멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 23 No. 2 April, 2013, 119-128

PEI/PEBAX 복합 중공사 막을 이용한 수분 제거에 관한 연구

박 천 동*·형 찬 희*·김 기 홍*·최 원 길*·박 영 성**·이 형 근*,†

*한국에너지기술연구원, **대전대학교 환경공학과
(2012년 11월 26일 접수, 2013년 1월 10일 수정, 2013년 2월 5일 채택)

Study on the Removal of Water Vapor Using PEI/PEBAX Composite Hollow Fiber Membrane

Chun-Dong Park*, Chan-Heui Hyung*, Kee-Hong Kim*, Won-Kil Choi*, Yeong-Seong Park, and Hyung-Keun Lee*,†**

*Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea
**Department of Environmental Engineering, Daejeon University, Daejeon 300-716, Korea
(Received November 26, 2012, Revised January 10, 2013, Accepted February 5, 2013)

요 약: 본 연구에서는 복합 중공사 막을 이용하여 가스 중 수분(water vapor)의 제거에 관한 연구를 수행하였다. 막 소재로는 PEI (Polyetherimide)를 사용하였고 건/습식 상전이 법을 이용하여 중공사 형태로 제조한 후, 표면에 PEBAX (Polyether block amides) 3533또는 PEBAX1657를 코팅하여 복합 중공사막을 제조하였다. 제조된 중공사 막에 대한 SEM 관찰을 통하여 외부 표면에 치밀한 선택층과 망상구조의 하부로 이루어진 비대칭 구조임을 확인하였다. 막의 수분 투과특성을 확인하기 위하여 수분활성도(Water activity), 온도와 압력 변화에 따른 수분과 N_2의 투과도를 측정하였다. PEBAX3533을 코팅한 복합 중공사 막의 수분 투과도는 운전 조건에 따라 385.6～727.3 GPU, 수분/N_2 선택도는 61.7～118.5의 값을 나타내었다. PEBAX1657 코팅의 경우, 수분 투과도는 204.1～562.1 GPU, 수분/N_2 선택도는 85.3～175.4의 값을 나타내었다. 막의 수분 제거율은 PEBAX3533 코팅한 경우에 90%를 나타내었다.

Abstract: In this research, PEI/PEBAX composite hollow fiber membrane was used for the removal of water vapor from gases. PEI (Polyetherimide) substrate membrane was spinned by dry-wet phase inversion method and coated with PEBAX (Polyether block amides) 3533 and PEBAX1657. Fabricated fibers typically had an asymmetric structure of a dense top layer supported by a sponge-like substructure through scanning electron microscopy (SEM). H_2O/N_2 mixture gas was used to compare the performance of separation according to temperature, pressure and water activity. The results of PEBAX3533 and PEBAX1657 composite membranes respectively showed H_2O/N_2 selectivity of 61.7～118.5 and 85.3～175.4 according to operating conditions. PEBAX3533 composite hollow fiber membranes module showed the water vapor removal of 90%.

Keywords: *water vapor, dehydration, polyetherimide, PEBAX, composite hollow fiber membrane*

1. 서 론

산업체의 공정에서 원료나 생성물 또는 가스 중에 포함된 수분을 제거하기 위해 다양한 기술이 적용되고 있으며, 최근에는 석탄이나 천연가스 중에 포함된 수분을 제거하는 것이 중요한 관심을 모으고 있다[1-4]. 특히 화력발전소와 같은 대형 연소설비에서는 N_2, O_2, CO_2, NO_x, SO_2, fly ash 및 수증기 등이 포함된 다량의 연소 배가스가 배출된다. 연료의 종류와 연소 방식 및 조건에 따라 다르지만 연소 배가스는 대략 10 vol.% 이상의 수증기, 15 vol.% 이하의 이산화탄소 그리고 나머지 대부분인 질소(70 vol.% 이상)로 구성되어 있다[1]. 연소 배가스의 배출과정에서 이슬점 이하로 온도가 저하되면 수증기의 응축이 일어나게 되고 응축된 후 산성가스 성분과 결합되면 연돌의 부식 및 백연(white fume)의

†교신저자(e-mail: hklee@kier.re.kr)

원인이 된다.

이러한 수분의 응축을 방지하기 위해 지금까지는 배가스가 대기 중으로 배출되기 전에 재가열하여 응축을 방지하고 배출 시 부력을 부여하는 방법, 응축 시스템 사용하는 방법 및 흡습제를 사용하는 방법 등을 적용되고 있다[5,6]. 산업체 현장에 설치되어 운전 중인 응축기 시스템은 부식성을 가진 오염된 물이 발생하는 단점이 있으며, 흡습제 시스템은 흡습제의 재생 시 에너지 소비가 많고, 저품질의 물이 재생된다는 단점들을 가지고 있다.

이러한 기존의 공정과 비교하였을 때, 막 분리공정을 이용한 연소 배가스 중 수분제거는 기존의 공정에서 수반되는 상(phase) 변화와 흡습제의 재생을 위한 과정이 필요하지 않기 때문에 비용절감이 가능하며 많은 공간을 필요하지 않다는 장점이 있다. 또한 제거된 수분을 회수하게 되면 공정 내에서 공업용수로 재사용이 가능하다[7]. 그리고 다른 공정에 비해 막분리 공정은 공정을 구성하기 위한 장치요소들이 단순 집약적이므로 콤팩트(compact)한 공정이 가능하며, 조작이 간편하고, 모듈화를 통한 운전조건 및 처리용량 변화에도 유연히 대응할 수 있으므로 경제성 면에서 유리하다[1],[8,9]. 이러한 장점들을 적용하기 위하여 분리막을 이용한 수분의 제거에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다.

