

## 공기 제습용 무기막의 제조 및 특성

### Preparation and characteristics of inorganic membrane for air dehumidification

김 정 은<sup>\*</sup> 김 병 문<sup>\*</sup> 송 근 호<sup>\*\*</sup> 장 화 익<sup>\*\*\*</sup> 이 광 래<sup>\*\*\*\*</sup>  
Kim, Jeong-Eun Kim, Byoung-Moon Song, Kun-Ho Chang, Wha-Ik Lee, Kwang-Rae

#### Abstract

Recently, the humidity adjustment of indoor air is of great importance in air conditioning system as a applied, in buildings, vehicles, and containers for storage and transport of perishable products. Membrane dehumidification or air is potentially attractive because it offers low capital and operating costs, along with low energy consumption. And membrane dehumidification process attracted the attention of the public instead of the other dehumidification processes, such as adsorption, absorption, and refrigeration cycles and so on.

In this study, the prepared hydrophilic inorganic membrane-based dehumidifiers (membrane air dehumidification) examined the performance of dehumidification. The surface-modified inorganic membrane prepared in this study showed high dehumidification efficiency(over 80%). The membrane might be very useful for dehumidification industries.

키워드 : 습도, 무기막, 제습  
Keywords : humidity, inorganic membrane, dehumidification

#### 1. 서론

최근의 산업분야에서 제품의 관리 및 보관 업무에 있어서 조습이라는 습도조절에 대한 중요성이 점차 인식되어 왔으며, 그 중에서도 특히, 제습의 필요성이 점차 크게 강조되고 있다. 현재 우리나라는 여름철 장마라는 고온다습한 특징 기후를 가지고 있어 공기 중에 상당량의 수분을 함유하고

있는 습한 조건이 많이 발생한다. 다습한 환경은 주거환경에서 곰팡이 등이 번식하는데 좋은 조건이 되며, 산업 환경에서는 각종 기자재 및 원자재를 부식시키고, 일부 작업 공정을 어렵게 하는 문제점을 유발한다. 또한 현대인이 주택, 사무실, 지하공간(지하상가, 지하철 구내 등) 등에서 생활하는 시간이 하루 시간의 약 80%를 차지한다는 발표자료를 볼 때, 실내 환경의 쾌적성 유지는 무엇보다 중요하다고 판단된다. 최근 연구에 의하면 인간의 쾌적성을 유지하기 위한 중요한 인자로서 공기의 온도는 물론 공기 중의 수분 함유량이 무엇보다 크게 작용한다고 발표되어 있어, 인간의 주거공간에서의 습도 제어의 중요성이 점점 크게 대두되고 있는 실정이다.

\* 강원대학교 대학원 화학공학과 석사과정  
\*\* 강원대학교 화학공학과 박사후 과정, 공학박사  
\*\*\* 강원지방중소기업청  
\*\*\*\* 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

산업분야의 경우는 일상생활에 비해 상대적으로 대용량의 습도제어를 필요로 하며, 다양한 산업 시설에서 그 제어의 필요성이 요구된다. 공장 같은 시설은 수분의 대책을 고려하지 않으면 전기회로 혹은 정밀기계, 플랜트 등의 자동화 장치가 여러 가지로 손상을 일으키게 되어 연간 수리비로서 상당한 추가비용을 지출해야만 한다. 또한 흡습성이 강한 화학비료의 저장용 창고와 의약품을 제조하는 제약회사의 원료 저장실 등, 점점 초정밀 초저습 분야를 요구하는 분야가 증대되고 있다. 뿐만 아니라 철강 산업이나 자동차 산업에서 강판의 방청공정, 리튬전지 생산 공정 등에서도 저습환경을 유지하기 위하여 제습장치가 필요하는 등, 다양하게 적용되고 있다.

그 밖에, 습기에 의하여 손상되기 쉬운 고가의 미술품을 장기간 소장하고 있는 박물관에서 적절한 환경을 지속적으로 유지하기 위하여 공조장비를 장기간 운전하여야 하므로, 에너지 절약적인 측면에서 제습 시스템은 매우 중요한 문제로 대두되고 있다.

