

고분자 기체 분리막 기술 동향

김종표 · 염봉열 · 민병렬

1. 서론

근래에 들어 공업의 비약적인 발전은 사회적으로 기존의 고전적인 개념으로부터 상당한 변화를 요구받게 되었으며, 이러한 요구의 수용을 통해 각 제반 요소는 발전 및 쇠퇴 등의 현상을 거듭하여 왔다. 현 시점에서 화학공업 분야는 물질의 분리 및 회수 정제 공정에 있어서 용매를 기반으로 수행하는 기존의 공정을 대체할 새로운 기술을 요구받고 있다. 기존의 분리 및 정제 기술들이 환경 문제를 야기할 수 있어, 이는 정부 규제와 환경 보호 조약 등에 맞물려 상당한 제약 요인이 되고 있다. 또한 기존 공정은 상당히 많은 양의 에너지를 필요로 하게 되어 부존자원이 없는 국내에서는 기업에 부담 요인으로 작용하게 된다. 이러한 이유로 새로운 공정의 필요성이 제기되고, 이는 에너지 소모를 최소화 하며 환경 친화적인 기술로의 전이 및 확대를 의미하는 것이다. 분리막은 타 기술에 비해 매우 환경 친화적이며, 소비 절약형 기술이다. 막분리라는 개념은 혼

합물 가운데 원하는 특정 물질을 막에 대한 물리·화학적 특성을 이용하여 압력, 진공, 전기, 농도차 등의 구동력으로 분리, 회수하는 공정으로, 19세기 중엽부터 그 현상이 밝혀졌으며, 20세기 중엽에 이르러 기능성 고분자 등 기능성 재료의 개발, 에너지 파동으로 에너지 소모가 적은 분리 공정의 필요성, 인구 과밀로 인한 최소 용적률 공정의 필요성 등이 고조되어 급성장을 이루게 되었다.

분리막의 한쪽 면으로 기체가 접촉되어 막과의 친화



염봉열

1998 충남대학교 화학공학과(석사)
2005 연세대학교 화학공학과(박사)
2000~ 현재 웅진코웨이 환경기술연구소



김종표

2002 연세대학교 화학공학과(박사)
2002~ 현재 연세대학교 나노과학기술연구원 (Post-Doc.)
2005~ 현재 다나국제특허법률사무소 특허정보분석연구소 책임연구원



민병렬

1975 연세대학교 화학공학과
1983 미국뉴욕주립대학교 화학공학과 (박사)
2002~ 2003 한국막학회 수석부회장
2002 한국산업은행 산업기술자문위원
2004~ 2005 한국막학회 회장
1985~ 현재 연세대학교 화학공학과 교수

Tech-Trend for Polymeric Gas Separation Membranes

연세대학교 화학공학과 (Jong-Pyo Kim, Bong-Yeol Yeom, and Byung-Ryul Min, Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon, Seodaemoon, Seoul 120-749, Korea)
e-mail: kimjp87@yonsei.ac.kr

성이 좋은 혼합기체 중의 특정기체 분자가 압력차를 추진력으로 분리막 반대편의 저압 상으로 선택적으로 투과하는 현상을 이용하여 분리하는 막이 기체 분리막이다. 기체 분리막은 Graham이 1829년 최초로 기체 투과현상을 관찰하였고 1831년 Mitchell이 고무막을 통해 여러 종류의 기체들이 서로 다른 속도로 투과하는 것을 발견한 후 1866년 Graham이 기체 분리 현상은 막표면에서의 용해, 막내부에서의 농도차이에 의한 확산, 다른 막표면에서의 탈착 과정에 의한다는 이론으로 기체 분리막의 용해, 확산모델의 기본 이론을 제안하였다. 세계 2차 대전 중 우라늄 동위원소 농축의 목적으로 UF_6 를 증기상 상태에서 미세공막(microporous membrane)을 이용하여 Knusdsen 확산(분자자유향산)에 의해 $^{235}UF_6$ 만을 분리 농축하였던 미국의 Manhattan project가 시작되었으나 1960년대에 기체 분리막에 대한 본격적인 산업화 연구가 이루어졌

고, Loeb와 Sourirajan이 개발한 비대칭 역삼투압막 제조법이 1970년대에 기체투과막에 도입됨으로서 가능하게 되었다. 1980년대에 들어와 석유파동을 거치며 석유 수입국인 일본은 연소시의 에너지 절감을 목적으로 산소 부하막 개발을 시도하였으며, 이후 의료용 산소 부하막, 질소 부하막, 이산화탄소 분리막의 개발이 이어져 왔다. 기체 분리막의 발전은 제조기술과 분리막에서의 기체 투과도 이론이 발전함에 따라 더욱 가속화되어 왔다. **표 1**에 기체 분리막 발전에 대한 주요 사건을 나타내었다.

일반적으로 기체를 분리하기 위해서 심냉법(cryogenic separation), 흡착법(adsorption) 및 분리막법(membrane separation)이 주로 사용된다. 심냉법은 기체를 압축, 냉각, 액화시킨 후, 비점 차이를 이용한 증류의 한 방법으로, 간단한 물리-화학적 법칙에 기반한 가장 오래된 기체 분리 기술이다. 흡착법은 분리

표 1. 막분리법 개발 역사

연도	개발자 및 회사	개발내용
1831	J. V. Mitchell	· 기체 종류에 따른 분리막 투과속도 차이 현상 발견
1866	T. Graham	· 막분리 기본이론 제시
1950	S. Weller & W. A. Steiner	· Ethylcellulose 평막으로 37.6%의 산소부화공기 제조
1954	K. Kammermeyer	· Ethylcellulose보다 투과계수 500배 큰 Silicon막 제시
1965	S. A. Stern DuPont	· 25 μm Teflon막으로 3단 투과하여 천연가스에서 He 농축 · 혼합기체에서 H_2 , He 분리 가능한 막에 대한 특허 출원
1970	DuPont	· Permasep 상용화
1972	UCC 帝人	· RO용 CA막으로 천연가스에서 He 분리 · PET중공사막으로 실험실 He 폐가스에서 He 회수장치개발
1976	GE	· Silicon/PC를 수면전개법으로 0.015 μm 초박막 제조법개발
1977	Oxygen Enrichment Monsanto	· GE 기술 도입 의료용 산소부화장치 시판 · Prism Separator 개발 '79년 시판, '80년 가동 개시
1979		· 일본내 고분자응용기술연구조합발족 고성능 산소부화막연구시작
1981		· 일본 대판 Gas, 松下電算, 松下技研 3사 공동으로 Silicon계 산소부화막으로 산소부화 연소시스템 개발 · 일본 내 “산소부화막 연소기술 연구조합” 결성
1982	帝人	· 주택 자가 치료용 분리막식 산소농축기 개발
1985	Monsanto Dow	· Prism 전세계에 90기 설치 · Generon 공기분리막 개발
1986	松下技研 Kuraray	· 공업용 산소부화막 Unit 시판 · Polysulfone 중공사막 내부에 Silicon coating한 산소부화 장치 개발
1987	東洋紡績	· CA 중공사막에 의한 질소부화막 개발
1988	松下技研 Monsanto	· PMSP와 Silicon 공중합체 복합막 개발 · Prism Alpha 100대 판매
1989	宇部 帝人 Permea	· 방향족 Polyimide 중공사막으로 99.999% 수소분리 성공 · 자가치료용 산소농축기 15만대 판매, 50억엔 매출 달성 · 막식극소형 질소분리기 Prism alpha cabinet 시판 개시

