

기체투과에 의한 Silicone Rubber Membrane의 기능성 시험

이 승 범 · 홍 인 권[†]

단국대학교 공과대학 화학공학과

(1997년 12월 19일 접수)

Performance Test of Silicone Rubber Membrane by Gas Permeation Method

Seung Bum Lee and In Kwon Hong[†]

Dept. of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received December 19, 1997)

ABSTRACT

The permeation of gas through polymer membrane at temperatures above its glass transition, generally occurs by a solution-diffusion mechanism. This mechanism is performed by the affinity difference between polymeric materials and gas molecules, and various technologies, such as copolymerization, impregnation and so on, have been researched to improve the affinity of polymeric material for the gases.

In this study, permeability and selectivity for some gases were obtained from steady-state rates of gas permeation through silicone rubber membrane which is prepared by supercritical fluid extraction method. The permeability was measured by the volumetric method proposed by Barrer. Permeability was increased generally with temperature and permeation pressure. Silicone rubber membrane shows a higher permeability to CO₂ than to O₂, N₂. This results probably reflect the relatively high solubility of CO₂ in silicone rubber membrane, which is due to the affinity of CO₂ molecules. Since separation powers of CO₂/N₂, CO₂/O₂ were more than 200, and 100, respectively, it is able to separate CO₂ from the air, and the optimum temperature and pressure was 328.15 K, 60 cmHg respectively.

In future, it is possible that the silicone rubber membrane can be used for separation or concentration of CO₂ through experiment for mixed gas separation.

I. 서 론

Membrane공정은 분리에 따른 상변화가 없기 때문에 종래의 분리법에 비하여 에너지 소비가 적으며 설비투자자와 운전비용이 적게 든다는 장점이 있다. 초기에 상업화에 이용된 membrane공정으로는 MF (microfiltration), UF (ultrafiltration)와 같이 다공

성 membrane을 이용한 정수나 폐수처리 공정 등이 있으나, 최근 들어 membrane공정 중에서 기체 분리에 대한 관심이 증가하면서 높은 투과도와 선택도를 가진 membrane에 대한 연구가 활발하게 진행되었다. 일찍이 100여년 전부터 고분자 membrane을 이용한 기체 분리 개념이 있었지만 실제적으로 기체 분리공정을 위한 고분자 membrane을 사용하게 된 것

은 10여년 전부터이다. 상업적으로는 생산성의 효율을 높이고 산업전반에 널리 응용할 수 있도록 분리능이 개선된 membrane의 개발에 초점을 두어왔다.¹

기체분리용 membrane의 종류에는 기체분자의 크기에만 의존하는 다공성 membrane과 기체분자와 membrane의 친화력의 차이에 의해 분리되는 비다공성 membrane이 있다. 다공성 membrane의 경우에는 균일한 기공을 갖는 membrane의 개발에 그 역점을 두고 있는 반면에 비다공성 membrane의 경우에는 주로 고분자물질을 이용하는데, 고분자물질과 기체분자와의 친화력을 향상시키기 위해 공중합과 같은 다양한 변형에 대한 연구가 진행되고 있다. Kammermeyer²는 silicone rubber가 고무상태에서 비교적 느슨한 구조와 활발한 열적 분자 운동 때문에 다른 고분자 물질들에 비해 월등히 좋은 투과 특성을 나타낸다고 보고하였다. 그리고 M. Mulder 등³은 silicone rubber를 이용하여 313.15K에서 여러 기체와 증기들의 용해도와 투과도를 측정하였으며, S. A. Stern 등⁴은 silicone rubber의 결사슬을 변화시키면서 투과도와 선택도의 변화에 대해 발표하였다. 또한 R. W. Baker 등⁵은 공기중의 휘발성 유기용제를 silicone rubber를 이용하여 분리할 수 있다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 silicone rubber-탄산칼슘 시편을 이용하여 초임계유체 추출방법에 의해 silicone rubber membrane을 제조하고,⁶⁻⁷ 제조된 silicone rubber membrane에 다양한 기체를 투과시켜 기체종류별 분리능을 확인하여 기체분리 membrane으로의 이용 가능성을 제시하고자 하였다. 또한 membrane 분리공정에서의 운전조건을 변화시켜 membrane의 분리능이 가장 높은 최적 조건을 찾고자 하였다.

