멤브레인(Membrame Journal)
Vol. 1. No. 1. 1991. 24~33

총설

투과증발막을 이용한 폐수중의 유기물 제거

이 영 무

한양대학교 공과대학 공업화학과

1. 서 론

합성고분자막을 이용하여 액체혼합물을 분리하는 공정은 오래전부터 알려져 왔다. 바다물로부터 역삼투법이나 전기투석법을 이용하여 탈염하는 공정이라든지 한외여과 또는 정밀여과법을 이용하여 초순수를 제조하는 공정등은 현재 대단한 기술적, 상업적 의미를 갖으며 산업적으로 발전하고 있다. 더욱 최근에는 합성고분자막이 여러 기체혼합물 분리에 응용되고 있다. 예를들면 석유화학 폐가스나 암모니아 공장에서 수소의 회수나 공기중의 산소나 질소의 부화 등은 막이 아주 유용한 도구로 사용되어 온 두가지 중요한 분야이다.

고분자막이 특정한 물질분리에 맞도록 고안될수 있게 된 이래로 재래식 방법으로는 곤란한 분리문제들이 막공정에 의해 다루어질수 있게 되었다. 이같은 문제중 하나가 폐수중 유기용제등 유기물의 제거이다. 특히 할로겐화 유기물, 살충제, 농약등 오래전부터 독극물로 알려져온 물질들을 폐수로 부터 제거하는데 많은 노력이 경주되어 왔다. 이러한 연구에도 한외여과법이나 역삼투법등의 막분리공정이 응용되어 보고된 바 있다.[1,2,3]

이같은 폐수중에 들어 있는 미량의 유기물들을 제거하는데 고분자막을 통한 소위 투과증발법이라는 새로운 분리법이 이용될수 있다. 투과증발법이란 그림 1에 표시하였듯이 액체혼합물로부터 고분자에 한 성분의 선택적 흡수가 일어난 후 막을 통해 확산이 일어나고 막의 하부에서 증기상으로 탈착이 일어나는 공정을 말한다. 따라서 주어진 온도, 압력등의 운용조건하에서 분리공정이 막의 선택성과 투과도의 함수로 나타난다. 수용액상에서 검토할 수 있는 여러 독성 오염물질들의 용해도와 확산도를 이용하고 화학적 물리적 성질등을 고려하여 현재 폐수중의 유기물들을 막을 통한 선택분리를 행하여 좋은 결과를 얻고 있다.

투과증발과 역삼투법의 차이점은 후자의 경우 막의 상부에 가해진 압력이 추진력이 되지만 투과증발의 경우 감압시스템으로서 증기상의 투과물이 carrier gas나 진공계 또는 이들 두가지의 혼합시스템에 의해 제거되어 선택투과가 일어나게 된다. 따라서 투과증발법은 막을 통한 용질투과와 증발이 동시에 일어난다. 역삼투법의 경우 막의 상부에 가해진 압력의 역할에 의해 막을 통한 농도 추진력이 생겨 용질농도가 막하부 계면에서 0이 될때 최대 유량을 나타내게 된다. Paul등은[4,5] 이같은 역삼투법에서의 최대 유량이 투과증발 유량과 같다고 제안한 바 있다. 따라서 투과증발공정이 막분리법으로서 좋은 대체 분리법이라고 생각되고 있다.

일반적으로 역삼투법과 같은 막분리공정에서는 목적하는 투과물이 용질이기 보다는 용매이다. 그러나 역삼투법을 이용한 유기용질의 제거율이 대단히 낮은 결과가 발표된 바 있다.[2,6,7] 투과증발법의 경우 용액상과 막과의 물리화학적 상관관계(예, 분자크기, 분자량, 모양, 전하분포등)가 선택흡착과 용매나 용질의 막을 통한 유동도를 결정짓고 있다. 따라서 이같은 경우 용질과 고분자막 사이의 용해도 파라메타[8]나 계면에너지[9]등이 고려되어 상호작용을 나타내고 있다.

본 고에서는 투과증발이론에 대해 기술하고 폐수중 유기물을 제거하는데 투과증발법이 사용된 실례들을 문헌들로 부터 조사하여 기술하였다. 폐수중 유기물들은 할로겐화 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 유기산들로서 수용액상에서 이들 미량의 유기물들을 고무상의 고분자막을 써서 투과증발법으로 제거한 최근의 보고를 알아보고저 한다.

