

폴리이서설폰 중공사막의 제조 및 O₂/N₂ 투과특성

박성률^{*,**} · 장봉준^{*} · 안효성^{*} · 김동권^{*} · 김정훈^{*,†}

*한국화학연구원 그린화학연구단 환경자원연구센터, **과학기술연합대학원대학교 청정화학 및 생물학과
(2010년 10월 26일 접수, 2011년 1월 10일 수정, 2011년 3월 17일 채택)

Preparation of PES Hollow Fiber Membranes and Their O₂/N₂ Permeation Properties

Sung-Ryul Park^{*,**}, Bong-Jun Chang^{*}, Hyoseong Ahn^{*}, Dong-Kwon Kim^{*}, and Jeong-Hoon Kim^{*,†}

*Environment and Resources Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

**Green Chemistry and Environmental Biotechnology, University of Science and Technology, Daejeon 305-333, Korea

(Received October 26, 2010, Revised January 10, 2011, Accepted March 17, 2011)

요약: 공기 중 산소의 분압이 높아지면 불연성인 질소의 감소로 높은 열효율을 낼 수 있으며, 고농도의 질소는 LNG선의 방폭기체 및 청과류의 신선도를 유지하는데 이용되므로 효율적인 공기 중의 산소/질소 분리 공정은 매우 중요하다. 분리막은 적은 에너지 소모로 산소와 질소를 동시에 분리·농축시킬 수 있다. 본 연구에서는 막 재료로 폴리이서설폰을, 방사용매로 NMP를 그리고 첨가제로는 비용매이면서 PES를 잘 팽윤시키는 Acetone을 사용하였다. 방사용액을 아세톤의 첨가량의 변화에 따라 0, 6.5, 15, 25, 31.5% (wt%)로 조절하여 제조하였고, 각 방사용액을 0~10 cm의 방사높이 변화에 따라 방사하였다. 제조된 중공사막은 실리콘을 코팅하여 산소 및 질소의 선택도 및 투과도를 코팅전후와 비교하여 조사하였다. Acetone의 함량 변화에 크게 관계없이 방사높이가 증가할수록 투과도는 감소하고 선택도는 증가하였다. 연신방법을 이용하여 방사한 결과 자유낙하(free fall)로 방사한 중공사막에 비해 선택도는 약간 감소하였지만 투과도는 증가하는 것으로 나타났다. 최적의 중공사막은 폴리이서설폰 37 wt%, Acetone 6.5 wt% NMP 56.5 wt%의 용액을 사용하였고, 실리콘 코팅 후에 외경 320 μm와 7.3의 O₂/N₂ 선택도 및 산소투과도 4.3 GPU의 우수한 성능을 나타내었다.

Abstract: Highly enriched oxygen is used in energy-efficient combustion due to decreased non-flammable nitrogen, while high purity nitrogen is used for explosion proof in the LNG ships and keeping the freshness of green stuffs. Membrane technology can be used in these O₂ and N₂ generation with low energy consumption. In this study, PES was used as a membrane material and 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and acetone were employed as a good solvent and non-solvent additive (swelling agent to PES), respectively. Dope solutions were prepared by changing the content of acetone (0, 6.5, 15, 25, 31.5 wt%) in 37 wt% PES solutions. Hollow fiber spinning was performed at 0~10 cm of air-gap distances for each dope solution. O₂/N₂ selectivity and permeability were investigated by comparing of hollow fibers coated or not by silicon. O₂/N₂ selectivity increased and permeance of O₂ and N₂ decreased with increasing air-gap height independently of acetone additions. Optimized PES hollow fibers were obtained with 37/6.5/56.5 wt% PES/acetone/NMP dope solution and 10 cm air-gap, which showed 7.3 of O₂/N₂ selectivity and 4.3 GPU of O₂ permeability after silicon coating.

Keywords: PES, acetone, elongation, O₂/N₂, hollow fiber

1. 서론

산소와 질소는 공기의 약 21%와 79%를 차지하고 있다. 고순도의 산소와 질소는 공기(혼합물)로부터 생산

되며(bulk chemical) 해당 산업에서의 생산량이 전 세계적으로 산소가 3번째, 질소가 5번째로 많은 것으로 보고된 바 있다[1]. 공기 중 산소의 분압을 높이면 불연성인 질소의 비율이 상대적으로 줄어들게 되므로 연소효율을 향상시킬 수 있다. 또한 활성슬러지법이나 생물학적막반응기(MBR)공법에서도 고농도의 산소는 산기관

†주저자(e-mail: jhoonkim@kriect.re.kr)

의 규모를 줄여 에너지를 절약할 수 있다. 고농도의 질소는 LNG선 등에서 방폭기체로 사용되며 청과류의 선도를 유지시켜 주는 충전제로 사용되고 있다. 고순도의 산소와 질소를 생산하는 공정은 주로 심냉법(Cryogenic)을 사용하고 있다. 하지만 심냉법의 경우 대표적인 에너지 집약형기술(Energy intensive technology)로써 에너지 소모가 매우 커 보다 경제적인 공법의 개발이 필요하다[2-5].

대표적인 저에너지 소모형 기술인 분리막은 2차 오염이 없고 무인, 건식 운전이 가능하며 사이즈가 작아 설치가 용이하면서 다른 플랜트에 부분적으로 하이브리드 시스템을 쉽게 구성할 수 있는 장점을 가지고 있다[6,7]. 분리막을 적용하여 가동되고 있는 산업분야는 공기분리, 수소회수, 천연가스 중의 산성가스 제거 등으로 알려져 있다[8]. 하지만 대규모로 사용되고 있는 산소와 질소 시장은 99.99% 이상의 고순도 산소 또는 99.5% 이상의 고순도 질소 등이다. 시장에 대응하는 고순도의 산소와 질소를 분리막을 이용하여 생산하는 기술은 현재까지는 경제적이지 못한 것으로 보고되고 있다. Puri 등은 산소를 분리막을 통해 경제적으로 얻기 위해서는 분리막이 산소와 질소의 선택도 4~6, 투과도는 250 Barrer 이상을 가질 것을 권했다[9]. 반면 질소 부화막은 1950년 Weller-Steiner의 비다공성 유기막을 이용한 산소와 질소의 분리 이후 질소의 농도를 95% 이상으로 부화시켜 농축된 공정을 만드는 질소 부화막이 많이 연구되었다[10]. 고순도 질소를 위한 질소 부화막은 산소에 비해 상대적으로 현재 기술로도 경제적인 생산이 가능하다[11]. 산업용 고순도 산소 이외에 산소 부화막은 친환경 산업의 영향을 받아 발전하기도 하였는데 현재는 순산소 연소, 분리막 산기관 등의 응용을 위해 연구범위를 넓혀가고 있다[12-14].

