

세라믹 멤브레인의 나노구조 제어 및 응용

이 혜 련 · 서 봉 국[†] · 최 용 진*

한국화학연구원 자원분리회수연구그룹, *동의대학교 화학공학과
(2012년 4월 15일 접수, 2012년 4월 26일 수정, 2012년 4월 27일 채택)

Control of Nano-Structure of Ceramic Membrane and Its Application

Hye Ryeon Lee, BongKuk Seo[†], and Yong-Jin Choi*

Resource Separation & Recovery Research Group, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea

(Received April 15, 2012, Revised April 26, 2012, Accepted April 27, 2012)

요 약: 내열성, 용매 저항성의 특징을 갖는 다공성 세라믹 소재를 이용한 무기 멤브레인이 기체분리(수소 분리, 이산화탄소 분리 등), 액체 분리(수처리, 폐수처리, 유기용매 분리 등) 등 여러 가지 분야로 그 응용이 확대되고 있다. 본 논문에서는 다공성 세라믹 멤브레인의 소재, 제조 방법에 따른 멤브레인의 구조 제어 및 성능 평가에 관한 연구를 소개하고, 멤브레인의 세공 크기에 따른 구조, 멤브레인의 특성을 이용한 여러 가지 기체 분리 및 액체 분리에 관한 연구 동향을 정리하였다.

Abstract: Amorphous ceramic membranes have been developed for gas phase separation and liquid phase separation (water treatment, wastewater treatment and separation of organic solvent or compounds) because of their thermal stability and solvent resistance. In this paper, ceramic membranes were categorized by membrane pore size and materials, and summarized for hydrogen separation, carbon dioxide separation, membrane reactor, pervaporation and water treatment with membrane structure and properties.

Keywords: ceramic membrane, gas separation, nano-pore control, membrane reactor, water treatment

1. 서 론

혼합물 분리정제를 위한 선택 투과성 멤브레인은 소재에 따라서 고분자 멤브레인, 무기 멤브레인, 유무기 복합 멤브레인, 구조에 따라서는 대칭성과 비대칭성 멤브레인 등으로 분류할 수 있다. 대칭성 멤브레인은 또 다공성과 비다공성으로 나눌 수 있다[1]. 다공성 세라믹 소재 멤브레인의 경우, 고분자 소재의 멤브레인보다 내열성, 내구성, 내화학성 등에서 우수한 특성을 기대할 수 있다. 지금까지는 각종 고분자 소재의 멤브레인이 주로 개발되고 상용화되어 왔지만, 최근에는 기체 및 수처리 등의 분야에서 세라믹 소재 멤브레인 적용에 대한 관심이 증가하고 있다. 세라믹 멤브레인의 실용화를

위해서는 나노 기공 구조를 정밀하게 제어하는 것이 중요하며, 나노 또는 그 이하(sub-nanometer)의 세공 크기를 가지는 세라믹 박막은 원하는 분자를 크기에 따라 선택적으로 투과하는 기체 분리용 멤브레인으로 이용할 수 있다. 이러한 목적으로 개발된 마이크로 기공(microporous) 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 제올라이트와 같은 세라믹 멤브레인의 기공 제어 관련 연구가 오랫동안 시도되어 왔다.

세라믹 멤브레인의 부서지기 쉬운(brittle) 결점 때문에 모듈화 및 실용화에 어려운 점들이 있었지만, 최근 파인 세라믹(fine ceramics) 분야의 진전과 함께 기체 분리용 세라믹 멤브레인에 대한 관심이 높아지면서 관련 연구가 증가하고 있으며, 시장의 확대와 함께 크게 발전할 수 있을 것으로 기대된다. 본 총설 논문에서는 세라믹 멤브레인의 나노 기공 구조제어 연구 동향 그리

[†] 교신저자(e-mail: bksea@kriict.re.kr)

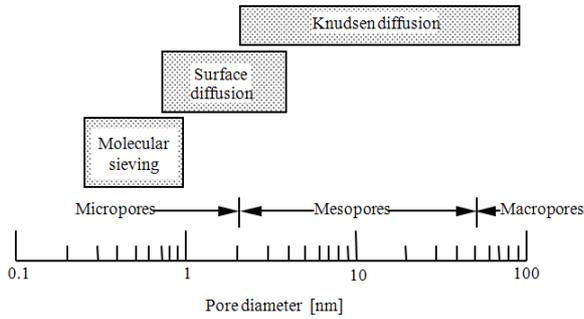


Fig. 1. Relationship between pore size and permeation mechanism.

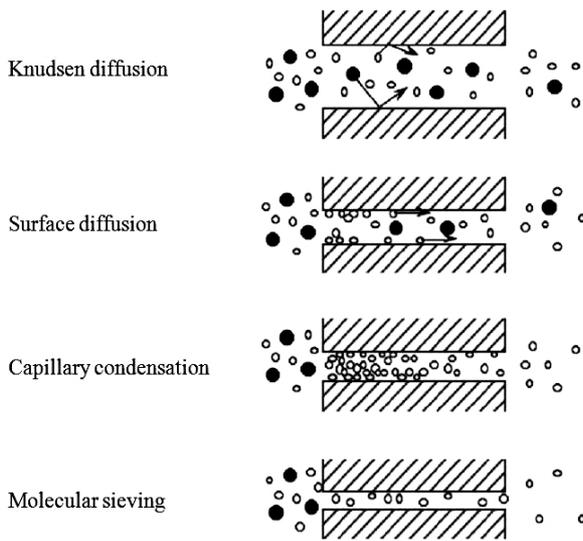


Fig. 2. Flow of molecules in a porous membrane.

고 그 응용 분야 및 향후 전망 등에 관해서 서술하였다.

2. 다공성 세라믹 멤브레인

세공의 크기(d_p)는 IUPAC의 정의에 따라 마이크로(micropore, $d_p < 2$ nm), 메조(mesopore, $2 \text{ nm} < d_p < 50$ nm), 마크로(macropore, $d_p > 50$ nm)로 구분되며, 기체 분자는 세공의 크기 또는 표면 특성에 따라 Knudsen 확산, 표면 확산(surface diffusion), 분자체(molecular sieve) 영역에서의 활성화 확산(activated diffusion) 등에 의해 세공을 투과한다. 세라믹 멤브레인의 세공 크기와 기체 투과 메커니즘의 관계를 Figs. 1과 2에 나타냈다[1].

Knudsen 확산 영역에서는 가벼운 분자가 먼저 투과하게 되며, 투과 속도는 높지만 이론적 분리 계수 이상의 분리 성능을 기대하기는 어렵다. 분리 성능을 향상시키기 위해서는 세공 크기 및 세공 구조 제어, 세공 표면 개질 등이 이루어져야 한다. Table 1에는 기체 분자 크기(kinetic diameter) 및 Knudsen 확산에 의한 이론적 분리계수를 나타내었다. CO₂와 CH₄ 분리의 경우를 보면, CH₄이 CO₂보다 크지만 Knudsen 확산 영역에서는 분자량이 가벼운 CH₄이 1.66배 빨리 투과한다.

표면 확산은 분자와 세공간의 흡착성(chemical affinity)에 의해 세공 벽에 흡착되어, 표면을 따라 투과하는 메커니즘이다. 응축성 기체에서 주로 관찰되며, 흡착 분자가 세공내에서 응축될 경우, 모세관 응축(capillary condensation)에 의한 분리가 일어난다. 온도가 높아지면 흡착성의 저하로 투과 속도가 감소하는 경향을 나타낸다.

분자체(molecular sieving) 효과는 분자 크기에 따라

Table 1. Separation Factors by Knudsen Diffusion and Molecular Size

A \ B		Separation factor, (A/B) ^a [-]					Molecular size ^b [nm]
		H ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	
H ₂		-	4.69	3.74	2.83	4.69	0.26
CO ₂		0.21	-	0.80	0.60	1.00	0.33
N ₂		0.27	1.25	-	0.76	1.25	0.36
CH ₄		0.35	1.66	1.32	-	1.66	0.38
C ₃ H ₈		0.21	1.00	0.80	0.60	-	0.43

a. Separation factor by Knudsen diffusion, $(A/B)=[(Mw.)_B/(Mw.)_A]^{1/2}$ in where $Mw.$ is molecular weight.

b. Molecular size based on Lennard-Jones potential (Breck, 1974).

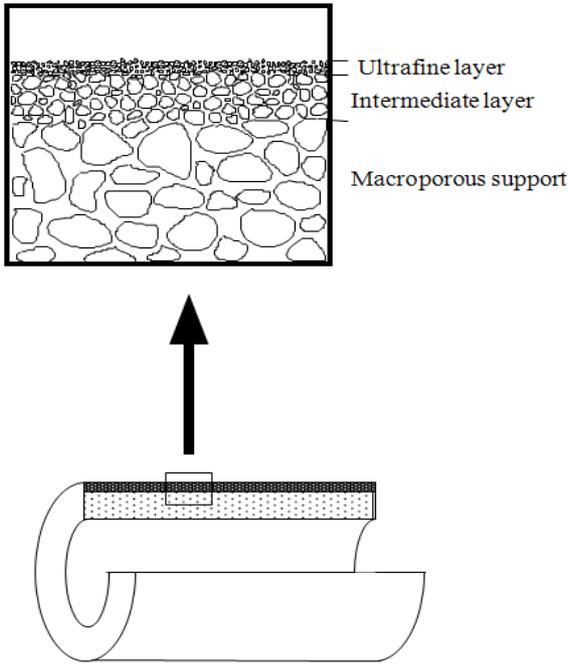


Fig. 3. Architecture of an asymmetric composite membrane.

분리하는 메커니즘으로 세공 크기가 분자 크기 수준까지 접근했을 때 나타난다. 세공 크기보다 큰 분자는 전혀 투과하지 않으므로 분리 계수 측면에서는 가장 이상적이지만, 투과 속도가 너무 낮다. 다공성 마이크로 기공의 세라믹 멤브레인에서 gas translation model에 따른 기체 투과도는 식 (1)과 같다[2,3]. 이 영역에서는 투과 속도가 온도에 따라 증가하여 활성화 에너지 (+) 값을 가지게 되어, 투과 속도가 $\exp(-E/RT)$ 에 비례하는 활성화 확산을 나타낸다. 많은 경우, 멤브레인의 세공 크기 분포에 의해 서로 다른 투과 메커니즘이 동시에 작용하게 된다.

$$P_i = \frac{k_o}{\sqrt{MRT}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

기체 분리용 세라믹 멤브레인 소재로서 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아 및 제올라이트가 주로 연구되고 있다. 이러한 멤브레인이 우수한 분리 성능을 가지기 위해서는 다음과 같은 조건이 만족되어야 한다. 즉, i) 박막화에 의한 투과 속도 증대, ii) 결함(defect or pinhole)이 없는 양질의 분리 층, iii) 균일한 세공 분포, iv) 투과 저항이 거의 없는 지지체, v) 내구성 및 화학

적 안정성이 요구된다. 이러한 조건을 고려하면서 동시에 분리 층의 기계적 물성을 보완하기 위해, 다공성 지지체(porous support)에 분리용 멤브레인을 코팅하여 복합화 하는 것이 일반적이다. 이때, 멤브레인과 지지체의 열팽창 계수 차이에 의해 고온에서 복합 재료의 안정성이 저하될 우려가 있으므로, 열팽창에 따른 응력을 최소화할 수 있는 재료의 선택이 필요하다. 다공성 지지체로는 5~200 nm의 세공을 가지는 알루미늄이나 또는 vycor glass가 주로 이용되고 있으며, 세공 크기 및 분포를 제어하기 위해 중간층(intermediate layer)을 도입하는 경우도 있다. 최근에는 모듈화를 고려하여 금속 소재의 다공성 지지체를 이용하기도 하는데, 기공 크기 및 분포 등으로 인해 나노 수준의 기공제어가 보다 복잡하고 어렵다. Fig. 3에 다층 복합화한 분리용 멤브레인(asymmetric composite membrane) 설계를 위한 개념도를 나타내었다.

