

## 투과증발 막분리용 모듈의 기술 개발 동향

윤석원·임지원·원장욱\*·배성렬\*·하백현\*

한남대학교 공과대학 화학공학과  
\*한양대학교 공과대학 화학공학과  
(1994년 7월 26일 접수)

### Recent Technological Development Trends of Pervaporation Membrane Modules

S. W. Yoon, J. W. Rhim, J. M. Won,\* S. R. Bae,\* and B. H. Ha\*

Department of Chemical Engineering, Hannam University, Taejeon 300-791, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received July 26, 1994)

#### 1. 서 론

투과증발(Pervaporation)은 투과(Permeation)와 증발(Evaporation)의 합성어로서 1917년 미국 M.I.T의 Kober 교수에 의해 처음으로 사용되어졌다[1]. 이 투과증발은 분리막을 사이에 두고 한쪽에 분리하고자 하는 혼합 액체를 다른 한쪽은 진공에 연결하여 감압하던가, 또는 불활성 기체를 흘려서 저증기압으로 유지하여 그 압력차(엄격히 말하면 화학 포텐셜의 차)에 의하여 액을 투과시켜 저압쪽에서 증발시킴으로써 분리하는 방법을 말한다. 이 투과증발 공정에서 막의 성질은 기-액 평형에 의해 영향을 받지 않으므로 이용어 자체가 어느 정도 혼동스럽다고 할 수 있다.

그 후 1960년경에 이르러 투과증발은 많은 그룹의 연구 제목이 되었다. 특히 Binning 등[2-5]은 이 공정의 화학 및 석유화학공정에의 적용 가능성에 대하여 많은 연구를 하였다. 그러나 당시에 사용되어졌던 무공성(nonporous)막은 기존의 종류나 추출공정과 경쟁하기에 투과도 및 선택도가 불충분하였고, 또한 막 재질의 안정성의 개선이 필요하였고, 모듈 디자인 면에 있어서도 부적절하였다.

1970년대 초의 오일-소크로 말미암아 원유 및 에

너지가의 급작스런 상승은 에너지 절약 공정의 개발을 가속시키기에 이르렀다. 투과증발은 다음과 같은 두 가지 면에서 이점이 있다고 증명되었다. 첫째로 투과증발이 대체 액체 연료로서 순수 에탄올의 생산에 사용되어질 경우와, 둘째로 기존의 막보다 더 좋은 막이 개발된다면 투과증발은 기존의 분리공정의 에너지 소비에 관련한 종류와 같은 분리공정과 경쟁력이 있다는 점이다. 이러한 결과는 막 재질과 비대칭성[6] 및 복합막[7]의 개발에 연구를 집중시키기에 이르렀다.

현재까지 투과증발에 관련된 연구의 많은 부분은 에탄올/물 혼합물의 분리에 관계가 있다. 1982년에 이르러서야 독일의 GFT사[7, 8]에 의해 에탄올/물 혼합물의 탈수 정제용인 복합막의 상용화가 이루어졌다. 이 'GFT 막'은 세 개의 층(non-woven support, poly(acrylonitrile) 한외여과막, 가교된 poly(vinyl alcohol))막으로 구성되어 있다. 이후에 다른 유기 액체 혼합물로부터 탈수 정제가 가능한 같은 재질의 막이 개발되었다[9]. 처음의 상용화된 투과증발 장치가 브라질에 세워졌으며[8], 개발된 PVA 복합막이 판틀형 모듈에 장착되어 사용되어졌다.

최근까지의 투과증발에 관한 연구 동향은 투과도

및 선택도를 고려한 막 재질의 개발에 주력하였으나 투과증발공정이 에너지 절약 공정으로 인식이 되고 이를 기존의 화학공정에 응용시키기 위해 모듈에 관해 많은 연구를 할애하고 있는 실정이다. 따라서 본 논문에서는 판틀형, 중공사형, 나선형 투과증발 모듈에 관한 최근의 연구개발 동향을 살펴 보고자 한다.

2. 판틀형 모듈

투과증발 모듈은 공업적 규모로 scale-up시 기화잠열의 열량을 하나의 가온장치로 공급하는 것은 불가능하다. 그 이유는 유기액체가 함유할 수 있는 열량이 기화잠열로 인한 열 손실의 1/3 정도에 불과하기 때문인데, 이를 해결하기 위해서 渡邊和則 등[10]은 scale-up시 필요한 막 면적을 여러 개의 모듈로 분산하여 각각을 가온하는 중복회열법을 이용하였다. 이와 같은 투과막식 증류장치의 성능은 원료액체실의 원료액체와 냉각실 내의 냉각수의 온도차 및 응축실 내로 접근하는 투과막과 냉각응축판과의 간격에 의해 지배된다. 따라서 그 성능을 향상시키려면 전기응축실 내로 접근하는 투과막과 냉각응축판 사이의 간격을 될수록 협소하게, 예를 들면 5mm 정도로 할 필요가 있다. 그러나 이와 같은 간격길이를 투과막의 전면에 걸쳐 일정하게 유지한다는 것은 쉬운 일이 아니다. 또 그 협소한 간격의 밑부분으로부터 응축수를 빼내기 위한 응축수 인출통로의 부착방법, 원료액체실이라든가 냉각응축판을 저온으로 유지하기 위한 냉각실로의 각 유체의 공급과 배출통로, 또한 이러한 응축실로부터 가스배기 통로의 형성 그리고 이들 통로에 대한 관(piping)의 접합방법 등, 장치화의 면에서 곤란한 점이 있었다. 이를 해결하기 위해 藤田航三[11]은 2장의 투과막과 2장의 냉각응축판을, 간격판을 이용하여 적층상으로 쌓고, 이 적층장치를 여러 개 중복하여 장치를 구성하고 모든 곳의 간격 역시 간격판으로 일정하게 유지하였다. 또한 각 통로를 장치 안으로 관통하여 장치를 간소화하였으며, 적층장치의 수를 조정하여 증류장치의 증류능력을 자유자재로 증감할 수 있게 하였다. 그러나 이 모듈에 의하여 액체혼합물을 처리할 경우, 기화가스실을 감압함으로써 액실과의 압력차가 커지고, 각 통로의 분리막이 움푹 꺼진 데서 생긴 틈새로부터 액실 속의 액이 기화가스실 혹은 이에 연결되는 통로의 구멍으로 새어나오는 현상이 생긴다. 이때문에 액체혼합물로부터

