

PVDF 중공사막 제조 및 벤치규모 기-액 접촉기를 이용한 SO₂ 흡수특성

박현희 · 조항대 · 김인원* · 이형근†

한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
*건국대학교 화학생명공학부
143-701 서울시 광진구 화양동 1
(2008년 1월 22일 접수, 2008년 2월 29일 채택)

Preparation of PVDF Hollow Fiber Membrane and Absorption of SO₂ from Flue Gas Using Bench Scale Gas-Liquid Contactor

Hyun-Hee Park, Hang-Dae Jo, In-Won Kim* and Hyung-Keun Lee†

Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
*Konkuk University, 1, Hwayang-dong, Gwangjin-Gu, Seoul 143-701, Korea
(Received 22 January 2008; accepted 29 February 2008)

요 약

중공사막 접촉기에 적절한 PVDF 중공사막을 상전이 공정에 의하여 제조하였으며, SEM 과 기체투과도에 의하여 그 특성을 분석하였다. 벤치규모 중공사막 접촉기에서 SO₂ 제거를 위한 흡수제는 수산화나트륨 수용액을 사용하였다. 기체는 shell side, 액체는 lumen side로 흐르는 counter-current로 실험하였으며, 흡수제의 농도, 기체의 유속, 액가스비, 유입 SO₂ 농도에 따른 영향을 알아보았으며, 수학적 모델링에 의해 막 물질전달계수(k_m)를 측정하였다. 흡수제의 농도와 액기비가 증가함에 따라 기-액 계면에서 충분한 알칼리도가 제공되므로, 액체막 저항이 감소하며, 총괄물질전달 용량계수는 증가하였다. 기체유속이 증가함에 따라 기체막저항은 감소하게 되므로 총괄물질전달 용량계수는 증가하였다.

Abstract – The micro-porous asymmetric PVDF hollow fiber membranes for gas-liquid contactor were prepared by the dry-jet wet phase inversion process and the characteristics of hollow fiber membranes were evaluated by the gas permeation method and scanning electron microscope. The chemical absorbent for removal of SO₂ gas was sodium hydroxide at bench scale hollow fiber membrane contactor. The experiments were performed in a counter-current mode of operation with gas in the shell side and liquid in the fiber lumen of the module to examine the effect of various operating variables such as concentration of absorbent, gas flow rate, L/G ratio and concentration of inlet SO₂ gas on the SO₂ removal efficiency using PVDF hollow fiber membrane contactor. Membrane mass transfer coefficient(k_m) was calculated by mathematical modeling. The volumetric overall mass transfer coefficient increased with increasing the concentration of absorbent and L/G ratio. The increase of the absorbent concentration and L/G ratio not only provides more sufficient alkalinity but also decreases liquid phase resistance. The volumetric overall mass transfer coefficient increased with increasing gas flow rate due to decreasing the gas phase resistance.

Key words: Hollow Fiber Membrane Contactor, Sulphur Dioxide, Absorption

1. 서 론

1990년대 초반 이후 국내 대기배출 허용기준은 계속적으로 강화되고 있으며 특히 SO₂의 경우 최우선적인 규제항목으로 1999년부터 선진국 수준으로 강화되었다. 국내 발전소에는 2007년 말 기준 하여 53기에 이르는 배연탈황공정이 설치되어 운전 중에 있으며, 설비의 규모도 초기에 125 MW에서 최근에는 870 MW에 이르게 되

었으며, 황산화물 제거효율은 초기 90%에서 현재는 93% 이상을 목표로 하고 있다.

배연탈황공정은 선진국을 중심으로 연구 개발되어 현재까지 100여종에 이르고 있으나, 이들 공정 중에서 극히 일부 기술이 경쟁력을 갖고 산업현장에서 이용되고 있다. 그러나 기존 개발된 탈황공정이 강화된 환경기준치를 부합되기 위해 95~98% 정도의 고효율 탈황효율을 얻으려면 초기 투자비의 상승요인이 되며, 기존 설치공정을 개조하여 3~5% 이상의 효율향상을 얻기 위해서는 투자비 부담이 되고 있으므로 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 신개념의 분리기술이 필요하다.

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hklee@kier.re.kr

‡ 이 논문은 서강대학교 최정송 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

중공사막 접촉기는 다공성막(microporous membrane)을 사이에 두고 액체-액체(liquid-liquid) 또는 기체-액체(gas-liquid)를 접촉시켜 물질전달을 수행하게 하는 장치이다. 기존의 막을 이용한 분리공정과는 달리 사용된 막자체가 선택도를 가지는 것이 아니라, 단지 기체-액체 사이에 접촉면을 제공하는 역할을 한다[1, 2].

중공사막 접촉기의 장점은 기체와 액체간의 흐름을 독립적으로 조절할 수 있으므로 기존 흡수장치에서 발생하는 문제점들이 발생하지 않는다. 또한 기존의 흡수공정에 비해 중공사막 접촉기의 단위부피당 접촉면적이 매우 크며, 비교적 작은 크기를 가지고 있으며, 모듈(module)화가 쉽고 스케일 업(scale-up)이 용이하다.

중공사막 접촉기를 이용한 공정에서는 기존 흡수공정에서 존재하지 않는 막내에서의 물질전달 저항이 존재하기 때문에 막구조 형성이 중공사막 접촉기 설계에 가장 중요한 인자가 된다. 또한 침적물로 인한 막오염(fouling), 비싼 설치비, 화학적 안정성과 내구성 등의 문제점을 가지고 있다[3].

따라서 이러한 문제점을 극복하기 위하여 중공사막 접촉기에 적절한 재질 즉, 화학적 내구성과 안정성이 우수하며, 소수성이 우수한 중공사막의 제조 및 모듈의 구조에 대한 연구가 이루어지고 있다. 또한 CO₂, SO₂, H₂S, NH₃, VOC와 같은 대기오염물질을 중공사막 접촉기를 이용하여 제거하고자 하는 연구가 활발히 진행되어 왔다[4-8]. 이와 같은 중공사막 접촉기를 이용한 배가스 제거기술 연구는 본 연구팀에서도 이미 그 연구결과를 발표한 바 있으나[9-11], 아직 미흡한 상태이며, SO₂에 관한 연구는 부족한 상태이다.

