

OBIGGS용 기체 분리막에서 오존이 미치는 영향

정 경 남* · 우 승 문** · 김 세 중** · 김 지 현** · 한 상 훈*** · 남 상 용*,**,†

*경상대학교 생산기술공학과, **경상대학교 나노신소재융합공학과, 공학연구원, *** (주)에어레인
(2018년 12월 20일 접수, 2018년 12월 26일 수정, 2018년 12월 27일 채택)

Effect of Ozone on Gas Separation Membranes for On-Board Inert Gas Generation System (OBIGGS)

Kyung Nam Jung*, Seung Moon Woo**, Se Jong Kim**, Ji Hyeon Kim**, Sang Hoon Han***, and Sang Yong Nam*,**,†

*Department of Production Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

**Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

***Airrane Co. Ltd, 151-5, Cheongju 28121, Korea

(Received December 20, 2018, Revised December 26, 2018, Accepted December 27, 2018)

요 약: OBIGGS에서는 대기 중의 미량의 오존이 고분자 분리막의 손상을 가져오기 때문에 전단에 오존 제거장치를 설치하여 분리막에 전해지는 기체에서 오존의 농도를 감소시켜 분리막의 손상을 막고 있다. 본 연구에서는 OBIGGS용 기체 분리막을 이용하여 오존 노출시간에 따른 인장강도와 기체투과특성을 평가하여 오존 노출환경과 투과특성의 관계를 확인하였다. 폴리이미드계와 폴리설폰계 두 종류의 중공사 분리막을 이용하였고, 6.37 cm²의 유효 막 면적을 가지는 중공사 모듈을 제조하여 사용하였다. 오존 챔버를 이용하여 오존의 농도를 2-3 ppm으로 유지하였으며, 챔버 내의 기체를 펌프를 이용하여 모듈 내로 지속적으로 공급하였으며, 오존 노출시간에 따라서 기체투과특성과 인장강도를 각각 평가하였다. 그 결과 폴리이미드계 중공사 분리막은 투과도에서 20%의 감소만 나타났을 뿐, 선택도와 인장강도에서 다른 큰 변화를 나타내지 않고 균일하게 유지되는 것을 확인하였다. 하지만 폴리설폰계 중공사 분리막을 사용하였을 때는 투과도가 80% 이상 감소하였고, 인장강도는 70% 이상 감소하는 결과를 나타내었다.

Abstract: In OBIGGS, a small amount of ozone in the atmosphere damages the polymer membrane. Therefore, the ozone removal device is installed at the front end to prevent the damage of the membrane by reducing the concentration of ozone in the gas delivered to the membrane. In this study, two hollow fiber membranes, PI and PSf, used to fabrication hollow fiber module with an effective membrane area of 6.37 cm² for gas separation in OBIGGS. The ozone concentration in the chamber was maintained at 2-3 ppm. The gas was continuously supplied into the module by using a pump. The gas permeation characteristics and the tensile strength were evaluated as a function of ozone exposure time. The PI-based hollow fiber membrane showed only 20% reduction in the transmittance, and remained its original uniformity without any significant changes. However, when PSf type hollow fiber membranes were used, the permeability decreased by more than 80% and the tensile strength decreased by more than 70%.

Keywords: Gas separation membrane, hollow fiber, ozone, gas permeance, selectivity

†Corresponding author(e-mail: walden@gnu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-6056-2318>)



Fig. 1. The reconstructed wreckage of Trans World Airlines (TWA) 800[4].

1. 서 론

최근 들어 고분자 분리막 기술은 여러 분야에서 주요한 요소로 많은 주목을 받고 있는 추세이다. 분리막은 농도, 압력, 전위차 등과 같은 추진력을 이용하여 물질의 투과속도를 조절하여 분리하는 방법이다. 고분자 분리막은 환경 친화적인 청정공정이며, 설비의 소형 및 운영이 단순하다는 점 등의 측면에서 많은 장점을 가지고 있어 다양한 분야에 상용화되고 있다. 고분자 분리막을 이용한 응용분야로는 수 처리용, 기체분리용, 에너지소재용 등으로 나누어지는데 그중, 최근 이산화탄소 저감기술, 바이오가스 정제와 불활성가스공급시스템 등의 기체분리막 개발이 활발히 이루어지고 있다[1-3].

