

# 기체 분리용 고분자막

원 증 옥 · 박 현 채 · 강 용 수

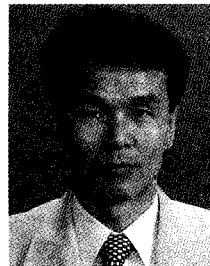
## 1. 개 요

기체 분리용 분리막은 짧은 역사에도 불구하고 PSA 및 심냉법과 더불어 기체 분리의 표준 분리 공정의 하나로 자리잡고 있다. 다음의 **그림 1**은 위 세 가지 분리 공정의 경제성을 비교한 것으로 심냉법은 생산량이 많고 고순도를 요구하는데 적당하고, 분리막법은 생산량이 적고 높은 순도가 필요하지 않는 경우에 매우 경제적이며, PSA는 그 중간에 해당된다.

분리막법은 1980년에 처음으로 상업화되어 응용되기 시작했지만 분리막법 고유의 장점 때문에 빠른 속도로 현장에 적용되고 있다. 분리막 기술은 첫째, 환경친화적이며 에너지 절약형이다. 둘째, 사용 공간이 많이 필요하지 않고, 셋째, 운전이 간편하고, 넷째, 모듈화되어 생산량을 쉽게 조절할 수 있는 장점 등이 있다. 이러한 장점들 때문에 선진국에서는 시장규모가 년 10% 이상 증가하고 있으며 분리막의 응용 분야는 더욱 확대될 전망이다. 특히 기체 분리

막 시장은 미국에서 년평균 증가율(agr : annual growth rate)이 16.5%를 상회하고 있다(**표 1**). 그러나 응용 역사가 짧기 때문에 분리막에 대한 이해와 인식 부족으로 응용 범위와 시장이 기대만큼 증가하지는 못하고 있다.

본 고에서는 분리 이론, 분리막 소재의 소개, 기체 분리막의 구조 및 제조 방법 그리고 이들의 응용에 대해 간단히 기술하고자 한다.<sup>1-4</sup>



**박현채**

1983 서울대학교 공업화학과(학사)  
1985 서울대학교 공업화학과(석사)  
1993 화란 University of Twente (박사)  
1993~ University of Cincinnati  
1994 (Post-Doc)  
1994~ KIST 고분자 물리 연구팀  
현재 책임연구원



**원종옥**

1986 연세대학교 화학과(학사)  
1988 인하대학교 화학과(석사)  
1993 미국 University of Minnesota 화학과(박사)  
1994~ KIST(Post-Doc)  
1995  
1995~ KIST 고분자 물리 연구팀  
현재 선임연구원



**강용수**

1976 서울대학교 공업화학과(학사)  
1978 한국과학기술원 화학과(석사)  
1986 미국 Tufts University(박사)  
1992~ 미국 NIST(객원연구원)  
1993  
1986~ KIST 고분자 물리 연구팀  
현재 책임연구원

### Polymeric Gas Separation Membranes

한국과학기술연구원 고분자물리연구팀 (Jongok Won, Hyun Chae Park and Yong Soo Kang, KIST, Polymer Physics Lab., P. O. Box 131 Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

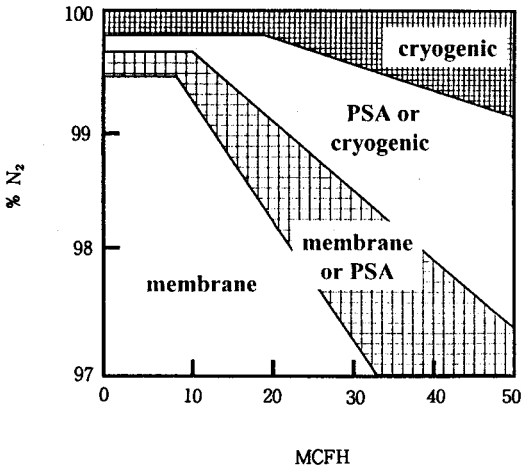


그림 1. 질소 생산 분리공정의 경제성 비교.

표 1. 분리막 시장 자료 (미국, 1998)

용역분야	시장규모(점유율, 년평균 성장율)
수처리	\$ 572 million(44%, 10.3% agr)
식품 및 제약	\$ 260 million(20%, 10.0% agr)
화학 산업	\$ 468 million(36%, 9.0% agr)
기체 분리	\$ 96 million(16.5% agr)

## 2. 분리 이론

기체 혼합물의 분리는 분리막을 통과하는 각 기체의 상대적 속도차에 의해 결정되는데, 기체의 투과 속도는 픽(Fick)의 법칙에 따른다. 픽의 법칙에 의하면 기체 투과 속도는 매질 내에서 기체 분자의 농도 구배에 비례하고 그 비례 상수를 확산속도( $D_i$ )라 일컫는다.

$$J_i = \frac{C_{i0} - C_{iL}}{L} \quad (1)$$

픽의 법칙에 따라 분리막에서 일어나는 현상을 다음 그림 2에 간단히 나타냈다. 고압측( $P_{i0}$ )의 기체는 분리막 속으로 용해되고 반대로 저압측( $P_{iL}$ )에서는 탈착된다. 용해된 양은 기체 압력에 따라 변하므로 분리막에는 농도 구배가 생기게 되고 기체는 분리막을 따라 확산된다. 픽의 법칙에 의해 일어나는 이러한 물질 전달 현상을 용해-확산 이론(solution-diffusion model)이라 이른다.

