

투과증발법을 이용한 폐수중의 미량 유기염소계 화합물의 제거

오 부 근 · 하 성 룡 · 하 상 태* · 이 영 무

한양대학교 공과대학 공업화학과

*생산기술연구원

(1993년 12월 27일 접수, 1994년 1월 26일 채택)

Removal of Halogenated Organic Compounds in Wastewater by Pervaporation

Boo-Keun Oh, Seong Yong Ha, Sang Tae Ha, and Young Moo Lee

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Korea Academy of Industrial Technology

(Received December 27, 1993, Accepted January 26, 1994)

요 약: 인체에 해를 일으키는 유기염소계 탄화수소화합물로 오염된 폐수 및 음용수에서 미량의 유기성분을 분리하기 위하여 투과증발법에 의한 정수를 여러 가지 막을 사용하여 살펴 보았다. 유기염소계 탄화수소 화합물들은 발암성 추정 물질들로서 미량이 체내에 있어도 암을 유발시킬 가능성이 있다. 물속에 미량 녹아 있는 유기염소계 화합물들을 분리하기 위해 본 실험에서는 물은 배제시키고 유기용제에 대해서는 친화성을 가질 것으로 예측되는 소수성 고무상 막인 폴리이소부틸렌막, 폴리에테르아미드막 및 폴리디메틸실록산 복합막을 사용하였다. 이들 막의 분리 대상용질에 대한 친화성 여부를 접촉각을 측정하여 검토하였다. 투과증발법을 사용하여 물에 미량 녹아 있는 트리클로로에틸렌, 클로로포름 및 퍼클로로에틸렌에 대한 분리를 실시한 결과, 분리선택도가 최소 34에서 최대 19100의 값을 나타내었으며, 투과유량은 최소 19.7g/m²hr에서 최대 140g/m²hr의 우수한 결과를 얻었다.

Abstract: This study uses pervaporation process to separate small amount of organic trichloroethylene, chloroform and perchloroethylene from contaminated water, since chlorinated hydrocarbons are known to be cancer suspecting compounds. For the separation of small amount of halogenated organic compound dissolved in wastewater, pervaporation membranes should be polymers that possess affinity with organic compounds and hydrophobicity. We used polyisobutylene, polyetheramide and polydimethylsiloxane membranes. The degree of affinity between organics and polymers were measured by contact angle method. We had good separation results that separation factor ranged from 34 to 19100 and permeate flux was 19.7~140 g/m²hr.

1. 서 론

유기 염소계 탄화수소화합물(VOC, volatile halogenated organic hydrocarbon compound)은 NaOH 생산시에 발생하는 염소를 주로 원료로 사용하게 됩

으로써 다른 유기 용제류에 비해 가격이 저렴하고 용해력 및 세정력이 우수하고 인화성이 없기 때문에 석유계 용제를 대체하여 수요가 확대되어 왔다. 저렴한 가격과 우수한 물리적 성질로 기계, 금속, 섬유산업에서뿐만 아니라 일반적인 용제로도 널리 사용되고

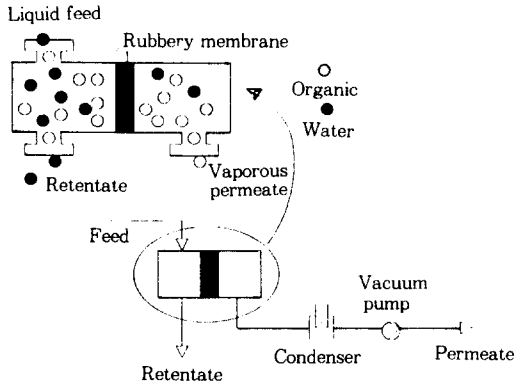


Fig. 1. Schematic diagram of pervaporation process.

있으나, 사용 후 처리에 있어 VOC들을 완전히 제거하지 못하고 있는 실정이다. VOC가 인체 내로 유입되는 경로는 호흡과 식수를 통한 유입의 두 가지 경로가 있으며 본 논문에서는 식수를 통한 유입경로에 있어 이들을 제거할 수 있는 방법을 연구하였다. 일반적으로 이들 VOC들은 매우 독성이 강하고, 체내 축적성이 강하며, 대부분이 발암성물질이기에 이들로 인한 지하수 및 지표수의 오염은 음용수의 공급에 큰 문제를 일으키게 된다. 음용수 중 클로로포름이 70 $\mu\text{g}/\ell$ 정도 있다고 가정할 경우에 대해 위험성평가 방법으로 이를 마신 사람이 암에 걸릴 위험성을 살펴

보면 성인이 70년 동안 살 동안의 암 발생확률은 12.2×10^{-6} 이라는 결과가 얻어진다[1]. 따라서 확률이 그다지 크지 않더라도 암이 발생할 가능성이 있기 때문에 발암성 물질인 VOC들을 처리한 후에 급수해야 하며, 보다 효율적인 제거 방법이 연구되어야 한다.

