

미세 다공성 무기질 막에 의한 투과증발법

(경희대학교)

이 용 택

미세 다공성 무기질 막에 의한 투과증발법

경희대학교 화학공학과

이 용 택

1. 서 론

막에 의한 유기액체 혼합물을 분리 하는 방법으로 액/증기 계의 막투과 메카니즘으로 분리, 농축하는 투과증발법(Pervaporation)이 연구 되어져 왔다. 1~3)

이방법은 공급상이 수용액, 투과상이 기체로써 상변화를 동반하는 과정이기 때문에 분리의 에너지 효율은 증류법에 비해 그다지 높게 기대 되지 않지만 표 1과 같이 공비점(azotropic point)을 가지는 혼합물이나 비점차가 적어 분해하기가 쉽고 증류법이 불가능한 혼합물의 분리에 많이 쓰여져 왔다. 그러나, 이방법을 실용화 시키기 위해서는 분리계수 및 투과속도가 큰 막이 필요로 하며 현재 그 연구 개발에 박차를 가하고 있다.

지금까지 사용되고 있는 막재질로서는 표 2에 표시한 것과 같이 고분자막이나 무기질의 세라믹스막 4~8)등이 주로 쓰여지고 있으며 고분자막에 대해서는 투과성이 크면 선택성이 적고, 이와 반대로 선택성이 크면 투과성이 적은 경향이 있으며 비교적 고온에서 불안정한 단점이 있어 분리대상 및 분리조건에 의해 물리, 화학적 안정성 면에서 사용하지 못하는 경우가 있다.

대표적인 고분자막의 재질로서는 친수성의 polyvinyl alcohol(PVA)²⁾이나 소수성의 실리콘 고무막 9,10)등이 있으며 polyacrylonitrile(PAN)등의 공중합체막¹¹⁾들이 제조되어 우수한 분리 결과를 나타내고 있다.

한편, 무기막은 내열성, 내약품성등이 우수하며 비교적 고온의 가혹한 조건에서도 안정하기 때문에 공업적인 응용에 기대되고 있으며 그 재질은 다공성 재료로 구성되어 있

어 용질분자의 투과는 공경내의 분자의 확산에 의해 지배되는 것이 보통이다. 또한, 다공성막은 무기막에 한정된 것이 아니라 유기막에도 적용된 경우도 보고 되고 있다.

그러나, Ohya 등은 다공성 프로필렌막을 사용하여 투과증발 분리를 행한 결과 다공성 재료에 의한 막은 투과증발법에 적합하지 못하다는 결론에 도달 하였다.^{12,13)} 그 이유는 미세공 내의 확산속도를 결정하는 인자는 분자의 크기이기 때문에 액체 혼합액의 분리 -특히 물과 알코올의 분리- 에는 확산속도가 큰차를 얻는것이 불가능 하기 때문이다. 그리고, 대부분의 무기다공질은 미량이지만 물에 용해 하기 때문에 수용액의 분리에 대해서는 효율의 감소를 가져왔다. 이때문에 미세공을 가지는 무기 다공질막은 액상의 분리에는 적합 하지 않다고 생각 해왔다. 따라서, 막분리를 위해 무기막은 박막의 다공성 일 필요가 있으며 수십에서 수백 m^2 의 면적을 가지는 비교적 균질하고 편홀이 없는 다공성막이 필요하다.

여기에 비해 실리콘 고무막과 같은 고분자막은 막을 통하여 용해/확산 구조에 의해 일어나기 때문에 투과속도에 큰차가 생기는 경우도 있다. 즉, 물과 알코올에서는 고분자막에 대한 용해도가 크게 변화하여 이러한 용해도차가 투과율에 영향을 미치기 때문이다.

본 강의는 무기재질을 가지는 다공성막을 사용하여 투과증발 분리법에 대한 최근의 연구 동향에 대해서 간략하게 서술 하고자 한다.

2. 다공성막에 의한 분리메카니즘

최근 분리 기술의 발달로 인하여 기상의 막분리에 대해서는 활발한 연구가 행하여 지고 있으며 액상, 기상의 분리에 대해서도 고분자막에 의한 분리가 주류를 이루고 있다.

고분자막을 이루고 있는 재질로서는 다공성막과 비다공성막 등이 있다. 일반적으로 비다공성막을 사용한 분리 메카니즘에서는 그림 1과 같이 용해/확산 구조로써 설명되고 있으며 막을 구성하고 물질과의 강한 상호작용에 의해 선택적으로 투과 분리하기 때문에 분리계수가 비교적 큰 반면 투과속도가 작다고 알려져 있다.

그러나 다공성막에서는 분자간의 빈틈새보다 더 큰 공경속으로 분자가 자유로이 이동한다고 생각되며, 이경우에서도 공간의 벽과 상호작용에 의해 그 선택성이 변화 한다.

따라서 투과속도가 큰반면 분리계수가 작다는것이 일반적이다.

무기막에 대해서도 다공성막의 경우와 거의 유사하다고 판단되며 다공성막을 통한 분자의 이동구조를 다음과 같이 생각 할 수 있으나 투과증발과 기체 분리는 같은 형태의 막을 사용하지만 분리 메카니즘에서 차이가 있다. 그 주된 이유는 투과하는 분자와 막재질간의 친화도(affinity)에 있어서 큰 차이가 난다. 기체분리의 경우, 기체분자와 막사이에 적은 상호작용으로 인하여 용해도가 매우 낮게 되고 막의 형태가 기체분자의 존재로 인하여 그다지 큰 영향을 받지 않으나 증기나 액체의 경우 상호작용이 매우커서 단위 사슬의 이동도가 증가하여 투과도가 기체의 경우 보다 훨씬 크다.

