

고분자막을 이용한 N_2 - SO_2 혼합기체의 분리에 관한 연구

김성준·민병렬·이태희

연세대학교 공과대학 화학공학과

A Study on Separation of N_2 - SO_2 Mixed Gas by Polymer Membranes

Sung-Joon Kim, Byoung-Ryul Min, and Tae-Hee Lee

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

요약: 여러가지 고분자막을 이용하여 N_2 - SO_2 혼합기체를 분리하는 데 있어서 압력, 온도 등을 조작변수로 하여 투과계수와 분리인자를 계산하고 이에 따른 기체투과 특성을 규명하고 분리성능을 측정하였다. 실험한 압력의 범위는 0.1~1.0 MPa이었으며, 온도범위는 283~303 K이었다. 압력이 커질수록 투과계수와 분리인자가 증가하였으나, 온도증가에 따라 투과계수와 분리인자는 감소하였다. 본 실험에서 사용된 막 중 Film-Tech사의 FT-30이 N_2 - SO_2 혼합기체의 분리능력이 가장 뛰어난 것으로 나타났다.

ABSTRACT: Separation of N_2 - SO_2 mixed gas by polymer membranes, SEPA-97(CA), TFC, and FT-30 membrane, was investigated by varying pressure and temperature. The permeability coefficients and the separation factors of mixed gases were measured, and the influence of various factors on the gas permeability characteristics and separation performance were investigated. The range of pressure was 0.1~1.0 MPa, and that of temperature was 283~303 K. The experimental results showed that the permeability coefficients and the separation factors were increased with an increase in pressure, but they were decreased with increasing temperature. Among the examined membranes, FT-30 possessed the best gas-separating characteristics.

1. 서 론

SO_2 는 최근에 크게 주목받고 있는 주요 대기오염 물질이다. 유망한 SO_2 조절기술의 상업적 유용성과 경제성에 대한 연구가 Ponder 등[1]에 의하여 이루어졌다. 현재의 공정들은 동력의 가격을 상승시키고, SO_2 제거에 있어 효율이 낮으며, 고체 폐기물을 처리해야 하는 등의 문제점을 갖고 있다. 그러므로 더 높은 효율과 낮은 가격, 그리고 환경적으로 용인될 수 있는 새롭고 개선된 공정을 개발해야만 하였다.

Michaels 등[2]에 의한 막 기술 분야에 있어서의

진전은 막을 이용한 새로운 분리가 가능하도록 하였다. 그러나, 부적절한 막의 이용은 대규모의 공업적 응용을 저해하였다. 선택도 및 전달속도를 향상시키는 화학종과 미세공 기질을 함유한 고정화 액막에 부착된 초박막 고분자 필름의 high-flux membrane이 최근에 개발되어 공업적인 적용에 대한 전망을 밝게 하고 있다.

여러 가지 자료에 의하여 SO_2 분리에 대해 가장 유망한 고분자 물질을 확인할 수 있다. Felder 등[3]은 고분자를 통한 SO_2 전달에 있어서의 유용한 자료들을 조사하였으며, SO_2 투과계수에 대한 온도, 압

력, 습도, 그리고 가소체의 영향을 논의하였다. Ward와 Neulander[4]는 SO₂에 대하여 우수한 선택도를 갖고 있는 고정화 액막을 개발하였다. 공업적 응용에 요구되는 높은 전달속도를 얻기 위하여 막을 매우 얇게 제조하였지만, 농축된 SO₂를 얻기 위하여 필수적인 압력차를 견딜 수 없었다. Seibel과 McCandless[5]는 sulfolan(tetra-hydrothiophene-1,1-dioxane)로써 vinylidene fluoride(Kynar)를 가소화시켰고, N₂와의 2성분계로부터 SO₂를 분리하는 데에 효과적인 막을 알아내었다. 이 외에도 여러 가지 물질에 대한 SO₂ 및 N₂ 분리에 있어서의 연구가 Kuehne 등[7,8]에 의하여 이루어졌으며, 최근에는 Dytnerkii 등[9]에 의한 연구결과가 발표되기도 하였다.

본 실험에서는 여러 가지 상용 고분자막을 이용하여 석유정제 공정이나 금속 제련소 및 화석연료를 사용하는 곳에서 다량으로 발생하여 대기오염의 주원인이 되는 강부식성 유독기체 SO₂를 제거함과 동시에 새로운 황산 생산의 기초를 제공하고자 하였다.

