

# 분리막을 이용한 공기분리기술 및 현황

하성용  
(주)에어레인

## 1. 서론

### 1.1 분리기술로서의 막분리

막분리법은 '물질을 분리하는 분리기술의 하나이다. 분리기술에는 증류법, 흡착법등의 다양한 방법이 있지만, 막분리방법은 일반적으로 분리기능을 갖는 고체의 막을 이용하는 특징을 가지고 있다. 다음의 그림에는 나타나 있는 각종 분리기술에 대해 분리에 이용하는 성질과 대상으로 하는 물질의 크기를 나타내고 있다. 표시되어 있는 공정이 분리막법의 공정이다. 막분리법은 사용한 막의 종류에 따라 분자레벨에서 입자레벨에 까지 폭넓게 적용 가능하다. 막분리법에 있어 분리에 이용하는 성질은 분자의 크기차이 이지만, 확산속도의 차나 전하도 이용되어 진다. 막분리법은 주로 기계적에너지인 압력에 의해 물질을 분리하므로, 열에너지에 의한 분리인 증류법보다 저에너지소모적인 공정이라는 특징을 가지고 있다.

각종분리기술의 분리가능한 분자크기

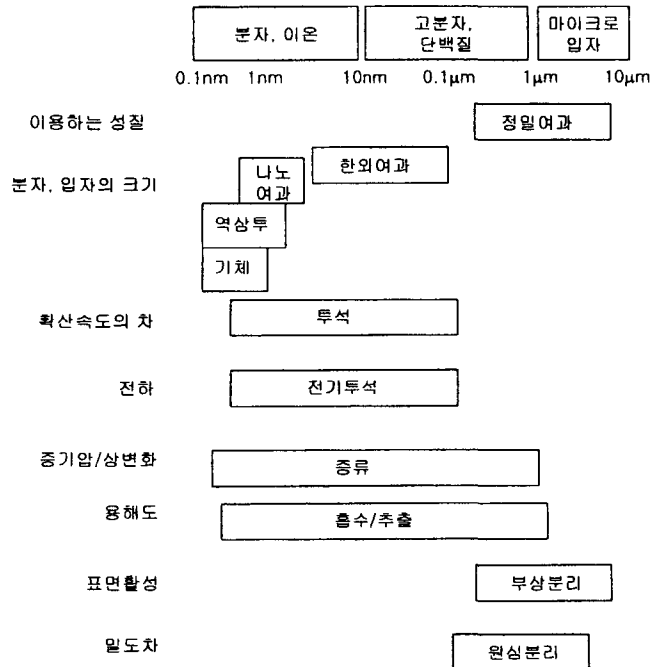


그림 1 분리공정의 하나로서의 막분리법

## 1.2 분리막법의 종류

막분리법의 응용예를 역삼투, 한외여과, 정밀여과, 투석, 기체분리등으로 나눌수 있다. 역삼투방법의 대표적인 예는 해수담수화가 있다. 한외여과법은 자동차공업에 있어 전착도장액 회수 공정에 많이 사용되고 있다. 정밀여과법은 수중의 고형분을 제거하는 일반적인 방법으로 사용되어 지고 있다.투석법은 의료분야의 혈액투석치료에 없어서는 안될 방법이 되었고, 전기투석은 식용염의 제조공정으로 사용되고 있다. 막분리공정은 새로운분리공정으로서, 현재도 적용범위를 확대해 나가고 있다.

분리대상물질의 크기와 분리막공정 분리막법은 분리대상물질의 크기순서에 따라 정밀여과법, 한외여과법, 투석법,역삼투법 기체분리법등으로 나눌수 있다. 이런 공정에 사용하는 막을 예를 들어 한외여과법에 사용되는 막을 한외여과막이라 한다. 그림 에는  $\mu\text{m}$ 부터  $\text{nm}$ 이하까지의 분리대상물질의 크기와, 각종 분리막의 공경을 비교하였다. 예를 들면 물에서 바이러스를 분리할 경우에는 한외여과막을 사용하느 것이 좋을 것이다.  $1\text{ nm}$  이하는 전자현미경으로 관찰이 불가능하며 이 이하의 공경을 갖는 막을 비다공질막이라고 한다.

