

일반강연 I-7

키토산을 이용한 이산화탄소 분리막의 제조와 투과특성에 관한 연구

강문성, 박유인, 이규호*
한국화학연구소 분리소재연구센터

A Study on the preparation of CO₂ permeable chitosan membranes and the permeation characteristics

Moon-Sung Kang, You-In Park, Kew-Ho Lee
Membrane and Separation Research Center, Korea Research Institute of
Chemical Technology

1. 서론

지구온난화 현상을 유발하는 주요 온실가스로서는 CO₂, CH₄, NO_x, CFC등이 있으며 이중 탄산가스에 의한 온실효과가 55 % 이상을 차지하고 있어 현재 전세계적으로 이에 대한 관심이 집중되고 있다. 지금까지 상용화 또는 연구개발 되고 있는 이산화탄소의 분리방법은 심냉법, 흡수법, 흡착법 및 막분리법 등이 있으며 이 중 막분리법은 분리 대상물의 상변환 없이 막에서의 기체간 투과 특성의 차이를 이용하여 분리하는 방법이다[1]. 고분자막에서의 기체투과거동은 용해-확산 이론(Solution-Diffusion model)에 의해서 해석될 수 있으며 이는 Polymer matrix를 사이에 두고 일정한 압력차로 막이 기체에 접해 있을 때, 고압측의 기체는 막 표면에 용해되어 막 내부로 확산된 다음 저압측 막 표면에서 탈착된다는 이론이다.

$$Q_m = P_i \frac{\Delta p_i}{L} \quad (P_i = D_i S_i) \quad (1)$$

여기서 D는 확산계수, S는 용해도 계수, P_i는 투과도 계수를 나타낸다. 위의 식으로부터 막의 선택도 및 투과도는 막 소재가 가지는 고유한 투과도 계수에 의해 결정이 되므로 선택투과성이 우수한 기체분리막의 제조를 위해서는 막 소재의 선정이 매우 중요하다. 본 연구에서는 이러한 관점에

서 함수율이 매우 크며 이산화탄소에 친화도가 큰 것으로 알려진[2] 아미노기를 가지고 있는 polysaccharide계 고분자인 chitosan을 주 소재로 이용하여 기체분리막을 제조하고 이산화탄소 분리특성에 대해 고찰하고자 하였다. 먼저 여러 비율의 PVA/ Chitosan blend membrane(M/B)을 제조하였고 질소와 이산화탄소의 투과특성을 비교 조사하였다. 또한 Poly(sulfone) 지지체를 이용한 chitosan composite M/B을 제조하였으며 Epichlorohydrin 및 Ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE)등의 다양한 가교제를 이용한 cross-linked chitosan composite M/B 을 제조하였고 기체 투과특성을 조사하였다.

2. 실험

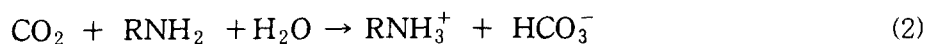
2 wt.% PVA 수용액과 2 wt.% chitosan 용액을 일정비율 섞어 고분자 용액을 제조한 후 petri-dish에 부어 5일 동안 상온에서 건조하여 막을 제조하였다. 막의 조성은 PVA/ chitosan (99/1, 97/3, 95/5, 90/10, 80/20, 50/50 wt.%)이었다. 제조된 chitosan M/B (두께 ca. 32 μm)을 가교액에 (Glutaraldehyde (GA, 25 wt.)/ Acetone/ HCl, (15/84/1 in wt.%) 500 ml) 일정 시간 함침시켜 가교시켰다. 가교온도는 40 $^{\circ}\text{C}$ 였으며 가교시간은 5시간이었다. 가교시킨 막은 과량의 증류수로 세척한 다음 증류수에 함침시켜 보관하였다. 또한 같은 조건에서 제조된 막을 0.25 M NaOH 수용액에 상온에서 24시간동안 함침시켜 키토산 염을 키토산으로 변환시켰다. 제조된 기체투과막은 기체투과 실험 (N_2/CO_2 , single gas with water vapor, 운전압력 75 psi/ 온도 40 $^{\circ}\text{C}$) 및 전자현미경 (SEM), 적외선 흡수 스펙트럼 (FT-IR), 및 열분석 (DSC)등을 통해 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

이전 실험에서 GA로 가교된 키토산 막은 기체투과막으로 사용할 만큼의 기계적 강도를 갖지 못하였고 따라서 이를 보완하기 위해 화학적 안정성이 뛰어난 친수성 고분자인 PVA와 블렌딩하여 막을 제조하였다. SEM 분석을 통해 PVA/CS 블렌드 막이 전체적으로 치밀한 구조의 dense 층을 형성함을 알 수 있었으며 두 고분자간의 상분리 현상은 관찰되지 않았다. Fig. 1에 가교된 PVA/CS 블렌드 막의 적외선 흡수 스펙트럼을 도시하였으며 1700-1750 cm^{-1} 에서 케톤기를 그리고 1230-1240 cm^{-1} 에서 아세탈 결합을 확인할 수 있다. 따라서 PVA와 키토산의 가교가 일어났음을 알 수

