

## 분리막공정을 이용한 기체분리의 정성적 고찰

박 영 규<sup>†</sup> · 이 영 무<sup>\*</sup>

현대중공업(주) 현대중합연구소 환경연구실, \*한양대학교 공과대학 공업화학과  
(1996년 1월 26일 접수)

### Reviews on Gas Separation Membrane Process

Young G. Park<sup>†</sup> and Young Moo Lee<sup>\*</sup>

Dept. of Environment Research, Hyundai Research Institute, Hyundai Heavy Industry

\*Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University

(Received January 26, 1996)

#### 1. 서 론

RO(Reverse Osmosis)나 UF(Ultra Filtration)와 같은 막분리 기술과 비교하여 상용기체 막분리는 비교적 새로운 탄생이나 다름없다. 그러나 분리막을 이용한 기체 분리기술의 성장은 눈에 띄게 발전하고 있으며 새로운 막재질의 개발이나 새로운 막모듈의 제작과 공정의 기술에 기초를 두고 있고 현재와 같은 추세로는 금세기말 즈음에 수억불 이상의 기체 막분리 시장이 형성되리라 추측된다.

기체 막분리는 상업적으로 여러 가지 이유에서 개발의 여지가 많은데, 예를 들면 높은 에너지 효율, 낮은 자본금과 운전비, 낮은 유지비, 설치와 운전의 간편함, 기계적인 결합의 간편함 그리고 scale-up이나 scale-down이 매우 손쉽다는 데 있다. 이러한 기체 막분리공정의 장점을 이용하여 수년에 걸쳐 화학공장 내의 응용을 위해 노력을 기울여 왔고 실제의 예로 석유정제가스 중 수소회수나 암모니아 합성시 부생가스로부터 수소의 회수 그리고 이산화탄소 분리같은 분야에서 성공적인 공정이 개발되어 있다.

기체 막분리공정 기술이 점점 개발되어질수록 막분리의 성능을 이해하려는 필요성이 각 공정에서 증진될 것이며 기체 막분리 성능의 예측은 기술 발전을

위해 계속 시도되어질 것이다. 이러한 추세에 힘입어 현재 석유화학공정 배가스 중 수소를 정제하기 위한 기술 개발을 시도하고 있으며 특히 저농도의 수소를 고농도로 농축시키기 위해 막분리 공정을 적극 검토하고 있다. 본 논문에서 밝혀 본 막분리 공정의 성능 예측과 분석은 향후 공정을 설계하고 제작하는 데 크게 이바지할 뿐만 아니라 석유화학 제반 공정뿐만 아니라 관련 화학공업장치 산업에서 기체 분리를 통한 자원회수와 에너지 절약 측면에서 계속 발전해 나갈 것은 믿어 의심치 않을 것이다.

#### 2. 막투과 현상의 기본 이론

기체의 막투과 현상은 막면에 비교적 큰 세공이 뚫려 있어 기체가 막을 통과할 때 막의 구성 소재와 투과기체의 분자간의 인력이 작용하여 상호 인력에 의한 힘의 크기에 따라 기체의 투과속도가 달라질 수 있으며 이 경우 혼합기체의 분리가 가능하다. 기체의 막분리 현상을 크게 분리하면 비교적 작은 세공에 의한 다공질 막과 세공에 의하지 않은 비다공질 막에 의한 두 가지 투과 현상으로 구분되며 복잡한 투과 메커니즘은 아래의 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다.

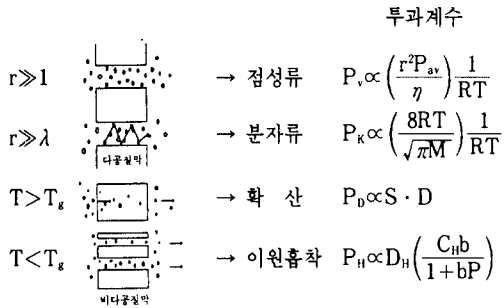


Fig. 1. 다공질막과 비다공질 고분자막 내에서 물질 투과.

여기서  $r$ 은 세공직경,  $\lambda$ 는 기체분자의 평균 자유 경로,  $T_g$ 는 막의 유리전이 온도,  $P$ 는 투과 계수이며  $R$ 은 기체상수이다.

### 2. 1. 다공질 막의 기체 투과

다공질 막에서 기체 투과 계수  $P$ (단위 면적, 단위 시간, 단위 압력당의 단위 막에서 기체 투과량)는 통상 표면 확산류의 투과계수  $P_s$ , 분자류의 투과계수  $P_k$ 와 점성류의 투과계수  $P_v$ 의 합으로 나타내어진다.

$$P = P_s + P_k + P_v \quad (1)$$

$P_s$ 는 세공내 표면에 흡착에 의한 기체 분자의 투과에 의한 것이며,  $P_k$ 는 기체분자가 세공 표면에 충돌을 반복하면서 투과하는 분자류에 의한 계수이며,  $P_v$ 는 분리작용이 없는 점성류에 의한 것이고 일반적으로 이상의 3개 요소에 의해 투과 이동 메커니즘이 다르게 나타난다.  $P_s$ 나  $P_k$ 는 경우에 따라서는 무시되는 경우가 많으며 비응축성 투과에 있어서 Carman은  $P_s$ 를 무시하고 다음과 같이 표현하였다.

$$P = \left( \frac{4\sigma\epsilon r_b}{3k_1} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} + \frac{\epsilon r_b^2 P_{av}}{k_0 q^2 \eta} \right) \frac{1}{RT} \quad (2)$$

$P_{av}$ 는 막전후의 고압력과 저압력의 평균 압력이며,  $\epsilon$ ,  $r_b$ ,  $q$ 는 각각 세공의 공극율, 동수반경 그리고 미로 계수이며  $k_0$ 와  $k_1$ 은 세공의 형상계수,  $M$ 과  $\eta$ 는 기체 분자량과 점도이다. 식 (2)는 분자류에서 점성류 범위까지 사용되며, 그 경우  $k_0 = 2.5$ ,  $\delta/k_1$ 은 0.8이 주로 사용되었다. 식 (2)의 우측 첫번째 항은 분자류 그리고 두번째 항은 점성류를 나타내고 있다.

### 2. 2. 비다공질 막의 기체 투과

일반적으로 혼합기체의 분리에 사용될 수 있는 막

은 고분자막이 대부분이며 기체 투과 메커니즘은 일반적으로 용해확산으로 설명된다. 이러한 모델은 ① 기체분자의 막표면 용해시 ② 막내 확산시 ③ 상대측 막표면에 탈용해하여 투과된다는 가정에 의한 것이다. 막내의 기체분자의 확산은 확산식에 따라 막내의 용해 평형 관계의 Henry's law에 따라 아래식이 성립한다.

$$P = S \cdot D \quad (3)$$

여기서  $S$ 는 용해도 계수,  $D$ 는 확산 계수이며 막중에 기체 흡착은 이원흡착으로 설명되어지는데 그것은 아래와 같다.

$$C = k_0 P + \frac{C_H' b P}{1 + b P} \quad (4)$$

$C$ 는 농도를 표시하며 우변 첫항은 Henry의 용해, 두번째 항은 Langmuir 법칙에 의한 용해를 표시하며  $k_0$ 는 용해도 계수,  $C_H'$ 는 포화정수,  $b$ 는 친화정수 그리고  $P$ 는 압력이다.

