

평판형 분리막을 이용한 황산화물 제거 특성 연구

이영진, 송인호, 전현수, 이용택*
 충남대학교 화학공학과
 (ytlee@cnu.ac.kr*)

Removal of Sulfer-dioxide using Flat Membrane Contactor

Youngjin Lee, In-ho Song, Hyunsoo Jeon, Yongtae Lee*
 Department of Chemical Eng. Chungnam National University
 (ytlee@cnu.ac.kr*)

서론

분리막은 기체, 투과증발(pervaporation), 전기투석(electrodialysis), 역삼투(reverse osmosis), 한외여과(ultrafiltration), 정밀여과(microfiltration) 등 여러 분리 공정에 산업적으로 응용되어 왔다. 이러한 공정들에는 분리막의 직접적인 선택 투과성에 의하여 분리 특성이 좌우된다. 그러나 이들 공정과 다르게 분리막을 단순히 공급물 상(phase)과 투과물 상의 접촉 계면을 제공하고 두 상이 상호 혼합되지 않도록 유지 역할을 함으로써 공급물로부터 필요 성분을 분리 정제할 수 있는 기술이 개발되어 활용되어 왔다. 이러한 기술을 분리막 접촉기(membrane contactor) 이용 기술이라고 정의한다.

본 연구에서는 많은 장점을 지닌 접촉 분리막 기술을 연도 기체의 탈황에 적용할 때 필요한 기초 설계 데이터를 제공하고자 평판형 분리막 접촉기를 개발하고자 하였다. 또한 개발된 평판형 접촉기를 이용하여 이산화황의 분리 제거 기초 자료의 확보 및 이를 해석할 수 있는 이론을 확립하고자 하였다. 이와 같은 자료를 확보하고자 기본적으로 두 범주의 연구 내용을 수행하고자 하였다. 첫째, 다양한 평판형 분리막 소재가 존재하기 때문에 이들 소재에 대한 물리·화학적 특성을 분석하고자 하였으며 둘째, 평판형 분리막 접촉기 실험 장치를 설계하고 설치하여 SO₂ 투과 특성 평가를 수행하고자 하였다. 따라서 연구 내용으로서 첫 번째 평판형 분리막 소재의 물리화학적 성질을 분석하기 위하여 전자 현미경을 활용하여 선정된 분리막의 구조를 해석하고자 하였다. 또한 기-액 분리막 접촉기의 중요한 운전 인자가 될 수 있는 액체의 분리막 침투 압력 데이터를 확보하고자 침투 압력과 관련된 분리막에 대한 접촉각을 측정하였으며, 이를 활용하여 정성적으로 분리막 소재의 소수성(hydrophobicity)을 판단하고자 하였다. 침투 압력을 정량적으로 측정하고자 침투 압력 실험에 필요한 실험 장치를 설계하였으며, 다양한 다공성 분리막에 대하여 침투 압력을 측정하였다. 두 번째 평판형 상용 분리막 (flat membrane)을 이용한 기체 중의 황산화물 분리 특성을 규명하고자 평판형 분리막 접촉기를 설계, 제작하였으며, 이를 이용하여 황산화물의 분리 정도를 측정하고자 황산화물 분리 시스템을 설계, 설치하였다.

본론

접촉 분리막 기술은 접촉 분리막 기술은 기체 혼합물로부터 액체를 사용하여 기체 중의 일부 성분을 흡수(absorption)하거나, 액체 혼합물로부터 기체를 사용하여 액체 중의 일부 성분을 기체상으로 탈거(stripping)할 수 있다. 또한 액체 혼합물로부터 서로 혼합되기 어려운 다른 액체를 사용하여 일부 성분을 용매 추출(solvent extraction)할 수 있으므로 기존 기술을 대체할 수 있는 기술로 사용될 수 있다.

