

질산은을 산소 캐리어로 하는 CA막의 제조 Preparation of Cellulose Acetate Containing Silver Nitrate as Oxygen Carrier

안 필 성* · 이 우 태**

Pil-Seong Ahn* · Woo-Tai Lee**

<Abstract>

A cellulose acetate membrane containing silver nitrate was prepared by gelatinizing in water at 2°C after evaporating solvent from the casting solution on a glass plate. Permeation experiments for oxygen and nitrogen were conducted in the ranges of temperature, 5-40°C and pressure difference, 1-5kg/cm² in order to investigate the effects of temperature and pressure difference on permeation characteristics of the membrane. When the evaporation time was increased, the permeability of oxygen decreased but the separation factor of oxygen against nitrogen increased since a more dense layer was formed on the membrane surface. When 2wt% silver nitrate was added, the permeation flux was doubled and the separation factor was improved from 3.0 to 3.3. This implies that silver nitrate acts as an oxygen carrier in the membrane.

Keywords : Metal Complex, Oxygen enrichment membrane

1. 서 론

산소 부화막에 대한 연구는 에틸셀룰로오스 막을 이용해서 공기로부터 산소를 분리한 이후 많은 학자들의 관심을 끌게 되었다[1-3]. 막에 의한 산소 분리는 투과성이 향상되면 분리계수가 낮아지는 문제 때문에 고농도의 산소가 필

요하지 않은 의료 및 연소, 순산소 제조의 중간 단계로 이용되고 있다. 현재 산소 부화막으로 사용되고 있는 실리콘 고무막은 다른 소재에 비해 투과계수는 크지만 분리계수가 낮기 때문에 보다 뛰어난 산소 부화막의 개발이 필요하다. 이러한 목적으로 실리콘 고무의 개질 물질과[4-5] 신소재의 제막 기술에[6] 대한 연구가

* 호남석유화학 생산2부, 공학석사
전남대학교 화학공학과 대학원졸업
555-200 전남 여수시 중흥동 172번지
TEL (0662) 688-2266~7

** 전남대학교 화학공학부 교수, 工博
인하대학교 화학공학과 대학원졸업
500-757 광주광역시 북구 용봉동 300번지
TEL (062) 530-1813

*Honam Petrochemical Corp.

Graduate from Dept. of Chem. Eng., Graduate school, Chonnam National University
Yosu Petrochemical Complex, Joongheungdong, Yosu, Chonnam, 555-200, Korea

**Prof., Faculty of Chem. Eng. Chonnam National University

Graduate from Dept. of Chem. Eng., Graduate school, In-Ha University
Chonnam National University 300, Yongbongdong, Bukku, Kwangju, 500-757 Korea
E-mail wtlee@chonnam.chonnam.ac.kr

수행되고 있다. 신소재로서 산소 배위성의 금속 착체가 검토되고 있지만 금속착체는 단위체로서 막형성이 나쁘기 때문에 많은 경우 액체막 중의 이동 캐리어로서 이용되고 있다[7-8]. 액체막은 막 투과 기구를 해석하는 데는 편리한 수단이지만 조작하는 동안 액체막중의 용액이 증발해서 막을 정상상태로 유지하는 데는 어려운 점이 있다. 또한, 이러한 막 결합을 없애기 위하여 압력차를 작게하거나 막두께를 크게하면 기체의 투과속도가 작아지는 결점이 있다. 그러므로 금속착체를 고분자 사슬에 화학결합시켜서 이러한 단점을 보완하려는 연구가 시도되었다[9-10]. 그러나, 고정화 금속착체막은 고분자 사슬의 투과 저항 때문에 기체의 투과속도가 너무 작아서 분리막으로 사용하는데 문제가 있다.

본 연구는 금속착체를 액체막의 캐리어로 사용하거나 고분자 사슬에 화학결합시켰을 때 발생하는 문제점을 개선하기 위하여 새로운 형태의 산소 부화막을 만드는 것이다. 막의 제조는 고분자 막 소재와 금속염을 혼합한 용액을 유리판 위에 캐스팅하여 일정시간 용매를 증발시킨 후 수용액중에서 겔화시키는 상전환법을 택하였다. 고분자 막소재는 cellulose acetate (CA)를, 금속염은 질산은의 농도를 달리하여 사용하였다. 제조된 막의 성능은 투과계수와 분리계수를 측정하여 검토하였다.

2. 이 론

2.1. 정상상태 투과식

막의 양측에 있어서 특정 기체의 분압이 서로 다를 때 기체는 막의 표면에 용해하여 고분압측으로부터 저분압측으로 막을 통해 확산한 후 저분압측 공간으로 탈용해한다. 이러한 기체의 막투과 과정에서 기체의 투과속도가 정상상태에 도달하면 막에서 기체의 농도구배는 일정하게 된다. 이 때 막을 통한 기체의 투과속도 J 는 Fick의 제1법칙을 따른다[11].

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

여기서 D 는 막을 통한 기체의 확산계수, C 는 막내의 기체의 농도, x 는 막내의 위치 $0 \leq x \leq L$ 이다. L 은 막의 두께이다.

한편, 고분자막이 고무 상태에 있다면 C 는 다음과 같이 표현된다.

$$C = S \cdot p \quad (2)$$

S 는 용해도계수이고, p 는 평형 압력이다. 그러므로 (1)식은 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} J &= -DS \left(\frac{dp}{dx} \right) \\ &= -P \left(\frac{dp}{dx} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

$$P = DS \quad (4)$$

P 는 투과계수이다. (4)식으로부터 이상분리계수는 다음과 같이 표현된다.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (5)$$

첨자 A, B 는 각각 A, B 성분을 나타낸다.

2.2. 비정상상태 투과식

기체가 전혀 존재하지 않는 막을 기체가 투과할 때 투과 개시로부터 투과플럭스가 일정하게 될 때까지 투과식은 Fick의 제2법칙을 따른다[12].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6)$$

경계조건은 다음과 같다.

$$C = C_1 \quad (x=0, t \geq 0) \quad (7a)$$

$$C = C_2 \quad (x=L, t \geq 0) \quad (7b)$$

$$C = f(x) \quad (0 < x < L, t=0) \quad (7c)$$

단, 첨자 1과 2는 각각 공급측과 투과측을 나타낸다. Daynes는 막에서 기체의 농도를 다음과 같이 표현하였다[13].

$$\begin{aligned}
 C &= C_1 + (C_2 - C_1) \left(\frac{x}{L} \right) \\
 &+ \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1}{n} \\
 &\times \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \exp \left(- \frac{Dn^2 \pi^2 t}{L^2} \right) \\
 &+ \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \\
 &\times \exp \left(- \frac{Dn^2 \pi^2 t}{L^2} \right) \\
 &\times \int_0^L f(x) \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) dx \quad (8)
 \end{aligned}$$

만일 막에 있어서 기체농도 분포 $f(x)$ 가 상수 C_3 라면 투과 적산량 V 는 (1)식과 (8)식으로부터 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned}
 V &= A \int_0^t J(x=L) dt \\
 &= \frac{AD(C_1 - C_2)}{L} \\
 &\times \left[t - \frac{L^2}{6D} \cdot \frac{C_1 + 2C_2 - 3C_3}{C_1 - C_2} \times \left(1 + \frac{12}{\pi^2} \right. \right. \\
 &\left. \left. \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left(- \frac{Dn^2 \pi^2 t}{L^2} \right) \right) \right] \quad (9)
 \end{aligned}$$

