

중공사막 접촉장치를 통한 이산화탄소 분리에 관한 연구

염봉열, 김민수, 이용택, 박유인*, 이규호*

충남대학교 공과대학 화학공학과

*한국화학연구소 분리소재연구센터

Study of separation of carbon dioxide through hollow fiber membrane contactor

Bong-Yeol Yeom, Minsoo Kim, Yongtaek Lee, You-In Park*, Kew-Ho Lee*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National University

*Membranes and Separation Center, Korea Research Institute of Chemical Technology

1. 서 론

적절한 이산화탄소의 분리는 지구온난화의 가속현상을 늦출 수 있을 뿐만 아니라 각종 탄화 수소 가스의 원료로 분리 정제된 이산화탄소를 재이용할 수 있으므로 경제적으로 매우 중요하다. 이산화탄소 분리에 사용되던 기존 공정들의 단점을 보완할 수 있는 대체방안으로 최근에 개발되기 시작한 것이 소수성의 다공성 고분자 분리막(hydrophobic porous polymeric membrane) 방법인데, 이는 모듈의 유효 막 표면적이 상대적으로 크고 기체와 액체의 흐름을 독립적으로 제어할 수 있으므로 범람 등의 현상이 없으나 막 자체의 저항이 비교적 큰 단점을 가지고 있다. Qi와 Cussler는 이러한 특성을 가지는 중공사막 모듈에서의 기-액 흐름에 대한 물질전달 상관관계식을 얻었으며[1], Karoor 등은 여러 가지 중공사막 모듈을 사용하여 순수물과 diethanolamine(DEA) 등의 흡수체에 대한 이산화탄소의 흡수 거동을 연구하였고[2], Kreulen 등은 NaCl 수용액을 흡수체로 사용하여 이산화탄소의 물질전달 거동을 수치모델과 실험을 통하여 고찰하였다[3]. 또한 중공사막 접촉기의 실제적 응용에 대하여 Matsumoto 등은 화력발전소에서 발생하는 연소가스 내의 이산화탄소 흡수에 대한 연구를 수행하였다[4].

본 연구에서는 중공사막 접촉장치를 사용하여 흡수체를 순수물과 탄산칼륨(K_2CO_3)을 사용했을 경우의 이산화탄소 분리거동을 실험과 수치모델을 통하여 고찰하였다. 수치모델의 경우 이전까지의 연구가 반응이 없는 경우나 반응식을 간략화시킨 경우에 한정되었는데 비하여, 반응이 있는 경우 각각의 반응물질들의 거동을 고려한 반응식을 유도하여 해를 구하고자 하였다.

2. 이 론

중공사막 접촉장치에 의한 이산화탄소의 투과 속도를 근본적으로 이해하기 위하여 수용성 흡수제내에 존재하는 이산화탄소의 농도와 관련된 모든 화학 물

질들, 즉 용존 이산화탄소(CO₂), 중탄산이온(HCO₃⁻), 탄산이온(CO₃²⁻), 수소이온(H⁺)과 수산화이온(OH⁻) 간의 반응에 대하여 고찰할 필요가 있다. 이들 각각의 농도구배를 사용하여 미분 물질 보존 수지식을 세워 정리하면 적절한 가정 하에서 비선형 반응항을 포함하는 이산화탄소와 중탄산이온에 대한 시스템 지배 방정식을 얻을 수 있으며,

$$\bar{C}_A = \frac{[C_A]}{[C_A]_{\text{wall}}}, \quad \bar{C}_B = \frac{[C_B]}{[C_B]_{\text{wall}}}, \quad \bar{z} = \frac{z}{L}, \quad \gamma = \frac{2B[C_B]_{\text{wall}}}{[C_A]_{\text{wall}}}, \quad \bar{r} = \frac{r}{r_t}, \quad A = \frac{k_2 K_2}{2k_1 K_1}$$

$$B = \frac{k_{-1} K_1}{k_1}, \quad G = \left(\frac{[C_A]_{\text{wall}}}{[C_B]_{\text{wall}}} \right), \quad \text{Pe}_A = \frac{\bar{v}_r r_t}{D_{At}}, \quad \psi = \frac{L}{r_t}, \quad D_{KA} = \frac{k_1 r_t^2}{D_{At}}, \quad \text{Pe}_B = \frac{\bar{v}_r r_t}{D_{Bt}}$$

$$D_{KB} = \frac{k_1 r_t^2}{D_{Bt}}$$

위와 같은 무차원 변수들을 도입하면 식 (1)과 식 (2)와 같은 무차원 식을 얻을 수 있다.

