

휘발성 유기물의 제거 및 회수를 위한 복합막의 제조

김현일, 이종화, 김성수, 김봉태*, 김상용*
경희대학교 환경응용화학부
한국생산기술연구원*

Preparation of Composite Membranes for Removal and Recovery of Volatile Organic Compounds

Hyun-il Kim, Jong Hwa Lee, Sung Soo Kim, Bong Tae Kim*
and Sang Yong Kim*
Div. of Environ. and Chem. Eng., Kyung Hee University
Korea Institute of Industrial Technology*

1. 서론

휘발성 유기화합물(VOCs)과 기타 유해한 유기화합물은 화학 및 제약 공정에서 배출되는 가장 일반적인 오염물질들이다. 화학산업에서 배출되는 이러한 오염물질의 규모는 대략 연간 5천만 ft^3 의 공기 중에 5억 파운드의 유기화합물이 포함된 것으로 추정 보고된 바 있다. 특히, 정밀화학 제품의 제조에 있어서 사용되는 각종 유기 화합물들은 휘발성이 높아서 쉽게 기화되어 공기 오염을 유발한다. 작업장 내의 공기 오염의 심각성은 작업자들의 건강을 크게 위협하고 있으므로 적절한 제거 공정이 요구된다. 현재 휘발성 유기물의 제거 및 회수에 사용되는 방법 중 분리막 농축 및 냉각 응축법은 최근에 개발되어 점차 그 적용 범위를 확대하여 가고 있는 공정으로 분리막과 냉각기를 재(再)순환 구조로 연결하여 용제를 회수하는 공정이다. 이 공정은 유기가스와 공기의 혼합 기체를 콤프레서로 압축하고 이를 냉각시킴으로써 휘발성 유기물을 응축하여 회수하는 단계를 거치고 응축되지 않은 유기가스들은 분리막 공정에서 농축이 되어 다시 환류되며 배출되는 가스 중의 유기물 성분은 대부분 제거되어 대기오염을 방지할 수 있을 뿐 아니라 유기물도 회수할 수 있다는 장점이 있다. 따라서, 본 연구에서는 분리막 공정을 이용하여 휘발성 유기화합물을 제거하는데 있어서 플라즈마 중합, PDMS coating 공정 등의 여러 가지 복합막의 제조 방법에 의해 제조된 복합막의 성능을 비교 검토하였다.

2. 이 론

유기물 분리·농축에 사용되는 막 소재로는 일반적으로 소수성질이 아주 강하여 높은 선택도를 가지며, 화학적·열적 안정성도 만족시켜 주는 Si 원소가 함유된 고분자나 silicone rubber가 가장 널리 연구되고 있다. 일반적으로 유리상 고분자는 확산 속도가 낮아 투과도는 작지만 기체 분자의 크기에 따른 확산 속도차가 크기 때문에 선택도는 일반적으로 높다. 반면에 고무상 고분자는 사슬이 유연하여 운동도가 좋아 확산도가 높아 투과도는 높은 반면 선택도는 일반적으로 낮은 특성을 지닌다. 대부분의 VOC's 물질들은 large molecular size를 가지므로 polymer chain의 더 많은 segments와 상호작용을 하게되고 그 크기가 증가함에 따라 diffusion coefficient는 감소하고 solubility는 증가하게 된다. 소수성 고분자는 주사슬이 C-C나 Si-C와 같은 결합으로 이루어져 있으므로 유연성이 좋고 크기가 큰 결합을 가지고 있지 않으며, 분자간 인력을 강하게 하는 수소 결합이나 dipole-dipole 인력이 생기지 않는 구조로 이루어져 있다. 이러한 소수성으로 인해서 일반적으로 유기물들을 선택적으로 더 잘 흡수하고, 고분자 내의 자유부피가 큰 고무상이므로 유기 용매에 대해 상대적으로 높은 투과성을 나타낸다. 소수성 소재로는 PP, PTMSP, PI, PDMS 등이 있으며 대부분의 elastomer들이 소수성 고분자의 형태를 가지고 있으며 분리막의 성능을 향상시키기 위해 복합막으로 제조된다. 복합막의 제조 방법으로는 plasma polymerization, polymer additive, polymer blend, surface grafting 등의 여러 가지 방법이 있다. 플라즈마 공정은 얇고 균일하면서 내열성 및 내화학성 등의 물성이 우수한 고분자 박막을 형성할 수 있는 것으로 알려져 있다. 그리고, PDMS coating 공정은 지지막의 표면을 소수성이 강한 물질로 coating하여 막의 소수성질을 높여줌으로써 분리성능을 향상시키는 방법으로 silicone 고분자는 열 및 산화 안정도가 우수하며, 분자간의 인력이 작기 때문에 낮은 온도에서도 고화되지 않는, 즉 내한성이 우수한 장점을 지니고 있다. 또한, 다른 유기 화합물에 비하여 온도 의존성이 작으며, 분자간의 거리가 커서 기체의 투과성이 큰 점이 있다.

