

기체분리막의 응용

오 상 열 · 최 기 석

코오롱 그룹 중앙연구소

Current Status of the Application of Gas Separation Membranes

Sang Yeol Oh and Kie Seok Choi

Kolon Group Central Research Institute

San 207-2, Mabuk-Ri, Guseong-Myun, Kyunggi-Do, 449-910, Korea

1. 서 론

일반적으로 화학공정에서 적절한 조성으로 혼합하여 기체를 사용할 때는 순수하게 정제된 기체가 2종 또는 그 이상이 혼합된 기체보다 유용하게 이용된다. 또한 화학적으로 민감한 제품을 제조시 증진 기체로서도 순수한 기체가 필수적으로 이용되는 등 최근 화학공정 기술의 발달에 따라 순수하게 분리 또는 정제된 각종 기체들이 제품 생산의 원료 및 공정상에서의 부원료로서 많이 이용되고 있어 기체 분리에 대한 필요성이 증가되고 있다[1].

예를 들어, 지구상의 생활을 떠받치고 있는 근원물질 중의 하나인 산소는 생명체의 생명 유지 및 자연계에서 일어나고 있는 모든 현상에 어떠한 형태로든 관여하고 있으며 공기 부피의 약 5분의 1을 차지하고 있어 거의 무진장에 가깝게 존재하고 있다. 이러한 산소를 공기에서 가려내기란 그리 쉽지는 않다. 일반적으로는 대규모의 공기를 액화하고 액체공기의 분류에 의해 얻을 수 있지만 이를 위해 소요되는 에너지는 막대한 것이며, 일정한 규모의 설비와 장소가 필요하다.

이렇게 산소와 같은 각종 유용한 기체를 좀 더 쉽게, 좀 더 적은 비용으로 가려내기 위하여 새로운 분리 기술이 개발되고 있는데, 최근의 에너지 절감 및 환경보전 등에 대한 사회적 분위기가 고조되면서 주

목받게 된 것이 막에 의한 분리방법이다.

일반적으로 고분자 막에 녹는, 녹기 쉬운 정도는 기체에 따라 다르고 막 속을 확산하는 기체의 속도는 각각의 기체에 따라 달라진다. 따라서, 필연적으로 기체의 고분자막에 대한 투과성은 각각의 기체에 의해 다르게 되어 선택성을 갖게 된다. 이러한 원리를 이용하여 각종 고분자 막소재가 개발되면서 막에 의해 분리된 각종 기체가 각종 산업에서 응용되어 있으며, 새로운 분리공정기술로 각광을 받고 있다.

본고에서는 고분자 막에 의해 기체를 분리하여 현재 각종 산업에 응용되고 있는 현황 및 향후 응용 가능성 있는 분야에 대한 개발 동향을 살펴 보고자 관련 자료들에서 발췌하여 정리하였다.

2. 기체 분리방법의 종류

2.1. 심냉법(Cryogenic Separation, 深冷分離法)

기체를 압축, 냉각, 액화시킨 후 boiling point 차이를 이용한 증류법으로 분리하는 방법을 말하며 기체 분리 기술 중 가장 오래된 기술이다.

1877년 Peetet가 액화 탄산가스를 냉매로 하여 압축산소를 최초로 액화시켰고 1895년 C. V. Rinde는 고압공기를 향류열교환기에서 냉각 후 자유펡창시켜 액화시키는데 성공하였다. 이후 1902년 G. Grande가 팽창기를 이용하여 공기를 액화시킴으로써 공업적

으로 연속적인 공기액화 생산기술의 기초를 만들었다. 이후 1910년 Linde Co.사에서 액화공기를 비점차에 의한 증류법으로 산소, 질소를 분리하는 복식정류탑(複式整流塔 Duplex Rectifying Tower)을 개발하고 1939년 kapitzar가 반동식팽창(反動式膨脹)터빈(Reaction Expansion Turbin)을 개발하여 현재의 공기분리를 위한 경제적 대량생산기술을 확립하였다 [2-3].

2. 2. 흡착법(Adsorption, 吸着法)

분리하고자 하는 기체를 흡착제에 흡착시키고 흡착되지 않은 잔류 기체는 다른 용기에 이송한 후 흡착된 기체를 온도차, 압력차 등을 이용하여 탈착시키면서 기체를 분리하는 방법을 흡착법이라 한다. 이때 탈착시 온도를 이용하는 것을 Thermal Swing Adso-

ption(TSA), 압력을 이용하여 탈착시키는 방법을 Pressure Swing Adsorption(PSA)이라 하는데 PSA법이 cycle time이 짧아 실용적으로 많이 사용되고 있다.

1950년대초 Esso Res. & Eng.사의 C. W. Skarstrom이 Heatless Air Drier을 개발하여 Silica, Alumina로 GC용 건조공기를 제조하여 PSA 기술의 기본 개념을 도입시켰다[4]. 1960년도 UCC사에서 수소정제 및 공기분리를 위한 대형 PSA 장치를 최초로 개발하여 수처리에서 사용되는 폭기산소 공급원으로 사용하는데 이때 Zeolite를 질소흡착제로 사용하여 농도 95% 정도의 산소를 제조할 수 있었다. 이 PSA법은 심냉법보다 장치가 간단하고 경제적인 면에서 유리하므로 중·소규모의 전기로 등 각종 화공산업 용도로 급속하게 적용되어졌다.

Table 1. 막분리법 개발 역사

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

2. 3. 막분리법 (Membrane Separation, 膜分離法)

특수하게 제작된 막의 한쪽 면으로 기체(여러 종류의 기체분자로 구성된 혼합기체)가 접촉되어 막 반대면의 압력이 저압상태로 될 때 혼합기체 중의 특정기체가 막을 투과하는 현상을 이용하여 분리하는 방법을 말하며 이때의 투과현상은 막과 친화성이 좋은 특정 기체분자가 압력차를 Driving Force로 하여 막의 표면에 용해되고 이어서 막 내부에서 농도구배에 의한 확산이 일어나고 다른 면에서 탈착되어지는 원리이다.

막분리법은 심냉법에서와 같이 상변환 공정이 필요 없어 에너지가 적게 들고 또한 PSA법에서와 같은 단속된 cycle이 필요없이 연속적으로 분리가 가능하며 시스템이 간단하다. 구성설비로는 송풍기, 막 및 Module, 감압 Pump(또는 Compressor)만 있으면 충분하므로 단순 소형화가 가능하다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 막분리법의 개발 역사 [2]를 살펴 보면 1831년 J. V. Mitchell[5]이 기체의 종류에 따라 막을 투과하는 속도가 차이가 난다라는 사실을 발견하여 보고한 것이 막에 의한 기체분리가

능성에 대한 계기가 되었다. 그후 1866년 T. Graham[6]이 고무막을 가지고 기체분리 현상은 막 표면에서의 용해, 농도 차이에 의한 내부확산, 저농도 측에서의 확산·탈착 과정에 의한다는 이론을 제안하여 막 기체분리의 기본이론을 성립시켰다.

1950년대에 들어와서야 본격적인 개발이 시도되어 실용상품이 시판되기 시작하였는데 1970년 Du Pont에서 폴리에스터 중공사막을 개발하여 혼합기체로부터 수소와 헬륨을 분리하였다[7].

