

온실가스 저감을 위한 분리막 접촉기 공정

서봉국, 이규호
한국화학연구원 분리막다기능소재연구센터

Membrane Contactor Process for Green House Gas Reduction

Bongkuk Sea and Kew-Ho Lee

Korea Research Institute of Chemical Technology(KRICT), Membranes and Separation
Research Center

서론

온실효과에 의한 지구 온난화 현상은, 자연적인 에너지흐름 방식의 억제로 인한 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, 육불화황 등이 있지만, 이 중 이산화탄소가 전체 온실가스 배출량의 80% 이상을 차지하고 있으며, 주로 인간활동에 의해 인위적으로 배출되고 있어 최근 세계 기후변화 협약등에서도 규제가 엄격히 요구되고 있다. 온실가스 감축을 위한 CO₂ 회수와 처리기술에는 기존의 흡착법, 흡수법, 심냉분리법 외에도 막분리법이 있으며, 막 분리법에는 기체 분리막(gas separation membrane)과 막 접촉기(membrane contactor)가 연구되고 있다.

본 연구에서는 기존의 흡수탑-탈거탑 시스템에서 흡수탑 대신에 다공성 중공사 막을 도입한 막 접촉기-탈거탑 복합공정에 관하여 연구하였다. 막 접촉기는 소수성 고분자 중공사 막의 pore에서 기체-액체간의 interface를 형성시키므로 기존의 흡수탑에 비해, 기체-액체 접촉 면적을 증대시킬 수 있고, 기체 및 액체, 즉 처리 가스와 흡수제를 각각 shell side와 tube side에서 독립적으로 제어함으로써 flooding 또는 channeling 현상을 막을 수 있는 장점이 있다.[1](Fig. 1) 본 연구에서는, CO₂를 흡수제로 분리제거하고, 흡수된 CO₂는 탈거탑에서 회수하는 연속 공정으로 운전하였다. CO₂ 흡수 시스템으로는 PP, PTFE, PVDF 중공사 막 접촉기 및 충전탑 column을 사용하고, 흡수제로는 MEA, TEA, MDEA를 사용하여 비교 검토하였다. 각 모듈에 대해서 기체 유량 및 흡수제 유량에 따른 CO₂ 제거효율과 운전 안정성을 조사 비교하였다.

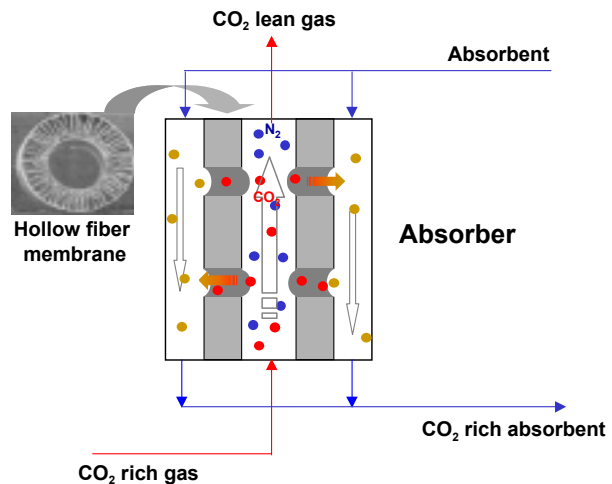


Fig. 1. Schematic illustration for hollow fiber membrane contactor system.

본론

이산화탄소 흡수 분리를 위한 분리막 접촉기 모듈을 구성하는 중공사막으로 Polyvinylidene fluoride(PVDF) 와 Polypropylene(PP), Polytetrafluoroethylene(PTFE) 중

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	0.23m	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. (μ m)	1000	830	250
	O.D. (μ m)	1913	1070	550
	Pore size (μ m)	1	0.03	0.25
	Porosity (%)	70	-	70
	Packing density	0.64	0.4	0.4
	Number of fiber	70	139	519

