

Pervaporation을 이용한 휘발성 유기성분 회수에 관한 연구

김희진·송영석·민병렬

연세대학교 화학공학과
(1998년 4월 24일 접수, 1998년 8월 12일 채택)

The Study on the Recovery of Volatile Organic Components by Pervaporation

Hee-Jin Kim, Young-Suk Song, and Byoung-Ryul Min

Dept. of Chem. Eng, The Graduate School, Yonsei University
(Received April 24, 1998, Accepted August 12, 1998)

요약 : 본 연구는 투과증발법을 이용한 미량의 휘발성 유기용제 회수에 관한 것으로서 polydimethylsiloxane (PDMS) 균질막을 이용하여 혼합물의 농도, 막의 두께에 따른 투과 특성을 살펴보고, 이에 따라 용해-확산 모델을 이용하여 해석하였다. PDMS 균질막을 통한 MEK, 톨루엔 혼합 수용액의 투과 실험에서 각 물질의 선택도는 공급액의 농도와 다른 물질의 농도에 상관없이 일정한 값을 나타내었으며, 투과유량도 공급액 농도와 선택도의 비례관계를 보였다. 따라서 본 연구에서 각 물질간의 간섭효과는 나타나지 않았다. 균질막의 두께를 변화시키며 행한 투과 실험에서 막 두께에 따른 선택도의 변화는 관찰되지 않았다. 이에 따라서 용해-확산 모델을 이용하여 각 물질의 PDMS 막에 대한 투과계수를 구하였다. 막의 기능성과 실용성을 향상시키기 위한 복합막을 제조하여 행한 투과 실험을 한 결과 PEG 처리한 부직포 위에 PDMS를 도포한 막이 선택도나 용질투과유량면에서 가장 우수한 성능을 보였다.

Abstract : The recovery of trace volatile organic components from water by pervaporation was investigated. Permeation experiments through homogeneous polydimethylsiloxane(PDMS) membrane was carried out and the effect of feed concentrations and membrane thicknesses on the permeation characteristics were investigated. A solution-diffusion model is used to describe the pervaporation transport mechanism. In homogeneous PDMS membrane it appeared that the selectivities of MEK and toluene are constant, and that organic flux has a linear relationship with feed concentration. These results indicate that the coupling effects between organics were negligible. The selectivity of PDMS membranes is invariant with respect to the membrane thickness. The intrinsic membrane permeability of organic components determined by using a solution-diffusion model. Comparing with various composite type membrane, the membrane using PEG treated nonwoven fabric as sublayer showed the best performance in VOC recovery by pervaporation.

1. 서론

투과증발법(pervaporation)이란 투과(permeation)와 증발(evaporation)의 합성어로서 비다공성 선택 투과막을 이용하여 공비혼합물이나 이성질체를 분리하는

새로운 막분리 기술이다. 즉, 막을 사용하여 한쪽(공급측)에 혼합용액을 넣고 다른 한쪽(투과측)에 감압하거나 건조 공기 등을 흐르게 함으로써 투과 성분의 증기압을 낮게 유지하여 막내의 투과 속도의 차에 의해 분리하는 방법이다.

투과증발은 역삼투, 한외여과 등의 다른 막분리와 달리 화학 친화도 즉, 막소재 물질과 분리 대상 유기물 사이의 상호 작용에 의해 이루어지기 때문에 혼합물 중의 특정 성분에 대한 선택도가 높은 비다공성 고분자 복합막이 사용된다. 투과증발막의 투과 구동력은 투과 성분의 부분 증기압차이며, 이 구동력을 높이고 계속 유지시키기 위해서 feed부에는 고온 유지를 위한 열교환기, permeate부에는 부분압을 낮추어 주기 위하여 감압에 의한 증기상으로의 전환을 이루게 하고 이를 다시 응축하여 연속 투과가 일어날 수 있게 된다.

최근 들어 투과증발공정은 휘발성유기성분의(volatile organic component)분리에 있어서도 그 응용이 확대되고 있는데, 염화 탄화수소나 방향족 탄화수소와 같은 휘발성 유기 용제(VOCs)를 분리해내기 위한 전통적인 방법인 증류, 액-액 추출 등은 부피가 큰 폐수의 처리에는 적합하지 못하다. 일반적으로 흡착이나 air stripping 등의 방법이 VOCs의 제거에 널리 사용되고 있다. 그러나 이 두 가지 방법은 VOCs의 농도가 100ppm 미만인 낮은 농도에서만 경제성이 있고 흡착인 경우는 무극성 VOCs, air stripping의 경우는 상대적으로 높은 휘발도(high Henry's law constant)를 가지는 VOCs에 사용이 국한된다. 활성탄의 재생 비용, air stripping의 후처리 필요성도 이들의 사용을 제약하게 된다. 투과증발은 이러한 제약 없이 폐수로부터 VOCs를 농축하여 재활용이나 소각 등을 이용한 폐기 처리에 다양하게 응용될 수 있다.

그러나 투과증발 분리 공정에서 좋은 선택도를 갖는 막 재료일수록 투과량이 적은 단점이 있어 이를 극복하기 위한 많은 연구들이 현재 진행되고 있다. 이와 같은 단점을 극복하기 위해 active layer를 얇게 coating해서 만드는 복합막이나 비대칭 형태의 막구조를 도입한 방법들이 투과량을 개선하기 위한 연구로써 수행되어지고 있다.

지금까지 막투과현상을 규명하기 위해 대부분의 투과증발 공정의 연구는 단일성분에 국한되어있었다. 투과증발공정이 다중성분으로 갈수록 각각의 성분마다의 상호작용으로 인해 그 투과해석이 복잡하기 때문이다. 몇몇 학자들에 의해 Resistance-in series model이 투과공정의 경계층저항의 연구에 적용되었다. 이 모델의 제한적인 가정은 농도분극이 없어야 한다는 것이어서 모든 투과증발공정에서는 그 적용이 불가능하다. 하지만 미량의 유기휘발성성분이 혼합되어있는 수용액에서는 농도분극을 무시할 정도로 선택도에 비해 경계층내의 용질의 농도가 VOCs를 처리하는 투과증발실험에서는 그 기본적인성평가에 많이 이용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 homogeneous PDMS 막을 제조하여 극성 비극성의 대표적인 유기휘발성분인 MEK, toluene 다중성분 수용액을 투과 실험하였고 막의 두께변화에 따른 실험과 Resistance-in series model을 통하여 PDMS 막의 기본적인 투과계수(intrinsic permeability)를 구해서 막의 투과해석의 기본적인 접근을 수행하였다.

