HWAHAK KONGHAK Vol. 34, No. 6, December, 1996, pp. 675-682
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

Polyimide Hollow Fiber 막을 이용한 CH_4-CO_2 혼합기체의 분리 특성에 관한 연구

안준수† · 이승무*

대진대학교 공과대학 환경공학과
*연세대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 8월 21일 접수, 1996년 7월 31일 채택)

A Study on the Separation Characteristics of CH_4-CO_2 Mixed Gas by Polyimide Hollow Fiber Membrane

June-Shu Ahn† and Sung-Moo Lee*

Department of Environmental Engineering, Daejin University
**Department of Chemical Engineering, Yonsei University*
(Received 21 August 1995; accepted 31 July 1996)

요 약

본 연구는 polyimide 실관형 막분리 시스템을 이용하여 CO_2, CH_4의 순수 및 혼합기체에 대한 분리 투과 특성을 실험하였다. 실험 조건은 공급 유량 0-15 *l*/min, 시스템 온도 30-70℃, 적용 압력 0-20 bar의 범위에서 행하였다. 본 실험에 사용된 막 소재는 유리상 고분자인 polyimide계로 수착특성은 dual-mode sorption 모델로 기술할 수 있었고, 투과도는 순수기체일 경우, partial immobilized dual-mode sorption 모델로 잘 설명될 수 있었으나, 혼합기체의 경우, CO_2 기체의 비이상성 등으로 약간의 편차를 나타내었다. 두 기체의 이상분리인자($\alpha^*=\mathbb{P}_{CO_2}/\mathbb{P}_{CH_4}$)값은 공급압력이 증가함에 따라 약간의 감소를 나타낸 반면, 온도 증가시 훨씬 큰 감소율을 나타내었다. 투과 추진력으로서 압력 대신 퓨가시티를 이용하여 비이상성에 대한 편차를 관측하였는데, 본 실험 조건 범위(0-20 bar)에서 그 차이는 5% 이내였다.

Abstract—This study was primarily to find the separation characteristics of CH_4-CO_2 mixed gas, using polyimide hollow fiber membrane. For the purpose, the experiments on the sorption-permeation characteristics of CO_2, CH_4 pure gases and mixed ones respectively were made. The experimental conditions were as follows: feed flow rate 0-15 *l*/min, system temperature 30-70℃, and applied pressure 0-20 bar. The membrane materials used in the experiments were a kind of polyimide, which is glassy polymer. The pure gases permeability of CO_2 and CH_4 could be fully explained by the partial immobilized dual-mode sorption model, and in case of mixed gases, some deviation by the nonideality of CO_2 gas was exposed. Ideal separation factor($\alpha^*=\mathbb{P}_{CO_2}/\mathbb{P}_{CH_4}$), the permeability ratio of the two gases, was a little decreased according to the increase of feed pressure, while in much larger scale decreased with the increase of system temperature, and when the deviation to the nonideality was observed, with fugacity instead of pressure as permeation driving force, the difference was found within 5% in the range of this experimental condition(0-20 bar).

Key words: *Membrane, Gas Separation, CH_4-CO_2 Mixed Gas*

1. 서 론

막을 이용한 분리 공정은 에너지 소비가 적고 상온에서 조작이 가능하며, 분리시 상변화가 수반되지 않아 열에 불안정한 물질의 분리도 가능하다. 또한 장치의 compact화 및 소형화가 용이하며, 운전 조작이 간편하고, 운전 조건의 변화에도 유연히 대응할 수 있다는 경제적 이점을 가지고 있다[1-3].

막분리를 이용한 기체 분리 공정에서 현재 주요 관심 대상 분야는 크게 세 분야이다. 첫째, 산소/질소 분리, 둘째, 폐가스 중의 수소의 순환 및 정제, 셋째, bio 및 매립지 가스로부터의 CO_2 회수와 CH_4의 농축이다.

이 중에서, CO_2/CH_4의 분리 · 회수 및 농축의 경우, 현재, 지구 온난화의 주요 원인물질로써 환경 분야 등에서 지대한 관심의 대상 분야이다. CO_2의 발생원은 모든 산업공정, 천연가스정 및 매립지 등 다양하다. 이 중에서 폐수처리 장치 등의 발효조와 매립지 등에서 발생하는 biogas는 CO_2와 함께 CH_4를 주성분으로 하여 미량의 H_2S, 할로겐 화합물 및 방향족 화합물 등을 포함하고 있다. 이들 성분들이 그대로 대기로 방출될 경우, 환경 오염과 아울러 화재의 위험성까지 내포하고 있다. 한편, 이들 성분 중 양질의 에너지원인 CH_4의 분리 · 농축이 가능할 경우, 이를 이용한 전력 생산이나 천연 자원에

상당하는 경제성있는 에너지원으로써 이용 가능하다. 특히 LFG(landfill gas)의 경우, 환경 오염 측면에서, 매립지 조기 안정화와 더불어 LFG 회수 및 정제 기술이 시급히 개발되어야 하는데 막분리 시스템이 이에 대한 적용 기술로서 많은 연구가 진행되고 있다[5-9].

본 연구에서는 유리상 고분자인 polyimide계 실관형 막을 사용하여 CH_4, CO_2 순수기체와 혼합기체(특히 LFG와 유사한 40.3% CO_2/CH_4의 성분비를 가진 혼합기체)에 대하여 분리 투과 실험을 행하였다.

2. 이론적 배경

일반적으로 유리전이온도(glass transition temperature) T_g 이상의 고무상 고분자막(rubbery polymer)에서의 기체 투과 특성은 용해 평형으로서 Henry의 법칙을 따르며, 확산은 Fick 법칙을 따르는 단순한 모델이 적용될 수 있다. 그러나 사용 조건에서 T_g 이하인 유리상 고분자(glassy polymer)의 경우, 고정부피(unrelaxed volume)가 존재하며 극도로 제한적인 국부 유동성에 의해 각 기체들의 수착과 투과 특성에 영향을 준다[10, 12].

