

에탄올 수용액의 투과증발에 있어서 막의 친화성과 최적 조업조건의 관계

전종기 · 명완재 · 임선기

한국과학기술원 화학공학과

서울특별시 동대문구 청량우체국 사서함 150

The Relationship between Affinity of Membrane and Optimum Operation Conditions in the Pervaporation of Aqueous Ethanol

Jong-Ki Jeon, Wan-Jae Myeong and Son-Ki Ihm

Department of Chemical Engineering

Korea Advanced Institute of Science and Technology

P.O.Box 150 Cheongryang, Seoul, Korea

요 약

물에 대해 수착선택성이 높은 아세트산 셀룰로오스 치밀막(CA막)과 에탄올에 대해 수착선택성이 높은 실리콘 고무막(SR막)을 통한 물(1)/에탄올(2) 이성분 혼합액의 투과증발에 있어서 막의 친화성과 최적 조업조건의 관계를 조사하였다. CA막과 SR막을 제조하여, 이들 막에서의 수착량, 수착선택도, 투과증발 분리도 및 투과증발 속도를 실험으로 구하고 서로 비교하였다. 하류압력의 영향을 Thompson 다이어그램을 써서 분석하였고, 공급액 농도와 조업 온도 변화에 따른 수착 및 투과증발 특성을 활동도 계수, 가소화 효과, 활성화에너지 등으로 설명할 수 있었다. CA막을 사용한 물의 분리의 경우에는 물에 대한 투과증발 분리도($[\alpha_1^?]_{PV}$) 및 투과증발 속도 모두 하류압력이 낮고, 공급액의 농도가 중간 정도이고, 온도가 높은 조업조건이 유리하였다. 그러나 SR막을 사용한 에탄올의 분리의 경우에는 에탄올에 대한 투과증발 분리도($[\alpha_2^?]_{PV}$)는 하류압력이 높을수록, 공급액 중의 에탄올 농도가 낮을수록, 조업온도가 낮을수록 증가하였지만, 투과증발 속도는 반대의 경향을 나타내었다.

Abstract

The relationships between affinity of membranes and optimum operation conditions were investigated in the pervaporation of water(1)/ethanol(2) mixture through cellulose acetate(CA) membranes having more affinity to water and silicone rubber(SR) membranes having more affinity to ethanol. CA and SR membranes were prepared and amount of sorption, sorption selectivity, pervaporation separation factor and pervaporation rate in both of membranes were determined and compared. The effects of downstream pressure were analyzed using Thompson diagram and the sorption and pervaporation characteristics with composition of feed and operation

멤브레인 제1권 제1호, 1991

temperature were examined in terms of affinity, activity coefficient, plasticizing effect and activation energy of individual species. In the separation of water through CA membranes, high performance of both pervaporation separation factor (water to ethanol, $[\alpha_2^1]_{PV}$) and pervaporation rate was obtained in the conditions of low downstream pressure, middle range of feed concentration and high temperature. In the separation of ethanol through SR membranes, pervaporation separation factor(ethanol to water, $([\alpha_1^2]_{PV})$) increased with downstream pressure and decreased with concentration of ethanol in feed and operation temperature, while pervaporation rate showed opposite trends to those of $([\alpha_1^2]_{PV})$.

1. 서 론

투과증발법은 비다공성 막의 한쪽면에 액체혼합물을 접촉시키고, 다른 한쪽을 감압하거나 담체가스를 흘려보내서 부분적으로 증기화하여 분리하는 방법이다. 액체혼합액은 막으로의 용해, 막을 통한 확산, 막 하부에서의 증발을 거쳐 분리가 일어난다고 알려져 있다.¹ 투과증발법은 우수한 선택성과 투과증발 속도를 가지는 막의 개발이 이루어지지 못하여 다른 막분리법에 비해 상대적으로 관심을 덜 끌었었으나, 1980년대 중반에 독일의 GFT사에 의해 PVA복합막이 개발되어 알코올 수용액의 탈수에 상업적으로 이용되면서, 활발한 연구대상이 되고 있다.^{2,3} 투과증발법에 의한 알코올 수용액의 농축 및 분리에 관계되는 연구과제는 여러가지가 있지만, 그 중에서도 특히 선택성과 투과증발 속도가 우수하면서도 기계적, 열적 안정성이 우수한 막의 개발, 우수한 성능을 발휘하는 막모들의 개발, 경제성이 뛰어난 투과 증발 공정의 개발 등을 꼽을 수 있다.

경제성이 뛰어난 투과증발 공정의 개발을 위해서는 막을 통한 액체혼합액의 투과증발의 분리도가 높으면서도 투과증발 속도가 높도록 조업조건(하류압력, 혼합액의 농도, 조업 온도)을 최적화해야 한다. 이때 혼합액의 각 성분과 막과의 친화성에 의해 결정되는 수차 특성과, 막을 통한 각 성분의 확산에 의해 결정되는 확산 특성이 투과 증발의 조업 조건과 어떻게 관계되는가를 고려해야 한다.

