

# 투과증발공정의 기초 이론

(한국화학연구소)

염    충    균

# 투과증발공정의 기초 이론

엄충균

한국화학연구소, 분리소재연구실

## 1. 개요

투과증발(Pervaporation)이란 어원적으로 "permeation"과 "evaporation"의 합성어인데 액체혼합물이 치밀한 비다공질막을 통해 이동하는 동안 증기화되면서 분리되는 막분리 공정이다. 이공정에서 막 한쪽면은 액체공급액과 접하고 있고 다른 한쪽면은 낮은 투과물의 증기압과 접하고 있는데 낮은 증기압은 진공(vacuum pervaporation)을 가하거나 혹은 불활성의 담체가스(sweep gas pervaporation)를 흐르게 하므로써 얻을 수 있다. 이때 막 내부에 투과증발막공정의 추진력인 화학포텐셜(chemical potential) 구배가 발생하여 막을 통한 물질투과가 이루어지는데 각 투과성분의 투과속도는 투과성분과 막재료간의 물리화학적 인력에 의해 결정된다.

1971년 미국의 Kober에 의해 이공정에 대한 연구가 처음 시작되었는데 본격적인 연구는 1958-1961년 동안 American Oil에 근무하는 Binning과 Lee에 의해 이루어졌다. 그후 이에 대한 연구는 간헐적으로 이어져왔으나 우수한 투과도와 선택도를 갖은 막개발이 이루어지지 못하여 기존 막분리공정들에 비해 관심을 끌지 못하였다. 그러다가, 1970년대에 두번에 걸친 에너지 파동으로 인하여 에너지 절약적인 분리공정에 대한 관심이 고조되고 대체에너지로서 에탄올 제조가 중요시되면서 1970년대 말부터 다시 연구가 시작되었다. 그후 독일의 GFT사에 의해 폴리비닐알콜 복합막을 사용한 에탄올의 탈수 투과증발공정이 최초로 상업화되면서 전환기를 맞게되는데 이에 대한 연구는 더욱 가속화되었다. 그결과 1988년 프랑스에 GFT사와 LE CARBONE LORRAINE(프랑스)사와의 합작으로 대규모(max ca. 150000 liter/day 의 에탄올 생산) 투과증발 플랜트가 세워지는 등 현재 전세계에 100 여개의 투과증발설비가 가동중이다. 또한 투과증발공정을 이용한 폐수에서 유기물제거, 유기물-유기물 분리에 활용하기위한 연구가 현재 활발

하게 진행중이거나 상업화 추진중이며 많은 기업들이 투과증발공정 개발에 참여하여 더 많은 응용을 위한 상업화에 노력하고있다(표 1).

표 1. 관련업체 및 상업화 현황

국명	업체	응용
독일	GFT	Dehydration, Separation of organics
	Lurgi	Dehydration with GFT membrane
일본	Mitsui	Dehydration using GFT license
	Tokuyama Soda	Dehydration
	Daicell	Dehydration
영국	British Petroleum	Dehydration
	Kalsep	Separation of Organics (Tubular module)
미국	MTR	Separation of Organics (Sprial wound module)
	Separex	Methanol separation in MTBE synthesis

이와같이 투과증발공정에 관심을 쏟는 것은 이공정이 다음과 같은 독특한 특징을 갖고 있기 때문이다.

- 적은 에너지 소모량
- 높은 분리효율
- 효과적인 공비혼합물이나 이성질체 혼합물 분리
- 액체혼합물에 소량으로 녹아있는 성분제거에 적합

그러나 투과물이 치밀한 비다공질성막을 통과하여야 하기 때문에 투과속도가 작다는 단점이 있으나, 막 두께를 최소화시키거나 혹은 모듈 설계최적화를 통해 막 표면적 최대화시킴으로써 이 단점을 어느정도 보완할 수 있다.

## 2. 투과증발공정의 투과 메카니즘

### 가. Solution-Diffusion 모델

투과증발막 투과현상을 가장 잘 설명하고 있는 이론은 Solution-Diffusion 모델인데 이 이론에 의하면 그림 1에서도 표시된 바와 같이 물질투과는 다음 연속적인 세단계 의해 이루어진다.

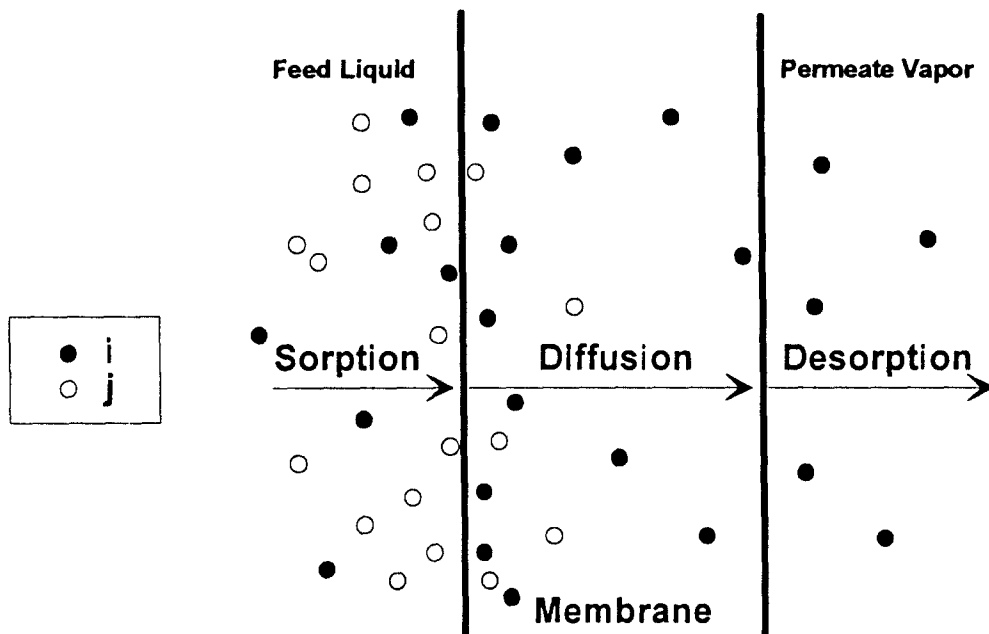


그림 1. 투과증발공정에서의 물질투과

- 용해단계 (Sorption 혹은 Partitioning step)

액체분자들이 액체공급액으로부터 막표면으로 용해되어 들어간다. 용해된 액체분자들 때문에 막표면이 팽윤되는데 이때 용해속도가 다음 단계인 diffusion 속도보다 훨씬 빨라 항상 공급액과 막표면은 열역학적으로 평형상태로 존재하는 것으로 간주한다. 그러므로 sorption 단계는 열역학적 특성을 띠고 있다.