그림 2와 같이 분자의 분리는 미세공 내에 있는 공경으로 부터 Knudsen 확산에 의한 분리, 표면확산에 의한 분리, 모세관 응축에 의한 분리 및 분자 체(sieve)에 의한 분리 등으로 분류되어 미세공의 공경을 제어 하는 것이 중요하다.¹⁴⁾

2-1. Knudsen 확산에 의한 분리

그림 2와 같이 미세공내를 기체분자가 이동할때, 공경내에서 분자와 분자가 충돌함과 동시에 분자는 벽에 충돌하여 벽의 저항을 받는다. 분자끼리의 충돌횟수는 분자와 벽과의 충돌에 비해 무시할 정도로 적다고 가정할때 이때의 분자의 이동을 Knudsen 확산이라 하며 투과계수의 비는 분자량비의 역수의 평방근과 같다고 알려져 왔다. 즉, 분자량비의 차이가 적은 혼합가스(산소/질소)의 경우에는 이 메카니즘에 의한 분리는 실용화 되지 못하고 비교적 분자량의 비가 큰 (수소/질소)계의 혼합 가스의 경우 그 유효성이 인정 된다. 이러한 Knudsen 확산에 의한 분리를 1기압 부근에서 일어나게 하기 위해서는 약 20nm(200 Å)이하의 공경을 가진 다공질 막이 필요하며 10기압 부근에서는 약 2nm(20 Å)이하의 공경의 막이 필요로 하게 된다.

2-2. 표면 확산에 의한 분리

이 구조에 의한 분리는 미세공 내벽에 흡착된 분자가 흡착상의 농도(흡착량) 구배에 의해 세공 표면을 이동하는 현상을 이용한 것이다. 즉, 흡착성 성분과 비흡착성 성분의 혼합가스로 부터 흡착성 성분을 비교적 분리 하기가 쉽다.

일반적으로 흡착에 의해 공경은 적어지지만 틈새 부분이 존재하여 이부분을 통하여 가스성분이 Knudsen 확산으로 이동한다. 표면 확산에 의한 분리는 충분히 해명 되지

않았지만 흡착된 분자가 흡착상만을 항상 이동 하는 것이 아니라 복잡한 미세공을 흡,탈착을 반복하며 이동 하고 있다고 설명 된다. 따라서 Kudnusen 확산에 의한 분리보다도 비교적 큰 분리비가 기대 되지만 아직 실용화 단계는 어렵다고 보인다.

2-3. 모세관 응축에 의한 확산

표면확산의 극단적인 경우로서 우선 미세 공경이 아주 작고, 다공질막 내의 세공 표면에 가스 분자가 흡착되어 공경이 더욱더 작게 될때 모세관에 의한 응축이 일어나고, 그 응축액에 의하여 미세공이 폐쇄 되는 현상이 일어난다. 이러한 경우에는 비응축성 가스 성분의 투과는 이 응축상에 의해 방해되어 용해에 의해 이동하는 것을 제외 하고는 거의 이동 하지 못하게 되며 그 분리계수는 아주 크게 나타난다.

2-4. 분자 체(sieve)에 의한 분리

미세공이 아주작아 분자크기의 정도까지 되면 직경이 큰 분자나 가지달린 분자들은 투과 하지 못하게 되어 분자 체에 의한 분리가 가능 하게 된다. 이러한 분리 구조는 미세 공경이 수 A이하의 균질한 막이 필요 하다.

이와같이 무기 다공막의 특성인 비교적 고온에서 분리를 행할때는 Kudnusen 확산이나 분자 체에 의한 분리가 가능하며 표면 확산이나 응축에 의한 분리는 실온 근처의 온도가 낮은 경우에 적합 하다. 또한, 무기 다공막의 미세공은 가능한 적고 세공이 많이 존재 하는것이 좋다.

3. 무기 다공성 막의 제조와 특성

다공체에 포함되어 있는 세공은 그 크기에 따라 micropore(약 2nm이하), mesopore(약 2~50nm) 및 macropore(약 50 nm이상)로 분류 된다. 내열성, 내식성, 기계적 강도가 우수한 무기 다공질체는 이러한 세공경을 분자 레벨까지 작게 조절이 가능하다면 비표면적을 증대 시킬 뿐 아니라 세공에 여러가지 화학기능을 부여 할 수 있다. 지금까지 알려진 무기질 micro다공체는 aluminosilicate(Zeolite)로만 알려져 왔다.

앞에서 설명한 다공성 무기막내의 미세공은 작을수록 좋지만 공의 수가 적으면 투과속도가 감소하며 또한, 박막일수록 투과속도는 증대 하지만 부서지기 쉬워 안정성에 문

제가 있다. 만약 분리에 적당한 미세공을 가진 단분자층의 막이 제조 된다고 하면 고선택성, 고투과성등의 이상적인 막이 되지만 실용적인 면에서 보면 현재까지 단분자층으로 장시간에 걸쳐 안정된 막을 제조 한다는 것은 불가능 하다고 보인다. 따라서 초미세공을 가지면서 안정한 박막을 제조 하기 위하여 다공성 유리막¹⁵⁾이나 Sol-Gel법에 의한 Gel막¹⁶⁾등이 알려지고 있으나 단순히 이러한 방법만 가지고는 20A이하의 공을 가지는 막을 만들기가 어렵다. 특히 α -알루미나의 경우에는 소결에 의해 미세공이 거의 없어지고 큰 공경만 남게 되어 분자 체에 의한 분리 뿐만 아니라 모세관 응축에 의한 분리도 곤란 하게 된다.

최근의 연구 동향에 의하면 이러한 다공성 유리막이나 Gel막등에 유기분자나 무기분자를 피복한 유기/무기 복합막들이 많이 제조되어 투과증발 분리에 연구 되어져 왔다.