이후 1977년 Monsanto에서 Polysulfone 중공사막에 Dimethylsiloxane을 Coating한 복합중공사막으로 수소분리용 Prism Separator를 개발[8]하여 1979년 시판을 개시하였다. 1980년대의 Oil Shock를 계기로 특히 석유수입국인 일본에서는 연소시의 에너지 절감 목적으로 산소부화막을 개발, 시도하게 되었다. 같은 해 “산소부화막 연소기술 연구조합”이 결성되어[9] 7개사가 참여하면서 5개년 계획으로 30억엔이 투입(국가보조 2/3)되어 고효율 연소시스템을 위한 산소부화막 공업화 연구가 시작되었다. 1985년 Dow에서 polyolefine계 중공사막으로 된 Generon을 개발하여

Table 2. 기체분리방법의 비교

	Cryogenic separation	Pressure swing adsorption(PSA)	Membrane separation
Principle	Liquefaction/Disstillation (boiling pints differences)	Adsorption and desorption by adsorbent	Selective permeation by membrane
Technical stage	Traditional, Mature	Innovation stage	Development stage
Equipment scale	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 Fermentaion Medical, Refreshment	Medical, Refreshment combustion

질소부화(98~99%), 산소부화(35%) 공기를 제조하였다.

이와 같이 막에 의한 기체분리 연구는 100년 이상으로 거슬러 올라갈 수 있지만 실용화되기 시작한 것은 불과 10여 년 전 정도이다. 특히 대형 연소시스템에서 에너지 절감효과에 기대되었던 산소부화막은 원유 가격이 떨어지면서 경제성을 잃게 되었으나 호흡질환 치료용에 관련된 주택자가치료용(住宅自家治療用)기구로서 착실히 개발되어졌다. 최근에는 일본에서의 "산소 Can" 붐에 의한 피로회복용도가 대두되어 소형화, 경량화, 저 Cost 제품이 개발되고 있다. 한편, 질소부화막은 Dow의 Generon, Monsanto의 Prism이 유럽 및 미국을 중심으로 방폭용 및 CA용으로 실용화되었다. 수소분리막은 수소가 다른 기체보다 작기 때문에 용이하게 분리가 가능하므로 화학공업용으로 빨리 실용화가 진전되었으며 이산화탄소 분리막은 미국에서 석유 채취시 지하에 주입한 이산화탄소 기체를 회수하기 위하여 개발되었다.

최근에는 막분리법과 경쟁되는 기술인 PSA에 대한 기술개발 속도가 늦기 때문에 막분리법 사용이 증가되어지고 있으며 이에 따라 분리막의 고성능화 및 저가의 장치 개발 요구도도 증대되어지고 있는 추세이다. Table 2에 각종 기체분리방법을 비교하여 나타내었다.

3. 산소부화막의 응용

3.1. 산소부화막의 원리 및 소재

산소부화막이란 분자 그대로 분리막에 의해 공기(산소 21%, 질소 79%)로부터 질소보다 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. 따라서 고분자막을 이용한 산소의 분리는 비다공질막에 대한 용해 및 확산과정을 통해 산소를 분리하는데 용해와 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 소재 내로 기체의 이동이 얼마나 쉽게 일어나는가를 나타내므로 정성적으로 기체의 분자가 적으면 적을수록 확산은 쉽게 일어난다.

확산은 실질적으로 투과계수 $P(P=D \times S)$ 로 표시

되는데 투과계수가 클수록 좋다. 이때 투과계수는 기체분리막 소재의 결정화도(Crystallinity)와 극성도(Polarity)와 관계가 있다[10]. 결정화도 및 극성도가 클수록 투과계수는 적어지게 된다. 결정화도가 크다면 소재의 분자배열에 의해 기체가 확산·투과될 수 있는 분자 간격이 좁아지게 되며, 극성도가 클수록 분자 간격이 강해져서 분자운동이 억제되고 이에 따라 확산·투과될 수 있는 분자 간격이 적어지게 된다. 따라서 결정화도와 극성도가 적은 소재가 기체분리막에 유용하다[11]. 그리고 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 사용된다. 예를 들어 Polydimethylsilicone(PDMS)은 화학구조적으로 원자간 거리(Interatomic Distance)가 비교적 크며 또한 결합축(Bonding Axis) 주위의 회전장애(Rotational Hindrance)가 적어 main chain의 굴곡성이 좋으며, 그리고 Tg가 130℃로 비교적 낮아 분자 간격이 큰 고분자이기 때문에 산소에 대해 큰 투과계수를 보인다. 이러한 기본적 특성 이외에 실용적으로는 박막형성성(용해성, 제막성, 기계적 강도) 및 내구성 등이 산소분리막을 제조하기 위한 중요한 요구 특성이 된다.

Polydimethylsiloxane(PDMS)는 산소투과성이 우수하나 강도가 낮고 박막 형성에 어려움이 있어 타성분과 공중합체를 형성하여 산소투과성이 다소 떨어지더라도 기계적 강도를 보강하고 제막성을 좋게 하기 위한 방법이 시도되고 있다[12]. 1976년 GE에서 PDMS를 Polycarbonate(PC)와 공중합시켜 150Å의 박막을 제조하였다. Polyolefine계의 일종으로 밀도가 0.03(g/cm³)으로 열가소성수지 중 제일 적은 편에 속하는 Poly(4-methylpenten-1)은 일반적인 고분자와 달리 결정상에서의 밀도(0.828)가 비결정상에서의 밀도(0.838)보다 적은 특성을 가지고 있다. 또한 Tg가 40℃ 근처로 실온에 가깝고 각종 용제에 쉽게 용해되므로 LB법, Coating방법으로 기체투과성이 좋은 박막을 제조하는데 이용되고 있다[13]. 이외에 Polyphenyloxide(PPO) 및 Poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne)(PMSP)[14] 등이 사용되고 있다.

3.2. 산소부화막의 응용

Table 3에 산소부화막 및 Module의 주요 제조회사를 나타내었듯이 막이 형태가 평막 또는 중공사가 주

Table 3. 산소부화막 및 Module 주요 제조회사

제조회사명	막형태, 소재	Module 형태	산소부화성능	상 품 명	용 도
Asahi Glass	평막(LB)법 Nylon부직표/ PET다공질막/ 불소계 분리층	Plate & Frame형 (평막 22장)	40%	Hisep	의료용
宇部興産	중공사막 Polyimide	중공사형 (가압식)	35% 50NI/min	UBE Gas Separation	
Kuraray	중공사막 Polysulfone다공막/ Silicone	중공사형	28% 100Nm ³ /hr		
三洋化成	평막(LB법) Polysulfone다공막/ PMSP계	Plate & Frame형 (감압식)	40% 10.6Nm ³ /hr	SpiraGas	Bio용 호흡용
帝 人	평막(LB법) Polysulfone다공막/ P(4MP)	Plate & Frame형	40% 2-8NL/min	Mild Sanso	의료용
	중공사막 coating	중공사형	40% 3ℓ/min	휴대형 농축기	의료, 건강
Toyobo	중공사막	중공사형 (가압식)	30~40%	Hollosep	건강, 질소
Toray	평막	Plat & Frame형	30%		호흡용, 공업용
日東電工	중공사막	중공사형	28% 7ℓ/min	Oing	
松下電産	평막(LB법) PP다공질막/ Silicone가교중합체	Plate & Frame형	27-35% 21Nm ³ /min	Pana O ₂	공업용
Dow Chemical/ Generon	Polyolefine계 중공사막	중공사형 (가압식)	-35%	Generon	
General Electric	평막 PC다공질막/ PC-PDMS공중합체	Plate & Frame형			
Oxygen Enrichment	평막 PC다공질막/ PC/PDMS공중합체	Plate & Frame형	40%	Oxygen Enrcher	
UOP Fluid System	평막	Plate & Frame형	40%	Spiragas	동계련용 Bio용

류를 이루기 때문에 섬유 Maker가 중심으로 개발되어왔으며 막소재에 관련된 화학회사 및 경영다각화 목적으로 철강회사들도 참여하고 있다.