Koros는 이중흡착모드(dual-sorption mode)를 기체분자가 독립적으로 막중에 확산한다고 가정하여 식 (4)를 다음식으로 표현하였다.

$$P = k_0 D_0 \left( 1 + \frac{FK}{(1 + b p_h)(1 + b p_l)} \right)$$

윗식에서  $D_0$ 는 용해분자의 확산계수,  $D_H$ 는 Langmuir 흡착에서 용해분자의 확산 계수이고,  $F$ 는  $D_H/D_0$ ,  $K$ 는  $C_H' b/k_0$ 이다.  $p_h$ 와  $p_l$ 은 막전후 압력을 나타내며 혼합기체의 경우 각 성분에 대한 Henry의 용해는 서로 독립적이고 Langmuir의 흡착은 각 성분이 서로 경쟁흡착을 한다고 가정할 수 있다.

이상에서 언급한 확산 계수와 용해도 계수는 온도의 함수로써 나타내어지며 Arrhenius 형태에 의해 다음식으로 표현할 수 있다.

$$\text{확산 계수} : D = D_0 \exp(-E/RT)$$

$$\text{용해도 계수} : S = S_0 \exp(-\Delta H^0/RT)$$

여기서  $\Delta H^0$ 는 표준용해열로써 일반적으로 작은 값을 가지며, 활성화에너지  $E$ 보다 매우 작다.

### 2. 3. 막투과 현상의 기본이론

기체 분리막에서 투과속도( $J$ )는 다음 식에 의해 나타낼 수 있다.

$$J_i = \frac{P_i}{\delta} A \Delta P_i \quad (5)$$

$P$ 는 투과계수  $\delta$ 는 막의 두께,  $A$ 는 막표면적 그리고  $P_i$ 는 막사이의 압력차이다.

식 (5)에서 반응은 관계하지 않는다고 가정하면 투과계수  $P$ 는 온도만의 함수이고 한편, 막내부에 투과하고자 하는 기체의 확산과 용해도의 함수이다. 많은 기체 분리막은 비대칭형 막으로 이루어져 있고 막의 지지층(support) 위에 얇은 표층(skin layer)이 함께 이루어져 있으며 실제의 막두께를 측정하기는 어렵다. 이 같은 이유로 투과계수와 막두께가 함께 고려되는 변수로써 생각된다. 일반적으로 식 (5)는  $J_i = Q_i A \Delta P_i$ 로 표현되며 분리막내 임의의 지점에 해당하는 물분율과 압력에 의해 표현하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_i = Q_i A (P_i x_i - P_i y_i) = Q_i A P_i (x_i - \gamma y_i) \quad (6)$$

여기서  $\gamma$ 는  $P_{iF}/P_i$ 로 정의되며 주입원료 압력에 대한 투과 압력의 비이다.

두 개의 혼합물에서 투과속도비는 다음과 같다.

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{Q_1 \Delta P_1}{Q_2 \Delta P_2} \quad (7)$$

$\alpha = (Q_1/Q_2)$ 를 주어진 기체막에서 투과물질  $j$ 에 대한 선택도로 나타낼 수 있는데 항상  $Q_1 > Q_2$  형태로 표시한다. 식 (7)에서 투과속도는 투과계수나 막양단의 압력차가 커질수록 증가하며 막두께가 커지면 감소한다. 그러므로 가장 목적에 합당하는 기체 분리막은 가능한 막두께가 얇아야 하지만 높은 압력차에도 견딜 수 있도록 지지체의 선정이 중요하게 된다. 그러므로 이상적인 기체투과막은 비대칭형이나 복합재료막(composite)이어야 한다. 각 성분의 부분압은 기체의 흐름방향에 따라 변하게 될 것이며 소위 막분리 단계마다 Fig. 2에서 처럼 물분율과 유소의 물질수지식을 따르며 그들의 관계식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} L_F &= L_R + V_P \\ L_F x_{iF} &= L_R x_{iR} + V_P y_{iP} \end{aligned} \quad (8)$$

막분리를 특징 지워주는 세 개의 항목, 즉 stage cut( $\theta$ ), 투과회수율( $\Psi_i$ ) 그리고 잔여(residue) 회수율( $\Phi_i$ )로 나타낼 수 있다. 수학적 표현은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{V_P}{L_F} \\ \phi_i &= \frac{y_{iP} V_P}{x_{iF} L_F} = \frac{y_{iP}}{x_{iF}} \theta \\ \Phi_i &= \frac{x_{iR} L_R}{x_{iF} L_F} = 1 - \phi_i \end{aligned} \quad (9)$$

또 하나의 추가 항목은 농축인자(enrichment factor)  $e_i$ 인데 그것은  $e_i = y_{iP}/x_{iF}$ 로 나타낼 수 있다. 이와 같이 정의된 항목들을 이용하여 물질수지식은 다시 쓰여질 수 있다.

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{(x_{iF} - x_{iR})}{(y_{iP} - x_{iF})} \\ \phi_i &= 1 - \Phi_i = e_i \theta = 1 - (1 - \theta) \frac{x_{iR}}{x_{iF}} \end{aligned} \quad (10)$$

$\theta$ 의 이론적인 최대치는 1.0이 될 수 있지만 투과막(permeator)에서는  $\theta$ 가 1일 때 효과적인 분리는 얻어질 수 없으며 그 경우에  $y_{iP}$ 는  $x_{iF}$ 와 같아진다.

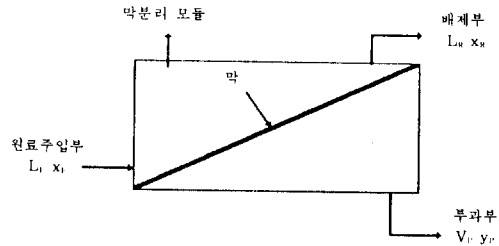


Fig. 2. 막분리의 기본개략도.

2성분계의 분리에서는  $\theta$ 값이 증가할수록 투과 성분율은 감소하고  $\theta$ 가 0일 때 가장 커진다. 실제의 경우는 투과율은 stage cut  $\theta$ 가 변할 때 최대치  $y_{iP}$ 와 최저치  $x_{iF}$  사이에 존재한다.

다성분 혼합물의 경우에 우선 다성분 개개에 대한 선택도는 다음에 의해 표현할 수 있다.

$$\alpha_i = \frac{Q_i}{Q_{Ref}}$$

$i$ 성분에 대한 물질수지식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} L_F x_{iF} - L_R x_{iR} &= V_P y_{iP} = Q_i A_i [p_{iF} x_{iF} - p_{iR} y_{iP}], \\ i &= 1, 2, 3, \dots, n \end{aligned} \quad (11)$$

1성분에서  $n$ 성분까지 식 (7)을 합하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$L_F - L_R = V_F = Q_{Ref} A_T D_F \left[ \sum_i \alpha_{x,R} - \gamma \sum_i \alpha_{y,i} \right] = A_T^* L_F \left[ \sum_i \alpha_{x,R} - \gamma \sum_i \alpha_{y,i} \right] \quad (12)$$

또는 다음과 같다.

$$1 - \frac{L_R}{L_F} = \frac{V_F}{L_F} = A_T^* \left[ \sum_i \alpha_{x,R} - \gamma \sum_i \alpha_{y,i} \right] \quad (13)$$

여기서  $A_T^*$ 는 다음과 같다.

$$A_T^* = \frac{Q_{Ref} A_T D_F}{L_F}$$

식 (7)과 (8)로부터  $L_R$ 을 소거하면 다음과 같다.

$$x_{i,F} - x_{i,R} = A_T^* \left[ \alpha_{x,R} - \gamma y_{i,F} \right] - x_{i,R} \left[ \sum_i \alpha_{x,R} - \gamma \sum_i \alpha_{y,i} \right] \quad (14)$$

$$i = 1, 2, \dots, (n-1)$$

그러므로  $y_{i,F}$ 는 식 (7)과 (8)로부터 직접 구할 수 있다.

$$y_{i,F} = \frac{\alpha_{x,R} - \gamma y_{i,F}}{\sum_i \alpha_{x,R} - \gamma \sum_i \alpha_{y,i}} \quad i = 1, 2, \dots, (n-1) \quad (15)$$

### 3. 막모듈의 형태 및 재질

기체분리막을 위해 흔히 사용되는 분리막 특성은 비대칭성막(asymmetric membrane)과 복합막(composite membrane)으로 크게 대별되며 비대칭성막은 다공성물질로 된 부분을 고분자 물질로 균일층이 밀도가 다르게 구성되고 있으며 다공성 물질로는 cellulose acetate나 aromatic polyamide로 구성되며, polysulfone이나 많은 종류의 다른 고분자 물질들도 함께 사용되고 있다. 이와 같이 비대칭성막은 dense layer와 다공성 지지층으로 구성되며 비등방성 화학적 엉김(anisotropic coagulation)에 의해 제조된다.

