

## 분리막 접촉기를 통한 이산화탄소 흡수거동 예측

조인기·안효성·함문기·김인호·이용택\*·박유인\*·이규호\*

충남대학교 공화대학 화학공학과, \*한국화학연구소 분리소재연구센터  
(2000년 2월 11일 접수, 2000년 3월 26일 채택)

### Prediction of Absorption Behavior of Carbon Dioxide on Membrane Contactor

In-Gi Cho, Hyoseong Ahn, Moonky Hahm, I.H. Kim, Yongtaek Lee†,  
You-In Park\*, and Kew-Ho Lee\*

Dept of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National University Taejon 305-764, Korea  
\*Membrane and Separation Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107,  
Daedeok-Danji, Taejon 305-606, Korea

(Received February 11, 2000, Accepted March 26, 2000)

**요약** . 분리막 접촉기를 통한 이산화탄소의 흡수거동 예측을 위한 공정모사를 위해 시스템의 흡수제로 탄산칼륨 수용액을 선정하였고, 시스템에서의 이산화탄소와 관련된 가역반응을 고려하였으며, 사용된 반응속도상수, 평형상수, 용해도 그리고 확산계수는 탄산이온의 농도와 온도의 함수로 사용하였다. 또한 분리막 접촉기 공정모사를 위한 조작 조건으로 증공사막의 기공상태는 비젯음성 조건을 선택하였으며, 이러한 조작조건하에서 이산화탄소 분리거동을 다양한 공정변수 즉, 흡수제의 농도와 유속, 혼합기체의 압력변화에 대해 고찰하였다. 흡수제의 농도가 증가함에 따라 촉진수송에 의한 이산화탄소의 흡수거동을 확인할 수 있었고, 흡수제의 유속 증가에 따라 이산화탄소의 흡수속도가 점차 증가함을 확인할 수 있었으며, 분리막 접촉기에서 혼합기체의 압력변화가 흡수속도에 미치는 영향 및 흡수제의 재사용에 따른 흡수속도를 확인할 수 있었다. 이러한 공정모사를 통해 분리막 접촉기의 구성 및 조작에 필요한 각각의 인자들이 흡수속도에 미치는 영향과 예측, 이를 통한 적절한 조작조건의 도출 가능성을 확인할 수 있었다.

**Abstract** To predict the absorption behavior of carbon dioxide on membrane contactor, an aqueous potassium carbonate solution was selected as an absorbent. The reversible reactions of carbon dioxide with chemicals were considered, and the physicochemical properties of reaction rate constants, equilibrium constants, solubilities and diffusion coefficients were used as a function of concentration of carbon dioxide and the temperature. A non-wetted mode was also used as an operating condition of the membrane contactor. In these operation conditions, the effect of the following system parameters were studied: the concentration of potassium carbonate, the velocity of the absorbent and the pressure of the mixture gas. The absorption behavior of carbon dioxide caused by a facilitated transport was observed as the increment of the concentration of the absorbent. The absorption rate of carbon dioxide was increased as the absorbent velocity was increased. Furthermore, it was found that the pressure of the mixture gas and the reuse number of absorbent affect severely the absorption rate of carbon dioxide. The absorption behavior was successfully predicted by the computer simulation using the system parameters which are important for design and operation of the membrane contactor.

### 1. 서 론

산업화가 가속화됨에 따라서 화석 연료의 사용과 더불어 다량 발생하는 이산화탄소는 온실효과의 중요한 기체성분중의 하나로 온실효과를 줄이기 위한 이산화탄소 배출규정 등에 따라 이산화탄소의 분리기술 개발 및 그 필요성이 더욱 증대되고 있다 현재 이산화탄소의 효율적인 회수를 위한 분리막 소재 합성과 관련된 연구는 활발히 진행되고 있으며[1], 선진 외국에서는 10여년 전부터 천연가스부터 이산화탄소를 제거할 목적으로 셀룰로즈아세테이트, 폴리실론, 폴리이미드계의 고분자 분리막 개발과 이를 이용한 다양한 분리기술 및 상용화가 추진되었으며[1-3], 최근 보다 분리능이 우수한 분리막을 개발하고자 분리막 소재의 탐색 연구가 집중적으로 추진되고 있다 반면, 분리막 접촉기를 이용한 이산화탄소 분리회수 연구는 상대적으로 저조한 실정으로 미국, 일본 등에서 실험적 규모로만 수행된 바 있다[4-7]. 하지만 최근 압력교차흡착법이나 용매흡수법등과 비교하여 처리량에 따라 경제적으로 우수하고 비교적 작업 조건 환경의 영향을 적게 받는 다공성 분리막 접촉기에 대한 관심이 증대되고 있다.

