

CTA를 이용한 중공사형 기체분리막의 제조 및 특성

고형철* · 하성용* · 남상용†

경상대학교 나노신소재공학과, 공학연구원, 아이큐브 사업단, *(주)에어레인
(2011년 3월 21일 접수, 2011년 3월 24일 수정, 2011년 3월 25일 채택)

Preparation and Properties of Hollow Fiber Membrane for Gas Separation Using CTA

Hyung Chul Koh*, Seong Yong Ha*, and Sang Yong Nam†

School of Nano and Advanced Materials Engineering, Engineering Research Institute, i-Cube Center, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

*Airrane Co. Ltd, 217-2, Shinsung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 306-791, Korea

(Received March 21, 2011, Revised March 24, 2011, Accepted March 25, 2011)

요약: 본 연구에서는 셀룰로오스 트리아세테이트(CTA) 고분자를 이용한 중공사형 분리막을 상분리법에 의해 제조하였으며, 제조된 중공사 분리막의 기체분리 성능을 평가하였다. 제조된 중공사형 분리막의 기체분리 특성을 부여하기 위해서 1,4-dioxane을 10 wt.% 내외로 첨가하였다. 1,4-dioxane의 첨가에 의해 중공사 표면에 치밀층 형성을 위해서는 1,4-dioxane이 표면에서 증발되는 것이 필수적이며, 이를 위해 air-gap의 조절에 의해 중공사 표면에 치밀층이 생성되도록 하였다. 제조된 CTA 중공사형 기체분리막의 표면 및 단면의 모폴로지 측정을 위하여 전자주사현미경을 사용하였다. 또한 CTA 중공사형 기체분리막의 산소, 질소, 이산화탄소에 대한 기체투과도를 측정하였으며, 이 때 $P_{CO_2} = 17$ GPU, $\alpha_{CO_2/N_2} = 48$ 을 나타내었다.

Abstract: Cellulose triacetate (CTA) polymer among cellulose esters were used for preparing hollow fiber membranes by phase separation method to investigate the gas permeation properties. To endow gas separation properties, 1,4-dioxane and LiCl were used as additives in the polymer dope solution. The spinning conditions including spinning temperature were controlled to form an active skin layer on the hollow fiber surface. Scanning electron microscopy was used to examine morphology of surface and cross section of the prepared CTA hollow fibers. The gas permeation performance of CTA hollow fiber membranes showed $P_{CO_2} = 17$ GPU and $\alpha_{CO_2/N_2} = 48$.

Keywords: cellulose triacetate, hollow fiber, gas separation, permeance, selectivity, carbon dioxide

1. 서론

분리막을 이용한 기체분리 연구는 1970년대 말부터 연구되었으며 선진국에서는 현재 산소, 수소, 이산화탄소 분리기술이 실용화되었다. 기체분리막을 이용한 이산화탄소 분리 공정은 흡수, 흡착공정에 비하여 에너지 효율이 뛰어나며, 환경 친화적인 청정공정이며, 소형 분리 설비 및 그 운영이 매우 단순하다는 점 등의 측면에서 많은 장점을 가지고 있다. 이런 기체분리막은 소재

에 따라 고분자 분리막, 무기막, 액막으로 분류된다. 이중 고분자 분리막은 이산화탄소에 대한 투과도와 선택도가 우수하며 분리막을 쉽게 제조할 수 있는 장점을 가진다[1-3].

산업 배기 가스로부터 CO_2 의 제거를 위한 환경친화적이며 에너지 효율적인 기술개발에 있어서 고분자 기체분리막은 온실효과에 대한 해결책에 근접해 있다. 고분자 기체분리막 소재로는 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드, 폴리디메틸실록산, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트 등 여러 가지가 있다. 특히 셀룰로오스계 고분자는 천연가스로부터의

†주저자(e-mail: walden@gnu.ac.kr)

CO₂의 분리, 바이오 가스 중 메탄 가스의 농축분야에 적용 가능한 중요한 분리막 소재이다[3-5]. 특히, 셀룰로오스계 고분자는 분리막 제조에 있어서 가격은 저렴하며 분리 특성은 매우 우수한 특징을 가지고 있음에도 불구하고, 대부분의 연구는 기체분리보다는 수처리 분야에 대하여 많은 연구가 진행되었다[6-12].

본 연구에서는 기체분리에 대해 여러 가지 장점을 가지고 있는 셀룰로오스계 고분자 중 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate, CTA)를 이용하여 중공사형 기체 분리막을 제조하고, 제조된 기체 분리막에 대한 기체 투과 특성을 알아보려고 한다.

