

페놀수지/알루미나 복합 활성탄소중공사막을 이용한 응축성 기체 분리

신 경 용*** · 박 유 인*[†] · 김 범 식* · 구 기 갑**

*한국화학연구원 환경자원연구센터, **서강대학교 화공생명공학과
(2010년 9월 17일 접수, 2010년 12월 21일 수정, 2010년 12월 22일 채택)

Condensable Gas Separation using Phenol/Alumina Composite Activated Carbon Hollow Fiber Membranes

Kyung Yong Shin***, You In Park*[†], Beom Sik Kim*, and Kee Kabb Koo**

*Environment & Resources Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107,
Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Dept. of Chemical & Biomolecular Engineering, Sogang University, 1 Sinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea

(Received September 17, 2010, Revised December 21, 2010, Accepted December 22, 2010)

요 약: 탄소막은 고분자막에 비해 높은 선택성과 투과성, 열적, 화학적 안정성을 가지고 있어 기체 분리, 특히 휘발성 유기화합물(VOCs) 분리막으로 많은 관심을 받고 있다. 활성탄소중공사막은 기공 표면(pore wall)에 형성된 흡착성 미세기공에 의해 선택적으로 응축성 성분이 흡착, 확산되는 흡착-확산 기구에 의해 흡착성-비흡착성 물질이 분리된다. 본 연구에서는 다공성 알루미나 중공사막 지지체에 phenolic resin (novolac type)을 코팅한 후 산화, 탄화 및 활성화 등의 열분해 과정을 통해 막 표면과 기공 표면에 흡착성 미세기공이 형성된 활성탄소중공사막을 제조하였다. 또한 열분해 조건에 따른 phenol/alumina 복합 활성탄소중공사막의 물리적 특성과 기체 투과특성에 대해 살펴보았다. 그 결과, 제조된 phenol/alumina 복합 활성탄소중공사막이 휘발성 유기물질의 대부분을 차지하고 있는 탄화수소를 선택적으로 분리·회수하는데 매우 효과적인 특성을 갖고 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 개발된 phenol/alumina 복합 활성탄소중공사막은 VOCs의 분리, 농축에 매우 효과적으로 활용 가능할 것으로 기대된다.

Abstract: Carbon membrane materials have received considerable attention for the gas separation including hydrocarbon mixture of ingredients of the volatile organic compounds(VOCs) because they possess their higher selectivity, permeability, and thermal stability than the polymeric membranes. The use of activated carbon membranes makes it possible to separate continuously the VOCs mixture by the selective adsorption-diffusion mechanism which the condensable components are preferentially adsorbed in to the micropores of the membrane. The activated carbon hollow fiber membranes with uniform adsorptive micropores on the wall of open pores and the surface of the membranes have been fabricated by the carbonization of a thin film of phenolic resin deposited on porous alumina hollow fiber membrane. Oxidation, carbonization, and activation processing variables were controlled under different conditions in order to improve the separation characteristics of the activated carbon membrane. Properties of activated carbon hollow fiber membranes and the characterization of a gas permeation by pyrolysis conditions were studied. As the result, the activated carbon hollow fiber membranes with good separation capabilities by the molecular size mechanism as well as selective adsorption on the pores surface followed by surface diffusion effective in the recovery hydrocarbons have been obtained. Therefore, these activated carbon membranes prepared in this study are shown as promising candidate membrane for separation of VOCs.

Keywords: hydrocarbon, VOCs, activated carbon hollow fiber membrane

[†]주저자(e-mail: yipark@kriect.re.kr)