2-1. 기체의 수착 특성

2-1-1. 순수기체의 수착

T_g 이하의 유리상 고분자에 있어서 기체의 용해는 두 가지 다른 기구에 따라 수착된다. 첫번째는, 투과기체가 고분자 matrix에 정상적으로 용해되는, 즉 Henry의 법칙에 따르는 것과, 다른 하나는 고정부피(unrelaxed volume)에 존재하는 미세공(microvoides)에 기체가 수착하는, 즉 Langmuir isotherm 형태의 수착 특성으로 나타낼 수 있다[13-15].

$$C = C_D + C_H = k_D P + \frac{C_H' b P}{1 + b P} \tag{1}$$

식 (1)에서 수착된 기체가 dual-mode sorption 모델에서 제시된 바와 같이, 근사적으로 두 가지 형태로 분류되어진다면, 이들 기체들의 화학 포텐셜은 전 고분자상을 통하여 일정해야만 한다. 그러므로, 두 수착 형태에 있어서 농도는 식 (1)에서의 분압의 형태보다 투과기체의 국부 퓨개시티로 관련시키는 것이 열역학적 견지에서 보다 적절할 것으로 사료된다. 여기서, 퓨개시티는 퓨개시티계수 값으로부터 구할 수 있다[28]. 그러므로, 이와 같은 접근 방법이 적용될 때 식 (1)은 다음과 같이 대체될 수 있다[16].

$$C^* = C_D^* + C_H^* = k_D^* f + \frac{C_H'^* b^* f}{1 + b^* f} \tag{2}$$

여기서, f : 투과기체의 기상에서의 퓨개시티

"*" : 퓨개시티 관련 매개변수

한편, C_D와 C_H의 두 농도 사이의 관계식은 다음과 같다[13].

$$C_H = \frac{K \cdot C_D}{1 + q \cdot C_D} \tag{3}$$

2-1-2. 혼합기체(2성분계)의 수착

2성분계 혼합기체의 경우, 식 (1), (2)의 확장에 대해, 다음과 같은 부가적인 가정을 할 수 있다[17-19].

(1) 2차성분(B)의 존재는 고분자의 형태(morphology)는 변화시키지 않고, 두 수착 특성은 그대로 유효하다.

(2) Henry의 법칙을 따르는 용해 형태의 성분(A)의 농도는 2차성분(B)의 존재에 상관없이 기상 퓨개시티(또는 분압)에 비례한다.

(3) 제올라이트, 촉매 등에서 기체의 경쟁적 흡착을 다루는 경우와 유사하게, 미세공 부피(microvoid volume)에서의 수착에 "Langmuir 수착 특성"을 적용한다. 이때 Langmuir 수착 매개변수는 순수 성분에서의 값과 동일한 것으로 가정한다.

위와 같은 세 가지 가정을 토대로, 2성분 혼합기체에 대한 용해 특성은 다음과 같이 나타낼 수 있다[18].

$$C_A = k_{DA} P_A + \frac{C_{HA}' b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \tag{4}$$

$$C_A^* = k_{DA}^* f_A + \frac{C_{HA}'^* b_A^* f_A}{1 + b_A^* f_A + b_B^* f_B} \tag{5}$$

2-2. 기체의 투과 특성

2-2-1. Partial Immobilized Dual-mode Sorption Model

유리상 고분자 막에 수착된 기체는 dual-mode sorption 모델로부터 두 가지 수착 기구인 Henry의 법칙과 Langmuir의 법칙에 따르는 각각의 투과기체에 대해 상이한 확산계수를 고려함으로써 고분자 막을 통한 총 투과 플럭스를 나타낼 수 있다[13, 21, 26].

$$N = -D_D \frac{\partial C_D}{\partial x} - D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \tag{6}$$

$$N = -D_D \left[1 + F \frac{\partial C_H}{\partial C_D}\right] \frac{\partial C_D}{\partial x} \tag{7}$$

여기서, $F = D_H/D_D$

식 (3)을 미분하여 식 (7)에 대입하면,

$$N = -D_D \left[1 + \frac{F \cdot K}{(1 + q \cdot C_D)^2}\right] \frac{\partial C_D}{\partial x} \tag{8}$$

두 가지 메카니즘에 의하여 고분자 막내에 수착된 기체의 평형 농도 C_T에 대하여 식 (8)을 다시 정리하면 다음과 같다[13].

$$N = -D_D \left[\frac{1 + \frac{F \cdot K}{(1 + q \cdot C_D)^2}}{1 + \frac{K}{(1 + q \cdot C_D)^2}}\right] \frac{\partial C_T}{\partial x} \tag{9}$$

이 모델은 F에 대하여 다른 물리적인 의미를 부여하는 다음과 같은 방법에 의하여 표현될 수 있다. 이것은 전체 수착된 기체농도 C_T를 C_m(mobile part)과 C_{im}(immobile part)으로 구분하여 생각하는 것이다.

$$C_T = C_{mobile} + C_{immobile} \tag{10}$$

Henry의 법칙에 따르는 기체의 농도 C_D는 모두 유동성을 갖고 있으며, Langmuir의 법칙에 따르는 기체의 농도 C_H는 F분율 만큼만 부분적으로 유동성을 갖는다고 하면, C_m은 다시 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$C_m = C_D + F \cdot C_H = C_D \left[1 + \frac{F \cdot K}{(1 + q \cdot C_D)}\right] \tag{11}$$

그러므로 기체 투과 플럭스는 Fick의 법칙에 따라 다음과 같이 나타

낼 수 있다.

$$N = -D_D \frac{\partial C_m}{\partial x} \tag{12}$$

정상상태에서 식 (12)를 적분하면 다음과 같다.

$$N = \frac{D_D(C_{m2} - C_{m1})}{l} \tag{13}$$

식 (11)을 식 (12)에 대입하여 정리하면 식 (7)-(9)와 같은 결과를 얻을 수 있다.

2-2-2. 순수기체의 투과 특성

등온에서 두께가 l인 비공성막을 통한 투과기체의 정상상태 투과도(permeability)는 추진력으로서 분압과 퓨개시티가 사용되었을 경우, 각각 다음과 같이 정의되어질 수 있다.

$$\mathbb{P} \equiv \frac{N}{\Delta p/l}, \quad \mathbb{P}' \equiv \frac{N}{\Delta f/l} \tag{14}$$

한편, 투과 과정이 partial immobilized dual-mode sorption 메카니즘에 의하여 일어날 때, 순수기체의 투과도는 다음과 같은 형태로 나타내어진다[16, 17].

$$\mathbb{P} = k_D D_D \left(1 + \frac{FK}{1+bP}\right) \tag{15}$$

$$\mathbb{P}' = k_D' D_D' \left(1 + \frac{F'K'}{1+b'f}\right) \tag{16}$$

식 (15)와 (16)의 투과도는 비대칭막의 경우와 같이 막 두께의 정확한 측정이 어려운 경우, 투과율(permeation rate : PR =$\mathbb{P}/l$)로 표현될 수 있다[13].

$$\frac{\mathbb{P}}{l} \equiv \frac{N}{\Delta P} = \frac{k_D D_D}{l}\left(1 + \frac{FK}{1+bP}\right) \tag{17}$$

$$\frac{\mathbb{P}'}{l} \equiv \frac{N}{\Delta f} = \frac{k_D' D_D'}{l}\left(1 + \frac{F'K'}{1+b'f}\right) \tag{18}$$