일반적으로 제습공정은 냉각식이나 흡착식 제습을 이용하여 처리하고 있으나, 에너지 효율 및 처리 공정상의 부산물 발생에 따른 운전비 증가의 단점을 가지고 있다. 따라서 대기 중의 수분을 제거하기 위한 대체방안으로 분리막을 이용한 제습공정이 도입되었고, 현재 일부 공정에서 사용되어지고 있다. 공기제습막 (Membrane Air Dehumidification)을 이용한 제습공정은 기존의 제습공정보다 다음과 같은 장점을 가지고 있다.

- 에너지 소모가 적고 친환경적인 공정
- 운전시 소음이 적음.
- 유지 보수비용이 필요 없다.
- 전기 결선 및 전력 소모가 적다.
- Desiccant (방습제)가 필요치 않아 노후한 Desiccant에서 발생하는 이물질 등이 전혀 없다.
- 경량화 된 무게와 적은 부피로 설치 면적을 극소화.
- 운전 범위의 다양화로 다른 산업 분야에도 쉽게 적용할 수 있다.

또한 공기제습막은 공기제어, 의학기술, 전자산업 등 여러 분야에 응용될 수 있는 장점을 가지고 있다.

분리막을 이용한 제습공정은 일반적으로 고분자 재질의 막이 제습막으로 많이 사용되나 온도 및 장시간 운전에 따른 성능감소 및 오염현상의 단점을 가지고 있다. 따라서 막을 이용한 제습 분야의 응용범위를 확장하기 위해 고분자 재질의 막 이외의 다른 재질의 분리막 공정의 연구가 필요하다.

본 연구에서는 기존의 공기제습막이 가지고 있

는 단점을 보완하기 위해 무기질 재료의 분리막을 이용하여 공기제습막을 제조하고자 한다. 이를 위해 다음과 같은 연구 수행을 통하여 공기제습막의 제조 방법 및 수분 제거 효율을 증대시키고자 한다.

## 2. 이론적 배경

공기제습막으로써의 분리막은 기체 투과막의 원리를 이용한 것으로 헬륨, 수소, 수증기 등은 쉽게 투과하는 성분들인 반면 메탄, 질소 등은 매우 느리게 투과하는 기체성분인 것과 같이 기체의 용해-확산속도의 차이를 이용하여 공기 중의 수증기를 막을 통해 분리할 수 있다. 공기제습막을 이용한 수증기의 제거공정은 Fig. 1에 나타내었다.

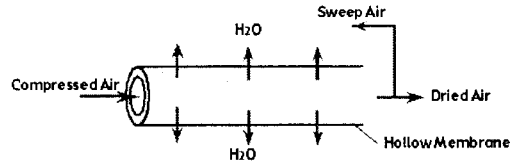


Fig. 1 Membrane air dehumidification operating principle

제습막의 구조는 큰 튜브의 내부에 미세한 튜브의 다발로 만들어져 있다. Fig. 1은 외부의 튜브 안에 포함된 1개의 막 튜브를 단순화한 시스템을 나타낸다. 내부의 튜브로 압축공기가 지나가게 되면 외부의 튜브와 내부의 튜브 사이의 평행이 깨지게 되고 고압의 내부에서 저압의 외부로 공기가 흐르게 된다. 막을 잘 투과하는 수증기가 외부의 튜브로 이동하고 안과 밖의 평행이 이루어진다. 평행이 이루어지면 공기의 이동이 일어나지 않으므로 밖의 튜브에 purge air를 흘려주어 물이 외부로 배출되게 한다. 그 후 평행은 깨어지고 내부의 튜브에서 건조된 공기를 얻을 수 있다.