A 는 막면적이다. t 가 ∞ 일 때, (9)식은 다음식에 접근한다.

$$\begin{aligned}
 Q &= \frac{AD(C_1 - C_2)}{L} \\
 &\times \left(t - \frac{L^2}{6D} \cdot \frac{C_1 + 2C_2 - 3C_3}{C_1 - C_2} \right) \quad (10)
 \end{aligned}$$

t 축에서 (10)식의 절편은 지연시간(time lag) θ 이고 확산계수와 다음의 관계가 성립한다.

$$\theta = \frac{L^2}{6D} \cdot \frac{C_1 + 2C_2 - 3C_3}{C_1 - C_2} \quad (11)$$

$$\theta = \frac{L^2}{6D} \cdot \left\{ 1 + (1-k) \left(\frac{3\gamma}{1-\gamma} \right) \right\} \quad (12)$$

γ 은 압력비 $\frac{p_2}{p_1}$ 이고 k 는 막의 내면과 외면 사이의 기체분포 ($\frac{p_3}{p_2}$)의 초기 편차에 대한 파라메타이다. p_3 는 C_3 에 해당하는 가상의 평형 압력이다. $k=1$ 의 경우, $p_2=0$ 을 제외한 기체 분포의 평형 상태이다. (12)식의 2번째 항은 비평형상태를 나타내며 $k=1$ 인 경우 (12)식은 (13)식이 된다.

$$\theta = \frac{L^2}{6D} \quad (13)$$

확산계수 D 는 (13)식을 변형하여 얻을 수 있다.

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \quad (14)$$

고진공 투과장치에서 (13)식은 초기압력 p_2 , p_3 가 실험상 0이기 때문에 항상 적용할 수 있다. 그러나 용적 투과장치의 경우 p_2 는 대기압이고 p_3 는 항상 p_2 와 평형상태에 있지 않다.

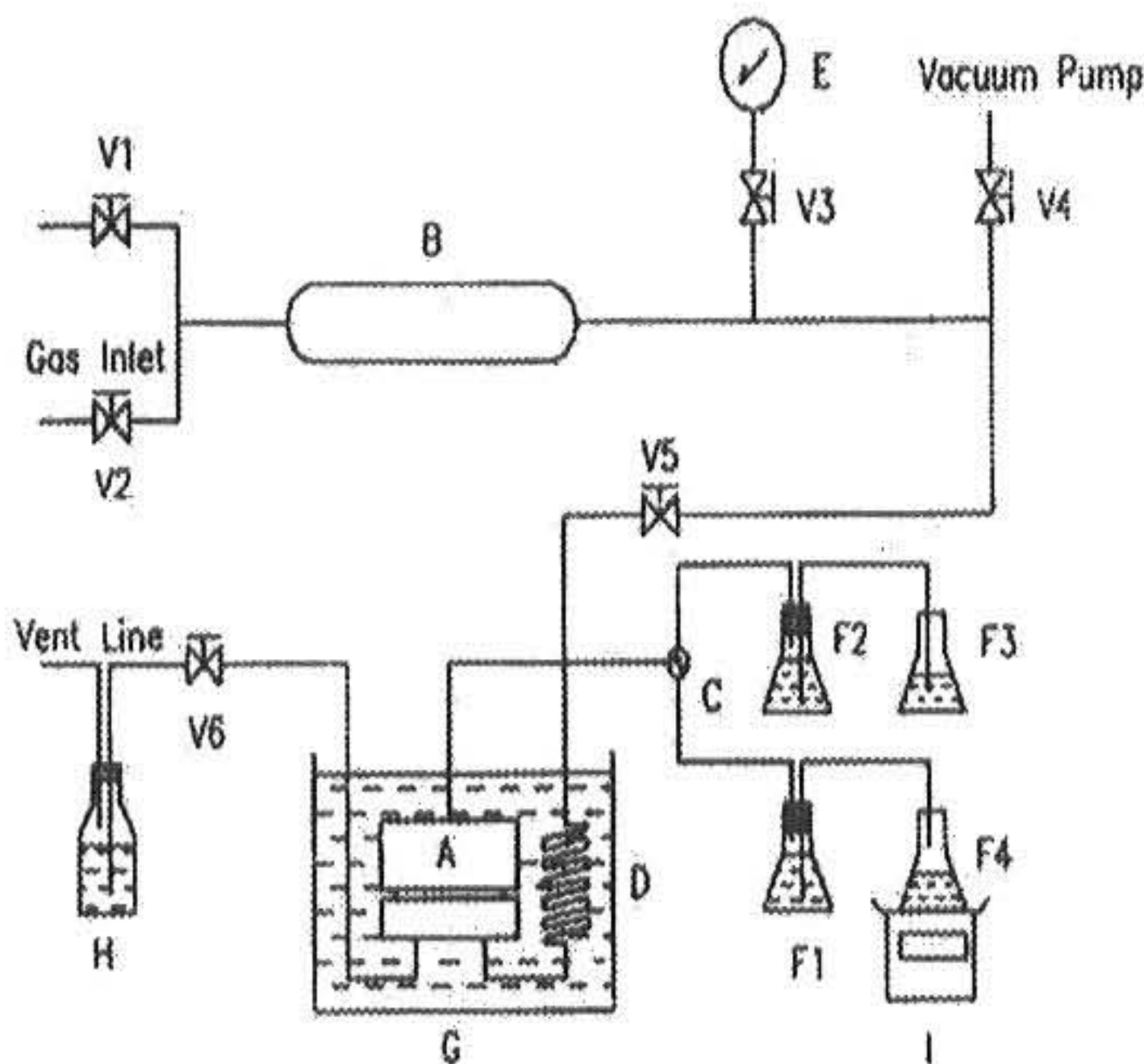
3. 실험

3.1 막의 제조

막을 제조하는데 사용할 고분자용액은 acetone 15g과 formamide 10g을 혼합한 다음 CA 9g을 넣고 투명하게 될 때까지 72시간 이상 교반하여 만들었다. 이 용액을 유리판 위에 캐스팅하여 얇은 필름을 만들고 공기중에서 acetone을 각각 10초, 20초, 30초, 40초 동안 증발시킨 다음 2°C의 물에 넣어 겔화시켰다. 그리고 나서 이 필름중에 남아있는 formamide를 추출해내기 위하여 증류수에 12시간이상 담구어 놓은 다음 세정하였다. 이 필름은 합수막으로 그대로 건조하면 딱딱하고 주름이 생겨 막으로

사용할 수 없다. 그러므로 필름 중에 남아있는 물을 isopropanol로 치환시킨 후 실온에서 72시간 이상 건조하여 막으로 사용하였다. 제조된 막의 두께는 약 $110\mu\text{m}$ 이었다. 한편, 질산은을 함유하는 막은 앞에서 만든 고분자용액의 총질량에 각각 1wt%, 2wt%, 3wt%, 5wt%의 질산은을 넣고 유리판 위에 캐스팅한 후 30초동안 용매를 증발시키고 겔화시키는 앞에서의 방법과 동일하게 제조하였다.

