

## 실리콘고무 실관 격막에 의한 아황산 가스의 투과에 관한 연구

김주봉\* · 김동윤\*\* · 송주영\*\*

\* 동아대학교 화학공학과

\*\* 부산대학교 화학공학과

(1983년 10월 6일 접수, 1984년 6월 1일 채택)

## A Study on the Permeation of Sulfur Dioxide Gas by Silicone Rubber Hollow Fiber Membrane

Ju Bong Kim\*, Dong Yoon Kim\*\*, Ju Yeong Song\*\*

\* Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Dong-A University, Busan 600-02, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Busan National University, Busan 607, Korea

(Received 6 October 1983; accepted 1 June 1984)

### 요 약

본 논문은 실리콘고무 실관 고분자 격막을 이용하여  $N_2$ - $SO_2$  가스 혼합계중의  $SO_2$  가스 분리를 위한 순수 및 혼합 가스의 투과에 대해서 연구하였다.

특히 관의 입구 가스 유속과 압력 강하에 대한 상관 관계의 이론식과 실관 외부 즉 shell측의 길이와 cut 변화에 대한  $SO_2$  가스 농도 구배 관계식을 이용하여 실험결과와 비교 검토한 결과  $SO_2$  가스의 투과도는 분압의 변화에 대단히 민감한 반응을 보이며 실리콘 고무는  $SO_2$  가스에 대해 선택성을 가지고  $N_2$ 와  $SO_2$  가스의 혼합계에서는 cut를 parameter로한 모세관의 길이에 대한 shell측의  $SO_2$  가스 농도 구배가 이론식과 잘 일치하였다.

**Abstract**—This work is a study on the permeation of sulfur dioxide gas from nitrogen-sulfur dioxide gas mixture through the silicone rubber hollow fiber membrane.

Especially, the object of this study was to compare the experimental data with the theoretical model about the relation between axial pressure loss and the inlet flow rate and on the composition profiles of sulfur dioxide gas in the shell side according to the distance of the hollow fiber under parameter cut change.

### 1. 서 론

고분자 격막을 이용한 가스 분리에 대한 연구는 오래전부터 되어 왔지만 이 방면에서 대부분의 연구는 최근 30년 동안에 이루어졌으며, 이 격막을 공업적으로 이용한다는 것은 몇가지 이유에서 비현

실적인 것으로 간주되어 왔다. 그것은 첫째 평면형 고분자 격막을 이용한 가스 분리를 위해서는 격막의 면적이 넓어야 하고, 둘째로는 격막이 물리적, 화학적으로 불안정 하고 셋째로는 장치제작에 많은 경비가 든다는 점이다. 그러나 실관 격막을 발견함으로써 상기한 결점의 일부는 현저한 발전을 가

져왔으며 이를 이용한 연구가 Hwang [15]과 Kammermeyer 등에 의해 발표되었다. 특히 실리콘 고무 실관을 재료로한 격막은 문제가 되어왔던 면적을 보완해 주고 자체 지지력이 있어 물리적으로 상당한 안정을 가져왔다. 그러나 실리콘 고무 실관 격막을 공업적으로 이용하려면 풀어야 할 몇 가지 문제가 있다. 가장 주된 문제는 모세관속으로 흐를 수 있는 유체의 양이 한정된다는 점이며, 축방향의 압력 강하는 격막을 통한 물질 전달의 추진력을 감소시킨다는 점이다. 이것은 한정된 부피 속에서 격막의 면적을 넓게 하려고 하면, 즉 column 자체의 부피를 줄이기 위하여 column을 coil 형으로 감을 경우 압력 강하는 더 심각해 진다는 것이다.

탄성을 가지면서 긴 투과성 실관을 통해 점성을 가지는 유체가 흐를 때 압력강하 등을 결정하는 것은 쉬운 일이 아닐 것이며 나아가서 혼합물 분리 효율 문제에 까지 확장해볼 경우 또 다른 문제가 생기게 될 것이다. 이 영향들 중에서 분리 효율에 관계되는 투과도에 영향을 줄 수 있는 인자로는 온도와 격막내의 분압 등을 생각할 수 있으며, 실관내의 압력 강하에 영향을 줄 수 있는 인자로는 실관의 변형, 유속, 투과도, 점성 등 여러가지가 있을 것이다. 실리콘 고무 실관을 이용하여  $N_2$ - $CO_2$ ,  $O_2$ - $CO_2$ ,  $N_2$ - $O_2$  및  $CO_2$ - $CH_4$ - $N_2$ 의 혼합계에서 각 성분의 분리에 대하여는 이미 연구된 바가 있다[5].

본 연구는 실리콘고무 실관의 고분자 격막을 이용하여  $N_2$ 와  $SO_2$ 의 혼합계 중에서 기체공해에 가장 큰 문제가 되고 있는  $SO_2$ 성분의 효과적인 분리 장치를 개발하기 위한 기초 자료를 얻기 위하여 순수  $SO_2$  및  $N_2$ 가스의 투과에 대하여 연구하고 모세관 내의 압력강하와 입구 유속의 상관 관계에 대한 Thorman [5]의 이론식과 실관 외부인 shell층의 입구로부터 거리에 따른  $SO_2$ 가스의 농도 구배에 대한 이론식을 이용하여 실험 결과와 비교 검토 하였다.

