

## 온실기체 분리용 폴리이서설폰 비대칭 중공사 막의 제조

김정훈\*<sup>†</sup> · 손우익\* · 최승학\*\*\* · 이수복\*

\*한국화학연구원 계면재료공정연구팀, \*\*과학기술연합대학원대학교 청정화학 및 생물  
(2005년 5월 18일 접수, 2005년 6월 21일 채택)

### Preparation of Asymmetric Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes for Flue Gas Separation

Jeong-Hoon Kim\*<sup>†</sup>, Woo-Ik Sohn\*, Seung-Hak Choi\*\*\*, and Soo-Bok Lee\*

\*Interface Materials & Eng. Lab. Division of Advanced Chemical Technology

\*\*Green Chemistry and Environmental Biotechnology, University of Science and Technology

(Received May 18, 2005, Accepted June 21, 2005)

요 약: 폴리이서설폰은 상용화된 엔지니어링 고분자 소재 중에서 이산화탄소/질소 및 이산화탄소/메탄의 분리 능력이 아주 우수하면서 이산화탄소에 대한 가소화에 대한 저항력이 아주 뛰어난 것으로 알려져 있다[1-4]. 본 연구에서는 연소 배가스내 이산화탄소의 분리/회수를 위하여 건-습식 상전이법에 의해 비대칭구조의 폴리이서설폰 중공사막을 제조하였다. 제막용액은 고비점이며서 폴리이서설폰의 용매인 NMP와 저 비점의 폴리이서설폰의 팽윤제인 acetone를 일정한 조성으로 함께 녹여서 제조하였다. 방사용액의 농도, NMP와 acetone의 비, 방사높이, 증발조건, 실리콘 코팅조건을 변화시키면서 중공사를 제조하였으며, 얻어진 중공사막의 이산화탄소와 질소에 대한 기체투과도와 선택도는 순수기체를 통하여 측정하였다. 최적의 PES 중공사막은 PES/Acetone/NMP = 30/35/35 wt% 방사용액과 실리콘의 코팅조건하에 제조된 것으로 폴리이서설폰 소재 자체의 고유선택도인 30~40의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도를 보였으며 25~50 GPU의 이산화탄소 투과플럭스를 보였다. 이러한 선택도와 투과도로부터 계산된 중공사 외표면의 선택층의 두께는 0.1 μm였다. 제조된 폴리이서설폰중공사막이 향후 연소 배가스내 이산화탄소 분리/회수용 막분리 공정에 적용될 경우 우수한 결과를 보일 것으로 예측된다.

**Abstract:** It is well-known that polyethersulfone (PES) has high CO<sub>2</sub> selectivity over N<sub>2</sub> (or CH<sub>4</sub>) and excellent pressure resistance of CO<sub>2</sub> plasticization among many commercialized engineering plastics[1-4]. Asymmetric PES hollow fiber membranes for flue gas separation were developed by dry-wet spinning technique. The dope solution consists of PES, NMP and acetone. Water and water/NMP mixtures are used in outer and inner coagulants, respectively. Gas permeation rate (i.e., permeance) and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity were measured with pure gas, respectively and the micro-structure of hollow fiber membranes was characterized by scanning electron microscopy. The effects of polymer concentration, ratio of NMP to acetone, length of air gap, evaporation condition and silicone coating were investigated on the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation properties of the hollow fibers. Optimized PES hollow fiber membranes exhibited high permeance of 25~50 GPU and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of 30~40 at room temperature and have the apparent skin layer thickness of about 0.1 μm. The developed PES hollow fiber membranes, would be a good candidate suitable for the flue gas separation process.

**Keywords:** polyethersulfone, dry-wet spinning, asymmetric hollow fiber membrane, flue gas separation, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

#### 1. 서 론

이산화탄소는 메탄, 오존, 산화질소, CFC 등의 온실기체 중 약 50%를 차지하는 물질로서, 이들로부터 야기되는 지구온난화 문제는 엘리노 및 라니냐 현상 등

현재 지구의 이상기후에 많은 영향을 미치고 있다. 이에 대한 대책으로 1997년의 교토의정서, 2000년의 G8 환경장관회의 등 국제협약은 이산화탄소의 저감기술에 대해 국제적인 협약(Green Round)을 출범시켰다. 특히 영국, 일본 등 선진국들은 이산화탄소의 배출량이나 배출권을 기업 간(영국), 국가 간(예 : 일본-카자흐스탄 : 2002년 6만톤 배출권)에 실제적으로 금전 거래하는 등

<sup>†</sup>주저자(e-mail : jhoonkim@kriect.re.kr)

각국의 산업구조 및 경제활동에 막대한 영향을 주는 사례들이 점차 표면화되고 있다. 이에 따라 캐나다, 일본, 미국, 유럽 등 선진국들은 이러한 이산화탄소의 규제에 대비한 대책과 기술개발을 범국가적으로 준비하고 있다. 전 세계 이산화탄소의 배출량이 9위인 한국도 2013년 이후에는 감축에 대한 규제가 시작될 예정으로 있어 정부주도하에 이에 대한 기후변화 협약 대책을 준비하고 있으며 2006년부터 국내 기업들 간에 이산화탄소의 배출권의 모의상거래를 시작하기로 되어 있다.

이산화탄소의 저감기술은 크게 1) 현재의 산업구조를 이산화탄소를 가능한 한 적게 발생시키는 구조로 전환하거나 기존공정을 에너지를 적게 사용하거나 에너지의 이용효율이 높은 공정개발 등 사전저감기술과 2) 산업현장의 배출원으로부터 이산화탄소를 분리/회수하여 이를 다른 화학물질의 제조 원료로 이용하거나 저장하는 사후저감기술로 나눌 수 있다. 전 세계적으로 화석 원료를 이용한 전력생산 등을 계산하면 발전소, 제철소 등 각종 산업분야에서 발생하는 다양한 성분을 가진 배가스로부터 이산화탄소만을 분리정제 농축하여 다른 화학물질의 제조의 원료, 신 에너지원, 고부가가치의 신제품 등으로 전환하거나 심해에 저장하는 연구가 중요한 핵심기술이 될 것이다. 이에 따라 배출원으로부터 CO<sub>2</sub> 만을 분리 회수하는 기술에는 흡착법, 흡수법, 막분리법, 심냉법이 주로 연구되고 있다.