이산화탄소를 분리하는데 이용할 수 있는 다공성 고분자 분리막들은 매우 다양하며 분리막의 제조회사 별로 기공의 형상이나 분포도 등에 따라 그 물성 또한 매우 다르게 나타난다. 따라서 이처럼 다양한 소재로 이루어진 다공성 고분자 분리막을 사용한 접촉기를 사용할 경우 시스템 형상 또한 변화되어야 할 것이며 각 경우마다 정확한 해석이 사실상 매우 어려울 것으로 예상된다. 이와 같은 관점에서 시스템 구성이 용이하고 안정적으로 운전이 가능한 접촉기를 선정하여 해석이 투명하게 수행될 수 있도록 다공성 분리막 접촉기를 구성하기 위한 공정모사가 수행되어야 할 것으로 판단되며, 본 연구에서는 이산화탄소의 흡수거동을 예측하기 위하여 시스템의 흡수제로 탄산칼륨 수용액을 선정하였고, 시스템에서의 이산화탄소와 관련된 가역반응을 고려하였으며, 사용된 반응속도상수, 평형상수, 용해도 그리고 확산계수는 탄산이온의 농도와 온도의 함수로 나타냄으로써 폭넓은 범위에서 공정모사의 수행이 가능하도록 하였다 특히 분리막 접촉기 공정모사를 위한 조작 조건으로 중공사막의 기공상태는 비젯을 성 조건을 선택하였으며, 기체가 중공사막 내부로, 흡수액이 외부로 흐르는 시스템으로 설계하여 공정모사를 수행하였다. 이러한 조건하에서의 이산화탄소 분리거동을 다양한 공정변수 즉, 흡수제의 농도와 유속, 혼합기체의 압력변화에 대해 고찰하고자 하였다.

### 2. 이산화탄소의 분리거동 해석

#### 2.1 유체의 흐름 및 Happel의 자유표면이론

다공성 고분자 분리막에서 이산화탄소의 분리거동 예측을 위한 수치해석을 위해 도입할 시스템의 유체 흐름은 Fig. 1과 같이 이산화탄소를 포함하는 혼합기체는 중공사의 내부로 흐르며, 흡수제는 중공사의 외부로 흐르는 메치구조를 이루도록 시스템 구성이 이루어졌다

이처럼 흡수제가 중공사막 외부로 흐를 경우 흐름 상태는 흡수제가 중공사막 내부로 흐를 때에 비하여 훨씬 더 복잡하며 해석이 쉽지 않다 이를 보다 효과적으로 해석하기 위해 본 연구에서는 Happel의 자유표면 이론을 도입하였는데[8], 이 모델은 유체가 어떠한 물질전달도 일어나지 않는 자유표면이라 가정할 정도로 각각의 중공사막을 둘러싸고 있다고 가정하였으며, 중공사막간의 상호작용도 없는 것으로 간주하였다. 중공사막의 충전률이 0.5이상일 경우 사용할 수 없는 제약이 따르며, 중공사막이 같은 거리의 규칙적인 배열을 이루고 있다는 가정하에서 단일 중공사막에 대한 해석을 전체 모듈로 확장시킬 수 있다. Fig. 2에 Gill과

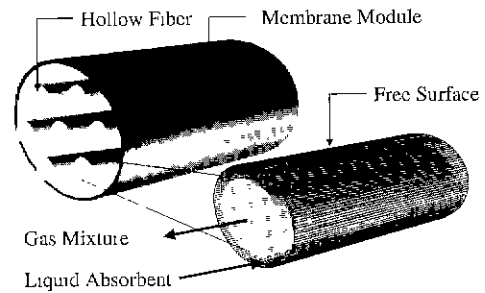


Fig. 1. Flow configuration for absorption of carbon dioxide in the system.

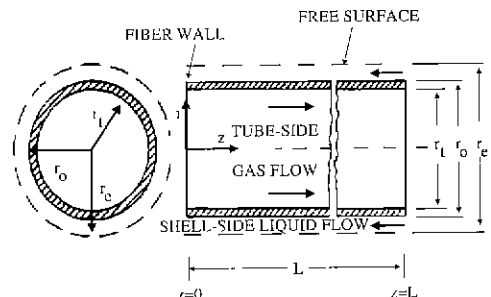


Fig. 2. Free surface model (adapted from Gill and Bansal(1973))

Bansal[9]에 의하여 제시된 자유표면으로 둘러싸인 이상적인 형태의 단일중공사막을 도시하였다.