Roman 등[10]은 PEBAX1657을 이용하여 CO_2, N_2가 수분과 함께 혼합되어 있을 때, 상대습도 변화에 따른 각각의 투과도 변화에 관하여 연구하였다. Potreck 등[7]은 PEBAX1074를 소재로 운전온도 변화에 따른 확산계수 변화에 관한 연구를 하였으며, Haiqing 등[3]은 천연가스 중 수분분리를 위해 PEI/PEBAX 복합 막에 관한 연구를 수행하였다. 이들의 연구에서는 평막을 제조하여 소재의 수분 투과 거동에 관한 연구를 하였으며, 공통적으로 PEBAX 소재의 수분제거에 대한 우수성에 대하여 설명하였다. PEBAX는 단단한 아마이드 블록과 부드러운 에테르 블록으로 구성되어 있다. PEBAX의 아마이드 블록은 우수한 기계적 특성과 선택도를 제공하고, 에테르 블록의 함량이 높을수록 고분자 사슬의 유연성이 크기 때문에 높은 투과도 계수 값을 나타낸다[11]. 특히, PEBAX는 우수한 열적 안정성과 기계적인 강도를 가지고 있으면서, 에테르 블록이 친수성을 갖고 있기 때문에 수분 및 응축성 가스 분리를 위한 막분리 공정에 다양하게 응용되고 있다[12,13].

본 연구에서는 PEI와 PEBAX를 이용한 복합 중공사 막을 제조하고 혼합기체 내의 수분 분리실험에 적용하였다. 이를 위하여 PEI 중공사막을 제조하고 PEBAX를 중공사 막 지지체에 코팅하여 복합 막을 제조하였다. 제조된 복합 중공사 막을 모듈화하여 운전 조건(운전 압력, 온도, 수분활성도) 변화에 따른 수분/N_2 혼합가스의 분리실험을 실시하였다.

Table 1. Fabrication Conditions of Hollow Fiber Membrane

Dope composition	
PEI Ultem 1000, General Electic	25 wt%
NMP	62.5 wt%
EtOH	12.5 wt%
Coagulation bath composition	
Air gap	2 cm
Internal coagulant	D.I. water
Outer coagulant	D.I. water
Injection rate of dope solution	3.2 mL/min
Injection rate of internal coagulant	1.2 mL/min
Winding-up speed	10~20 m/min

2. 실험 방법

2.1. 중공사 막 방사

도프용액(dope solution)을 제조하기 위하여 PEI(Ultem 1000, General Electric, USA)를 80℃에서 3일간 건조하였다. PEI는 화학적, 열적 안정성이 우수하며, 건-습식 상전이법(dry-wet phase inversion method)을 이용하여 비대칭 중공사 막을 쉽게 제조할 수 있는 장점이 있다[14]. 도프용액 제조시 용매로는 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Merck, Germany), 비용매로 에탄올(SAMCHUN PURE CHEMICAL co., ltd., Korea)을 사용하여 Table 1과 같은 조건으로 중공사 막을 제조하였다.

도프용액은 상온에서 기계식 교반기(160 rpm)을 이용하여 제조하였으며, 교반 과정에서 생성된 기포를 탈기하기 위하여 저장탱크에서 24시간 동안 방치하였다. 제조된 도프용액은 방사온도와 동일한 온도(25℃)에서 점도계(LVDV-PRO, BK instrument, Denmark)를 이용하여 점도를 측정하였다.

중공사막은 고분자용액의 상분리 이론을 바탕으로 한 건-습식 상전이법(dry-wet phase inversion method)을 이용하여 제조하였으며 중공사 막 제조 공정도를 Fig. 1

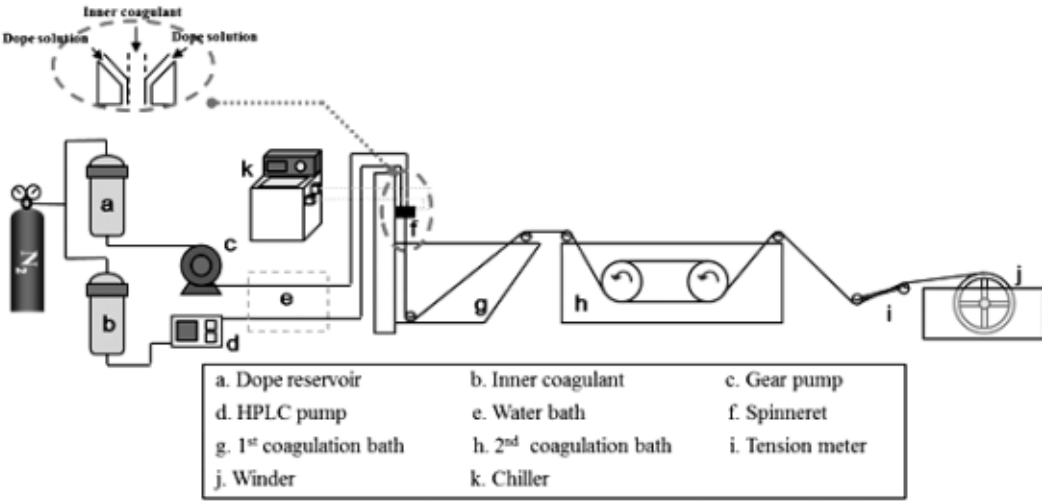

Fig. 1. Schematic diagram of hollow fiber spinning process.

에 도시하였다. 제조된 도프용액은 저장탱크에서 맥동이 없는 기어펌프(gear pump)를 이용하여 방사용 노즐(spinneret)로 공급하였다. 노즐로 공급되는 도프용액은 line-filter를 사용하여 균일한 도프용액이 공급될 수 있도록 하였으며, 노즐의 크기는 내경과 외경이 각각 0.12/0.6 mm인 이중관형 노즐을 사용하였다.

HPLC 정량펌프(Model: Series Ⅱ pump, Lab Alliance)를 이용하여 노즐에 사용되는 내부응고제를 공급하였고, air gap은 2 cm로 고정한 상태에서 방사하였으며, 외부응고제로 tap water를 사용하였다. 노즐을 통해 나온 도프용액은 일정한 air gap을 지나면서 용매와 비용매의 증발이 일어나게 되고, 이때 막의 선택층이 형성되면서 두께가 결정된다. 이후, 1차 응고조에서 완전한 상분리가 일어나고 2차 응고조를 거친 뒤 권취기에 감기게 된다. 이후, 잔여용매를 제거하기 위하여 물로 7일간 세척을 하고, 40℃의 공기 순환식 건조장치에서 7일간 건조하였다. 제조된 중공사막은 구조를 확인하기 위하여 전자주사현미경(Scanning Electron Microscopy, S-4700, Hitachi)으로 표면 및 단면 구조를 관찰하였다.