II. 비다공성 membrane의 투과 메커니즘

Membrane에서의 기체투과는 크게 용해-확산(solution-diffusion) 모델과 기공(pore)모델로 설명할

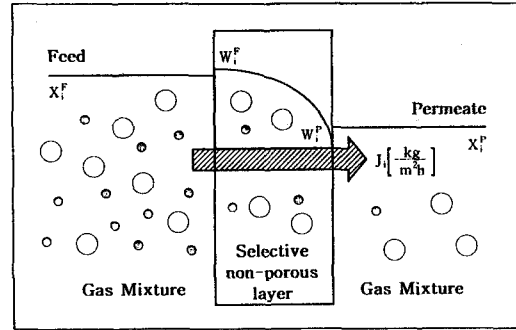


Fig. 1. The solution-diffusion model describing mass transport in nonporous membranes.

수 있다. 용해-확산모델은 10Å 이하의 기공을 갖는 비다공성 membrane에서의 기체투과를, 기공모델은 다공성 membrane에서의 기체투과를 설명하는 모델이다.⁸ 용해-확산 모델은 Fig. 1에서와 같이 기체가 membrane표면에 용해되고, 용해된 기체는 membrane내로 확산하여 투과되는 메커니즘으로서 용해도와 확산정도에 따라 선택적 분리가 이루어진다. 따라서 비다공성 membrane을 통과하는 기체의 투과성은 작은 기공으로 인한 기체분자의 마찰저항, membrane의 구조적 성질 및 형태, 투과하는 기체의 성질, membrane과 투과 분자간의 상호작용 등에 영향을 받게 된다.⁹ 이러한 기체투과는 자유부피이론(free volume theory)과 이중수착이론(dual sorption theory)으로 설명할 수 있다. 자유부피이론에 따르면 고분자 사슬의 열운동이 고분자의 밀도변화를 일으켜 자유부피 또는 기공이 생성되고, 이 자유부피 또는 기공을 통해 투과기체가 확산되어지므로 membrane을 구성하는 고분자 사슬의 강직성, 가교성, 분자간 힘 등에 영향을 받게 된다. 또한 투과기체의 크기에 따라 이동할 수 있는 최소의 공간, 즉 임계 자유부피가 존재하여야 하며, 이와 같은 자유부피를 통하여 기체분자가 확산하는 경우에 확산계수는 다음과 같은 관계가 성립된다.¹⁰

$$D = \frac{1}{6} \phi \delta^2 \dots \dots \dots (1)$$

여기서 ϕ 는 기체의 도약반도이고, δ 는 도약거리이다. 도약거리는 기체분자가 한 평형의 위치로부터 다음의 평형위치로 도약할 공간의 수에 비례한다. 이중 수축이론은 Henry의 법칙을 따르는 기체분자가 용해되는 용해 메커니즘과 Langmuir형의 수축 등온선을 따르는 단층흡착개념을 도입한 것으로 용해-확산 모델은 온도에 의존하는 투과계수 P 를 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.¹⁰

$$P = D_0 S_0 \exp\left[-\frac{E_p}{RT}\right] \dots\dots\dots (2)$$

여기서 D_0 와 S_0 는 각각 확산계수와 용해도 계수를 나타낸다. E_p 는 $E_D + \Delta H_s$ 로 표현되고 E_D 는 확산에서의 활성화 에너지이고 ΔH_s 는 용액의 엔탈피이다. 식 (2)는 membrane으로 이용된 고분자의 성질이 고무상(rubbery state) 혹은 유리상(glassy state)에 있는지에 따라 기본적인 표현이 변화하게 된다.

