

공기분리용 고분자 기체분리막

(KIST 분리막연구실)

강 용 수

기체분리용 고분자분리막은 1977 미국 Monsanto 사의 Prism 분리기가 성공적으로 상업화된 이래 분리막의 수요가 점차 확장되어 가고 있다. 기체 분리공정은 크게 저온분리법 (Cryogenic process), PSA (pressure swing adsorption) 그리고 분리막법 등이 있다. 저온분리법과 PSA법의 공정에 대한 설계 및 운전기술 등이 잘 발달되어 있으며 현재 널리 사용되고 있는 보편화된 기술인 반면, 분리막 기술은 상대적으로 새로운 기술이며 성공적으로 상업화된지 약 15년이 되었다.

분리막을 이용한 기체분리법은 다른 공정에 비하여 에너지소비가 적고 설비 투자도 적게 필요한 장점이 있다. 특히 적은 양의 기체를 생산하는 데 경제 적이며 장비가 가볍고 좁은 공간에서도 사용할 수 있다. 다음 그림 1에는 공기중에서 질소가스의 분리공정에 관한 원가분석에 관한 자료인 데, 분리막 법은 저농도의 질소를 생산하거나 생산량의 규모가 적을 경우에는 다른 두 공정에 비하여 매우 경제적이다. 분리막법으로 기체혼합물을 분리하여 재사용하면 자원을 회수 및 절약할 수 있을 뿐만아니라 환경을 보전하는 데 중요한 역할을 담당할 수 있다. 이와 같은 장점 때문에 분리막공정은 기존의 분리공정에 대한 새로운 경쟁자로서 빠른 속도로 시장이 확대되고 있으며, 선진국에서는 시장 증가율이 15%를 상회하고 있다.

분리막을 이용한 기체분리공정은 그 용도에 따라 크게 3가지로 나눌 수 있는 데, 1. 수소의 회수 및 정제, 2. 이산화탄소의 회수 및 정제, 3. 공기중의 산소 및 질소 분리 등이다. 분리막으로 산소/질소를 분리하여 산소부화공기 혹은 질소부화공기를 생산할 수 있다. 산소부화공기는 고온연소로, 산업용 보일러 등에 사용하므로써 연료소비를 절약할 수 있으며, 자동차, 비행기 및 선박 등의 엔진 연소효율을 증가시켜 연비를 올릴 수도 있다. 특히 지구 온난화의 주 요인인 이산화탄소의 방출량을 규제하려는 GR (Green Round) 가 구체화되면서 자동차연료의 연비에 대한 규제가 선진국에서 본격화되고

있다. 따라서 산소부화막을 사용하여 자동차 엔진의 연비를 증가시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 아울러 지구 오염방지를 위해 석유 대체용으로 깨끗한 연료인 LNG를 자동차에 사용하려는 연구가 많이 진행되고 있다. 그런데 LNG를 사용하면 엔진의 출력이 떨어지는 단점이 있기 때문에 이를 보완하기 위해 산소부화공기를 연소가스로 사용하고 있다. 산소부화공기를 사용한 자동차 엔진이 아직 실용화되지 않았지만, 일본의 스즈끼 자동차에서는 96년 본격시판을 목표로 개발에 박차를 가하고 있다. 따라서 산소부화공기를 사용한 자동차 엔진이 머지않아 실용화될 것이라 기대되며, 이에 따라 공기분리용 분리막 시장이 크게 증가될 것이라 예상된다.

발연성 화합물을 안전하게 운반 및 보관하거나, 식품 채소 등의 신선도를 장기간 유지하기 위해서는 질소 농도가 높은 공기가 요구되는 데, 이때 필요한 질소 농도는 고순도가 필요하지 않고 95-99%가 보편적이다. 전술한 바와 같이 고순도가 아닌 저순도의 질소부화공기를 제조하는 데는 분리막법이 가장 경제적이다. 미국에서는 비행기의 연료 탱크의 발화 방지를 위해서 분리막을 이용한 질소부화공기가 사용되고 있으며, 과일 및 채소 운반용 트레일러에도 신선도를 유지하기 위한 질소부화공기의 사용이 보편화되고 있다. 국내에서도 맥주와 같은 음료 혹은 통조림 등의 포장시 질소를 충전하는 데, 분리막법으로 필요한 질소부화공기를 공급하는 경우가 많아지고 있다. 그리고 반도체 제조 혹은 전자부품 조립 공정에서도 질소부화공기가 사용되고 있는 데, 분리막법의 응용이 기대된다.