표 2. 기체 분리 방법의 비교

	Cryogenic Separation	Pressure Swing Adsorption (PSA)	Membrane Separation
Principle	Liquefaction/Distillation (boiling points differences)	Adsorption and desorption by adsorbent	Selective permeation by membrane
Technical Stage	Traditional, Mature	Innovation stage	Development stage
Equipment Scale	Large-scale (a few thousands Nm ³ /H or more)	Medium-small-scale (1000~1 Nm ³ /H)	Small-scale Super-small-scale (1000~1 Nm ³ /H)
Kinds Gas	O ₂ , N ₂ , Ar, Kr, Xe, etc.	O ₂ , N ₂ , H ₂ , CO ₂ , etc.	O ₂ , N ₂ , H ₂ , CO ₂ , etc.
Gas conc.(O ₂ conc.)	High-purity (99% or more)	Medium-purity (90~95%)	Low-purity (25~40%)
Products Form	Liquid, Gas	Gas	Gas
Electric Power Consumption Rate	0.04~0.08 KWH/Nm ³ (30% O ₂)	0.05~0.15 KWH/Nm ³ (30% O ₂)	0.06~0.12 KWH/Nm ³ (30% O ₂)
Law Restriction (in Japan)	Object of high pressure gas control law	Free	Free
Others Features	Mass production, Liquid/Cooling function	Pressurized gas batch process Unmanned operation Adsorption life: 10 years or more Bulb operation sound	Safety on low pressure, low purity Simple continuity process Simple equipment, easy operation Unmanned operation Membrane life: unknown Clean (no dust, no bacillus)
Application(O ₂)	Welding, Fusion, Iron manufacture, Pulp bleaching	Electric furnace for steel Waste water treatment Fermentation Medical, Refreshment	Medical, Refreshment Combustion

하고자 하는 기체를 흡착제에 흡착시키고 흡착되지 않는 잔류기체는 다른 용기에 이송한 후 흡착된 기체를 온도차, 압력차 등을 이용하여 탈착시키면서 기체를 분리하는 방법이다. 막분리법은 특수하게 제작된 막의 한쪽 면으로 기체가 접촉되어 막 반대편의 압력이 저압 상태로 될 때 혼합기체중의 특정기체가 막을 투과하는 현상을 이용하여 분리하는 방법이다. 이들 3가지 기체 분리방법에 대한 비교를 표 2에 나타내었다.

기체분리를 위한 분리막 공정의 기술은 상대적으로 취약한 것으로 평가되어 연구 활동을 적극적으로 강화하고 있는 추세이다. 미국의 경우, 기체 분리막의 제조 및 응용 분야에서 전반적으로 주도적인 역할을 하고 있다. 고분자 분리막을 이용한 질소 가스의 생산은 기존의 분리공정과 비교하여 에너지 절감형 기술로 평가될 정도로 발전을 이룩하였고, 기술개발 속도가 놀라울 정도로 빠르게 진행되고 있다. DOE (Department of energy) 를 주관으로 꾸준한 연구 개발을 추진함으로써, 1980년대 중반 이후 본격적인 연구 성과가 나타나기 시작했으며, 현재 Air Products를 비롯한 다국적 기업에 의해 새로운 기체 분리공정의 개발 및 정립에 관한 연구가 활성화되어 있다. 1970년대 및 1980년도 초기 단계에서는 주요 섬유회사를 주축

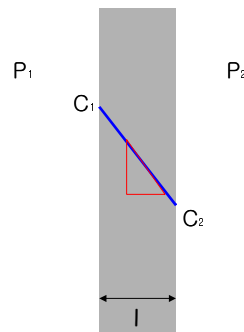


그림 1. 기체 투과막에서 농도 분극.

으로 고분자 분리막에 대한 연구가 주로 수행되었으나, 점차 전문적인 기체 분리막을 연구하는 회사, 대학 및 연구소를 중심으로 고분자 분리막 외에 세라믹, 금속 합금, 액체 등을 이용한 분리막 제조 및 공정에 대한 연구가 활발히 전개되고 있다.

2. 기체 투과 이론

균일 비다공성 막을 통한 기체 투과는 다공성막의 투과 거동과는 다르게 고분자막을 구성하고 있는 고

분자 matrix의 분자간 간격 및 고분자쇄의 열운동에 의하여 생성된 자유부피(free volume)을 통하여 이루어진다. 기체 분자의 이동 경로가 되는 자유 부피의 생성 확률은 비다공성 막을 구성하는 고분자 자체의 물성 및 기체와 고분자의 상호작용에 따라 결정된다. 따라서 비다공성 막을 통한 기체 투과 특성은 고분자 재질 및 기체의 종류에 따라 각각 다른 거동을 나타낸다.

기체 분리막 공정에서 흔히 사용되는 모델이 용해 확산 모델이다. 균일한 비다공성 막에서의 기체 투과 기구는 고압측 막 계면에 기체 분자가 용해하고, 용해한 기체 분자가 막내부의 자유 부피를 통해서 확산하여 저압 측의 반대계면에서 탈리되는 용해 확산 모델(solution-diffusion model)이 적용된다. 용해 확산 모델은 기체 분자가 막으로 용해하는 과정과 막 내부로 확산하는 과정으로 이원화 하여 구분할 수 있다. 기체 분자가 막계면으로 용해하는 과정은 막재질과 투과 기체간의 친화력에 의해 지배되고, 막내의 확산 과정은 막을 구성하는 고분자 소재의 강직성, 가교성, 결정화도, 분자간력 등 물성에 의하여 의존한다. 비다공성 고분자막에 있어서 기체 투과의 용이성은 자유 부피의 생성 여부에 따라 결정되므로 확산 과정이 율속 단계가 된다.