특정의 액체성분이 걸보기 분리 특성이 저하할 뿐만 아니라, 기화가스실의 기밀성이 나빠져서 진공도가 저하된다. 이 결과 분리속도를 충분히 빨라지게 하는 것이 곤란해진다라는 문제가 생긴다. 三島博之 등[12]은 이에 대해 Fig. 3에서 보는 바와 같이(1:막, 2: spacer, 3:원액 입구, 4:원액 출구) 각 배출구의 접속부를 분리막에서 떨어진 독립의 위치에 설치하여 분리막이 휘거나 내려앉는 것에 의한 막 누설을 방지하였다. 이러한 모듈에 새로운 문제로 기화실 내의 압력 분포의 변화가 지적되었는데, 기화실 내의 압력의 작은 변화가 투과계수와 분리계수에 큰 영향을 끼친다는 것이다. 예를 들면 三島博之 등[13]은 투과막으로써 덕산소다 주식회사의 음이온 교환막 네오셀타-AFN을 사용하여 50℃에서 물-이소프로필알코올의 투과실험을 하여, 진공도와 분리계수 및 투과계수의 각 관계를 계산하였다(Fig. 1, 2 참조). Fig에서 알 수 있듯이 진공도가 상승함에 따라 분리계수가 향

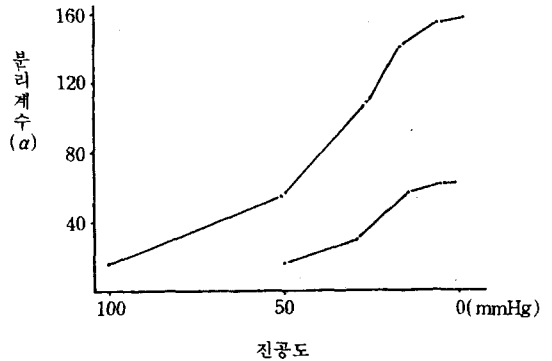


Fig. 1. 물-이소프로필 알코올의 진공도와 분리계수의 관계.

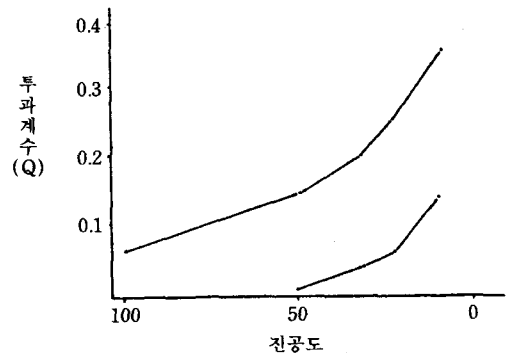


Fig. 2. 물-이소프로필 알코올의 진공도와 투과계수의 관계.

상되며, 진공도 30mmHg(절대)까지는 양자의 관계가 거의 직선이지만 20mmHg를 넘어서면 기울기는 완만해지는 경향을 나타낸다. 또 진공도를 증가시키면 투과계수가 거의 2차곡선적으로 상승한다. 어느 계수에 있어서도 피분리액 속의 두 액의 농도비에 따라 분리효율이 틀려지는 것이다. 그래서 비교적 대형의 장치를 사용하고, 또한 공업화에 관하여 검토한 결과 얻어낸 데이터에 재현성이 나타나지 않는 경우가 있다는 것을 알았다. 이러한 원인의 하나는 사용하는 장치의 기화실의 두께에 의한다는 것이 분명해졌다. 그래서 이들이 원인을 추궁한 결과 기화실 안에 압력 분포가 생기고 있다는 것을 알게 되었다. 이와 같은 압력차는 기화실 두께가 얇을수록 또 기화실의 배출구로부터의 깊이가 깊어질수록 커진다. 예를 들면 두께 2mm의 기화실의 경우, 배출구의 부분에서 절대압이 10mmHg로 있을 때, 40cm 깊이에 있어서는 30mmHg가 된다. 이것은 단순히 유체저항에 의한 압력차는 아니고 막을 지나서 투과하는 물질에 기인하기 때문으로 생각된다. 이에 대해 기화실 내의 압력분포를 최저부 기준 2배 이내, 또 30mmHg 이하로 유지하고 공급과 회수를 병렬로 하며, 기화실의

두께를 2~20mm, 깊이를 50cm이하로 규정한 효율 증대법이 사용되었다. 또한 井上 耕三郎 등 [14]은 모듈에 비대칭 복합막을 사용하였는데, Fig. 4에서 보는 바와 같이(5:원액 입구, 6:침투측 출구) plate a 위에 gasket 1을 끼우고 침투기화막 2, 다공판 3이 층층이 쌓여지고 이와 같은 적층체 위에 금망 4를 두고, 이것에 대해 같은 적층체를 대칭으로 적층하여 한 개의 unit를 형성시켰다. 이와 같은 unit가 다시 여러 개 적층되어 상하 양단의 end plate 사이에 끼워져서 한 개의 모듈을 구성한다. 이렇게 하여 유기액체 속에 불순물로써 존재하는 미량성분, 예를 들면 1% 이하의 다른 유기액체라든가, 유기액체에 용존하는 3000ppm 이하의 가스 등을 제거하여 유기액체를 정제할 수 있다. 또한 종래에 필요했던 증류 등의 조작을 전혀 필요로 하지 않고, 장치의 소형화를 시도할 수 있을 뿐만 아니라 조작을 단순화할 수 있고, 장치 비용을 큰 폭을 감축시킬 수 있게 하였다. 井上 耕三郎[15]는 이때 [14]의 모듈이 각각의 밀판을 필요로 한다는 점에 착안하여 상하 면이 개방된 틀로 구성되고, 위 아래에 침투기화막을 배치하여 적어도 밀판만큼의 무게를 경감하였다. 井上 耕三郎 등[16]은 모듈 내의 온도 저하에 관심을 갖기 시작하면서 모듈내 피처리액의 온도 저하를 방지하여 분리성능을 향상시키기 위해 틀체에 상면판과 하면판을 설치하고 이 양쪽 사이의 공간과, 위아래의 막 사이에 있는 공간 사이의 열 교환에 의해 온도 강하를 방지하였다. 이 발명에 의하면, Fig. 5에서 보는 바와 같이(3:금망, 4:가스킷, 5:다공판) 110℃로 가열된 피처리액이 피처리액 공급구 1로부터 공급되어 틀체 속의 공간 p를 화살표 q방향으로 흐르고, 예를 들어 95℃로, 피처리액 통과구 c로부터 상면판 a 및 하면판 b와 막 2와의 사이공간 r로 유입되고 화살표 s방향으로 흐른다. 그러면 화살표 q의 흐름과 화살표 s의 흐름에 있어서는 피처리액 속의 성분이 막 2의 침투 기화에 의한 분리가 이루어지고, 기화잠열에 의하여 화살

