



## 다공성 증공사막 기액 접촉기를 이용한 SO<sub>2</sub> 제거에서 막재질과 흡수제의 영향

김인원 · 박현희\* · 임춘원\* · 조함대\* · 송희열 · †이형근\*

건국대학교 화학공학과, \*한국에너지기술연구원  
(2006년 3월 8일 접수, 2006년 6월 12일 채택)

## Effect of Membrane Material and Absorbent Type on SO<sub>2</sub> Removal Using Microporous Hollow-fiber Membrane G-L Contactors

In-Won Kim · Hyun Hee Park\* · Chun Won Lim\* · Hang Dae Jo\* ·  
Hee Ouel Song · †Hyung Keun Lee\*

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, Seoul, Korea  
\*Korea Institute of Energy Research, Daejeon, Korea  
(Received 8 March 2006, Accepted 12 June 2006)

### 요 약

다공성 증공사막 분리막 기액접촉기를 이용한 황산화물 제거장치를 제작하고 다양한 상용 분리막과 자체 제작한 분리막을 이용하여 황산화물 제거 성능 실험을 수행하였다. 분리막을 이용한 황산화물 제거 성능 평가 결과 대단히 우수한 제거효율을 보였다. 증공사막을 이용하여 SO<sub>2</sub>를 제거할 경우에 액막 저항을 낮출 수 있는 흡수제와 첨가제의 선정, 막 재질, 막 제조조건 등이 최적의 G-L Contactor 개발에 중요한 변수로 나타났다. 향후 보다 소형화되고, 경제적이며 효율이 우수한 G-L Contactor System 개발에 대한 연구를 진행할 것이다.

**Abstract** - An experimental apparatus for the removal of SO<sub>2</sub> gas using microporous hollow-fiber membrane G-L contactors was setup. Various performance experiments were carried out with commercial membrane modules and the membrane modules made by KIER. The SO<sub>2</sub> removal efficiency was outstanding. When the hollow-fiber membrane was used for the removal of SO<sub>2</sub>, the selection of absorbers and additives, membrane material, operating conditions of membrane manufacture were significant variables to develop optimal G-L contactors. More experiment works will be done for the development of compact, cost-effective and better G-L contactors.

**Key words** : SO<sub>2</sub> removal, Hollow-fiber membrane, G-L contactor

### I. 서 론

기체 흡수 공정은 주요한 산업 공정중의 하나이다. 산업발전에 따른 연료 및 에너지 사용이 증가하면서, 연소 후 배출되는 가스에 포함된 황산화물(SO<sub>x</sub>)과 질소산화물(NO<sub>x</sub>) 등의 배출증가로 대기환경악화와 산성비의 피해에 대한 인식과 대기오염 방지의 중요성이 더욱 더 증가하고 있기 때문이다. 대기오염 방지를 위하여 일반적으로 사용되고 있는 방법은 충전탑(packed towers), 살수탑(spray towers), 벤추리 세정기(venturi

scrubbers), 기포탑(bubble columns) 등과 같은 기체 흡수 설비가 사용되고 있다.

이런 설비들은 기체와 액체의 접촉면적을 증가시켜서 물질전달 속도를 향상시킨 것이다. 이런 방법이 산업현장에서 널리 사용되고 있기는 하지만, 기술적인 한계로 인하여 고효율화가 불가능하기 때문에 재래기술을 고도화하여도 효율향상이 낮으며 이에 따른 장치의 크기를 줄이는 것이 어렵고, 유체의 범람(flooding), loading, weeping 등의 많은 문제점을 가지고 있다. 따라서 이와 같은 재래식 설비의 문제점을 해결하기 위해서 선택적 Gas-Liquid Contactor가 최근에 활발하게 연구되고 있다[1,2].

†주저자:hklee@kier.re.kr

기체 흡수 또는 탈착 공정에서 사용된 다공성의 중공사막(microporous hollow-fiber membranes)은 기체와 흡수제인 액체의 접촉을 인위적으로 제어할 수 있는 장점 때문에 1980년대 초 이후로 많은 관심을 끌고 있다. 막을 통하여 기체의 물질전달이 이루어지는 동안 기체와 액체의 분리시키는 기능을 유지하는 것으로 막이 사용된다[2,3].

다공성의 소수성 중공사막을 이용한 중공사막 G-L Contactor는 기포탑이나 충전탑과 같은 기존 흡수 공정과 비교했을 때 많은 장점을 제공한다. 중공사막 G-L Contactor의 장점은 기-액간의 계면에서 비말동반(entrainment), 범람(flooding), 편류(channeling), 거품(foaming) 등이 발생하지 않는다. 그리고 기체와 액체의 흐름을 독립적으로 조절할 수 있고 다른 공정들에 비해 매우 큰 기-액 접촉면적을 갖으며 scale-up이 용이하다[4-6].

