

폴리설피론 중공사막에 대한 산소와 질소의 수착 및 투과특성

조 정 식* · 김 종 수 · 이 광 래

대성초저온연구소* · 강원대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 9월 16일 접수, 1999년 2월 10일 채택)

Sorption and Permeation Characteristics of Oxygen and Nitrogen for Polysulfone Hollow-Fiber Membrane

Jung-Shik Cho*, Jong-Soo Kim, and Kwang-Rae Lee

*Daesung Cryogenic Research Institute, Wonsidong, Ansan 425-090, Korea
Dept. of Chemical Engineering, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea
(Received September 16, 1998, Accepted February 10, 1999)

요 약 : 산소농축공기 제조용 폴리설피론 실관막에 대한 산소·질소의 수착 및 투과실험을 수행하였다. 폴리설피론 실관막에 대한 산소의 수착량이 질소의 수착량보다 1.5~2배 높았다. 저압영역(약 3kgf/cm^2 이하)에서는 Henry-type 수착량 (C_D)이 전체수착량의 약 15%이었으며, Langmuir 수착이 약 85%이었다. 고압영역(약 3kgf/cm^2 이상)에서는 Langmuir 수착은 거의 포화되어 일정한 값에 도달 하였으며, Henry-용해에 의한 수착 ($C_D = k_D \cdot p$)의 증가에 의하여 전체 수착량이 증가하였다. 산소와 질소의 수착은 dual-mode sorption 모델을 잘 만족시켰다. 산소의 투과 활성화에너지(E_p)가 질소보다 컸고, 이상분리인자 (O_2/N_2)는 2~4를 나타내었으나, 혼합물의 실제 분리인자는 1.7~2.2로 낮아졌다.

Abstract : The sorption and permeation experiments with O_2 and N_2 were performed with polysulfone hollow-fiber membrane to obtain oxygen-enriched air. Sorption of O_2 on polysulfone membrane was 1.5~2.0 times higher than that of N_2 . Sorption of oxygen and nitrogen in polysulfone membrane was described satisfactorily with "dual-mode sorption model". In the low pressure range below 3kgf/cm^2 , about 85% of total sorption was Langmuir-type sorption and only 15% was Henry-type sorption. In the higher pressure above 3kgf/cm^2 , Langmuir sorption sites became almost saturated and reached asymptote, and the increase in total sorption with pressurizing might be due to the Henry-type sorption. The ideal separation factor (P_{O_2}/P_{N_2}) was in the range of 2~4, while the actual separation factor for the mixture was reduced to the value of 1.7~2.2.

1. 서 론

막을 이용한 기체 분리 공정으로 공기 중의 산소/질소 분리[1, 2], 암모니아 제조공정, 정유공정, 석유화학공정에서의 수소 회수·농축 분야와 천연가스에서 이산화탄소와 황화수소를 분리·제거하는 등의 분야

에서 널리 연구되어지고 있다. 그 밖에도 석유화학공정의 폐가스로부터 유기물(organic vapor)의 분리, 천연가스로부터의 헬륨의 회수, 매립지 가스로부터의 CO_2 분리[3]와 CH_4 의 농축, 공기의 건조 등이 있다. 이 중에서 실제 공정에 성공적으로 이용된 예로서 Monsanto社에서 암모니아 공정의 purge gas에서의

수소의 회수와 재순환을 위하여 개발한 중공사 분리막 (PRISM^R)이 대표적이다[4]. 이러한 막분리 기술의 응용분야 중에서 공기로부터의 산소와 질소의 분리가 관심의 대상이 되고 있다. 단 단계 막분리(single-stage membrane separation)로 약 40%의 산소농축 공기(oxygen-enriched air)를 얻을 수 있으며, 심냉법(cryogenic techniques)보다는 에너지 소비율이 적고, 공정이 비교적 간단하기 때문에 용도에 따라 여러 분야에 응용될 수 있다[5, 6]. 특히, 산소농축공기는 순수한 산소를 꼭 필요로 하지 않는 제철소·발전소 등의 연소분야, 석유화학 공장의 산화반응 분야, 호흡기 환자를 위한 의료분야, 생물공학이나 항공기 분야 등에 편리하게 이용될 수 있다. 그리고 배출부로 농축되어 나오는 질소농축공기(nitrogen-enriched air)는 주로 연소성 액체의 폭발 방지를 위한 inert gas로 사용되고, 과일이나 야채 같은 부패성 음식의 부패를 방지하기 위한 sealant gas로 사용된다. 이와 같이 용도가 다양한 산소와 질소를 분리막을 이용하여 보다 편리하고 값싸게 얻기 위해서는 산소와 질소의 막투과에 대한 기초자료가 필요하다.

본 연구에서는 국내 K그룹 중앙연구소에서 제조한 폴리설폰 실관막(polysulfone hollow fiber membrane)을 이용하여 산소농축공기를 제조하기 위한 기초실험을 수행하였다. 기체의 고분자막에 대한 수착(sorption)과 투과(permeation)는 분리막에 의한 기체의 분리·농축에 매우 중요한 특성이므로 국내에서 제조한 폴리설폰 실관막에 대한 산소와 질소의 수착 실험을 수행하였으며, "dual-mode sorption" 모델로 해석하였다. 또한, 순수한 산소와 질소에 대한 투과실험을 수행하여 순수한 기체의 투과율에 대한 온도와 압력의 영향을 조사하고, 온도와 압력에 따른 이상분리인자(ideal separation factor)의 변화와 그 영향을 분석하였으며, 질소와 산소의 혼합물인 공기의 투과실험을 통하여 실제의 분리인자를 구하고 이상분리인자와 비교하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 유리상 고분자에서의 순수기체의 수착 특성

고무상 고분자 물질에 대한 기체의 수착 특성은 선형관계를 나타내는 Henry's law solubility model로 잘 설명된다. 그러나, 고분자 물질이 유리전이온도(T_g) 이하로 냉각되면서 생기는 inter-segmental packing defects를 갖고 있는 유리상 고분자에 대한 기체들의 등온수착(sorption isotherms)이 압력에 대

하여 비선형적으로 나타난다[5]. 이러한 유리상 고분자에서의 비선형 등온수착(nonlinear sorption isotherms) 특성을 표현하는 "dual-mode sorption theory"는 두 가지 형태의 수착(sorption)으로 구성된다. 그중 하나는 Henry's law를 따르는 기체의 고분자 matrix에 대한 용해로서 고분자의 일반적인 조밀 구조에 수착되는 것에 해당한다. 이것은 고분자의 matrix가 팽창하면서 제공되는 점(site)에 기체가 수착하는 것으로서, 저압 상태의 고무상 고분자에 대한 기체의 수착특성과 유사하다. 다른 하나는 유리상 고분자에 존재하는 독특한 점(site)으로서 Langmuir 수착점이라고 하며, 고분자가 유리전이온도(T_g) 이하에서 유리전이되는 동안에 유리상 고분자에 생겨나는 unrelaxed volume내의 inter-segmental packing defects (microvoid or excess free volume)와 관계 있다[7]. Langmuir 수착점에 수착된 기체는 Henry 수착점에 수착된 기체에 비하여 이동성(mobility)이 매우 작다.