- 확산단계 (Diffusion step)

용해된 액체분자들은 막내부에 고분자 사슬운동에 의해 형성된 free volume 들을 통해 하부쪽 막표면으로 확산되어 이동하면서 투과성분의 가소행위로 인하여 팽윤구배가 형성된다. 확산속도는 막의 유동성과 투과성분의 가소행위

정도에 따라 결정이되나 세단계중 가장 속도가 느려 투과속도를 결정하는 단계이며 kinetic 특성으로 취급한다.

- 탈착단계 (Desorption step)

확산에 의해 막하부면에 도달한 투과성분 분자들은 낮은 증기압의 하부쪽 (permeate side)로 증발 혹은 탈착된다. 하부압력이 투과성분의 포화증기압보다 훨씬 낮기 때문에 탈착속도가 매우 빠르며 막표면의 투과성분의 농도를 무시한다.

이 세단계중 desorption 저항이 매우 작아 총괄공정에 영향을 끼치지 않는다고 간주하기때문에 막을 통한 투과거동은 주로 sorption과 diffusion 단계에 의해 영향을 받게되며 각 성분의 투과속도는 공급액쪽 막표면에서의 투과성분의 용해도와 막내부에서의 확산도 곱에 비례하게된다. 이때 액체혼합물의 분리는 각 성분  $i, j$ 의 투과속도 차이에 의해 얻어지는데 이는 각 성분의 용해도차이와 확산도 차이의 곱으로 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.

$$\begin{matrix} J_i \propto S_i D_i \\ J_j \propto S_j D_j \end{matrix} \quad \text{---->} \quad \frac{J_i}{J_j} = \frac{S_i}{S_j} \frac{D_i}{D_j}$$

즉 투과증발막공정에서 액체혼합물의 분리는 공급액쪽 막표면에서의 선택적인 용해와 막내부에서의 선택적인 확산에 의해 이루어진다. 그러므로 막재료 개발이나 선택할때 용해도 및 확산도 관점에서 고려되어야한다.

#### 나. 투과증발 막공정의 추진력

일정한 온도하에서의 일반적인 막공정의 추진력은 막 양쪽면에서의 투과성분의 화학적 포텐셜차인데 이는 투과성분의 활성도(activity)차와 압력차로 표현된다

$$\Delta\mu_i = RT \Delta(\ln a_i) + V_i \Delta F$$

투과증발막공정에서는 하부압력(permeate pressure)에 따라 활성도차와 압력차

크기가 결정이된다. 그림 2는 하부압력에 따른 막내부에 형성된 투과성분의 농도

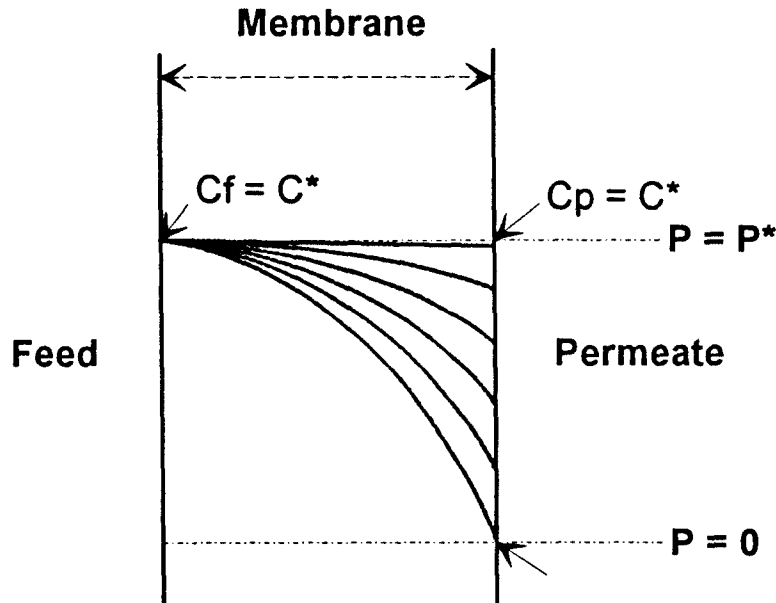


그림 2. 하부압력에 따른 투과중발막 내부에서의 투과성분의 농도분포

분포를 도식적으로 나타낸 것인데 상부쪽 막표면에서의 농도는 하부압력에 관계 없이 공급액과의 평형농도로 항상 일정하다. 반면 하부압력이 완전 진공일 경우 하부쪽 막표면에서의 농도는 zero가 되며 막내부에 그림과 같이 농도구배가 형성된다. 하부압력이 증가하게 되면 막표면에서 투과성분의 증발 혹은 탈착속도가 느려지고 탈착저항이 증가하면서 막표면은 투과성분으로 적셔지게 되어 농도는 따라서 증가하게된다. 그결과 막내부의 농도구배는 점점 작아지다가 하부압력이 투과성분의 포화증기압과 같거나 클경우 농도구배는 없어진다. 하부압력에 따른 막양쪽면에서의 투과성분 농도차와 그때의 투과속도를 그림 3에 나타냈는데 이는 실험적인 결과를 토대로 도식한 것이다. 활성도는 농도( $C_i$ )와의 관계는 Flory-Huggins 열역학식으로 혹은 간단하게는 다음 아래식으로 표현되므로 농도차의 변화는 활성도차 변화로 간주해도 무방하다.

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (\gamma_i = \text{투과성분의 활성계수})$$

