

## 분리막 접촉기의 기술 동향

김민정·서봉국·박유인\*·이기섭·이규호<sup>†</sup>

한국화학연구원 분리막 다기능소재 연구센터, \*한국화학연구원 화학공정연구센터  
(2005년 8월 10일 접수, 2005년 9월 7일 채택)

## Thends in Membrane Contactors

Min-Joung Kim, Bongkuk Sea, You-In Park\*, Ki-Sub Lee, and Kew-Ho Lee<sup>†</sup>

Membrane & Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

\*Chemical Engineering Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received August 10, 2005, Accepted September 7, 2005)

**요약:** 분리막 접촉기는 액체-액체, 기체-액체와 같이 두 개의 다른 상 사이에 막이 상계면 혹은 상 장벽의 역할을 수행하여 두 상간의 물질전달이 이루어지게 하는 장치이다. 분리막 접촉기는 기체-액체 또는 액체-액체 간에 접촉을 통해 안정된 계면을 형성시켜줌으로써 인위적으로 물질전달속도 조절이 가능할 뿐만 아니라 접촉면적이 크고 기존 분리정제 공정의 운전 시 발생할 수 있는 유화(emulsion), 범람(flooding), 편류(channeling), 기포생성(foaming), 그리고 부하(unloading) 등과 같은 기술적 문제점을 보완할 수 있어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이에 본 논문에서는 분리막 접촉기가 이용되는 공정과 분리막 접촉기에 사용되는 막의 제조방법, 국내외의 연구동향을 고찰하여 분리공정으로써의 분리막 접촉기에 관한 이해를 높이고자 한다.

**Abstract:** A membrane contactor is a device that achieves liquid/liquid or gas/liquid mass transfer without dispersion of one phase within another. This is accomplished by passing the fluids on opposite sides of a microporous membrane. This approach offers a number of important advantages over conventional dispersed phase contactors, including absence of emulsions, no flooding at high flow rates, no unloading at low flow rates, and high interfacial area. This article provides a general review of membrane contactors, including operating principles and applications.

**Keywords:** membrane contactor, mass transfer, microporous membrane, hollow fiber

### 1. 서론

최근 석유화학 생물산업 반도체 및 환경산업분야 등에서 제품의 다변화 및 고도화로 인하여 에너지 소모가 적고 분리효율이 우수한 분리정제 공정에 대한 필요성이 증대되면서 새로운 분리기술로서 분리막 접촉기(Membrane Contactor)에 대한 관심이 증대되고 있다. 분리막 접촉기는 발효, 의약품, 폐수처리, 키랄 분리, 금속이온 추출, 단백질 추출, 반도체 산업, 생물화학공정 등 그 적용 대상 분야가 다양해지면서 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[1-3]. 1980년대 중

반부터 물질 분리·정제에 적용되기 시작한 분리막 접촉기는 여러 연구자들에 의하여 racemic leucine 분리[4], 발효공정으로부터 에탄올의 분리[5,6], 의약품으로 사용되는 mevinolinic acid 추출[7], 산업폐수로부터 금속이온 추출[8-11], 식품 폐수에서 sulfur aroma 화합물 회수[12-14], 기체 흡수[15-17], 반도체 초순수 제조를 위한 용존산소 제거[18-20]에 관한 연구가 수행된 바 있다.

분리막 접촉기는 액체-액체, 기체-액체와 같이 두 개의 다른 상 사이에 막이 상계면 혹은 상장벽의 역할을 수행하여 두 상간 용질의 화학퍼텐셜의 차에 의해 용질을 이동시켜 분리가 이루어지게 하는 장치이다. 분리막 접촉기는 막의 선택성에 의해 물질분리가 이루어

<sup>†</sup>주저자(e-mail : khlee@kriect.re.kr)

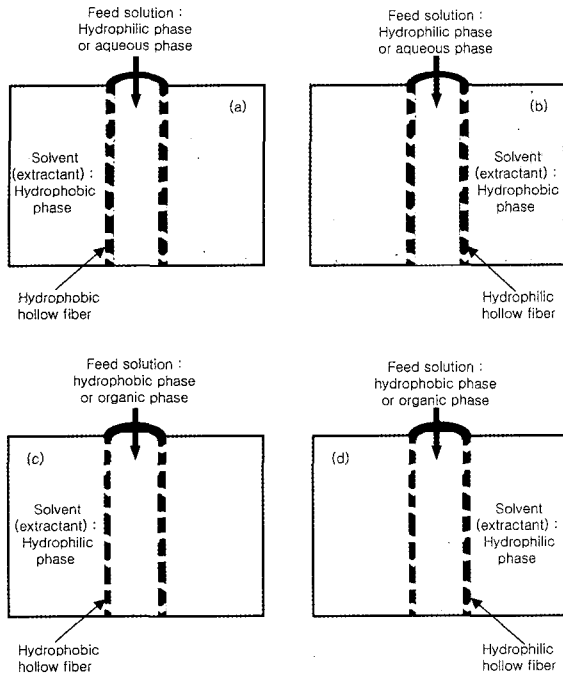


Fig. 1. Schematic representation of two-phase system in membrane-based solvent extraction.

지는 기존 막분리 공정과 달리 두 상의 접촉을 위한 계면을 제공한다. 접촉기에 사용되는 분리막이 직접 분리에 관여하지는 않지만 계면을 안정시켜야 하므로 막의 기공 크기, 기공도 그리고 계면장력이 물질분리에 중요한 역할을 한다. 분리막 접촉기는 기체-액체 또는 액체-액체 간에 접촉을 통해 안정된 계면을 형성시켜줌으로써 인위적으로 물질전달속도 조절이 가능할 뿐만 아니라 기존 분리정제 공정의 운전 시 발생할 수 있는 유화(emulsion), 범람(flooding), 편류(channeling), 기포생성(foaming), 그리고 부하(unloading) 등과 같은 기술적 문제점을 보완할 수 있다. 또한 큰 접촉면적으로 인하여 높은 분리효율과 우수한 에너지 전환율을 기대할 수 있는 장점을 지니고 있어 현재 미국, 일본, 유럽 등의 선진국에서는 실제 분리정제 공정에 응용되고 있다.

이에 본 논문에서는 분리막 접촉기가 이용되는 공정과 분리막 접촉기에 사용되는 막의 제조방법, 국내외의 연구동향을 고찰하여 분리공정으로써의 분리막 접촉기에 관한 이해를 높이고자 한다.