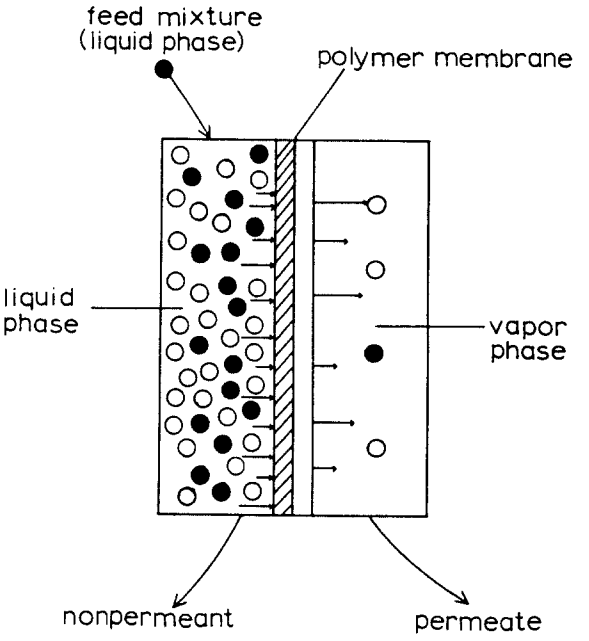

Figure 1. Schematic of pervaporation process.

투과증발이론

투과증발이론에는 역삼투법에서의 경우와 같이 여러 이론이 제안되고 있다. 그 중에서 Pore Model, Kedem-Katchalsky이론 그리고 Solution-Diffusion 이론이 제안되고 있다.[10-12]

Pore Model은 압력에 의한 투과공정중 가장 먼저 나온 모델로서 Porous medium을 통한 흐름의 개념에 근거를 두고 있다. 여기서는 모든 흐름이 표면에 분포되어 있으며 복잡하면서 막내에 서로 연결된 공경을 통해 흐름이 일어난다는 가정에 기초한다. 따라서 이 공정에서 유량과 선택성은 porosity, pore distribution 그리고 공경내의 물리화학적 상호작용에 의해 좌우된다.

Kedem and Katchalsky관계식은 생물학자들에게 잘 알려져 있는 식으로서 비가역 열역학이론에 근거를 두고 있다. 막투과공정을 기술하기 위해 세가지 현상론적 계수와 reflection coefficient 및 실험값으로 부터

구한 투과상수등이 포함되어 있는 식이다. 어느 조건하에서는 이식도 용매확산 모델을 이용한 결과와 유사한 결과를 얻을 수 있다.

Solution-Diffusion 모델에서는 막을 유한한 두께를 갖는 non-porous한 확산에 대한 barrier로 보고 있다. 모든 분자종들은 막에 용해되는 것이 상평형법칙에 의해 지배되며 막을 통해 확산이 일어난다는 것이다. 일반적으로 이 모델은 또한 비가역 열역학이론과 Fick's 법칙에 근거를 두고 있으며 액체의 투과속도가 확산도에 의존할 뿐만 아니라 막자체의 용해도에도 의존하고 있다. 따라서 용해-확산 모델은 막이 균일하며 (homogeneous) 매우 선택성이 있는 막을 이용한 경우 잘 인용되고 있다.[10] 균질막내에 용해되어 있는 성분에 대한 유효확산속도는 평균 화학포텐샬 구배에 의해 결정된다. 즉 화학포텐샬이 추진력이 된다. 투과증발의 경우 이 추진력이 증발에 의해 막으로부터 투과물질을 제거함으로서 얻어지게 된다. 투과종의 분리는 수용액상의 용매에 대한 용질성분의 투과를 증진시켜 줄 만한 막과의 상호작용이 있을때 일어나게 된다. 용질 i에 대한 화학포텐샬 $\mu_i(x)$은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\mu_i(x)=\int_{Pref}^{p(x)} Vdp-\int_{Tref}^{T(x)} SidT+RT\ \ln\ a_i(x)+\mu_{io} \quad \cdots\cdots (1)$$

온도 T에서 i에 대한 유량은

$$J_=(x)=\frac{D_i(x)C_i(x)}{RT}\nabla\mu_i(x) \quad \cdots\cdots (2)$$

이고 평판형 막의 경우 정상상태이며 등온일 경우의 유량은 다음 식으로 된다.

$$J_i(x)=\frac{D_i(x)C_i(x)}{RT}\left[RT\frac{\partial}{\partial x}\ln\ a_i(x)+V_i\frac{\partial P(x)}{\partial x}\right] \quad \cdots\cdots (3)$$

따라서 각 조성에 대해 추진력에 미치는 인자는 두가지로서 하나는 농도구배이고 다른 하나는 압력구배가 된다. 더우기 막의 성질이 압력의 함수가 아니며 확산계수가 농도와 무관하다고 가정하면 농도 profile은 직선이 된다.