유리상 고분자막 내에 수착된 기체 전체의 평형 농도를 C 라고 하면 dual-mode sorption model은 다음과 같이 표현된다[5-7].

$$C = C_D + C_H = k_D \cdot p + \frac{C_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (1)$$

여기서, k_D 는 Henry 상수[cc(STP)/cm³·atm], p 는 유입부의 압력[atm], b 는 Langmuir 친화도상수[atm⁻¹], C_H 는 Langmuir 포화도상수[cc gas(STP)/cm³ polymer]이다[4]. Langmuir 포화도상수(C_H)는 unrelaxed volume의 수착용량(sorption capacity)을 나타내며, Langmuir 친화도상수(b)는 hole (or defects)에 대한 기체의 수착속도(sorption rate)와 탈착속도(desorption rate)의 비를 나타낸다. 식(1)에서 알 수 있듯이 유리상 고분자에 대한 기체의 전체 용해도(total solubility)는 고무상 고분자에는 존재하지 않는 또 다른 수착점(sorption site, C_H) 때문에 고무상의 용해도보다 큰 값을 갖는다.

2.2. 유리상 고분자막에서의 기체의 투과 특성

2.2.1. 순수기체의 투과 특성

유리상 고분자에서 투과기체에 대한 연속식(continuity equation)은 다음과 같다.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d(C_D + C_H)}{dt} = - \frac{dN}{dx} \quad (2)$$

유리상 고분자에 존재하는 두 개의 수착메커니즘인 Henry's law isotherm ($C_D = k_D \cdot p$)과 Langmuir

isotherm [$C_H=(C'_{Hb}/(1+bp))$]에 의하여 수차된 C_D 와 C_H 사이에서 local equilibrium이 성립된다고 가정하고, Henry's law isotherm의 분압 $p(=C_D/k_D)$ 를 Langmuir isotherm에 대입하여 정리하면

$$C_H = \frac{(C'_{Hb}/S)C_D}{[1+(b/S)C_D]} = \frac{KC_D}{1+\alpha C_D} \quad (3)$$

와 같은 C_D 와 C_H 사이의 관계식을 얻을 수 있다. 여기서 $K=C'_{Hb}/k_D$ 이고 $\alpha=b/k_D$ 이다. 식(3)을 식(1)에 대입하면 유리상 고분자에 수차된 기체의 전체 농도 (total concentration, C)는 식(4)와 같이 C_D 만의 함수로 표현되고, Fick's law로 표현하면 식(5)와 같다.

$$C = C_D \left(1 + \frac{K}{(1+\alpha C_D)} \right) \quad (4)$$

$$N = -D_D \frac{dC_D}{dx} - D_H \frac{dC_H}{dx} \quad (5)$$

여기서 N 은 diffusive flux이고, 계수 D_D 와 D_H 는 각각 Henry's law와 Langmuir mode의 분자 환경에서의 농도구배에 의한 확산 계수이다. 위 식(5)의 두 항은 온도에는 의존하지만 농도에는 독립적이라고 가정하여 $F=D_H/D_D$ 라고 하는 변수를 도입하고, D_D 는 D 로 대체하여 식(5)을 다시 쓰면

$$N = -D \left(1 + F \frac{dC_H}{dC_D} \right) \frac{dC_D}{dx} \quad (6)$$

또는

$$N = -D \left(1 + \frac{FK}{(1+\alpha C_D)^2} \right) \frac{dC_D}{dx} \quad (7)$$

으로 표현되며, 순수기체의 투과도는 다음과 같이 단순한 형태로 변형된다[3].

$$P = \frac{N \cdot l}{p} = \frac{DC}{p} = k_D D_D \left(1 + \frac{F \cdot K}{1+b \cdot p} \right) \quad (8)$$

여기서 D_D 는 Henry's law를 따르는 분자환경에서의 확산계수이고, F 는 확산계수 D_D 와 Langmuir mode에서의 확산계수 D_H 의 비(D_H/D_D)로 정의되며, p 는 유입부의 압력이다. 식(8)의 첫째 항은 Henry's law를 따르는 분자환경에서의 투과 현상을 나타내며, 둘째 항은 Langmuir mode에서의 투과 현상을 표현한 것이다.

2.2.2. 기체의 투과유량 (permeation flux)

비다공성 고분자막(nonporous polymeric membrane)을 통한 기체의 이동현상을 예측하기 위한 모델은 기본적으로 용해·확산 모델(solution-diffusion model)이다. 이 모델은 높은 압력 쪽의 기체가 막에 용해되고 농도 차이에 의해 확산되어 낮은 압력 쪽에서 탈착되는 과정을 가정한 것이다. 비다공성 고분자막을 통한 기체의 이동현상은 확산에 의한 기체의 투과량(flux)을 표현한 Fick's law와 고분자막 내부에 용해된 기체의 조성을 표현한 Henry's law를 조합하여 막을 투과하는 기체의 투과량으로 표현한다[8].

$$\frac{N_i}{A} = \frac{P_i}{l} (p_2 - p_1) \quad (9)$$

여기에서 $P_i=D_iS_i$ 이다. 즉, 비다공성 고분자막에 대한 기체의 투과도(permeability, P)는 확산도(diffusivity, D)와 용해도(solubility, S)의 곱으로 표현된다. 식(9)의 p_1, p_2 는 막 내부와 외부에서의 기체 i 의 분압이다. 이때 투과도(P)의 단위는 [cc(STP) cm / cm² sec cmHg]이다. 그러나 본 실험에서 사용한 폴리설피론 실험막은 비대칭 구조(asymmetric)로서 막 두께(cm)를 정확하게 측정하는 것이 불가능하므로 투과도 대신에 투과율(permeation rate, [cc(STP) / cm² sec cmHg])을 사용하였다.

