

## 기체분리용 활성탄소중공사막 제조

강하성, 박유인\*, 김범식, 서정권, 신경용, 서동학<sup>1</sup>  
한국화학연구원 환경에너지연구센터, <sup>1</sup>한양대학교 화학공학과  
(yipark@kriect.re.kr\*)

### Preparation of Activated Carbon Hollow Fiber Membranes for gas separation

H.S. Kang, Y.I. Park\*, B.S. Kim, J.K. Suh, K.Y. Shin, D.H. Suh<sup>1</sup>  
Environment&Energy Research Center, Korea Research Institute of Chemical  
Technology(KRICT),  
<sup>1</sup>Dept. of Chemical Engineering, Univ. of Hanyang  
(yipark@kriect.re.kr\*)

#### 1. 서론

최근 대기환경오염에 대한 규제가 강화되어짐에 따라 분리막을 이용한 기체 분리에 대한 관심과 연구가 증가하면서 막 제조기술이 급속히 발전하고 있고 막소재와 제조방법이 다양화되면서 여러 분야에서 실용화 연구가 이루어지고 있다. 그 중 기체의 분자크기에 의해 분리가 이루어지는 탄소분자체막(molecular sieve carbon membranes)은 기존의 고분자체막보다 좋은 선택성, 열적 안정성 및 화학적 안정성을 가지고 있다.[1,2] 하지만 탄소분자체막은 재료의 기계적 물성이 낮아 실용성이 떨어지고 제막공정이 복잡하며 투과성능이 낮다는 문제점들이 있다. 반면에 활성탄소중공사막(activated carbon hollow fiber membranes)은 막의 공급부(feed side) 표면에서 선택적으로 응축성 기체의 흡착이 일어나고, 흡착된 응축성 기체가 열린 기공(open pore)을 따라 확산되어 최종적으로 투과부(permeate side)에서 탈착되는 선택적 흡착-확산기구(selective adsorption-diffusion mechanism)에 의해 비흡착성 기체로부터 흡착성 기체를 선택적으로 분리가 이루어지는 분리막으로서 최근 들어 많은 관심과 연구가 수행되어지고 있다.

활성탄소중공사막의 투과특성은 막의 구조(morphology)와 밀접한 관련이 있으며 분리막 내부의 macrovoids는 높은 투과성에 영향을 미치고 높은 선택성은 분리막 표면의 기공에 의해 결정이 된다. 이러한 막의 구조는 전구체의 조성, 온도, 응고제 등 여러 가지 조건들의 영향을 받는다.[3,4] 또한 막의 표면과 내부에 미세기공들이 형성이 되고, 형성된 기공들은 막의 성능을 결정하는 요인이 되기 때문에 산화(oxidation), 탄화(carbonization) 및 활성화(activation) 단계와 같은 열분해 과정은 중요한 공정 중 하나이다.[5]

본 연구에서는 Coal tar pitch와 polyacrylonitrile(PAN)을 전구체로 사용하여 중공사막 형태로 제막한 후 열분해 과정을 거쳐 분리막의 표면 및 열린기공벽에 흡착제와 같이 흡착성능을 갖는 미세기공(micropores)을 갖는 활성탄소중공사막을 제조하였다. 제조한 활성탄소중공사막을 이용하여 활성화 시간에 따른 분리막의 구조와 기체의 투과도에 대해 살펴보았다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 시료 및 시약

본 연구에서는 Coal tar pitch와 polyacrylonitrile(PAN)을 전구체로 사용하여 중공사막을 제조하

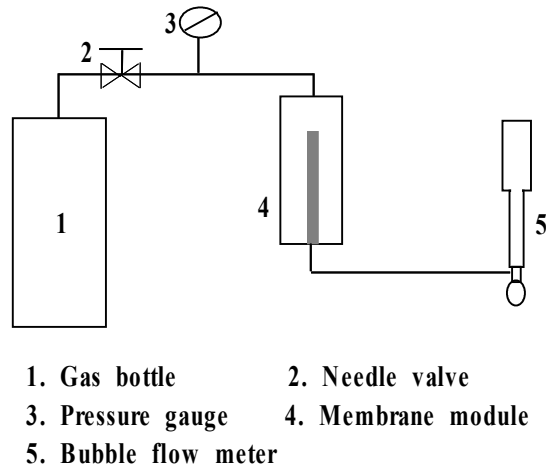


Fig.1. Schematic experimental apparatus for gas permeation flow test

였고, 이 때 용매는 1-methyl-2-pyrrolidone(NMP)를 사용하였다. Coal tar pitch(동양제철화학(주))는 전처리한 다음 분쇄하여 사용하였고 PAN은 Aldrich 181315-50G(CAS 872-50-4)를 사용하였다. 또한 NMP는 SAMCHUN CHEMICALS사에서 구입하여 사용하였으며 내부 및 외부 응고제로는 물을 사용하였다.

