

국외 분리막 소식

■ CO₂/CH₄와 C₂H₄/C₂H₆ 분리를 위한 CHA (SSZ-13) 멤브레인 개발

SSZ-13 멤브레인은 한번의 수열적 처리 단계에 의해 tetraethylammoniumhydroxide과 N,N,N, trimethyl-1-adamantammonium hydroxide를 사용하여 합성제 조되었다. 두 개의 유기물질들은 SSZ-13 결정화에서 cooperative structural-directing 역할을 한다고 보고되었고, 303K와 0.2MPa feed pressure 그리고 같은 물의 두 개의 혼합 기체 조건에서, 멤브레인은 CO₂ 투과도 2.0×10^{-7} mol/(m² s Pa)이고, CO₂/CH₄ 선택도는 300의 성능을 보였을 뿐만 아니라, C₂H₄ 투과도 2.9×10^{-9} mol/(m² s Pa)와 C₂H₄/C₂H₆ 선택도 11의 분리성능을 보여주었다. 심지어 SSZ-13 멤브레인은 0.8-1 MPa feed pressure의 높은 압력 조건에서도 CO₂/CH₄ 그리고 C₂H₄/C₂H₆ 분리에서 높은 성능이 나타났으며, 378K에서 적어도 4일 동안 수증기 조건에서 수열적으로 안정했고, 산에 대한 저항성도 보고되었다.

■ 기체 분리를 위한 고분자-MOF 분리막 개발

최근 Matrimid-PI에 MOFs가 분산된 Mixed matrix membranes (MMMs)에 대해 연구가 보고되었다. MOF 로딩은 0wt%에서 30wt% 사이로 다양하게 제조되었고, MOF-MMMs는 여러 압력에서 CO₂ 투과도와 CO₂/CH₄ 선택도 성능이 평가되었다. MMMs 제조를 위해서는, 휘발성이 적은 용매의 사용, 최적화된 priming protocol과 annealing이 MOF 입자들의 분산에 영향을 미치는 중요한 요소임이 밝혀졌고, 결합된 MOFs는 밀도와 Tg를 증가시켰으며, 고분자와 MOFs 간의 향상된 compatibility를 통해 분리막의 degradation이 획기적으로 개선되었다. 여러 MOF-MMMs에서, Cu₃BTC₂로 이루어진 분리막은 가장 높은 선택도를 보여주었고, ZIF-8로 이루어진 분리막은 가장 높은 투과도를 보여주었다. 결과적으로 제조된 MOF-MMMs는 CO₂에 의해 유도되어진 가소화 현

상을 지연시키고 높은 압력에서도 좋은 분리 성능을 나타내었기 때문에, 높은 압력을 이용하는 분야에서 널리 이용될 수 있는 잠재성을 보여주었다.

■ MF와 RO 멤브레인의 성능과 관련한 도시의 2차 폐수에 미치는 e-beam 방출의 영향

물 부족 때문에, 폐수의 재사용에 관한 혁신적인 처리 기술의 발전은 우선시 되어 왔다. 그러므로 산화처리 기술과 함께 멤브레인 분리기술을 결합한 처리방법은 안전한 물 생산에 결정적인 역할을 할 것으로 기대되어왔다. 그러나 멤브레인 fouling은 이러한 기술의 상업화를 제한하는 주요 요인 중의 하나였다. 최근 MF 그리고 RO 멤브레인에서 걸러진 2차 폐수의 fouling 능력에 관한 e-beam 방출의 영향에 대해 조사되었는데, TOC에 관한 변화는 관찰되지 않았다. 그러나 135에서 10 kDa 범위의 MW 를 나타내는 organic matter (OM) 에서는, 형광의 감소가 관찰되었다. 예비산화는 MF 여과 permeate flux를 효과적으로 최적화 시켰지만, RO 분리에 관해서는 개선점이 관찰되지 않았다. 게다가 MF는 효율적으로 높은 MW 화합물 제거가 가능하다는 것이 보고되었다.

■ 연소 후 CO₂ 포집과 회수에 관한 scrubbing system 개발

연소 후 배기가스로부터 CO₂ 포집하는 데 이용되는 비용을 감소시키기 위해 많은 연구가 진행되고 있는데, monoethanolamine (MEA) 수용액에 의해 CO₂ 포집하는 전통적인 방법과 120°C에서 증기와 함께 분리 타워에서 CO₂ 포집이 이루어지는 것은 매우 에너지 의존적이다. 최근 hollow fiber membrane contactor에 이온성액체 [bmim][DCA]와 20wt% polyamidoamine (PAMAM) dendrimer로 이루어진 비휘발성의 흡수제를 사용하였을 때, 약 14% CO₂를 포함하는 수분을 포함하는 배기가스에

서 성공적으로 대용량의 CO₂ 기체의 제거와 회수가 가능하다는 것이 보고되었다.

■ Slow hydrophobic hydration을 이용한 high water flux의 고분자 한외여과막 개발

그동안 식품 가공 처리와 수처리 같은 산업적인 분리 과정의 비용을 줄이고 여과 효율을 향상시키기 위해 high water flux의 고분자 한외여과막 개발이 요구되어 왔는데, 지금까지 개발된 막에서는 대개 water flux가 증가할수록 rejection이 감소되는 문제가 있었다. 최근 연구에서는 소수성의 이온화 가능한 그룹들을 첨가제로 사용함으로써, 첨가제의 slow hydration으로 인해 active layer로부터 supporting layer까지 첨가제의 농도가 증가하는 고분자 한외여과막을 개발하는데 성공하였다. 수화된 첨가제는 멤브레인이 형성된 이후에 친수성의 물질이 되었는데, 제조된 멤브레인은 훌륭한 분리 특성을 유지하면서 크게 증가된 water permeability를 보여주었다. 구체적으로 polyethersulfone/tris(2,4,6-trimethoxyphenyl) polysulfone-methylene quaternary phosphonium chloride (PES/TPQP-Cl) 멤브레인의 water permeability는 PES 멤브레인의 35배인 최대 14.61m²h⁻¹kPa⁻¹의 수치를 보여주었을 뿐만 아니라, 높은 anti-fouling 특성을 보여주었다.