3.2 실험장치



- A : Flange of permeability cell.
- B : Gas supply tank.
- C : 3-way cock.
- D : Heat exchange.
- E : Pressure gauge.
- F1-F4 : Erlenmeyer flask.
- G : Constant temperature bath.
- H : Water trap.
- I : Digital balance.
- V1-V6 : valve.

Fig. 1. Schematic diagram of volumetric permeation apparatus.

기체투과실험장치의 개략적인 구조는 Fig. 1과 같다. 투과셀은 스테인레스 스틸로 만든 플랜지 형태이며 윗판과 아랫판의 직경은 100mm이고 두께는 55mm이다. 투과측인 윗판의 유효

투과면은 직경이 40mm이고 그 중앙에 직경 1mm의 구멍을 뚫어 코크 C와 관으로 연결하였다. 막의 지지체는 여과지를 사용하였으며 막과 플랜지 사이의 기밀을 유지하기 위하여 고압용 오-링을 사용하고 볼트와 너트로 조였다. 공급측인 아랫판에는 깊이가 5mm, 직경이 40mm인 원통형의 공간이 있으며 안쪽에는 직경 2mm의 구멍을 양단에 2개 만들어 공급기체의 유입 및 배출이 되도록 1/8 인치 관으로 연결하였다. 막을 투과한 기체의 양은 밀폐된 플라스크 F1에 있는 물을 기체의 투과체적만큼 F4로 밀어내는 양을 직시천칭으로 제어 측정하였다. 오일 트랩 H는 밸브 V6을 열었을 때 기체의 역류를 방지하고 기체의 흐름을 확인하기 위하여 설치하였다.

3.3 실험방법

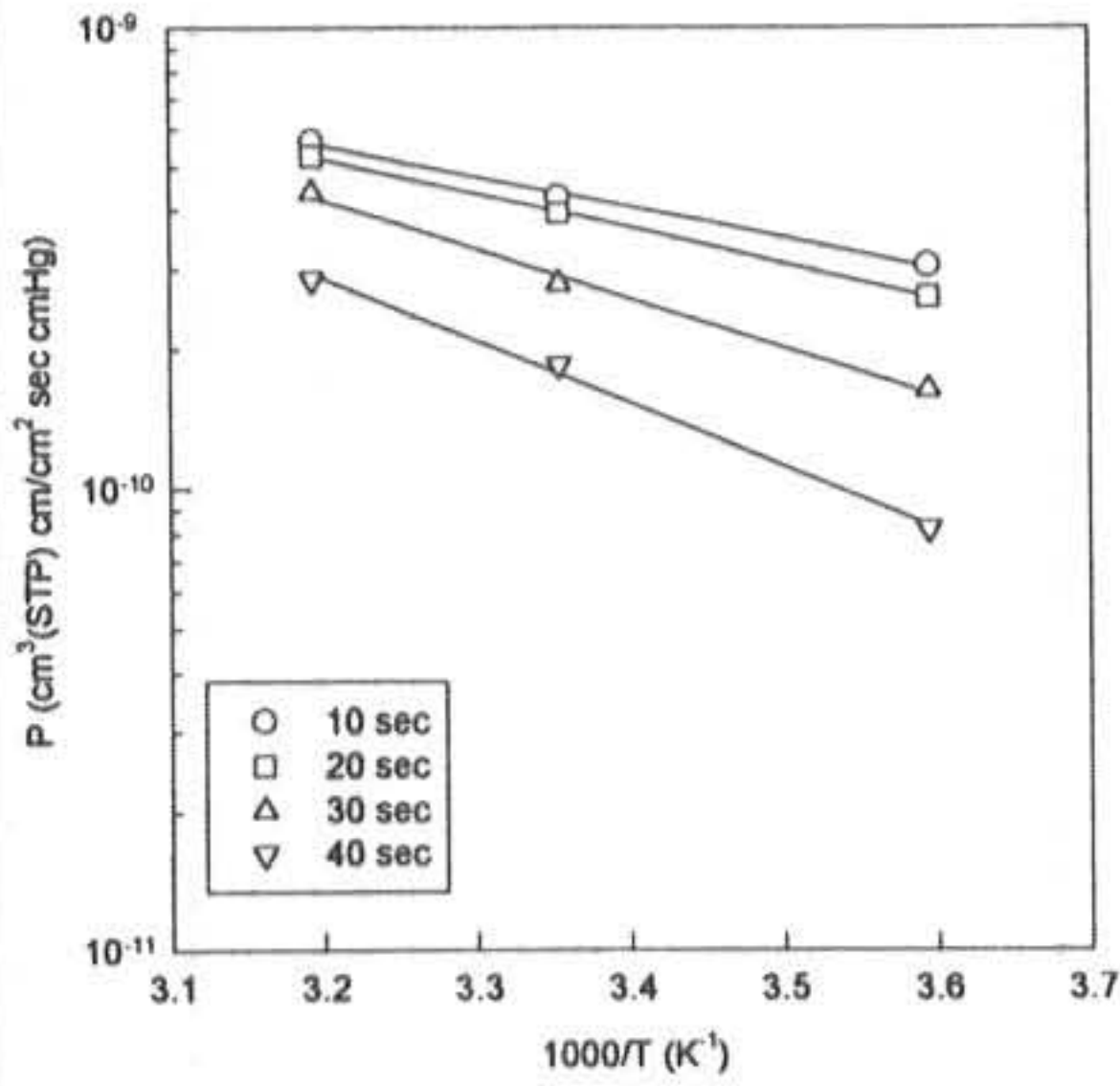
막을 투과셀에 장착하고 나서 모든 밸브 및 코크를 잠그고 V3만을 연 다음 확산펌프로 계내를 10^{-2} torr까지 진공으로 만들었다. 그리고 나서 기체 봄베의 출구압력을 실험압력이 되도록 조절하고 밸브 V1을 열어 탱크 B에 기체를 유입하였다. 이때 계내의 공급기체 압력은 압력계 E로 측정하였다. 한편, 실험전에 투과셀의 온도는 항온조 G내에서 실험온도의 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 내로 3시간이상 지속되도록 조정하였다. 기체투과 실험은 밸브 V5를 열음과 동시에 코크 C를 F1 방향으로 하고 초시계와 직시천칭으로 투과시간에 따른 투과량을 연속적으로 측정하였다. 반복해서 실험을 하는 경우 정확한 확산계수를 얻기 위하여 지연시간(time lag)의 3배 이상 동안 기체의 탈착시간을 유지하였다. 실험에 사용한 산소와 질소는 신일가스 제품이며 순도가 99.8%이다.

4. 결과 및 고찰

상전환법으로 용매의 증발시간을 달리하여 만든 CA막과 산소 캐리어로 질산은을 첨가한 CA막의 성능을 산소와 질소의 투과실험에 의해 검토하였다.

Fig. 2. Effect of pressure on oxygen permeability of

이 길어지면 투과계수가 현저히 감소하는 현상을 보이는데 이 원인은 용매가 증발함에 따라



cellulose acetate membrane at 25°C.