기체 투과량은 분리막 양측의 농도, 분리막의 두께 그리고 확산 계수 등으로부터 알 수 있다. 그런

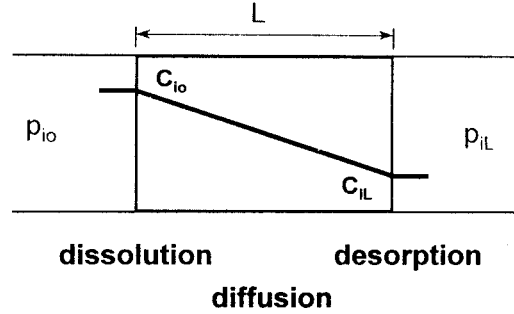


그림 2. 분리막에서의 용해-확산 이론.

데 분리막에서의 기체 농도는 측정이 어려우므로 농도 대신 막 외부의 기체 압력으로 사용하면 매우 편리하다. 만일 기체의 압력과 농도 사이에 직선적 관계가 있다면 즉  $C_i = S_i p_i$ 과 같이 쓸 수 있다. 여기서  $S_i$ 는 용해도 계수이다. 특히  $S_i$ 가 기체의 압력에 따라 변하지 않는 경우를 Henry의 법칙에 따른다고 하며, 식 (1)은 정상상태에서 다음 식 (2)과 같게 된다.

$$J_i = P_i \frac{\Delta p_i}{L} \quad (2)$$

여기서  $L$ 은 분리막의 두께이며,  $P_i$ 는 투과도 계수이고,  $P_i = D_i S_i$ 로 정의된다. 식 (2)는 (1)과는 달리 여러 가지 장점이 있다. 첫째로  $P_i$ 는 분리막 소재의 특성,  $\Delta p_i (= P_{i0} - P_{iL})$ 는 운전 특성 그리고  $L$ 은 분리막 구조 특성으로 분리되어 각각의 영향을 쉽게 이해할 수 있다. 둘째로 분리막의 구조 및 특성을 알 때 생산량을 매우 쉽게 예측하고 응용할 수 있다.

식 (2)에 의하면 필요한 기체의 투과 속도를 증가시키기 위해서는 우선  $P_i$ 가 우수한 소재가 필요하고,  $L$ 을 얇게 할 수 있는 분리막 제조 기술이 필요하며 마지막으로  $\Delta P_i$ 를 증가할 필요가 있다. 그러나  $\Delta p_i$ 의 변화는 시스템이나 운전비와 직접 관련이 있기 때문에 분리막 연구자들은 소재 개발( $P_i$ )과 제조 기술( $L$ )에 대해 많은 연구를 하고 있다.

분리막 소재의 특성은 물질 전달 속도를 나타내는 투과도와 선택 특성을 나타내는 선택도로 나타낸다. 투과도는 전술한 바와 같이

$$P_i = D_i S_i \quad (3)$$

로 나타내고, 선택 특성은 가장 간편하게 기체  $i$ 와

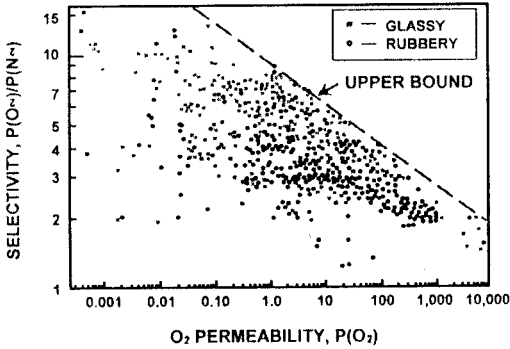


그림 3. 산소 투과도와 산소/질소 선택도와의 상관관계.

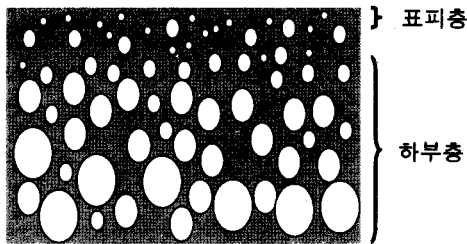


그림 4. 비대칭 분리막의 구조.

$j$  투과도의 단순 비로 나타내는 이상 분리 계수( $\alpha_{ij}$ )가 가장 많이 사용된다.

$$\alpha_{ij} = P_i/P_j \quad (4)$$

이 후로는 이상 분리 계수를 단순히 선택도라 이른다.

분리막의 소재는 투과도와 선택도가 동시에 클수록 좋다. 그런데 대부분의 분리막 소재는 투과도 및 선택도에 대한 역 상관관계를 갖고 있다. 그림 3은 분리막으로 사용되고 있는 소재의 산소 투과도 및 산소/질소 선택도를 나타낸 그림인데 뚜렷한 역 상관관계를 보여주고 있다.<sup>5</sup>

이런 역 상관관계를 개선하기 위하여 투과 특성을 이해하고 새로운 소재를 설계, 합성하는 연구가 지난 2-30년간 꾸준히 진행되어 많은 진척이 있었으며<sup>6</sup> 그 결과 새로운 소재들이 상업화되어 사용되고 있다. 기체 분리막 소재의 구조와 투과 특성에 대해서는 다음의 분리막 소재의 장에서 보다 구체적으로 기술하고자 한다.

