

막을 이용한 증기투과

차 준 석

국립환경연구원 대기연구부 대기화학과
(1997년 9월 30일 접수)

Membrane Vapor Permeation

Jun-Seok Cha

National Institute of Environmental Research Air Quality Research Department
Atmospheric Chemistry Division
(Received September 30, 1997)

1. 서 론

최초로 막을 이용한 기체분리의 개념은 100여년을 거슬러 올라가지만, 본격적인 기체분리막의 개발로 막에 의한 기체분리가 널리 사용되게 된 것은 약 20년전 부터이다. 이에 비해 기체-증기 혼합물의 분리는 액체-액체 혼합물이나 기체-기체 혼합물의 분리에 비해 실험데이터의 부족 등으로 많이 진전되지 못했던 분야이다. 따라서 막을 이용한 증기투과(membrane vapor permeation)는 약 10년 내외의 비교적 짧은 역사를 가지고 있지만 최근 들어 대기 중으로 방출되는 유기용제 및 휘발성 유기화합물(VOCs : Volatile Organic Compounds)의 제거와 관련되는 환경문제와 결부되어 활발한 연구가 진행되고 있다. 특히 분리막을 이용한 증기투과는 막분리기술이 해수의 담수화나 기체분리에서 성공적으로 응용되었듯이 이 분야에서도 막분리공정이 가지고 있는 여러 장점들로 인해 기존의 공정들을 대체할 만한 잠재력을 가지고 있으며, 이 공정은 현재 미국의 MTR사(Spiral module 이용)와 독일의 GKSS사(Plate & Frame module 이용)에 의해 Pilot Scale로 상업화되어 있다.

대기 중에 존재하게 되는 증기는 크게 휘발성 무기화합물(VICs : Volatile Inorganic Compounds : 수증기, HCl 증기, NH₃ 증기 등)과 휘발성 유기화합물(VOCs : Volatile Organic Compounds : 대부분의 탄화수소, 알코올류, 케톤류, 에테르류 등의 유기용제

들)로 대별될 수 있는데, 막을 이용한 증기투과에 의해 제거/회수의 대상이 되는 증기들은 거의 대부분 휘발성유기화합물(VOCs)들이다. 휘발성유기화합물은 증기압이 높아 대기중으로 쉽게 증발되고 대기중에서 태양광의 존재하에 질소산화물과 광화학반응을 일으켜 광화학 산화물(오존, PAN 등)을 생성시켜 광화학 스모그를 유발시키는 물질들을 총칭한다. 이러한 휘발성유기화합물은 국내의 경우 주로 용제를 사용하는 도장시설과 이동배출원인 자동차 등에서 약 70% 이상이 배출되며, 정유사 및 저유소의 저장시설과 출하시설, 주유소, 세탁소 및 인쇄소 등에서도 일부분 배출된다. 미국의 경우 연간 주유 및 기타 공정에서 회수되지 못하고 손실되는 휘발성유기화합물의 양은 10~15 million tons/yr로 집계되고 있으며, 이것을 금액으로 환산하면 약 20억\$/yr가 되는 것으로 알려져 있다. 따라서 이러한 휘발성유기화합물들을 제거/회수하는일은 환경적 측면과 경제적 측면에서 모두 대단히 중요하다. 한편, 우리나라도 1995년 12월 공포된 대기환경보전법 개정법률에는 1999년 1월 1일부터 대기오염 규제지역내의 휘발성유기화합물 배출시설에 대한 규제를 명시하고 실행할 계획으로 있다.

