

VOCs/N₂ 혼합물의 PDMS막을 통한 증기투과시 농도분극 현상이 투과거동에 미치는 영향

이 상 학 · 엄 충 균[†] · 송 해 영* · 이 정 민

한국화학연구원 화학공정연구센터, *충남대학교 고분자공학과
(2001년 2월 8일 접수, 2001년 3월 28일 채택)

Influence of Concentration Polarization Phenomenon on the Vapor Permeation Behavior of VOCs/N₂ Mixture Through PDMS Membrane

S. H. Lee, C. K. Yeom[†], H. Y. Song*, and J. M. Lee

Chemical Process and Engineering Center, Applied and Engineering Chemistry Division, Korea Research
Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107, Yusong, Taejeon 305-606, Korea

[†]Department of Polymer Science and Engineering, Chung-Nam National University, Yusong, Taejeon 305-764, Korea

(Received February 8, 2001. Accepted March 28, 2001)

요 약 : 증기투과를 이용한 휘발성유기물(volatile organic compounds, VOCs)/N₂ 혼합물의 분리에서 농도분극현상이 투과거동에 미치는 영향을 연구하였다. 막 재료는 VOCs와 친화력이 큰 poly(dimethylsiloxane)(PDMS)막을 사용하였으며, VOCs는 염소화탄화수소류 중에 탄소수와 치환된 염소수를 고려하여 CH₂Cl₂, CHCl₃, C₂H₄Cl₂, C₂H₅Cl₃를 사용하였다. Feed의 유속, 투과온도, VOCs의 농도 등의 변화에 따른 투과거동의 변화를 관찰하였다. 유속이 감소함에 따라 막의 투과분리성능의 감소가 관찰되었으며, 응축성이 큰 VOCs일수록, VOCs의 농도가 높을수록 또는 투과 온도가 낮을수록 감소 폭이 큰 경향을 보였다. 이와 같은 투과거동의 변화는 농도분극현상에 의한 것으로, 유속이 감소함에 따라 경계층 내의 물질전달계수가 감소하여 농도분극현상이 증가하기 때문에 나타나는 투과거동의 변화로 해석하였다. 결과적으로 VOCs/기체 혼합물의 증기투과를 통한 분리 시 농도분극현상이 크지 않을 것이라는 일반적인 생각과는 달리 고무상 막을 통한 증기투과에서는 농도분극현상에 의한 막 성능의 감소가 크게 나타났다.

Abstract : Influence of concentration polarization has been investigated on the vapor permeation of VOCs/N₂ mixture. Poly(dimethylsiloxane)(PDMS) membrane which had a good affinity toward VOCs was employed in this study. The chlorinated hydrocarbons which were part of homologous series of chloromethane and chloroethane were used as organic vapor. The vapor permeation experiments were carried out at various VOCs feed concentrations, operating temperatures and feed flow rates. With decreasing feed flow rate, the membrane performance, that is, permeation rate and selectivity were reduced in the permeation of VOCs/N₂ mixture. Especially the reducing of the membrane performance was found to be more significant when the condensibility of VOC was greater, VOC content in the feed mixture was higher or operating temperature was lower. These observations were discussed in terms of the influence of concentration polarization on the permeation of VOCs/N₂ mixture through the PDMS membrane.

1. 서론

산업이 발전하면서 여러 공업분야에서 각종 유기용제 및 휘발성유기물(Volatile Organic compounds, 이하 VOCs)의 사용이 점차적으로 늘어나고 있는 실정이다. 그러나 이와 같은 VOCs는 사용 후 질소 혹은 공기로 희석된 상태로 대부분 대기 중으로 방출되고 있으며, 이는 지구 환경에 악영향을 끼칠 뿐 아니라 경제적으로 막대한 손실이 아닐 수 없다. 따라서 최근 환경 문제와 결부되어 이와 같은 VOCs를 대기 중으로부터 분리/회수하거나 또는 대기 중으로의 방출을 원천적으로 막는 기술들이 여러 분야에서 광범위하게 연구되어지고 있다[1]. 막분리 공정에 의한 VOCs의 대기 중으로부터 분리 및 회수는 막분리 공정이 가지고 있는 여러 가지 장점에 의해 기존의 공정을 대체할 수 있는 잠재력을 가지고 있어 최근 이 분야에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[2-5]. 그러나 막분리 공정에 의한 VOCs/기체 분리공정에 대한 연구는 연구역사가 10년 내외로 비교적 짧아 실험적으로 충분한 데이터를 가지지 못해 아직 공업적으로 이용되는 경우가 많지 않은 것이 현실이다.

따라서 본 연구에서는 증기투과에서 가장 널리 사용되는 PDMS막을 사용하여 VOCs/기체 혼합물의 증기투과 분리 시, 투과물의 투과거동에 대한 기본적인 데이터를 얻어 실제 공정에 응용하는 것을 그 연구의 목적으로 하였다. 즉 공정조건의 변화에 따른 투과거동의 변화를 관찰하고, 이러한 투과거동 변화의 원인을 찾아 최적의 공정조건에 대한 정보를 얻고자 하였다. 투과거동의 변화는 여러 원인에 의해 가능하나, 특히 본 연구에서는 농도분극현상이 투과거동에 미치는 영향에 대하여 관찰하였다. 일반적으로 기체분리나 그 연장선상에 있는 증기투과는 농도분극현상에 의한 막 성능의 저하가 크지 않다고 알려져 왔다. 그러나 VOCs와 친화력이 큰 고무상 막을 통한 VOCs/기체 혼합물의 분리에서는 농도분극현상이 투과거동에 큰 영향을 미칠 수 있다. 농도분극현상은 막 분리를 통한 혼합물의 고효율 분리 시 필연적으로 나타나는 현상으로 막 성능 저하의 원인으로 작용하기 때문에, 막을 통한 VOCs/기체 혼합물 분리의 공업화 및 상용화를 위해서는 농도분극현상에 대한 정량적 연구가 필요하다.