분리막의 구조는 소재의 투과 특성을 극대화할 수 있도록, 분리막의 두께  $L$ 이 얇아야 하고, 동시에 운전 전에 필요한 기계적 강도를 줄 수 있어야 한다. 이

런 두가지 조건을 만족시킬 수 있는 구조가 그림 4와 같은 비대칭 구조를 갖는 분리막이다. 여기서 표피층은 분리가 일어나는 층이며 하부층은 투과 저항은 매우 적으나 기계적 강도를 유지할 수 있어야 한다. 이와 같은 구조는 상분리법으로 제조되며 구체적인 내용은 다음의 분리막 제조에서 서술하겠다.

### 3. 분리막 소재

분리막 소재로 사용되는 고분자는 크게 고무상과 유리상으로 나눌 수 있는데, 이들의 투과 특성을 간단히 소개하겠다. 전술한 바와 같이 투과 특성은 투과 계수  $P_i$ 로 나타내고 이는 다시 확산 계수  $D_i$ 와 용해도 계수  $S_i$ 로 나타낼 수 있다. 확산 계수는 고분자 매체의 cooperative motion에 의하여 일어나기 때문에 고분자 사슬의 경직도와 자유부피의 크기에 따라 결정된다.<sup>7</sup> 유리상 고분자는 고무상 고분자보다 사슬의 경직도가 훨씬 높기 때문에 일반적으로 확산도가 매우 작다. 그림 5에 유리상 및 고무상 고분자와 투과 기체의 부피와의 상관관계를 나타냈는데, 유리상 고분자인 PVC는 고무상인 천연고무보다 산소 혹은 질소의 확산도가 100배 정도 작다.<sup>1</sup> 그리고 투과물의 부피가 클수록 확산도는 점점 작아진다. 또한 유리상 고분자에서는 분자 크기에 따른 확산도차가 고무상에서 보다 훨씬 크기 때문에 선택도가 높을 수 있다는 점이다.

고분자 속에서 기체는 1) 기체들이 먼저 응축하고 2) 고분자 사슬과 섞이는 두 과정으로 용해된다.<sup>7</sup> 두 번째의 섞이는 과정은 기체와 고분자간의 화학적 상호 작용의 크기에 따라 결정된다. 그런데 대부분의 기체들과 고분자 소재들간의 상호작용이 크지 않기 때문에 소재에 따른 용해도 계수의 변화는 크지 않다. 따라서 첫 과정인 기체 자체의 응축성이 용해도를 결정하는 중요한 요인이 된다. 그림 6에 기체의 응축성을 나타내는 임계 온도와 용해도를 나타냈는데, 기체의 용해도는 임계 온도가 증가할수록 고분자의 종류에 상관없이 증가하였다.<sup>1</sup>

이상의 내용을 종합하면, 유리상 고분자는 확산 속도가 낮아 투과도는 작지만 기체 분자의 크기에 따른 확산 속도차가 크기 때문에 선택도는 일반적으로 높다. 반면에 고무상 고분자는 사슬이 유연하여 운동도가 좋아 확산도가 높아 투과도는 높은 반면 선택도는 일반적으로 낮다. 이를 표 2에 요약하였다.

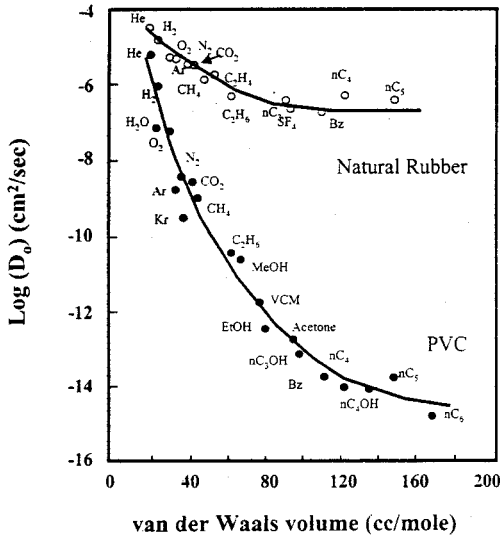


그림 5. 기체의 확산속도와 분자량과의 상관관계.

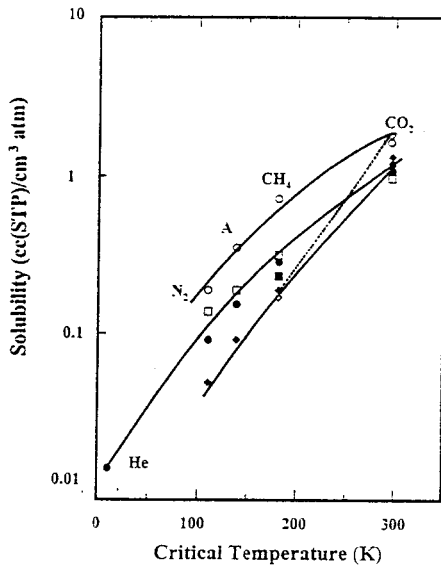


그림 6. 기체의 용해도와 임계 온도.

