

## LiCl을 첨가제로 주입한 PVDF 중공사막 제조와 Multi-Stage G-L contactor에서의 SO<sub>2</sub> 흡수특성

박현희, 박보령, 조항대, 최원길, 모세영<sup>1</sup>, 이형근\*  
한국에너지기술연구원; <sup>1</sup>충북대학교 환경공학과  
([hklee@kier.re.kr](mailto:hklee@kier.re.kr)\*)

### Preparation of PVDF hollow fiber membranes using LiCl as an additive and absorption of SO<sub>2</sub> in the multi-stage G-L contactor

Hyun-Hee Park, Bo-Ryung Park, Hang-Dae Jo, Won-Kil Choi, Se-Young Mo<sup>1</sup>,  
Hyung-Keun Lee\*

Korea Institute of Energy Research

<sup>1</sup>Department of environmental Engineering, Chungbuk national university

([hklee@kier.re.kr](mailto:hklee@kier.re.kr)\*)

#### 1. 서론

주요 대기오염물질 중의 하나인 SO<sub>2</sub>는 화력발전소나 산업공정에서 생성되어 대기로 배출되며, 산성비를 유발하거나 호흡기 장애를 일으키는 물질로서 제어의 필요성을 지니고 있다. 배연탈황 공정은 선진국을 중심으로 연구개발 되었으며, 이들 공정 중 우수한 제거효율을 가지며 소규모 장치인 습식탈황공정이 산업공정에서 널리 사용되고 있다.

최근 들어 기체 흡수 및 탈기공정 등에 Gas-liquid contactor의 적용이 활발해지고 있다. Gas-liquid contactor는 기존 흡수공정에 비해 단위 부피당 유효접촉면적이 크므로 장치의 크기를 축소할 수 있으며 scale-up이 용이한 장점을 가지고 있다. 또한 기체와 액체간의 흐름이 서로 독립적이며 액체와 기체간의 유속조절을 용이하게 할 수 있으며, 기존 흡수공정의 문제점인 비말 동반(entrainment), 범람(flooding), 편류(channeling), 거품(foaming) 등이 발생하지 않는다. Gas-liquid contactor로 현재 사용되고 있는 중공사막(hollow fiber membrane)제조용 원료로는 polytetrafluoroethylene (PTFE), polypropylene (PP), polyvinylidene fluoride (PVDF) 등을 들 수 있다. PTFE와 PP 중공사막은 고분자의 특성상 적절한 용매가 없기 때문에 열유도 상전이 법 및 용융방사법 등을 이용하여 제조된 대칭성막으로서 소수성과 화학적 내구성이 우수하다는 장점을 갖고 있다. 반면, 대칭성막은 표면 스킨층과 하부 지지층이 동일한 구조를 가지므로 막저항이 크다는 단점을 가지고 있다. 비대칭막 소재 중 PVDF는 다른 고분자들에 비해서 소수성과 내화학성이 우수하며 상전이 공정에 의해 제조가 가능하므로 활발히 연구가 진행되고 있다. 그러나 PVDF는 극성용매와의 결합력이 높아서 상전이 과정에서 물과 같은 비용매를 응고제로 사용할 경우 극성용매의 비용매로의 확산속도가 작아지므로 응고속도가 느려지고 기공율이 높은 중공사막을 제조하기 어렵다. 따라서 기공율이 높은 비대칭막을 제조하기 위해 LiCl과 같은 무기염을 첨가제로 사용한다.

지금까지의 연구는 Gas-liquid contactor를 단일 모듈에서 유해가스를 제거하기 위한 연구가 주로 진행되어 왔으나 본 연구에서는 Gas-liquid contactor를 multi-stage를 운영함으로써 인해서 모듈 단수 즉, 전체 모듈 길이에 따른 SO<sub>2</sub> 흡수특성에 대해서 알아보려고 하였다. 또한 흡수제의 농도와 기체유속, 액체유속, 유입 SO<sub>2</sub> 농도에 따른 SO<sub>2</sub> 제거효율과 총괄물질전달계수, 흡수속도에 대해 알아보았다.

## 2. 실험재료 및 실험방법

### 2-1. 증공사막 제조

본 연구에서 G-L contactor를 구성하기 위해 PVDF를 dry-jet wet 상전이 공법을 이용하여 비대칭 다공성 증공사막을 제조하였다.

도프용액은 14wt.% PVDF, 78.87wt.% DMAc, 5.22wt.% LiCl, 1.95wt.% H<sub>2</sub>O 로 구성되어 있다. 3L 플라스크에 DMAc와 물을 섞은 후 첨가제인 LiCl을 주입하여 60℃에서 12시간 교반하여 완전히 녹인 후 PVDF를 넣어 24시간 동안 교반하였다. 제조된 도프용액은 5 μm glass 필터를 사용하여 여과하고 기포를 제거하기 위하여 초음파세척기에서 1시간 동안 유지한 후, 60℃ 오븐(진공 or not?)에 보관하여 용액 내부의 기포를 완전히 제거하였다. 도프용액의 점도는 20℃에서 Brookfield viscometer를 사용하여 측정하였으며, 방사조건은 Table 1에 나타내었다.

