

격막을 이용한 수소—질소 기체 혼합물의 분리

김진성·최창균

서울대학교 공과대학 화학공학과

(접수 1980. 7. 11)

Membrane Separation of Hydrogen-Nitrogen Gas Mixtures

J.S. Kim and C.K. Choi

*Department of Chemical Engineering,
Seoul National University, Seoul 151, Korea*

(Received July 11, 1980)

요 약

격막을 이용한 기체 혼합물의 분리에 관한 연구가 이론적 또한 실험적으로 수행되었다. 투과 셀의 특성을 나타내는 기존 모델들을 검토하고 완전 혼합류 및 십자 흐름형을 절충한 새로운 모델을 제의하였다. 25°C에서 실리콘 고무 격막을 중심으로 기체 투과셀의 특성을 조사하였다. 우선 수소와 질소의 투과율을 측정하고 cut 변화에 따른 수소 분리 효과를 검토하였다. 실험 결과, 본 투과 셀은 십자 흐름형 특성을 보이는 것으로 밝혀졌다.

Abstract

The study of hydrogen recovery from a $H_2 - N_2$ gas mixture was conducted both theoretically and experimentally. For the application to the system which exhibits the intermediate trend between perfect-mix and no-mix (cross-flow) models a new model was formulated. Pure gas permeabilities of silicon rubber, polyethylene and microporous aluminum films were measured at 25°C. The silicon rubber of these was tested as a separation membrane using binary gas mixtures and the effect of stage cut and feed composition was examined experimentally. In comparison with mathematical models it was found that the present permeation characteristics are reasonably well represented by the no-mix model.

1. 서 론

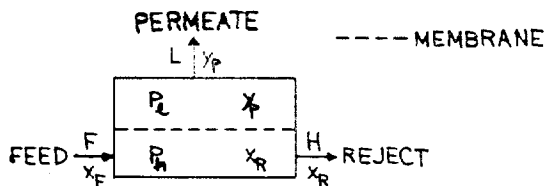
Graham¹⁾이 분자분산(molecular effusion)현상에 관한 이론을 발표한 이래 특수 격막을 이용한 기체 혼합물의 분리에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 분자량이 다른 두 기체가 100Å 정도의 작은 공경(pore diameter)을 가지고 있는 고압 용기속에 들어 있을 경우, 가벼운 기체가 용이하게 외부로 빠져 나와 중극적으로 용기 내는 무거운 기체의 조성이 증가하게 될 것이다. 이러한 원리를 이용한 기체분리공정은 상 변화(phase change)없이 압력 차이와 격막의 선택성에 따라 기체 혼합물을 분리할 수 있다는 데에 그 특징이 있다.

국내 비료·정유 공장등에서 배출되는 폐가스 중에는 수소와 같은 유용한 성분이 포함되어 있다. 따라서 이를 회수하여 재사용할 목적으로 우리는 기체 확산(gaseous diffusion)의 적용 가능성을 검토할 필요가 있다. 외국에서는 이미 우라늄 농축을 비롯하여 암모니아 합성 공정 중의 수소 회수가 기체 확산공정을 이용하여 산업화되어 있다고 알려져 있다.^{2,3)}

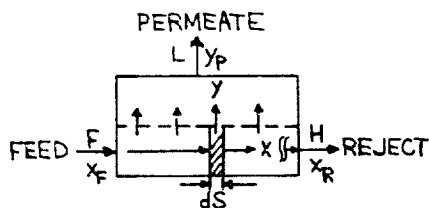
본 연구에서는 위와 같은 취지에 입각하여 격막 제조 및 이를 이용한 기체 분리실험을 하고 기초적인 이론을 검토하였다. 본 연구와 밀접한 관련이 있는 다공성 알루미늄 격막 제조에 관한 연구는 최근 별도로 발표되었다.⁴⁾ 제조된 금속 막은 강도가 약하여 본 연구에서는 실리콘 고무 격막을 중심으로 수소와 질소의 투과율(permeability)을 측정하고 분리실험을 하여 투과 셀(permeation cell)의 특성을 조사하였다.