공기분리용 분리막을 제조하는 회사로는 Air Products의 Prism Alpha, Dow Chemical 의 Generon 등이 대표적이며, 미국 일본과 같은 선진국의 많은 유명기업에서도 분리막 시스템을 생산하고 있으며 다음 표1에 요약하였다. 흥미로운 것은 새로운 분리막을 개발하고 이들의 시장을 확대해 나가기위해 세계 굴지의 기업들이 합작으로 연구, 개발 및 판매하고 있는 것이며, 대표적인 예를 다음 표2에 나타냈다.

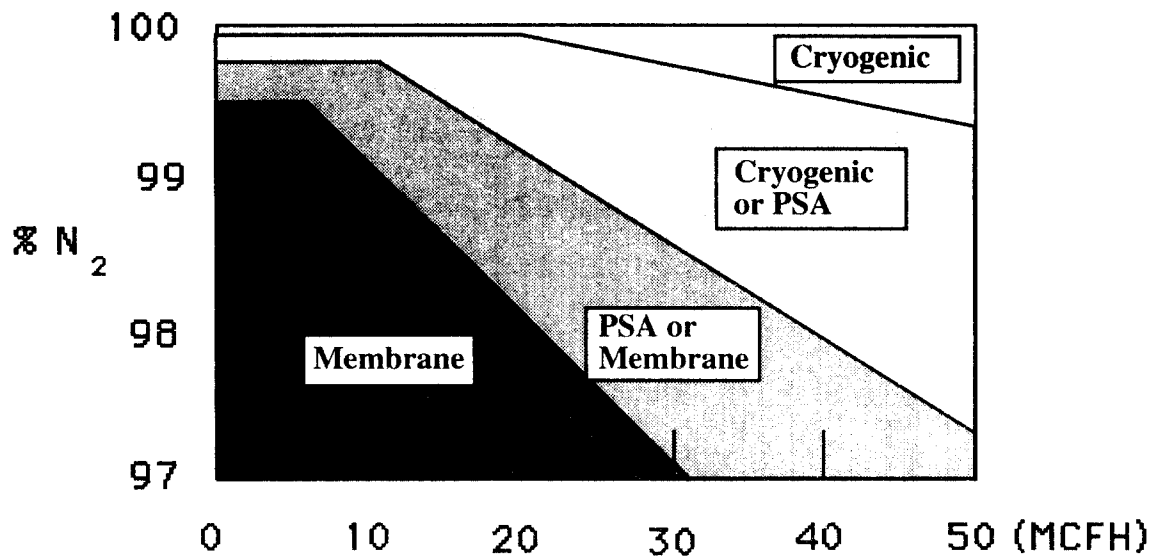
본고에서는 먼저 Fick의 법칙과 고분자에서 기체의 용해 및 확산현상에 대하여 개략적으로 설명한 후, 공기분리용 분리막의 소재의 특성, 선택된 소재로부터 분리막을 제조하는 기본 원리 및 모듈의 특성에 관해서 약술하고자 한다.

표 1. 공기분리용 분리막의 생산자

회사	상표명	모듈	소재
Air Products	Prism Alpha	HF	polysulfone
	Separex	SW	cellulose ester
Dow Chemical	Generon	HW	PMPT
UOP	Spiragas	SW	PDMS/PSf
A/G Technology	Avir	HF	
Toyobo	Hollosep	HF	cellulose ester
Sanyo Chemical		PTMSP	

표 2. Joint Ventures

Du Pont	+	Air Liquide
Dow Chemical	+	BOC
Rotem	+	AGA
Air Products	+	Akzo
Union Carbide	+	Albany International



Cost-Effectiveness Comparisons for Nitrogen Systems

Membrane Separation Process

- **Pressure-Driven Process**
(Sieve Mechanism: Pore Size)
 - Microfiltration (MF) : 0.1 - 1 μm
 - Ultrafiltration (UF) : 10 - 1,000 \AA
 - Reverse Osmosis (RO) : 10 \AA