3.2.1. 일반연소용(Boiler용)

산소가 부화된 공기를 연소시 사용하면 다음과 같은 에너지 절감효과가 있다.

- 연소에 기여하지 않으며 열을 뺏아가는 질소가 상대적으로 적어지므로 화염온도(火炎溫度)가 상승되고 피가열물과의 온도차가 커지므로 전열속도가 향상된다.

- 배기가스량이 감소되어 결과적으로 폐열손실량이 감소된다. 이에 따라 연료에너지(석유, 천연가스, 석탄 등)의 소요량이 감소되는 이점이 있다.

Fig. 1에서와 같이 산소농도 22~30% 정도만 부화되어도 순수 산소에 의한 고농도가 필요없이 화염온도 상승효과가 나타나며 이는 현재 개발된 산소부화막에 의한 부화농도(22~40%) 수준에 적합하다. 또한 Fig. 2와 같이 공기혼합비 $m=1.5$ 로 연소시 30% 부화된 산소부화공기를 연소시키면 폐가스 방출량은 약 40% 정도 감소되며 공기비를 1.0까지 감소시키면 50% 정도까지 감소시킬 수 있다. 이와 같은 에너지 절감효과 이외에 폐가스 처리장치의 소형화 및 이로 인한 폐가스 처리설비의 여유분을 설비 증설시 사용할 수 있는 장점이 있다.

최근의 지구환경 문제와 관련되어 폐가스에 의한 유황분이 섞인 산성비, CO₂가스에 의한 온난화 현상 때문에 보다 유황분이 적고 탄소분이 적은 상질의 석

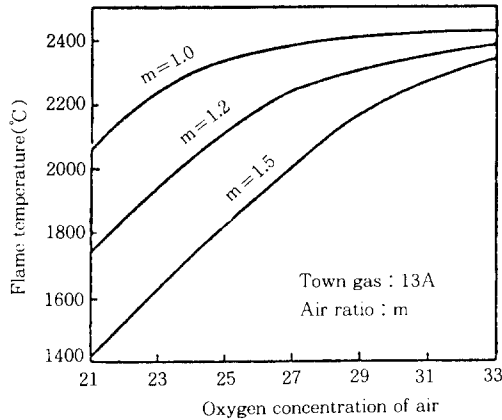


Fig. 1. 산소부화연소시의 이론 단열화염온도 변화

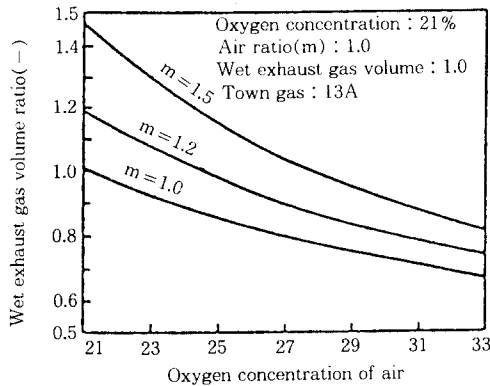


Fig. 2. 산소농도와 폐가스용량비의 관계

유, 천연가스 등의 청정에너지 사용이 권장된다면 원료가격이 상승되어져 산소부화공기에 의한 에너지 절감효과가 나타나고 또한 폐가스문제가 대두되면서 폐가스 방출량 절감을 위한 폐가스 처리 효율화 제고 등으로 산소부화막 사용에 대한 경제적 효과가 나타날 수 있으며 기술적으로 막 및 부화장치(특히 진공 펌프)의 개선으로 전력단위비가 감소되면 Boiler용으로서의 시장성이 증대될 수 있다.

3.2.2. 특수연소용

철강제조용[15]

철강은 제조공정 중 용광로에서 얻어진 용선(溶銑 molten steel)을 평로(平爐), 전로(轉爐), 전기로(電氣爐) 등에서 산소를 사용하여 제조되는데 이때 전로 및 평로에 산소부화막에 의하여 35% 정도 부화된

Table 4. 산소부화공기에 의한 동제련 조업실적

	21%O ₂ Air 1978	95%O ₂ 1980	1%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-concentrale)	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

공기를 이용할 수 있다.

동제련(銅製鍊)용

동의 제련방법은 용광로제련, 반사로제련, 자용로(自溶爐)제련, 연속제련 등이 있는데 동광석을 산화될 때까지 고온 가열시켜 동을 분리한다. 이때 가열을 위해 다량의 중유(重油)가 사용되는데 에너지 절감을 위해 1978년 일본 Furakawa광업에서 산소부화공기 사용에 대한 검토를 하여 Table 4와 같은 실적을 보였다[16].

Ceramic 고온소성로(高溫燒成爐)용

Fine ceramic 등 소량 다품종의 특수제품을 소성하는 경우 보통 Batch식 소성로를 사용한다. 이때 1,700~1,800℃ 정도의 고온을 얻기 위해 고가의 부탄가스를 사용하여 공기연소한다. 따라서 산소부화공기를 사용하면 승온속도 향상에 의한 소요시간 단축 및 가동시간의 증대, 고온도화, 연료가스 절감 등의 효과가 있게 된다. Fig. 3과 같이 1981년 일본에서 산소부화막을 이용한 Batch식 고온소성로시스템을 이용하여 연소실험을 한 결과 산소농도가 26% 부화된 공기를 연소시 25%의 에너지 절감 및 18%의 조업시간 단축효과를 보였다[17].

도시 쓰레기의 열분해(재의 재연소, 용융고화)

도시 쓰레기 처리수단의 일환으로 공기에 의한 연소를 실시하는데 이때 소각로에서 발생하는 다량의 재를 처리하기 위한 매립지의 부족 및 재에 의한 2

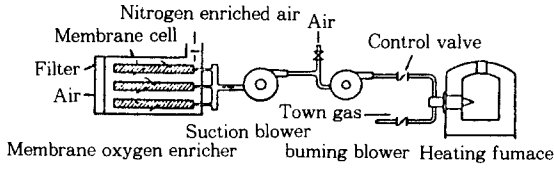


Fig. 3. 소성로에서의 산소부화연소시스템

차 오염 등의 발생 문제 등으로 재의 감소 및 고정화 기술이 중요하게 되었다. 이를 해결하기 위한 대책으로 산소부화공기를 주입시켜 재에 남아 있는 탄소분을 재연소시켜 부피를 줄이는 방법과 1,700℃ 정도에서 재와 금속분을 용융고화시켜 부피를 줄이는 방법이 시도되고 있다. 또한 도시 쓰레기를 열분해시켜 일산화탄소, 메탄가스 등의 연료가스화하여 자원으로 회수하는데 이때 산소부화공기를 사용하면 고온도에서 빠른 시간 내에 열분해가 가능하다.

3. 2. 3. 호흡용 (Respiratory Uses)

평상시 우리는 공기(산소농도 21%)에 대하여 무감각하게 느끼면서 호흡을 하지만 중병으로 인한 호흡곤란이나 격렬한 운동 후 또는 고지대에서의 숨가쁜 호흡, 힘든 일 후의 심호흡 등 산소의 필요성을 느낄 때도 있다. 이와 같이 산소는 호흡 용도로서 중용시되어 왔으며 특히 의료계에서는 산소를 치료의 일환으로 사용하고 있다. 그리고 최근에는 운동 후의 피로회복 및 기분을 새롭게 하기 위한 Refresh 용도로도 사용되고 있다.

일상적으로 생활하는 지표에서의 대기는 1기압(= 760torr(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 200torr (정상에서의 기압) $\times 0.21 = 42\text{torr}$ 가 되어, 의학적으로 위험한 영역이 되므로 산소의 공급이 필요하게 된다[18].

