

## 다층복합막의 공기분리 특성에 관한 연구

류영기 · 전 귀†

동양중앙연구소 공정연구실  
(1993년 8월 20일 접수, 1994년 7월 10일 채택)

## A Study on the Air Separation Properties of Multilayer Composite Membranes

Young-Ki Ryu and Gui Jeon†

Dept. of Process Research, Tong-Yang Central Laboratories,  
Jung Li 38-1, Kusung, Yongin, Kyoungki 449-910, Korea  
(Received 20 August 1993; accepted 10 July 1994)

### 요 약

공기분리용 고분자 다층복합막을 제조하였다. 코팅물질로는 poly(dimethylsiloxane)과 poly-4-methyl-1-pentene이 사용되었다. 다공성 지지체로는 polysulfone 막이 사용되었다. 제조된 막에 대해 압력 및 코팅층의 두께비 변화에 따른 산소와 질소의 투과실험을 행하였고 이를 저항모델에 적용하여 막의 구조, 투과도와 선택도 사이의 관계를 해석하였다. 저항모델로 예측된 투과도 계수와 ideal separation factor 값은 실험치와 대체로 일치하였다. 막양단의 압력차가 5 kg/cm<sup>2</sup>이고 cut의 값이 0.05인 조건으로 ideal separation factor의 값이 3.4인 3층 복합막에 공기를 투과시킴으로써 약 34.5%의 산소부화공기를 얻을 수 있었고 이 때 산소에 대한 투과도는  $1.9 \times 10^{-5} [\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$  이었다.

**Abstract**—Multilayer types of thin film composite(TFC) membranes were prepared. Poly(dimethylsiloxane) and poly-4-methyl-1-pentene were used as a coating material and polysulfone was used for a porous support membrane. Permeation data of oxygen and nitrogen through TFC membranes at different pressure and thickness ratio of coating layer were obtained and the relationship between structure of membranes, permeability and selectivity were analyzed by applying resistance model. The values of permeability coefficient and ideal separation factor predicted by resistance model were well fitted with the experimental data. Oxygen was enriched up to 34.5% in the permeate stream under the condition that pressure difference and cut were 5 kg/cm<sup>2</sup> and 0.05 respectively. The ideal separation factor of this three-layer TFC membrane was 3.4 and the permeability of oxygen was  $1.9 \times 10^{-5} [\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ .

### 1. 서 론

막을 통한 공기의 분리는 고온연소로, 산업용보일러 등에 사용함으로써 화염온도 상승에 의한 열전달 향상과 배가스 부피감소에 의한 열손실의 감소 등으로 에너지를

절약할 수 있으며[1,2] 이외에도 생물학적 폐수처리, 의료용 산소농축기 등 그 응용분야는 다양하다. 기체 분리막 중 최초의 공업적 응용은 1977년 Monsanto사가 개발한 Prism separator이다[3]. 이는 polysulfone 다공성 지지막 위에 silicon rubber를 코팅한 중공사(hol-

low fiber) 막 형태로서 주로 석유화학 공정에서 발생하는 페가스 중의 수소를 회수하는데 적용되었다.

높은 투과도와 선택성을 동시에 유지하면서 기계적 강도가 높은 요구조건을 만족시키기 위해서는 복합막 형태의 막이 적합한데, 복합막은 기계적 강도를 유지하는 지지층과 선택적인 투과를 하는 코팅층으로 이루어져 있다. Henis와 Tripodi[4, 5]는 복합막의 특성이 전기회로에서 전류의 흐름과 유사하게 각 층의 저항에 의존한다는 것을 제시하였다. 일차원 형태의 투과에서는 2층 복합막의 경우 투과물질이 막표면에 수직으로 확산되는 것으로 보고 투과에 이용되는 면적은 다공성 지지막의 표면기공 면적의 합으로 복합막의 투과도 계수가 코팅층의 두께에 무관한 것으로 보았다. 후에 Lopez 등[6]은 radial 방향의 확산을 고려한 2차원 모델을 제시하였는데 이는 코팅층의 두께가 증가함에 따라 radial 방향의 농도구배 확대에 의해 투과에 이용되는 유효막면적이 증가하여 투과도계수의 증가를 가져온다는 것이다. 3층 복합막은 일반적으로 다공성 지지체인 polysulfone 막 위에 투과성이 좋은 고무상 고분자를 코팅한 후 다시 높은 선택도를 가진 고분자를 얇게 코팅함으로써 제조된다. 이 때 실질적인 선택도와 투과도를 좌우하는 것은 최상층이며 중간층은 선택층으로부터 polysulfone 지지막의 표면기공으로 투과하는 통로인 gutter layer로서 단지 최상층에 대한 탄력적인 지지체 역할을 한다[7]. 국내에서도 김 등[8]은 공기분리를 목적으로 2층 복합막 형태의 silicon rubber 막을 제조한 예가 있다.

