer coefficient in CO₂-MEA system.

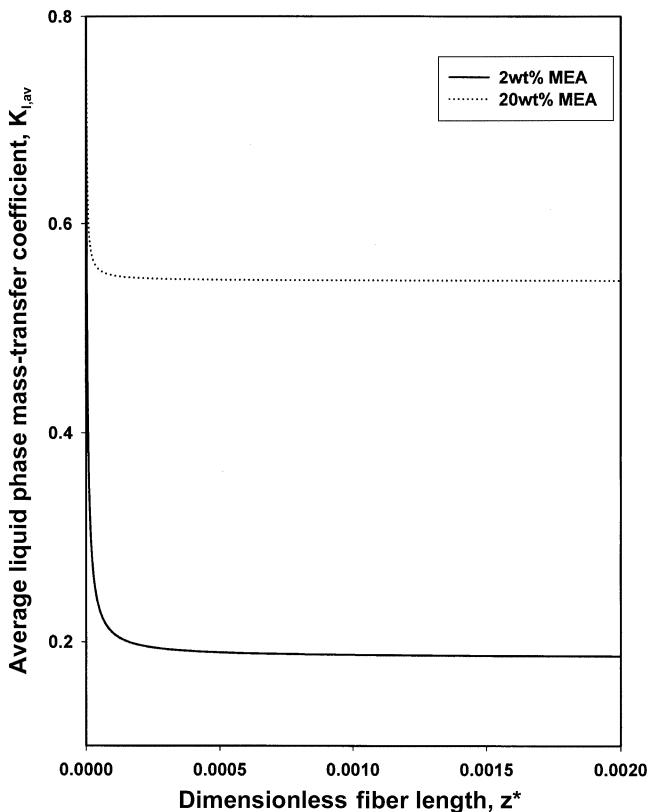


Fig. 9. The effect of absorbent concentration on the average mass transfer coefficient in CO₂-MEA system.

Table 3. Comparison of mass transfer coefficients of carbon dioxide in gas absorption using the membrane contactor

	CO ₂ -Water	CO ₂ -MEA (20% MEA)	
	(no plasma)	no plasma	Plasma treatment
Experimental	1.550	30.1	17.1
$k_{L,av} \times 10^{-3}$ Numerical Simulation	1.276	545	-
Theory	1.140	524	-

$$k_{L,av} \left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right]$$

식 (10)에서와 같이 액상 물질전달계수가 농도의 제곱근에 비례하기 때문에 생각된다[11]. 따라서 본 수치모사 결과는 다른 연구자들이 제안한 이론식을 잘 반영하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 10는 흡수제의 유속이 물질전달계수에 미치는 영향을 z^* 의 함수로 나타낸 그림이다. 물을 흡수제로 사용한 경우의 결과(Fig. 7)와 비교하여 볼 때 MEA를 흡수제로 사용하였을 경우가 액체의 유속에 관계없이 큰 물질전달계수값을 나타내었다. 그리고 물질전달계수는 MEA의 농도가 증가할수록 증가하였으며 또한 유속의 영향을 덜 받는 것으로 나타났다.

Table 3은 실험을 통하여 구한 물질전달계수를 수치모사결과 및 이론식으로부터 계산한 결과와 비교하여 나타낸 것이다. 여기서 막접촉기에 사용한 증공사막은 플라즈마처리를 하지 않은 경우와 CF₄로 플라즈마처리를 수행한 경우에 대한 실험결과를 나타내었으며, 이론식은 물 흡수제를 이용한 경우는 식 (8)을, MEA 수용액을 이용한 경우는 식 (10)을 이용하였다. Table 3에서 물을 흡수제로 사용하였을 경우 액상 물질전달계수($k_{L,av}$)값은 실험치와 수치모사결과 그리고 이론값이 모두 잘 일치하였다. 그리고 MEA를 흡수제로 사

용한 경우에는 수치모사 결과와 이론값은 잘 일치하였으나, 실험값은 막을 플라즈마로 처리한 경우와 처리하지 않은 경우 모두 수치모사 결과보다 낮은 값을 나타내었다. 그리고 중공사막을 플라즈마로 처리한 경우의 MEA 수용액에 대한 이산화탄소의 흡수속도는 플라즈마로 처리하지 않은 경우보다 낮은 값을 나타내었다.

