

일반강연 1-4

함침 액막을 통한 CO₂/N₂ 혼합가스의 투과 및 분리

백창근, 민병렬, 박현채*, 원종욱*, 강용수*

연세 대학교 화학공학과, *한국과학기술연구원 고분자하이브리드연구센터

CO₂/N₂ mixture gas permeation and separation by liquid membrane immobilized in polyimide microporous membrane

Chang Geun Baek, Byung Ruel Min, Hyun Chae Pack*

Jongok Won*, Yong Soo Kang*

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University

* Polymer Hybrid Research Center, KIST

1. 서론 및 이론적 배경

지구 온난화에 의한 생태계 변화의 위해 문제가 대두됨에 따라 온난화의 주 요인인 이산화탄소를 발생원으로부터 분리, 회수하는 기술에 대한 관심이 고조되고 있다. 최근에는 이러한 기술 중에서 에너지가 적게 소요되며 환경 친화적인 분리막 공정에 의한 CO₂의 효율적인 분리, 회수법이 하나의 대안으로 연구되고 있다.

분리막 기술 중 함침액막(immobilized liquid membrane)법은 고분자막의 장점을 이용하면서도 투과도를 크게 향상시킬 수 있는 장점이 있어 최근에 액막을 이용한 CO₂/N₂혼합 가스의 분리, 회수연구도 수행되고 있다[1]. 순수한 물에 대한 CO₂의 용해도는 8×10^{-6} /cmHg이며, N₂는 1.55×10^{-7} /cmHg로서 대략 50배 정도의 용해도 차를 보이고 있는데 이러한 물에 대한 기체의 높은 용해도 차를 이용하면 효과적으로 CO₂를 분리, 회수할 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구에서는 이러한 물을 함침한 액막을 이용하여 CO₂/N₂를 분리하였으며 혼합기체의 조성, 기체의 압력 등의 변수가 액막에 의한 CO₂의 분리에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험

함침액막을 통한 각 기체의 투과실험을 수행하기 위해 상분리법을 통해 제조된 PI 다공성 막에 물을 채웠다. 사용된 막의 최대 기공크기 측정은 Liquid displacement 방법[1]을 이용하였으며 대략 180-200Å의 기공 크기로 측정되어 졌다. 그리고 위와 같은 기공크기에 채워진 물에 대해서는 Kelvin식을 통해 추정된 결과 대략 80기압 정도의 기체 압력까지 기공내에 함침되어 물이 액체 상태로 유지될 수 있음을 알 수 있었다.

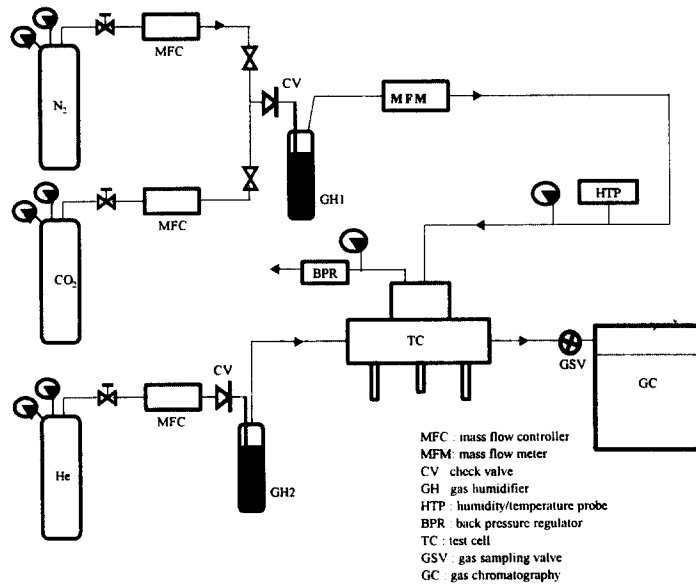


그림1. 합침 액막 투과 장치

물을 채운 PI막을 그림 (1)과 같은 투과 장치를 통해 각 기체의 투과도와 선택도를 측정하였다. 투과된 가스는 He를 이용한 sweeping 가스 방법[3]을 사용하여 G.C.(가스 크로마토 그래프)로 주입되었으며, TCD 분석기를 사용하여 기체조성을 분석하고, 이로부터 투과도를 계산하였다.

3. 결과

실험 장치의 온도를 일정하게 하면서 먼저 순수한 질소의 투과도를 측정하였다. 그림 (2)에 각 압력에 대한 질소의 투과량과 투과도를 나타내었다. 압력이 높아짐에 따라 투과량이 일정하게 증가하지만, 투과계수 P는 감소함을 알 수 있다. 물 내에서 기체 확산계수 D와 용해계수 S는 일반적으로 압력에 상관없이 일정하다고 알려져 있는데 이러한 경우 P는 $P=DS$ 로부터 압력에 상관없이 일정하다고 볼 수 있다. 하지만 실제 측정된 투과도는 150-350cmHg의 압력 범위에서 대략 45-35 barrer ($\times 10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2\text{scmHg}$)로 압력이 높아짐에 따라 낮아지고 있음을 볼 수 있다. 이는 높은 기체 압력 하에서 막의 압축이 유발되어 기공도와 뒤틀림(tortuosity)에 영향을 주며, 또한 P계산시 실제 막두께보다 큰 값이 적용되었기 때문인 것으로 사료된다[4]. 그림 3에 CO_2/N_2 혼합기체의 투과도 및 선택도를 나타내었는데, 혼합기체 내의 N_2 의 투과도가 순수한 N_2 의 투과도보다 높음을 알 수 있다. 이는 CO_2 의 확산에 의해 N_2 의 확산이 영향을 받아 증가된 것으로 보인다[5]. 이러한 현상은 아래에 주어진 Onsager의 multicomponent에서의 확산식에 의해 설명할 수 있다.