2. 실험

2.1. 실험 재료 및 시약

중공사를 제조하기 위해서 고분자는 Eastman의 CA-435-10 cellulose triacetate (CTA)를 별도의 전처리 없이 사용하였으며, 이를 이용하여 고분자 용액 제조시 용매로는 BASF사의 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 사용하였고, 또한 제조하고자 하는 중공사에 스킨 형성과 동시에 기공형성을 위해 첨가제를 도입하였으며, 1,4-dioxane (삼전화학)과 lithium Chloride (LiCl, 대정화금)을 별도의 처리 없이 사용하였다. 중공사의 제조를 위해 보어 용액으로는 초순수를 사용하였으며, 초순수의 탈기를 위해 100°C 이상으로 끓여서 용존되어 있는 기체를 제거한 후 사용하였다.

2.2. CTA 필름의 제조와 기체투과도 계수(Permeability) 측정

CTA 고유의 기체투과도 계수를 측정하기 위하여 필름을 제조하였다. 용매로는 NMP를 사용하였으며 10 wt.% CTA 고분자 용액을 제조하였다. 제조된 CTA 고분자 용액을 유리판 위에 부은 후 캐스팅 나이프를 이용하여 제막하고 이것을 120°C, 수평을 맞춘 강제 대류 오븐에서 용매를 24시간 동안 증발시켜 필름을 제조할 수 있었다.

앞서 제조된 필름으로 유효면적 16.6 cm²을 갖는 필름을 투과셀에 장착한다. 분리막을 투과하는 기체의 투과도 계수는 25°C에서 기체 투과 셀과 고 진공 일정부피-변압측정법(constant volume, pressure-variable method)을 이용하여 측정할 수 있으며, Fig. 1에 time-lag 장비에 대한 모식도를 나타내었다[12-14]. 이 기체투과 장

치는 단일기체에 대한 정확한 투과도 계수(P)의 계산이 가능하며 Time-lag의 계산으로 확산도(D)를 얻을 수가 있다. 투과 장비는 기체가 막을 통과하여 일정한 부피를 가지고 있는 chamber 내로 유입될 때 시간 경과에 따른 압력의 변화를 기록한다. 막 상부의 압력은 p₁으로 일정하게 유지되며 하부에 연결된 volume chamber는 하부의 압력 p₂가 상부의 압력에 비해 무시할 수 있을 정도로 충분히 크다. 통상적으로 얻어지는 data를 Fig. 2에 나타내었다. 대부분의 경우에 투과곡선은 일정한 시간이 지나면 직선에 접근하며 대부분의 유용한 파라미터는 이 곡선의 접선(직선)의 기울기(정상상태의 투과비율) 및 시간 축에 대한 접선의 절편값(Time-lag, θ)으로부터 얻어진다.

S (용해도)와 D (확산도)가 농도에 무관한 Henry's law sorption과 Fickian diffusion에 대해, 식 (1)이 적용 가능하다.

$$J = DS \frac{\Delta p}{l} = \frac{p}{l} \Delta p \quad (1)$$

투과도계수(P)는 Fig. 2에서 정상상태에서의 투과도의 기울기(ϕ)로 나타낼 수 있다(식 (2)). 여기서, A는 막 면적, l은 막 두께를 나타낸다.

$$P = \frac{\Phi/A}{\Delta p/l} \quad (2)$$

또한 time-lag (θ)으로부터 확산계수(D)는 다음 식 (3)을 통해 계산된다.

$$D = l^2/\sigma\theta \quad (3)$$

투과도(P)는 확산계수와 용해도계수의 곱이며 이를 통해 다음 식에 의해 용해도계수(S)를 계산할 수 있다.

$$S = P/D \quad (4)$$

2.3. 중공사 분리막의 제조

2.3.1. 도프용액의 제조

중공사 제조용 도프 용액은 마그네틱 드라이브가 장착된 반응기를 사용하여 제조하였으며, 이것은 외부로부터 반응기 내부를 완전히 밀폐시켜 도프 용액 제조에

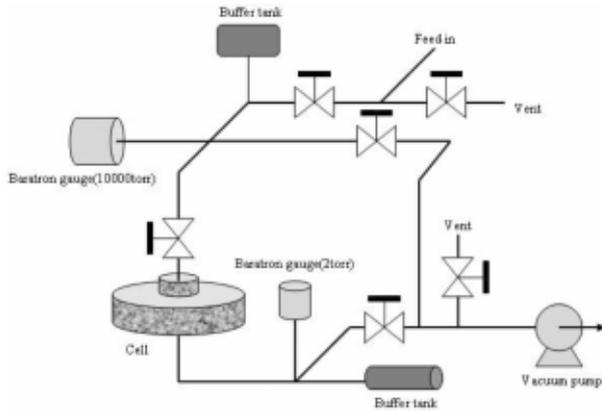


Fig. 1. Schematic diagram of time-lag apparatus.

