

## 순환식 고분자 분리막 접촉기를 이용한 이산화황 분리

전 현 수 · 안 효 성 · 송 인 호 · 정 현 규 · 이 용 택<sup>†</sup> · 이 형 근\*

충남대학교 화학공학과, \*한국에너지기술연구원  
(2007년 9월 14일 접수, 2007년 10월 19일 채택)

### Separation of Sulfur Dioxide by Circulatory Porous Polymer Membrane Contactor

Hyunsoo Jeon, Hyoseong Ahn, Inho Song, Heon-Kyu Jeong, Yongtaek Lee<sup>†</sup>, and Hyung-Keun Lee\*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu,  
305-764 Daejeon, Korea

\*Clean Energy Research Department, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu,  
305-343 Daejeon, Korea

(Received September 14, 2007, Accepted October 19, 2007)

**요 약:** 이산화황 흡수 수용액이 다공성 분리막 접촉기를 연속적으로 순환하는 시스템에서 다양한 운전변수에 따른 이산화황의 분리 효율을 고찰하였다. 공급 기체로는 이산화황/공기 혼합 기체를 사용하였으며 흡수제로는 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 수용액을 사용하였다. 운전 변수들인 흡수제 농도와 공급 기체 내의 이산화황 농도, 분리막 재질, 흡수제 유속 변화에 따른 분리 효율에 대한 영향을 확인하고자 하였다. 흡수제의 농도 0.05 M에서 0.2 M로 증가할수록 이산화황 제거 효율은 74%에서 100%로 증가하였다. 이산화황 농도가 700 ppm에서 2,500 ppm으로 증가할수록 제거 효율은 100%에서 75%로 감소하였다. 또한 흡수제의 유속이 2.5 mL/min에서 15 mL/min으로 증가할수록 제거 효율은 85%에서 100%로 증가하였고, 분리막은 기공률이 클수록 제거 효율이 증가함을 확인할 수 있었다.

**Abstract:** The effects of various system parameter on the absorption of sulfur dioxide into the absorbent liquid were investigated in a circulatory porous polymer membrane contactor. A feed gas and an absorbent used in the study were the gas mixture of air and SO<sub>2</sub> and the Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> aqueous solution, respectively. The separation of sulfur dioxide was measured in terms of the concentration of Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> absorbent, the concentration of sulfur dioxide, the feed flow rate, the absorbent velocity and the different membrane material. As the concentration of absorbent increased from 0.05 to 0.2 M, the removal efficiency increased from 74 to 100%. By increasing the concentration of sulfur dioxide from 700 to 2,500 ppm, the removal efficiency decreased from 100 to 75%. Also as the absorbent velocity increased from 2.5 to 15 mL/min, the removal efficiency increased from 85 to 100%. As the porosity of the membrane increased, the removal efficiency increased.

**Keywords:** sulfur dioxide, membrane contactor, porous polymer membrane

#### 1. 서 론

산업의 발전과 더불어 대기오염을 비롯한 환경오염의 문제가 날로 심각해지고 있으며, 지구 환경과 세계 경제의 미래를 확보하기 위하여 오염물 배출 및 규제에 대한 강력한 국제적 조치 및 협력체제가 모색되고 있다. 국내의 경우 제조업 중심의 수출전략에 의한 급속

한 경제성장으로 에너지 소비가 크게 증가하여 석탄, 석유 등 화석에너지 연소 및 쓰레기 소각에 의한 대기 오염이 매우 심각한 실정이다. 더욱이 산성비와 호흡기 질환 등의 주원인인 황산화물(SO<sub>x</sub>)은 발전소 및 보일러 등 고정에너지 발생 시설에서 각각 90% 이상이 배출되고 있는데, 지역적으로 이동성이 강하여 인류와 동식물에 적지 않은 피해를 주고 있다.

연소 시 생성되는 황산화물은 흡수제에 의한 흡수,

<sup>†</sup>주저자(e-mail : ytleee@cnu.ac.kr)

흡착 및 반응 등의 공정을 통해 무공해의 청결한 배가스를 배출하는 기술이라 할 수 있는 배연 탈황(flue gas desulfurization; FGD)은 1960년대 말부터 일본, 미국 등지에서 상업용에 대한 개발이 본격화되기 시작하여 현재에 이르고 있으며 개발, 상용화된 탈황공정도 매우 다양하다. 배연 탈황 공정 기술은 일부 선진 국가에서는 이미 안정화 단계에 도달하여 있지만, 그 외 국가에서는 기술 개발 초기 단계에 있기 때문에 자국내외 환경기준을 부합하기 위한 탈황 공정을 설치하기 위해서는 이들 선진 기술에 의존할 수밖에 없는 실정이다[1].

배연 탈황의 습식법은 반응률이 높고 이산화황 및 먼지의 동시 제거가 가능하다는 장점과 함께 현재까지 가장 보편적으로 상용화되어있는 공정이다. 그러나 장치가 매우 크고 따라서 보수 유지가 쉽지 않고, 또한 운전이 매우 복잡한 단점이 있다. 따라서 이러한 단점을 보완할 수 있는 소형화된 탈황 장치의 개발이 필요하며, 분리막 접촉기(membrane contactor) 기술을 통하여 개선할 수 있을 것으로 사료된다.