4가지 분리공정 중 막분리 공정은 흡수법이나 흡착법에 비해 장치규모가 작고 장치비가 저렴하며, 운전이 용이하고 에너지소비가 적으므로 소규모(5-30 MMscfd)에 이산화탄소의 회수에 비교우위가 있다고 발표되었다. 뿐만 아니라 막분리 공정의 경우 무인조정이 가능하고, 유해성분을 배출하지 않아 설치장소에 제한이 없는 환경 친화적인 장점 등으로 1980년대 후반에 이산화탄소/메탄(또는 천연가스)의 분리막을 이용한 천연가스의 회수나 유전의 오일회수, 쓰레기매립지(landfill)의 메탄회수를 위한 공정이 상용화되었으며 Permea사(Air Products사), Air Liquide사, Separex (UOP사) 등에 의해 흡수법을 일부 대체하거나 막-흡수법 혼성공정 방식으로 수십만 Nm<sup>3</sup>/일 규모로 수백여기가 가동 중에 있다[5-10]. 이러한 기술적인 우수성을 배경으로 최근 일본의 NEDO[11-13], 그리스[14]에서 배가스를 대상으로 한 처리규모 50~100 Nm<sup>3</sup>/일 규모로 이산화탄소/질소의 분리연구가 진행되어 경제성을 검토하였다. 막분리

법에는 촉진수송막, 막접촉기, 무기막, 고분자막 등 여러 가지 기술이 있지만, 발전소 및 제철소 등의 산업현장에서 발생하는 이산화탄소의 엄청난 배출량, 기술의 완성도를 고려하면 단위부피당 가장 넓은 막면적을 가지며, 대량생산이 용이해진 중공사막형태의 막분리 기술이 현재 유일하게 상용화되어 있는 막분리 기술이라고 볼 수 있다.

폴리이서술폰 소재는 이산화탄소/질소의 분리특성이 선택도 40~60, 투과도 3 barrer, 25~50 기압의 높은 압력에서 이산화탄소에 대한 가소화 저항력 등이 기존 상용화된 폴리선폰이나 폴리이미드계 소재보다 우수하여 온실기체 분리막 소재로서 가장 적합한 것으로 알려져 있다[1-4]. 본 연구에서는 온실기체회수를 위한 막분리 공정을 개발하기 위한 전단계로 PES을 대상으로 건-습식 방사법에 의한 비대칭구조의 기체분리용 중공사막의 제조에 관한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 중공사막 재료

본 연구에서는 분리막 제조에 사용한 폴리이서술폰 (Poly(ether sulfone), 주우화학-4100P, 이하 PES로 칭함)은 무정형의 고분자로서 유리전이온도가 225°C이고 다른 분리막 소재인 cellulose acetate, polycarbonate, polyetherimide보다 이산화탄소/질소의 분리특성이 우수하면서 수화안정성(hydrolytic stability)이 뛰어나다. 다음 Fig. 1은 PES의 구조식이다.

### 2.2. 중공사 방사 장치 및 중공사막의 제조

본 실험에 사용한 중공사의 제조 장치는 기존의 본 연구팀에서 직접 설계하여 제작하였던 장치를 개량하고, 또한 대량생산에 적합하도록 증설하였다. 그 개략도를 Fig. 2에 나타냈다.

중공사막은 고분자용액의 상분리 이론을 바탕으로 한 건-습식 방사법에 의해 제조되는데 중공사의 제조과정을 Fig. 3에 나타내었다. 기체분리용 중공사막의 경우 선택 분리층을 갖는 표면층이 외부에 있으므로 air-gap을 통과하는 과정에서 용매의 증발속도의 조절이 투과도와 선택도를 좌우하게 된다. 용매의 증발속도를 조절하기 위하여 방사장치는 항온·항습실에 설치가 된다. 일반적으로 고분자를 휘발성 유기용매, 비휘발성 유기

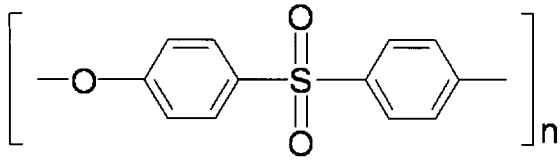


Fig. 1. Chemical structure of Poly(ether sulfone).

용매, 비용매의 혼합용액에 일정한 농도로 녹여 방사용액을 제조하며 물과 유기용매를 일정비율로 혼합해 내부 응고제를 만든다. 이들을 각각의 저장탱크에 담고 두 개의 기어 펌프와 질소 보배를 사용하여 이중관형 노즐(외경: 0.56 mm, 내경: 0.23 mm, 내부홀: 0.12 mm)을 통해 일정 높이의 air-gap을 지나 외부 응고액이 담긴 1차 침전조에 방사한다. 응고과정 중의 중공사를 60°C의 물이 들어있는 2차 침전조 내의 권취 장치를 통해 완전히 응고시킨다. 응고된 중공사는 연속적으로 장력(tension) 조절기능을 갖는 dancing roll을 거쳐 bobbin에 감겨진다. 방사가 끝난 후 감겨진 중공사막은 냉수에서 하루 동안 세척하고 60°C의 온수 속에서 24시간 이상 처리하여 잔여 유기용매를 완전히 제거한다.

