

기능성 고분자 분리막

이 영 무 · 오 부 근

1. 서 론

막분리공정은 25년 전만 하더라도 기술적으로 중요한 분리공정으로 고려되어지지 않았으나 오늘날에는 많은 응용 분야에 걸쳐 막분리공정이 이용되며 성장 중에 있는 분리공정이다.

근래에 프로세스 설계 기술자들 사이에서 액체혼합물들의 분리문제를 막분리 공정을 이용하여 해결하고자 하는 노력들이 많이 제기되고 있다. 이러한 분리공정의 동기는 주로 역삼투공정과 한외여과공정이 많은 응용분야에서 보여준 신뢰성과 경제성에 기인한다.

예를들면, 금속처리시(드릴링, 절삭 등)에 사용된 후 버려지는 기름에밀전의 한외여과공정에 의한 처리는 최고의 기술수준으로 간주되고 있으며, 염수의 탈염 공정에 이용되는 역삼투 설비는 현재 일일 음용수 생산능력이 20,000톤에 이르고 있고, 에너지소비는 약 7kW/ton 정도여서 투자의 새로운 기준으로 설정될 정도이다. 또한, 대부분의 경우에 막분리공정은 기존의 분리공정에 비해 경제적인 뿐만 아니라 에너지 효율적이다. 막분리공정에서 장래가 촉망되는 부분은 투과증발법과 기화침투법이다. 하지만 이들 공정들은 다른 공정들에 비해 상대적으로 초기단계라고 말할 수 있으며, 상업화도 기존의 증류공정 대체기술로써 에탄올과 이소프로필알콜의 탈수공정 및 폐수처리에 한정되어 있다.

경제적인 관점에서 볼 때, 현재는 정밀여과(Microfiltration), 한외여과(Ultrafiltration), 역삼투(Reverse Osmosis), 투석(Dialysis)과 같은 1세대 막분리공정 들과 기체투과(Gas Separation), 투과증발(Pervaporation) 및 액막(Liquid Membrane)에 의한 분리법 이 중간단계라고 할 수 있다. 이들 막분리공정들의 적합한 응용 범위를 그림 1에 나타내었다. 본 고에서는 이들 막분리공정들에서 사용되고 있거나 연구중인 고분자 막소재들에 대해 살펴보고자

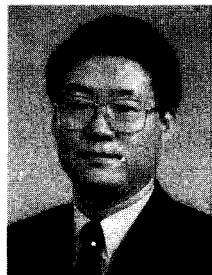
한다.

2. 본 론

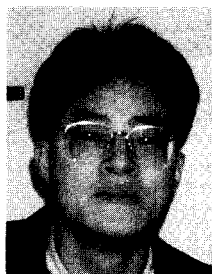
2.1 정밀여과막

정밀여과는 기존의 여과방법과 가장 밀접한 막분리공정으로 의약, 발효산업을 비롯한 각종 산업분야에서 가장 광범위하게 활용되고 있으며 이를 표 1에 나타내었다.¹ 또한, 정밀여과막은 0.05~10 μ m의 공경을 가지고 있으며, 현탁액이나 에밀전의 농축에 적합한 공정이다.

정밀여과막은 고분자와 세라믹을 소재로 하여 다양한 방



이영무
 1977 한양대 고분자공학과(공학사)
 1979 동 대학원 고분자공학과(공학석사)
 1986 미국 North Carolina 주립대(공학박사)
 1986~ 미국 Rensselaer 공과대 화공과
 1987 (Post Doc.)
 1987~ 미국 3M Co. 연구소 선임연구원
 1988
 현재 한양대 공업화학부 부교수



오부근
 1990 한양대 공업화학부(공학사)
 1992 동 대학원 공업화학부(공학석사)
 1990~ 국립공업기술원 연구생
 1991
 현재 한양대 공업화학부 박사과정

Functional Polymer Membranes

한양대학교공과대학공업화학부(Young Moo Lee and Boo Keun Oh, Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea)

표 1. Application Areas of Microfiltration

Industry	Applications
Fermentation	Sterilization and removal of microparticles in liquid or gas transfusion filter set, hemocyte/serum separation, purifications of surgical water
Electronic	Removal of microparticles from ultrapure water, purifications of chemicals and solvents
Food and beverage	Purification of edible oils, beverage, draft beer and wine
Others	Removal of microparticles from solvents and oils, water purifiers for home used, purification of condensed water at nuclear plants