대표적인 멤브레인 지지체인 Corning사의 다공성 vycor glass는 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O(-Al}_2\text{O}_3)$ 계 glass를 400°C 이상의 고온에서 열처리에 의해 SiO_2 와 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 상으로 분상 용출시켜 제조한 것으로, 3~4 nm의 비교적 균일한 세공 분포를 보인다. 다공성 알루미늄 지지체는 알루미늄 미립자에 디메틸 포름아미드(dimethylformamide)와 폴리술폰(polysulfone)을 첨가한 슬러리로부터 압출 성형 후 소성하여 제조하는데, vycor glass보다 세공이 크고 넓은 분포를 가져 분리층을 코팅하는 데 어려움이 있지만 vycor glass보다 제조 비용이 낮다.

멤브레인의 선택적 분리 성능뿐만 아니라 그 재료의 열적, 기계적, 화학적 안정성도 실용성의 관점에서 중요하다. 재료의 안정성을 향상시키기 위해 미립자로부터 치밀한 소결체를 합성할 필요가 있으나, 멤브레인의 투과 성능을 저하시키는 문제가 있다. 일반적으로 세라믹은 높은 융점을 가지는 내열성이 우수한 재료이지만, 분리용 세라믹 멤브레인은 많은 마이크로 기공을 형성하기 위해 미립자로 구성된 소결 재료이므로 융점의 1/2 또는 1/3을 넘어서면서 입자가 성장하기 시작한다. 즉, 고온이 되면 소결에 의해 입자가 성장하여 세공 크기 증대 및 기공률 감소가 일어나고, 세라믹의 결정 구조 변화도 발생한다. 예를 들면, 500°C에서 소성한 알루미늄은 γ 상이지만, 850°C 이상이 되면 세공의 구조적 변화와 함께 δ 상으로의 상변화가 일어나 분리용 멤브레인으로 사용하기 어렵다. 세라믹 재료의 내부식성은 산성, 염기성 가스 이외에도 할로젠, SO_2 와 같은 반

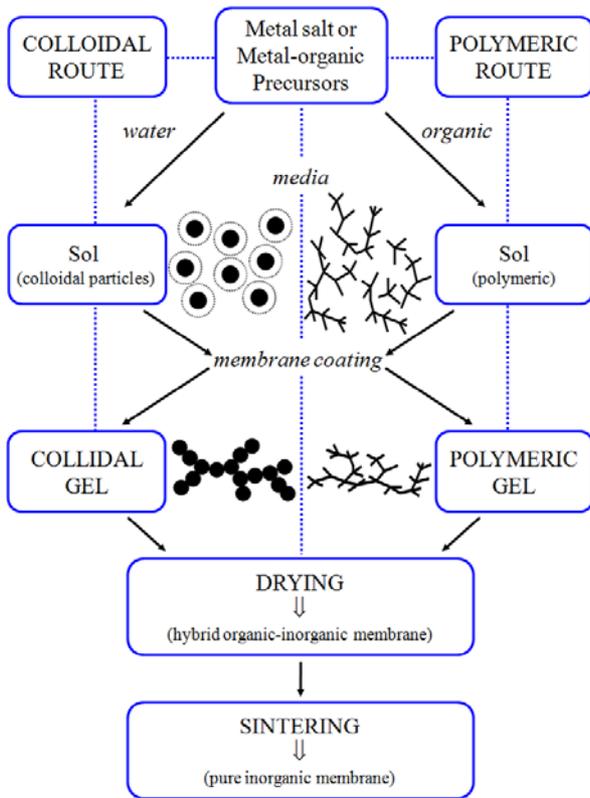


Fig. 4. Diagram of the two sol-gel routes used in inorganic membrane preparation.

응성 가스에 대한 안정성도 요구된다.

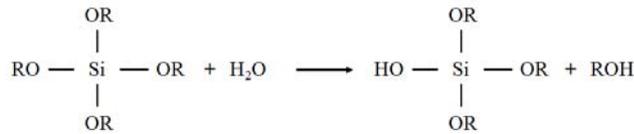
3. 세라믹 멤브레인 나노 구조 제어

세라믹 멤브레인의 선택 투과 성능 발현을 위해, 대표적인 나노 기공 구조제어 기법으로는 졸-겔법(Sol-gel), 기상 화학 증착법(chemical vapor deposition, CVD)이 있다.

3.1. 졸-겔법(Sol-gel)

다공성 실리카 멤브레인은 금속옥사이드(metal oxide)와 복합형옥사이드(composite oxide)를 이용하여 졸-겔법으로 제조할 수 있다. 졸-겔법은 Fig. 4에서 나타내는 바와 같이 고분자 졸-겔(polymeric sol-gel)법과 콜로이드 졸-겔(colloidal sol-gel)법으로 나눌 수 있다. 유기 또는 무기 금속 화합물이 Fig. 5에 표시된 것처럼 가수분해와 중합반응을 동시에 일으키면서 금속 산화물 또는 수산화물의 미립자가 용해된 졸 상태로 합성한 후, 졸을 딥코팅(dip-coating) 또는 스핀코팅(spin-coating)에 의해 지지체에 박막화하여 건조, 가열 과정을 거쳐 다공성 지지체 표면에 고체 산화물 멤브레인을 제조하는 방법이다[6-10]. 콜로이드 졸-겔법에서는 고분자 졸-겔법과 비교하였을 때 가수분해와 중합반응이 매우 빠르게 진행이 되기 때문에 가수분해 반응이 충분히 일어나

Hydrolysis:



Condensation:

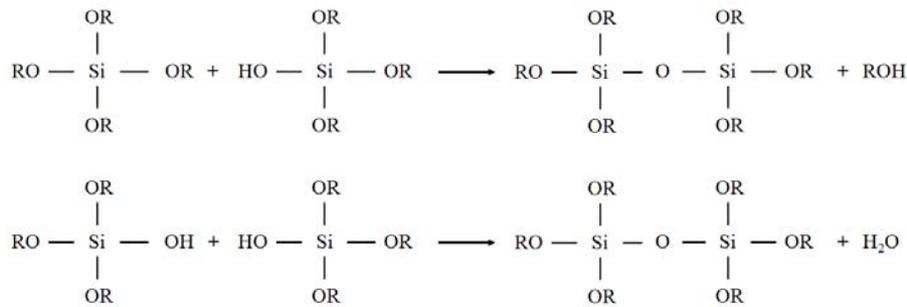


Fig. 5. Hydrolysis and condensation reaction of an alkoxide precursor.

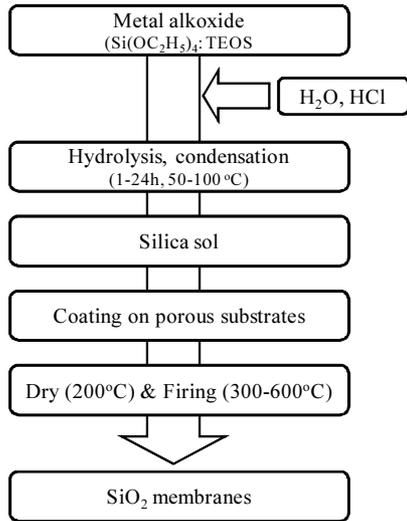


Fig. 6. Process of preparation of silica sols and silica membranes.

고 그 결과 많은 가지형 고분자(branched polymer)가 형성이 된다. 또 빠른 중합반응으로 부분적인 성장 또는 침전을 형성하게 되는 경우가 발생한다. 반면에 고분자 졸-겔법에서는 가수분해 및 중합반응 속도가 느려서 선형 무기 고분자를 형성하게 되고 겔화 과정에서 형성된 고분자형태의 졸 또는 겔은 네트워크 구조를 보인다. 그러므로 멤브레인의 세공 크기는 졸의 크기에 의하여 조절이 가능하게 된다. 즉, 콜로이드 입자 사이의 인터파티클의 기공(interparticle pore)과 고분자 내의 네트워크 기공에 의하여 멤브레인의 기공의 크기를 조절할 수 있게 된다. 졸-겔법에 의하여 제조된 멤브레인의 경우 그 세공의 크기는 1 nm에서 50 nm 사이를 갖는다고 보고 되고 있다[6].

Fig. 6은 대표적인 다공성 세라믹 멤브레인 소재인 실리카 멤브레인의 제조과정을 나타낸다[6]. 실리카 멤브레인에서 가장 일반적으로 사용되는 실리카 전구체(precursor)는 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane, TEOS)으로 TEOS와 에탄올 혼합액에 염산 또는 질산 수용액을 첨가하면서 1~24시간 동안, 50~100°C에서 가수분해 및 중합반응을 하여 실리카 졸을 얻게 된다. 실리카 졸의 크기는 TEOS, 물, 산축매의 농도에 의하여 수 나노미터에서 수십 나노미터 사이로 조절할 수 있다.

멤브레인 표면의 결함(crack)을 없애기 위해서는 코팅-건조-소결(coating-drying-calcination) 과정을 3~4회 이상 반복하여야 한다. 졸-겔법의 장점은 저온에서 합

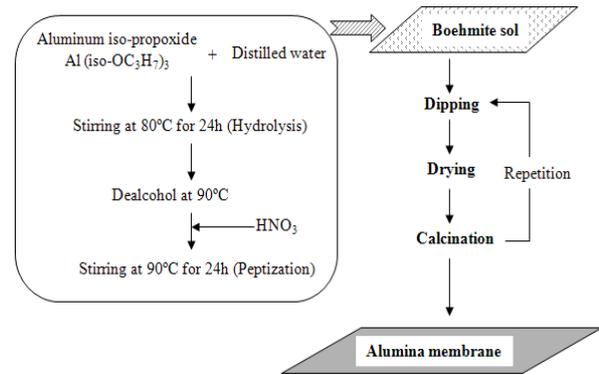


Fig. 7. Procedure for γ -alumina membrane preparation by sol-gel method.

