

세라믹 멤브레인의 현황과 제법

현 상 훈

연세대학교 세라믹공학과

Present Status and Preparation Technology of Ceramic Membranes

Sang-Hoon Hyun

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

1. 서 론

막분리 공정의 응용범위 및 시장규모가 증가함에 따라 최근 기능성 멤브레인의 개발에 대한 많은 연구가 시도되고 있으나 아직까지도 매우 한정된 범위의 유기질 분리막만이 실용화되고 있을 뿐이다[1-8]. 막분리 공정의 응용성은 분리막의 특성에 의하여 좌우될 수 있는데 현재 주로 사용되고 있는 유기질막은 열적, 기계적, 화학 및 생물학적 안정성이 낮고 세척에 의한 재생성이 용이하지 않기 때문에 차후 이들을 대체하여 모든 조업조건하에서 효율적으로 장기간 사용될 수 있는 세라믹 멤브레인의 개발이 요구되고 있는 실정이다[3-6]. 특히 2000년도 초반부터는 종래의 유기질막으로서는 기대할 수 없는 고기능성을 부여할 수 있는 세라믹 멤브레인의 공업적 수요가 급증하여 분리막 공정에서 상당한 비중을 점유하게 될 것으로 예상되고 있으나[4-5] 현재 막의 제조 및 응용에 대한 기술이 확립되어 있지 않아서 공업적인 실용화가 이루어지지 못하고 있다.

세라믹 멤브레인의 실용화에 있어서 주 장애요인은 제조 기술상의 문제이다. 세라믹스가 갖는 고유의 취성이나 성형의 어려움 때문에 monolith 타입보다는

다공성 세라믹 담체상에 기공을 갖는 분리막층을 코팅한 복합분리막이 훨씬 실용적이지만 역시 코팅시 분리막층 내에 미세균열이 쉽게 발생하고 막의 재생성을 기하기가 어려울 뿐만 아니라 막간의 접착력이 약한 점 등이 기술적으로 해결해야 할 과제들이다[3, 7, 9]. 또한 막의 용도에 따라 막제조 기술을 달리해야 하기 때문에 막의 기능성이나 막내에서의 물질 이동에 대한 기초연구는 물론 제조 및 응용에 대한 연구가 동시에 이루어져야 하는데 반하여 지금까지는 주로 제조와 응용에 대한 연구가 개별적으로 수행되고 있는 데에도 문제가 있다. 따라서 세라믹막의 효율적인 개발과 실용화를 위하여서는 재료, 화학, 화공 및 환경과 같은 학문 분야간의 막의 제조와 응용에 대한 지속적인 공동연구가 수행되어야만 할 것이다.

2. 세라믹 멤브레인의 특성

유기질막에 비해 세라믹막이 갖는 장점은 대략 다음의 6가지로 요약될 수 있다[10, 12]. 첫째는 고온에서도 막의 미세구조가 크게 변형되지 않을 뿐더러 열충격 저항성 등이 크기 때문에 고온에서의 분리공

정에 제한을 받지 않는 열적 안정성이다. 특히 고온 촉매반응이나 석탄-기화 공정에서 수소와 같은 생성 가스의 분리포집, 연소가스의 정화, 또는 식품 및 의학 분야에서의 고온 분리공정뿐만 아니라 온도를 높여 분리하려는 물질의 점도를 낮추어 투과율을 높이고자 하는 경우에 필수적으로 요구되어지는 성질이다. 그러나 배관 및 밀봉재 등과 같은 세라믹막 이외의 부속장치가 온도에 제한을 받게 되지만 대개의 세라믹막의 상용온도는 유기질막의 최고 사용온도인 200°C 정도 보다는 훨씬 높은 1000°C 내외 정도로 보고 있다. 둘째는 유기질막보다 유리한 형상과 배열(configuration)을 갖는 세라믹막을 제조할 수 있다는 것이다. 세라믹막은 일반적으로 지름이 2~10mm 인 튜브형 또는 여러 개의 튜브를 집적시킨 honey-comb형[13]으로 만들 수 있는 데 반하여 종래의 유기질막은 plate-frame 형 또는 지름이 1mm 이하의 속이 빈 섬유로 제조한 스프링형 등에서와 같이 그 형태가 세라믹막보다 복잡하다. 따라서 분리하고자 하는 유체가 내부관상류를 이루는 경우에 세라믹막의 형태가 오염이 덜되고 오염되었을 때에도 세척하기가 더 용이하다는 장점을 갖고 있어서 고농도의 농축 및 높은 투과율 값을 일정하게 유지하는 데에도 유리하고 고점도 또는 고탁도액의 처리가 가능하다. 셋째는 세라믹막은 실제 사용수명이 3~10년 정도로 유기질막과 비교할때 매우 길기 때문에 비용절감의 효과를 들 수 있다. 넷째로 세라믹막은 화학적 안정성이 우수하여 물 이외의 유기용매나 산-알칼리 용액에 장시간 또는 고온에서 노출시켜도 막이 침식되거나 부식되지 않는다. 따라서 탄화수소 등과 같은 많은 유기용매 등은 물로 1~14의 전 pH 범위에서 안정하기 때문에 강산/강염기 용액을 고온하에서 분리하는데도 적합할 뿐만 아니라 부식성이 강한 용액을 이용하여 오염된 세라믹막을 세척 청정할 수 있기 때문에 수명을 연장시킬 수 있다. 다섯번째는 막분리 공정의 높은 조업압력하에서도 막의 기계적 강도가 커서 막이 미세구조가 변형 또는 파괴되지 않기 때문에 어느 정도 일정한 투과율과 분리효율을 유지시킬 수 있다. 여섯째로 세라믹막은 무기질이기 때문에 유기질막에서 문제점으로 지적되고 있는 미생물 및 세균에 의한 오염 및 막분해 등의 문제점을 방지할 수 있고 고온 살균이 가능하다.