2.3. PES 고분자 용액제조

분리막 제조에 사용한 PES (주우화학-4100P)는 사용하기 전에 160°C에서 5시간 이상 충분히 건조하여 수분을 충분히 제거시킨 후 사용하였다. 사용된 용매와 첨가제는 각각 NMP (1-Methyl-2-Pyrrolidinone, 덕산화학, 99.5%)와 아세톤(Acetone, 덕산화학, 99.5%)으로

Table 1. Composition of PES Polymer Solution

Dope solution No.	Dope solution composition		
	PES (wt%)	NMP/Acetone wt%	Ratio
A	25	37.5/37.5	1/1
B	25	25/50	1/2
C	25	25/50	1/2
D	30	35/35	1/1
E	30	21.7/43.3	1/2
F	35	32.5/32.5	1/1

공급받아 전처리 과정 없이 사용하였다. 고분자 용액은 PES고분자와 용매인 NMP, 그리고 첨가제인 acetone의 비율을 변화시키면서 제조하였다. 제조방법은 먼저 용매인 NMP와 acetone을 완전히 교반한 후에 PES를 조금씩 첨가하여 완전히 녹인다. 사용된 방사용액의 조성을 Table 1에 나타냈다. 이 과정에서 사용된 acetone이 증발하여 농도가 변할 수 있으므로 각별한 주의가 요구된다. 제조된 고분자 용액은 다공성 금속판이 장착되어 있는 filtering 장치를 통하여 용액 내에 존재할 수 있는 불순물을 제거한다. Filtering과정에서 다공성 금속판을 통과한 용액내에 기포가 발생될 수 있으므로 주의가 요구되며 이를 완전히 제거하기 위해 상온에서 24시간 이상 충분히 방치하였다. 이는 일반적으로 기포 제거를 위해 감압을 사용하지만 본 연구에서와 같이 휘발성 첨가제가 포함된 경우 첨가제의 휘발로 인하여 고분자 용

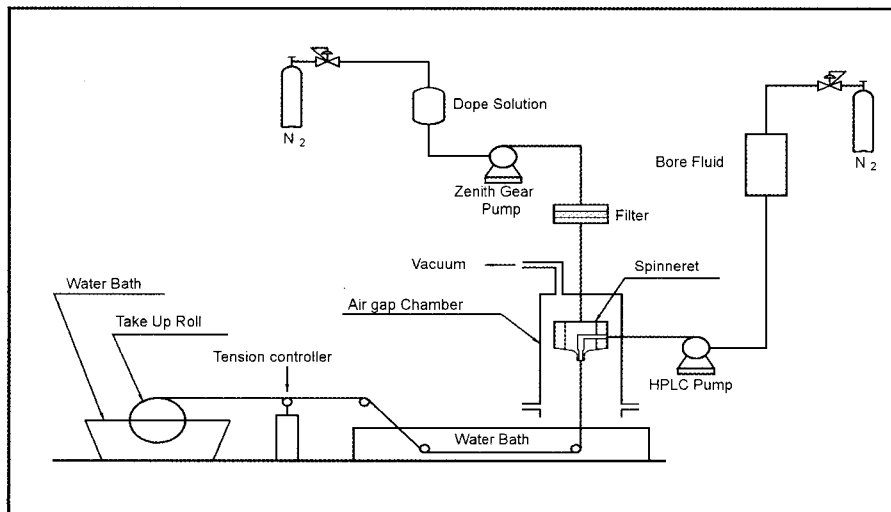


Fig. 2. Schematic diagram of hollow fiber spinning apparatus.

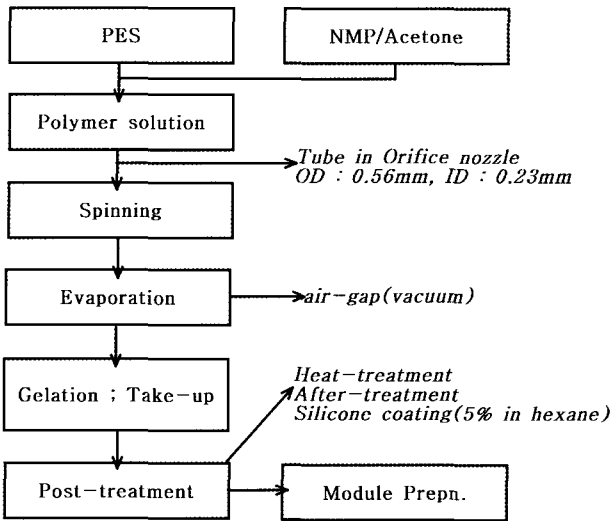


Fig. 3. Preparation process for PES hollow fiber membrane.

액의 조성이 쉽게 변할 수 있기 때문에 자연 방치하는 방법이 가장 적절하다.

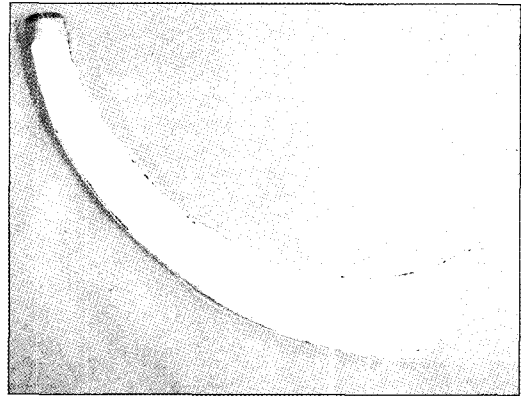
2.4. 중공사 방사(spinning of hollow fiber)

PES 중공사는 Fig. 4(a)에서 보는 바와 같은 다양한 조성의 고분자 용액으로부터 Fig. 2의 장치를 통하여 건/습식법(dry/wet phase inversion method)으로 제조되며 제조되어진 실제 중공사가 Fig. 4(b)에 보여 지고 있다. 즉 노즐을 통해 방사된 중공사는 일정거리의 air-gap을 지나게 되면서 acetone이 증발하게 되는 evaporation 단계를 거치게 되며 이때 중공사에서의 선택층이 형성된다. 그리고 외부 응고제(물) 속으로 들어가 완전한 상분리가 일어나게 된다. 중공사의 구조는 내부응고제와 고분자용액의 유량, air-gap, 감압의 정도 등에 의해 직접적으로 영향을 받는다.

