

투과증발에 의한 이소프로판올 수용액의 분리특성

이 규 일 · 김 현 진 · 김 진 환[†]

전남대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 5월 4일 접수, 1996년 2월 5일 채택)

Separation Characteristics of Aqueous Isopropanol Solution by Pervaporation

Gyu-II Lee, Hyun-Jin Kim, and Jin-Hwan Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Chonnam National University

(Received May 4, 1995, Accepted February 5, 1996)

요 약 : 35°C에서 polydimethylsiloxane(PDMS)막에 의한 이소프로판올수용액의 투과증발실험을 행하여 이소프로판올의 조성이 분리특성에 미치는 영향을 연구하였다. 전체 투과속도는 투과물 사이의 상호작용으로 인하여 이소프로판올의 부피분율이 0.5~0.7범위에서 이상적인 투과속도로부터 가장 크게 벗어났다. 이소프로판올의 가소화 영향은 물의 투과를 증가시키는 데 비하여 물의 존재는 이소프로판올의 투과를 감소시키는 경향을 나타내었다. 혼합물에서 농도에 의존하는 확산계수를 Vignes식으로 나타내고, Flory-Huggins열역학과 Maxwell-Stefan식을 이용하여 투과속도와 선택도를 예측하였다. 이소프로판올과 물 사이의 Flory-Huggins상호작용계수는 과잉Gibbs에너지를 이용하여 계산하였으며 각 액체 성분과 고분자 사이의 상호작용계수는 평형팽윤실험에 의하여 결정하였다. 이론적으로 예측한 투과속도는 35%이내의 오차범위에서 실험값과 일치하였으며, 투과선택도는 전 농도범위에서 실험값과 이론값이 잘 일치하였다.

Abstract: Pervaporation experiments of isopropanol-water mixtures through a polydimethylsiloxane(PDMS) membrane were carried out at 35°C and the effect of isopropanol concentration on the separation characteristics was investigated. The total permeation rate showed the largest deviation from the ideal permeation rate at the isopropanol volume fraction from 0.5 to 0.7, which resulted from the interaction effect between permeants. The plasticizing effect of isopropanol enhanced the permeation of water, while the existance of water resulted in the depression of isopropanol permeation. Both the permeation rate and the selectivity were predicted using Flory-Huggins thermodynamics and modified Maxwell-Stefan equation. The concentration-dependent diffusion coefficients were expressed by Vignes equation. The Flory-Huggins interaction parameter between isopropanol and water was calculated using excess Gibbs energy correlation and the interaction parameters between liquid and polymer membrane were determined by equilibrium swelling experiments. The predicted permeation rates were in accord with the experimental ones within maximum error range of 35%. The predicted permeation selectivities were in good agreement with the experimental values.

1. 서 론

고분자막을 통하여 성분물질의 부분적 증발에 의해

액체혼합물을 분리하는 기술인 투과증발은 가장 최근에 개발된 막분리기술 중의 하나로서 유기수용액의 탈수 및 유기물의 제거, 유기혼합물 중 특정성분의 분

리등에 응용되고 있다. 특히 기존의 분리공정으로는 분리가 어려운 공비혼합물의 분리, 비등점이 유사한 액체혼합물의 분리, 이성질체 및 열에 민감한 액체혼합물의 분리와 폐수중 유해성분의 제거, 유기용매의 회수등 다방면에 응용이 기대되는 공정이다[1-3].

투과증발에 있어서 고분자막을 통한 투과특성과 분리기구에 관하여는 많은 연구가 수행되어 왔으며 대부분 용해-확산-증발의 3단계 전달기구에 의한 용해-확산 모델(solution-diffusion model)[4]에 기초를 두고 있다. 고분자막에 의한 단일성분의 투과는 농도에 의존하는 확산계수를 포함한 Fick의 법칙이나 자유부피이론(free volume theory)[5]에 의하여 만족스럽게 설명되어 진다. 그러나 혼합물의 투과에 있어서 전달기구는 액체 성분과 고분자 사이의 상호작용 및 혼합물 사이의 상호작용에 의한 coupling 현상[6, 7]때문에 아직까지 만족스럽게 해석되지 못하고 있다.

본 연구에서는 투과증발에 의한 이성분 액체혼합물의 분리특성을 이론적으로 예측하고, PDMS막에 의한 이소프로판올수용액의 투과증발실험 결과와 비교하였다. 막내에서 투과성분의 용해도는 Flory-Huggins식을 이용하여 예측하였고, 막 내의 확산전달에는 Maxwell-Stefan 식을 적용하였다. 혼합물에서 농도에 의존하는 확산계수는 Vigne식으로 나타내었다. 두 액체성분 사이의 상호작용계수는 과잉자유에너지를 이용하여 구하였고, 각각의 액체성분과 고분자 사이의 상호작용계수는 평형팽윤실험을 행하여 구하였다.

2. 이 론

2. 1. 투과속도비

고분자막을 통한 액체혼합물의 투과에서는 각 성분 사이의 상호작용과 막의 팽윤현상 때문에 이상성으로부터 벗어나게 된다. Huang등[8]은 고분자와 액체혼합물 사이의 상호작용을 설명하기 위하여 이상적인 투과속도에 대한 실제 투과속도의 비를 사용하였다. 이성분 액체혼합물의 투과에 있어서, 각 성분들의 이상적인 투과속도는 아래와 같이 순수성분의 투과속도로부터 구하여진다.

$$J_i^o = x_i J_{i0} \quad (1)$$

$$J_i^o = J_i^o + J_i^s = x_i J_{i0} + x_i J_{i0} \quad (2)$$

여기에서 위첨자, o는 이상적인 투과를, 아래첨자, 0는 순수성분의 투과를 나타낸다. 따라서 Huang 등

이 정의한 투과속도비는 다음과 같이 표현된다.

$$\theta_i = \frac{J_i}{J_i^o} \quad (3)$$

$$\theta_i = \frac{J_i + J_i^s}{J_i^o + J_i^s} = \frac{\theta_i J_i^o + \theta_i J_i^s}{J_i^o + J_i^s} \quad (4)$$

투과속도비, θ 는 액체혼합물과 고분자막이 이상적인 거동을 보일 때 1 이 된다. $\theta > 1$ 일 때는 고분자막과 액체혼합물 사이의 상호작용이 투과에 대해 양의 영향(positive effect)을 주게 되어 이상적인 투과속도보다 실제 투과속도가 더 크게 되는 반면, $\theta < 1$ 일 때는 고분자막과 액체혼합물 사이의 상호작용이 투과에 대해 음의 영향(negative effect)을 주게 되어 실제 투과속도가 이상적인 투과속도보다 작게 된다.

