

기체분리막의 응용 및 국내 현황

(코오롱 중앙연구소)

오 상 열

1. 氣體 分離 방법의 종류

일반적으로 기체를 분리하는 방법에는 다음과 같이 3가지 종류가 있다.

- o Cryogenic Separation (深冷分離法)
- o Adsorption (吸着法) - PSA
- o Membrane Separation (膜分離法)

1-1. 심냉법 (Cryogenic Separation)

기체를 압축, 냉각, 액화 시킨후 boiling point 차이를 이용한 증류법으로 분리하는 방법을 말하며 기체 분리 기술중 가장 오래된 기술이다.

1877년 Peetet가 액화 탄산가스를 냉매로 하여 압축산소를 최초로 액화시켰고 1895년 C.V. Rinde는 고압공기를 향류열교환기에서 냉각후 자유팽창시켜 액화 시키는데 성공 하였다. 이후 1902년 G. Grande가 팽창기를 이용하여 공기를 액화 시킴으로 공업적으로 연속적인 공기 액화 생산 기술의 기초를 만들었다. 이후 1910년 Linde Co.사 에서 액화 공기를 비점차에 의한 증류법으로 산소, 질소를 분리하는 복식정류탑(複式整流塔 Duplex Rectifying Tower)을 개발하고 1939년 Kapitza가 반동식팽창(反動式膨脹)터빈 (Reaction Expansion Turbin)을 개발 하여 현재의 공기 분리를 위한 경제적 대량 생산기술을 확립 하였다.

1-2. 흡착법 (Adsorption)

분리 하고자 하는 기체를 흡착제에 흡착 시키고 흡착되지 않은 잔류 기체는 다른 용기에 이송한 후 흡착된 기체를 온도차, 압력차 등을 이용하여 탈착 시키면서 기체를 분리하는 방법을 흡착법이라 한다

이때 탈착시 온도를 이용하는 것을 Thermal Swing Adsorption (TSA), 압력을 이용하여 탈착시키는 방법을 Pressure Swing Adsorption (PSA)이라 하는데 PSA 법이 cycle time이 짧아 실용적으로 많이 사용되고 있다.

1950년대초 Esso Res & Eng.사의 C.W Skarstrom이 Heatless Air Drier을 개발 하여 Silica, Alumina로 GC용 건조공기를 제조 하여 PSA 기술의 기본 개념을 도입시켰다. 1960년도 UCC사에서 수소정제 및 공기분리를 위한 대형 PSA 장치를 최초로 개발 하여 수처리에 사용되는 폭기산소 공급원으로 사용 하는데 이때 Zeolite를 질소흡착제로 사용 하여 농도 95% 정도의 산소를 제조할 수 있었다. 이 PSA법은 심냉법 보다 장치가 간단하고 경제적인 면에서 유리하므로 중소규모의 전기로등 각종 화학산업 용도로 급속하게 적용 되어졌다.

1-3. 막분리법 (Membrane Separation)

특수하게 제작된 막의 한쪽면으로 기체 (여러 종류의 기체분자로 구성된 혼합기체) 가 접촉되어 막 반대면의 압력이 저압 상태로 될때 혼합기체중의 특정기체가 막을 투과하는 현상을 이용하여 분리하는 방법을 말하며 이때의 투과현상은 막과 친화성이 좋은 특정기체분자가 압력차를 Driving Force로 하여 막의 표면에 용해 되고 이어서 막 내부에서 농도구배에 의한 확산이 일어나고 다른 면에서 탈착 되어지는 원리이다

막 분리법은 심냉법에서와 같이 상변환 공정이 필요 없어 에너지가 적게 들고 또한 PSA 법에서와 같은 단속된 cycle이 필요없이 연속적으로 분리가 가능하며 시스템이 간단 하다. 구성설비로는 송풍기, 막 및 Module, 감압Pump (또는 Compressor)만 있으면 충분하므로 단순 소형화가 가능 하다.

1831년 J.V.Mitchell이 기체의 종류에 따라 막을 투과하는 속도가 차이가 난다 라는 사실을 발견하여 보고한 것이 막에 의한 기체 분리 가능성에 대한 계기가 되었다. 그후 1866년 T.Graham 이 고무막을 가지고 기체분리 현상은 막표면에서의 용해, 농도차이에 의한 내부 확산, 저농도측에서의 확산, 탈착 과정에 의한다는 이론을 제안하여 막 기체분리의 기본 이론을 성립시켰다.

1950년대에 들어서야 본격적인 개발이 시도 되어 실용상품이 시판되기 시작하였는데 1970년 Du Pont에서 폴리에스터 증공사막을 개발하여 혼합기체로부터 수소와 헬륨을 분리 하였다.

이후 1977년 Monsanto에서 Polysulfone 증공사막에 Dimethylsiloxane을 Coating한 복합증공사막으로 수소분리용 Prism Separator를 개발하여 1979년 시판을 개시 하였다. 1980년대의 Oil Shock를 계기로 특히 석유 수입국인 일본에서는 연소시의 에너지 절감 목적으로 산소부화막을 개발 시도 하게 되었다. 같은해 "산소부화막 연소기술 연구조합"이 결성 되어 7개사가 참여하면서 5개년 계획으로 30억엔이 투입(국가보조 2/3)되어 고효율 연소시스템을 위한 산소부화막 공업화 연구가 시작되었다.

1985년 Dow에서 polyolefine계 증공사막으로 된 Generon을 개발하여 질소부화 (98-99%), 산소부화 (35%) 공기를 제조 하였다.

이와 같이 막에 의한 기체 분리 연구는 100년이상으로 거슬러 올라 갈 수 있지만 실용화 되기 시작한 것은 불과 10여년전 정도 이다. 특히 대형 연소시스템에서 에너지 절감 효과에 기대 되었던 산소부화막은 원유 가격이 떨어지면서 경제성을 잃게 되었으나 호흡질환 치료용에 관련된 주택 자가치료용 (住宅自家治療用)기구로서 착실히 개발 되어 졌다. 최근에는 일본에서의 "산소Can" 붐에 의한 피로회복용도가 대두되어 소형화, 경량화, 저Cost 제품이 개발 되고 있다.

한편, 질소부화막은 Dow 의 Generon, Monsanto의 Prism이 유럽 및 미국을 중심으로 방폭용 및 CA용으로 실용화 되었다. 수소분리막은 수소가 다른 기체보다 작기 때문에 용이하게 분리가 가능하므로 화학공업용으로 빨리 실용화가 진전 되었으며 이산화탄소 분리막은 미국에서 석유체취 시 지하에 주입한 이산화탄소 기체를 회수 하기 위하여 개발 되었다.

최근에는 막분리법과 경쟁되는 기술인 PSA 에 대한 기술개발 속도가 늦기 때문에 막분리법 사용이 증가되어 지고 있으며 이에 따라 분리막의 고성능화 및 저가의 장치 개발 요구도도 증대 되어 지고 있는 추세 이다.

표 1.1 기체분리 방법의 비교

	Cryogenic separation	Pressure swing adsorption (PSA)	Membrane separation
Principle	Liquefaction/Distillation (boiling points differences)	Adsorption and desorption by adsorbent	Selective permeation by membrane
Technical atage	Traditional, Mature	Innovation stage	Development stage
Equipment scal	Large-scale (a few thousands Nm ³ /H or more)	Medium-small-scale (1000~1Nm ³ /H)	Small-scale Super-small-scale (1000~1Nm ³ /H)
Kinds of gas	O ₂ , N ₂ , Ar, Kr, Xe, etc.	O ₂ , N ₂ , H ₂ , CO ₂ , etc.	O ₂ , N ₂ , H ₂ , CO ₂ , etc.
Gas conc. (O ₂ conc.)	High-purity (99% or more)	Medium-purity (90~95%)	Low-purity (25~40%)
Products form	Liquid, Gas	Gas	Gas
Electric power consumption rate	0.04~0.08KWH/Nm ³ (30% O ₂)	0.05~0.15KWH/Nm ³ (30% O ₂)	0.06~0.12KWH/Nm ³ (30% O ₂)
Law restriction (in Japan)	Object of high pressure gas control law	Free	Free
Others features	Mass production, Liquid /Cooling function	Pressurized gas Batch process Unmanned operation Adsorbent life : 10 years or more Bulb operation sound	Safety on low pressure, low purity Simple continuity process Simple equipment, easy operation Unmanned operation Membrane life : unknown Clean (no dust, no bacillus)
Application (O ₂)	Welding, Fusion, Iron manufacture, Pulp bleaching	Electric furnace for steel Waste water treatment Fermentation Medical, Refreshment	Medical, Refreshment Combustion