따라서 Lee등[13]의 유도식에 의하면 투과에 대한 일반적인 식은

$$J_i=D_i\{K_{i1}C_{i1}^s-K_{i2}C_{i2}^s\exp[-V_i(P_1^s-P_2^s)/RT]\}/\ell \quad \cdots\cdots (4)$$

이고

$$J_i=D_iK_{i1}\{C_{i1}^s-K\cdot C_{i2}^s\exp[-V_i(P_1^s-P_2^s)/RT]\}/\ell \quad \cdots\cdots (5)$$

이 된다. 이때 $K=K_{i2}/K_{i1}$으로서 성분 i가 막과 용액내에서 분포되어 있는 분포계수도와 다음 식에 따른다. 즉 $C_{i1}^s=K_{i1}C_{i1}^s$로서 첨자 1은 막의 상부를 의미한다.

또한 성분 i에 대한 투과계수 Q_i를 정의하면 현상론적 계수로서 용해도와 확산도에 의존한다.

$$Q_i=D_iK_{i1} \quad \cdots\cdots (6)$$

이고 성분 i의 유량은

$$J_i=Q_i\cdot\{C_{i1}^s-K\cdot C_{i2}^s\exp[-V_i(P_1^s-P_2^s)/RT]\}/\ell \quad \cdots\cdots (7)$$

과 같이 된다. (7)식은 다시 $P_i^s=K_i\cdot C_{i1}^s$ 관계를 소개하면 (8)식과 같이 변한다.

$$J_i = Q_i C_{i1}^s \cdot \{1 - \frac{P_{i2}^s}{P_{i1}^s} \exp[-V_i(P_1^s - P_2^s)/RT]\} / \ell \quad \cdots\cdots (8)$$

일반적인 경우 exponent term은 1에 가깝게 된다. 따라서

$$J_i = Q_i C_{i1} \cdot (1 - \frac{P_{i2}^s}{P_{i1}^s}) / \ell \quad \cdots\cdots (9)$$

으로 된다. 더우기 $P_{i2}^s < P_{i1}^s$이면 (9)식은 (10)식이 된다.

$$J_i = Q_i C_{i1}^s / \ell \quad \cdots\cdots (10)$$

이 식과 기체상태의 투과도와 비교하면[10]

$$Q_i = \frac{J_i \cdot \ell}{P_i^o(x_i - P_{ri} \cdot y_i)} \quad \cdots\cdots (11)$$

이고 $P_{ri} = P_{2}^s f_i / P_i^o \gamma_i$ 일때

$$Q_i = \frac{J_i \cdot \ell}{P_i^o \cdot xi} \quad \cdots\cdots (12)$$

식이 된다. 식 (10)과 (12)는 같은 식으로서 단지 (10)식은 액상의 농도 term을 사용하고 (12)식은 i의 농도를 부분압으로 표시하고 있다.

용질 i와 용매 j사이의 분리효율을 표시하는데 선택도 α_{ij}가 사용되는데 이것은

$$\alpha_{ij} = [y_i/(1-y_i)]\,[(1-x_i)/xi] = (J_i/J_j)(C_j/C_i) \quad \cdots\cdots (13)$$

이고

$$\alpha_{ij} = Q_i \cdot [1 - (\frac{P_{i2}^s}{P_{i1}^s})] / Q_j \cdot [1 - (\frac{P_{i2}^s}{P_{i1}^s})] \quad \cdots\cdots (14)$$

이다. P_{i2}^s와 P_{j2}^s가 0일때 (14)식은

$$\alpha_{ij} = Q_i / Q_j$$이다. $\cdots\cdots (15)$

(15)식에서 알수 있는 것은 막하부의 압력이 거의 0에 가깝게 되면 투과물의 투과도계수의 비가 선택도가 된다는 것이다. 따라서 선택도와 투과도가 분리공정에서 중요한 두 파라메타가 된다.

이론적인 관점에서 보면 선택도와 투과도는 고분자막과 투과물질의 선택흡착도 및 유동도와 관련이 있다. 이같은 성질들은 막성질과 관련이 있다. 따라서 일반적으로 용해도 파라메타 값이 유사한 두 물질의 경우 상호 친화력이 강하여 서로 상호 용해도가 높을 것이다. 이들을 이용하여 Smolders등 [14]과 Lloyd등 [15]이 용해도 파라메타 거리법을 응용한 예가 있다. 용해도 파라메타의 기본법칙은 주어진 계에서 응집에너지 밀도와 상호용해도와 관련이 있다는 가정하에서 이루어진다. 그러나 용해도 파라메타이론을 투과증발막 선택에 이용할 경우 한가지 제한되는 점은 이 이론이 오직 에너지 관계만을 고려하였고 엔트로피 관계는 무시했다는 점이다. 이 같은 단점에서도 불구하고 이 이론이 상호작용현상을 처음 추정할때 유용하게 쓰이고 있기는 하다.