3-1. 다공질 유리막(Porous Glass Membrane)을 이용한 투과 증발법

다공질 유리(Corning Co., #7930)(외경 10.5mm, 내경 8mm, 평균공경 40A, 비표면적 200 m²/g, 비중 1.50, 기공율 28vol%)에 silane coupling제를 반응시켜 세공내 유리 표면에 소수성의 유기층을 형성한 다공질 유리막을 가지고 물/알코올의 투과 증발법을 행하였다.¹⁷⁾ 즉, 소수성의 유기층은 실리콘 고무막과 같이 물/알코올의 용해도의 차를 이용하여 분리가 일어 난다고 예상하여 실험 하였다.

표 3은 반응에 사용한 silane coupling제를 나타내었는데 반응량은 silane coupling제의 반응 전, 후의 무게변화로 부터 1g의 유리에 반응시킨 몰수를 계산하여 구하였다. 이렇게 하여 제조한 다공질 유리막을 물/에탄올 혼합용액과 접촉 시킨 결과를 그림3에 나타내었다. 이경우 분리를 지배하는 인자는 주로 유리막의 세공에 형성된 유기층에 물과 에탄올의 용해도차에 의해 분리가 일어 났다고 보인다. 즉, 현재의 계에서는 다공질유리막의 세공에 형성된 유기층이 에탄올 수용액과 접촉하면 물보다도 에탄올과의 친화성이 높기 때문에 유기층에 알코올이 선택적으로 녹아 들어가 알코올의 농축이 일어나고, 팽윤된 유기층내를 알코올 함량이 큰 용액이 확산하여 투과측에서 기화한다고 생각 된다. 투과측의 알코올의 농도는 평형농도 보다 낮게 나타났지만 원액층의 알코올 농도가 낮은 범위에서는 두배이상의 농축이 일어났으며, 특히 농축 정도가 컸던것은 불소로 처리한 막이었다. 이는 불소원자를 다량 포함한 유기 불소 화합물은 분자 상호간에 힘이 적기 때문에 우수한 계면활성을 가지는 것으로 보고 되고 있다.

이와 유사한 방법으로 石川¹⁸⁾는 다공질 유리에 ortho-silicate ester 나 ortho-silicate ester 희석용액을 미세공내에 형성 시켜 나트륨 화합물 및 알루미늄 화합물의 수용액을 공급함으로써 실리카 알루미나 수화젤을 생성하고, 수열 반응으로 겔을 안정화시켰다. 이렇게 제조된 무기 다공질 막을 물/알코올 증기의 투과증발 분리를 행한 결과, 분자 체에 의한 분리구조를 통하여 분리계수 200이상과 투과속도 $100\text{g}/\text{m}^2 \text{hr}$ 을 넘는 무기 다공질 막의 제조가 가능 하다고 보고 되고 있다.

3-2. Sol-Gel법에 의한 알루미나/실리카계의 미세공 세라믹스막의 투과증발법

무기막에 의한 투과증발법에는 다공성 유리에 의한 투과증발 분리 이외에 Sol-Gel법에 의해 실리카나 알루미나등의 콜로이드 졸을 건조, 탈수공정을 거쳐 겔화 시킨 다음 소성에 의해 다공질 세라믹막의 제조가 연구되고 있다. 4~8)

그러나, 이러한 방법으로는 박막을 만들기는 쉬우나 졸상태에서 수축범위가 커서 광범위하고 균질한 공을 가진 막을 제조하는 것이 곤란하다.

최근 Asaeda등은 원통형의 다공성 세라믹 지지체(평균공경 $1\mu\text{m}$, 직경 0.01m , 두께 0.001m , 길이 0.15m)에 Sol-Gel반응에 의해 약 20nm 정도의 공을 가진 알루미나 졸막이나 실리카졸막(막두께 $10\mu\text{m}$)을 다공질 관의 표면에 건조, 소성공정으로 담지시킨후, 용매에 용해된 실리카나 알루미늄 알콕사이드를 흡인, 분해시켜 여기에 sodium silicate로 처리 함으로써 그림 4와 같이 약 1nm 정도의 초미세공을 가진 무기박막을 제조하였다. 이러한 무기박막 가지고 물/알코올, 물/유기용매 증기의 투과증발 분리를 한결과를 그림 5~6에 나타내었다. 미세공 세라믹스막은 분자 체에 의한 분리구조를 통하여 분리된다고 보고 되고 있다.

특히 알루미나-실리카계의 다공성 막은 수증기를 선택적으로 투과시키는 성질을 가지고 있으나 물에 비해 비교적 큰 분자의 OH기를 가진 알코올류의 투과는 작아져서 높은 분리특성을 나타내었다.

한편, Chen등은¹⁹⁾ 미세다공을 가지는 α -알루미나 지지체(평균공경 $0.02\mu\text{m}$)의 표면에 이온교환 기능을 가진 박막을 형성하여 이온의 크기에 따라 물/알코올의 투과분리

를 그림 7에 나타내었다. 그 결과 1가 이온으로 치환된 무기막이 2가 이온으로 치환된 박막보다 높은 투과도를 나타 내었으며 분리계수는 약400 이었다. 이 이외도 γ -알루미나를 단순한 소성(450°C)에 의해 공경을 조절하여 그림 8과 같이 방향족과 지방족 탄화수소의 투과증발 분리가 보고되고 있다. 20)

3-3. 기타 무기물질에 의한 투과증발법

앞에서 서술한바와같이 미세 다공성 무기막을 제조 하기 위해서는 세라믹, 금속, 유리 및 탄소등으로 소성하여 지지체를 형성시키고 분리층을 유기분자로 개질하는 방법으로 다공성의 무기박막을 제조하여 투과증발법을 행하였다.

