

## Polysulfone/Metal salt 기체분리막의 제조

장우영, 이우태\*  
 전남대학교 응용화학공학부  
 (wtlee@chonnam.ac.kr\*)

Preparation of Polysulfone/Metal salt  
 complex Gas separation membranes

Woo Young Jang, Woo Tai Lee\*  
 Dept. of Chem. Eng. Chonnam National University  
 (wtlee@chonnam.ac.kr\*)

서론

막을 이용한 기체분리 및 농축은 비교적 조작성이 단순하고 에너지 절약형이기 때문에 많은 연구자들에 의해 주목을 받아왔다.[1] 막분리는 다공질, 비다공질의 유기 또는 무기 막을 통한 각 성분의 투과속도차를 이용하여 혼합물로부터 특정 물질을 분리하는 기술이다.[2] 특히 기체의 막분리는 저온증류, 흡착보다 유용하여 중요한 단위 조작 기술로 부각되고 있다. 이러한 분리를 위한 고분자막들은 높은 기체 투과성과 투과선택성을 가져야 하고 복잡하고 가혹한 환경에서도 그들 원래의 기체 분리 물성을 유지해야 한다.[3] polysulfone막은 유리상 고분자로서 기계적 강도와 고온에 대한 내열성이 우수하고 화학적으로 안정하여, 막 형성이 좋고 높은 선택성을 가짐으로써 기체 분리막으로 많이 이용되어지고 있다.[4-6]

본 연구에서는 polysulfone(Psf)막의 기체 투과 특성과 선택성을 개선하려고 시도하였다. Psf막은 polysulfone(Psf)을 N,N-Dimethylacetamide(DMAc)용액에 용해시킨 다음 유리판위에 캐스팅 한 후 제 1응고조인 isopropyl alcohol(IPA)에 일정시간 침적시킨 후 제 2응고조인 물에 침적시켜 용매와 비용매를 세정하여 제조하였다. 또한 막의 선택도는 개선하기 위하여 금속염을 고분자 캐스팅 용액 중에 농도별로 첨가하였다. 막의 투과 특성은 산소와 질소를 투과시켜 검토하였으며 구조는 SEM사진으로 조사하였다.

이론

막을 통한 기체의 투과속도  $J$ 는 Fick의 제1법칙을 따른다.

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

여기서  $D$ 는 막을 통한 기체의 확산계수,  $C$ 는 막내의 기체의 농도,  
 $x$ 는 막내의 위치  $0 \leq x \leq L$  이다.  $L$ 은 막의 두께이다.  
 한편, 고분자막이 고무 상태에 있다면  $C$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$C = S \cdot p \quad (2)$$

$S$ 는 용해도계수이고,  $p$ 는 평형 압력이다. 그러므로 (1)식은 다음과 같이 된다.

$$J = -D S \left( \frac{dp}{dx} \right) = -P \left( \frac{dp}{dx} \right) \quad (3)$$

$$P = D \cdot S \quad (4)$$

P는 투과계수이다.

이상분리계수는 다음과 같이 첨자 A, B성분의 투과계수비로 표현된다.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B}$$

(5)

## 실험

### 1) 막의 제조

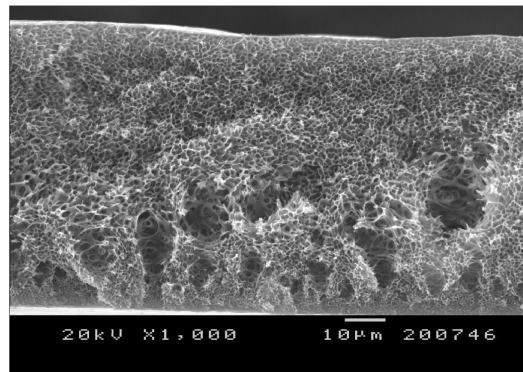
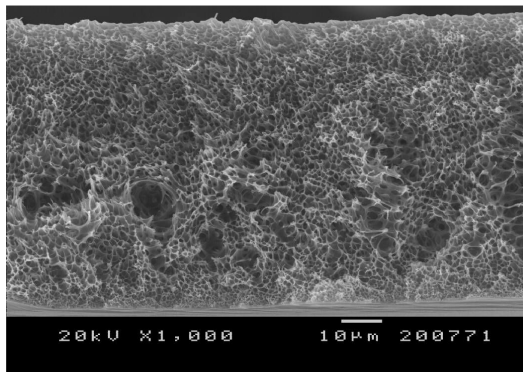
상전환법에 의한 비대칭 막을 제조하기 위하여 고분자 용액 25wt%의 Psf와 75wt%의 DMAc를 일정비율로 밀폐된 삼각플라스크에 넣고 혼합한 후 36시간 동안 교반하여 casting용액을 만든다. 실온에서 유리판위에 gardner knife로 casting한다. 그 즉시 IPA 15°C에서 각각 5초 동안 침적하여 젤화시킨 다음 0~1°C의 냉각수조에 12시간동안 침적하여 용매와 비용매를 세정하였다. 이 필름을 꺼내어 상온에서 24시간 예비건조 후 4시간 동안 진공건조기에서 완전히 건조하여 막을 만들었다. 제조된 막의 두께는 70~80 $\mu$ m이었다. 금속염을 함유한 용액은 Psf 25wt%를 DMAc 75wt%에 용해시킨 후 Metal salt/ Psf의 비가 0.5, 1, 2 wt%가 되도록 혼합하였다. 사용된 금속염은 AgNO<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub>이다.

