

日本에 있어서 Pervaporation膜 分離技術

山田純男(化學部門 技術士)

1. 膜分離技術과 Pervaporation

分離精製는 化學 Process의 中樞이다. 石油化學工業에서 最新의 Biolndustry에 이르기까지 分離精製技術의 重要性과 意義는 變하지 않는다. 이러한 貴重하고 高價한 化學製品이여도 不純物이 存在하거나 精製가 되지 않으면 工業製品으로서는 쓸모가 없다.

膜分離技術은 相互의 物質移動을 利用한 分離精製技術의 하나인데 이것은 混合物이 膜을 透過할 때 틀린 speed로 透過하는 것에서 分離·精製가 되는 것이다.

例を 들면 잘 알려진 限外여과막에서는 단백質 등의 高分子를 分子量에 應하여 透過시키거나 透過하지 않은 것으로서 分離하거나 하는 것이 잘 쓰여진다. 이 限外여과막에는 3~100nm(30~1,000A)의 微細孔이 있어 이 孔徑에 의해 高分子의 分子量分畫를 行한다.

孔徑이 100nm~10μm程度의 膜은 精密여과膜이라 한다.

工業用으로서 알려진 또 하나의 分離膜에 海水 또는 灌水에서 真水를 얻거나 또 電子工業用의 超純水를 얻는데 쓰이는 逆浸透의 膜이 있다.

逆浸透法에 있어서는 그 基本原理에서 浸透壓을 넘은 壓力を 주어야 되는데 膜의 透過側의 壓力を 減하여, 透過後 液을 氣化시킬 수가 있으면 數 100氣壓 以上으로 되는 浸透壓의 問題는 없어진다.

이와같이 浸透壓에 따른 逆浸透의 不利한 点을 透過側의 氣化에 의하여 解決하려고 한 것이 Pervaporation(略 PV 浸透氣化法)이다.

o) Pervaporation(Per-meation+e-Va-

poration)은 浸透(Permeation)과 蒸發(evaporation)의 두 過程에서 成立한다. 透過過程에 있어서 相變化가 일어나, 液體混合物이 透過하므로서 分離되어 精製物이 蒸氣로서 얻어진 것이 큰 特徵이다.

PV膜分離過程을 模式的으로 圖解하면 圖 1과 같이 나타낸다. 分離膜의 一方側에 混合液體를 두어, 他方側은 透過物質을 除去하기 위해 減壓 또는 真空으로 하여, 또는 carrier gas를 흘리는 方式이고 分離膜을 境界로 分壓差를 用으로서 透過를 일으킬 方法이다. 이렇게 하여 分壓差에 의해 膜透過를 하여 그 때에 混合液의 各成分의 透過速度의 差에 依해 分離된다.

여기에서 PV膜分離프란트가 가진 長點을 蒸留法에 의한 分離法과 比較하여 列舉하면 다음과 같이 綜合된다.

- 1) 省エネルギー的.
- 2) 共沸混合物의 分離受容易
- 3) 多成分混合液의 脫水가 容易
- 4) 多目的使用이 可能

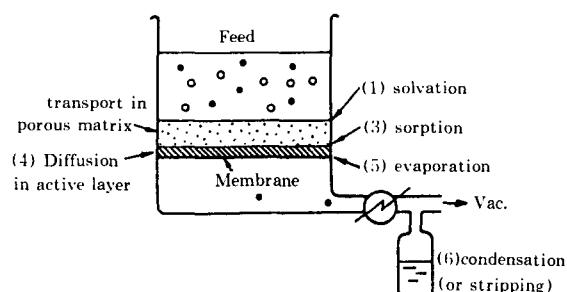


圖 1 浸透氣化法の概念圖

- 5) 分離, 精製에 의하여 汚染이나 公害發生의 염려가 없다. 크린하다.

6) 高純度까지 精製가 可能.

7) 設置 面積이 적다.

8) 自動化, 省力化.

2. PV 分離システム 實用機

PV 技術의 先驅는 1960 年頃 美國에서 볼 수 있다. Binning 等은 PV 를 化學工業이나 石油化學工業에 있어서 分離膜技術로서 導入하려고 하여 膜의 開發을 包含하여 研究開發에 努力하였다. 當時は 그들의 意圖를 實現하는데 얻은 性能의 높은 高分子膜을 얻기에는 이르지 못하고 PV 技術은 그後 約 10 年程度設置된 대로의 狀態에 있었다.