표1.2 막분리법 개발 History

년도	개발자 및 회사	개발 내용
1831	J.V. Mitchell	o 기체종류에 따라 막 투과하는 속도차이 현상 발견
1866	T.Graham	o 막분리 기본 이론 제시
1950	S.Weller & W.A Steiner	o Ethylcellulose 평막으로 37.6%의 산소부화공기 제조
1954	K.Kammermeyer	o Ethylcellulose보다 투과계수가 500배 큰 Silicon막 사용 제시
1965	S.A.Stern Du Pont	o 25 μ m Teflon 막으로 3단 투과하여 천연가스에서 He 농축 o 혼합기체에서 H ₂ , He 분리 가능한 막에 대한 특허 출원
1970	Du Pont	o Permasep 상업화
1972	UCC 帝人	o RO용 CA막으로 천연가스에서 He 분리 o PET 증공사막으로 실험실 폐He가스에서 He 회수하는 장치 개발
1976	GE	o Silicon-PC 공중합체를 수면전개법으로 0.015 μ m의 초박막 제조법 개발
1977	Oxygen Enrichment Monsanto	o GE 기술을 도입하여 의료용 산소부화장치 시판 o Prism Separator 개발 '79년 시판, '80년 가동 개시
1979		o 일본내 고분자응용기술연구조합이 발족되어 고성능산소부화막 연구 시작
1981		o 일본大阪Gas, 松下電産, 松下技研 3사 공동으로 Silicone계 산소부화막으로 산소부화 연소시스템 개발 o 일본내 '산소부화막 연소기술 연구조합' 결성
1982	帝人	o 주택자가치료용 막식산소농축기 개발
1985	Monsanto DOW	o Prism 전세계에 90기 설치 o Generon 공기분리막 개발
1986	松下技研 Kuraray	o 공업용 산소부화막 unit 시판 o Polysulfone증공사막내부에 Silicone coating한 산소부화장치 개발
1987	東洋紡績	o CA 증공사막에 의한 질소부화막 개발
1988	松下技研 Monsanto	o PMSP 과 Silicon 공중합체 복합막 개발 o Prism Alpha 100대 판매
1989	宇部 帝人 Permea	o 방향족 Polyimide 증공사막으로 99.999 %의 수소분리에 성공 o 자가치료용 산소농축기 15만대 판매, 50억엔 매출 달성 o 막식극소형 질소분리기 Prism Alpha Cabinet 시판 개시

2. 酸素富化膜의 응용

2-1. 산소부화막의 원리

산소부화막이란 문자 그대로 분리막에 의해 공기(산소21%, 질소 79%)로부터 질소 보다 산소를 더 많이 선택적으로 투과시켜 산소가 많은 공기를 얻는 것을 말한다. 산소와 질소는 원자번호 및 두 기체의 분자경(Van der Waals diameter) 이 서로 비슷하므로 분자경이 적은 수소보다 분리하기가 어렵다.

표 2.1 수소, 산소, 질소분자의 특성비교

항목	H ₂	O ₂	N ₂
원자번호	1	8	7
분자량	2	16	14
분자크기(A)	2.34	2.9	3.1
비점 (k)	20.4	90.2	77.3
중발열 (KJ/mol)	0.9	6.82	5.58

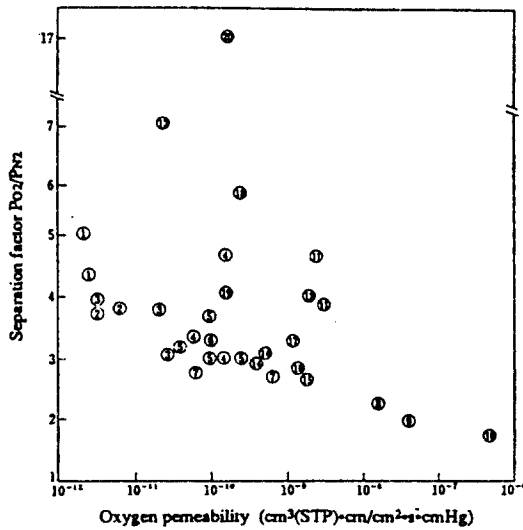
비다공질막에 대한 용해 및 확산 과정을 통해 산소를 분리하는데 용해 와 확산은 분리막 소재와 기체(산소, 질소)간의 물질적 정수(Material Constant)와 관계가 있다. 일반적으로 용해도계수(S)는 기체의 비점과 관계가 있으며 확산계수(D)는 분리막 소재내로 기체의 이동이 얼마나 쉽게 일어나는가를 나타내므로 정성적으로 기체의 분자가 적으면 적을 수록 확산은 쉽게 일어난다. 확산은 실질적으로 투과계수 $P(P=D \times S)$ 로 표시되는데 투과계수가 클수록 좋다 이때 투과계수는 기체분리막 소재의 결정화도(Crystallinity)와 극성도(Polarity)와 관계가 있는데 결정화도 및 극성도가 클수록 투과계수는 적어 지게 된다. 결정화도가 크다면 소재의 분자배열에 의해 기체가 확산.투과 될 수 있는 분자간격이 좁아지게 되며, 극성도가 클수록 분자간격이 강해져서 분자운동이 억제되고 이에 따라 확산.투과될 수있는 분자간격이 적어지게 된다. 따라서 결정화도와 극성도가 적은 소재가 기체분리막에 유용하다.

2-2. 산소부화막용 소재

산소와 질소를 비교하면 산소가 질소보다 화학적으로 활성이며 분자경이 적고 분자량이 크므로 산소가 보다 막 투과에 용이하게 된다. 따라서 산소, 질소를 분리하기 위해서는 산소투과성이 큰 소재가 막으로 사용 된다. 표 에서와 같이 Polydimethylsilicone 은 산소에 대해 큰 투과계수를 보이는데 이는 화학구조적으로 원자간 거리(Interatomic Distance)가 비교적 크며 또한 결합축(Bonding Axis)주위의 회전장애(Rotational Hinderance)가 적어 main chain의 굴곡성이 좋기 때문이다 그리고 Tg 가 130℃ 로 비교적 낮아 분자간격이 큰 고분자 이다

C - C 1.54 Å
 C - O 1.42 Å
 Si - C 1.83 Å
 Si - O 1.65 Å

그림 2.1에서와 같이 산소부화막용 소재로서는 산소 투과계수나 분리계수가 모두 큰 편이 좋은데 그림 2.1 오른쪽 상단에 위치한 고분자가 해당되며 Poly(4-methyl pentene-1), Polyphenyleneoxide 등이 이 부류에 속한다. 이러한 기본적 특성이외 실용적으로는 박막형성성(용해성, 제막성, 기계적강도) 및 내구성 등이 중요한 요구 특성이 된다.



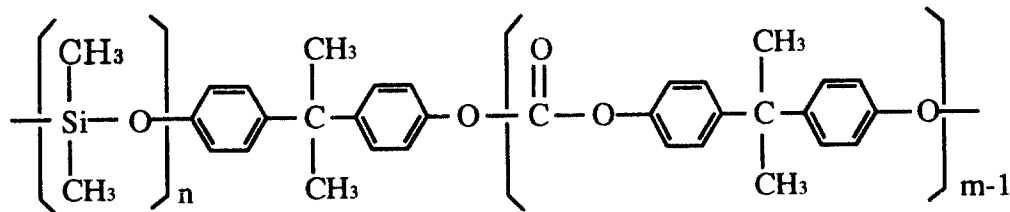
- (1) Polyethylene terephthalate (2) Nylon 6 (3) Polyvinyl chloride (4) Polycarbonate (5) Polyethylene
 (6) Polypropylene. (7) Cellulose acetate (8) Polydimethyl siloxane — polycarbonate
 (9) Polydimethyl siloxane (silicone rubber) (10) Poly [1-(trimethyl silyl)-1-propyne]
 (11) Poly (4-methylpenten-1) (12) Poly phenylene oxide (13) Polyvinyl acetate (14) Teflon FEP
 (15) Natural rubber (16) Polybutadiene (17) Ethyl cellulose (18) Polystyrene (19) Butyl rubber
 (20) Nitrocellulose

그림 2.1 각종 고분자의 산소투과계수 및 분리계수

2-3. 대표적인 산소부화막용 고분자

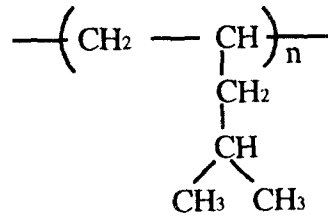
A. Polydimethylsiloxane-Polycarbonate (PDMS-PC) 공중합체

- o PDMS 는 산소투과성이 우수하나 강도가 낮고 박막형성에 어려움이 있어 타성분과 공중합체를 형성하여 산소투과성이 다소 떨어지더라도 기계적 강도를 보강하고 제막성을 좋게하기 위한 방법이 시도 되고 있다.
- o 1976년 GE 에서 PC와 공중합 시켜 150Å의 박막을 제조 하였다.