반면에 세라믹막은 제조 및 응용기술상의 문제점 이외에 앞으로 해결해야 할 여러 가지 단점들이 있다

[11]. 첫째, 세라믹막의 가장 큰 단점은 가격이 비싸다는 것이다. 현재의 공법으로 제조한 세라믹막은 유기질막에 비해 대략 10배 정도 비싸기 때문에 공업적 응용에 제약받는 분야에서 고농도의 농축이나 고온에서의 분리공정에 적합하다. 그러나 비표면적이 커서 투과율이 높은 세라믹막이 제조된다면 가격경쟁을 해나갈 수 있을 것이며, 또한 제조공정상의 원가 절감 방안도 강구해야 할 것이다. 둘째, 세라믹막은 취성을 가지고 있기 때문에 깨지기 쉽다. 따라서 높은 강도를 갖는 다공성 세라믹이나 금속 담체상에 박막형 세라믹막을 코팅한 다양한 형태의 복합분리막 제조기술이 개발되어야 한다. 셋째, 한외여과(ultra-filtration)용 세라믹막의 경우 아직까지는 유기질막에 비해 막분리 효율 및 투과율이 낮기 때문에 앞으로 복합분리막에서의 막의 두께와 미세구조를 정확하게 할 수 있어야만 실용화를 기대할 수 있다. 끝으로 향후 공업적 수요가 급증하여 막분리 공정에서 상당한 비중을 점유하게 될 것으로 예상되는 기체 분리용 세라믹막의 경우에는 유기질막에서와는 다른 물질이동 및 분리 메카니즘의 규명과 아울러 2~4Å 정도의 초미세기공의 좁은 분포를 갖고 있으며 균열이 전혀 없는 막의 제조방법 및 분리 효율 향상을 위한 기공표면 특성 개질방법 등에 대한 많은 문제점들이 연구되어야 할 것이다.

3. 세라믹 멤브레인의 현황

3.1. 제품 및 실용화

세라믹 멤브레인은 대략 50년전인 1940년대에 Corning Glass Co.에 의해서 제조된 Vycor 타입의 다공성 유리[14]와 미국 정부에 의한 Manhattan Project에서 개발된 UO_2 핵연료 제조를 위한 UF_6 동위원소 기체분리용 분리막에 그 기원을 두고 있다 [5]. 그 후 미국 Oak Ridge National Lab.에서 세라믹 분리막에 대한 연구를 계속 수행하였으나 대부분 기밀사항으로 분류되어 상업적인 응용에는 공개되지 않았다. 반면에 1950년대와 1960년대 초반에 프랑스도 동위원소 농축용 무기막을 개발하였으며, 이들이 현재의 상업적인 무기막의 기본을 이루고 있다고 할 수 있다. 또한 1965년에 Kraus 등이 Vycor 타입의 유리가 높은 탈염 효율을 갖는 반투막으로 사용될 수 있다는 보고 이래 유리를 포함한 세라믹막의 연구개발에 많은 관심을 기울여 왔으며 1960년도 중반에

Oak Ridge Lab.에서 액체분리용 세라믹막이 개발되어 1970년대의 세라믹막의 상업화에 많은 기여를 하였다. 그러나 세라믹막의 잠재적 응용성이 높지 평가되면서 이들에 대한 상업적 활동과 연구개발이 활발히 이루어지기 시작한 것은 1980년대에 이르러서이다.

세라믹 멤브레인은 대략 1980년도부터 정밀여과 (microfiltration-MF) 공정에 부분적으로 사용되기 시작하여 그 동안 미국, 일본 및 유럽 등에서 막의 제조 및 응용기술에 대한 광범위한 연구가 대형 국책 과제 및 국가간 공동 연구과제로 추진되어지고 있다 [5]. 지난 수년간 MF 막에 대한 연구가 활발히 이루어

어져 지금은 기공크기가 0.1 μm 정도되는 분리막을 용이하게 제조할 수 있게 되었으며 Table 1에서와 같이 이들 범주에 속하는 멤브레인은 상업적 생산단계에 있다[5]. Table 1은 완전히 상품화되어 있지 않고 단지 시제품이나 개발완료단계 수준에 있는 것도 포함되어 있다. 재료로서는 알루미늄, 지르코니아, 유리 등이며 형상은 튜브, 또는 디스크 타입이 주종을 이루고 있다. 반면에 UF(Ultrfiltration), RO (Reverse Osmosis), GS(Gas Separation) 멤브레인 들은 균열이 없고 재현성 있게 제조하기가 어려울 뿐만 아니라 막의 균일성, 기공크기 및 분포와 같은 미세구조 제어와 막의 표면특성 개질이 어렵기 때문에

Table 1. Commercial Porous Ceramic Membranes [5]

| Company | Membrane/Support material | Pore size | Configuration* |
|------------------|--|---|----------------|
| Alcan/Anotec | Alumina/alumina | 0.02-0.2 μm | D |
| Alcoa | Alumina/alumina Zirconia/alumina | 40 Å - 5 μm 500-1000 Å | M, T |
| Asahi Glass | Glass | 40 Å - 10 μm | D, T |
| Bolt Technical | Alumina | 1-40 μm | T |
| Ceramics | Silicon carbide | | |
| CARRE/DuPont | Zirconia/ss.carbon | 40 Å - 0.1 μm | T |
| Ceram Filtre | Silicon carbide | 0.15-8 μm | T, M |
| CeraMem | Alumina/cordierit Zirconia/alumina/cordierite | 0.1-0.2 μm 200-300 Å | M |
| Coors | Ceramic | 0.5-108 μm | |
| Corning | Glass Cordierite, mullite | 40 Å 2.6-4.9 μm | T M |
| Dupont | Alumina, mullite, silica, cordierite | 0.06-1.0 μm | T |
| Fuji Filters | Glass | 40 Å - 1.2 μm | T |
| GFT | Carbon | 40 Å - 1.0 μm | T |
| Mott | SS, Ni, Ag, et al | 0.5-100 μm | D, T, R |
| NGK | Alumina/alumina Silicon carbide/SiC | 0.2-13 μm | T, M |
| Norton/Millipore | Alumina/alumina | 0.2-1.0 μm | T |
| Osmonics | Silver Ceramic | 0.2-5 μm 0.3-25 μm | D D, T |
| Poretics | Silver Ceramic(Al, Si) | 0.2-5 μm 0.3-25 μm | D D |
| Schott Glass | Glass | 100 Å - 0.1 μm | T |
| SepTech/PPG | Glass | 60-300 Å | F |
| SFEC | Zirconia/carbon | 40 Å - 0.1 μm | T |
| TDK | Zirconia/alumina | 100 Å | T |
| Toyobo | Glass | 200 Å | T |
| Union Carbide | Zirconia/carbon | 30 Å | T |