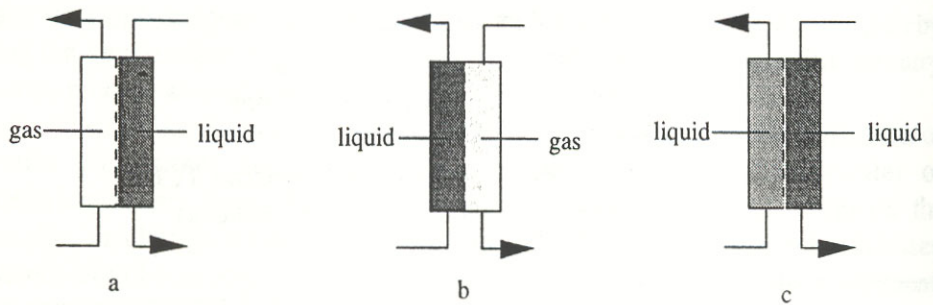


Fig. 1 A schematic of contact membrane

Fig. 1 a는 기체나 증기 성분이 기상으로부터 액상으로 전달되는 기-액 접촉 분리막을 보여주며, Fig. 1 b는 액상 중의 성분이 증발하거나 탈거되어 기상으로 분리되는 액-기 접촉 분리막을 나타낸다. Fig. 1 c는 액상 중의 성분이 액상으로부터 접촉 분리막 경계면을 통하여 다른 액상으로 이동하여 분리할 수 있는 액-액 접촉 분리막을 나타낸다. 접촉 분리막을 이용한 흡수나 탈거는 다공성 분리막을 기상과 액상 사이에 위치하여 응용된다. Fig. 1에 기-액 접촉 분리막에 대한 간단한 기본 원리를 나타내었다. 기체는 다공성 접촉 분리막의 한 쪽 부분으로 공급되어 전달되는 성분의 부분 증기압에 의하여 액체와 접촉되는 경계면까지 확산(diffusion)되어 이동한다. 이렇게 이동한 기체 성분은 기-액 경계면에서 분배 계수(distribution coefficient)에 의하여 액상에 용해(solution)되며, 용해된 성분은 다시 액상 내에서 농도 차에 의하여 액상 본체 쪽으로 이동한다. Fig. 2 a는 접촉 분리막으로서 액체가 젖기(wetting) 어려운 물성을 지닌 다공성 분리막을 사용한 경우에 대하여 도식적으로 기체 성분의 농도 구배를 나타내며, Fig. 2 b는 접촉 분리막으로서 액체가 젖기 쉬운 물성을 지닌 다공성 분리막을 사용한 경우에 대하여 도식적으로 기체 성분의 농도 구배를 나타낸다. 기체 흡수 접촉 분리막 분리 원리는 Fig. 2 a에 나타낸 바와 같이 기상이 분리막 기공을 채우고 분리막의 다른 한쪽 면은 수용액에 의해 차단되어 있어 기상의 기체나 휘발성 성분의 화학퍼텐셜이 액상보다 높을 경우 흡수가 일어난다. 기체가 액상으로 분산됨을 방지하기 위하여 액상의 압력이 더 높게 유지하여야 한다. 한편 Fig. 2 b에서와 같이 액상이 분리막의 기공을 채우게 된 경우

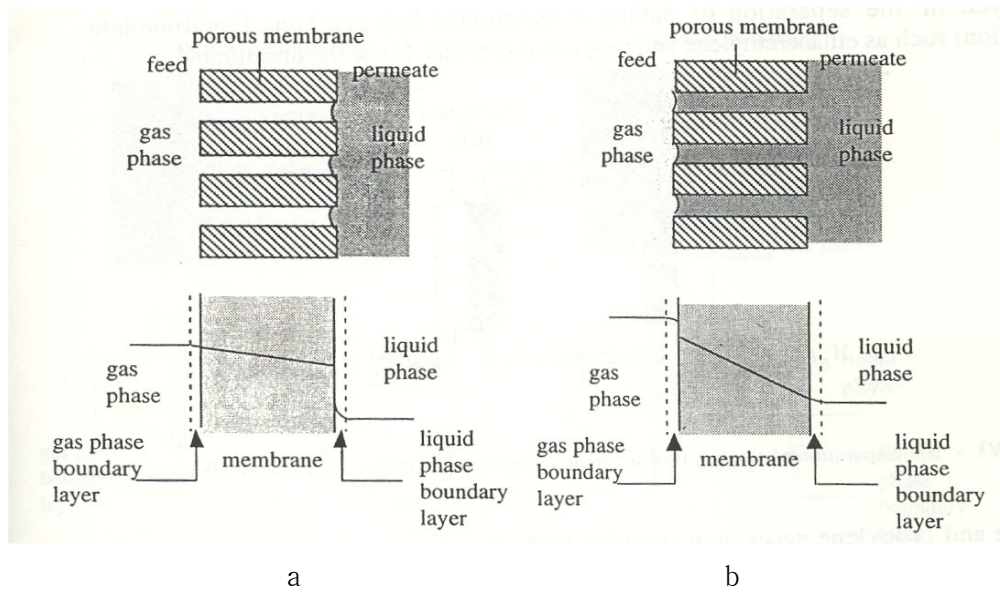


Fig. 2 A principle of Gas-Liquid contact membrane.