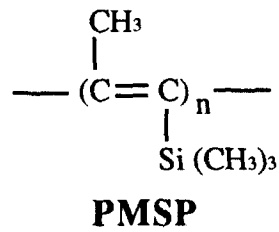
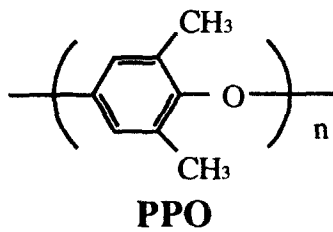


B. Poly(4-methyl penten-1)

o Polyolefine계의 일종으로 밀도가 0.903(g/cm³)으로 열가소성수지중 제일 적은 편에 속하고 일반적인 고분자와 달리 결정상에서의 밀도(0.828)가 비결정상에서의 밀도(0.838)보다 적은 특성을 가지고 있다 또한 T_g가 40℃ 근처로 실온에 가깝고 각종 용제에 쉽게 용해 되므로 LB법, Coating방법으로 기체투과성이 좋은 박막을 제조할 수 있다.



C. 이외에 Polyphenyloxide (PPO) 및 Poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne) (PMSP) 등이 사용되고 있다.



2-4. 산소부화막 개발 및 사업화 현황

막이 형태가 평막 또는 증공사가 주류를 이루기 때문에 섬유 Maker 가 중심으로 개발되어 왔으며 막소재에 관련된 화학회사도 참여하고 있다. 최근에는 경영다각화 목적으로 철강회사들도 참여하고 있다.

표 2.2 산소부화막 및 Module 주요 제조회사

제조회사명	막형태, 소재	Module형태	산소부화성능	상품명	용도
Asahi Glass	평막(LB 법) Nylon부직포/ PET다공질막/ 불소계 분리층	Plate & Frame형 (평막 22매)	40 %	Hisep	의료용
宇部興産	증공사막 Polyimide	증공사형 (가압식)	35 % 50 NI/min	UBE Gas Separation	
Kuraray	증공사막 Polysulfone다공막/ Silicone	증공사형	28 % 100 Nm3/hr		
三洋化成	평막(LB법) Polysulfone다공막/ PMSP계	Plate & Frame형 (감압식)	40% 10.6 Nm3/hr	SpiraGas	Bio 호흡용
帝人	평막(LB법) Polysulfone다공막/ P(4MP)	Plate & Frame형	40 % 2-8 NL/min	Mild Sanso	의료용
	증공사막 coating	증공사형	40 % 3 L/min	휴대형농축기	의료, 건강
Toyobo	증공사막	증공사형 (가압식)	30-40 %	Hollosep	건강 질소
Toray	평막	Plate & Frame형	30 %		호흡용 공업용
日東電工	증공사막	증공사형	28 % 7 L/min	Oing	
松下電産	평막(LB법) PP다공질막/ Silicone가교중합체	Plate & Frame형	27-35 % 21 Nm3/min	Pana O2	공업용
Dow Chemical /Generon	Polyolefine계 증공사막	증공사형 (가압식)	- 35 %	Generon	
General Electric	평막 PC다공질막/ PC-PDMS공중합체	Plate & Frame형			
Oxygen Enrichment	평막 PC다공질막/ PC-PDMS공중합체	Plate & Frame형	40 %	Oxygen Enricher	
UOP Fluid System	평막	Plate &Frame형	40 %	Spiragas	동제련용 Bio

2-5. 산소부화막 및 장치의 용도

1) 일반연소용 (Boiler 용)

산소가 부화된 공기를 연소시 사용하면 다음과 같은 에너지 절감 효과가 있다

- 연소에 기여하지 않으며 열을 뺏어가는 질소가 상대적으로 적어지므로 화염온도(化炎溫度)가 상승 되고 피가열물과의 온도차가 커지므로 전열속도가 향상 된다 -> 승온속도 향상
- 배기 가스량이 감소되어 결과적으로 폐열손실량이 감소 된다. 이에 따라 연료에너지(석유, 천연가스, 석탄등)의 소요량이 감소되는 잇점이 있다.

그림 2.2에서와 같이 산소농도 22-30 %정도만 부화되어도 순수 산소에 의한 고농도가 필요없이 화염온도 상승 효과가 나타 나며 이는 현재 개발된 산소부화막에 의한 부화농도(22-40%)에 적합하다. 또한 그림 2.3과 같이 산소부화공기 사용시, 공기혼합비 $m=1.5$ 로 연소시 30%부화된 산소부화공기를 연소하면 폐가스 방출량은 약 40% 정도 감소되며 공기비율 1.0 까지 감소시키면 50% 정도로 감소 시킬 수 있다. 이와 같은 에너지 절감 효과 이외에 폐가스처리장치의 소형화 및 이로 인한 폐가스처리설비의 여유분을 설비 증설시 사용할 수 있는 장점이 있다.

최근의 지구환경 문제와 관련되어 폐가스에 의한 유황분이 섞인 산성비, CO₂ 가스에 의한 온난화 현상등 때문에 보다 유황분이 적고 탄소분이 적은 상질의 석유, 천연가스등의 청정에너지 사용이 권장 된다면 원료가격이 상승 되어 지고, 또한 폐가스문제가 대두 되면서 산소부화공기에 의한 에너지 절감효과 이외에, 폐가스 방출량 절감에 의한 폐가스 처리 효율화 제고등으로 산소부화막 사용에 대한 경제적 효과가 나타날 수 있다.

그리고 기술적으로 막 및 부화장치 (특히 진공펌프)의 개선으로 전력 단위비가 감소되면 Boiler용으로 시장성이 증대될 수 있다.

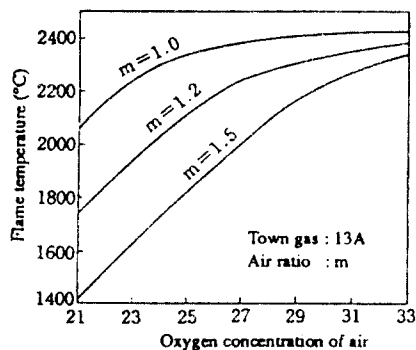


표 2.2 산소부화연시의 이론 단열화염온도 변화

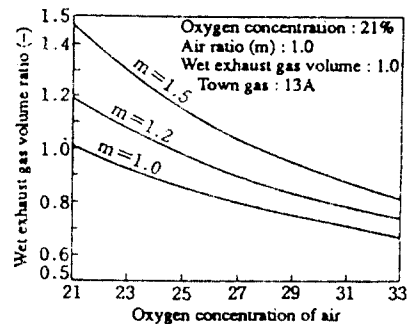


표 2.3 산소농도와 폐가스 용량비의 관계

2) 특수 연소용

○ 철강제조용

철강은 제조과정중 용광로에서 얻어진 용선(溶銑, molten steel)을 평로(平爐), 전로(轉爐), 전기로(電氣爐) 등에서 산소를 사용하여 제조 되는데 이때 전로 및 평로에 산소부화막에 의하여 35 % 정도 부화된 공기를 사용한다.

○ 동제련(銅製鍊)용

동의 제련 방법은 용광로제련, 반사로제련, 자용로(自溶爐)제련, 연속제련 등이 있는데 동광석을 산화될 때 까지 고온가열 시켜 동을 분리 한다. 이때 가열을 위해 다량의 중유(重油)가 사용 되는데 에너지 절감을 위해 1978년 일본 Furakawa 광업에서 산소부화공기 사용에 대한 검토를 하여 표 2.3 과 같은 실적을 보였다.

표 2.3 산소부화공기에 의한 동제련 조업 실적

	21% O ₂ Air 1978	95% O ₂ 1980	41% O ₂ 1981
Autogenous furnace throughput (t/d)	440	400	550
Air blasting volume (Nm ³ /h)	22,000	2,340	9,600
Oxygen concentration (%)	21	95	42
Content ratio (%)	48	56	60
Heavy oil using volume (l/t-concentrate)	65	2.5	10
SO ₂ in exhaust gas (%)	11.5	83	33
O ₂ in exhaust gas (%)	1.0	2.5	1.5
Flue cinder ratio (%)	8.8		5.2
Black copper production (t/m)	2,800	3,500	3,500
Sulfuric acid production (t/m)	7,500	8,640	9,800
Electric power consumption ratio(%)	100	128	128
Heavy oil consumption ratio (%)	100	33	35

○ Ceramic 고온소성로(高溫燒成爐)용

Fine ceramic 등 소량다품종의 특수제품을 소성하는 경우 보통 Batch식 소성로를 사용 한다 이때 1700-1800℃ 정도의 고온을 얻기 위해 고가의 부탄가스를 사용하여 공기연소 한다 따라서 산소부화공기를 사용하면 승온속도 향상에 의한 소요시간 단축 및 가동시간의 증대, 고온도화, 연료 가스 절감등의 효과가 있다.

1981년 일본에서 산소부화막을 이용한 Batch식 고온소성로 시스템을 이용하여 연소 실험한 결과 산소농도가 26% 부화된 공기를 연소시 25%의 에너지 절감 및 18%의 조업시간 단축 효과를 보였다.

