

실리콘 복합막 모듈에 의한 휘발성유기화합물의 제거 및 회수

Removal and Recovery of VOCs by a Silicone Based TFC Membrane Module

차준석

국립환경연구원 대기연구부 대기화학과

I. 서론

본격적인 기체분리막의 개발로 막에 의한 기체분리가 널리 사용되게 된것은 약 20년전 부터인데 비례 막을 이용한 증기(vapor)의 분리는 10년이내의 비교적 짧은 역사를 가지고 있지만 최근들어 대기중으로 방출되는 휘발성 유기화합물(VOCs : Volatile Organic Compounds)의 제거와 관련되는 환경문제와 결부 되어 세계적으로 매우 활발한 연구가 진행되고 있다. 막에 의한 증기투과(vapor permeation)는 투과증발(pervaporation)과 매우 흡사한 점을 가지고 있다. 투과증발에서는 feed가 액체상태의 혼합물이고, 이 feed 혼합물로부터 분리되어지는 성분이 막을 통과한 후 permeate side에서 증기상태로 증발되는 반면, 증기투과는 증기가 막 양단의 부분증기압의 차이에 의해 막을 통해 선택적으로 투과함으로써 분리가 일어나게 된다. 이 경우 기체와 증기는 상대적인 투과도에 의해 막을 통과하게 되는데 막과 증기의 종류에 따라 다르지만 전형적으로 증기투과에 사용되는 대부분의 막의 경우, 증기의 투과도는 기체의 투과도에 비해 10-100배 정도 높은 것이 보통이다.

일반적으로 증기투과는 대기압 정도의 낮은 압력에서 행해지는 것이 보통이고 추진력의 구배를 주기 위해 permeate side에 진공펌프를 이용하며, 투과된 증기는 트랩에 응축되어 회수된다. 증기투과에는 거의 대부분 고분자막이 사용되고 있는데, 가장 널리 쓰이고 있는 재질은 PDMS(poly dimethylsiloxane)이다. 막의 형태는 짧은 경우에 분리층(selective layer)과 지지층(substrate)으로 이루어진 복합막의 형태로 되어 있다.

본 연구의 목적은 휘발성유기화합물에 대해서 높은 선택도를 가지고 있는 실리콘 코팅 복합중공사막을 사용하여 플루엔 및 메탄올 등의 휘발성유기화합물을 제거/회수할 때의 제거성능을 실험적으로 검토하여보고, 모듈의 분리성능을 모델링하기 위한 기초자료로 사용하고자 한다.

II. 실험

2.1 사용된 막 및 모듈

실험에 사용된 막은 실리콘 코팅된 중공사형의 복합막 형태로 모듈제작을 위해 silicone adhesive와 epoxy를 이용하여 3층으로 potting하여 사용하였고, 휘발성유기화합물로는 플루엔과 메탄올 증기를 사용하였다. 표 1은 실험에 사용된 막 모듈의 사양을 나타내 주고 있고, 그림 1은 실험에 사용된 모듈이다.

Table 1. Specifications of the module prepared.

#	# of Fibers	Effective Fiber Length(cm)	Surface Area of Module(cm ²)	LD/O.D. of the Fibers (μm)	Coated Layer Thickness (μm)	Average Support Porosity	Average Support Pore Size (μm)
1	30	10	24.9	240/290	~1	0.4	0.03
2	50	25	103.8	240/290	~1	0.4	0.03
3	50	12.7	52.7	240/290	~1	0.4	0.03

2.2 실험장치 및 절차

휘발성유기화합물을 포함하고 있는 stream과 순수한 질소의 두 stream을 혼합시켜 휘발성유기화합물의 농도를 조정하였다. Feed의 입구와 출구에서의 시료농도는 각각 GC의 자동시료측정기에 연결시켜 실험

중 동시에 자동적으로 분석할 수 있게 하였다. 한편 30°C로 유지된 항온조에 모듈을 넣어 실험하였으며 투과된 증기는 트랩을 사용하여 응축시켰다. 실험에 사용된 장치도를 그림 2에 나타내었다. 모듈 1은 각각 휘발성유기화합물에 대한 투과도(specific permeability)를 측정하는데 사용되었고, 대부분의 실험은 모듈 2를 사용하였다. 휘발성유기화합물을 포함한 feed의 유량은 10~600 cc/min. 의 범위였고, 지정된 feed의 유량에서 불루엔의 경우 2,000~14,000 ppmv, 메탄올의 경우 400~50,000 ppmv의 범위에서 농도를 변화시키면서 실험하였다. Feed는 모듈의 중공사막 내부 (tube side)로 통과하였고, shell side에는 진공펌프를 사용하여 추진력의 구배를 주었다.