MEA 수용액을 사용하였을 경우 실험결과가 이론값보다 낮은 이유는 크게 다음의 두 가지로 생각해 볼 수 있다. 첫째로 막 층에서의 물질전달 저항이 크기 때문에 이산화탄소의 흡수속도를 결정짓는 단계는 막 층에서의 확산속도이기 때문으로 생각된다. 흡수제로 물을 사용한 경우와 MEA 수용액을 사용한 경우 모두 막 층에서의 물질전달 저항은 같은 크기로 존재하지만 물 흡수제의 경우에는 액상에서 화학반응이 일어나지 않기 때문에 이산화탄소의 흡수속도가 상대적으로 느리며, 따라서 이산화탄소의 흡수속도는 막 층에서의 물질전달 저항의 영향을 크게 받지 않게 된다. 그러나 MEA 흡수제의 경우에는 액상에서의 반응속도가 매우 빠르기 때문에 흡수속도가 빨라지고 따라서 막 층에서의 확산속도가 이산화탄소의 흡수속도를 결정하게 된다.

둘째로는, MEA 수용액이 혼합기체로 채워진 소수성막의 기공 내부를 부분적으로 wetting 시키기 때문에 막의 기공 내에 정체하게 되는 액상층이 이산화탄소가 액상으로 흡수되는 것을 방해하기 때문으로 생각된다. 실제로 막 층에서의 물질전달저항은 흡수제가 막을 wetting 시킬 경우와 wetting 시키지 않을 경우 사이의 최대 차이가 약 1,000배 까지 나는 것으로 보고되어 있다[4]. Fig. 11은 플라즈마로 처리시킨 중공사막의 내구성에 관한 실험결과이다. 여기서 막접촉기를 이용한 흡수실험은 하루에 평균 5시간을 수행하였으며 매일 실험이 끝난 후 막모듈을 막접촉기에서 분리하여 진공오븐에서 건

조시킨 후 다음날 다시 사용하였다.

Fig. 11에서 보는 바와 같이 막접촉기에 장착된 막이 처음으로 흡수제와 접촉하면서 실험을 수행한 첫날의 실험결과는 플라즈마로 처리하지 않은 막을 사용한 경우의 물질전달계수가 플라즈마로 처리한 막을 사용한 경우보다 큰 값을 나타내었다. 그런데 플라즈마 처리를 하지 않은 막은 run time이 길어질수록 이산화탄소의 물질전달계수가 급격히 감소하는 경향을 보였으나, 플라즈마로 처리시킨 막은 물질전달계수가 run time의 영향을 훨씬 적게 받았다. 그 이유는 막을 플라즈마로 처리할 경우 막표면의 가교결합으로 인하여 아민용액에 대한 막의 저항성이 증대되었기 때문으로 생각된다.

6. 결 론

본 연구에서는 PVDF 중공사막 접촉기를 이용한 이산화탄소의 흡수에 관한 수치모사 및 실험을 수행하였다. 막접촉기의 수치모사는 중공사막의 액상에 대한 물질수지식을 구하고 이식을 무차원화하여 수치모사를 수행하였다. 수치모사 결과, 물 흡수제를 사용하였을 경우 흡수제의 유속이 빨라질수록 이산화탄소의 농도분포는 x* 방향의 증가에 따라 더 빠르게 감소하였다. 이것은 흡수제의 속도가 증가하면 기-액 접촉시간이 짧아지고 따라서 기-액 계면과 액상 사이의 이산화탄소 농도차가 증가하기 때문이다. 그리고 이산화탄소의 흡수속도 및 액상 물질전달계수는 유속이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. MEA 수용액을 흡수제로 사용하였을 경우에는 MEA의 농도가 증가할수록 이산화탄소의 흡수속도 및 물질전달계수가 증가하였다. 이것은 이산화탄소와 MEA의 화학반응이 흡수속도를 증대시키기 때문이다. 그리고 MEA 수용액을 사용하였을 경우에는 물을 흡수제로 사용하였을 경우보다 물질전달특성이 흡수제 유속의 영향을 덜 받았다.