용해도 파라메타의 세 성분을 생각하면 이들은 분산력 성분(δ_d), 극성력 성분(δ_p) 그리고 수소결합 성분(δ_h)으로 정의된다[8]:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \cdots\cdots (16)$$

이들 세 성분을 3차원 공간 안에서 직교축에 대해 벡터값으로 표시할 수 있다. 반경벡터의 끝부분이 용해도 파라메타를 나타나게 된다. 따라서 각 용매와 용질 그리고 고분자가 삼성분 좌표(δ_d, δ_p, δ_h)로 표시될수 있다. 고분자와 용매를 표시하는 벡타들의 끝점사이의 거리 Δ는 다음식으로 표시된다.[16]:

$$\Delta_{ps}=[(\delta_{d\cdot p}-\delta_{d\cdot s})^2+(\delta_{p\cdot p}-\delta_{p\cdot s})^2+(\delta_{h\cdot p}-\delta_{h\cdot s})^2]^{1/2} \quad \cdots\cdots (17)$$

여기서 첨자 s와 p는 각각 용매와 고분자를 나타낸다.

Δ_{ps}가 감소하면 고분자의 용매에 대한 팽윤이 증가함을 의미하며 고분자와 투과물 사이의 상호작용이 큼을 뜻한다. Mulder[14]등은 용해도 파라메타법을 이용하여 셀룰로오즈 에스터들과 크실렌 이성질체 사이의 상호작용관계에 대해 보고 한바 있고 Lloyd등[15]은 Δ_{Am}/Δ_{Bm}을 용질 A와 B 그리고 막 m사이의 선택흡착도를 추정하는 방법으로 사용한 바 있다.

한편 표면열역학 또는 선택흡착법[9]이 고분자막 물질 선택법으로 사용 될 수 있으며 이 방법을 이용하여 고분자와 크로로포름등의 폐수중 유기물과의 상호작용에 관해 연구하여 좋은 상관관계를 얻을 수 있었다.[9] 또한 이 방법을 확장하여 여러 유기물들의 상관관계도 고려된 바있다.[17]

이 방법의 근본 가정은 유기용매 2가 고분자막 표면 3과 물 1에 의해 둘러싸여 있을때 이들 계면장력 차이는 다음 Young's Eq.같이 접촉각 θ로 표시될 수 있다. 즉

$$\gamma_{31}-\gamma_{32}=\gamma_{21}\cdot\cos\theta \quad \cdots\cdots (18)$$

이때 막 3과 용매 2의 단면적을 분리하는데 필요한 접착력은

$$W_a=\gamma_{31}+\gamma_{21}-\gamma_{32} \quad \cdots\cdots (19)$$

이고 용매 2만의 응집력은 다음식과 같다.

$$W_c=2\cdot\gamma_{21} \quad \cdots\cdots (20)$$

용매 존재하에서 물과 고분자사이의 표면 자유에너지는

$$\Delta F_{123}=W_a-W_c=\gamma_{31}-\gamma_{12}-\gamma_{23} \quad \cdots\cdots (21)$$

로서 $\Delta F_{123}<0$이면 용매가 물에 대해 선택흡착을 할 수 있음을 나타낸다.[9] 고분자와 용매, 물의 γ_{ij}값은 Neumann[18]식에 의해 계산될 수 있다.

$$\gamma_{ij}=(\gamma_i^{\frac{1}{2}}-\gamma_i^{\frac{1}{2}})^2/(1-0.015\gamma_i^{\frac{1}{2}}\cdot\gamma_j^{\frac{1}{2}}).$$

폐수중 유기물의 제거

할로겐화 탄화수소의 제거

미국 환경청(EPA)에서는 129개의 우선 공해물질을 공시한 바 있는데[9] 그중 31개 물질이 정화할 수 있는 유기물로서 그 중 5개만 빼고는 모두 할로겐화 탄화수소이다. 46개는 알카리성 내지 중성의 추출 가능한 유기물이며 그 중 15개는 할로겐 화합물이다. 11개는 산성의 추출가능한 유기물로서 그 중 5개가 염소화 페놀류이다. 근본적으로 이러한 세가지 부류중 대부분이 투과증발법을 이용하여 제거 또는 회수가 가능하며 실제로 미국의 MTR이라는 회사에서 투과증발 유니트를 판매하고 있다.[20]