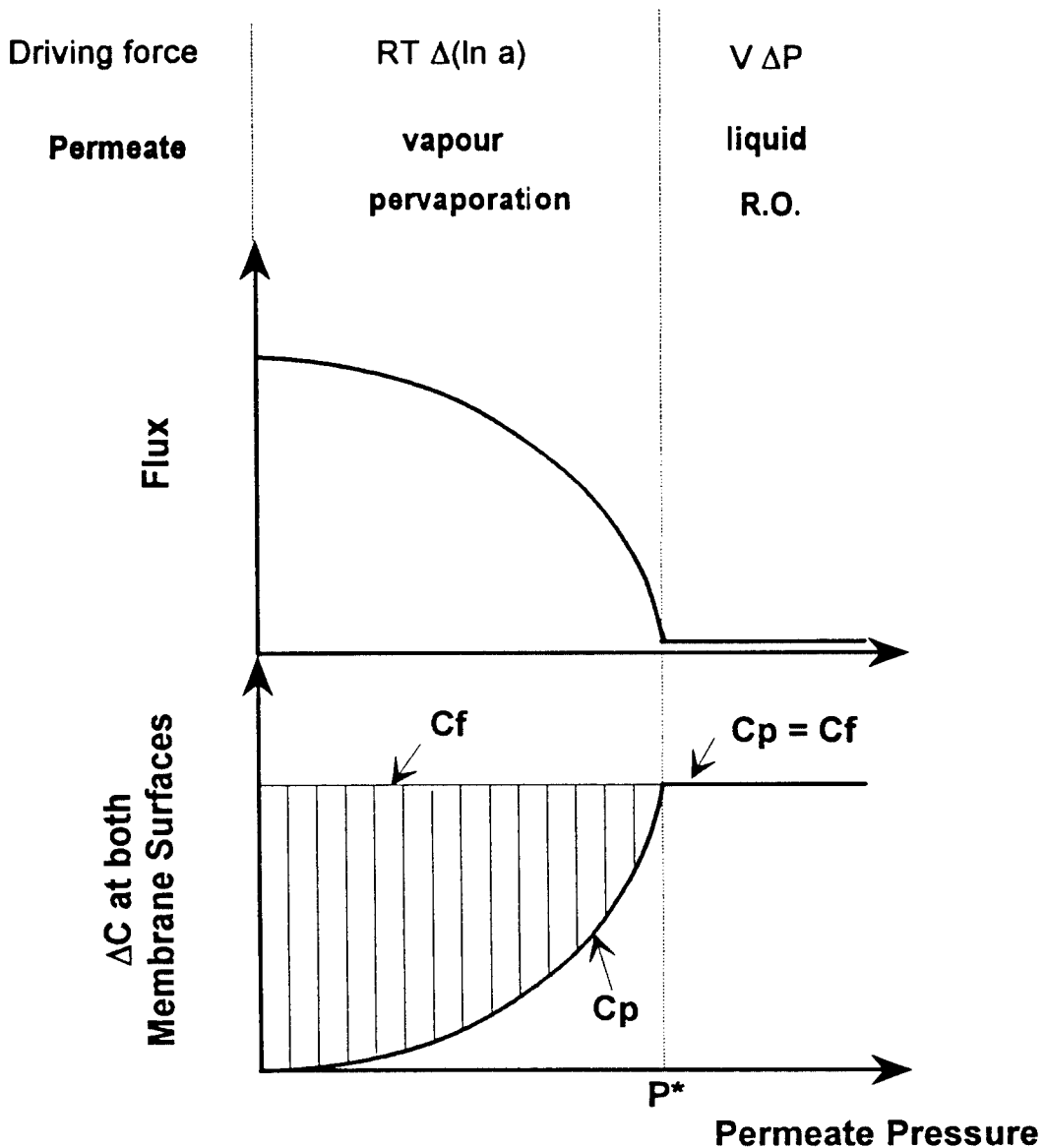


그림 3. 하부압력에 따른 투과속도 및 막양쪽면에서의 투과성분 농도차

하부압력크기에 따라 투과거동이 달라지는데 이는 다음과 같이 요약된다.

- $0 \leq P < P^*$  (포화증기압) :

활성도차가 압력차보다 훨씬 커 추진력은 활성도차가 된다. 하부압력에 따라 막양쪽면에서의 투과성분의 농도차 즉 활성도차가 감소하게되며 따라서 투과 속도도 감소하게된다. 이는 하부압력이 증가할수록 현저해지는데 이는 탈착속도 감소 및 탈착저항 증가 때문이다. 하부압력이 포화증기압에 가까워지면서 활성도차의 크기는 작아지기때문에 압력차의 기여도가 상대적으로 커진다. 그

리하여 하부압력이 낮을 경우 투과거동이 상부압력변화에 민감하지않으나 포화증기압에 가까워지면 상부압력변화에 따라 투과거동이 영향을 받는다. 하부압력이 포화증기압보다 낮기 때문에 막하부면에서 증기상의 투과물이 탈착된다.

●  $P \geq P^*$  :

막양쪽면의 농도차가 거의 없기 때문에 활성화도가 무시되며 따라서 압력차가 추진력이되면서 액상의 투과물이 막하부면으로 발생되는데 일종의 역삼투압 막공정이된다. 그러나 투과중발막공정에서 압력차는 1기압 미만인데 이는 매우 작은 추진력이므로 투과속도는 거의 무시될 정도로 작아진다.

다. 투과중발막에서의 상(phase) 구배

투과중발공정중에 고분자막에 형성된 투과성분의 농도구배로 인하여 두께방향으로 비등방성 팽윤(anisotropic swelling)이 일어난다. 이것은 막의 구조 및 상변화를 야기시켜 투과특성에 영향을 끼친다.

● 고무상 고분자막 (Rubbery membrane)

막상부면은 용해된 액체분자들에 의해 가장 많이 팽윤된 구조를 지니고 있으며 하부쪽 막표면으로 갈수록 덜 팽윤된 치밀한 구조를 보이나 막재료는 두께방향으로 상변화가 일어남이 없이 고무상으로 존재한다.

● 유리질상 고분자막 (Glassy membrane)

유리질상의 고분자에 흡수된 액체분자들이 가소제 역할을 하여 고분자의 유리전이온도( $T_g$ )를 떨어뜨린다. 막내부에 흡수된 액체의 양이 증가하면 유리질상의 고분자의  $T_g$ 가 감소하여 실험온도 보다 작아질때 고분자막이 유리질상에서 고무상으로 상변화를 일으킨다. 일반적인 투과중발공정에서 공급액과 평형팽윤 인한 액체투과성분의 높은 용해도때문에 막상부면은 고무상으로 존재하며 반면에 하부쪽 막표면은 낮은 하부압력에 의해 완전히 마른상태이므로 유리질상으로 존재한다. 그리하여 그림 4에서 묘사된 바와 같이 막내부에 투과성분 농도에 따라 고무상에서 유리질상까지 상구배가 일어나며 실험온도와 동일한  $T_g$ 를 갖는 위치의 농도, 즉 유리전이농도( $C_g$ )가 존재한다. 일반적



