

## 투과증발법을 이용한 염소계 화합물 수용액의 분리

이 영 무<sup>†</sup> · 유 승 민\* · 오 부 근\*\*

한양대학교 공대 공업화학과  
(1996년 2월 13일 접수, 1996년 3월 18일 채택)

### Separation of Aqueous Chlorinated Hydrocarbons by Pervaporation

Young Moo Lee<sup>†</sup> · Seung-Min Yoo\*, and Boo-Keun Oh\*\*

Dept. of Industrial Chem., College of Eng., Hanyang Univ., Seongdong-ku, Seoul 133-791, Korea

(Received February 13, 1996, Accepted March 18, 1996)

**요 약 :** 본 연구는 독성이 매우 강하여 체내에 미량이 흡수되어도 큰 영향을 미치며, 난분해성 물질로서 재래식 방법으로서는 잘 제거가 되지 않고 있는 염소계 유기화합물들인 트리클로로에틸렌(TCE)과 퍼클로로에틸렌(PCE)의 효과적인 분리 제거를 위하여 고분자 복합막을 이용한 투과증발법을 적용하여 검토하여 보았다. 고분자 복합막은 염소계 유기화합물에 대한 선택층으로써 폴리이소부틸렌(PIB), 기계적 강도를 높이기 위하여 지지층으로써 부직포위에 코팅된 다공성 폴리테르술폰으로 구성되었다. 용해도 파라미터차( $\Delta\delta_s$ )를 구한 결과, TCE 및 PCE에 대한 용해도 파라미터차가 물과의 용해도 파라미터차에 비해 훨씬 작음을 알 수 있으며, 이를 통해 폴리이소부틸렌은 염소계 유기화합물에 대한 복합막의 선택층 소재로 사용하기에 적합함을 알 수 있다. 투과증발법을 이용하여 TCE 및 PCE의 분리를 실시한 결과, 폴리이소부틸렌 복합막의 경우 TCE 및 PCE의 선택적 분리에 적합함을 알 수 있으며, TCE보다 PCE의 선택적 제거에 더 적합함을 알 수 있었다.

**Abstract:** Polysulfone ultrafiltration membrane was coated with polyisobutylene(PIB) as a top layer to separate chlorinated hydrocarbons. The solubility parameter differences between PIB, water and perchloroethylene(PCE) or trichloroethylene(TCE) show that the solubility parameter difference between PIB and TCE or PCE is similar while that between PIB and water is far less, indicating that PIB is selective to chlorinated hydrocarbons. The pervaporation separation of TCE and PCE shows that TCE is concentrated more than four times, by PIB composite membrane, while PCE is concentrated more than thirteen times. This result shows that PIB composite membrane in this study seems to be an appropriate selective layer for the separation of TCE and PCE from aqueous organic solutions.

### 1. 서 론

환경오염대책에 있어서 고분자막이 특정한 물질 분리에 맞도록 고안될 수 있게 된 이래로 재래식 방법으로서는 곤란한 분리 문제들에 대하여 막분리 공정 기술의 응용이 검토되고 있다. 이 같은 문제중의 하나

가 폐수중 유기용제 등 유기물의 제거이다. 미국 환경청(EPA)에서는 129개의 우선공해물질을 공시한 바 있는데[1] 그중 31개 물질이 정확할 수 있는 유기물로서 그 중 5개만 빼고는 모두 할로젠화 탄화수소이다. 46개는 알카리성 내지 중성의 추출가능한 유기물이며 그중 15개는 할로젠 화합물이다. 11개는 산성의 추출가능한 유기물로서 그중 5개가 염소화 폐놀류이다. 근본적으로 이러한 세 가지 부류 중 대

현주소 : \*한라중공업연구소, \*\*삼성중앙연구소, 대전

부분이 투과증발법을 이용하여 제거 또는 회수가 가능하다[2].