2. 이론

일반적으로 막을 이용한 기체분리나 VOCs/기체 혼

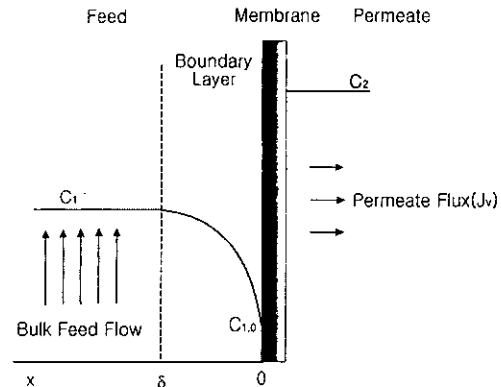


Fig. 1. A schematic presentation of concentration polarization phenomenon on the feed side of the membrane based on the film model.

합물의 분리에서는 농도분극현상에 의한 막 성능의 저하가 MF, UF, RO, 투과증발 공정 등과 같은 액체 투과보다 상대적으로 작은 것으로 알려져 있다. 이것은 기체혼합물이나 VOCs/기체 혼합물이 액체혼합물보다 점도가 낮아 상대적으로 경계층 내에서의 물질 전달이 쉽게 일어나기 때문이다. 그러나 VOCs/기체 혼합물의 증기투과 분리 시 다음과 같은 세 가지 조건에 부합될 경우 농도분극현상이 투과거동에 중요한 영향을 미칠 가능성이 있다.

- (a) 증기상의 VOC의 점도가 클 경우
- (b) 막 재료와 VOC간의 친화력이 커서 선택도가 매우 클 경우
- (c) VOC의 막에 대한 가소화 작용이 커서 투과속도가 클 경우

증기투과에 있어서 위의 세 가지 요소와 농도분극현상과의 상관관계는 농도분극탄성율(concentration polarization modulus, CPM)을 통하여 나타낼 수 있다. Fig. 1은 feed 쪽 막 표면에서 발생하는 농도분극현상을 film model을 사용하여 도식적으로 나타낸 것이다. 여기서 C₁은 bulk feed에서의 VOC 농도이며, C_{1,0}는 농도분극의 결과로 감소된 막 표면 인접부의 feed측 VOC 농도이고, C₂는 permeate에서의 VOC 농도이다. 농도분극의 정도를 나타내는 CPM은 C_{1,0}/C₁로 정의하며, 다음과 같이 나타낼 수 있다[6].

$$\frac{C_{1,0}}{C_1} = \frac{\exp(J_v/k)}{1 + E[\exp(J_v/k) - 1]} \quad (1)$$

여기서 k는 feed측 막 표면에서 형성되는 경계층

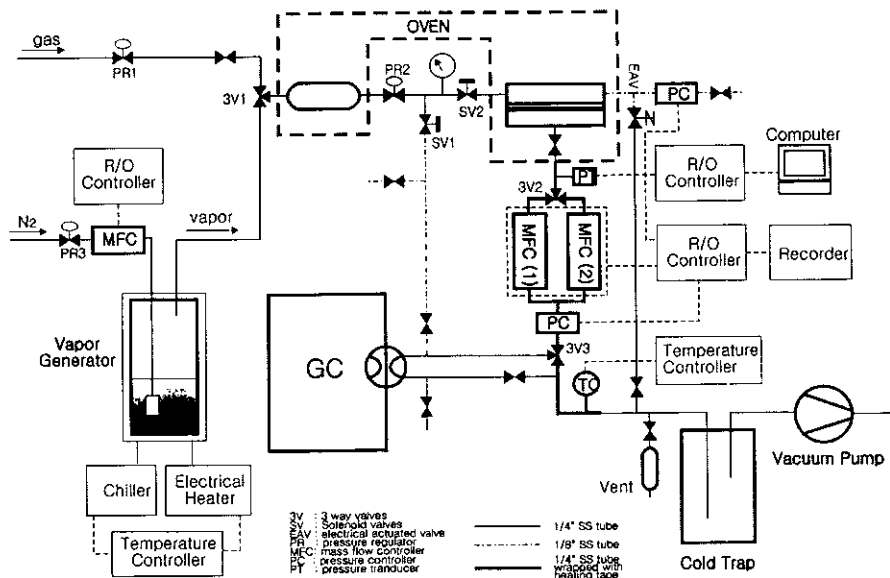


Fig. 2. A schematic representation of vapor permeation test apparatus.

내의 물질전달계수이며 E는 농축인자(Enrichment factor)로 $C_2/C_{1,0}$ 로 정의된다. 식(1)로부터 농도분극현상은 투과속도(J_v), 경계층 내의 물질전달계수(k), 그리고 선택도(E)에 의해 결정됨을 알 수 있는데, 투과속도가 클수록, 물질전달계수가 작을수록, 선택도가 클수록 농도분극현상이 현저하게 나타난다.

농도분극현상에 의해 feed쪽에 발생하는 경계층 내의 물질전달계수 k 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = \frac{D}{\delta} = k_0 u^n \quad (2)$$

여기서 D 는 경계층 내의 확산계수, δ 는 경계층의 두께, u 는 feed의 유속을 나타내며, k_0 와 n 는 각각 상수이다. 식(2)에서 보듯 확산계수와 feed의 유속이 증가할수록 경계층 내의 물질전달계수가 커지게 된다. 확산계수는 feed 혼합물의 점도와 밀접한 관련이 있기 때문에 액체보다는 증기, 증기보다는 기체가 크고, 같은 기체일 경우라도 점도가 낮을수록 더 커지게 된다. 따라서 기체분리보다는 액체분리가 농도분극현상의 영향을 더 크게 받게 되며, 증기상태에서 분리가 일어나는 VOCs/기체 혼합물의 분리가 순수기체 분리보다 농도분극현상의 영향을 더 크게 받게 된다. 또한 경계층 내의 물질전달계수는 feed의 유속이 증가하면 커지게 된다. 즉, feed의 유속이 증가할수록 경계층 내의 물질전달이 원활하게 이루어지고 그에 따라 경계층의 두께가 감소하여 농도분극 현상의 영향이 감

소하게 되는 것이다.