*D-disk, T-tube, M-monolith, R-rod, F-hollow fiber.

아직도 연구단계의 수준에 있으며 특히 최근에는 세라믹막을 이용한 촉매막 반응기 또는 광촉매막에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 한외여과막 중에서 기공크기가 비교적 큰 막은 실제 활용되고 있으나 투과율이 낮고 분획 분자량(Molecular Cut-off)이 높고 명확(sharp)하지 않은 것이 문제점으로 지적되고 있으며 또한 기체 분리용 세라믹막도 제조상의 어려움 때문에 우리나라 동위원소 농축을 제외하고는 아직까지 실용화되고 있지 않아서 이들 모두가 연구개발 단계에 있다고 할 수 있다.

세라믹 멤브레인의 응용범위는 Table 2에서 처럼 단순한 분리공정에서부터 촉매반응과 생성물질의 분리를 동시에 이룩할 수 있는 촉매/광촉매 막반응기에 이르기까지 매우 다양할 뿐만 아니라 고온 고압 또는 가혹한 환경조건하에서도 세라믹막의 사용이 가능하다[4]. 특히 최근 전세계적인 쟁점의 대상이 되고 있는 환경오염 문제를 해결하기 위한 폐수처리 및 대기오염물질 제거용 세라믹 분리막의 응용이 앞으로 상당한 수요가 있을 것으로 예측된다. 그러나 Table 2의 응용분야 중에서도 극히 일부본인 식품 및 음료공업분야에서만 실용화되고 있을 뿐이며 현재의 세라믹 멤브레인의 제조회사별 제품 및 응용분야에 대한 연구개발내용을 요약하면 Table 3과 같다[4]. 표에

서 알 수 있는 바와 같이 대부분의 제품이 생물공학, 가스분리 및 환경관리 응용분야에 집중되고 있으며 주요업체로서는 미국의 Norton, 일본의 NGK Insulator, 프랑스의 Ceraver사 등이 선두주자 역할을 하고 있다. 국내에서도 최근 세라믹 분리막의 제조 및 응용기술 개발의 필요성에 대한 인식이 점점 확산되고 있는 가운데 일부 대학과 연구기관에서 상당한 수준의 연구가 이루어지고 있으나 실용화면에서는 정밀여과용 MF 막이 상업화 초기단계에 불과하다.

3.2. 시장성

세라믹 멤브레인의 시장성은 앞으로 개발될 막의 응용범위에 따라 크게 좌우되기 때문에 시장규모를 정확히 예측하기가 매우 어렵다. 하지만 현재 상업화되고 있거나 또는 앞으로 실용화가 확실시 되는 일부 멤브레인들에 대한 대략적인 시장규모는 Table 4와 같으며 총시장 규모는 매년 30% 이상 증가가 예상되고 있다[5]. 고분자 분리막을 포함한 총 분리막 시장이 1989년도에 18억불 그리고 1999년도 추정액 40억불에 비교하면 현재로서는 세라믹 멤브레인 시장이 크지 않지만 차후 고분자분리막의 대체는 물론 세라믹막의 응용성을 확장시켜 나간다면 그 시장성은

Table 2. Applications for Ceramic Membranes [4]

| Industry/Field | Use |
|---------------------------------|---|
| Food and beverages | Clarifies and sterilizes fruit juices and vinegar, concentrates and homogenizes milk and eggs; separates constituents in whey; removes phenols, tannins, colors, and heat-unstable proteins for wine; membrane emulsification |
| Biotechnology/Pharmaceutical | Concentrates vaccines and enzymes; purifies amino acids, vitamins and organic acid; removes viruses from culture broths |
| Gas Separation | Removes hydrogen from refinery stream, and carbon dioxide and hydrogen sulfide from natural gas; nitrogen/oxygen enrichment; methane recovery in mining operations |
| Environmental control | Removes precipitated radionuclides and metal oxides, wastewater processing and dewatering of hazardous wastes, recycling of machining coolants, degrades PCBs |
| Petrochemical | Waste-oil hydrogenation process (Regelube); catalytical dehydrogenation of large molecules at low temperature and pressures; coal gasification |
| Metal refining | Removes impurities and undesirable metal oxides for molten aluminum, magnesium, and superalloys; removes oils in o/w emulsions |
| Electronic | Purification for water, acids, solvents, and organic compounds |
| Catalytic membrane reactor | Hydrocarbon oxidation; hydrogenation; hydrogen production |
| Photocatalytic membrane reactor | Oxidation of carbon monoxides, cyanide, sulfite; decarboxylation, dehalogenations of THM and TCE |