그리고 투과증발을 이용하여 휘발성 유기물질을 분리함에 있어서 그 분리능은 막재질의 선정뿐만 아니라 막구조의 결정이 중요한 변수로 지적되며, 이 구조에 따라 투과성능의 다양한 변화를 가져올 수 있다. 본 연구는 PDMS의 막구조를 달리하면서 제작하여 그 투과성능의 변화를 관찰하여 보았다.

2. 이 론

Resistance-in series model

많은 연구자들에 의해 resistance-in series model을 이용한 투과해석이 연구되었다. 투과증발공정에 이 모델을 적용시키는 데에는 permeability가 상수라는 가정을 세우게 되는데, 이는 organic-water의 2성분 묶은 혼합용액에 대해서는 잘 들어맞는 것으로 보고되고 있다. 이것은 공급농도의 변화에 대해서 물의 투과량은 거의 일정하나, organic flux는 선형적으로 증가함을 보고 알 수 있다[4, 5, 6].

투과증발에서의 막을 통한 물질전달은 일반적으로 다음과 같이 5-step mechanism을 통해서 일어난다고 알려져있다(Fig. 1).

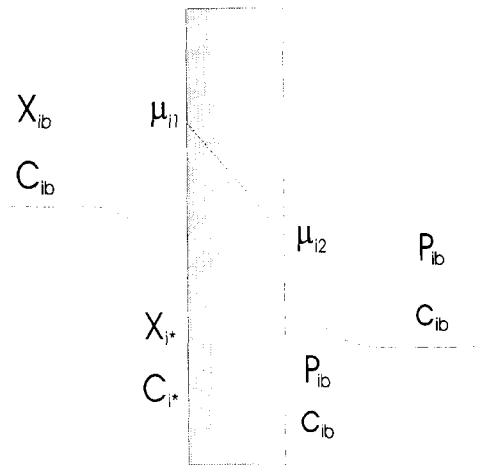


Fig. 1. Concentration profile across the membrane.

- (1) 공급액에서 막계면으로의 확산
- (2) 막으로의 흡착
- (3) 막내에서 downstream으로의 확산
- (4) 막으로부터의 탈착 (기체상태)
- (5) 투과기체, 막계면에서 벌크기체흐름으로의 확산

공급액면 막의 경계에서의 투과 플럭스는,

$$J_i = k_L \rho_L (x_{ib} - x_{i*}) \quad (1)$$

여기서 ρ_L 은 공급액의 총 물부피 농도, x 는 물분율, k_L 은 공급액면 경계층에서의 물질전달계수이다.

투과부 막의 경계에서의 플럭스는,

$$J_i = k_v (p_{i*} - p_{ib}) \quad (2)$$

여기서, p 는 부분증기압, k_v 는 투과증기면 경계층에서의 물질전달계수이다. 기체분리와 유사하게 투과증발 플럭스를 부분증기압으로 나타내면 조작조건과 직접 연결될 수 있기 때문에 편리하다.

$$J_i = \frac{Q_i (p_i^{sat} \gamma_i x_{ib} - p_{ib})}{l} \quad (3)$$

여기서 Q_i 는 overall permeability, l 은 막두께, γ_i 는 활동도계수, p_i^{sat} 는 포화증기압이다.

$$J_i = \frac{Q_i^m (p_i^{sat} \gamma_i x_{i*} - p_{i*})}{l} \quad (4)$$

여기서 Q_i^m 은 막의 vapor permeability [m^2 KPa s]이다.

정상상태일 때 식 (1), (2), (3), (4)을 더하면,

$$\frac{l}{Q_i} = \frac{p_i^{sat} \gamma_i}{k_L \rho_L} + \frac{l}{Q_i^m} + \frac{1}{k_v}$$

이다. 이 식을 다시 정리하면,

$$\frac{1}{Q_i p_i^{sat} \gamma_i / \rho_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{l}{Q_i^m p_i^{sat} \gamma_i / \rho_L} + \frac{1}{k_v p_i^{sat} \gamma_i / \rho_L} \quad (5)$$

공급액이 묽은 용액이므로 Henry's law를 적용시키면,

$$p_i^* = p_i^{sat} \gamma_i^\infty x_i = H_i x_i \text{ 또는,}$$

$$p_i^* = \frac{p_i^{sat} \gamma_i^\infty C_i}{\rho_L} = H_i' C_i$$

여기서 γ_i^∞ 는 무한 희석 활동도계수, p_i^* 는 공급액 농도 x_i 와 평형을 이루고 있는 부분증기압이다. 따라서 식 (5)는 다음과 같이 나타내질 수 있다.

$$\frac{1}{Q_i H_i' / l} = \frac{1}{k_L} + \frac{l}{Q_i^m H_i'} + \frac{1}{k_v H_i'}$$

간단히 표현하면,

$$\frac{1}{K_i} = \frac{1}{k_L} + \frac{l}{Q_i^{m'}} + \frac{1}{k_v H_i'} \quad (6)$$

여기서 $K_i = Q_i H_i' / l$ 는 총괄 물질전달계수이고 $Q_i^{m'}$ 는 막의 liquid permeability [m^2/s]이다. Resistance-in-series model로 알려진 식 (6)은 투과증발에서 경계층 물질전달의 영향을 나타내는 식으로 널리 이용된다.

Downstream에서의 압력이 0에 가깝게 되면 물질전달계수가 커지므로 식 (6)의 마지막 항은 무시될 수 있다.

$$\frac{1}{K_i} = \frac{1}{k_L} + \frac{l}{Q_i^{m'}}$$

또한, 투과플럭스를 나타내는 식 (3), (4)에도 적용시키면,

$$J_i = \frac{Q_i p_i^{sat} \gamma_i^\infty}{l} x_{ib} = K_i C_{ib} \quad (7)$$

$$J_i = \frac{Q_i^m p_i^{sat} \gamma_i^\infty}{l} x_{i*} = \frac{Q_i^{m'}}{l} C_{i*}$$

묽은 용액에서 물에 대한 경계층의 저항은 무시할 만 하기 때문에 물의 플럭스는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_w = \frac{Q_w^m (p_w^{sat} \gamma_w x_w - p_w)}{l}$$

$$\text{즉, } J_w = \frac{Q_w^m (p_w^{sat} - p_w)}{l} \quad (\because \gamma_i \rightarrow 1 \text{ as } x_i \rightarrow 1)$$

Downstream에서의 압력이 0에 가깝게 되면 이 식도 다음과 같이 간단히 표현될 수 있다.

$$J_w = \frac{Q_w^m p_w^{sat}}{l}$$

한편 ij 성분으로 구성되어 있는 혼합물에서 선택도 α_{ij} 는 다음과 같이 정의할 수 있다.