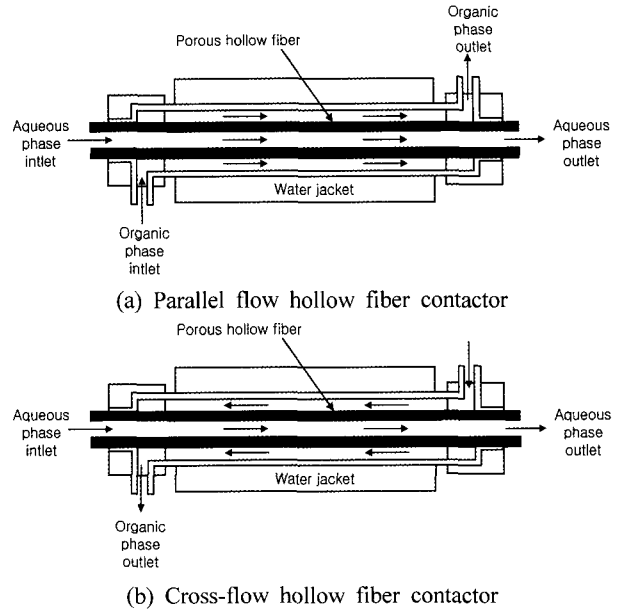


Fig. 2. Schematic representation of membrane contactor for membrane-based solvent extraction.

## 2. 분리막 접촉기

### 2.1. 막 추출(Membrane extraction, ME)과 막 탈거(Membrane stripping, MS)

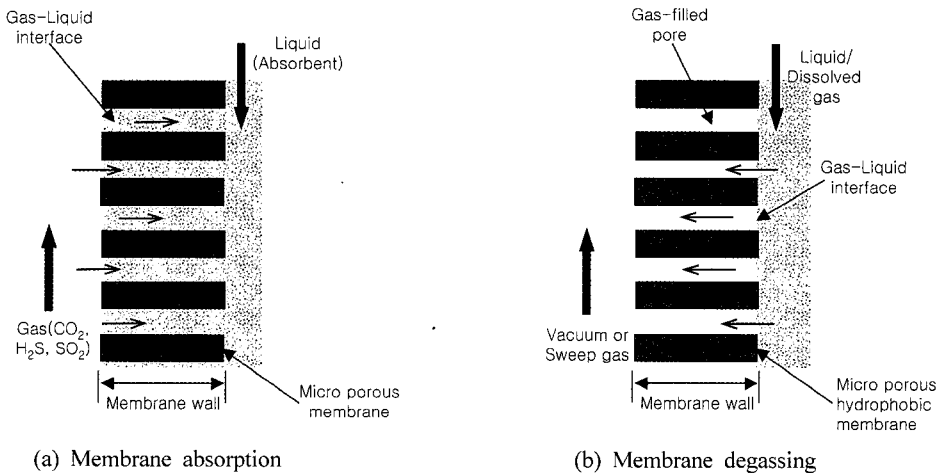
막 추출법은 기존의 용매추출법을 다공성 막의 기공을 통해서 일어나게 개선한 것으로 두 개의 섞이지 않는 액체가 특정 용질에 대해 용해도가 서로 다르다는 것을 이용한 용매추출 원리를 이용한다. 이때 용질의 물질전달은 막의 기공을 통하여 일어나며 액체-액체 상간의 계면은 막의 재질과 추출하는 용매의 성질에 따라 막의 외측과 내측에 안정적으로 형성된다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 소수성 재질의 막을 사용하고 추출용매(extractant)로 유기상(organic phase)을 사용하여 용질을 추출하는 경우, 유기상이 막의 기공을 적시므로 두 상의 계면은 중공사막의 내측인 수용액상(aqueous phase)에 형성되고 수용액상에 녹아있던 용질은 유기상으로 확산하여 물질분리가 일어난다. 이와는 반대로 친수성 막을 사용하면 수용액상이 기공을 적시게 되며 두 상의 계면은 중공사막의 외측인 유기상 측으로 형성된다. 이때 용질을 포함하고 있는 추출용액은 막 탈거 법으로 재생되어 재순환된다.

막 추출법으로 분리하고자 하는 용질을 추출할 경우 추출된 용질의 총량은 각 상에 대한 용질의 용해도에 따라 달라지며 주어진 온도와 압력 하에서 이 용해도

**Table 1.** Separation of Organic Compounds Using MBSE Method

Solute	Solvent (extractant/diluent)	Contactor type	Literature
Acetic acid	Trioctylamine/(MIBK, Octanol, N-alkanes)	HF	[21]
Propionic acid	Trioctylamine/Xylene	PF HF	[22]
Butyric acid	Amines/(Corn oil, Oleyl alcohol)	CF HF	[23]
Citric acid	Trioctylamine/Xylene	CF HF	[24,25]
Lactic acid	Trioctylmethylammonium chloride/Oleyl alcohol	PF HF	[26,27]
Phenylalanine	Aliquat 336/(Kerosene, Isodecanol)	PF HF	[28,29]
Tryptophan	Aliquat 336/(Kerosene, Isodecanol)	PF HF	[30]
Leucine	N-n-dodecyl-l-hydroxyproline/Octanol	PF HF	[31]
Penicillin G	Amberlite LA2/(Kerosene, Isodecanol)	PF HF	[32]
L-Phenylalanine	10~30 vol% di (2-ethylhexyl)phosphoric acid/Kerosene	CF HF	[33-35]

HF : Hollow fiber, CF HF : Cross-flow hollow fiber contactor, PF HF : Parallel flow hollow fiber contactor



**Fig. 3.** Schematic diagram representing: (a) Membrane absorption; (b) Membrane degassing[36].

의 비 측 분배계수는 용질의 농도에 따라 달라진다. 여기서 사용되는 막은 주로 polypropylene (PP)과 polytetrafluoroethylene (PTFE) 다공성 막으로써 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 모듈형태로 사용된다.

지금까지 막 추출법을 이용한 유기화합물의 분리·회수는 크게 유기산의 분리 및 회수[22-27], 아미노산의 분리[28-30], 키랄화합물과 같은 이성체의 분리[31], 발효공정에 의해 생산되는 유기화합물의 분리[21,32-35]에 관한 연구가 수행되었으며 그 적용 예를 Table 1에 나타내었다.