보통 VOC들을 제거하는 방법으로는 aeration, 오존분해, 활성탄에 의한 흡착, steam stripping 등이 있지만 이들 방법들은 약간의 문제점들을 안고 있다. Aeration이나 stripping으로 제거된 VOC들은 대기중으로 노출되어 대기오염이라는 또다른 문제를 낳게 된다. 따라서 활성탄 흡착이라는 후처리가 필요하게 된다. 오존분해는 새로운 독성물질이 발생될 수 있는 가능성이 있다. 이들 방법들 중에서도 활성탄에 의한 흡착은 특히 유효하지만 이 방법은 일반적으로 장치가 크고, 재생조작이 필요하다는 문제를 포함하고 있다. 유기용제 환경오염대책에 있어 이들 방법들의 대안으로 막분리 기술의 응용이 검토되고 있다. 막을 이용한 분리로서는 오염물질을 저지하고 순수한 물만 투과시켜 분리하는 역삼투법과 한외여과법의 연구가 이미 행해지고 있었지만 극소량의 오염물질을 제거하는 경우에는 물을 투과시키는 것보다 오염물질을 선택적으로 투과시키는 편이 효율이 높을 것으로 예상된다. 이에 투과증발(PV)법이 적합한 방법으로 주목

Table 1. PV Separation Results of Chloroform from Water

Membrane	Thickness [μm]	Conc. in feed	Conc. in permeate	Separation factor	Flux [$\text{g}/\text{m}^2\text{hr}$]	Reference
NBR	194	0.04[wt %]	88.4[wt %]	19000	11.7	2
SBR	305	0.04	86.5	16000	5.5	
PVDMS	30	0.01[wt %]	0.111[wt %]	11.1	0.013	3
PVDF	66	0.01	0.088	8.8	0.355	
PDMS	147	0.01	5.304	560	1.570	
ECN	46	0.01	0.092	9.2	0.048	
Si/imide	23	0.01	0.194	19.4	0.052	
HDPE-g-EA	23	0.12[wt %]	9.90[wt %]	93	180	4
HDPE-g-BA	8	0.11	33.1	446	140	
PTFE		14.8[ppm]	82.0[ppm]	5.5	2000	5
Silicone rubber		0.973	184	189	2.72	
PTMSP		0.908	214	237	31.3	
Zeolite filled PDMS	30	250[ppm]		1000		6
PTFE	38	5.6[ppm]		16.5	4.73	7
		10.0		11.5	8.13	
		21.0		6.76	13.3	

되고 있다.

투과증발법을 이용하여 물에 용해된 미량의 클로로포름을 제거한 예들을 Table 1에 나타내었다. 부타디엔, 실리콘 및 알킬 아크릴레이트 등의 소수성 고분자들로 구성된 막들이 높은 클로로포름 선택성을 나타내었다[2-7]. 개질 HDPE 고분자막들의 경우 비교적 높은 분리 선택성과 우수한 투과유량을 보였다.

Nijhuis 등이 소수성 고무상 고분자막들을 사용하여 물에 용해된 미량의 트리클로로에틸렌 제거 결과를 보고하였다[8]. 그들은 고분자 분리막의 선택에 있어 중요한 요소인 투과유량의 향상을 위해 복합막의 선택층에 해당하는 소수성 고무상 고분자막의 두께를 줄임으로써 가능하였다고 보고하였으며 용해도 파라미터를 사용하여 친화성 정도를 비교하였다. 또한 소수성 고분자막을 이용하여 물에 미량 함유되어 있는 방향족 화합물들을 제거한 연구 등도 보고되었다[9-10].