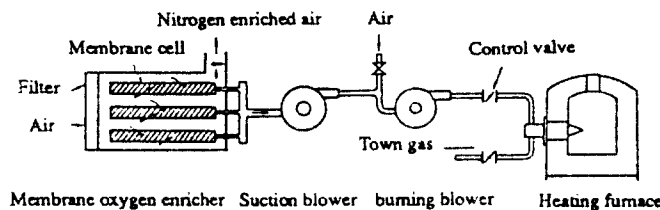


그림 2.4 소성로에서의 산소부화연소시스템

o 도시쓰레기의 열분해 (재의 재연소, 용융고화)

도시 쓰레기 처리 수단의 일환으로 공기에 의한 연소를 실시하는데 이때 소각로에서 발생되는 다량의 재를 처리 하기 위한 매립지의 부족 및 재에 의한 2차 오염등의 발생 문제 등으로 재의 감소 및 고정화 기술이 중요하게 되었다. 이를 해결하기 위한 대책으로 산소부화공기를 주입시켜 재에 남아 있는 탄소분을 재연소 시켜 부피를 줄이는 방법과 1700℃ 정도에서 재와 금속분을 용융고화 시켜 부피를 줄이는 방법이 시도 되고 있다 또한 도시 쓰레기를 열분해 시켜 일산화탄소, 메탄가스등의 연료가스화 하여 자원으로 회수하는데 이때 산소부화공기를 사용 하면 고온도에서 빠른 시간내에 열분해가 가능 하다

3) 호흡용 (Respiratory Uses)

평상시 우리는 공기 (산소농도 21%)에 대하여 무감각 하게 느끼면서 호흡을 하지만 증병으로 인한 호흡 곤란이나 격렬한 운동후 또는 고지대에서의 숨가쁜 호흡, 힘든일 후의 심호흡등 산소의 필요성을 느낄때도 있다. 이와 같이 산소는 호흡용도로서 중요시 되어 왔으며 특히 의료계에서는 산소를 치료의 일환으로 사용하고 있다. 그리고 최근에는 운동후의 피로회복 및 기분을 새롭게 하기 위한 Refresh용도로도 사용 되고 있다.

o 호흡의 기본 이론

일상적으로 생활 하는 지표 에서의 대기는 1기압(=760 torr(mmHg))이며 이중 산소가 21% 함유되어 있으므로 대기중의 산소분압은 $760 \text{ torr} \times 0.21 = 160 \text{ torr}$ 가 된다. 그러나 고지대에서는 동일한 21%의 산소농도라도 표고에 따라 기압이 낮아지므로 산소분압 역시 저하된다. 예를 들어 에베레스트산 정상에서는 200 torr (정상에서의 기압) $\times 0.21 = 42 \text{ torr}$ 가 되어, 의학적으로 위험한 영역이 되므로 산소의 공급이 필요하다 또한 호흡에 의해 폐에 흡수된 공기(산소)는 폐포(肺胞, Alveolus)의 혈액에 용해되어 체내 조직에서 소비 되는데 이때 산소분압의 변화는 그림 2.5와 같다

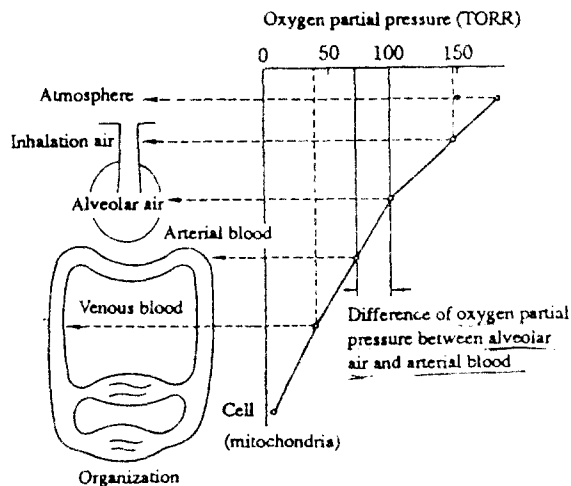


그림 2.5 체내에서의 산소분압의 변화

숨을 들이 쉴때 흡기(Inhalation Air)내에 함유되어 있는 160torr의 산소분압은 기도내에서 가온, 가슴되면서 수증기 분압의 영향으로 150torr 정도로 감소 되어 폐포에 도달되고 산소가 혈액에 용해 되면서 110torr정도로 낮아 지게 된다 인체내에는 직경이 0.3 mm 정도의 폐포가 약 3억개 있으며 총면적은 약 80m²이 된다 산소는 이 폐포막 사이를 확산 하면서 동맥혈액중에 70-100 torr

정도로 용해 되어 적혈구의 헤모글로빈으로 전위 되고 혈관에 의해 체내의 각 조직으로 이송되어 소비된후 정맥혈액내에 약 40torr정도 함유된 상태로 폐포로 다시 돌아오게 된다. 이때 말단조직세포내의 Mitochondria 에서는 수torr정도로 까지 낮아지는 것으로 알려져 있다. 전체 헤모글로빈중 산소와 결합된 형태로 존재하는 헤모글로빈의 %를 산소포화도 S_{O_2} 라 하는데 혈액중 산소분압과의 관계를 그림 2.6에 나타낸 바와 같이 $P_{O_2}=60\text{torr}$, $S_{O_2}=90\%$ 일때 호흡부전 이라 한다.

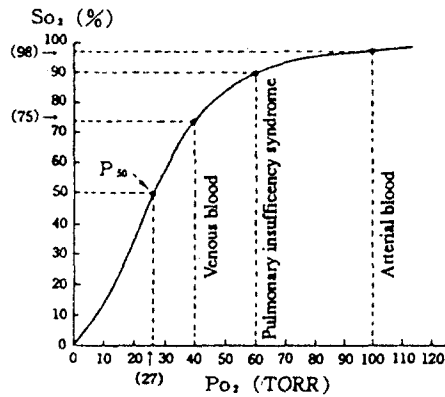


그림 2.6 산소, 헤모글로빈의 용해곡선

결핵 또는 폐의 일부를 절단하여 폐포의 수가 감소 되거나 폐포의 기능이 감퇴된 호흡기 질환자들이 호흡 곤란으로 인해 동맥혈액중 산소분압이 50-60 torr정도로 낮아지게 되면 생명이 위태롭게 되는데 이때 40%정도의 산소부화공기를 공급하면 산소분압은

$$760 \text{ torr} \times 0.4 = 304 \text{ torr} \text{ 로 높아지게 되어}$$

폐포막을 사이에 두고 혈액중의 산소분압과의 차이가 크게 되어 혈액중으로 확산 용해되는 산소량이 증가 하게 된다.

○ 호흡기질환자의 자택치료요법

산소치료법은 유용한 의료 치료법으로 사용 되어져 왔다. 소규모인 경우에는 산소 bomb 를 사용하고 대규모인 경우 산소 Tank를 배관으로 연결하여 사용하고 있다. 이러한 산소치료법은 응급처치등 일시적으로 사용하는 방법 외에 항상 산소호흡이 필요한 만성호흡기질환자가 있는데 산소흡입을 위한 장기간의 입원 필요성등의 문제점이 있어 자택에서 항시 산소를 흡입할 수 있는 장치가 개발 사용 되고 있다.

자택산소요법 환자수는 '90년 현재 미국80만명, 일본에 약2만명 정도로 추산되며 미국에서는 1980년 부터 일본에서는 1985년 부터 보험적용을 받고 있다.

○ 막형산소농축기(膜型酸素濃縮機) 제품

- 帝人에서 1982년 Mild Sanso To-40 개발
- 일본에서의 산소부화막 실용화의 대표적인 사례
- 평막 복합막, Plate & Frame Module Type, 감압식 운전

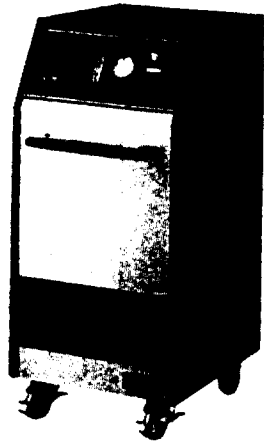
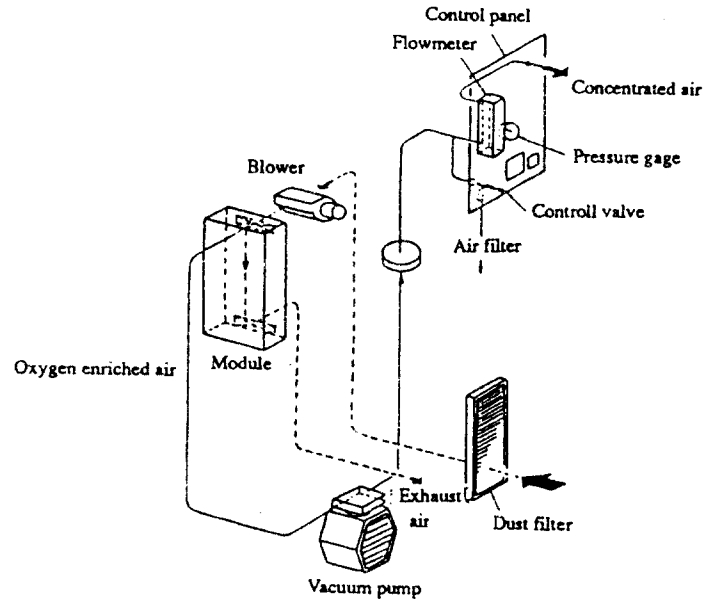