현재 개발되어 있는 기체분리용 막은 가격이 비싸고 투과 flux도 그다지 뛰어나지 않으므로, 본 연구에서는 값싸고 손쉽게 구할 수 있는 기존의 수처리용 상용막을 기체 분리에 적합하도록 후처리하여, 기존의 기체 분리막과 투과 flux 및 분리인자를 비교함으로써 기존의 기체 분리용 막에 비해서도 성능이 떨어지지 않는 수처리용 상용막의 이용에 대한 가능성을 제시하고자 하였다. 여기서는 여러 가지 상용 고분자막을 이용하여 대표적인 연구기체인 N₂와 응축성 기체인 SO₂를 사용하여 두 종류 기체간의 막에 대한 상호영향을 볼 수 있도록 하였으며, 기존 모델을 적용시킨 실험적 고찰을 통하여 수처리용의 상용 고분자막에 대한 기체분리의 효율을 알아보려고 하였다.

2. 이 론

비다공성막(nonporous membrane)은 막내에 미세공이 없고 다만 막의 구성물질 micelle간의 간격(10 Å 내외)만이 존재하여 그 사이를 기체가 투과하게 되는 것으로, 이러한 막에서의 물질이동은 용해-확산모델 (solution-diffusion model)로서 설명이 가능하다[10].

막내에서의 기체확산은 Fick의 제 1 법칙으로 설명되고 농도구배는 제 2 법칙으로부터 구할 수 있다. 즉,

$$J = -D_0 \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (1)$$

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_0 \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \right] \quad (2)$$

여기서, J는 단위면적당 투과기체의 확산율(flux), D₀는 주어진 계와 온도에서의 확산계수(diffusion coefficient), C는 막내의 z지점에서의 기체농도, 그리고 t는 시간이다.

막내에서의 투과기체 농도는 기체의 막에 대한 용해도에 의존하는데, 용해도가 충분히 낮을 경우 Henry의 법칙이 적용되어 다음 식 (3)과 같이 된다.

$$C = S_0 \cdot P \quad (3)$$

여기서 S₀는 용해계수(solubility coefficient)이며, P는 기체의 압력이다.

확산계수와 용해계수가 상수일 때 막의 양단에서의 농도가 각기 일정한 평형상태라 가정하면 투과율 또한 일정하게 된다. 즉,

$$J = -D_0 \left(\frac{dC}{dz} \right) = \text{constant} \quad (4)$$

이는 투과기체의 농도가 막내에서 직선적으로 변화함을 보여준다. 식(3)과 식(4)로부터

$$J = D_0 \cdot S_0 \frac{P_H - P_L}{l} = P_0 \frac{\Delta P}{l} \quad (5)$$

여기서, P₀=D₀·S₀는 투과계수(permeability coefficient)로 정의되며, ΔP=P_H-P_L은 막 양단의 압력차이고, l은 막 두께이다[11].

본 실험에서는 투과계수를 다음의 식으로 정의하여 값을 구하였다[12].

$$P_0 = \frac{Q_{r/l}}{A(P_H - P_L)} \quad (6)$$

비정상상태(unsteady state)일 때 식(2)에서 경계조건을 다음과 같이 한다

$$\begin{aligned} C(0, t) &= C_1 \\ C(l, t) &= C(z, 0) = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

식(2)의 해는 다음과 같이 된다[13].

$$\frac{Q_T}{lC} = \frac{D_0 t}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{D_0 n^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \quad (8)$$

여기서 Q_T는 투과량(amount of diffusant)을 나타낸다.

식(8)에서 t→∞로 감에 따라 정상상태에 도달하게 되어 다음과 같은 식이 된다.

$$Q_T = \frac{D_0 C_1}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D_0}\right) \quad (9)$$

여기서 l²/6D₀=t₀로 정의하여 정상상태까지 걸리는 지연시간 (time lag)이라 한다[14]. 본 실험에서는 투과된 기체의 부피와 시간을 도시하여 시간축의 절편으로부터 t₀를 구하였고, 이로부터 확산계수를 산출하고 기울기로부터 기체투과계수를 계산하였다. 한편, 용해계수는 정의에 의하여 투과계수와 확산계수의 관계로부터 구하였다.