2.2. 막 흡수(Membrane Absorption, MA)와 막 탈기(Membrane Degassing, MD)

액상-액상 사이의 물질전달이 일어나는 막 추출법과 달리 막 흡수와 탈기 공정은 기상과 액상 간의 물질전

달을 기본으로 한다. Fig. 3에 도시한 바와 같이 기상의 기체나 휘발성 성분의 농도가 높고 기체를 흡수할 수 있는 물리적인 흡수제나 화학적 흡수제와 계면을 이루게 되면 흡수가 일어나게 된다. 이와 반대로 막 탈기법의 경우 용액 중에 녹아 있는 기체는 상대적으로 화학퍼텐셜이 낮은 기상으로 용출되어 나오게 된다. 이때 다공성 막은 수용액을 차단시켜 기체-액체 계면을 안정적으로 유지시키는 역할을 한다.

막 흡수법은 주로 화학공정에서 발생하는 유독성 산성 기체인 H<sub>2</sub>S나 SO<sub>2</sub> 제거, CO<sub>2</sub>와 같은 온실기체 제거에 사용된다. 흡수제로는 물리적인 흡수제인 물과 sodium hydroxide, sodium carbonate 수용액과 monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA)과 같은 염기성의 아민용액을 화학적 흡수제로 사용한다[37]. Yang[38] 등은 MA 법을 이용하여 CO<sub>2</sub> 흡수에 적용

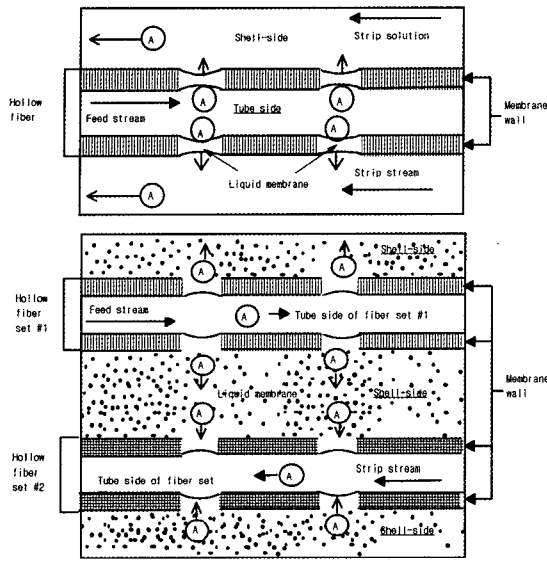


Fig. 4. Schematic representation of Immobilized/supported liquid membrane (ILM/SLM).

한 결과, 기-액 시스템과 사용한 막에 따라 물질전달 저항이 달라지며 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O와 같이 기체-수용액상 시스템에는 PP, PTFE 같은 소수성 막이 적합하다는 것을 관찰하였다. 또한 Karoor[39] 등은 막을 이용한 흡수 공정에서는 사용되는 막의 특성뿐만 아니라 액상의 압력과 같은 운전조건이 흡수효율에 영향을 미친다고 보고하였다. 막 흡수 효율에 영향을 주는 다른 하나는 흡수제가 있는 액상의 압력이 기상에 비하여 월등히 높아 흡수제가 기상으로 누출되는 pore wetting (기공 젖음) 현상이다. 소수성 막의 기공이 흡수제에 의하여 완전히 혹은 부분 젖음현상이 유발되면 평형을 이루던 기-액 계면이 파괴되어 기체 흡수효율이 현저히 감소된다는 것이 Malek와 그의 공동연구자들에 의하여 보고되었다[40]. 막 흡수 법을 이용한 기체흡수에는 주로 대칭형 PP, PTFE 다공성 막이 주로 사용되었으나 Li[41] 등은 PP, PTFE 다공성막 대신 polysulfone (PSf)과 polyethersulfone (PES) 재질의 비대칭 다공성 막을 제조하고 이를 H<sub>2</sub>S제거에 적용함으로써 비대칭 다공성막 또한 막 흡수법에 이용할 수 있음을 나타내었다.

2.3. 고정화/지지액막(Immobilized/Supported Liquid Membrane, ILM/SLM)

고정화액막은 액막을 분리막 기공 내에 채운 후 막 양면에 용질이 용존되어 있는 공급 원료 용액과 이를

농축 회수할 탈거 용액을 각각 흘림으로써 만들어진다 (Fig. 4). ILM/SLM과 유화액막(Emulsion liquid membrane, ELM)과의 차이점은 운반체(carrier)를 포함한 액막이 연속상의 공급 측 유체 내에 분산되어 있는 것이 아니라 분리막 접촉기에 의해 막 세공 내에 고정되어 있다는 것이다. 이렇게 함으로써 액막 제조 시에 계면 활성제가 필요 없어질 뿐 아니라 유화가 필요 없어 복잡한 공정이 하나의 공정으로 줄어들게 된다 [42,43].

이러한 고정화 혹은 지지액막은 액체분리에만 적용되는 것이 아니고 CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 산성 기체 제거와 같이 기상에도 적용이 가능하다[44,45]. 다른 예는 파라핀과 올레핀의 분리를 위한 촉진 수송 액체막으로 이때에는 Ag 이온이 운반체가 된다[46]. 올레핀의 농도가 높은 경우에는 이온과 올레핀이 결합하지만 올레핀의 농도가 낮은 영역에서는 분리된다. 또 다른 예로 산소 부화(oxygen enrichment)를 들 수 있다[47]. 고정화/지지액막을 개발하기 위해서는 먼저 분리하고자 하는 용질을 흡수할 수 있는 운반체를 선택하여야 한다. 일단 이러한 운반체가 개발되면 이를 수용액에 녹여 액체 분리막으로 사용하여 분리막 기공 내에 고정시킨 후 원료 공급 측과 접촉시켜 공급 용액의 용질이 운반체와 잘 결합시키게 하고 탈거 측에는 운반체와 결합된 용질이 탈거되도록 한다.

그러나 이러한 고정화/지지액막 기술은 기공 내에 고정된 액막이 외부흐름에 의한 전단 응력, 용해 혹은 건조 및 증발에 의해 그 성능이 저하되는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 기공 내에 용질 운반체(carrier)를 젤(gel)화하거나 막에 고정화함으로써 안정성을 증가시킨 막이 개발되었다[48-50].

