

기체분리용 고분자 멤브레인의 최근 개발 동향

김 태 현[†] · 정 중 채 · 박 중 만 · 우 창 화

한국산업기술평가관리원
(2010년 12월 29일 접수, 2010년 12월 29일 채택)

A Numerical Analysis of Direct Contact Membrane Distillation for Hollow Fiber Membrane

Tae heon Kim[†], Jung chae Jeong, Jong man Park, and Chang hwa Woo

Korea Evaluation Institute of Industrial Technology, 305 Teheran-no, Gangnam, Seoul 135-080, Korea

(Received December 29, 2010, Accepted December 29, 2010)

요 약: 가스분리막을 이용한 분리공정은 기존의 분리공정을 대체할 공정으로서 수십 년간 발전이 되어 왔다. 특히 분리막 공정은 가스분리에 있어서 기존공정에 비해서 에너지 소모가 적고, 설치에 필요한 공간이 간소하며, 스케일업이 간단한 장점이 있다. 최근에는 기체분리막 공정은 질소발생장치, 수소발생장치, 막제습기, 선박이나 항공기용 불활성기체충진장치, 천연가스 정제, 바이오가스 정제, 연료전지분야에서 널리 사용이 되고 있으며, 향후에는 이산화탄소의 분리에도 강력한 대체공정으로 사용이 될 수 있다. 이러한 가스분리막 공정을 좀 더 널리 보급하기 위해서는 로베슨 플롯의 한계를 넘어설 수 있는 새로운 소재의 개발이 절실하며, 이러한 한계를 돌파하기 위하여 많은 연구자와 회사들이 카도그룹이나 스피로 구조를 가지는 고분자나 PIMs 같은 소재의 개발에 박차를 가하고 있다.

Abstract: Gas separation membranes have been developed for decades in various areas to replace the conventional processes. Membrane processes for gas separation have many advantages of energy saving, compact size, and easy scale-up. Nowadays, gas separation processes is widely spreaded in nitrogen generating system, hydrogen generating system, membrane dryer, on board inert gas generating system, natural gas purification, biogas purification and fuel cells. Carbon dioxide separation process using membrane would be a strong candidate of carbon dioxide capturing process. In order to broaden the scope of application of gas separation membranes, development of new materials which can overcome the borderline of Robeson's plot should be necessary, so that many researchers and companies are trying to develop the new materials like polymers containing cardo and spiro group and PIMs (polymers for intrinsic microporosity).

Keywords: gas separation, membrane, nitrogen generation, oxygen generation, on-board inert gas generation system

1. 기체분리막의 원리

분리막을 이용한 기체분리는 분리막에 대한 선택적인 가스투과원리에 의하여 진행되며 Fig. 1에 기체 분리 원리에 대한 모식도를 나타내었다. 즉 기체혼합물이 막 표면에 접촉하였을 때 기체성분은 막 속으로 용해, 확산하게 되는 데 이때 각각의 기체성분의 용해도와 투과도는 분리막 소재에 따라서 서로 다르게 나타나게 된다.

Fig. 2에 일반적인 상업화 분리막 소재인 폴리술폰 (Polysulfone, PSf)에 대한 여러 가지 기체의 상대적인 투과속도를 나타내었다[1]. 예를 들면 헬륨, 수증기 등은 빠르게 투과하는 기체 성분들이고 반면에 메탄, 질소 등은 매우 느리게 투과하는 기체 성분들이다. 이것이 공기 중의 산소와 질소, 이산화탄소와 메탄 등을 막을 이용하여 분리할 수 있는 기본적인 이유가 된다.

이 중 공기 중에서 대부분을 차지하고 있는 산소와 질소의 경우 산소의 투과속도가 질소보다 빠른 특성을 이용하여 질소를 분리, 농축시킬 수 있으며, 기체분리막의 제조에 있어서 가지는 특성인 선택도와 투과도의 성

[†]주저자(e-mail: thkim@keit.re.kr)

Table 1. Typical Biogas Compositions in Volume Fractions[5]

Biogas constituents	Municipal wastewater	Landfill	Agricultural residues
CH ₄	60	45	68
CO ₂	33	32	26
N ₂	1	17	1
O ₂	0	2	0
H ₂ O	6	4	5

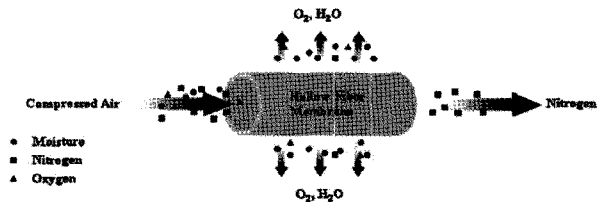


Fig. 1. Schematic illustration of principle of gas separation [1].

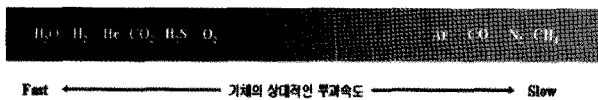


Fig. 2. Relative permeation rate of various gases[1].

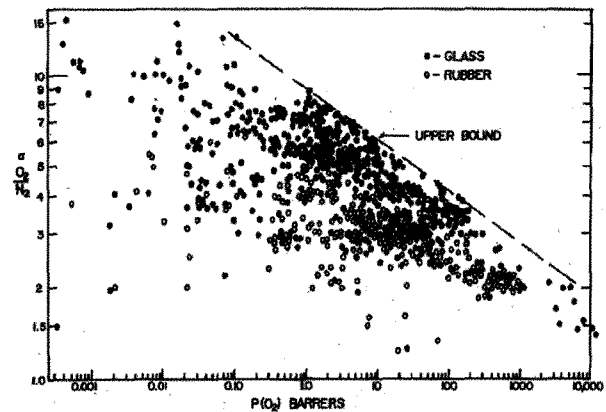


Fig. 3. Upper bound relationship for O₂/N₂ separation[2].

능을 이용하여 다양한 응용에 적용할 수 있는 기체분리용 고분자 소재를 개발할 수 있다.

기체 분리막에 있어서 기체분리에 대한 추진력은 막의 양단에 가해지는 특정 기체성분에 대한 분압차이다. 특히 분리막을 이용한 막분리 공정은 상(Phase)변화가 없고 에너지 소모가 적은 장점 때문에 여러 분야에서 광범위하게 응용되고 있다.

