

## 고내구성 세라믹 중공사 개발과 압력 조건에 따른 접촉막 공정의 특성 평가

이 승 환 · 정 병 준 · 신 민 창 · 장 학 룡 · 정 지 원 · 이 연 준 · 원 동 연 · 박 정 훈<sup>†</sup>

동국대학교 화공생물공학과

(2020년 11월 29일 접수, 2020년 12월 14일 수정, 2020년 12월 15일 채택)

### Development of High-Durability Ceramic Hollow Fiber and Performance Evaluation of Contact Membrane Process according to Pressure Conditions

Seung Hwan Lee, Byeong Jun Jeong, Min Chang Shin, Xuelong Zhuang, Jiwon Jung, Yeon Jun Lee, Dongyeon Won, and Jung Hoon Park<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Republic of Korea

(Received November 29, 2020, Revised December 14, 2020, Accepted December 15, 2020)

**요 약:** 본 연구에서는 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 혼합가스에서 CO<sub>2</sub> 분리를 위해 세라믹 중공사 접촉막 모듈(HFMC)을 이용하여 실험을 수행하였다. 고 내구성의 HFMC를 제작하기 위해, 고강도의 중공사막을 제조하여 평가하였다. 제조한 중공사막을 이용하여 HFMC를 제작하였고, 실험은 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 혼합 기체(30% CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> balance)와 monoethanolamine (MEA)를 사용하였다. HFMC 운전 중 기체와 흡수제의 압력이 CO<sub>2</sub> 제거 효율에 어떠한 영향을 주는지 평가하였다. CO<sub>2</sub> 제거 효율은 기체압력이 증가함에 따라 같이 상승하였으며, CO<sub>2</sub> 흡수 flux 또한 액체유량과 함께 증가하는 추세를 보였다. 또한 CO<sub>2</sub> 흡수율이 40% 이하일 때는 흡수제가 아래쪽에서 들어가는 향류형태인 LTS-1이 흡수제가 위쪽에서 들어가는 향류형태인 LTS-2보다 CO<sub>2</sub> 제거 성능이 높았으며, 흡수율이 40% 이상일 때는 LTS-2가 LTS-1보다 성능이 높았다.

**Abstract:** In this study, CO<sub>2</sub> separation experiment was performed on a CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> mixed gas using a ceramic hollow fiber membrane contactor module (HFMC). In order to fabricate high-durability HFMC, a high-durability hollow fiber membrane was prepared and evaluated. HFMC was fabricated using the prepared hollow fiber membrane, and the experiment used a mixture of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> (30% CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> balance) and monoethanolamine (MEA). During HFMC operation, the effect of gas and absorbent pressure on the CO<sub>2</sub> removal efficiency was evaluated. The CO<sub>2</sub> removal efficiency increased as the gas pressure increased, and the CO<sub>2</sub> absorption flux also showed a tendency to increase with the liquid flow rate. In addition, when the CO<sub>2</sub> absorption rate was less than 40%, LTS-1, a counter-current form where the absorbent enters from the bottom, has higher CO<sub>2</sub> removal performance than LTS-2, a countercurrent form in which the absorbent enters from the top. and when the absorption rate was 40% or higher, LTS-2 had higher performance than LTS-1.

**Keywords:** hollow fiber, membrane contactor, CO<sub>2</sub> separation, CO<sub>2</sub> removal efficiency

#### 1. 서 론

산업혁명 이래로 급속하게 진행된 산업화로 인해 지구 온난화의 속도는 점차 가속되고 있고, 최근 10년간의 온난화 속도는 약 두 배 수준까지 증가하였다[1,2].

기후 온난화는 여러 원인이 복합적으로 작용하여 가속화 되었지만, 온실 가스의 증가와 화석 연료의 사용과 같은 인간의 활동이 주된 원인으로 꼽히고 있다[3,4]. 세계적으로 온실가스 배출량은 매년 2% 수준으로 증가하고 있으며, 매년 늘어나는 온실가스 배출량을 줄여 지

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [pjhoon@dongguk.edu](mailto:pjhoon@dongguk.edu), <http://orcid.org/0000-0002-8410-8005>)

구온난화에 대비하기 위해 국내뿐 아니라 전 세계적으로 대체 에너지 기술에 대한 관심이 부상하고 있는 실정이다[5].

