

투과증발 공정

(선경건설(주))

장재화, 이규현

투과증발 공정

장재화, 이규현
선경건설(주) 연구소

1. 서론

투자비와 운전비가 싸게 들고 환경 오염을 최소화할 수 있는 플랜트를 건설하여 부가가치가 높고 실생활에 유용한 제품을 생산하는 일은 매력적인 투자의 하나이다. 특히 에너지 다소비형 화학 산업에서는 이러한 필요성이 더욱 절실하여 새로운 공정에 대한 연구, 개발 또는 기존 공정의 개선 등이 계속 이루어지고 있으며, 투과증발(pervaporation) 시스템은 이러한 노력의 결과로 1980년대부터 상업화되기 시작한 새로운 막분리 공정이다.

현재 투과증발 기술이 적용되는 분야는 크게 유기물 농축 분야, 폐수에서의 유기물 제거 분야, 그리고 유기혼합물 분리 분야로 나눌 수 있다. 유기물 농축 분야는 현재 전세계 50여개 플랜트가 실규모로 운전되고 있으며, 폐수 처리 및 유기혼합물 분리를 위한 투과증발 적용 분야는 연구, 개발 단계를 지나 경제성 평가를 위한 파일럿 시험 중에 있다. 유기물 농축 분야에서 투과증발은 기존의 공비증류, 흡착 등과 비교하여 에너지 소비량이 매우 적어 최대 50% 이상의 운전비 절감 효과를 보이고 있으며, 공비증류에 사용되는 벤젠 등과 같은 유독한 물질을 사용하지 않아 환경친화형 기술로 알려지고 있다.

투과증발은 막분리 기술의 하나로 역삼투막, 한외여과막 등의 다른 막분리와 달리 혼합물 분리가 막소재 물질과 분리 대상 유기물 사이의 화학 친화도에 의해 이루어지기 때문에 혼합물중의 특정 성분에 대한 선택도가 높은 비다공성 고분자 복합막이 사용된다. 투과증발막 투과의 구동력은 투과 성분의 활동도(activity) 차로 이는 부분 증기압차로 구체화되며, 이 구동력을 높이기 위해서 feed side는 고온 유지를 위한 열교환기가 필요하며 permeate side는 진공하에서 감압에 의한 증기상으로의 전환을 이루게 하며 이를 다시 응축하여 연속 투과가 일어날 수 있게 한다 (그림 1).

따라서 투과증발의 핵심 기술은 분리하고자 하는 물질에 대하여 높은 투과선택도(permeability)를 갖는 투과증발막의 제조 기술이며, 제조된 막을 실공정에 적용하기 위한 모듈 설계, 제작 기술과 이를 시스템화하여 실규모로 Scale-up할 수 있는 시스템 설계 기술도 실용화를 위해서 반드시 이루어져야 한다.

투과증발 공정은 1984년 처음으로 에탄올 탈수를 위한 상업화 플랜트가 설치, 운전되어 실제 플랜트 운전 결과는 투과증발이 공비증류 등과 비교하여 경제성이 우수하고 에너지 사용이 대폭 절감됨을 입증하였다. 그 이후로 현재 투과증발은 에탄올, 이소프로필알코올(Isopropylalcohol: IPA), 초산에틸(Ethyl Acetate: EA), 케톤류 등의 다양한 유기물 탈수 공정에 적용되고 있으며, 플랜트 규모는 막면적 10 m², 용량 0.5 kl/day의 소규모에서부터 2100 m², 150 kl/day의 대규모 에탄올 탈수 공정에 이르고 있다. 상업화된 투과증발 시스템

의 대부분은 독일의 Deutsche Carbone (DC) GFT사에서 개발된 Polyvinylalcohol(PVA) 투과 증발막을 사용하고 있으며 판틀형(Plate & Frame type) 모듈로 구성되어 있다.

최근 폐수처리 분야에도 투과증발 기술의 상업화를 위한 노력이 활발히 진행되고 있으며, 이는 유기물 농축 분야보다 더욱 큰 시장으로 실리콘계의 친유성막을 이용하여 폐수 및 지하수 등에 함유된 방향족, 염소계 탄화수소 등의 휘발성 유기성분(VOC)을 제거, 회수하는 공정에 적용된다. 또한 기존의 증류로 분리하기 힘들고 에너지 사용량이 높은 유사 성질을 갖는 유기혼합물의 분리 분야의 대체 분리 기술로서의 투과증발의 적용 가능성도 증대하고 있으며, 현재 석유화학 및 정유 플랜트 등에서 메탄올과 Methyl Tertial Butyl Ether (MTBE)의 분리 및 에탄올과 Ethyl Tertial Butyl Ether (ETBE)의 분리 등을 위한 투과증발 시스템 개발이 진행되어 파일럿 단계에 접어들고 있고 paraffin/olefin 분리, 탄화수소 혼합물로부터 방향족 분리도 그 잠재성이 매우 높다.

2. 공정 설계

투과증발 공정은 상업화된지 10년 정도이고 그 대부분이 유기물 탈수에 적용되고 있으며 현재 공정 설계 및 경제성에 관한 보고서 및 출판된 자료들이 거의 없는 실정이다. 지금까지 투과증발 플랜트 설계는 대부분 투과증발 시스템을 개발한 회사가 skid-mount 형태로 설계, 제작하여 공급해 왔으며, 그 대표적인 회사가 독일의 DC/GFT사이다. 따라서 투과증발 공정 설계는 시스템 공급 회사가 자체적으로 보유한 모사/설계 software에 의해 이루어 졌으며 이는 시스템에 따라 달라지게 된다.

투과증발 시스템의 모델링 및 scale-up은 다른 막분리 공정보다 비교적 간단하고 신뢰성 있는 결과를 줄 수 있으며, 시스템 설계 software는 기액 평형, 막 분리 및 물질 전달 그리고 비용 관련 경제성 분석 등을 포함한다.

유기물 탈수, 폐수 처리, 유기혼합물 분리 등의 공정에서 투과증발 기술을 적용하기 위해서는 먼저 실제 공정에서 Sample을 취한 후 이를 갖고 Bench scale test를 수행하여 기술적인 타당성을 조사한다. 이 test로부터 막 성능을 시험하고 실규모 시스템의 Design scope에 관한 정보를 제공한다. Bench scale test 수행후에는 실제 생산 공장에 투과증발 파일럿 플랜트를 설치하고 실험실에서 구한 data가 Field 성능을 정확하게 예측하는지의 여부를 조사하기 위해 파일럿 시험을 실시한다. 또한 이 과정으로부터 실규모 시스템 설계에 필요한 tool 구축이 가능하다. 또한 파일럿 시험으로부터 실제 Field에 막/모듈이 설치될 때 안정성을 시험하게 되고 무인 운전 및 시스템 신뢰도 등을 조사할 수 있다. 파일럿 시험은 Feed 유속, Feed 온도 및 permeate 압력 등의 운전 조건을 변화하면서 이루어지며 운전 조건에 대한 시험 결과를 D/B화한다.

상업화 투과증발 플랜트의 대부분은 permeate를 증기화하기 위하여 초기에 진공펌프를 사용하고 투과된 증기를 응축시켜 낮은 permeate 압력 유지 및 이로 인한 연속 투과 구동력을 제공하기 위하여 저온의 냉각기를 사용한다. 즉, 정상 상태 운전에서는 진공펌프

의 역할은 permeate에 존재하는 불활성 기체를 제거, 물질 전달 효율을 유지하는 역할을 할 뿐 permeate를 저압으로 유지하는 역할은 기상 permeate를 응축시키는 저온 냉각기가 담당하게 된다. 따라서 필요한 진공펌프의 용량은 클 필요가 없으며 이로 인하여 투자비 및 에너지 소비량도 적다.

투과증발은 한외여과막, 역삼투막 분리와 달리 투과 flux가 작고 선택도가 높기 때문에 feed에서의 농도 분극은 거의 없다. 그러나 투과증발에서는 액체 feed가 막을 투과하면서 기화하기 때문에 온도 분극이 존재하며 기화에 필요한 엔탈피는 feed가 제공한다. 유기물 탈수 공정에서는 permeate의 주 성분은 물이며 물의 기화 잠열은 70-100 °C 범위에서 560-535 kcal/kg이므로 이로 인한 feed 온도 강하는 무시할 수 없으며 실 공정에서는 단위 막모듈을 직렬 연결하여 그 사이에 Interstage heater를 설치하여 feed 온도를 증가시킨다. 일반적으로 feed 온도가 높을수록 투과 flux가 증가하기 때문에 이러한 온도 분극은 투과증발 공정 설계에서는 중요하게 고려되어야 한다. 이성분 feed 혼합물에서 단위 막모듈 내에서의 온도 강하는 단열 조건하에서 다음 식으로 계산된다.

$$\Delta T = \frac{j_t \cdot \Delta H}{Q \cdot k} \cdot A$$

where, $\Delta H = C_w^p \cdot \Delta H_w + (1 - C_w^p) \cdot \Delta H_o$ (1)

$$k = C_w^f \cdot k_w + (1 - C_w^f) \cdot k_o$$

일반적으로 막모듈 입구로 유입되는 feed의 온도를 높이는데 필요한 에너지의 90% 이상은 product 즉, 막모듈에서 배출되는 retentate 액체로부터 회수될 수 있기 때문에 실제 투과증발 공정에서 필요한 에너지는 단위 막모듈사이에 재가열에 이용되며 이는 단순히 액체의 온도를 최대 15 °C 높이는데 필요한 현열로 저급의 1-4 bar steam으로 충분히 가능하다.

투과증발 공정은 연속 흐름 형태로 공급되는 액체 혼합물 중에서 특정 성분에 대해 우수한 선택도를 갖는 비다공성 투과증발막을 통해 그 성분을 추출하여 액체 혼합물의 조성을 변화시키는 시스템이며, 유기물/물의 이성분 혼합물에서 유기물이 투과증발 시스템에 의해 농축되는 정상상태 연속 공정을 묘사하는 물질 및 에너지 수지식은 막면적에 대한 유속, 물 성분의 농도 및 Feed면의 온도 변화를 나타내는 다음과 같은 식으로 표시된다.

전체 물질 수지식; $\frac{dQ}{dA} = -j_t$ (2)

물 성분에 대한 물질 수지식; $\frac{dC_w^f}{dA} = \frac{j_t(C_w^f - C_w^p)}{Q}$ (3)

에너지 수지식; $\frac{dT}{dA} = -\frac{j_t \cdot \Delta H}{Q \cdot k}$ (4)

경계 조건; $Q = Q_o$ at $A = 0$

$$\begin{aligned} C_w^f &= C_{w0}^f & \text{at } A = 0 \\ T &= T_0 & \text{at } A = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

이 식은 비선형 연립 상미분 방정식으로 수치적으로 적분되어 계산된다. 이 식을 풀기 위해서는 전체 투과 flux 및 permeate 농도에 대한 feed 농도 및 운전 조건의 영향에 관한 Data가 필요하다. 즉, 투과증발 공정에 사용되는 막과 대상 feed 조성이 주어질 때 두가지 주요 parameter인 투과 flux 및 permeate 조성은 초기 feed 농도에서 농축하고자 하는 최종 농도 범위 내에서 실험적으로 또는 확산 계수 및 용해도 등의 data를 이용하여 구할 수 있다.

막모듈의 geometry에 따라 투과 flux는 liquid flow path를 지나는 동안 변할 수 있으며, 이 경우는 판틀형 모듈에서보다 나권형, 중공사형 모듈에서 발생하며 이 경우 복잡한 수식 계산이 필요하다. 또한 투과 flux는 permeate flow의 마찰 손실로 인한 permeate 압력 증가 등에 의하여 변할 수 있다.

일반적으로 투과증발은 다른 막 분리 공정에 비해 feed 조건이 막 성능에 미치는 영향이 작으며, 이는 feed side에서의 농도 분극이 거의 없기 때문이다. 대부분의 투과증발 설계에서 막모듈 내에서의 feed 유속은 난류에 해당하며 막에 대한 고체의 영향은 작다. 그러나 고체 loading이 크고 운전 중에 고체가 생성되는 시스템에서는 fouling이 발생할 수 있다. 후자의 한 예로 염을 포함하는 유기 용제의 탈수를 들 수 있다. 즉, 용제가 탈수되면서 염에 대한 용해도가 감소하여 연속적인 침전이 생겨 막투과의 저항층이 형성된다.