2. 이 론

가벼운(분자량이 작은) 기체 A와 무거운 기체 B로 구성된 이성분계 기체 혼합물이 Fig. 1에 설명되어 있는 투과 셀을 통과할 때, 셀의 특성은 아래에 정의되어 있는 투과율(Q), 분리인자(α), cut(θ) 및 물질수지식에 의하여 좌우된다.



(a) Perfect Mixing



(b) Cross Flow

Fig. 1. Flows in a Permeation Cell

$$L = QS \frac{P_h - P_l}{t} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{y_P / (1 - y_P)}{x_R / (1 - x_R)} \quad (2)$$

$$\theta = L / F \quad (3)$$

$$F = L + H \quad (4)$$

$$F x_F = L y_P + H x_R \quad (5)$$

여기서 L , F , H 는 단위 시간당 몰단위 격막 투과량, feed량, 격막 미투과량을, x_F , x_R , y_P 는 각각 해당되는 흐름 중 성분 A의 몰분율, S 는 격막 면적, t 는 격막 두께, P_h 는 feed 측 고압, P_l 은 투과된 기체측 저압을 나타낸다.

Q 는 현상 계수로서 순수한 A, B 기체에 대한 투과율 Q_A , Q_B , 투과 셀 및 기체의 특성에 의하여 좌우되나 일반적으로 Fick의 법칙이 적용되는 것으로 가상된다.^{5~7)} 따라서 셀의 특성을 조사함에 있어서 Q 보다 다음과 같이 정의된 이상적인 분리인자(ideal separation factor) α^* 가 중요 인자가 된다.

$$\alpha^* = Q_A / Q_B \quad (6)$$

격막 양측의 기체 조성이 균일하다고 가정한 완전혼합형[Fig. 1(a) 참조]의 경우 기본식은 식(4), (5)와 함께 아래식으로 구성되며 이로부터 조성 및 격막 면적등을 구하게 된다.

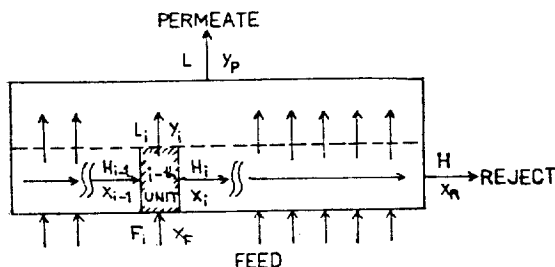


Fig. 2. Modified Cross-Flow

$$y_p L = Q_A \left(\frac{S}{t} \right) (P_h x_R - P_l y_p) \quad (7)$$

$$(1 - y_p) L = Q_E \left(\frac{S}{t} \right) [P_h (1 - x_R) - P_l (1 - y_p)] \quad (8)$$

십자 흐름(no mixing)의 경우에는 고압측이 플러그류(plug flow)로 혼합없이 Fig. 1(b)에 보이는 바와 같이 저압측으로 흘러 나가게 된다고 가정한다. 이 때 투과 셀의 특성은 식(4), (5)에 의한 물질수지식과 다음 식에 의하여 결정된다.

$$y dL = Q_A (P_h x - P_l y) \frac{dS}{t} \quad (9)$$

$$(1 - y) dL = Q_B [P_h (1 - x) - P_l (1 - y)] \frac{dS}{t} \quad (10)$$

여기서 dL 은 미소한 격막 면적 dS 를 통하여 저압측으로 흐르는 몰 유량 속도, x , y 는 국지적인 A 의 몰분율을 나타낸다.