건/습식법으로 제조되는 이산화탄소/질소 분리를 위한 중공사막은 다공성의 지지체부분과 실질적인 분리가 일어나는 선택층으로 구성된 비대칭형으로 제조된다. 이때 중공사의 형태를 결정하는 중요한 변수는 위에서 언급한 고분자 용액의 조성 외에도 air-gap, 내부 응고제의 종류와 조성에 따라 그 구조는 매우 달라진다. 내부스킨이 없는 다공성의 내부구조를 만들기 위한 내부응고제의 선정은 매우 중요하며 이를 확인하기 위하여 내부응고제의 조성을 변화시켜가며 실험한 결과 본 연구에서는 고분자 제조에 사용된 용매와 물을 일정 비율(50/50 wt%)로 혼합하여 중공사 막을 제조하였다.



(a)



(b)

Fig. 4. Prepared PES (a) spinning solutions and (b) hollow fibers.

2.5. 후처리공정(post-treatment)

제조된 중공사 막 내에 용매가 존재하는 경우 막의 구조를 변화시키며 장기적으로 막의 투과특성을 변화시킬 수 있다. 따라서 중공사 제조과정에서 충분히 물에 담가 용매를 제거하고 마지막으로 60°C의 열수에 24시간 이상 보관하여 중공사 내의 용매를 완전히 제거한다. 열수처리과정까지 마친 중공사는 열풍에 의해 완전히 건조된다. 방사된 중공사에는 핀 홀 등의 defect가 존재할 수 있다. 이를 제거하기 위해 실리콘 수지를 코팅하는데 본 연구에서는 Dow Corning 사의 2액형 탄성 중합체인 Sylgard 184를 사용하였다. 이는 대표적인 실록산 함유 고분자인 PDMS (Poly(dimethylsiloxane))으로 경화시 발열이 없고 용제 및 경화부산물 없이 우수한 절연성과 유연한 탄성을 가진 물질이다. 본 연구에서는 이 수지를 n-hexane에 5 wt%로 녹인 용액 상태로 PES 중공사막에 연속코팅하며 120°C에서 완전한 경화 반응을 유도하였다.

2.6. 중공사막 투과실험장치

중공사막은 중공사 형태의 시험용 소형 모듈을 만들어서 측정한다. 중공사막의 순수 기체에 대한 투과도를 25°C에서 공급측 압력이 1 atm에서 10 atm의 범위에서 변화시키면서 측정하였다. 소형 모듈에 사용된 중공사의 가닥수는 6가닥이고 유효길이는 15~20 cm로 하였다. 분리막의 면적은 단지 중공사의 외경을 기준으로 계산하였다. 사용된 기체는 이산화탄소/질소가 사용하였다.

비대칭구조의 중공사막의 투과특성,  $(P/L)_i$ 는 bubble flow meter 측정법에 의해 측정되는데 다음과 같은 식 (1)에 의해 계산된다.

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

여기에서  $Q_i$ 는 표준온도와 압력 하에서 기체 i의 volumetric flow rate이며,  $\Delta p$ 는 상부와 하부에 걸리는 압력차,  $A$ 는 유효 막면적이다. 기체의 투과도는 흔히 GPU (1GPU =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)/(cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg)}$ ) 단위로 표현된다.

중공사막의 이상 선택도( $\alpha_{A/B}^*$ )는 다음과 같은 식 (2)에 의해 계산되어진다.

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 방사조건에 따른 중공사의 규격변화

중공사의 방사에 있어 외경(OD)과 내경(ID), 방사용액의 양(dope), 내부 응고제(core), 권취속도(take-up speed (T/U))는 다음과 같은 식 (4)와 (5)로 표현된다.

$$OD = \left[ \frac{4}{\pi \times (T/U)} \times (Dope + Core) \right]^{1/2} \tag{3}$$

$$ID = \left[ \frac{4}{\pi \times (T/U)} \times (Core) \right]^{1/2} \tag{4}$$

위의 식에서 알 수 있는 것처럼 권취 속도(m/min)는 ID ( $\mu\text{m}$ )와 OD ( $\mu\text{m}$ )와 역비례의 관계에 있다. 이에 따

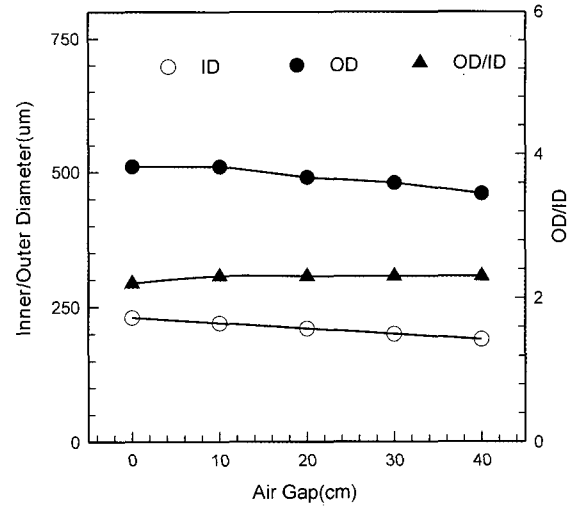


Fig. 5. The effects of air-gap on hollow fiber dimension.