본 연구에서는 다층복합막 형태의 고투과성, 고선택성의 공기분리용 고분자 막을 제조하고 이에 대해 막 양단의 압력차, 각 코팅층의 두께 및 두께비 변화에 따른 가스의 흐름을 저항모델에 적용하여 막의 구조, 투과도와 선택도 사이의 관계를 해석하고자 하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. 저항모델

Prism 형태의 막인 경우 가스흐름에 대한 총 저항은 코팅물질, 기질(substrate) 물질 그리고 코팅물질로 채워진 기공의 저항들에 의존한다[7]. 이러한 유사성을 Fig. 1(a)에 나타내었다. 가스흐름에 대한 각 성분의 저항  $R'$ 는 투과도 계수  $P$ , 막면적  $A$ 와 막의 두께  $l$ 과 관련되어 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$R' = \frac{l}{P \cdot A} \quad (1)$$

가스흐름에 대한 복합막의 총 저항  $R_T$ 는 전기회로에서

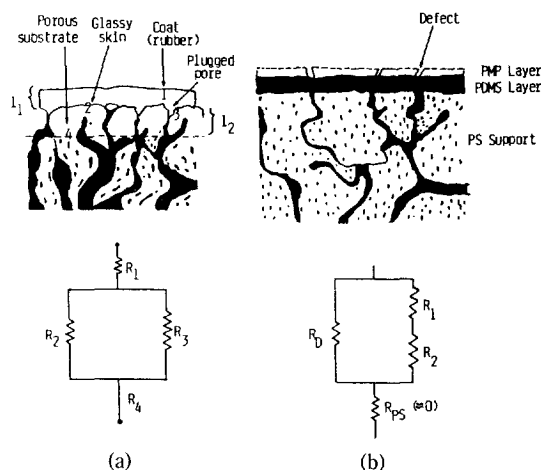


Fig. 1. Resistance model analogue for (a) Monsanto's prism separator membrane and (b) PS/PDMS/PMP composite membrane, taking into account the contribution of defects in the surface layer.

저항을 계산하는 방법과 유사한 방법으로 계산된다. 두 개의 치밀하고 결합이 없는 층으로 이루어진 복합막의 경우  $R_T$ 는 간단히 각 저항의 합으로 계산된다.

$$R_T = \frac{l_T}{P_T \cdot A} = \frac{l_1}{P_1 \cdot A} + \frac{l_2}{P_2 \cdot A} \quad (2)$$

여기서 하첨자 T는 전체층을 표시하고 1과 2는 복합막을 이루는 분리된 층을 표시한다. 다공성 지지체의 저항은 무시할만하나 필요하다면 첨가할 수 있다.

$$R_T = R_1 + \frac{R_2 \cdot R_3}{R_2 + R_3} \quad (3)$$

결합의 표면적이 총 면적에 비해 매우 작다고 가정하면 투과도(permeability)는 다음과 같이 주어진다.

$$P_T = \frac{P_T}{l_T} = \left[ \frac{l_1}{P_1} + \frac{l_2}{P_2 + P_1 \cdot (A_p/A_T)} \right]^{-1} \quad (4)$$

Fig. 1(b)에서 막표면에 결합이 없다면 다음식으로 표현될 수 있는데 이 식에서 총괄 투과도 계수(overall permeability coefficient)  $P_T$ 는 두께비  $\theta (=l_1/l_2)$ 에 의존한다.

$$P_T = \frac{P_1 \cdot P_2 \cdot (1 + \theta)}{P_1 + \theta \cdot P_2} \quad (5)$$

막의 A와 B의 혼합가스에 대한 ideal separation factor  $\alpha_{T(A/B)}$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha_{T(A/B)} = P_{(A)}/P_{(B)} \quad (6)$$

다공성 지지체가 가스의 이동에 저항을 가지고 있지 않은 3층 복합막의 경우 ideal separation factor는 식 (5)와 (6)으로부터 다음과 같이 유도될 수 있다.

$$\alpha_{T(A/B)} = \alpha_1 \cdot \alpha_2 \left( \frac{P_{1(B)} + \theta \cdot P_{2(B)}}{P_{1(A)} + \theta \cdot P_{2(A)}} \right) \quad (7)$$

선택층에서의 결합은 저항모델을 사용하여 정량화될 수 있다. 지지층의 저항이 무시할만할 때 막의 가스흐름에 대한 총 저항  $R_T$ 는 연결된 층의 저항  $R_c$ 와 결합에 의해 노출된 영역의 저항  $R_D$ 에 관련해 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$1/R_T = 1/R_c + 1/R_D \quad (8)$$

$$R_c = R_1 + R_2 = \frac{l_1}{P_1 \cdot A_1} + \frac{l_2}{P_2 \cdot A_2} \quad (9)$$

$$R_D = \frac{l_2}{P_2 \cdot A_D} \quad (10)$$

$R_c$ 와  $R_D$ 는 병렬로 연결되어 있으므로 총 저항  $R_T$ 는 다음과 같은 식으로 계산될 수 있다.

$$R_T = \frac{R_c \cdot R_D}{R_c + R_D} = \frac{\left( \frac{l_1}{P_1 \cdot A_1} + \frac{l_2}{P_2 \cdot A_2} \right) \cdot \left( \frac{l_2}{P_2 \cdot A_D} \right)}{\frac{l_1}{P_1 \cdot A_1} + \frac{l_2}{P_2 \cdot A_2} + \frac{l_2}{P_2 \cdot A_D}} \quad (11)$$

$$= \frac{\left( \frac{l_1}{P_1 \cdot (1-f)} + \frac{l_2}{P_2 \cdot (1-f)} \right) \cdot \left( \frac{l_2}{P_2 \cdot f} \right)}{\frac{1}{1-f} \left( \frac{l_1}{P_1} + \frac{l_2}{P_2} \right) + \frac{l_2}{P_2 \cdot f}} \quad (12)$$

여기서 결합비  $f (=A_D/A_T)$ 는 총 막면적에 대한 결합에 의해 노출된 면적의 비로 정의된다.