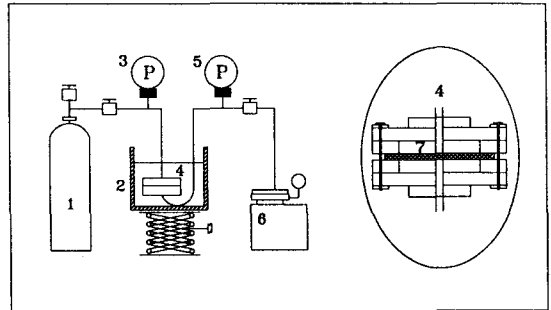
III. 실험

1. 시편의 제조

Silicone rubber-탄산칼슘 시편은 탄산칼슘((주)동양화학, 99%)을 silicone rubber에 균일하게 분산시켜 제조하였다. Silicone rubber와 탄산칼슘의 균일한 혼합을 위해 실험실용 kneader를 이용하였는데, gum 형태의 silicone rubber를 kneader에 넣은 후 탄산칼슘을 silicone rubber의 70wt.%까지 조금씩 첨가해 주면서 온도를 448.15K로 올려 3시간 충분히 혼합해 주었다. 혼합된 silicone rubber-탄산칼슘을 500g 채취하여 가류제(crosslinked agent)인 2,5 dimethyldihexane을 5.5g 가하여 roll mill에서 1시간동안 혼합시킨 후 두께 12mm 금형을 이용하여 448.15K, 38bar의 압력으로 10분동안 성형하여 시편을 제조하였다.

2. 실험 장치와 측정방법

초임계유체 추출(supercritical fluid extraction)방



1. Gas cylinder
2. Water bath
3. Gas supply gauge
4. Permeation cell
5. Vacuum gauge
6. Vacuum pump
7. Membrane
P : Pressure regulator

Fig. 2. Gas permeability apparatus.

법에 의해 제조한 silicone rubber membrane의 기체 투과계수를 측정하기 위한 실험장치는 Barrer에 의해 고안된 volumetric method를 이용하여 제작하였으며,^{11~13} 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 외경 1/4" 스테인레스 관을 사용하여 연결된 투과측정 cell의 직경은 55.85mm로 하였다. 저압부측의 부피는 49.61cm³이며, 대류현상을 감소시키기 위해 cotton wool을 충전시켰다. 운전 조건중의 하나인 온도를 일정하게 유지시키기 위해 항온조를 이용하였다. 실험에 이용된 silicone rubber membrane은 308.15K, 272bar에서 3시간 동안 탄산칼슘을 추출하여 제조하였으며,^{6~7} 직경이 80mm, 두께가 12mm인 것을 사용하였다. 또한 membrane 저압부에 구리망을 지지시켜 membrane이 압력차에 의해 늘어지는 것을 방지하였다. 초기 저압부는 진공펌프를 이용하여 진공상태를 유지하였고, 고압의 실린더로부터 압력 조절기에 의해 조절되어 공급되는 기체는 가압부와 저압부의 압력차가 일정한 가운데 membrane을 통과하게 되는데, 압력차가 일정하게 유지된 조건하에서 압력 gauge에 의해 membrane의 저압부에서 시간에 따른 압력의 증가를 측정하여 기체투과도를 측정하였다. 실험에 사용한 기체는 이산화탄소, 질소, 산소, 수소이다. 실험온도는 308.15, 318.15, 328.15K로 일정하게 유지하였으며, 가압부와 저압부의 압력차는 60,

75, 90cmHg이다.

