

오존처리를 이용한 기체분리막의 성능 향상에 관한 연구

류 동 현 · 최 승 학 · 오 세 중 · 구 자 경*

선문대학교 화학공학부, *한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2000년 10월 29일 접수, 2000년 12월 22일 채택)

A Study on the Enhancement of the Performance of Gas Separation Membranes by Ozone Treatment

Dong-Hyun Ryu, Seung-Hak Choi, Sae-Joong Oh, and Ja-Kyung Koo*

Department of Chemical Engineering, Sun-Moon University, 100 Galsan-Ri, Tangjeong-Myun, Asan City, Chung Nam 336-840, Korea

*Dept. of Applied Chemical Engineering, Korea Univ. of Tech. and Education
307 Gajcon-Ri, Byungchon-Myun, Chonan City, Chung Nam 330-860, Korea
(Received October 29, 2000, Accepted December 22, 2000)

요 약 : 상용 고분자막으로 많이 사용되는 Polysulfone(PSF)을 오존으로 처리하여 기체의 투과 및 분리특성을 조사하였다. 고분자막의 오존처리는 chamber 내부에 막을 설치하고 약 5 vol.%의 오존을 포함한 산소를 chamber에 연속적으로 공급하면서 일정시간 동안 오존처리를 수행하였다. PSF막의 선택도는 오존처리시간에 따라 증가하였으며 적정 오존처리 시간은 1.5시간이면 충분한 것으로 조사되었다. 그리고, 오존처리에 의한 He/N₂, H₂/N₂, O₂/N₂, CO₂/CH₄ 등의 선택도의 증가는 분자크기가 큰 N₂나 CH₄의 투과도의 감소에 기인하며 분자크기가 작은 기체의 투과도의 감소는 매우 작은 것으로 나타났다. 오존처리에 의한 선택도의 증가는 오존이 PSF 고분자를 부분적으로 산화시키고 이때 생성된 산소복합체들이 PSF의 자유부피를 감소시키기 때문으로 생각된다.

Abstract : Gas permeation and separation characteristics of ozone treated polysulfone (PSF) membranes were investigated. The PSF is one of the most widely used commercial membranes. Ozone treatment of the PSF membrane was performed for certain hours by continuously supplying 5 vol.% ozone-containing oxygen to the chamber, in which the membrane samples were charged. The permselectivity of PSF increased with ozone treatment time, and it was found that one and half hour was enough to ozone treatment. Increase in the selectivity of the membrane for He/N₂, H₂/N₂, O₂/N₂, CO₂/CH₄ by ozone treatment was found to be due to decrease in the permeability of gases with larger molecular size such as N₂ and CH₄. The decrease in the permeability of gases with smaller molecular size was negligible. The increase in the selectivities of the PSF by ozone treatment would be due to decrease in the free volume of the polymer because of the oxygen complexes generated by the reaction between ozone and the polymer.

1. 서 론

막을 이용한 분리공정은 증류(distillation), 흡수

(absorption) 등 기존의 전통적인 분리공정에 비하여 에너지 소모가 적고 장비가 간단하며 상온에서도 조업이 용이한 장점을 가지고 있다[1]. 막을 이용한 기

체분리는 막층 내에서의 기체분자의 투과성의 차이를 이용하여 기체분리를 행한다. 막을 통한 기체의 투과(permeation)는 먼저 농도가 높은 막 한쪽 면의 표면에 기체분자가 흡수 혹은 흡착된 다음, 농도 차이에 의해 막의 내부에서 기체분자가 확산되고 마지막으로 막의 반대쪽 면에서 기체가 탈착되면서 투과가 일어나게 된다. 따라서 고분자막을 통한 기체의 투과계수(permeability coefficient), P는 확산계수(diffusion coefficient) 및 용해도계수(solubility coefficient)의 함수이며 다음과 같이 정의된다.

$$P=DS \quad (1)$$

확산계수(D)는 고분자사슬의 유동성(mobility)에 따라 달라지고 용해도계수(S)는 투과기체와 고분자사이의 수착(sorption)특성에 따라 달라진다[2]. 기체의 선택투과성을 나타내는 이상분리인자(ideal separation factor)는 투과기체(A, B) 사이의 고유투과계수의 비로써 정의되며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha_{AB} = \frac{P(A)}{P(B)} = \left[\frac{D(A)}{D(B)} \right] \left[\frac{S(A)}{S(B)} \right] \quad (2)$$

여기서, 확산계수의 비 $D(A)/D(B)$ 를 확산선택도(diffusivity selectivity), 용해도계수의 비 $S(A)/S(B)$ 를 용해선택도(solubility selectivity)라 한다.