사용된 용매의 휘발을 방지하였다. 외부에 자켓을 장착하여 일정한 온도를 유지시키며 도프 용액을 제조할 수 있도록 제작되었다. 탱크의 온도는 순환조를 이용하여 조절하였으며 그 온도는 80°C로 고정하였다.

CTA 18 wt%를 기본 조성으로 NMP 82 wt%, NMP/1,4-dioxane = 72/10 (wt%) (S1), NMP/1,4-dioxane/LiCl (50% 수용액) = 69/10/3 (wt%) (S2)로 각각 제조하였으며 각 샘플의 명칭은 Table 3에 나타내었다 [15]. 도프 용액은 80°C로 24시간 이상 교반 시켜 균일하게 제조하였고, 기포를 제거하기 위하여 80°C 순환조 오븐에서 12시간 동안 탈기시켰다.

2.3.2. 중공사 분리막의 제조

중공사의 제조는 상전환법을 이용하였다. 중공사 방사를 위한 시스템은 도프 저장 탱크, 기어펌프, HPLC 펌프, 방사노즐, 방사조, 세정조, 권취조를 기본으로 구성된다. 기어펌프는 일정 속도로 도프 용액을 이송시켜 주는 역할을 하며 HPLC 펌프는 일정속도로 보어용액을 이송시켜주는 역할을 한다. 중공사용 방사노즐은 보통 이중노즐로 되어 있으며 중공사의 기본적인 막 두께를 결정한다. 도프 용액과 bore용액이 노즐을 거쳐 방사조로 방사가 되면 도프 용액의 상분리가 진행되어 중공사가 형성되며 중공사 내부에 남아있는 용매를 제거하기 위해 세정조로 이동한다. 세정조를 거친 후 권취조로 이송된 중공사는 계속해서 세척이 진행되면서 권취가 진행된다.

본 연구에서는 도프 용액의 점도가 매우 높아 이송에 어려움이 있었으며 이 문제를 해결하기 위하여 기어펌프 및 노즐에 별도의 가열장치를 장착하여 앞서 도프용

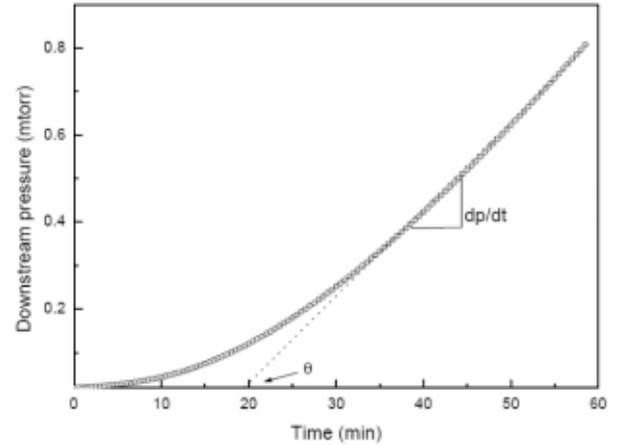


Fig. 2. Plot for gas permeability test using time-lag apparatus.

액 제조 시 고정된 온도 80°C를 유지시켜 도프 용액을 안정적으로 이송할 수 있도록 하였다.

각 도프 용액에 대하여 air-gap을 0, 15, 30 cm로 조절하며 중공사를 방사하였다. 이 때 도프 용액의 속도는 3 cc/min, 보어용액은 1.0 cc/min를 유지하였다. 방사조, 세정조, 권취조의 온도는 모두 25°C를 유지하였으며 권취 속도는 20 m/min로 유지하여 제조되었다.

중공사 방사가 완료된 중공사형 기체 분리막은 약 72시간 동안 수돗물을 이용하여 세척하였고, 용매치환을 위해 끓는 물에서 약 4시간 동안 열처리를 하여 중공사막의 수축을 방지하였다. 중공사의 건조는 상온에서 약 2일 동안 실시하였다.