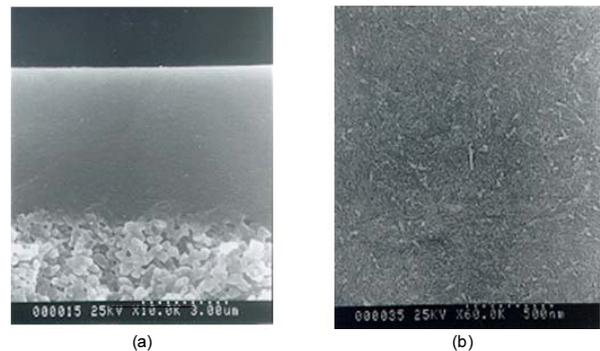


Fig. 8. SEM image of γ -alumina membrane formed on a porous α -alumina support tube. (a) fractured section, (b) top surface.

성이 가능하며, 다성분 박막 및 그 구조 제어가 용이하고, 멤브레인의 대면적화가 가능하다. 알루미늄이소프로폭사이드(aluminum isopropoxide)를 원료로 하여 졸-겔법에 의해 γ -알루미나 멤브레인을 합성하는 과정과 750°C에서 열처리한 멤브레인의 단면을 Figs. 7와 8에 각각 나타내었다. γ -알루미나 층의 두께는 5 μm 이하의 박막으로 균일하게 결합없이 형성되었으며, BET법에 의해 측정된 평균 세공 크기는 6~8 nm이었다. 졸-겔법을 이용하면, 10 nm 내외의 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 입자를 합성하여 5 nm 내외의 세공을 가지는 멤브레인을 제조할 수가 있다. 졸-겔법에 의해 합성한 고분자형태의 실리카 졸을 메조 기공 크기를 갖는 지지체에 코팅하여 제조한 멤브레인은 일반적으로 높은 기체 투과도를 나타낸다. Burggraaf 그룹은 4~10 nm의 메조포러스 γ -알루미나에 TEOS로부터 합성한 실리카 졸을 60~100 nm의 두께로 코팅하여 분리 계수를 향상시킬 수 있었다[8].

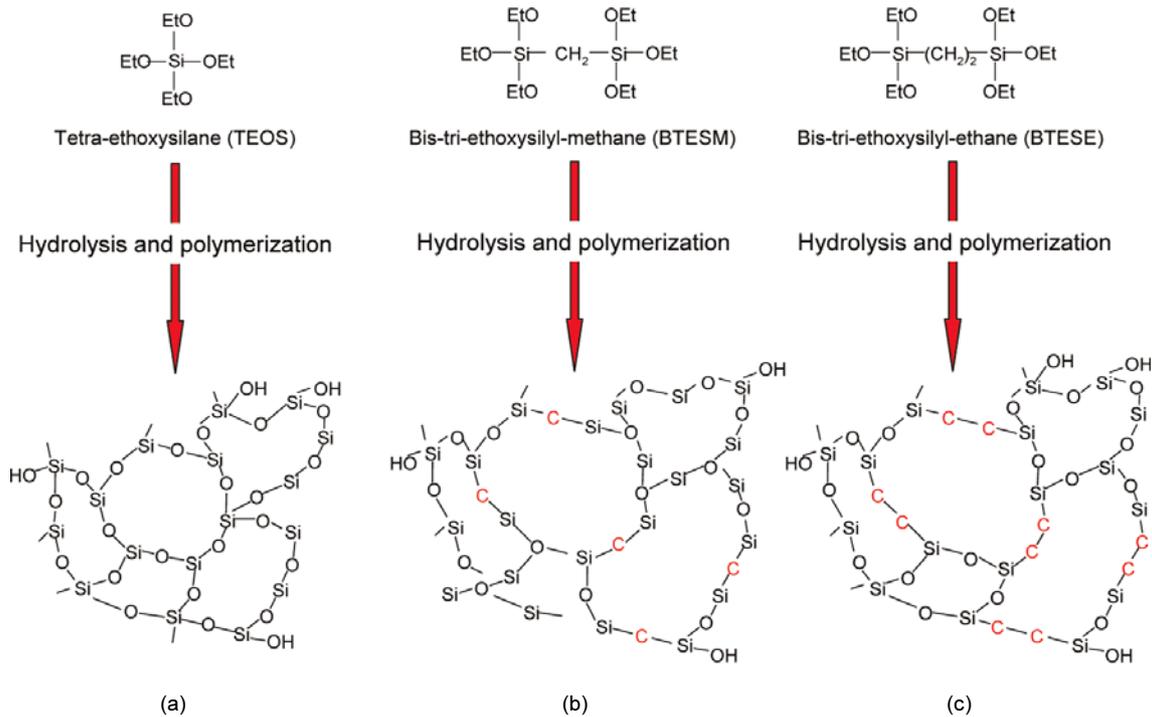


Fig. 9. Schematic images of amorphous silica networks derived by (a) TEOS, (b) BTESM, and (c) BTESE[22].

Lange 그룹이 합성한 실리카 멤브레인은 H_2 , CO_2 , CH_4 를 선택적으로 분리 투과하였으며, 200°C 에서 H_2 투과 속도가 $10^{-6} \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ 이상이였다[9,10]. 질소에 대한 수소 분리계수는 10 정도로 낮았지만, CH_4 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 에 대해서는 각각 50과 200정도의 분리 계수를 나타냈다. 그리고 졸-겔법에 의해 α -알루미나에 합성한 다층 구조 실리카 멤브레인을 이용하여 프로판과 프로필렌의 분리를 시도하였으나, $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 의 Knudsen 분산에서의 분리계수인 1.02과 거의 비슷한 결과를 보였으며 그 분리 계수가 2를 넘지 못했다.

많은 연구자들이 기체분리나 투과증발(pervaporation)에 그 초점을 맞춰 실리카 멤브레인에 관한 연구를 수행하고 있으나, 실리카 멤브레인에서는 두 가지 문제점을 가지고 있다. 다공성 실리카 멤브레인의 내수열성(hydrothermal stability)과 실리카 네트워크 내의 세공의 조절의 어려움이 그것이다. 일부 연구자들은 실리카 멤브레인의 내수열성을 향상시키기 위하여 무기-유기 복합막에 관한 연구보고를 했다[11-16]. 먼저 내수열성 향상을 위한 방법으로 소수성 유기 구조를 갖는 전구체인 메틸트리에톡시실란(methyltriethoxysilane, MTES)를 TEOS에 첨가하여 실리카 졸을 만든 후 질소 분위기하에서

소결을 하여 소수성 특징을 보이는 유기 작용기(organic functional group)가 수증기의 흡수를 막는 역할을 하게 하는 방법을 들 수 있다[11-13]. de Vos 등은 처음으로 TEOS에 MTES를 혼합하여 TEOS/MTES가 공중합된 소수성의 실리카 멤브레인을 제조하는 데 성공하였다[11]. 메틸 그룹이 실리카 네트워크에서 표면의 실란올 그룹을 제거하여 그 결과 TEOS 멤브레인과 비교하였을 때 소수성질을 갖고 있음을 보고하였다. 그리고 네덜란드 Twente 대학의 연구그룹에서는 비스트리에톡시릴에탄(bis(triethoxysilyl) ethane, BTESE) 또는 비스트리에톡시릴메탄(bis(triethoxysilyl) methane, BTESM)처럼 전구체 자체에 탄소 원자를 가지고 있는 실리카 전구체를 이용한 소수성 실리카 멤브레인에 관한 연구 결과를 보고 하였다[14-16].

일반적인 TEOS-실리카 멤브레인의 경우 약 0.3 nm 정도의 세공 크기를 보이는데 이것은 수소(0.289 nm) 분리에 적합함을 보이나 질소(0.364 nm), 이산화탄소(0.33 nm)의 경우에는 분리가 어려운 경우를 종종 보인다. 이러한 실리카 멤브레인의 문제점을 해결하기 위한 방법으로 실리카 멤브레인의 세공의 크기를 조절하는 방법이 제안이 되고 있다. 졸 합성 과정에서 중합 속도 및

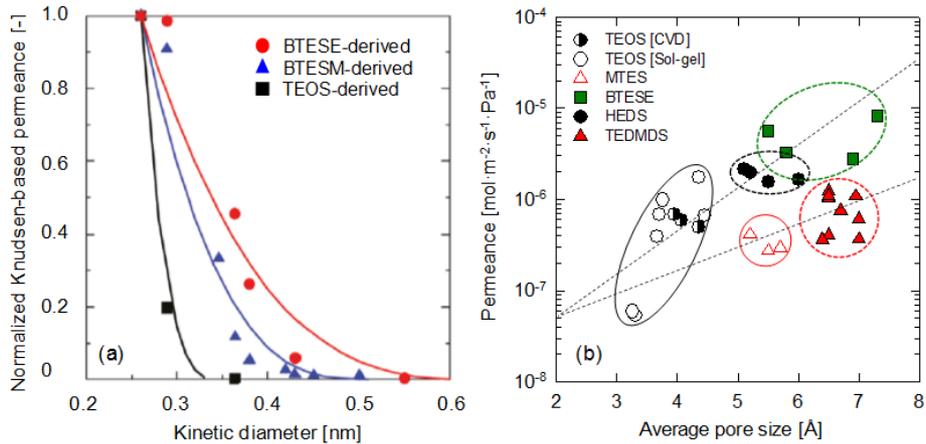


Fig. 10. (a) The NKP curves for BTESE, BTSEM and pure silica membranes and (b) comparison of H₂ permeance for various silica membranes and their average pore size by the NKP at 200°C[24].

농도와 같은 조건에 의해 입자 크기를 적절히 제어하거나, 열처리 온도를 변화시킴으로써 멤브레인의 세공을 제어할 수 있는데 실리카 멤브레인의 세공 크기를 조절하는 방법에는 2가지가 있다. 졸에 고분자 또는 유기그룹을 갖는 실리카 전구체를 첨가하면 소성시에 템플레이트(template)로 작용하여 세공 구조를 효과적으로 제어할 수 있다. 이러한 방법을 템플레이트법(template technique)이라고 한다[17-19]. 1995년에 처음으로 Brinker의 연구 그룹에서 템플레이트법을 이용하여 CO₂ 멤브레인에 관한 연구를 보고 하였다. CO₂/CH₄의 분리계수가 70이고 CO₂의 투과도는 ~10⁻⁷ molm⁻²s⁻¹Pa⁻¹인 TEOS/MTES 실리카 멤브레인을 제조하는 데 성공하였다[17].