그러나, 분리층에 이러한 무기성분 이외에 균질한 고무상의 구조를 가지고 있으며 비교적 낮은 Tg를 가진 polyphosphazene을 사용하여 기체 분리 및 액체 혼합물의 분리가 연구 되고 있다. 21, 22)

polyphosphazene은 양 side group(R)에 질소(N)와 인(P)의 교대구조로 이루어진 선형이나 사슬구조의 무기 고분자로 알려지고 있다. 따라서 이중결합은 유기고분자보다 더욱더 유연성이 있으며 무기질 주쇄가 가지고 있는 특성인 내열성, 투과성, 저항성 등이 우수하며 side group R에 유기나 유기금속, 무기단위들을 결합시켜 고무상에서 유리상, 친수성에서 소수성, 생체 비활성에서 적합성, 절연체에서 전도체까지 다양한 특성을 얻고 있다.

4. 결 론

지금까지 서술한 무기 다공성 분리막을 제조 하기 위해서는 균질하면서 얼마만큼 초미세공을 가진 안정한 박막을 제조 하는가에 있다.

특히 다공질 유리나 무기 세라믹스계의 공에 표면을 개질하여 분리 특성의 기능을 부여함으로써 분자 체에의한 분리 메카니즘을 가지는 1nm이하의 초미세공을 가지면서 안정된 무기박막의 제조가 필요하다.

현재, 국내에서는 유기 고분자막에 의한 투과증발법이 활발히 연구 되고 있으나 이 강의를 통하여 무기막에 의한 기초연구 및 응용연구에도 많은 관심을 기울여 주기 바란다.

참고 문헌

1. R.C. Binning, R.T. Lee, J.F. Jennings and E.C. Martin, **53**, 45(1961)
2. R.Y.M Hung and V.J.C. Lin, J. Appl. Polm. Sci., **12**, 2615(1968)
3. P. Aptel, J. Cuny, J. Josefowicz, G. Morel and J. Neel, J. Appl. Polm. Sci., **16**, 1061(1972)
4. M. Asaeda and L.D. Du, J. Chem. Eng.Jpn., **19**, 72(1986)
5. M. Asaeda and L.D. Du, *ibid*, **19**, 84(1986)
6. S. Kitao and M. Asaeda, J. Chem. Eng.Jpn., **23**, 3(1990)
7. M. Asaeda, S. Kitao, ICIM2 Proceeding, **61**, 175(1991)
8. S. Kitao, M. Ishizaki, M. Asaeda, ICIM2 Proceeding, **61**, 295(1991)
9. S. Kimura and T. Nomura, Membrane, **7**, 353(1982)
10. S. Kimura and T. Nomura, *ibid*, **8**, 177(1983)
11. GE3220570(1982), NP129104(1985)
12. H. Ohya, H. Matsumoto, Y. Negishi and K. Matsumoto, Membrane, **11**(4), 231(1986)
13. H. Ohya, H. Matsumoto, Y. Negishi and K. Matsumoto, *ibid*, **11**(4), 231(1986)
14. R. D. Noble, S. A. Stern, "Membrane Separation Technology Principles and Applications" Elsevier Sci., Chapter14, 669(1995)
15. W. Haller, J. Chem. Phys., **42**, 686(1965)
16. B. E. Yoldas, J. Am. Ceramic Society, **54**, 286(1975)
17. Y.T. Lee, K. Iwamoto and M. Seno, Membrane, **13**(3), 171(1988)
18. A. Ishikawa, JP110343(1988)
19. W. J. Chen, P. Aranda and C.R. Martin, J. Membrane Sci., **107**, 199(1995)
20. M. Persin, A. Larbot, S. Alami-Younssi, F. Elbaz-Poulichet, J. Sasazin and L. Cot, ICIM3 Proceeding, 525(1994)
21. R. S. Bazet, C.D. Tabes, J. Gillot, US5066398(1991)
22. S. N. Gaeta, H. Zang and E. Drioli, ICIM1 Proceeding, 65(1989)

Table 1. Azeotropic composition associated with some liquid mixtures.

Mixture	azeotrope(wt%)
water/ethanol	4.4/95.6
water/i-propanol	12.2/87.8
water/t-butanol	11.8/88.2
water/tetrahydrofuran	5.9/94.1
water/dioxan	18.4/81.6
methanol/acetone	12.0/88.0
ethanol/hexane	21.0/79.0
n-propanol/cyclohexane	20.0/80.0

Table 2. Relative characteristics of membranes made with inorganic polymers, organic polymers and ceramics.

	<u>Organic</u>	<u>Inorganic</u>	<u>Ceramics</u>
Synthetic options	+	+	-
Resistance:			
•Temperature	-	+	+
•pressure	-	+	+
•Oxidation	-	+	+
•Solvent	-	+	+
•Mechanical	+	+	-
•Solubility	+	+	-
•Packing	+	+	-
•Cost	low	low	high

+ = Satisfactory

- = Unsatisfactory

Table 3. Preparation conditions and reacted amount of silane coupling agent.

Coupling 재	반응에 사용된 량 (g)	반응량 (mol/g)
$C_5H_{11}Si(OEt)_3(C5)$	0.62	1.25×10^{-4}
$C_8H_{17}Si(OEt)_3(C8)$	0.71	1.76×10^{-4}
$C_1CH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3(3Cl)$	0.99	5.02×10^{-4}
$CF_3CH_2CH_2Si(OMe)_3(CF_3)$	0.30	3.46×10^{-4}
	0.94	3.78×10^{-4}
	1.11	4.23×10^{-4}
	2.00	4.39×10^{-4}
$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OEt)_3(C8F17)$	0.10	4.05×10^{-5}
	0.25	5.90×10^{-5}

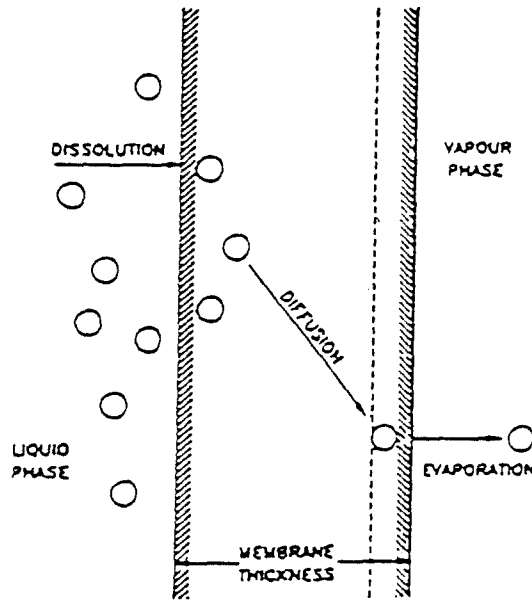


Fig. 1. Mechanism of liquid permeation through a membrane.