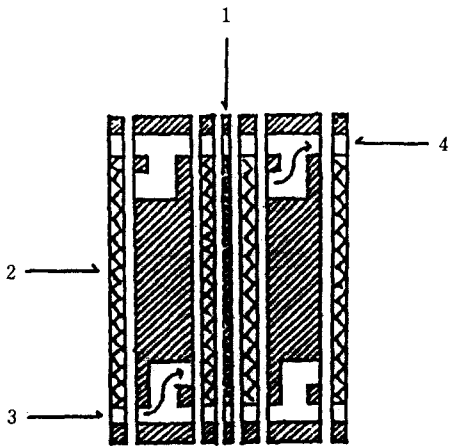


Fig. 3. PV평막형 모듈 단면도(1:막, 2:spacer, 3:원액 입구, 4:원액 출구).



Fig. 4. PV평막형 모듈 단면도(1:가스킷, 2:침투기화막, 3:다공판, 4:금망, 5:원액 입구, 6:침투측 출구).

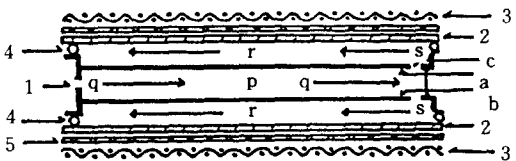


Fig. 5. PV평막형 모듈 단면도(1:원액 입구, 2:막, 3:금망, 4:가스킷, 5:다공판).

표 s의 흐름에서는 온도가 내려간다. 그러나 화살표 q, s의 흐름 사이의 열교환에 의하여 s흐름의 온도강하가 방지되고 예를 들면 95℃로 유지된 채로 배출구로 배출된다. 三宅範一等[17]은 막분리 장치 모듈 속에서 피처리액을 가열하여, 분리효과를 저하시키지 않고 목적물을 정확하게 분리시킬 수 있게 하기 위해 면상발열체를 사용하였다. 종래의 장치는 피처리액이 plate로 공급되기 전에 가열장치로 가열되었는데 비하여, 막분리장치 모듈 속에 있어서도 피처리액을 면상으로 가열되도록 구성한 점에 특징이 있다. 막분리장치 모듈 속에서 피처리액을 가열한다는 것은 분리효과를 저하시키지 않고, 목적물을 정확하게 분리시킬 수 있다는 뜻에서 유리하며, 전기면상발열체로는 노톤 주식회사의 '히트 후론', 土友口電熱 株式會社の '사미콘 히타', 일본 파이오닉스 주식회사의 '그라프트 카본', 기타의 면상으로 발열하는 발열체를 사용할 수가 있다. 또 발열량을 변경시키기 위해 유출구로 유출하는 피처리액의 온도를 검출기로 검지하고 면상발열체로 전류를 조절하여 피처리액을 소정의 온도로 유지하도록 하였다. 같은 시기에 투과액에 분리하고자 하는 표적물질이 1% 이상 섞여 나가는 것에 주목하여 증류조작 없이 함수유기액체를 탈수하고 폐기되는 유기액체의 양을 감소시키기 위해 Fig. 6에서 보는 바와 같이 탈수장치(A), 탈유기액체장치(B), 역삼투막장치(C)를 병행하여, 폐기되는 유기물질의 양을 극소화하는 방법이 井上 耕三郎 등[18]에 의해 제안되었다. 이들은 이를 이용하여 역삼투막장치 C의 2차측 조성의 알코올 농도가 0.2%로써 폐기되는 유기물 질량을 현저하게 감소시켰고, 침투공간의 압력이 순수 조성의 증기압에 접근하면 흐름이 급격히 감소하여 기화속도에 악영향을 주므로, Jürgen kaschemekat 등[19]은 기화열 손실을 자체 heating coil로 보충하고 냉각 표면을 내부 tube 안에 배치,

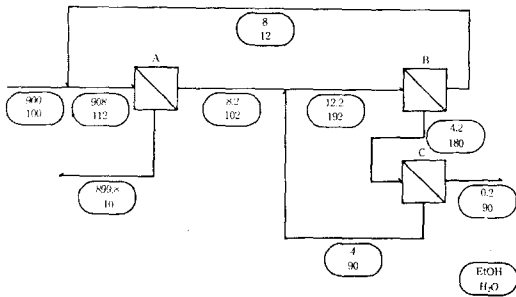


Fig. 6. PV 평막형 모듈의 물질수지(EtOH : H<sub>2</sub>O).

침투증기를 즉시 응축하여 분압차를 유리하게 조정할 수 있게 하였다. 森博 등[20]은 내부 가열장치로 전기를 통함으로써 발열하는 투과성 발열체를 갖는 기능성막 구조체를 사용하여 별도의 감압장치나 외부가열장치를 없앴는데, 폴리테트라플루오로에틸렌의 film상 선택투과성막과 탄소섬유로 된 포상(布狀) 카본질의 투과성 발열체를 프레스로 압착하여 일체화한 막구조체를 사용하였다. 이를 이용하여 thermopervaporation에 의해 10wt% 황산수용액의 농축실험으로 물의 투과속도를 측정된 결과 투과성 발열체를 사용하지 않았을 때의 0.88kg/m<sup>2</sup>hr를 0.90kg/m<sup>2</sup>hr로 높일 수 있었다. 博田昌孝[21]는 여과법의 경우 처리시간의 경과에 따라 막의 구멍이 응집로써의 고분자 또는 콜로이드 용질의 미립자로 막힘으로써 분리효율의 저하가 크고, 증류법의 경우 유기용제의 증발기류 속에 수반하는 액적 속에 포함되는 미립자를 완전히 차단한다는 것은 어려우며 이 때문에 분리할 수 있는 유기용제의 순도에 문제가 생김에 주목하였다. 이를 해결하기 위해 비휘발성 또는 저휘발성 고분자 또는 콜로이드 용질을 함유한 유기용액을 가열하여 용제증기를 발생시켜, 이 용제증기를 소수성에 투과시킨 후 투과증기를 냉각하고 응축시키는 방법을 이용하였다. 또 종래의 막분리 장치에서는 일반적으로 투과에 의한 원액의 온도 강하가 어느 정도의 범위 안에 들어가도록 막을 분리하여 모듈화하고, 이들을 다단으로 장비하여 필요한 막 면적을 얻었으나, 黒田章一[22]은 Fig. 7에서 보는 바와 같이(1:막, 2:침투측 출구, 3:원액통로, 4:재가열매체).