2. 2. 용해 평형

투과증발에서 일반적으로 받아들여지고 있는 용해-확산 모델은 막 계면에서 공급 측의 액체상과 액체가 용해되어 팽윤된 고분자상 사이에 평형관계가 성립함을 가정한다. Flory-Huggins[9]의 열역학에 의하면 각 상에서의 chemical potential은 각 성분의 부피분율과 상호작용계수와와 함수관계로 나타낼 수 있다. 이성분 액체혼합물의 투과에서 공급액중 각 성분의 chemical potential은 다음과 같다.

$$\frac{\Delta \mu_i^o}{RT} = \ln v_1 + \left[1 - \frac{V_1}{V_2} \right] v_2 + g_{12} v_2^2 - v_1 v_2^2 \frac{dg_{12}}{dv_2} \quad (5)$$

$$\frac{\Delta \mu_2^o}{RT} = \ln v_2 + \left[1 - \frac{V_2}{V_1} \right] v_1 + g_{12} \frac{V_2}{V_1} v_1^2 + \frac{V_2}{V_1} v_2 v_1^2 \frac{dg_{12}}{dv_2} \quad (6)$$

여기에서 g_{12} 는 농도에 의존하는 Flory-Huggins 상호작용계수이며 v_i 와 V_i 는 각각 액상에서 성분 i의 부피분율과 몰부피를 나타낸다. 이성분 액체가 용해되어 팽윤된 상태의 고분자상(3성분계)에서 각 액체성분의 chemical potential은 다음과 같다.

$$\frac{\Delta \mu_1^m}{RT} = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) - \phi_2 \frac{V_1}{V_2} - \phi_3 \frac{V_1}{V_3} + (g_{12} \phi_2 + \chi_{13} \phi_3) (\phi_2 + \phi_3) - \chi_{23} \frac{V_1}{V_2} \phi_2 \phi_3 - u_1 u_2 \phi_3 \frac{\partial g_{12}}{\partial u_2} \quad (7)$$

$$\frac{\Delta \mu_2^m}{RT} = \ln \phi_2 + (1 - \phi_2) - \phi_1 \frac{V_2}{V_1} - \phi_3 \frac{V_2}{V_3} + (g_{12} \phi_1 \frac{V_2}{V_1} + \chi_{23} \phi_3) (\phi_1 + \phi_3) - \chi_{13} \frac{V_2}{V_1} \phi_1 \phi_3 + \frac{V_2}{V_1} u_1 u_2 \phi_1 \frac{\partial g_{12}}{\partial u_2} \quad (8)$$

여기에서 ϕ_i 는 성분 i 의 부피분율이며, u_i 는 다음 식과 같이 고분자막 내에 용해된 액체만을 고려한 성분 i 의 부피분율이다.

$$u_i = \frac{\phi_i}{\phi_1 + \phi_2}, \quad i=1 \text{ or } 2 \quad (9)$$

식(7)과 (8)에는 가교결합을 이루고 있는 고분자에 액체가 용해될 때 나타나는 삼투압 항이 추가되어야 하나 그 값이 대단히 작기 때문에 무시하였다. 두 상 사이에 평형을 가정하고 식(5)~(8)을 이용하면 공급액의 부피분율 v_i 에 따른 공급측 계면에 용해된 각 성분의 부피분율, ϕ_i 를 수치적으로 구할 수 있다.

식(5)~(8)을 이용하기 위해서는 각 성분들 사이의 상호작용계수 g_{12} , χ_{13} 및 χ_{23} 를 알아야 한다. 물과 이소프로판올 사이의 상호작용계수, g_{12} 는 혼합과잉자유에너지(excess free energy of mixing), ΔG^E 값으로부터 계산할 수 있다.

$$g_{12} = -\frac{1}{x_1 v_2} \left[x_1 \ln \frac{x_1}{v_1} + x_2 \ln \frac{x_2}{v_2} + \frac{\Delta G^E}{RT} \right] \quad (10)$$

여기에서 χ_{13} 와 χ_{23} 는 각각 물과 이소프로판올의 물분율이며, v_1 과 v_2 는 부피분율을 나타낸다. 혼합과잉자유에너지, ΔG^E 는 용액거동에 대한 여러가지 모델식으로부터 계산이 가능하며, 본 연구에서는 Wilson 식을 이용하여 구하였다.

각 액체성분과 고분자 사이의 상호작용계수, χ_{13} 와 χ_{23} 는 평형평운 실험결과를 이용하여 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\chi_{i3} = -\frac{[\ln(1-\phi_i) + \phi_i]}{\phi_3^2}, \quad i=1,2 \quad (11)$$

여기에서 ϕ_3 는 고분자의 부피분율을 나타낸다. χ_{i3} 는 고분자가 액체에 완전히 용해할 경우 0.5 이하의 값을 가지나 평운된 고분자에서는 0.5 이상의 값을 가지며 고분자와 액체 사이의 친화력이 감소할수록 커진다.