지구온난화에 주된 영향을 미치는 6대 가스인 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 메탄(CH<sub>4</sub>), 아산화질소(N<sub>2</sub>O), 수소불화탄소(HFC), 과불화탄소(PFCs), 육불화황(SF<sub>6</sub>) 중에서 이산화탄소는 전체의 55%를 차지할 정도로 많은 부분을 차지하고 있으며, 또한 이산화탄소의 온난화 지수보다 21배 정도 더 높은 메탄은 전체의 15%를 차지하고 있다.

급속한 경제 발전과 도시 집중화 현상 등으로 인해 도시 폐기물의 배출량은 양적으로 뚜렷하게 증가하고 있다. 배출된 도시 폐기물의 처리방법은 크게 매립과 소각 방법이 있는데, 이 중 매립된 폐기물은 물리, 화학, 생물학적 분해 과정을 거쳐 최종적으로 매립지 가스(landfill gas)를 배출한다. 매립지 가스의 주성분은 메탄과 이산화탄소로 이루어져 있으며, 두 성분은 매립지 가스의 98%를 차지한다. 매립지 가스를 이용한 폐기물 자원화를 통해 온실가스 저감과 동시에 신재생 에너지 확보가 가능할 것으로 전망된다. 또한 매립지 가스의 주성분 중 하나인 CH<sub>4</sub>를 연료화 할 경우 기존 천연가스 인프라를 활용할 수 있기에, 타 신재생에너지에 비해 적용 가능성이 높다[6].

매립지 가스를 연료화 하기 위해선 고순도의 CH<sub>4</sub>를 분리하는 기술이 필요하다. 매립지 가스에 다량 포함된 CO<sub>2</sub>는 발열량을 감소시키고, 관의 부식을 야기할 수 있다[7]. 따라서 매립지 가스로부터 에너지를 확보함과 동시에 온실가스 감축 효과를 위해선 혼합 가스 내 CO<sub>2</sub>를 포집하는 기술이 필수적이다[8]. CO<sub>2</sub> 포집 방법에는 흡수제를 이용한 공정, 분리막을 이용한 공정, 접촉막 공정 등 많은 방법이 있다. 그 중 흡수제 공정은 소수성의 다공성 분리막을 이용하여 기체와 액체가 접촉하는 기술이다. 다공성 분리막의 넓은 비표면적으로 인해 효율적으로 기체와 액체가 접촉하여 혼합기체로부터 용해도가 높은 가스를 선택적으로 흡수제에 흡수시켜 분리가 가능하다[9]. 접촉막 공정은 흡수제 공정에 비해 비표면적이 높기에 장치 소형화에 유리하고, scale-up에 용이하다는 장점이 있다. 또한 낮은 설치비용과 운전비용 등의 장점이 있어 기존 CO<sub>2</sub> 포집 공정에 비해 경제적이다. 따라서 접촉막 공정은 매립지 가스 정제 기술에 유망할 것으로 전망된다[10].

본 연구에서는 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 혼합가스에서 CO<sub>2</sub> 분리를 위해 세라믹 중공사 접촉막 모듈(HFMC)을 이용하여 실험

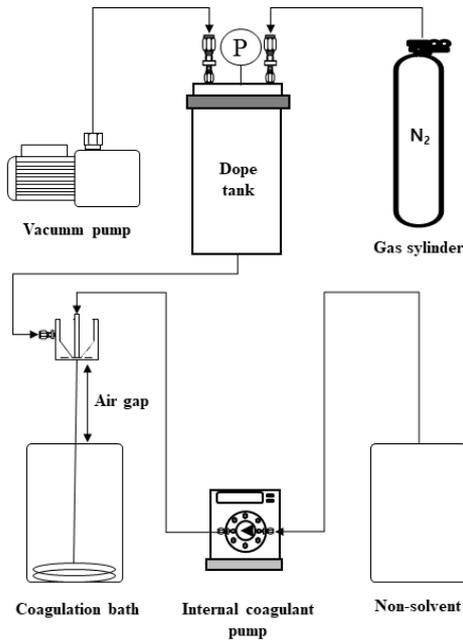
을 수행하였다. 고 내구성의 HFMC를 제작하기 위해, 고강도의 중공사막을 제조하여 평가하였다. 제조한 중공사막을 이용하여 HFMC를 제작하였고, 실험은 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 혼합 기체(30% CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> balance)와 monoethanolamine (MEA)를 사용하였다. HFMC 운전 중 기체와 흡수제의 압력이 CO<sub>2</sub> 제거 효율에 어떠한 영향을 주는지 평가하였다. 실험 결과는 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 분리용 세라믹 HFMC 공정 운용의 효율 증가를 위한 데이터로 활용 가능할 것으로 전망된다.