비다공성 고분자 분리막에서 기체의 투과도는 고분자 물질 내에서의 기체의 확산도와 용해도의 영향을 받는데, 이러한 기체의 확산도와 용해도는 온도에 따라 변하므로 온도는 투과도에 중요한 영향을 미치는 인자이다. 고분자의 열전이가 발생되지 않는 온도 범위 내에서 용해도의 온도 의존성은 식(10)과 같이 van't Hoff-type의 온도 의존성을 나타내며, 확산도와 투과도는 식(11), 식(12)과 같이 Arrhenius-type의 온도 의존성을 나타낸다[9].

$$S = S_0 \exp(-H_s/RT) \quad (10)$$

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT) \quad (11)$$

$$\begin{aligned} P &= D_0 \exp(-E_d/RT) \cdot S_0 \exp(-H_s/RT) \\ &= P_0 \exp(-E_p/RT) \end{aligned} \quad (12)$$

여기서 S_0, D_0, P_0 는 preexponential factor이다. H_s 는 수차열(heat of sorption)로서 음의 값을 갖는다.

다. 따라서 고분자에 대한 기체의 수착은 발열반응임을 알 수 있다. 수착열의 절대값이 작을수록 온도가 증가함에 따라서 수착도가 서서히 감소한다. 즉 수착열이 작으면 기체의 수착도는 온도에 영향을 적게 받는다. 반면에 수착열의 절대값이 클수록 온도가 증가함에 따라서 수착도가 급격히 감소한다. 즉 수착열이 크면 기체의 수착도는 온도에 영향을 많이 받는다. E_d 는 확산의 활성화 에너지(activation energy for diffusion)로서 분자의 크기에 영향을 받으며 양의 값을 갖는다. 따라서 이 값이 클수록 온도 증가에 따라 확산속도도 크게 증가하며, 이 값이 작을수록 온도 증가에 따른 확산속도의 변화는 작아진다. E_p 는 투과도의 활성화 에너지(activation energy for permeation)로서 식(12)로부터 수착열(H_s)과 확산의 활성화 에너지(E_d)의 합임을 알 수 있으며 양의 값을 갖는다. 따라서 투과 활성화 에너지가 클수록 온도 변화에 따른 투과도의 변화가 크게 나타난다.

2.2.3. 이상분리인자(ideal separation factor, α^*)

순수한 두 기체의 투과도의 비율로 정의되는 이상 분리인자(ideal separation factor, α^*)는 식(13)과 같이 표현된다. 고분자 분리막을 통한 기체의 이동 현상은 고분자 물질에 대한 기체의 용해도와 확산도의 영향을 받으므로 식(13)의 확산계수 비는 두 기체의 분자 크기의 차이가 반영되는 상대적인 이동성을 나타내고, 용해도의 비는 상대적인 응축성을 반영하는 것이다. 따라서 이상분리인자는 고분자 물질에 따른 기체의 확산도 비와 용해도 비의 곱에 의해 결정되어진다.

$$\alpha^* = \frac{P_i}{P_j} = \left[\frac{D_i}{D_j} \right] \left[\frac{S_i}{S_j} \right] \quad (13)$$

$$\alpha^* = \left(\begin{array}{c} \text{mobility} \\ \text{selectivity} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{solubility} \\ \text{selectivity} \end{array} \right)$$

2.2.4. 실제분리인자(actual separation factor, α)

혼합기체에 있어서 성분 B에 대한 성분 A의 분리 특성을 나타내는 매개변수인 분리인자(separation factor : α)는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha_{AB} = \frac{[y_A/y_B]}{[x_A/x_B]} \quad (14)$$

여기서, x 와 y 는 각각 공급부와 투과부에서의 각 성분에 대한 몰분율을 나타낸다.

3. 실험

3.1. 실험 재료

기체의 수착실험 및 투과실험에 사용한 고분자 분리막은 유리상 고분자(glassy state polymer)로서 국내의 K그룹 중앙연구소에서 제조한 폴리설펜 실관막(polysulfone hollow fiber membrane)이며, 기체는 순도 99.99% 이상의 산소, 질소와 순도 99.0% 이상의 공기로서 고압용 실린더에 저장되어 있는 것을 사용하였다.

3.2. 장치 및 방법

폴리설펜 실관막에 대한 기체의 수착도는 등온하에서 용적법(volumetric technique)을 이용하여 측정하였으며, 본 실험에서 사용한 수착실험장치와 수착실험은 Shah et al.[10~14]과 동일한 방법으로 수행하였다.

투과실험에 사용한 모듈은 60개의 실관막, 유효 길이(effective length) 17.5cm, 실관막의 내경 320 μ m, 외경 500 μ m, 실관막의 유효면적(effective surface area)은 165cm²이다. 기체는 실관막의 안쪽(tube side)으로 주입하고, 투과부(shell side, permeate side)의 흐름은 유입부의 흐름과 반대 방향인 향류(counter-current)로 하였다. 투과부의 압력을 대기압으로 일정하게 유지한 상태와 투과부의 압력을 진공으로 한 상태에서 기체의 투과실험을 수행하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 순수한 산소와 질소의 수착도

순수한 산소와 질소의 온도, 압력에 따른 수착실험을 수행한 결과 각 기체의 폴리설펜에 대한 등온수착(sorption isotherms)은 Fig. 1, 2와 같다. 산소와 질소 모두 온도가 증가함에 따라 수착량이 감소하였고, 압력이 증가함에 따라 수착량이 증가하였다. 각 온도에 대한 등온수착은 식(1)와 같이 기체/유리상 고분자 계에서 전형적으로 나타나는 압력 변화에 비선형(nonlinear)적인 dual-mode sorption type으로 나타났다. 수착실험을 수행한 온도, 압력 범위 내에서 산소의 수착량이 질소의 수착량 보다 1.5~2배정도 크게 나타났다(Fig. 3).

4.1.1. 수착량의 온도 의존성

일정 압력(2kg/cm²)에서 온도를 10 $^{\circ}$ C, 30 $^{\circ}$ C, 50 $^{\circ}$ C로 증가시키면서 폴리설펜 실관막에 대한 순수한 산

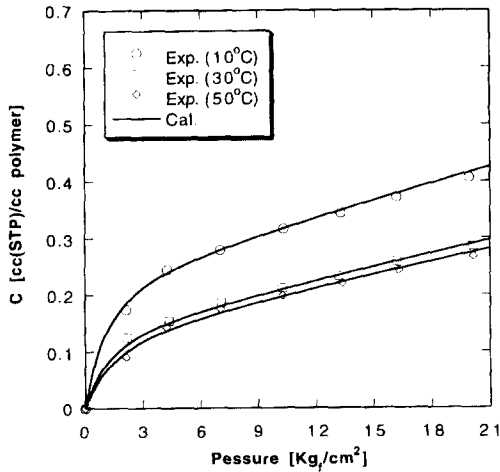


Fig. 1. Sorption isotherms for O₂ in polysulfone hollow-fiber membrane.

