

온실가스 저감 기술 개발

이산화탄소 분리용 접촉기막 모듈 및 Hybrid
분리 공정 개발

Development of membrane contactor module and
hybrid process for carbon dioxide recovery

한국화학연구원

과학기술부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “온실가스 저감기술 개발 사업에 관한 연구” 과제 (세부과제 “이산화탄소 분리용 접촉기막 모듈 및 Hybrid 공정 개발에 관한 연구”) 의 보고서로 제출합니다.

2003. 6.

주관연구기관명 : 한국화학연구원
주관연구책임자 : 선임연구원 서 봉 국
연 구 원 : 책임연구원 이 규 호
" : 선임연구원 박 유 인
" : 연 구 원 연 순 화
" : 연 구 원 이 기 섭
" : 연 구 원 성 경 수
" : 연 구 생 김 민 정
위탁연구기관명 : 주식회사 효 성
위탁연구책임자 : 책임연구원 김 윤 식

보고서 초록

과제관리번호		해당단계 연구기간	2001년10월30일- 2003년6월30일	단계 구분	(2단계) / (총2단계)
연구사업명	중 사업명	중점국가연구개발사업			
	세부사업명	온실가스 저감 기술 개발 사업			
연구과제명	중 과 제 명				
	세부(단위)과제명	이산화탄소 분리용 접촉기막 모듈 및 hybrid 분리 공정 개발			
연구책임자	서 봉 국	해당단계 참여연구원수	총 : 7명 내부 : 3명 외부 : 4명	해당단계 연구비	정부: 355,000천원 기업: 67,500천원 계: 422,500천원
연구기관명 및 소속부서명	한국화학연구원 분리막다기능소재연구센터		참여기업명	주식회사 효성	
국제공동연구	상대국명 :	상대국연구기관명 :			
위 탁 연 구	연구기관명 : (주) 효성		연구책임자 : 김 윤 식		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)					보고서 면수
230					
<ul style="list-style-type: none"> - 기존의 흡수탑을 대체할 수 있는 기-액 분리막 접촉기 (membrane contactor) 시스템 구축 - 이산화탄소 분리용 막접촉기로서 기공성 및 투과성이 우수한 비대칭형 PVDF (polyvinylidene fluoride) 중공사막 개발 - PVDF 중공사막을 이용하여 1-2 Nm³/h 규모의 연소 배기 가스 처리용 막접촉기 모듈 개발 - 중공사막 접촉기용으로서 화학적으로 안정한 아민계 고효율 이산화탄소 혼합 흡수제 개발 - 5 Nm³/h 규모의 연소 배기 가스로부터 이산화탄소를 95%이상의 효율로 연속적으로 분리 회수할 수 있는 막접촉기-탈거담 hybrid 공정 개발 - 이산화탄소 분리용 흡수탑 공정과 막접촉기 공정의 경제성 비교 검토 - 500 Nm³/h 규모의 연소 배기가스로부터 이산화탄소 95%이상 분리 회수용 분리막 접촉기 실용화 공정 설계 					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	이산화탄소, 막접촉기, 중공사막, 막분리, 흡수제			
	영 어	CO ₂ , Membrane contactor, Hollow fiber, Membrane separation, Absorbent			

요 약

I. 제 목

이산화탄소 분리용 막접촉기 모듈 및 hybrid 공정 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

지구 온난화 현상은 홍수, 이상 난동과 사막화, 해수면의 상승 및 해빙 침식, 농업 생태계의 변화 등 각종 기상재해를 발생시키는 주원인으로 알려져 있다. 따라서 지구 온난화 현상이 현재와 같이 계속 진행될 경우 향후 지구와 인류의 생존에 큰 영향을 미칠 것으로 예견되어지고 있다. 이러한 지구 온난화 현상을 유발하는 주요 온실가스로서는 이산화탄소(CO_2), 메탄(CH_4), 아산화질소(N_2O), 프레온 가스 및 오존 등이 있으며 이중 인간의 경제활동으로 인해 배출되는 이산화탄소가 온실효과 기여도면에서 60%로 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 따라서 인위적으로 배출되는 온실가스에 대한 배출을 저감하기 위한 노력의 일환으로 1992년에 브라질 리오에서 개최된 유엔 환경개발회의에서 기후변화협약이 채택되었으며 우리나라는 1993년 12월에 166개 가입국 중 47번째로 가입하였다. 또한 1997년 일본 교토에서 열린 제 3차 기후변화 협약 당사국총회에서는 교토의정서를 채택하여 선진국에 대한 2000년 이후의 구속력 있는 온실가스 감축목표를 설정하였으며, 교토의정서의 조기 발효를 위한 구체적인 합의를 목표로 2000년 11월 네덜란드 헤이그에서 제 6차 기후변화협약 당사국총회가 열리기도 하였다. 그러나 최근에는 미국과 일본이 개발도상국 책임분담이라는 이유를 들어 기후변화협약의 불이행 방침을 고수하고 있으나 그럼에도 불구하고 유럽연합(EU)은 2002년 협약비준을 완결한다는 목표를 갖고 있다. 따라서 이러한 선진국들의 동향을 감안한다면 1998년 기준으로 온실가스 배출량 세계 10위인 우리나라도 지속적인 온실가스 감축노력이 이루어져야 할 것이다. 특히 에너지 다소비형 산업구조를 갖고 있는 우리나라의 경우 국제적 온실가스 배출규제가 이루어질 경우 산업 활동이 크게 위축될 수 있다. 따라서 그에 대한 대응책으로 온실가스의 배출량을 감소시킬 수 있는 대체에너지 개발과 더불어 우리나라 이산화탄소 총 배출량의 약 70%를 차지하고 있는 화력발전소, 제철소, 시멘트공장, 기타 화학 관련 공장과 같은 대단위 이산화탄소 발생원으로부터 이산화탄소를 분리·회수·저장할 수 있는 공정개발이 필요하다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

1. 1차년도(2001년도)

가. 연구 목표 :

접촉기용 중공사막의 내구성 평가 및 bench 규모의 혼성 분리 시스템 구축
(연소 가스 1 Nm³/h 처리 규모, 이산화탄소 회수 효율 95% 이상)

나. 연구 내용 :

- (1) 접촉기용 중공사막의 최적화 및 모듈 제작 (1 Nm³/hr)
 - (가) 유입혼합 기체의 유량과 흡수제의 유량의 변화에 따른 두 흡수 모듈의 이산화탄소 분리효율 비교 분석
 - (나) 상품화 되어 있는 PP나 PTFE막에 비하여 가공의 크기를 작게 하여 막의 저항을 줄일 수 있는 PVDF막 개발
 - (다) Bench 규모의 혼성 분리 시스템에 알맞은 대형모듈의 제작
- (2) 이산화탄소 분리회수 공정 시스템 scale-up 기본 data 확립
 - (가) 흡수 모듈의 표면적 및 유입 기체와 흡수제 유량 비교
 - (나) 공정모사 프로그램을 이용하여 막의 I.D., Length, 흡수제의 농도, 그리고 기상의 이산화탄소의 농도에 관한 이산화탄소의 투과 거동 고찰
 - (다) 실험적으로 얻은 이산화탄소의 Flux와 비교하여 막의 물질전달 저항 측정
- (3) 흡수제에 따른 PVDF 중공사막의 물리 화학적 안정성 평가
 - (가) 다양한 흡수제 속에 PVDF막을 약 7일간 침수 시킨후 세척 건조하여 SEM, IR 또는 Tensile stress 측정
 - (나) PVDF 막의 적당한 분리효율을 갖고, 물리·화학적으로 안정한 흡수제 선정
- (4) 연소 가스 5 Nm³/h 처리 규모 혼성 분리 시스템 설계 제작
 - (가) 5 Nm³/h 규모의 연소 배기 가스로부터 이산화탄소 분리회수를 위한 막접촉기-탈거탑 혼성 분리 시스템 설계 제작

2. 2차년도(2002년도)

가. 연구 목표 :

연소 배기 가스로부터 이산화탄소 95%이상 분리회수를 위한 5 Nm³/h 규모의 막접촉기 hybrid 공정 개발

나. 연구 내용

- (1) 접촉기용 대형 모듈 제작 (2 Nm³/h)
 - (가) 2 Nm³/hr 규모의 배기 가스 중의 이산화탄소를 95%이상 회수할 수 있는 접촉기용 PVDF 중공사막 모듈의 설계 제작 및 최적화 실험
- (2) 5 Nm³/h 규모 혼성 시스템의 공정 특성 실험 및 공정 최적화

- (가) 5 Nm³/hr 규모의 막접촉기-탈거탑 혼성 분리 시스템 운전에 의한 hybrid 공정 실증화 및 현장규모 설계자료 확보
- (나) 공정조건에 따른 막접촉기의 장기 내구성 실험 및 관련 설계 자료 확보
- (3) 기존 공정과의 비교를 통한 hybrid 공정의 경제성 평가
 - (가) 기존 흡수탑 공정과의 비교를 통한 hybrid 공정의 경제성 평가
- (4) 중공사막 모듈 설계 제작 연구 (위탁연구)
 - (가) 접착제 선정, membrane bundling 조건 연구, 모듈 제조변수에 대한 최적화 연구

IV. 연구개발결과

1. 1차년도(2001년)

가. 접촉기용 중공사막의 최적화 및 모듈 제작 (1 Nm³/hr)

이산화탄소 분리용 막접촉기 모듈로서 PVDF 중공사를 packing density 0.4로 한 직경 0.05m, 길이 0.55m의 모듈을 제작하였다. PVDF 중공사막과 흡수탑의 이산화탄소 흡수 효율을 비교하면, 약 80-90%의 분리 효율에서 처리할 수 있는 유입 혼합 가스의 유속은 흡수탑이 0.6 m³/hr, PVDF 중공사막 접촉기 모듈이 0.9 m³/hr로 PVDF 막접촉기가 약 1.5배 더 많은 혼합 가스를 처리하였다. 사용된 흡수 모듈의 부피는 흡수탑이 PVDF 중공사막 접촉기보다 약 1.4배 크지만 물질전달이 일어나는 표면적은 PVDF 중공사막이 흡수탑보다 1.5 배 크고 편류 현상이 없어 이산화탄소 흡수율이 더 좋게 나타났다.

나. 이산화탄소 분리회수 공정 시스템 scale-up 기본 data 확립

Bench scale과 Lab. scale의 시스템에서 이산화탄소 분리 효율을 비교하면, 흡수제 MEA 5wt%에 대해서 Lab. scale에서 Bench scale로 scale-up할 경우 흡수 모듈의 표면적이 흡수탑과 PVDF 막접촉기에 대해서 각각 15-18배 증가하였으며, 분리 효율 100-80%인 곳에서의 기/액 비는 흡수탑과 PVDF 막접촉기에서 35배 증가하였다. 중공사막 내 물질전달의 전산모사에 의한 이론적 연구를 위해, 중공사 내부로 흐르는 액상(MEA 5wt%)의 MEA와 외부로 흐르는 기상의 CO₂가 화학적 반응을 통하여 물질전달이 일어나는 과정을 수학적 미분방정식으로 전개하여 중공사막 내부에서의 CO₂ 농도변화를 수치해법으로 나타내었다. 액상의 초기 농도가 증가함에 따라 CO₂ Flux 증가하고, 기상의 초기 농도가 증가함에 따라 CO₂ Flux 증가하였으며, PVDF 막과 PTFE 막의 dimension 적용한 막의 저항은 PVDF 막의 저항이 PTFE 막의 저항의 1/4로 나타났다.

다. 흡수제에 따른 PVDF 중공사막의 물리 화학적 안정성 평가

PVDF 중공사막의 각종 흡수제에 대한 물리 화학적 안정성 및 효율 특성을

평가하기 위해 1-3차 아민류 처리 후 SEM 및 IR, 인장강도 테스트 등을 실시하였다. 1차 아민인 MEA(monoethanolamine)에 대해서는 PVDF 중공사가 화학적으로 변성되었고, 3차 아민인 TEA(triethanolamine)에 대해서는 이산화탄소 흡수 효율이 저조하였다. PVDF 중공사막과 화학적 반응을 일으키지 않고, non-wetting 조건을 유지시켜주는 TEA와 이산화탄소 분리효율을 상당히 높일 수 있는 MEA와의 혼합 흡수제가 가장 적당하였으며, 약 95% 이상의 CO₂ 제거효율을 보이는 유입 가스량은 PVDF가 400cc/min (TEA 15wt%+ MEA 2wt%), PP가 500 cc/min (TEA 15wt%+ MEA 2wt%) 정도였다. 또한 혼합 흡수제는 막 표면에 결정석출 없이 Non-wetting time을 7000 min 이상 지속하는 안정성을 보였다.

라. 연소 가스 5 Nm³/h 처리 규모 혼성 분리 시스템 설계 제작

처리 규모를 scale-up하여 5 Nm³/h 규모의 연소 배기 가스로부터 이산화탄소를 95%이상의 효율로 분리회수 할 수 있는 막접촉기-탈거탑 혼성 분리 시스템 설계하여 제작하였다. 비교를 위해 직경 0.1m, 높이 2m의 기존 흡수탑을 동시에 설치하였다.

2. 2차년도(2002년)

가. 접촉기용 대형 모듈 제작 (2 Nm³/h)

외경 1070-800 μ m의 PVDF 중공사막을 상전이를 이용한 습식 방사법에 제조하고, 내경 0.075m, 길이 0.52m의 모듈에 packing density 0.5로 하여 대형 막접촉기 모듈을 제작하였다. 본 연구과제에서 개발한 PVDF 막접촉기 대형 모듈은 연소 배기가스 2 Nm³/h로부터 이산화탄소를 95%이상 연속적으로 제거할 수 있었다.

나. 중공사막 접촉기용 이산화탄소 흡수제

PVDF 중공사막에 대한 alkanolamine계의 흡수제 MEA, TEA, MDEA의 물리 화학적 안정성 및 흡수 성능을 비교 검토하였다. 이산화탄소의 흡수율은 MEA 수용액일 경우 이산화탄소와 amine이 직접 반응하여 carbamate를 형성하게 되는 가장 빠른 반응을 보이므로 높은 이산화탄소의 분리효율을 보이는 반면, TEA나 MDEA는 이산화탄소가 amine group과 직접 반응할 수 없기 때문에 상대적으로 낮은 분리효율을 보였다. 그러나 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 분리효율은 낮은 반면, PVDF와 PP 중공사막에 대하여 화학적으로 안정하였으며, 높은 점도로 인하여 막의 세공 사이로 액상의 침투가 어려워 막의 non-wetting 조건을 장시간 유지시킬 수 있는 장점이 있었다. 이 두 흡수제의 단점을 보완하고 장점을 부각시키기 위하여 TEA와 소량의 MEA를 혼합하여 PVDF와

PP막에 실험한 결과 상당한 분리 효율의 증가를 가져왔고, non-wetting time을 상당히 증가시켜 주었으므로 이산화탄소 분리용 중공사막 접촉기에 적합한 흡수제가 될 것으로 사료된다.

다. 5 Nm³/h 규모 혼성시스템의 공정 특성 실험 및 공정 최적화

이산화탄소 분리 회수 공정의 규모를 pilot 단위로 증가시켜 유입 배기가스 5 Nm³/h를 처리할 수 있는 장치를 설계하여 기업화의 전단계로서의 막을 이용한 이산화탄소 분리의 효율성을 확인하고자 하였다. 현재 이산화탄소 분리 회수 장치로 가장 많이 사용되고 있는 흡수탑을 먼저 설계하여 MEA 20 wt%의 흡수제로 5 Nm³/h의 유입 기체를 처리할 수 있는가를 확인하였고, 이 장치의 흡수모듈을 대형 중공사막으로 대체하여 MEA 5wt%와 TEA 5wt%의 새로운 혼합흡수제를 이산화탄소 흡수제로 사용하여 흡수탑에서의 이산화탄소 분리효율과 비교하였다. MEA 20wt%의 흡수제를 사용할 경우, 흡수탑은 83:1, 중공사막은 67:1의 기-액비를 보였고 중공사막에서 MEA의 농도를 줄인 혼합흡수제 TEA 5wt%와 MEA 5wt%는 약 42:1의 기-액 비를 보였다. 이 결과로부터 유추할 때 한 개의 중공사막 대신 2개의 중공사막을 병렬연결시켜 운전하여 낮은 흡수제 농도로도 기존의 흡수탑에서 처리할 수 있는 양만큼의 이산화탄소를 분리 회수할 수 있었다.

라. 기존 공정과 비교를 통한 hybrid 공정의 경제성 평가

본 연구에서 개발한 이산화탄소 분리 회수용 막접촉기-탈거탑 혼성 공정에 대해서 회수 비용 및 전력 원단위 산출을 통한 경제성 평가를 실시하였다. 그 결과 막접촉기 모듈 장치비에 의한 회수 비용은 중공사막의 내구성에 의해 많은 영향을 받았으며, PVDF 중공사막의 사용 연한(life time)이 1-2년 정도이면 기존 충전탑 흡수법 보다 저렴하게 이산화탄소를 분리 회수 할 수 있었다. 이산화탄소 분리 회수 공정에 소모되는 전력 원단위는 막접촉기 혼성 공정이 0.39 kWh/Nm³-CO₂로 기존 흡수법에 비해 30% 이상 개선되었으며, 탄소 1톤당 회수 비용도 60\$/TC로 다른 이산화탄소 회수 공정보다 훨씬 저렴한 것으로 나타났다.

마. 중공사막 모듈 설계 제작 연구 (위탁연구)

중공사막 접촉기용 대형 모듈 설계 제작을 위한 중공사 spinning 조건 변수, module potting, fabrication 등에 관한 문헌 조사 등의 연구를 통해서 상용화의 가능성을 검토하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구센터에서 현재 개발 중에 있는 중공사막 접촉기와 흡수장치로 이루

어진 혼성시스템을 화력발전소, 제철공장, 시멘트공장 및 석유화학관련 분야와 같은 대단위 이산화탄소 발생원에 활용할 경우 기존의 분리공정에 비해 저에너지 소비 및 분리효율 향상 등 많은 장점을 갖고 있어 경제적인 측면에서 대체가 가능하다. 또한 현재까지 외부로 배출하였던 이산화탄소를 자원화 및 인간에게 필요한 제 3의 물질로 합성 가능하다. 그 외에도 본 기술을 천연가스 정제, Bio gas 정제, 채유공정의 이산화탄소 분리·회수 등에 응용할 수 있다. 따라서 에너지 및 환경산업 등 그 응용분야에 대한 적극적인 검토가 요구된다. 현재까지의 연구는 주로 혼성시스템에 대한 기반기술 확립 및 가능성 타진에 주안점을 두었으며 그 결과 본 연구팀이 개발 중에 있는 혼성시스템이 기존의 이산화탄소 분리·회수 공정에 비해 분리효율이 우수하며 따라서 실제 공정에 대한 향후 지속적인 연구가 수행되어야 한다고 본다. 그 외에도 분리막 접촉기는 이산화탄소 제거 외에도 SOx 등과 같은 산성 가스 제거 공정에 이용할 수 있으며, 기-액 접촉 분리뿐만 아니라 액-액 추출분리와 같은 다른 분야에도 응용이 가능하다. 최근에는 초순수 제조용 용존 산소 제거를 위한 탈기막으로도 이용이 기대되고 있어, 반도체, 식품, 환경 및 정밀화학 산업에 이르기까지 폭 넓은 분야에서 PVDF 중공사막 접촉기가 활용될 수 있을 것이다.

SUMMARY

I. Title :

Development of membrane contactor module and hybrid process for carbon dioxide recovery

II. Purpose and Background

Membrane separation technology is attracting much attention as an efficient tool for carbon dioxide reduction to mitigate the green house effects. In this study, hybrid process equipped with the membrane contactor instead of the packed tower as the absorber in the conventional process is applied for carbon dioxide removal. Porous polyvinylidene fluoride (PVDF) and polypropylene (PP) hollow fiber modules were used as membrane contactors and their performance was compared with a conventional packed column. The CO₂ was removed by the hollow fiber membrane contactor using amine-based solutions (MEA, DEA and TEA) as the absorbent. The combined process was operated continuously recycling absorbent through membrane contactor and thermal stripper. In addition, the gas absorption accompanied by chemical reaction using hollow fiber membrane absorbers was investigated in the theoretical and experimental aspects. Using PVDF membrane module, CO₂ removal efficiency and flux with liquid and gas velocity were experimentally investigated and overall mass transfer coefficients were calculated. Through the comparison between the experimental results and the numerical model, we predicted the external and liquid resistances in CO₂ absorption by the PVDF hollow fiber membrane. Finally, we calculated CO₂ recovery cost and electric power basic unit for the membrane contactor hybrid process and conventional packed tower absorption process, and then evaluated the processes from economical point of view.

III. Scope of Research

The details of the research content of the last two years (2nd stage) were :

- Design and optimization of PVDF hollow fiber membrane contactor module
- Experimental and theoretical study on CO₂ removal efficiency and mass transfer in porous hollow membrane contactor system
- Comparison of membrane contactor and absorption column for CO₂ removal efficiency

- Selection of CO₂ absorbent for hollow fiber membrane contactor
- Assessment for stability and durability of membrane contactor
- Research on module scale-up for membrane contactor-stripper hybrid system
- Preparation of PVDF hollow fiber membrane contactor module for bench-scale (2 Nm³/hr)
- Operation and optimization of pilot-scale(5 Nm³/hr) hybrid process for CO₂ removal
- Economical assessment for membrane contactor hybrid process
- Study on module design for membrane contactor

IV. Results and Discussion

To improve and optimize the performance of the hybrid system, microporous PVDF hollow fiber membrane was prepared and its permeation characteristics were studied. The PVDF hollow fiber membrane was expected to have better hydrophobicity compared to the PTFE and PP hollow fibers because of its low mass transfer resistance. The permeation rate through the PVDF membrane was found to be two to eight times of that of the PTFE or PP membrane. From the CO₂ separation through the PVDF hollow fiber membrane contactor, using water or MEA as an absorbent, it was found that the PVDF membrane contactor newly developed in this study showed two to three times higher separation efficiency than the conventional absorption system.

The gas absorption system can be simulated with a numerical model assuming an irreversible second order reaction by means of the Crank-Nicholson method. Defining gas phase and membrane resistance as the external resistance, the CO₂ concentration profile in the liquid phase of a fiber was simulated. The mass transfer between gas and liquid phase is achieved mostly at the wall side of the membrane in which plenty of small pores are located. The CO₂ flux was simulated in the variation of the initial concentration of the gas-liquid phase, liquid velocity and external resistance. The CO₂ absorption test using an absorber-stripper hybrid process was conducted and removal efficiency of CO₂ and an overall mass transfer coefficient of the PVDF module were determined. The data of the experimental absorption results of carbon dioxide in the MEA absorbent were in agreement with the model predictions and we can predict the external resistance in these membranes. Finally, the liquid phase resistances can be obtained through the numerical external resistance and experimental overall mass transfer resistance on these two membranes.

The membrane contactor increased the available gas-liquid contactor

area and mass transfer coefficient, and thus the hybrid process showed a higher CO₂ removal efficiency than the conventional absorption tower. PVDF module with smaller pore size showed the most stable gas-liquid interface and the highest removal efficiency among the hollow fiber membrane contactor modules. The overall mass transfer rate, KLa of the PVDF membrane contactor was found to be 3 times higher than that of the packed column. In the calculation of mass transfer resistance for the CO₂ absorption, membrane resistance of PP and PTFE hollow fibers was dominated due to the penetration of the liquid into pores. PVDF module possessing the highest CO₂ absorption capacity showed the smallest membrane resistance, and in this case, resistance in the liquid phase prevailed as 62% of total resistance.

For MEA, the hollow fibers showed a high CO₂ removal efficiency, but poor chemical and physical stability because the MEA absorbent chemically attacked fibers or physically well penetrated into fiber's pores. For TEA, the hollow fibers showed a low CO₂ removal efficiency, but good chemical and physical stability. In the case of mixed absorbent adding MEA to aqueous TEA solution, CO₂ removal efficiency of the hollow fiber membrane contactor was enlarged, and this mixed absorbent made it possible to operate this system under long term steady-state conditions due to creating stable liquid-gas interface among the fiber's pores.

Membrane contactor module for CO₂ recovery from flue gas of 5 Nm³/h was designed and manufactured using PVDF hollow fiber with outer diameter of 800 μ m. The economical evaluation through a recovery cost and electric power consumption showed that compared to a conventional absorption process, the membrane contactor hybrid process was able to recover CO₂ with a lower cost. The electric power basic unit and recovery cost for the membrane contactor hybrid process were 0.39 kWh/Nm³-CO₂ and 60\$/ton-of-carbon, respectively.

V. Plans of the use of the Research Results

The membrane contactor hybrid system for the separation of carbon dioxide developed in this research is expected to be successfully applicable to the petrochemical, environmental, energy (power plant) and iron-making industry emitting a large amount of CO₂. We judge that this technology can be industrialized if we continue the research and enlarge the application field.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	23
Chapter 2. Technique status of domestic and foreign countries	29
Section 1. Technique status of foreign countries	29
1. Absorption	29
2. Adsorption	30
3. Membranes	31
4. Hybrid	33
Section 2. Technique status of domestic	34
1. Absorption and Adsorption	34
2. Membranes	34
3. Hybrid	36
Chapter 3. Contents and results of research	37
Section 1. Preparation of PVDF hollow fiber membrane contactor	37
1. Preparation of PVDF hollow fiber	37
2. Characterization of PVDF hollow fiber	41
3. Modulation of hollow fiber for membrane contactor	48
4. Summary	52
Section 2. Membrane contactor-stripper hybrid system	53
1. Design and operation of hybrid system	53
2. CO ₂ removal efficiency of the hybrid system	57
3. Analysis of CO ₂ absorption behavior in hollow fiber membrane contactor system	61
4. Summary	80
Section 3. CO ₂ absorbent for hollow fiber membrane contactor	82
1. Experimental for CO ₂ absorbent in hollow fiber membrane	82
2. CO ₂ removal efficiency on various absorbents	87
3. Stability of absorbent on hollow fiber membrane	89
4. Mixed absorbent in hollow fiber membrane	95
5. Summary	100
Section 4. CO ₂ absorption kinetics	101
1. Experimental for CO ₂ mixed absorbent	101
2. Piperazine and TEA	101
3. Mass transfer with chemical reactions	106
4. Experimental results	107
5. CO ₂ removal efficiency on various dimensions of membrane contactor	131

6. Summary	139
Section 5. Pilot hybrid process for CO ₂ recovery	140
1. Scale-up of hybrid process for CO ₂ recovery	140
2. Analysis of combustion gas in boiler	144
3. Experimental result	149
4. Summary	159
Section 6. Economic assessment on hybrid process for CO ₂ recovery	160
1. Evaluation of CO ₂ removal and recovery cost in absorption module	160
2. Evaluation of power won unit in CO ₂ removal process	166
Section 7. Design and optimization of large-scale membrane contactor module	169
1. Preparation of PVDF hollow fiber	169
2. Hollow fiber membrane contactor module	176
3. Summary	193
Chapter 4. Achievements of research objective and impact on related area	194
Chapter 5. Application plan of the results	197
Chapter 6. Technology information for foreign countries	199
Chapter 7. References	209
Appendix.1	215
Appendix.2	219

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	23
제 2 장 국내외 기술개발 현황	29
제 1 절 외국의 기술개발 현황	29
1. 흡수법	29
2. 흡착법	30
3. 분리막법	31
4. 혼성 분리법	33
제 2 절 국내의 기술개발 현황	34
1. 흡수법 및 흡착법	34
2. 분리막법	34
3. 혼성 분리법	36
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	37
제 1 절 막접촉기용 PVDF 중공사막 제조 연구	37
1. PVDF 중공사막 제조 실험	37
2. PVDF 중공사막 물성 평가	41
3. 중공사막 접촉기용 모듈 제작	48
4. 요약	52
제 2 절 막접촉기-탈거탑 hybrid 시스템 연구	53
1. Hybrid 시스템 구축 및 운전	53
2. 이산화탄소 제거 효율 평가	57
3. 이산화탄소 흡수 거동 해석	61
4. 요약	80
제 3 절 막접촉기용 이산화탄소 흡수제 연구	82
1. 이산화탄소 흡수제 실험	82
2. 각 흡수제의 이산화탄소 제거효율	87
3. 각 흡수제에 대한 중공사막의 안정성	89
4. 중공사막 접촉기용 혼합 흡수제	95
5. 요약	100
제 4 절 이산화탄소 흡수제의 반응 Kinetics	101
1. 이산화탄소 혼합흡수제 실험	101
2. 흡수제 piperazine과 TEA	101
3. 화학반응을 동반한 물질전달	106
4. 실험결과	107
3. 중공사막 모듈의 크기에 따른 이산화탄소 분리효율	131
5. 요약	139
제 5 절 Pilot 규모 hybrid 공정 연구	140

1. 이산화탄소 분리 회수 공정 scale-up	140
2. 보일러 배기가스 성분 분석	144
3. 실험결과	149
4. 요약	159
제 6 절 막접촉기 공정의 경제성 평가	160
1. 흡수모듈의 이산화탄소 분리 제거 비용 평가	160
2. 이산화탄소 분리 공정의 전력 원단위 평가	166
제 7 절 중공사막 모듈 설계 제작 연구 (위탁)	169
1. 중공사막 제조 공정	169
2. 분리막 접촉기 모듈	176
3. 요약	193
제 4 장 목표 달성도 및 관련분야에의 기여도	194
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	197
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	199
제 7 장 참고문헌	209
[첨부 1] 연구결과 활용계획서	215
[첨부 2] 기술요약서	219
자체평가의견서	224
참여기업의견서	228

List of Figures

Chapter 1

Fig. I-1 Schematic illustration for porous hollow fiber membrane contactor system for CO ₂ recovery.	27
--	----

Chapter 3

Fig 1.1 Schematic diagram of membrane preparation procedure	38
Fig 1.2 Schematic apparatus for hollow fiber membrane preparation	39
Fig 1.3 A Photograph apparatus of hollow fiber membrane preparation	40
Fig 1.4 Schematic experimental apparatus for gas permeation flow test using hollow fiber membrane contactors	42
Fig 1.5 Comparison of N ₂ flow rate in different hollow fiber membrane module at 1 atm	45
Fig 1.6 A SEM photograph of cross-section of asymmetric porous PVDF hollow fiber membrane	46
Fig 1.7 A photograph of PVDF hollow fiber membrane module	50
Fig 1.8 Schematic illustration of PVDF hollow fiber membrane module	51
Fig. 2.1 Experimental set up for CO ₂ recovery process using absorption	55
Fig 2.2 CO ₂ removal efficiency and flux of PVDF membrane (MEA 5wt% solution)	59
Fig. 2.3 CO ₂ removal efficiency and flux of PTFE membrane (MEA 5wt% solution)	60
Fig. 2.4 Film model for mass transfer across an ideal non-wetted membrane	62
Fig. 2.5 Cylindrical coordinate system in a membrane	64
Fig. 2.6 Algorithm for Crank-Nicholson method.	66
Fig. 2.7 Absorbed CO ₂ concentration profile in a hollow fiber. $k_{ex}=0.001\text{m/s}$, Refer Table 1 for the calculation parameters.	70
Fig. 2.8 CO ₂ and MEA concentration profile as a function of fiber dimensionless length for fibers with different total lengths. Other parameters than fiber length are the same as in Fig. 2.4	71
Fig. 2.9 Simulated local flux of CO ₂ as a function of fiber dimensionless length for different initial CO ₂ concentrations in gas phase, C _{AO} .	

Other parameters than C_{AO} are the same as in Fig. 2.4	72
Fig. 2.10 Simulated local flux of CO_2 as a function of fiber dimensionless length for different initial MEA concentrations in liquid phase, C_{BO} . Other parameters than C_{BO} are the same as in Fig. 2.4	73
Fig. 2.11 Simulated local fluxes of CO_2 versus liquid phase velocity in PVDF fiber with different external resistance	74
Fig. 2.12 Simulated local fluxes of CO_2 versus liquid phase velocity in PTFE fiber with different external resistance	75
Fig. 2.13 The flux comparison of PTFE and PVDF membranes as a function of liquid velocity	77
Fig. 2.14 Overall mass transfer coefficient and resistance of liquid phase in PVDF and PTFE membranes as a function of liquid velocity	78
Fig. 2.15 Resistance in the liquid phase as a function of liquid velocity using numerically predicted external resistance	79
Fig. 3.1 Chemical structures of PVDF and PP hollow fibers	83
Fig. 3.2 CO_2 removal efficiency and absorption rate of PVDF and PP membrane in the various alkanolamine (5wt.%) solutions (CO_2 removal efficiency : 99%-95%)	88
Fig. 3.3 SEM photographs of PVDF hollow fibers submerged in MEA 50 wt.% and TEA 100wt.% solutions.	90
Fig. 3.4 Tensile strengths of PVDF hollow fibers submerged into MEA 100 wt.% and TEA 100wt.% solutions.	91
Fig. 3.5 IR analysis on pure PVDF hollow fiber submerged in MEA 100%, TEA 100% and MDEA 100% solutions	92
Fig. 3.6 IR analysis on PP hollow fibers submerged in MEA 100%, TEA 100% and MDEA 100% solutions.	94
Fig. 3.7 CO_2 removal efficiency and absorption rate per module volume of PVDF and PP hollow fibers in the mixed solution of TEA and MEA	97
Fig. 3.8 Long-term stability test of PVDF and PP hollow fibers on various absorbents	98
Fig. 3.9 IR analysis on PVDF hollow fiber submerged in mixed absorbent of TEA 15wt.% and MEA 2wt.% for 5 months.	99
Fig. 4.1 Reactions of carbon dioxide and aqueous piperazine solution	104
Fig. 4.2 Reactions of carbon dioxide and aqueous TEA solution.	105
Fig. 4.3 CO_2 removal efficiencies of MEA 5wt% and piperazine 5wt% in PVDF membrane.	108
Fig. 4.4 Long-term test of PVDF membrane in piperazine 10wt%. (Gas flow	

rate 600 cc/min, absorbent flow rate 20 cc/min)	109
Fig. 4.5 IR data of PVDF hollow fiber and PVDF hollow fiber submerged to piperazine 30 wt% for one month.	110
Fig. 4.6 CO ₂ removal efficiency and flux of various absorbents in PVDF membrane module.	113
Fig. 4.7 Long-term test of PVDF hollow fiber membrane contactor.	114
Fig. 4.8 CO ₂ removal efficiency of PVDF membrane and Packed column in aqueous piperazine.	115
Fig. 4.9 CO ₂ absorption rates per module volume of PVDF membrane and packed column in aqueous piperazine solution	116
Fig. 4.10 CO ₂ fluxes of PVDF membrane and packed column in aqueous piperazine	117
Fig. 4.11(a) Temperature effects of stripping system according to piperazine 2wt% absorbent in packed column	120
Fig. 4.11(b) Temperature effects of stripping system according to TEA 5wt% absorbent in packed column	121
Fig. 4.11(c) Temperature effects of stripping system according to TEA 5wt%+PZ 2wt% absorbent in packed column	122
Fig. 4.12 CO ₂ flux according to CO ₂ partial pressure in various absorbent concentrations	124
Fig. 4.13 Apparent reaction rate constants according to piperazine and TEA concentration	125
Fig. 4.14 CO ₂ fluxes according to CO ₂ partial pressure and linear regressions	126
Fig. 4.15 Arrhenius plot of reaction rate constants	127
Fig. 4.16 CO ₂ removal efficiency and absorption rate per module volume of PP membrane in piperazine 5wt% and piperazine 2wt% (CO ₂ /N ₂ =20/80 v%)	129
Fig. 4.17 Long-term test of PP membrane in piperazine 2wt%.	130
Fig. 4.18 CO ₂ removal efficiency and flux of PVDF #1, #2, #3 (water 20 cc/min)	133
Fig. 4.19 CO ₂ removal efficiency and flux of PVDF #1, #5, #6 (water 20 cc/min)	134
Fig. 4.20 CO ₂ removal efficiency and flux of PVDF #1, #2, #3 (piperazine 20 cc/min)	135
Fig. 4.21 CO ₂ removal efficiency and flux of PVDF #1, #5, #6 (piperazine 20 cc/min)	136
Fig. 4.22 CO ₂ flux on total surface area in the case of PVDF #1, #2, #3,	

#5, #6	138
Fig. 5.1 Pilot scale drawing and explanation on each unit	142
Fig. 5.2 Picture of pilot plan	143
Fig. 5.3 Calibration of N ₂ gas	146
Fig. 5.4 Calibration of CO ₂ gas	147
Fig. 5.5 CO ₂ removal efficiency and absorption rate per volume in packed column of pilot scale(MEA 5wt%)	150
Fig. 5.6 CO ₂ removal efficiency and absorption rate per volume in packed column of pilot scale(MEA 5wt%)(SSANGYONG)	151
Fig. 5.7 CO ₂ removal efficiency on feed gas flow rate in packed column (MEA 20wt%)	152
Fig. 5.8 CO ₂ removal efficiency on feed gas flow rate in PVDF hollow fiber membrane contactor(#1) and Packed column (MEA 20wt%)	154
Fig. 5.9 CO ₂ removal efficiency on feed gas flow rate in PVDF hollow fiber membrane contactor(#1)	155
Fig. 5.10 CO ₂ removal efficiency and absorption rate per module volume on feed gas flow rate in PVDF hollow fiber membrane contactor(O.D. 800 μ m, #1)	157
Fig. 5.11 Gas-Liquid ratio and CO ₂ absorption rate per module volume of packed column and membrane contactor	158
Fig. 6.1 CO ₂ recovery cost of absorption modules.	164
Fig. 6.2 Electric power basic unit of CO ₂ recovery processes.	167
Fig. 6.3 Comparisons of CO ₂ recovery cost for various processes.	168
Fig. 7.1(a) Drawing of MSCS process.	171
Fig. 7.1(b) Hollow fiber SEM photograph prepared from MSCS process.	171
Fig. 7.2(a) Drawing of TIPS process.	172
Fig. 7.2(b) SEM photograph of fiber's surface prepared from TIPS process	172
Fig. 7.3(a) Drawing of PI process.	173
Fig. 7.3(b) SEM photograph of fiber's surface prepared from PI process	173
Fig. 7.4 Photograph of hollow fiber.	178
Fig. 7.5(a) Drawing of Fabric module.	180
Fig. 7.5(b) Drawing of Vane module.	180
Fig. 7.6(a) Drawing of two-baffle rectangular module.	182
Fig. 7.6(b) Drawing of fully baffled cylindrical module.	182
Fig. 7.7(a) Drawing of flow inside or outside and parallel module.	184
Fig. 7.7(b) Drawing of flow across a helically wound bundle module.	184
Fig. 7.7(c) Drawing of flow across a cylindrical bundle module.	184

Fig. 7.8(a) Drawing of flow across a rectangular bundle module.	186
Fig. 7.8(b) Drawing of flow along a crimped flat membrane.	186
Fig. 7.9 Drawing of hollow fiber membrane contactor.	187
Fig. 7.10 The Liqui-Cel™ Extra-flow membrane contactor from CELGARD LLC.	190
Fig. 7.11(a) Drawing of the low packing density module.	191
Fig. 7.11(b) Drawing of sectional view of the two different module manifolds.	191

Chapter 4

Fig. VI-1. Recent research trends of membrane contactor.	203
Fig. VI-2. Research trends of membrane contactor.	204
Fig. VI-3. Research papers on application of membrane contactor.	207
Fig. VI-4. Research papers on materials of membrane contactor.	208

List of Tables

Chapter 1

Table I-1 Comparison of Various Carbon Dioxide Separation Processes	28
---	----

Chapter 3

Table 1.1 Permeation properties and pore structure parameters of the membranes	47
Table 1.2 Dimension and characteristics of PVDF HFMC module	49
Table 2.1 Dimension and properties of absorber	56
Table 2.2 Dimension and properties of absorber modules	69
Table 3.1 Dimensions of PVDF and PP Hollow Fiber Membrane Contactors.	84
Table 3.2 Chemical and Physical Properties of Various Absorbents.	86
Table 4.1 Dimensions of packed column and PVDF hollow fiber membrane module	102
Table 4.2 Alkanolamines as absorbents in carbon dioxide absorption	103
Table 4.3 Comparisons of CO ₂ absorption on various absorbent concentrations.	118
Table 4.4 Dimensions of various hollow fiber membrane contactor	132
Table 5.1 Absorption module dimension of packed column and PVDF module	141
Table 5.2 Analysis of boiler combustion gas as feed gas in bench scale system	145
Table 5.3 Application of CO ₂ 20%(N ₂ balance) standard gas	148
Table 6.1 Dimensions and cost of absorbers for CO ₂ recovery	163
Table 6.2 Properties for large-scale CO ₂ recovery process	165
Table 7.1 Characteristics of preparation process in hollow fiber	174
Table 7.2 Products and company of commercialized membrane contactor	175
Table 7.3 Characteristics of commercialized hollow fiber membrane contactor	192

Chapter 4

Table VI-1 Application of membrane contactor processes	205
Table VI-2 Research trends on materials for membrane contactor (1984-2001)	206

제 1 장 연구개발과제의 개요

최근, 온실가스에 의한 기후 변화 및 온난화 문제는 지구 규모의 환경문제라는 관점에서 많은 관심을 모으며 전세계적인 차원에서 문제 해결을 시도하려고 노력하고 있다. 지구온난화현상을 유발하는 주요 온실가스로서는 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 아산화질소(N₂O), 프레온 가스 및 오존 등이 있으며 이중 인간의 경제활동으로 인해 배출되는 이산화탄소가 온실효과 기여도면에서 60%로 가장 큰 비중을 차지하고 있어 현재 세계적으로 이에 대한 관심이 집중되고 있다. 산업혁명 이전에 280ppm이었던 이산화탄소의 농도가 1950년대 말에는 315ppm이었고 1990년에는 353ppm으로 증가하였다[1, 2].

IPCC (Intergovernmental Panel Climate Change) 보고서에 의하면 현 추세대로라면 2030년에는 지구의 평균 기온이 1℃, 해수면은 약 30cm, 2100년의 기온은 현재 보다 3℃, 해수면은 65cm 상승할 것으로 전망하였다. 따라서 이러한 지구온난화현상의 심화에 따른 범세계적인 공감대 형성으로 1992년에 브라질 리오에서 개최된 유엔 환경개발회의에서 기후변화협약이 채택되었으며 우리나라는 1993년 12월에 166개 가입국 중 47번째로 가입하였다. 또한 1997년 일본 교토에서 열린 제 3차 기후변화 협약 당사국총회에서는 교토의정서를 채택하여 선진국에 대한 2000년 이후의 구속력 있는 온실가스 감축목표를 설정하였으며, 교토의정서의 조기 발효를 위한 구체적인 합의를 목표로 2000년 11월 네덜란드 헤이그에서 제 6차 기후변화협약 당사국총회가 열리기도 하였다. 그러나 최근에는 미국과 일본이 개발도상국 책임분담이라는 이유를 들어 기후변화협약의 불이행 방침을 고수하고 있으나 그럼에도 불구하고 유럽연합(EU)은 2002년 협약비준을 완결한다는 목표를 갖고 있다. 따라서 이러한 선진국들의 동향을 감안한다면 1998년 기준으로 온실가스 배출량 세계 10위로서 부속국 I국으로 분류된 우리나라도 지속적인 온실가스 감축노력이 이루어져야 할 것이다[3]. 특히 산업구조상 화석연료의 의존도가 높은 우리나라의 경우 온실가스 배출량이 1997년말 현재 1990년에 비해 70%나 증가하였으며 이산화탄소가 온실효과 발생에 차지하는 비중은 86%(1990년 기준)이며 1997년 배출량은 1억 2천만톤으로 이중 50%가 단위 고정원으로 대량 방출하는 시멘트, 철강, 발전산업이 차지하였으며 배출량이 연 9.1%이상 증가하는 추세이다. 따라서 우리나라에 온실기체 감축 분담량이 설정될 경우 경제성장에 미치는 영향을 KIET의 분석에 의하면 협약이 발표되는 2010년의 이산화탄소 배출규제를 1990년 배출량의 50%를 허용하는 경우 연평균 경제성장 손실이 3.9%에 이를 것으로 전망되어 1997년 IMF와 같은 제2의 경제위기가 도래할 것으로 예견하고 있다. 그러므로 선진국을 중심으로 이산화탄소

배출량 규제가 시행될 경우 우리나라의 산업경제에 미치는 여파를 고려한다면 산업 활동 자체가 위축될 수 있다는 점에서 그 심각성이 더해지고 있다. 따라서 이에 대한 대응방법으로 에너지-산업정책 측면에서의 대책이 필요하며 좀더 적극적인 대응 방법으로는 대체에너지 개발과 더불어 이산화탄소 분리·회수기술 개발이 필수적이며 매우 시급하다.

이산화탄소를 분리·회수하는 기술은 석유화학공업, 천연가스의 정제, 그리고 암모니아 합성 등에 이미 적용되고 있다. 그러나 이러한 분리·회수 기술이 아직은 유기 복합적인 체계를 이룩하고 있지 못하며, 중요한 것은 가스의 발생원에 따라 (예를 들면, 온도, 압력, 가스의 농도 및 종류) 처리방법을 달리 적용해야 한다는 것이다. 이산화탄소의 분리·회수 기술에는 흡착법, 흡수법, 막분리법 및 이와 같은 공정을 조합한 혼성법 등이 있으며 현재 미국, 일본 및 유럽 선진국에서는 이미 많은 연구가 이루어져 화력발전소 및 제철소 등 이산화탄소 대량 발생원에 실제 적용되어지고 있다.

기존의 이산화탄소 분리·회수 공정 중 하나인 흡수장치는 기포탑(bubble tower), 충전탑(packed tower) 등을 이용하여 기체를 액상에 분산시킴으로써 물질 전달 속도를 증가시키고 동시에 기-액간의 접촉 면적을 넓히려 해왔다. 그러나, 기체의 분산을 기반으로 하는 흡수장치는 기-액간의 접촉 면적을 정확하게 계산할 수 없으므로 장치가 필요 이상으로 과다하게 설계될 수 있는 문제점을 가지고 있다[4, 5]. 또한, 기존 공정들에서는 기체에 의한 액체의 범람(flooding) 및 편류(channeling)현상 등이 발생하여 액체나 기체의 유속에 제한을 주는 기술적인 단점들을 가지고 있다[5]. 따라서 이러한 기존 공정들의 단점을 극복하기 위하여 새로이 관심을 갖게 된 공정 중 하나가 다공성의 소수성 고분자 분리막(microporous hydrophobic polymeric membrane)을 이용하여 기체와 흡수제인 액체의 접촉을 인위적으로 제어할 수 있는 중공사막 접촉기 방식이라 할 수 있다[6-8]. Fig. 1에 나타난 것과 같이 중공사막 접촉기는 기체와 액체의 흐름을 독립적으로 조절할 수 있으며, 기포탑이나 충전탑과 같은 고정층 컬럼에서는 주입되지 않을 정도의 낮은 유속에서나 혹은 범람에 의한 제한속도 이상의 유속에서도 안정하게 조작이 가능하다 [9, 10]. 그리고 다른 공정들에 비해 매우 큰 기-액 접촉면적을 갖으며 scale-up이 용이하다. 중공사막 접촉기의 효시는 액막(liquid membrane)이라 할 수 있으며, 액막은 기체의 확산계수가 고분자막에 비해 이론적으로 10^3 정도 높으며 따라서 특정 기체에 용해도가 높은 액막인 경우에는 촉진수송(Facilitated transport)에 의해 매우 높은 선택도를 얻을 수 있다는 장점이 있다[11, 12]. 그러나 액막은 운전시 안정성이 크게 떨어지므로, 이를 해결하기 위한 방안으로 개발된 기술이 중공사 함침액막이다[13, 14]. 이 방법은 공급기체와 투과기체가 각각 따로 흐르는 두 중공사막 다

발을 한 모듈 내에 고르게 분포시키고, 각각의 중공사막들 사이에는 기체가 기포 형태로 액체 내에 유출되지 않을 정도의 약간 높은 압력으로 액체를 채워서 용해-확산 메카니즘으로 기체의 분리가 이루어지게 된다. 중공사 합침액막은 액막방식이 지닌 막의 기계적 불안정성을 크게 향상은 시켰으나, 중공사막들 사이에 채워져 있는 액체층이 상당히 두껍고 정지되어 있으므로 액상 물질전달 저항이 증가하게 되어 투과속도가 높지 않다는 단점을 갖고 있다. 따라서, 액상의 물질전달 저항을 감소시키기 위하여 모듈 내에 고정되어 있던 액체를 순환시키려는 연구가 Teramoto 등[15]에 의하여 처음으로 시도되었다. 소위 유동액막이라는 방법을 택함으로써 중공사 합침액막에 비하여 액체의 순환효과로 모듈 내에서의 물질전달 저항을 낮출 수 있었다. 따라서, 막 안정성과 특히 투과도에서 중공사 합침액막 보다 양호함을 보여주었다.

Shelekhin과 Beckman[16]은 한 개의 모듈 내에서 흡수 및 탈착이 일어나는 이 방법에서 탈피하여 흡수와 탈착모듈을 완전히 분리하고, 이들 사이를 흡수제가 순환하는 방식을 제안하였는데, 이는 기-액 접촉에 따른 흡수와 막 분리의 두 기능을 동시에 갖는 원리로서 순환식 중공사막 접촉기라 할 수 있다[17]. 순환식 중공사막 접촉기의 가장 큰 장점으로서는 빠른 전체 물질전달 속도와 안정된 조업조건을 들 수 있다. 반면에 고분자막을 매개로 기체와 액체가 접촉하기 때문에 물질 전달 저항이 추가되어 투과도가 감소할 수 있으며 중공사막의 기공 내에서 상(phase)사이의 경계가 존재하기 위해서는 임계 압력차 이하에서 조업을 해야 하는 문제점을 갖는다[17, 18]. 하지만 이러한 중공사막의 소재나 구조에 의한 문제점들은 다양한 중공사막 소재 및 제조기술의 개발을 통해 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

최근에는 기존의 분리공정에 비해 분리효율 및 경제성 등이 매우 우수할 것으로 기대되는 중공사막 접촉기와 흡수장치를 조합한 혼성시스템에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 이산화탄소 분리·회수 공정의 경우 일본의 미쓰비시 중공업과 동경전력이 공동으로 화력발전소(발전규모: 600 MW)에 혼성시스템을 구축하여 현재 운전 중에 있다.

한편, 중공사막 접촉기는 중공사막 자체가 투과물질에 대해 특정한 선택성을 갖는 것이 아니고, 단지 기-액간의 접촉을 원활하게 해주는 매개체 기능만을 제공하므로 우수한 분리효율을 갖는 중공사막 접촉기를 구축하기 위해서는 공정개발과 함께 분리하고자 하는 물질에 선택적으로 작용하는 흡수제의 선정이 매우 중요하다. 기존 공정에서 이산화탄소 분리를 위하여 사용되어온 흡수제로는 순수물[7]과 NaOH[6], 카보네이트 계열의 K_2CO_3 [19-21], 그리고 아민계열의 MEA[22], DEA [8, 12] 및 TEA 등이 있다[23, 24]. 화학적 흡수제는 이산화탄소와 가역적인 화학반응을 일으켜 복합화합물을 생성하며 반응이 없는 물리적 흡수제인 순수물에 비해 이

산화탄소의 용해도가 크다는 장점이 있는 반면 아민계열 흡수제의 경우 장치의 부식 및 인체에 유독하다는 단점을 갖고 있다.

따라서 본 연구에서는 현재 이산화탄소 분리·회수 공정 중 가장 널리 사용되어지고 있는 흡수법의 단점을 보완하기 위해 흡수장치인 충전탑(packed tower)을 분리효율이 높고 운전조건이 안전한 중공사막 접촉기로 대체하여 Table 1에서도 볼 수 있듯이 분리효율 및 경제성이 우수한 이산화탄소 분리·회수용 혼성시스템을 구축하고자 하였다. 본 연구는 기존의 이산화탄소 분리공정에 비해 공정성, 응용성, 및 분리효율이 높을 것으로 예상되는 분리막법과 혼성공정에 대한 연구와 기술개발이 주목적이라 할 수 있다. 본 연구를 제 1단계(1998-2000년)와 제 2단계(2001-2002년)로 나누어 제 1단계에서는 이산화탄소 분리·회수를 위한 혼성시스템 기술정립 연구단계, 제 2단계에서는 혼성시스템의 응용 및 실증화 연구단계로 설정하였다.

본 보고서에 해당하는 제 2단계에서는, 소수성과 내화학적 및 기계적 물성이 우수한 PVDF (polyvinylidene fluoride)를 이용하여 대칭구조에 비해 물질전달 저항이 낮을 것으로 기대되는 비대칭 미세다공성 PVDF 중공사막을 제조하였다. 제조된 비대칭 미세 다공성 PVDF 중공사막으로 제작한 흡수모듈을 이용하여 순환식 중공사막 접촉기 및 혼성시스템을 구축하고 분리효율과 경제성을 알아보았다. 또한, 각종 흡수제에 대한 이산화탄소의 흡수 효율 및 안정성 평가를 통하여, 중공사막 접촉기에 가장 적당한 흡수제를 선정하였다. 중공사막 접촉기의 대형 모듈화 연구와 동시에 이산화탄소 회수를 위한 막접촉기 혼성 공정(hybrid process)의 scale-up 연구를 통하여 pilot 규모의 혼성 공정을 구축 운전하여 효율을 비교 평가하였다. 혼성시스템의 실제 이산화탄소 분리·회수 공정 도입에 따른 이와 같은 연구결과들을 본 보고서에서 주로 다루었다.

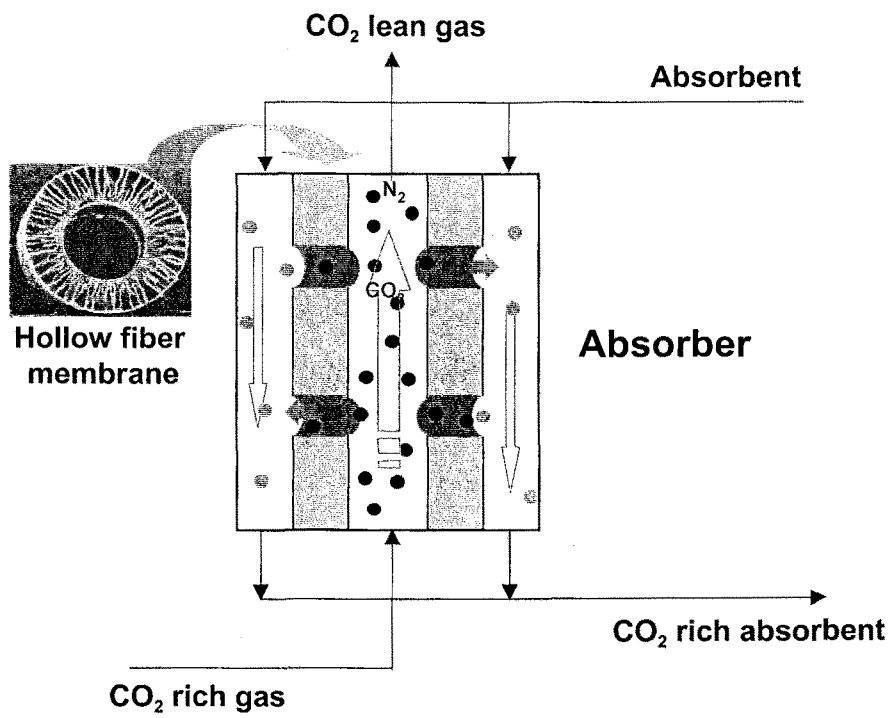


Fig. I-1. Schematic illustration for porous hollow fiber membrane contactor system for CO₂ recovery.