본 연구에서는 물에 더 친화성을 가지는⁴ 아세트산 셀룰로오스 치밀막과 에탄올에 더 친화성을 가지는^{5,6} 실리콘 고무막을 통한 에탄올 수용액의

투과증발에 대하여, 막의 친화성과 여러가지 조업 조건의 관계를 조사하였다.

2. 실 험

아세트산 셀룰로오스 치밀막(CA막)의 제조

아세트산 셀룰로오스(Cellulose Acetate) 분말(Eastman-Kodak, E-398)을 아세톤에 녹여 30wt. %의 용액을 제조하였다. 청정이 유지되는 글러브 박스내에서 유리판 위에 이 용액을 유연시킨 후 40°C의 오븐에서 2시간 동안 용매를 증발시켰다. 이 막을 86°C의 오븐에서 12시간 동안 아닐링시킨 후 증류수에 담가 보관하였다. 제조된 막은 두께가 50 μ m 정도이고, SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-510)에 의한 관찰 결과 치밀한 대칭구조를 가지고 있었다.

실리콘 고무막(SR막) 및 복합막의 제조

Silgard 184(Dow Corning) 탄성체와 경화제를 무게비로 10 : 1로 혼합하여 스테인레스 스틸일에 유연시킨 후 오븐에 넣고, 65°C에서 4시간, 100°C에서 1시간, 그리고 150°C에서 15분동안 경화시켜 실리콘 고무(Silicone Rubber)막을 제조하였다. 이 SR막은 두께가 80 μ m 정도이고 SEM에 의한 관찰 결과 치밀한 대칭 구조를 가지고 있었다.

폴리술폰(Amoco, P1700)을 DMF(N,N-dimethylformamide)에 녹여 유리판에 유연시켰다. 수초간 용매를 증발시킨 후 상온의 증류수에 담가 다공성막을 제조하였다. Silgard 184탄성체와 경화제를 10 : 1로 섞어 n-pentane에 용해시킨 후 폴리술폰(PSF)막 위에 brushing방법으로 코팅하였다. 이것

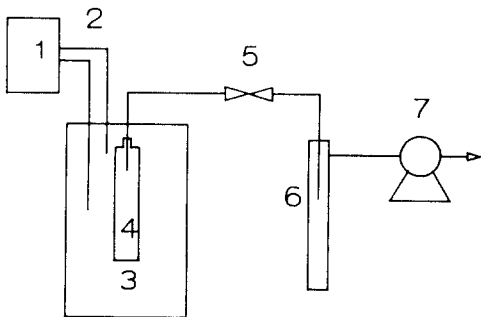
을 오븐에 넣고, 65°C에서 4시간, 100°C에서 1시간, 그리고 150°C에서 15분간 경화시켰다. 제조한 막은 SEM 관찰 결과 다공성 지지막 위에 약 10µm의 치밀한 실리콘 고무(SR)가 코팅되어 있는 복합막 구조를 가지고 있었다.

수착 특성

일정한 무게의 치밀막을 25°C를 유지하고 있는 혼합액에 담그고 일정시간 간격으로 막을 꺼내어 표면의 액체를 닦아낸 후 기밀이 유지되는 병에 넣은 채 무게를 측정하였다. 더 이상의 무게 증가가 없으면 수착 평형에 도달한 것으로 보았다. 이 막을 그림 1에 나타난 바와 같은 진공탈착기에 넣고 서서히 가열하면서 진공을 걸어 주어서 수착된 액체를 증기로 탈착시킨 후 액체 질소에 잠겨 있는 트랩에서 포집하였다. 포집된 액의 조성은 Porapak Q 컬럼이 장착돼 있는 가스 크로마토그래피(Varian 1420, TCD)로 분석하였다. 수착량(amount of sorption)은 무게 퍼센트로, 수착선택도(sorption selectivity) : $([\alpha_2^1]_s)$ 는 혼합액과 수착액의 성분비로부터 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Amount of Sorption(wt\%)} = \frac{\text{weight gain at equilibrium(g)}}{\text{weight of dry membrane(g)}} \times 100 \dots (1)$$

$$([\alpha_2^1]_s) = \frac{\text{mole fraction ratio(1 to 2) in the membrane}}{\text{mole fraction ratio(1 to 2) in the mixture}} \dots (2)$$



멤브레인 제1권 제1호, 1991

Fig. 1. Temperature programming desorptioener with vacuuming

1. temperature programmer
2. thermocouple
3. furnace
4. sample bottle
5. vacuum cock
6. collecting trap
7. vacuum pump