고분자 분리막 내에서의 기체의 거동은 투과도와 선택도의 반비례관계(trade off)에 놓여있다. 수많은 고분자 재료의 순수 기체 투과도와 선택도는 Lobeson이 제시한 upper bound 근처에서 대개 비슷한 성능을 나타내고 있으며 각 소재별로 산소, 질소, 메탄, 이산화탄소, 수소, 헬륨 등 투과거동이 매우 유사한 것으로 알려져 있다[15,16]. 고분자 소재별로 비슷한 성질을 나타내기 때문에 분리막의 제조 특성에 따라 우수한 고분자 소재를 분리막의 소재로 상용화 시켜 분리막의 개발이 가능하다. 분리막의 제조는 고분자/용매/비용매 삼성분계 열

역학적 관계에 따라 불안정한 영역에서 상분리가 일어나 고분자의 농도가 높은 부분과 낮은 부분이 발생하고 용매와 비용매의 교환에 의해서 완전한 상변화가 일어나게 된다.

현재 상용화 되어 사용되고 있는 고분자 소재 중 비교적 낮은 시기에 개발된 폴리이서설폰은 높은 유리전이 온도를 지니고 있어 열에 비교적 안정하며 설포닐기 양쪽에 배치된 벤젠링에 의해 전자의 이동이 용이하므로 화학적으로도 매우 안정하다. 또한 고분자의 구조상 매우 강직하여 산소/질소의 선택도가 뛰어날 뿐만 아니라 이산화탄소의 투과도 및 가소화 저항성이 우수한 것으로 알려져 있다[17-19]. Prism[®]이라는 상품명으로 판매되고 있는 분리막 모듈의 소재 폴리설폰은 비용매 휘발성 첨가제로 선형 알콜(Aliphatic alcohol)을 사용한 연구가 많이 진행되었다.

폴리이서설폰의 경우에도 선형 알콜 비용매 첨가제에 대한 연구가 많이 진행되어 메탄올 < 에탄올 < 프로판올 < 부탄올 등의 순서로 탄소의 수가 늘어갈수록 용매 비용매간의 용매교환 속도를 늦춰서 보다 두꺼운 선택층을 형성한다고 알려졌다 [20-23]. 하지만 폴리이서설폰의 높은 산소/질소 선택도에도 불구하고 낮은 투과도 등으로 인해 상용화되지 못하였고 제조 조건 및 온도, 압력, 농도 및 스테이지 컷 등에 운전 조건에 따른 연구가 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 산소/질소의 선택성이 높지만 아직 기체분리막으로 상용화되지 않은 폴리이서설폰을 막재료로, 방사용매로는 NMP를 그리고 첨가제로는 선형알콜 등의 첨가제가 아닌 비용매이면서 PES를 잘 팽윤시키며 휘발성이 좋은 Acetone을 사용하였다. 사용될 비용매 첨가제 Acetone은 용매인 NMP 및 비용매인 물과 친화력이 크고 선형 알콜류에 비해서 비점이 낮아 선택층 형성에 매우 유리할 것으로 판단된다[24-26]. 이에 따라 비용매 첨가제 Acetone의 비율을 조절하여 방사용액의 조성을 변화시키면서, 방사 높이의 차이, 연신의 유무, 실리콘 코팅조건 등의 조건을 달리하며 중공사막 분리막을 제조하고 평가하여 제조 및 투과특성을 살펴 보았다.

2. 실험

2.1. 폴리이서설폰 중공사막의 제조

실험에 사용된 폴리이서설폰 중공사막은 고분자 용

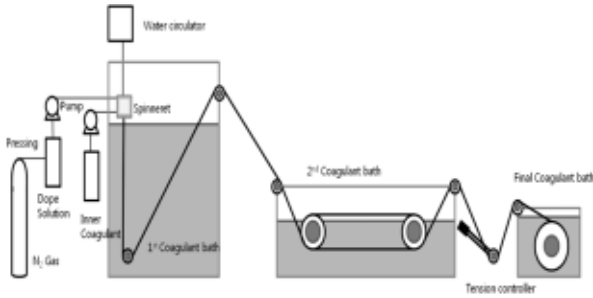


Fig. 1. Schematic diagram of spinning process of hollow fiber membranes.

액(dope solution)의 제조, 건-습식 상전이법(dry-wet phase inversion process)을 통한 방사(spinning), 잔류용매 제거, 건조, 코팅의 과정을 통하여 제조되었고 그 과정을 Fig. 1에 간략하게 나타내었다.

폴리이서설폰(4,100 P, Sumitomo chemical, Japan) 파우더는 제조사의 권유에 따라 140도에서 6시간 이상 건조하여 수분을 충분히 제거한 후 사용하였다. 용매로 사용된 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99.5%) 및 비용매 첨가제로 사용된 Acetone (99.5%)은 각각 덕산화학 및 삼전순약공업에서 구매하여 전처리 없이 사용하였다.

방사용액의 조성은 Table 1에 나타난 바와 같이 Acetone의 비율을 달리하여 충분히 건조된 PES 파우더 (37 wt%)를 NMP와 Acetone의 조성(wt%)이 각각 D-0 (63/0), D-1 (56.5/6.5), D-2 (48/15), D-3 (38/25) 그리고 D-4 (31.5/31.5)로 이루어진 용매에 녹여 제조하였다. 제조 시 기계식 교반기(Mechanical stirrer)와 항온조를 이용하여 균일한 성장(Homogeneous)을 갖도록 하였다. 각 방사용액은 불순물의 제거를 위해 120 mesh의 다공성 금속 필터(sintered metal)를 통과 시킨 후 사용하였다. 또한 제조된 방사용액은 기포의 제거를 위해 하루 동안 감압하여 기포를 부상시켜 제거하였다. 내부용고제(bore fluid)는 NMP와 2차 증류수를 80 : 20 (wt%)의 비율로 충분히 섞어 사용하였다. 방사용액은 정량 주입을 위하여 기어펌프(gear pump)를 사용하였고 내부용고제는 HPLC 정량펌프를 사용하였다. 방사노즐(spinneret)은 560 μm 외경의 노즐을 사용하였으며 항온순환수조(water circulator)를 이용하여 노즐내부에 물을 순환시켜 노즐의 온도를 일정하게 조절하였다.