1. 서 론

생활수준의 향상과 급속한 산업화로 인해 각종 유해 물질이 산업 활동의 부산물로서 발생하고 있으며, 그 종류가 다양해지고 인체 및 환경에 끼치는 영향도 점차 심각해지고 있다. 대기오염은 산업의 발달과 자동차의 급증으로 인한 유류 및 유기용제 사용의 확대로 점점 악화되고 있으며 특히 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)은 최근 그 발생량이 계속 증가하고 있는 추세이다[1]. 휘발성 유기화합물이란 탄화수소 화합물(carbon compounds)로서 대기 중의 질소산화물(NOx) 및 다른 화학물질과 태양광선에 의한 광화학 반응을 일으켜 지표면의 오존(O₃)농도를 증가시키는 물질이다. 휘발성 유기화합물은 그 자체의 독성뿐만 아니라 대기오염, 수질오염, 악취, 환경호르몬 등의 환경문제 및 인체 건강에 악영향을 야기하는 유해물질이다[2]. 따라서 EU 국가들을 비롯한 미국, 일본과 같은 선진국에서는 이미 오래 전부터 지구 온난화 방지 및 환경오염과 관련하여 VOCs 발생 현황과 처리기술 등 배출량 감축을 위한 대책들을 처리하고 있다. 현재 일반적으로 사용되고 있는 VOCs 처리기술로는 흡착법, 흡수법, 냉각응축법, 막분리법 등과 같은 회수기술과 고온산화, 촉매산화와 같은 소각법, 생물학적 처리법, UV 산화법, 플라즈마법, 코로나법 등의 처리기술로 크게 나눌 수 있다[3]. 이러한 VOCs 처리기술들을 배출원에 적용하기 위해서는 배출 화합물의 종류, 배출량, 조성 및 농도, 경제성, 에너지 공급능력, 공정운영 및 유지능력 등을 고려하여야 한다[4]. 대부분의 기존 VOCs 처리기술들은 안정성, 성능, 운전비, 시설 공간 및 비용 등의 측면에서 크게 만족스럽지 못하다. 따라서 최근 들어 비교적 새로운 분리 공정이라 할 수 있는 막분리법에 의해 VOCs를 분리, 회수하고자 하는 연구들이 다양하게 이루어지고 있다[5-7]. 활성탄소분리막(activated carbon membrane)의 경우 기존의 흡착법과 분리막법이 갖고 있는 각각의 장점을 융합한 분리막으로써 막의 표면 및 기공 내에 존재하는 미세흡착 기공에 의해 선택적 흡착, 확산, 그리고 탈착이 연속적으로 일어나는 분리막이다. 즉, 미세 흡착 기공들로 이루어진 분리막 공급부(feed side)의 기공벽 표면에 VOCs와 같은 응축물질이 선택적으로 흡착되고, 흡착층이 계속적으로 적층되면서 열린 기공(open pore) 내에서 액상 유동층과 같은 거동

을 보이며 투과부(permeate side)로 확산되어 탈착되는 선택적 흡착-확산(selective adsorption-diffusion) 메커니즘에 의해 분리가 이루어진다. 이와 같은 선택적 흡착-확산이 이루어지기 위해서는 먼저, 열린기공의 크기와 열린 기공 벽면에 형성된 미세흡착 기공의 크기가 매우 균일해야 한다[8].

본 연구에서는 알루미나 중공사 지지체 위에 폐놀수지를 코팅한 다음 다양한 열분해 및 활성화 조건을 통해 폐놀수지/알루미나 복합 활성탄소중공사막을 제조하였다. 제조된 활성탄소중공사막은 N₂와 C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ 단일기체 및 C₂H₆/N₂, C₃H₈/N₂, C₄H₁₀/N₂ 각각 5/95 wt%의 혼합기체를 이용하여 분리투과 특성을 알아보았다.

2. 실 험

2.1. 재료

활성탄소중공사막의 코팅층 형성물질의 전구체로 phenolic resin (novolac type, Kolon Industries)을 사용하였으며, 용매로는 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Junsei)을 사용하였다. 중공사 지지체 소재로는 aluminum oxide (Al₂O₃, 2 μm, 6 μm, Aldrich)와 binder 고분자로 폴리설폰(polysulfone, PSf, Aldrich), 계면활성제로 BYK-109, BYK-190을 사용하였으며, 용매로는 dimethylacetamide (DMAc)와 1,4-dioxane (Junsei)을 사용하였다. 또한 중공사 지지체는 건습식 방사법으로 제조하였으며, 이때 내, 외부 용고제로는 각각 순수를 사용하였다.

2.2. 알루미나 지지체용 중공사막 제조

알루미나 중공사 지지체를 제조하기 위하여 플라스크에 용매로 DMAc, 1,4-dioxane과 계면활성제로 BYK-109, BYK-190을 각각 일정 조성으로 넣은 다음 알루미나(Al₂O₃, 2 μm, 10 μm)를 소량씩 일정량 첨가한 후 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 그 다음, 용액을 플라스크 용기에 넣어 볼밀(ball mill)을 이용하여 24~48시간 동안 분쇄과정을 거친 후 다시 플라스크에 넣어 80°C에서 12시간 동안 교반하면서 일정량의 바인더 소재로 사용한 PSf를 첨가하여 방사용액을 제조하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 제조된 방사용액은 방사액 저장 용기에 넣은 다음 용액 내의 기포를 제거하기 위하여 상온에서 48시간 동안 방치하였다.

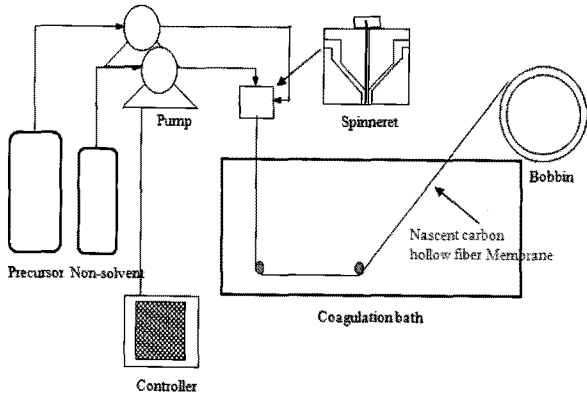


Fig. 1. Schematic of hollow fiber spinning process.

