

## 반응표면법을 이용한 폴리스티렌 막을 통한 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 기체의 선택·투과 특성에 대한 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 플라즈마 처리변수의 최적화

황의동, 신희용, 배성렬\*  
 한양대학교  
 (bae5272@hanyang.ac.kr\*)

### Optimization of Process Parameter of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> Plasma on the Selective Permeation Property of Pure CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Gas through Polystyrene Membrane by Applying Response Surface Methodology

Yui-Dong Hwang, Hee-Yong Shin, Seong-Youl Bae\*  
 Department of Chemical Engineering, Hanyang University  
 (bae5272@hanyang.ac.kr\*)

#### 서론

막분리법을 이용한 기체 혼합물의 분리는 압력차를 추진력으로 하여 기체 혼합물 중 특정 성분만을 선택적으로 보다 잘 투과시켜 이루어지게 되며, 그 이름만큼이나 매우 간단하고 에너지 소모가 적은 경제적인 공정이다. 이러한 막분리법을 이용한 기체 분리에 대한 가장 중요한 요소는 무엇보다도 높은 투과 유량과 함께 선택적인 분리를 해낼 수 있는 분리막 소재이다. 현재까지 대부분의 기체 분리 막소재는 유기 고분자가 대부분을 차지하고 있으며 이러한 고분자막은 공기 중 산소 및 질소의 분리, 천연가스에서 이산화탄소의 제거, 석유화학 공정에서 탄화수소 혹은 질소 혼합물에서 수소의 제거에 이용되고 있다. 하지만 그들의 투과도와 선택도에 있어 심한 양립관계(tradeoff relationship)에 놓여 있어 고유량과 고순도의 기체를 얻는데 한계가 있다는 단점을 가지고 있다. 따라서 우수한 투과 특성을 갖는 분리막을 제조하기 위해서는 실제로 분리가 일어나는 표면층의 개질을 통한 이중막(composite membrane)이나 비대칭막(asymmetric membrane)의 개발이 선행되어야 하는데, 이를 위해 저온 플라즈마 기술이 많이 적용되고 있다. 플라즈마 처리 공정은 플라즈마 중합에 비해 조작성이 간단하고 일반적으로 비싼 모노머가 필요하지 않기 때문에 경제적인 장점이 있다. 플라즈마 처리 변수로는 기체의 종류, 기체의 유량, 출력세기 그리고 처리시간 등이 있으며, 각각의 처리 변수가 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 기체의 투과도와 N<sub>2</sub> 기체에 대한 CO<sub>2</sub>의 선택도에 미치는 영향을 반응표면법을 이용하여 관찰하였으며, 투과도와 선택도 값이 최적을 보이는 처리 변수의 값을 조사하였다.

#### 실험

##### 1. 플라즈마 처리

실험에 사용된 Plasma Treatment 장치는 PLASMA SYSTEM 440(Tepla Co.)로서 Microwave를 주파수가 2.45GHz인 Magnetron에 의해 600W까지 발생시킬 수 있다. Polystyrene 막의 플라즈마 처리를 위한 주입 기체로는 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>를 사용하였다.

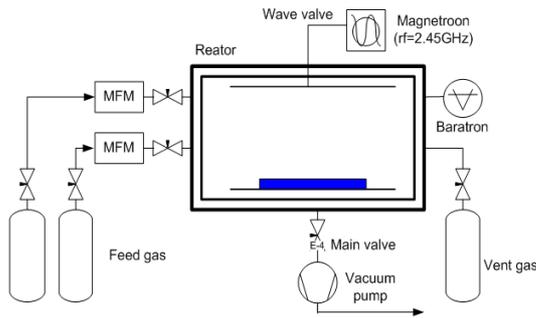


Fig.1. Schematic diagram of plasma treatment apparatus.

