

1. 서 론

온실가스 배출에 따른 규제가 본격화되면서 전 세계적으로 온실가스 문제를 해결하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 여러 가지 분리기술 중에서 막 분리기술은 에너지 소모가 적고, 장치의 간편화 및 소형화가 용이하며, 운전조작이 간편하고 운전조건의 변화에도 유연히 대응할 수 있다는 장점이 있어 많은 연구가 진행되고 있다[1~4].

비대칭 분리막은 일반적으로 상전환법에 의해 제조되는데, 이 방법은 크게 건식 상전환법, 습식 상전환법, 건/습식 상전환법으로 나눌 수 있다. 건식 상전환법은 고분자, 용매, 또는 비용매로 이루어진 캐스팅 용액을 비용매 증기에 접촉시키거나 캐스팅 용액을 공기중에 방치시켜 용매를 증발시켜 상전환을 유발하는 방법이다. 습식 상전환법은 캐스팅 용액을 직접 고분자의 비용매에 침전시켜 상전환을 유발하는 방법이다. 건/습식 상전환법은 캐스팅 용액을 일정시간 동안 공기 중에 방치하여 용매를 증발시킨 후 비용매에 침전시켜 고분자를 응고시켜 상전환을 유발하는 방법이다. 이런 상전환법에 의해 제조된 비대칭 분리막은 얇고 치밀한 구조를 갖는 표피(skin)층과 다공성 구조를 갖는 지지층으로 구성되며 얇은 표피층에서 기체 분리가 일어나고 지지층은 표피층의 지지역할을 하게 된다. 비대칭 분리막 제조에서 중요한 것은 표피층의 두께를 가능한 얇게 하면서 결점이 없게 제조하고 다공성의 지지층을 잘 발달시켜 기체투과 저항을 적게 하여 투과도를 증가시키면서 선택도를 유지시키는 것이다. 건/습식 상전환법을 이용하는 분리막 제조 방법이 표피층을 얇게 하고 결점이 적은 비대칭 분리막의 제조에 가장 적합하다[5~12]. 그러나 표피층이 얇고 결점이 없는 비대칭막의 제조는 매우 어렵다. 현재 상업용 비대칭 기체분리막 제조에 사용되고 있는 방법은 선택도가 높은 유리상 고분자를 이용하여 비대칭막으로 제조하고, 적당한 투과도를 가지나 낮은 선택도를 가지는 고무상 고분자를 비대칭막에 코팅하여 표피층의 결점을 보완하고 적절한 투과도와 선택도를 갖도록 하는 것이다[13~15].

분리막 제조 사용되는 고분자로는 polyimide, polysulfone, polyethersulfone (PES), cellulose acetate 등의 유리상 고분자와 실리콘 등의 고무상 고분자가 사용되는데 일반적으로 고무상 고분자는 투과도는 크지만 선택도가 낮고 기계적 특성 및 내열성 등이 유리상 고분자보다 낮아 비대칭막의 결점을 보완하거나 복합막을 제조하는 경우에 사용된다. 유리상 고분자는 이산화탄소의 분리용 기체분리막 제조 연구에 많이 이용

되고 있다[16~20]. 특히 polyimide 및 polysulfone계 고분자는 높은 기계적 강도 및 고온에 대한 내열성, 내화특성이 우수하여 현재 많은 연구가 수행되고 있다. Danial 등[21]은 여러 가지 고분자를 연구하여 PES가 가장 우수한 이산화탄소/메탄의 투과도와 선택도를 나타낸다고 발표하였다. Ingo 등[13]은 PES를 이용하여 건/습식 상전환법에 의해 비대칭막을 제조하고, 활성층(skin층)에 존재하는 결점을 보완하기 위하여 실리콘으로 막을 코팅하여 이산화탄소 투과도와 이산화탄소/질소의 선택도가 우수한 PES 비대칭막을 얻었다. 그러나 이들은 용매로서 methylene chloride, 1,1,2 trichloroethane 등을 사용하였고, 응고제로서 methanol, 2-propanol, n-hexane 등을 사용하였다.

본 연구에서는 막의 기본재료로서 이산화탄소/질소 기체혼합물에 대한 투과도와 선택도가 가장 우수한 것으로 알려진 PES를 사용하여 비대칭 기체분리막을 제조하는 건/습식 상전환법을 연구하였다. 본 연구에서 주로 사용한 용매/비용매 시스템은 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)/아세톤이며, 응고제로는 물을 사용하였고, 첨가제로서 에탄올을 사용하였다. 캐스팅 용액의 조성파 첨가제의 사용량 등을 변화시키면서 비대칭 구조를 갖는 평막을 제조하여 구조를 분석하고 투과성능을 평가함으로써 분리막 제조조건이 분리막 구조 및 분리성능에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 첨가제

본 연구에서 사용한 용매인 NMP(99.5%, TEDIA), Tetrahydrofuran(THF)(99.9%, TEDIA), 아세톤(99.7%, Junsei Chemical)과 첨가제인 에탄올(99.7%, 덕산) 등은 시약을 구입하여 전처리하지 않고 사용하였다.