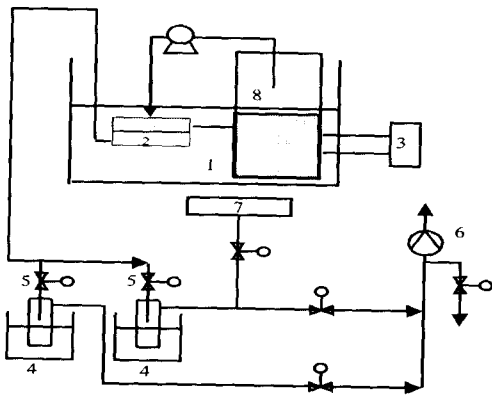
$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j}$$

여기에서 x_i 및 x_j 는 공급액중의 각 성분의 몰분율이며, y_i 및 y_j 는 투과물중의 각 성분의 몰분율이다.

3. 실험장치 및 방법

3.1. 투과실험장치

본 연구에 사용된 투과 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다. 공급액(MEK 수용액, toluene 수용액, MEK + toluene 수용액)은 feed tank를 나와 순환펌프(ROSA corp., U.S.A.)를 통해 일정한 유속(2.5 L/min)으로 연속식 cell을 통과하게 한다. 이때 대부분의 공급액은 막을 통과하지 못하고 그냥 지나가 버리고 그중 일부만이 막을 투과한다. feed는 일정유량으로 순환 공급



- 1: Constant temperature bath
- 2: Continuous permeation cell
- 3: Heater with temperature controller
- 4: Liquefied N₂ holder
- 5: Cold trap
- 6: Vacuum pump
- 7: Pressure gauge
- 8: Feed tank

Fig. 2. Flow diagram of pervaporation apparatus.

하였고, feed tank의 부피(6 l)를 크게 하여 투과량이 공급액의 부피에 비해 무시할 만큼의 소량으로써 이에 따른 feed의 농도변화를 무시할만하게 하였다. 기초실험을 통하여 정상상태에 도달하는데 걸리는 시간은 1~2시간으로 하였으며, 정상상태에서 1~2시간 동안 액체 질소 trap을 이용하여 투과물을 응축, 수집하여 G.C.으로 분석하였다.

연속식 투과셀은 가로 25cm, 세로 12.5cm 인 두 개의 직육면체 SUS316으로 제작하였으며 공급액과 접촉하는 유효면적은 59.2cm²이다. 연속식 cell과 feed tank는 항온조를 이용하여 30℃로 일정한 온도를 유지하였으며, 투과부 측의 진공압력은 5 Torr 이하로 유지하였다.

3.2. PDMS(polydimethylsiloxane) 막 제조

a) Homogeneous membrane의 제조

본 실험에서 막재료로서 사용되는 PDMS는 모노머와 촉매가 들어있는 2액형(A, B형) 고분자(Bayer corp. LSR2540 A, B)를 사용하였다. 위의 고분자용액 A와 B를 질량비 2:1로 혼합하여 drying oven에서 80℃로 가열하여 curing하였다.

b) Composite membrane의 제조

본 실험에서는 지지체를 달리하면서 복합막의 성능을 비교해 보기위해 지지체(support layer)로는

- 폴리에스테르 부직포(Sanco Co., japan)
- PSf 막(Fluid systems, U.S.A.)

• PEG용액(Sigma, MW: 6000, wt% : 15%)처리된 부직포를 사용하였으며 각각의 지지체에 homogeneous PDMS와 같은 조건의 PDMS를 자체제작한 casting knife를 사용하여 50μm두께로 coating하여 제조하였고 막의 두께는 dial thickness gauge (Peacock, Japan)로 측정하였다.

부직포의 PEG처리는 MW 6,000 PEG를 순수와 혼합 15wt%용액으로 만든후 부직포를 이 용액에 24시간, 1회 함침한후 건조하여 PDMS층을 도포하였다.

3.3. 투과용질

본 연구에서 사용한 투과용질은 휘발성 유기용제로서 대표적인 물질인 toluene과 MEK(methyl ethyl ketone)를 선정하였다. 공급액은 초순수로 제조하였으며, 도입농도는 toluene, MEK를 각각 100, 150, 200, 250ppm으로 변화시켜가면서 실험하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1. 혼합물에서의 투과특성

비다공성 고분자 막을 이용하는 투과증발의 투과 메커니즘을 해석하는데 있어서 용해-확산 모델을 이용하는 것은 가장 일반적이다. 그러나 이 모델을 이용하여 투과 메커니즘을 해석할 경우, 단일 성분에서는 간단한 식으로 잘 표현되지만 다성분 혼합물로 확장될 때에는 상당히 복잡한 식이 된다. 그 이유는 혼합물-혼합물, 혼합물-막 간의 상호작용을 고려해야하기 때문인데 이러한 상호작용 때문에 보통 두 성분 이상의 혼합물의 투과 시에 각 성분의 확산현상이 다른 성분들의 확산에 영향을 미쳐서 그 투과량이 단일성분일 때와 다른 경향을 보이는데 이를 coupling effect라 한다. 만약 공정에 coupling effect가 존재하게 되면 비평형 열역학에 근거한 coupling coefficient를 이용하여 공정을 해석해야 한다[12,13,15]. 따라서, 투과증발의 투과해석을 하는데 있어서 가장 먼저 기본적으로 알아야 하는 것은 그 공정 상에 coupling effect의 존재 유무를 알아보는 것이다.

본 실험에서는 투과증발의 투과특성을 해석하기 위하여 가장 먼저 coupling effect의 존재 유무를 알아보았다. 이를 알아보기 위해서 50 μ m 두께의 homogeneous PDMS 막을 사용하여 MEK와 톨루엔의 혼합물중 한 성분의 농도를 고정하고 다른 성분의 농도를 100ppm에서 250ppm까지 변화시켜가면서 그 영향을 살펴보았다.

먼저 톨루엔의 농도를 일정하게 유지하며 MEK의 선택도와 organic flux의 변화를 실험하여 보았으며 그 결

과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 톨루엔의 농도가 일정할 때 MEK는 이 실험에서 행한 농도범위에서 150정도의 거의 일정한 선택도를 나타내었으며 따라서 톨루엔의 농도변화에 거의 영향을 받지 않는 것으로 볼 수 있다. Fig. 4는 톨루엔의 일정 농도에 따른 MEK flux를 나타낸 것이다. 용해-확산 모델에 근거하여 유도한 식, $J_i = \frac{Q \cdot p_i^{sat} \cdot \gamma_i^{\infty}}{l} x_{ib} = K_i \cdot C_{ib}$ (식 (7))에 의하면 coupling 효과가 없을 때, 투과 플럭스는 공급액 농도와 선형 관계를 가져야 한다. 그림에서 보듯이 MEK의 투과 플럭스는 공급액 농도와 선형 관계를 잘 나타내 주고 있으며 톨루엔 농도에도 상관없이 거의 일정한 하나의 직선을 보이고 있다. 따라서 톨루엔이 MEK의 투과거동에 미치는 영향은 무시해도

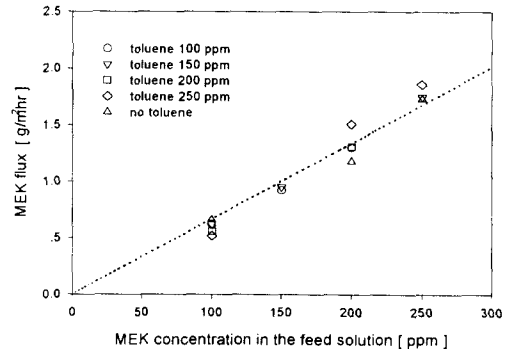


Fig. 4. MEK flux in homogeneous PDMS membrane with various toluene concentration for the feed solution MEK / toluene / water mixture.