그림 2.7 막형산소농축기 To-40 및 구성도



4) 피로회복용 (疲勞回復用 Refresment Uses)

최근 일본에서는 운동후 육체적 피로의 회복 및 정신적 피로의 회복용으로 산소를 이용 하고 있는데 1987년 피로회복용 “산소 Can”이 상품화 되어 연간 100만 can 정도의 매상을 나타내었다. 그러나 Can 은 불과 수 리터 정도의 산소를 단시간 내에 써버리게 되며 가격이 수백 에서 천엔 정도 이므로 매일 1 can씩 사용 한다면 연간 30만엔 정도의 비용이 소요 되어 산소를 가정에서의 전력비 보다 싸게 얻을 수 있는 소형 막식 산소농축기가 개발 사용 되고 있다. 건강한 사람이 산소를 흡입 하는 경우 운동 능력의 향상, 피로 회복 시간의 단축 및 식별능력 향상등의 효과를 가져올 수 있다.

o 피로회복용 산소부화막장치 개발 현황

1) 字部 : Oxy Fresh

- 1989sus 미국 A/G Technology 사의 산소부화막 Module을 이용
- 산소 35 - 40% 부화 가능
- 전화 수화기형태의 산소흡입노즐을 이용하여 향료가 포함된 산소부화공기의 흡입 및 음악을 동시에 들을 수 있는 특징이 있다.

2) 大同酸素 : Super Fresh

- 1989년 발매, 5 L/min 의 소형 및 27 L/min 대형 2가지 상품
- 사우나용으로 주문생산

3) 日東電工 : Oing

- 1989년 발매, 중공사막Module 의 가압식 운전
- 28 %×7 L/min

4) 日本산소 : Oxy Up

- 체감음향장치 Body Sonic에 30% × 20L/min 막식산소농축기를 조합한 Oxy Sound System 개발

5) Bio용

호기성균에 의한 미생물의 발효 배양시 산소분위기 하에서 호기성균은 발효 활동이 활성화 되므로 산소부화막을 이용한 부화장치를 사용 가능 하며 Glutamic acid의 제조, 빵 효모의 발효 및 식초 제조시에도 사용 되고 있다.

6) 생선수송용 (生鮮 輸送用)

산지에서 잡은 생선(活魚)의 신선도를 유지 하여 고가의 제품으로 판매하기 위해 수송시 산소부화 장치를 사용 하는데 운송용 수조에 계속적으로 산소를 공급하기 위해 산소부화막을 이용 하며 또한 밀봉된 수송용기의 통기성을 확보 하기 위해 기체투과성막을 사용 한다.

3. 窒素富化膜의 응용

예전에는 산소 제조가 주목적으로 공기를 분리하여 부산물로 질소를 제조 하였으나 최근에는 화학 및 전자산업용으로 다량의 질소가 이용 되어지면서 산소 보다는 질소 제조가 주목적으로 공기를 분리하게 되었다. 한편 질소 Tank Rolly 나 Bombs에 의한 질소 공급 보다는 사용 현장에서 소형질소발생 장치를 사용 하는 것이 편리하며, 선박에서 방폭용 Inert gas로서 소형질소발생 장치를 사용 하는등 질소부화막 및 장치가 개발 실용화 되고 있다.

3-1. 질소부화막 운전시스템

산소와 질소간의 물성차에 의해 투과성 차이가 나며 용도에 따라 운전방법이 차이가 나므로 질소부화막에 적합한 운전 방법이 필요하다. 즉 분자량은 산소가 큰 반면에 분자경은 산소가 적으므로 산소가 막에 대한 투과성은 우수하며 또한 산소의 용도는 연소 또는 호흡용으로 사용 되므로 산소부화공기를 얻기 위해 고압이 필요하지 않다. 그러므로 산소부화막의 운전 방법은 막 표면에 다량의 신선한 공기를 송풍시키고 반대면에서 감압하는 감압운전 방법을 사용하여 운전동력을 보다 적게 하는 방법을 사용 한다. 그리고 산소부화막 Module은 막 면적이 크고 고투과성이 필요하므로 평막을 중심으로 개발 되고 있다.

한편 질소부화공기는 그림 3.1과 같이 산소가 막을 투과하고 잔류된 질소를 사용 하고 질소의 용도는 주로 방폭 및 Sealing등에 이용 되므로 적정한 압력 및 95%이상으로 농축된 질소가 필요 하게 된다. 따라서 막에 수기압의 가압공기를 공급할 수 있는 가압 운전방법이 적절 하다. 이에 따라 질소부화막 Module은 내압성과 고분리성이 요구되므로 중공사막 Module 형태가 보다 유리 하다.

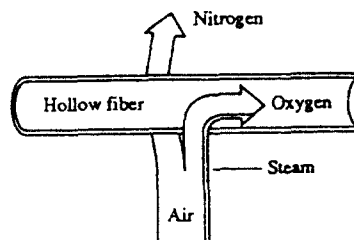


그림 3.1 막에 의한 질소분리

일반적으로 증공사막은 평막에 비해 기체 투과량이 적다. 또한 산소투과량 (Q_{O_2})와 산소질소분리계수 α (Q_{O_2}/Q_{N_2})는 역비례 하므로 α 가 높은 증공사막의 경우 산소 투과량 Q_{O_2} 가 평막에 비해 1/10 정도가 되는 단점이 있으나 질소부화막 Module에는 가압식 운전 방법을 사용하므로 막표면과 반대의 내면사이의 압력차가 커지게 되어 다음식에 의해 산소투과량이 증가 하게 된다.

$$Q = \frac{P(p_1-p_2)}{L} \cdot A \cdot t$$

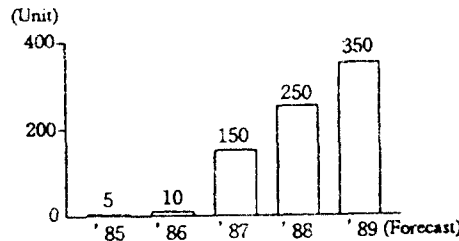
Q : 투과량 (cm³ (STP))
 P : 투과계수 (cm³(STP)cm/cm³.sec.cmHg)
 p₁ : 공급측 분압 (cmHg, p₁>p₂)
 p₂ : 투과측 분압 (cmHg)
 L : 막 두께 (cm)
 A : 막 면적 (cm²)
 t : 시간 (sec)

예를 들어 평막을 압력비 0.4의 감압방식으로 운전하면 막 내외표면의 압력차는 0.6 기압이 되나 9기압(9 기압)의 가압법으로 운전하면 압력차가 9기압이 되므로 감압법 보다 15배 이상의 압력차를 나타내게 된다 따라서 단위시간당 산소투과량이 많게 되고 이에 따라 막 표면에 잔류하는 질소량도 증가 된다.

3-2 질소부화막의 개발 동향

그림 3.2의 질소부화막의 판매 동향에서 보는 바와 같이 1987년 이후 급속히 증가하였으며 표 3.1에서와 같이 미국의 Dow Chem사 와 Monsanto사가 주요 제조 회사 이다

그림 3.2 질소부화막 년도별 판매현황(세계)



Maker	Products name	On sale	Co-operation company	The total gross sales number (presumption) ^{*)}
Dow Chem./ Generon Systems	"GENERON"	1985	Joint management between Osaka Sanso K. K. and BOC	50 sets
Monsanto/Permea	"Prism" Alpha	1986	Mitsubishui Kakoki Kaisha, Ltd.	400
Union Carbide/ Industrial Gases	Nitro Gen	1987		10
Du Pont		1987	Air Liquid	10
Air Products	"SEPREX"	1987	SEPREX purchase	10
Toyobo Co., Ltd.	"HOLLOSEP"	(1987)		(Hollow fiber module)
	NITROGEN SUPPLY SYSTEM NS10	1989		(Equipment)
Ube Industries, Ltd.		1989	A/G Technology	(Equipment)

표 3.1 질소부화막 장치 제조 업체

- o Dow Chem /Generon System : GENERON
 - 1985 판매 개시
Polyolefine계 중공사막을 사용 하여 가압 공기를 중공사막 표면에 공급하여서 산소, 이산화탄소, 수증기등을 투과 시키고 중공사막 외측으로 건조된 질소부화공기를 제조
 - 1988년 질소부화전용 GENERON HP Module 개발

- o Monsanto/Permea : PRISM SEPARATOR
 - 1979년 기체분리막 Prism Separator를 제조하여 수소분리를 중심으로 이산화탄소제거, 헬륨 분리 등에 사용해 오다가 1983년 부터 질소분리에 적용을 시작 하였다.
 - Polysulfone 다공질 중공사막에 Silicon coating한 중공사복합막
 - 1986년 질소전용 분리막 시스템 Prism Alpha 개발

- o Union Carbide Industrial Gases (UCIG)
 - UCC Rinde때 부터 질소분리막을 자체 개발 추진 하다가 Innovative Membrane System사를 매입하여 막 제조 전문회사로 출범
 - 100-1,000 M³/hr 규모의 분리 Pilot 시스템 수주하여 제조 판매

- o 東洋紡績
 - 1987년 CA 중공사막의 외압형 Module의 HOLLOSEP 개발
 - 1989년 소형막식질소발생장치 Nitrogen Supply System NS 10 개발 판매
(95%×6 NL/min, 소비전력 0.4kw)

- o 宇部興産
 - 1989년 Ube Air Separation System사 설립

3-3. 질소부화막 및 장치의 용도

1) 방폭용

- o TANKERS

폭발성이 높은 LNG, 원유등을 장거리, 장시간 운반하는 수송차에는 안전상 Inert gas가 필요 하므로 보통 연소식 Inert gas 발생 장치를 탑재하여 사용하고 있는데 이 연소식 type은 유지 관리가 복잡하고 매연 등의 문제로 인해 막을 이용한 질소부화장치의 사용이 증가 되고 있다.