Table 3. Who is Doing What Ceramic Membranes [4]

| Company | Product | Application |
|--------------------------|--|---|
| Norton | CERAFLO | Food and beverages, environmental and industrial |
| Corning Glass | Cordierite-mullite CELTEX filter | Removes slags and dross from melted iron, oxides from molten aluminum and magnesium |
| Ceraver | Hollow alumina honeycomb | Food and beverages, biotechnology |
| SPEC | Hollow carbon-zirconia | Food and beverages, biotechnology, petrochemical processing |
| NGK Insulators | Alumina | Bacteria removal in breweries; gas and fluid filtration |
| Du Pont | Hollow system | Recovery of hydrogen from crude oil refinery and petrochemical-process gases |
| Alcoa | Multichannel system | Petrochemical, pharmaceutical, and biotechnology industries |
| Osmonics | | Food processing, biotechnology |
| Dutch Energy Center | | High-temperature gas separation of hydrogen from methane, carbon dioxide from natural gas, and pollutants from hot flue gases |
| Air products & chemicals | | Removal of hydrogen sulfide from coal gas for clean gas combustion in a turbine |
| Ceram Filtre | Silicon carbide support/ceramic membrane | Purification for water and organics; wastewater treatment, food and beverage processing |

Table 4. Total World Ceramic Membrane Market [5]

| Year | Membrane Type | MF and UF (Million \$) | GS (Million \$) | others (Million \$) | Total (Million \$) |
|------|---------------|------------------------|-----------------|---------------------|--------------------|
| 1989 | | 28 | | 3 | 32 (1800)* |
| 1990 | | 320 | 80 | 32 | 432 (4000)* |

* Total market including polymeric membranes

Table 4의 예측치 보다 훨씬 증가할 것으로 기대된다. 특히 2000년대에는 수소분리막 (Table 4의 GS 중수소분리막 시장이 \$ 50million임)과 같은 기체분리막의 수요가 급증하여 분리막 분야중 가장 큰 부분을 점유하게 될 것으로 전망하고 있다.

우리나라 멤브레인 시장 규모는 1989년도에 4,500만불 정도이며 매년 20% 이상 증가추세를 보이고 있어서 1999년에는 3억불 이상이 될 것으로 추정되고 있지만 거의 대부분이 고분자 멤브레인 수요에 대한 통계이다. 현재 세라믹 멤브레인에 대한 국내수요는 매우 미미한 편이

지만 앞으로 세라믹 멤브레인의 국산화가 이루어져 가격 경쟁력을 갖게 된다면 일본의 추세를 미루어 볼 때 상당한 규모의 시장이 형성되고 급신장할 것으로 본다.

4. 세라믹 멤브레인의 제조법

4. 1. 종류 및 재료

세라믹 멤브레인은 supported membrane(복합 분리막), unsupported membrane(monolith), 다공성 또는 비다공성 타입과 hollow fiber, flat plate, honeycomb 및 tube 형상으로 대별될 수 있는데 타입과 형상에 따라 막의 제조방법도 다양하다. 그러나 최근에는 세라믹막의 투과 특성이나 기계적 강도면에서 우수한 다공성 복합분리막이 유망시되고 있기 때문에 본고에서는 이들에 대한 제조방법을 중심으로 기술하고자 한다. 복합분리막은 무기질 성형체를 부분소결한 다공성 담체표면에 미세기공의 세라믹막을 코팅한 비대칭(asymmetrical) 기공구조를 갖는 타입을 총칭하며 경우에 따라서는 담체 자체가 MF 막으로 사용되기도 한다. 코팅층

의 기공 크기, 기공률 및 두께를 제어함으로써 높은 투과율과 분리효율을 얻을 수 있으며 또한 다공성 스테인레스 스틸과 같은 담체를 사용하면 고강도의 막을 제조할 수도 있다.

복합분리막 제조에 사용될 수 있는 재료는 막의 기능과 사용조건에 따라 선택되어야만 하는데 어떤 특정재료가 모든 분야에서 최선일 수는 없다. 따라서 재료 선택이 기능적인 측면에서 뿐만 아니라 제조공정면에서도 중요한 변수가 될 수 있으므로 Table 5에 멤브레인을 구성하고 있는 각 요소에 적합한 재료들을 정리하였다. 현재 실용화되고 있는 멤브레인의 재질은 알루미늄이외에 단일 산화물 또는 유리질이 대부분이지만 높은 열적 안정성과 열충격 저항에 강한 Si_3N_4 와 같은 비산화물계나 spinel 등과 같은 복합산화물에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 또한 TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , RuO_2 와 같은 산화물 은촉매특성이 뛰어나기 때문에 membrane sensor, 또는 촉매/광촉매 막의 재료로 적합하다. 막을 구성하는 담체와 분리막층 재료이외에 실재용용성을 좌우하는 재료들로서 도핑(doping)과 봉합(sealing)재료를 들 수 있다. 분리막층의 도핑은 막을 고온에서 장시간 사용할 때 입자성장이나 상전이에 의한 기공크기 및 미세구조 변화를 방지하여 열적 안정성을 증가시키거나[18], 또는 막을 통한 물질이동 메커니즘을 변화시켜 분리효율을 향상시킬 수 있기 때문에[19] 도핑재료의 선택과 도핑기술은 앞으로 해결해야 할 중요한 과제들이다. 또한 고온 고압 하에서의 세라믹막의 사용성은 막자체에 의해서보다는 막을 모듈화할 때 필요로 하는 봉합/접합재료의 물성과 봉합기술에 의하여 결정되기 때문에 개발된 막이 최종적으로 실용화되기 위해서는 금속-세라믹 접합에 대한 많은 연구가 이루어져야 할 것이다.