2. 3. 전달 방정식

다성분계에 대한 물질전달은 일반적으로 Maxwell-Stefan(MS)식으로 나타낸다[10]. MS식은 성분 i 와 j 사이의 상호작용이 다른 성분들에 의하여 영향을 받지 않는다는 가정, 즉 상호마찰계수가 조성에 무관하다고 가정하고 유도된 식이다. 분자 i 와 j 가 충돌하는 동안 다른 분자들이 전혀 관여되지 않는다는 것은 기

체혼합물의 경우 일반적으로 받아들여질 수 있으나, 액체혼합물의 경우 각각의 분자들이 좌표수(coordination number)로 표현되는 비교적 많은 수의 이웃 분자들로 둘러싸여 있기 때문에 분자 i 가 이동하는 동안 항상 직접 이웃한 분자들의 복합된 상호작용에 의한 마찰력을 받게된다. 따라서 액체혼합물의 물질 전달에는 Modified Maxwell-Stefan(MMS)식이 사용된다. 고분자내에서의 확산은 고분자가 대단히 큰 분자량을 가지기 때문에 물분율 대신 부피분율로 나타내어 사용하는 것이 편리하다. 대류흐름이 없는 정상상태의 조건에서 MMS식은 다음과 같으며, Darken, Prager and Crank식과 일치한다[11].

$$J_i = -A \phi_i \frac{D_{im}^*}{RT} \frac{d\mu_i}{dz} \quad (12)$$

여기에서, J_i 는 부피 플럭스를 나타내며, A 는 막의 단위면적당 물질이동이 가능한 유효면적을 나타낸다. 고분자막을 통한 확산은 무정형 영역에서만 일어나기 때문에 유효 막면적, A 는 고분자의 결정성에 의한 영향을 받을 뿐만 아니라 팽윤도에 의해서도 영향을 받는다. 또한, D_{im}^* 는 혼합물 내에서 성분 i 의 self-diffusion coefficient라 하며, 아래와 같이 Vignes식으로 표현된다[12].

$$\ln D_{im}^* = \phi \ln D_{ia}^* + \sum_{j=1}^n \phi_j \ln D_{ij}^* \quad (13)$$

여기에서 D_{ia}^* 는 basic self-diffusion coefficient를 나타내고 D_{ij}^* 는 성분 i 가 무한희석상태로 있는 혼합용액내에서의 binary diffusion coefficient(basic diffusivity)를 나타낸다.

식(12)의 chemical potential을 활동도(activity)로 나타낸 다음, 막 내에서의 압력구배를 무시하고 식(12)를 적분형태로 나타내면 다음과 같다.

$$J_i \int_0^{\delta} \frac{dz}{A} = - \int_{a_{i,1}}^{a_{i,2}} D_{im}^* \phi_i da_i \quad (14)$$

식(14)의 좌변의 적분항을 기하학적 확산저항(geometric diffusion resistance)이라 부른다. 위의 식은 막 내에서의 농도분포와 확산계수의 농도의존성이 주어질 경우 막 양측에서의 경계조건을 이용하여 수치적으로 적분할 수 있다. 그러나 막 내에서의 농도분포를 측정하기가 어렵기 때문에 Bitter[10,12]는 막 내에서 농도에 의존하는 모든 변수들이 막내의 위

치, z 의 함수로서 다음과 같이 나타낼 수 있다고 가정하였다.

$$q_i(z) = q_{i,2} - (q_{i,2} - q_{i,1})f(z) \quad (15)$$

여기에서, 하첨자 1은 공급측 계면 ($z=0$)을, 2는 투과측 계면 ($z=\delta$)을 나타낸다. $f(z)$ 는 $f(0)=1$ 과 $f(\delta)=0$ 이 성립되도록 막의 상대두께의 함수로 아래와 같이 정의된다.

$$f(z) = \left(\frac{\delta - z}{\delta} \right)^{\beta_c} \quad (16)$$

여기에서, δ 는 팽윤된 막의 두께를 나타내며, β_c 는 고분자막 내에서 농도의존성 변수들을 지수함수의 형태로 나타내기 위한 지수이다. β_c 는 0과 1사이의 값을 가지며, 공급측 계면에서 투과성분의 용해도가 적을수록 1에 가까워지고 투과성분의 용해도가 증가할수록 감소한다. 팽윤된 무정형 영역에서 고분자의 부피분율을 식(15)와 같은 형태로 나타내면 다음과 같다.

$$\phi_a = \phi_{a,2} - (\phi_{a,2} - \phi_{a,1})f(z) \quad (17)$$

고분자가 팽윤될 때 무정형영역에서만 팽윤이 일어난다고 가정하면, 막의 상대적인 두께의 증가는 근사적으로 다음과 같이 표현될 수 있다[12].

$$\frac{\delta}{\delta_0} = \left[\frac{\theta_a + \phi_{a,av}\theta_c}{\phi_{a,av}} \right]^{1-n} \quad (18)$$

여기에서, θ_a 는 팽윤되지 않은 고분자에서 무정형 고분자의 부피분율을, θ_c 는 팽윤되지 않은 고분자에서 결정성 고분자의 부피분율을 나타내고, δ_0 는 팽윤되지 않은 고분자막의 두께를 나타낸다. n 은 비등방성 팽윤의 정도를 나타내는 매개변수로서 완전한 비등방성 팽윤의 경우 $n=0$ 이며, 완전한 등방성 팽윤의 경우 $n=2/3$ 가 된다. 또한 $\phi_{a,av}$ 는 팽윤된 무정형 영역에서 고분자의 평균부피분율을 나타내며 평균값의 정의와 식(17)을 이용하면 아래와 같은 식이 얻어진다.

$$\phi_{a,av} = \frac{1}{\delta} \int_{z=0}^{\delta} \phi_a dz = \frac{\beta_c \delta_{a,2} + \delta_{a,1}}{1 + \beta_c} \quad (19)$$

Bitter[10]는 식(17)과 (18)을 적용하여 고분자막에 대한 기하학적 확산저항의 계산방법을 유도하였다. Bitter에 의하면 PDMS와 같은 무정형 고분자막에 대한 확산저항은 다음과 같다.

$$R_{geom} = \frac{1}{\delta} \int_{z=0}^{\delta} \frac{dz}{A} = \delta_0 (\phi_{a,av})^{2n-1} \quad (20)$$

평막(planar membrane)을 사용하는 투과증발이나 기체분리에서와 같이 고분자막이 단단한 지지층 위에 고정되어 있을 경우에 팽윤은 단지 두께방향으로만 일어나는 것으로 알려져 있다[12]. 이와같이 투과증발막이 완전한 비등방성 팽윤($n=0$)을 한다고 가정하면 확산저항은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_{geom} = \frac{\delta_0}{\phi_{a,av}} \quad (21)$$