대부분의 고분자막은 한 기체의 선택도(selectivity)가 증가하면 다른 기체의 선택도도 증가하는 경향을 나타낸다. 예를 들면, 질소에 대한 산소의 선택도가 큰 막은 메탄에 대한 이산화탄소의 선택도도 큰 값을 나타낸다. 그런데, 대부분의 분리막은 선택도가 증가할수록 투과도가 감소하는 경향을 나타내기 때문에 이러한 단점을 극복하기 위하여 비대칭막(asymmetric membrane)이나 복합막(composite membrane) 등을 이용한 연구가 많이 진행되어 왔다[3-5]. 비대칭막은 Loeb 등[6]이 최초로 cellulose acetate 고분자의 비대칭막을 개발한 이후 많은 발전을 이룩하여 왔다. 대부분의 비대칭막이 상전이법(phase inversion technique)을 이용하여 제조하는 반면에, 복합막은 분무도포(spray coating), 침액도포(dip coating), 스펀도포(spin coating), 계면중합(interfacial polymerization) 등 다양한 방법을 이용하여 제조할 수 있다[1]. 최근에는 플라즈마 중합(plasma polymerization)을 이용한 복합막의 제조에 대한 연구가 관심을 받아 왔다[7-9]. 플라즈마 중합기술은 박막 제조기술의 하나로서 플라즈마 상태에서 생성되는 이온, 라디칼 등의 화학적 활성 성분들

이 빠른 속도로 재결합하면서 생성되는 새로운 화합물을 박막의 형태로 지지체에 코팅시켜 이용한다. 이 플라즈마막은 매우 얇고 단단하며 가교결합(crosslinking)된 망상구조를 가지고 있기 때문에 투과도 및 선택도를 동시에 증대시킬 수 있는 좋은 방법이다. 그러나 플라즈마 박막은 화학적 구조의 조절이 어렵고 안정성 및 대량생산 등에 많은 문제점을 가지고 있다.

본 연구에서 사용하고자 하는 오존처리 방법은 고분자막을 오존을 포함하고 있는 산소기체에 일정시간 동안 노출시켜 복합막을 제조하는 방법이다. 오존은 강산화제로서 고분자막을 오존에 노출시키면 오존이 고분자 속에 침투하여 고분자를 부분적으로 산화시켜 고분자의 구조 및 분리특성에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 플라즈마 복합막이 지지체의 표면에 코팅된 박막에 의하여 기체의 투과 및 분리특성이 결정되는데 비하여, 오존처리 방법은 오존에 의하여 처리된 고분자막 전체의 변화가 분리특성에 영향을 미친다. 아직까지 오존처리를 이용한 복합막의 분리특성에 관한 체계적인 연구결과는 거의 없는 실정이다[10].

본 연구에서는 기체분리막으로 많이 사용되고 있는 Polysulfone(PSF)을 오존으로 처리하여 분리막을 제조하고, 이 막을 통한 여러 기체들의 투과도를 측정하여 오존처리 조건이 분리막의 투과 및 분리특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재 료

PSF는 미국의 아모코(Amoco)사에서 생산되는 Udel P-3500을 사용하였고 고분자를 용해시키기 위한 용매로는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone, 99%)를 사용하였다.

2.2. 고분자 막의 제조

고분자 막의 오존처리를 위하여 먼저 고분자 막을 제조하였다. 제조방법은, PSF를 NMP에 용해시켜 10 wt%의 용액을 만든 다음 용액주조법(solution casting method)을 이용하여 막을 제조하였다.

2.3. 오존처리실험

PSF막의 오존처리를 위한 오존처리시스템은 Fig. 1과 같다. 오존은 오존발생기(Pacific Ozone Technology, USA)를 이용하여 오존을 발생시켜 chamber에 공급하며, chamber 내부의 공기 중 오존농도를 3-5 vol.% 사이에서 조절하였다. 실험방법은, 먼저 일정한 크기

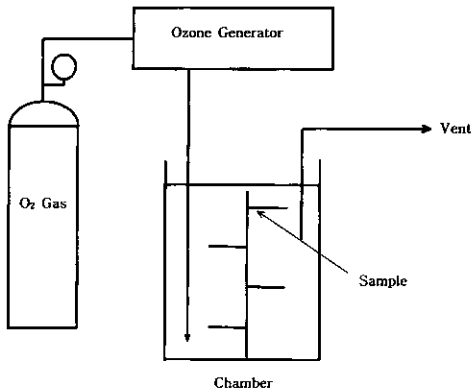


Fig. 1. Schematic diagram of the ozone treatment system.