4. 2. 다공성 복합멤브레인의 제조법

복합 세라믹 멤브레인의 제조과정은 일반적인 세라믹스 제조공정에서와 마찬가지로 성형-건조-열처리 단계를 거치게 되는데 멤브레인의 제조법은 주로 초기 성형 및 분리막층의 코팅방법에 따라 분류될 수 있다. 제조방법의 선택은 원하는 막의 재료와 기공크기 및 미세구

조 특성에 의하여 좌우되지만 제조공정의 단순성, 막의 재현성 및 세라믹막의 큰 단점으로 지적되고 있는 경제성 등이 반드시 고려되어야 한다. 현재까지 세라믹 분리막 합성을 위하여 시도된 주요 제조방법과 대략적인 기공크기 조절 범위 및 용도를 요약하면 Table 6과 같다. 세라믹막의 제조에 있어서 가장 중요시 되는 점은 좁은 분포를 갖는 기공 크기와 기공률 제어의 용이성, 균열발생 억제, 재현성 및 막과 담체간의 접착력 등을 들 수 있는데, 특히 UF 또는 GS/RO 막의 경우에는 이들이 결정적인 요인이 될 수 있다. Table 6에 열거한 방법들에 대한 대략적인 설명은 다음과 같다.

4. 2. 1. 압출법(Extrusion) 및 캐스팅법(Casting)

압출법은 경제적인 세라믹스 성형 방법중의 하나로서 튜브나 honeycomb 타입의 다공체를 만드는데 적합하나 기공 크기가 크기 때문에 복합막의 담체제조에 주로 사용된다. 제조조건에 따라서는 직접 MF용 막으로 사용되기도 하나 막의 기공 크기를 줄이기 위하여 표면에 슬립캐스팅법에 의한 코팅층을 입히지만 접착력이 분해되는 경우가 많다. 슬립캐스팅법(slipcasting)은 오래전부터 사용되어져온 세라믹스 성형방법중의 하나로서 압출성형에 비해 훨씬 적은 기공 크기와 좁은 분포를 갖고 있을 뿐만 아니라 표면 미세구조가 매우 균일하고 MF 막이나 담체 제조에 매우 효율적인 방법이라고

Table 5. Materials for the Manufacture of Ceramic Membranes

| Component | Materials |
|----------------|--|
| Support | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Silica glass, Mullite, Cordierite, Clay, Stainless steel, Ni, Si_3N_4 , SiC |
| Membrane Layer | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , RuO_2 , Mullite, Cordierite, Silica glass, Aluminosilicate, Zeolite, Si_3N_4 , SiC |
| Dopping | MgO , ZrO_2 , CaO , V_2O_5 , NiO, CoO, La_2O_3 , Ag |
| Sealing | $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ glass, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ glass, CuAlO_2 , Ag-Cu system |

Table 6. Preparation Techniques of Porous Ceramic Composite Membranes

| Technique | Approximate average pore size | Application |
|-------------------------------|-------------------------------|---|
| Extrusion | 0.1~10 μ m | Support, MF |
| Slip-casting | 0.1~1 μ m | Support, MF |
| Tape-casting | 0.1~10 μ m | Support, MF |
| Dynamic deposition | 40~1000 Å | UF, RO |
| Anodic oxidation | 10~200nm | MF, UF |
| Pyrolysis | 4~1000nm | MF, UF |
| Phase separation and leaching | 10~1000 Å | UF, GS, RO |
| Sol-gel coating | 10~1000 Å | UF, GS, RO |
| Thin film vapor deposition | Reduction of pore size | Modification of pore size and characteristics |

할 수 있다. 그러나 담체의 기공이 0.1 μ m 정도 일 때에는 액체 투과량이 너무 적어서 한외여과막 담체로서는 부적합하지만 기체분리막 담체로 사용시에는 별문제가 없다. 테이프캐스팅 (tapecasting)법은 주로 압출성형체와 유사한 특성을 갖는 평판형 MF 막이나 담체제조에 사용되어지고 있다.

4. 2. 2. 동적 침적법(Dynamic Deposition)

다공성 담체상에 직접 금속 화합물 용액으로부터 침전된 산화물 입자들이 침적-여과되어 콜로이드층이 형성되게 하는 방법으로서[20] 지르코니아 또는 실리카 복합 멤브레인 제조에 사용되어져 왔으나 균열 또는 박리현상이 쉽게 발생하는 것이 문제점으로 지적되고 있다. 이 방법은 GS막 제조에는 사용되지 않고 주로 UF 또는 RO막 제조에 국한되고 있다.

4. 2. 3. 양극 산화법(Anodic Oxidation) 및 열분해법(Pyrolysis)

고순도의 금속(알루미늄)판을 산성 전해질 용액 속에서 양극 산화시킨후 잔존 금속을 강산으로 녹여낸 다음 다공성 산화물(알루미나) 멤브레인을 안정화시키기 위하여 수열처리하는 방법이다[21]. 현재 상업화되어 있는 Anotec 알루미늄 멤브레인이 대표적인 일례이며 기공구조는 비대칭이고 전해질의 농도와 양극 산화 조건에 의하여 기공 크기 및 두께가 조절될 수 있다. 열분해법(pyrolysis) 역시 현재 상용되고 있는 실리카 또는 탄소 복합 멤브레인의 제조방

법으로서 실리콘고무(silicon rubber)나 고분자를 다공성 담체 위에 코팅한 후 열분해하여 코팅층이 형성되도록 하는 것이다[22]. 고분자의 종류 및 첨가제 또는 열분해 조건에 의해서 막의 기공 크기나 미세구조를 조절할 수 있으며 기공률이 65~75%까지 높일 수 있는 장점이 있다.