3. 실험

3.1. 시료 및 시약

막 재료는 Poly(dimethylsiloxane)(PDMS)(GE655, General Electric)을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 PDMS는 두 성분(Part A: 말단기에 vinyl기를 가진 PDMS 올리고머, Part B: active hydrogen을 가지고 있는 PDMS 올리고머 + Pt 촉매)으로 이루어져 있으며 이들을 혼합하여 제막하였다. VOCs는 dichloromethane, chloroform, 1,2-dichloroethane(이상 Junsei), 1,1,2-trichloroethane(Aldrich)을 사용하였으며, 1급 시약으로 더 이상의 정제 없이 사용하였다.

3.2. 제 막

막을 제조하기 위해서 PDMS의 두 성분을 9:1의 비로 n-hexane에 10 vol.%로 녹인 뒤 수평이 맞추어진 유리 petridish에 부어 약 5시간 동안 후드 안에서 건조하여 용매를 날려보낸 후에 150°C에서 1시간 동안 가교반응을 시켰다. 이렇게 제조된 막의 두께는 약 158~163 μm 정도였다.

3.3. 증기투과 실험

Fig. 2는 사용한 증기투과 장치를 나타낸 것이다. 본 장치는 Mass Flow Meter (MFM, Brooks)와 Gas

Chromatograph (Hewlett Packard Series II)를 장착하여 on-line으로 투과속도와 선택도를 동시에 측정할 수 있으며, 비교적 빠른 시간에 정확하게 이들을 측정할 수 있는 것이 특징이다. 그림에서 보듯 투과 장치는 크게 VOCs 증기 발생부, 투과셀부, 데이터 수집 및 분석부의 세 부분으로 나눌 수 있다. 증기 발생부는 장시간 동안 일정한 VOCs 농도를 유지하도록 설계되었으며, 투과셀부는 오븐 내에 장착해 다양한 온도에서 실험이 가능하도록 설계하였다. 데이터 수집 및 분석은 컴퓨터를 통하여 실시간으로 투과속도에 대한 정보를 얻어 이를 통하여 직접 투과도와 확산계수를 얻을 수 있다. 실험 장치에 대한 자세한 사항은 이미 다른 논문에서 발표한 바 있다[7-9]. 증기투과 실험은 dichloromethane, chloroform, 1,2-dichloroethane, 1,1,2-trichloroethane 사용하여 실시하였으며, 0.3~1.5 vol.%의 농도범위, 35~65℃의 온도 범위에서 실시하였다. 투과압력은 feed쪽은 1.5 bar를 유지하였으며 permeate쪽은 5 mbar 이하가 되도록 유지하였다. Feed쪽의 유속은 유속증가에 따라 더 이상의 투과속도 증가가 이루어지지 않는 유속을 최고 유속으로 설정하여 0~600 cc/min의 유속범위에서 실시하였다. 선택도 α 는 다음의 식에 의하여 구하였다.

$$\alpha = \frac{C'_v / C'_n}{C_v / C_n} \quad (3)$$

여기서 C'_v 와 C'_n 는 각각 permeate쪽의 증기와 질소의 농도를, C_v 와 C_n 은 feed쪽의 증기와 질소의 농도를 각각 나타낸다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 고무상 막에서 투과성분의 물리적 성질이 투과거동에 미치는 영향

PDMS 막과 같은 비다공성 막을 이용한 증기투과에서 투과성분은 용해-확산기구에 의해 투과가 이루어진다. 이때 투과계수는 투과성분이 막에 용해되는 정도인 용해계수와 용해된 투과성분이 막을 통해 이동하는 정도인 확산계수의 곱으로 나타낼 수 있다. 만약 투과 혼합물이 이성분계이고 이들이 서로 독립적으로 투과가 이루어진다면, 즉 한 성분의 투과가 다른 성분의 투과에 영향을 미치지 않는다면, 막의 두 성분 에 대한 선택도 α 는 두 성분의 투과계수의 비로써 식(4)처럼 나타낼 수 있다.

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2} = \left[\frac{D_1}{D_2} \right] \left[\frac{S_1}{S_2} \right] \quad (4)$$

여기서 D와 S는 막내에서 각 투과성분의 확산계수와 용해계수를 각각 나타내며, 아래첨자 1과 2는 증기투과에서는 VOC와 기체를 각각 의미한다. $[D_1/D_2]$, $[S_1/S_2]$ 는 각각 확산선택도(diffusivity selectivity)와 용해선택도(solubility selectivity)이다. 일반적으로 고분자 막 내에서 확산계수는 투과물의 크기의 함수로 특징지을 수 있는데, 투과물의 분자크기가 커질수록 확산계수는 감소한다. 이는 투과물의 분자크기가 커질수록 막을 이루는 고분자와의 상호작용이 커져 투과 저항이 증가하기 때문이다. 반면에 용해계수는 투과물의 응축성과 밀접한 관련이 있다. 투과물의 응축성이 증가할수록 일반적으로 용해계수가 증가하는데, 응축성은 분자크기가 클수록 증가한다. 따라서 분자크기가 증가할수록 확산계수와 용해계수는 투과계수에 서로 상반되는 영향을 미치게 된다.