## 2-2. LMMQ 투과 모델

투과물질이 막의 표면에 수직하게 확산되는 것으로 보는 일차원 형태의 투과에서는 투과에 이용가능한 면적이 지지막의 표면기공의 누적면적에 해당한다. 이 모델에서는 투과에 이용가능한 면적은 코팅층의 두께와는 무관하다. 후에 Lopez 등[6]은 radial 방향의 확산을 고려한 2차원 모델을 제시하였다. Fig. 2에 나타나 있듯이 radial 방향 확산의 추진력은 기공 위의 영역과 주변영역 사이에 생긴 농도구배이다. Radial 방향의 물질전달은 일차원 모델에 비해 투과에 있어서 더 큰 분율의 이용가능한 막면적을 가능케 하는데 여기에서 투과는 지지체 표면에서의 기공의 면적에 국한된다. 표

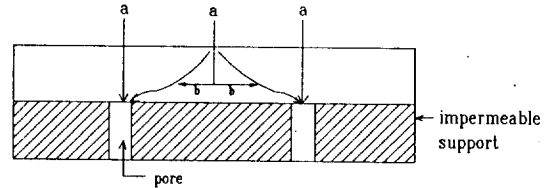


Fig. 2. Permeation modes of penetrant in two-layer composite membranes (a) diffusion parallel to the gradient (b) radial diffusion.

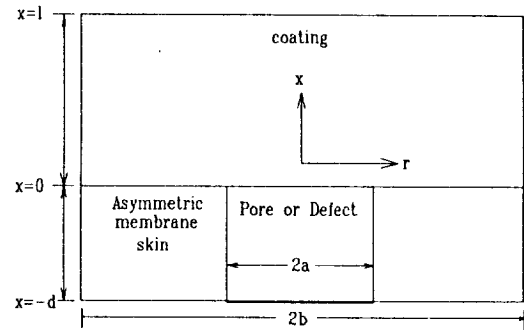


Fig. 3. Schematic illustration of pore dimensions, for single pore unit, within a membrane represented by repeating pattern of right circular cylinder.

면적 증가의 범위는 농도구배의 상대적인 양 즉, 평행한 방향의 농도구배 대 radial 방향의 농도구배에 의해 좌우된다. 따라서 표면층의 두께가 증가할수록 radial 방향의 농도구배는 기공축으로부터 더 멀리 확대되고 투과에 이용가능한 표면적은 증가한다. 투과에 이용가능한 표면적의 분율은 층을 구성하는 물질의 겉보기(apparent) 투과도 계수  $P_{app}$ 와 투과도 계수  $P$ 의 비로부터 계산될 수 있다.

$$A' = P_{app}/P \quad (13)$$

LMMQ 모델은 Fig. 3과 같이 기공을 원형 실린더 형태로 취급함으로써 지지체를 설명하였다. 이 모델에서 투과도 인자와 2차원 인자  $F$ 는 다음의 식으로 표현된다.

$$\bar{P} = \left( \frac{l}{P_c} + \frac{d \cdot \{1 + F \cdot [v_3 + v_2 \cdot (1-\epsilon)]\}}{P_s \cdot (1-\epsilon) + P_p \cdot \epsilon \cdot \frac{P_c \cdot v_2 \cdot v_3 \cdot F}{1-\epsilon}} \right)^{-1} \quad (14)$$

$$F = \frac{0.8 \cdot (1-1/\beta)}{\delta_1 \cdot (1+2/\beta^3)} \quad (15)$$

여기서  $\epsilon$ 는 기공율,  $\beta$ 는 기공의 반경에 대한 cell의 반경,

$\delta_1$ 는 기공의 반경에 대한 길이의 비로 정의된다. 또한  $v_2(=P_S/P_C)$ 는 코팅층에서의 투과도계수  $P_C$ 와 기질인 polysulfone 막에서의 투과도계수  $P_S$ 의 비로 정의되고  $v_3(=P_P/P_C)$ 는  $P_C$ 와 채워지지 않은 기공 내의 투과물의 투과도  $P_P$ 의 비이다.  $P_P$ 는 viscous 흐름과 Knudsen 흐름의 합이다.

### 3. 실험

#### 3-1. 고분자 복합박막의 제조

고분자 복합박막은 기계적 강도가 좋은 다공성 지지층 위에 능동층을 형성할 수 있는 고분자 재료를 얇게 코팅함으로써 2층 혹은 3층 형태로 제조한 막이다. 본 실험에서 3층 복합막은 기계적 강도가 좋은 polysulfone 지지막 위에 중간층으로서 탄력적인 지지체 역할을 하면서 산소에 대해 투과성이 좋은 고무상 고분자를 코팅한 후 실질적인 능동층으로서 선택성이 좋은 유리상 고분자를 얇게 입힌 형태로 제조하였다.

##### 3-1-1. PS/PDMS 복합막의 제조

다공성 지지막으로서 Osmonic사의 상용 polysulfone 막(Model: 192-PT2-PS)을 사용하였고 코팅물질로는 Aldrich Chemical사의 poly-dimethyl-siloxane(cat. no. 18183-8)을 사용하였다. 고분자를 n-pentane 용매에 녹인 후 고분자 용액속에 기포가 완전히 제거될 때까지 방치한 후 제조된 고분자 용액을 brushing이나 spraying 등의 방법으로 polysulfone 지지막 위에 코팅한 후 95°C 정도로 유지된 오븐 내에서 경화시켜 제조하였다.