## 2. 실험

### 2.1. $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 중공사막 제조

HFMC의 사용된 중공사막은 화학적 안전성이 높은 소재인 alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 선택하였다. 중공사막의 강도 개선을 위해 alumina는 0.5  $\mu$ m 입자 크기와 0.3  $\mu$ m 입자 크기를 갖는 순도 99.9%의 두 종류의 분말을 Kceracell (Korea)에서 구매하여 사용하였다. Dope solution은 0.5  $\mu$ m 크기의 alumina powder (99.9%, kceracell, korea) 30 wt%, 0.3  $\mu$ m 크기를 지닌 alumina powder 30 wt%, methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99.5%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea) 33.5 wt%, polyethersulfone (PESf, Ultrason<sup>®</sup> E6020P, BASF, Germany) 5.75 wt%, polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma Aldrich, U.S.A) 0.75 wt%를 혼합하여 제조하였다. Solvent에 점도가 높은 PESf를 24 hr 간 용해시킨 후, alumina powder, PVP를 넣고 48 hr 동안 교반하여 크기가 다른 두 powder를 완전 혼합하였다. 제조한 dope solution을 Fig. 1의 dope tank에 옮겨 담은 후, 진공펌프를 이용하여 1 hr 간의 탈포 과정을 거쳐 dope solution 내부의 기포를 제거하여 주었다.

탈포 과정이 끝난 dope solution을 질소 가스(99.99%)와 기어펌프를 이용하여 이중관형 노즐(spinneret)로 방사하였다. 방사는 상온(20°C)에서 진행되었으며, 조업변수인 방사 압력은 3 bar, 내부 응고제 유량은 20 cc/min, air gap은 10 cm로 하나의 조건으로 고정하여 진행하였다. 방사된 중공사막은 24 hr 간 응고제에서 상전이 시켜주었으며, 이후 25 cm로 절단하여 세척하였다. 세척한 중공사는 직진성을 만들어 주기 위해 강선을 이용하여 직선으로 고정시켜주었으며, 120°C 오븐에서 24 hr 간 건조시켜주었다. 건조된 중공사는 실험 조건에 따라 1350, 1450, 1550°C에서 4 hr 간 소결하였다. 소결 온



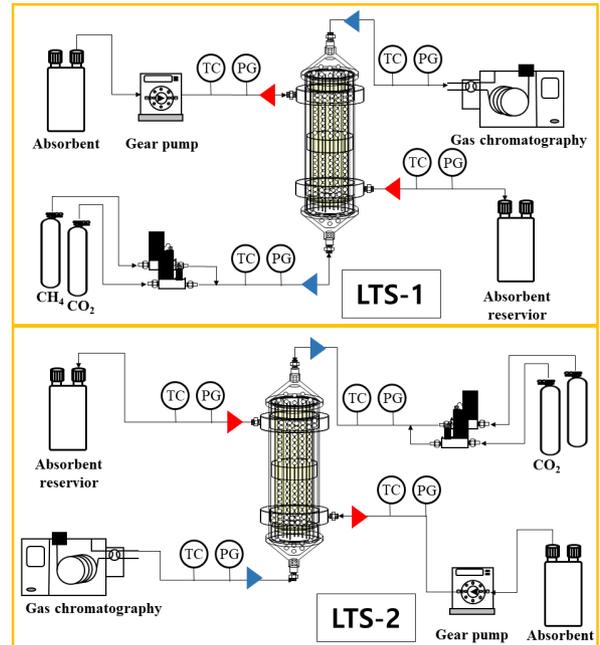
**Fig. 1.** Schematic diagram of hollow fiber spinning equipment.