본 연구에서는 중공사막 접촉기로서 적절한 PVDF중공사막을 제조하였으며, 그 특성을 분석하였다. 또한 벤치규모 중공사막 접촉기에서의 SO₂ 흡수특성을 알아보기 위하여 흡수제의 농도, 기체의 유속, 액기비 (L/G ratio), 유입 SO₂ 농도에 따른 영향을 알아보았다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

본 연구에 사용한 PVDF(Mw=440,000, Kynar[®] k-761, Elf Auto chem., USA)는 분말형태로 진공오븐에서 완전히 건조 후 사용하였으며, 용매로는 dimethylacetamide(DMAc)를 Merck사로부터 구입하여 사용하였다. 무기염 첨가제인 LiCl은 Aldrich 사로부터 구입하여 사용하였으며, 내부 응고제는 탈이온화된 초순수를 사용하였으며, 외부응고제는 Tap water를 사용하였다.

SO₂ 흡수실험에 사용된 흡수제는 수산화나트륨(NaOH)를 사용하였으며, 기체는 5% SO₂와 compressor air를 혼합하여 사용하였다.

2-2. PVDF 중공사막 제조 및 특성분석

중공사막 제조를 위한 고분자 용액은 10 L용량의 용기에 용매인 DMAc와 무기염 첨가제인 LiCl을 넣고 60 °C에서 8시간 동안 200 rpm으로 교반한 후, PVDF를 추가로 첨가하고 24시간 동안 교반하면서 non-solvent인 물을 소량씩 주입하여 혼합시켰다. 제조된 용액은 10 μm 미세 기공을 갖고 있는 금속 필터를 사용하여 여과시킨 후 용액 내의 기포를 제거하기 위하여 용기를 진공상태로 3일 이상 보관하였다. 용액의 점도는 20 °C에서 Brookfield viscometer(model; LV DV-II PRO)를 사용하여 측정하였다.

중공사막 제조에 사용한 방사용 노즐(spinneret)의 hole 내경과 외경은 각각 0.2 mm와 1.2 mm 이었다. 노즐을 통해 나온 고분자용

Table 1. Composition of dope solution and spinning conditions for the preparation of HF membranes

<i>Composition of dope solution</i>	
PVDF (M.W. = 440,000)	14% by mass
DMAc	78.83% by mass
LiCl	5.22% by mass
H ₂ O	1.95% by mass
Viscosity	2936 cP
<i>Spinning conditions</i>	
Air gap	10 cm
Internal coagulant	water
Internal coagulant temperature	15 °C
Injection rate of dope solution	5.50 ml/min
Injection rate of internal coagulant	1.10 ml/min
Coagulation bath temperature	15 °C
Winding-up speed	5.50 m/min

액은 1차 응고조와 2차 응고조를 거친 뒤 권취기(winder)의 보빈(bobbin)에 감기게 된다. 방사된 중공사막의 잔여 용매를 제거시키기 위해 50 °C의 bath에서 2일간 세척한 후 다시 15 °C에서 5일간 세척하였으며, 에탄올(순도 95%, Samchun Co.)에 5분간 침지시켜 막의 수축(shrinking)을 방지하기 위한 post-treatment를 실시하였다[12]. 이렇게 제조된 중공사막은 항온·항습실에서 7일간 건조하였으며, 중공사막 제조 조건을 Table 1에 나타내었다.

제조된 중공사막은 진공상태에서 저온플라즈마 증착법을 이용하여 Pt+Pd (6:4) 코팅을 한 후 scanning electron microscopy (SEM, Hitachi, Model; S-4700)을 이용하여 단면, 표면, 내부 등 다양한 구조를 확인하였다.

중공사막의 기공크기와 유효기공율은 비대칭 중공사막의 저항을 결정하는 중요한 인자이며, 이것을 결정하기 위하여 Yasuda와 Tsai [13]에 의해 제안되고 최근에 D. Wang [14, 15]등이 단순화시킨 기체 투과도법을 이용하여 기체투과도를 측정하였다. 식 (1)과 (2)에 기체투과도법에 의한 기공크기와 유효기공율 계산식을 나타내었다.

$$r = \frac{16}{3} \left(\frac{S_o}{I_o} \right) \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \mu \quad (1)$$

$$\frac{\varepsilon}{L_p} = \frac{8\mu RTS_o}{r^2} \quad (2)$$

여기에서, r 은 기공크기(m), R 은 기체상수(m^3 Pa/mol K), T 는 절대온도(K), M 은 기체분자량(kg/mol), μ 는 기체의 점도(Pa·s), ε 은 유효표면 기공율, L_p 은 기공길이, I_o 은 절편, S_o 는 기울기이다. 위의 식을 이용하여 제조된 중공사막의 기공크기와 유효기공율을 측정하기 위하여 Automated Perm Porometer인 PMI(CFP-1200AE, USA)를 사용하였다. 측정 절차는 건조된 중공사막을 5 가닥, 30 cm 크기로 절단하여 기체투과도용 시료를 제작하였으며 질소가스를 사용하여 압력을 10 psig부터 60 psig 까지 변화시켜 압력에 따른 투과도 변화를 측정하여 기울기(S_o)와 절편(I_o)을 구하였다. 하나의 중공사막 기체투과도를 측정하기 위해 3개의 시료를 만들어 측정하였으며 이들의 평균값을 이용하였다.

상전이공정에 의해 제조된 중공사막은 비대칭구조로서 균일한 기공크기를 가지지 않으므로 기공분포도에 대한 분석이 필요하다[16].

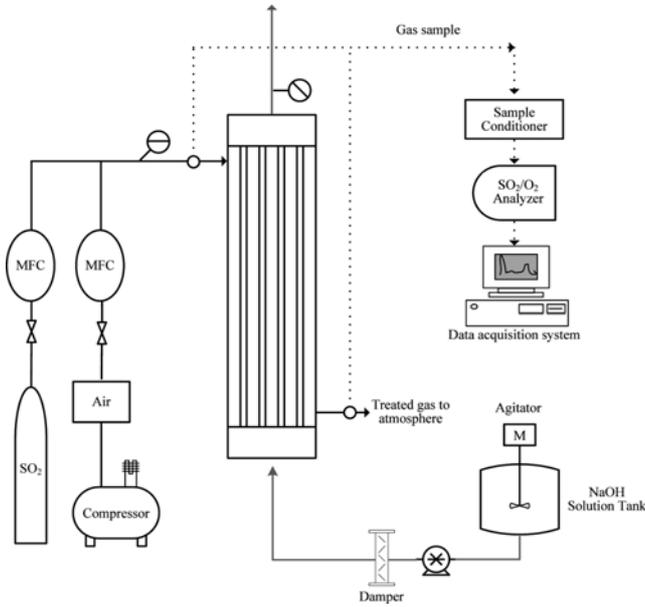


Fig. 1. A schematic diagram of the experimental apparatus.

