

초임계 이산화탄소를 이용한 고기능/정밀 membrane의 제조 및 기체투과특성

이승범, 김형진, 정일현, 홍인권
단국대학교 공과대학 화학공학과

Preparation of High Performance Membrane Using Supercritical Carbon Dioxide and Gas Permeability of the Membrane

Seung Bum Lee, Hyung Jin Kim, Il Hyun Jung, In Kwon Hong
Dept. of Chem. Eng., College of Eng.,
Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

서론

초임계유체는 뛰어난 용해력(solvating power)으로 인해 추출용매로써 그 응용범위가 점차 다양해지고 있다. 초임계유체를 용매로 사용하여 물질을 분리하는 기술을 초임계유체 추출(supercritical fluid extraction)이라 한다. 초임계유체 추출의 기본 원리는 증가된 압력으로 인해 분자간에 강한 인력이 작용하여 "액체에 상당하는(liquid like) 밀도"를 가지며 이로 인한 용해력 증가이다. 이는 증류와 액체 추출을 대신하는 새로운 기술로 추천되고 있다¹⁾.

초임계유체 추출에 대한 연구는 1970년대에 들어서면서 급증하였는데 그 이유는 기존의 분리공정에 비해 많은 장점을 가지기 때문이다. 초임계유체는 임계온도(T_c)이상에서 압력이 증가됨에 따라 밀도가 크게 증가되는 유체라고 정의할 수 있으며, 화학적 구조의 변화없이 기체와 액체의 특성을 공유하면서 뛰어난 용매력을 제공할 뿐만 아니라 온도와 압력을 적당히 조절함으로써 상변화 없이 물리·화학적 특성(밀도, 확산도, 유전 상수 등)을 연속적으로 조절이 가능한 유체라고 볼 수 있다²⁾. 이와 같은 유체를 사용한 특정 물질의 분리, 정제 및 추출공정, 고분자 물질의 처리 기술등에 관련 산업분야에서 커다란 관심을 갖게 되었다³⁾.

초임계유체를 이용한 추출 방법은 석유화학, 화학공학, 식품, 제약, 의약 분야등에 널리 이용되고 있으며, 추출외에도 고분자 합성, 고분자 분획(fractionation), 발포 고분자(polymer foam), 고분자 팽윤(swelling)과 다공성 고분자의 제조등에 널리 이용되고 있다⁴⁻⁸⁾.

본 연구에서는 크로마토그래피의 컬럼 충전물질, catalytic membrane, 이온의 선택적 투과성 membrane, 기체 또는 유기용매의 수축이나 여과등에 널리 이용되고 있는⁹⁾ 다공성 구조의 고분자를 제조하는데 초임계유체 추출의 기본적인 원리를 이용한다. 고분자 그물 조직안에 물리적으로만 결합되어 있는 미세한 입자들을 초임계유체를 이용하여 추출하고 또한 초임계유체의 용해도차에 의해 추출량을 조절함으로써 고분자내 기공의 분포를 조절할 수 있는가에 대해 연구하고, 또한 고분자내에 물리적으로 결합시키는 입자들을 변화시켜 그 입자들의 특성에 따라 여러가지 물질을 선택적으로 투과를 할 수 있는 고순도/정밀 membrane으로 이용될 수 있는가에 대한 가능성을 제시한다.

이론

가. 다공성 silicone rubber 제조

본 연구에서는 silicone rubber에 다량의 탄산칼슘을 균일하게 분포시킨 후 초임계 이산화탄소를 용매로 사용하여 선택적으로 탄산칼슘을 용해시키고자 하였다.

계되었으며, 부피는 약 50ml로 설계되었다. 전방압력조절기(forward pressure regulator)로 원하는 압력을 조절하여 용매 저장조의 이산화탄소를 추출조(V=50ml)에 공급하였으며 추출조의 온도유지를 위해 항온조를 이용하였다.