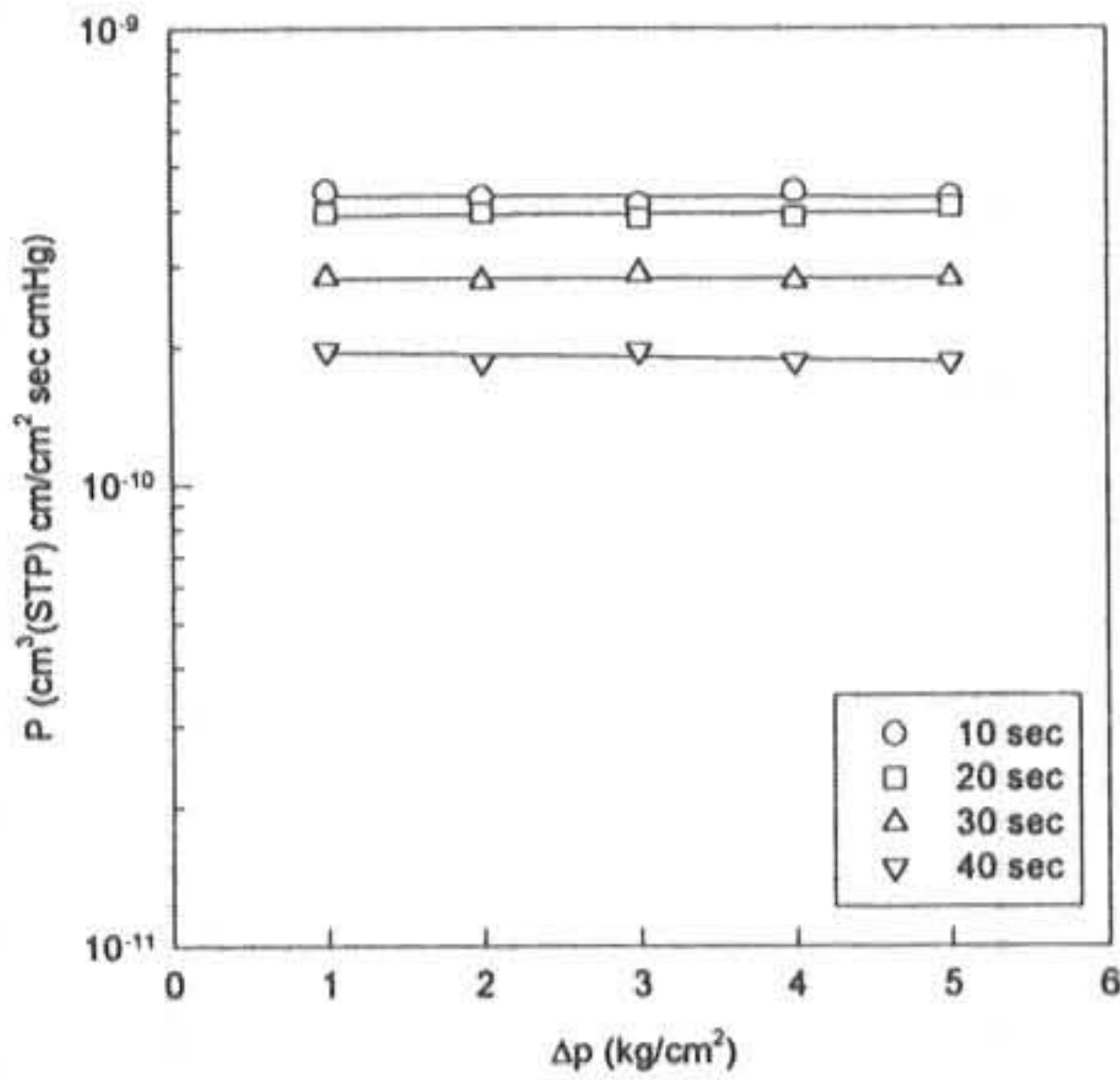


Fig. 3. Arrhenius plot of oxygen permeability in cellulose acetate membrane.

Fig. 2는 산소의 투과계수와 압력과의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보인 바와 같이 산소의 투과계수는 고무형상의 막과 같이 압력차에 관계없이 일정한 값을 나타낸다. 그러므로 제조된 CA막의 기체투과를 해석하는데 용해-확산 모델을 적용할 수 있다. 한편, 용매의 증발시간

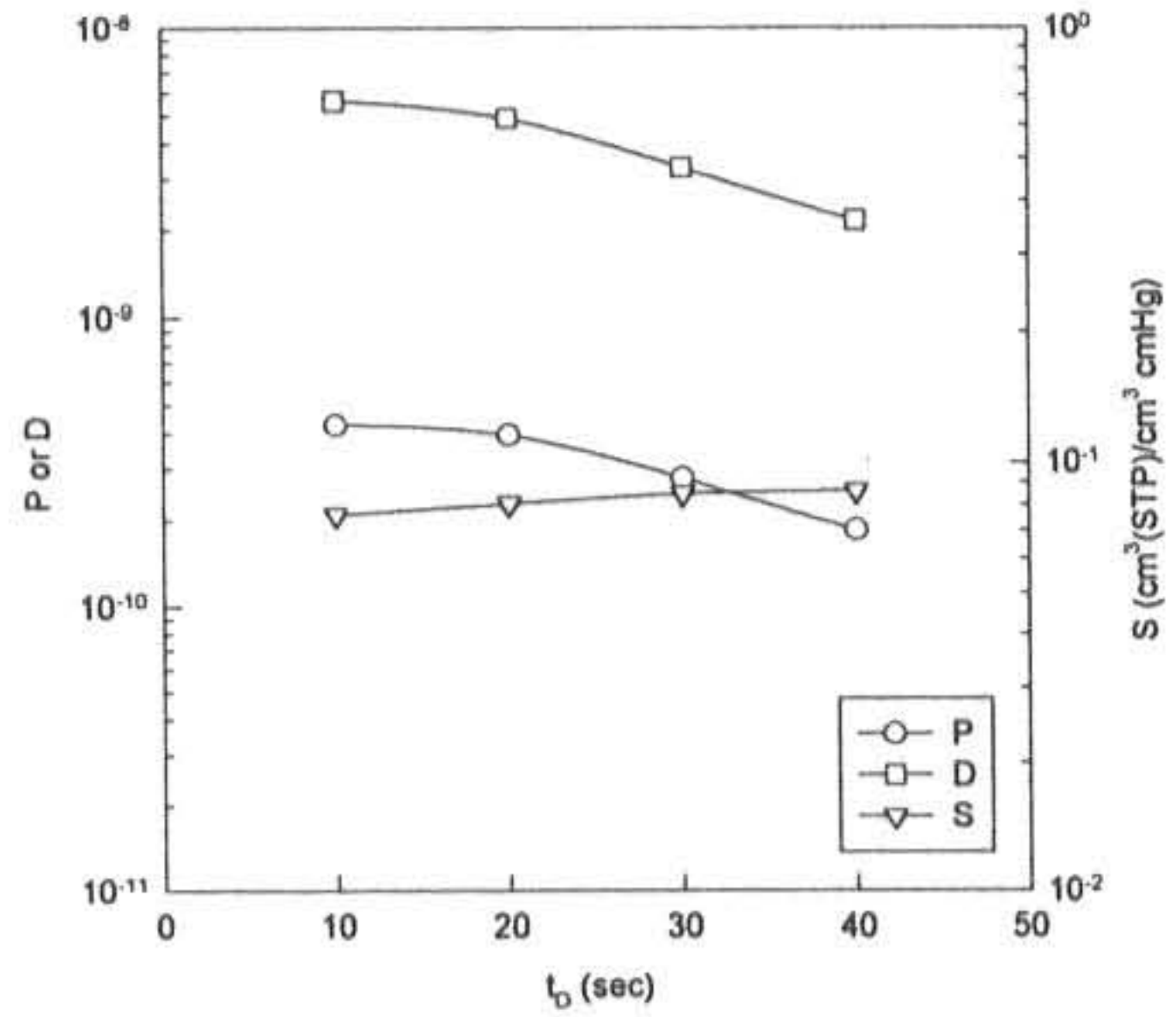


Fig. 4. Effect of solvent evaporation time on oxygen permeation in cellulose acetate membrane at 25°C.