증공사막 제조에 사용한 방사용 노즐(spinneret)은 0.15-0.3-0.9 mm의 spinneret을 사용하였으며, 내부 응고제는 2차 증류수를 사용하였고, 외부 응고제는 수돗물을 그대로 사용하였다. 방사된 증공사막은 잔여 용매를 제거시키기 위해 50℃에서 2일간 세척한 후 15℃에서 5일간 세척하였다. 제조된 증공사막은 scanning electron microscopy (SEM, Hitachi, Model S-4700) 을 사용하여 단면과 표면, 내부의 구조를 확인하였으며 기공크기와 유효표면 기공률은 기체투과도법 (Gas permeation method)을 이용하여 측정하였다.

### 2-2. SO<sub>2</sub> 흡수실험

본 연구에 사용한 증공사막 접촉기 모듈은 10Φ×150L mm의 크기로 구성되어 있으며 재질은 아크릴, potting material로는 에폭시를 사용하였다. 단위 모듈 당 증공사막의 개수는 20가닥이며, 각각 제작된 모듈 중 3개를 병렬로 연결하여 실험하였다. 모듈 내에서 증공사막 동체측(shell side)의 혼합기체와 증공사막 내부측 (tube side)의 흡수제 흐름은 서로 향류 (counter-current) 로 흐르게 하였으며 실험 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 실험 장치에 공급된 가스는 5%의 SO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>를 혼합하여 사용하였으며, Siemens사의 Ultramat 23을 이용하여 분석하였다. 기체와 액체의 압력은 각각 0.45 kgf/cm<sup>2</sup>, 0.50 kgf/cm<sup>2</sup> 으로 조절하였다. 흡수제로는 NaOH 를 사용하였으며, 흡수제의 농도는 0.02M~2M, 액체유속은 1~14 mL/min, 기체유속은 2~15L/min. 유입 SO<sub>2</sub>농도는 200~2000ppm으로 실험하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 Table 1의 조건에 의해 제조된 증공사막의 형상을 알아보기 위해 SEM 분석한 것으로 그림과 같이 내경과 외경이 각각 334μm, 647μm이었다. 단면을 보게 되면 막 내부의 스킨층으로부터 지상구조가 형성되어 막벽의 중앙부로 발달하였으며 막외부의 스킨층으로부터는 망상구조가 발달하였다. 내부응고제로 순수한 물을 사용하였을 경우 내부 스킨층으로부터 형성된 지상구조의 급격한 발달로 거대공동(macrovoid)이 형성되었다. 막의 표면과 내부에는 비교적 균일한 기공분포를 가지고 있었다. 제조된 막을 3일간 건조 후 기체투과도법에 의해 기공크기를 분석해본 결과 0.0752μm 을 가지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 기체유속, 유입 SO<sub>2</sub> 농도, 흡수제가 각각 2 L/min, 400 ppm, 0.02M NaOH 일 때 액체유속과 모듈단수에 따른 SO<sub>2</sub> 제거효율을 나타낸 것으로 그림과 같이 액체유속과 모듈단수가 증가할수록 SO<sub>2</sub> 제거효율이 증가하였다. 그림에서와 같이 액체유속이 3mL/min 이상에서는 SO<sub>2</sub> 제거효율이 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. 즉, SO<sub>2</sub>를 흡수 할 수 있는 충분한 알칼리도를 가지고 있음으로 인해 흡수제와 접촉하게 되면 순간적으로 반응하여 액체막 저항이 무시할 만큼 작다는 것을 의미한다.

Fig. 4는 흡수제 농도에 따른 SO<sub>2</sub> 제거효율을 나타낸 것으로 sample point는 3단에서 측정하였다. 그림에서와 같이 NaOH의 농도가 증가할 수 록 SO<sub>2</sub> 제거효율이 증가하지만 0.1M 이상이 되면 변화가 없음을 알 수 있었으며 최대 80% 제거되었다.

Table 1 Hollow fiber spinning conditions.

Dope composition	
PVDF (Kynar <sup>®</sup> k-761)	14 wt %
DMAc	78.87 wt %
LiCl	5.22 wt%
H <sub>2</sub> O	1.95 wt%
viscosity (cP)	2200
Coagulation bath composition	
air gap	30 cm
internal coagulant	water
internal coagulant temperature	15 °C
injection rate of dope solution	3.6 cc/min
injection rate of internal coagulant	1.0 cc/min
coagulation bath temperature	15 °C
winding-up speed	7.3~8.15 m/min