IV. 결과 및 고찰

1. Silicone rubber membrane의 제조특성

Silicone rubber는 고분자중에서 기체의 투과도가 우수하여 기체분리용 고분자로 널리 이용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 silicone rubber에 탄산칼슘을 첨가하여 silicone rubber-탄산칼슘 시편을 제조한 후 초임계 이산화탄소를 이용하여 탄산칼슘을 추출하므로써 표면적이 증가한 membrane을 제조하였다.^{6~7} Fig. 3은 추출시간에 따른 탄산칼슘 추출량의 변화를 나타낸 그림이다. 추출시간이 증가함에 따라 탄산칼슘의 추출량은 증가하는 경향을 나타내었고, 추출량의 증가율은 3시간 이후에는 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 4는 일정한 온도에서 압력의 변화에 따른 BET 비표면적의 변화를 나타낸 그림이다. 압력이 172bar에서 312bar로 증가함에 따라 탄산칼슘의 추출량은 증가하여 silicone rubber의 표면적이 증가하였으나 277bar이상의 압력에서는 추출량의 증가율이

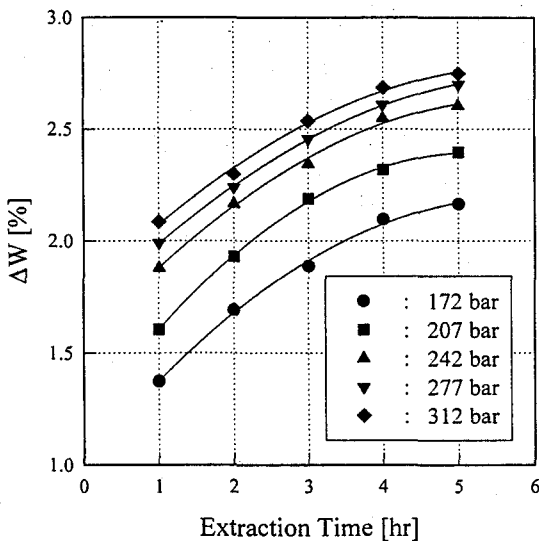


Fig. 3. Extract amount of CaCO₃ with extraction time.

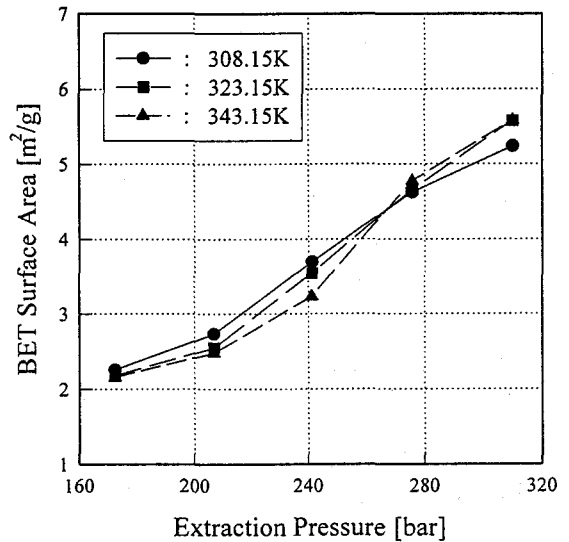
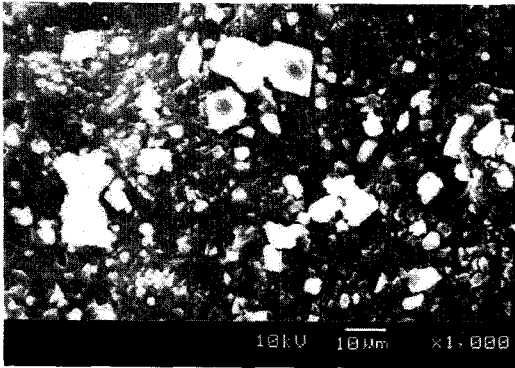


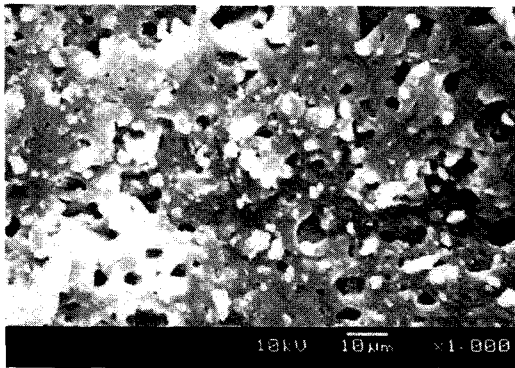
Fig. 4. BET surface area of silicone rubber membrane with extraction pressure.