상전이 방법은 건-습식 상전이공정을 이용하였으며 휘발성이 좋은 비용매첨가제 Acetone (bad solvent)과

Table 1. Composition of Dope Solutions from D-0 to D-4

Name	Polymer (wt%)	NMP (wt%)	Acetone (wt%)
D-0	37	63	0
D-1	37	56.5	6.5
D-2	37	48	15
D-3	37	38	25
D-4	37	31.5	31.5

휘발성이 나쁘지만 폴리이서설폰을 잘 녹이는 강한 용매인 NMP (good solvent)를 이용하여 건층(dry phase)에서 비용매첨가제의 휘발(evaporation)에서 기인하는 선택층(selective skin layer)의 두께 차이를 방사높이 (air-gap)의 변화를 통해 조절하여 얻고자 하였다. 1차 응고조를 통과한 중공사는 표면의 흠집(defect)을 최소화하기 위하여 수조(water bath) 속에서 권취되도록 2차 3차 응고 및 수세조를 설치하였다[17].

2.2. 실리콘 코팅

충분히 건조된 중공사는 고무상 고분자로써 기체의 투과도가 매우 뛰어나고 유리상 고분자의 중공사막 제조시 발생할 수 있는 흠집(defect)을 보완하여 줄 수 있는 polydimethylsiloxane (PDMS, Sylgard-184, Dow chemical, USA)을 95%의 헥산(Hexane, Samchun pure chemical, Korea)에 4 wt%로 희석하여 침지시켜 코팅(dip coating)하였으며 수직으로 설계된 코팅 장치를 지나면서 120도에서 완전한 경화 반응을 유도하였다.

2.3. 중공사막의 특성평가

제조된 폴리이서설폰 중공사막은 30 cm의 길이로 절단하여 10가닥이 하나의 시편(test cell)으로 제조되었다. 방사된 중공사가 모두 균일한 성능을 나타내는지 확인하기 위하여 제조된 중공사막의 여러 부분에서 채취한 중공사막으로 하여 3개의 시편을 구성하였다. 제조된 각각의 시편의 중공사막 끝부분은 접착제(epoxy)로 막아 순수가스(pure gas)의 투과도와 선택도 측정 시 순수하게 투과되어 나가는 기체의 속도만을 이용하여 측정할 수 있도록(dead-end method) 가공되었다. 제조된 각 시편은 순수한 산소(99.99%)와 질소(99.99%)의 투과량을 bubble flow meter를 이용하여 측정하고, 실험 압력, 막면적, 투과량을 투과도(permeability)로 계산하여 기체의 투과도 비를 이용하여 이상선택도를 구하였다. 비대칭구조로 제조된 폴리이서설폰 중공사막의 투

Table 2. Effect of Air-gap Distances to Selectivity of O₂/N₂ and Permeance of O₂ and N₂ with Different Dope Solutions

Dope solution	Air-gap (cm)	N ₂ Permeance (GPU)	O ₂ Permeance (GPU)	O ₂ /N ₂ selectivity(α)
D-0	1	21.0	37.3	1.8
	5	14.2	30.1	2.1
	10	11.5	26.9	2.3
D-1	1	2.6	13.0	5.0
	5	0.8	5.8	7.1
	10	0.5	3.6	7.8
D-2	1	2.6	12.1	4.7
	5	1.0	7.0	6.8
	10	0.4	3.4	7.6
D-3	1	2.6	12.1	4.6
	5	1.1	7.1	6.4
	10	0.3	2.5	7.8
D-4	1	3.4	13.7	4.0
	5	1.2	5.8	5.0
	10	0.6	3.6	6.3

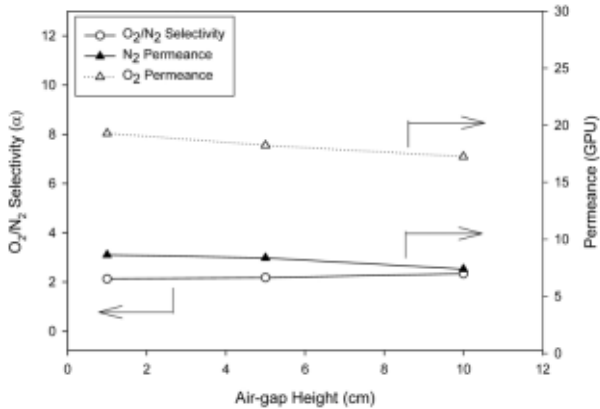


Fig. 2. Permeation properties of un-coated PES hollow fibers, air-gap 1~10 cm, D-4 dope solutions, (PES/NMP/Acetone = 37/31.5/31.5 wt%). Spinning conditions (dope solution : 1.0 g/min, bore fluid : 0.32 g/min, temperature : 25°C and humidity : 30%).

과도 (P/L)_i은 식 (1)에 의해 계산되었다.

$$\left(\frac{P}{L}\right)_i = \frac{Q_i}{\Delta p \cdot A} \quad (1)$$

Q_i 는 표준온도와 압력 하에서 기체 i의 부피유량이고 Δp 는 상부 대비 하부의 압력차, A 는 유효 막면적이다. 기체의 투과도는 GPU (1 GPU = 1×10^{-6} cm³ (STP)/

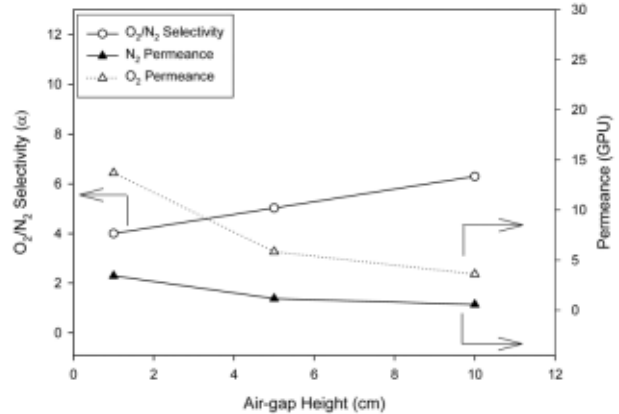


Fig. 3. Effects of silicon coating on the selectivity of O₂/N₂ and permeance of O₂ and N₂ in different air-gap distances with D-4 dope solutions. Air-gap 1~10 cm, D-4 dope solutions, (PES/NMP/Acetone = 37/31.5/31.5 wt%). Spinning conditions (dope solution : 1.0 g/min, bore fluid : 0.32 g/min, temperature : 25°C and humidity : 30%). 4 wt% of PDMS was used for coating materials.

