

CA-금속염 기체분리막의 제조

김태수, 이우태
전남대학교 화학공학부

Preparation of CA/Metal salt complex Gas separation membranes

Tae-Su Kim, Woo-Tai Lee
Department of Chemical Engineering, Chonnam National University

서론

Cellulose acetate(CA)막은 해수의 담수화를 위해 역삼투막으로 개발되었으나 기계적 강도가 좋아서 여러 분야에 널리 활용되고 있다. 근래에는 기체 분리막으로 적용하기 위하여 많은 연구가 시도되고 있다[1-3]. 그 대표적인 예가 공기로부터 산소의 부화라 할 수 있다. 그러나 CA막은 기체분리에 있어서 선택도는 크지만 투과플럭스가 낮다는 단점이 있다. 그러므로 CA막의 투과플럭스를 개선시키면서 선택도를 증가시키려는 연구가 시도되고 있다[4,5]. 그중 하나가 습식상전환법에 의해 CA막을 제조할 때 용매와 비용매의 치환 속도차에 의한 상분리 현상이 막의 구조에 미치는 영향을 검토하는 것이다. 그러나 이 연구는 막의 기체투과계수와 선택도를 개선하는데는 어느 정도 기여하였지만 실용화하는데는 부족한 점이 많다.

본 연구에서는 CA막을 습식상전환법으로 제조하였으며 이 때 용매는 acetone을 응고 매체로는 0~1°C의 물을 사용하였다. CA막의 분리성능을 개선하기 위하여 CA용액 중에 금속염의 농도를 변화시켜 가며 막구조와 투과특성을 조사하였다. 금속염으로는 AgNO₃와 CuCl₂ · 2H₂O를 사용하였고 투과특성은 O₂, N₂, He를 투과시켜 조사하였다.

실험

1. 막의 제조

CA막 및 CA-금속염 복합막은 습식상전환법에 의해 제조하였다. CA캐스팅 용액은 CA 22wt%와 acetone 66wt%, 물 8wt%를 밀폐된 용기 속에 넣고 자석식 교반기로 72시간 교반하여 제조하였다. CA-금속염의 캐스팅 용액은 CA캐스팅 용액에 금속염을 농도별로 첨가하여 만들었다. 여기서 사용한 금속염은 AgNO₃와 CuCl₂ · 2H₂O이다. 이 캐스팅 용액을 유리판 위에서 Gardner knife로 일정한 두께가 되게 캐스팅하고 -15°C의 냉각조에서 5분간 용매를 증발시킨 후 0~1°C의 냉각수조에서 12시간 동안 침적하여 겔화하였다. 그 후 유리판에서 분리된 필름은 isopropyl alcohol에 4시간 동안 침적시켜 필름 내의 물을 isopropyl alcohol로 치환하였다. 이 필름을 꺼내어 상온에서 서서히 예비건조 후 4시간 동안 진공건조기에서 완전히 건조하여 막을 만들었다. 제조된 막의 두께는 25~30μm이었다.

2. 투과실험

제조된 막의 구조는 SEM으로 관찰하였고 투과특성은 용적형 투과실험장치에 의해 측정하였다. 투과실험은 온도 25°C, 압력 2, 3, 4, 5Kg/cm²에서 실시하였다. 사용된 기체는

O₂, N₂, He로 순도 99.8%이상이다.

결과 및 토론

CA-금속염 기체분리막을 제조하는 있어서 CA캐스팅 용액 중의 금속염의 함량이 막의 구조 및 기체 투과특성에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3은 질소, 산소, 헬륨의 투과계수를 나타낸 것이다. 투과계수는 압력차에 관계없이 일정한 값을 보이며 금속염의 첨가량이 증가함에 따라 투과계수가 현저히 증가함을 알 수 있다. 또한 기체의 투과플럭스는 CuCl₂·2H₂O가 함유된 막보다는 AgNO₃가 함유된 막이 현저히 크다는 것을 보여준다.

Fig. 4와 Fig. 5는 AgNO₃와 CuCl₂·2H₂O의 함량에 따른 선택도를 나타낸 것이다. 질소에 대한 산소의 선택도는 금속염의 함량에 관계없이 3.1~3.7값을 나타내었다. 그러나 질소에 대한 헬륨의 선택도는 금속염이 1wt%일 때는 급격히 감소하였으나 그 이후는 감소폭이 완만하여 6.9~8.4값을 나타내었다. 선택도는 AgNO₃보다는 CuCl₂·2H₂O가 더 큰 값을 나타내었다.