염소계 유기화합물은 저렴한 가격과 우수한 물리적 성질로 기계, 금속, 섬유산업에서 뿐만 아니라 일반적인 용제로도 널리 사용되고 있으나, 사용후 처리에 있어 염소계 유기화합물들을 완전히 제거하지 못하고 있는 실정이다. 일반적으로 이들 염소계 유기화합물들은 매우 독성이 강하고, 체내 축적성이 강하며, 대부분 발암성 물질로 알려져 있는 물질로서 이들로 인한 지하수 및 지표수의 오염은 음용수 공급에 큰 문제를 일으키게 되므로 폐수로부터 효과적인 분리 제거가 요구된다.

따라서 본 논문에서는 많은 염소계 유기화합물들중 환경오염 측면에서 위험물질로 주목되고 있는 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TCE)과 퍼클로로에틸렌(perchloroethylene, PCE)의 투과증발법을 이용한 분리결과를 제시하고자 한다.

염소계 유기화합물은 그 용도가 매우 다양하며, 사용량도 많아서 현재 상업적으로 거래되고 있는 염소계 유기물질은 1,500여 종으로 추산되고 있다[3]. 이러한 염소계 유기화합물은 특히 조립금속제조업, 기계, 전기 및 전자기기, 광학제조업에서는 금속의 탈지 및 세정에 사용되는 TCE와 PCE 등이 많이 배출되고 있다[4-6].

지표수에 함유된 염소계 유기화합물은 휘발성이 커서 대부분 대기중으로 유실되지만, 토양에 함유되어 있는 용제성분의 침출로 인한 오염 및 대기 중 용제성분의 침적 등의 경로를 거쳐 결국 지하수의 오염을 초래하게 된다[4]. 염소계 유기화합물에 의한 수질오염은 환경청이 1993년도 상반기에 전국 도시, 공단 및 농촌지역 774곳의 지하수에 대해 실시한 '지하수 수질실태 개황조사' 결과에 의하면, TCE의 경우 경남 양산군 양산읍 북정리에서 기준치(0.03ppm)를 무려 2,767배나 초과한 83ppm을 기록하는 등 24곳에서 기준치를 초과하는 TCE가 검출되었으며, PCE의 경우 몇몇 조사 보고에 의하면 0.288ppm의 검출 농도가 나타났으나, 보다 정밀한 채취와 분석이 요구되고 있다[7].

외국의 오염 사례를 살펴 보면, 미국의 EPA는 음료수로 사용되는 지하수 466개를 조사한 결과 22%에서 휘발성 유기물질(VOC)이 검출되었으며, 그중 TCE의 검출빈도가 가장 높았고, 농도도 또한 높았다. 그밖에도 검출빈도가 높은 물질은 PCE, TCEA,

cis-1,2-디클로로에틸렌, 1,2-디클로로에탄, 1,1-디클로로에탄 등이었다[4].

투과증발법이란 액체 혼합물로부터 고분자에 한 성분의 선택적 흡수가 일어난 후 막을 통해 확산이 일어나고 막의 하부에서 증기상으로 탈착이 일어나는 공정을 말한다. 따라서 주어진 온도, 압력 등의 운용 조건하에서 분리공정이 막의 선택성과 투과도의 함수로 나타난다[8]. 막을 통한 유기물의 농축계수( $\beta$ )와 투과유량(J)은 다음과 같이 나타낼 수 있다[9].

$$\beta = \frac{Y_o}{X_o} \quad (1)$$

$$J = \frac{Q}{A \times t} \quad (2)$$

여기서,  $Y_o$ 는 투과물의 증량분율이며  $X_o$ 는 공급액의 증량분율이다.  $o$ 는 유기물을 뜻한다.  $Q$ ,  $A$  및  $t$ 는 투과물의 무게(g), 유효막면적( $m^2$ ) 및 운전시간(hr)을 나타낸다.