표 2. A Number of Organic and Inorganic Materials for Microfiltration

Class	Materials
Hydrophobic	Polytetrafluoroethylene (PTFE, teflon) Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Polypropylene (PP)
Hydrophilic	Cellulose esters Polycarbonate (PC) Polysulfone/poly(ether sulfone) (PSf/PES) Polyimide/poly(ether imide) (PI/PEI) Aliphatic polyamide (PA)
Ceramic	Alumina (Al ₂ O ₃) Zirconia (ZrO ₂)

범으로 제조될 수 있으며, 합성 고분자막은 셀룰로오스 유도체를 제외한 대부분이 엔지니어링 플라스틱이며, 친수성과 소수성의 두가지 종류로 구분할 수 있다. 세라믹막은 주로 알루미늄(Al₂O₃)과 지르코니아(ZrO₂)로부터 제조되며, 산화티타늄(TiO₂)과 같은 물질도 사용되어질 수 있다. 정밀여과막으로 사용되는 소재들을 표 2에 나타내었으며,

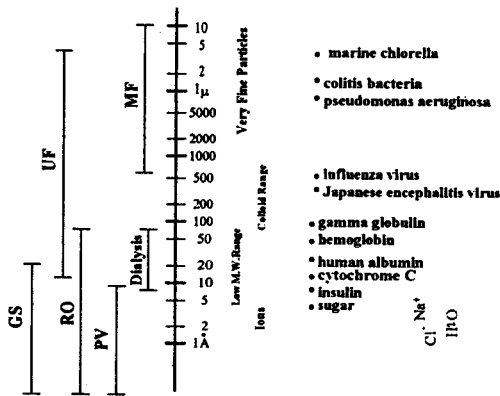


그림 1. Application ranges of various membrane processes.

표 3. Application Areas of Ultrafiltration

Industry	Applications
Fermentation	Production of sterilized or pyrogen-free water, concentration/purification of enzymes, production of vaccines, purification of fermented liquors
Medical	Filter-type artificial kidney
Electronic	Purification of ultrapure water
Automobile	Recovery of electrodeposition paints
Food and beverage	Clarification of fruit juices, production of unrefined spirits, removal of dregs from soy sauce
Others	Purification of colloid and emulsion

표 4. Typical Ultrafiltration Membrane Materials

Class	Materials
Polymeric	Poly(vinylidene fluoride) Cellulosics (e. g. cellulose acetate) Polysulfone/poly(ether sulfone)/sulfonated polysulfone Polyimide/poly(ether imide) Aliphatic polyamide (PA) Polyacrylonitrile (and related block-copolymers) Polyolefins/halogenated polyolefins Polystyrenes
Ceramic	γ-Alumina/α-alumina Zirconia (ZrO ₂)/stainless steel or zirconia/carbon Borosilicate glass Pyrolyzed carbon

이들 막들은 대칭성을 갖는 다공질 구조를 갖고 있다.²

2.2 한외여과막

한외여과는 역삼투와 정밀여과의 중간 범위에 위치하는 막분리공정으로 공경이 1 nm~0.05 μm 범위에 속하는 막들을 사용한다. 한외여과막은 막의 상부에 미세한 다공성 분리층을 갖고 있다.³ 1961년 Michaels 등이 고분자량의 단백질의 분리에 셀룰로오스 아세테이트를 사용한 것을 시작으로 셀룰로오스 에스테르가 요즘에도 많이 사용되고 있다. 한외여과법으로는 혼합물 중에 존재하는 분산물 등을 분리, 정제할 뿐만 아니라 용액으로부터 oligomer나 고분자를 정제한다.⁴ 표 3에는 한외여과의 응용분야를 나타내었다.¹ 이러한 한외여과 막의 구조는 비대칭막이나 다공성 막이 상업적으로 사용되고 있다. 상업적으로 주로 사용되는 한외여과막들은 폴리스폰, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리아미드 및 불소계 고분자들이며, 이들은 상전이법으로 만들어지고 있다. 또한 무기재료소재의 한외여과막으로는 알루미늄이 있으며, 이는 졸-겔법으로 제조 된다. 표 4에는 한외여과에 사용되는 막소재들을 나타내었다.^{5~7}

실제로 정밀여과와 한외여과에서는 공정중에 발생하는 농도분극현상으로 인해 막들이 가지는 원래의 분획분리량

에 해당하는 성능을 나타내지 못하게 된다. 따라서 이러한 농도분극현상을 조절하기 위해 막소재의 개발, 유체흐름의

표 5. Selected Applications of Reverse Osmosis

Class	Applications
Desalination	Seawater and brackish water
Electronic	Purification of ultrapure water
Waste water treatment	Industrial and municipal wastewater, textile wastewater, electroplating wastewater, pulp and paper wastewater
Nanofiltration applications in wastewater treatment	Textile, pulp and paper, electroplating, dye manufacturing, food processing, hazardous wastewater

변화, 세척, 새로운 분리 구동력의 부가 등과 같은 많은 연구들이 진행되고 있다. 이에 따라 하전막, 친수성 또는 소수성을 향상시킨 막을 사용하여 용질과의 상호작용을 감소시켜 용질의 흡착을 최소화하는 등의 연구개발이 진행되고 있다.