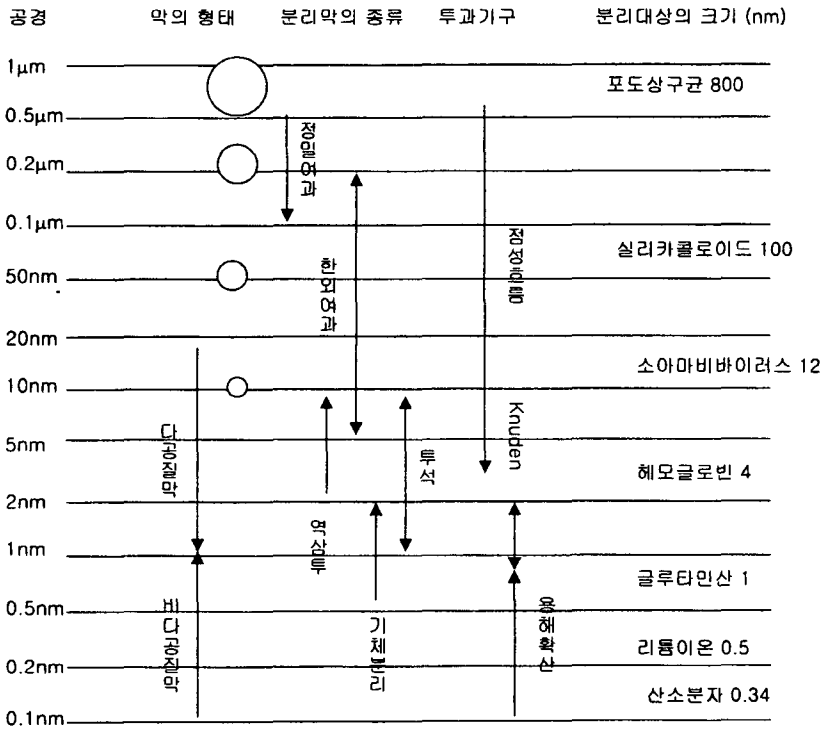


그림 2 분리대상물질의 크기와 기공의 크기에 따른 분리막법의 분류

## 1.3 분리막의 제조

### 1.3.1 다공질막의 제조법

분리막은 분리를 행하는 표면층과 이를 지지하는 다공층의 2중구조를 갖고 있다. 이런 비대칭막을 제조하는 방법은 1960년 Loeb과 Sourirajan 이 개발을 하였다. 이들의 방법에 의한 비대칭다공성막은 막분리기술 발전에 계기가된 커다란 기술혁신이었다. 그방법의 개요를 다

음에서 설명하겠다. 우선 막소재인 고분자를 용매에 용해하여 캐스팅액을 제조한다. 일반적으로 이방법에 사용되는 고분자로는 초산셀룰로오즈, 폴리술폰, 폴리이미드, 폴리아크릴로니트릴등이 사용되어 진다.

용매로서는 극성용매들이 대부분 사용되어 진다. 캐스팅액을 유리판위에 얇게 도포하고 막 표면의 용매가 증발할정도의 짧은시간을 정치한후 비용매에 침적시킨다. 이때 막표면으로부터 비용매가 확산하여 바닥까지 침투해 들어간다. 비용매는 침투되며 용매와 혼합이되며 고분자와의 용해력을 잃게 된다. 이 후 고분자와 용매는 분리가 된다. 이런 현상을 상분리라고 한다. 30분이상 용매와 비용매의 치환이 이루어 지면 고분자는 상분리가 이루어져 응고가 진행된다. 막내부는 다공질 구조가 되며 투명하던 용액은 백색이 된다. 이 과정을 거친막을 세정과정을 거친후에 꺼내어 건조하면 표면은 치밀하고 내부에는 다공질의 지지층이 존재하는 비대칭막이 되게 된다. 이과정을 이용하면 표면에 다공성이 없는 막으로부터 적절한 다공도를 갖는 비대칭막을 제조 할 수 있게 된다.

Loeb과 Sourirajan 법에 의한 비대칭막의 제조방법은 다양한 소재를 이용하여 마이크로구조를 갖는 비대칭막을 제조할 수 있게 되었다.

