

Ethyl cellulose 기체 분리막의 제조

장우영*, 이우태
 전남대학교 응용화학공학부
 (alfa07@hanmail.net*)

Preparation of Ethyl Cellulose Membranes for Gas Separation

Woo Young Jang*, Woo Tai Lee
 Dept. of Chem. Eng. Chonnam National University
 (alfa07@hanmail.net*)

서론

막을 이용한 기체분리 및 농축은 비교적 조작성이 단순하고 에너지 절약형이기 때문에 많은 연구자들에 의해 주목을 받아왔다.[1-3] 막분리는 다공질, 비다공질 유기 또는 무기 막을 통한 각 성분의 투과속도차를 이용하여 혼합물로부터 특정 물질을 분리하는 기술이다. 특히 기체의 막분리는 저온증류, 흡착보다 유용하여 중요한 단위조작 기술로 부각되고 있다. 이러한 분리를 위한 고분자막들은 높은 기체투과플럭스와 투과선택도를 가져야하고 복잡하고 가혹한 환경에서도 그들 원래의 기체 분리 특성을 유지해야한다. EC막은 막의 형성과 내구성이 뛰어나 기체분리막으로 사용하려는 연구가 수행되어 왔다.[2-3] 최근에 Houde[4]는 기체투과계수, 확산계수, 용해도계수에 미치는 ethoxy함량의 영향을 조사하였다. He등[5]은 산소의 선택투과의 목적으로 산소캐리어를 갖는 EC의 혼합막을 제조하였다. Suto등[6]은 액체 결정 상태를 갖는 EC막에서 산소와 질소의 투과계수를 비교하였다.

본 연구에서는 EC막의 기체투과 계수와 선택도를 개선하기 위하여 EC 고분자 입자와 폼아미드를 클로로포름 용매에 용해시키고 여기에 금속염을 첨가하여 만든 고분자 용액을 유리판위에 캐스팅하여 용매를 증발시켜 제조하였다. 제조된 막의 성능은 온도와 압력에 따른 투과계수, 확산계수, 선택도를 측정하여 평가하였다. 막의 단면은 SEM사진으로 조사하였다.

이론

1) 정상상태 투과식

비다공성 고분자막을 통한 기체의 투과는 고압측에서 기체가 막의 표면에 용해한 후 막내를 확산하고, 저압측의 막표면에서 기체가 탈착하는 용해-확산모델(solution-diffusion model)에 의해 일반적으로 표현되고 있다. 막을 통한 기체투과가 정상상태에 도달하게 되면 막에서 기체의 농도는 일정하게 된다. 이 때 막을 통한 기체의 투과플럭스 J 는 Fick의 확산 제1법칙을 따른다.

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

여기서 D 는 막을 통한 기체의 확산계수, C 는 막내의 기체농도, x 는 막내의 위치($0 \leq x \leq L$)를 나타낸다. 막 계면의 농도 C_1 , C_2 와 기체의 분압 p_1 , p_2 는 Henry의 법칙으로부터 다음의 관계가 성립한다.

$$C_1 = S \cdot p_1 \quad (2)$$

$$C_2 = S \cdot p_2 \quad (3)$$

S는 용해도계수(solubility coefficient)이고, p는 평형 압력이다.

(2)식과 (3)식의 관계를 (1)식에 적용하면 다음과 같다.

$$J = -DS \left(\frac{dp}{dx} \right) = -P \left(\frac{dp}{dx} \right) \quad (4)$$

(4)식으로부터 투과계수(permeability coefficient), P는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P = D \cdot S \quad (5)$$

(1)식과 (4)식을 $x=0$ 에서 $C=C_1$, $p=p_1$ 이고, $x=L$ 에서 $C=C_2$, $p=p_2$ 인 구간에서 적분하면 다음 (6), (7)식과 같다.

$$J = D \frac{(C_1 - C_2)}{L} \quad (6)$$

$$J = P \frac{(p_1 - p_2)}{L} \quad (7)$$

한편, 유효투과면적을 A, 투과시간을 t라고 할 때, 투과량 V는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V = P \frac{(p_1 - p_2)}{L} At \quad (8)$$

2) 분리계수

A, B의 혼합기체에서 분리정도를 예측할 수 있는 척도인 분리계수는 저압측의 분압 비에 대한 고압측의 분압비로서 표현된다.

$$\alpha = \frac{(p_{A2}/p_{B2})}{(p_{A1}/p_{B1})} \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \left[\left(\frac{1 - p_{A2}/p_{A1}}{1 - p_{B2}/p_{B1}} \right) \right] \quad (10)$$

저압측의 압력이 고압측과 비교하여 매우 낮은 조건에서는 (10)식을 다음 (11)식으로 나타낼 수 있다.

$$\alpha = \alpha^* = \frac{P_A}{P_B} \quad (11)$$

(11)식에서 투과계수비, P_A/P_B 를 이상분리계수라 한다.