2.2. PEBAX/PEI 복합 막 제조

제조된 PEI 중공사 막의 표면에 핀홀 등의 흡집에 의한 분리능 저하 영향을 배제하고, 막 성능 향상을 위해 PEBAX3533과 PEBAX1657 용액을 연속식 코팅장치를 이용해서 중공사 막 외부에 코팅하였다. PEBAX3533 코팅 용액은 n-부탄올(99.0%, EP 급, SamChun co.)을 용매로 사용하였으며, PEBAX1657은 에탄올:물(70:30)로 혼합한 용매를 이용하여 제조하였다[12].

코팅 용액은 heating mantle를 이용하여 80℃를 유지시켰으며, 100 rpm으로 12시간 용해시킨 후에 고분자가 완전히 용해되면 하루 동안 상온에 두어 기포를 제거시켰다. 이렇게 준비된 코팅액을 연속 코팅장치를 이용하여 PEI 지지체에 코팅하였다. 이때 온도는 상온으로 유지하였으며, 코팅 속도는 권취기의 속도를 조절하여 결정하게 된다. 분리용 모듈의 길이는 30 cm이었으며, 모듈 양쪽 끝을 에폭시로 포팅(potting)하였다. 중공사막 모듈은 평막으로 제작된 나권형 모듈에 비해 충진 막면적이 10~50배 큰 장점이 있어 실제 현장공정 적용 시 공간 효율성과 경제성이 우수한 장점을 가지고 있다[15].

2.3. 수분/N_2 혼합기체 분리실험

수분/N_2 혼합기체 내의 수분분리 실험 장치를 Fig. 2에 도시하였다. 분리막 모듈로 공급되는 혼합가스의 상대습도는 펌프에서 공급하는 물의 양 조절과 액적 제거기의 온도를 조절함으로 분리막 모듈에 일정하게 공급하였다. 혼합가스 중 액적은 액적제거기(demister)를 통해 제거하였다. 반응기 내의 압력을 조절하기 위해 잔류부 쪽에 back pressure regulator를 사용하였고, 공급부, 잔류부와 투과부의 상대습도 및 절대습도를 측정하기 위해 HMT (Humidity and temperature transmitter, Probe type 334 Vaisala Oyj, Finland)를 설치하였으며 일정한 온도를 유지하기 위해 항온성이 유지되는 오븐 내에서 실험을 수행하였다.

투과부와 잔류부를 통과한 가스는 저온동결트랩(Cold

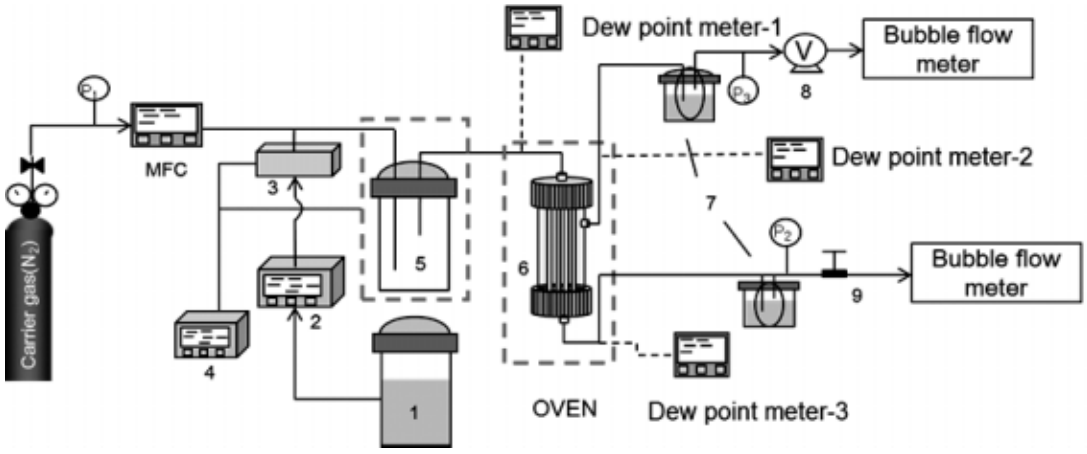

Fig. 2. Water vapor permeation set-up with: (1) Water tank, (2) HPLC pump, (3) Water vapor generator, (4) Temperature controller, (5) Demister, (6) Membrane module, (7) Cold trap bath, (8) Vacuum pump, (9) Back-pressure regulator.

trap bath, Model : CTB-10)을 지나면서 수분을 제거한 후 bubble flow meter (Gilibrator)를 이용하여 유량을 측정하였다. 본 실험에 앞서 실험의 정확성을 확보하기 위하여 공급부, 투과부와 잔류부에 장착된 HMT를 상호 비교하였다. 유입되는 혼합가스 내의 습도를 조절하여 각각 RH%를 측정한 결과, 기기의 오차는 ± 4% 이하를 나타내었으며, 이를 평균치로 보정하여 실험 결과의 오차를 최소화하였다.

혼합기체 중의 수분투과 실험에서는 농도분극 현상(Concentration polarization)이 발생된다. 이 현상은 막의 공급부와 투과부에 농도 정체로 인해 형성된 경계층에 물질전달 제한이 발생하는 것이며, 이것은 투과물의 구동력($P_{f,\ H2O}$ - $P_{p,\ H2O}$)에 영향을 주기 때문에 수분의 투과도 및 제거효율 산정에 오차의 원인이 된다[16]. 이로 인해 막의 경계층의 농도정체 현상을 감소시키기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 대표적으로 평막을 이용한 나권형 모듈에서는 mesh spacer를 이용하는 방법을 일반적으로 사용하지만, 중공사 막 모듈에서는 sweep gas 또는 진공펌프를 이용하는 방법을 적용하여 다양한 연구가 이루어지고 있다[3],[16].

본 연구에서 혼합 기체 분리 실험 시 수분활성도(a_w) 변화에 따른 투과 거동과 온도, 압력 변화에 따른 투과 거동을 관찰하였다. 본 실험의 온도, 압력 조건을 다음 Table 2에 나타냈다.