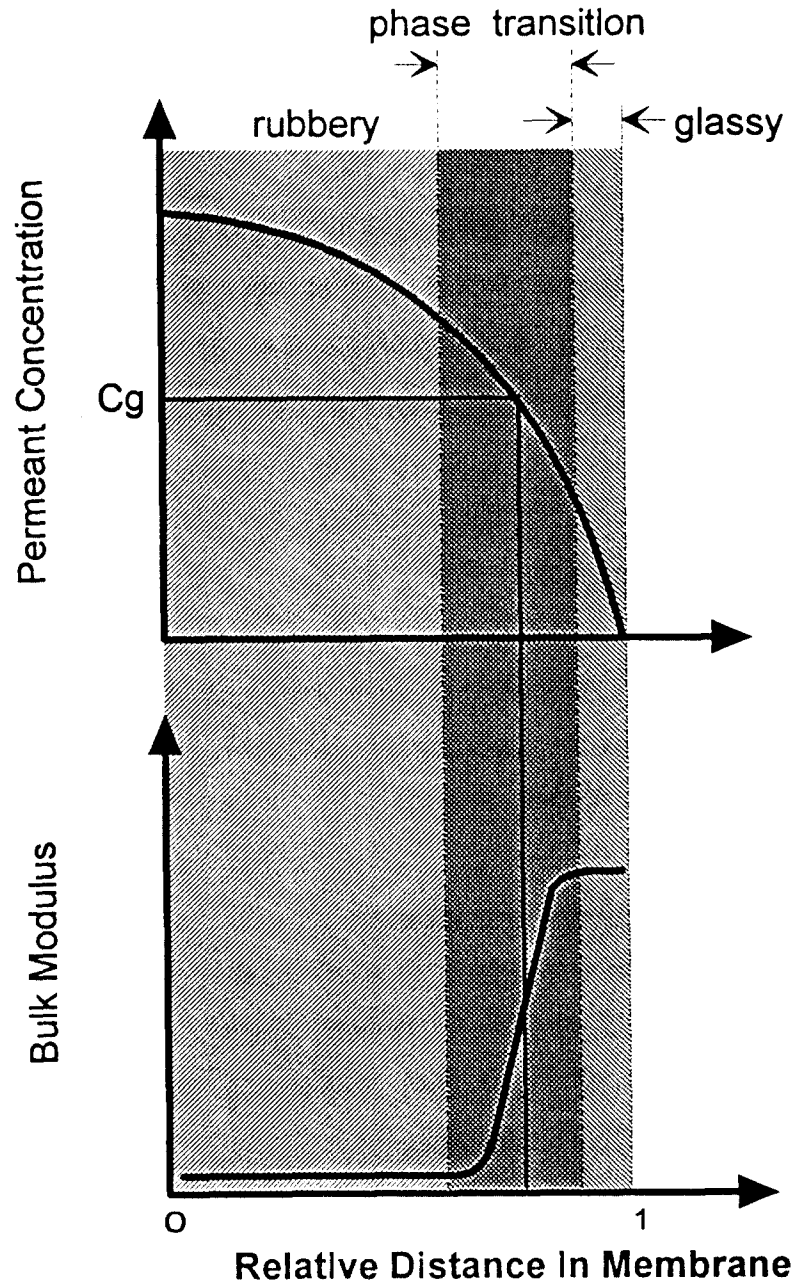


그림 4. 유리질 투과중발막에서의 상구배 및 막 modulus 분포

으로 고분자의 modulus는 고분자의 유동성과 밀접한 관계가 있는데 modulus가 클수록 유동성이 작아진다. 유리질상층은 막유동성이 매우 작기때문에 확산속도가 매우 느려 투과속도 결정하며 실험 time scale에 비해 relaxation 시

간이 매우 길다. 반면에 고무상층은 막유동성이 매우 커 relaxation이 급격히 일어나 항상 평형상태로 존재한다. 전이층(phase transition layer)에서는 실험 time scale내에서 서서히 relaxation이 일어날 정도의 막유동성을 가지고 있어 조업시간에 따른 투과속도 감소를 야기시키기도 하는데 이는 전이층의 구조가 relaxation에 의해 시간에 따라 치밀해져 그결과 막의 modulus를 증가되어 전이층이 상부면쪽으로 이동하여 유리질층이 증가했기 때문으로 해석된다. 또한 온도가 증가하거나 혹은 하부압력이 증가할 경우 투과성분의 가소행위 증가로 인한 막의 유동성 증가때문에 전이층이 하부면쪽으로 이동함으로써 유리질층이 감소되고 따라서 확산속도는 증가한다.

#### 라. 막을 통한 액체혼합물의 투과식

복잡한 투과 coupling 현상으로 인하여 투과증발공정 투과거동을 정확히 예측할 수 있는 물질투과식이 정립이 매우 어려워 아직까지 넓은 조성범위의 공급혼합액의 투과를 설명할 만한 이론이 개발되지 못한 실정이다.

##### 1) 투과증발공정에서의 물질투과 특징

투과성분과 막재료간 그리고 투과성분간에 강한 인력과 비등방성 팽윤거동으로 인하여 다음과 같은 특징이 있다.

- 투과성분의 농도와 막내부에서의 위치의 함수의 확산계수

- $D_i = f(C_i, C_j, x)$

- coupling 투과거동:

- 열역학적 coupling (sorption)
  - kinetic coupling (diffusion)

coupling 현상은 극성-극성, 극성-비극성, 비극성-비극성 성분들의 액체혼합물 순으로 현저하게 일어난다.

##### 2) 물질투과식

확산(diffusion) coupling

coupling 투과를 설명하기 위해 많은 투과식들이 제시되었으나 정리하면 다음 두가지 형태의 식들로 요약된다.

- Fick's equation

확산계수함수에 coupling을 나타내는 항  $\gamma_{ij}$ 을 포함

$$J_i = D_i \frac{dC_i}{dx}$$

$$D_i = D_{i0} \exp(\gamma_{ii} C_i + \gamma_{ij} C_j)$$

$\gamma_{ii}$  : 투과성분  $i$ 의 자체 투과에대한 가소계수

$\gamma_{ij}$  : 투과성분  $j$ 의 투과성분  $i$  투과에 대한 가소계수(coupling 계수)

- 비평형 열역학

타투과성분  $j$ 에 대한 추진력이 coupling 야기

$$J_i = L_{ii} \frac{d\mu_i}{dx} + L_{ij} \frac{d\mu_j}{dx}$$

$$L_{ii} = \frac{D_{ii} C_i}{RT} : \text{투과성분 } i \text{의 자체 투과계수}$$

$$L_{ij} = \frac{D_{ij} C_j}{RT} : \text{투과성분 } j \text{의 투과성분 } i \text{투과에 대한 coupling 계수}$$

용해(sorption) coupling : Flory-Huggins thermodynamic

다음식은 투과성분의 막표면으로의 선택적 용해와 용해 coupling을 예측할 수 있도록 단순화된 Flory-Huggins 열역학이론으로부터 유도된 식이다. 정확한 예측을 위해 각쌍의 interaction parameter에대한 각성분 농도의 함수의 형태가 필요하다.

$$\ln \frac{(\phi_i/\phi_j)}{(v_i/v_j)} = \left(\frac{1}{m} - 1\right) \ln \frac{\phi_j}{v_j} - \chi_{ij}[(v_i - v_j) - (\phi_i - \phi_j)] - \phi_p \left(\chi_{ip} - \frac{1}{m} \chi_{jp}\right)$$