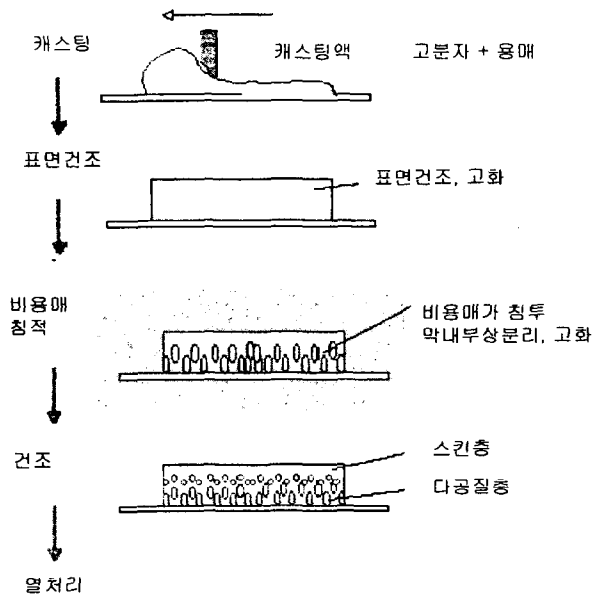


그림 3 캐스팅에 의한 다공질막의 제조방법

### 1.3.2 복합막의 구조

현재 공정에 사용중인 대부분의 역삼투막은 복합막이다. 이 구조는 다음의 그림과 같다. 기재로서 사용되는 부직포위에 Roeb과 Sourirajan 방법으로 제조된 폴리술폰 다공질막을 성형하는데 두께는 50 ~ 60 $\mu$ m 정도이다. 이의 표면에 방향족 폴리아미드를 박막성형한 형태이다. 폴리아미드를 가교시킨 1 $\mu$ m이하의 치밀층을 형성시키는 것이다. 최근에는 이 치밀층의 표면에 주름을 형성시켜 막표면적을 증대시키려는 연구들이 진행중이다. 기체분리막의 경우도 막표면에 투과성이 높은 폴리디메틸실록산을 박막으로 코팅한 형태의 것이 상업화된 대부분의 형태이다.

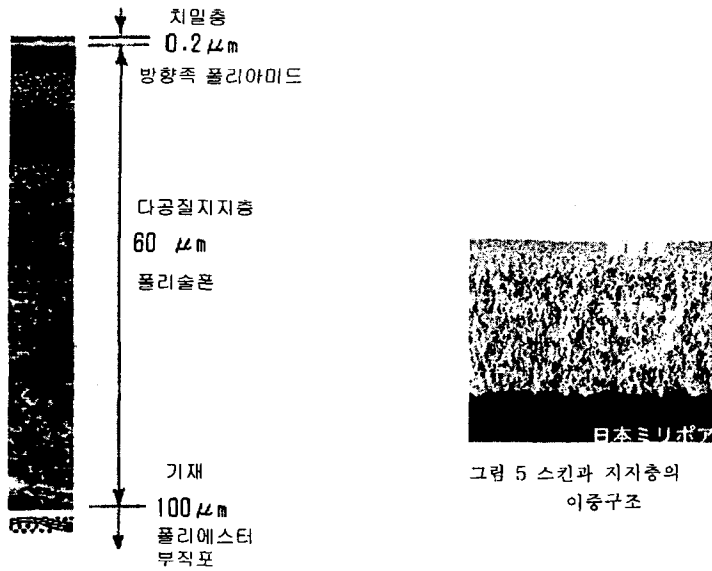


그림 4 역삼투용 복합막의 구조

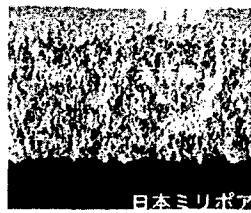


그림 5 스킨과 지지층의 이중구조

### 1.3.3 중공사막의 제조

막분리에서 투과물의 투과량은 유효막표면적에 비례하므로 단위체적당 가장 큰 막표면적을 가지게 되는 중공사다발을 집속한 중공사 막모듈이 사용되어 진다. 이런 중공사는 평막과 같이 비대칭막의 구조를 대부분 갖는다. 2중구조를 갖은 노즐의 외부로부터 고분자용액을 밀어 넣고 노즐의 내부에는 응고액을 흘리게 된다. 노즐로부터 나온 방사용액은 외측용매가 증발되어 외측에 스킨층을 형성한다. 이를 응고액에 침적시키면 중공사막이 연속적으로 얻어지게 된다. 중공사막의 직경은 1 ~ 0.2 mm까지 다양하며 수천에서 수만까지 집속을 시켜 모듈을 제작한다.