중공사막 접촉기의 성능은 막 재료, 흡수액의 물리화학적 특성, 막의 기공크기, 기공율, 시스템의 운전조건, 막 기공을 기체가 채우느냐 또는 액체가 채우느냐에 따른 운전모드(operation mode)에 의하여 많은 차이를 나타낸다[2,6].

Ho와 Sirkar[7] 그리고 Gabelman과 Hwang[8]은 연소과정 또는 화학공정에서 생성되어 배출되는 가스로부터 CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 등의 기체를 회수 또는 제거에 중공사막 접촉기를 이용하기 위하여 연구된 많은 문헌들을 요약하였다.

Qi와 Cussler[4,5]의 연구에서 중공사막 모듈이 Gas-Liquid Contactor로 사용될 수 있다는 것이 발표되면서 많은 연구가 진행되었다. Karoor와 Sirkar[2]는 다공성 polypropylene 중공사막을 사용하고 물을 tube side로 공급하여 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합물로부터 CO<sub>2</sub>, 그리고 SO<sub>2</sub>/air 혼합물로부터 SO<sub>2</sub> 등을 흡수에 관한 연구를 발표하였다.

TNO Institute 연구 그룹[9]은 막을 이용한 처리용량이 100 Nm<sup>3</sup>/hr인 대용량 기체 흡수 설비를 건설하고 1년 동안 안정하게 운전되었고, SO<sub>2</sub>를 95%의 효율로 제거 하였다.

한편, 화학공정이나 발전소등에서 배출되는 가스로부터 황산화물을 제거하는 배연탈황공정(FGD, Flue Gas Desulfurization)에 이용할 수 있는 선택적 G-L Contactor는 고분자 분리막과 흡수처리의 2가지 핵심기술로 구성되어 있다. 황산화물 제거방법은 1차적으로 고분자 분리막을 이용하여 황산화물과 흡수액간의 접촉면적을 증가시켜 주고 2차적으로 흡수처리에서 흡수 시스템으로 흡수된 황산화물과 흡수액간의 반응효율을 증가시켜 황산화물 제거효율을 증가시킨다[10,11]. 또

한 제거효율을 증가시키기 위해서 단위 분리막 모듈에서의 시스템 내에 흐르는 액체, 기체의 최적 농도 및 유속, 압력 등 조업인자를 제거 황산화물의 특성에 따라 최적 인자를 도출하고 설계 자료로 활용하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 기존의 기포탑(bubble tower)이나 충전탑(packed tower)을 이용한 배연탈황공정보다 제거효율이 높고 장치의 소형화를 위하여 선택적 G-L Contactor 기술을 개발하고자 하였다. 선택적 G-L Contactor 기술을 확보할 경우 습식 FGD 공정을 획기적으로 줄일 수 있고, 설비 설치에 따른 초기투자비 및 설치부지 부담을 줄일 수 있다. 이에 따라 설비 운전에 따른 에너지 절약 효과가 기대되며 국내 고유 기술 확보에 따른 수입대체 및 해외 환경기술 시장 공략의 기반을 구축할 수 있다.

## II. 중공사막 제조

### 2.1. 중공사막 제조 시스템

본 연구에서 사용한 중공사막 제조 시스템은 도프용액 제조장치, 방사장치와 장치를 운전하는데 적합한 환경을 조성하기 위한 항온실로 구성하였다. 중공사막 제조 시스템은 10 m/min에서 최대 40 m/min의 속도로 중공사막을 방사할 수 있는 bench scale로 설계되었으며, 항온실 내에는 전기, 수도, 압축공기, 폐수배수로 등의 utility 공급부가 있고, 초보자도 손쉽게 운전할 수 있도록 Fig. 1과 같이 고안되었다.

### 2.2. 제조된 중공사막

본 연구에서는 효율적으로 SO<sub>2</sub> 제거하기 위한 G-L Contactor를 개발하기 위하여 기존에 국내외에서 개발된 중공사막을 확보하고, 이들의 성능을 실험실 규모의 장치를 이용하여 비교하고자 하였다. 사용된

