

중공사 고분자 분리막을 통한 단일기체(SF₆, N₂, O₂, CF₄) 투과플럭스의 온도와 압력에 따른 변화특성

이 민 우^{*,**} · 이 순 재^{*,***} · 김 한 별^{*} · 김 성 현^{**} · 이 상 협^{*,†}

*한국과학기술연구원 녹색도시기술연구소 물자원순환연구단, **고려대학교 화공생명공학과, ***고려대학교 지구환경과학과
(2011년 12월 13일 접수, 2012년 1월 6일 수정, 2012년 2월 26일 채택)

Variation of Single Gas (SF₆, N₂, O₂, CF₄) Permeance through Hollow Fiber Polymeric Membranes Depending on Temperature and Pressure

Minwoo Lee^{*,**}, Soonjae Lee^{*,***}, Hanbyul Kim^{*}, Sunghyun Kim^{**}, and Sanghyup Lee^{*,†}

*Center for Water Resource Cyler, Green City Technology Institute, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

**Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

***Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received December 13, 2011, Revised January 6, 2012, Accepted February 26, 2012)

요 약: 중공사 고분자 분리막을 이용한 SF₆를 분리 농축을 위한 운전조건을 결정하기 위해서는, 온도와 압력이 투과특성에 미치는 영향에 관한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 다양한 온도와 압력이 부과된 조건에서 단일기체 투과실험을 수행하여, 중공사 고분자 분리막(PSF, PC, PI)을 통한 기체(N₂, O₂, SF₆, CF₄)의 투과특성을 연구하였다. 실험결과, 기체의 투과플럭스는 온도와 압력의 증가에 따라 일반적으로 증가하는 것으로 나타났으나, 분리막에 따른 투과플럭스의 차이가 관찰되었으며, 온도, 압력에 따른 투과플럭스 변화율은 기체의 특성(분자크기)에 따라 다른 것으로 나타났다. 온도 압력에 대한 투과플럭스를 3차원적으로 표현했을 때, 투과플럭스는 근사적인 평면 위에서 변화하는 것으로 관측되었다. 온도와 압력에 의한 투과플럭스 변화를 열역학적으로 분석하였으며, 투과플럭스 예측을 위한 경험적 모델로 평면특성의 1차 다항식 모델과 곡면 특성을 가진 2차 다항식 모델을 제안하였다. 그 결과 두 경험적 모델 모두 관측자료에 대한 높은 적합도를 보여 적용가능성을 확인하였다.

Abstract: In this study, we investigated the permeation property of single gases (N₂, O₂, SF₆, CF₄) through hollow fiber polymeric membrane (PSF, PC, PI) as a function of pressure and temperature to decide operating condition for SF₆ gas separation process. The results showed the gas permeation varied differently depending on the properties of gases and membrane. When permeance of each gases was represented as a function of temperature and pressure in 3 dimensional space, the surface of permeance was shown approximately flat. Thus, we established permeance models with forms of first- and second-order polynomial. These two models showed high goodness of fit. This indicates that the two polynomial models have enough applicability to predict the gas separation process.

Keywords: hollow fiber polymeric membrane, permeance, SF₆, temperature, pressure

1. 서 론

육불화황(SF₆) 기체는 물리/화학적으로 안정하여 중

전기 및 반도체 산업에서 절연체 및 식각가스로 널리 사용되어 왔으나, 높은 지구온난화지수(CO₂의 23,900배)와 긴 대기권 체류시간(3,200년)으로 인해 6대 온실가스의 하나로 지정됨에 따라, 산업에서 발생된 폐 SF₆의 분리·회수·재사용이 필요한 실정이다[1,2]. SF₆

† 교신저자(e-mail: yisanghyup@kist.re.kr)

분리·회수하기 위한 방법은 심냉법, 흡착법 및 분리막법이 있다. 이들 중 분리막법을 통한 기체분리의 경우 그 외의 방법에 비하여 장치규모가 작고, 운전이 용이하며 친환경적인 저에너지로 기체분리가 가능한 장점이 있으므로, 분리막법을 이용하는 것이 SF₆의 회수 및 재이용에 효과적이다[3]. 실제 공정에서는 사용되는 기체분리막은 투과면적을 확보하기 위해서 단위 부피당 막면적이 넓은 나선형(spiral wound)이나 중공사(hollow-fiber)형 모듈이 사용되며 이 중 중공사형태의 모듈이 더 일반적으로 사용되고 있다[4,5].

최근 중공사 고분자 분리막을 이용하여 SF₆의 분리, 농축을 연구한 사례가 보고되고 있다. Yamamoto et al. (2002)은 폴리이미드(polyimide, PI)막을 이용하여 N₂/SF₆ 혼합기체로부터 SF₆의 분리를 연구하기 위해, 단일 기체의 투과도를 측정하고, 고온, 고압의 조건에서 이용하여 기체 분리시험을 수행하였다. 그 결과, 혼합기체의 조성, 온도와 공급압력에 따라 기체분리능이 변화함을 확인하였다[2]. Lee et al.은 폴리설폰(Polysulfone, PSF), 테트라-브로모 폴리카보네이트(tetra-bromo polycarbonate, PC)와 폴리이미드 막을 사용하여 다양한 온도와 압력조건에서 SF₆, N₂ 단일기체의 투과도와 투과 선택도를 측정하고, 혼합기체의 분리성능을 평가하였으며[6] SF₆, O₂, CF₄ 단일기체의 투과특성을 연구하였다[7]. 이들 연구는 기체 투과도에 미치는 온도와 압력의 영향이 중요함을 주장하였다. 이에 따라 효율적인 SF₆ 분리·회수를 위한 기체 분리막공정 설계 및 공정 최적화에도 온도와 압력 변화에 따른 기체 투과도 예측이 중요한 것으로 나타났다. 그러나 아직까지는 중공사막을 통한 SF₆ 기체의 투과특성에 대해 온도와 압력의 영향을 고려한 모델링 연구는 수행되지 않은 실정이다. 이에 따라, 본 연구에서는 중공사 고분자막에서의 단일 기체 투과특성에 미치는 온도와 압력의 영향에 관하여 연구하였으며, 관측값을 기반으로 SF₆ 기체 분리막 공정설계 및 최적화에 적용할 수 있는 투과도 특성에 관한 경험적 모델을 검토하였다.