수분활성도(a_w, water activity)는 식(1)과 같이 정의한다.

Table 2. Experimental Conditions for Mixture Gas Separation

Experimental conditions	
Feed pressure	2 / 4 / 6 / 8 Kg_f/cm^2
Permeate pressure	0.02 absolute, Kg_f/cm^2
Temperature	50 / 70 / 90℃

$$a_w = \frac{RH}{100} = \frac{P_{H2O}}{Psat} \tag{1}$$

운전 온도와 압력이 일정할 때, P_{sat} (cmHg)는 포화 증기압, P_{H2O} (cmHg)는 수증기압을 나타낸다. 수분활성도와 상대 습도의 관계를 보면, 상대습도는 실질적으로 수분활성도의 정의와 같으므로 상대습도는 바로 그 상대습도와 평형을 이루고 있는 수분활성도의 100배와 같다.

막을 통해 투과된 가스의 유량은 저온동결트랩 후단에서 측정하였으며, 수분의 경우 HMT로 측정한 투과부의 절대 습도로 수분량을 측정한다. 이렇게 측정된 투과 flux를 가스 중 수분분리에 관한 논문들로부터 보고되어진 식(2)에 대입하여 투과도를 계산하였다[1],[3],[7],[11].

$$\frac{P_i}{l} = \frac{J_i}{(P_{i,\ feed} - P_{i,\ permeate})} \tag{2}$$

여기서,

P_i/l : permeance[GPU] (cm^3 (STP)/cm^2 · sec · cmHg)

J_i : permeate flux (cm^3 (STP)/cm^2 · sec)

$P_{i,\ feed}$: feed side partial pressure (cmHg)

$P_{i,\ permeate}$: permeate side partial pressure (cmHg)

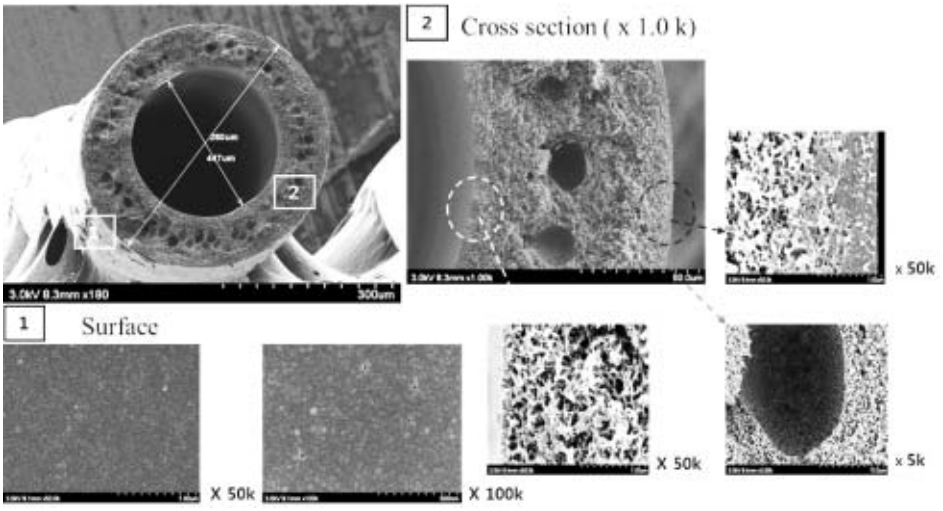

Fig. 3. SEM photos of the fabricated membrane.

투과된 기체의 선택도(α)는 분리막을 통해 측정한 각 기체의 투과도 비로 정의된다. 즉, 기체 j에 대한 기체의 i의 선택도($\alpha_{i/j}$)는 식(3)과 같이 정의된다.

$$\alpha_{i/j} = P_i / P_j \tag{3}$$

실험을 통하여 측정된 절대습도를 이용한 수분 제거 효율은 다음 식(4)을 이용하여 계산된다.

$$Removal\,efficiency\ (\%) = 1 - \frac{Retentate\ (absolute\,humidity)}{Feed\ (absolute\,fumidity)} \times 100 \tag{4}$$

3. 실험 결과

3.1. 복합 중공사 막 제조

본 연구에서는 건-습식 상전이 법을 이용하여 기체분리용 중공사 막을 제조하였다. 노즐을 통하여 방사된 도프용액은 air gap을 통하여 용매증발 단계(evaporation step)를 거치게 된다. 용매는 막의 외부로 확산되고 용해된 고분자도 함께 이동하여 막의 외부 표면에서 고분자 농도가 증가된다. 이러한 과정에서 막 표면에 치밀한 구조를 갖는 선택층(selective layer)를 형성하고, air gap 증가에 따라 용매증발시간 증가로 선택층의 두께가 증가하는 경향을 나타낸다.

Air gap을 지난 중공사는 1차 응고조의 물로 들어가 완전한 상전이 단계를 거친다. 막 내부의 경우 내부 응고제와 도프용액의 용매간의 교환을 거치면서 상전이가 발생되며 내부 응고제의 조성에 따라 상전이 속도가 달라진다. Wang 등[17]은 PEI를 이용하여 도프용액 성분과 조성, 방사조건 및 후처리에 따른 기체 투과 거동에 관한 연구를 통해 PEI 중공사막의 가스의 투과선택도 특성을 비교하였다.

본 연구에서는 용매에 비용매를 첨가하여 빠른 상전이를 유도하였다. 제조된 도프용액의 점도는 27℃에서 20,000 cP를 나타내었다. 방사는 상온에서 진행되었으며, 2 cm의 air gap 조건에서 방사를 실시하였다. Fig. 3는 제조된 중공사 막의 구조 특성을 보여준다. 제조된 중공사 막의 단면 이미지를 통하여 외부 표면의 치밀한 구조를 갖는 선택층과 망상 구조로 이루어진 하부의 비대칭구조가 형성된 것을 확인할 수 있다. 막의 외경과 내경은 각각 447 μm와 260 μm이며 막 두께는 약 93.5 μm를 갖는다.