식(14)의 우변을 적분하기 위하여 관련된 농도의존성 변수들을 식(15)의 형태로 나타내면 다음과 같다.

$$\phi_i = \phi_{i,2} - (\phi_{i,2} - \phi_{i,1})f(z) \quad (22)$$

$$a_i = a_{i,2} - (a_{i,2} - a_{i,1})f(z) \quad (23)$$

$$D_{im}^* = D_{im,2}^* - (D_{im,2}^* - D_{im,1}^*)f(z) \quad (24)$$

위의 식들을 식(14)에 대입하고 적분하여 정리하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$JR_{geom} = {}_aD_{im} \phi_i \ln \frac{a_{i,1} + \phi_i \Delta D_{im}^* + D_{im,av}^* \Delta \phi_i}{a_{i,2}} \quad (25)$$

여기에서,

$${}_aD_{im} = \frac{a_{i,1} D_{im,2}^* - a_{i,2} D_{im,1}^*}{a_{i,1} - a_{i,2}}, \phi_i = \frac{a_{i,1} \phi_{i,2} - a_{i,2} \phi_{i,1}}{a_{i,1} - a_{i,2}} \text{ 이고,}$$

$$\Delta D_{im}^* = D_{im,1}^* - D_{im,2}^*, D_{im,av}^* = \frac{D_{im,1}^* + D_{im,2}^*}{2}$$

및 $\Delta \phi_i = \phi_{i,1} - \phi_{i,2}$ 이다.

투과측을 진공으로 유지할 경우에는 투과측 계면에서 투과성분의 조성을 무시할 수 있으므로 ($\phi_{i,2}=0, a_{i,2}=0$), $a\phi_i=0$ 이 성립하여 식(25)는 다음과 같이 단순화할 수 있다.

$$J_i = \frac{D_{im,av}^* \phi_{i,1}}{R_{geom}} \quad (26)$$

$$D_{im,av}^* = \frac{D_{im,1}^* + D_{im,2}^*}{2} \quad (27)$$

따라서 투과 선택도(permeation selectivity)는 식(26)을 이용하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$(\alpha_{21})_{perm} = \frac{J_2/J_1}{v_2/v_1} = \frac{D_{2m,av}^* \phi_{2,1} v_1}{D_{1m,av}^* \phi_{1,1} v_2} \quad (28)$$

여기에서, $(\alpha_{21})_{perm}$ 는 물에 대한 이소프로판올의 투과 선택도를 나타낸다.

2. 4. 확산계수의 추산

이성분 혼합물의 투과에서 식(13)에는 $D^{o_{12}}$ 와 $D^{o_{21}}$, $D^{*_{11}}$ 와 $D^{*_{22}}$, $D^{o_{13}}$ 와 $D^{o_{23}}$ 의 여섯가지 확산계수를 포함한다. 여기에서 아래첨자 1, 2, 3은 각각 물, 이소프로판올, 고분자를 나타낸다. 이성분 액체혼합물의 무한희석상태에서의 확산계수 $D^{o_{12}}$ 와 $D^{o_{21}}$ 는 상관관계를 이용하여 추산할 수 있다. 본 연구에서는 다음과 같은 Wilke-Chang상관식에 의하여 계산하였다[13].

$$D^{o_{ij}} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_i)^{0.5} T}{\eta_j V_i^{0.6}} \quad (29)$$

여기에서, ϕ 는 용매의 회합계수(association factor)이며, η_j 는 성분 j의 점도를 나타낸다. Basic self-diffusion coefficient, $D^{o_{ii}}$ 는 Stokes-Einstein식[13]에 Wilke-Chang상관식을 적용하면 다음과 같이 무한희석상태의 확산계수로 부터 추산할 수 있다.

$$D^{o_{ii}} = \left(\frac{V_i}{V_i^*}\right)^{0.6} D^{o_{i1}} \quad (30)$$

성분 i가 무한희석상태에서 고분자막으로 확산되어 갈 때의 확산계수, $D^{o_{i3}}$ 는 다음과 같이 순수성분의 투과증발실험에서 얻어진 투과속도로 부터 추산할 수 있다. 완전한 비등방성 팽윤인 경우에 대하여 식(26)을 다시 쓰면 다음과 같다.

$$D^{*_{im,av}} = \frac{J_i R_{geom}}{\phi_{i,1}} = \frac{J_i \delta_0}{\phi_{i,1} \phi_{2,av}} \quad (31)$$

여기에서, $D^{*_{im,av}}$ 는 식(27)과 같이 공급측 계면과 투과측 계면에서 혼합물 중 성분i의 산술평균 확산계수를 나타낸다. 순수성분이 투과할 경우 투과측과 공급측의 확산계수 $D^{*_{im,1}}$ 과 $D^{*_{im,2}}$ 는 Vignes식으로 부터 다음과 같이 주어진다.

$$\ln D^{*_{im,1}} = \phi_{1,1} \ln D^{*_{i1}} + \phi_{3,1} \ln D^{o_{i3}}, \quad i = 1 \text{ or } 2 \quad (32)$$

$$D^{*_{im,2}} = D^{o_{i3}}, \quad i = 1 \text{ or } 2 \quad (33)$$

식(33)은 투과측에서 $\phi_{1,2} = \phi_{2,2} = 0$ 이고 $\phi_{1,2} = 1$ 이 되는 것을 가정한 결과이다. 이와같이 순수성분의 투과증발실험에서 얻어진 투과속도와 식(31)~(33)을 이용하면 $D^{o_{i3}}$ 를 구할 수 있다.

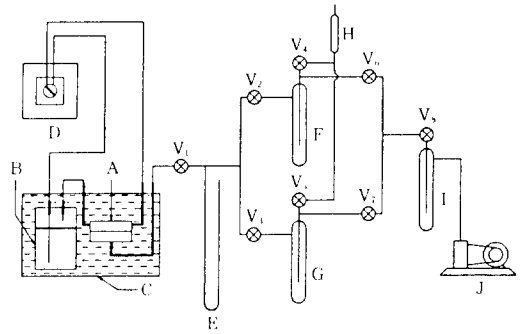


Fig. 1. Schematic diagram of the pervaporation apparatus.