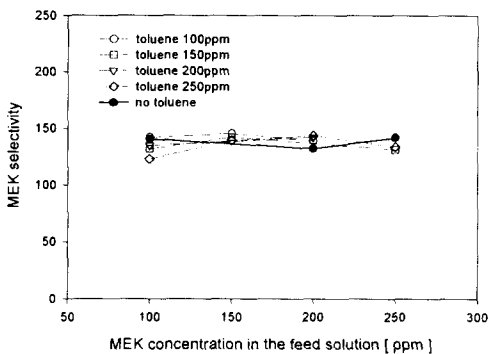


Fig. 3. MEK selectivity in homogeneous PDMS membrane with various toluene concentration for the feed solution MEK / toluene / water mixture

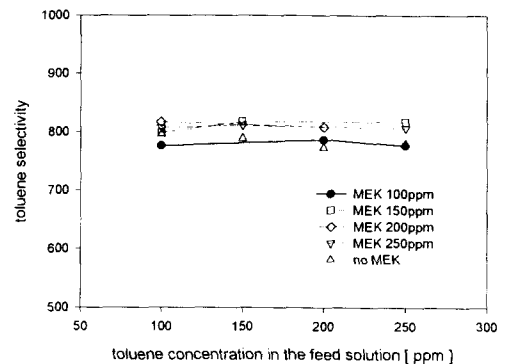


Fig. 5. Toluene selectivity in homogeneous PDMS membrane with various MEK concentration for the feed solution toluene / MEK / water mixture.

된다고 보여진다. 또 이 그래프에서 직선의 기울기에서 총괄물질 전달계수인 K_f 를 구할 수 있다.

이번에는 MEK의 농도를 일정하게 유지시켜 톨루엔의 선택도와 organic flux에 미치는 영향을 살펴보았으며 그 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 이 실험에서도 마찬가지로 MEK는 톨루엔의 투과거동에 영향을 거의 미치지 않음을 그래프를 보고 알 수 있다. Fig. 5에서는 톨루엔의 선택도가 농도 범위에 대해서 800정도로 일정하게 나왔으며, Fig. 6의 MEK flux에서도 거의 일정한 직선을 보여준다. 또한 이 직선의 기울기에서도 총괄 물질전달 계수를 구할 수 있다.

MEK와 톨루엔의 농도를 서로 다르게 변화시켜가면서 각각의 선택도와 organic flux를 실험해 본 결과 각 물질의 선택도와 플럭스는 다른 물질의 농도에 영향을 받지 않는 것으로 보여진다. 따라서, 본 실험에서 coupling 효과는 무시할 만 하다고 하겠다.

이 효과에 관련되어 투과흐름부에서의 진공도가 여기서는 중요한 인자가 될 수 있다. 유기용매가 막내로 sorption되고 확산되어 막 계면에서 투과부로 탈착될 시엔 공급부의 작은 유기용매의 농도와는 달리 고농도의 유기용질들이 투과부 막계면에 형성되어있다. 이로 인해 투과부의 boundary layer에 농도 구배가 생김으로써 확산이 일어나고 확산에 의한 대류현상도 일어나게 된다. 투과부의 흐름이 많다면, 즉 투과량이 크다면 이 대류에 의한 물질전달이 확산에 의한 물질전달보다 크므로 투과식에서 확산요소를 무시할만하게 되고, 바로 막계면의 용질농도가 투과되어 트랩에 응축된 투과용액의 농도와 같아지게 된다. 낮은 진공도의 경우 즉 투과부의 압력이 포화증기압까지 높아

지면 그 투과량은 이론적으로 0에 도달하게 된다. 이와 같이 투과량이 적을 때 확산에 의한 물질전달의 비중이 커지게 되므로 물질 상호간의 coupling effect는 커지게 된다. 하지만 20 mmHg 이하의 높은 진공도에서는 투과량이 커지고 대류현상으로 인한 물질전달 비중이 커지므로 해서 coupling effect는 무시할만 하다고 하겠다.

4.2. Resistance series model에 근거한 투과해석

전 절에서 확인한 것 처럼 coupling effect가 없다는 것을 간주하고 이번에는 막 두께에 따른 선택도와 organic flux의 변화를 알아보았다.

먼저 선택도가 막 두께에 따라 변화된다면 즉, 막 두께의 함수로 표현된다면 투과거동은 Fick's law를 따르지 않게 된다. 그렇게 되면 투과 해석을 하는데 용해-확산 모델을 사용할 수 없게 되므로 먼저 막 두께의 선택도에 대한 영향을 살펴보았다.

Homogeneous PDMS 막의 두께에 따른 MEK와 톨루엔의 선택도 변화를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보듯이 MEK의 선택도는 막의 두께에 따라 특별한 경향을 나타내지 않고 약 150 정도의 일정한 범위를 유지하고 있으며, 톨루엔의 경우도 약 800 정도의 일정한 선택도를 나타낸다. 따라서 막 두께의 선택도에 대한 영향이 없다고 간주할 수 있다.

Fig. 9와 Fig. 10은 공급액 농도에 따른 MEK와 톨루엔의 organic flux 변화를 다양한 막 두께에 대해서 나타낸 것이다. 막 두께에 무관하게 일정한 값을 보인 선택도와는 달리 organic flux는 막 두께에 반비례 관

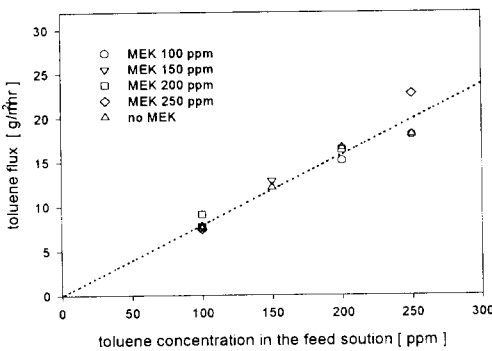


Fig. 6. Toluene flux in homogeneous PDMS membrane with various MEK concentration for the feed solution toluene/MEK / water mixture.