Table I-1. Comparison of Various Carbon Dioxide Separation Processes

Method	Efficiency(%)	Power Generation Cost(C/Kwh)	Recovery Cost	Recovery Ratio(%)
Absorption	29.1	7	30	80
Membrane	31.1	8	40	90
Hybrid(M+A)	29.7	7	30	80
PSA	28.5	11	60	95
TSA	29.5	18	170	70

* '94 일본 RITE의 연간 보고서 자료

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 외국의 기술개발 현황

외국에서는 일본, 미국, 유럽을 중심으로 온실가스 저감을 위한 범정부적 차원에서 많은 연구개발이 수행되어왔다. 미국의 DOE(에너지성) 및 EPA(환경청), 일본의 NEDO 및 New Sunshine Program, 유럽의 IEA 등을 중심으로 이산화탄소 저감 기술 개발 연구가 진행되어 왔으며, 이러한 이산화탄소 분리·회수 방법으로는 크게 흡수법, 흡착법, 분리막법, 심냉법, 그리고 혼성법으로 나눌 수 있다. 그러나 에너지 소모, 공정설비 및 운전비, 그리고 분리효율 등을 고려할 경우 많은 전문가들에 의해 흡착법 또는 흡수법과 분리막법을 결합한 혼성 공정(hybrid process)이 실제 공정에 적용 가능성이 높은 것으로 보고되었다. 이산화탄소 분리·회수 공정들에 대해 살펴보면 다음과 같다.

1. 흡수법

흡수법은 흡수제에 따라 흡수가스의 분압이 낮은 경우에 유리한 화학 흡수법과 흡수가스의 분압이 높은 경우에 유리한 물리 흡수법으로 나눌 수 있으며 화학 흡수법에 의한 이산화탄소 분리기술은 오래 전부터 개발되어 1930년대에 처음 흡수제로 TEA(triethanolamine)를 사용한 것을 비롯하여 분리효율을 높이기 위해 현재까지 MEA, DEA, 그리고 MDEA 등 여러 가지 알카놀아민들이 개발되었다. 실제 흡수공정을 이산화탄소 분리에 이용한 예로는 1970년대 후반에 Kerr-McGee사가 배가스로부터 이산화탄소를 회수하여 소다회공장에 사용하였으며 현재 ABB Lummus와 공동으로 200-888톤/일 처리규모의 흡수장치를 상업화하였다[25]. Dow Chemical은 1982년에 1000톤/일 처리규모의 Gas SpecFT-1이라는 공정[26]을 개발하여 세계최초로 상업화하였다. 또한 1984년에 Union Carbide에서는 Amine Guard 공정[27]을 이용하여 450톤/일 규모의 장치를 설치하였으며, Fluor Daniel은 320톤/일 배가스 처리용량의 Econamide FG를 상업화하였다. 이밖에 일본의 관서전력과 동경전력 등에서는 1980년대 말부터 pilot plant 규모 흡수공정을 이용하여 화력발전소의 배가스에서 이산화탄소를 회수하는 연구를 수행하였다[28]. 그러나 흡수법을 이산화탄소 분리·회수 공정에 적용시키는데는 ① 흡수제의 탄산가스 용량-우수한 흡수 용량의 흡수제 개발, ② 흡수제 재생에 있어 에너지 소비의 과대-탄산가스의 확산이 용이한 흡수제 개발, ③ 흡수제의 내구성, ④ 흡수제의 부식성, ⑤ 흡수제의 손실, ⑥ 흡수탑에서의 흡수제의 범람이나 편류현상에 따른 흡수제의 유속 제한, ⑦

흡수탑에서의 기-액간의 낮은 접촉면적 등과 같은 문제가 뒤따르며 선진국에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 많은 연구를 수행하고 있다.

2. 흡착법

흡착법은 압력변화를 이용한 PSA(pressure swing adsorption)와 재생시 가열하여 탈착시키는 TSA(thermal swing adsorption)로 대별할 수 있는데 다량의 가스를 정제, 또는 농축시키는 용도로는 PSA가 많이 사용된다. 흡착현상에 대한 학문적 이해는 백년이 넘지만 실제 흡착분리기술에 대한 연구는 1950년대 말에 흡착제로 제올라이트 분자체가 개발되면서부터 시작되었다. 1957년에 프랑스의 Guerin de Mont-grareuil와 Domine가 진공탈착에 의한 PSA사이클을 개발하였으며, 1958년에는 C.W. Skarstrom에 의해 저압세정이 도입된 비가열 건조장치의 PSA공정이 개발되었다. 이후 Union Carbide사에 의해서 주로 공정을 보급하였으며 Air Products & Chemicals사는 탄산가스 회수 공정에서 순도 98.7%의 이산화탄소를 회수하였다 [29]. 배가스에서 이산화탄소를 회수하는 PSA공정은 1980년대 말에 이미 실용화되어 1987년에 일본강관에서는 3,300 Nm³/hr 처리규모의 PSA공정을 설치하였으며 신일본제철에서는 LDG보일러 배가스에서 3,300 Nm³/hr 정도의 이산화탄소를 회수할 수 있는 PSA공정을 1989년에 설치하였다. 또한 화력발전소의 경우 일본의 동북전력 센다이 발전소에서는 1,700 Nm³/hr, 동경전력 요코쓰까 발전소에서는 1,000 Nm³/hr의 연소배가스로부터 이산화탄소를 회수할 수 있는 PSA공정을 설치하여 시험운전하고 있다[30].

일반적으로 기체분리공정에 적용되고 있는 PSA공정은 분리효율과 운전조건이 배가스 중 이산화탄소의 농도에 따라 좌우된다. 즉 제철소와 같이 고농도의 이산화탄소(30% 정도)를 함유한 배가스의 분리공정에는 이미 PSA공정이 상업화되어 있지만 발전소와 같이 배가스에 함유된 이산화탄소의 농도가 10% 정도의 저농도일 경우 2단 분리공정이 필요하다. 즉 먼저 제1단에서 제올라이트를 이용하여 배가스 중의 이산화탄소 농도를 20% 이상 농축한 다음 제2단에서 활성탄을 이용하여 90% 정도의 농축이 가능하나 이 경우 이산화탄소 분리·회수 단가가 높아 현재로는 비경제적이다. 따라서 저농도 가스 분리에 PSA공정을 적용하기 위해서는 흡착제의 성능향상과 공정 개선이 필요하다.

흡착공정에 사용되고 있는 흡착제의 종류는 제올라이트, 활성탄, 그리고 이온교환수지 등이 있다. 제올라이트는 흡착량은 높으나 수분의 영향이 큰 것이 단점이라 할 수 있으며 향후 이산화탄소의 분리특성이 우수한 제올라이트가 개발될 것으로 기대된다. 활성탄은 저 상대압에서 수분의 흡착량이 적으므로 수분의 영향을 받지 않으나 이에 대한 연구가 아직 미흡하다. 또한 이온교환수지는 적당량의 수분이 존

재하는 경우 이산화탄소의 흡착능력이 증가하나 가격이 비싸다는 단점을 갖고 있다. 또한 PSA공정은 흡수법이나 분리막법과 같은 다른 분리기술이 정상상태로 운전되는데 반하여 항상 그 상태가 변화하는 비정상 상태의 운전이기 때문에 운전단계 중에 여러 가지 운전변수들이 어떻게 변하는지 예측하기가 어렵다. 따라서, 서로 다른 고체 흡착제에 여러 가지 가스성분이 흡착하고 탈착하는 현상을 관찰해 보기 전에 이론적으로나 수학적으로 그 현상이나 결과를 예측하기가 힘들기 때문에 현재로는 정확한 공정 설계가 어렵다는 단점을 갖고 있다.

3. 분리막법

분리막법은 흡수법이나 흡착법과 같은 기존의 분리공정에 비해 역사가 짧은 새로운 분리공정으로써 분리막을 이용한 기체의 분리는 1970년대 말부터 실질적인 연구개발이 시작되어 현재 미국과 일본 등 일부 선진국에서는 산소, 수소, 그리고 이산화탄소 분리기술이 실용화 단계에 있다. 최근에는 막의 소재개발, 제막법의 발전, 그리고 우수한 막모들의 개발로 수처리 및 고농도 정제·회수와 같은 다른 분야에도 많이 이용되고 있다. 분리막법에 의한 이산화탄소 분리의 경우 ① 상 변화를 수반하지 않아 다른 기존의 분리공정에 비해 에너지를 절감할 수 있고, ② 기존의 분리공정에 막을 대체하여 사용할 경우 처리량의 증대가 기대되며, ③ 조작성이 용이하며, 간단하고, ④ 고 선택성 막의 개발을 기대할 수 있다는 장점이 있다. 기체분리 막은 크게 고분자막, 무기막, 그리고 액막(축진수송막)으로 나눌 수 있으며 고분자막과 무기막의 경우 아직은 흡수공정 등 다른 기존의 분리공정에 비해 투과도와 분리계수가 낮다는 단점을 극복하기 위해 선진 각국에서는 막 소재 개발과 공정개발에 주력하고 있다. 또한 최근에는 기존의 분리공정과 분리막법을 혼성한 혼성법과 같이 연소배가스의 발생원에 따라(예를 들면, 온도, 압력, 공존가스의 종류, 농도) 효율적인 분리공정 적용을 위하여 미국과 일본 등 선진국에서는 이산화탄소 분리·회수 기술개발이 분리공정간의 유기·복합적인 체계로 진행되고 있다.

이산화탄소 분리용으로 현재까지 개발된 기체 분리막 모듈은 천연가스 분리를 위한 이산화탄소/메탄 기체혼합물 분리용인데, 캐나다의 Delta Projects의 Delsep, 미국의 Environgenics system에서 개발한 GASEP 등이 있다. 연구개발 시작이 늦어 현재까지 이산화탄소/질소 분리용으로 상용화된 분리막모듈은 아직 없으나 기체 분리막 모듈을 생산하는 Air Product 등 많은 회사들이 여기에 관한 집중적인 연구를 수행 중에 있다. 현재까지 개발된 이산화탄소 분리용 고분자막소재는 이산화탄소/질소의 분리특성이 탁월한 6FDA계 폴리이미드, Cardo type 폴리이미드, 폴리설폰, 셀룰로오스아세테이트가 가장 적합한 것으로 알려져 있다. 특히, 6FDA계 폴리이미드의 불소그룹은 이산화탄소에 대한 특별한 상호작용을 가지고 있어 이산화탄소에 대

한 용해도가 우수하며, 또한 낮은 표면에너지에 의해 폴리머의 응집력을 낮추므로 큰 자유부피를 가진다. 따라서 폴리설폰, 폴리이서이미드 등에 비해 이산화탄소에 대한 높은 투과계수 및 이산화탄소/질소에 대한 높은 선택도를 나타낸다. 현재까지 개발된 고분자 분리막의 이산화탄소/질소 기체혼합물에 대한 분리 선택도는 10정도이고 이산화탄소의 투과도는 100 barrer 이하로 아직 낮은 편이다. 따라서 이산화탄소/질소의 분리에 뛰어난 선택도와 투과도를 가진 고분자소재를 개발하려는 연구가 미국, 일본을 중심으로 매우 활발하게 진행되고 있다.

일본에서는 통상산업성의 지원을 받으며 이산화탄소 분리용 고분자막과 무기막을 연구하고 있다. Tanihara 등은 가교된 폴리에틸렌 글리콜을 함유하는 메타아크릴레이트를 이용하는 막 재료를 합성하였는데 투과도 약 100 barrer에 CO_2/N_2 의 선택도 약 35정도의 성능을 나타내었다. 그리고 Asahi Kasei사는 Fluorine resin을, Toyo Boseki는 Cellulose acetate를 이용하여 이산화탄소 분리에 응용하여 상용화하였다. 이외에도 NittoDenko사는 polyaniline 막을 개발하였는데 이산화탄소에 대한 투과도가 약 260 barrer에 이르는 것으로 알려져 있다. 또한 DSTA(Director of Science and Technology) 및 RITE(Research Institute of Innovative Technology for the Earth)에서도 이산화탄소에 대한 분리투과 효능이 뛰어난 소재를 개발하였다고 발표했는데 특히 RITE의 polyalkyleneglycol di(methy)acrylate 평막 및 증공사막은 질소에 대한 이산화탄소의 선택도가 50 이상이라고 발표했다[31]. 또한, 1990년대 중반부터 일본 NEDO (New Energy Development Organization) 및 Fine Ceramics Center에서 지원하는 이산화탄소 고온 분리 회수 및 재이용 기술개발 연구과제에서도 이산화탄소 분리용 세라믹 막이 연구되었다. 주요 내용은 졸-겔법에 의한 실리카막 및 그 표면 개질에 의한 이산화탄소 선택 투과도의 향상(Hiroshima Univ. & Kyocera Co.)과 polyimide를 전구체로 하는 탄소막에 의한 CO_2/N_2 분리(Kyushu Univ.)에 관한 것이었다[32].

고온의 배기가스를 냉각하지 않고 직접 적용이 가능한 소재상의 장점을 가진 세라믹막(무기막)이나 금속막의 경우 실험실적으로 우수한 기체 투과성능 및 선택도가 수없이 발표되었다. 그러나 박막으로의 가공이 어렵고 미세한 성형이 어려워 모듈화는 아직 이루어지지 않고 있고 기초연구단계에 머물러 있다. 그러나, 상용화기술 개발시에는 고온의 배기가스를 직접 처리할 수 있기 때문에 그 파급효과와 관련 시장이 매우 커 일본, 미국 등을 중심으로 집중적인 연구가 수행되고 있다. 최근 일본 교세라에 의한 기체분리용 실리콘계 복합막 개발 등 극미세기공막 제조 및 막의 표면 개질에 의한 이산화탄소 분리효율 향상에 많은 노력을 경주하고 있다.

4. 혼성 분리법

기존의 이산화탄소 분리기술인 심냉법, 흡수법, 흡착법 및 막분리법의 단점을 보완할 수 있도록 두 개 이상의 분리기술을 복합한 분리시스템 기술로서 막/흡수, 막/PSA, PSA/심냉분리 등의 조합이 가능하다. 이산화탄소 흡수능력이 우수한 알칼리금속염 또는 아민 수용액 등의 흡수액을 소수성 막을 경계로 하여 이산화탄소/질소 기체혼합물과 접촉시켜 이산화탄소를 선택적으로 흡수 분리하는 막흡수 접촉기, 2단 PSA공정 대신에 1단을 막분리공정으로 하고 2단을 PSA 공정으로 하는 막/PSA 공정, 또는 1단 PSA + 2단 심냉법을 사용하는 PSA/심냉분리법 등의 혼성공정이 연구되고 있다.

노르웨이의 Kvaerner Oil & Gas에서는 1998년 가을부터 막/흡수 접촉기를 이용하여 가스엔진 배가스를 2610 kg/h 처리하여 85%의 이산화탄소(195 kg/h)를 회수하고 있다. 일본의 중부전력에서는 PSA와 심냉법을 결합한 공정으로 12.6%의 이산화탄소가 포함된 연소배가스 40 Nm³/hr을 처리하는 실험을 수행하여 액체 이산화탄소를 90% 회수율로 생산하였으며 이 때의 전력원단위는 3.39 kW/Nm³ CO₂였다. 또한, 미쓰비시 중공업과 동경전력은 PTFE 중공사막 모듈의 막/흡수 접촉기를 이용하여 화력 발전소 배기 가스 중의 이산화탄소 분리 제거에 관한 연구를 공동으로 수행하여, 6000시간 이상 안정된 pilot plant 운전에 성공하였다[33, 34].

이 외에도 새로운 개념의 기술로서 CO₂ hydrate, wet CO₂ scrubbers, chemical sorbents 등의 CO₂ capture 기술과 발생하는 연소 배기가스 중의 CO₂ 농도를 높여서 기존의 압축, 냉각 기술로 손쉽게 액체 탄산을 만드는 연소 배가스 순환 산소 부화 연소, 금속 산화환원 연소(chemical-looping combustion) 등이 있다.

제 2 절 국내의 기술개발 현황

국내에서는 이산화탄소 관련 과제가 민간 기업 단독으로 추진하기 어려운 특성이 있으므로, 정부차원에서 과기부 및 환경부 G-7 과제, 산자부 에너지 기술과제를 정부출연 연구기관 및 대학을 중심으로 이산화탄소 저감 기술 개발 연구가 추진되어 왔다.

1. 흡수법 및 흡착법

흡수법 및 흡착법에 의한 분리기술은 현재 우리나라에서도 많은 연구가 진행되고 있으며 흡수로는 MEA, DEA, 및 TEA 등, 흡착제로는 활성탄, 제올라이트, 활성 알루미늄, 및 molecular sieve carbon 등을 기체 분리공정에 적용시켜 많은 진전을 보았다. 특히 흡착공정은 1980년대 일부 제강공장(포항제철) 등에서 산소 PSA 공정이 도입되어 설치되었고 과산화수소공장, 알코올제조공장, 석유정제, 석유화학공장, 제철공장 등에서 수소를 농축·회수하여 재활용하기 위한 PSA장치를 사용하고 있다. 자체 기술로는 (주)한국에너지산업이 PSA 산소 농축공정을 상업화하였으며, (주)대성산소에서는 제올라이트를 이용한 고순도 질소 제조장치를 상업화하였다. 이외에 현대중공업에서는 이산화탄소 PSA장치를 개발하여 상업화 준비 중에 있다. 그러나 현재 지구온난화현상의 가장 큰 요인으로 알려진 이산화탄소에 대한 흡수법 및 흡착법에 의한 분리기술은 1990년대 초부터 한국에너지연구원과 같은 출연연구소를 중심으로 한국전력연구원 및 포항제철연구원 등 일부 기업체와 대학에서 흡수, 흡착제의 성능 개선, 흡수, 흡착모델의 전산모사, 그리고 흡수, 흡착현상과 같은 기초 연구가 주로 이루어지고 있으며 최근에는 한국전력연구원이 캐나다의 ABB Lummus사와 함께 아민 흡수법을 이용한 이산화탄소 분리·회수 공정(2 탄소톤/일)을 서울 화력 발전소에 설비(2002년)하여 운전 중에 있다. 석유화학산업으로는 쌍용정유에서 Naphtha HDS unit에서 이산화탄소를 분리 회수하기 위하여 후처리 설비로 MEA 흡수 plant를 설치하여 운영하고 있는 것으로 알려져 있다.[35] 따라서 이러한 기초 및 응용기술의 축적을 토대로 향후 탄산가스 분리공정에 충분한 기술을 제공할 수 있으리라 사료된다.

2. 분리막법

분리막법에 의한 분리기술은 1980년대에 국내에 도입되기 시작하여 현재 많은 연구가 진행되고 있으며 특히 수처리 공정 경우 이미 상업화되어 실제 공정에서 사용되고 있다. 이에 비해 기체분리를 위한 분리막 기술은 선진국에서는 상품개발을 통한 실용화 단계에 들어선 반면 국내에서는 아직 상업화가 미비한 실정이다.

특히 현재 지구온난화현상의 가장 큰 요인인 이산화탄소 분리를 위한 분리막 기술은 1990년대 초부터 한국화학연구원과 같은 몇몇 정부 출연연구소를 중심으로 일부 기업체와 대학에서 이산화탄소 분리를 위한 분리막 소재의 개발, 분리현상, 분리공정 개발과 같은 기초연구 및 응용기술에 대한 연구가 이루어져 왔지만 아직 상업화 단계에는 이르지 못하고 있다. 국내에서 출연연구소를 주축으로 수행되고 있는 분리막 기술을 이용한 이산화탄소 분리기술 개발 현황을 살펴보면, 1995년부터 포항공대와 한국과학기술연구원에서는 분리막법을 이용한 이산화탄소의 분리공정 개발 및 상분리법을 이용한 복합박막의 제조와 이산화탄소 분리기술 개발에 대한 연구를 수행하였으며, 이와는 별도로 한국과학기술연구원에서 한국전력 연구원이 공동으로 1996년부터 1998년까지 이산화탄소 분리막 기술개발에 대한 연구가 수행되기도 하였다. 또한 G7 과제의 일환으로서 환경부 주관인 국가선도기술개발사업(온실기체 제어 및 이용기술)에서 분리막 기술을 이용한 이산화탄소 분리·회수 기술에 관한 다양한 연구가 1992년부터 1998년까지 한국화학연구원을 중심으로 출연연구소, 대학에서 이루어졌다. 특히 이 기간동안 과기부, 환경부 및 산자부에서 총 102억원 정도의 연구비를 투자하여 그 동안 전무했던 이산화탄소 분리·회수·고정화기술의 기틀을 마련하였다. 국가선도기술개발사업과는 별도로 1994년 말부터 추진 중인 청정에너지 기술개발 사업은 산업자원부의 지원으로 에너지관리공단 기술개발본부에서 주관하고 있는데, 이산화탄소 투과도 및 선택도가 우수한 복합막 소재를 개발하여, 향후 10년 이내에 모듈화 및 상용화(50ton/day)를 목표로 하고 있다. 한국화학연구원은 실제 대단위 이산화탄소 분리공정에 적용 가능성이 높을 것으로 기대되는 촉진수송막(facilitated transport membrane)에 대한 연구, 즉 분리하고자 하는 기체에 대해 용해도가 높은 용액 중에 다공성막을 함침시키는 함침액막(immobilized liquid membrane)과 다공성막을 이용하여 기체와 흡수액을 인위적으로 접촉시키는 분리막 접촉기(membrane contactor), 및 분리막 접촉기와 기존의 흡수공정과 조합한 혼성시스템에 대한 연구 등이 이루어졌다. 그리고, 한양대 이영무 교수팀은 1999년부터 과학기술부의 국가지정연구실사업 지원 하에 탄소 복합막을 이용한 이산화탄소 분리기술 개발을 수행하고 있으며, 탄소막/실리카 복합막의 경우 이산화탄소 투과도 200 Barrer, 질소에 대한 선택도 70의 성능을 나타낸 것으로 보고되었다. 그 외에도 부산대학교 무기재료공학과에서는 1997년도 학술진흥재단의 지원 하에 표면 개질 실리카막을 이용한 이산화탄소 분리에 관한 기초연구를 수행한 바 있다. 현재 각 정부부처의 지원하에 출연연구소를 중심으로 대학 및 기업들이 적극 참여하고 있으며 따라서 이와 같은 분야에 대한 연구가 상당히 진전되어 향후 실제공정에 적용 가능한 이산화탄소 분리·회수 기술을 제공할 수 있으리라 사료된다.

3. 혼성 분리법

국내에서 이산화탄소의 혼성 분리법에 관한 연구는 외국에 비해 많지는 않지만 에너지 절약형 대체 공정으로 막/흡수, 막/PSA법이 주로 연구되고 있다. 한국화학연구소와 충남대가 온실가스사업단 과제로 막흡수 접촉기 연구를 수행하고 있고, 에너지기술연구소-화학연구소-서울대 공동으로 막/PSA 혼성공정의 가능성을 연구 중에 있다. 산업자원부의 지원 하에 한국과학기술원에서 에너지 절약형 복합 공정 중의 하나로 PTFE 중공사막 접촉기에 의한 이산화탄소 흡수 분리에 관하여 흡수제 개발과 함께 연구가 수행 중에 있다. 현대중공업 및 두산중공업과 같은 기업체에서도 에너지 절약형 혼성 분리 시스템에 관심을 가지고 그 가능성을 검토해 왔으며, 막/PSA 혼성공정을 중심으로 연구하고 있다[31, 34].

향후, 이산화탄소 저감 기술 개발은 국가 산업 경쟁력 확보 차원에서 정부 차원에서 중점적으로 추진될 것으로 보이며, 2002년도부터는 과학기술부 21세기 프론티어사업의 일환으로 “이산화탄소 저감 및 처리기술 개발 사업”이 출범하여 연간 100억원씩 향후 10년간 총 1000억 이상의 연구 개발 투자가 이루어질 예정이어서, 이산화탄소 분리회수 관련 국내 기술의 향상과 경쟁력 확보에 상당히 도움이 될 것으로 전망된다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 막 접촉기용 PVDF 중공사막 제조 연구

1. PVDF 중공사막 제조 실험

본 연구센터에서 제조한 중공사막 접촉기의 막 소재로는 상전이 공정으로 제조 가능한 polyvinylidene fluoride(PVDF)를 사용하였다. PVDF는 Elf Autochem 사로부터 분말형태의 Kynar 761을 구입하여 사용하였다. 용매는 N,N-dimethylacetamide(DMAc)를 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 또한 기공형 성제로는 lithium chloride (LiCl)로서 Aldrich사로부터 시약급을 구입하여 사용하였다. 내부응고제와 외부응고제는 물을 사용하였으며 방사용액은 Fig. 1.1에서보듯이 PVDF 13 wt.%와 용매인 DMAc 80wt.%를 flask에 섞은 다음 70 °C에서 12시간동안 교반하여 투명한 용액이 제조되면 첨가제인 lithium chloride (LiCl)를 7wt.% 넣고 다시 90°C에서 24시간동안 교반을 통해 PVDF 방사용액을 제조하였다. 본 PVDF 중공사막 제조에 사용한 방사용 spinneret은 hole 내경이 0.3-0.5-1.3mm인 것과 0.12-0.24-0.6mm인 tube-in-orifice 형태의 spinneret를 사용하였다.

비대칭 다공성 PVDF 중공사막 제조는 Loeb-Sourirajan 상분리법에 의한 습식(wet) 방사법(spinning)으로 제조하였으며 Fig. 1.2, 1.3에서 보듯이 제조공정을 살펴보면 다음과 같다. 앞에서 제조한 PVDF 방사용액과 내부응고제를 각각 가압 용기에 담은 후 질소가스와 두 개의 기어펌프를 이용하여 이중관형의 노즐(spinneret)로 보내지고 외부 응고제가 담긴 1차 침전조 내에서 방사한다. 방사된 PVDF 중공사막은 권사기(winder)를 통해 2차 침전조로 이동된 후 bobbin에 감겨진다. 이렇게 제조된 PVDF 중공사막을 일정 길이로 절단한 후 물을 이용하여 24시간동안 세척한 다음 60°C 온수에서 6시간 동안 처리하여 잔여 용매를 완전히 제거한 후 실온에서 건조시킨다. 제조된 PVDF 중공사막에 대한 구조적 특성, 즉 기공크기와 기공율은 0.5 inch stainless tube에 에폭시 접착제를 이용하여 제조한 모듈을 질소가스를 이용하여 기체투과법(GPM)과 SEM을 이용하여 알아보았다.

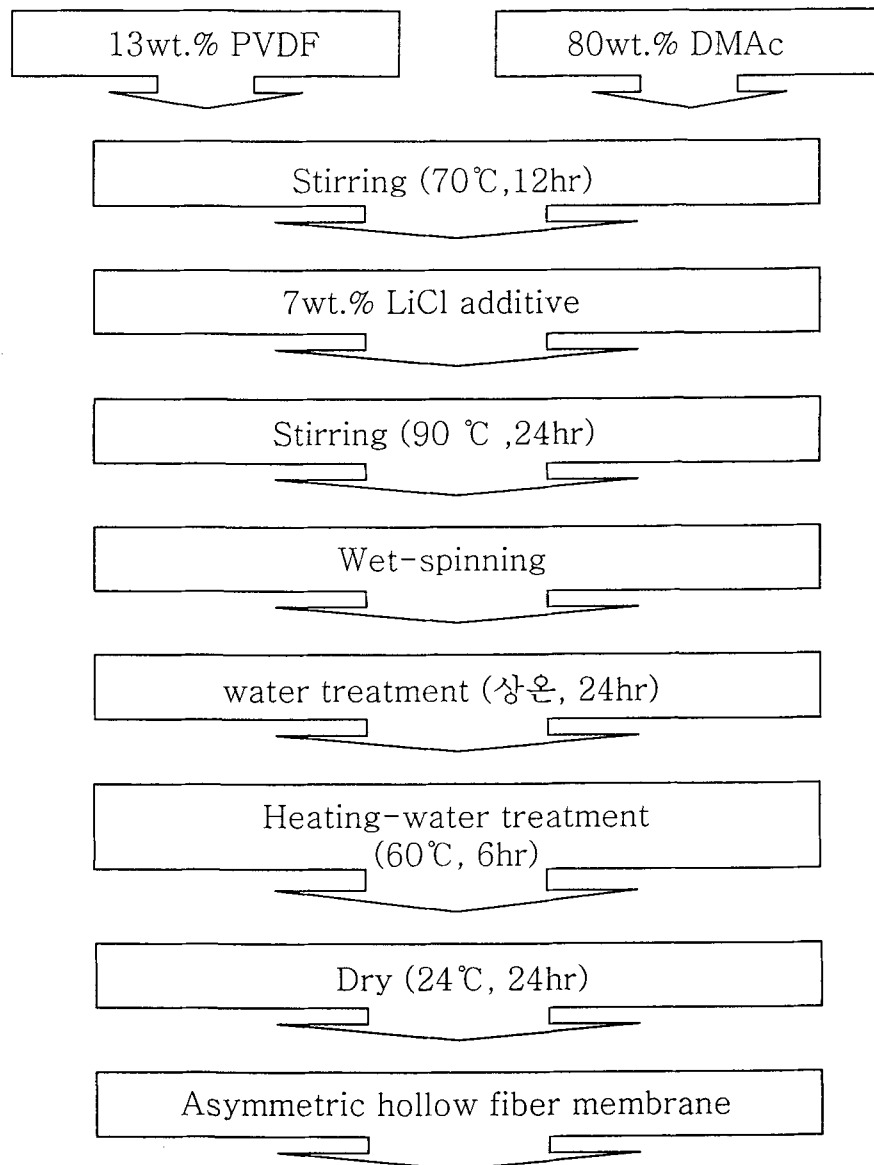


Fig. 1.1 Schematic diagram of membrane preparation procedure

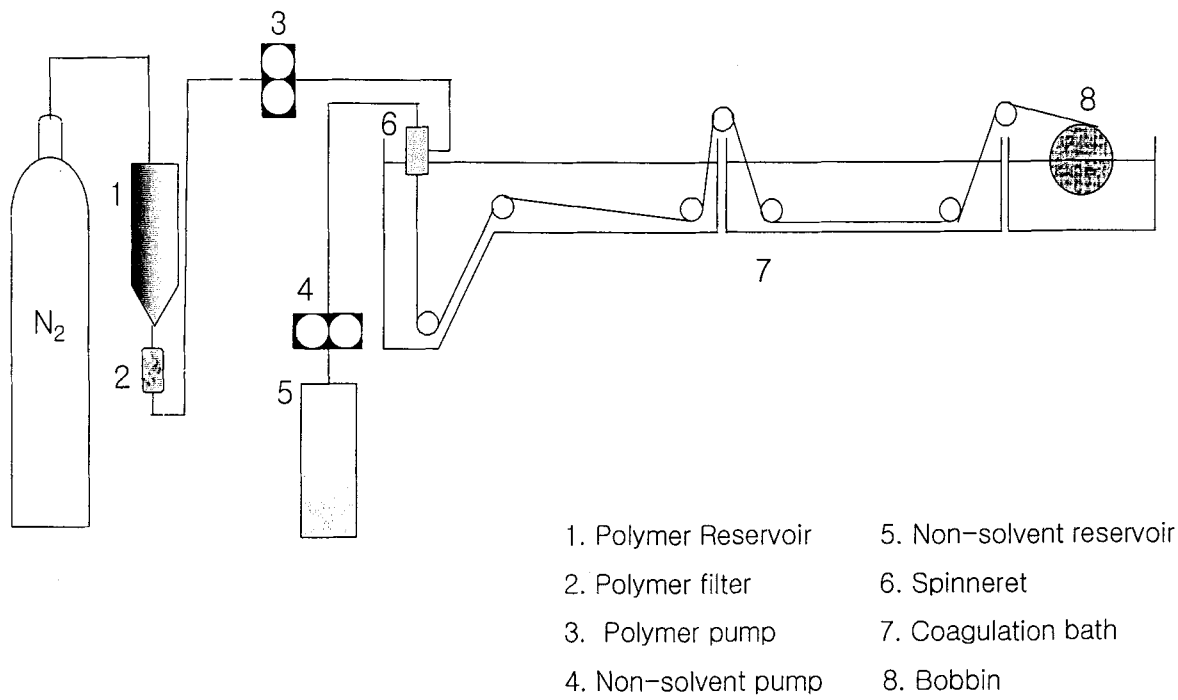


Fig. 1.2 Schematic apparatus for hollow fiber membrane preparation.

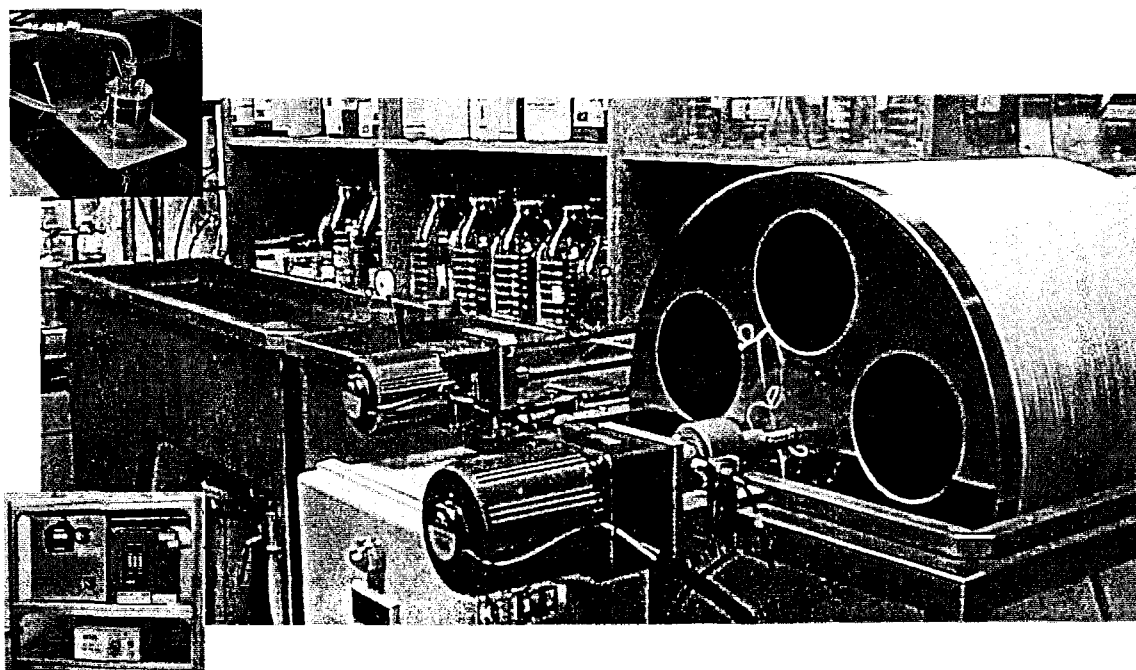


Fig. 1.3 A photograph apparatus of hollow fiber membrane preparation.

2. PVDF 중공사막 물성 평가

가. 기체투과도 측정 방법에 의한 막 구조 특성

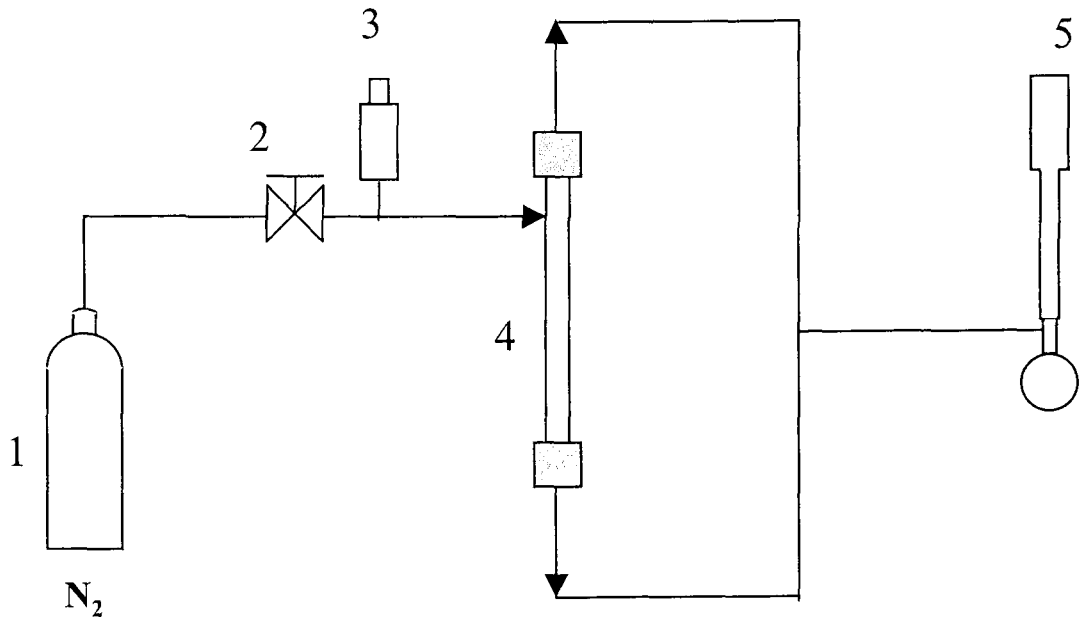
제조된 비대칭 다공성 PVDF 중공사막의 표면, 단면 구조 및 내·외경 크기는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, JEOL. FSM-840A.)을 이용하여 확인하였다. 또한 기공크기와 유효 기공율은 Yasuda와 Tsai[36]에 의해 제안되고 최근에 D. Wang[37] 등에 의해 이를 단순화시킨 기체 투과법을 이용하여 측정하였다. 다음 기체 투과법에 의한 기공크기가 식 (1.1) 및 유효 기공율이 식 (1.2)에 대한 계산식이다.

$$\gamma = \frac{16}{3} \left(\frac{P_o}{K_o} \right) \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} \mu \quad (1.1)$$

$$\frac{\varepsilon}{L_p} = \frac{8\mu RT P_o}{\gamma^2} \quad (1.2)$$

여기서, γ 은 기공크기, ε 은 유효표면 기공율, L_p 은 기공 길이 이다. 또한 P_o 는 기울기, K_o 는 절편, T 는 절대온도(K), R 은 이상 기체상수, M 은 기체분자량, μ 는 기체의 점도이다.

위의 식을 이용하여 제조된 PVDF 중공사막의 기공크기와 유효 기공율을 알아보았다. 사용한 기체는 질소기체로 Fig. 1.4에서 보듯이 모듈의 가운데 부분 즉, 중공사막의 동체측(shell side)로 주입하였으며 투과된 기체는 중공사막의 내부측(tube side) 즉, 모듈의 양 끝단을 통해 bubble flow meter로 측정하였다. 기체의 압력을 10psig부터 80psig까지 변화시켜 압력에 따른 투과도 변화를 측정하여 제조조건이 다른 비대칭 다공성 PVDF 중공사막의 기울기(P_o)와 절편(K_o)을 구하였다.



- | | |
|-----------------------------|----------------------|
| 1.N ₂ gas bottle | 2.Needle valve |
| 3.Pressure transducer | 4.Membrane contactor |
| 5.Bubble flow meter | |

Fig. 1.4 Schematic experimental apparatus for gas permeation flow test using hollow fiber membrane contactor.

나. PVDF 중공사막 특성 평가

상전이 공정의 습식방사를 통해 소수성, 내화학적 및 기계적 물성이 우수한 비대칭 미세다공성 PVDF 중공사막을 제조하였다. 일반적으로 분리막 접촉기가 높은 분리효율을 갖기 위해서는 막 저항을 최소화할 수 있는 막 두께와 높은 기공율이 필연적이라 할 수 있다. 대칭구조의 분리막에 비해 막 저항이 낮은 것으로 알려진 비대칭 구조의 분리막은 Loeb-Sorirajan에 의해 처음 개발된 분리막 구조로 분리막의 분리효율을 좌우하는 치밀한 미세공으로 이루어진 표면 스킨층과 보다 큰 기공으로 이루어져 기계적 강도를 유지시키는 하부 지지층으로 이루어진 분리막으로 우수한 기계적 강도와 함께 높은 투과도와 선택도를 기대할 수 있다. Fig. 1.5에서는 상용화된 대칭구조의 분리막과 본 연구센터에서 제조한 비대칭구조의 분리막을 N_2 gas를 이용하여 flux를 측정하였다. Pore size가 상대적으로 크며 대칭구조를 가지고 있는 PTFE hollow fiber membrane의 경우 외에는 대칭구조를 갖는 분리막보다 높은 N_2 flux를 나타냄을 알 수가 있다. Fig. 1.6에는 본 연구를 통해 제조한 비대칭 미세다공성 PVDF 중공사막의 단면 구조이다. 제조된 중공사막의 구조를 살펴보면, 전체적으로 막의 내, 외 양쪽의 표면 스킨층에서부터 지상구조(finger structure)가 형성되어 중앙쪽으로 발달하였다. 지상구조는 중앙으로 갈수록 점차 내경 크기가 증가하다가 중앙에서는 완전한 망상구조(network structure)를 갖는다. 이와 같이 PVDF는 매우 소수성이 강한 물질로서 상전이 과정에서 고분자 용액에 대해 비용매로 많이 사용되어지고 있는 물의 침투 및 확산속도가 매우 느려 일반적으로 치밀한 구조의 분리막이 제조되어진다. 그러나, 높은 효율을 갖는 중공사막 접촉기를 제조하기 위해서는 접촉기에 적합한 기공 크기와 함께 높은 기공율이 필수적이라 할 수 있다. 따라서 PVDF를 이용하여 분리막을 제조할 경우 일반적으로 PVP나 PEG와 같은 친수성 고분자[38-40]를 기공형성제로 첨가하거나 LiCl [41,42]과 같은 무기염을 첨가한다. 그러나 PVP나 PEG와 같은 친수성 고분자는 분자량이 크므로 분리막 제조 후에도 완전히 추출되지 않아 PVDF가 갖는 소수성을 감소시킬 가능성이 크다. 따라서 본 연구에서는 LiCl를 기공형성제로 첨가하여 제조된 비대칭 미세다공성 PVDF 중공사막에 대해 질소기체를 이용한 기체투과법으로 분리막의 기공 크기와 기공율에 대해 알아보았으며 그 결과를 Table 1.1에 나타내었다. 분리막 접촉기에 적합한 기공 크기는 소재의 물성, 즉 소수성과 친수성의 정도에 따라 약간 차이가 있으나 높은 분리효율을 얻기 위해서는 중공사막 기공내의 비젓음 조건, 즉 기공이 혼합기체로 채워져야만 물질전달 저항이 감소하여 투과도가 높다. 이러한 비젓음 조건을 만족시키기 위해서는 replace 식에 기공 크기가 결정되며 PVDF와 같이 소수성이 우수한 막 소재 물질의 경우 약 0.01-0.03 μm 정도의 기공

크기를 갖어야만 높은 분리효율과 함께 운전의 안정성을 확보할 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구를 통해 제조된 비대칭 미세다공성 PVDF 중공사막은 중공사 접촉기에 매우 적합한 구조를 갖고 있다고 할 수 있다.

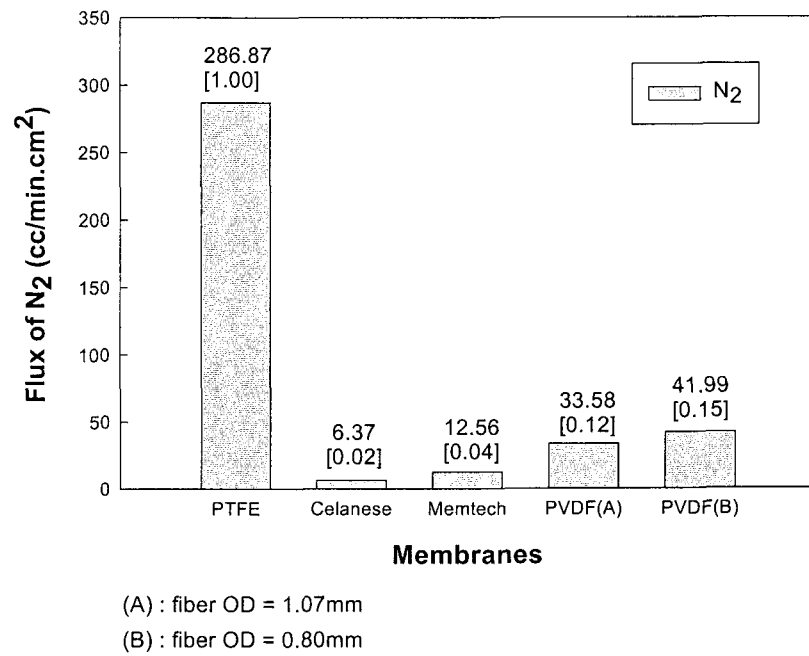
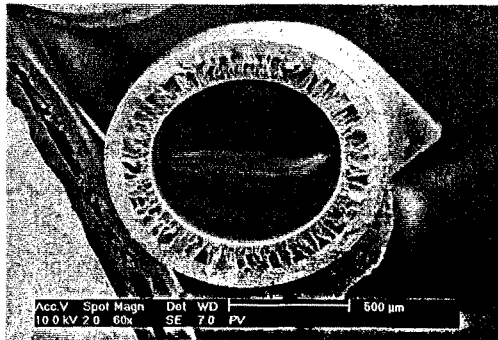
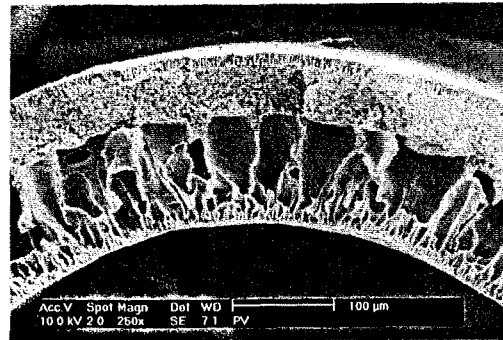


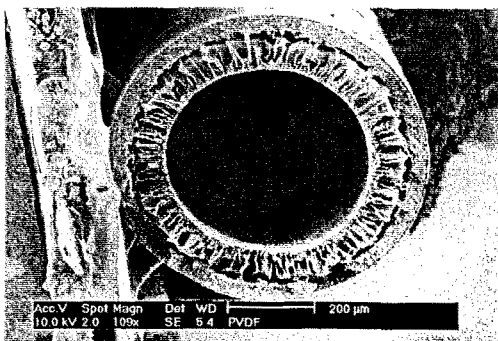
Fig. 1.5 Comparison of N₂ flux in different hollow fiber membrane module at 1 atm.



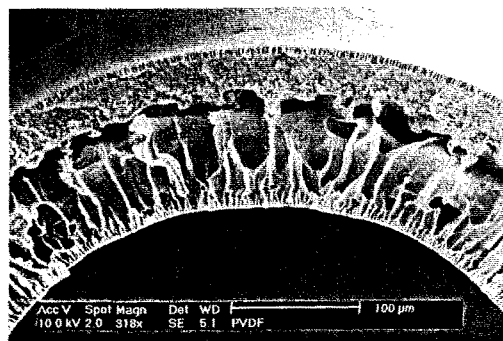
(a)



(a')



(b)



(b')

Fig. 1.6 A SEM photograph of cross-section of asymmetric porous PVDF hollow fiber membrane.

(a),(a') = OD (1070 μm)

(b),(b') = OD (800 μm)

Table 1.1 Permeation properties and pore structure parameters of the membranes

Fiber O.D	1070 $\mu\text{ m}$	800 $\mu\text{ m}$
Fiber I.D	830 $\mu\text{ m}$	660 $\mu\text{ m}$
FluxN ₂ ($\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{ cm}^{-1}\text{Hg}$)	1.5×10^{-3}	2.0×10^{-3}
Pore size	0.03 $\mu\text{ m}$	0.023 $\mu\text{ m}$

- PVDF/LiCl/DMAc = 13/7/80wt.%
- inner coagulant = water
- outer coagulant = water

3. 중공사막 접촉기용 모듈 제작

가. 기체투과도 측정모듈 제작

단위 시간당, 단위면적당 중공사막을 통과한 N_2 gas 의 유속을 측정하여 PVDF 중공사막의 투과특성을 알아보았다. 모듈 제조 과정은 다음과 같다. 1/2inch 스테인레스 스틸 튜브와 1/2 inch 스테인레스 union tee, 그리고, 1/2 - 1/4 inch reducing union을 사용하여 중공사막 접촉기의 외부 본체를 제작하였다. 그리고 fiber를 1-3가닥을 알맞은 크기로 잘라 양끝을 실란트를 이용하여 고정시켰다. 12시간 후 실란트가 완전히 경화하면 모듈을 수직으로 세우고 shell side쪽으로 들어가는 union tee 구멍으로 에폭시를 주입시켜주고, 다른 쪽도 똑같은 방법으로 에폭시를 주입시켜주었다. 6시간후 에폭시가 완전히 경화되면 칼로 실란트 부위를 cutting 하였다.

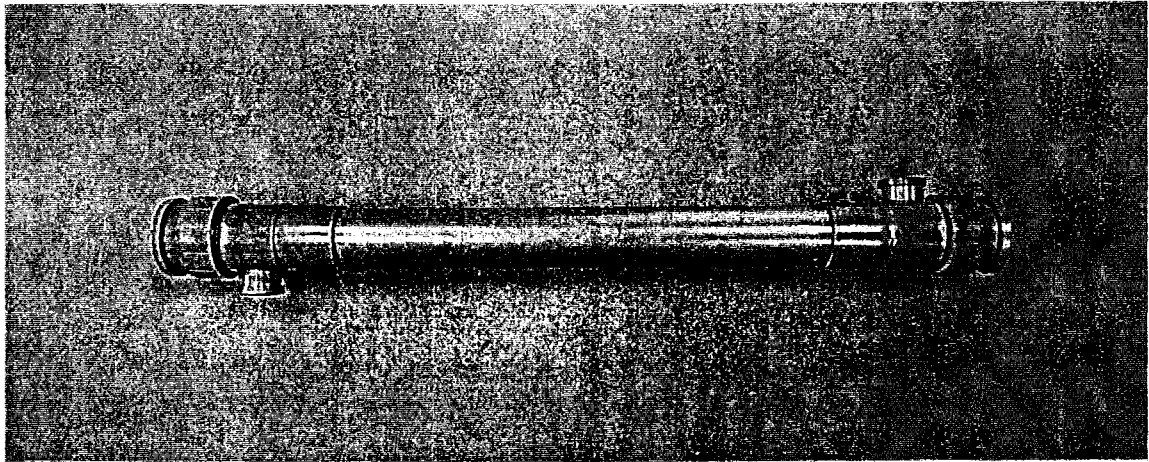
나. PVDF 중공사막 접촉기용 모듈 제작

모듈의 동체(housing)로 사용한 tube의 내경은 0.78inch(acryl)와 3inch(PVC) 2종류를 사용하였다. 모듈 제작과정을 살펴보면 다음과 같다. 0.78inch 모듈의 경우 모듈의 동체에 중공사막 다발을 넣고 적당한 크기로 절단한 다음 sealant를 이용하여 중공사막의 양끝을 막는다. 그 다음 모듈 동체의 한쪽 끝을 에폭시 접착제가 담겨있는 용기에 침지 시킨 다음 경화시킨다. 에폭시가 완전히 경화되면 중공사막이 막히지 않도록 절단한다. 모듈의 다른 한쪽 끝 역시 같은 방법으로 중공사막을 모듈 동체에 고정시킨다. 또한 동체의 내경이 3 inch 모듈은 Table 1.2과 같으며 제작과정은 원심분리기 형태의 potting 장치를 이용하여 에폭시가 모듈 안쪽에 들어가게 한 후 cutting machine을 이용하여 양끝을 절단함으로써 중공사막 접촉기용 모듈을 제작하였다. Fig. 1.7, 1.8는 제조된 비대칭 미세다공성 PVDF 중공사막을 이용하여 제작한 모듈의 사진이다.

Table 1.2 Dimension and characteristics of PVDF HFMC module

Fiber OD	1070 μm	800 μm
Housing size	7.62cm x 52cm	7.62cm x 52cm
Packing density	0.45	0.45
NO of fiber	2282	4083
Surface area	39889cm ²	53361cm ²
Contact area	16.82cm ² /cm ³	22.51cm ² /cm ³

(a) lab size ($L \times \phi$: 30cm \times 2cm)



(b) pilot size ($L \times \phi$: 66cm \times 7.6cm)

Fig. 1.7 A photograph of PVDF hollow fiber membrane module.

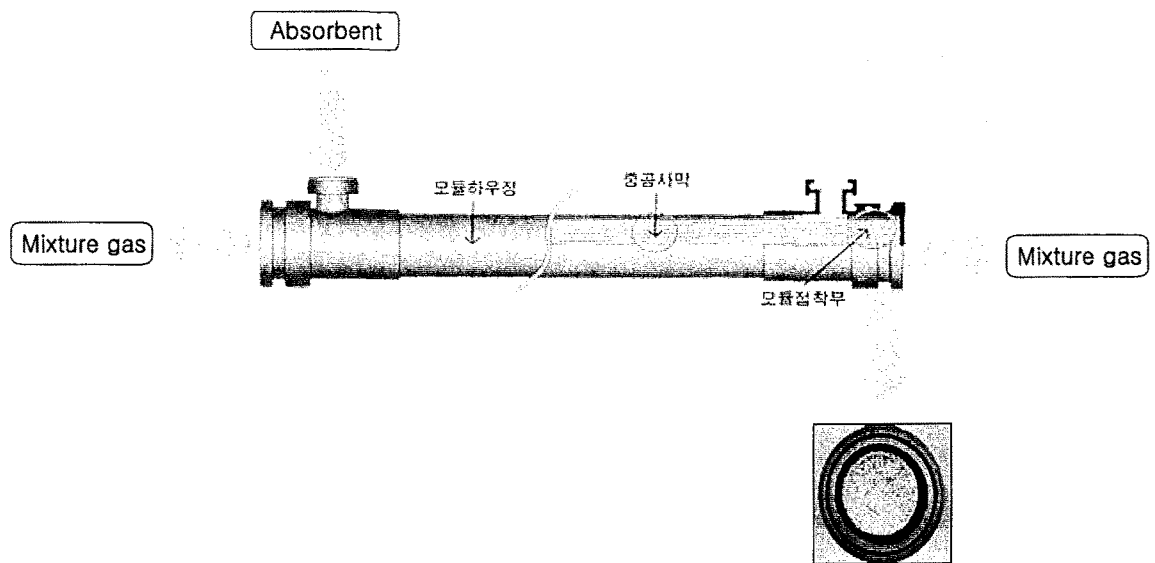


Fig. 1.8 Schematic illustration of PVDF hollow fiber membrane module.

4. 요약

상전이 공정을 이용하여 분리막 접촉기용 비대칭 다공성 polyvinylidene fluoride (PVDF) 중공사막을 제조하였다. 용매로는 dimethylacetamide(DMAc)를 사용하였으며 기공형성제로는 LiCl을 사용하였다. 내·외부 응고제로는 순수한 물을 사용하였다. 제조된 PVDF중공사막의 구조는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 확인하였으며 기공크기와 유효표면기공율은 기체 측정법(Gas Permeation Method)을 이용하여 알아보았다. 그 결과 이중스킨의 비대칭구조로서 0.02-0.04 μ m 범위의 기공크기를 갖는 PVDF 중공사막을 제조하였다. hollow fiber membrane O·D는 800 μ m과 1070 μ m 두 종류를 제조하였다. 이렇게 제조한 PVDF 중공사막 모듈을 Lab size에서 pilot size로 대형화하여 제작하였다.

제 2 절 막-접촉기 탈거탑 hybrid 시스템 연구

1. Hybrid 시스템 구축 및 운전

가. Hybrid process

이산화탄소 분리·회수에 관한 혼성시스템은 기존의 흡수법에서 사용되어지고 있는 흡수탑을 분리막 접촉기로 대체하고 탈착기는 가열식으로 듀얼(dual)형태의 컬럼으로 만들어 실험실 규모로 제작되었다. 이산화탄소 분리와 회수에 대한 실험 장비의 계략도가 Fig. 2.1에 나타났다. 이 장비는 막 접촉기와 열 탈착기가 연결되어있는 hybrid 공정으로 구성되었다. 흡수모듈의 경우 CO₂ 농도 20-25%(balance N₂)를 함유한 혼합 기체가 막 모듈의 tube 쪽으로 위 방향으로 흐르고, MEA 5wt%의 흡수제가 막 모듈의 shell 쪽으로 아래 방향으로 공급된다. 기체와 액체의 유량은 각각 100-700 cc/min, 12-60 cc/min으로 변화를 주었다. 흡수제 MEA 용액은 이 용액 속에 흡수된 CO₂가 reboiler에 연결된 탈거탑 속에서 완전히 탈거된 후 다시 사용되었다. 탈착의 효율을 증대시키기 위해 탈거탑의 유입 부분에 heating band를 연결하였고, 탈거탑의 윗부분에 냉각기를 연결하여 증기의 증발을 최소화하였다. 막 모듈에서 안정한 기-액 계면형성을 유지하기 위해 기상과 액상의 압력차가 2-4 psig 정도 유지되게 하였고, 이것은 막 모듈의 출구 쪽에서 needle valve에 의해 조작할 수 있도록 하였다. 흡수모듈에서 배출되는 이산화탄소가 제거된 혼합기체와 탈거모듈로부터 배출되는 이산화탄소는 TCD-GC(GC-14B, Shimadzu)에 의해 분석되었다.