비대칭성막으로는 최근에는 polyethersulfone과 polyetherimide 등이 도입되어 막제조에 사용되고 있으며 polytrimethyl-cycrylpropyne의 불소화 화합물이 공기분리를 위해 사용되고 있으며 불소화하는 이유는 투과기체의 선택도를 증가시키려는데 있다.

복합막은 다공성 지지막에 ultrathin이라는 또 다른 고분자막의 표피층을 입힌 것으로 복합막의 투과도와 선택도는 지지층과 지지층에 입힌 고분자층들의

세공도와 선택도의 물성에 의해 결정된다.

기체의 분리막 투과는 투과막 재질의 특성이 중요하나 모듈의 형태에 따라 분리하고자 하는 기체의 분리 특성이 달라질 수 있다. Hollow fiber와 spiral wound 모듈이 주로 기체분리를 위해 사용되고 있으며 hollow fiber 모듈인 경우는 기타 다른 모듈형태에 비해 L/D의 비가 기체 분리에 크며 흐름의 형태는 향류를 이용하며 최대 운전 압력은 148bar이며 모듈에서의 압력차는 최대 115bar까지 가능하다. 중공사막 모듈 속의 fiber는 50에서 500 $\mu$ m 정도의 외경을 가지며 이러한 fiber들이 Spiral wound 모듈보다 큰 막면적을 가지며 두 가지 형의 모듈 중 대상가스에 적용시 선택여부는 최종 소비자에게 가장 경제성이 높고 처리효율과 상관관계에 의존하며 이와 같은 결론은 막제조회사의 추천에 의해 결정된다.

### 4. 막분리 공정상 운전조건

Cellulose acetate 막을 이용하여 온도와 압력 변화에 따른 수소와 일산화탄소 혼합기체의 분리실험을 행하여 왔는데 온도가 증가하고 압력이 증가함에 따라 투과도가 증가하는 경향을 보이고 있다[1]. 실험 결과 압력차의 범위에 따라 이론치(viscous leak model)와 차이가 벌어지고 있는데 압력이 커짐에 따라 점성흐름(Newtonian fluid)이 전체 흐름속도를 지배하므로 Poiseuille 법칙을 잘 따르고 있지만 낮은 압력 영역에서는 Knudsen 확산이 지배적이 된다.

일산화탄소와 수소의 분리에서 혼합기체에 대한 투과기체상의 수소 유속 및 총괄 분리인자는 압력에 따라 증가하다가 일정 압력 이상에서는 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 세공내의 기체의 흐름이 세공크기에 대한 분자크기비에 의해 크게 좌우되는데 Knudsen 흐름과 분자흐름 경계에서 압력에 따른 차이로 여겨지며 온도증가에 따라서는 수소 투과 분율이 증가함을 보이는데 이는 혼합기체의 평균 자유 경로가 온도에 따라 증가하여 Knudsen 분율이 증가하는 것으로 해석하였다. 이상의 실험결과를 토대로 일산화탄소와 수소 분리시 압력 245kPa에서 세공내 기체 흐름의 경계역이 있고 온도가 증가함에 따라 수소 투과 분율이 증가하였다.

흔히 막모듈의 도입부 유량에 대한 투과부 유량의 비를 Cut으로 정의하는데 Cut이 증가할수록 막모듈에서 투과부 유량과 기체 조성은 감소하고 배제부의

기체 조성은 증가하였다[2].

폴리카보네이트 막에서 기체의 투과도에 대한 온도의 영향을 Koros[3]가 지적하였듯이 흡착과 물질이동과 연계하여 연구하였다. 막내에서 투과기체와의 확산과 용해도 계수들이 온도의 영향을 크게 받으므로 투과도는 온도와 함께 증가한다. 또한 투과기체의 분자크기에 따라서 투과도의 온도 영향은 CH<sub>4</sub>나 N<sub>2</sub>와 같이 분자량이 비교적 큰 기체에서 큰 영향을 받으나 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He와 같은 경우에는 영향력이 적다. 이 같은 사실은 온도의 증가가 분자량이 큰 분자의 움직임을 빠르게 하여 막내에서 확산증가로 나타나지며 기체의 운동 반경(kinetic diameter)이 큰 것이 작은 것보다 투과도가 높아진다.

온도가 증가하면 dual-sorption mode의 투과 거동이 사라지는데 Koros[3]은 고분자막내의 Langmuir 흡착거동이 나타나지 않기 때문이다. 이것은 온도가 올라가 유리전이온도(glass transition temperature)까지 오르면 흡착거동은 사라지게 되고 고분자 물질은 rubbery 상태에 도달한다. 실제로 여러 기체들의 용해도가 온도에 반하여 감소하는 경향을 보이고 있는데 이 같은 현상은 CO<sub>2</sub>나 CH<sub>4</sub>와 같은 응축력이 높은 기체에서 두드러지게 나타나고 O<sub>2</sub>나 N<sub>2</sub>에서는 작게 나타난다. He같은 저분자 물질은 높은 온도에서도 비교적 용해도가 작은 값을 가지며 거의 일정한 값을 유지하고 있다. 이러한 용해도와 온도와의 관계는 투과 기체의 선택도를 결정하는데 중요한 요소이며 주어진 고분자막의 물성과 투과 기체의 크기와 성상에 따라 좌우된다. 산소는 열역학적인 예상과는 달리 실험결과가 벗어나는 경우가 있는데 그 이유는 고분자막과 산소와의 인력에 의한 상호작용력 때문이다.

중공사막 모듈에서 기체분리효과가 주입압력, 막면적(area of fibers), 주입기체의 농도, 주입 유속에 따라 연구되었다[4]. 중공사막의 각 fiber의 내경은 80~300 $\mu$ m이고 외경은 300~1000 $\mu$ m이며 길이는 16ft 정도인 것으로 보고되고 있다. 부피가 작기 때문에 많은 fiber들이 모듈에 채워지게 되는데 고로 막면적/부피 비가 최소한 10,000m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>로 매우 크고 분리면적이 커지는 효과를 가지므로 hollow fiber 모듈의 장점이 된다. 특히 fiber에 작용되는 내압과 외압은 막의 재질과 각 fiber의 내·외경의 비에 의해 결정된다. Polysulfone 막 재질에서 CO<sub>2</sub> 회수는 fiber의 내경이 150 $\mu$ m에서 50 $\mu$ m로 바뀌었을 경우에 투과량은 2배 이상 감소되며 투과부와 배제부에서

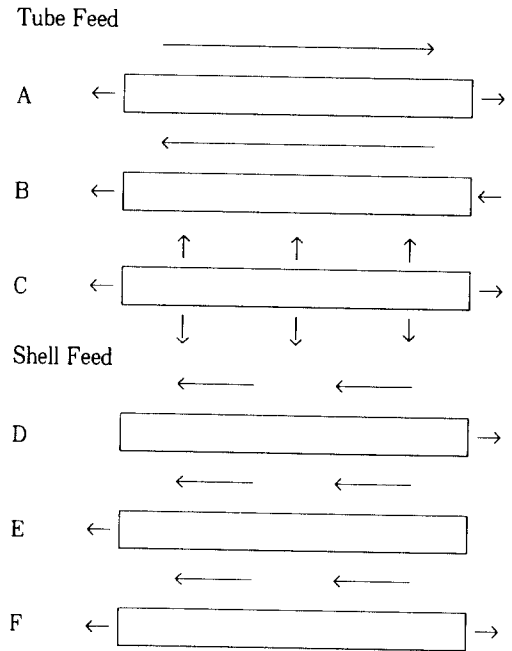


Fig. 3. 흐름의 형태에 따른 막모듈의 성능.