3) 기체 투과에 대한 온도의 영향

고분자막에 있어서 기체투과계수, 확산계수, 용해도 계수에 대한 온도의 영향은 다음과 같이 Arrhenius관계로 나타낼 수 있다.

$$P = P_0 \exp(-E_p / RT) \quad (12)$$

$$D = D_0 \exp(-E_D / RT) \quad (13)$$

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_S / RT) \quad (14)$$

여기서 E_p 와 E_D 는 기체의 투과와 확산의 활성화 에너지이고, ΔH_S 는 기체의 용해열이다. 또한 P_0 , D_0 , S_0 는 상수 (preexponential factor)이다.

실험

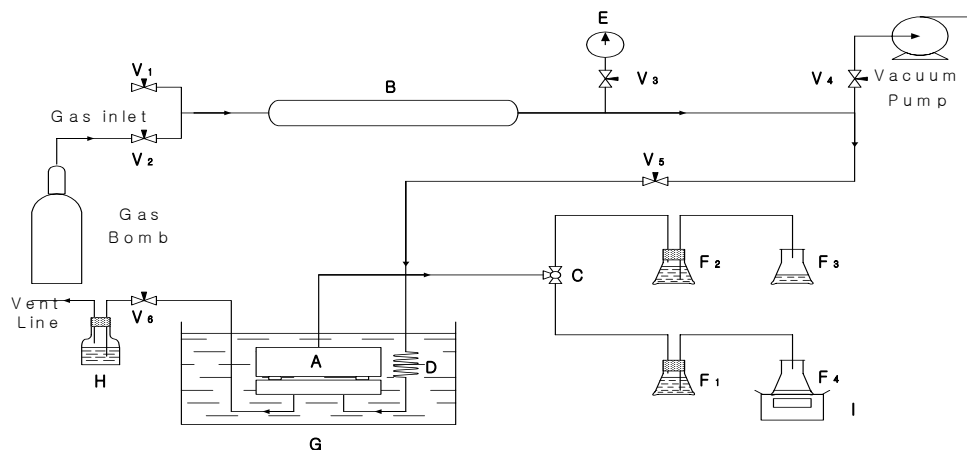
1) 막의 제조

EC 고분자 입자와 폼아미드를 클로로포름 용매에 용해시키고 여기에 금속염을 농도별로 첨가한 고분자 용액을 유리판 위에 캐스팅한 후 용매를 증발시켜 막을 제조 하였다. 제조된 막의 두께는 50 μ m 정도였다.

2) 실험장치

기체투과장치에 사용된 투과셀은 스테인레스로 된 flange형으로 투과셀의 위 판과 아래 판의 직경은 100mm, 두께는 55mm이다. 투과측인 투과셀 위 판의 유효투과면은 직경이 40mm이고, 그 중앙에 직경이 1mm인 구멍을 뚫어서 1/16 inch 관으로 3-way cock, C와 연결하였다. 공급측인 아래 판에는 깊이가 5mm, 직경이 40mm인 원통형의 공간이 있으며, 그 안쪽에는 공급기체의 유입 및 유출을 위해 각각 직경이 3mm인 구멍을 뚫어서 1/8 inch 관으로 연결하였다.

막의 지지체는 여과지를 사용하였으며, 막과 flange사이의 기밀을 유지하기 위해 고압용 O-ring을 설치하고 양단을 볼트, 너트로 조였다.



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

Fig. 1. Schematic diagram of volumetric permeability apparatus.

투과 실험장치의 개략적인 구조는 Fig. 2와 같다. 기체는 gas bomb와 연결된 밸브, V₁ 또는 V₂를 통해 공급되며, 이때 기체의 압력은 압력계 E로 측정하였다. 항온조, G내에 투과셀이 완전히 잠기게 한 후, 항온조 온도가 설정온도에 도달하고나서 2~3시간 후 투과실험을 수행하였다. 트랩(water trap), H는 밸브, V₆을 열었을 때 공기의 역류를 방지하고, 기체의 흐름을 시각적으로 확인하기 위해 설치하였다.

막을 투과한 기체는 밀폐된 플라스크, F₁에 있는 증류수를 기체의 투과량만큼 F₄로 밀어낸다. 이때의 기체 투과량을 초시계와 직시천칭으로 측정하였다.

이 때 투과실험에 사용된 투과셀의 유효투과면적은 12.56cm²이다.

결과 및 고찰

제조된 막의 두께는 약 50 μ m정도이며 투명하고 유연성이 있으며 기계적인 인장력도 뛰어난 것으로 나타났다. 기체의 투과계수는 압력 의존성이 나타나지 않았으며 온도 증가에 따라 지수적으로 증가함을 보여주었다.

참고문헌

1. G. Veranneman, "The Use of Industrial Gases in Boundaries", Linde Reports Sci. Tech., 31, 32 (1980).
2. Ito Y. Kobunshi Kagaku, 18, 124 (1961)
3. Hsieh PY. J Appl Polym Sci., 7, 1743 (1963)
4. Houde AY. Stern SA. J Membr Sci., 39, 3393 (1997)
5. He Y, Yang J, Li H, Huang P. Polymer, 39, 3393 (1998)
6. Suto S. Niimi T. Sugiura T. j Appl Polym Sci., 61, 1621 (1996)