나. 흡수와 탈거 모듈

이 연구에서 CO₂ 흡수기로 제작하여 사용된 막 접촉기는 PVDF (Polyvinylidene fluoride, KRICT Korea)와 PTFE (Polytetrafluoroethylene, Sumitomo Co. Japan)를 원료로 제작된 중공사막 모듈이다. Table 2.1은 각 모듈에 대한 특성을 나타냈다. 이 두 고분자 중공사막의 재료는 기본적으로 소수성인 특성을 가지고 있지만 이러한 표면의 성질은 어떤 흡수제를 사용하는가와 막 표면의 기공의 크기, 표면장력 그리고 접촉각 등의 물리적 성질에 따라 변화하므로 막의 특성에 따른 흡수제의 선정이 이산화탄소의 분리효율을 증대시키고 안정적 조업을 위하여 중요하다 하겠다.

상업적으로 널리 활용되고 있는 PTFE 중공사막은 일반적으로 대칭 구조를

가지고 있지만 접촉기로 사용하기에는 다소 큰 기공 크기를 가지고 있으므로, 접촉기에 알맞은 좀더 작은 기공크기를 가진 중공사막을 만들기 위해 PVDF 중공사막을 직접 제작하였다. 대칭의 구조를 가진 PTFE 막의 기공율은 SEM 이나 BET와 같은 분석기를 사용하여 구할 수 있지만, PVDF 막과 같이 비대칭 구조를 가진 막의 기공율을 측정하기 위해서는 이러한 분석기로 분석하기에는 많은 어려움이 있다. 여기서 PVDF 중공사막의 기공율은 여러 참고문헌의 기준치를 적용하였다.

흡수제 속에 녹아있는 이산화탄소를 분리하고 흡수제를 재사용하기 위해서, 탈거 모듈이 흡수모듈 옆에 설치되었다. 탈거탑은 유리의 종류로 만들어졌고 열의 손실을 막기 위하여 표면은 은도금 진공형태를 만들어 단열효과를 높였다.

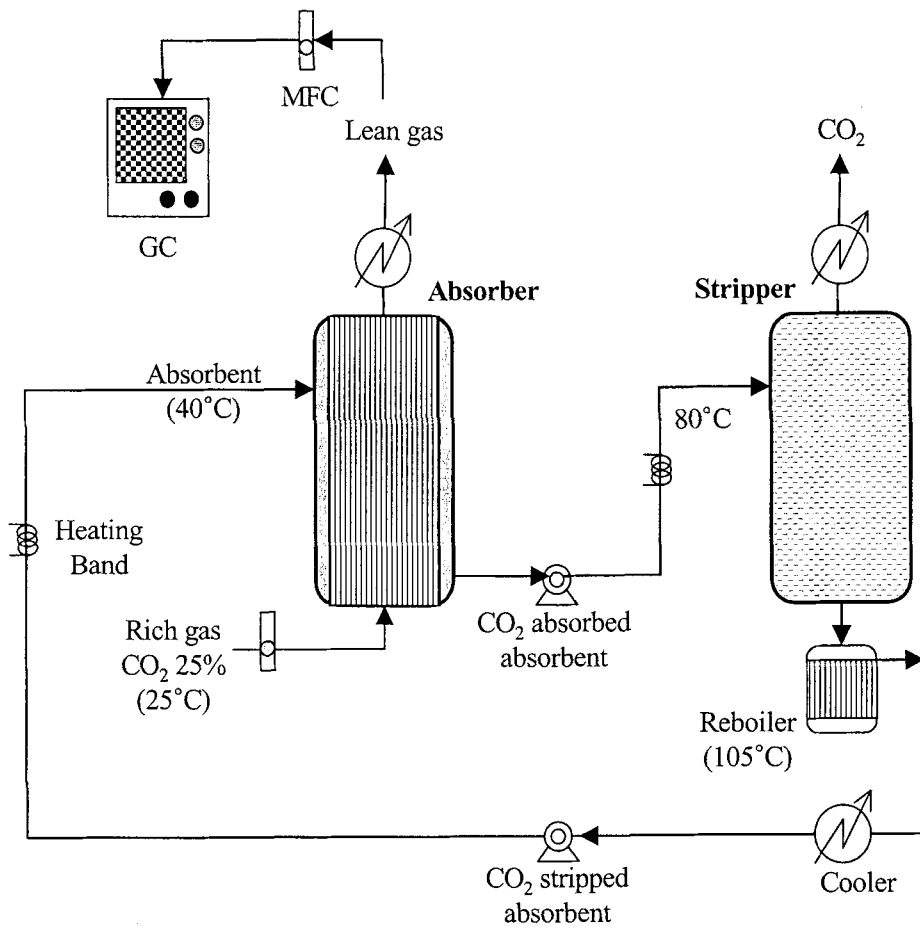


Fig. 2.1 Experimental set up for CO₂ recovery process using absorption.

Table 2.1 Dimension and properties of absorber.

		PTFE	PVDF
Module	Diameter (m)	0.02	0.02
	Length (m)	0.23	0.23
	Surface Area (m ² /m ³)	1339.5	1488.1
	Contact Area (m ² /m ³)	937.64	-
	Volume(cm ³)	72.2	72.2
Fiber	I.D. (μm)	1000	830
	O.D. (μm)	1913	1070
	Pore size (μm)	1	0.03
	Porosity (%)	70	-
	Packing density	0.64	0.4
	Number of fiber	70	139

2. 이산화탄소 제거 효율 평가

PVDF막과 PTFE 막의 CO₂ 분리효율 능력을 비교하기 위하여 액체와 기체 속도의 여러 가지 조건을 변화시켜 실험을 수행하였다. Fig. 2.2는 PVDF 막에서의 CO₂ 분리효율과 flux를 보인 그래프이다. 흡수제 속도가 일정한 곳에서, 흡수제 MEA는 유입기체의 증가에 상관없이 일정량의 CO₂를 흡수 할 수 있다. 따라서, 분리효율 100% 미만인 범위에서는 CO₂ 분리효율은 기체의 속도가 증가할수록 감소함을 알 수 있다. 이 범위에서 CO₂ flux는 기체속도의 증가에 관계없이 일정하다. 유입기체의 속도가 일정할 때 MEA 용액의 흡수 능력은 액체의 속도가 높을수록 증가하고, CO₂의 분리효율 역시 액체의 속도가 높을수록 증가하게 된다. 그리하여 결국 CO₂ 분리효율은 100%에 도달하게 되며, 이 범위에서 CO₂ flux는 초기에 기체 속도가 증가함에 따라 증가하며 높은 기체 속도에서 flux는 한계에 이르게 된다.

Fig. 2.3은 PTFE 막 모듈에서 CO₂ 분리효율과 flux를 나타내었다. PTFE 막에서의 CO₂ 분리효율은 Fig. 2.2와 비슷한 경향을 나타냈지만, PTFE 막에서의 CO₂ flux는 기체와 액체의 똑같은 속도에서 PVDF 막의 flux보다 낮은 값을 나타냈다. Fig. 2.2와 Fig. 2.3의 CO₂ flux를 비교해 보면, PVDF 막의 보다 높은 flux 값은 막 표면에 대한 흡수제와 기공의 젖음성 차에 의한 기상과 액상의 안정적 계면 형성으로 설명되어질 수 있다. 보통, 막의 기공의 젖음성은 막의 기공안에서 형성되는 액상의 정체층에 의해 일어나게 된다. 이러한 정체층은 막의 끝부분에서 형성되는 액상과 기상의 압력차 즉, 임계압력에 의존한다. 이 임계압력은 젖음성을 결정짓는 중요한 인자이고, 이것은 막표면의 표면장력, 접촉각 그리고 막의 기공기로부터 계산할 수 있으며 그 식은 식(2.1)에 나타냈다.

$$\Delta P_c = - \frac{2(\text{surface tension})(\cos\theta)}{(\text{maximum pore radius})} \quad (2.1)$$

식(2.1)로부터 기공크기가 크면 클수록 기상과 액상의 임계압력은 더 작아지는 것을 알 수 있다. 막의 경우, 이러한 낮은 임계압력은 막의 저항에 큰 영향을 끼치는 막 기공의 젖음성을 증가시키는 것을 의미한다. 그러므로 상대적으로 큰 기공 크기를 가지고 있는 PTFE 막이 막의 저항을 증가시켜 CO₂ flux를 감소시킴을 예측할 수 있다. 이러한 분석은 PTFE 막 모듈을 가지고 시험한 흡수실험에서 흡수제가 기상으로 빠르게 침투하는 현상을 관찰함으로써 증명되어질 수 있다. 따라서 기상과 액상사이의 안정적 계면을 형성하는 이상적인 막을 제조하기 위해서는 막의 소수성 뿐만 아니라 기공크기 또한 제어되어야 함을 알 수 있다.

막 공정은 기존의 공정에 비해 큰 표면적을 갖는 장점이 있지만, 막의 저항을 갖는 단점을 가지고 있다. 따라서 막의 분리효율을 증가시키기 위해서는 저항을 줄이는 것이 중요한 절차이다.

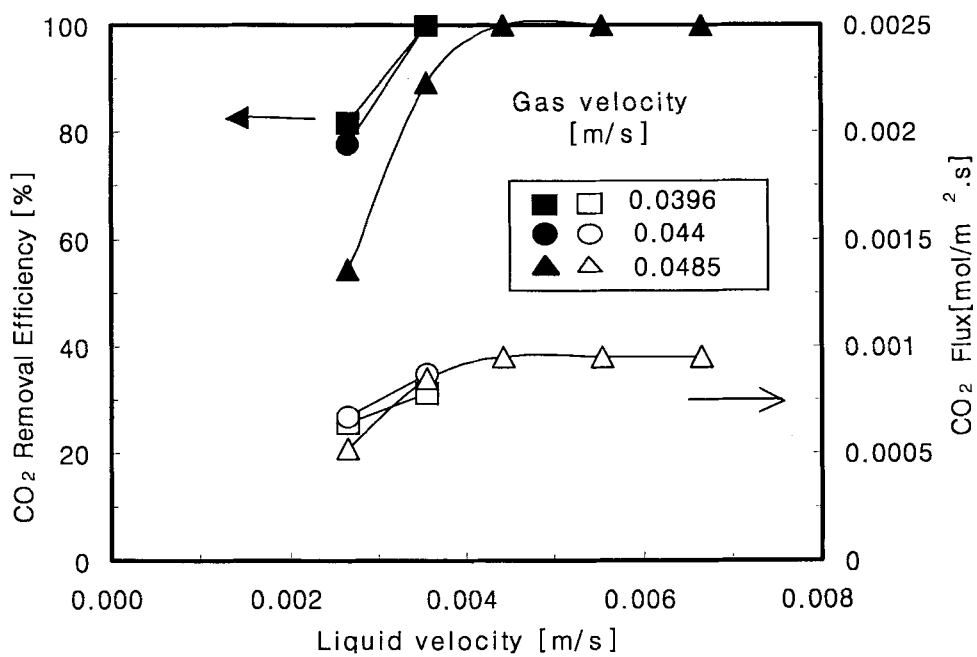


Fig. 2.2 CO₂ removal efficiency and flux of PVDF membrane. (MEA 5wt% solution).

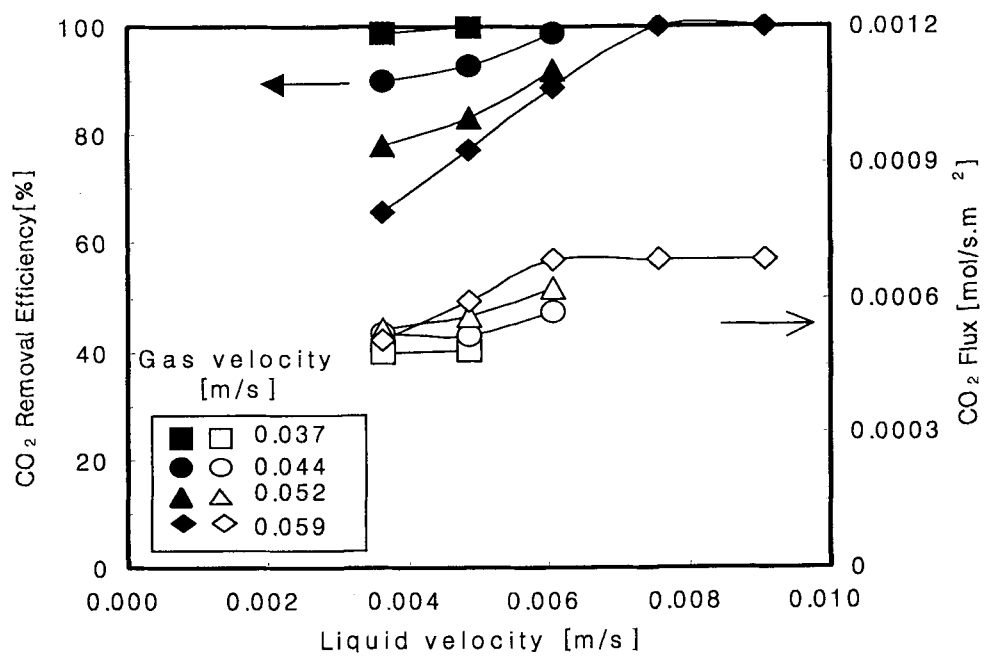


Fig. 2.3 CO₂ removal efficiency and flux of PTFE membrane (MEA 5wt% solution).

3. 이산화탄소 흡수 거동 해석

가. Film model

중공사막 접촉기내의 기체와 액체사이 에서의 물질전달은 Fig. 2.1에서 보여 지는 것과 같이 3부분 즉 기체 경막, 막 그리고 액체 경막 사이에서 일어난다. 막 의 단면에서 단위 길이당 이산화탄소 flux, N 은 식 (2.2)와 같이 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned}
 N(n\pi d_i) &= K_L(n\pi d_i)(P_g / He) \\
 &= Ek_L(n\pi d_i)(P_i / He) \\
 &= (k_m / RT)(n\pi d_0)(P_m - P_i) \\
 &= k_g(n\pi d_0)(P_g - P_m)
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

여기서 k_L , k_m 그리고 k_g 는 각각 액상, 막 그리고 기상의 물질전달계수(m/s)를 나타낸 값이고, n 은 막의 개수, d_i 와 d_o 는 막의 내부와 외부의 직경, P_g , P_i 그리고 P_m 은 각각 기상, 막-액상 경계, gas-막 경계에서의 CO_2 부분 압력(kPa), He 는 헨리상수 (m^3 kPa/mol) 마지막으로 E 는 enhancement 인자(-)를 가리킨다. 다공성의 중공사막을 통한 기체-액체 물질전달에 있어서의 전체 저항은 다음의 식(2.3)으로써 표현될 수 있다.

$$(1/K_L) = (1/Ek_L) + (1/k_m)(RT/He)(d_i/d_o) + (1/k_g)(1/He)(d_i/d_o) \tag{2.3}$$

만약 외부저항($1/k_{ex}$)을 식 (2.3.a)와 같이 막의 저항과 기상 저항의 합으로 정의한다면, 전체저항을 식(2.3.b)와 같이 정리할 수 있다.

$$(1/k_{ex}) = (1/k_m)(RT/He)(d_i/d_o) + (1/k_g)(1/He)(d_i/d_o) \tag{2.3.a}$$

$$1/K_L = (1/Ek_L) + (1/k_{ex}) \tag{2.3.b}$$

만약 module 내부의 외측과 내측의 흐름이 이상적 plug 흐름의 거동이라 가정하면, 기상에서의 평균 추진력은 CO_2 의 log-mean 부분압력에 해당한다. 전체 물질전달 계수, K_L ,은 식 (2.4)에 의해 얻어질 수 있다.

$$K_L a = R/(\Delta P_{Lm} / He) \tag{2.4}$$

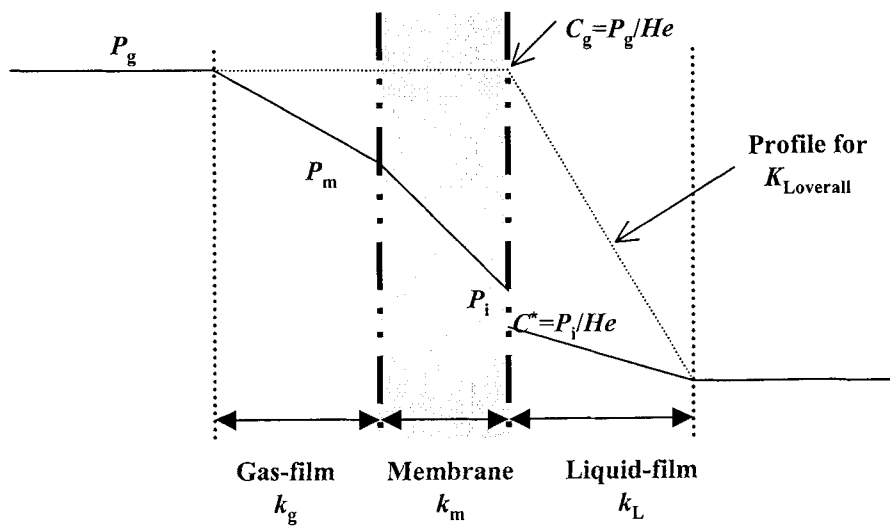


Fig. 2.4 Film model for mass transfer across an ideal non-wetted membrane [44].

여기서 R 은 contactor의 단위 부피당 이산화탄소 흡수율($\text{mol/m}^3\cdot\text{s}$), ΔP_{Lm} 은 Y_{Lm} 로부터 계산된 이산화탄소의 log-mean 부분압력, Y_{Lm} 은 기상과 평균 column shell side 압력에서의 유입과 유출 이산화탄소 농도 long-mean 평균값을 나타낸다.

나. 액상 화학반응에서의 물질전달

이 연구에서 사용된 중공사막에서 액체의 흡수제는 막의 내측으로 층류로 흐르고 막의 외측으로는 기체가 흐른다. 액상에서는 액상에 이미 존재해 있는 MEA와 이산화탄소의 비가역적 반응이 일어나게 된다. 액상에서 각 성분에 대한 농도 분포는 circular pipe를 통한 층류 흐름에서의 확산과 강제 대류를 묘사한 물질 보존 방정식으로부터 구할 수 있게 된다. Cylindrical coordinate 계(Fig. 2.2)에서 축 방향의 농도 구배는 반경방향의 농도 구배보다 훨씬 작기 때문에 축 방향에 의한 농도구배의 효과는 무시할 수 있다[45-56]. 첫 번째로, 반경방향의 속도 profile, v_r 은 tube 속에서 완전히 발달된 laminar 흐름으로 가정한 상태에서 강제 대류에 의해 형성된 것을 말하는데 식(2.5)에 의해 표현된다[57-59].

$$v_r = 2\bar{v} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (2.5)$$

다음으로 반응을 포함한 CO_2 와 MEA의 미분 물질 방정식을 세우게 되면 식(2.6)과 식(2.7)을 얻게 된다. 편의를 위하여 CO_2 와 MEA를 성분 A와 B로 각각 표시한다.

성분 A (CO_2):

$$v_r \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_A \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right) - k_1 C_A C_B \quad (2.6)$$

성분 B (MEA):

$$v_r \frac{\partial C_B}{\partial z} = D_B \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_B}{\partial r} \right) \right) - v_B k_1 C_A C_B \quad (2.7)$$

Membrane 시스템에서는 다음의 세 영역에 대한 경계조건이 적용된다 [60-64]. Membrane과 액상의 경계에서, 액상 성분 A의 flux는 기상성분의 flux와 같게 되는데, 여기서 외부저항은 막의 저항과 기상의 저항을 모두 포함하게 된다.

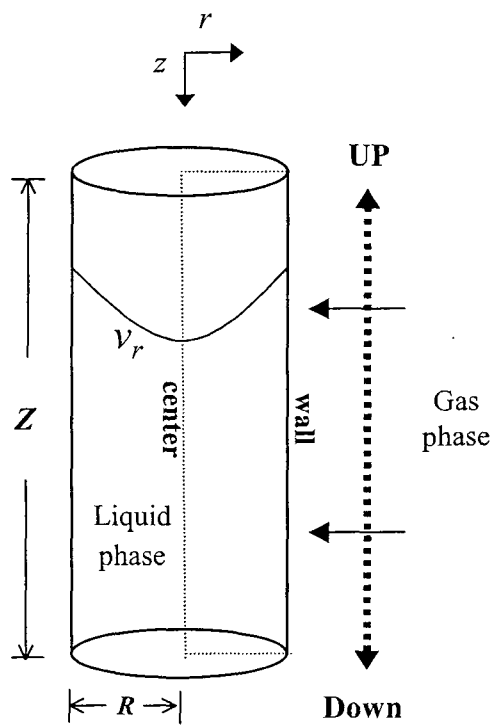


Fig. 2.5 Cylindrical coordinate system in a membrane.

$$D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = k_{ex} (C_{A,g} - C_{A,g,i}) \quad (2.8.a)$$

여기서

$$k_{ex} = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_m}} \quad (2.8.b)$$

성분 B는 비휘발성이므로 :

$$\left(\frac{\partial C_B}{\partial r} \right)_{r=R} = 0 \quad (2.8.c)$$

Tube의 중심에서 성분 A와 B는 대칭구조를 형성하므로 다음의 조건이 성립한다.

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{r=0} = 0 \quad (2.8.d)$$

$$\left(\frac{\partial C_B}{\partial z} \right)_{r=0} = 0 \quad (2.8.e)$$

초기조건은 $z=0$ 에서 다음과 같다:

$$C_A = 0 \quad \text{and} \quad C_B = C_{B0} \quad (2.8.f)$$

성분 A와 B의 농도 분포는 Crank-Nicholson 방법에 의해 풀어질 수 있다. 이 방법은 몇 개의 경계조건에서 부분 미분 방정식을 풀 수 있는 수학적 방법으로 잘 알려져 있다. 이 방법에 대한 알고리즘이 Fig. 2.6에 나타났다.

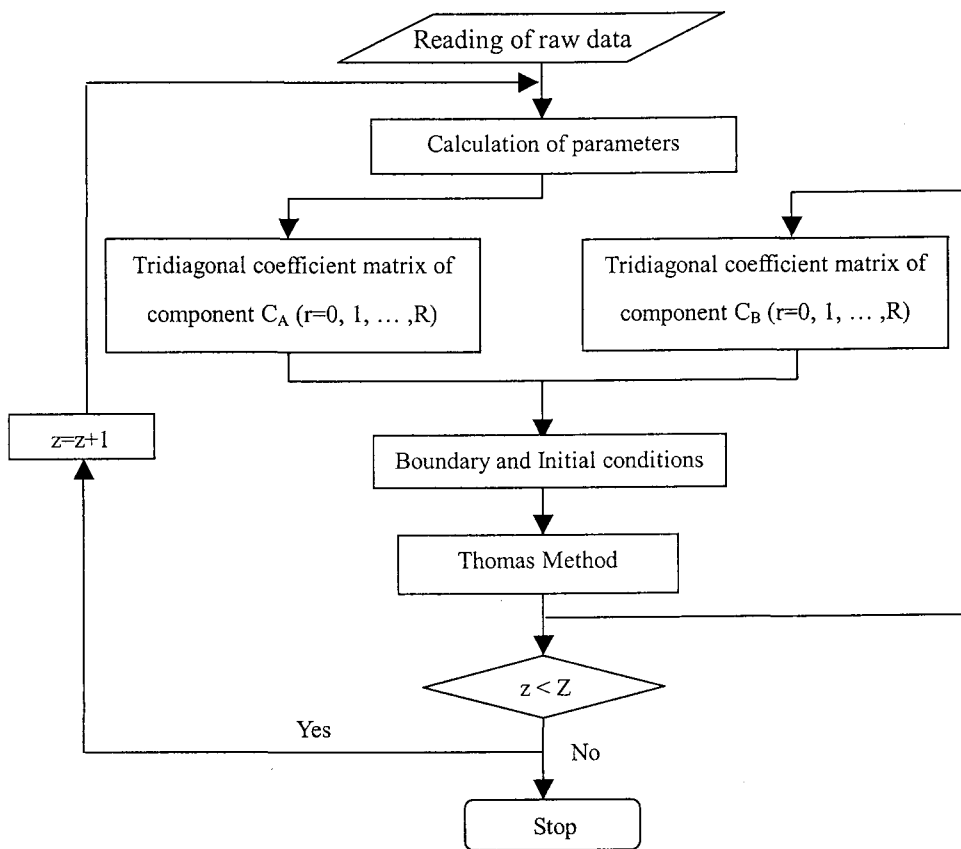


Fig. 2.6 Algorithm for Crank-Nicholson method.

다. 수치해석 결과

CO₂와 MEA의 농도 분포곡선을 예측하기 위해 사용된 변수를 Table 2.1에 나타냈다. Table 2.1에 나타난 값들은 다음 section 에서 언급하게 될 실험 조건을 기초로 나타낸 값들이다. D_A는 MEA 수용액에 있어서의 CO₂ diffusivity이고, D_B는 amine 수용액속의 amine의 diffusivity이며, k_f은 CO₂와 MEA 수용액의 반응속도 상수를 나타낸다. 이러한 data들은 문헌 속에 나와 있는 값[65-70]들을 사용하였다. 계산상에 있어서 bulk gas phase 농도는 막의 길이에 따라 일정하다고 가정하였다. 수치적으로 계산된 액상속에서 흡수된 CO₂의 농도 분포곡선이 Fig. 2.7에 나타났다. 막의 직경방향에서 볼 때 Fig. 2.7에서는 막의 벽쪽에서 가장 큰 농도 구배를 보인다. 이것은 막의 경계에서의 기-액 물질전달은 수많은 기공들이 존재해 있는 막의 벽쪽에서 대부분 일어남을 의미한다. 막의 길이방향에서 볼 때 흡수된 CO₂ 농도가 막의 입구 쪽에서 급격히 증가하고 막의 벽 쪽에서 아래 방향을 따라 천천히 감소한다. 이러한 초기상태의 급격한 변화는 막의 입구로 들어오는 액상과 기상의 활발한 물질전달 때문에 생기게 된다. 보다 자세한 관찰을 위하여 Fig. 2.8은 막의 총길이가 다른 막에 대하여 막의 길이 방향에 따른 CO₂와 MEA의 농도 분포곡선을 나타내었다. Fig. 2.7에서 설명한 바와 같이 이산화탄소의 농도는 막의 길이의 증가에 따라 증가하는 반면 MEA의 농도는 두 조성의 화학 반응에 의해 감소하였다. 이것은 추진력이 막의 길이에 따라 감소하기 때문에 이산화탄소의 flux역시 막의 길이에 따라 감소함을 나타낸 것이다. Fig. 2.9로부터 기상의 초기농도의 증가는 높은 추진력의 증가로 인하여 전체 flux의 증가를 가져옴을 알 수 있다. 성분 A의 서로 다른 초기 농도에 대해 계산된 flux는 막의 길이에 따라 감소함을 보였다. 이러한 현상은 막의 아래방향으로 갈수록 성분 MEA가 CO₂와 반응하여 MEA의 상당한 소모를 보여 막의 아래방향에 따라 flux가 감소되는 것으로 보인다. Fig. 2.10은 성분 B의 서로 다른 초기 농도에 대한 막의 길이에 따른 flux를 예측하여 나타낸 그래프이다. C_{B0}가 높으면 높을수록 CO₂ flux가 높게 나타나는 경향을 보였다.

Fig.2.11과 2.12는 PVDF 막과 PTFE 막에서 액체 속도와 외부저항이 이산화탄소 flux에 어떤 영향을 나타내는지에 대한 결과를 나타낸 그래프이다. 이러한 막의 특성이 Table 2.2에 나타났고 이 data 들은 PVDF막과 PTFE 막의 flux를 계산하는데 사용되었다. Fig. 2.11은 만약 기상과 막을 포함하는 외부 물질전달계수가 일정하다고 하면, 액체의 속도의 증가는 CO₂의 flux를 증가시킴을 나타냈다. 또한 CO₂ flux는 외부 물질 전달계수의 증가에 따라 증가하고 이것은 경계지역에서 외부저항이 감소했다는 것을 의미한다. Fig. 2.12는 PTFE 막의 경우에서 계산된 CO₂ flux를 나타낸 그림이다. Fig. 2.11과 비교할 때 같은 외부 물질 전달계수와 같은 속

도에서 PTFE에서의 flux는 PVDF에서의 flux보다 낮았다. 이 결과로부터 막의 직경의 증가는 CO₂의 flux의 감소를 야기시킴을 예측할 수 있다.

Table 2.2 Dimension and properties of absorber modules.

C_{Ag}	10 mol/m ³
C_{BO}	809 mol/m ³
D_A	2×10^{-9} m ² /sec
D_B	4×10^{-9} m ² /sec
k_1	1×10^{-3} m ³ /(mol·sec)
m	0.49
ν_B	2
R	8.3×10^{-4} m
ν_L	4.43×10^{-3} m/sec
Z	0.23 m

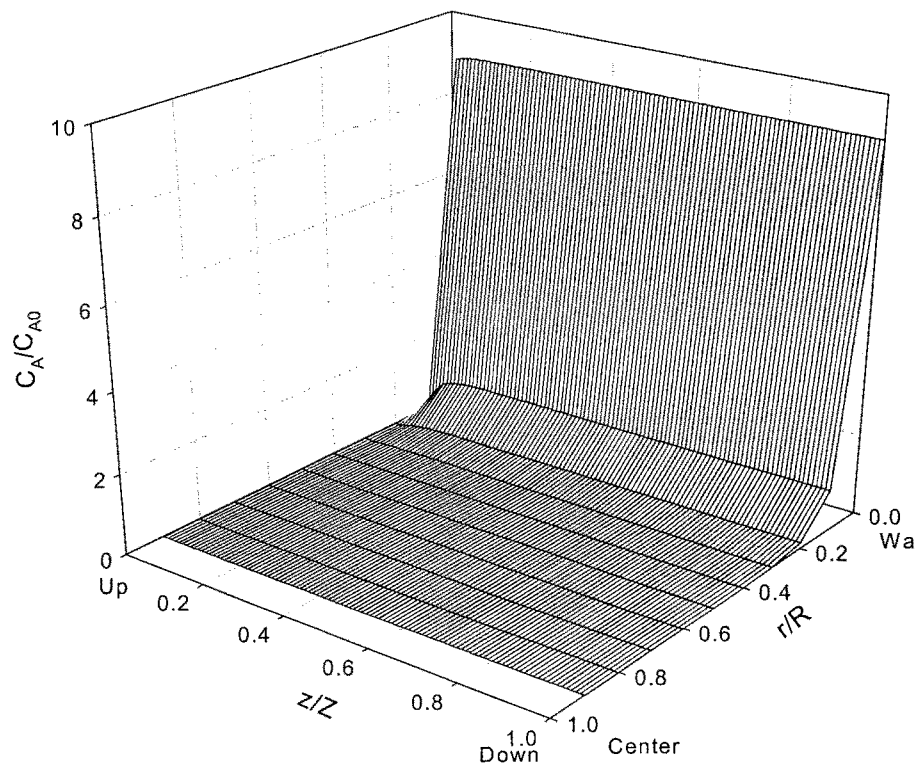


Fig. 2.7 Absorbed CO₂ concentration profile in a hollow fiber.

$$k_{ex}=0.001\text{m/s,}$$

Refer Table 2.1 for the calculation parameters.

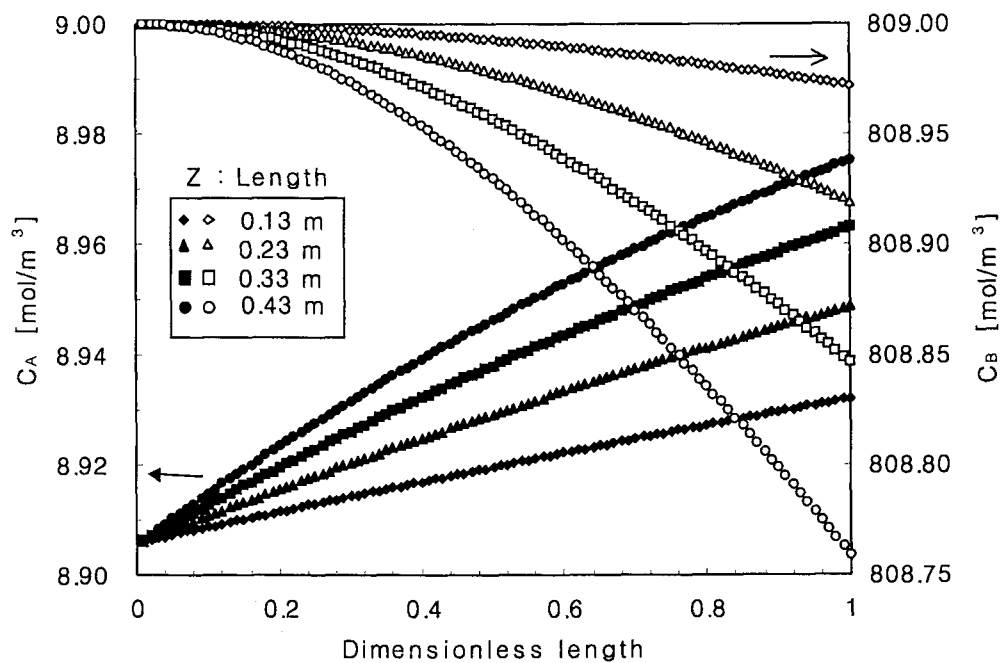


Fig. 2.8 CO₂ and MEA concentration profile as a function of fiber dimensionless length for fibers with different total lengths. Other parameters than fiber length are the same as in Fig. 2.4

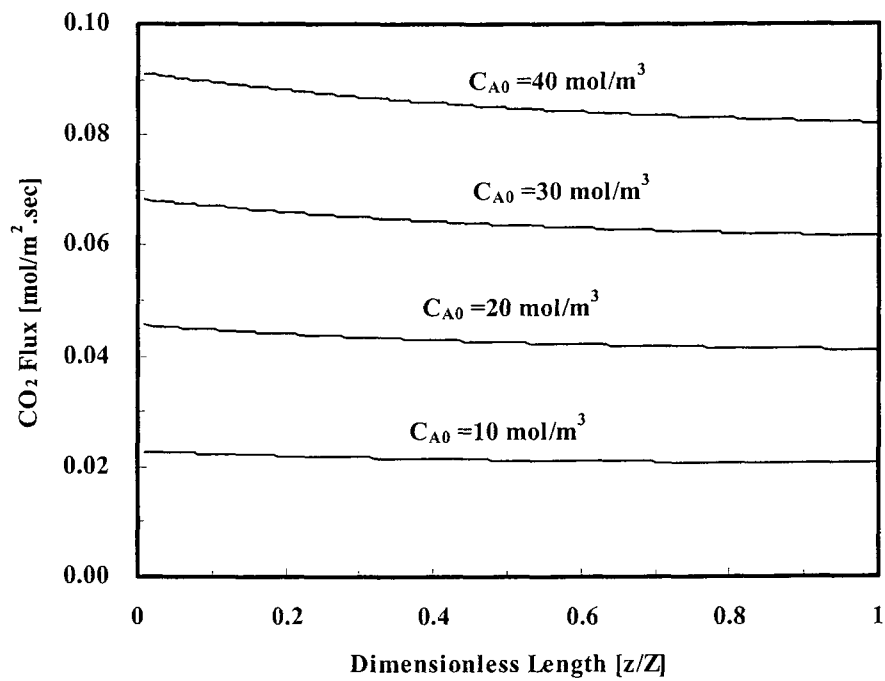


Fig. 2.9 Simulated local flux of CO₂ as a function of fiber dimensionless length for different initial CO₂ concentrations in gas phase, C_{A0}. Other parameters than C_{A0} are the same as in Fig. 2.4

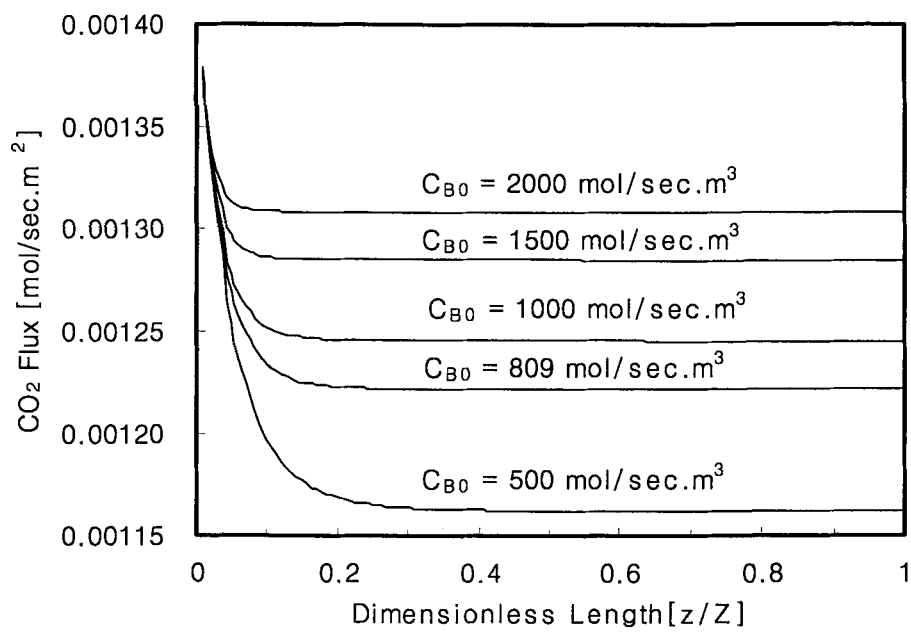


Fig. 2.10 Simulated local flux of CO₂ as a function of fiber dimensionless length for different initial MEA concentrations in liquid phase, C_{B0} . Other parameters than C_{B0} are the same as in Fig 2.4

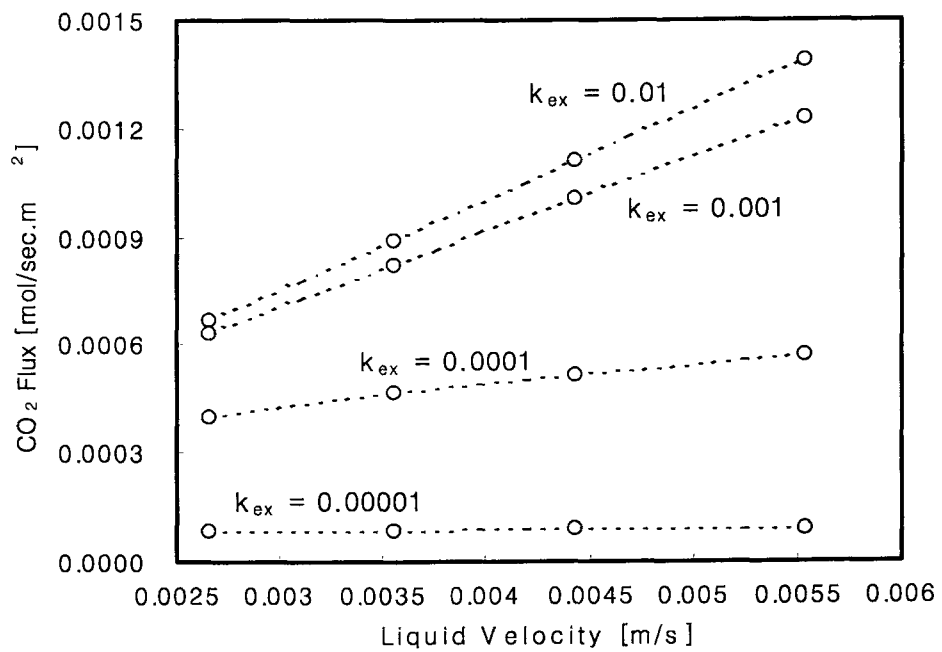


Fig. 2.11 Simulated local fluxes of CO₂ versus liquid phase velocity in PVDF fiber with different external resistance.

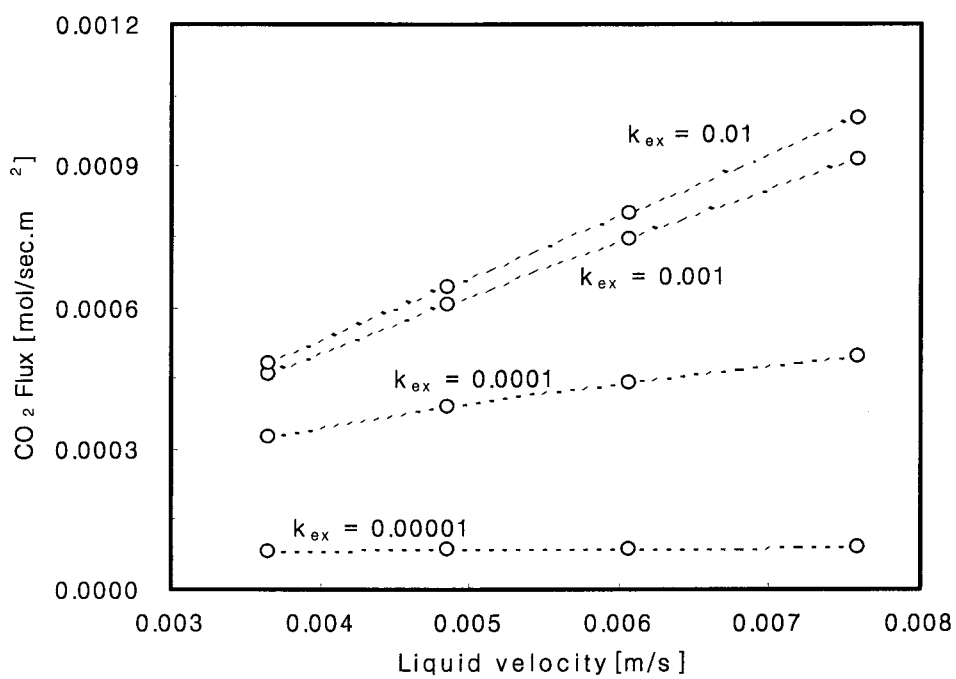


Fig. 2.12 Simulated local fluxes of CO₂ versus liquid phase velocity in PTFE fiber with different external resistance.

Fig. 2.13은 PVDF 막과 PTFE막의 경우 흡수체의 속도에 따른 flux의 실험적 결과와 수치적 결과를 비교한 그래프이다. PVDF 막과 PTFE 막에서 수치적으로 계산된 외부 물질전달계수를 각각 0.001 m/s와 0.0005 m/s라 하면, 수치적으로 계산된 flux와 실험적으로 나온 flux의 결과가 일치함을 Fig. 2.13을 통해 확인할 수 있다. 앞에서 수치적으로 설명한 바와 같이, 이 결과를 통해 PTFE막은 PVDF 막보다 작은 물질전달계수를 가짐을 알 수 있다.

Fig. 2.14는 실험 data를 사용하여 식(2.3)으로부터 얻은 전체 물질전달계수를 나타낸 그래프이다. 막의 유효 접촉면적을 포함하는 이 전체 물질전달계수는 PVDF막과 PTFE막에서 액체속도의 증가에 따라 증가하였다. PVDF 막에서의 전체 물질전달계수, $K_L \cdot a$, 는 PTFE의 물질전달계수에 3배가량 높았다. 그러나 두 막의 실제 물질전달 능력(K_L)을 비교하기 위해서는 접촉면적이 필요하다. Table 2.2에서 이미 언급하였듯이 PVDF 막의 접촉면적은 이막의 비대칭구조로 인하여 계산하기 어렵다. 보통 비대칭 구조를 가진 중공사막은 대칭구조를 가진 중공사막에 비하여 낮은 기공율을 보인다. PVDF 중공사막의 유효 기공율은 보통 48% 이하임을 Deshmukh[51]가 보고한바 있다. 따라서 Fig. 2.14에서는 PVDF 중공사막의 기공율을 35-40%라 가정하여 K_L 값을 나타내었다. PVDF 막에서 전체 물질전달계수(K_L)는 PTFE 막에서 보다 높은 값을 보였다. 이 결과를 통해, 막 공정에서 높은 흡수율을 얻기 위해서는 표면적을 넓힐 뿐만 아니라 막 접촉기일 경우 단점이 될 수 있는 전체 물질 전달 저항을 줄여주는 것이 중요 인자라는 것을 알 수 있다.

Fig. 2.15는 PVDF 막과 PTFE 막속의 액체의 속도를 증가시킴에 따른 액상의 저항을 수치적으로 나타낸 그래프이다. 이 값들은 수치적으로 계산된 외부 저항(k_{ex})과 실험 data로 계산한 전체 물질전달 저항값(K_L)들을 이용하여 식 (2.2.b)에 의해 계산된 것이다. 액체의 속도가 0.0045 m/s이고 PVDF 중공사막과 PTFE 중공사막의 모든 저항이 고려될 때, 외부저항과 액상 저항의 비율은 PVDF 중공사막에서는 각각 18.6%와 1.4%이고 PTFE 중공사막에서는 37.6%와 42.2%이다. 기상의 저항은 낮은 기체 속도에서는 거의 무시할 수 있으므로 외부저항은 거의 막 저항이 된다. 따라서 PVDF 중공사막과 PTFE 중공사막에서의 막 물질전달계수는 각각 0.001m/s 와 0.0005 m/s로 추정할 수 있다.

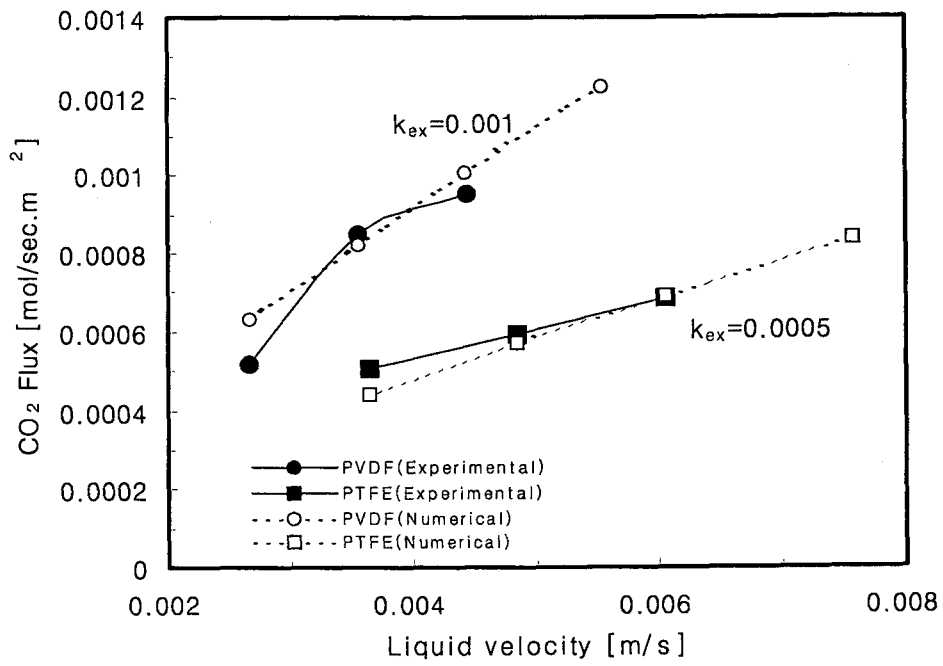


Fig. 2.13 The flux comparison of PTFE and PVDF membranes as a function of liquid velocity.

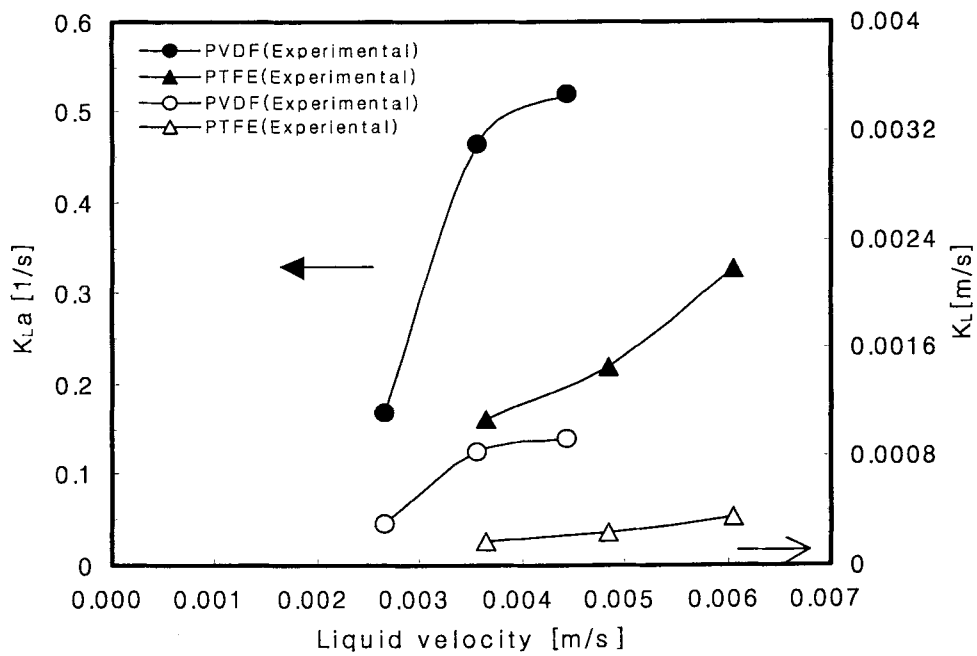


Fig 2.14 Overall mass transfer coefficient and resistance of liquid phase in PVDF and PTFE membranes as a function of liquid velocity.

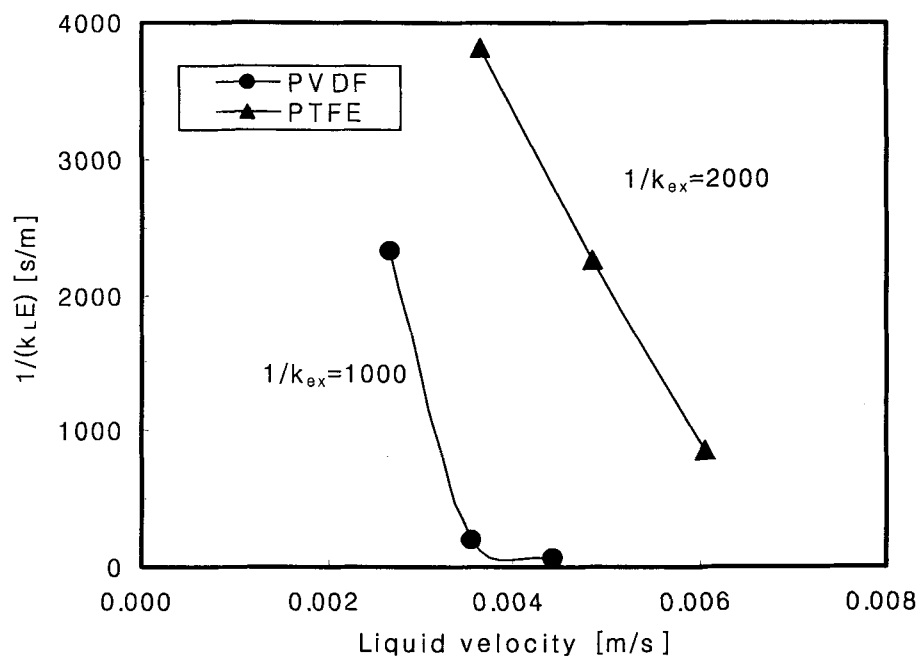


Fig. 2.15 Resistance in the liquid phase as a function of liquid velocity using numerically predicted external resistance.

4. 요약

PVDF 중공사막과 PTFE 중공사막을 사용하여 흡수제 MEA 용액에 대한 이산화탄소 흡수 거동의 물질전달이 수치적으로 그리고 실험적으로 연구되었다. 여기서의 기체 흡수 시스템은 비가역 2차 반응으로 가정하여 수치 해석적 모델을 가지고 Crank-Nicholson 방법에 의해 모사되었다. 기상저항과 막 저항을 외부저항으로 정의하여 막 내부의 액상에서의 CO₂ 농도 분포 곡선이 모사되었다. 기상과 액상 사이의 물질전달은 무한한 기공들이 위치해 있는 막의 벽 쪽에서 대부분 이루어졌다. CO₂ flux는 기-액 상의 초기 농도, 액상 속도 그리고 외부저항의 값에 따라 모사되었다. CO₂ 흡수 실험이 흡수-탈거 공정을 사용하여 수행되었고, CO₂ 분리효율과 PVDF와 PTFE 막의 전체 물질전달계수가 결정되었다. 흡수제 MEA에서의 이산화탄소 흡수 실험 data는 수치해석적 model 의 예측값과 잘 일치하였고, 이것으로부터 이 두 막들에 대한 외부 저항이 예측될 수 있었다. 마지막으로 이 두 막의 액상 저항은 수치적으로 계산된 외부저항과 실험적으로 얻은 전체 물질 전달 저항으로부터 얻어질 수 있었다.

List of symbol

a	gas-liquid contact area (m^2/m^3)
C_A	concentration of CO_2 in gas phase (mol/m^3)
C_B	concentration of RNH_2 in liquid phase (mol/m^3)
$C_{A0}(C_{Ag})$	initial concentration of component A in gas phase (mol/m^3)
C_{B0}	initial concentration of component B in liquid phase (mol/m^3)
D_A	diffusivity of CO_2 in gas phase (m^2/s)
D_B	diffusivity of RNH_2 in liquid phase (m^2/s)
d_i, d_o	inside and out side diameter of the fiber, respectively (m)
E	enhancement factor (-)
k_1	second order reaction rate constant ($\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}$)
K_L	overall liquid phase mass transfer coefficient (m/s)
k_L	liquid phase mass transfer coefficient for chemical absorption (m/s)
k_m	membrane mass transfer coefficient (m/s)
k_g	gas phase mass transfer coefficient ($\text{mol}/\text{s kPa m}^2$)
k_{ex}	external mass transfer coefficient (m/s)
P_g, P_i, P_m	CO_2 partial pressures in the bulk gas phase, membrane-liquid interface and gas-membrane interface, respectively (kPa)
ΔP_{Lm}	log-mean partial pressure driving force (kPa)
m	distribution coefficient (-)
r	radial coordinate (m)
R	fiber radius (m)
v	velocity (m/sec)
y_i, y_o	inlet and outlet CO_2 concentration in the gas phase in mol fraction(-)
Y_{Lm}	log-mean of y_i and y_o in mol fraction(-)
z	axial coordinate (m)
Z	fiber length (m)

Greek Letters

ν	stoichiometric coefficient (-)
-------	--------------------------------

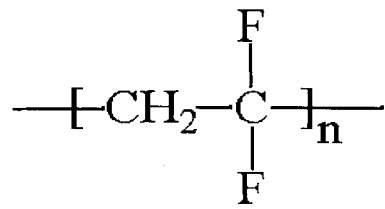
제 3 절 막 접촉기용 이산화탄소 흡수제 연구

이산화탄소 분리·회수 공정에서 사용되는 흡수제로는 이산화탄소에 대한 흡수율이 좋은 amine 계열의 흡수제를 주로 사용해왔다. 그러나 흡수모듈을 중공사막 접촉기로 대체할 경우 막의 재료는 고분자이므로 흡수제는 막의 화학적 안정성이 확인된 상태에서만 사용되어질 수 있다. 또한 막의 단점중의 하나로 분리효율을 상당히 저하시키는 막 자체의 저항, 즉 막의 wetting 현상이 없는 상태에서만이 장시간 안정적 운전이 가능하다. 이러한 막의 저항은 막표면의 세공의 크기, 기공률 그리고 기-액의 운전압력 등에 의해 좌우되지만 흡수제의 물리·화학적 특성과도 관계가 있다. 그러므로, 본 연구에서는 분리막 접촉기를 이용한 이산화탄소와 alkanolamine 계열(MEA, TEA, MDEA)의 흡수제와의 반응 특성을 알아보고, 중공사막(Polyvinylidene fluoride PVDF, Polypropylene PP)의 alkanolamine 계의 흡수제에 대한 이산화탄소 분리효율과 non-wetting time 그리고 막의 화학적 안정성을 판단함으로써, 각 중공사막에 적절한 흡수제 선정을 평가하고자 하였다.