### 2) 투과실험

기체투과 실험은 특정온도(5°C~50°C)와 압력(1~4Kg/cm<sup>2</sup>)에서 수행하였다. 투과셀의 유효투과면적은 12.56cm<sup>2</sup>이고, 기체 투과량은 용적법에 의해 측정하였다. 산소와 질소의 투과 곡선으로부터 투과 계수와 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도를 구하였다. 실험에 사용한 산소(Union Gas Corp.)와 질소(이하 Shin-il Gas Corp.)의 순도는 99.9% 이상이었다.

## 결과 및 고찰

Fig 1은 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O의 첨가량이 증가할수록 Psf막의 상부 치밀층은 금속염을 첨가하지 않은 Psf 막보다 감소하고 하부 다공층의 기공은 크기가 다소 증가했음을 알 수 있다. 이것을 통해 Psf 막은 금속염의 첨가와 비용매의 영향에 의해 구조적으로 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있다.



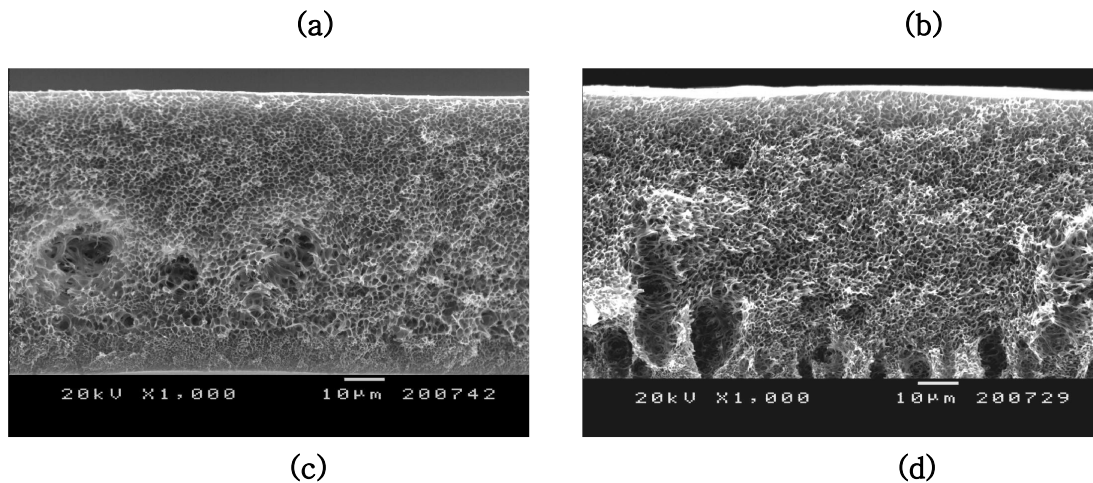


Fig. 1. Cross sections of Psf membranes prepared from casting solutions with various  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  contents : (a) 0wt% (b) 0.5wt% (c) 1wt% (d) 2wt%(Casting conditions: 25wt%).

Fig. 2는 20°C에서  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 농도가 다른 막에 대하여 압력변화에 따른 산소, 질소 투과계수를 나타낸 것이다. 각각의 막에 대하여 압력차의 증가에는 관계없이 투과계수는 거의 일정하였다. 투과계수 또한 누적투과 곡선에서 나타난 투과량 순서는  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 인 경우 질소투과는  $2\% < 0\% < 1\% < 0.5\%$  순이고, 산소투과는  $0\% < 1\% < 2\% < 0.5\%$  순으로 나타났다.