셀의 특성은 위의 두 모델에 부가하여 향류, 병류형등으로 구분되어 광범위하게 연구되고 있다.^{6~9)} 대부분의 기존 실험 결과들은 완전 혼합형과 십자 흐름형에 의하여 비교 검토되어 왔다. 본 연구에서는 십자 흐름의 특수 경우로서 Fig. 2에 도시되어 있는 바와 같이 feed가 하단부 전 면적에 걸쳐 도입되는 계를 고려하여 보았다. 이러한 계는 feed가 하단 중앙으로 들어올 경우에 적용이 가능하다고 판단된다. 문제를 단순화하기 위하여 고압측이 N 개의 완전 혼합형 방으로 구성되어 있고 각 방의 cut(γ) 및 하부 feed F_i 가 어느 방이나 일정하다고 가정하여 기본식을 아래와 같이 설정하여 보았다.

$$F_i = F/N = f \quad (11)$$

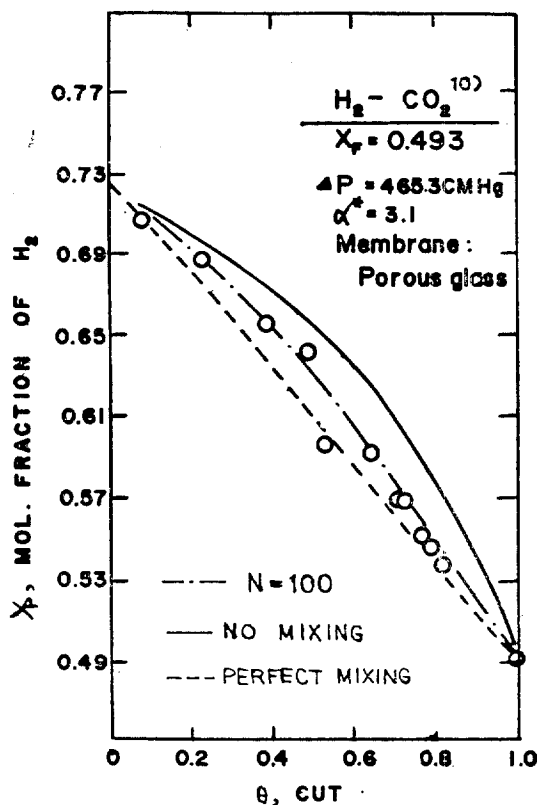


Fig. 3. Hydrogen-Carbon Dioxide Binary Separation by Porous Glass

$$f + H_{i-1} = L_i + H_i \quad (12)$$

$$x_R f + x_{i-1} H_{i-1} = y_i L_i + x_i H_i \quad (13)$$

$$\gamma = \frac{L_i}{f + H_{i-1}} = \text{constant} \quad (14)$$

이로부터 셀의 cut, θ 와 각 방의 γ 사이에는 아래와 같은 관계를 갖게 된다.

$$\theta = 1 - \frac{(1 - \gamma)}{\gamma N} [1 - (1 - \gamma)^N] \quad (15)$$

위의 식은 $N=1$ 일 때 완전 혼합형이 된다.

우리는 본 모델이 완전 혼합형 및 십자 흐름형의 중간 특성을 보일 것이라는 추측은 위의 식으로부터 쉽게 추측할 수 있다. 본 모델의 유용성을 검토하기 위하여 feed가 중앙으로 도입된 Huckins와 Kammermeyer¹⁰⁾에 의하여 발표된 다공성 유리 격막을 통한 수소-탄산가스 이

성분계의 분리 실험과 비교 검토하여 보았다. Fig. 3에 보이는 바와 같이 식(11)~(15)에서 $N=100$ 으로 하여 구한 투과 기체 중 수소의 물 분율이 실험치와 거의 일치하였다. $N>10$ 인 이상에서 수소 물분율 증가가 급격한 감소 현상을 보이며 수렴성을 보였다. 식(7), (8)에 의한 완전혼합형(perfect mixing), 또한 식(9), (10)에 의한 십자 흐름형(no mixing)에 의한 결과는 그림에 보이는 바와 같이 다소 차이를 보였다.

따라서 위의 새로운 모델, 완전 혼합형, 십자 흐름형, 이상 세 모델을 기준으로 다음에 설명되어 있는 바와 같이 실리콘 고무 격막을 이용한 투과 셀의 특성을 조사하여 보았다.