- o 화학공장

화학공장에서는 PSA 또는 질소 Bomb등 지상에 고정된 고순도질소발생 장치를 이용하는데 취급 화학물질에 따라 폭발 한계가 다르므로 고가의 고순도 질소가 필요하지 않을 경우 저가의 막식 질소부화공기 발생 장치를 사용 한다

2) 금속의 열처리용

대개의 금속은 특성을 개선 하기 위해 특수 기체조성 분위기하에서 열처리를 하는데 무산화처리 (Deoxidation Hardening)시 99.999 %이상의 고순도 질소를 사용 한다. 그러나, 공정 중 91% 정도의 질소를 이용하는 산질화(Nitriding)공정에 막식 질소부화장치를 적용할 수 있다.

3) CA (Controlled Atmosphere Storage) 식품저장용

청과물은 수확후에도 계속적으로 호흡작용을 하는데 이때 청과물의 신선도가 저하 된다 이를 방지 하기 위해 저온하의 Inert gas 분위기하에서 가수면 상태로 만들어 호흡작용을 억제하는 CA저장법이 실용화 되어 있다. CA저장조건은 청과물의 종류에 따라 다른데 기본적으로 산소농도를 수 % 이내로 감소 시키고 (질소농도는 90-94 %정도 증가 됨) 이산화탄소 농도는 수 %증가 시켜야 한다 이러한 CA저장용 inert gas를 제조하기 위해 종래에는 등유를 연소 시키거나 LP gas를 산화촉매무염연소 (酸化觸媒無炎燃燒 Oxidation Catalyst Smokless Combustion)시켜 산소를 감소 시키고 이산화탄소량을 증가 시키는 방법을 사용하고 있다.

표 3.2 각 청과물의 적정 보관 조건

Articles·Kind	Temp. (°C)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
Apple	0	5	3
Pear	0	4	3
Persimmon	0	8	2
Peach	0~2	7~9	3~5
Ume	0	3~5	2~3
Maron	0	6	3
Banana	12~14	5~10	5~10
Mandarin orange	3	0~2	10
Strawberry	0	5~10	10
Tomato	6~8	5~9	3~10
Spinach	0	10	10
Field pea	0	3	10

이 때 과량의 이산화탄소가 발생 되고 수증기량 조절등의 문제가 있으며 청과물의 신선대사를 촉진 하는 에틸렌가스의 발생 및 연료비, 안전성등 문제점이 많이 있다. 그러므로 이러한 문제점을 해결 할 수 있으며 CA용 요구 질소농도에 아주 적합한 막식질소부화장치를 사용 하고 있다. 1987년 Permea사에서 CA용 Prism Alpha를 60대 판매한 실적이 있다.

4) 식품의 가스 치환 포장용

식품 포장시 화학적 변질을 방지하기 위해 포장용기내의 공기를 Inert gas (주로 질소)로 치환 하여 장기간 보존 하는데 막식질소부화장치를 사용한다. 또한 맥주 및 와인을 장기간 보존하기 위해 Sealing용으로 질소부화장치를 사용 한다.

표 3.3 질소부화공기의 각종 응용 분야

Industries	Applications
Chemical Processing Paints & Coatings, Monomers, Polymers, Pharmaceuticals, Solvents, Fatty Acids	Blanketing, purging, product transfer, polymerization inhibition
Oil and Gas Refineries, Enhanced Oil Recovery, Offshore Platforms	Purging, blanketing, pressurization, instrument air, form stabilization
Metal Treating	Carburizing, hardening, sintering, annealing
Food Processing & Storage Edible Oils, Fruits, Nuts, Coffee Beverages, Snack Foods	Shelf life extension, sparging, mixing, pressure transfer, inerting
Electronics Integrated Circuits	Component storage, curing ovens, blow cleaning, drying
Transportation	Cargo blanketing, tire filling

4. 水素, 헬륨 分離膜의 응용

수소 및 헬륨은 각종 기체분자중 분자경이 제일 작고 막에 의한 분리가 비교적 용이하기 때문에 기체분리막중 가장 먼저 개발 되었다.

수소 및 헬륨은 풍선, 에드벌룬등 일상용도에서 부터 화학공업의 중요한 원료로 사용되고 있다. 수소의 제법은 물을 전기분해하여 사용하나 비용이 많이 소요되므로 화학공업용으로는 적열cokes나 천연가스를 수증기와 반응 시켜 생성된 수성가스를 수소와 CO₂로 분리하여 사용한다.

이외에 정유소에서 OFF-GAS, 수첨탈황장치 (Water Desulfurizers)의 purge gas, 암모니아 purge gas등에 사용 된다.

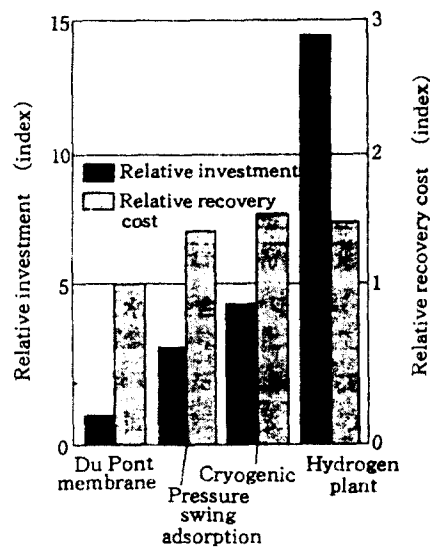


그림 4.1 수소분리기술의 경제성 비교

4-1. 개발동향

- o DU Pont : PERMASEP
 - 1970년 PET 중공사막으로 수소분리 Module Permasep 개발 (USP 3443002, 3492698)
 - 1986년 Polyamid 중공사막 개발하여 상업 Plant 건설
- o Monsanto : PRISM SEPARATOR
 - 1979년 세계 최초로 실용화
 - 암모니아 purge gas로 부터 수소의 분리등 다양한 용도로 시판 중
- o Separex : SEPAREX
 - Cellulose Acetate 평막을 이용한 수소분리막 개발, Spiral 형태 Module
 - 1985년 일본의 Cosmo Sekiyu Chiba 정유소에 설치하여 OFF-GAS 로부터 수소 분리. 재회수 한 후 나프타, LPG제조에 사용

표 4.1 수소분리막 개발 동향

Membrane material	Membrane type	Membrane property			Measurement temp. (°C)	Development stage	Maker
		Permeability coefficient K_{H_2}	Permeate Q_{H_2}	Separation factor $\alpha_{H_2/CO}$			
		[$cm^3 \cdot cm/cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$]	[$cm^3/cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$]				
	Hollow fiber, non-symmetric	1.2 ~ 2.7×10^{-3}		47~129	Room temp.	Pilot	Du pont
Silicone rubber/polysulfone	Hollow fiber, Composite membrane		(1×10^{-4})	(20~30)	Room temp.	Commercialized	Monsanto Co.
CA	SW type non-symmetric		2×10^{-4}	35~50	Room temp.	Test sale	Seperex
CA series	Hollow fiber, non-symmetric		1×10^{-4}	35~50	Room temp.	In development	Toyobo Co. Ltd.
Polyimide	Hollow fiber, non-symmetric		$4 \sim 8 \times 10^{-5}$	50~90	100	R & D	Ube Industries, Ltd.
Polysulfone/Polysulfone	Hollow fiber, Composite membrane		1×10^{-5}	40~80	100	"	Toyobo Co. Ltd.
Silane series/Teflon	Hollow fiber, Composite membrane		$1 \sim 2 \times 10^{-5}$	70~129	100	"	Sumitomo Electric Industries, Ltd.
Polyimide	Flat membrane, Porous membrane		5×10^{-2}	3	25	"	Ube Industries, Ltd.
Silica	Hollow fiber, Porous membrane		4×10^{-4}	3	400	"	Toyobo Co. Ltd.

5. 二酸化炭素(CO₂)分離膜의 응용

석유와 천연가스 자원이 풍부한 미국을 중심으로 석유채취시 주입된 CO₂ 가스의 회수, 고칼로리의 천연가스를 만들기 위해 천연가스중의 CO₂ 가스의 제거, 또는 합성가스 정제에 사용되는 암모니아, 수소 제조용으로 CO₂ 가스 분리 기술이 개발 되었다.

