

## PVDF/Plasma 막접촉기를 이용한 이산화탄소의 흡수에 관한 연구

오세중\*, 최승학<sup>1</sup>, 김정훈<sup>1</sup>  
 선문대학교 화학공학과,  
<sup>1</sup>한국화학연구원 계면재료공정연구팀  
 (sjoh@sunmoon.ac.kr\*)

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

Sae-Joong Oh\*, Seung-Hak Choi<sup>1</sup>, Jeong-Hoon Kim<sup>1</sup>  
 Department of Chemical Engineering, Sun-Moon University,  
<sup>1</sup>Korea Research Institute of Chemical Technology  
 (sjoh@sunmoon.ac.kr\*)

#### 1. 서 론

지구온난화현상은 이미 범세계적인 환경문제로 지적되고 있다. 그 주범으로 밝혀진 온실기체에는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 메탄(CH<sub>4</sub>), 이산화질소(NO<sub>2</sub>), 프레온(CFCs), 육불화황(SF<sub>6</sub>) 및 대류권의 오존(O<sub>3</sub>) 등이 대표적으로 꼽히고 있다. 온실기체는 화합물이 가지고 있는 구조상 종류별로 열 축적 능력에 차이가 있으며 이로 인해 온실효과를 일으키는 잠재력이 달라진다. 이를 지구온난화지수(Global Warming Potential : GWP)라 하며 이산화탄소를 1로 기준할 때 메탄 21, 이산화질소 310, 수소불화탄소 1,300, 과불화탄소 7,000, 육불화황은 무려 23,900으로 산출된다. 그러나 이산화탄소를 제외한 다른 온실기체들은 아직까지 대기 중 농도가 낮아 이산화탄소가 지구온난화 문제 논의의 주요대상이 되고 있다. 이산화탄소의 주 발생원은 발전소, 제철소, 및 일반 화학공장이며 이들은 전체 이산화탄소 발생량의 약 80%를 차지하고 있다.<sup>[1,2]</sup> 막접촉기를 이용한 흡수공정은 기존의 충전탑을 이용한 흡수공정에 비하여 다공성막의 접촉면적이 매우 넓기 때문에 장치의 면적을 최소화시킬 수 있으며, 충전탑에서 종종 발생하는 flooding이나 entrainment의 형성을 방지시킬 수 있다.<sup>[3-4]</sup> 그런데, 막접촉기를 이용한 흡수공정에서 가장 문제가 되는 것은 막의 내구성 및 비젖음성을 유지시키는 것이다. 일반적으로 소수성을 지닌 막이라도 흡수제와 오래 접촉할 경우 내구성 및 소수성이 저하되어 흡수제가 막의 기공에 흡수되면 기공이 막히게 되어 기체의 흡수속도가 저하되는 문제점이 발생하게 된다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 개선하기 위하여 PVDF 중공사막을 CF<sub>4</sub>의 플라즈마로 처리하여 막의 내구성을 향상시키고자 하였으며, 막접촉기를 이용한 이산화탄소의 흡수에 관한 수치모사 및 실험을 수행하였다.

#### 2. 실 험

##### 2-1. 실험 재료

본 연구에서 사용한 막은 PVDF(Polyvinylidene fluoride) 중공사막으로 국내의 모 연구소에서 공급받아 사용하였다. 흡수제로 사용된 MEA(Monoethanolamine, 99%)는 증류수와 혼합하여 원하는 농도의 MEA 수용액을 제조하여 사용하였으며 이산화탄소와 질소의 혼합기체는 구입하여 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

막접촉시스템의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 물리적인 흡수에 의한 이산화탄소 흡수속도와 물리적, 화학적 흡수가 동시에 일어나는 경우의 이산화탄소 흡수속도를 비교하기 위하여 증류수와 MEA 수용액을 각각 흡수제로 사용하여 같은 실험조건 하에서 실험을 수행하였다.

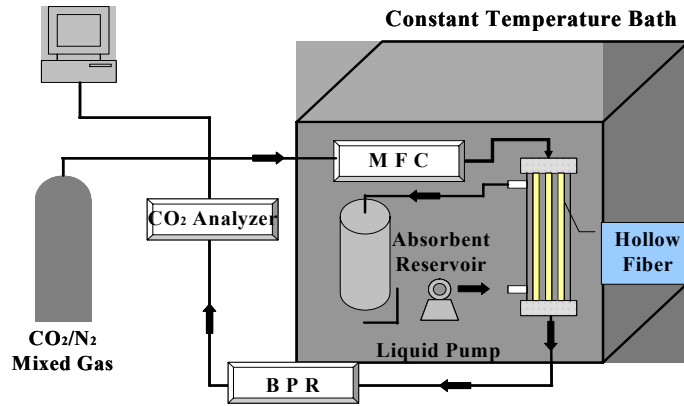


Fig. 1 Schematic experimental setup for gas absorption using membrane contactor.