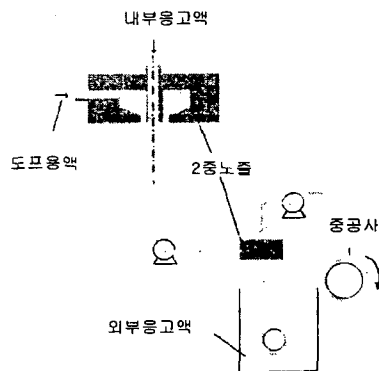
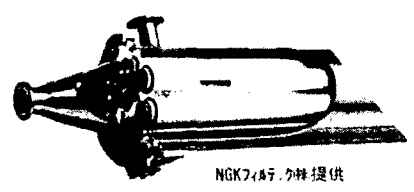
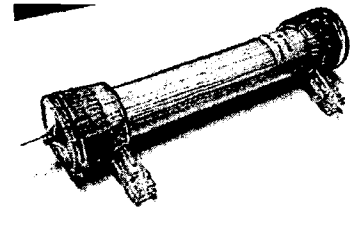
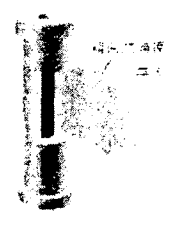
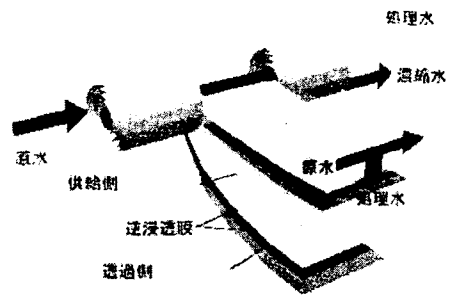


그림 6 중공사 제조장치

### 1.4 막모듈의 형태

막모듈은 취급의 편리를 위해 하우징이라는 용기 내에 막을 집어넣은 형태인 모듈로 제품화된다. 평막은 여과지와 같은 판상으로 사용되는 것 외에 나권형과 프리트형등이 있다. 중공사의 경우는 많게는 수 만본이 다발이 되어 중공사모듈이 된다. 무기막모듈의 경우는 monolith라고하는 독특한 형상을 가지고 있다.



NGK7/8行, 力林提供

그림 7 다양한 분리막모듈 형태

## 2. 기체분리막법

### 2.1 기체분리막법의 개요

팽팽하게 붙어진 고무풍선이 수일 후에는 쭈글쭈글해지는 것에서 알 수 있듯이 기공이 없는 고분자막을 통해서도 기체가 어느 정도는 통한다. 이런 기체의 투과성은 기체의 종류에 의존하게 된다. 이와 같은 성질을 이용하여 혼합가스 또는 유기증기중의 특정성분을 분리하는 방법이 기체분리막 법이다. 기체를 효과적으로 분리막에 투과시키기 위해서는 공급측을 가압하거나 투과측을 감압하는 것이 필요하다. 고분자를 통과하는 기체의 양은 작기 때문에 기체분리막법이 실용화 된 것은 비대칭막이 개발된 이후의 최근의 일이다.

기체분리막법이 최초로 실용화 된 것은 공장의 수소가스회수공정이며, 최근에는 공기로부터 질소가스발생, 제습, 산소농축등에 적용되고 있다. 또한 공기중의 유기용제 회수공정 등의 각방면의 응용범위를 넓혀가고 있다.

또한 기체분리와 기체의 반응을 동시에 행하는 것을 막분리반응기라고 한다. 차세대 동력으로 각광 받고 있는 연료전지도 일종의 막분리 반응기라고 할 수 있으며 기체분리가 응용되고 있는 예라고 할 수 있을 것이다.

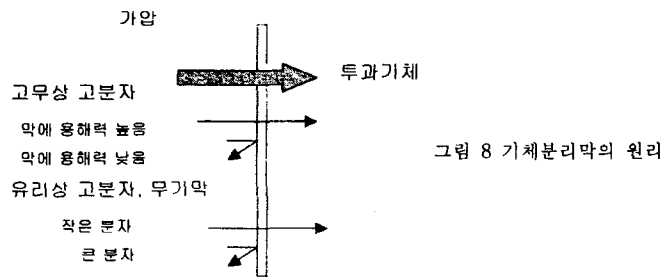


그림 8 기체분리막의 원리

표 1 기체분리막의 응용예

분리대상 혼합가스	선택투과가스	막소재	적용분야
공기	산소	폴리술폰, 폴리카보네이트 폴리이미드	질소발생
공기	수증기	폴리이미드, 폴리술폰	제습
공기	유기증기	폴리이미드, 실리콘고무	유기증기의 회수
질소/수소	수소	폴리술폰/실리콘 복합막 폴리이미드	암모니아합성공정중 수소회수
수소/탄화수소	수소	팔라듐	막반응기
수소/탄화수소	수소	폴리술폰, 폴리이미드	석유정제에서 수소회수

## 2.2 기체분리막의 소재

기체가 고분자를 통과하는 속도는 매우 느리기 때문에 고분자를 1 m이하로 박막화 하지 않으면 기체분리막으로 사용할 수 없다. 그러나 고무상 고분자는 기체의 투과도가 높기 때문에 얇은 튜브상으로도 기체분리에 사용가능하다.