III. 결과 및 고찰

일반적으로 분리막에 의한 증기의 투과도는 농도에 매우 민감한 반응을 보이게 되는데 본 연구에서 사용한 막을 통한 불루엔 증기의 농도에 따른 투과도는 $Q_1 = a \cdot \exp(b \cdot P \cdot x)$ 의 식에 의해 잘 표현될 수 있었으며 회귀법으로 분석한 결과 a의 값은 2.33×10^{-9} gmol/sec · cm² · cmHg 이었고, b의 값은 12.1 cmHg⁻¹ 를 나타내었다. 불루엔 증기의 평균농도변화에 따른 투과도를 그림 3에 나타내었다. Feed에서의 불루엔 증기의 농도가 증가할수록 permeate side에서의 불루엔 증기의 물분율(농도)은 증가함을 보여주었고 (그림 4), feed 불루엔 증기의 농도와 유속에 따른 불루엔 증기의 제거율을 그림5에 나타내었는데 낮은유속 범위에서는 96% 이상의 매우 높은 제거율을 보여주었다. 한편 불루엔과 질소의 막을 통한 투과도의 비율로 정의되는 선택도를 그림 6에 나타내었는데 질소의 경우에는 농도에 따라 투과도의 변화가 거의 없는 반면, 불루엔의 경우에는 농도의 증가에 따라 크게 증가하여 선택도 값은 불루엔 증기 농도의 증가에 따라 증가하는 경향을 보여주었다. 메탄올 증기의 경우에도 불루엔 증기의 경우와 실험결과치가 거의 유사한 경향을 보여 주었는데, 낮은 feed 유속의 경우 메탄올 증기의 제거율도 95% 이상을 보여주었다 (그림 7). Feed 메탄올 증기의 농도가 5% (50,00 ppmv)인 경우 높은 유속일때 permeate side에서는 최고 메탄올 증기가 80% 까지 농축되었으며 이 공정은 휘발성유기화합물의 농도가 높고 유속이 낮은 흐름을 처리하는데 아주 적합함을 알 수 있었다. 사용된 막을 통한 휘발성유기화합물들의 투과도는 실험조건에 따라 $4 \sim 30 \times 10^{-9}$ gmol/sec · cm² · cmHg 이었고, 질소의 투과도는 $3 \sim 9 \times 10^{-10}$ gmol/sec · cm² · cmHg 의 범위에 있었다. 휘발성유기화합물과 질소의 선택도는 유속과 휘발성유기화합물의 농도에 따라 불루엔/질소의 경우 10~55, 메탄올/질소의 경우 15~125 범위의 값을 얻었다.

IV.참고문헌

1. Baker, R.W., Yoshioka, N., Mohr, A.M., and Khan, A.J., "Separation of Organic Vapors from Air", J. Memb.Sci., 31, 259-272, 1989
2. Cha, J.S., "Removal of Vapors from Air by Selective Membrane Processes", Ph.D. Dissertation, New Jersey Inst. of Tech. Newark, NJ 1994
3. Feng, X., Sourirajan, S., Tezel, F. H., and Matsuura, T., "Separation of Volatile Organic Compound/Nitrogen Mixtures by Polymeric Membranes", Ind.Eng.Chem.Res. 32, 533-539, 1993
4. Paul, H., Philipsen, C., Gerner, F.J., and Strathmann, H., "Removal of Organic Vapors from Air by Selective Membrane Permeation", J. Memb. sci., 36, 363-372, 1988
5. Qiu, M., and Hwang, S.T., "Continuous Vapor-Gas Separation with a Porous Membrane Permeation System", J.Memb. Sci. 59, 53-72, 1991
6. Wijmans, J.G., and Helm, V.D., "A Membrane System for the Separation and Recovery of Organic Vapors from Gas Streams", AIChE Symp. Series 272, 74-79, 1989
7. Ho, W., and Sirkar, K.K., Membrane Handbook, Van Nostrand Reinhold, 1992

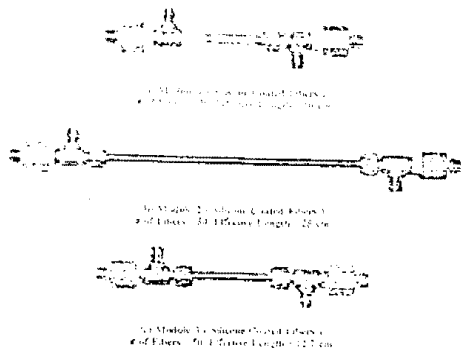


Fig. 1 Photograph of three membrane modules used.

