

온실기체분리용 폴리이서설폰 중공사막 제조

김정훈¹, 최승학¹, 손우익¹, 이수복¹, 이용택², 김진수³, 강득주⁴

¹한국화학연구원 계면공학연구팀

²충남대학교 화학공학과

³에너지관리공단 청정자원팀

⁴(주) 제이오

Preparation of Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes for Flue Gas Separation

Jeong-Hoon Kim¹, Seung-Hak Choi¹, Woo-Ik Sohn¹, Soo-Bok Lee¹,

Yong-Taek Lee², Jin-Soo Kim³, Deuk-Ju Kang⁴

¹ Interface Materials & Engineering Lab,

Korea Research Institute of Chemical Technology

² Department of Chemical Engineering, Chung-Nam National University

³ Cleaner Energy Use & Resources Tech. R&D Management Team,
Korea Energy Management Corporation

⁴ JEIO Co. Ltd

1. 서론

최근 이산화탄소는 메탄, 오존, 산화질소, CFC등의 온실기체 중 약 50%를 차지하는 물질로서, 이들로부터 야기되는 지구온난화 문제는 엘 리노 및 라니냐 현상 등 현재 지구의 이상기후에 많은 영향을 미치고 있 어, 이에 대한 대책으로 1992년 6월 브라질 리오에서 채택된 기후 변화 협약, 1997년의 교토의정서, 2000년의 G8환경장관회의 등 일련의 국제협 약은 이산화탄소의 저감기술에 대해 국제적인 협약(Green Round)을 강제 하였다. 이에 따라 이산화탄소의 배출량에 대한 규제가 가시화되고 있다.

이산화탄소 배출원으로부터 CO₂ 만을 분리 회수하는 기술 중에서 막분리 기술은 작은 장치규모, 운전비용, 환경친화성 등의 장점으로 중·소 규모의 이산화탄소 배출원(예를 들면 중·소규모 화력발전소)에 비교우위가 있으므로 이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 막분리법에는 촉진수송 막, 막접촉기, 무기막, 고분자막 등 여러 가지 기술이 있지만, 발전소 및 제철소 등의 산업현장에서 발생하는 이산화탄소의 엄청난 배출량을 고려하

면 넓은 막면적을 가진 막모들의 대량생산이 가장 용이한 고분자막을 이용한 중공사형 막기술이 아주 중요하다고 볼 수 있다.

본 연구에서는 온실기체회수를 위한 막분리플랜트를 개발하기 위한 전단계로, 현재 상업화된 막소재중에서 높은 이산화탄소/질소의 분리특성(선택도 40-60, 투과도 3 barrer)과 이산화탄소에 대한 높은 가소화압력(25-50bar)을 가진 것[1-2]으로 알려진 엔지니어링 플라스틱인 폴리에서설폰을 대상으로 건·습식방사법에 의한 비대칭구조의 기체분리용 중공사막의 제조기술에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 비대칭구조의 중공사막의 제조

본 실험에 사용한 중공사의 제조장치는 본 연구팀에서 직접 설계하여 제작하였다(그림 1). 중공사의 제조과정을 설명하면 다음과 같다. PES(Ultrason E 2020P, BASF, Germany)를 휘발성 유기용매(아세톤), 비휘발성 유기용매(NMP), 비용매(에탄올)의 혼합용액에 일정한 농도로 녹여 방사용액을 제조하며 물/유기용매를 혼합해 내부응고제를 만들었다. 이들을 저장탱크에 담고 기어 펌프와 질소 bombe를 사용하여 이중관형 노즐을 통해 일정 높이의 air gap을 지나 외부 응고액이 담긴 1차 침전조에 방사한다. 응고과정 중의 중공사를 2차 침전조 내의 권취장치를 통해 응고시키며 응고된 중공사는 연속적으로 텐션 조절기능을 갖는 dancing roll을 거쳐 bobbin에 감겨진다. 방사가 끝난 후 감겨진 중공사막은 일정 길이로 절단한 후 냉수에서 세척하고 온수 속에서 처리하여 잔여 유기용매를 완전히 제거한다. 중공사막에는 제조과정 중에서 핀홀과 같은 defect가 형성될 수 있으므로 본 실험실에서 제작된 연속코팅장치를 이용하여 중공사막 외부를 실리콘 수지/헥산 용액으로 코팅을 한 후 150℃에서 용매를 증발시켰다. 그 후 진공에서 완전히 건조한 다음 중공사 형태의 모듈로 제작하여 투과 테스트한다. 중공사막의 코팅은 다우코팅사의 SYLGARD 184를 n-hexane에 5wt%로 녹인 용액을 사용하였다.