투과증발 실험

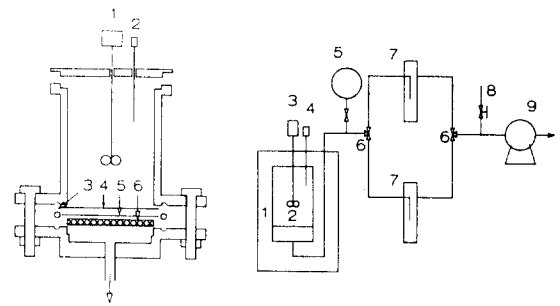


Fig. 2. (a)Pervaporation cell

1. stirrer
2. thermocouple
3. O-ring
4. membrane
5. filter paper
6. sintered SUS filter

(b)Pervaporation Apparatus

1. thermostated water bath
2. pervaporation cell
3. stirrer
4. thermocouple
5. vacuum gauge
6. 3-way cocks
7. collection traps
8. vacuum control valve
9. vacuum pump

그림 2에 투과증발 장치를 나타내었다. 그림 2(a)에 나타난 것과 같은 투과증발 셀(pervaporation cell)에 막을 장착하고 에탄올 수용액을 가하였다. 수용액을 교반시키면서 하류에서 진공을 걸어 투과증발시켰다. 투과증발액(pervaporate)은 액체질소로 냉각되는 트랩에서 포집하여 가스 크로마토그래피(GC)로 조성을 분석하였다. 하류의 압력이 1mmHg 이하인 조건에서 실험을 수행하였고, 하류 압력을 실험 변수로 하는 경우에는 니들밸브로 진공도를 조절하였다. 트랩의 바로 앞에 압력계를 달아 진공도를 측정하였다. 투과증발 셀은 용적이

196cm², 유효 막 면적은 19.6cm²이다. 투과증발속도(pervaporation rate)와 투과증발 분리도(separation factor, $([\alpha_2^1]_{PV})$)는 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Pervaporation Rate}[\text{Kg}/\text{m}^2\text{hr}] = \frac{\text{weight of pervaporate}[\text{Kg}]}{\text{area of membrane}[\text{m}^2] \times \text{time}[\text{hr}]} \dots\dots (3)$$

$$([\alpha_2^1]_{PV}) = \frac{\text{mole fraction ratio(1 to 2) in the pervaporate}}{\text{mole fraction ratio(1 to 2) in the feed}} \dots (4)$$

3. 결과 및 고찰

하류압력이 투과증발 특성에 미치는 영향

하류압력(downstream pressure)이 투과증발의 특성에 미치는 영향에 관해서는 Thompson 그룹에 의하여 많은 연구가 진행되어 왔다.⁷⁻¹¹ 그들의 연구에 의하면, 하류압력이 액체혼합액의 포화증기압 근처에서는 기액평형에 의한 분리가 일어나며, 압력이 낮아질수록 막을 통한 분리효과 때문에 기액평형과는 다른 결과가 얻어진다. 투과증발의 분리는 용해-확산(solution-diffusion) 메카니즘에 의한 것으로 알려져 있으므로¹ Thompson 등이 제시한 다이어그램(종축에 하류압력을, 횡축에 투과액의 농도를 나타낸 그림)을 써서 각각의 메카니즘에 의해 선택성을 알 수 있다. 그림 3에 CA막과 SR/PSF 복합막을 통한 투과증발에 있어서, 에탄올 수용액이 용해-확산 과정을 거치는 동안 농도 변화를 Thompson 다이어그램을 써서 나타내었다. CA막의 경우 공급액은 70 mol% 정도(점 B)로 변한다. 하류압력의 크기에 따라 확산의 구동력이 변하게 되므로 확산선택성(확산속도 차이에 의한 선택성)이 변한다. 하류압력이 혼합액의 증기압(두 성분의 분압의 합) 근처에서는 투과액 중의 에탄올 농도가 비교적 높지만(점 C'), 하류압력이 낮아지면 에탄올 농도가 점점 감소하여 하류압력이 mmHg이하가 되면 약 37 mol%(점 C)에 도달한다.

따라서 CA막에서는 하류압력을 낮게 조업하는 것이 물에 대한 막의 투과증발 선택도 $([\alpha_2^1]_{PV})$ 을 높이는 방법이다.

한편, SR/PSF복합막의 경우에는 공급액인 10 mol%의 에탄올 수용액(점 a)이 에탄올 친화성인 실리콘 고무(SR)의 표면활성층에 우선적으로 수착되면서 막표면의 수착액(sorbate)중의 에탄올 농도가 약간 증가한다(점 b). 하류압력이 높으면 투과액 중의 에탄올 농도가 높다가(점 c'), 하류압력이 낮아지면 에탄올 농도가 점점 감소한다. 그러나, 하류압력이 1mmHg이하에서도 여전히 투과액 중의 에탄올 농도가 공급액 중의 그것보다 높다(점 c).