2. 기체분리막 소재 개발 동향

Robeson은 2007년까지 세계적으로 상용화 및 문헌에 나와 있는 분리막 소재의 공기 중의 산소/질소 분리에 대한 특성을 정리하여 보고한 바 있다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 amorphous polymer의 경우 투과도는 매우 높으나 선택도가 낮고, semi-crystalline polymer의 경우 선택도는 비교적 높으나 투과도가 매우 낮음을 보여 주고 있다. 모든 소재의 선택도는 소위 “upper bound”라고 하는 선을 넘지 못하고 있다[2-4]. 또한 미국을 비롯한 일본 등지에서 산소/질소에 대한 분리막이 사용화된 것을 감안하면 이 “upper bound”를 넘게 되면 이는 아주 획기적인 분리막 소재의 발견이 될 것으로 여겨진

다. 대각선은 고분자막에 대한 경제성을 평가해 주는 중요한 척도가 되어진다. 따라서 고분자막의 투과선택도는 적어도 이 대각선 위에 위치해 있어야 한다. 현재까지 알려진 고분자 분리막용 소재들은 이와 같이 투과선택도면에서 한계가 있어 이를 향상시키지 않는 한 기존의 상용화된 분리막의 성능을 능가하는 고순도 질소 농축은 어려운 것으로 예상되고 있다. 일반적으로 모든 소재는 산소에 대한 투과도가 증가하면 선택도는 낮아지며, 반면에 투과도가 낮아지면 선택도는 높아지는 막분리 분야에서 아주 전형적인 분리 패턴(Trade-off)을 보여주고 있다. 이는 다시 말해 어느 고분자 소재라도 어떤 변형이나 개질을 통하지 않고서는 이를 극복할 수 없다는 말과 같다고 할 수 있다.

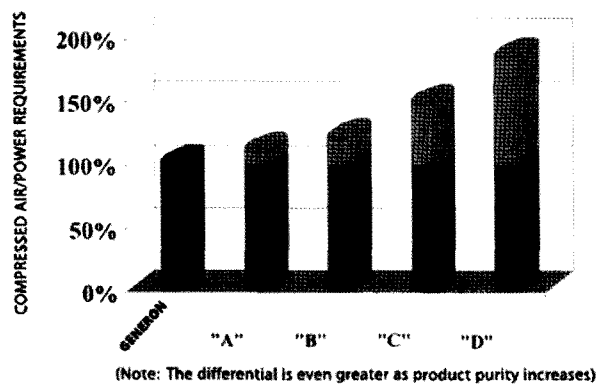
Table 1에는 대표적 고분자 소재에 대한 각 기체에 대한 투과도와 선택도를 나타내고 있는데 명암이 짙게 표시된 poly(4-methylpentene-1), poly(2,6-dimethyl phenylene oxide) (PPO)가 복합막을 제조할 수 있는 투과도 및 선택도면에서 상당히 가능성이 있는 소재라 할 수 있다[5]. 우수한 기체 분리 성능을 나타내는 고분자 소재에 대해 Table 2에 나타내었다[2].

Table 2. Permeability and Permselectivity Data for Polymers of Interest for Membrane Separation[2]

	PERMEABILITY (Barrers)					PERMSELECTIVITY (α)		
	O ₂	N ₂	He	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	He/N ₂	CO ₂ /CH ₄
PTMSP	9710	6890	6750	37000	18400	1.41	0.98	2.01
Poly(4-methyl-1-pentyne)	2700	1330	2630	10700	2900	2.03	3.69	1.98
Silicone Rubber	781	351	590	4550	1430	2.22	1.68	3.18
TMPA-6FDA Polyimide ^a	122	35.6	440		28.2	3.43		15.6
Poly(4-methyl-1-pentene)	27.0	6.7	95.4	84.6	14.9	4.03	14.2	5.68
PPO ^b	14.6	3.5	82.3	65.5	4.1	4.17	23.5	16.0
Tetrabromobisphenol A Polycarbonate	1.36	0.182	17.6	4.23	0.126	7.47	96.7	33.6
Polysulfone	1.2	0.20	11.0	4.9	0.21	6.0	52.4	23.3

^aTMDA = 2,3,5,6-tetramethyl phenylene diamine; 6FDA = 5,5'-[(1,1,1-trifluoromethyl)ethylidene] bis-1,3 isobenzofurandione.

^bPPO = poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide); Temperature 25°C for PTMSP and poly(4-methyl-1-pentyne) other polymers at 35°C; Data from cited references.

POWER CONSUMPTION PER UNIT OF N₂ PRODUCED
(product comparisons at 98% purity)**Fig 4.** Comparison of power cost for generating nitrogen gas[6].

3. 기체분리막의 응용 동향

3.1. 질소부화

질소부화막은 가장 기본적인 기체분리막이라고 할 수 있다. 특히 공기중의 80%를 차지하는 질소와 20%를 차지하는 산소를 대상으로 산소에 대한 투과선택성이 우수한 중공사의 내부로부터 산소를 선택적으로 투과하게 함으로써 공급가스의 질소의 농도를 높임으로써 99% 정도의 농도를 가지는 질소를 생산하는 특징을 가지고 있다. 이러한 질소부화막의 개발에 있어서 가장 중요한 것은 선택도와 투과도이며, 선택도는 일반적으로 고분자가 가지고 있는 기본적인 특성에 기인하는 바가 크다. 상용화된 질소부화용 고분자 멤브레인의 주

재는 폴리술폰과 폴리이미드가 주를 이루고 있으며, 폴리페닐렌옥사이드 등이 사용되어지고 있다.

질소부화막의 주된 용도는 산화방지와 방폭방지의 두가지 용도가 가장 크다고 할 수 있으며, 주로 화학, 석유화학, 금속, 전자·반도체, 식품산업 등에 적용이 되고 있다.

