

일반강연 1-2

막접촉기에서의 촉진물질전달에 관한 모델링과 설계 기초

장재동, 전명석*, 정귀영, 김재진*

홍익대학교 화학공학과, 한국과학기술연구원 고분자부*

Modeling on the facilitated mass transfer in membrane contactor and its design basis

Jae dong Chang, Myung-Suk Chun*, Gui-Young Chung, Jae-Jin Kim*

Dept of Chem. Eng., Hongik Univ., Mapo-Gu, Seoul 121-791

Polymer Div., KIST, Seoul 130-650*

1. 서 론

막을 경계로 접촉한 두 상(phase)간의 물질전달에 의해 물질을 효과적으로 분리해내는 막접촉기(membrane contactor) 방식은 추출이나 흡수에 적용되고 있다[1]. 이것은 고전적인 층전달이 갖는 접촉면적의 한계, 불안정한 유체유동의 단점을 가급적 극복할 수 있다는 측면에 있다. 막접촉방식의 하나인 막흡수법의 경우, 흡수제(adsorbent)를 정지시킨 contained (혹은, supported) liquid membrane 방식에서 인공폐의 원리를 기초로 독립적으로 분리시킨 흡수와 탈착모듈간을 계속 순환시키는 circulatory membrane absorber방식이 제안되었다[2,3]. Fig.1과 같은 이 방식에서는 흡수제의 순환에 요구되는 동력소모를 최소로 하면서 목적하는 분리회수 효과를 얻는 것이 중요하다[4]. 분리능력을 극대화시키고 프로세스의 경제성과 안정성 유지를 위해서는 설계 및 운전조건과 연관된 기본해석이 필수적이다. 앞서, 흡수모듈에서 흡수반응을 단순화하여 유한차분(finite difference)방식에 의해 모델링하고 이를 실험적으로 검증한 바 있다[5,6].

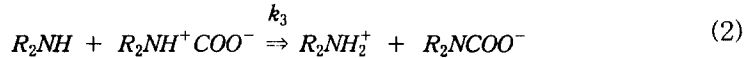
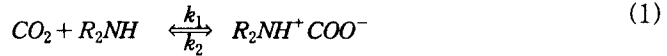
본 연구에서는 diethanolamine(DEA)을 흡수제로 하여 폐가스인 이산화탄소를 분리회수하는 상황에 대해 MOL(method of lines)법을 기초로 개발한 code로 막모듈내에서의 각 성분의 농도변화와 분리성능에 미치는 흡수제 유속영향, 반응상수에 따른 흡수제의 촉진효과, 그리고 모듈의 기하학적 구조등에 대해 예측하였다. 아울러, 프로세스 설계에 중요한 기본자료인 물질전달계수와 HTU(height of transfer unit)값을 구하였다.

2. 물질전달 고찰

반응과 촉진(facilitation) 효과

기/액간의 물질전달 고찰을 위해서 액상에서의 확산과 수용액상에 용해된

흡수제와 기체간의 반응을 이해하여야 한다. DEA (i.e., R₂NH) 수용액과 이산화탄소간의 가역반응이 다음과 같이 제안된 바 있다.



반응에 의한 중간생성물에 평형상태를 적용하면 반응속도는 다음과 같다.

$$\bar{\varepsilon}_{CO_2} = \frac{[R_2NH][CO_2]}{1/k_1 + k_2/k_1k_3[R_2NH]} \quad (9)$$

물질전달 원리

막모듈에서 막을 경계로 하여 기/액간의 확산과 대류에 의한 물질수지 관계식을 세울 수 있다. 여기서, 모듈내의 유동은 완전발달된 층류이고, 축방향 확산은 없는 것으로 생각한다[7]. 또한, 기체는 Henry 법칙을 만족하고 이상기체의 거동을 따르는 것으로 가정한다. 분리의 구동력으로는 압력차이만을 생각하며 확산, 반응, 그리고 기체의 용해도등에 대한 온도영향은 상당히 크지만 본 연구에서는 등은 시스템으로 설정하고 모델링한다. 원통형 좌표계에서의 물질수지식은 기체인 A 성분(CO₂)에 대해 다음과 같다.

