

Zeolite가 혼합된 PDMS막에 의한 유기염화물의 수착

최상규, 조민석, 김진환
전남대학교 화학공학과

Sorption of Chlorinated Organics in Zeolite-filled PDMS Membranes

Sang-Gue Choi, Min-Seok Cho and Jin-Hwan Kim
Department of Chemical Engineering
Chonnam National University, Kwangju, 500-757, Korea

1. 서론

막분리기술의 발달과 더불어 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOC)의 회수에 막분리기술의 이용이 가능하게 되어 VOC에 대한 선택도와 투과속도가 큰 막재료와 분리효율이 높은 공정의 개발에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 막분리기술에 의한 VOC의 회수는 소각이나 흡착등과 같은 기존의 정화방법에 비하여 설비비용과 운전비용이 저가이면서 오염물질을 제거한다는 측면 외에 오염물질을 회수하여 재이용할 수 있다는 장점 때문에 앞으로 그 이용이 확대되어 갈 전망이다.

이러한 장점에도 불구하고 아직까지 VOC의 제거에 막분리기술의 산업적 응용이 늦어지고 있는 이유중의 하나는 막의 선택도와 투과속도가 제한되어 있다는 것이다. VOC의 제거에는 VOC와 친화력이 좋은 고무상 고분자가 이용되고 있으며 특히 Poly(dimethyl siloxane)(PDMS)가 효과적인 것으로 알려져 있다. 최근에는 PDMS막에 소수성 zeolite를 충전제로 혼합한 막이 VOC에 대한 선택성을 증가시킨다는 것이 보고되어 있다. 본 연구에서는 PDMS막과 zeolite가 혼합된 PDMS막을 제조하고 VOC중에서도 독성이 특히 강한 유기염화물의 수착특성을 조사하였다. 막에 의한 VOC의 투과는 용해-확산모델에 의하여 설명되기 때문에 고분자막에 의한 수착(또는 용해)특성은 투과기구를 이해하는데 중요하다.

2. 실험

PDMS막과 zeolite-filled PDMS막을 직접 제조하여 유기염화물의 수착실험을 행하였다. PDMS는 General Electric사 제품(RTV615A, B)을 사용하였으며 zeolite는 Aldrich사 제품의 소수성 molecular sieve(MS)를 550℃에서 5시간 동안 소결한 다음 막제조에 사용하였다. PDMS막은 수지와 경화제를 10:1의 비율로 혼합하여 유리판 위에 casting하고 상온에서 24시간 가교시킨 다음 80℃에서 24시간 동안 가교와 건조를 동시에 수행하였다. Zeolite-filled PDMS막은 수지와

경화제의 혼합액에 MS를 일정비율로 혼합하여 상온에서 12시간 동안 압착경화시킨 다음 80°C에서 다시 24시간 동안 충분히 가교시켰다. MS의 혼합비에 따른 수착특성을 조사하기 위하여 MS의 혼합비가 20%인 막(MS20)과 60%인 막(MS60)을 제조하였다.

수착실험은 25°C의 액상과 증기상에서 각각 행하였다. 액상수착실험은 적당한 크기의 완전히 건조된 막을 순수한 유기염화물이 들어있는 삼각플라스크에 24시간 동안 침적시킨 다음 시편을 꺼내어 표면의 액체는 여과지로 신속히 닦아내고 무게를 측정하였다. 수착량은 5회이상 측정하여 평균값을 취하였다. 기상수착실험은 Cahn Electrobalance가 설치된 중량식 흡착실험장치로 행하였다. 수착에 사용한 염화물은 dichloromethane(DCM), chloroform(CF), perchloromethane(PCM), dichloroethylene(DCE), trichloroethylene(TCE), perchloroethylene(PCE) 및 chlorobenzene(CB)등이며, 비교를 위하여 methanol(MtOH)의 수착실험도 행하였다.

3. 결과 및 고찰

PDMS막과 MS60막을 25°C에서 순수한 유기염화물에 침적하여 측정한 평형수착량을 Fig. 1에 나타내었다. PDMS막의 경우 PCM이 가장 많이 수착되었으며 방향족인 CB가 가장 적게 수착되었다. 탄소수가 하나인 DCM, CF 및 PCM을 비교해 보면 염소원자의 수가 증가할수록 수착량이 증가하는 경향을 보였으나, 탄소수가 두 개이면서 이중결합을 가지고 있는 DCE, TCE 및 PCE를 보면 TCE가 가장 많이 수착되는 것으로 나타났다.

MS60막에 의한 수착량은 순수한 PDMS막에 비하여 수착량이 현저하게 줄어들었다. Zeolite-filled PDMS막은 zeolite내의 고정된 세공과 고분자매트릭스의 자유부피에서 수착이 일어난다. MS60막에서 수착량이 줄어드는 이유는 MS의 첨가에 따른 세공부피의 증가효과 보다는 고분자의 팽윤을 방해하는 효과가 더 크기 때문으로 생각된다. 순수한 PDMS막은 유기염화물과 같이 친화력이 큰 용매가 수착되면 고분자매트릭스가 팽윤되어 자유부피가 크게 증가하지만, MS-filled PDMS막은 팽윤에 제한을 받게된다. 따라서 순수한 유기염화물에 침적하면 MS-filled PDMS막보다 순수한 PDMS막에 의한 수착량이 많을 것으로 예상된다. 반면에 PDMS와 친화력이 비교적 약한 MtOH의 수착량을 비교하면 오히려 MS60막에 의한 수착량이 더 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 MtOH가 PDMS막을 팽윤시켜 자유부피가 증가하는 것보다 MS의 첨가에 따른 고정된 세공의 부피가 더 크기 때문으로 생각된다.