2-2-3. 혼합기체의 투과 특성

식 (4), (5)에서의 혼합기체의 경쟁적 수착 특성이 고려된 경우, 한 성분(A)에 대한 투과율은 다음과 같이 표현될 수 있다[17, 22-24].

$$\frac{\mathbb{P}_A}{l} = \frac{k_{DA} D_{DA}}{l}\left[1 + \frac{F_A K_A}{1 + b_A P_F X_A + b_B P_F (1 - X_A)}\right] \tag{19}$$

$$\frac{\mathbb{P}_A'}{l} = \frac{k_{DA}' D_{DA}'}{l}\left[1 + \frac{F_A' K_A'}{1 + b_A' f_F X_A + b_B' f_F (1 - X_A)}\right] \tag{20}$$

한편, 혼합기체에 있어서 성분 B에 대한 성분 A의 분리 특성을 나타내는 매개변수인 분리인자(separation factor : α)는 다음과 같이 정의된다[10, 11].

$$\alpha_{AB} \equiv \frac{[y_A / y_B]}{[x_A / x_B]} \tag{21}$$

여기서, y와 x는 각각 투과부와 공급부에서의 각 성분에 대한 몰분율을 나타낸다. 투과(저압)부의 압력이 공급(고압)부의 압력에 비해 무시될 수 있을 경우, 식 (21)은 다음과 같이 두 기체의 투과도비로 나타내어지며, 이를 이상분리인자(ideal separation factor : α_{AB}^*)로 명명한다.

$$\alpha_{AB}^* \equiv \frac{\mathbb{P}_A}{\mathbb{P}_B} \tag{22}$$

또한, 이상분리인자는 수착 선택성(solubility selectivity)과 유동 선택성(mobility selectivity)의 곱으로 해석할 수 있다. 이와 같은 각 투과성분에 대한 용해도비와 확산도비로 구성된 투과 특성은 선택투과(permselection)공정에서 열역학적 인자와 운동론적 인자의 상대적인 중요성을 나타내준다[23].

$$\alpha_{AB}^* = \frac{\mathbb{P}_A}{\mathbb{P}_B} = \left(\frac{\overline{D}_A}{\overline{D}_B}\right)\left(\frac{\overline{S}_A}{\overline{S}_B}\right) \tag{23}$$

$$\alpha_{AB}^* = \begin{pmatrix}\text{mobility}\\ \text{selectivity}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{solubility}\\ \text{selectivity}\end{pmatrix}$$

3. 실험장치 및 방법

3-1. 실험장치

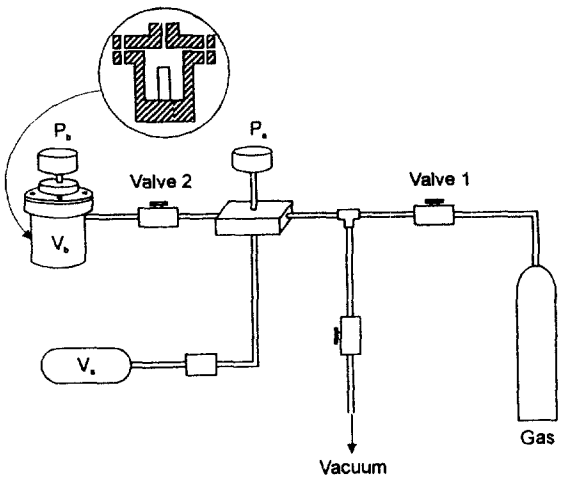
3-1-1. 기체 수착 실험

Polyimide 유리상 고분자막에 대한 수착 특성을 알아보고자, Fig. 1에서와 같은 기체 수착 실험장치를 이용하여 실험을 행하였다. 실험장치는 수착 cell과 압력계(SA, 0-34 bar), 진공 펌프, 기체실린더 및 needle 밸브로 구성되어 있다[25, 27].

실험은 먼저 cell내에 측정 시료를 넣고 진공 펌프를 이용하여 충분한 시간 동안 시료에 기 흡착된 물체를 탈착시킨다. 그리고 나서 밸브 1을 열어 흡착시키고자 하는 기체를 V_a(18.1 cm^3)에 채운다. 이 때의 V_a 압력을 P_o라 한다. 밸브 2를 열었다가 신속하게 닫는다. 이 때 V_a의 압력을 P_f라 한다. 그대로 방치해두면 V_b(12.8 cm^3)의 압력이 점점 떨어지다가 어느 시간 경과 후 평형에 도달하여 P_e가 된다. P_o와 P_f의 차로부터 수착 cell로 들어간 기체의 몰수를 알 수 있고, P_e로부터 수착 cell 내부에 남아있는 기체의 몰수를 알 수 있다. 그리고 이 두 값의 차이로부터 시료에 수착된 양을 알 수 있다.

3-1-2. 기체 투과 실험

본 실험에 사용한 고분자막을 이용한 기체 투과 실험장치는 연속식으로서, 실관형(hollow fiber)막을 내장한 막 모듈은 항온조에서 각



P_a, P_b : pressure transducer
V_a : gas reservoir
V_b : sorption cell

Fig. 1. Experimental apparatus for sorption measurement.

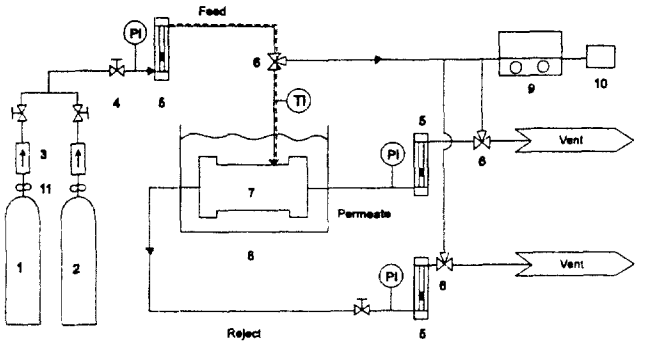


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for permeation measurement.

1. CO_2 cylinder
2. CH_4 cylinder
3. Check valve
4. Needle valve
5. Flowmeter
6. Three way valve
7. Membrane module
8. Water bath
9. Gas chromatograph
10. Integrator
11. Regulator

---: Electric tracing

실험 조건에 따라 온도를 일정하게 유지시켰으며, 공급기체는 실린더로부터 나와 항온조와 전열장치(electric tracing)를 거쳐 막 모듈과 동일한 온도를 유지하면서 막 모듈로 들어간다. 이때 공급기체와 막 모듈의 온도를 측정하기 위해 항온조와 막 모듈 입구에 온도지시계를 설치하였다.