2-2. 중공사막의 기체투과특성조사

중공사막은 중공사 형태의 시험용 소형 모듈을 만들어서 측정한다. 중공사막의 순수 기체에 대한 투과도를 25℃에서 공급측 압력이 1atm에서 10atm의 범위에서 변화시키면서 측정하였다. 소형 모듈에 쓰

여진 중공사의 가닥수는 6가닥이고 유효길이는 15-20cm로 하였다. 분리막의 면적은 단지 중공사의 외경을 기준으로 계산하였다. 사용된 기체는 이산화탄소/질소가 주로 사용되었으며, 산소, 질소, 메탄, 수소 의 투과성도 조사되었다.

Pressure-normalized flux $(P/L)_i$ 는 bubble flow meter 측정법에 의해 측정되는데 다음과 같은 식에 의해 계산된다.

$$\left(\frac{P}{L}\right)_i = \frac{Q_i}{\Delta p \cdot A}$$

여기에서 Q_i 는 표준온도와 압력하에서 기체 I의 volumetric flow rate이며, Δp 는 transmembrane pressure drop이고 A 는 막면적이다. Pressure-normalized gas flux는 흔히 GPU(1 GPU = 1×10^{-6} cm³(STP)/(cm²·s·cmHg) 단위로 표현된다.

비대칭 구조의 중공사막의 ideal separation factor($\alpha_{A/B}^*$)는 다음과 같은 식에 의해 계산된다.

$$\alpha_{A/B}^* = \frac{P_A}{P_B} = \frac{(P/L)_A}{(P/L)_B}$$

3. 결과 및 토론

여러 가지 조건하에 제조된 중공사의 투과특성과 막단면 구조, 막 제조의 안정성을 고려했을 때 최적의 PES 중공사막은 PES/Acetone/NMP=30/35/35 방사용액을 사용하여 방사높이 30cm에서 방사된 후 최종적으로 실리콘 코팅되어 제조된 것이다. Table 1.에 제조된 중공사막의 실리콘 코팅전과 코팅후의 이산화탄소/질소의 선택투과도, 산출된 외부스킨층의 두께를 정리하였다. 이 조건에서 제조된 중공사막 투과도는 25 GPU, 이산화탄소/질소의 선택도는 40 정도의 값을 보였다. PES 중공사막의 내경/외경은 200/400 μ m이고 외표면의 선택층의 두께는 0.1 μ m 였다. 상업화된 일본의 Ube사의 폴리이미드 중공사막(중공사의 내경/외경: 200/400 μ m, 분리성능: CO₂ 투과도 60 GPU, CO₂/N₂ 선택도: 30)와 미국 Air Products & Chemicals사의 폴리설폰 중공사막(분리성능: CO₂ 투과도 40 GPU, CO₂/N₂ 선택도: 25)에 비교했을 때 이러한 상업화된 막에 필적할 만한 우수한 규격과 성능을 나타내었다.

4. 참고문헌

1. I. Pinnau, J. Wind and K. V. Peinmann, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 2028(1990)
2. 함문기, 손우익, 김정훈, 이용택, 이수복, *멤브레인*, Vol.10, No.3, 130 (2000)

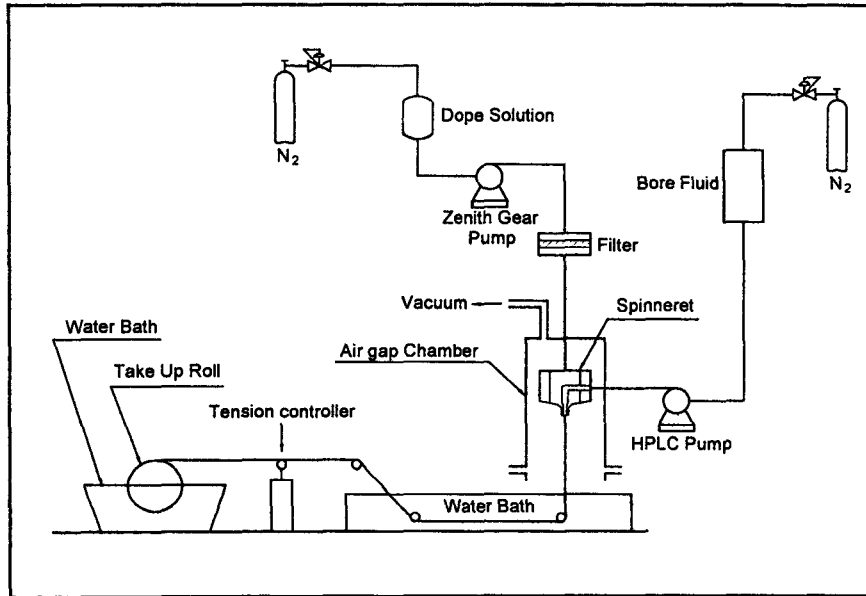


그림 1. 중공사막 제조장치 개략도

Table 1. 최적화된 조건하에서 얻어진 중공사막의 투과특성