공사를 사용하였다. PVDF 중공사막은 본 연구실에서 상전이(phase-inversion)법과 wet-spinning법을 이용하여 비대칭(asymmetric) 형태로 제조하였으며[12], PTFE 및 PP 중공사막은 대칭형(symmetric)으로 Sumito Co.(Japan)과 Memtech Co.(Australia)로부터 각각 구입하였다. 각 중공사막 접촉기 모듈은 투명 아크릴 재질로 housing되었으며 중공사 potting material은 에폭시로 하였다. 각 모듈에 대한 상세한 제원 및 특성을 Table 1에 나타내었다. 각 중공사막의 화학 흡수제에 대한 안정성을 평가하기 위해, FTIR (BIO-RAD FTS 165) 분석, FE-SEM(JEOL JSM-840A) 관찰, 인장 강도 측정 (Instron Co. Series IX) 등을 하였다. 이산화탄소 흡수제로는 화학 반응에 의한 물질전달을 촉진시키는 alkanolamine 계열의 monoethanolamine(MEA) 수용액, triethanolamine(TEA) 수용액 그리고 methyldiethanolamine(MDEA) 수용액을 5-10wt%의 농도로 하여 사용하였다. Alkanolamine은 Aldrich chemical co.(99%)로부터 구입하여 사용하였다.

각 중공사막 접촉기 모듈을 이용한 이산화탄소 분리 회수 실험은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 흡수-탈거 연속 순환식 공정으로 수행하였다. N₂:CO₂=75:25 vol.%의 혼합 기체를 분리막 접촉기 모듈의 하부에서 중공사 내측(tube side)으로 공급하였고, alkanolamine 계열의 흡수제는 중공사 외측(shell side)으로 공급하였다. 실온의 공급 혼합 기체는 100-700cc/min, 흡수제는 30°C, 20cc/min의 범위에서 기체 유량을 변화시키면서 CO₂ 제거 효율을 조사하였다. 흡수모듈에서 흡수제와 공급 기체가 접촉하여 CO₂만 선택적으로 흡수되고 나머지 기체는 흡수모듈의 상부로 배출된다. CO₂를 흡수한 흡수제는 펌프를 이용하여 가열된 상태로 탈거

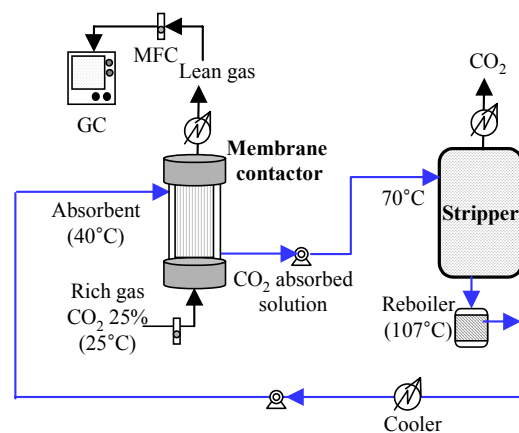


Fig. 2. Experimental set up for CO₂ recovery using membrane contactor.

탑(stripper)으로 유입되어 CO_2 를 탈착한다. 이 때, 탈착된 CO_2 가스는 탈거탑의 상부로 배출되고, 이 과정에서 흡수제는 재생되게 되는데, 탈거탑 하단에는 일부 탈거되지 않은 분리 대상가스를 완전히 탈착하기 위하여 재비기(reboiler)가 설치되어 흡수제를 재생한다. 가열된 재생 흡수제는 냉각된 후 다시 흡수모듈로 주입되어 CO_2 를 연속적으로 흡수, 분리 하게된다. 각 흡수제는 heating band를 사용하여 흡수 모듈 입구에서 30°C , 탈거탑 입구에서 80°C 로 각각 유지하였으며, 탈거탑 하부에는 107°C 의 reboiler를 설치하였다. 막 접촉기 모듈에서는 기상(tube side)과 액상(shell side)의 압력을 needle valve에 의해 2-4psig 범위에서 조절하여 안정된 기-액 계면 형성을 유지하면서 흡수 실험을 수행하였다. 흡수모듈을 통과하여 나오는 기체 조성은 TCD-GC로 분석하였다. 자세한 실험 방법은 이전의 연구에서도 보고되었다[2, 3].