자유표면이론에서의 자유표면 외경은 식 (1)과 같이 정의되며, 동체측(shell side) 속도구배는 식 (2)와 같다.

$$r_e = \left[ \frac{1}{1-\varepsilon} \right]^{1/2} r_o \quad (1)$$

$$v_z(r) = 2 \langle v_z \rangle \left[ 1.0 - \left( \frac{r_o}{r_e} \right)^2 \right] \left[ \frac{(r/r_e)^2 - (r_o/r_e)^2 + 2 \ln(r_o/r)}{3 + (r_o/r_e)^4 - 4(r_o/r_e)^2 + 4 \ln r_o/r_e} \right] \quad (2)$$

2.2 시스템 지배방정식

다공성 중공사막의 외부로 액상인 흡수제가 흐르고, 내부인 모듈로 기상인 혼합기체가 흐르는 본 시스템에 대한 중공사막 접촉기의 공정모사를 위하여 중공사막 하나에 대한 지배방정식을 유도할 수 있으며, 액상에 대하여 다음과 같은 가정을 도입하였다

- i) 축(axial) 방향 확산 무시
- ii) 완전 발달된(fully developed) 층류흐름(laminar flow)
- iii) 액상의 유체는 자유표면 이론에 근거한 실린더형 흐름

또한, 중공사막 내부로 흐르는 혼합기체의 압력과 조성은 일정하다고 가정하였다.

위에 주어진 가정들을 이용하여 액상에 대한 물질보존식을 구하면, 농도분포는 반경(radial) 방향의 확산(diffusive flow)과 축 방향에 따른 대류전달(convective flow)에 의한 식 (3)과 같은 물질수지 미분방정식으로 주어진다.

$$v_i \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_i \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \right] + R_i \quad (3)$$

여기서  $R_i$ 는 1 성분의 소멸 혹은 생성속도로 비선형식이기 때문에 식 (4)와 같은 비선형 반응식을 속도식으로 사용하였다.

$$r_{CO_2} = k_i \left( 1 + A \frac{2[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \right) \left( [CO_2] - B \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}]} \right) \quad (4)$$

중공사막 접촉기의 동체측으로 흡수제가 흐르는 경우의 흐름 배치와 구성좌표는 Fig. 3과 같으며, 자유

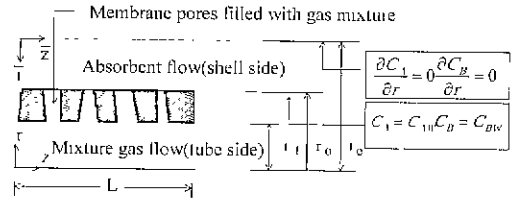


Fig. 3. Flow configuration for absorption of carbon dioxide in potassium carbonate solution flowing in the shell side.

표면에서의 농도구배가 없기 때문에 농도구배에 대하여 식 (5)와 같은 경계조건을 세울 수 있다.

$$\frac{\partial C_{i,s}}{\partial r} = 0 \text{ at } r = r_e \quad (5)$$

한편, 압력을 알고 있는 이산화탄소기 흐르고 있으므로, 흡수제와 혼합기체가 접촉하는 중공사막의 외벽에서의 경계조건은 이산화탄소의 경우에는 헨리(Henry)의 법칙을 적용하여 식 (6)과 같이 나타낼 수 있고, 중탄산이온의 경우에는 이산화탄소와 평형상태에서의 평형농도를 이용할 수 있다.

$$C_{i,s} = H P_{g,m} \quad (6)$$

이때,  $H$ 는 헨리의 상수이다

혼합기체와 흡수제가 반대방향으로 흘러서 접촉하기 때문에 초기에 모듈로 유입되는 흡수제에는 이산화탄소가 포함되어 있지 않으므로, 이에 대한 초기조건은 식 (7)과 같이 설정할 수 있으며, 중탄산이온의 경우에는 반응식으로부터 평형식을 유도하여 사용하였다.

$$C_{i,s}(r, 0) = C_{i,inlet} = 0 \text{ at } z=0 \quad (7)$$

탄산칼륨 수용액 내에서의 비선형 반응속도식을 식 (3)의 반응항에 각각 대입한 후 각 성분에 대한 중공사막 내에서의 무차원 시스템 지배방정식을 유도하였다. 시스템 지배방정식은 식 (8), (9)와 같으며, 초기조건 및 경계조건은 식 (10-a,b), (11-a,b), (12-a,b)와 같다