라 노즐의 높이를 상승시키면 중력으로 인해 OD와 ID는 감소하게 된다. 위의 두 식으로부터 아래 식을 유도할 수 있다.

$$Dope/Core = \left[ \frac{OD}{ID} \right]^2 - 1 \tag{5}$$

위 식은 중공사의 내경과 외경의 비율을 조절하는데 아주 중요한 지표가 된다. 여기서 dope란 고분자 용액의 공급속도(mL/min)이며 core는 내부응고제의 공급속도(mL/min)이다. 즉 dope/core의 비를 고정한다면 외경/내경 비는 방사속도나 노즐의 위치(air-gap)에 관계없이 일정하게 유지된다. 이에 따라 dope/core ratio를 조절하는 것에 의해 외경/내경 비를 쉽게 조절할 수 있다. 외경/내경의 비율은 기체분리나 역삼투와 같이 고압의 운전조건에서 내압성과 직접 관계되므로 아주 적절히 조절해주어야 하는데 일반적으로 중공사막의 경우 1.5~2.5 정도가 적절하다.

Fig. 5는 방사높이에 따른 PES 중공사의 내경, 외경 및 외경/내경의 변화를 나타냈다. 방사용액의 토출량(4.3 mL/min)과 내부응고제의 토출량(1.3 mL/min)을 고정하고 실험을 수행하였다. air-gap은 노즐과 1차 응고조 수면과의 거리를 의미하며 방사높이라는 말로 대신한다. 위의 식에서 보는 바와 같이 방사높이가 높아질수록 중력으로 인해 권취속도가 높아지므로 중공사의 외경과 내경은 점차 줄어드는 것을 알 수 있으며 중공사의 기계적인 강도와 내압성과 직접적인 관련이 있는

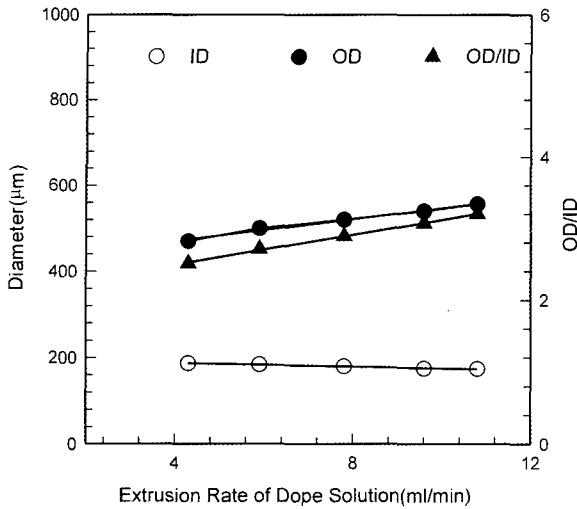


Fig. 6. The effects of dope solution feed rate on hollow fiber dimension.

외경/내경은 증가한다는 사실을 알 수 있었다. 그러나 위의 외경/내경의 비율에 대한 식에서 예측되는 바와 같이 외경/내경의 비율은 방사원액의 토출량 및 내부응고제의 양이 일정하므로 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. Fig. 6은 방사높이(30 cm)와 내부 응고제의 토출량(1.3 mL/min)을 일정하게 고정한 후 방사원액의 토출량의 변화에 따른 PES 중공사막의 내경, 외경, 외경/내경의 변화를 나타낸 것이다. 위의 토출량에 관한 두 식에서 보는 바와 같이 방사원액의 토출량이 증가할수록 토출속도가 증가하므로 중공사의 외경은 증가하나 내부응고제의 양은 일정하므로 내경은 감소하며 이에 따라 외경/내경의 비는 점차 증가함을 알 수 있었다. Fig. 7은 방사높이(30 cm)와 방사원액의 토출량(4.3 mL/min)을 고정하고 내부 응고제량의 변화에 따른 PES 중공사막의 내경, 외경, 외경/내경의 변화를 나타낸 것이다. 보는 바와 같이 내부 응고제의 토출량이 증가할수록 중공사의 외경, 내경은 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나 그 결과로 외경/내경의 비는 점차 감소한다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 제조조건에 따른 중공사막의 투과특성

휘발성 유기용매인 acetone과 비휘발성 용매인 NMP가 혼합된 다양한 조성의 PES 방사원액을 사용하여 중공사를 제조하였다. 내부 응고제를 NMP와 물의 혼합용액을 사용하여 내부 스킨층의 발생을 억제하는 연구를 수행하였다. 본 연구에서 다양한 제조조건하에 다양

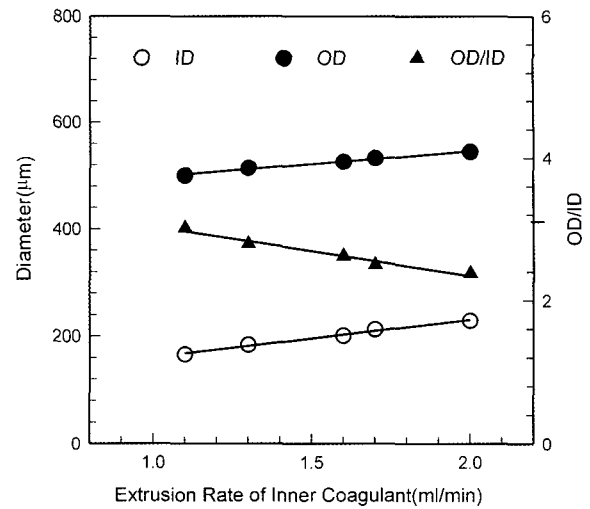


Fig. 7. The effects of inner coagulant feed rate on hollow fiber dimension.

Table 2. The Effect of Air-gap on Membrane Performance

Dope composition (PES/NMP/Acetone)	Air-gap height (cm)	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (GPU)	P <sub>N<sub>2</sub></sub> (GPU)	α <sub>CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub>
25/37.5/37.5	5	87	58	1.5
	25	39	6.3	6
	60	35	4.5	8.2
30/35/35	5	64	15	4.3
	20	37	3.4	11
	30	30	1.6	19

한 구조의 중공사막이 제조되었지만 제조된 중공사막의 대표적인 단면구조를 Fig. 8에 정리하였다.