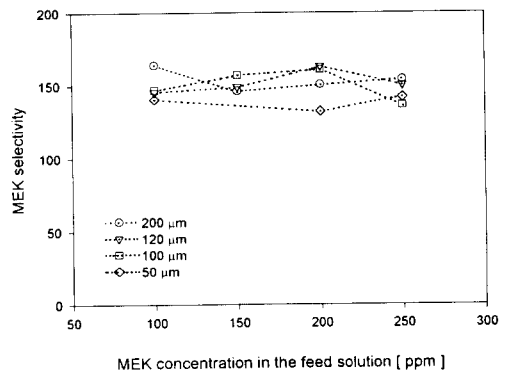


Fig. 7. MEK selectivity in homogeneous PDMS membrane with various membrane thickness for the MEK/water mixture.

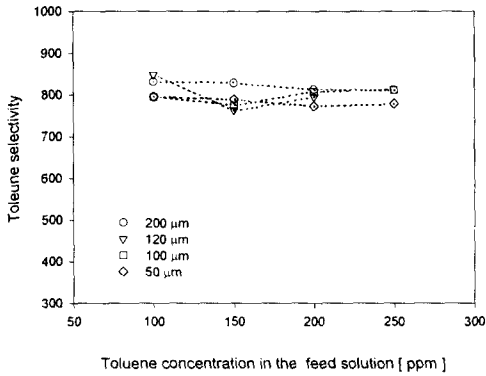


Fig. 8. Toluene selectivity in homogeneous PDMS membrane with various membrane thickness for the toluene/water mixture.

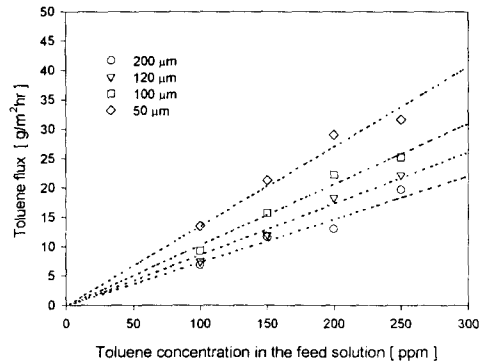


Fig. 10. Toluene flux in homogeneous PDMS membrane with various membrane thickness for the toluene/water mixture.

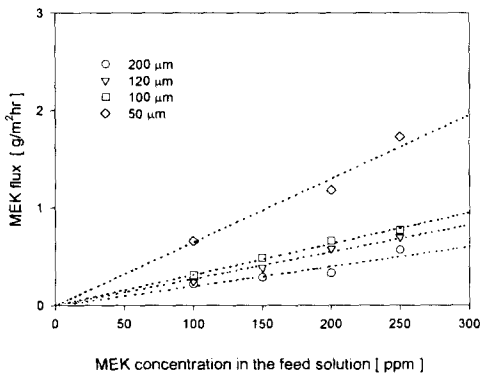


Fig. 9. MEK flux in homogeneous PDMS membrane with various membrane thickness for the MEK/water mixture.

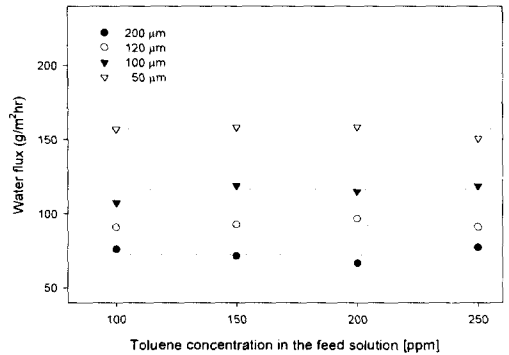


Fig. 11. Water flux in homogeneous PDMS membrane with various membrane thickness for the toluene/water mixture

계를 가짐을 알 수 있는데, 이는 막 두께 증가로 인한 저항층의 증가로 해석할 수 있다.

Downstream에서의 압력이 진공(10torr 이하)에 가깝게 되면 organic flux는 식 (7)에 의해 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$J_i = \frac{Q_i \phi_i^{sat} \gamma_i^\infty}{l} x_{ib} = K_i C_{ib} \quad (7)$$

이 식에 의하면, organic flux는 농도와 선형적인 관계를 가져야 하며 그 기울기는 총괄물질전달 계수, K_i 가 되는 것이다. 그림에서 보듯이 Fig. 9와 Fig. 10은 organic flux와 농도와의 선형관계를 잘 보여주고 있

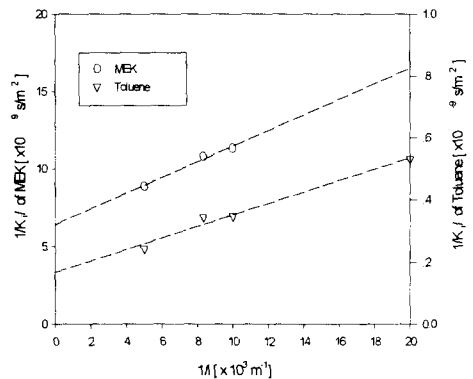


Fig. 12. $1/K_i l$ versus $1/l$ for homogeneous PDMS membrane.

으며 그 기울기로부터 구한 총괄물질전달계수와 같은 방법으로 Nijhuis와 Wenchang Ji가 구한 값을 비교하여 표 1에 나타내었다.

직선의 기울기로부터 구한 총괄 물질전달 계수를 이용하여 총괄 투과도(overall permeability, Q_i)를 구하여 보았다. 식 $K_i = Q_i H_i' / l$ 의 관계에서 성분의 Henry's law constant만 알면 각 막 두께에 따른 총괄 투과도를 구할 수 있다.

또, 식 $J_w = \frac{Q_w D_w^{sat}}{l}$ 에 의하면 물의 플럭스는 투과부의 진공도가 0에 가까게 되면 공급액의 농도에 관계없이 일정한 값이어야 한다. Fig. 11을 보면 공급액 농도에 대해서 물의 투과량이 일정하게 나옴을 알

수 있다. 따라서 물의 포화 증기압만 알면 물의 투과도(water permeability, Q_w^m)도 구할 수 있다. 계산한 투과도를 표 2에 나타내었다.

한편, 본 실험조건(공급액 유속 2.5 L/min)에서 PDMS 막 두께를 달리하여 organic flux를 측정할 결과로부터 공급액면 경계층에서의 물질전달계수, k_L 과 막의 intrinsic permeability, $Q_i^{m'}$ 를 구할 수 있다. 투과부에서의 압력이 0에 가까게 되면 투과부측 저항의 감소로 인하여 물질전달계수가 커지므로 식 (6)의 마지막 항은 무시할 수 있다.