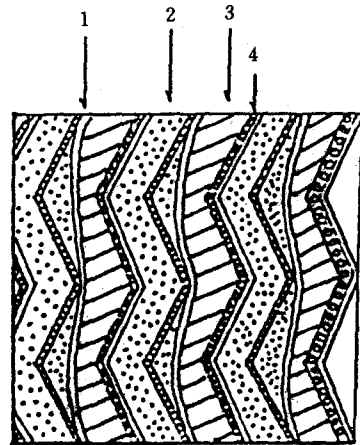


Fig. 7. PV 평막형 모듈 부분단면도(1:막, 2:침투측 출구, 3:원액통로, 4:재가열매체).

3:원액통로, 4:재가열매체) 내부에 원액에 직접 접하고, 표면이 요철상인 재가열 기구를 넣어 전체 모듈을 하나로 구성함으로써 외부 배관을 없애 상치를 소형화하였다. 또 같은 시기에 재가열 기구로 원액의 흐름과 반대 방향으로 흐르는 재가열 매체를 사용한 방법을 제안하였으며, Fig. 8에서 보는 바와 같이 원액은 막 1과 프레이트 2와의 사이에 형성된 원액 통로 3을 일정방향으로 흐르고, 재가열장치에 의해 가열된 재가열매체가 재가열매체유로 4를 상기원액의 흐름과 반대방향으로 흐르고, 투과가스는 프레이트와 막과의 사이에 형성된 투과가스유로 5를 흐르게 된다. 상기 원액은 투과가스가 발생함으로 기화열을 빼앗기지만, 재가열매체유로 4를 흐르는 재가열매체에 의해 프레이트를 사이에 두고 가열됨으로써 막 1의 투과성을 양호하게 하는 최적의 온도를 유지하게 된다[23]. 또 종래의 분리방법에 있어서는 복수개의 막모듈유닛트를 직렬로 연결한 시스템으로서 각 막모듈유닛트의 유입 액체 가열방식이 내부가열형 또는 외부가열형 중의 어느 한쪽의 방식으로 통일되어 있음으로, 그 설비비 및 에너지 효율의 면에서 무리한 점이 있었다. 이에 近藤正和[24]는 내부가열형 및 외부가열형 각각의 우위 점을 받아들여도록 상기 양 가열방식의 막모듈유닛트를 조합하는 것에 의해 종래의 것에 비하여 성능이 우수하고 설비코스트도 저렴한 혼합액체의 막분리방법을 제공하였다.

3. 중공사막형 모듈

막처리용 격막의 한 형태인 중공사막은 표면적이 크고 장치를 compact로 할 수 있다는 것과 모듈 제조가 용이하다는 것 등의 이유로 분리용 격막의 주류로 되고 있다. 중공사막의 사용형태로서는 보통, 틀속에 넣어진 소위 모듈의 형태를 취한다. 중공사막 모듈은 중공사 끝부분에서 중공사의 안쪽에 접촉하는 유체와 중공사 외쪽에 접촉하는 유체를 격리시키기 위해서 수지로 밀봉된다[25].

종래의 침투기화법의 다단 침투기화막은 모듈의 일차측 상호간을 파이프로 연결하고 있어 원액이 이들 파이프를 통과할 때 압력 손실 및 열 손실의 발생을 피할 수 없었다. 따라서 이 압력 손실 및 열 손실에 대한 보상이 필요하게 되고 이에 따른 에너지의 증대가 뒤따랐다. 井上賢一[26]은 이를 해결하기 위해 Fig. 9에서 보는 바와 같이(1:원액가압펌프, 2:원액

가열기, 3:냉각기, 4:중공섬유 5:경사분리기, 6:진공펌프) unit의 복수개의 일차측을 직렬로 연결되도록 일체화하고 원액을 가열·가압으로 공급하여 압력과 열손실을 실질적으로 0이 되게 하였으며, m단째 unit의 액상투과물질을 재가열하여 m-1단째의 unit의 일차측으로 귀환시키는 방법을 병행하여 운전 에너지를 절감하였다. 또한 천연물질의 추출, 정제시에는 이에 사용한 유기용제의 회수를 위해 거의 모두

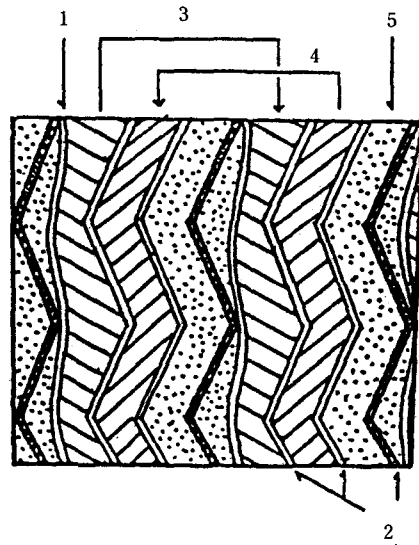


Fig. 8. PV평막형 모듈 부분단면도(1:막, 2:프레이트, 3:원액통로, 4:재가열매체 유로, 5:투과가스 유로).