1980 年代에 들어가 GFT 社(독일)가 PVA 를 活性層으로 하는 複合膜型의 脱水用 PV 膜開發에 成功하여, 1982 年에는 小規模이나 브라질에 エタノール 脱水用 PV 膜分離 프란트를 建設한 것이 實用化에의 先驅로 되었다. 그後 日本을 비롯하여 諸外國에서도 脱水用 PV 膜의 研究開發이 多數, 또한 努力이 進行되여, 優秀한 性能의 分離膜이 研究開發되었는데 어느 것이나 아직 商業 베이스로서 이르지는 못하였다.

GT 膜이 現時點에서는 商業化의 領域에 達하고 있는 世界에서 唯一한 PV 膜이라 할 수 있다.

現在 PV 膜分離技術은 實用化의 初期段階에 있다고 할 수 있다. 1988 年에는 블란서의 北東部의 베네자빌에 있는 糖業·共同組合의 1 工場에서 비-드슈가의 糖蜜에서 알콜(93wt%) 을 만들어 더 여기에서 無水알콜로 完全脫水하는 工程으로 쓰는 世界最大的 PV프란트(生産能力 : 150kl/D)가 完成하고 있다.

圖 2에는 PV 프란트의 全體의 레이아웃을 나타냄.

1986 年領부터 日本의 三井造船(株)는 독일의 GFT 社의 分離膜技術을 導入하여 PV 的 實用化 프란트를 製造, 販賣한 結果 여러 產業分離에 있어 各種의 溶劑의 脱水를 目的으로 한 分離操作에 應用되어 큰 成功을 이루었다.

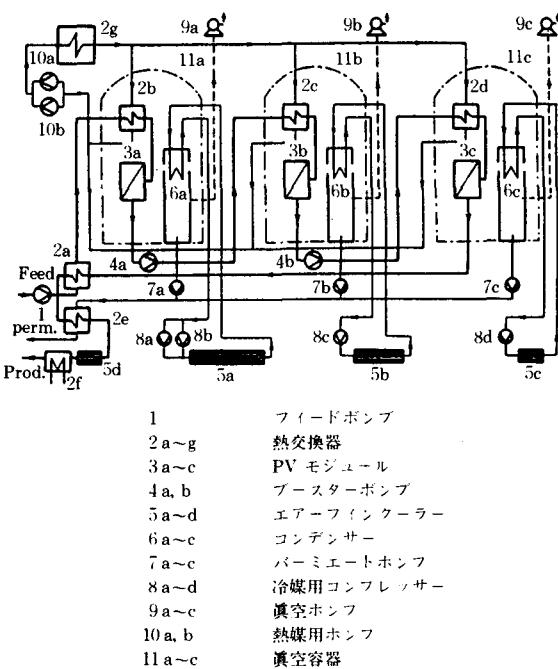


圖 2 浸透氣化プラットのプロセスフローの概要

GFT 社의 脱水用膜의 特徵은 물에 對한 높은 透過流速과 有機溶剤에 對한 낮은 透過率을 가진 것이다. 제일 一般的인 有機溶媒, 例를 들면 알콜 類 케론類, 에틸類, 에스텔類 等은 물을 溶解하고 또한 물에 溶解되는데 이것 等의 溶剤를 化學孚로세스에 쓸 때, 極히 높은 純度가 要求되는 것이 많고 大半의 경우 물의 混入에는 嚴한 制約이 주어져 있다. 그러나 이것들의 溶剤의 大部分은 물과의 세에 共沸混合物을 形成하여 單純한 蒸留에서는 完全한 물의 抽出, 分離는 達成할 수 없다. 이 點 PV 膜分離에서는 그 分離原理에서 이것 等의 溶剤의 脱水를 效果의이고 容易하게 行할 수 있는데 利點이 있어, 現在의 PV 프란트는 有機溶剤의 脱水를 目的으로 한 用途가 많다.

圖 3은 エタノール混合液의 氣一液平衡曲線과, GFT 社의 PV 膜을 實用하였을 때의 供給液濃度에 對한 透過液濃度의 關係를 나타냄. GFT 膜은 特히 エタノール 濃度 70~90%이여서

極히 分離性能을 나타내고 있다.