결국, $\frac{1}{K_i} = \frac{1}{k_L} + \frac{l}{Q_i^{m'}}$ 또는, $\frac{1}{K_i l} = \frac{1}{k_L l} + \frac{1}{Q_i^{m'}}$ 와 같은 식이 얻어지며, 총괄물질전달계수 K_i 와 막 두께

Table 1. Overall mass transfer coefficient for PDMS membrane

Membrane thickness [μm]	Overall mass transfer coefficient, K_i (m/s)		
	MEK	toluene	
50	1.811×10^{-6}	3.763×10^{-5}	
100	8.828×10^{-7}	2.886×10^{-5}	8.2×10^{-5} (100 μm , Nijhuis et al.) [6]
120	7.706×10^{-7}	2.420×10^{-5}	3.01×10^{-5} (140 μm , Wenchang Ji et al.) [8]
200	5.638×10^{-7}	2.048×10^{-5}	

Table 2. Overall organic permeability, Q_i and water permeability, Q_w^m ($H_{\text{toluene}}=0.8183$ [kPa m³/mol, 20°C], $D_w^{sat}=17.64$ [mmHg, 20°C])

Membrane thickness [m]	Q_i [mol m/m ² kPa s]	Q_w^m [mol m/m ² kPa s]
	toluene	Water
5.0×10^{-5}	2.299×10^{-9}	4.454×10^{-4}
1.0×10^{-4}	3.527×10^{-9}	6.633×10^{-4}
1.2×10^{-4}	3.548×10^{-9}	6.265×10^{-4}
2.0×10^{-4}	5.006×10^{-9}	8.399×10^{-4}

Table 3. Intrinsic vapor permeability, $Q_i^{m'}$ and intrinsic liquid permeability, $Q_i^{m''}$ for homogeneous PDMS membrane

Intrinsic vapor permeability, $Q_i^{m'}$ [mol m/m ² kPa s]	Intrinsic liquid permeability, $Q_i^{m''}$ [m ² /s]	
	toluene	MEK
7.283×10^{-9}	1.56×10^{-10}	5.96×10^{-9}

(intrinsic vapor permeability, $Q_i^{m'}$ 는 $Q_i^{m''} = Q_i^{m'} H_i'$ 의 관계를 이용하여 구함)

의 곱의 역수 대 막 두께의 역수를 도식화하여 그 직선의 기울기와 절편 값으로부터 총괄물질전달계수와 intrinsic membrane permeability를 각각 구할 수 있다. 표 1에서 얻은 결과와 위의 식을 이용하여 Fig. 12에 도시하였으며, 그 결과로부터 intrinsic membrane permeability를 구하였다. 본 연구에 사용된 PDMS 막에 대한 MEK와 톨루엔의 투과도는 다음의 표 3과 같다.

4.3. 복합막구조에 따른 투과특성

투과증발공정에서 복합막의 경우 지지막 물질과 도포된 물질의 여러 조합에 따라 그 선택성이 아주 다양하게 변화되고 있다. 실제로 지지체와 도포막물질의 선택성이 서로 다른 즉 유기물선택성(organic selective), 물선택성(water selective)의 물질들로 결합하여 복합막을 제조하였을 때, 투과증발공정에서 다양한 선택적 특성을 나타내고 있다고 보고되고 있다[16, 18] 따라서 투과증발공정에서 높은 선택성을 가지면서도 낮은 투과도를 갖는 분리막 소재를 이에 적용할 경우 투과도를 향상시킬 수 있다.

Fig. 13에 선택성이 없는 부직포, 물선택성(water selective)을 가진 PSf UF막을 복합막 지지체로 사용하여 복합막을 제조, 투과증발실험을 한 결과, 공급액의 톨루엔농도에 따라 선택도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보면 부직포를 지지막으로 사용한 복합막에서 선택도는 800정도를 일정하게 유지하고 있으며 이 값은 homogeneous 막일 때와 거의 비슷한 값이다. 반면에 PSf재질의 UF막을 지지체로 사용한 복합막에서는 그 선택도가 250정도로서 homogeneous막일 때보다 많이 떨어지고 있다.

PSf재질의 UF막은 그 물질자체의 물선택성(water selective) 때문에 유기물선택성(organic selective)물질의 PDMS를 coating하였음에도 불구하고 지지체의 물선택성(water selective)이 복합막 전체의 막성능에서도 큰 영향을 주고 있다.

또한 Fig. 14에서 보면 선택도가 낮았던 PSf를 사용한 복합막에서 organic flux는 부직포일 때와 거의 같은 값을 보이고 있다. 이것은 부직포의 경우의 선택도는 PSf의 경우보다 3배 이상의 값을 나타내지만, 총투과플럭스에서 그 배수만큼 PSf의 경우가 크다는 것을 의미한다. 즉 용매인 물 성분이 많이 투과된다는 의미이므로 PSf재질의 UF막을 지지막으로 한 복합막의 성능은 투과플럭스와 선택도 모두 물선택성(water selective)을 가지고 있는 PSf 재질의 UF 지지막의 영향을 모두 받는다고 할 수 있다.

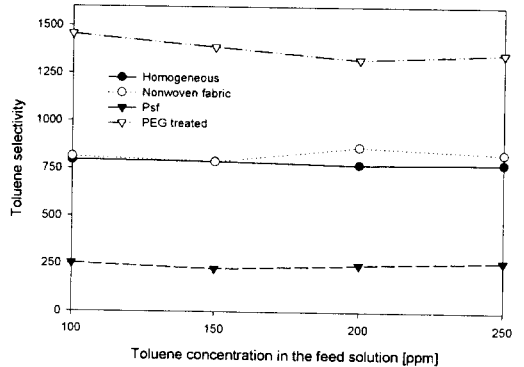


Fig. 13. Toluene selectivity for various membrane type according to toluene concentration for the toluene/water mixture.

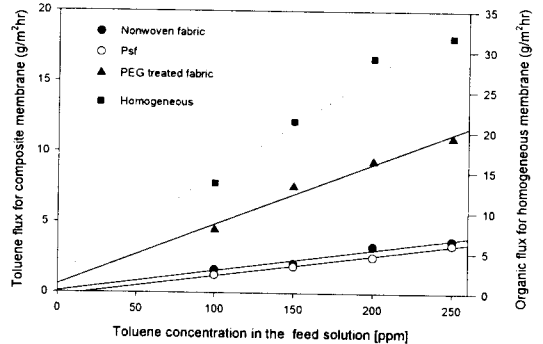


Fig. 14. Toluene organic flux with various membrane type according to toluene concentration for the toluene/water mixture.