분리막 접촉기에 사용되는 다공성 분리막(porous membrane)은 물질전달이 일어나는 공급물 상(phase)과 투과물 상의 접촉 계면을 제공하며 두 상이 상호 혼합되지 않도록 유지하는 역할을 한다. 이러한 계면을 통하여 공급물로부터 필요 성분을 투과물 상으로 흡수 분리할 수 있는 기술을 분리막 접촉 기술이라 한다. 따라서 액체와 액체 또는 액체와 기체가 접촉하여 물질 이동이 이루어지는 분리 공정에 적용될 수 있으며 기존의 전통적 공정들인 기체 흡수, 기체 탈거, 용매 추출 기술들을 대체할 수 있는 신기술이라 할 수 있다. 초순수 제조를 위한 산소 탈거와 의학용 혈액 산소 공급 등의 산업화된 분리막 접촉기 기술과 준공장 규모로서 증기 올레핀과 파라핀 혼합물로부터 올레핀 분리에 관한 분리막 접촉기 기술에 대하여 이미 보고된 바 있다[2-4]. 분리막 접촉기는 기존 기체 흡수에 요구되었던 장치의 부피를 20배 이상, 액체 추출을 위해 요구되는 장비의 부피를 500배 이상 감소시킬 수 있을 만큼 경제적인 기술로 부상되었다[5]. 기존 기술과 비교하여 적은 유량으로 분리 목적을 달성할 수 있으며 분리막 접촉기의 양면에 공급하는 두 접촉상의 유량을 독립적으로 제어할 수 있기 때문에 기존 기술에서 나타날 수 있는 범람(flooding) 현상을 근본적으로 제거함으로써 운전의 용이성을 제공할 수 있다[6]. 제한된 경우에만 신뢰성이 확보되어

있지만 실제 산업에 적용할 때 나타날 수 있는 문제점들을 제거한다면 경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 사료된다.

본 연구에서는 이처럼 많은 장점을 지닌 분리막 접촉 기술을 탈황에 적용하기 위해 필요한 기초 설계 데이터를 제공하고자 고분자 분리막 접촉기를 제작하고, 제작된 고분자 분리막 접촉기를 이용하여 이산화황의 분리 제거에 대한 기초 자료를 확보하고자 하였다. 다양한 다공성 고분자 막을 이용하여 이산화황의 흡수 분리 특성 평가를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 임계 투과 압력

소수성 분리막의 최대 기공을 통하여 수용액이 투과할 수 있는 최소압력인 임계 투과 압력과 기공 크기의 관계는 다음과 같은 Cantor 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta P_b = -\frac{4\gamma_{LV}\cos\theta}{D} \quad (1)$$

$D$ 는 기공 직경,  $\theta$ 는 접촉각,  $\gamma_{LV}$ 는 액체의 표면장력,  $\Delta P_b$ 는 임계 투과 압력을 나타낸다. Cantor 식은 수은침투법(mercury porosimeter)에서도 이용하는 식으로 투과 발생 시의 투과 유체 압력으로서 투과되는 기공의 크기를 계산할 수 있다. 이 식은 충분히 작은 균일한 원통형 기공에 대해서 그리고 굴곡의 반경이 일정하다고 가정할 수 있는 경우에 적용할 수 있다[7,8]. 대부분 분리막은 불규칙적인 기공을 나타낸다. 어떤 막들은 섬유형의 구조를 가지며 그 기공들은 인접한 섬유들 사이에 남겨진 불규칙한 공간들이다. 또 다른 막들의 기공들은 스펀지에 있는 구멍들 구조이며 서로 다른 방향을 향하고 서로 간에 교차되기도 한다. 따라서 Cantor 식에 의한 이론값과 실제 실험을 통해 얻은 측정값 사이에는 상당한 차이가 있을 수 있다. 그러므로 이론값으로 막의 임계 투과 압력을 유추하는 것은 가능하지만 분리막 접촉기의 안전한 운전을 위해서는 측정값이 반드시 필요할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 임계 투과 압력의 이론값과 측정값을 얻기 위해 접촉각, 표면장력, 임계 투과 압력을 실험을 통하여 측정하였다.

본 실험에 사용한 다공성 분리막의 물리적 특성을

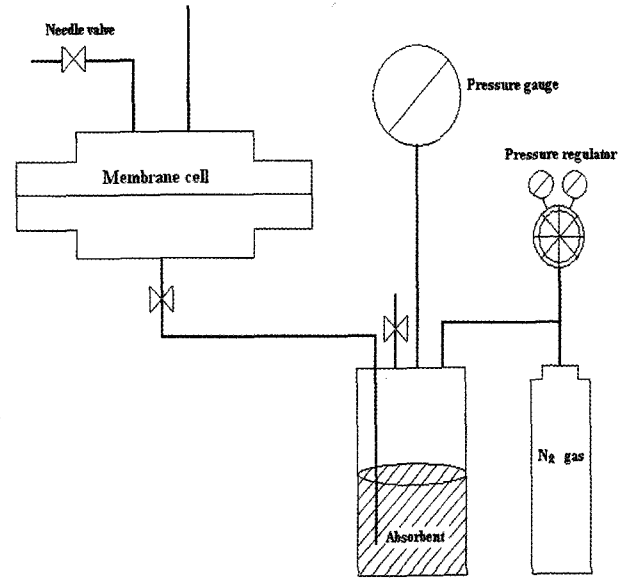
**Table 1.** Physical Properties of Porous Membrane

	Pore size ( $\mu\text{m}$ )	Porosity (%)	Diameter (mm)	Manufacturer
PVDF	0.22	60	47	Milipore
	0.45	66	47	
PTFE	0.2	80	47	Satorius
	0.45	60	47	

Table 1에 나타내었으며, 분리막의 기공을 주사전자현미경(SEM; scanning electron microscope, JSM-6300, Jeol Ltd., Japan)으로 관찰하였다. 기공크기는 제품 설명서에서 인용하였으며, 분리막의 형상(morphology)과 두께(thickness)는 주사전자현미경 분석을 통하여 측정하였다.

