

일반강연 I-10

## 실리콘막을 통한 VOC/N<sub>2</sub> 혼합물의 투과/분리 거동 분석 : I. 알콜/N<sub>2</sub> 혼합물 투과

이상환, 염충균, 이정민, 송해영\*

한국화학연구소 화학공정연구센터, 충남대학교 고분자공학과\*

### Analysis of the permeation behavior of VOC/N<sub>2</sub> mixture through PDMS membrane : I : permeation of alcohol/N<sub>2</sub> mixture

S. H. Lee, C. K. Yeom, J. M. Lee, H. Y. Song\*

Chemical Process and Engineering Center, Korea Research Institute of  
Chemical Technology, Department of Polymer Science and Engineering,  
Choong-Nam National University\*

#### 1. 서론

산업이 발전하면서 여러 공업분야에서 각종 유기용제 및 휘발성유기혼합물(VOCs)의 사용이 점차적으로 늘어나고 있는 실정이다. 그러나 이와 같은 유기용제들은 사용후 막대한 양이 대기중으로 방출되고 있으며, 이는 환경적으로 악영향을 끼칠 뿐 아니라 경제적으로 막대한 손실이 아닐 수 없다. 따라서 최근 환경적인 문제와 결부되어 이와 같은 유기용제들을 대기중에서 분리/회수하거나 또는 대기중으로의 방출을 막는 기술들이 여러 분야에서 광범위하게 연구되어지고 있다.

막분리 공정에 의한 VOCs의 대기중으로부터의 제거 및 회수는 막분리 공정이 가지고 있는 여러 가지 장점에 의해 기존의 공정을 대체할 수 있는 잠재력을 가지고 있다고 할 수 있다. 그러나 막분리 공정에 의한 기체-증기 분리공정은 다른 막분리 공정에 비해 그 연구역사가 10년 내외로 짧아 실험적으로 충분한 데이터를 가지지 못해 아직 공업적으로 이용되고 있는 경우는 많지 않다.

따라서 본 연구에서는 VOCs와 가장 친화력이 좋은 실리콘(PDMS)막을 사용하여 기체-증기 혼합물의 분리 시 투과물의 투과거동에 대한 기본적인 데이터, 즉 이들이 온도와 농도에 따라 용해도와 확산도가 어떠한 변화를 보이는지, 또 이에 따라 전체적인 투과도와 투과경향은 어떠한 변화를 보이는지에 대한 정보를 얻는 것을 그 목적으로 하였다. VOCs로는 염소화 탄화수소류, 알콜류, 벤젠류를 선정하여 이들과 질소와의 혼합물들의 투과

분리 현상을 관찰하고자 하며, 이들 중 우선 알콜류와 질소 혼합물에 대한 투과거동을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. 제 막

본 연구에서 사용한 PDMS막은 말단기에 vinyl기를 가진 PDMS 올리고머와 Pt촉매를 포함하면서 active hydrogen을 가지고 있는 PDMS 올리고머의 두 성분을 혼합하여 제조하였다. 이들 두 성분을 9:1의 비로 n-hexane에 녹인 뒤 수평이 맞추어진 유리 petridish에 부어 약 3시간 동안 후드안에서 건조하여 용매를 날려보낸 뒤 150°C에서 1시간동안 가교반응을 시켰다. 이렇게 제조된 막의 두께는 약 200 $\mu$ m정도였다.

### 2. 2. 투과 실험

투과실험은 본 연구팀에서 개발한 소위 연속 흐름식 투과 특성 측정장치를 사용하여 실시하였다. 이 장치는 on-line으로 투과속도와 선택도를 빠른 시간 안에 알 수 있으며, 막 하단부쪽의 투과속도 변화로부터 확산계수 및 용해도계수를 비교적 빠른 시간 안에 구할 수 있다는 장점이 있다[1]. 또한 실시간으로 투과가 진행되는 상황을 관찰할 수 있기 때문에 막 내부에서의 투과성분들의 kinetic거동을 분석 할 수 있다.

투과실험은 35-65°C의 온도범위와 0.5-2.5%의 알콜 농도범위에서 시행하였으며 각 온도와 농도에서 선택도, 투과도, 확산계수, 용해도 등을 구하여 이들을 각각 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 에탄올/N<sub>2</sub> 혼합물의 PDMS막을 통한 투과도를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯 혼합물의 투과도는 혼합물 속에 알콜의 농도가 증가할수록 점차적으로 증가하게 된다. 이것은 알코올의 농도가 증가할수록 막에 대한 에탄올의 용해도가 증가하고 그에 따라 막의 가소화 현상이 증가하면서 투과물들이 좀더 쉽게 막을 투과 할 수 있게 되기 때문이다. 따라서 에탄올의 농도가 증가할수록 투과도는 증가하나 그에 따라 선택도는 점차적으로 감소하게 된다. 이와 비슷한 현상으로 투과온도의 증가에 의한 투과도의 증가를 들 수 있다. 투과온도가 증가하면 막을 이루는 고분자 사슬의 유동성 및 알콜의 용해도가 증가하게 되고, 그에 따라 투과성분들의 투과가 좀더 쉽게 이루어져 투과온도가 증가할수록 투과도는 증가하게 되며, 이 경우에도 선택도는 투과온도가 증가함에 따라 감소하게 된다. 본 연구에서 측정한 선택도는 44-122 범위에 있었다. 그러나 Fig. 1에서 알코올의 농도