기공분포도는 기체투과도에 의해 구해진 기공크기와 표준편차(σ)를 이용하여 정규분포와 log-normal 분포로 계산하였으며 식 (3)과 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$g(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}r_m\sigma} \exp\left[-\frac{(1-r/r_m)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (3)$$

$$g(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} [\ln(1+\sigma^2)]^{-0.5} \times \exp\left[-\frac{(\ln(r/r_m)(1+\sigma^2)^{0.5})^2}{2\ln(1+\sigma^2)}\right] \quad (4)$$

여기에서, r_m 은 평균기공크기, σ 는 기공크기에 대한 표준편차이다.

2-3. SO₂ 흡수실험

본 연구의 아크릴로 만들어진 중공사막 접촉기 모듈의 길이와 내경은 각각 410 mm, 50 mm이며 에폭시를 이용하여 potting하였다.

Table 2. Module characteristics and experimental conditions for bench scale SO₂ absorption test

Module characteristics	
Module diameter (m)	0.05
Module length (m)	0.41
Fiber i.d (μ m)	474
Fiber o.d (μ m)	831
Effective fiber length (m)	0.29
Number of fibers	1300
Packing fraction	0.36
Module volume (m ³)	8.05×10 ⁻⁴
Contact area (m ²)	0.56
Contact area / volume ratio (m ² /m ³)	695.65
Experimental conditions	
Absorbent	Water, NaOH
Inlet SO ₂ concentration	300~2000 ppmv
Gas velocity	0.20~1.19 m/s
Liquid velocity	0.0074~0.036 m/s

Fig. 1은 SO₂ 흡수실험 장치의 흐름도를 나타낸 것으로 혼합기체가 중공사막 접촉기 모듈 외부(shell side)로 흐르고, 흡수제는 중공사막의 내부(tube side)를 통해 공급되는데 기체와 액체는 향류로 흐른다.

SO₂ 기체는 MFC(BROOKS, Model: 5850E series, USA)를 이용하여 5% SO₂ 기체를 공기와 혼합하여 제조하였으며 흡수제는 정량펌프(SHINMYUNG, Model: PRS050)를 사용하여 공급하였으며 맥동을 최소화 하기 위하여 펌프후단에 Damper(HIDRACAR)를 사용하였다. 기체의 압력은 중공사막 내부에 기포가 발생되지 않도록 액상 압력보다 다소 낮은 조건으로 유지하였다. SO₂와 O₂ 농도는 Siemens사의 분석기(Model : Ultramat 23)를 이용하여 측정하였으며, Sample conditioner(우리환경기술, Model : WE-GSC 4P)를 이용하여 반응기체의 수분 및 분진을 제거한 후 분석장치로 보내었으며, 반응 전후의 기체농도를 연속적으로 측정하였다. Table 2에 모듈의 특성과 실험조건을 나타내었다.

2-4. 물질전달 특성

본 연구에서 SO₂ 흡수속도와 총괄물질전달 용량계수는 식 (5)와 (6)을 이용하여 계산되었다[17, 18].

$$R_{SO_2} = \frac{Q_g}{A} [C_{SO_2,in} - C_{SO_2,out}] \quad (5)$$

$$K_G a = \frac{Q_g}{ZP} \times \log\left[\frac{C_{SO_2,in}}{C_{SO_2,out}}\right] \quad (6)$$

여기에서, R_{SO_2} 는 SO₂ 흡수속도(mol/m²s), A는 기체와 액체가 접촉하는 접촉면적($\pi r d_f L_f$, m²), Q_g 는 기체유량(Nm³/hr), $K_G a$ 는 총괄물질전달 용량계수(kmol/m³ hr kPa), Z는 유효 중공사막 길이(m), P는 운전압력(kPa)을 각각 나타낸다.

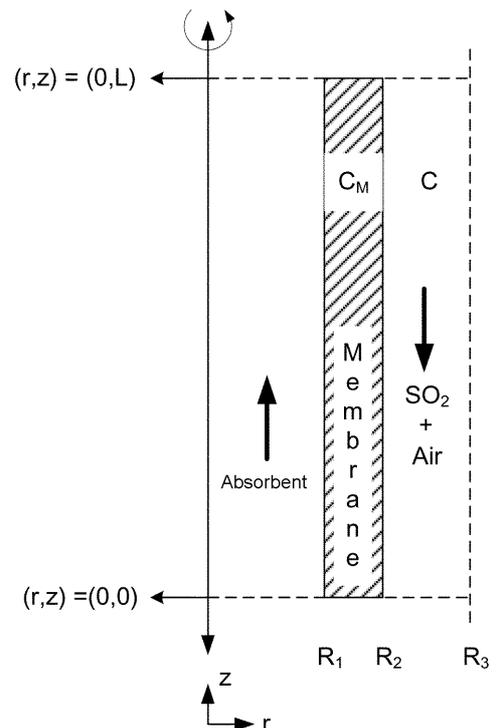


Fig. 2. 2-D Cross-section schematic diagram hollow fiber membrane.

2-5. 수학적 모델링에 의한 막 물질전달계수(k_m)의 측정

Fig. 2는 기-액 접촉기의 단면을 보여주고 있으며, R_1 과 R_2 는 각각 중공사막의 내부와 외부 반지름을 의미한다. 또한 R_3 를 정의하기 위해서 그림에서와 같이 기-액 접촉기 내부에서 중공사막의 외부를 육각형의 단위 셀(cell)로 근사 하였다. 그림에서 점선으로 표현된 육각형의 단위 셀과 같은 면적을 가지는 임의의 원을 가정하여 그 가상의 반지름을 R_3 로 정하였다. 이 R_3 는 중공사막과 중공사막 사이의 거리의 반이 되고, 이 가상의 반지름에서의 유속은 최대 값을 가지며 또한 R_3 을 기준으로 대칭이 된다.

SO_2 와 공기의 혼합 기체는 중공사막의 외부(shell side)로 주입되고, 액상의 흡수제는 중공사막의 내부(lumen side)로 주입된다. 중공사막 안쪽의 SO_2 기체와 흡수제와의 반응은 순간 반응(instantaneous reaction)이므로 중공사막의 안쪽의 SO_2 농도는 무시한다. 중공사막 외부에서 기체의 흐름은 완전 발달된(fully developed) 층류 흐름(laminar flow)으로 가정한다. 각각의 중공사막의 성능은 동일하다고 가정하여 한 개의 중공사막에 대하여 고려한다.