$$2(1-\bar{r}^2) \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial \bar{z}} = \frac{\psi}{\text{Pe}_A} \left[\left[-\frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial \bar{r}^2} + \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial \bar{r}} \right] - D_{KA} \left[1 + A \frac{1-\bar{C}_B}{\bar{C}_B} \right] \left[\bar{C}_A - \gamma \frac{\bar{C}_B^2}{1-\bar{C}_B} \right] \right] \quad (1)$$

$$2(1-\bar{r}^2) \frac{\partial \bar{C}_B}{\partial \bar{z}} = \frac{\psi}{\text{Pe}_B} \left[\left[-\frac{\partial^2 \bar{C}_B}{\partial \bar{r}^2} + \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial \bar{C}_B}{\partial \bar{r}} \right] + G D_{KB} \left[1 + A \frac{1-\bar{C}_B}{\bar{C}_B} \right] \left[\bar{C}_A - \gamma \frac{\bar{C}_B^2}{1-\bar{C}_B} \right] \right] \quad (2)$$

이때의 초기조건과 각 성분의 경계조건은 다음과 같다.

$$\bar{C} = 0.0 \quad \text{at } \bar{r} = \bar{r} \quad (3)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial \bar{r}} = 0, \quad \frac{\partial \bar{C}_B}{\partial \bar{r}} = 0 \quad \text{at } \bar{r} = 0 \quad (4)$$

$$\bar{C}_A = 1, \quad \bar{C}_B = 1 \quad \text{at } \bar{r} = 1 \quad (5)$$

위의 비선형 복합 편미분 방정식의 해를 구하기 위하여 MOL(method of lines)을 사용하여 식을 이산화(discretization)하였으며, 4차 Runge-Kutta method를 사용하여 프로그램을 작성하였고[5], 이때의 시스템 배치는 Fig. 1과 같다. 얻어진 해로부터 중공사 내부로 흡수제가 흐를 경우의 이산화탄소 흡수에 대한 여러 가지 변수들의 영향을 고려할 수 있으며 각 경우의 이산화탄소 투과 속도를 예측할 수 있다.

3. 실험

중공사막 접촉장치는 소수성 폴리프로필렌 재질의 상용 Celgard X-20(Hoechst Celanese Co., USA) 중공사를 사용하여 제작하였고, 다공성 중공

사의 막 내부로는 혼합기체를, 외부로는 흡수제로 사용한 여러 농도의 탄산칼륨 (K_2CO_3) 수용액과 순수물을 흘려보냈다. 이때의 기상과 액상의 압력은 비젯음성 조건, 즉 중공사막의 기공이 혼합기체로 채워지도록 조절하였다. 질소퍼지 (purging)된 흡수제는 펌프(Master flex)를 사용하여 모듈내로 공급하였으며, 혼합기체의 유속은 비누방울유량계(soap film flowmeter)를 사용하여 측정하였다. 모듈을 통과하여 나온 혼합기체의 조성은 HP 5890 가스크로마토그래프의 TCD 를 사용하여 측정하였으며, 일정한 조성에 도달할 때까지 실험을 수행하였고 실험장치는 Fig. 2에 도시하였다.