도는 green body의 TGA (thermogravimetric analysis) 를 통해 수립되었으며, 중공사막의 내구성을 증가시키기 위해 다양한 온도에서 소결을 진행하였다. 제조한 중공사막 단면의 SEM 이미지 분석을 통해 기공구조를 분석하였으며, N<sub>2</sub> 기체투과 실험을 통해 중공사막의 투과 성능을 확인하였다.

소결된 중공사막은 Hepta-decafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyltrimethoxysilane (FAS, ≥98%, Sooyang Chemtec Co., Ltd, Korea) 0.86 wt%, hexane (99.5%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea) 99.14 w% 용액에 넣어 2 hr 간 소수성 코팅하였다.

## 2.2. $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 중공사막을 이용한 HFMC 제조

소수성 중공사막은 20 cm 길이로 절단하여 내경 35 mm의 모듈 housing에 75가닥씩 넣었다. 모듈은 최대한 난류가 발생할 수 있도록 유로와 구조를 고려하여 설계 되었으며, 또한 중공사 lumen side로 균일한 기체가 흐를 수 있도록 baffle을 설치하였다. 모듈 제작 과정에서 모세관 현상으로 인한 중공사막의 막힘 현상을 방지하기 위해, 중공사막의 양쪽 끝을 접착제를 이용하여 막아 주었다. 그 다음 housing에 일정량의 에폭시 접착제를 주입하여 경화시켰다. 에폭시가 완전히 경화되면 모듈 구조에 맞춰 에폭시를 절단하여 HFMC를 제조하였으며,



**Fig. 2.** Schematic diagram of ceramic hollow fiber membrane contactor module for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> separation and operating conditions.

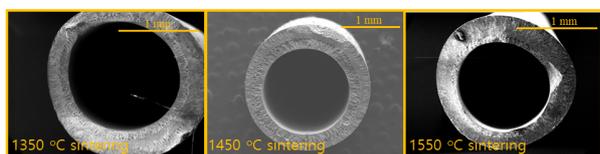
다른 한쪽 끝 역시 같은 방법으로 중공사막을 housing에 고정시켜 모듈을 제조하였다.

## 2.3. HFMC를 이용한 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 분리 성능 평가

제조한 HFMC의 CO<sub>2</sub> 흡수 성능을 평가하기 위해 Fig. 2와 같은 장치를 제작하였으며, 흡수제와 기체의 흐름 방향에 따른 성능을 비교하기 위해 Fig. 2에 제시된 두 가지의 흐름 방향으로 실험을 진행하였다. CO<sub>2</sub>가 30% 포함되어 있는 CH<sub>4</sub> 혼합 가스를 mass flow controller (MFC, 5850E, Brooks, Japan)를 이용하여 모듈의 shell side로 보내고, 동시에 lumen side로는 gear pump (REGLO-Z digital, Ismatec, U.S.A.)를 이용하여 30 wt%의 monoethanolamine (MEA, 99.0%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea) 수용액을 공급해주었다. 접촉막 흡수 장치에서 배출된 혼합가스는 gas chromatography (GC-TCD, iGC 7200, DS science, Korea)로 분석하여 CO<sub>2</sub> 흡수량 및 제거효율을 측정하였다. 접촉막 운전 조건은 Table 1에 정리하여 나타내었다.

**Table 1.** Operating Conditions for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Separation Experiment Using Ceramic Hollow Fiber Membrane Contactor Module

Parameters	LTS-1	LTS-2
Gas flow rate (Nm <sup>3</sup> /h)	0.1	
Liquid flow rate (ml/min)	75	
Liquid flow direction	Top → bottom	Bottom → top
Gas flow direction	Bottom → top	Top → bottom

**Fig. 3.** Cross-section scanning electron microscopy (SEM) images of the hollow fiber membrane according to sintering conditions.