$\phi, v$  = 막내부, 공급액에서 투과성분의 농도

$\chi$  = 각쌍에 대한 interaction parameter

$i, j$  = 투과성분

$p$  = membrane

3. 투과중발 특성에 영향을 주는 인자

가. 온도

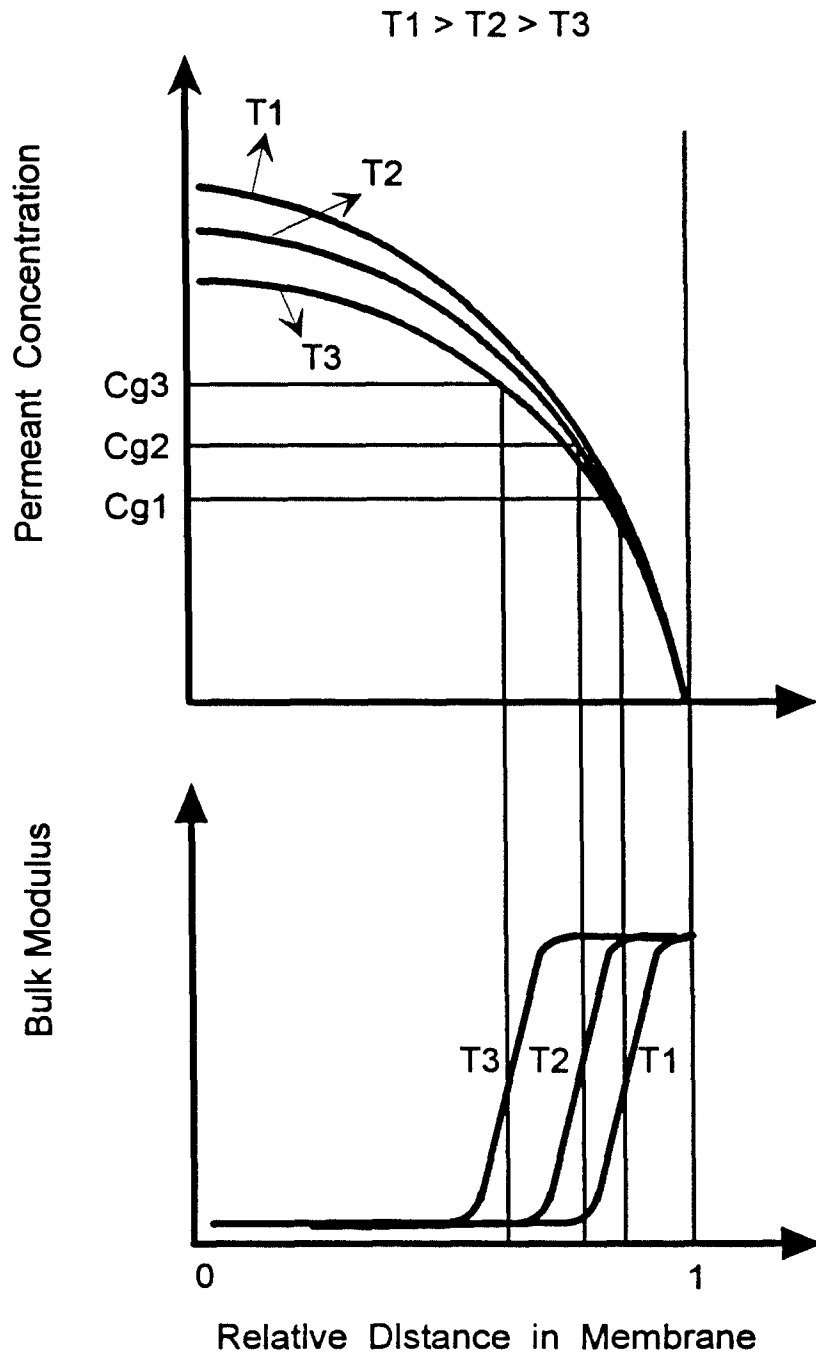


그림 5. 온도에 따른 막내부 투과성분 농도구배 및 막 modulus

온도가 증가함에 따라 다음과 같은 변화가 발생한다.

- 막내부에 투과성분의 용해도 증가
- 막내부의 free volume 증가로 인한 막유동성 증가 : 확산계수 증가
- 투과성분 분자들간의 인력 약화.

그리하여 막내부에서 투과성분의 용해도와 확산계수가 증가하여 투과속도가 증가한다. 특히 유리질막 경우 온도에 따라 순수한 고분자 유동성이 증가하기때문에 투과성분 가소행위에 의해 고분자막이 유리전이점에 도달하기 위한 투과성분의 농도 즉, 유리전이농도가 작아지며 따라서 전이층이 하부면쪽으로 이동하므로써 유리질상 층이 얇아진다(그림 5). 그결과 투과속도는 온도에 따라 증가하게 되는데 이들 관계는 다음과 같은 Arrhenius 함수로 표현될 수 있다.

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right)$$

$J_0$  : 빈도인자(preexponential factor)

$E_p$  : 투과활성화에너지(permeation activation energy)

Solution-diffusion 이론에 의하면 투과활성화에너지는 용해열( $\Delta H$ )과 확산활성화 에너지( $E_d$ ) 합으로 주어진다. 대체적으로 막의 선택도는 온도에 따라 감소하는 경향을 보이나 항상 온도에 영향받는 것은 아니다.

#### 나. 압력

##### 1) 상부 압력(Feed pressure)

앞에서 언급한 바와같이 하부압력이 매우 작을경우 상부압력이 투과특성에 영향을 주지않으나 하부압력이 커 포화증기압에 가까워질수록 상부압력의 효과가 두드러진다.

##### 2) 하부 압력

이는 공정의 추진력과 직접적인 관련있기 때문에 투과속도는 물론 선택도에 결정적인 인자가된다. 하부압력이 증가하면

- 막하부면에서 투과성분의 증발, 탈착속도가 느려져 탈착저항이 증가한다.
- 막하부면에 투과성분농도가 증가한다.
- 투과성분간의 상대휘발도가 분리도에 영향을 준다. 즉, 휘발성이 큰 성분이 빨리 증발한다.

그결과 하부압력에 따라 투과속도는 감소하게 되며 선택도는 어느성분이 선택적으로 투과되는가에 따라 달라지는데 휘발성이 작은 성분이 선택적으로 투과되면 하부압력에 따라 선택도가 감소하고 반면에 휘발성이 큰 성분이 선택적으로 투과될때 선택도는 증가한다.

#### 다. 공급액 농도 (Feed composition)

공급액 농도가 막 성능에 끼치는 영향은 다음 두가지 인자들을 통해 이루어진다.

- 공급액에서 목표 투과성분(막재료와 친화력이 있는 성분)의 활성화도
- 막내부에서 목표 투과성분의 용해도

공급액 농도가 달라지면 위 두인자들이 동시에 달라져 투과성분의 가소행위 및 막내부에서의 인력의 정도에 영향을 끼친다. 그결과 투과 coupling이 달라짐에 따라 선택도가 달라지며 또한 투과속도가 달라지게 된다. 일반적으로 공급액에 목표 투과성분의 농도가 커지면 이 투과성분의 막에 대한 가소행위가 커져 투과속도는 커지나 다른성분 투과에 대한 coupling이 커져 선택도는 감소하는 경향이 있다.