OBIGGS (On Board Inert Gas Generation System)는 항공기와 선박 내의 연료탱크 내의 연료누수, 정전기, 낙뢰 등에 의한 폭발을 방지하기 위해 불활성기체를 연료탱크 내로 지속적으로 공급하는 장치를 일컫는다. 항공기에 OBIGGS가 설치된 것은 1996년 미국에서 항공기 폭발로 인해 많은 사상자를 낸 사고 후에 크게 부각되기 시작하였으며, 2015년부터는 미국을 운행하는 모든 항공기에 OBIGGS 설치를 의무화하였다[4-5]. Fig. 1은 사고 후 원인을 파악하기 위해 폭발 후 파편들을 모아 복원시킨 항공기 모습이다. 이 사건은 Trans World Airlines (TWA) 800편의 탱크 안에 있던 가연성 연료와 공기혼합으로 불꽃이 촉발되어 생긴 사고이며, OBIGGS의 필요성을 보여주는 안타까운 사건으로 기록되어있다.

불활성기체를 공급하기 위한 방법으로는 pressure swing adsorption (PSA)를 기반으로 한 공정이 있으나,

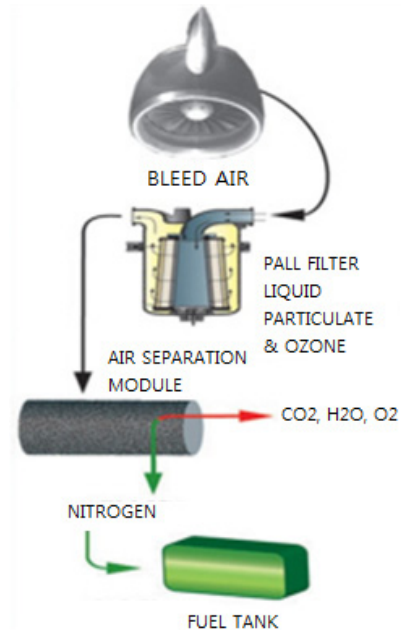


Fig. 2. Schematic representation of OBIGGS for aircraft[5].

이러한 공정들은 지상에서 고정된 형태로 고순도 질소를 생산하는 장치로 경제적, 환경적인 요인으로 인해 배제되고 있다[6,7]. 현재, OBIGGS용으로 대부분 기체분리막을 이용하고 있으며 불활성 가스 발생 장치의 핵심기술은 기체분리막 모듈 기술이다.

항공기 엔진의 공기의 온도는 최소 90°C 이상이고 내열성 소재는 막 내부로 공기를 집어넣기 전 열 교환기나 냉각기의 필요성을 없앨 수 있기 때문에 OBIGGS용으로 사용되는 고분자 분리막은 높은 내열성을 나타내야 한다. 또한 공기 중의 질소를 분리하는 시스템이기 때문에 공기 내 가장 많이 존재하는 산소에 대해서 우수한 투과도와 선택도를 나타내야 한다[8].

브라질의 Santos 연구팀은 상용화된 고분자 분리막의 오존 환경에 대한 영향을 알아보기 위해 poly(ether imide), poly(ether sulfone), poly(propylene) 중공사 분리막을 이용하여 고농도의 오존 환경에 노출하였을 때 분리막이 분해되는 것을 발표하였다[9]. Pall사의 OBIGGS 제품을 보면 기체분리막 모듈에 들어가는 기체를 전처리를 통해 오존 및 먼지 등을 제거하는 공정이 포함되어 있다[5]. 이는 분리막에 오존이 지속적으로 노출되었을 시, 분리막이 노후되는 것을 방지하기 위함이다. Fig. 2는 Pall사에서 판매하고 있는 OBIGGS 모듈의 구동 과정을 나타낸 것으로, 그림과 같이 OBIGGS는 연료 탱크 내에서 발생하는 뜨거운 공기 중의 질소를 분

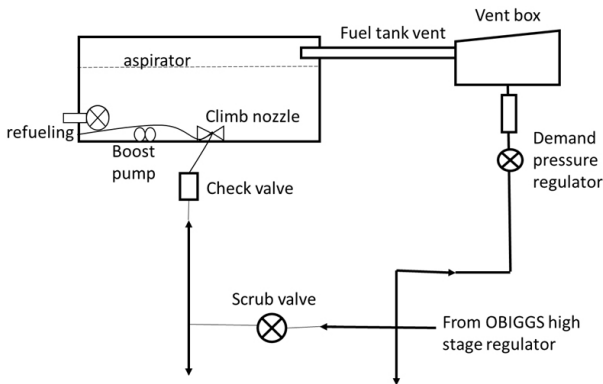


Fig. 3. OBIGGS inert gas distribution system[6].