접촉각은 접촉각 측정 장치(Drop shape analysis 100, Germany)를 이용하여 측정하였다. 용액의 부피는  $2 \mu\text{L}$ 의 일정한 양을 사용하였다. 접촉각 값은 온도에 따라 변화할 수 있으므로 상온에서 측정하였으며 5초 간격으로 반복적으로 측정하여 평균값을 구하여 사용하였다. 실험에 사용된 용액의 표면장력은 링(ring) 방법(KRUSS GmbH K8, Germany)으로 상온에서 높은 표면에너지 값을 가진 백금 링을 사용하여 측정하였다. 링 방법은 미세저울에 연결된 백금으로 만들어진 링을 액체의 표면으로부터 끌어 당겼을 때 접촉된 액체가 끊어져 떨어질 때의 힘을 이용하여 측정된다. 모든 실험은 상온에서 수행하였으며, 오차를 최소화하기 위해 여러 번 실험하여 그 평균값을 취하였다. 측정된 표면장력의 편차는  $\pm 1\%$  이내이다[9].

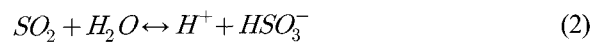
분리막에 대한 임계 투과 압력을 측정하기 위하여 Fig. 1과 같은 실험 장치를 사용하였다. 분리막 하부 공간에 용액을 채우기 위한 가압 장치가 연결된 저장 탱크에 투과 수용액을 채운다. 저장 탱크를 가압하여 분리막을 지지할 수 있는 다공성 스테인리스 스틸 판을 포함한 하단 부분까지 용액으로 채운 다음 밸브를 닫아 용액이 저장 탱크로 빠져 나가지 못하도록 한다. 저장 탱크의 배기 밸브를 열어 압력을 대기압으로 유지한다. 분리막을 지지할 수 있는 다공성 스테인리스 스틸 판 위에 건조 상태 측정 대상 분리막과 오링(o-ring)을 설치한 다음 분리막 셀의 상부를 조립 고정한다. 막의 상부 공간에 막과 친화력이 없는 물을 육안 식별이 가능한 투명 관 유량계 높이까지 가득 채운다. 가압 측 질소 가스 밸브를 열고 압력을 단계적으로 서서히 상승시

**Fig. 1.** Experimental apparatus for measurement of critical breakthrough pressure.

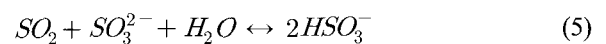
키면 유량계의 유체 높이가 변하는 최초 투과 압력을 관찰한다. 임계 투과 압력 측정 실험은 상온에서 소수성 다공성 고분자 분리막에 대하여 수행하였으며 용액으로서 순수한 물과  $0.1 \sim 1.0 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$  수용액을 사용하였다.

## 2.2. 흡수 분리 실험

순수한 물에서의 이산화황의 흡수반응은 (2)~(4)로 나타낼 수 있다[10-12].



$\text{Na}_2\text{SO}_3$  수용액에서는 (5)의 반응으로 진행되며, Hikita 등[13]은 알칼리수용액에서 이산화황의 흡수반응을 모델화하여 발표하였다. 이산화황과 아황산이온이 수용액상에 있을 때 반응 (5)는 가역적으로 일어난다.