- **Concentration-Driven Process**
(Solution-Diffusion Mechanism)
 - Gas Separation (GS)
 - Pervaporation (PV)

Gas Separation Process

혼합물의 구성성분(i+j)의 투과계수차에 따라 분리

Permeation Coefficient (투과계수)

$$P_i = D_i S_i$$

Selectivity (**Ideal Separation Factor**: 이상분리인자)

$$\alpha_{ij} = P_i / P_j = (D_i / D_j) (S_i / S_j)$$

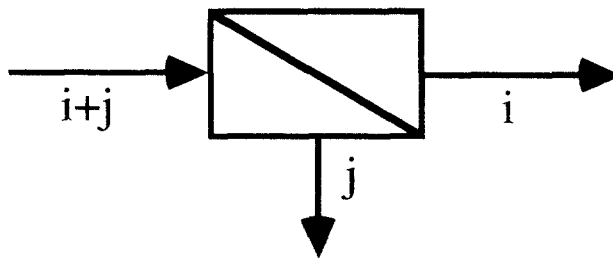
[diffusivity selectivity] x [solubility selectivity]

Controlling Factors for Selectivity

Inert Gas: diffusivity selectivity

Vapor or solvent: solubility selectivity

Membrane Gas Separation Scheme



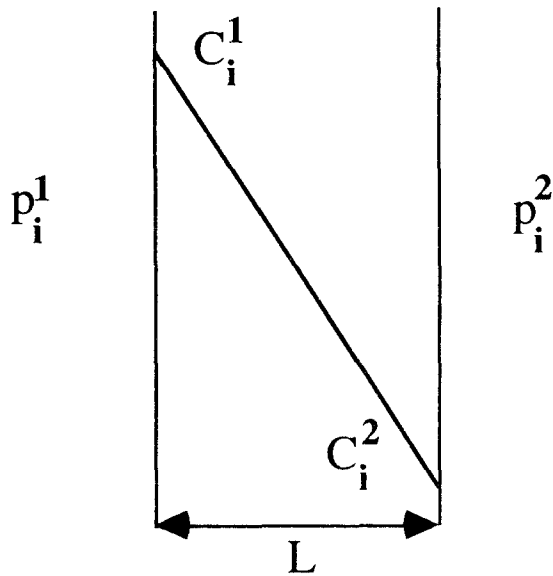
Fick's Law: $J_i = P_i \frac{\Delta p_i}{L}$

combined effect of material (P_i), preparation (L),
module (A) and operation (Δp_i)

Membrane Materials and Preparation

Membrane Materials

Fick's Law and Permeation Coefficient, P_i



where $C_i = S_i p_i$
Henry's law

$$J_i = D_i \frac{\Delta C_i}{L} \quad (\text{combined effect of material and operation condition})$$

$$J_i = P_i \frac{\Delta p_i}{L} \quad (\text{separated effect})$$

where $P_i = D_i S_i$

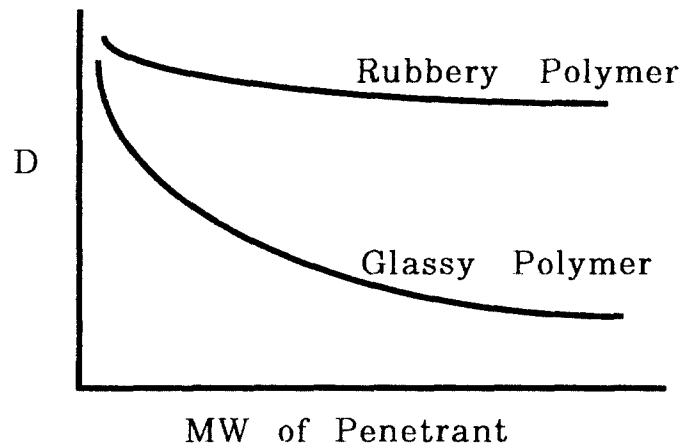
P_i : permeation coefficient (투과계수)

D_i : Diffusion Coefficient (확산계수)

S_i : solubility coefficient (용해도계수)

Diffusion in Polymers

Interaction between Polymer and Penetrant
Size of Penetrant
Free Volume of Polymer and its Distribution
Rigidity of Polymer Chain