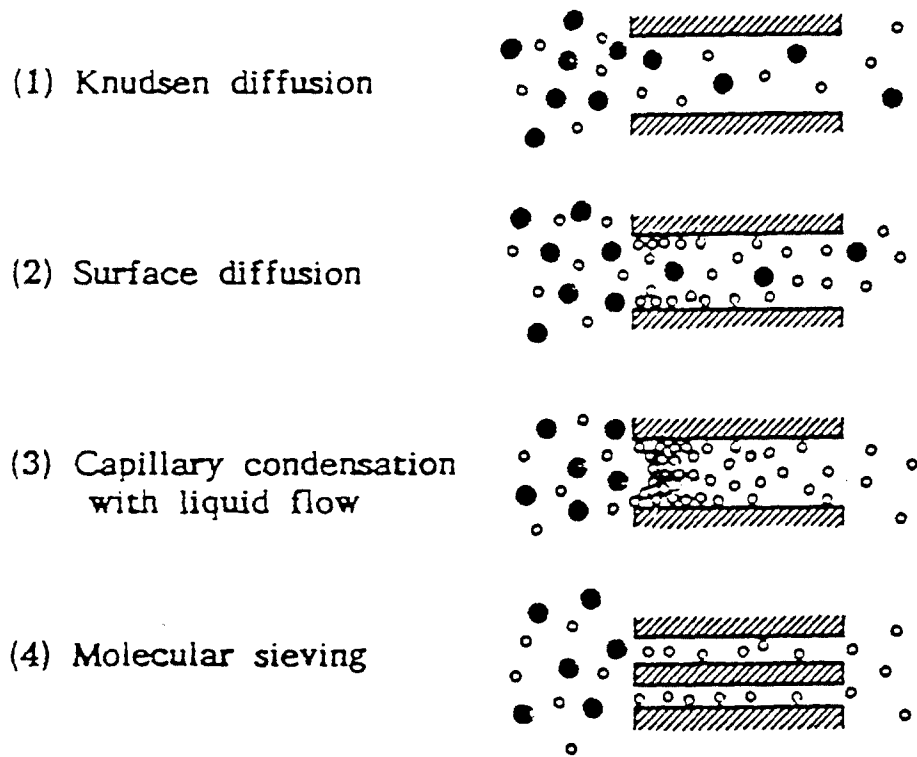


Fig. 2. Mechanisms of gas separation by porous membrane.