### 3. 실험 결과

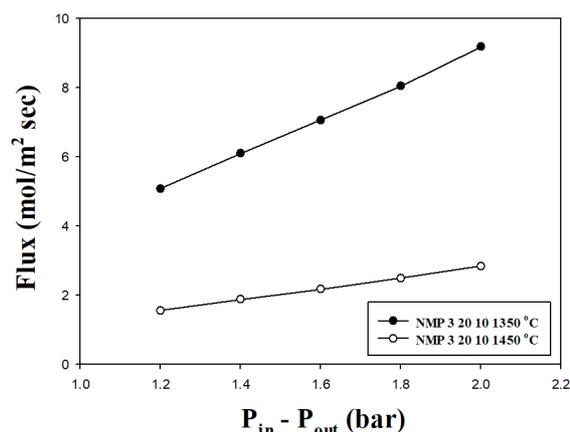
#### 3.1. 소결온도에 따른 중공사 특성 평가

NMP를 이용한 dope solution을 바탕으로 중공사막을 제조하였고, 소결온도만을 변화시켜 실험을 진행하였다. 방사 압력과 내부 응고제, air gap이 동일하기에, 방사된 green body의 용매와 비용매 간의 상전이 속도는 lumen side와 shell side에서 동일하게 제조되었다.

green body를 소결함에 있어,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 통상적으로 1200°C에서 1600°C 사이에서 소결과정을 거치게 된다 [11]. 실험에 사용한  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 내부에 포함된 alumina 외에 소결조제로서 사용되는 성분들에 의해 기공 구조가 변화한다. 기존 본 연구실에서 진행한 실험에서 1300°C로 소결된 중공사막을 사용하였기에, 이보다 높은 강도를 지닌 중공사막을 개발하기 위해 1350, 1450, 1550°C로 소결한 중공사의 성능을 평가하였다[12].

Fig. 3은 소결온도에 따라 제작된 중공사 단면의 SEM 이미지이다. 제조한 중공사의 lumen side 기공 길이와 shell side의 기공 길이는 비율은 비슷하였으며, 중공사 중심부의 sponge structure의 두께 또한 비슷하였다. 이는 기공구조에 영향을 미치는 방사 조건과 용매 조건이 같기에 전체적인 기공 구조는 동일하게 나타난 것이다.

세 중공사막의 두께를 비교해 보자면 1350°C의 외경은 2.1 mm, 1450°C의 외경은 1.89 mm, 1550°C의 외경은 1.65 mm로 소결온도가 증가함에 따라 전체 중공

**Fig. 4.** N<sub>2</sub> gas permeation fluxes of sample (3, 20, 10, 1350) and (3, 20, 10, 1450).

사막의 외경은 점차 줄어들었다. 이는 소결과정에서 중공사막을 구성하는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 간의 간격이 줄어들기 때문에 발생한 현상이라고 판단된다.

고성능의 HFMC를 제조하기 위해선 사용되는 중공사막의 기체투과 성능이 중요하다. CO<sub>2</sub>와 흡수제간의 물질 전달 속도를 높이기 위해선 중공사막에 보다 많은 기공이 존재하여야 한다. 하지만 중공사막의 기공이 늘어날수록 강도는 감소하게 된다. SEM 이미지 결과상으로는 소결온도가 기공의 크기와 모양에 어떠한 영향을 미치는지 정량적으로 비교가 불가능하기에, N<sub>2</sub> 기체투과도를 통해 기공 구조와 기체투과 성능을 비교하였다.

N<sub>2</sub> 가스는 중공사의 shell side에서 lumen side로 투과되어졌으며,  $P_{in}$ 과  $P_{out}$ 에 따라 투과되어 나오는 N<sub>2</sub> 가스의 유량을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에는 1350, 1450°C에서 측정한 결과만이 포함되어 있는데, 1550°C 조건에서 소결한 중공사막의 경우 5 bar까지 압력을 올렸지만 기체가 투과되지 않았다. 이는 1550°C에서 중공사막의 모든 기공이 닫혔다고 판단할 수 있다. Fig. 3에서는 1550°C에서 shell side와 lumen side에 기공이 존재함을 볼 수 있었지만, 기체투과가 되지 않았다는 점은 중간 sponge structure에 존재하는 alumina powder에서 기공이 완전히 닫혔다고 볼 수 있다. 이 결과는 소결온도를 올리면 sponge structure부분에서 alumina 간의 간극이 점차 좁아진다는 것을 의미함과 동시에 중공사막의 미세 기공구조가 줄기에 강도 또한 증가한다는 사실을 의미한다. 이는 중공사막의 외경이 줄어든 이유를 증명하는 바이기도 하다.