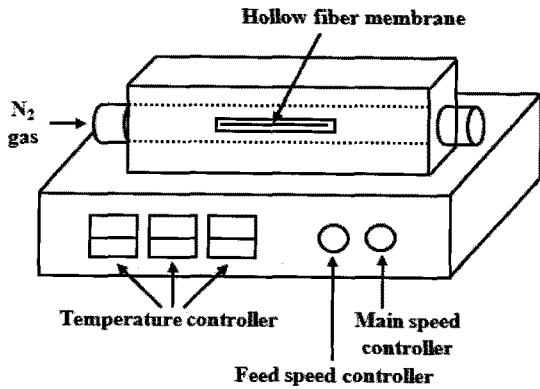


Fig. 2. Apparatus of rotary tube furnace.

본 연구에서 사용한 중공사막 제조 장치는 방사용액, 내부응고제 탱크 및 이송용 기어펌프, 방사노즐(spinneret), 침전조, 응고조 그리고 권취조 등으로 구성되어 있으며, 중공사막 제조공정을 살펴보면, 먼저 기어펌프를 사용하여 방사용액과 내부 응고제를 일정한 유속으로 튜브인 올리피스(tube-in orifice) 형태의 방사노즐(spinneret)로 이송시켰다. 이때 방사노즐이나 방사용액 및 내부 응고제의 온도는 상온을 유지하도록 하였으며, 또한 방사용액 및 내부 응고제 유속, 방사 높이 및 권취속도 등의 중공사막 제막 요소들을 고려하여 제막하였다. 내부 응고제는 초순수를 사용하였으며 침전조액과 응고조액은 수돗물을 단순 필터과정을 통해 사용하였다. 제막 후 48시간 동안 수돗물을 이용한 세척과정과 열수를 이용한 열처리과정 및 건조과정을 걸쳐 최종적으로 중공사막을 제조할 수 있었다.

이렇게 제조된 알루미늄/폴리설펀 중공사막을 이용하여 다음과 같은 소결과정을 거쳐 지지체용 알루미늄 중

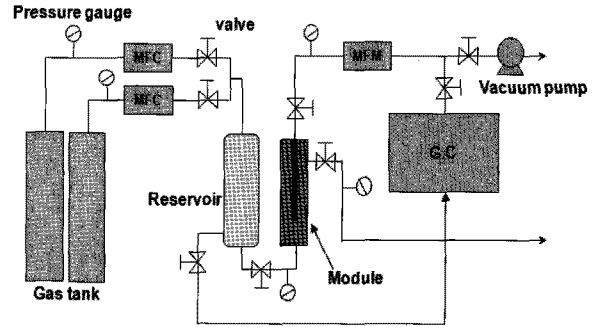


Fig. 3. Schematic experimental apparatus for gas permeation test.

공사막을 제조하였다. 먼저, 알루미늄/폴리설펀 중공사막을 20 cm 길이로 절단한 다음 내경 1.5 cm의 상용화된 알루미늄관(애자관)에 한 가닥씩 넣어 Fig. 2에 나타난 회전식 튜브형태 furnace를 이용하여 공기 분위기 하에서 250°C로 2시간 동안 처리하여 직선의 중공사막(straight hollow fiber)을 제조하였으며, 이때 furnace의 회전속도는 3 rpm을 유지하였다. 이렇게 제조된 직선의 알루미늄/폴리설펀 중공사막을 furnace를 이용하여 각각 1,350°C 및 1,400°C로 소결과정을 거쳐 최종적으로 지지체용 알루미늄 중공사막을 제조하였다.

2.3. 페놀수지/알루미늄 복합 활성탄소중공사막 제조

페놀수지/알루미늄 복합 활성탄소중공사막을 제조하기 위해 위와 같은 방법으로 제조된 지지체용 알루미늄 중공사막 위에 페놀수지를 얇게 코팅한 후 건조과정을 거친 다음, furnace를 이용하여 산화, 탄화, 활성화 공정을 각각 수행하였다. 이때 코팅용액은 phenolic resin/NMP = 30/70, 40/60, 50/50 (wt%/wt%)의 비율로, 먼저 용매인 NMP를 플라스크에 일정량을 넣은 다음 80°C에서 천천히 교반하면서 미리 dry oven에서 충분히 건조된 페놀수지를 소량씩 첨가하는 방법으로 제조하였다. 이렇게 제조된 페놀수지 코팅용액은 상온에서 일정 시간 동안 방치하여 용액 내에 있는 기포를 제거한 다음 지지체인 알루미늄 중공사막을 코팅용액에 침지시키는 방법으로 코팅하였다. 페놀수지 용액으로 코팅된 알루미늄 중공사막은 상온에서 약 2일 동안 건조한 다음 다시 60°C dry oven에서 24시간 동안 건조시켰다.