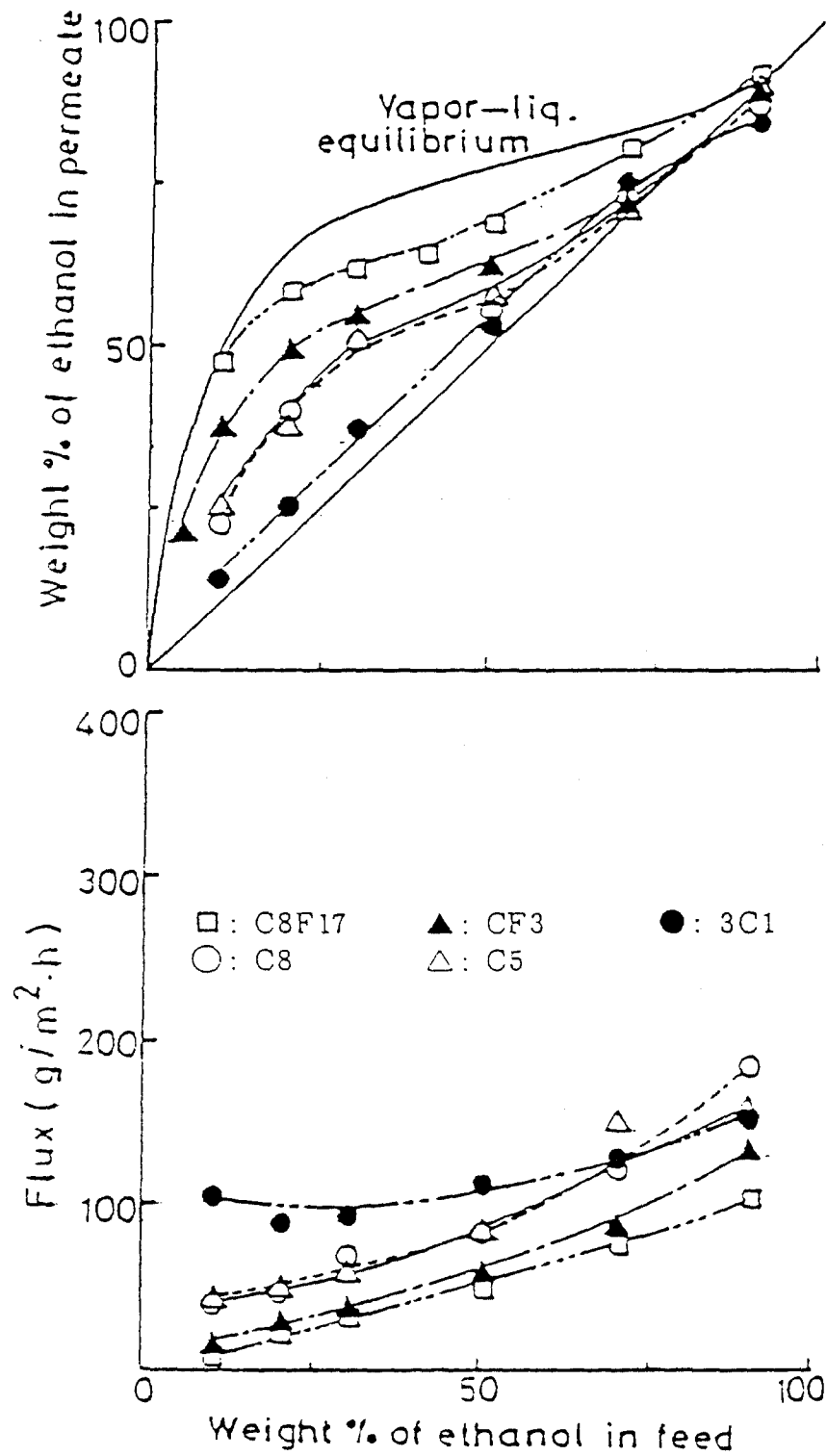


Fig. 3. Composition in permeate and flux vs. content of ethanol in feed (25°C).

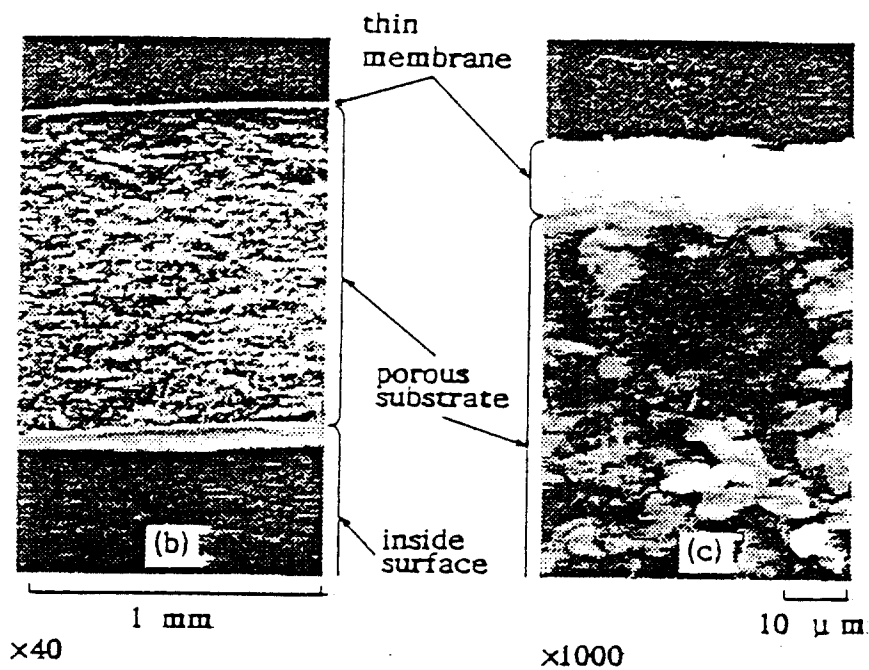
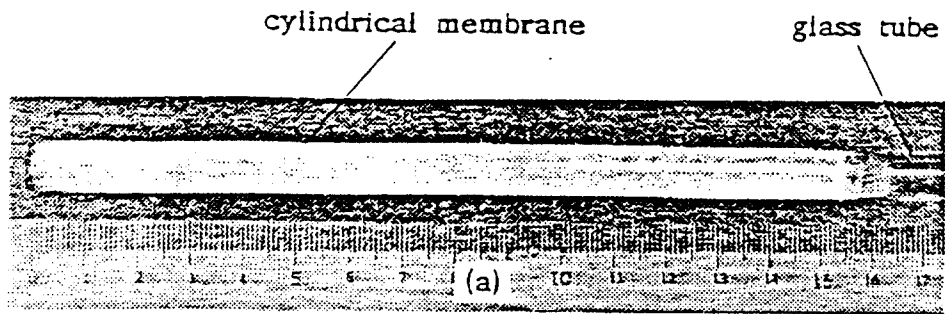


Fig. 4. Photographs of membrane module and cross sections. a) membrane module. b). c) cross sections.