표 2. 고분자 소재의 투과 특성

	투과도	선택도
유리상 고분자	낮다	높다
고무상 고분자	높다	낮다

위에 언급한 바와 같이 기체 분리막에 사용되는 고분자 소재의 투과도와 선택도는 서로 역 상관관계가 있다. 이를 개선하기 위한 노력이 지난 20-30년간 계속되어 많은 발전을 거듭해왔다. 투과 성능을

표 3. 분리막 소재의 기체 분리 특성

Polymer	P <sub>CO2</sub>	P <sub>O2</sub>	P <sub>N2</sub>	P <sub>CO2</sub> /P <sub>N2</sub>	P <sub>O2</sub> /P <sub>N2</sub>
Polysulfone	4.6	1.2	0.18	25.5	6.0
Polycarbonate	6.5	1.5	0.26	25.0	5.1
PPO	61.0	16.8	4.1	14.9	4.4
Polyetherimide	1.3	0.4	0.05	26.0	8.0
Cellulose acetate	47.5	11.2	3.3	14.4	3.4
Silicone	4553	933	440	10.3	2.1

표 4. 상업화된 기체 분리막 소재

기업체	소재
Air Products	polysulfone/silicone : Prism modified polycarbonate : Prism Alpha
Dow Chemical	polyolefin : Generon
Toyobo	cellulose acetate
Ube	polyimide

개선하기 위하여 소재 개발에 가장 보편적으로 사용되는 기법이 고분자 소재의 구조와 투과 특성의 상관관계 (structure-properties relationship)를 연구하여<sup>6</sup> 새로운 소재의 화학적 구조를 설계하고 이를 합성하는 것이다. 소재 개발의 또 다른 방법으로 고체상에서의 촉진 수송 현상을 이용하려는 연구가 진행되고 있다. 촉진 수송 분리막은 특정 성분의 투과도만을 증가시키기 때문에 투과도와 선택도가 동시에 증가되어 연구 가치 뿐만 아니라 응용 가능성도 매우 높다.

표 3에 분리막으로 사용 가능성이 높은 고분자 소재들의 간단한 투과 특성을 나타냈으며, 표 4에는 상업화된 분리막 소재를 요약하였다.<sup>8</sup>

#### 4. 기체 분리막 구조

이상적인 기체 분리막의 구조는 투과 특성 즉 투과도와 선택도가 동시에 우수할 뿐만 아니라 필요한 기계적 강도를 줄 수 있어야 한다. 이와 같은 조건을 만족하기 위한 분리막의 구조는 그림 7에 나타내었고 단일 비대칭막(integrally skinned asymmetric membrane)이라 부른다.

##### 4.1 단일 비대칭막

단일 비대칭막은 표피층과 하부층으로 되어 있으며, 표피층은 실제로 분리가 일어나는 층 그리고 하부층은 막의 기계적 강도를 유지해 준다. 표피층은 분리가 일어나는 층이므로 투과도와 선택도가 동시

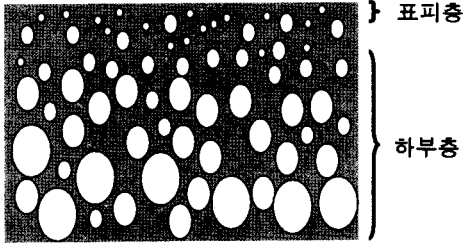


그림 7. 단일 비대칭막 구조.

에 우수한 소재로부터 제조되어야 하고 생산성을 증가시키기 위하여 두께가 얇아야 한다. 그러므로 표피층의 두께를 어떻게 얇게 하느냐가 가장 중요한 문제이며 이에 관해서는 다음의 분리막 제조의 장에서 다루고자 한다. 단일 비대칭막에서 특히 중요한 것은 표피층에 아무 결함이 없어야 한다. 여기서의 결함이란 아주 미세 기공을 말하며, 미세 기공의 크기가 10 Å 이상일 경우 미세 기공을 통한 기체의 물질 전달이 고분자 매질을 통한 확산 속도보다 훨씬 빨라 분리가 되지 않는다.

이상적인 구조의 막은 전술한 바와 같이 표피층에서 분리가 일어나고 하부층에서의 물질전달 저항을 최소화할 수 있음과 동시에 필요한 기계적 강도를 갖고 있어야 한다. 따라서 하부층은 물질전달의 저항은 낮지만 높은 기계적 강도를 유지해 줄 수 있어야 한다. 이런 요구를 만족할 수 있는 구조는 하부층의 기공의 크기가 표피층 측은 작고 하부층으로 갈수록 점점 커지며, 각 기공들은 서로 연결되어 있어야 한다.

#### 4.2 복합박막 (Composite Membrane)

단일 비대칭막을 제조하여 분리막으로 응용하고자 할 경우 표피층의 결함이 전혀 없어야 한다. 그런데 제조 공정에서 결함을 완전히 없애기는 매우 어려우므로 결함을 막아주기 위하여 새로운 물질을 지지층 위에 코팅하여 복합박막을 제조하여 사용한다. 그림 8에 복합박막의 구조를 나타냈는데, 코팅층과 지지층으로 나눌 수 있으며 오늘날 사용되고 있는 기체 분리막의 대부분은 이러한 복합박막 구조를 갖고 있다.