투과증발법을 이용하여 임의로 선정한 지방족 및 방향족 염소화합물의 제거에 관한 문헌들이 나와 있다. 대부분의 경우 크로로포름을 제거해야 할 물질로 삼고 있는데 전형적으로 이 물질은 끓는점이 61.2℃이고 물에 대한 용해도는 8000ppm(0.8 wt%)이다. 표 1에 물로부터 크로로포름에 대한 투과증발 결과를 문헌으로부터 정리하여 보았다. 다른 염소화합물들도 투과증발법에 의해 제거 또는 회수 가능한데 이들의 예로는 methylene chloride, 1, 2−dichloroethane, trichloroethylene, perchloroethylene, 1, 1, 2−trichloroethane, chlorobenzene등이다.

Table 1. Pervaporation of chloroform-water.

Membrane Polymer	Thickness μm	Conditions Temp./ ℃	Press./ mbar	Feed Conc. ppm	Results Permeate/ w-%	Sep. / α	Flux $CHCl_3H_2O$ g/(m^2h)	
PDMS composite	100	25	1−3	10−1000	−	6800	−	27
LDPE	25	25	1−3	10−1000	−	1300	−	0.65
PDMS	125	22	4	220	9	500	3	30
		22	4	1000	59	1400	30	22
		22	4	5000	91	2100	205	18
PDMS composite	1	30	−	700	17	(200)	(500)	
		30	−	1450	36			
PDMS tubing	170	27	carrier	100	49	9700	11	3
		27	gas	200	67	10100	23	3
		27		400	86	15300	45	3
SBR	305	30	3	(1)	(1.2)	11000	−	−
		30	3	80	58	17000	1	0.7
		30	3	800	94	19000	13	0.8
		30	3	1700	97	21000	31	0.9
NBR	194	30	3	(1)	(1.2)	13000	−	−
		30	3	80	58	18000	1.8	1.3
		30	3	800	95	24500	31	1.6
		30	3	1700	98	31000	98	1.9
PVAC composite	5	22	0.1	5.5	(0.6)	990	$1*10^{-3}$	−
		22	0.1	80	(1.0)	120	$2*10^{-3}$	−
PVDF	38	22	6	100	−	8.8	300	−

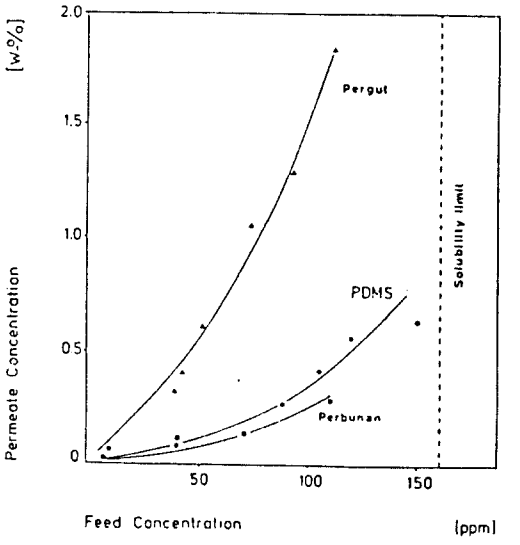

Fig 2. Enrichment of perchloroethylene by pervaporation through rubbery membranes.

대부분의 연구에서 쓰고 있는 고분자막은 PDMS로서 이 물질의 투과도는 각기 염소화 용매들의 PDMS에서의 팽윤도와 관련이 있다. PDMS보다는 SBR과 NBR이 선택도 면에서 앞지르고 있는데 이들은 희박한 수용액 중에서 크로로포름이나 벤젠의 제거에 유리하지만 에탄올이나 아세톤 제거에는 선택도가 없는 물질로 알려져 있다.[21,22]

그림 2에 PDMS막을 사용했을 경우와 Pergut(chlorinated rubber) 및 Perbunan(nitrile)을 사용하여 perchloroethylene을 부화한 연구결과를 비교하여 놓았다. Pergut의 경우 선택도가 좋았으나 PDMS의 경우 높은 유량밀도를 나타내었다.

Aptel등[23]은 미량의 할로겐화 공해물질의 제거에 관해 투과증발법과 흡착법, air stripping법등과의 경제성을 비교하였다. 연구결과 투과증발법이 다른 방법들보다 약간 유리한 것으로 나타났지만 pilot plant scale로서 확인해 보아야 할 것으로 생각된다.