2.4. 열분해 공정(Pyrolysis process)

건조된 페놀수지/알루미늄 복합 중공사막을 furnace

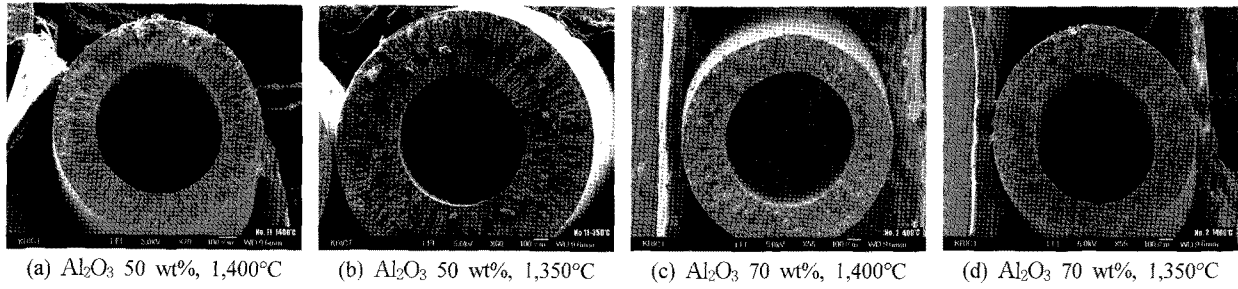


Fig. 4. The comparison of structure of hollow fiber of different content of Al₂O₃.

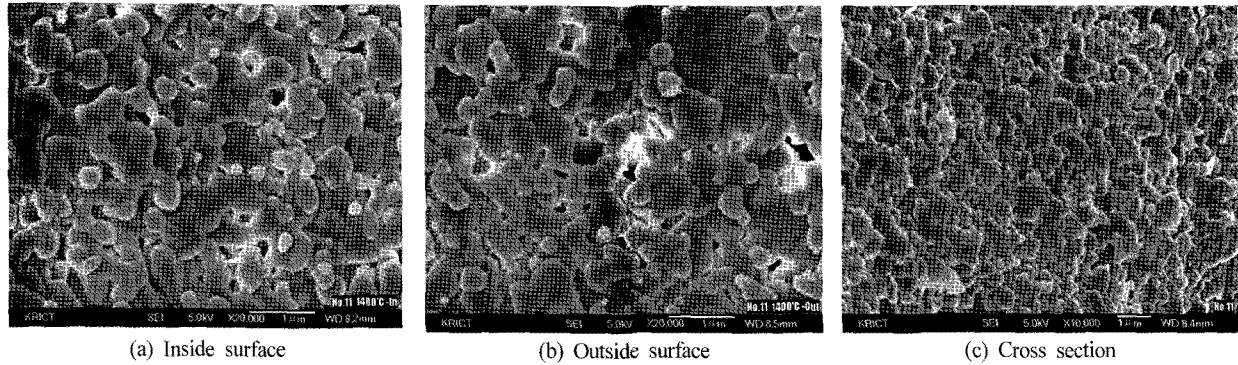


Fig. 5. The morphology of Alumina hollow fiber membrane (Al₂O₃ 0.2 μm 50%, 1,400°C).

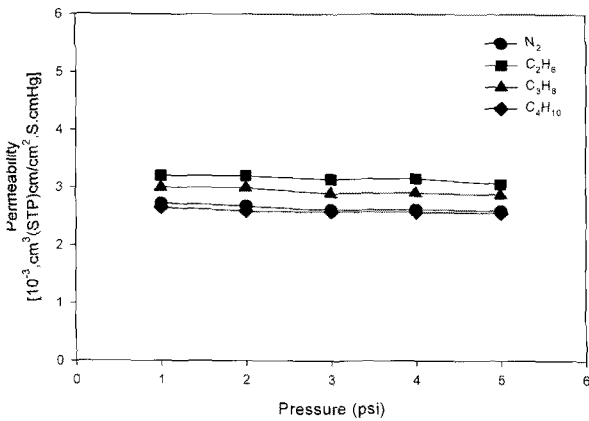


Fig. 6. A single gas permeability of the Alumina hollow fiber membrane.

내에 넣고 tube furnace 내에 air를 0.5~1 L/min의 유속으로 흘리면서 5 °C/min 이하의 승온속도로 온도를 300°C까지 상승시켜 2시간 동안 산화시켰다. 탄화과정은 5 °C/min 이하의 승온속도로 700~850°C의 범위까지 상승시켜 1시간 동안 탄화시켰다. 흡착을 위한 미세기공을 형성시키기 위해 실시한 활성화 공정은 이산화탄소 분위기에서 800~930°C로 활성화시켰으며, 이때 반응시간은 0~90 min 범위에서 실시하였다. 이러한

산화, 탄화와 활성화조건을 변화시켜 페놀수지/알루미나 복합 활성탄소중공사막을 제조하였다.