##### 3-1-2. PS/PDMS/PMP 복합막의 제조

PS/PDMS/PMP 복합막의 제조는 앞서 제조된 PS/PDMS 복합막 위에 poly-4-methyl-1-pentene을 얇게 코팅함으로써 제조하였다. 본 실험에 사용한 poly-4-methyl-1-pentene은 Aldrich Chemical사의 제품(cat. no. 19099-3)을 사용하였다. 코팅방법으로는 물에 계면활성제를 첨가하여 물의 계면장력을 저하시킨 후 수면상에 박막을 형성시키는 floating casting 방법을 사용하였다. 자세한 제조절차는 다음과 같다.

(1) 고분자 시료를 오븐 내에서 완전히 건조시킨다.

(2) 건조된 고분자를 cyclohexane 용매로 향온(60°C), 밀봉상태에서 완전히 녹인 후 저장력 용매인 trichloro-trifluoro-ethane으로 총 중량의 50 wt%가 되도록 희석한다.

(3) 제조된 고분자 용액을 오븐 내의 향온상태하에서 기포가 완전히 제거될 때까지 방치한다.

(4) 증류수에 계면활성제인 sodium-dodecyl-benzene-sulfonate를 첨가하여 물의 계면 장력을 저하시킨 후 고분자 용액을 수면상에 떨어뜨려 박막을 형성시킨다.

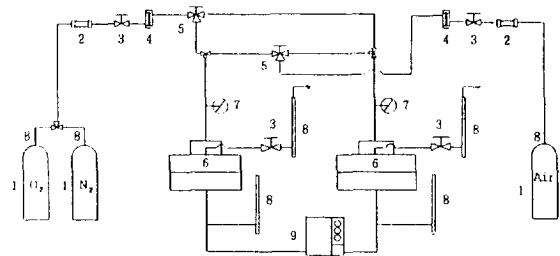


Fig. 4. Membrane test apparatus.

- |                    |                         |
|--------------------|-------------------------|
| 1. Gas cylinder    | 6. Permeation cell      |
| 2. Gas filter      | 7. Pressure gauge       |
| 3. Needle valve    | 8. Soap film flow meter |
| 4. Rota meter      | 9. G.C.                 |
| 5. Three way valve |                         |

(5) 형성된 박막을 앞서 제조된 2층 복합막으로 2, 3회에 걸쳐 회수한 후 오븐에서 건조시킨다.

고분자 용액 중의 고분자 함량은 0.25-5 wt% 범위로 하였는데 이 범위보다 높은 경우는 박막이 너무 두껍게 형성되었고 낮은 경우는 박막이 제대로 형성되지 않아 결함이 없는 막을 제조하기 힘들었다.

#### 3-2. 공기분리 실험

제조된 복합박막에 대해 공기분리성능을 평가하기 위한 기체투과장치를 Fig. 4에 나타내었다. 고압의 cylinder로부터 나온 가스는 가스필터를 거쳐 regulator로 조정된 일정한 압력으로 three way valve에 의해 선택된 투과 cell로 들어가게 된다. 투과 cell에 장착된 막을 통과한 가스의 유량은 soap bubble flow meter로 측정하고 가스의 조성은 G.C.로 측정하였다. 본 실험장치는 투과 cell이 2개 장착되어 단일가스 투과도 측정과 공기분리 특성실험을 동시에 행할 수 있도록 구성되었다. 투과 cell은 전체직경이 170 mm인 stainless steel로서 상하 두 부분으로 구성되어 있다. Cell 내로 유입된 기체는 막을 통과한 permeate gas와 투과하지 못한 reject gas로 나뉘어진다. 사용되는 막은 filter paper와 porous stainless steel plate에 의해 지지되며 기밀을 유지하기 위해 O-ring을 사용하였다.

기체투과실험에 있어서 주요 실험변수는 막양단의 압력차와 stage cut인데 stage cut은 투과 cell 내로 유입된 가스의 총 흐름속도에 대한 막을 통과한 가스의 흐름속도비로 정의된다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4-1. Membrane morphology

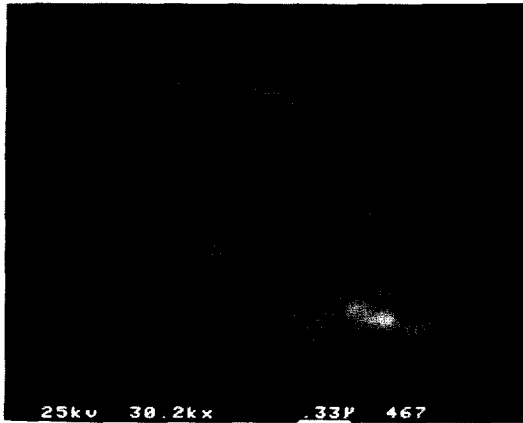


Fig. 5. Scanning electron photomicrograph of the surface of porous polysulfone membrane.

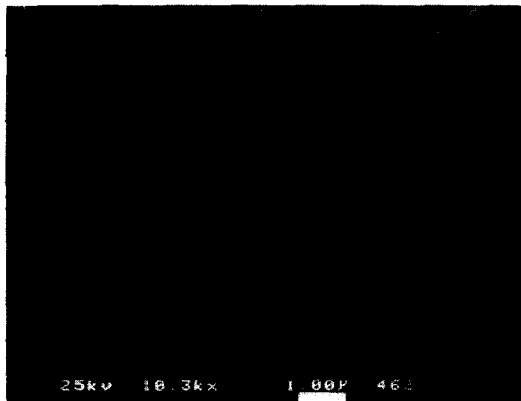


Fig. 6. Scanning electron photomicrograph of the cross section of PS/PDMS/PMP composite membrane.