## 2. 이 론

### 2. 1 실관 내에서의 압력구배

일반적으로 실관 확산 shell에서 실관 내부의 압력 강하는 점성 마찰로 인한 압력 손실이 지배적이다. 그러나 투과성 실관에서의 압력 구배는 비 투

과성 실관에서의 압력 구배와는 차이가 있기 때문에 실관벽을 통한 반경 방향의 물질 전달이 고려되어야 한다. 이에 대한 이론이 Thorman 등 [5]에 의하여 연구 되었는데 먼저 비 투과성 실관에서 점성 가스 흐름에 대한 macroscopic momentum balance (1)는 다음과 같이 표시된다.

$$\left(\frac{dp_i}{dz}\right)_c = \frac{4/r_i}{\frac{Re_z}{3p_i} - \frac{\pi r_i^2 p_i}{2\mu qRT}} \quad (1)$$

(1) 식의 분모 두항은 가스 팽창과 점성력에 의한 momentum 손실을 나타낸다. 만약 실관의 내경이 대단히 작을 경우 가스팽창에 의한 압력 손실은 무시할 수 있을 정도가 되고 (1)식은 Hagen-poiseuille 식의 미분형이 된다.

투과성 튜브에서의 비압축성 흐름에 대한 해석이 몇몇 사람에 의해 연구되었는데 [2~4] Yuan 등 [2]은 실관벽을 통한 반경방향의 속도가 일정 점에서 일정하며 실관 입구에서 충분히 발달된 Hagen-poiseuille 흐름을 가정하여, 작은 wall Reynolds 수에 대해 축방향의 압력 구배를 다음과 같이 유도했다.

$$\left(\frac{dp_i}{dz}\right)_R = \frac{K_1 \mu qRT}{\pi r_i^4 p} \left\{ \frac{1}{K_2} + \frac{4Re_w z}{Re_z r_i} \right\} \quad (2)$$

$K_1$ ,  $K_2$ 는 wall Reynolds 수의 함수이다.

$$K_1 = 8(-1 - 0.75Re_w + 0.0407Re_w^2 - 0.0125Re_w^3 + \dots) \quad (3)$$

$$K_2 = 1 - 0.056Re_w + 0.0153Re_w^2 \dots \quad (4)$$

wall Reynolds 수는

$$Re_w = \frac{r_i V_{rw} \rho}{\mu} \quad (5)$$

와 같이 정의되며 벽면에 수직인 반경 방향의 속도는 투과 방정식(permeation eq.)으로 부터 다음과 같이 정의된다.

$$V_{rw} = \frac{-Q(T/273.2)(P_i - P_o)}{r_i \ln(r_o/r_i)} \quad (6)$$

일반적인 가스 투과에서는  $Re_w$ 는 대단히 작으며,  $Re_w$ 를 포함하는 모든 항들은 무시될 수 있다. 반경 방향의 흐름이 미소할 경우 식(2)는 Hagen-poiseuille 식의 미분 형태가 된다.

반경 방향의 흐름과 가스 팽창의 효과가 적을 경우, 투과성 튜브에서 축방향의 압력 구배는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dp_i}{dz} = \left(\frac{dp_i}{dz}\right)_o + \left[\frac{\partial}{\partial m} \left(\frac{dp_i}{dz}\right)\right]_o dm + \left[\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{dp_i}{dz}\right)\right]_m d\rho \quad (7)$$

또 (1) 식과 (2) 식은

$$\frac{dp_i}{dz}_c = \left(\frac{dp_i}{dz}\right)_o + \left[\frac{\partial}{\partial \rho}\left(\frac{dp_i}{dz}\right)\right]_m d\rho \quad (8)$$

$$\frac{dp_i}{dz}_r = \left(\frac{dp_i}{dz}\right)_o + \left[\frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{dp_i}{dz}\right)\right]_o dm \quad (9)$$

이 된다.

(8) 식과 (9) 식을 (7) 식에 대입하면

$$\begin{aligned} \frac{dp_i}{dz} = & \left(\frac{dp_i}{dz}\right)_c + \left(\frac{dp_i}{dz}\right)_r - \left(\frac{dp_i}{dz}\right)_o \\ = & \frac{K_1 \mu q RT}{\pi r_1^4 p_1} \left[ \frac{1}{K_2} + \frac{4R_{ez} z}{r_1} \right] + \frac{4/r_1}{\frac{R_{ez}}{3p_1} - \frac{\pi r_1^2 p_1}{2\mu q RT}} \\ & - \left( -\frac{8\mu q RT}{\pi r_1^4 p_1} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

이 된다.

(10) 식이 벽면에서 투과성을 가지며 압축성 기체에 대한 실관 내에서의 압력구배에 대한 일반식이다 [5]. 그러나 이 식은 변형을 고려하지 않았으므로 rigid model에 대한 식이다.

## 2. 2 실관 변형에 따른 압력 강하

고분자 물질로된 실관은 내부에 압력이 차면 변형한다. 이들의 결과에서 가장 지배적인 것은 축방향의 압력강하인데 이 압력강하는 점성 흐름의 경우 실관 반경의 4승에 역비례한다. 또 확산 속도는 원통형인 경우  $\ln(r_o/r_i)$ 에 역비례하며 길이에 비례한다는 것이 밝혀졌다 [5].