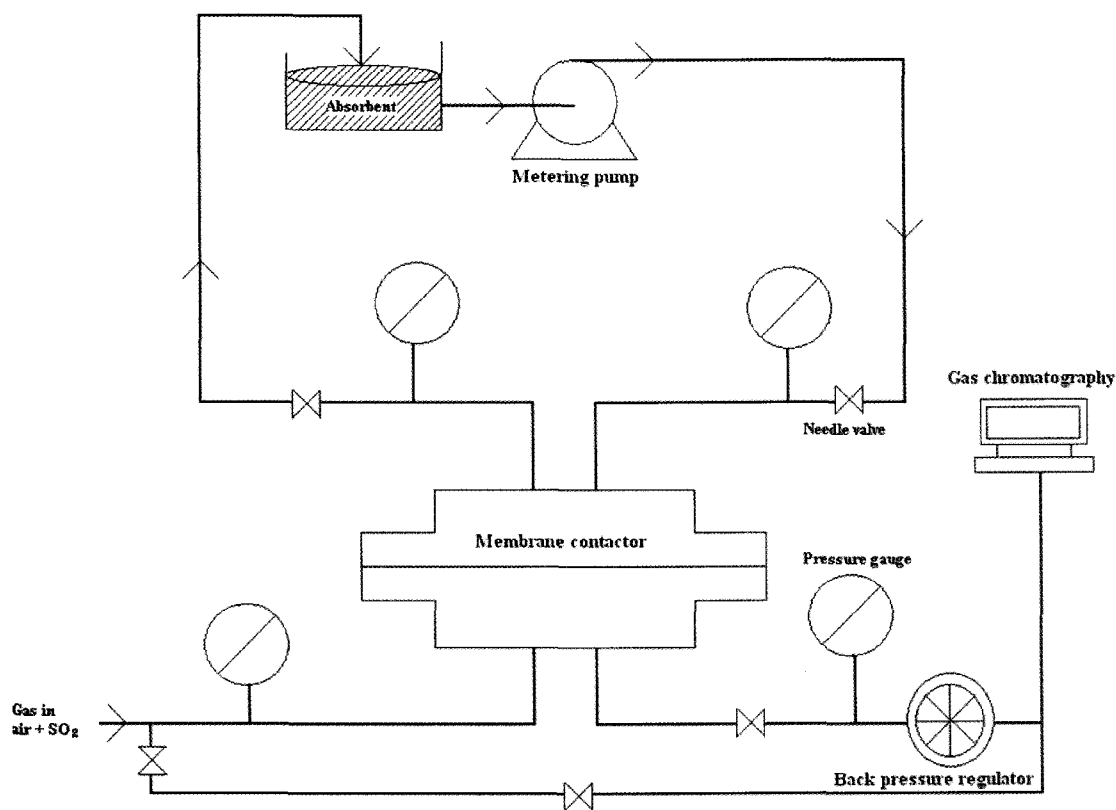


Fig. 2. Experimental apparatus for SO<sub>2</sub> separation with gas-liquid membrane contactor.

본 실험에 사용된 다공성 고분자 분리막으로서 polytetrafluoroethylene (PTFE)과 polyvinylidene fluoride (PVDF)에 대하여 흡수 분리 실험을 수행하였으며, 흡수제로서는 0.05~0.2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 수용액을 사용하였다. 고분자 분리막 접촉기의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 고분자 분리막 접촉기는 PTFE 재질의 두 몸체와 알루미늄으로 제작된 플랜지(flange)와 고분자 분리막을 받쳐줄 다공성 스테인리스 스틸 지지체로 이루어져 있다. 이러한 형태는 플랜지와 몸체의 분리가 가능하기 때문에 막을 설치한 다음 고정 상태와 누수 여부를 정밀하게 확인할 수 있는 장점이 있다. 각 몸체의 상부 측에는 3개의 외부 연결구를 통하여 흡수액의 공급 및 채취할 수 있도록 하였으며, 하부 측에도 3개의 외부 연결구를 통하여 기상 시료의 공급 흐름이 연속적으로 이루어질 수 있도록 하였다. 액체의 흐름 유속 및 압력을 조절하기 위해서 정량펌프(metering pump, STEPDOS 03, Korea Ace Scientific Corp.)를 조절하는 조절기(controller)와 니들밸브(needle valve)를 설치했으며, 기체의 흐름 유속과 압력 조절을 위해서 기체 유량조절기

(mass flow controller, 5850E series, BROOKS)와 압력 조절기(back pressure regulator)를 사용하였다. 액상의 압력을 101~152 kPa으로 조절하였으며, 기상의 압력을 50~70 kPa으로 유지하였다. 순환되는 흡수액을 주기적으로 분석하고자 순환 흐름 중에 흡수액 시료를 채취할 수 있는 밸브를 설치하였으며, 기상의 분석을 위해서 기체의 공급과 배출 라인을 기체 크로마토그래프(gas chromatograph) 분석기로 연결하였다. 기체의 공급 농도와 배출 농도는 기체 크로마토그래피(Agilent technologies 6890N, YoungLin, Korea)를 사용하여 분석하였으며 검출기는 TCD detector를 사용하였다. 이동상은 He 기체를 사용하였으며 유속은 100 mL/min으로 사용하고 40 psi의 압력으로 공급하였다. 오븐의 온도는 최초 100°C에서 10°C씩 15분간 상승시켜 250°C까지 올린 후 3분간 유지하도록 프로그래밍하여 사용하였다. 주입기의 온도는 200°C, 검출기의 온도는 250°C로 고정하여 사용하였다. 준비된 여러 고분자 분리막에 대해 흡수 분리 성능을 측정하였다.

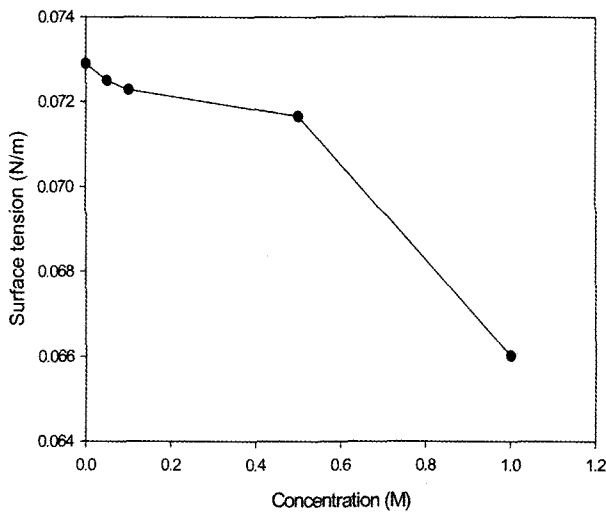


Fig. 3. Surface tension of aqueous Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution.