2.2. 분리막 소재

본 연구에서 사용한 분리막 소재는 분리막용으로 개발된 PES(Ultrason E 2020P, BASF, Germany)이다. PES는 무정형의 고분자로서 유리전이온도가 225℃이고 다른 분리막 소재인 cellulose acetate, polycarbonate와 polyetherimide보다 hydrolytic stability가 뛰어나다. 분자 구조는 Fig. 1과 같다. PES는 porous flake형태로 수분을 제거하기 위해 130℃에서 24시간 건조하여 사용하였다.

2.3. 분리막의 제조

비대칭막의 제조는 건/습식 상전환법을 이용하여 제조하였다. 상전환법은 캐스팅, 용매의 증발, 응고.

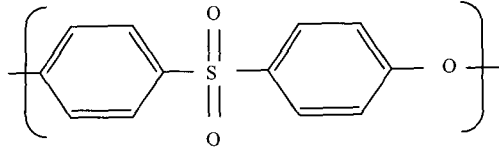


Fig. 1. Molecular structure of PES.

(coagulation), 건조의 4단계로 이루어진다. 용매의 증발 단계에서 얇은 표피층이 생성되며 응고 단계에서 대부분의 다공성 지지층 구조가 만들어진다.

PES/NMP/아세트/에탄올의 조성비를 변화시키며 고분자와 용액을 혼합하여 상온에서 24시간 교반하여 캐스팅용액을 제조한 뒤 24시간 방치하여 기포를 제거하였다. 이렇게 제조된 캐스팅용액을 상온에서 양 끝만이 일정 높이 테이프로 붙여진 유리판 위에 붓고 유리막대로 캐스팅하였다. 이렇게 캐스팅 된 막을 일정시간 상온에서 공기 중에 방치하여 용매를 증발시킨 후 응고제인 1차 증류수에 담가 응고시킨다. 응고제는 여러 차례 갈아주고 마지막으로 80℃의 물에 담가 용매를 제거하였다. 그 후 오븐에서 100℃로 건조하여 비대칭막을 제조하였다.

2.4. 막의 기체투과 실험

기체투과실험은 Fig. 2와 같이 제작된 투과 실험장치를 이용하여 고압법으로 측정하였다. 투과셀의 유효 막면적은 4.91cm²이고 기체투과실험을 하기 전에 각 기체를 1시간정도 흘려보내 주어 투과셀 안의 모든 공기를 제거하였다. 그리고 투과된 기체의 양은 bubble flowmeter를 이용하여 측정하였다.

투과도의 계산은 다음과 같은 식에 의해 계산된다.

$$P_i = \frac{q_i}{A \cdot \Delta p \cdot t}$$

여기에서 q_i는 기체 i의 투과부피이며, A는 기체가 투과하는 막의 유효 막면적, Δp는 막 상하부의 압력차, t는 기체 i가 투과부피 q_i를 통과하는데 걸리는 시간, P_i는 기체i의 투과도(Permeance)로 표현하며, 비대칭막의 특성상 두께를 측정할 수 없어 투과단위는 GPU(1×10⁻⁶ cm(STP)/(cm²·s·cmHg))를 사용한다.

또한 비대칭막의 이상선택도 (α)는 다음과 같은 식에 의해 계산된다.

$$\alpha = \frac{P_j}{P_i}$$

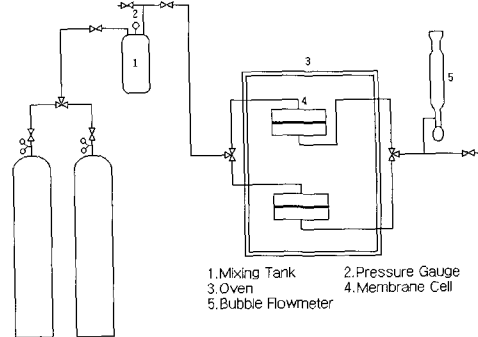


Fig. 2. Schematic diagram of gas permeation apparatus (1: Reservoir, 2: Pressure indicator, 3: Oven, 4: Membrane cell, 5: Bubble flow meter).

2.5. 실리콘수지 코팅

PES 기체분리막 표피층의 결점 보완 수단으로 실리콘수지 코팅의 영향을 알아보기 위해 실리콘수지 (polydimethylsiloxane, SYLGARD 184 Silicone Elastomer, DOW Corning Co.)를 n-hexane에 5wt%로 녹인 다음 막을 코팅한 후 상온에서 24시간 건조하여 투과 실험을 수행하였다.