## 2.2. 활성탄소중공사막 제조

Pitch/PAN/NMP를 15/10/75의 비율로 반응기에 넣고 60°C에서 6시간 동안 교반시켜서 균일한 Pitch/PAN 방사용액을 제조하였다. 방사용액과 내부 응고액은 각각 기어펌프와 연동펌프를 사용하여 노즐(spinneret)에 일정한 유속으로 공급하였으며 점도가 높은 방사용액은 질소를 이용하여 약 50psig의 압력으로 가압하였다. 이러한 Pitch/PAN 방사용액은 보어플루이드(bore fluid)로 물을 흘리면서 튜브-인-올리피스(tube-in-orifice) 형태의 노즐을 통해 방사하여 외부응고제가 담긴 응고조(coagulation bath)에서 습식방사에 의해 제조되었다. 제조된 중공사막은 80°C 열수에서 6시간 동안 열수처리를 한 다음 공기 중에서 건조시켰다. 이렇게 제조된 중공사막을 먼저 튜브형태의 전기로에 넣고 높은 온도에 견딜 수 있는 구조를 만들어 주기 위해 공기 분위기에서 300°C에서 승온속도(heating rate)는 3°C/min으로 3시간 동안 기상산화를 시켜주었다. 다음으로 질소 분위기하에서 활성화 온도까지 승온시킨 다음 이산화탄소 분위기로 바뀌어서 활성화 시켰다. 이때 승온속도는 3°C/min이고 활성화 시간에 따른 연소정도(burn-off(%))와 활성화 공정을 거친 중공사막을 이용하여 질소와 이산화탄소에 대한 투과특성을 각각 살펴보았다.

## 2.3. 특성평가

활성탄소중공사막의 구조는 KL30SFEG model의 scanning electron microscopy(SEM)을 이용하여 살펴보았다. 기체투과 실험은 Fig.1.에서 보는 바와 같이 제조된 활성탄소중공사막을 고정시키고 bubble flow meter(Agilent Technologies, USA)를 이용하여 질소와 이산화탄소에 대한 투과도를 측정하였다.

## 3.결과 및 토론

### 3.1. 활성탄소중공사막의 구조

습식방사를 통해 외경 0.1813mm, 내경 0.1061mm 및 두께 0.0376mm인 중공사막을 제작하였고 열분해 과정을 거쳐 제조한 활성탄소중공사막의 구조는 SEM을 통해서 확인하였다. Fig.2.에서

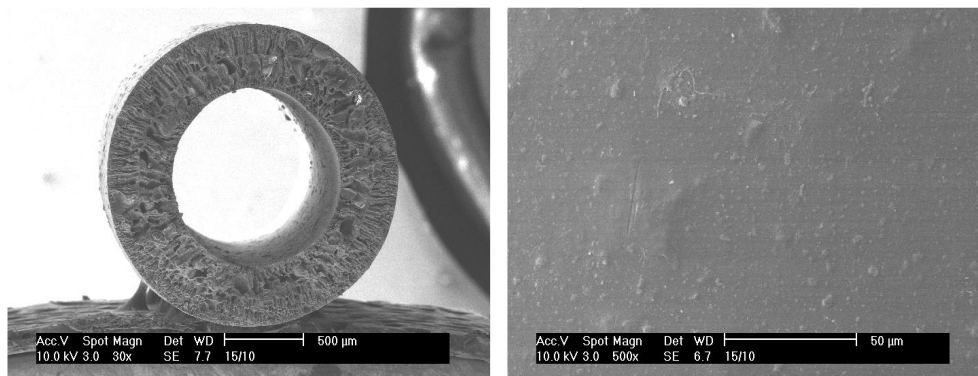


Fig.2. The morphology of the cross-section(left) and surface(right) of hollow fiber membrane

보는 바와 같이 중공사막의 단면(cross-section)의 안쪽(inner)과 바깥쪽(outer)에 핑거형태(finger type)의 많은 기공들을 보이고 있다. 이러한 분리막 내부의 macrovoids는 높은 투과성에 영향을 준다.[6] 제조된 중공사막에 대해 산화, 탄화 및 활성화와 같은 열분해 과정을 실시하였다. 먼저 승온속도를 3°C/min으로 하여 300°C에서 3시간동안 공기분위기하에서 산화시킨 다음 800°C까지 질소분위기하에서 탄화시킨 후 800°C에서 10분에서 90분까지 시간의 변화를 주면서 이산화탄소분위기에서 활성화시켜 활성화탄소중공사막을 제조하였다. 이러한 활성화 공정은 막의 표면으로부터 탄소원자의 방출에 의해 기공이 형성될 뿐만 아니라 투과도 역시 증가시킨다. Fig.3.은 활성화 시간에 따른 막의 구조를 나타내고 있으며 활성화탄소중공사막은 활성화 시간이