3. 공정 적용 및 경제성

3.1 유기물 탈수 공정

투과증발을 이용한 에탄올 탈수 공정은 그림2와 같으며 feed는 예열기를 지나 막모듈로 유입되는 연속 운전으로 이루어진다. 막을 투과한 permeate는 소량의 에탄올을 포함하는 물/에탄올 혼합물이며 이는 응축, 회수되어 재순환 또는 처리된다. 진공펌프는 운전 시작 및 운전 중에 응축기에 포함된 비응축 기체를 제거하는 데 사용되며 응축기는 진공 상태를 유지시켜 정상 상태 운전이 계속 이루어지게 된다.

그림3은 실제 에탄올 탈수용 투과증발 공정을 보여 준다. 투과증발 공정은 공비증류에 의한 에탄올 탈수 공정을 대체하는데 적합하며 에탄올/물 혼합물은 에탄올 95.6%에서 공비점을 형성하므로 일반적으로 투과증발이 적용되는 최적 농도는 feed가 10-4 % 물, product가 0.5-0.05 % 물이다. 투과증발막을 잘 선택하면 10% 이상의 물을 포함하는 상대적으로 낮은 농도의 에탄올도 탈수가 가능하지만 증류에 의해 쉽게 분리되는 농도 범위에서는 경제성이 없다. 또한 에탄올/물 혼합물에 미네랄산, 염기, 염, 고체 등의 불순물이 포함된 경우에는 중성화(neutralize) 또는 predistillation함으로써 막/모듈 손상을 방지하여야 한다.

그림4는 1984년 이후 현재까지 상업화된 에탄올 탈수용 투과증발 플랜트를 나타내고 있으며, 일반적으로 3-4년의 막교체 주기를 가지고 운전되고 있고 대부분은 소규모 플랜트이지만 1989년 가동이 시작된 발효에탄올 탈수 플랜트는 95.5 vol% 에탄올로부터 2000 ppm 물의 고농도 에탄올을 5000 kg/hr를 생산하는 대규모로 막면적이 2100 m²이다. 또한 이 플랜트는 그 용량을 40% 감소시켜 고순도의 무수에탄올(500 ppm 물)을 생산할 수 있어 식품, 제약 산업의 시장 수요 변화에 쉽게 적응할 수 있다.

투과증발 시스템은 기존 공정을 Debottleneck하기 위한 목적으로 적용될 수 있으며 투과증발 크기는 필요한 용량에 맞게 유연성있게 조정될 수 있고 기존의 증류탑을 위한 투자는 거의 필요 없다. 이러한 경우는 predistillation column과 공비증류탑 사이에 투과증발 unit을 배치한 경우가 일반적이다. 즉, 95.7 vol.% 에탄올을 생산하는 beer column (predistillation)과 이를 100 ppm 물까지 2000 hl/day 탈수하는 공정에 두 증류탑 사이에 95 vol.%에서 96.5 vol.%까지 농축하는 투과증발을 도입하여 전체 공정의 스팀 사용량 절감 및 공비증류 용량 10% 증가의 효과를 볼 수 있다(그림5).

발효 또는 화학 합성에 의해 생산된 저농도의 에탄올로부터 무수에탄올로 농축, 탈수 하는 공정은 경제성을 고려할 때 증류와 투과증발의 복합 공정이 가장 효율적이다. 그림6은 이러한 복합 시스템의 공정도로 투과증발막을 투과한 permeate는 에탄올 농도가 낮은 물/에탄올 혼합물이며 증류탑으로 순환된다. 이 시스템에 의해 99.9% 이상의 무수에탄올을 얻을 수 있으며, 이 공정은 에너지 사용량이 매우 적고 폐수가 생성되지 않는 장점을 가지며 공비증류에 사용되는 유독한 entrainer를 사용하지 않아 환경친화적이다. 또한 이 공정을 구성하는 mash column, 에탄올 농축 증류탑, 투과증발 시스템 등의 각 unit에서 사용되는 열을 효율적으로 상호 이용하면 에너지 사용량을 더욱 줄일 수 있다. 투과증발 시스템은 막을 투과한 소량의 에탄올을 회수, 재순환하기 때문에 공정 내에서 에탄올 손실을 zero화 할 수 있는 반면 공비증류는 평균 4%의 에탄올 손실이 발생한다.

선경건설 연구소는 DC/GFT의 PVA막을 이용하여 에탄올 탈수용 투과증발 파일럿 시험을 경기도 안산 진로발효 공장내에 설치된 자동차 연료용 무수에탄올 생산 파일럿 플랜트에서 수행하였다. 그림7은 증류탑에 의해 농축된 93%의 발효에탄올을 회분식으로 99% 에탄올로 탈수한 결과를 나타내고 있으며, 적절한 운전 조건하에서 시간이 경과함에 따라 에탄올이 농축됨을 나타내고 있다.

투과증발 공정에서 필요한 에너지의 대부분은 feed와 permeate사이의 투과 성분의 증기압차를 높여서 투과 구동력을 증가하는데 사용된다. 즉, feed 온도를 높여 주기 위한 steam, permeate 압력을 낮춰 주기 위하여 permeate 응축 온도를 감소시키는 데 필요한 cooling power 등이 투과증발에서 소비되는 에너지이다. 표1은 실규모 에탄올 탈수 공정에 적용되는 투과증발 공정 운전비를 공비증류 및 흡착 등과 비교한 것으로 투과증발이 운전비 절약 효과가 가장 높음을 알 수 있다. 이러한 요인은 투과증발이 타공정보다 에너지 측면에서 전기는 더 많이 소비됨을 알 수 있으나 스팀 사용량이 현격하게 감소되기 때문

이다.

Table 1. Comparison of options for Ethanol dehydration process.

Process	Steam required (kg/HL)	Electricity required (kWh/HL)	Membrane replacement (\$/HL)	Molecular sieve replacement (\$/HL)	Cooling water (m ³ /HL)	Total operating costs (\$/HL)
Pervaporation + permeate redistillation	13.1	6.8	0.2	-	-	0.95
Azeotropic distillation	110	0.13	-	-	6.4	2.4
PSA + redistillation of regeneration stream	50	0.3	-	0.04	3.5	1.13

Notes: Operating costs based on steam \$20/ton, electricity 75 ¢ /kwh, cooling water \$0.04/m³, membrane lifetime 4 years.

투과증발 시스템은 다른 막분리 공정과 비교하여 투자비 등의 경제성 자료가 부족하여 정확한 Data를 얻기 힘들지만, 에탄올과 같은 유기물 탈수 공정에서는 증류, 흡착과 비교하여 투자비가 소규모에서 유리하다. 일반적으로 투과증발 플랜트는 전체 투자비에서 막모듈 설치 비용이 차지하는 비율이 플랜트 용량이 증가함에 따라 증가하며(표2), 용량이 증가할수록 투과증발 플랜트 투자비는 선형적으로 증가하게 된다. 이는 현재 상업화된 투과증발막 모듈로 판틀형이 사용되고 있기 때문이며, 현재 성능면에서의 단점 때문에 상업화가 이루어지지 않은 나권형, 중공사형 등의 모듈 개발, 실용화가 이루어지면 대규모에서도 투자비를 절감시킬 수 있을 것이다.

에탄올뿐만 아니라 다른 유기물 탈수를 위한 투과증발 시장도 꽤 형성되어 있으며(그림 8), 유럽 및 일본은 연료용 알콜 탈수에 비교적 비중을 두고 있으나 미국은 제약 용제 순환 등에 초점을 맞추고 있다. 액체 유기혼합물에서 물 제거는 새로운 산업 투과증발 공장의 커다란 부분을 차지한다. 이는 특히 유럽, 아시아보다 투자비, 환경문제가 중요하고 에탄올 공장이 많지 않은 미국에서 더욱 그러하다. 화학 공정 산업에서 소량의 물(10% 이하)로 오염된 유기물은 매우 많으며, 대부분의 경우 이러한 물을 ppm단위로 제거하여 다음 공정 단계로 보내는 것이 경제적으로 바람직하다. 증류로서 소량의 물을 제거할 수는 있으나, 그 비용이 많이 들며, alumina, zeolite와 같은 desiccant에 의한 흡착이 대체로 이용되나, 재생이 요구된다. 흡착의 경우, 기존의 흡착 bed가 교체된다고 가정할 때 투자비는 대체로 낮으나, 흡착제 교체비, 재생시 높은 에너지, 흡착제 처리, 유독한 기체 배출물 등을 포함하는 운전비가 저해 요인이 된다. 더구나 매우 작은 부피의 처리량(2-4 kl/h)은 공간 요구 때문에 간단한 무인 운전을 갖는 작은 modular plant를 요구하므로, 이점에서 투과증발은 흡착과 비교하여 장점을 갖는다.

Table 2 Effect of module cost on plant costs

Plant size, kg/h product at 99.8% ethanol	100-200	3000-5000
<u>Cost in % of total</u>		
- modules	15%	45%
- vessels, pumps, heat exchangers	25%	15%
- chilling unit	10%	10%
- instruments, controls	20%	10%
- piping, assembly	20%	15%
- engineering	15%	5%

유기용제 탈수 분야에서 투과증발 시스템이 적용될 수 있는 공정은 대부분 유기용제를 회수하여 재사용하기 위함이며, 그림9는 공정 단계 및 투과증발의 적용 단계를 나타내고 있다. 즉, 용제가 포함된 공기를 활성탄 등에 의한 유기물 흡착으로 공기를 정화시키고 탈착 과정에서 생성된 물/유기물 혼합물을 응축하고 수용상과 유기상으로 상분리한 후 유기상에 포화된 물을 투과증발 시스템을 이용하여 제거한다. 탈수된 고순도의 유기 용제는 재순환된다. 현재 투과증발에 의해 탈수, 회수되는 유기물을 표3에 나열하였으며, 제거되는 물의 농도는 주로 경제성을 고려하여 결정된다.

Table 3. Solvents dehydrated by pervaporation.

Solvent	Concentration	
	Feed	Product
Isopropylalcohol (IPA)	15 wt. %	0.5 wt. %
n-Butanol	5.4 wt. %	800 ppm
t-Butanol	10.4 wt. %	581 ppm
Methylethylketone (MEK)	7 wt. %	0.3 wt. %
Acetone	6 wt. %	1 wt. %
Methylisobutylketone(MIBK)	-	-
Tetrahydrofuran (THF)	10 wt. %	1.5 wt. %
Ethylene dichloride (EDC)	0.22 wt. %	10 ppm
Methylene chloride	0.2 wt. %	140 ppm
Ethyl acetate	3.5 wt. %	0.2 wt. %
Ethylene Glycol	-	-
Acetonitrile	-	-
Amines	-	-

일반적으로, product의 물은 10-20 ppm 수준으로 제거되며, 1 ppm 이하까지 처리하기 위해서는 많은 막이 필요하고 큰 용량의 진공 펌프를 사용하고 냉각 온도를 매우 낮추어 permeate 압력을 감소시켜야 한다. 또한 투과증발에 적합한 경제성을 갖는 feed 농도는 0.1-15 wt. % 물이며, 물 농도가 이보다 높은 경우에는 증류, 추출 등의 bulk 분리 기술이, 물 농도가 이보다 낮은 경우에는 흡착이 경제성이 있다. 에탄올과 달리 유기물은 물과 부분적으로 혼합되어 유기물에 대한 물의 용해도가 제한되며 이러한 특성 때문에 에탄

올보다 더 높은 투과 flux 및 선택도를 가질 수 있다.

일반적으로 용제 탈수를 위한 투과증발의 상업화는 두가지 분야로 나눌 수 있다.

1) 제약, 정밀화학, 전자 산업에서 용제를 탈수, 재순환하는 분야로 대표적인 용제는 아세톤, IPA, Tetrahydrofuran(THF), 메탄올, 염화 유기물 등이다. 이 경우 투과증발이 사용되는 목적은 반응 또는 다른 분리 단계로부터 용제에 포함된 물을 제거하고 순도가 증가된 용제를 회수, 재순환하기 위함이며 처리량은 소량이고 연속 또는 회분식 공정으로 구성된다. 이 경우는 용제 사용 용도에 따라 순도가 결정되므로 이러한 순도 변화에 투과증발 시스템은 막면적 등을 변화시킴으로써 유연하게 대응할 수 있다.