(cm² · s · cmHg)로 표현되었다. 투과도의 비를 기준으로 계산된 이상 선택도(Ideal selectivity, $\alpha_{A/B}$)는 식 (2)와 같다.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{(P/L)_A}{(P/L)_B} \quad (2)$$

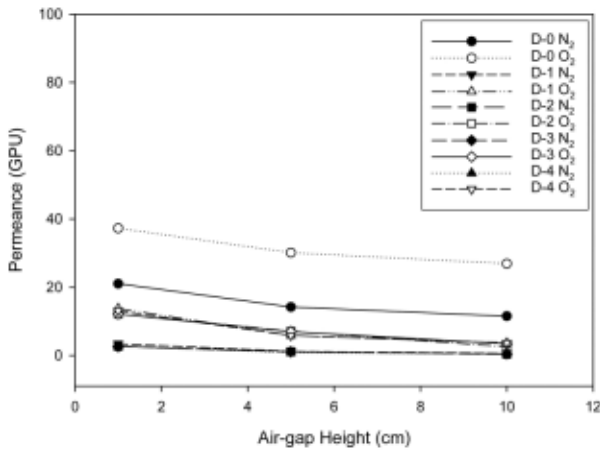


Fig. 4. Effect of air-gap distance on the permeance of O_2 and N_2 with D-0, D-1, D-2, D-3 and D-4 dope solutions. Spinning conditions (dope solution : 1.0 g/min, bore fluid : 0.32 g/min, temperature : 25°C and humidity : 30%). Pure gas test at 4 bar and 25°C.

중공사막의 표면과 절단면의 구조 및 외경과 내경은 전자주사현미경(Scanning Electron Microscopy, TESCAN, Czech Republic)으로 분석하였다. 200~400배의 저배율에서 절단면 전체를 분석하고 측정 툴을 이용하여 내경과 외경을 분석하였다. 절단면의 구조와 선택층의 경우는 고배율에서 정확한 분석이 되도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 방사높이에 따른 변화

방사높이의 변화에 따라 제조된 D-4 중공사의 산소와 질소의 투과도와 선택도를 PDMS를 이용한 코팅의 전·후를 비교하여 그림 Figs. 2와 3에 나타내었고, D-0부터 D-4까지 1~10cm의 air-gap 변화에 따른 질소, 산소의 투과도 그리고 산소/질소의 선택도를 Table 2에 나타내었다.

Figs. 2, 3에서 보는 바와 같이 D-4 방사용액을 사용하였을 때 방사높이가 증가할수록 산소와 질소의 선택도는 방사높이가 1, 5, 10 cm에서 각각 실리콘 코팅 전 2.1, 2.2, 2.3에서 코팅 후 4.0, 5.0, 6.3으로 증가하였고, 질소의 투과도는 코팅 전 3.1, 8.4, 7.4 GPU에서 코팅 후 3.4, 1.2, 0.6 GPU로 감소하였으며, 산소의 투과도는 코팅 전 19.3, 18.2, 17.2 GPU에서 코팅 후 13.7, 5.8, 3.6 GPU로 감소하였다.

Fig. 4는 D-0부터 D-4까지의 방사용액을 air-gap의

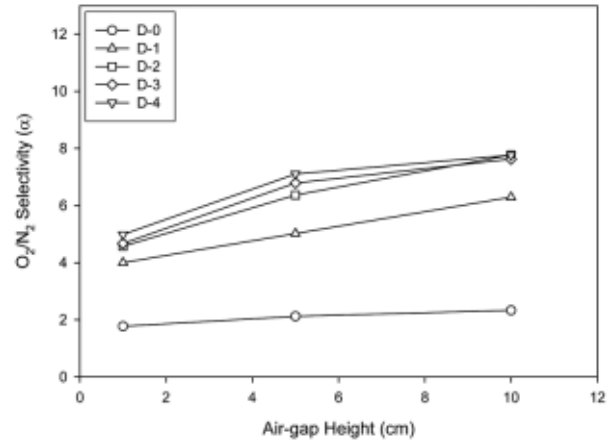
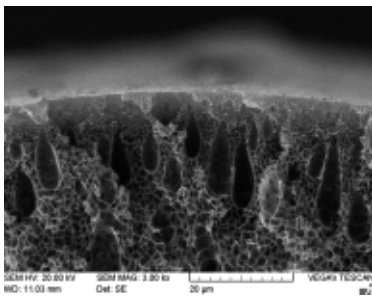


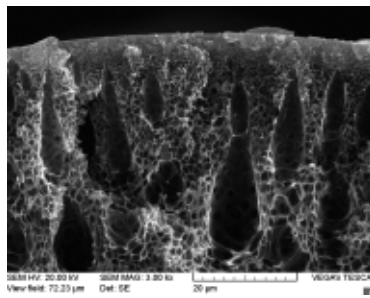
Fig. 5. Effect of air-gap distance to O_2/N_2 selectivity with D-0, D-1, D-2, D-3 and D-4 dope solutions. Spinning conditions (dope solution : 1.0 g/min, bore fluid : 0.32 g/min, temperature : 25°C and humidity : 30%).

변화에 따라 방사한 후 코팅을 거친 중공사막의 산소와 질소의 투과도를 나타낸 것이다. 방사 높이가 1 cm일 때 D-0부터 D-4까지의 산소와 질소의 투과도는 각각 21.0, 2.6, 2.6, 2.6, 3.4 GPU와 37.3, 13.0, 12.1, 12.1, 13.7 GPU였고, 5 cm일 때는 14.2, 0.8, 1.0, 1.1, 1.2 GPU와 30.1, 5.8, 7.0, 7.1, 5.8 GPU, 10 cm일 경우는 11.5, 0.5, 0.4, 0.3, 0.6 GPU와 26.9, 3.6, 3.4, 2.5, 3.6 GPU로 Acetone이 포함되지 않은 D-0 방사용액을 이용한 중공사막을 제외하고 모두 방사높이 증가에도 매우 비슷한 경향으로 감소한 것으로 나타났다.

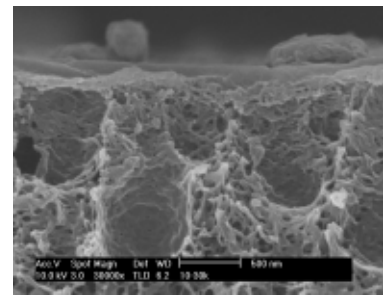
Fig. 5는 산소/질소의 선택도에 미치는 방사높이의 영향을 나타낸 것이다. 방사높이가 1 cm일 때 산소/질소의 선택도는 D-1부터 D-4 방사용액에서 5.0, 4.7, 4.6, 4.0이었고, 5 cm일 경우 7.1, 6.8, 6.4, 5.0, 10 cm에서 7.8, 7.6, 7.8, 6.3으로 방사높이가 증가할수록 선택도가 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 방사높이가 증가할수록 비용매 첨가제로 포함된 휘발이 용이한 아세톤의 증발이 일어나는 시간이 증가하므로 충분한 증발에 의해 선택층의 두께가 두꺼워지므로 선택도는 증가하고 투과도는 감소하는 것으로 판단된다. D-0의 경우에는 1 cm에서 1.8, 5 cm에서 2.1, 10 cm에서 2.3으로 산소/질소 방사높이 증가에 따른 선택도의 변화가 관찰되지 않았다. 40°C의 방사온도는 비점이 202°C인 NMP의 휘발에 영향을 주지 못해 선택층의 형성이 없었던 것으로 판단되며, 이로써 비용매 첨가제 Acetone이 선택층 형성에 중요한 역할을 하



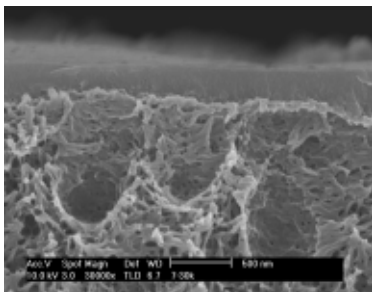
(a) Cross section at air-gap 5 cm.