하류압력이 낮을수록 투과증발의 구동력은 증가하므로 투과증발 속도는 증가한다. 그림 4에 CA막과 SR/PSF복합막에 있어서 25°C에서 에탄올 수용액의 투과증발 속도가 하류압력에 따라 어떻게 변하는지를 나타내었다. 두가지 막 모두에 대해서 하류압력이 감소할수록 투과증발 속도는 증가하는

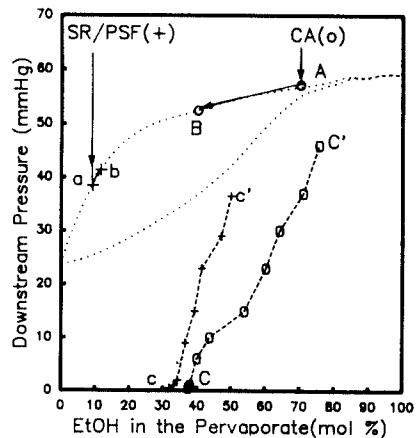


Fig. 3. Thompson diagram : The effect of downstream pressure on the composition of pervaporate in pervaporation of a aqueous ethanol at 25°C, o : CA(cellulose acetate) membrane(40μm), feed = 70 mol% of ethanol. + : SR/PSF composite membrane, feed = 10 mol% of ethanol. Dotted lines denote vapor-liquid equilibrium of water(1)/ethanol(2) at 25°C.

경향을 보이고 있다. CA막의 경우 43mmHg와 12mm Hg 근처에서 투과증발 속도의 급격한 증가를 보이고 있는데, 이것은 혼합액 성분의 포화증기압(25°C에서 에탄올은 59.01mmHg, 물은 23.75mmHg)과 관계 있는 것으로 생각된다.⁸ 하류압력이 1mmHg이하에서는 두 막 모두 투과증발 속도가 거의 일정하였다.

이상의 고찰로부터, 하류압력의 조업조건 설정에 있어서는 혼합액의 확산 선택성 변화와 막의 수착선택성(막의 친화성)을 동시에 고려해야 함을 알 수 있다.

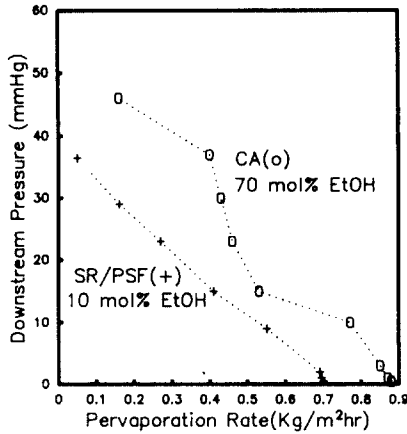


Fig. 4. The effect of downstream pressure on the pervaporation rate in pervaporation of aqueous ethanol at 25°C. o : CA (cellulose acetate) membrane (40µm), feed = 70 mol% of ethanol. + : SR/PSF composite membrane, feed = 10 mol% of ethanol.

공급액 농도가 투과증발 특성에 미치는 영향

2성분계 에탄올 수용액에서 공급액(feed) 조성이 변하면, 액상 성분의 화학포텐셜(chemical potential), μ_i^f , 이 변한다. 수착선택도, $([\alpha_2^1]_S)$, 는 수착 평형 상태의 막내부에서의 성분1과 성분2의 농도의 비로 나눈 값이므로, 다음 식에 나타낸 바와 같이 액상의 두 성분의 활동도 계수(activity coefficient)의 비, $(\gamma_1/\gamma_2)_f$, 의 함수이다.

$$\mu_i^f - \mu_i^{of} = \ln \gamma_i \chi_i \dots\dots\dots(5)$$

$$([\alpha_2^1]_S) = \frac{(x_1/x_2)_{mb}}{(x_1/x_2)_f} = \frac{(x_1/x_2)_{mb}(\gamma_1/\gamma_2)_f}{\exp(\mu_1^f - \mu_1^{of}) / \exp(\mu_2^f - \mu_2^{of})} \dots\dots (6)$$