실리카 멤브레인의 세공의 크기를 조절하는 다른 방법으로는 최근에 일본 히로시마 대학의 Tsuru 그룹에서 제안한 스페이서법(spacer technique)이 있다[20-24]. 일반적인 실리카 멤브레인의 제조에 사용되는 전구체가 Si 원자가 1개인 TEOS를 기본 실리카로 사용하지만, 스페이서법에서는 Si-R-Si 구조의 실리카 구조를 이용하게 된다. Si-R-Si 구조의 실리카 전구체를 브리지알콕사이드(Bridged alkoxide)라고 하며 Fig. 9는 브리지알콕사이드를 이용한 스페이서법의 개념을 나타낸다. Fig. 9에서 보는 것처럼 Si 원자 사이의 R에 의하여 실리카 네트워크의 세공 크기의 조절이 가능함을 알 수 있다. Kanezashi는 BTESE과 BTSEM를 이용하여 실리카 멤브레인을 제조하여 수소의 투과도가 1-10 ×

10⁻⁶ molm⁻²s⁻¹Pa⁻¹인 실리카 복합막을 제조하는 데 성공하였다. BTSEM을 이용한 실리카 멤브레인의 경우 프로필렌의 투과도가 50°C에서 6.32 × 10⁻⁷ molm⁻²s⁻¹Pa⁻¹, 프로필렌/프로판의 분리계수가 8.8로 기존의 실리카 멤브레인보다 큰 분리계수를 보였다. Lee 등은 Si-O-Si의 기본 구조를 갖는 디실록산 알콕사이드를 스페이서법에 적용하였다. Si-O-Si의 기본 구조에 여섯 개의 에톡시 그룹으로 이루어진 헥사에톡시디실록산(hexaethoxydisiloxane, HEDS, Si-O-Si 기본구조)과 Si-O-Si의 기본 구조에 4개의 에톡시와 2개의 메틸 그룹을 갖는 테트라에톡시디메틸디실록산(tetraethoxydimethyl disiloxane, TEDMDS, CH₃-Si-O-Si-CH₃ 기본구조)을 이용하여 실리카 멤브레인을 제조하는 데 성공하였다. Fig. 10 (a)[22]에 normalized Knudsen-based permeance (NKP)법[23, 24]을 이용하여 BTESE, BTSEM의 세공 크기를 TEOS를 이용한 실리카 멤브레인과 비교하였다. 200°C에서 각 멤브레인의 기체 투과도를 이용한 NKP 계산 결과, BTSEM 멤브레인의 세공 크기는 TEOS 멤브레인과 BTESE 멤브레인의 중간 정도임을 알 수 있었다. Fig. 10(b) [24]에는 스페이서법을 이용하여 제조한 멤브레인의 200°C에서의 수소 투과도와 NKP법에 의하여 계산된 실리카 멤브레인의 세공 크기를 비교하였다[24]. Fig. 10을 통하여 TEOS나 MTES 같은 Si가 1개로 이루어진 실리카 전구체를 이용한 실리카 멤브레인보다 스페이서법에 의하여 제조된 실리카 멤브레인보다 낮은 수소투과도와 작은 세공 크기를 갖고 있음을 알 수 있다.

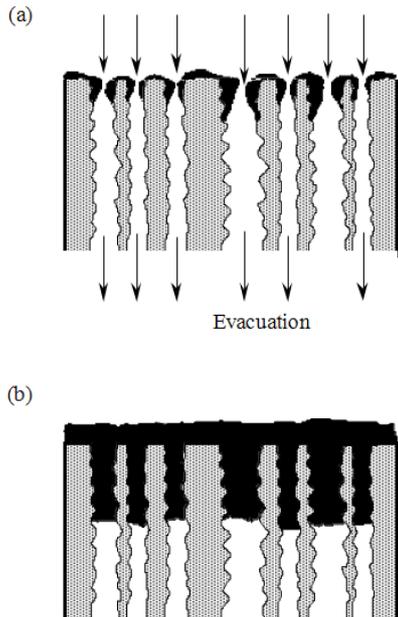


Fig. 11. Pore plugging model by CVD with forced cross-flow.

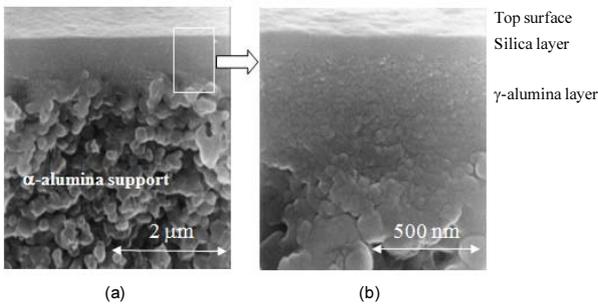


Fig. 12. SEM image of silica membrane formed in γ -alumina coated α -alumina support tube by CVD with forced cross-flow.

3.2. 기상 합성법(Chemical Vapor Deposition, CVD)

기상 화학 증착법은 전구체를 고온에서 열분해하여 다공성 지지체에 멤브레인을 합성하는 방법으로, 졸-겔법에 비해 비교적 공정이 간단하고 보다 고순도의 균질한 박막을 합성할 수 있다. 세공 크기를 제어하기 위해 다공성 지지체의 세공 양측에서 기상 원료를 도입하여 세공 내에서 반응하여 석출시키는 방법이 이용되어 왔다. 이 방법은 vycor glass와 같이 균일한 크기의 세공을 가지는 지지체에 대해서는 효과적이지만, 세공 분포가 있는 큰 세공을 가지는 지지체의 경우, 반응 기체가

큰 세공으로 빠져나가거나 약간의 압력 변동에 의해 일방적으로 통과하여 균일한 멤브레인을 합성하기가 어렵다. 그래서, 세공 크기의 분포가 존재하는 경우, 지지체의 한쪽을 감압(evacuation)하여 세공 양측에 압력차를 발생시킴으로써 기상 원료를 강제적으로 세공을 통과하도록 하여 세공 내측에서 반응 석출시키는 강제 유동(forced cross-flow) CVD법을 이용할 수 있다. 반응 초기에는 작은 크기의 세공이 먼저 막히고, 그 다음에 큰 세공이 차례로 막히게 된다. 일단 막힌 세공으로는 반응물이 흐르지 않으므로 층이 쌓이지 않아 박막화할 수 있어 투과 성능이 우수한 멤브레인을 합성할 수 있다. 강제 유동 CVD법의 개념도와 이 방법에 의해 알루미늄 나노튜브에 합성한 실리카 멤브레인을 Figs. 11과 12에 각각 나타내었다. Sorita 등은 TEOS의 열분해 반응 메커니즘을 다음과 같이 제안하였다[25].



Gavalas 그룹이 TEOS의 CVD법을 이용하여 vycor glass에 수소 선택성이 우수한 비정질 실리카 멤브레인의 합성에 성공한 이후[26], CVD법에 의한 멤브레인 제조가 많이 연구되었다. vycor glass에 합성한 실리카 멤브레인은 $10^{-8} \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ 의 수소 투과 속도와 500~1,000 정도의 H_2/N_2 분리 계수를 보였다. 수소 선택 투과도를 향상시키기 위해, 다공성 지지체에 탄소베리어(carbon barrier)를 도입하거나, 기상 원료 가스 및 반응 시스템의 변화 등을 시도한 연구 결과들도 있다 [27-29]. 또한, 졸-겔법에 의해 합성한 멤브레인에 잔존하는 메조크기의 기공을 제거하기 위해 CVD법을 적용하여, 수소 투과 속도와 분리계수를 각각 $10^{-7} \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ 과 500~1000 정도로 개선하였다. Morooka 그룹은 강제 유동 CVD법에 의해 다공성 α -알루미나 튜브에 실리카 멤브레인을 합성하여, 물의 열화학적 분해에 의한 수소에너지 생산 공정에 적용하여 그 실용화 가능성을 확인하였다[30]. 강제 유동 CVD법으로 합성한 실리카 멤브레인의 수소 투과 속도는 600°C 에서 각각 $5 \times 10^{-7} \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ 및 H_2/N_2 분리계수는 1,000 이상이었다. 이 방법은 멤브레인의 세공 분포를 효과적으로 줄일 수 있었으며, 결함 없이 균일한 박막을 합성함으로써 멤브레인의 기체 선택 투과 성능을 개선하였다. 또

한, γ -알루미나 중간층을 도입하여 투과 속도를 향상시킬 수 있었고, 실리카 전구체의 종류에 따라 세공 크기를 적절하게 제어함으로써 분자체 효과를 실현할 수 있었다[31].

4. 세라믹 멤브레인의 응용

4.1. 수소 분리회수

고온에서 열 손실 없이 기체를 분리 회수할 수 있으면 에너지 측면에서 매우 유리하므로, 석유화학 및 관련 화학 공정에서 수소, 메탄 등과 같은 각종 가스를 분리 정제하는 데 있어서 세라믹 멤브레인이 유용하게 응용될 수 있을 것으로 기대된다. 특히, 수소는 석유화학 공정에서 필수적인 원료이며, 향후 새로운 에너지원으로 수소 생산 및 활용 연구가 활발하므로, 수소 분리 정제에 세라믹 멤브레인의 적용이 유망하다. 고온 수소 기체 분리용으로 마이크로 기공의 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아 소재 멤브레인이 있으며, 이 중에서도 실리카 멤브레인이 가장 많이 연구 개발되어 왔으며, 최근에는 제올라이트 멤브레인이 큰 관심을 끌고 있다. 수소의 용해-확산 메커니즘을 이용하는 팔라듐 멤브레인은 우수한 수소 선택 투과 성능을 나타내지만 [32], 제작 비용이 비싸고 탄화수소 및 수증기 분위기에서 멤브레인의 성능이 저하되는 것으로 알려져, 적용 분야가 상당히 제한적이다[33]. 반면에, 실리카 멤브레인은 3.1절에서도 서술한 바와 같이 고온에서도 비교적 화학적 안정성이 뛰어나 적용 범위가 상대적으로 넓으므로, 소수성 성질을 부여하여 내수열성을 향상을 시키거나 세공 제어에 의한 분리 성능 향상이 시도되고 있다[11-24,31]. 최근에는 Oyama 그룹이 실리카 멤브레인을 이용한 수소분리 연구를 활발히 진행중이며, vycor glass 위에 CVD 및 졸-겔법으로 실리카 코팅을 하여 메탄의 dry reforming 막 반응기의 연구 등의 수소 분리 연구가 발표되고 있다[34-37].

제올라이트의 비교적 균일한 세공 분포와 표면 확산을 기체 분리에 이용하기 위해, 주로 MFI-type의 제올라이트 멤브레인을 알루미나 지지체에 합성한다[38,39]. 그 분리 성능은 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 의 분리 계수가 실온에서 50~90, 200°C에서 11 정도이다. 이러한 탄화수소 이성질체는 일반적으로 분리하기가 매우 까다로우며, Ferrierite (single crystal of 10-membered ferrierite) 멤브레인의 경우, 100°C 이상에서 분리 계수를 116까지

향상시킬 수 있었다[40]. Nano-crystal 층의 성장에 의한 oriented-silicalite 멤브레인을 합성하여, 150°C에서 60 이상의 H_2/N_2 분리 계수를 나타내었으며[41], 혼합 기체의 투과 실험에서 흡착성 기체의 선택 투과도가 단독 기체일 때보다 더 높아지는 흡착 효과도 보고되고 있다[42,43].