Fig. 5는 지지체인 polysulfone 막의 코팅하기 전의 표면을 3만배로 확대하여 찍은 사진이다. 큰 기공과 작은 기공이 드물게 분포하고 있음을 보여주고 있는데 큰 기공의 직경은 500-1,000 Å 정도에 이르고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 polysulfone 막의 치밀한 표면위에 poly(dimethylsiloxane)(PDMS)을 코팅한 후 다시 poly-4-methyl-1-pentene(PMP)를 코팅한 복합막막의 구조를 보여주는 단면사진이다. 지지막은 아래쪽의 다공성 구조로부터 위로 갈수록 치밀해지는 비대칭구조를 보이고 있으며 PDMS 치밀층 위에 최상층인 PMP 코팅층이 명확히 보이고 있다. PDMS 코팅층의 두께는 1-2  $\mu\text{m}$  정도이고 PMP 코팅층의 두께는 0.2-0.4  $\mu\text{m}$  정도이다.

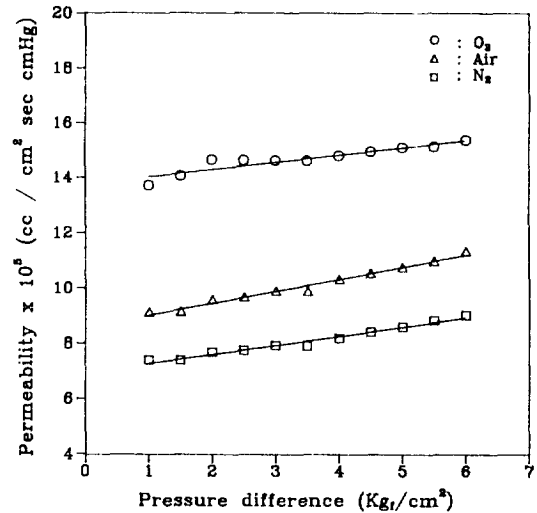


Fig. 7. Permeabilities of oxygen, nitrogen and air versus pressure difference for PS/PDMS composite membranes.

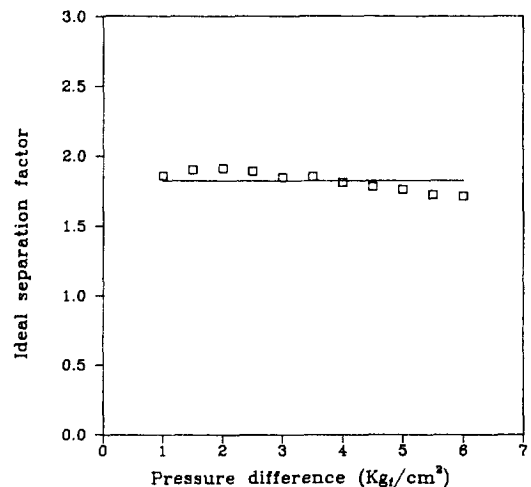


Fig. 8. Ideal separation factor versus pressure difference for PS/PDMS composite membrane.

#### 4-2. 가스투과특성

Fig. 7은 PS/PDMS 복합막에서 막양단의 압력차에 따른 산소와 공기 그리고 질소의 투과도를 나타낸 그림이다. 압력차는 1 kg/cm<sup>2</sup>에서 6 kg/cm<sup>2</sup>까지 변화시켰는데 압력차가 증가할수록 거의 선형적으로 증가함을 보이고 있다. 이는 김 등[8]의 해석에 따르면 free volume 모델을 적용하여 설명할 수 있다. 즉 투과기체의 압력의 증가는 막에 대한 hydrostatic pressure를 증가시켜 free volume을 감소시키는 효과도 갖지만, 이보

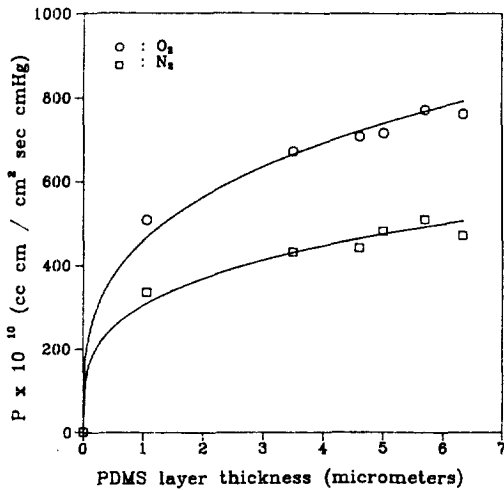


Fig. 9. Permeability coefficients of oxygen and nitrogen versus PDMS layer thickness for PS/PDMS composite membranes.

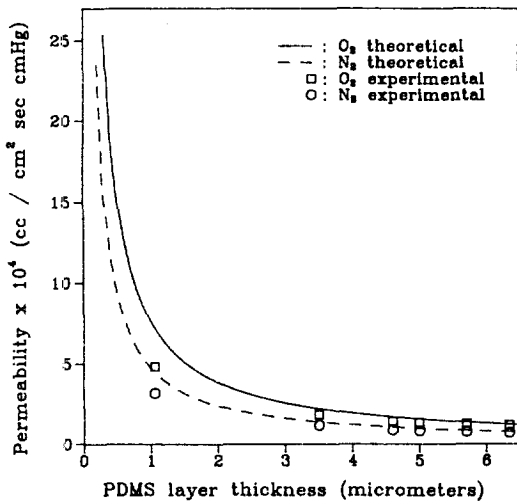


Fig. 10. Permeability of oxygen and nitrogen versus PDMS layer thickness for PS/PDMS composite membranes.