있다. 또한 제조된 막의 함수율을 측정한 결과 NaOH 처리를 하지 않은 경우 chitosan의 비율이 증가함에 따라 함수율이 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 친수성이 강한 키토산염의 함량이 증가함에 따라 일어난 결과로 해석되며 반면에 NaOH 처리를 한 PVA/CS 블렌드 막의 경우에는 키토산의 함량이 증가함에 점차적으로 함수율이 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 가교에 의해 PVA의 -OH기가 감소하였으며 또한 NaOH 처리에 의하여 키토산염이 키토산 형태로 전환됨에 따라 함수율이 감소하는 것으로 사료된다.

앞의 함수율 데이터로부터 NaOH 처리를 하지 않은 막의 경우에는 점차적으로 증가하는 경향을 나타내었으므로 키토산 함량이 증가함에 따라 더 높은 투과도를 나타내며 반대로 NaOH 처리를 한 막은 점차 투과도가 감소할 것이라는 예측이 가능하다. 그러나 기체투과 실험 결과(Fig. 2) 염기처리 되지 않은 키토산 막 (salt form)의 경우에는 키토산의 함량이 증가함에 따라 기체 투과도가 증가하는 경향을 보였으며 질소의 경우에 더 큰 증가율을 나타내었다. 따라서 키토산 함량이 증가함에 따라 이산화탄소에 대한 선택도는 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 막의 키토산 함량이 증가함에 따라 함수율(수투과도)이 증가하였기 때문으로 사료된다. 반면에 0.25 M NaOH 용액으로 24시간 동안 처리된 막의 경우에는 막의 함수율은 다소 감소하였으나 키토산 함량이 증가함에 따라 기체 투과도가 증가하는 경향을 보였으며 이산화탄소에 대해 더 큰 증가율을 나타내었다. 따라서 키토산 함량이 증가함에 따라 이산화탄소에 대한 선택도는 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 다음의 아민의 이산화탄소 흡수 메커니즘을 통하여 설명될 수 있으리라 사료된다.



즉, 키토산 함량이 증가함에 따라 물분자와 함께 투과하는 이산화탄소에 대한 막의 친화도가 커짐에 따라 막의 투과성능이 향상됨을 알 수 있다. 반면 키토산의 아민기가 이미 염형태로 존재하는 경우에는 이러한 반응이 저해되므로 막의 이산화탄소에 대한 친화도가 저하되는 것으로 사료된다.

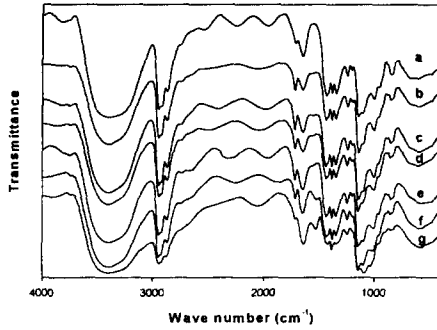


Fig. 1. FT-IR spectra of PVA/Chitosan blend M/Bs (after cross-linking)

- (a) PVA(100wt.%) (b) PVA(99wt.%) : CS(1wt.%) (c) PVA(97wt.%) : CS(3wt.%)
 (d) PVA (95wt.%) : CS (5wt.%) (e) PVA (90wt.%) : CS (10wt.%)
 (f) PVA (80wt.%) : CS (20wt.%) (g) PVA (50wt.%) : CS (50wt.%)

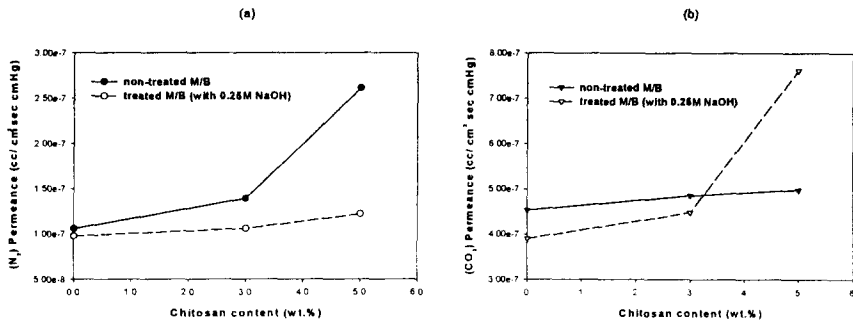


Fig. 2. Variation of gas permeance according to the content of chitosan (a) N₂ (b) CO₂

4. 참고 문헌

1. 한국전력공사 기술연구원, 발전소배가스의 CO₂ 분리회수 기술 조사(1993).
2. Akira Ito, Makoto Sato, and Tomotoshi Anma, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **248**, 85 (1997).