2.6. 분리막의 구조 분석

분리막의 단면 구조를 주사현미경(SEM, XL-30S-FEG, Philips)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 용매의 선정

캐스팅 용액에 사용되는 용매와 비용매는 비대칭막의 구조와 성능에 큰 영향을 미친다. 만약 액상 응고법(aqueous coagulation)이 사용된다면 이들 용매들은 물과 혼합이 되어야 한다. PES 비대칭막의 제조에 사용된 용매의 휘발도 척도인 비점을 Table 1에 나타내었다. 그리고 PES의 용해 여부는 각 용매 45g에 PES 5g을 넣어 25℃에서 하루를 교반하여 완전하게 용해되는 것을 기준으로 판단하였다.

건/습식 상전환법은 캐스팅 용액을 만들 때 적어도 하나 이상의 휘발성 용매나 비용매가 사용되어야 한다. 일단 캐스팅된 막은 이 휘발성 용매의 증발에 의해 침전체에 담기 전에 바깥쪽 부위가 건식 상분리가 일어나게 되고 침전체에 넣으면 습식 상분리가 일어난다. 이 때 용매와 침전체와의 혼합성에 따라 막의 구조가 변하게 된다. 일반적으로 물과의 혼합성이

Table 1. Boiling points of common solvents and non-solvents used for the preparation of PES asymmetric membrane

Solvent	Boiling Point(°C)	Non-solvent	Boiling Point(°C)
NMP	202	Acetone	56.5
		Methanol	64.7
		THF	65.4
		Ethyl acetate	76.5
		Ethanol	78
		Methylethylketone	80

Table 2. Solubilities of PES in solvents

PES(wt%)	THF(wt%)	Acetone(wt%)	NMP(wt%)	Solubility
20	27		53	○
25	25		50	×
30	23		47	×
20		27	53	○
20		40	40	○
25		25	50	○
25		37.5	37.5	○
30		23	47	○
30		35	35	○
35		21.7	43.3	○
35		32.5	32.5	○

좋은 용매는 대부분 낮은 휘발도를 가진다. 이것은 용매가 높은 극성을 가지고 수소결합이 많은 반면 이들 분자간 힘이 휘발하려는 성질을 억누르기 때문이다 [10]. 일반적으로 사용되는 휘발성 용매로는 아세톤, THF 등이 사용되는데 이는 휘발도가 높으면서 물과의 혼합성이 양호하기 때문이다. 또한 휘발성 용매보다 휘발도가 낮은 용매로는 NMP, dimethylformamide 등이 사용된다.

아세톤, THF를 휘발성 비용매로 사용하고 NMP를 용매로 사용하여 PES의 농도와 용매의 농도를 변화시키면서 25°C에서 용해 여부를 실험해 본 결과 아세톤, NMP, PES 시스템은 PES의 함량이 35%까지도 용해시키는 반면 THF, NMP, PES 시스템은 PES의 함량이 25% 이상이 되면 상분리가 일어나 gel화 되는 현상을 나타내었다. THF를 휘발성 비용매로 사용하는 것은 막의 형성 및 용해도에 문제가 있다고 판단할 수 있다. 이 결과를 Table 2에 정리하였다. 그러므로, 본 연구에서는 아세톤, NMP, PES 시스템을 사용하였다.

3.2. PES의 함량에 따른 영향

캐스팅 용액의 고분자의 함량은 건/습식 상분리법에 있어서 중요한 매개변수 중의 하나이다. 일반적으로 고분자의 분자량, 용매의 점도, 온도 등이 중요한

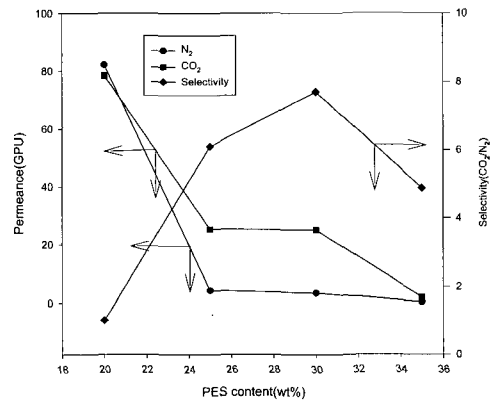


Fig. 3. Variations of permeance and selectivity according to PES content (Evaporation time: 30sec, acetone/NMP=1/2).

요인이지만 대개의 경우 고분자의 농도가 30% 이하인 경우가 적당한 캐스팅용액의 점도를 유지할 수 있고 또한 증공사막의 제조에도 가장 적당하다[10]. 캐스팅 용액의 고분자 함량의 영향을 Fig. 3에 나타내었다.