리막을 통해 분리시킨 후, 그 질소를 연료 탱크의 빈 공간을 채워 연료 증기의 발생을 막고 폭발의 위험성을 낮추는 역할을 한다.

OBIGGS의 가스 분배 시스템은 Fig. 3과 같이 연료 탱크, 펌프, 환기 계통, 급유 및 배유 장치로 구성되어 있다. 연료는 독립된 좌우 주익 탱크에 저장되며, 주익 안쪽에는 집적 탱크(collector tank)가 위치하고 있다. 주익 탱크 안쪽에는 열팽창으로 인한 연료의 체적 증가를 흡수하고 환기를 가능케 하는 전체 용량 3%에 해당하는 공간이 있다. 연료 탱크의 환기는 고도에 따라 환기 밸브가 닫힌 상태에서 내부와 대기압의 압력 차이가 3 psi를 초과하게 되면 좌우 탱크내부의 환기밸브가 열려 날개 하부에 위치한 환기구를 통해 환기가 이루어진다.

본 연구에서는 폴리이미드계와 폴리설폰계 기체분리용 중공사 분리막을 사용하여 일정한 오존환경에서의 분리막을 노출시켜 분리막의 내구성 및 투과특성을 비교하여 진행되었다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용된 중공사 분리막은 폴리이미드계와 폴리설폰계 막을 사용하였고, 이는 (주)에어레인으로부터 제공 받아 사용하였다. 오존발생 시스템 (OZM-7000GN, 오존텍)은 세라믹 연면방전방식으로 오존을 발생시키고, 오존 농도를 2~3 ppm으로 유지하여 주었다.

2.2. 분리막 모듈 제조

(주)에어레인으로부터 제공받은 polyimide (PI)계와 polysulfone (PSf)계 중공사 분리막의 모폴로지는



Fig. 4. Hollow fiber membrane test modules (Lab. scale).

Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, philips XL30S FEG)를 이용하여 표면과 단면을 관찰하였다. SEM 분석을 위한 샘플은 건조된 중공사 분리막을 단면 구조가 무너지지 않도록 액체질소에 함침시켜 순간적으로 절단시켜 시료를 고정하여 사용하였다. SEM 분석 전에 샘플은 이온코팅기(JEOL JFC-1100E)를 이용하여 진공하에 300초 동안 8 mA로 금이온을 코팅하여 준비하였다[9].

OBIGGS에 사용되는 폴리이미드계와 폴리설폰계 중공사 분리막의 오존에 대한 내구성을 확인하기 위해서 Lab-scale의 모듈을 제조하였고, 이를 이용하여 투과실험을 진행하였다. 중공사 분리막의 유효길이는 14.5 cm, 유효 막 면적은 6.37 cm²의 테스트 모듈을 제조하였다(Fig. 4).

2.3. 시간에 따른 내 오존성 테스트

제조된 폴리이미드계와 폴리설폰계 중공사 분리막 모듈은 오존에 노출되는 시간에 따른 기체투과도와 인장강도를 확인하기 위해서 아래의 Fig. 5와 같이 장비를 구성하였다. 오존 발생 시스템과 오존 농도 조절 장치를 이용하여 챔버 내의 오존 농도를 2~3 ppm으로 유지하였고, 진공 펌프를 이용하여 오존 챔버 내의 오존을 1 bar의 압력으로 중공사 모듈로 공급하였다. 오존에 노출되는 시간에 따라 투과도의 변화를 알아보기 위해서 버블 유량계(bubble flow meter, Gilibrator2)를 사용하여 투과도를 측정하였다. 이 실험을 위해 사용된 기체(O₂, N₂)의 순도는 99.99% 이상이며, 투과도는 식 (1)과 같은 공식으로 구할 수 있다[11].