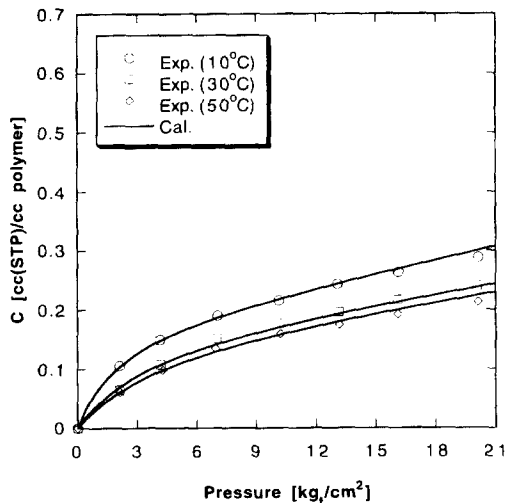


Fig. 2. Sorption isotherms for N₂ in polysulfone hollow-fiber membrane.

소와 질소의 수착실험을 수행하였다. 온도가 10°C에서 50°C로 증가함에 따라 산소의 수착도는 48% 감소하였고 (Fig. 3), 질소의 수착도는 58% 감소하였다 (Fig. 3). 고분자에 대한 기체의 수착도는 고분자가 열전이를 일으키지 않는 온도 범위내에서 식(11)와 같이 van't Hoff-type으로 표현된다. 압력이 2kg/cm² 일 때의 폴리설펜에 대한 산소와 질소의 수착도를 van't Hoff plot 한 직선의 기울기로부터 산소와 질소의 수착열(heat of sorption, H_s)을 구하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이, 질소의 수착열이 산소

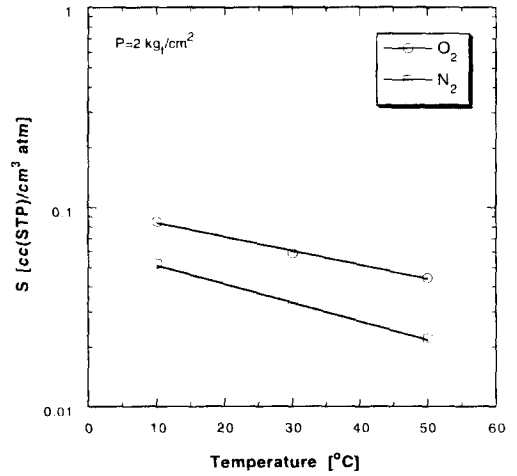


Fig. 3. Temperature dependence of solubility for O₂ and N₂ in polysulfone hollow-fiber membrane.

Table 1. Heat of sorption for O₂ and N₂ (at 2kg/cm²)

	O ₂	N ₂
H _s (kcal/mol)	-0.7347	-0.9779

의 수착열 보다 컸으며, 이것은 질소의 수착도가 산소의 수착도보다 온도 의존성이 크다는 것을 의미한다. 따라서 온도가 증가함에 따라 질소의 수착도가 산소의 수착도 보다 많이 감소한다. 그러므로 산소와 질소의 폴리설펜에 대한 수착선택도(sorption selectivity : S_{O2}/S_{N2})는 실험을 수행한 온도 범위 내에서 온도가 증가함에 따라서 증가한다(Fig. 3).

4.1.2. 수착량의 압력 의존성 (Dual-mode sorption)

순수한 산소와 질소의 유리상 고분자 폴리설펜에 대한 수착도를 20kg/cm²까지의 압력 범위에서 기체의 압력변화에 따른 고분자내의 수착농도를 측정하였다. 두 기체 모두 압력이 증가함에 따라 수착도가 증가하였으나, 증가율은 감소하였다. 이것은 고분자막에서의 수착특성이 Henry의 법칙만 적용된다면 증가율이 일정한 선형관계를 나타내야 하지만, 증가율이 감소하는 비선형 관계를 나타내므로 dual-mode sorption 모델로 설명될 수 있음을 알 수 있다. 즉, 기체가 용액에 용해되는 것 (Henry's law)과 유사하

계 기체가 고분자 구조에 용해하는 양(식(1)에서의 첫째항)과 고분자내의 미세공(microvoids)에 수착하는 양(Langmuir 법칙; 식(1)에서의 둘째항)의 합으로 나타낼 수 있다. 따라서, 압력이 증가함에 따라 미세공 내의 흡착점들이 포화되어 가므로 Langmuir 수착 비율이 감소되고 전체 수착량의 증가율이 감소하는 경향을 나타낸다. 또한, 본 실험 범위내에서는 수착증가율이 급격히 증가하는 현상이 나타나지 않으므로 고분자에 수착된 기체가 폴리설폰 고분자를 가소화시키는 현상은 없는 것으로 판단된다.

이와같이 폴리설폰 고분자에 대한 산소와 질소의 수착특성이 dual-mode sorption 모델로 설명될 수 있으므로 dual-mode sorption 모델의 매개변수(parameter)들을 비선형회귀법 (nonlinear regression; Nelder-Mead pattern search method [15])으로 구하였으며 (Table 2, 3), 예상할 수 있듯이 온도가 증가함에 따라 산소와 질소에 대한 매개변수 k_D , C_H , b 값이 감소하였다. 또한, 매개변수 k_D , C_H , b 를 이용한 식 (1)에 의한 계산치가 수착실험치와 잘 일치하였다 (Fig. 1, 2).

Henry's law에 의해 용해되는 기체의 양(k_D)은 온도가 10°C에서 50°C로 증가함에 따라 질소와 산소가 각각 30%, 24% 감소하였으며, 질소가 산소보다 많이 감소하였다 (Table 2, 3 참조). Langmuir 친화도 (b)도 온도가 증가함에 따라 질소와 산소가 각각 54%, 36% 감소하였다.