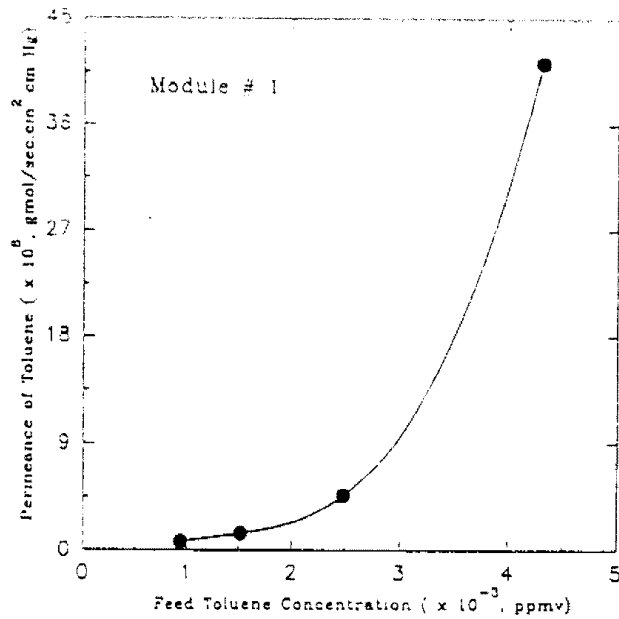


Fig. 3 Permeance of toluene vapor as a function of feed toluene concentration.

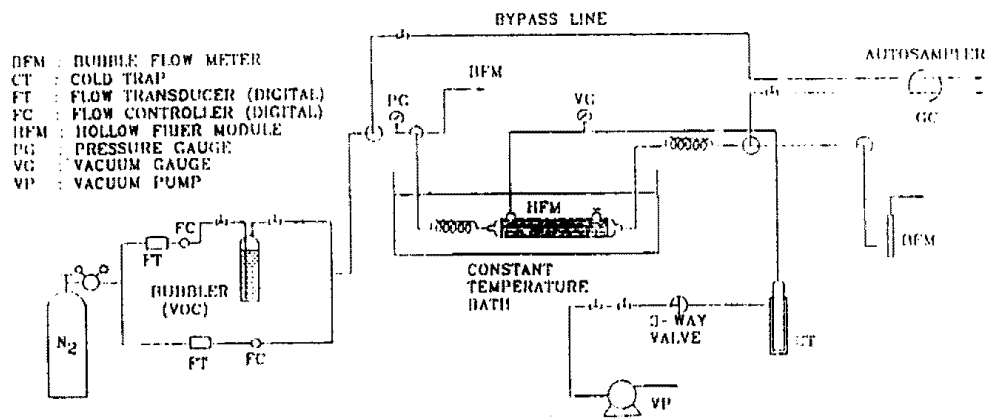


Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup for VOC permeation from N_2 using a rubbery membrane.

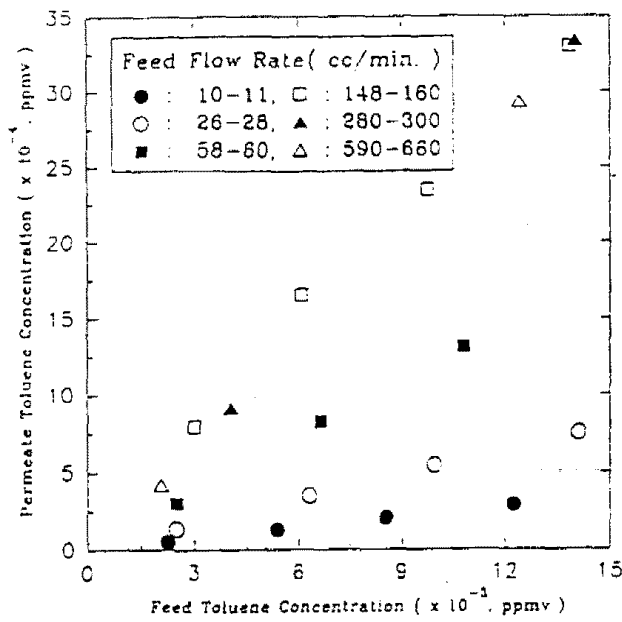


Fig. 4 Permeate toluene concentration vs. feed toluene concentration at variable feed flow rates.