무기막을 통과하는 수증기와 공기의 투과도는 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Air flow : } -\frac{dF_{Air}}{dA} = \left( \frac{Q_{Air} P_h}{\delta} \right) ((1-x_i) - \gamma(1-y_p)) \quad (1)$$

$$\text{Water vapor flow : } -\frac{dF_{Water}}{dA} = \left( \frac{Q_{Water} P_h}{\delta} \right) (x_i - \gamma y_p) \quad (2)$$

여기서, F는 각 성분의 molar flow rate(mol/s)이며, Q는 투과도(permeability), δ는 막의 두께

(membrane thickness),  $x_i$  는 유입부의 막 표면의 수증기의 농도,  $P_h$ ,  $P_i$ 는 유입구와 투과부 각각의 압력,  $y=P_i/P_h$  이다.

실험에서의 상대 습도는 대기 중에 포함되어 있는 수증기의 양과 그때의 온도에서 대기가 함유할 수 있는 최대 수증기량(포화 수증기)비를 백분율로 나타낸 값으로 정의되며 다음과 같이 나타내어진다.

$$RH(\%) = \frac{f}{F} \times 100 \quad (3)$$

$f$ 는 대기 중의 수증기압,  $F$ 는 대기 온도에서의 포화수증기압,  $R$ 는 상대습도이다.  
공기 중에 포함된 수증기의 농도( $C$ )는

$$C = \frac{RH\% \cdot P_s(T)}{RT} \quad (4)$$

여기서  $R$ 은 기체상수,  $P_s$ 포화수증기압이다 또한, 공기제습막의 제습효율은 식(6)으로부터 계산되어진다.

Humidification efficiency(%)

$$= \frac{W_F - W_R}{W_F} \times 100 \quad (5)$$

$W_F$ 는 Feed의 수증기량,  $W_R$ 는 Reject의 수증기량이다.

### 3. 연구 방법

#### 3.1 공기제습막의 제조

공기제습막 제조를 위한 지지체(substrate)는 (주)동서에서 구입한 튜브형(tube-type) 알루미늄( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) 재질로 기공(pore size)이  $0.1\mu m$ , 내경(ID)과 외경(OD)이 각각 6.45mm, 8.00mm, 길이(L)가 75.60mm인 다공성 알루미늄 막을 사용하였다. 다공성의 무기막 표면에 수분에 대한 선택성을 부여하기 위해 친수성 고분자의 하나인 지방족 폴리에스테르 수지를 이용하여 무기막 표면을 친수성으로 표면 코팅하였다. 실험에 사용된 지방족 폴리에스

테르 수지는 (주)이레화학에서 구입하였으며 각 제품의 물성은 Table 1에 나타내었다. 다공성 알루미늄 막의 친수성 작용기를 부여하기 위한 코팅용액의 제조 및 표면 개질 방법은 Fig. 2에 나타내었다.

코팅 전 알루미늄 막 표면의 불순물을 제거하기 위하여 아세톤으로 세척한 후 건조하여  $800^\circ C$ 에서 3시간 열처리 하였다. 코팅용액은 Dichloromethane 75ml에 친수성 고분자인 지방족 폴리에스테르 수지를 각각 0.1g(G4560) 과 0.2g(G4460, G4460, G8060F)를 용해시켜 제조하였다. 제조한 코팅용액에 다공성 알루미늄 막의 양탄을 테프론 마개를 이용하여 양끝을 밀폐시킨 후 용액에 담지 하였다. 10분 동안 담지 후  $80^\circ C$ 에서 30분간 열처리하여 친수성 무기막을 제조하였다. 표면 개질된 친수성 무기막은 제습공정에 적용하기 위해 모놀화하여 제작하였다. Table 2에 각 막의 코팅조건을 나타내었다.