Fig. 6은 AgNO₃의 첨가량에 따른 CA막의 구조를 SEM사진으로 보여준 것이다. AgNO₃의 첨가량이 증가할수록 막의 기공이 더 커진 반면 치밀층의 두께가 작아졌음을 알 수 있다.

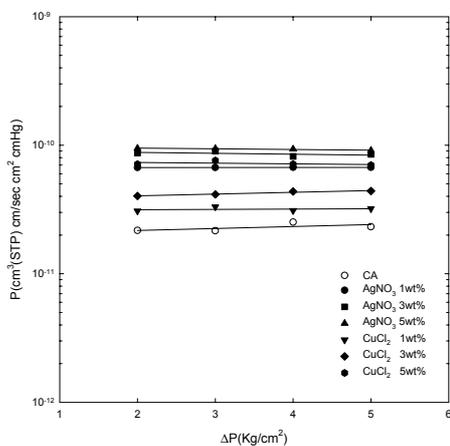


Fig. 1. Permeability coefficients of N₂ as a function of pressure difference across CA/Metal salt complex membranes at 25°C.

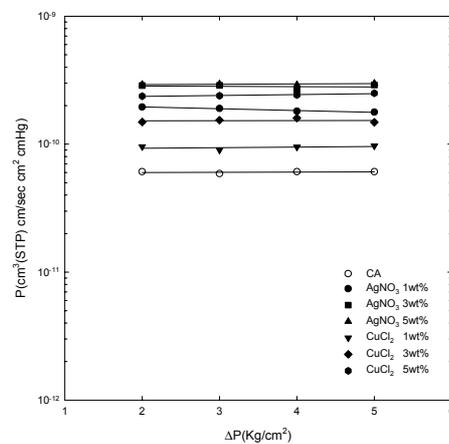


Fig. 2. Permeability coefficients of O₂ as a function of pressure difference across CA/Metal salt complex membranes at 25°C.

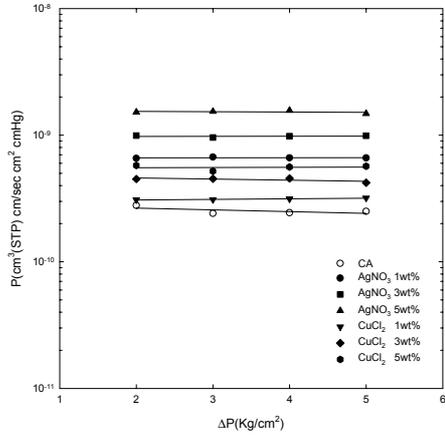


Fig. 3. Permeability coefficients of He as a function of pressure difference across CA/Metal salt complex membranes at 25°C.

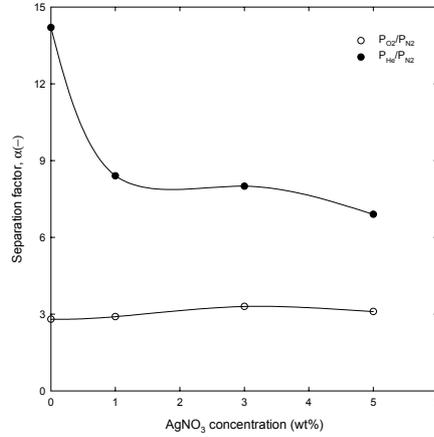


Fig. 4. Separation factors for He and O₂ versus N₂ under various AgNO₃ addition wt% in CA membranes at 25°C.

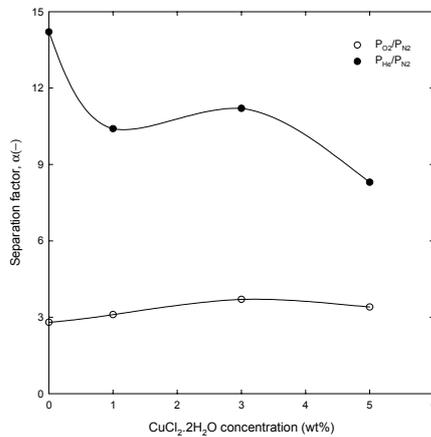


Fig. 5. Separation factors for He and O₂ versus N₂ under various CuCl₂ · 2H₂O addition wt% in CA membranes at 25°C.