또한 호흡에 의해 폐에 흡수된 공기(산소)는 폐포(肺胞, Alveolus)의 혈액에 용해되어 체내조직에서 소비되는데 이때 산소분압의 변화는 Fig. 4와 같다. 숨을 들이쉴 때 호흡(Inhalation Air) 내에 함유되어 있는 160torr의 산소분압은 기도 내에서 가온, 가습되면서 수증기 분압의 영향으로 150torr 정도로 감소되어 폐포에 도달되고 산소가 혈액에 용해되면서

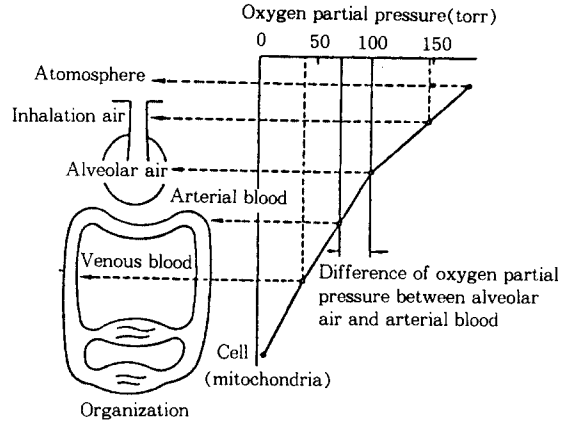


Fig. 4. 체내에서의 산소분화의 변화

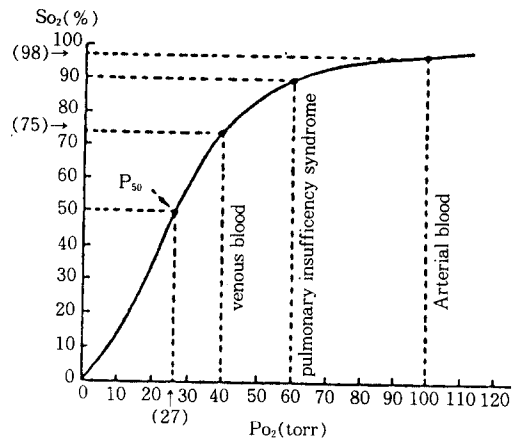


Fig. 5. 산소, 헤모글로빈의 용해곡선

110torr 정도로 낮아지게 된다. 인체 내에는 직경이 0.3mm 정도의 폐포가 약 3억개 있으며 총면적은 약 80m²가 되는데 이 폐포막 사이를 산소가 확산하면서 동맥혈액중에 70~100torr 정도로 용해되어 적혈구의 헤모글로빈으로 전위되고 혈관에 의해 체내의 각 조직으로 이동되어 소비된 후 정맥 혈액 내에 약 40torr 정도 함유된 상태로 폐포로 다시 돌아오게 된다. 이때 말단조직세포 내의 Mitochondria에서는 수 torr 정도로까지 낮아지는 것으로 알려져 있다. 전체 헤모글로빈 중 산소와 결합된 형태로 존재하는 헤모글로빈의 %를 산소포화도 S₀₂라 하는데 혈액 중 산소분압과의 관계를 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 P₀₂ = 60torr, S₀₂ = 90%일 때 호흡부전이라 한다[18].

결핵 또는 폐의 일부를 절단하여 폐포의 수가 감소

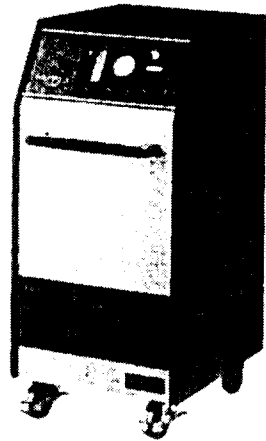


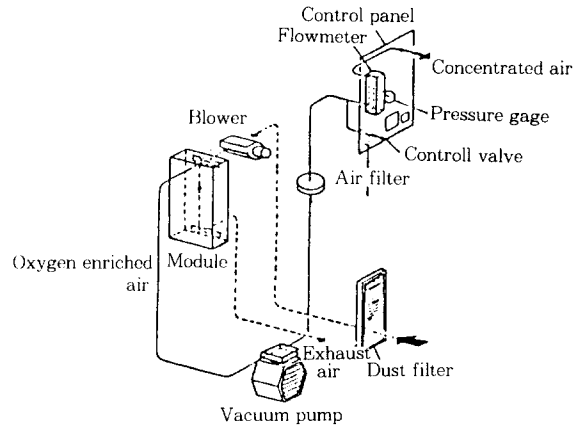
Fig. 6. 막형 산소농축기 구성도

되거나 폐포의 기능이 감퇴된 호흡기 질환자들이 호흡 곤란으로 인해 동맥혈액 중 산소분압이 50~60torr 정도로 낮아지게 되면 생명이 위태롭게 되는데 이때 40% 정도의 산소부화공기를 공급하면 산소분압은 $760\text{torr} \times 0.4 = 304\text{torr}$ 로 높아지게 되어 폐포막을 사이에 두고 혈액중의 산소분압과의 차이가 크게 되어 혈액중으로 확산 용해되는 산소량이 증가하게 된다.

산소는 의료분야에서 치료법 중의 하나로 매우 유용하게 사용되어져 왔다. 산소 bomb를 사용하거나 산소 Tank를 배관으로 연결하여 사용하고 있다. 이러한 산소치료법은 응급처치 등 일시적으로 사용하는 방법외에 항상 산소호흡이 필요한 만성호흡기질환자들이 산소흡입을 위하여 장기간의 입원 필요성 등의 문제점이 있어 자택에서 항상 산소를 흡입할 수 있는 장치가 개발되어 호흡기 질환자의 자택치료요법으로 사용되고 있다. 자택산소요법이 필요한 환자수는 '90년 현재 미국 80만명, 일본에 약 2만명 정도로 추산되며 미국에서는 1980년부터 일본에서는 1985년부터 보험적용을 받고 있다. Fig. 6에서와 같이 帝人에서 1982년 Mild Sanso To-40 제품으로 개발된 막형 산소농축기(膜型酸素濃縮機)[20]는 평막 형태의 복합막을 이용한 Plate & Frame Module 형태로 되어 있으며 감압식 운전방법을 취하고 있는데 일본에서 산소부화막 실용화의 대표적인 사례이다.

3. 2. 4. 피로회복용(Refresment Uses, 疲勞回復用)

최근 일본에서는 운동 후의 육체적인 피로나 정신적인 피로를 빠른 시간 내 회복하기 위해 산소를 사



용하고 있는데 1987년 피로회복용 “산소 Can”이 상품화된 후 연간 100만 can 정도의 매상을 나타내었다. 그러나 Can은 불과 수 리터 정도의 산소를 단시간 내에 써버리게 되며 가격이 수백에서 천엔 정도이므로 매일 1can씩 사용한다면 연간 30만엔 정도의 비용이 소요되는 단점이 있어 산소를 가정에서의 전력비보다 싸게 얻을 수 있는 소형막식 산소농축기가 개발 사용되고 있다. 만일 건강한 사람이 산소를 흡입하는 경우 운동능력의 향상, 피로회복 시간의 단축 및 식별능력 향상 등의 효과를 가져올 수 있다[21].

일본 宇部사에서는 1989년 미국 A/G Technology사의 산소부화막 Module을 이용하여 산소가 35~40% 정도 부화 가능한 Oxy Fresh란 피로회복용 산소부화장치를 개발 시판하였는데, 이 제품은 전화 수화기 형태의 산소 흡입노즐을 이용하여 향료가 포함된 산소 부화 공기를 흡입할 수 있으며 음악을 동시에 들을 수 있는 특징이 있다. 그리고 일본의 大い酸素[23]에서도 1989년 분당 5ℓ 및 27ℓ의 부화된 산소를 흡입할 수 있는 제품을 개발하여 주로 사우나용으로 시판하고 있으며, 日東電기에서도 1989년 중공사막 Module로 28%의 산소를 분당 7ℓ 정도로 공급 가능한 가압식 운전 방식의 산소부화장치(Oing)를 개발 상품화하였다. 이외에 제강 음향장치와 막식산소농축기를 조합한 제품도 시판되고 있다.