- A : Permeation cell
- B : Feed tank
- C : Constant temp. bath
- D : Peristaltic pump
- E : Manometer
- F : Cold trap
- G : Cold trap
- H : Vents to atmosphere
- I : Cold trap
- J : Vacuum pump
- V : Valves

3. 실 험

3. 1. PDMS 막의 제조

본 연구에 사용한 막은 소수성 소재인 PDMS (polydimethylsiloxane)로 제조하였으며 PDMS는 General Electric사의 제품(RTV615A, RTV615B)을 사용하였다. PDMS수지(RTV615A)와 경화제(RTV615B)를 10:1로 혼합하여 수평으로 유지된 유리판 위에 casting한 다음 상온에서 용매를 증발시킨 뒤 80°C로 고정된 진공건조기에서 24시간 동안 가교와 건조를 동시에 수행하였다. 투과증발실험용 막은 250 μ m의 두께로 제조하였으며 평형팽윤실험용 막은 임의의 두께로 제조하였다. 제조된 막의 밀도는 density gradient column을 이용하여 측정하였으며 1.075g/cm³을 얻었다.

3. 2. 평형팽윤실험

액체-고분자 사이의 상호작용계수를 구하기 위하여 순수한 물과 이소프로판올에서의 평형팽윤실험을 행하였다. 고분자막을 적당한 크기의 시편으로 만든 다음 진공건조기에서 일정한 무게가 얻어질 때까지 완전 건조시켰다. 건조된 시편을 각각 순수한 물과 이소프로판올에 담근 다음 항온조에서 온도를 35°C로 일정하게 유지하였다. 약 24시간 동안 침적시킨후 일정한 간격으로 시편을 꺼내어 표면에 묻은 액체를

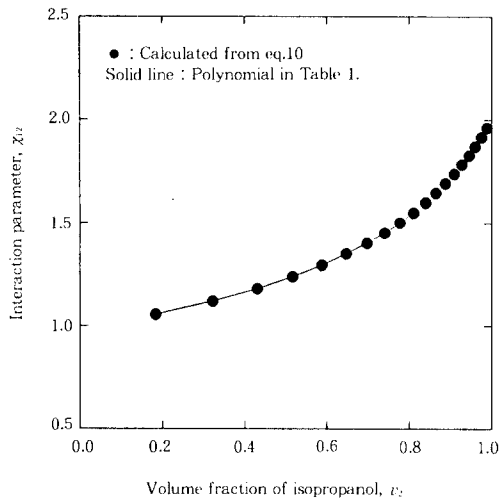


Fig. 2. Concentration dependence of Flory-Huggins interaction parameter

여과지로 신속하게 닦아낸 다음 무게를 측정하였다. 이때 측정된 무게가 더 이상 증가하지 않을 때를 평형에 도달한 것으로 보았다.

3. 3. 투과증발 실험

본 연구에서 사용한 투과증발실험장치를 Fig.1에 나타내었다. 공급액이 투과하는 접촉면적은 18.635cm²이며, 막이 장착된 투과셀과 공급탱크는 항온조에서 35℃로 온도를 일정하게 유지하였다. 액체는 미량펌프에 의해 일정유속으로 투과셀에 공급되도록 하였으며, 투과측은 진공펌프에 의하여 진공상태로 유지하였다. 고분자막을 통과한 투과증기는 액체질소를 사용하여 응축기에서 포집하였다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. 상호작용계수와 용해평형

Wilson식에 의하여 이소프로판올수용액에 대한 혼합과잉자유에너지를 계산한 다음, 식(10)을 이용하여 구한 물-이소프로판올의 상호작용계수, g_{12} 를 Fig. 2에 나타내었다. g_{12} 는 이소프로판올의 농도가 증가함에 따라 증가하였으며, 이는 물 속에 이소프로판올의 양이 많아질수록 상호친화력이 작아짐을 의미한다. 이 농도의존성을 이소프로판올 부피분율의 4차 다항식으로 나타낼 수 있었다. 최소자승법으로 구한 다항식의 계수는 Table 1에 주어져 있으며, Fig. 2의 실

Table 1. Coefficients for the Functions $g_{12}(v_2)$ or $g_{12}(u_2)$

$g_{12} = a + bv_2 + cv_2^2 + dv_2^3 + ev_2^4$				
a	b	c	d	e
1.0936	-0.7883	4.1226	-5.5829	3.1505

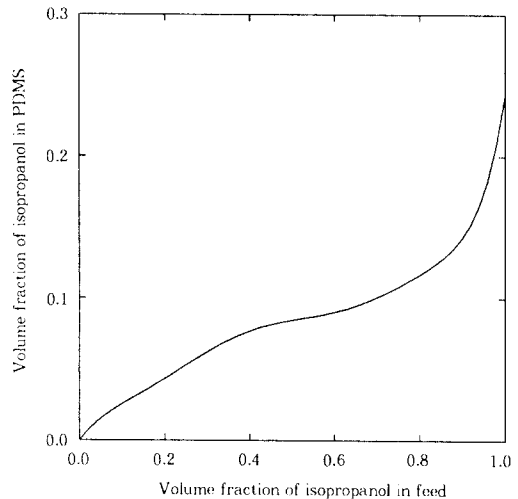


Fig. 3. Calculated sorption isotherm of isopropanol in PDMS (35°C).

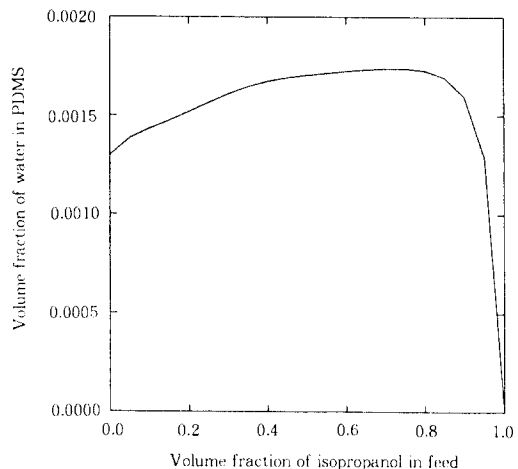


Fig. 4. Calculated sorption isotherm of water in PDMS (35°C).