다음으로 1350, 1450°C의 결과를 비교하자면  $P_{in}$ - $P_{out}$

**Table 2.** Evaluation of Pore Properties of Sintered Hollow Fiber at 1350 and 1450°C

Parameters	1350°C	1450°C
effective surface porosity ( $m^{-1}$ )	29489	6846
mean pore size ( $\mu m$ )	0.1974	0.2494

이 2 bar일 때, 기체 투과 flux는 4배 이상 차이가 났다. 이는 앞서 말한 소결온도에 따른 sponge structure의 미세 기공 변화로 인해 발생했다고 판단된다.

Fig. 4의 기체투과 성능을 바탕으로 제조한 중공사막의 mean pore size와 effective surface porosity를 계산하면 Table 2와 같이 나타낼 수 있다[13].

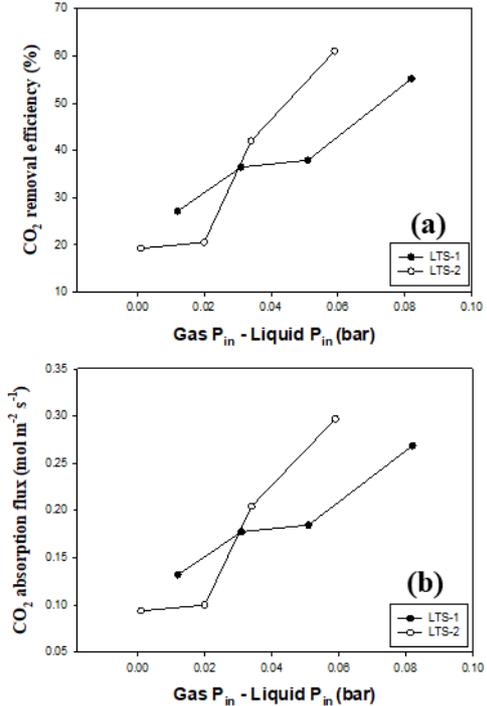
Mean pore size는 제조한 중공사막의 평균 기공 크기를 의미하며, effective surface porosity는 중공사막 표면의 기공도를 나타낸다. 중공사막의 기체흐름은 Poiseuille diffusion과 Knudsen diffusion의 두 가지 메커니즘으로 흐르게 되며, 기공 크기가 클 경우 Poiseuille diffusion이 지배적이다. 보편적으로 기공크기가 클수록 유효 표면 기공도 또한 높아지게 되지만, 소결 과정 중 폐기공이 형성된다면 유효 표면 기공도는 낮아지게 된다.

Table 2의 결과를 보면 소결온도가 증가함에 따라 effective surface porosity는 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 소결 온도가 증가함에 미세기공이 닫혀 전체적인 표면 기공도가 감소했다고 볼 수 있고, 이는 위에서 제시한 기체투과 성능이 감소한 이유를 설명할 수 있다. 다만, 평균 기공 크기는 소결온도가 증가함에 따라 오히려 더 커지게 되었는데 이와 같은 이유는 소결온도의 증가가 미세기공을 닫는 결과를 불러왔기 때문에, 평균 기공크기는 미세기공을 뺀 큰 기공만이 남아 이러한 평균 기공 크기가 측정되었다고 볼 수 있다.

최종적으로 소결온도가 증가함에 따라, 중공사막의 미세 기공부터 닫히게 됨을 확인할 수 있었고, 이와 같은 현상은 중공사막의 기체투과 성능을 감소시킴과 동시에 중공사막 강도를 증가 시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 운전조건에 따른 HFMC의 CO<sub>2</sub> 분리 성능 평가

1350°C에서 소결한 중공사막과 1450°C에서 소결한 중공사막을 이용하여 HFMC를 제작하였다. 제조 과정에서 1350°C에서 소결한 중공사막을 이용한 HFMC의 경우 모듈의 전체적인 강도가 낮아 CO<sub>2</sub> 분리 성능 평가



**Fig. 5.** (A) CO<sub>2</sub> removal efficiency, (b) CO<sub>2</sub> absorption flux according to liquid flow rate according to the pressure difference between absorbent and gas in the LTS-1 and LTS-2 flows.

실험을 진행할 수 없었다.

세라믹 중공사의 강도는 재료 특성상 연신작용이 없이 파단될 때까지의 측정을 나타내며, 치밀한 구조를 가진 중공사막일수록 더 높은 강도 특성을 나타낸다. 소결 온도가 증가함에 따라  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 치밀화 하는 경향이 있기에, 이에 따라 저온에서 제조한 지지체의 강도가 낮게 나타났으며, 모듈제조에 이용될 수 없었다.