Blaisdell, Kammermeyer [19]와 Stern [16] 등은 실관 변형이 투과계수에 주는 영향을 고려하여 효과적인 투과계수에 대해 연구했는데 본 연구에서는 반경과 축방향 길이의 변형을 고려하여 해석하고자 한다.

Thorman [5]은 축방향의 변형율은

$$\epsilon_z = \frac{1}{E} [2\nu \left( \frac{p_i - p_o}{1 - r_i^2/r_o^2} - p_i \right) + p_o] \quad (11)$$

이며 반경방향의 변형은

$$\begin{aligned} U_r = & \frac{1}{E} [2\nu p_o + 2(1 - \nu) \left( \frac{p_i - p_o}{1 - r_i^2/r_o^2} - p_i \right)] \frac{r}{2} + \frac{1 + \nu}{rE} \\ & \frac{r_i^2 (p_i - p_o)}{1 - r_i^2/r_o^2} \end{aligned} \quad (12)$$

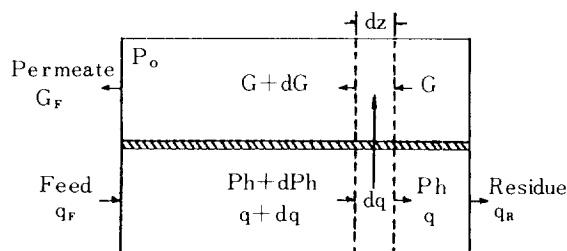


Fig. 1. Countercurrent capillary permeator pressurized internally with a pure gas.

을 유도했다. 여기서 poisson's 비  $\nu$ 와 Young's modulus  $E$ 의 값은 각각 0.49 [19]와 3050 [8] Kpa 를 사용했다. 그래서 변형된 반경 ( $r^*$ )은

$$r^* = r + U_r |r \quad (13)$$

이고 변형된 튜브의 길이 ( $z^*$ )는 아래와 같다.

$$z^* = z (1 + \epsilon_z) \quad (14)$$

이상과 같이 변형을 고려해서 모세관속으로 가스가 흐를때 축방향의 압력 강하 model을 그림 1에 나타내었다.

압력과 유속이 실관 축방향의 각 부분에서 다르기 때문에 식 (10)과 가스 투과 방정식은 미분요소에 대해 해석이 되어야 한다. 계의 온도와 실관 외부 압력은 일정하다고 가정한다. 순수가스의 점성계수는  $N_2$ 의 경우 Maitland의 논문 [9]을 참조 했으며 이를  $SO_2$ 의 경우 [10]와 같이 표 1에 나타내었다.

투과 column 양쪽 끝단의 조건을 모두 알고 있으므로 모세관 내부 각 위치에서의 압력과 유속을 계산할 수 있는데 초기 조건을 알고 있으므로 Runge-Kutta법을 이용했다. 반경 방향과 축방향의 변형을 고려한 deformable model에 대하여 실제적으로 적용되는 식은 다음과 같다.

Table 1. Pure gas viscosity function.

| $\frac{N_2}{\mu} = \mu \text{ calc} / \mu \text{ std} = \text{Exp} (A' \ln T + B' / T + C' / T^2 + D')$ $A' = 0.60097 \quad B' = -57.005 \quad C' = 1029.1$ $D' = -3.2322 \quad \text{Standard viscosity at } 293^\circ \text{K}$ $= 1.757 \times 10^{-5} \text{ pa-sec Temperature range:}$ $100 - 2200^\circ \text{K (accuracy 99\%)}$ |                                  |                             |
|--|----------------------------------|-----------------------------|
| $SO_2$   | Temperature ( $^\circ\text{C}$ ) | Viscosity ( $\mu\text{p}$ ) |
|  | 0                                | 117                         |
|  | 18                               | 124.2                       |
|  | 100                              | 161.6                       |

$$\frac{dp_i}{dz} = \left\{ \frac{K_i^* \mu q RT}{\pi r_i^{*3} p_i} \left\{ \frac{1}{K_i^*} + \frac{4 \text{Re} w^*}{\text{Re} z^*} \frac{z^*}{r_i^*} \right\} + \frac{4/r_i^*}{3p_i} - \frac{\pi r_i^{*3} p_i}{2\mu q RT} \right. \\ \left. - \left( -\frac{8\mu q RT}{\pi r_i^{*3} p_i} \right) \right\} (1 + \epsilon z) \quad (15)$$

$$\text{또 } \frac{dq}{dz} = \frac{-2\pi N(1 + \epsilon z)}{\ln(r_o^*/r_i^*)} Q(p_i - p_o) \quad (16)$$

이며 입구부의 경계조건은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} q &= q_F \\ p_h &= p_{hF} \end{aligned} \quad (17)$$

### 2. 3 순수가스의 투과도 계산

순수가스의 투과도는 실관벽의 두께 변화 및 반경방향과 축방향의 변형을 고려하여 계산했다. 압력강하는 투과도가 낮은  $N_2$  가스에서는 거의 무시할 수 있을 정도 (0.3Kpa 이하)였기 때문에 실관내부의 압력을 일정하다고 보고 (16)식을 적분분하여 순수  $N_2$  가스의 투과도를 구하였다.