혼합기체 중 성분 A의 성분 B에 대한 막의 선택성은 보통 이상분리인자(ideal separation factor), α*로 표시하며 순수기체 A와 B 각각의 투과계수 P_{O(A)}와 P_{O(B)}의 비로 정의하면 다음과 같다.

$$\alpha^* = \frac{P_{O(A)}}{P_{O(B)}} \quad (10)$$

한편, 또 하나의 중요한 이론으로 자유부피모델 (free volume model)을 들 수 있다. 이 이론에 따르면, 용해도가 Henry의 법칙을 따를 경우에 lnP₀와 P_H의 관계에서 β가 상수일 때 다음과 같은 기울기를 갖는 직선이 된다.

$$\frac{d \ln \bar{P}_0}{d P_H} = m(T) = \{B_d / (V_f^*)^2\} (-\beta + rS_0) \quad (11)$$

여기서, P₀는 평균투과계수, B_d는 자유부피 파라미터, V_f^{*}는 순수 고분자의 자유부피분율, β는 등온계수, r는 농도계수이다.

식(11)의 관계로부터

1. rS₀ ≫ β일 때 lnP₀와 P_H의 기울기는 양(positive)이다.

$$m(T) = \{B_d / (V_f^*)^2\} (-\beta + rS_0) \quad (12)$$

2. rS₀ = β일 때 lnP₀와 P_H의 기울기는 0이다.

$$m(T) \approx 0 \quad (13)$$

3. rS₀ ≪ β일 때 lnP₀와 P_H의 기울기는 음(negative)이다.

$$m(T) = -\{B_d / (V_f^*)^2\} \beta \quad (14)$$

고분자막의 기체 투과성은 막재료의 분자간 간격, 강직성, 결정성 등의 구조적 성질 및 막의 형태, 그리고 투과하는 기체의 임계온도, 크기 등의 고유성질 뿐만 아니라 고분자와 기체간의 친화성 또는 상호작용에 영향을 받는다. 고분자 물질이 확산성에 미치는 영향은 주로 고분자막을 구성하고 있는 재료 자신의 구조적 인자로서, 고분자 사슬의 응집상태, 화학구조, 고분자 사슬의 충전형태 그리고 기체분자를 투과시키기 위한 자유부피 생성의 용이성, 즉 고분자 세그먼트의 운동성에 관계된다.

고분자막 내의 기체확산을 결정하는 막의 구조는 기체 투과성을 지배하는 중요한 인자이다. 한편 막 표면에서의 기체 농도 구배 및 선택성을 결정하는 기체의 용해성과 막구조의 관계도 분리막 설계 변수로서 중요하다.

일반적으로 고분자막에서의 기체 용해계수는 소정의 고분자에 대하여 기체가 변화하면 용해계수가 크게 달라진다[19]. 이 현상은 막 재질과 기체분자간의 친화성에 기인하기 때문이다.

기체분자들과 고분자막과의 친화성은 용해성 파라미터로 설명되어진다. 고분자와 기체분자의 용해성 파라미터 값이 비슷할수록 용해성이 증가하고, 결정성 고분자보다 낮아진다. 고분자막에 대한 기체용해성은 영구기체 또는 응축성 기체의 여부에 따라 현저하게 달라진다. 응축성 기체는 영구기체보다 T_∞, T_b, ε/k 값들이 매우 높게 나타나므로 높은 용해성을 나타냄을 예측할 수 있다.

영구기체가 용해될 때 고분자막의 구조는 거의 변화하지 않지만 응축성 기체가 막내에 용해하면 가소화 효과를 유발시켜 막 구조가 팽윤되어 확산속도를 증가시킨다. 또 수증기가 친수성 고분자와 접촉하면 용해성이 증가되어 팽윤현상이 나타나고 소수성 고분자에서는 계면에서 덩어리(cluster)를 형성하여 투과가 저하된다[20].

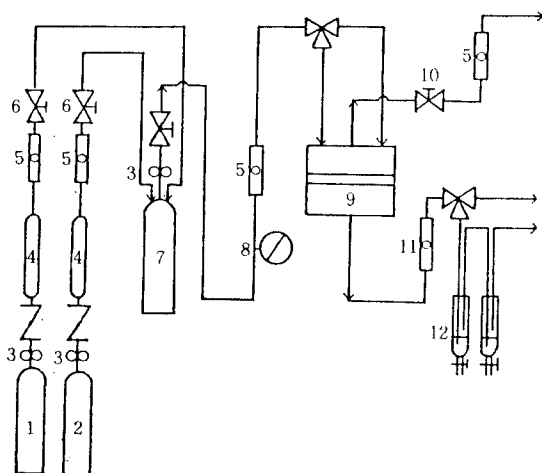
3. 실험

3.1 실험장치

본 실험에서 사용된 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 이산화황 및 질소는 각각의 저장탱크로부터 압력 조절계를 거쳐, 습기를 제거하기 위하여 실리카겔이 들어있는 관을 지나도록 하였다. 각각의 기체는 유량계를 거쳐 혼합탱크로 들어가게 된다. 혼합기체는 막이 설치되어 있는 cell을 통과하여 나오게 되며, 이때 통과된 이산화황의 농도를 측정하기 위하여 과산화수소 흡수병을 설치하였다.