2.3 역삼투막

역삼투막은 당초 해수담수화를 목적으로 하였으며 해수의 삼투압(약 28 kg/cm²)을 고려하여 사용압력은 50~60 kg/cm²였다. 최근에는 염수의 담수화, 반도체공업에서의 초순수의 제조 등 광범위한 분야에서 이용되고 있으며(표 5),^{8~9} 종래의 셀룰로오스 아세테이트막 뿐만 아니라 고성능의 합성 고분자막이 개발되기에 이르렀다. 또한 사용

표 6. Characteristics of Selected Reverse Osmosis Membranes

Membrane material and manufacturer	Commercial name	Module*	Conditions	Flux (gfd)	Rejection (%)
[Cellulose acetate]					
UOP	-	T	500ppm, 8Mpa	19.4	98
Osmonics	815PR	S	2000ppm, 2.9Mpa	0.456L/s ^a	90
	815SR	S	2000ppm, 2.9Mpa	0.280L/s ^a	90
DDS	CA 990	-	2000ppm, 4Mpa	41.3 ^a	90
	CA 999	-	2000ppm, 4Mpa	11.8 ^a	98~99.5
Toray	SC-3000	S	1500ppm, 1.5Mpa	7.37	96
[Cellulose diacetate and triacetate]					
DDS	CA 865pp	-	2500ppm, 3Mpa	50.2	26~34
	CA 960pp	-	2500ppm, 3Mpa	41.3	55~65
	CA 995pp	-	2500ppm, 4Mpa	23.6	>94
[Cellulose triacetate]					
Envirogenics	-	PF	5000ppm, 4.1Mpa	4.9	98
[Cellulose acetate butyrate]					
Universal water	-	PF	5000ppm, 4.1Mpa	1.4	>99
[Aromatic polyamide]					
Du Pont	B-9	HF	5000ppm, 2.8Mpa	0.055L/s	93
	B-10	HF	5000ppm, 5.2Mpa	0.197L/s	99
[Cross-linked aromatic polyamide]					
Film Tec	FT-30-SW30HR-8040	S	35000ppm, 5.5Mpa	12.1	99.5
DDS	HR 98	PF	2500ppm, 4Mpa	44.3	98.5~99.5
Osmonics	411 HR(PA)	S	2000ppm, 1.6Mpa	0.079L/s	98
[Polyvinylalcohol(TFC)]					
Nitto	NTR-729HF	S	15000ppm, 0.99Mpa	32	92
	NTR-739HF	S	15000ppm, 0.99Mpa	-	95
[Aryl-alkyl polyamide/polyurea]					
Nitto	NTR-7197	S	5000ppm, 4.1Mpa	56.5 ^a	98.5
	UTC-40HF	S	1500ppm, 1.5Mpa	61.5	90
[Cross-linked polyether(polyfuran)]					
Toray	PEC-1000	S	35000ppm, 5.5Mpa	8.59	99.92
[Cross-linked polyethylenimine]					
UOP	NS100	PF	5000ppm, 4.1Mpa	9.71	99
North Star	NS200	PF	5000ppm, 4.1Mpa	6.69	97
[Cross-linked polypiperadine amide]					
Film Tec	NF-40	S	2000ppm, 1.6Mpa	25.4	45
Nitto	NTR-7250	S	2000ppm, 2.0Mpa	75	50

* PF-plate & frame membrane, S-spiral wound module, T-tubular membrane, HF-hollow fiber module

^a Pure water flux

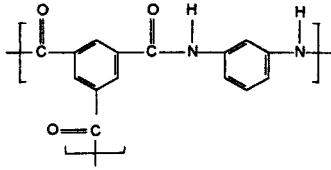


그림 2. Structure of cross-linked polyamide.

압력에 있어서도 10~15 kg/cm²로 저압화하는 추세이다.