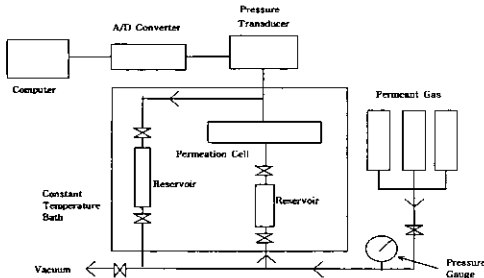


Fig. 2. Schematic diagram of the gas permeation system.

(5×5 cm)의 고분자 필름을 여러 개 만들어 이것들을 chamber내부에 설치하고 chamber 내부의 온도 및 오존농도를 일정하게 유지시킨 다음, 일정시간 동안 고분자필름을 오존에 노출시켜 처리하였다. 실험이 끝난 시료는 꺼내어 상온에 보관하였다.

2.4. 기체투과실험

고분자막을 통한 기체의 투과도를 측정하기 위하여 Fig. 2와 같은 기체투과장치를 사용하였다. 투과 cell은 지름 15 cm의 stainless steel로 제작하였으며 장착(loading)된 막에 의하여 상단부와 하단부로 구분된다. 막은 알루미늄 호일테이프를 이용하여 투과 cell의 하단부 표면에 접착시켰다. 그 이전에 알루미늄 호일테이프는 중심부위에 미리 일정한 지름(약 3~4 cm)의 구멍을 만들어 기체가 막을 통하여 직접 투과되게 하였다. cell과 막 사이에는 막의 파손을 방지하기 위하여 다공성 알루미늄 지지판을 설치하였으며 cell의 상단부와 막 사이에 O-ring을 끼워 기체의 유출을 방지했다.

실험방법은 먼저 투과 cell에 막을 장착하고 Fig. 2와 같이 항온조에서 일정한 온도로 유지시킨다. 그리고 진공펌프를 사용하여 투과장치 내의 압력을 10² torr 이하로 10시간 이상 유지시킨다(같은 시료로 투과실험을 반복할 때에는 2시간 정도 진공을 유지시킨다). 다음에 진공펌프에 연결되어 있는 밸브를 모두 잠그고 cell의 상단부에 투과기체를 일정한 압력까지 채운다. 기체가 막을 통해 투과되면서 발생하는 cell 하단부의 압력변화는 pressure transducer(MKS 128A, USA)로 감지하며 시간에 따른 연속적인 압력증가 데이터를 A/D converter를 이용하여 컴퓨터에 저장한다.

투과계수의 산출방법은, 먼저 투과시간에 따른 cell 하단부의 압력변화를 도시하여 정상상태에서의 기울기로부터 투과속도를 구하고 투과계수를 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$P = \frac{Q \cdot L}{\Delta p \cdot A} \tag{3}$$

단 P는 투과계수 [cm³ (STP)cm/cm²sec/cmHg], L은 막의 두께, Q는 투과속도[cm³(STP)/sec] Δp는 cell 상·하단부의 압력차, 그리고 A는 유효 투과면적을 나타낸다.

2.5. FT-IR 분석

오존 처리에 의한 PSF막의 구조 변화를 조사하기 위하여 FT-IR(Shimadzu, Model No. 8101, Japan)을 이용하여 막의 적외선 스펙트럼을 조사하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. FT-IR 분석

Fig. 3은 오존처리 시간에 따른 PSF막의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 3의 (a)는 오존처리를 수행하지 않은 순수한 PSF막의 스펙트럼이고, (b), (c), (d)는 오존처리시간을 각각 1시간, 1.5시간, 2시간으로 하여 처리시킨 막의 스펙트럼이다. Fig. 3의 (a)에서 파장수 1,410 cm⁻¹ 및 1,360 cm⁻¹의 피크는 C-CH₃ bending peak를 나타내며, 1,150 cm⁻¹ 및 1,320 cm⁻¹의 피크는 sulfone(R-SO₂-R) stretching peak를 나타낸다. 그 외의 1,000~1,600 cm⁻¹ 사이의 피크들은 방향족 벤젠고리와 관련된 피크들이다.