3.2. 투과 cell

투과 cell은 전체 직경이 180mm인 아크릴로 제작되었으며 상단부와 하단부로 구성되어 있다. 이 cell의 하단부 윗부분에 막의 파손을 방지하기 위하여 다공성 철 지지판을 장치하고 그 위에 막을 얹었다. 또 cell의 상단부와 막 사이에 O-ring을 끼워 기체의



- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| 1. N ₂ bombe | 7. Mixing tank |
| 2. SO ₂ bombe | 8. Pressure gauge |
| 3. Regulator | 9. Permeation cell |
| 4. Silica gel | 10. Back pressure valve |
| 5. Flow meter | 11. Soap flow-meter |
| 6. Needle valve | 12. Titration bottle |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

유출을 방지했다. 혼합기체는 cell에 도입된 후 막을 통과하게 되고 배제된 기체는 압력 조절용 밸브를 거쳐 바깥으로 나오도록 되어있다. 공급된 기체가 투과할 유효면적은 23.65 cm² 이고, 기체를 수용할 상단부의 용적은 11.03 cm³이었다.

3.3. 기체 분리막

본 실험에 사용된 막들은 수처리용 막으로서 막내에 함유되어 있는 수분을 제거하여 기체 분리 실험에 사용하기 위하여 isopropyl alcohol에 2시간 정도 담구어 둔 다음, 다시 n-hexane에 담구어 n-hexane과 isopropyl alcohol을 치환시킨 후 공기중에서 n-hexane을 증발시켜 건조시킨 것이다.

실험에 사용된 여러 가지 고분자막의 내역은 다음과 같다[16]. 여기서 각각에 대한 막의 두께는 SEM을 이용하여 구하였다.

(1) SEPA-97 CA(Cellulose Acetate) 막 [Osmonics 사]

비대칭의 비공성막으로서 전체 막의 두께는 63 μ m 이고 활성 표면층(active skin layer)의 두께는 약 0.1 μ m 정도이다.

(2) TFC(Thin Film Composite) [UOP사]

다공성 polysulfone 지지층 위에 계면중합(interfacial polymerization)에 의하여 polyurea 막을 형성시킨 복합막으로 전체 막의 두께는 약 40 μ m이고, 활성 표면층은 0.3 μ m 정도의 두께를 갖고 있다.

(3) FT-30 [Film Tech사]

다공성 polysulfone 지지층 위에 계면중합에 의하여 aromatic polyamide 막을 형성시킨 복합막으로 전체 막의 두께는 약 40 μ m이고, 활성 표면층의 두께는 0.2 μ m 정도이다.

3.4. 실험방법

cell로 공급되는 N₂-SO₂ 혼합기체는 SO₂ 농도가 5 mol%가 되도록 하여 계의 압력범위가 0.1MPa로부터 1.0MPa까지 되도록 하여 실험을 하였다. 이때 cell 내의 압력이 일정하게 유지되도록 압력 조절용 밸브를 사용하였으며, 통과된 기체의 유량은 soap flow-meter로 측정하였다. 실험의 일관성을 유지하기 위하여 장치 전반에 걸쳐 일정한 온도가 유지되도록 하였다.

투과되어 나오는 기체중의 이산화황 농도를 측정하기 위하여, 투과된 기체를 20분간 과산화수소수(1:9)에 흡수시켜 황산으로 만든 다음 0.1N NaOH로 적정하였다. 이 실험에서 사용한 지시약은 pH가 5.4인 methylene blue와 methyl red 혼합액이었다[17].

한편, 기체의 혼합을 확실하게 하기 위하여 membrane cell을 투과시키기 전 혼합탱크의 기체를 수차례 따로 적정하여 그 농도를 측정해서 정확성을 기하였다.