4. 결과 및 토론

Fig. 3에 흡수제 유속의 변화에 따른 이산화탄소 투과 속도의 변화를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 흡수제의 유속이 증가함에 따라 액상내로 흡수되는 이산화탄소 양이 점차 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 흡수제의 유속이 증가함에 따라 중공사 주위에 형성된 경계층의 두께가 감소하게 되므로 더 많은 양의 이산화탄소가 벌크 흐름으로 이동하기 때문으로 사료된다. 또한 흡수제로 순수물을 사용한 경우보다 탄산칼륨 수용액을 사용했을 경우에 훨씬 많은 양의 이산화탄소가 제거된 것을 확인할 수 있었다. 순수물의 경우에는 유입된 이산화탄소의 약 10% 이내의 양이 제거된데 비하여 탄산칼륨 수용액을 사용했을 경우에는 약 80% 가까이 제거 가능하였으며, 이로부터 탄산칼륨의 첨가에 의한 이산화탄소 수송의 촉진효과를 확인할 수 있었다.

Fig. 4에는 수치해석에 의해 얻은 농도구배에 이용하여 계산한 유속의 변화에 따른 이산화탄소 투과 속도의 변화를 도시하였는데, 실험과 유사하게 흡수제의 유속이 증가함에 따라서 이산화탄소가 흡수되는 양은 점차 증가하였으며, 물리적인 흡수만으로 이산화탄소가 흡수되는 경우보다 화학적인 흡수가 첨가되는 경우에 훨씬 더 많은 양의 이산화탄소를 흡수할 수 있음을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

1. Qi, Z. and Cussler, E.L.: *J. Membrane Sci.*, **23**, 321(1985).
2. Karoor, S. and Sirkar, K.K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 674(1993).
3. Kreulen, H., Smolders, C.A., Versteeg, G.F. and van Swaaij, P.M.: *J. Membrane Sci.*, **78**, 217(1993).
4. Matsumoto, H., Kitamura, H. and Kamata, T.: *Kagaku Kogaku Robunshu*, **18**, 804(1992).
5. Davis, M.E.: "Numerical Methods and Modeling for Chemical Engineers", John Wiley & Sons, New York, 1976.

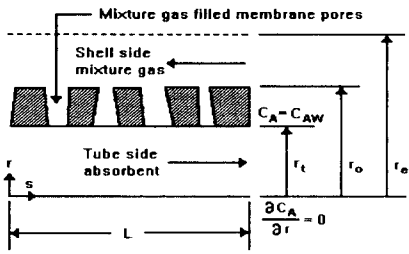


Fig.1 Flow configuration for model analysis of CO₂ with potassium carbonate solution flowing in the tube side.

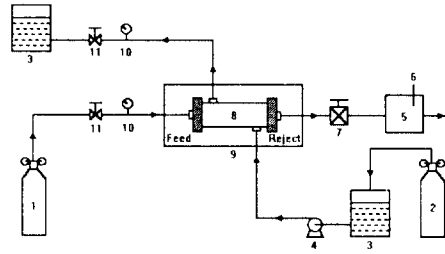


Fig.2 Schematic experimental setup for gas absorption using hollow fibers.

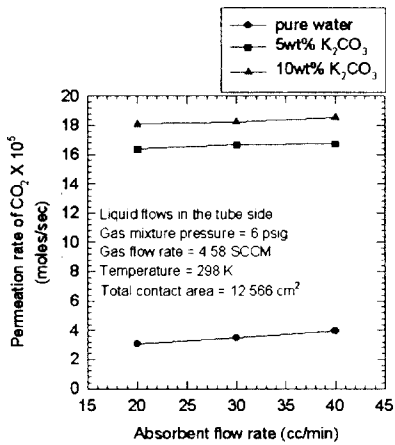


Fig. 3 Permeation rate of CO₂ vs. absorbent flow rate with various absorbent concentrations (experimental results).

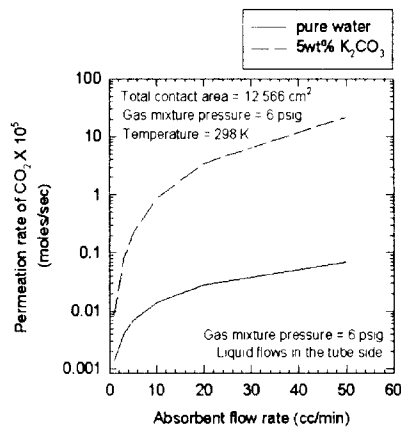


Fig. 4 Permeation rate of CO₂ vs. absorbent flow rate with various absorbent concentrations (model analysis results).