3. 2. 5. Bio용

호기성균에 의한 미생물의 발효배양시 산소분위기 하에서 호기성균은 발효활동이 활성화되므로 산소부

화막을 이용한 부화장치가 사용 가능하며 Glutamic acid의 제조, 빵 효모의 발효 및 식초 제조시에도 사용되고 있다[22].

3. 2. 6. 생선 수송용(生鮮 輸送用)

산지에서 잡은 생선[活魚]의 신선도를 유지하여 고가의 제품으로 판매하기 위해 수송시 산소부화장치를 사용하는데 운송용 수조에 계속적으로 산소를 공급하기 위해 산소부화막을 이용하며 또한 밀봉된 수송기의 통기성을 확보하기 위해 기체투과성 막을 사용한다[2].

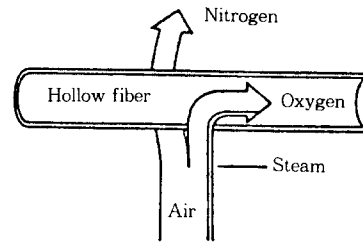


Fig. 7. 막에 의한 질소분리 개념도

4. 질소부화막의 응용

예전에는 산소 제조가 주목적으로 공기를 분리하여 부산물로 질소를 제조하였으나 최근에는 화학 및 전자산업용으로 다량의 질소가 이용되어지면서 산소보다는 질소 제조가 주목적으로 공기를 분리하게 되었다. 또한 질소 Tank Rolly나 Bombs에 의한 질소 공급보다는 사용 현장에서 소형 질소발생장치를 사용하는 것이 편리하며, 선박에서 방폭용 Inert gas로서 소형 질소발생장치를 사용하는 등 질소부화막 및 장치가 개발 실용화되고 있다.

4. 1. 질소부화막의 개발 현황

질소부화막을 적절히 이용하기 위해서는 산소와 질소간의 물성차에 의해 투과성 차이가 나고, 또한 용도에 따라 운전방법이 다르므로 적합한 운전 방법이 필요하다. 즉 분자량은 산소가 큰 반면에 분자경은 산소가 적으므로 산소가 막에 대한 투과성은 우수하다. 또한 산소의 용도는 연소 또는 호흡용으로 주로 사용되므로 산소부화공기를 얻기 위해서 고압은 필요하지 않다. 그러므로 산소부화막의 운전방법은 막 표면에 다량의 신선한 공기를 송풍시키고 반대면에서 감압하는 감압운전 방법을 사용하여 운전동력을 보다 적게 하는 방법을 사용하며 산소부화막 Module은 막면적이 크고 고투과성이 필요하므로 평막을 중심으로 개발되고 있다.

한편 질소부화공기는 Fig. 7과 같이 산소가 막을 투과하고 잔류된 질소를 사용하고 질소의 용도는 주로 방폭 및 Sealing 등에 이용되므로 적절한 압력 및 95% 이상으로 농축된 질소가 필요하게 된다. 따라서 막에 수기압 정도의 가압공기를 공급할 수 있는 가압 운전방법이 적절하다. 이에 따라 질소부화막 Module

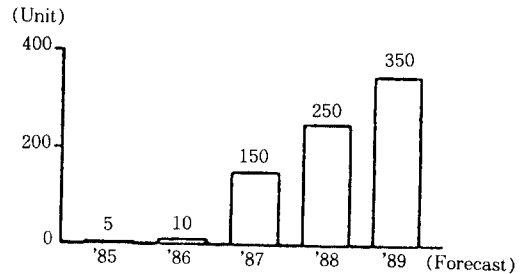


Fig. 8. 질소부화막 연도별 판매현황(세계)

은 내압성과 고분리성이 요구되므로 중공사막 Module 형태가 보다 유리하다.

Fig. 8의 질소부화막의 판매 동향에서 보는 바와 같이 1987년 이후 급속히 질소부화막의 수요가 증가 [24]하였으며 Table 5에서와 같이 미국의 Dow Chem사와 Monsanto사가 주요 제조회사이다. 1985년 Dow Chem/Generon System사에서 Polyolefine계 중공사막을 사용하여 가압 공기를 중공사막 표면에 공급하여서 산소, 이산화탄소, 수증기 등을 투과시키고 중공사막 외측으로 건조된 질소부화공기를 제조할 수 있는 질소부화막 및 Module을 개발하였고 1988년 질소부화전용 GENERON HP Module 개발하여 판매하고 있다. Monsanto/Permea사에서도 1979년 Polysulfone 다공질 중공사막에 Silicon coating한 중공사 복합막 형태의 Prism Separator를 제조하여 수소분리를 중심으로 이산화탄소 제거, 헬륨 분리 등에 사용해 오다가 1983년부터 질소분리에 적용을 시작하였으며 1986년 질소전용 분리막 시스템 Prism Alpha를 개발하였다. 또한 일본의 東洋紡績에서는 1987년 Cellulose Acetate 재질의 중공사막을 가지고 외압형태 Module인 HOLLOSEP 개발하여 1989년부터 소형막식 질소 발생장치를 상품화(Nitrogen Supply System NS 10, 95% × 6NL/min, 소비전

Table 5. 질소부화막 및 시스템 제조업체

Maker	Products Name	On Sale	Coperation Company	The Total Gross Sales Number(Presumption) ⁵⁾
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 Hases	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)

력 0.4KW)하였다.

4. 2. 질소부화막 및 장치의 용도

4. 2. 1. 방폭용

폭발성이 높은 LNG, 원유 등을 장거리, 장시간 운반하는 수송차(Tanker)에는 안전상 Inert gas가 필요하므로 보통 연소식 Inert gas 발생 장치를 탑재하여 사용하고 있는데 이 연소식 방법은 유지관리가 복잡하고 매연 등의 문제로 인해 막을 이용한 질소부화 장치의 사용이 증가되고 있다. 그리고 PSA 또는 질소 Bomb 등 지상에 고정된 고순도 질소발생장치를 주로 이용하는 화학공정에서는 취급 화학물질에 따라 폭발 한계가 다르므로 고가의 고순도 질소가 필요하지 않을 경우 막식 질소부화공기 발생장치를 사용하고 있다[25].

4. 2. 2. 금속의 열처리용

대개의 금속은 특성을 개선하기 위한 특수 기체 조성 분위기하에서 열처리를 하는데 무산화처리(Deoxidation Hardening)시 99.999% 이상의 고순도 질소를 사용한다. 그러나, 공정 중 91% 정도의 질소를 이용하는 산질화(Nitriding)공정에 막식 질소부화장치를 적용할 수 있다.