또한 기체의 유량은 0.1-1.0 L/min 사이의 투과 범위에서 배제유량에 대한 투과유량의 비, 즉 Q_R/Q_P를 항상 6 이상 유지하도록 하였다. 이는 Dytnerskii 등[9]이 보고한 바와 같이 Q_R/Q_P가 6보다 큰 경우에는 일정압력에서 cell을 투과하는 기체의 농도가 거의 일정한 값을 갖는 것으로 나타났기 때문이다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 순수기체의 투과계수 및 이상분리인자

Fig. 2는 FT-30 복합막에 있어서 압력차에 대한 각 순수 기체의 투과계수를 도시한 것이다. 여기서 볼 수 있듯이, 이산화황은 압력차가 증가함에 따라 투과계수가 선형적으로 증가하는데 반하여 질소는 그 값이 거의 변하지 않고 일정하게 유지되었다. 이는

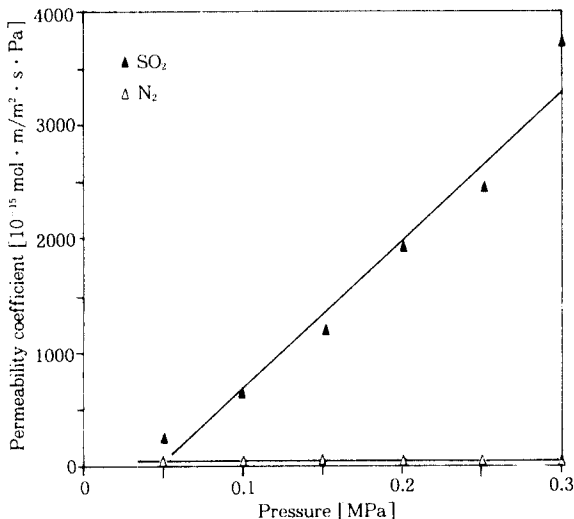


Fig. 2. Influence of pressure on the permeability coefficients for SO₂ and N₂ at 293 K(FT-30 membrane).

Table 1. Gas separation properties of polymer membranes at 0.25 MPa and 293 K

Membrane	P ₀ (SO ₂)/P ₀ (N ₂)	P ₀ (SO ₂)	P ₀ (N ₂)
CA	34	1122	33
TFC	58	1851	32
FT-30	112	2449	22
Polycarbonate - k [9]	17		
TCP-T[9]	71		
Seragel-70[9]	808		
Seragel-2170[9]	589		
PVTMS[9]	11		
Silar[9]	25		

-Unit of permeability coefficient P₀: (10⁻¹⁵ mol·m/m²·s·Pa)

Table 2. SO₂ solubility and diffusion coefficients in FT-30 membrane at 0.1 MPa.

Temperature[K]	283	293	303
Permeability coefficient [10 ⁻¹⁵ mol·m/m ² ·s·Pa]	803	651	305
Solubility coefficient [mol SO ₂ /m ³ ·Pa]	0.107	0.071	0.026
Diffusion coefficient [10 ⁻¹⁰ m ² /s]	0.075	0.092	0.119

모든 막에 대하여 공통적인 현상이나 투과계수 자체는 각각의 막에 대하여 크게 다른 값을 갖는 것으로 나타났다.

Table 1에서는 압력이 0.25 MPa이고 온도가 293 K일 때의 여러 가지 고분자막에 대한 이상분리인자를 나타내었는데, 참고로 본 실험에 사용된 막들과 소련에서 기체분리용으로 개발된 상용막과 Dytnerskii 등이 제조한 막들의 경우를 비교하여 보았다. 본 실험에 사용된 막들 중에서는 복합막인 FT-30이 가장 분리 정도가 뛰어난 것으로 나타났다. 참고로, 기체 분리용으로 개발된 막들은 0.1 MPa의 압력과 상온 조건하에서 SO₂에 대한 투과도 P₀가 대략 1×10⁻¹³ mol·m/m²·s·Pa에서 10×10⁻¹³mol·m/m²·s·Pa 정도이다.

Table 2에서는 FT-30에 있어서의 온도변화에 따른 투과계수, 용해계수 및 확산계수를 나타내었다. 여기에서의 확산계수는 용해-확산 모델의 시간지연법에 의하여 구한 것으로, 이 값과 투과계수를 이용하여 용해계수를 계산하였다. 이 표에서 볼

수 있는 바와 같이, 온도 증가에 따른 SO_2 의 용해계수의 감소 정도가 확산계수의 증가 정도보다 훨씬 커서 전체적인 투과도를 떨어뜨리게 됨을 알 수 있다.