방사높이에 따른 중공사막의 투과특성 측정결과를 Table 2에 정리하였다. 방사높이가 증가할수록 우수한 이산화탄소/질소의 분리특성을 보이고 있었으며 투과도는 감소하고 있었다. 이것은 휘발성 유기용매인 acetone이 보다 많이 증발하면서 외표면에 치밀한 스킨층을 유발시키기 때문이다. 흥미 있는 사실은 일반적인 기체분리용 중공사막의 많은 제품들이 다공성 스폰지 구조를 보이는데 비해 제조된 PES 중공사막은 지상구조를 보인다는 점이다. 일반적으로 지상구조의 경우 표면에 큰 기공을 가진다고 보는데 여기에서는 기체분리가 가능한 정도로 작은 기공을 가진 표면에서 생성된다는 점이 상전이막의 구조형성 이론에서 검토를 필요로 하는 주목할 만한 사실이다.

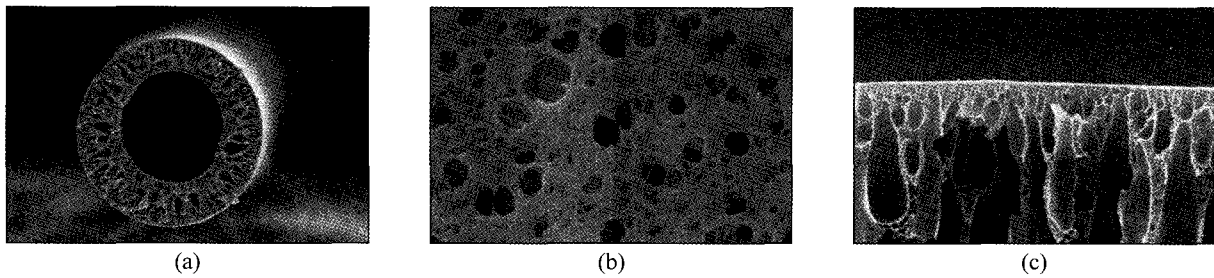


Fig. 8. SEM images of (a) cross-section, (b) inner surface and outer edge of PES hollow fiber.

Table 3. The Effect of Dope Composition on Membrane Permeance and Selectivity

PES (wt%)	Air-gap (cm)	NMP/Acetone = 1/1			NMP/Acetone = 1/2		
		P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (GPU)	P <sub>N<sub>2</sub></sub> (GPU)	$\alpha_{CO_2/N_2}$	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (GPU)	P <sub>N<sub>2</sub></sub> (GPU)	$\alpha_{CO_2/N_2}$
25	60	35	4.3	8.2	46	4.6	10
30	30	30	1.6	19	25	1.1	22.7
35	30	14	0.9	16	-	-	-

방사용액의 조성 중 고비점의 유기용매(PES에 대한 용매)인 NMP와 휘발성 용제(PES에 대한 팽윤제)인 acetone의 비(N/A)와 방사용액 중 PES의 양의 변화에 따른 기체투과도의 변화를 Table 3에 나타내었다. 보는 바와 같이 NMP/Acetone의 비가 1/1에서 1/2로 acetone의 함량이 증가하면 이산화탄소, 질소의 투과량은 큰 변화가 보이지 않지만 선택도의 증가는 확실히 나타난다. 이것은 휘발성 유기용매의 양이 증가할수록 외부표면에 치밀한 스킨층을 쉽게 만들 수 있음을 의미한다. 동일한 휘발성/비휘발성 유기용매의 비에서 고분자의 농도가 증가하면 투과도의 저하와 함께 선택도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 막 제조 실험에서 많이 보여 지는데 고분자 농도의 증가로 인해 막의 표면의 스킨층의 치밀도와 두께가 증가한다는 것을 의미한다. 휘발성 비용매를 첨가한 경우는 첨가하지 않는 경우에 비해 투과도는 증가하면서 선택도는 약간 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 이용하면 적절한 선택도의 조절과 함께 투과도를 높일 수 있다. 방사농도의 증가는 휘발시간의 증가와 동일하게 볼 수 있다. 동일한 방사조건하에 방사장치의 노즐을 중심으로 밀폐시킨 후에 감압을 걸어 인위적인 중공사의 외표면의 휘발속도를 변화시켰으며, 얻어진 중공사를 감압시키지 않은 결과와 비교하여 얻어진 결과를 Table 4에 나타냈다. 보는 바와 같이 감압한 경우 이산화탄소, 질

소의 투과량의 변화가 아주 높았으며 선택도가 크게 증가하였다. 이것은 감압조건하에 중공사의 외표면의 유기용매의 휘발되는 양이 증가할수록 외부표면에 치밀한 스킨층을 쉽게 만들 수 있음을 의미한다.

기체분리용 중공사막의 경우 외부표면을 박막화 하는 과정 중에 막의 표면에 보통 1/10,000 정도의 결함(defect)을 가지고 있으므로 흔히 기체투과도가 아주 높은 실리콘 용액을 코팅하는 방법을 많이 사용하고 있다. 본 연구에서는 5%의 실리콘용액으로 코팅을 하였으며 실리콘 코팅 전/후의 투과도 변화를 측정하여 그 투과 특성을 살펴보았으며 얻어진 결과를 Table 5에 나열하였다. 표에서 보는 것처럼 중공사막의 투과도가 크고 선택도가 낮은 경우에는 코팅을 한 경우 주로 투과도의 감소가 심하고 선택도의 증가가 크지 않았다. 반면에 선택도가 높고 투과도가 낮은 경우에는 실리콘을 코팅한 경우 투과도의 감소가 작고 선택도의 증가가 크게 이루어진다. PES의 이산화탄소의 투과도를 3 barrer로 가정하고 계산된 제조된 중공사막의 겉보기 외부 스킨층의 두께는 거의 1,200 Å 정도로 파악되었다.