Table 2 Coating conditions of hydrophilic inorganic membrane

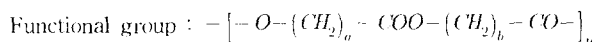
Module	Coating conditions	
membrane A	G4560	0.1g
membrane B	G4560	0.2g solvent
membrane C	G4460	0.2g (Dichloromethane)
membrane D	G9060F	0.2g

#### 3.2 제조된 공기제습막의 제습실험

본 실험에서 제조된 제습용 무기막의 성능 특성을 알아보기 위하여 다음과 같이 공정을 구성하였다. Humidifier 와 제습공정 중간에 펌프를 설치함으로써 마른 공기와 물이 잘 혼합할 수 있도록 하였고, 온도 제어를 위해 Humidifier는 항온조에 넣어  $25^\circ C$ 로 유지시켜 주었다. 제습 공정은 아크릴 상자( $100 \times 80 \times 80 cm$ ) 안에 장착하여  $30^\circ C$ 로 유지시키며  $25^\circ C$ 로 들어오는 수증기가 공정상에 응축되는 것을 방지하였다. 또한 압력 조절은 압력 게이지와 압력조절 밸브를 사용하였고 습도측정은 SATO사의 SK 110TRH(작동구간  $-10^\circ C \sim 60 \pm 0$ .

Table 1 Physical property of EnPol resin

물성	용점( $^\circ C$ )	용융지수	비중	인장강도 ( $kg/cm^2$ )	인열강도 ( $kg/cm$ )	신율(파단시) (%)
		(Melt Index) (g/10min)				
G4560(a=4)	115	1.4	1.26	420	200	150
G4460(b=2)	95	1.8	1.23	510	300	630
G8060F(b=4)	125	2	1.23	440	140	675



5°C, 측정범위 0~99±2RH%)를 사용하였다. 제습 실험에 대한 공정도는 Fig. 3에 나타내었다. 유입부에서의 유량조절은 Humidifier 와 분리막 모듈 중간에 밸브를 이용하여 조절하였고 막의 투과부에는 진공펌프를 연결하여(-0.4±0.05psi) 진공을 걸어주었다. 또한 유입부의 압력을 일정하게 유지하기 위해 Air bomb의 레귤레이터를 이용하여 일정하게 유지하였다. 본 실험에서 습도제어는 Air bomb에서 Humidifier를 통해 나오는 습기와 건조 공기를 혼합하여 각 조건에 맞게 조절하였다.

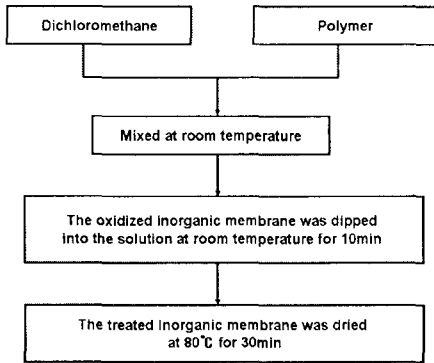


Fig. 2 Preparation procedures for a hydrophilic inorganic membrane

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1 친수성으로 표면 개질된 무기막의 제습 특성

친수성 고분자인 지방족 폴리에스테르를 나공성 알루미늄나 막에 딴 코팅법을 이용하여 각각의 농도로 표면 개질한 친수성 무기막을 제조하여 제습 성능을 알아보았다. 제습막의 분리 성능에 영향을 미치는 공정변수로는 유입되는 공기의 속도와 습도(공기 중의 수증기량)에 많은 영향을 받는다. 따라서 유입 공기속도와 습도 변화에 따른 막의 제

습 특성을 실험하였다.

membrane A의 경우 : 유입 습도가 10~65±5RH%로 증가함에 따라 출구에서 습도변화는 유입 공기속도가 50, 70, 90cc/min 일 때 각각 5.7~29.1RH%, 6.0~37.8RH%, 8.4~41.3RH%로 나타났다. 또한 출구에서의 수증기 속도는  $0.17 \times 10^{-3} \sim 0.85 \times 10^{-3} \text{g/min}$ ,  $0.25 \times 10^{-3} \sim 1.56 \times 10^{-3} \text{g/min}$ 와  $0.44 \times 10^{-3} \sim 2.15 \times 10^{-3} \text{g/min}$ 으로 나타났다. 유입 공기 속도 변화에 따른 제습 효율은 유입 공기 속도가 50, 70, 90cc/min 으로 증가함에 따라 88%, 84%, 82.9%로 나타났다.

