

PVDF와 PP 중공사막 접촉기-탈거담 복합공정을 이용한 Alkanolamine 수용액의 이산화탄소 흡수

연순화, 서봉국, 이기섭, 박유인, 이규호*
한국화학연구원 분리막다기능소재연구센터

Carbon Dioxide Absorption of Alkanolamine aqueous solution in PVDF and PP Hollow Fiber Membrane Contactor-Stripping Column Hybrid Process

Sun-Hwa Yeon, Bongkuk Sea, Ki-Sub Lee, You-In Park and Kew-Ho Lee*
Membrane and Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Taejon 305-600 Korea

서론

산업사회의 발전과 문화생활의 향상에 따라 에너지 사용은 계속 증가해 왔으며 이에 따르는 환경문제가 꾸준히 제기되고 있다. 특히 에너지 이용과 밀접한 관계가 있는 지구 온난화 문제는 기후변화를 유발하며 생태계와 사회 경제적 분야에 상당한 영향을 미칠 것으로 예견되고 있다. 현재, 전 세계적으로 온난화 문제의 주범인 온실가스의 방출을 줄이거나, 아니면 적어도 현재의 수준을 유지하기 위한 법적 규제의 노력이 활발히 진행되고 있다. 이러한 원인이 되는 규제대상 온실가스 중 이산화탄소가 전체 온실가스 배출량의 80% 이상을 차지하고 있다. 산업구조상 화석연료를 주 에너지원으로 사용하고 있는 우리나라의 경우, 온실가스 중 이산화탄소가 87.7%를 차지한다. 따라서 이산화탄소의 대량 발생원으로부터 이산화탄소를 효율적으로 분리 회수할 수 있는 분리공정의 개술 개발이 필요하다.

새로운 유형의 기체 흡수기를 사용하는 막 분리법은 흡수법의 흡수탑을 중공사막 접촉기로 대체한 공정으로 막 모듈 내에서 이산화탄소와 흡수제 사이를 독립적으로 제어함으로써 막 기공에서 안정적인 기-액 계면 형성을 유지할 수 있고, 중공사막의 유효 표면적을 상당히 넓힐 수 있어 높은 분리효율을 기대할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 여러 분야에서 연구가 이루어지고 있다[1,2].

이산화탄소에 대한 흡수율이 좋은 흡수제일 지라도 막의 재료는 고분자이므로 흡수제에 대한 막의 화학적 안정성이 확인된 상태에서만 사용되어 질 수 있다. 또한 막의 단점 중의 하나로 분리효율을 상당히 저하시키는 막 자체의 저항, 즉 막의 wetting 현상이 없는 상태에서만이 장시간 안정적 운전이 가능하다. 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 선정에 평가하고자 하였다.

본론

이산화탄소 흡수 분리를 위한 분리막 접촉기 모듈을 구성하는 중공사막으로 PVDF 와 PP 중공사를 사용하였다. PVDF 중공사막은 본 연구실에서 상전이(phase-inversion)법과 wet-spinning법을 이용하여 비대칭(asymmetric) 형태로 제조하였으며[3], PP 중공사막은 대칭형(symmetrical)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 1에 나타내었다. 각 중공사막의 화학 흡수제에 대한 안정성을 평가하기 위해, FTIR (BIO-RAD FTS 165) 분석, FE-SEM(JEOL JSM-840A) 관

찰, 인장 강도 측정 (Instron Co. Series IX) 등을 하였다.

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. 자세한 실험 방법은 이전의 연구에서도 보고되었다[4, 5].

결론

각 alkanolamine계 흡수제(5wt.%)에 의한 PVDF, PP 중공사막 모듈의 이산화탄소 제거 성능을 Fig. 1에 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.

한편, 각 모듈의 단위 부피당 흡수율은 3가지 흡수제에 대해서 PVDF가 PP보다 약 1~1.2배정도 높게 나타났다. 이러한 결과는 분리막 접촉기에서 중공사막의 기공률, 세공 크기, 소수특성이 물질전달 저항에 미치는 영향을 보고한 Yeon 등[5]의 연구 결과와도 일치한다.