이와 같은 중공사막에서 아황산가스 기체의 농도 변화에 대한 지배방정식을 세우면, 농도분포는 반경 방향의 확산(diffusive flow)과 축(axial) 방향에 따른 대류전달(convective flow)에 의하여 식 (7)과 같이 물질수지 미분관계식으로 표현된다.

$$v_z \frac{\partial C}{\partial z} = D_G \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (7)$$

여기에서 D_G 는 SO_2 의 확산도(m^2/s)를 나타내며, v_z 는 중공사막에 흐르는 기체와 액체의 흐름에 따른 속도구배를 나타낸다. 중공사막의 외부의 유속의 경우 Fig. 2와 같은 가상 반지름인 R_3 를 우선 정의해야 된다. 중공사막 외부의 속도분포는 평균속도를 이용하여 식 (8)로 표현할 수 있다[19].

$$v_g = 2 \cdot \langle v_g \rangle \cdot \left[1 - \left(\frac{R_2}{R_3} \right)^2 \right] \cdot \left[\frac{\left(\frac{r}{R_3} \right)^2 - \left(\frac{R_2}{R_3} \right)^2 + 2 \ln \frac{R_2}{r}}{3 + \left(\frac{R_2}{R_3} \right)^4 - 4 \left(\frac{R_2}{R_3} \right)^2 + 4 \ln \frac{R_2}{R_3}} \right] \quad (8)$$

이 시스템 지배방정식의 경계조건(boundary condition)은 다음과 같다.

i. $r = R_2, 0 \leq z \leq L$ 에서 $D_G \frac{\partial C}{\partial r} = -k_m \cdot C$ (9a)

ii. $r = R_3, 0 \leq z \leq L$ 에서 $\frac{\partial C}{\partial r} = 0$ (9b)

iii. $z = 0, R_2 \leq r \leq R_3$ 에서 $C = C_0$ (9c)

iv. $z = L, R_2 \leq r \leq R_3$ 에서 $\frac{\partial C}{\partial r} = 0$ (9d)

시스템 지배방정식의 해석은 상용 프로그램인 Multiphysics를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

상전이 공정을 이용하여 PVDF 중공사막을 제조하였으며, 막이 가지는 특성분석을 하였다. 또한 제조된 중공사막을 이용하여 모듈을 제작하였으며, 벤치규모 중공사막 접촉기 내에서의 흡수제(NaOH)의 농도, 흡수제의 유속과 기체유속, 유입 SO_2 농도에 따른 SO_2 흡수특성을 알아보았다.

3-1. PVDF 중공사막의 특성

Fig. 3은 Table 1의 조건에 의해 제조된 PVDF 중공사막의 SEM 사진을 나타낸 것으로 (a)는 전체 단면, (b)는 일부분의 단면을 500배 확대한 것이며, (c)는 중공사막의 내부표면을 나타낸 것이다. 전체적으로 막 내부에서는 기공이 잘 형성된 지상구조(finger-like structure), 중앙부에서는 거대기공(macrovoid)이 형성되었으며, 막의 외부로 갈수록 치밀한 망상구조(sponge-like structure)가 발달되었다.

상전이 공정은 고분자/용매/비용매의 삼성분계로 이루어지며 용매에 용해된 균일한 고분자 용액이 비용매의 영향을 받아 삼성분계상에서의 조성의 위치가 이동하며 polymer-rich phase와 polymer-lean phase로 나뉘게 되어 기공을 형성하게 된다. 이 과정에서 여러 가지 변수에 따라 막의 구조가 달라지게 되는데 열역학적 변수와 속도론적 변수로 나눌 수 있다[20]. 본 연구의 중공사막 제조에 있어서 열역학적 변수로는 non-solvent인 물을 고분자용액에 주입하여 열역학적으로 불안정하게 하였으며, 속도론적 변수로는 내부용 고체로 강력한 non-solvent인 물을 사용함으로 인해 내부 스킨층으로부터 급격한 지상구조의 발달과 거대기공이 발달하였으며, 중앙부에는 망상구조가 발달하였다.

기체투과도에 의하여 기공크기와 유효기공율을 측정하였으며, 그 결과 평균기공크기(r_m)는 $0.0747 \mu m$, 유효기공율(ϵ/L_p)는 $2.92 \times 10^3 m^{-1}$, 기공크기에 대한 표준편차(σ)는 0.0773 이었다.

Fig. 4는 위의 결과를 바탕으로 표준정규분포와 log-normal 분포에 대한 기공분포도를 나타낸 것으로, 기공분포도는 $0.0047-0.2793 \mu m$ 범위에 분산되어 있으며, $0.07 \mu m$ 부근에서 가장 많이 분포됨을 보였다. 또한 표준정규분포와 log-normal 분포의 경우 비슷한 경향을 나타내었으며, 두 가지의 분포도를 모두 사용하여도 무관할 것으로

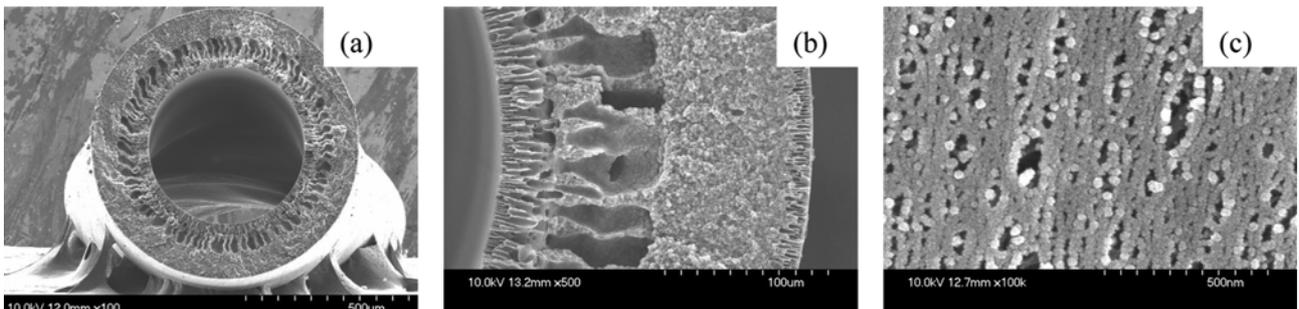


Fig. 3. SEM pictures of prepared hollow fiber membranes (a-overall cross section, b-partial cross section, c-inner surface of membrane).