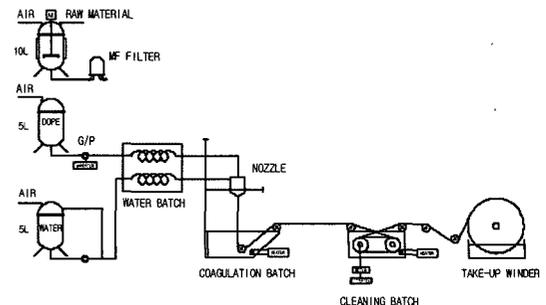


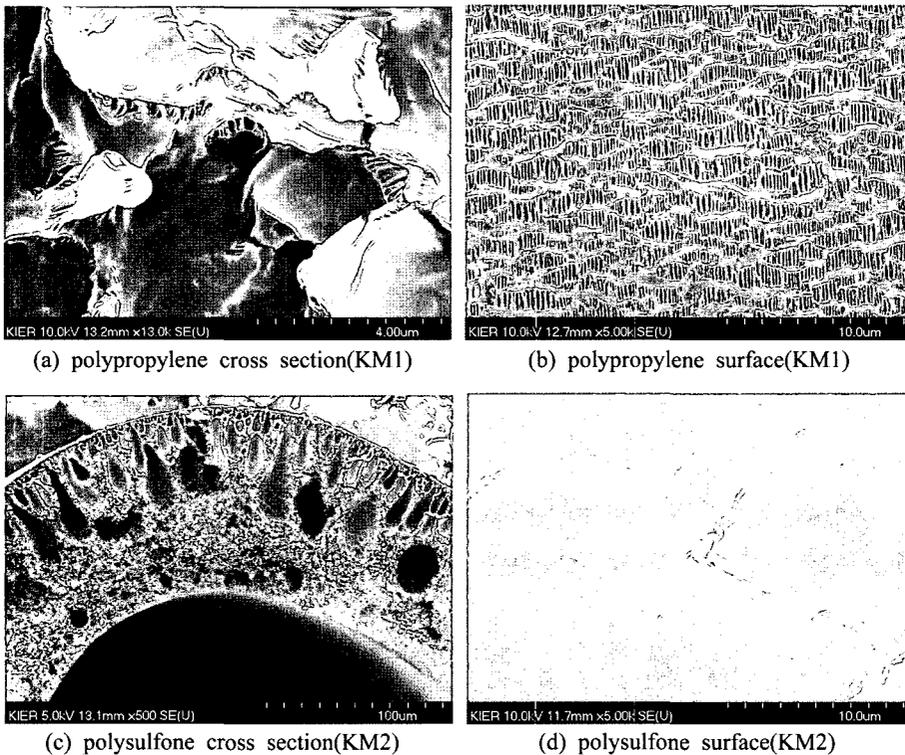
Fig. 1. Schematic apparatus for hollow fiber membrane preparation.

막은 UF 또는 MF 용도로 상용화되고 있는 소수성의 다공성 중공사막이며 사용된 중공사막의 재질은 PP(Polypropylene), PSf (Polysulfone) 등이었다.

이들은 기본적으로 소수성인 특성을 가지고 있지만, 이러한 표면의 성질은 사용하는 흡수제의 특성과 막 표면의 가공의 크기, 표면장력 그리고 접착각 등의 물리

**Table 1.** Specification of hollow fiber modules used in this study.

Module name	KM1-3600	KM1-100	KM1-200	KM1-400	KM2-6250	KM2-100	KM3-200	KM4-200	KM4-20	KM4-40
Material	PP	PP	PP	PSf	PSf	PP	PP	PP	PP	PP
Pore size ( $\mu\text{m}$ )	0.03	0.03	0.03	0.003	0.003	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1
Fiber i.d ( $\mu\text{m}$ )	240	240	240	240	200	200	240	240	240	240
Fiber o.d ( $\mu\text{m}$ )	300	300	300	300	400	400	310	310	310	310
Module diameter (cm)	3.0	1.0	1.0	1.0	6.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Module length (cm)	20	1.5	1.5	1.5	29.4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Number of fiber	3600	100	200	400	6250	100	200	200	20	40
Porosity (%)	30	30	30	30	10	10	-	-	-	-
Packing density	0.518	0.090	0.180	0.360	0.278	0.160	0.192	0.192	0.019	0.038
Module volume ( $\text{cm}^3$ )	98.2	11.8	11.8	11.8	831.3	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8
Contacting area ( $\text{cm}^2$ )	1628.6	33.9	67.9	135.7	1154.5	9.4	-	-	-	-
Mass transfer area per unit volume ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ )	16.59	2.88	5.76	11.52	1.39	0.80	-	-	-	-



**Fig. 2.** SEM of hollow fiber membrane used in this experiment.

적 성질에 따라 변화하게 된다. 따라서 SO<sub>2</sub> 제거 G-L Contactor의 효율성을 높이기 위해서는 효율적인 특성을 갖고 있는 막과 이에 따른 흡수제의 선정이 중요하다. 본 연구에서 사용된 막과 이들을 이용하여 제작된 모듈의 특성을 Table 1에 나타내었다.

여기서 KM1은 Celgard사의 Liqui-cel(Model G478)이며, KM2부터 KM4는 국내 PHILOSEP사의 PHILOSEP 제품을 이용하였다. 모듈이름 뒤에 붙은 숫자는 사용된 중공사의 개수를 나타낸 것이다. 이들의 기공크기는 KM4가 가장 큰 0.1 μm, KM3가 0.05 μm, KM1이 0.03 μm이었고, KM2는 0.003 μm으로 가장 작았다.

Fig. 2는 본 연구에서 사용된 중공사막의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

### III. 황산화물 제거 시스템

#### 3.1. 분리막을 이용한 황산화물 제거 시스템 구축 및 운전

분리막을 이용한 황산화물 제거를 위한 시스템의 개략도는 Fig. 3에 나타내었으며, 가스공급장치, 중공사막 접촉기 모듈, 흡수제 공급장치, 흡수된 흡수제 분석장치, data acquisition system 등으로 구성되어 있다.

