

상용 멤브레인 접촉막 모듈에 대한 해석모델

박성빈, 박병홍, 이정우*, 이철수
고려대학교 화공생명공학과, 대주정밀화학주식회사*

Model Analysis for the Commercial Membrane Contactor Module

Sung Bin Park, Byung, Heung Park, Jung Woo Lee*, Chul Soo Lee
Dept. of Chemical & Biological Engineering, Korea University¹
Dae Joo Fine Chemical Co., LTD.*

서론

멤브레인 접촉막 공정은 최근 개발되고 있는 멤브레인의 새로운 공정 중 하나이다. 접촉막 모듈은 상접촉을 위해 매우 큰 접촉면적을 제공한다[1]. 기액 멤브레인 접촉기는 산업적 응용에 비교적 오랜 역사를 가지고 있으며 여러 분야에서 사용되어지고 있다. 반도체 세정에 필요한 초순수의 탈기 공정[2]과 폐수로부터 암모니아 회수공정[3] 등이 그 예이다. 멤브레인 접촉기는 다른 탈거탑 또는 흡수탑과 비교하여 크기가 매우 작다는 것과 조작의 안정성 등의 장점을 가지고 있는 반면 제한된 시장성으로 인해 장치비가 비싸다는 것과 제한된 적용범위를 가지고 있다는 단점이 있다. 멤브레인 접촉기에 대한 해석을 위해 중요한 정보가 되는 것은 물질전달, 상평형 그리고 접촉기의 누출압력이다. 물질전달달계수에 대한 상관관계식은 외측에 대한 평형흐름과 교차흐름에 대해서, 내측에 대한 평형흐름에 대해서 여러 문헌[5]에서 제시되었다. 상용 멤브레인 접촉막 모듈은 방지막으로 인해 외측흐름이 평형흐름도 아니고 교차흐름도 아닌 교축흐름의 형태를 띠고 있다. Sengupta 등[5]은 이러한 멤브레인 접촉막 모듈에 대한 실험적 상관관계식을 제시하였고 그 공정에 맞는 파라미터를 구하였다. Schöner 등[6]은 외측흐름을 교차흐름으로 보고 이에 대한 상관관계식을 제시하였다. 기액 상접촉이 있는 계에서의 평형은 Henry 상수로 표현되어지지만 탈거 및 세척공정에서는 완전한 평형데이터를 구할 수 없으므로 Henry 상수를 추정하여야 한다.

본 연구에서는 상용 멤브레인 접촉막 모듈을 사용하여 암모니아 제거공정에 적용하였고 모듈에 대한 공정설계를 여러 가지 면에서 해석하고자 하였다.

본론

상용 멤브레인 접촉막 모듈에 대한 액체흐름은 교축흐름의 형태를 보여주고 있다. 용액 중의 물질분리를 위해 정상상태의 물질수지를 외측흐름에 대한 축방향 농도변화와 반경방향 농도변화로 설명할 수 있다.

외측흐름에 대한 축방향 농도변화의 물질수지는 성분 i 에 대한 액상에서 기상으로의 플럭스로부터 상평형에 관한 Henry 상수를 적용하였고 총괄물질전달계수로 표현하면 다음과 같다.

$$\frac{dC_{il}}{dx} + K_Q(1-R)C_{il} = -K_Q(RC_{il}^L - C_{ig}^L/H_i) \quad (1)$$

여기서 $K_Q = k_{il}A/Q_i$ 이며 $R = Q_i/Q_g H_i$ 이다.

$x=0$ 에서 $C_{il} = C_{il}^0$ 이고 $x=L$ 에서 $C_{ig}^L = 0$ 일 때 적분한 물질수지식의 해는 다음과 같다.

$$\frac{C_{il}^L}{C_{il}^0} = \frac{1-R}{\exp[K_Q(1-R)L] - R} \quad (2)$$

외측흐름에 대한 반경방향 농도변화의 물질수지는 모듈내 외측으로 유입되는 구획1과 유출되는 구획2로 나누어서 고려하였다[6].

$$Q_l(C_{il}^0 - C_{il}^*) = Q_g(C_{ig}^0 - C_{ig}^*) \quad 0 \leq x \leq L/2 \quad (3)$$

$$Q_l(C_{il}^* - C_{il}^L) = Q_g(C_{ig}^* - C_{ig}^L) \quad L/2 \leq x \leq L \quad (4)$$