여기서 μ_i^{of} 는 공급액의 성분i의 표준상태에서의 화학포텐셜이다. 그림 5에 CA막과 SR막의 에탄올 수용액에 대한 투과증발 분리에 있어서 공급액 중의 에탄올 농도(x_2)와 수착선택도, $([\alpha_2^1]_S)$, 혹은 투과증발 분리도, $([\alpha_2^1]_{PV})$,와의 관계를 나타내었다. 공급액 중의 에탄올 농도가 증가하면 액상에서의 두 성분의 활동도계수의 비, $(\gamma_1/\gamma_2)_f$, 는 증가하며, CA막의 수착선택도 역시 증가한다. 그리고, CA막의 물과의 친화성이 CA와 에탄올과의 친화성보다 더 크기 때문인 것으로 생각된다. SR막은 에탄올에는 친화성을 가지지만 물에는 거의 친화성을 가지지 않기 때문에, 수착선택도 $([\alpha_2^1]_S)$ 는 활동도 계수비보다 작은 값을 가질 것으로 생각되지만, 수착액(sorbate)의 양이 작아 실험적으로 결정하기 어려웠다. CA막과 SR막의 투과증발 분리도는 공급액 중의 에탄올 농도가 증가함에 따라 활동도 계수비와 비슷한 경향으로 변화하였다.

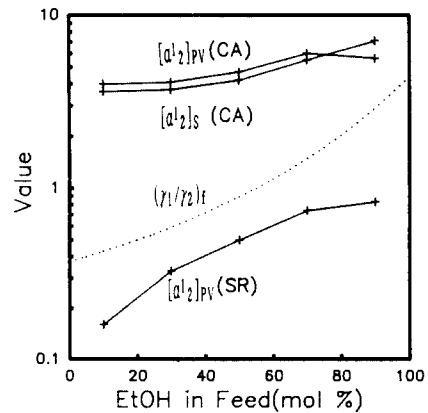


Fig. 5. The effect of feed concentration on the ratio of activity coefficient $((\gamma_1/\gamma_2)_f)$, sorption selectivity $([\alpha_2^1]_S)$ and pervaporation separation factor $([\alpha_2^1]_{PV})$ at 25°C.

그림 6에는 CA막과 SR막에서 공급액의 농도가 투과증발 속도 및 수착량에 미치는 영향을 나타내었다. CA막의 경우(그림 6(a)), 공급액 중의 에탄올 농도가 30-50 mol%일 때 투과증발 속도가 최고치를 보이다가 점차 감소하는 경향을 보이며, 수착량(팽윤도) 역시 비슷한 경향을 나타낸다. 팽윤도와 투과증발 속도의 밀접한 관계는 그림 6(b)에 나타낸 바와 같이 SR막에서도 관찰되었다. 즉, 공급액 중의 에탄올 농도가 증가하면 SR에의 혼합액의 수착량이 서서히 증가하다가 80 mol% 이상이 되면 급격하게 증가하는데, 투과증발 속도 역시 비슷한 경향을 나타낸다.

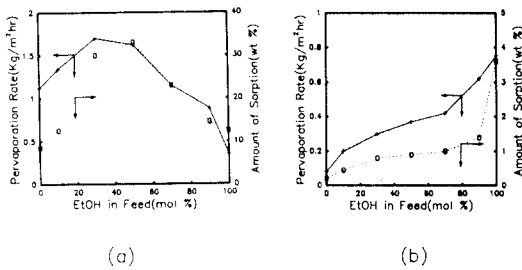


Fig. 6. The effect of feed composition on the pervaporation rate of individual species of water (1)/ethanol(2) mixture through (a) CA membrane and at 55°C (b) SR membrane at 25°C.

그림 7에는 공급액의 농도 변화에 따라 물과 에탄올 각각의 투과증발 속도를 나타내었다. CA막에서는(그림 7(a)) 공급액 중의 물의 농도가 높을 경우에는 물의 투과증발 속도의 상승(enhancement)이 나타났고, 에탄올의 농도가 높을 경우에는 에탄올의 투과증발 속도의 상승이 나타났다. 그러나 SR막(그림 7(b))에서는 에탄올의 농도 증가시에는 에탄올의 투과증발 속도가 단조적으로 증가하였고, 물의 농도 증가시에는 물의 투과증발 속도가 단조적으로 증가하였다.

이와같이 공급액 농도에 따라 투과증발 속도가 변하는 것은 가소화 효과(Plasticizing Effect)때문인 것으로 생각된다.¹³⁻¹⁵ 즉, 혼합액의 성분이 가소제로 작용하여 고분자 체인 사이를 느슨하게 풀어주고, 이로 인하여 비 결정성 부분은 팽윤되어 자유 부피(free volume)가 증가하고, 분자의 확산 활성화에너지가 작아져서 투과가 더욱 용이하게 된다. 두 성분 모두 가소제로 작용할 경우에는 중간 농도 부근에서 가소화 효과가 최대가 되고, 한 성분만일 가소제로 작용할 경우에는 그 성분의 농도가 높아질수록 가소화 효과가 크게 된다. CA막에서는 물과 에탄올 모두 순수한 액체의 수착량이 큰 것으로 보아 두 성분 모두 가소제로 작용한다고 생각되며, 가소화 효과도 중간 농도 부근에서 최대로 나타났다. SR막에서는 에탄올만이 가소제로 작용하는 것으로 생각되며 가소화효과도 에탄올 농도가 높은 쪽에서 큰 것으로 나타났다. 이상적 투과증발 속도(ideal rate)에 대한 실제의 투과증발 속도(actual rate)의 비를 투과증발비(pervaporation ratio, θ)로 정의하면,¹⁴ 가소화 효과를 좀 더 자세히 고찰할 수 있다. 이성분계의 경우 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\theta_1 = q_1 / (x_1 Q_1^0) \dots\dots\dots (7)$$