각 흡수 모듈의 CO_2 제거 능력을 비교하기 위해, 흡수제로 MEA를 사용했을 때, 각 모듈의 단위 부피당 CO_2 흡수량을 Fig. 3에 나타내었다. 중공사 막 표면에서 안정된 기-액 경계면이 형성되는 PVDF 모듈과 단위면적당 접촉면적이 비교적 큰 PP 모듈이 PTFE 모듈과 충전탑보다 2-3배 높은 흡수량을 나타내고 있다. 90%이상의 CO_2 제거효율을 보이는 혼합 기체와 흡수제의 유량비는 충전탑이 20:1, PTFE막이 18:1, PP 막이 28:1 그리고 PVDF 막이 30:1로 PVDF막에서 같은 흡수제의 양으로 가장 많은 유입기체의 처리를 보였다.

물리적인 흡수제 water를 사용했을 때의 단위부피당 CO_2 흡수량은, 충전탑에서 가장 낮은 흡수량을 보이고 있고 막에 있어서는 PTFE막이 가장 높은 흡수율을 보였다. 세공의 크기가 작은 PVDF막은 MEA- CO_2 system과 반대로 PTFE보다 낮은 흡수율을 보였다. Water- CO_2 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(channeling) 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- CO_2 system의 단위 부피당 CO_2 흡수량은 MEA- CO_2 system에 비해 1/5-1/30정도로 낮은 것으로 볼 때 물리적 흡수제인 water와 화학적 흡수제인 MEA의 흡수능력을 비교할 수 있다. 약 95%이상의 이산화탄소 제거 효율로 처리할 수 있는 유입 기체 유량을 비교했을 때, PVDF와 PP membrane 모두에서 1급 alkanolamine인 MEA가 3급 alkanolamine인 TEA 와 MDEA보다 약 5-6배 정도 많은 이산화탄소를 제거할 수 있는 것으로 나타났다. 이러한 차이는 각 amine 흡수제와 이산화탄소의 반응성 차이로 설명되어 질 수 있다.[4]

서로 다른 구조적 특성을 지니는 PVDF, PP 중공사막을 사용하여 MEA, TEA, MDEA 수용액 흡수제에 대한 막의 물리적 그리고 화학적 안정성을 막의 젖음성(wettibility)과 IR 분석을 통해 분석한 결과, MEA와 MDEA 수용액의 경우 PVDF 막에서 변색에 의한 물리·화학적 불안정성을 보였다. 각 흡수제에 대한 long-term 실험을

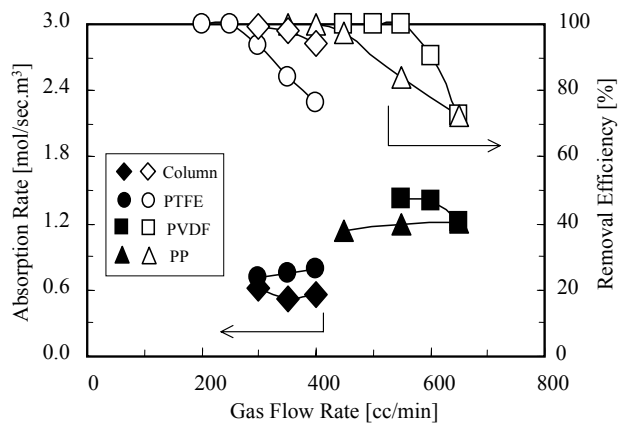


Fig. 3. CO_2 absorption rate per volume of the module. Absorbent, 5% MEA 20cc/min.