용매의 증발시간 즉, 건식 상전환 시간을 30초로 하고, 아세톤과 NMP의 비율 1:2로 하면서 PES 고분자의 함량을 20%~35% 범위에서 변화시키면서 분리

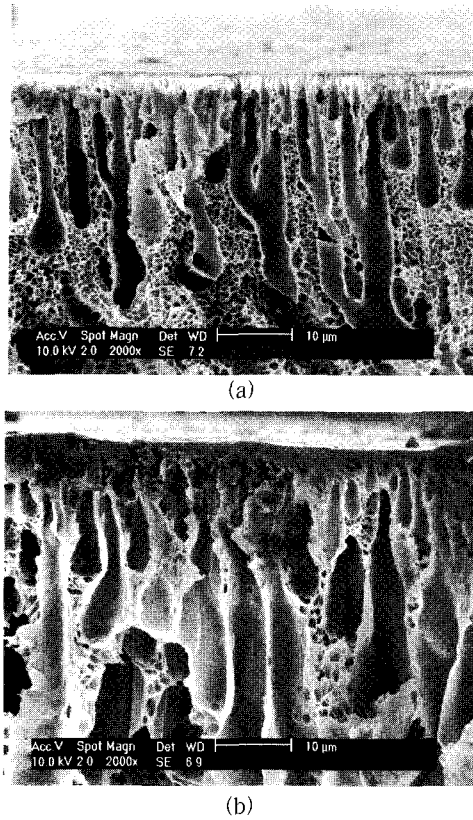


Fig. 4. Variation of membrane morphology according to PES content ((a) PES content: 20% (b) PES content: 30%).

막을 제조하여 CO₂와 N₂의 투과도 및 선택도의 변화를 측정하였다. 고분자 함량 30%까지는 고분자의 함량이 증가할수록 각 기체의 투과도는 감소하는 반면 선택도는 증가하는 결과를 보인다. 한편, 고분자 함량 30% 이상에서는 투과도와 선택도가 모두 감소한다. 고분자 함량 20%에서는 선택도가 1이하로 CO₂의 N₂에 대한 선택도가 없는 것으로 판단된다. 선택도가 1이하라는 것은 CO₂보다 오히려 N₂가 더 잘 투과한다는 것을 의미한다. 이것은 표피층에 결점이 있어 표피

층에서 용해 확산에 의한 기체의 선택적 투과가 일어나지 않기 때문으로 보인다. 이는 Fig. 4에 나타난 표피층의 주사현미경 사진에서 잘 나타난다.

고분자 함량이 20%인 Fig. 4 (a)의 사진에서는 표피층이 얇고 지지층의 finger void가 표피층에 거의 맞닿아 있거나 표피층이 없는 부분이 있고 이 부분으로 기체가 주로 투과하게 되므로 선택적 투과가 이루어지지 않는다. 이에 반하여, 고분자 함량이 30%인 Fig. 4 (b)의 사진에서는 표피층에 거의 맞닿아 있거나 표피층이 없는 부분을 볼 수 없다. 고분자 함량이 35%인 경우에 투과도가 급격하게 감소하면서 선택도는 오히려 약간 감소한다. 이 경우의 투과도가 급격하게 감소하는 것은 고분자 함량이 많아지면서 분리막 구조가 치밀해지기 때문이라고 할 수 있으며, 선택도가 감소하는 것은 분리막 표피층에 일부의 결점이 있기 때문일 것이라고 추정된다.

3.3. 용매의 함량에 따른 영향

휘발성 비용매와 용매의 무게비는 건/습식 상전환법에 의해 만들어지는 비대칭막제조에 있어서 또 하나의 기본적인 중요한 변수이다. 휘발성 비용매와 용매의 무게비에 의해 캐스팅 용액의 휘발도 및 응고율을 조절할 수 있기 때문이다. 일반적으로 비용매의 함량이 증가하면 용매와의 상호작용에 의해 용매의 용해력이 감소되어지고 이로 인하여 상전환이 빠르게 일어나게 된다. 아세톤/NMP 사용량 비가 1/2와 1/1인 경우에 용매의 증발 시간을 30초로 하고 PES 함량을 변화시켜 제조된 분리막들의 분리성능을 Table 3에 정리하였다.

용매의 증발 시간에 관계없이 아세톤/NMP의 비가 1/2에 비해 1/1일 경우에 기체의 투과도는 감소하고 선택도는 증가하는 경향을 보였다. 캐스팅 용액 중의 휘발성 용매인 아세톤이 비휘발성 용매인 NMP에 비하여 상대적으로 많지만, 건식 상전환 단계에서 유효 표피층의 두께가 두꺼워지고 치밀해져 얻어지는 분리막의 투과도는 감소하고 선택도는 증가한다. 또한, 아세톤/NMP의 비는 습식 상전환단계에서 용매

Table 3. Variations of permeance and selectivity according to acetone content (Solvent evaporation time: 30sec)

PES(wt%)	Acetone:NMP=1:2			Acetone:NMP=1:1		
	P _{CO2}	P _{N2}	$\alpha_{CO2/N2}$	P _{CO2}	P _{N2}	$\alpha_{CO2/N2}$
20	457.5	546.1	0.8	324.4	367.4	0.9
25	31.9	9.3	3.4	29.0	2.9	10.1
30	31.6	8.9	3.6	28.2	0.6	49.8
35	1.8	0.4	4.9	Not Detect		