2.4. 막 증류(Membrane Distillation, MD)

막 증류는 막 탈거 혹은 막 흡수와 그 원리는 유사하나 막 양쪽 면에 온도차가 주어져 증발과 응축이 동시에 일어나도록 하는 공정으로 기체 중의 증기 또는 휘발성 유기화합물 제거에 이용할 수 있는 공정이다 [51]. 기공을 통한 기체/증기의 전달 기구는 기상분자의 평균자유행정에 대한 기공크기의 비에 의해 결정되어지는데,  $r_p/\lambda$  ( $r_p$ : 기공 크기,  $\lambda$ : 평균 자유 행정)가 0.05 이하인 경우 즉, 기공의 크기가 기체 입자의 평균 자유행로 보다 작을 경우 Knudsen 확산이 일어나고  $r_p/\lambda$ 가 50 이상인 경우에는 점성흐름이 된다. Knudsen

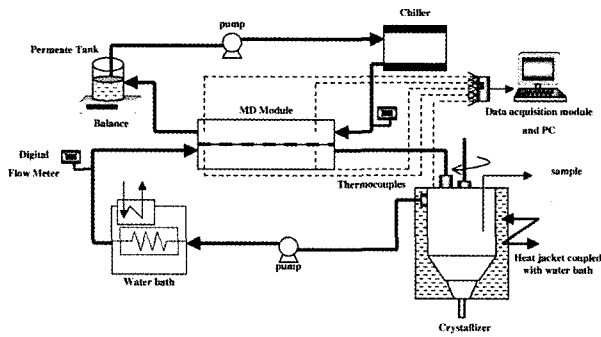


Fig. 5. Experimental set up of membrane distillation process[51].

확산은 점성흐름 보다 벽과의 충돌 회수가 입자끼리 충돌 회수보다 높아짐에 따라 기체의 확산계수가 급격하게 감소하게 된다. 이런 현상이 일어날 때 저분자량 기체의 확산속도는 고분자 기체의 확산속도에 비해 상대적으로 빨라지게 되므로 기체가 통과한 쪽으로 저분자의 기체 입자가 농축되게 된다. 그러나 이 경우 최대 선택도는 두 입자의 분자량 비의 제곱근에 비례하게 된다. 표면확산은 기공의 내벽에 기상에 있던 입자가 흡착함으로써 일어나는데 이 흡착한 입자는 기공내의 기체상과 평형을 이루고 있다. 기공 내 벽에 흡착된 입자는 이동도가 커서 기공 벽을 따라 투과 쪽으로 이동하면서 탈착하게 되므로 투과 쪽에서는 흡착되었던 기체입자 농도가 흡착이 되지 않았던 기체 입자 농도보다 높아지게 된다.

이러한 현상은 분압이 높아감에 따라 단층 흡착으로부터 다층 흡착으로 변하게 되고 결국은 기상 성분의 분압이 기공응축압력에 도달하게 되었을 때, 기공의 입구를 완전히 막아 모세관 응축이 시작되게 된다. 즉, 증기의 분압이 증기의 모세관 응축압력보다 높을 때 증기는 기공 내에서 응축될 수 있음을 알 수 있다.

모세관 응축이 일어나기 위한 포화 증기압은 일반적인 응축공정에서의 포화증기압보다 훨씬 낮고 기공의 크기가 작을수록 기공 내의 포화 증기압은 낮아진다. 이러한 관계는 Kelvin 식으로 계산된다. 한 예로 툴루엔의 경우 Kelvin 식에 의한 기공 크기에 따른 기공 내 포화 증기압을 도시하여 보면 기공 크기가 100 Å 까지는 정규화된 포화 증기압은 0.8까지 급격히 증가하다가 기공 크기 200 Å 쯤에서는 거의 포화 증기압에 이르는 것을 알 수 있다. 기공 응축 압력은 기공 응축이 일어날 수 있는 최소 압력이므로 공급 기체(feed gas) 내의 유기물 증기의 부분압이 기공 응축 압력보

다 높다면 막 내부에서의 기공응축은 연속적으로 일어나게 되고 기공의 다른 한 끝에서 진공 상태를 유지하거나 sweep gas를 흘림으로써 유입 기체 내에 포함되어 있는 휘발성 유기물(volatile organic compound; VOC)은 쉽게 연속적으로 제거 될 수 있다.

### 2.5. 막 결정화(Membrane Crystallization)

결정화는 결정의 형태로 화합물을 정제하는 전통적인 분리정제 방법 중 하나이다. 결정화법은 기존의 화합물의 정제와 더불어 생명과학 분야에서의 물질의 정제에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있으나 고순도의 정제물질을 얻기 위해서는 효율적인 결정화 장치의 설계와 운전을 필요로 하고 있다.

최근들어 효율적인 결정화 기술을 개발하기 위하여 막공정과 결정화법을 접목시킨 막 결정화법(Membrane crystallization)이 Curcio 등에 의해 제안되었다[52]. 막 결정화 장치에서 온도가 다른 두 액체나 조성이 다른 두 액체가 다공성 소수성막에 의하여 계면을 이루게 된다. 이때 막 계면에서 휘발된 휘발성 용매는 막 세공을 통해 확산되어 막의 다른 한쪽에서 응축된다. 막 결정화법에서 추진력은 증기압차, 온도차, 삼투압차, 농도차 등을 들 수 있으며 막 표면의 성질에 의해 결정화도가 달라진다. 막 결정화법을 이용한 정제법은 저분자량의 유기화합물 정제, 단백질의 결정화, 의약품 정제 등에 관한 연구가 수행되었다[53,54].

### 3. 분리막 접촉기용 중공사막의 제조 방법

분리막 접촉기의 소재로 사용되는 막의 요건으로는 화학적 안정성, 열적안정성, 기계적 안정성, 표면장력, 기공크기와 기공율, 제막성 등을 들 수 있다. 이 중 소재의 표면장력과 기공크기는 두 상간의 계면이 중공사막 기공 내에서 안정적으로 유지되는 접촉기용 중공사막 소재를 개발하는데 있어서 중요한 요소로써 이를 제어할 수 있는 제조기술의 개발이 필요하다. 분리막 접촉기 소재로는 PP나 PTFE와 같은 화학적 안정성이 우수한 소수성 고분자 소재가 주로 사용되고 있으며 이외에도 PVDF, PE와 비교적 친수성 소재인 PSf, CA 등의 소재들이 사용되고 있다. 이 중 PP, PE, PTFE 중공사막은 내화학적성과 소수성이 우수하여 접촉기용 소재로 가장 많이 사용되고 있는 소재임에도 불구하고 거의 수입에 의존하고 있어 이들 소재를 이용한 중공

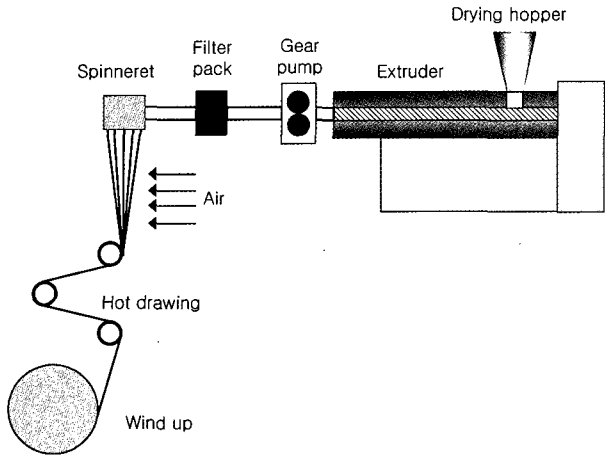


Fig. 6. Schematic diagram of melt spinning cold stretching process.