2) 대규모 화학 공정에 적용되는 것으로 IPA, Ethylene Glycol(EG), Methyl Ethyl Ketone(MEK), EA 등이 그 주류를 이룬다. 이 경우에는 많은 양의 용제를 처리하게 되며 막의 선택도 보다는 투과 유량을 높이는 것이 중요하며 유연성 있는 설계를 요구하게 된다. 이 분야의 투과증발 사용 목적은 대체로 기존의 증류, 흡착 공정의 Debottlenecking이므로 타공정과 복합 공정을 구성하게 된다.

투과증발에 의한 유기물 탈수는 공비혼합물과 관련해서 1) 공비혼합물 분리 2) 비공비혼합물 분리 3) 공비점 파괴의 세가지로 나눌 수 있다. 첫번째 경우는 알코올, 에스테르, 케톤 등이 이에 해당되며 투과증발은 공비점과 무관한 비평형 분리 기술이기 때문에 현재 실용화된 투과증발 플랜트의 대부분이 이에 해당된다. 특히 이 경우는 에탄올 탈수와 같이 투과증발이 공비혼합물을 분리한 후 고순도의 유기물로 정제하는 데까지 이용된다. 두번째 경우는 몇가지 알코올, 유기산과 대부분의 탄화수소 및 염소계 탄화수소 등이 이에 해당되며 이러한 유기물의 탈수는 증류로 가능하기 때문에 경제성 측면에서 경쟁력을 가져야 하는 어려움이 있다. 세번째 경우는 아민과 일부 carboxylic acid가 이에 해당되며 투과증발은 공정 retrofit에 주로 활용되며 투과증발에 의해 공비점을 깨고 다시 증류 또는 흡착 공정을 거치게 된다.

유기물의 탈수를 위한 투과증발 응용은 물과 유기물의 혼합 정도에 따라 두가지로 나눌 수 있다. 즉, 두 성분이 완전히 혼합될 수 있는 경우와 일부 섞이는 경우로 나눌 수 있는데 두 경우 모두 투과증발의 대상이 될 수 있다. 전자의 경우에는 공정은 비교적 단순하나 투과 flux가 낮은 단점이 있다. 이는 높은 용해도에 의한 활동도 계수가 낮아 투과 구동력이 낮기 때문이다. 후자의 경우에는 투과 flux 및 선택도가 높은 장점은 있으나 permeate가 이성분으로 이루어져 이를 다시 분리해야 하는 등 시스템이 복잡한 단점을 갖는다.

그림10은 투과증발에 의한 Ethylene Dichloride(EDC:1,2-Dichloroethane) 정제 공정으로 이 공정에는 제한된 용해도에 의한 이상 분리를 도입하는 탈수 공정이다. 1989년 파일럿 시험 data에 의하면 0.2 wt.% 물이 포함된 포화된 EDC 용액을 예열하여 PVA막 재질의 투과증발막/모듈로 보내져 물을 투과시켜 10 ppm 이하의 물이 포함된 고순도의 EDC를 얻고 Permeate는 45-55 % 물의 조성을 갖는 물/EDC 혼합 Vapor로 이를 응축하면 상분리가 일어나 organic-rich phase(0.15 wt.% 물)와 water-rich phase(99.19% 물, 0.81% EDC)로 나누어

진다. organic-rich phase는 투과증발로 재순환되며 water-rich phase는 steam stripper 등에 의하여 처리된다. permeate에서 분리되는 water-rich phase의 양을 줄이고 유기물 회수를 더 많이 하기 위하여 두개 이상의 상분리기를 도입할 수도 있으며, 대부분의 경우 수용상은 그 배출이 유독하지 않도록 충분히 희석된다. EDC 탈수와 같은 시스템은 상업적으로 많이 사용되는 유기 용제 처리의 전형적인 예라 할 수 있다.

투과증발에 의한 IPA 탈수는 기존의 고순도 IPA 생산 공정을 retrofit하는데 적용될 수 있다(그림11). 즉, 증류/공비증류로 이루어진 공정에서 증류탑 상부의 물/IPA 공비혼합물 (85% IPA)을 파괴하여 95%까지 농축하기 위한 투과증발 시스템을 도입하여 공비증류탑의 용량 증대에 필요한 투자비를 절약하면서 생산 용량을 증가시킬 수 있으며 이때 사용되는 투과증발 시스템은 소규모로 가능하며 공비증류탑 feed의 물 농도가 감소하기 때문에 benzene이외의 entrainer를 사용할 수 있는 이점을 갖는다. 많은 양의 feed를 처리하는 경우에는 permeate에서의 용제 손실을 최소화할 필요가 있으며, 예를 들어 permeate 농도를 5% IPA 이하로 유지하려고 할 때는 선택도가 좋은 막을 사용하여야 한다. 이러한 선택도는 Feed 온도와 같은 운전 조건에 좌우되며 일반적으로 Feed 온도가 낮을 때 선택도가 좋으나 투과 Flux는 오히려 감소하기 때문에, 이 경우 경제성을 고려하여 최적 운전 조건이 결정되어야 한다.

50% IPA/물 혼합물로부터 99.5%의 IPA를 얻기 위한 IPA 농축 공정을 크게 1) 투과증발 단독 시스템 2) 증류/공비증류 3) 증류/투과증발 복합 시스템의 세가지로 나누어 각각 투자비 및 운전비를 구한 결과 증류/투과증발 복합 공정이 가장 경제적임을 알 수 있다(표 4). 즉, 기존의 플랜트를 투과증발 시스템을 도입하여 Retrofit하는 경우 투자비 절감 및 에너지 절약 공정을 구성할 수 있을 뿐더러 공비증류에 사용되는 유독한 entrainer를 사용하지 않아 친환경 플랜트를 건설할 수 있게 된다.

Table 4 Economics of IPA concentration process
(Basis: Initial concentration 50% water/IPA, Final concentration 99.5% IPA)

		pervaporation	entrained distillation	hybrid process
500 kg/h	Investment cost* (\$ thousands/month)	639.8	591	532.6
	Operating cost** (\$/month per 100 kg product)	13	12.7	9.5
2,000 kg/h	Investment cost* (\$ thousands/month)	980.8	852.2	656.7
	Operating cost** (\$/month per 100 kg product)	8.8	8.8	4.9

* Investment costs based on manufacturers' prices for skid-mounted units, including piping, process control, cooling units and start up.

** Operating costs based on 8,000 operating hours per year, linear depreciation over 5 years, heating vapor \$19.50/unit, electricity 6 ¢ /kwh, membrane lifetime 3 years

3.2 물로부터 유기물 분리 공정

수용액에서 유기물을 선택적으로 투과하는 투과증발막 및 공정은 1989년에 이르러 상업적으로 응용이 되기 시작하였으며, 이는 유기물에 선택도를 갖는 대부분의 소수성 막 재질이 용제에 대한 화학적, 열적 안정성이 요구되었기 때문이다. 여러 가지 막 재질이 개발되고 있으나 현재 적용되고 있는 막은 Silicone rubber가 주를 이루며, 이는 선택도와 안정도를 동시에 만족시켜 주기 때문이다.

또한 유기물 제거 공정에서는 판틀형으로부터 나권형 모듈로 전환되면 그 효율이 증가하여 비용을 30% 이상 절감할 수 있다. DC/GFT사와 함께 MTR사(미국)도 나권형 모듈로 구성된 silicone rubber막을 개발했으며 Hoechst-Celancse사는 지하수에서 휘발성 유기물질(VOC)을 회수하는 MTR 장치를 설치하였으며, transverse hollow-fiber 막모듈을 사용한 Zenon은 제약산업에서 초산에틸, Methylene chloride와 같은 용제를 pharmaceutical tank bottom wash-down으로부터 회수하는 공정 및 지하수에서 jet fuel 및 염소계 유기물 제거 공정에 적용하고 있다.

유기물 제거 분야에서 가장 잘 알려진 상업화 공정은 맥주, 와인 등 주류에서 알콜 제거를 위한 공정이다. polydimethyl silicone(PDMS) 막을 사용하여 에탄올 5%가 포함된 맥주로부터 에탄올을 선택적으로 투과하여 0.7 wt.% 에탄올까지 그 양을 감소시켜 무알콜 맥주를 얻을 수 있는 파일럿 테스트가 이루어졌다. 그러나 PDMS막의 선택도는 탈수용 PVA 막과 비교하여 그 선택도가 낮기 때문에 0.1 wt.% 이상으로 알콜을 제거할 수는 없으며 다른 오염물이 미량 포함되어 있다. 투과증발막을 투과한 permeate의 조성은 15-55 %의 고농도의 에탄올로 이는 재사용될 수 있다.

투과증발막에 의한 수용액으로부터 유기물을 선택적으로 투과하는 공정은 용제 회수, 오염 감소, 유기물 농축 및 처리 등의 목적으로 구성된다. 용제 회수를 위한 투과증발 적용 공정의 일반적인 예는 용제를 포함하는 공기를 물로써 세척할 때 세척 후 물속에 포함된 유기물을 투과증발막에 의해 제거하는 공정으로 투과한 용제는 재순환될 수 있으며 용제가 제거된 물은 세척용으로 다시 사용될 수 있다. 그러나 이 공정은 아직까지 활성탄 등에 의한 용제의 기상 흡착과 비교하여 경제성이 떨어진다. 또 한 예는 소각로에 유입되는 feed의 물 함량을 감소하는 공정으로 유기물을 투과증발시켜 그 부피를 감소시킨 후에 소각로로 보내면 소각로에 필요한 에너지를 절감할 수 있다. 또는 식품, 화장품 산업에서 flavor, aroma 농축 등도 이 분야에 해당된다.

이 분야에서 가까운 미래에 상업화가 될 수 있는 분야는 valuable organics 회수이며 그 예로써 초산에틸 회수를 들 수 있다. 그림12에서 보듯이 작은 막 시스템으로 많은 양의 feed를 처리할 수 있으며, 이는 (1) 처리하는 feed 양과 비교하여 투과 flux가 작기 때문이며, (2) 막모듈이 나권형, 중공사형 등의 단위 부피 당 막면적이 크기 때문이다. 또한 feed stream의 주 성분이 물이기 때문에 설비 재질에 제한이 크지 않으며 유기물의 투과증발로 인한 온도 감소가 상대적으로 낮아 막 소재 및 모듈 형태의 선택 폭이 탈수보다 넓

다. 물 속에 포함된 초산에틸을 제거하는 공정에서는 투과증발막을 투과한 고농도의 초산에틸 용액은 응축 후 organic-rich phase와 water-rich phase의 두 상으로 분리되며 대부분의 경우 water-rich phase는 feed stream으로 재순환된다.

지하수로부터 dioxin, trihalocarbons 등의 오염물질 제거 분야는 분리 구동력이 낮기 때문에 막면적이 커야 하며 permeate의 휘발성이 크기 때문에 응축, 회수 시스템 에너지가 많이 필요하며 복잡하다. 그러나 permeate 양이 매우 작기 때문에 이 분야도 현재 개발, 홍보되고 있다. 이 분야의 한 예는 그림13의 1,1,2-trichloroethane 제거 공정으로 시스템의 분리 계수를 높여 주기 위해서 상분리기를 사용한다.

투과증발 공정이 수용액으로부터 유기물을 제거하는 공정에 적용되기 위해서는 몇 가지가 만족되어야 한다. (1) 막분리 시스템이 비교적 고가이므로 회수되는 유기물이 가치가 있어 투자 회수 기간이 짧아야 하며, (2) feed에서의 유기물 농도가 타 공정과 비교하여 가장 경제적인 공정을 구성할 수 있는 범위여야 한다(그림14). (3) 막의 선택도가 우수하지 않기 때문에 feed stream이 대체로 불순물이 많이 포함되어 있어선 안된다.