#### 라. 경계층 저항(Boundary layer resistances)

공정에서 막 양쪽면 근처에서 막표면과 유체사이에 마찰에의해 경계층(boundary layer)이 형성되어 이 층이 물질전달에 대한 저항층으로 작용할 수 있다. 보통 투과증발막 공정에서 경계층저항들은 무시하는데 실제 상업적 규모의 조업조건에서 이들 저항이 중요해질 수 있다. 경계층 저항은 그림 6과같이 막표면 근처 경계층에서 발생하는데 이는 추진력인 화학적포텐셜 변화로 표현될 수 있으며 주로 조업조건, 즉 공급액의 흐름형태(상부층 저항)과 하부압력(하부층 저항)에 의해 결정된다. 일반적으로 저항,  $R$  은 다음과 같이 정의 하는데 이들 조업조건들에

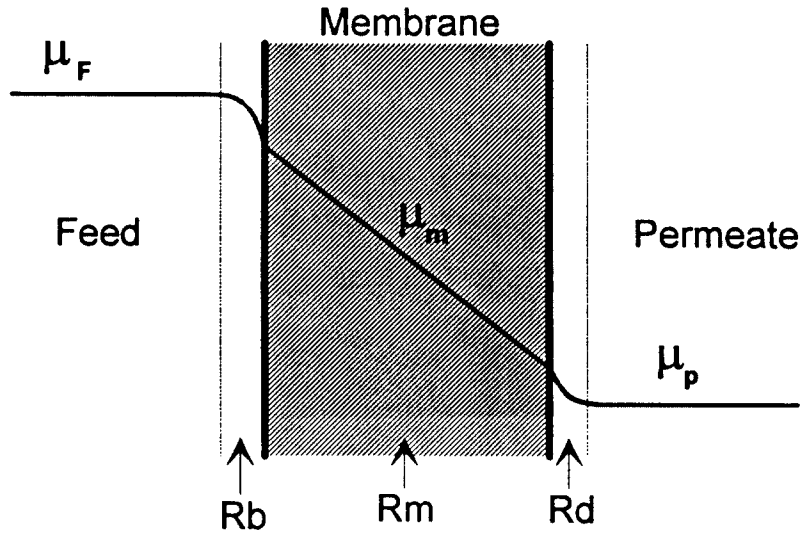


그림 6. 경계층저항을 고려한 투과증발공정에서의 화학적포텐셜 구배

의해 경계층 두께,  $t$ 를 변화 시킴으로써 경계층저항을 변화시킨다.

$$R = \frac{1}{k} = \frac{t}{D}, \quad (k, D : \text{경계층내의 물질전달계수 및 확산계수})$$

이경우에 투과증발막 공정에서의 총저항은 직렬저항 이론(resistance-in-series model) 다음과 같이 경계층저항과 막저항으로 정의된다.

$$R_t = R_i + R_m = (R_b + R_d) + R_m$$

경계층저항은 막 양쪽면에 걸리는 추진력을 감소시키는등 투과거동에 부정적인 영향을 끼친다. 경계층저항의 결과로는 상부면근처의 농도분극 (concentration polarization) 과 하부면 근처의 탈착저항등으로 나타난다.

#### 1) 상부면 근처의 농도분극 현상

경계층에서의 물질이동은 오르지 확산에 의해 이루어지므로 매우늦다. 막을 통한 분리가 일어날때 목표 투과성분의 투과속도 다른성분보다 더 크기 때문

에 막근처 경계층에서 더많은 목표 투과성분이 막으로 공급이되고 공급된 양만큼 공급액 본흐름으로부터 경계층 막표면쪽으로 공급이 되어야하나 낮은 물질전달계수 때문에 충분히 전달이 되지않아 경계층에서 막표면으로 갈수록 목표 투과성분의 농도가 작아지는데 이를 농도분극현상이라 한다. 보통 공급액에 목표 투과성분의 농도가 매우작은 system에서 선택도가 크고 투과속도가 클수록 농도분극이 심하게 일어난다. 특히 폐수에서 휘발성유기물(VOC) 제거하는 투과중발 공정경우 경계층에서 VOC 농도가 공급액보다 수십배로 감소되는등 현저한 농도분극현상이 관찰된다. 그러나 공급액 흐름속도를 증가시키면 경계층 두께가 감소되어 저항을 감소시킴으로써 분극현상을 개선할 수 있다. 보통 공급액의 흐름의 크기를 레이놀츠 계수(Renolds number: Re)로 나타내는데 Re에 따른 투과속도와 선택도는 다음 그림 7과 같다. Re가 감소하면 막내부에서의 선택적으로 투과되는 성분의 용해도는 농도분극현상에 의해 감소하기때문에 투과도 및 선택도도 따라서 감소하게된다. Re가 3000이상에서는 막특성이 일정한 것은 난류가 발생하여 공급액의 혼합이 충분히 일어나 경계층두께가 최소화되어 농도분극이 미미해졌기 때문이다.

## 2) 탈착저항

완전 진공(하부압력=0)에서는 증발속도 및 물질이동속도가 무한대가 되어 이론적으로는 경계층이 없어진다. 하부압력이 커지면 막하부면에서의 증발속도 및 물질이동속도가 느려져 막표면에 경계층이 형성되면서 그두께 커지게되고 경계층의 저항이 커지게되어 탈착저항을 유발하게된다. 하부압력에 따른 탈착저항과 탈착저항/막저항의 비의 측정예를 그림 8에 도식하였다.

이와같이 경계층저항은 주로 조업조건에 의해 결정되는 특성이기 때문에 이들저항을 얼마나 줄이는 것은 공정설계 및 모듈설계에 달려있다

### 막 두께

막두께가 감소함에 따라 막저항이 감소하므로 투과속도는 증가하며 Fick 이론에 의하면 막을 통한 투과속도는 막두께역수에 비례한다. 그러나 실제 투과실험결과