제조된 표준 모듈을 사용하여 SO<sub>2</sub> 농도가 0~4000 ppm(balance N<sub>2</sub>)를 함유한 혼합기체가 막 모듈의 shell side의 위쪽에서 아래쪽으로 흐르고, 흡수액이 tube side의 아래쪽에서 위쪽으로 공급된다. 기체와 액체의 유량은 각각 2 l/min~16 l/min, 0.1~15 cc/min으로 변화를 주었다.

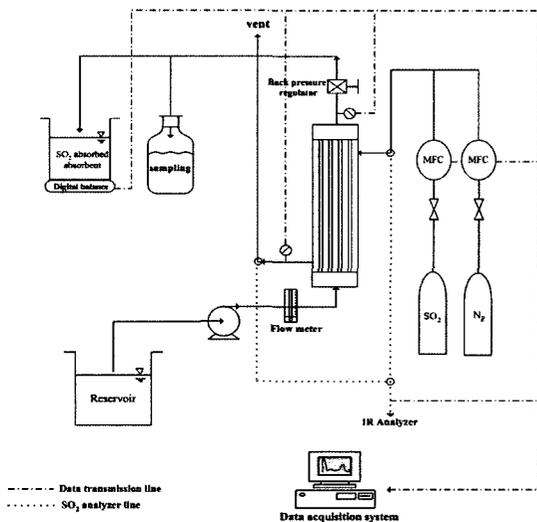


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

#### 3.2. 반응가스 공급 장치 및 data acquisition system

실험 장치에 가스를 공급하기 위해 5%의 SO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>를 혼합하여 공급관로 내에 실험조건에 맞춰 SO<sub>2</sub> 가스를 주입한다. 공급량은 BROOKS 5850E series의 MFC (mass flow controller)를 이용하여 조절하였다. 가스의 유량은 공급관로에 설치된 Green Advanced Technology사의 GMC 1000 flow sensor를 이용해 측정하였다.

본 flow sensor에는 온도측정 sensor같이 부착되어 온도보정이 동시에 이루어지므로 sensor부터 나오는 전기적 출력신호를 기록계나 지시계(digital Indicator)에 연결하여 직접 표준상태의 유량으로 읽고 기록할 수 있다. 가스의 압력을 조절하기 위하여 니들 밸브를 사용하였으며 압력 측정 장치로 SENSYS사의 압력변환기를 사용하였다. 압력 변환기의 사양은 Table 2에 나타내었다. 또한 기상의 압력은 중공사막 내부에 기포가 발생되지 않도록 하기 위하여 액상의 압력보다 더 높은 조건에서 수행하였다.

반응가스는 분석기로 보내기 전에 수분 및 분진을 제거하기 위하여 sample conditioner(WOORI ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY사, Model : WE-GSC 4P)에서 가열 및 냉각과정을 통한 전처리 과정을 거친 후 분석시스템으로 보내 분석하게 된다. 측정 가스는 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>를 분석하였으며 입구농도와 출구농도를 동시에 볼 수 있도록 하였다.

Table 2에 실험장치 분석에 사용한 분석기의 사양을 나타내었다. 본 실험장치에서 측정된 데이터를 연속적으로 저장하기 위하여 각 분석기 및 측정용 sensor에서 나온 전기적 신호를 Data acquisition system(Yokogawa사 MX-100) 본체의 터미널 단자에 연결하고 MX-100은 LAN을 통해 PC와 연결하여 data를 수집하여 측정치의 실시간 관찰 및 저장이 가능한 구조로 이루어져 있다. 저장된 data는 Excel spread sheet 형태로 변환하여 다양한 결과 분석이 가능하다.

Table 2. Specification of experimental apparatus including analyzers.

Apparatus	Specification	Range/Company
Piston pump	Model : pus-11	0.1~20 ml GL Sciences Inc., Japan
Pressure transducer	Model : PSHF	0~2 kg/cm <sup>2</sup> SENSYS, Korean
SO <sub>2</sub> , NO, O <sub>2</sub> Analyzer	Model : Ultramat 23 SO <sub>2</sub> , NO : Infrared type O <sub>2</sub> : Chemical cell type	O <sub>2</sub> : 0~25% SO <sub>2</sub> : 0~5000 ppm NO : 0~5000 ppm Siemens, Germany