$$\theta_2 = q_2 / (x_2 Q_2^0) \dots\dots\dots (8)$$

$$\theta = (q_1 + q_2) / (x_1 Q_1^0 + x_2 Q_2^0) \dots\dots\dots (9)$$

여기서 Q_1^0 , Q_2^0 는 순수한 성분 1, 2의 투과증발 속도 q_1 , q_2 는 혼합액일 때 성분 1, 2의 실제 투과증발 속도, x_1 , x_2 는 혼합액 중의 성분 1, 2의 무게 분율이다. θ 가 1이면 그 성분의 투과증발 속도가 다른 성분의 존재 여부와 관계없는 것이고, 1보다 크면 투과물 간에 양(positive)의 상호작용, 1보다 작으면 음(negative)의 상호작용이 존재한다고 볼 수 있다. 그림 8에는 CA막과 SR막을 통한 에탄올 수용액의 투과증발에 있어서 투과증발비(θ)가 공급액 중의 에탄올 농도에 따라 어떻게 변하는지 나타내었다. CA막의 경우(그림 8(a))물과

에탄올을 모두 중간 농도 부근에서 투과증발비가 1보다 큰 것으로 보아 두 성분 모두 서로 양의 상호작용을 하고 있음을 알 수 있다. 그러나 SR막의 경우(그림 8(b))에는 물의 투과증발비는 1보다 크지만 에탄올의 투과증발비는 1보다 작다. 에탄올 농도가 증가하면 팽윤도가 증가하여 물에 대해 강한 양의 상호작용(가소화 효과)을 하지만, 물의 농도가 증가하면 팽윤도가 감소하므로 에탄올의 투과에 음의 상호작용을 한다.

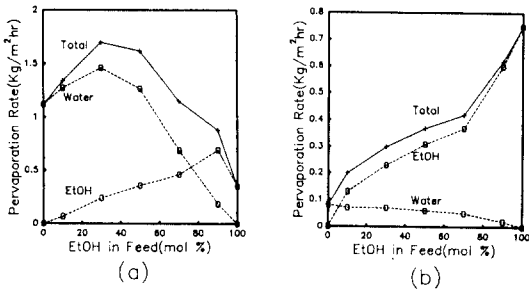


Fig. 7. The effect of feed composition on the pervaporation rate of individual species of water (1)/ethanol(2) mixture through (a)CA membrane and at 55°C (b)SR membrane at 25°C

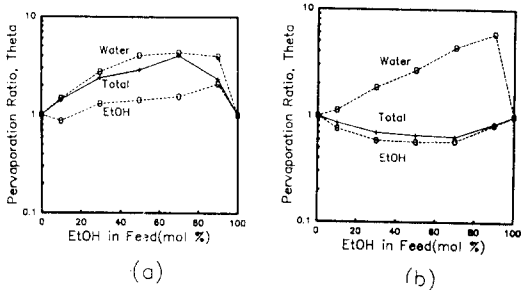


Fig. 8. The effect of feed composition on the pervaporation ratio in the pervaporation of water (1)/ethanol(2) mixture through (a)CA membrane at 55°C and (b)SR membrane at 25°C.

온도가 투과증발 특성에 미치는 영향

온도가 올라가면 막재료인 고분자와 투과물 분자의 운동이 활발해지고 자유 부피가 증가하므로 확산이 용이해진다. 조업 온도를 변화시키면서 CA막과 SR막에서의 수차 특성과 투과증발 특성을 조사하였다. 그림 9에는 투과증발 활성화에너지를 공급액 농도의 변화와 함께 나타내었다. CA막의 경우(그림 9(a)) 전 농도 영역에서 물의 활성화에너지가 에탄올의 그것보다 훨씬 컸다. 따라서 온도가 증가할수록 물의 투과증발 속도가 급속하게 증가하여 물에 대한 투과증발 분리도는 증가하게 된다. 그러나 SR막에서는 (그림 9(b))물과 에탄올의 투과 증발 활성화에너지 차이가 크지 않으므로, 온도 증가시 투과증발 분리도 변화는 크지 않다.