Table 2. Dual-mode sorption parameters for N₂ (at 2kg/cm²)

T(°C)	k_D [cc(STP)/cc(polymer) · atm]	C_H [cc(STP)/cc(polymer)]	b [atm ⁻¹]	$K=C_H \cdot b/k_D$
10	0.0071	0.1725	0.5466	13.2801
30	0.0052	0.1567	0.2987	9.0012
50	0.0050	0.1492	0.2517	7.5107

Table 3. Dual-mode sorption parameters for O₂ (at 2kg/cm²)

T(°C)	k_D [cc(STP)/cc(polymer) · atm]	C_H [cc(STP)/cc(polymer)]	b [atm ⁻¹]	$K=C_H \cdot b/k_D$
10	0.0094	0.2375	1.2385	31.2919
30	0.0075	0.1456	1.0250	19.8987
50	0.0071	0.1400	0.7934	15.6445

4.1.3. Henry-type 수착량 (C_D)과 Langmuir site 수착량(C_H)의 변화

비선형회귀법으로 구한 dual-mode sorption 매개변수 k_D , C_H , b 를 이용한 식 (1)에 의한 계산치가 수착 실험치와 잘 일치하므로 (Fig. 1, 2), 이것을 근거로 하여 기체의 전체 수착량 중에서 Henry-type sorption 량 (식(1)의 첫째항 : $C_D = k_D \cdot p$)과 Langmuir site sorption 량 (식(1)의 둘째항 : $C_H = \frac{C_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p}$)으

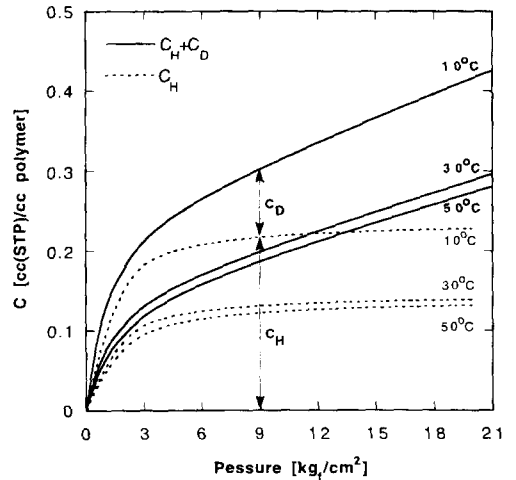


Fig. 4. Theoretical calculation of Langmuir's and Henry's sorption isotherms for O₂ in polysulfone hollow-fiber membrane.

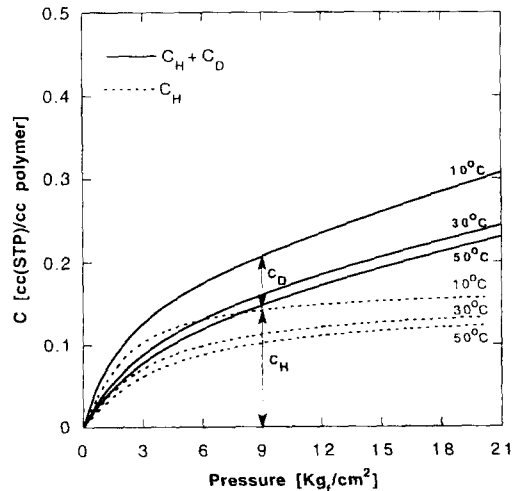


Fig. 5. Theoretical calculation of Langmuir's and Henry's sorption isotherms for N₂ in polysulfone hollow-fiber membrane.

로 구분할 수 있다. Fig. 4 와 Fig. 5 에서 알 수 있듯이 수착온도(10°C, 30°C, 50°C)에 관계없이 저압영역 (약3kg/cm²이하)에서는 수착되는 양의 대부분(약 85%)이 Langmuir site에 의한 수착이며 Henry-type 수착량(C_D)은 약 15%에 지나지 않는다. 그러나, 약 3kg/cm² 이상에서는 미세공에 수착하는 Langmuir type 수착율(C_H)이 둔화되는 반면에 Henry-type 수착량(C_D)는 압력에 비례하여 증가함을 알 수 있다. Langmuir type 수착율(C_H)이 둔화되는 것은 압력이 증가할수록 Langmuir site가 포화되기 때문이다. 압력이 증가할수록 전체 수착량이 증가하는 것은 Henry-type 수착량(C_D = k_D · p)이 압력에 따라 증가하기 때문이다.

4.1.4. Henry-type 수착엔탈피(ΔH_D)와 Langmuir site 수착엔탈피(ΔH_H)

Henry 상수(k_D)와 Langmuir 친화도 상수(b)의 온도에 대한 반대수(semilog) 그래프로 부터(Fig. 6, 7) 식(10)~(12), 와 같은 Arrhenius-type의 온도 의존성을 갖고 있음을 알 수 있으며, 직선의 기울기로부터 산소와 질소의 Henry-type 수착엔탈피(ΔH_D)와 Langmuir site에서의 수착엔탈피(ΔH_H)를 구하였다 (Table 4). 이로부터 폴리설폰에 대한 산소와 질소의 Henry's sites에서의 용해와 Langmuir sites에서의 수착은 모두 발열반응임을 알 수 있다. Henry-type 수착엔탈피(ΔH_D)와 Langmuir site 수착엔탈피(ΔH_H)

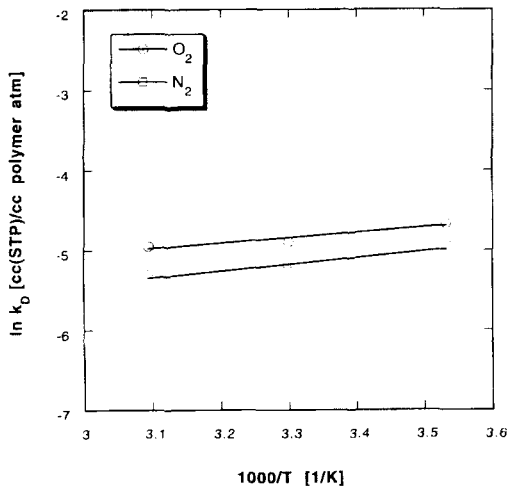


Fig. 6. Temperature dependence of dual mode sorption parameter K_D in polysulfone hollow-fiber membrane.

Table 4. Henry-type sorption enthalpy(ΔH_D) and Langmuir site sorption enthalpy (ΔH_H) (at 2kg/cm²).

	ΔH _D (kcal/mol)	ΔH _H (kcal/mol)
Oxygen (O ₂)	-0.65	-1.01
Nitrogen (N ₂)	-0.81	-1.79

모두 질소가 산소보다 큰 절대값을 갖고 있음을 알 수 있었으며, 이것은 질소의 수착도가 산소의 수착도보다 온도 의존성이 크다는 것을 의미한다.