Sorption in Polymers

1. Rubbery Polymers

- Henry's Law

$$C = k_D p$$

- Flory-Huggins Theory

$$\ln(a_1) = \ln(\phi_1) + (1-\phi_1) + \chi (1-\phi_1)^2$$

where k_D : Henry's law constant

a_1 : chemical activity

χ : interaction parameter

ϕ_1 : volume fraction of penetrant

2. Glassy Polymers

- Dual Sorption

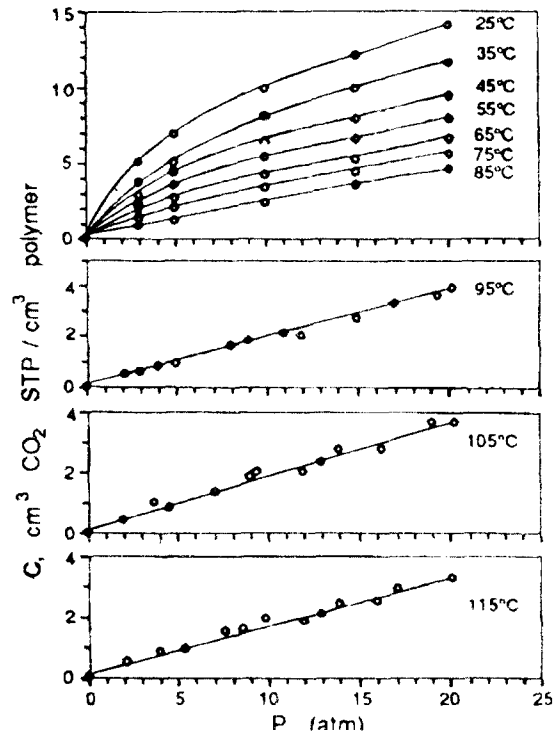
$$C = C_D + C_H = k_D p + C_H' b p / (1 + b p)$$