$$V_z \nabla C_A = D_A \nabla^2 C_A + \varepsilon_{A,B} \quad (4)$$

반응항인 $\varepsilon_{A,B}$ 는 이산화탄소와 흡수제간의 반응에 의한 화학적 흡수로 물질전달을 촉진시킨다. 흡수제 속도분포 V_z 를 고려하여 (4)식을 풀어보면

$$2\bar{V} \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_A \left[\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right] + \frac{C_A C_B}{\frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1 k_3 C_B}} \quad (5)$$

인데, 흡수제로 순수한 물인 경우는 물리적 흡수만이 고려되어 반응항이 소거된다. 흡수모듈에서 만족되는 경계조건은 다음과 같다.

$$\partial C_A / \partial r = 0 \quad \text{at } r = 0 \quad (6)$$

$$D_m \frac{\partial C_{g,m}}{\partial r} = k_m \left((C_{g,m})_{r=r_o} - (C_{g,m})_{r=r_i} \right) \quad \text{at } r = R \text{ (non wetted pore)} \quad (7a)$$

$$D_m \frac{\partial C_{g,m}}{\partial r} = k_m \left((C_l)_{r=r_o} - (C_l)_{r=r_i} \right) \text{ at } r=R \text{ (wetted pore)} \quad (7b)$$

여기서, k_m 은 막기공에서의 물질전달계수이고, Henry 법칙과 경계면에서 플릭스가 연속인 조건에 따른 다음 관계식들을 (7a)식에 도입할 수 있다.

$$C_{g,m} = C_A/H, \quad D_m \frac{\partial C_{g,m}}{\partial r} = D_A \frac{\partial C_A}{\partial r}, \quad (C_{g,m})_{r=r_o} = \sigma p_a$$

$$D_A \partial C_A / \partial r = k_m (\sigma p_a - C_A/H) \text{ at } r=R \text{ (non wetted pore)} \quad (8)$$

마찬가지로 DEA(B성분)에 대해서 다음과 같다.

$$2\bar{V} \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \frac{\partial C_B}{\partial z} = D_B \left[\frac{\partial^2 C_B}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_B}{\partial r} \right] - \frac{2C_A C_B}{\frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1 k_3 C_B}} \quad (9)$$

$$\partial C_B / \partial r = 0 \quad \text{at } r=0 \text{ and } r=R \quad (10)$$

위의 (5), (8), (9), (10)식들을 적절히 무차원화 할수 있고, 이들의 복합 비선형 편미분 방정식들의 해를 구해야 한다. 비선형 반응항에 대해서 Crank-Nicolson법에 의한 유한차분의 전개가 용이하지 않으므로, 편미분 방정식을 연립 상미분 방정식으로 전환시켜서 해를 구하는데 유리한 MOL을 사용하였다. A, B 각각의 농도분포를 산출하기 위하여 신뢰성있는 해를 얻기 편리한 4차 Runge-Kutta방법을 이용하였다.

3. 수치모사와 결과

소수성 non-wetted 막기공에 대해 계산된 Fig.2는 순수한 물인 경우와 흡수제가 있는 경우에 대한 이산화탄소의 평균농도이다. 순환하는 흡수제의 유량은 동일한 조건을 수렴기준으로 하여 충분한 반복계산으로 정상상태에 도달된 농도분포를 얻었다. 중심에서 벽면부근으로 갈수록 기체가 흡수되어 농도가 발달되고 있으며, 모듈의 주어진 길이 지점에서의 평균농도도 차츰 증가됨을 보여주고 있다. 각기 흡수제에 의한 촉진효과를 확인할 수 있다. 농도분포가 구해지면, 투과플릭스 J 인 막흡수기에 대한 총괄물질전달계수(overall mass transfer coefficient)를 다음과 같이 산출할 수 있다.