3. 실험

3.1. 기체 및 격막

수소와 질소에 관한 투과율 측정 및 그 혼합물의 분리실험에 사용된 기체(수소, 질소, 알곤)는 대한실업주식회사의 고순도 제품이었다. 사용된 격막은 (1) 다공성 알루미늄, (2) 폴리에틸렌(DOW LDPE 592), (3) 실리콘 고무, (4) 다공성 폴리프로필렌(Celanese Celgard K406A)막이었다.

실리콘 고무 격막은 Dow Corning 회사의 Silastic RTV를 원료로 실험실에서 직접 제조되었다. 이의 제조과정은 김¹¹⁾의 논문에 상세히

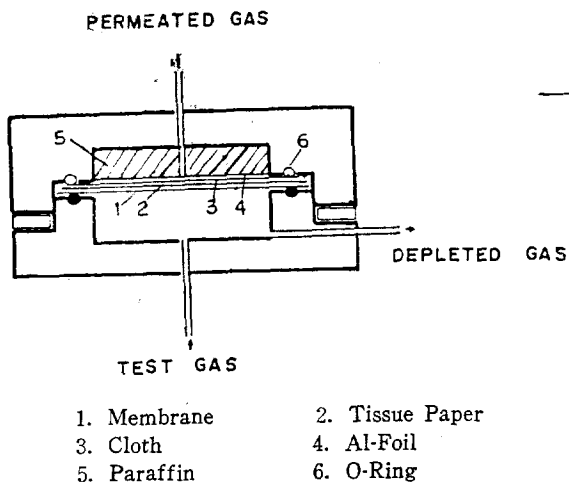


Fig. 4. Design Used for Permeation Cell

설명되어 있다.

3.2. 투과 셀

기체 분리 실험의 핵심이 되는 투과 셀은 ASTM-D1434에 근거하여 일정 압력 강하에서 투과 유량을 측정할 수 있도록 제작되었다.

Fig. 4에 설명되어 있는 바와 같이 두 개의 스테인리스강 플랜지로 구성되어 있는 셀은 외부 직경 11cm, 두께 5cm이었다. 고압 부분의 내부 직경은 5cm, 고압측 길이는 1.5cm로 하였다. 격막 상부는 왁스, 화장지등으로 보완되었다.

기체 누출을 방지하기 위하여 고무 가스켓, "O-ring"을 끼우고 같은 간격의 볼트와 너트 각각 6개로 조인 후 실험에 사용되었다.

3.3. 기체 분리 실험

투과 셀에 격막을 끼우고 25°C 정온으로 유지되고 있는 항온조에 Fig. 5와 같이 설치한 후 실험을 하였다. 저압측은 대기압, 고압측은 1~3기압으로 유지시켰으며 격막 두께는 마이크로미터로 10⁻⁴cm까지 측정되었다.

고압측 압력을 일정하게 유지하고 유량을 모세관 slug 유량계로 측정하고 시료를 gas chromatograph (Yanaco G-480 TFPE)로 분석하

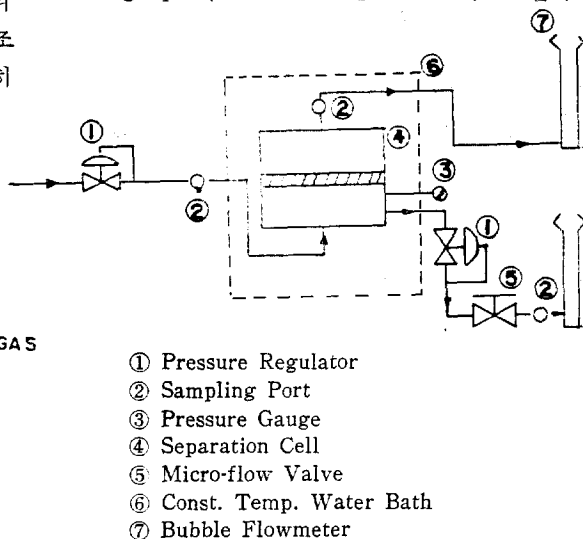


Fig. 5. Experimental Apparatus Used for Gas Permeations

었다. 정상 상태에 도달하는 데는 1시간 이상이 소요되었다.