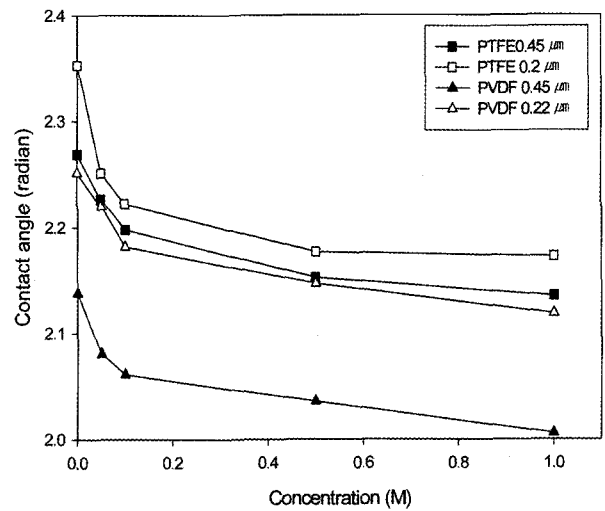


Fig. 4. Contact angle of aqueous solution with porous membranes.

Table 2. Critical Breakthrough Pressure through Aqueous Solution

(Unit: kPa)

Absorbents (M)	PTFE 0.45 μm		PTFE 0.2 μm		PVDF 0.45 μm		PVDF 0.22 μm	
	Measured	Theoretical	Measured	Theoretical	Measured	Theoretical	Measured	Theoretical
0.0	314	414	415	1023	137	346	233	830
0.05	311	408	395	913	136	315	233	812
0.1	309	377	390	878	135	302	227	754
0.5	293	350	379	817	131	286	222	711
1.0	283	306	374	747	121	248	212	643

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 임계 투과 압력

Cantor 식에 따르면 표면장력과 접촉각이 임계 투과 압력을 결정하는 중요한 물성이다. Fig. 3에 수용액의 농도별로 측정된 표면장력을 나타내었다.

순수한 물에 대한 표면장력 값은 문헌 값  $72.9 \times 10^{-3}$  N/m으로 일치하였고, 수용액의 농도에 비례하여 표면장력 값이 감소함을 확인할 수 있었다. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 수용액의 농도를 0.1 M로 증가하면  $72.2 \times 10^{-3}$  N/m, 0.5 M로 수용액의 농도를 증가하면 표면장력 값은  $71.2 \times 10^{-3}$  N/m, 1.0 M 농도에서는  $66.0 \times 10^{-3}$  N/m로 감소함을 확인할 수 있었다.

분리막에 대한 수용액의 농도별로 측정된 접촉각을 순수한 물에 대한 접촉각과 비교할 수 있도록 Fig. 4에 나타내었으며, 순수한 물에 대한 분리막의 접촉각 값을 수용액에 대한 기준 값으로 사용하였다.

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 수용액의 경우 PTFE 0.45 μm에서 수용액의 접촉각은 농도가 0.0, 0.1, 0.5, 1.0 M로 증가할수록 2.27, 2.19, 2.15, 2.13 radian으로 농도가 증가할수록 감소하였다. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 수용액의 표면장력 값이 감소할수록 접촉각 값도 감소함을 관찰할 수 있었다. PTFE 분리막은 PVDF 분리막에 비해 큰 접촉각을 나타내었으며, 이것은 PTFE 분리막이 PVDF 분리막보다 더 작은 표면 에너지를 나타내기 때문이라고 해석할 수 있다. 또한, 본 실험에서 측정된 접촉각이 여러 문헌에서 보고된 매끄러운 표면의 막에 대한 접촉각보다 큰 값을 나타내는 이유는 막의 기공과 표면의 거칠기가 접촉각을 증가시킨 결과로 판단된다.

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 수용액 농도의 함수로 다공성 PVDF와 PTFE 분리막을 통한 임계 투과 압력을 측정하여 Table 2에 나타내었다. 실험으로 측정된 임계 투과 압력은 Cantor 식으로부터 계산된 값과는 다소 차이가 남을 관찰할 수 있었다. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 수용액에서는 0.1 M 농도에서 PTFE

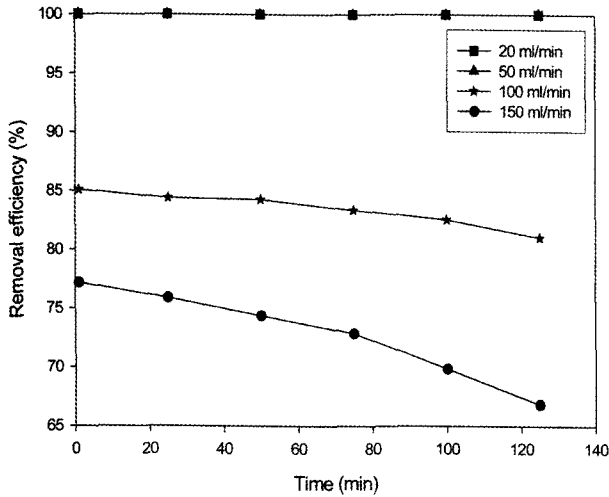


Fig. 5. Sulfur dioxide removal efficiency obtained with different gas flow rate: PTFE 0.2  $\mu\text{m}$  membrane,  $\text{SO}_2$  feed concentration = 1,800 ppm, liquid flow rate = 2.5 mL/min, 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  aqueous solution, 25°C, 50 kPa.