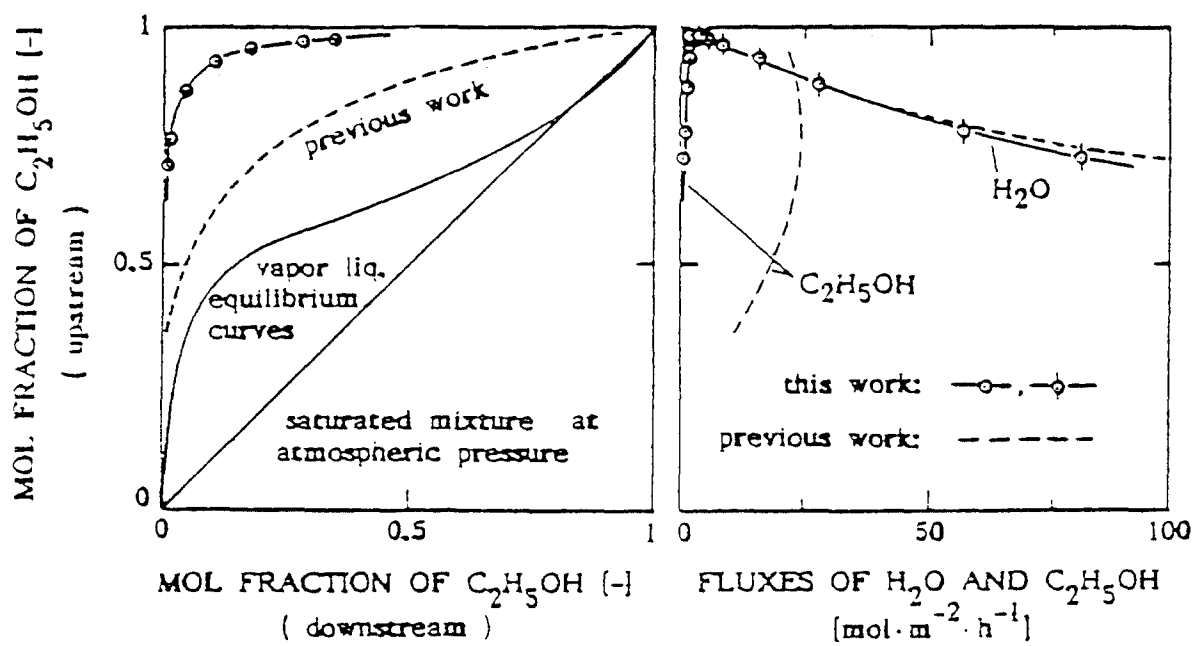


Fig. 5. Observed results for separation of ethanol/water gaseous mixture by improved ceramic membrane.

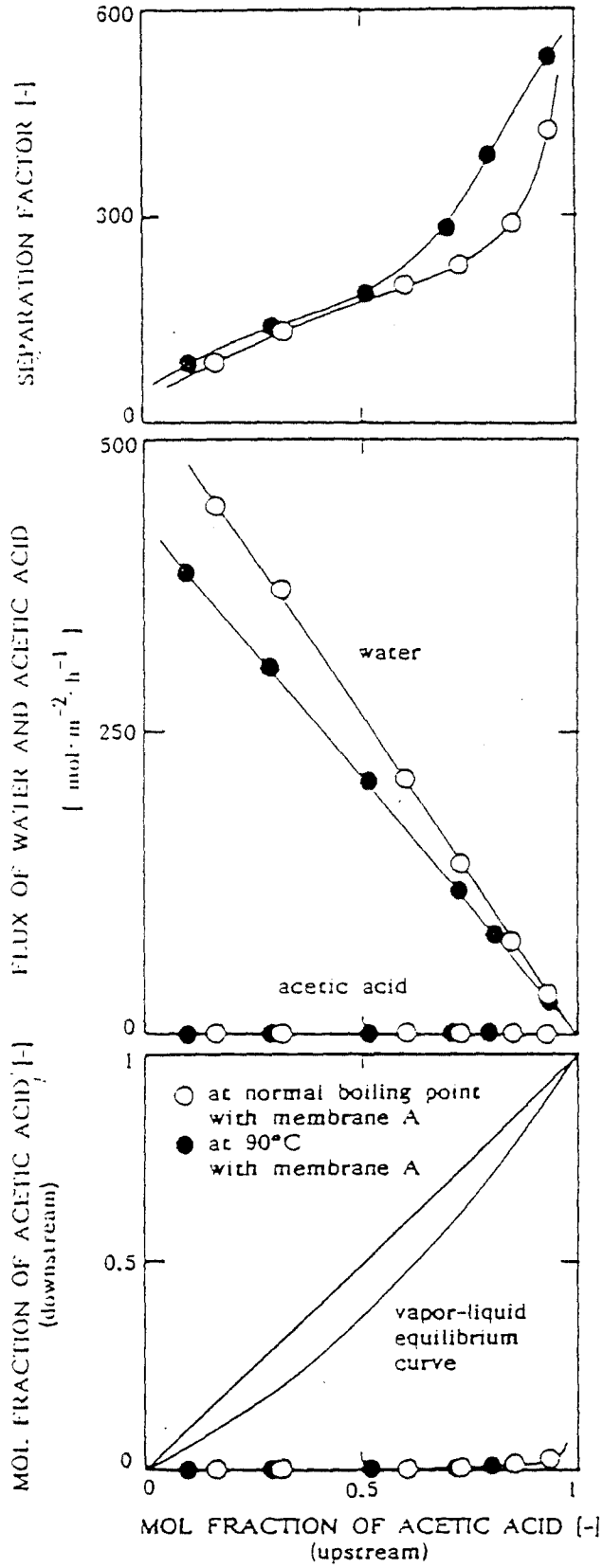


Fig. 6. Separation results for acetic acid/water mixture at 90°C and at normal boiling point.