한편, 막 모듈에서 적절한 압력으로 조절하기 위해 공급부(feed)에 regulator 밸브와 배제부(reject)에 needle 밸브를 설치하였다. 그리고 공급부, 배제부 및 투과부의 압력과 유량을 측정하기 위해 압력계(Ashcroft, AISI, 0-20 bar)와 유량계(Matheson, RK-1600R, 0-20 *l*/min)를 설치하였다. 기체 일부는 채취하여 gas chromatograph(model : Hewlett Packard 5890, column : 6ft Porapak Q. 80/100 19001a-000, 주입량 : 150 μl)로 분석하였다. 장치의 흐름도는 Fig. 2에 나타내었다.

3-2. 막 소재 및 모듈

본 실험에 사용된 막은 UBE(일본)사에서 제조된 polyimide계 막으로써, biphenyltetra carboxylic dianhydide와 aromatic diamine의 축합 중합에 의해 제조되었으며, 그 화학적 구조는 다음과 같다.

막의 형태는 실관형이고 수밀층(dense layer)과 다공지지층(microporous support)으로 이루어진 비대칭 구조로 되어 있다.

막모듈의 흐름형은 향류형(countercurrent type)으로 공급부와 투과부의 기체흐름이 반대 방향으로 흐르며, 공급기체(feed)는 shell side로 공급된다. 두 종류의 모듈을 사용하였으며, 사양은 Table 1과 같다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 순수 CO_2, CH_4 기체에 대한 수착 및 투과 실험

4-1-1. 수착 실험

식 (23)에서 볼 수 있는 것과 같이, 기체 투과도는 용해도계수와 확산계수의 곱으로 나타낼 수 있다. 이때, 추진력인 적용 압력(또는 국부 퓨개시티)의 변화에 따라 고분자내에서의 수착 특성은 수착 메

Table 1. Specification of hollow fiber module

Items	Unit	Specification	
		Module 1	Module 2
Material		Polyimide	Polyimide
Effective fiber length	mm	181.3	489.4
Internal diameter	μm	205	205
Outer diameter	μm	394	394
Number of fibers		600	800
Effective area of fibers	m^2	0.135	0.485
Pressure vessel		sus316/304	sus316/304

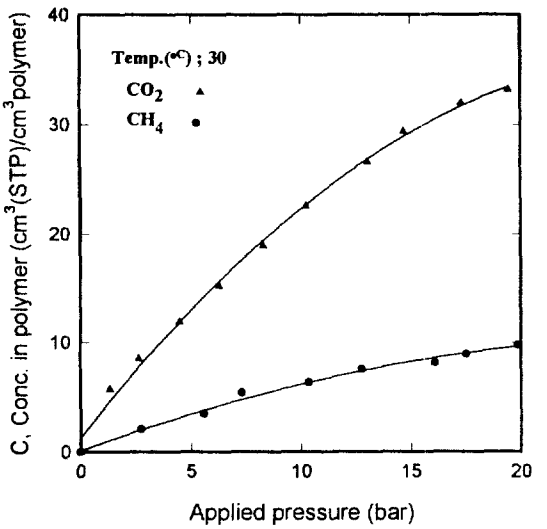


Fig. 3. Sorption isotherms for CO_2 and CH_4 in polyimide membrane at 30℃.

카니즘에 따라 상이하게 변화하게 된다[4, 10, 25]. 그러므로 본 실험에서는 CO_2, CH_4 각각의 순수기체에 대하여 일정 온도(30℃), 적용 압력 0-20 bar 범위에서 수착 실험을 행하였다.

Fig. 3은 30℃ 등온 조건에서 CO_2와 CH_4 기체의 압력 변화에 따른 고분자내의 수착 농도를 나타낸 것으로, 두 기체 모두 압력이 증가함에 따라 수착 농도는 증가하였지만, 그 증가율은 서서히 감소하였다. 이것은 고분자막에서의 수착 특성이 Henry의 법칙만이 적용될 경우, 선형적 비례 관계를 나타내어야 하지만, 실험결과 증가율이 감소하는 경향을 나타내므로, 이와 같은 현상은 식 (1)에서 볼 수 있는 것과 같이 dual-mode sorption 모델의 두 수착 메카니즘에 의해, 저압영역에서는 고분자 matrix에 정상적으로 용해하는(Henry의 법칙) 것과, 미세공(microvoides)에 수착하는(Langmuir 법칙), 두 가지 수착 특성을 나타내고, 압력이 증가하면서 Langmuirian 수착 비율이 점점 감소함으로 인하여 전체 수착 증가율은 감소하는 경향을 나타내는 것으로 설명될 수 있다.

한편, CH_4 기체의 경우, 실험 data가 분산되었는데, 이것은 CH_4가 CO_2보다 난수착 특성으로 인하여 수착 분율이 작아 실험 오차에 기인하는 것으로 사료된다.

두 기체에 대한 수착 실험결과, 두 기체 모두 적용 압력 증가에 따른 수착 분율 증가율이 감소하는 경향을 나타내었으므로, dual-mode sorption 모델과 일치성을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 본 실험 조건의 압력 범위에서는 수착 증가율이 급격한 증가 현상을 나타내지 않는 것으로 보아 막내 용해기체와 고분자 사이의 가소화 현상은 일어나지 않은 것으로 사료된다.

4-1-2. 투과 실험

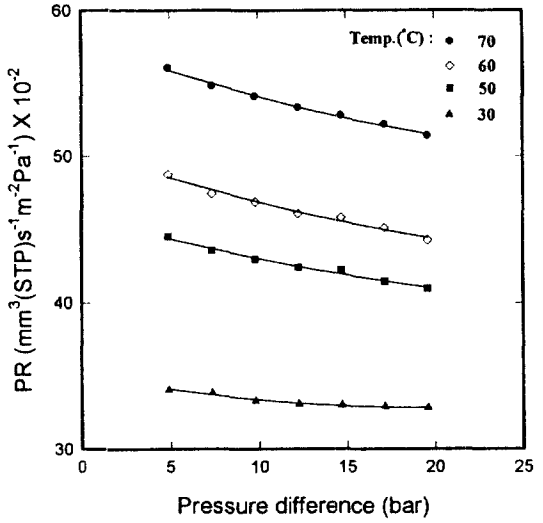


Fig. 4. Effect of pressure difference on permeation rate for pure CO_2.