일반적으로 고분자에 대한 기체의 수착 과정은 기체의 응축(condensing), 고분자 내부에 있는 void의 "opening"과 void내로 수착기체의 "inserting"으로 이루어진다. Langmuir mode의 경우는 microvoid가 고분자 matrix내에 이미 존재하고 있기 때문에 "void-opening" 과정이 불필요하여 이 공정에 소요되는 에너지만큼이 덜 필요하게 된다. 따라서 Henry's law mode에 비하여 Langmuir mode에 기체가 수착되는 경우의 엔탈피 변화가 더 큰 음의 값을 가지게 되며 본 실험의 결과와도 일치하였다. 이로부터 Langmuir sites에서의 수착이 Henry's sites에서의 수착보다 더 발열적(exothermic)임을 알 수 있다[4].

4.2. 폴리설폰 실관막에 대한 산소와 질소의 투과 특성

4.2.1. 투과부의 압력이 대기압일 때의 순수한 산소와 질소의 투과율

온도와 압력에 따른 순수한 산소와 질소의 폴리설폰

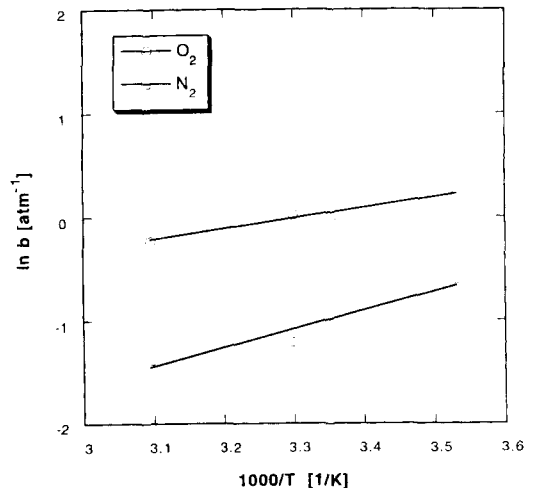


Fig. 7. Temperature dependence of dual mode sorption parameter b in polysulfone hollow-fiber membrane.

본 실험막에 대한 투과율을 측정하였으며(Table 5, 6), 산소의 투과율이 질소보다 높게 나타났다(Fig. 8).

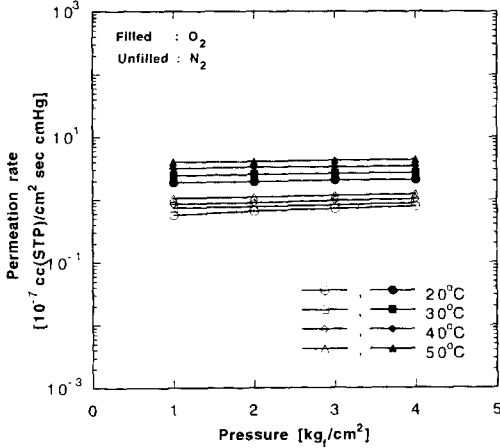


Fig. 8. Pressure dependence of permeation rate of O₂ and N₂.

Table 5. Permeation rate and apparent activation energy for permeation of O₂
[10⁻⁷ cc(STP) / cm² sec cmHg]

Δp	1kg/cm ²	2kg/cm ²	3kg/cm ²	4kg/cm ²
10°C	1.1064	1.1773	1.2742	1.3348
30°C	1.8170	1.9478	2.0678	2.1036
40°C	2.4426	2.5275	2.6245	2.6876
50°C	3.1480	3.2214	3.3348	3.4332
60°C	4.0007	4.0884	4.2261	4.3524
E_p (kcal/mol)	10.6316	10.6316	10.7443	10.9728

Table 6. Permeation rate and apparent activation energy for permeation of N₂
[10⁻⁷ cc(STP) / cm² sec cmHg]

Δp	1kg/cm ²	2kg/cm ²	3kg/cm ²	4kg/cm ²
10°C	0.4579	0.5399	0.5700	0.6359
30°C	0.5696	0.6558	0.7162	0.7838
40°C	0.7374	0.7754	0.8190	0.8837
50°C	0.8563	0.8956	0.9754	1.0172
60°C	1.0586	1.1036	1.1678	1.2272
E_p (kcal/mol)	2.2002	2.0172	2.1617	2.1054

4.2.2. 투과도의 온도 의존성

투과부(permeate side)의 압력은 대기압으로 하고, 유입부의 압력을 본 실험의 압력범위(1kg/cm²~4kg/cm²)내의 일정한 압력 조건하에서 온도를 10°C~60°C 범위에서 변화시키면서 순수한 산소와 질소의 투과율을 측정하였다. 산소의 투과율은 측정 온도가 10°C에서 60°C로 증가함에 따라 4배정도 증가하였고, 질소는 2배정도 증가하였다. 고분자가 열전이하지 않는 온도 범위 내에서 기체 투과도의 온도 의존성은 식(12)과 같이 표현되므로, 온도에 따른 투과율의 실험값으로부터 산소와 질소의 투과 활성화에너지(E_p)를 구하였다(Table 5, 6). 산소의 투과 활성화에너지(E_p)가 질소의 투과 활성화에너지(E_p) 보다 큰 값을 나타내었으며, 이로부터 질소보다 산소 투과율의 온도에 대한 의존성이 크다는 것을 확인할 수 있었다. 일정 압력(2.0kg/cm²)에서의 온도에 따른 순수한 산소와 질소의 투과율의 차이는 온도가 증가함에 따라 증가(Fig. 8) 하는 것을 알 수 있었으며, 이는 질소보다 산소 투과율의 온도 의존성이 크기 때문이다.

4.2.3. 투과도의 압력 의존성

본 실험의 온도범위(10°C~60°C)에서의 일정한 온도 조건하에서 압력을 1kg/cm²~4kg/cm²범위에서 변화시키면서 순수한 산소와 질소의 투과율을 측정하였다. 순수한 두 기체의 투과율은 압력이 증가함에 따라 약간씩 증가하는 경향을 보였으나, 온도에 비하여 그 영향은 아주 작은 것으로 나타났다. 분리막의 기체 투과도는 압력의 변화에 거의 무관하지만, 압력의 증가에 따라 순수기체의 투과율이 약간씩 증가하는 것으로 보아 본 실험에서 사용한 폴리설폰 중공사 분리막에 미세공(pinhole)과 같은 결함(defects)이 존재하는 것으로 판단된다. 이러한 미세공을 통한 기체의 점성흐름(viscous flow)이 존재하고, 점성흐름은 압력에 비례하여 증가하므로 압력증가에 따라 투과도가 증가하는 것으로 사료된다. 이와같이 압력의 증가에 따른 순수기체의 투과율이 약간씩 증가하는 것은 상용으로 판매되고 있는 폴리이미드 실험막(polyimide hollow fiber membrane)에서도 볼 수 있다[16, 17].