- A : 향류의 흐름을 가진 Tube feed
- B : 병류의 흐름을 가진 Tube feed
- C : Fiber 투과 기체 유출을 가진 Tube feed
- D : Fiber내 향류의 투과 기체 흐름을 가진 Shell feed
- E : Fiber내 병류의 투과 기체 흐름을 가진 Shell feed
- F : 배제부 끝에서는 병류의 투과 기체 흐름과 원료 주입구에 향류흐름을 가진 Shell feed

순도는 각각 5.7%와 27%로 떨어지는데 이처럼 fiber가 작은 경우에는 추진력의 감소로 주어진 주입 유속에서 같은 양의 CO<sub>2</sub>를 회수하기 위해서 막면적이 상대적으로 커야 한다. Fiber 내경의 변화는 실제로 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 이성분 혼합기체 분리시 중요한 변수가 되며 Koros[4] 실험결과로는 CO<sub>2</sub>에 대한 CH<sub>4</sub> 회수비는 내경이 증가할수록 감소하는 것으로 나타나고 있다. 내경의 변화없이 fiber의 외경을 상대적으로 작게 하였을 경우는 높은 투과량과 투과순도(permeate purity)를 가지므로 일반적으로 막모듈 fiber의 내경은 크고 막두께는 작은 경우가 많다. 이와 같은 내·외경은 투과 유속에 따라 결정되어야 한다. 이와

함께 막모듈내 fiber의 길이를 증가시켜 전체적인 막 면적을 증가시키는 것은 모듈의 성능을 증가시키는 주요 요소는 아니며 투과 기체의 양은 증가할지는 몰라도 분리 순도는 떨어지게 되며 압력 손실이 또한 커지게 된다.

주입원료의 물분율도 막면적을 결정하는 주입원료의 CO<sub>2</sub> 물분율 0.45보다 클 경우는 막면적에 큰 차이를 보여주고 있지 않으며 이 경우는 압력차로 높은 회수율을 기대할 수 있다. 원료 주입시 압력을 높힐 경우 CO<sub>2</sub> 회수에 있어 높은 순도와 투과량이 증대하지만 배제부에서 CH<sub>4</sub>는 다소 주입 압력에 민감하지 않다.

Antonson 등[5]은 중공사막 모듈에서 흐름의 형태에 따라 원료 주입부에서 기체 농도에 대한 투과부의 기체 농도비를 농축비(enrichment ratio)로 정의하여 표시하였다.

Fig. 3의 6가지 유형을 실험하여 본 결과 tube feed flow와 shell feed flow 모두 향류가 병류보다 농축비가 월등히 좋은 것으로 나타났다. F의 유형은 향류와 병류의 혼합형이고 이것은 병류보다 농축비가 좋고 향류보다 원료 주입 속도에 따라 더 나아질 수 있으며 일반적으로 tube feed 흐름이 shell feed보다 농축비가 높게 된다. Shell feed에서 압력차는 출구에서 일어나며 tube feed에서 압력차는 fiber 길이에 비례해서 증가하며 6개 흐름의 형태 중 tube feed 향류흐름 방식은 가장 높은 농축비와 회수율을 가진다.

### 5. 막분리 공정 형태별 비교

#### 5.1. 원료기체 압축의 1단 공정(single-stage with feed compression)

a) 경우 1(원료기체의 압축이 없는 경우)

구 분	단위	A	B	C	D
	%	90	90	97	55.6
	%	10	10	3	44.4
유속비	비	1	1	0.81	0.19
압 력	psia	300	300	300	15

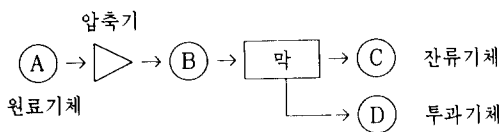


Fig. 4. 압축에 의한 1단 공정 개략도.

b) 경우 2(원료기체에 압축을 주었을 경우)

구 분	단위	A	B	C	D
	%	90	90	97	48.5
	%	10	10	3	50.5
유속비	비	1	1	0.85	0.15
압 력	psia	300	800	800	15

c) 공정비교

구 분	막면적	연경비	공정비용	분리효율(%)
경우 1	1	1	1	87.7
경우 2	0.24	0.53	0.56	91.9

공정형태 중 가장 단순한 형태로서 응용폭은 매우 적으나 실 plant에서 가장 흔히 적용한다. 투과 기체의 분리 효율은 주입원료와 투과 기체 사이의 압력비를 가지고 조정하며 이것은 막의 분리 효율을 증진시키고 소요 막면적의 양을 줄일 수 있다. Fig. 4는 메탄 가스 속에 이산화탄소를 분리하는 경우 주입기체 압축의 잇점을 보여주고 있다.

#### 5.2. 진공 펌프에 의한 1단 공정(single-stage with permeate vacuum)

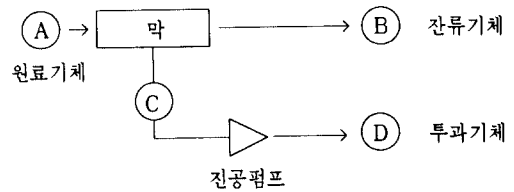


Fig. 5. 진공펌프에 의한 1단 공정 개략도.

a) 경우 1(진공 펌프를 사용하지 않은 경우)

구 분	단위	A	B	C	D
	%	90	90	55.6	55.6
	%	10	3	44.4	44.4
유속비	비	1	0.81	0.19	0.19
압 력	psia	300	300	15	15

b) 경우 2(진공 펌프를 사용한 경우)

구 분	단위	A	B	C	D
	%	90	90	46.9	46.9
	%	10	3	53.1	53.1
유속비	비	1	0.86	0.14	0.14
압 력	psia	300	300	5	15

c) 공정비교

구 분	막면적	연경비	공정비용	분리효율(%)
경우 1	1	1	1	87.7
경우 2	0.57	0.60	0.58	92.7

원료기체를 압축하는 대신 진공 펌프를 이용하여 투과 기체의 분리효율을 증진시키는 방법이며 본 공정은 투과 기체의 부분압을 줄여서 압력비(주입 원료의 압력에 대한 투과기체의 압력비)를 증진시킨다. 압력비를 증진시키는 것은 막분리 공정에서 중요한 일이나 기체의 농도가 낮은 경우에는 분리경비가 많이 들고 기체 흐름의 본류에 역류가 발생할 수 있다. 대체로 원료가스압이나 투과 기체의 양이 낮을 때 주로 이용되며 공기 중의 산소를 분리하는 경우 최소의 막면적으로 가능하며, 주입 원료의 양에 비해 투과되는 기체의 양이 적을수록 진공 펌프의 사용이 장려되고 있다.