는 기상의 압력이 액상의 압력보다 높아 액상이 기상으로 빠져나옴을 방지하여야 한다. 기-액 접촉분리막에 의한 흡수 기술은 일부 상용화되어 혈액에 산소를 공급 (oxygenation)하는 용도로 활용되고 있다. 만일 접촉 분리막으로서 사용되는 분리막의 재질이 폴리에틸렌 (PE: polyethylene), 폴리프로필렌 (PP: polypropylene), 테프론 (PTFE : polytetrafluoroethylene)과 같은 소수성(hydrophobic) 고분자인 경우 액상이 수용액이면 분리막이 젖지 않으므로 분리막 기공은 자연스럽게 기상으로 채워진다. 따라서, 기공에 채워진 기체가 액상으로 빠져나가는 현상을 방지하기 위하여 액상의 압력이 기상의 압력보다 높게 유지하여야 한다. 액상의 압력이 기상의 압력보다 Cantor 식에 의하여 얻을 수 있는 일정 수준까지 유지하여도 액상은 소수성 고분자막의 기공으로 침투될 수 없다. 이와 같은 원리에 의하여 기상과 액상은 접촉 분리막의 액상 측 기공 입구에서 계면을 형성하게 되며 이렇게 고정된 계면을 통하여 물질이 선택적으로 이동한다.

분리막 침투압력은 투과 발생시의 투과유체 압력으로서 투과되는 기공의 크기를 계산할 수 있다. 투과압력과 기공크기의 관계식으로는 다음과 같은 Cantor's equation이 일반적으로 이용된다.

$$D = \frac{4\gamma \cos \theta}{\Delta P_b} \tag{1}$$

D ; pore diameter
 θ ; contact \angle
 γ ; surface tension
 ΔP_b ; break through pressure

평판형 분리막 접촉기는 테프론(PTFE) 재질의 두 몸체와 알루미늄으로 제작된 플랜지(flange)와 고분자 평판막을 받쳐줄 다공성 스테인리스 스틸 지지체로 이루어져 있으며 이러한 형태는 플랜지와 몸체의 분리가 가능하기 때문에 액막을 설치한 다음 고정상태와 누수여부를 정밀하게 확인할 수 있는 장점이 있다. 각 몸체의 상부측에는 3개의 외부 연결구를 통하여 흡수액의 공급 및 채취 등을 수행할 수 있도록 하였으며 하부측에도 3개의 외부 연결구를 통하여 기상의 시료의 공급흐름이 연속적으로 이루어질 수 있도록 하였다. 액상 분석을 위해서는 순환되는 흡수액을 주기적으로 분석하고자 순환 흐름 중에 흡수액 시료를 채취할 수 있는 벨브를 만들었으며, 기상의 분석을 위해서 기체의 공급과 수거 라인을 GC 분석기로 연결하였다.

결론

분리막 침투 압력을 측정한 결과 침투 압력이 PTFE, PP, PVDF 순으로 작아짐을 확인할 수 있었으며, 기공이 클수록 동일한 재질의 분리막인 경우 침투 압력이 작아짐을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 알려진 이론에 근거하면 PP가 PVDF 보다 투과 압력이 더 작을 것으로 예상하였으나 실험 결과 이와 반대의 결과인 PVDF가 PP보다 더 작은 침투 압력을 나타내었음은 의외의 결과라고 할 수 있다. 이에 대한 검증이 필요할 것으로 판단된다. 일정한 이산화황의 농도와 흐름 속도에서 분리막을 통하여 단위 시간 당, 단위 면적 당 흡수 투과할 수 있는 플럭스를 구할 수 있었다. 분리막 재질인 PTFE, PP, PVDF에 따른 투과 플럭스를 구할 수 있었으며, 연속적으로 20시간 이상 운전함으로써 안정성도 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. R. W. Baker, Membrane technology and applications, McGraw-Hill, New York, 2000
2. <http://www.chemicalvision2020.org/pdfs/sepmap.pdf>
3. B. W. Reed, M. J. Semmens and E. L. Cussler, Membrane contactors in ; R.D. Noble and S.A. Stern, (Eds), Membrane Separations Technology: Principles and Applications, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, 1995, 467-498
4. M. Mulder, Basic principles of membrane echnology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996
5. Y. Lee, J. Jeong, I. J. Youn and W. H. Lee, Modified liquid displacement method for determination of pore size distribution in porous membrane, J. of Membrane Science, Vol. 130, 1997, 149-156
6. Z. Qi and E.L. Cussler, Microporous hollow fibers for gas absorption. Mass transfer in the liquid, J. Membrane Sci., 23 (1985) 321-332