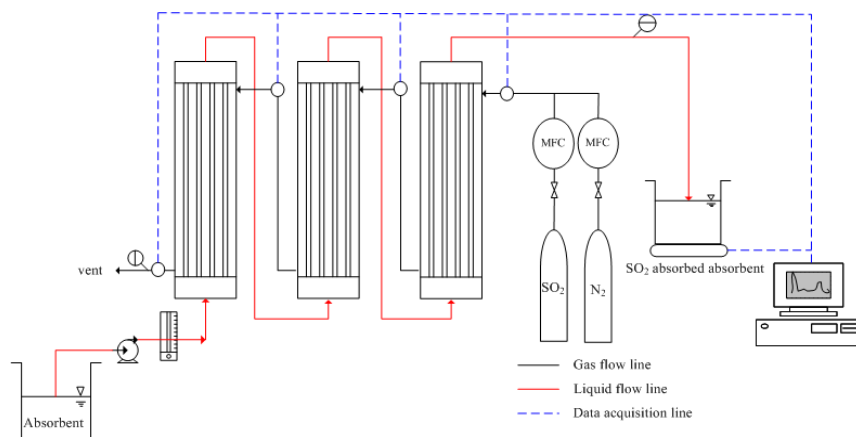


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus used in this study.

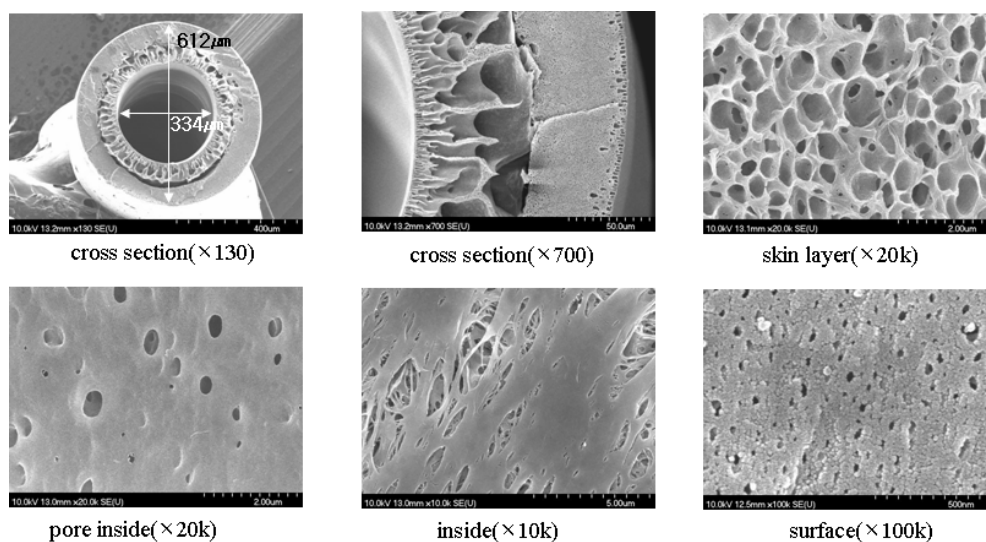
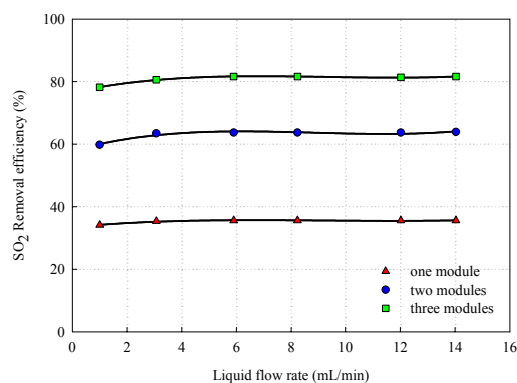
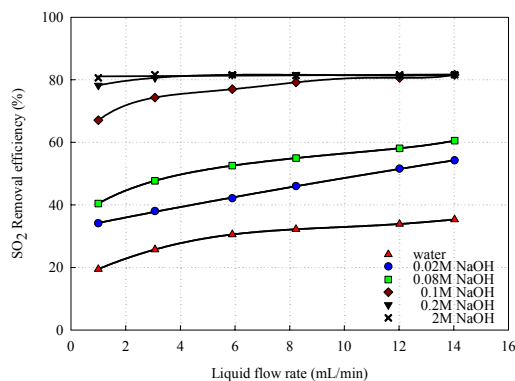


Fig. 2 SEM photograph of prepared hollow fiber membranes.

Fig. 3 Effect of module stages and liquid flow rate on SO<sub>2</sub> removal efficiency in the 0.2M NaOH.Fig. 4 Effect of absorbent concentration on SO<sub>2</sub> removal efficiency in three modules.

## REFERENCE

1. Qi, Z. and Cussler E. L., "Microporous hollow fibers for gas absorption : I. Mass transfer in the liquid," J. Membr. Sci., **23**, 321 (1985).
2. K. Li, J. F. Kong, Dongliang Wang, and W. K. Teo, "Tailor-Made Asymmetric PVDF Hollow Fibers for Soluble Gas Removal," AIChE J., **45**, 1211 (1999).
3. Hyung-Keun Lee, Bal Raj Deshwal and Kyung-Seun Yoo, "Simultaneous Removal of SO<sub>2</sub> and NO by Sodium Chlorite Solution in Wetted-Wall Column," Korean J. Chem. Eng., **22**, 208 (2005).