이소부틸알코올, 프로판올 등의 알코올 합성 공정에서 발생하는 폐수에 대한 환경 규제가 강화됨에 따라 일반적으로 생물학적 폐수 처리 플랜트가 설치되어 폐수 중의 유기물을 제거하게 된다. 그러나 생물학적 폐수 처리는 유입 폐수에 포함된 유기물 농도가 증가함에 따라 투자비, 운전비가 증가하기 때문에 유입 폐수의 알코올 농도를 줄여 줄 필요가 있으며 이를 위해 투과증발 시스템이 도입될 수 있다. 이 경우 전체 처리 비용은 감소하게 된다. 즉, 투과증발의 Retentate는 저농도의 알코올을 포함하는 수용액으로 생물학적 처리 공정에 보내지고 고농도 알코올의 permeate는 알코올 회수율을 높이기 위해 재순환된다. 또한 투과증발 시스템은 Module 형태로 그 설계의 Flexibility가 좋으므로 처리량 및 농도 등이 변하여도 막면적 및 housing 등을 변화시킴으로써 쉽게 대처할 수 있는 장점을 갖는다. 표5는 생물학적 처리 플랜트 앞에 투과증발 시스템을 설치하여 이소부탄올 및 프로판올을 제거하는 공정에 관한 경제성 Data를 나타내고 있으며, 이는 실험실 및 파일럿 시험 결과로부터 분석, 평가되었으며 payback time 측면에서 볼 때 투과증발 시스템이 경제성이 있음을 알 수 있다. 이 표에서의 payback time은 생물학적 처리 단독 공정 대비 운전비 절감 및 투과증발 시스템에 의해 회수된 product 가격 등을 기초로 하여 계산되었다.

Table 5. Estimated pervaporation system economic benefits for Isobutanol and n-Propanol removal

System	Relative Capital Cost	Annual Operating Costs (% of Capital)	Annual Recovered Product Value (% of Capital)	Annual Waste Reduction (% of Capital)	Payback (years)
Isobutanol	1.00	0.12	0.15	0.25	3.6
n-Propanol	1.05	0.06	0.06	0.40	2.6

- Basis:
- 1) 95% removal of organics by pervaporation unit.
 - 2) Waste reduction costs assume incineration of sludge.
 - 3) Payback based on operating cost savings relative to pervaporation system capital cost.
Credit has not been taken for reduced capital cost of biological treatment plant due to reduced organic load.
 - 4) Pervaporation system capital costs do not include installation.
 - 5) Pervaporation operating costs include membrane element replacement, power and maintenance charges.

3.3 유기혼합물 분리 공정

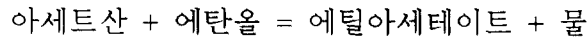
투과증발에 의한 유기혼합물 분리 분야는 최근에 개발되고 있으나 그 idea는 일찌감치 벤젠/사이클로헥산 분리 등에 적용되었다. 유기혼합물 분리막은 유기물/물 분리막과 달리 적용 대상물에 따라 달라진다. 유기혼합물 분리 분야에서도 투과증발은 이론적으로는 다른 분리 방법과 비교하여 공비혼합물에 무관하고 휘발도 차이가 작은 혼합물에도 쉽게 적용될 수 있는 장점을 갖는다. 그 적용 분야로는 다음을 들 수 있겠다.

- 1) aromatics/paraffins (benzene/cyclohexane)
- 2) branched H/C from n-paraffins (isooctane/hexane)
- 3) Olefins/paraffins (pentene/pentane)
- 4) isomeric mixtures (xylenes)
- 5) Chlorinated H/C from H/C (chloroform/hexane)
- 6) purification of dilute streams (IPA from heptane/hexane)
- 7) Alcohol/Ketone (ethanol/MEK)
- 8) Alcohol/Ether/Hydrocarbon (methanol/MTBE/isobutene)

투과증발에 의한 유기혼합물 분리 플랜트는 Air Products(미국)에 의해 처음으로 제시되었으며, 이는 연료의 옥탄가 향상 물질인 MTBE 생산 공정에서 메탄올을 MTBE/isobutene으로부터 분리하는 공정이다. 이는 특허 등록된 TRIM(Total Recovery Improvement for MTBE) 공정(그림15)으로 이 공정의 성공 여부는 반응 배출물로부터 메탄올을 선택적으로 분리하는 나권형의 cellulose acetate 막의 선택도 및 성능에 달려 있다.

3.4 반응과 투과증발 분리의 복합 시스템

투과증발막이 반응의 부생성물을 선택적으로 제거하여 반응기 내의 space-time yield를 향상시키는 데 적용될 수 있는 Idea는 투과증발막 개발 초기에 제시되었으며, 그 대표적인 예로써는 알코올과 산의 반응에 의한 에스테르화 생성 반응에서 부생성물인 물의 제거 공정을 들 수 있겠다.



이 공정의 기본 형태는 그림16과 같이 반응기와 투과증발 시스템이 복합되어 구성되어 있으며 회분식으로 운전된다. 이 경우 반응은 1:1 몰 비로 진행되며 에탄올을 아세트산보다 20% 과량으로 반응을 진행시키고 부생성물인 물을 선택적으로 투과증발막에 의해 제거하게 되면 아세트산을 100% 전화시킬 수 있으며 생성물은 에탄올과 에틸아세테이트의 이성분으로 이루어지므로 분리가 쉽게 이루어진다. 또한 이 공정은 산의 전화율이 95% 이상이 되어야 효율적이며 최종 생성물에 포함된 물의 농도는 0.5% 이하로 줄여야만 에스테르 정제가 쉽게 이루어질 수 있다. 그러나 그림16과 같은 회분식 공정은 고효율이지만 소규모에만 적합하기 때문에 이를 대규모에 적용하기 위해서는 연속 운전이 필요하며 이를 위해서 그림17과 같은 형태의 Cascade를 구성할 수 있으며, 이러한 공정을 설계하기 위해서는 실험실에서 반응 동적 인자 Data를 정확하게 산출해야 하며 공정 모사 및 파일럿 테스트 등의 과정을 거쳐야 한다. 이 공정은 DC/GFT사가 개발, 1993년 회분식으로 적용되기 시작한 이래로 현재 연속 운전 형태의 대규모 플랜트가 건설 중이며 곧 시운전될 예정이다.

3.5 증기투과 공정

투과증발 공정에서는 액체 feed가 막을 지나면서 기화되기 때문에 기화 잠열을 액체 feed의 현열로부터 공급하여야 하며 액체 feed의 온도 감소를 보상하기 위해서 직렬로 연결된 단위 막 모듈 사이에 열교환기가 필요하다. 증기투과는 투과증발과 유사한 기술로 feed가 포화 증기상으로 미리 전환되어 막모듈로 유입되는 점만이 다르다. 이러한 증기투과는 투과증발에 비해 시스템이 간단하고 막의 Feed side에서의 농도 분극에 무관한 장점을 갖는다. 또한 증기투과에 사용되는 막의 수명은 막 팽윤 정도가 낮기 때문에 투과증발막보다 길며 feed 압력 등을 높여 줌으로써 투과 속도를 증대시킬 수 있는 이점이 있다. 특히 증기투과가 증류와 통합되어 공정을 구성할 때 증류탑 상부에서 포화 증기가 배출되기 때문에 이를 직접 증기투과 시스템 Feed로 이용할 수 있어 복합 공정을 구성하기가 쉽다. 따라서 증기투과에서는 다음과 같은 운전 조건을 만족해야 한다.

- 1) 막모듈 및 분리 대상 물질에 대한 열적 안정성을 만족하는 범위 내에서 가능한 한 높은 feed 온도
- 2) Feed side에서 투과 성분의 증기압을 높여 주기 위해서 Feed stream을 포화 증기로 만들.
- 3) 저온에서 permeate vapor를 응축시켜 낮은 permeate 압력을 유지해야 함.

증기투과의 공정도는 그림18과 같다. 액체 Feed는 pumping되어 열교환기를 지난 후에 증발기로 유입되어 포화증기화되며 일부는 증발기에서 Drain되기도 한다. 이 때 불순물을 제거하고 증발기에 Deposition을 막는다. 탈수된 용제는 막모듈에서 배출되어 응축되고 열교환기에서 feed를 예열한다. 막을 투과한 permeate는 응축, 회수된다. 증기투과의 적용

분야는 용제로부터 물을 추출하는 공정으로 대상 용제는 알코올, ester, ether, ketone류 및 혼합물이다.

4. 결론 및 전망

투과증발 기술에 관한 최근의 연구, 개발 및 상업화에 대한 현황을 소개하였으며, 유기물 탈수, 폐수 처리, 유기혼합물 분리 등 적용 분야에 따라 몇가지 Case에 대한 공정 구성 및 경제성 평가에 대하여 알아보았다. 또한 투과증발 공정 설계시 고려되어야 할 주요 사항들에 대한 언급을 포함하였다.

투과증발 적용 분야 및 경제성 등을 고려해 볼 때 투과증발 시스템이 분리 시장에서 차지하는 점유율을 높이기 위해서는 1) 투자비 감소 2) 시스템 신뢰도 3) 다양한 시스템에서의 투과증발 적용성 4) 기본 엔지니어링 설계 자료 등 몇가지 측면이 이루어져야 하겠다.

먼저 투자비 감소 측면을 들자면 대규모 공정에서 증류는 그 기술이 최적화되어 있고 신뢰성이 있으며 Scale-up이 용이하고 특히 기존 장치 사용이 원활하여 공정 개선이 쉽게 이루어진다. 따라서 투과증발이 실용화되기 위해서는 그 효과가 이러한 증류의 장점을 앞서야 하는 어려움이 있다. 이를 위해서 장기적으로는 모듈 비용을 최소화하고 모듈 효율성을 높여야 하며 시스템 최적 설계를 해야 한다. 또한 단기적으로는 투과증발 시스템을 소규모 공정 및 공정 Debottlenecking 등에 활용해야 하며 타 기술의 적용이 힘든 분야에 대한 투과증발의 활용 등에 초점을 맞춰야 하겠다.

대규모 화학 플랜트에서 중요한 사항 중의 하나인 시스템 신뢰도 측면에서는 투과증발 시스템은 막모듈을 구성하는 부품에 문제가 생겼을 경우 시스템 전체를 조업 중지해야 하는 경우가 있기 때문에 이를 방지하기 위해서 사전에 막모듈에 대한 장시간 안정도 시험 등을 실제 Site에서 철저히 해야 한다. 조업 중지 시간은 생산성 저하를 가져오며 이런 면에서 볼 때 회분식 공정으로 시스템 신뢰도를 축적해야 할 필요가 있겠다.

투과증발이 에탄올 탈수 등 비교적 간단한 공정뿐 아니라 처리 대상 물질의 성상이 복잡한 경우에도 적용되기 위해서는 다양한 분야에 대한 data가 충분히 확보되어야 한다. 이러한 Data가 많이 확보되면 될수록 새로운 혼합물에 대한 투과증발 시스템의 타당성 조사 및 적용 테스트가 쉽게 이루어질 수 있다.

엔지니어링 회사가 공정 평가 및 설계 등을 수행하기 위해서 반드시 필요한 것이 설계 프로그램 등의 표준 자료이다. 따라서 투과증발 시스템의 경우에도 시스템 개발 연구소 등에서 이러한 자료를 엔지니어에게 제공해야 하며 설계 엔지니어가 투과증발 시스템과 타 분리 시스템을 비교하여 최적 공정을 결정하기 위해서는 투과증발 정보가 충분히 확보되어 있어야 한다. 그러나 현재까지는 투과증발 시스템 적용 분야가 대체로 소규모이었기 때문에 막 시스템 제공자가 일괄 공사를 맡아 수행하는 형태가 이루어졌으나 앞으

로는 투과증발 시스템이 대규모의 화학 산업 분리 공정에 적용되기 위해서 엔지니어링의 역할도 반드시 고려되어야 한다. 이러한 노력의 일환으로 현재 유럽에서는 자동차 연료에 포함되는 함산소 첨가제인 MTBE, ETBE 생산 공정에서 "MTBE/메탄올 및 ETBE/에탄올 분리를 위한 투과증발 시스템 개발" 프로젝트가 DC/GFT(독일:막 시스템 개발), IFP(프랑스:공정 설계) 및 학계의 협력하에 수행되고 있다. 이러한 투과증발 표준 설계 자료를 구성하기 위해서는 다양한 시스템에서의 운전 Data가 충분히 확보되어 있어야 함은 재론의 여지가 없다.