일반적으로 미량의 염소계 유기화합물을 분리하는데 있어서 친수성인 물은 배제시키고 소수성인 염소계 유기화합물은 선택성있게 분리시키는 특성이 있는 소수성 고무상 고분자막이 응용되고 있다. 또한 이론적이지만 분리대상 화합물에 적합한 고분자를 선택하는데 사용되어질 수 있는 간단한 방법으로 용해도 파라미터(solubility parameter)가 있다[10, 11].

용해도 파라미터는 세 성분으로 구성되어 있으며, 이들은 분산력 성분( $\delta_d$ ), 극성력 성분( $\delta_p$ ) 그리고 수소결합 성분( $\delta_h$ )으로 정의된다.

$$\delta = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (3)$$

이들 세 성분을 3차원 공간 안에서 직교축에 대해 벡터값으로 표시할 수 있다. 반경 벡터의 끝부분이 바로 용해도 파라미터가 된다. 따라서 각 용매와 용질 그리고 고분자가 삼성분 좌표( $\delta_d, \delta_p, \delta_h$ )로 표시될 수 있다. 고분자와 용매의 친화성 정도는 고분자와 용매를 표시하는 벡터들의 끝점 사이의 거리  $\Delta$ 에 의해 정해질 수 있다.

$$\Delta ps = [(\delta_{d,p} - \delta_{d,s})^2 + (\delta_{p,p} - \delta_{p,s})^2 + (\delta_{h,p} - \delta_{h,s})^2]^{1/2} \quad (4)$$

여기서 첨자 s와 p는 각각 용매와 고분자를 나타낸다.

$\Delta ps$ 가 감소하면 고분자의 용매에 대한 팽윤이 증

가함을 의미하며 고분자와 투과물 사이의 상호작용이 큼을 뜻한다. 따라서 분리대상화합물의 용해도 파라미터값을 알면 이와 유사한 고분자를 선택하여 분리에 응용할 수 있게 된다.

투과증발법을 이용하여 물에 녹아있는 미량의 TCE 제거에 관하여 연구 결과들이 발표되었다[12]. 그들은 고분자 분리막의 선택에 있어 중요한 요소인 투과 유량의 향상을 위해 복합막의 선택층에 해당하는 소수성 고무상 고분자막의 두께를 줄임으로써 가능하였다고 보고하였으며 용해도 파라미터를 사용하여 친화성 정도를 비교하였다.

본 연구에서는 TCE 및 PCE를 폐수 중에서 선택적으로 제거하기 위해 PIB 복합막을 제조하고 이 복합막의 투과증발 성능을 측정하여 보고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

염소계 유기화합물들로는 트리클로로에틸렌(서울화성, 시약특급) 및 퍼클로로에틸렌(Yakuri Pure Chem., 시약특급, Japan)을 사용하였다. 물은 증류수를 초순수 장치로 처리한 탈이온수를 사용하였다.

고분자 분리막은 염소계 유기화합물에 대한 선택층으로 폴리이소부틸렌(polyisobutylene, PIB), 지지층으로 부직포위에 코팅된 다공성 폴리에테르술폰 UF막(Fluid Systems Co., MWCO=10,000)으로 구성된 복합막을 사용하였다. 공급액의 용액은 각각 TCE 100ppm, 500ppm 그리고 PCE 400ppm 수용액을 사용하였다.

### 2.2. 투과증발장치

투과증발장치는 Lee 등[10]이 사용한 장치와 동일한 것으로서 투과증발분리 셀, 연결관, 냉각트랩, 압력계, 감압펌프, 공급액 급여 장치 및 탱크로 구성된다. 공급액과 접촉하는 유효면적은 25.98cm<sup>2</sup>이며 막하부층의 압력은 투과구동력을 일정하게 유지하기 위해 1토르 이하로 유지시켰다. 분리결과는 Shimadzu GC-14A 가스크로마토그래프를 사용하여 분석하였고, 검출기로는 전자포획 검출기(ECD)를 사용하였다.