매우 희박한 용액의 경우 농도분극현상이 막에 인접해 있는 liquid film resistance를 유발하여 속도결정단계가 되는 것으로 알려져 있다.[24] 따라서 이러한 liquid film resistance를 낮추기 위해 공급액의 유속을 높여 할로겐화 화합물의 물질전달 계수를 높이려는 시도가 있다(그림 3).

크로로포름의 경우 여러 고분자 재료들에 관해 흡착과 용해도 파라메타법 그리고 표면에너지법에 의한 영향을 표시하여 표 2에 나타내었다.

Table 2. Comparison Between Measured and Predicted $CHCl_3$ Selectivities

Polymer Membrane	θ_{cw}	a) $C^m_{\infty c}/C^m_{\infty w}$	b) $C^m_{\infty c}$	D_{WM}/D_{CM}	DF_{132}	DF_{123}
PX	560.00	103.00	5.38	7.27	-2.31	2.02
PVDF	8.82	7.80	4.81	6.64	-1.48	1.36
PVDMS	11.10	23.20	4.43	7.27	-2.31	2.02
PSF/NMP	1.43	1.76	25.97	16.02	3.01	-18.48
PSF/THF	0.82	12.90	7.99	16.02	3.01	-18.48
ECN200	9.2	21.56	15.64	4.69	2.58	-2.94
PVAc	0.02	3.20	9.16	4.45	4.64	-7.63
Si/imide	19.30	64.28	59.01	—	—	—

a) Unit of $C^m_{\infty c}/C^m_{\infty w}$ = ml $CHCl_3$/ml water x 10^2
b) Unit of $C^m_{\infty c}$ = g chloroform/g membrane x 10^3

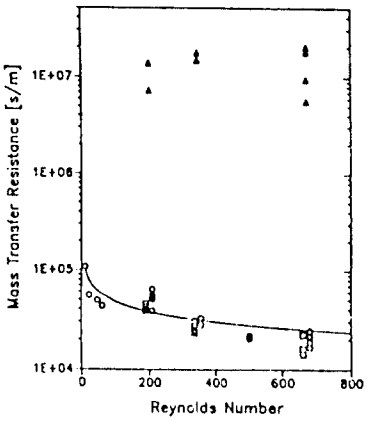

Figure 3. Comparison of theoretical and experimental mass transfer resistance.
▲ : total phenol, □ : total CCl_4, ○ : total TCE, --- : liquid film.

방향족 탄화수소의 제거

공업용 폐수중 포함되어 있는 페놀 및 방향족 유도체는 물에 대한 제한된 용해도를 갖고 200℃이상의 높은 끓는점을 갖고 있는 것이 특징이다. 따라서 이 경우 투과증발은 저휘발성 물질을 물에서 제거하는 것이다. 막에 대한 선택투과도 뿐 아니라 선택투과증발조건은 공급액의 활동도 계수가 1이상이고 증기압은 작을수록 좋다.

통상 많이 사용되는 고무상 막은 실리콘 고무와 폴리우레탄 막으로서 투과증발을 통해 페놀을 부화시키는데 polyether block amide(PEBA)도 상당히 유효한 것으로 알려져 있다.[25] 이 경우 페놀에 대한 투과도는 대단히 좋고 물의 투과는 제한된다. 여러 방향족 물질들의 투과증발 데이타를 표 3에 나타내었다.

Table 3. Pervaporation of dilute aromatics from water(feed 100 ppm)[52].

Organic Component	Correlation Data		Pervaporation Results		
	Vap. Press. at 50℃ mbar	Solub. in H_2O 20℃ mmole/1	Permeate Conc. w-%	Separation Factor θ	Organic Flux g/(m^2h)
Benzoic Acid	0.2	23.7	0.2	20	0.4
Phenol	3	892	0.75	76	1.3
2-Methylphenol	2.5	231	1.5	152	2.8
2, 5-Dimethylphenol	1.2	18	2.1	215	3.5
p-tert-Butylphenol	0.3	5.3	2.5	256	5.4
o-Chlorophenol	13	21.8	2.65	272	5.1
o-Nitrophenol	1.3	14.4	2.7	278	4.5
Toluene	128	0.54	0.55[a)]	276	—
Nitrobenzene	2	15.4	2.95	304	5.6
Thymol	0.5	5.3	3.8	395	8.4
Styrene	(35)	2.88	6.9 [b)]	741	5.1
o-Dichlorbenzene	8.5	0.34	2.0 [a)]	1020	—

a) Feed concentration 20 ppm
b) Temperature 30℃

이때 사용된 막은 PEBA로서 두께는 46μm이고 50℃에서 2mbar의 하부압력을 주었을때의 결과이다. 유기물의 유량밀도를 각 물질의 공급액 농도에 대해 표시한 것을 그림 4에 표시하였다. 대체로 동시에 일어나는 물의 유량은 일정하여 180g/m^2h정도되었다.