2. 실험방법

온도와 압력이 단일기체의 투과도에 미치는 영향을 평가하기 위해서 다양한 온도(25, 35, 45°C)와 공급압력(0.2723, 0.4745, 0.6767, 0.8789, 1.0811 MPa)이 부과된 조건에서 기체 투과실험을 수행하였다. 단일 기체

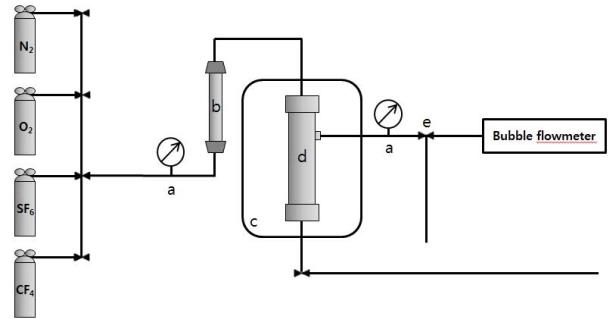


Fig. 1. Schematic diagram of gas permeation experiment apparatus (a. pressure gauge; b. moisture trap c. oven d. membrane module e. three way valve).

는 순도 99.999% 이상의 N₂, O₂, CF₄ 및 SF₆ 기체를 사용하였으며, 중공사 분리막은 PSF (Airrane), PC (Generon (MGI)), PI (Air Products) 고분자재료의 비대칭막을 사용하였다. 이들 중공사 분리막은 유효면적 1,800 cm², 분리막 모듈 길이는 24 cm, 지름 3 cm로 원통형 형태이고 tube in feed type, counter-current flow type으로 모듈화하여 실험에 사용하였다.

기체 투과 실험장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 기체 투과 실험장치는 오븐에 모듈을 장착하여 막의 온도를 조절하였고, 중공사막 모듈의 교체가 가능하도록 이루어져 있다. 단일 기체의 공급압력을 조절하기 위해 미세압력 조절기를 사용하였고, 막모듈 앞 단에 전처리기를 위하여 수분제거용 트랩(moisture trap)을 설치하여 수분이 유입되는 것을 방지하였다. 배출부에는 니들 밸브(needle valve)를 설치하여 기체가 배출부로 배출되지 못하도록 하였으며, 투과부에는 압력계와 기체유량계를 설치하여 투과된 기체의 압력과 유량을 측정하였다.

기체분리막의 성능을 결정하는 기체의 투과도는, Graham에 의해 제안된 고분자 분리막을 통한 기체분자의 용해·확산 메커니즘에 따라 식 (1)과 같이 표현될 수 있다.

$$P = D \cdot S \quad (1)$$

여기서, P는 투과도(cm³ (STP)/cm · sec · cmHg), D는 확산도(cm²/sec), 그리고 S는 용해도(cm³ (STP)/cm³ · cmHg)를 의미한다.

비대칭 분리막의 경우, 기체 투과특성 척도로는 막소재의 고유한 투과특성인 투과도보다 투과플럭스가 더 유용하게 사용된다. 투과플럭스는 투과도와 식 (2)의 관

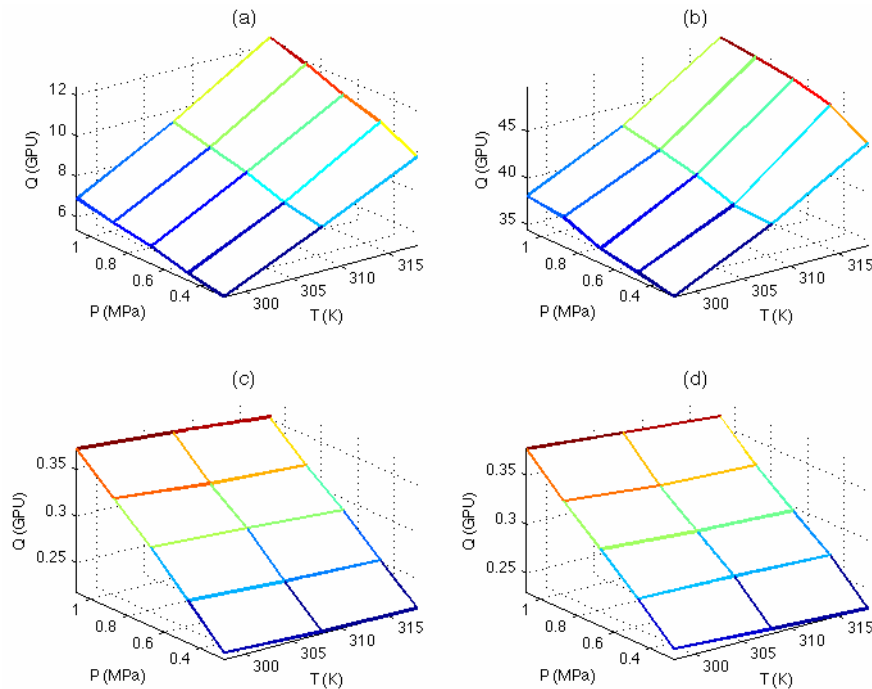


Fig. 2. Permeance of single gases ((a) N₂, (b) O₂, (c) SF₆, (d) CF₄) through PSF depending on pressure and temperature.

계를 갖고 있으며, 선택층의 두께를 정확히 측정하는 것이 불가능한 경우 막 두께를 배제한 투과특성 평가가 가능한 장점이 있다.

$$P = Q l \tag{2}$$

여기서, *l*은 막의 두께(cm)이고, *Q*는 투과플럭스(cm³ (STP)/cm² · sec · cmHg)로서 식 (3)을 이용하여 계산할 수 있다.

$$Q = \frac{N}{\Delta p} = \frac{V}{A(\Delta p)t} \tag{3}$$

여기서, *N*은 투과유량(cm³ (STP)/cm² · sec), Δp 는 막을 통해 생기는 압력 차이(cmHg), *V*는 투과 부피(cm³), *A*는 막의 유효면적(cm²), *t*는 투과 시간(sec)을 의미한다. 투과플럭스의 단위로는 일반적으로 GPU (Gas Permeation Unit)을 이용한다[8-10].

$$GPU = 1 \times 10^{-6} \frac{cm^3(STP)}{cm^2 \cdot sec \cdot cmHg} \tag{4}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도와 압력에 따른 기체 투과플럭스 변화

세 가지 고분자(PSF, PC, PI) 중공사 분리막을 통한 네 가지 단일기체(N₂, O₂, SF₆, CF₄)의 투과플럭스를 다양한 온도와 압력이 부과된 조건에서 측정하였다. 기체의 투과플럭스는 분리막의 종류에 따라 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. PSF를 통한 기체의 투과플럭스를 Fig. 2에 도시하였다. N₂와 O₂에 비해 CF₄와 SF₆의 투과플럭스의 값이 매우 작은 것으로 나타났으며, 이는 동역학적 분자지름이 클수록 투과에 영향을 미치는 확산도가 작아지기 때문인 것으로 추정된다[11].

투과플럭스 변화 특성은 투과 기체에 따라 확연한 차이를 보였다. N₂와 O₂는 온도와 압력의 증가에 따라 투과플럭스가 민감하게 증가하였으나, CF₄와 SF₆는 압력에 비례하여 증가하였고 온도에는 크게 영향 받지 않았다. 한편, 기체 투과플럭스의 온도와 압력에 따른 변화양상은 평면특성을 보였다.