일반적으로 고무상 막을 통한 증기투과에서 순수기체와 VOCs간의 분자 크기의 차이에 의한 확산계수의 차이보다는 용해계수의 차이가 투과분리에 좀더 현저한 영향을 미치게 된다. 즉, VOC에 대한 확산선택도의 감소보다는 용해선택도의 증가가 훨씬 커서, 고무상 막을 통한 증기투과에서는 순수기체보다는 VOCs가 선택적으로 투과하게 된다. Fig. 3에 본 연구에서 사용한 VOCs의 농도에 따른 투과계수와 선택도를 나타내었다. 그림에서 보듯 VOCs의 농도가 증가할수록 VOCs/N₂ 혼합물의 투과계수가 현저하게 증가하며 이들 모두 순수질소의 투과계수보다 높은 것을 볼 수 있다. 투과계수는 용해계수와 확산계수의 곱으로 나타낼 수 있기 때문에 이와 같은 투과계수의 변화는 확산계수와 용해계수의 농도에 따른 변화로 설명할 수 있다. Fig. 4에 용해계수와 확산계수의 농도에 따른 변화를 나타내었다. 그림에서 보듯 용해계수는 feed의 VOCs농도가 증가할수록 급격하게 증가한다. 이는 feed의 VOCs농도가 증가할수록 막 내부로 용해되는 VOCs의 양이 증가한다는 것을 의미한다. 반면에 확산계수는 농도에 따라 미세하게 감소하며 순수질소의 확산계수보다 작은 값을 보였다. 이러한 확산계수의 감소는 분자크기가 큰 VOCs가 막 내부에 많이 존재할수록 투과저항이 증가하기 때문이다. 따라서 Fig. 3에서와 같은 투과계수의 증가는 용해계수의 증가에 기인한 것이라고 볼 수 있다.

또한 fig. 3에서 농도에 따른 투과계수의 증가폭 및 선택도가 분자크기가 클수록 증가하는 것을 볼 수 있

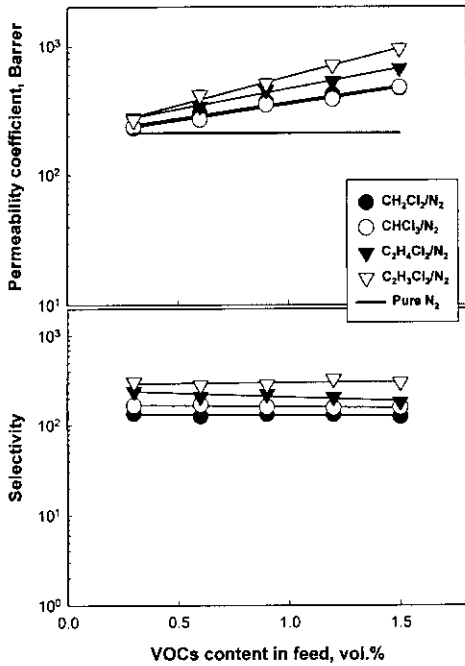


Fig. 3. Permeability coefficient and selectivity of various feed VOCs/N₂ mixture with VOCs content in feed at 45°C.

다. 일반적으로 막에 대한 VOCs의 용해계수는 응축도와 밀접한 관련이 있고, 응축도는 분자크기가 증가할수록 증가한다. 따라서 같은 VOCs라도 분자크기 클수록 즉, 응축성이 클수록 막에 대한 용해계수가 더 커지게 되며, 이러한 차이는 fig. 4에서 보듯 feed의 VOCs농도가 증가할수록 커진다. 용해계수의 증가는 투과계수 증가의 직접적인 원인이 되므로, 분자크기가 증가할수록 즉 응축성이 증가할수록 투과계수는 증가하는 것이다. VOCs의 응축성 증가에 따른 용해계수의 증가는 선택도의 증가에도 영향을 미친다. Fig. 5에 본 연구에서 사용한 VOCs의 선택도와 응축도의 척도가 되는 비등점과의 관계를 나타내었다. 응축도가 증가할수록 선택도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 응축도의 증가에 따른 선택도의 증가는 확산선택도의 감소보다는 용해선택도의 증가가 투과분리에 지배적으로 작용한다는 것을 의미한다.

결론적으로 PDMS막을 사용한 염소화탄화수소/N₂ 혼합물의 증기투과 분리는 용해계수가 확산계수보다 전체적인 투과분리에 현저한 영향을 미치게 됨을 알 수 있다. 따라서 이와 같은 고무상 막을 통한 증기투과를 용해 선택적 공정(sorption-selective process)으로 특성 지을 수 있다.

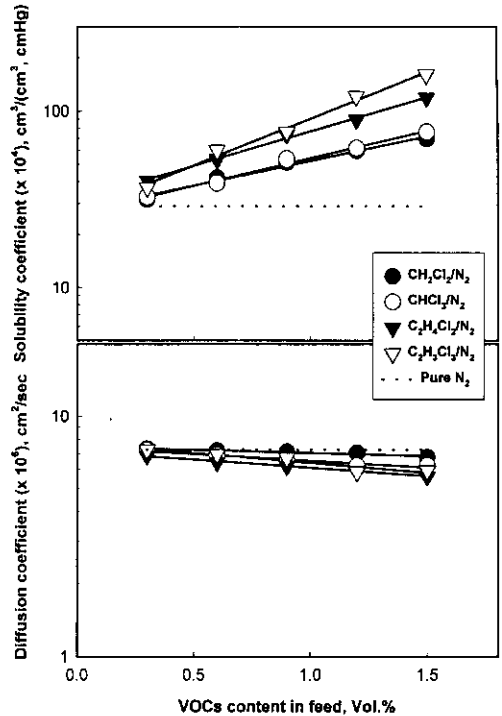


Fig. 4. Solubility coefficient and diffusion coefficient of various feed VOCs/N₂ mixture with VOCs content in feed at 45°C.