선은 Table 1의 다항식으로 계산한 값을 나타낸다. 액체와 고분자 사이의 상호작용계수는 평형팽윤실험 결과와 식(11)을 이용하여 구하였으며, 그 결과를

Table 2. Sorption Values and Binary Interaction Parameters

System	Solubility	ϕ	Interaction Parameter χ_{12}
H ₂ O(1)–PDMS(3)	0.1184	0.0013	5.661
iPrOH(2)–PDMS(3)	23.218	0.2441	1.145

Solubility : g penetrant/100g dry polymer

ϕ : volume fraction of water or isopropanol

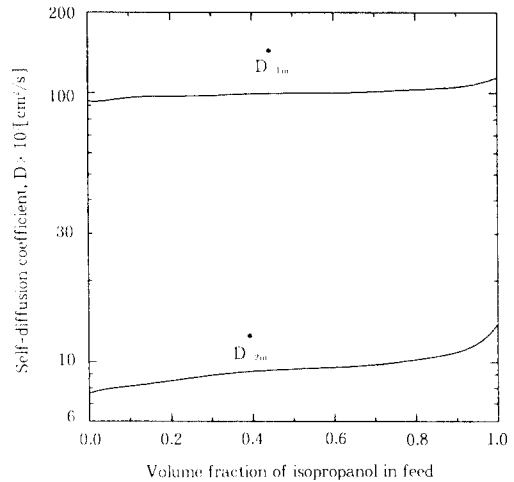
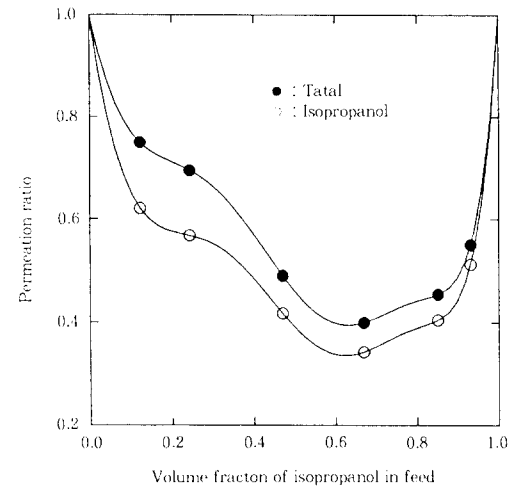
Table 2에 정리하였다. 액체-고분자 사이의 상호작용계수의 농도의존성은 무시하였다.

공급액중 이소프로판올의 조성에 따라 식(5)~(8)을 이용하여 계산한 PDMS막에 용해된 이소프로판올과 물의 평형부피분율을 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 공급측 계면에서막에 용해된 평형조성을 구하는 데는 Table 1에 주어진 다항식과 Table 2에 주어진 상호작용계수를 이용하였다. 공급액중 이소프로판올의 조성이 증가할수록 이소프로판올의 용해도는 증가하였으나, 물의 용해도는 이소프로판올의 부피분율이 0.7근처에서 최대값을 나타낸 다음 급격히 감소함을 나타내었다.

4. 2. 확산계수

식(13)에 의하여 혼합물에서의 확산계수, D_{1m}^* 와 D_{2m}^* 를 계산하는 데 필요한 여러가지 확산계수들을 Table 3에 정리하였다. 무한 희석상태에서 액체의 확산계수 D_{12}^0 와 D_{21}^0 는 Wilke-Chang상관식인 식(29)에 의하여 구하였으며, Basic self-diffusion coefficient D_{11}^* 와 D_{22}^* 는 식(30)을 이용하여 구하였다. 고분자 내에서 각 액체성분이 무한 희석상태로 있을 때의 확산계수인 D_{13}^0 와 D_{23}^0 는 순수한 물과 순수한 이소프로판올의 투과증발실험에서 얻은 투과속도를 이용하여 $D_{1m,ac}^*$ 를 구한 다음 식(32)와 (33)으로 계산하였다.

공급액 중 이소프로판올의 조성에 따른 고분자막 내에서 각 성분의 확산계수, D_{1m}^* 와 D_{2m}^* 를 Fig. 5에 나타내었다. Vignes식에 의하면 고분자막 내에서 각 성분의 확산계수는 막에 용해된 모든 성분들과 고분자의 부피분율에 의존한다. Fig. 5에서 보면 이소프로판올의 확산계수에 비하여 물의 확산계수가 한 차수 정도 큰 값을 나타내었으며, 이소프로판올의 조성이 증가함에 따라 물과 이소프로판올의 확산계수가

**Fig. 5.** Self-diffusion coefficients in membrane vs. feed composition.**Fig. 6.** Isopropanol and total permeation ratio vs. feed composition.

모두 증가하였다. 확산계수가 모두 증가하는 이유는 고분자막이 팽윤되어 자유부피가 증가하기 때문으로 생각된다[1]. 또한 물에 비하여 이소프로판올의 확산계수의 농도 의존성이 더 크게 나타났다.

4. 3. 분리특성

공급액의 조성에 따른 각 성분별 투과속도비를 Fig. 6와 Fig. 7에 나타내었다. 이소프로판올의 투과속도비와 전체 투과속도비는 거의 비슷한 경향을 보이고 있는 데, 이는 이소프로판올의 투과속도가 물의

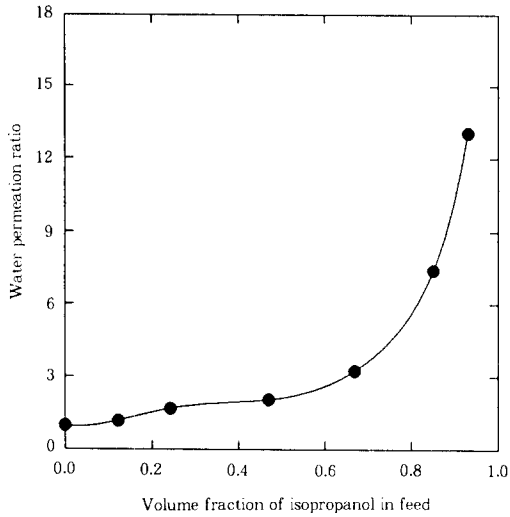


Fig. 7. Water permeation ratio vs. feed composition.