일반적으로 공정분위기에서 산소가 산화와 부식의 가장 원인이므로 질소가스를 이용하여 산소농도를 낮추는 분위기를 만듦으로써 부식과 산화 등을 방지하거나, 공정중에서 질소분위기로 퍼지하여 주는 용도를 위해서 주로 사용이 되는 것이다. 특히 부식방지 용도는 용접 공정 등에서 관내를 질소로 충전함으로써 부식을 방지할 수가 있도록 도와주며, 퍼지용은 밀실 등에 체류하는 반응성 가스를 질소가스로 치환함으로써 안정성을 얻도록 충전하는 데 사용이 된다. 그 외에도 용제 탱크 등의 실링, 분체 수송시에 질소의 충전, 세정장치 등에 적용, 청과물의 신선유지용 장치 등에 사용이 되고 있다. 최근에는 pressure swing adsorption (PSA) 장치 등과 결합이 되는 점이 있으며, 유지보수의 용이성이나 운전비용의 저감 등의 장점으로 꾸준히 사용이 확대되고 있다. Fig. 4는 질소 발생에 사용되는 전력 소비량을 비교하여 나타내었다[6]. 향후에는 항공기용 연료 탱크의 질소충진과 머시닝센터에의 적용 등이 시장을 주도할 것으로 기대된다.

질소부화용 고분자 분리막은 주로 방향족 고분자들, polysulfones, cellulose acetates, polycarbonates, polyimides, poly(phenylene oxide)s 등이 이용되고 있다. 근

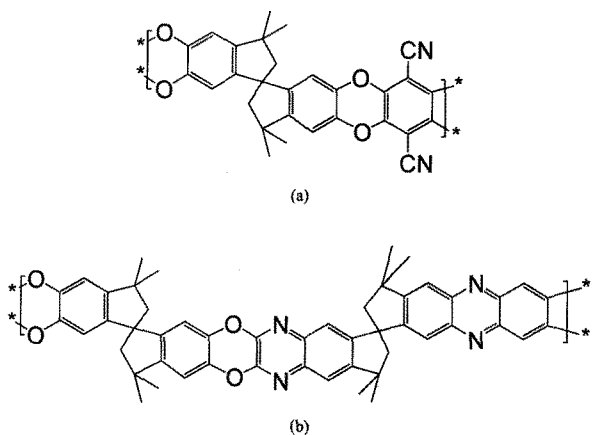


Fig. 5. Chemical structures of polymers for intrinsic micro- porosity[7].

래에는 실록산계 고분자, 무정형 불소계 고분자, 치환된 폴리아세틸렌계 고분자, 내열성 고온용 고분자들도 많은 연구가 진행되고 있다. 최근에는 Fig. 5에 보여지듯이, 고분자 주쇄 간의 자유 체적도를 증가시켜서 높은 기체 투과도를 지니는 PIMs (polymers for intrinsic micro- porosity) 계열의 고분자들이 활발히 연구되고 있으며, 이들 고분자들은 막으로 형성되었을 때 0.6~0.8 nm 직경의 미세 기공이 형성되어 500~1,000 m²/g의 높은 비표면적을 가지는 것이 특징이다[7].

이외에도 Fig. 6과 같은 높은 내열성을 지니는 polyimide 유도체, polybenzimidazole 유도체들이 다양한 공중합체의 형태로 합성되어 비교적 높은 선택도를 보여 줌으로 해서 상온보다는 높은 온도에서의 활용성이 검토되고 있으며, 이러한 특징은 고분자계 멤브레인이 세라믹계 멤브레인에 비해서 단점으로 거론되어 온 고온에서의 적용가능성을 보완할 수 있을 것으로 기대된다 [7,8].

3.2. 수소분리

수소분리막은 주로 석유정제공정이나 철강산업의 철을 생산하는 공정에서 발생하는 수소를 분리, 회수하는 목적으로 사용이 되고 있다. 이렇게 분리, 회수된 수소는 주로 석유화학 공정의 탈황공정 등에 사용이 될 수 있다. 특히 석유화학 공정에서는 공정 중에서 발생하는 부생수소의 양이 많고, 이를 사용할 수 있는 공정도 많기 때문에 접촉개질공정, 접촉분해공정, 탈황공정 등에 기체분리막 장치를 적용할 수 있으며, Fig. 7에 실제 적용된 수소 분리용 막 설비이다[9]. 이러한 공정에서 사

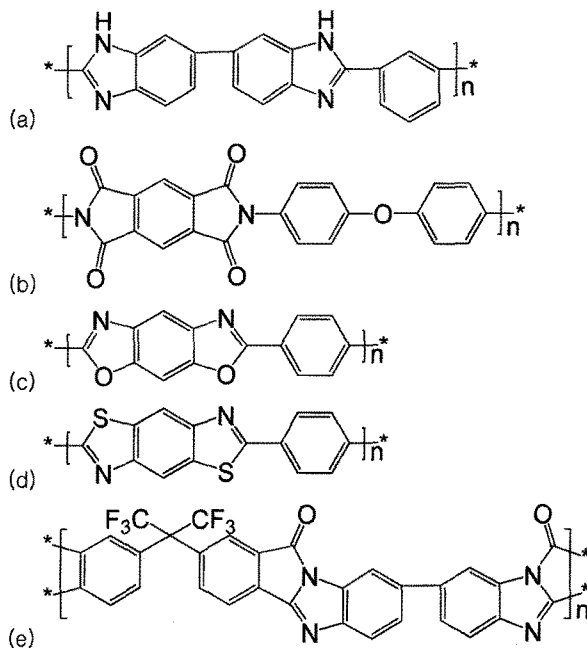


Fig. 6. Chemical structure of polymers used in gas separation (a) polybenzimidazole (PBI), (b) polyimide (PI), (c) polybenzoxazole (PBO), (d) polybenzthiazole (PBZ), (e) polypyrrolone (PPy)[7].

용되는 수소에 요구되는 순도는 99% 정도이기 때문에, 고순도를 요구하는 다른 공정들을 충분히 대체할 수 있는 공정으로 기대되고 있다. 수소 분리막 재료로 사용이 되는 막 소재는 주로 폴리이미드, 폴리술폰, 폴리페닐렌옥사이드 등이 있으며, 고분자 막 소재 이외에 고온 다습한 공정조건에서도 우수한 성능을 발휘할 수 있는 세라믹 막과 고순도의 수소를 얻을 수 있는 팔라듐계 막의 개발이 이루어지고 있다.