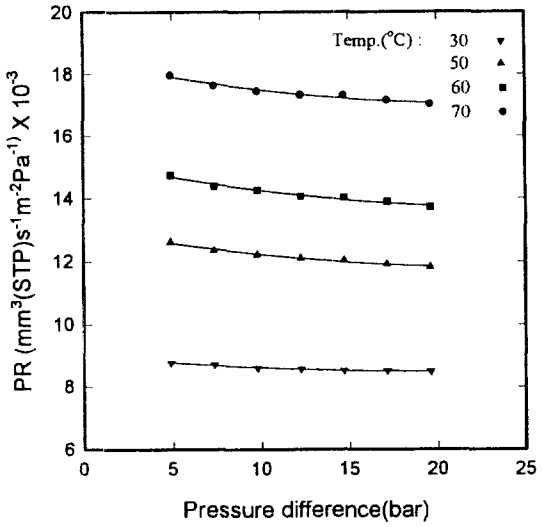


Fig. 5. Effect of pressure difference on permeation rate for pure CH_4.

각각의 순수기체에 대한 투과 특성 실험에서 CO_2(한국가스, 99.95 %), CH_4(Air product, 99.995%) 기체를 사용하였다. 실험 조건은 30-70℃, 0-20 bar 범위에서 행하였으며, 이 중 60℃를 기준으로 실험결과를 나타내었다.

막에서의 투과 플럭스는 식 (14)에서 보는 것과 같이 투과 추진력인 ΔP(또는 Δf)의 크기에 따라 비례하여 증가하게 된다. 한편 순수 CO_2 기체의 정상상태 투과율($\bar{P}/l$)은 Fig. 4에 나타난 것과 같이 30-70 ℃의 온도 범위에서 10℃ 간격으로 나타내었으며, 각각의 온도 조건 모두에서 압력이 증가함에 따라 감소함을 보였다. 그러나 온도가 내려감에 따라 감소율은 줄어드는 경향을 나타내었다.

순수 CH_4 기체에 대한 시스템 온도, 적용 압력 변화에 따른 투과 실험결과, 투과율에 대한 압력 의존성을 CO_2 기체에서와 동일하게 30-70℃의 온도 범위에서 10℃ 간격으로 실험을 행하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. CO_2 기체에서와 유사하게, 압력이 증가함에 따라 감소하였으나 그 감소율은 훨씬 적었다.

한편, 순수기체에 대한 partial immobilized dual-mode sorption 모델의 적용 가능성을 알아보기 위하여 식 (18)에 따라 투과율을 $1/(1+b'f)$항에 대하여 60℃ 실험결과를 Fig. 6에 퓨개시티 기준값에 대하

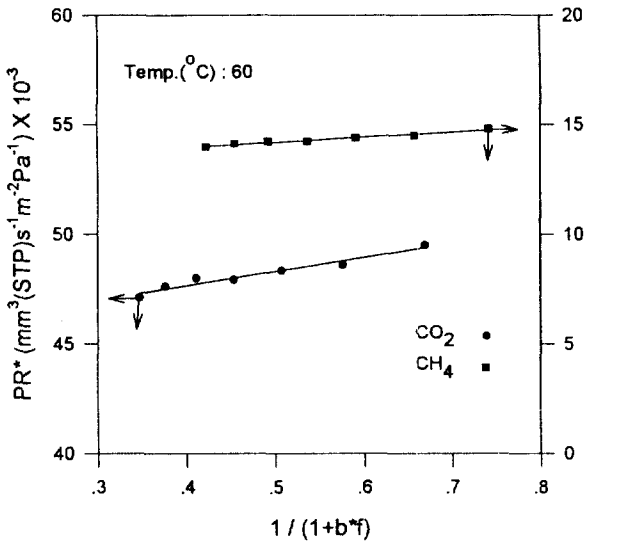


Fig. 6. Fugacity based CO_2 and CH_4 permeation rate of polyimide membrane analyzed according to Eq. (18).

여 나타내었으며, 두 기체 모두 거의 선형적 비례 관계를 나타내므로, 순수 CO_2, CH_4 기체에 대하여 모델식이 적용될 수 있음을 알 수 있었다. 그렇지만, CH_4 기체가 CO_2의 경우에서 보다도 더욱 선형적 비례 관계를 나타내었다. 이와 같은 현상은 CH_4 기체가 CO_2보다 고분자내의 수착이 보다 덜 일어나므로 인해 고분자와의 상호 작용이 적고, 이로 인한 두 수착 특성(Henry, Langmuir 수착)으로부터의 편차가 작은 것으로 사료된다.

4-2. CO_2/CH_4 혼합기체에 대한 투과 실험

공급기체의 조성 비율은 LFG의 평균적인 조성비와 유사한 40.3 mol% CO_2와 59.7 mol% CH_4로 제조된 혼합기체를 사용였다. 실험은 적용 압력이 0-20 bar, 온도는 30-70℃ 범위에서 10℃ 간격으로 행하였으며, 이와 같은 실험 조건 중 60℃, 10 bar에 대한 실험결과를 기준으로 나타내었다.

CO_2/CH_4 혼합기체(40.3 mol% CO_2)에 대한 투과 특성 실험에서, 총괄 적용 압력 중 각각의 기체에 대한 분압의 변화에 따른 투과율의 변화값을 Fig. 7, 8에 도식하였다. 여기서, 점선은 polyimide 막내의 미세공에 대한 경쟁적 수착 특성을 무시한, 즉 순수기체에서의 투과율 변화를 나타낸 것이다. CO_2의 경우, Fig. 7에서 볼 수 있듯이 혼합기체의 투과율의 변화는 순수기체일 때보다, 분압이 증가함에 따라 큰 감소율을 나타내었으며, CH_4의 경우는 Fig. 8에서 볼 수 있듯이, 분압이 0-12 bar의 범위에서 순수기체의 측정 결과와 비교하여 분압이 작은 영역에서는 순수기체에서의 감소보다 더 크게 감소하는 경향을 나타내다가, 분압이 증가함에 따라 그 감소율은 점점 줄어들었으며, 또한 CO_2 기체에 비하여 그 차이가 작았다. 이와 같은 현상은 혼합기체의 비이상성 및 CO_2 기체의 quadrupole moment 특성으로 말미암아 고분자내의 수착 특성에서 압력이 증가함에 따라 용이하게 수착된 CO_2 기체가 CH_4의 수착을 오히려 증가시켜 Langmuir 환경에서의 경쟁적 수착 특성에 의한 감소율을 상쇄시키는 것으로 사료된다[4, 18].