투과도가 큰  $SO_2$  가스에서는 압력강하를 무시할 수 없기 때문에 거리 (z)에 대한 함수식으로 주어지는  $p_i$ 를 (16)식에 대입하여 Simpson법칙을 적용하여 적분하였다. 이 방법은 시행 오차법을 포함하는데 거리와 투과 유량은 알고 있으므로 투과도를 가정하여 적분한 결과가 투과 유량과 일치 할때까지 반복하여 순수  $SO_2$  가스의 투과도를 구하였다.

### 2. 4 혼합가스의 조성변화

투과 shell내에서 혼합가스의 분리에 관한 연구는 상당히 많다[12~17]. 이 연구들의 흐름형태나 조작조건 등이 향류흐름, 병류흐름, cross flow, plug flow 등에 관한 것이며 격막의 한쪽 혹은 양쪽이 완전 혼합 되어야 한다는 조건이다. 이들의 연구에서 향류흐름의 경우 최대의 분리가 일어난다는 것을 실험결과를 통해서 확인하고 있다[7, 17~19]. 또 Barrer[20]에 의하면 기체의 유통 상태에서 molecular effusion이나 Knudsen flow에서처럼 투과 기체의 평균 자유경로가 격막의 공경보다 큰 경우에 기체의 분리현상이 일어나며 난류흐름이나 orifice 흐름에서는 기체분리가 일어나지 않는다는 것을 보여준다.

본 연구에서는 향류흐름인 경우에 대해서 실험했으며 이 경우에는 다음 가정이 필요하다.

#### ◎ 가 정

1. 실관의 양쪽은 흐름형태가 plug flow이다. (즉, 축방향의 혼합과 반경 방향의 농도구배는 무시한다.)
2. 실관 shell부분의 압력은 대기압으로서 일정하다.
3. 실관은 둥근 형태이고 관벽의 두께는 일정하다.
4. 실관의 재질은 선형적 탄성을 가진다.
5. 실관의 변형은 작다. (5% 이하)
6. 순수가스의 투과도는 격막내의 평균 분압에 선형적으로 변한다.

7. 혼합가스의 투과도는 같은 분압을 가지면 순수가스인 경우와 동일하다.

실관내에서 혼합가스에 대한 압력 강하식은 앞의 (15)식과 동일한데 다른 것은 혼합가스에서의 점성계수이다.

Wilke [21] 등은 혼합가스에서의 점성계수 ( $\mu$ )를 아래와 같이 유도했다.

$$\mu = \sum_k \frac{x_k \mu_k}{\sum_j x_j \phi_{kj}} \quad (18)$$

여기서

$$\phi_{kj} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\mu_k}{\mu_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_k} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[ 8 \left( 1 + \frac{M_k}{M_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (19)$$

이다.

$x_k$ 와  $x_j$ 는 고압부에서 순수가스의 몰분율이다.

격막 양쪽의 유속은 격막벽을 통한 가스 투과에 따라 변한다.

가스투과식을 이용하여 향류 흐름에 대한 흐름구배는 혼합가스의 경우 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\frac{dq}{dz} = -\frac{2\pi N(1 + \epsilon z)}{\ln(r_o^*/r_i^*)} \sum_j [Q_j (p_h x_j - p_i y_j)] \quad (20)$$

여기서  $Q_j$ 는 국지 투과계수로서 격막내의 j 성분가스의 평균 분압의 함수이다.

$$\text{즉, } p_j = \frac{p_h x_j + p_i y_j}{2} \quad (21)$$

이다.

본 연구에서는 투과도가  $\bar{p}_j$ 에 선형적으로 변한다고 가정하였다. 즉,

$$Q_j = \gamma_j \bar{P}_j + \beta_j \quad (22)$$

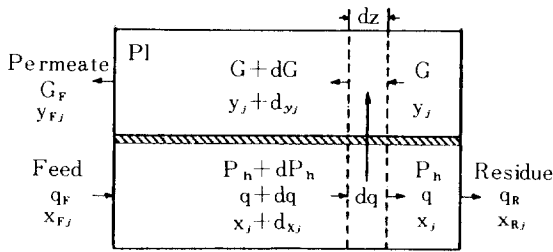


Fig. 2. Countercurrent capillary permeator pressurized internally with a gas mixture.

이다. 또 shell내의 조성변화는 그림 2에서처럼 미소물질 수지식을 세움으로서 결정될 수 있다.

격막의 고압부의 조성변화는

$$\frac{dx_j}{dz} = \left[ -\frac{2\pi N(1+\epsilon_z)}{\ln(r_o^*/r_i^*)} Q_j (p_h x_j - p_l y_j) - x_j \frac{dq}{dz} \right] / q \quad (23)$$

이고 저압부의 조성변화는

$$\frac{dy_j}{dz} = \left[ -\frac{2\pi N(1+\epsilon_z)}{\ln(r_o^*/r_i^*)} Q_j (p_h x_j - p_l y_j) - y_j \frac{dG}{dz} \right] / G \quad (24)$$