막접촉기를 이용한 흡수실험에서는 중공사막을 플라즈마로 처리하였을 경우 플라즈마로 처리하지 않은 경우보다 흡수속도 및 물질전달계수가 감소하였다. 이것은 플라즈마처리에 의하여 막에서의 물질전달저항이 증가하기 때문으로 생각된다. 그리고 실험을 통하여 얻은 이산화탄소의 물질전달계수를 수치모사결과 및 이론치와 비교한 결과, 물을 흡수제로 사용하였을 경우 물질전달계수는 실험값과 수치모사결과, 이론값이 모두 일치하였다. 반면에 MEA 수용액을 흡수제로 사용하였을 경우에는 수치모사결과와 이론값은 잘 일치하였으나, 실험값은 플라즈마로 처리한 경우와 처리하지 않은 경우 모두 수치모사 결과보다 낮은 값을 나타내었다.

막접촉기에 사용된 PVDF 중공사막의 내구성은 플라즈마로 처리시킨 막이 플라즈마처리를 수행하지 않은 막보다 우수하였다. 초기의 이산화탄소의 흡수속도는 플라즈마처리를 하지 않은 막이 우수하였지만 run time이 증가할수록 흡수속도가 현저히 감소하였다. 반면에, 플라즈마로 처리시킨 막의 경우에는 초기의 흡수속도는 낮았지만 run time의 증가에 따라 흡수속도가 별로 감소하지 않았다.

감 사

본 연구는 2001년도 에너지관리공단의 에너지기술 학술진흥사업의 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다. 그리고 본 연구를 위하여 PVDF 중공사막을 제공해주신 화학연구소의 이규호 박사님과 박유인 박사님께 감사드립니다.

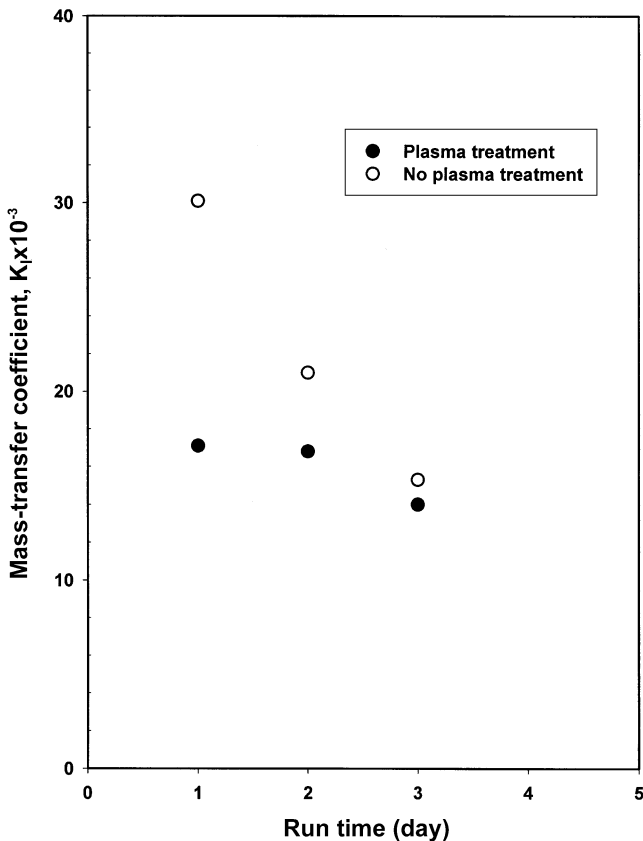


Fig. 11. The effect of plasma treatment on the mass transfer coefficient in CO_2 -MEA system.