용해 확산 모델이 적용될 수 있는 고분자막은 균일한 비다공성막 이외에도 다공성 지지막 위에 초박막을 중합시킨 복합막, 스킨층과 지지층으로 구성된 비대칭막, 다공성막에 액체를 함침시킨 고정화 액체막 등에도 적용할 수 있다. 비다공성막 양단에 기체의 농도 차이가 있을때 기체는 그 농도 구배를 구동력으로 해서 막내부로 확산한다. 막을 통한 기체 확산에 Fick's 1st law를 적용하면 기체 투과량 J 는

$$J = -D(dC/dx)$$

dC 는 거리 사이의 농도차 이므로 dC/dx 는 농도 구배이고, D 는 확산 계수이다. 두께 l 인 막에서 투과 속도가 일정한 정상상태에서는 막내 기체의 농도 구배는 막 양측 계면의 농도 구배와 같다.

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_2 - C_1}{l}$$

그러므로 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$J = \frac{D(C_1 - C_2)}{l}$$

막 양측계면의 농도 C_1, C_2 는 계면의 기체 분압 p_1, p_2 에 Henry 법칙을 적용하여 구할 수 있다. 즉,

$$C_1 = Sp_1$$

$$C_2 = Sp_2$$

여기서 S 는 용해도 계수이다. 위 식을 이용하면 다음 식을 구할 수 있다.

$$J = \frac{DS(p_1 - p_2)}{l}$$

$$Q = D \cdot S$$

여기서 Q 를 기체 투과 계수라 한다. 이것은 기체 용해에 관계하는 평형론적 인자와 확산에 의한 속도론적 인자로 나타나는 고분자 재료의 물성값 이므로, 고분자 재료, 투과 온도 및 기체의 종류에 따라 각각 변한다. 기체 투과 계수의 단위는 일반적으로 $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 로 나타내며, 이 단위의 10^{10} 을 1 Barrer이라 한다. 막의 두께가 불분명한 비대칭막에서는 기체 투과 계수보다 기체 투과 속도로 나타내는 것이 편리하다. 기체 투과 속도 R 은 기체 투과 계수와 다음 관계에 있다.

$$R = Q/l$$

한편 막내부의 기체 농도 구배가 막의 표면에서 내부로 위치에 따라 다른 비정상 상태에서는 그 위치에서의 시간에 따른 농도 변화 dC/dt 또는 Fick의 제2 확산 법칙으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}$$

막의 기체가 전혀 존재하지 않는 상태에서 기체가 접촉해서 반대쪽 계면으로 이동하여 정상상태에 도달할 때까지의 경계 조건을 취하면 다음과 같다.

- (1) $x=0$ 에서 모든 시간에 대해 $C=C_1$
- (2) $x=l$ 에서 모든 시간에 대해 $C=C_2=0$
- (3) $0 \leq x \leq l$ 에서 $t=0$ 에 대해 $C=0$
- (4) $t=\infty$ 에서 $dC/dt=0$ (정상상태)

위 조건을 식에 넣고 t 시간 후 막의 x 위치에서의 기체 농도 C 를 구한 몇 단계를 거치면 아래 식을 얻을 수 있다.

$$J = DS p_1 \left(\frac{t}{1} - \frac{l}{6D} \right) = \frac{DS}{l} p_1 \left(t - \frac{l^2}{6D} \right)$$

3. 소재

실용적으로 기체 분리에 좋은 고분자 분리막 재료는 분리하고자 하는 기체에 대한 선택성이 높고 투과성이 커야 하고, 기계적 강도, 화학적 안정성, 내열성이 높을수록 실용성이 넓게 된다. 분리막을 제조할 때 투과 저항을 최소화하기 위하여 표면에 비다공의 얇은층을 형성시키고 이를 지지하는 다공성층을 형성시킨 비대칭막으로 하거나 다공성 지지체 위에 치밀한 비다공성층을 얇게 입혀서 복합막으로 한다. 두 경우 모두 표면 비다공층을 형성하는 고분자를 말하며, 이들 고분자의 화학구조와 투과 특성에 관하여 기술한다. 물론 고분자 재료는 전술한 바와 같이 박막을 형성할 만큼 기계적 강도가 있어야 하며, 화학적으로 안정하여 분리하고자 하는 기체에 포함될 수 있는 유기 화합물, 산, 알칼리 등에 견딜 수 있어야 하고 고온에서 열에 대한 안정성이 또한 중요하다.

기체 분리막 재료로 최근까지 검토되고 있는 중요한 고분자로는 polysulfone과 polycarbonate, silicone polymer, polyvinyls, polyacetylenes, polyimide 그룹 등이 있다. polysulfone(PSF) (**그림 1**)과 polycarbonate(PC) (**그림 2**)의 기체투과 특성은 비슷하나 PSF가 PC보다 용매화합물에 대하여 안정하며 내열성이 높기 때문에 분리막 재료로서 보다 중요시된다.

PSF에 있어서 두 phenyl 고리의 치환기 R 이 같고 연결쇄 X 를 변화시켰을때 $-\text{CH}_2- < \text{C}(\text{CH}_3)_2- < \text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 순으로 투과계수가 증가하는 반면 투과선택도는 크게 감소하지 않는다. 또 두 phenyl 고리의 연결쇄 X 를 같게 하고 phenyl 고리의 $-\text{H}$ 를 $-\text{CH}_3$ 로 전환하였을때 투과계수는 크게 증가하는데, 특히

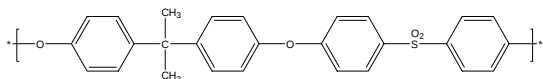


그림 1. Polysulfone의 화학구조.

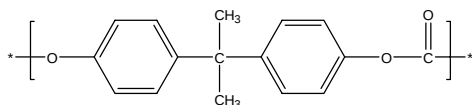


그림 2. Polycarbonate의 화학구조.