이 된다. (20), (23), (24)식을 2 성분계에 대해서 정리하면

$$\frac{dq}{dz} = \frac{2\pi N(1+\epsilon_z)}{\ln(r_o^*/r_i^*)} \{ (Q_1 - Q_2) (p_h x - p_l y) + Q_2 (p_h - p_l) \} \quad (25)$$

$$\frac{dx}{dz} = \left[ -\frac{2\pi N(1+\epsilon_z)}{\ln(r_o^*/r_i^*)} Q_1 (p_h x - p_l y) - x \frac{dq}{dz} \right] / q \quad (26)$$

$$\frac{dy}{dz} = \left[ -\frac{2\pi N(1+\epsilon_z)}{\ln(r_o^*/r_i^*)} Q_1 (p_h x - p_l y) - y \frac{dG}{dz} \right] / G \quad (27)$$

이다. 여기서 투과된 성분의 조성변화가 흥미가 있으므로 투과된 성분의 조성식은

$$\frac{-2\pi N(1+\epsilon_z)}{\ln(r_o^*/r_i^*)} Q_1 (p_h x - p_l y) = \frac{dq}{dz} y \quad (28)$$

$$\frac{-2\pi N(1+\epsilon_z)}{\ln(r_o^*/r_i^*)} Q_2 [p_h (1-x) - p_l (1-y)] = \frac{dq}{dz} (1-y) \quad (29)$$

이 되며 여기서  $dq/dz$ 를 소거시키면  $y$ 에 대한 3차 방정식으로 정리되는데  $x, y$ 는 고압부와 저압부에서 보다 잘 투과되는 성분의 몰분율이다.

$$y^3 + A_1 y^2 + A_2 y + A_3 = 0 \quad (30)$$

$$A_1 = \frac{2 \left[ \frac{\beta_1 - \beta_2}{p_1} - \frac{(\gamma_1 + \gamma_2)}{2} \right]}{\gamma_1 + \gamma_2} \quad (31)$$

$$A_2 = \{ (\beta_2 - \beta_1) p_1 [\beta_2 x + \beta_2 (1-x)] - \gamma_2 [p_h^2 (1-x) - p_l^2] / 2 - \gamma_1 p_h^2 x^2 / 2 \} / [p_l^2 (\gamma_1 + \gamma_2) / 2] \quad (32)$$

$$A_3 = \frac{2 p_h x (\gamma_1 p_h x / 2 + \beta_1)}{p_l^2 (\gamma_1 + \gamma_2)} \quad (33)$$

(30)식을 Newton의 방법으로 풀면 저압부에서 잘 투과되는 성분의 조성을 알 수 있다.

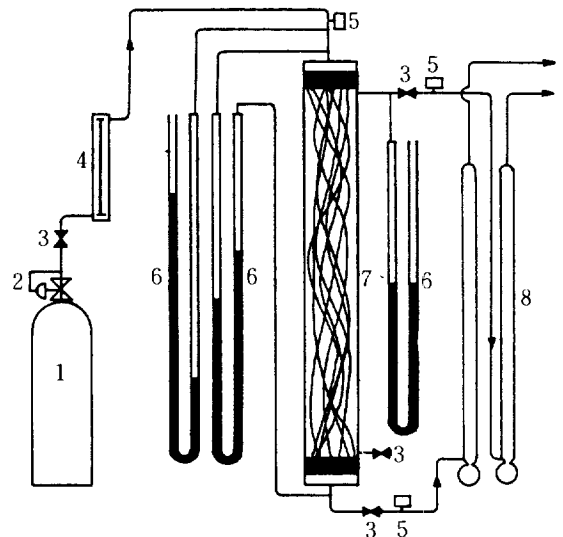
### 3. 실험장치 및 방법

#### 3. 1 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치를 그림 3에 표시하였다. Column부분은 관형 열교환기와 같은 모양이며 shell부분은 Tygon 튜브이고 실리콘고무 실관은 내경 0.0305cm, 외경 0.0635cm의 제품(Dow Corning Co. Silastic U. S. A)을 11~13개씩 사용하여 길이 100~130cm로 제작했다.

#### 3. 2 실험방법

일반적인 가스분리 실험에서는 실관이 터지는 것을 방지하기 위하여 shell side에 고압의 혼합가스를 흘리고 실관내부 쪽에서 분리된 가스를 받아내는데 본 실험에서는 투과된 가스의 국지조성을 알기 위하여 실관 내부 쪽으로 혼합가스를 흘리고 shell side에서 분리된 가스를 받아내는 방법을 택



- |                       |                           |
|-----------------------|---------------------------|
| 1. Gas mixing tank    | 5. Sampling pot           |
| 2. Pressure regulator | 6. Manometer (Mercury)    |
| 3. Micro valve        | 7. Column                 |
| 4. Rotameter          | 8. Soap-bubble flow meter |

Fig. 3. Experimental apparatus.

했다.

혼합가스 및 시료가스의 농도 분석은 gas chromatograph를 사용했다. detector는 T. C. D를 사용하고 충전물질은 Porapak Q를 사용했다.

실관내에서의 압력강하를 측정하기 위하여 입구부와 출구부의 valve를 적당히 조작하여 입구부의 압력을 일정하게 유지시키고 유속을 변화시켜 가면서 압력강하를 측정했다.

순수가스의 투과도 측정은 일정온도에서 저압부를 대기압으로 하고 출구부의 valve를 잠그고 실관내부의 압력변화에 따른 투과기체의 유량을 측정하여 순수가스의 투과도를 결정했다.

