

플라즈마 중합막을 이용한 유기용매의 투과증발

김성오\*, 박복기\*\*, 김두석\*\*, 박진교\*\*, 류성렬\*\*\*, 이진#, 니동근##, 이덕출\*

\*인하대 전기공학과, \*\*호원대 전기공학과, \*\*\*대불대 화학공학과, #목포대 전기공학과, ##목포과학대 전기과

Pervaporation of Organic Solvents using Plasma Polymerized Thin Film

Sung-O Kim, Bok-Keo Park, Du-seok Kim, Jin-kyu Park, Seong-Ryal Ryu, Jin Lee, Dong-kyun Ra  
Inha Univ., Howon Univ., DaeBul Univ., Mok-Po Nat' Univ., Mokpo science college

**Abstract** - We have prepared the plasma-polymerized membrane for pervaporation of organic-liquid mixtures by the plasma polymerization technique. Plasma polymerization techniques were utilized in the development of hydrophilic composite membranes having high hydrogen ion permeability and excellent dimensional stability. To develop an organic liquid permselective membrane, suppressing membrane swelling as well as enhancing the solubility difference is important. The objectives of the present study are to design a suitable membrane for an organic-mixture system by the control of the plasma-polymer solubility.

1. 서 론

최근에 화학공업에서 분리공정은 여과, 석출, 증류, 흡착, 전기영동, 투석, 막분리등이 있으며 이들은 모든 화학공업의 50~60(%)를 차지하고 있다. '막분리'란 혼합물을 막(membrane)의 물리·화학적 특성을 이용하여 분자상태의 물질을 분리시키는 분리방법이다.

막을 이용한 물질의 분리기술은 그 원리와 공정이 비교적 간단하고 적용범위가 광범위해 액체와 기체상의 분리에 이용되는 기술이다. 특히 막을 공정상에 이용하였을 경우에 에너지 소비가 적고, 용매의 필요성이 적어 경제적이다. 상변화와 고온처리등이 수반되지 않는 장점이 있기 때문에 환경처리와 많은 화학공업의 분리공정을 대체할 수 있는 기술로 여겨지고 있다. 막분리 기술의 대상이 되는 것은 기체/기체, 기체/액체, 기체/고체, 액체/액체, 액체/고체등의 분리에 적용되고 있다.

일반적으로 탄화수소류등의 유기액체 혼합물에서 목적하는 유기액체를 분리하는 방법에는 혼합물의 혼합비나 분리정제의 정도에 따라 농축(enrichment), 정제(purification)등의 증류법(distillation)이 주로 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 그러나 증류법은 성분이 불휘발성이거나 열적으로 불안하다던지 혹은 공비혼합물의 분리나 비점차가 나지 않는 혼합물의 분리에는 적용이 불가능하다. 특히 용액분리중에서도 가장 넓은 시장을 가지고 있다고 여겨지는 비수계 유기용매분리에 대해서는 거의 실용화되지 못한 실정이다. 따라서 증류법을 대체하는 방법으로 여러 가지 방법들이 연구되고 있다. 그중에서도 가장 근접한 방법으로 투과증발법(pervaporation)이 주목되고 있는데,

투과증발법이란 투과와 증발의 합성어로 증발하기 쉬운 성분으로 되어있는 혼합용액의 분리에 적용되는 막분리법이다.<sup>2)~8)</sup> 그러나 액체혼합물 분리용 투과증발법의 경우 일반적으로 고분자 분리막내의 투과물질의 용해도 및 확산도가 투과물질의 농도에 큰 영향을 받는다. 그러나 고분자 투과증발막의 대해서는 아직 체계적인 정량적 이론이 확립되어 있지 못하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구는 높은 선택성을 지닌 실용적인 유기용

매 분리막을 개발하기 위해서 높은 내구성을 가진 플라즈마 중합막을 이용하여 멤브레인을 제조하고 물과 에탄올을 분리하기 위해 투과증발법을 이용하여 물과 에탄올의 분리특성을 조사하는데 목적을 가지고 있다.

2. 실험

그림 1은 방전부 양단에 탄소전극이 부착된 내정전 결합형 플라즈마 중합장치이다. 이는 RF Plasma Generator(13.56(MHz)), AUTO 전기, Model ST-500), 매칭 시스템 (Load Coupler LC-1000), 캐리어 가스(Ar)의 유량 조절 시스템(Model RO-28, Tylan USA)과 유량계(Mass Flow Controller, Model FC-280, Tylan USA)로 구성되었다. 플라즈마 중합장치를 이용하여 셀룰로오즈 기판위에 플라즈마 멤브레인(plasma membrane)을 제작한다. 그리고 플라즈마 멤브레인을 그림 2의 유기용매분리장치에 삽입하고 일정한 온도에서 투과증발시키면 멤브레인의 반대편으로 기상의 에탄올 분자들만을 투과시킨다. 그림 2에 물-에탄올 혼합액의 투과증발 분리를 위한 실험장치의 개략도를 도시하였다. 투과증발 cell은 원통형의 stainless steel로서 제작되었다. 공급액은 온도가 조절되는 챔버내에서 cell의 막표면에서 상부로 순환시켜 공급하였다. 공급액은 막표면의 농도 분극현상을 방지하기 위하여 순환시켜 공급하였다. 진공도는 Pirani 게이지(Okano Cooperation, model PG-25)를 사용하여 측정하였다. 투과증기는 액체질소를 사용하여 냉각트랩에서 냉각, 응축하여 포집하였다.