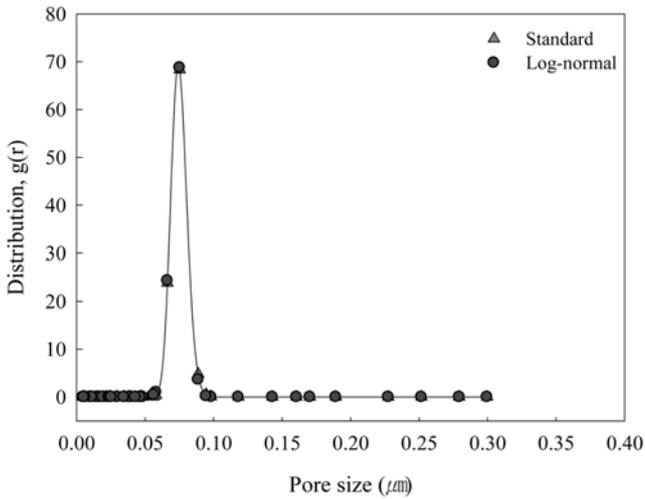


Fig. 4. Pore size distribution of prepared PVDF hollow fiber membrane.

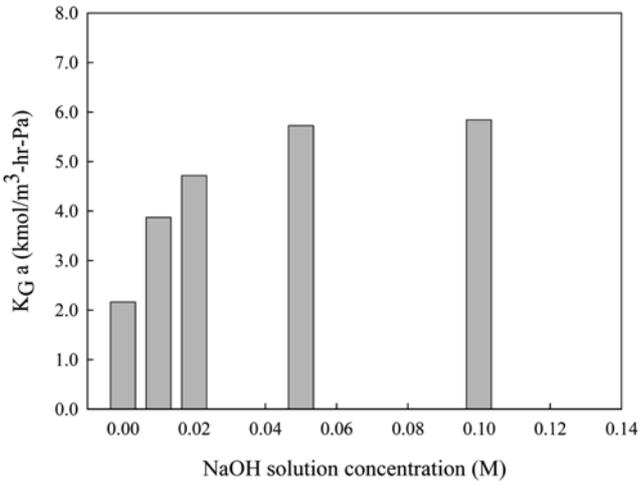


Fig. 5. Effect of NaOH solution concentration on overall mass transfer coefficient ($U_g=1.19$ m/s, $U_L=0.021$ m/s, $C_{SO_2}=800$ ppm).

판단된다.

3-2. 벤치규모 중공사막 접촉기 내에서의 SO₂ 흡수특성

Fig. 5는 흡수제인 수산화나트륨농도에 따른 총괄물질전달 용량계수를 나타낸 것으로, 기체유속과 액체유속은 각각 1.19 m/s, 0.021 m/s 이었으며, 유입 SO₂ 농도는 800 ppm이었다. 또한 0 M 수산화나트륨은 흡수제로 물을 사용하였을 때를 의미한다. 그림에서 수산화나트륨 농도가 증가함에 따라 총괄물질전달 용량계수가 급격하게 증가하였는데, 이것은 당 연구팀의 연구논문[9, 10]에 언급한 것과 같이 수산화나트륨농도가 증가함에 따라 알칼리도가 증가하여 SO₂와 반응할 수 있는 OH⁻ 농도가 증가하므로 제거된 SO₂ 몰수는 증가하게 된다. 따라서 총괄물질전달 용량계수는 식 (6)과 같이 제거된 SO₂ 몰 수에 비례하므로, 수산화나트륨 농도가 증가함에 따라 총괄물질전달 용량계수는 증가하였다. 그러나 수산화나트륨농도가 0.05M 이상일 경우 총괄물질전달 용량계수가 5.7 kmol/m³·hr·kPa에서 거의 일정한 값을 보였다. 이것은 0.05 M 이상에서는 SO₂와 반응할 수 있는 충분한 알칼리도가 제공되므로, 흡수제와 SO₂ 반응이 순간적으로 이루어져 액체막 저항이 무시됨을 의미한다.

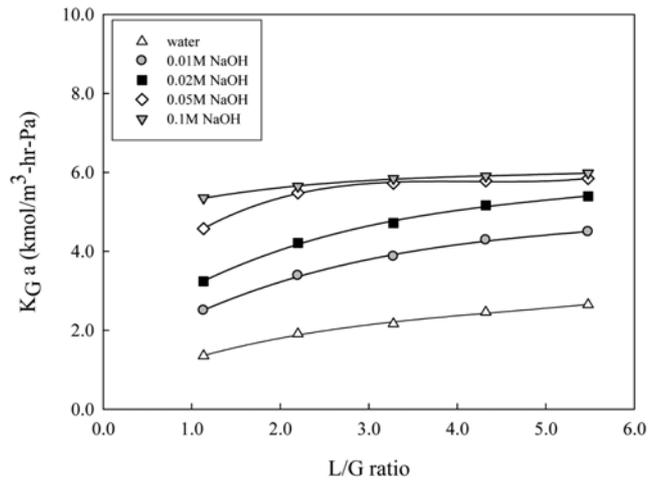


Fig. 6. Effect of liquid/gas ratio on overall mass transfer coefficient ($C_{SO_2}=800$ ppm).

Fig. 6는 액기비(L/G ratio)에 따른 총괄물질전달 용량계수의 영향을 나타낸 것으로, 유입 SO₂ 농도는 800 ppm 이었다. 본 실험의 경우 기체유속은 1.19 m/s로 고정시킨 후 액체유속을 0.0074-0.036 m/s로 변화시킨 것으로, 액기비는 액체유입량과 기체유입량의 비로 나타내었다. 그림에서 액기비가 증가함에 따라 총괄물질전달 용량계수는 직선적으로 증가하였으며, 수산화나트륨 농도가 증가할수록 기울기는 완만해져 0.1 M 수산화나트륨에서는 액기비에 따른 영향이 거의 없었다. 이것은 액기비가 증가함에 따라 기-액 계면에서 충분한 알칼리도가 제공되므로, 액체막 저항이 감소하며, 액체막 물질전달계수는 증가하게 된다. 기-액 접촉기 내에서의 총괄물질전달저항은 기체막저항과 액체막저항, 그리고 막이 존재하므로 막저항(membrane resistance)의 합으로 나타낼 수 있는데[4], 액기비가 증가함에 따라 액체막 저항이 감소하므로 총괄물질전달저항이 감소하며, 총괄물질전달 용량계수는 증가하게 된다.