### 3.3. 흡수제 공급장치

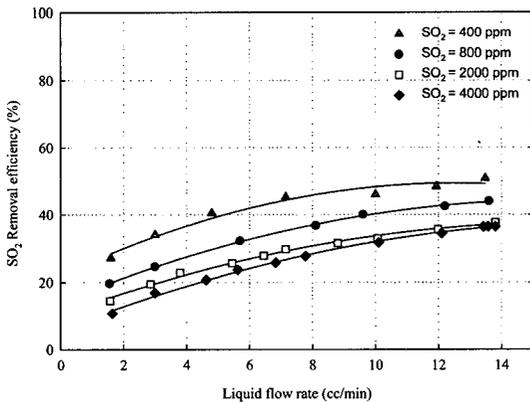
중공사막 접촉기로 흡수제를 일정유량으로 주입하기 위해서 GL Science Inc.사의 piston 펌프를 사용하였으며, 압력 조절을 위해 니들밸브와 back pressure valve를 함께 사용하였다. 또한 압력을 측정하기 위하여 SENSYS사의 압력변환기를 사용하였으며, 흡수제의 유량을 측정하기 위하여 중공사막 접촉기에서 반응한 흡수제를 AND사 GF-300을 사용하여 전기적 신호로 표시되도록 하였다.

## IV. 실험결과 및 고찰

다양한 표준모듈을 이용하여 실험실 규모의 장치에서 SO<sub>2</sub> 제거 성능실험을 수행하였다. 실험변수로는 Table 3에서와 같이 흡수제의 종류 및 농도, 유입되는 SO<sub>2</sub> 농도, 기체와 액체유량 및 압력 등이었다.

**Table 3.** Experimental conditions for SO<sub>2</sub> absorption tests using the Hollow fiber contactor.

Item	Test Condition
Absorbent	water, 0.02M NaOH, 0.2M NaOH, 2M NaOH, 0.02M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0.02M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , 0.02M NaHCO <sub>3</sub>
Inlet SO <sub>2</sub> concentration(ppm)	200~4000
Gas flow rate(l/min)	2~16
Liquid flow rate(cc/min)	1~15
Gas pressure(kg/cm <sup>2</sup> )	0.5~1
Liquid pressure(kg/cm <sup>2</sup> )	0.4~1.5



**Fig. 4.** Effect of inlet SO<sub>2</sub> concentration on SO<sub>2</sub> removal efficiency in water (Q<sub>g</sub> = 2 l/min, Module ; KM1-3600).

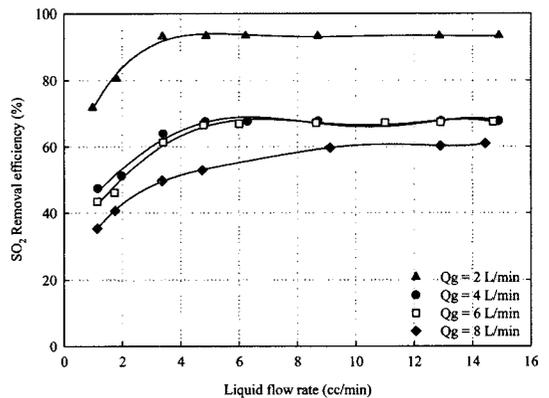
흡수제는 중공사막의 lumen side로, SO<sub>2</sub> 가스는 shell side로 각각 공급하였으며, 흡수제의 공급압력은 SO<sub>2</sub> 가스보다 다소 높게 하여 기공을 통한 중공사막의 wetting 현상을 방지하였다.

### 4.1. 유입 SO<sub>2</sub> 농도의 영향

Fig. 4는 Celgard사에서 제공한 Liqui-cel 모듈을 그대로 이용한 것으로 중공사막의 개수는 3,600개이었으며, 유입되는 SO<sub>2</sub>에 따른 효과를 측정된 것이다. 유입되는 SO<sub>2</sub>의 농도는 400 ppm부터 4,000 ppm까지 단계적으로 증가시켰으며, 이 경우에 흡수제로 물을 이용하였을 때 SO<sub>2</sub>의 흡수능을 비교하였다. 그림에서와 같이 SO<sub>2</sub> 2,000~4,000 ppm 정도의 고농도 가스를 40% 정도 제거 가능함을 보여 주고 있으며, 유입 SO<sub>2</sub>의 농도가 10배 정도 증가함에도 불구하고 SO<sub>2</sub> 제거효율은 10% 내외의 변화를 보임을 알 수 있다. 이러한 모듈을 추가 연결하게 되면 높은 제거효율을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

### 4.2. 유속의 영향

Fig. 5는 Fig. 4와 동일한 조건에서 2M NaOH을 흡수액으로 사용하여 유입가스 유량 변화의 효과를 측정된 것으로 SO<sub>2</sub>의 농도는 4,000 ppm이었다. 그림에서와 같이 물을 사용한 조건에서는 SO<sub>2</sub> 제거효율이 40% 정도 이었으나 NaOH를 사용하게 되면 93%로 증가하였다. 이것은 NaOH를 사용할 때에 비해 물을 사용하게 되면 액체막 물질전달계수가 낮으므로 액막저항이 상대적으로 크게 됨을 의미한다. 따라서 중공사막을 이용하여 SO<sub>2</sub>를 제거할 경우에 액막저항을 낮출 수 있는 흡수제와 첨가제의 선정이 중요하다.