PC막에서 온도 증가에 따라 N₂와 O₂의 경우 기체의 투과플럭스는 증가하고 SF₆와 CF₄는 감소하였다(Fig. 3). 압력에 따른 변화양상이 N₂와 O₂의 변화는 미미하였고 CF₄와 SF₆는 비선형적 특성을 보였다. PI를 통한

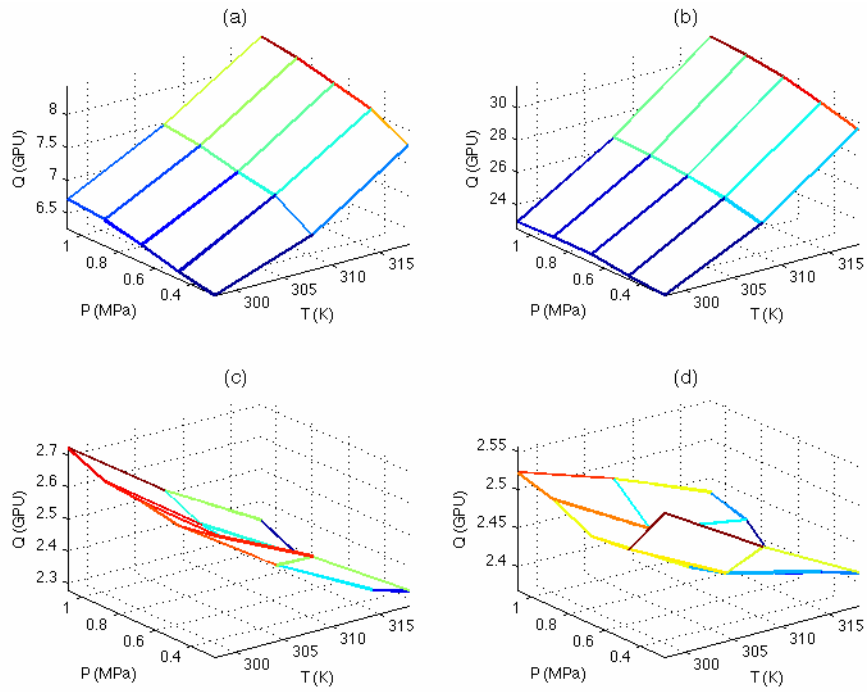


Fig. 3. Permeance of single gases ((a) N₂, (b) O₂, (c) SF₆, (d) CF₄) through PC depending on pressure and temperature.

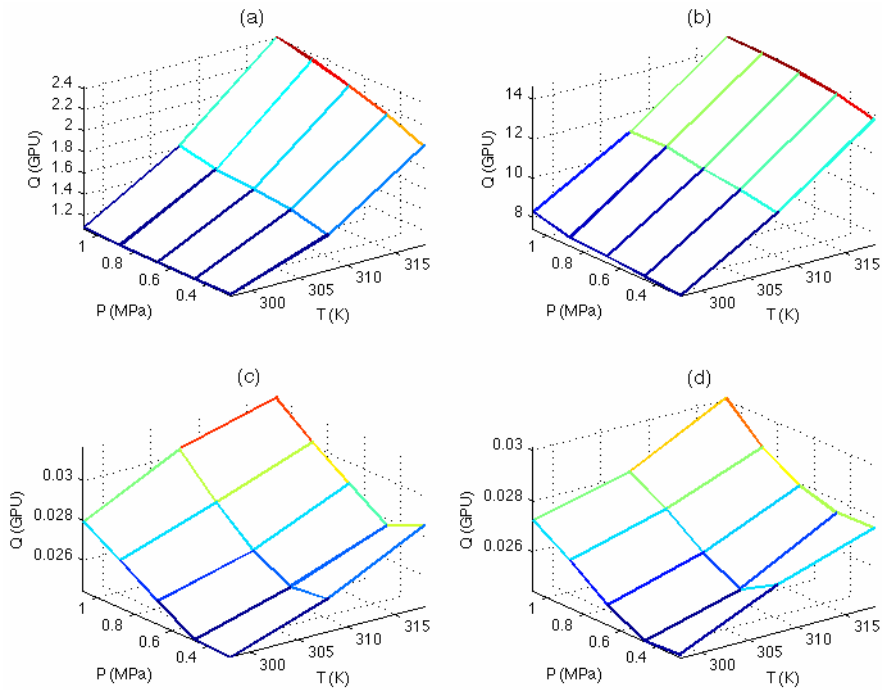


Fig. 4. Permeance of single gases ((a) N₂, (b) O₂, (c) SF₆, (d) CF₄) through PI depending on pressure and temperature.

기체의 투과플럭스는 온도에 비례하여 증가하였다(Fig. 4). 압력에 따른 투과플럭스는 N₂와 O₂의 경우 크게 영

향받지 않는데 반해, CF₄와 SF₆는 비선형적 특성을 보였다.

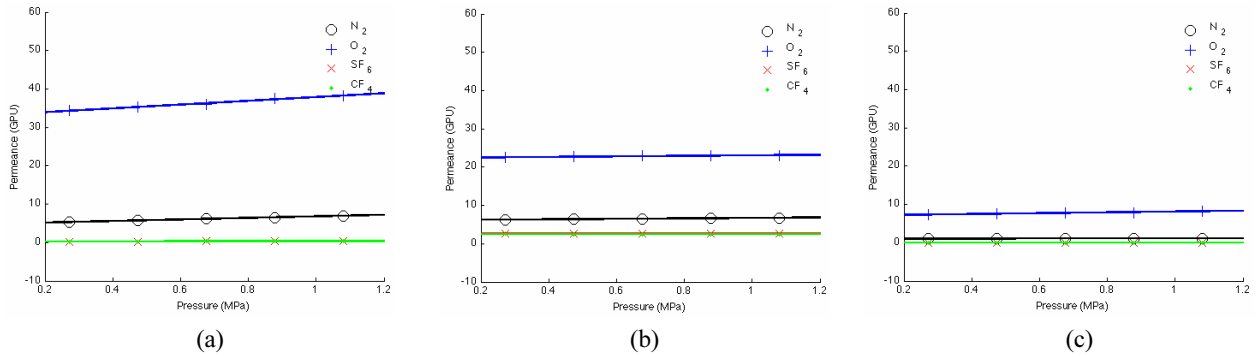


Fig. 5. Effect of pressure on permeance of single gases through membranes ((a) PSF, (b) PC, (c) PI) at 25°C.