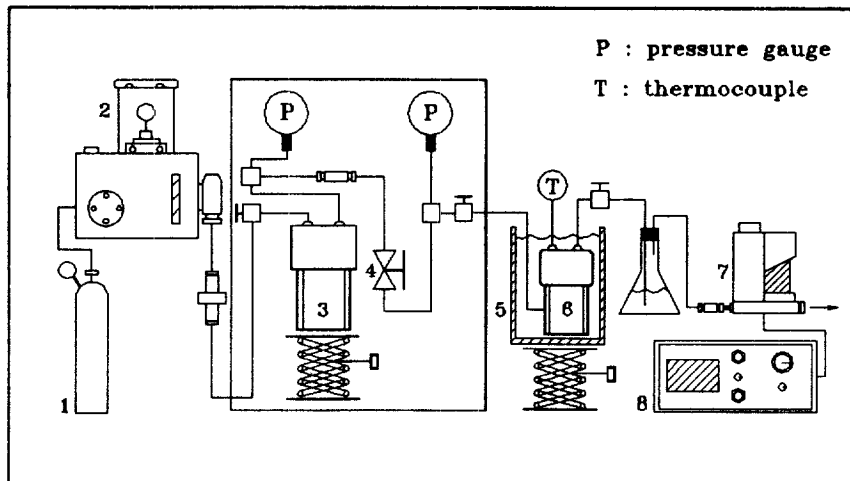
추출조 내부의 온도는 열전대(cromel-alumel thermocouple)를 설치하여 측정하였으며, 마이크로미터링밸브와 flow meter와 유속 조절기를 연결하여 연속적으로 추출조의 이산화탄소를 흘려주며 그 양을 조절하였다.

Membrane제조를 위해 시편의 무게를 측정한 후 추출조 내부에 장치한다. 용매 저장조, 추출조 그리고 관내의 공기를 제거하기 위하여 이산화탄소를 충분히 흘려보냈다. 기체펌프를 작동시켜 이산화탄소를 용매 저장조에 350bar까지 가압한다. 전방압력조절기로 원하는 실험 압력으로 조절하여 추출조에 이산화탄소를 충전시킨다. 실험 압력은 172bar에서 312bar까지 35bar 간격으로 증가시킨 후 항온조를 이용하여 추출조의 온도를 실험온도로 유지시켜 주었다. 30분 후부터 마이크로미터링밸브를 조절하여 조금씩 추출조의 이산화탄소를 흘려주며 유속조절기로 그 양을 100ml/min으로 유지시켰다.

제조한 membrane의 기체투과계수를 측정하기 위한 장치는 Barrer에 의해 고안된 volumetric method(high-vacuum method)를 이용하여 제작하였다¹¹⁻¹⁴.

이때 외경 1/8 in 스테인레스 관을 사용하여 연결된 permeation test cell의 직경은 100 mm로 하였다. 하단부측은 부피 29.5 cm²이며, 대류현상을 감소시키기 위해 cotton wool을 충전시켰다. 실험에 이용된 silicone rubber membrane은 직경이 67 mm, 두께가 1 mm인 것을 사용하였다.

한편 고압의 실린더로 부터 regulator로 조절되어 공급되는 기체는 membrane을 통과하여 압력차가 일정하게 유지된 조건하에서 vacuum gage에 의해 membrane의 하단부에서 시간에 따른 압력의 증가를 측정하였다.



- | | |
|-------------------------------|-------------------------|
| 1. CO ₂ cylinder | 5. Water bath |
| 2. Booster | 6. Vessel |
| 3. Reservoir | 7. Flow meter |
| 4. Forward pressure regulator | 8. Flow rate controller |

Fig. 1. Schematic diagram for experiment of SFE.

이산화탄소는 임계온도와 압력이 비교적 낮기 때문에 초임계유체상이 되기 쉬우며 특히 열변성 물질의 처리에 매우 유리하여 자연 상태의 물질로부터 회소 성분의 추출에 적합한 용매로 주목을 받고 있다.

초임계 이산화탄소는 silicone rubber와 탄산칼슘의 혼합물질을 팽윤시키며 내부로 확산하여 silicone rubber의 조직 내부에 물리적으로만 결합되어 있는 탄산칼슘을 선택적으로 용해·추출시킨다. 이때 용해된 탄산칼슘이 차지하고 있던 자리는 기공(pore)으로 형성된다. 그리고 초임계 이산화탄소의 압력과 온도를 조절변수로 하여 밀도를 변화시켜 탄산칼슘에 대한 초임계 이산화탄소의 용해도 차를 이용하여 탄산칼슘의 추출량을 조절함으로써 silicone rubber의 기공 분포를 조절할 수 있는가에 대하여 고찰하였다.

나. 다공성 silicone rubber의 기체 투과 특성

기체 투과 특성은 고압부 측의 막 계면에서 기체 분자가 용해되고, 용해된 기체 분자가 막 내부를 확산하여, 저압부측의 반대 계면에서 탈리하여 전달되는 용해 확산 메카니즘(solution-diffusion mechanism)이 적용된다.