2.5. 기체투과 실험

위와 같이 제조된 복합 활성탄소중공사막의 기체투과 특성을 알아보기 위하여 Fig. 3과 같은 진공을 이용한 기체투과장치를 제작하여 사용하였다. 사용한 기체는 N₂와 C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ 단일기체 및 C₂H₆/N₂, C₃H₈/N₂, C₄H₁₀/N₂ 각각 5/95 wt%의 혼합기체를 사용하였다. 기체투과 실험은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 모듈의 기체 공급부(feed side)로 압력조절기(pressure regulator)와 유량조절기(mass flow controller, MFC)를 이용하여 일정 압력으로 일정 유량의 기체를 주입하였다. 또한 본 기체투과장치는 교차흐름(cross-flow)방식으로 혼합기체의 경우 모듈의 배출부(retentate side)에서 유량조절기(mass flow controller, MFC)를 이용하여 배출기체의 흐름량을 조절하였으며, 투과부(permeate side)는 유량흐름기(mass flow meter, MFM)와 기체크로마토그래피(GC, Donam Instruments Inc. DS6200, Column, Porapak Q), 그리고 진공펌프를 이용하여 기체투과도 및 조성의 변화를 측정하였다. 그 밖에 지지체로 사용

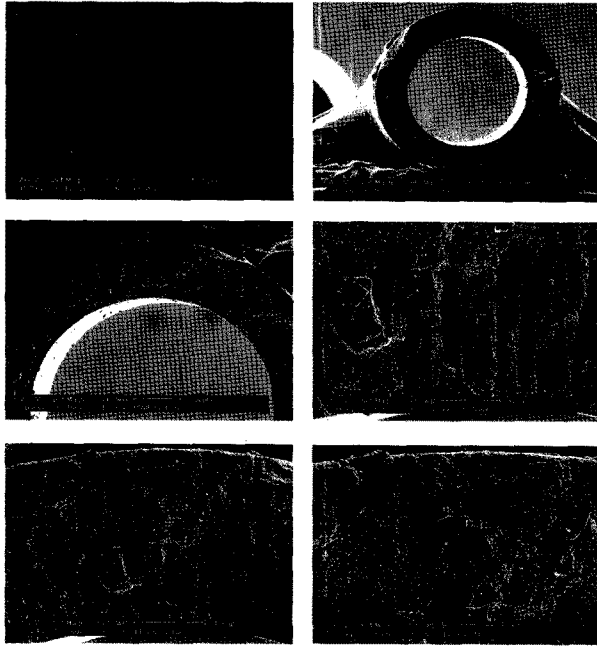


Fig. 7. SEM photographs of Phenol/Alumina composite ACHFM.

한 알루미늄 중공사막의 경우 bubble flow meter (Agilent Technologies, USA)를 이용하여 압력 변화에 따른 기체의 투과특성 변화를 알아보았다.

3. 결과 및 토론

3.1. 알루미늄 지지체용 중공사막

다양한 조성의 알루미늄 전구체를 사용하여 건/습식 방사를 통한 상전이 공정에 의해 중공사막을 제조한 다음 소결온도를 1,350°C와 1,400°C로 변화시키면서 최종적으로 활성탄소중공사막 지지체용 알루미늄 중공사막을 제조하였다. Fig. 4에는 알루미늄(0.2 μm) 함량을 달리하여 제조한 중공사막의 구조변화를 나타낸 결과로서 알루미늄 함량이 50 wt%일 경우에는 지상구조가 내·외부 표면에서 각각 발달한 이중구조를 나타낸 반면 70 wt%일 경우에는 중공사의 내부표면에서 외부쪽으로 지상구조(finger-like structure), 그리고 외부표면 쪽에서는 스폰지구조(sponge structure)가 형성되었다. 이러한 결과는 알루미늄 함량이 50%에서 70%로 증가함에 따라 상승된 점도에 의한 상전이 속도 차이 때문에 나타나는 구조적 변화로 관찰되어진다. 또한 소결온도가 1,350°C에서 1,400°C로 증가함에 따라 지상구조가 붕괴되는 현상을 관찰할 수 있었으며 이는 온도가

증가함에 따라 알루미늄 입자들 간의 소결 정도가 높아지기 때문에 나타나는 현상으로 보인다. Fig. 5에는 1,400°C에서 소결한 알루미늄 중공사막의 내·외부 표면 및 단면의 구조로서 알루미늄 입자들이 잘 소결되어 있음을 관찰할 수 있었다.