본 연구에서는 VOC에 대해 친화성을 나타내는 소수성 고분자막들을 이용한 이들의 분리 특성에 대해 살펴 보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

VOC들로는 클로로포름(Katayama Chem., 시약특급, Japan), 트리클로로에틸렌(TCE, 서울 화성, 시약특급) 및 퍼클로로에틸렌(PCE, Yakuri Pure Chem., 시약특급, Japan)을 사용하였다. 물은 증류수를 초순수장치로 처리한 탈이온수를 사용하였다.

유기물 분리용막으로는 독일 GKSS사의 PDMS 복합막인 POMS막(선택층: 폴리디메틸실록산, 지지층: PEI-PES)과 PEBA 40막(Polyetherblockamide, 지지층: reinforced polyetherimide copolymer) 및 폴리이소부틸렌막(PIB, Whatman Co., USA)을 사용하였다. 이들 막들은 모두 소수성으로 유기물을 선택적으로 분리하기에 적합하다. 분리대상용액은 각각 트리클로로에틸렌 500ppm, 클로로포름 500ppm 및 퍼클로로에틸렌 400ppm 수용액을 사용하였다.

2.2. 접촉각 측정

사용된 막들의 VOC들 및 물에 대한 친화성 정도는 접촉각 측정으로 행해졌다. 접촉각 측정은 Goniometer(Model G1, Erma Co., Japan)를 사용하였으며, 각각의 화합물에 대해 5회 반복 측정된 후 이를

평균하여 접촉각을 결정하였다. 또한 접촉시간에 따른 접촉각의 경시적 변화를 측정하였다.

2.3. 투과증발법

투과증발법은 액체용액의 혼합물을 분리하기 위한 막분리공정으로 공비점을 이루는 혼합물의 분리, 비등점이 비슷한 혼합물의 분리, 이성질체 혼합물의 분리 및 열변성이 일어나기 쉬운 혼합물의 분리에 적합한 방법이다[11-13]. 유기물 분리에 대한 투과증발공정의 개략적인 도식을 Fig. 1에 나타내었다. 액상 혼합물이 막의 한쪽과 접하게 되면 유기물에 더 친화성을 갖는 고분자막에 의해 유기물이 우선적으로 투과되어 증기상으로 분리되어진다. 따라서 투과증발법은 수처리방법 중에서 물속에 미량 용해되어 있는 유기염소계 화합물의 선택적 분리에 적합한 방법이라고 사료된다.

투과증발장치는 Lee 등[3]이 사용한 장치와 동일한 것을 사용하였다. 공급액과 접촉하는 유효면적은 25.98cm²이며 막 하부층의 압력은 5torr로 유지시켰다. 분리결과는 Shimadzu GC-14B 가스크로마토그래피를 사용하여 분석하였고, 분리관의 충전물질은 PEG-1000을 사용하였으며, 검출기로는 열전도 검출기(TCD)를 사용하였다.

막을 통한 유기물의 선택도(α)와 투과유량(J)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha = \frac{Y_o/Y_w}{X_o/X_w} \quad (2)$$

$$J = \frac{Q}{A \times t} \quad (3)$$

여기서, Y_i 는 투과물의 중량분율이며 X_i 는 공급액의 중량분율이다. o 와 w 는 각각 유기물과 물을 뜻한다. Q , A 및 t 는 각각 투과물의 무게(g), 유효막면적(m²) 및 운전시간을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 접촉각 측정결과

Table 2에는 본 실험에서 사용된 고분자막들의 VOC들 및 물에 대한 표면 접촉각 결과를 나타내었다. 접촉각은 고분자막 표면과 용액 계면의 접촉각이 작을수록 상호간에 친화성이 있음을 나타내며 접촉각

Table 2. Contact Angle Results of Membranes to VOCs and Water

Membrane	TCE	PCE	Chloroform	Water
POMS	6.50	5.64	7.26	97.82
PEBA	12.28	12.98	11.34	74.62
PIB	9.28	7.82	8.76	93.94

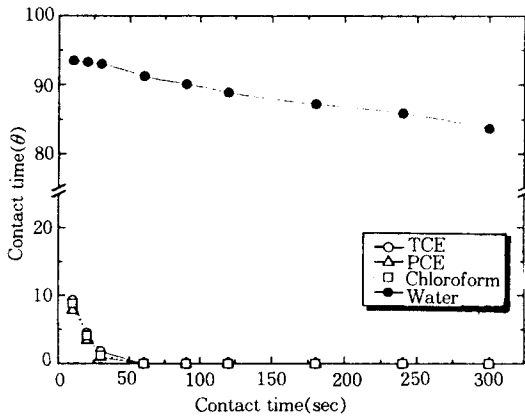


Fig. 2. Effect of contact time on the contact angle of PIB.