일본 Nagayanagi사의 실리콘고무 중공사막은 외경 0.32 mm, 내경 0.2 mm, 막두께 60 μm인 균질막이다. 산소와 유기증기의 투과성이 높기 때문에 공기중의 산소농축, 유기증기의 회수등에 사용된다.

폴리이미드는 내구성이 우수하고 내열성이 좋은 소재이기 때문에 비대칭구조의 중공사막을 제조시 우수한 분리막이 된다. 현재는 수소회수, 질소부화, 공기의 제습, 이산화탄소 분리에 사용되고 있다.

최초로 상업화된 기체분리막의 형태는 다공질 폴리술폰막에 실리콘고무를 얇게 코팅한 형태이다. 기체분리성능은 폴리술폰막에서 성질이 나오며 실리콘 고무는 pinhole의 결합방지의 역할만을 한다. 수소회수 공정 및 질소발생공정에 주로 사용되고 있다.



그림 9 실리콘 중공사



그림 10 폴리이미드 중공사

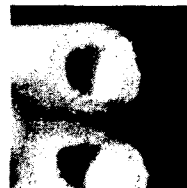


그림 11 폴리술폰복합막

## 2.3 기체분리막의 기초투과이론

### 2.3.1 투과계수

다공성이 없는 균질막의 기체의 투과속도는 압력차에 비례하며 막두께에 반비례한다. 그 에 의해 어떤막의 기체 투과도 계수를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$(\text{투과유속}) = (\text{투과계수}) \times (\text{압력차} : \text{투과추진력}) \times (\text{막두께})$$

따라서 기체투과도의 대표적 단위는 다음과 같이  $([\text{kmol} \cdot \text{m}/(\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kPa})])$  이 된다. 이것이 IUPAC추천 단위이지만 `관용적으로 다음과 같은 단위가 많이 사용된다.  $([\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})])$  이 단위는 막 분리분야의 선구자인 Barrer에 의해 제창되었으며 다음의 단위를 Barrer 단위라고 한다.

$$1 \text{ barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$$

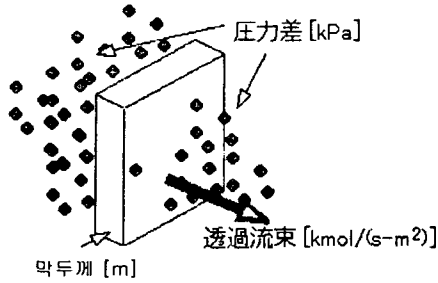


그림 12 막의 투과계수

### 2.3.2 투과계수 값의 물리적의미

기체투과계수의 값은 기체의 종류와 막소재에 따라 바뀌게 된다. 일반적으로 고분자는 유리상고분자와 고무상 고분자로 분류가 된다.

유리상고분자의 예로서 폴리아미드 중공사막의 온도에 따른 투과도 계수를 다음의 그림에 나타내었다. 유리상고분자와 무기다공질막의 경우는 투과분자의 크기가 지배적으로 분질량이 작은 기체일수록 투과성이 크게 된다. 폴리아미드는 수소, 이산화탄소, 수증기의 투과성이 크므로 이의 분리에 사용된다. (中村明日丸저, 膜分離工學, p. 139, 化學工業社(1989))

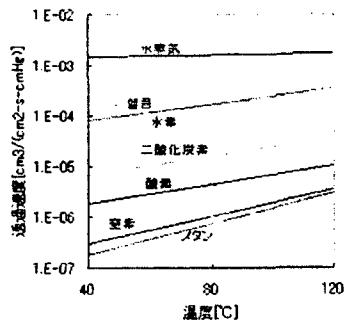


그림 13 온도변화에 따른 여러기체의 폴리아미드에 대한 투과

한편 고무상고분자는 투과성분과 막소재의 용해성이 지배적이기 때문에, 응축이 용이한 기체의 경우가 용이하게 투과하게 된다. 실리콘 고무막의 경우 각종유기증기기체의 투과성능을 비교한 것이 다음의 그림이다. 질소에 비하여 유기증기는 수백배 투과가 용이하기 때문에 이런 막은 유기증기회수에 적용하는 것이 가능하다.