성분 A( $CO_2$ )의 무차원 지배방정식 :

$$2v(\bar{r}) \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial z} = \frac{\phi}{Pe_A} \left[ \left[ \frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial \bar{r}^2} + \frac{1}{\bar{r} - (1 + \sqrt{1 - \varepsilon})/\varepsilon} \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial \bar{r}} \right] - D_{KA} \left[ 1 + A \frac{\bar{r} - \bar{C}_B}{\bar{C}_B} \right] \left[ \bar{C}_A - \bar{r} \frac{\bar{C}_B^2}{\bar{r} - \bar{C}_B} \right] \right] \quad (8)$$

성분 B(  $HCO_3^-$  )의 무차원 지배방정식 :

$$2v(\bar{r}) \frac{\partial \bar{C}_B}{\partial \bar{z}} = \frac{\phi}{Pe_B} \left[ \left[ \frac{\partial^2 \bar{C}_B}{\partial \bar{r}^2} + \frac{1}{\bar{r} - (1 + \sqrt{1 - \epsilon})/\epsilon} \frac{\partial \bar{C}_B}{\partial \bar{r}} \right] + GD_{KB} \left[ 1 + A \frac{\tau - \bar{C}_B}{\bar{C}_B} \right] \left[ \bar{C}_A - \gamma \frac{\bar{C}_B^2}{\tau - \bar{C}_B} \right] \right] \quad (9)$$

초기조건(initial conditions)

$$\bar{C}_A = 0.0 \text{ at all } \bar{r}, \bar{z} = 0 \quad (10-a)$$

$$\bar{C}_B = \frac{\sqrt{(K_2/K_1)[CO_3^{2-}]}}{[C_B]_{wall}} \text{ at all } \bar{r}, \bar{z} = 0 \quad (10-b)$$

경계조건(boundary conditions)

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial \bar{r}} = 0 \text{ at } \bar{r} = 0 \quad (11-a)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_B}{\partial \bar{r}} = 0 \text{ at } \bar{r} = 0 \quad (11-b)$$

$$\bar{C}_A = 1 \text{ at } \bar{r} = 1 \quad (12-a)$$

$$\bar{C}_B = 1 \text{ at } \bar{r} = 1 \quad (12-b)$$

### 3. 수치해석

편미분방정식의 형태를 취하고 있는 시스템 지배방정식의 수치해석을 위해 차분근사법(finite difference approximation)을 사용하였으며, 차분근사법을 사용하여 얻은 비선형 연립상미분방정식은 4차 Runge-Kutta 방법을 이용하여 해를 구하였다. 공정모사는 개인용 컴퓨터를 이용하였으며, 사용된 프로그램은 Fortran언어로 작성되었다

이산화탄소 분리기동 해석을 위한 시스템 지배방정식의 수치해석은 다음과 같은 조건하에서 이루어졌다. 유입기체의 이산화탄소의 농도는 20%, 압력은 10psig~30psig, 온도는 298K, 흡수제의 유속은 60cc/min~100cc/min, 흡수제 내의  $K_2CO_3$ 의 농도는 0.3623moles/L (5wt%), 0.7256moles/L (10wt%), 증공사막의 외경은 1700 $\mu$ m, 증공사 개수는 4개, 증공사막의 충전비율(packing fraction)은 0.2238, 증공사막의 길이는 20cm이다.

분리막 접촉기 공정모사에 사용된 이산화탄소의 용해도, 수용액 내에서의 이산화탄소의 확산계수, 각 반응식의 속도상수들, 그리고 평형상수 등은 온도에 따라 민감하게 변화하기 때문에 모두 온도의 함수로 정의하여 수치해석에 사용되었으며, 이산화탄소의 반응 속도상수와 평형상수들은 Table 1과 같다.

**Table 1.** Reaction rate and equilibrium constants

Constant	Equation	Unit
Equilibrium constant $K_1$	$\log_{10} K_1 = -\frac{2902.4}{T} + 6.498 - 0.0238T$	$K_1 : \text{g-mole}/\ell$ $T : \text{K}$
Equilibrium constant $K_2$	$\log_{10} K_2 = -14.840 + 0.03184T$	$K_2 : \text{g-mole}^2/\ell^2$ $T : \text{C}$
Equilibrium constant $K_3$	$\log_{10} K_3 = -\frac{3404.7}{T} + 14.843 - 0.03279T$	$K_3 : \text{g-mole}/\ell$ $T : \text{K}$
Reaction rate constant $k_1$	$\log_{10} k_1 = 329.850 - 110.541 \log_{10} T - \frac{17265.4}{T}$	$k_1 : \text{sec}^{-1}$ $T : \text{K}$
Reaction rate constant $k_2$	$\log_{10} k_2 = 13.653 - \frac{2895}{T}$	$k_2 : \ell/\text{g-mole} \cdot \text{sec}$ $T : \text{K}$
Diffusion coefficient	$D_{CO_2} = \frac{2.35 \times 10^{-2} \exp(-2119/T)}{(1 + 0.354m)^{0.82}}$	$D_{CO_2} : \text{cm}^2/\text{sec}$
Solubility	$H = 10^{\left( \frac{1140}{T} - 5.30 - 0.125m \right)}$	$H : \text{g-mole}/\ell \cdot \text{atm}$