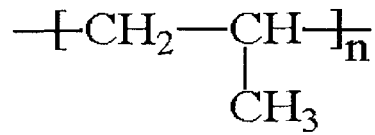
1. 이산화탄소 흡수제 실험

가. 중공사막 접촉기 모듈

이산화탄소 흡수 분리를 위한 분리막 접촉기 모듈을 구성하는 중공사막으로 PVDF 와 PP 중공사를 사용하였으며, 그 구조를 Fig. 3.1에 나타내었다. PVDF 중공사막은 본 연구실에서 상전이(phase-inversion)법과 wet-spinning법을 이용하여 비대칭(asymmetric) 형태로 제조하였으며[73], PP 중공사막은 대칭형(symmetric)으로 Memtech Co.(Australia)로부터 구입하였다. 각 중공사막 접촉기 모듈은 투명 아크릴 재질로 housing되었으며 중공사 potting material은 에폭시로 하였다. 각 모듈에 대한 상세한 제원 및 특성을 Table 3.1에 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.



(a) polyvinylidene fluoride



(b) polypropylene

Fig. 3.1 Chemical structures of PVDF and PP hollow fibers.

Table 3.1 Dimensions of PVDF and PP Hollow Fiber Membrane Contactors.

Properties		PVDF Module	PP Module
Module	Diameter (m)	0.02	0.02
	Length (m)	0.23	0.23
	Surface Area (m ² /m ³)	1488.1	2855.29
	Contact Area (m ² /m ³)	-	1998.7
	Volume(cm ³)	72.2	72.2
Fiber	I.D. (μm)	830	250
	O.D. (μm)	1070	550
	Pore size (μm)	0.03	0.25
	Porosity (%)	-	70
	Packing density	0.4	0.4
	Number of fiber	139	519

나. 이산화탄소 흡수제

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 사용하였으며, 각 흡수제의 물리·화학적 물성을 Table 3.2에 나타내었다.

다. 이산화탄소 흡수-탈거 시스템

각 증공사막 접촉기 모듈을 이용한 이산화탄소 분리 회수 실험은 Fig. 2.1에 나타낸 바와 같이 흡수-탈거 연속 순환식 공정으로 수행하였다. 여기서의 모든 조건은 앞 절의 실험 조건과 모두 일치한다.

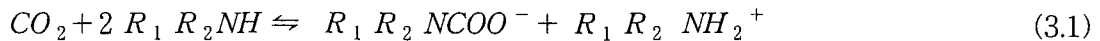
Table 3.2 Chemical and Physical Properties of Various Absorbents.

화학 흡수제	Alkanolamines			NaOH	K ₂ CO ₃
	MEA (Monoethanol amine)	TEA (Triethanol amine)	MDEA (Methyldiethanol amine)		
Structure	OHCH ₂ CH ₂ NH ₂	N(HOCH ₂ CH ₂) ₃	CH ₃ N(HOCH ₂ CH ₂) ₂		
Mol. weight	61.09	149.19	119.17	40	138.2
Specific gravity	1.0179	1.1258	1.0418	2.13	2.43
Solubility in weight % at 20 °C	100	100	100	50.8	52.9
Absolute Viscosity (cps at 20 °C)	24.1	1013	101	-	-

2. 각 흡수제의 이산화탄소 제거효율

각 alkanolamine계 흡수제(5wt.%)에 의한 PVDF, PP 증공사막 모듈의 이산화탄소 제거 성능을 Fig. 3.3에 나타냈다. 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 설명되어질 수 있다. Alkanolamine 수용액의 이산화탄소 흡수반응 mechanism은 다음의 4가지 반응, 즉 carbamate 생성반응, bicarbonate 생성반응, carbonic acid 생성반응 그리고 alkylcarbonate 생성반응에 의존하는 것으로 알려져 있다[75, 76].

Carbamate formation:



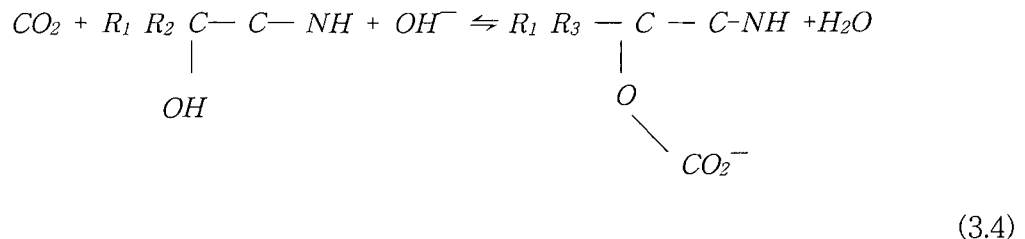
Bicarbonate formation



Carbonic acid formation



Alkylcarbonate formation



1급과 2급의 alkanolamine에 관한 반응은 위의 4가지 식 (3.1)~(3.4)의 반응이 모두 일어나지만, 3급 alkanolamine은 자유 양성자(free proton)의 부족으로 인하여 직접 CO_2 와 반응하는 carbamate 생성반응식 (3.1)은 일어나지 않음이 Blauwhoff[77]에 의하여 밝혀진 바 있다. 그러므로 3급 amine의 경우, 이산화탄소가 alkanolamine group과 직접 반응할 수 없다는 점에서 1급, 2급 alkanolamine과는 다른 성질을 가지며 이로 인하여, 제 3급 alkanolamine은 제 1, 2 급 alkanolamine 과의 반응속도에 비하여 작은 반응속도를 갖는다.

한편, 각 모듈의 단위 부피당 흡수율은 3가지 흡수제에 대해서 PVDF가 PP

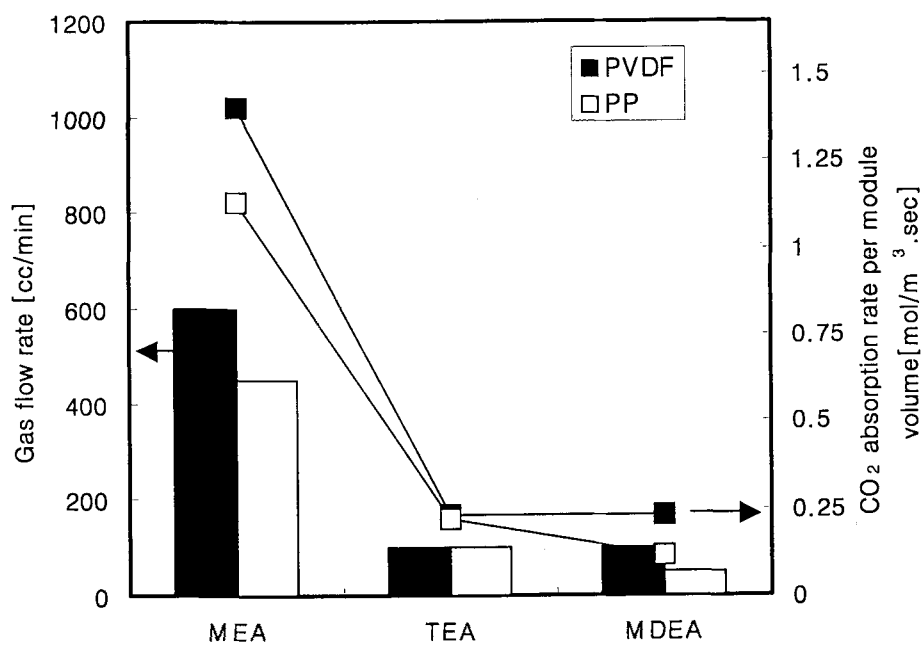


Fig. 3.2 CO₂ removal efficiency and absorption rate of PVDF and PP membrane in the various alkanolamine (5wt.%) solutions. (CO₂ removal efficiency : 99%-95%)

보다 약 1~1.2배정도 높게 나타났다. PP막은 같은 부피 내에 표면적이 약 2배정도 더 크에도 불구하고 흡수율이 PVDF 보다 떨어지는 것으로 볼 때, 흡수제 MEA에 대한 단위 표면적당 분리능이 PVDF막에서 더 우수함을 알 수 있다. 이것은 이산화탄소의 물질전달에 대한 중공사막 자체 저항의 차이로 설명될 수 있다. 즉, 소수성(hydrophilicity)이 좋은 PVDF 중공사막에서는 기-액 계면이 막 표면에서 형성되어 기체로 채워진 세공(gas-filled pore)을 유지하는 반면에, 소수성이 떨어지고 세공이 보다 큰 PP 중공사막은 세공내로 흡수제 수용액이 침투(partially liquid-filled pore)하게 되면 물질전달에 대한 중공사막의 저항이 증가하게 되어 이산화탄소 흡수 성능이 저하되는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 분리막 접촉기에서 중공사막의 기공률, 세공 크기, 소수특성이 물질전달 저항에 미치는 영향을 보고한 Yeon 등 [74]의 연구 결과와도 일치한다.

3. 각 흡수제에 대한 중공사막의 안정성

각 alkanolamine 흡수제에 중공사 막 또는 중공사막의 원료를 약 7일간 함침한 후, 물리 화학적 안정성을 평가하였다. 외관상으로 PVDF 중공사는 MEA 및 MDEA에 함침 후 변색되었다. Fig. 3.3은 각 중공사막의 흡수제 함침 전후의 모습을 SEM 사진으로 나타낸 것이다. 함침 전의 PVDF 중공사막의 단면은 2중 skin으로 구성된 small finger 구조를 나타냈고, MEA와 TEA 용액에 함침한 후에도 finger 구조는 커다란 변화를 보이지 않았다. Fig. 3.4는 중공사막의 흡수제 함침 전후의 막의 강도 변화를 알아보기 위하여 인장 강도를 측정된 결과이다. 중공사막은 얇은 원통형 구조로 되어있어서 인장강도를 측정하기에는 부적합하므로, PVDF를 원료로 평막을 제조한 뒤 MEA 100%용액과 TEA 100% 용액에 약 7일 정도 함침한 뒤 각각의 PVDF 평막의 인장강도를 측정하였다. Fig. 3.5에서 나타났듯이, TEA 100%에 함침되었던 PVDF막은 순수한 PVDF 막과 강도에 있어서 변화를 보이지 않았지만, MEA에 함침된 PVDF 막은 연성이 감소한 것으로 나타났으므로, MEA의 흡수제는 중공사의 기계적 물성에도 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Alkanolamine 흡수제에 대한 중공사막의 화학적 안정성 및 내구성을 살펴보기 위하여 PVDF Hollow fiber를 MEA 100wt%, TEA 100wt.% 그리고 MDEA 100wt.%에 함침(7일-30일)하여 세척·건조시킨 후, 함침 전후에 있어서 PVDF fiber의 IR 분석 결과를 Fig. 3.6에 비교해 나타냈다. 순수한 PVDF와 비교해 볼 때

PVDF hollow fiber PVDF+MEA(50wt.%) PVDF+TEA(100wt.%)

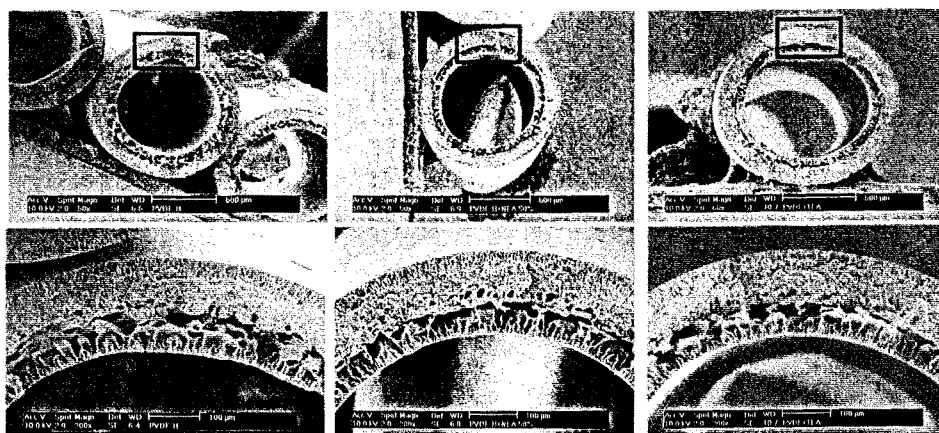


Fig. 3.3 SEM photographs of PVDF hollow fibers submerged in MEA 50 wt.% and TEA 100wt.% solutions.

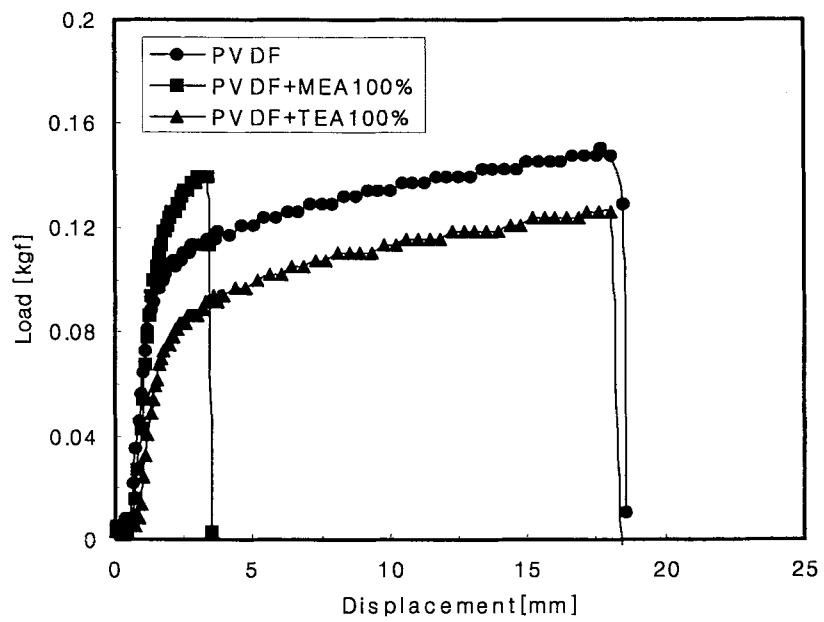


Fig. 3.4 Tensile strengths of PVDF hollow fibers submerged into MEA 100 wt.% and TEA 100wt.% solutions.

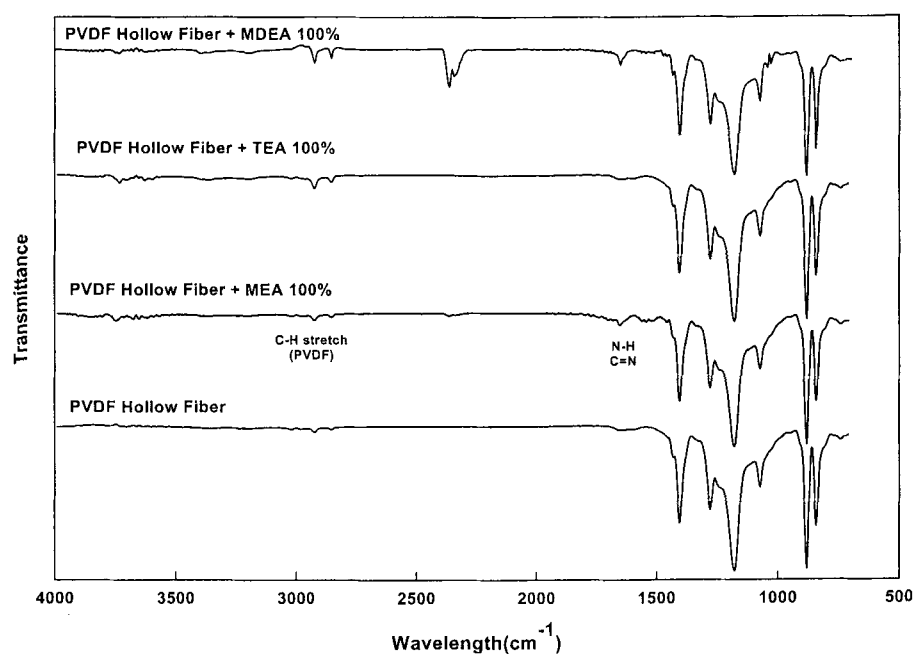


Fig. 3.5 IR analysis on pure PVDF hollow fiber submerged in MEA 100%, TEA 100% and MDEA 100% solutions.

MEA에 함침시킨 PVDF에서는 $1600-1700(\text{cm}^{-1})$ 에서 상이한 peak가 존재하였다. 이로부터 MEA와 PVDF 중공사 표면의 화학적 반응에 의한 PVDF 중공사의 화학적 구조적 변성이 일어남을 알 수 있다. 일반적으로 PVDF는 분자 구조상 반응기를 가지고 있지 않아 모든 용매에 안정할 것으로 예측했지만, MEA에 대해서는 화학적으로 상당히 불안정함이 나타났고, 실험적으로 MEA 5wt.%에서 장시간 운전한 중공사가 변색됨을 알 수 있었다. $1600-1700(\text{cm}^{-1})$ 에서 나타난 peak는 흡수제 MEA와 PVDF와의 반응에 의해 나타난 것으로 예측된다. 예측되는 반응으로는 MEA 분자 구조 중 amine기에 붙어있는 수소기와 PVDF의 F기가 수소결합으로 존재하는 반응이 예상된다. 한편, TEA 100wt.%에 30일간 함침시킨 PVDF hollow fiber의 색깔의 변화는 없었고, Fig. 3.5의 TEA 100wt.%에 함침시킨 PVDF hollow fiber의 IR 구조는 순수한 PVDF IR 구조와 변화가 없는 것으로 보아 TEA는 PVDF Fiber에 대하여 MEA 보다는 상당히 오랫동안 화학적으로 안정함을 알 수 있다. 3급 alkanolamine 인 TEA의 경우 1급, 2급 alkanolamine과 달리 아민기(N)주위에 모두 동일한 alcohol기가 치환되어 있기 때문에 비교적 큰 steric hinderance가 존재하므로 PVDF와의 반응성이 약하다고 볼 수 있다. 그리하여 TEA 수용액속에서 PVDF막은 화학적으로 안정한 상태로 남아 있을 수 있는 것으로 생각된다. 그러나, 또 다른 3급 amine인 MDEA 100wt.%에 약 24시간 함침시킨 PVDF hollow fiber는 순수한 PVDF hollow fiber와 비교해볼 때 $2600(\text{cm}^{-1})$ 와 $1600(\text{cm}^{-1})$ 에서 상이한 peak가 발견되었고, 또한 육안으로도 색깔 변화가 심하게 나타났다. MDEA는 3급 alkanolamine임에도 불구하고 PVDF와 반응이 존재하는 것은, MDEA의 아민기에 2개는 동일한 alcohol기가 치환되어 있지만 나머지 한 개는 다른 종류인 methyl기로 치환되어 있기 때문에 steric hinderance가 약해지게 된다. 그러므로 TEA보다는 MDEA가 PVDF의 F기와 반응할 가능성이 더 커지게 된다. 위의 결과로 짐작할 때, MDEA 역시 PVDF막에 화학적으로 불안정하므로 흡수제로써 적합하지 않은 것으로 사료된다.

PP 중공사를 MEA, TEA, MDEA 100wt.%에 함침하여 세척·건조시킨 후, 함침 전후에 있어서 PVDF의 IR 분석 결과를 Fig. 3.6에 비교해 나타냈다. IR 분석에서 나타났듯이, MEA, TEA, MDEA에 7일간 침수 후의 PP 중공사막은 구조상 변화가 없는 것으로 나타났고, 육안으로 색깔의 변화 역시 감지할 수 없었다. PP의 분자 구조상으로 볼 때 특별한 반응기 없이 안정한 구조를 가지고 있으므로, alkanolamine 흡수제에 대하여 화학적으로 안정한 결과를 보였으리라 예측한다.

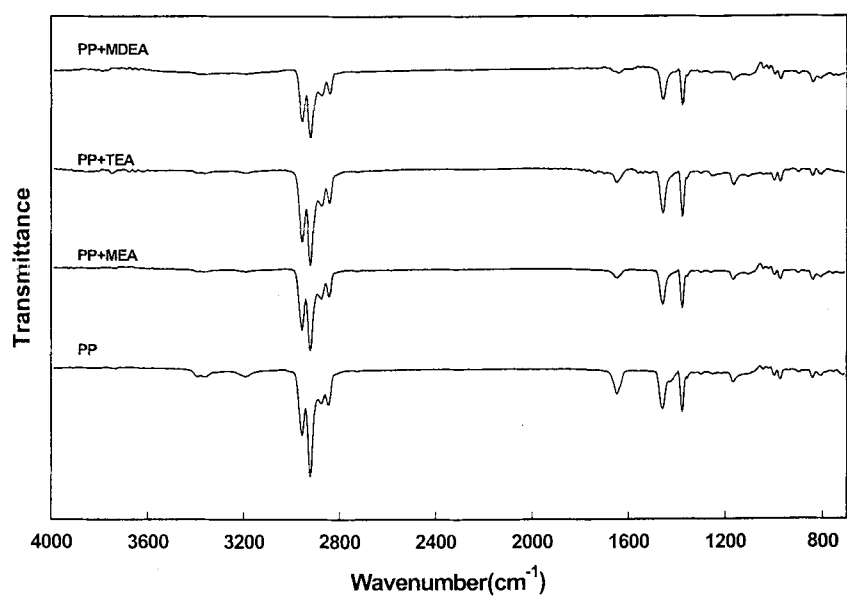


Fig. 3.6 IR analysis on PP hollow fibers submerged in MEA 100%, TEA 100% and MDEA 100% solutions.

4. 중공사막 접촉기용 혼합 흡수제

막의 분리효율에 상당한 영향을 주는 막의 wetting 현상은 막 표면의 pore 속으로 흡수제가 침투하는 현상으로 일단 wetting이 되고 나면 막에 의한 물질전달 저항이 증가하여 이산화탄소 흡수율이 감소하게 된다. 그러므로 장시간의 안정적인 운전을 위해서는 막의 non-wetting 상태 유지 시간이 길어야 할 것이다. 막의 non-wetting time이 어느 정도까지 유지되는지를 살피기 위해 두 중공사막의 정상 상태 유지시간을 측정하였다. MEA 5wt.%에 대하여 PVDF 막은 약 400분까지 정상 상태를 유지한 후 wetting 현상이 나타났고, PP막에 대해서는 약 200분까지 안정한 상태를 유지한 후 wetting 되어 효율이 저하됨을 알 수 있었다. PVDF 막은 작은 pore size로 인하여 UF로 간주되어 wetting의 영향이 작을 것이라 예측하였지만 두 중공사막 모두 단시간 내에 막의 wetting 현상이 나타났다. 이 wetting 현상은 막의 효율을 약 40%정도 떨어뜨리므로 분리 성능에 상당한 영향을 나타냈다. 그러므로 흡수제 MEA는 이산화탄소와 반응성이 큰 관계로 분리효율의 측면에서는 상당히 유익한 흡수제이나, PVDF 막에서는 화학적으로 안정하지 못하고 PVDF 막과 PP 막의 빠른 wetting 현상으로 인하여 흡수제로 적합지 않음을 알 수 있다.

흡수제 TEA는 앞서 설명했듯이, 이산화탄소와 amine기가 직접 반응하지 않으므로 이산화탄소 분리효율은 안 좋은 단점을 가지고 있다. 그러나 중공사막을 사용할 경우 효율저하의 원인인 wetting 현상을 극복할 수 있어 장시간 안정적인 운전이 가능하였다. PVDF 중공사막과 PP 중공사막의 non-wetting 상태의 운전 시간을 측정한 결과 두 중공사막 모두 TEA 5wt.%의 흡수제를 사용할 경우 약 45시간 이상까지도 wetting 되지 않고 일정한 효율을 얻을 수 있었다. 그러므로 흡수제 TEA에 대해서는 막의 큰 단점인 wetting 현상을 극복할 수 있어 접촉기로 막을 사용할 경우 유용한 흡수제임을 짐작할 수 있다. 흡수제로 TEA를 사용할 경우 MEA와는 다르게 장시간 운전에도 막의 non-wetting 상태를 유지하는 이유로는 TEA와 MEA의 점도차를 들 수 있다. 상온에서 TEA의 점도는 590.5 centipoise이고, MEA의 점도는 18.95 centipoise이다. TEA의 높은 점도로 인하여 막의 pore 사이로 용액의 침투가 용이하지 못하므로 낮은 점도의 MEA 용액 보다 non-wetting 시간이 상당히 긴 것으로 예측된다.

TEA는 amine 계열의 흡수제인 만큼 PVDF 막에 대해서는 화학적 안정성을 완전히 보장할 수는 없지만, 1급 alkanolamine의 MEA 보다는 3급 alkanolamine의 TEA가 반응성이 상당히 느려 오랜 시간 화학적으로 안정함을 중공사막의 흡수제 함침 실험으로부터 확인하였다. 그러나 아무리 화학적으로 안정하고 non-wetting 시간이 길다 할지라도 TEA의 낮은 분리효율은 전체 이산화탄소 분리

시스템의 경제성 문제에 영향을 미칠 수 있다. 그러므로, 흡수제 TEA에 이산화탄소와 화학적 반응성이 큰 MEA를 소량 첨가함으로써 효율 상승의 효과를 기대할 수 있고, 반면에 MEA가 가졌던 짧은 non-wetting 시간을 충분히 연장할 수 있어 TEA와 MEA의 혼합 흡수제는 막의 흡수제로 적합할 것으로 사료된다. Fig. 3.7은 TEA와 MEA의 혼합 흡수제를 사용할 경우 기체 유량에 따른 PVDF 중공사막과 PP 중공사막에 대한 이산화탄소 분리 효율을 비교한 것이다. PVDF막의 경우, TEA 15wt.%와 MEA 2wt.%와의 혼합 흡수제는 유입 Gas 400 cc/min에 대해 약 94%의 효율을 나타냈다. TEA 15wt.%의 흡수제와 비교해 볼 때 MEA 2wt.%의 첨가는 분리 효율 약 2.8배의 증가를 가져왔다. PP막의 경우, 유입 Gas 500 cc/min에 대해 약 99%이상의 분리효율을 나타냈다. TEA와 MEA의 혼합흡수제의 경우 단위 모듈 당 이산화탄소 흡수율을 비교해 보면 PP 막이 PVDF 막보다 약 1.2배 높은 흡수율을 보였다. Fig. 3.2의 MEA에 대해서는 흡수제 침투에 의한 막 세공 저항으로 인해 PP 중공사막의 분리 효율이 낮았지만, TEA-MEA 혼합 흡수제에 대해서는 세공에서의 물질전달 저항 감소로 기-액 유효 접촉 면적이 큰 PP 중공사 막이 PVDF 중공사막 보다 높은 이산화탄소 제거효율을 보였다.

TEA-MEA 혼합 흡수제에서 측정된 Non-wetting 유지시간은 Fig. 3.8에 나타낸 것과 같이 PVDF 막과 PP막에서 100 시간이상 안정적인 운전이 가능하였다. TEA 와 MEA의 혼합흡수제의 중공사막에 대한 화학적 안정성은 Fig. 3.9의 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 혼합 흡수제는 중공사막에 대하여 장시간 화학적으로 안정하므로, 중공사막 접촉기를 이용한 이산화탄소 분리의 흡수제로 TEA에 소량의 MEA를 첨가한 혼합 흡수제가 적합할 것으로 예측된다.

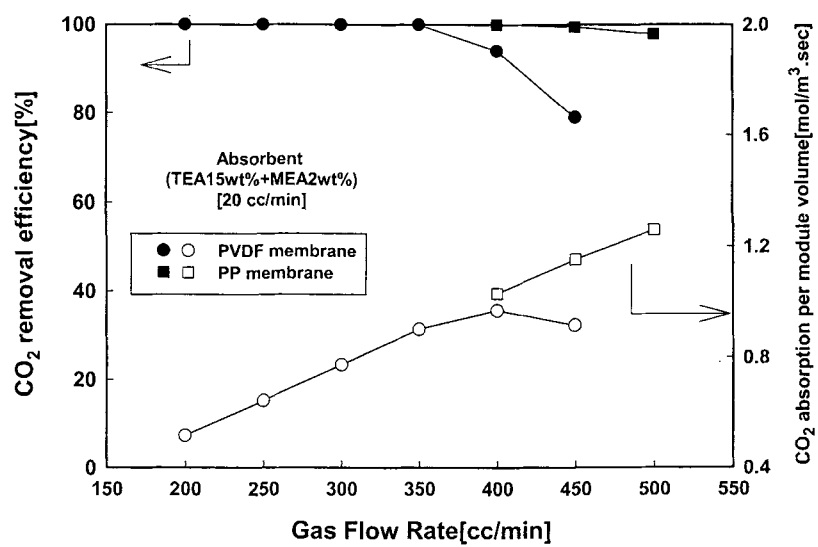


Fig. 3.7 CO₂ removal efficiency and absorption rate per module volume of PVDF and PP hollow fibers in the mixed solution of TEA and MEA.

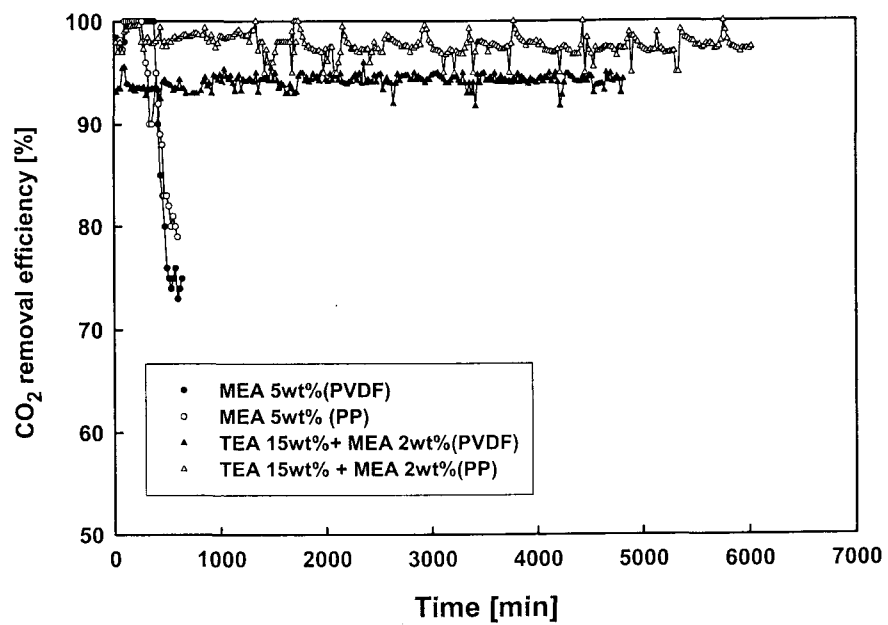


Fig. 3.8 Long-term stability test of PVDF and PP hollow fibers on various absorbents.

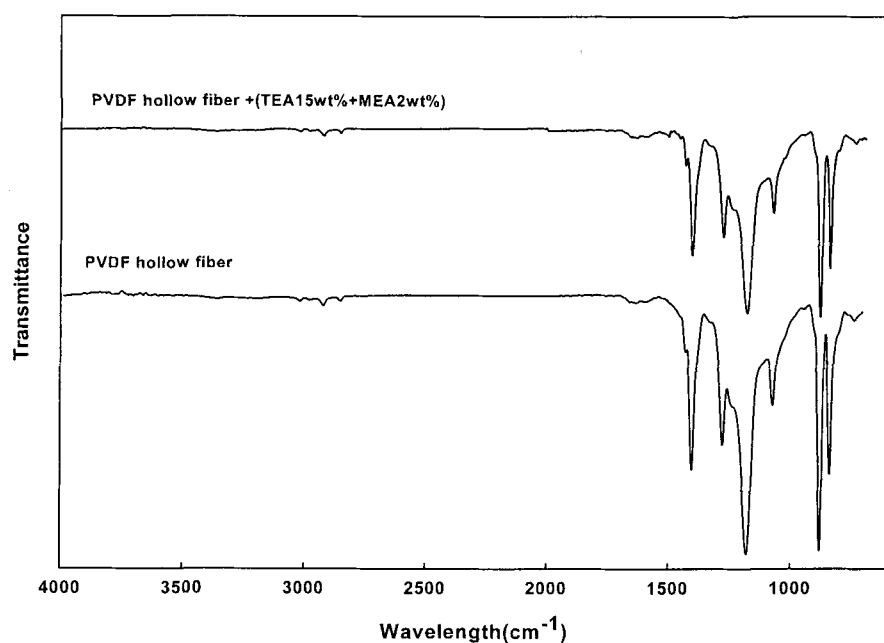


Fig. 3.9 IR analysis on PVDF hollow fiber submerged in mixed absorbent of TEA 15wt.% and MEA 2wt.% for 5 months.

5. 요약

중공사막 접촉기를 기존의 흡수장치에 흡수 모듈로 도입하여 구축한 hybrid 시스템을 이용하여 이산화탄소의 분리·회수와 흡수제에 대한 중공사막의 물리·화학적 안정성에 관한 연구를 수행하였다. 사용한 중공사막으로는 비대칭구조의 PVDF 중공사막과 대칭구조의 PP 중공사막을 사용하였으며, 흡수제로는 alkanolamine계의 흡수제 MEA, TEA, MDEA를 사용하였다. 이산화탄소의 흡수율은 MEA 수용액일 경우 이산화탄소와 amine이 직접 반응하여 carbamate를 형성하게 되는 가장 빠른 반응을 보이므로 높은 이산화탄소의 분리효율을 보이는 반면, TEA나 MDEA는 이산화탄소가 amine group과 직접 반응할 수 없기 때문에 상대적으로 낮은 분리효율을 보였다. 그러나 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 분리효율은 낮은 반면, PVDF와 PP 중공사막에 대하여 화학적으로 안정하였으며, 높은 점도로 인하여 막의 세공 사이로 액상의 침투가 어려워 막의 non-wetting 조건을 장시간 유지시킬 수 있는 장점이 있었다. 이 두 흡수제의 단점을 보완하고 장점을 부각시키기 위하여 TEA와 소량의 MEA를 혼합하여 PVDF와 PP막에 실험한 결과 상당한 분리 효율의 증가를 가져왔고, non-wetting time을 상당히 증가시켜 주었으므로 이산화탄소 분리용 중공사막 접촉기에 적합한 흡수제가 될 것으로 사료된다.

제 4 절 이산화탄소 흡수제의 반응 kinetics

1. 이산화탄소 혼합 흡수제 실험

이 절에서는 증공사막 접촉기를 이용한 분리·회수 공정에서 TEA와 piperazine의 혼합흡수제를 사용할 경우 이산화탄소와의 반응 kinetics에 관한 내용을 다루었다.

CO₂ 흡수 공정에서는 막 접촉기로 PVDF (Polyvinylidene fluoride) 증공사막 모듈을 사용하였으며, 성능을 비교하기 위하여 1/4" PTFE rasching ring을 충전한 흡수탑 모듈을 사용한 실험도 수행하였다. 각 흡수 공정 모듈에 대한 자세한 사항을 Table 4.1에 나타내었다. 충전탑에서의 접촉 면적(contact area)은 충전 재료인 rasching ring의 표면적을 나타내었고, 막 접촉기 모듈의 접촉 면적은 각 모듈에 충전된 증공사의 표면적과 기공률로부터 계산한 값들이다. Feed gas 로는 CO₂ 20-25%(N₂ balance)를 사용하였고, 흡수제로는 농도 2-15%의 TEA와 piperazine의 혼합흡수제를 사용하였다. 여기서의 실험조건은 앞 절의 실험조건과 동일한 조건으로 실험을 수행하였다.

2. 흡수제 Piperazine과 TEA

Amine 계열의 흡수제 종류를 Table 4.2에 나타냈다. Piperazine은 2차 amine으로 환상구조를 하고 있고 양 끝에 두개의 amine 기를 가지고 있다. Piperazine은 Ethylenediamine이나 MEA 혹은 piperidine보다도 높은 반응속도를 가지고 있는데 이것은 바로 piperazine의 환상구조와 diamine의 성질에 의한 것으로 보고된 바 있다[78].

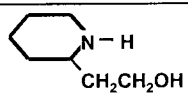
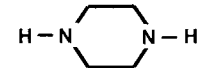
Piperazine과 이산화탄소와의 반응은 Fig. 4.1 에 나타난 것처럼 piperazine dicarbamate, piperazine carbamate 그리고 protonated piperazine carbamate를 형성하는 반응으로 이산화탄소와의 반응이 활발한 장점이 있는 반면, 이산화탄소의 탈거시 많은 에너지를 필요로 하므로 에너지 소모가 많은 단점을 가지고 있다.

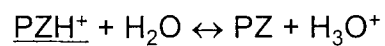
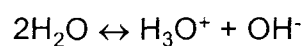
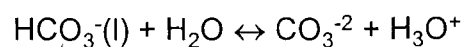
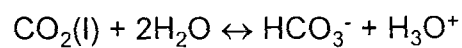
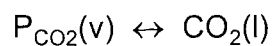
TEA는 piperazine의 반응과는 달리 carbamate를 형성하지 않으며 Fig. 4.2 에서 보여지는 바와 같이 염기 촉매에 의한 CO₂ hydratation 반응[Donaldson 과 Nguyen[79,80]]으로 이산화탄소와의 반응은 활발하지 않는 반면 낮은 열에너지를 가지고도 탈거가 가능하므로 운전시 열에너지의 손실이 적은 장점이 있다.

Table 4.1 Dimensions of packed column and PVDF hollow fiber membrane module.

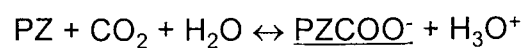
	Packed Column	PVDF Module
Diameter	0.027 m	0.02 m
Length	0.2 m	0.23 m
Surface Area / module volume	710 m ² /m ³	1391.4 m ² /m ³
Volume	114.45 cm ³	72.2 cm ³
Fiber	I.D.	830 μm
	O.D.	1070 μm
	Pore size	0.03 μm
	Packing density	0.4
	Number of fiber	130

Table 4.2 Alkanolamines as absorbents in carbon dioxide absorption.

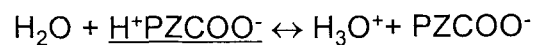
Primary amine	MEA	Monoethanolamine	$\text{HO}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}$
	AMP	2-amino-2-methyl-1-propanol	$\text{CH}_3\text{CCH}_3\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
	DGA	Diglycolamine	$\text{HO}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}$
Secondary amine	DEA	Diethanolamine	$\text{H}-\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$
	DIPA	Di-isopropanolamine	$\text{H}-\text{N}\begin{cases} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \end{cases}$
	PE	2-piperidineethanol	
	PZ	Piperazine	
Tertiary amine	TEA	Triethanolamine	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$
	MDEA	Methyldiethanolamine	$\text{CH}_3-\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$



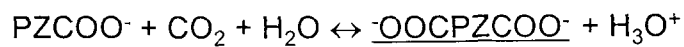
Protonated Piperazine



Piperazine Carbamate



Protonated Piperazine Carbamate



Piperazine Dicarbamate

Fig. 4.1 Reactions of carbon dioxide and aqueous piperazine solution.

3. 화학반응을 동반한 물질 전달

화학반응을 동반한 물질전달 이론은 실험적 결과를 분석하는데 유용하게 쓰일 수 있다. 이 실험에서 얻은 data는 수학적으로 간단하게 풀 수 있는 조건에서 얻어진 data이다. Kinetic을 위해 가장 중요하게 고려해야하는 가정에는 pseudo-first-order 의 가정이다. 이것은 액상의 경계영역의 단면 전체의 amine 농도가 일정하다는 가정으로 이산화탄소와 amine의 반응은 2차 반응으로 간단히 표시할 수 있게 해준다.

Piperazine에 대하여 반응속도[1]를 식(4.1)과 같이 표현 할 수 있다.

$$\begin{aligned} R_{CO_2} &= k_2 [PZ] \{ [CO_2] - [CO_2]^* \} \\ &= k_1 \{ [CO_2] - [CO_2]^* \} \end{aligned} \quad (4.1)$$

여기서 $[CO_2]^*$ 은 이산화탄소의 평형 농도이다.

Danckwert(1970)는 surface renewal 이론을 사용하여 flux에 대한 pseudo-first-order 표현[78]을 식(4.2)와 같이 나타냈다.

$$N_{CO_2} = k_l^o \sqrt{1 + \frac{k_1 D_{CO_2}}{k_l^o{}^2} \frac{(P_{CO_2}^I - P_{CO_2}^*)}{H_{CO_2}}} \quad (4.2)$$

식(4.2)에서 square root 안에 있는 1은 높은 enhancement factor에 비해 아주 작은 값이므로 무시할 수 있다. 또한 모든 실험에서 초기의 용액의 loading이 매우 낮으므로 평형 부분압은 zero로 이므로, 그리하여 식(4.2)를 정리하면 식(4.3)과 같이 매우 간단한 형태의 식이 나온다.

$$N_{CO_2} = \sqrt{\frac{k_2 [PZ] D_{CO_2} P_{CO_2}^I}{H_{CO_2}}} \quad (4.3)$$

물에서 이산화탄소에 대한 확산계수와 헨리상수 값이 사용되었다. 물에서의 이산화탄소의 확산계수는 Versteeg 와 van Swaaij(1998)의 식에 의해 식(4.4)와 같이 계산되었다.

$$D_{CO_2}^O (cm^2/s) = 0.024 \exp\{-2122/T(K)\} \quad (4.4)$$

Pacheco (1998) 는 식(4.5)와 같이 물에서 이산화탄소에 대한 헨리상수 값을 측정하였는데, 이 헨리상수 값은 Versteeg와 van Swaaij(1998)에 의해 실험적으로 측정되고 Al-Ghawas, Hagewieshe, Ruiz-Ibanez와 Sandall(1989)에 의해 수학적으로 유도된 값들이다.

$$H_{CO_2} (atm \text{ cm}^3/mol) = 1.7107E + 07 \exp\{-1886.1/T(K)\} \quad (4.5)$$

4. 실험결과

가. Piperazine의 이산화탄소 흡수율

Fig. 4.3은 PVDF 중공사막에서 1급 아민인 MEA 5wt%와 2급 아민인 piperazine 5wt%의 이산화탄소 분리효율을 비교한 그래프이다. 두 흡수제 모두 유입기체 약 400 cc/min에서 약 95%이상의 분리효율을 나타낸 것으로 보아 MEA와 piperazine은 비슷한 흡수능을 가짐을 알 수 있다.

Fig. 4.4는 PVDF 중공사막에 piperazine 10wt%를 흡수제로 사용할 경우 gas flow rate 600cc/min과 absorbent flow rate 20 cc/min에서 이산화탄소 분리효율의 안정성을 실험한 결과 이다. 약 4시간 후 wetting 현상으로 인하여 약 20%의 효율저하를 나타냈다. 그러나 wetting 현상 후 바로 막 자체의 손상이 생겨 실험을 진행할 수 없었으므로 이 wetting 현상이 막의 물리적 손상으로 인한 것일 가망성이 있어 재실험이 요구된다.

Fig. 4.5는 순수한 PVDF hollow fiber와 piperazine 30wt%에 약 한달간 함침시킨 후 건조한 PVDF hollow fiber의 IR data를 나타낸 것이다. 순수한 PVDF membrane과 비교해 볼 때 $1500cm^{-1}$ 와 $1600cm^{-1}$ 사이에서 상이한 peak가 나타났으므로 PVDF membrane은 piperazine에 대하여 화학적으로 안정함을 보이지 않았다.

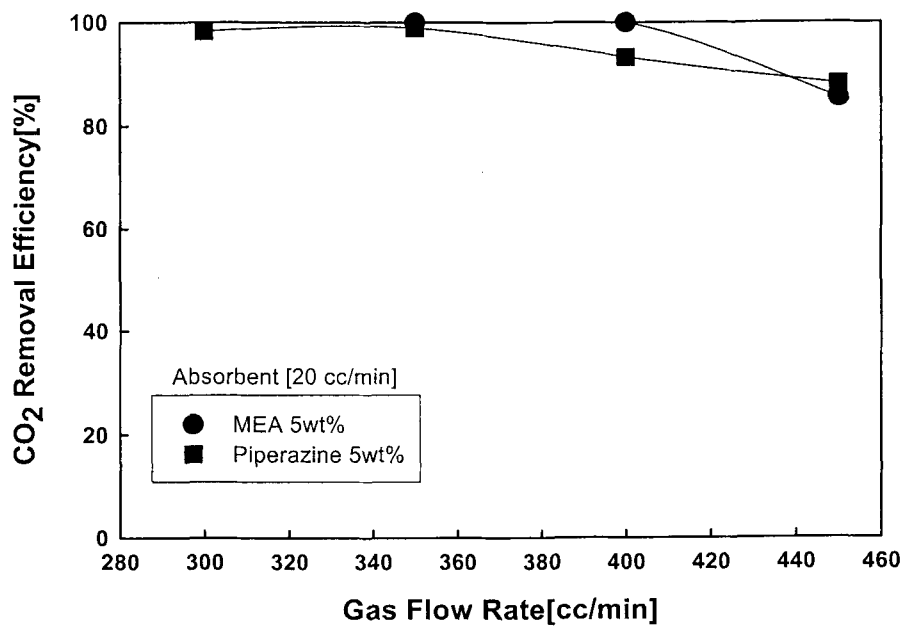


Fig. 4.3 CO₂ removal efficiencies of MEA 5wt% and piperazine 5wt% in PVDF membrane.

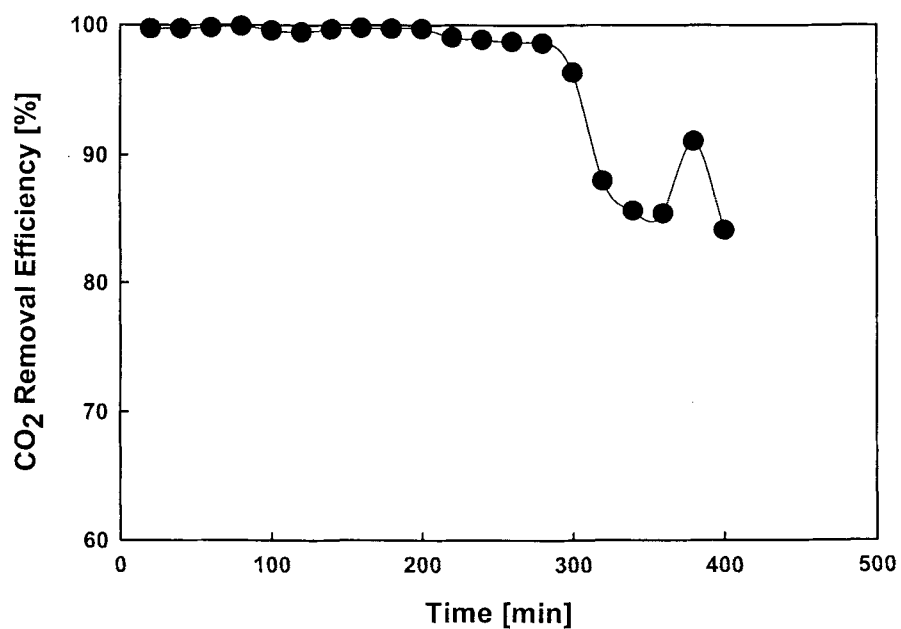


Fig. 4.4 Long-term test of PVDF membrane in piperazine 10wt%. (Gas flow rate 600 cc/min, absorbent flow rate 20 cc/min)

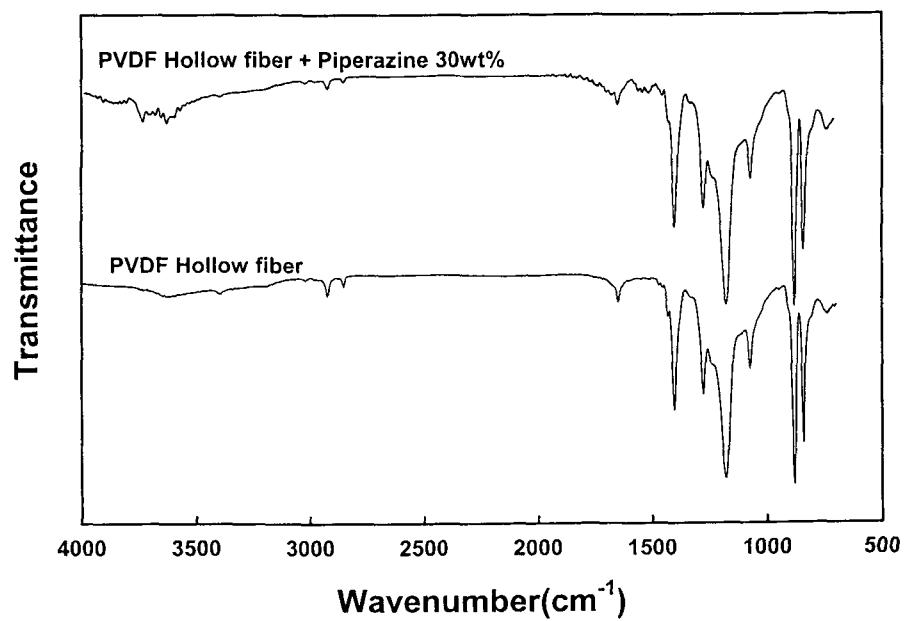


Fig. 4.5 IR data of PVDF hollow fiber and PVDF hollow fiber submerged to piperazine 30 wt% for one month.

나. 여러가지 흡수 모듈에서의 이산화탄소 분리효율과 흡수율

Fig. 4.6은 혼성시스템의 흡수모듈을 PVDF membrane contactor를 사용했을 경우 TEA와 piperazine의 이산화탄소 분리효율과 단위 면적당 흡수율을 나타낸 그래프이다. 이산화탄소에 대한 분리효율은 Piperazine 5wt%가 TEA 5wt% 보다 약 5-7 배 가량 높은 효율을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 piperazine과 CO₂가 반응할 때 주반응 mechanism이 carbamate를 형성하는 반응이지만 TEA는 CO₂와 반응할 때 주반응이 carbamate 형성 반응이 아니기 때문에 낮은 분리효율을 나타냈다. 그러나 흡수제 piperazine을 PVDF membrane contactor에서 사용할 경우 막의 pore가 쉽게 wetting 되는 단점을 가지고 있다. 이 경우 막의 저항이 증가하여 초기의 분리효율을 유지시킬 수 없고 상당한 분리효율의 저하를 가져올 수 있으므로 membrane의 흡수제로 사용하기는 곤란하다. 그러나 흡수율은 낮지만 높은 점도를 가지고 있는 TEA를 흡수율이 좋은 piperazine과 혼합할 경우 Fig. 4.7의 그래프에서 보여지는 것처럼 오랜 시간동안 non-wetting 조건을 이루므로 안정한 효율을 얻을 수 있다. 또한 효율의 측면에서 순수한 piperazine을 사용했을 경우 보다 안정적 기-액 형성으로 인하여 TEA와 piperazine의 혼합흡수제가 약 1.5 배 더 높은 흡수율을 나타냈다(Fig. 4.6).

Fig. 4.8은 흡수모듈로 PVDF membrane contactor와 packed column을 사용했을 경우 여러 가지 흡수제에 대한 이산화탄소 분리효율을 비교한 그래프이다. PVDF membrane에서는 piperazine 5wt%의 흡수제가 약 95% 이상의 분리효율에서 feed gas 약 350 cc/min을 처리하는 반면 piperazine과 TEA의 혼합흡수제에서는 약 500 cc/min을 처리하였다. 이것은 TEA가 첨가됨으로 인하여 고분자 막의 pore에서 안정된 기-액 계면을 형성하여 단독의 piperazine의 경우에 비해 막의 저항이 작아짐으로 인하여 생기는 결과라 예측된다. 같은 흡수제를 packed column에 적용시킨 결과를 보면 piperazine 5wt%의 흡수제가 약 95% 이상의 분리효율에서 feed gas 약 450 cc/min을 처리한 반면 piperazine과 TEA의 혼합흡수제는 약 500 cc/min을 처리하는 것으로 유추해 볼 때 packed column에서는 TEA의 첨가가 막에서 만큼 중요한 인자로 작용하지 않음을 알 수 있다.

PVDF membrane과 packed column의 여러 가지 흡수제에 대한 분리성능을 비교하기 위해 단위 모듈 부피당 이산화탄소 흡수율을 Fig. 4.9에 나타냈다. 두개의 흡수모듈을 같은 조건에서 비교할 때 PVDF membrane이 흡수탑보다 약 1.5배 높은 흡수율을 보였다. 이것은 Table 4.1의 PVDF membrane과 흡수탑의 dimension을 비교해 볼 때 단위 부피당 유효 표면적이 PVDF membrane이 흡수탑보다 약 1.5-2 배가량 큰 것에 기인한다고 할 수 있다.

Fig. 4.10은 PVDF membrane과 흡수탑의 표면적당 이산화탄소 흡수율을 비교한 그래프이다. Flux에 있어서, PVDF membrane은 넓은 표면적으로 인해 흡수탑보다 약 1.5배 적은 흡수율을 보였다.

Table 4.3 은 PVDF membrane에서 여러 가지 흡수제를 사용했을 경우 물리·화학적 안정성과 non-wetting 시간, 막 표면에서의 결정석출, 흡수속도 그리고 95%이상의 분리효율을 보이는 유입기체 유량을 정리하여 나타내었다.

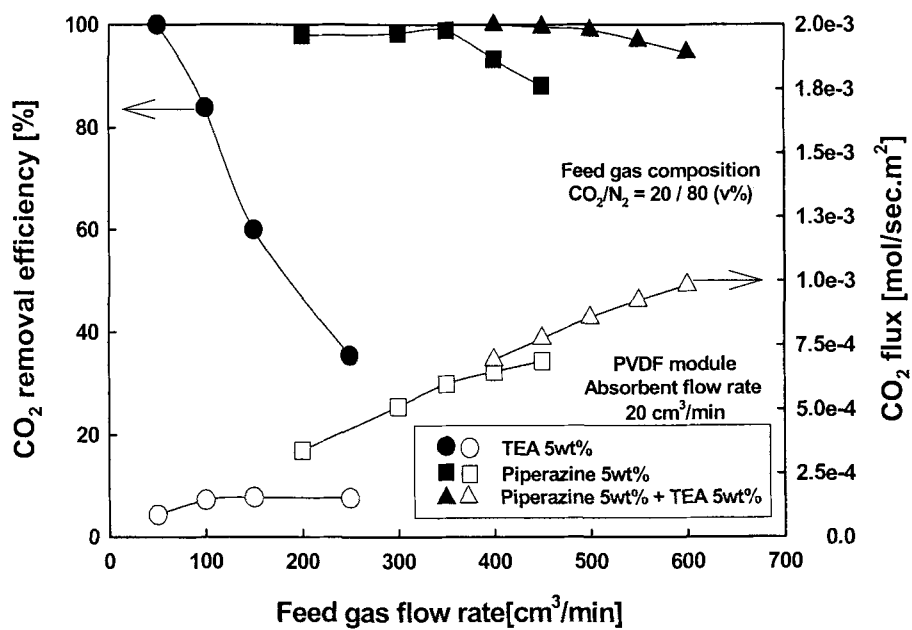


Fig. 4.6 CO₂ removal efficiency and flux of various absorbents in PVDF membrane module.