### 2.3. 폴리이소부틸렌/폴리에테르술폰 복합막의 제조

폴리이소부틸렌은 n-헥산이나, n-헵탄과 같은 탄화수소 용매에 잘 녹는다. 본 실험에서는 용매로 n-헵탄(Junsei Chem. Co., Guaranteed reagent, Japan)을 사용하여 15중량 %의 폴리이소부틸렌(Aldrich Chemical Company, Inc., U.S.A.) 고분자용액을 제조한 후 이를 다공성 폴리에테르술폰지지체가 부착된 알루미늄판(30cm×30cm) 상부에서 자동복합막캐스팅장치를 이용하여 캐스팅하였다. 폴리이소부틸렌이 캐스팅된 알루미늄판을 건조오븐에 넣은 후 섭씨 40도에서 하루 동안 건조하여 폴리이소부틸렌/폴리에테르술폰 복합막을 제조하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 용해도 파라미터차 및 막구조

투과증발분리공정을 응용하여 최적의 분리성능을 얻기 위해서는 사용될 고분자막의 선택이 중요하다. 일반적으로 유기수용액중의 유기물을 분리하기 위해서는 물은 배제시키고 유기물을 우선적으로 투과시킬 수 있는 소수성 고분자재료들이 막으로 응용되고 있다. 이점에 있어 객관적인 판단으로 선택된 고분자막이 실제 환경에서의 응용가능성을 이론적인 방법으로 미리 예측해 볼 필요가 있다. 분리대상화합물에 적합한 고분자막을 선택하는데 사용되어질 수 있는 간단한 이론적인 방법으로 용해도 파라미터(solubility parameter)가 이용되고 있다.

Table 1에는 폴리이소부틸렌, 물, 염소계 유기화합물의 용해도 파라미터값을 나타내었다[13-15]. Table 1의 값을 이용하여 식 (4)로부터 용해도 파라미터차( $\Delta\psi_s$ )를 구한 결과, 폴리이소부틸렌과 물간의 용해도 파라미터차( $\Delta\psi_w$ )는 37.89(MPa)<sup>1/2</sup>이었고, 폴리이소부틸렌과 TCE간의 용해도 파라미터차( $\Delta\psi_1$ )는 2.97(MPa)<sup>1/2</sup>이었으며, 폴리이소부틸렌과 PCE간의 용해도 파라미터차( $\Delta\psi_2$ )는 6.91(MPa)<sup>1/2</sup>이었다. 용해도 파라미터차가 작을수록 친화성이 큼을 의미하며 이상의 결과로부터 TCE 및 PCE에 대한 용해도 파라미터차가 물과의 용해도 파라미터차에 비해 훨씬 작음을 알 수 있으며, 이를 통해 폴리이소부틸렌은 유기염소계 화합물에 대한 선택적 분리막으로 본 연구에서 제작하고자 하는 복합막의 선택층 소재로 사용하기에 적합함을 알 수 있다.

주사전자현미경을 이용하여 얻은 폴리이소부틸렌

**Table 1.** Solubility Parameters for Water, TCE, PCE and PIB

Samples	$\delta^*$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$
Water	47.9	15.5	16.0	42.4
TCE	19.0	18.0	3.1	5.3
PCE	20.3	19.0	6.5	2.9
PIB	17.6	16.0	2.0	7.2

\*The unit of solubility parameter is (MPa)<sup>1/2</sup>.