혼합가스의 투과실험은 압력강하 실험과 유사한 방법으로 실행된다. 입구부의 압력을 일정 압력으로 유지시키면서 시행하는데 이 실험에서는 정상상태에 도달하는데 약 2시간이 요구된다. 정상상태에 도달하면 압력강하를 manometer에서 읽고 입구부, 출구부, 투과부의 가스 조성은 G. C에서 측정한다. Cut(입구부 유량속도에 대한 투과부 유량속도의 비) 조정시 압력을 일정하게 유지하기 위하여 유량조절에 주의해야 하며 유량속도는 soap bubble flow-meter로 측정하는데 이때 비누용액이 측정하려는 가스에 충분히 포화된 후에 측정한다. 투과부 각 점에서의 조성은 투과부 출구 부분과 이 점에서 일정 거리의 각 점들에서 주사바늘을 shell의 벽(Tygon tube)을 통해 실관이 손상되지 않도록 찔러 넣

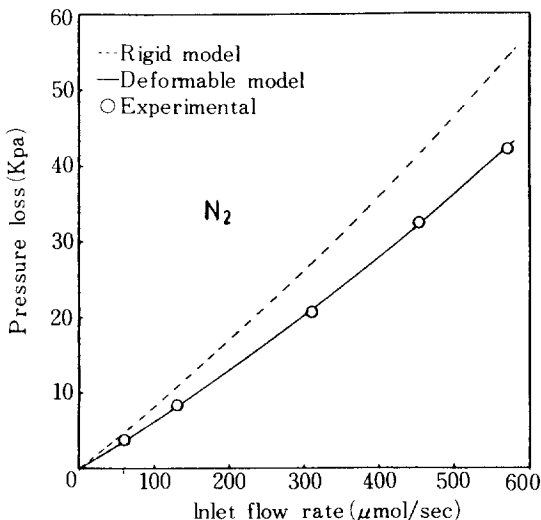


Fig. 4. Calculated and experimental pressure loss versus flowrate for nitrogen gas.

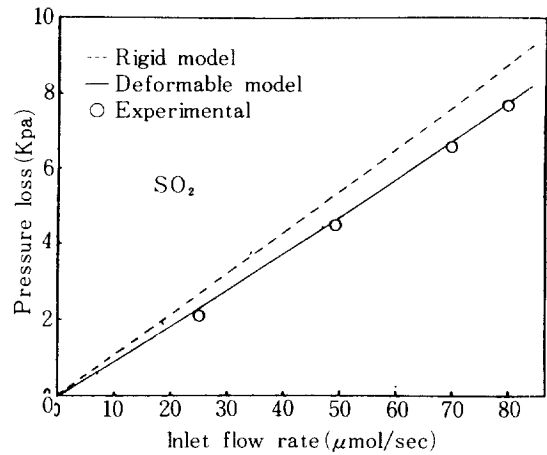


Fig. 5. Calculated and experimental pressure loss versus flowrate for sulfur dioxide gas.

어 국지조성이 변하지 않도록 충분히 천천히 약 0.3 ~ 0.4ml를 채취하여 분석한다. shell벽의 주사바늘 구멍은 측정후 테이프로써 막아준다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4. 1 입구유속에 따른 압력강하

실관내의 압력강하는 실관의 변형 특히 반경방향의 팽창에 상당한 영향을 받는다. 각 가스에 대한 rigid model과 deformable model의 이론치와 실험을 통하여 측정된 실험치와의 비교를 그림 4, 5에 나타냈다. 이 결과에서 보면 실관의 변형은 내부압력과 선형적인 관계에 있기 때문에 deformable model의 이론치와 실험치가 잘 일치한다.

투과도가 낮은 기체 즉 질소와 같은 기체에서는 반경방향의 속도를 무시하고 해석했는데 이 경우에도 deformable model의 경우 이론치와 잘 일치하고 있다.

### 4. 2 순수가스의 투과도

순수가스의 투과도는 격막에서의 온도와 평균분압이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이며 이에 대한 실험결과를 그림 6, 7에 나타내었다. 낮은 온도에서 투과도는 통상 Arrhenius 법칙에 따른다고 하며, 투과를 일으키는 중요 인자는 온도 보다 압력에 기인되는 비중이 크다.

순수 SO<sub>2</sub>가스의 투과도는 동일압력 동일온도에

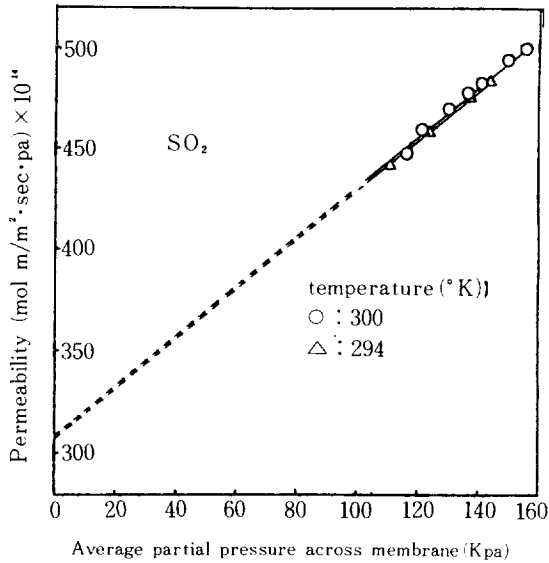


Fig. 6. Permeability of sulfur dioxide as a function of temperature and partial pressure.