2.4. 중공사 분리막의 특성평가

2.4.1. 기체 분리막의 모폴로지

여러 조건하에 제조된 중공사 분리막의 모폴로지를 주사전자현미경(SEM) JEOL JSM-6380LV (Japan)으로 관찰하였다. SEM 분석을 위한 샘플은 건조된 중공사 분리막을 단면 구조가 파괴되지 않도록 액체질소에 넣어 순간적으로 부러뜨린 후 금속판에 고정시키고 이온 코팅기(JEOL JFC-1100E)를 이용하여 진공 하에서 200초 동안 10 mA로 금 코팅을 하여 준비되었다.

2.4.2. 기체 분리막의 테스트 모듈의 제조

중공사형 기체 분리막의 투과도를 측정하기 위해서는 테스트에 적합한 모듈을 제조하는 것이 필수적이다. 본 연구에서는 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 중공사형 기

Table 1. Gas Permeability of CTA Film for Various Gases

	Permeability (barrer*)				Selectivity, α a/n		
	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	α H ₂ /CO ₂	α CO ₂ /N ₂	α O ₂ /N ₂
CTA (25°C)	10.0	3.94	0.83	0.14	2.54	28.14	5.93

* barrer; $10^{-10} \text{ cm} \cdot \text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$

Table 2. Diffusivity and Solubility of CTA Film for Various Gases

	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂
Diffusivity	9.62×10^{-7}	1.11×10^{-8}	1.93×10^{-3}	1.22×10^{-8}
Solubility	1.04×10^{-3}	4.3×10^{-8}	3.55×10^{-2}	1.14×10^{-3}

체 분리막 테스트 모듈을 제조하였다. 우선 중공사 5가닥을 취하여 한쪽 끝을 예폭시를 이용하여 potting을 진행한다. 이때 분리막의 유효길이는 19 cm이며 모듈 제조에 투입된 중공사의 가닥수는 5가닥이다. 이 때 테스트 모듈의 분리막 면적은 11.93 cm²이며, 제조된 모듈은 Fig. 6에 나타내었다. 제조된 기체분리막 모듈을 Fig. 6과 같이 제조된 housing에 장착하여 기체투과테스트를 진행하였다.

2.4.3. 기체 분리막의 기체투과도(Permeance) 측정

앞서 제조된 테스트용 기체분리막 모듈을 이용하여 순수기체에 대한 기체 투과도를 측정하였다. 순수 기체는 이산화탄소, 산소, 질소를 측정하였으며 그 투과도는 다음 식에 의해 계산된다.

$$\frac{P}{l} = \frac{Q_i}{(\Delta P)A} \quad (6)$$

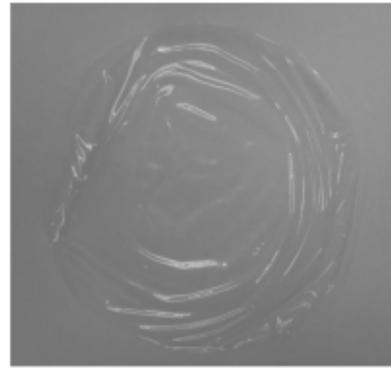
여기서 Q_i 는 기준온도와 압력에서 기체 i에 대한 투과량을 나타내며 ΔP 는 중공사에 미치는 압력차이를 나타내며, A는 유효 막면적을 나타낸다. 투과도는 gas permeation unit (GPU)로 표현하며 그 값은 다음과 같다.

$$GPU = 1 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^2 \text{ sec cm Hg}} \quad (7)$$

순수기체에 대한 투과 선택도는 순수기체(99.99% 이

Table 3. Sample Designation of Hollow Fiber Membranes

Sample No.	Composition (wt.%)	Airgap (cm)
S1-1		30
S1-2	CTA/NMP/1,4-dioxane = 18/72/10	15
S1-3		0
S2-1		30
S2-2	CTA/NMP/1,4-dioxane = 18/69/10/3	15
S2-3		0

**Fig. 3.** Photograph of CTA film prepared by solution casting.

상)의 투과도의 비로 결정되며 다음 식으로 표현된다.

$$\alpha = \frac{(P/l)_i}{(P/l)_j} \quad (8)$$

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. CTA 필름 제조와 기체투과도 계수

소재가 가지고 있는 고유한 기체투과도 계수를 측정하기 위해 제조된 CTA 필름을 Fig. 3에 나타내었다. 제조된 CTA 필름의 두께는 약 80 μm 이다.