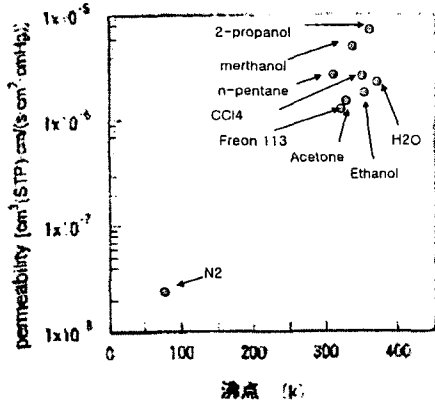


그림 14 실리콘고무에 대한 여러기체의 투과계수

## 2.4 기체의 성질

어떠한 분리조작도 물질의 성질을 이용하는 것이다. 공기의 주요성분들의 성질을 살펴볼 필요가 있다.

### 2.4.1 분자의 크기 :

일반적으로 기체의 확산정도를 비교할 때 주로 사용되는 동력학적 분자직경은 제올라이트 분자체를 통과하는 기체의 능력에 의해 결정된다.

표 2 공기중의 기체들의 동력학적 직경

기체	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
D (nm)	0.28	0.33	0.34	0.36	0.38

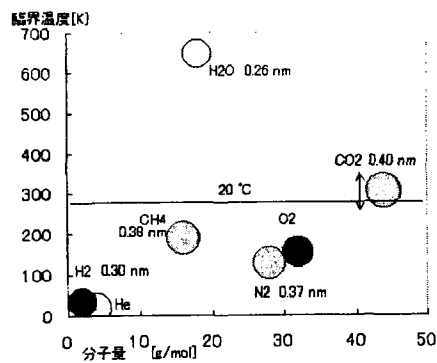


그림 15 여러기체의 임계온도와 크기

또 한가지 기체분자의 크기를 나타내는 방법 중에는 충돌직경으로 표현하는 방법이 있다. 기체들은 분자량차이에 비해 분자의 크기는 그다지 차이가 나지 않는다. 세로축의 온도의 의미는 그 온도 이하에서는 기체가 액화될수 있다는 의미이다. 이산화탄소를 기준으로 공기중의 기체들은 액화되기 어렵다는 것을 보여주고 있다. CO<sub>2</sub>는 실온에서도 35기압으로도 액화되는 특징을 가지고 있다.

### 2.4.2 열화학적 성질 :

분자가 가지고 있는 에너지중에서 자유결합에 의해 유래되는 에너지의 지표가 생성열이다. 생성열이 크다는 것은 쉽게 연소가능하다는 이야기 이며 그러므로 CO<sub>2</sub>를 화학적으로 처리하는 것은 어렵다는 이야기 이다.

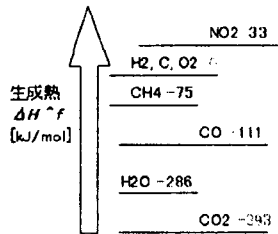


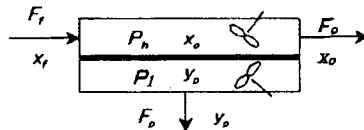
그림 16 여러기체의 생성열

## 2.5. 기체분리막의 공기분리성능

### 2.5.1 2 성분계 기체분리막모듈의 분리성능 (1)

평판셀 증공사모듈의 기체분리막 모듈에 있어 2 성분기체혼합물의 분리농축조작에 대해 간단한 모델 해석을 하자. 2 성분중 한성분의 농도(몰분율)를  $x$  와  $y$  라고 하자. 공급기체를  $f$ , 공급측출구기체를  $o$ , 투과기체  $p$ 의 유량을  $F$ 라 할 때 농도  $x$  와  $y$  를 다음과 같이 나타낼 수 있다. 공급측, 투과측이라도 막모듈내의 농도는 출구의 농도와 같다고 가정하자. 각성분의 막투과의 추진력은 분압의 차이로 표현한다. 각성분의 투과속도는 그의 분압차와 투과도계수  $Q$ , 막두께  $\delta$ , 막단면  $A$  나타낼 수 있다. 양식을 비교하여 최종식이 얻어진다.