막소재에 관해서는 개발 초기에는 셀룰로오스 및 그 유도체들이 주로 사용 되었으나, 내약품성, 내열성, 내미생물특성 등이 우수하지 못하여 다양한 분리대상 화합물에 사용할 수 없었다. 따라서 최근에는 셀룰로오스계 막들보다 물리적특성이 우수한 폴리아미드를 주체로하는 합성고분자막의 사용이 증가하고 있으며, 이들 막들은 선택층, 다공질층 및 지지층의 형태를 갖는 복합막으로 제조되어 사용되고 있다. 폴리아미드계 복합막들이 우수한 열적특성 및 염배제율 99% 이상의 분리특성을 가지고 있지만 염소나 오존에 의한 막의 살균소독시 분해되는 단점이 있어 분리성능의 저하가 발생하는 문제점을 안고 있다. 이로 인해 트리메조일 클로리드를 이용한 폴리 아미드막의 가교(그림 2 참조),¹⁰ 내염소 특성을 갖는 작용기를 폴리아미드 주쇄에 도입하는 것과 같이 내염소특성을 향상시키고자 하는 연구가 활발히 진행되어 상품화된 것도 있지만 아직도 많은 연구가 필요한 실정이다. 또한 내염소성을 갖기 위해서는

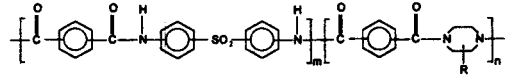


그림 3. Recommended reverse osmosis membrane structure for chlorine resistance.

역삼투막의 구조가 친수성기와 소수성기가 고밀도로 집적된 강직한 분자골격이어야 한다는 보고도 있다(그림 3 참조).^{11~13}

실용화된 역삼투막 카트리지는 나권형, 중공사형 및 평판형 등이 있다. 나권형모들은 내압성이 높고, 내오염성이 우수할 뿐만 아니라 압력손실이 적다. 중공사모들의 특징은 단위체적당 막충진밀도가 커서 장치의 규모가 간소화 될 수 있다. 평판형은 나권형이나 중공사형에 비해 막충진밀도가 작고 장치형태도 다소 크지만 원액의 흐름 폭이 넓고, 세정성이 우수하기 때문에 하수 및 배수처리용으로 많이 사용되고 있다. 표 6에는 현재 상업화된 역삼투막의 종류와 염배제 특성을 나타내었다.^{14~15}

2.4 기체분리막

1831년 Mitchell이 처음으로 고무상고분자를 사용하여 기체 투과실험을 실시 하여 각각의 기체의 투과유량이 다르다는 것을 보고하였다.¹⁶ 그 당시에는 극소수의 고분자 막들만이 높은 기체투과도와 분리성능을 보였다. 1950년대 초기에 접어들어 비로서 천연가스로 부터 헬륨의 분리 또는 산소부화막 등에 대해 관심을 갖고 연구를 하기 시작하였

표 7. Coefficients of Permeability of Various Polymer Membranes to Gases

Membrane	Permeability coefficient [cm ³ (STP)cm/cm ² s cmHg]×10 ¹⁰							
	Temp.(°C)	He	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	P _{O₂} /P _{N₂}	P _{CO₂} /P _{N₂}
Poly(dimethylsiloxane)	25	230	—	3240	605	300	2.02	10.8
Poly(4-methyl pentene)	25	100	—	93	32	8.0	4.0	11.6
Natural rubber	25	23.7	90.8	99.6	17.7	6.12	2.89	16.3
Ethyl cellulose	25	53.4		113	15	3.0	5.0	22.6
Poly(2,6-dimethylphenylene oxide)	25			75	15	4.43	3.39	16.9
Poly(tetrafluoroethylene)	25			12.7	4.9			
Polyethylene, d=0.922	25	4.93		12.6	2.89	0.97	2.98	13.0
Polystyrene	20	16.7		10.0	2.01	0.32	6.28	31.3
Polycarbonate	25	19		8.0	1.4	0.30	4.67	26.7
Butyl rubber	25	8.42		5.2	1.30	0.33	3.94	15.8
Acetyl cellulose	22	13.6			0.43	0.14	3.07	
Polypropylene, biaxially oriented	27			1.8	0.77	0.18	4.28	10
Polyethylene, d=0.964	25	1.14		3.62	0.41	0.143	2.87	25.3
Poly(vinyl chloride), 30% DOP plasticized	25	14.0	13.0	3.7	0.60	0.20	3.0	18.5
Nylon 6	30	0.53		0.16	0.038			
Poly(ethylene phthalate)	25	1.1	0.6	0.15	0.03	0.006	5.0	25
Poly(vinylene chloride)	25		0.08	0.029	0.005	0.001	5.0	29
Polyacrylonitrile	25	0.55		0.0018	0.0003			
Poly(vinyl alcohol)	20	0.0033		0.0005	0.00052			

다. 고분자 합성기술이 발달함에 따라 실제적으로 응용 가능한 막들이 개발되어지기 시작했다. 현재는 막형성 능이 우수할 뿐만 아니라 우수한 기체 선택투과도를 가진 막들이 사용되어지고 있다. ㅉ 7에는 여러가지 고분자들의 기체투과도를 나타내었다.¹⁷