그러나, 일정 온도(T=30°C)에서 압력의 변화에 따른 순수한 산소와 질소의 투과율 차이는 압력이 증가함에 따라 감소하였다. 그 이유는 막에 존재하는 것으로 판단되는 미세공을 통한 기체의 점성흐름은 압력의 증가에 따라 증가하므로 각각의 투과도는 증가하지만, 투과도의 비는 감소하기 때문이다.

4.2.4. 투과부의 압력이 진공일때의 순수한 산소와 질소의 투과율

투과부의 압력을 진공으로 유지하면서 순수한 산소와 질소의 투과도, 투과도의 온도의존성 및 압력의존성을 측정하였으나, 투과부의 압력을 대기압으로 유지한 상태에서의 투과도, 온도의존성 및 압력의존성과 동일하였다. 투과량은 유입부와 투과부의 압력차이(Δp)에만 의존하는 것을 확인하였으며, 투과부를 대기압으로 유지하는 것과 진공으로 유지하는 것은 경제성과 운전의 편리성에 달려 있다.

4.2.5. Langmuir site에 수착된 기체의 mobility : ($F=D_H/D_D$)

유리상 고분자에서의 투과도를 나타내는 식(8)의 계수들은 순수 기체의 수확, 투과 실험으로부터 구할 수 있다. Langmuir site에서의 확산계수(D_H)와 Henry's law를 따르는 site에서의 확산계수(D_D)의 비로 정의되는 계수 $F(=D_H/D_D)$ 는 Langmuir site에 수착된 기체의 mobility 정도를 나타낸다. $F=1$ 일 경우에는 Langmuir site에 수착된 기체는 고정화(immobilization)되어 있지 않음을 의미하고, $F=0$ 일 경우에는 Langmuir site에 수착된 기체는 완전히 고정화(immobilization)되어 있음을 의미한다. 그러므로 비다공성 유리상 고분자막에서는 F 가 0에서 1사이의 값을 가짐으로서 Langmuir site에 수착된 기체의 이동성(mobility) 정도를 나타낸다. 본 실험에서 사용한 유리상 고분자인 폴리설피론 분리막에 존재하는 Langmuir site에서의 산소와 질소의 이동성 (mobility)을 구하기

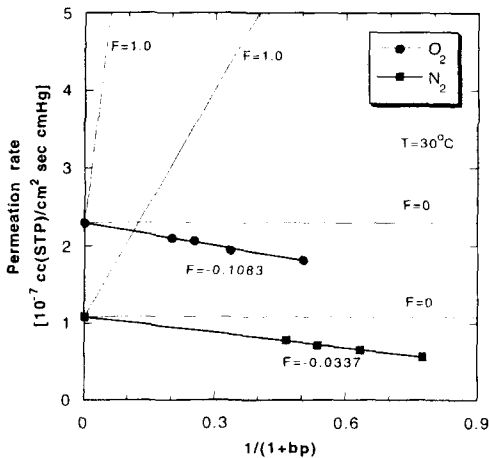


Fig. 9. Permeation rate plotted in accordance with the partial immobilization model with D constant for O₂ and N₂.

위하여 온도 30°C에서 측정된 산소와 질소의 투과율 (P)을 $1/(1+bp)$ 에 대하여 도시하였으며 그 기울기로부터 F 를 구하였으나, Fig. 9에서와 같이 F 가 음의 값을 나타내었다. 이렇게 F 가 음의 값을 나타낸 이유는 미세공을 통한 기체의 점성흐름에 의한 투과 때문에 F 값이 0에서 1사이의 값을 갖지 않고 음의 값을 가짐으로서 Langmuir site에 수착된 기체의 투과 특성을 설명할 수는 없었다.

4.2.6. 이상분리인자 (ideal separation factor, α^*)

식(13)과 같이 순수한 두 기체의 투과도 비로 정의되는 이상분리인자는 투과실험을 수행한 온도, 압력 범위 내에서 2~4의 값을 나타내었다(Fig. 10). 일반적으로, 폴리설피론 분리막의 이상분리인자는 5~6 정도이나, 이 보다 낮은 것은 사용한 폴리설피론 실판막에 미세공(pinhole)과 같은 결함(defects)이 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 온도가 증가함에 따라 이상분리인자가 커지는 것은 산소의 투과율이 질소의 투과율보다 온도 의존성이 크기 때문이며, 압력이 증가함에 따라 감소하는 이유는 막에 존재하는 미세공을 통한 산소와 질소의 점성흐름량이 압력에 비례하여 증가하기 때문으로 분리능이 감소하는 것으로 판단된다.

4.2.7. 실제분리인자 (actual separation factor, α)

혼합기체에서의 어느 한 기체의 투과속도는 다른 기체에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 그러므

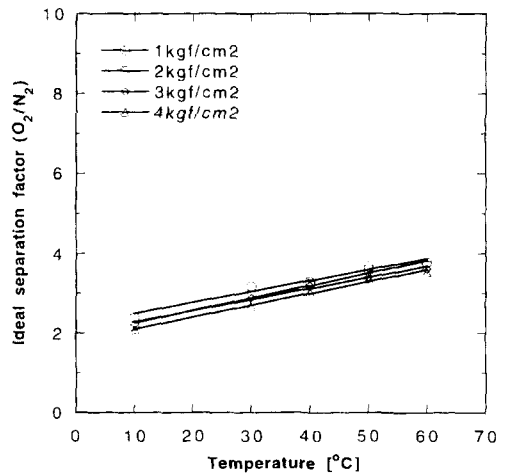


Fig. 10. Temperature dependence of ideal separation factor.

로, 혼합기체의 실제분리인자(actual separation factor, α)는 순수기체의 투과율의 비인 이상분리인자(α^*)와는 큰 차이가 있는 것으로 보고되고 있다[8]. 실제분리인자(actual separation factor, α)는 식(14)에 의하여 구하였으며, 혼합기체 (산소/질소)의 투과 실험을 수행한 전 범위에서 산소와 질소의 혼합기체인 공기의 산소/질소 분리인자는 이상분리인자 보다 작게 나타났다. 이는 산소와 질소가 상호간의 투과에 영향을 미치기 때문이다. 순수기체 투과실험에서 구한 이상분리인자는 온도에 비해 압력의 영향이 매우 작은 것으로 나타났으나(Fig. 8), 혼합기체인 공기에서의 분리인자는 순수기체에서의 이상분리인자와는 다르게 온도에는 크게 영향을 받지 않았으며(Fig. 11), 압력에 더 많은 영향을 받는 것으로 나타났다(Fig. 12).