서 순수  $N_2$  가스의 투과도에 비해 약 45~50배 정도의 차이를 보인다. 특히  $SO_2$  가스의 투과도에서는 분압의 증가에 따른 투과도 직선의 기울기( $\gamma_1$ )가  $N_2$  가스의 기울기( $\gamma_2$ )에 비해 약 90배로서 분압의 증가에 대단히 민감한 반응을 보인다.

$SO_2$  가스의 투과도가  $N_2$  가스의 투과도 보다 큰 이유는 실리콘고무 실관의 선택성으로 보이며  $SO_2$  가스의 투과도는 온도 보다도 분압에 절대적인 영향을 받는다. 순수가스에 대한 투과도 함수를 표 2에 나타내었다.

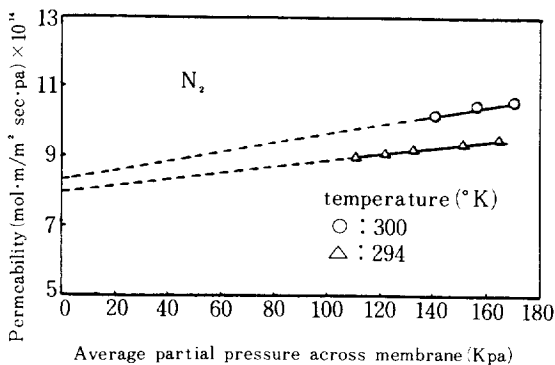


Fig. 7. Permeability of nitrogen as a function of temperature and partial pressure.

Table 2. Empirical pure-gas permeability function.

| Gas    | $Q_A = \gamma_A \bar{P}_A + \beta_A$<br>Temperature (°C) | $\gamma_A$<br>(mol/m sec pa²)<br>× 10 <sup>-10</sup> | $\beta_A$<br>(mol/m sec pa)<br>× 10 <sup>-10</sup> |
|--------|--|--|--|
| $SO_2$ | 294  | 0.096  | 8.35   |
|        | 300  | 0.132  | 7.98   |
| $N_2$  | 294  | 12.35  | 308  |
|        | 299  | 12.4   | 309  |

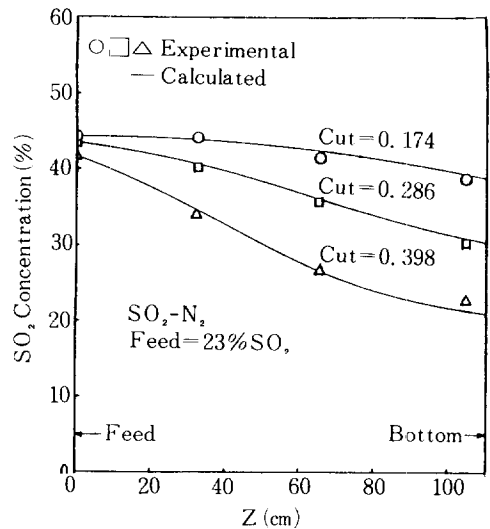


Fig. 8. Shell side composition profiles at several cut(permeate/feed flowrate ratios) for  $SO_2$ - $N_2$  gas mixture.

### 4. 3 혼합가스의 투과

$SO_2$  가스의 조성이 23%인  $SO_2$ - $N_2$  혼합 가스를, 입구부 절대압력 217kpa에서 cut를 0.174부터 0.398까지 변화시키면서 실험을 행하였다. 각 cut에서 실선은 이론식을 나타내며 각 점들은 실험치이다. 이론식과 실험치를 비교한 결과를 그림 8에 표시하였는데 이 결과에서 혼합가스의 투과에서도 이론식과 실험치가 deformable model의 경우 잘 일치한다는 것을 알 수 있다. cut가 증가할수록 shell부의 농도 구배가 뚜렷해지며 만약 cut가 1 가까이에서 실험을 행할 경우 연속 막탄 이론을 생각할 수 있을 것이다.

## 5. 결 론

1. 실관내의 압력강하는 반경방향의 팽창에 상당

한 영향을 받으며 이 변형을 고려한 deformable model의 이론치가  $\text{SO}_2$  가스의 경우에도 실험치와 잘 일치하였다.

2. 순수가스의 투과도는 실관 격막내의 온도가 높을수록 평균분압이 클수록 증가하는 경향을 보이지만 평균분압의 변화에 지배적인 영향을 받는다. 또  $\text{SO}_2$  가스의 투과도는 분압의 변화에 대단히 민감한 반응을 보이며 실리콘 고무는  $\text{SO}_2$  가스에 대해 선택성을 가진다.

3.  $\text{SO}_2$  가스와  $\text{N}_2$  가스의 혼합계에서도 cut 를 parameter로한 실관의 길이에 대한 shell층의  $\text{SO}_2$  가스 농도구배가 이론식과 잘 일치하였다.