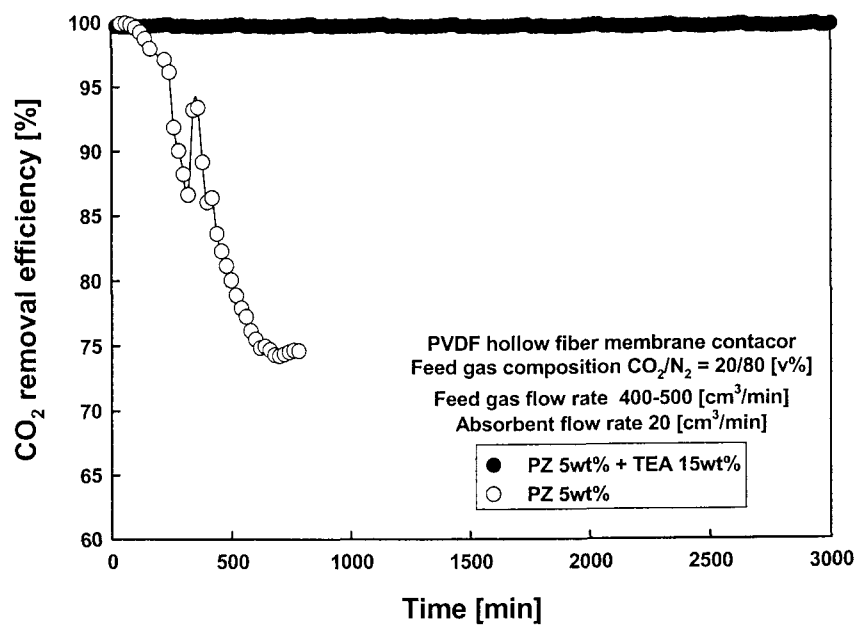


Fig. 4.7 Long-term test of PVDF hollow fiber membrane contactor.

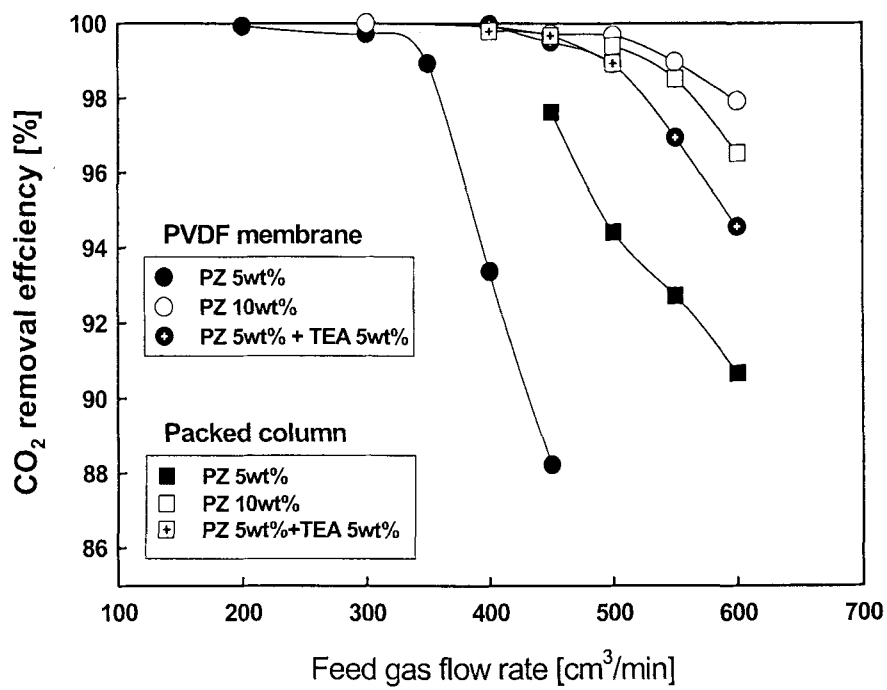


Fig. 4.8 CO₂ removal efficiency of PVDF membrane and Packed column in aqueous piperazine.

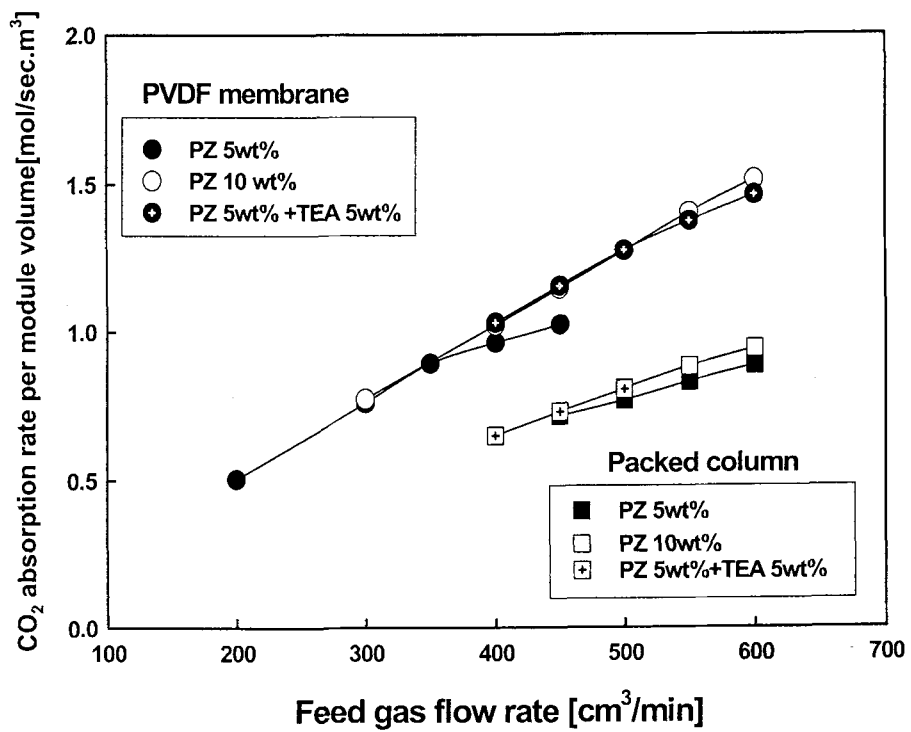


Fig. 4.9 CO₂ absorption rates per module volume of PVDF membrane and packed column in aqueous piperazine solution

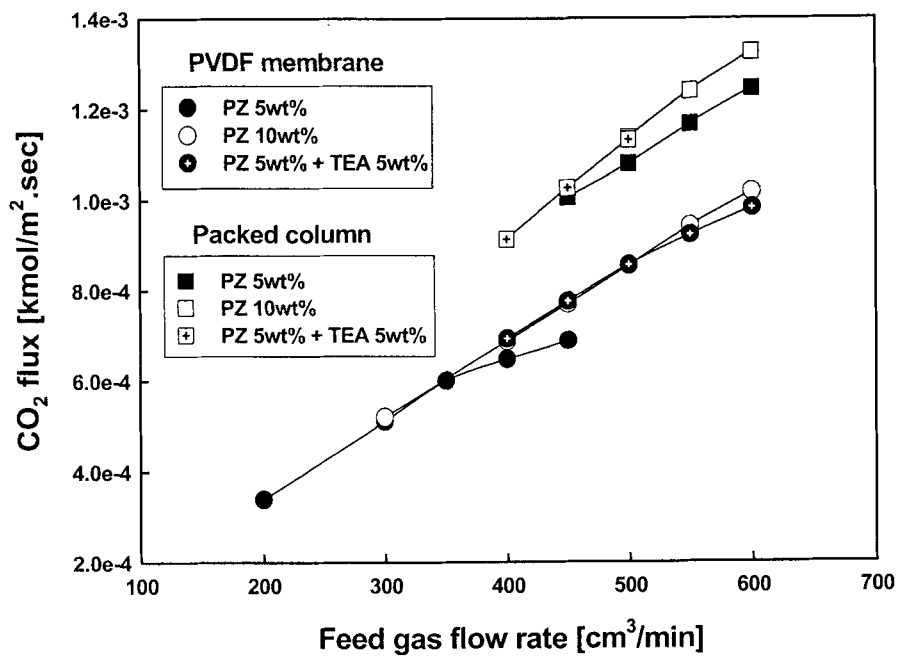


Fig. 4.10 CO₂ fluxes of PVDF membrane and packed column in aqueous piperazine.

Table 4.3 Comparisons of CO₂ absorption on various absorbent concentrations.

		물리 · 화학적 안정성	Non-wetting time (min)	결정 석출	흡수속도 (mol/m ³ · s)	95%이상 Removal Eff.의 Gas 유량(cc/min)
PVDF	MEA 5wt%		불안정	400	비석출	1.4 600
	TEA	5wt%	안정	2700	비석출	0.23 100(89%)
		12wt%				0.228 100(88%)
		15wt%				0.29 150(76%)
	TEA5wt% +MEA 1wt%		안정	1400	비석출	0.38 200(74%)
	TEA15wt% +MEA 2wt%		안정	1400	비석출	0.97 400
	Piperazine	5wt%	안정	300	비석출	0.96 400
		10wt%				1.51 600
	PZ 2wt% +TEA 5wt%		안정	1200	비석출	0.85 350
	PZ 5wt% +TEA 5wt%		안정	1200	비석출	1.46 600
	PZ 5wt% +TEA 15wt%		안정	1200	비석출	1.45 600
	PZ 2wt% +TEA 15wt%		안정	1200	비석출	1.04 450 (95%)
	PZ 2wt% +TEA 30wt%		불안정	-	비석출	0.97 400
	PZ 5wt% +TEA 30wt%		불안정	-	비석출	1.43 600

다. 탈착 모듈의 에너지 소비

Fig. 4.11 은 Piperazine과 TEA 의 흡수제를 사용했을 경우 탈착 모듈에서의 에너지 소비를 알아보기 위한 그래프이다. 탈거탑의 reboiler 온도를 90-109℃ 까지 변화 시켰을 때 흡수제의 종류에 따른 steady-state 유지 시간을 그래프로 나타내었다.

Fig. 4.11의 (a)는 흡수탑에서 흡수제 piperazine 2wt%를 사용했을 경우 탈거탑의 온도를 109℃와 90℃경우 20 분 간격으로 분리효율을 기록하였다. 탈거탑의 온도가 109℃ 일 경우 분리효율은 오랜시간 안정적으로 정상상태를 유지하였고, 90℃일 경우 약 100 분정도 안정적 효율을 유지하다 급격한 분리효율 저하를 나타냈다. Piperazine을 단독으로 흡수제로 사용할 경우 높은 분리효율의 장점이 있으나 탈착 모듈에서 이산화탄소를 탈착시키기 위해서는 109℃ 이상의 높은 열이 필요하므로 시스템 전체적으로 에너지 소모가 많은 단점을 가지고 있다.

Fig. 4.11의 (b)는 TEA 5wt%를 흡수제로 사용할 경우 탈착모듈의 에너지 소모를 알아보기 위한 그래프 이다. 그래프에서 보는 바와 같이 TEA 의 경우는 탈착 모듈의 reboiler온도가 109℃, 100℃, 90℃ 로 변화시켜도 시간이 지남에 따라 분리효율의 저하는 나타나지 않았다. 그러므로 reboiler의 온도 90℃에서도 충분히 오랜 시간 정상상태를 유지시킬 수 있으므로 에너지 소모 면에서 piperazine 보다는 적은 에너지를 필요로 함을 알 수 있다. 그러나 TEA 는 piperazine에 비하여 상당히 낮은 분리효율을 가지므로 효율의 측면에서는 생산성이 상당히 떨어짐을 알 수 있다.

Fig. 4.11의 (c)는 piperazine 2wt%와 TEA 5wt%의 혼합흡수제의 탈거모듈의 온도 변화에 따른 정상상태 유지 시간을 나타낸 그래프이다. 탈거모듈의 온도 90℃에서 약 500 분 동안 초기 분리효율에서 5% 미만의 분리효율 저하를 보였다. Piperazine 단독의 흡수제일 경우는 약 50%이상의 분리효율 저하를 보이므로 에너지 소모의 측면에서 이 혼합흡수제는 에너지 절감의 효과를 기대할 수 있다. 또한 분리효율의 측면에서도 이 혼합 흡수제는 piperazine 단독의 흡수제와 비교했을 때 거의 동일한 분리효율을 나타냄으로 높은 생산성을 기대할 수 있는 흡수제라 하겠다.

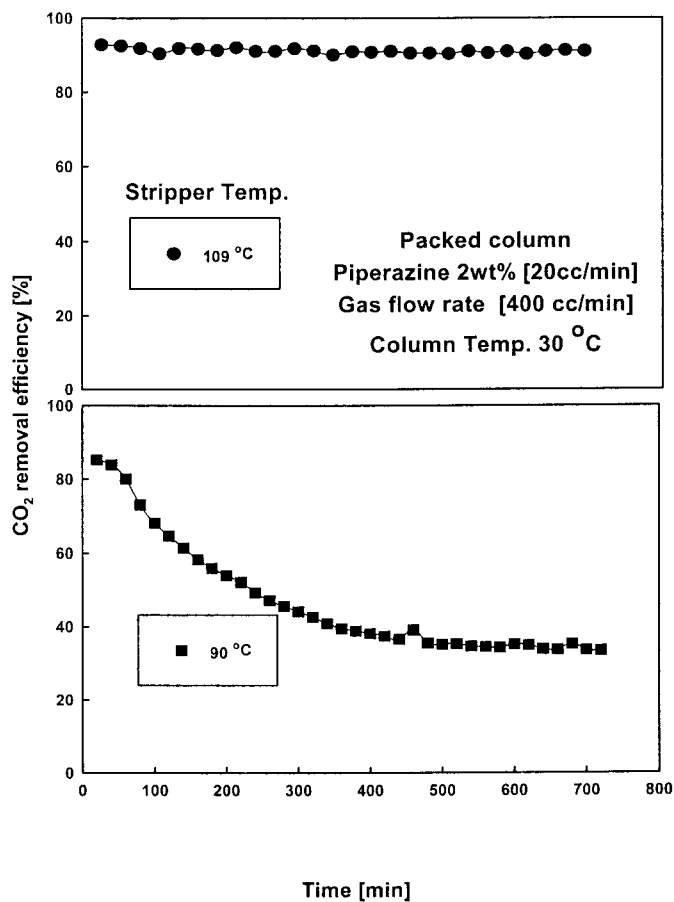


Fig. 4.11(a) Temperature effects of stripping system according to piperazine 2wt% absorbent in packed column.

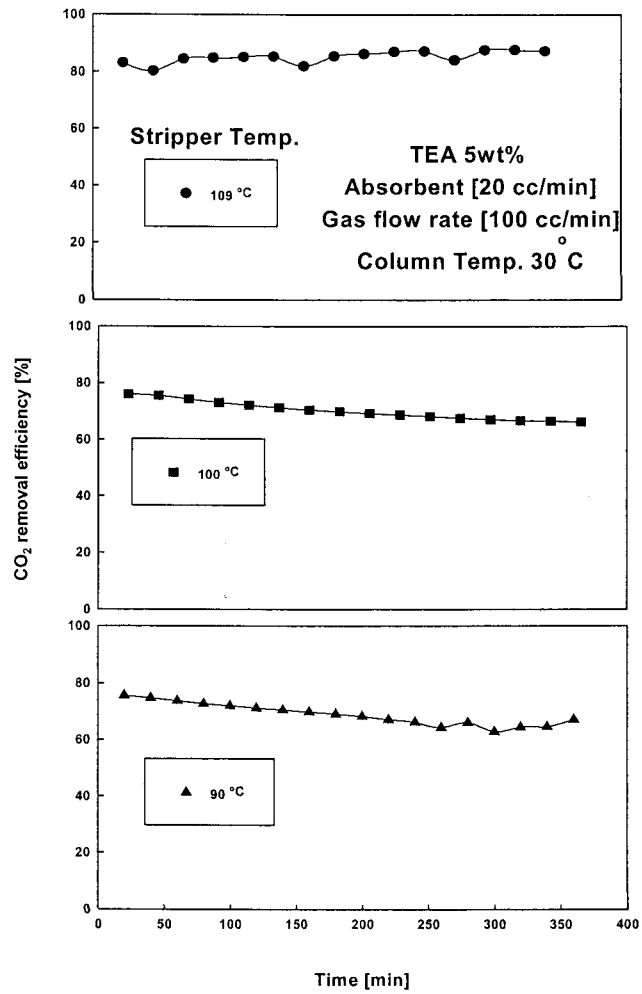


Fig. 4.11(b) Temperature effects of stripping system according to TEA 5wt% absorbent in packed column.

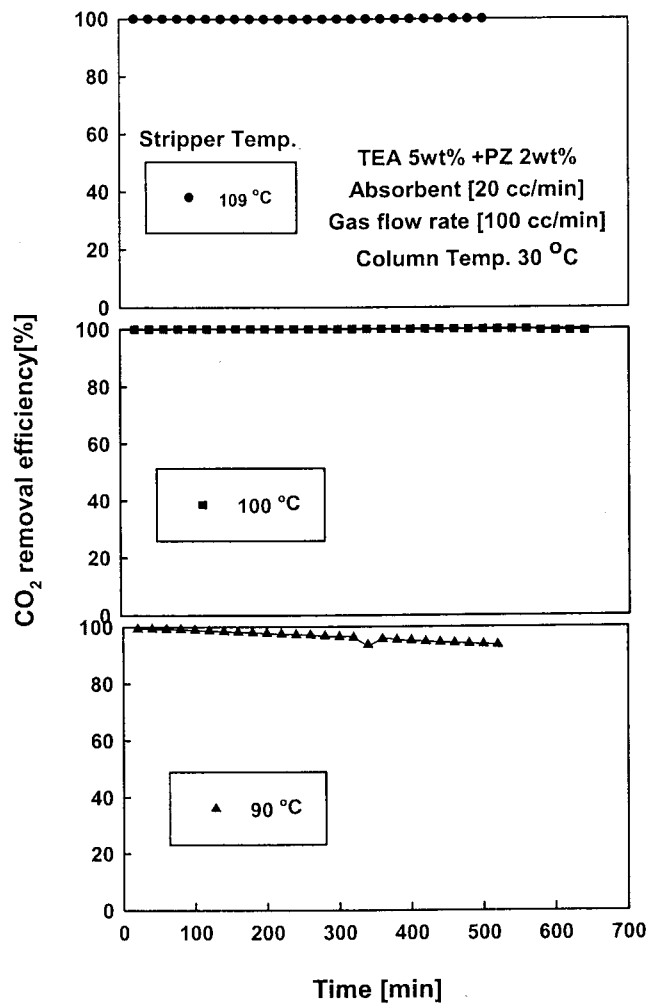


Fig. 4.11(c) Temperature effects of stripping system according to TEA 5wt%+PZ 2wt% absorbent in packed column.

라. 흡수제 piperazine의 반응성

Fig. 4.12는 piperazine 과 TEA의 혼합흡수제의 반응성을 알아보기 위해 혼합흡수제 농도와 이산화탄소 농도에 따른 flux를 나타낸 그래프이다. 흡수제 piperazine의 농도가 높을수록 높은 flux를 보이는 반면 흡수제 TEA의 농도에 대해서는 확연한 flux의 증가는 보이지 않았다. TEA는 앞에서 설명 한 것처럼 이산화탄소와 낮은 반응성을 보이기 때문에 혼합흡수제와 이산화탄소와의 반응에서는 piperazine의 농도가 반응성에 중요 인자가 된다.

또한 이산화탄소의 농도에 따른 flux를 살펴보면 동일한 흡수제의 농도에서 혼합 feed gas의 이산화탄소 분압이 높을수록 이산화탄소의 flux는 높아짐을 알 수 있다.

Fig. 4.13은 혼합 흡수제에 대한 이산화탄소의 겉보기 반응속도를 나타낸 그래프이다. 그림에서 보는 바와 같이 TEA의 일정한 농도에서 piperazine의 농도가 높을 경우 겉보기 속도 상수는 증가하는 경향을 볼 수 있다. 반면에 piperazine의 농도가 일정한 곳에서 TEA의 농도에 관한 겉보기 상수는 뚜렷한 경향성을 나타내지 못하므로 혼합흡수제의 반응성에 있어서는 piperazine이 중요한 역할을 함을 알 수 있다.

Fig. 4.14 는 초기 이산화탄소의 부분압력에 따른 flux를 나타낸 그래프이다. 이산화탄소 부분압력이 높을수록 두 농도 모두 높은 flux를 보였다. 흡수제 TEA와 piperazine의 혼합흡수제를 사용할 경우 위에서 설명한 바와 같이 TEA는 이산화탄소 분리효율에 별 영향을 미치지 못하므로 piperazine의 농도만을 가지고 비교하면 piperazine 0.26M 농도보다 0.63M 농도가 더 높은 flux를 보였고, 반응속도 상수를 계산하기 위해 실험치를 가장 근접한 직선으로 regression 시켰다. 이 직선은 식 (4.3)에 의해 예측된 것과 같이 y축의 원점을 지나는 직선과 일치한다. 2차 반응속도 상수는 이산화탄소의 헨리상수와 확산계수를 대입시키고 이 직선의 식을 이용하면 Fig. 4.14 에 나타난 것과 같이 얻어질 수 있다.

Fig. 4.15는 Arrhenius plot으로 반응속도 상수의 온도 의존성을 나타낸 그래프이다. 이 Arrhenius 표현은 식(4.6)과 같이 반응속도 상수를 온도와 활성화 에너지를 이용하여 나타낼 수 있다. 여기서 계산된 활성화 에너지 값은 $\Delta H_a = 4357.99 kJ/kmol$ 이고 기체상수 값으로는 $R = 8.314 kJ/kmol \cdot K$ 을 사용하였다.

$$k_2 = k_{25^\circ C} \exp \left[- \frac{\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] \quad (4.6)$$

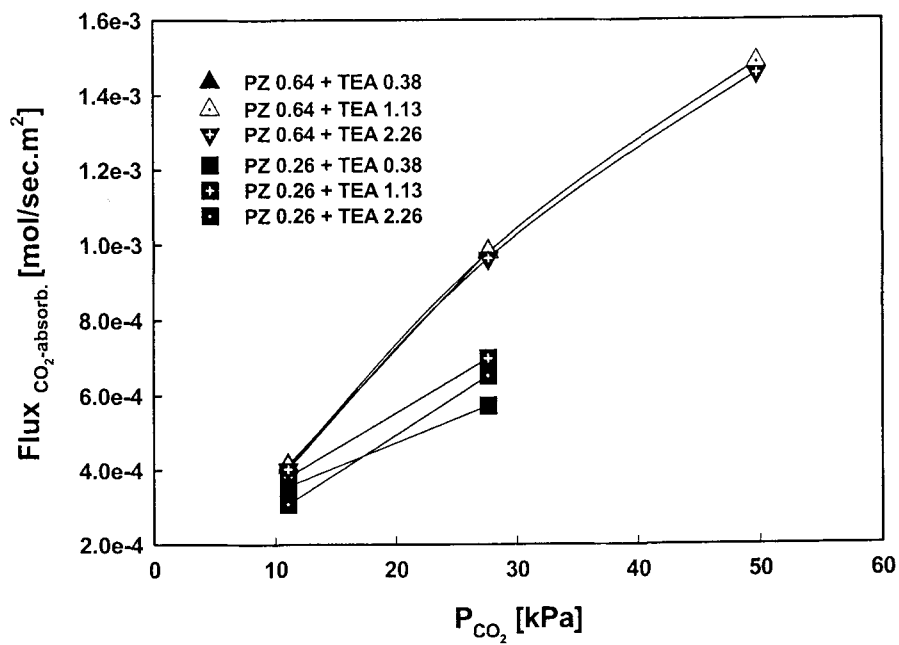


Fig. 4.12 CO_2 flux according to CO_2 partial pressure in various absorbent concentrations.

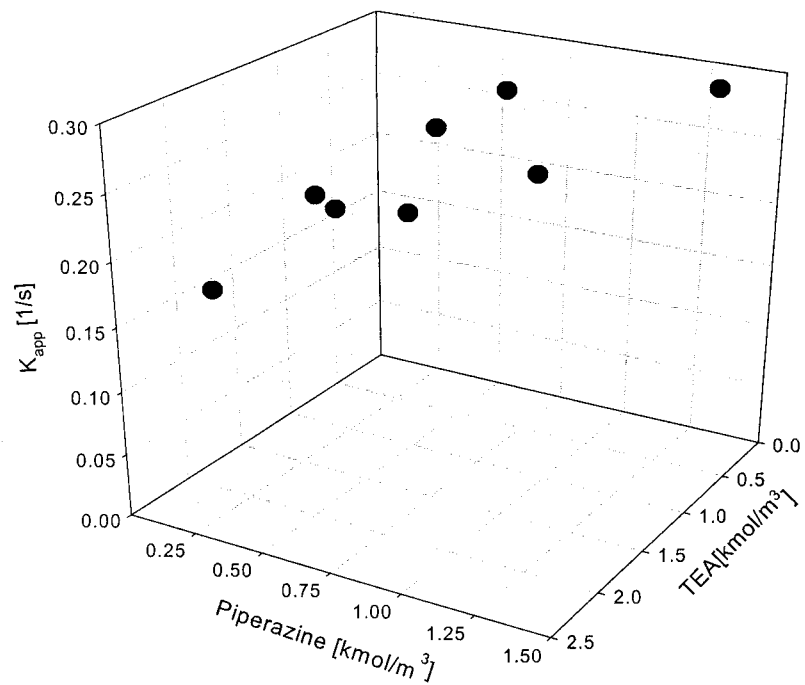


Fig. 4.13 Apparent reaction rate constants according to piperazine and TEA concentration.

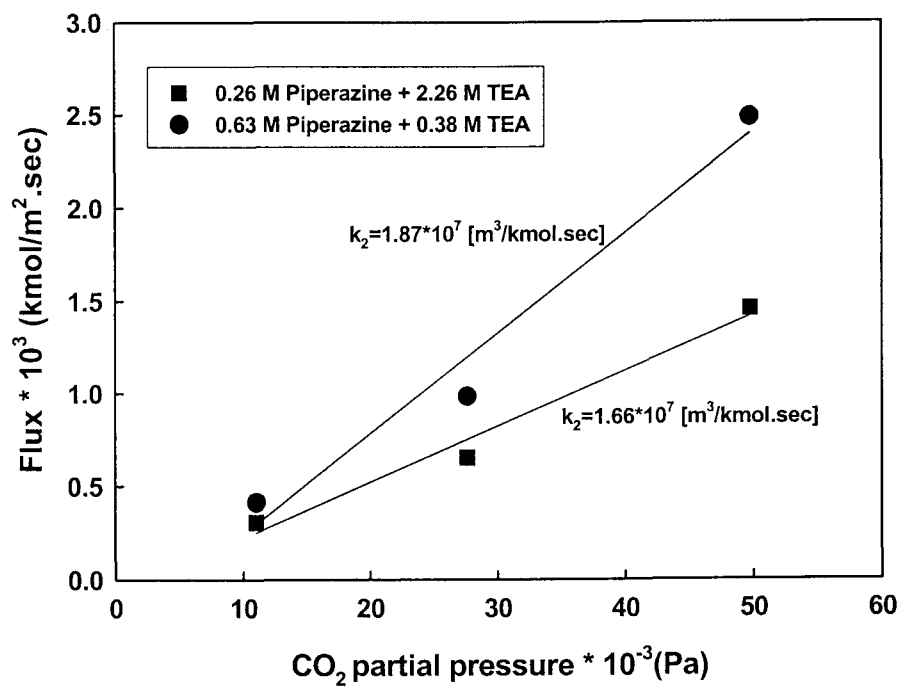


Fig. 4.14 CO₂ fluxes according to CO₂ partial pressure and linear regressions.

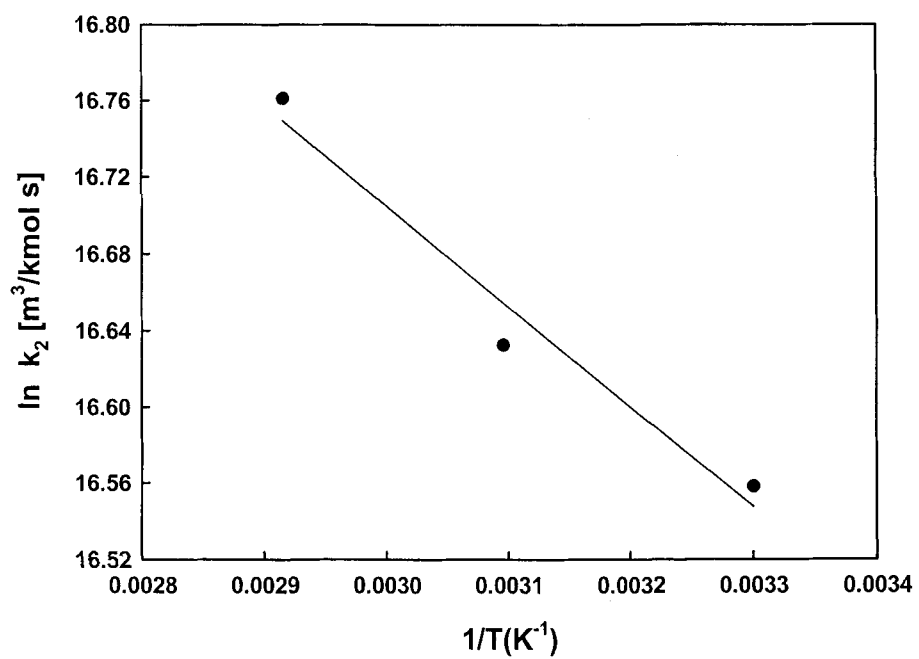


Fig. 4.15 Arrhenius plot of reaction rate constants.

마. PP membrane의 분리효율

Fig. 4.16 은 흡수제 Piperazine 2wt%와 5wt%의 PP membrane에서의 이산화탄소 분리효율과 단위모듈당 흡수율을 나타낸 것이다. Piperazine 5wt%가 2wt%보다 약 1.6배 더 높은 흡수율을 보였고, Fig. 4.17에서 PP 막의 long-term test 결과 약 60 시간 이상 안정한 효율을 보이는 것으로 보아 PP 막은 흡수제 Piperazine에 대하여 wetting의 현상은 나타나지 않음을 알 수 있었다.

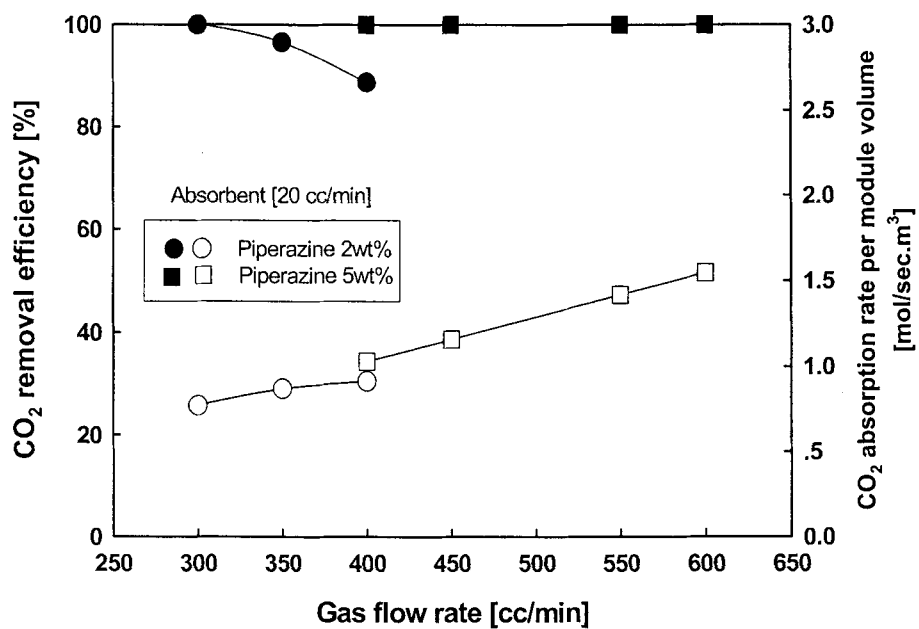


Fig. 4.16 CO₂ removal efficiency and absorption rate per module volume of PP membrane in piperazine 5wt% and piperazine 2wt% (CO₂/N₂=20/80 v%).

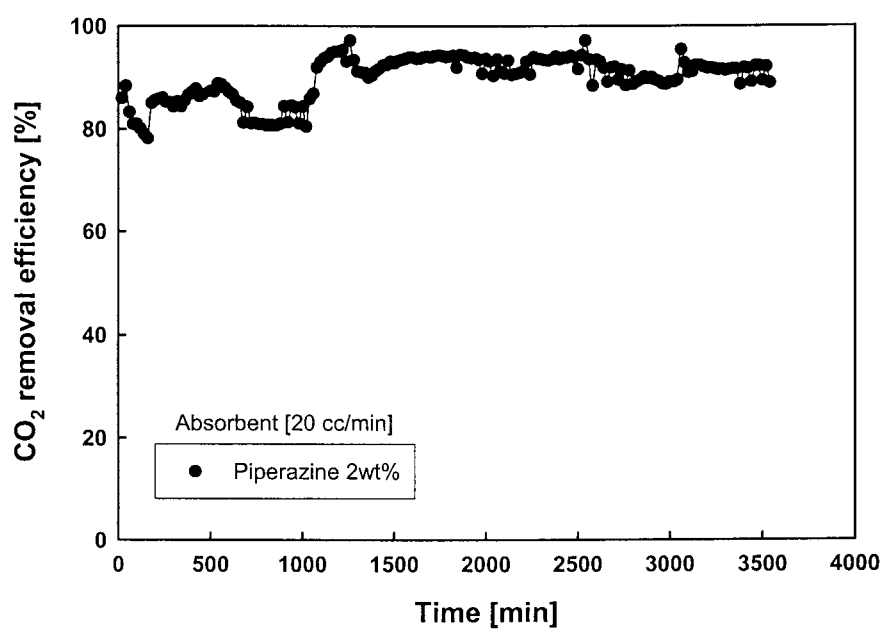


Fig. 4.17 Long-term test of PP membrane in piperazine 2 wt%

5. 중공사막 모듈의 크기에 따른 이산화탄소 분리효율

가. 실험

여기서는 중공사막 모듈의 크기를 길이에 따라, 그리고 직경에 따른 이산화탄소 흡수율을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. 모든 운전 조건은 앞 절의 lab. scale 에서의 운전 조건과 일치한다.

Table 4.4는 모듈의 크기를 길이에 따른, 그리고 직경에 따른 모듈의 dimension의 변화를 나타낸 것이다. PVDF #1, #2, #3은 직경은 고정 시키고 길이를 0.1 m 씩 증가 시킨 경우이고, PVDF #1, #4, #5는 길이를 고정시키고 직경을 0.01 m 씩 증가시켰을 경우이다. Table 4.4의 5 가지의 모듈을 흡수 모듈로 사용하고, 흡수제 H₂O와 Piperazine 5wt%를 사용하여 Lab-scale에서 이산화탄소 분리효율을 측정하였다.

나. 이산화탄소 분리효율

Fig. 4.18 과 Fig. 4.19는 물리적 흡수제 water를 사용했을 경우 모듈의 dimension 변화에 따른 이산화탄소 흡수율의 변화를 관찰 하고자 하였다. 그러나 그림에서와 같이 길이의 변화에서나 직경의 변화에서나 이산화탄소 분리효율에 있어서는 변화를 관찰 할 수 없었다. 흡수제를 water를 사용할 경우 이산화탄소 흡수율이 워낙 낮은 관계로 모듈의 변화에도 이산화탄소 흡수율의 변화는 없는 것으로 사료된다.

Fig. 4.20은 모듈의 길이에 따른 piperazine 5wt%의 이산화탄소 분리효율을 그래프로 나타냈다. 약 95%이상을 처리할 수 있는 유입 gas의 유량은 PVDF #1이 약 350 cc/min, PVDF #2가 약 600 cc/min, 그리고 PVDF #3 가 약 650 cc/min의 순으로 나타났다. 막의 단위면적측면에서 흡수된 이산화탄소 flux를 살펴보면 PVDF #1, PVDF #2 , PVDF #3 순으로 나타났다.

Fig. 4.21은 모듈의 직경의 변화에 따른 piperazine 5wt%의 이산화탄소 분리효율을 그래프로 나타냈다. 약 95%이상을 처리할 수 있는 유입 gas의 유량은 PVDF #1이 약 350 cc/min, PVDF #5가 약 550 cc/min, 그리고 PVDF #6 이 약 750 cc/min의 순으로 나타났다. 막의 단위 면적측면에서 흡수된 이산화탄소 flux를 살펴보면 길이에 따른 변화와 마찬가지로 PVDF #1이 가장 많았고, PVDF #2 , PVDF #3 순으로 나타났다.

Table 4.4 Dimensions of various hollow fiber membrane contactor

		PVDF(#1)	PVDF(#2)	PVDF(#3)	PVDF(#5)	PVDF(#6)
Module	Diameter	0.02 m	0.02 m	0.02 m	0.02 m	0.02 m
	Length	0.23 m	0.33 m	0.43 m	0.23 m	0.23 m
	Surface area per module volume	1391.4 m ² /m ³	1391.4 m ² /m ³	1391.4 m ² /m ³	1391.4 m ² /m ³	1391.4 m ² /m ³
	Volume	72.2 cm ³	103.62 cm ³	135.02cm ³	162.5 cm ³	288.88 cm ³
Fiber	I.D.	830 μm	830 μm	830 μm	830 μm	830 μm
	O.D.	1070 μm	1070 μm	1070 μm	1070 μm	1070 μm
	Pore size	0.03 μm	0.03 μm	0.03 μm	0.03 μm	0.03 μm
	Packing density	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	Number of fiber	130	130	130	293	520

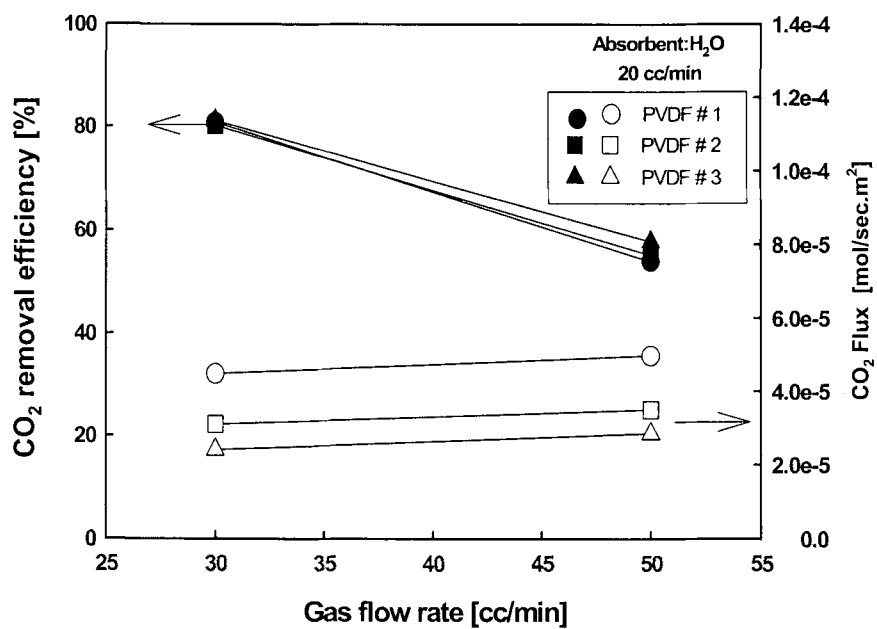


Fig. 4.18 CO₂ removal efficiency and flux of PVDF #1, #2 #3 (water 20 cc/min).

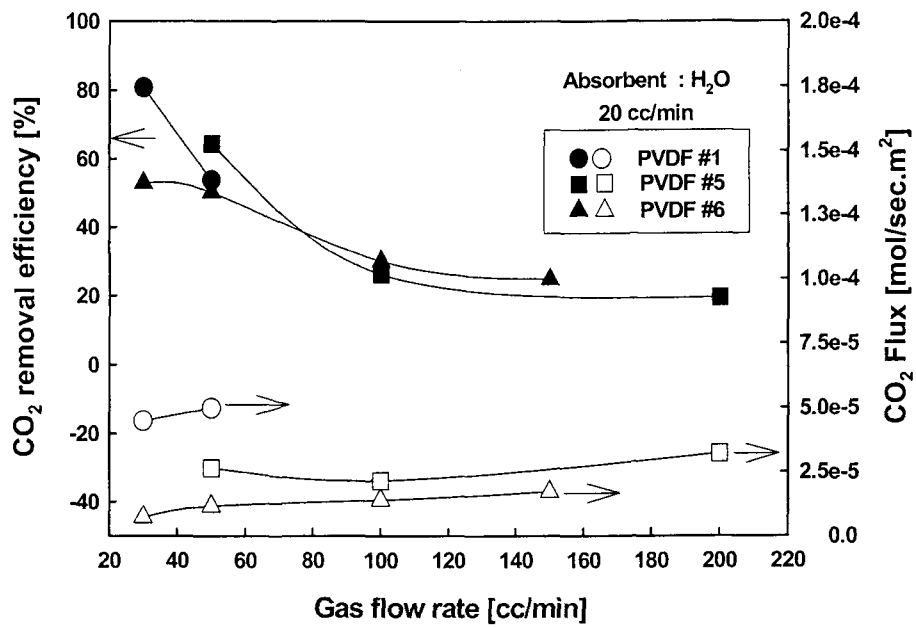


Fig. 4.19 CO₂ removal efficiency and flux of PVDF #1, #5 #6 (water 20 cc/min).

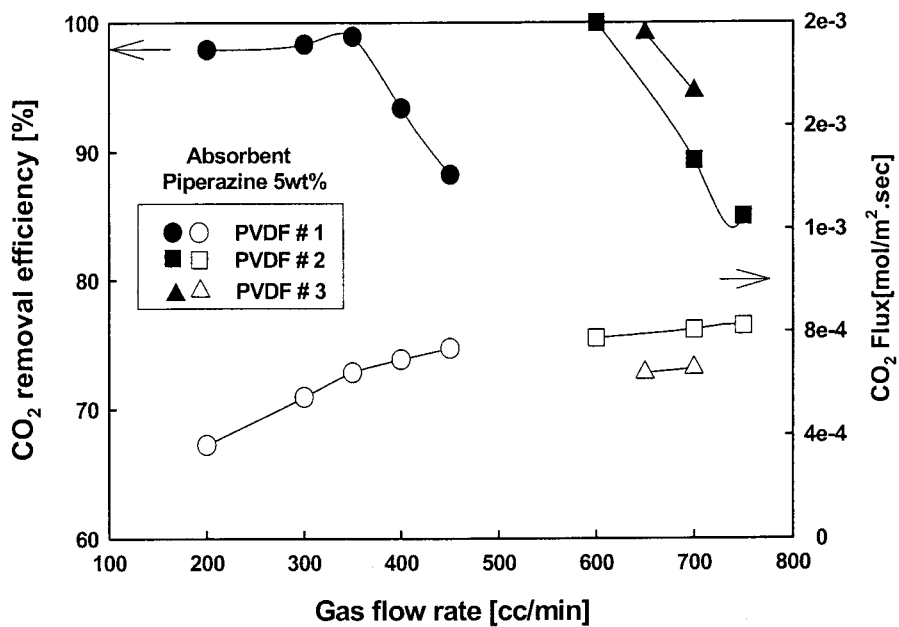


Fig. 4.20 CO₂ removal efficiency and flux of PVDF #1, #2 #3 (piperazine 20 cc/min).

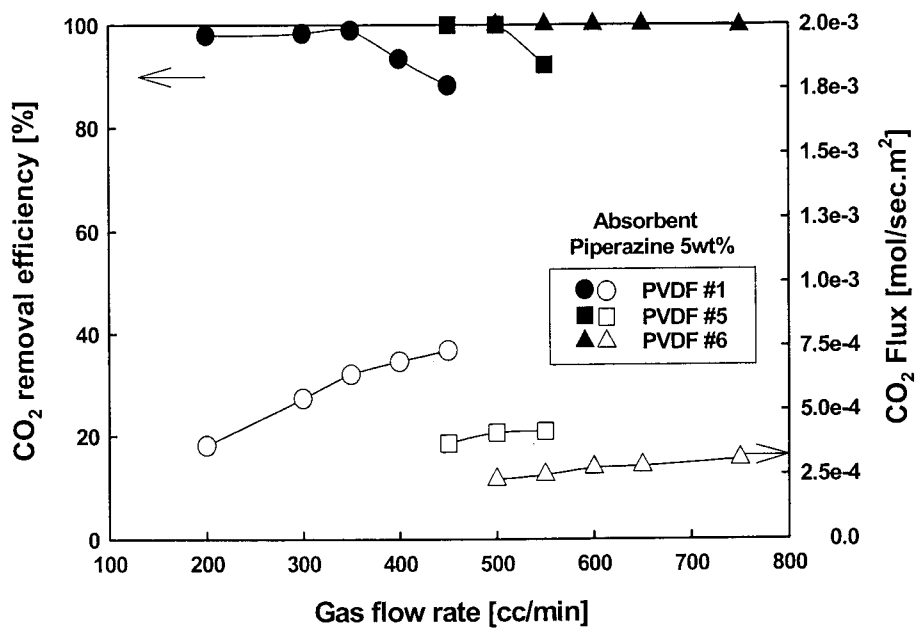


Fig. 4.21 CO₂ removal efficiency and flux of PVDF #1, #5 #6 (piperazine 20 cc/min).

Fig. 4.22는 길이와 직경의 변화를 가진 증공사막의 이산화탄소 flux를 각 증공사막의 전체 막 표면적에 대하여 나타내었다. 길이가 늘어나게 되면 막 전체 표면적은 증가를 하게 된다. PVDF #2에서는 flux가 증가하다 PVDF #3에서는 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 4.22 에서 직경이 늘어날 경우 막 표면적은 현저히 증가하게 되고 표면적의 증가에 따라 PVDF #5와 #6의 flux가 감소하였다. 그러므로 PVDF #2의 housing의 길이는 나머지 두 PVDF #1과 #2 보다 더 적당함을 알 수 있다. 그러나 직경의 증가의 경우 모두 flux의 감소를 나타냈으며 이것은 직경이 커질수록 부피가 증가하여 같은 흡수제 유속 20 cc/min으로 흘렸을 때 막내에서 흡수제의 체류시간이 증가하고, 이 경우 이산화탄소의 농도가 증가하여 flux의 저하를 가져온 것으로 사료된다.

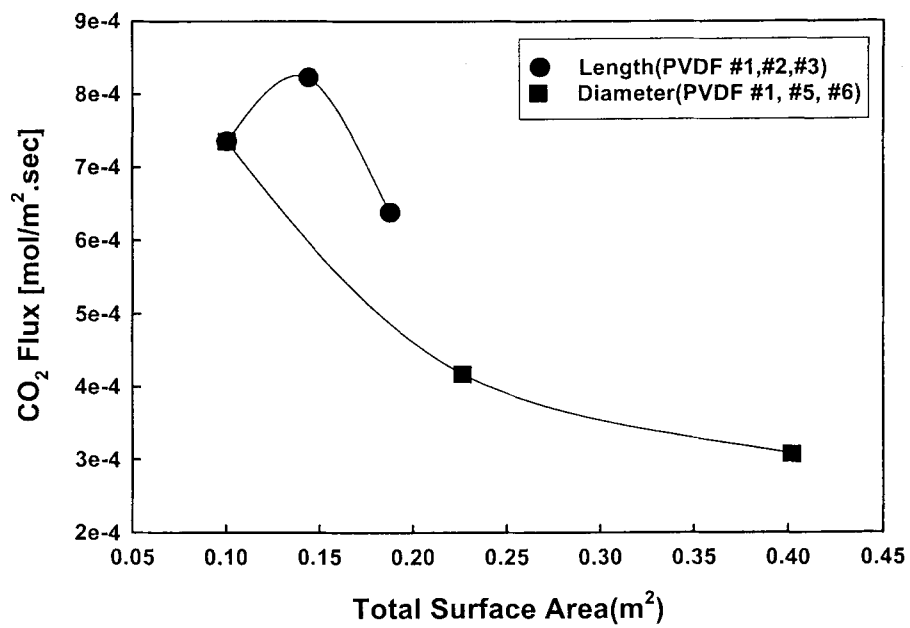


Fig. 4.22 CO₂ flux on total surface area in the case of PVDF #1, #2, #3, #5, #6 .

6. 요약

이 절에서는 PVDF 증공사막을 사용한 막-접촉기 시스템에서 Piperazine과 TEA(triethanolamine)의 혼합흡수제를 사용하여 이산화탄소를 분리·회수할 경우 이산화탄소 흡수율과 반응 kinetics에 대하여 연구하였다.

이산화탄소 흡수실험은 piperazine 0.26M과 0.64M 그리고 TEA 0.38M과 1.13M, 2.26M의 혼합용액을 흡수제로 사용하였고 온도는 303K에서 382K 까지 변화를 주었다. 모든 실험 장비는 앞 절의 혼성시스템과 유사한 장비를 사용하였다. 실험치로는 각각의 혼합 흡수제에 대하여 이산화탄소 분압의 함수에 따른 이산화탄소 흡수율이 측정되었다. 여기서 이산화탄소에 대한 piperazine과 TEA의 혼합흡수제의 흡수능은 주로 piperazine의 농도에 의존함을 알았다. 또한 3차 amine인 TEA는 이산화탄소에 대하여 낮은 흡수능을 가지고 있지만, 증공사막이 사용될 때 TEA의 높은 점도로 인하여 막의 기공 속에서 젖음 현상이 덜 일어나는 장점이 있었다. 따라서 TEA에 piperazine의 첨가는 TEA의 단점인 낮은 분리효율을 향상시킬 수 있는 장점을 지니고 있다. Piperazine의 반응성 측면에서 초기 흡수제의 농도와 이산화탄소의 농도가 높아지면 이산화탄소의 flux 또한 높아짐을 알 수 있고, 온도에 따른 반응속도 상수는 Arrhenius plot를 잘 따름을 알 수 있다. 또한 PVDF hollow fiber의 모듈 직경과 길이를 변화시켜 모듈의 dimension 에 따른 이산화탄소 효율 변화를 측정하였고 그 결과 모듈의 길이가 증가할수록 flux는 증가하다 감소하는 경향을 보였으며, 모듈의 직경이 증가할수록 flux는 계속 감소하는 경향을 나타냈다.

제 5 절 Pilot 규모 hybrid 공정연구

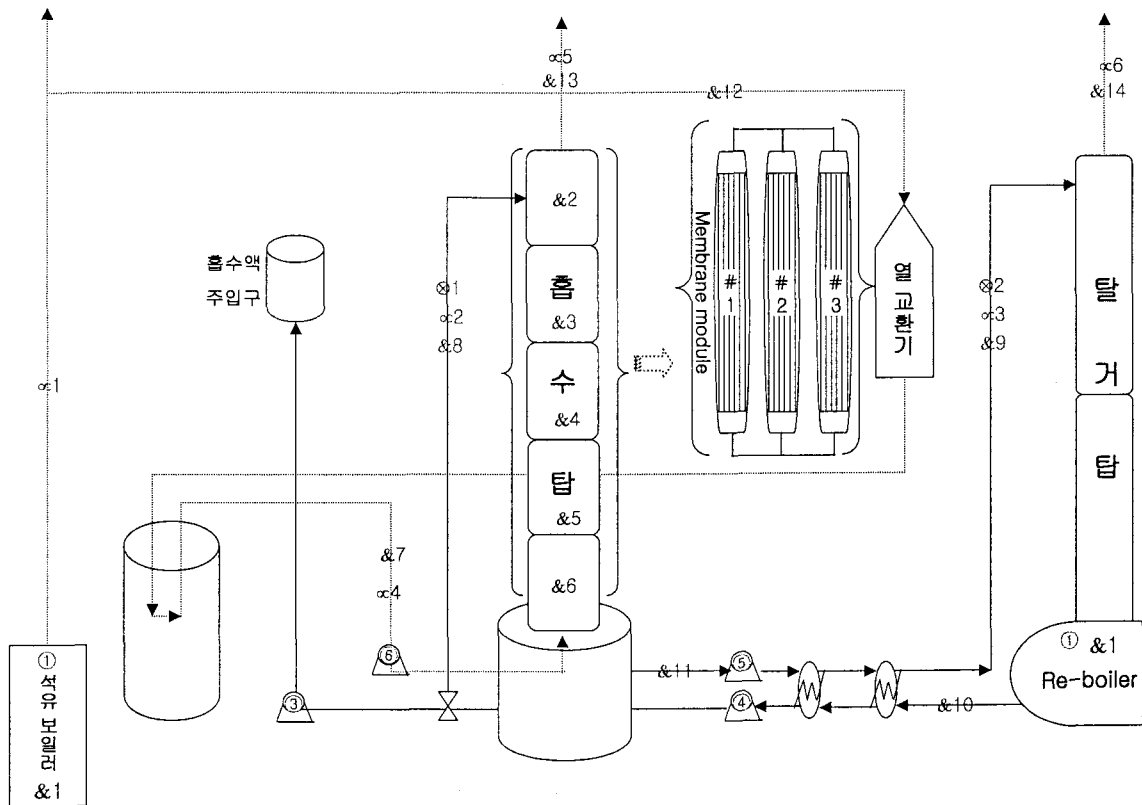
1. 이산화탄소 분리·회수 공정 scale-up

이 절에서는 앞 절의 lab. scale의 막을 이용한 이산화탄소 분리·회수 공정의 단위를 pilot 단위로 증가시켜 유입 gas $5 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 를 처리 할 수 있는 장치를 설계하여 기업화의 전단계로서의 막을 이용한 이산화탄소 분리의 효율성을 확인하고자 하였다. 이 공정은 앞 절의 공정과 마찬가지로 먼저 $5 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 의 유입 가스를 처리할 수 있는 흡수탑과 탈거탑의 연속 시스템을 설계하여 기초를 잡은 후 중공사막 접촉기를 흡수모듈에 첨가하여 장치를 완성시켰다. Fig. 5.1 이 pilot scale 장치에 대한 공정도 이고, 이 장치에 연결되어 있는 세부 장치들의 설명을 나타냈다. 먼저 유입 기체를 직접 생산하기 위하여 경유 연소식 보일러를 설치하였고, 원료로는 실내 등유를 사용하였다. 보일러에서 생산되는 다량의 배 가스 중 일부를 실험을 위해 사용하였고, 생성된 배 가스는 고온 다습하여 냉각기를 설치하여 상온의 건조 배 가스를 만들어 유입 기체로 사용하였다. 흡수탑은 직경이 0.094m, 높이가 2m로 수직으로 연결되어 있으며 흡수탑 내부에는 Packing material (1/2" Rasching ring)이 충전되어 기-액의 접촉면적을 극대화시켰다. 흡수탑에서 이산화탄소를 흡수한 흡수액은 흡수액 저장소에서 펌프를 통해 탈거탑으로 이송되고 탈거탑 하단에 설치되어있는 reboiler로 옮겨져 열에너지로 이산화탄소를 탈거시킨다. 보일러에서 연소된 연소 배가스와 흡수탑 상단을 통하여 배출되는 이산화탄소 농도는 G.C.(도남인스트루먼트, DS 6200)를 통하여 분석하였다. Fig. 5.2는 pilot plant의 장비를 사진으로 나타낸 그림이다.

흡수모듈로 사용하게 될 중공사막 접촉기는 PVDF hollow fiber로 만들어졌으며 3개의 모듈을 만들어 병렬로 연결하였고, 사양은 흡수탑과 비교하여 Table 5.1에 나타냈다. 두 흡수모듈의 부피를 비교하면 흡수탑이 PVDF 모듈보다 약 두 배 큰 부피를 가지고 있다. 단위 부피당 표면적을 비교하면 PVDF 모듈이 흡수탑보다 상당히 큼을 알 수 있다. 중공사막은 PVDF 막으로 O.D.가 $1070 \mu\text{m}$ 인 것과 $800 \mu\text{m}$ 인 것 2가지를 제조하여 이산화탄소 분리효율을 비교하였다. O.D. $800 \mu\text{m}$ 인 막이 $1070 \mu\text{m}$ 인 막보다 전체 표면적이 약 1.4배 더 컸다.

Table 5.1 Absorption module dimension of packed column and PVDF module.