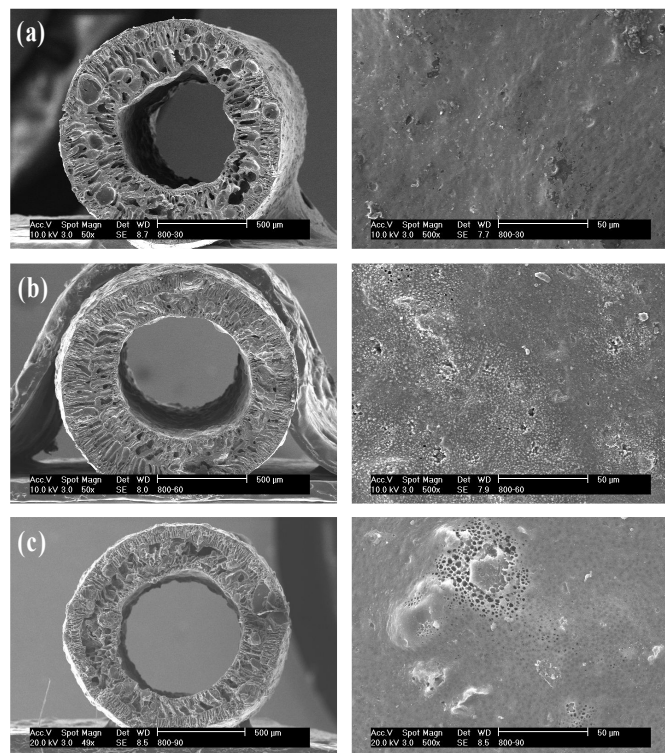


Fig.3. The SEM micrographs of the cross-section(left) and surface(right) of activated carbon hollow fiber membrane: holding time((a) 10min, (b) 60min and (c) 90min) at 800°C

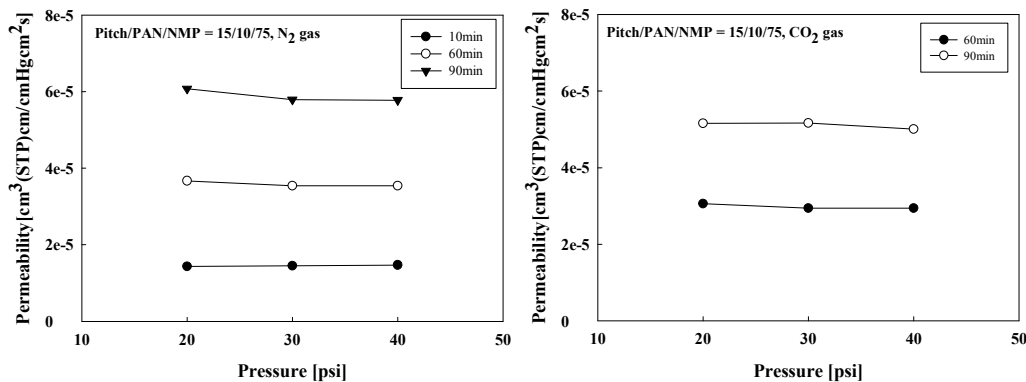


Fig.4. Permeability of activated carbon hollow fiber membranes for N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>

길어짐에 따라 단면과 표면에 불규칙한 기공들이 부분적으로 커지고 있다. 본 연구에서 제조된 활성탄소중공사막은 활성화 시간에 따라 연소정도(burn off(%))는 거의 변화가 없었으며 막의 두께는 조금씩 감소하는 경향을 보였다.

### 3.2. Pitch/PAN 활성탄소중공사막의 투과특성

순수한 질소와 이산화탄소의 투과특성은 가스의 공급압력을 20psi에서 40psi으로 변화시키면서 측정하였다. Fig.4.는 활성탄소중공사막을 사용하여 20℃에서 공급압력에 따른 질소와 이산화탄소의 투과도를 나타내고 있다. 활성화 시간이 증가함에 따라 질소와 이산화탄소의 투과도는 증가하였고 공급압력이 증가함에 따라 투과도가 조금씩 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 전형적인 Langmuir-sorption 현상으로써 압력이 증가함에 따라 막 기공 벽에 형성된 미세 기공들에 흡착되는 기체의 양이 증가함으로써 나타나는 현상과 압력이 증가함에 따라 미세 기공들이 붕괴되어 나타나는 현상으로 생각된다. 또한 모든 활성탄소중공사막에서 질소에 비해 이산화탄소가 낮은 투과도를 나타낸 것은 비활성 기체인 질소에 비해 응축성 기체인 이산화탄소가 더 많이 미세 기공에 흡착되기 때문으로 판단된다.

## 4. 참고문헌

1. Stern SA., Review: polymers for gas separations: the next decade., J. Membr. Sci. 94. 1-65.(1994)
2. Fuertes AB, Centeno TA., Preparation of supported asymmetric carbon molecular sieve membranes., J. Membr. Sci. 144. 105-111.(1998)
3. M. Gholami, S. Nassei, C.Y. Feng, T. Matsuura, K.C. Khulbe, The effect of heat-treatment on the ultrafiltration performance of polyethersulfone(PES) hollow-fiber membranes, Desalination. 155. 293-301.(2003)
4. I.C. Kim, H.G. Yun, K.H. Lee, Preparation of asymmetric polyacrylonitrile membrane with small pore size by phase inversion and post-treatment process., J. Membr. Sci. 199. 75-84.(2002)
5. Schindler E. Maier F., Manufacture of porous carbon membranes. US patent 4919860 (1990)
6. Steel, K.M., Koros, W.J., Investigation of porosity of carbon materials and related effects on gas separation properties., Carbon 41, 253-266.(2003)