축방향의 액체농도는 일정하다는 가정하에 반경방향으로의 액체농도를 평균하여 기상의 물질전달을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$Q_g \frac{dC_{ig}}{dx} = -k_{il}a(\overline{C_{il,1}} - C_{ig}/H_i) \quad 0 \leq x \leq L/2 \quad (5)$$

$$Q_g \frac{dC_{ig}}{dx} = -k_{il}a(\overline{C_{il,2}} - C_{ig}/H_i) \quad L/2 \leq x \leq L \quad (6)$$

$x=0$ 에서 $C_{ig}=C_{ig}^0$, $x=L/2$ 에서 $C_{ig}=C_{ig}^*$ 이고 $x=L$ 에서 $C_{ig}=C_{ig}^L$ 일 때 위 식(5)과 식(6)은 다음과 같이 적분된다.

$$\ln \frac{\overline{C_{il,1}} - C_{ig}^*/H_i}{C_{il,1} - C_{ig}^0/H_i} = K_Q/2 \quad 0 \leq x \leq L/2 \quad (7)$$

$$\ln \frac{\overline{C_{il,2}} - C_{ig}^L/H_i}{C_{il,2} - C_{ig}^*/H_i} = K_Q/2 \quad L/2 \leq x \leq L \quad (8)$$

여기서, $\overline{C_{il,1}} = \frac{C_{il}^0 - C_{il}^*}{\ln(C_{il}^0/C_{il}^*)}$, $\overline{C_{il,2}} = \frac{C_{il}^* - C_{il}^L}{\ln(C_{il}^*/C_{il}^L)}$ 이며 C_{il}^* 는 구획1과 구획2간 경계면에

서의 액체농도이며 식(3),(4),(7)과 (8)를 통해 시행착오법으로 구할 수 있다. 그리고 물질 전달계수는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$K_Q = 2H_i \ln \frac{1 - \frac{C_{ig}^0 \ln(C_{il}^0/C_{il}^*)}{H_i(C_{il}^0 - C_{il}^*)}}{1 - R \ln(C_{il}^0/C_{il}^*) - \frac{C_{ig}^0 \ln(C_{il}^0/C_{il}^*)}{H_i(C_{il}^0 - C_{il}^*)}} \quad (9)$$

Henry 상수는 온도에 대한 성분 i 의 기상의 농도와 기상과 평형을 이루는 액상의 농도의 비로 다음과 같이 표현하였다.

$$H_i = \frac{V_l}{RT} \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{y_i P}{x_i} \quad (10)$$

기상을 이상기체로 간주하였으며 V_l 은 액상의 부피로 순수용매로 간주하였다. 암모니아의 경우 약전해질이므로 $x > 0.05$ 인 물-암모니아 상평형 데이터로부터 외삽하여 여러 온도에서의 Henry 상수를 구하였다. 그 값은 273.15, 313.15 그리고 333.15K에서 각각 2.534×10^{-4} , 1.179×10^{-3} 그리고 2.573×10^{-3} 이다.

소수성 멤브레인 접촉막 모듈을 통해 성분 I에 대한 물질전달은 외측으로의 액상물질 전달, 멤브레인 공극내에서의 물질전달 및 내측으로의 기상물질전달 등으로 나눌 수 있다. 정상상태에서의 개별물질플럭스와 총괄물질플럭스를 통해 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{K_{il}} = \frac{1}{k_{il}^l} + \frac{1}{k_{ig}^p H_i} + \frac{1}{k_{ig}^g H_i} \quad (11)$$

Sengupta 등[5]은 교축흐름에 대한 총괄물질전달계수는 외측으로 흐르는 액상의 개별물질 전달계수와 동일하다고 보았고 $k_{ig}^p, k_{ig}^g \gg k_{il}^l$ 을 나타내므로 액상의 개별물질전달계수를 통해 멤브레인 접촉막 모듈에 대한 물질전달을 나타낼 수 있다. 교축흐름에 대한 액상의 개

별물질전달계수의 상관관계식은 다음과 같이 Re, Sc, Sh로 나타낼 수 있다.

$$\frac{k_{il}^* d_c}{D_{il}} = a \left(\frac{d_c v_l}{\nu_l} \right)^b \left(\frac{\nu_l}{D_{il}} \right)^{0.33} \quad (12)$$