감소하였으므로 운전조건은 277bar로 하였다. 추출 온도조건은 323.15, 343.15K에 비해 탄산칼슘의 추출량이 가장 많고 비표면적이 가장 큰 308.15K로 설정하였다. 따라서 308.15K에서 277bar의 압력으로 3시간 추출공정을 수행하여 silicone rubber membrane을 제조하였다. 이 때 membrane의 BET 표면적은 초기 silicone rubber-탄산칼슘 시편의 표면적 2.10m²/g에서 추출후 5.58m²/g으로 증가되어 큰 표면적을 갖는 silicone rubber membrane을 제조하였다.

Fig. 5는 탄산칼슘 추출에 따른 silicone rubber membrane의 기공형상 및 기공분포를 SEM(scanning electron microscopy)을 이용하여 관측한 사진이다. Fig. 5(a)는 추출전 시편의 사진으로 기공이 거의 없음을 알 수 있고, 사진에서 흰색결정은 탄산칼슘으로 시편에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다. Fig. 5(b)는 308K에서 277bar의 압력으로 탄산칼슘을 추출한 후 제조된 silicone rubber membrane의 단면 사진으로 추출전 시편에 비해 기공이 많이 형성되어 있음을 알 수 있었다.



(a) Silicone Rubber-CaCO₃ Composite Sheet



(b) Silicone Rubber Membrane

Fig. 5. SEM Micrographs of silicone rubber-CaCO₃ composite sheet and silicone rubber membrane.

2. 투과 계수의 산출

실험에 의해 측정된 $\Delta p/\Delta t$ 를 이용하여 다음과 같은 식으로 투과도(P)를 계산하였다.³

$$P = \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{V}{76(273+T)} \frac{l}{p_1 a} \dots\dots\dots (3)$$

여기서 V 는 저압부 측의 부피, l 은 면적 a 를 갖는 membrane의 두께, Δp 는 시간 t 동안의 저압부의 압력의 증가, T 는 저압부 측의 온도, p_1 은 가압부 측의 압력이다. 한편 투과 기체의 선택적 투과성은 선택도(selectivity) α 로 표현하며, 이는 각 조건에서 순수한 기체의 투과도의 비로 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha_{12} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{D_1 S_1}{D_2 S_2} \dots\dots\dots (4)$$

일반적으로 투과도와 선택도는 반비례 관계를 가지므로, 투과도와 선택도의 곱으로 표현한 분리능(separation power, SP)을 정의하므로써 최대 선택적 투과능을 예측할 수 있다.

$$SP = \alpha_{12} \times P_1 \dots\dots\dots (5)$$

3. 공정조건에 따른 투과도의 영향

기체투과 실험을 수행한 후 각 기체의 투과도를 Table 1에 나타내었다. Table에서 알 수 있듯이 이산화탄소가 다른 세가지 기체에 비해 3~6배 정도 투과가 잘 되었으며, 그 다음으로 수소, 산소, 질소의 순으로 큰 투과도를 나타내었다. 기체가 용해-확산 메커니즘에 의해 비다공성 silicone rubber membrane을 투과하는 경우 분자량이 가장 작은 수소가 가장 큰 투과도를 가져야 하지만, 다른 기체에 비해 분자량이 큰 이산화탄소가 가장 큰 투과도를 보인 것은 다른 기체에 비해 확산능은 작으나, silicone rubber membrane과의 친화력, 즉 상온에서 Hildebrand 파라미터(δ)가 이산화탄소, 산소, 질소순으로 12.3, 8.2, 5.3MPa^{1/2}

Table 1. Gas Permeability of Silicone Rubber Membrane

Temperature [K]	ΔP [cmHg]	Permeability [barrer]			
		CO ₂	N ₂	O ₂	H ₂
308.15	60	1802	288	524	450
	75	2609	314	633	601
	90	2772	347	678	813
318.15	60	1786	311	501	543
	75	2448	364	557	633
	90	2637	365	614	931
328.15	60	2014	318	496	674
	75	2386	405	525	751
	90	2619	460	597	924