본 연구에서 제조된 알루미늄 중공사막의 경우 제조 조건 범위 하에서 기계적 강도는 거의 동일한 것으로 나타났으나 미세 기공 구조 등을 고려하여 알루미늄 입자크기가 0.2 μm, 함량 50%, 및 소결온도 1,400°C의 조건에서 제조한 알루미늄 중공사막이 활성탄소중공사막의 지지체로 사용하였다. 알루미늄 중공사막의 pore size는 약 0.4~0.6 μm porosity는 약 40~50% 정도로 확인할 수 있었다. Fig. 6에는 위의 조건 하에서 제조된 알루미늄 중공사막의 단일 기체투과도를 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 압력의 변화에 따라 기체들의 투과도는 거의 변화가 없었으며, 또한 각 기체의 투과도는 에탄(C₂H₆) > 프로판(C₃H₈) > 질소(N₂) > 부탄(C₄H₁₀)의 순으로 나타났다. 이는 분리막 기공의 크기에 기인된 결과로서 본 연구의 지지체로 사용된 알루미늄 중공사막의 경우 기공의 구조가 비대칭으로 표면에는 미세 기공이 주로 분포되어 있고 그 하부 쪽에는 보다 큰 기공이 존재하는 것으로 보인다. 즉, 미세 기공에서의 기체투과 메카니즘은 기체 분자량의 제곱근에 반비례하는 Knudsen diffusion에 의해 설명되며, 비교적 큰 기공에서는 기체 점도에 반비례하는 viscous flow에 의해 투과가 이루어진다. 따라서 본 결과는 각 기체의 분자량(N₂: 28, C₂H₆: 30, C₃H₈: 44, C₄H₁₀: 58 g/g-mol)과 점도(N₂: 0.0179, C₂H₆: 0.0085, C₃H₈: 0.0079, C₄H₁₀: 0.0074 mPa·s) 차이에 의해 Knudsen diffusion과 viscous flow가 복합적으로 나타난 투과현상으로 보여진다.

3.2. Phenol/Alumina 복합 활성탄소중공사막

본 연구를 통해 제조한 페놀수지/알루미늄 복합 활성탄소중공사막의 구조를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 8~12에는 페놀/알루미늄 복합 활성탄소중공사막의 기체투과도 및 선택도를 나타내었다. Fig. 8은 질소(N₂), 에탄(C₂H₆), 프로판(C₃H₈), 부탄(C₄H₁₀)의 단일 기체의 투과압력 변화에 따른 기체투과도의 결과로서 투과부를 진공상태(76 cmHg)로 고정시키고 공급부의 압력을 10 psi (51.8 cmHg), 15 psi (77.7 cmHg) 및 20 psi (103.6 cmHg)로 변화시키면서 기체투과거동을 살

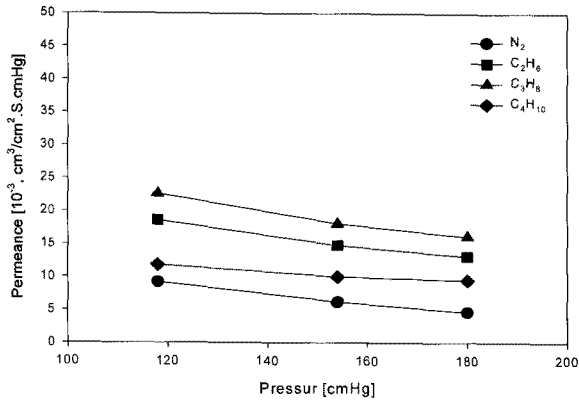


Fig. 8. A single gas permeance of Phenol/Alumina composite ACHFM (feed pressure : 51.7, 77.6, 103.4 cmHg, permeate pressure (vacuum) : 25, 50, 75 cmHg).

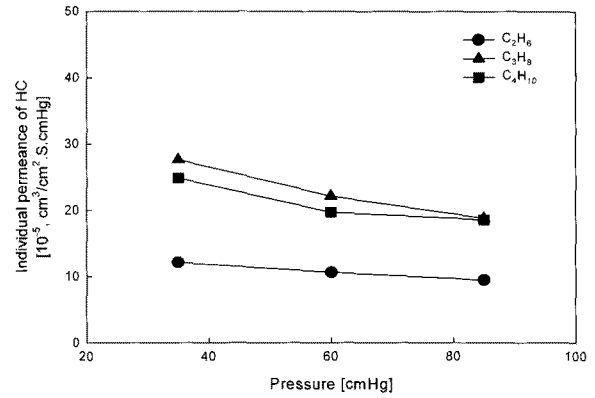


Fig. 10. Individual permeance of HC gas of Phenol/Alumina composite ACHFM (feed pressure : 51.7 cmHg, permeate pressure (vacuum) : 25, 50, 75 cmHg).

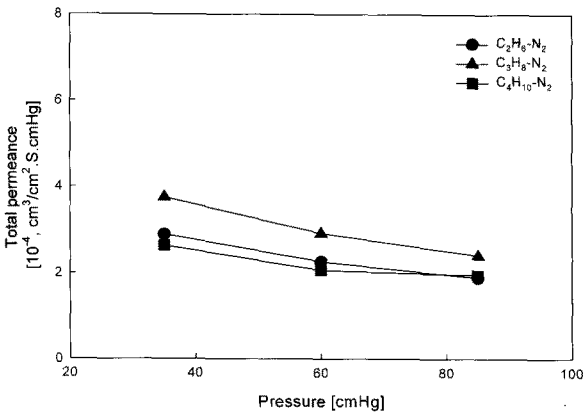


Fig. 9. Total permeance of Phenol/Alumina composite ACHFM (feed pressure : 51.7 cmHg, permeate pressure (vacuum) : 25, 50, 75 cmHg).