0.2  $\mu\text{m}$  분리막의 경우 Cantor 식으로부터 계산된 값은 878 kPa이고 실험을 통해 측정된 값은 390 kPa으로 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 임계 투과 압력 값이 Cantor 식으로부터 계산된 이론값과 차이가 나타나는데, 이것은 Cantor 식으로부터 계산된 임계 투과 압력 값은 평균기공크기를 사용하여 계산되었지만, 실제 분리막은 주사전자현미경으로 볼 수 있듯이, 기공 형상이 구형이 아니고 재질에 따라서 다양한 형태를 가지며 기공의 크기 또한 다양하게 분포하고 있기 때문인 것으로 판단된다[14]. 따라서 이론적 값은 정성적 평가 자료로만 활용할 수 있음을 확인할 수 있었다.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  수용액에서는 0.1 M 농도에서 PTFE 0.45  $\mu\text{m}$  분리막은 311 kPa 그리고 1.0 M 농도에서 283 kPa으로 가장 낮은 임계 투과 압력 값을 나타내었다. 표면장력과 접촉각의 경향이 임계 투과 압력 실험값에도 그대로 반영됨을 확인할 수 있었다. 동일한 기공크기의 PTFE 0.45  $\mu\text{m}$  분리막과 PVDF 0.45  $\mu\text{m}$ 에 대한 임계 투과 압력을 비교할 경우 PTFE 분리막이 더 높은 값을 나타내었는데, 이는 PTFE 분리막이 PVDF 분리막보다 더 작은 표면 에너지를 나타내고 따라서 수용액과의 접촉각이 더 커지게 된다. 따라서 Cantor식에서 확인할 수 있듯이 결과적으로 임계 투과 압력이 증가하는 것으로 판단된다. 또한, 주사전자현미경에서도 확인할 수 있듯이 PTFE 분리막이 PVDF 분리막보다 더 조밀한 구조로 이루어

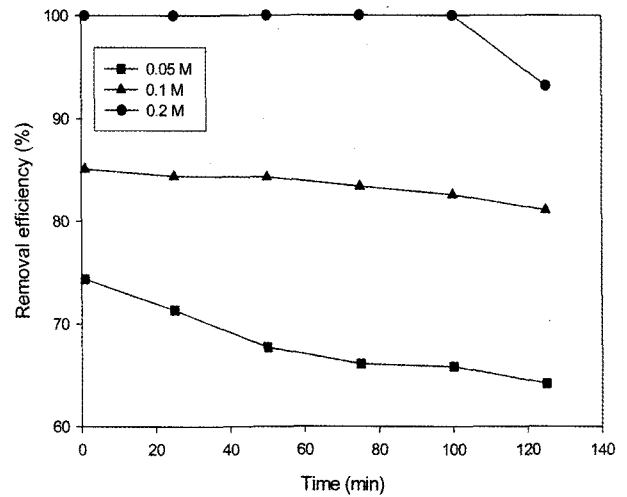


Fig. 6. Sulfur dioxide removal efficiency obtained with  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  aqueous solution of different  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  concentration: PTFE 0.2  $\mu\text{m}$  membrane,  $\text{SO}_2$  feed concentration = 1,800 ppm, liquid flow rate = 2.5 mL/min, 25°C, 50 kPa.

져 있어 임계 투과 압력 값이 높게 나타나는 것으로 판단된다.

### 3.2. 이산화황 흡수 분리

#### 3.2.1. 공급 기체 유속의 영향

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  수용액에 대한 공급 기체 유속의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 공급 기체의 유속이 20 mL/min에서 150 mL/min으로 증가하면 이산화황의 제거율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 기체의 유속이 낮은 20 mL/min과 50 mL/min에서는 시간이 증가하여도 이산화황의 분리가 100% 이루어지는데, 100 mL/min과 150 mL/min에서는 시간이 증가함에 따라 제거율이 감소하였다. 이는 공급 기체의 유속이 증가함에 따라서 접촉기 내로 유입된 이산화황이 흡수제와 모두 접촉하지 못하고 배출되거나 반응 가능한 충분한 시간 동안 접촉하지 못하고 배출되므로, 이산화황의 제거율이 낮아진 것으로 생각된다.

#### 3.2.2. 수용액 내 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 농도의 영향

PTFE 0.2  $\mu\text{m}$  분리막을 이용하여  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  수용액 흡수제의  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  농도의 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 공급 기체는 1,800 ppm 농도의 이산화황을 포함하였으며, 100 mL/min의 기체 유속에서 실험을 수행하였다. 0.05 M 수용액의 경우에 대해서는 74% 제거 효율을

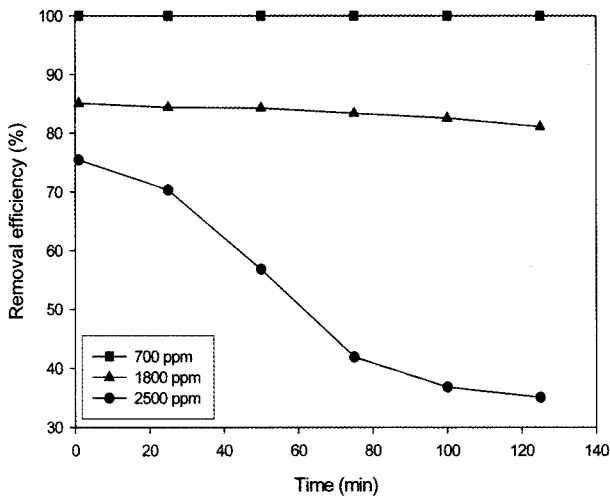


Fig. 7. Sulfur dioxide removal efficiency obtained with various SO<sub>2</sub> concentration in feed gas: PTFE 0.2  $\mu$ m, liquid flow rate = 2.5 mL/min, 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution, 25°C, 50 kPa.

그리고 0.1 M과 0.2 M 수용액에 대해서는 85%와 100% 제거 효율을 나타내었다. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>의 농도가 높을수록 높은 제거 효율을 나타낼 수 있었다. 0.05 M 농도와 0.2 M 농도에서의 제거율의 변화 차이가 컸는데, 이는 어느 이상의 농도에서 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>가 이산화황과 충분히 반응하기 때문으로 판단된다.