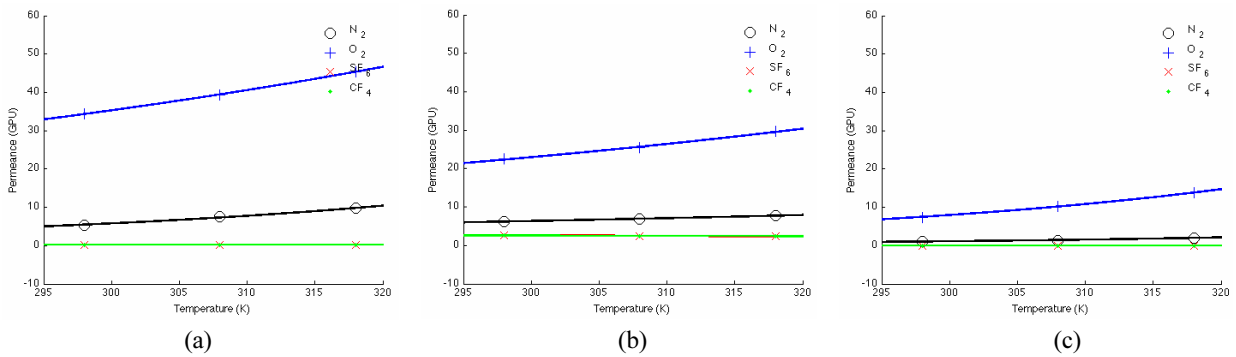


Fig. 6. Effect of temperature on permeance of single gases through membranes ((a) PSF, (b) PC, (c) PI) at 0.27 MPa.

3.2. 압력에 따른 기체 투과플럭스 변화

25°C 온도에서 관측된 압력에 따른 단일기체(N₂, O₂, SF₆, CF₄)의 투과플럭스 변화를 Fig. 5에 도시하였다. 압력이 증가함에 따라 N₂와 O₂의 투과플럭스는 증가하는 것으로 나타났으며, 투과플럭스의 값이 N₂와 O₂에 비해 상대적으로 낮은 SF₆와 CF₄는 크게 영향 받지 않는 것으로 나타났다[12]. 이들 기체 투과플럭스의 압력에 대한 선형적 변화 특성은 다음의 식으로 나타낼 수 있다[13].

$$Q = Q^\infty + m\Delta p \tag{5}$$

여기서, Q[∞]는 Δp=0에서의 투과플럭스 계수(GPU), m은 기울기(GPU/MPa) 그리고 Δp는 압력 변화(MPa)를 의미한다. 각 기체의 투과플럭스 변화곡선으로부터 Q[∞]와 m 값을 구하고, m/Q[∞]를 계산하여 scale을 고려한 변화특성을 확인하였다(Table 1). 그 결과 고분자 분리막을 통한 SF₆의 투과플럭스의 값은 N₂와 O₂에 비해 작지만, 압력에 대한 변화율은 더 큰 것으로 확인되었

다. 이는 SF₆ 기체의 응축성에 기인한 결과로서, 응축성이 높은 기체의 경우 압력이 높을수록 기체의 투과특성이 더 크게 증대되기 때문이다.

3.3. 온도에 따른 기체 투과플럭스 변화

0.27 MPa 압력이 주어진 경우, 온도에 따른 단일기체(N₂, O₂, SF₆, CF₄)의 투과플럭스 변화를 Fig. 6에 도시하였다. 온도에 따른 투과플럭스는 다음의 Arrhenius 식의 형태로 표현될 수 있다[13-15].

$$Q = Q_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \tag{6}$$

여기서, Q₀는 pre exponential factor (GPU), R은 기체 상수(8.3145 J/mol K), E_p는 투과 활성화에너지(J/mol) 그리고 T는 절대온도(K)를 나타낸다. 세 가지 고분자(PSF, PC, PI) 중공사 분리막을 통한 네 가지 단일기체(N₂, O₂, SF₆, CF₄)의 Q₀와 E_p 값은 Table 3에 제시하였다. N₂와 O₂ 기체의 E_p는 세 가지 고분자 분리막에서

Table 1. Parameters Indicating Linear Pressure Dependence (Q^∞ and m) of Permeance in Single Gases Through Membranes at 25°C

Membrane	Gas	Q^∞	m	m/Q^∞
PSF	N ₂	4.7508E+00	2.0377E+00	4.29E-01
	O ₂	3.2931E+01	4.9207E+00	1.49E-01
	SF ₆	1.7593E-01	1.8289E-01	1.04E+00
	CF ₄	1.9440E-01	1.6844E-01	8.66E-01
PC	N ₂	6.0956E+00	6.0681E-01	9.95E-02
	O ₂	2.2349E+01	7.0451E-01	3.15E-02
	SF ₆	2.6087E+00	8.9858E-02	3.44E-02
	CF ₄	2.5260E+00	-2.1418E-02	-8.48E-03
PI	N ₂	1.0592E+00	2.0860E-02	1.97E-02
	O ₂	7.0253E+00	1.0887E+00	1.55E-01
	SF ₆	2.2775E-02	4.6101E-03	2.02E-01
	CF ₄	2.3135E-02	3.5956E-03	1.55E-01

Table 2. Physical and Thermodynamic Data for Selected Gases[16]

Gas	Kinetic diameter (Å)	Critical temperature (K)	Critical pressure (bar)	Molecular weight (g/mol)
N ₂	3.798	126.2	33.5	28.02
O ₂	3.467	154.8	50.1	32.00
SF ₆	5.128	318.7	37.1	146.06
CF ₄	4.662	227.7	41.4	80.01

공통적으로 양의 값을 보여, 온도에 따라 투과플럭스가 증가하는 결과가 나타났다. 이에 반해 SF₆와 CF₄ 기체는 고분자의 분리막의 종류에 따라 상이한 변화특성을 보였다. PSF, PC 재질의 고분자 분리막에서 SF₆와 CF₄의 투과활성화에너지는 음의 값을 보여, 온도에 따라 투과플럭스가 감소하였고, PI 재질의 막에서는 양의 값을 보였으며 온도에 따라 투과플럭스가 증가하였다. PSF, PC, PI는 유리상 고분자로서 기존의 연구에 따르면 기체의 E_p는 온도와 무관할 것으로 예측되었으나, 본 연구에서는 이에 상반되는 결과가 나타났다[10]. E_p는 확산활성화에너지(E_D)와 용해엔탈피(ΔH_S)의 합으로 표현될 수 있으며 E_p의 부호는 E_D와 ΔH_S의 상대적 크기에 의해 결정된다. 이에 따라, N₂와 O₂의 양의 E_p는 E_D > |ΔH_S| 임을 의미하며, 이는 이들 기체의 작은 분자크기와 비응축성으로 인해 투과과정에서 용해보다 확산과정의 영향이 더 큰 영향을 준 것으로 해석할 수 있다. 또한, SF₆의 음의 E_p는 E_D < |ΔH_S| 임을 의미하며, 기

