

다단 증공사막 접촉기를 이용한 NO₂ 물질전달특성

안영모, 박현희, 조향대, 최원길, 박영성* 이형근
한국에너지기술연구원, 대전대학교*

Mass transfer of NO₂ using multi-stage Hollow Fiber Membrane contactor

Young Mo An, Hyun Hee Park, Hang Dae Jo,
Won Kil Choi, Park Yeong Seong*, Hyung Keun Lee
Korea Institute of Energy Research,
Department of environmental engineering, Daejeon University*

1. 서론

연소 배가스 중의 NO_x는 주로 NO와 NO₂이고, 그중 95%이상이 NO이다[1]. 흡수공정에서 NO는 용해도가 높은 NO₂로 산화시킨 후 증공사막 접촉기를 이용해 제거할 수 있다. 증공사막 접촉기는 기존의 흡수공정과 비교하여 매우 큰 기-액 접촉 면적을 가지고, 기체와 액체의 흐름을 독립적으로 조절할 수 있어 장치의 크기를 축소할 수 있고 scale-up이 용이하다. 본 연구팀에서는 실험실 규모의 증공사막 접촉기를 이용한 SO₂와 NO₂ 제거기술에 관한 연구를 수행하였다[2, 3]. 본 연구에서는 다단의 증공사막 접촉기를 이용하여 실험변수에 따른 NO₂ 흡수실험을 수행하여 적정 흡수제와 최적 운전조건을 선정하고자 하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 증공사막은 상전이공정으로 제조하였으며, 고분자로는 Polyvinylidene fluoride와 용매로는 Dimethylacetamide, 그리고 기공형성제로는 Lithium chloride를 사용하였다. 내부응고제와 외부 응고제는 모두 물을 사용하였다.

증공사막을 이용한 NO₂ 흡수 장치는 가스공급 장치, 증공사막 접촉기 모듈, 흡수제 공급 장치, 흡수된 흡수제 분석 장치, data acquisition system 등으로 구성되어 있다.

실험 장치에 실험조건에 맞는 NO₂ 가스를 주입하였고, 공급량은 MFC(mass flow controller)를 이용하여 조절하였다. 가스의 유량은 공급관

로에 설치된 GMC 1000 flow sensor를 이용해 측정하였다. 일정유량의 흡수제를 중공사막 접촉기로 주입하기 위해 펌프를 사용하였고, 압력조절을 위해 needle valve와 back pressure valve를 함께 사용 하였다. 반응 가스는 분석기로 보내기 전에 수분 및 분진을 제거하기 위하여 sample conditioner에서 전처리 과정을 거친 후 분석시스템으로 보내 분석하였다.

중공사막 접촉기 모듈은 아크릴 재질로서 길이와 내경이 각각 300mm, 10mm 크기로 구성되어 있으며, 기체와 액체를 공급하기 위해 아크릴 튜브의 외부 재질은 아크릴, potting material로는 에폭시를 사용하였다. 제조된 모듈에서 기체는 막 모듈의 shell side의 위쪽에서 아래쪽으로 흐르고, 흡수제가 lumen side의 아래쪽에서 위쪽으로 흐르는 counter-current를 기본으로 하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 중공사막의 단면과 표면을 SEM 사진으로 나타낸 것이다. SEM 사진을 통해 막 내부에서 다공성 지상구조가 발달하여 막의 중앙부에서는 거대기공(macrovoid)이 발달하였으며, 막의 외부로 갈수록 치밀한 망상구조가 발달되었음을 볼 수 있다.

Fig. 2는 흡수제의 종류에 따른 NO₂ 제거효율을 나타낸 낸 것으로 흡수제의 농도는 모두 1.0 M이었다. 사용한 흡수제는 물과 Na₂SO₃, NaOH, NaClO₂, Na₂CO₃를 사용하였으며, 유입 NO₂ 농도는 200 ppm 이었다. 그림에서와 같이 동일한 조건에서 Na₂SO₃의 반응성이 가장 우수하였으며, NaOH, NaClO₂, Na₂CO₃ 그리고 물의 순서로 높은 제거효율을 나타내었다. NO₂는 다음 식에서와 같이 Na₂SO₃와 환원반응에 의해 NO₂⁻로 전환된다.

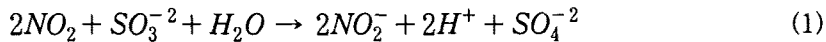


Fig. 3에 Na₂SO₃ 농도에 따른 총괄물질전달계수를 나타내었고, 총괄물질 전달계수(K_G)는 다음과 같이 정의하였다[4].

$$K_G = \frac{Q_g}{A} \ln\left(\frac{C_{in}}{C_{out}}\right) \quad (2)$$

여기에서, Q_g 는 공급가스 유량(m^3/sec), A 는 중공사막의 외부 표면적 (m^2), C_{in} 은 유입 NO_2 농도(ppm), C_{out} 은 유출 NO_2 농도(ppm)이다. 가스 유량과 액체유속은 각각 2 L/min, 14.0 ml/min, NO_2 농도는 200 ppm이었다. 그림에서 Na_2SO_3 농도가 증가할수록 총괄물질전달계수가 증가하였다.