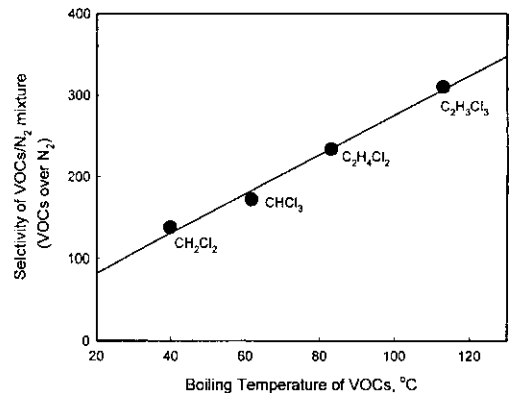


Fig. 5. Selectivity with VOCs boiling temperature in the permeation of VOCs/N₂ mixture. Operating temperature : 45°C, VOCs content in feed : 0.9 vol.%

4.2. 유속에 따른 투과거동의 변화

Fig. 6에 feed 혼합물의 유속 변화에 따른 투과계수와 용해계수를 나타내었다. Feed의 유속이 매우 낮

을 경우 VOCs/N₂ 혼합물의 투과계수가 질소의 투과계수에 근접한 값을 보인다. Fig. 3에서 투과계수는 feed의 VOCs 농도가 감소할수록 순수질소의 투과계수에 가까워지는 것을 볼 수 있다. 따라서 feed의 흐름이 작을 경우에 VOCs/N₂ 혼합물의 투과계수가 질소의 투과계수에 접근한다는 것은 feed쪽 막 표면 인접부의 VOCs 농도가 매우 낮다는 것을 의미한다. 즉, feed쪽 막 표면 인접부에 경계층이 발생하고, 이 경계층 내에서 막 표면에 가까워질수록 VOCs의 농도가 급격하게 감소하는 농도분극현상의 발생이 투과계수 감소의 원인이라고 볼 수 있다. 투과가 개시되면 막과 친화력이 좋은 VOCs가 빠르게 막 내부로 용해되고 그에 따라 경계층 내의 VOCs 농도는 급격하게 감소하게 된다. 경계층 내의 VOCs 농도는 feed로부터 막 쪽으로의 VOCs의 이동속도에 의해 결정되는데, VOCs의 이동속도는 식(2)에 표시된 바와 같이 확산계수와 경계층 두께에 의해 결정된다. 경계층 내에서의 물질이동은 오직 확산에 의해 이루어지며 이에 따른 확산계수는 경계층내 유체의 점도에 의해 주로 영향을 받으며 또한 경계층의 두께는 Feed 유속의 함수로서 유속이 클수록 난류가 발생하여 경계층 두께가 작아진다. VOCs의 경우 비교적 분자크기가 크기 때문에 상대적으로 점도가 높아 확산속도는 느린 반면에 막과 친화력이 좋아 용해속도는 빠르다. 따라서 feed의 흐름이 작을 경우 막 표면에 가까워질수록 VOCs 농도는 급격하게 감소하게 되고, 그에 따라 용해계수가 감소하게 된다. 반면에 Fig. 4에서 보듯이 feed의 VOCs 농도에 따른 확산계수의 변화는 거의 미미하다. 결과적으로 농도분극현상에 의해 용해계수는 크게 감소하는 반면 확산계수의 증가는 미미해 투과계수가 순수질소의 투과계수에 근접하게 된다. 그러나 feed 유속이 증가함에 따라 경계층 두께가 작아져서 식(2)에서 표시된 바와 같이 경계층에서의 물질 전달 계수가 증가되어 경계층을 통한 VOCs 이동속도가 증가하게 되고 그에 따라 경계층 내의 농도분극이 감소한다. 경계층 내의 VOCs의 농도분극이 감소하면 막 내부로 용해되는 VOCs의 양이 증가하게 돼 전체적인 투과계수가 증가하게 된다. 즉, 농도분극현상에 의한 막 성능의 감소가 줄어드는 것이다. Fig. 6에서 유속의 증가에 따라 투과계수와 용해계수가 점차적으로 증가하며, 그 증가폭은 분자크기가 큰 화합물일수록 큰 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 5에서 나타나듯이 VOCs의 용해성이 클수록 투과선택성이 증가하여 feed쪽 막 표면 인접부에서의 농도분극현상이 증가하고, 이에 따라 feed 유속에 따른 투과계수 및 용해

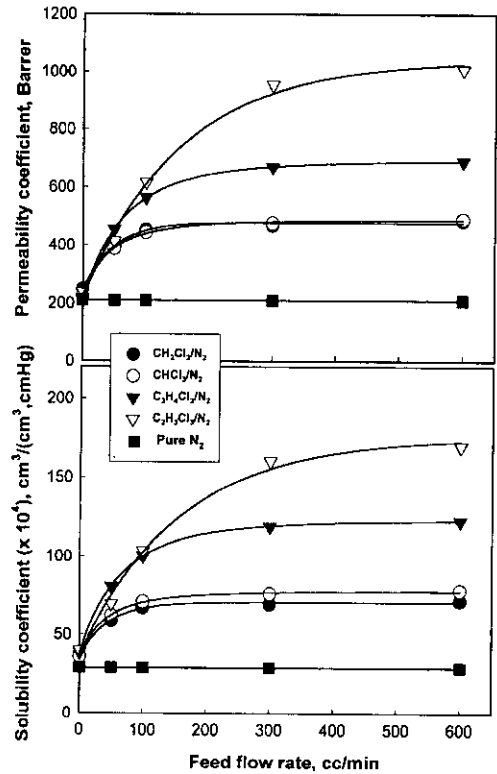


Fig. 6. Permeability coefficient and Solubility coefficient of various VOCs/N₂ mixture with feed flow rate. Operating temperature: 45°C. VOCs content in feed: 1.5 vol.%.

계수의 변화폭이 더 커지기 때문이다.