현재는 고분자 소재로 제조된 중공사 형태의 기체분리막이 수소 분리막으로 주로 사용이 되고 있으며, 이를 중심으로 앞으로도 시장이 확대될 전망이다. 그러나, 향후 연료전지와 더불어서 수소를 연료로 사용하는 수소사회에서는 고농도의 수소를 제조하는 공정에 대한 기대가 증대하고 있으므로, 고순도의 수소를 제조할 수 있는 세라믹계 멤브레인과 팔라듐계 멤브레인 소재의 개발이 절실한 시점이다. 국내에서는 선진 기체분리막 제조사의 성능에 필적하는 성능의 분리막 소재는 개발이 되었으나, 이를 적용하는 석유화학 회사와 제철회사에서 적용에 대한 적극적인 대응이 부족하여서 실질적인 시장 확대가 더딘 상황이나, 선진국들에서 확대되는 시장상황에 맞추어서 국내에서도 시장이 점진적으로

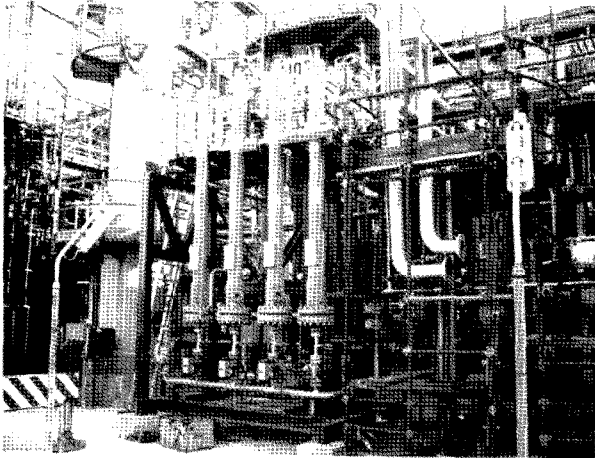


Fig. 7. Membrane plant for hydrogen separation[9].

성장할 전망이다.

3.3. 천연가스 정제

일반적으로 생산된 천연가스의 질은 천연가스 내에 포함된 불활성 기체와 다른 불순물들의 성분 및 함량에 따라 달라진다. 질소, 이산화탄소, 헬륨과 같은 불활성 기체들은 천연가스의 열 효율을 낮추며 미처리된 천연가스는 대부분 수분이 포화된 상태로 이산화탄소에 의해 파이프라인의 부식을 일으킨다. 따라서 높은 품질의 안전한 천연가스를 유지하기 위해 가스 이송에서 매우 엄격한 규제가 이루어져 왔다. 파이프 라인 이송 후 천연가스의 전형적인 기준은 4 mol% 이하의 질소 및 이산화 탄소를 포함하는 것이다. 그러나 4 mol% 수준으로 이산화 탄소의 농도를 낮추더라도 실제로는 40,000 ppm의 이산화탄소가 잔존하게 된다. 이 수준은 천연가스 생산에서 파이프라인의 이송을 위해 적용 가능한 수준이나, 목표는 이산화 탄소의 농도를 50 ppm 이하로 낮추는 것이다[10].

탄화수소 정제의 가장 중요한 면은 경제성이다. 대부분의 이산화탄소 제거 공정이 에너지 소모 공정이며, 대량의 천연가스를 정제하기 때문에 투자비나 구동비가 1~2%의 미세한 차이가 처리 공정을 선택하는데 아주 중요한 요소가 된다. 더욱이 천연가스는 잠재적으로 위험하고 폭발 가능한 연료이며, 특히 큰 부피가 존재하는 설비에서 공정은 높은 재현성과, 안정성 및 간편성이 요구된다. 천연가스 중의 이산화탄소 제거는 분리막의 이산화탄소에 대한 선택투과특성을 이용한다. 이산화탄소는 천연가스 중의 메탄보다 20~50배정도 투과

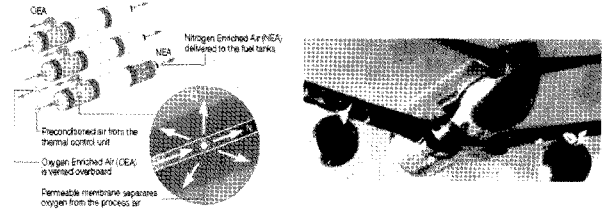


Fig. 8. Gas separation membrane module for OBIGGS [16].

도가 높아 비교적 용이하게 분리될 수 있다. 이산화탄소는 막 표면에 흡착량도 크고 막 내부에서의 확산도도 높은 특성을 가지고 있다. 천연가스의 이송을 위한 pipe line specification은 이산화탄소의 농도가 4 mol% 이하이기 때문에 기체 분리막을 이용하여 이 이하의 농도로 이산화탄소를 제거해야 한다. 이 분야는 다른 분야보다 규모가 큰 분야이기 때문에 분리막 플랜트의 처리능력이 중요하며, 현재 분리막 방식으로는 10 MMSCD (millionstandard cubic metres per day) 급의 플랜트가 운전 중이다.

3.4. 막제습기(Membrane Dryer)

압축공기 중의 수분은 공압설비의 파이프 라인 내에 부식 및 스케일을 일으켜 각종 기기의 공기 통로를 막는 불순물을 생성하거나, 수분 및 유분과 혼합되어 밸브의 고착, 계기의 막힘 또는 공압 기기의 오작동을 일으키며 이러한 사고 외에도 모터나 기구의 용량 및 효율을 떨어뜨리는 원인이 되며, 공압 공기 사용전의 수분의 제거가 필수적이다[11].

현재 냉각식 에어 드라이어가 가장 상용화된 제습법이지만, 이 방식은 노점이 4~10°C로 외부 기온이 영하의 날씨에서는 결빙 현상이 발생할 수 있고 이에 대한 조치로 부가적인 추가 비용이 요구된다. 또한 운전시 전력 비용 및 누전에 대한 관리가 필요하며 미제거된 불순물 및 유분에 대한 손상이 우려된다. 막 제습기의 경우 기존의 냉각식 또는 흡습식 제습기에 비해 에너지 소모가 적으며 친환경적 공정으로 설치 공간을 작게 차지하며, 모듈화가 가능하여 스케일 업이 용이하다는 장점이 있다[12]. 여러 가지 막 구조와 모듈의 구성에 따라서 실제 상용화된 막 제습기에는 SEPREX, UBE membrane dryer, SUNSEP (Asahi Glass Co., Ltd), Meritair (Airrane Co., Ltd.) 등이 있다. SEPREX는 CA 평판형 모듈로 메탄에 비해 수증기의 500배 빠른