각 alkanolamine 흡수제에 중공사막 또는 중공사막의 원료를 약 7일간 함침한 후, 물리 화학적 안정성을 평가하였다. 외관상으로 PVDF 중공사는 MEA 및 MDEA에 함침 후 변색되었다. 각 중공사막의 흡수제 함침 전후의 모습을 SEM 사진으로 확인하였다. 함침 전의 PVDF 중공사막의 단면은 2중 skin으로 구성된 small finger 구조를 나타냈고, MEA와 TEA 용액에 함침한 후에도 finger 구조는 커다란 변화를 보이지 않았다.

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. 2에 비교해 나타냈다. 순수한 PVDF와 비교해 볼 때 MEA에 함침시킨 PVDF에서는 1600-1700(cm-1)에서 상이한 peak가 존재하였다. 이로부터 MEA와 PVDF 중공사 표면의 화학적 반응에 의한 PVDF 중공사의 화학적 구조적 변성이 일어남을 알 수 있다. 한편, TEA 100wt.%에 30

Table[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

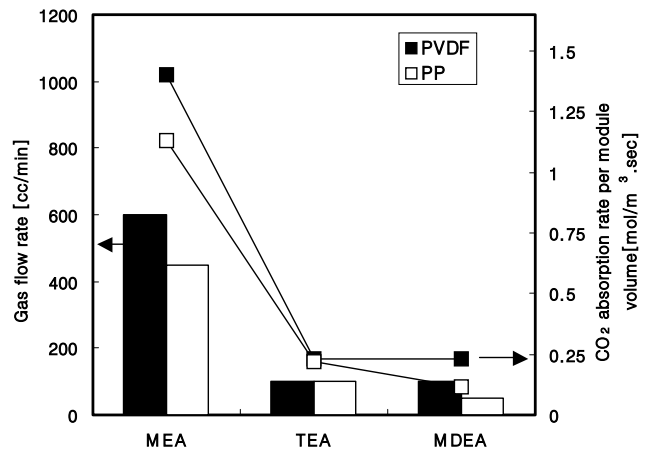


Fig.[1] CO₂ removal efficiency and absorption rate of PVDF and PP membrane in the various alkanolamine (5wt.%) solutions. (CO₂ removal efficiency : 99%-95%)

일간 함침시킨 PVDF hollow fiber의 색깔의 변화는 없었고, Fig. 2의 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. 또 다른 3급 amine인 MDEA 100wt.%에 약 24시간 함침시킨 PVDF hollow fiber는 순수한 PVDF hollow fiber와 비교해볼 때 2600(cm-1)와 1600(cm-1)에서 상이한 peak가 발견되었고, 또한 육안으로도 색깔 변화가 심하게 나타났다.

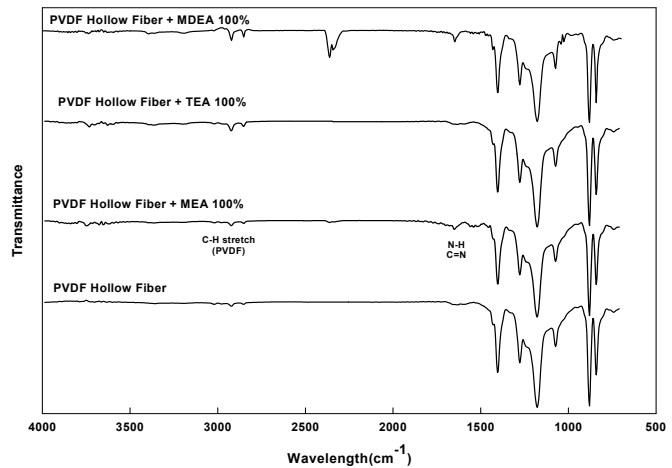


Fig.[2] IR analysis on pure PVDF hollow fiber submerged in MEA100%, TEA 100% and MDEA 100% solutions.