Fig. 7은 유입 SO₂ 농도에 따른 SO₂ 흡수속도를 나타낸 것으로, 기체유속과 액체유속은 각각 1.19와 0.0074 m/s 이었다. 그림에서 SO₂ 농도가 증가함에 따라 SO₂ 흡수속도는 선형적으로 증가하였으며, 흡수제의 농도가 증가함에 따라 유입 SO₂ 농도와 흡수속도에

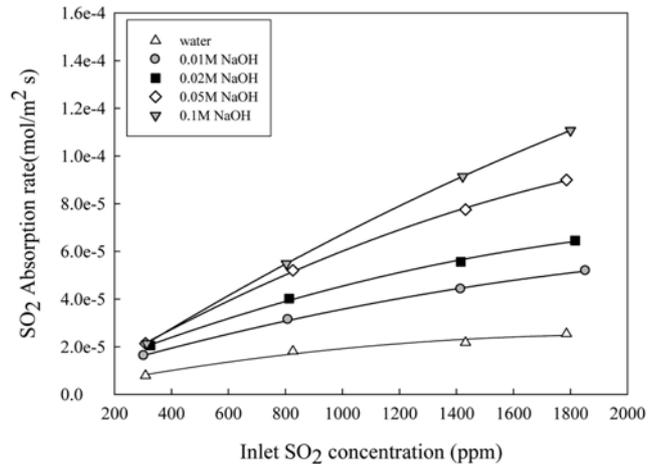


Fig. 7. Effect of inlet SO₂ concentration on SO₂ absorption rate ($U_g=1.19$ m/s, $U_L=0.0074$ m/s).

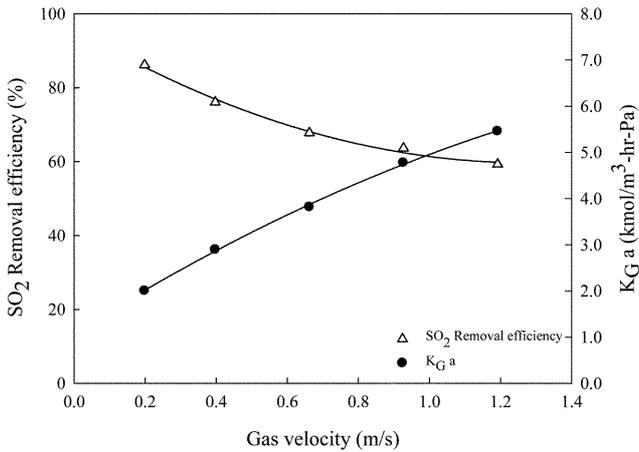


Fig. 8. Effect of gas velocity on SO₂ removal efficiency and overall mass transfer coefficient ($U_L=0.022$ m/s, $C_{SO_2}=800$ ppm, 0.1 M NaOH).

다른 기울기가 증가함을 알 수 있었다. SO₂ 흡수속도는 식 (5)에서 나타난 바와 같이 기체유속과 접촉면적이 같으므로 제거된 SO₂의 몰수에 비례하게 되는데, 유입 SO₂ 농도가 클수록 상대적으로 제거된 SO₂의 몰수는 증가하게 된다. 따라서 유입 SO₂ 농도가 증가함에 따라 흡수속도는 직선적으로 증가하였다.

이것은 기-액 접촉기가 가지는 장점으로 기존의 습식탈황공정에 비하여 단위부피당 접촉면적이 크므로, 흡수속도가 크다[21]. 또한 흡수제의 농도가 높을 경우 SO₂ 흡수특성은 액체막저항이 무시될 정도로 작으므로 gas film control 영역으로 접근하게 되며, 흡수제의 농도가 낮을 경우 physical absorption 영역으로 접근하게 됨을 의미한다[22].

Fig. 8은 기체유속에 따른 SO₂ 제거효율과 총괄물질전달 용량계수를 나타낸 것으로, 액체유속과 유입 SO₂ 농도는 각각 0.022 m/s, 800 ppm 이었으며, 수산화나트륨의 농도는 0.1 M 이었다.

그림에서 기체유속이 0.2~1.2 m/s로 증가함에 따라 SO₂ 제거효율은 86.2-60.0%로 급격하게 감소하였으며, 총괄물질전달 용량계수는 직선적으로 증가하였다. 이것은 기체유속이 증가함에 따라 기체와 액체가 접촉할 수 있는 접촉시간 즉, 기체의 체류시간이 1.46초에서 1.24초로 감소하기 때문이며, 또한 총괄물질전달 용량계수는 식 (6)에 나타난 바와 같이 기체유속과 제거된 SO₂의 몰수에 비례하게 된다. 즉, 본 실험의 경우 기체유속은 0.2-1.2 m/s로 증가하지만 제거된 SO₂의 몰수는 $7.91 \times 10^{-6} \sim 3.19 \times 10^{-5}$ mol/s로 증가하였다. 따라서 기체유속과 제거된 SO₂ 몰 수가 증가하기 때문에, 기체유속이 증가함에 따라 총괄물질전달 용량계수는 증가하였다. 또한 기체유속이 증가함에 따라 기체막저항은 감소하게 되므로 총괄물질전달 용량계수는 증가하게 된다.

3-3. 수학적 모델링에 의한 막물질전달 계수의 산출

축대칭의 이차원 면으로 모사된 중공사막에서의 SO₂ 농도 등고선 그래프(contour plot)를 Fig. 9에 나타내었다. 출구에서의 농도는 출구단면에서의 평균농도로 계산하였다.

기체의 유속을 1.19 m/s로 설정하고 막 물질 전달계수는 0.001 m/s 일 경우의 중공사막 외부의 SO₂ 농도를 나타내고 있다. x축은 중공사막이 여러 개 설치된 중공사막 접촉기의 단면에서 중공사막

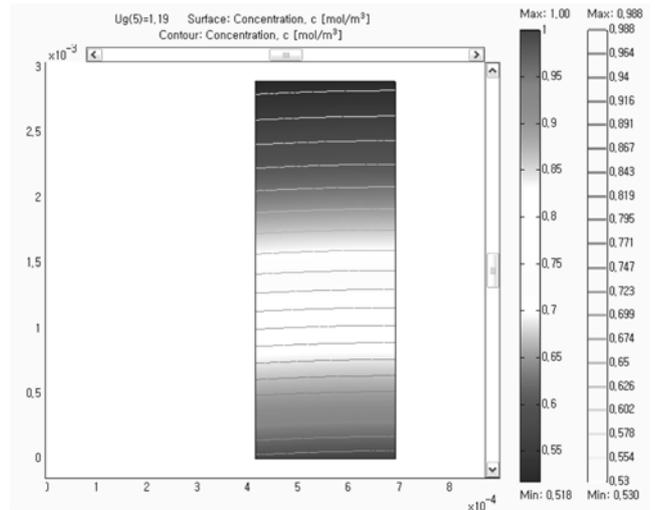


Fig. 9. Concentration profile and contour plot of 2-D surface in hollow membrane shell side ($k_m=0.001$ m/s, $U_g=1.19$ m/s).

