

에틸렌/질소 분리용 중공사형 복합막의 개발

최승학, 장봉준, 김정훈, 이수복, 구자경*, 강득주**
한국화학연구원 화학기술연구부, *한국기술교육대학교 응용화학공학과
**(주) 제이오

Development of Hollow Fiber Composite Membrane for Ethylene/Nitrogen Separation

Seung-Hak Choi, Bong-Jun Chang, Jeong-Hoon Kim, Soo-Bok Lee,
Ja-Kyung Koo*, Deuk-Ju Kang**
Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of
Chemical Technology
*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of
Technical and Education
**JEIO Co. Ltd

1. 서론

지금까지의 막을 이용한 분리공정은 수처리 분야에 초점이 맞춰져 있었고, 상업적으로도 상용화되어왔다. 그러나 최근 들어 기체분리에 관한 많은 연구가 진행되고 있을 뿐 아니라 상업적으로도 관심의 대상이 되고 있다. 그 관심이 성공으로 이어지기 위해서는 기계적, 화학적으로 안정하며, 높은 선택도와 함께 높은 투과도를 갖는 막을 안정적으로 제조 하는 기술의 개발이 시급하다. 보다 높은 투과도를 얻기 위해서 막은 비대칭막이나, 복합막의 형태로 제조된다[1]. 복합막은 얇은 선택층과 기계적 강도를 높이기 위한 미세다공성의 지지체로 이루어진 형태로 투과도와 선택도는 막 재질과 막의 두께에 의해 좌우되며 두 가지의 성질을 함께 높이기 위해서 상부의 선택층은 결점(defect)없는 박막을 이루어야 한다. 그리고 지지체는 기계적 강도와 기체투과에 저항으로 작용해서는 안 될 정도의 높은 기공율(porosity)을 가지고 있어야 한다. 복합막은 크게 두 가지 경우로 나눌 수 있다. 하나는 전통적으로 상전이법을 통해 제조된 비다공성의 얇은 선택층을 갖는 비대칭막을 이용한 질소, 산소, 수소 등의 분리방법이다. 이때 사용되는 코팅은 비대칭막에 존재할 수 있는 결점을 제거하기 위한 실리콘 코팅으로 실리콘 코팅자체가 막의 분리성능(투과도나 선택도)에 결정적 영향을 미치지

않는다[2]. 또 하나의 복합막은 마찬가지로 상전이법을 통해 제조된 다공성의 지지체에 선택층을 코팅해서 사용된 선택층의 물질자체가 투과도와 선택도를 결정짓는 경우이다[3-4]. 본 연구에서는 이 두 경우 중에 후자에서 설명한 다공성의 지지체에 실리콘 코팅을 통해 에틸렌/질소를 분리하기위한 복합막의 개발에 관한 연구이다.

2. 실험

실험에 사용된 지지체는 PEI(Polyetherimide, Ultem 1000)로 General Electric사로부터 구입하여 사용하였으며, 사용하기 전에 150℃에서 5시간이상 건조하여 사용하였다. 용매로는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone, 덕산화학, 99.5%)을 전처리 없이 사용하였다. 그리고 첨가제의 효과를 알아보기 위하여 분자량 600의 PEG(Poly(ethylene glycol))를 사용하였다[5]. 고분자 용액의 조성은 PEI의 농도를 20wt%로 고정시키고 PEG의 첨가비율을 각각 0, 5, 10wt%로 증가시키면서 용액을 제조하였으며, 첨가제와 NMP를 먼저 70℃에서 완전 혼합시킨 용매에 PEI를 넣어 24시간 이상 완전히 용해시킨 후 사용하였다. 방사용액은 필터링을 하고 기포를 제거하기 위해 하루이상 방치한 후 그림 1에서와 같은 중공사 방사장치를 이용하여 중공사 지지체를 얻었다. 그리고 그 위에 이액형 PDMS (Polydimethylsiloxane, Sylgard-184)를 주재:경화제의 비를 9:1로 혼합하고 n-hexane에 일정농도로 용해시켜 복합막을 제조하였다[6]. 이때 코팅속도와 코팅용액의 농도에 따라 코팅층의 두께가 결정되게 된다.