5.3. 압축과 순환이 병행된 1단 공정(single-stage membrane with recycle)

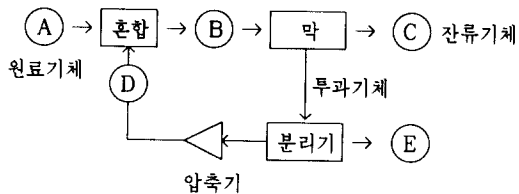


Fig. 6. 순환식에 의한 1단 공정의 개략도.

a) 투과 기체의 30%만 순환되는 경우

구 분	단위	A	B	C	D	E
	%	90	87.5	97	45.3	45.3
	%	10	12.5	3	54.7	54.7
유속비	비	1	1.06	0.87	0.06	0.13
압 력	psia	800	800	800	800	15

b) 경비의 비교

경우	순환율 (%)	막면적	연경비	공정비용	분리효율 (%)
1	0	1	1	1	91.9
2	30	1.21	0.98	1.09	93.2
3	50	1.43	1	1.23	94.3

표에서 나타난 수치 결과에서 알 수 있듯이 순환율의 조정은 요구하는 분리막 공정의 성능에 따라 조절 가능하며 전체적인 투과기체의 회수는 순환량의 압축과 분리막의 배열정도에 따라 크게 향상될 수 있다. 예를 들면 2단 순환식 막공정이 1단 순환식 막공정보다 낮은 경비로 높은 회수율을 얻을 수 있다.

5.4. 2단 막분리공정(two-stage membrane series)

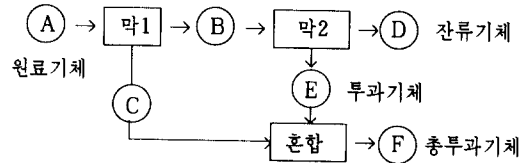


Fig. 7. 2단 분리막 공정의 개략도 1.

구 분	단위	A	B	C	D	E	F
	%	7	3.6	43.9	2	27.3	36.6
	%	93	96.2	56.1	98	72.7	63.4
유속비	비	1	0.92	0.08	0.86	0.06	0.14
압 력	psia	860	860	15	860	15	15

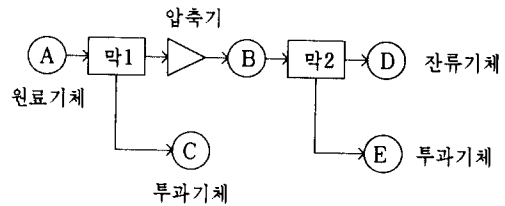


Fig. 8. 2단 분리막 공정의 개략도 2.

a) 경우 1: 막1이 없는 경우

구 분	단위	A	B	C	D	E
	%	50	50		90	11.7
	%	50	50		10	88.3
유속비	비	1	1		0.49	0.51
압 력	psia	200	600		600	15

b) 경우 2: 막1이 있는 경우

구 분	단위	A	B	C	D	E
	%	50	75	9.5	90	22
	%	50	75	90.5	10	78
유속비	비	1	0.62	0.38	0.48	0.14
압 력	psia	200	600	15	600	15

c) 공정비교

구 분	막면적	연경비	공정비용	분리효율(%)
경우 1	1	1	1	88
경우 2	1.29	0.94	0.87	86.8

Fig. 7에서 투과기체 F는 투과기체 C와 E의 혼합된 성분을 갖지만 이들 세 가지의 투과기체는 성분의 물분율이 매우 다르게 나타나고 있다. 이것은 막 2에서 투과기체중 메탄의 함유량이 높고 있음을 보여주고 있으며 1단에서 보다 2단 연속공정을 취함으로써 우리가 원하는 순도를 갖게 되었다.

Fig. 8에서 보듯이 주입기체 원료가 압축기로 압축되어 다음 공정에 전달될 때는 2단 연속공정이 압축비를 줄이는데 일익을 담당하며 전체를 압축하는 대신에 2개의 분리막 사이에 압축 펌프를 위치하여 1단의 CO<sub>2</sub> 제거를 위해 보다 낮은 압력에서 작동하여 2단 분리막에서 기체 부피를 줄여줌으로써 2단 분리막 공정의 크기를 근본적으로 작게 할 수 있다.

5.5. 압축과 순환이 병행된 2단 연속 막분리공정 (two-stage membrane series with recycling)

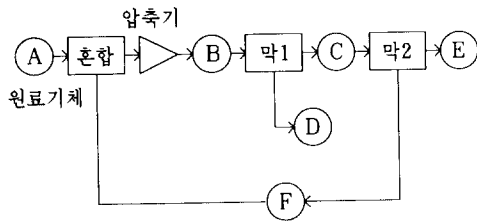


Fig. 9. 압축과 순환이 병행된 공정 개략도.

a) 경우 1 : 순환이 없는 경우

구 분	단위	A	B	C	D
	%	79	79	98	71.3
	%	21	21	2	28.7
유속비	비	3.45	3.45	1	2.45
압력	psia	15	125	125	15

b) 경우 2 : 순환이 있는 경우

구 분	단위	A	B	C	D	E	F
	%	79	80.9	94	66.7	98	88.1
	%	21	19.1	6	33.3	2	11.9
유속비	비	2.5	3.18	1.65	1.53	1	0.65
압력	psia	15	125	125	15	125	15

c) 공정비교

구 분	막면적	연경비	공정비용	분리효율(%)
경우 1	1	1	1	35.6
경우 2	0.91	0.91	0.91	48.9

대개 다단 막분리공정은 회수율을 높이기 위해서 순환식을 채택하고 있으며 순환되는 투과기체가 재압축되면 압축경비가 높아지고 기체 순환은 전체적인 분리막 효율을 증진시킨다. 앞에 열거된 공정도는 공기분리를 위한 예이며 질소기체 분리회수가 높고 막 분리 가격을 낮추는 것으로 나타나고 있다. 만일 분리하고자 하는 기체의 조성이 복잡한 경우에는 주입 원료는 고압에서 주입되고 순환 투과기체 역시 혼합되기 이전에 압축되어서 높은 순도의 투과기체를 얻고자 할 때 자주 이용되는 공정이다.

5.6. 2단 분리막 종속 공정(two-stage membrane cascade)

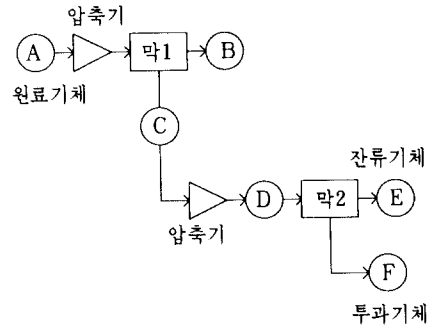


Fig. 10. 2단 분리막 종속 공정의 개략도.

a) 경우 1 : 1단 공정

구 분	단위	A	B	C
	%	79	80	48.4
	%	21	20	51.6
유속비	비	33	32.3	1
압력	psia	15	125	15

b) 경우 2 : 2단 종속공정

구 분	단위	A	B	C	D	E	F
	%	79	90	42	42	70	28.5
	%	21	10	58	58	30	71.5
유속비	비	10	6.6	3.4	3.4	2.4	1
압력	psia	15	125	15	125	125	15



c) 공정비교

구 분	농도 (%)	막면적	연경비	공정비용	분리효율 (%)
경우 1	51.6	1	1	1	7.9
경우 2	71.5	4.67	0.67	0.64	34

경우 1의 산소의 순도는 51.6%이고 경우 2의 순도는 71.5%로서 큰 차이를 보이고 있으며 1단 공정에서 특정 기체의 순도를 높이고자 할 때 막2 내에서 생성되는 기체 중에서 투과기체의 순도를 보다 높이기 위해서 시도하는 공정이다.