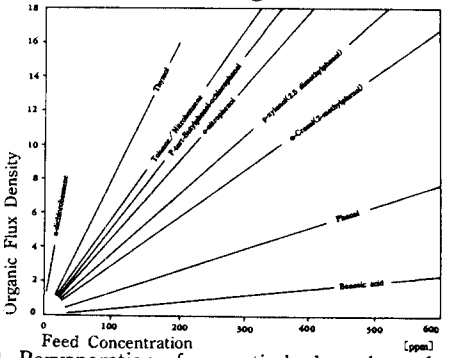

Fig. 4. Pervaporation of aromatic hydrocatbons from dilute aqueous solution : Organic flux density vs. feed concentration

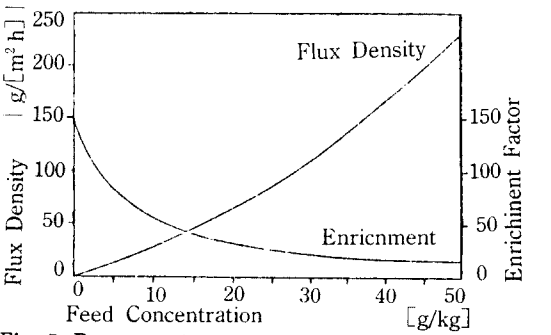

Fig. 5. Pervaporation of phenol-water through PEBA : Selectivity and flux at high feed concentration

페놀은 방향족 화합물중에서도 특별한 고려를 해야 하는데 그것은 물에 대한 혼화가 좋고 또한 페놀의 산성계수가 Ka=10^{-10}으로 산성특성을 띠고있어 투과증발 결과가 pH에 의존하게 되는 것이 특징이다. 5 wt%페놀 수용결과가 그림 5에 나와있다. 5wt% 페놀수용액을 사용했을때 투과액의 페놀농도가 80wt%로 enrichment factor=16이었다.

유기산의 제거

개미산은 77.5wt%에서 공비점을 이루며 투과증발법으로 분리가 어려운 물질로 알려져 있다. 아세트산은 고비점 발효화합물의 예이며 공업적으로 공해물질중의 하나이기도 하다. 이 두가지 산들은 PDMS나 PEBA막을 사용하여 투과증발을 행하면 대체로 부화가 가능하다. PEBA의 경우 농도를 더욱 높일 수 있다.[26] 표 4에 PEBA와 실리콘 고무를 썼을 경우 아세트산의 enrichment factor와 유량을 표시하여 놓았다.

또한 이들 막외에 양이온 교환막(예, Nafion)이 수용액상에서 카르복실산과 선택적인 흡수가 일어나는 것이 알려져 있다. 그러나 투과되는 막의 팽윤상태와 관련이 있다. 완전히 팽윤된 상태에서 막을 사용하면 산에 대해 투과가 일어나고 부분적으로 팽윤된 상태에서 투과증발을 행할 경우 물이 선택적으로 투과되며 산이 block이 되는 결과를 얻었다.[27]

Table 4. Selected pervaporation results.

Membrane	Organic comp.	Feed conc. w_i	β	J(g/m^{2}h)
PEBA 40 (46 μm)	Ethyl alcohol	0.046	2.7	210
		0.094	2.5	220
		0.155	2.2	390
	n-Butyl alcohol	0.005	26	240
		0.012	20	300
		0.06	11	1750
	sec-Butyl alcohol	0.005	10	240
		0.01	20	300
		0.05	6	830
	Acetic acid	0.015	2.0	130
		0.09	2.0	280
Silicone rubber	Ethyl alcohol	0.045	4.3	480
	Acetic acid	0.011	0.8	390

결 론

폐수중의 수용액으로부터 유기물을 선택적으로 투과증발할 수 있는 가능성에 관한 연구가 있었으나 상업적인 스케일에는 아직은 커다란 호응을 받고 있지는 못하다. 투과증발이 기존의 분리법에 접근하려면 막성능의 향상뿐만 아니라 실제의 다성분계 공급혼합물을 사용한 파이롯트 플랜트 경험이 있어야 겠다. 유기수용액을 투과증발하는데 있어 고려되어야 할 몇가지 점들은 막분리성능에 미치는 하부압의 영향, 응축증기상의 상분리 관계, 감압대 carrier gas효과, 응축 투과물의 분리에 미치는 온도효과등이다. 폐수중 유기공해물질을 투과증발에 의해 제거할 경우 부화된 투과물을 연속하여 처리할 필요가 있다. 그 경우 투과증발 장치를 부가하여 처리하면 좋은 결과를 얻을 것으로 사려된다.