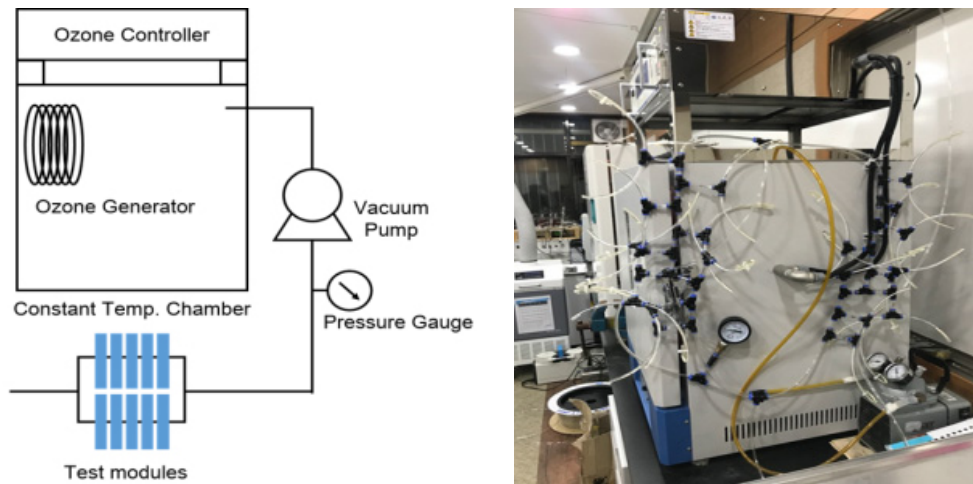


Fig. 5. Schematic diagram and picture of the ozone test apparatus.

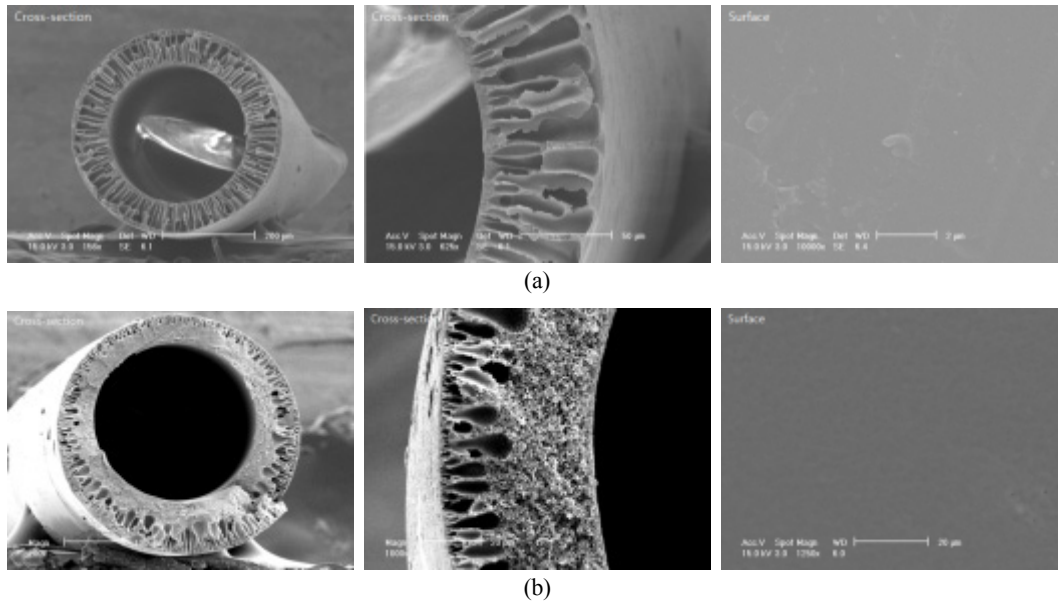


Fig. 6. Surface and cross-sectional SEM images of (a) PI and (b) PSf based hollow fiber membranes.

$$P = \frac{V_1 (cm^3)}{p (cmHg) \times A (cm^2) \times t (second)} \quad (1)$$

여기서, P는 투과도, V_1 는 투과된 부피, p는 압력, A는 유효막 면적, t는 투과시간을 나타낸다. 투과도 측정 전에 일정한 압력으로 30분 동안 기체들을 흘려주어 분리막 모듈의 안정화되는 시간을 주었다. 투과도는 Gas permeance Unit (GPU)로 기체투과단위를 나타낸 것으로 $1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$ 와 같다 [11]. 순수기체에 대한 이상선택도(α)는 순수기체의 투

과도 비로 결정되며 다음 식 (2)로 표현된다[13].

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j} \quad (2)$$

여기서 성분 i와 j는 O_2 , N_2 이다.