실험

본 실험에 사용된 상용 멤브레인 접촉막 모듈은 Hoechst Celanese Celgard®사에서 제조한 Liqui-Cel® 멤브레인 모듈로 각각 2.5"x8"와 4"x28"인 두가지 타입이다. 실험장치는 액상의 암모니아를 기상으로 회수하는 장치로 Fig.1에 나타내었다. Junsei Chemical의 암모니아용액(28%)을 사용하였으며 이를 희석시켜 2000±50ppm의 암모니아용액을 만들고 20±0.5°C로 조절된 저장조에 저장하였다. 희석된 암모니아용액에 NaOH를 첨가시켜 용액의 pH가 11이상 되도록 하였다. 이는 암모니아가 분자상태로 존재하도록 하는 조건이 된다. 저장조로부터 Peristaltic 펌프를 이용하여 접촉막 모듈의 외측으로 암모니아 용액을 유입시켰으며 압축공기를 모듈의 외측에 대해 향류로 내측으로 유입시켰다. 공기의 유속은 니들 밸브로 조절하였다. 이 때 외측의 액체압력을 내측의 공기압력보다 0.2-0.5bar 높게 유지하였는데 이는 외측으로 공기가 역류되는 것을 방지하기 위함이다. 액상의 농도측정을 위해 Orion®사의 암모니아 선택적이온전극을 사용하였다. 배출되는 기상의 암모니아 농도는 Gastac® 검지관을 이용하여 측정하였다.

결과및토론

두가지 Liqui-Cel® 모듈을 통한 암모니아 회수공정의 데이터로부터 식(2)과 식(9)를 사용하여 축방향 농도변화와 반경방향 농도변화에 대한 각각의 물질전달계수를 구할 수 있었다. Table 1은 각 방향의 농도변화에 대한 물질전달계수를 나타낸 것으로 그 결과가 근사함을 알 수 있었다. Fig.2는 각 모듈에 대한 물질전달 상관관계식을 무차원군으로 도시한 것으로, Sengupta 등[5]의 산소 제거 실험데이터와 비교하여 도시하였다. 암모니아 제거 실험데이터에 대해 축방향 농도변화와 반경방향 농도변화에 대한 물질전달계수 상관관계식의 b 는 비슷한 값을 나타내지만 a 는 농도변화의 방향에 따라 차이가 난다. 이것은 Reynolds 수의 선속도가 축방향 및 반경방향에 따라 달라진다고 볼 수 있다. 한편 Sengupta 등은 외측의 농도변화를 반경방향으로 해석하였으며 기상에서의 농도는 과잉일 소기체로 인해 매우 작다는 조건하에서 물질전달계수에 대한 상관관계식의 b 값을 보고하였다. 본 연구의 축방향 및 반경방향 농도변화에 대한 해석모델을 산소제거 실험데이터에 적용하여 구한 b 값은 2.5"x8"과 4"x28" 모듈에서 각각 0.45와 0.41로 Sengupta등이 제안한 값과 비슷한 값을 보여주었다. Fig.2에서 암모니아 제거계와 산소 제거계에 대한 물질전달의 차이는 각 계에 대한 실험 적용범위와 실험조건의 차이로 생각되어진다. 즉 Sengupta 등의 산소 제거계에서는 기상의 농도를 무시하였지만 암모니아 제거계에서는 기상의 유속이 매우 크지 않으므로 기상의 농도를 고려해야 하기 때문이다. 멤브레인 접촉막 모듈이 각 적용범위에 따라 다른 물질전달을 보여주고 있지만 암모니아 제거계 및 산소 제거계를 함께 적용할 수 있는 접촉막 모듈에 대한 광범위한 물질전달의 상관관계식을 생각할 수 있다. Fig.2에서처럼 두 계에 대한 물질전달을 축방향 농도변화와 반경방향 농도변화에 대한 각각의 상관관계식을 표현할 수 있다. 이렇게 구한 축방향 농도변화에 대한 상관관계식의 a, b 값은 0.023, 1.08이며 반경방향 농도변화에 대한 상관관계식의 a, b 값은 0.44, 1.11이다.