Fig. 3의 (b), (c), (d)의 스펙트럼을 (a)와 비교해 보면, 오존처리 시간에 따라 파장수 1,320 cm⁻¹의 peak는 크기가 점점 줄어들었으며, (d)에서 1,320 cm⁻¹ peak의 크기는 (c)와 거의 비슷해짐을 알 수 있다. 그

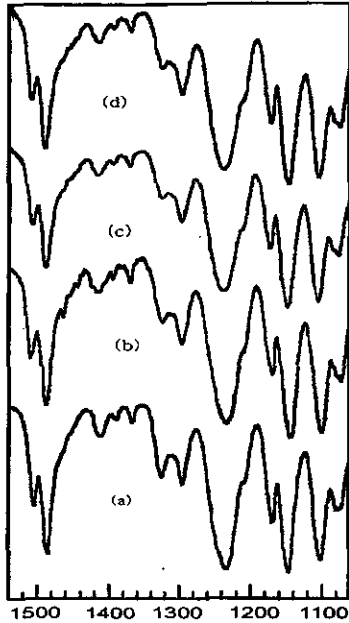


Fig. 3. FT-IR spectra of polysulfone.

- (a) No ozone treatment
- (b) 1 hour ozone treatment
- (c) 1.5 hour ozone treatment
- (d) 2 hours ozone treatment

의 다른 피크들은 오존처리에 관계없이 일정한 것을 볼 수 있다. 1320 cm^{-1} 은 sulfone의 stretching 피크인데 PSF 고분자가 오존과 접촉하면서 sulfone group의 이중결합($\text{O}=\text{S}=\text{O}$)이 끊어지는 빈도가 증가하기 때문에 오존처리시간과 함께 이 피크의 크기가 감소하는 것으로 생각된다. 그리고 오존에 의해 공격을 받은 sulfone group은 점점 분해되면서 고분자와 가교결합을 이루는 것으로 생각된다. 고분자를 오존 또는 자외선 등으로 처리하면 산소(O)와 결합을 이루는 작용기(예, carbonyl group)의 이중결합은 결합력이 약하기 때문에 먼저 공격을 받아 변화되는 것은 다른 논문들에서도 찾아볼 수 있다[11,12].

3.2. 오존처리막의 투과 특성

Fig. 4는 오존처리 시간에 따른 PSF막의 이상분리 인자의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 오존처리시간이 0인 경우는 오존처리를 하지 않은 막에 대한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 He/N_2 , H_2/N_2 , O_2/N_2 , CO_2/CH_4 선택도 모두 처음에는 오존처리 시간이 증가할수록 선택도가 증가하다가 1시간 30분 이상에서는 선택도의 변화가 거의 없었

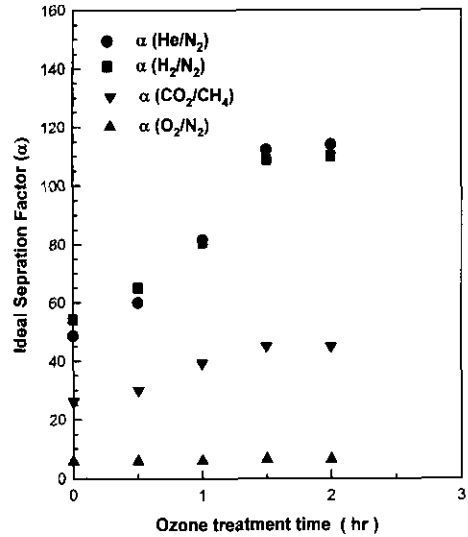


Fig. 4. Ozone treatment time versus ideal separation factor for polysulfone.

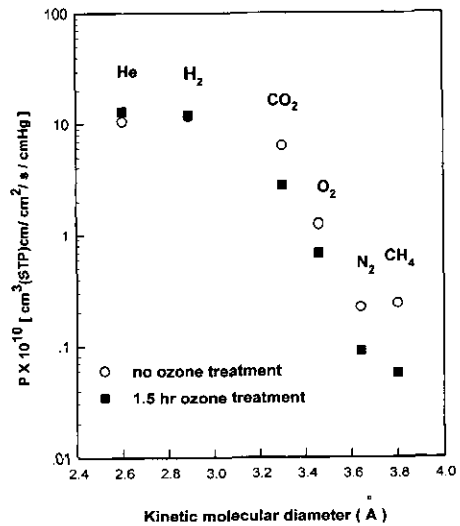


Fig. 5. The effect of kinetic molecular diameter on the permeability coefficients of permeant gases for polysulfone.