membrane B의 경우 : 유입 습도가 10~65±5RH%로 증가함에 따라 출구에서 습도변화는 유입 공기속도가 50, 70, 90cc/min 일 때 각각 7.2~36.7RH%, 6.2~20.3RH%, 9.7~41.8RH%로 나타났다. 또한 출구에서의 수증기 속도는  $0.15 \times 10^{-3} \sim 0.77 \times 10^{-3} \text{g/min}$ ,  $0.2 \times 10^{-3} \sim 0.76 \times 10^{-3} \text{g/min}$ 와  $0.4 \times 10^{-3} \sim 1.76 \times 10^{-3} \text{g/min}$ 으로 나타났다.

유입 공기 속도 변화에 따른 제습 효율은 유입 공기 속도가 50, 70, 90cc/min 으로 증가함에 따라 88%, 92.5%, 86.3%로 나타났다.

membrane C의 경우 : 유입 습도가 10~65±5RH%로 증가함에 따라 출구에서 습도변화는 유입 공기속도가 50, 70, 90cc/min 일 때 각각 5.1~34.1RH%, 6.9~31.5RH%, 9.5~43.1RH%로 나타났다. 또한 출구에서의 수증기 속도는  $0.16 \times 10^{-3} \sim 1.07 \times 10^{-3} \text{g/min}$ ,  $0.36 \times 10^{-3} \sim 1.64 \times 10^{-3} \text{g/min}$ 와  $0.53 \times 10^{-3} \sim 2.44 \times 10^{-3} \text{g/min}$ 으로 나타났다. 유입 공기 속도 변화에 따른 제습 효율은 유입 공기 속도가 50, 70, 90cc/min 으로 증가함에 따라 83.1%, 84%, 77.9%로 나타났다.

membrane D의 경우 : 유입 습도가 10~65±5RH%로 증가함에 따라 출구에서 습도변화는 유입 공기속도가 50, 70, 90cc/min 일 때 각각 7.6~41.8RH%, 6.2~31.2RH%, 9.8~36.1RH%로 나타났다. 또한 출구에서의 수증기 속도는  $0.22 \times 10^{-3}$

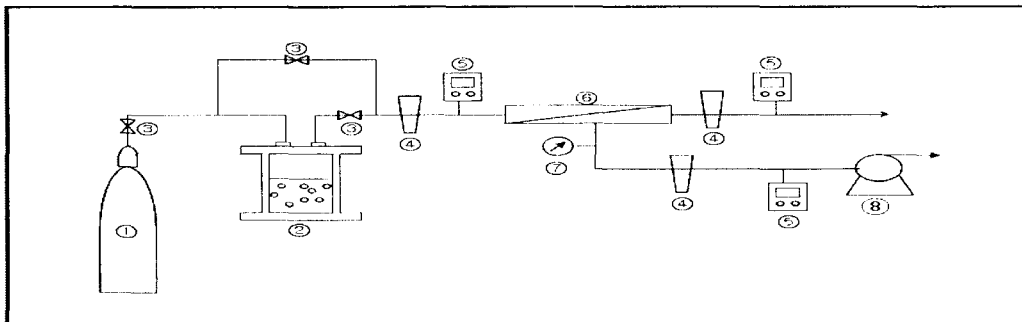


Fig. 3 Schematic diagram of dehumidification process

- (1) Air bomb (2) Humidifier (3) Valve (4) Flow meter (5) Hygrometer (6) Module (7) Pressure gauge (8) Vacuum pump

$\sim 1.24 \times 10^{-3} \text{ g/min}$ ,  $0.30 \times 10^{-3} \sim 1.51 \times 10^{-3} \text{ g/min}$ 와  $0.41 \times 10^{-3} \sim 1.51 \times 10^{-3} \text{ g/min}$ 으로 나타났다. 유입 공기 속도 변화에 따른 제습 효율은 유입 공기 속도가 50, 70, 90cc/min 으로 증가함에 따라 81%, 84.3%, 86.9%로 나타났다.