다는 막에 녹는 투과기체의 농도증가가 막의 free volume을 증가시키는 효과가 크므로 압력이 증가할수록 투과도는 증가하게 된다[9, 10].

Fig. 8은 압력차에 따른 산소의 질소에 대한 선택성을 나타내었다. 선택성은 압력차에 대해서 거의 영향받지 않음을 보여주고 있다.

Fig. 9는 PS/PDMS 복합막에서 PDMS 코팅층의 두께에 따른 산소와 질소의 투과도계수 변화를 나타낸

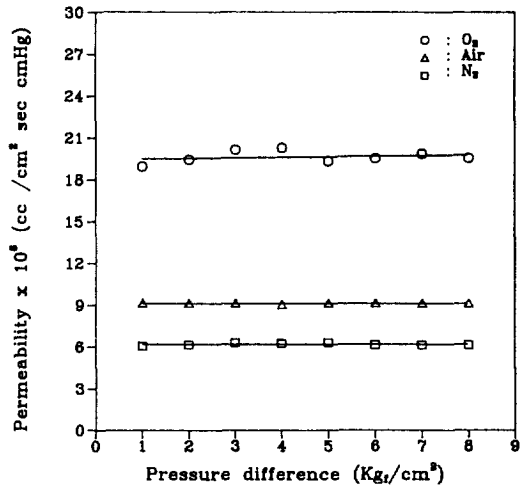


Fig. 11. Permeabilities of oxygen, nitrogen and air versus pressure difference for PS/PDMS/PMP composite membranes.

그림인데 막의 두께가 증가함에 따라 투과도계수가 증가함을 보이고 있다. 이는 투과물질이 막의 표면에 수직으로 확산되어 투과도 계수가 막의 두께에 무관한 일차원 형태의 투과가 아니라 Fig. 2와 같이 radial 방향의 확산으로 인해 막의 두께가 증가함에 따라 유효 막면적이 증가하여 층의 두께가 충분히 커서 막의 전면적이 투과에 이용가능할 때까지 겹보기 투과도 계수가 증가하는 이차원 형태의 투과에 의한 것임을 알 수 있다. 이 그림으로부터 외삽하여 구한 산소와 질소의 투과도 계수는 각각 760, 470 barrer였다.

Fig. 10은 PS/PDMS 복합막에서 PDMS 코팅층의 두께에 따른 투과도의 변화를 나타내었다. 여기서 실선과 점선으로 표시된 산소와 질소에 대한 투과도의 이론값은 전면적이 이용가능하다는 기초하에 식 (4)에 의해 구하여진 값인데 사용된 투과도 계수  $P_T$  값은 산소와 질소에 대해 각각 Fig. 9에서 구한 760, 470 barrer였다. 막두께  $l_T$ 는 전자현미경으로 측정하였다. 코팅층의 두께가 감소할수록 실험값과 이론값 사이의 차이가 커지는데 이는 Fig. 9의 경우와 같이 두께가 감소할수록 투과에 이용가능한 면적이 줄어들기 때문으로 해석될 수 있다.

Fig. 11은 PS/PDMS/PMP 복합막에서 막양단의 압력차에 따른 산소, 질소 그리고 공기의 투과도를 나타낸 그림이다. 압력차는 1 kg/cm<sup>2</sup>에서 8 kg/cm<sup>2</sup> 변화시켰는데 Fig. 7의 PS/PDMS 복합막의 경우와는 달리 투과도가 압력차에 상대적으로 영향을 적게 받아 거의 일정함을 보여준다.

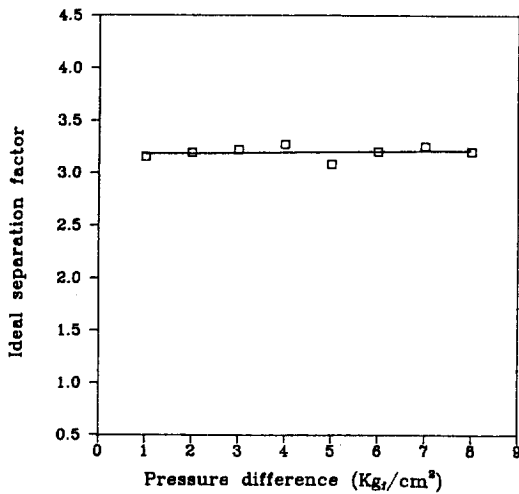


Fig. 12. Ideal separation factor versus pressure difference for PS/PDMS/PMP composite membranes.

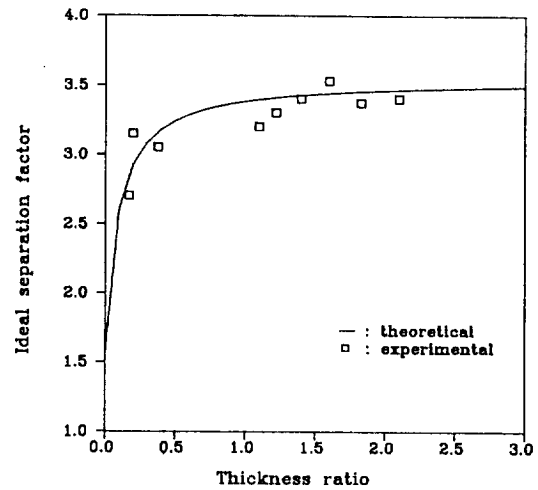


Fig. 14. Ideal separation factor versus thickness ratio for PS/PDMS/PMP composite membranes.