### 3.3. 개발된 중공사막의 투과특성 평가

제조된 PES 중공사막은 많은 제조조건하에 이산화탄소/탄소 기체혼합물에 대하여 아주 우수한 분리성능을 나타낸다. 특히 중공사의 투과특성과 막단면 구조, 막제

**Table 4.** The Effect of Evaporation on Membrane Performance

PES/NMP/AC (wt%)	Air-gap (cm)	No evaporation			Evaporation		
		$P_{CO_2}$ (GPU)	$P_{N_2}$ (GPU)	$\alpha_{CO_2/N_2}$	$P_{CO_2}$ (GPU)	$P_{N_2}$ (GPU)	$\alpha_{CO_2/N_2}$
25/25/50	60	46	4.6	10	33.4	1.9	17.5
30/21.7/43.3	40	34	2.6	13	26.5	1.1	24
30/35/35	30	30	1.6	19	14	0.4	35

**Table 5.** Membrane Performance of Silicone-coated and Un-coated PES Hollow Fiber

PES/NMP/AC (wt%)	Air-gap (cm)	Before coating			After coating			
		$P_{CO_2}$ (GPU)	$P_{N_2}$ (GPU)	$\alpha_{CO_2/N_2}$	$P_{CO_2}$ (GPU)	$P_{N_2}$ (GPU)	$\alpha_{CO_2/N_2}$	Apparent skin thickness <sup>a</sup> (Å)
30/35/35	30	30	1.6	19	25	0.6	40	1200
30/35/35 <sup>b</sup>	30	14	0.4	35	12	0.3	29	2500

<sup>a</sup> Permeability of PES membrane: 3 barrer, <sup>b</sup> evaporation induced

**Table 6.** Gas Permeation Properties of PES Hollow Fiber in this Study (KRICT) and Reported Data in the Literature [2,13,15-19]

Membrane Materials	Temp. (°C)	Permeance (GPU)	Selectivity ( $P_{CO_2/N_2}$ )	References
6F-Du : 6FDA-Durene	25	1210	6.5	15
PEO-PI(1) : BPDA-PEO3/ODA	25	16	73	16
PEO-PI(2)	25	29	53	16
PEO-PI(3)	25	69	33	16
PES(1)	50	62	28	17
<b>PES(4) : KRICT</b>	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>40</b>	-
Cardo-P(1) : PMBP64(4Me)-Br	25	1020	42	13
Cardo-P(2) : PMBP64	40	300	34	13
6FDA-2,6 DAT	25	120	5.2	18
PI/PES(1) : 20/80(Matrimid)	25	40	40	2
PI/PES(2) : 80/20(Matrimid)	25	60	39	2
PSF(Prism)	25	40	25	2
Ube(1) : BPDA	25	150	25	2
Ube(2) : BPDA PI	25	6.3	35	19

조의 안정성을 고려했을 때 최적의 PES 중공사막은 내부 응고제를 NMP/물 혼합용매를 사용하여 PES/Acetone/NMP = 30/35/35 wt% 방사용액에서 감압조건 하에 제조한 후 실리콘을 코팅하여 제조된 것이다. 이 조건에서 제조된 PES 중공사막은 이론적으로 외표면의 선택층의 두께는 0.1  $\mu\text{m}$  이하로 투과도는 25~50 GPU, 이산화탄소/질소의 선택도는 35~40 정도의 값을 보였다. Table 6은 기존에 문헌상에 발표된 실험실적, 또는 상업화된 중공사막들의 투과특성을 본 연구팀에서 개발한 중공사와 그 성능을 비교한 결과이다. 현재

문헌상에 발표된 상업화된 대표적인 예인 미국의 Air Product (또는 Monsanto)사의 Prism과 일본의 Ube사의 Ube series를 포함하여 현재 이산화탄소/질소의 분리를 위해 개발되어 문헌에 발표된 중공사막자료를 포함하였다. 먼저 Prism (재질 : 폴리설펜)의 경우 투과도가 40 GPU에 선택도는 25 정도를 보이고 있으며 Ube사의 경우 제품별로 다른데 각각 150 GPU와 선택도 25와 6.3 GPU에 선택도가 35를 보이고 있었다. 상업화된 이러한 중공사막들은 배가스내의 이산화탄소의 분리를 위해서는 투과플럭스 및 선택도의 측면의 개선이 필요하다고



본다. 현재 문헌상에서 가장 높은 투과특성을 보이는 것은 Cardo형태의 폴리이미드중공사막인데 1,000 GPU 정도의 투과플럭스와 42 정도의 선택도를 보여주고 있어서 거의 상용화에 근접함을 보여준다. 최근 개발된 PEO함유 폴리이미드 중공사 복합막의 경우 투과플럭스가 16~69 정도이며 선택도는 73~33 정도로 투과도와 선택도의 역비례관계를 보인다. 본 연구에서 개발된 PES 중공사막은 현재 가장 높은 투과특성을 가진 것으로 발표된 일본 NEDO의 Cardo-type 폴리이미드 중공사막이나, PEO함유 폴리이미드중공사막에 비해 선택도와 투과도는 약간 떨어지지만, 이러한 발표된 새로운 폴리이미드계 막소재는 막의 제조가격이 아주 비싸고 중공사 제조과정에서 3중 관형 노즐을 사용하는 등 대량생산에 부적합하며, 이산화탄소에 대한가소화가 심한 것이 단점으로 지적된다. 이러한 관점에서 수지의 가격이 저렴하고, 중공사막의 제조과정이 단순하며, 이산화탄소에 대한 가소화 저항성이 우수한 PES 소재로 제조된 중공사막은 현재로는 온실기체의 분리회수에 적용할 경우 좋은 성능을 보일 것으로 예측된다.