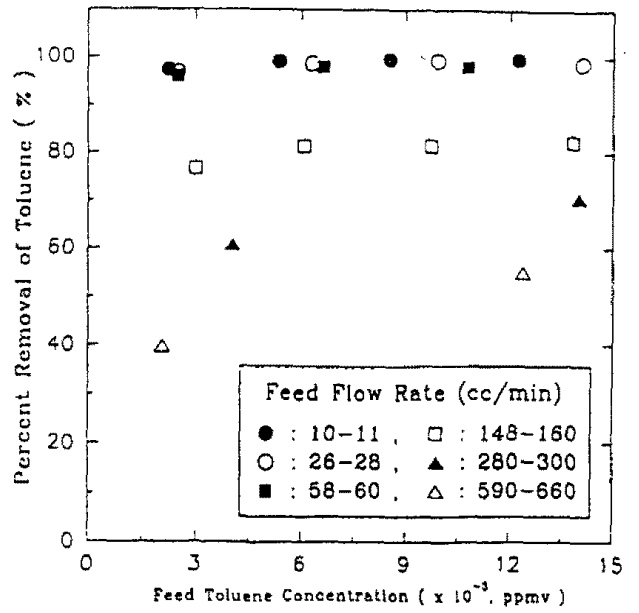


Fig. 5 Percent removal of toluene vapor vs. feed toluene concentration at variable feed flow rates.

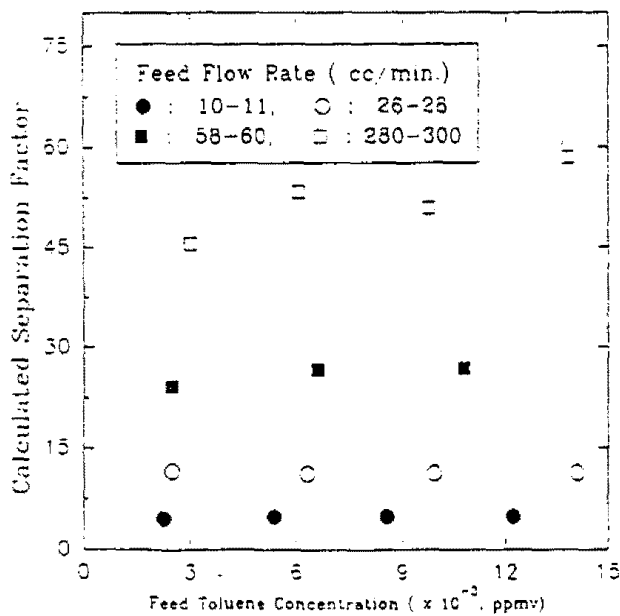


Fig. 6 Separation factor vs. feed toluene concentration at variable feed flow rates.

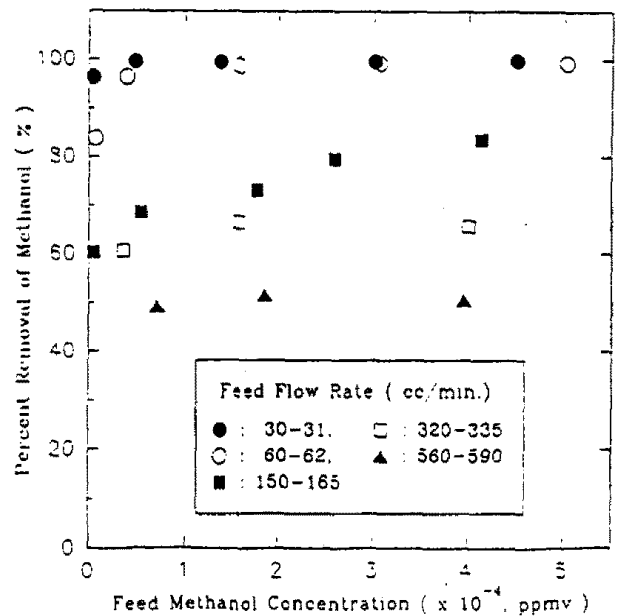


Fig. 7 Percent removal of methanol vs. feed methanol concentration at variable feed flow rates.