사용기호

C : concentration at the liquid phase [mol/cm³]
 D_{AB} : diffusivity of component A in B [cm²/sec]
 H : Henry's constant [mol/cm³·Pa]
 J_A : mass transfer flux of CO₂ [mol/sec]
 J_{A,av} : averaged mass transfer flux of CO₂ [mol/cm³/sec]
 K : overall mass transfer coefficient [cm/sec]
 k : local mass transfer coefficient [cm/sec]
 k_l : liquid phase mass transfer coefficient of CO₂ [cm/sec]
 k_{l,av} : averaged mass transfer coefficient of CO₂ [cm/sec]
 k₁⁰ : forward reaction rate constant for the 1st-step reaction [cm³/mol·sec]
 k₂⁰ : reverse reaction rate constant for the 1st-step reaction [cm³/mol·sec]
 k⁰ : pseudo first order reaction rate constant [sec⁻¹]
 L : hollow fiber length [cm]
 M_i : molecular weight of component i [g/mol]
 ṁ : mass flow rate [g/sec]
 p : partial pressure [Pa]
 Δp_{cr} : critical pressure [atm]
 r, R : hollow fiber radius [cm]
 \bar{V}_i : molar volume of component i at normal boiling point [cm³/mol]
 v_z : absorbent flow velocity [cm/sec]
 x : radial distance from the gas-liquid interface into liquid phase [cm]
 x* : dimensionless radial coordinate, x/R
 z : axial distance from the liquid inlet [cm]
 z* : dimensionless axial coordinate, z/L

그리스 문자

ε : membrane porosity, dimensionless
 η : kinematic viscosity [g/cm·sec]
 θ : membrane thickness [cm]
 τ_m : membrane tortuosity, dimensionless
 ψ : association parameter, dimensionless

아래첨자

A : carbon dioxide
 B : monoethanolamine [MEA]
 g : gas phase
 i : gas-Liquid interface
 l : liquid phase
 m : membrane phase

m₁ : membrane surface contact with gas
 m₂ : membrane surface contact with liquid
 p : membrane pore

참고문헌

1. Environment-Technology Workshop for 21 Century, The Korean Institute of Chemical Engineers(1998).
2. Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publ(1996).
3. Gabelman, A. and Hwang, S. T., "Hollow Fiber Membrane Contactors," *J. Membr. Sci.*, **159**(1), 61-106(1999).
4. Rangwala, H. A., "Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solution using Hollow Fiber Membrane Contactors," *J. Membr. Sci.*, **112**(2), 229-240(1996).
5. Yeon, S. H., "Carbon Dioxide Recovery using Membrane Contactor-Stripper Hybrid Process," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(6), 709-714(2001).
6. Qi, Z. and Cussler, E. L., "Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption, Part I," *J. Membr. Sci.*, **23**(3), 321-332(1985).
7. Chun, M. S. and Lee, K. H., "Analysis on a Hydrophobic Hollow-Fiber Membrane Absorber and Experimental Observations of CO₂ Removal by Enhanced Absorption," *Sep. Sci. and Tech.*, **32**(15), 2445-2466(1997).
8. Yeom, B. Y., "Absorption Behavior of Carbon Dioxide in Potassium Carbonate Aqueous Solution using Hollow Fiber Membrane Contactor," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(5), 720-725(1998).
9. Choi, S. H., Oh, S. J. and Koo, J. K., "Enhancement in the Amine Resistance of Membranes for Membrane Contactors by Plasma Treatment," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(6), 719-724(2002).
10. Kreulen, H., Smolder, C. A., Versteeg, G. F. and Swaaij, W. P. M., "Microporous Hollow Fiber Membrane Module as Gas Liquid Contactors," *J. Membr. Sci.*, **78**(3), 197-216(1993).
11. Qi, Z. and Cussler, E. L., "Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption, Part II," *J. Membr. Sci.*, **23**(3), 333-345(1985).
12. Versteeg, G. F., Van Dijk, L. A. and Swaaij, W. P. M., "On the Kinetics Between CO₂ and Alkanolamines Both in Aqueous and Non-Aqueous Solutions. An Overview," *Chem. Eng. Comm.*, **144**(1), 113-158(1996).
13. Blauwhoff, P. M., Versteeg, G. F. and Swaaij, W. P. M., "A Study on the Reaction Between CO₂ and Alkanolamines in Aqueous Solutions," *Chem. Eng. Sci.*, **39**(2), 207-225(1984).
14. Astarita, G., "Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Monoethanolamine Solutions," *Chem. Eng. Sci.*, **16**(3), 202-207(1961).
15. Sada, E., Kumazawa, H. and Butt, M. A., "Gas Absorption with Consecutive Chemical Reaction: Absorption of Carbon Dioxide Into Aqueous Amine Solutions," *Can. J. Chem. Eng.*, **54**(5), 421-424(1976).