며 질소에 대한 헬륨의 선택도의 증가가 가장 크게 나타났다. 오존처리시간에 따른 선택도의 증가는 Fig. 3의 오존처리시간에 따른 IR spectrum의 변화 경향과 연관성을 가지는 것을 알 수 있다. 또한, 이 결과로부터 PSF막의 적정 오존처리시간은 1시간 30분이면 충분하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 투과기체의 분자크기와 고분자막의 투과

도와의 관계를 나타낸 것이다. 여기서 기체의 분자크기는 운동분자지름(kinetic molecular diameter) [13]으로 나타내었으며, 오존으로 처리시킨 막에 대한 데이터는 1시간 30분 동안 오존으로 처리시킨 막에 대한 실험 결과이다.

Fig. 5에서 보면 기체의 분자크기가 작은 경우(He 이나 H₂), 기체의 투과도는 오존처리에 의한 영향을 거의 받지 않았으나, 기체의 분자크기가 커질수록 오존처리에 따른 투과도의 감소가 크게 나타났다. 이 결과들로 볼 때, He/N₂, H₂/N₂, O₂/N₂, CO₂/CH₄ 등의 선택도의 증가는 N₂나 CH₄의 투과도의 감소에 기인하며 분자크기가 작은 기체의 투과도의 감소는 매우 작은 것을 알 수 있다. 오존으로 처리시킨 막은 오존으로 처리하지 않은 막보다 기체의 분자크기가 증가함에 따라 투과도의 감소율이 증가하는 이유는 오존과 PSF가 반응하여 고분자의 측쇄(side chain)에 산소복합체(oxygen complex)를 형성하여 막의 유동성과 자유부피(free volume)를 감소시키고 부분적으로 PSF에 가교결합을 일으키기 때문에 이로 인한 막의 체걸음효과(sieving effect)가 증대되기 때문으로 생각된다.

일반적으로 표면층(skin layer)을 가지는 복합막의 경우 표면층의 두께에 따라 기체투과도가 현저히 감소하는 경향을 나타낸다. 특히 플라즈마 복합막의 경우 선택도는 쉽게 증가시킬 수 있지만 이 막은 가교결합된 구조를 가지고 있기 때문에 표면층의 두께가 증가하면 투과속도가 현저히 감소하는 경향을 나타낸다[7]. 이에 비하여 오존으로 처리시킨 막은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 투과도가 큰 기체의 투과도 감소가 매우 작았으며, 막의 보존기간이 지남에 따라 투과도나 선택도가 변화하는 노화현상(aging effect)도 전혀 나타나지 않았다.

Fig. 5의 결과로 볼 때, 오존처리에 의한 선택도의 증가는 식 (2)에서 용해선택도의 증가보다는 확산선택도의 증가에 의해 결정되는 것으로 생각되는데 이를 증명하기 위하여 현재 오존으로 처리시킨 막의 용해도계수를 측정하기 위한 실험을 진행중이다. 용해도계수가 밝혀지면 식 (1)과 (2)를 이용하여 오존처리에 의한 선택도 증가의 원인을 보다 명확하게 증명할 수 있을 것이다.

3.3. 온도의존성

Fig. 6은 오존으로 처리시킨 PSF막의 온도의존성을 오존으로 처리하지 않은 막과 비교하여 Arrhenius plot 으로 나타낸 것이다. Fig. 6에서 흰색 부호로 나타낸 데이터는 오존처리를 하지 않은 순수한 PSF막

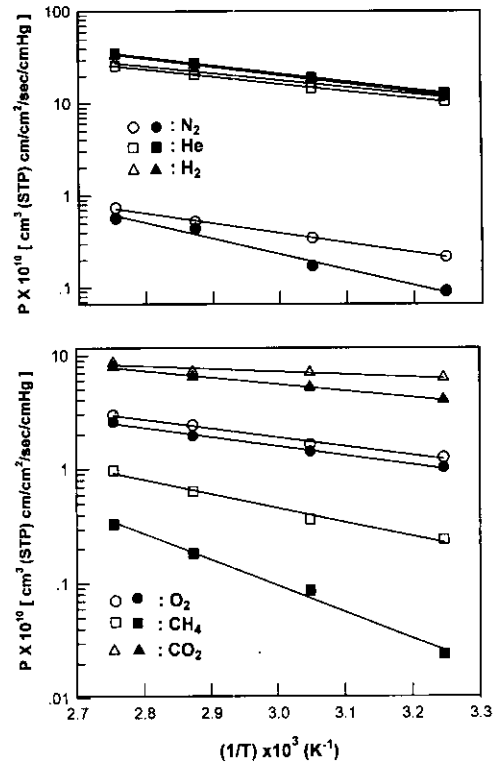


Fig. 6. Temperature dependence of the permeability coefficients for polysulfone.