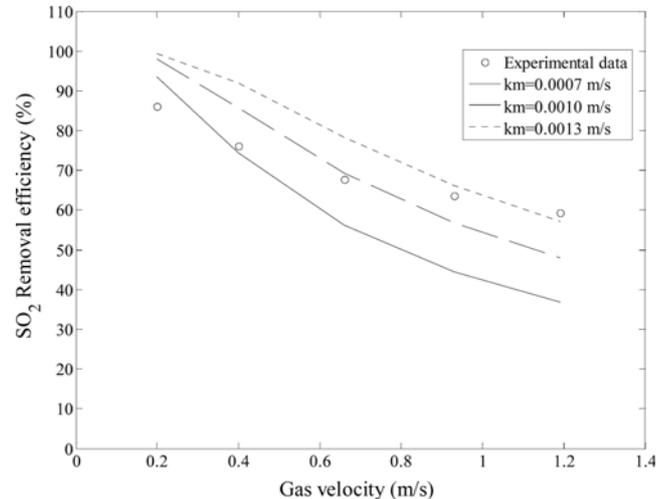


Fig. 10. Comparison of the experimental and calculated results of SO₂ removal efficiency ($U_L=0.022$ m/s, $C_{SO_2}=800$ ppm, 0.1 M NaOH).

과 중공사막 사이의 거리의 반을 나타낸 가상의 반지름(R_3)을 나타내며, y축은 SO₂의 무차원(nondimensional)농도를 나타낸다. 아래쪽에서 주입된 SO₂가 분리막을 통해서 확산되어 중공사막의 내부로 기체가 전달되고 흡수제와의 반응에 의해서 제거되게 된다. 따라서 기체가 출구 쪽으로 진행됨에 따라 기체의 농도가 낮아짐을 볼 수 있다.

Fig. 10은 막 물질전달 계수(k_m)의 변화에 따른 SO₂ 제거효율을 나타내었다. 기체 유속의 증가에 따른 SO₂ 제거효율은 기체유속이 증가함에 따라 SO₂ 제거효율이 감소함을 알 수 있다. 또한 각각의 막물질전달계수에 따라서 SO₂ 제거효율의 변화가 각기 다른 양상을 보인다. 즉 막물질전달계수가 큰 값을 가질수록 SO₂ 제거효율이 크고, 기체 유속이 커짐에 따른 SO₂ 제거효율의 변화폭이 작음을 보여 주고 있다. 이를 통해서 막물질전달계수가 커질수록 SO₂ 제거에 대한 기체 유속의 영향이 작아짐을 알 수 있다. 기체유속이 작은 경우는 이론적으로는 주입된 SO₂가 모두 제거 될 수 있어 95% 이상의 높은 제거효율을 보이지만, 실험 데이터는 유속이 작은 경우에도 86%의 낮은 SO₂ 제거효율을 보여주고 있다.

막물질전달계수(k_m)는 약 0.001 m/s로 기체투과법으로 측정된 값인 0.005 m/s[23]보다 작게 계산되었다. 기체가 중공사막의 내부로 흐르고 흡수제가 모듈 외부로 흐르는 경우는 기체투과법으로 측정된 막물질전달계수 값이 이론적으로 계산한 값과 비슷한 수치를 보이고 있다[11]. 이번 실험에서는 기체가 모듈 외부로 흐르고, 직경 5 cm의 작은 모듈 내에 1,300가닥의 중공사막이 들어있기 때문에 모델에서 가정한 것처럼 중공사막 사이에 일정한 간격을 유지하지 못하고, 중공사막들의 뭉침현상에 따라 기체의 편류현상(channeling)이 일어난 것으로 예상된다. 이런 경우 기-액 접촉면적이 작아지고 기체의 흐름이 접촉면하고 멀리 떨어지게 되며, 일정한 유속을 유지 못하기 때문에 흡수 속도가 저하하게 된다. 기체가 중공사막 내부로 흐를 경우는 중공사막들이 일정한 간격을 유지하지 못해도 내부로 흐르는 기체는 항상 일정한 공간을 흐르고, 흡수제는 모듈 외부에서 기체와 순간 반응에 의해서 제거되므로 모듈에서 중공사막의 기하학적 구조에 영향을 적게 받는다.

따라서, SO₂는 용해도가 큰 기체로서 액체막 저항이 무시될 수 있으며, 기체막 저항과 막저항이 지배적이므로, 막저항을 최소화하며, 물리·화학적 내구성이 강한 중공사막을 제조하여야 한다. 또한 기체막 저항을 최소화 하기 위해서는 기체의 확산속도를 증가시켜야 하며, 모듈 크기, 충전밀도(packing density) 및 막의 분산(distribution)정도가 최적화 될 수 있도록 설계하여야 한다.

4. 결 론

벤치규모 기-액 접촉기에서 SO₂ 흡수특성을 측정하기 위해 PVDF 중공사막을 상전이 공정에 의하여 제조하였으며, SEM과 기체투과도 측정을 하여 제조된 막의 물리·화학적 특성을 알아보았다. 또한 흡수제의 농도, 기체의 유속, 액기비, 유입 SO₂ 농도와 같은 실험변수가 SO₂ 흡수에 미치는 영향을 비교하였으며, 수학적 모델링에 의해 막 물질전달계수(k_m)를 측정하였다. 본 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 도출하였다.