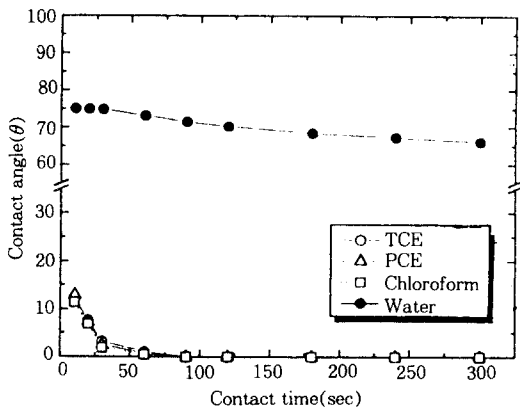


Fig. 3. Effect of contact time on the contact angle of PEBA.

은 사용된 고분자의 용액에 대한 친화성 정도를 알 수 있는 간단한 방법이다[14]. 사용된 고분자막들은 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌 및 클로로포름에 대해서는 6.4에서 13.2 정도의 낮은 접촉각 값을 나타내었으며 물에 대해서는 73에서 97.3의 값을 나타내었다. 이를 통하여 본 실험에서 사용된 고분자막들은 VOC들에 대해서는 친화성이 크고 물에 대해

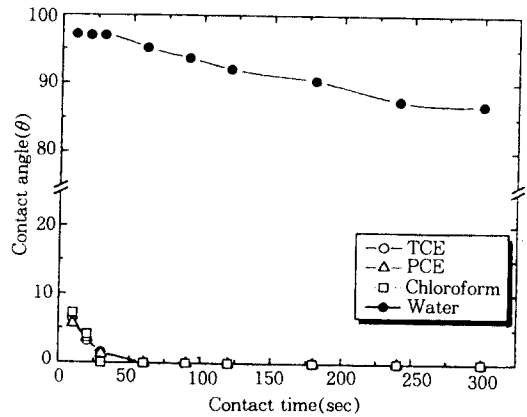


Fig. 4. Effect of contact time on the contact angle of POMS.

서는 거의 친화성이 없음을 알 수 있다. 따라서 선택성에 의해 화합물을 분리하는 투과증발막으로 사용 가능함을 알 수 있다.

또한, 시간에 따른 접촉각의 변화결과를 Figs. 2~4에 나타내었다. 각각의 경우에서 모두 동일하게 VOC들의 경우에는 50초 이후에는 분산되어 접촉각이 0이 되었으며, 물에 대해서는 그다지 큰 변화를 보이지 않았다. 이로 보아 본 실험에서 사용된 막들이 물속에 용해된 미량의 유기염소화합물 분리에 적합함을 의미한다.

3. 2. 염소계 탄화수소화합물의 제거

본 실험에서는 분리대상 공급액으로 500ppm의 트리클로로에틸렌과 클로로포름, 400ppm의 퍼클로로에틸렌을 사용하였다. Figs. 5~7에는 물은 배제시키고 유기물에 대해서는 친수성을 나타내는 소수성 고무상 고분자막들을 사용하여 물에 용해된 미량의 트리클로로에틸렌, 클로로포름, 퍼클로로에틸렌의 투과증발분리결과를 나타내었다.

폴리이소부틸렌막을 이용하여 물에 용해된 미량의 유기염소계 화합물들을 분리한 결과(Fig. 5 참조), 선택도가 326에서 19100였으며, 투과유량이 19.7에서 43의 결과를 나타내었다. 특히 퍼클로로에틸렌에 대해서 우수한 선택성을 보였다. 실제의 분리에 응용할 경우 사용되는 막은 어느 수준 이상의 선택도와 투과유량이 요구된다. 일반적으로는 선택도와 투과유량은 상반관계를 보인다. 보통 막구조가 조밀한 경우 선택도가 좋게 되며 이같은 경우 막의 조밀한 구조로

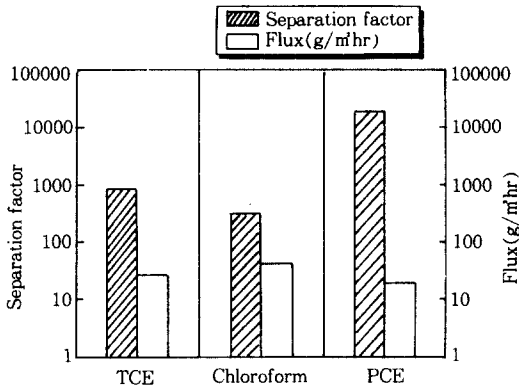


Fig. 5. Peraporation separation of some VOCs through PIB membrane.