Table 1. Definitions and levels of factors in the DOE

Factors	symbol	Coded Levels		
		-1	0	1
Input power[W]	W	20	90	160
Treatment time[min]	T	1	5.5	10
Flow rate[ml/min]	F	20	60	100

2. 실험설계

플라즈마 처리된 Polystyrene 막을 통한 CO<sub>2</sub>의 선택투과도에 미치는 3가지의 처리변수의 영향을 확인하고, 선택투과도에 관한 이 처리변수들의 상호작용을 이해하기 위해 실험설계법 중에 Box-Behnken 반응 표면 설계법을 이용하였다. 본 연구에서는 선택한 3가지 처리변수는 출력세기, 처리시간 그리고 기체유량이며, 반응변수는 Polystyrene 막을 통한 CO<sub>2</sub> 선택투과도였다.

코드화된 각 처리변수의 수준차를 Table 1에 나타내었다. Table 2에는 3가지 요인에 대한 3수준으로 랜덤화된 실험을 도표로 나타내었다.

Table 2. Design layout and experimental results

Standard run no.	Run	Block	Factors			Response variables
			W	T	F	CO <sub>2</sub> Permeability [P×10 <sup>17</sup> m <sup>3</sup> (STP)m/(m <sup>2</sup> s Pa)]
1	9	1	-1	-1	0	2.25
2	6	1	1	-1	0	1.77
3	1	1	-1	1	0	1.74
4	10	1	1	1	0	2.09
5	7	1	-1	0	-1	1.79
6	2	1	1	0	-1	1.79
7	3	1	-1	0	1	1.77
8	12	1	1	0	1	1.90
9	4	1	0	-1	-1	2.01
10	15	1	0	1	-1	2.40
11	5	1	0	-1	1	1.85
12	13	1	0	1	1	2.33
13	14	1	0	0	0	2.19
14	8	1	0	0	0	2.23
15	11	1	0	0	0	2.21

## 2. 기체 투과 실험

(주)비.에스.캠의 연속흐름 기체 투과 장치를 사용하여 40°C에서 이산화탄소와 질소 투과 실험을 실시하였다. Feed부분의 압력은 7kgf/cm<sup>2</sup>의 고정된 값으로 유지하였으며, Permeate 부분은 0.13 torr 미만의 진공을 유지하였다. Fig.2에 실험에 사용한 연속흐름 기체 투과 장치의 개략도를 나타내었다.

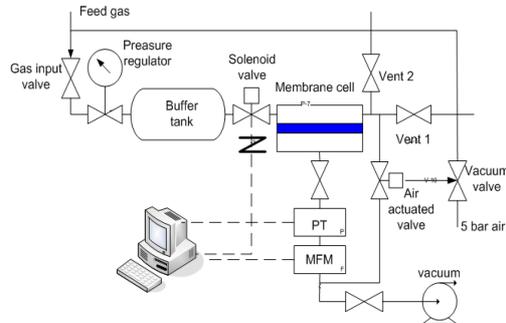


Fig. 2. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

## 결과 및 토론

플라즈마 처리된 Polystyrene 막을 통한 CO<sub>2</sub>의 투과도는 출력세기, 처리시간 그리고 기체유량과 같은 처리변수에 큰 영향을 받았다. 각 처리변수에 대한 실험적 비용을 줄이고자 통계분석을 이용하여 주된 요인을 판별하였다.

### 1. 통계분석

본 연구에서 사용한 방법은 반응표면법에 기초한다. 3가지 변수, 출력세기, 처리시간 그리고 기체 유량이 고려되었으며, 각각을 기호 W, T 그리고 F로 나타내었다. Table 3은 CO<sub>2</sub>의 투과도에 대한 처리변수의 효과를 통계분석한 것이다. 이 Table은 1차 항, 각 요인에 대한 2차 항, 그리고 두 요인에 대한 상호작용의 예측치를 보여준다. 자료를 적합시키는 작업과 요인 간 상호작용의 평가는 t test를 사용하였다. R<sup>2</sup>(determination coefficient)는 적합된 자료를 평가하는데 이용된다. 본 연구에서 CO<sub>2</sub>투과도에 대한 R<sup>2</sup>값은 0.79이다. 따라서 제안된 2차 다항 모델이 실험적 반응을 묘사하는데 성공적임이 증명되었다.

