

소수성 무기막과 유기물의 친화도에 따른 투과증발

송근호, 조성현, 유진호, 이광래
강원대학교 화학공학과

The characteristic of pervaporation with affinity of hydrophobic inorganic membrane and Organic

Kun-Ho Song, Seong-Heon Cho, Jin-Ho Yu, Kwang-Rae Lee
Dep't of Chemical Engineering, Kangwon National University

1. 서론

소수성 무기막의 성능은 무기 지지체에 코팅된 소수성 고분자와 투과물의 상호작용, 그리고 혼합물의 각성분에 대한 막의 상대적 투과도(permeability)에 달려 있다. 막을 통한 물질의 투과도는 막의 표면 활성층에서의 각물질의 물리적 인자(극성, 소수화도 등)와 확산속도에 관계된 인자(크기, 형태, bulk flow 등)에 의해 영향 받는다. 막의 물리적 구조 역시 이 두 가지 인자 모두에게 영향을 주지만, 상대적 투과도에 있어서 중요한 것은 막과 투과물(permeants)사이의 상호작용 특성이나 상호작용의 강도라고 할 수 있다. 막과 투과물 사이의 인력(attraction force), 즉 상호작용이 강할수록 물질이 막상에 용해되는 정도가 높아지지만, 너무 강한 경우에는 용질이 막에 고착(immobilized)되어서, 투과속도는 감소하게 되며, 극단적인 경우 막 소재가 용해될 수 있다. 한편, 척력(repulsion force)이 클 경우에는 용질의 막투과가 감소하게 된다.

본 연구에서는 제조된 소수성 무기막에 대한 유기물의 막 분리성능을 예측하기 위하여 용해도 파라미터법을 사용하였고, 예측한 투과경향과 실험결과를 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1. 막의 표면 개질에 의한 소수성 막의 제조

표면개질에 의한 소수성막을 제조하였으며, 표면개질을 위한 다공성 지지막은 동서(주)로부터 구입한 튜브형(tubr-type) 알루미나(α - Al_2O_3) 막을 지지체(substrate)로 사용하였다. 지지체는 기공(pore size)이 $0.1\mu m$, 내경과

외경이 6.45mm, 8.0mm, 길이가 75.6mm인 다공성 알루미늄 막이다.

알루미늄 막의 표면을 소수성으로 개질하기 위하여 silane-coupling agent(Trichloro-perfluorooctyl silane)를 사용하였다. 코팅전 순수 알루미늄 막 표면의 불순물을 제거하기 위해 아세톤으로 세척하여 건조하였다. 다공성 알루미늄 막의 양단은 테프론 마개를 이용하여 양끝을 밀폐시킨 후, 제조한 코팅용액(헥사데칸 : 실란커플링제 ; 98 : 2 v/v)에 상온에서 12시간 동안 담가 두어 코팅하였다. 12시간 동안 처리된 알루미늄 막에 잔류한 코팅 용액을 제거하기 위해서 클로로포름으로 알루미늄 막을 세척한 후 건조하였다. 알루미늄 막의 표면에 남아 있는 잔류 클로로포름을 제거하기 위해서 초순수로 수차례 세척하였다. 제조된 막은 120℃에서 30분간 열처리 과정을 거친 후 투과증발 시스템에 적용하기 위해 모듈로 제작하였다.

2.2. 코팅물질인 FASs와 분리대상 물질의 용해도 파라미터의 계산

표면 개질된 소수성 무기막의 분리성을 예측하기 위하여, 코팅물질인 FASs의 용해도 파라미터를 구하였으며, 투과증발 공정에서 분리하고자 하는 분리대상 물질인 ester (ethyl acetate, propyl acetate, ethyl propionate, butyl acetate, ethyl butyrate), 알코올 (이소프로판올, 부탄올), 그리고 용매인 물의 용해도 파라미터를 구하였다.

표면 개질된 소수성 무기막 표면의 고분자 물질인 FASs의 용해도 파라미터를 계산하기 위하여, FASs의 반복단위 구조가 가지고 있는 작용기 그룹(-CF₃, -CF₂-, -C-(perfluoro), -CH₂-, -F, -Si)의 각 단위 그룹들에 대한 Hansen group contribution parameter 값을 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 토론

고분자 물질과 유기물의 용해도 파라미터 (solubility parameter)는 고분자 물질과 투과성분인 유기물간의 상호인력을 나타내는 척도로서 사용될 수 있으며, 이 값이 비슷할수록 혼합물의 각 성분 간에 강한 인력이 작용하여 잘 섞이게 된다. Table 1에 나타낸 바와 같이, Hansen의 용해도 파라미터법에 의해 계산된 FASs의 용해도 파라미터는 $\delta_t=16.9$ 이었다.