연결쇄 X 가 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 일때 투과계수는 5배 이상 증가하면서도 선택도의 감소는 매우 작았다. PC에서 phenyl 고리의 치환기 R 를 변화시킬 경우 $\text{Br} < \text{H} < \text{Cl} < \text{CH}_3$ 순으로 투과계수는 증가하는 것으로 보고되었다. 또 phenyl 고리에 $-\text{CH}_3$ 로 치환하고 연결쇄 X 를 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 에서 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 로 변화시키면 $-(\text{투과계수})$ 는 5.7배 증가하는 반면 선택도는 0.8배 정도 감소하는 것으로 보고되었다. PSF와 PC에 있어 연결쇄 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 는 용적이 크고 불활성이기 때문에 쇠의 간격을 벌어지게 하여 투과 계수를 증가시키며, phenyl 고리에 $-\text{CH}_3$ 의 치환은 분절의 운동을 감소시키고 분절의 충전을 방해하기 때문에 투과계수는 증가시키고 선택도는 감소되지 않는 것으로 보고 있다.

실리콘 고분자는 고무상으로 유리전이온도가 낮으며 일반적으로 투과계수는 대단히 크고 선택도는 낮다. 그 중 투과계수가 가장 큰 것으로 알려진 poly(dimethyl siloxane) (PDMS)는 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ 의 구조를 가지고 있어서 $-\text{Si}-\text{O}-$ 의 회전 에너지가 거의 0으로 회전이 용이하고 측쇄 $-\text{CH}_3$ 가 불활성이며, 용적이 커서 쇠간격을 넓게 하기 때문에 투과계수가 큰 것으로 보인다. 그러나 선택성이 낮고 기계적 특성, 내열성이 떨어지기 때문에 이를 개선하려는 연구가 진행되어 오고 있다.

Polyvinyl은 vinyl의 수소를 치환한 것으로 poly(vinyl silane) $-\text{CH}(\text{SiMe}_2\text{R})-\text{CH}_2-$ 과 silyl substituted polystyrene $-\text{CH}(\text{PhR}')-\text{CH}_2-$ 을 들 수 있다.

Polyimide는 유리상 고분자로서 높은 기계적 강도, 고온에 대한 우수한 내열성, 용매에 대한 화학적 안정성을 가지고 있으며, 높은 투과 선택성 때문에 기체 분리막으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나 투과계수가 비교적 낮기 때문에 투과계수가 높은 polyimide를 합성하기 위한 연구가 많이 이루어졌다. polyimide는 **그림 3**에서 보논바와 같이 주쇄에 $=\text{N}-$ 의 강력한 연결고리와 phenyl 고리로 연결되어 있어서 주쇄가 강직하고 주쇄의 분절운동이 제한을 받아서 선택도가 높은 것으로 보고 있다.

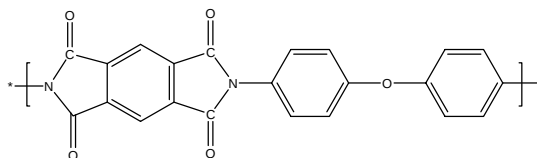


그림 3. Polyimide(Kapton)의 화학적 구조.

4. 응용

4.1 산소 부하막

산소 부하막은 일반적으로 유기 고분자 소재로 구성된 물리적으로 세공이 없는 비다공질 막이며, 막내에서의 질소와 산소의 투과성 차이를 이용하여 공기 중에 21% 함유된 산소를 보다 높은 농도로 부화할 수 있는 막이다. 그 원리를 **그림 4**에 나타내었다. 막 표면에 공기를 흐르게 하여 이면을 감압으로 유지하면 공기중의 산소와 질소 가스 분자는 막 표면에 용해한 후 막 내를 확산하고, 그리고 막의 이면으로부터 탈리하는 것에 의해 막을 투과한다. 이 과정에 있어서 산소의 용해 확산속도가 질소의 용해 확산 속도보다 크기 때문에 저압측에서는 산소가 부화된 공기를 얻

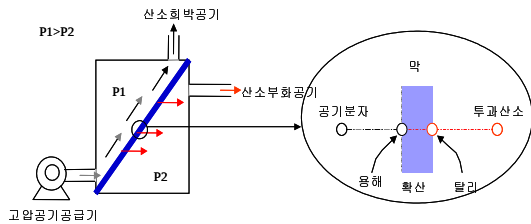


그림 4. 분리막에 의한 산소 부화의 원리.

을 수 있다.

산소와 질소는 원자번호 및 두 기체의 분자경(van der Waals diameter)이 서로 비슷하므로 분자경이 적은 수소보다 분리하기가 어렵다.

분리막의 형태가 평막 또는 중공사가 주류를 이루기 때문에 섬유회사 중심으로 개발되어 왔으며 분리막 소재에 관련된 화학회사도 참여하고 있다. 최근에는 경영다각화 목적으로 철강회사들도 참여하고 있다 (**표 4**). 산소부화막 및 장치를 일반연소용(boiler 용)으로 사용할 경우, 열을 뺏어가는 질소가 상대적으로 적어지므로 화염온도가 상승되고 피가열 물질과의 온도차가 커지므로 전열속도가 향상되고, 배기 가스량이 감소되어 결과적으로 폐열 손실량이 감소된다. 이에 따라 연료에너지(석유, 천연가스, 석탄 등)의 소요량이 감소되는 잇점이 있다. **그림 5**에서 보느바와 같이 산소농도 22~30% 정도만 부화되어도 순수 산소에

표 3. 수소, 산소, 질소분자의 특성비교

항목	H ₂	O ₂	N ₂
원자번호	1	8	7
분자량	2	16	14
분자크기 (Å)	2.34	2.9	3.1
비점	20.4	90.2	77.3
증발열 (KJ/mol)	0.9	6.82	5.58

표 4. 산소 부하막 제조사 및 특성

제조회사명	막형태, 소재	Module 형태	산소부화 성능	상품명	용도
Asahi Glass	평막(LB법) Nylon부직포/PET다공질막/불소계분리층	Plate & Frame 형	40%	Hosep	의료용
宇部興産	중공사막 Polyimide	중공사형(가압식)	35%, 50 NL/min	UBE Gas Separation	
Kuraray	중공사막 Polysulfone 다공막/Silicone	중공사형	28%, 100 Nm ³ /hr		
三洋化成	평막(LB법) Polysulfone 다공막/PMSP계	Plate & Frame 형	40%, 10.6 Nm ³ /hr	Spiragas	Bio, 호흡용
帝人	평막(LB법) Polysulfone 다공막/P(4MP)	Plate & Frame 형	40%, 2~8 NL/min	Mild Sanso	의료용
	중공사막 coating	중공사형	40%, 3 L/min	휴대형 농축기	의료, 건강
Toyobo	중공사막	중공사형(가압식)	30~40%	Hollosep	건강, 질소
Toray 평막	평막	Plate & Frame형	30%	Hollosep	호흡용, 공업용
일동전공	중공사막	중공사형	28%, 7 L/min	Oing	
송하전산	평막(LB법), PP다공질막/실리콘가교중합체	Plate & Frame형	27~35%, 21 Nm ³ /min	Pana O2	공업용
Dow Chemical / Generon	Polyolefine계, 중공사막	중공사형(가압식)	~35%	Generon	
General Electric	평막, PC다공질막/PC-PDMS 공중합체	Plate & Frame형			
Oxygen Enrichment	평막, PC다공질막/PC-PDMS 공중합체	Plate & Frame형	40%	Oxygen Enricher	
UOP	평막	Plate & Frame형	40%	Spiragas	동계련용, Bio