본 실험에 사용된 Time-lag system의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 앞서 제조된 CTA 필름에 대하여 H₂, CO₂, O₂, N₂의 기체에 대한 투과도를 고 진공 일정부피-변압측정법에 의해 측정하였으며 그 결과를 Table 1에 정리하였다. Table 1에서 알 수 있듯이 수소기체의 경우 10.0 barrer라는 높은 투과도를 나타내고 있으며, 이산화탄소 기체의 경우 3.94를 나타내었다. 또한 $\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2}$ 는 71.4이며 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ 는 28.14의 매우 높은 선택도를 가

Table 4. Gas Permeance (GPU) of CTA Hollow Fiber Membranes for Gas Separation

Sample No.	Before coating					After coating				
	P _{N2}	P _{O2}	P _{CO2}	$\alpha_{O2/N2}$	$\alpha_{CO2/N2}$	P _{N2}	P _{O2}	P _{CO2}	$\alpha_{O2/N2}$	$\alpha_{CO2/N2}$
S1-1	1.9	3.7	13.0	1.95	6.90	0.34	1.55	16.5	4.56	48.5
S1-2	4.6	6.9	21.5	1.49	4.66	0.92	3.78	17.3	4.11	18.8
S1-3	528.3	483.5	422.4	0.91	0.80	6.31	16.01	72.8	2.54	11.5
S2-1	9.7	11.0	25.5	1.13	2.64	7.1	11.0	31.9	1.6	4.5
S2-2	40.8	44.8	52.4	1.10	1.28	25.7	29.1	51.4	1.1	2.0
S2-3	365.3	333.6	333.6	0.95	0.91	81.4	76.8	128.4	0.91	1.3

GPU : $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$

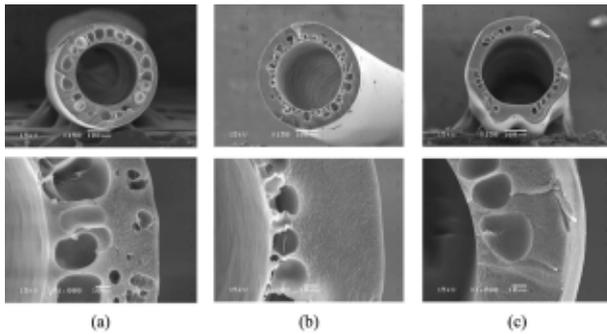


Fig. 4. SEM images of CTA /NMP/1,4-dioxane = 18/72/10 ; (a) S1-1, (b) S1-2, (c) S1-3.

지는 것을 알 수 있었다.

Table 2에는 이 때의 확산계수와 용해도 계수를 계산하여 정리하였다. 이들 데이터로부터 알 수 있는 가장 큰 특징은 CTA 고분자는 이산화탄소에 대한 용해도 계수가 다른 기체들에 비해서 약 20~30배 정도 큰 것을 알 수 있다. 이러한 큰 용해도 계수는 전체 기체 투과도에 있어 확산보다 더 큰 영향을 미치게 된다.

3.2. 중공사 분리막의 모폴로지

제조된 CTA 중공사형 기체 분리막의 모폴로지 변화는 막의 성능에 영향을 미치는 중요한 인자이며, 제조된 중공사형 기체 분리막의 단면 모폴로지 확인을 위해 SEM 분석을 하였다. 일반적으로 분리막의 기공율을 조절하는 인자는 (1) casting 용액 내의 고분자 농도와 (2) casting 용액에서 증발하는 용매와 casting 용액으로 들어오는 빈용매의 상대속도라고 알려져 있으며, 빈용매가 분리막 속으로 침투하는 속도가 분리막에서 용매가 증발하는 속도보다 빠르면 다공성 구조(finger-like)가 만들어지며, 반대로 용매의 증발속도가 빈용매의 침투

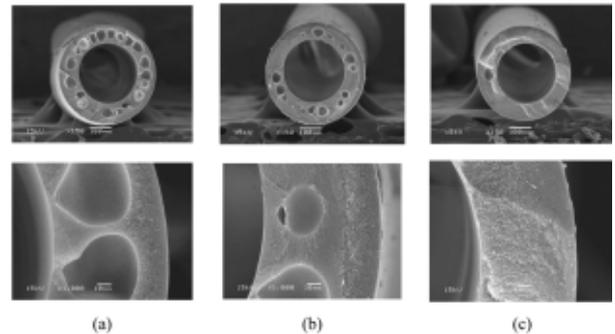


Fig. 5. SEM images of CTA /NMP/1,4-dioxane/LiCl (50 wt% aq.sol'n) = 18/69/10/3; (a) S2-1, (b) S2-2, (c) S2-3.

속도보다 빠르면 조밀한 구조(sponge-like)를 갖는다 [16-18].