4. 결과 및 토론

공정모사에 사용된 자유표면이론에 근거한 중공사막의 shell side에서의 속도분포곡선은 Fig. 4와 같으며 전형적인 포물선곡선 형태를 보이고 있다. 시스템 내의 중공사 외경은 0.085cm이며, 중공사막 모듈내의 중공사 개수는 4개로 중공사막 모듈의 동체측 공극률은 0.7762이다. 중공사막의 동체측으로 공급되는 흡수제의 속도를 각각 60cc/min, 70cc/min, 80cc/min, 90cc/min, 100cc/min으로 고정하였을 경우, 동체측의

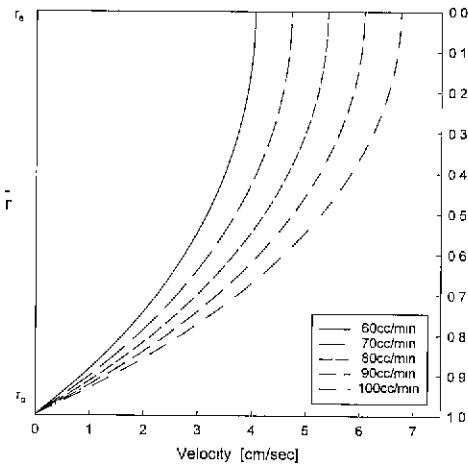


Fig. 4. Velocity profile versus normalized radius with various inlet flow rate of absorbent in the shell side for absorption mode.

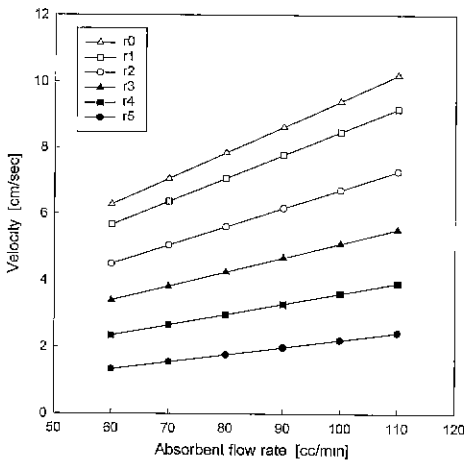


Fig. 5. Velocity profile versus absorbent flow rate of each point in the shell side for absorption mode

속도분포곡선은 모두 동일한 포물선곡선 형태를 보이고 있으며, 동체측의 각각의 위치에 따른 속도는 Fig. 5와 같이 선형적인 증가를 보이고 있음을 알 수 있다. 각각의 위치 r0, r1, r2, r3, r4, r5는 무차원화된 반경  $\bar{r}$ 이 각각 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9를 나타내고 있는데,  $\bar{r} = 0$  은 자유표면이론의 자유표면을 의미하며  $\bar{r} = 1$  은 중공사 모듈내의 중공사막의 외경을 의미한다.