4. 2. 3. CA(Controlled Atmosphere Storage) 식품저장용

청과물은 수확 후에도 계속적으로 호흡작용을 하는데 이때 청과물의 신선도가 저하된다. 이를 방지하기 위해 저온하의 Inert gas 분위기하에서 가수면 상태

Table 6. 각 청과물의 적정보관 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	19
Tomato	6~8	5~9	3~10
Spinach	0	10	10
Field pea	0	3	10

로 만들어 호흡작용을 억제하는 CA 저장법이 실용화되어 있다. CA 저장조건은 청과물의 종류에 따라 다른데 기본적으로 산소농도를 수 % 이내로 감소시키고(질소농도는 90~94% 정도 증가됨) 이산화탄소 농도는 수 % 증가시켜야 한다[26](Table 6 참조). 이러한 CA 저장용 inert gas를 제조하기 위해 일반적으로는 등유를 연소시키거나 LP gas를 산화촉매무연연소(酸化觸媒無炎燃燒 Oxidation Catalyst Smokless Combustion)시켜 산소를 감소시키고 이산화탄소량을 증가시키는 방법을 사용하고 있는데 이때 과량의 이산화탄소가 발생되고 수증기 양을 조절하여야 하는 등의 문제가 있으며 청과물의 신선대사를 촉진하는 에틸렌가스의 발생 및 연료비, 안전성 등 문제점이 많이 있다. 그러므로 이러한 문제점을 해결할 수 있

Table 7. 질소부화공기의 각종 응용분야

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

으며 CA용 요구 질소농도에 아주 적합한 막식질소부화장치를 사용하고 있다. 1987년 Permea사에서 CA용 Prism Alpha를 60대 판매한 실적이 있다.

4. 2. 4. 식품의 가스치환 포장용

식품 포장시 화학적 변질을 방지하기 위해 포장용기 내의 공기를 Inert gas(주로 질소)로 치환하여 장기 보관하는데 막식질소부화장치를 사용한다. 또한 맥주 및 와인용 장기 보관하기 위해 Sealing용으로 질소부화장치를 사용한다[26].

이외의 질소부화공기의 응용분야를 Table 7에 나타내었다.

5. 수소, 헬륨 분리막의 응용

수소 및 헬륨은 각종 기체분자 중 분자경이 제일 작고 막에 의한 분리가 비교적 용이하기 때문에 기체분리막 중 가장 먼저 개발되었다. 수소 및 헬륨은 풍선, 에드벌론 등 일상용도에서부터 화학공업의 중요한 원료로 사용되고 있다. 일반적으로 수소는 물을 전기분해하여 제조할 수 있으나 비용이 많이 소요되므로 적열 cokes나 천연가스를 수증기와 반응시켜 생성된 수성가스를 분리막을 이용하여 수소와 CO₂로 분리하여 사용할 수 있다. 이외에 정유소에서의 OFF-GAS, 수첨탈황장치(Water Desulfurizers)의 purge gas, 암모니아 purge gas 등에서의 수소를 분리하기 위해 분리막을 이용한 기술이 개발되고 있다.

1970년 Du Pont에서 폴리에스터 재질의 중공사막으로 수소를 분리할 수 있는 Module Permassep을 개발하였으며 1986년 Polyamid 중공사막을 이용한 상업 Plant를 건설한 바 있다. 그리고 Monsanto에서는 1979년 세계 최초로 실용화된 수소분리막 Prism Separation를 개발하여 암모니아 purge gas로부터 수소의 분리 등 다양한 용도로 시판 중에 있다.

6. 이산화탄소(CO₂)분리막의 응용

석유와 천연가스 자원이 풍부한 미국을 중심으로, 석유 채취시 주입된 CO₂가스의 회수, 고칼로리의 천연가스를 만들기 위해 천연가스 중의 CO₂가스의 제거, 또는 합성가스 정제에 사용되는 암모니아, 수소 제조용으로 CO₂가스 분리 기술이 개발되었다.

CO₂가스는 타기체에 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.

6. 1. EOR용(Enhance Oil Recovery)

Fig. 9에서와 같이 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[27]. 이때 사용되는 불활성 가스로는 공업적으로 싼 가격으로 다량 제조 가능한 질소 또는 CO₂ 등이 있는데 분리회수가 용이한 CO₂가스를 많이 사용한다.

1983년 Dow의 CO₂ 분리막을 이용한 시스템이 미

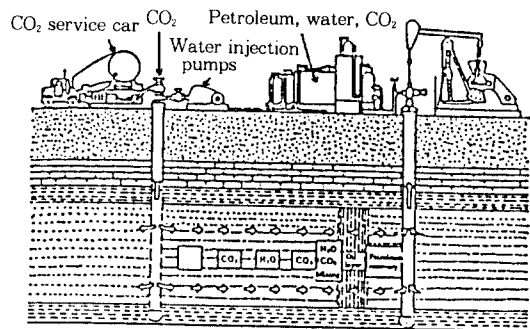


Fig. 9. EOR에서의 이산화탄소 분리

국 West Texas 유전에서 최초로 설치 운영되었다.

6. 2. Green House에서의 비료용

Green House에서의 고급 과실 및 채소류를 속성 재배하기 위해 CO₂가스를 이용하는데 식물이 물과 CO₂ 및 빛을 이용한 광합성에 의하여 전분(당)을 합성하면서 성장하는데 착안하여, 공기중에 존재하는 300ppm 정도의 CO₂가스를 1000ppm 정도로 인위적으로 증가시키면 식물 성장이 촉진된다. 이를 위해 일반적으로 등유, LPG 등을 연소시켜 CO₂가스를 발생시켜 사용하는데 탄화수소, 에틸렌 가스 등이 발생되어 식물재배에 악영향을 미치게 되며 작업 중 증독현상을 일으키게 되는 문제점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해 분리막을 이용하여 공기중의 CO₂가스를 제조하는 방법을 개발하고 있다[28]. 이외에 폐수를 미생물에 의해 발효 분해시켜 정화시킬 때 나오는 메탄가스와 CO₂가 혼합된 기체에서 CO₂를 분리하여 메탄가스를 연료로 사용하기 위한 용도로 개발되고 있다.

7. 유기증기분리막의 응용(Organic Vapor Separation Membranes)

유기증기(Hydrocarbon Vapor)는 정유공장, 석유 화학 Plant 등의 증류공정에서 다량 취급하는 물질이며 주로 냉각법, 흡습법으로 액화, 회수하여 사용하고 있다. 그러나 석유를 원유저장 기지에서 저장 Tank 또는 Tank Rollies 등에 이송할 때 유기증기가 증발되거나, 종이필름 등에 코팅되어 있는 용제들이 열풍 오븐에서 증발되어 대기에 방출되므로 결과적으로 대기오염 및 열에너지의 손실을 가져오게 되는 문제점이 있어 가스분리막을 이용한 유기증기 회수장치를 개발 실용화하고 있다.

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

7. 1. 가솔린의 회수

일본 日東電工에서는 Fig. 10과 같이 Polyimide 막을 이용하여 정유공장에서 이송시 발생하는 15~50% 농도의 가솔린이 함유된 기체에서 가솔린을 회

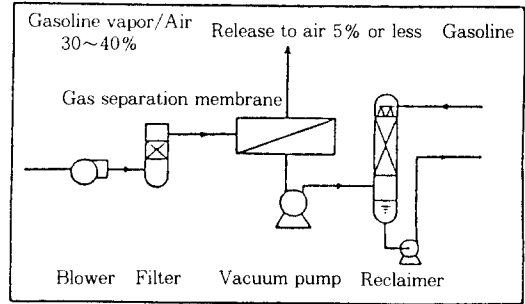


Fig. 10. 기체분리막에 의한 가솔린 가스 회수 공정도

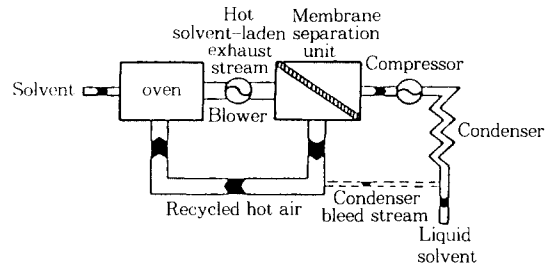


Fig. 11. 용제 및 폐열 회수 시스템

수하여 5% 이하의 농도로 대기 중에 방출할 수 있는 가솔린 증기 회수용 장치를 개발하였다[29].