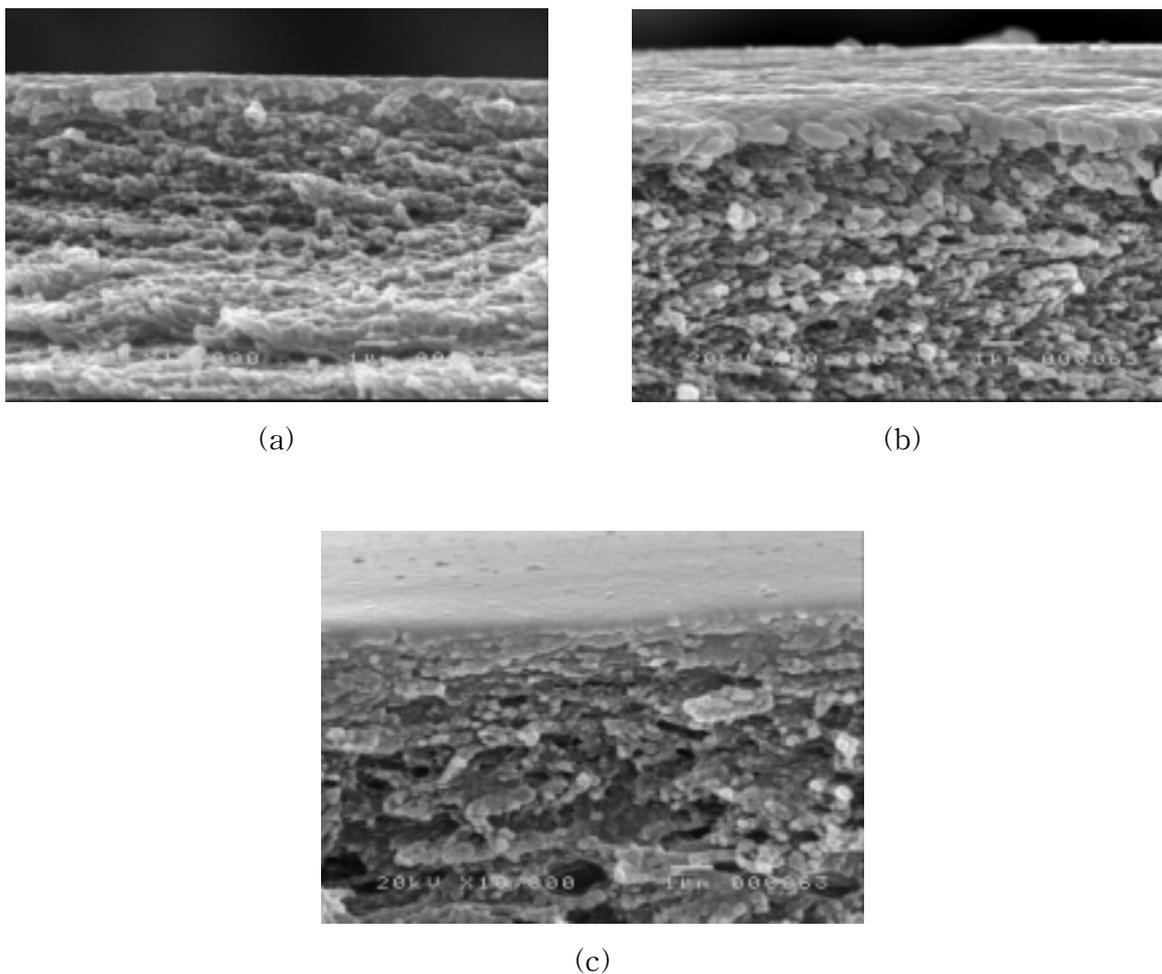


Fig. 6. SEM photographs of a cross section of CA membrane;
AgNO₃ concentration (a) 1wt% (b) 3wt% (c) 5wt%.

참고문헌

1. S. A. Stern and A. H. Demeringo, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 735 (1978)
2. S. A. Stern and S. S. Kulkarni., *J. Mem. Sci.*, **10**, 235 (1982)
3. K. Haraya, K. Obata, and H. Yoshitome, *J. Chem. eng. of Jap.*, **19**, 464 (1986)
4. B. Laszkiewicz and J. A. Cuculo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 27 (1993)
5. T. V. Knyaz'kova., *J. Cat. Today.*, **25**, 255 (1995)