따라서 용해과정(solution process)은 선택적 투과성을 증가시키기 위한 조절인자이며 막 계면에서 선택성을 결정하는 용해성은 membrane의 재질과 기체 분자간의 친화성에 기인하기 때문에 일반적으로 고분자 membrane에서 기체의 용해도 계수는 기체의 종류에 따라 크게 달라진다. 고분자 membrane과 기체 분자들과의 친화성은 용해도 파라미터로 설명되며, 이것을 기체 투과 분자계에 적용한다면 고분자와 기체의 용해도 파라미터값이 비슷할수록 용해성은 증가하며 측정 기체에 대하여 무정형 고분자(amorphous polymer)가 결정성 고분자(crystalline polymer)보다 높은 용해성을 보인다. 이것은 기체 분자의 확산이 결정질 영역에서는 불가능하고, 무정형 영역에서 일어나기 때문이다.

투과계수의 실제적인 단위는 'darcy'이며 유체의 흐름속도가 1 cm³/sec로 1 cP의 점도를 갖고 1cm³ 입방체를 통과하여 압력차가 1 atm일 때 투과계수는 1 darcy에 해당하는 값을 갖는다.

Darcy's law는 다음과 같이 정의된다

$$Q = \left(\frac{K a}{\mu} \right) \left(\frac{\Delta p}{L} \right)$$

여기서 Q는 부피 유속, μ 는 유체의 점도이고 K는 다공성 물질의 투과도이다. 이로부터 permeability constant(P)는 다음과 같은 식으로 정의된다.

$$P = \frac{K}{\mu} = \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot \frac{V \cdot 273}{760(273+T)} \cdot \frac{l}{p_1 a}$$

여기서 V는 하단부 측의 부피, l은 면적 a를 갖는 membrane의 두께, Δp 는 시간 t 동안의 압력의 증가, T는 하단부측의 온도, p_1 은 상단부측의 압력이다.

확산 계수(D)는 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$D = l^2/6\tau$$

여기서 τ 는 압력과 시간의 외삽(extrapolation)도표에서 시간축의 절편이다¹²⁾.

실험

Fig. 1은 탄산칼슘의 추출을 위한 실험 장치의 개략도이다. 이장치는 용매 흐름형(solvent one-through type)으로 설계되었다. Hydro-Pac사의 기체 펌프를 사용하여 이산화탄소를 가압한 후 용매 저장조(V=250ml)로 공급한다. 용매 저장조는 추출조 내부의 일정한 압력 유지를 위하여 설치하였고, 추출조는 본 실험을 위하여 직접 제작하였다. 추출조는 고압(500bar)에 충분히 견딜 수 있게 설

결과 및 토론

Silicone rubber와 탄산칼슘이 균일하게 혼합되어 있는 시편에서 탄산칼슘을 선택적으로 추출하였다. 탄산칼슘의 추출량은 용매로 사용된 초임계 이산화탄소의 밀도와 용매에 시편이 팽윤되는 정도와 관련이 있다. 즉 초임계 이산화탄소의 밀도가 높을수록 용해도가 증가하므로 추출량은 증가한다. 또한 silicone rubber가 팽윤되어 그 조직이 느슨해질수록 초임계 이산화탄소는 silicone rubber의 내부로 원활하게 확산해 들어갈 수 있으므로 팽윤비(swelling ratio)가 클수록 탄산칼슘의 추출량이 많다는 것을 예측할 수 있다.

일정온도에서 압력이 증가할수록 밀도는 증가하며 동일 압력에서는 308.15K에서 다른 온도보다 밀도가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이는 임계온도부근인 308.15K에서 고분자의 팽윤이 가장 유리하다는 것을 알 수 있다.

참고문헌

1. McHugh, M. A. and Krukonis, V. J., "Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice", Butterworth-Heinemann, 1986
2. F. V. Bright, "Supercritical Fluid Technology", American Chemical Society., Washington, 1992
3. Kwiakowski, J., Lisicki, Z., and Majewski, W., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88, 865(1984)
4. Vasilakos, N. P. and J. M. Smith., *Ind. Eng. Chem. Proc. Dev.*, 24, 12(1985)
5. Kurnik, R. T., Holla, S. J., and Reid, R. C., *J. Chem. Eng. Data.*, 26, 47(1981)
6. Chimowitz, E. H. and Pennisi, K. J., *AIChE J.*, 32(1986)
7. Kramer, A. and Thodos, G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1506 (1988)
8. Krukonis, V. J. and Kurnik, R. T., *J. Chem. Eng. Data.*, 30, 247(1985)
9. L. A. Errede, "Molecular Interaction of Sorption in Polymers" Springer Verlag, 1991
10. R. G. Wissinger and M. E. Paulaitis, *J. Polym. Sci.*, 25(1987)
11. R. E. Kesting, "Synthesis Polymeric Membranes", McGraw Hill, NewYork, 1971
12. R. M. Barrer, G. Skirrow, *J. Polym. Sci.*, 3, 549, 1948
13. R. M. Barrer, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 628, 1936
14. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", Wiley Intersci., NewYork, 1979