실험 오차는 cut가 "0" 또는 "1" 양 극단에서 가장 컸으며 전체적으로 10% 이내이었다.

4. 결과 및 검토

4.1. 순수 기체의 투과율

각종 격막을 이용하여 25°C에서 수소와 질소에 대한 투과율을 측정한 결과가 Table 1에 요약되어 있다. 여기서 투과율 단위는 통용되고 있는

$$\frac{(\text{cm}^3 \text{ at STP})(\text{cm thickness})}{(\text{sec})(\text{cm}^2 \text{ area})(\text{cm Hg } \Delta P)}$$

이다. 이 실험치들은 정성적으로 Hwang, Choi, Kammermeyer¹²⁾에 의하여 요약된 결과와 근사하므로 본 실험은 만족스럽게 수행된 것으로 판단된다. 기체 확산 공정에 사용되기 위하여는 투과율이 큰 다공성 알루미늄 격막이 적합하나 현재로서는 강도가 약하여 이를 보완하기 위한 연구가 진행중에 있다.

고분자 막은 일반적으로 40A 정도의 작은 공

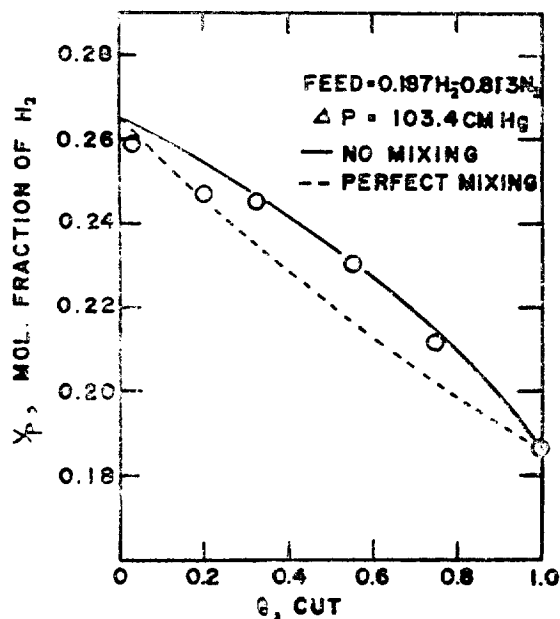


Fig. 6. Hydrogen-Nitrogen Separation through Silicon Rubber Film ($x_F=0.187$)

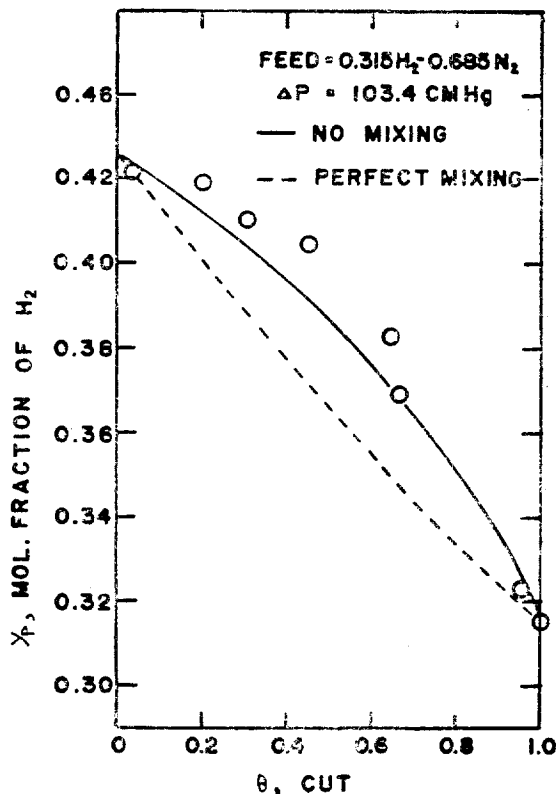


Fig. 7. Hydrogen-Nitrogen Separation through Silicon Rubber Film ($x_F=0.315$)