그림 1. 중공사제조장치



그림 2. 연속코팅장치

그림 2는 본 연구에 사용된 연속코팅장치의 사진이다. 제조된 복합막의 구조는 SEM을 통하여 확인하였다. 그림 3에서 보는 것과 같이 2 μ m정도의 PDMS가 코팅된 복합막을 성공적으로 제조하였다. 제조된 복합막의 성능은 그림 4와 같은 장치를 통해 에틸렌과 질소 순수 기체를 통과시켜 투과실험을 수행하였다.

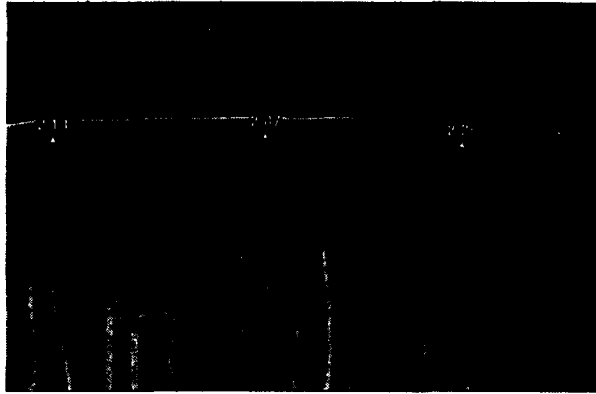


그림 3. PEI 중공사 복합막

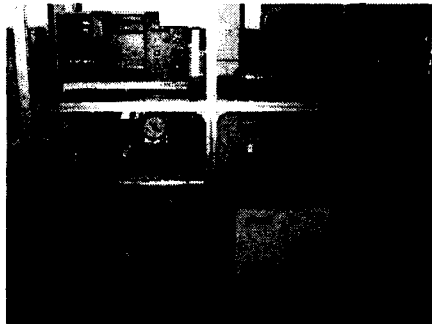


그림 4. 중공사 복합막 기체투과실험장치

4. 결과 및 토론

PEI 다공성 지지체위에 PDMS를 얇게 코팅한 복합막을 성공적으로 제조하였다. 제조된 복합막을 통한 에틸렌과 질소의 순수기체 및 혼합기체에 대한 투과 테스트를 수행하였으며 현재 중공사형 복합막을 $0.1\text{-}1\text{m}^2$ 정도의 막 면적을 갖는 모듈로 제작하고 휘발성 유기화합물(VOCs)에 대해서 온도와 압력변화에 따른 중공사 복합막의 투과거동에 관한 연구를 진행 중에 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발 사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비지원(BC1-107)으로 수행되었습니다.

www.cdrs.re.kr

5. 참고문헌

1. D. Bhaumik, S. Majumdar and K. K. Sirkar, "Pilot-plant and laboratory studies on vapor permeation removal of VOCs from waste gas using silicone-coated hollow fibers", *J. Membrane Sci.*, 167, pp. 107 (2000)
2. M. K. Hahm, W. I. Shon, Y. T. Lee, I. H. Kim, J. H. Kim, and S. B. Lee, "Preparation of asymmetric polyethersulfone membrane and its gas separation performance", *Membrane J.*, 10, pp. 130 (2000)
3. J. S. Cha, V. Malik, D. Bhaumik, R. Li, and K. K. Sirkar, "Removal of VOCs from waste gas streams by permeation in a hollow fiber permeator", *J. Membrane Sci.*, 128, pp. 195 (1997)
4. I. Blume, K. V. Peinemann, I. Pinnau, and J. G. Wijmans, *US Patent* 4,990,255, Jun 5 (1990)
5. I. C. Kim and K. H. Lee, "Effect of poly(ethylene glycol)200 on the formation of a polyetherimide asymmetric membrane and its performance in aqueous solvent mixture permeation", *J. Membrane Sci.*, 230, pp. 183 (2004)
6. H. J. Shin, S. H. Choi, J. H. Kim, I. J. Park, S. B. Lee, J. S. No, and D. J. Kang, "Permeation behavior of Olefin/Nitrogen gases through siloxane based polymeric membranes", *Membrane J.*, 13, pp. 246 (2004)