供給側: 完全混合, 透過側, 完全混合: Model



第一成分 Driving Force(分压差) :  $(P_h x_o - P_l y_p)$

第二成分 Driving Force(分压差) :  $(P_h(1-x_o) - P_l(1-y_p))$

(第一成分透過速度)

$$= F_p y_p = F_f x_f - F_o x_o = A Q_1 (P_h x_o - P_l y_p) / \delta$$

(第二成分透過速度)

$$= F_p (1-y_p) = F_f (1-x_f) - F_o (1-x_o) = A Q_2 (P_h(1-x_o) - P_l(1-y_p)) / \delta$$

$$\frac{y_p}{(1-y_p)} = \frac{Q_1 (P_h x_o - P_l y_p)}{Q_2 (P_h(1-x_o) - P_l(1-y_p))}$$

### 2.5.2 2 성분계 기체분리막모듈의 분리성능 (2)

앞의 식에 3 파라미터, (이상기체계수 :  $\alpha$ , 압력비 :  $\gamma$ , Cut-off :  $\theta$ ) 를 도입하여 다시 써 보자. 이 식은  $y_p$  에 관한 2次方程式이므로, 그의 해를 얻을 수 있다. 이것에 의해 이성분계 기체혼합물에 대한 기체분리막의 분리성능을 예측하는 것이 가능하다.

왼쪽아래의 그래프는 얻어진 식에 의한 분리계수변화에 따른 분리결과를 나타낸 것이다. 분리계수가 높아질수록 투과기체의 농도가 높아지게 된다. 오른쪽아래의 그래프는 얻어진 식에 의한 공급측과 투과측의 압력비 변화에 따른 분리결과를 나타낸 것이다. 압력비가 작을수록 투과기체의 농도가 높아지게 된다.

예를 들면 산소농도가 0.21인 공기를 산소/분리도 계수가 10인 막으로 압력비 0, cut-off 0인 조건으로 투과할 경우 투과 공기의 농도는 얼마나 될까? 아래 식으로 부터의 결과는 0.57 즉 57%이다.

$$\alpha \equiv \frac{Q_1}{Q_2} \quad \gamma \equiv \frac{P_1}{P_h} \quad \theta \equiv \frac{F_p}{F_f}$$

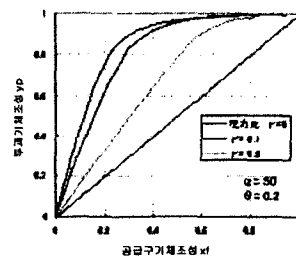
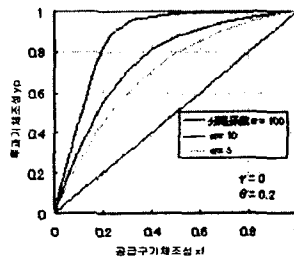
理想分離係數 : 圧力比 Cut :

$$\frac{y_p}{(1-y_p)} = \alpha \frac{x_f - \phi y_p}{1-x_f - \phi(1-y_p)}$$

$$\phi = \gamma + \theta - \gamma\theta$$

$y_p$ 에 대하여 이차방정식을 풀면,

$$y_p = \frac{(\alpha-1)(\phi+x_f)+1 - \sqrt{\{(\alpha-1)(\phi+x_f)+1\}^2 - 4\phi(\alpha-1)\alpha x_f}}{2\phi(\alpha-1)}$$