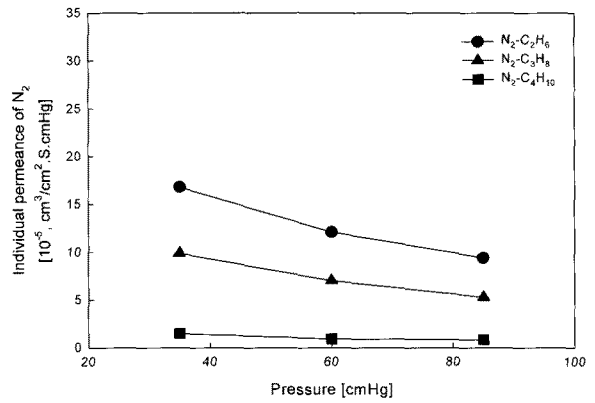


Fig. 11. Individual permeance of N₂ gas of Phenol/Alumina composite ACHFM (feed pressure : 51.7 cmHg, permeate pressure (vacuum) : 25, 50, 75 cmHg).

펴보았다. 그 결과 압력이 증가함에 따라 기체투과도는 감소하였으며, 이러한 결과는 기체의 공급 압력이 증가함에 따라 분리막 기공 벽에 형성된 흡착 미세공 (adsorption site)에 흡착되는 기체의 양이 변하기 때문에 나타나는 현상으로 보인다. 이와 관련하여 Koresh와 Soffer[10]는 다음과 같이 투과도(p)는 분리막 내부의 흡착농도(c)와 관계된다고 보고하였다.

$$p = D/\delta \{ (dc/dp)_T \}$$

여기서 D 는 diffusion coefficient, δ 는 분리막 두께, 그리고 $(dc/dp)_T$ 는 흡착등온선 $\{c = f(p)\}$ 의 기울기이다. 미세공 물질의 특성인 I-isotherm의 경우 흡착물의 부분압에 따라 $(dc/dp)_T$ 가 감소하게 되며

결과적으로 흡착물의 투과도가 감소하게 된다. 또한 결과에서 보는 바와 같이 분자크기가 질소에 비해 상대적으로 큰 탄화수소들이 본 실험 압력의 전범위에서 높은 투과도를 나타내었다. 이러한 결과는 탄화수소의 흡착 및 표면흐름(surface flow) 메카니즘에 의한 결과이다. 이와 함께 본 연구에서 제조된 페놀/알루미나 복합 활성탄소중공사막의 단일 기체투과도는 $10^3 \sim 10^4$ GPU로 높은 투과도를 나타내었다. Fig. 9에는 질소(95%)·탄화수소(5%) 혼합기체에 대한 총 투과도(total permeance)를 나타내었다. 그 결과 모든 혼합기체에서 단일 기체의 투과 결과와 같이 투과 압력이 증가함에 따라 총 투과도는 감소하는 현상을 보였다. 또한 단일 기체의 투과도에 비해 10^2 GPU 정도로 낮은 투과 특성을 보였으며, 이러한 결과는 혼합기체에서 탄화수소의 부분압(partial pressure)이 단일 기체에 비해 감소했기 때문이

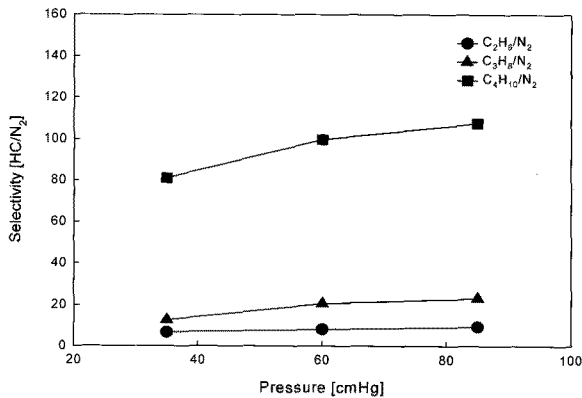


Fig. 12. Selectivity of Phenol/Alumina composite ACHFM (Feed Pressure : 51.7 cmHg, Permeate Pressure (vacuum) : 25, 50, 75 cmHg).

다. 이와 함께 각 혼합기체의 투과도는 프로판-질소 > 에탄-질소 > 부탄-질소의 순으로 높게 관찰되었으며 이러한 결과는 아직 정확하게 규명되어 있지 않으나 분리막의 기공크기 및 형태와 탄화수소의 물성에 기인된 결과이다. Fig. 10와 11에는 각 혼합기체에 대한 개별 투과도(individual permeance)를 나타내었다. 그 결과 총 투과도(total permeance)와는 달리 탄화수소의 개별 투과도(individual permeance)의 경우 프로판 > 부탄 > 에탄 순으로 관찰되었으며 특히 흥미로운 결과는 질소 개별 투과도(individual permeance)의 경우로 에탄 > 프로판 > 부탄 순으로 나타났다. 이러한 결과는 탄화수소의 분자크기 및 흡착특성에 기인한 현상으로 보인다. 즉, 탄화수소의 분자크기에 비례하여 부탄 > 프로판 > 에탄 순으로 분리막 기공 벽에 흡착되는 기체의 양도 증가하게 되며 그로 인하여 미세 기공을 통한 질소의 투과가 방해받게 되고 결과적으로 질소의 투과도가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 12의 혼합기체의 선택도 결과에서도 알 수 있다. 혼합기체의 선택도에서 보는 바와 같이 선택도는 질소 개별투과도(individual permeance)의 결과와는 반비례적으로 부탄 > 프로판 > 에탄 순으로 운전압이 178.4 cmHg일 때 부탄 107, 프로판 23, 에탄 9로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 페놀/알루미나 복합 활성탄소중공사막을 제조하였다. 먼저, 다공성 지지체인 binder polymer로 폴리설폰을 이용하여 알루미나 중공사막을 제조하