4.2. 이산화탄소 분리회수

대표적인 온실가스인 이산화탄소 배출 억제를 위한 기술로서는 에너지 변환 효율의 향상, 새로운 에너지원 으로의 전환, 배출된 이산화탄소의 회수 등이 있다. 그러나 에너지 변환 효율 향상만으로는 이산화탄소의 배출을 충분히 억제하기 어렵고, 또한 새로운 에너지원 으로의 전환도 당장은 실현되기 힘들다. 친환경 대체 에너지원으로서 신재생에너지 활용을 위한 연구개발 및 정책적 지원이 활발히 진행되고 있지만, 당분간은 신재생에너지의 역할이 제한적일 것으로 전망되므로, 향후 수십 년 이상 석탄, 석유 및 천연가스과 같은 기존 화석연료가 주요 에너지원으로서 사용될 전망이다. 따라서 화석연료를 보다 환경 친화적으로 청정하게 사용하기 위해서는 화석연료 사용시 발생하는 이산화탄소를 분리 회수하는 기술이 필수적이다. 이러한 분리회수 기술은 크게 순산소 연소(oxy-fuel combustion), 연소전 포집(pre-combustion capture) 및 연소후 포집(post-combustion capture)의 세 가지로 나누어진다. 앞의 두 가지 기술은 현재 아직 새로운 연소개념을 적용한 원천기술 개발단계에 있으므로 현존하는 화석연료를 연소하는 기존의 모든 연소시스템에 적용하기 위해서는 현재 연소후 포집기술이 가장 중요하며 상업화에 진입하고 있다.

연소후 포집기술에는 흡착법, 흡수법, 멤브레인법, 냉매법 등이 적용되고 있으며 멤브레인법의 장점으로서는 첫째, 멤브레인법은 분리시에 상변화를 동반하지 않아 에너지 면에서 효율적이므로, 이산화탄소 선택율이 높을수록 분리에 소요되는 에너지는 적어진다. 둘째, 공기 중에 유해 물질의 배출이나, 폐수 처리 등의 문제가 없는 환경 친화형 청정 공정이다. 셋째, 막의 투과 속도 향상과 모듈화에 의해 설비의 규모를 줄일 수 있고, 설비의 조작성도 우수하다. 이에 따라 기존의 분리공정에 비해 역사가 짧지만 멤브레인을 이용한 기체의 분리는 1970년대 말부터 실질적인 연구개발이 시작되었으며 현재 미국과 일본 등 일부 선진국에서는 1990년대부터 천연가스 및 매립지 메탄가스의 이산화탄소 제거, 석유

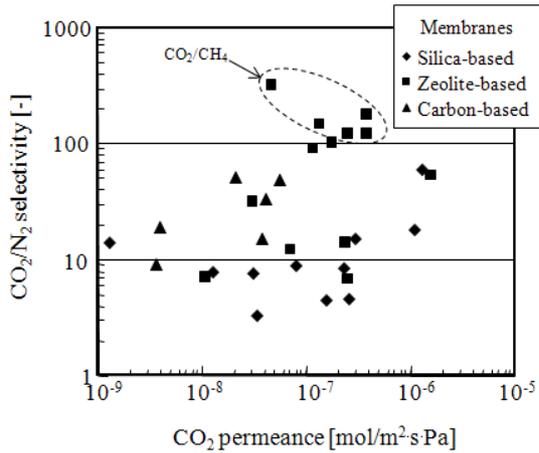


Fig. 13. Relationships between CO₂ permeance and selectivity of inorganic membranes.

화학의 수소 분리, 연소로의 산소 부화, LNG수송선의 질소 농축 등의 분야에서 상용화되어 2009년에 7억불의 기체 멤브레인 시장을 가지고 있다[44].

고온의 배기가스를 냉각하지 않고 직접 적용이 가능한 소재상의 장점을 가진 세라믹막이나 금속막의 경우 실험실적으로 우수한 기체 투과성능 및 선택도가 수없이 발표되었다. 그러나 박막으로의 가공이 어렵고 미세한 성형이 어려워 모듈화는 아직 이루어지지 않고 있고 기초연구단계에 머물러 있다. 그러나 상용화기술 개발 시에는 고온의 배기가스를 직접 처리할 수 있기 때문에 그 파급효과와 관련시장이 매우 커 일본, 미국 등을 중심으로 집중적인 연구가 수행되고 있다. 최근 일본 Kyocera에 의한 기체분리용 실리콘계 복합막 개발 등 극미세 기공막 제조 및 막의 표면 개질에 의한 이산화탄소 분리효율 향상에 많은 노력을 경주하고 있다. 이산화탄소 분리용 세라믹 막으로 실리카, 제올라이트, 탄소, 알루미늄을 중심으로 연구되어 왔으며, 지금까지 연구 개발된 세라믹 막의 이산화탄소 투과도 및 분리 성능을 Fig. 13에 나타내었다.

Brinker 그룹은 TEOS와 MTES의 공중합에 의해 유기-무기 하이브리드 실리카 막을 제조하였고 이를 이산화탄소 분리에 응용하였다[17,45,46]. 그 성능은 $10^7 \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ 정도의 이산화탄소 투과 속도와 70 정도의 이산화탄소/질소 분리 계수를 나타냈다. γ -알루미늄의 표면 수식에 관한 연구들이 다수 보고되고 있는데, Uhlhorn 등은 MgO 수식에 의한 C₃H₆/N₂ 분리, Cho 등은 CaO 또는 SiO₂ 수식에 의한 이산화탄소/질소 분리를 시도하였다[47,48]. 또한, Hyun 등은 이산화탄소의

표면확산에 의한 분리계수를 증가시키기 위해, 실란 커플링(silane coupling)을 이용해서 γ -알루미늄 표면수식을 하였다[49]. 그러나 이러한 막들의 분리계수는 Knudsen 확산에 의한 이론적 분리계수를 조금 웃도는 수준으로 실제 이용하기에는 분리성능이 충분하지 못하다.

또한, 1990년대 중반부터 일본 NEDO (New Energy Development Organization) 및 JFCC (Japan Fine Ceramics Center)에서 지원하는 이산화탄소 고온 분리 회수 및 재이용 기술개발 연구과제에서도 이산화탄소 분리용 세라믹 막이 연구되었다[44]. 주요 내용은 졸-겔법에 의한 실리카 막 및 그 표면 개질에 의한 이산화탄소 선택 투과도의 향상(Hiroshima Univ. & Kyocera Co.)과 폴리이미드를 전구체로 하는 탄소막에 의한 이산화탄소/질소 분리(Kyushu Univ.)에 관한 것이었다. Morooka 그룹은 이산화탄소를 효과적으로 선택 투과분리하기 위하여 페닐기를 가지는 알콕시실란(alkoxysilane)의 CVD 법에 의해 γ -알루미늄 세공경의 제어를 시도하여, 이산화탄소 투과속도 및 이산화탄소/메탄 분리계수가 각각 $10^8 \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ 및 11 정도로 보다 향상된 세라믹 막을 제조하였다[31]. 또한, 기체의 선택 투과 성능을 향상시키기 위해 박막화한 분자체 SiO₂/Al₂O₃ 복합막 개발도 연구되었다. Okui 등은 유기-무기 복합막을 합성하여 열분해 후에 잔존하는 유기질에 의해 이산화탄소 표면 확산을 증대시킴으로써 분리 성능을 개선하였다[50]. 이 외에도 폴리이미드 등의 열분해에 의해 합성한 분자체 탄소막을 이산화탄소 분리에 적용하여 투과도 $10^7 \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$, 이산화탄소/메탄 분리 계수 200 정도의 성능을 나타내었다[51].

Suzuki 등은 폴리이미드에 졸-겔법을 이용해 실리카를 함유시켜 폴리이미드-실리카 복합막을 제조하여, 실리카 함유율이 30%일 경우, 이산화탄소 투과 속도가 $2.6 \times 10^9 \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ 로 30배가량 증가하였고, 이산화탄소/메탄 분리 계수는 95라고 보고하였다[52]. Steel 등은 폴리이미드막을 550~800°C에서 열분해하여 분자체 카본막을 제조하였으며, 550 및 800°C에서 열분해한 경우, 각각 이산화탄소 투과 속도가 4.7×10^8 , $6.3 \times 10^{10} \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$, 이산화탄소/메탄 분리 계수는 54, 209라고 보고하였다[53].

한편, 제올라이트 소재의 멤브레인을 이용한 이산화탄소 분리회수 연구도 꾸준히 진행되고 있는데, Y-type 제올라이트 막은 $9 \times 10^7 \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ 의 이산화탄소 투과 속도와 100 정도의 이산화탄소/질소 분리 계수를

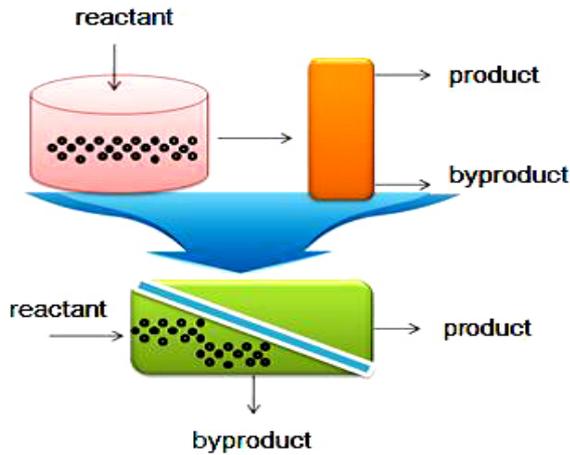


Fig. 14. Schematic illustration of membrane reactor.

보였다[54]. 혼합 기체의 투과 실험에서 흡착성 기체의 선택 투과도가 단독 기체일 때보다 더 높아지는 흡착 효과도 보고되고 있다[43]. Li 등은, 스텐레스 지지체에 SAPO-34 막을 제조하여, 공급 압력 7.2 MPa까지의 넓은 압력 범위에 대해 이산화탄소/메탄 혼합 가스의 분리를 실시한 결과, 이산화탄소 투과 속도가 $1.2\sim 3.5 \times 10^{-7} \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$, 분리 계수는 120~170이었다[55]. Cui 등은 무라이트 소재의 지지체상에 T형 제올라이트 막을 제조하여, 이산화탄소 투과 속도 $1.4\sim 4.6 \times 10^{-8} \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$, 이산화탄소/메탄 분리 계수 150~400 범위의 성능을 얻었다[56]. 한편, Himeno 등은 DDR 형 제올라이트막을 제조하여, 298 K, 공급 압력 0.6 MPa, 이산화탄소/메탄 혼합 가스 50 : 50의 조건에서 분리 계수는 106~200, 이산화탄소 투과도는 $2.4\sim 3.0 \times 10^{-7} \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ 이었으며, 고압에서도 높은 분리 성능을 나타내었다[57,58].