인장강도는 DMA (Dynamic mechanical analyzer, Q800)를 이용하여 측정하였으며, 측정 조건은 길이 2 cm, 20°C에서 200 %/min의 속도로 측정하였다.

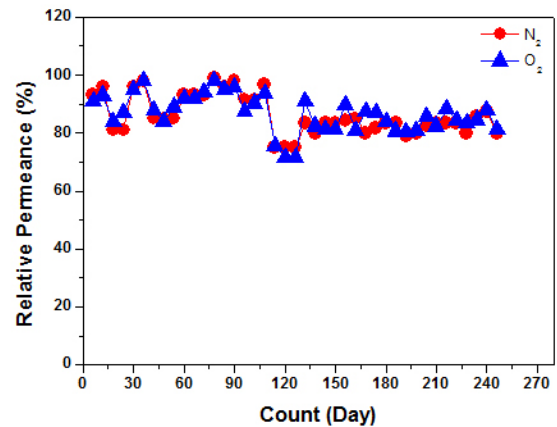
3. 결과 및 고찰

3.1. 분리막 모듈 제조

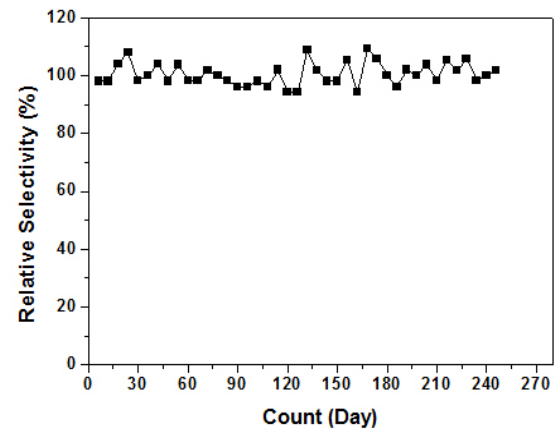
Fig. 6에는 (주)에어레인으로부터 제공받은 폴리이미드계와 폴리설펜계 중공사 분리막의 단면과 표면 모폴로지를 나타내었다. 폴리이미드계 중공사 분리막은 전체적으로 핑거 구조가 나타난 것을 확인할 수 있다. 폴리설펜계 중공사 분리막은 내부에는 스펀지 구조가 발달되었고, 외부에는 핑거 구조가 발달한 것을 확인할 수 있다. 고압을 견디는 기체분리막의 경우 우수한 내구성을 가져야 하며, 폴리이미드계 고분자는 우수한 기계적 물성을 가지고 있기 때문에 전체적으로 핑거 구조의 분리막을 가지고 있지만, 우수한 성능을 나타낼 것으로 예상된다. 하지만 폴리설펜계 고분자는 폴리이미드보다 상대적으로 낮은 기계적 물성을 가지고 있고 핑거 구조가 발달 할수록 분리막은 물성이 낮기 때문에 내부에는 스펀지 형태의 내부 기공구조를 만들어 기계적 강도를 향상 시켰다고 볼 수 있다[15]. 폴리이미드계와 폴리설펜계의 분리막 단면을 보게 되면 핑거 구조가 공통적으로 형성되어 있는데, 이는 기체 분리막의 투과도를 증가시키기 위해서 핑거 구조가 채택되었다고 사료된다.

3.2. 시간에 따른 오존환경의 영향

OBIGGS용 기체분리막으로 사용되기 위해서는 우수한 투과도와 분리성능 그리고 내구성과 오존에 대한 저항성이 필요하다. Parker사의 OBIGGS를 보게 되면 오존 변환기를 포함시켜 오존의 농도를 감소시키는 역할을 수행한다[16]. Fig. 4와 같이 제조된 중공사 분리막 모듈을 1 bar의 압력으로 2-3 ppm의 농도의 오존이 포함된 공기를 지속적으로 공급하여 주었으며, 폴리이미드계 중공사 분리막은 250일 동안 7일 간격으로 산소와 질소에 대한 투과도와 선택도를 확인하였다. 폴리이미드계 중공사 분리막의 오존 처리 전과 비교하여 산소와 질소에 대한 투과도와 선택도 결과를 Fig. 7에 그래프로 나타내었다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 투과도와 선택도의 관계는 trade-off를 따르고 있음을 알 수 있고, 시간이 지남에 따라서 투과도와 선택도가 일정하게 유지됨을 확인할 수 있었다. 초기 투과도 대비 약 20%가 떨어진 이유는 초기 성능 측정 대비 외부 공기의 급격한 온도저하로 인하여 투과도가 감소한 것으로 사료된다[17]. 이렇게 판단할 수 있는 근거로는 투과도는 저하



(a)



(b)

Fig. 7. Gas transport properties in terms of (a) single gas permeance and (b) ideal selectivity of PI hollow fiber membranes as a function of ozone exposure time.