### 3.2.3. 공급 기체 농도의 영향

공급 기체 내 이산화황의 농도가 이산화황 제거에 미치는 영향을 PTFE 0.2  $\mu$ m 분리막에 대해 조사하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보듯이 공급 기체 내의 이산화황의 농도가 높아질수록 낮은 제거 효율을 나타내었다. 공급 기체의 농도가 낮은 700 ppm에서는 100% 제거율을 보였지만, 1,800 ppm에서는 80%대의 제거율을 나타내었다. 또한, 공급 기체 2,500 ppm 농도에 대해서는 시간이 증가함에 따라 제거 효율이 급격히 감소하였다. 이것은 높은 농도의 이산화황과 반응할 흡수 수용액 내의 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 농도가 충분히 높지 않기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 관찰 결과로부터 700 ppm 농도의 이산화황을 포함한 공급 기체에 대해서는 흡수 수용액 2.5 mL/min의 유속으로도 충분히 제거할 수 있다고 할 수 있으나, 1,800~2,500 ppm 농도에서는 이산화황의 증가량으로 인하여 흡수 수용액 2.5 mL/min의 유속으로 제거 가능 한계를 초과하였다고 할 수 있다.

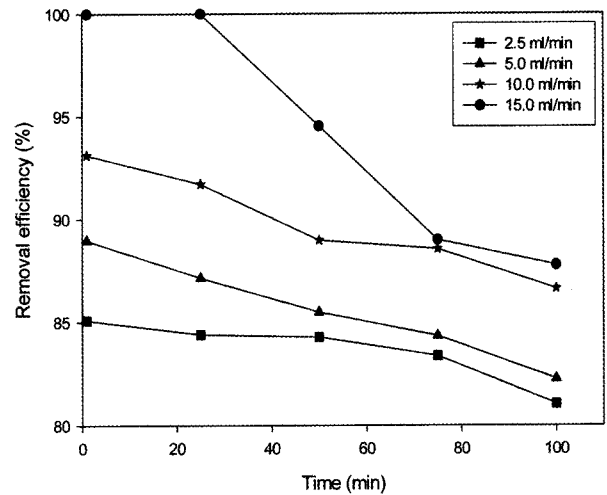


Fig. 8. Sulfur dioxide removal efficiency obtained with different velocity of the aqueous solution: PTFE 0.2  $\mu$ m membrane, SO<sub>2</sub> feed concentration = 1,800 ppm, 25°C, 50 kPa.

### 3.2.4. 흡수 수용액 유속의 영향

공급 기체의 농도 영향에서 1,800~2,500 ppm 농도에서는 이산화황의 증가량이 흡수 수용액 2.5 mL/min의 유속으로 제거 가능한 한계를 초과하기 때문에 흡수제의 유속을 증가시키면서 측정된 이산화황의 제거율을 Fig. 8에 나타내었다. 흡수제의 유속을 2.5 mL/min에서 15 mL/min으로 증가하였을 때 제거 효율은 85~100%로 증가하였다. 흡수제의 유속이 증가함에 따라서 공급되는 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>의 양이 증가하여 SO<sub>2</sub>와 충분히 반응할 것으로 판단되며, 그 결과 제거 효율이 증가한 것으로 사료된다. 또한, 수용액의 유속이 증가함에 따라 내부에서 형성되는 액상 경계층의 두께가 감소할 것으로 예상되며, 따라서 액상에서의 물질전달 저항이 감소하기 때문에 흡수제의 유속이 증가함에 따라 제거율이 증가한 것으로 사료된다.

### 3.2.5. 분리막의 영향

분리막의 화학적 재질과 막 기공 형상 및 크기 등의 물리적 특성이 이산화황의 제거에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 수용액과 1,800 ppm 농도의 이산화황을 포함한 공급 기체에 대하여 실험하였다. Fig. 9에 그 결과를 나타내었다. Fig. 9에서 보듯이 시간이 증가함에 따라 이산화황의 제거 효율이 감소하였다. 각 분리막에 대한 제거 효율이 83~76% 범위 내에서 약간씩 차이를 나타내고 있지만, 분리막 자체가 이

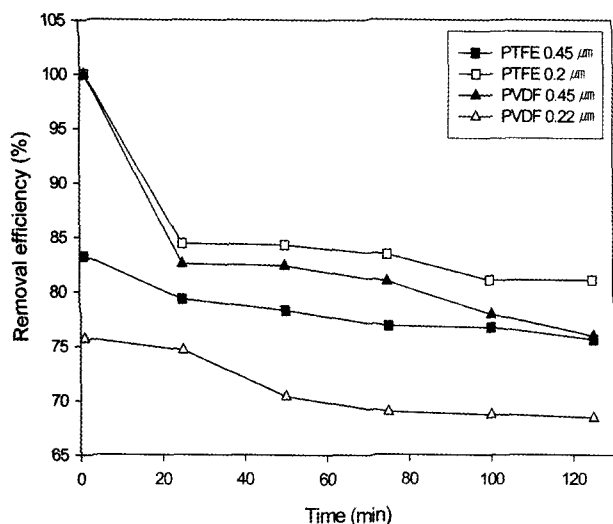


Fig. 9. Sulfur removal efficiency obtained with different membrane:  $\text{SO}_2$  feed concentration = 1,800 ppm, liquid flow rate = 2.5 mL/min, 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  aqueous solution, 25°C, 50 kPa.