에 대한 실험결과이고, 흑색 부호로 나타낸 것은 오존으로 처리시킨 막에 대한 실험결과이다. 여기서 오존으로 처리시킨 막의 오존처리시간은 1.5시간이었다. Fig. 6에서 투과도는 식(4)의 Arrhenius 관계를 잘 만족시키는 것을 알 수 있다.

$$P = P_0 \cdot \text{EXP} [-E_p/RT] \tag{4}$$

단, P₀는 상수이며, E_p는 투과활성화에너지(Activation Energy for Permeation)를 나타낸다. Table 1은 고분자막의 투과활성화에너지(E_p)를 나타낸 것이다. 여기서 E_p는 Fig. 6의 각각의 기체에 대한 기울기를 구하여 계산하였다. Table 1에서 투과활성화에너지는 오존으로 처리시킨 막이 오존으로 처리하지 않은 경우보다 크게 나타났으며, 기체분자의 크기가 작은 He이나 H₂보다 기체의 분자크기가 커질수록 오존처리에 따른 활성화에너지의 증가가 크게 나타났다. 오존처리에 따른 활성화에너지의 증가는 오존처리에 의하여 고분자의 자유부피가 감소하기 때문으로 생각된다.

Table 1. Activation energies for permeation(E_p) in PSF membranes

Gases	No ozone treatment	Ozone treatment
He	15.34	16.88
H ₂	14.68	17.57
CO ₂	12.1	15.93
O ₂	14.83	21.47
N ₂	20.46	35.08
CH ₄	23.58	39.37

4. 결 론

PSF막을 오존으로 처리하여 이 막들을 통한 기체의 투과 및 분리특성을 조사하였다. 막의 선택도는 오존처리시간이 증가할수록 선택도가 증가하다가 처리시간이 1시간 30 이상에서는 선택도의 변화가 거의 없었다. 이것은 막의 적정 오존처리시간은 1.5시간 이상이면 충분하다는 것을 의미한다. 투과기체의 분자크기와 PSF막의 투과도와와의 관계를 조사한 결과 오존처리에 의한 선택도의 증가는 분자크기가 큰 N₂ 및 CH₄의 투과속도의 감소에 기인하며 분자크기가 작은 기체의 투과속도의 감소는 매우 작은 것으로 나타났다. 이것은 오존처리 방법이 투과도가 큰 기체의 투과도를 감소시키지 않고 고분자막의 선택도를 증가시킬 수 있는 좋은 방법이라는 것을 암시하는 결과이다.

또한 기체투과도의 온도 의존성을 분석한 결과 오존으로 처리시킨 고분자막의 투과활성화에너지가 오존으로 처리하지 않은 막보다 크게 나타났으며 투과기체의 분자크기가 커질수록 오존처리에 따른 활성화에너지의 증가폭이 증대되었다.

끝으로, 오존처리 방법을 기체분리막에 이용할 경우 선택도 증가에 따른 (투과도가 큰 기체의) 투과도 감소가 적고, 또한 이 방법은 어떠한 형태의 막에도 적용이 가능하기 때문에 상업적으로 많이 사용되는 증공사막 등에 활용이 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, (1996)
2. M. Yamamoto, J. Sakata and H. Hirai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2701 (1987)
3. Jay M. S. Henis and M.K. Tripodi, *Science*, **220**, 11 (1983)
4. J. R. Mchatti, W.J. Koros, and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 840 (1991)
5. Hisao Hachisuka et.al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1615 (1996)
6. S. Loeb and S. Sourirajan, *Adv. Chem. Ser.*, **38**, 117 (1962)
7. S. J. Oh et.al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1277 (1995)
8. N. Inagaki, S. Tasaka, and M. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 143 (1990)
9. N. Inagaki and J. Kawai, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **24**, 3381 (1986)
10. P. W. Cramer et.al., U.S. Patent 5,215,554 (1993)
11. F. Cataldo, *Polym. Degradation & Stability*, **60**, 2 (1998)
12. L. F. Macmanus, M. J. Walzak, and N. S. McIntyre, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.*, **37**(14), 2489 (1999)
13. D. W. Break, "Zeolite Molecular Sieves", Wiley, New York (1974)