유속의 증가에 따른 투과속도(permeation rate)의 증가는 각 성분인 VOCs와 질소의 투과속도 변화의 합으로 나타낼 수 있다. 일반적으로 유리상 막의 경우 VOCs/기체의 2성분 혼합물에서 VOCs의 투과는 기체의 투과에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다[10]. 그러나 PDMS와 같은 고무상 막은 여러 가지 면에서 유리상 막과는 다른 경향을 보인다. 고무상 막의 경우 VOCs에 대한 용해도가 상대적으로 크다. 따라서 다량의 VOCs가 막 내로 용해될 수 있으며, 이러한 VOCs의 용해는 막을 팽윤시키는 원인이 된다. 막의 팽윤은 막을 이루는 고분자 사슬의 유동성을 증가시켜 VOCs와 질소의 투과를 가속시킬 수 있다. 반면에 막 내의 VOCs의 용해도 증가는 상대적으로 막 내부에서 질소 성분을 희석시켜 질소의 투과를 감소시키는 blocking 효과가 존재한다[11]. Fig. 7에 VOCs와 질소 각 성분의 유속에 따른 투과계수를 나

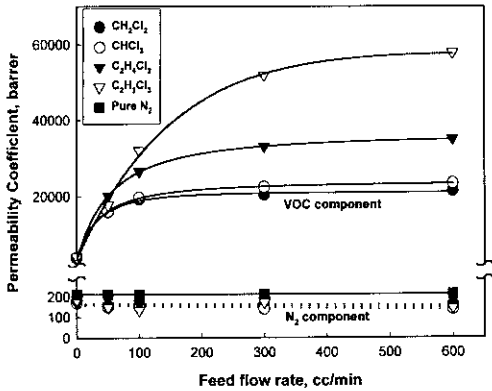


Fig. 7. Permeability of individual component in the permeation of various VOCs/N₂ mixture with feed flow rate. Operating temperature : 45°C, VOCs content in feed : 1.5 vol.%, (—)VOCs, (---) N₂

타났었다. VOCs 성분의 투과계수는 유속의 증가에 따라 크게 증가하는 것을 볼 수 있는 반면에, 질소 성분의 투과계수는 유속의 증가에 따라 거의 일정하거나 오히려 미세하게 감소하며, 순수질소의 투과계수보다 낮은 값을 보였다. VOCs 성분의 경우 유속이 증가하면 농도분극현상의 감소로 용해계수가 증가하여 투과계수가 증가한다. 반면 질소의 경우 가소화 효과보다는 blocking 효과가 투과에 좀더 우세하게 작용한다고 볼 수 있다. 따라서 유속의 증가에 따른 전체적인 투과계수의 증가는 VOCs 성분의 투과계수 증가에 기인한다고 볼 수 있다. 이와 같이 유속의 증가에 따라 VOCs 성분의 투과는 증가하고 질소 성분의 투과는 감소하는 현상은 VOCs에 대한 높은 선택도를 보이는 원인이 된다. Fig. 8에 각 혼합물의 유속에 따른 투과에서 VOCs의 선택도 변화를 나타내었다. 유속이 증가할수록 선택도가 급격하게 증가하며 유속이 높은 영역에서 131~400 사이의 매우 높은 값을 보이는 것을 알 수 있다. 또한 선택도의 증가폭이 VOCs의 분자크기에 따라 급격하게 커진다. 유속의 증가에 따른 VOCs의 용해계수 증가는 분자크기가 클수록 그 증가폭이 증가하는 반면 질소의 투과는 VOCs의 용해계수 증가에 따라 오히려 미세하게 감소하기 때문에 VOCs에 대한 선택도는 유속의 증가에 따라 급격하게 증가하는 것이다. 즉, 결론적으로 VOCs의 분자크기가 클수록 높은 용해선택성 때문에 feed쪽 막 표면 인접부에서 VOCs의 농도분극이 심하게 일어남을 알 수 있다.

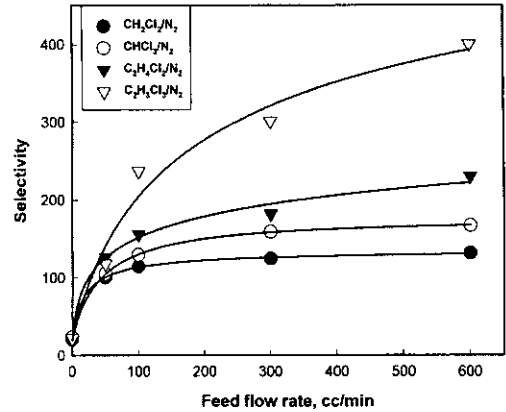


Fig. 8. Selectivity of various VOCs/N₂ mixture with feed flow rate. Operating temperature : 45°C, VOCs content in feed : 1.5 vol.%, (—)VOCs, (---) N₂

4.3. 투과온도의 변화가 투과거동에 미치는 영향

일반적으로 분리막을 통해 VOCs/N₂ 혼합물을 분리할 경우 투과온도가 증가하면 투과계수와 선택도는 감소한다. 투과온도가 증가하면 feed에서 VOCs 성분의 activity가 감소하여 용해계수가 감소하게 된다. 따라서 용해계수가 확산계수보다 투과에 우선적인 인자로 작용하는 고부상 막을 통한 증기투과에서는 투과온도의 증가에 따라 VOCs의 투과계수는 감소하게 된다. 반면 비응축성인 질소는 온도증가에 따라 확산계수 및 용해계수가 증가하여 전체적인 투과계수는 온도가 증가할수록 증가하게 된다[11]. Fig. 9에 C₂H₃Cl₃/N₂ 혼합물의 온도에 대한 투과계수와 용해계수의 변화를 나타내었다. 그림에서 보듯 투과온도의 범위는 35~65°C이다. Fig. 9에서 유속의 증가에 따라 온도에 따른 투과계수 크기가 완전히 역전되는 것을 볼 수 있다. 즉 낮은 유속에서는 온도가 높을수록, 높은 유속에서는 온도가 낮을수록 투과계수가 증가하며, feed의 흐름이 매우 낮은 경우 순수질소의 투과계수와 근접한 값을 보였다. 유속이 증가함에 따라 이와 같이 VOCs/N₂ 혼합물의 온도에 따른 투과거동이 완전히 역전되는 것은 농도분극현상 때문이다. 앞 절에서 설명했듯 유속이 감소하면 feed쪽 막 인접부의 VOCs의 농도가 농도분극현상에 의해 급격히 감소하며 질소성분이 농축되게 된다. 따라서 투과계수는 순수질소의 투과계수에 접근하게 되며 온도에 따른 투과거동이 순수질소의 투과거동과 유사하게 된다. 즉, 투과온도가 증가할수록 투과계수가 증가하는 것이다. 이러한 투과거동에 대한 또 다른 이유는 온도가 낮을수록 경계층에서의 VOCs/N₂ 혼합물의 점도가 커지