Fig. 5는 1450°C에서 소결한 중공사막 75개로 이루어진 HFMC를 사용하여 진행한 실험이다. 기체 유량을 0.1 Nm<sup>3</sup>/h로 고정했을 때, 흡수제의 pressure in과 gas의 pressure in의 압력 차이에 따른 CO<sub>2</sub> 제거 효율 결과이다. 실험은 liquid P<sub>in</sub>이 0.063~0.066 bar일 때, 진행하였으며, gas P<sub>in</sub>이 liquid P<sub>in</sub>과 유사할 때부터 실험을 시작했다.

LTS-1 흐름과 LTS-2 흐름은 동일하게 흡수제와 gas가 향류로 흐르는 구조이다. LTS-1과 LTS-2 두 흐름 방식에서 동일하게 기체의 압력이 점차 높아질수록 CO<sub>2</sub> 제거 효율과 CO<sub>2</sub> 흡수 성능은 모두 증가함을 확인할 수 있다. 이는 중공사의 비표면적이 처음과 동일하게 유지

되었기 때문이라고 예상할 수 있다. 흡수제의 압력이 기체압력 이상일 경우, 흡수제는 중공사의 lumen side로 침투하게 된다. 이는 중공사막의 기공구조를 젖게 만들어 기체-액체간의 비표면적이 줄어들게 된다. 하지만 기체압력이 증가함에 따라 중공사막의 젖음 현상이 발생할 가능성은 줄어들게 되며, 이에 따라 CO<sub>2</sub> 제거 성능 또한 증가하였다고 볼 수 있다.

Gas P<sub>in</sub>-liquid P<sub>in</sub>이 0~0.03 bar의 지점에서는 LTS-1 흐름일 때 더 높은 CO<sub>2</sub> 제거 성능을 보였다. 이와 반대로 gas P<sub>in</sub>-liquid P<sub>in</sub>이 0.03 bar 이상의 경우, LTS-2 흐름이 더 높은 CO<sub>2</sub> 제거 효율을 보였다. 이 현상은 loading된 흡수제의 흐름과 연관하여 설명할 수 있다. 흡수제는 CO<sub>2</sub>를 흡수함에 따라 밀도가 증가하기 때문에, fresh 상태의 흡수제보다 무거워지게 된다. 따라서 LTS-1의 흐름에서 무게가 무거워진 loading된 흡수제가 모듈 하단부에 적층되어 CO<sub>2</sub> 제거 성능이 떨어지게 되었다[12]. 다만, 초기 gas P<sub>in</sub>-liquid P<sub>in</sub>이 0~0.03 bar인 부분에서는 CO<sub>2</sub> 제거 효율이 40% 이하이기 때문에, 상대적으로 loading된 흡수제의 양이 적어져 이와 같은 현상이 벌어지지 않았다. 또한 오히려 흡수제와 기체의 압력이 유사할 경우 LTS-1의 성능이 더 높게 나타났는데, 이는 흡수제가 흐르는 과정에서 중력이 영향을 미쳤기 때문이라고 판단된다. Gas P<sub>in</sub>와 liquid P<sub>in</sub>이 유사할 경우 CO<sub>2</sub> 제거 성능 20~40% 수준이었기 때문에 흡수제 밀도가 크게 증가하지 않아, loading된 흡수제가 쌓이는 현상이 적다. 또한 LTS-2의 경우 흐르는 방향이 위에서 아래쪽이기에 중력에 의해 흡수제는 아래로 내려가려는 경향을 보인다. 이는 흡수제 흐름이 liquid in에서 liquid out으로 내려가는 힘에 영향을 끼쳐, 두 출입구를 제외한 나머지 지역에 dead-zone이 크게 형성되었다. 이에 반해 LTS-1의 경우 중력의 역방향으로 흡수제가 흐르기 때문에, 흡수제는 아래쪽으로 내려오려는 경향이 있어 오히려 LTS-2보다 생성되는 dead-zone이 작았다고 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 혼합가스에서 CO<sub>2</sub> 분리를 위해 세라믹 중공사 접촉막 모듈(HFMC)을 이용하여 실험을 수행하였다. 고 내구성의 HFMC를 제작하기 위해, 소결온도에 따른 중공사막을 제조하여 평가하였다. 소결온도가 증가함에 따라 제조되는 중공사막의 미세기공이 닫혀, 평균 기공 크기가 증가하였다. 또한 effective surface

porosity는 소결온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다.