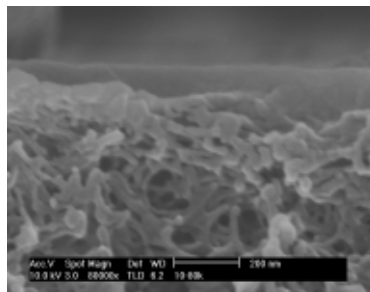
(b) Cross section at air-gap 10 cm.



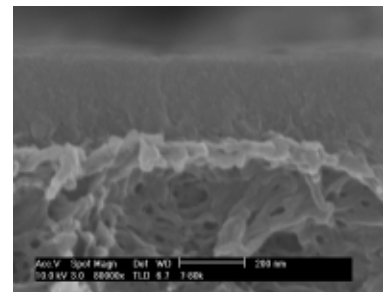
(c) Magnified SEM image, 30 k of (a), clear asymmetric structure of shell side.



(d) Magnified SEM image, 30 k of (b), clear asymmetric structure of shell side.



(e) Magnified image, 80 k of (a), thickness of dense layer : around 100 nm.



(f) Magnified image, 80 k of (b), thickness of dense layer : around 200 nm.

Spinning conditions (dope solution : 1.0 g/min, bore fluid : 0.32 g/min, temperature : 25°C and humidity : 30%).

Fig. 6. SEM images of shell side of PES fibers as spun at air-gaps of 5 cm and 10 cm with D-1 dope solutions (PES/NMP/Acetone = 37/56.5/6.5 wt%).

지만 6.5% 이상 첨가된 D-1과 31.5%가 첨가된 D-4 까지의 선택도는 방사높이에 의존하는 것으로 나타났다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 방사높이의 증가에 따라 전자현미경 사진에서 거대기공(macrovoid)이 사라지는 지점부터 색이 열어지면서 치밀해지는 것을 관찰 할 수 있었다. 매우 선명한 비대칭 구조를 보이며 치밀층의 겉보기 두께는 방사높이가, 5에서 10 cm로 증가함에 따라 대략 100에서 200 nm로 증가한 것을 관찰할 수 있었다.

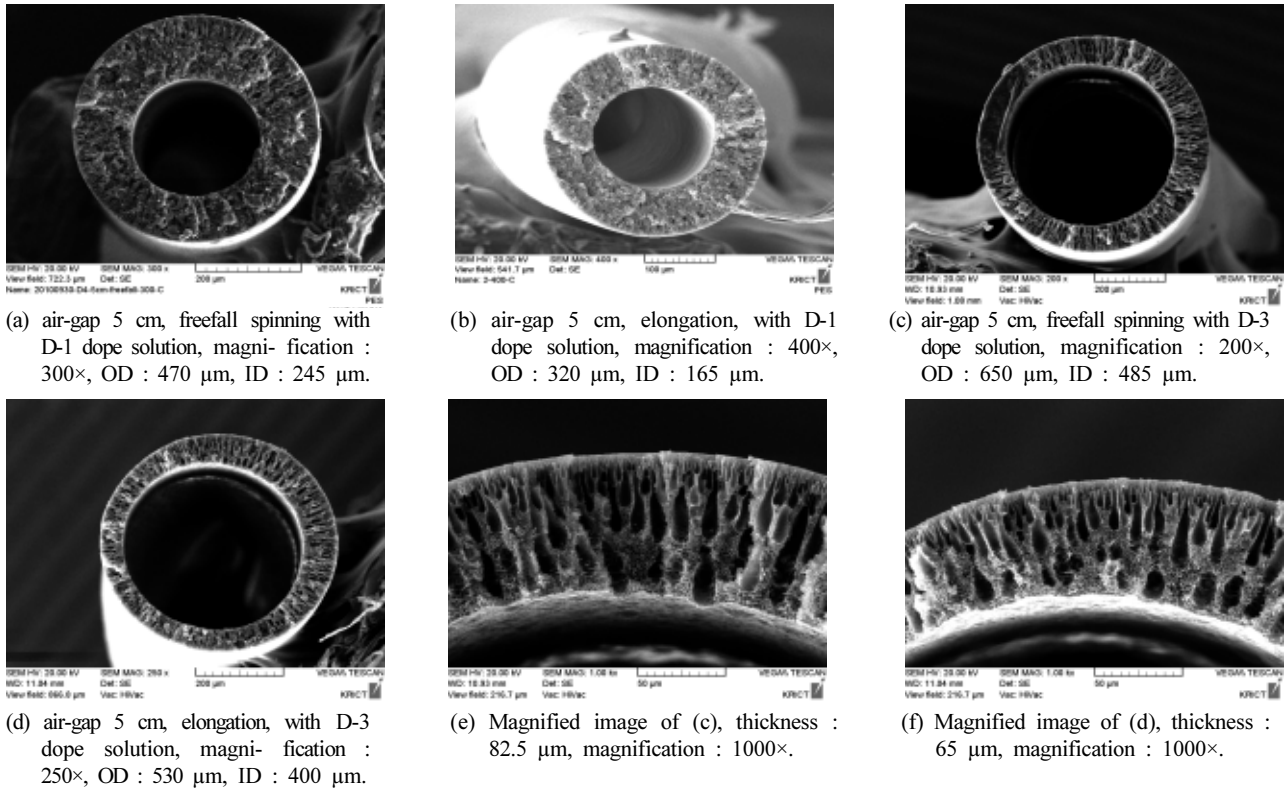
3.2. 권취속도에 따른 변화

Fig. 7에 Acetone의 함량이 가장 작은 6.5 wt%인 D-1 방사용액과 25 wt%의 Acetone을 함유하는 D-3 방사용액을 바탕으로 권취속도의 변화에 따른 변화를 나타내었다. 왼쪽의 도시된 (a), (c), (e) 세 개의 그림은 모두 자유낙하를 이용한 방사를 통해서 얻어진 것이며, 오른쪽에 나타난 (b), (d), (f) 세 개의 그림은 (a), (c), (e)와 같은 방사높이에서 8.6 m/min으로 권취하여 방사한 폴리이서설폰 중공사막을 나타낸 것이다. Fig. 7에서