20:80 비율의 이산화탄소와 질소 혼합기체를 mass flow controller를 통하여 원하는 유량으로 공급한다. 여기서  $\Delta p_{cr}$  값을 유지하기 위하여 질소를 흡수제 저장탱크에 연결해서 압력을 조절하였다. 그리고 중공사막의 내부로 공급되는 혼합기체의 압력은 배압조절기(Back Pressure Regulator)를 이용하여 일정하게 조절하였다. 중공사막을 통과하고 배출되는 혼합기체중의 이산화탄소 농도는 CO<sub>2</sub> Transmitter를 통하여 분석되고 컴퓨터로 출력된다. 흡수제는 MEA 20wt% 수용액을 사용하였으며 Master-flex 펌프를 이용하여 중공사막의 바깥쪽으로 일정유량이 공급되도록 하였다.

2-3. 막 접촉기 수치모사

Fig. 2와 같은 중공사 한 가닥의 물질전달 지배방정식을 살펴보면 식 (1)과 같다.

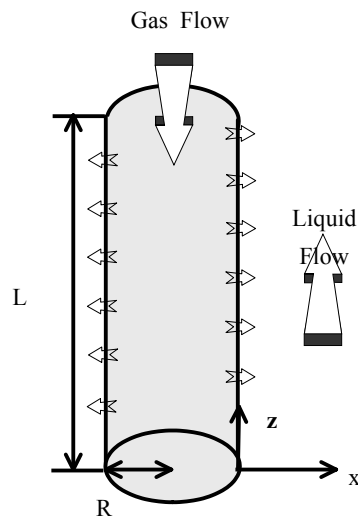


Fig. 2 Schematic coordinate of a single hollow fiber.

$$v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{CO_2} \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \right) + R_A \dots \dots \dots (1)$$

식(1)을 보면 알 수 있듯이 증공사막을 통한 흐름은 cylindrical coordinate 이지만 화학 반응이 기-액 계면부근에서 빠른 반응이 일어나 이산화탄소의 농도가 계면에서만 존재한다고 가정하면 rectangular coordinate를 이용할 수 있다. 따라서 본 연구의 수치모사에서는 rectangular coordinate로 가정하고 전개하였다. 여기서  $C_A$ 는 흡수제 내의 임의의 지점에서 이산화탄소 농도이다. 따라서 식(1)의  $C_A = C_A(x, z)$ 로 표현되며 초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

$$C_A(x, 0) = 0, \quad C_A(0, z) = C_A^{sat}, \quad C_A(\infty, z) = 0 \dots \dots \dots (2)$$

식 (1)을 무차원화 하기 위하여 다음의 새로운 무차원 변수(dimensionless variables)를 도입하고, 이를 Crank-Nicolson법을 사용하여 수치 해석을 수행하였다.

### 3. 결과 및 토론

실험에 사용된 흡수제의 종류에 따라 이산화탄소의 흡수속도는 큰 차이를 나타내었으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서처럼 흡수제로 물을 사용한 경우에는 실험초기(실험 시작 20분 이내)에만 이산화탄소를 흡수하였으며 20분 이후에는 거의 흡수가 일어나지 않고 공급되는 이산화탄소의 농도와 같은 것으로 조사되었다. 그러나 20 wt% MEA 수용액을 흡수제로 사용한 경우에는 150분이상 장시간에 걸쳐 이산화탄소가 흡수되고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 1은 실험을 통하여 구한 물질전달계수를 수치모사결과 및 이론식으로부터 계산한 값과 비교하여 나타낸 것이다. Table 1에서 물을 흡수제로 사용하였을 경우 액상 물질전달계수 ( $k_{l,av}$ ) 값은 실험치와 수치모사 결과, 그리고 이론값이 모두 일치하였다. 그리고, MEA를 흡수제로 사용한 경우에는 수치모사 결과와 이론값은 잘 일치하였으나, 실험치는 막을 플라즈마로 처리한 경우와 처리하지 않은 경우 모두 수치모사 결과보다 낮은 값을 나타내었다.

Fig. 4는 플라즈마로 처리시킨 증공사막의 내구성에 관한 실험결과이다. 여기서 막접촉기를 이용한 흡수실험은 하루에 평균 5시간을 수행하였으며 매일 실험이 끝난 후 막모듈을 막접촉기에서 분리하여 진공오븐에서 건조시킨 후 다음날 다시 사용하였다. Fig. 4에서 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 아민 용액에 대한 막의 저항성이 증대되기 때문으로 생각된다.