또한, 수증기가 공존하는 조건에서 이산화탄소 분리를 위한 제올라이트 막 연구도 시도되었다. 강한 친수성을 가지는 A 형 제올라이트 막은 유일하게 수증기 존재 하에서 이산화탄소 투과 속도가 상승하고 있다 [59]. FAU 막, SAPO-34 막은 수증기가 존재하면 제올라이트 세공 내의 대부분이 흡착된 물 분자로 채워지기 때문에 이산화탄소 투과 속도가 저해되어 크게 감소한다[60,61]. 또, SAPO-34 막에서는 재소성을 실시하지 않으면 이산화탄소 투과 속도는 회복되지 않았다. 한편, 소수성 제올라이트인 ZSM-5 막은 수증기 존재 하에서도 이산화탄소 투과 속도는 82%를 유지해 분리 계수도 거의 변화 없었다[62]. DDR형 제올라이트막은 수증기

하에서도 높은 이산화탄소 투과 속도와 분리 성능을 유지하여, 수증기 공급을 정지 직후에 이산화탄소 투과 속도가 회복하여 수증기 존재 하에서 이산화탄소 분리에 적절하였다.

4.3. 멤브레인 반응기

현재 운전되고 있는 대부분의 화학공정은 다양하고 고품질의 화학제품을 생산하기 위해 합성반응과 분리정제 공정이 복잡하게 구성되어 있다. 생산 및 공정 효율 향상을 위해 최적화되어 있음에도 불구하고, 막대한 에너지를 소모하면서 다양한 폐기물을 배출한다. 이러한 전통적인 화학공정의 효율을 혁신적으로 개선하기 위해 제안된 것이 반응과 분리 공정을 결합한 멤브레인 반응기 공정이다. 이것은 반응공정 중에 특정 물질만을 선택적으로 투과 분리시키는 멤브레인을 이용함으로써, 화학반응과 함께 생성물의 분리정제가 동시에 이루어지는 것이다(Fig. 14).

이러한 멤브레인 반응기를 도입하면, 공정 구성이 보다 간단하고, 에너지 소비 및 부산물 생성을 억제하면서 화학반응 효율을 높일 수 있다. 많은 화학반응이 200°C 이상의 고온에서 진행되므로 세라믹 및 금속 소재의 멤브레인이 적용될 수 있다. 핵심이 되는 멤브레인 소재 및 공정 연구가 활발히 진행되고 있으며, 실리카, 제올라이트, 팔라듐 소재 막의 일부는 제한된 조건이지만 상용화 수준에 이르고 있다.

최근, 세라믹 멤브레인의 응용에서 가장 활발하게 연구되고 있는 것이 반응과 분리를 동시에 수행하는 멤브레인 반응기이다. 가역 반응의 생성물을 멤브레인에 의해 연속적으로 선택 제거하여 역반응을 억제시키고 정반응을 진행시킴으로써, 열역학적인 평형에 의한 것보다 높은 전환율을 얻을 수 있다. 또한, 보다 온화한 반응 조건에서 원하는 생성물의 선택을 및 수율을 향상시킬 수 있으며, 반응과 분리 공정의 결합에 의한 에너지 절약과 전환율 향상으로 시너지 효과를 기대할 수 있다. 이렇게 적용 가능한 반응의 예로서 탈수소(dehydrogenation) 반응이 가장 많이 연구되고 있다. 실제로, 수소 선택 투과 실리카 막이 알칸의 탈수소(dehydrogenation) 반응에 적용하여, 생성물 중의 수소를 선택적으로 제거함으로써 평형 전환율을 향상시키는 효과를 나타내었다[63-66]. 또한, 멤브레인 반응기를 에틸벤젠의 탈수소 반응에 적용하면, 전환율이 70에서 90%로 향상되고, 이것은 곧 에너지 효율의 향상으로 이어져

Table 2. Reaction Models for Membrane Reactor

Dehydrogenation reaction	$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n} + H_2$ Cyclohexane \rightarrow Benzene + H_2
Hydrogen production	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$ $CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$ (PEMFC) $nH_2S \rightarrow nH_2 + S_n$
Dehydration	$CO_2 + nH_2 \rightarrow ROH + H_2O$ (200~400°C) $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ (300~450°C) $ROH \rightarrow C_nH_{2n} + H_2O$ (200~400°C)
Reactant distributor	$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2$

탄산가스 배출량의 삭감에도 기여하게 된다. 그러나, 생성된 수소를 충분히 빠르게, 선택적으로 제거하지 않으면, 막이 반응의 전환율 및 생성 수율의 제한 요소가 되므로, 이러한 반응과 분리를 동시에 진행하는 막 반응기에 적용하기 위해서는 높은 수소 투과도뿐만 아니라 높은 수소 선택성이 요구된다. 불가역 반응계에 있어서도 멤브레인은 탄화수소의 부분 산화 반응에서 산소 투과 공급을 제어하는 역할을 할 수 있다. 그 외에도 탄화수소의 수증기 개질 반응, 탈수(dehydration) 반응, H_2S 분해 공정 등에 적용도 기대되고 있다. 멤브레인 반응기를 적용할 수 있는 반응 모델들을 Table 2에 나타내었다.

최근에 미국 유럽 일본 등에서는 여러 종류의 멤브레인을 함께 사용하여 환경적인 영향과 에너지소비를 줄이고 최종생성물의 품질을 높이는 시너지효과를 얻을 수 있는 집적 멤브레인 공정(Integrated membrane operation)과 분리와 반응을 결합한 분리용 멤브레인 반응기가 특별히 관심을 끌고 있다. 유럽에서는 섬유산업, 피혁산업, 식품산업에 적용할 수 있는 집적 분리 멤브레인 공정을 연구하고 있으며 청정 에너지원으로 최근에 각광을 받고 있는 연료전지의 연료인 메탄올을 멤브레인과 반응기를 결합한 멤브레인 반응기를 이용하여 이산화탄소로부터 제조하고자 하는 연구도 기대되고 있다.

현재, 멤브레인 반응기가 실용화되기 위해서는 멤브레인의 안정성 및 선택 투과 분리 성능, 촉매 활성화 및 비활성화에 대한 개선과 함께 효율적인 모듈 설계 및 엔지니어링이 뒷받침되어야만 한다. 이러한 기술적 문제들을 해결하기 위해서는 촉매, 재료 및 화학공학

분야의 유기적인 결합에 의한 시너지 효과가 발휘되어야 할 것이다.

4.4. 투과증발

투과증발은 막분리 기술의 한 종류로서 액상혼합물을 분리막의 공급측에 공급하고 분리 대상 물질이 분리막을 선택적으로 투과하여 기체 상태로 회수하는 기술로 저에너지 소비 기술이며, 공비증류와 같이 제 3의 보조 화학 물질을 사용하지 않기 때문에 환경 오염 원인의 원천 제어를 통한 환경 친화 기술로 알려져 있다. 다공성 세라믹 멤브레인은 내열성과 용매 저항(solvent resistance) 등의 특징을 보이기 때문에 유기화합물의 선택적 분리 또는 제거에 매우 효율적이고 경제적인 분리 방법으로 기존의 공정들을 대체할 수 있는 새로운 공정으로 제시된다. 다공성 세라믹 멤브레인을 이용한 유기물 분리를 위한 적용연구가 시도되고 있다. 일본 히로시마대학의 연구팀은 실리카 멤브레인은 물론, 실리카-지르코니아 복합막, 코발트 도핑 실리카막, 타이타니아막 등 여러 가지 다공성 세라믹 분리막을 이용한 투과증발 연구를 수행하였다[67-69]. 주로 다공성 세라믹 멤브레인을 이용하여 물/알코올 혼합용액에서의 투과증발에 관한 연구를 수행을 하였는데 이는 Table 3에 정리하였다.

히로시마 대학의 연구팀은 다공성 세라믹 분리막을 이용한 유기물 분리를 위하여 투과증발 뿐만 아니라 NF 연구에도 이용을 하였다[70,71]. 60°C에서 타이타니아 멤브레인을 이용한 순수한 핵산 용액의 투과도는 $9 \times 10^{12} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 로 높은 투과도를 보였으나 물이 첨가되는 경우, 시간에 따라서 투과도가 점점 감소하는 경향을 보였다. 이에 소수성 성질을 가지고 있는 메틸레이트실리카 멤브레인을 핵산용액의 NF에 이용한 60°C에서 핵산 용액의 투과도는 $2.0 \sim 7.58 \times 10^{11} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 을 나타냈고, 공급용액에 물이 존재하는 경우에도 시간의 경과에 따른 투과도의 감소 없이 일정한 값을 보여 다공성 세라믹 분리막의 NF (nano-filtration)를 이용한 유기물의 분리에의 가능성을 제시하였다.

4.5. 수처리

현재 수처리 분야에 적용 가능한 세라믹 막은 주로 MF (micro-filtration)막을 비롯해 UF (ultra-filtration)막과 NF막도 사용되고 있다. 일본에서는 1995년에 NGK사가 정수장에 세라믹 멤브레인을 도입한 이후 2004년

Table 3. Some Reported Pervaporation Performance for Dehydration of Aqueous Alcohol Solutions by Inorganic Membranes

Membrane	Water (A)/alcohol (B) (H ₂ O wt.%)	Temp. [°C]	$\alpha = A/B$	Water flux, Q [kg · m ² · h ⁻¹]	Ref.
SiO ₂ -ZrO ₂	H ₂ O/TPA (10)	75	2,500	5.76	[67]
SiO ₂ -ZrO ₂	H ₂ O/IPA (10)	75	> 10,000	2.16	[67]
SiO ₂	H ₂ O/EtOH (6)	70	10-500	0.3~0.8	[68]
Co-SiO ₂ (M-350)	H ₂ O/EtOH (5.7)	70	65	1.2	[69]
Co-SiO ₂ (M-450)	H ₂ O/EtOH (5.8)	70	346	0.788	[69]
Co-SiO ₂ (M-550)	H ₂ O/EtOH (5.9)	70	1675	0.753	[69]

에는 NGK와 EBARA가 공동으로 39,900 m³/일 규모의 정수장으로 확대 적용 채택되어 보급이 가속화 되고 있다. 2010년 기준으로 수처리 분야 세라믹 멤브레인 시장은 12억엔 규모로 MF/UF용 고분자 멤브레인에 비하면 아직 미미한 수준이다[72]. 수처리용 세라믹 멤브레인의 70% 이상이 정수처리용이며, 식품, 의료, 바이오, 화학, 전자 및 산업용도에서도 100 m³/일 규모가 적용되고 있다. 세라믹 멤브레인은 고분자 소재에 비해 가격이 몇 배 높지만 기계적 물성 및 내구성이 뛰어나 정수처리 등에 보급이 확대될 것으로 예상된다. 한편, 산업분야에서는 각 공장의 제조품목 및 생산량의 변경과 더불어 각종 장치도 변경되어짐에 따라 멤브레인의 장기 사용에 대한 예측이 어렵다. 즉, 산업분야에 있어서는 동일 막을 장기간 사용하는 라인체제가 없다는 것은 보급의 장애가 된다. 10년 이상에 걸쳐 제조라인에 변경이 없는 제조공장은 지극히 적기 때문에 이후에도 정수장을 중심으로 한 보급 확대가 예상되어 지고 있다. 산업 분야에서도 강산성·알칼리성 물질의 분리·처리에 있어서는 고분자 소재가 대응하기 어려운 경우가 있고 이때에 세라믹 소재가 사용되는 경우가 많다. 동일 막면적을 갖는 정수장에서 사용하는 막모듈에 비해 비싸다. 각종 산업공정 및 해수 담수화 공정에서 전처리 여과공정으로 적용도 관심을 가지고 있다. 국내에서도 고도정수처리를 목적으로 기존 흡착공정과 연계한 정밀여과 공정에 알루미늄 소재 다공성 세라믹 멤브레인을 적용하는 연구가 시도되고 있다[73-75].