4. 2. 4. 상분리 용출법(Phase Separation and Leaching)

1940년대에 Corning Glass Co. 가 Vycor 타입 다공성 유리를 제조하기 위하여 개발한 세라믹 멤브레인 제법중 가장 오랜 역사를 갖고 있으며 그 동안 미국과 일본에서 이의 응용에 대한 많은 연구가 이루어져왔다[14, 23, 24]. 이는 상분리가 용이하게 일어날 수 있는 조성의 모유리(일례로 붕규산소다 유리)를 멤브레인 형태로 성형한 후 특정 온도 범위에서 열처리하여 상분리 시킨 후 용해성 미세상을 산성용액으로 용출시킴으로써 서로 연결된 미세기공을 갖는 실리카 유리질 막을 얻는 방법이다. 상분리 용출법에 의하면 좁은 기공분포를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 10 Å 정도의 초미세에서 1000 Å 정도까지의 기공크기 조절도 용이하다. 그러나 실리카막은 용액, 특히 알칼리 용액내에서 용해되어 미세구조가 파괴되는 막의 안정성이 문제시 되고 있어서 안정성 증진을 위한 연구도 많이 이루어지고 있지만[25] 용액보다는 기체분리용으로 적합하다고 할 수 있다. 최근에는 취약성과 낮은 투과 특성 때문에 졸-겔법에 의

하여 다공성 담체상에 알카리 불규산계 유리 박막층을 코팅시킨 후 상분리-용출시켜 복합분리막을 제조하는 방법도 시도되고 있다.

4. 2. 5. 졸-겔 코팅법(Sol-Gel Coating)

세라믹 복합분리막을 제조하기 위하여 위에서 언급한 바와 같은 여러 가지 방법이 시도되어져 왔으나 이들에 비해 저온 공정으로서 다양한 조성의 고순도 고반응성 막을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 미세구조 제어가 용이한 졸-겔 코팅방법이 최적으로 평가되어지고 있으며 특히 최근에 졸-겔 코팅 공정기술의 발전에 따라 세라믹막의 제조원가 절감도 기대할 수 있게 되었다. 졸-겔 코팅법에 의한 막의 미세구조는 사용한 졸의 입자크기에 따라 좌우되는데 입자가 작고 균일할수록 55% 정도의 높은 기공률을 갖는 작은 기공과 좁은 기공 분포의 막 제조가 가능하다. 그러나 졸-겔 코팅법은 졸의 특성(농도, aging time, pH)뿐만 아니라 담체의 기공크기 및 분포와 표면조도(roughness) 등에 따라 코팅 특성이 매우 민감하게 변화하기 때문에 균열이 없고 재현성 있는 코팅막을 제조하기 위하여서는 이들에 대한 최적화가 이루어져야만 한다[26-28]. 졸-겔 코팅은 일반적으로 침지법(dipping)에 의하여 Fig 1에서와 같이 다공성 담체 표면에 다공성 박막층을 형성하게 하는 방법이다. 졸-겔 침지공정과 슬립캐스팅 공정은 모두 다공성 담체내의 기공에 의한 모세관 압력차에 의하여 고체 입자들이 표면으

로 이동되어 층을 형성한다는 기본원리에서는 동일하다[29]. 그러나 졸-겔 공정에서는 슬립캐스팅에서 보다 훨씬 작은 입자들이 분산된 졸을 슬립 대신 사용한다. 따라서 입자들이 담체의 기공입구 안으로 조금은 침투한 후에 겔화되어 겔층이 생성되기 때문에 건조 후에도 슬립캐스팅에서와는 달리 층이 분리되지 않고 담체표면에 결합되어 박막을 코팅하게 된다. 졸-겔 침지 코팅의 경우 주요 물질이동의 구동력인 기공 곡면에서의 모세관 압력차 ΔP_c 는 다음과 같은 Laplace 식으로 표시될 수 있다.

$$\Delta P_c = \frac{2\gamma}{r} \cos \theta$$

위식에서 γ 는 졸의 표면장력, r 는 모든 기공이 실린더형이라고 가정했을때의 기공반경 그리고 θ 는 졸과 담체와의 접촉각을 의미하며 모세관 압력차는 기공반경에 반비례하게 된다.

실제 다공성 담체는 기공 크기가 일정하지 않고 어느 정도 분포를 갖고 있을 뿐만 아니라 기공형상도 정확히 구형이나 실린더형이 아니고 표면도 거칠기 때문에 자연히 기공을 통한 유체 이동 속도가 불균일하게 되어 졸-겔 침지코팅법으로는 균일한 두께의 코팅층의 형성이 용이하지 않다. 또한 모세관이 순식간에 분산매로 채워질 경우 코팅에 필요한 구동력이 소멸되므로 코팅층 두께조절이 어렵거나 표면 코팅 자체가 잘 안되는 경우도 있다. 코팅이 되더라도 침지 코팅층의 건조시에는 코팅층 두께의 불균일

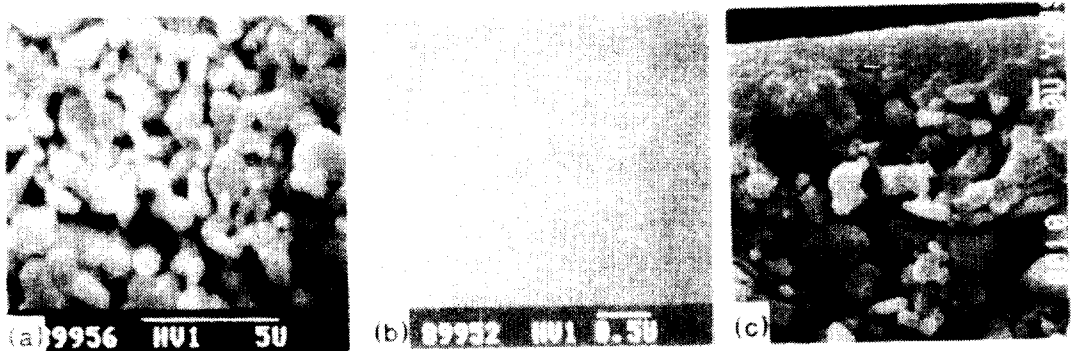


Fig. 1. SEM photographs of membrane prepared by the sol-gel dip coating : (a) support surface, (b) membrane surface, and (c) membrane fracture surface [7]