투과증발 기술은 유기물 탈수 분야에서는 이미 에탄올 및 이소프로필알콜 탈수 등에서 공비증류 등의 분리 공정을 대체하여 공정의 효율성, 경제성 및 환경친화성 등이 입증되었으며, 케톤, 아민, 에스테르 등과 같은 비알콜계 유기물도 소수의 플랜트이지만 투과증발이 탈수 공정에 적용되고 있다. 따라서 이러한 적용 분야를 더욱 확대시키기 위해서는 탈수용 막의 안정성, 신뢰성 및 적용성을 높이기 위한 노력이 이루어져야 하며, 나권형, 중공사형의 막모듈 개발이 상업화로 이어져 투과증발 시스템 전체 투자비에서 막모듈이 차지하는 비용을 절감시켜야 한다. 현재 DC/GFT, Texaco, MTR 등의 투과증발 관련 그룹은 이러한 측면을 해결하기 위하여 활발한 연구, 개발 및 파일럿 테스트 등을 통한 실규모의 적용 등을 진행하고 있다.

최근 반도체 웨이퍼 및 액정 디스플레이 등 전자 산업의 급속한 성장으로 인하여 이에 사용되는 이소프로필알콜 등의 세정제 사용량이 증가 추세에 있으며, 세정후 폐용제는 환경 측면에서 반드시 회수되어야 한다. 투과증발 시스템은 용제의 회수 및 재사용에 매우 적절한 공정이기 때문에 탈수 분야에 대한 투과증발의 시장성은 꾸준히 증가할 것이며, 투과증발은 화학 공정에서 하나의 입증된 분리 기술로 자리 매김하고 있다.

탈수 분야에 대한 투과증발의 적용성 제고와 함께 고려되어야 할 것은 폐수, 지하수 등의 수용액에서 휘발성 유기성분의 제거 분야이다. 이는 최근 수질 환경 규제가 강화되고 환경 보호 측면에서 매우 중요한 분야로 현재 이 분야에 대한 투과증발의 적용에 관한 연구는 매우 활발히 진행되고 있다. 이 분야의 대상 유기물은 염소계 탄화수소, 페놀, 알코올 등으로 흡착, 미생물 처리 등과 복합 공정을 구성하여 폐수 처리 공정을 구성해야 하며 현재 투과도 및 선택도 등의 투과증발막 성능 향상을 위한 노력이 진행되고 있다. 이 분야는 탈수와 달리 Feed 양이 많기 때문에 비용 절감을 위해서 나권형 및 중공사형 막모듈이 유리하며 상업화를 위해서는 우수한 모듈 개발이 막 개발과 병행하여 이루어져야 한다.

유기혼합물 분리는 석유화학 산업에서 중요한 공정으로 현재 투과증발이 적용되는 대상은 MTBE 또는 ETBE 생산 공정에서 메탄올 및 에탄올 분리 등 일부에 한정되어 있으나 파일럿 시험 결과 에너지 사용량 및 투자비 절감 효과가 큰 것으로 입증되어 관심의 대상이 되고 있다. 이는 기존의 증류 위주의 공정을 개선하고자 할 때 투과증발과 복합 공정을 구성할 수 있으며 그 대상을 방향족/지방족 탄화수소 분리, 올레핀/파라핀 분리 등으로 확대하기 위한 투과증발막 개발 연구가 진행되고 있다.

현재 한국의 투과증발 기술 수준은 학계 및 연구소 등에서 수행하고 있는 실험실 규모에서의 막소재 개발 정도에 머무르고 있으며 산업체에서는 투과증발에 대한 인식이 절대 부족하고 새로운 기술 적용에 대한 위험 부담 때문에 아직도 투과증발 기술은 잠재력 있는 분리 기술로만 인식되고 있다. 그러나 국내 산업도 에너지 절감 및 환경 친화의 필요성을 절실하게 느끼고 있는 바 향후 투과증발 기술에 대한 관심이 증대할 것은 분명하다. 따라서 외국 기술과 비교하여 경쟁력 있는 국내 기술 개발 차원에서 산,학,연 협력하의 공동 연구 개발이 필요하다고 사료된다.

5. 참고문헌

- Abouchar, R. and H. Bruschke, "Long-term experience with industrial pervaporation plants, *Proceedings of 6th industrial conference on Pervaporation processes in the chemical industry*, Ottawa, Canada, September, 1992.
- Barber, T. A. and B. D. Miller, "Pervaporation technology: Fundamentals and Environmental Applications," *Chemical Engineering*, September, 1994.
- Blume, I, J. G. Wijmans and R. W. Baker, "The separation of dissolved organics from water by pervaporation," *J. Membrane Science*, 49 (1990) 253-286.
- Bruschke, H., G. Ellinghorst and W. H. Schneider, "Optimization of a coupled reaction - pervaporation process," *Proceedings of Seven International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Reno, Nevada (1995) 310-320.
- Bruschke, H., "Industrial application of membrane separation processes," *Pure & Appl. Chem.* 67(6), (1995) 993-1002.
- Chen et al., "Development of membrane pervaporation TRIM process for methanol recovery from CH₃OH/MTBE/C₄ mixtures," *AIChE Symp. Ser.* 85(272) (1989) 82-88.
- Ellinghorst, G., R. Abouchar and H. Bruschke, "Pervaporative dehydration of saturated vapor feed streams," *Proceedings of Seven International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Reno, Nevada (1995) 285-296.
- Fleming, H. L. "Consider Membrane Pervaporation," *Chemical Engineering Progress*, July 1992.
- Huang, R. Y. M., *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1991).
- Losin, M. S. and B. D. Miller, "Applications of pervaporation technology in wastewater processing," *AIChE Summer National Meeting*, 1993.
- Rautenbach, R., S. Klatt and J. Vier, "State of the art of pervaporation: 10 years of industrial PV," *Proceedings of 6th industrial conference on Pervaporation processes in the chemical industry*, Ottawa, Canada, September, 1992.
- Streicher et al., "Development of new pervaporation membranes, systems and processes to separate alcohols/ethers/hydrocarbons mixtures," *Proceedings of Seven International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Reno, Nevada (1995) 297-309.

Nomenclature

A : Membrane area [m^2]

C_w^f : Feed concentration of water [w / w]

C_{wo}^f : Feed concentration of water at membrane module inlet [w / w]

C_w^p : Permeate concentration of water [w / w]

ΔH : Latent heat of vaporization of permeate [kcal / kg]

ΔH_w : Latent heat of vaporization of water [kcal / kg]

ΔH_o : Latent heat of vaporization of organics [kcal / kg]

j_t : Total permeation flux [$\text{kg} / \text{m}^2 \cdot \text{h}$]

k : Liquid heat capacity of feed [kcal / kg · K]

k_w : Liquid heat capacity of water [kcal / kg · K]

k_o : Liquid heat capacity of organics [kcal / kg · K]

Q : Feed flow rate [kg / h]

Q_o : Feed flow rate at membrane module inlet [kg / h]

ΔT : Temperature drop at feed side of membrane module [K]

T_o : Feed temperature at membrane module inlet [K]

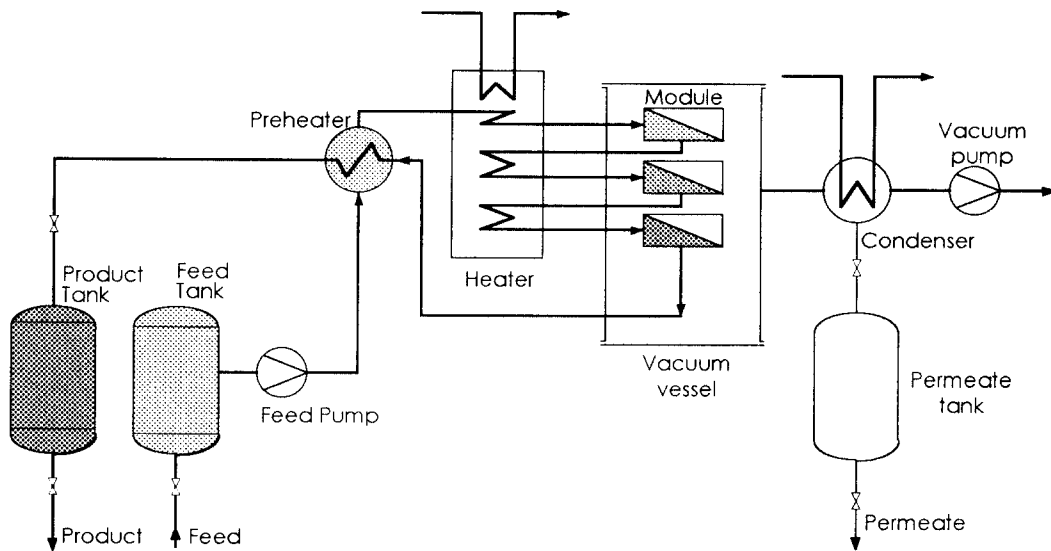


Figure 1. Pervaporation Process Flow Diagram

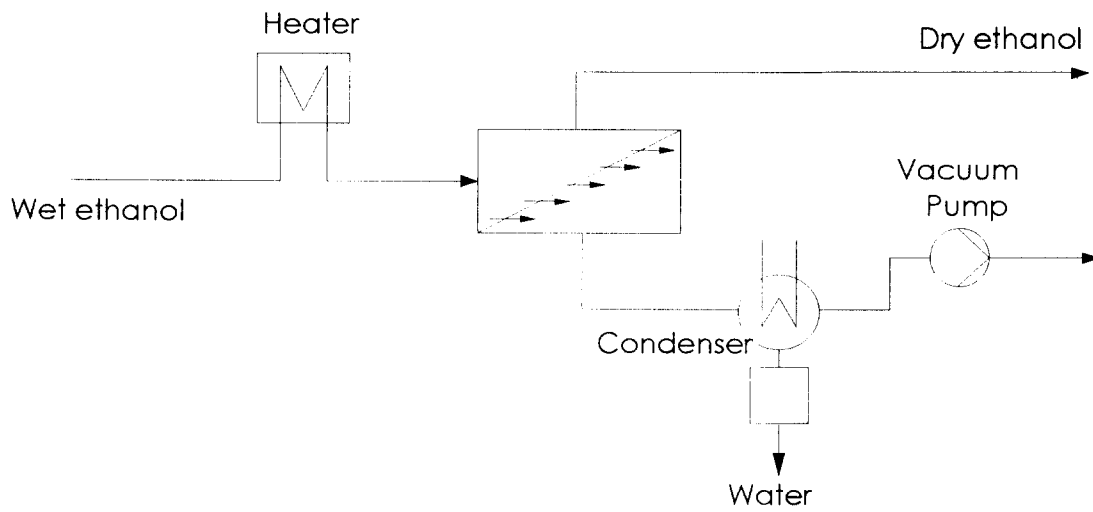


Figure 2. Ethanol dehydration with pervaporation system.