와 같이 권취속도의 증가에 따라 D-3 중공사막은 외경이 650에서 535 μm로 내경은 485에서 400 μm로 감소하였다. 외경과 내경의 비는 1.34로 변함이 없었다. a) 과 b)에 표현된 D-1 중공사막 역시 외경과 내경이 각각 470에서 320 μm로 내경이 245에서 165 μm로 감소하는 것을 관찰 할 수 있었다. 외경과 내경의 감소는 방사속도의 증가에 따라 연신의 효과가 작용하여 외경과 내경이 함께 감소하면서 (e)와 (f)에서 보는 바와 같이 두께가 함께 감소하여 내경과 외경의 비는 변하지 않았음을 알 수 있다[27,28]. 투과도와 선택도 측면에서는 연신을 이용하여 방사하면서 Acetone의 증발에 필요한 시간이 줄어들어 투과도가 증가하고 선택도는 감소하는 것으로 나타났다. 연신을 이용한 투과도와 선택도는 방사높이 10 cm에서 D-1 중공사막을 관찰한 결과 외경 320 μm와 7.3의 산소/질소 선택도 및 산소투과도 4.3 GPU의 성능을 보였다.

3.3. 아세톤 함량에 따른 중공사막의 구조변화

방사용액을 비용매 첨가제인 Acetone의 함량 변화(0



Spinning conditions (dope solution : 1.0 g/min, bore fluid : 0.32 g/min, temperature : 25°C and humidity : 30%).

Fig. 7. Effect of elongations on the cross-section of hollow fibers.

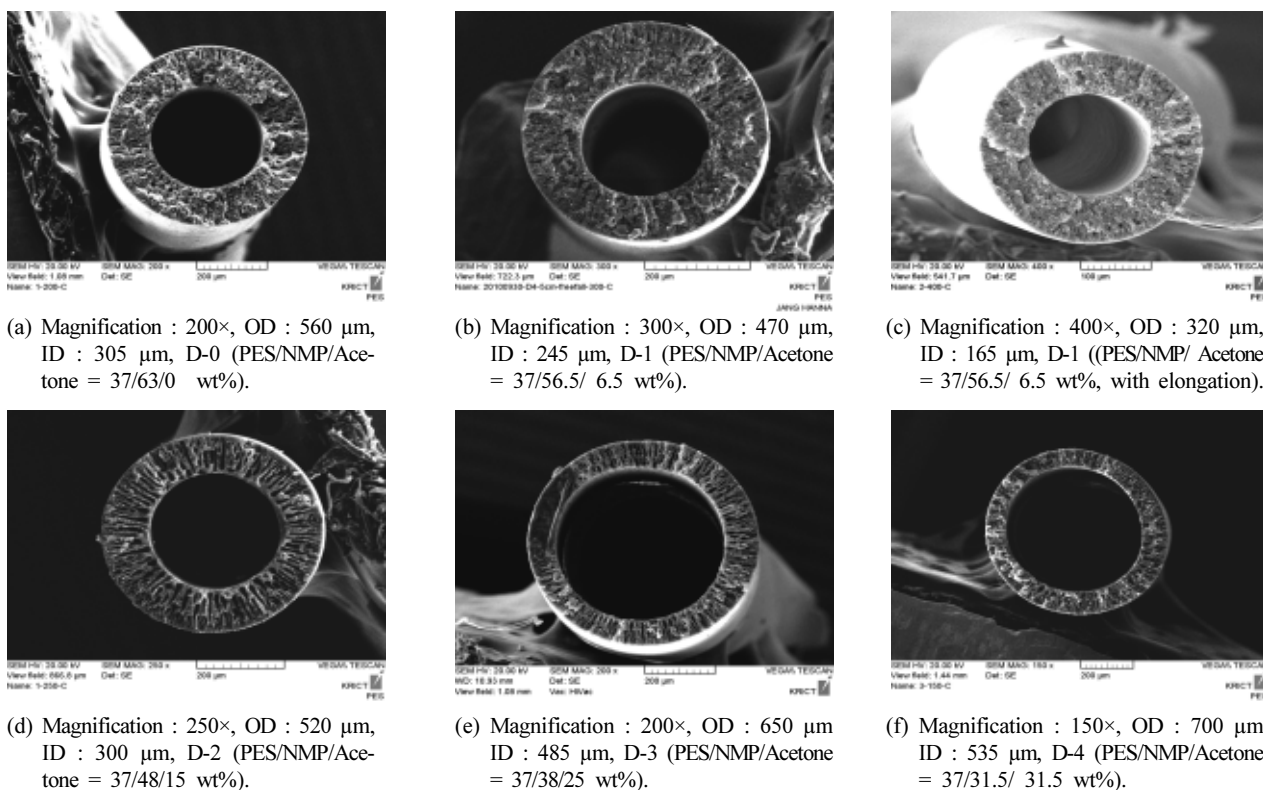
Table 3. Effect of Acetone Content in Dope Solutions on the Outer and Inner Diameters and Thicknesses of PES Hollow Fibers

Dope solution	Ratio of Acetone (wt%)	Spinning	Outer diameter (μm)	Inner diameter (μm)	Thickness (μm)
D-0	0	freefall	560	305	127.5
D-1	6.5	freefall	470	245	112.5
D-2	15	freefall	520	300	110
D-3	25	freefall	650	485	82.5
D-4	31.5	freefall	700	535	82.5
D-1	6.5	elongation	320	165	82.5
D-3	25	elongation	530	400	65

~31.5 wt%)에 따라 D-0부터 D-4까지 제조하였다. 선행된 연구결과에서 Acetone의 함량은 50 wt%까지 고분자용액의 상변화 없이 제조가 가능하였다[24]. 따라서, 방사용액 내의 Acetone의 비율을 조금씩 높여가면서 제조하였고, Acetone의 함량이 없는 D-0 방사용액부터 D-4 방사용액까지 방사높이를 1~10 cm까지 변화

시키면서 방사하였다. Fig. 8에 (a)부터 (f)까지 순서대로 D-0, D-1, D-1 연신, D-2, D-3, D-4 방사용액을 이용하여 제조된 중공사막의 전자주사현미경 사진을 나타내었다.