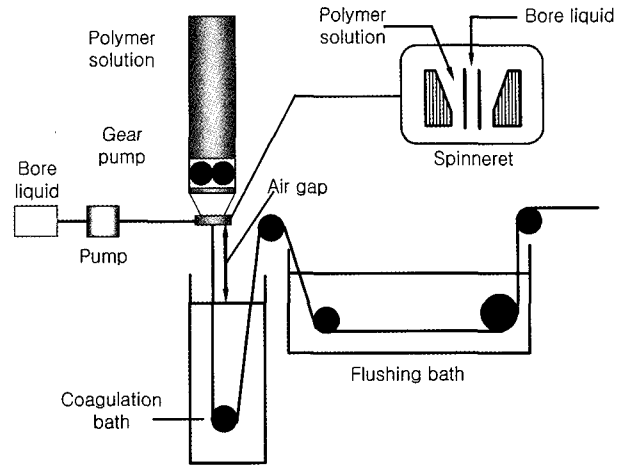


Fig. 8. Schematic diagram of phase inversion process.

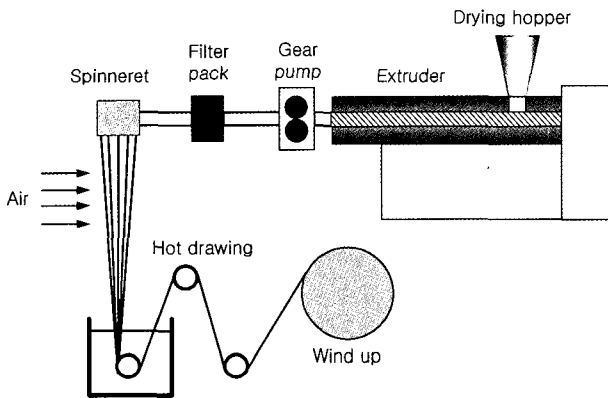


Fig. 7. Schematic diagram of thermal induced phase inversion process.

사막 제조 기술의 국산화가 절실히 요구되고 있다. PSf 중공사막의 경우 몇몇 국내업체에서 생산되고 있지만 주로 수처리용으로 PP와 PTFE에 비해 기공율이 현저히 낮으며, 따라서 기공율 향상과 기공크기를 조절할 수 있는 제조조건에 대한 연구가 필요하다.

분리막 접촉기용 중공사막을 제조하는 방법으로는 용융방사 및 냉각신장법(Melt spinning cold stretching), 열유도 상전이 공정(Thermal induced phase inversion), 상전이 공정(Phase inversion) 등이 있다. PP와 PTFE 중공사막 제조에 사용되는 용융방사 및 냉각신장공정의 경우 용융상태의 고분자를 노즐을 통해 중공사막 형태로 방사한 다음 냉각시킨 후 상온에서 신장 과정을 통해 기공이 형성되고 다시 가열 냉각시킴으로써 중공사막을 제조한다[55-57]. 열유도 상전이 공정은 고분자와 희석제를 용융 블렌딩한 다음 방사하고 저온

에서 상분리, 희석제 제거과정을 거쳐 건조시킴으로써 대칭구조의 다공성 중공사막을 제조한다[58].

PSf, CA, PVDF 등의 중공사막 제조에 사용되는 상전이 공정은 고분자 또는 고분자와 첨가제를 용매에 용해시켜 방사용액을 제조하고 방사용액을 노즐을 통해 방사한 다음 응고조에서 응고시킴으로써 비대칭 또는 대칭구조의 다공성 중공사막을 제조한다[59-61]. 올레핀계 고분자를 제외한 중공사막(PSf, CA, PVDF)을 제조하는데 사용되는 상전이 공정은 국내에서 상용화된 기술이 있으나 주로 수처리용 중공사막을 제조하는 기술에 한정되어 있으며 따라서 분리막 접촉기로 사용하기에는 부적합한 기공율과 기공크기를 갖는다. 그러므로 PI 공정을 통한 분리막 접촉기를 제조하기 위해서는 상전이 공정의 공정조건과 첨가제(기공 형성제) 등을 사용하여 중공사막의 기공율을 증가시키는 방법이 있으며, 첨가제 종류 및 첨가제 농도 변화에 따른 기공율 변화 등 분리막 접촉기 제조조건을 확립하기 위한 연구들이 선행되어야 한다. 또한 접촉기의 효율을 극대화시키기 위해서는 두 상간의 접촉면적 증가와 함께 두 상간의 물질전달 속도를 증가시키기 위한 연구도 병행되어야 한다. 접촉기의 물질전달 속도에 영향을 미치는 물질전달 저항은 일반적으로 분리막 자체의 물질전달 저항이 가장 크며, 중공사막 자체의 물질전달 저항을 최소화하기 위해서는 적절한 기공 크기와 높은 기공율 및 비대칭 구조를 갖는 중공사막 제조 등 물질전달 저항을 최소화할 수 있는 기술의 개발이 이루어져야 한다.

용융방사 및 냉각신장 공정에 사용되는 고분자로는

주로 PP, PTFE가 사용되며 용융방사 및 냉각신장 공정의 개발을 위해서는 방사 온도에 따른 영향, 중공사막의 방사 시 take-up 속도의 영향, 중공사막의 신장 온도의 영향 등을 고려해야 한다.