위 복합박막의 전체적인 투과 특성은 구조 및 각 구성 성분의 투과 성질에 따라 좌우되는데, 저항모델 (resistance model)로 간단히 설명할 수 있다.<sup>9</sup> 그림 9는 복합박막의 코팅층 부위를 확대한 그림으로 투과는 우선 코팅층 1을 통한 물질 전달이 일어난 후에 2 혹은 3의 두 경로를 통해 일어날 수 있다. 경로 2는 표피층이 달려 있는 구조이고, 경로 3은 열려

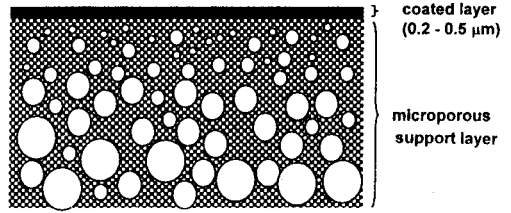


그림 8. 복합박막 구조.

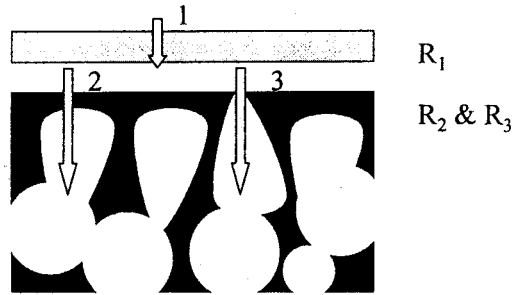


그림 9. 저항 모델 모식도.

있어 결함이라고도 할 수 있다.

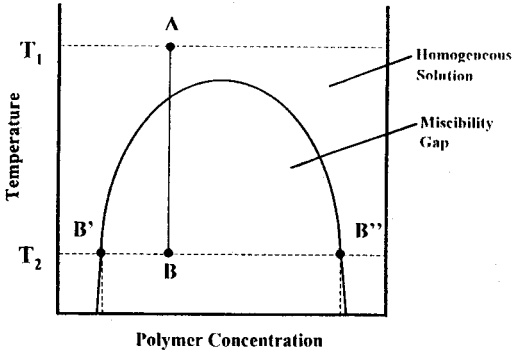
각 경로에서 느끼는 각각의 저항을 고려하면, 전체의 저항은

$$R = R_1 + (R_2 + R_3)/(A_2 * R_3 + A_3 * R_2)$$

으로 나타낼 수 있으며,  $R_2 \gg R_3$ 이다. 여기서  $A_3$ 는 표피층의 결함 분율이며  $A_2 = 1 - A_3$ 이다. 만일 표피층의 결함이 거의 없다면  $A_3$ 는 매우 작아 물질 전달은 경로 1과 2를 통해서, 그리고 표피층의 미세 기공이 많다면 경로 1과 3을 통해서 일어날 것이다. 전자일 경우 선택도는 하부층의 소재 특성에, 후자일 경우 코팅층의 선택도에 의해 결정된다. 즉, 같은 소재를 사용하여도 분리막의 구조에 따라 투과 특성이 크게 변한다는 것을 알 수 있다. 예를 들어 polysulfone( $\alpha_{O_2/N_2} = 6.0$ ) 지지막 위에 silicone( $\alpha_{O_2/N_2} = 2.1$ )을 코팅하여 복합박막을 제조할 경우 산소/질소 선택도  $\alpha_{O_2/N_2}$ 는 구조에 따라 2.1-6.0까지 변할 수 있다.

### 5. 기체 분리막 제조

기체 분리막의 구조는 단일 비대칭막 혹은 복합박막으로 되어 있는데, 모두 다공성 비대칭막 구조를 갖고 있다. 그리고 다공성 비대칭막 위에 복합박막



**Polymer-Lean Phase**

**Polymer-Rich Phase**

그림 10. 2성분계 상도.

을 만들기 위해서는 제3의 물질을 코팅해야 한다. 따라서 분리막의 제조법은 크게 다공성 비대칭 지지층 제조와 복합박막 제조(코팅)로 나눌 수 있다.

**5.1 상분리법에 의한 다공성 지지층 제조**

다공성 지지층을 제조하기 위해서는 상분리 기법을 응용하는 것이 가장 대표적으로 균일한 고분자 용액을 열이나 비용매를 이용하여 상분리를 유도한다. 고분자 용액은 고분자 희박 용액과 고분자 농후 용액으로 나누어지며, 전자는 기공 그리고 후자는 매트릭스가 되어 다공성 지지층이 된다.