Table 3. Parameters Indicating Van't Hoff-Arrhenius Temperature Dependence (Q₀ and E_p) of Permeance in Single Gases Through Membranes at 0.27 MPa

Membrane	Gas	Q ₀	E _p
PSF	N ₂	6.5266E+04	2.3281E+04
	O ₂	2.9137E+03	1.1010E+04
	SF ₆	1.3921E-01	-1.1832E+03
	CF ₄	1.2266E-01	-1.6638E+03
PC	N ₂	2.0880E+02	8.7215E+03
	O ₂	1.9205E+03	1.1045E+04
	SF ₆	3.2937E-01	-5.1804E+03
	CF ₄	1.0207E+00	-2.2738E+03
PI	N ₂	3.1230E+04	2.5550E+04
	O ₂	1.3661E+05	2.4325E+04
	SF ₆	1.8640E-01	5.0070E+03
	CF ₄	1.5040E-01	4.4807E+03

체의 응축성과 큰 분자크기로 인해 확산보다 용해기작의 영향이 더 크게 작용한 결과로 해석할 수 있다[15]. 비응축성 기체인 CF₄의 투과플럭스 값과 E_p는 SF₆와 유사한 결과를 보였다.

3.4. 온도와 압력에 대한 기체 투과플럭스 예측 모델

앞 절에서 기체 투과플럭스가 각각 온도와 압력에 대한 함수로 표현될 수 있음을 확인하였으며, Figs. 2~4에서 온도와 압력에 따른 기체 투과플럭스 변화가 근사적으로 평면적인 함수 관계를 따르는 것이 관찰되었다. 이는 제한적인 범위의 공정조건 내에서 온도 압력에 대한 투과플럭스의 관계를 1차 다항식의 형태의 모델로 예측하는 것이 가능함을 의미한다. 이에 따라 투과플럭스에 대한 경험적 모델을 다음과 같이 제안하였다.

$$Q = p00 + p10 \cdot T + p01 \cdot P \quad (7)$$

여기서, T와 P는 온도(K)와 압력(MPa)을 의미하며, p00, p10과 p01은 경험적인 파라미터이다. 앞서 제시된 관측 데이터에 이 모델을 적용하여 온도와 압력에 따른 투과플럭스를 각각의 기체와 분리막에 대해 분석하였다. 파라미터의 최적화에는 Matlab (MathWorks, US)의 surface fitting tool을 사용하였으며, 수정된 결정계수(R_{adj}^2)를 이용하여 모델의 적합도를 평가하였다.

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{(n-1)}{(n-p)}(1-R^2) \quad (8)$$

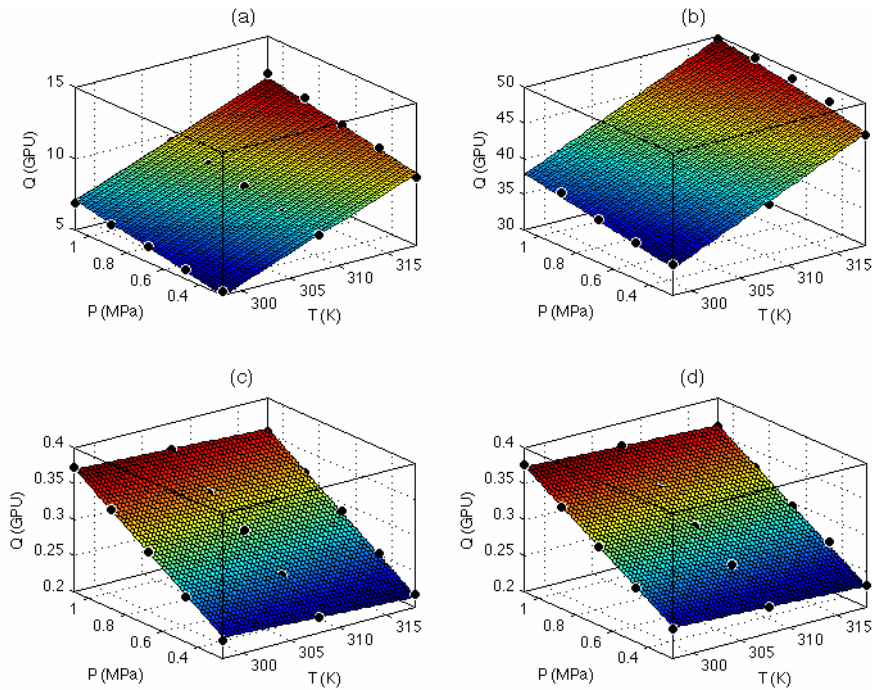


Fig. 7. Permeance of single gases ((a) N₂, (b) O₂, (c) SF₆, (d) CF₄) through PSF optimized by 1st order polynomial model.

Table 4. Permeance Parameters Optimized using 1st Order Polynomial Model

Membrane	Gas	Optimized parameter			R_{adj}^2
		P00	P10	P01	
PSF	N ₂	-7.0734E+01	2.5186E-01	2.5954E+00	0.9925
	O ₂	-1.4524E+02	5.9656E-01	4.9246E+00	0.9808
	SF ₆	3.8788E-01	-6.9394E-04	1.7502E-01	0.9973
	CF ₄	3.8740E-01	-6.3380E-04	1.6199E-01	0.9971
PC	N ₂	-1.8964E+01	8.3641E-02	7.4316E-01	0.9838
	O ₂	-9.4716E+01	3.9043E-01	1.4758E+00	0.9868
	SF ₆	8.1114E+00	-1.8370E-02	4.0595E-02	0.9582
	CF ₄	4.0992E+00	-5.3558E-03	6.6671E-03	0.6851
PI	N ₂	-1.6526E+01	5.8303E-02	2.6524E-01	0.9622
	O ₂	-9.1272E+01	3.2964E-01	1.0642E+00	0.9962
	SF ₆	-2.9795E-02	1.7590E-04	4.7808E-03	0.9208
	CF ₄	-1.8459E-02	1.4027E-04	3.1713E-03	0.9033

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}{\sum_i (y_i - f_i)^2} \quad (9)$$

여기서, y_i 는 관측값, \bar{y} 는 관측값의 평균, f_i 은 모델을 이용해 계산된 값, n 은 관측값의 수, p 는 parameter의 수를 의미한다.