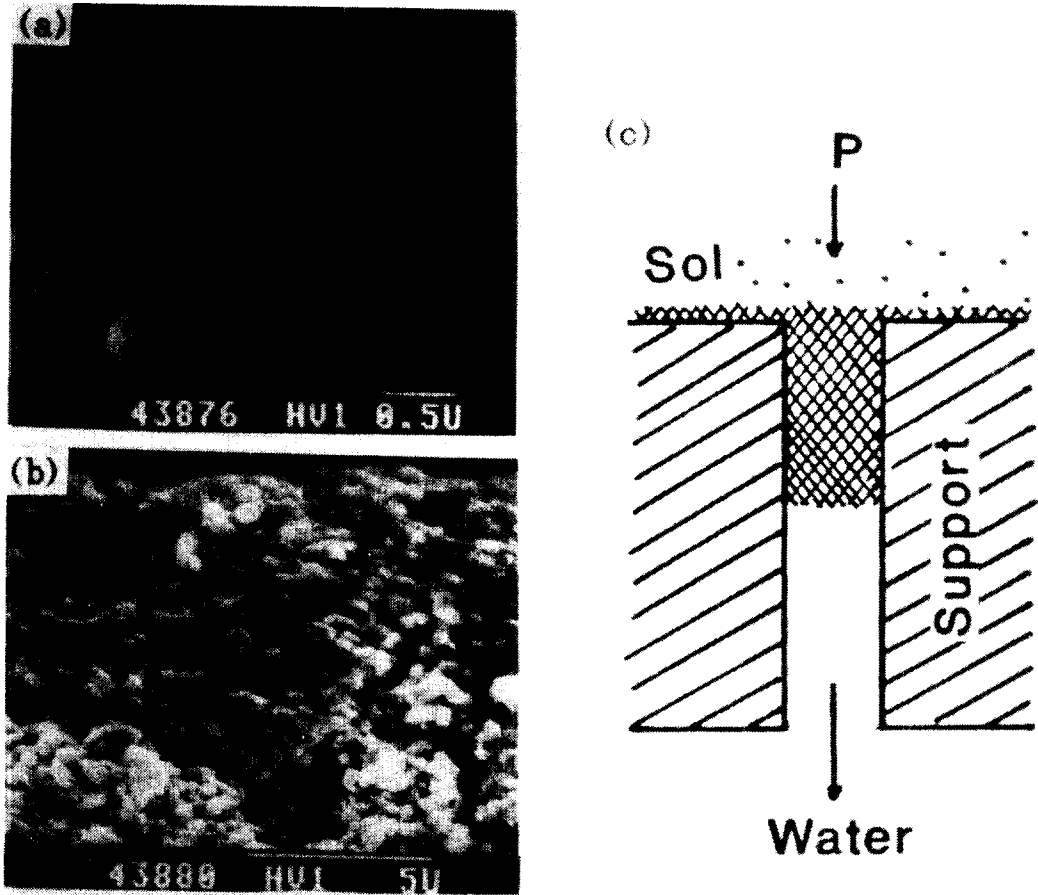


Fig. 2. SEM photographs of membrane prepared by the pressurized sol-gel coating : (a) membrane surface, (b), membrane fracture surface, and (c) structure model[32].

성이나 또는 기공크기에 따른 증발건조속도와 모세관 압력차에 의한 코팅표면 및 내부에 응력 분포가 균일하지 않아 균열이 쉽게 발생하게 된다. 따라서 2회 이상의 다층코팅을 시도하고 있으나 코팅층이 두꺼워질수록 투과율은 감소하고 균열이 쉽게 발생할 뿐만 아니라 담체와 코팅층 사이의 접착력 부족으로 인한 박리현상이 문제시되고 있어서 막의 두께를 대략 10 μm 이내로 해야 한다. 특히 기공크기가 매우 작을수록 체분리막 제조를 위한 졸-겔 침지법에 의한 극미세입자 졸의 코팅시에는 담체의 기공크기에 비해 졸입자의 크기가 상당히 작기 때문에 담체의 기공입구에서 졸의 겔화농도에 도달되지 않아 코팅자체가 어려워질 뿐만 아니라 표면코팅이 이루어지더라도 건조 및 열처리 과정에

서 큰 입자의 코팅층에서 보다 수축률이 커서 균열발생을 억제하기가 더욱 어렵게 된다[26, 27].

반면에 본 저자가 새로이 개발한 가압 졸-겔 코팅법(pressurized sol-gel coating)은 침지코팅법이 갖고 있는 균열발생, 재현성 및 접착력등의 문제점들을 용이하게 해결할 수 있는 방법으로서 Fig 2.에서와 같이 담체의 기공내부에 코팅(pore filled coating) 층이 형성되도록 하는것이다[30-32]. 침지코팅에 의한 표면코팅에서와는 달리 건조 및 열처리시 응력이 연속적으로 걸리는 면적이 작아져 코팅층의 균열발생확률이 현저히 저하될 뿐만 아니라 접착력이 증가하여 박리현상도 방지될 수 있으며 또한 담체의 표면조도에도 별 영향을 받지 않게 된다.

극미세 SiO₂ 또는 TiO₂졸을 이용한 가압 졸-겔 코팅법에 의하여 기공반경이 10Å 이하인 복합분리막이 성공적으로 제조되었으며[32] 앞으로 코팅조건을 잘 제어한다면 이 방법은 기체 분리용은 물론 한외여과용 세라믹 복합분리막을 단순한 조작에 의하여 효율적으로 제조할 수 있는 분리막 제조기술이 될 수 있을 것이다.