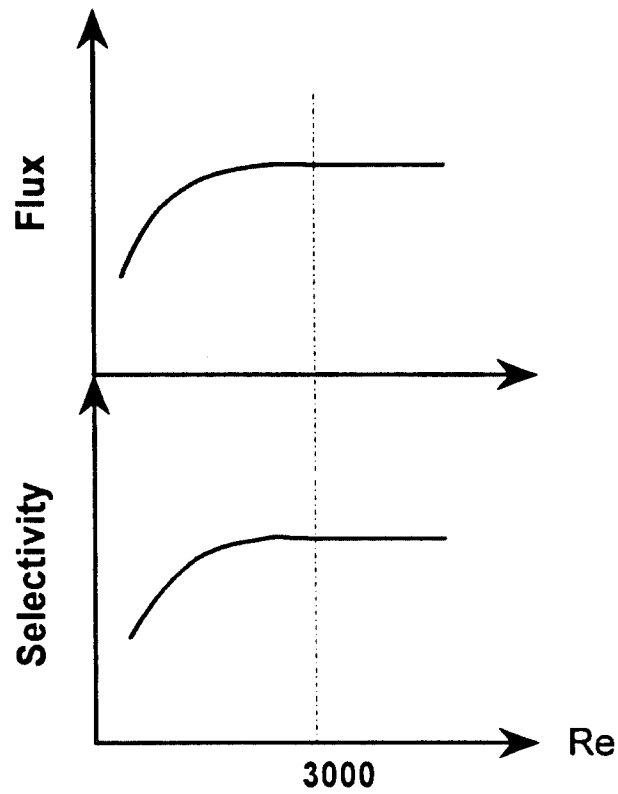


그림 7. Re에 따른 투과속도와 선택도 변화

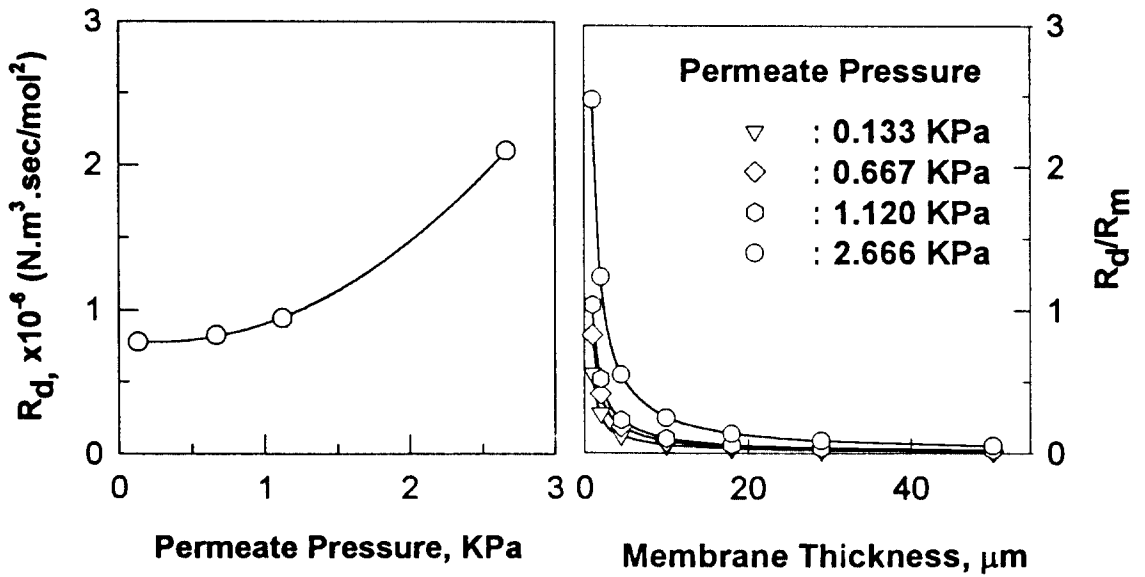


그림 8. 하부압력에 따른 탈착저항 및 탈착저항/막저항비:  
막재료=폴리이미드막, 공급액=순수물

두께가 작아질수록 비례성에서 벗어남을 보이며 선택도는 감소한다(그림 9). 이는 앞에서 언급한 경계층저항 개입과 관련있다. 즉 막공정의 총저항,  $R_t$ 은

$$R_t = R_b + R_d + \frac{t}{D_m}, \quad (R_m = \frac{t}{D_m})$$

막두께가 감소함에 따라 막저항이 감소함에 따라 경계층 저항의 중요도(경계층 저항/막저항)가 증가하며 다음과 같은 현상이 야기된다

- 막저항 감소
- 투과속도 증가 : 막상부에 농도분극 현상 심화
- 하부압력 증가 : 탈착저항 증가

그결과 실제 투과속도는 이론치보다는 작아지면서 직선성에서 벗어난다. 또한 농도분극이 커지면서 선택도가 감소됨을 이미 앞에서 설명하였다. 그림 8에서 막두께가 작아질수록 탈착저항/막저항비가 증가함을 보인다.

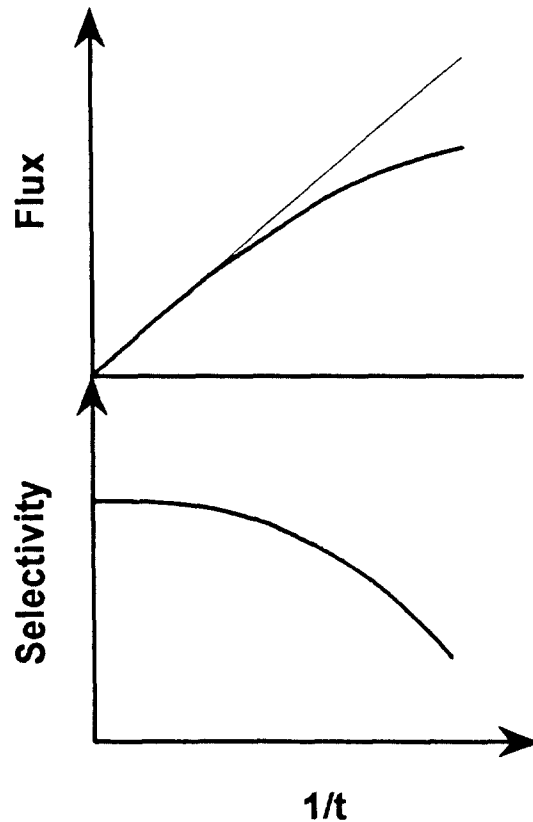


그림 9. 막두께에 따른 막특성 변화

#### 4. 투과증발막 공정의 응용

##### 가. 응용 및 사용 막재료

투과증발공정의 응용분야 크게 3분야로 나눌 수 있는데 이들 분야와 사용되는 막재료는 다음과 같다.

- 물/유기물 혼합물의 탈수: 친수성 유리질상고분자-PVA, PAN, PAA, Chitosan
- 물/유기물 혼합물에서 유기물제거: 소수성 고무상고분자-PDMS, PTMSP
- 유기물/유기물 혼합물 분리: PE, PVA/PAA

처음 두 응용분야에서 막재료 선택 및 개발시 목표 투과성분과의 친화성, 즉 재료의 친수성 혹은 소수성이 막개발의 명확한 기준점이 되어 많은 연구와 상업화가 이루어졌다. 반면에 세번째 응용분야에서는 극성/비극성 혼합물 경우 재료의 분극도(polarity)가 막재료 개발에 대한 기준점이 될 수 있으나 그외 혼합물경우 개발기준이 모호해 막개발 및 상업화가 어렵기 때문에 많은 연구가 필요한 분야이다.

##### 나. 응용의 예

다른 기존의 분리공정에 비해 투과증발막 공정은 목표 투과성분이 소량으로 녹아 있는 액체혼합물 분리시 분리효율이 높고 에너지소모량이 작다는 장점이 있는 반면에 투과속도(생산성)가 낮다는 단점이 있다. 그래서 투과증발막 공정 단독으로 응용되기 보다는 다른 분리공정과 결합하여 단점은 보완하고 장점은 살리는 방향으로 응용하는 것이 바람직한데 실제로 이공정은 증류분리 공정과 보완공정으로 함께 연결되어 사용되어 왔다. 증류법으로 에탄올 농축분리시 일반적인 증류법으로는 공비점의 혼합물 분리가 어려우므로 공비점 증류(축매증류)법을 사용하여 분리하는데 에너지가 많이 소요된다(그림 10). 이 공정에서 공비점 증류공정대신에 에너지소비가 적은 투과증발막 공정으로 대체할 경우 에탄올 생산단가를 낮출 수 있다. 이경우에 대한 에너지소모량 비교가 표 2에 나타내었다. 공비혼합물 농

축시 투과증발막 공정이 증류법에 비해 에너지소모량이 약 1/8 정도이며 8에서 99.5 wt.%로 에탄올을 농축시키는 경우 증류/투과증발막 결합공정을 사용할때 증류공정만 사용할 때보다 에너지소비량이 반으로 줄어든다.