	Packed Column	Desorption column	PVDF Module	PVDF Module
Diameter	0.094 m	0.095 m	0.076 m	0.076 m
Length	2 m	1.56 m	0.52 m	0.52 m
Surface Area	372 m ² /m ³	–	1541.69 m ² /m ³	2149.5 m ² /m ³
Volume	0.0138 m ³	–	(0.00237 x 3) m ³	(0.00237 x 3) m ³
Fiber	I.D.		830 μm	660 μm
	O.D.		1070 μm	800 μm
	Pore size		0.03 μm	0.023 μm
	Packing density		0.45	0.45
	Number of fiber		2050	3900



T : Temperature controller
 & : Temperature display
 α : Flow rate display
 ⊗ : Flow rate controller
 ①~⑥ : on off pump

&7 : 흡수탑 유입 gas 온도
 &8 : 흡수탑 유입 흡수제 온도
 &9 : 탈거탑 유입 흡수제 온도
 &10 : Re-boiler 배출 흡수제 온도
 &11 : 흡수탑 배출 흡수제 온도
 &12 : 공급 배기 Gas 온도
 &13 : 흡수탑 상부 배출 Gas 온도
 &14 : 탈거탑 상부 배출 Gas 온도

⊗1 : 탈거탑 유입 흡수량 조절
 ⊗2 : 흡수탑 유입 흡수량 조절

T : 보일러 온도 조절기
 &1 : 흡수탑 내부 온도 (T1)
 &2 : 흡수탑 내부 온도 (T2)
 &3 : 흡수탑 내부 온도 (T3)
 &4 : 흡수탑 내부 온도 (T4)
 &5 : 흡수탑 내부 온도 (T5)
 &6 : 흡수탑 내부 온도 (T6)

α1 : 연소 가스 공급 유량
 α2 : 흡수탑 유입 흡수액 공급 유량
 α3 : 탈거탑 유입 흡수액 공급 유량
 α4 : 흡수탑 유입 Gas 공급 유량
 α5 : 흡수탑 상부 배출 Gas 공급 유량
 α6 : 탈거탑 상부 배출 Gas 공급 유량

① 경유보일러 on off pump
 ② 응축수 공급 on off pump
 ③ 흡수제 공급 on off pump
 ④ 흡수탑 순환 on off pump
 ⑤ 탈거탑 순환 on off pump
 ⑥ 연소 가스 공급 on off pump

Fig. 5.1 Pilot scale drawing and explanation on each unit.

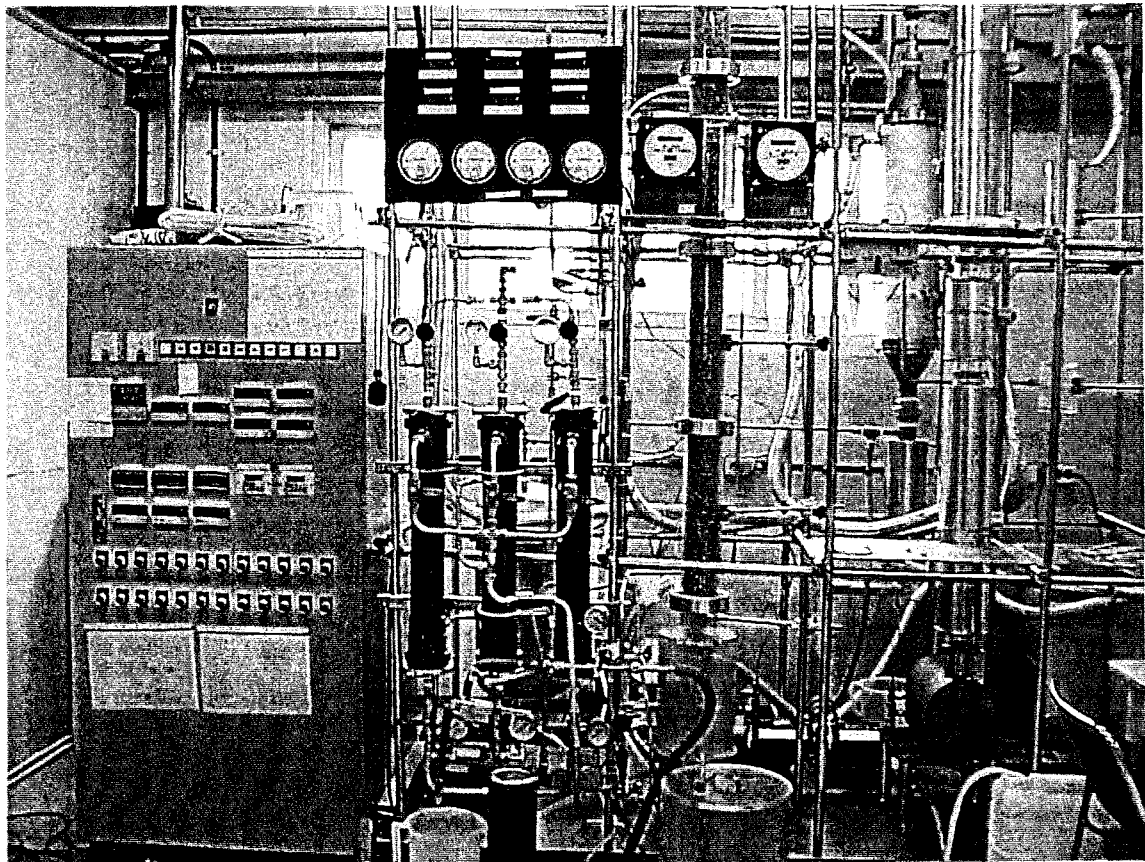


Fig. 5.2 Picture of pilot plant.

2. 보일러 배기가스 성분 분석

이산화탄소 분리·회수 실험의 유입 기체로 사용되는 보일러 배가스의 성분을 분석하기 위하여 먼저 이루어져야 할 것은 유입기체의 수분을 최대한 제거해야 한다. 그리하여 G.C.로 들어오는 가스 중간에 실리카겔을 장착하여 수분을 제거하였다. 보일러 점화 후 약 30 분이 경과한 후 유입 배가스의 성분을 분석을 수행하였고, 결과가 Table 5.2에 나타났다. 현재 사용하고 있는 G.C. column(carbosphere 80/100)에서는 N_2 와 CO_2 는 잘 분리할 수 있지만 N_2 와 O_2 가 잘 분리되지 않았다. G.C.에 의해 분석된 feed gas 중의 이산화탄소의 양은 약 11.1%였고, 이것을 검증하기 위하여 대기가스 분석 기기인 Greenline II의 장비를 사용하여 유입 기체를 분석하였다. 여기서의 이산화탄소 양은 전체양의 10.8%정도로 G.C.에서의 이산화탄소 양과 비슷한 결과를 보였다. 보일러 배가스에서는 미량의 CO, SO_2 , NO_x 등이 검출되었지만 양이 적은 관계로 무시하였다.

다음으로 사용할 G.C.의 calibration을 수행하였다. CO_2 함량이 5%, 10%, 15%인 표준 gas를 사용하여 G.C. calibration 하였다. Fig. 5.3과 Fig. 5.4는 N_2 gas와 CO_2 gas의 calibration 그래프를 나타냈다.

Table 5.3은 Fig. 5.3과 Fig. 5.4의 calibration 그래프를 이용하여 혼합기체 CO_2 20%(N_2 balance)를 적용 sample로 하여 검증한 결과이다. 약 3%의 오차를 나타냈다.

Table 5.2 Analysis of boiler combustion gas as feed gas in bench scale system.

	CO	CO ₂	N ₂	O ₂	Temp. _{gas}	Temp. _{amb}	Eff	λ
Greenline II	4 ppm	10.8 %		6.7 %	25 °C	21 °C	99.8 %	1.47
G.C.	-	11.1 %	88.9 %					

CO	NO _x	SO ₂
4 ppm	47 ppm	1 ppm

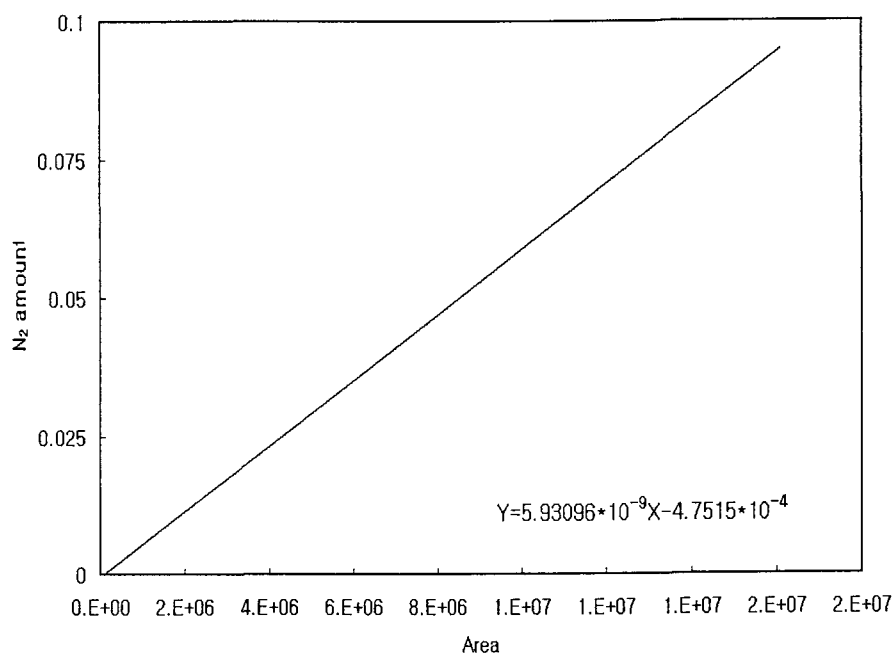


Fig. 5.3 Calibration of N₂ gas .

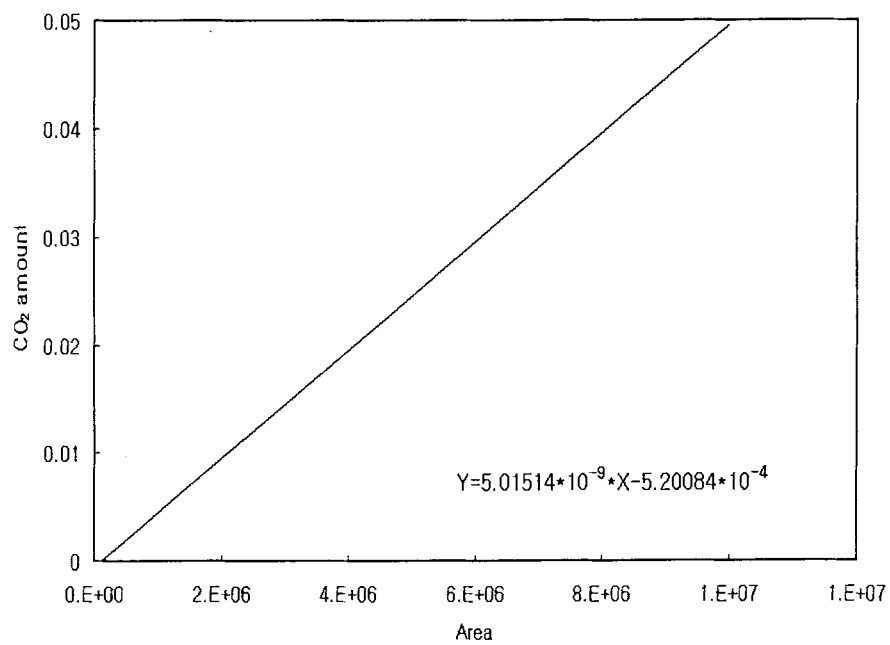


Fig. 5.4 Calibration of CO₂ gas.

Table 5.3 Application of CO₂ 20%(N₂ balance) standard gas .

Mixture gas	Area	Amount	Percentage[%]
N ₂ (80 v%)	133172998	0.789369	77.55723
CO ₂ (20 v%)	45649775	0.22842	22.44277
Total		1.01	100

3. 실험 결과

가. Packed column 에서의 이산화탄소 흡수

Feed gas 5 Nm³/hr를 처리하기 위한 pilot scale 에서의 이산화탄소 흡수 실험을 위한 예비 실험을 수행하였다. 탈거탑이 장착된 이산화탄소 흡수·탈거 장비를 사용하여 흡수제 MEA 5wt%를 가지고 본 실험으로 들어가기 전 이산화탄소 흡수 예비 실험을 수행하였다. 재비기의 온도를 80℃로 하였다.

Fig. 5.5는 MEA 5wt%의 흡수제를 가지고 pilot scale에서 실험한 결과이다. Feed gas flow rate을 40 L/min으로 고정시키고 흡수제 유속을 증가시켰을 경우의 이산화탄소 제거효율과 단위 부피당 흡수량을 나타냈다. 흡수제의 유속이 증가할수록 제거효율과 흡수량이 증가하는 경향을 보였고, 흡수제 유속 22 L/min에서 약 99%의 효율을 나타냈다. 이 결과를 비교하기 위하여 쌍용 연구소에 설치된 pilot plant에서 수행된 이산화탄소 제거효율과 흡수율 Fig. 5.5 에 나타냈다. 여기서의 유입 가스는 CO₂/N₂(20%)의 혼합기체를 사용했기 때문에 직접적인 비교는 할 수 없지만, 단위 부피당 흡수량만을 비교해 보면 지금의 pilot scale에서의 흡수량이 약 7 배가량 적게 나타났다.

Pilot scale의 예비실험의 결과가 상당히 안 좋게 나타난 원인을 분석해보면, 탈거탑의 온도를 80 °C로 낮게 설정하여 탈거에 상당한 어려움이 있었고, 정확한 분석값을 알아보기 위해서는 정상상태에 도달한 후의 값을 취해야 하는데 여기서의 data는 초기 단계의 data를 취했기 때문에 상당한 오차가 있을 것으로 예상된다.

본 실험으로 들어와서 이산화탄소 농도 11%의 Feed gas를 가지고 흡수탑에서 흡수제 농도 MEA 20 wt%를 가지고 5Nm³/hr 처리의 이산화탄소 흡수 실험을 실시하였다.

Fig. 5.7은 MEA 20 wt%일 경우, 흡수탑의 연속 시스템에서 흡수제 유량과 feed gas 유량의 변화에 따른 이산화탄소 분리효율의 결과를 나타낸 그래프이다. 유입 흡수제의 유량이 일정할 경우 feed gas의 유량 70L/min을 기준으로 이전에서는 분리효율의 증가를 보이다 이후에서는 feed gas의 유량이 증가함에 따라 효율의 저하를 나타냈다. 이론적으로는 feed gas 70 L/min 이후에서도 분리효율 100 %를 보여야 하지만 실험적 오차에 의해 100%이하의 분리효율을 보였다. Feed gas의 유량이 일정할 경우 흡수제의 유량이 증가할수록 흡수 능력의 증가로 인해 높은 분리효율을 보였다. MEA 20wt%의 경우 흡수탑에서는 약 95%의 분리효율을 보일 경우 feed gas 처리 용량은 약 4 Nm³/hr를 보였다.

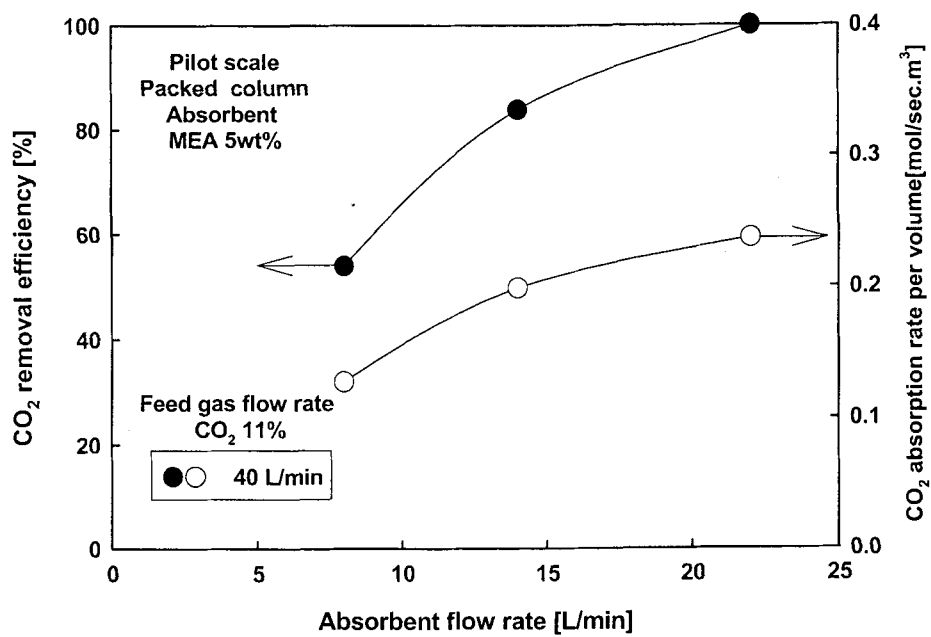


Fig. 5.5 CO₂ removal efficiency and absorption rate per volume in packed column of pilot scale (MEA 5wt%).

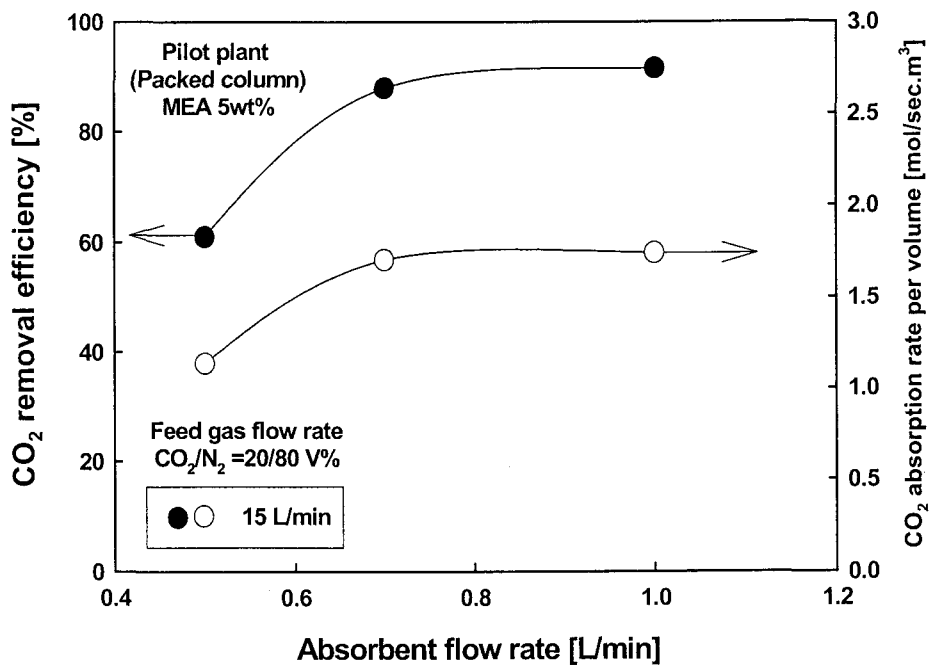


Fig. 5.6 CO_2 removal efficiency and absorption rate per volume in packed column of pilot scale(MEA 5wt%)(SSANGYONG).

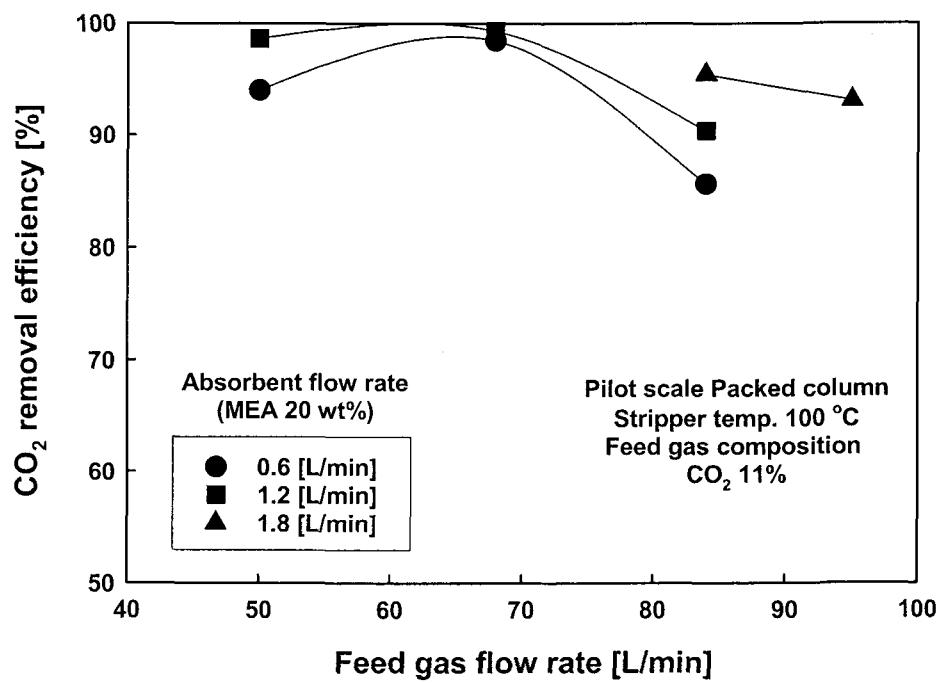


Fig. 5.7 CO₂ removal efficiency on feed gas flow rate in packed column(MEA 20wt%).

나. PVDF 중공사막에서의 이산화탄소 흡수

Fig. 5.8은 흡수 모듈을 PVDF membrane contactor(O.D. 1070 μm)를 사용했을 경우 이산화탄소 분리효율과 흡수율을 Packed column과 비교한 그래프이다. Membrane은 3개의 module중에 한 개의 module 만을 사용하였고 한 모듈의 부피는 0.000237m³ 이다. 흡수제는 MEA 20wt%, 흡수제 유량은 0.6 L/min으로 고정시켰을 경우 gas flow rate을 변화시켜 가며 이산화탄소 효율을 나타내었다. 약 95%의 분리효율을 나타낼 경우 PVDF 막에서 처리할 수 있는 feed gas의 용량은 약 50 L/min이고, packed column에서 처리할 수 있는 용량은 약 70-80 L/min으로 나타났다. 좀 더 정확한 비교를 위해 단위 모듈 부피당 흡수율을 비교해 보면 PVDF 막이(O.D. 1070 μm) packed column보다 약 3배가량 높은 흡수율을 보였다. Fig. 5.9는 PVDF 중공사막(O.D. 1070 μm)을 흡수모듈로 사용했을 경우, TEA 5wt%와 MEA 5wt%의 혼합흡수제에 대한 이산화탄소 분리효율과 흡수율을 흡수제 유속에 따라 비교한 그래프이다. 흡수제 유속 0.6L/min에서 95%이상의 분리효율을 보이는 유입 가스 유량은 약 25 L/min으로 나타났다. 일정한 유입 가스 유량에서, 흡수제 유속이 증가할수록 높은 분리효율을 기대했지만 그래프에서 보여지는 바와 같이 흡수제 유속이 1.2L/min에서 1.8 L/min 으로 증가해도 효율의 변화는 보이지 않았다. 이것은 흡수제 유속이 어느 정도 까지 증가하면 탈거탑의 재비기에 남아있는 이산화탄소를 함유한 흡수제가 일정시간 머물러 있지 못하고 빠른 속도로 순환하기 때문에 완전한 탈거가 이루어지지 않아 나타나는 현상으로 사료된다. Fig. 5.10은 PVDF 중공사막(O.D. 800 μm)을 흡수모듈로 사용했을 경우, TEA 5wt%와 MEA 5wt%의 혼합흡수제에 대한 이산화탄소 분리효율과 흡수율을 흡수제 유속에 따라 비교한 그래프이다. 흡수제 유속 1.8L/min에서 95%이상의 분리효율을 보이는 유입 가스 유량은 약 35 L/min(2.1 Nm³/hr)으로 나타났다. O.D.가 1070 μm 인 막과 800 μm 인 막의 단위 부피당 이산화탄소 흡수량비교하면 O.D. 가 800 μm 인 막이 약 1.2배 높은 흡수율을 보였다. Fig. 5.11은 packed column 과 중공사막의 분리효율 95%이상을 보이는 곳에서의 기-액비와 이산화탄소 흡수율을 비교한 그래프이다. 먼저 MEA 20wt%의 흡수제를 사용할 경우, 흡수탑은 83:1, 중공사막(O.D. 1070 μm)은 67:1, 기-액비를 보였다. 단위 모듈 부피당 이산화탄소 흡수율을 비교하면 중공사막이 약 5배가량 더 많은 흡수율을 보였다. 중공사막 O.D. 1070 μm 에서 MEA의 농도를 줄인 혼합흡수제 TEA 5wt%와 MEA 5wt%는 약 42:1의 기-액 비를 보였고, 중공사막 O.D. 800 μm 에서 MEA의 농도를 줄인 혼합흡수제 TEA 5wt%와 MEA 5wt%는 약 20:1의 기-액 비를 보였다. 이 결과로부터 유추할 때 한 개의 중공사막 대신 2개의 중공사막을 병렬연결 시켜 운전한다면 낮은 흡수제 농도로도 기존의 흡

수탑에서 처리할 수 있는 양 만큼의 이산화탄소를 분리·회수할 것이라 기대한다

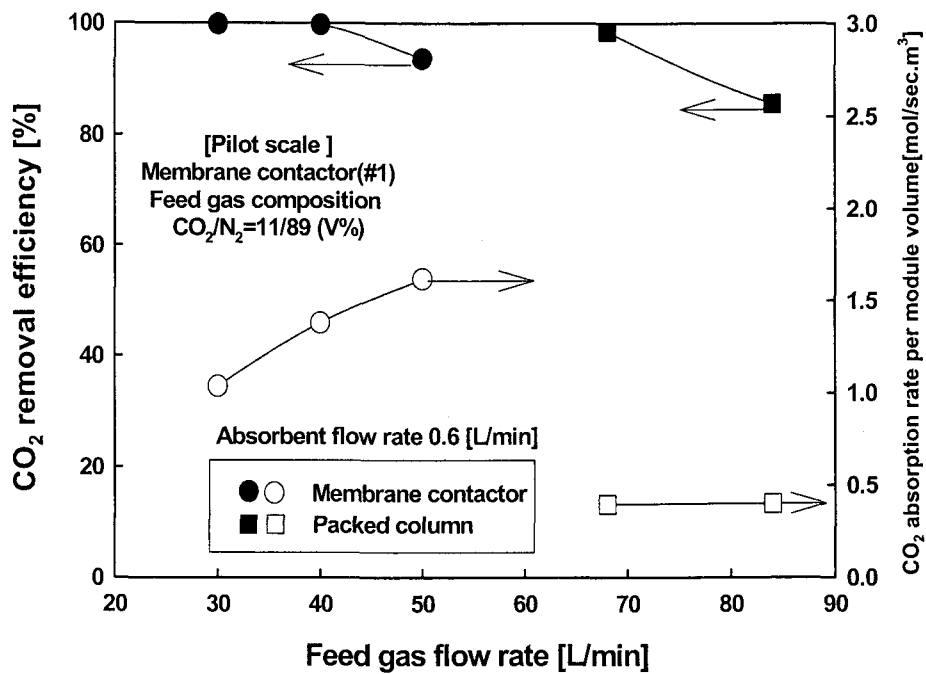


Fig. 5.8 CO₂ removal efficiency on feed gas flow rate in PVDF hollow fiber membrane contactor(O.D. 1070 μ m, #1) and Packed column (MEA 20wt%).

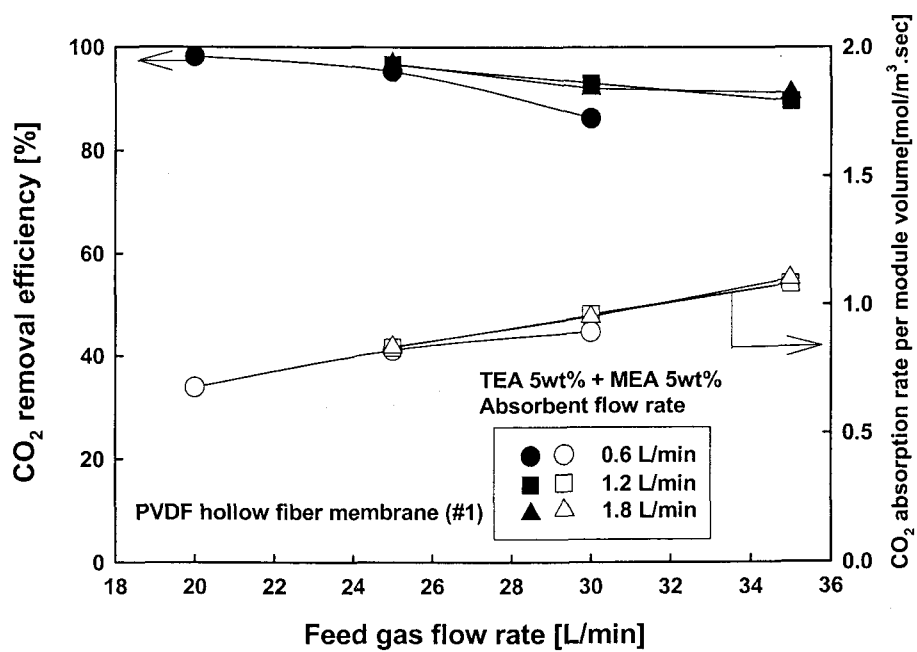


Fig. 5.9 CO₂ removal efficiency on feed gas flow rate in PVDF hollow fiber membrane contactor(O.D. 1070 μ m, #1).

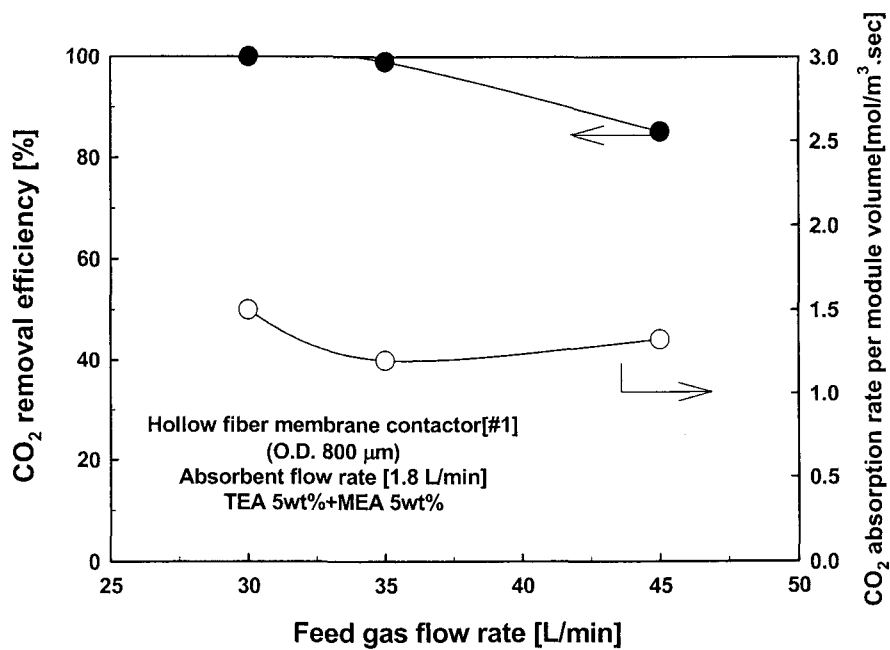


Fig.5.10 CO₂ removal efficiency and absorption rate per module volume on feed gas flow rate in PVDF hollow fiber membrane contactor(O.D. 800 μm , #1).

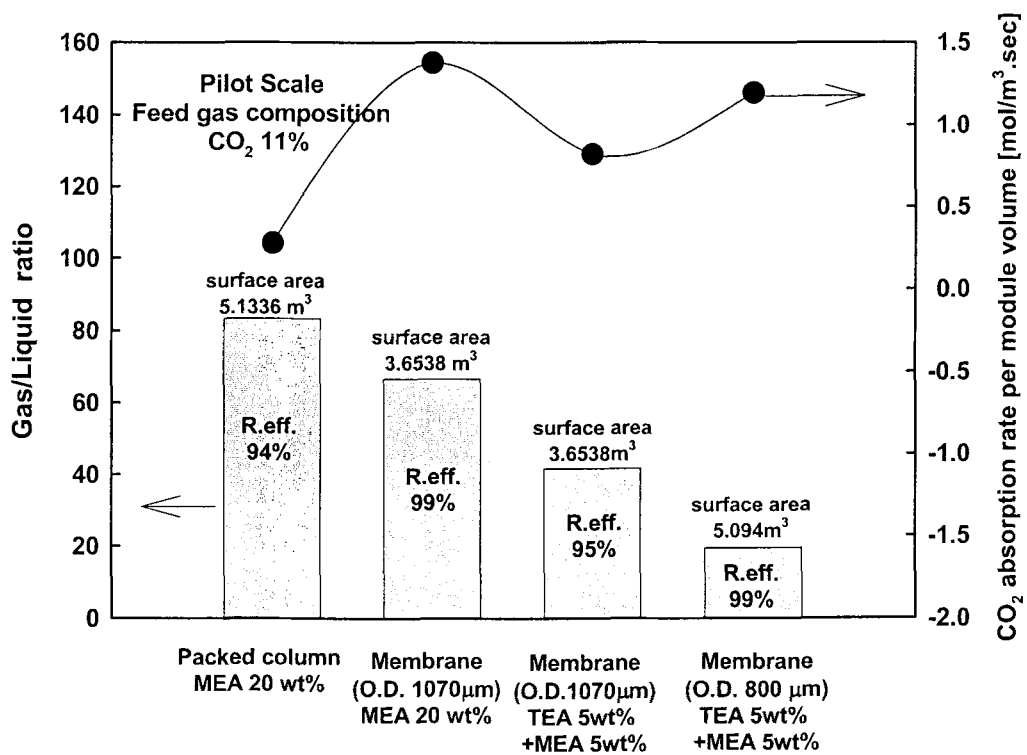


Fig. 5.11 Gas-Liquid ratio and CO₂ absorption rate per module volume of packed column and membrane contactor.

4. 요약

이 절에서는 앞 절의 lab. scale의 막을 이용한 이산화탄소 분리·회수 공정의 단위를 pilot 단위로 증가시켜 유입 gas $5 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 를 처리할 수 있는 장치를 설계하여 기업화의 전단계로서의 막을 이용한 이산화탄소 분리의 효율성을 확인하고자 하였다. 현재 이산화탄소 분리·회수 장치로 가장 많이 사용되고 있는 흡수탑을 먼저 설계하여 MEA 20 wt%의 흡수제로 $5 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 의 유입 기체를 처리할 수 있는가를 확인하였고, 이 장치의 흡수모듈을 대형 중공사막으로 대체하여 MEA 5wt%와 TEA 5wt%의 새로운 혼합흡수제를 이산화탄소 흡수제로 사용하여 흡수탑에서의 이산화탄소 분리효율과 비교하였다. MEA 20wt%의 흡수제를 사용할 경우, 흡수탑은 83:1, 중공사막은 67:1의 기-액비를 보였고 중공사막에서 MEA의 농도를 줄인 혼합흡수제 TEA 5wt%와 MEA 5wt%는 약 42:1의 기-액 비를 보였다. 이 결과로부터 유추할 때 한 개의 중공사막 대신 2개의 중공사막을 병렬연결 시켜 운전 한다면 낮은 흡수제 농도로도 기존의 흡수탑에서 처리할 수 있는 양 만큼의 이산화탄소를 분리·회수 할 것이라 기대한다.

제 6 절 막접촉기 hybrid 공정의 경제성 평가

이산화탄소 회수 비용은 화석연료 연소 배기가스로부터 이산화탄소의 회수-수송-저장에 드는 총비용 중에서 약 75-80%를 차지할 것으로 예상되고 있으므로, 저렴한 이산화탄소 분리 회수 기술이 매우 중요하다. 식품이나 비료공업 등에 이산화탄소를 공급하기 위하여 화석연료 배가스에서 이산화탄소를 회수하는 기술이 상용화 가동되고 있지만 온실가스 감축을 목적으로 화력 발전소 등에 적용하기 위해서는 이산화탄소 회수 에너지 및 장치비를 획기적으로 삭감하여야 한다. 미국에서도 2015년까지의 개발 목표가 기존의 이산화탄소 회수 및 저장 비용인 탄소 1톤 (TC)당 100-300달러를 10달러 이하 수준으로 낮추는 것이다.

1. 흡수 모듈의 이산화탄소 분리 제거 비용 평가

본 연구 과제에서 개발한 분리막 접촉기 hybrid 공정을 실제 적용하기 위한 실증화 검토의 과정으로 이산화탄소 분리 회수 공정으로서의 경제성 평가를 실시하고, 기존의 흡수법 등의 공정과 비교 검토하였다. 이는 기존의 이산화탄소 분리·회수를 위한 흡수법 공정 중의 충전탑(packed tower) 대신에 중공사막 접촉기를 이용하여 이산화탄소를 흡수 제거할 경우, 그 경제성 평가 및 비교를 통해 혼성시스템의 장점 및 효과를 극대화시킬 수 있다. 앞의 결과에서도 나타난 것과 같이 흡수 모듈 단위 부피당 이산화탄소 제거효율 면에서 막 접촉기가 충전 흡수탑 보다 2-3배 이상 높으므로, 흡수모듈 장치의 부피를 그 만큼 줄일 수 있다. 모듈 부피의 감소는 주변 설비 배관경을 줄일 수 있으므로, 투자비용 측면에서도 그 효과를 기대할 수 있다. 또한, 모듈 설치 공간이 크지 않으므로, 기존의 이산화탄소 분리·회수 공정을 크게 바꾸지 않는 범위에서 충전 흡수탑 대신에 유연하게 적용할 수 있는 장점도 있다.

기존의 공정과 경제성 비교를 위해, 충전 흡수탑과 막 접촉기 장치에 대한 투자비용의 비교를 통해 이산화탄소 회수 비용을 평가하였다. 주변 설비 및 운전비용의 경우, 기존의 충전탑 공정과 막접촉기 혼성시스템에 대해 큰 차이가 없는 것으로 가정하면, 흡수 장치만의 비교를 통해서도 경제성 검토가 가능할 것으로 판단된다. 막 접촉기에 사용되는 각 중공사막 및 흡수모듈의 가격과 사양을 Table 6.1에 나타내었으며, 모듈 가격은 다음과 같이 예측하였다.

$$\text{Module cost(₩)} = \{[\text{Fiber cost(₩/m}^3)] [\text{Packing density}] [\text{Module volume(m}^3)]\} \\ + \{ \text{Housing cost of module(₩)} \}$$

충진탑 모듈의 비용은 충전 재료(raching ring) 및 housing 비용으로부터 예측하였다.[1] 각 모듈의 이산화탄소 회수 비용은 다음과 같이 예측하였다.

Recovery cost(₩/kg-CO₂)

$$= [\text{Module cost(₩)}] / \{[\text{Recovered CO}_2(\text{kg/yr})][\text{life time(yr)}]\}$$

앞의 본 연구 실험 결과로부터 연소가스 5 Nm³/hr 처리용량의 각 모듈 부피를 예측한 앞 절의 data를 근거로 하여 각 흡수 모듈의 사용 연한(life time)에 따른 이산화탄소 회수 비용을 산출하여 Fig. 6.1에 나타내었다. 예상할 수 있었던 것과 같이 모듈의 내구성이 좋을수록 회수 비용이 감소하므로 경제성 면에서 유리하고, 상대적으로 가격이 높은 PP 중공사막의 경우에 대해서는 그 효과가 더 크게 나타나고 있다. 기존의 충전탑은 초기 투자비용이 높지만 사용 기한이 길므로, 막 접촉기의 경우도 중공사 막의 내구성을 향상시키는 것이 모듈의 경쟁력을 높일 수 있는 좋은 방법일 것으로 생각된다. 막접촉기 모듈을 기존의 충전 흡수탑의 사용 연한이 20년 일 경우(58.1 ₩/kg-CO₂)와 비교하면, PP 및 PVDF(OD=800 μ m) 중공사의 사용 연한이 각각 3년 및 2년(49.4 ₩/kg-CO₂) 이상이 되어야 막접촉기의 경제성을 기대할 수 있을 것으로 보인다. 또 다른 한가지 가능성은, 앞의 결과에서 막접촉기 모듈로 가장 적합할 것으로 기대되는 PVDF 막접촉기 모듈에 대해서 중공사의 외경을 700 μ m으로 줄이고 packing density를 0.5로 확대하여 모듈 부피당 이산화탄소 회수 능력을 개선함으로써 모듈(20 Nm³/hr) 사용 연한 1년 정도만으로도 CO₂ 회수 비용을 49.2 ₩/kg-CO₂까지 줄일 수 있어 기존의 충전탑(58.1 ₩/kg-CO₂(사용연한=20년))에 비해 경제적으로 이산화탄소를 분리 회수할 수 있을 것이다. PVDF 중공사막의 내구성을 2-3년으로 향상시키면, 회수 비용이 더욱 감소되어 기존의 공정에 비해 상당히 경제적인 공정으로 기대된다. 처리 용량에 대해서 필요한 각 모듈 부피의 경우도, 앞의 결과에서도 나타난 것과 같이 막 접촉기의 단위 부피당 이산화탄소 흡수량이 많으므로, 충전탑에 비해 작은 부피의 모듈로 많은 양의 이산화탄소를 흡수 제거할 수 있다. 기-액간의 유효 접촉 면적이 흡수 모듈 크기에 결정적인 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

실제 산업 현장의 배기가스 처리량은 수만-수십만 Nm³/hr 규모이므로, 이산화탄소 분리 회수를 위해 흡수탑 및 막접촉기 공정을 scale-up 할 경우에 대해서 각 공정들을 비교 검토하였다. 기존 흡수탑 공정은 한국전력연구원에서 서울화력발전소에 2002년도에 설치한 약 450 Nm³/hr의 배기가스 처리 규모 pilot-plant 설비를 기준으로 하여 막접촉기와 비교하였다. 흡수탑 공정의 자세한 사양 및 이를 막접촉기 공정으로 대체할 경우의 각 사양을 Table 6.2에 나타내었다. 이산화탄소 분리 회

수용 직경 0.4m, 높이 22m의 흡수탑을 대체하기 위해서는 매년 직경 0.125m, 길이 1.5m의 PVDF 중공사막 접촉기 모듈 23개가 필요하며, 이 공정을 20년간 사용할 경우 흡수탑 공정의 이산화탄소 회수 비용은 16 ₩/kg-CO₂까지 감소하는 반면, 막접촉기 공정은 49.2 ₩/kg-CO₂로 거의 변화가 없다. 이는 각 장치의 특성에 기인한 것으로 공정이 대형화됨에 따라 처리 용량에 따른 막모듈의 장치 투자비가 흡수탑에 비해 보다 직선적으로 증가하기 때문으로 사료된다. 그러므로, 막접촉기 공정은 중소형 용량의 이산화탄소 분리 회수에 보다 적절할 것으로 보이며, 중대형 공정에 보다 경쟁력을 가지기 위해서는 중공사막의 내구성 및 흡수 성능 향상 등을 통한 모듈 비용 개선이 필요할 것으로 판단된다.

Table 6.1 Dimensions and cost of absorbers for CO₂ recovery

Hollow fiber	Porosity[-]	Outer dia.[mm]	Cost
PTFE hollow fiber (Sumimoto)	0.7	1.9	10,000[₩/m]
PP hollow fiber (Memtech)	0.7	0.55	75[₩/m]
	5 Nm ³ /hr Fiber OD=0.5mm, Packing density=0.45 Module ID=0.075m, Length=0.52m		1,650,000[₩/ea]
PVDF hollow fiber (KRICT)	-	1.1-0.8	50[₩/m]
	5 Nm ³ /hr Fiber OD=0.8mm, Packing density=0.46 Module ID=0.075m, Length=0.52m		1,104,000[₩/ea]
	20 Nm ³ /hr Fiber OD=0.7mm, Packing density=0.50 Module ID=0.125m, Length=1.5m		2,200,000[₩/ea]
Packed tower	5 Nm ³ /hr Tower ID=0.094m, Height=2.0m Packing materials ; Pro-Pak		13,000,000[₩/ea]

Module packing density = 0.4-0.5

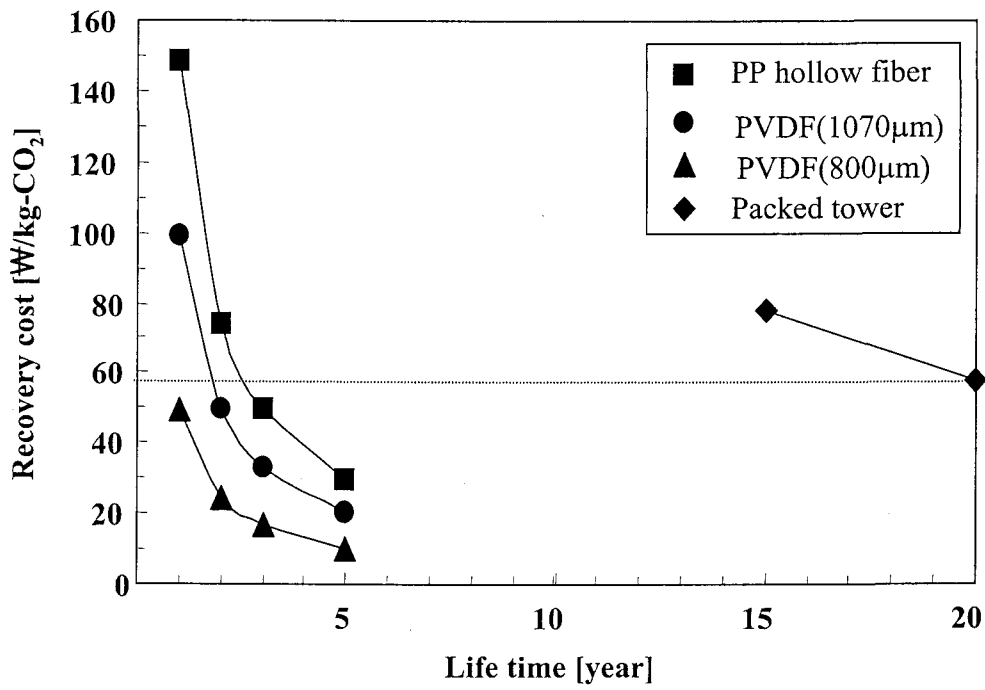


Fig. 6.1 CO₂ recovery cost of absorption modules.

Table 6.2 Properties for large-scale CO₂ recovery process

	Packed tower (KEPRI)	Membrane contactor (PVDF, KRICT)
Dimensions	450 Nm ³ /hr Tower ID=0.4m, Height=22m	20 Nm ³ /hr Fiber OD=0.7mm, Packing density=0.50 Module ID=0.125m, Length=1.5m
Capital cost	전체 장치비의 약 15% 18억×0.15 = 2억7천만원	(220만원/모듈)×23모듈 = 5,060만원
Life time	공정 20년간 운전 CO ₂ 회수량/2억7천만원	공정 20년간 운전(내구연한 1년) CO ₂ 회수량/(5,060만원×20)
Recovery cost	CO ₂ 회수량이 같다고 가정하면, (Membrane contactor)/(Packed tower) = 3.75	

2. 이산화탄소 분리 공정의 전력 원단위 평가

각 이산화탄소 분리 회수공정들의 보다 정밀한 비교를 위해서 운전비용을 전력 원단위(power basic unit, kWh/Nm³-CO₂)로 산출하여 평가하였다. 막접촉기 공정에 대해서는 5 Nm³/hr 규모의 배기 가스를 처리하는 막접촉기-탈거탑 연속 순환식 hybrid 공정을 실제로 운전하면서, 전력 계량기를 이용하여 이산화탄소 회수 전력 원단위를 측정하였다. 막접촉기 혼성 공정의 평균 전력 원단위는 0.39 kWh/Nm³-CO₂로 흡수탑 공정의 0.58 kWh/Nm³-CO₂에 비해서 30% 이상 분리 회수 에너지가 절감되었다. 각 공정의 전력 원단위에는 흡수제 수송 펌프 2대, 공급 가스 송풍기 1대, 탈거탑 reboiler 및 순환 냉각기 2대의 전력 소모량이 포함되어 있으며, 주로 reboiler 및 냉각기의 전력 소모량이 전체의 70-80%를 차지한다. 그러므로, 고농도의 아민 흡수제를 사용한 흡수탑 공정(reboiler=105℃)에 비해 저농도의 아민 혼합 흡수제를 사용한 막접촉기 공정(reboiler=80℃)의 탈거탑에서 흡수제 재생 에너지 감소가 전력 원단위 개선에 주로 기여한 것으로 생각된다. Fig. 6.2에 그 외의 흡착법(일본 동경전력), PSA(일본 NKK) 및 심냉(일본 중부전력), 막분리(한국 에너지연구원) 혼성법 같은 각종 이산화탄소 분리 회수 공정들의 전력 원단위를 비교하여 나타낸 것과 같이[34], 본 연구 개발의 막접촉기 혼성 공정이 전력 원단위 개선에 가장 효과적이었다.

각 이산화탄소 분리 회수 공정들의 전력 원단위로부터 탄소 1톤당 분리 회수 비용(\$/TC)을 산출하여 Fig. 6.3에 나타내었다. 평균 전력 단가는 100 ₩/kWh로 하였다. 기존의 흡착 및 심냉 분리법은 약 150-500 \$/TC에 이르렀으며, 두 공정을 결합한 혼성 공정이 60-100 \$/TC로 비교적 경제적이었다. 그 중에서도 본 연구의 막접촉기 혼성 공정이 60.7 \$/TC로 이산화탄소 회수 비용이 가장 저렴하였다. 그러나, 앞에서 언급한 바와 같이 온실가스 저감에 의한 산업계에 미치는 영향을 최소화하기 위해서는 이산화탄소 분리 회수 비용을 2015년까지 10 \$/TC (미국 DOE)까지 획기적으로 줄여야 한다는 의견들이 있으므로, 경제성을 제고하여 보다 개선할 필요가 있을 것으로 사료된다. 하나의 방법으로는 산업 현장에서의 폐열을 회수 공정에 활용하는 에너지 최적화로 회수 비용을 상당히 줄일 수 있는 방안을 들 수 있다. 또한, 막접촉기의 투자비용을 운전비용으로 상쇄할 수 있으면, 지금까지 얻은 실험실 규모의 결과에서도 나타난 바와 같이, 기존의 충전탑에 비해 물질전달, 처리 효율 및 용량 등의 면에서 우수한 중공사막 접촉기는 대용량 규모에서도 경제성을 확보하면서 그 성능을 충분히 발휘할 것으로 예상되어 진다.

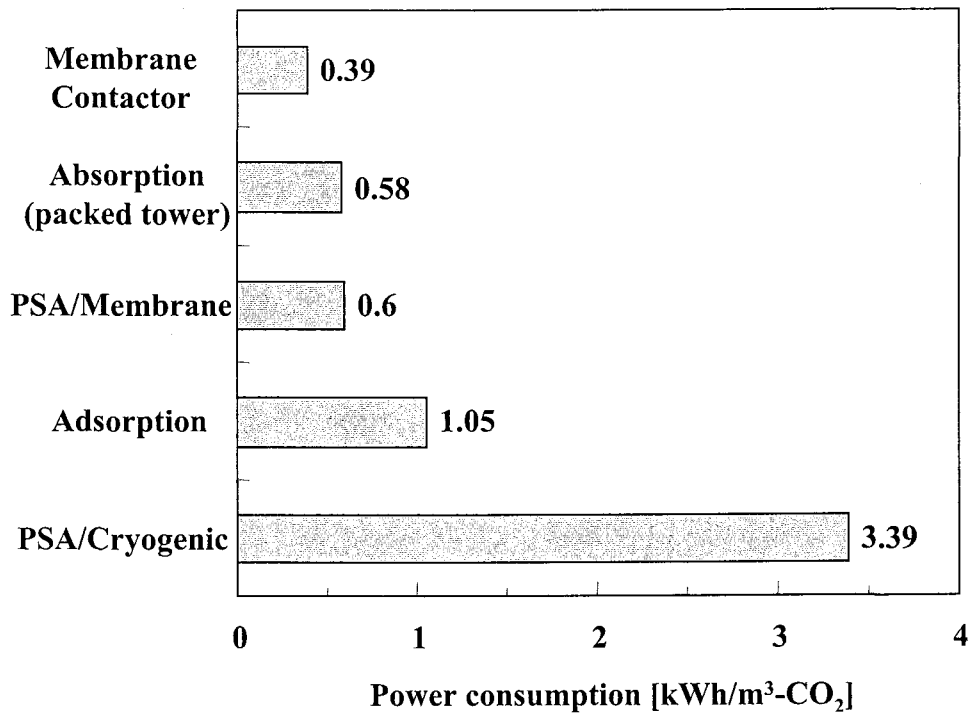


Fig. 6.2 Electric power basic unit of CO₂ recovery processes.

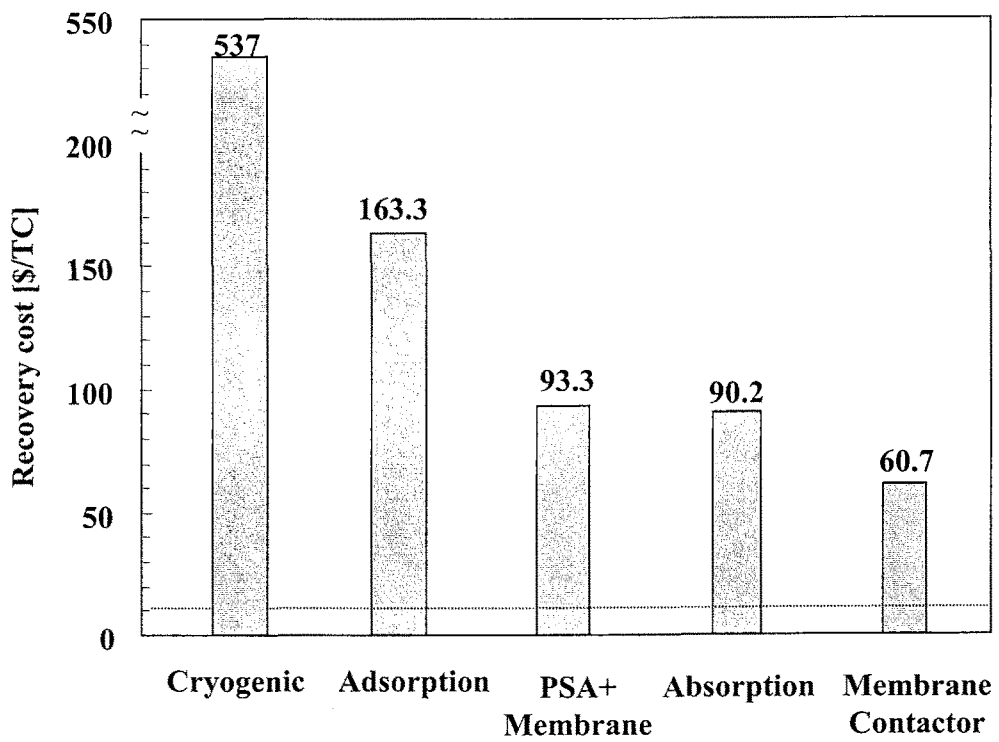


Fig. 6.3 Comparisons of CO₂ recovery cost for various processes.

제 7 절 중공사막 모듈 설계 제작 연구 (위탁)

최근 석유화학, 생물산업, 반도체 및 환경산업분야 등에서 제품의 다변화 및 고도화로 인하여 에너지 소모가 적고 선택적 분리효율이 우수한 분리정제공정에 대한 필요성이 증대되고 있다. 이러한 관점에서 흡수, 흡착, 심냉 및 증류와 같은 기존의 분리정제공정을 대체할 수 있는 새로운 분리기술로 분리막 접촉기(Membrane Contactor)에 대한 관심이 고조되고 있다. 분리막 접촉기는 다른 상(phase)간의 접촉을 기반으로 하는 장치로써 기체-액체 또는 액체-액체간에 접촉을 통해 안정된 계면(interface)을 형성시켜줌으로써 인위적으로 물질전달속도 조절이 가능하다. 또한 현재 분리정제공정에서 가장 널리 응용되어지고 있는 흡수공정(Absorption process)이 갖고 있는 범람(flooding), 편류(channeling), 거품(foaming) 및 부하/loading) 등과 같은 기술적 문제점을 보완할 수 있다. 이와 함께 Table 7.1에서 보는바와 같이 분리막 접촉기는 기존의 분리공정들에 비해 큰 접촉면적으로 인하여 높은 분리효율과 우수한 에너지 전환율을 기대할 수 있는 새로운 분리정제공정이라 할 수 있다. 본 연구에서는 본 과제의 목표를 달성하기 위해 분리막 접촉기용 중공사 제조 및 모듈 제작 등 최근 수년간의 연구동향을 중점적으로 조사하였다.