Table 3. The t-value and probability for the main factors and interaction effects in the CO<sub>2</sub> Permeability

Term	Coefficient	t-value	p-value
Constant	2.210	21.233	<0.000
W	-0.000	-0.000	1.000
T	0.085	1.334	0.240
F	-0.017	-0.275	0.795
WW	-0.291	-3.104	<0.027
TT	0.043	0.466	0.661
FF	-0.106	-1.132	0.309
WT	0.207	2.302	<0.070
WF	0.032	0.361	0.733
TF	0.022	0.250	0.813
R <sup>2</sup> =0.79			

Fig. 3은 CO<sub>2</sub>투과도에 대한 처리시간과 출력세기의 상호작용을 등고선도와 표면도로 나타낸 것이다. 그림에 알 수 있듯이 출력세기 60W~150W의 범위로 8.5분 이상으로 처리할 때 CO<sub>2</sub>투과도가 가장 높게 나타날 수 있다. 따라서 처리시간과 출력세기의 상호작용이 CO<sub>2</sub>투과도에 가장 큰 영향이 미침을 알 수 있다.

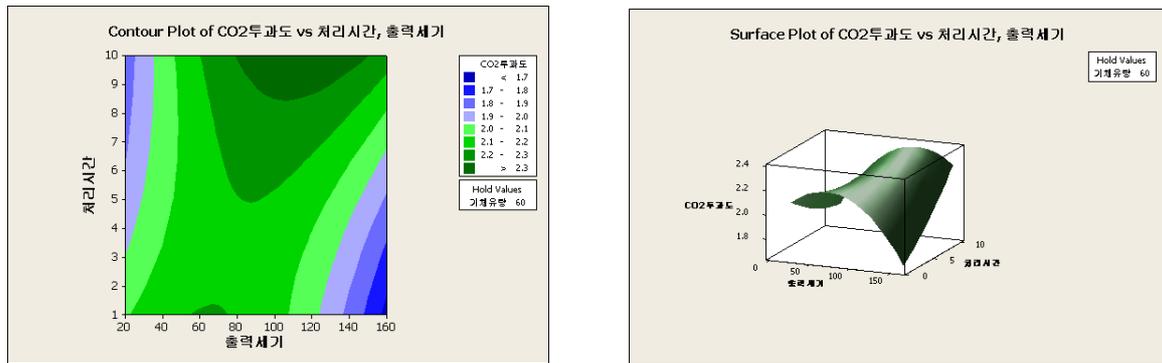


Fig. 3. Contour and Surface plot on rejection rate(Input power and Treatment time)

위와 같은 방법과 같은 조작 조건하에서 N<sub>2</sub>에 대한 투과도를 측정할 것이며, 그에 따른 CO<sub>2</sub>의 선택도에 미치는 처리변수에 대한 최적 조건을 규명할 것이다.

### 참고문헌

1. The Membrane Society of Korea, "Gas Separation", Membrane Separation, Free Academy, **291**, 309, 310 (1996).
2. J.C. Jansen, M.G. Buonomenna, A. Figoli and E. Drioli, "Ultra-thin asymmetric gas separation membranes of modified PEEK prepared by the dry - wet phase inversion technique", *Desalination*, **193**, Issues 1-3, pp.58-65 (2006).
3. Bae, S. Y., Cho, D. H., Ko, S. W., Kim, H. T. and Kumazawa H., "Gas Permeation through Glassy Polymer Membranes with Relatively Low Glass-Transition Temperature", *Korean J. Chem. Eng.*, **10**(1), 44-48 (1993).
4. Alfred Grill., "Fundamentals of Plasma", Cold Plasma in Materials Fabrication., The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Press. Inx., New York, pp.2~5 (1994).
5. P.W. Kramer., Y.S. Yeh., and H. Yasuda., "Low temperature plasma for the preparation of separation membranes", *J. of Membrane science*, **46**, pp.1~28 (1989).
6. J. M. Watson and P. A. Payne, "A study of organic compound pervaporation through silicone rubber", *J. Membr. Sci.*, **49**, 171~205 (1990).
7. Ta-Chin Wei, Chi-Hung Liu, "Evaluation of plasma deposited fluorocarbon films using experimental design methodology", *Surface & Coatings Technology*, **200**, 2214~2222 (2005).