유기물인 Ethyl acetate ($\delta_t=18.1$), Propyl acetate ($\delta_t=18.0$), Ethyl propionate ($\delta_t=17.9$), Butyl acetate ($\delta_t=17.4$), Ethyl butyrate ($\delta_t=17.0$), Benzen ($\delta_t=18.6$) 등의 용해도 파라미터 값이 FASs의 용해도 파라미터 $\delta_t=16.9$ 와 비슷한 용해도 값을 가지므로 표면 개질한 막과의 친화력이 좋음을 알 수 있다. 그러나, 물의 용해도 파라미터 값은

$\delta_t=47.8$ 로서 FASs의 용해도 파라미터 값 $\delta_t=16.9$ 와 차이가 많았다. 이는 FASs 와 물 분자는 서로 친화도가 작다는 것을 의미한다.

Ester/물 혼합물의 경우, 용해도 파라미터의 크기가 Ethyl acetate ($\delta_t=18.1$) > Propyl acetate ($\delta_t=18.0$) > Ethyl propionate ($\delta_t=17.9$) > Butyl acetate ($\delta_t=17.4$) > Ethyl butyrate ($\delta_t=17.0$) > FASs ($\delta_t=16.9$) 이므로, 표면 개질된 막의 FASs 성분에 대한 친화도는 Ethyl acetate ($\delta_t=18.1$) < Propyl acetate ($\delta_t=18.0$) < Ethyl propionate ($\delta_t=17.9$) < Butyl acetate ($\delta_t=17.4$) < Ethyl butyrate ($\delta_t=17.0$) 임을 의미한다. 즉, 표면 개질된 막에 대한 이들 Ester 성분의 투과도 순서를 예측하게 해준다. 또한 각 유기물의 투과증발 실험결과도 친화도에 따른 투과특성과 비슷한 결과를 나타내었다. 따라서 투과증발의 경우 유기물과 막의 친화도에 따라 투과특성에 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

4. 참고 문헌

1. J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, J. Membr. Sci. 107 (1995) 1-21.
2. I. Blume, J.G. Wijmans, R.W. Baker, The separation of dissolved organics from water by pervaporation, J. Membr. Sci. 49 (1990) 253-286.
3. J.G. Wijmans, R.W. Baker, A simple predictive treatment of the permeation process in pervaporation, J. Membr. Sci. 79 (1993) 101-113.
4. A. Jonquieres and A. Fane, Filled and unfilled composite GFT PDMS membranes for the recovery of butanols from dilute aqueous solutions: influence of alcohol polarity, J. of Membrane Science, 125(1997) 245-255
5. R. Jiratananon, A. Chanachai, R.Y.M. Huang and D. Uttapap, Pervaporation dehydration of ethanol-water mixtures with chitosan/hydroxyethyl cellulose(CS/HEC) composite membranes, J. of Membrane Science, 195(2002) 143-151

Table 1. Group contribution parameter for the FASs coated membrane

Group	F_d ($J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$)	F_p^2 ($J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$)	E_h ($J \cdot mol^{-1}$)	V ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
1 -CF ₃ ^a	561	0	8090	54.8
5 -CF ₂ ^a	1535	2418025	3280	23.1
1 -C-(perfluoro) ^b	0	0	-6340	-38.3
2 -CH ₂ ^a	540	0	0	16.1
13 -F ^b	1098.5	905542.6	4190	18
1 -Si ^a	0	0	3400	0
Sum	3734.5	3323568	76020	398.2

^a : Hansen group contribution parameter

^b : Calculated values of the group contribution parameter with uniaxial group contribution parameter

Table 2. Hansen and Hoy's cohesion parameter for liquids

permeant	$\delta/MP^{1/2}$			
	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t
Ethyl acetate	13.4	8.6	8.9	18.1
Ethyl butyrate	13.8	7.6	6.4	17.0
Ethyl propionate	14.0	8.1	7.8	17.9
Butyl acetate	15.8	3.7	6.3	17.4
Propyl acetate	14.1	8.1	7.8	18.0
Isopropyl alcohol	15.5	9.0	16.8	23.5
Butanol	16.0	5.7	15.8	23.1
benzen	18.4	0.0	2.0	18.6
water	15.6	16.0	42.3	47.8
FASs	9.4	4.6	13.8	16.9

Calculated values of the solubility parameter with Hansen group contribution parameter and cohesive energy