기체분리막의 선택성과 투과성을 향상시키기 위해 실리콘기와 불소기를 함유한 고분자막의 개발에 많은 연구가 진행되었다. 실리콘기를 함유한 고분자막에는 폴리디메틸실록산(PDMS) 개질 고분자막과 트리메틸실릴기를 함유한 고분자막이 있다. PDMS 개질 고분자의 형태로는 프로필, 트리 플루오로프로필기를 함유한 PDMS, 측쇄에 카르복시기를 함유한 PDMS, 측쇄에 활성수소를 갖는 PDMS 공중합체막 및 PDMS 구조를 갖는 불리공중합체 등이 있다. 한편 트리메틸실릴기를 함유한 고분자막으로는 폴리트리메틸실릴프로핀(P MSP)로서 분자량 100만 이상, Tg가 250 °C 이상이며 투과성은 10⁻⁷ order이다. MSP의 단점은 막안정성의 경시변화로서 이것을 개량하기 위해 일본의 Shinetsu사에서는 비닐, 수소, 메틸 말단기를 갖는 PDMS를 혼합하여 MSP와 복합막을 만들어 10⁻⁸ order의 투과성과 분리계수 2.3의 성능을 갖는 산소 부화막을 개발하였다.⁴

불소를 함유한 고분자막들은 주로 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride(6FDA)를 이용하여 제조된 폴리이미드계 고분자들과 tetrafluoroethylene(TFE) 및 monochlorotrifluoroethylene(CTFE)를 이용하여 제조한 라디칼 공중합체 들이다. 불소를 함유한 폴리이미드계 고분자막들은 메탄가스로 부터 탈수소 또는 탈이산화탄소 시 선택성에서 각각 25배이상 또는 4배이상 향상된 결과를 보였다. 또한 불소함유 공중합체들의 경우 질소에 대한 산소의 선택성이 4 이상 의 우수한 결과를 보였다.¹⁸

폴리이미드계 막들은 주로 수소/질소 또는 일산화탄소분리와 이산화탄소/메탄 분리예의 응용이 검토되고 있다. Biphenyl tetracarboxylic dianhydride(BPDA)/4,4'-diaminodiphenyl ether(DADE), PMDA/4,4'-methylene dianiline(MDA), 6FDA/ODA, 6FDA/MDA, Pyromellitic dianhydride(PMDA)/DADE, butane tetracarboxylic dianhydride(BDA)/DADE, 2,3,5-tricarboxycyclopentyl acetic dianhydride(TCDA) /DADE계 등의 폴리이미드를 사용한 연구가 보고 된 바 있으며, TCDA/DADE계의 폴리이미드막은 수소/질소 분리계수가 200 및 수소/일산화탄소 분리계수가 90.6의 우수한 성능을 보였다. 폴리이미드막은 여러가지 단량체를 변화시켜 합성할 수 있어 다양한 성능의 기체투과막을 제조할 수 있으며, 내열성이 우수하여 열처리를 통하여 투과성능의 향상시킬 수 있는 장점이 있다.¹⁹

ㅉ 8에는 기체분리막이 응용되고 있는 분야들을 나타내었으며, 산소부화 뿐만 아니라 탈수소, 탈황 등 원유의 정

제와 같이 광범위한 분야에서 응용 되고 있다.

ㅉ 8. Selected Applications of Gas Separation

Gases	Applications
O ₂ /N ₂	Inert gas, Oxygen enrichment
H ₂ /Hydrocarbon	Refinery, H ₂ recovery
H ₂ /CO	Syngas ratio adjustment
H ₂ /N ₂	Ammonia purge gas treatment
CO ₂ /Hydrocarbon	Natural gas treatment
H ₂ O/Hydrocarbon	Natural gas dehydration
H ₂ /Hydrocarbon	Sour gas treatment
He/Hydrocarbon	He separation
He/N ₂	He recovery
Hydrocarbon/Ar	Hydrocarbon recovery
SO ₂ , NO ₂ /Ar	Pollution control
H ₂ O/Air	Air Dehumidification
H ₂ O/Alcohol	Alcohol dehydration

ㅉ 9. Water Permselective PV Membrane for Water/Ethanol Separation

Membrane	Temp. (°C)	Feed ethanol conc. (wt%)	Selectivity	Flux (kg/m ² hr)	Developer or ref.
[Water permselective]					
PVA with maleic acid/PAN composite	80	95	9500	0.01	GFT
K salt treatment CMC/PAA polymer alloy	30	90	4100	0.06	Dow chem.
Chitosan sulfate/PAN hollow fiber composite	60	95	2700	0.38	BPRA*
Polyioncomplex PAA/PAN composite	70	95	3310	1.69	BPRA
Polyhydroxymethylene	60	95	8950	0.01	BPRA
Alginate cobalt	60	93	78700	0.10	BPRA
[Ethanol Permselective]					
PDMS	-	20	10	0.05	20
P MSP	-	10	30	1.90	21
Polystyrene-polyfluoroalkylate copolymer composite	-	8	45	0.05	22

*BPRA is an abridgment of "Research Association for Basic Polymer Tech." in Japan.