where C_H' : hole saturation constant

b : hole affinity constant

sd-sol vs press & temp

$$C'_H = \rho * [dV_l / dT - dV_g / dT] (T_g - T) / V_g$$

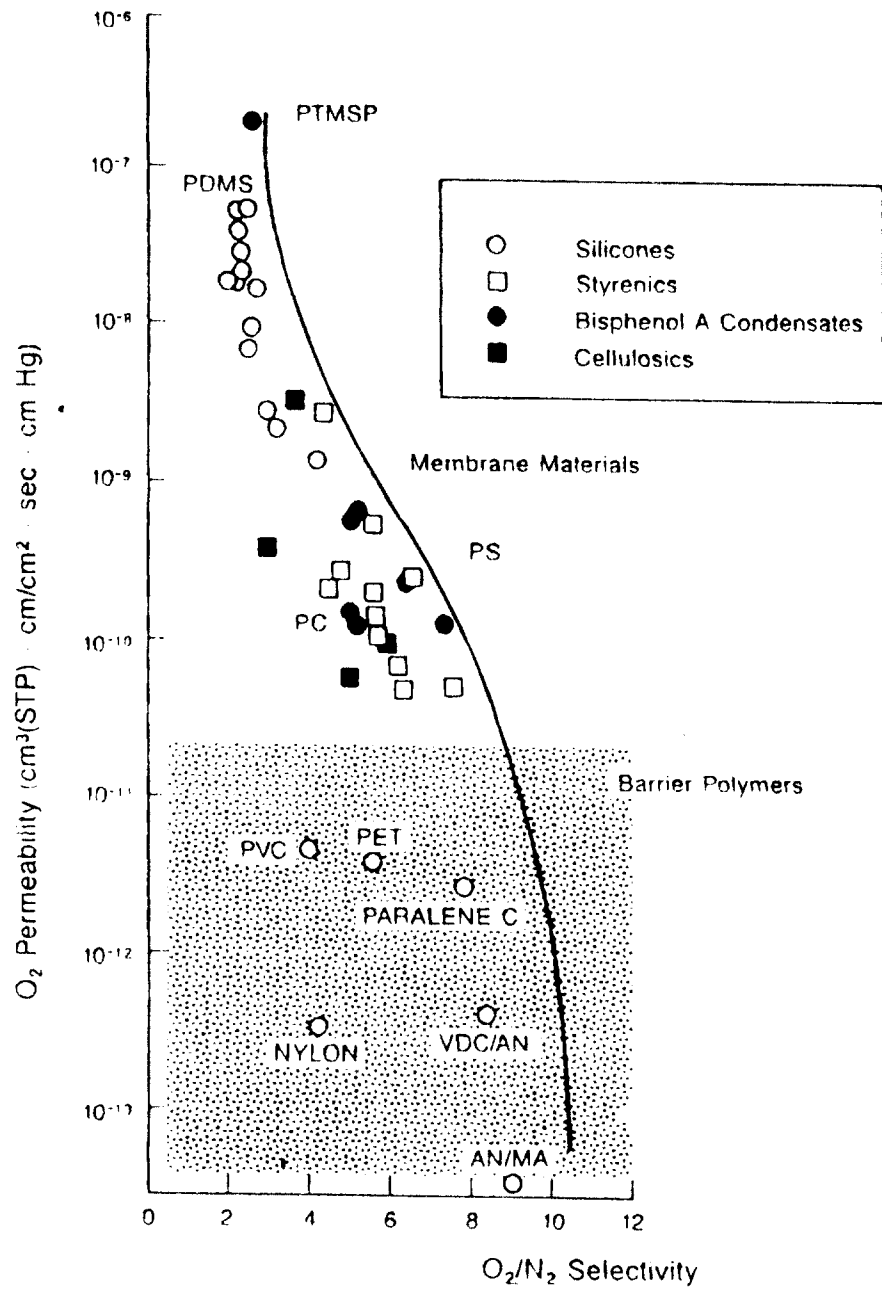


Trade-Off between Permeability and Selectivity

	Permeability	Selectivity
Rubbery Polymer	high	low
Glassy Polymer	low	high

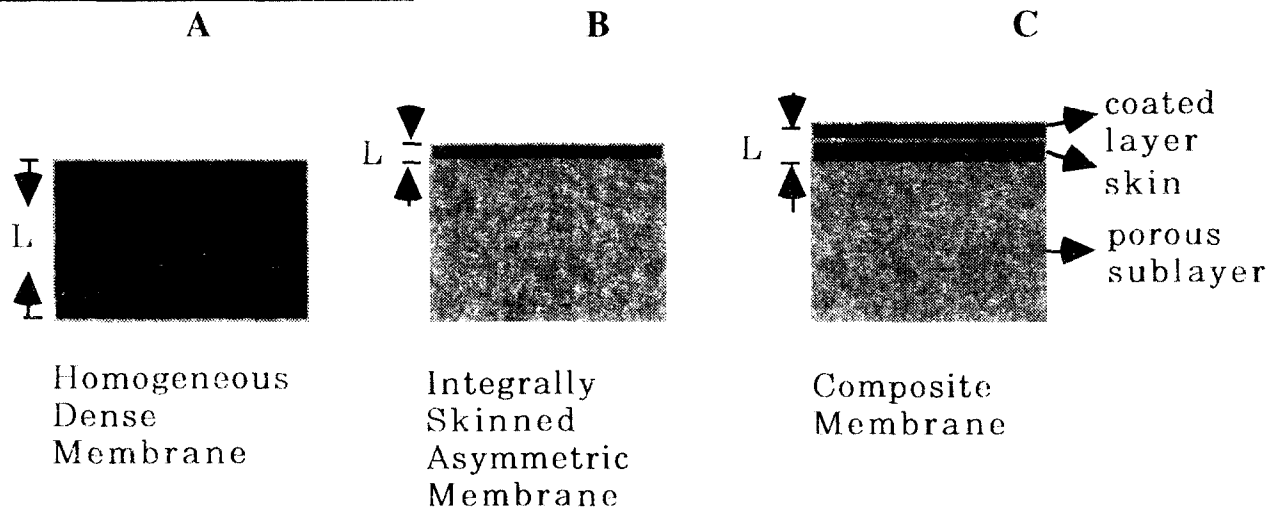
Polymer Material Scientist:
to Increase Permeability and Selectivity Simultaneously