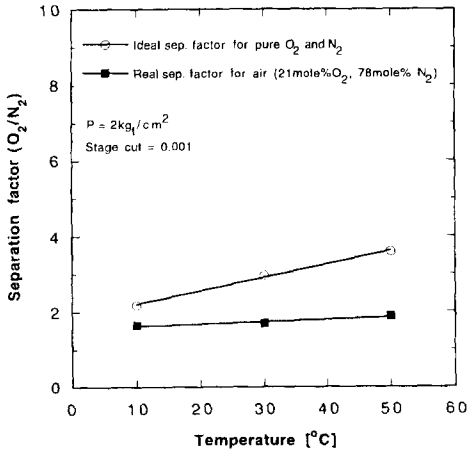


Fig. 11. Temperature dependence of separation factor.

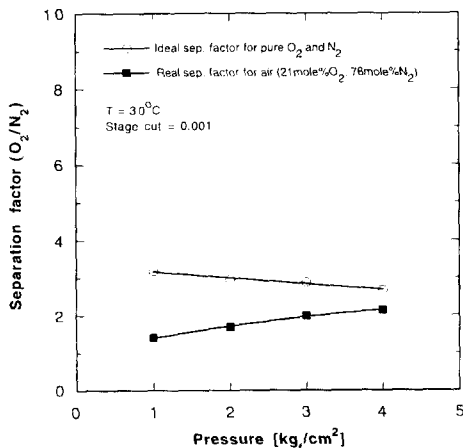


Fig. 12. Pressure dependence of separation factor.

5. 결 론

국산 폴리설피론 실판막을 이용하여 연소용 산소농축 공기 제조를 위한 기초연구로서 산소·질소의 수착 및 투과실험을 수행하였다.

- (1) 폴리설피론 실판막에 대한 산소와 질소의 수착은 dual-mode sorption 모델을 이용하여 설명할 수 있다.
- (2) 산소의 수착량이 질소의 수착량보다 1.5~2배 높았다.
- (3) 질소의 수착열 (H_s)이 산소보다 컸으며, 이것은 질소의 수착도가 산소보다 온도 의존성이 더 크다는 뜻한다.
- (4) 저압영역 (약 3kgf/cm^2 이하)에서는 Henry-type 수착량 (C_D)이 전체수착량의 약 15%였으며, Langmuir 수착이 약 85%였다.
- (5) 고압영역 (약 3kgf/cm^2 이상)에서는 Langmuir 수착은 거의 포화되고 Henry용해에 의한 수착 ($C_D = k_D \cdot p$)의 증가에 의하여 전체 수착량이 증가하였다.
- (6) 산소의 투과 활성화에너지(E_p)가 질소보다 컸으며, 이것은 산소투과도의 온도 의존도가 질소보다 큼을 의미한다.
- (7) 이상분리인자 (P_{O_2} / P_{N_2})는 2~4이었으나, 혼합물의 실제 분리인자 (P_{O_2} / P_{N_2})는 1.7~2.2로 낮아졌다.

감 사

본 논문은 에너지기술개발과제("연소제어용 산소부화농축시스템 개발")의 위탁과제("증공사막 모듈의 설계기술 개발")로 수행된 결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

사 용 기 호

- b Langmuir hole affinity constant [atm^{-1}]
- C_D sorption of Henry's sites [$\text{cc(STP)/cc polymer}$]
- C_H sorption of Langmuir sites [$\text{cc(STP)/cc polymer}$]
- C'_H Langmuir hole saturation constant [$\text{gas(STP)/cc polymer}$]
- D diffusion coefficient [cm^2/sec]

D_D	diffusion coefficient in Henry's mode [cm ² /sec]
D_H	diffusion coefficient in Langmuir mode [cm ² /sec]
E_a	activation energy for diffusion [kcal/mol]
E_p	activation energy for permeation [kcal/mol]
F	ratio D_W/D_D [-]
H_s	heat of sorption [kcal/mol]
k_D	Henry's law constant [cc(STP)/cm ³ atm]
K	C_{Hb}/k_D
p	gauge pressure [kg/cm ²]
p_A, p_B	partial pressure of components A, B
P	permeability [Barrer : 10 ¹⁰ cm ³ (STP) · cm/(cm ² · sec · cmHg)]
R	gas constant
S	solubility coefficient [cc(STP)/cc polymer cmHg]
T	temperature [K]
l	membrane thickness [cm]
N	diffusive flux [cc(STP)/sec]
x, y	mole fraction in feed and permeate sides [-]
α^*, α_{AB}	ideal, real separation factor [-]

참 고 문 헌

1. W. J. Koros, G. N. Smith, V. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 159 (1981).
2. D. R. Paul, *J. Polym. Sci.*, *A2*, **7**, 1811 (1969).
3. D. R. Paul and W. J. Koros, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 675 (1976).
4. R. E. Kesting and A. K. Fritzsche, "*Polymeric Gas Separation Membrane*", 1st Ed. (1993).
5. W. J. Koros and D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1947 (1978).
6. W. J. Koros, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 981 (1980).
7. W. J. Koros, D. R. Paul and A. A. Rocha, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 687 (1976).
8. R. T. Chern, W. J. Koros, E. S. Sanders and R. Yui., *J. Membrane Sci.*, **15**, 157 (1983).
9. W. J. Koros, R. T. Chern, V. T. Stannett and H. B. Hopfenberg, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1513 (1981).
10. V. M. Shah, B. J. Hardy and S. A. Stern, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **24**, 2033 (1986).
11. R. A. Assink, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **13**, 1665, (1975).
12. W. J. Koros, D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **14**, 1903 (1976).
13. W. R. Vieth and J. A. Eilenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 945 (1972).
14. K. Toi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1892 (1973).
15. James B. Riggs, "*An introduction to numerical methods for chemical engineers*", 2nd Ed., Texas Tech University Press (1994).
16. Kwang-Rae Lee and S.T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **73**, 37 (1992).
17. Ik-Jae Chung, Kwang-Rae Lee, and S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **105**, 177 (1995).