2.5 투과증발막

1950년대 까지 유기혼합물의 분리와 정제를 위한 방법으로 증류, 재결정, 추출 흡수 및 크로마토그래피법이 사용되었다. 그러나 이들 방법들의 대개 기술로 투과증발막을 이용하는 공정에 관심이 모아졌으며, 1950대 초에 미국의 Binning이 고분자막을 이용하여 유기혼합물을 분리한 것을 시작으로 현재는 거의 모든 나라에서 기초 및 응용 연구가 활발히 진행되고 있다.

상업화는 1986년 독일의 GFT사에서 에탄올 탈수용 투

과중발막의 상업화에 성공하였으며, MTR사에서는 오염된 물로부터 소량의 유기용매를 분리하는 공정을 상업화하였다. 산업적으로 관심을 모으고 있는 유기/유기 혼합물의 분리는 아직 상업적으로 개발되지 못하였으나, Air Products사와 Texaco사에서 활발히 연구중에 있다.

2.5.1 에탄올 수용액의 분리

에탄올 수용액의 탈수분리에 의한 고농도 에탄올 생산에는 폴리비닐알콜, 폴리아크릴로니트릴 및 천연고분자들이 주로 사용되고 있다. 물을 선택적으로 투과시킬 수 있는 막들은 90%이상의 에탄올을 탈수하여 고농도 에탄올을 생산하는 데 효율적이다. 하지만 발효를 통해 얻어지는 에탄올 수용액과 같이 소량의 에탄올 수용액의 농축은 에탄올을

선택적으로 분리하는 것이 경제적으로 유리하다. 이러한 용도에 적합한 고분자재료로는 실리콘을 함유한 고분자막들이 적합하다(표 9 참조).

2.5.2 산, 염기수용액의 탈수분리

아세트산, 포름산을 비롯한 유기산과 피리딘 등과 같은 유기염기화합물들은 용매 또는 공용매로 공업적으로 널리 사용되고 있으며, 이들의 사용 후 회수 및 재사용의 문제가 제기되고 있다. 현재 많은 공정에서 molecular sieve나 증류법이 사용되고 있으나, 이들의 대체 방법으로 경제적인 면에서 효율적인 투과 증발공정의 응용에 관해 많은 연구 결과들이 보고되었다(표 10 참조).

2.5.3 유기염소화합물의 분리

트리클로로에틸렌, 클로로포름 등과 같은 휘발성 유기염소계 화합물들은 발암성 유발물질들로 음용수 처리에 있어 심각한 문제가 되고 있다. 보통 이들을 제거하는 방법으로는 활성탄 흡착, 오존분해, aeration 등이 사용되고 있으나, 후처리 문제와 경제성 면에서 투과증발공정이 선호되고 있다. 표 11에는 수중에 미량 함유되어 있는 유기염소계 화합물들을 투과증발법을 이용하여 분리한 결과를 나타내었다.

표 10. PV Separation Results of Acetic Acid and Pyridine from Water

Membrane	Feed (wt% solute)	Selectivity	Flux (g/m ² hr)	Temperature (°C)	Reference
[Acetic acid/water]					
Nylon 6/PAA	75.5	69.5	43	15	23
PVA/PVP	90	2.8	800	25	24
PVA/PEI	90	2.0	1400	25	24
PVA/PAA	90	17.5	300	25	24
Crosslinked PVA	90	20.5	420	75	25
PI	80	5500	330	70	26
PC	80	260	430	70	26
PAI	80	800	440	70	26
Neosepta CM-1	80	10	440	40	27
Neosepta CM-2	80	11.5	220	40	27
Selemion AMV	80	4.5	830	80	28
Selemion CMV	80	4	330	80	28
Nafion 324	80	4	1700	80	28
PSF(SO ₃)		9.4	16	-	24
[Pyridine/Water]					
PERVAP 1000	20mol%	13.1	328	40	29
NAN-ARC-90-1	19mol%	38.9	1180	40	29
GFT	59	27.3	330	40	30
Treated GFT	59	1438	140	40	30
RAI 1010	59	8.8	3850	40	30
PEA	59	2.2	1500	40	30
PESS	59	6.1	930	40	30
Nafion	59	3.7	680	40	30