복합 중공사 막은 코팅을 통하여 제조하였으며, 막의 성능을 확인하기 위하여 CO_2/N_2 선택도를 측정하였다. 코팅을 하지 않았을 때 CO_2/N_2를 확인한 결과 선택도가 약 0.8로 누센 확산(Knudsen diffuision)이라는 것을 확인하였다[18]. 그러나 연속 코팅을 통해 제조된 복합 막의 실험결과에서는 PEBAX3533/PEI와 PEBAX1657/PEI가 각각 10과 16의 CO_2/N_2 선택도를 나타내는 것을 확인하였다. 코팅을 통하여 복합중공사막을 제조함으로 막의 투과특성이 투과-확산 모델을 나타내는 것을 확인하였다.

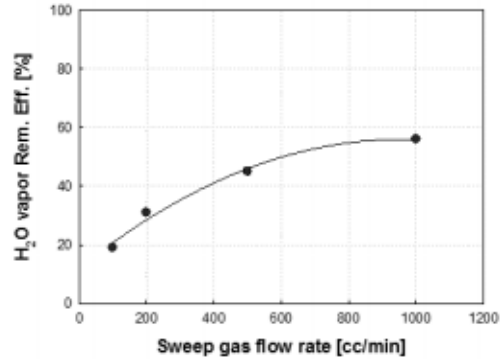

Fig. 4. The effects of sweep gas flow rate different on H_2O vapor removal efficient.

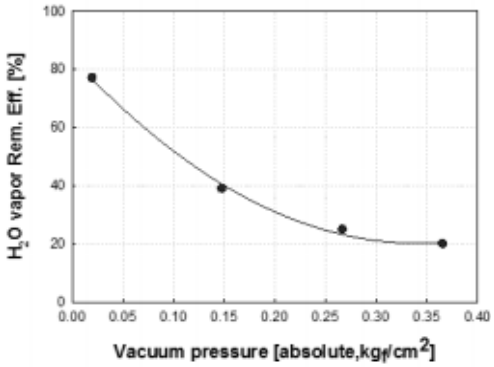

Fig. 5. The effects of vacuum pressure different on H_2O vapor removal efficient.

3.2. 수분/N_2 혼합기체 실험결과

3.2.1 투과부 운전방식에 따른 효율변화

가스 중 수분이 존재할 때 높은 투과도를 갖는 수분으로 인하여 공급부와 투과부에 정체된 경계층이 형성되어 투과에 영향을 주며, 정확한 투과도 계산에 영향을 준다. 실험 방법을 선택하기 위해 공급 압력, 온도와 상대습도를 6 kg_f/cm^2, 70℃, 30 RH%로 동일하게 유지하여 실험을 진행하였다. 우선 sweep gas의 유량을 100～1,000 cc/min으로 조절하여 수분의 제거율을 확인하였다. Fig. 4에서 확인할 수 있듯이 sweep gas의 유량이 증가할 때, 투과부의 저항을 감소시키면서 제거율은 19～54%로 상승하였다. 이는 sweep gas의 유량이 증가하면서 투과부에 정체된 수분이 sweep gas와 완전혼합이 이루어져서 수분 증기압이 감소하여 수분의 증발을 촉진시키기 때문이다. 그리고 또 다른 방법으로는 진공펌프(Vacuum pump)를 이용하는 방법이 있다. 진공펌프를 이용한 실험에서는 진공압 차이에 따른 제거율을 비교하기 위해 절대압 0.366～0.02 kgf/cm^2으로 진공압을 변화시키며 관찰하였다. Fig. 5에서 진공 압력이 증가(절대압 감소)할수록 수분의 제거율이 20～77%로 증가하는 것을 확인하였다. 진공펌프를 사용했을 때 진공으로 인한 구동력의 상승과 투과부에 수분 증기압을 감소시킬 수 있기에 수분의 제거율의 증가와 정확한 투과도 측정을 가능하게 한다.

본 연구에서 막에 형성된 경계층 저항을 최소화하여 수분 투과도를 측정하기 위한 방법으로 진공펌프를 이용하는 공정을 선택하여 실험을 진행하였다.

3.2.2. 수분활성도에 따른 투과거동

Fig. 6에 수분활성도 변화에 따른 수분/N_2 혼합 가스 투과실험으로 측정한 수분과 N_2의 투과거동을 나타내었다. 수분활성도 상승에 따라 수분의 투과도는 177.8～556.9 GPU로 증가하였다. 이러한 투과도 증가는 수분의 주입부 막 표면에서의 수분 용해도 증가와 수분의 구동력 증가때문이다[16]. N_2 투과도의 경우는 7.5～7.0 GPU로 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 수분활성도가 증가 할수록 질소의 분압감소로 투과도가 감소하며, 높은 임계온도(647 K)를 갖는 수분이 막에 용해도가 증가되므로 투과되는 가스와의 경쟁적 용해로 인해 가스의 용해를 방해하여 가스 투과를 감소시키게 된다[1],[7].

Fig. 7과 같이 수분활성도의 상승에 따라 수분의 투과도 증가로 제거율은 21～51%로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 수분활성도의 상승에 따라 수분의 투과도가 증가하면서 수분의 제거율 또한 증가하는 결과를 확인할 수 있었다.

3.2.3. 압력과 온도에 따른 투과거동

혼합기체 분리는 각 실험 온도와 압력에서 상대습도 20%를 갖는 수분/N_2 혼합기체를 단일모듈을 이용하여 수행하였다. 기체의 흐름은 향류흐름(counter current)을 갖도록 하고 back pressure regulator를 이용해 모듈 내 압력을 제어함으로써 운전 압력을 변화를 주며 투과도를 측정하였다.

Fig. 8와 Fig. 9는 PEBAX3533과 1657을 코팅한 복합 중공사 막의 압력과 온도 변화에 따른 수분과 N_2의 투과도를 나타냈다. 압력이 증가하면서 수분과 N_2의 투과도는 감소하는 경향을 나타낸다. N_2의 투과도가 90℃ 조건에서 PEBAX3533의 경우 9.7～6.9 GPU로, PEBAX

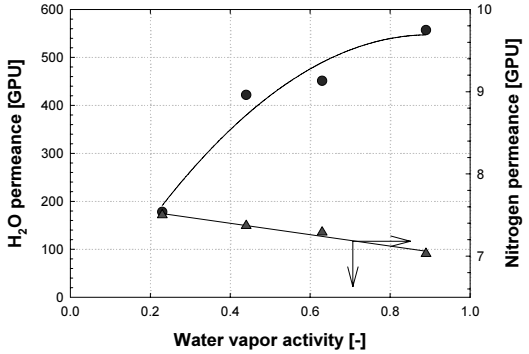

Fig. 6. H_2O vapor and nitrogen permeance of PEBAX3533/PEI as a function of the water vapor activity at 30℃.