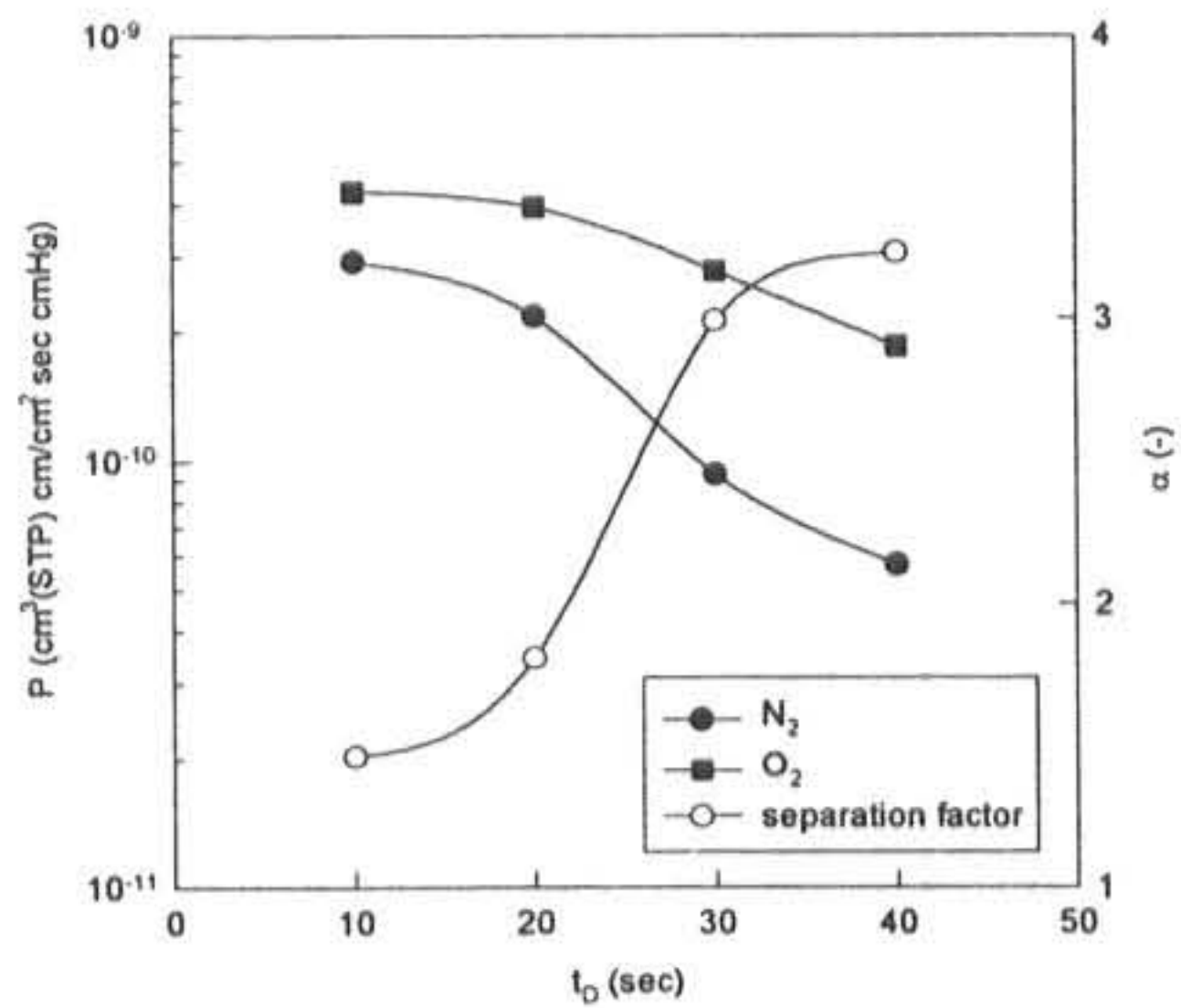


Fig. 5. Effect of solvent evaporation time on gas permeability and separation factor of cellulose acetate membrane at 25°C.