Table 3. Gas Permeation Properties of Membrane Materials

Membrane Materials	Temp (°C)	*Permeability, P × 10 ¹⁰			P _{CO2} /P _{N2}	P _{O2} /P _{N2}
		CO ₂	N ₂	O ₂		
polydimethylsiloxane	25	3240	300	605	10.8	2.0
poly(4-methylpentene-1)	25	93	3.83	32	24.3	8.4
Ethyl cellulose	25	113	4.43	15	25.5	3.4
low density polyethylene	25	12.6	0.97	2.89	13.0	3.0
polysulfone	25	5.39	0.19	-	28.4	-
Cellulose acetate	30	22.7	0.28	0.78	81.1	2.8
high density polyethylene	25	3.62	0.143	0.41	25.3	2.9
polyvinylidene chloride	25	0.029	0.001	0.005	29	5
poly(acrylonitrile)	25	0.0018	-	0.0003	-	-
poly(vinyl alcohol)	20	0.0005	0.00045	0.00052	1.1	1.2
poly(2,6-dimethyl phenylene oxide)	25	75	3.0	15	25	5
poly tetrafluoroethylene	25	12.7	-	4.9	-	-
polystyrene	20	10	0.32	2.01	31.3	6.3
Butyl rubber	25	5.2	0.33	1.30	15.8	4.0
Cellulose acetate	22	-	0.14	0.43	-	3.1
Nylon 6	30	0.16	-	0.038	-	-

*cm³ (STP) · cm/cm² · S · cmHg

투과로 천연가스의 탈수에 주로 사용된다. UBE 막 제습기의 경우 폴리이미드 중공사 막 모듈을 사용하며 UBE 막은 탄화수소 정제 외에도 알코올, 케톤, 에스테르와 같은 유분의 탈수에도 적용 가능하다. 예로 에탄올에 포함된 소량의 수분을 제거함으로써 에탄올 농축에 사용될 수 있다. Asahi Glass에서 개발한 “SUNSEP” 막은 fluorine을 포함하는 고분자(FLEMION™)의 중공사형 모듈로 반도체 제조 공정에 주로 응용된다. 반도체 제조 공정에는 다양한 고순도 기체가 사용되며 질소나 수소와 같은 비극성 기체의 경우 ppb 단위까지 탈수가 가능하지만 염화 수소와 같은 극성기체는 흡수제의 적용이 어려워 20~30 ppm 정도의 수분이 잔존하게 된다. 장치나 웨이퍼의 질을 향상시키기 위해 이러한 수분의 제거가 필수적이고 fluorocarbon 막은 수분과의 강한 결합 및 불순물을 발생하지 않고 수 ppm까지 탈수가 가능하여 반도체 산업에 활발히 적용되고 있다. 국내의 Airrane Co., Ltd.에서 개발된 Meritair는 폴리실론 중공사형 모듈을 사용하여 50 L/min의 건조 공기를 생산 가능하며 다양한 정밀산업분야에 활용되고 있다 [1,13-15].

3.5. OBIGGS (On Board Inert Gas Generating System)용 기체분리 시스템

최근 들어서 기체분리막 분야에서 가장 집중을 받고 있는 분야가 항공기와 선박용 불활성기체 충전장치용 분리막의 제조이다. 미국의 TWA사의 항공기가 연료탱크에서 발생된 폭발로 인하여 추락을 한 이후로 2015년부터는 미국을 운행하는 모든 항공기에 질소발생장치가 의무적으로 장착이 되어야 하므로, 이와 관련한 시장이 미국을 중심으로 성장하고 있다. OBIGGS란 On Board Inert Gas Generation System을 줄여서 이야기하는 것으로 항공기용과 선박용이 있으며 Fig. 8에 적용 예시를 나타내었다[16]. 항공기용은 연료 탱크 내의 연료가 정전기나 낙뢰 등에 의해 폭발이 발생하는 것을 방지하는 것으로 이용되고 있다. 이는 유사시에 항공기 기체와 조종사 및 승객의 안전을 위한 것으로 현재 항공기에는 전투기, 민항기, 군용 헬리콥터, 민간 헬리콥터 등 모든 곳에 적용되고 있다. 선박용은 화재가 발생할 수 있는 LNG선, 화학 물질 운반선에 화재 방지용으로 불활성 가스 발생장치가 공급이 되고 있다. 현재 이러한 분야에 사용되는 불활성 가스 발생장치는 대부분이 기체분리막을 이용하고 있으며, 불활성 가스 발생장

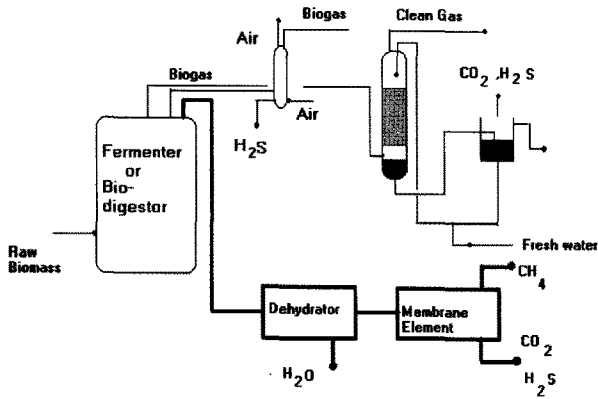


Fig. 9. Biogas generation via a digester with stripping or membrane purification[22].

치의 핵심 기술은 기체분리막 모듈 제조 기술이라고 말할 수 있다. 기체분리막 모듈을 제조할 수 있는 곳은 전 세계적으로 10개사 미만으로 현재 이 분야의 시장을 장악하고 있는 업체는 미국의 Air Product사, 유럽의 Air-liquid, 3개사 정도라고 말할 수 있으며, 국내에서는 소재기업인 애경 유화화 기체분리용 분리막 전문 생산 기업인 에어레인이 WPM (world premier materials) 프로젝트로서 개발을 실시하고 있다.

3.6. 바이오 가스의 정제

바이오 메탄은 슬러지류 및 유기성 폐자원(음식물쓰레기, 가축분뇨 등)이 미생물에 의해 분해하면서 생성되는 메탄과 이산화탄소 등이 포함된 바이오 가스 중에서 이산화탄소 및 일부 다른 가스를 제거한 메탄가스를 말하며, 천연가스와 같이 청정하면서 연료로 사용될 수 있는 에너지원이다. Table 3에 바이오 가스의 일반적인 조성을 나타내었다[17-20]. 바이오 가스의 경우 함유된 메탄조성은 약 50~75% 수준으로 열량(5,000 kcal/m³ 이하)이 작아 운송용 연료나 도시가스로 사용이 어려우며 천연가스와 비슷한 발열량을 맞추기 위해서는 바이오 가스의 메탄함량을 95% 이상으로 향상 시켜야 한다. 바이오 가스에는 많은 가스 성분들이 있지만 대부분은 메탄과 이산화탄소이어서 기존의 메탄과 이산화탄소의 분리공정이 적용되어 연료가 고질화되면 원거리 공급이 가능해져, 발전, 보일러, 사업체연료, 자동차, 도시가스 등으로 적용 가능하다.