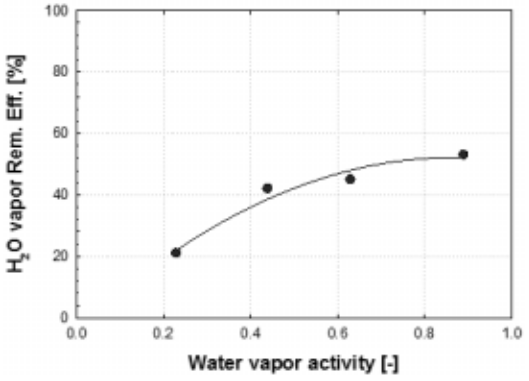

Fig. 7. H_2O vapor removal efficiency of PEBAX3533/PEI as a function of the water vapor activity at 30℃.

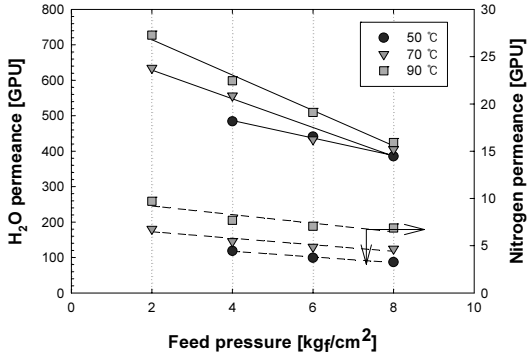

Fig. 8. H_2O and nitrogen permeance as a function of the feed pressure for PEBAX3533/PEI at 50, 70 and 90℃.

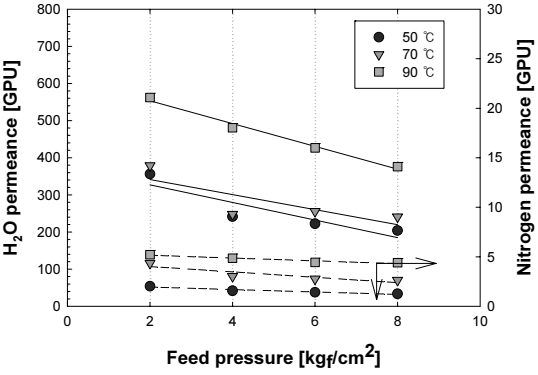

Fig. 9. H_2O and nitrogen permeance as a function of the feed pressure for PEBAX1657/PEI at 50, 70 and 90℃.

1657의 경우 5.2～4.4 GPU로 그리고 수분의 경우에는 조건 같은 온도에서 PEBAX3533은 727.3～424.4 GPU로, PEBAX1657의 경우에는 562.1～376.0 GPU로 투과도가 감소하였다. 이러한 이유는 우선, 압력의 증가에 따라 고분자 기질(polymer matrix)의 압축으로 인한 자유 부피의 감소로 N_2의 투과도가 감소될 수 있다[16].

그러나 수분의 높은 투과도 감소는 고분자 기질의 압축만으로 설명하기 보다는 공급부의 경계층의 물질전달계수 감소 현상으로 보기도 한다. 다양한 압력과 온도에서 N_2중의 수분의 확산계수에 대해 Massman [20]이 실증한 관계식으로 추정할 수 있다.

$$D = D_o(\frac{P_o}{P})(\frac{T}{T_o})^{1.81} \quad (5)$$

여기서 D는 N_2에서 수분의 확산계수이며, D_o는 273 K, 1 bar 조건에서의 N_2 중 수분의 확산계수이고, P_o는 1.013 bar, To는 273.15 K, T와 P는 실험 온도와 압력이다. 이 식에서 알 수 있듯이 압력이 증가함에 따라 공급부의 경계층의 수분의 확산 계수가 감소하게 되며, 이는 압력증가에 따른 용해계수 증가보다 크므로 수분의 투과도 감소를 설명할 수 있다.

8 kg_f/cm^2 조건에서 온도의 증가에 따른 수분의 투과도는 PEBAX3533은 385.6～424.4 GPU로, PEBAX1657은 204.1～376.0 GPU로 투과도가 증가하며, N_2의 투과도는 PEBAX3533은 3.26～6.88 GPU로, PEBAX1657은 1.26～4.41 GPU로 투과도가 증가하는데, 이는 온도의 증가에 따른 막의 용해도의 감소보다 가스의 확산 계수의 증가가 높기 때문에 투과도가 증가하는 결과를 나타내고 있다[7].

이를 검증하기 위하여 Fig. 10에 운전압력이 4 kg_f/cm^2으로 일정할 때 온도 변화에 따른 수분과 N_2에 대한 Arrhenius plot을 도시하여 활성화 에너지를 계산하였다. 활성화 에너지는 다음 식(6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$P = P_o \exp(-\frac{E_p}{RT}) \quad (6)$$

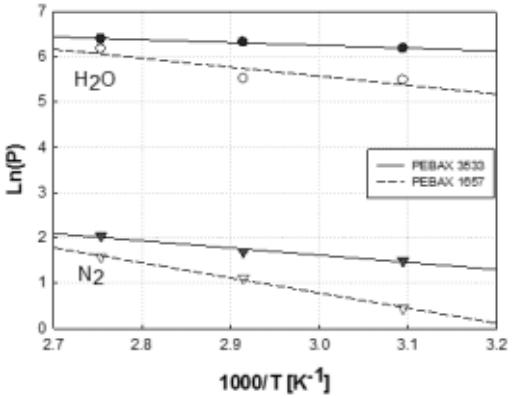

Fig. 10. Arrhenius plot of H_2O and N_2 at $4kg_f/cm^2$.