미국 HPD 및 Pall사에서 MF막은 α -알루미나, UF막은 티타니아, 지르코니아, 실리카를 소재로 상용화 하였으며, 탄화규소의 MF막, 지르코니아, 티타니아의 NF막을 증기투과 용도로 개발 중에 있다. 그 외에도 TAMI 및 Hyflux사 등에서 수처리용 세라믹 멤브레인 모듈을

개발하고 있다. 대다수의 세라믹 멤브레인 회사는 MF막, UF막을 생산하고 있지만, 그것보다 공경이 작은 막을 제조하고 있는 회사는 적다. 최근, 세라믹의 NF막은 개발되고 있지만 제조에 있어서 UF막의 수배의 시간과 제조 코스트를 필요로 한다는 문제도 있다. 세라믹 막은 상하수도 분야 및 산업분야(산·알칼리의 회수, 식품·주류·주스의 제조) 등 다양한 용도에 사용되고 있지만 처리량이 다르기 때문에 정수장에서의 수요가 압도적으로 많다. 정수장에서는 단순한 초기의 입찰액뿐만 아니라 운영 유지비용 및 기술성 등을 포함한 종합적인 평가에 따라 세라믹 멤브레인은 좋은 평가를 얻어 실적을 넓히고 있다. 정수장에서의 멤브레인 도입은 수질규제를 강화하고 있는 유럽 및 미국 등에서 특히 증가하고 있다. EU 및 미국의 일부 주에서는 공공사업에서 폐기물 및 이산화탄소 저감 등 환경면울 평가기준으로 하는 곳이 많다. 주기적인 교체와 이에 따른 폐기물이 생성되는 고분자막과 달리 세라믹 막은 재이용이 가능하므로, LCA면에서의 우수성도 수요가 증가하는 데 기여하는 효과가 있다. 세계적으로 고분자막의 가격 하락이 계속되면, 세라믹 막의 가격 경쟁력이 약해지면서 고분자막과 경쟁하지 않는 한정된 영역으로 용도가 제한될 것이다. 세라믹 막도 가격 경쟁력 확보를 위한 연구개발이 지속되어야 할 것이다.

5. 향후 전망

기체 분리용 멤브레인으로서 개발이 가장 진보된 것은 수소 선택 분리용 멤브레인으로서 높은 선택 투과 성능을 보인다. 세공의 물리, 화학적 개질에 의해 표면 확산을 증대시켜 CO₂, CH₄ 분리용 멤브레인도 연구되고 있으며, 세라믹의 내부식성을 활용한 황화수소 및 할로

겐화수소 등의 혼합물로부터 수소 분리도 기대되고 있다. 향후에는 NOx 및 SOx를 대상으로 하는 멤브레인 반응기, 연료전지 분야에서도 응용할 수 있을 것으로 전망하고 있다.

1980~90년대에 개발된 세라믹 멤브레인은 주로 Knudsen 확산에 의한 분리 성능을 보였고, 2000년대에는 표면 확산 및 활성화 확산을 활용하기 위한 세공 제어와 멤브레인 반응기의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 앞으로도 응용 분야 및 분리 대상에 따라 멤브레인의 세공 구조를 물리 화학적으로 적합하게 제어할 수 있는 기술 개발과 전산 모사를 통한 투과 분리 메커니즘의 규명에 관한 연구가 더 진행되어야 하며, 이것은 촉매 및 센서와 같은 다른 분야에도 파급 효과가 있을 것으로 기대된다. 또한, 실용화와 관련해서 sealing 및 모듈화의 기술적 문제를 해결해야 하며, 분리용 멤브레인 시스템이 다른 공정과 잘 조합할 수 있도록 공정 최적화가 이루어져야 할 것이다.

분리용 멤브레인 공정은 기타 다른 공정에 비하여 에너지를 적게 소비하고 공정 규모를 쉽게 조정할 수 있어 매우 환경 친화적이라 평가받고 있으며 여러 공정에 적용하고 있다. 미국 일본 유럽 등 선진국에서는 이미 다양한 분리용 멤브레인과 멤브레인 공정이 개발되어 환경, 에너지 분야에 활용되고 있으며 국내에서도 이 분야의 신기술로써 분리용 멤브레인의 가능성 및 잠재성 때문에 연구개발이 활성화되고 있다. 각 응용 공정별 효율성을 효과를 높이기 위한 여러 종류의 멤브레인과 분리공정을 함께 사용하는 하이브리드 또는 집적 멤브레인 공정에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 지구 온난화 문제가 대두됨에 따라 일본을 중심으로 분리용 멤브레인을 이용한 이산화탄소 분리 회수 및 화학물질로의 전환 연구가 활발해졌으며 유럽 및 미국을 포함하여 선진국에서는 일부 요소기술들이 실용화단계에 있다. 전세계적으로 청정환경이나 청정에너지 분야에 분리용 멤브레인 공정의 응용이 급격히 늘어날 것이며 특히 공정의 효율을 높이기 위한 하이브리드 또는 집적 멤브레인 공정 그리고 반응 효율을 높일 수 있는 멤브레인 반응기의 개발이 중요해질 것으로 기대된다.

멤브레인의 실용화를 위해서는 기존의 흡수, 흡착, 증류 등과 같은 공정과 비교 우위에서 경쟁할 수 있는 성능과 공정설계가 중요한 요소이다. 따라서, 세라믹 멤브레인도 연구 개발 단계에서부터 소재 개발, 모듈 부품화, 공정 개발 및 엔지니어링에 이르기까지 각 흐름

간의 유기적인 연계가 중요하다. 즉, 최종 수요/적용 현장의 산업계 및 소재/모듈화의 부품업체가 참여하여 역할 분담을 고려한 산학연 공동 연구 개발 전략이 필수적이다.

참 고 문 헌

1. S. P. Nunes and K.-V. Peinemann, "membranes technology in the chemical industry", Elsevier, Wiley-VCH, Germany (2006).
2. J. Xiao and J. Wei, "Diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites-I. Theory", *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1123 (1992).
3. A. B. Shelekhin, A. G. Dixon, and Y. H. Ma, "Theory of gas diffusion and permeation in inorganic molecular-sieve membranes", *AIChE. J.*, **41**, 58 (1995).
4. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1996).
5. A. J. Burggraaf and L. Cot, "Fundamentals of inorganic membrane science and technology", Elsevier, Amsterdam (1996).
6. T. Tsuru, "Nano/subnano-tuning of porous ceramic membranes for molecular separation", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **46**, 349 (2008).
7. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press Inc. San Diego (1990).
8. B. N. Nair, K. Keizer, W. J. Elferink, M. J. Gilde, H. Verweij, and A. J. Burggraaf, "Synthesis, characterisation and gas permeation studies on microporous silica and alumina-silica membranes for separation of propane and propylene", *J. Membr. Sci.*, **116**, 161 (1996).
9. R. S. A. de Lange, K. Keizer, and A. J. Burggraaf, "Analysis and theory of gas transport in microporous sol-gel derived ceramic membranes", *J. Membr. Sci.*, **104**, 81 (1995).
10. R. S. A. de Lange, K. Keizer, and A. J. Burggraaf, "Aging and stability of microporous sol-gel-modified ceramic membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 3838 (1995).

11. R. M. de Vos, W. F. Maier, and H. Verweij, "Hydrophobic silica membranes for gas separation", *J. Membr. Sci.*, **158**, 277 (1999).
12. M. C. Duke, J. C. D. da Costa, G. Q. Lu, M. Petch, and P. Gray, "Carbonised template molecular sieving silica membranes in fuel processing systems : permeation, hydrostability and regeneration", *J. Membr. Sci.*, **241**, 325 (2004).
13. J. Campaniello, C. W. R. Engelen, W. G. Haije, P. P. A. C. Pex, and J. F. Vente, "Long-term pervaporation performance of microporous methylated silica membranes", *Chem. Commun.*, **40**, 834 (2004).
14. H. L. Castricum, A. Sah, R. Kreiter, D. H. A. Blank, J. F. Vente, and J. E. ten Elshof, "Hydrothermally stable molecular separation membranes from organically linked silica", *J. Mater. Chem.*, **18**, 2150 (2008).
15. H. L. Castricum, R. Kreiter, H. M. van Veen, D. H. A. Blank, J. F. Vente, and J. E. ten Elshof, "High-performance hybrid pervaporation membranes with superior hydrothermal and acid stability", *J. Membr. Sci.*, **324**, 111 (2008).
16. R. Kreiter, M. D. A. Rietkerk, H. L. Castricum, H. M. van Veen, J. E. ten Elshof, and J. F. Vente, "Stable hybrid silica nanosieve membranes for the dehydration of lower alcohols", *Chem. Sus. Chem.*, **2**, 158 (2009).
17. N. K. Raman and C. J. Brinker, "Organic "template" approach to molecular sieving silica membranes", *J. Membr. Sci.*, **105**, 273 (1995).
18. G. Gao, Y. Lu, L. Delattre, C. J. Brinker, and G. P. Lopez, "Amorphous silica molecular sieving membranes by sol-gel processing", *Adv. Mater.*, **8**, 588 (1996).
19. K. Kusakabe, S. Sakamoto, T. Saie, and S. Morooka, "Pore structure of silica membranes formed by a sol-gel technique using tetraethoxysilane and alkyltriethoxysilanes", *Sep. Purif. Technol.*, **16**, 139 (1999).
20. M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka, and T. Tsuru, "Design of silica networks for development of highly permeable hydrogen separation membranes with hydrothermal stability", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 414 (2009).
21. M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka, and T. Tsuru, "Organic-inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size: preparation and gas permeation characteristics", *J. Membr. Sci.*, **348**, 310 (2010).
22. M. Kanezashi, M. Kawano, T. Yoshioka, and T. Tsuru, "Organic-inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size for propylene/propane separation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 944 (2011).
23. H. R. Lee, M. Kanezashi, Y. Shimomura, T. Yoshioka, and T. Tsuru, "Evaluation and fabrication of pore-size-tuned silica membranes with tetraethoxydimethyl disiloxane for gas separation", *AIChE J.*, **57**, 2755 (2011).
24. H. R. Lee, T. Shibata, M. Kanezashi, T. Mizumo, J. Ohshita, and T. Tsuru, "Pore-size-controlled silica membranes with disiloxane alkoxides for gas separation", *J. Membr. Sci.*, **383**, 152 (2011).
25. T. T. Sorita, S. Shiga, K. Ikuta, Y. Egashira, and H. Komiyama, "The formation mechanism and step coverage quality of tetraethylorthosilicate-silicon dioxide films studied by the micro/macrocavity method", *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2952 (1993).
26. G. R. Gavalas, C. E. Megiris, and S. W. Nam, "Deposition of H₂-permselective silica films", *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1829 (1989).
27. S. Jiang, Y. Yan, and G. R. Gavalas, "Temporary carbon barriers in the preparation of H₂-selective silica membranes", *J. Membr. Sci.*, **103**, 211 (1995).
28. S. Kim and G. R. Gavalas, "Preparation of H₂ permselective silica membranes by alternating reactant vapor deposition", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 168 (1995).
29. S. Morooka, S. Yan, K. Kusakabe, and Y. Akiyama, "Formation of hydrogen-permselective SiO₂ membrane in macropores of α -alumina support tube by thermal decomposition of TEOS", *J. Membr. Sci.*, **101**, 89 (1995).