Figs. 4, 5에서는 제조된 CTA 중공사형 기체 분리막의 SEM사진을 나타내었다.

중공사 표면에 치밀층을 형성시키기 위해서 1,4-dioxane을 첨가한 S1 조성으로 제조된 중공사형 CTA 멤브레인의 SEM사진을 Fig. 4에 나타내었다. Air-gap이 높아질수록 막 내부에 형성된 거대 기공의 크기와 수가 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, 반대로 air-gap이 0 cm이고, 첨가제가 추가되지 않은 경우에는 상분리 속도가 느려지게 되고 그로 인해 막 표면에 스킨층이 형성되지 않아 중공사의 모양이 원형을 갖추지 못한 것을 확인하였으나, 막의 표면에서는 기공이나 결함은 발견되지 않았다. 첨가제로 1,4-dioxane을 첨가하였을 경우 중공사의 표면에 치밀한 스킨층이 형성되는 것을 관찰하였으며 기체분리가 가능하기 위한 표면 스킨층의 형성이 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5에 기체투과량을 향상시키기 위하여 LiCl을 추가로 첨가한 S2 조성으로 제조된 중공사막의 SEM사진

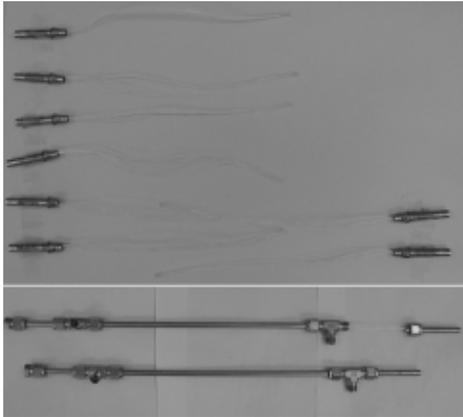


Fig. 6. Photograph of the test module for hollow fiber membrane and housing.

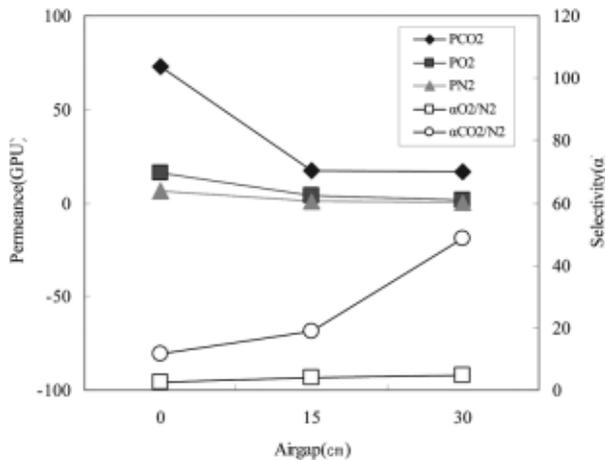


Fig. 7. Effect of air gaps on gas permeation properties of CTA hollow fiber membranes (S1).

을 나타내었다. LiCl의 첨가로 인해서 방사된 중공사의 상전이 속도가 가속화 되어 air-gap이 0 cm일 경우 다른 조성과는 달리 중공사의 모양이 원형으로 유지되었고, 거대 기공이 없이 스폰지층의 중공사 막이 제조되었다[18]. 또한 S1과 마찬가지로 air-gap이 증가할수록 거대기공의 크기가 커지며 그 개수가 증가하는 것을 알 수 있었다.

3.3. CTA 기체 분리막의 기체 투과도(Permeance)

도프 용액의 조성과 0, 15, 30 cm으로 air-gap을 변화시켜 제조한 기체 분리막의 기체 투과도를 측정하여 첨가제, air-gap의 변화, 코팅 전, 코팅 후에 따른 기체 투과도의 변화를 이해하고자 하였다. Table 4에 그 결과

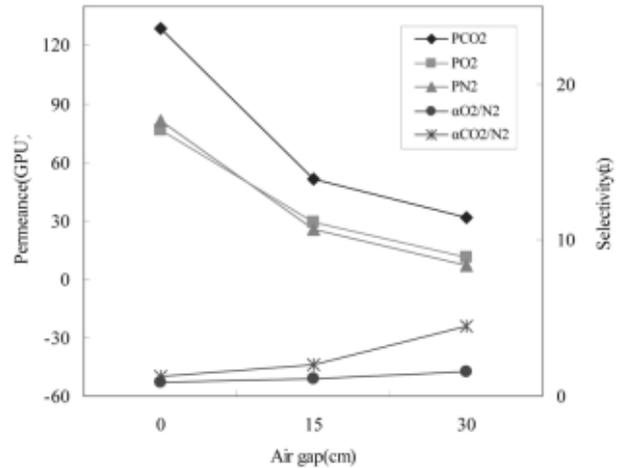


Fig. 8. Effect of air gaps on gas permeation properties of CTA hollow fiber membranes (S2).