7. 2. 열풍오븐에서의 유기용제 회수 및 열회수

일반적으로 종이 및 필름의 코팅용으로 각종의 유기용제를 다량 사용하고 있는데 코팅 후 열풍오븐에서 건조, 고정화시 열풍과 혼합된 유기용제 증기가 증발되어 오븐 내에서 폭발할 가능성이 있으므로 대기중에 그대로 방출하는 경우가 많다. 이때 대기오염의 원인 및 열에너지의 손실을 가져오고 있다. 이러한 오염문제 등에 대해 법적으로 규제가 되어지면서 활성탄 또는 흡수제로 단순 흡수처리하고 있으나 유기용제의 단순화 회수는 경제적으로 의미가 없다. 그러므로 Fig. 11과 같은 가스분리막을 이용한 장치를 사용하면 유기용제의 회수와 동시에 Vapor 농도를 감소시킨 열풍을 재순환할 수 있어 열에너지의 회수가 가능하므로 실용화가 기대되는 분야이다[30].

8. 탈습막(Dehumidification Membranes)의 응용

여름철 장마기간 중 실내의 습도가 높을 때 실내 공기중의 수분을 제거하기 위해 일반적으로는 cooler

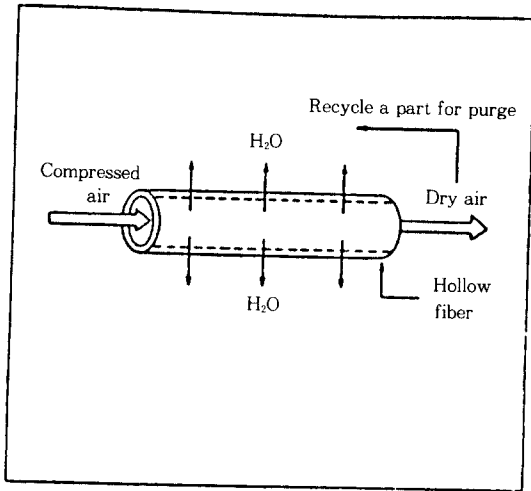


Fig. 12. 기체분리막을 이용한 수분의 제거

나 제습기를 이용하고 있으며, 그리고 공장에서 compressor로 가압공기를 만들 때 수분이 많이 섞여 있는 공기 때문에 다량의 물이 배출되는 현상이 발생할 때가 있다. 그리고 원적조정설비용 압공(壓空)이나 로보트조작용 압공 사용시 겨울철에 압력배관 내 수분이 결빙되어 이상현상이 발생되기도 하는 등 각 산업 공정에서 기체 내의 수분을 제습시켜 충분히 건조된 공기의 필요성이 증대되고 있다. 또한 최근에 전자·반도체 산업에 이용되는 각종 고순도 가스를 사용시 수분이 함유되어 있으면 품질 및 수율의 저하를 가져오므로 기체의 제습, 건조가 필수적이다. 이와 같이 건조된 기체를 사용하기 위해 종래에는 수분제거법으로 냉각법, 흡착법, 흡수법 등이 사용되어 왔으나 장치 및 조작이 복잡하므로 간단하고 경제적인 기체분리막을 이용한 수분제거법 개발이 필요하게 되었다.

Fig. 12에 나타낸 바와 같이 수증기는 극성이 큰 물질이기 때문에 각종 고분자에 대해 용해도 계수가 크므로 투과계수가 높아지게 되어 공기 및 각종 유기증기에 비해 비교적 쉽게 분리 가능하다[31].

이때 사용되는 막의 소재로는 유기증기 등에 대한 내약품성, 내열성 등이 요구되므로 Polyimide나 불소계 고분자 등이 사용된다.

Separex에서 해저유전 천연가스의 수분 제거 목적으로 Cellulose Acetate 중공사막 외측에서 천연가스를 공급하여 대부분의 수증기와 약간의 탄화수소가스를 막 내부로 투과시키고 탈습된 천연가스만이 막 표면에서 배출되는 분리막 Module을 개발하였으며 일

본의 宇部사에서도 알코올, 케톤, 에스테르 등의 유기증기의 탈습용으로도 Polyimide 중공사막 형태의 Membrane Dryer를 개발하였다. 또한 Asahi Glass에서는 불소계 중공사막으로 반도체 제조공정에서 수 ppm까지 제습 가능한 극성가스의 제습용 장치를 개발하였다.

9. 탈기막(Deaeration Membranes)의 응용

액체 내 용존되어 있는 기체를 분리막을 이용해 분리할 수 있는데 막 표면에 물을 공급하고 반대 내면에는 감압을 시켜 내외 표면에서의 산소 분압차를 일으켜 물의 용존산소를 제거한다.

다공질막은 모든 기체가 기공을 통해 투과 가능하므로 기체분리능이 없으나 소수성이 강한 다공질막인 경우 액체 특히 표면장력이 큰 물은 기공을 통해 투과되지 못하고 반면에 용존가스는 용이하게 투과되는 성질을 이용하여 탈기막을 제조한다.

9. 1. Boiler 용수 내의 용존산소 제거

일반적으로 20℃의 물에는 8ppm 정도의 산소가 용해되어 있는데 Boiler에서는 Scale의 부착 및 배관 부식의 원인이 되므로 이를 방지하기 위해 용수에 대한 수질을 엄격히 관리할 필요가 있다. 특히 용존산소는 Boiler 압력 증가를 감소시키는 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 가열식탈기법과 물을 진공탈기탑에서 뿌려주면서 탈기하는 진공탈기법이 있는데 대형의 장치가 필요하고 다량의 물을 처리하는데 적절한 방법이다. 화학적 방법은 아황산소다나 히드라진 등의 환원제를 투입하여 용존산소와 화학반응을 일으켜 제거한다.

이러한 방법 모두 틀기장치의 보존이나 환원제를 계속적으로 적절히 투입하는 노력이 필요하므로 설비가 간단하고 장치보전이 필요없는 기체분리막을 이용한 장치가 사용되고 있다.

9. 2. 빌딩, 아파트 등의 수도수 내 용존산소 제거

대규모 건물 내의 수도관은 미관상 벽 내부에 설치하는데 10년 정도 사용하고 나면 용존산소에 의하여 수도관이 산화부식되어 적수(赤水)가 발생되므로 이

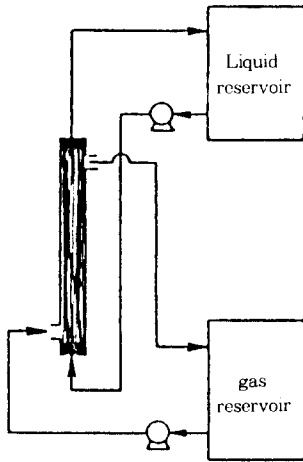


Fig. 13. 급기막의 공정도

를 교체하기 위한 대공사를 하게 되는 문제가 있다. 이 용존산소를 제거하기 위해 화학약품을 수도관 내에 첨가할 수는 없으므로 저가로 간단하게 용존산소를 제거할 수 있는 탈기막 장치를 사용할 수 있다.

Elma에서 1988년 수도관의 적수 방지용으로 직경 1mm인 silicon계 중공사막 내측으로 물을 공급하고 외측에서 감압하여 탈기하는 DEGASSER를 개발 시판하고 있다.

이외에 반도체 제조시 사용되는 초순수 내 용존산소를 제거하여 비저항치를 증가시킨 초순수 제조공정에도 응용되고 있다. 栗田工業에서 1987년 초순수제조 시스템용 중공사탈기장치를 개발하였는데 기존의 탈기탑에 비해 규모가 1/10로 소형화되었고 40%의 에너지 절감 효과를 가져오는 결과를 나타내었다.