위 실험결과로부터, 혼합기체 중 CO_2의 경우 투과율이 순수기체에서보다 감소하였으며, 압력 차에 따른 감소율이 증가하였는데, 이와 같은 투과 특성은 CO_2 기체의 polyimide 고분자내의 수착 특성 중 Langmuir 환경에서의 경쟁적 투과 특성에 의해 투과율이 감소한다는 partial immobilized dual-mode sorption 모델의 경향을 따르는

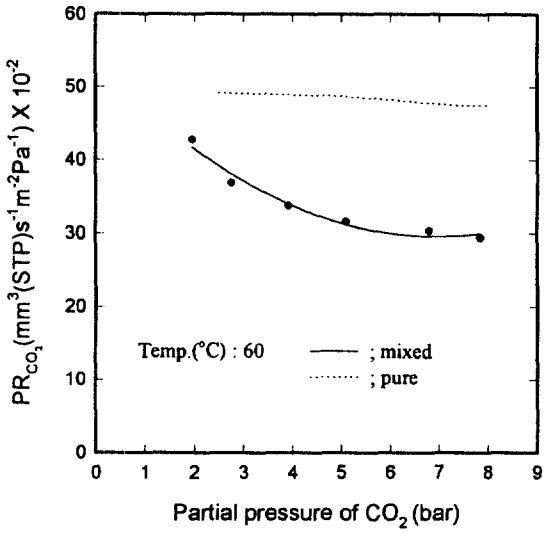


Fig. 7. Permeation rate of CO_2 for the 40.3% CO_2 in CH_4 mixture at 60°C.

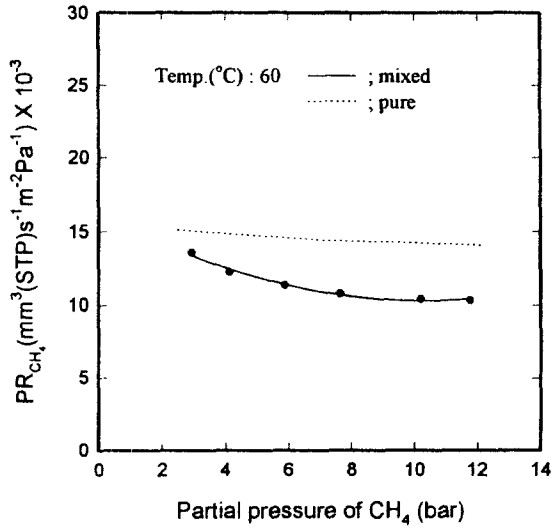


Fig. 8. Permeation rate of CH_4 for the 40.3% CO_2 in CH_4 mixture at 60°C.

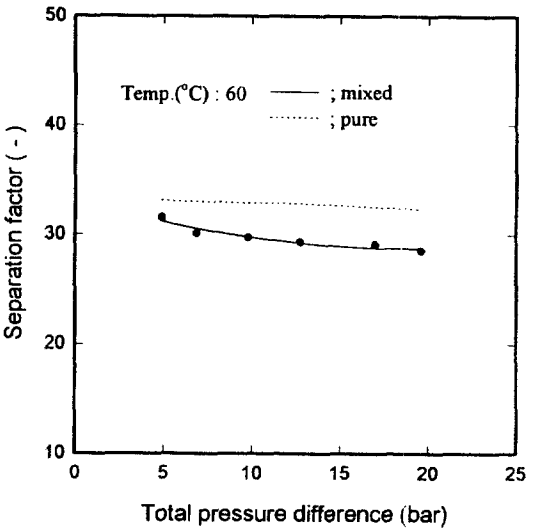


Fig. 9. Separation factor of polyimide membrane for the 40.3% CO_2 in CH_4 mixture at 60°C.

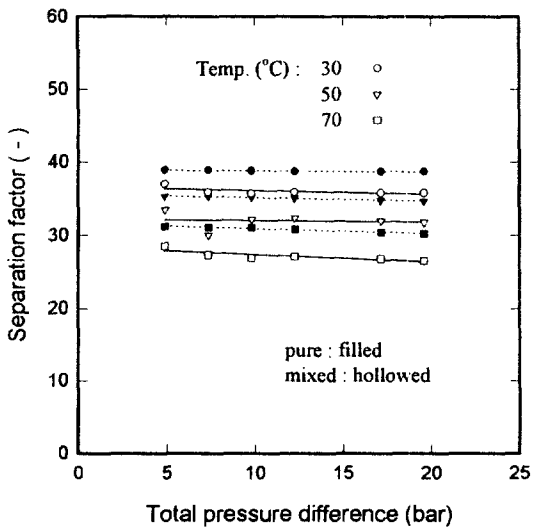


Fig. 10. Comparison between the pure gas and the 40.3% CO_2 in CH_4 mixture on separation factor.

것으로 사료된다. 한편 CH_4 기체의 경우, CO_2 기체와 다르게 분압 증가에 따라 투과율의 감소율은 점점 줄어들었다. 이와 같은 현상은 polyimide 고분자내의 단순한 경쟁적 수착 특성 이외에 다른 인자가 작용하는 것으로 사료된다. 이와 같은 요인 중의 하나는, 비록 CO_2 기체와 CH_4 기체 사이에 상호 작용이 존재하지 않는다 하더라도 적용 압력이 증가함에 따라 고분자내에 더 많이 수착된 CO_2 기체가 자유부피 모델에서의 자유부피를 증가시키는 효과를 가져와 CH_4 기체의 수착을 용이하게 함으로써 CH_4 투과율을 증가시키는 결과를 초래할 수 있는 것으로 사료된다.

Fig. 9는 두 혼합기체의 분리 투과 특성을 나타내는 분리인자(α)를 총괄 적용 압력의 변화에 따라 나타낸 것이다. 여기서 점선은 순수기체에서의 이상분리인자값을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 혼합기체의 분리인자는 다른 기체의 영향을 받지 않는 순수기체에서의 경우보다 그 값이 감소하였다. 이와 같은 현상에 대한 고찰에 있어서 polyimide 고분자내의 미세공에서의 단순한 경쟁적 수착 특성뿐만 아니라 CO_2 기체의 혼합기체내에서의 비이상성 등, 부가적 요인에 대한 설명이 포함되어야 할 것이다. 전술한 바와 같이, 가능한 인자 중의 하나는 CO_2 기체의 quadruple moment, 용이한 응축 특성에 의해 보다 많이 고분자내에 수착된 CO_2 기체에 의한 자유부피 증가가 CH_4 기체의 수착을 용이하게 함으로써 오히려 CO_2의 투과 속도는 감소되고, 반면 CH_4의 투과 속도는 증가시키는 결과를 초래하여 분리 효율을 감소시키는 것으로 사료된다.

Fig. 10은 막에 대한 시스템 온도 조건이 변화함에 따른 혼합기체의 분리 특성에 대한 측정 결과를 나타낸 것으로써, polyimide 고분자에 대한 분리 특성의 온도 의존성을 비교 · 분석하기 위하여 30, 50, 70°C의 실험결과를 도식하였다.