PAA=poly(acrylic acid), PS=polystyrene, PAN=polyacrylonitrile, PVA=poly(vinyl alcohol), PEI=polyethyleneimine, PVP=poly(2-vinyl pyrrolidone), PI=polyimide, PC=polycarbonate, PAI=polyamideimide, Neosepta CM-1/CM-2=cation exchange membranes from Tokuyama Soda, Selemion AMV=polytetrafluoroethylene-NH₃⁺ from Asahi Chemical, Selemion CMV=polytetrafluoroethylene-COO⁻ from Asahi Chemical, Nafion=polytetrafluoroethylene-SO₃ from Du Pont, GFT=PVA composite membrane from GFT, Treated GFT, crosslinked GFT, PAI 1010=poly(tetrafluoroethylene-co-styrene sulfonic acid), PEA=polyethylene grafted with acrylic acid, PESS=IPN of polyethylene and sulfonated poly-styrene-co-divinylbenzene.

표 11. PV Results of Halogenated Organic Compounds from Water

Membrane	Thickness [μm]	Conc. in feed	Separation	Flux [g/m ² hr]	Reference
[Chloroform]					
NBR	194	0.04[wt%]	19000	11.7	31
SBR	30	0.01	11.1	0.013	32
PVDMS	147	0.01	560	1.570	
PVDF	46	0.01	9.2	0.048	
PDMS	23	0.01	19.4	0.052	33
Si/imide	8	0.11	446	140	34
Zeolite filled	38	5.6(ppm)	16.5	4.73	35
PTMSP					
[1,1,2-Trichloroethane]					
BA-AA		0.17[wt%]	485	15.7×10 ⁻⁴	36
HDPE-g-BA		0.09	758	380	37
[1,2-Dichloroethane]					
PTFE		5.6(ppm)	8.4	7.48	38
[Chlorobenzene]					
PE(irradiated)		9.4(ppm)	1237	24.5	33

2.6 증기투과막

증기투과법은 투과증발법과는 달리 고분자막에 증기상의 액체혼합물 중 한 성분 또는 그 이상의 성분들이 선택 수착하여 막을 통해 확산되고 막의 다른 편에서 증발되는 분리공정이다. 증기투과법은 투과증발법과 비교해 볼때 다음

과 같은 장점이 있어 연구 및 응용에 관해 관심이 증가되고 있다.

- 투과층에서의 잠열이 필요 없다.
- 막의 팽윤이 감소되므로 수명이 길어진다.
- 공급액측의 압력을 증가시킴으로 처리 용량을 늘릴 수 있다.
- 증류와 병행시스템이 가능하다.

증기투과공정은 1989년에 독일의 Lugi사에 의해 GFT막을 이용하여 유기물의 탈수용으로 처음 상업화되었으며, 미국의 MTR사 등에서도 Vapor Sep이라는 상품명으로 상업화하였다.³⁹ 증기투과막으로 사용되는 고분자재료는 투과증발막 재료와 유사하며, 폴리비닐알콜, 폴리디메틸 실록산,⁴⁰ 폴리이미드⁴¹ 등이 있다.

3. 결 론

정밀여과, 한외여과, 역삼투, 기체투과, 투과증발 등의 막분리 공정들은 에너지 효율적이며, 간편한 공정으로 증류, 흡착 등과 같은 기존의 분리방법들을 대체하여 액체 혼합물을 분리할 수 있는 방법으로 주목받고 있다. 막분리 공정은 염수로 부터 음용수 제조, 산업용 유기 용제의 회수, 폐수의 정제, 유기 화합물의 농축 및 정제 뿐만 아니라 식품 및 의약품 산업에서도 폭넓게 이용되고 있다. 막분리 공정은 막제조 비용의 절감과 막 분리성능이 보다 더 향상된다면 간편한 분리 조작과 에너지 효율면에서 더 많은 관심이 집중될 것이다. 막분리 기술은 급속한 발전을 이룩하였으며, 현재 막분리의 분리성능의 향상과 열적, 화학적, 기계적 특성의 향상에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 실험실 규모의 연구는 물론 산업적 규모에서도 유기 혼합물 분리를 위한 유용한 도구로서 막분리막과 막분리 공정의 적용이 점차 확대되고 있다. 막분리 공정은 에너지 효율적인 면에서 앞으로 더욱 중요한 기술로 주목받게 될 것이다.