의한 고농도가 필요없이 화염온도 상승효과가 나타나며 이는 현재 개발된 산소 부화막에 의한 부화농도 (22~40%)에 적합하다. 또한 **그림 6**과 같이 산소부화공기 사용시, 공기혼합비 $m=1.5$ 로 연소시 30% 부화된 산소부화공기를 연소하면 폐가스 방출량은 약 40% 정도 감소되며 공기비를 1.0까지 감소시키면 50% 정도로 감소시킬 수 있다. 이와 같은 에너지 절감 효과 이외에 폐가스 처리장치의 소형화 및 이로 인한 폐가스 처리설비의 여유분을 증설시 사용할 수 있는 장점이 있다.

최근의 지구환경문제와 관련되어 폐가스에 의한 유황분이 섞인 산성비, CO₂ 가스에 의한 온난화 현상 때문에 보다 유황분이 적고 탄소분이 적은 상질의 석유, 천연가스 등의 청정에너지 사용이 권장된다면 원료 가격이 상승되어지고, 또한 폐가스 문제가 대두되면서 산소부화공기에 의한 에너지 절감효과 이외에 폐가스 방출량 절감에 의한 폐가스 처리 효율화 제공 등으로 산소부화막 사용에 대한 경제적 효과가 나타날 수 있다. 그리고 기술적으로 막 및 부화장치(특히 진공펌프)의 개선으로 전력단위비가 감소되면 boiler-용

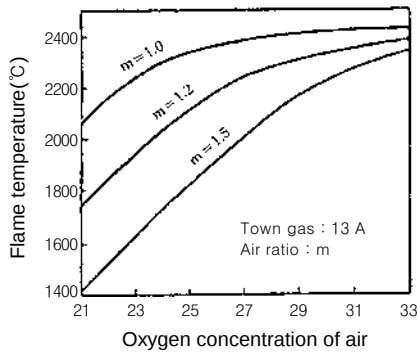


그림 5. 산소부화연소시의 이론단열 화염온도 변화.

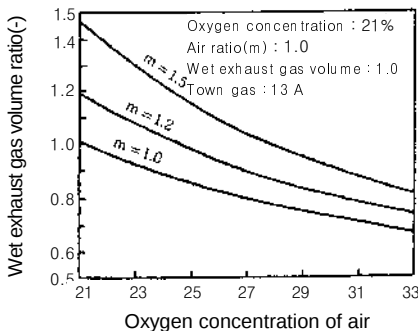


그림 6. 산소 농도와 폐가스 용량비의 관계.

표 5. 산소부화공기에 의한 등제련 조업 실적

	21% O ₂ Air 1978	95% O ₂ Air 1980	41% O ₂ Air 1981
Autogenous furnace throughput (t/d)	440	400	550
Air blasting volume (nm ³ /h)	22,000	2,340	9,600
Oxygen concentration (%)	21	95	42
Content ratio (%)	48	56	60
Heavy oil using volume (1/t-concentrate)	65	2.1	10
SO ₂ in exhaust gas (%)	11.5	83	33
O ₂ in exhaust gas (%)	1.0	2.5	1.5
Flue cinder ratio (%)	8.8		5.2
Black copper production (t/m)	2,800	3,500	3,500
Sulfuric acid production (t/m)	7,500	8,640	9,800
Electric power consumption ratio (%)	100	128	128
Heavy oil consumption ratio (%)	100	38	35

으로 시장성이 증대될 수 있다.

산소부화막은 특수 연소용으로도 사용된다. 특히 철강은 제조과정중 용광로에서 얻어진 용선(용선 molten steel)을 평로(平爐), 전로(電爐), 전기로(電氣爐), 등에서 산소를 사용하여 제조되는데, 이때 전로 및 평로에 산소 부화막에 의하여 35% 정도 부화된 공기를 사용한다. 또한 동의 제련방법은 용광로 제련, 반사로 제련, 자용로 제련, 연속제련 등이 있는데 동광석을 산화될 때까지 고온 가열시켜 동을 분리한다. 이때 가열을 위해 다량의 중유가 사용되는데 에너지 절감을 위해 1978년 일본 Furakwa 광업에서 산소부화공기 사용에 대한 검토를 하여 **표 5**와 같은 실적을 보였다.

또한 산소부화공기는 도시쓰레기 처리 수단의 일환으로 공기에 의한 연소를 실시하는데 이때 소각로에서 발생하는 다량의 재를 처리하기 위한 매립지의 부족 및 재에 의한 2차 오염 등의 발생문제 등으로 재의 감소 및 고정화 기술이 중요하게 대두됨에 따라, 이를 해결하기 위한 대책으로 사용되고 있다. 또한 도시쓰레기를 열분해시켜 일산화탄소, 메탄가스 등의 연료 가스화하여 자원으로 회수하는데 이때 산소부화공기를 사용하면 고온도에서 빠른 시간 내에 열분해가 가능하다. 이 밖에 기체 분리막을 이용한 산소부화 공기는 의료용, 피로회복용, bio용, 생선수송용 등의 목적으로 사용한다.

4.2 질소 부하막

예전에는 산소 제조가 주목적으로 공기를 분리하여 부산물로 질소를 제조하였으나, 최근에는 화학 및 전자산업용으로 다량의 질소가 이용되어지면서 산소보다는 질소 제조가 주목적으로 공기를 분리하게 되었

다. 또한, 질소 tank rolly나 bombs에 의한 질소 공급보다는 사용 현장에서 소형 질소발생장치를 사용하는 것이 편리하며, 선박에서 방폭용 비활성 기체로서 소형 질소발생장치를 사용하는 등 질소부화막 및 장치가 개발 실용화되고 있다.