제조한 각 membrane의 경우에 따라 유입 공기량이 증가함에 따라 출구에서의 습도는 증가하게 나타났으나 유입 공기 속도가 70cc/min 일 때 출구에서의 습도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 유입 공기의 습도가 낮은 경우 친수성에 의해 물의 흡착능이 과포화되어 나타나는 현상이고 반대로 속도가 높은 경우 표면에 흡착되기 전 모듈 밖으로 유출되어 나타나는 현상으로 판단된다. 따라서 본 실험에서 제작된 막의 경우 공기 유입 유속이 70cc/min 일 때 무기막 표면에 흡착 평형이 이루어짐을 알 수 있다. 또한, 유입속도 증가에 따라 membrane A와 C는 제습 효율이 감소하게 나타났으나 membrane B의 경우 유입속도가 70cc/min 일 때 제습 효율이 증가를 나타내었다. 이는 표면에 친수성 작용기인 지방족 폴리에스테르 내의 탄소수의 감소에 따른 친수성 증가로 흡착량이 증가되어 나타나는 현상으로 판단되며, 앞서 출구에서 습도 변화결과에서도 70cc/min 일 경우 상대습도 값이 감소되는 것과 일치한다.

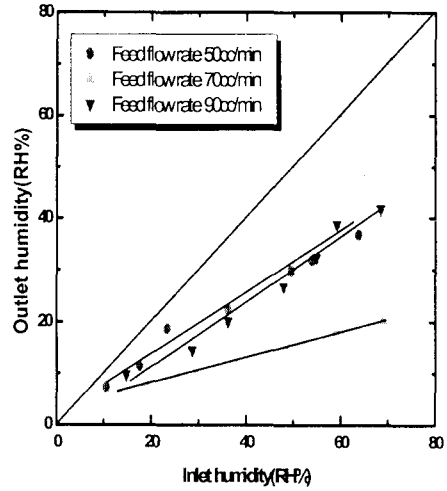


Fig. 5 Effect of relative humidity on membrane B

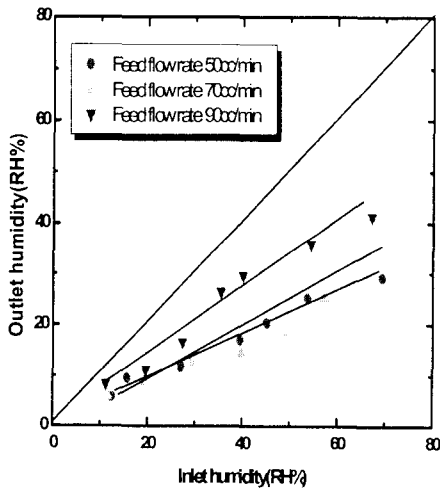


Fig. 4 Effect of relative humidity on membrane A

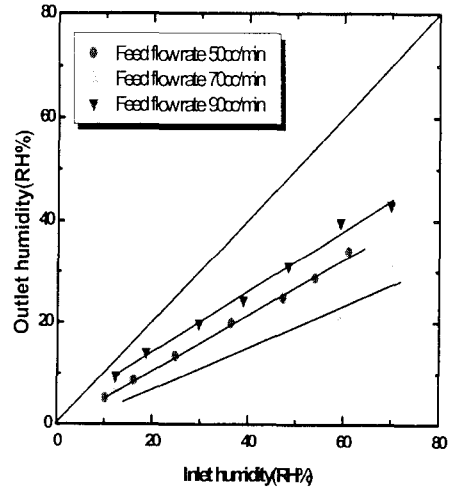


Fig. 6 Effect of relative humidity on membrane C

참고문헌

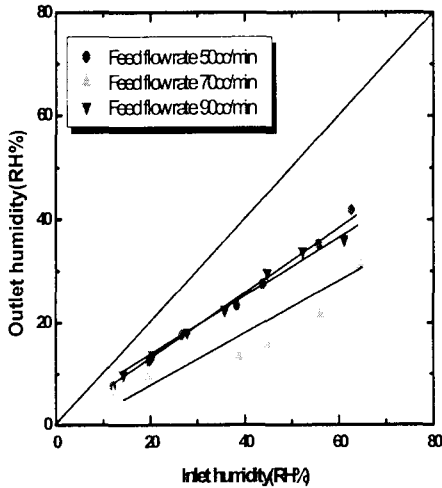


Fig. 7 Effect of relative humidity on membrane D

5. 결론

친수성으로 표면 개질된 제습용 무기막의 제습실험 결과 유입 공기(50~90cc/min)와 습도가 증가함에 따라 제습효율은 약 80%이상 유지되는 것으로 나타났다. 또한 유입공기의 속도가 70cc/min일 경우 제습 효율이 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 따라서 공기중의 수증기에 대한 제조된 막이 특정 선택성을 나타내는 것을 의미하며 작용기내의 탄소수가 감소함에 따라 제습효율이 증가하는 것을 알 수 있었다.

본 실험에서 제조된 제습용 무기막은 기존의 제습용 막(고분자 재질의 제습막)의 내구성 향상과 복잡하고 고 에너지의 제습 공정을 대체하여 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사

본 연구는 “산학협동재단”의 연구비로 수행되어 이루어졌음.

- [1] M. Asaeda, L.D. Du, K. Ikeda, “Experimental studies of dehumidification of air by an improved ceramic membrane”, *J. Chem. Eng. Jpn.* Vol.19, pp.238-240, 1986.
- [2] K.L. Wang, S.H. McCary, D.D. Newbold, E.L. Cussler, “Hollow fiber air drying”, *J. Membr. Sci.*, Vol.72, pp.231-244, 1992.