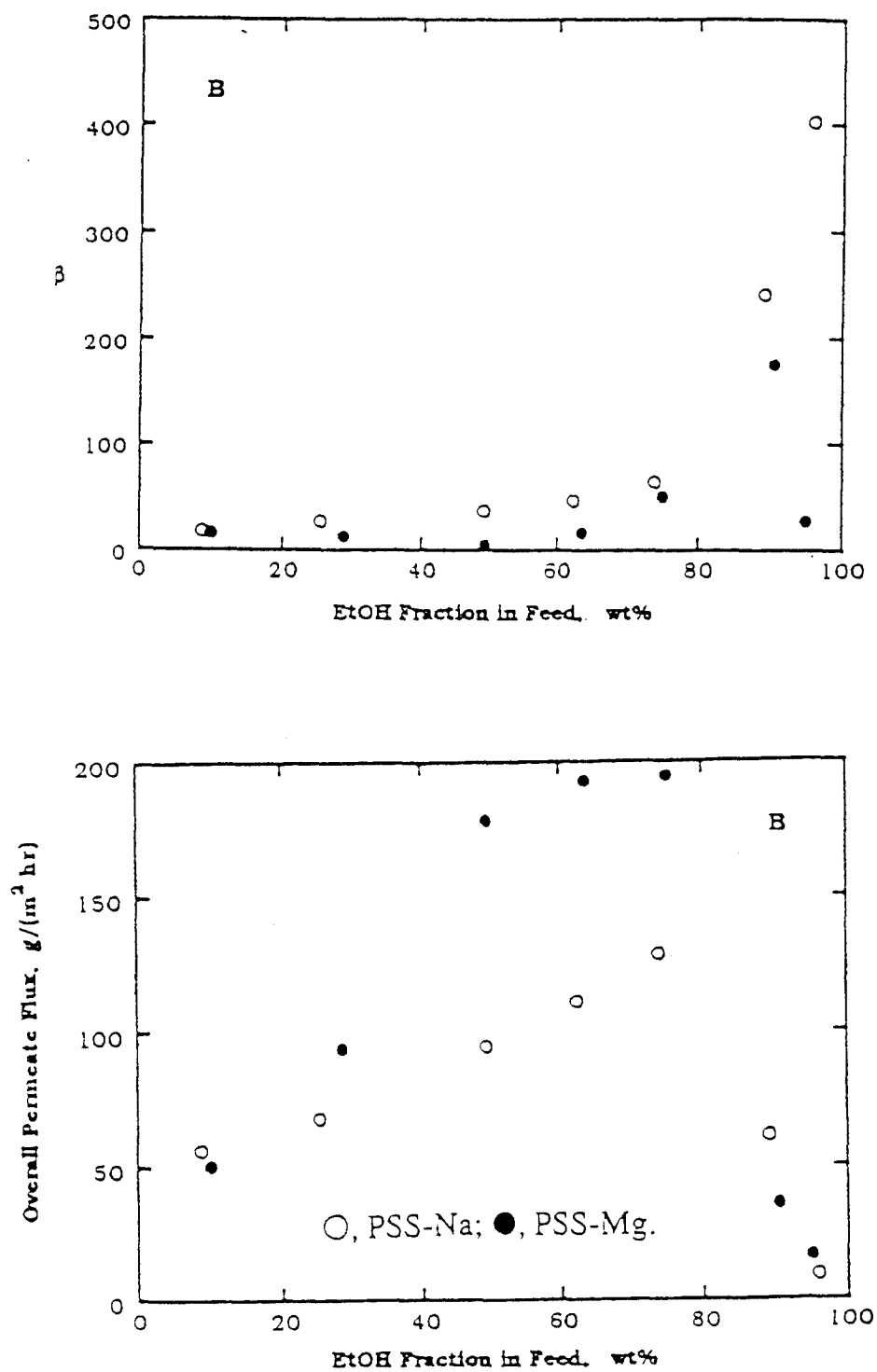


Fig. 7. Plots of the separation factor (β) and overall permeate flux vs. the EtOH fraction in the feed solution. (B) 10.5 mol % sulfonate

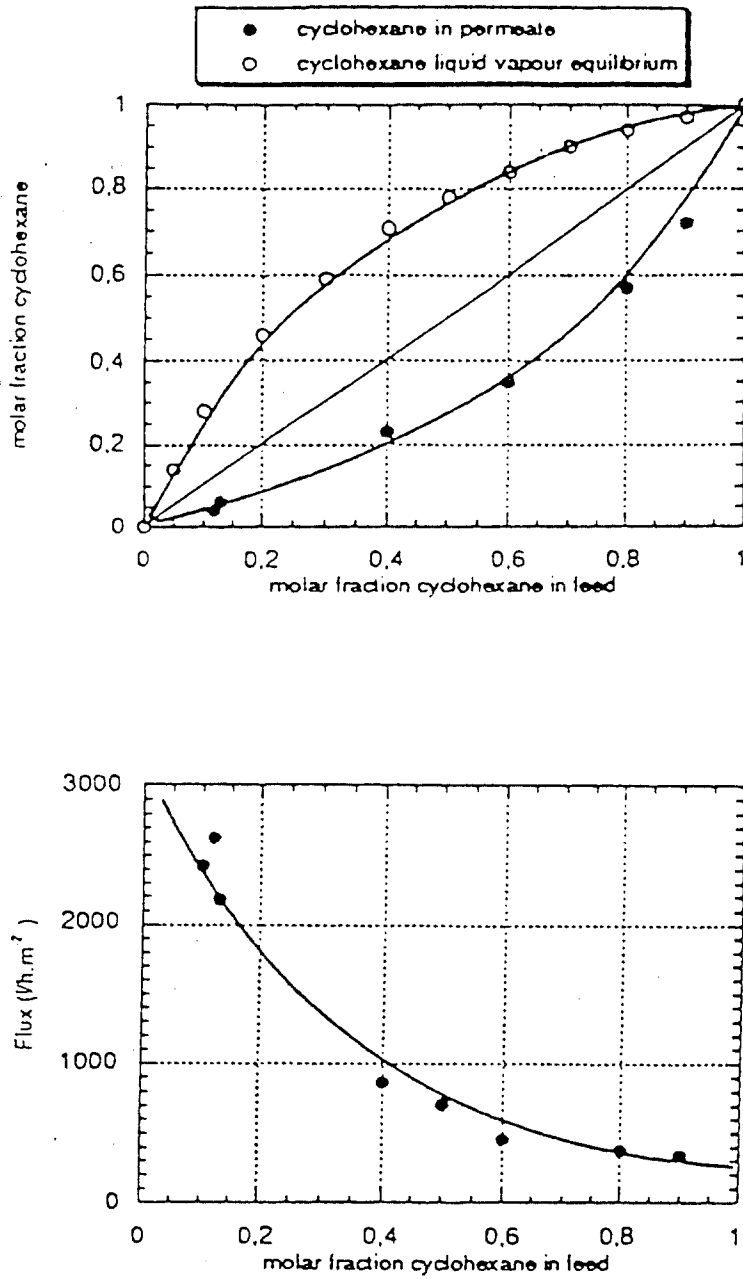


Fig. 8. Composition in permeate and flux for the pervaporation of a cyclohexane/toluene mixture through the alumina membrane fired at 450°C.