경을 가지고 있으나 기공수가 적은 단점 때문에 활용범위가 제한된다. 따라서 폴리에틸렌과 같은 수소에 대한 선택도가 큰 물질을 다공성 격막화하여 투과율을 높여 주면 경제적인 공정 개발이 가능할 것이다. 이러한 취지로 기대를 걸

Table 1. Pure Gas Permeabilities through Membranes at 25°C

Membrane	Gas	$Q \times 10^{10}$	$\alpha^* = Q_{H_2}/Q_{N_2}$
Silicon Rubber (Silastic RTV)	H ₂	373	2.44
	N ₂	161	
Polyethylene (DowLdpe 592)	H ₂	13.4	9.10
	N ₂	1.47	
Microporous Aluminum	H ₂	2.56×10^6	3.83
	N ₂	6.67×10^5	

있던 다공성 폴리프로필렌 격막(Celgard film)은 전혀 기체 분리 현상을 보이지 않았다.

4.2. 수소-질소 혼합기체의 분리

본 연구에서 중점적으로 다루고 있는 수소와 질소의 이성분계 혼합기체의 분리를 위하여 어느 정도 투과율 값이 크고 안정성 있는 실리콘 고무를 중심으로 투과 셀의 분리 특성을 살펴 보았다. 25°C 정온에서 일정한 조성의 feed를 정상 상태에서 보내어 cut 변화에 따른 투과 기체 중 수소 물분율의 변화를 Fig. 6~8에 실험치와 이론치들을 비교하여 도시하였다. 이는 격막 면적 19.6cm², 두께 0.203mm, 압력 차이 103.4cm Hg로 고정하여 실험한 결과이다.

이상의 그림들로부터 cut 증가에 따라 투과 기체 중 수소 물분율이 감소하며 어느 정도 십자 흐름 비혼합형 모델이 본 투과 셀의 특성을 반영하고 있음을 알 수 있다. feed가 중앙으로 도입됨에도 불구하고 식(11)~(15)에 의하여 대표되는 새로운 모델이 실험치보다 낮은 값을 보이는 것은 "cell geometry"에 기인하여 실제 유형이 십자 흐름에 가까운 상태에 기인한다고 판단된다.

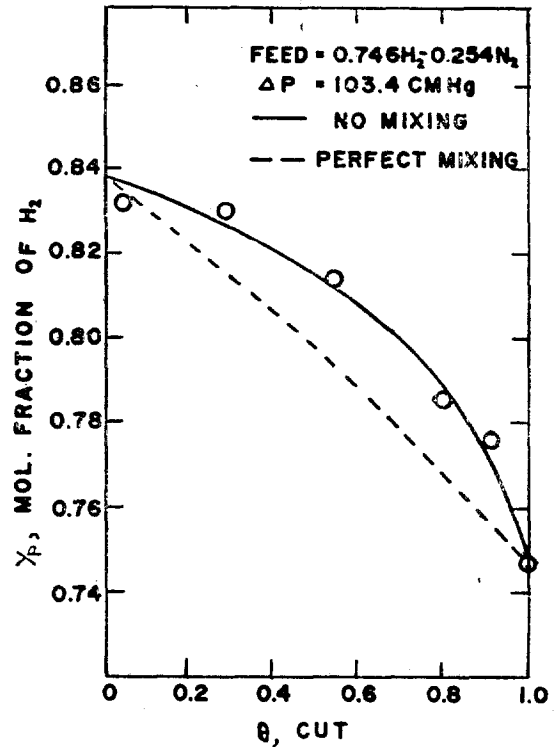


Fig. 8. Hydrogen Separation through Silicon Rubber Film ($x_F=0.746$)