**5.1.1 열유도 상분리법**

고분자 용액의 온도를 변화시켜 상분리를 유도하여 분리막을 제조하는 기술을 열유도 상분리법(TIPS; thermally induced phase separation)이라 한다. 열유도 상분리법에서는 그림 10의 상도에서와 같이 고온( $T_1$ )에서 고분자와 용매로된 균일한 용액의 온도를 내리면 상분리 곡선에 도달하게 되고 온도를  $T_2$ 로 더욱 내리면 상분리되어 고분자 희박 용액과 농후 용액으로 분리된다.<sup>10</sup> 그리고 고분자 희박 용액에 있는 용매는 제3의 용매를 사용하여 제거하면 다공성 비대칭막을 제조할 수 있다. 열유도 상분리법에서 분리막의 구조를 조절하는 가장 중요한 변수는 온도 변화  $\Delta T$ 와 온도하강 속도 등이다.<sup>11</sup> 열유도 상분리법을 이용하여 현재 정밀여과막을 만들고 있으나 기체 분리용 지지막 응용에는 아직 적용을 못하고 있다.

**5.1.2 침전법(Immersion Precipitation)**

침전법에서는 고분자와 용매로된 균질 용액에 열 대신 비용매를 첨가하여 상분리를 유도하는 방법이다. 여기서는 최소 고분자, 용매 및 비용매의 삼성분이 필요하며 삼성분계의 상도로 분리막의 생성 경로

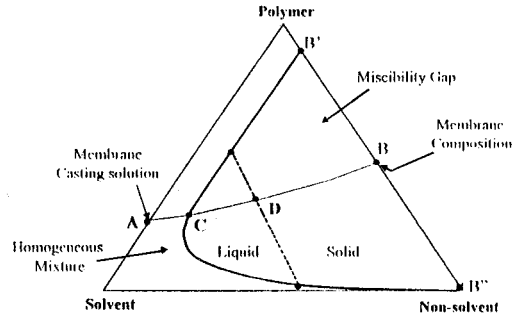


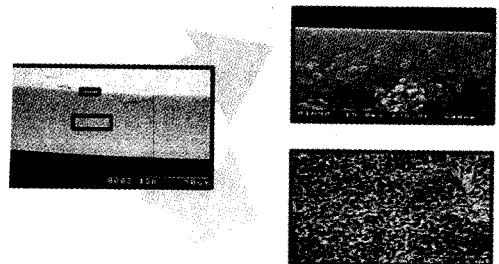
그림 11. 3성분계 상도.

를 나타낼 수 있다(그림 11).

고분자와 용매로 제조된 균일한 고분자 용액 A에 비용매를 첨가하면 고분자 용액의 조성이 변하고 조성 C를 갖게 되면 상분리가 일어나 고분자 희박 및 농후 용액으로 분리된다. 비용매가 고분자 용액으로 점점 이동되어 오면 조성은 D 부근에서 고분자 용액의 흐름이 억제되어 분리막의 구조가 거의 결정되고, 최종적으로 용매가 완전히 제거되어 조성 B를 갖는 분리막이 생성된다<sup>1</sup>(그림 11).

현재 사용되고 있는 분리막은 대부분 침전법으로 제조되고 있는데, 삼성분계의 변수들이 서로 연관되어 각 변수의 영향을 알기가 매우 어렵다.<sup>12-15</sup> 그 중에서도 고분자-용매, 용매-비용매의 상호작용의 크기가 분리막의 구조를 결정하는데 가장 중요한 변수로 알려져 있다.<sup>16-25</sup> 침전법으로 본 연구팀에서 제조한 폴리이미드 비대칭막의 단면 사진을 그림 12에 보였다. 단면의 윗 부분은 여러 개의 작은 고분자 알갱이(nodule)들이 서로 엉겨 있어 표면 기공율이 높아 기체 투과도가 매우 크다. 그리고 아래층은 큰 기공(macrovvoid)이 없고 대신 미세한 기공으로 되어 있고, 이들이 서로 연결되어 기체의 투과 저항을 줄여 좁과 동시에 기계적 강도도 유지해 줄 수 있어 우수한 다공성 지지막 구조의 전형이라 할 수 있다.

분리막은 모양에 따라 평판막과 실판막(hollow



## 6. 기체 분리막 모듈 및 시스템

### 6.1 분리막 모듈

평판이나 실관형으로 제조된 분리막은 모듈이라는 형태로 만들어 실제로 응용된다. 평판형 막은 판틀형(plate-and-frame module) 혹은 나선형(spiral wound module) 모듈로 제조될 수 있다. 판틀형은 연구 등과 같은 특수 목적에서만 사용되고 상업용으로는 사용되지 않고 실제로는 나선형이나 실관형 모듈이 대부분 응용된다. 실관형 모듈의 특징은 단위 부피당 유효 표면적이 매우 큰 장점이 있기 때문에 기체 분리용 모듈로는 가장 우수하다. 나선형 모듈은 판틀형과 실관형 모듈의 중간적 특성을 갖고 있으며, 수처리 분야에 가장 많이 사용되는 형태이다. 따라서 수처리용 및 기체 분리용 분리막을 동시에 생산하기 위해서는 나선형 모듈이 적당하다고 할 수 있다. 표 5에는 이들의 특징을 간단히 요약하였다.<sup>26</sup>

### 6.2 시스템

기체 분리막 시스템은 다른 분리 공정과는 달리 모듈화되어 시스템의 구성이 간단하고 생산량을 필요에 따라 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있다. 분리막 모듈들은 single pass system과 circulation system을 조합하여 사용할 수 있으며, 이들을 직렬 혹은 병렬로 연결하는 cascade system으로 운용할 수도 있다. 그리고 각 단위에서도 cross flow, co-current 그리고 counter-current flow로 운용할 수도 있다.