실시한 결과 3급 아민인 TEA 수용액의 경우 가장 오랜 시간 동안 steady-state 상태를 유지하였다. TEA 수용액에 소량의 MEA를 첨가한 혼합 흡수제의 경우 상당한 분리효율의 상승을 기대할 수 있으며, 막의 pore 내에서 안정적 기-액 계면의 형성으로 인하여 장기간 안정적 운전이 가능하므로 중공사막의 적합한 흡수제로 기대된다. TEA-MEA 혼합 흡수제에서 측정된 Non-wetting 유지시간은 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 PVDF 막과 PP막에서 100 시간이상 안정적인 운전이 가능하였다. TEA와 MEA의 혼합흡수제의 중공사막에 대한 화학적 안정성은 IR 분석을 통해 확인하였다. TEA 15wt.%와 MEA 2wt.%의 혼합흡수제에 5개월 간 침수시킨 PVDF 중공사는 순수한 PVDF 중공사와 비교해 볼 때 상이한 peak가 없고, 중공사의 변색 또한 나타나지 않았으므로 이 혼합흡수제는 중공사막에 대하여 장시간 화학적으로 안정하므로, 중공사막 접촉기를 이용한 이산화탄소 분리의 흡수제로 TEA에 소량의 MEA를 첨가한 혼합 흡수제가 적합할 것으로 예측된다.

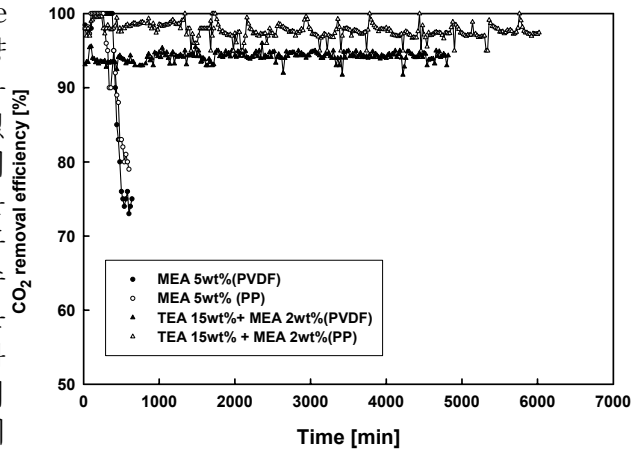


Fig. 4. Long-term stability of hollow fiber membrane contactor system in absorbents.

결론

분리효율이 우수한 중공사막 접촉기를 개발하기 위해 다양한 구조적 특성을 가지는 PVDF, PTFE 및 PP 중공사막을 기존의 흡수장치에 흡수 모듈로 도입하여 구축한 hybrid 시스템을 이용하여 이산화탄소의 분리·회수와 흡수제에 관한 연구를 수행하였다. 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, 흡수제에 대한 중공사 막의 흡수 성능 및 안정성을 조사한 결과, MEA 수용액의 경우 PVDF 중공사막과는 화학적 반응의 현상이 나타나고, 일정시간이 지나면 막의 저항이 증가하여 non-wetting 시간이 짧아져 장시간의 운전이 어려운 단점이 있었다. 반면에 TEA 수용액의 경우 이산화탄소의 분리 효율은 낮은 반면, PVDF와 PP 중공사막에 대하여 화학적으로 안정하였으며, 막의 non-wetting 조건을 장시간 유지시킬 수 있는 장점이 있었다. 이 두 흡수제의 단점을 보완하고 장점을 부각시키기 위하여 TEA와 소량의 MEA를 혼합하여 실험한 결과 상당한 분리 효율의 증가를 가져왔고, non-wetting time을 상당히 증가시켜 주었으므로 이산화탄소 분리를 위한 중공사막 접촉기에 적합한 흡수제가 될 것으로 사료된다.

감사

본 연구는 과학기술부 중점국가 연구과제인 "온실가스 저감기술 개발사업"의 지원에 의해 수행되었습니다.

References

1. Gabemann, A. and Hwang, S.-T.; *J. Membrane Sci.*, **159**, 61 (1999).
2. Yeon, S.-H., Sea, B., Park, Y.-I. and Lee, K.-H.; *Hwahakkonghak*, **39**, 709 (2001).
3. Yeon, S.-H., Sea, B., Park, Y.-I. and Lee, K.-H.; *Sep. Sci. Tech.*, in press (2002).
4. Danckwerts, P.V.; *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 443 (1979)