한편, Table 2(#:본 실험data)는 본 실험에 사용된 polyimide 막과 다른 고분자막의 CO_2/CH_4 혼합기체에 대한 투과선택도(permselectivity) 특성을 나타낸 것이다. 식 (23)으로부터, 이상분리인자는 "solubility selectivity"와 "mobility selectivity"의 곱, 즉 용해도비와 확산도비의 곱으로 나타낼 수 있으며, 각각의 크기에 따라 선택도에 영향을 미친다[10, 18, 23]. Table 2에서 분리선택도의 크기는 주로 운

Table 2. Comparison between polyimide and other polymers on ideal separation factor for CO_2-CH_4 into its kinetic and thermodynamic contributions[4, 18, 20]

Polymer	Temp. (°C)	Press. (atm)	Composition (mol%)	P_{CO_2}/P_{CH_4}	D_{CO_2}/D_{CH_4}	S_{CO_2}/S_{CH_4}
UBE polyimide*	30	20	40	35.8	10.53	3.4
Poly(phenylene oxide)[4]	35	40	50	15.1	6.88	2.2
Polycarbonate[20]	35	40	50	24.4	6.81	3.6
Polysulfone[4]	35	40	50	28.3	8.85	3.2
Cellulose acetate[4]	35	40	50	30.8	4.21	7.3
Kapton polyimide[18]	35	40	50	63.6	15.38	4.1

동론적 인자인 확산도차의 특성에 의함을 알 수 있으며, 그 중에서 polyimide계 고분자가 가장 큰 값을 나타낸다. 이와 같은 확산도차에 의한 분리 특성은 유리상 고분자의 단단한 고분자 사슬에 의한 극히 제한적 유동성(segmental mobility)에 주로 기인되는 것으로 사료된다.

투과기체에 대한 투과 추진력으로 각 기체의 분압을 사용하는 대신, 퓨개시티를 기준으로 한 해석이 이론적 견지에서 더 적절하다[17]. 혼합기체에 대한 실험결과를 퓨개시티 기준 식들에 적용시키게 되면 또 다른 분명한 이점을 제공한다. 즉, 기체상의 비이상성은 투과기체의 추진력으로서 퓨개시티가 분압 대신에 사용되어질 경우 명확하게 설명되어질 수 있다. 그러므로 투과기체의 비이상성에 의한 투과 현상에 대한 영향은 고분자내에서의 투과기체들의 경쟁 효과에 의한 투과 현상에 대한 영향과 분리되어질 수 있다.

퓨개시티 기준 해석에 대한 결과는 혼합기체에서의 비이상성이 표현되어지기 때문에 두 기체에 대한 고분자의 고유한 선택도의 지표로써 설정될 수 있다. 한편, 압력 기준 이상분리인자는 고분자 고유의 투과선택도와 기체상 비이상성의 복합 효과를 반영한다. 그러므로 압력 기준과 퓨개시티 기준 이상분리인자 사이의 비교는 혼합기체에 대한 실험적 플럭스 data로부터 기체의 비이상성에 대한 영향을 검증하는 중요성을 지닌다. 특히 CO_2 기체와 같은 비이상성이 큰 기체가 포함된 혼합기체에 대하여 적용 압력이 고압인 실험 조건에서 그 영향은 더욱 증가하게 된다. 그렇지만 Fig. 7, 8과 11, 12를 비교할 때, 본 실험에 적용된 압력 범위(총괄 적용 압력 : 0-20 bar)에서는 분압과 퓨개시티 사이에 차이를 분리하여 비이상성을 검증할 만한 뚜렷한 차이를 발견하지 못했으며, 특히 혼합기체 성분 중 CH_4 조성 비율이 높을수록 그 차이는 줄어들었다. 이와 같은 이유는 본 실험 압력 조건 범위내에서 혼합기체 중 각각의 기체들에 대한 분압과 퓨개시티의 차이가 크지 않으므로(특히 CH_4 기체의 경우)[28], 실험에 사용된 혼합기체의 경우, 총괄 적용 압력 20 bar 이하에서는 그 차이는 5% 이내였다.

5. 결 론

본 연구는 polyimide hollow fiber 막분리 시스템을 이용하여 CO_2, CH_4 순수 및 혼합기체에 대한 분리 투과 특성을 고찰하였다.

(1) 순수 CO_2, CH_4 기체에 대한 수착 실험을 통하여, 압력증가에 따른 막내의 수착 농도는 증가율이 감소하는 경향을 나타내었는데, 이와 같은 현상은 dual-mode sorption 모델로 기술할 수 있었다. 투과 실험에서 투과율은 투과 추진력인 ΔP(또는 Δf)가 증가함에 따라 감소 현상을 나타내었으며, 이는 partial immobilized dual-mode sorption 모델로 설명될 수 있었다.

(2) 두 기체의 이상분리인자($=\mathbb{P}_{CO_2}/\mathbb{P}_{CH_4}$)값은 공급 압력이 증가함에 따라 약간의 감소를 나타낸 반면, 온도 증가시 훨씬 큰 감소율을 나타내었는데, 이와 같은 현상은 활성화에너지가 큰 CH_4가 온도에 더 민감하고, 또한 고분자 사슬의 제한적 운동성이 온도 증가에 따라 증가하여 이로 인한 자유부피는 증가하고, 선택투과 특성은 감소함에 기인하는 것으로 사료된다.

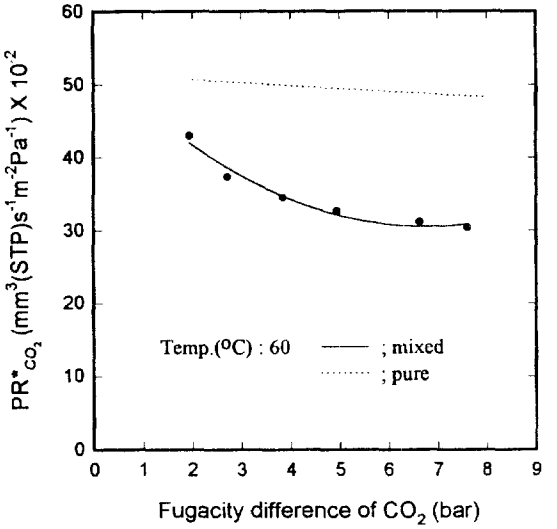


Fig. 11. Fugacity based analysis for CO_2 permeation rate of polyimide membrane for the 40.3% CO_2 in CH_4 mixture.