최근에는 PSA나 분리막 공정과 같이 단독 공정 보다는 두 공정을 서로 융합한 융합 공정(hybrid process)이 경제성이 높은 것으로 알려져 이 분야에 많은 연구가 진행되고 있다.

표 5. 모듈의 특성

	판틀형	나선형	실관형
Packing density (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	200-400	300-900	10,000-75,000
Flux density (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /day)	60-400	90-900	36-2,400
Pressure drop	medium	medium	high
Suspended Solids buildup	low-medium	medium-high	high

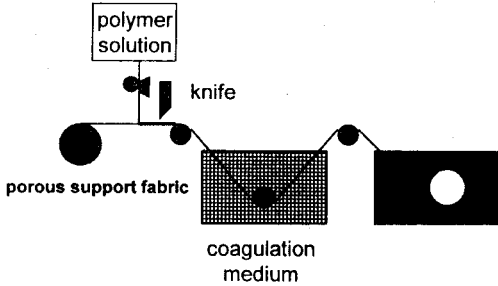


그림 12. 평판막 제조 장치 모식도.

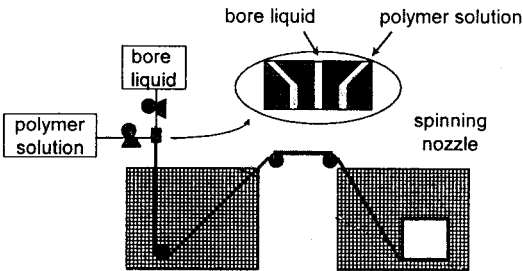


그림 13. 실관막 제조 장치 모식도.

fiber membrane)으로 나누는데 그림 12와 13에 제조 방법에 대한 모식도를 나타냈다.

### 5.2 복합박막 제조

다공성 비대칭막을 제조할 경우 표피층에 기공이 생기는 것을 방지하기 매우 어려워 표면 결합이 생성된다. 표면 결합이 있는 경우 분리 성능을 나타낼 수 없어 비대칭 지지막 위에 제3의 물질로 박막화하여 복합박막을 제조하므로써 분리 성능을 부여한다. 박막화하기 위해서 침지 코팅법(dip-coating), 플라즈마 중합법, 스프레이 코팅법(spray coating) 등이 응용되는데 침지 코팅법이 가장 보편적으로 사용되고 있다.

침지 코팅법은 지지막을 코팅 용액에 일정 시간 담근 후 건조하여 복합박막을 제조하는 방법이다. 이 방법에서 가장 중요한 것은 지지막 표피층의 기공 크기와 이들의 분포도이다. 따라서 얇은 층의 박막을 제조하기 위해서는 무엇보다도 지지막의 제조 기술이 중요하다. 그 이외에도 지지막 소재의 성질, 코팅 용액의 성질, 코팅액의 농도 및 분자량 등도 코팅에 영향을 미친다. 가장 보편적으로 사용되는 코팅 물질로는 실리콘 고무가 있는데, 투과도가 매우 높을 뿐만 아니라 박막 형성능이 좋아 다양하게 사용되고 있다.

## 7. 기체 분리막 응용

분리막 및 모듈 시장은 미국에서 2003년까지 \$16억 정도로 확장될 예정이며, 앞으로 5년간 년 평균 성장률이 8%를 상회할 것이라고 전망되었다.<sup>27</sup>

기체 분리막의 응용은 주로 산소, 질소, 수소, 이산화탄소, 황화수소, 탄화수소 및 수증기의 생산, 분리, 회수, 건조 및 고순도화 등에 사용된다. 1998 미국의 모듈시장은 약 \$0.96억 정도이다.

기체 분리막의 시장 중 약 60%가 공기를 다루고 있는 것으로, 농축 산소나 질소를 생산하는데 응용된다. 특히 분리막을 이용한 농축 질소 생산은 잘 정립된 기술로 인정받아 2000년에는 전체 질소 생산의 10% 이상을 차지할 수 있을 것이라 예측되고 있다.

수소 분리 및 회수는 기체 분리막으로 가장 먼저 상업화된 분야로 전체 기체 분리막 시장의 약 25%를 차지하고 있다. 구체적 응용 예로는 수소/메탄, 수소/석탄가스 그리고 암모니아 합성 가스 혹은 정유 과정에서 나오는 가스로부터의 수소 회수 등이 있다.

최근에는 분리막이 천연가스를 처리하기 위하여 많이 사용되고 있으며, 천연가스 중의 이산화탄소, 물 그리고 다른 산성가스를 제거하는데 이용된다. 이산화탄소는 불연성이라 연소에 불필요할 뿐만 아니라 운송 도중 파이프나 저장용기를 부식시킬 가능성이 있기 때문에 제거가 매우 중요한데, 대부분의 경우 천연가스 유정에서 분리막 장치를 설치하여 제거하고 있다. 아울러 유정에 남아있는 잔존 석유를 효과적으로 생산하기 위하여(enhanced oil recovery) 이산화탄소 분리용 분리막이 응용되고 있다.