열유도 상전이 공정으로 제조되는 중공사막에 사용되는 고분자는 PE, Isotactic polypropylene (iPP), Poly(ethylene chlorotrifluoroethylene) 등이 주로 사용된다. 열유도 상전이 공정으로 중공사막을 제조할 경우 공정에 영향을 미치는 요인으로는 용융블렌딩 고분자의 분자량, 용융블렌딩 고분자의 초기온도, 냉각속도, 냉각시 강제대류에 의한 영향, 희석제 종류 및 희석제 제거에 사용되는 추출용매의 종류 등이 있다. 열유도 상전이 공정에 사용되는 희석제로는 mineral oil, diphenyl ether, dibutyl phthalate 등이 사용되며, 희석제 제거에 사용되는 추출용매(extractant)로는 Trichloroethylene, Pentane, Hexane, Heptane, Cyclohexane, THF, 2-butanone, p-xylene, Toluene, Ethyl acetate 등을 사용한다.

분리막 접착기용 중공사막 개발을 위한 기존 상전이 공정의 개선을 위해서 중공사막의 기공크기와 기공율을 증가시킬 수 있는 제조공정의 개발, 제조공정의 조건에 따른 영향 [응고조의 용액 종류, 응고조 용액의 조성, 고분자 용액의 농도 및 용매의 조성], 첨가제 영향 [첨가제의 종류, 첨가제의 농도] 등에 관한 연구가 이루어지고 있다.

#### 4. 국내의 연구 동향

국내의 분리막 적용은 수처리 분야에 집중되어 있는데 다른 응용분야에서는 그 가능성에 비해 적용되는 속도가 느린 편이다. 주로 수입에 의존하던 역삼투막(RO)과 한외여과막(UF)의 경우 국내 분리막 생산업체가 1996년부터 본격적인 공급을 시작해 분리막 시장의 국산화율을 크게 향상시켰으나 탈기용 및 접착기용으로 사용되는 PP, PVDF와 PTFE막은 여전히 수입에 의존하고 있다.

PP모듈의 경우 Hoechst Celanese사의 모듈, Mitsubishi Rayon사(일본)의 PE 침지형 분리막 모듈이 개발되어 있고 모두 전량 수입하여 사용하고 있는 실정이다. 접착기용으로 사용할 수 있는 모듈을 계속 수입하여 사용할 경우 국내의 막 모듈의 가격은 외국의 막 모듈 생산업체의 모듈가격 변동, 환율 변화에 의해 크

게 영향을 받게 될 것으로 예상된다. 국내에서 막접착기용으로 사용되는 PP, PTFE, PVDF막은 막 모듈뿐만 아니라 막소재 자체도 전량 수입에 의존하고 있어 PP, PTFE, PVDF막의 제조와 막 모듈 생산의 국산화가 요구되고 있다.

현재 탈기공정에 상용화되어 사용되고 있는 막접착기는 미국에서 개발된 Liqui-Cel<sup>®</sup>이라는 상품명으로 다공성 polypropylene 중공사막으로 구성된 모듈이 개발되어 시판되고 있으며 여러 산업분야에 설치되어 운전 중에 있다. Liqui-Cel<sup>®</sup>을 이용한 탈기 공정의 적용 예를 살펴보면, 유럽 IMEC (Interuniversity Microelectronics Center)에서는 마이크로일렉트로닉스 산업에 사용되는 초순수의 용존산소를 제거하기 위하여 Liqui-Cel<sup>®</sup> 모듈을 사용한 결과 9.14 ppm이었던 용수 중의 용존산소 농도를 5 ppb 이하로 감소시킬 수 있었다고 보고한 바 있다. 또한 Liqui-Cel<sup>®</sup> 모듈은 1996년부터 Calvert Cliffs 원자력 발전소의 공급수 중 용존산소를 제거하기 위하여 사용되고 있으며 장기간 시험운전을 통하여 용존산소 제거능력이 양호함을 입증한 바 있다. Liqui-Cel<sup>®</sup> 모듈을 용존산소 제거에 사용하고 있는 또 다른 곳은 스페인의 마드리드 외곽에 위치한 Lucent technologies fab으로써 반도체 용수의 용존산소 제거에 사용하고 있다(용존산소량: 10 ppb 이하).

국내의 막접착기에 대한 연구는 원자력연구소, 한국화학연구원과 같은 정부출연기관과 일부 대학에서 실험실적인 연구가 수행된 바 있다. 한국화학연구원에서는 분리막 접착기소재로써 PVDF 중공사막을 개발하여 이산화탄소 흡수용 분리막 접착기를 개발한 바 있으며[62,63] 최근에 막반응 접착기를 이용한 광학이성체분리 및 용존산소 제거 등을 연구하고 있다.

#### 5. 결 론

앞서 살펴본 바와 같이 분리막 접착기는 높은 분리효율과 우수한 에너지 전환율을 기대할 수 있는 장점을 지니고 있어 선진국에서는 실제 분리정제 공정에 적용하고 있으나 이에 비해 국내 연구는 아직 미진한 실정이다. 분리막 접착기를 제조하는 방법 중 PP, PTFE, PE 중공사막을 제조하는데 사용되는 용융방사 및 냉각신장법이나 열유도 상전이 공정의 경우 수처리용 막을 제조하는 기술을 갖고 있으나 막 접착기용으로 개발하기 위해서 이들 중공사막 제조공정에 대한

연구가 필요하다. 올레핀계 고분자를 제외한 중공사막(PSf, CA, PVDF)을 제조하는데 사용되는 상전이 공정은 국내에서 상용화된 기술이 있으나 이 역시 주로 수처리용 중공사막을 제조하는 기술에 한정되어 있다. 따라서 분리막 접촉기에 적합한 중공사막을 제조하기 위해서는 제조조건의 개선이 필요하다. 접촉기의 효율을 극대화하고 중공사막 자체의 물질전달 저항을 최소화하기 위해서는 적절한 기공 크기와 높은 기공율 및 비대칭 구조를 갖는 중공사막 제조 등 물질전달 저항을 최소화할 수 있는 기술의 개발이 필요하다.