4.2.1 질소부화막의 개발 현황

질소부화막을 적절히 이용하기 위해서는 산소와 질소 간의 물성차에 의해 투과성 차이가 나고, 또한 용도에 따라 운전방법이 다르므로 적합한 운전 방법이 필요하다. 즉 분자량은 산소가 큰 반면에 분자경은 산소가 적으므로 산소가 막에 대한 투과성은 우수하다. 또한 산소의 용도는 연소 또는 호흡성으로 주로 사용되므로 산소부화공기를 얻기 위해서 고압은 필요하지 않다. 그러므로 산소부화막의 운전방법은 막 표면에 다량의 신선한 공기를 송풍시키고 반대면에서 감압하는 감압운전 방법을 사용하여 운전동력을 보다 적게 하는 방법을 사용하며 산소부화막 module은 막면적이 크고 고투과성이 필요하므로 평막을 중심으로 개발되고 있다.

한편 질소부화공기는 산소가 막을 투과하고 잔류된 질소를 사용하고 질소의 용도는 주로 방폭 및 sealing 등에 이용되므로 적절한 압력 및 95% 이상으로 농축된 질소가 필요하게 된다. 따라서 막에 수기압 정도의 가압공기를 공급할 수 있는 가압 운전방법이 적절하다. 이에 따라 질소부화막 module은 내압성과 고분리성이 요구되므로 중공사막 module 형태가 보다 유리하다.

1985년 Dow Chem/Generon system에서 poly-olefine계 중공사막을 사용하여 가압 공기를 중공사막 표면에 공급하여서 산소, 이산화탄소, 수증기 등을 투과시키고 중공사막 외측으로 건조된 질소부화공기를 제조할 수 있는 질소부화막 및 module을 개발하였고, 1988년 질소부화전용 GENERON HP module을 개발하여 판매하고 있다. Monsanto/Permea 사에서도 1979년 polysulfone 다공질 중공사막에 실리콘 코팅한 중공사 복합막 형태의 prism separator를 제조하여 수소분리를 중심으로 이산화탄소 제거, 헬륨 분리 등에 사용해 오다가 1983년부터 질소분리에 적용을 시작하였으며 1986년 질소전용 분리막 시스템 Prism Alpha를 개발하였다. 또한 일본의 東洋紡績에서는 1987년 cellulose acetate 재질의 중공사막을 가지고 외압형태 module인 HOL-LOSEP을 개발하여 1989년부터 소형막식 질소 발생장치를 상품화(Nitrogen Supply System NS 10,

95%×6 NL/min, 소비전력 0.4 KW)하였다.

4.2.2 질소부화막 및 장치의 용도

가) 방폭용

폭발성이 높은 LNG, 원유 등을 장거리, 장시간 운반하는 수송차(tanker)에는 안전상 비활성 기체가 필요하므로 보통 연소식 비활성 기체 발생 장치를 탑재하여 사용하고 있는데 이 연소식 방법은 유지관리가 복잡하고 매연 등의 문제로 인해 막을 이용한 질소부화장치의 사용이 증가되고 있다. 그리고 PSA 또는 질소 bomb 등 지상에 고정된 고순도 질소발생장치를 주로 이용하는 화학공정에서는 취급 화학물질에 따라 폭발 한계가 다르므로 고가의 고순도 질소가 필요하지 않을 경우 막식 질소부화공기 발생장치를 사용하고 있다.

나) 금속의 열처리용

대개의 금속은 특성을 개선하기 위한 특수 기체조성 분위기하에서 열처리를 하는데 무산화처리(deoxidation hardening)시 99.999% 이상의 고순도 질소를 사용한다. 그러나, 공정 중 91% 정도의 질소를 이용하는 산질화(nitriding) 공정에 막식 질소부화장치를 적용할 수 있다.

다) CA(controlled atmosphere storage) 식품저장용

청과물은 수확 후에도 계속적으로 호흡작용을 하는데 이때 청과물의 신선도가 저하된다. 이를 방지하기 위해 저온하의 비활성 기체 분위기하에서 가수면 상태로 만들어 호흡을 억제하는 CA 저장법이 실용화되어 있다. CA 저장조건은 청과물의 종류에 따라 다른데 기본적으로 산소농도를 수% 이내로 감소시키고(질소 농도는 90~94% 정도 증가됨) 이산화탄소 농도는 수% 증가시켜야 한다(표 6 참조). 이러한 CA

표 6. 각 청과물의 적정보관 조건

Articles · Kind	Temp.(℃)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
Apple	0	5	3
Pear	0	4	3
Persimmon	0	8	2
Peach	0~2	7~9	3~5
Ume	0	3~5	2~3
Maron	0	6	3
Banana	12~14	5~10	5~10
Mandarin orange	3	0~2	10
Strawberry	0	5~10	19
Tomato	6~8	5~9	3~10
Spinach	0	10	10
Field pea	0	3	10

표 7. 상업화된 수소분리막 공정

상품명	PRISM	SEPAREX	UBE	MEDAL
회사	Monsanto	Air product	Ube	Dupont
고분자재료	Polysulfone 다공질 및 Cellulose acetate	Cellulose acetate	Polyimide	Polyaramide
막의형상	중공사막	나관형	중공사	중공사
분리계수 (H_2/CH_4)	30~60	45~65	200~250	200
제 한	방향족화합물	포화	벤젠 700 ppm 톨루엔 150 ppm	포화
	황화수소	분압 3.5 kg/cm^2	5%	10%
	암모니아	분압 3.5 kg/cm^2	100ppm	포화
	이산화탄소	—	—	25%
	수증기	포화	포화	포화

저장용 inert gas를 제조하기 위해 일반적으로는 등유를 연소시키거나 LP gas를 산화촉매무연연소(酸化觸媒無炎燃燒, oxidation catalyst smokeless combustion)시켜 산소를 감소시키고 이산화탄소량을 증가시키는 방법을 사용하고 있는데 이때 과량의 이산화탄소가 발생되고 수증기 양을 조절하여야 하는 등의 문제가 있으며 청과물의 신선대사를 촉진하는 에틸렌가스의 발생 및 연료비, 안전성 등 문제점이 많이 있다. 그러므로, 이러한 문제점을 해결할 수 있으며 CA용 요구 질소농도에 아주 적합한 막식 질소부화장치를 사용하고 있다. 1987년 Permea사에서 CA용 Prism Alpha를 60대 판매한 실적이 있다.