10. 급기막(Aeration Membrances)의 응용

탈기막의 원리와는 반대로 기체분리막 사이의 기체 분압차에 의해 기체를 액체에 용해시키는데 사용된다 (Fig. 13 참조). 기체투과도가 좋은 Silicon 막 한편에 순수 산소를 공급하고 반대편에는 액체 예를 들어 혈액을 공급시키면 산소기체의 분압차에 의해 산소가 막을 투과하여 혈액 내로 용해되며 반대로 혈액중의 CO₂ 가스가 분압차에 의해 막의 기체쪽으로 투과한다.

10. 1. 인공폐

폐수술(단기간) 또는 급성폐부전치료(장기간) 등

으로 인해 혈액 내로의 산소 공급 및 혈액중의 CO₂ 가스 제거 기능이 불가능하게 될 때 보조 장치로 분리막을 이용한 인공폐를 사용한다.

10. 2. 생선수조용 급기막

기체분리막이 장착된 용기 내에 산소 발생제를 넣어 수조 내 놓아두면 기체분리막을 통해 산소가 수조 내 물속으로 용해되면서 생선의 신선도를 장기간 유지하는데 이용하는 기술이 고안되고 있으며, 생선을 밀봉하여 수송시 통기성을 확보하기 위해 급기막을 사용하거나, 물로 가득찬 수송 용기 위에 급기막을 장착하여 수송시 물의 흔들림을 방지하는 목적으로도 개발되고 있다[33].

11. 가습막(Humidifying Membranes)의 응용

기체분리막을 이용하여 물을 수증기 상태로 공기중에 방출하는 방법이다. 최근에 가장 많이 사용하는 가습방법은 초음파식 또는 물을 침지시킨 부직포 Belt를 회전시켜 송풍시키는 증발식(Cold Air Fan)이 있다. 초음파 가습기를 사용시 수도수를 비산시킬 때 수도수에 함유되어 있는 탄산칼슘 등의 불순물이 흰가루 상태로 가구에 부착되거나 전자기의 고장을 일으킬 수 있으며 증발식인 경우 가습능력과 수명이 떨어져서 유지 보전에 어려움이 있다. 따라서 깨끗하고 간단하며 유지 보전이 필요없는 가습장치 개발에 기체분리막을 이용할 수 있다. 막식 가습기의 작동원리는 소수성 다공질막의 한편에 수도수를 흘려 보내면서 반대편에서 Air Blown 시키면 물은 통과되지 않으며 수증기만이 투과되어 가습된다. 1988년 일본 미쯔비시전기에서 부직포 위에 Porous Teflon Membrane이 제막된 투습가습막을 개발하여 냉난방용 건조기에 조립하여 동절기 가습용 장치를 제작 시판하였다[34].

12. 맺음말

지금까지 살펴 보았듯이 분리막을 이용한 기체분리 기술은 석유화학 공정에서 의료용까지 각 산업에서 광범위하게 응용되기 시작하고 있으며 그 적용분야도 계속적으로 확대되고 있는 등 각 산업에서의 기반기술로서 평가되어지고 있다. 이에 따라 시장규모는 현재 그다지 크지 않으나 연간 성장률이 20~30%(미

국 기준)씩으로 급성장하고 있는 분야이다.

국내의 경우 지금까지 기체 분리를 위하여 분리막 공정을 이용하는 사례는 찾아보기 힘들 정도로 미약하다. 일부 가스 제조업체에서 실험적으로 소규모 분리막 시스템을 설치하여 사용하거나 일부 정유회사에서 적용 가능성 검토를 위하여 PILOT 공정개발 연구를 시도한 정도이다. 이러한 이유는 무엇보다도 국내에서 기체분리막이 생산되지 못하고 있기 때문에 고가로 분리막 및 시스템을 외국에서 도입하므로 설치 비용이 많이 소요되어 경제성 면에서 불리하며, 분리막 시스템 설치를 최종 결정하는 경영층에서의 분리막에 대한 관심과 지식이 아직 미흡하므로 기존 공정을 대체하는데 있어서 확신을 갖지 못하고 있기 때문이라 판단된다.

그러나 최근 들어 식품업체들에서 청과물 등의 식품 보존용 등, 분리막 공정만이 지닌 장점을 살린 용도로서의 소규모 시스템 이용이 증가되고 있는 추세이다. 또한 기체 분리막 기술은 선진국에서도 비교적 최근에 개발된 기술이므로 타 분리막 분야보다 기술의 차가 심하지 않다. 국내에서도 최근 분리막 소재의 개발과 공정에 대한 연구가 활발히 추진되어 기본적인 기술은 확립되어 있으므로 자원을 거의 수입에 의존하고 있는 우리나라의 경우 에너지 절약 및 환경보존에 대응하기 위한 목적으로 기체 분리막에 집중적인 투자가 이루어진다면 타 분리막보다 비교적 단시간 내에 국내의 기술도 선진국 수준에 도달할 수 있으리라 생각된다. 그리고 분리막 자체만으로서 보다는 일차적으로 분리막과 흡착분리시스템을 결합하는 방법 등과 같이 기존의 기체분리공정과와의 조합된 공정 설계 개발이 이루어진다면 경제성 및 분리 효율성 면에서 유리하므로 지금보다 빠른 속도로 응용분야가 확산되리라 생각된다.

참고 문헌

1. R. W. Baker, Membrane Separation System, Noyes Data(1991).
2. T. Kondo, 가스 分離 技術의 新展開, TRC, INC. (1992).
3. 日本鐵鋼協會, 日本의 酸素 製造法 歷史, 465 (1992).
4. USP 2944627.
5. J. V. Mitchell, *J. Roy, Inst.*, **2**, 307(1831).
6. T. Graham, *Phil. Mag.*, **32**, 401(1866).
7. Du Pont, Permasep Tech. Bull., 105(1972).
8. TP 54-130483.
9. 日本經濟新聞 '82. 7. 26.
10. T. Nakagawa, 鹽化비닐과 폴리머, **10**, 33(1970).
11. M. Hashimoto, 高分子加工, **37**, 39(1986).
12. W. J. Ward, *J. Mem. Sci.*, **1**, 99(1976).
13. JP 54-40868.
14. T. Nakagawa, *Gas. Sep. & Puri.*, **2**, 6(1988).
15. 日本化學工學協會, 化學프로세스集成, 東京化學同人(1970).
16. O. Fujii, 日本鑛業會誌, **98**, 567(1982).
17. H. Itou, *Ceramics*, **18**, 372(1983).
18. S. Kira, 呼吸, 醫學書院(1986).
19. *Gas Review*, No. 197(1989).
20. 帝人 技術資料.
21. M. Tsuboi, *J. Sports. Sci.*, **6**, 799(1987).
22. K. Akashi, *Fermentation & Industry*, **37**, 21 (1979).
23. Daido Sanso K. K., Catalogue.
24. *Gas Review*, No. 198, 13(1989).
25. *Gas Review*, No. 163, 6(1988).
26. 日本包裝技術協會, 食品包裝便覽, 1183(1988).
27. T. Nakagawa, *Membrane*, 39(1987).
28. I. Nagakura, Carbon Dioxide(1988).
29. N. Matsumoto, Pre-Pront of New Mem. Tevh. Symp. '89(1989).
30. R. W. Baker, *J. Mem. Sci.*, 31(1987).
31. UBE Ind. LTD., 技術資料.
32. 日本最新醫用材料開發利用便覽(1986).
33. JP 62-17389, 61-74364.
34. F. Hitomi, *Refrigeration*, **63**, 89(1988).
35. Membrane Separation and Technology News, 8 (1993).