PSF 분리막으로 통한 기체의 투과플럭스를 1차 다항식 모델을 이용하여 최적화된 결과를 Fig. 7에 나타내

었으며, 구득된 파라미터를 Table 4에 제시하였다. 그림 상에서 평면형태의 모델이 점으로 표시된 관측 자료와 매우 높은 적합도를 보이는 것으로 확인되었으며, 이 모델의 적용 가능성은 모든 기체와 분리막의 파라미터 최적화의 결과에서 나타난 높은 결정계수(0.98 이상)를 이용해 지지될 수 있다. PC와 PI 분리막으로 통한 기체의 투과플럭스를 1차 다항식 모델을 이용하여 최적화된

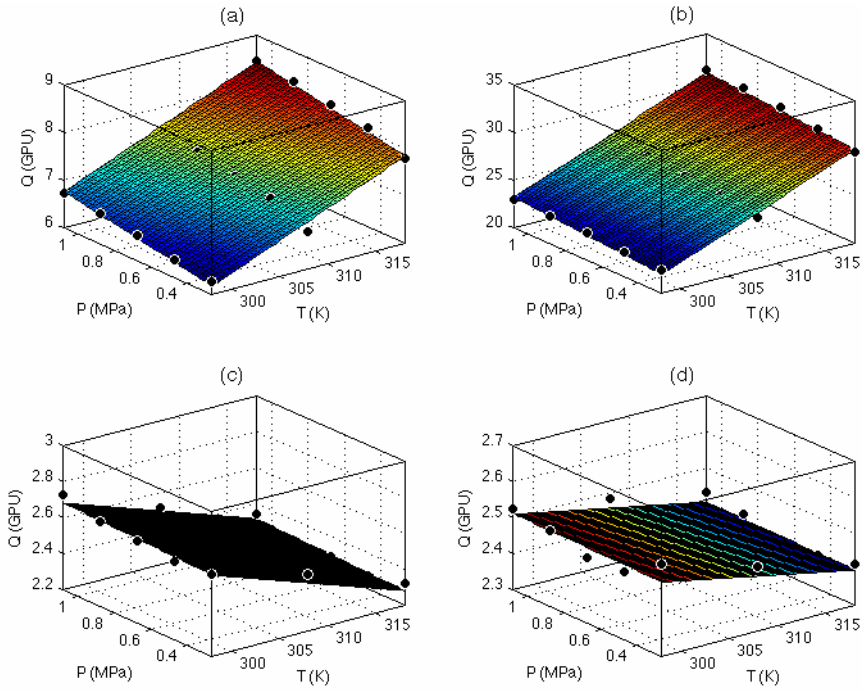


Fig. 8. Permeance of single gases ((a) N₂, (b) O₂, (c) SF₆, (d) CF₄) through PC optimized by 1st order polynomial model.

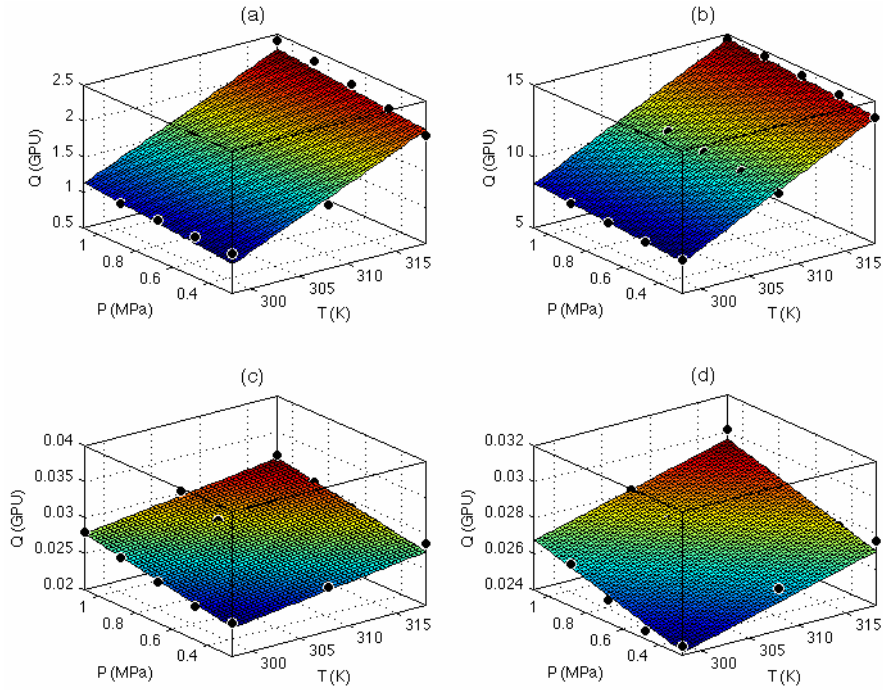


Fig. 9. Permeance of single gases ((a) N₂, (b) O₂, (c) SF₆, (d) CF₄) through PI optimized by 1st order polynomial model.

결과를 Figs. 8, 9에 나타내었으며, 구득된 파라미터를 Table 4에 제시하였다. 곡면적 특성이 크게 보여진 PC를 통한 CF₄의 투과플럭스를 제외하고는, 1차 다항식모

델로 적절하게 설명을 할 수 있었다.

식 (1)과 같이 투과도는 용해도와 확산도의 곱으로 표현될 수 있으며, 고분자막 내에서 기체의 용해와 확

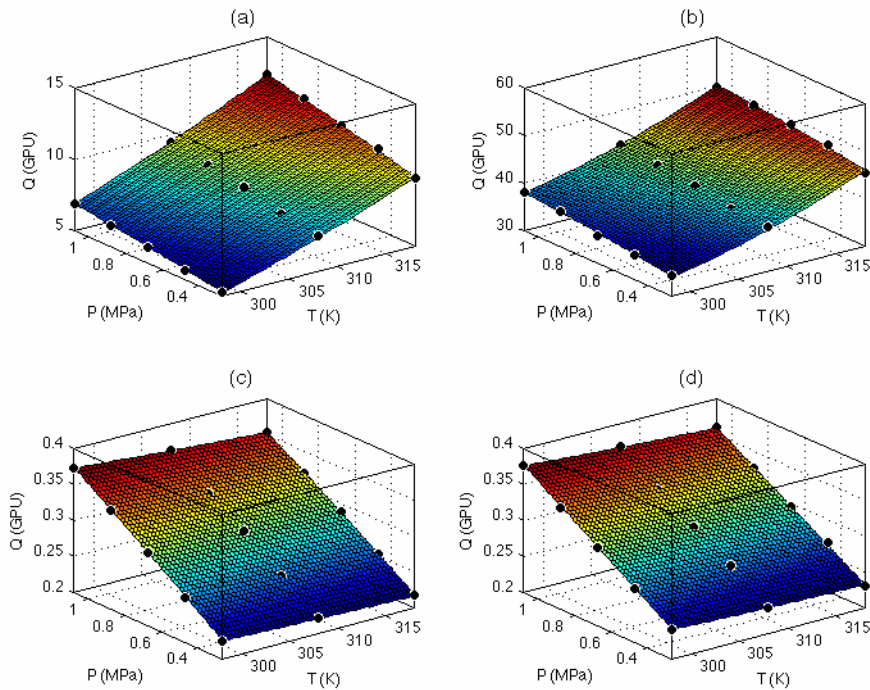


Fig. 10. Permeance of single gases ((a) N₂, (b) O₂, (c) SF₆, (d) CF₄) through PSF optimized by 2nd order polynomial model.