Fig. 6은 축방향 거리에 대한 이산화탄소의 무차원 농도를 각각의 흡수제 유입속도에 대하여 무차원 반경방향 거리의 함수로 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 축방향 거리에 따라서 이산화탄소의 농도는 점차 증가해서 기-액 계면에서의 농도로 수렴하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 모듈 시작부분에서의 농도변화는 끝 부분에서의 농도변화와 달리 매우 급격한 기울기를 가지고 있음을 알 수 있는데, 이를 통해 중공사막 내부로 유입된 흡수제 내의 이산화탄소가 모듈 도입부에서 흡수·확산되어 모듈의 끝 부분으로 갈수록 점차로 포화농도에 도달하고 있음을 알 수 있다. 또한 중공사 벽으로 갈수록 곡선의 형태는 보다 더 전형적인 흡수곡선의 형태를 띄고 있음을 확인할 수 있다. 특이한 현상은 흡수제의 유속이 100cc/min에서보다 60cc/min에서의 농도분포곡선이 모든  $\bar{r}$ 에서 보다 더 위쪽에 위치하고 있는데 이는 단순히 체류시간이 60cc/min일 때가 보다 더 크기 때문에 나타나는 현상으로 사료된다. 시스템 내의 흡수제의 유속이 빨라지면 모듈내에서 중공사 주위에 형성되는 액상 경계층의 두께가 감소하게 되며 따라서 이산화탄소가 물리적으로 용해된 이산화탄소의 농도구배와 반응에 의하여 형성된 중탄산이온의 농도구배에 의하여 벌크흐름으로 확산해가는데 요구되는 역상의 물질전달 저항이 감소하게 될 것이다. 결과적으로 전체 접촉기에 흡수되는 이산화탄소의 양은 물질전달계수에 비례하기 때문에 흡수속도가 증가할 것으로 사료된다. 계산을 통한 흡수속도를 비교해보면 이는 보다 더 정확히 드러나게 되는데, 흡수제의  $K_2CO_3$  농도가 5wt%인 경우 60cc/min에서의 흡수속도는  $4.08 \times 10^{-4}$  mole/sec인 반면, 100cc/min에서의 흡수속도는  $5.11 \times 10^{-4}$  moles/sec의 값을 나타낸다. 이러한 결과들은 결론적으로 Fig. 6에서 보여주고 있는 흡수제의 유속에 대한 농도분포곡선의 위치가 100cc/min에서보다 60cc/min에서의 농도분포곡선이 더 위쪽에 위치하고 있는 것이 체류시간에 기인하고 있음을 정확히 보여주고 있음을 의미한다.

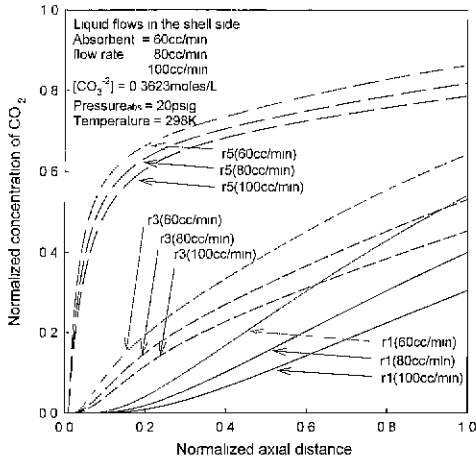


Fig. 6. Normalized concentration of carbon dioxide versus normalized axial distance with several flow rate for absorption mode.

Fig. 7은 흡수제의 유속변화에 따른 이산화탄소 흡수속도의 변화를 흡수제의 농도 0.1wt%, 1wt%, 5wt%, 그리고 10wt%의 경우에 대해 나타낸 것이다. 그래프에서 볼 수 있는 바와 같이 흡수제의 유속이 증가함에 따라 이산화탄소의 흡수속도는 5wt%와 10wt%에서는 선형적으로 증가함을 쉽게 관찰할 수 있으며, 0.1wt%에서는 거의 증가하지 않음을 알 수 있다. 이처럼 5wt%와 10wt%에서 흡수제의 유속이 증가함에 따라 흡수속도가 선형적으로 증가하는 이유는 앞서서도 언급했듯이 액상 물질전달 저항이 감소하게 되기 때문으로 사료된다. 또한 흡수제의 농도가 0.1wt%인 것에 비해 1wt%는 5.26배, 5wt%는 21.6배, 그리고 10wt%는 40배의 흡수속도를 보이고 있음을 알 수 있고, 0.1wt%에서 1wt%로 흡수제의 농도를 증가시켰을 때보다 5wt%에서 10wt%로 증가시켰을 때의 흡수속도의 증가가 18배 높은 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 비록 이산화탄소의 용해도는 10wt%보다 0.1wt%의 경우 상대적으로 크지만, 탄산칼륨 수용액은 용해도에 의한 물리적인 흡수와 중탄산이온으로의 전환에 의한 화학적인 흡수가 복합되어 이루어지기에 상대적으로 화학적인 흡수 즉, 촉진수송에 의한 영향이 전체 이산화탄소의 흡수거동에 더 강하게 작용하고 있기 때문으로 사료된다.