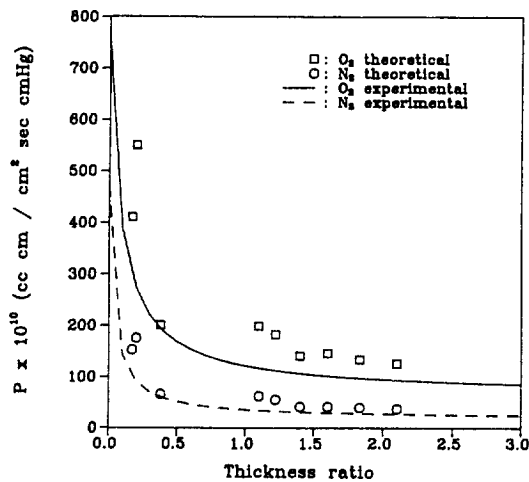


Fig. 13. Permeability coefficients of oxygen and nitrogen in three layer membranes versus thickness ratio.

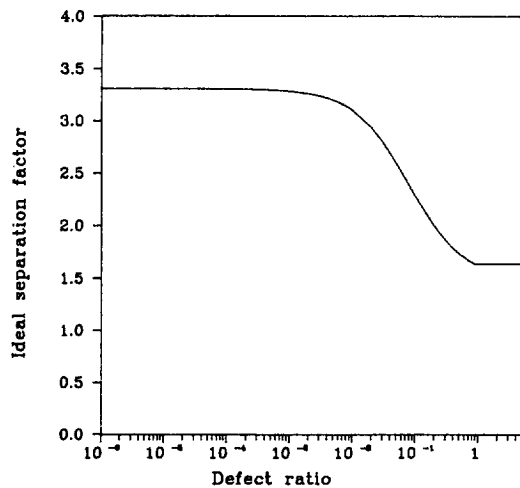


Fig. 15. Ideal separation factor versus fraction of PMP surface exposed by defects for PS/PDMS/PMP composite membranes.

Fig. 12는 PS/PDMS/PMP 복합막에서 압력차에 따른 산소와 질소에 대한 선택성을 나타내었다. PS/PDMS 복합막의 경우와 마찬가지로 선택성이 압력차에 대해 거의 영향받지 않음을 보여주고 있다.

PS/PDMS/PMP 복합막에 대해 투과도와 코팅층간의 두께비  $\theta (=l_{PMP}/l_{PDMS})$  사이의 관계를 알아보기 위해 저항모델을 사용하여 실험데이터를 분석하였는데 이를 Fig. 13에 나타내었다. 실험데이터는 전체의 막표면적이 투과에 이용가능하다는 기초하에 식 (5)로부터 계산된 이론값과 대체로 근접함을 보이고 있는데 실험값이 예측값보다 다소 높게 나타나는 것은 PMP 층의 결합매

물에 투과도 계수가 약간 상승했기 때문이라 생각된다. 이는 PS/PDMS/PMP 복합막에서는 전면적이 투과에 이용가능하다는 사실을 나타낸다. 즉 PMP 코팅층 전면적에서 투과된 투과물은 중간층인 PDMS 층에서 층두께에 해당하는 유효막면적만을 이용하여 투과되고 다공성 지지막 표면의 기공을 통하여 투과된다는 것이다. 따라서 PDMS 코팅층은 단지 선택층의 투과에 대한 통로로 사용되고 탄력적인 지지체로서 제공된다고 생각할 수 있다. 식 (5)에서 사용된 PMP 코팅층의 투과도 계수  $P_1$ 은 산소와 질소에 대해 각각 65, 18 barrer였고

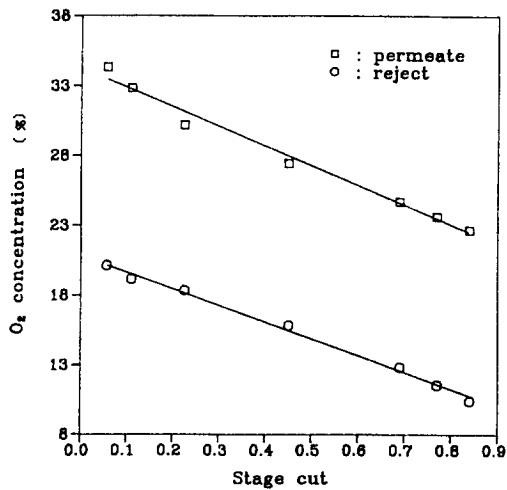


Fig. 16. Effect of stage cut on the oxygen enrichment of air in the permeate stream for PS/PDMS/PMP composite membrane.

PDMS 투과도 계수  $P_2$ 는 760, 470 barrer였다.

Fig. 14는 일련의 PS/PDMS/PMP 복합막에 대해 두께비  $\theta$ 의 변화에 따른 이상분리인자의 변화를 나타낸 것이다. 두께비를 0.2 이하로 조절하여 막을 제조하기는 힘들었으나 실험값과 식 (7)에 의해 계산된 이론값과는 대체로 잘 일치하고 있다. 이러한 근접한 일치는 막에 큰 결함이 없다는 사실을 나타낸다. 식 (7)에서 사용된 PMP 층과 PDMS 층의 ideal separation factor인  $\alpha_1$ 과  $\alpha_2$ 는 각각 3.61, 1.62였다.