- [3] C. Isetti, E. Nammei, A. Magrini, “On the application of a membrane air-liquid contactor for air dehumidification”, *Energy Buildings*, Vol.15 pp.185-193, 1997.
- [4] P. Scovazzo, J. Burgos, A. Hoehn, P. Todd, “Hydrophilic membrane-based humidity control”, *J. Membr. Sci.*, Vol.149, 69-81, 1998.
- [5] Akira Ito, “Dehumidification of air by a hygroscopic liquid membrane supported on surface of a hydrophobic microporous membrane”, *J. Membr. Sci.*, Vol.175, pp.35-42, 2000.
- [6] P. Scovazzo, A. Hoehn, P. Todd, “Membrane porosity and hydrophilic membrane based dehumidification performance”, *J. Membr. Sci.* Vol.167, pp.217-225, 2000.
- [7] M. Khayet, T. Matsuura, “Pervaporation and vacuum membrane distillation processes: modelling and experiments”, *AIChE J.* Vol.50, pp.1697-1712, 2004.
- [8] L.Z. Zhang, “Investigation of moisture transfer effectiveness through a hydrophilic polymer membrane with a field and laboratory emission cell”, *J. Heat and Mass Transfer*, Vol.49, pp.1176-1184, 2006.
- [9] Y. Wu, X. Peng, J. Liu, Q. Kong, B. Shi, M. Tong, “Study on the intergrated membrane processes of dehumidification of compressed air and vapor permeation processes”, *J. Membr. Sci.* Vol.196, pp.179-183, 2002.
- [10] L.Z. Zhang, “Fabrication of a lithium chloride solution based composite supported liquid membrane and its moisture permeation analysis”, *J. Membr. Sci.* Vol.276, pp.91-100, 2006.
- [11] L.Z. Zhang, “Evaluation of moisture diffusivity in hydrophilic polymer membrane: a new approach”, *J. Membr. Sci.* Vol.269, pp.75-83, 2006.