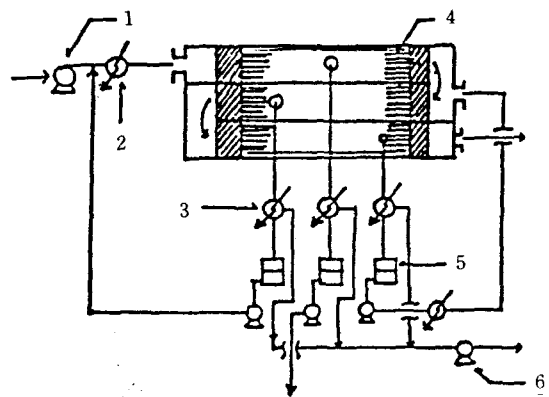


Fig. 9. PV다단침투식 중공사막형 모듈 단면도(1:원액가압펌프, 2:원액가열기, 3:냉각기, 4:중공섬유, 5:경사분리기, 6:진공펌프).

증류법에 의존하여, 고가 설비와 다량의 에너지가 쓰여졌으나, 宮城貞夫 등[27]은 천연물질과 유기용제의 혼합액을 pH 조절로 침전물 제거 후 실리콘 고무계 막을 이용하여 분리하고 잔여의 유기용제를 폴리프로필렌계나 폴리에틸렌계 막으로 분리하는 방법으로 에너지 절감 효과를 보았다. 그러나 저농도의 잔류유기용제(20% 이하) 회수시에는 별도의 분리막이 필요했다. 실시 예로 폐당밀의 알코올 함유 처리액 4l로부터 실리콘 고무 중공사막에 의한 알코올 투과기화 분리결과(순 에탄올 68% : 순 에탄올 양 2,720ml)에서는 Table 1에서 보는 바와 같이 투과기화 회수 에탄올의 농도는 feed tank 내의 잔액의 에탄올 농도가 30% 정도까지는 80% 이상의 고농도가 유지된다는 것을 알 수 있다. 따라서 전 함유 에탄올의 약 77%가 80% 이상의 고농도 에탄올로서 1단의 막분리로 회수될 수 있음을 알 수 있다. 그러나 feed tank 내의 잔류농도가 30% 이하가 되면 분리회수액의 농도도 투과기화량(ml/h)도 점차 감소하여, 처리효율이 저하함으로써, 30% 이하의 잔액 유기용제에 대해서는 별도의 수단에 의해 회수하는 것이 바람직하다. 이러한 중공사막 모듈은 그 묶음의 끝부분 밀봉부분에 결함이 있을 때 분리에 치명적이 되는데, 밀봉에 쓰이던 기존의 에폭시수지나, 우레탄수지는 젖음성이 나빠 수지가 중공사의 다발의 간격으로 들어가기가 어렵고 밀봉에 차질이 발생하기 쉬웠다. 젖음은 중공사와 밀봉수지의 표면에너지로 결정됨은 주지의 사실로써 중공사의 표면에너지가 작아질수록 젖음성은 나빠진다. 중공사막의 소재로서는 용도, 목적, 사용조건에 따라 여러 가지의 것이 사용되는데 폴리올레핀과 같이 에너지가 작은 경우에는 미경화의 에폭시 수지라든가 우레탄 수지에 의한 젖음성이 대단히 나쁘다.

또한 일반적으로 젖음성이 나쁜 폴리머는 접착성도 나쁘고 폴리올레핀은 에폭시수지 또는 우레탄수지에 의해서는 화학적으로 접착되지 않으며, 중공사와 수지의 계면에서 leak가 발생하기 쉽고, 고압 하에서의 사용이라든가 장기간의 사용에서 문제가 발생하는 일이 많다. 이에 폴리올레핀계 중공사막을 대상으로 중크롬산/진한 황산의 산화제로 수지에 의하여 밀봉된 양단부분만을 담금으로써 이 부분을 산화처리하여 이를 해결할 수 있었다. 이와 같은 조작으로 모듈을 만들고, Fig. 10에서 보는 바와 같이(5:중공 섬유) 이 모듈에 도입구를 설치하기 위한 cap 1을 접착하고 도

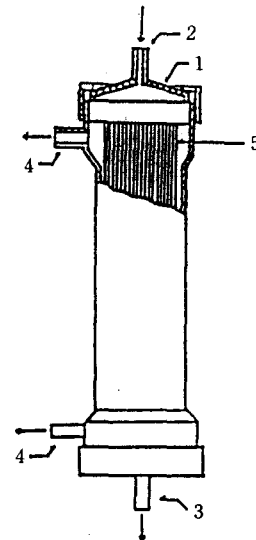


Fig. 10. PV중공사막형 모듈 부분단면도(1:cap, 2:도입구, 3:비침투출구, 4:기체 배출구, 5:중공섬유).

Table 1. 실리콘 고무 중공사막에 의한 알코올 투과기화 분리 결과

| 항목                              | 경과시간(分) |       |       |       |       |       | 비           | 고                        |
|---------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|--------------------------|
|                                 | 60      | 120   | 180   | 240   | 300   | 360   |             |                          |
| 모듈입구온도(°C)                      | 50      | 51    | 49    | 49    | 50    | 50    |             |                          |
| 분리회수액의 에탄올농도(%)                 | 86.64   | 85.96 | 84.00 | 82.05 | 81.60 | 72.20 | 회수액누계<br>평균 | 83.1%                    |
| 분리회수액량(ml/h/1.5m <sup>2</sup> ) | 452     | 485   | 448   | 425   | 395   | 325   |             |                          |
| 누계회수액량(ml)                      | 452     | 937   | 1385  | 1810  | 2205  | 2530  | 액회수율        | 63.25%                   |
| 누계회수 에탄올량(ml)                   | 391.6   | 416.9 | 376.3 | 343.7 | 322.3 | 244.4 | 에탄올 회수율     | 77.21%                   |
| 투과기화분리량(g/m <sup>2</sup> /h)    | 254.7   | 274.0 | 254.7 | 243.3 | 226.7 | 190.0 | 평균투과기화량     | 240.5g/m <sup>2</sup> /h |