1. 중공사막 제조 공정

분리막 접촉기는 일반적으로 중공사막의 형태로 응용되어지고 있으며, 그 제조방법으로는 이미 앞에서 언급했듯이 크게 MSCS(Melting spinning cold stretching), TIPS(Thermally-induced phase separation) 및 PI(Phase inversion) 공정으로 나눌 수 있다. 각 공정의 중공사막 제조과정을 살펴보면, MSCS공정의 경우 용융상태의 고분자를 노즐을 통해 치밀한 중공사막 형태로 방사(spinning) 또는 사출(extrusion)한 다음 결정구조를 촉진시키기 위해 가열냉각(annealing)시킨다. 그 다음 상온에서 신장(stretching)과정을 통해 기공이 형성되며 다시 가열냉각시킴으로써 대칭구조의 다공성 중공사막이 제조되어진다. MSCS 공정의 개략도를 Fig. 7.1(a)에 나타내었다. 쓰미도모 전기사(Sumitomo Electric Co.)의 PTFE 및 셀가드사(Celgard Inc.)의 PP 중공사막 등이 이러한 MSCS 공정을 통해 제조하는 것으로 알려져 있다. Fig. 7.1(b)에는 MSCS공정을 통해 제조되어 중공사막 제품들의 SEM 사진들을 나타내었다. TIPS공정은 고분자와 희석제(diluent)를 용융브랜딩(melt blending)한 다음 MSCS공정과 같이 방사 또는 사출한 후 저온에서 상분리, 희석제 제거과정을 통해 기공이 형성되며, 건조시킴으로써 대칭구조의 다공성 중공사막을 제조할 수 있다. TIPS공정에 관한 개략도를 Fig. 7.2(a)에 나타내었다. 미쯔비씨 레이온사(Mitsubishi Rayon Co.)의 PE 중공사막 등이 이러한 공정을 통해 제조되는

것으로 알려져 있다. Fig. 7.2(b)에는 TIPS공정을 통해 제조되어 증공사막 제품들의 SEM사진들을 나타내었다. Olefin계 고분자를 제외한 대부분의 고분자 증공사막의 경우 PI공정을 통해 제조되어지며 그 제조과정은 다음과 같다. 고분자와 첨가제를 용매에 용해시켜 제조된 방사용액을 노즐을 통해 방사한 다음 응고제가 들어있는 응고조에서 응고시킴으로써 비대칭 또는 대칭구조의 다공성 증공사막을 제조할 수 있다. 이 제조공정의 경우 응고제와 방사용액의 용매간의 상호교환을 통해 방사용액내의 용매 및 첨가제가 제거됨으로서 증공사막의 기공이 형성된다. Fig. 7.3(a)에는 PI공정의 개략도를 나타내었다. 밀리포어사(Millipore Co.)의 PSf 증공사막 등이 이러한 공정을 통해 제조되었다. Fig. 7.3(b)에는 PI공정을 통해 한국화학연구원에서 제조한 증공사막의 표면 SEM사진을 나타내었다. 또한 Table 7.1에는 증공사막 제조공정들의 특징과 장단점을 비교하여 나타내었다.

Table 7.2에는 분리막 접촉기로 응용 가능한 상업화된 제품과 그 제조회사들을 나타내었다. 조사된 대부분의 분리막들은 현재 주로 수처리공정에 응용되어지고 있으며 셀가드사, 멤텍사(Memtec Inc), 멤브레나사(Membrana Inc.)의 PP 증공사막과 고어텍스사(Gore-Tex Co.)의 PTFE막 그리고 다이니폰잉크사(Dainippon Ink & Chem. Co.)의 PMP(polymethylpen- ten)증공사막들이 주로 분리막 접촉기의 응용분야라 할 수 있는 초순수(ultra-pure water) 탈기공정(digasification)에 도입된 예들이 있다. 국내에서도 반도체 공장의 wafer 세정용 초순수 제조공정과 원자력 발전소의 냉각수 공급공정 등에 도입되어 현재 가동 중에 있다.

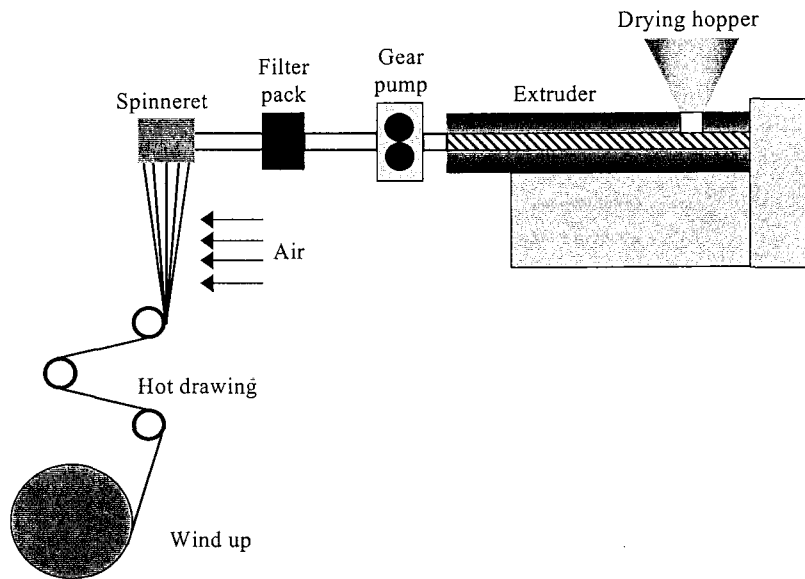
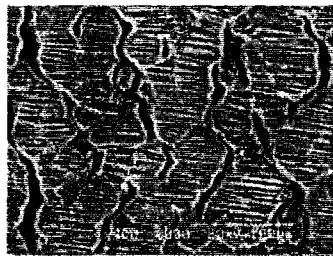
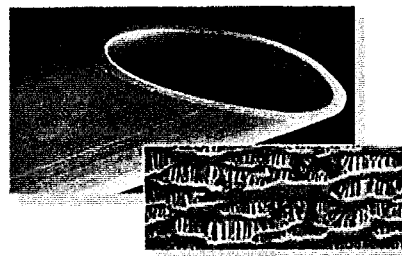


Fig. 7.1(a) MSCS공정 개략도



Material : PTFE
 Pore size : 0.1 μm
 Manufacturer : Sumitomo Electric Co.



Material : PP
 Pore size : 0.03 μm
 Manufacturer : Celgard Inc.

Fig. 7.1(b) MSCS공정으로 제조된 중공사막 SEM 사진.

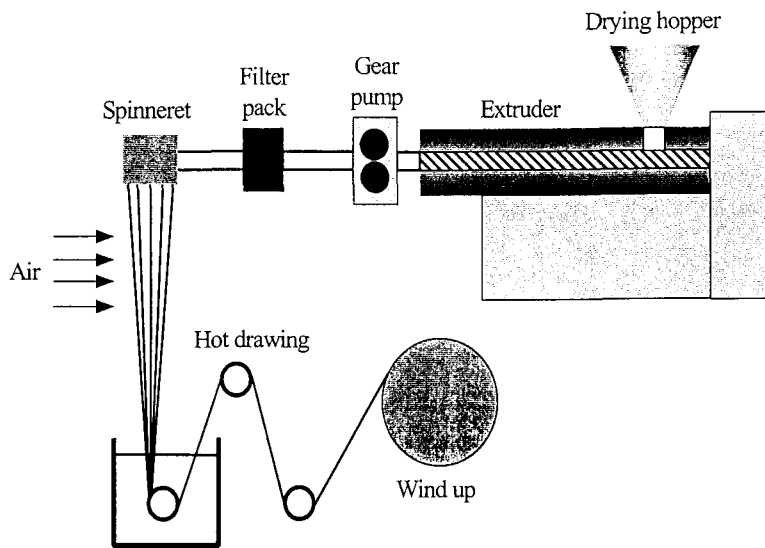


Fig. 7.2(a) TIPS공정 개략도.



Material : PE
 Pore size : 0.1 - 0.4 μm
 Manufacturer : Mitsubishi Rayon

Fig. 7.2(b) TIPS공정을 통해 제조된 막표면의 SEM 사진

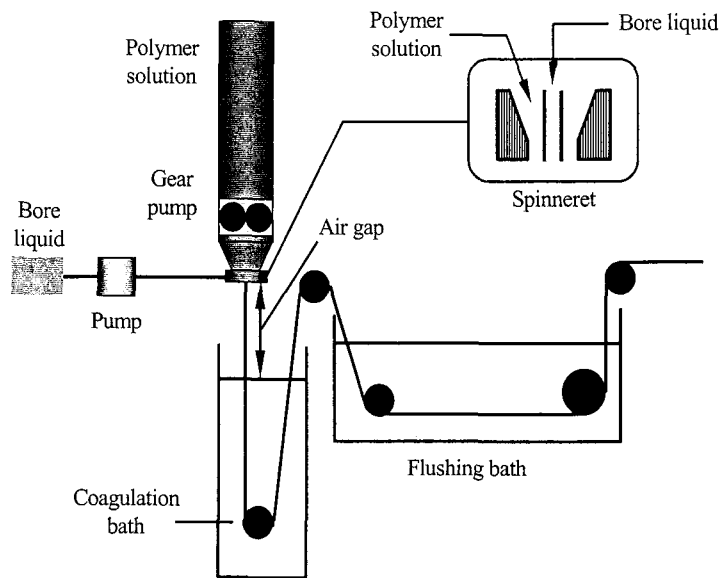
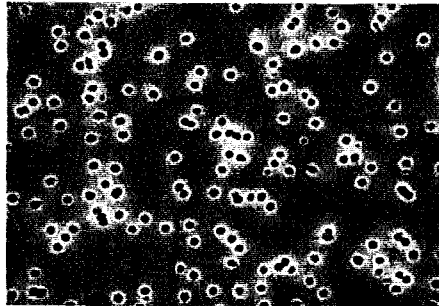


Fig. 7.3(a) PI공정 개략도.



Material : PSf
 Pore size : 0.1 μm
 Manufacturer : KRICT

Fig. 7.3(b) PI공정을 통해
 제조된 막표면 SEM 사진.

Table 7.1 중공사막 제조공정의 특성과 장단점

Method	Pore formation	Advantage	Disadvantage
MSCS	Mechanical force by cold-stretching	<ul style="list-style-type: none"> - Relatively easy handling - No solvent and cleaning process 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficult pore size control - Relatively small pore size
TIPS	Removal of diluent	<ul style="list-style-type: none"> - Relatively easy pore size control 	<ul style="list-style-type: none"> - Waste solvent problem - Relatively complex process
PI	Solvent-nonsolvent exchange	<ul style="list-style-type: none"> - Relatively easy pore size control 	<ul style="list-style-type: none"> - Waste solvent problem

Table 7.2 상업화된 분리막 접촉기 제품과 제조회사

Manufacturer	Material	Fiber diameter(μm)	Pore size(μm)	Porosity
Sumitomo Electric Inc.	PTFE	2000	1.0	0.5
Gore-Tex	PTFE	1800	2(Max.)	0.5
Desalination System Inc.	PTFE	-	0.01-0.5	-
Celgard Inc.	PP	300	0.03	0.4
Membrena (Akzo Nobel)	PP	400-2000	0.1-0.2	-
Memtec	PP	-	-	-
Asahi Kasei	PP	-	-	-
A/G Technology	PSf	-	0.65	-
Koch membrane Systems	PSf	-	0.1	-
Millipore	PVDF	-	0.22	0.75
Mitsubishi rayon	PE	-	0.1-0.4	-
Dainippon Ink & Chem.Co.	PMP	215	-	-

2. 분리막 접촉기 모듈

분리막 접촉기, 즉 본 연구의 관심 대상인 중공사막 접촉기(hollow fiber membrane contactor)는 앞서도 언급했듯이 기존의 접촉기들에 비해 단위 부피당 유효표면적이 매우 크기 때문에 물질전달속도가 매우 빠르다. 예를 들어 중공사막 접촉기를 통한 기체흡수공정의 경우 물질전달속도가 충전탑(packed tower)에 비해 30배정도 빠르며[91-92] 액체추출(liquid extraction)의 경우 mixer settler에 비해 물질전달속도가 약 600배정도 빠른 것으로 보고되어 있다[93-97]. 그러나 이렇게 분리막 접촉기의 물질전달속도가 빠른 것은 단위 부피당 큰 유효표면적에 기인한 것으로 실제 분리막 자체의 물질전달저항(mass transfer resistance)은 매우 크다고 할 수 있다. 분리막 접촉기에서 물질전달속도에 영향을 미치는 즉, 물질전달계수에 역비례하는 물질전달저항은 크게 공급부(feed side), 분리막(membrane) 그리고 투과부(permeate side)에서의 저항으로 나눌 수 있다. 이러한 물질전달저항 중 일반적으로 분리막 자체의 물질전달저항이 가장 큰 것으로 알려져 있다[88]. 따라서 종래의 연구에서는 분리막의 투과도(permeability)를 향상시킴으로써 분리막 자체의 물질전달저항을 최소화하고자 하는 연구들이 이루어졌다. 이러한 연구들의 결과로 최근에는 막의 두께가 매우 얇은 복합막(composite membrane) 또는 적합한 기공크기와 다공성 구조를 갖는 중공사막들이 개발되어 분리막 자체가 갖는 물질전달저항을 최소화하였다고 할 수 있다. 따라서 현재는 분리막 뿐만 아니라 공급부와 투과부의 물질전달저항을 최소화하고자 하는 연구가 이루어지고 있으며 그 대표적인 예가 모듈 디자인(module design)이다[89].

모듈 디자인에 있어서 가장 중요한 요소가 전달단위의 수(number of transfer units, NTU)와 직접적으로 관계가 있는 모듈길이(module length)라 할 수 있다. 그러나 모듈길이가 길 경우 효율은 높으나 압력손실을 감수하여야 한다. 모듈 형태는 요구되어지는 용량과 NTU를 얻기 위해 튜브직경(tube diameter), 막두께, 기공율, 비틀림(tortuosity), 충전요소(pack- ing factor), 유속(flow rates), 공급농도(feed concentrations), 분포계수(distribution coeffi- cient) 그리고 유체의 물리적 성질 등과 같이 압력이 요구되어지는 요소들도 고려되어야 한다[90]. Prasad와 Sirkar[91]는 디자인과정에서 고려되어야할 요소로 위와 같은 요소들 외에도 중공사막의 수, 모듈직경 및 길이라고 제안하였다. Wang과 Cussler[89]는 종래의 병류 모듈(parallel flow module)이 향류흐름(countercurrent flow)으로 분리막과 튜브부분의 경계층 저항을 조절할 경우 우수한 효율을 나타낼 수 있다는 연구결과를 발표하였다. 그러나 이러한 모듈은 물질전달계수를 감소시킬 수 있으며 동체부(shell side)의 저항이 클 경우 흐름이 불균일해 질 수 있으므로 교류(crossflow)로 디자인하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다. 흐름형태가 중공사막에 대해 평행하면 높은 물

질전달계수를 나타내지만 향류로 디자인 하는 것에 비해 효율이 감소한다. 향류와 교류를 만드는 격막(baffle)이 장착된 모듈에서 어느 정도의 효율을 얻을 수 있으며 baffle 수를 증가시키면 효율 역시 증가하나 압력손실이 크고 모듈이 복잡하여 제작하기가 어렵다는 단점이 있다. 또한 Cussler[92]는 fiber의 간격이 일정하지 않는 상업화된 모듈의 경우 fiber간의 간격을 일정하게 제작한 모듈에 비해 균일하지 않는 흐름을 갖으며 물질전달계수가 낮아지는 것을 피할 수 없다고 보고하였다. 또한 그는 fiber를 fabric할 경우 fiber간에 좀더 균일한 간격을 갖으며 실험실에서 소형으로 제작한 중공사막 접촉기와 유사한 물질전달계수를 얻을 수 있다고 제안하였다. 이밖에도 Wickramasinghe등[93]은 중공사막 직경과 모듈길이에 따른 펌핑비용(pumping cost) 즉, 운전비용에 관한 연구를 수행하였다. 그 결과 중공사막 직경이 증가하면 펌핑비용은 감소하는 반면 분리막의 면적이 증가하여 분리막 비용이 증가하며, 또한 모듈길이도 증가할 수 있으나 펌핑비용 역시 증가한다고 보고하였다. 따라서 물질전달속도의 증가가 빠른 흐름의 속도에 대응되는 펌핑비용의 증가를 능가하면 단위 물질전달에 소요되는 단가는 감소하게 된다. 또한 Wickramasinghe[94]등은 PP 중공사막을 fabric하여 4개의 모듈을 디자인하고 물에 녹아있는 산소를 제거하는 실험을 통해 각 모듈에 대한 비교 실험을 수행하였다. 그 결과들을 살펴보면 다음과 같다.

① Axial module-a

중공사막의 annular bed를 central filter tube를 중심으로 나선형으로 짜서 제조하였으며 기체는 중공사막의 내부(lumen)로 액체는 다공의 central tube로 주입하도록 디자인하였다. 또한 central tube의 한쪽 끝에 막음으로써 주입된 액체가 모두 tube의 기공을 통해 직조(Fig. 7.4)된 중공사막을 가로질러 동체부(shell side)의 다른 한쪽 방향으로 유출되도록 디자인하였다.

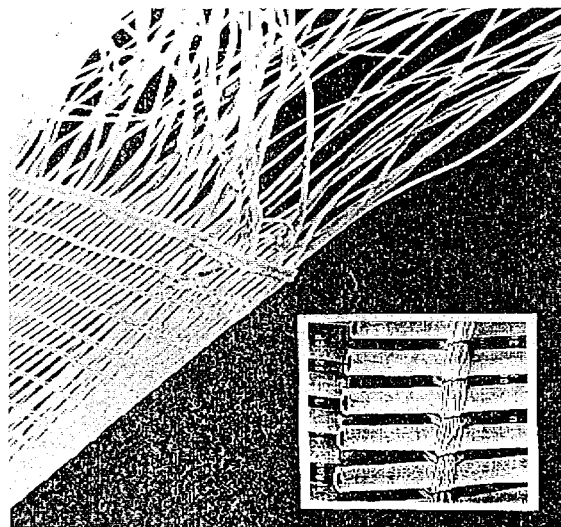


Fig. 7.4 중공사막의 fabric 사진.

② Axial module-b

Axial module-a와 비슷한 형태이며 central tube에 두 개의 plug가 장착되었으며 또한 중공사막과 동체(shell) 사이를 O-ring을 이용하여 막았다. 즉 기체와 액체의 주입방법은 Axial -a module과 같으나 tube로 주입된 액체가 첫 번째 plug에 막혀 tube의 기공을 통해 중공사막 부분으로 유출되었다가 중공사막과 shell 사이에 있는 O-ring에 의해 다시 tube내로 유입되고 이러한 흐름이 두 번째 plug와 tube의 한쪽 끝에 장착된 plug에 의해 두 번 반복 즉, 총 3회 반복된 후 shell의 한쪽에 장착된 출구로 통해 유출되도록 디자인하였다. 결과적으로 Axial module-a,b 모두 상업용 모듈에 비해 높은 물질전달계수를 얻을 수 있었으며 특히 낮은 흐름속도를 갖을 경우 이러한 현상이 현저하게 나타났다. 이러한 실험결과를 통해 중공사막을 일정한 간격을 나열하여 직조한 경우 물질전달계수가 향상됨을 알 수 있었으며 또한 Axial module에서는 baffle의 장착 유무에 상관없이 물질전달계수는 일정하게 나타났다.

③ Fabric module

300 μ m 다공성 PP 중공사막으로 이루어진 warp을 2.5 μ m PP 방적사로 만든 weft로 짜서 fabric을 제조하였다. 제조된 fabric은 fiber간의 간격을 일정하게 유지시켰으며 모듈은 Axial module-b와 유사하게 제조하였다. 즉, fabric을 다공성의 central tube을 중심으로 warp을 축방향으로 짚으며 tube에는 4개의 plug을 장착시켰으며 fabric과 shell 사이는 O-ring을 이용하여 막았다. 또한 기체는 중공사막의 내부(lumen)로 액체는 central tube로 주입하였으며 유체의 흐름은 위의 Axial module-b와 유사하도록 디자인하였다(Fig. 7.5(a)). 실험결과 fabric module이 위의 axial module에 비해 물질전달계수가 약간 높았으며, 이러한 결과는 fabric module의 경우 fiber들 간에 좀더 일정하게 간격이 유지되기 때문으로 해석하였다. 또한 상업용 모듈에 비해 낮은 흐름영역에서는 물질전달계수가 매우 크게 향상되었으나 흐름이 빠를 경우 예상보다 크게 향상되는 못했다. 특히 fabric module은 상업용 모듈에 비해 조립이 용이하여 제조단가를 낮출 수 있다고 제안하였다.

④ Vane module

중공사막 fabric을 바람개비 날개(vane)와 같이 제조하여 직사각형 상자에 대각선으로 쌓은 형태로 기체는 중공사막의 내부(lumen)의 한쪽으로 주입하여 다른 쪽으로 유출되도록 하였으며 액체 속에서 상자를 이동시킴으로써 액체가 상자와 그 주위로 흐르게 한다. 이 모듈은 물에 녹아 있는 산소를 포집하기 위한 모듈로 잠수부의 호흡 및 잠수함의 연료전지용으로 고안되었다(Fig. 7.5(b)). 물질전달계수는 hand-built module와 비슷한 결과를 얻었으며 위 4개의 모듈 중 가장 높았다. 그러나 모듈이 복잡하다는 단점이 있다.

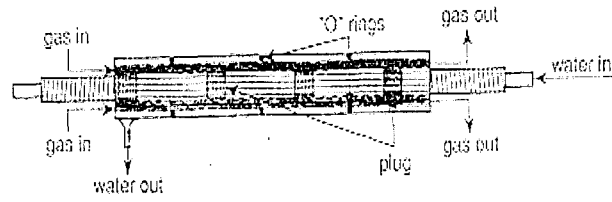


Fig. 7.5(a) Fabric module의 개략도.

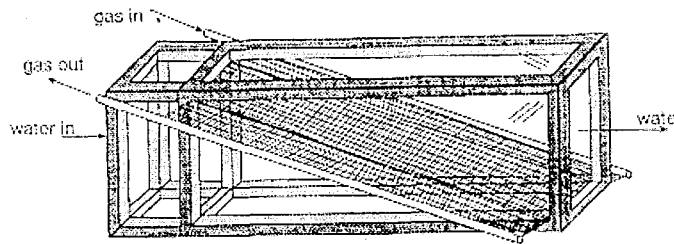


Fig. 7.5(b) Vane module 개략도.

이 밖에도 분리막 접촉기의 물질전달계수를 향상시키기 위해 모듈에 baffle을 장착하는 방법이 제안되었다. 많은 연구자들에 의해 baffle이 장착된 모듈은 동체부분(shell side)에서 bypassing을 최소화하여 효율을 향상시킬 수 있으며 또한 분리막 표면에 속도요소를 수직으로 공급하여 병류(parallel flow)에 비해 높은 물질전달계수를 얻을 수 있는 것으로 알려졌다. 이러한 연구의 일환으로 Cussler[89]등은 중공사막 fabric을 이용하여 향류접촉(counter-current contact)과 수직흐름(perpendicular flow)을 갖는 baffle이 장착된 분리막 접촉기를 제조하고 이에 대한 연구를 수행하였다.

① Parallel module

중공사막 내부(lumen)의 한쪽방향으로 액체를 주입하고 이와 반대쪽의 shell을 통해 기체를 주입하여 분리막을 사이에 두고 기-액이 서로 향류가 되도록 디자인하였다. 그러나 fiber 외부의 경계층에 의해 물질전달이 영향을 받을 경우 이 모듈은 불균형한 흐름과 낮은 물질전달계수를 갖게 된다. 이러한 이유는 경계층이 fiber의 직경뿐만 아니라 모듈의 길이에 영향을 받기 때문이다.

② Two-baffle rectangular module

직사각형 상자 형태의 모듈로써 위, 아래로 potting된 fiber사이에 두 개의 baffle이 서로 교차되게 장착되었다. 기체는 모듈의 위쪽에 있는 중공사막 내부(lumen)로 주입되고 액체는 shell의 아래쪽에서 주입되어 위쪽의 반대방향으로 유출되도록 디자인하였다(Fig. 7.6(a)). 이 모듈은 액체가 fiber를 교차하여 그 외부로 흐르도록 고안되었어 매우 큰 물질전달계수를 나타낸다. 그러나 이 모듈 역시 교차흐름계수(cross flow coefficients)는 fiber의 직경에 영향을 받지만 모듈의 길이에 영향을 받지 않는다. 이 모듈은 baffle에 의해 fiber를 교차하여 완전히 향류하도록 되어 있으며 baffle의 수가 많을수록 향류는 더 잘 일어나지만 모듈의 제조과정이 복잡하다는 문제점을 갖고 있다.

③ A fully baffled cylindrical module

fiber lumen의 한쪽방향으로 기체를 주입하고 이와 반대쪽의 shell로 통해 액체를 주입하여 분리막을 사이에 두고 기-액이 서로 향류가 되도록 디자인하였다. 또한 disk와 doughnut모양의 baffle을 교대로 모듈에 장착하여 액체가 모듈의 core와 shell쪽으로 흐르도록 하였다(Fig. 7.6(b)).

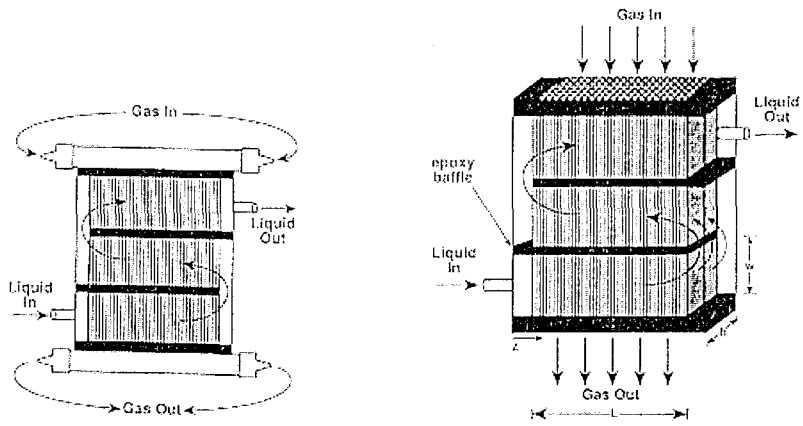


Fig. 7.6(a) Two-baffle rectangular module의 개략도

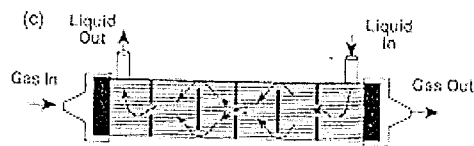


Fig. 7.6(b) Fully baffled cylindrical module의 개략도.

그 밖에도 분리막 접촉기 모듈 디자인에 대한 연구가 다양하게 시도되었다. Wickramasinghe[95]는 물질전달 상호관계의 정확성, 가장 효율이 우수한 기하학적 구조를 갖는 분리막, 그리고 새로운 막의 기하학적 구조 등을 알아보기 위해 다공성 분리막을 이용하여 blood oxygenator로 응용할 수 있는 여러 가지 형태로 제작된 모듈에 대해 연구를 수행하였으며 각각의 모듈을 살펴보면 다음과 같다.

① Flow inside or Outside and parallel

Fig. 7.7(a)와 같이 shell-and-tube 형태의 모듈로써 Celgard PP 중공사막을 이용하여 세 종류를 제작하여 사용하였다.

a. Hoechst Celanese No. 5010-8010

- Fiber dimension : ID : $240\mu\text{m}$, thickness : $30\mu\text{m}$, pore size : $0.05\mu\text{m}$
void fraction : 30%

- No. of fibers : 7500

- Module length : 18.4cm

b. Hoechst Celanese No. 5010-8020

- Fiber dimension은 NO. 5010-8010과 동일

- No. of fibers : 12,500

- Module length : 24.8cm

c. Hoechst Celanese No. 5010-8020

- $26\mu\text{m}$ nylon 방적사를 이용하여 직조

② Flow across a helically wound bundle(Fig. 7.7(b))

- Medtronic, "Maxima", Anaheim, CA

- Fiber dimension : ID : $400\mu\text{m}$, thickness : $30\mu\text{m}$

- No. of fibers : 2800

- Module length : 48cm

③ Flow across a cylindrical bundle(Fig. 7.7(c))

- Sarnes/3M model 16310, Ann Arbor, MI

- Fiber dimension : ID : $240\mu\text{m}$

- No. of fibers : 11,000

- Module length : 10cm

(a) Flow Inside or Outside and Parallel



Fig. 7.7(a) Flow inside or outside and parallel 모듈의 개략도

(b) Flow Across a Helically Wound Bundle

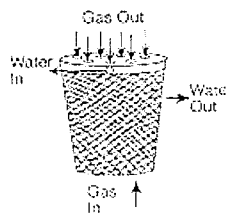


Fig. 7.7(b) Flow across a helically wound bundle 모듈 개략도

(c) Flow Across a Cylindrical Bundle

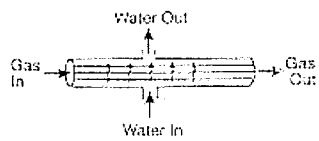


Fig. 7.7(c) Flow across a cylindrical bundle 모듈 개략도.

④ Flow across a rectangular bundle(Fig. 7.8(a))

- Bard model William Harvey HF-5000
- Fiber dimension : ID : $220\mu\text{m}$, thickness : $25\mu\text{m}$
- No. of fibers : 32,400
- Module length : 13cm

⑤ Flow along a crimped flat membrane(Fig. 7.8(b))

Crimped Flat형태의 분리막을 사용하여 3종류의 모듈을 제작하여 사용하였다.

또한 M. C. Yang[96]은 중공사막 접촉기에서의 물질전달을 알아보기 위해 Celgard PP 중공사막을 이용하여 다음과 같이 기본적인 형태의 모듈을 제작하였다(Fig. 7.9).

- Fiber dimension : OD : 0.04cm, thickness : 0.003cm, pore size : 300 Å
porosity : 33%
- Housing case : glass or polymethylmethacrylate

(d) Flow Across a Rectangular Bundle

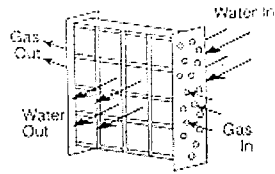


Fig. 7.8(a) Flow across a rectangular bundle 모듈 개략도.

(e) Flow Along a Crimped Flat Membrane

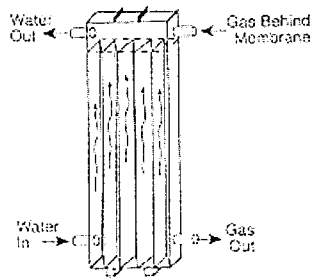
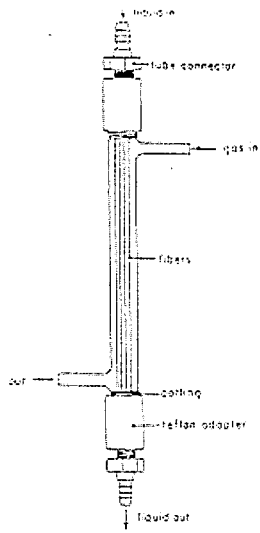
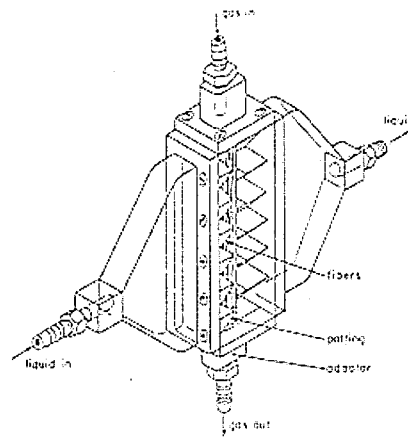


Fig. 7.8(b) Flow along a crimped flat membrane 모듈 개략도



(a)



(b)

Fig. 7.9 중공사막 접촉기 모듈 개략도.

이와 같이 분리막 접촉기 모듈에 대한 많은 연구결과를 토대로 현재 다양한 형태의 증공사막 접촉기 모듈이 상업화되어 화학, 반도체, 원자력 발전 및 환경 분야 등에 널리 활용되어지고 있다. 따라서 현재 제품으로 시판되어지고 있는 증공사막 접촉기들을 살펴보면 다음과 같다.

① Liqui-Cel[®] Extra-Flow module (CELGARD LLC, Charlotte, NC)

- Membrane : Celgard[®] microporous polypropylene fiber
- Fiber dimension : ID : 240 μ m, thickness : 30 μ m
- Potting : Solvent-resistant epoxy, polypropylene tubesheet
- Shell case : polypropylene, PVDF, 316L stainless steel
- Module sizes :
 - a. 소형 : Diameter : 2½ inches, Contact area : 1.4m²
 - b. 대형 : Diameter : 10 inches, Contact area : 130m² (225000 fibers)

Fig. 7.10과 같이 PP 증공사막을 fabric으로 짜서 모듈의 central feed tube를 wrapping하였으며 유체를 동체부(shell side)로 공급할 수 있게 하였다. 또한 fabric의 fiber간 간격을 균일하게 하고 모듈의 central shell 부분에 baffle를 도입하여 함으로써 물질전달계수를 향상시켰다[97,98].

② MC module (Membrane Corporation ; Minneapolis, MN)

- Membrane : Composite hollow fiber membrane(Model MHF 200TL)
1 μ m 정도의 polyurethane layer가 다공성 PP막의 두 layer 사이에 sandwich되어 있는 형태의 증공사막.
- Fiber dimension : ID : 220 μ m, OD : 270 μ m
- Potting : polyurethane
증공사막 한쪽 끝은 polyurethane을 이용하여 PVC 동체(shell)에 고정시키고 다른 한쪽 끝은 증공사막 각각을 막았다.
- Shell case : standard PVC pipe(2 inch)
- Module :
 - a. Fiber bundle : multiple fiber bundle로 구성되어 있으며 각 bundle은 fiber가 약 500개 정도로 cylindrical형태가 아닌 flat형태로 이루어졌다.
 - b. Packing density : 10%

Bundle의 한쪽 끝을 potting함으로써 흐르는 유체에 의해 증공사막이 유동하며 bundle이 flat형태라 cylindrical형태에 비해 유동이 용이하게 구성되어 있다. 또한 증공사막의 충전밀도(packing density)가 낮아 유동할 수 있는 충분한 공간을 제공

하고 따라서 기체-액체의 높은 물질전달속도와 낮은 압력손실을 기대할 수 있다. 이 분리막 접촉기 모듈은 bubble-free gas/liquid mass transfer로 고안되었으며 ioremediation과 wastewater처리에 활용 가능하다[90]. Fig. 7.11(a)와 7.11(b)에는 이와 유사한 모듈의 개략도를 나타내었다.

③ DISSO₃LVE™ (W.L. Gore & Associates, Elkton, MD)

- Membrane : polytetrafluoroethylene(PTFE) hollow fiber
- Fiber dimension : ID : 1.7mm, thickness : 0.5mm, pore size : 0.003 μ m
- Shell case : PVDF
- Module size: diameter : 10cm, length : 80cm, No. of fiber : 100

모듈 내에서 fiber의 배열은 나선형으로 되어 있으며 이러한 형태의 배열은 shell과 평행한 배열에 비해 높은 shell 부분의 물질전달계수를 제공한다. 이 분리막 접촉기 모듈은 bubble-free gas/liquid mass transfer로서 반도체 cleaning water의 ozonation에 활용할 수 있도록 고안되었다. 일반적으로 기체와 액체의 흐름속도는 각각 3과 10-20 lm^{-1} 이며 기체는 중공사막 내부로 흐른다[90].

④ EFM-530 module(Pall Corporation, East Hills, NY, Separel™)

- Membrane : non-porous polyolefin hollow fiber
- Shell case : PVC(Esloclean™), PVDF

비다공성(non-porous) polyolefin(PO) 중공사막을 fabric으로 짜서 central core를 wrapping시켰다. 액체는 central core를 통해 주입하였으며 결과적으로 유체흐름은 fiber에 수직방향으로 일어난다. 또한 중공사막 내부의 flushing은 vacuum과 nitrogen sweep gas 중 한 방법으로 하거나 또는 두 가지 방법을 동시에 사용한다 [90].

Table 7.3에는 상업적으로 concentration-driven processes에 응용 가능한 parallel flow 중공사막 접촉기 모듈을 나타내었다.

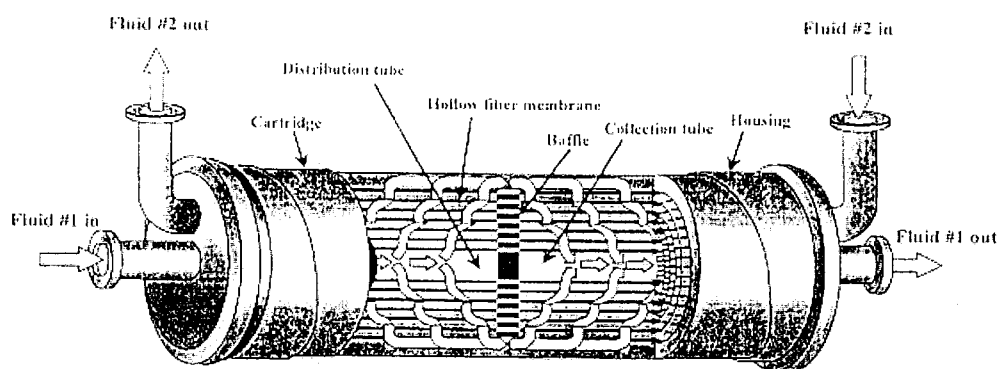


Fig. 7.10 The Liqui-Cel™ Extra-flow membrane contactor from CELGARD LLC.

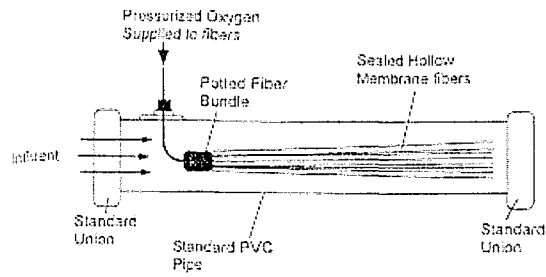


Fig. 7.11(a) The low packing density module 개략도.

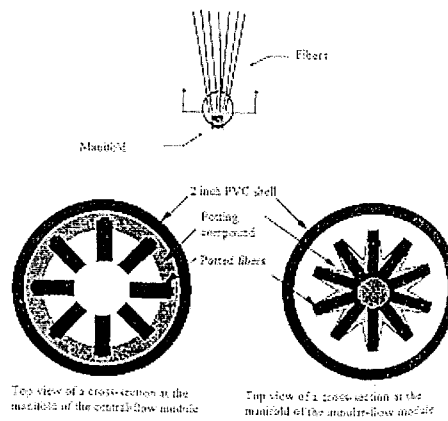


Fig. 7.11(b) Sectional view of the two different module manifolds 개략도

Table 7.3 상업적 응용 가능한 중공사막 접촉기 모듈과 특징^a [90]

Manufacturer		A/G Technology (Needham, MA)	Koch Membrane Systems (Wilmington, MA)	Microdyn Technologies (Wuppertal, Ger)	Millipore (New Bedford, MA)
Materials of construction	Fiber	Polysulfone	Polysulfone, Polyacrylonitrile, Inorganic carbon	Polypropylene, Sulfonated Polyethersulfone, Polyethylene, Cellulose	Polysulfone ^e
	Housing	Polysulfone	PVC, polysulfone, 316LSS ^c , ARMYLOR ^d	Polypropylene, 316LSS	Polysulfone
	Potting	Epoxy	Epoxy	Polyurethane, Polypropylene	Epoxy, Polyurethane
Fiber diameter(mm)		0.25-3	0.5-3.2	0.2-5.5	0.5-1.1
Surface area(m ²)		0.0015-28	0.019-69.7	0.02-25	0.03-5
Pore size		1000 NMWC ^b -0.65 μ m	1000 NMWC-0.2 μ m	10000 NMWC-0.4 μ m	3000 NMWC-0.1 μ m
Module length(cm)		18.5-120	17.8-182.9	25-304.9	63.8-109.2

^a These are commercially available filtration modules which could be used for concentration-driven mass transfer

^b Nominal molecular weight cutoff.

^c type 316L stainless steel.

^d A PTFE-lined steel.

^e With polypropylene fiber wrap.

3. 요약

분리막 접착기에 관한 최근 연구동향으로는 그 응용분야에 대한 적용 가능성을 타진하는 연구들이 주로 이루어지고 있다. 또한 기존 일부 산업분야에서 제한적으로 도입되어 왔던 분리막 접착기가 최근 반도체, 원자력 발전소, 화학소재, 식품 및 청정생산기술과 관련한 환경산업분야 등 그 응용범위가 다양해지면서 점차 분리막 접착기의 소재와 모듈 디자인에 대한 관심이 높아지고 있다. 따라서 응용분야에 적합한 소재 즉, 열적, 기계적 및 화학적으로 안정한 분리막 접착기의 소재와 경제성이 우수한 고효율 모듈에 대한 개발이 요구되어지고 있다.

최근 들어 분리막 접착기 시장규모가 급성장하고 있는 추세로서 향후 수년 이내에 전세계뿐만 아니라 국내에도 대규모의 시장이 형성될 것으로 전망된다. 따라서 현재 분리막 접착기 제조기술을 보유하지 못한 우리나라의 경우 전량 수입에 의존하고 있는 상태로서 선진국에 대한 기술 의존도가 더욱 심화될 것으로 예상된다. 따라서 현재 분리막 접착기의 제조기술 및 응용공정에 대한 기술 확보가 매우 시급하다고 할 수 있다.

제 4 장 목표 달성도 및 관련분야에의 기여도

본 연구개발의 최종목표인 대량 배출원으로부터 이산화탄소를 효율적으로 분리·회수 공정 개발을 위하여 현재 이산화탄소 분리공정에 가장 널리 활용되어지고 있는 흡수법과 분리막법을 조합한 혼성시스템에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구에서 고려한 혼성시스템은 흡수장치의 충전컬럼 대신 중공사막 접촉기를 도입한 장치로서 기존의 흡수법이 갖고 있는 기술적 단점을 극복할 수 있으며 분리효율과 경제성이 우수할 것으로 기대된다. 이와 같은 연구목표를 달성하기 위해 본 연구 1단계(1998-2000년도)에서 이산화탄소 분리용 막접촉기로서 가장 적합한 중공사막 선정 및 막접촉기 혼성 시스템 기반 구축 등의 관련 연구 수행하였다. 2단계(2001-2002년도)에서는 전단계의 혼성시스템 구축 및 시스템의 효율을 좌우하는 운전변수 관련 기초연구 결과를 토대로 하여 비대칭형 PVDF 중공사막 접촉기 모듈의 대형화 연구 및 5 Nm³/h 규모의 배기 가스로부터 이산화탄소를 95%이상 분리 회수하는 막접촉기-탈거담 연속식 혼성 공정 구축 운전을 통한 실증화 연구를 수행하였다. 1단계 연구 결과로부터 이산화탄소 분리용 막접촉기로 가장 적합한 소수성, 기공성을 가지는 비대칭형 구조의 PVDF 중공사막을 wet-spinning법에 의해 제조하여 모듈화 연구를 통해, 1-2 Nm³/h 규모의 배기 가스로부터 이산화탄소 95%이상 처리할 수 있는 대형 모듈들을 설계 제작하였다. 이산화탄소 흡수제 관련 연구로서 각종 물리, 화학 흡수제를 이용하여 막접촉기에서 성능 테스트를 실시하여, PVDF 중공사막에 대해 물리, 화학적으로 안정하면서 동시에 기공에서 적절한 기-액 계면형성에 의한 흡수 성능을 극대화시킬 수 있는 아민계 혼성 흡수제를 선정하였다. Lab-scale의 막접촉기 혼성 시스템 실험 결과를 기초로 하여, 5 Nm³/h 규모의 배기 가스로부터 이산화탄소를 95%이상 분리 회수하는 막접촉기-탈거담 연속식 혼성 공정 구축하였다. 흡수탑 및 막접촉기의 pilot-plant 운전을 통해 운전 조건을 최적화 하고, 두 공정에 대한 효율 및 경제성 비교 평가를 실시하여 분리막 접촉기 혼성 공정의 실용화 가능성을 제시하였다.

본 연구 결과에 대한 목표 달성도는 표에 정리하여 나타낸 것과 같이, 이산화탄소 분리 회수용 대형 막접촉기 모듈(배기가스 2 Nm³/h, 제거효율 95% 이상) 제작 및 5 Nm³/h 규모의 배기 가스 처리용 막접촉기-탈거담 연속식 hybrid 공정 운전과 관련하여 당초의 연구 목표를 달성한 것으로 사료된다. 본 과제로부터 확보한 연구 개발 성과에 의해 이산화탄소 분리 회수용 중공사막 접촉기 hybrid 공정의 상용화를 위한 실증 연구 자료 구축이 가능하였다. 이상의 연구결과를 통해 실용 가능한 이산화탄소 분리·회수 기술로 기존의 분리공정에 비해 많은 장점을 갖고

있는 중공사막 접촉기를 이용한 혼성시스템의 활용 가능성이 매우 높음을 알 수 있었다. 특히 순환식 중공사막 접촉기 시스템의 경우 시스템의 소형화가 가능하여 일정 소규모의 분리공정에도 적용할 수 있다. 따라서 본 연구를 통해 개발한 혼성시스템 및 순환식 중공사막 접촉기 시스템은 화력발전소, 제철 공장, 시멘트 공장 및 석유화학 관련 plant와 같은 대단위 이산화탄소 발생원에 활용할 경우 높은 분리효율과 우수한 경제성에 의해 국내 온실가스 저감에 상당 부분 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 천연가스 정제, Bio gas 정제, 채유 공정 등 기타 기체분리의 기반 기술로 활용가능하며 에너지 및 환경산업 등 그 응용범위가 매우 넓다고 할 수 있겠다. 더욱이, 분리막 접촉기 개념은 이산화탄소뿐만 아니라 다른 산성 기체 흡수 및 초순수 제조용 용존 산소 탈기, 액-액 추출에 이르기까지 응용 분야가 다양하다. 한편, 분리막으로서의 다공성 PVDF 중공사 제조 관련 원천기술(특허)을 확보함으로써 향후 국내의 PVDF 및 중공사 응용 및 모듈화 기술을 한 단계 발전시킬 수 있었으며, 본 연구개발을 통해 상용화를 위한 막접촉기 및 흡수제 공정 관련 노하우를 다양하게 축적할 수 있었다.

표. 연구목표 대비 달성도

번호	세부연구목표	달성내용	달성도 (%)
1	PVDF 증공사막 접촉기 대형 모듈 제작 처리용량 ; 1-2 Nm ³ /hr CO ₂ 회수율 ; 95% 이상	· PVDF 증공사의 외경 및 Housing 최적화에 의한 1-2 Nm ³ /hr 처리용 대형 모듈 제작 - Housing ; OD 0.075m, L 0.52m, - 증공사 packing density 0.4-0.45 - 증공사 외경 1070 μ m ; 1.5 Nm ³ /hr 처리 - 증공사 외경 800 μ m ; 2.5 Nm ³ /hr 처리 (이산화탄소 제거율 95-96%)	100
2	막접촉기-탈거탑 혼성 공정 설계 기본 자료 확보	· 순환식 증공사막 접촉기의 운전조건 변화에 따른 이산화탄소 분리회수 성능 최적화 및 이산화탄소 분리 거동 고찰 - 흡수탑 및 막접촉기 기/액비 ; 각40, 25	100
3	PVDF 증공사막 접촉기용 고효율 이산화탄소 흡수제 개발	· 막접촉기에 다양한 물리, 화학 흡수제를 적용하여 이산화탄소 흡수 성능 및 PVDF에 대한 물리 화학적 안정성 평가 - 아민계 혼성(1차 및 3차) 흡수제가 흡수 제거 효율, 기-액 계면 형성 및 물리 화학적 안정성면에서 가장 우수	100
4	5 Nm ³ /hr 규모의 막접촉기 hybrid 공정 구축 및 운전 최적화	· 기존 흡수탑 및 대형 막접촉기 모듈을 장착하여 배기가스 5 Nm ³ /hr로부터 이산화탄소를 95%이상 분리 제거하는 hybrid 공정 운전 및 조건 최적화 - 흡수탑 (MEA 20%) OD 0.1m, H 2m - 막접촉기 (혼성 흡수제) (OD 0.075m, L 0.52m) \times 2ea	100
5	막접촉기 hybrid 공정의 경제성 평가	· 이산화탄소 분리회수에 있어 기존의 흡수법 공정과 혼성시스템에 소요되는 에너지 소모량 및 투자비 비교를 통한 경제성 평가 실시 - 막접촉기 공정이 에너지면에서 20%이상 절감되었고, 투자비면에서도 증공사의 내구성에 따른 경제성 입증	100

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구센터에서 현재 개발 중에 있는 중공사막 접촉기와 흡수장치로 이루어진 혼성시스템을 화력발전소, 제철공장, 시멘트공장 및 석유화학관련 분야와 같은 대단위 이산화탄소 발생원에 활용할 경우 기존의 분리공정에 비해 저 에너지 소비 및 분리효율 향상 등 많은 장점을 갖고 있어 경제적인 측면에서 대체가 가능하다. 현재까지의 연구는 주로 혼성시스템에 대한 기반기술 확립 및 가능성 타진에 주안점을 두었으며 그 결과 본 연구팀이 개발 중에 있는 혼성시스템이 기존 이산화탄소 분리·회수 공정에 비해 분리효율이 우수하며, 따라서 상용화를 위한 기업에의 기술이전을 통해 시멘트공장의 kiln과 같은 소규모의 이산화탄소 발생원에 적용 가능한 500 Nm³/hr. 처리용량을 갖는 혼성시스템을 구축하고자 한다. 이와 함께 대용량인 1000 Nm³/hr. 처리규모의 혼성시스템에 대한 설계기술을 확보함으로써 그 응용범위를 더욱 확대할 수 있을 것으로 기대된다. 현재 이산화탄소 분리·회수 기술은 미국, 캐나다, 일본 및 유럽 등 일부 선진국의 경우 이미 상업화 단계에 도달하여 일반 석유화학 공장, 발전소 그리고 제철소 등에 활용하고 있다. 그러나 국내의 경우 실제 공정에 대한 체계적인 연구가 아직 미흡하다. 따라서 국내에서도 지금까지의 연구결과를 토대로 분리효율 향상 및 응용분야에 대한 지속적인 연구가 수행되어진다면 기업화가 가능하리라 사료된다. 또한 그 활용범위로는 현재까지 외부로 배출하였던 이산화탄소를 자원화 및 인간에게 필요한 제 3의 물질로 합성 가능하며, 그 외에도 본 기술을 천연가스 정제, Bio gas 정제, 채유공정의 이산화탄소 분리·회수 등에 응용할 수 있을 것으로 전망된다. 따라서 에너지 및 환경산업 등 그 응용분야에 대한 적극적인 검토가 요구되며 실제 공정에 대한 향후 지속적인 연구가 수행되어야 한다고 본다.

그 외에도 분리막 접촉기는 이산화탄소 제거 외에도 SO_x 등과 같은 산성가스 제거 공정에 이용할 수 있으며, 기-액 접촉 분리뿐만 아니라 액-액 추출 분리와 같은 다른 분야에도 응용이 가능하다. 최근에는 초순수 제조용 용존 산소 제거를 위한 탈기막으로도 이용이 기대되고 있어, 반도체, 식품, 환경 및 정밀화학 산업에 이르기까지 폭 넓은 분야에서 PVDF 중공사막 접촉기가 활용될 수 있을 것이다. 현재 상용화되어 사용되고 있는 분리막 접촉기는 미국의 Celgard 사의 Liqui-Cel (리퀴셀)이란 상품명으로서 소수성 다공성 폴리프로필렌 중공사막으로 구성된 모듈 형태로 여러 산업 분야에 설치 운전되고 있다. 주로 액체-기체 사이의 물질 전달이 분리막 접촉기를 통하여 이루어진 시스템에 적용된다. 즉, 액체에 대한 기체 용해 혹은 액체로부터 용존 기체 제거 분야에 실용화되어 사용되고 있다. 따라서,

본 연구 과제에서 개발한 PVDF 중공사막 접촉기를 가장 적극 활용할 수 있을 것으로 기대되는 탈기 분야를 선정하여 기술하였다.[산자부, 접촉막 기획과제 보고서 (2002)]

액체로부터 용존 산소의 제거는 다양한 산업 분야의 수처리에 응용 가능하다. 즉, DRAM 등의 반도체 제조 공정에서는 용존 산소를 제거한 초순수 사용이 불가피하여 최신 고집적 반도체 제조의 경우에는 ppb 이하의 초순수를 요구하는 경우도 있으며 모듈 조립에 따라 용존 산소 농도를 1ppb 이하로 관리가 가능하기 때문에 반도체 제조용 초순수 장치로 사용할 수 있다. 탈 산소수의 용도는 다양하며, 발전설비, 보일러의 부식 방지(아파트, 병원, 호텔 등의 배관 부식 방지) 등에서의 효과도 보고되고 있다. 또한 식품과 의약 분야에서는 여러 가지 다양한 시도가 행해지고 있다. 산소를 제거하거나 또는 질소로 치환 처리된 물을 사용하여 음료와 의약품의 산화를 방지하여 맛과 신선도를 유지하는 기술, 탄산가스를 스위프 가스로서 사용하여 용존 산소를 제거하는 기술 등에도 상용화 활용 가능하다. 그 외에도 공급 수에 포함되어 있는 탄산가스는 스케일을 유발할 염려가 있기 때문에 특별한 관리가 필요한 경우가 있다. 또한, 반도체 성능을 좌우하는 요소 중에서도 현상액을 공급하는 공정 중에 발생하는 마이크로 버블은 품질에 매우 큰 영향 미친다. 포토레지스트 공정에서 현상액은 질소 가스에 의하여 노즐을 통과, 공급된다. 이 N_2 가스는 현상액에 쉽게 용해, 평형점에 도달하기까지 용해된다. 현상액을 최종 목적 지점에서 사용할 때에 현상액의 압력은 공급장치의 압력에서 대기압 상태로 되며 이때 생성된 마이크로 버블의 제거에 적합하여 현상액 공급 라인의 캔니스터와 디스펜스 노즐 사이에 설치, 마이크로 버블을 제거한다. 진공도를 조절함으로써 용존 질소의 제거 효율도 향상할 수 있다. 이러한 기술을 적용함에 따라 마이크로 버블에 의한 불량률 사전 제거, 성능을 향상시킬 수 있다. 또한 이 제품은 현상액뿐만 아니라 포토그래픽 필름과 페이퍼 에멀전 및 리토 그래픽 프린팅 플레이트솔루션의 기포 제거 등의 분야에도 적용 가능한 것으로 알려져 있다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

분리막 접촉기에 대한 최근 연구 동향을 분석하기 위하여 2002년 6월에서 7월에 개최된 분리막 분야의 가장 큰 국제학술회의인 분리막과 분리막 공정에 관한 국제 학술회의 (International congress on membrane and membrane processes, ICOM 2002) 및 ICIM-7, ICCMR-5에 참가하여 발표된 정보들을 수집하였으며 이와 더불어 국제 학술지의 데이터베이스들인 Science Direct와 ACS를 검색하여 관련 자료들을 수집 분석하였다. 이에 근거하여 수집된 자료들을 1999년 이전의 연구 동향과 2000년 이후의 연구 동향으로 나누어 비교 분석하고자 하였으며 그 결과를 Fig. VI-1과 VI-2에 나타내었다. Fig. VI-1과 VI-2를 비교하면 전체적으로 2000년 이전의 경우 기체의 흡수, 탈거 분야에서 45%, 추출 분야에서 55% 연구가 진행된 반면, 2000년 이후 이 연구 동향은 흡수, 탈거 분야가 30%, 추출 분야가 70% 정도로 추출 분야의 연구가 더 활발해지고 있는 것을 알 수 있다. 용액으로부터 유기물 추출 연구가 많이 수행되고 있고 생물 공정에서 생산된 발효액 중의 유용한 유기물의 분리 공정에 분리막 접촉기 응용 연구가 활발하게 수행되고 있다고 할 수 있다.