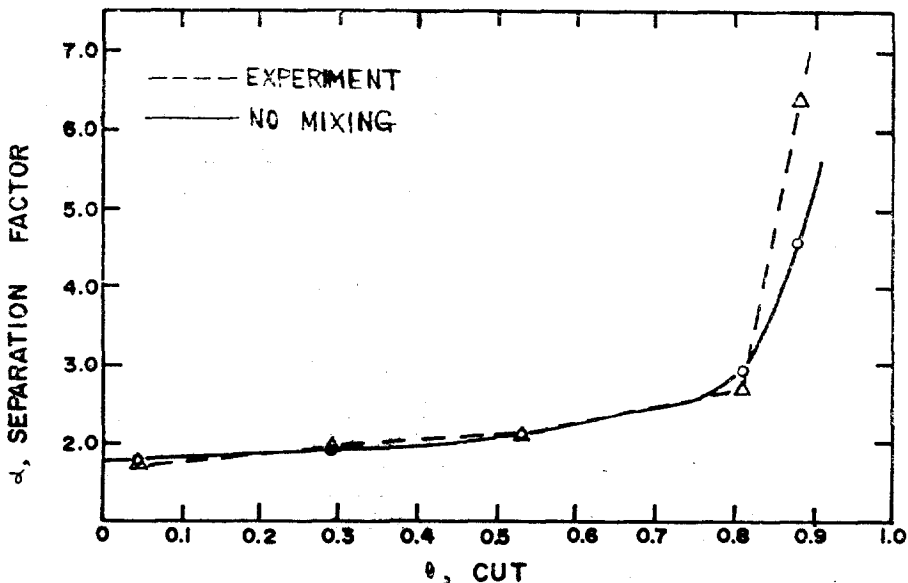


Fig. 9. Stage Cut vs. Separation Factor in Silicon Rubber Cell ($x_F=0.76$)

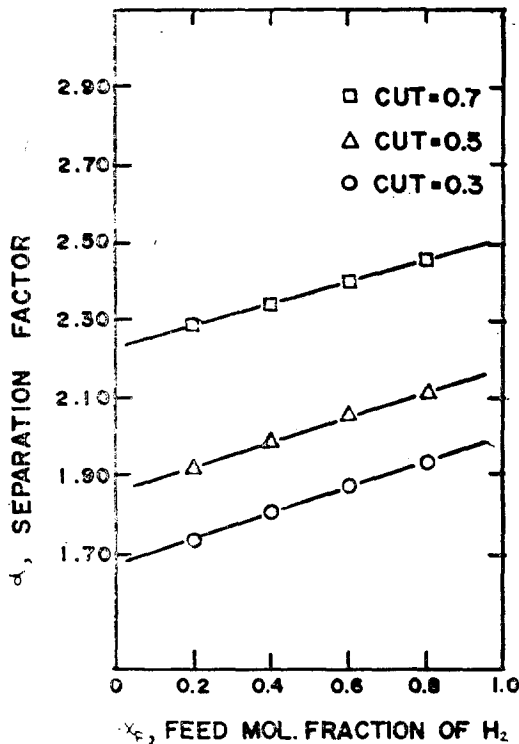


Fig. 10. Feed Composition vs. Separation Factor for Various Cuts in Silicon Rubber Cell (No-Mix Model)

셀의 총괄 분리인자는 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 cut의 증가에 따라 서서히 증가하다가 "1" 근처에서는 무한대로 발산하게 된다. 이는 "1"에 접근함에 따라 투과 기체의 조성이 feed와 같게 되는 반면 탈거 기체 중의 수소 물분율이 "0"에 가까운 값을 갖게 되기 때문이다[식(2) 참조]. 이러한 경우 비록 분리인자는 높으나 투과 기체 중 수소 물분율의 증가를 가져오지 못하므로 실용성이 없게 된다.

분리 인자가 feed 조성 및 cut의 변화에 따라 어떻게 변화하는가를 살펴보기 위하여 이를 십자 흐름형 이론에 입각한 계산치를 Fig. 10에 도시하여 보았다. cut가 일정할 때 분리 인자는 x_F 에 대하여 $x_F=0.8$ 이하에서 거의 선형에 가까운 증가 경향을 보여주고 있다.