4. 2. 6. 박막 증착법(Thin Film Deposition)

박막증착법에는 CVD[33], plasma 증착, sputtering[34] 법 등 여러 가지 방법이 있으며 주로 금속 또는 실리카 비다공성막 제조에 사용되어져왔으나 요즘에는 담체 또는 일반 제조된 막의 기공 크기 조절 및 표면특성을 개질하기 위한 방법으로 시도되어지고 있다. 일례로써 CVD법으로 다공질 Si₃N₄ 또는 α-알루미나를 담체로한 막에 γ-Al₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃ 등을 코팅하여 막의 미세구조 및 표면 특성을 조절하는 것이다.

결함이 없고 재현성 있는 세라믹 멤브레인을 제조하기 위하여서는 위에서 열거한 각각의 방법에 따른 최적의 건조 및 열처리 기술이 확립되어져야함은 물론 막의 장시간 사용(특히 고온에서)에 따른 기공크기 성장 또는 미세구조 변화를 억제하기 위한 열적 안정화 기술과 최종 모듈화할 때의 봉합기술 등도 세라믹막의 실용화를 위해서는 반드시 선결되어져야 할 과제들이다.

5. 결 론

세라믹 멤브레인은 현재 MF 또는 일부 UF에 국한되어 실용화되고 있지만 앞으로 GS, RO 및 촉매막반응기와 같은 모든 분야에서 고분자 분리막의 대체용으로 뿐만 아니라 고분자 분리막으로서는 기대할 수 없는 다양한 응용성에 대한 잠재적 시장규모가 상당히 증가할 것으로 예측되고 있다. 그러나 세라믹 멤브레인의 실용성을 극대화하기 위해서는 미세구조 제어 기술이 용이할 뿐만 아니라 결함이 없고 재현성 있게 멤브레인을 저렴한 가격으로 생산할 수 있는 새로운 세라믹 멤브레인 제조기술(특히 졸-겔 코팅법)과 막의 열적 안정화 및 표면개질 기술

은 물론 멤브레인의 응용기술개발에 대한 집중적인 연구가 이루어져야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. H. P. Hsieh, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **33**, 1 (1991).
2. L. C. Klein and N. Giszpenc, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**(11), 1821 (1990).
3. R. J. R. Uhlhorn, M. H. B. J. Huis In't Velt, K. Keier, and A. J. Burggraaf, *J. Mater. Sci.*, **27**, 527 (1992).
4. K. K. Chan and A. M. Brownstein, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**(4), 703(1991).
5. B. Z. Egan, Internal Report ORNL/TM-11345, Oak Ridge National Laboratory (1989).
6. D. E. Fain, Presented at the 1988 Sixth Annual Membrane Technology/Planning Conference, Cambridge, Massachusetts (1988).
7. S. H. Hyun and Y. M. Choi, *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(2), 107 (1992).
8. W. A. Zeltner and M. A. Anderson, Processings of the First International Conference on Inorganic Membranes, Montpellier, France (1990).
9. L. C. Klein and N. Giszpenc, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**(11), 1821 (1990).
10. M. A. Anderson, M. J. Gieselmann and Q. Xu, *J. Membrane Soc.*, **39**, 243 (1988).
11. R. L. Goldsmith, *J. Membrane Sci.*, **39**, 195 (1988).
12. A. Larbot, J. P. Fabre, C. Guizard, and L. Cot, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(2), 257 (1989).
13. H. P. Hsieh, R. R. Bhave, and H. L. Fleming, *J. Membrane Sci.*, **39**, 221 (1988).
14. H. P. Hood and M. E. Nordberg, U. S. Patent 2,106,744 (1938).
15. A. F. M. Leenaars, K. Keiser, and A. J. Burggraaf, *Chemtech*, September, 560

- (1986).
16. K. Keizer, A. F. M. Leenaars, and A. J. Burggraaf, *Sci. Ceram.*, **12**, 101 (1983).
 17. A. F. M. Leenaars, and A. J. Burggraaf, *J. Colloid & Interface Sci.*, **105**(1), 27 (1985).
 18. Y. S. Lin and A. J. Burggraaf, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1), 249 (1991).
 19. K. Keizer, R. J. R. Uhlhorn, R. J. Van Vuren, and A. J. Burggraaf, *J. Membrane Sci.*, 285 (1988).
 20. S. Nakao, T. Nomura, S. Kimura, and A. Watanabe, *J. Chem. Eng. Soc. Japan*, **17**, 514 (1984).
 21. K. Itaya, S. Sugawara, K. Arai, and S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan*, **7**, 514 (1984).
 22. J. E. Koresh and A. Sofer, *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 723 (1983).
 23. H. Mizuguchi and J. Kobayashi, *Jap. Pat. JP 62/227421 A2*, October (1987).
 24. S. H. Hyun and B. H. Choi, *J. Korean Ceram. Soc.*, **25**(1), 59 (1988).
 25. T. H. Elmer, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**(11), 1051 (1978).
 26. S. H. Hyun, M. A. Anderson, and S. P. Yoon, *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(6), 496 (1992).
 27. S. H. Hyun, J. S. Park, and S. Y. Choi, *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(9), 739 (1992).
 28. S. H. Hyun, B. S. Kang, and D.J. Choi, *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(12), 970 (1992).
 29. S. H. Hyun, Y. M. Choi, *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(5), 403 (1992).
 30. S. H. Hyun, and S. P. Yoon, Korea Patent (submitted No. 21094) (1993).
 31. S. H. Hyun, S. P. Yoon, and B. S. Kang, *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(11), 905 (1992).
 32. S. H. Hyun, S. P. Yoon, and J. H. Kim, *J. Korean Ceram. Soc.*, (submitted) (1993).
 33. Y. S. Lin, L. G. J. de Haart, K. J. de Vries, and A. J. Burggraf, "Euro-Ceramics Vol. 3", pp. 3590, Elsevier Science, London (1989).
 34. N. Suzuki, Y. Sato, and T. Takamura, *Nippon Kagaku Kaishi*, **6**, 1245 (1985).