산은 온도와 압력에 의해 변화함이 알려져 있다[13]. 이에 따라 용해도와 확산도를 온도와 압력에 대한 함수로 표현하는 것이 가능하며, 이를 근거로 하여 온도와 압력에 대한 투과플럭스의 모델을 다음의 2차 다항식 모델로 제안하였다.

$$Q = p_{00} + p_{10} \cdot T + p_{01} \cdot P + p_{20} \cdot T^2 + p_{11} \cdot T \cdot P + p_{02} \cdot T^2 \quad (9)$$

여기서, p₂₀, p₁₁과 p₀₂은 경험적인 파라미터이다. 앞서 제시된 관측 데이터에 이 모델을 적용하여 온도와 압력에 따른 투과플럭스를 각각의 기체와 분리막에 대해 분석하였다.

PSF, PC와 PI 분리막을 통한 기체의 투과플럭스를 2차 다항식 모델로 최적화한 결과를 Figs. 10~12에 나타내었으며, 구득된 파라미터를 Table 5에 제시하였다. 관측자료를 2차 다항식 모델로 최적화한 결과는 1차 다항식 모델을 이용했을 때 보다 더 효과적으로 관측값을 설명할 수 있었으며, 이러한 특성은 높게 나타난 R_{adj}^2 를 통해서도 확인할 수 있다. R_{adj}^2 은 모델의 파라미터의 수를 고려한 통계량으로서, 1차 다항식 모델에 비해

2차 다항식 모델의 파라미터의 수가 더 많음에도 불구하고 R_{adj}^2 의 값이 증가한 것은 온도 압력에 따른 투과플럭스 변화를 2차 다항식 모델을 이용하여 설명하는 것이 더 적합함을 의미한다[17]. 이는 기존 연구에서 보고된 바대로, 막 내에서의 기체의 용해와 확산 기작에 온도, 압력 의존성이 있음을 지지한다[4,11,15].

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 온도와 압력이 부과된 조건에서 기체 투과실험을 수행하여, 중공사 고분자 분리막 (PSF, PC, PI)을 통한 단일기체(N₂, O₂, SF₆, CF₄)의 투과플럭스에 온도와 압력이 미치는 영향에 관하여 연구하였고, 경험적인 투과도 모델의 적용성을 확인하였다. 기체의 투과플럭스의 온도 및 압력에 따른 변화특성은 분리막과 기체의 특성에 의해 복잡한 변화 양상을 보였으며, 온도 압력에 대한 투과플럭스를 3차원적으로 표현했을 때, 근사적으로 평면 위에서 투과플럭스의 변화가 나타나는 것으로 관측되었다. 이에 따라, 투과플럭스 예측을 위한 모델로 평면특성의 1차 다항식 모델과 곡면 특성을 가진 2차 다항식 모델을 도입하여, 관측자료

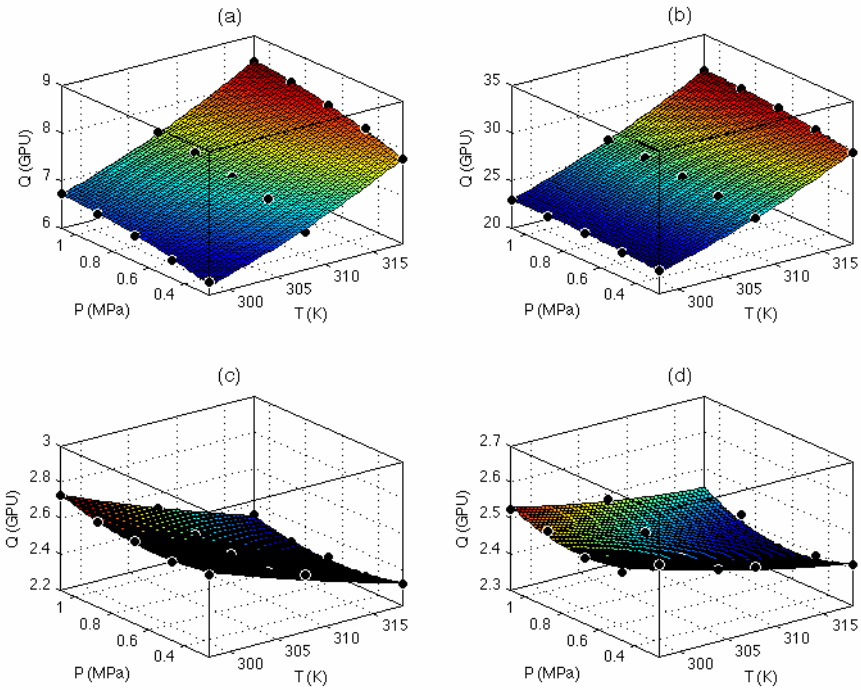


Fig. 11. Permeance of single gases ((a) N_2 , (b) O_2 , (c) SF_6 , (d) CF_4) through PC optimized by 2nd order polynomial model.

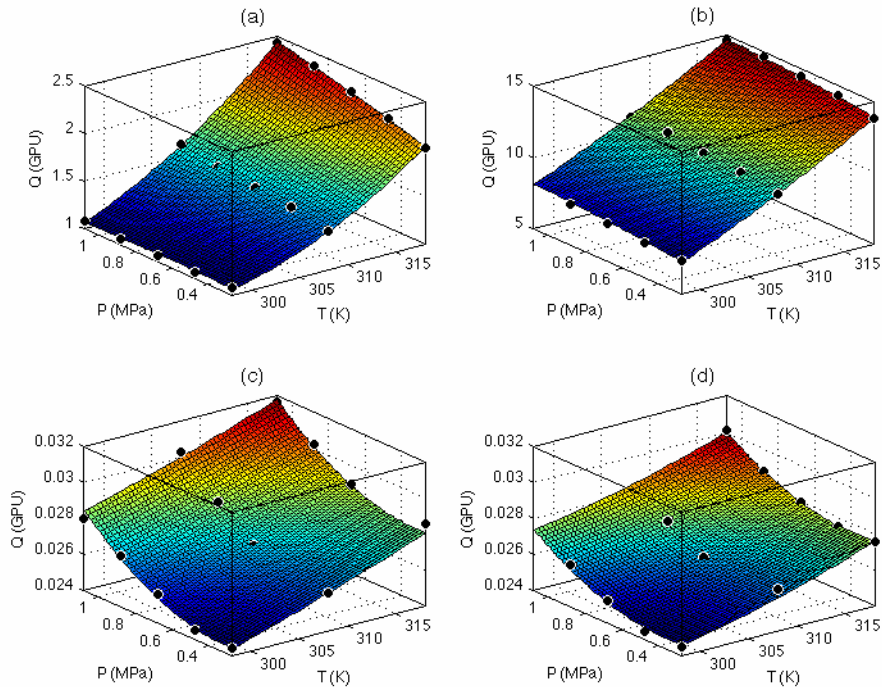


Fig. 12. Permeance of single gases ((a) N_2 , (b) O_2 , (c) SF_6 , (d) CF_4) through PI optimized by 2nd order polynomial model.