2000년 이후 분리막 접촉기를 이용하여 흡수, 탈거, 추출 분야에서 고르게 새로운 연구가 활발히 진행되고 있으며 실험실 규모를 넘어 벤처 규모 이상의 연속 분리막 접촉 공정 개발, 이전에 적용하지 못하였던 고압 상태에서의 분리 혹은 생물 공정에서 생산된 발효액 중의 유용한 유기물의 분리 등 생산 공정과 관련된 연구가 활발하게 수행되었다. 이들 중 몇몇 발표 및 문헌 사례를 예로 들어 분석하고자 한다.

Bothun 등[99]은 상온 하에서 수용액 상의 에탄올과 아세톤을 고압 유체인 이산화탄소 (69기압), 에탄(69기압), 프로판(34.5기압)을 사용하여 중공사 분리막 접촉기에 의해 추출하고자 실험을 수행하였으며, 이 연구는 발효 반응 생성물인 에탄올과 아세톤을 고압 유체를 사용, 추출하는 발효 공정 개발 가능성을 타진한 연구로 사료된다. Feron 등[100]은 새로운 흡수 액체(CORAL)와 다공성 폴리올레핀 분리막 접촉기에 기반을 둔 분리막 기체 흡수 공정이 다양한 공급 기체들로부터 이산화탄소의 제거에 대한 효과적인 기술임을 보여주었다. 실험 결과는 최근에 개발하여 적용한 이 새로운 기체 처리 공정이 산업적으로 적절함을 뒷받침하고 있다. 물질 전달 저항은 주로 액상에 의해서 좌우됨을 알 수 있었으며, 측정된 CO₂ 분리막 투과도는 CO₂ 부분압 증가와 함께 증가되지만, 화학 반응에 의해서 증가된 물질 전달에 대한 표준 이론에 따른 근사 값과 일치하는 값에서 일정한 값을 나타내었다. 순환하는 액체 내의 이산화탄소 함유량이 증가함에 따라 CO₂ 투과도가 감소하게

된다. 유효 성분 1mol 당 0.4mol CO₂ 까지 흡수 효과를 공장 실험에서 얻을 수 있었다. CO₂ 흡수율이 25 - 40℃까지 온도가 증가함에 따라 증가한다. 연구 결과 CORAL 액체를 흡수액으로 사용할 경우 다른 분리막 기체 흡수 연구와 비교했을 때 더 높은 물질 전달을 보여주었다. CORAL 분리막 흡수 공정은 많은 종류의 공급 기체들로부터 CO₂ 제거에 대하여 관심의 대상이 된다고 할 수 있다. Lazaroba 등[101]은 두개의 큰 규모의 중공사막 접촉기를 사용하여 페니실린 G의 추출과 탈거가 동시에 일어나는 것에 대한 실험적이고 이론적인 연구를 수행하였다. 복잡한 물질 전달 공정에 대한 수용액 상의 페니실린과 유기상의 아민 농도 등 매개 변수들의 영향을 관찰하였다. 물질 전달 모델은 추출과 탈거 공정에서 확산과 화학 반응 모두 고려되었다. 개별 물질 전달 계수와 유효 총괄 전달 계수 둘 다 추출과 탈거 모듈에서 각각 결정하였으며 이들 값을 상호 비교하였다. 추출 모듈에서 전체 물질 전달 계수 KF는 탈거부 모듈에서 대응 되는 값 KR 보다 더 큰 크기의 차수를 가진다는 것을 알 수 있었다. 개별적인 각 모듈에서와 조합된 모듈에서의 속도 조절 단계를 확인하였다. 높은 페니실린 농도와 낮은 아민 농도에서 속도 조절 단계는 추출, 탈거가 동시에 운전될 경우 역화학 반응 속도이었으며, 높은 아민 농도의 경우 막을 통한 복합물질의 확산에 의해 속도가 조절되거나 혹은 화학반응 속도와 막에서의 확산속도의 조합에 의해서 제한된다는 것을 보여주었다. 유기 용액 내에서의 페니실린/추출물 복합물의 확산 저항은 모든 조건들에서 상대적으로 작은 값을 나타내었다. 또한 어떻게 이 공정들을 최적화할 수 있는가에 대하여 조사하였다. Kumar 등[102]은 미세공을 가진 소수성의 폴리프로필렌 중공사막 접촉기를 이용하여 알칼리성 시안화물로부터 금의 분리막 접촉 추출에 관하여 연구하였다. 추출 용매로 개발된 Henkel사의 LIX79를 추출제로 사용하였다. 헵탄(n-heptane)에 12%의 LIX79를 혼합, 유기상으로 사용하여 통 쪽으로 통과시키고, 금을 함유한 알칼리 수용액을 튜브 측으로 통과시켜 비분산 용매 추출 실험을 수행하였다. 추출은 다양한 수력학적 조건 하에서 수행되었으며, 향류와 병류 흐름 조건에 대한 튜브와 통 쪽의 물질 전달 관계식을 제시하였다. 공급수용액상, 유기상, 분리막 상의 여러 실험 조건에 대한 율속 단계를 나타내는 모델식을 제시하였다. 계면에서 발생하는 화학 반응에 기인하는 물질 전달 저항이 전체 추출 과정을 지배하는 것으로 관찰되었다. Trtic 등[103]은 부틸아세테이트(butyl acetate)를 사용하여 염화물을 함유한 산성 용액으로부터 탈리움(Tl, thallium(III))을 분리막 접촉 기술을 이용하여 용매 추출하는 연구를 수행하였다. 다양한 길이의 소수성 폴리프로필렌 또는 폴리불소비닐리덴(polyvinylidene-fluoride, PVDF) 중공사막을 사용하여 실험실에서 제작된 3개의 접촉기를 사용하여 시험하였다. 공급 용액은 중공사의 내부로 흘러가고, 유기상은 모듈의 통 쪽으로 향류로 흘러가도록 하였다. 수용액상의 평균 물질전달계수

에 대하여 수용액의 유속이 미치는 영향에 대하여 연구하였다. Pierre 등[14?]은 분리막 접촉 기술을 바탕으로 한 용매 추출을 이용하여 산업 폐수로부터 황 화합물을 회수하는 연구를 수행하였다. 이 기술은 분리막 튜브의 세공 경계면에 황 화합물 함유 수용액과 유기 용매를 접촉시켜 수용액 상의 황 화합물을 분리하는 방법이다. 물질 전달 실험은 세 가지 황 화합물을 회색시켜 제조한 수용액을 공급액으로 사용하고 헥산(hexane)과 miglyol을 탈거 측 용매로 사용하여 중공사 분리막 접촉기 모듈에서 교차 흐름(cross flow)으로 흐르도록 설계되었다. 방향족 화합물의 선택적 추출은 물과 유기 용매 사이의 방향족 화합물의 높은 분배 계수에 의해 기인한다. Bergero 등[105]은 중공사막 접촉기를 이용한 습윤/탈습 실험을 수행하였으며 거동을 예측할 수 있는 이론을 개발하고자 시도하였으며, Peretti 등[106]은 소수성 미세공 폴리프로필렌 중공사막으로 이루어진 중공사막 접촉기를 이용하여 1-octanol로부터 p-nitrophenol(PNP)를 수용액상으로 추출하였으며, Kubisova 등[107]은 산업적으로 중요한 sulphate 수용액에 함유된 HCA(heterocyclic carboxylic acid)를 분리막 접촉기를 사용하여 TOA(trioctylamine) 포함 용매로서 추출하고 추출된 HCA를 용매로부터 탈거하는 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 본 과제의 목표를 달성하기 위한 과학적 접근 방법 중의 하나로 먼저, 연구 논문, 특허 및 기타 자료 등을 통해 분리막 접촉기의 응용 분야와 분리막 소재 및 모듈 등 최근 수년간의 연구 동향을 중점적으로 조사하였다. 또한 이러한 연구 결과를 토대로 분리막 접촉기의 국산화 및 국내 산업 분야에 그 적용 가능성을 타진하였다. 분리막에 대한 전문 연구 잡지인 J. Membrane Science, J. Applied Polymer Science 및 Separation Science Technology를 비롯하여 AIChE J. 과 Ind. & Eng. Chem. Res. 등에 최근 약 15년 동안 발표된 분리막 접촉기의 응용 분야 및 소재에 대한 연구 논문들을 통해 연구 동향을 알아보았다. Fig. VI-3에는 분리막 접촉기에 대한 연구 분야별 발표 논문 비율을 나타내었다. 결과에서 보듯이 와 같이 추출(extraction)과 흡수/탈착(adsorption/desorption) 공정에 대한 연구가 전체 발표 논문의 약 50%를 차지하였다. 특히 추출 공정에 대한 연구의 예가 비교적 많으며 1-octanol로부터 4-nitrophenol 추출, sulfate solution으로부터 copper(II) 추출 및 olefin/ paraffin 분리 등 그 대상 분야도 매우 다양하다 할 수 있다. 흡수/탈착 공정의 경우 대부분 CO₂ 분리·회수에 관한 연구이며 일부 SO₂, NO_x 및 O₂ 분리·회수에 관한 연구가 이루어진 예도 있다. 그밖에 분리막 증류(membrane distillation)에 분리막 접촉기를 도입한 예와 fluid flow fractionation(FFF)를 비롯하여 분리 메커니즘에 관한 공정 모사(simulation) 연구 등도 부분적으로 이루어졌다. 연구 대상이 된 분리막 접촉기의 응용 공정들을 Table VI-1에 정리하였다. 분리막 접촉기의 제조에 관한 연구로는 대부분 TIPS(thermally-induced phase separation)

및 MSCS(melt spinning and cold stretching) 공정을 이용한 polypropylene(PP) 및 polytetrafluoroethylene(PTFE) 중공사막(hollow fiber membrane) 제조에 관한 연구가 이루어졌으며 상전이(phase inversion, PI) 공정을 통해 제조되어지는 polysulfone(PSf) 및 친수성 고분자인 cellulose acetate(CA) 등을 소재로 한 분리막 접촉기에 대한 연구도 간헐적으로 발표되었다.

Fig. VI-4에는 분리막 접촉기의 적용 소재별 연구 비율을 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 대부분의 분리막 접촉기의 소재로는 PTFE나 PP와 같은 소수성 고분자를 사용하였으며 추출과 같은 일부 분야에서 비교적 친수성 고분자라 할 수 있는 PSf 또는 CA 등을 사용한 예가 있다. 그 밖에도 poly(vinylidene fluoride) (PVDF), polyethylene(PE) 및 poly(dimethylsiloxane) (PDMS) 등을 복합막으로 제조하여 사용한 예가 있다. 또한 응용 분야별 분리막 접촉기의 적용 소재 비율을 알아보고 그 결과를 Table VI-2에 나타내었다. 앞의 결과들을 통해 알 수 있듯이 그동안 분리막 접촉기에 대한 연구는 대부분 Olefine 계와 같은 소수성 고분자를 분리막 소재로 이용한 기체-액체 또는 액체-액체간의 분리 메카니즘 및 모듈 디자인에 대한 연구가 많이 이루어졌으며 상대적으로 그 밖의 응용 분야별 적용 소재에 대한 연구는 아직 미흡한 단계라 할 수 있다.

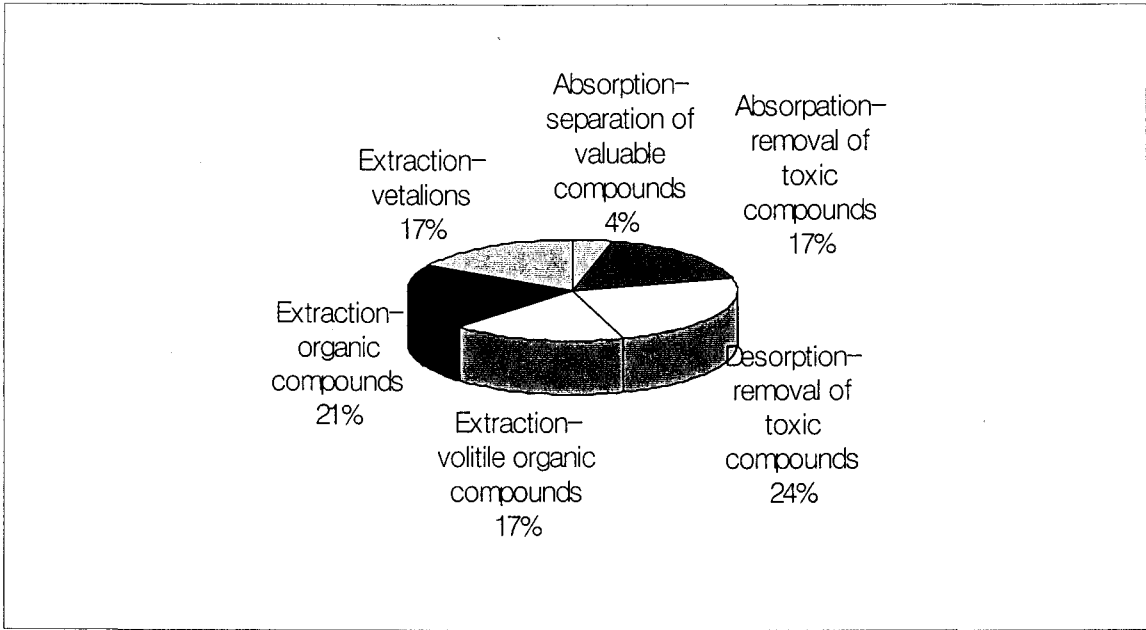


Fig. VI-1. Recent research trends of membrane contactor.

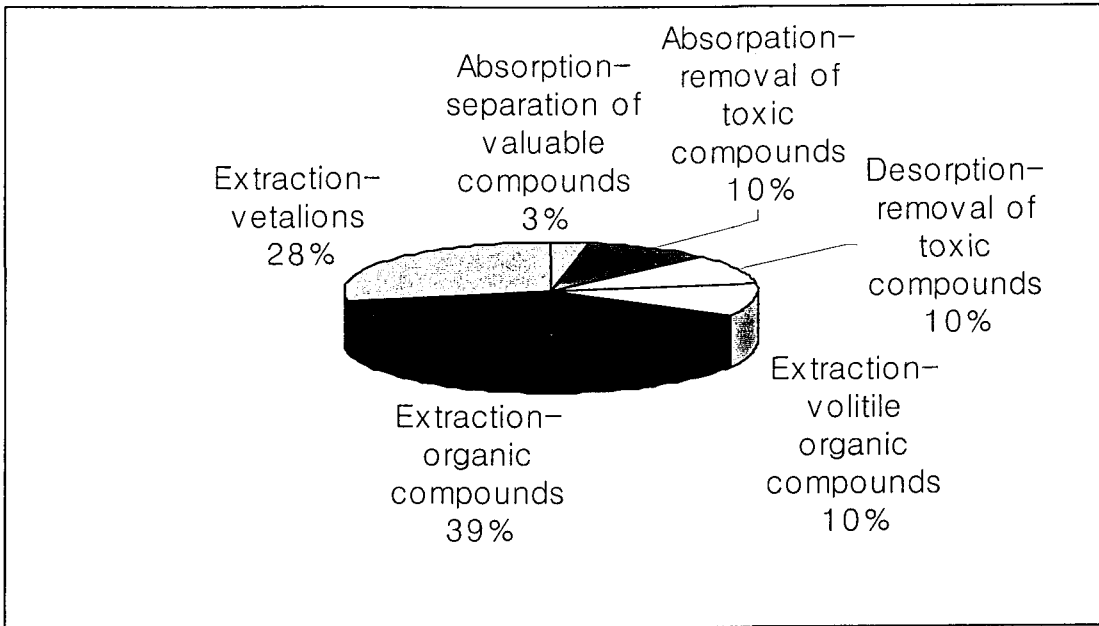


Fig. VI-2. Research trends of membrane contactor.

Table VI-1 Application of membrane contactor processes

- Membrane Absorption(MA)/Desorption(MD)
 - Gas absorption and stripping(CO₂, SO₂, NH₃..)
 - Supercritical extraction
 - Waste water treatment
- Membrane Solvent Extraction(MSX)
 - Pharmaceutical application
 - Protein extraction
 - Metal ion extraction
- Membrane Distillation(MD)
 - High purity water production
- Liquid Membrane(LM)
 - Immobilized Liquid Membrane(ILM/SLM)
 - Contained Liquid Membrane(CLM)
- Membrane Reactor(MR)
 - Chiral separation
 - Fermentation and enzymatic transformation

Table VI-2 Research trends on materials for membrane contactor (1984-2001)

	Absorp./ Desorp.	Extraction	MD	OD	Simulation	Prep.	etc.
PP	47.0	73.6	33.3	33.3	66.7	100	45.5
PTFE	23.5		33.3	33.3			18.2
PSf		5.3					9.0
PVDF			33.4	33.4			
PDMS	11.8	5.3					9.0
PE	11.8						
etc(CA)	5.9	15.8			33.3		18.3
Total	100	100	100	100	100	100	100

* MD : membrane distillation, OD : osmosis distillation

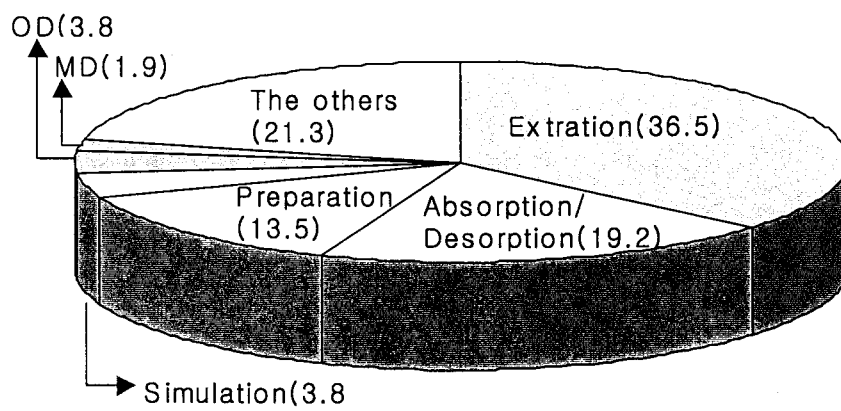


Fig. VI-3. Research papers on application of membrane contactor.

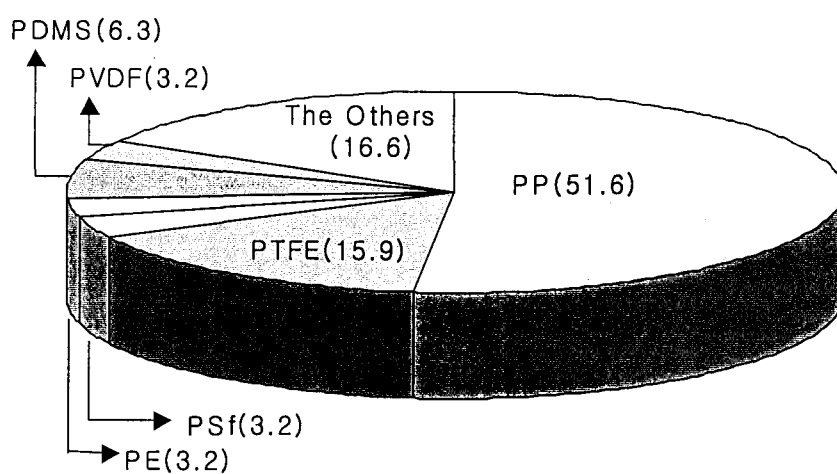


Fig. VI-4. Research papers on materials of membrane contactor.

제 7 장 참고문헌

- [1] 에너지관리공단, <http://www.kermco.or.kr> (2003).
- [2] 한국전력공사 기술연구원 간이과제 보고서, (1994).
- [3] 최홍진, 제3회 온실가스저감기술 종합 심포지움, 5(2001).
- [4] M.S. Chun and K.-H. Lee., *Separation Science and Techn.*, **32**(15), 2445(1997).
- [5] G-R.Yi, J.S. Ko and S-M. Yang, *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 453(1998).
- [6] Q. Zhang and E.L. Cussler, *J. Membrane Sci.*, **23**, 321(1985).
- [7] Q. Zhang and E.L. Cussler, *J. Membrane Sci.*, **23**, 333(1985).
- [8] S. Karoor and K.K. Sirkar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 674(1993).
- [9] H. Kreulen, C.A Smolders, G.F. Versteeg and W.P. Van Swaaij, *J. Membrane Sci.*, **78**, 197(1993).
- [10] M-C. Yang and E.L. Cussler, *AIChE J.*, **32**, 1910(1986).
- [11] R.D. Noble and J.D. Way, ACS Symposium series No: 347, Chapter 10, ppl-26, American Chemical Society, Washington, DC(1987)
- [12] A.K. Guha, S. Majumdar and K.K. Sirkar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2093(1990)
- [13] S. Majumdar, A.K. Guha and K.K. Sirkar, *AIChE J.*, **34**, 1135(1988)
- [14] S. Majumdar, A.K. Guha and K.K. Sirkar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 593(1992)
- [15] M. Teramoto, H. Matsuyama, T. Yamashiro and S. Okamoto, *J. Memb. Sci.*, **45**, 115(1989)
- [16] A.B. Shelekhin and I.N. Beckman, *J. Memb. Sci.*, **73**, 73(1992)
- [17] M.-C. Yang and E.L. Cussler, *J. Membrane Sci.*, **42**, 273(1989)
- [18] S.W. Park, D.S. Suh, K.S. Hwang and H. Kumazawa, *Korean J. Chem. Eng.*, **14**, 285(1997).
- [19] S. Karoor, Ph.D Dissertation, Stevens Institute of Technology, U.S.A(1992).
- [20] 김정우, "廢가스의 吸收處理", 홍문관, 1994.
- [21] S.S. Laddha and P.V. Danckwerts, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 479(1981).
- [22] J.H. Meldon, P. Stroeve and C.E. Gregoire, *Chem. Eng. Commun.*, **16**, 263(1982).
- [23] S. Hii and H. Takeuchi, *Gas Separation & Purification*, **8**, 107(1994).
- [24] B.-Y. Yeom, M.S. Dissertation, Chungnam National University, Korea(1988).

- [25] B. Nicholas, G. Ondrey and S. Moore, *C.E.*, Aug., 30(1992).
- [26] C.R. Pauly, *CEP*, May, 59(1984).
- [27] J.L. Sample, Hydrocarbon processing, May, 72(1985).
- [28] Ota H., *化學工學*, **59**, 44 (1995).
- [29] 조순행, *화학공업과 기술*, **15**, 3 (1997).
- [30] 조순행, 김종남, 주국택, 박교식, *화학공업과 기술*, **13**, 4 (1995).
- [31] 에너지관리공단, 이산화탄소 분리이용 기술연구회 활동보고서(2000).
- [32] 일본 Fine Ceramics Center, 에너지 산업기술 개발기구 수탁과제 성과 보고서; 이산화탄소 고온 분리회수 및 재이용 기술개발연구 (1997)
- [33] 일본 화학공학회, 화학공학 심포지움 시리즈: 38. CO₂ 대책 기술과 기초연구 (1993).
- [34] 특허청, 신기술동향조사 보고서: 온실가스 저감기술 (2001).
- [35] K. Woo, J. Hwang, S. Jeong and G. Jang, *Clean Technology*, **7**, 43 (2001).
- [36] H. Yasuda and J.T. Tsai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 805 (1974)
- [37] Dongliang Wang, K. Li and W.K. Teo, *J. Memb. Sci.*, **163**, 211 (1999)
- [38] D. Wang, K. Li and W.K. Tea, *J. Membrane Sci.*, **163**, 211(1999).
- [39] S.P. Deshmukh and K. Li, *J. Membrane Sci.*, **150**, 75(1998).
- [40] T. Uragiami, Y. Naito and M. Sigihara, *Polym. Bull.*, **4**, 6617(1981).
- [41] M. Tomaszewska, *Desalination*, **104**, 1(1996).
- [42] D. Wang, K. Li and W.K. Teo, *J. Membrane Sci.*, **178**, 13(2000).
- [43] U. Desideri, A. Paolucci, *Energy Conversion & Management*, **40**,1899(1999).
- [44] H. A. Rangwala, *J. Membrane Sci.*, **112**, 229(1996).
- [45] A. Gabelman, S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **159**,61(1999).
- [46] S. P. Deshmukh, K. Li, *J. Membrane Sci.*, **150**,75(1998).
- [47] S. Karoor, K. K. Sirkar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**,674(1993).
- [48] H. Kreulen, C. Smolers, G. F. Versteeg, W. P. M. van Swaaij, *J. Membrane Sci.*, **78**,197(1993).
- [49] O. Falk-Pesersen, H. Daninstorm, *Energy Convers. Mgmt.*, **38**,S81(1997).
- [50] S. Nii, H. Takeuchi, *Gas Sep. & Purif.*, **8**,107(1994).
- [51] N. Nishikawa, M. Ishibashi, H.Ohta N. Akutsu, H. Matsumoto, T. Kamata H. Kitamira, *Energy Conversion & Management*, **36**,415(1995).
- [52] M.-S. Chun K.-H. Lee, *Sep. Sci. & Tech.*, **15**,2445(1997).
- [53] B.-Y. Yeom; M. Kim; Y. Lee; Y.-I. Park; K.-H. Lee, *HWAHAK*

- KONGHAK (J. Korean Inst. Chem. Eng.)*, **36**,720(1998).
- [54] Y. Lee; Y.-I. Park; D. Jurn; Y. Lee ; K.-H. Lee, *HWAHAK KONGHAK (J. Korean Inst. Chem. Eng.)*, **38**,32(2000).
- [55] I.-G. Cho; H. Ahn; M. Ham; I.H. Kim; Y. Lee; Y.-I. Park; K.-H. Lee, *Membrane J.* **10**,39(2000).
- [56] K. Li W. K. Teo, *Sep. and Purif. Tech.*, **13**,79(1998).
- [57] Z. Qi, E. L. Cussler, *J. Membrane Sci.* , **23**,321(1985).
- [58] Z. Qi, E. L. Cussler, *J. Membrane Sci.* ,**23**,333(1985).
- [59] M.-C. Yang E. L. Cussler, *AIChE J.*, **32**,1910(1986).
- [60] D. Bhaumik, S. Majumdar, K.K. Sirkar, *J. Membrane Sci.*, **138**, 77(1998).
- [61] Y. Lee R.D. Noble B.-Y. Yeom Y.-I. Park K.-H. Lee, *J. Membrane Sci.*, **194**,57(2001).
- [62] H. Kreulen, C. A. Smolders, G. F. Versteeg, *J. Membrane Sci.*, **78**, 217(1993).
- [63] E.A.Mason, A.P.Malinauskas, *Eng. Monograph 17*, Elsevier, Amsterdam, NL (1983).
- [64] H.Kreulen, C.A. Smoldwes, G.F. Versteeg, W.P.M Van Swaaij, *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 2093(1993).
- [65] H. Hikita, H. Ishikawa, K. Uku, Murakami T., *J. Chem.Eng. Data*, **25**, 324(1980).
- [66] S.S. Laddha, P.V. Danckwerts, *Chem. Eng. Sci.* **36**, 479(1981).
- [67] T.-C. Tsai, J.-J. Ko, H.-M. Wang, C.-Y. Lin, M.-H. Li, *J. Chem. Eng. Data*,**45**, 341(2000),
- [68] Y.-S. Kim, S.-M. Yang, *Sep. and Purif. Tech.*, **21**,101(2000)
- [69] G.F. Versteeg, W.P.M. van Swaaij, *J. Chem. Eng. Data*, **33**,29(1988).
- [70] Gabelman Alan, Hwang. Sun-Tak, *J. Membrane Sci.*,**159**,61(1999).
- [71] E. Sada, H. Kumazawa and M.A. Butt, *J. Chem. Eng. Data* **22**, 277 (1977).
- [72] E. Sada, H. Kumazawa and M.A. Butt, *J. Chem. Eng. Data* **23**, 161 (1978).
- [73] Y.-I. Park, K.-S. Lee, S.-H. Yeon, B. Sea and K.-H. Lee, *Korean J. Ind. Eng. Chem.*, in press (2002).
- [74] S.-H. Yeon, B. Sea, Y.-I. Park and K.-H. Lee, *Sep. Sci. Technol.*, in press (2002).
- [75] P.V. Danckwerts and M.M. Sharma, *Chem. Eng.* **10**, CE244 (1966) .
- [76] P.V. Danckwerts, *Chem. Eng. Sci.* **34**, 443 (1979).

- [77] P.M.M. Blauwhoff, G. F. Versteeg and W. P. M. Van Swaaij, *Chem. Eng. Sci.* **38**, 1411 (1983).
- [78] Sanjay Bishnoi, Fary T. Rochelle, *Chemical Engineering Science* **55**, 5315(2000)
- [79] P.M.M BLAUWHOFF, G.F. VERSTEEG, and W.P.M. Van SWAAIJ
Chemical Engineering Science Vol. **38**, No.9, PP. 1411-1429, (1983).
- [80] Donaldson T.C. and Nguyen Y. N., *Ind. Engng Chem. Fundls*, **19**,260(1980).
- [81] Qi. Zhang and E.L. Cussler, *J. Membrane Sci.*, **23**, 321(1985).
- [82] Qi. Zhang and E.L. Cussler, *J. Membrane Sci.*, **23** 333-345(1985).
- [83] A. Kiani, R.R. Bhave and K.K. Sirkar, *J. Membrane Sci.*, **20** 125(1984),
- [84] N.A. D'Elia, L. Dahuron and E.L. Cussler, **29** 309-319(1986).
- [85] R. Prasad, A. Kiani, R. Bhave and K.K. Sirkar, *J. Membrane Sci.*, **26** 79-97(1986) .
- [86] L. Dahuron and E.L. Cussler, *AIChE J.*, **34** (1) 130-136 (1988).
- [87] R. Prasad and K.K. Sirkar, *J. Membrane Sci.*, **50** 153-175(1990).
- [88] E.L. Cussler, Cambridge University Press New York, NY, 1984.
- [89] K.L. Wang and E.L. Cussler, *J. Membrane Sci.*, **85** 265-278(1993) .
- [90] A. Gabelman and S.-T. Hwang, *J. Membrane Sci.* **159** 61-106(1999).
- [91] R. Prasad and K.K. Sirkar, Membrane-based solvent extraction in ; W.S.W. Ho, K.K. Sirkar(Eds.), *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York, pp. 727-763(1992). .
- [92] E.L. Cussler, Hollow fiber contactors, in ; J.G. Crespo, K.W. Boddeker(Eds.), *Membrane processes in separation and purification*, Kluwer Academic publishers Netherlands, pp. 375-394(1994).
- [93] S.R. Wickramasinghe, M.J. Semmens and E.L. Cussler, *J. Membrane Sci.*, **62** 371-388(1991) .
- [94] S.R. Wickramasinghe, M.J. Semmens and E.L. Cussler, *J. Membrane Sci.*, **84** 1-14(1993).
- [95] S.R. Wickramasinghe, M.J. Semmens and E.L. Cussler, *J. Membrane Sci.*, **69** 235-250(1992) .
- [96] M.C. Yang and E.L. Cussler, *AIChE J.*, **32**(11) 1910-1916(1986) .
- [97] A. Sengupta, B.W. Reed and F. Seibert, The AIChE Annual Meeting, San Francisco, CA, 16 November 1994.
- [98] K.K. Sirkar, *Membrane Separation Technologies ; Current developments*,

- chem. Eng. commun. **157** 145-184(1997).
- [99] G.D. Bothun, B.L. Knuston, H.J. Strobel, S.E. Nokes, E.A. Brignole and S. Diaz, *J. Supercritical Fluids*, in press (2002).
- [100] P.H.M. Feron and A.E. Jansen, *Sep. & Purif. Tech.*, **27**, 231 (2002).
- [101] Z. Lazarova, B. Syska and K. Schugerl, *J. Membrane Sci.*, **202**, 151 (2002).
- [102] A. Kumar, R. Haddad, G. Benzal and A.M. Sastre, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 613 (2002).
- [103] T.M. Trtic, G.T. Vladisavljevic, M. Tesec, K. Kumric and J.J. Comor, *Desalination.*, **148**, 241 (2002).
- [104] F.X. Pierre, I. Souchon, V.A. Dutour and M. Marine, *Desalination.*, **148**, 199 (2002).
- [105] S. Bergero and A. Chiari, *App. Thermal Eng.*, **21**, 1119 (2001).
- [106] S.W. Peretti, C.J. Tompkins, J.L. Goodall and A.S. Michels, *J. Membrane Sci.*, **195**, 193 (2001).
- [107] L. Kubisova, E. Sabolova, S. Schlosser, J. Martak and R. *Desalination.*, **148**, 205 (2002).

특정연구개발사업 연구결과 활용계획서				
사업명	중사업명	중점국가연구개발사업		
	세부사업명	온실가스저감기술개발 사업		
과제명		이산화탄소 분리용 접촉기막 모듈 및 Hybrid 분리공정 개발		
연구기관		한국화학연구원	연구책임자	서봉국
총연구기간		2001년 10월 30일 ~ 2003년 6월 30일 (20개월)		
총 연구비 (단위 : 천원)		정부출연금	민간부담금	합계
		355,000	67,500	422,500
기술분야		환경 기술		
참여기업		(주) 효성		
공동연구기관				
위탁연구기관		(주) 효성		
연구결과활용 (해당항목에(√) 표시)		1. 기업화 ()	2. 기술이전(√)	3. 후속연구추진()
		4. 타사업에 활용()	5. 선행 및 기초 연구()	6. 기타목적활용(교육,연구)()
		7. 활용중단(미활용)()	8. 기타()	
<p>특정연구개발사업 처리규정 제 31조(연구개발결과의 보고) 제 2항에 의거 연구결과 활용계획서를 제출합니다.</p> <p>첨부 : 1. 연구결과 활용계획서 1부. 2. 기술요약서 1부</p> <p style="text-align: right;">2003년 6월 20일</p> <p style="text-align: right;">연구책임자 : 서 봉 국 (인) 연구기관장 : 김 충 섭 (직인)</p> <p>과학기술부장관 귀하</p>				

[첨부1]

연구결과 활용계획서

1. 연구목표 및 내용

연소 배기 가스로부터 이산화탄소 95%이상 분리회수를 위한 분리막 및 흡수법을 결합한 막접촉기-탈거탑 연속식 혼성 시스템을 구축하고, 2 Nm³/h 처리용 대형 중공사막 접촉기 모듈 개발 및 5 Nm³/h 규모의 막접촉기 hybrid 공정 개발

2. 연구수행결과 현황

가. 특허(실용신안) 등 자료목록

발명명칭	특허공고번호 출원(등록)번호	공고일자 출원(등록)일자	발명자 (출원인)	출원국	비고
폴리비닐리덴 디플루오라이드 중공사막 접촉기를 이용한 이산화탄소의 분리방법	공개번호 2003-12224	공개일자 2003.02.12	박유인, 서봉국, 연순화, 이기섭, 이규호 (한국화학연구원)	한국	
분리막 접촉기용 비대칭 미세다공성 폴리비닐리덴 디플루오라이드 중공사막 제조방법	공개번호 2003-12223	공개일자 2003.02.12	박유인, 이규호 (한국화학연구원)	한국	
중공사막 접촉기용 이산화탄소 흡수제	출원번호 2002-71233	출원일자 2002.11.05	연순화, 이기섭, 박유인, 이규호, 서봉국 (한국화학연구원)	한국	

나. 프로그램 등록목록

프로그램 명칭	등록번호	등록일자	개발자	비고

다. 노하우 내역

- 막접촉기용 비대칭형 polyvinylidene fluoride(PVDF) 중공사막의 상분리에 의한 습식 방사법(wet-spinning)에 의한 제조 방법
- 고효율 이산화탄소 분리용 중공사막 접촉기에 내구성이 적합한 아민계 혼성 흡수제 제조 방법
- 막접촉기용 대형 중공사막 모듈 설계 및 제작 방법
- 이산화탄소 분리 회수용 막접촉기-탈거탑 연속식 혼성 공정 운전 및 최적조건

라. 발생품 및 시작품 내역

- 배기가스 2 Nm³/h 처리용 대형 PVDF 중공사막 접촉기 모듈
- 배기가스 5 Nm³/h 규모로부터 이산화탄소 분리회수용 막접촉기-탈거탑 hybrid 공정 pilot plant

마. 논문게재 및 발표 실적

○ 논문게재 실적

학술지 명칭	제목	게재연월일	호	발행기관	국명	SCI게재 여부
J. Membrane. Sci.	Analysis of CO ₂ removal by hollow fiber membrane contactors	2001.11.30	194	Elsevier	EU	O
화학공학	막 접촉기-탈거탑 복합 공정을 이용한 이산화탄소 분리회수	2001.12.01	39	화학공학회	한국	X
J. Applied Polymer Sci.	Preparation of water-swollen hydrogel membrane for the gas separation	2001.12.01	80	Wiley	US	O
J. Ind. Eng. Chemistry	Comparison of Porous Hollow Fibers As a Membrane Contactor for Carbon Dioxide Absorption	2002.05.01	8	공업화학회	한국	X
Separation Sci & Tech.	Development of carbon dioxide separation process using continuous hollow fiber membrane contactor and water splitting electro dialysis	2002.08.01	37	Kluwer-Academic	US	O
공업화학	PVDF와 PP 중공사막 접촉기를 이용한 alkanolamine 수용액의 이산화탄소 흡수 분리 특성	2002.12.01	7	공업화학회	한국	X
Separation Sci & Tech.	Determination of Mass Transfer Rate in Hollow Fiber Membranes for CO ₂ Absorption	2003.03.01	38	Kluwer-Academic	US	O
공업화학	분리막 접촉기용 PVDF 중공사막의 제조	2003 (출판중)	8	공업화학회	한국	X
J. Applied Polymer Sci.	Morphology and CO ₂ transport properties of polyurethane blend membranes	2003	투고중	Wiley	US	O
계: 9 건						

○ 학술회의 발표 실적

학술회의 명칭	제목	개재연월일	호	발행기관	국명
한국화학공학회 학술발표회	이산화탄소 분리회수를 위한 중공사막 접촉기 hybrid 공정	2001.10.24		한국화학공학회	한국
한국공업화학회 학술발표회	순환식 PVDF 중공사막 접촉기를 이용한 이산화탄소 분리회수	2001.10.31		한국공업화학회	한국
한국고분자학회 학술발표회	Morphology and gas transport properties of poly(amide-imide)/ polyurethane blend membranes	2002.04.08		한국고분자학회	한국
대한화학회 학술발표회	Gas sorption, diffusion and permeation poly(amide-imide)/thermoplastic polyurethane membranes	2002.04.15		대한화학회	한국
한국화학공학회 학술발표회	이산화탄소 흡수를 위한 PVDF와 PTFE 중공사막의 물질전달계수의 결정	2002.04.23		한국화학공학회	한국
한국청정기술회 학술발표회	분리막 접촉기의 소재 및 모듈	2002.05.16		한국청정기술학회	한국
ICOM-2002	A separation of carbon dioxide using a polyvinylidene fluoride(PVDF) hollow fiber membrane contactor	2002.07.12		Int. Conference on Membranes and Membrane Processes	EU
한·일 분리기술 symposium	A Separation of Carbon Dioxide by PVDF Hollow Fiber	2002.10.03		일본화학공학회	Japan
한국화학공학회 학술발표회	PVDF와 PP 중공사막 접촉기-탈거탑을 이용한 alkanolamine 수용액의 이산화탄소 흡수	2002.10.25		한국화학공학회	한국
한국화학공학회 학술발표회	온실가스 저감을 위한 분리막 접촉기 공정	2002.10.26		한국화학공학회	한국
한국화학공학회 학술발표회	Absorption of carbon dioxide into the blended solution of piperazine + triethanolamine + water in PVDF hollow fiber membrane contactor	2003.04.25		한국화학공학회	한국
한국공업화학회 학술발표회	PVDF 중공사막 제조 및 이를 이용한 용존산소제거 공정 적용 연구	2003.05.03		한국공업화학회	한국
계: 12 건					

3. 연구성과

- 본 연구개발을 통해 확보한 기술적 노하우 및 산업 재산권 등의 성과를 바탕으로 기술이전을 통한 기업화 추진 예정

4. 기술이전 및 연구결과 활용계획

가. 당해연도 활용계획

- 본 연구개발 결과에 대한 주관기관과 참여기업간의 협의를 거쳐 금년 하반기 중에 산업 재산권 등의 기술이전 추진 예정

나. 활용방법

- 연구개발 결과의 노하우 및 보유 발명특허 기술이전을 통한 기업화 추진
- 관련 신규 연구개발 과제 도출에 의한 응용 분야 확대

다. 차년도 이후 활용계획

- 기술이전을 위한 기업과의 공동연구를 적극 추진하며, 필요시 기술적 지원 및 보완 실험을 통한 연구개발 성과의 기업화 완료에 적극 동참 예정

5. 기대효과

본 연구에서 개발한 이산화탄소 분리용 분리막 접촉기 공정은 기존 흡수법 대비 약 20% 정도의 에너지 절감 효과 및 투자비 개선에 의한 경제성을 기대할 수 있다. 본 공정을 고정 배출원의 배기가스로부터 이산화탄소 분리회수 공정에 2500기 이상 적용할 경우, 2010년까지 연간 약 10만 탄소톤(TC)의 이산화탄소를 저감할 수 있으며, 이는 연간 국내 이산화탄소 총 배출량의 약 0.1%를 저감하는 효과를 기대할 수 있다.

6. 문제점 및 건의사항(연구 성과의 제고를 위한 제도·규정 및 연구관리 등의 개선점을 기재)

[첨부2]

기술 요약서

■ 기술의 명칭

이산화탄소 분리 회수용 증공사막 접촉기 모듈 및 막접촉기-탈거탑 hybrid 공정

■ 기술을 도출한 과제현황

과제관리번호				
과제명	이산화탄소 분리를 위한 막접촉기 모듈 및 Hybrid 분리공정 개발			
사업명	중점국가연구개발 사업			
세부사업명	온실가스저감기술개발 사업			
연구기관	한국화학연구원	기관유형	정부출연 연구기관	
참여기관(기업)	(주) 효성			
총연구기간	1998년 12월 1일 - 2003년 6월 30일			
총연구비	정부(790,500)천원	민간(67,500)천원	합계(858,000)천원	
연구책임자 1	성명	이 규 호	주민번호	
	근무기관 부서	한국화학연구원 분리막다기능소재 연구센터	E-mail	khlee@kRICT.re.kr
	직위/직급	책임연구원	전화번호	042-860-7240
연구책임자 2	성명	서 봉 국	주민번호	
	근무기관 부서	한국화학연구원 분리막다기능소재 연구센터	E-mail	bksea@kRICT.re.kr
	직위/직급	선임연구원	전화번호	042-860-7247
실무연락책임자	성명	박 유 인	소속/부서	분리막다기능소재연구센터
	직위/직급	선임연구원	E-mail	yipark@kRICT.re.kr
	전화번호	042-860-7241	FAX	042-861-4151
	주소	(305-600) 대전시 유성구 장동 100		

■ 기술의 주요내용

[기술의 개요]

본 기술은 지구 온난화 및 기후변화를 유발하는 대표적인 온실가스로 알려진 이산화탄소의 대기 중으로 배출을 억제하기 위해, 대량의 배기 가스를 배출하는 고정 배출원으로부터 이산화탄소를 고효율로 분리 회수하는 기술이다. 그 주요 핵심 내용은 기존의 기체 흡수법과 분리막법을 결합한 분리막 접촉기(membrane contactor) 모듈에 의해 이산화탄소를 분리 회수하는 것이다. 막접촉기 모듈은 상전이 습식법에 의해 제조한 polyvinylidene fluoride(PVDF) 다공성 중공사(porous hollow fiber)로 구성되어 있으며, 중공사막의 미세 기공(micropore)을 통해 기상의 배기가스와 액상의 흡수제가 각각 모듈의 tube-side와 shell-side로부터 접촉하여 기-액 계면에서 이산화탄소가 흡수제로 이동함으로써 이산화탄소를 분리 회수하게 되는 것이다. 분리막 접촉기는 기존의 흡수법에서 발생하는 범람 등의 단점을 보완하고 기-액 접촉 면적을 확대함으로써 보다 효율적으로 이산화탄소를 분리 회수할 수 있는 기술이다. 또한, 기존 흡수공정에서의 흡수탑을 본 연구에서 개발한 막 접촉기 모듈로 대체하여 막접촉기-탈거탑 연속식 hybrid 공정으로 운전함으로써 보다 효율적이고 경제적으로 이산화탄소를 분리 회수할 수 있다.

<기술적 특징>

(1) 본 연구에서 개발한 다공성 PVDF 중공사막은 상전이법을 이용한 습식 방사법(wet-spinning)에 의해 제조하였으며, 소수성이면서도 비대칭 구조로 이루어져 안정한 기-액 계면을 형성하면서 물질전달 저항이 적어 고효율 이산화탄소 분리용 막접촉기로서 적합하다.

(2) 중공사막 접촉기 모듈은 기-액 흐름을 tube-side와 shell-side에서 각각 제어함으로써 기존 흡수탑의 범람 및 편류 현상 없이 운전이 가능하며, 중공사막의 기공을 통한 기-액 접촉면적의 확대로 높은 효율로 이산화탄소를 분리 제거할 수 있다.

(3) 아민계 혼성 흡수제는 물리 화학적으로 중공사막 접촉기에 적합하면서 이산화탄소 흡수 성능이 우수하고, 흡수제의 탈거 재생 에너지가 적어 막접촉기-탈거탑 연속식 혼성 공정에 의해 보다 경제적이고 효율적으로 이산화탄소를 분리 회수할 수 있다.

[용도 · 이용분야]

(1) 연소 배기가스의 대량 고정 배출원에 해당하는 발전소, 제철 및 시멘트 관련 산업과 같은 에너지 다소비 공정에 적용하면 국내 이산화탄소 배출량의 상당 부분을 저감할 수 있을 것으로 기대된다.

(2) 석유화학 공정 중의 이산화탄소 분리 회수 공정에서 공정상의 큰 변경 없이도 막접촉기를 기존의 흡수탑에 대체함으로써 경제적이고 효율적인 hybrid 공정의 운전이 가능하다.

(3) 다공성 PVDF 중공사막 접촉기 모듈은 이산화탄소뿐만 아니라 용존 산소 제거 등과 같은 탈기용 막접촉기로도 응용이 가능하므로 반도체, 식품 및 환경 관련 산업에까지 그 적용 분야가 보다 확대될 수 있다.

■ 본 기술과 관련하여 추가로 확보되었거나 개발 중인 기술

[기술개요]

기술명	
개발단계	<input type="checkbox"/> 연구개발 계획 <input type="checkbox"/> 연구개발 중 <input type="checkbox"/> 연구개발 완료
기술개요	

[기술을 도출한 과제현황]

과제관리번호			
과제명			
사업명			
세부사업명			
연구기관		기관유형	
참여기관(기업)			
총연구기간			
총연구비	합계 : ()백만원 - 정부 : ()백만원 민간 : ()백만원		
연구책임자	소속		성명
	전화번호		E-mail
연구개발 주요내용			

자체평가의견서

1. 과제현황

		과제코드	M1-0125-00-0008		
사업구분	중점국가개발사업				
연구분야	700	710	과제구분	(총괄,세부,단위)	
사업명	온실가스 저감 기술 사업			(주관,협동)	
총괄과제			총괄책임자		
과제명	이산화탄소 분리용 접촉기막 모듈 및 Hybrid 분리공정 개발		과제유형	(기초,응용,개발)	
연구기관	한국화학연구원		연구책임자	서 봉 국	
연구기간 연구비 (천원)	연차	기간	정부	민간	계
	1차년도	2001.10-2002.06	220,000천원		220,000천원
	2차년도	2002.07-2003.06	135,000천원	67,500천원	202,500천원
	3차년도				
	4차년도				
	5차년도				
	계	1년 8개월	355,000천원	67,500천원	422,500천원
참여기업	주식회사 효성				
상대국		상대국연구기관			

2. 평가일 : 2003년 6월 20일

3. 평가자(연구책임자) :

소속	직위	성명
한국화학연구원	선임연구원	서 봉 국

4. 평가자(연구책임자) 확인 :

본인은 평가대상 과제에 대한 연구결과에 대하여 객관적으로 기술하였으며, 공정하게 평가하였음을 확약하며, 본 자료가 전문가 및 전문기관 평가시에 기초자료로 활용되기를 바랍니다.

확 약	서 봉 국
-----	-------

I. 연구개발실적

1. 연구개발결과의 우수성/창의성

■ 등급 : (S, A, B, C, D)

산업 배기가스로부터 이산화탄소를 분리 회수하기 위한 공정으로 기존의 흡수탑 대신에 분리막 접촉기 개념을 도입하여, 고성능 이산화탄소 분리막 접촉기로서 다공성 PVDF 중공사막 및 대형 모듈화 개발에 성공하였으며 동시에 고효율의 5 Nm³/h 규모 hybrid 시스템을 성공적으로 운전하였다.

2. 연구개발결과의 파급효과

■ 등급 : (S, A, B, C, D)

분리막 접촉기-탈거담 고효율 hybrid 시스템의 개발로 산업 현장의 배기가스 중 이산화탄소 회수 처리 기술이 개선될 수 있으며, 분리막 접촉기용 다공성 PVDF 중공사막 및 모듈 개발에 성공함으로써 국내 기체 흡수 및 탈기용 중공사 분리막 기술의 발전이 기대된다.

3. 연구개발결과에 대한 활용가능성

■ 등급 : (S, A, B, C, D)

기존의 흡수탑 대신에 분리막 접촉기를 도입함으로써 분리막 접촉기-탈거담 고효율 hybrid 시스템이 산업 현장의 배기가스 중 이산화탄소 회수 처리에 활용 가능하다. 분리막 접촉기용 다공성 PVDF 중공사막 및 모듈 기술은 국내 기체 흡수 및 탈기용 중공사 분리막 분야에 활용이 기대된다.

4. 연구개발 수행노력의 성실도

■ 등급 : (S, A, B, C, D)

2단계 연구 목표를 정량적으로 설정하여, 그 목표에 도달할 수 있도록 체계적인 이론 및 실험 접근 방법을 통하여 성실하게 최선을 다함으로써 연구 목표를 달성할 수 있었다.

5. 공개 발표된 연구개발성과(논문, 지적소유권, 발표회 개최 등)

■ 등급 : (S, A, B, C, D)

학술지 논문 9편, 발명특허 3건 출원, 학술 발표 12건 등의 실적을 통하여 연구 개발 성과를 공개 발표 및 검증하였다.

II. 연구목표 달성도

번호	세부연구목표 (연구계획서상에 기술된 연구목표)	달성내용	달성도 (%)
1	PVDF 증공사막 접촉기 대형 모듈 제작	2 Nm ³ /hr 연소가스로부터 이산화탄소 95% 제거 가능한 PVDF 증공사막 접촉기 모듈 개발	100
2	막접촉기-탈거탑 혼성 공정 설계 기본 자료 확보	혼성공정의 이산화탄소 95%이상 분리회수를 위한 기/액비 최적화	100
3	PVDF 증공사막 접촉기용 고효율 이산화탄소 흡수제 개발	흡수 제거 효율, 기-액 계면 형성 및 물리 화학적 안정성이 우수한 증공사막 접촉기용 아민계 혼성 흡수제 개발	100
4	5 Nm ³ /hr 규모의 막접촉기 hybrid 공정 구축 및 운전 최적화	5 Nm ³ /hr로부터 이산화탄소를 95%이상 분리 제거하는 hybrid 공정 운전 및 조건 최적화	100
5	막접촉기 hybrid 공정의 경제성 평가	막접촉기 공정이 에너지 면에서 20%이상 절감되었고, 투자비면에서도 증공사의 내구성에 따른 경제성 입증	100

III. 종합의견

1. 연구개발결과에 대한 종합의견

성실하고 체계적인 연구 개발의 수행으로 이산화탄소 분리 회수를 위한 분리막 접촉기 및 hybrid 공정에 관한 우수한 연구 성과를 도출하여 연구 목표를 달성하였으며, 그 결과 국내 접촉기용 증공사 분리막 기술의 발전에 기여 한 것으로 판단된다.

2. 평가시 고려할 사항 또는 요구사항

연구 수행 과정의 성실성 및 연구 결과 및 성과 발표의 우수성, 그리고 본 연구 과제에 의해 개발된 접촉기용 분리막의 기술적 가치 등이 평가에 반영되어야 할 것으로 사료된다.

3. 연구결과의 활용방안 및 향후조치에 대한 의견

향후 참여 기업과의 적극적인 공동 연구를 통하여 이산화탄소 회수용 분리막 접촉기의 실증화 및 시장 개척과 기술 보급에 앞장선다. 또한, 본 분리막 접촉기 기술은 국제적인 온실가스 대책 기술로서 활용되어질 것으로 사료된다.

IV. 보안성 검토

- 특정연구개발사업보안관리지침에서 정하는 바에 따라 작성
- 연구책임자의 보안성 검토의견, 연구기관 자체의 보안성 검토결과를 기재함

1. 연구책임자의 의견

본 연구개발 사업을 통해서 획득한 이산화탄소 분리용 막접촉기 관련 기술 및 know-how에 대해서, 필요시 국내 관련 산업 분야의 발전을 위해 공개 활용되기를 희망함.

2. 연구기관 자체의 검토결과

본 연구 결과는 연구 기관 자체의 보안관리 지침에 따라 관리되고 있으며, 활용을 희망하는 수요자에 기술이전 가능함.

참여기업 의견서

1. 과제현황

		과제코드		M1-0125-00-0008	
사업구분	중점국가연구개발사업				
연구분야	700	710	710	과제구분	세부
사업명	온실가스 저감 기술 개발 사업				(주관,협동)
총괄과제				총괄책임자	
과제명	이산화탄소 분리용 접촉기막 모듈 및 Hybrid 분리공정 개발			과제유형	(기초,응용,개발)
연구기관	주식회사 효성			연구책임자	서 봉 국
연구기간 연구비 (천원)	연차	기간	정부	민간	계
	1차년도	2001.10-2002.06	220,000천원		220,000천원
	2차년도	2002.07-2003.06	135,000천원	67,500천원	202,500천원
	3차년도				
	4차년도				
	5차년도				
	계	1년 8개월	355,000천원	67,500천원	422,500천원
참여기업	주식회사 효성				
상대국	상대국연구기관				

2. 제출자

가. 제출일 : 2003년 6월 20일

나. 참여기업명 : 주식회사 효성

다. 대표이사(제출자) 성명 : 이 상 운 (김 윤 식)

1. 연구개발 목표의 달성도는?

- 우수 보통 미흡

2. 연구성과가 참여기업의 기술력 향상에 도움이 되었는가?

- 충분 보통 불충분

3. 연구성과가 기업의 시장성 및 경제성에 도움이 되었는가?

- 충분 보통 불충분

[4, 5, 6번 항은 연차별 진도관리시에 해당]

4. 연구수행과정은 기업의 요청을 충분히 반영하였는가?

- 충분 보통 불충분

5. 향후 계속 참여 의사는?

- 충분 고려중 중단

6. 계속 참여 혹은 고려중인 연구개발비의 투자규모(전년도 대비)는?

- 확대 동일 축소

[7, 8번 항은 최종(단계)평가시에 해당]

7. 연구개발결과의 기업화 여부는?

- 즉시 기업화 가능 수년내 기업화 가능 기업화 불가능

8. 기업화가 불가능한 경우 그 이유는?

※ 기타 종합의견(본 과제에 대한 의견, 전문기관에 대한 요구사항 등)]

현재 선진사에서 생산 판매되는 접착기막에 비해 분리능, 처리속도 등이 동등이상의 성능을 보이는 우수한 막을 개발하였으며 시장이 활성화되면 곧바로 생산 판매 가능할 것으로 사료되며 축적된 기술을 응용하면 요즘 부각되고 있는 침지형 수처리용막, 탈기용막 등의 개발도 용이할 것으로 사료된다.

참여기업입장에서 본 연구결과의 만족도	<u>S</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
	○				