### 참 고 문 헌

1. A. Gableman and S.-T. Hwang, "Hollow fiber membrane contactors", *J. Membrane Sci.*, **159**, 61 (1999).
2. A. Kumar and A. M. Sastre, in: A. K. SenGupta, Y. Marcus (Eds.), "Developments in Non-Dispersive Membrane Extraction-Separation Processes, Ion Exchange and Solvent Extraction", Marcel Dekker, New York (2001).
3. A. Kumara, R. Haddada, F. J. Alguacilb, and A. M. Sastre, "Comparative performance of non-dispersive solvent extraction using a single module and the integrated membrane process with two hollow fiber contactors", *J. Membrane Sci.*, **248**, 1 (2005).
4. H. B. Ding, P. W. Carr, and E. L. Cussler, "Racemic leucine separation by hollow-fiber extraction", *AIChE J.*, **38**(10), 1493 (1992).
5. M. Matsumura and H. Märkl, "Elimination of ethanol inhibition by perstraction", *Biotech. Bioeng.*, **28**, 534 (1986).
6. G. Vatai and M. N. Tekic, "Membrane-based ethanol extraction with hollow-fiber module", *Sep. Sci. Technol.*, **26**(7), 1005 (1991).
7. R. Prasad and K. K. Sirkar, "Hollow fiber solvent extraction of pharmaceutical products: a case study", *J. Membrane. Sci.*, **47**, 235 (1989).
8. R.-S. Juang and H.-L. Huang, "Mechanistic analysis of solvent extraction of heavy metals in membrane contactors", *J. Membrane Sci.*, **213**, 125 (2003).
9. Z.-F. Yang, A. K. Guha, and K. K. Sirkar, "Novel membrane-based synergistic metal extraction and recovery processes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1383 (1996).
10. K. Yoshizuka, K. Kondo, and F. Nakashio, "Effect of interfacial reaction on rates of extraction and stripping in membrane extractor using a hollow fiber", *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**(4), 312 (1986).
11. C. H. Yun, R. Prasad, A. K. Guha, and K. K. Sirkar, "Hollow fiber solvent extraction removal of toxic heavy metals from aqueous waste streams", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1186 (1993).
12. F.-X. Pierre, I. Souchon, and M. Marin, "Recovery of sulfur aroma compounds using membrane-based solvent extraction", *J. Membrane Sci.*, **187**, 239 (2001).
13. F.-X. Pierre, I. Souchon, V. Athes-Dutour, and M. Marin, "Membrane based solvent extraction of sulfur aroma compounds: influence of operating conditions on mass transfer coefficients in a hollow fiber contactor", *Desalination*, **148**, 199 (2002).
14. I. Souchon, V. Athès, F.-X. Pierre, and M. Marin, "Liquid-liquid extraction and air stripping in membrane contactor: application to aroma compounds recovery", *Desalination*, **163**, 39 (2004).
15. S. Karoor and K. K. Sirkar, "Gas absorption studies in microporous hollow fiber membrane modules", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 674 (1993).
16. Z. Qi and E. L. Cussler, "Microporous hollow fibers for gas absorption. I. Mass transfer in the liquid", *J. Membrane. Sci.*, **23**, 321 (1985).
17. Z. Qi and E. L. Cussler, "Microporous hollow fibers for gas absorption. II. Mass transfer across the membrane", *J. Membrane Sci.*, **23**, 333 (1985).
18. A. Ito, K. Yamagiwa, M. Tamura, and M. Furusawa, "Removal of dissolved oxygen using non-porous hollow-fiber membranes", *J. Membrane Sci.*, **145**(1), 111 (1998).
19. A. Sengupta, P. A. Peterson, B. D. Miller, J. Schneider, and C. W. Fulk Jr., "Large-scale application of membrane contactors for gas transfer from or to ultrapure water", *Sep. and Puri. Tech.*, **14**



- (1-3), 189 (1998).
20. D. Bhaumik, S. Majumdar, Q. Fan, and K. K. Sirkar, "Hollow fiber membrane degassing in ultrapure water and microbioccontamination", *J. Membrane Sci.*, **235**(1-2), 31 (2004).
  21. Y. M. Lee, J. S. Kang, S. Y. Nam, and C. H. Choi, "Removal of acetic-acid with amine extractants from fermentation broth using hydrophobic hollow-fiber membrane contactor", *Sep. Sci. Tech.*, **36**, 457 (2001).
  22. R. S. Juang, J. D. Chen, and H. C. Huan, "Dispersion-free membrane extraction case studies of metal ion and organic acid extraction", *J. Membrane Sci.*, **165**, 59 (2000).
  23. Z. T. Wu and S. T. Yang, "Extractive fermentation for butyric acid production from glucose by *Clostridium Tyrobutyricum*", *Biotechnol. Bioeng.*, **82**, 93 (2003).
  24. R. S. Juang, J. D. Chen, and H. C. Huan, "Dispersion-free membrane extraction-case-studies of metal-ion and organic-acid extraction", *J. Membrane Sci.*, **165**, 59 (2000).
  25. R. S. Juang and J. D. Chen, "Mass transfer modeling of citric and lactic acids in a microporous membrane extractor", *J. Membrane Sci.*, **164**, 67 (2000).
  26. Y. Tong, M. Hirata, H. Takanashi, T. Hano, F. Kubota, M. Goto, F. Nakashio, and M. Matsumoto, "Extraction of lactic acid from fermented broth with microporous hollow fiber membranes", *J. Membrane Sci.*, **143**, 81 (1998).
  27. Y. P. Tong, M. Hirata, H. Takanashi, and T. Hano, "Back-extraction of lactic-acid with microporous hollow-fiber membrane", *J. Membrane Sci.*, **157**, 189 (1999).
  28. H. Escalante, A. I. Alonso, I. Ortiz, and A. Irbien, "Separation of l-phenylalanine by nondispersive extraction and backextraction-equilibrium and kinetic-parameters", *Sep. Sci. Tech.*, **33**, 119 (1998).
  29. H. Escalante and A. Irbien, "Separation/concentration of lphenylalanine in hollow fibre modules. Decrease of the extraction rate", Solvent Extraction for the 21st Century, Soc. Chem. Ind., Eds. M. Valiente, M. Hidalgo, London (2001).
  30. I. M. Coelho, M. M. Cardoso, R. M. C. Viegas, and J. P. S. G. Crespo, "Transport mechanism and modelling in liquid membrane contactors", *Sep. Purif. Tech.*, **19**, 183 (2000).
  31. H. Ding, P. Carr, and E. Cussler, "Racemic leucine separation by hollow-fiber extraction", *AIChE J.*, **38**, 1493 (1992).
  32. D. Rindfleisch, B. Syska, Z. Lazarova, and K. Schugerl, "Integrated membrane extraction, enzymic conversion and electrodialysis for the synthesis of ampicilin from penicilin G", *Process. Biochem.*, **32**, 605 (1997).
  33. D. Maass, M. R. Gerigk, A. Kreutzer, D. Weuster-Botz, M. Wubbolts, and R. Takors, "Integrated l-phenylalanine separation in an *E. coli* fed-batch process: from laboratory to pilot scale", *Bioprocess. Biosyst. Eng.*, **25**, 85 (2002).
  34. M. R. Gerigk, D. Maass, A. Kreutzer, G. Sprenger, J. Bongaerts, M. Wubbolts, and R. Takors, "Enhanced pilot-scale fed-batch l-phenylalanine production with recombinant *Escherichia coli* by fully integrated reactive extraction", *Bioprocess. Biosyst. Eng.*, **25**, 43 (2002).
  35. R. Takors, "Model-based analysis and optimization of an ISPR approach using reactive extraction for pilot-scale l-phenylalanine production", *Biotechnol. Prog.*, **20**, 57 (2004).
  36. P. H. M. Feron and A. E. Jansen, "CO<sub>2</sub> separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: performances and prospects", *Sep. Purif. Tech.*, **27**(3), 231 (2002).
  37. P. V. Danckwerts and M. M. Sharma, "The absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amines", *Chem. Eng.*, **CE244** (1966).
  38. M. Yang and E. L. Cussler, "Designing hollow-fiber contactors", *AIChE J.*, **32**, 1910 (1986).
  39. S. Karoor and K. K. Sirkar, "Gas absorption studies in microporous hollow fiber membrane modules", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 674 (1993).
  40. A. Malek, K. Li and W. K. Teo, "Modelling of