*1 barrer = 10⁻¹⁰cm³(STP)/cm·sec·cmHg

로 상대적으로 커서 membrane 표면에 잘 용해되기 때문으로 사료된다.¹⁴ 이러한 투과도의 순서는 313.15K에서 순수한 silicone rubber의 투과실험 결과와 동일하였다.² 투과도의 가압부와 저압부의 압력차의 영향을 보면 질소와 수소의 경우에는 비례하였으나, 이산화탄소와 산소의 경우에는 오히려 반비례하였다. 순수한 silicone rubber의 경우 593cmHg까지 압력차의 영향이 거의 없었으나,⁴ 탄산칼슘이 첨가된 silicone rubber membrane에서는 어느 정도 압력차의 영향이 있음을 확인할 수 있었다. 각 투과기체의 최대투과도는 이산화탄소와 산소의 경우 328.15K, 65cmHg의 투과조건에서 각각 2772, 678barrer의 최대값을 나타내었고, 질소는 328.15K, 90cmHg에서, 수소는 328.15K, 75cmHg에서 각각 460, 931barrer의 최대값을 나타내었다.

4. 이산화탄소의 농축을 위한 공정조건의 결정

계산된 투과도로부터 각 기체들의 선택도와 분리능을 계산하였다. 여기서 선택도는 이상적인 선택도로서 단일 성분의 투과도의 비로 계산하였고, 분리능은 (5)식과 같이 투과도와 선택도와의 곱으로 표현하여 얼마나 큰 선택적 투과도를 갖는지를 나타내는 것이다. Fig. 6은 질소에 대한 이산화탄소의 선택도와 분리능을 나타낸 그림이다. 318.15K, 60cmHg에서 8.31의 가장 큰 선택도를 나타내었으나 이 조건에서 이산화탄소의 투과도가 상대적으로 낮았고 선택적 투과도를 나타내는 분리능은 328.15K, 60cmHg에서 $221.48 \times 10^{-8} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 의 값으로 최대값을 나타내었다.

Fig. 7은 산소에 대한 이산화탄소의 선택도와 분리능을 나타낸 그림이다. 318.15K, 90cmHg에서 선택도가 4.54로 가장 큰 값을 나타내었고, 최대 분리능은 328.15K, 90cmHg에서 $114.99 \times 10^{-8} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 의 값을 나타내었다. 그러나 328.15K에서 가압부와 저압부의 압력차의 영향이 거의 없어 질소의 최대 분리능을 나타낸 조건인 60cmHg를 선택

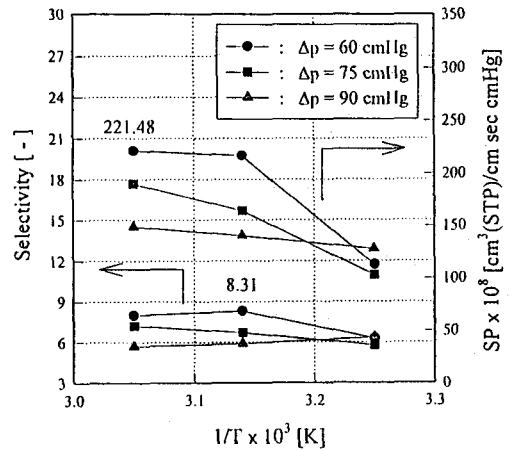


Fig. 6. Selectivity and separation power(SP) of (CO₂/N₂) by silicone rubber membrane.