sd-perm vs selec O2



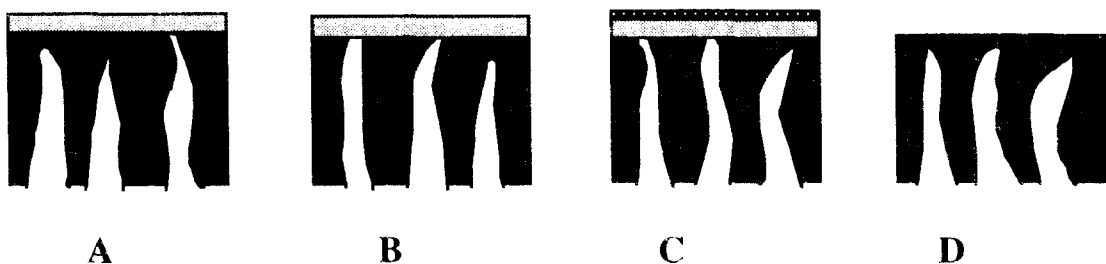
Membrane Preparation

Structure of Membranes



	A	B	C
Effective Thickness	very thick	thinnest	thin
Defect	none	inevitable [none (?)]	caulked (healed)
Permeability	very low	highest	medium
Selectivity	highest	none [highest (?)]	medium

Morphology of Composite Membrane



Integrally Skinned Asymmetric Membrane

- A: Minimum defects in skin**
- B: Small pore and large number**
- C: Small pore and large number**
- D: Defect-free skin**

Preparation of Integrally Skinned Asymmetric Membrane

Material: amorphous
mechanically strong and tough
good permeation properties
thermally stable
ex: PSf, PES, PEI, Cellulose Ester

Phase Inversion Method

Homogeneous Polymer Solution	>>	Asymmetric Porous Membrane
Single Phase		Two Phases

Phase Separation

Immersion Precipitation Procedure

1. Dope solution [P+S(+NS)]
2. Immersion in nonsolvent bath
3. Drying and aftertreatment
4. Coating and drying
5. Module

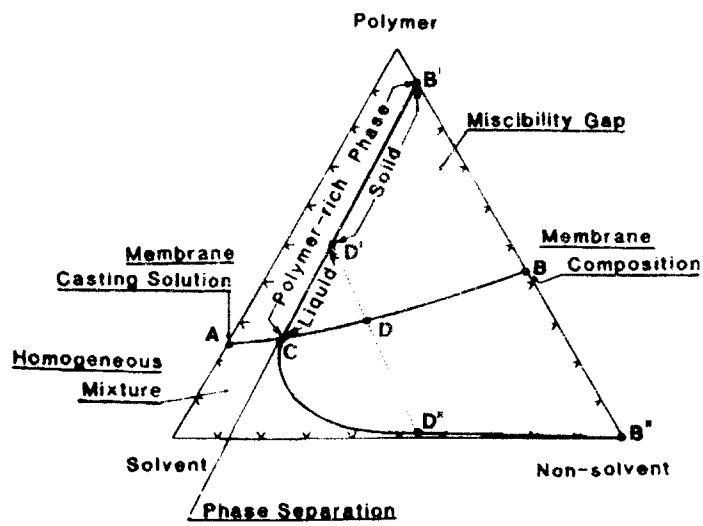
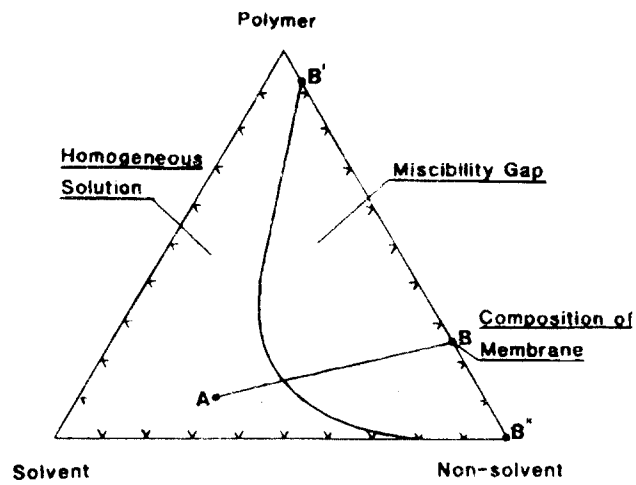
Hollow Fiber Spinning Apparatus