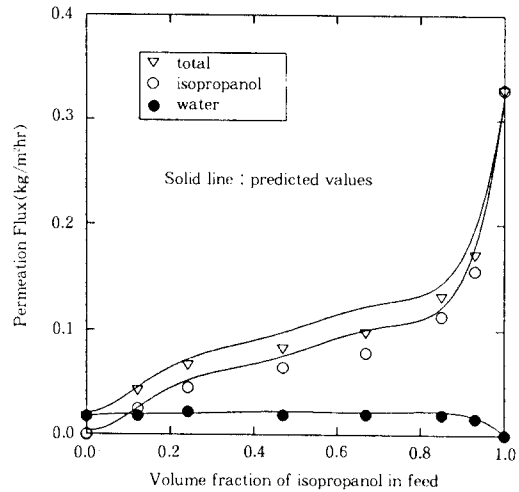


Fig. 9. Permeation flux vs. feed composition.

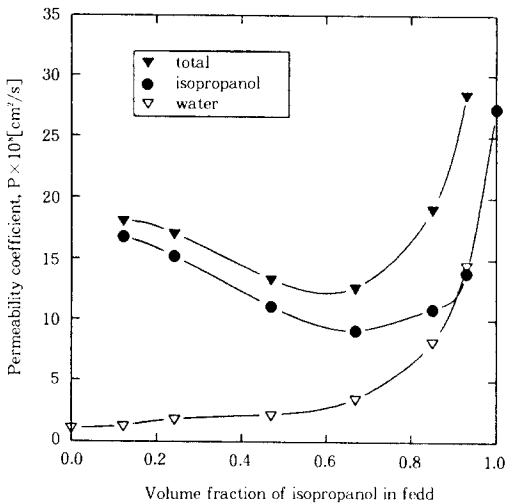


Fig. 8. Permeability coefficients vs. feed composition.

투과속도에 비하여 훨씬 크기 때문이다. 이소프로판올의 투과속도비는 1보다 작았으며 이소프로판올의 부피분율이 0.5~0.7인 범위에서 최소값을 나타내었다. 이는 이소프로판올과 전체의 투과속도가 이 농도 범위에서 이상적인 투과속도로부터 가장 크게 벗어남을 의미한다. 반면에 Fig. 7에서 보면 물의 투과속도비는 1보다 크고 이소프로판올의 농도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 이소프로판올의 부피분율이 0.93에서 물의 실제 투과속도는 이상적인 투과속도의 13배에 달하였다. 이는 이소프로판올의

농도가 증가할수록 물과 이소프로판올의 친화력은 감소하는 데 비하여 이소프로판올의 가소화가 물의 투과에 양의 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

이소프로판올의 조성에 따른 투과도계수의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 이소프로판올의 조성이 증가할수록 물의 투과도계수는 증가하였으나, 이소프로판올과 전체 투과도계수는 투과속도비가 이상성으로부터 가장 크게 벗어나는 이소프로판올의 부피분율이 0.65 근처에서 최소값을 나타내었다. PDMS막이 소수성이기 때문에 물에 의한 막의 팽윤은 대단히 작음에도 불구하고 물의 존재가 이소프로판올의 투과를 상당히 억제하는 경향이 있음을 알 수 있다.

이소프로판올의 조성에 따른 투과속도를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 실선은 이론적으로 예측한 투과속도를 나타낸다. 이론값의 계산에서 상호작용계수는 Table 1과 2에 주어진 값을 이용하였으며, 확산계수는 Table 3에 주어진 값을 이용하였다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 물의 투과속도는 이론값과 실험값이 잘 일치하였다. 그러나 이소프로판올과 전체의 투과속도는 이상성으로부터 가장 크게 벗어나는 이소프로판올의 부피분율이 0.5~0.7범위에서 실험값과 이론값의 차이가 가장 크게 나타났으며 최대오차 범위는 35% 이내이었다. 또한 공급액 중의 이소프로판올 농도가 증가할수록 전체 투과속도와 이소프로판올의 투과속도는 증가하는 경향을 나타내었으나 물의 투과속도는 거의 일정한 값을 나타내었다. Fig. 5와 비교하면 고분자막 내에서 물의 확산계수가 이소프로

Table 3. Various Diffusion Coefficients for Water/ isopropanol/PDMS System

System	$D \times 10^9 [\text{cm}^2/\text{sec}]$					
	D^o_{12}	D^o_{21}	D^*_{11}	D^*_{22}	D^o_{11}	D^o_{23}
H ₂ O(1)						
iPrOH(2)	2.15	1.54	3.73	0.88	0.93	0.076
PDMS(3)						

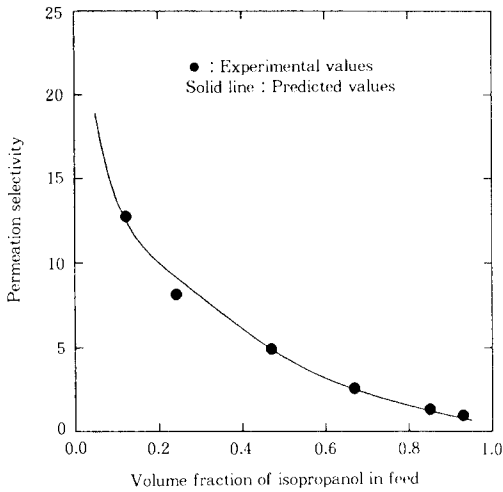


Fig. 10. Permeation selectivity vs. feed composition.

관율의 확산계수보다 더 큰 데 비하여 이소프로판올의 투과속도가 더 큼을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 PDMS막에 의한 이소프로판올 수용액의 투과는 확산과정보다는 용해과정에 의하여 더 크게 영향을 받는 것으로 생각된다.