입구 2로부터 중공사 내측으로 상수도수를 펌프로 가압하여 도입하고, 배출구 3에 접속한 밸브에 의한 유량을 30l/hr로 흘리면서 기체 배출구 4 및 4로부터 새어나오는 물을 관찰하는 leak test를 한 결과 모듈 30대 중에서 물의 leak가 인정되는 것은 없었다 [25]. 상수의 탈취의 경우 악취물질, 휘발성 유해물질의 잔존량을 상온에서 악취에 관계되는 값(0.1 ppm) 이하로 제거시키는 방법은 기존의 침투기화법으로 불가능했으나, 宲擇孝典 등[28]은 반송가스 도입수단 및 이를 이용한 탈기방법을 이용하여 이와같은 휘발성 물질의 고도탈기를 효과적으로 이루었다. 이때에 처리량 증대의 정도는 막모듈의 감압측의 진공도가 5~200torr의 저진공이고 더욱 잔존산소 농도가 이와 같은 진공도에 있어서의 평형치(처리유량을 무한소로 외삽시켰을 때의 잔존산소농도의 수렴치)의 4배 이하가 되는 낮은 경우에 특히 크며, 이 발명의 효과가 최대한으로 발휘된다. 중공섬유막은 통쪽의 흐름이 완전히 조정되지 않을 때 침투용액의 농도 분극현상이 생기고 이로 인해 분리효율이 감소한다. 이러한 분리효율 감소방지와 관관에 쓰여지는 응력으로부터 관관의 보호를 위해 중공사막을 감싸는 동심모양의 방해판을 배열하는 방법이 Terrence L, Caskey 등[29]에 의해 발표되었고(Fig. 11, Fig. 12 참조)(1: 원액입구, 2: 관관, 3: 관관지지대, 4: 중공섬

유, 5: 침투측 출구) 이전의 막 밀봉이 폴리오레핀계 중공사막만을 대상으로 한데 비해 불포화 카르본산류를 중공합시킨 폴리오레핀계 수지를 사용하여 막의 재질에 관계없이 뛰어난 밀봉성을 보이고 이들의 배합률 조정으로 접착성, 내유기성, 내열성 등을 간편하게 조정할 수 있게 되었다. 실시 예에서 폴리아미드계 수지로 된 외경 1.6mm, 내경 0.6mm인 중공사막을 사용하고, 접착제로 무수마레인산 2~3wt%를 중공합시킨 폴리에틸렌, 고분자량(약 15,000) 폴리에틸렌 및 저분자량(약 1,000)의 폴리에틸렌을 3:3:4(wt%)의 비율로 배합한 혼합수지를 사용하여 기액 분리용의 중공사막 모듈을 제작하였다. 이 중공사막 모듈을 사용하여 이소프로필알코올:물=85:15(wt%)의 혼합액으로부터 공극액의 온도 60°C, 투과측의 진공도 10torr의 조건으로 투과증발법에 의한 탈수시험을 하여, 투과유속 1,500g/Hrm<sup>2</sup>, 투과액 이소프로판올의 농도는 2중량%, 분리계수( $\alpha$ )가 280이고, 분리성능은 6개월간 거의 변화가 없었으며, 양호한 접착성을 유지하였다. 그러나 접착제로 에폭시수지를 사용하고 모두 같은 조건하에서 탈수실험을 하였을 때는 1개월이 경과한 시점에서 배출액이 갈색으로 착색되고, 모듈의 양단부에 침식이 인정되며, 중공사막과 에폭시수지와 접착에 균열이 생겼다[30]. 또 표적유기화합물의 미량(용액상태로부터 무게비에서 1% 이하)의 제거를 위해 Christopher J, Lipski 등[31]에 의해 중공섬유의 세공을 채운 다성분막이 사용되기 시작하였으며, Fig. 13에서는(1: 중공섬유, 2: coating, 3: header) 용기에 넣어지지 않은 중공섬유막의 정렬된 부분에서, 피복이 어떻게 섬유에 배치되는지를 보여주고 있다.

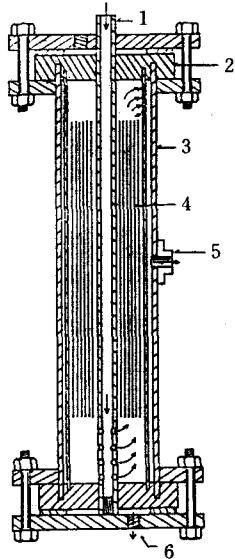


Fig. 11. PV중공사막형 모듈 종단면도(1: 원액입구, 2: 관관, 3: 관관지지대, 4: 중공섬유, 5: 침투측 출구, 6: 원액 출구).

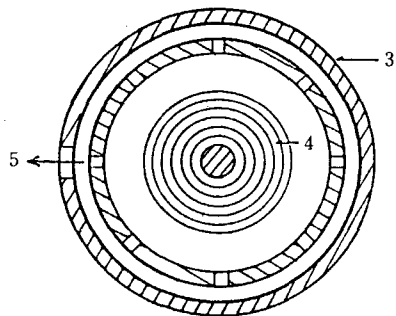


Fig. 12. PV중공사막형 모듈 횡단면도(3: 관관지지대, 4: 중공섬유, 5: 침투측 출구).

4. 나선형 모듈

나선형 모듈은 최소한 하나 이상 두 막의 활동적인 표면에 인접한 공동을 규정하기 위해 각각을 정렬하여 조립된 평탄한 막 요소를 갖고 있음을 알 수 있다. 막 요소의 양끝은 독립된 도관이 두 막에 붙어있어 공동으로 전달이 되고 도관의 한쪽에서 반대편으로 공동을 통한 급송은 막 요소에 상대적으로 방사상으로 되어 있다[32].

나선형 모듈은 기화에 의해 부피가 급격히 증가할 경우 증기가 감소한 압력하에서 배출구로 빠져나가지 못하게 된다. 이를 해결하기 위해 Hartmut Brüschke 등[32]은 Fig. 14에서 보는 바와 같이 마주보게 배열된 막을 갖는 pocket형 막요소 1이 한쪽의 관에 나선형으로 감겨 있고, 분리층 2가 안에 배치되며, 그 사이에 plastic 구조 3을 갖게 배치하였다. 또한 이와 같은 투과가스 공간의 기체유동저항으로 인

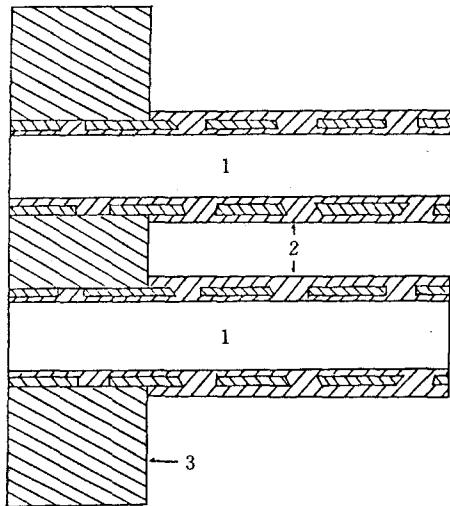


Fig. 13. PV중공사막형 모듈 중공섬유 말단부분(1: 중공섬유, 2: coating, 3: header).