라) 식품의 가스치환 포장용

식품 포장시 화학적 변질을 방지하기 위해 포장용기 내의 공기를 비활성 기체(주로 질소)로 치환하여 장기간 보존하는데 막식질소부화장치를 사용한다. 또한 맥주 및 와인을 장기간 보존하기 위해 sealing용으로 질소부화장치를 사용한다.

4.3 수소 분리막의 응용

기체 분리막을 이용한 수소회수 및 공제공정을 대별하면 다음과 같다. 먼저, 공정부생가스로부터 수소를 회수하는 공정으로, 메탄올 합성, 암모니아 합성가스의 폐지 가스로부터 수소를 질소와 분리하여 다시 합성계에 환류시키는 공정이 있다. 다음으로 메탄올 합성, Oxo합성, C_1 화학공정의 원료가스 H_2/CO 를 조정한다. 특히 C_1 화학에 있어서 수소투과계수가 10이고 H_2/CO 분리비 20이상(사용압력 50 Kg/cm^2)이 요구되고 있다. 석유정제 및 가스공업에서의 수소의 회수 석유정제플랜트의 off 가스로부터 CH_4 와 H_2 의 분리공정이다. 또한 천연가스에 포함되어 있는 H_2 , N_2 , CH_4 로부터 수소를 회수한다. 이와 함께 석탄의

표 8. 전형적인 기체의 분리막 투과 속도

(산소가 PSF막을 투과한 속도를 1.0으로 한 값과의 상대치)

Membrane	H_2	N_2	O_2	CH_4	CO_2	H_2O
Polysulfone	13	0.2	1	0.22	6	—
Cellulose acetate	12	0.17	1	0.20	6	120
Polyamide	9	0.05	0.5	0.05	—	—
Dow product	136	8	32	—	93	—
Permea product	22	0.4	2.3	0.4	9	—
PDMS	649	281	604	3,230	1,070	—

가스화로 얻어지는 수성가스(H_2 , CO)에서 수소를 회수하기위한 대체에너지 공정으로 사용되기도 한다.

표 7에 상업화되어 있는 각사의 상품을 막소재, module 사양 등을 비교하여 나타내었다. 최초의 module은 중공사막이었지만, 금후에는 나관형막이 증가할 것으로 예측된다. 또 공정의 원료가스 중에 공존하는 여러가지 불순물에 대한 실용상 조업 가능한 조건을 각각 나타내었다. 참고로 표 8에는 전형적인 polysulfone 막의 O_2 투과속도를 1로 하였을 때 기체 및 분리막에 대한 상대적인 투과속도를 나타내었다. 저분자량 기체 및 극성이 강한 기체일수록 높은 투과성을 나타내고 있다.

역시 실용화된 대표적인 분리막 module은 prism separator이다(그림 7).

이 장치는 Monsanto사가 1977년에 개발하였다. 주로 ammonia purge gas, methanol purge gas, naphtha hydrotreater purge gas 등으로 부터 수소를 회수하는데 이용된다. 현재 30여 개의 plant('87기준)가 건설되어 있다. 국내에도 SK에 설치되어 현재 가동중이다. Polysulfone 다공질막을 실리콘 고무로 코팅한 복합막이 이용되며 실리콘 고무는 PSF의 기

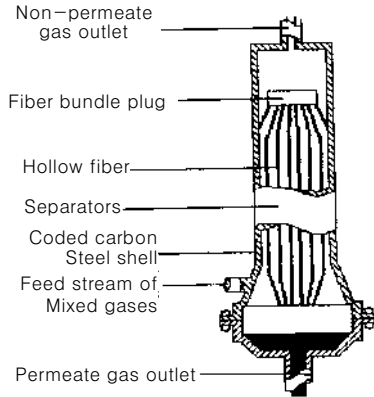


그림 7. Prism 수소 분리막 모듈.

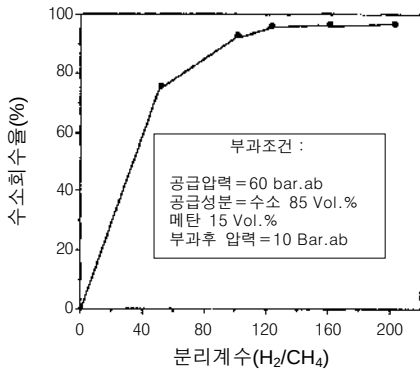


그림 8. 분리계수와 수소 회수율.

공을 막아 기체가 기공으로 흐르는 것을 방지한다. Separator의 모듈은 0.01~1 mm의 중공사 10개로 이루어져 있다. Feed gas는 fiber의 외부로 들어와 fiber의 표면을 따라 흐르면서 투과계수가 큰 기체는 막을 통과하여 fiber 내부로 들어가 농축되어진다. 작업조건은 fiber의 내부와 외부의 압력차가 보통 300~500 psi 정도이며 사용온도는 0~70 정도이다. 현재 CO₂와 N₂ 가스의 회수공정도 개발 되어 있다.

수소분리막은 전형적인 정유공업에서의 수소회수에서도 사용되고 있다. 일반적으로 석유정제 플랜트의 off gas 조성은 CH₄ 15 vol% H₂ 85%이다. 이를 분리막을 이용하여 수소를 회수 분리할 경우 막의 분리계수와 수소회수율의 상관관계를 그림 8에 나타내었다. 이 그림에서 분리계수가 100인 막에서 94% 분리계수 150인 막에서 98%의 수소를 회수할 수 있음을 알 수 있다.

5. 시장 동향¹⁴

기체 분리막 시장은 2003년 4억9천700만 달러로 전체 분리막 시장 80억 5천만 달러에 비해 약 6% 수준에 그치고 있다. 그러나 삶의 질 향상과 이산화탄소 배출 저감문제, 에너지 등의 문제가 제기되면서 점차 그 중요성이 확대되어 가고 있다. 2008년까지 예상되는 세계 기체 분리막 시장 변화를 그림 9에 나타내었다.

세계 기체 분리막 시장은 2005년 6억 1천만 달러, 2006년 6억 7천 900만 달러, 2007년 7억 5천 800만 달러, 2008년 8억 4천 600만 달러의 시장이 형성될 것으로 예측되어 매년 11% 이상의 성장이 있을 것으로 기대된다.

기체 분리막 시장을 지역별로 좀 더 세분하여 살펴보면, 그림 10과 같다.