되었지만, 선택도는 초기 성능 대비하여 일정하게 유지하고 있기 때문이다. 측정시간이 경과할수록 투과도의 변동이 점차 줄어들고 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 폴리설펜계 중공사 분리막은 150일 동안 투과도 측정을 실시하였다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 투과도와 선택도의 급격한 감소가 이루어지며 약 120일이 넘어가면 투과도가 초기투과도 대비 80% 이상이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 분리막의 모폴로지가 무너져서 투과도가 감소한다고 볼 수 있다. 투과도뿐만 아니라 선택도도 함께 감소하였는데, 선택도는 초기선택도 대비 60~50% 감소하였고, 이후 유지되는 것을 확인할 수 있다.

인장강도 결과를 보게 되면 기체투과특성과 유사한 경향을 나타내었다. Fig. 9는 폴리이미드계와 폴리설펜

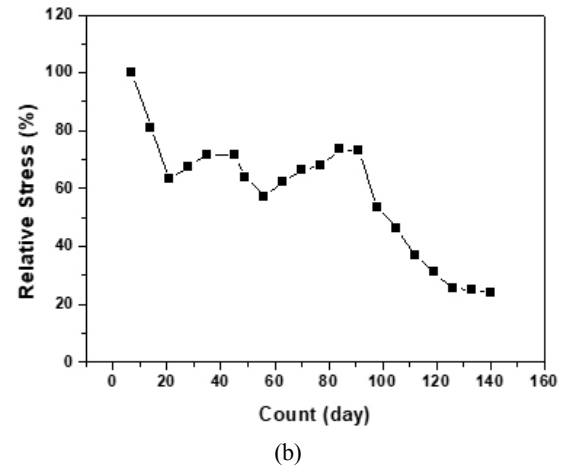
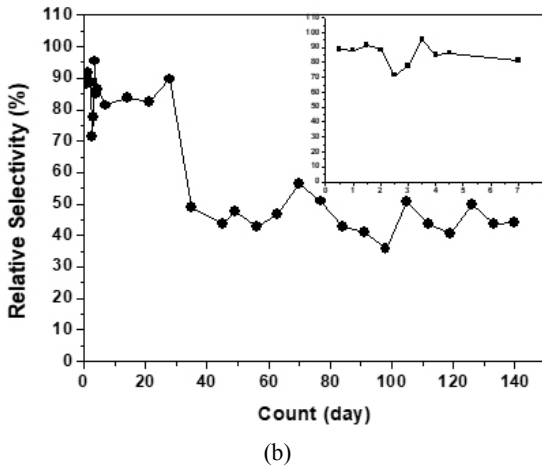
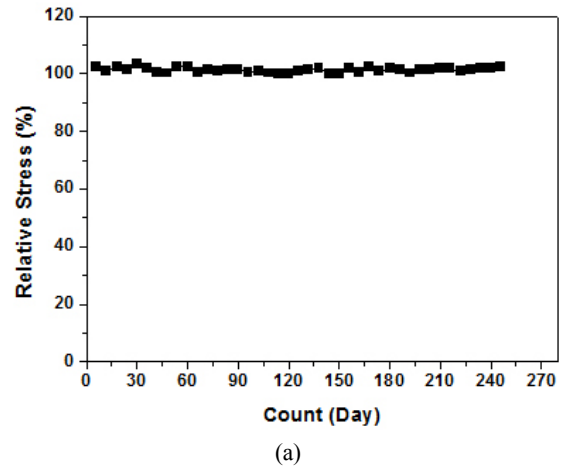
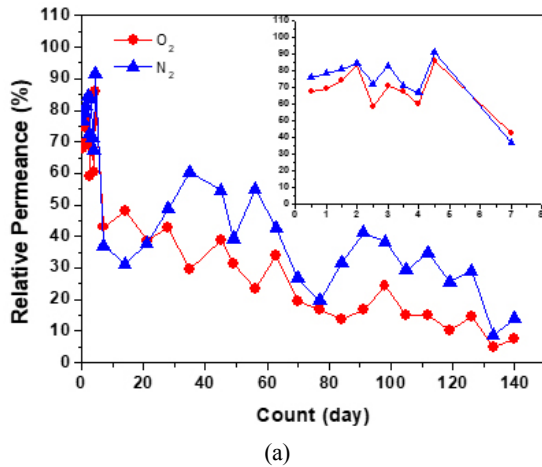


Fig. 8. (a) Single gas permeance and (b) ideal selectivity characteristics of polysulfone hollow fiber membranes as a function of ozone exposure time.