- microporous hollow fiber membrane modules”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 784 (1997).
41. K. Li, D. wang, C. C. Keo, and W. K. Teo, “Use of asymmetric hollow fibre modules for elimination of H<sub>2</sub>S from gas streams via a membrane absorption method”, *Chem. Eng. Sci.*, **53**(6), 1111 (1998).
  42. D. C. Jackman, C. A. Thomas, D. P. Rillema, S. L. Yau, and R. W. Callahan, “A comparison between chemically and photochemically driven electron transport reactions in immobilized liquid membranes”, *J. Membrane Sci.*, **30**, 213 (1987).
  43. M. C. Wijers, M. Jin, M. Wessling, and H. Strathmann, “Supported liquid membranes modification with sulphonated poly(ether ether ketone) Permeability, selectivity and stability”, *J. Membrane Sci.*, **147**, 117 (1998).
  44. Dongliang Wang, W. K. Teo, and K. Li, “Removal of H<sub>2</sub>S to ultra-low concentrations using an asymmetric hollow fibre membrane module”, *Sep. Purif. Tech.*, **27**, 33 (2002).
  45. P. S. Kumara, J. A. Hogendoorna, P. H. M. Feronb, and G. F. Versteega, “New absorption liquids for the removal of CO<sub>2</sub> from dilute gas streams using membrane contactors”, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 1639 (2002).
  46. D. T. Tsou, M. W. Blachman, and J. C. Davis, “Silver-facilitated olefin/paraffin separation in a liquid membrane contactor system”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 3209 (1994).
  47. A. Figoli, W. F. C. Sager, and M. H. V. Mulder, “Facilitated oxygen transport in liquid membranes: review and new concepts”, *J. Membrane Sci.*, **181**, 97 (2001).
  48. P. Lacan, C. Guizard, P. Le Gall, D. Wettling, and L. Cot, “Facilitated transport of ions through fixed-site carrier membranes derived from hybrid organic-inorganic materials”, *J. Membrane Sci.*, **100**, 99 (1995).
  49. M.-J. Kim, Y.-I. Park, K.-H. Youm, and K.-H. Lee, “Facilitated transport of CO<sub>2</sub> through ethylenediamine-fixed cation-exchange polysaccharide membranes”, *J. Membrane Sci.*, **245**, 79 (2004).
  50. J.-S. Yang and G.-H. Hsiue, “Swollen polymeric complex membranes for olefin/paraffin separation”, *J. Membrane Sci.*, **138**, 203 (1998).
  51. C. M. Tun, A. G. Fane, J. T. Matheickal, and R. Sheikholeslami, “Membrane distillation crystallization of concentrated salts-flux and crystal formation”, *J. Membrane Sci.*, **257**, 144 (2005).
  52. E. Crucio, A. Criscuoli, and E. Drioli, “Membrane crystallizer”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 2679 (2001).
  53. E. Crucio, G. Di Profio, and E. Drioli, “Recovery of fumaric acid by membrane crystallization in the production of L-malic acid”, *Sep. Purif. Tech.*, **33**, 63 (2003).
  54. G. Di Profio, E. Crucio, A. Cassetta, D. Lamba, and E. Drioli, “Membrane crystallization of lysozyme: kinetic aspects”, *J. Cryst. Growth.*, **257**, 359 (2003).
  55. M. L. Druin, J. T. Loft, and S. G. Plovan, “Novel open-celled microporous film”, US Patent 3,801,404, (1974).
  56. K. Kamada, S. Minami, and K. Toshida, “Porous polypropylene hollow filaments and the method making the same”, US Patent 4,055,696, (1977).
  57. M. B. Johnson and G. L. Wilkes, “Microporous membranes of isotacticpoly(4-methyl-1-pentene)from a melt-extrusion process. II Effects of thermal annealing and stretching on porosity”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1076 (2002).
  58. G. H. Shipman, “Microporous sheet materials, method of making and articles made therewith”, US Patent 4,539,256 (1985).
  59. P. S. T. Machado, A. C. Habert, and C. P. Borges, “Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: flat and hollow fiber polysulfone membranes”, *J. Membrane Sci.*, **155**, 171 (1999).
  60. M. L. Yeow, Y. Liu, and K. Li, “Preparation of porous PVDF hollow fibre membrane via a phase inversion method using lithium perchlorate (LiClO<sub>4</sub>) as an additive”, *J. Membrane Sci.*, **258**, 16 (2005).

61. D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, "Preparation of annular hollow fibre membranes", *J. Membrane Sci.*, **166**, 31 (2000).
62. S.-H. Yeon, K.-S. Lee, B. Sea, Y.-I. Park, and K.-H. Lee, "Absorption of carbon dioxide characterized using the absorbent composed of piperazine and triethanolamine", *Sep. Sci. & Tech.*, **39**, 3281 (2004).
63. S.-H. Yeon, K.-S. Lee, B. Sea, Y.-I. Park, and K.-H. Lee, "Application of pilot-scale membrane contactor hybride system for removal of carbon dioxide from flue gas", *J. Membrane Sci.*, **257**, 156 (2005).