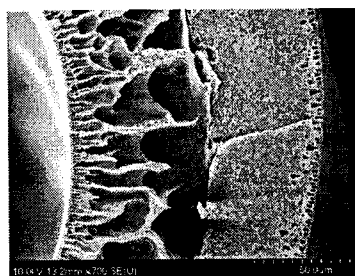
Fig. 4는 유입되는 NO_2 농도 변화에 따른 흡수속도를 나타낸 것으로 액체유속과 기체유속은 각각 14.0 ml/min, 2 L/min 이고, 흡수제는 1M Na_2SO_3 를 사용하였다. NO_2 흡수속도는 식 (3)과 같이 정의하였다.

$$r_{NO_2} = \frac{Q_g}{V} \frac{P_{NO_{2,in}} - P_{NO_{2,out}}}{RT} \quad (3)$$

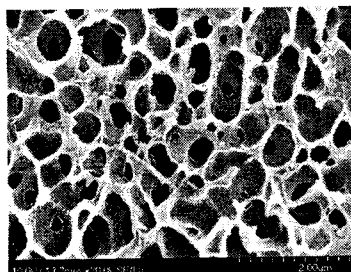
여기에서, V 는 모듈의 부피(m^3), $P_{NO_{2,in}}$ 은 유입 가스농도(ppm), $P_{NO_{2,out}}$ 은 유출 가스농도(ppm)이다. 유입되는 NO_2 농도가 증가 할수록 흡수속도는 선형적으로 증가하였다. Fig. 5는 1M Na_2SO_3 를 흡수제로 사용하여 가스유속 변화와 모듈의 단수에 따른 NO_2 제거율을 측정 한 것으로 NO_2 농도는 200ppm 이었다. 단수가 많으면 접촉 면적의 증가로 제거효율은 높게 나타났고, 가스유속이 증가 할수록 제거율이 낮게 나타났다. 이는 기체유속이 증가함에 따라 액체와 기체가 접촉할 수 있는 접촉시간(contacting time)이 감소하기 때문이다.

4. 참고문헌

1. Chen, L. Lin, K. W., Yang, C. L., "Absorption of NO_2 in a Packed Tower with Na_2SO_3 Aqueous Solution", Env(2002).
2. Park, H. H., Lim, C. W., Jo, H. D., Choi, W. K. and Lee, H. K., "Absorption of SO_2 using PVDF hollow fiber membranes with PEG as an additive", Korean J. Chem. Eng., 24(4), 693(2007).
3. Lee, H. K., Park, H. H., Park, B. R., Jo, H. D., Choi W. K., "Absorption of Nitrogen Dioxide in the multi stage G-L contactors", The 5th Italy-Korea Workshop(2006).
4. Park, H. H., Deshwal, B. R., Kim, I. W., Lee, H. K., "Absorption of Nitrogen Dioxide by PVDF Hollow Fiber Membranes in the G-L Contactor", Desalination, in printing(2008).



(a) cross section($\times 700$)



(b) skin layer($\times 20K$)

Fig. 1 SEM photographs of hollow fiber used this experiment

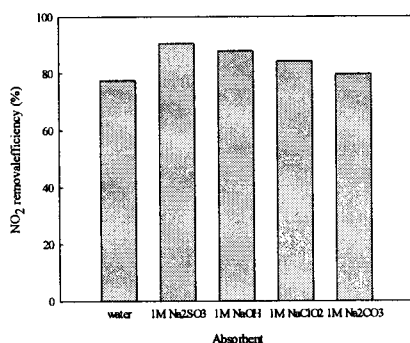


Fig. 2 Effect of absorbent species on NO₂ removal efficiency ($Q_g=2$ L/min, NO₂=200 ppm, SP=3).

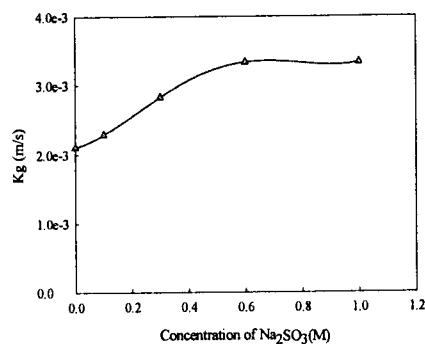


Fig. 3 Effect of Na₂SO₃ conc. on overall mass transfer coefficient ($Q_L=14.0$ ml/min, NO₂=200 ppm).

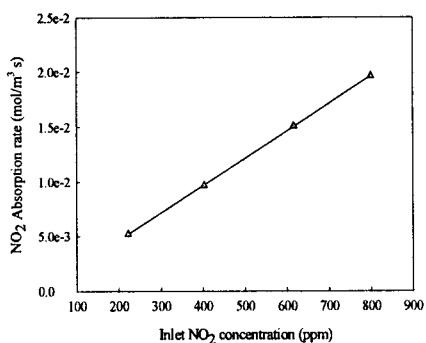


Fig. 4 Effect of inlet NO₂ conc. on NO₂ absorption rate ($Q_g=2$ L/min $Q_L=14.0$ ml/min).

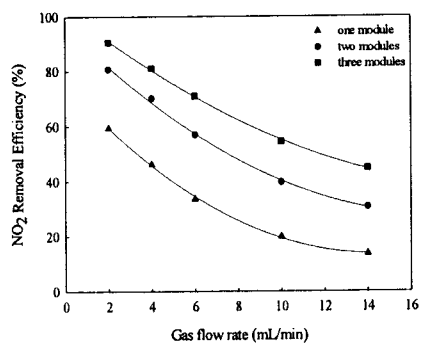


Fig. 5 Effect of gas flow rate on NO₂ removal efficiency (NO₂=200 ppm, $Q_L=14.0$ ml/min).