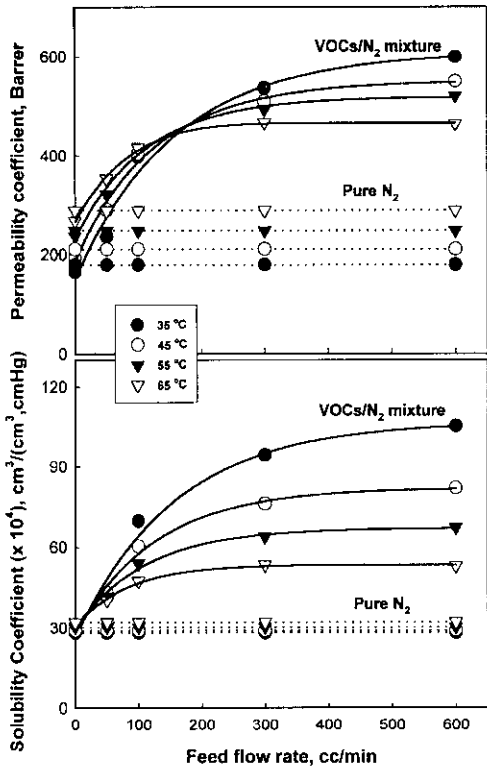


Fig. 9. Permeability coefficient and solubility coefficient with operating temperature and feed flow rate. Feed mixture : C₂H₃Cl₃/N₂, VOCs content in feed : 0.9 vol.%, (—)VOCs/N₂ mixture, (···) pure N₂

거나 확산계수가 낮아진다는 것을 들 수 있다. 경계층에서의 VOCs/N₂ 혼합물의 점도가 커지거나 확산계수가 낮아질수록 물질전달계수가 작아지므로 농도분극현상이 더욱 심해지게 된다. 따라서 feed 유속이 낮은 영역에서 투과온도가 낮아질수록 경계층 내에서의 VOCs의 농도감소, 용해계수 감소, 투과계수 감소가 더욱 심하게 나타난다. 그러나 유속이 증가하여 경계층 내의 물질전달이 증가하면 농도분극현상이 점차적으로 감소하게 되어 막 성능은 원래의 성능으로 회복하게 된다. 이때 막의 대한 VOCs의 용해계수는 투과온도가 낮을수록 증가하게 되고 그에 따라 투과계수의 증가폭이 더 커진다. Fig. 9에서 보듯 온도가 낮을수록 투과계수 및 용해계수의 feed 유속에 따른 변화폭이 큰 것을 관찰할 수 있다. 온도의 변화에 따른 이와 같은 투과거동의 변화는 농도분극현상의 영향으로 feed 유속에 따라 경계층 내 막 인접부에서 VOCs

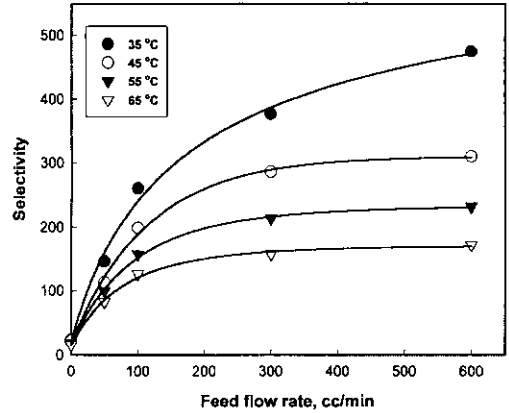


Fig. 10. Selectivity with operating temperature and flow rate. Feed mixture : C₂H₃Cl₃/N₂, VOCs content in feed : 0.9 vol.%. Feed flow rate, cc/min

의 농도변화가 발생하고, 그로 인해 feed 유속이 낮은 영역에서는 확산계수가, feed 유속이 높은 영역에서는 용해계수가 투과에 좀더 지배적인 영향을 미치기 때문이다. Fig. 10에 feed 유속과 온도에 따른 선택도를 나타내었다. 선택도는 feed의 유속이 증가하고, 투과온도가 감소할수록 증가하였다. 이와 같이 유속에 따른 투과계수와 선택도의 증가폭이 투과온도가 낮을수록 증가한다는 것은 역으로 말하면 온도가 낮을수록 농도분극에 의한 막 성능의 감소가 크다는 것을 의미한다.

4.4. VOCs feed 농도가 투과거동에 미치는 영향

Fig. 3에서 VOCs/N₂ 혼합물의 분리 시 feed의 VOCs 농도가 증가하면 투과계수가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 feed의 VOCs 농도가 증가함에 따라 용해계수가 증가하고 그에 따라 투과계수가 증가하기 때문이다. 앞 절에서도 설명하였듯 PDMS와 같은 고무상 막에서 투과계수는 용해계수와 밀접한 관련이 있기 때문에 용해계수의 증가는 투과계수를 증가시키게 된다. Fig. 11에 C₂H₃Cl₃/N₂ 혼합물의 feed 유속과 농도에 따른 투과계수와 선택도의 변화를 나타내었다. Feed의 유속이 매우 낮은 경우의 투과계수는 순수질소의 투과계수에 근접하며, 농도에 따라 큰 차이를 보이지 않는다. 이것은 feed의 흐름이 매우 낮은 경우 농도분극현상에 의해 경계층 내의 VOCs 농도가 급격하게 감소하며, 이때 경계층 내 VOCs 농도는 bulk feed의 VOCs 농도와 상관없이 매우 낮다는 것을 의미한다. 그러나 feed의 유속이 증가함에 따라 전체적으로 투과계수가 증가하는 것을 볼 수 있으며,