### 4. 결 론

본 연구에서는 소수성의 PVDF 증공사막 접촉기를 이용하여 이산화탄소의 흡수에 관한 수치모사 및 실험을 수행하였다. 수치 모사 결과, 물을 흡수제로 사용한 경우 증공사막의 입구에서 출구 쪽으로 갈수록 이산화탄소의 확산 거리는 증가하였으며 이산화탄소

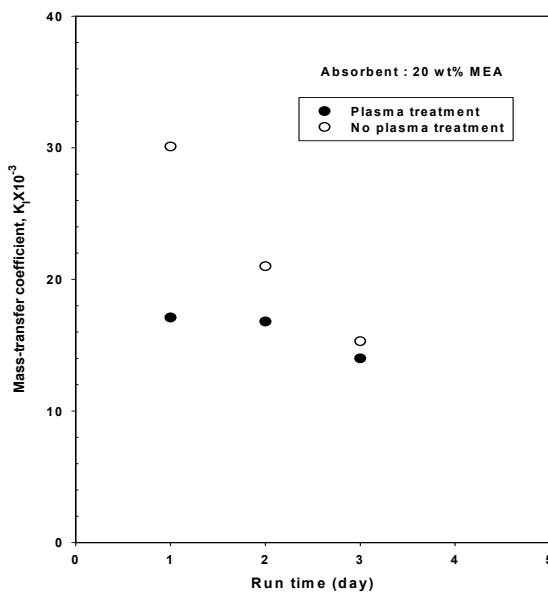
의 평균 액상물질전달계수는 중공사 출구 쪽으로 갈수록 감소하였다. 흡수실험을 통하여 계산되어진 평균 액상 물질전달 계수는 물을 흡수제로 사용한 경우에는 수치 모사 결과와 매우 유사한 값을 나타내었으나 MEA를 흡수제로 사용한 경우에는 실험을 통하여 계산되어진 평균 액상 물질전달 계수가 수치모사 결과 보다 작은 값을 나타내었다. 그 이유는 MEA수용액의 경우가 물보다 표면장력이 작기 때문에 다공성의 소수성 막의 기공이 흡수제에 의하여 일부 채워지기 때문에 기공에서 이산화탄소의 확산저항이 증대되고 그로 인하여 전체적인 물질전달이 저해되기 때문으로 생각한다.

**참고문헌**

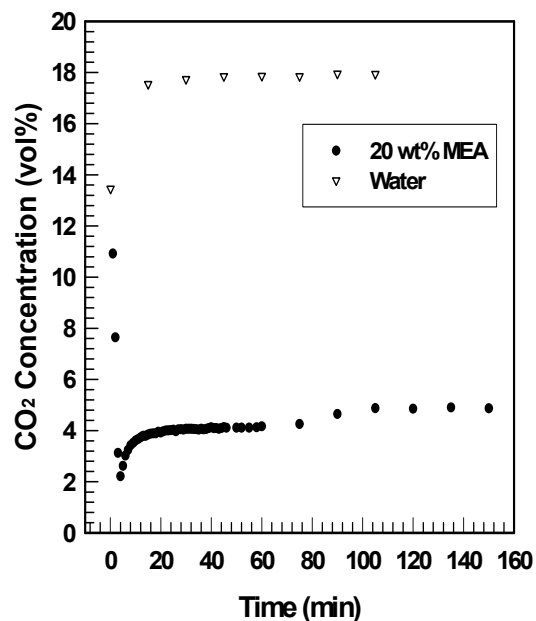
1. 연순화, 서봉국, 박유인, 이규호, *HWAHAK KONGHAK*, 39(6), pp. 709-714, (2001)
2. H. A. Rangwala, *J. Membr. Sci.*, 122, pp. 229-240, (1996)
3. Z. Qi, E. L. Cussler, *J. Membr. Sci.*, 23, pp. 321-332, (1985)
4. S. Karor, K. K. Sirkar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, pp. 674-684, (1993)

**Table 1 Comparison of mass transfer coefficients of carbon dioxide in gas absorption**

		CO <sub>2</sub> -Water (no plasma)	CO <sub>2</sub> -MEA (20%MEA)	
			no plasma	plasma treatment
$k_{l, av}$ $\times 10^{-3}$	실험치	1.550	30.1	17.1
	수치모사	1.276	545	-
	이론	1.140	524	-



**Fig. 3 The output concentration of CO<sub>2</sub> in different absorbent system**



**Fig. 4 The effect of plasma treatment on the mass transfer coefficient of CO<sub>2</sub>**