$$K_{lm} = \frac{J}{\Delta C} = \frac{Q_l}{A_c} \frac{C_{permeate}}{\Delta C} \quad (11)$$

여기서, Q_l 은 흡수제의 유량, A_c 는 기/액간의 접촉면적, ΔC 는 feed와

permeate간의 농도차이다. 무차원 변수인 Sherwood수와 Graetz수가 정의되어 이에 대한 결과를 얻게 된다.

4. 참고문헌

1. Qin, Y. and Cabral, J.M.S., *AIChE J.*, **43**, 1975 (1997)
2. Yang, M.C. and Cussler, E.L., *J. Membrane Sci.*, **42**, 273 (1989).
3. Shelekhen, A.B. and Beckman, I.N., *J. Membrane Sci.*, **73**, 73 (1992)
4. Chun, M.-S. and Lee, K.-H., *Membrane J.*, **5**, 35 (1995).
5. Karoor, S. and Sirkar, K.K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 674 (1993).
6. Chun, M.-S. and Lee, K.-H., *Sep. Sci. & Tech.*, **32**, 2445 (1997).
7. Kreulen, H., Smolders, C.A., Versteeg, G.F., and van Swaaij, W.P.M., *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 2093 (1993).

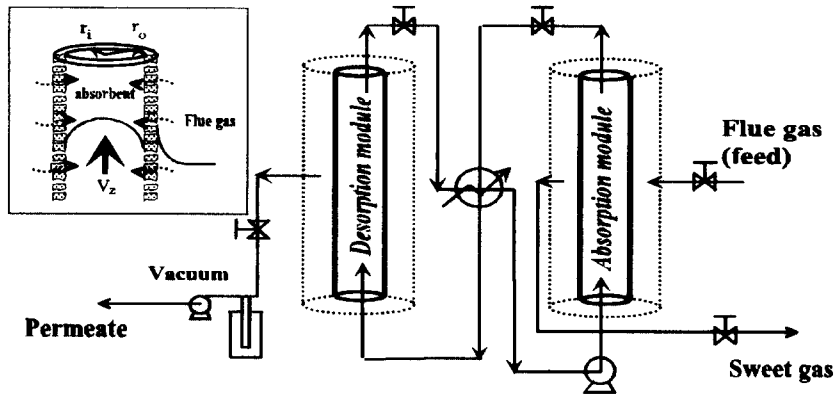


Fig.1 Setup of circulatory membrane absorber and mass transfer in non-wetted pores.

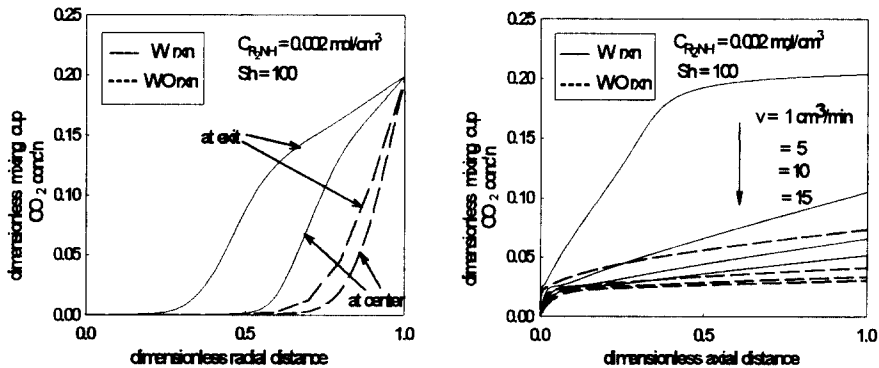


Fig.2 Dimensionless mixing cup concentration of CO₂ as a function of dimensionless radial and axial distances.