

산소부화를 위한 Polycarbonate/Metal Salt 막의 제조

서성훈, 이우태
전남대학교 화학공학부

Preparation of Polycarbonate/Metal Salt Membranes for oxygen enrichment

Sang-Hun See, Woo-Tai Lee
Dept. of Chem. Eng. Chonnam National Univ.

1. 서론

막에 의한 기체 분리는 에너지가 절약되는 분리방법으로 많은 학자들에 의해 시도되어 왔다[1-2]. 그 중에서도 산소 분리는 투과성이 향상되면 분리 계수가 낮아지는 단점 때문에 고농도의 산소가 필요하지 않은 의료 및 연소분야와 순산소 제조의 중간 단계로 이용되고 있다. 현재 산소 부화막으로 사용되고 있는 실리콘 고무막은 다른 소재에 비해 투과계수는 크지만 분리계수가 낮기 때문에 보다 뛰어난 산소 부화막의 개발이 필요하다. 이러한 목적으로 신소재의 개발과 제막 기술에 대한 연구가 수행되고 있다 [3]. 신소재의 하나로서 산소배위성의 금속착체를 이동 캐리어로 이용하는 연구가 시도되었다[4-6].

본 연구는 산소부화막 소재로 Polycarbonate(PC)를 선택하였다. PC막은 높은 O₂/N₂선택도와 기계적 강도를 갖지만, 기체투과계수는 낮다. 기체 투과플럭스를 개선하기 위하여 PC용액에 비용매인 ethyl alcohol을 혼합하여 비대칭 다공성막을 제조하였다. 또한, 산소투과계수를 좀 더 향상시키기 위해 산소 carrier로 전이 금속염(metal salt)인 cupric chloride(CuCl₂)를 첨가한 분리막을 제조하였다. 제조된 막의 성능은 기계적 강도, SEM분석을 통한 막의 구조를 조사하고, 투과계수 및 분리계수를 측정하여 검토하였다.

2. 실험

PC 막은 PC/CH₂Cl₂ 용액에 비용매인 C₂H₅OH을 첨가한 고분자용액을 유리판 위에 캐스팅한 후, 메탄올(CH₃OH) 용액 속에서 겔화시키는 상전환 법에 의해 제조하였다. 또한, PC/CH₂Cl₂/C₂H₅OH 용액에 금속염을 DMF에 용해시킨 후 첨가하여 위와 같은 방법으로 제조하였다. 이 연구에서는 금속염으로 CuCl₂를 사용하였다. 기체투과 실험은 용적형 투과 실험장치에 의해 온도 10~55°C와 압력 2~5atm에서 수행하였다. 투과셀은 stainless steel 재질이며, 유효투과면적은 12.56cm²이고 기체 투과량의 측정은 용적법을 이용하였다. 산소와 질소의 투과 실험은 시간에 따라 투과량을 측정하여 투과 곡선을 그리고 이 곡선으로부터 투과 계수와 확산계수를 구하였다. 또한, 비용매 첨가와 금속염 첨가에 따른 기계적 강도와 막의 구조의 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

PC에 비용매 C₂H₅OH 첨가하여 25°C에서 투과실험을 한 결과 첨가량에 따른 산소 및 질소의 투과계수와 분리계수는 Fig. 1과 같다. 그림에서 비용매 첨가에 따라 투과계수는 증가하고 분리계수는 감소하였다. 이 결과로부터 에탄올 7wt%가 첨가된 막을 선택하여 금속염을 첨가하였다. Fig. 2.~Fig. 4.는 금속염을 첨가하지 않은 PC막과 첨가된 PC막의 산소와 질소의 투과계수(P), 확산계수(D), 용해도계수(S)를 나타낸 것이다. 각각의 투과계수(P), 확산계수(D), 용해도계수(S)는 압력차 Δp 의 영향을 받지 않고 거의 일정함을 알 수 있고, 금속착체를 함유한 PC막이 첨가되지 않은 PC막보다 투과계수가 상당히 증가함을 알 수 있다. Fig. 5.는 위의 결과로부터 금속염 첨가에 따른 산소, 질소의 투과계수와 분리계수를 나타낸 것이다.

5. 참고문헌

1. Sun-Tak Hwang and Karl Kammer Meyer, "Membranes in separation", Robert E. Krieger Publishing Co. (1984).
2. W. H. Isalski(Ed.), "Separation of Gases", Oxford Sci. Publication (1989).
3. Stern, S. A. , Shah, V. M. , and Hardy, B. J. , Structure-Permeability relationships in silicone polymers , J. of Polymer Sci. , 25 , 1263-1298 (1988).