Fig. 8은 흡수제의 속도변화에 대한 이산화탄소의 흡수거동을 혼합기체의 압력 변화에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 흡수모듈의 압력이 10psig에서 30psig로 증가함에 따라서 이산화탄소의 흡수속도는 증가하는 경향을 보여주고 있다. 여기서

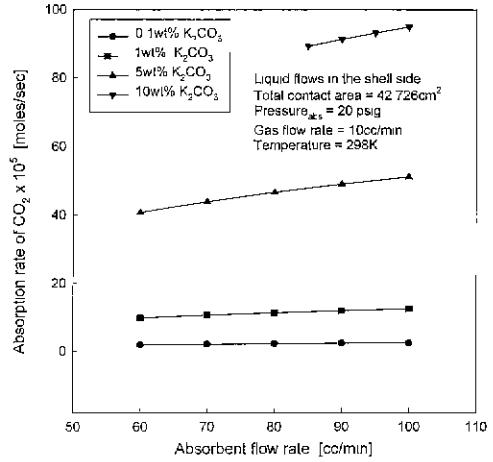


Fig. 7. Absorption rate of carbon dioxide versus absorbent flow rate with several concentration of absorbent for absorption mode.

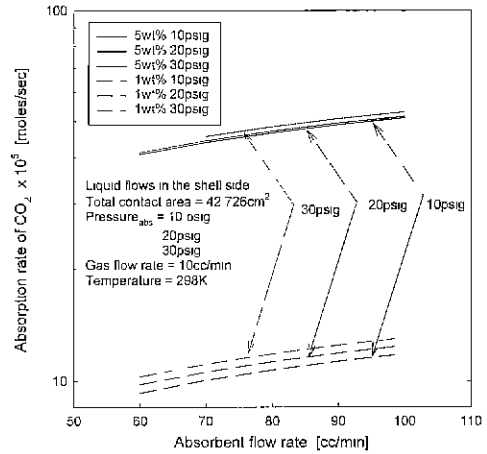


Fig. 8. Absorption rate of carbon dioxide versus absorbent flow rate with several pressure of mixture gases for absorption mode.

주목할 점은 흡수제의 농도가 낮은 경우 그 경향성이 두드러지게 나타나고 있다는 점이다. 이는 흡수제의 농도가 낮을 경우 화학적인 흡수보다도 물리적인 흡수가 흡수의 주요 인자로 작용하게 되기 때문이다. 5wt%와 비교할 때 1wt%의 탄산칼륨 수용액을 흡수제로 사용한 경우는 압력의 함수인 용해도에 의해 결정되는 물리적인 흡수와 압력의 상관관계를 보다 더 잘 나타내주고 있다고 시료된다. 반면에, 5wt% 탄산칼륨 수용액을 흡수제로 사용한 경우는 혼합기체의 압력의 증가에도 불구하고 이산화탄소의 흡수속도는

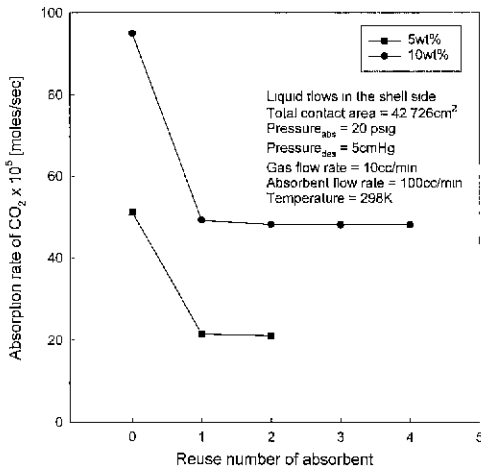


Fig. 9. Absorption rate of carbon dioxide versus reuse number of absorbent with several concentration of absorbent.

매우 작은 변화만을 보여주고 있다. 이러한 결과로 볼 때 축진수송이 고려되는 분리막 접촉기에서의 압력변화는 경우에 따라서는 중요한 인자로 작용하지 않을 수 있으며, 이는 보다 더 안정한 낮은 압력조건하에서도 우수한 조작성을 가질 수 있음을 의미하는 것이다.

Fig. 9는 흡수제의 재사용에 따른 이산화탄소의 흡수속도를 나타낸 것이다. 5wt%와 10wt%에 대한 그래프에서 볼 수 있듯이 재사용이 이루어지지 않은 경우에 비해 재사용이 실시된 경우 흡수속도는 각각 5wt%가 0.4배, 10wt%가 0.5배로 감소하고 있음을 알 수 있었다. 첫 번째 재사용 이후의 흡수속도의 기울기는 매우 작으며 이는 재사용 횟수가 1이상인 경우 흡수속도는 일정한 값으로 수렴하고 있음을 의미한다. 5wt%는 재사용 횟수가 증가할수록  $2.11 \times 10^{-4}$  moles/sec로 수렴하며, 10wt%의 경우는  $4.81 \times 10^{-4}$  moles/sec로 수렴함을 알 수 있었다.