Fig. 8에서 보듯이 (a)부터 (f)까지 나타난 중공사막의 외경과 내경이 각각 (560 μm, 305 μm), (470 μm, 245 μm), (320 μm, 165 μm), (520 μm, 300 μm), (650 μm, 485 μm), (700 μm, 535 μm) 인 것으로 전자주사현미경사진분석 결과 나타났으며, D-0의 두께는 127.5 μm, D-1은 112.5 μm이며, D-2부터 D-4까지의 자유낙하로 방사된 중공사막의 두께는 각각 110, 82.5, 82.5 μm로 나타났다. 이를 통하여 Acetone의 함량증가로 인하여 막 두께가 점차 얇아짐을 관찰할 수 있었다. 방사용액 및 연신의 유무에 따른 내·외경 및 두께를 Table 3에 자세히 나타내었다. Acetone의 조성변화에 따른 선택도와 투과도의 차이는 Figs. 4와 5에 나타난 바와 같이, 방사높이를 변화시켜 방사한 결과 PES 중공사막의 O₂/N₂ 선택도 및 투과도 특성에 방사높이의 차이가 큰 영향을 미치는 것으로 관찰되었으며, 상대적으로 Acetone



Spinning conditions (air-gap 5 cm, dope solution : 1.0 g/min, bore fluid : 0.32 g/min, temperature : 25°C and humidity : 30%).

Fig. 8. Cross section SEM images of PES hollow fibers with various dope solutions.

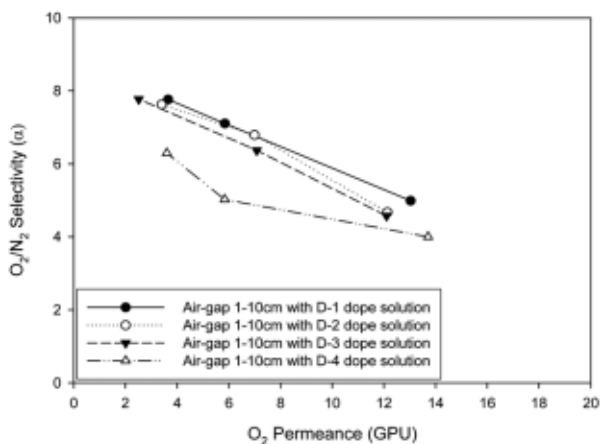


Fig. 9. O₂/N₂ selectivity vs O₂ permeance with D-1, D-2, D-3 and D-4 dope solutions in all air-gap distances, 1~10 cm. Spinning conditions (dope solution : 1.0 g/min, bore fluid : 0.32 g/min, temperature : 25°C and humidity : 30%).

함량은 내, 외경의 증가 등 구조상에 크게 작용하는 것으로 나타났다.

Lobeson plot[16]에서 사용된 방법과 같이 Fig. 9에

O₂의 투과도와 O₂/N₂ 선택도를 함께 나타낸 결과 아세톤의 함량에 따라서 선택도와 투과도는 큰 차이가 없이 trade-off 관계 속에서 서로 비슷하게 나타남을 보였다.

3.4. 압력의 변화에 따른 O₂/N₂ 순수가스 투과도

연신을 이용해서 제조한 D-1 폴리이서설폰 중공사막을 이용하여 공급압력을 1 bar에서 10 bar까지 변화시켜가며 투과특성을 관찰한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 압력이 1, 3, 5, 8, 10 bar로 증가함에 따라서 O₂와 N₂의 투과도는 각각 0.36, 0.47, 0.58, 0.59, 0.57 GPU 및 2.56, 3.42, 4.25, 4.3, 4.23 GPU로 압력의 증가에 따라 상승하다 평형을 이루는 것으로 나타났다. 반면, 선택도는 1 bar에서 10 bar로 압력이 증가함에 따라서 7.2에서 7.4로 변화가 작았다. 따라서, 제조된 폴리이서설폰 중공사막은 O₂에 대한 가소화 특성이 거의 없는 것으로 판단되며, 질소부화 및 산소부화공정에 일반적으로 적용되는 공급압력 10기압 이하에서 내압성이 우수한 것으로 판단된다.

본 연구에서 제조된 폴리이서설폰 중공사막은 O₂/N₂

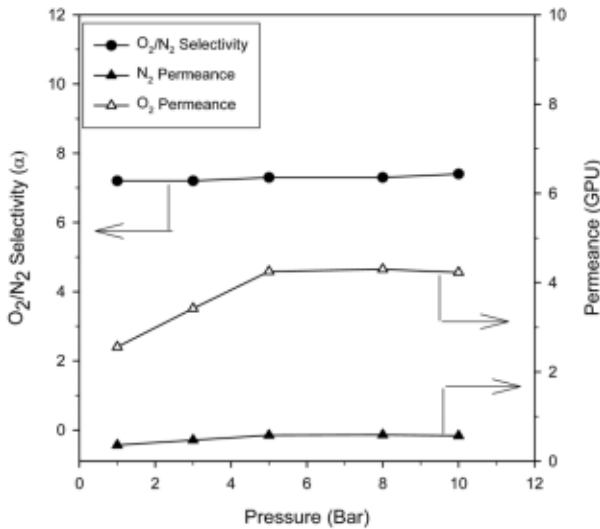


Fig. 10. Effects of different pressures, 1-10 bar to O₂/N₂ selectivity and permeance of O₂ and N₂ with optimized PES hollow fibers. Dope solution : D-1, spinning : Elongation (8.6 m/min). Spinning conditions (dope solutions : 1.0 g/min, bore fluids : 0.32 g/min, temperature : 25°C and humidity : 30%).

선택도가 7.3 O₂의 투과도가 4.3 GPU이고 현재 상용화 되어있는 폴리이미드, 폴리설폰 기체분리 중공사막의 특성인 O₂/N₂ 선택도 6.0, O₂ 투과도가 각각 50 GPU, 10 GPU인 것과 비교하였을 때, 투과도는 낮지만 선택도가 우수한 것으로 나타났다. 따라서 향후 새로운 기체분리용 중공사막 소재로 산소와 질소의 분리에 유용하게 사용될 것으로 판단된다.

4. 결 론

현재 상용화 되지 않았지만 산소/질소 분리특성이 뛰어난 것으로 알려진 폴리이설폰 고분자와 용매로 NMP를 사용하고 비용매 첨가제로 Acetone의 비율을 조절하면서 고분자 조성을 변화시키고 방사높이 및 연신속도, 실리콘 코팅조건을 변화시키면서 중공사막을 제조하였다.