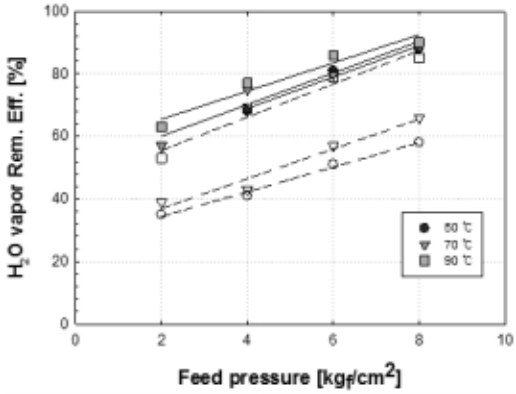

Fig. 11. H_2O removal efficiency of PEBAX3533/PEI(closed symbol) and PEBAX1657/PEI(open symbol) as a function of feed pressure at 50, 70 and 90℃.

여기서 P_o는 pre exponential factor이고 투과도에 대한 활성화 에너지 $\triangle E_P$는 확산에 대한 활성화 에너지 $\triangle E_D$와 열 수착(heat of sorption)의 $\triangle ES$의 합으로 나타난다[21]. 확산도 계수는 온도 증가에 따라 증가하여 $\triangle E_D$는 양의 값을 나타낸다. 반면에 용해도 계수의 경우 He나 H_2와 같은 가벼운 기체를 제외하고 온도 증가에 따라 감소하여 $\triangle E_S$는 음의 값을 나타낸다[22].

두 막의 수분과 N_2의 활성화 에너지를 비교하면, PEBAX3533/PEI는 5.2 kJ/mol · K의 수분 활성화 에너지와 13.2 kJ/mol · K의 N_2 활성화 에너지를 나타냈으며, PEBAX1657/PEI는 16.4 kJ/mol · K의 수분 활성화 에너지와 27.7 kJ/mol · K의 N_2활성화 에너지를 나타내었다. 나타낸 활성화 에너지 값이 모두 양의 값을 나타내는 것은 용해 · 확산 계수 중 확산에 의존성이 더 크게 기인하기 때문이다[21]. Sijbesma et al.[1]의 PEBAX평막을 이용한 실험 결과에서도 운전온도 증가에 따라 수분 투과도는 감소하였으며, 그 이유를 두 가지로 분석하였다. 우선은 운전온도의 상승으로 인하여 고분자 사슬 내에서 수분의 용해계수가 감소함과 동시에 확산계수는 오히려 고분자 사슬의 swelling에 의해 증가하기 때문인 것으로 분석하였다.

두 코팅 물질의 투과거동을 비교하기 위해 90℃ 조건에서 수분의 투과도와 선택도를 비교했을 때, PEBAX 3533는 PEBAX1657과 비교해서 높은 투과도를 나타내고 있으나 낮은 선택도를 나타내고 있다. 이는 PEBAX가 아마이드 블록과 에테르 블록으로 구성되어 있는데 PEBAX3533의 경우 에테르 블록이 73 wt%를 차지하고 PEBAX1657은 60 wt%를 차지한다. 따라서 PEBAX1657로 코팅한 복합 중공사 막은 PEBAX3533에 비해 높은 선택도를 나타내지만, 수분과 N_2 투과도는 상대적으로 낮은 측정치를 나타낸다[11].

그리고 복합 막을 이용한 수분과 N_2의 투과도와 선택도를 비교하였을 때, PEBAX1657/PEI 평막 실험 결과보다 낮게 측정됨을 확인하였다[3]. 이는 중공사 복합막을 제조함에 있어서 지지체로 이용된 PEI의 구조적인 특성으로 인한 혼합기체 투과량 제한 등의 영향으로 볼 수 있다. 평막 보다 낮은 선택도를 나타내지만 현장 적용하기 위한 모듈화가 용이하며 처리 유량 등을 고려하여 나권형 모듈에 비해 10～50배까지 높은 막 면적을 가지는 중공사 막으로 실험하였다[15].

Fig. 11은 압력과 온도의 증가에 따른 수분의 제거율을 나타낸 것으로 운전 압력 증가에 따라 수분의 제거율은 PEBAX3533/PEI 중공사 막에서 41～90%로 증가하며, PEBAX1657/PEI 중공사 막에서는 35～85%로 증가하였다. 실험 결과에서 볼 수 있듯이, 수분의 제거율은 온도와 압력의 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 운전온도와 압력이 증가할수록 수분/N_2의 선택도는 감소하지만, 투과속도가 증가함으로써 투과부로 배출되는 수분량은 증가하게 된다. 이로 인해 잔류부에서 수분의 절대습도는 감소하게 된다. 따라서 식(6)의 정의에 의해 압력과 온도의 증가에 의해서 제거효율은 증가하는 결과를 나타내었다.

4. 결 론

혼합 가스 중 수분 제거를 위해 PEI 중공사 막에 PEBAX 소재를 코팅한 복합 중공사 막을 제조하여 운전 조건에 따른 분리능의 변화를 관찰하였다.

(1) 건/습식 상전이 법을 이용하여 중공사 막을 제조하고 전자주사현미경 관찰을 통하여 표면의 치밀한 선택층과 망상구조의 비대칭구조를 확인하였다. 제조된 중공사 막의 핀홀 등의 흠집의 영향을 배제하고 수분의 투과 선택도를 향상시키기 위해 PEBAX 소재를 코팅하고, 109.5 cm^2의 유효단면적을 갖는 모듈을 제조하였다.

(2) 제조된 모듈을 통해 수분활성도에 따른 기체투과거동을 관찰하기 위해 온도 30℃, 압력 2 kg_f/cm^2, 수분활성도 0.23～0.89 범위에서 투과실험 및 관찰을 통해 수분에 대한 투과도는 177.8～556.9 GPU, N_2에 대한 투과도는 7.5～7.0 GPU임을 확인하였다. 선택도는 23.7～79.24의 범위를 나타냈다. 수분활성도의 증가에 따라 21～51%로 제거율 또한 증가하는 경향을 나타냈다.