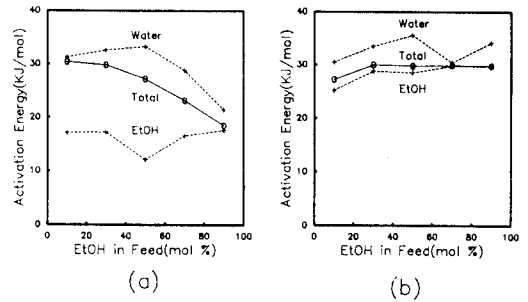


Fig. 9. Activation energy of individual species in pervaporation of water/ethanol mixture in (a)CA membrane and (b)SR membrane.

그림 10에는 활동도 계수, 수착선택도, 투과증발 분리도가 온도에 따라 어떻게 변하는지 나타내었다. CA막에서는 공급액의 성분들의 활동도 계수는 온도와 거의 무관하게 일정하였고, 수착선택도는 온도가 올라가면 오히려 감소하였지만 투과증발 분리도는 증가하였다. 투과증발의 분리도는 수착선택도와 확산선택도의 곱으로 표시할 수 있으므로, 온도가 올라감에 따라 확산선택도는 급격히 증가하여 투과증발의 분리도를 좌우하는 인자가 되는 것으로 생각된다. 온도의 증가에 따라 수착과 확산의 효과가 어떻게 변하는지를 좀 더 명확히 보기 위하여, 50 mol%의 공급액이 CA막을 통해 투과증발될 때 수착액 중의 농도와 투과증발액 중의 농도를 Thompson 다이어그램을 써서 그림 11에 나타내었다. 점선으로 표시한 것은 25°C와 50°C에서의 기액 평형을 나타낸다. 25°C에서는 수착선택성에 의해 수착액 중의 에탄올 농도가 약 19 mol%까지 크게 감소하지만(점A → 점B), 하류압력이 1mmHg인 투과증발액 중의 농도는 약 17 mol%로 조금밖에 변하지 않는다(점B → 점C), 즉 분리도는 주로 수착선택성에 의해 결정된다. 그러나 온도가 올라가면 수착의 효과는 점점 감소하고 확산의 효과는 점점 증가하여, 55°C에서는 50 mol%의 혼합액이 수착선택성에 의해 수착액 중의 에탄올 농도가 약 33 mol%까지 변하고(점J → 점K), 다시 확산선택성에 의해 투과증발액 중의 에탄올 농도는 약 11 mol% 정도로 크게 변한다(점K → 점L), 즉, 투과증발의 분리도에 미치는 확산선택성의 영향이 오히려 수착선택성보다 크게 된다. 따라서, 물을 투과시킬 목적으로 CA막을 사용하는 경우에는 고온에서 조업하는 것이 투과증발의 분리도와 투과증발 속도를 동시에 높이는 방법이 된다. 그러나, 에탄올을 투과시킬 목적으로 SR막을 사용하는 경우에는 투과증발의 분리도와 에탄올 선택도 ($[\alpha_2^1]_{PV}$)의 온도의존성이 서로 반대이므로 조업온도를 최적화할 필요가 있다.

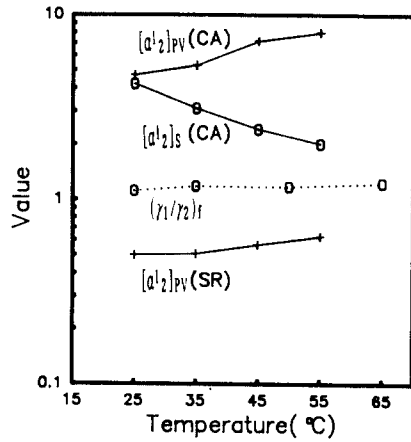


Fig. 10. The effect of operation temperature on the ratio of activity coefficient ($(\gamma_1/\gamma_2)_l$), sorption selectivity ($[\alpha_2^1]_S$) and pervaporation separation factor ($[\alpha_2^1]_{PV}$) of 1:1 water/ethanol mixture.

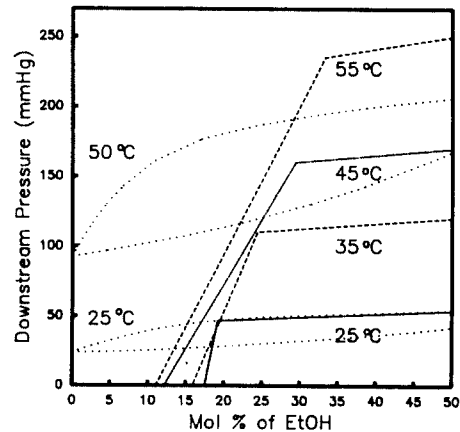


Fig. 11. The effect of operation temperature on the concentration of ethanol in the CA membrane (sorption) and in the pervaporate (pervaporation) for 50mol% water/ethanol mixtures. Dotted lines denote vapor-liquid equilibrium of water(1)-ethanol(2) at 25°C and 50°C.