투과실험은 PV cell에 분리막을 장착하고, 항온챔버내의 공급액조로부터 물-에탄올 혼합액을 온도를 조절하면서 cell 내로 공급하였다. cell 내부의 온도가 설정온도에 도달하면 진공펌프를 가동하여 증공축의 진공도를 확보하고, 일정시간 단위로 냉각트랩에서 투과증기를 포집하여 투과량과 투과액의 농도를 측정하였다.

투과증기는 액체질소로 포집한 후 단위시간당의 증량으로 투과유속을 측정하고 조성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

플라즈마 멤브레인을 제조하기 위한 기판은 다공성 셀룰로오즈를 사용하였으며, 그위에 플라즈마 중합법을 이용하여 PPMMA(plasma polymerized methyl methacrylate)막을 제조하였다. 플라즈마 중합막은 중합시의 높은 가교도로 인하여 내열성, 내마모성, 내에칭성이 매우 강한 것으로 널리 알려져 있다. 특히 실험에 사용된 내정전 결합형 플라즈마 중합장치는 방전유기부와 중합공간을 분리시켜 더욱 안정된 플라즈마를 유지시킨다. 그러므로 플라즈마 중합막을 더욱 균일하게 제작할 수 있다. 그림 3은 플라즈마 중합막을 생성시키는 다공성 셀룰로오즈 기판의 SEM사진이다. 막의 표면에 기공(pore)들이 분포되어 있는 것을 볼 수가 있다. 이 기공을 통하여 우리가 원하는 성분만이 투과된다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 가교도가 높은 플라즈마 중합 분리막을 이용하여 물-에탄올 혼합액의 투과증발 분리실험에 의한 분리 특성을 고찰하였다.

분리특성의 효율은 막의 용매에 의한 막의 부풀림을 얼마나 억제하느냐에 성패가 달려있다고 볼 수 있다. 그러므로 플라즈마 중합 시 중합조건을 제어하여 가교도가 우수한 막을 제조하여 내구성이 탁월한 막을 제작하여야 할 것으로 사료된다. 플라즈마 멤브레인의 제작은 내정전 결합형 플라즈마 중합장치를 이용하여 제조하였다 또한 물-에탄올 혼합액의 투과증발 분리를 위한 투과증발 장치에서 투과증발 cell은 원통형을 사용하였다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] S. Yamada, Membrane, 6, 168 (1981)
- [2] C. Y. Choo, "Advanced in Petroleum Chemistry and Refining", 6(2), Interscience, New York (1962)
- [3] T. Graham, Phil. Mag., 32, 401 (1866)
- [4] K. Kammermeyer and D. H. Hagerbaumer, AIChE J., 1, 215 (1955)
- [5] R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings and E. C. Martin, Ind. Eng. Chem., 53, 45 (1961)
- [6] A. S. Michales, R. F. Baddour, H. J. Bixler and C. Y. Choo, Ind. Eng. Chem. Process Design Develop., 1, 14 (1962)
- [7] N. N. Li and R. B. Long, AIChE J., 15, 73 (1969)
- [8] P. Aptel, J. Cunny, J. Jozefowicz, G. Morel and J. Neel, J. Appl. Polym. Sci., 16, 1061 (1972)

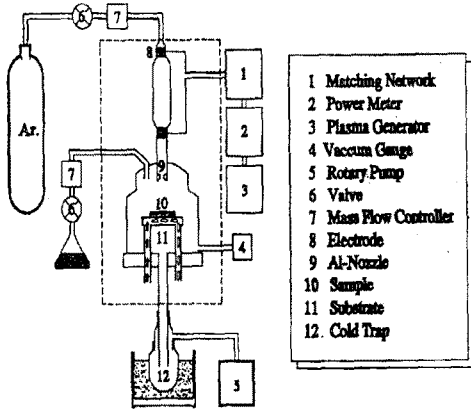


그림 1. 플라즈마 중합장치  
Fig. 1. Apparatus of plasma polymerization

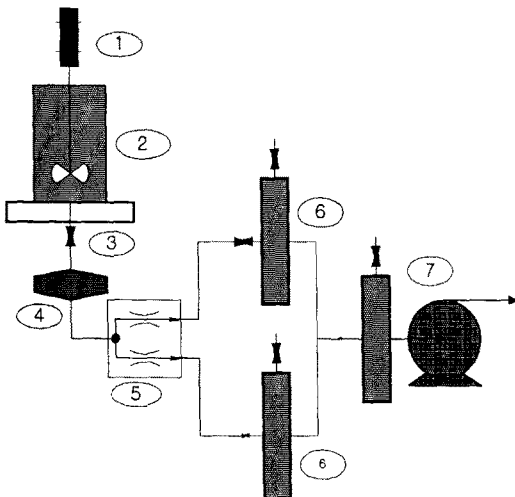


그림 2. 투과증발장치  
Fig. 2. Pervaporation apparatus

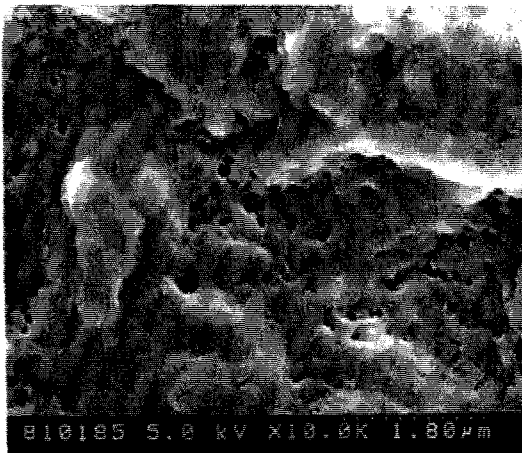


그림 3. 플라즈마 멤브레인의 기판  
Fig. 3. Substrate of plasma membrane