Fig. 9. Variation in relative stress of (a) PI and (b) poly-sulfone hollow fiber membranes as a function of ozone exposure time.

계 중공사 분리막을 오존환경에 방치한 후 인장강도를 측정 한 그래프이다. 먼저 폴리이미드계 중공사 분리막은 초기 값과 유사하게 유지되고 있는 것을 확인할 수 있으며, 이는 오존에 대해 큰 영향을 받지 않은 것으로 판단할 수 있다. 하지만, 폴리설폰계 중공사 분리막의 경우, 시간에 따라서 급격히 감소하는 경향을 나타내었고, 최종적으로는 초기 인장강도 값 대비 약 80% 감소한 것을 확인하였다. 즉, 폴리이미드계 중공사 분리막과 다르게 폴리설폰계 중공사 분리막은 오존환경에 노출되었을 때 급격한 성능저하를 가져온다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 L. A. Obvintseva¹⁸의 연구 결과를 통해 폴리설폰이 오존 분해에서 매우 활성을 띠기 때문인 것을 확인할 수 있었다. 폴리설폰 섬유를 오존으로 처리 후 모폴로지가 근본적으로 바뀌게 되며, 기존에 가

지던 섬유 구조는 완전히 손실되고 해면질 구조가 생성된다. 생성된 구조의 기공 크기는 1에서 10 μm 까지 다양하며 표면은 거칠고 크기가 수십에서 수백 nm 정도의 비 균일성을 가지게 된다. 폴리설폰의 산화 분해는 전체에 걸쳐서 발생하며 외부 층이 오존에 의해 영향을 받기 때문에, 섬유의 깊이로 점진적으로 전파되고 최종적으로 전체적으로 수반하게 된다. 이러한 이유는 오존처리 이후 에테르 결합의 끊어짐으로 인해 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ 및 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5$ 그룹을 함유하는 사슬 조각이 형성되기 때문이며, 헤테로 중합체에서 오존과의 반응이 주로 일어난다는 결론을 알 수 있었다. 폴리설폰은 높은 산화 상태의 황을 함유하기 때문에, 오존은 주로 중합체 사슬에 결합된 산소와 반응하여 에테르 결합의 끊어짐을 유도한다. 이러한 오존과 사슬 조각의 추가 반응

은 카르보닐기를 함유하는 고체 및 기체 산화생성물을 형성한다[18,19].

4. 결 론

본 연구에서는 OBIGGS용 기체분리막의 오존환경에서의 내구성 및 기체투과특성을 알아보기 위해 2~3 ppm의 오존 농도를 유지하여 폴리이미드계와 폴리설폰계 중공사 분리막에 노출시간 경과에 따라 실험을 진행하였으며 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 폴리이미드계 중공사 분리막은 250일 동안 투과도는 초기대비 20% 감소하였지만, 선택도와 인장강도는 일정하게 유지되는 것을 확인하였다.

2) 폴리설폰계 중공사 분리막은 일주일 만에 투과도가 60%까지 감소하는 것을 확인하였고 최종적으로 80% 이상 감소하였다. 선택도는 오존노출 20일 이후 급격히 감소한 후, 유지하는 것을 확인하였다. 인장강도의 경우에는 최종적으로 초기 대비 70% 감소하였다.

3) 폴리설폰의 에테르 결합은 오존에 대한 낮은 내성을 가지고 있으며, 이로 인해 오존 환경에 노출 되었을 때 비 균질한 스폰지 구조의 모폴로지를 형성하기 때문인 것을 알 수 있었다.

4) 폴리이미드계와 폴리설폰계 OBIGGS용 기체분리막에 대하여 분석한 결과 PI계 중공사 분리막의 경우, 오존에 더 우수한 저항성을 가지고 있었으며, 초기 성능과 비슷하게 유지되는 것을 확인하였다.