의 최적화를 통해 파라미터를 구독하였다. 그 결과, 두 모델 모두 관측자료에 대한 높은 적합도를 보였으며 경험적 모델의 적용가능성이 확인되었다. 이러한 경험적

인 투과플럭스 모델은 분리막을 이용해 혼합가스 내에서 SF_6 를 분리 농축성능을 예측하고 최적의 운전조건 (온도, 압력)을 결정에 사용될 기초자료로서 중요한 의

Table 5. Permeance Parameters Optimized using 2nd Order Polynomial Model

Membrane	Gas	Optimized parameter						R_{adj}^2
		P00	P10	P01	P20	P11	P02	
PSF	N ₂	9.2981E+01	-7.7134E-01	-1.5770E+01	1.5935E-03	6.1464E-02	-4.1822E-01	0.9988
	O ₂	9.7068E+02	-6.6531E+00	4.6881E+00	1.1758E-02	9.9071E-03	-2.0799E+00	0.9939
	SF ₆	7.1642E-01	-3.4136E-03	4.4338E-01	5.3206E-06	-8.2439E-04	-1.0681E-02	0.9990
	CF ₄	9.4528E-01	-4.6770E-03	3.5231E-01	7.2369E-06	-6.1281E-04	-1.1645E-03	0.9976
PC	N ₂	1.0391E+02	-7.0979E-01	-1.3997E+00	1.2774E-03	9.6642E-03	-6.1598E-01	0.9962
	O ₂	4.7603E+02	-3.2742E+00	-1.8188E+01	5.8712E-03	7.0895E-02	-1.6048E+00	0.9997
	SF ₆	2.0951E+01	-1.0333E-01	6.4665E-01	1.4181E-04	-3.5386E-03	3.5750E-01	0.9914
	CF ₄	1.5645E+01	-7.7777E-02	-1.2596E+00	1.1469E-04	2.6206E-03	3.3920E-01	0.9388
PI	N ₂	1.1974E+02	-8.1070E-01	-7.1984E+00	1.3837E-03	2.4637E-02	-9.2111E-02	0.9988
	O ₂	1.4034E+02	-1.1773E+00	2.0752E+00	2.4470E-03	-5.7472E-04	-6.1623E-01	0.9981
	SF ₆	7.4326E-02	-4.9470E-04	4.4893E-04	1.1052E-06	-1.5057E-05	6.6273E-03	0.9717
	CF ₄	2.1099E-01	-1.3518E-03	2.3480E-03	2.4452E-06	-2.1010E-05	5.3897E-03	0.9724

미를 갖는다.

감 사

본 연구는 지식경제부 및 정보통신산업진흥원의 정보통신연구기반구축사업의 연구결과로 수행되었음(NIPA-2011-(B1110-1101-0002)).

참 고 문 헌

1. W. T. Tsai, "The decomposition products of Sulfur Hexafluoride (SF₆): Reviews of environmental and health risk analysis", *J. Fluor. Chem.*, **128**, 1345 (2007).
2. O. Yamamoto, T. Takuma, and M. Kinouchi, "Recovery of SF₆ from N₂/SF₆ Gas mixtures by using a polymer membrane", *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **18**, 32 (2002).
3. The Membrane Society of Korea, "Membrane Separation (Basic)", pp. 291~354, Free Academy, Seoul (1996).
4. R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*. 2nd edn (Chichester ; New York: J. Wiley, pp. 87~157 (2004).
5. J. Kim, B. Yeom, and B. Min, "Tech-trend for polymeric gas separation membranes", *Polym. Sci. Technol.*, **16**, 436 (2005).
6. H. Lee, M. Lee, H. Lee, and S. Lee, "Permeation and permselectivity variation of O₂, CF₄, and SF₆ through polymeric hollow fiber membranes", *Membrane Journal*, **20**, 249 (2010).
7. H. Lee, M. Lee, H. Lee, and S. Lee, "Separation and recovery of SF₆ gas from N₂/SF₆ gas mixtures by using a polymer hollow fiber membranes", *Environ. Eng. Res.*, **33**, 47 (2011).
8. D. T. Clausi and W. J. Koros, "Formation of defect-free polyimide hollow fiber membranes for gas separations", *J. Membr. Sci.*, **167**, 79 (2000).
9. A. F. Ismail, B. C. Ng, and W. A. W. A. Rahman, "Effects of shear rate and forced convection residence time on asymmetric polysulfone membranes structure and gas separation performance", *Sep. Purif. Technol.*, **33**, 255 (2003).
10. Y. Yampolskii, I. Pinnau, and B. Freeman, "Material science of membranes for gas and vapor separation", pp. 30, John Wiley & Sons, Chichester, UK (2006).
11. R. W. Baker, J. G. Wijmans, and J. H. Kaschemekat, "The design of membrane vapor-gas separation systems", *J. Membr. Sci.*, **151**, 55 (1998).
12. S. A. Stern, S. R. Sampat, and S. S. Kulkarni, "Tests of a "free-volume" model of gas permeation through polymer membranes. II. Pure Ar, SF₆, CF₄, and C₂H₂F₂ in polyethylene", *J. Polym. Sci., Part*

- B: Polym. Physics*, **24**, 2149 (1986).
13. I. J. Chung, K. R. Lee, and S. T. Hwang, "Separation of CFC-12 from air by polyimide hollow-fiber membrane module", *J. Membr. Sci.*, **105**, 177 (1995).
 14. J. Kim, S. Hong, and S. Park, "Predictive thermodynamic model for gas permeability of gas separation membrane", *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 619 (2007).
 15. M. Sadrzadeh, K. Shahidi, and T. Mohammadi, "Effect of operating parameters on pure and mixed gas permeation properties of a synthesized composite PDMS/PA membrane", *J. Membr. Sci.*, **342**, 327 (2009).
 16. R. REID and T. Sherwood, "The properties of gases and liquids", pp. 632~633, McGraw Hill, New York, NY (1968).
 17. J. B. Kadane and N. A. Lazar, "Methods and criteria for model selection", *J. Am. Statist. Ass.*, **99**, 279 (2004).