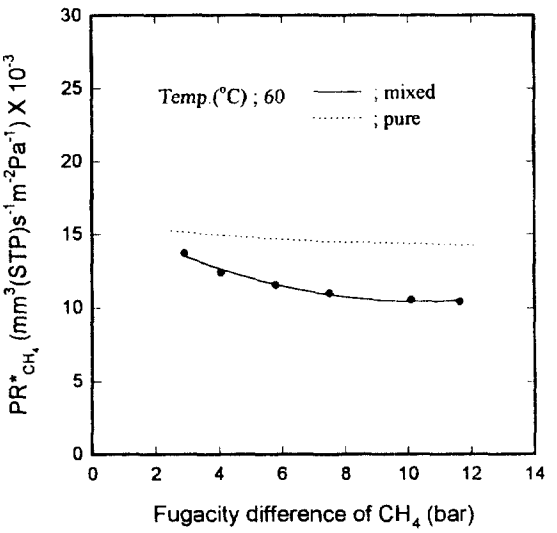


Fig. 12. Fugacity based analysis for CH_4 permeation rate of polyimide membrane for the 40.3% CO_2 in CH_4 mixture.

(3) 혼합기체에 대한 투과 실험은 40.3 mol% CO_2/CH_4를 기준으로 실험을 행하였으며, 대체로 경쟁적 dual-mode sorption 모델이 적용될 수 있었으나, CO_2에 의한 비이상성의 영향 등으로 순수기체일 때보다 편차가 더 컸다. 투과 추진력으로서 압력 대신 퓨개시티를 적용하여 비이상성에 의한 편차를 관측하였는데, 본 실험 조건의 범위(0-20 bar)에서 그 차이는 5% 이내였다.

사용기호

b : Langmuir affinity constant [bar $^{-1}$]

C : penetrant concentration in membrane [cm^3(STP)/cm^3(polymer)]

C_H' : Langmuir sorption capacity constant [mm^3gas(STP)/m^3(polymer)]
D : diffusion coefficient in membrane [m^2/s]
f : fugacity [bar]
F : ratio of diffusion coefficients D_H and $D_D(\equiv D_H/D_D)$
k_D : Henry's law constant [mm^3(STP)/m^3·bar]
K : ratio of Langmuir constant and Henry's constant($\equiv C_H'b/k_d$)
l : thickness of membrane [m]
N : diffusional flux through membrane [m^3/m^2·s]
P : pressure [bar]
q : ratio of Langmuir affinity constant and Henry's constant($\equiv b/k_d$)
S : solubility coefficient [m^3(STP)/m^3·Pa]
x : gas mole fraction on the high pressure(shell) side of the membrane module [-]
y : gas mole fraction on the low pressure(permeate) side of the membrane module [-]
$\mathbb{P}$: permeability [mm^3(STP)mm/m^2·s·Pa]
$\mathbb{P}/l$: permeation rate [mm^3(STP)/m^2·s·Pa]
α : separation factor [$\equiv(y_A/y_B)/(x_A/x_B)$]
α^* : ideal separation factor($\equiv \mathbb{P}_A/\mathbb{P}_B$)

Subscripts

A : penetrant gas CO_2, fast permeable gas
B : penetrant gas CH_4, slow permeable gas
H : Henry's law mode
L : Langmuir's law mode
m : gas mixture
* : notation of fugacity

참고문헌

1. Spillman, R. W.: *Chem. Eng. Prog.*, **Jan.**, 41(1989).
2. Russel, F. G.: *Hydrocarbon Processing*, **Aug.**, 55(1983).
3. Ward III, W. J.: "Membrane Gas Separation-Why and How", 389(1986).
4. Rousseau, R. W.: "Handbook of Sep. Pro. Tech.", 863(1987).
5. Simonet, R. A.: *Desalination*, **53**, 289(1985).
6. Rautenbach, R. and Ehresmann, H. E.: *AIChE Sym. Series*, **85**, 272, 49(1988).
7. Brien, O.: U. S. Patent, 4, 681, 612(1987).
8. Croskell, C. A.: U. S. Patent, 4, 518, 399(1987).
9. Rautenbach, R. and Ehresmann, H. E.: *Sep. of Gas*, 227(1990).
10. Winston Ho, W. S. and Sirkar, K. K.: "Memb. Handbook", 18 (1992).
11. Kim, T. H., Koros, W. J. and Husk, G. R.: *J. Memb. Sci.*, **37**, 45(1988).
12. Koros, W. J., Chern, R. T. and Hopfenberg, H. B.: *J. Polym. Sci., Polym. Phy. Ed.*, **19**, 1513(1981).
13. Lee, M. S.: M.S. Thesis, Yonsei Univ., Seoul. Korea(1992).
13. Assink, R. A.: *J. Polym. Sci., Polym. Phy. Ed.*, **13**, 1665(1975).
14. Chan, A. H. and Paul, D. R.: *Polym. Eng. and Sci.*, **20**(1), 87 (1980).
15. Koros, W. J. and Paul, D. R.: *J. Polym. Sci., Polym. Phy. Ed.*, **19**, 1655(1984).
16. Chern, R. T., Koros, W. J. and Hopfenberg, H. B.: *J. Polym. Sci., Polym. Phy. Ed.*, **21**, 753(1983).
17. Chern, R. T., Koros, W. J. and Stannett, V. T.: *J. Polym. Sci., Polym. Phy. Ed.*, **22**, 1061(1984).
18. Chern, R. T.: Ph.D. Dissertation, North Carolina State Univ., USA (1983).
19. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Processes", Boston, Butterworths(1987).
20. Paul, D. R. and Koros, W. J.: *J. Polym. Sci., Polym. Phy. Ed.*, **14**, 675(1976).
21. Toi, K.: *Polym. Eng. and Sci.*, **20**(1), 30(1980).
22. Sada, E., Kumazawa, H. and Xu, P.: *J. Memb. Sci.*, **39**, 89(1988).
23. Story, B. J. and Koros, W. J.: *J. Memb. Sci.*, **67**, 191(1992).
24. Toi, K., Morel, G. and Paul, D. R.: *J. App. Polym. Sci.*, **27**, 2997 (1982).
25. Koros, W. J., Paul, D. R. and Rocha, A. A.: *J. Polym. Sci., Polym. Phy. Ed.*, **14**, 687(1976).
26. Barrie, J. A., Williams, M. J. and Munday, K.: *Polym. Eng. and Sci.*, **20**(1), 20(1980).
27. Hwang, S. U.: M.S. Thesis, Korea Univ., Seoul, Korea(1995).
28. Ahn, J. S.: Ph.D. Dissertation, Yonsei Univ., Seoul, Korea(1994).