참 고 문 헌

1. K. Toyomoto and A. Higuchi, Microfiltration and Ultrafiltration, Membrane Science and Technology, ed. by Y. Osada and T. Nakagawa, Marcel Dekker Inc., USA, 291 (1992).
2. M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Pub., the Netherlands, 207 (1991).
3. M. C. Porter, Handbook of Industrial Membrane Technology, Noyes Pub., USA, 138 (1990).
4. 이영무, 화학공업과 기술, 8(4), 390 (1990).
5. P. Aptel and M. Clifton, Ultrafiltration, Synthetic Membranes, Science, Engineering and Applications, ed. by P. M. Bungay,

- D. Reidel Pub., the Netherlands, 258 (1986).
6. M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Pub., the Netherlands, 210 (1991).
7. 古木 誠, 妹尾 學, 武田邦彦, 寺本正明, 橋本 勉, 分離科學 Handbook, 共立出版, 357 (1993).
8. K. Spiegler and A. Laird, Principles of Desalination, 2nd ed., Academy Press, New York, 1980.
9. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, Membrane Handbook, Chapman and Hall Pub., USA, 1992.
10. R. J. Swedo, US Pat. 4772394.
11. N. Nita, *Maku(Japan)*, 18(6), 371 (1993).
12. T. Kawaguchi and H. Tamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 3359 (1984).
13. T. Kawaguchi and H. Tamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 3369 (1984).
14. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, Membrane Handbook, Chapman and Hall Pub., USA, 260 (1992).
15. 古木 誠, 妹尾 學, 武田邦彦, 寺本正明, 橋本 勉, 分離科學 Handbook, 共立出版, 360 (1993).
16. J. V. Mitchell, *J. R. Inst.*, 2(101), 307 (1831).
17. T. Nakagawa, Gas Separation and Pervaporation, Membrane Science and Technology, ed. by Y. Osada and T. Nakagawa, Marcel Dekker Inc., USA, 239 (1992).
18. T. Nakagawa, 기체분리막 기술 및 응용, 한국막학회 심포지움, 23 (1994).
19. T. Nakagawa, Gas Separation and Pervaporation, Membrane Science and Technology, ed. by Y. Osada and T. Nakagawa, Marcel Dekker Inc., USA, (1992).
20. Kimura et al., *Maku(Japan)*, 7, 353 (1982).
21. Higashimura et al., JP 60-75306.
22. Nagase et al., Polymer Preprint, Japan, 1841 (1985).
23. R. Y. M. Huang and Y. F. Xu, *J. Membr. Sci.*, 43, 143 (1989).
24. T. Q. Nguyen, A. Essamri, R. Clement and J. Neel, *Makromol. Chem.*, 188, 1973 (1987).
25. R. Y. M. Huang and C. K. Yeom, *J. Membr. Sci.*, 62, 59 (1991).
26. Y. Maeda, M. Tsuyumoto, H. Karakane and H. Tsugaya, Proc. 5th. Int. Conf. Pervap. Proc. Chem. Ind., Ed. Bakish, Heidelberg, Germany, 31 (1991).
27. H. Miyoshi, K. W. Boddeker, K. Hattenbach and A. Wenzlaff, *Membrane*, 13(2), 109 (1988).
28. K. W. Boddeker, *Fortschritte Berichte VDI*, 3, 65 (1987).
29. E. Drioli, S. Zhang and A. Basile, *J. Membr. Sci.*, 81, 43 (1993).
30. H. A. Xie, Q. T. Nguyen, P. Schaetzel and J. Neel, *J. Membr. Sci.*, 81, 97 (1993).
31. J-P. Brun, C. Larchet, G. Bulvestre and B. Auclair, *J. Membr. Sci.*, 25, 55 (1985).
32. Y. M. Lee, D. Bourgeois, G. Belfort, *J. Membr. Sci.*, 4, 161 (1989).
33. G. T. Lee, K. R. Krovvidi and D. B. Greenberg, *J. Membr. Sci.*, 47, 183 (1989).
34. R. Psaume, Ph. Aptel, Y. Aurelle, J. C. Mora and J. L. Bersillon, *J. Membr., Sci.*, 36, 373 (1988).
35. H. H. Nijhuis, Dissertation, U. Twente, Enschede, The Netherlands, 1990.
36. Handbook of Separation Process Technology, ed. by R. W. Rousseau, John Wiley, NY, 1987.
37. S. Yamahara and S. Nakao, *Maku(Japan)*, 18(2), 69 (1993).
38. C. L. Zhu, C. W. Yuang, J. R. Fried and D. B. Greenberg, *Environ. Progress*, 2(2), 132 (1983).

39. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, *Membrane Handbook*, Chapman and Hall Pub., USA, 156 (1992).
40. T. Uragami and T. Morikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2009 (1992).
41. N. Tanihara, K. Tanaka, H. Kita and K-I. Okamoto, *J. Chem. Eng. (Japan)*, **26**, 388 (1993).