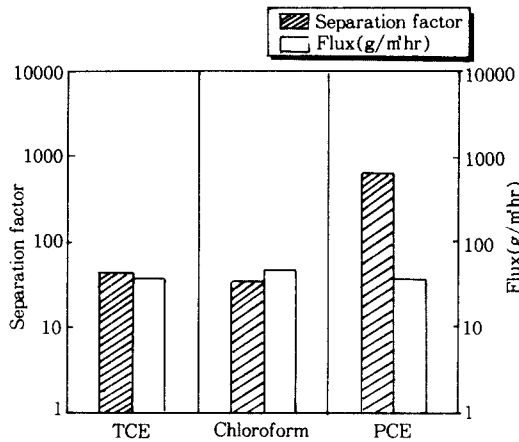


Fig. 6. Peraporation separation of some VOCs through PEBA membrane.

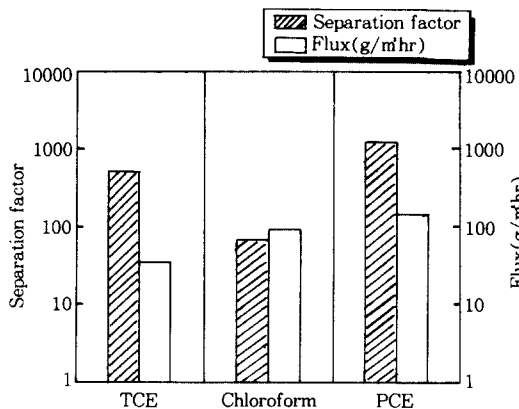


Fig. 7. Peraporation separation of some VOCs through POMS membrane.

인해 투과되어 나가는 양은 적게 된다. 또한 성긴구조를 가진 막의 경우 투과유량이 좋지만 배제되어야 할 성분도 함께 투과되어 분리 선택도가 좋지 않다. 이 같은 문제를 개선하기 위해 분리에 관한 두 가지 요소 모두를 향상시키기 위해서 막 구조를 개선하기 위한 연구가 많이 이루어졌다. 연구에 관심이 집중된 막 구조로는 본 실험에서 사용한 POMS와 같은 복합막, 비대칭막, 착체막 등이 있다. 따라서 선택성이 우수한 PIB막을 다공성막의 선택층으로 사용한 복합막 형태로 제조한다면 보다 우수한 결과를 얻을 수 있다고 사료된다.

소수성인 PEBA막을 사용하여 분리한 결과(Fig. 6 참조), 선택도가 34에서 656이었으며, 투과유량은 36에서 45의 결과를 얻었다. PIB막에서 마찬가지로 퍼클로로에틸렌에 대한 친화성이 우수함을 알 수 있다. 이는 퍼클로로에틸렌의 구조상 가장 많은 염소치환과 이중결합으로 소수성 고분자막과 친화성이 더 크기 때문이라고 사료된다. PEBA막이 조밀한 구조를 가지고 있기 때문에 투과유량이 그다지 크지 않음을 알 수 있다.

선택층으로 PDMS를 사용하고, PEI-PES 다공성막을 지지체로 사용한 POMS 복합막을 사용한 분리 결과(Fig. 7 참조), 선택도가 65에서 1220이었으며, 투과유량이 34에서 140의 결과를 보였다. 이 결과로부터 조밀한 막을 바로 사용하는 결과보다 복합막을 사용함으로써 투과유량이 향상되었음을 알 수 있었다. 앞에서와 마찬가지로 퍼클로로에틸렌에 대해서 우수한 분리특성을 나타내었으며, 이러한 결과는 접촉각의 결과와 잘 일치한다고 사료된다.

이상의 분리결과를 Table 3에 나타내었다. PIB막이 상업용막인 POMS막이나 PEBA막보다 염소계 화합물에 대한 선택적 분리능이 우수한 것을 알 수 있으며, 특히 퍼클로로에틸렌에 대한 선택성은 다른 두 막에 비해 15~30배 정도 큰 결과를 보였다.