바이오 메탄의 고질화를 위한 상업화 기술로는 흡착법(pressure swing adsorption), 흡수법(water scrubbing, methanol scrubbing, polyethylene glycol scrubbing 등),

막분리법(membrane separation)이 있으며, 연구개발 기술로는 hybrid 공정(membrane-adsorption), 초저온 액화 기술, 가스 하이드레이트 기술 등이 있다. 흡수공정은 주로 water scrubbing process가 적용되며 이 공정은 흡수액의 종류, 기액 접촉면적, 가스와 물의 온도에 따라 성능이 좌우된다. 또한, 정제된 메탄가스에는 수분이 포함되어 있어 수분을 제거하는 후처리 공정을 필요로 한다. 흡착공정은 흡착제와 혼합가스의 압력순환에 의해서 생기는 흡착 평형량의 차이를 이용하여 혼합가스 중 특정성분을 선택적으로 분리하는 기술로 주로 고압에서 이산화탄소를 흡착하고 메탄을 정제하며 저압에서 흡착성분을 탈착한다. 흡착공정은 비정상 상태의 운전이기 때문에 운전단계 중에 여러 가지 운전변수의 예측과 설계가 어려우며 흡착제에 따라 수분에 대한 전처리가 필요하다. 이에 비해 막분리 공정은 분리막을 사용하여 특정한 성분을 선택적으로 투과시켜 가스를 분리하는 방법으로 용해 및 확산과정을 거쳐 기체를 분리하기 때문에 상변화를 동반하지 않아 에너지 소모가 적고 설치면적이 작으며 유지보수가 용이한 공정으로 Fig. 9에 바이오 가스 정제에 적용된 분리막 시스템 모식도를 나타내었다[5,21,22].

3.7. 이산화탄소 분리

이산화탄소 분리용 분리막의 주된 목적은 CCS (carbon capture and storage)용과 바이오가스의 분리정제이다. 발전소 등에서 발생하는 폐가스로부터 이산화탄소를 분리하는 공정은 기존의 화학흡수방식과 물리흡착방식이 기적용 되고 있고, 상업화가 이루어졌으나, 막분리 공정으로 대체할 시에 에너지절감과 설치의 간단성 등으로 인하여 경제적인 효과가 클 것으로 기대되어 전세계적으로 많은 연구가 진행되고 있으며, 미국의 MTR사 등에서는 자체개발한 나권형 막모듈을 이용한 실증화단계의 연구개발을 진행하고 있으며, 국내에서는 프론티어사업 등을 통하여 연구개발을 실시하고 있다.

이산화탄소 포집 및 저장(CCS) 기술에는 기본적으로 화력발전소의 배연가스(flue gas)와 같이 화석연료가 연소 후, 발생시키는 가스 혼합물로부터 CO₂를 포집하는 연소 후 기술(post-combustion), 연료를 연소하기 전 미리 연료를 반응 처리하여 CO₂와 수소로 전환한 후, CO₂/H₂ 혼합 가스를 분리 또는 연소하여 배기가스 중, CO₂만을 용이하게 포집할 수 있는 연소 전 기술(pre-combustion) 및 연료를 공기 대신 산소만으로 연소시키

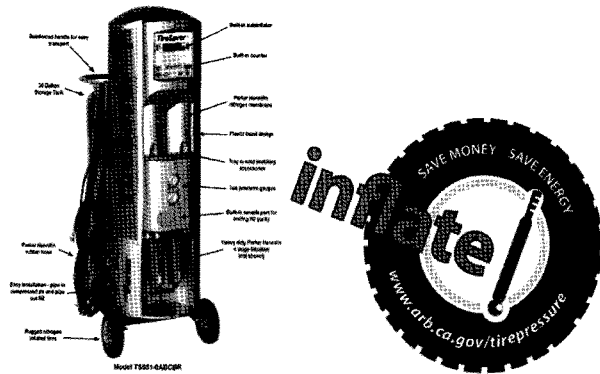


Fig. 10. Tire inflation unit using membranes[29].

는 순산소 연소 기술(oxyfuel) 등 3가지 기술로 나눌 수 있다. 이 중 고분자 분리막을 이용한 CO₂ 포집 기술은 연소 후 기술이다[23-25].

연소 후 포집 기술은 연료를 연소 시킨 후 발생하는 혼합 배기가스 중 CO₂만을 포집하는 기술로써 배기가스 중 CO₂ 농도가 비교적 저 농도인(3~15 volume%) 경우에 효율적으로 사용될 수 있는 기술이다. 이러한 연소 후 기술은 CO₂가 분리 포집되는 공정에 따라 크게 흡수법(absorption), 흡착법(adsorption), 막분리법(membrane), 심냉법(cryogenics)과 기타 기술로 분류된다. 이 중 막분리법은 CO₂가 포함된 연소 배기가스를 유기막(고분자 막 polyphenylene oxide (PPO), polyethylene oxide (PEO), polyamide, polysulfones)이나 무기막(금속 또는 세라믹 막), 또는 액막으로 통과시켜 고순도 CO₂만을 선택적으로 분리하는 방법이다[26,27]. CO₂ 포집을 위한 막분리법은 막소재의 개발, 모듈 개발, 시스템 개발 등의 3가지로 나누어지는데 핵심기술은 막소재 개발이다. 막분리법은 기존의 흡수법이나 흡착법에 비해 CO₂ 분리시 상변화를 동반하지 않아 에너지 효율이 높고 유해물질 배출이나 폐수처리 등의 문제가 없는 환경 친화형 청정 공정이다. 또한 막의 투과 속도 향상과 모듈화에 의해 설비의 규모를 줄일 수 있고 설비 조작성도 우수하다고 이론적으로는 알려져 있으나 흡수법이나 흡착법에 비해 연구 역사가 짧고 1970년대부터 실질적인 연구가 시작되어 아직까지 CO₂/N₂ 분리용으로 상용화된 분리막 모듈은 없다. 하지만 막분리법은 고압 공정의 H₂/CO₂ 혼합가스에서 CO₂ 분리에 가능한 상당한 잠재력이 있다고 평가된다.