PP 중공사를 MEA, TEA, MDEA 100wt.%에 함침하여 세척·건조시킨 후, 함침 전후에 있어서 PP의 IR 분석 결과 PP 중공사 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.

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.

흡수제 TEA는 앞서 설명했듯이, 이산화탄소와 amine기가 직접 반응하지 않으므로 이산화탄소 분리효율은 안 좋은 단점을 가지고 있다. 그러나 중공사 막을 사용할 경우 효율저하의 원인인 wetting 현상을 극복할 수 있어 장시간 안정적 운전이 가능하였다. PVDF 중공사막과 PP 중공사막의 non-wetting 상태의 운전 시간을 측정 한 결과 두 중공사막 모두 TEA 5wt.%의 흡수제를 사용할 경우 약 45시간 이상까지도 wetting 되지 않고 일정한 효율을 얻을 수 있었다.

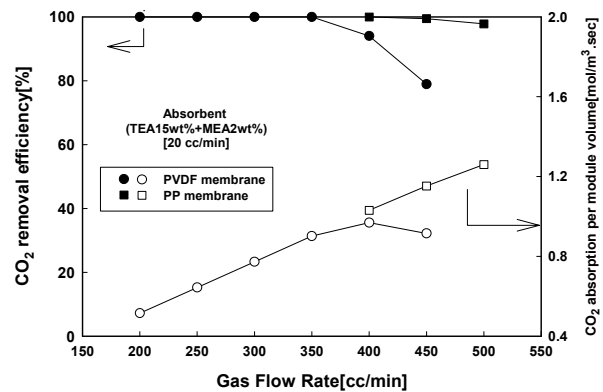


Fig.[3] CO₂ removal efficiency and absorption rate per module volume of PVDF and PP hollow fibers in the mixed solution of TEA and MEA.

Fig. 3은 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.

TEA-MEA 혼합 흡수제에서 측정된 Non-wetting 유지시간은 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 PVDF 막과 PP막에서 100 시간이상 안정적인 운전이 가능하였다.

결론적으로 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 증공사막과는 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 증공사막에 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 증공사막 접촉기에 적합한 흡수제가 될 것으로 사료된다.

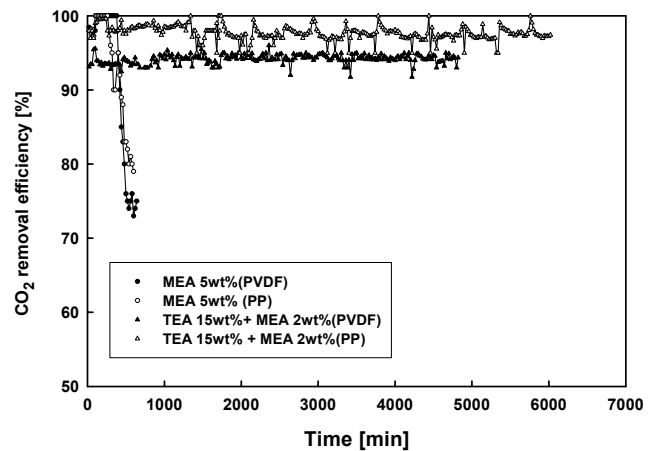


Fig.[4] Long-term stability test of PVDF and PP hollow fibers on various absorbents.

참고문헌

- [1] A. Gabelman and S.-T. Hwang, J. Membrane Sci., 61, 159, (1999).
- [2] K. Li and W.K. Teo, Sep. Purif. Technol., 13, 79 (1998).
- [3] Y.-I. Park, K.-S. Lee, S.-H. Yeon, B. Sea and K.-H. Lee, Korean J. Ind. Eng. Chem., in press (2002).
- [4] S.-H. Yeon, B. Sea, Y.-I. Park and K.-H. Lee, HwaHakKongHak, 39, 709 (2001).
- [5] S.-H. Yeon, B. Sea, Y.-I. Park and K.-H. Lee, Sep. Sci. Technol., in press (2002).