### 3. 공기분리의 응용예

#### 3.1 질소부화

제조업체: UBE, Permea, MEDAL 등

질소발생능력: 0.5 ~ 1000 Nm<sup>3</sup>/hr

용도: 방폭용 - 탭, 조, 배관과 가연물의 퍼지

산화방지용 - 식품가공, 포장

열처리시 산화방지용-금속열처리 용접시 납산화방지

플라스틱성형용, 인공피혁가공용

분체방폭용, 액체이송용

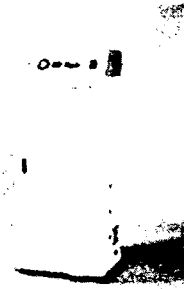


그림 17 UBE사의 소형 질소발생 Unit

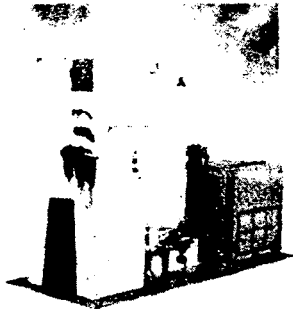


그림 18 Permea의 타이어용 질소주입장치



그림 19 MEDAL의 LNG tank inerting 시스템

### 3.2 산소부화

제조업체: Panasonic, A/G technology 등

산소부화능력: 0.5 ~ 200 Nm<sup>3</sup>/hr

용도: 연소로 - 연료비저감, 다이옥신 저감

폭기조 - 박테리아활성을 증대하여 처리능력 증대

세포배양 - 발효 및 세포배양속도 증대

그림 20 산소부화설비의 기본적인 구성예

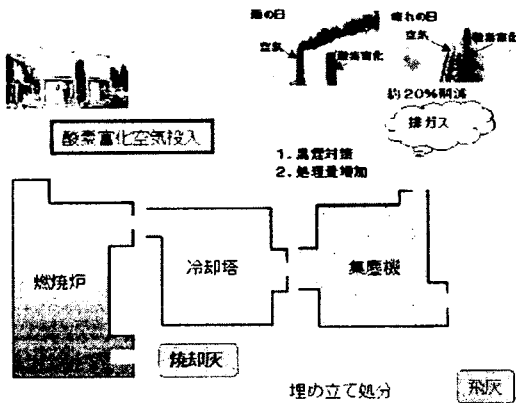
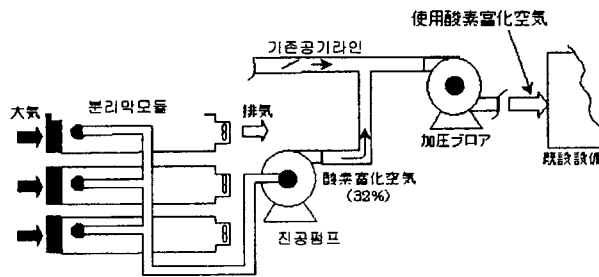


그림 21 일본의 Kinan사의 연소로 장치

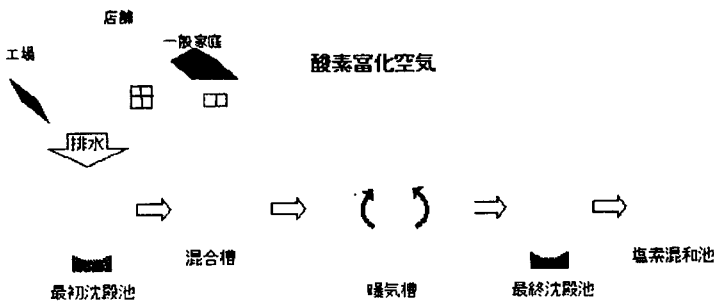


그림22일본의 Panasonic의 폭기조 적용예

### 3.3 제습막

제조업체: AGEC, Permea 등

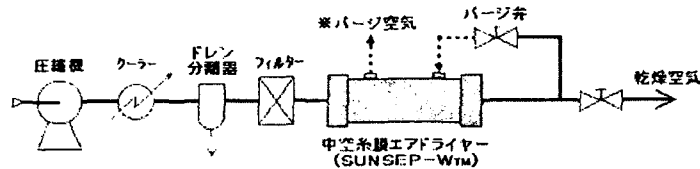
제습능력: 0.5 ~ 50 Nm<sup>3</sup>/hr

용 도: 천연가스- 천연가스의 수분제거

압전공기용 - 공압기계의 성능향상 및 수명연장

반도체용가스 - 극성가스의 제습용

그림 23. 제습장치의 기본적인 구성 예



### 4. 결론

분리막을 이용한 공기분리기술은 소재의 개발과 함께 많은 발전을 하여왔다. 기존의 다른 공기분리 공정과의 경쟁력을 갖기 위해서는 분리막모듈의 성능향상과 가격경쟁력 확보가 시급하다. 또한 분리막기술의 단점을 보완할 수 있는 다른 공정과의 연결 및 응용기술이 적용 확대를 가능하게 하 것이다.

### 5. 참고문헌

1. from <http://tcsepsceng.niigata-u.ac.jp/JST/>
2. Asahi Glass Engineering Co. Cat. No., SW9809-09
3. from <http://www.tcn.zaq.ne.jp/membrane/GasSep.htm>
4. from <http://www.permea.com>
5. from <http://www.medal.com>
6. from [http://www.ube-ind.co.jp/japanese/hb/shohin/c\\_126.htm](http://www.ube-ind.co.jp/japanese/hb/shohin/c_126.htm)
7. D. R. Paul, Y. Yampolski; Polymeric Gas Separation Membranes, p51, CRC Press, Boca Raton, USA
8. from <http://www.panasonic.co.jp/system/kankyo/shohin/panao2/panao2000.htm>