References

1. W.S.W.Ho and K.K.Sirkar, *Membrane Handbook*, van Nostrand Reinhold, New York (1992)

2. M.C.Yang and E.L.Cussler, *AIChE J.* **32**, 1910 (1986)
3. M.J.Semmens, D.M.Foster and E.L.Cussler, *J.Membr.Sci.* **51**, 127 (1990)
4. S.R.Wickramasinghe, M.J.Semmens and E.L.Cussler, *J.Membr.Sci.* **69**, 235 (1992)
5. A.Sengupta, P.A.Peterson, B.D.Miller, J.Schneider and C.W.Fulk, *Separation & Purification Tech.* **14**, 189 (1998)
6. P.Schöner, P.Plucinski, W.Nitsch and U.Daiminger, *Chem.Eng.Sci.* **53**, 2319 (1998)

Table 1. Comparison of mass transfer coefficients

Q_l (ml/min)	k_{il} for 2.5"x8" (cm/s)		Q_l (ml/min)	k_{il} for 4"x28" (cm/s)	
	axial flow	cross flow		axial flow	cross flow
10	8.747×10^{-6}	9.088×10^{-6}	100	9.650×10^{-6}	1.004×10^{-5}
20	1.039×10^{-5}	1.082×10^{-5}	150	1.232×10^{-5}	1.273×10^{-5}
30	1.503×10^{-5}	1.750×10^{-5}	200	1.477×10^{-5}	1.528×10^{-5}
			250	1.596×10^{-5}	1.640×10^{-5}

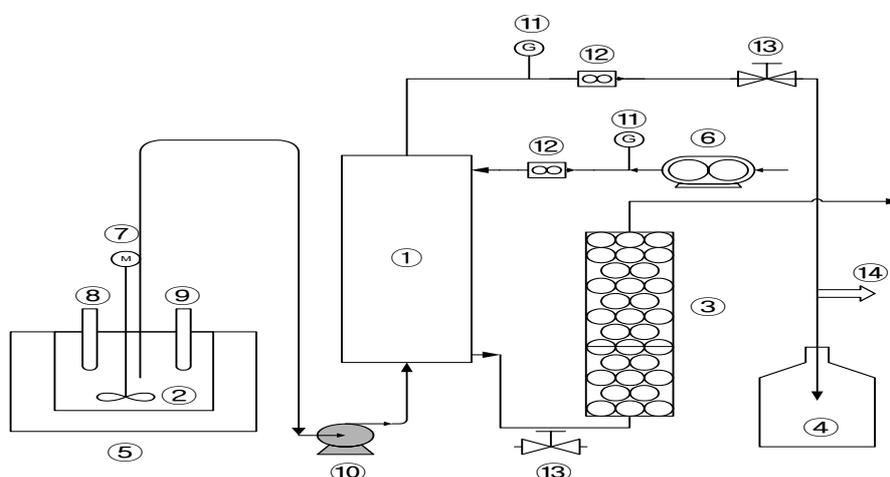


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

- ① Hollow fiber membrane contactor ② Ammonia solution reservoir ③ Packed column ④ Storage tank ⑤ Water bath ⑥ Air blower ⑦ Stirrer ⑧ pH electrode ⑨ ATC probe ⑩ water pump ⑪ Pressure gauge ⑫ Flow meter ⑬ Needle valve ⑭ Sampling valve

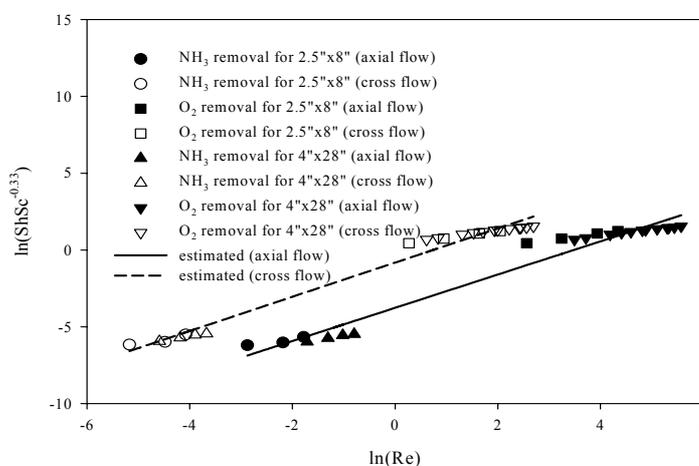


Fig.2 The correlation of shell side mass transfer for 2.5"x8" and 4"x28" membrane contactor modules