Unit of P_i : GPU (= 10⁶cm³(STP)/(cm²·s· cmHg))

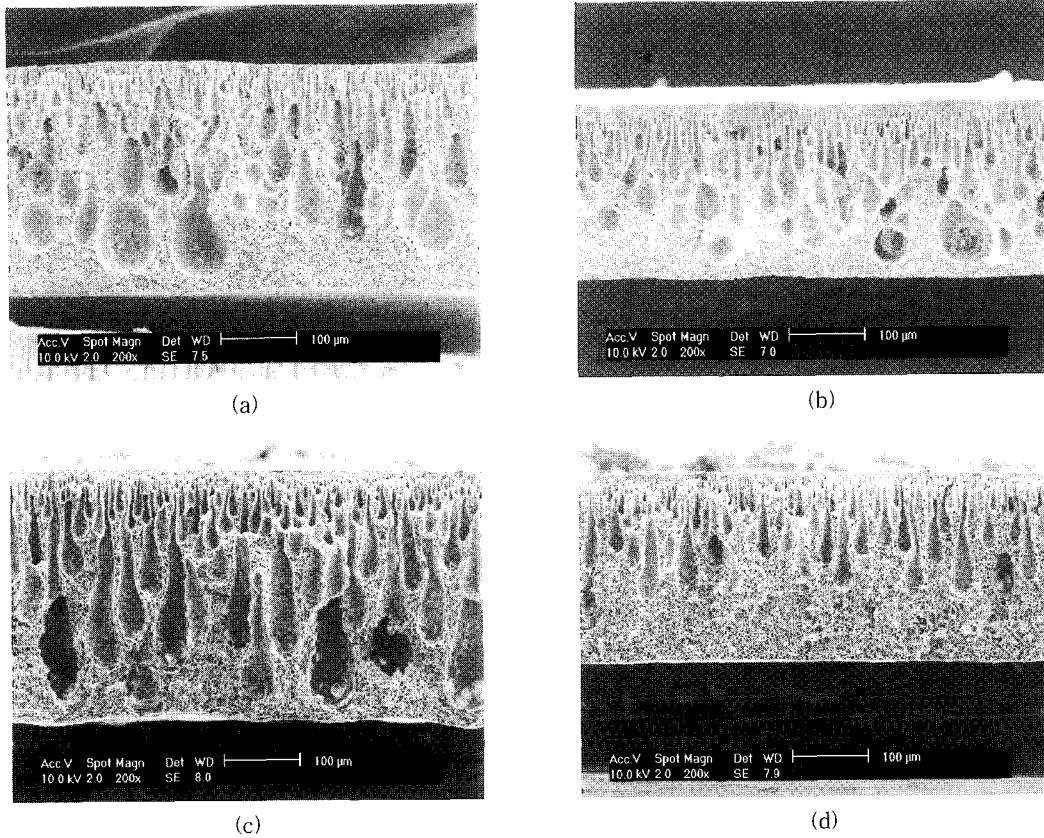


Fig. 5. Variation of membrane morphology according to acetone content (Evaporation time: 30sec, (a) PES content: 25%, acetone/NMP=1/2, (b) PES content: 25%, acetone/NMP=1/1, (c) PES content: 35%, acetone/NMP=1/2, (d) PES content: 35%, acetone/NMP=1/1).

Table 4. Variations of permeance and selectivity according to solvent evaporation time

PES (wt%)	Evaporation time = 5sec						Evaporation time = 30sec					
	Acetone:NMP = 1:2			Acetone:NMP = 1:1			Acetone:NMP = 1:2			Acetone:NMP = 1:1		
	P _{CO2}	P _{N2}	α _{CO2/N2}	P _{CO2}	P _{N2}	α _{CO2/N2}	P _{CO2}	P _{N2}	α _{CO2/N2}	P _{CO2}	P _{N2}	α _{CO2/N2}
20	457.5	546.1	0.8	324.4	367.4	0.9	78.5	82.2	1.0	23.5	23.2	1.0
25	31.9	9.3	3.4	29.0	2.9	10.1	25.3	4.2	6.1	22.6	0.6	38.2
30	31.6	8.9	3.6	28.2	0.6	49.8	27.2	3.3	8.3	21.2	0.3	61.4
35	-	-	-	-	-	-	1.8	0.4	4.9	Not Detect		

Unit of P_i : GPU (= 10⁶cm³(STP)/(cm²·s·cmHg))

및 비용매와 용고액 간의 치환속도에 영향을 미쳐 분리막의 지지층의 구조에 변화를 가져온다. Fig. 5에서 보는 것처럼 아세톤의 양이 증가하면 막내부에 finger void인 macro void가 감소하게 되는 것을 관찰할 수 있다. 이는 아세톤이 증가하면 물과의 치환율을 증가시켜 macro void의 감소를 가져오는 것으로 해석할 수 있다. 이는 또한 기체의 투과도를 감소시키는 요인이 될 수 있다.