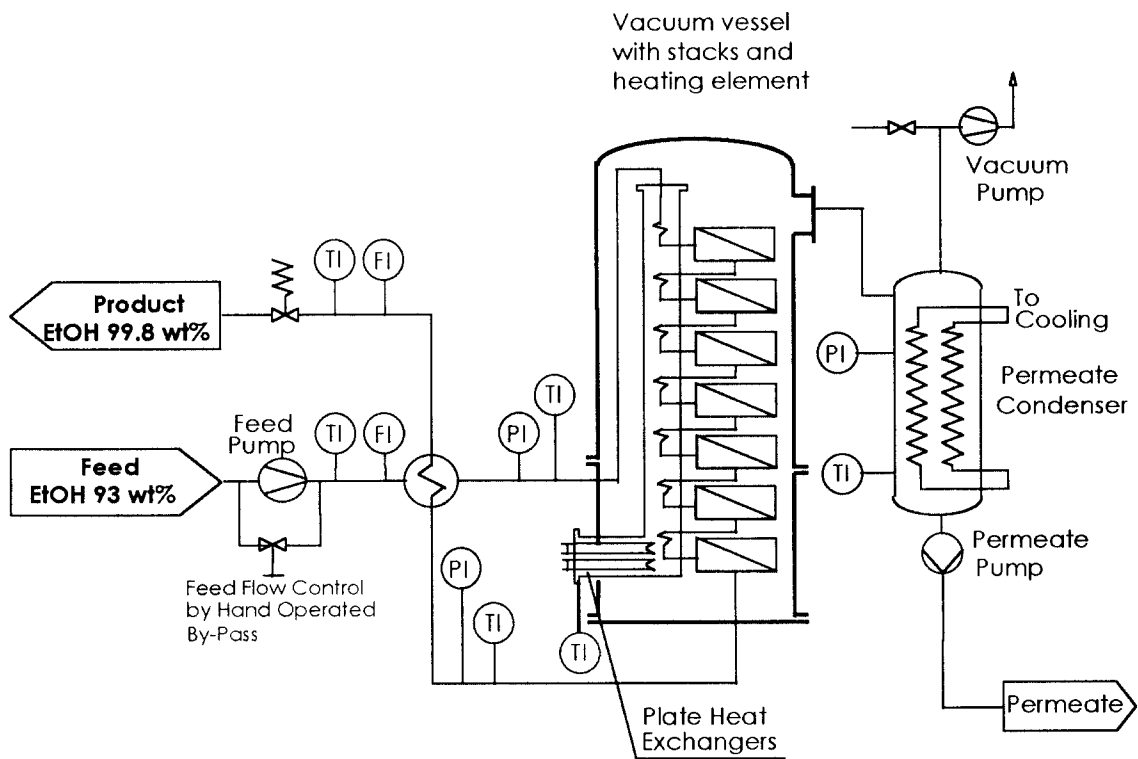


Figure 3. Pervaporation process flow diagram for ethanol dehydration.

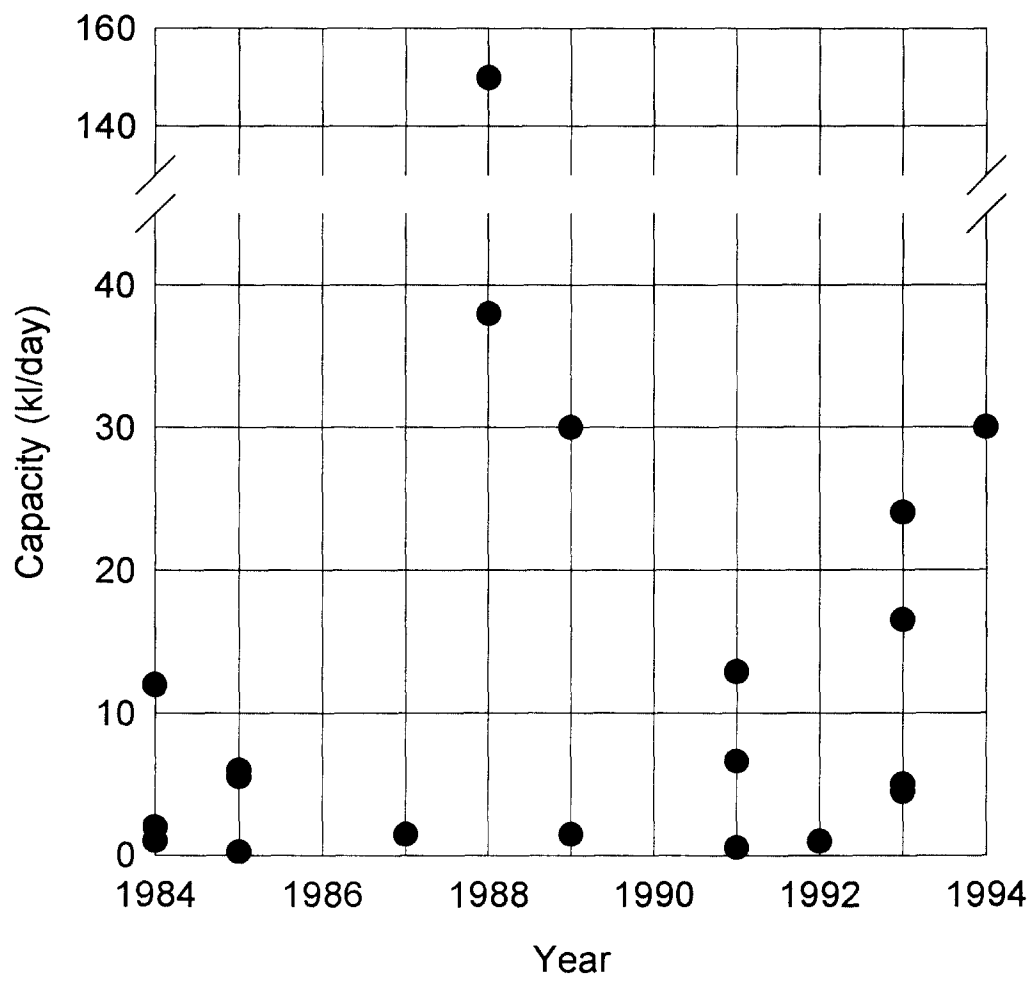


Figure 4. Commercial pervaporation plants for ethanol dehydration.

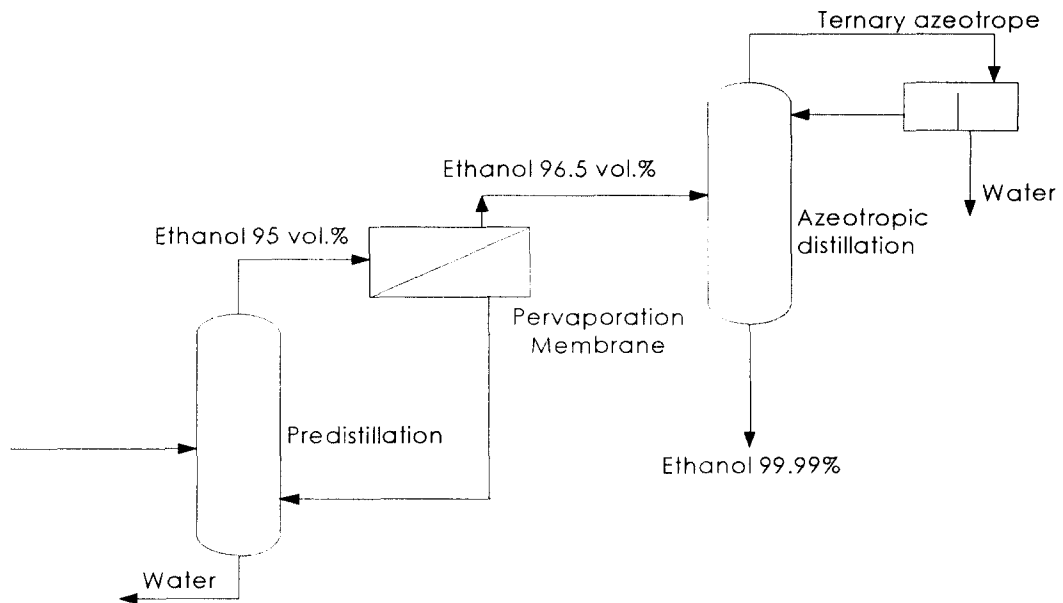


Figure 5. The use of pervaporation system for debottlenecking of anhydrous ethanol production plant.

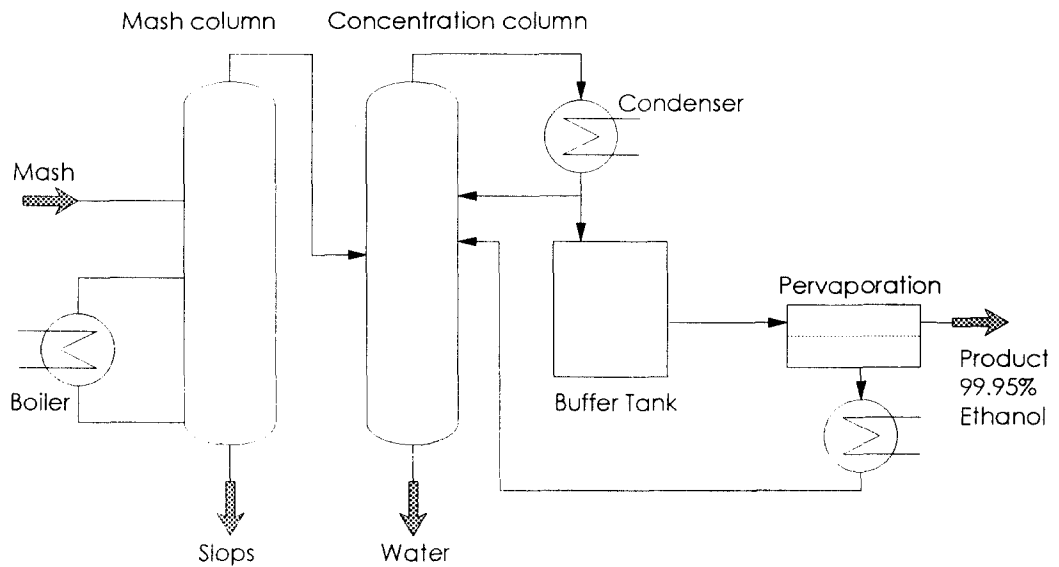


Figure 6. Hybrid system of distillation and pervaporation for anhydrous ethanol production.

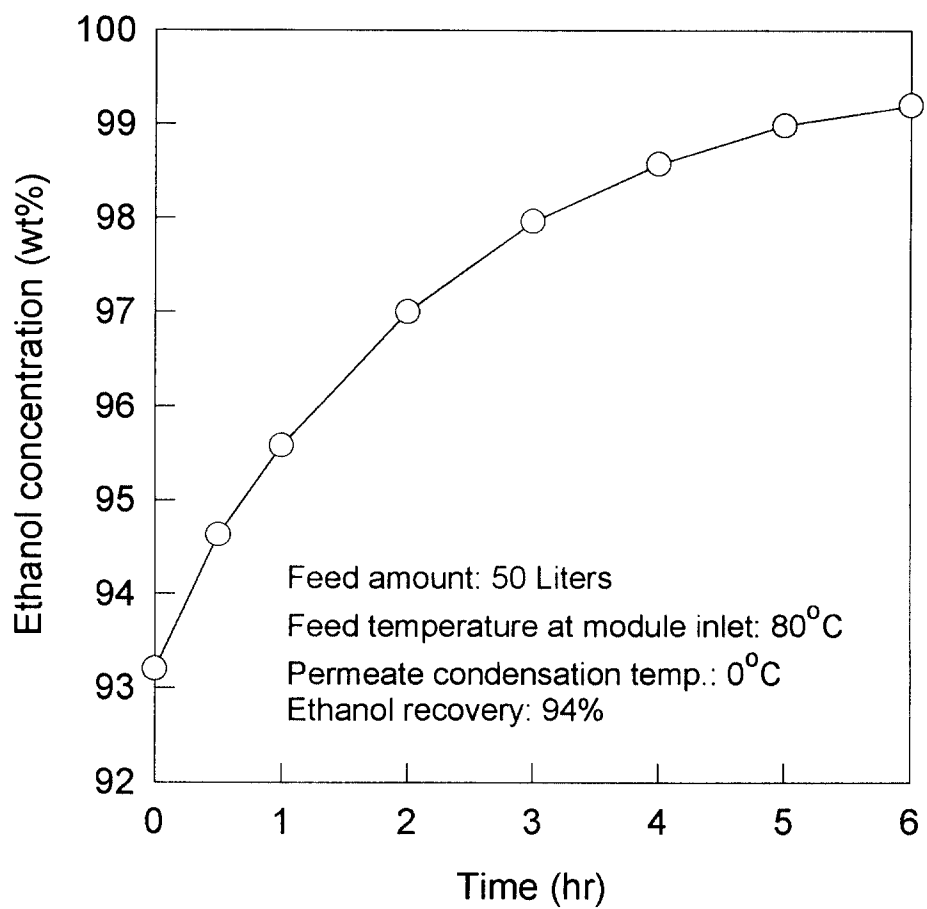


Figure 7. Batch mode pilot test result of dehydration of fermented ethanol.