4.2 혼합기체 투과계수의 변화

Fig. 3은 CA 비대칭 막에 있어서의 온도와 압력에 따른 투과계수의 변화를 도시한 것이다. 온도가 낮은 경우에 비하여 온도가 높은 경우에 투과계수가 작아지게 되는 것은 확산계수의 증가 정도가 용해계수의 감소 정도에 훨씬 못 미쳐서 투과계수가 작아지게 되는 것으로 설명될 수 있다. 그리고 압력의 증가에 따라 투과계수가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 압력증가로 인하여 기체분자를 투과시키기 위한 자유부피 생성이 다소 어려워지지만 응축성 기체가 막내에 용해되면 가소화를 유발시켜 막 구조가 팽윤되어 확산속도가 증가하는 것으로 설명될 수 있다.

Fig. 4는 TFC 복합막에 대한 온도와 압력의 영향을 나타낸 것으로 그 양상은 CA막의 경우와 유사하나 투과계수가 온도의 영향을 덜 받는 것으로 관찰되었다. 반면 실험범위 내에서는 CA막의 경우보다 압력의 영향을 더 크게 받는 것으로 나타났다. 전체적인 투과 능력은 CA막보다 우수한 것으로 볼 수 있다.

Fig. 5는 FT-30 막에 대한 조작변수들의 영향을 보인 것으로, 실험을 행한 막 중에서 온도의 영향을 가장 크게 받는 것으로 나타났으며, TFC의 경우와 마찬가지로 실험범위 내에서는 압력증가에 따라 투과계수가 비선형적으로 꾸준히 증가하는 것을 볼 수 있다.

4.3 혼합기체 분리인자의 변화

Table 3~5는 여러 고분자막에 있어서의 실제분리인자 변화를 온도와 압력에 대하여 나타낸 것으로 Table 1에 나타낸 이상분리인자에 비하여 그 값이 매우 작음을 볼 수 있다.

실제분리인자는 다음의 식으로 구하였다[18].

$$\alpha = \left[\frac{X_{\text{SO}_2}}{1 - X_{\text{SO}_2}} \right]_{\text{product}} \div \left[\frac{X_{\text{SO}_2}}{1 - X_{\text{SO}_2}} \right]_{\text{feed}} \quad (15)$$

분리인자도 투과계수와 마찬가지로 온도가 낮은 경우에 값이 더 큰 것으로 나타났으며, 압력이 증가함

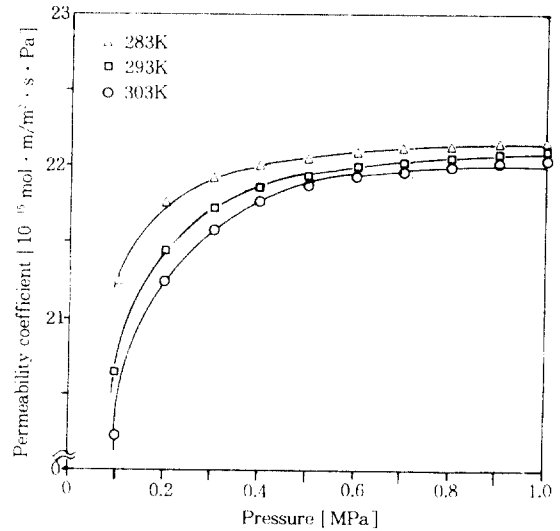


Fig. 3. Effect of pressure on the permeability coefficients in gaseous mixture containing 5 mol% SO_2 (CA membrane).

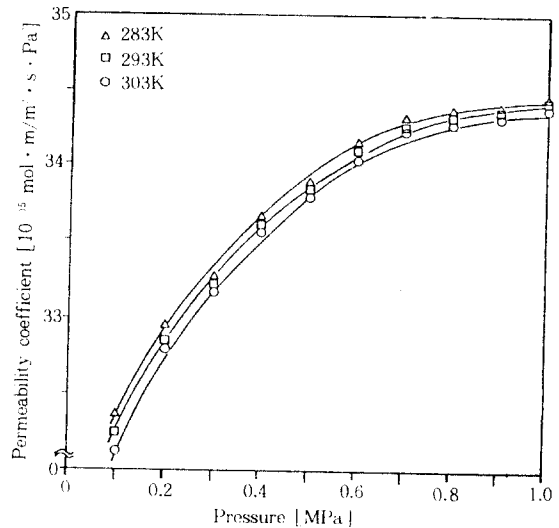


Fig. 4. Effect of pressure on the permeability coefficients in gaseous mixture containing 5 mol% SO_2 (TFC membrane).