Immersion Precipitation Process

Thermodynamics : average porosity
Kinetics: membrane morphology

Phase Separation Thermodynamics

ps-phase diagram (3)



Phase Separation Kinetics

Solvent-Nonsolvent Exchange Rate at Interface

Viscosities of Dope Solution and Bath Medium

Interaction between Solvent and Nonsolvent

Composition of Dope and Nonsolvent

Surface Properties of Dope Solution

Demixing Process

Instantaneous Demixing

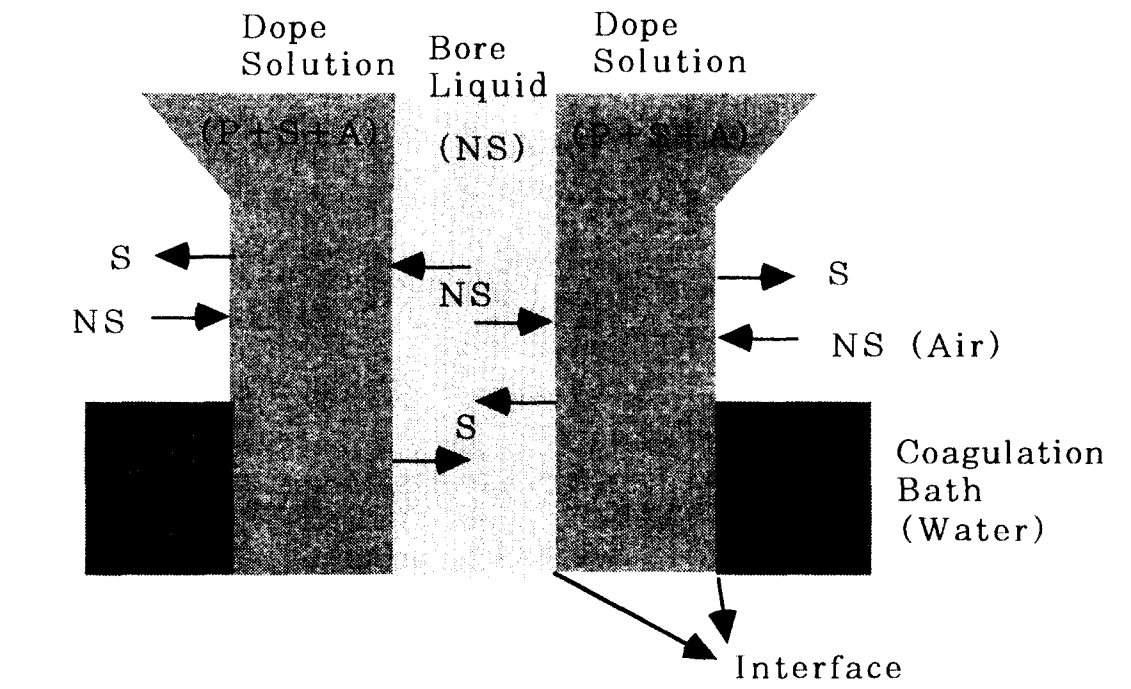
Strong nonsolvent (ex. water)

Short or without air gap

Delayed Demixing

Weak nonsolvent (ex. solvent + water)

Dual bath



Preparation of Composite Membrane

Asymmetric Membrane + Coated Layer

Coating Material: high permeability (low selectivity)
low viscosity
uniform and defect-free film
ex: PDMS

Coating Methods

1. Dip Coating
2. Interfacial Polymerization
3. Plasma Polymerization
4. Casting and Lamination
5. Langmuir-Blodgett Film

Module Configuration

1. Plate and Frame
2. Spiral Wound
3. Hollow Fiber
4. Tube in Shell

Characteristics of Module Configuration

Characteristics	Plate and Frame	Spiral Wound	Hollow Fiber	Tube in Shell
packing density (m ² /m ³)	200-400	300-900	10,000-75,000	150-300
permeate flux (m ³ /m ² per day)	0.3-1.0	0.3-1.0	0.004-0.1	0.3-1.0
pressure drop	medium	medium	high	low
suspended solids	low-medium	medium-high	high	low