산화황에 대한 선택성을 가진 분리막이 아니기 때문에 분리막의 재질에 따른 영향이 없는 것으로 생각되나, 각 분리막에 대한 제거 효율의 차이가 조금씩 나타나는 것은 기공률의 차이에서 비롯되는 것으로 생각된다. 기공률이 가장 높은 PTFE 0.2  $\mu\text{m}$  분리막이 높은 제거율을 나타내었고, 두 번째로 PVDF 0.45  $\mu\text{m}$  분리막이, 세 번째로 PVDF 0.45  $\mu\text{m}$  분리막 그리고 가장 낮은 기공률을 가진 PVDF 0.22  $\mu\text{m}$  분리막이 가장 낮은 제거율을 나타내었다. 이것은 Table 1에서 알 수 있듯이, PTFE 0.2  $\mu\text{m}$  분리막이 80%의 기공률을 나타내기 때문인 것으로 판단된다. 이산화황 분리에 있어서 기공률은 중요한 물성으로 기체와 흡수제 사이의 물질 전달이 일어나는 계면을 형성하기 때문인 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

다공성 고분자 분리막 접촉기의 운전 압력 조건을 조절하기 위하여 임계 투과 압력을 순수한 물과  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  수용액을 사용하여 측정하였다. 동일한 평균 기공 크기의 PTFE 분리막을 통한 임계 투과 압력이 PVDF 분리막보다 크게 나타남을 알 수 있었다. 분리막 접촉기의 운전 압력을 임계 투과 압력보다 낮은 압력으로 선정하여 안전하게 운전하였으며, 이러한 조건하에서 다른 운전 변수들의 변화에 따른 이산화황 흡수 분리 특성 평

가를 수행하였다. 고분자 분리막을 이용한 이산화황 흡수 분리 실험에서는 분리막의 기공률이 이산화황에 대한 중요한 인자임을 확인할 수 있었다. 기공률은 PTFE 0.2  $\mu\text{m}$ , PVDF 0.45  $\mu\text{m}$ , PTFE 0.45  $\mu\text{m}$  그리고 PVDF 0.22  $\mu\text{m}$  순으로 감소하였으며 전형적인 실험 조건에서 이산화황의 제거율은 100, 100, 83, 그리고 75% 순으로 감소함을 확인할 수 있었다. 흡수제의 농도가 0.05 M에서 0.2 M로 증가할 때, 제거율은 74%에서 100%로 증가하였다. 공급 기체의 유속이 20 mL/min에서 150 mL/min로 증가하면 제거율이 100%에서 77%로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 공급 기체의 농도가 700 ppm에서 2,500 ppm으로 증가하면 제거율을 100%에서 75%로 감소하였다. 흡수제의 유속을 2.5 mL/min에서 15 mL/min으로 증가하면 85%에서 100%로 높은 제거율을 얻을 수 있었다.

#### 감사

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발사업의 연구비 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. 이철수 외 20명, "접촉막 소재제조 및 응용공정 기술확보를 위한 중장기 전략수립", 산업자원부, 고려대학교 (2002).
2. R. D. Noble and S. A. Stern, "Membrane Separations Technology: Principles and Applications", Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, 467 (1995).
3. P. H. M. Feron and A. E. Jansen, "CO<sub>2</sub> separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorptions liquids: performances and prospects", *Separation and Purification Tech.*, **27**, 231 (2002).
4. H. Kreulen, 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).
5. Z. Qi and E. L. Cussler, "Microporous hollow fibers for gas absorption: Mass transfer in the liq-



- uid", *J. Membr. Sci.*, **23**, 321 (1985).
6. 최승학, 김정훈, 김범식, 이수복, "폴리이서설폰 중공사모듈을 이용한 연소배가스로부터 이산화탄소 분리회수를 위한 다단계 막분리공정 연구", *멤브레인*, **15**(4), 310 (2005).
  7. S. B. Rho, W. Ahn, and M. A. Lim, "Estimation of critical surface tension and adsorption characteristics of aqueous solution on PMMA powder by measuring contact angle", *Polymer*, **21**, 1 (1997).
  8. C. J. van Oss, "Interfacial force in aqueous media", **89**, pp. 89-101 Marcel Dekker, New York (1994).
  9. A. W. Neumann and Jan K. Spelt, "Applied surface thermodynamics", Marcel Dekker, New York (1996).
  10. H. K. Lee, H. D. Jo, W. K. Choi, H. H. Park, C. W. Lim, and Y. T. Lee, "Absorption of SO<sub>2</sub> in hollow fiber membrane contactors using various aqueous absorbents", *Desalination*, **200**, 604 (2006).
  11. D. L. Roberts, "Sulfur dioxide transport through aqueous solutions", pp. 50-51 California Institute of Technology, Pasadena, California (1979).
  12. C. S. Chang and G. T. Rochelle, "SO<sub>2</sub> absorption into NaOH and Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> aqueous solutions", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 7 (1985).
  13. H. Hikita, S. Asai, and A. Tsuji, "Absorption of sulfur dioxide aqueous sodium hydroxide and sodium sulfite solutions", *AIChE J.*, **23**, 538 (1977).
  14. 이영진, 송인호, 전현수, 안효성, 이용택, 이형근, "평판형 분리막 접촉기를 이용한 이산화황 흡수 분리", *멤브레인*, **16**(4), 196 (2006).