2003년 기준 지역별 기체 분리막 시장은 미주 지역이 2억 300만 달러로 수위를 나타내고, 유럽 1억

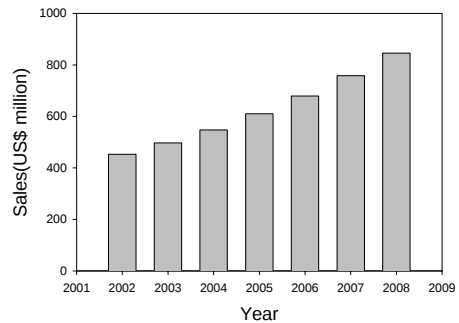


그림 9. 전세계 기체 분리막 시장 및 시장 예측.

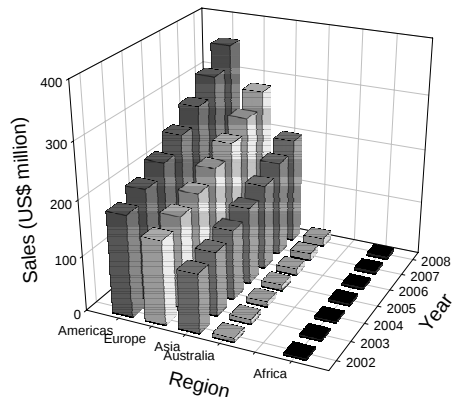


그림 10. 지역별 기체 분리막 시장 예상치 변화.

6천700만 달러, 아시아 1억 1천600만 달러로 나타났다. 아프리카는 300백만 달러에 불과하고, 오세아니아 지역도 800백만 달러로 지극히 작은 시장을 형성하고 있다. 국가적으로는 미국이 1억7천 100만 달러로 최대 시장을 형성하고 있으며, 일본 7000만 달러, 독일 4000만 달러, 프랑스 2600만 달러, 영국 2600만 달러, 이탈리아 2000만 달러 등의 순으로 시장이 형성되어 있다.

기체 분리막의 국내 시장의 경우, 고기능성 분리막의 기술 로드맵에⁴¹ 의하면 국내 기체 분리막 시장은 2002년 67억원, 2003년 73억원, 2004년 79억원, 2005년 86억원, 2006년 98억원의 시장을 예상하고 있으며, 2007년 110억원 및 2008년 122억원으로 꾸준히 증가할 것으로 추정하고 있다. 그러나 국내 기체 분리막의 시장의 대부분은 수입에 의존하고 있으며, 일부 벤처 기업을 중심으로 기체 분리막 모듈이 생산되고 있으나 아직까지 대규모 판매가 이루어지지 않고 있다.⁴²

6. 결론

고분자 기체 분리막은 기존의 역삼투, 한외여과, 정밀여과막과는 달리 시장 형성 시기가 매우 짧고, 기술 발전 시작이 다른 분리막에 비해 늦었다. 그러나 기체 분리막 기술은 향후 실내 공기질에 대한 제고와 에너지 환경 문제의 해결과 결부되어 급격한 성능 향상을 보이고 있으며, 세계 시장의 성장 잠재력도 매우 크다.

하지만 국내에서의 기체 분리막 제조는 거의 이루어지지 않고 있으며, 이에 따라 대부분의 기업이 고가의 분리막 및 시스템을 외국에서 전량 수입하고 있는 상태이다. 또한 저가의 분리막 또한 중국과 러시아 제품을 사용하고 있어 완성된 분리막 시스템의 최종 단가가 외국에 비해 월등히 고가이며, 핵심 기술을 제대로 인지하지 못한 상태에서 분리막 운전을 하는 형태이다.

분리막 기술은 위에 설명한 공정 변수에 의한 공정 최적화를 이루는 것이 아니라 분리막 재료의 개발이 수반되어야 한다. 그래서 고분자 물질뿐 아니라 무기막 재료, 혹은 고분자 물질과 무기막의 복합 재료의 개발과 이들의 성형 기술을 아우르는 총괄적인 복합기술이다. 분리막 기술은 막재료 개발(material development), 막재료 성형(material fabrication), 그리

고 공정개발(process development)로 나눌 수 있으며, 이들 각각은 서로의 결과에 의해 자신의 성능을 향상에 큰 영향을 끼치게 된다. 따라서 분리막 분야는 재료 개발, 성형 등 재료 개발 분야와 공정 개발 분야 등에 있어서 유무형의 파급 효과를 갖는다.

참고문헌

1. Toray Research Center, *New developments in gas separation technology*, Asahi Kousoku Insatsu, (1992).
2. S. Loeb, *The Loeb-Sourirajan Membrane: How It Came About*, Synthetic Membranes: Vol.1 Desalination, A. F. Turbak, Editor, ACS Symp., 153 (1981).
3. 오상열 and 최기석, *멤브레인*, **4**, 63 (1994)
4. M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Pub., 1996
5. W. J. Koros, "Gas Separation", in *Membrane Separation Systems: A Research Need Assessment*, W. J. Koros, R. W. Baker, E. L. Cussler, W. Eykamp, R. I. Riley, and H. Strathmann, Editors, United States Department of Energy, Report No: DOE/ER/30133-H1, V2, Chapter 3, (1990); *Membrane Separation Systems: Recent Developments and Future*, Directions, Noyes Data Corp., New Jersey, USA, 1991.
6. W. S. Winston and K. K. Sirkar, *Membrane handbook*, Van Nostrand Reinhold, N.Y, 1992
7. 한국막학회, *막분리 기초*, 자유아카데미, 1996.
8. 한국막학회, *막분리 응용*, 자유아카데미, 1996.
9. D. T. Stookey, T. E. Graham and W. M. Pope, *Environ. Prog.*, **3**, 212 (1984).
10. D. R. Paul and D. R. Kemp, *J. Polym. Sci., Polym. Symp. Ed.*, **41**, 79 (1973).
11. R. E. Kesting and A. K. Fritzsche, *Polymeric gas separation membranes*, John Wiley & Sons, N. Y, 1993.
12. S. Kulprathipanja, R. W. Nenzil, and N. N. Li, U.S. Patent, 4,740,219 (1988).
13. H. J. C. Hennepe, D. Bargeman, M. Mulder, and C. A. Smolders, *Sep. Sci. Techn.*, **25** 585 (1991).
14. 김병식, *멤브레인*, **4**, 30 (1994)
15. K. Sutherland, *profile of the International Membrane Industry-Market Prospects to 2008-*, 3rd ed., Elsevier, 2004.
16. KISTI, "고기능성 분리막의 기술로드맵", 2005
17. 한국산업기술재단, "엔지니어링 플라스틱", 2004.