CO₂ 가스는 타 기체에 비해 분자가 커서 확산계수가 적으나 극성이 강한 고비점 물질이므로 용해도 계수가 커서 전체적으로 투과계수가 큰 물질이며 또한 분리계수도 커서 분리막에 쉽게 투과될 수 있다. 그러나 CO₂ 가스는 극성이 강하기 때문에 응축되기 쉬우므로 분리막에 흡착, 가소화 현상을 일으키기 쉽다.

5-1 EOR 용 (Enhance Oil Recovery)

원유 채취시 처음에는 가스 압력에 의해 원유가 분출되어 나오지만 시간이 경과되어 압력이 떨어지게 되면 원유가 분출되기 어려우므로 이때 물과 불활성가스를 주입하여 원유를 강제적으로 채취하는 방법을 EOR (강제회수)라 한다 이 때 사용되는 불활성 가스로는 공업적으로 싼가격으로 다량 제조가능한 질소 또는 CO₂ 등이 있는데 분리 회수가 용이한 CO₂ 가스를 많이 사용 한다. 1983년 Dow의 CO₂ 분리막을 이용한 시스템이 미국 West Texas 유전에서 최초로 설치 운영 되었다.

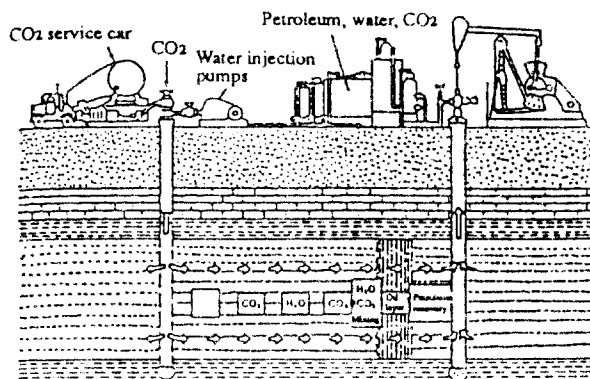


그림 5.1 EOR에서의 CO₂ 분리

5-2. Bio gas에서 Methane 과 CO₂ 분리

폐수를 미생물에 의해 발효분해 시켜 정화시킬때 나오는 메탄가스를 연료로 사용하기 위해 CO₂ 분리막을 이용하여 CO₂ 를 분리한다

5-3. Green House에서의 비료용

Green House 에서의 고급과실 및 채소류를 숙성 재배하기 위해 CO₂ 가스를 이요 하는데 식물이 물과 CO₂ 및 빛을 이용한 광합성에 의하여 전분(당)을 합성하면서 성장하는데 착안하여, 공기중에 존재하는 300 ppm정도의 CO₂ 가스를 1000 ppm 정도로 인위적으로 증가 시키면 식물 성장이 촉진 된다. 이를 위해 일반적으로 동유, LPG 등을 연소시켜 CO₂ 가스를 발생 시켜 사용 하는데 탄화수소, 에틸렌 가스등이 발생되어 식물재배에 악영향을 미치게 되며 작업중 중독현상을 일으키게 되는 문제점이 있다. 이러한 단점을 해결 위해 분리막을 이용하여 공기중의 CO₂ 가스를 제조하는 방법을 개발하고 있다.

6. 有機蒸氣分離膜의 응용(Organic Vapor Separation Membranes)

유기증기 (Hydrocarbon Vapor)는 정유공장, 석유화학 Plant등의 증류공정에서 다량 취급하는 물질이며 주로 냉각법, 흡습법으로 액화, 회수 하여 사용하고 있다. 그러나 석유를 원유저장 기지에서 저장 Tank 또는 Tank Rollies등에 이송할 때 유기증기가 증발되거나, 종이 필름등에 코팅되어 있는 용제들이 열풍 오븐에서 증발 되어 대기에 방출되므로 결과적으로 대기오염 및 열에너지의 손실을 가져오게 되는 문제점이 있어 가스분리막을 이용한 유기증기 회수장치를 개발 실용화 하고 있다.

유기증기의 분리는 공기와 혼합된 유기증기를 분리하게 되므로 분리막은 특히 질소에 대한 분리계수가 큰 것일 수록 좋다. 또한 유기증기는 분자가크므로 확산계수는 작지만 용해도 계수가 대단히 크기 때문에 막을 투과하기 쉽게 된다. 막 소재로서는 Polyimide가 내열성 및 내화학성이 좋으므로 많이 사용 된다.

6-1 가솔린의 회수

정유소에서 부터 이송시 발생 되는 15-50 % 농도의 가솔린 함유 공기로 부터 가솔린을 회수 하고 5% 이하의 농도로 하여 대기 중에 방출 한다 (그림 6.1참조)

日東電工에서 Polyimide 평막을 이용하여 가솔린 증기 회수용 장치를 개발 실용화 하였다.

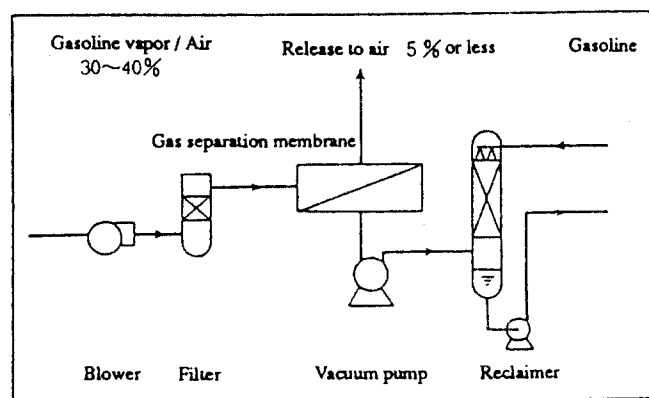


그림 6.1 기체분리막에 의한 가솔린 가스 회수 공정도

6-2. 열풍오븐에서의 유기용제 회수 및 열회수

종이 및 필름의 코팅용으로 유기용제가 다량 사용되는데 코팅후 열풍오븐에서 건조, 고정화시 열풍과 혼합된 유기용제증기가 증발되므로 오븐내에서 폭발을 방지 하기 위해 대기중에 방출 한다 이 때 대기오염 및 열에너지의 손실이 있게 된다 경제적으로 유기용제의 단순한 회수는 의미가 없으나 법적규제등에 의해 활성탄 또는 흡수제로 흡수처리 하고 있다. 이때 그림 6.2와 같은 가스분리막을 이용한 장치를 사용 하면 유기용제의 회수와 동시에 Vapor 농도를 감소 시킨 열풍을 재순환 사용 즉, 열에너지의 회수를 할 수 있는 가능성이 있으므로 실용화가 기대 되는 분야 이다.

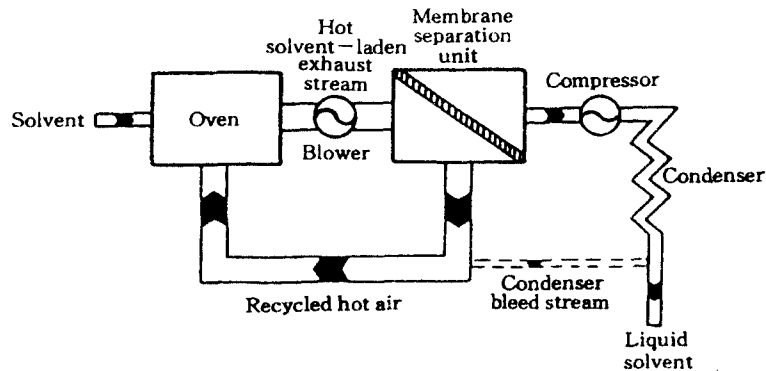


그림 6.2 용제 및 폐열 회수 시스템

7. 脫濕膜 (Dehumidification Membranes)의 응용

하절기 장마기간중 실내의 습도가 높을 때 공기중의 수분을 제거하기 위해 cooler나 제습기를 이용하며, 공장에서 compressor로 가압공기를 만들때 수분이 많이 섞여 있는 공기 때문에 다량의 물이 배출 되는 현상이 발생할 때가 있다. 또한 원격조정설비용 압공(壓空) 이나 로봇제조작업 압공 사용시 동절기에 압력배관내 수분이 결빙되어 이상현상이 발생 되기도 하는등 기체에서 수분을 탈습(除濕)시켜 충분히 건조된 공기를 사용할 필요성이 있다.

또한 최근에 전자, 반도체 산업에 이용되는 각종 고순도가스를 사용시 수분이 함유되어 있으면 품질 및 수율의 저하를 가져오므로 가스의 탈습(건조)이 필수적 이다

이와 같이 건조된 기체를 사용하기 위해 종래에는 수분제거법으로 냉각법, 흡착법, 흡수법등이 사용 되어 왔으나 장치 및 조작이 복잡하므로 간단하고 경제적인 기체분리막을 이용한 수분제거법 개발이 필요하게 되었다.