이 실험 결과로부터 건조 상전환의 시간 즉, 용매의 증발시간이 증가할수록 투과도는 감소하고 선택도는 증가한다는 것을 충분히 예상할 수 있고 또한 습식 상전환 단계에서 아세톤의 사용량이 증가할수록 분리막 구조가 변하여 투과도가 감소하게 된다는 것을 예상할 수 있다. 이에 대한 실험결과는 Table 4에 정리하였다.

이 결과에서도 예상한 바와 같이 증발시간이 5초에

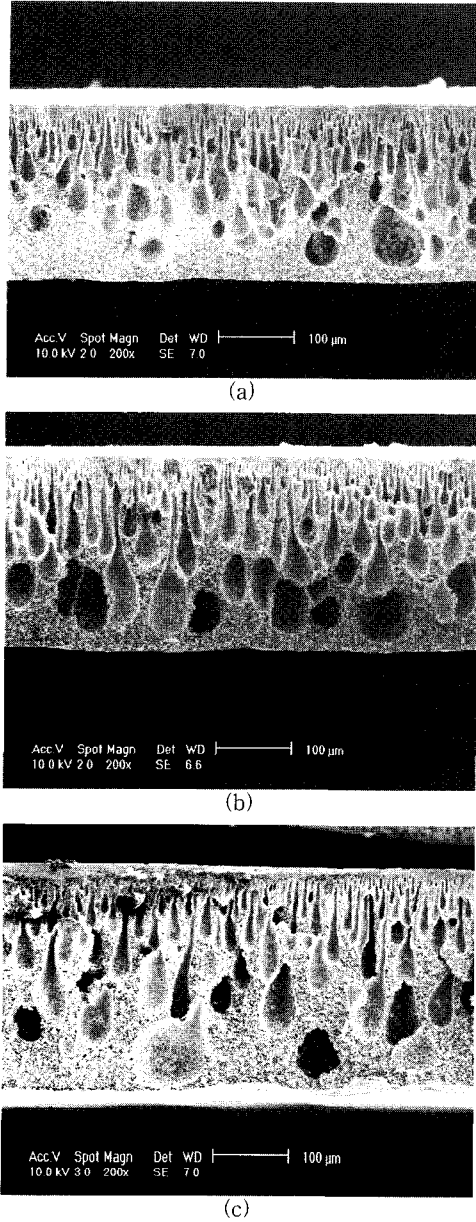


Fig. 6. Variation of membrane morphology according to ethanol content (PES content: 25%, evaporation time: 30sec, acetone/ NMP= 1/1, (a) ethanol content: 0%, (b) ethanol content: 5%, (c) ethanol content: 10%).

서 30초로 증가하였을 경우에 투과도는 감소하고 선택도는 증가한다는 것을 알 수 있다. Table 4에서 특히 주목할 것은 증발시간 30초, 아세톤/ NMP의 비가 1/1, PES고분자의 양이 30wt%인 경우에 제조된 분

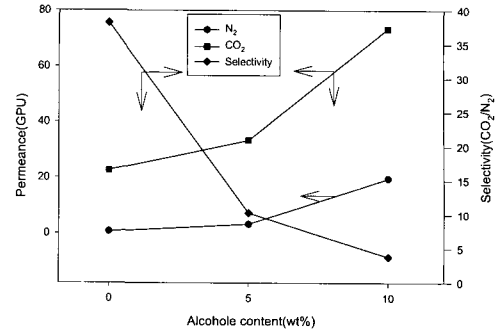


Fig. 7. Variation of permeance and selectivity according to ethanol content (PES content: 25%, evaporation time: 30sec, acetone/ NMP=1/1).

리막의 CO₂ 투과도와 CO₂/N₂의 선택도는 각각 21.2 GPU와 61.4이었다. 이 결과는 Ingo 등[13]이 얻은 결과보다 우수한 것이다.

3.4. 비용매 첨가제의 첨가 및 실리콘 코팅에 따른 영향

용매의 무게비 이외에 비용매 첨가제가 상전환법에 의해 만들어지는 비대칭막의 제조에 있어서 또 하나의 중요한 변수이다. 비용매 첨가제 또한 용매 및 비용매와 응고액 간의 치환속도를 조절할 수 있어 막의 구조를 변화시킬 수 있기 때문이다. 여기에서는 비용매 첨가제로 에탄올을 첨가하여 투과도 및 선택도의 변화와 막의 구조변화에 대하여 살펴보았다.