(3) 압력과 온도에 따른 투과거동 관찰을 위해 50～90℃와 2～8 kg_f/cm^2 범위에서 혼합기체 투과 실험을 통해 압력의 증가에 따라 물질전달계수의 감소로 수분의 투과도가 PEBAX3533에서 727.3～424.4 GPU로, PEBAX1657에서는 562.1～376.0 GPU로 감소하는 경향을 나타내며, 온도의 상승에 따른 용해도의 감소보다는 확산계수의 증가가 크므로 투과도가 증가하는 현상을 확인하였다.

(4) 동일한 운전 조건에서 PEBAX3533과 PEBAX1657의 투과 선택도를 비교한 결과 PEBAX3533가 높은 투과도를 나타냈으나 선택도는 BAX1657이 높은 값을 나타내었다. 이를 통해 PEBAX를 구성하는 에테르 블록의 함량이 높을수록 높은 투과도를 나타내며, 아마이드 블록의 함량이 높을수록 선택도를 높일 수 있는 양립관계(trade-off)가 존재한다는 것을 확인하였다.

참고문헌

1. H. Sijbesma, K. Nymeijer, R. van Marsijk, R. Heijboer, J. Potreck, and M. Wessling, “Flue gas dehydration using polymer membranes”, *J. Membr. Sci.,* **313**, 263-276 (2008).
2. S. R. Reijerkerk, R. Jordana, K. Nijmeijer, and M. Wessling, “Highly hydrophilic, rubbery membranes for CO_2 capture and dehydration of flue gas”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **5**, 26-36 (2011).
3. H. lin, S. M. Thompson, A, Serbanescu-Martin, H. G. Wijmans, K. D. Amo, K. A. Lokhandwala, and T. C. Merkel, “Dehydration of natural gas using membranes. Part Ⅰ: Composite membranes”, *J. Membr. Sci.,* **413-414**, 70-81 (2012).
4. J. W. Rhim, H. Y. Hwang, S. Y. Ha, and S. Y. Nam, “Application and development of dehumidication system-focusing on membrane dryer”, *Membrane Journal,* **14**, 1-17 (2004).
5. M. Strand, J. Pagels, A. Szpila, A. Gudmundsson, E. Swiethlicki, M. Bohgard, and M. Sanati, “Fly ash penetration through electrostatic precipitatior and Flue gas condenser in a 6 MW biomass fired boiler”, *Energy & Fuels,* **16**, 1499-1506 (2002).
6. X. H. Liu, Y. Zhang, K. Y. Qum, and Y. Jiang, “Experimental study on mass transfer performances of cross flow dehumidifier using liquid desiccant”, *Energy Conversion and Management,* **47**, 2682-2692 (2006).
7. J. Potreck, K. Nijmeijer, T. Kosinski, and M. Wessling, “Mixed water vapor/gas transport through the rubbery polymer PEBAX 1074”, *J. Memrb. Sci.,* **338**, 11-16 (2009).
8. S. R. Park, B. J. Chang, H. S. Ahn, D. K. Kim, and J. H. Kim, “Preparation of PES hollow fiber membranes and their O_2/N_2 permeation properties”, *Membrane Journal,* **21**, 62-71 (2011).
9. S. R. Park, H. S. Ahn, and J. H. Kim, “Prepartion of asymmetric PES hollow fiber gas separation membranes and their CO_2/CH_4 separation properties”, *Membrane Journal,* **21**, 367-376 (2011).

10. P. J. Roman, F. Detlev, K. Thomas, and P. Klaus-Vikor, “Gas permeation measurement under defined humidity via constant volume/variable pressure method”, *J. Membr. Sci.,* **389**, 343-348 (2012).
11. S. J. Metz, W. J. C. van de Ven, M. H. V. Mulder, and M. Wessling, “Mixed gas water vapor/N_2 transport in poly (ethylene oxide) poly (butylene terephthalate) block copolymers”, *J. Membr. Sci.,* **266**, 51-61 (2005).
12. A. Car, C. Stropnik, W. Wave, and K. V. Peinemann, “PEG modified poly(amide-*b*-ethylene oxide) membranes for CO_2 separation”, *J. Membr. Sci.,* **307**, 88-95 (2008).
13. J. H. Kim, S. Y. Ha, and Y. M. Lee, “Gas permeation of poly(amide-6-*b*-ethyleneoxide) copolymer”, *J. Membr. Sci.,* **190**, 179-193 (2001).
14. D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, “Preparation of asymmetric polyetherimide hollow fiber membrane with high gas selectivities”, *J. Membr. Sci.,* **208**, 419426 (2002).
15. J. H. Kim, J. W. Rhim, and S. B. Lee, “Research Trend of Membrae Technology for Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas”, *Membrane Journal,* **12**, 121-142 (2002).
16. G. Q. Chen, C. A. Scholes, G. G. Qiao, and S. E. Kentish, “Water vapor permeation in polyimide membranes”, *J. Membr. Sci.,* **379**, 479-487 (2001).
17. D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, “Preparation and characterization of polyetherimide asymmetric hollow fiber membranes for gas separation”, *J. Membr. Sci.,* **138**, 193-201 (1998).
18. K. Briceno, D. Montane, R. G. Valls, A. Iulianelli, and A. Basile, “Fabrication variables affecting the structure and properties of supported carbon molecular sieve membranes for hydrogen separation”, *J. Membr. Sci.,* **415-416**, 288-297 (2008).
19. S. J. Metz, W. J. C. van de Ven, J. Potreck, M. H. V. Mulder, and M. Wessling, “Transport of water vapor and inert gas mixtures through highly selective and highly permeable polymer membranes”, *J. Membr. Sci.,* **251**, 29-41 (2005).
20. W. J. Massman, “A review of the molecular diffusivites of H_2O, CO_2, CH_4, CO, O_3, SO_2, NH_3, N_2O, NO and NO_2 in air, O_2 and N_2 near STP”, *Atmos. Environ.,* **32**, 111-1127 (1998).
21. J. H. Kim, S. K. Hong, and S. J. Park, “Predictive thermodynamic model for gas permeability of gas separation membrane”, *Korean Chem. Eng. Res.,* **45**, 619-626 (2007).
22. D. H. Kim, G. L. Kim, H. D. Jo, H. S. Park, and H. K. Lee, “Study on the separation of N_2/SF_6 mixture gas using polyimide hollow fiber membrane”, *Korean Chem. Eng. Res.,* **48**, 660-667 (2010).