4. Nishide, H. , Kawakami, H. , Sasame, Y. , Ishiwata, K. , and Tsuchida, E. , Facilitated transport of molecular oxygen in cobaltporphyrin / poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) , J. of Polymer Sci. , 74 , 71-82 (1992).
5. Lai, J. Y. , Chen, S. H. , Lee, M. H. and Shyu, S. S. , Preparation of polycarbonate / metal salt gas separation membranes, J. of Appl. Polymer Sci. , 47 , 1513-1522 (1993).
6. Kamizawa, C. , Matsuda, M. , Lee, W. T. , Mizukami, F. , and Niwa, S. , Preparation of oxygen enrichment membrane containing fixed metal complex carriers, Membrane , 15(1) , 34-38 (1990).

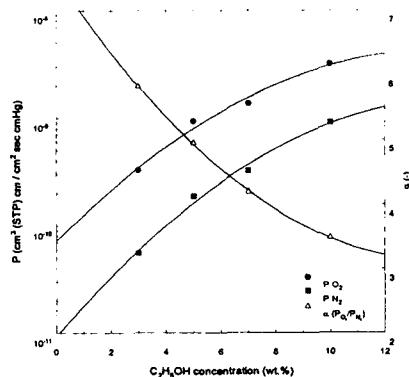


Fig. 1. Relationship between the separation factors and the permeability coefficient of O_2 , N_2 under various C_2H_5OH addition wt.% in PC membrane at 25°C, 3 atm

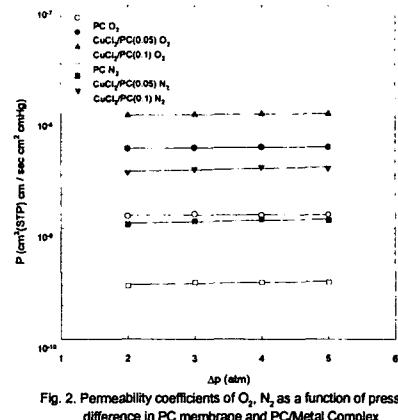


Fig. 2. Permeability coefficients of O_2 , N_2 as a function of pressure difference in PC membrane and PC/Metal Complex membrane at 25°C.

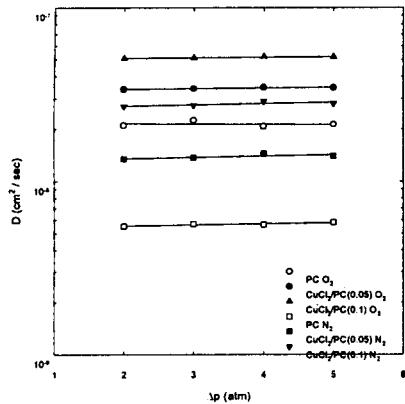


Fig. 3. Diffusion coefficients of O₂, N₂ as a function of pressure difference in PC membrane and PC/Metal Complex membranes at 25°C.

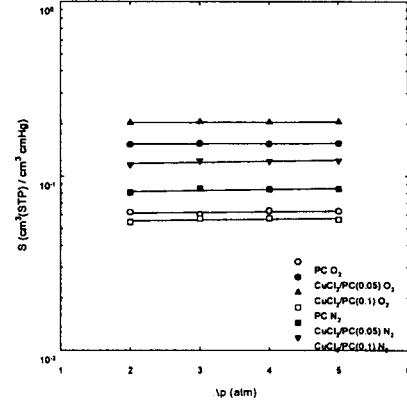


Fig. 4. Solubility coefficients of O₂, N₂ as a function of pressure difference in PC membrane and PC/Metal Complex membranes at 25°C.

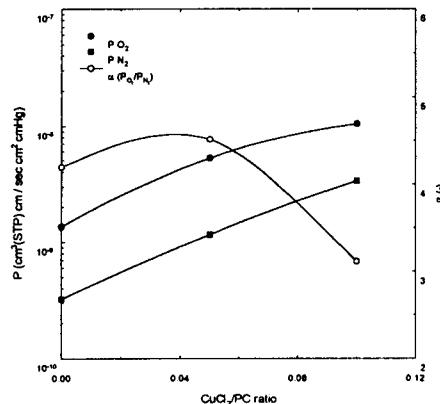


Fig. 5. Relationship between permeability coefficients of O₂, N₂ and separation factors in PC membrane and PC/Metal Complex membrane at 25°C, 3atm.