25°C에서 MS, PDMS막, MS20막 및 MS60막에 의한 유기염화물 증기의 수착등온선을 구하였다. Fig. 2는 MS에 의한 유기염화물의 수착등온선을 나타낸다. MS에 의한 기체나 증기의 수착은 비교적 낮은 상대압에서 volume filling에 의한 물리흡착이 일어나며, Langmuir형태의 등온선을 나타낸다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 모든 수착등온선이 낮은 상대압에서 포화되는 전형적인 Langmuir형태의 등온선을 나타내고 있다. 포화수착량은 TCE>CF>PCE>PCM>CB>MtOH의

순서로 감소하였으며 특히 MtOH의 수착량이 대단히 작게 나타나고 있다. Table 1에는 액상수착에서 구한 PDMS막의 자유부피분율과 기상수착에서 구한 MS의 세공부피분율을 비교하였다. 유기염화물의 경우 PDMS의 자유부피분율이 MS의 세공분율보다 큰 데 비하여 MtOH는 반대로 MS의 세공분율이 더 크게 나타나고 있으며 이러한 현상은 zeolite-filled PDMS막에 의한 유기물의 투과거동에 중대한 영향을 미칠것으로 생각된다.

Fig. 3은 MS60막에 의한 유기염화물의 수착등온선을 나타낸다. 수착등온선이 모두 MS에 의한 volume filling현상과 고분자의 팽윤현상이 혼합된 형태의 등온선을 나타내고 있다. 또한 MS의 함량이 증가함에 따라 분자크기가 큰 PCE의 수착량이 CF나 TCE에 비하여 작아지는 것을 볼 수 있다.

Fig. 4는 MS의 혼합비가 다른 막에 의한 TCE의 수착량을 비교하여 나타낸 것이다. 상대압이 낮을 때에는 TCE의 수착량이 모두 MS>MS60>MS20>PDMS의 순서로 감소하지만 상대압이 높을 때에는 수착량의 순서가 반대로 되었다. 다시 말해서 저압에서는 MS의 혼합비가 증가할수록 MS의 고정된 세공에 의한 volume filling으로 수착량이 증가하지만 고압에서는 MS의 혼합비가 증가할수록 고분자의 팽윤이 방해받기 때문에 수착량이 감소하고 있다.

4. 참고문헌

- 1) H. J. C. te Hennepe, W. B. F. Boswerger, D. Bargeman, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders, J. Membrane Sci., 185, 89(1994).
- 2) E. Favre, P. Schaetzel, Q. T. Nguyen, R. Clement, J. Neel, J. Membrane Sci., 169, 92(1994).
- 3) C. Dotremont, B. Brabants, K. Geeroms, J. Mewis, C. Vandecasteele, J. Membrane Sci., 109, 104(1995).

Table 1. Sorption properties in PDMS and MS at 25°C

Adsorbate	Density [g/cc]	PDMS		MS	
		$\phi_{s,max}$	χ	V_p [cc/g]	V_t
CF	1.473	0.6096	0.686	0.1278	0.2249
PCM	1.584	0.6095	0.686	0.0915	0.1610
TCE	1.455	0.6244	0.676	0.1472	0.2591
PCE	1.614	0.5573	0.724	0.1031	0.1815
CB	1.101	0.4990	0.773	0.1291	0.2272
MtOH	0.787	0.0419	2.412	0.0847	0.1491

$\phi_{s,max}$: volume fraction of solvent,
 V_p : micropore volume at $a_s = 1.0$,

χ : interaction parameter
 V_t : void fraction

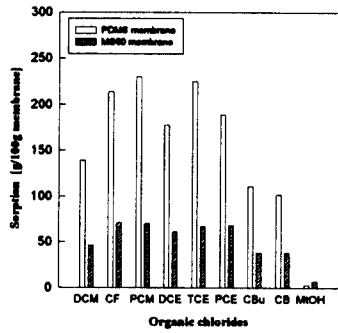


Fig. 1 Sorption of organic chlorides on silicone rubber membranes

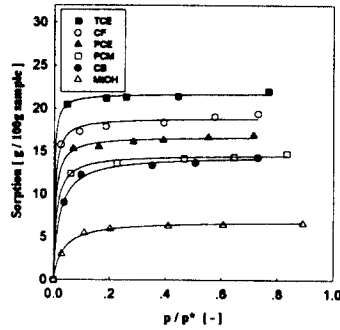


Fig. 2 Sorption isotherms in Molecular Sieves at 25°C

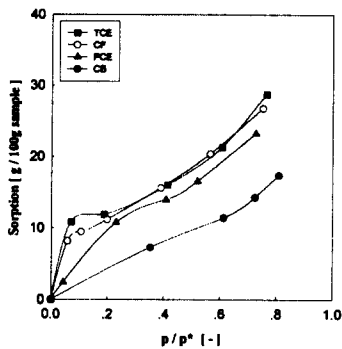


Fig. 3 Sorption isotherms in MS60 membrane at 25°C

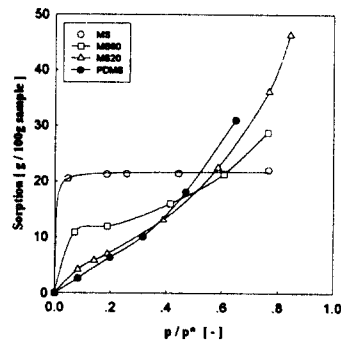


Fig. 4 Sorption isotherms of TCE(trichloroethylene) at 25°C