방사높이가 높을수록 아세톤의 휘발시간의 증가로 O₂/N₂의 선택도는 방사높이가 1, 5, 10 cm로 높아짐에 따라 PDMS로 코팅 후 4.0~7.8로 상승하였고, 투과도는 O₂와 N₂의 각각 12~3.6 GPU, 2.6~0.6 GPU로 감소하였다. Acetone의 함량 증가에 따라 내경과 외경이 각각 470~700 μm, 245~535 μm까지 증가하여 구조

변화에 영향을 주었으며, 선택도와 투과도에 대한 영향은 적었다. 아세톤 6.5%를 함유하는 D-1 방사용액을 사용하여 방사높이 10 cm에서 8.6 m/min으로 연신시켜 제조된 폴리이설폰 중공사막은 실리콘 코팅을 거친 이후에 외, 내경 320 μm, 165 μm와 7.3의 O₂/N₂ 선택도 및 산소투과도 4.3 GPU의 투과특성을 보였다. 순수가스 선택도는 공급압력의 증가에 따라 7.2~7.4 정도로 변화가 거의 없으므로 O₂에 대한 가소성은 매우 작은 것으로 나타났다.

본 연구에서 개발된 새로운 PES 기체분리 중공사막은 기존에 상용화된 폴리이미드, 폴리설폰 소재의 중공사막제품들과 더불어 고순도 산소, 질소의 생산을 위한 공기의 분리에 유용하게 상업적으로 사용될 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. Anonymous, "Facts and figures for the chemical industry", *Chem. Eng. News*, **74**, 38 (1996).
2. J. Kim, B. Yeom, and B. Min, "Research trend on polymer gas separation membrane", *Polymer Sci. Tech.*, **16**, 436 (2005).
3. H.-S. Kim, H.-K. Kim, K.-Y. Ahn, and Y.-M. Kim, "Characteristics for effects of CO₂ addition to oxygen-enriched combustion", *Trans. Korean Soc. Mecha. Eng., B.*, **28**, 9 (2004).
4. H. Jeong, H. Ahn, I. Song, H. Jeon, D. Jeong, and Y. Lee, "Dissolutin of oxygen in water by non-porous hollow fiber membrane contactor", *Membrane Journal*, **17**, 352 (2007).
5. B. Bang, S. Ryu, E. Lee, T. Lee, H. Yu, M. Choi, and S. Song, "Development of oxygen enriched combustion system using oxygen membrane", *The 40th Kosco Symposium*, 91 (2010).
6. S. Alexander Stern, "Polymers for gas separations: the next decade", *J. Membr. Sci.*, **94**, 1 (1994).
7. J. Hao and P. A. Rice, "Upgrading low-quality natural gas with H₂S- and CO₂-selective polymer membranes: Part II. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams", *J. Membr. Sci.*, **320**, 108 (2008).

8. W. J. Koros and R. Mahajan, "Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?" *J. Membr. Sci.*, **175**, 181 (2000).
9. P. S. Puri, "Gas separation membranes current status", *La Chi. e l'Ind.*, **78**, 815 (1996).
10. N. Y. Li, R. B. Long, and E. J. Henley, "Membrane Separation Process", *Ind. End. Chem.*, **57**, 18 (1965).
11. R. Prasad, F. Notaro, and D. R. Thompson, "Evolution of membranes in commercial air separation", *J. Membr. Sci.*, **94**, 225 (1994).
12. X. G. Li and M. R. Huang, "Multilayer Ultrathin-Film Composite Membranes for Oxygen Enrichment", *J. App. Polym. Sci.*, **66**, 2139 (1997).
13. G. Bisio, A. Bosio, and G. Rubatto, "Thermodynamics applied to oxygen enrichment of combustion air", *Ener. Conv. and Mana.*, **43**, 2589 (2002).
14. H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, and J. Caro, "Perovskite Hollow-Fiber Membranes for the Production of Oxygen-Enriched Air", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6906 (2005).
15. L. M. Robeson, B. D. Freeman, D. R. Paul, and B. W. Rowe, "An empirical correlation of gas permeability and permselectivity in polymers and its theoretical basis", *J. Membr. Sci.*, **341**, 178 (2009).
16. L. M. Robeson, "Polymer membranes for gas separation", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **4**, 549 (1999).
17. Y. Li, C. Cao, T. S. Chung, and K. P. Pramoda, "Fabrication of dual-layer polyethersulfone (PES) hollow fiber membranes with an ultrathin dense-selective layer for gas separation", *J. Membr. Sci.*, **245**, 53 (2004).
18. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, pp. 22~61, Kluwer Academic Publishers, (1996).
19. S.-H. Choi, J.-H. Kim, B.-S. Kim, and S.-B. Lee, "Multi-stage membrane process for CO₂ separation from flue gas using PES hollow fiber membrane modules", *Membrane Journal*, **15**, 310 (2005).
20. D.-H. Kim, Y.-M. An, H.-D. Jo, J.-S. Park, and H.-K. Lee, "Studies on the N₂/SF₆ permeation behaviors using the polyethersulfone hollow fiber membrane", *Membrane Journal*, **19**, 244 (2009).
21. T. S. Chung, S. K. Teoh, and X. Hu, "Formation of ultrathin high-performance polyethersulfone hollow-fiber membranes", *J. Membr. Sci.*, **133**, 161 (1997).
22. A. Brunetti, S. Simone, F. Scura, G. Barbieri, A. Figoli, and E. Drioli, "Hydrogen mixture separation with PEEK-WC asymmetric membranes", *Sep. and Pur. Tech.*, **69**, 195 (2009).
23. J. C. Jansen, M. Macchione, C. Oliviero, R. Mendichi, G. A. Ranieri, and E. Drioli, "Rheological evaluation of the influence of polymer concentration and molar mass distribution on the formation and performance of asymmetric gas separation membrane prepared by dry phase inversion", *Polymer*, **46**, 11366 (2005).
24. S. H. Choi, "Preparation and characterization of asymmetric PES hollow fiber membranes and modules for the separation of CO₂/N₂", *Ph.D Dissertation*, Univ. of Science and Technology, Daejeon, Korea (2008).
25. I. Song, H. Ahn, H. Jeon, H.-K. Jeong, Y. Lee, J.-H. Kim, and S.-B. Lee, "Carbon dioxide separation by hollow fiber membrane of polyethersulfone : Comparison of experimental results with numerical analysis data", *Membrane Journal*, **17**, 134 (2007).
26. J.-H. Kim, W.-I. Sohn, S.-H. Choi, and S.-B. Lee, "Preparation of asymmetric polyethersulfone hollow fiber membranes for flue gas separation", *Membrane Journal*, **15**, 147 (2005).
27. N. Peng, T. S. Chung, and K. YuWang, "Macrovoid evolution and critical factors to form macrovoid-free hollow fiber membranes", *J. Membr. Sci.*, **318**, 363 (2008).
28. C. Cao, T. S. Chung, S. B. Chen, and Z. Dong, "The study of elongation and shear rates in spinning process and its effect on gas separation performance of Poly(ether sulfone) (PES) hollow fiber membranes", *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 1053 (2004).