기체 확산 공정에서 셀의 분리 인자는 cut,

feed 조성, 격막 면적, 압력, 유형 등에 영향을 받게 된다. 다만 완전 혼합형이고 저압이 완전 진공($P_2 \approx 0$)일 경우에 한하여 $\alpha = \alpha^*$ [식(7)과 (8)참조]로 거의 일정한 분리 인자 값을 갖게 된다. 이는 기체 확산 공정이 재래적인 증류, 추출등과 달리 비평형 공정이고 이에 따라 다단식 조업에서 제어 및 최적화가 큰 문제로 대두된다는 것을 단편적으로 나타낸 것이다. 현재 이에 대한 연구가 본 연구실에서 진행 중에 있다.

5. 결 론

격막을 이용한 수소와 질소 이성분계 혼합물의 분리에 관한 기초 연구 결과를 요약하면 아래와 같다.

(1) 25°C에서 수소와 질소에 대한 순수한 기체 투과율을 측정한 결과 표준단위로 실리콘 고무는 $Q_{H_2} = 3.7 \times 10^{-8}$, $\alpha^* = 2.4$, 다공성 알루미늄은 $Q_{H_2} = 2.6 \times 10^{-4}$, $\alpha^* = 3.8$, 폴리에틸렌은 $Q_{H_2} = 1.3 \times 10^{-9}$, $\alpha^* = 9.1$ 이었다.

(2) 실리콘 고무 격막을 사용하여 제작된 투과 셀의 특성을 조사한 결과 실험치가 십자 흐름 비혼합형에 유사한 것으로 밝혀졌다.

(3) 완전 혼합형과 십자 흐름형의 절충인 새로운 모델이 제의되고 그 유용성이 검토되었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비(1978~1980년)에 의하여 이루어진 것이다. 연구를 지원하여 주시고 있는 과학재단에 심심한 사의를 표하는 바이다. 겸하여 실리콘 고무 격막제조에 도움을 주신 한국과학원 김 성철 교수에게 감사의 뜻을 표한다.

NOMENCLATURE

- A light component
- B heavy component
- f constant flow rate defined in equation(11)
- F flow rate of feed (moles/sec)

- H flow rate of reject (moles/sec)
 L flow rate of permeate (moles/sec)
 N subdivision number of a high-pressure chamber
 P pressure
 Q permeability [(std. cc)(cm)/(cm²)(cm Hg)(sec)]
 S membrane area (sq. cm)
 t membrane thickness (cm)
 x A-composition of the high-pressure side (mole fraction)
 y A-composition of the low-pressure side (mole fraction)
 α stage separation factor
 α^* ideal separation factor
 γ cut of a subdivided room defined in equation (14)
 θ stage cut

R reject

REFERENCES

1. T. Graham, *Trans. Roy. Soc. (London)*, 153(1863), 153.
2. D. Massignon, "Gaseous Diffusion" printed in "Uranium Enrichment" edited by S. Villani, Springer-Verlag, Berlin, 1979, p. 55.
3. D.L. MacLean and T.E. Graham, *Chem. Eng.*, p. 54 (Feb. 25, 1980).
4. 박순, 강탁, 금속표면처리, 12 (1979), 167.
5. S. Weller and W.A. Steiner, *J., Appl. Phys.*, 21 (1950), 279.
6. S. Weller and W.A. Steiner, *Chem. Eng. Prog.*, 46 (1950), 585.
7. R.W. Naylor and P.O. Backer, *AIChE J.*, 1 (1955), 95.
8. C.Y. Pan and H.W. Habgood, *I&EC Fund.*, 13 (1974), 323.
9. W.P. Walawender and S.A. Stern, *Sep. Sci.*, 7 (1972), 553.
10. H.E. Huckins and K. Kammermeyer, *Chem. Eng. Prog.*, 49 (1953), 294.
11. 김진성, 공학석사 논문, 서울대학교, 1980.
12. S.T. Hwang, C.K. Choi and K. Kammermeyer, *Sep. Sci.*, 9 (1974), 461.

Subscripts

- A light component
 B heavy component
 F feed
 h high
 i subdivided i -th room
 l low
 P permeate