### 5. 결 론

이산화탄소와 질소로 이루어진 기체혼합물이 증공사막의 내부로 그리고, 액상의 흡수제인 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액이 증공사막의 외부로 흐르도록 구성된 분리막 접촉기를 통한 이산화탄소의 흡수거동을 공정모사를 통하여 예측할 수 있었다. 여러 조작인자들 즉, 흡수제의 농도, 유속, 그리고 혼합기체의 압력에 대한 흡수속도의 변화를 고찰할 수 있었다. 흡수제의 농도가 증가함에 따라 축진수송에 의한 이산화탄소의 흡수거동

을 확인할 수 있었고, 흡수제의 유속이 증가함에 따라서 이산화탄소의 흡수속도도 점점 증가함을 알 수 있었다. 또한 분리막 접촉기에서 혼합기체의 압력변화가 흡수속도에 미치는 영향 및 흡수제의 재사용에 따른 흡수속도를 확인할 수 있었다. 이러한 공정모사를 통해 분리막 접촉기의 구성 및 조작에 필요한 각각의 인자들이 흡수속도에 미치는 영향과 예측, 이를 통한 적절한 조작조건의 도출 가능성을 확인할 수 있었다.

### 사 용 부 호

- C<sub>1</sub> : dimensionless concentration of species 1 [-]
- D : diffusion coefficient [cm<sup>2</sup>/sec]
- G : dimensionless parameter [-]
- K<sub>1</sub> : equilibrium constant [g-mol/l]
- K<sub>2</sub> : equilibrium constant [g-mol<sup>2</sup>/l<sup>2</sup>]
- K<sub>3</sub> : equilibrium constant [g-mol/l]
- k<sub>1</sub> : forward reaction rate constant [sec<sup>-1</sup>]
- k<sub>2</sub> : forward reaction rate constant [mol<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>]
- Pe : pecllet number [-]
- r : radial direction on the shell side
- r<sub>e</sub> : free surface radius [cm]
- r<sub>o</sub> : outer radius of the fiber [cm]
- r<sub>s</sub> : shell radius [cm]
- $\bar{r}$  : dimensionless radius [-]
- H : solubility [mol/l · atm]
- v : velocity of absorbent in the shell side [cm/sec]
- $\langle v \rangle$  : average velocity of absorbent [cm/sec]
- z : axial direction on the shell side
- $\bar{z}$  : dimensionless axial distance [-]

### 그리스 문자

- ε : shell side void volume fraction of a fluid free hollow fiber module[-]
- φ : dimensionless parameter [-]
- τ : dimensionless parameter [-]

### 하 첨 자

- A : component A(CO<sub>2</sub>)
- B : component B(HCO<sub>3</sub>)

g,m : gas phase, gas mixture  
 i : component involved  
 l,s : liquid phase in the shell side

### 감사의 글

본 연구는 중점국가연구개발사업 환경기반기술개발사업(1998-1999)분야의 연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. M. Al-Masri, H.R. Kricheldorf and D. Fritsch, *Macromolecules*, **32**, 7853-7858 (1999).
2. O. Falkpedersen and H. Dannstrom, *Energy Convers. Mgmt.*, **38**, S81-S86 (1997).
3. H. Watanabe, *J. Membr. Sci.*, **154**, 121-126(1999)
4. S. Karoor and K.K. Sirkar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 674-684 (1993).
5. M.-C. Yang and E.L. Cussler, *J. Membr. Sci.*, **42**, 273-284 (1989).
6. Z. Qi and E.L. Cussler, *J. Membr. Sci.*, **23**, 321-332 (1985)
7. H. Kreulen, C.A. Smolders, G.F. Versteeg and W.P.M. van Swaaij, *J. Membrane Sci.*, **78**, 217 (1993).
8. J. Happel, *AIChE J.*, **5**(2), 174 (1959)
9. W.N. Gill and B. Bansal, *AIChE J.*, **19**(4), 823 (1973)
10. B.-S. Kim and P. Harriott, *J. Colloid and Interface Sci.*, **115**, 1 (1987).
11. G. Astarita, D.W. Savage and A. Bisio, "Gas treating with chemical solvents", John Wiley & Sons, New York, (1983).
12. Kim J.-I. and Strove, P., *Chem., Eng., Sci.*, **43**, 247 (1988).
13. M. Mulder, "Basic principles of membrane technology", Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1996).
14. N.C. Otto and J.A. Quinn, *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 949 (1971).