에 따라 값이 매우 커지게 되는 것으로 나타났다. 이는 식 (15)의 특성상 농도가 매우 진한 경우에 α 가 아주 큰 폭으로 변하기 때문이다. 그러나 농도가 낮은 경우에는 아주 작은 α 의 변화라도 성능에 커다란

Table 3. Effect of pressure on the separation factors in gaseous mixture containing 5 mol% SO₂(CA membrane).

Pressure [MPa]	Separation factor		
	283 K	293 K	303 K
0.1	2.6	2.5	2.5
0.2	4.4	4.4	4.3
0.3	9.5	8.9	8.2
0.4	12.6	11.7	10.7
0.5	19.7	18.7	17.4
0.6	22.0	20.9	19.9
0.7	26.3	25.8	25.6
0.8	29.4	28.8	27.9
0.9	32.8	31.4	30.8
1.0	33.4	33.0	33.1

Table 4. Effect of pressure on the separation factors in gaseous mixture containing 5 mol% SO₂(TFC membrane).

Pressure [MPa]	Separation factor		
	283 K	293 K	303 K
0.1	5.1	4.9	4.7
0.2	9.2	8.3	8.2
0.3	15.7	15.6	15.5
0.4	26.2	26.1	26.0
0.5	39.0	38.8	38.2
0.6	44.5	44.3	43.7
0.7	48.1	47.9	47.1
0.8	51.5	51.3	50.7
0.9	53.4	53.0	52.2
1.0	54.6	54.3	53.5

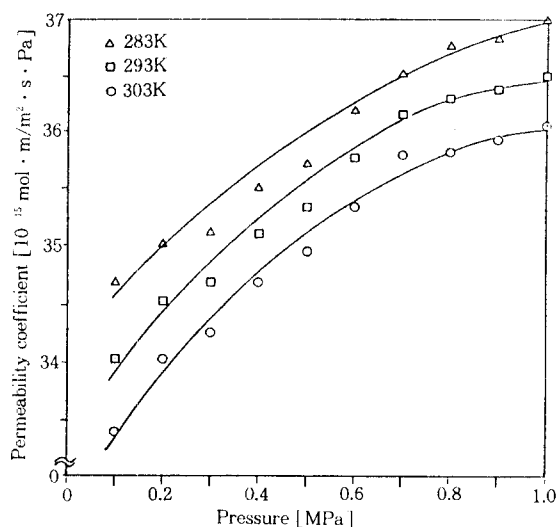


Fig. 5. Effect of pressure on the permeability coefficients in gaseous mixture containing 5 mol% SO₂ (FT-30 membrane).

영향을 미치게 된다.

실험결과 FT-30이 가장 큰 분리인자를 갖고 있으며, 다음으로 TFC가 비교적 큰 값을 가지며 CA 비대칭막이 가장 작은 값을 갖고 있는 것으로 나타났다. 막의 분리효율은 한 인자만을 보는 것이 아니라 투과도와 분리도, 즉 선택도를 모두 고려해야 하는 것이므로 실험에서 얻은 모든 자료를 분석하여 볼 때 FT-30 복합막이 여러 면에서 가장 효율이 높은 막으로 평가될 수 있다.

Table 5. Effect of pressure on the separation factors in gaseous mixture containing 5 mol% SO₂(FT-30 membrane).

Pressure [MPa]	Separation factor		
	283 K	293 K	303 K
0.1	5.5	5.5	5.4
0.2	10.3	10.1	9.8
0.3	19.5	18.7	17.8
0.4	32.1	31.5	30.5
0.5	46.9	45.2	42.9
0.6	62.0	58.1	53.7
0.7	65.1	63.2	60.5
0.8	72.2	69.1	65.0
0.9	76.6	72.2	68.2
1.0	76.8	75.2	72.2

5. 결 론

수처리용의 상용막인 SEPA-97(CA), TFC 및 FT-30 막을 이용하여 283~303K의 온도 범위와 0.1~1.0 MPa의 압력 범위에서 SO₂의 도입 농도를 5mol%로 한 N₂-SO₂ 혼합기체의 분리실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 수처리용으로 개발된 상용막을 후처리하여 건조시키면 기체 분리에 응용할 수 있으며, 복합막인 FT-30의 경우는 투과 flux와 분리인자가 기존의 기체 분리용으로 개발된 막에 비하여 우수하였다.

(2) CA막은 투과 flux와 분리인자가 기체 분리용으로 개발된 막에 비하여 다소 떨어졌으나, TFC의 경우는 분리인자와 투과 flux가 기체 분리용으로 개발된 막과 비슷하게 나타났다.