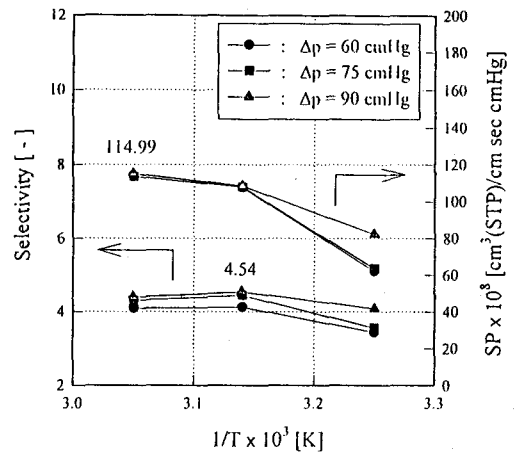


Fig. 7. Selectivity and separation power(SP) of (CO₂/O₂) by silicone rubber membrane.

할 수 있으며, 따라서 이 조건에서 운전할 경우 공기(질소+산소)중의 이산화탄소를 분리해 낼 수 있을 것으로 사료된다. 그리고 다른 기체들 사이의 선택도와 분리능은 투과도의 차이가 크지 않기 때문에 1~2 정도의 선택도를 나타내었다. 선택도와 분리능은 운전 조건에 따라 어떠한 경향성을 나타내고 있지는 않지만 온도가 높을수록, 가압부와 저압부의 압력차는 작을수록 비교적 큰 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 328.15K의 온도에서 가압부와 저압부의 압력차가

60cmHg인 조건에서 이산화탄소에 대한 산소, 질소의 선택도와 분리능이 가장 큰 값을 나타내었다. 따라서 향후 실제 혼합기체에 대한 투과 실험을 수행하여 이산화탄소 분리 membrane으로서의 이용가능성을 제시하고자 한다.

V. 결 론

이상의 결과로부터 silicone rubber membrane이 기체분리용 membrane으로의 이용 가능성을 확인하였다. 각 기체의 최대투과도는 이산화탄소, 수소, 산소, 질소 순이었다. 또한 질소와 산소에 대한 이산화탄소의 분리능이 각각 200과 100이상을 나타내었으므로 공기중의 이산화탄소를 농축·분리할 수 있을 것으로 사료되고, 그 때의 최적 분리조건은 이산화탄소와 질소, 산소의 분리능이 가장 큰 값을 나타낸 328.15K에서 가압부와 저압부의 압력차가 60cmHg 이었다. 향후 혼합기체에 대한 실험을 계속 수행하여 대기중의 이산화탄소의 분리 및 농축공정에 silicone rubber membrane의 이용 가능성을 제시할 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원에 의해 이루어진 연구결과이며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Ho, W. S. W., Sirkar, K. K., "Membrane Handbook", Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, NY, 1992.
2. Kammermeyer, K., *Eng. Chem.*, **49**, 1685 (1957).
3. Mulder, M., "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwar Academic Publisher, Netherland, 1991.
4. Stern, S. A., Shah, V. M., and Hardy, B. J., *J. Polym. Sci.*, **25**, 1263 (1987).
5. Baker, R. W., Yoshioka, N., Mohr, J. M., and Khan, A., *J. Memb. Sci.*, **36**, 477 (1988).
6. Lee, S. B., Kim, H. J., and Hong, I. K., *Hwahak Konghak*, **34**(4), 401 (1996).
7. Lee, S. B., Kim, H. J., Jung, I. H., and Hong, I. K., *JIEC*, **1**(1), 83 (1995).
8. Takeshi Matsuura, "Synthetic Membranes and Membrane Separation Process", CRC Press, NY, 1994.
9. Hwang, S. T., Kammermeyer, K., "Membrane in Separation", Wiley Intersci., NY, 1975.
10. Crank, J., Park, G. S., "Diffusion in Polymer", Academic, NY, 1968.
11. Barrer, R. M., Skirrow, G., *J. Polym. Sci.*, **3**, 549 (1948).
12. Barrer, R. M., *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 628 (1936).
13. Rabek, J. F., "Experimental Methods in Polymer Chemistry", Wiley Intersci., NY, 1979.
14. Barton, Allan, F. M., *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesive Parameters*, Florida : CRC Press, Inc., 1985.