수증기는 극성이 큰 물질이기때문에 각종 고분자에 대해 용해도 계수가 크므로 투과계수가 높아지게 되어 공기 및 각종 유기증기에 비해 비교적 쉽게 분리 가능 하다.

막의 소재로는 유기증기등에 대한 내약품성, 내열성 등이 요구 되므로 Polyimide나 불소계 고분자 등이 사용 된다.

7-1. 탈습막의 개발동향

o Separex : SEPAREX

- CA 증공사막 SEPAREX를 사용 하여 해저유전 천연가스의 수분 제거용으로 사용
- 막 외측으로 천연가스를 공급하면 대부분의 수증기와 약간의 탄화수소가스는 막 내부로 투과되고 탈습된 천연가스만이 막표면에서 배출

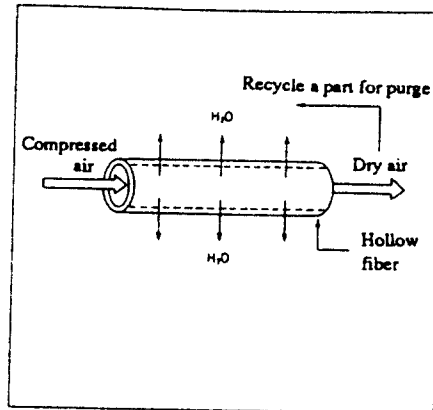
o 宇部 : UBE Membrane Dryer

- 압공 건조용 (그림 7.1) Polyimide 증공사막 Module
- 알콜, 케톤, 에스테르등의 유기증기의 탈습용으로도 사용

o Asahi Glass : SUNSEP

- 불소계 증공사막 제습용 Module
- 반도체 제조공정에서 사용 되는 극성가스의 제습용장치로 개발, 수ppm 까지 제습 가능

그림 7.1 기체분리막을 이용한 수분의 제거



8. 脫氣膜 (Deaeration Membranes)의 응용

액체내 용존되어 있는 기체를 분리막을 이용해 분리할 수 있는데 막 표면에 물을 공급하고 반대 내면에는 감압을 시켜 내외표면에서의 산소 분압차를 일으켜 물의 용존산소를 제거 한다
다공질막은 모든 기체가 기공을 통해 투과 가능 하므로 기체분리능이 없으나 소수성이 강한 다공질 막인 경우 액체 특히 표면장력이 큰 물은 기공을 통해 투과 되지 못하고 반면에 용존가스는 용이하게 투과되는 성질을 이용하여 탈기막을 제조 한다

8-1. Boiler 용수내의 용존산소 제거

일반적으로 20℃의 물에는 8 ppm정도의 산소가 용해 되어 있는데 Boiler 에서는 Scale 의 부착 및 배관 부식의 원인이 되므로 이를 방지하기 위해 용수에 대한 수질을 엄격히 관리할 필요가 있다. 특히 용존산소는 Boiler 압력 증가를 감소 시키는 원인이 되기도 한다.
보통의 용존산소 제거법에는 가스분압차를 이용하는 물리적 방법과 환원제를 사용하는 화학적 방법이 있다. 물리적 방법에는 물에 대한 산소의 용해도가 고온에서는 현저히 감소하는 성질을

이용한 가열식탈기법 과 물을 진공탈기탑에서 뿌려 주면서 탈기하는 진공탈기법이 있는데 대형의 장치가 필요하고 다량의 물을 처리 하는데 적절한 방법이다. 화학적 방법은 이황산소나 나히드라진등의 환원제를 투입하여 용존산소와 화학 반응을 일으켜 제거 한다 이러한 방법 모두 탈기장치의 보존이나 환원제를 계속적으로 적절히 투입하는 노력이 필요하므로 설비가 간단하고 장치 보전이 필요 없는 기체분리막을 이용한 장치가 사용 되고 있다.

8-2. 빌딩, 아파트 등의 수도수내 용존산소 제거

대규모 건물내의 수도관은 미관상 벽내부에 설치 하는데 10년 정도 사용 하고 나면 용존산소에 의하여 수도관이 산화부식 되어 적수(赤水)가 발생되므로 이를 교체 하기 위한 대공사를 하게 되는 문제가 있다 이 용존산소를 제거하기 위해 화학약품을 수도관내에 첨가할 수는 없으므로 저가로 간단하게 용존산소를 제거 할 수 있는 탈기막 장치를 사용할 수 있다.

8-3. 반도체 제조용 초순수의 탈기

반도체용 초순수의 비저항치를 증가시키는 용존산소의 제거가 필수적 이다.

8-4. 탈기막의 개발 동향

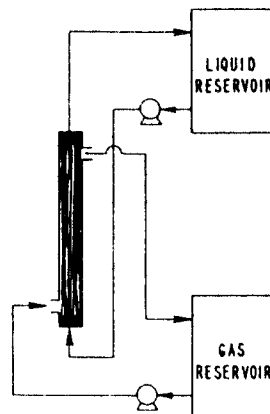
- 栗田工業 : 1987년 초순수제조 시스템용 증공사탈기장치 개발
기존의 탈기탑에 비해 1/10으로 소형화 되었고 40%의 에너지 절감 효과
- Elma : DEGASSER
 - 직경 1mm인 Silicon계 증공사막 내측으로 물을 공급하고 외측에서 감압하여 탈기
 - 1988년 수도관의 적수 방지용으로 개발

9. 給氣膜 (Aeration Membranes)의 응용

탈기막의 원리와는 반대로 기체분리막 사이의 기체 분압차에 의해 기체를 액체에 용해 시키는 데 사용 된다

기체투과도가 좋은 Silicon 막 한쪽에 순수산소를 공급하고 반대편에는 액체 예를 들어 혈액을 공급시키면 산소기체의 분압차에 의해 산소가 막을 투과하여 혈액내로 용해 되며 반대로 혈액중의 CO₂ 가스가 분압차에 의해 막의 기체쪽으로 투과 한다.

그림 9.1 급기막의 공정



9-1. 인공폐

폐수술(단기간) 또는 급성폐부전치료(장기간) 등으로 인해 혈액내로의 산소 공급 및 혈액중의 CO₂ 가스 제거 기능이 불가능 하게 될 때 보조 장치로 인공폐를 사용 한다

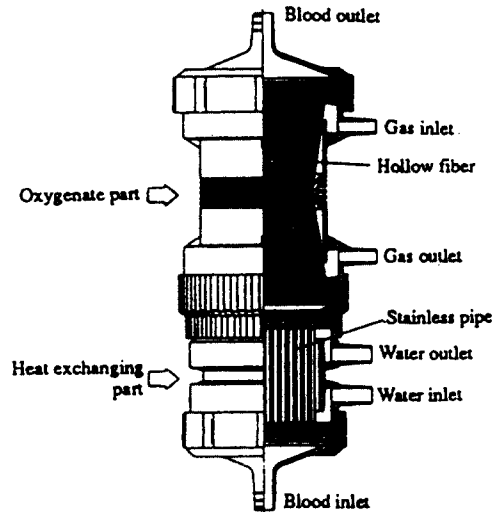


그림 9.2 막형 인공폐 (CAPIOX II)

9-2. 생선수조용 급기막

- 기체분리막이 장착된 용기내에 산소 발생제를 넣어 수조내 놓아 두면 기체분리막을 통해 산소가 수조내 물속으로 용해 되면서 생선의 신선도를 유지
- 생선을 밀봉하여 수송시 통기성을 확보 하기 위해 급기막을 사용
- 물로 가득찬 수송용기위에 급기막을 장착하여 수송시 물의 흔들림을 방지
- 산소부화막으로 직접산소를 용해 시킨다 (Artificial Gills)

10. 給濕膜, 加濕膜 (Humidifying Membranes)의 응용

기체분리막을 이용 하여 물을 수증기 상태로 공기중에 방출하는 방법 이다. 최근에 가장 많이 사용하는 가습 방법은 초음파식 또는 물을 침지시킨 부직포 Belt를 회전 시켜 송풍 시키는 증발식 (Cold Air Fan)이 있다 초음파 가습기를 사용시 수도수를 비산시 켤때 수도수에 함유 되어 있는 탄산칼슘등의 불순물이 흰가루상태로 가구에 부차 되거나 전자기기의 고장을 일으킬수 있으며 증발식인 경우 가습능력과 수명이 떨어져서 유지 보전에 어려움이 있다. 따라서 깨끗하고 간단하며 유지 보전이 필요 없는 가습장치 개발에 기체분리막을 이용할 수 있다.

막식 가습기의 작동원리는 소수성 다공질막의 한쪽에 수도수를 흘려 보내면서 반대편에서 Air Blown 시키면 물은 통과 되지 않으며 수증기만이 투과되어 가습된다. 기공 크기가 0.1-1 μm 정도의 소수성 다공질막을 사용하면 1 kg/cm² 정도의 내수압이 발생 된다.

1988년 三菱電氣사에서 부직포위에 Porous Teflon Membrane 투습가습막을 개발하여 냉난방용 공조기에 조립하여 동절기 가습용 장치를 제작 시판하였다.