**Fig. 5.** Effect of gas flow rate on SO<sub>2</sub> removal efficiency in 2M NaOH (SO<sub>2</sub> = 4,000 ppm, Module ; KM1-3600).

다공성 증공사막 기액 접촉기를 이용한 SO<sub>2</sub> 제거에서 막재질과 흡수제의 영향

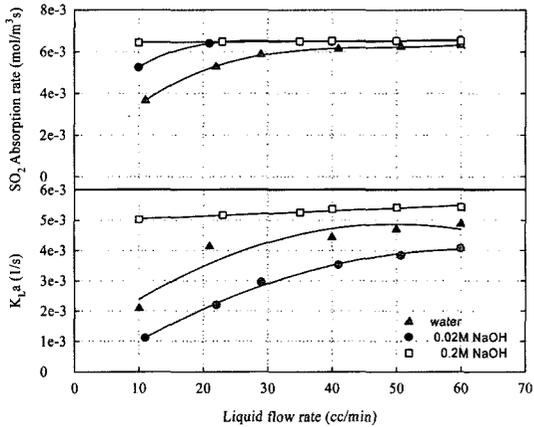


Fig. 6. Effect of absorbent on SO<sub>2</sub> absorption rate & Overall mass transfer coefficient (Q<sub>g</sub> = 2 l/min, SO<sub>2</sub> = 400 ppm, Module ; KM2-6250).

4.3. 증공사막의 영향

Fig. 6은 필로스사에서 제공한 모듈을 그대로 이용한 것으로 모듈의 지름과 길이는 각각 6 cm, 29.4 cm이었으며, 증공사막의 갯수는 6,250개이었다. 그림은 SO<sub>2</sub> 흡수속도와 물질전달계수를 나타낸 것이다. 여기서 흡수속도, r<sub>SO<sub>2</sub></sub>와 물질전달계수, K<sub>La</sub>는 다음과 같이 정의하였다.

$$r_{SO_2} = \frac{Q_g P_{SO_2, in} - P_{SO_2, out}}{V RT} \quad (1)$$

여기서 r<sub>SO<sub>2</sub></sub> = SO<sub>2</sub> absorption rate(gmole/m<sup>3</sup>·s)

Q<sub>g</sub> = gas volumetric flow(l/min)

V = module volume(cm<sup>3</sup>)

P<sub>SO<sub>2</sub>, in</sub> = inlet gas concentration(ppmv)

P<sub>SO<sub>2</sub>, out</sub> = outlet gas concentration(ppmv)

T = reaction temperature(°C)

$$K_{La} = \frac{r_{SO_2}}{\Delta P_{Lm}/H} \quad (2)$$

여기서 K<sub>La</sub> = Liquid phase overall mass transfer coefficient(1/s)

ΔP<sub>Lm</sub> = log mean SO<sub>2</sub> gas concentration(ppmv)

H = Henry's constant(gmole/atm·l)

그림에서와 같이 액체유속이 증가할수록 흡수속도와 물질전달계수가 증가하였으며, 물에 비해 알칼리도가 큰 NaOH를 사용하였을 때 높은 값을 보였다. 0.2M NaOH를 사용하였을 때에 총괄 물질전달계수는 0.005~

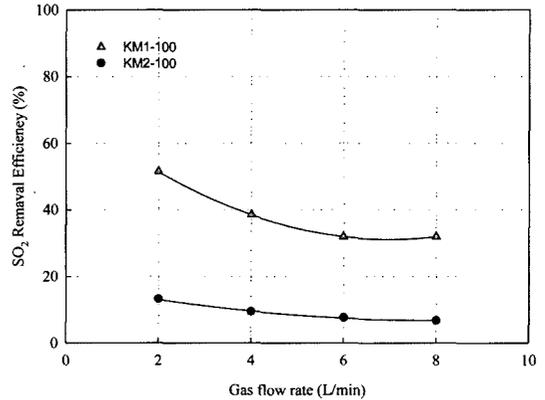


Fig. 7. Comparison between KM1-100 and KM2-100 according to gas flow rate in 2M NaOH (SO<sub>2</sub> = 400 ppm, QL = 14.4 cc/min).

0.0055(1/s) 범위의 높은 값을 보였다.

Fig. 7은 동일조건에서 KM1-100과 KM2-100의 SO<sub>2</sub> 제거효율을 비교한 그림이다. 유입가스유량이 증가함에 따라 SO<sub>2</sub> 제거효율은 감소하는 경향을 보였으며, KM1-100은 KM2-100에 비해 SO<sub>2</sub> 제거효율이 25~35% 정도 높은 값을 보였다.