## NOMENCLATURE

|                  |   |
|------------------|---|
| $A', B', C', D'$ | : coefficient in pure gas viscosity, dimensionless                            |
| $A_1, A_2, A_3$  | : coefficient in Eq.(30), dimensionless                                       |
| E                | : Young's Modulus, Mpa  |
| F                | : feed flow rate, $\mu\text{-mol/sec}$  |
| G                | : axial flow rate on low-pressure side of shell, $\mu\text{-mole/sec}$        |
| $K_1, K_2$       | : function of Rew, dimensionless  |
| m                | : mass flow rate, g/sec   |
| M                | : molecular weight, g/g-mol   |
| N                | : number of tubes in capillary bundle, dimensionless                          |
| p                | : average partial pressure of component in membrane, Kpa                      |
| P                | : absolute pressure, Kpa  |
| q                | : flow rate on high pressure side of cell, $\mu\text{-mol/sec}$               |
| Q                | : permeability coefficient, mol/m. sec. pa                                    |
| r                | : capillary radius, m   |
| R                | : gas constant, $8.314 \times 10^{-3}$ Kpa/ $\mu\text{-mol. } ^\circ\text{K}$ |
| Rew              | : wall Reynolds number, dimensionless   |
| T                | : absolute temperature, $^\circ\text{K}$                                      |
| u                | : displacement due to deformation, m  |
| Vrw              | : radial velocity normal to capillary   |

wall, cm/sec

|   |  |
|---|--|
| x | : mole fraction of more permeable gas on high-pressure side of cell, dimensionless |
| y | : mole fraction of more permeable gas on low-pressure side of cell, dimensionless  |
| z | : axial distance, cm   |

## Greek letters

|            |   |
|------------|---|
| $\beta$    | : empirical constant in Eq.(23), mol/m. sec.pa              |
| $\gamma$   | : empirical constant in Eq.(23), mol/m. sec.pa <sup>2</sup> |
| $\epsilon$ | : axial strain, dimensionless                               |
| $\mu$      | : gas viscosity, pa-sec                                     |
| $\nu$      | : Poisson's ratio, dimensionless                            |
| $\rho$     | : gas density, g/cm <sup>3</sup>                            |

## Subscripts

|   |  |
|---|--|
| B | : bottom product                           |
| C | : compressible flow in an impermeable tube |
| F | : feed stream                              |
| h | : high pressure side                       |
| i | : at inner wall of capillary               |
| j | : jth component                            |
| k | : kth component                            |
| l | : low pressure side                        |
| o | : at outer wall of capillary               |
| O | : Hagen-Poiseuille flow                    |
| r | : radial direction                         |
| z | : axial direction                          |
| 1 | : more permeable component                 |
| 2 | : less permeable component                 |

## Superscript

|   |                  |
|---|------------------|
| * | : deformed state |
|---|------------------|

## REFERENCES

1. Schwartzberg, H.G. and Gurevich, M.: AICHE. J., 16, 762 (1970).



2. Yuan, S.W. and Finkelstein, A.B.: Trans. ASME., **78**, 719 (1956).
3. Terril, R.M. and Thomas, P.W.: Appl. Sci. Res., **21**, 37 (1969).
4. Quaile, J.P. and Levy, E.L.: J. Heat Transfer, Trans. ASME., **97**, Series C, 66 (1975).
5. Thorman, J.M.: Ph. D. Thesis, Iowa University, Iowa, 1979.
6. Blaisdell, C.T. and Kammermeyer, K.: Separation Sci., **2**, 319 (1967).
7. Stern, S.A., Onorato, F.J. and Libove, C.: AIChE. J., **23**, 567 (1977).
8. Thorman, J.M. and Hwang, S.T. : Chem. Eng. Sci., **33**, 15 (1978).
9. Maitland, G.C. and Smith, E.B.: J. Chem. Data, **17** 150 (1972).
10. Lange "Handbook of Chemistry" 8th ed., Handbook Publishers 1482.
11. Pan, C.Y. and Habgood, H.W. : Can. J. Chem. Eng., **22**, 2307 (1978).
12. Weller, S. and Steiner, W.A.: J. Appl. Phys., **21**, 279 (1950).
13. Huckins, H.E. and Kammermeyer, K.: Chem. Eng. Prog., **49** 294 (1953).
14. Naylor, R.W. and Backer, P.O.: AIChE. J., **1**, 95 (1955).
15. Hwang, S.T.: Separation Sci., **4**, 167 (1968).
16. Stern, S.A. and Walander W.P.: Separation Sci., **4**, 129 (1969).
17. Pan, C.Y. and Habgood, H.W.: Ind. Eng. Chem. Fund., **13**, 323 (1974).
18. Antonson, C.R., Gardner, R.J., King, C.F. and Ko, D.Y.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **16** 463 (1977).
19. Blaisdell, C.T. and Kammermeyer, K.: AIChE. J., **18**, 1015 (1972).
20. Barrer, R.M.: "Diffusion in and through Solids," London, Cambridge Press, 1941.
21. Buddenberg, J.W. and Wilke, C.R.: Ind. Eng. **41**, 1345 (1949).
23. McNair and Bonelli, E.J.: Basic gas Chromato-graphy", Varian aerograph, California, 1969.
23. Mahon, H.I., McLain, E.A., Skiens W.E. and Green, B.J. : Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. No.91, **65**, 48 (1969).
24. Mattson, R.J. and Tomsic, V.J.: Chem Eng. Prog., **65**, 62 (1969).