Ethylene과 propylene은 석유화합물 중 가장 생산량이 많을 뿐만 아니라 종류별로 분리되어 많은 에너지가 소모되고 있다. 따라서 ethylene과 propylene과 같은 olefin화합물을 효율적으로 분리할 수 있는 새로운 분리 공정 개발에 대한 분위기가 상당히 진척되고 있다. 분리막을 이용한 olefin/paraffin의 분리도 하나의 방안으로 연구되고 있다. 특히 투과 특성을 향상시키기 위하여 고체상에서의 촉진수송 현상을 응용하려는 연구는 매우 주목할 만 하다.

그 이외에도 공기 중에 녹아 있는 휘발성 유기 화합물(VOC; volatile organic compounds)을 제거하거나 반도체 공정에서 사용되는 함불소화합물을 회수하는데에도 응용 가능성이 계속 증가하고 있다.

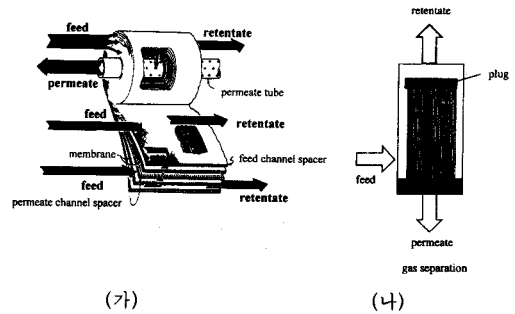


그림 14. 나선형 (가) 및 실관형 (나) 분리막 모듈의 개략도.

분리막 기술은 그 동안 많은 발전을 해 왔으며, 기존의 분리막의 약점을 보완해 줄 수 있는 새로운 기술이 계속 개발되고 있어 응용 전망은 매우 밝다고 하겠다. 특히 기존의 분리 공정과의 융합(hybrid)을 통해 효율성을 더욱 증가시킬 수 있을 것이다.

## 참 고 문 헌

1. D. R. Lloyd(ed.), "Materials Science of Synthetic Membranes", ACS Symposium Series 269, American Chemical Society, Washington, D.C., 1985.
2. W. R. Vieth, "Diffusion in and through Polymers", Oxford University Press, NY, 1991.
3. R. E. Kesting and A. K. Fritzsche, "Polymeric Gas Separation Membranes", Wiley, NY, 1993.
4. D. R. Paul and Y. P. Yampolskii(ed.), "Polymeric Gas Separation Membranes", CRC Press, Boca Raton, 1994.
5. L. Robeson, *J. Memb. Sci.*, **62**, 165 (1991).
6. J. Y. Park and D. R. Paul, *J. Memb. Sci.*, **125**, 23 (1997).
6. R. Singh, *CHEMTECH*, April, p. 33 (1998).
7. B. D. Freeman, *Macromolecules*, **32**, 375 (1999).
8. W. J. Koros, G. K. Fleming, S. M. Jordan, T. H. Kim and H. H. Hoehn, *Prog. Polym. Sci.*, **13**, 339 (1988).
9. J. M. S. Henis and M. K. Tripodi, *J. Memb. Sci.*, **8**, 233 (1981).
10. D. R. Lloyd, A. Laxminarayan, K. S. McGuire, and S. S. Kim, *Polymer*, **35**, 3060 (1994).
11. S. W. Song and J. M. Torkelson, *J. Memb. Sci.*, **98**, 209 (1995).
12. Y. S. Kang, H. J. Kim, and U. Y. Kim, *J. Memb. Sci.*, **60**, 219 (1991).
13. J. Won, Y. S. Kang, H. C. Park, and U. Y. Kim, *J. Memb. Sci.*, **145**, 145 (1998).



14. C. A. Smolders, A. J. Reuvers, R. M. Boom, and I. M. Wienk, *J. Memb. Sci.*, **73**, 259 (1992).
15. R. M. Boom, I. M. Wienk, T. van den Boomgaard, and C. A. Smolders, *J. Memb. Sci.*, **73**, 277 (1992).
16. A. J. McHugh and D. C. Miller, *J. Memb. Sci.*, **105**, 121 (1995).
17. B. F. Barton, J. L. Reeve, and A. J. McHugh, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **35**, 569 (1997).
18. S. P. Nunes, *TRIP*, **5**(6), 187 (1997).
19. S. P. Nunes and T. Inoue, *J. Memb. Sci.*, **111**, 93 (1996).
20. Y. Termonia, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **33**, 279 (1995).
21. P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg, and J. Feijen, *J. Memb. Sci.*, **117**, 1 (1996).
22. S.-G. Li, T. van den Boomgaard, C. A. Smolders, and H. Strathmann, *Macromolecules*, **29**, 2053 (1996).
23. S. A. McKelvey and W. J. Koros, *J. Memb. Sci.*, **112**, 29 (1996).
24. I. Pinnau and W. J. Koros, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **31**, 419 (1993).
25. I. Pinnau and W. J. Koros, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1491 (1991).
26. I. Cabasso, "Membranes", in "Ency. of Polym. Sci. and Eng.", 2nd ed., Wiley, 1987.
27. A. Crull, "Applications for Membrane Technology", in *The 16th Annual Membrane Technology/Separations Planning Conference*, 1998.