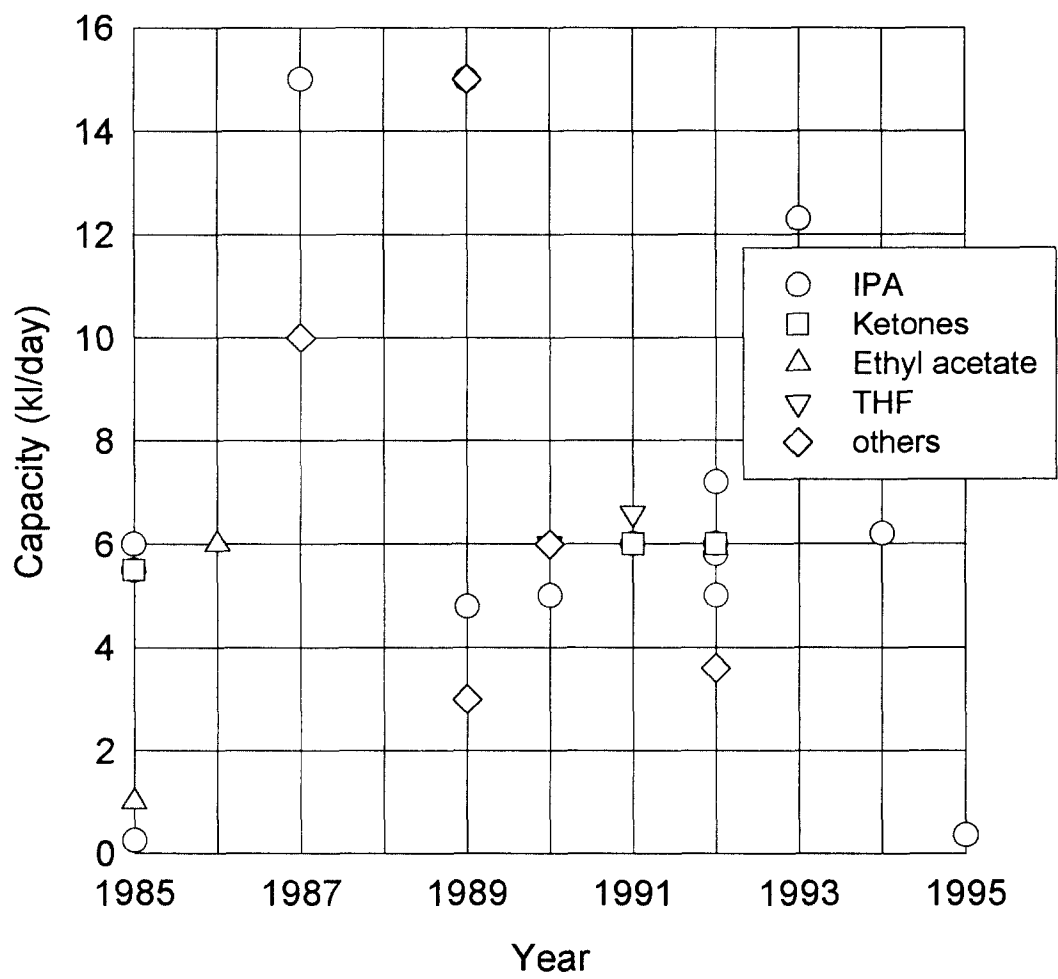


Figure 8. Commercial pervaporation plants for solvent dehydration

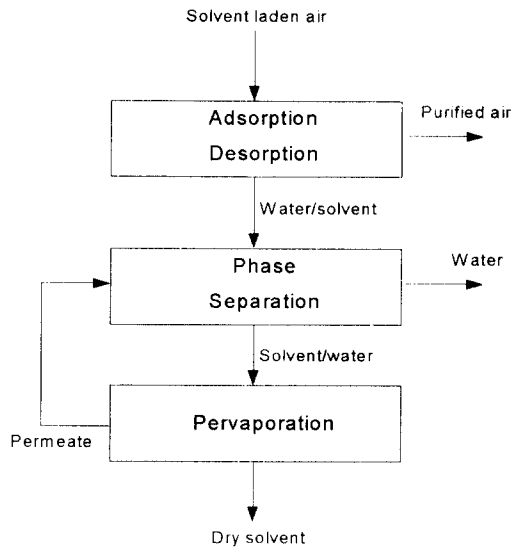


Figure 9. Process diagram of solvent recovery.

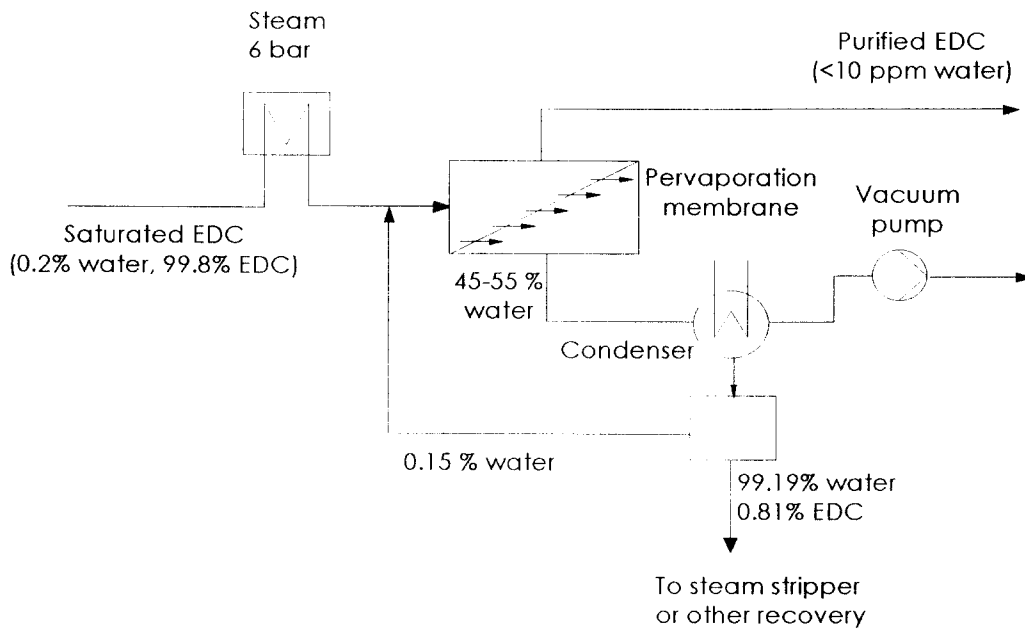


Figure 10. Purification of Ethylenedichloride by using pervaporation system.

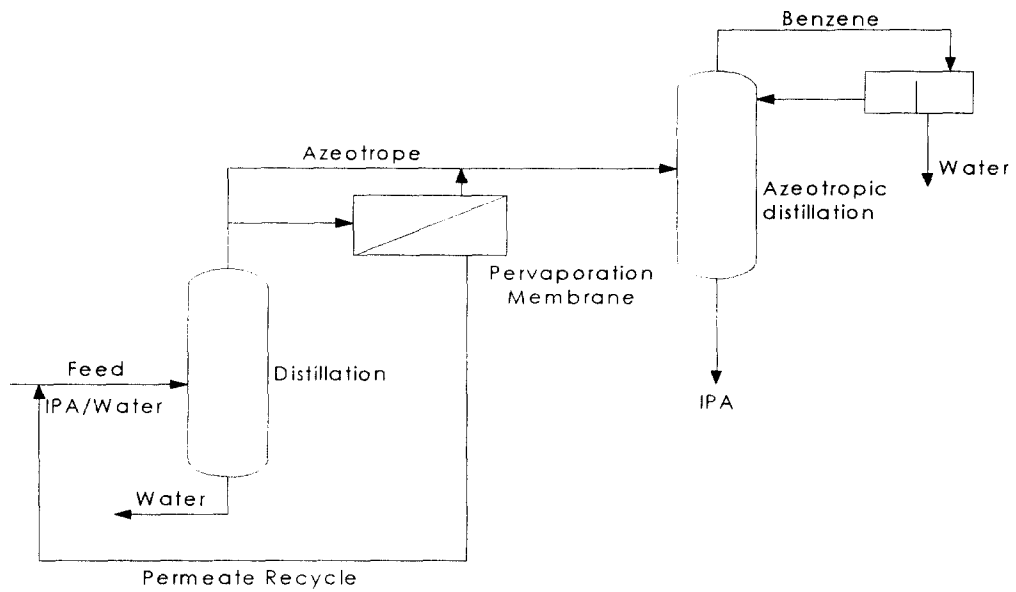


Figure 11. Hybrid process of distillation/pervaporation for IPA separation.

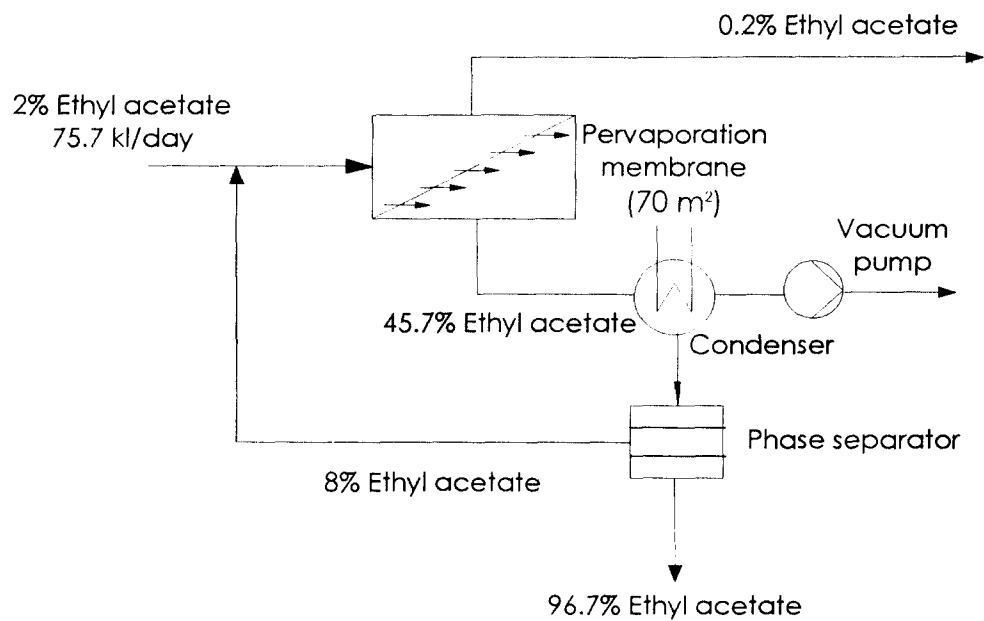


Figure 12. Recovery of Ethyl acetate by pervaporation.

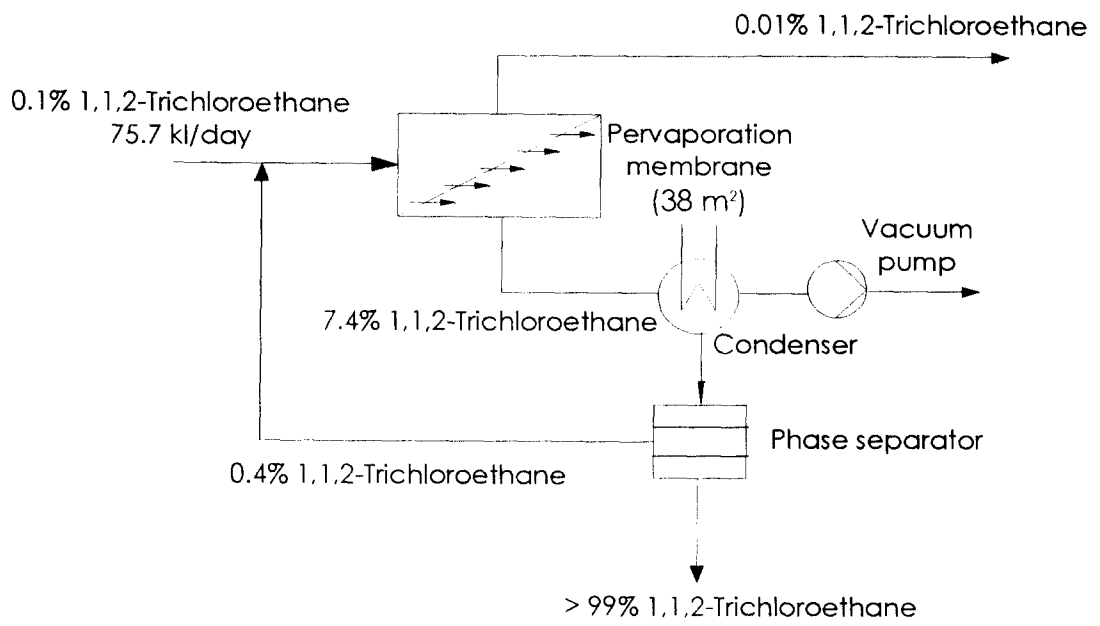


Figure 13. Removal of 1,1,2-Trichloroethane by pervaporation.