- (1) 제조된 막의 평균기공크기(r_m)는 0.0747 μm , 유효기공율(ϵ/L_p)는 $2.92 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$ 이었다.
- (2) SO₂ 흡수실험에서 수산화나트륨농도가 증가함에 따라 총괄물질전달 용량계수도 증가하였으나 수산화나트륨농도가 0.05 M 이상 일 경우에는 더 이상 증가하지 않았는데, 이것은 액체막 저항이 무시될 정도로 작게 되어 기체막 저항이 지배적임을 의미한다.
- (3) SO₂ 농도가 증가함에 따라 SO₂ 흡수속도는 선형적으로 증가하였으며, 기체유속이 0.2~1.2 m/s로 증가함에 따라 SO₂ 제거효율은 86.2~60.0%로 급격하게 감소하였다.
- (4) 수학적 모델링에 의해 막 물질전달계수(k_m)의 측정하였다. k_m 이 큰 값을 가질수록 SO₂ 제거효율이 크고, 기체 유속이 커짐에 따른 SO₂ 제거효율의 변화폭이 작음을 보여 주었으며, 기체가 lumen side로 흐르고 흡수제가 shell side로 흐르는 경우는 기체투과법으로 측정된 k_m 값이 이론 값과 비슷한 수치를 보이지만 반대의 경우는 큰 차이를 보였다.
- (5) 본 연구를 통해 SO₂는 용해도가 큰 기체로서 기-액 접촉기에서 기체막 저항과 막저항에 비해 액체막 저항은 무시될 수 있다. 따라서 막저항을 최소화시켜야 하며, 기체막 저항을 최소화 하기 위해서는 기체의 확산속도를 증가시키고 모듈 크기, packing density

및 막의 분산 정도가 최적화 될 수 있도록 설계하여야 한다.

감 사

후학들에게 학문의 올바른 자세를 몸소 실천하신 최청송 교수님의 퇴임을 앞두고, 그 동안 베풀어주신 지도와 격려에 머리 숙여 감사 드립니다.

참고문헌

1. Gabelman, A. and Hwang, S. T., "Hollow Fiber Membrane Contactors," *J. Membr. Sci.*, **159**(1-2), 61-106(1999).
2. Drioli, E., Criscuoli, A. and Curcio, E., Membrane contactors: Fundamentals, applications and potentialities, ELSEVIER B. V., 1-40(2006).
3. Dindore, V. Y., "Gas Purification Using Membrane Gas Absorption Processes," Ph.D. Universiteit Twente, Netherlands(2003).
4. Nii, S. and Takeuchi, H., "Removal of CO₂ and/or SO₂ from Gas Streams by a Membrane Absorption Method," *Gas Sep. Purif.*, **8**(2), 107-114(1994).
5. Ozturk, B., Al Saffar, H. B. and Hughes, R., "Sulphur Dioxide Absorption in Hollow Fibre Membrane Modules," *Chem. Eng. Commun.*, **177**, 157-175(2000).
6. Wang, D., Teo, W. K. and Li, K., "Removal of H₂S to Ultra-low Concentrations Using an Asymmetric Hollow Fibre Membrane Module," *Sep. Purif. Tech.*, **27**(1), 33-40(2002).
7. Li, J. L. and Chen, B. H., "Review of CO₂ Absorption Using Chemical Solvents in Hollow Fiber Membrane Contactors," *Sep. Purif. Tech.*, **41**(2), 109-122(2005).
8. Tan, X., Tan, S. P., Teo, W. K. and Li, K., "Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Hollow Fibre Membranes for Ammonia Removal from Water," *J. Membr. Sci.*, **271**(1-2), 59-68(2006).
9. Lee, H. K., Jo, H. D., Choi, W. K., Park, H. H., Lim, C. W. and Lee, Y. T., "Absorption of SO₂ in Hollow Fiber Membrane Contactors Using Various Aqueous Absorbents," *Desalination*, **200**(1-3), 604-605(2006).
10. Park, H. H., Lim, C. W., Jo, H. D., Choi, W. K. and Lee, H. K., "Absorption of SO₂ Using PVDF Hollow Fiber Membranes with PEG as An Additive," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(4), 693-697(2007).
11. Park, H. H., Deshwal, B. R., Kim, I. W. and Lee, H. K., "Absorption of SO₂ from Flue Gas Using PVDF Hollow Fiber Membranes in a Gas-Liquid Contactor," *J. Membr. Sci.*, **319**(1), 29-37(2008).
12. Wang, D., Li, K. and Teo, W. K., "Porous PVDF Asymmetric Hollow Fiber Membranes Prepared with the Use of Small Molecular Additives," *J. Membr. Sci.*, **178**(1-2), 13-23(2000).
13. Yasuda, H. and Tsai, J. T., "Pore Size of Microporous Polymer Membranes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**(3), 805-819(1974).
14. Li, K., Kong, J. F., Wang, D. and Teo, W. K., "Tailor-Made Asymmetric PVDF Hollow Fibers for Soluble Gas Removal," *AIChE J.*, **45**(6), 1211-1219(1999).
15. Wang, R. and Chung, T.-S., "Determination of Pore Sizes and Surface Porosity and the Effect of Shear Stress Within a Spinneret on Asymmetric Hollow Fiber Membranes," *J. Membr. Sci.*, **188**(1), 29-37(2001).
16. Kong, J. and Li, K., "An Improved Gas Permeation Method for

- Characterizing and Predicting the Performance of Microporous Asymmetric Hollow Fibre Membranes Used in Gas Absorption," *J. Membr. Sci.*, **182**(1-2), 271-281(2001).
17. deMontigny, D., "Comparing Packed Columns and Membrane Absorbers for Carbon Dioxide Capture," Ph.D. The University of Regina, Canada(2004).
 18. deMontigny, D., Tontiwachwuthikul, P. and Chakma, A., "Comparing the Absorption Performance of Packed Columns and Membrane Contactors," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5726-5732(2005).
 19. Kim, Y. K., Song, H. O., Lee, H. K. and Kim, I. W., "The Computer Simulation and Estimation of Membrane Mass Transfer Coefficients of Hollow Fiber Membrane G-L Contactors for SO₂ Removal," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(1), 81-86(2007).
 20. Mulder, M., Basic principles of membrane technology, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, London, 71-217(2000).
 21. Lancia, A., Musmarra, D. and Pepe, F., "Modeling of SO₂ Absorption into Limestone Suspensions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(1), 197-203(1997).
 22. Lee, H. K., Deshwal, B. R. and Yoo, K. S., "Simultaneous Removal of SO₂ and NO by Sodium Chlorite in Wetted-wall Column," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(2), 208-213(2005).
 23. Park, H. H., Deshwal, B. R., Jo, H. D., Choi, W. K., Kim, I. W. and Lee, H. K., "Absorption of Nitrogen Dioxide by PVDF Hollow Fiber Membranes in the G-L Contactor," *Desalination*, in accepted(2008).