5.7. 순환이 이루어지는 2단 분리막 증속공정(two-stage cascade with recycling)

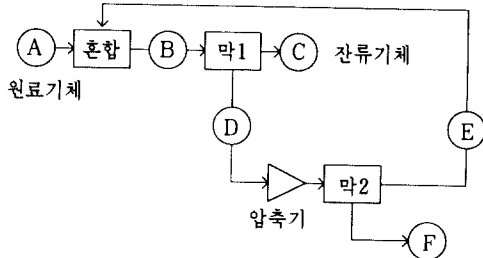


Fig. 11. 2단 분리막 순환 증속 공정의 개략도.

a) 경우 1 : 1단 공정

구 분	단위	A	B	C	D
	%	90	90	97	49.5
	%	10	10	3	50.5
유속비	비	1	1	0.85	0.15
압력	psia	800	800	800	15

b) 경우 2 : 순환이 있는 2단 증속공정

구 분	단위	A	B	C	D	E	F
	%	90	89.8	97	50.9	85	10
	%	10	10.4	3	49.1	15	90
유속비	비	1	1.1	0.92	0.18	0.1	0.08
압력	psia	800	800	800	30	800	15

c) 공정비교

구 분	막면적	연경비	공정비용	분리효율 (%)
경우 1	1	1	1	91.9
경우 2	1.4	0.56	0.89	99.2

본 공정은 실제 운전결과에서 보듯이 메탄가스의 회수율이 믿어지지 않을 정도로 크게 향상되고 있음을 보여주고 있으며 막면적과 소요압력을 선정하여 투자경비를 최소화 할 수 있다. 이미 앞서 열거된 여러 공정들과 비교하여 볼 때 1단 공정, 순환식 1단 공정, 순환식 2단 공정 등에서 순환식 증속공정(cascade process)이 경제성이 가장 높으며 적절히 운전 조건과 결합된 분리막 형태에서 최대 회수율을 얻을 수 있다.

5.8. 다단 분리막 공정

3단 이상의 분리막 공정은 앞서 언급된 경우의 수에서 보듯이 분리막 공정에는 단수가 증가할수록 기하급수로 그 종류가 증가하므로 일일이 열거하기는 어려운 형편이다. 많은 경우에 있어 증속분리공정(cascade process)을 기본으로 하여 분리막 시스템을 운전조건과 분리조건에 따라 적절히 조정하여 효율을 높이고 있는데 최종투과 기체를 주입원료와 혼합하는 순환식을 같이 채택하고 있다.

6. 증공사막 모듈에서 물질수지식

6.1. 증공사막 모듈에서 2성분계 분리(Macroscopic study)

기체막은 균일(homogeneous)하다고 가정하고 모듈 내에서 흐름의 형태(참조: Fig. 12)는 cocurrent 나 countercurrent라고 하였을 때 cocurrent flow (Fig. 12a) 조건하에서 성분 1의 물질수지식은 다음과 같다.

$$-d[Lx] = Q_L(\pi D_{1,m} dz N_T)(P_F x - P_F y) = d[Vy] \quad (16)$$

여기서  $D_{1,m}$ 은 증공사막의 내경과 외경의 기하평균(logarithmic mean)이며  $N_T$ 는 증공사막 내의 fiber의 총수이다. 성분 2의 물질수지식은 다음과 같다.

$$-d[L(1-x)] = Q_L[\pi D_{1,m} dz N_T][P_F(1-x) - P_F(1-y)] = d[V(1-y)]$$

유입압력  $P_F$ 가 일정하다고 하였을 경우 투과 압력은 투과도에 따라 변하게 되는데 fiber 내로 유체가 흐를 경우 미세관을 따른 압력강하를 고려하여야 하기 때문에 층류흐름을 가정하여 Hagen-Poiseuille식을 적용하면 fiber bore 내의 압력강하는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{dP_P}{dz} = -256 \frac{\mu q}{\pi D^4 N_T} \quad (17)$$

여기서 q는 실제 부피유속(Volumetric flow rate)이며 이상기체 법칙을 따른다고 하였을 때  $q=RTV/P_P$ 이므로 식을 정리하면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{dP_P}{dz} = -256 \frac{\mu RTV}{\pi D^4 N_T} \quad (18)$$

다음과 같은 무차원 변수를 도입하면 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha = \frac{Q_1}{Q_2}; \gamma = \frac{P_P}{P_F}; Z^* = \frac{z}{L_T}; L^* = \frac{L}{L_F}; V^* = \frac{V}{L_P};$$

$$K_1 = \pi D_{LM} L_T N_T P_F \frac{Q_2}{L_F}; K_2 = 128 \mu R T L_T \frac{L_F}{\pi D^4 N_T P_F^2}$$

이 경우에 식 (16), (17)과 (18)은 다음과 같이 무차원항들로 정리된다.

$$-\frac{d[L^*x]}{dZ^*} = K_1 \alpha (x - \gamma y) = \frac{d[V^*y]}{dZ^*} \quad (19)$$

$$-\frac{d[L^*(1-x)]}{dZ^*} = K_1 [(1-x) - \gamma(1-y)] = \frac{d[V^*(1-y)]}{dZ^*} \quad (20)$$

$$\frac{d\gamma}{dZ^*} = -K_2 \frac{V^*}{\gamma} \quad (21)$$

식 (20)과 (21)을 합하면 다음과 같다.

$$\frac{d\gamma}{dZ^*} = K_1 [\alpha(x - \gamma y) + (1-x) - \gamma(1-y)] = \frac{dV^*}{dZ^*} \quad (22)$$

투과막내에 전체의 물질수지는  $L^*, V^*$ 와 관계된다.

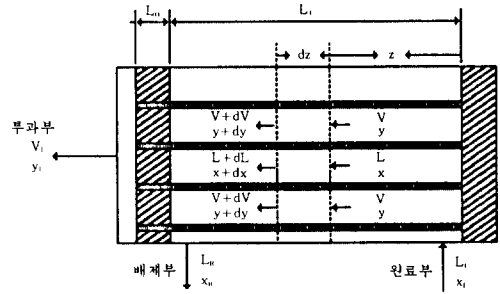
$$L_F = L + V; L^* = 1 - V^*$$

다음과 같은 미분방정식으로 전개할 수 있다.

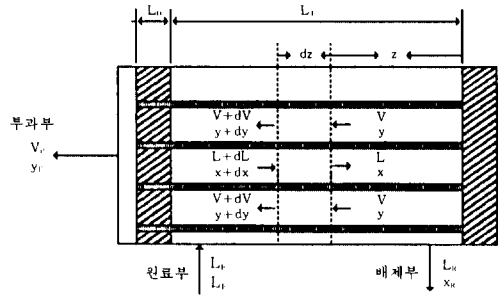
$$\begin{aligned} \frac{dx}{dZ^*} &= \frac{1}{L^*} \left[ \frac{d(L^*x)}{dZ^*} - x \frac{dL^*}{dZ^*} \right] \frac{dy}{dZ^*} \\ &= \frac{1}{V^*} \left[ \frac{d(V^*y)}{dZ^*} - y \frac{dV^*}{dZ^*} \right] \end{aligned} \quad (23)$$

그러므로 식 (21)~(23)으로부터 다음과 같은 미분방정식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dx}{dZ^*} = \frac{-K_1}{1-V^*} [\alpha(1-x)(x-\gamma y) - x\{(1-x) - \gamma(1-y)\}] \quad (24)$$



(a) 병류



(b) 향류

Fig. 12. 중공사막 모듈내 Shell side 주입기체의 물질수지관계.