였다. 그 결과 전구체로 사용한 알루미나의 입자크기 (0.2 μm , 10 μm) 및 방사용액에서의 알루미나 함량 (50%, 70%) 등에 따라 중공사막의 구조를 지상 구조(finger-type)와 스펀지 구조(sponge-type)로 형성됨을 알 수 있었다. 또한 소결온도(1,350°C, 1,400°C)를 변화시키며 형성된 기공의 크기 및 형태를 살펴보았다. 이와 같은 방법으로 제조된 알루미나중공사막의 기공 크기를 알아보기 위해 질소(N₂), 에탄(C₂H₆), 프로판(C₃H₈), 부탄(C₄H₁₀)의 단일 기체에 대해 공급압력 변화에 따른 기체 투과도를 살펴본 결과 Knudsen diffusion과 viscous flow의 복합 투과 메카니즘에 의해 기체가 투과됨을 알 수 있었다. 즉, 제조된 알루미나 중공사막이 지지체용으로 적합한 미세 기공으로 형성되어 있음을 알 수 있었다. 이와 함께 알루미나 중공사막 지지체 위에 Phenol (phenol/NMP = 50/50 wt%)을 얇게 코팅한 후 건조 (25°C, 3일), 산화(150°C) 및 탄화(750°C), 그리고 활성화 공정을 통해 페놀/알루미나 복합 활성탄소중공사막을 제조하였다. 이렇게 제조된 페놀/알루미나 복합 활성탄소중공사막의 질소(N₂), 에탄(C₂H₆), 프로판(C₃H₈), 부탄(C₄H₁₀)의 단일 기체 및 질소(95%)-탄화수소(5%) 혼합 기체에 대한 투과거동을 살펴보았다. 그 결과 탄화수소의 탄소수가 증가함에 따라 분리효율이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 흡착 및 표면 흐름(surface flow)에 의한 투과거동으로 흡착-선택성 활성탄소막에서 볼 수 있는 전형적인 투과 메카니즘이라 할 수 있다. 따라서 본 연구를 통해 제조된 페놀/알루미나 복합 활성탄소중공사막은 휘발성 유기물질(VOCs)의 대부분을 차지하고 있는 탄화수소의 분리·농축 공정에 매우 효과적으로 활용이 가능할 것으로 보인다.

참 고 문 헌

1. H. Mayer, "Air pollution in cities", *Atmos. Environ.*, **33**, 4029 (1999).
2. 김정량, 백세원, 임선기, "저농도 VOC 제거를 위한 여러 분자체들의 흡착/탈착특성 연구", *Korean J. Odor. Res. Eng.*, **5**, 139 (2006).
3. F. I. Khan and A. Kr. Ghoshal, "Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air", *J. Loss Prev. Process Ind.*, **13**, 527 (2000).
4. 추수태, 남창모, "산업체 VOC/악취 저감기술", *J.*

- Korean Soc. Ind. Appl.*, **7**, 289 (2004).
5. R. J. R. Uhlhorn, K. Keizer, and A. J. Burggraaf, "Gas transport and separation with ceramic membranes. Part I. Multilayer diffusion and capillary condensation", *Membrane Journal*, **66**, 259 (1992).
 6. P. Huang, N. Xu, J. Shi, and Y. S. Lin, "Recovery of Volatile Organic Solvent Compounds from Air by Ceramic Membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3815 (1997).
 7. H. H. Funke, A. M. Argo, J. L. Falconer, and R. D. Noble, "Separations of Cyclic, Branched, and Linear Hydrocarbon Mixtures through Silicalite Membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 137 (1997).
 8. 강하성, 박유인, 김범식, 서정권, 신경용, 서동학, "기체분리용 활성탄소중공사막 제조", *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **14**, 412 (2008).
 9. T. A. Centeno, J. L. Vilas, and A. B. Fuertes, "Effects of phenolic resin pyrolysis conditions on carbon membrane performance for gas separation", *Membrane Journal*, **228**, 45 (2004).
 10. J. E. Koresh and A. Soffe, "Mechanism of permeation through molecular sieve carbon membrane", *Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **82**, 2057 (1986).