Table 3. Pervaporation Separation Results of the Membranes^a

VOC ^b	PIB		PEBA		POMS	
	<i>a</i>	<i>J</i>	<i>a</i>	<i>J</i>	<i>a</i>	<i>J</i>
	[g/m ² hr]		[g/m ² hr]		[g/m ² hr]	
TCE	889.1	27.5	41.8	34.9	521.5	34.4
PCE	19100.0	19.7	655.5	36.5	1218.6	140.0
Chloroform	326.0	42.5	34.4	44.9	65.0	93.3

4. 결 론

본 논문에서는 미량의 유기물 분리에 적합한 투과증발법을 사용하여 미량이 체내에 있어도 암을 유발시킬 수 있는 VOC들의 제거와 이에 사용되는 고분자막들에 대해 살펴 보았다. 투과증발분리에 사용될 고분자막은 분리대상 물질과 친화성 있는 고분자 재료를 선택해야 한다. 또한, 용해도파라미터와 접촉각 측정법은 고분자막과 분리대상 용질간의 친화성 여부를 판단하는 편리한 방법임을 알았다. 본 실험에 사용된 고분자막들은 물은 배제시키고 유기용제에 대해서는 친화성을 가지는 소수성 고무상 재료들이었다. 접촉각을 측정한 결과 물에 대해서는 73 이상의 높은 값을 나타내어 서로간에 친화성이 없음을 나타내었으며, 유기염소계 화합물들에 대해서는 13.2 이하의 낮은 결과를 나타내어 상당히 친화성이 있음을 알았다. 투과증발법은 물에 녹아 있는 미량의 염소계 탄화수소의 분리에 응용할 경우 타 제거법에 비해 경제적이고 에너지 효율적인 방법으로 주목받고 있다. 투과증발법을 사용하여 물에 미량 녹아 있는 트리클로로에틸렌, 클로로포름 및 퍼클로로에틸렌에 대한 분리를 실시한 결과, 분리선택도가 최소 34에서 최대 19100의 값을 나타내었으며, 투과유량은 최소 19.7g/m²hr에서 최대 140g/m²hr의 우수한 결과를 얻었다. 또한 분리 선택성은 고분자 주쇄의 회전에 의한 자유체적이 가장 큰 PIB막이 가장 우수한 성능을 나타내었으며 유기물의 제거상의 용이성은 퍼클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 클로로포름순의 결과를 보였다. 투과증발 결과 본 실험에서 사용한 고분자막들은 물 속에 녹아 있는 미량의 유기염소계 탄화수소 화합물의 분리에 적합함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. G. M. Masters, Introduction to Environmental Engineering and Science, Prentice-Hall International, Inc., 191(1991).
2. J-P. Brun, C. Larchet, G. Bulvestre, and B. Auclair, *J. Membr. Sci.*, **24**, 55(1985).
3. Y. M. Lee, D. Bourgeois, and G. Belfort, *J. Membr. Sci.*, **44**, 161(1989).
4. 山原 敏, 山口猛央, 中尾眞一, 木村尙史, 化學工學會 第 24 回 秋季大會要旨, 330(1991).
5. 大矢晴彦, 佐藤亨久, 松本幹治, 原 達也, 根岸洋一, 水道協會雜誌, **59**(8), 1(1990).
6. S. Goethaert, C. Dotremont, M. Kuijpers, M. Michiels, and C. Vandecasteele, *J. Membr. Sci.*, **78**, 135(1993).
7. C. L. Zhu, C. W. Yang, J. R. Fried, and D. B. Greenberg, *Environ. Progress*, **2**, 143(1983).
8. H. H. Nijhuis, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2227(1993).
9. K. W. Bodeker and G. Bengtson, *J. Membr. Sci.*, **53**, 143(1990).
10. K. W. Bodeker and G. Bengtson, Chapter 10, "Selective Pervaporation of Organics from Water", in "Pervaporation Membrane Separation Process", Edited by R. Y. M. Huang, Elsevier, pp. 437~460(1991)
11. Y. M. Lee and W. J. Wang, *Makromol. Chem.*, **191**, 3131(1990).
12. B. K. Oh and Y. M. Lee, *Polymer(Korea)*, **16**, 85(1992).
13. Y. M. Lee and E. M. Shin, *J. Membr. Sci.*, **64**, 145(1991).
14. J. F. M. Penning and B. Bosman, *Colloid Polym. Sci.*, **257**, 720(1979).