Fig. 6에는 비용매 첨가제인 에탄올의 사용량을 증가시키면서 제조한 분리막의 단면사진들을 나타내었다. 에탄올 함량이 증가하면서 finger like void인 macro void가 증가하는 경향을 볼 수 있다. 또한 Fig. 7은 비용매 첨가제인 에탄올의 사용량을 증가시키면서 제조한 분리막의 분리성을 나타내었다. 첨가제인 에탄올의 함량이 증가하면서 기체의 투과도는 증가하는데 반해 선택도는 감소하는 경향을 보인다. 이것은 에탄올의 함량이 증가함에 따라 내부 open cell 및 macro void가 발달하여 투과도가 증가하게 되고 막표면의 표피층에 성긴 구조를 형성시킴으로써 선택도의 감소를 유발하기 때문이다.

일반적으로 상전환법으로 제조되는 분리막은 핀홀과 같은 결점을 갖는다. 이러한 결점을 보완하기 위하여 기체분리막 제조에서 일반적으로 사용하는 방법은 실리콘 수지로 분리막 표면을 코팅하는 것이다. 본 연구에서도 제조된 분리막을 실리콘 수지로 코팅하여 그 효과를 검토하였다. Table 5에 비용매 첨가제인

Table 5. Effect of silicone coating on permeance and selectivity

Ethanol(wt%)	Before coating			After coating		
	P_{CO_2}	P_{N_2}	α_{CO_2/N_2}	P_{CO_2}	P_{N_2}	α_{CO_2/N_2}
0	22.6	0.6	38.2	21.0	0.5	38.9
5	33.3	3.2	10.3	31.2	1.1	29.3
10	73.4	19.5	3.8	38.7	1.4	28.2

Unit of P_i : GPU ($= 10^6 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$)

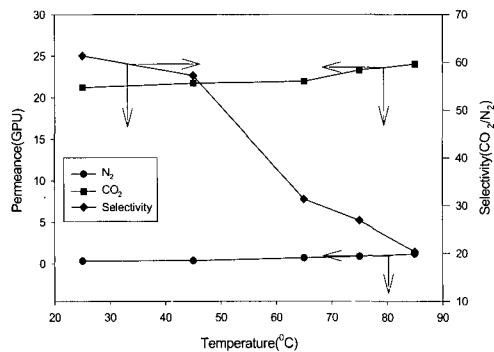


Fig. 8. Variation of permeance and selectivity according to temperature (PES content: 30%, evaporation time: 30sec, acetone/NMP=1/1).

에탄올의 사용량을 변화시켜 얻은 분리막의 코팅 전과 코팅 후의 분리성능을 비교하였다. 비용매 첨가제인 에탄올을 사용하지 않은 경우에는 코팅 전과 후의 분리성능에 차이가 없다. 비용매 첨가제를 사용하지 않은 경우의 분리막은 결점이 거의 없는 것 같다. 그러나, 비용매 첨가제가 많이 사용된 분리막일수록 코팅 전에는 선택도가 불량하였으나, 실리콘 수지 코팅을 함으로써 선택도가 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 실리콘 수지 코팅이 분리막의 결점을 보완하는데 아주 효과적임을 알 수 있다.

3.5. 분리막의 분리성능에 대한 온도의 영향

고분자 분리막을 투과하는 기체의 투과속도는 온도에 영향을 받는다. 온도는 기체의 분리막 표면의 용해 및 분리막 내에서의 확산에 영향을 줄 수 있다. 일반적으로 기체의 고분자에 대한 용해도는 온도가 증가하면 감소하지만, 고분자 내에서의 확산속도는 온도 증가에 따라 증가한다[22]. 즉, 온도 증가가 용해도 감소와 확산속도 증가의 어느 편에 더 큰 영향을 주는가에 따라 투과속도의 증감이 결정된다. PES 분리막의 분리성능에 대한 온도의 영향을 알아보기 위하여 실험에 사용한 분리막은 앞의 실험에서 가장 우수한 분리성능을 보인 분리막의 제조조건인 PES

30%, 아세톤/NMP의 비 1/1, 건조 상전환 시간 30초의 조건에서 제조된 비대칭막이었다. 그 결과는 Fig. 8과 같다.

Fig. 8에서 보듯이 온도가 증가할수록 이산화탄소와 질소의 투과도는 모두 서서히 증가한다. 이는 온도 증가에 따른 용해도의 감소 효과보다 확산계수의 증가 효과가 커서 겉으로 나타나는 투과속도는 증가하는 것으로 해석된다. 그러나, 이산화탄소/질소 선택도는 온도 증가에 따라 급격하게 감소하는 것으로 볼 수 있다. 온도 증가가 이산화탄소보다는 상대적으로 질소의 투과속도의 증가에 더 크게 기여하기 때문이다. 따라서, PES 기체분리막을 이산화탄소/질소 기체 혼합물 분리에 사용하는 경우에 조업 온도는 상온에 가까울 수록 유리하다.