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_{11} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{21} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}$$

여기서 아래 첨자 1은 N₂를, 2는 CO₂를 나타낸다. 정상상태에서 확산, 즉 시간에 대한 농도 변화를 무시하면, N₂의 확산은 main-term 확산계수인 D₁₁뿐만 아니라, cross-term 확산계수인 D₁₂에 의해 확산이 이루어짐을 볼 수 있다. 물에 대한 CO₂의 용해도가 높기 때문에 CO₂의 큰 확산속도는 N₂의 확산에 영향을 준 것으로 사료되며 그림 (4)에서 보는 바와 같이 혼합 가스에서 CO₂의 조성이 클수록 N₂의 투과도는 더욱 커짐을 볼 수 있다.

4. 결론

물 함유 함침 액막을 통한 순수한 N₂ 및 N₂/CO₂ 혼합가스의 투과도와 선택도를 측정하였다. 측정된 N₂의 투과도와 혼합가스 상태에서의 각 기체에 대한 선택도는 물에서의 각 기체의 확산 및 용해 계수를 기초로 이론적으로 계산된 값과 비교적 좋은 일치를 보여주고 있으며, 혼합가스 상태에서 CO₂의 확산은 N₂의 확산속도에 영향을 미침을 알 수 있었다.

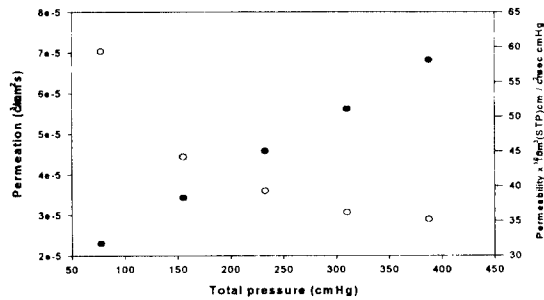


그림 2. 순수한 N₂의 압력에 대한 투과 량과 투과도

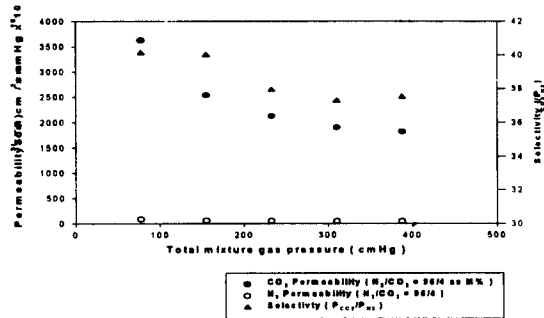


그림3. CO₂/N₂ 혼합가스의 함침 액막을 통한 투과도 및 선택도

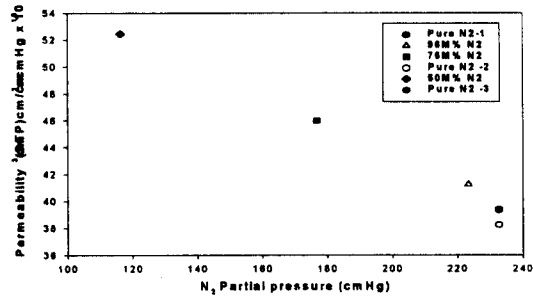


그림4. 혼합 가스의 조성에 따른 N₂의 투과도

5. 참고 문헌

1. S.L. Matson, J. Lopez, J.A. Quinn, "Separation of gases with synthetic membranes", Chem. Eng. Sci., 38 (1983) 503.
2. E. Jakobs, W.J. Koros, "Ceramic membrane characterization via the bubble point technique", J. Memb. Sci., 124 (1997) 149.
3. A.K. Guha, S. Majumdar, K.K. Sirkar, "Facilitated transport of CO₂ through an immobilized liquid membrane of aqueous diethanolamine", Ind. Eng. Chem. Res., 29 (1990) 2093.
4. R.R. Bhav, K.K. Sirkar, "Gas permeation and separation by aqueous membranes immobilized across the whole thickness or in a thin section of hydrophobic microporous celgard films", J. Memb. Sci., 27 (1986) 41.
5. S.U. Hong, T.A. Barbari, J.M. Sloan, "Multicomponent diffusion of methyl ethyl ketone and toluene in polyisobutylene from vapor sorption FTIR-ATR spectroscopy", J. Poly. Sci.: Part B: Poly. Phys., 36(1998) 337.