한 압력손실을 없애기 위해 특정 규격과 압력의 범위에 모듈을 적용시킬 경우 평막상의 투과 기화막을 그 성능의 저하없이 나선형 모듈로 응용할 수 있음이 戸澤修美[33]에 의해 발표되었다. 실시 예로 폴리아미드 한외투과막에 가교실리콘수지로 된 활성박막을 입힌 선택투과성 복합막 4장을 net상 원액 spacer( $\alpha=1.4 \times 10^{-3}$ ,  $\beta=1.06$ , 두께=0.62mm) 및 투과가스 spacer( $\alpha=2.68 \times 10^{-5}$ ,  $\beta=1.87$ , 두께=1.25mm, 유효길이=47mm)와 함께 집기 관의 둘레에 감아서, spiral형 막 모듈로 만들고, 이와 같은 모듈의 직경을 90mm, 길이는 1m로 했을 때, 수종의 액체를 전기막 및 모듈에 접촉시켜서, 공급측 압력을 200mmHg, 투과측 압력을 15mmHg로 하고 증기투과속도 및 모듈 효율을 측정하여 비교예(투과가스 spacer 외에는 상기 조건과 같음)와 함께 그 결과를 표시한다 (Table 2 참조). 그러나 공업적 규격의 모듈에서는 여전히 압력강하의 문제가 남아 있었다. 이에 Jurgen Kaschemekat 등[34]은 공급통로가 공급면의 막층에

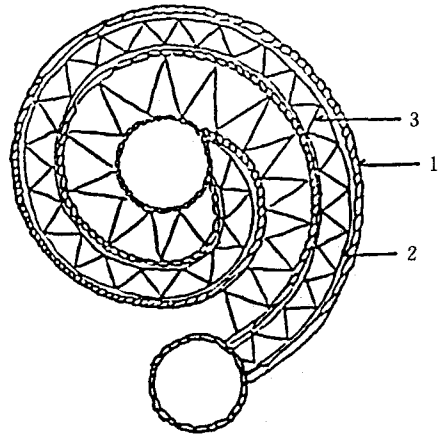


Fig. 14. PV나선형 모듈 단면도(1:막, 2:분리층, 3: plastic 구조).

Table 2. 나선형 모듈의 증기투과속도 및 모듈효율 비교

|     | 공급액 온도(°C) |      |      | 평막 증기투과속도 |     |      | 모듈 증기투과속도 |     |      | 모듈 효율(%) |     |      |
|-----|------------|------|------|-----------|-----|------|-----------|-----|------|----------|-----|------|
|     | 물          | 아세톤  | 초산에틸 | 물         | 아세톤 | 초산에틸 | 물         | 아세톤 | 초산에틸 | 물        | 아세톤 | 초산에틸 |
| 실시에 | 66.4       | 21.7 | 42.0 | 18        | 12  | 30   | 15        | 11  | 21   | 83       | 91  | 70   |
| 비교예 | 66.4       | 21.7 | 42.0 | 18        | 12  | 30   | 4.5       | 3.6 | 5.7  | 25       | 30  | 19   |



Table 3. 나선형 모듈에 다층복합막 사용시의 분리결과

| Spacer Thickness (mils) | Membrane Area (m <sup>2</sup> ) | Feed Temperature (°C) | Feed Pressure (cmHg) | Permeate Pressure (Torr) | Permeate Flux (kg/m <sup>2</sup> /h) | Module Throughput (kg/h) |
|-------------------------|---------------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 32                      | 3.7                             | 25                    | 2.4                  | 10                       | 0.07                                 | 0.26                     |
| 32                      | 3.7                             | 35                    | 4.1                  | 20                       | 0.15                                 | 0.56                     |
| 32                      | 3.7                             | 45                    | 7.2                  | 30                       | 0.23                                 | 0.86                     |

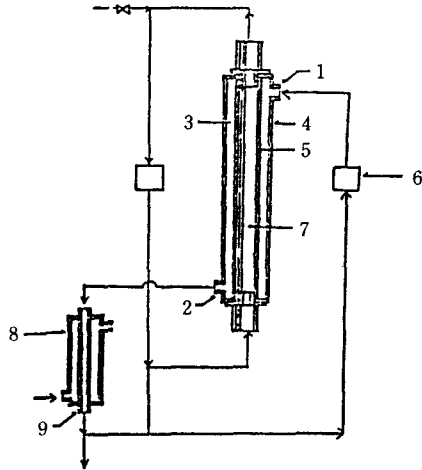


Fig. 15. PV막관형 모듈 단면도(1:저온기체 입구, 2:저온기체 출구, 3:증기공간, 4:외관, 5:막관, 6:송풍기, 7:원액통로, 8:냉각기, 9:응축액 출구).

평행하고 일반적으로 접촉되어 있는 공급간격판층과, 침투면의 막층에 평행하고 일반적으로 접촉되어 있으며 전도도가 있고 표준화된 투과량에 대해 최대 처리량의 최소 60%를 달성하는 침투간격판층, 얇은 투과선택층으로 덮인 세공성 지지막을 갖는 복합막을 포함하며, 침투간격판의 두께를 최적화하는 등으로 기존 모듈보다 산출량을 두 배로 높였다. 여기서 다층복합막은 비제직 폴리에스터의 지지망사에 비대칭 막을 씌워 만들어지며, 얇은 투과선택층은 비대칭 지지대를 담겨서 이 위에 피막이 입혀진다. 세 개의 막 덮개가 준비되며, 이것은 175cm의 길이로 자르고 91cm×84cm의 크기가 되게 접은 것이다. 70% 정도의 밀도인 가닥과 가닥 사이의 공간비에 따라 측정된, 세공률이 32mil 두께인 Vexar netting판은 공급과 침투간격판 양쪽에 다 쓰인다. 침투간격판의 단일층에 의해 분리된 세 개의 막 덮개는 침투관 주위를