Table 1에서 KM1-100과 KM2-100의 기체와 액체가 접촉하는 면적을 나타낸 contacting area를 보면 각각 33.9 cm<sup>2</sup>, 9.4 cm<sup>2</sup>으로서 KM1-100이 KM2-100에 비해 3.6배 많음을 알 수 있다. 즉 모듈의 재질과 크기, 그리고 증공사의 개수는 같지만 증공사의 porosity가 증가함에 따라 SO<sub>2</sub>의 제거효율이 비례함을 보여준다.

즉 contacting area 값의 차이는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 KM1-100이 KM2-100에 비해 총괄물질전달계수

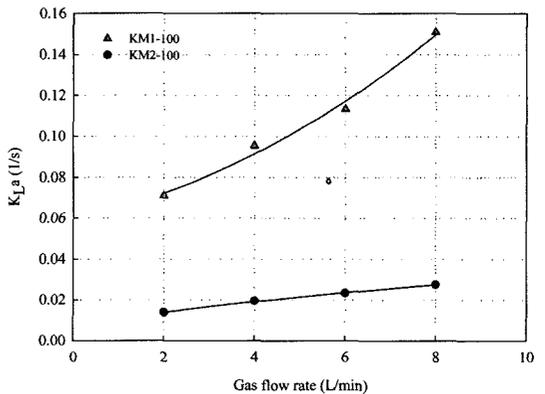


Fig. 8. Comparison between KM1-100 and KM2-100 on overall mass transfer coefficient in 2M NaOH (SO<sub>2</sub> = 400 ppm, QL = 14.4 cc/min).

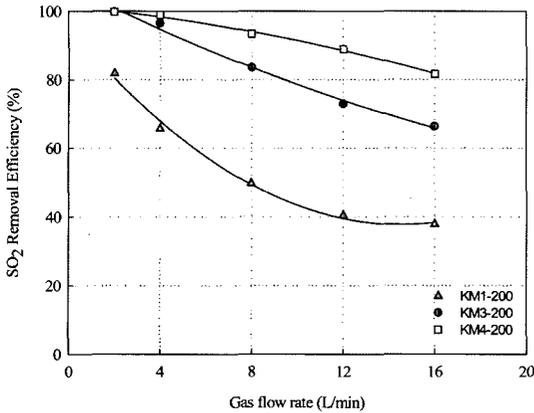


Fig. 9. Comparison of HFM modules on SO<sub>2</sub> removal efficiency in 2M NaOH (SO<sub>2</sub>=400 ppm, QL=14.4 cc/min).

가 매우 큰 값을 나타내며, 이것이 SO<sub>2</sub> 제거효율에 영향을 미치게 됨을 알 수 있다.

Fig. 9는 Fig. 7과 비슷한 조건에서 KM1에 대한 KM3와 KM4의 SO<sub>2</sub> 제거효율을 비교한 것이다. KM3와 KM4의 중공사막 특성은 Table 1에 나와 있는 바와 같이 재질은 polypropylene이며, pore size가 각각 0.05 μm와 0.1 μm로서 KM1의 0.03 μm 비해 다소 큰 값을 갖고 있다.

그림에서와 같이 기체유속이 증가함에 따라 SO<sub>2</sub> 제거효율은 모두 감소하는 경향을 보였으며, KM4-200은 기체유속이 4 l/min까지 100%의 제거효율을 보였으며 다른 모듈에 비해 높은 제거효율을 나타내었고, KM3-200가 KM1-200에 비해 높은 값을 보였다.

이것은 각 모듈의 SO<sub>2</sub> 제거효율이 이들의 pore size 크기에 비례하는 것을 의미하는데, pore size가 크게 되면 porosity가 증가하여 모듈의 단위부피당 phase 간의 유효접촉면적의 비를 나타내는 a 값이 커지기 때문이다.

그러나 pore size가 커지면 중공사막의 소수성(hydrophobic)이 감소하기 때문에 흡수액이 기공을 통과하여 shell side로 새어나오게 되는 단점이 생긴다.

#### 4.4. 흡수제 종류의 영향

Fig. 10은 KM4-40 모듈을 이용하여 흡수제의 종류에 따른 특성을 비교한 그림으로서 흡수제의 농도는 모두 0.02M이었다. 사용한 흡수제는 중공사막 lumen side에 침적되거나 기공을 막을 수 있는 석회석이나 소석회와 같은 슬러리 형태의 반응제를 배제하였으며, 물에 용해되는 NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>와 같은 반응제

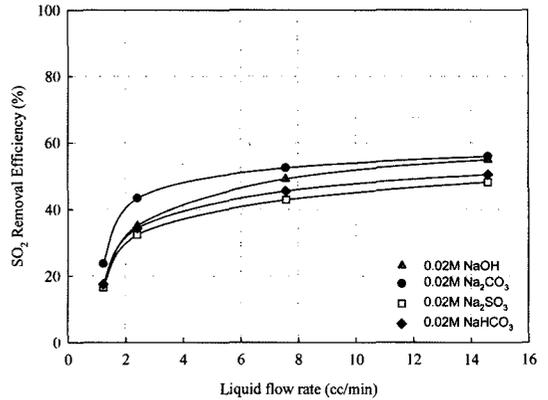


Fig. 10. Effect of absorbents on SO<sub>2</sub> removal efficiency (Q<sub>g</sub> = 2 l/min, SO<sub>2</sub> = 2,000 ppm, Module : KM4-40).