이산화탄소 회수용 막분리 기술의 목표는 상업화 가능할 정도의 분리 성능(투과도 > 1×10⁻⁶ mol/m²secPa,

선택도 > 50, 막길이 > 100 cm, 작동온도 상온~800°C)을 갖는 막소재를 저비용으로 제조하는 막소재 기술 확보라 할 수 있다. 지금까지 대부분의 연구는 고분자 및 무기막에 집중되어 왔으며 고분자 막(poly dimethylsiloxane (PDMS), polyamide (PA), polytrimethylsilylpropyne (PTMSP), polyimide (PI), polyurethane (PU), polystyrene (PS), cellulose acetate (CA) 등)의 경우 내열성과 내화학성 확보에 큰 진전을 보았으며 선택도 100의 값도 보고되고 있다. 특히 폴리이미드 소재가 다른 유리상 고분자에 비해 높은 기체 투과도와 선택도를 보이고 있어 활발한 연구가 진행되고 있으며 높은 열적, 화학적 안정성 및 기계적 우수성을 나타내고 있다[8,23,28].

3.8. 타이어충전장치용

대형 분리막 모듈이 주로 석유화학이나 화학관련 공장, 항공기나 선박용 OBIGGS 장치에 사용이 되고 있으며, 소형 분리막 모듈은 다양한 분야에서 응용이 되고 있다. 그 중에서 전 세계적으로 자동차 시장이 가장 큰 미국에서는 자동차의 타이어에 질소를 충전하는 장치가 최근 들어서 급속하게 확대되고 있으며, 이에 따른 시장도 증대되고 있다. Fig. 10에 분리막을 이용하여 타이어를 충전한 예시를 보여준다[29]. 일반적으로 타이어에 공기를 주입하는 경우에, 질소에 비해서 상대적으로 투과속도가 빠른 산소의 투과특성 때문에 질소만을 주입한 타이어에 비해서 타이어의 공기압이 상대적으로 빠르게 낮아지게 된다. 타이어의 공기압이 저하되는 경우에 타이어의 수명이 짧아지고, 고속도로 등에서 사고의 원인을 제공하기 때문에, 항공기용 타이어나 F1 경주용 자동차의 타이어는 질소만을 충전한 타이어를 사용하여 왔다. 최근에는 타이어의 수명을 증대시키고, 사고율의 저하를 위하여 미국에서는 질소충전 타이어의 사용을 적극 권장하고 있다.

4. 기체분리막 관련 국내외 개발동향

미국의 Air Product사는 1940년 설립되어 반도체 원료, 정제 수소, 가정용 건강관리 서비스, 천연가스 액화 사업 등 광범위한 분야에서 사업을 펼치고 있는 Air product & chemicals는 세계 30여 개국에 현지법인을 통해 2006년 88 억불의 매출을 달성한 화학/가스 플랜트 및 관련 솔루션/장비를 제공하고 있는 기업이다. 한

Table 4. Status of the Membrane Gas Separation Technology Development

No	Company	Research areas
1	Japan Fine Ceramics Center (Japan)	- Inorganic membranes.
2	Ube Industries Ltd. (Japan)	- Hydrogen separation, Nitrogen generation, Dehumidification, Carbon dioxide separation from natural gas.
3	Air Products and Chemicals, Inc. (USA)	- Prism membrane and module, Nitrogen generation (electronics, chemical, petrochemical, pharmaceutical, food industry), oxygen generation (glass, wastewater, pulp etc).
4	Air Liquide Group (Medal Membrane) (France)	- Medal membrane system, hydrogen separation, Carbon dioxide separation from natural gas, on-board inert gas generating system.
5	Air Liquide Japan Engineering (Japan)	- Medal membrane system, hydrogen separation, Carbon dioxide separation from natural gas, on-board inert gas generating system.
6	Innovative Membrane System, Inc. (189 Dean Street Norwood, MA 02062)	- Praxair membrane system, hollow fiber membrane, on-board inert gas generating system, dehumidification membrane.
7	The BOC Group	- air separation, on-site nitrogen generating system.
8	Oxair Australia Pty Ltd. (Australia)	- Prism membrane system.
9	MG Industries (USA)	- Nitrogen generating for food packing, on-site nitrogen generating system.
10	REB Research & Consulting (USA)	- hydrogen purification, membrane reactor, hydrogen membrane for fuel cell.
11	RJM sales, Inc. (Balston Inc. (USA))	- Nitrogen generating system, Dehumidification membrane.
12	Kobe Steel, Ltd. (Shinko AirTech, Ltd.)	- Nitrogen generating system.
13	Nippon Sanso Corporation (Japan)	- Separation system for factory and machinery.
14	Daido Hokusai (Japan)	- Nitrogen generating system (VM-unit).
15	Matsushita Electronic Components Co., Ltd. Electronic Circuit Capacitor Division (ECCD) (Japan)	- Oxygen generating system.
16	Kaken Kogyo (Japan)	- Nitrogen generating system.
17	Taisei Kaken (Japan)	- Nitrogen generating system.
18	Japan Unix Co., Ltd. (Japan)	- Nitrogen generating system.
19	DIVEX (Great Britain)	- Helipure membrane system (Helium purification).
20	Membrasep (South Africa)	- Methane separation from biogas.
21	Universal Industrial Gases, Inc. (USA)	- Membrane separation system.
22	The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research (Japan)	- Gas separation membranes.
23	Membrane Technology and Research Inc. (USA)	- VOC separation, hydrocarbon separation (Vapor Sep Membrane System).
24	Tokyo Electric Power Company Engineering R & D Division (Japan)	- CO ₂ removal using membrane contactor.
25	NEDO (Japan)	- CO ₂ capture using membranes.
26	Airrane (Korea)	- Gas separation membrane, nitrogen generating system, oxygen generating system, dehumidification membrane system, Biogas purification.