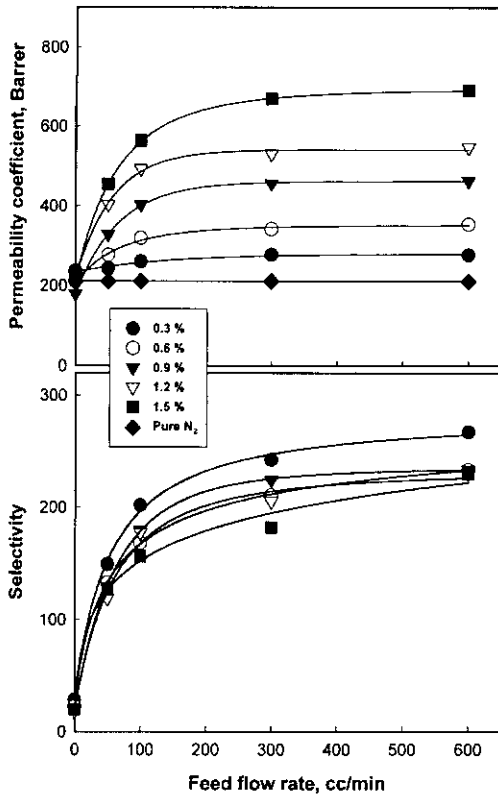


Fig. 11. Permeability coefficient and selectivity with flow rate and feed VOCs content. Feed mixture : $C_2H_4Cl_2/N_2$, operating temperature : $45^\circ C$.

농도가 높을수록 유속에 따른 투과계수의 증가폭이 더 큰 것을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 feed의 VOCs 농도가 클수록 농도분극현상이 심하게 일어남을 보여 주고 있는 것이다. 즉, feed의 VOCs 농도가 클수록 경계층의 점도가 크거나 혹은 확산계수가 작아져 경계층 내의 VOCs의 이동 저항이 커져서 경계층 내에서 막 내부로 흡수된 VOCs를 bulk feed로부터 경계층 내부로 보충하는 속도가 느리기 때문으로 해석할 수 있다. Fig. 11에 농도에 따른 선택도의 변화를 나타내었다. 투과계수와 같이 선택도도 유속이 증가할수록 증가하였으며, feed의 흐름이 작을 때와 유속이 가장 높을 때의 투과도가 200 이상 큰 차이를 보였는데, 이 역시 앞에서 설명한 바와 같이 농도분극의 결과이다.

5. 결론

VOCs/ N_2 혼합물의 증기투과에 의한 분리/회수에서

농도분극현상에 의한 막 성능의 감소가 크지 않을 것이라는 기존의 생각과는 달리, PDMS와 같은 고무상 막을 통한 VOCs/ N_2 분리에서는 농도분극현상에 의한 막 성능의 감소가 크게 나타나는 것을 알 수 있었다. 유속의 증가에 따라 경계층 내의 물질전달계수가 증가하여 농도분극현상은 감소하였으며 그에 따라 투과계수와 선택도가 증가하였다. 이러한 투과계수와 선택도의 증가는 유속 증가에 따른 용해계수의 증가가 그 주된 원인이었다. 또한 응축성이 큰 VOC일수록 막에 대한 용해도가 커 유속의 증가에 따른 투과계수와 선택도의 증가폭이 더 크게 나타났다. 온도의 증가에 따른 투과계수의 변화는 유속이 낮은 영역과 높은 영역에서 상반된 투과거동을 보였는데, 이와 같은 현상은 유속이 낮은 영역에서 농도분극현상에 의해 막 인접부의 VOCs 농도가 매우 낮아지기 때문이다. Bulk feed의 VOCs 농도가 높을수록 유속 증가에 따른 투과계수의 증가폭이 컸으며, 선택도는 유속이 낮은 영역과 높은 영역간에 큰 차이를 보였다. 이는 Bulk feed의 농도가 높을수록 농도분극에 의한 막 성능의 감소가 크다는 것을 의미한다. 따라서 막과의 친화력이 높을수록, 투과온도가 낮을수록, VOCs의 feed 농도가 높을수록 농도분극현상에 의한 막 성능의 감소가 크게 나타나는 것을 알 수 있었다.

결론적으로 고무상 막을 통한 VOCs/기체 혼합물의 증기투과를 이용한 분리에서 농도분극현상에 의한 막 성능의 감소는 무시할 수 없을 정도로 크게 나타났으며, 이와 같은 농도분극현상에 의한 막 성능의 감소를 충분히 고려하여 실제 공정을 설계해야 할 것이다.

참고 문헌

1. 차준석, 맵브레인, **7(3)**, 111 (1997).
2. M. Lœmann, G. Eigenberger, and H. Strathmann, *J. Memb. Sci.*, **113**, 313, (1996).
3. J. S. Cha, V. Mailik, D. Bhaumik, R. Li, and K. K. Sirkar, *J. Memb. Sci.*, **128**, 195 (1997).
4. A. Singh, B. D. Freeman, and I. Pinnau, *J. polymer. Sci. : part B: Polymer Physics*, **36**, 289 (1998).
5. R. W. Baker, J. G. Wijmans, and J. H. Kaschemekat, *J. Memb. Sci.*, **151**, 55 (1998).
6. R. W. Baker, J. G. Wijmans, A. L. Athayde, R. Daniels, J. H. Ly, and M. Le, *J. Memb. Sci.*, **137**, 159 (1997).
7. 엄충균, 김범식, 김철용, 이정민, 맵브레인, **8(2)**,

- 86 (1998).
8. C. K. Yeom, B. S. Kim, and J. M. Lee, *J. Memb. Sci.*, **161**, 55 (1999).
9. C. K. Yeom, B. S. Kim, C. U. Kim, K. J. Kim, and J. M. Lee, Korea Patent, KR-98-21738, 1998.
10. R. B. Baker, N. Yoshioka, J. M. Mohr, and A. J. Khan, *J. Memb. Sci.*, **31**, 259 (1987).
11. C. K. Yeom, S. H. Lee, H. Y. Song, and J. M. Lee, *J. Memb. Sci.*, submitted for publication.