를 사용하였다.

그림에서와 같이 동일한 조건에서 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 반응성이 가장 우수하였으며, NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 순서로 SO<sub>2</sub> 제거효율을 보였다.

## V. 결 론

다공성 중공사막 분리막을 이용한 황산화물 제거장치를 제작하고 다양한 상용 분리막과 자체 제작한 분리막을 이용하여 황산화물 제거 성능 실험을 수행하였다. 분리막을 이용한 황산화물 제거 성능 평가 결과 대단히 우수한 제거효율을 보였다. 실험에서 얻은 결론은 정리하면 다음과 같다.

1) 중공사막을 이용한 G-L Contactor에서는 흡수제로 물을 이용할 경우 SO<sub>2</sub> 제거효율이 40% 정도였으나 NaOH를 사용하게 되면 93%로 증가하였다. 이것은 NaOH를 사용할 때에 비해 물을 사용하게 되면 액체막 물질전달계수가 낮으므로 액막 저항이 상대적으로 크게됨을 의미한다. 따라서 중공사막을 이용하여 SO<sub>2</sub>를 제거할 경우에 액막 저항을 낮출 수 있는 흡수제와 첨가제의 선정이 필요함을 알 수 있었다.

2) 동일한 막을 사용하여도 모듈의 단위부피당 phase 간의 유효접촉면적의 비를 나타내는 a 값이 증가하면 SO<sub>2</sub>의 제거효율도 증가함을 알 수 있었다. 또한 a 값이 작으면 유효접촉면적이 작아 기체막 물질전달 저항이 주 지배 영역에 있음을 의미한다.

3) 0.02M 흡수제의 여러 종류에 따른 특성을 비교한 결과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 반응성이 가장 우수하였으며, NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 순서로 SO<sub>2</sub> 제거효율을 보였다.

중공사막을 이용하여 SO<sub>2</sub>를 제거할 경우에 액막 저

항을 낮출 수 있는 흡수제와 첨가제의 선정, 막 재질, 막 제조조건 등이 최적의 G-L Contactor 개발에 중요한 변수로 나타났다. 향후 보다 소형화되고, 경제적이며 효율이 우수한 G-L Contactor System 개발에 대한 연구를 진행할 것이다.

선택적 G-L Contactor 기술을 확보할 경우 연소 배가스에 존재하는 다양한 유해 가스(NO<sub>x</sub>, Hg, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) 외에 산업공정에 미량 존재하는 희박 유해 가스(방향족 화합물, 암모니아)에 응용하여 적용 가능하다.

### 참고문헌

- [1] Karoor, S., "Gas Absorption Studies in Micro-porous Hollow Fiber Membrane", Stevens Institute of Technology, U · M · I, Michigan, USA, (1992)
- [2] Karoor, S. and K. K. Sirkar, "Gas Absorption Studies in Micro-porous Hollow Fiber Membrane Modules", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 674, (1993)
- [3] Kreulen, H., C. A. Smolders, G. F. Versteeg and W. P. M. van Swaaij, "Determination of Mass Transfer Rates in Wetted and Non Wetted Microporous Membranes", *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 2093, (1993)
- [4] Zhang, Q. and E. L. Cussler, "Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption: I. Mass Transfer in the Liquid", *J. Memb. Sci.*, **23**, 321, (1985)
- [5] Zhang, Q. and E. L. Cussler, "Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption: II. Mass Transfer Across the Membrane", *J. Memb. Sci.*, **23**, 333, (1985)
- [6] Li, K., M. S. L. Tai and W. K. Teo, "Design of a CO<sub>2</sub> Scrubber for Self-Contained Breathing Systems Using a Microporous Membrane", *J. Memb. Sci.*, **86**, 119, (1994)
- [7] Ho, W. W. S. and K. K. Sirkar, "Membrane Handbook", New York, Van Nostrand Reinhold, (1992)
- [8] Gabelman, A. and S. T. Hwang, "Hollow Fiber Membrane Contactors", *J. Memb. Sci.*, **159**, 61, (1999)
- [9] Feron, P. H. M., A. E. Jansen and R. Klaasen, "Membrane Technology in Carbon Dioxide Removal", *Energy Conversion and Management*, **33**, 421, (1992)
- [10] K. Li, J. Kong, D. Wang and W. K. Teo, "Tailor-made Asymmetric PVDF Hollow Fibers for Soluble Gas Removal", *AIChE. J.*, **45**, 1211, (1999)
- [11] K. Li, Jianfeng Kong and Xiaoyao Tan, "Design of Hollow Fiber Membrane Modules for Soluble Gas Removal", *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5579, (2000)