3. 실 험

복합막의 지지체로서는 polysulfone (PSO, Udel 1700)과 polypropylene (PP, Celgard 2400)을 사용하였으며, 저온 플라즈마 공정에 있어서 HMDS, HMDSZ, HMDSO 등의 monomer를 사용하였다. 저온 플라즈마 공정에 있어서 여러 가지 단량체에 따른 복합막의 성능에 미치는 영향에 대해 알아보았다. PDMS coating 공정은 prepolymer(RTV silicone rubber)와

catalyst(crosslinking agent) 및 solvent로서 n-hexane을 일정 성분비로 섞은 용액을 일정시간 동안 교반시켜 균일한 상으로 만들어 준 후, n-hexane으로 전처리한 막을 60° 정도로 기울인 상태에서 제조된 용액을 막 표면에 흘리는 방법에 의하여 coating 시켰다. 처리된 막은 막내부의 용매를 완전 제거해주기 위하여 대기 중에서 일정시간 동안 건조시킨 후 50 °C의 oven에서 일정시간 동안 건조하였다.

또한 위의 저온 플라즈마 공정과 PDMS coating공정의 복합공정에 의해 제조된 복합막의 성능 및 특성을 비교 검토하였다. 제조된 각각의 복합막의 구조 및 표면성질을 조사하기 위해 SEM, FR-IR을 사용하였으며 복합막 활성층의 화학적 특성과 성능간의 관계를 알아보기 위해 sorption 측정을 수행하였다.

4. 결과 및 토론

1. 상업용 PDMS membrane을 통한 Bz의 제거

상업용 PDMS membrane을 사용하여 벤젠을 분리할 때 조업 온도에 따라 성능의 변화를 관찰한 결과를 그림 1에 나타내었다. 조업 온도가 증가할수록 투과도는 증가하였고 선택도는 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 조업온도의 상승에 따른 PDMS membrane의 자유부피가 증가함에 기인한 것으로 판단된다.

2. PDMS coating 공정에 의해 제조된 복합막의 성능

PDMS coating 공정 시 prepolymer의 함량을 증가시키면서 성능의 변화를 관찰한 결과를 그림 2에 나타내었다. Prepolymer의 조성이 증가함에 따라 더욱 더 치밀한 구조의 활성층이 형성되면서 투과도는 감소하고 선택도는 증가하는 경향을 나타내었다.

3. HMDS를 Plasma 중합하여 제조한 복합막의 성능

Monomer로서 HMDS를 사용하여 플라즈마 처리시간에 따른 성능의 변화를 그림 3에 나타내었다. 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 투과도는 감소하였고 선택도는 증가하는 경향을 나타내었으며 PP 및 PSO 모두 30분 이후에 비로소 분리가 일어남을 관찰할 수 있었다. 이는 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 HMDS 플라즈마가 점점 지지체의 표면에 침착이 되어 30분 이후에 지지체 표면의 기공이 모두 막히기 때문이며 이는 SEM을 통해 확인할 수 있었다.

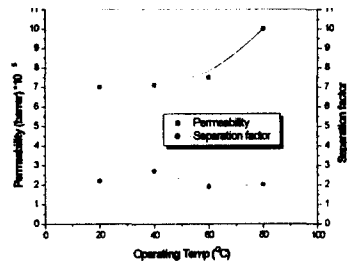


Fig. 1 상업용 PDMS membrane을 통한 벤젠의 투과특성

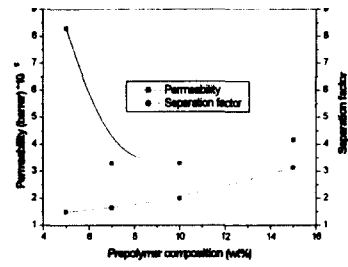
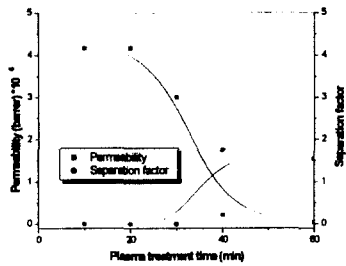
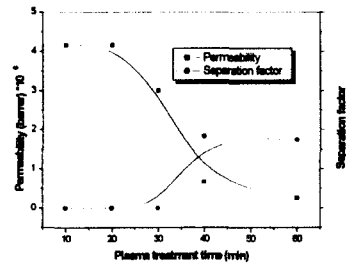


Fig. 2 PDMS coating 공정에 의해 제조된 복합막의 성능



(a) PP support



(b) PSO support

Fig. 3 HMDS plasma 중합된 membrane을 통한 벤젠의 투과특성 (Plasma power=10W, HMDS flow rate=0.3sccm)

5. 참고문헌

1. J.G. Wijmans and R.W. Baker, "The Solution-Diffusion Model: a Review," *J. Memb. Sci.* **107**, 1-21 (1995).
2. R.W. Baker, J.G. Wijmans, and J.H. Kaschemekat, "The Design of Membrane Vapor-Gas Separation Systems," *J. Memb. Sci.* **151**, 55-62 (1998).
3. H. Yasuda, "Plasma polymerization", Academic Press, 1985
4. T. Miyata, Y. Nakanishi, T. Uragami, "Ethanol Permselectivity of Poly(dimethyl siloxane) Membranes Controlled by Simple Surface Modifications Using Polymer Additives", *Macromolecules*, **30**, 5563~5565, (1997).