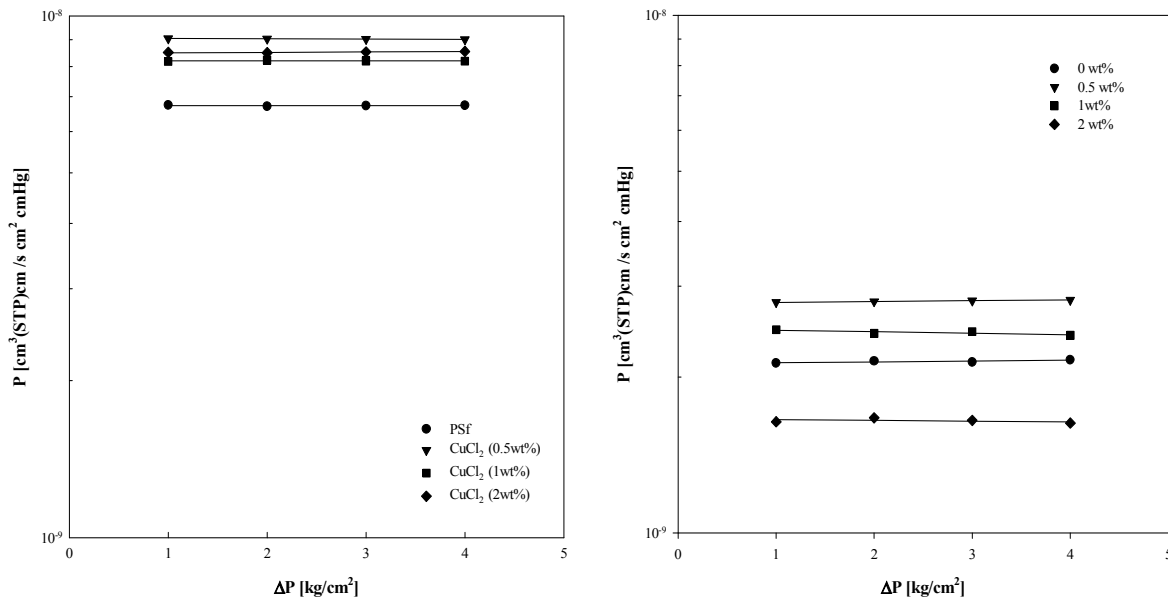


Fig. 2. Permeability coefficients of  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  as a function of pressure difference across a Psf membrane containing  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  at 20°C.

Fig. 3은 각각의 metal salt의 농도에 대한 질소, 산소 투과계수와 분리계수( $P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$ )의 상관관계를 나타내고 있다.  $\text{ZnCl}_2$ 를 첨가한 경우 산소투과계수는 증가하나 분리계수는 감소하였다.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 2wt%인 막에서는 금속염을 첨가하지 않은 막에 비해 산소의

투과 계수는 67.3 Barrer에서 85.3 Barrer로 증가하였으며, 분리계수( $P_{O_2}/P_{N_2}$ )는 3.16에서 5.17로 증가하였다.

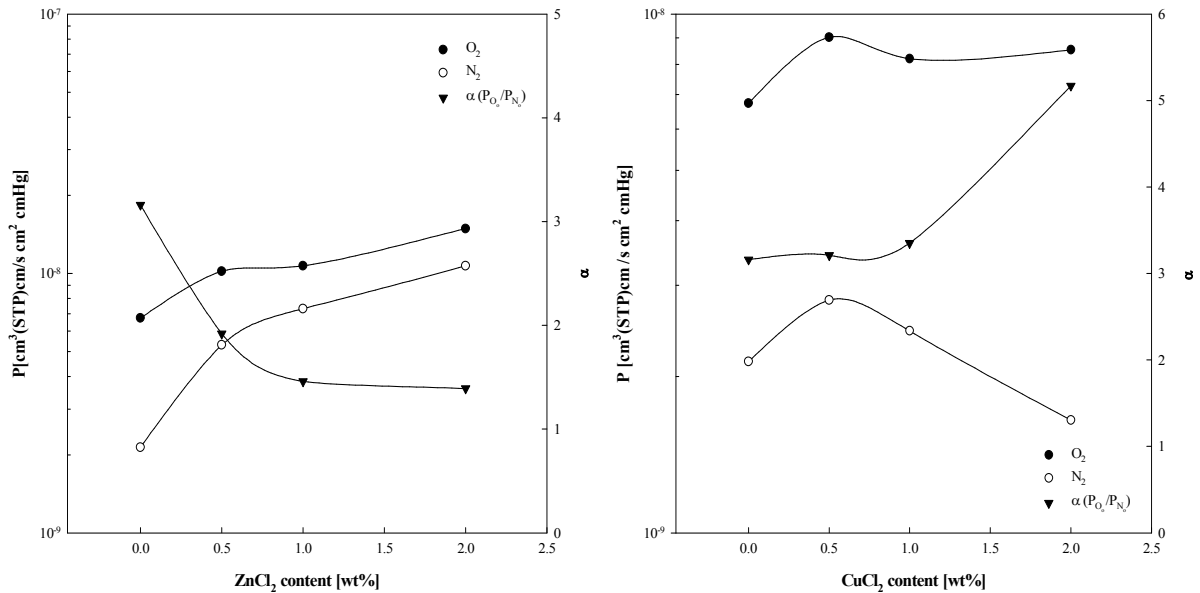


Fig. 3. Effect of the concentration of ZnCl<sub>2</sub> and ZnCl<sub>2</sub>·CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in Psf membrane on gas permeability coefficient and separation factor at 20°C, 3kg/cm<sup>2</sup>.

### 참고문헌

1. S. L. Matson, J. Lopez, and J. A. Quinn, *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 503 (1983)
2. S. T. Hwang and K. Kammermeyer, "Membrane in separation", Ch.2~5, John Wiley & Sons, Inc., New York (1975)
3. W. J. Koros, R. Mahajan, Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation; which strategies? *J. Membr. Sci.* 175, 181 (2000)
4. D. R. Paul, *J. Polym. Sci.*, A2, **7**, 1811 (1969)
5. W. J. Koros, G. N. Smith and V. Stannet, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 159 (1981)
6. D. R. Paul and W. J. Koros, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 675 (1976)