감 사

“본 연구는 지식경제부 WPM (World Premier Materials)사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.”

Reference

1. J. R. Li, Y. Ma, M. C. McCarthy, J. Sculleya, J. Yub, H. K. Jeong, P. B. Balbuena, and H. C. Zhou, “Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks”, *J. Membr. Sci.*, **325**, 1 (2008).
2. C. E. Powell and G. G. Qiao, “Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases”, *J. Membr. Sci.*, **314**, 123 (2008).
3. J. M. Lee, M. G. Lee, S. J. Kim, H. C. Koh, and S. Y. Nam, “Characterization of gas permeation properties of polyimide copolymer membranes”, *Membr. J.*, **25**, 223 (2015).
4. http://en.wikipedia.org/wiki/TWA_Flight_8000, December 13 (2018).
5. <https://shop.pall.com/us/en/aerospace/military-fixed-wing/ftis-protection-and-enhancement/obiggs-filter-zidgri78lh8>, December 13 (2018).
6. T. J. Howell, “BOEING MILITARY AIRPLANE COMPANY”, pp. 39-43, Aero propulsion laboratory (1987).
7. T. H. Kim, J. C. Jeong, J. M. Park, and C. H. Woo, “A numerical analysis of direct contact membrane distillation for hollow fiber membrane”, *Membr. J.*, **20**, 267 (2010).
8. D. Y. Oh, S. Y. Ha, J. M. Lee, H. J. Kim, and S. Y. Nam., “Development trend of gas separation membrane for OBIGGS.” *KIC News.*, **14**, 27 (2011).
9. F. R. A. Santos, C. P. Borges, and F. V. Fonseca, “Polymeric materials for membrane contactor devices applied to water treatment by ozonation”, *Materials Research*, **18**, 1015 (2015).
10. H. C. Koh, S. Y. Ha, and S. Y. Nam, “Preparation and properties of hollow fiber membrane for gas separation using CTA”, *Membr. J.*, **21**, 98 (2010).
11. Y. Yang, Z. K. Zhu, J. Yin, X. Y. Wang, and Z. E. Qi, “Preparation and properties of hybrids of organo soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods”, *Polymer*, **40**, 4407 (1999).
12. S. J. Kim, S. M. Woo, H. Y. Hwang, H. C. Koh, S. Y. Ha, H. S. Choi, and S. Y. Nam, “Preparation and properties of chlorine-resistance loose reverse osmosis hollow-fiber membrane”, *Membr. J.*, **20**, 304 (2010).
13. J. H. Ahn, W. J. Chung, I. Pinnau, and M. D. Guiver, “Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation”, *J. Membr.*

- Sci.*, **314**, 123 (2008).
14. E. H. Kim, C. Y. Park, and J. H. Kim, "Gas transport properties of soluble polyimides containing alicyclic dianhydride", *Membr. J.*, **24**, 100 (2014).
 15. S. Xiao, X. Feng, and R. Y. M. Huang, "Correlation synthetic 6FDA-ODA copolyimide membranes for gas separation and pervaporation: Correlation of separation properties with diamine monomers" *Polymer Engineering & Science*, **48**, 795 (2008).
 16. D. E. Smith, R. Sega, P. Yong, E. Chong, and R. France, "Fuel tank inerting system for civil aircraft", Colorado state university, fall (2014).
 17. H. J. Lee, M. W. Lee, H. Y. Lee, and S. H. Lee, "Separation and recovery of SF₆ gas from N₂/SF₆ gas mixtures by using a polymer hollow fiber membranes", *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **33**, 47 (2011).
 18. L. A. Obvintseva, M. P. Dmitrieva, A. I. Klimuk, A. D. Shepelev, N. V. Kozlova, N. V. Sadovskaya, Yu. A. Tomashpol'skii, and A. K. Avetisov, "Action of ozone on polysulfone-based microfibrinous filters", *Russ. J. Appl. Chem.*, **83**, 1069 (2010).
 19. L. A. Obvintseva, K. V. Zhernikov, I. P. Sukhareva, A. D. Shepelev, M. P. Dmitrieva, A. I. Klimuk, and A. K. Avetisov, "Interaction of ozone in low concentrations with microfibrinous polymeric filters", *Russ. J. Appl. Chem.*, **83**, 1545 (2010).