

PE5) 폴리술폰, 폴리이서술폰 기체 분리막의 오존 개질 반응과 온실가스 분리 특성

Ozonation and Separation Properties of Greenhouse Gases through Polysulfone and Polyethersulfone Gas Separation Membranes

황은진 · 이상윤 · 이광우

(주)리가스 가스분석과학연구소

1. 서 론

고분자 기체 분리막을 이용한 온실가스 처리는 저에너지 공정으로 중/소규모의 회수시설 설치에 유리하여 많은 응용 연구가 진행되고 있다. 또한 환경친화적인 방법으로 안정적이며 공급기체의 조성 변화에 대처가 유리하여 여러 종류의 온실가스 처리가 용이하다. 분리막을 이용한 지구온난화 가스의 처리는 이산화탄소를 대상으로 한 연구를 중심으로 진행되어 왔으며, 최근 들어 지구온난화지수(global warming potential, GWP)가 큰 온실가스의 처리 기술이 주목받고 있다. 현재까지 지구온난화지수가 큰 가스의 처리는 소각 등의 방법에 의존하였으며 이는 분리막법과는 달리 에너지 소모가 크고 이차 오염을 발생시키는 한계점을 갖는다.

본 연구에서 이용한 기체의 분리막 투과 분리특성을 나타내는 파라미터인 투과도는 다음과 같이 표현된다. 기체의 투과도, Q는 GPU (gas permeation unit) 단위를 사용한다.

$$1GPU = \frac{10^{-6} \text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^2 \times \text{s} \times \text{cmHg}}$$

A기체와 B기체의 분리 선택능을 나타내는 기체 투과 선택도 (selectivity, α)는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha_{A/B} = \frac{Q_A}{Q_B}$$

2. 연구 방법

본 연구는 기체 분리용 고분자 분리막을 base material로 하여 오존을 이용한 개질 반응을 유도하고 그 전후의 각종 온실가스 분리 특성의 변화를 관찰하였다. 분리막은 폴리술폰(polysulfone) 고분자, 폴리이서술폰(polyethersulfone)으로 막을 제막하여 사용하였다. 제막된 분리막은 온실 가스의 투과 분리능을 평가한 후 오존화 반응을 실시하였다. 오존화 반응의 조건으로 3000 ppm의 일정한 농도의 오존을 막의 표면에 천천히 흘려주며 막 표면에서의 반응을 유도하였다. 반응이 완료된 후 온실 가스 투과 분리능을 재평가하여 막의 개질 반응이 온실가스 투과 분리 특성의 변화에 미치는 영향을 평가하였다. 본 실험의에서는 질소, 산소, 헬륨과 함께 온실가스인 이산화탄소, 아산화질소(N₂O), 과불화메탄(CF₄), 과불화에탄(C₂F₆), 육불화황(SF₆)을 측정 대상 가스로 이용하였다.

실험이 완료된 막은 FTIR/ATR법을 이용하여 표면의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 개질 반응 시간에 따른 각종 가스와 질소의 선택도 변화를 나타낸 것이다.

오존화 이전에 질소보다 빠른 투과 속도를 보이던 가스들(O₂, CO₂, N₂O, He)의 경우(선택도가 Gases/N₂로 표현됨), 대부분 오존화에 따른 분리선택도의 증가가 발견되지 않았다. 예외적으로 헬륨은 오존화 이후 그 분리 특성이 15% 이상으로 비약적으로 증가함을 확인하였다. 한편 오존화 이전에 질소

보다 느린 투과 속도를 보이던 가스들(CF₄, C₂F₆, SF₆)의 경우(선택도가 N₂/Gases로 표현됨), 오존화에 따라 분리능이 증가함을 확인하였다. 이 결과는 오존화 반응을 통해 일어난 기체 분리막 구조에 변화가 고분자 사슬의 free volume의 감소를 수반하여 생긴 현상으로 추측된다. 오존화 이후 기체의 분리선택도의 증감폭이 각 기체의 critical volume과 상관관계가 있는 것으로 보아 free volume의 감소 가설을 뒷받침할 수 있다.

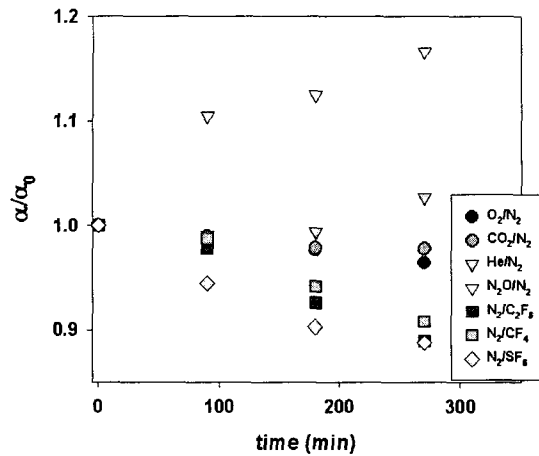


Fig. 1. Change of gas selectivity before and after ozonation of polysulfone membranes.

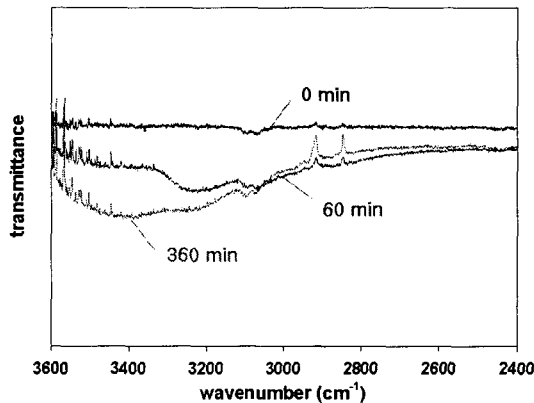


Fig. 2. FTIR/ATR spectra of polyethersulfone membranes as a result of ozonation process.

그림 2에서 보는 바와 같이, 오존화 반응은 -OH 작용기의 발현을 유도하였다. 오존화 반응의 시간에 따라 그 정도가 증가함을 확인하였으며 추가적인 연구를 통하여 온실가스 분리 특성의 최적화 조건을 모색할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구의 결과로 온실가스 특히 투과도가 낮은 불소계 온실가스의 분리막 분리 투과 특성이 오존화 반응에 따라 변화하며, 분리 선택성이 증가하는 것을 확인하였다. 이는 반도체 공정 등 한정 배출원에서 지구온난화지수(GWP)가 큰 온실 가스 분리, 회수에 사용할 수 있는 고성능 막의 개발에 고분자 막의 오존화 반응이 응용될 수 있음을 의미한다.