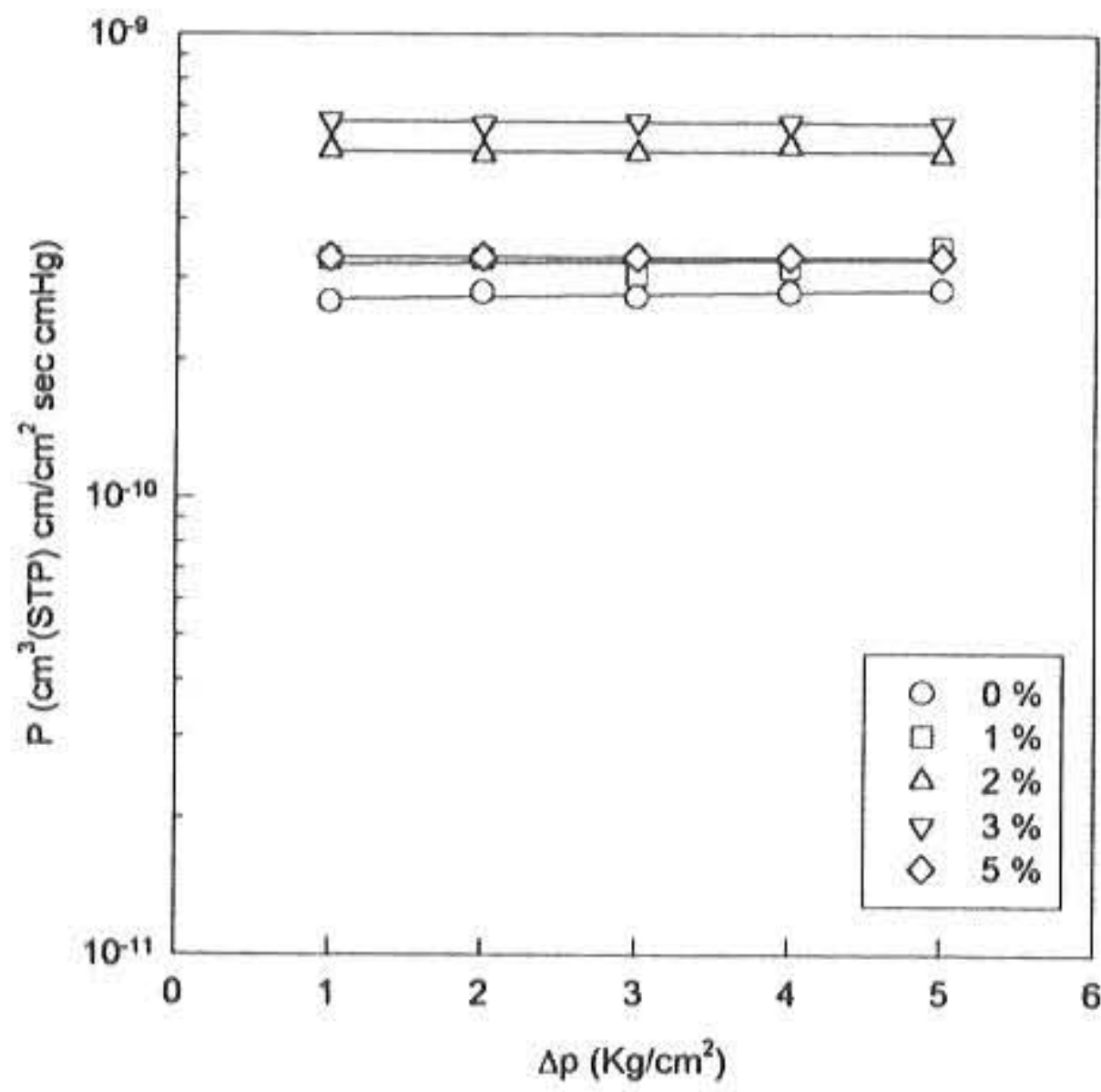


Fig. 6. Effect of pressure on oxygen permeability of cellulose acetate membrane contained silver nitrate.

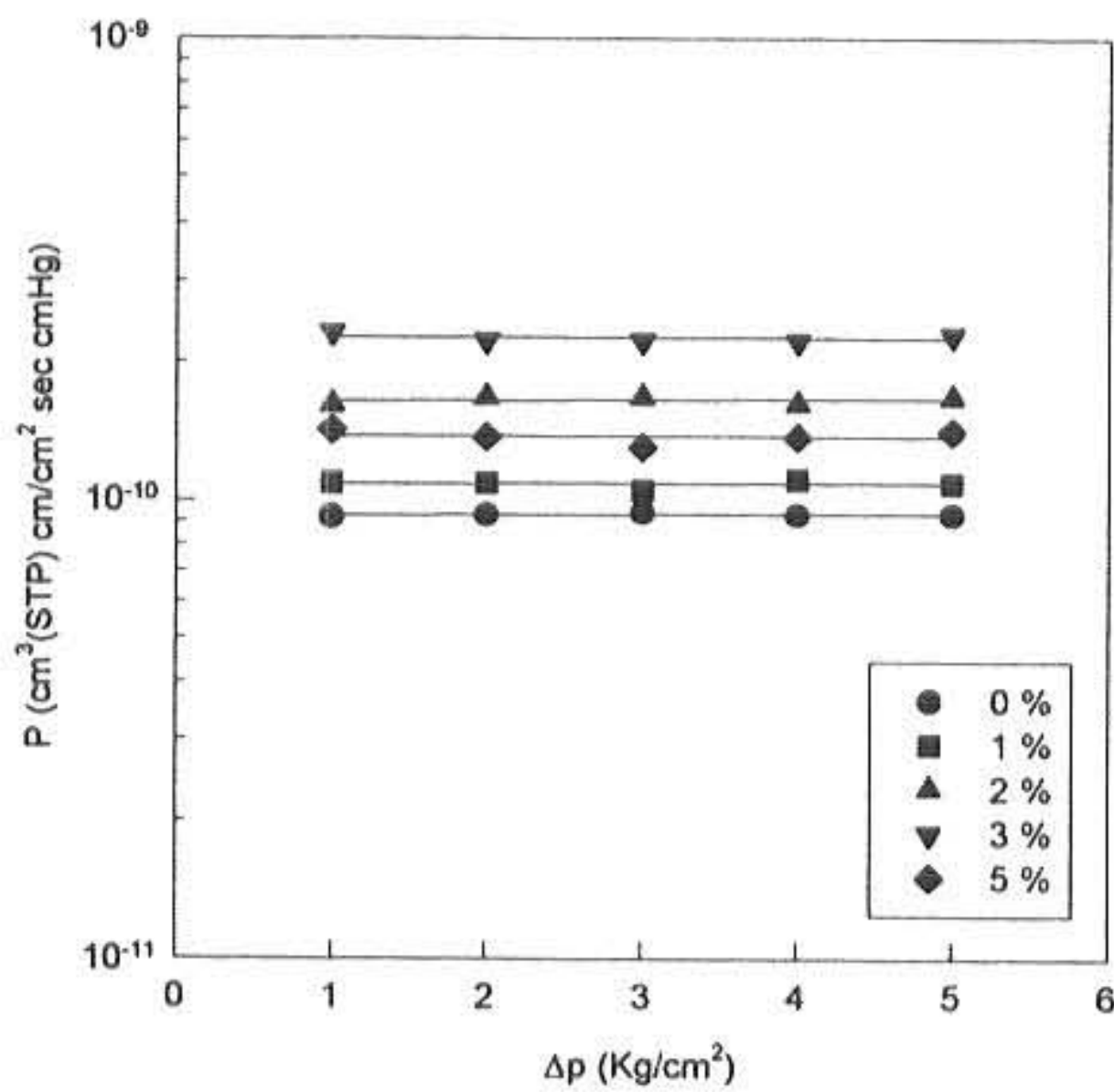


Fig. 7. Effect of pressure on nitrogen permeability of cellulose acetate membrane contained silver nitrate.

막의 표면에 얇은 치밀층이 생기기 때문이다.

Fig. 3은 압력차가 2 Kg/cm² 일 때 막을 통한 산소의 투과계수와 온도와의 관계를

Arrhenius 식으로 표현한 것이다. 그 결과 산소의 투과계수는 온도에 따라 직선적으로 증가하며 용매의 증발 시간이 긴 쪽의 증가의 폭이 더 크다는 것을 보여준다.