(3) 실험에 사용된 모든 막들은 0.1~1.0 MPa의 범위에서 압력이 증가함에 따라 투과계수와 분리인자의 값이 증가하였다.

(4) 283~303 K의 범위에서 온도가 증가함에 따라 고분자막에 대한 N₂-SO₂ 혼합기체의 투과계수와 분리인자의 값은 감소하였다.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원하여 주신 (주)유공에 감사드립니다.

기호설명

A	membrane area (m ²)
B ₀	free volume parameter (-)
C	molar concentration (mol/m ³)
D	local diffusion coefficient (mol/m ² ·s)
D ₀	diffusion coefficient (m ² /s)
J	rate of diffusion of the penetrant through a unit area of membrane (mol · m ² /m · s)
l	membrane thickness (m)
P	gas pressure (Pa)
P ₀	gas permeability coefficient (mol · m/m ² · s · Pa)
\bar{P}_0	mean permeability coefficient (mol · m/m ² · s · Pa)
P _L	low gas pressure (Pa)
P _H	high gas pressure (Pa)
P _A	pressure of pure gas A (Pa)
P _B	pressure of pure gas B (Pa)
Q _T	total volumetric rate of permeation (mol/s)
R	gas constant, 8.314 (m ³ · Pa/mol · K)
S ₀	solubility coefficient (mol/m ³ · Pa)
t	time (s)
t ₀	diffusion lag time (s)
T	absolute temperature of gas (K)
T _b	boiling temperature (K)
T _c	critical temperature (K)
V _f	free volume fraction (-)
V _f [*]	free volume fraction of pure polymer (-)
X	mole fraction of the more permeable component (-)
z	position coordinate (m)

Greek Letters

α_0	overall separation factor (-)
α^*	ideal separation factor (-)
β	isothermal coefficient (1/Pa)
γ	concentration coefficient (1/m ³)
ϵ/k	Lennard-Jones force constant (K)
π	applied hydrostatic pressure (Pa)

Subscripts

F	feed stream
P	permeate stream
R	reject stream
S	reference

참고문헌

1. W.H. Ponder, R.D. Stern, and G.G. McGlamery, "SO₂ Control Technologies Commercial Availabilities and Economics", presented at the Third Annual International Conference on Coal Gasification and Liquefaction, Pittsburgh, Pa., Aug 3-5 (1976).
2. A.S. Michaelis, *Pure Appl. Chem.*, **46**, 193 (1976).
3. R.M. Felder, R.D. Spence, and J.K. Ferrel, *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 235(1975)..
4. W.J. III Ward and C.K. Neulander, "Immobilized liquid Membranes for Sulfur Dioxide Separation", PB-191-769, U.S. Department of Commerce (1970).
5. D.R. Seibel and F.P. McCandless, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **13**, 76(1974).
6. R. Zavaleta and F.P. McCandless, *J. of Membrane Sci.*, **1**, 333(1976).
7. D.L. Kuehne, Ph.D Dissertation, California Institute of Technology, Pasadena, Calif. (1979).
8. D.L. Kuehne and S.K. Friedlander, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 609(1980).
9. Y.I. Dytnerskii, G.G. Kagramanov, I.P. Storozhuk, and N.F. Kovaenko, *J. of Membrane Sci.*, **41**, 49(1989).
10. 민병렬, "막 분리", *화학공학 특론*, **1**, 24(1987).

11. R.M. Barrer, *J. Phys. Chem.*, **61**, 178(1957).
12. S.T. Hwang and K. Kammermeyer, "Membrane in separations", Wiley, N.Y.,(1975).
13. J. Crank, "The mathematics of diffusion", Clarendon Press, Oxford(1956).
14. 山田純男, 高分子, **26**, 411(1977).
15. S.A. Stern, S.H. Fang and H.L. Frisch, *J. Polym. Sci.*, **10**, 201(1972).
16. 박종원, 석사학위논문, 연세대학교, 서울, (1989).
17. 환경청, "환경오염공정시험법(대기분야)", 서울, (1988).
18. S. Sourirajan and J.P. Agrawal, "Gas permeation and separation by flow under pressure through microporous reverse osmosis membranes", Division of Chemistry, National Research Council of Canada (1975).
19. D.W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", 2nd ed., Elsevier, (1976).
20. R.E. Kesting, "Synthetic polymeric membranes", McGraw-Hill, (1971).