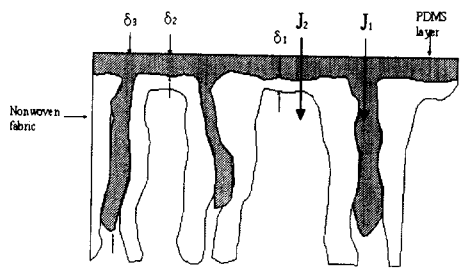


Fig. 15. Schematic drawing of the solution-diffusion permeation through composite membrane.

반면에 일반적으로 부직포는 다공성구조로 인해 그 자체가 막저항면에서 무시할 만큼 작은 값을 가지고 있음에도 불구하고 선택도와는 달리 organic flux는

50 μm 두께의 homogeneous 막에서의 약 1/3 정도의 값에 미치지 못하고 있다. Fig. 15에서 비교해 보면 부직포 위에 도포된 PDMS 층 두께 $\delta 2$ 는 50 μm 정도로 homogeneous 막일 때와 거의 같은 두께이지만 큰 다

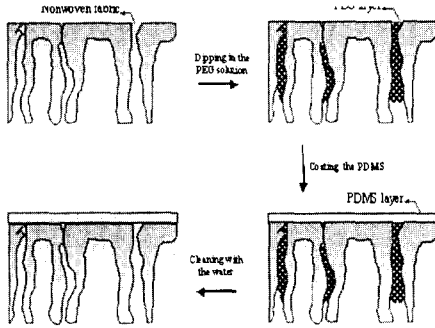
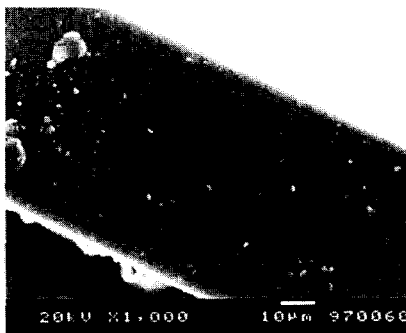


Fig. 16. The principle of composite membrane preparation with PEG treated nonwoven fabric.

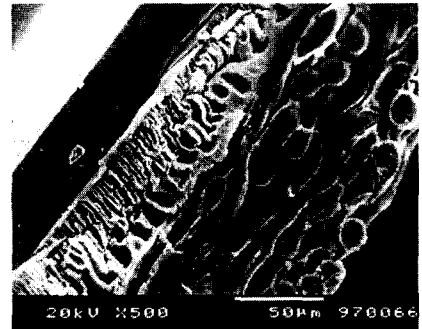
공성을 가진 지지천의 기공사이로 PDMS용액이 스며 들어 $\delta 3$ 의 두께가 매우 클 것이다. 따라서 이 두께 $\delta 3$ 이 전체적인 막저항을 증가시키므로 써 총투과량이 감소되었다고 사료된다. 이 경우에 있어선 선택성이 없고 작은 막저항을 가지고 있는 부직포는 복합막의 막성능에 영향을 주지 못하고 있다고 할 수 있다.

이러한 $\delta 3$ 두께에 의한 막저항을 줄이기 위해 새로 고안한 것이 PEG(polyethylene glycol)처리를 한 부직포 위에 PDMS를 입히는 방법이다. 부직포를 PEG수용액에 함침시켜 부직포의 큰 pore를 PEG로 메우고 이것을 건조한 후, 그 위에 PDMS용액을 coating하여 $\delta 3$ 층이 없는 막으로 만드는 것이다. PEG는 물에 잘 녹는 물질이므로 다시 물로 부직포의 잔여 PEG를 없앤 후 재건조, 최종의 복합막을 얻을 수 있다. Fig. 16에 PEG처리한 부직포를 이용한 복합막제조원리를 설명해 놓았다.

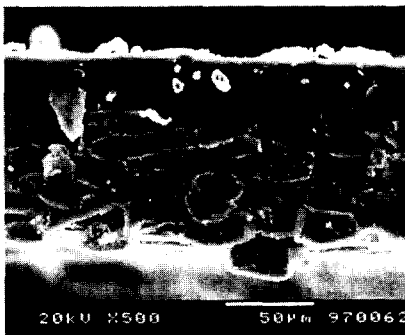
Fig. 14에서 보면 PEG처리 부직포의 경우 처리하지 않은 부직포의 경우보다 organic flux는 약 3배의



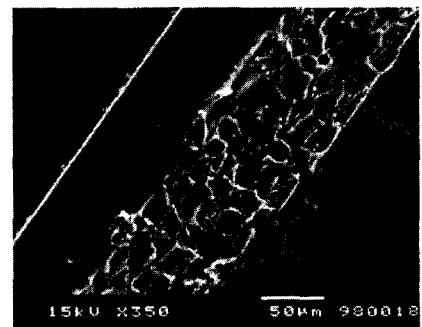
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 17. SEM photographs of the cross section of PDMS membrane with different sublayer (a) homogeneous (b) Psf (c) nonwoven fabric (d) PEG treated fabric.

향상을 보였다. 그러므로 PEG가 부직포의 큰 pore를 어느 정도는 막아서 $\delta 3$ 두께의 PDMS층의 생성을 억제하였으며 그에 따라서 막저항이 크게 줄어들었다는 것을 의미한다.

Fig. 17에 PDMS재질의 homogeneous막과 여러 가지 지지체를 사용한 PDMS복합막단면의 SEM사진을 실어놓았다. Fig. 17(a)에서 보면 homogeneous막의 단면에 결함(defect)이 없는 치밀한 막임을 알 수 있다. (b)에서 보면 Psf UF막을 지지체로 한 PDMS복합막을 보면 UF층과 PDMS층의 구별이 확실하고 아래층인 부직포층이 선명하게 보이고 있다. 반면에 부직포층위에 PDMS를 입힌 복합막의 단면 (C)에서는 PDMS가 부직포층에 침투하여 부직포층과 PDMS층의 경계가 보이지 않고 부직포층도 선명하지 못하게 PDMS용액으로 가리워지고 있다. 그러므로 PDMS층의 $\delta 3$ 두께에 의한 막저항이 커진다는 것이 확인되고 있다.

또한 PEG처리된 부직포에 PDMS층을 입힌 복합막의 단면 (d)에서는 부직포와 PDMS 층의 경계가 확실하다. 즉 PDMS의 부직포에 대한 침투가 (c)의 경우보다 현저히 감소했음을 알 수 있다. 그러나 부직포를 처리한 PEG용액의 경우 그 wt%가 15%에 지나지 않아서 부직포의 pore를 모두 메꾸지 못할 것이다. 즉 PDMS층이 어느정도는 부직포층에 침투하여 이것이 부직포와 PDMS가 분리되지 않고 접착할 수 있게 해주었다고 사료된다.