국에도 지사를 갖고 있는 Air product & chemicals는 항공, 선박용 기체분리막과 같은 대형 모듈을 주로 생산하며, 분리막 모듈을 비롯하여 분리막 시스템, 이들 아이템을 전방 산업으로 갖는 사업분야를 자체 영위하고 있으며, 산소/질소/수소/이산화탄소 분리, 제습 등 기체 분리막 기술 전반을 아우르고 있어 독보적인 시장점유율을 보이고 있다. Air products & chemicals의 경우 분리하고자 하는 가스에 대해 적용하는 분리막 소재가 나누어져 있으며, 주로 사용하는 소재는 셀룰로오즈, 폴리스폰, 폴리이미드로서, 천연가스 중의 수분의 제거, 항공기용 질소부화장치, LNG 선용 질소부화장치 등에 적용이 되고 있다. 최근에는 한양대에서 개발된 TR (thermally rearranged) polymer 소재의 상용화를 위한 연구를 공동으로 진행하고 있는 것으로 알려져 있다.

일본의 Ube사는 주로 수소 분리막, 멤브레인 드라이어, 질소 분리막 등 기체 분리막과 유기용제 탈수 분리막 등 액체 분리막 등을 제조하고 있으며, 특히 화학산업을 핵심으로 하는 기업이지만 디지털 가전, 자동차 부품, 의약품 등 다양한 아이템을 취급하며, 최근에는 질소 분리막과 알코올 탈수막의 수요증가에 대응하기 위해 가스 분리막용 중공사제조 설비를 증설하고 2007년 10월부터 증산에 들어갔으며 현재 증설을 완료하여 증설전보다 기체분리막 생산량은 3배 이상 증가하였다. 우베는 자체적으로 개발한 우수한 투과선택성을 나타내는 폴리이미드계 고분자의 단량체 제조부터 모듈, 시스템 개발까지를 일관적으로 담당하고 있으며, 일본시장에서는 독보적인 지위를 확보하고 있다.

Table 4에는 기체분리막 관련하여 국내외의 여러 업체에서 현재 개발하고 있는 기체분리막 및 그 시스템 개발에 대한 현황을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. <http://www.airrane.com>.
2. L. M. Robeson, "Polymer membranes for gas separation", *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*, **4**, 549 (1999).
3. L. M. Robeson, B. D. Freeman, D. R. Paul, and B. W. Rowe, "An empirical correlation of gas permeability and permselectivity in polymers and its theoretical basis", *J. Membr. Sci.*, **341**, 178 (2009).
4. L. M. Robeson, H. H. Hwu, and J. E. McGrath, "Upper bound relationship for proton exchange membranes: Empirical relationship and relevance of phase separated blends", *J. Membr. Sci.*, **302**, 70 (2007).
5. E. Favre, R. Bounaceur, and D. Roizard, "Biogas, membranes and carbon dioxide capture", *J. Membr. Sci.*, **328**, 11 (2009).
6. <http://www.igskorea.co.kr/generon/characteristics.html>.
7. S. H. Han, H. B. Park, and Y. M. Lee, "Recent Technology Trends of Polymeric Gas Separation Membranes", *Polymer Science and Technology*, **19**, 284 (2008).
8. H. B. Park, C. H. Jung, Y. M. Lee, A. J. Hill, S. J. Pas, S. T. Mudie, E. Van Wagner, B. D. Freeman, and D. J. Cookson, "Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions", *Science*, **318**, 254 (2007).
9. <http://www.isgspa.com/membrane.html>.
10. G. T. Cartwright and K. R. Clark, "Molecular sieve and membrane system to purify natural gas", US Pat., 7,575,624, August 18 (2009).
11. J. W. Rhim, H. Y. Hwang, S. Y. Ha, and S. Y. Nam, "Application and Development of Dehumidification Systems-Focusing on Membrane Dryer", *Membrane Journal*, **14**, 1 (2004).
12. I. Kashkoush, R. Novak, and L. Myland, "Membrane Dryer", US Pat., Application, 0183338 A1, February 10 (2003).
13. T. Sasaki, H. Harada, and A. Hogetsu, "Methods and apparatuses for producing high purity oxygen and hydrogen", US Pat., 5,484,512, January 16 (1996).
14. R. Spillman, "Economics of gas separation membrane processes", *Membrane Science and Technology*, **2**, 589 (1995).
15. A. Ito, "Dehumidification of air by a hygroscopic liquid membrane supported on surface of a hydrophobic microporous membrane", *J. Membr. Sci.*, **175**, 35 (2000).
16. <http://www.honeywell.com>.
17. S. Yadvika, T. R. Sreekrishnan, S. Kohli, and V. Rana, "Enhancement of biogas production from

- solid substrates using different techniques-a review”, *Bioresour. Technol.*, **95**, 1 (2004).
18. D. Antoni, V. V. Zverlov, and W. H. Schwarz, “Biofuels from microbes”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **77**, 23 (2007).
 19. S. A. Stern, B. Krishnakumar, S. G. Charati, W. S. Amato, A. A. Friedman, and D. J. Fuess, “Performance of a bench-scale membrane pilot plant for the upgrading of biogas in a wastewater treatment plant”, *J. Membr. Sci.*, **151**, 63 (1998).
 20. R. Rautenbach and W. Dahm, “Oxygen and methane enrichment - a comparison of module arrangements in gas permeation”, *Chem. Eng. Technol.*, **10**, 256 (1987).
 21. M. Harasimowicz, P. Orluk, G. Zakrzewska-Trznadel, and A. G. Chmielewski, “Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment”, *J. Hazard. Mater.*, **144**, 698 (2007).
 22. http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/99-00/bio_fuel_cells/groupproject/use-of-biofuels/text.html.
 23. C. K. Yi, “Advances of Carbon Capture Technology”, *KIC News*, **12**, 30 (2009).
 24. J. H. Park and I. H. Baek, “Status and Prospect of Pre-combustion CO₂ Capture Technology”, *NICE*, **27**, 151 (2009).
 25. B. M. Min, “Status of CO₂ Capturing Technologies in Post Combustion”, *KIC News*, **12**, 15 (2009).
 26. J. J. Marano and J. P. Ciferino, “Integration of Gas Separation Membranes with IGCC Identifying the right membrane for the right job”, *Energy Procedia*, **1**, 361 (2009).
 27. E. Favre, “Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption?”, *J. Membr. Sci.*, **294**, 50 (2007).
 28. H. Lin and B. D. Freeman, “Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures”, *J. Mol. Struct.*, **739**, 57 (2005).
 29. <http://www.tiresavernitrogen.com/products-automobile.html>.