30. B.-K. Sea, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Hydrogen recovery from a H₂-H₂O-HBr mixture utilizing silica-based membranes at elevated temperatures. 2. Calculation of exergy losses in H₂ separation using inorganic membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2509 (1998).
31. B.-K. Sea, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Pore size control and gas permeation kinetics of silica membranes by pyrolysis of phenyl-substituted ethoxysilanes with cross-flow through a porous support wall", *J. Membr. Sci.*, **130**, 41 (1997).
32. S.-E. Nam and K.-H. Lee, "A study on the palladium/nickel composite membrane by vacuum electrodeposition", *J. Membr. Sci.*, **170**, 91 (2000).
33. S. Jung, K. Kusakabe, S. Morooka, and S. Kim, "Effects of co-existing hydrocarbons on hydrogen permeation through a palladium membrane" *J. Membr. Sci.*, **170**, 53 (2000).
34. Y. Gu and S. T. Oyama, "Ultrathin, hydrogen-selective silica membranes deposited on alumina-graded structures prepared from size-controlled boehmite sols", *J. Membr. Sci.*, **306**, 216 (2007).
35. Y. Gu, P. Hacıoğlu, and S. T. Oyama, "Hydrothermally stable silica-alumina composite membranes for hydrogen separation", *J. Membr. Sci.*, **310**, 28 (2008).
36. P. Hacıoğlu, D. Lee, G. V. Gibbs, and S. T. Oyama, "Activation energies for permeation of He and H₂ through silica membranes: An ab initio calculation study", *J. Membr. Sci.*, **313**, 277 (2008).
37. Y. Gu and S. T. Oyama, "Permeation properties and hydrothermal stability of silica-titania membranes supported on porous alumina substrates", *J. Membr. Sci.*, **345**, 267 (2009).
38. Z. A. E. P. Vroon, K. Keizer, M. J. Gilde, H. Verweij, and A. J. Burggraaf, "Transport properties of alkanes through ceramic thin zeolite MFI membrane", *J. Membr. Sci.*, **113**, 293 (1996).
39. C. Bai, M.-D. Jia, J. L. Falconer, and R. D. Noble, "Preparation and separation properties of silicalite composite membranes", *J. Membr. Sci.*, **105**, 79 (1995).
40. J. E. Lewis, G. R. Gavalas, and M. E. Davis, "Permeation studies on oriented single-crystal ferrierite membranes", *AIChE J.*, **43**, 83 (1997).
41. M. C. Livallo and M. Tsapatsis, "Preferentially oriented submicron silicalite membranes", *AIChE J.*, **42**, 3020 (1996).
42. F. Kapteijn, W. J. W. Bakker, G. Zheng, J. Poppe, and J. A. Moulijn, "Permeation and separation of light hydrocarbons through a silicalite-1 membrane. Application of the generalized Maxwell-stefan equations", *Chem. Eng. J.*, **57**, 145 (1995).
43. W. J. W. Bakker, F. Kapteijn, J. Poppe, and J. A. Moulijn, "Permeation characteristics of a metal-supported silicalite-1 zeolite membrane", *J. Membr. Sci.*, **117**, 57 (1996).
44. Japan Fine Ceramics Center: Report on Carbon Dioxide Recovery and Utilizing Technology (1997).
45. C.-Y. Tsai, S.-Y. Tam, Y. Lu, and C. J. Brinker, "Dual-layer asymmetric microporous silica membranes", *J. Membr. Sci.*, **169**, 255 (2000).
46. C. J. Brinker, T. L. Ward, R. Sehgal, N. K. Raman, S. L. Hietala, D. M. Smith, D.-W. Hua, and T. J. Headly, "Ultra-microporous" silica-based supported inorganic membranes", *J. Membr. Sci.*, **77**, 165 (1993).
47. R. J. R. Uhlhorn, K. Keizer, and A. J. Burggraaf, "Gas transport and separation with ceramic membranes. Part I. Multilayer diffusion and capillary condensation", *J. Membr. Sci.*, **66**, 259 (1992).
48. Y. K. Cho, K. Han, and K. H. Lee, "Separation of CO₂ by modified γ -Al₂O₃ membranes at high temperature", *J. Membr. Sci.*, **104**, 219 (1995).
49. S. H. Hyun, S. Y. Jo, and B. S. Kang, "Surface modification of γ -alumina by silane coupling for CO₂ separation", *J. Membr. Sci.*, **120**, 197 (1996).
50. T. Okui, Y. Saito, T. Okubo, and M. Sadakata, "Gas permeation of porous organic/inorganic hybrid membranes", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **5**, 127 (1995).
51. J. Hayashi, M. Yamamoto, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Effect of oxidation on gas permeation of carbon molecular sieving membranes based on BPDA-pp'ODA polyimide", *Ind. Eng. Chem. Res.*,

- 36, 2134 (1997).
52. T. Suzuki and Y. Yamada, "Characterization of 6FDA-based hyperbranched and linear polyimide-silica hybrid membranes by gas permeation and ^{129}Xe NMR measurements", *J. Polym., Sci., B: Polymer Physics*, **44**, 291 (2006).
 53. K. M. Steel and W. J. Koros, "An investigation of the effects of pyrolysis parameters on gas separation properties of carbon materials", *Carbon*, **43**, 1843 (2005).
 54. K. Kusakabe, T. Kuroda, A. Murata, and S. Morooka, "Formation of a Y-type zeolite membrane on a porous α -alumina tube for gas separation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 649 (1997).
 55. S. Li, G. Alvarado, R. D. Noble, and J. L. Falconer, "Improved SAPO-34 membranes for CO_2/CH_4 separations", *Adv. Mater.*, **18**, 2601 (2006).
 56. Y. Cui, H. Kita, and K. Okamoto, "Preparation and gas separation performance of zeolite T membrane", *J. Mater. Chem.*, **14**, 924 (2004).
 57. S. Himeno, T. Tomita, K. Suzuki, and S. Yoshida, "Characterization and selectivity for membrane and carbon dioxide adsorption on the all-silica DD3R zeolite", *Microporous Mesoporous Materials*, **98**, 62 (2007).
 58. S. Himeno, T. Tomita, K. Suzuki, K. Nakayama, and S. Yoshida, "Synthesis and permeation properties of a DDR-type zeolite membrane for separation of CO_2/CH_4 gaseous mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 6989 (2007).
 59. K. Aoki, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Separation of gases with an A-type zeolite membrane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2245 (2000).
 60. X. Gu, J. Dong, and T. M. Nenoff, "Synthesis of defect-free FAU-type zeolite membranes and separation for dry and moist CO_2/CH_4 mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 937 (2005).
 61. J. C. Poshusta, R. D. Noble, and J. L. Falconer, "Characterization of SAPO-34 membranes by water adsorption", *J. Membr. Sci.*, **186**, 25 (2001).
 62. M. P. Bernal, J. Coronas, M. Menéndez, and J. Santamaría, "Separation of CO_2/N_2 mixtures using MFI-type zeolite membranes", *AIChE J.*, **50**, 127 (2004).
 63. A. K. Prabhu, A. Liu, L. G. Lovell, and S. T. Oyama, "Modeling of the membrane reforming reaction in hydrogen selective membrane reactors", *J. Membr. Sci.*, **177**, 83 (2000).
 64. M. L. Bosko, J. F. Munera, E. A. Lombardo, and L. M. Cornaglia, "Dry reforming of methane in membrane reactors using Pd and Pd-Ag composite membranes on a NaA zeolite modified porous stainless steel support", *J. Membr. Sci.*, **364**, 17 (2010).
 65. T. Tsuru, T. Morita, H. Shintani, T. Yoshioka, and M. Asaeda, "Membrane reactor performance of steam reforming of methane using hydrogen-permselective catalytic SiO_2 membranes", *J. Membr. Sci.*, **316**, 53 (2008).
 66. G. Li, M. Kanezashi, and T. Tsuru, "Highly enhanced ammonia decomposition in a bimodal catalytic membrane reactor for CO_x -free hydrogen production", *Catalysis Comm.*, **15**, 60 (2011).
 67. J. Yang, T. Yoshioka, T. Tsuru, and M. Asaeda, "Pervaporation characteristics of aqueous-organic solutions with microporous $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ membranes: Experimental study on separation mechanism", *J. Membr. Sci.*, **284**, 205 (2006).
 68. Y. Ma, J. Wang, and T. Tsuru, "Pervaporation of water/ethanol mixtures through microporous silica membranes", *Sep. Purif. Technol.*, **66**, 479 (2009).
 69. J. Wang and T. Tsuru, "Cobalt-doped silica membranes for pervaporation dehydration of ethanol/water solutions", *J. Membr. Sci.*, **369**, 13 (2011).
 70. T. Tsuru, M. Narita, R. Shinagawa, and T. Yoshioka, "Nanoporous titania membranes for permeation and filtration of organic solutions", *Desalination*, **233**, 1 (2008).
 71. T. Tsuru, T. Nakasuji, M. Oka, M. Kanezashi, and T. Yoshioka, "Preparation of hydrophobic nanoporous methylated SiO_2 membranes and application to nanofiltration of hexane solutions", *J. Membr. Sci.*, **384**, 149 (2011).
 72. Fuji-Keizai, "高機能 分離膜 關聯 技術・市場 全貌

と 將來豫測” (2009).

73. J. Y. Park and G. Y. Park, “Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of ceramic microfiltration and activated carbon adsorption : Effect of organic materials in N₂-back-flushing”, *Membrane Journal*, **19(3)**, 203 (2009).
74. H. C. Lee and J. Y. Park, “Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of

ceramic microfiltration and activated carbon adsorption : Effect of GAC packing fraction”, *Membrane Journal*, **18(3)**, 191 (2008).

75. H. C. Lee and J. Y. Park, “Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of ceramic microfiltration and activated carbon adsorption : Effect of water-back-flushing time and period”, *Membrane Journal*, **19(1)**, 7 (2009).