공급액의 조성에 따른 선택도와 투과물의 조성은 각각 Fig. 10과 11에 도시하였다. Fig. 10과 11에서 실선은 각각 이론적으로 계산된 투과선택도와 투과물의 조성을 나타낸다. 투과선택도는 전 농도구간을 통하여 실험값과 이론값이 잘 일치하였다. 특히 투과속도의 이론값과 실험값이 차이를 보이는 농도범위에서도 투과선택도의 이론값과 실험값은 서로 잘 일치하였다. 이는 Fig. 10에서 알 수 있는 바와 같이 이소프로판올의 부피분율이 0.5이상에서 투과선택도의 농도 의존성이 작아지기 때문으로 생각된다. 이상의 결과로부터 PDMS막을 통한 이소프로판올수용액의 분리거동은 혼합물에서의 확산계수를 Vignes식으로 나타내고 Flory-Huggins식과 MMS식을 이용하여 근사

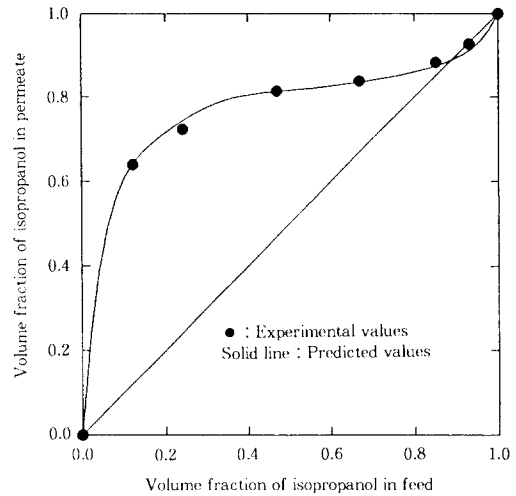


Fig. 11. Permeate composition vs. feed composition.

적인 예측이 가능함을 알 수 있다.

5. 결 론

투과증발에 의한 이성분 액체혼합물의 분리특성을 몇가지 이론식을 사용하여 예측하고, 35°C 에서 PDMS막을 통한 이소프로판올 수용액의 투과증발 실험을 행하여 서로 비교 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이소프로판올과 전체의 투과속도는 투과물 사이의 상호작용 때문에 이소프로판올의 부피분율이 0.5~0.7인 범위에서 이상적인 투과속도로부터 가장 크게 벗어났다.
2. 이소프로판올 수용액의 투과분리에 있어서 비이상적 거동은 물의 경우 양의 벗어남을 나타내었으나, 이소프로판올과 전체 투과물의 경우에는 음의 벗어남을 나타내었다. 이는 이소프로판올에 의한 가소화가 물의 투과를 촉진시키는 경향을 보이는데 비하여 물의 존재는 이소프로판올의 투과를 억제하는 경향을 가지기 때문이다.
3. 혼합물에서 확산계수의 농도의존성을 Vignes식으로 나타내고, Flory-Huggins식과 Maxwell-Stefan식을 이용하여 투과속도와 선택도를 예측할 수 있었다. 이론적으로 예측한 투과속도는 35%이내의 오차 범위에서 실험값과 일치하였다. 선택도는 실험농도 범위에서 실험값과 예측값이 잘 일치하였다.

Nomenclature

A	effective surface area per unit membrane area available for mass transport [cm^2]
D_{im}^*	self-diffusion coefficient of i in the mixture [cm^2/sec]
D_{ii}^*	basic self-diffusion coefficient [cm^2/sec]
D_{ij}^*	binary diffusion coefficient of i in j at infinite dilution of i [cm^2/sec]
ΔG^F	excess Gibbs free energy [J/mol]
g_{12}	concentration dependent Flory-Huggins interaction parameter
J_i	permeation rate of component i [$g/cm^2 sec$] or [$cm^3/cm^2 sec$]
J_i^o	ideal permeation rate of component i [$g/cm^2 sec$]
J_m	permeation rate of pure component i [$g/cm^2 sec$]
J_t	total permeation rate [$g/cm^2 sec$]
M_j	molecular weight of component j [g/mol]
n	parameter describing the degree of anisotropic swelling
$q(z)$	concentration-dependent variables at position z
R	gas constant [J/mol K]
R_{geom}	geometric diffusion resistance of swollen polymer membrane [cm]
T	temperature [K]
u_i	volume fraction of component i in membrane (binary system)
V_i	molar volume of component i [cm^3/mol]
v_i	volume fraction of component i in feed (binary system)
x_i	mole fraction of component i in feed
y_i	mole fraction of component i in permeate
z	position within membrane
$(\alpha_{21})_{perm}$	permeation selectivity of component 2 over component 1
β	exponent of exponential concentration gradient
δ	thickness of swollen membrane [cm]
δ_o	thickness of unswollen membrane [cm]
η_j	viscosity of component j [cP]
θ	permeation rate ratio

θ_o	volume fraction of amorphous polymer in the unswollen polymer
θ_c	volume fraction of crystalline polymer in the unswollen polymer
μ_i	chemical potential of component i
ϕ	association factor
ϕ_s	volume fraction of polymer in the swollen amorphous polymer phase
ϕ_i	volume fraction of component i in membrane (ternary system)
χ	Flory-Huggins interaction parameter

참고 문헌

1. R. Y. M. Huang, "Pervaporation Membrane Separation Process", University of Waterloo, Canada(1991).
2. R. W. Baker, et al., "Membrane Separation Systems : Recent Developments and Future Directions", Noyes Data Corporation(1991).
3. P. Aptel, N. Challard, J. Cuny and J. Neel, J. Membrane Sci., **1**, 271(1976).
4. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings and E. C. Martin, Ind. Eng. Chem., **53**, 45(1961).
5. M. Fels and R. Y. M. Huang, J. Macromol. Sci. Phys., **B5**, 89(1971).
6. M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, J. Membrane Sci., **17**, 289(1984).
7. M. H. V. Mulder, A. C. M. Franken and C. A. Smolders, J. Membrane Sci., **23**, 41(1985).
8. R. Y. M. Huang and V. J. C. Lin, J. Appl. Polym. Sci., **12**, 2615(1968).
9. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press(1953).
10. J. G. A. Bitter, "Transport Mechanisms in Separation Process", University of Twente Enschede, Netherlands(1991).
11. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press(1975).
12. J. G. A. Bitter, Desalination, **51**, 19(1984).
13. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill Book Company(1987).