$$\frac{dy}{dZ^*} = \frac{K_1}{V^*} [\alpha(1-y)(x-\gamma y) - y\{(1-x) - \gamma(1-y)\}] \quad (25)$$

$$\frac{dV^*}{dZ^*} = K_1 [\alpha(x-\gamma y) + (1-x) - \gamma(1-y)] \quad (26)$$

$$\frac{d\gamma^*}{dZ^*} = -K_2 \frac{V^*}{\gamma} \quad (27)$$

위 미분방정식을 풀기 위한 경계조건은 다음과 같다.

$$Z^*=0 \text{에서 } x=x_F$$

$$Z^*=1 \text{에서}$$

$$\begin{aligned} y &= \frac{d(Vy)/dz}{dV/dz} = \frac{d(V^*y)/dZ^*}{dV^*/dZ^*} \\ &= \frac{\alpha(x-\gamma y)}{\alpha(x-\gamma y) + (1-x) - \gamma(1-y)} \end{aligned} \quad (28)$$

식 (2-28)을 y에 대해서 전개하면  $Z^*=0$ 에서 x와 y의 함수로써 표현되어진다.

$$y = \frac{1}{2(\alpha-1)\mu} [1 + (\alpha-1)(x_f + \gamma) - \{(1 + (\alpha-1)(x_f + \gamma)^2 - 4\alpha(\alpha-1)\gamma x_f\}^{\frac{1}{2}}] = \phi_1(x_f, \gamma) \quad (29)$$

Z\* = 1에서 모듈의 출구에서 투과압력은  $\gamma_0 (= P_{p0}/P_f)$ 로 나타내지며 출구에서의 압력차에 따라 다음과 같이 나타내어진다.

$$\gamma = [\gamma_0^2 + 2K_2 V^* L_p / L_T] = \phi_2(\gamma_0, V^*)$$

Countercurrent flow(Fig. 12b)에서는 식 (24)~(29) 그리고 경계조건은 다음과 같이 변형된다.

$$\frac{dx}{dZ^*} = \frac{K_1}{L^*} [\alpha(1-x)(x-\gamma y) - x\{(1-x) - \gamma(1-y)\}] \quad (30)$$

$$\frac{dy}{dZ^*} = \frac{K_1}{V^*} [\alpha(1-y)(x-\gamma y) - y\{(1-x) - \gamma(1-y)\}] \quad (31)$$

$$\frac{dV^*}{dZ^*} = K_1 [\alpha(x-\gamma y) + (1-x) - \gamma(1-y)] \quad (32)$$

$$\frac{dL^*}{dZ^*} = K_1 [\alpha(x-\gamma y) + (1-x) - \gamma(1-y)] \quad (33)$$

$$\frac{d\gamma}{dZ^*} = -K_2 \frac{V^*}{\gamma} \quad (34)$$

경계조건은 다음과 같다.

$$Z^* = 0 \text{에서 } y = \phi_1(x, \gamma)$$

$$Z^* = 1 \text{에서 } \gamma = \phi_2(\gamma_0, V^*), x = x_f \text{ and } L^* = 1$$

6. 2. 중공사막 모듈에서 수학적 모델(Microscopic study)

Fig. 13에서 보듯이 막모듈내의 흐름은 Newtonian fluid이고 일정한 밀도와 점도를 가진다는 가정하에 momentum과 continuity 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \nabla v = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 v \quad (35)$$

$$\nabla \cdot v = 0 \quad (36)$$

v는 속도벡터, t는 시간, P는 압력 그리고  $\rho$ 와  $\mu$ 는 흐르는 유체의 밀도와 점도이며 중공사막의 fiber는 단단하고 유속은 비압축성흐름이다. 대부분의 중공사막 모듈내에서 기체의 흐름은 층류이고 흔히 Aspect ratio라고 불리는 모듈의 길이에 대한 fiber 반경의 비, 즉,  $\frac{r_1}{L}$ 과  $\frac{(r_3-r_2)}{L}$ 는 광상  $10^{-3}$ 보다 작다.

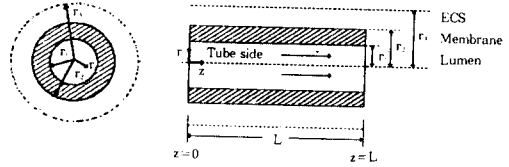


Fig. 13. 공중사막 모듈내 fiber에서의 개략도.

결과적으로 radial Reynolds number는 축방향의 Re보다 매우 작고 Navier-Stokes 방정식에서 inertial항들은 생략된다. 또한 모듈의 입구와 출구에서 ECS (Extracapillary space)상의 효과도 무시된다고 가정하였을 때 식 (35)를 간단하게 모듈내를 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial u}{\partial r} \right) = \frac{1}{\mu} \frac{dP}{dz} \quad (37)$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv) = 0 \quad (38)$$

식 (37)과 (38)의 표현은 축방향의 속도구배가 실제 막으로 투과되는 장방향의 속도구배보다 작기 때문에 가능하며 여기서 u와 v는 축방향과 장방향의 속도 성분이며  $\mu$ 는 점도이다. 이 때에 식 (37)과 (38)에 맞는 경계조건은 다음과 같다.

$$r=0 \text{에서 } \frac{\partial u_l}{\partial r} = 0 \text{ and } v_l = 0 \text{ 그리고 } r=r_1 \text{에서 } u_l = 0$$

$$r=r_2 \text{에서 } u_E = 0, \quad r=r_3 \text{에서 } \frac{\partial u_E}{\partial r} = 0 \text{이다.}$$

이와 같은 경계조건들은 막내부 중심축에서 대칭형 (symmetry)이며 막의 외부면의 no-slip 경계조건이 가정되기 때문이다.

위의 미분방정식과 경계조건을 기준으로 하여 각 경계영역내의 속도분포식은 다음과 같이 묘사될 수 있다.

Lumen :

$$u_l = u_l(r, z) = -\frac{r_1^2}{4\mu} \frac{dP_l(z)}{dz} \left( 1 - \frac{r^2}{r_1^2} \right) \quad (39)$$

ECS(multi-fiber) :

$$u_E = u_E(r, z) = \frac{r_2^2}{4\mu} \frac{dP_E(z)}{dz} \left[ 2 \frac{r_3^2}{r_2^2} \ell n \frac{r}{r_2} - \left( \frac{r^2}{r_2^2} - 1 \right) \right] \quad (40)$$

ECS(single-fiber) :

$$u_E = u_E(r, z) = \frac{r_2^2}{4\mu} \frac{dP_E(z)}{dz} \left[ \left( \frac{r_3^2}{r_2^2} - 1 \right) \frac{\ln(\gamma/r_2)}{\ln(r_3/r_2)} - \left( \frac{r^2}{r_2^2} - 1 \right) \right] \quad (41)$$

식 (39)~(41)을 다시 식 (36)에 대입하여 계산하면 다음과 같다.

$$\text{Lumen : } v_t = v_t(r, z) = \frac{r_1^3}{16\mu} \frac{d^2P_i(z)}{dz^2} \left( \frac{2r}{r_1} - \frac{r^3}{r_1^3} \right) \quad (42)$$

ECS(multi-fiber) :

$$v_E = v_E(r, z) = \frac{1}{16\mu} \frac{d^2P_E(z)}{dz^2} \left[ \frac{r_3^4}{r} - r^3 + \frac{2}{r} (r_3^2 - r_2^2) (r_2^2 - r^2) - \frac{4r_2^2}{r} \left( r_3^2 \ell n \frac{r}{r_2} - r^2 \ell n \frac{r}{r_2} \right) \right] \quad (43)$$