■ Methanol solution으로부터 dimethyl carbonate를 분리하기 위한 PDMS/PVDF 복합체 분리막 개발

최근 연구에서는 methanol solution에서 dimethyl carbonate를 투과 증발시키기 위해 polyvinylidene fluoride (PVDF) 정밀여과막을 기반으로 하는 polydimethylsiloxane (PDMS) 복합체 분리막이 개발되었다. 개발된 멤브레인을 통해, 선택적인 수송에서 DMC uptake가 높을수록 수확 단계가 속도 결정 단계가 되는 것을 보여주었고, 6 μ m의 두께를 가지는 복합체 분리막의 경우, 40 $^{\circ}$ C와 28 wt% DMC-methanol mixture의 투과 증발에서 separation factor 3.95 와 0.4872 kg/m²의 flux를 보여주었다. 게다가 복합체

분리막의 swelling effects, 투과 증발 성능과 안정성이 측정되었는데, methanol solution에서 DMC를 분리하는데 있어서 더 높고 안정한 성능을 보고함으로써, PDMS 복합체 분리막은 methanol solution으로부터 DMC를 분리하는데 매우 적합한 투과 증발법 멤브레인이 될 수 있다는 것이 밝혀졌다.

■ 특수 표면 패턴화된 한외여과막 개발

그동안 membrane patterning 기술은 fouling 개선을 위한 미래 지향적인 접근이라고 제시되어 왔는데, 최근 새로운 기술로 패턴화된 표면을 가지는 한외여과막이 개발되었다. 분리막 성능에 영향을 미치는 입자 크기, cross-flow 속도, 패턴 크기, flow configuration에 대한 연구가 진행되었는데, 비패턴화된 분리막을 기준으로 하여, 표면 패턴이 존재하면 콜로이드 유입 용액의 여과와 관련이 있는 critical flux가 증가한다는 것이 보고되었고, 패턴화된 분리막에서 입자크기, cross-flow 속도, feed flow와 pattern lines 간의 각도, 패턴의 높이가 증가할수록 critical flux가 증가한다는 것이 밝혀졌다.

■ 고성능 CO₂ 복합체 분리막 개발

최근 Gd-doped 산화 세륨 세라믹 구조체에 알칼리성의 carbonates를 도입한 이산화탄소 분리용 복합체 분리막이 개발되었다. 개발된 분리막은 높은 CO₂ 함량일수록 850 $^{\circ}$ C에서 0.6 cm³min⁻¹cm⁻²까지 도달하는 높은 투과 속도를 보여주었는데, 이러한 수치는 지금까지 보고된 비슷한 분리막과 조건에서 관찰된 결과를 넘어서는 성능으로서, 최근 많은 관심을 받고 있다.

■ CO₂/CH₄ 분리를 위한 알루미늄 기반의 AIPO-18 분리막 개발

최근 알루미늄 기반의 AIPO-18 분리막이 개발되었는데, CO₂, N₂, CH₄ 그리고 i-C₄H₁₀의 단일 기체 permeances에 대해서, kinetic diameter가 증가할수록 투과도가 감소하는 경향을 보였으나, CO₂는 더 강하게

흡수되어서 크기가 작은 H₂ 보다 더 빠르게 투과되는 성능을 보였다. 같은 몰의 CO₂/CH₄ 혼합 기체에 대한 AIPO-18 분리막은 평균 $(1.8 \pm 0.5) \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 의 CO₂ permeance와 상온에서 101±16 의 CO₂/CH₄ 분리 선택도를 보여주었다. 개발된 분리막은 또한 2MPa의 feed pressure에서 선택도는 31이었고, $0.47 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 의 CO₂ permeance 를 보여주었다.

■ **기체분리막용 zeolitic imidazole framework (ZIF)-71/폴리이미드 복합체 개발**

최근 고성능 기체분리막 제조를 위해서, zeolitic imidazole framework (ZIF)-71 나노 입자를 무기 충전제로 사용한 연구가 보고되었다. 새롭게 합성된 ZIF-71 나노

입자의 경우, 크기가 100nm 미만이었으며 새로운 mixed matrix membranes (MMMs) 제조를 위해서, 6FDA-Durene 폴리이미드 분리막에 도입되었다. H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ 그리고 C₃H₈에 대해서, ZIF-71가 도입되었을 때, 가소화에 대한 분리막 저항성이 향상 되어졌다. ZIF-71을 20 wt%로 첨가하였을 때, MMM의 순수 CO₂ 투과도는 3배 증가되었고 반면에 이상 CO₂/CH₄ 선택도는 16.4에서 12.8로 감소되었다. 게다가, CO₂ 가소화 압력은 16 atm에서 30 atm으로 증가하였고, 20 wt %의 ZIF-71을 가진 MMM 의 경우, C₃H₆ 투과도가 57.6 Barrer에서 371 Barrer로 주목할만큼 향상되었다. 이러한 투과도 향상 원인은 증가한 diffusivity와 C₃H₆/C₃H₈ 분리에 대한 ZIF-71 나노 입자들의 증가된 분자체 효과인 것으로 밝혀졌다.