투과증발막공정 이러한 장점이 있음에도 불구하고 여전히 낮은 생산속도가 응용범위를 넓히는데 걸림돌이 되고있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 막성능이 좋은 막재료개발도 중요하지만은 꾸준한 공정개발 및 막모듈개발을 통해 새로운 응용분야 개척과 생산성을 향상시키는 것이 매우 필요하다.

표 2. 증류분리공정과 투과증발공정에서의 에너지소모량 비교

10 90 95 99.5 wt%	Energy needed (Kcal/kg-EtOH)	Process
8 → 99.5	2480	Distillation
( → → → )	2310 1520 790	Conventional "dual" distillation Conventional distillation Conventional azeotropic distillation
6.4 → 80	1390 340	Distillation Pervaporation (Nafion - (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> )
→ →	Total 1300	Distillation Pervaporation (Nafion - (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> )
→ →	1220 60	Distillation Pervaporation (GFT Membrane)
→	101	Pervaporation (α > 5000)

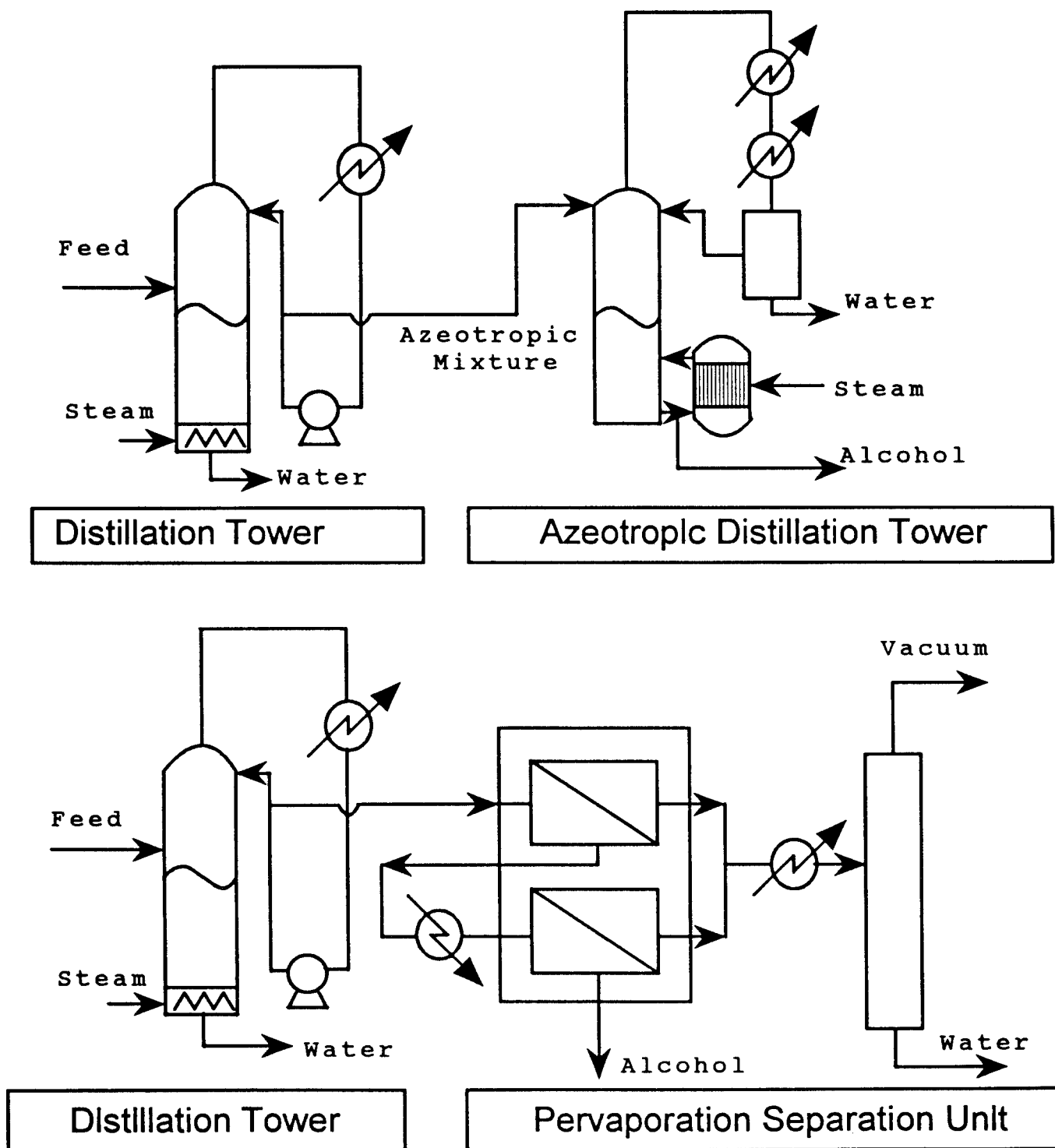


그림 10. 에탄올 탈수공정에 투과증발공정의 응용예

## 참고문헌

1. R.Y.M.Huang (Ed.), *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
2. M.H.V.Mulder and C.A.Smolders, *J.membr.Sci.*, **17** (1984) 289.
3. H.O.E.Karlsson and G.Trägårdh, *J.Membr.Sci.*, **76** (1993) 121.
4. P.Côté and C.Lipski, in R.Bakish (Ed.), Proc. 3rd Int. Conf. Pervaporation Chem. Ind., Ft.Lauderdale, Florida, December 1989, pp 449.
5. E.Bode, M.Busse and K.Ruthenberg, *J.Membr.Sci.*, **77** (1993) 69.
6. J.G.Wijmans and R.W.Baker, *J.Membr.Sci.*, **107** (1995) 1.
7. J.G.Wijmans, A.L.Athayde, R.Daniels, J.H.Ly, H.D.Kamaruddin, and I.Pinnau, *J.Membr.Sci.*, **109** (1996) 135.
8. R.Y.M.Haung and C.K.Yeom, *J.Membr.Sci.*, **51** (1990) 273.
9. C.K.Yeom and R.Y.M.Huang, *J.Membr.Sci.*, **67** (1992) 39.
10. C.K.Yeom and K.H.Lee, *J.Appl.Polym.Sci.*, **59** (1996) 1271.