가 낮은 영역에서는 혼합물의 투과도가 순수 질소의 투과도 보다 오히려 낮은 값의 값을 보이는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 투과도의 확산도 및 용해도와의 함수 관계로부터 설명할 수 있다. 일반적으로 질소 분자가 알코올 분자보다 크기가 작으므로 막을 통한 질소의 확산계수가 크다. 질소/알코올 혼합물에서 알코올 농도가 클수록 막을 통한 알코올 투과가 증가하게 되어 fig. 2에서 나타낸 바와 같이 확산계수가 감소하게 된다. 반면에 알코올 농도가 커질수록 막과 친화력이 좋은 알코올이 막 내부로 녹아 들어오는 양이 증가하여 용해도 계수는 증가하게 된다(fig. 3). 낮은 알코올 농도에서는 알코올의 용해도가 작기 때문에 알코올과 막 재질간의 인력에 의한 가소화 작용이 미미하여 확산도가 투과도에 주로 영향을 미치는 것으로 사료된다. 그러나 혼합물에 알코올 농도가 커짐에 따라 막 내부에 알코올 용해도가 커져 투과 분자와 막 재질간의 인력이 투과에 중요하게 작용하게 되므로 용해도가 투과도에 끼치는 영향이 커져서 혼합물은 알코올 농도에 따라 투과도가 증가하게 된다. 이러한 설명은 fig. 4의 여러 혼합물 농도에서의 투과 transient 분석 결과와 일치한다.

Fig. 4는 여러 혼합물 농도에서 시간에 따른 투과도와 정상상태에서의 투과도의 비를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯 투과가 이루어지는 초기에는 알코올 농도가 낮은 경우에 응답시간이 빨라지지만 투과 시간이 경과함에 따라 이러한 현상이 역전돼 오히려 알코올 농도가 높을 경우가 더 응답시간이 빨라지는 것을 알 수 있다. 알코올의 농도가 낮을 경우 투과초기에 확산도가 큰 질소의 투과가 주로 일어나기 때문에 투과초기에 투과도 증가가 급격하게 일어나며 투과 시간이 경과하여도 용해되어 들어오는 알코올의 양이 비교적 작기 때문에 가소화 작용에 의한 투과 촉진이 작게 일어난다. 그러나 알코올의 농도가 높을 경우 투과초기에 막 내부로 용해되는 알코올의 양이 많아지고 그에 따라 이들이 질소의 투과를 막아 투과도 증가는 작아지나, 시간이 경과하면서 막 내부로 용해되는 알코올의 양이 늘어나고, 결국 이들이 막의 유동성을 증가시켜 투과를 촉진시키므로 알코올의 농도가 낮을 때보다 투과도 증가가 커지는 것이다.

#### 4. 참고문헌

1. C. K. Yeom, B. S. Kim, J. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **161**, 55 (1999)

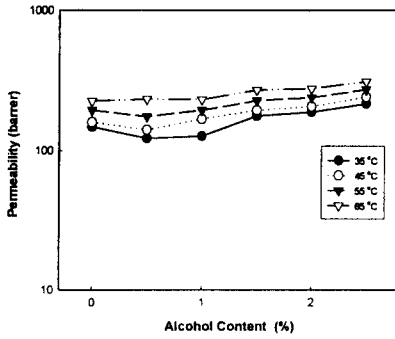


Fig. 1. Permeability with ethanol content in mixture at various temperatures

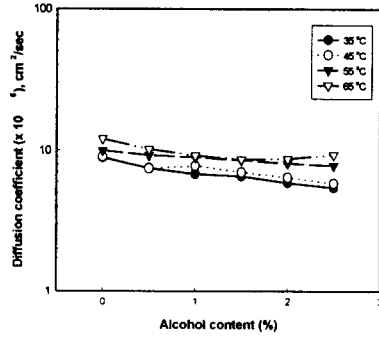


Fig. 2. Diffusion coefficient with ethanol content in mixture at various temperatures

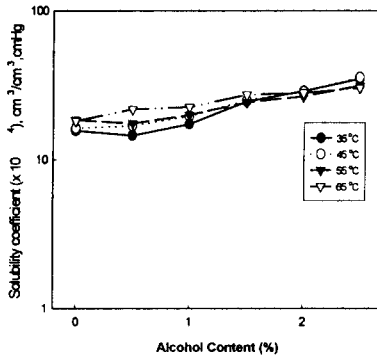


Fig. 3. Solubility coefficient with ethanol content in mixture at various temperatures

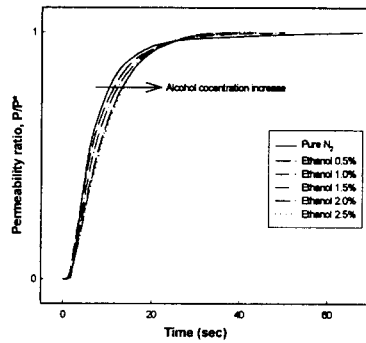


Fig. 4. Permeation transient curves at different alcohol in mixture at 45°C  
 permeability ratio = permeability at t / permeability at steady state