를 나타내었으며, 특히 PDMS (polydimethylsiloxane, Sylgard 184) 코팅 전과 후로 구분하여 나타내었다. Table 4에서 알 수 있듯이 코팅하기 전의 경우 air-gap이 0 cm일 경우 기체 투과도는 매우 크지만 각 기체에 대한 선택도가 매우 낮음을 알 수 있었으며, 이는 기체 분리막 표면에서 용매의 증발이 일어날 수 있는 시간이 짧아서 중공사 표면에 스킨이 생성되지 않았기 때문으로 사료된다. Air-gap이 증가하였을 경우에는 두 샘플 모두 기체 투과량은 작아지는 경향을 나타내었으며, 코팅하기 전에도 S1-1의 경우에는 중공사 표면에 스킨의 생성으로 기체에 대한 선택도가 나타나는 것을 알 수 있었다.

코팅한 후의 S1의 기체투과 성능을 air-gap에 따라 도식화하여 Fig. 7에 나타내었다. 앞서 언급한 코팅하지 않은 것과 같이 air-gap의 증가에 따라 기체 투과량은 급격하게 줄어들었으며, 그 수치는 CO₂의 경우 16.5 GPU를 나타내었으며, 반면 CO₂/N₂ 선택도는 급격하게 상승하여 48.6을 나타내었다. O₂/N₂에 대한 선택도는 air-gap의 영향이 거의 없이 유사하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 그러나 S1의 경우 기체 투과량이 매우 작은 것이 단점이라고 할 수 있다.

이러한 단점을 극복하기 위해 LiCl을 첨가제로 사용하여 투과량은 증가시키고, 선택도는 유지시키기 위해 S2를 제조하였으며, air-gap에 따른 투과도와 선택도의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 그러나 S2의 경우 투과도는 증가하지만 선택도가 S1에 비해 많이 낮아지는 것을 알 수 있었으며, 이는 LiCl의 첨가로 인해 미세기공

이 중공사 표면에 형성되었음을 의미한다.

코팅 후의 중공사형 기체분리막의 투과 테스트 결과 S1-1의 경우 선택도는 48.6을 나타내었고 S2-2, S2-3의 경우 CO₂/N₂ 선택도는 33, 48.6을 나타내어 앞서 측정된 CTA가 가지고 있는 고유의 선택도 값보다 매우 높은 값을 나타내고 있으며 이는 PDMS코팅으로 인하여 선택도가 향상되었음을 나타낸다. 그러나 CTA 스킨층 위에 PDMS를 코팅함으로써 전반적인 막의 스킨층이 증가하여 기체 투과도는 급격히 감소함을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 CTA 중공사형 기체 분리막을 상전환법에 의해 제조하고자 하였다. 선택도를 향상시키기 위하여 1,4-dioxane을 첨가하였으며 도프 탱크, 도프 공급라인, 기어펌프, 노즐을 80°C로 유지시키며 방사하여 CTA 중공사형 기체 분리막을 제조하였으며, 기체 투과량의 향상을 위해 첨가제로 LiCl (50% 수용액) 3 wt.%을 첨가하였다. 1,4-dioxane의 첨가로 인해 중공사 표면에 스킨층이 형성되어 CTA 중공사형 기체 분리막을 제조할 수 있었으며 또한 기체투과 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) CTA 소재에 대한 기체투과 특성을 고 진공 일정 부피-변압측정법에 의해 측정한 결과, 투과계수가 수소 10, 이산화탄소 3.94, 산소 0.83, 질소 0.14 barrer임을 알 수 있었다.

2) 기체 투과도 계수를 측정한 결과 이산화탄소는 확산계수보다 용해도계수가 기체투과에 미치는 영향이 매우 큰 것을 알 수 있었으며 이로 인해 CTA 소재에 이산화탄소가 매우 많이 용해됨을 알 수 있었다.

3) SEM 분석 결과 air-gap의 증가에 따라 거대 기공의 수 및 크기가 증가함을 보이며 LiCl 첨가에 따른 상전이 가속화에 의해 air-gap 0 cm에서 중공사가 원형을 유지함을 보였다.