#### 4. 결 론

석탄, 석유, 천연가스에서 연소과정 중에 발생하는 배가스내의 이산화탄소의 회수를 막분리공정의 개발을 위해 건-습식 상전이법에 의해 비대칭구조의 PES 중공사막을 제조하였다. 제막용액은 고비점이면서 PES 용매인 NMP와 저 비점의 PES의 팽윤제인 acetone를 일정한 조성으로 함께 녹여서 제조하였다. 방사용액내의 PES의 농도가 높아질수록, 비휘발성 NMP보다 휘발성 acetone의 양이 증가할수록, 그리고 방사높이가 높을수록 중공사의 외부표면이 치밀하여지므로 투과도가 낮아지면서 선택도는 높아지는 경향을 보였다. 제조된 중공사의 외표면에 존재하는 핀홀과 같은 결함을 제거하고자 실리콘 코팅을 한 결과 이산화탄소의 투과도는 큰 감소가 없었지만 질소의 투과도는 크게 감소하여 선택도가 크게 높아졌다. 최적의 PES 중공사막은 PES/Acetone/NMP = 30/35/35 wt% 방사용액을 사용하여 방사높이 30 cm의 감압조건하에서 물속에 방사된 후 건조과정을 거쳐 최종적으로 실리콘 코팅되어 제조된 것으로 PES 소재자체의 고유선택도인 40의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도와 25~50 GPU의 높은 이산화탄소 투과플럭스를

보였다. 이산화탄소에 대한 가소화저항성이 우수한 PES 소재로 제조된 중공사막은 온실기체의 분리회수에 적용할 경우 좋은 결과를 보일 것으로 예측된다.

#### 감 사

본 연구는 에너지관리공단 에너지자원기술 <청정에너지> 연구개발 사업으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. D. L. Ellig, J. B. Althouse, and F. P. McCandless, "Concentration of methane from mixtures with carbon dioxide by permeation through polymeric films", *J. Membr. Sci.*, **6**, 259 (1980).
2. G. C. Kapantaidakis and G. H. Koops, "High flux polyethersulfone-polyimide blend hollow fiber membranes for gas separation", *J. Membr. Sci.*, **204**, 153 (2002).
3. I. Pinnau, J. Wind, and K. V. Peinemann, "Ultrathin multicomponent poly(ether sulfone) membranes for gas separation made by dry/wet phase inversion", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2028 (1990).
4. W. H. Mazur and M. C. Chan, "Membranes for natural gas sweetening and CO<sub>2</sub> enrichment", *Chemical Engineering Process*, Oct., 38 (1982).
5. R. L. Schedel, D. L. Mariz, and J. Y. Mak, "Is permeation competitive?", *Hydrocarbon Processing*, Aug., 59 (1983).
6. R. W. Spillman, "Economics of gas separation membranes", *Chemical Engineering Progress*, 41 (1989).
7. R. L. Mckee, M. K. Changela, and G. J. Reading, "CO<sub>2</sub> removal : Membrane plus amine", *Hydrocarbon Processing*, Apr., 63 (1991).
8. P. J. Cook, "Membranes provide cost-effective natural gas processing", *Hydrocarbon Processing*, Apr., 79 (1995).
9. H. Ohya, V. V. Kudryavtsev, and S. I. Semenova, Chap. 4, Separation properties of polymer, *Polyimide Membranes-Applications, Fabrications, and Prop-*

- erties,; R. E. Kesting, and A. K. Fritzsche, Chap. 3, Membrane polymer; *Polymeric Gas Separation Membranes* (1993).
10. R. Baker, "Future directions of membrane gas separation technology", *Membr. Tech.*, **138**, 5 (2002).
  11. Y. Hiarayama, S. Kazama, E. Fujisawa, M. Nakabayashi, N. Matsumiya, K. Takagi, K. Okabe, H. Mano, K. Haraya, and C. Kamizawa, "Novel membranes for carbon dioxide separation", *Energy Conservs. Mgmt.*, **36**(6-9), 435 (1995).
  12. S. Kazama, T. Teramoto, and K. Haraya, "Carbon dioxide and nitrogen transport properties of bis(phenyl) fluorene-based cardo polymer membranes", *J. Membr. Sci.*, **207**, 91 (2002).
  13. H. Mano, "CO<sub>2</sub> 分離用 cardo形 polymer膜-開發, 工業材料", **48**(8), 21 (2000).
  14. G. C. Kapantaidakis, "Simulation of gas separation in hollow fiber membranes by orthogonal collocation-application to the recovery of carbon dioxide from flue gases in a polyimide pilot plant unit", *NAMS'98*, Cleveland, Ohio (1998).
  15. T. Chung, W. Lin, and R. H. Vora, "The effect of shear rates on gas separation performances of 6FDA-durene polyimide hollow fibers", *J. Membr. Sci.*, **167**, 55 (2000).
  16. H. Suzuki, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, H. Hoshino, T. Yoshinaga, and Y. Kusuki, "Preparation of composite hollow fiber membranes of poly(ethylene oxide)-containing polyimide and their CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation properties", *J. Membr. Sci.*, **146**, 31 (1998).
  17. D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, "Highly permeable polysulfone hollow fiber gas separation membranes prepared using water as non-solvent additive", *J. Membr. Sci.*, **176**, 147 (2000).
  18. J. Ren, T-Chung, D. Li, R. Wang, and Y. Liu, "Development of asymmetric 6FDA-2,6 DAT hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation I. The influence of dope composition and rheology on membrane morphology and separation performance", *J. Membr. Sci.*, **207**, 227 (2002).
  19. K. Haraya, K. Obata, N. Itoh, Y. Shnod, T. Hakuta, and H. Yoshitome, "Gas permeation and separation by an asymmetric polyimide hollow fiber membrane", *J. Membr. Sci.*, **41**, 23 (1989).