4. 결 론

여러 가지 캐스팅 용액의 조성을 가지고 다양한 조건으로 비대칭구조의 PES 평막들을 제조하여 그 구조를 분석하고, 이산화탄소와 질소 기체의 투과특성을 조사하였다. 외표면에 치밀한 구조를 갖는 표피층과 finger like void를 갖는 다공성 지지층으로 구성되는 비대칭구조가 잘 발달된 이산화탄소/질소 기체혼합물에 대한 분리성능이 우수한 PES 분리막을 제조할 수 있었다. 이 분리막의 최적조건에서의 분리성능은 이산화탄소 투과도는 21.2 GPU이고, 이산화탄소/질소 선택도는 61.4 정도이었다. 캐스팅 용액 중에서 PES의 농도가 높아질수록 제조된 분리막은 투과도는 낮아지고 선택도는 높아졌다. 또한 동일 PES조성에서 휘발성 용매의 비율과 용매의 증발시간이 증가할수록 기체의 투과도는 낮아지고 선택도는 높아졌다. 이는 휘발성 용매의 양이 증가할수록 표피층이 두꺼워지고 치밀해지며 용매의 치환조건 변화로 finger like void인 macro void가 감소하기 때문이다. 비용매 첨가제를 첨가하는 경우에는 분리막의 형성과정에서 막 표면에 성긴 구조를 형성시켜 첨가제의 함량이 증가할수록 투과도는 높아지고 선택도는 낮아지는 경향을 보였다. 분리막의 결점을 보완하기 위한 실리콘 수지

코팅은 투과도를 감소시키지 않고, 선택도를 크게 증가시키는 효과가 있었다.

사용부호

- A : Effective membrane area [cm^2]
 P_i : Permeance of species I [$1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$]
 P_j : Permeance of species j [$1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$]
 q_i : Permeated volume of gas I [cm^3]
 Δp : Pressure difference between upstream and downstream [cmHg]
 t : Permeated time [s]

그리스 문자

- α : Ideal separation factor [-]

참 고 문 헌

- H. Matsuyama, M. Teramoto, and K. Iwai, *J. Memb. Sci.*, **93**, 237-244 (1994)
- M. Teramoto, K. Nakai, N. Ohnishi, Q. Huang, T. Watari, and H. Matsuyama, *J. Memb. Sci.*, **35**, 538-545 (1996)
- H. Matsuyama, A. Terada, T. Nakagawa, Y. Kitamura, and M. Teramoto, *J. Memb. Sci.*, **163**, 221-227 (1999)
- 이수복, 이용택외 11명, "조합형 이산화탄소 분리 회수 기술 개발에 관한 최종보고서", 97C-CD02-P-1 (1999)
- H. Yanagishita, R. Sotoaka, N. Nakayama, D. Kitamoto, and T. Nakane, 膜(MEMBRANE), **17**(3), 153-165 (1992)
- S. Perez, E. Merlen, E. Robert, J. P. Cohen Addad, and A. Viallat, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1621-1631 (1993)
- P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg, and J. Feijen, *J. Memb. Sci.*, **117**, 1-31 (1996)
- H. Hachisuka, T. Ohara, and K. Ikeda, *J. Memb. Sci.*, **116**, 265-272 (1996)
- C. Barth, M. C. Goncalves, A. T. N. Pires, J. Roeder, and B. A. Wolf, *J. Memb. Sci.*, **169**, 287-299 (2000)
- S. C. Pesek, Doctor thesis, The University of Texas (1993)
- W. J. Koros and G. K. Fleming, *J. Memb. Sci.*, **83**, 1-80 (1993)
- S. C. Pesek and W. J. Koros, *J. Memb. Sci.*, **88**, 1-19 (1994)
- I. Pinnau, J. Wind, and K.-V. Peinemann, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2028-2032 (1990)
- A. T. Mohammadi, T. Matsuura, and S. Sourirajan, *Gas. Sep. Purif.*, **9**(3), 181-187
- K. Kimmerle, T. Hofmann, and H. Strahmann, *J. Memb. Sci.*, **61**, 1-17 (1991)
- Y. Hirayama, Y. Kase, N. Tanihara, Y. Sumiyama, Y. Kusuki, and K. Haraya, *J. Memb. Sci.*, **160**, 87-99 (1999)
- G. T. Paulson, A. B. Clinch, and F. P. McCandless, *J. Memb. Sci.*, **14**, 129-137 (1983)
- K. Tanaka, M. Okano, H. Toshino, H. Kita, and K.-I. Okamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **30**, 907-914 (1992)
- S. A. Stern, Y. MI, and H. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **27**, 1887-1909 (1989)
- J. S. McHattie, W. J. Koros, and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 2618-2625 (1991)
- D. L. Ellig, J. B. Althouse, and F. P. Mccandless, *J. Memb. Sci.*, **6**, 259-263 (1980)
- R. R. Zolandz and G. K. Fleming editing by W. S. W. Ho, K. K. Sirkar, *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY (1992)