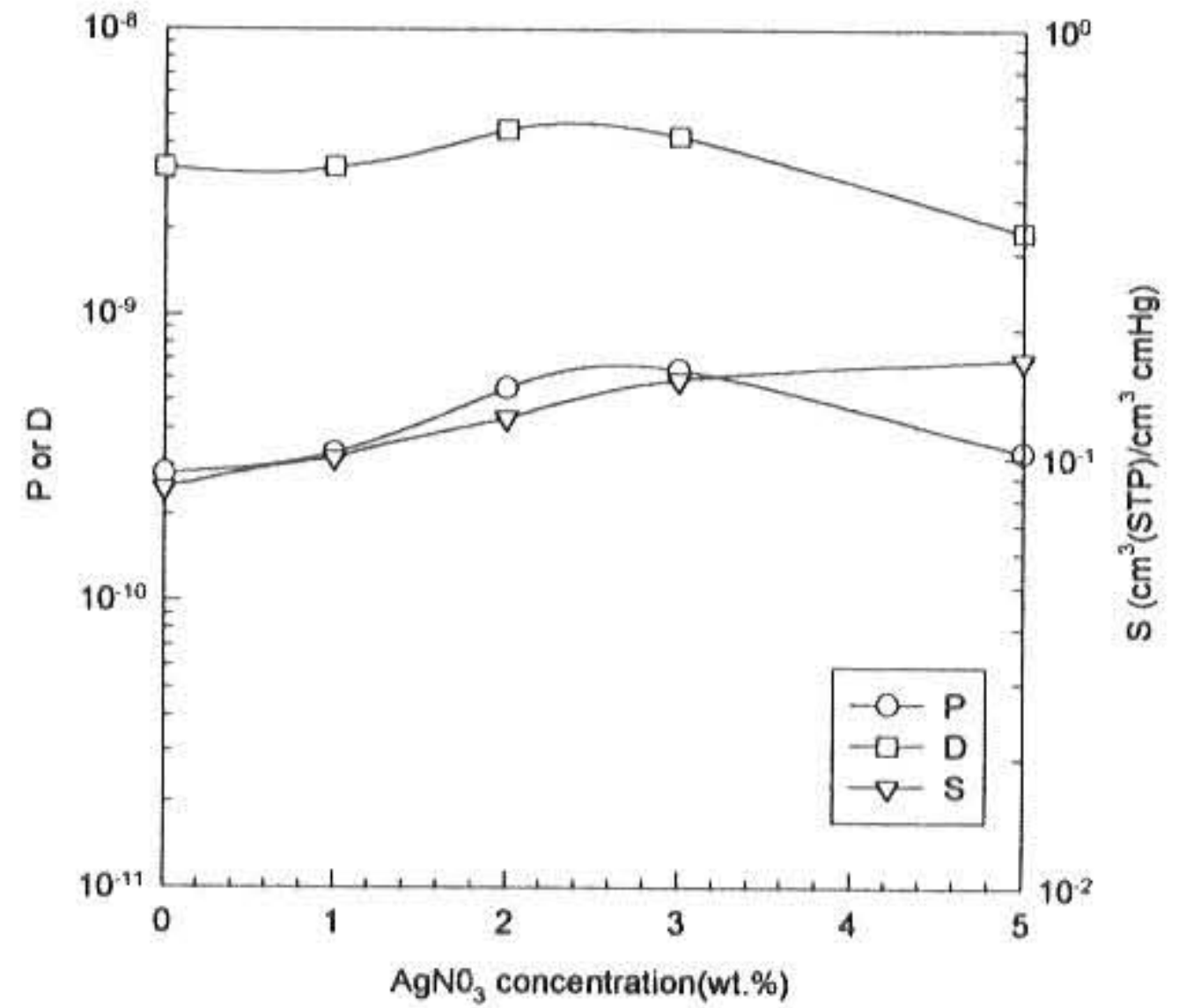


Fig. 8. Permeation characteristics of oxygen through cellulose acetate membrane contained silver nitrate at 25°C.

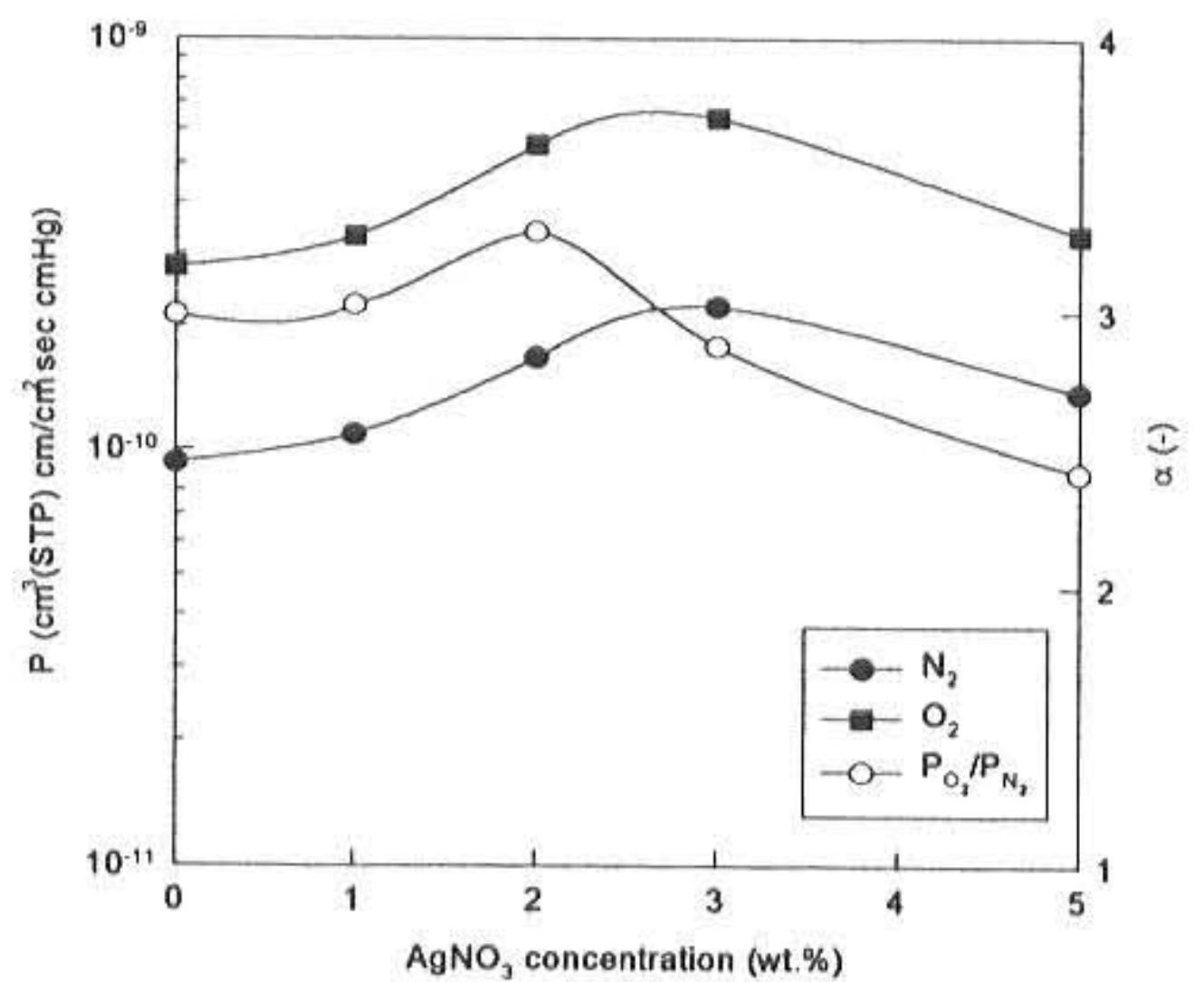


Fig. 9. Effect of silver nitrate concentration on gas permeability and separation factor of cellulose acetate membrane.