PEG처리 방법으로 인해 막성능의 개선을 가져왔다는 사실은 상당히 고무적인 것이라 할 수 있다. 뛰어난 organic flux를 가지고 있는 Homogeneous막으로서 그 기계적 물성이 약하여 공정의 scale up시 필수적인 막의 모듈화가 불가능하기 때문에 복합막형태의 막제조가 불가피하다. 그러나 본 실험에서도 알 수 있듯이 지지체의 특성이 복합막의 성능에 크게 영향을 미치므로 투과성능을 우수하게 할 수 있는 지지체의 선정이 복합막개발 중 주된 과제라고 할 수 있다. 아직까지는 Homogeneous막보다는 그 성능이 떨어지지만 그 연구가 기본단계이고 PEG자체가 다양한 분자량과 용해도가 높아 여러 농도의 실험조건을 가질 수 있어 다양한 성능의 복합막의 제조가 가능하다고 보여진다.

결론적으로 PEG처리된 부직포를 이용하여 복합막을 제조한 경우 지지체가 선택도와 투과량과 같은 복합막의 성능에 영향을 끼치는 것으로 나타났고, 세 가지 복합막의 투과성능평가에서는 선택도나 투과량 면에서 모두 PEG처리된 부직포의 경우가 가장 우수한 성능을 보였다. 또한 이 PEG처리된 부직포의 경우에

선 부직포자체의 경우의 복합막이 가지고 있는 $\delta 3$ 두께에 의한 막저항의 증가라는 단점을 없애주었으며, Psf 재질의 UF막의 지지체의 경우에 보여지는 선택도의 감소를 해소해주었다.

5. 결 론

Homogeneous PDMS 막과 부직포, Psf, PEG를 처리한 부직포를 이용한 복합막을 제조하여 그 투과특성을 살펴보고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 본 실험에서 사용한 homogeneous PDMS 막으로 MEK와 톨루엔의 혼합용액에 대해서 투과실험을 한 결과 한 성분의 존재가 다른 성분의 선택도에 영향을 주지 않으므로, coupling effect는 없었다.
- (2) $50\mu\text{m}$ 에서 $200\mu\text{m}$ 의 Homogeneous막을 제조하여 투과실험을 행한 결과, 막두께에 따른 선택도의 변화는 없었으며 이에 Solution - Diffusion model에 잘 부합되었다.
- (3) Resist-in-series model을 이용하여 PDMS 막의 intrinsic membrane permeability를 구하였으며 MEK에 대해서는 $1.56 \times 10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$ 톨루엔에 대해서는 $5.96 \times 10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었다.
- (4) 기능성과 실용성을 개선시키기 위한 복합막구조에 따른 막성능평가 결과 PEG처리부직포를 이용한 막이 부직포를 이용한 막보다 선택도와 organic flux면에서 각각 3배 이상의 향상을 보였으며 여러 복합막 중 가장 우수한 성능을 보였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단연구사업비(과제번호: 95-0502-05-01-3)에 의하여 연구되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

기 호 설 명

Alphabeticals

- C_i molar volume concentration of component i in the feed (mol/m^3)
- c_i molar volume concentration of component i in the permeate (mol/m^3)
- H_i Henry's law constant (kPa)
- H_i' Henry's law constant ($\text{kPa m}^3/\text{mol}$)

J_i	permeation flux of component i (mol/m ² s)
K_i	overall mass transfer coefficient (m/s)
k_L	liquid boundary layer mass transfer coefficient (m/s)
k_V	vapor phase boundary layer mass transfer coefficient (m/s)
p	downstream pressure (Pa)
p_i^{sat}	saturated vapor pressure of component i (Pa)
p_i^*	partial vapor pressure in equilibrium with feed concentration x_i (Pa)
Q_i	overall permeability (mol m/m ² kPa s)
Q_i^m	intrinsic vapor permeability of component i (mol m/m ² kPa s)
$Q_i^{m'}$	intrinsic liquid permeability of component i (mol m/m ² kPa s)
l	membrane thickness (m)
x	molar fraction of component i in the feed (mol/mol)
y	molar fraction of component i in the permeate (mol/mol)

Greek letters

α	separation factor
γ_i	activity coefficient
γ_i^∞	infinite dilution activity coefficient
μ_i	chemical potential of component i

Subscripts

*	membrane-fluid interface
b	bulk of the fluid
i	organic component
w	water

참 고 문 헌

- M. Mulder, Basic principles of membrane technology, Kluwer academic publishers (1991).
- J. Crank and G. S. Park, Diffusion in polymers, Academic press, London (1968).
- R. Y. M. Huang. Pervaporation membrane separation process, 1, Elsevier (1991).
- C. M. Bell, F. J. Gerner, and H. Strathman, *J. Membrane Sci.*, **36**, 315 (1988).
- J. P. Brun, C. Larchet, R. Merlet, and G. Bulvestre, "Sorption and pervaporation of dilute aqueous solutions of organic compounds through polymer membrane" *J. Membrane Sci.*, **23**, 257 (1985).
- H. H. Nijhuis, M. H. V. Mulder, and Smolders, *J. Membrane Sci.*, **61**, 99 (1991).
- B. Raghunath, and S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **65**, 147 (1992).
- Ji. Wenchang, K. Subhas, Sikdar, S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **93**, 1 (1994).
- R. W. Baker, E. L. Cussler, and W. Eykamp, Membrane separation system, Noyes data corporation (1991).
- W. S. W. Ho, and K. K. Sirkar, Membrane hand book, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- J. G. Wijmans and R. W. Baker, *J. Membrane Sci.*, **107**, 1 (1995).
- B. Baranowski, *J. Membrane Sci.*, **57** 119-159 (1991).
- A. M. Simon, Paul Doran, Russell Paterson, *J. Membrane Sci.*, **109** 231 (1996).
- W. Gudernatsch, Th. Menzel, and H. Strathman *J. Membrane Sci.*, **61**, 19 (1991).
- E. Drioli, S. Zhang and A. Basile, *J. Membrane Sci.*, **81**, 43 (1993).
- G. H. Koops, J. A. M. Nolten, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolder, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1639 (1994).
- M. H. V. Mulder, T. Franken, and C. A. Smolders, "Preferential sorption versus preferential permeability in pervaporation", *J. Membrane Sci.*, **22**, 155 (1985).
- J. Bai, A. E. Fouda, T. Matsuura, and Hazlett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 999 (1993).
- Robert, C. Reid, John, M. Prausnitz, Bruce, E. Poling, The properties of Gases & Liquids, 4th ed., McGraw-Hill, (1987).