참 고 문 헌

1. E.E.Berkau, C.E.Frank and I.A.Jefcoat, "A Scientific Approach to the Identification and control of Toxic Chemicals in Industrial Waste Water," Industrial Pollution Control Division, Industrial Environmental Research Laboratory, Cincinnati, Ohio(1980).
2. H.H.P.Fang and E.S.K.Chian, Environmental Science & Technology, 10(4), 365(1976).
3. C.L.Zhu, C.W.Yuang, J.R.Fried and D.B.Greenberg, Environmental Progress, 2(2), 132(1983).
4. D.R.Paul and O.M.Ebra-Lima, J.Appl.Polym.Sci., 14, 2201(1970).
5. D.R.Paul and O.M.Ebra-Lima, J.Appl.Polym.Sci., 15, 2199(1971).
6. J.M.Dickson, T.Matsuura and S.Sourirajan, I.E.C. Process Res. Dev., 18, 641(1979).
7. J.M.Dickson, T.Matsuura and S.Sourirajan, I.E.C.Process.Res.Dev., 15, 529(1976)
8. C.M.Hansen and A.Beerbower, Encyclopedia of Chemical Technology, Suppl.Vol., Interscience, NY, NY, (1971).
9. Y.M.Lee, D.Bourgeois and G.Belfort, J.Membrane Sci., 44(2), 161(1989).
10. S-T.Hwang and Karl Kammermeyer, "Membranes in Separation," Wiley-Interscience, New York(1975).
11. R.E.Lacey and S.Loeb, "Intustrial Processing with Membrane," Wiley-Interscience, New York(1972).
12. E.N.Lightfoot, "Transport Phenomena and Living Systems," Wiley-Interscience, New York(1974).
13. C.H.Lee, J.Appl.Polym.Sci., 19, 83(1975).
14. M.H.V.Mulder, F.Kruitz and C.A.Smolders, J.Membrane Sci., 11, 349(1982).
15. D.R.Lloyd and T.B.Meluch, "Materials Science of Synthetic Membranes," ACS Symp.Ser. 269, American Chemical Society, Washington D.C., Chapt. 2(1985).
16. P.E.Froething, D.M.Koenhen, A.Bantjes and C.A.Smolders, Polymer, 17, 835(1976).
17. R.A.Sferrazza and C.H.Gooding, "Prediction of Sorption Selectivity in Pervaporation Membranes," Proc. of 3rd Int'l Conf. on PV Proc. in the Chem. Ind., Nancy, France, Sept. 19-22, 54(1988).
18. A.W.Neumann, R.J.Good, C.J.Hope and M.Sejpal, J.Colloid Interface Sci., 49, 291(1974).
19. L.H.Keith and W.A.Telliard, Environ. Sci. Technol., 13, 416(1979).
20. J.Kaschemekat, J.G.Wijmans, R.W.Baker and I.Blume, "Separation of Organics from Water using Pervaporation," Proc. of 3rd Int'l Conf. on PV Proc. in the Chem. Ind., Nancy, France, Sept. 19-22, 405(1988).
21. J.P.Brun, C.Larchet, G.Bulvestre, B.Auclair, J.Membrane.Sci., 25, 55(1985).
22. C.Larchet, J.P.Brun and M.Guillou, J.Membrane.Sci., 15, 81(1983).
23. P.Aptel, E.Julien, N.Ganne, R.Psaume, Y.Aurelle and M.Roustan, "Pervaporation Situation among other Competitive Techniques in Halogenated Solvents Removal From Drinking Water," Proc. of 3rd Int'l Conf. on PV Proc. in the Chem. Ind., Nancy, France, Sept. 19-22, 463(1988).
24. P.Cote and C.Lipski "Mass Transfer Limitations in PV for Water and Wastewater Treatment," Proc. of 3rd. Int'l Conf. on PV Proc. in the Chem. Ind., Nancy, France, Sept. 19-22, 449(1988).
25. K.W.Boddeker, G.Bengtson, E.Bode, "Pervaporation of Low Volatile Aromatics from Water," J.Membrane Science, in press.
26. G.Bengtson and K.W.Boddeker, "Pervaporation of Low Volatiles from Water," Proc. of 3rd Int'l Conf. on PV Proc. in the Chem. Ind., Nancy, France, Sept. 19-22, 439(1988).
27. S.K.Sikdar, J.Membrane Sci., 23, 83(1985).