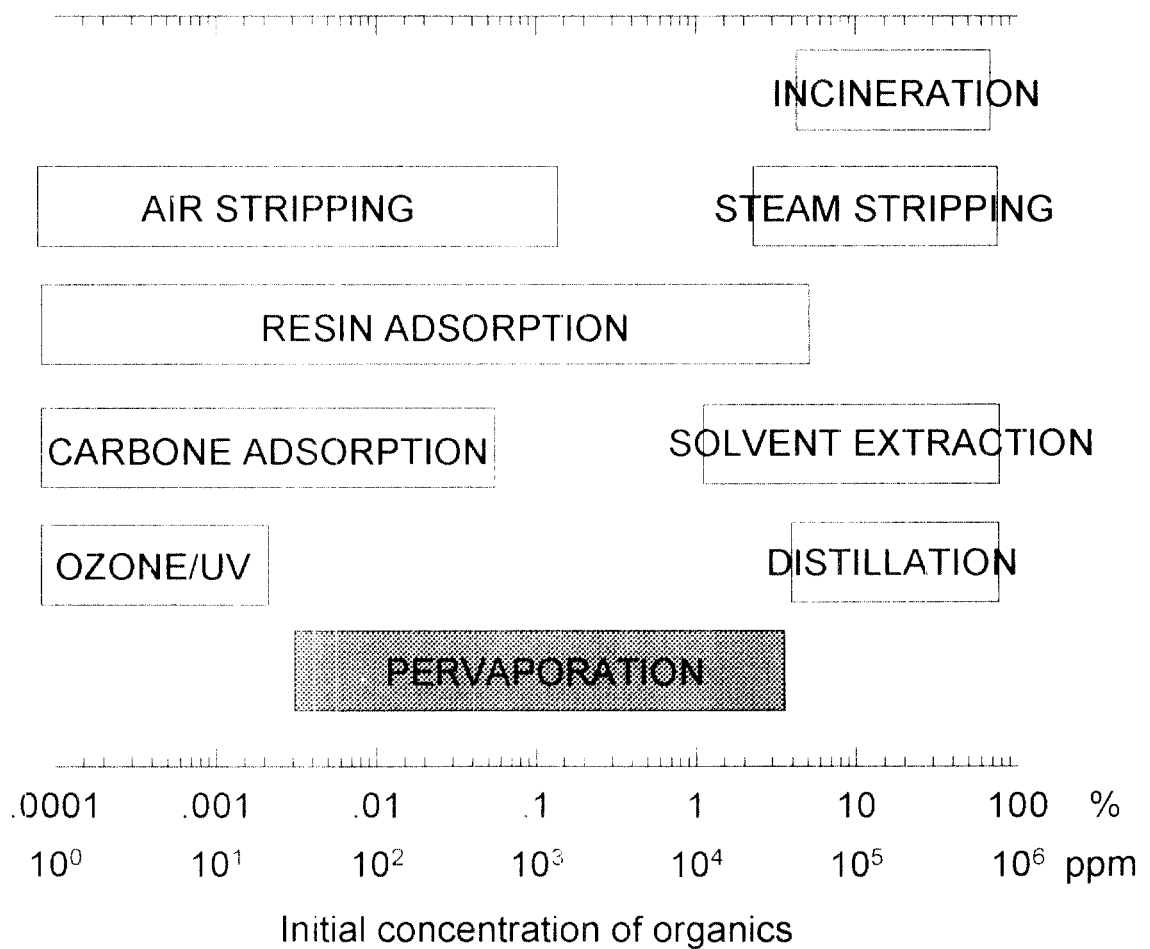


Figure 14. Commercial methods for removing volatile organic compounds (VOC) from aqueous streams.

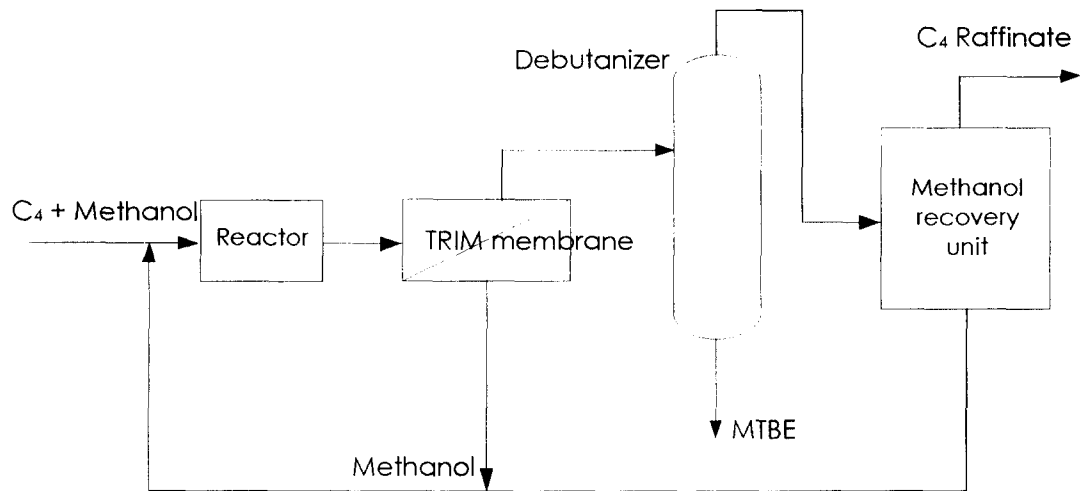


Figure 15. TRIM™ process for methanol recovery from methanol/MTBE/C₄ mixtures.

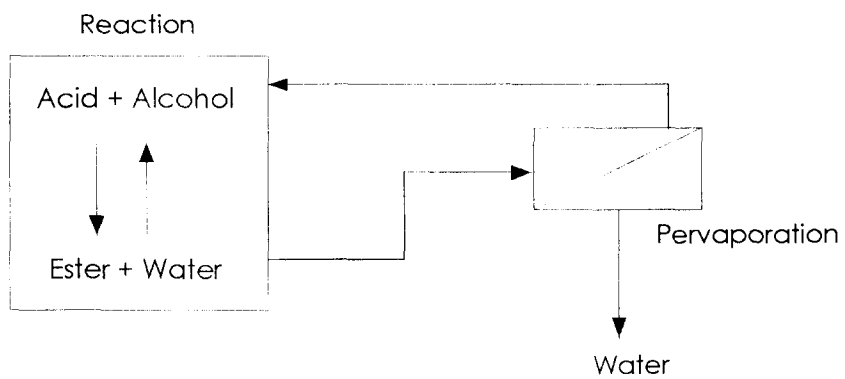


Figure 16. Batch mode coupled reaction/pervaporation system.

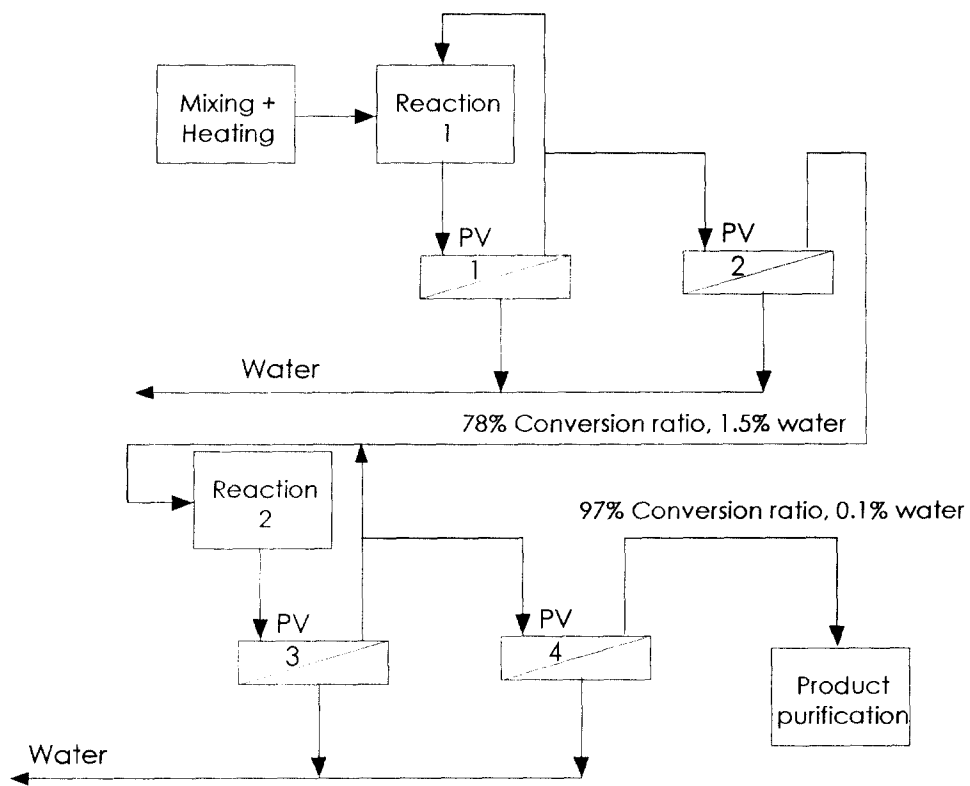


Figure 17. Real cascade reaction/pervaporation with partial recycling.

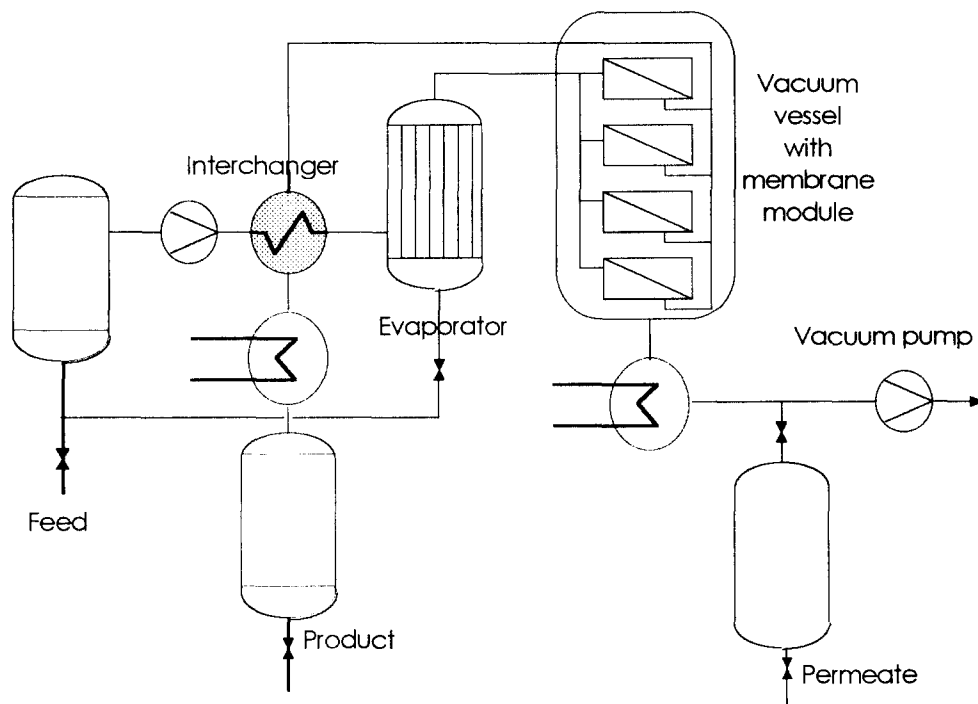


Figure 18. Process Flow Diagram of Vapor permeation.