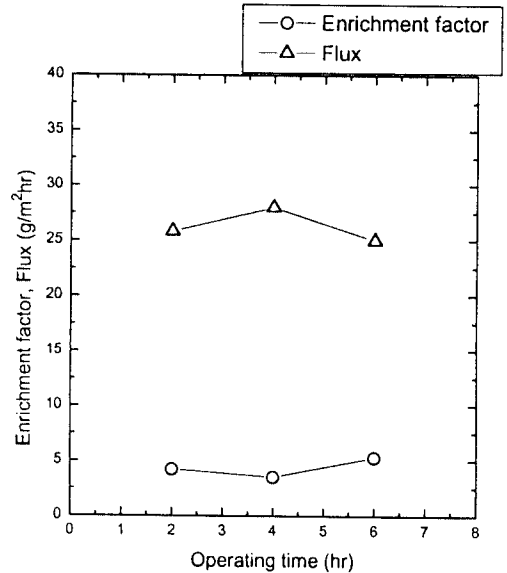
복합막의 단면구조를 조사하였다. 하단부에 부직포 및 상부와 하부의 구조가 동일한 대칭성 다공성 폴리 에테르술폰의 구조를 확인할 수 있었다. 또한 다공성 폴리 에테르술폰 상부에 도포된 폴리이소부틸렌은 두께가 약 90에서 100 $\mu$ m 정도임을 알 수 있다. 치밀한 구조의 선택층인 폴리이소부틸렌에 의해 선택투과가 이루어지며, 다공성막은 다공성구조로 투과유량에는 영향을 미치지 않는다. 폴리이소부틸렌은 낮은 기계적 강도로 지지체없이 평막만으로 사용할 경우 장기적인 안정성이 문제될 수 있었으나, 기계적 강도가 우수한 폴리 에테르술폰/부직포로 구성된 다공성 지지체를 사용함으로써 보다 다루기 쉽고 장기적인 안정성을 기할 수 있는 염소계 유기화합물에 대한 선택적 고분자막을 제조할 수 있었다.

**3.2. 투과증발 결과**

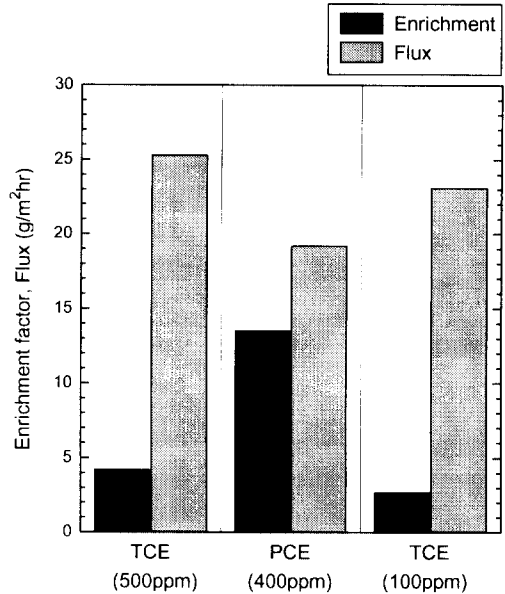
본 실험에서는 분리대상 공급액으로 100ppm 및 500ppm의 트리클로로에틸렌과 400ppm의 퍼클로로에틸렌을 사용하였다. Figs. 1과 2에는 물은 배제시키고 유기물에 대해서는 친화성을 나타내는 소수성 고무상막인 폴리이소부틸렌 복합막을 사용하여 물에 용해된 미량의 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌의 투과증발분리 결과를 나타내었다.

Fig. 1에는 500ppm의 트리클로로에틸렌을 공급액으로 사용한 경우 분리조작시간에 따른 농축계수 및 투과유량의 변화를 살펴 보았다. 분리조작개시 2시간 이전에 유량과 농축계수의 변화가 거의 없는 분리평형에 도달하여, 6시간까지 지속됨을 알 수 있었다.

폴리이소부틸렌 복합막을 이용하여 물에 용해된 미량의 염소계 유기화합물들을 분리한 결과(Fig. 2), 트리클로로에틸렌은 공급액이 100ppm인 경우, 농축계수 2.7 및 투과유량이 23.1g/m<sup>2</sup>hr이었으며, 500ppm인 경우는 농축계수 4.2 및 투과유량 26.4g/m<sup>2</sup>hr이었다. 공급액의 농도가 100ppm인 경우는 유기물의