제조한 중공사막을 이용하여 HFMC를 제작하였고, 실험은 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 혼합 기체(30% CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> balance)와 monoethanolamine (MEA)를 사용하였다. HFMC 운전 중 기체와 흡수제의 압력이 CO<sub>2</sub> 제거 효율에 어떠한 영향을 주는지 평가하였다. CO<sub>2</sub> 제거 효율은 기체압력이 증가함에 따라 같이 상승하였으며, CO<sub>2</sub> 흡수 flux 또한 액체 유량과 함께 증가하는 추세를 보였다. 또한 CO<sub>2</sub> 흡수율이 40% 이하일 때는 LTS-1이 LTS-2보다 CO<sub>2</sub> 제거 성능이 높았으며, 흡수율이 40% 이상일 때는 LTS-2가 LTS-1보다 성능이 높았다.

#### 감 사

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 Non-CO<sub>2</sub> 온실가스 저감기술개발 사업단에서 지원받았습니다(과제번호: 2017002410012).

#### Reference

1. K. Trenberth and P. Jones, "Ch. 3, Observations: Atmospheric surface and climate change, section 3.2.2.2: Urban heat islands and land use effects archived", 웨이백 머신, p. 244, in IPCC AR4 WG1 (2007).
2. N. Takahashi, Y. Furuta, H. Fukunaga, T. Takatsuka, H. Mano, and Y. Fujioka, "Effects of membrane properties on CO<sub>2</sub> recovery performance in a gas absorption membrane contactor", *Energy Procedia.*, **4**, 693 (2011).
3. Y. Zhang, "Warming of the climate system is unequivocal: highlights of the fourth IPCC assessment report", IPCC, Synthesis Report (2007).
4. R. Pachauri and A. Reisinger, "Climate change 2007 synthesis report", A Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (2007).
5. P. Lepert and F. Brillet, "The overall effects of road works on global warming gas emissions", *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, **14** (2009).
6. Y. C. Park, J. S. Lee, J. H. Moon, B. M. Min, D.

- M. Shim, and H. J. Sung, "Performance comparison of aqueous MEA and AMP solutions for biogas upgrading", *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(3), 921 (2017).
7. S. Atcharyawut, R. Jiratananon, and R. Wang, "Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> by using gas-liquid membrane contacting process", *J. Membr. Sci.*, **304** (1-2), 163 (2007).
8. S. Atcharyawut, R. Jiratananon, and R. Wang, "Mass transfer study and modeling of gas-liquid membrane contacting process by multistage cascade model for CO<sub>2</sub> absorption", *Sep. Purif. Technol.*, **63** (1), 15 (2008).
9. N. Nabian, A. A. Ghoreyshi, A. Rahimpour, and M. Shakeri, "Performance evaluation and mass transfer study of CO<sub>2</sub> absorption in flat sheet membrane contactor using novel porous polysulfone membrane", *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(11), 2204 (2015).
10. H. J. Lee and J. H. Park, "Effect of hydrophobic modification on carbon dioxide absorption using porous alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hollow fiber membrane contactor", *J. Membr. Sci.*, **518**, 79 (2016).
11. H. C. Pulgarin and M. Albano, "sintering and microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics", *Procedia Mater. Sci.*, **8**, 180 (2015).
12. H. J. Lee, Y. G. Park, M. K. Kim, S. H. Lee, and J. H. Park, "Study on CO<sub>2</sub> absorption performance of lab-scale ceramic hollow fiber membrane contactor by gas/liquid flow direction and module design", *Sep. Purif. Technol.*, **220**, 189 (2019).
13. H. J. Lee, E. Magnone, and J. H. Park, "Preparation, characterization and laboratory-scale application of modified hydrophobic aluminum oxide hollow fiber membrane for CO<sub>2</sub> capture using H<sub>2</sub>O as low-cost absorbent", *J. Membr. Sci.*, **494**, 143 (2015).