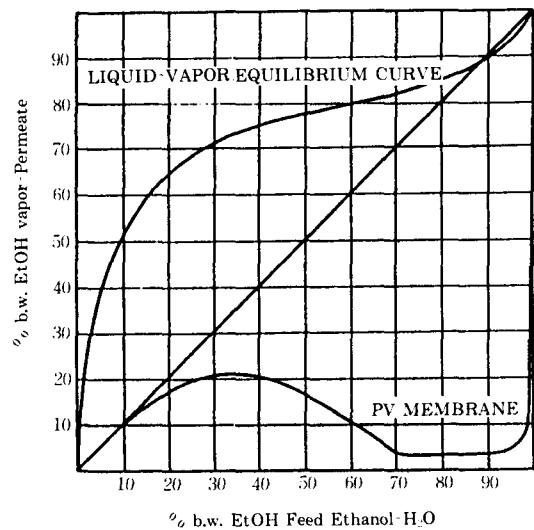


圖 3 分離膜の分離性能と氣液平衡曲線の比較

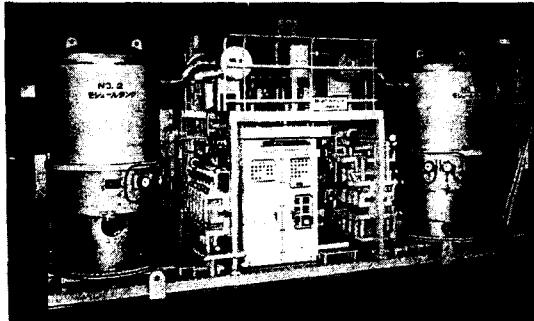


圖 4 IPA脱水用のPVプラント

3. 現在의 課題, 問題點과 研究狀況

工業的으로는 독일의 GFT社에서 開發한 脱水膜의 登場에 依해 水選擇透過型의 膜은 一段 完成하였다고 생각되나, 어떠한 脱水分離에 對해서도 100%에 대답한다고는 할 수 없다.

脫水分離膜에 關하여서는 被分離液의 含水率에 對한 適用範圍의 擴大나 溫度, 壓力 또한

여러가지 妨害物質에 對한 強한 耐性을 가진 水選擇透過型의 分離膜이 求하여져 있다. 또 한 가지의 큰 문제는 透過過程에 있어서의 热損失과 壓力 降低를 어떠한 刑으로 할 것인가에 있다.

그러기 위해서는 모출의 形態로 包含한 化學工業的인 檢討를 加하여져야 한다. 모출의 形態로서는 平膜型이 좋은 것이 hollow fiber型이 좋은가의 未解決問題도 있다.

4. 將來에의 展望

이제까지 記述하여온 PV膜은 脱水用 PV膜인데, 그 外의 重要한 PV膜으로서 물보다 有機液體를 分離하는 PV膜 및 有機液體間分離用 PV膜이 있다. 前者は 脱水膜과는 逆으로 물의 透過性이 적고 有機液體의 透過性이 큰 PV膜이고, PV分離技術로서는 제일 強하게 要望되고 있는 分離膜이다. 라고하는 것은 이 膜의 實現에 의하여 再生可能한 에너지인 바이오マス에서 エタノール을 經濟的으로 效率 좋게 分離, 濃縮할수가 있으므로이다. 그러나 그 開發은 世界各國에서 努力的으로 行하여있는데도 불구하고 아직 實用化가 達成되기에 아직 이르지 못하였다. 이 PV膜의 實用化가 達成되면 바이오マス에너지의 回收뿐만 아니라. 바이오 レーン グタ에 이 脱有機PV膜 裝置와 組合하여서 바이오 レーン グタ內의 生成物濃度를 制御함으로서 極히 效果的인 바이오 反應이 達成되게 된다.

또 이 膜을 應用한 PV分離裝置는 排水裝置에 適用할 수가 있어 排水에 依한 環境污染의 問題도 현저히 輕減할수가 있게 될 것이다. 또한 從來에는 버려졌든 有機成分의 回收도 膜分離로 實行될수가 있다. 特히 有機鹽素含有物에 의한 地下水의 汚染이 最近問題化하고 있는데, 이 淨水化 裝置로서도 應用이 可能하다.

〈参考文獻 page 95로〉