4) CTA로 상전환법에 의해 중공사형 기체분리막을 제조할 수 있었으며 제조된 중공사형 기체 분리막의 테스트 모듈을 제조하여, 기체 투과도를 측정한 결과 air-gap이 0 cm일 때는 투과도는 높으나, 선택도는 매우 낮으며, 반대로 air-gap이 15, 30 cm일 경우 투과도는 매우 낮은 반면 선택도는 상대적으로 높은 것을 알 수 있었다. 이는 에어갭에 의해 스킨층이 형성되었기

때문이다.

5) PDMS로 코팅한 후 기체투과도 측정 결과 α_{CO_2/N_2} 이 48 이상의 매우 높은 선택도를 얻을 수 있었다.

6) 본 연구에서 제조된 CTA 중공사형 기체 분리막의 경우 테스트에 사용된 모든 기체들에 대하여 매우 작은 투과도를 나타내고 있으며 향후에 이를 더 향상시킬 수 있도록 도프 용액의 개발과 방사조건의 개선이 진행되어야 한다.

감 사

본 연구는 중소기업 기술혁신 개발사업의 지원으로 연구개발한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. K. Sea, Y. I. Park, and K. H. Lee, "Membrane Separation for CO₂ Emission Control", *HWAHAK KONGHAK*, **41**, 415 (2003).
2. C. Hendriks, "Carbon Dioxide Removal from Coal Fired Power Plant", pp. 53~81, Springer, New York, NY (1994).
3. 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).
4. D. R. Paul and Y. P. Yampol'skii, "Polymeric Gas Separation Membranes", CRC Press, Boca Raton, FL (1994).
5. Y. Osada and T. Nakagawa, "Membrane Science and Technology", CRC press, Boca Raton, FL (1992).
6. K. Okamoto, M. Fujii, S. Okamoto, H. Suzuki, K. Tanaka, and H. Kita, "Gas Permeation Properties of Polyether Imide Segmented Copolymer", *Macromolecules*, **29**, 6990 (1995).
7. M. Sossna, M. Hollas, J. Schaper, and T. Schaper, "Structural Development of Asymmetric Cellulose Acetate Microfiltration Membranes prepared by a Single-layer Dry-casting Method", *J. Membr. Sci.*, **289**, 7 (2007).

8. M. A. Chaudry, "Water and ions transport mechanism in hyperfiltration with symmetric cellulose acetate membranes", *J. Membr. Sci.*, **209**, 316 (2002).
9. L. Kastelan-Kunst, V. Dananic, B. Kunst, and K. Kosutic, "Preparation and Porosity of Cellulose Triacetate Reverse Osmosis Membranes", *J. Membr. Sci.*, **109**, 223 (1996).
10. B. Cai, Y. Zhou, and C. Gao, "Modified Performance of Cellulose Triacetate Hollow Fiber Membrane", *Desalination*, **146**, 331 (2002).
11. H. Y. Hwang, H. C. Koh, and S. Y. Nam, "Preparation and Properties of Cellulose Triacetate Membranes for Reverse Osmosis", *Membrane Journal*, **17**, 227 (2007).
12. S. W. Yoon, B. S. Lee, B. S. Lee, S. I. Cheong, and J. W. Rhim, "Gas Permeation Properties of Sulfonated 6FDA-based Polyimide Membranes", *Membrane Journal*, **19**, 237 (2009).
13. Y. B. Lee, H. B. Park, J. K. Shim, and Y. M. Lee, "Synthesis and Characterization of Polyamide-imide-Branched Siloxane and Its Gas-Separation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 965 (1999).
14. R. M. Barrer, "Permeation, Diffusion and Solution of Gases in Organic Polymers", *Trans Faraday Soc.*, **35**, 628 (1939).
15. S. J. Kim, S. M. Woo, H. Y. Hwang, H. C. Koh, S. Y. Ha, H. S. Choi, and S. Y. Nam, "Preparation and Properties of Chlorine-Resistance Loose Reverse Osmosis Hollow-fiber Membrane", *Membrane Journal*, **20**, 304 (2010).
16. I. Pinnau and B. D. Freeman, "Formation and modification of polymeric membranes", *ACS symposium Series*, **744**, 1 (1999).
17. M. D. Heinz-Joachim and F. Elizabeth, "Modified membranes", AU patent 2002214802 November 09 (2001).
18. J. Phattaranawik, R. Jiratananon, and A. G. Fane, "Effect of pore size distribution and air flux on mass transport in direct contact membrane distillation", *J. Membr. Sci.*, **215**, 75 (2003).