ECS(single-fiber) :

$$v_E = v_E(r, z) = \frac{1}{16\mu} \frac{d^2P_E(z)}{dz^2} \left\{ -\frac{r_3^4}{r} - r^3 + 2r_2^2 r + \frac{(r_3^2 - r_2^2)}{\ell n(r_3/r_2)} \left[ 2r \ell n \frac{r}{r_2} + \left( \frac{r_3^2 - r^2}{r} \right) \right] \right\} \quad (44)$$

식 (2-27)~(2-41)을 다시 평균유속을 나타내는  $\bar{u}_i(z)$ 와  $\bar{u}_E(z)$ 로 표현되었을 때 식 (37)~(41) 내의 압력구배와 관련되는 방정식은 다음과 같이 표현된다.

$$\text{Lumen : } \frac{dP_i(z)}{dz} = -\frac{8\mu\bar{u}_i(z)}{r_1^2}$$

$$\text{ECS(multi-fiber) : } \frac{dP_E(z)}{dz} =$$

$$-\frac{8\mu\bar{u}_E(z)}{\frac{4r_3^4 \ln(\gamma_3/r_2)}{r_3^2 - r_2^2} - 3r_3^2 + r_2^2}$$

$$\text{ECS(single-fiber) : } \frac{dP_E(z)}{dz} =$$

$$-\frac{8\mu\bar{u}_E(z)}{r_3^2 + r_2^2 - \frac{(r_3^2 - r_2^2)}{\ln(\gamma_3/r_2)}}$$

Species continuity 방정식에 의해 중공사막 모듈내 (Fig. 13)의 농도분포를 나타내는 식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \cdot \nabla C = D \nabla^2 C - \frac{1}{\rho} \nabla P$$

여기서 D는 확산계수이며 농도에 무관하며  $\rho$ 는 밀도, v는 중공사막 fiber 내의 투과유속들과 tube side 내의 기체의 유속을 나타낸다.

초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

$$0 \leq Z \leq L, r_2 \leq r \leq r_3, t=0 \text{에서 } C=C_0$$

$$Z=0, r_2 \leq r \leq r_3, t \geq 0 \text{에서 } \frac{\partial C}{\partial Z} = 0$$

$$Z=L, r_2 \leq r \leq r_3, t=0 \text{에서 } \frac{\partial C}{\partial Z} = 0$$

$$0 \leq Z \leq L, r=r_2, t \geq 0 \text{에서 } vC - D \frac{\partial C}{\partial r} = 0$$

$$0 \leq Z \leq L, r=r_3, t \geq 0 \text{에서 } \frac{\partial C}{\partial r} = 0$$

위의 경계조건 중 두번째, 세번째, 다섯번째 조건은 막표면에서 유속의 Normal성분이 0이라는 사실에서 얻어졌고 네번째 조건은 막표면에서 확산과 대류속도가 존재한다는 조건을 충족시키기 위한 것이다.

## 7. 기체분리막 공정의 응용에

### 7.1. 암모니아 합성시 수소정제

암모니아 합성은 질소와 수소가 1:3정도의 비율로 합성되나 물, 공기, 일산화탄소와 같은 물질에 의해 CO와 CO<sub>2</sub>의 제거가 필요하며 일부의 CO와 CO<sub>2</sub>는 수소와의 반응으로 메탄 생성을 통해 제거되기도 한다. 그러므로 합성암모니아는 가스 응축과정을 거쳐 암모니아 합성율이 33%로 낮기 때문에 연속적인 순환이 필요하며 이 경우 순환되는 합성 암모니아 속에 수소는 계속적으로 분리될 필요가 있고 이를 위해 중공사막 모듈에 의한 수소정제의 공정이 응용되고 있다.

### 7.2. 메탄올 합성시 수소정제

암모니아 합성에서와 같이 메탄올의 전환율을 높이기 위해 최종 생성물의 계속적인 순환이 요구되고 이 경우 배가스 중에 포함된 수소를 정제해서 재활용하는 것이며 중공사막 막분리공정을 거쳐 메탄올 합성 과정 중 발생하는 부산물 중 50% 정도의 수소가 정제될 수 있다.

### 7.3. 석유화학공정 배가스 중 수소정제

수소는 석유화학공정중 수많은 목적으로 사용된다. 예를 들면 열분해 크래킹이 좋은 예이다. 공정중에 부탄가스들은 탄화수소 첨가시 전환되지 않은 수소를

함유하게 되고 이 경우에 수소는 분리되어 재사용되어야 할 것이다. UOP Butamer 공정에서 부탄이성질체 생성물중 수소가스가 70% 정도 부탄가스에 함유되어 있고 막분리공정을 통해 이중 90% 이상이 순도 96% 이상을 유지하며 회수되어질 수 있다. 이 경우에는 셀룰로오즈 아세테이트 비대칭성막의 spiral wound 모듈이 사용되었고 실제로 미국 캘리포니아주 왓슨시에 Arco 정유공장에 설치되어 있다. 석유정제과정중에서 경유나 중질유의 탈황 과정중에서 수소농도를 증가시킬 필요가 있으므로 이때 정제된 수소가스를 첨가하는 방법이 고려될 수 있다.

#### 7. 4. Biogas에서 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub> 분리

Biogas 중에 메탄의 분리는 기존의 기체분리공정에서 사용되는 고압보다는 메탄이 투과속도가 기타 다른 기체보다 느리다는 성질을 이용하여 미국의 GE 사는 이 같은 특성을 이용한 카본이온만이 상호인력에 의해 분리될 수 있는 막을 제조해 시판하고 있으며 발효과정 중에 발생할 수 있는 다른 탄화수소체를 사전에 제거하기 위해 목탄이나 활성탄과 같은 전처리 방법을 이용하여 고분자막에서 분리하고 있다.

기체분리막 공정은 화학공장을 비롯한 많은 제조회사에서 관심을 가지고 있고 현재 진행중인 연구 성과와 함께 향후 발전 가능성이 지대한 분야임에는 틀림없을 것이며 현재까지 각종 기체 분리막 사용예를 참고로하여 앞으로 적용범위를 예측해 볼 수 있고 다음의 표에 의해 적용 사례를 열거해 보았다.

Table 1. 기체 분리막 공정 응용사례와 막제조 회사

대상가스	응용분야	제조회사
4	질소가스 분리와 산소 가스 농축	Permea(Air Products) Linde(Union Carbide) Generon(Dow Chemical) Asahi Glass, Osaka Gas Oxygen Enrichment Co.
4 Air	공기의 분리	Permea, Ube., Permea Pure
4 Hydrocarbons	석유 정제 공정	Permea, Grace
4	석유 화학	상 동
4 Hydrocarbons		Grace, Cynara(Dow)
4 Hydrocarbons	석유 화학	Separex(Hoechst Celanese)
4 Hydrocarbons		Permea
Hydrocarbons	대기오염,	Membrane Tech. Res.
4 Air	석유 화학	Aluminium Rheinfelden

## 감사의 글

본 논문의 타이핑과 그림삽입을 위해 수고해 준 문기호 연구원에게 깊은 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. 민동선, 조찬휘, 이한주, 화학공학, **29**, 389-395 (1991).
2. 김진수, 안준수, 이승무, "Hollow Fiber 막모듈을 이용한 CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>혼합기체의 분리특성", **4**, 197-204(1994).
3. Chern, R. T., W. J. Koros, P. S. Fedklw, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 1015-1022 (1985).
4. Costello, L. M and W. J. Koros, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **12**, 2631-2708(1992).
5. Antonson, C. R., R. J. Gardner, C. F. King and D. Y. Ko, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**, 463(1977).