Fig. 15는  $10^{-6}$ 범위에서의 결합비  $f$ 에 대해 식 (12)로부터 계산된 ideal separation factor와의 관계를 보여주고 있다. 전표면적에 대해 결합비  $f$ 가 1% 이상 증가하면 ideal separation factor의 급격한 손실을 가져올 수 있다. 그러나 하부에 PDMS 코팅층이 존재하므로 PMP 층에 더 큰 분율의 결함이 존재하더라도 PDMS 코팅층에 해당하는 선택도는 유지된다.

Fig. 16은 압력차가  $5 \text{ kg/cm}^2$ 에서 stage cut에 따른 공기의 분리능력을 알아본 것으로 stage cut이 0.05일 때 permeate상의 산소농도는 34.5%였다. Stage cut이 1에 가까워질수록 permeate상과 reject상의 산소농도는 모두 감소한다.

## 5. 결 론

(1) 제조된 고분자 복합막의 산소 및 질소에 대한 투과도는 PS/PDMS, PS/PDMS/PMP 복합막에 대해 각각  $10^{-5}$ - $10^{-4}$ 와  $10^{-6}$ - $10^{-5} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$

의 범위에 있었고 산소의 질소에 대한 ideal separation factor  $\alpha$ 는 각각 1.8, 3.4 정도였다.

(2) 압력차가  $5 \text{ kg/cm}^2$ 이고 stage cut이 0.05인 조건으로 ideal separation factor  $\alpha$ 가 3.4인 PS/PDMS/PMP 복합막에 산소농도가 21%인 공기를 투과시켰을 때 산소가 34.5% 정도로 농축된 공기를 얻을 수 있었다.

(3) PS/PDMS 복합막에서 막의 두께가 증가함에 따라 유효막면적의 증가로 인해 투과도 계수가 증가하는 2차원 형태의 투과모델이 적용될 수 있었다.

(4) PS/PDMS/PMP 복합막에 있어서의 투과는 저항모델에 대체로 잘 일치하였고 PMP 코팅층의 결합비가 1% 이하에서만 높은 선택성을 유지할 수 있음을 알 수 있었다.

## 사용기호

- $a$  : pore radius [cm]
- $A, A_T$  : surface area and total surface [ $\text{cm}^2$ ]
- $A'$  : effective surface area fraction [-]
- $A_D$  : area exposed by defects [ $\text{cm}^2$ ]
- $A_p$  : surface area of pores [ $\text{cm}^2$ ]
- $b$  : cell radius [cm]
- $d$  : asymmetric membrane skin thickness [cm]
- $f$  : fraction of surface exposed by defects in top layer [-]
- $F$  : two dimensional factor [-]
- $l, l_i$  : layer thickness [cm]
- $p$  : pressure [cmHg]
- $P, P_i$  : permeability coefficient [ $\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$ ]
- $P$  : permeability [ $\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$ ]
- $P_{app}$  : apparent permeability coefficient [ $\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$ ]
- $P_c$  : permeability coefficient of a gas in the coated layer [ $\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$ ]
- $P_p$  : effective permeability coefficient of a gas within the pores of a porous substrate [ $\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$ ]
- $P_s$  : permeability coefficient in the substrate polymer [ $\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$ ]
- $R', R_i$  : resistance to gas flow [ $\text{sec cmHg}/\text{cm}^3$ ]
- $R_T$  : total resistance [ $\text{sec cmHg}/\text{cm}^3$ ]
- $R_C$  : resistance of layers connected in series [ $\text{sec cmHg}/\text{cm}^3$ ]
- $R_D$  : resistance of the PDMS region exposed by defects in the PMP layer [ $\text{sec cmHg}/\text{cm}^3$ ]



## 그리스 문자

- $\alpha_i$  : ideal separation factor [-]  
 $\beta$  : rate of cell radius to pore radius [-]  
 $\nu$  : ratio of permeabilities [-]  
 $\delta$  : ratio of pore length to pore radius [-]  
 $\varepsilon$  : substrate porosity [-]  
 $\theta$  : thickness ratio [-]

## 참고문헌

1. Mearse, P.: "Membrane separation processes", Elsevier, Amsterdam(1982).
2. KAIST: Polymer Membrane Technology, KAIST, Seoul(1989).
3. Henis, J. M. S. and Tripodi, M. K.: U. S. Patent 4, 230,463(1988).
4. Henis, J. M. S. and Tripodi, M. K.: *J. Membr. Sci.*, **8**, 233(1981).
5. Henis, J. M. S. and Tripodi, M. K.: *Science*, **11**, 220 (1983).
6. Lopez, J. L., Matson, S. L. and Marchese, J.: *J. Membr. Sci.*, **27**, 301(1986).
7. Lundy, K. A. and Cabasso, I.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 742(1989).
8. 송승원, 김재진, 김은영 : 화학공학, **24**, 423(1986).
9. Stern, S. A., Fang, S. M. and Frisch, H. L.: *J. Polymer Sci. pt. A-2*, **10**, 201(1972).
10. Stern, S. A.: Chapter 8 in "Membrane Separation Processes", Mears, P. Ed., Elsevier, Amsterdam (1976).
11. Ward, W. J. III and Browall, W. R.: *J. Membr. Sci.*, **1**, 99(1976).
12. Ward, W. J. III: U. S. Patent 4,279,855(1981).
13. Kesting, R. E.: "Synthetic Polymeric Membranes", McGraw-Hill, N. Y.(1971).
14. Lonsdale, H. K.: *J. Membr. Sci.*, **10**, 81(1982).
15. Lonsdale, H. K.: *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 1074(1985).