**Fig. 1.** Pervaporation behavior of PIB composite membrane as a function of operating time.



**Fig. 2.** Pervaporation results of PIB composite membrane.

양이 너무 적어 실험실 수준에서는 정확히 측정할 수 없기 때문에 농축계수가 다소 낮은 결과를 나타낸 것으로 사료되며, 500ppm인 경우 막을 투과한 수용액은 트리클로로에틸렌이 4배 이상 농축된 결과를 나

타내었다. 또한 400ppm의 퍼클로로에틸렌을 공급액으로 사용한 경우, 농축계수는 13.5으로 트리클로로에틸렌에 비해 3배 이상 높은 결과를 나타내었으며, 투과유량은 19.2g/m<sup>2</sup>hr로 트리클로로에틸렌에 비해 다소 낮은 결과를 나타내어 폴리이소부틸렌막의 경우 트리클로로에틸렌보다 퍼클로로에틸렌의 선택적 제거에 더 적합함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 미량의 유기물 분리에 적합한 투과증발법을 사용하여 미량이 체내에 있어도 신체질량을 발생시키는 염소계 유기화합물들중 트리클로로에틸렌과 퍼클로로에틸렌의 제거에 대해 검토하여 보았다. 또한 용해도 파라미터법을 이용하여 이론적으로 본 연구에서 선정한 고분자막 소재인 폴리이소부틸렌이 염소계 유기화합물의 선택적 분리에 대한 적합성을 살펴 보았다. 용해도 파라미터차를 계산한 결과 트리클로로에틸렌 및 퍼클로로에틸렌에 대한 용해도 파라미터차가 물과의 용해도 파라미터차에 비해 훨씬 작음을 알 수 있으며, 이를 통해 폴리이소부틸렌은 염소계 유기화합물에 대한 선택적 분리막으로 본 연구에서 제작하고자 하는 복합막의 선택층 소재로 사용하기에 적합함을 알 수 있었다. 트리클로로에틸렌과 퍼클로로에틸렌의 분리를 실시한 결과, 트리클로로에틸렌의 경우는 막투과시 4배 이상 농축되었으며, 퍼클로로에틸렌의 경우 13배 이상 농축되었다. 이를 통해 본 연구에서 제조한 폴리이소부틸렌 복합막의 경우 트리클로로에틸렌과 퍼클로로에틸렌의 선택적 분리에 적합함을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. L. H. Keith and W. A. Telliard, *Environ. Sci.*

- Technol.*, **13**, 416-423(1979).
2. Robert Y. M. Huang, Pervaporation membrane separation process, Elsevier Science Publishing Company Inc., 453-454(1991).
3. 화공신문, "염소화합물의 문제가 심각해 지고 있다"(1993).
4. 李吉哲, 鄭南朝, 李愈遠 外, "A study on the proper treatment of waste solvents", National Institute of Environmental Research(1990).
5. 관세청, "무역통계연보"(1989).
6. 한국석유화학공업협회, "석유화학공업통계"(1989).
7. 정용, 구자건, 이자경, 양지연, 최시내, "지하수 환경기준 및 지하수 오염 판단기준 설정에 관한 연구", 한국환경과학협회의회(1993).
8. 이영무, "투과증발막을 이용한 폐수중의 유기물 제거", *J. Envir. Res.* **3**(1)(1990).
9. 이영무, 오부근, "투과증발막 기술에 의한 폐수중 휘발성 유기용매 제거", *화학공업과 기술*, **11**(6), 473(1993).
10. Y. M. Lee, D. Bourgeois, and G. Belfort, *J. Membr. Sci.*, **44**, 161(1989).
11. T. Yamaguchi, S. Nakao, and S. Kimura, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 848(1993).
12. H. H. Nijhuis, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2227(1993).
13. Allan F. M. Barton, CRC Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters, CRC Press, Inc.(1990).
14. D. W. Van Krevelen, Properties of Polymers, 3rd Ed., Elsevier Science Publishing Company Inc., 206(1990).
15. J. Brandrup and E. H. Immergut, Polymer Handbook, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc. (1989).