감고 있으며, 감겨진 모듈은 직물강화 테이프로 감싸고 PVC end cap을 가진 PVC housing 안에 넣어진다. 모듈은 3.7m<sup>2</sup>의 마무리된 막 면적과 4 inch의 외부직경을 가지고 있고, 모듈의 성능은 응축기와 진공펌프로 침투면의 압력을 낮추고 공급 흐름으로 물을 사용한 투과증발실험으로 테스트되어, 그 결과를 Table에 요약하였다(Table 3 참조). 또한 모듈의 투과측에 공급측에서 증발한 증기가 일부 응축하여 투과속도가 저하되는 점에 주목하여, 戸澤修美[35]에 의해 간헐적 운전으로 막 모듈의 공급측과 투과측을 공기 중에 개방하여 건조시켜 항상 소정의 투과성능을 유지하는 방법이 발표되었다. 이외에도 井上 耕三郎 등[36]에 의해 종래에 폐기되어온 공장의 폐열과 LNG설비의 냉열을 이용하여 에너지의 대폭절감을 시도하는 방법이 있었고, 島谷俊一[37, 38]은 tube type에서 종래의 thermopervaporation법 사용시, 막벽이 휘어지거나 구부러져 막과 전열벽이 부분적으로 접촉되고, 이 결과 막과 전열 벽과의 접촉부가 막으로부터 증기의 투과를 방해할 뿐만 아니라 응축액의 통과를 방해함으로써 응축액 취득효율에 문제가 있음을 지적, 미공질막과 전열벽 사이에 저온기체를 유통시키는 방법과, 이 저온기체의 유통으로 액체증기를 냉각기로 유도하는 방법에 의해 수용액을 비점 이하로 가열하여도 농축할 수 있는 방법을 발표하기도 했다(Fig. 15 참조). (1:저온기체 입구, 2:저온기체 출구, 3:증기공간, 4:외관, 5:막관, 6:송풍기, 7:원액통로, 8:냉각기, 9:응축액 출구)

## 5. 결 론

투과증발용 모듈에 관한 최근의 기술 개발 동향에 대하여 살펴 보았다.

1982년 세계에서 처음으로 브라질에 판틀형 모듈 투과증발장치가 설치된 이래로 많은 모듈의 변화를

가져왔고, 아직 상용화된 모듈은 판틀형이나 Vacuum chamber가 필요하지 않으며, 실제의 화학공정에 적용이 쉬운 중공사형 및 나선형 모듈 개발이 곧 개발되어 상용화가 이루어질 전망이다.

따라서 국내에서도 아직 투과증발 모듈 개발이 세계적으로 초기 단계에 있다고 할 수 있어 이에 대한 기술을 확보할 수 있는 절호의 기회라고 할 수 있으며, 또한 향후 투과증발 시장이 확대될 것으로 전망되어 국내에서도 우리 실정에 맞는 에너지 절약형 투과증발용 중공사형 및 나선형 모듈 기술에도 적극적으로 참여하여 세계적으로 우위 기술을 선점해야 된다고 사료된다.

### 참고문헌

1. P. A. Kober, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 944(1917).
2. R. C. Binning, F. E. James, and Petr. Reliner, **37**, 214(1958).
3. R. C. Binning et al., US Patents 2 913 507 (1959), 2 923 749(1960), 2 923 751(1960), 2 953 502(1960), 2 956 070 (1960), 2 958 657 (1960), 2 970 106(1961), 2 981 680(1961), 2 985 588(1961), 3 035 060(1962).
4. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, and E. C. Martin, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 45(1961).
5. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, and E. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc. Div. Petr. Chem. Prep.*, **3**, 131(1958).
6. M. H. V. Mulder, J. Oude Hendrikman, J. G. Wijmans, and C. A. Smolders, *J. Appl. pol. Sci.*, **30**, 2805(1985).
7. H. E. A. Brüschke, German Patent DE 3 220 570 A1(1983).
8. H. E. A. Brüschke, W. H. Schnelder, and G. F. Tusel, Lecture Presented at the European Workshop on Pervaporation, Nancy(1982).
9. T. Asada, Proc. of Second Int. Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, San Antonio, 240(1987).
10. 渡邊和則 et al., 特開昭, 58-95523(1983).
11. 藤田航三, 特開昭, 60-197205(1985).
12. 三島博之 et al., 特開昭, 61-111104(1986).
13. 三島博之 et al., 特開昭, 61-161105(1986).
14. 井上 耕三郎 et al., 特開昭, 63-59306(1988).
15. 井上 耕三郎 et al., 特開昭, 63-59307(1988).
16. 井上 耕三郎 et al., 特開昭, 63-69506(1988).
17. 三宅範一 et al., 特開昭, 63-151305(1988).
18. 井上 耕三郎 et al., 特開昭, 63-162002(1988).
19. Jürgen Kaschemekat et al., U. K. Pat., 2197598A(1988).
20. 森博 et al., 特開昭, 1-236905(1989).
21. 楠田昌孝, 特開平, 2-90901(1990).
22. 黒田章一, 特開平, 4-281827(1992).
23. 黒田章一, 特開平, 4-284829(1992).
24. 近藤正和, 特開平, 4-298222(1992).
25. 冗擇孝典 et al., 特開平, 3-38221(1991).
26. 井上賢一, 特開昭, 63-232804(1988).
27. 宮城貞夫 et al., 特開昭, 63-278504(1988).
28. 冗擇孝典 et al., 特開平, 3-109904(1991).
29. Terrence L. Caskey et al., U. S. Pat. 4961760 (1990).
30. 有富俊男 et al., 特開平, 3-221128(1991).
31. Christopher J. Lipski et al., U. S. Pat. 5167825 (1992).
32. Hartmut Brüschke et al., U. S. Pat. 4789480 (1988).
33. 戸澤修美, 特開平, 4-187220(1992).
34. Jurgen Kaschemekat et al., U. S. Pat. 5069793 (1991).
35. 戸澤修美, 特開平, 4-243527(1992).
36. 井上 耕三郎 et al., 特開昭, 63-4805(1988).
37. 島谷俊一, 特開昭, 60-206409(1985).
38. 島谷俊一, 特開昭, 60-206410(1985).