Fig. 4는 온도 25°C, 압력차 2 Kg/cm² 일 때 산소의 투과계수, 확산계수, 용해도계수와 용매의 증발시간과의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 용해도계수는 용매의 증발시간에 거의 영향을 받지 않으나 투과계수와 확산계수는 용매의 증발시간이 길어질수록 감소하였다. 그러므로, 투과계수의 감소현상은 막을 만들때 용매의 증발시간이 길어질수록 막의 표면에 더 치밀한 얇은 층이 형성되어 기체의 확산이 어려워진다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5에 증발시간에 따른 산소와 질소의 투과계수와 분리계수를 나타내었다. 용매의 증발시간이 짧으면 투과계수는 크지만 분리계수가 작고, 용매의 증발시간이 길면 투과계수는 작지만 분리계수는 크다는 것을 보여준다. 이 상반된 결과를 검토하여 보면 막의 성능은 증발시간이 30초일 때가 가장 좋은 것을 알았다. 그러므로 질산은을 첨가한 막은 막을 만들 때 용매의 증발시간을 30초로 하였다.

Fig. 6은 질산은이 첨가된 막을 산소가 투과할 때 실험 데이터로부터 구한 투과계수와 압력과의 관계를 도시한 것이다. 투과계수는 압력차에 관계없이 일정하며 질산은의 농도가 3wt%일 때까지는 질산은이 산소 캐리어로 작용하여 증가하지만 그 이후는 농도과다로 인한 수송방해로 오히려 감소하였다. 같은 현상이 Fig. 7에 나타낸 질소의 투과계수에서도 관찰되었다.

Fig. 8은 질산은의 농도에 따른 산소의 투과계수, 확산계수, 용해도계수를 나타낸 것이다. 투과계수와 확산계수는 질산은의 농도가 3wt% 때 최대가 되었다. 한편 용해도계수는 질산은의 농도에 따라 증가하였다. 그러므로 확산에 영향을 주지 않을 만큼 질산은을 적당량 첨가하게 되면 산소의 투과가 향상된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 질산은을 첨가하였을 때 막의 성능 개선을 알아보기 위하여 산소와 질소의 투과계수와 분리계수를 도시한 것이다. 그림에서 산소의 투과계수는 질산은을 2wt% 첨가하였을 때 가 첨가하지 않았을 때의 2배인 $5.52 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 이 되고, 분리계수는 3.0에서 3.3으로 향상되었다. 그러므로, 질

산은의 첨가에 의해 산소의 투과계수와 분리계수를 동시에 개선하는 결과를 얻게되었다.

5. 결 론

- 1) 상전환법으로 CA막을 제조할 때 용매의 증발시간이 길어지면 산소와 질소의 투과계수는 감소하지만 분리계수는 증가한다. 제조된 막의 기체투과 실험결과 용매를 30초 동안 증발시켜 만든 막이 성능이 가장 좋았다.
- 2) CA막에서 산소와 질소의 투과계수, 확산계수, 용해도계수는 압력차에 관계없이 일정하며 온도에 대해 선형적인 관계를 나타낸다.
- 3) 용해도계수는 용매의 증발시간에 관계없이 일정하지만 확산계수는 용매의 증발시간이 길어질수록 막의 표면에 치밀층이 형성되어 감소한다.
- 4) 투과계수와 분리계수는 질산은을 3wt% 첨가할 때까지는 질산은이 산소캐리어 역할을 하여 증가하지만 그 이후에는 농도과다로 인한 수송방해로 오히려 감소한다. 막의 성능은 질산은을 2wt% 첨가하였을 때 가장 좋으며 이 때 산소의 투과계수는 $5.52 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 으로 질산은을 첨가하지 않을때의 2배가 되었고, 분리계수는 3.0에서 3.3으로 향상되었다.

Nomenclatures

- A : permeation area, cm²
 C : concentration, mol/cm³
 C₁, C₂ : concentration of the gas on the high pressure and low pressure side of membrane, mol/cm³
 C₃ : concentration of the gas in the membrane, mol/cm³
 D : diffusion coefficient, cm²/sec
 J : diffusion flux, cm³(STP)/cm² · sec
 L : membrane thickness, cm
 P : permeability, cm³(STP)cm/cm² · sec · cmHg

P_A, P_B : permeability of components A and B, respectively, $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$
 p : pressure, Kg/cm^2
 p_1, p_2 : partial pressure on the high pressure and low pressure side of the permeation cell, Kg/cm^2
 S : solubility coefficient, $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{cmHg}$
 T : absolute temperature, K
 t : permeation time, sec
 t_D : evaporation time of solvent, sec
 V : quantity of gas permeated at time t , cm^3/sec
 x : distance measured from the incoming side of membrane, cm
 α : ideal separation factor, -
 θ : time lag, sec

References

1. Yang, W. H. , Smolen, V. F. and Peppas, N. A. , Oxygen permeability coefficients of polymers for hard and soft contact lens applications, *J. of Memb. Sci.*, 9, 53-67 (1981).
2. Kimura, S. G. and Browall, W. R. , Membrane oxygen enrichment, *J. of Memb. Sci.* , 29 , 69-77 (1986).
3. Nishide, H. , Kuwahara, M. , Ohyanagi, M. , Funada, Y. , Kawakami, H. and Tsuchida, E. , Oxygen permeation in the membrane of poly(octylmethacrylate-co-4-vinylpyridine)-salicylaldehydeethylene diimine cobalt complex, *Chem. Soci. of Japan , Chemistry letters* , 43-46 (1986).
4. Lee, C. L. , Chapman, H. L. , Cifuentes, M. E. , Lee, K. M. , Merrill, L. D. , Ulman, K. L. , and Venkataraman, K. , Effects of polymer structure on the gas permeability of silicone membranes, *J. of Memb. Sci.* , 38 , 55-70 (1988).
5. Stern, S. A. , Shah, V. M. , and Hardy, B. J. , Structure-Permeability relationships in silicone polymers , *J. of Polymer Sci.* , 25 , 1263-1298 (1988).
6. Hirose, S. and Demizu, S. , Synthesis and thin film formation of polysiloxane chelate polymers with oxygen absorbing ability, *Polymer preprints, Japan*, 34(7), 1897-1900 (1985).
7. Kobayashi, Y. , Okada, M. , Ohmiyama, T. and Matsuura, J. , Highly permselective liquid membranes containing Cu(I) complexes as CO carriers, *Polymer preprints, Japan* 34(7) , 1893-1896 (1985).
8. Nishide, H. , Kawakami, H. , Sasame, Y. , Ishiwata, K. , and Tsuchida, E. , Facilitated transport of molecular oxygen in cobaltperphyrin/poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *J. of Polymer Sci.*, 74, 71-82 (1992).
9. Lai, J. Y. , Chen, S. H. , Lee, M. H. and Shyu, S. S. , Preparation of polycarbonate / metal salt gas separation membranes, *J. of Appl. Polymer Sci.*, 47, 1513-1522 (1993).
10. Kamizawa, C. , Matsuda, M. , Lee, W. T. , Mizukami, F. , and Niwa, S., Preparation of oxygen enrichment membrane containing fixed metal complex carriers, *Membrane* , 15(1) , 34-38 (1990).
11. Osada, Y. and Nakagawa, T. , *Membrane science and technology*, Marcel dekker , New York , pp. 241-245 (1992).
12. Crank, J., *The mathematics of diffusion*, 2nd edi., Oxford, London, pp. 47-53 (1975).
13. Daynes, H. A. , *The process of diffusion through a rubber membrane* , proceeding of the Royal society of London , 97 , 286-306 (1920).

(1999년 8월5일 접수, 1999년 10월10일 채택)