4. 결론

투과증발법을 액체혼합액의 분리 및 농축에 상업적 규모로 이용하기 위해서는 경제성 높은 공정의 개발이 선행되어야 한다. 이를 위해서는 막의 친화성과 최적 조업조건을 관계를 이해할 필요가 있다. 본 연구에서는 물을 우선적으로 수착하는 아세트산 셀룰로오스 치밀막(CA막)과 에탄올을 우선적으로 수착하는 실리콘 고무막(SR막)을 제조하고, 이들 막을 통한 물(1)/에탄올(2) 이성분 혼합액의 투과증발 특성에 미치는 조업조건을 영향을 조사하였고, 최적 조업조건은 막의 친화성에 따라서 크게 달라짐을 알 수 있었다. 하류압력을 변화시키면서 투과증발액의 농도 변화를 조사한 결과, 하류압력이 높을 때는 에탄올의 확산선택성이 크지만 압력이 낮아질수록 그 크기는 감소하였다. 공급액의 에탄올 농도를 변화시키면서 투과증발 분리도 (α_{21}^{pv})를 조사한 결과, 두가지 막 모두 농도가 높아질수록 물에 대한 선택도가 증가하였고, 이것은 주로 공급액 중의 물의 활동도 계수의 증가 때문인 것으로 생각할 수 있었다. CA막에서는 공급액의 에탄올 농도가 30-50 mol %일 때 최대의 수착량과 투과증발 속도를 보이는 가소화 효과가 관찰 되었고, SR막에서는 에탄올 농도가 높을수록 수착량과 투과증발 속도가 증가하였다. 조업온도를 바꾸어 가면서 구한 물/에탄올 혼합액의 투과증발의 속도를 아레니우스 관계로 처리하여 물과 에탄올 각각의 투과증발의 활성화 에너지를 구한 결과, SR막에서는 두 값 사이에 별로 차이가 나타나지 않았지만, CA막에서는 큰 차이를 나타냈으며, CA막에서는 온도 증가시 물에 대한 수착선택도의 감소에도 불구하고 투과증발의 분리도는 크게 증가하였지만, SR막에서는 큰 변화가 나타나지 않았다. 따라서 CA막을 사용하여 물을 분리하고자 할 경우에는 하류압력은 낮게, 공급액 농도는 중간에서, 조업온도는 높게 해야 우수한 성능을 나타낸다. 하지만, SR막을 사용하여 열 에탄올을 분리하고자 할 경우, 하류압력이 높을수록, 공급액 중의 에탄올 농도가 낮을수록 그리고, 온도가 낮을수록 투과증발 분리도는 증가하지만, 투

과증발 속도는 감소하게 되는 문제가 있었다.

감사의 말씀

본 연구는 동력자원부(에너지 관리공단)의 대체 에너지기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. Neel, P. Aptel, and R. Clement, *Desalination*, **53**, 297(1985)
2. R. Rautenbach and R. Albrecht, *J. Membrane Sci.*, **25**, 1(1985)
3. H. E. A. Brueschke : "Preceeding of third international conference of pervaporation processes in the chemical industry", R. Bakish ed, Bakish Materials Corp., p.2(1988)
4. M. H. V. Mulder, T. Franken and C. A. Smolders, *J. Membrane Sci.*, **22**, 155(1985)
5. S. Kimura and T. Nomura, *Maku*, **8**, 177(1983)
6. J. M. Watson and P. A. Payne, *J. Membrane Sci.*, **49**, 171(1990)
7. F. W. Greenlaw, R. A. Shelden and E. V. Thompson, *J. Membrane Sci.*, **2**, 141(1977)
8. F. W. Greenlaw, R. A. Shelden and EMV. Thompson, *J. Membrane Sci.*, **2**, 333(1977)
9. R. A. Shelden and E. V. Thompson, *J. Membrane Sci.*, **4**, 115(1978)
10. R. A. Shelden and E. V. Thompson, *J. Membrane Sci.*, **19**, 39(1984)
11. K. F. Knight, A. Duggal, R. A. Shelden and E. V. Thompson, *J. Membrane Sci.*, **26**, 31(1986)
12. D. J. Hall, C. J. Mash and R. C. Pemberton, "VLE Data Collection" p. 126, J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, P. Grenzheuer U. Weidlich and B. Klobe ed., Chem. Data Ser. DECHEMA, Frankfurt a. M
13. N. N. Li, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **8**(3), 281(1969)

14. R. Y. M. Huang and C. K. Yeom, J. Membrane Sci., 51, 273(1990)
15. Y. F. Xu and R. T. M. Huang, J. Appl. Polym. Sci., 36, 1121(1988)