2. 휘발성유기화합물의 처리기술

산업공정에서 대기 중으로 배출되는 휘발성유기화합물의 처리기술들로는 크게 제거기술과 회수기술로

나눌수 있으며, 제거기술로는 열소각, 촉매소각 등이 있고 회수기술로는 냉각응축, 활성탄 흡착 및 흡수법 등이 있다. 한편, 비교적 최근에 연구되고 있는 제거기술들은 미생물을 이용한 생물학적 처리법 (biofiltration), 자외선을 이용한 UV 산화법, 코로나방전 및 플라즈마를 이용한 분해법이 있다. 회수기술로는 반투과성막을 이용하는 막분리법 등이 있다. 휘발성유기화합물의 제거/회수기술을 선정하기 위해서 가장 먼저 해야 할 일은 배출되는 VOCs의 종류 및 배출량, 현재 사용중인 제어장비의 상태 및 규제상태 등 배출원에 대한 inventory를 작성하는 일이고, 종합적인 VOCs의 제거방법은 원재료에 포함된 VOCs의 함량, 공정운영의 특성 및 최종제품의 요구조건 등으로부터 결정해야 한다. 위에 언급한 휘발성유기화합물의 제거/회수 기준공정 중에서 가장 널리 쓰이고 있는 공정은 열소각 및 활성탄흡착이다. 열소각공정은 유기증기의 농도가 비교적 높을 때 유리한 기술로 공정이 단순하고 신뢰도도 있으며 설치비도 저렴한 반면 소각으로 인해 유기증기의 회수가 곤란하고 halocarbon 같은 비 연소성 휘발성유기화합물에는 적합하지 않으며, 소각시 phosgene, dioxin, hydrogen cyanide 등의 또다른 유해 대기오염물질의 배출을 유발할 수 있는 단점이 있다. 활성탄 흡착공정은 보통 3개의 bed로 이루어져 있는데, 2개의 bed에서는 흡착이 일어나고, 한 개의 bed에서는 고온의 수증기를 이용한 탈착이 일어나는 순환식공정으로 되어 있다. 이 공정은 비등점이 높고 비교적 고농도의 유기증기 제거 및 회수에 적합하며 운전비는 처리되는 유기증기농도에 비례하여 증가하게 된다. 또한 저비점 탄화수소 같은 성분들은 활성탄에 의해 잘 흡착되지 않으며, 염소화 유기증기 (chlorinated vapor)는 수증기를 이용한 재생공정 동안 안정되지 않고 시스템의 부식을 일으킬 수 있다. 이 외에도 대부분의 기존제거/회수 기술들은 안전성, 성능, 운전비, 시설공간 및 비용 등의 면에서 크게 만족스럽지 못하였다.

한편, 본고에서 언급하고자 하는 막분리법은 휘발성 유기화합물의 농도가 꽤 높을 때 매우 유용하게 사용될 수 있는 기술로서 기존공정들에 비해 별도의 연료가 필요치 않고, 2차 오염원이 발생하지 않으며 시설의 설치도 매우 용이한 편이다. 또한 휘발성유기화합물을 낮은 수준까지 제거하여 회수율을 극대화할 수 있고, 유가성(valuable compounds) 물질을 회수할 수 있다는 점과 시설이 간단하고 신뢰성이 있다는 점, 증기의 회수공정 중에 유기증기가 고온에 노출되지 않고 화학적 구조도 변화되지 않기 때문에 매우 적합한 회수기술이라고 할 수 있다. Table 1에는 여러 가지 VOCs 처리기술들에 대한 장·단점들을 나타내었고,

Table 2 에는 OECD에 의한 VOCs의 주요 배출원을 나타내었다.

3. 막에 의한 증기투과

막에 의한 증기투과(VP, vapor permeation)는 투과 증발(PV, pervaporation)과 매우 흡사한 점을 가지고 있다. 투과증발에서는 feed가 액체상태의 혼합물로, 분리되어지는 성분이 막을 통과한 후 permeate side에서 증기상태로 증발되는 반면, 증기투과는 feed가 보통 기체와 증기의 혼합물 상태인데 이 중 기체보다 투과도가 상대적으로 큰 증기가 막을 통해 선택적으로 투과함으로써 분리가 일어나는 경우이다. 일반적으로 증기투과는 대기압 정도의 낮은 압력에서 행해지는 것이 보통이고, 추진력의 구배를 주기 위해 permeate side에 진공펌프를 이용하게 되는데 보통 200mbar 이하의 진공이 가해지며 투과된 증기는 트랩에 응축되어 회수된다. 때때로 feed side의 증기의 농도가 매우 높을 때는 압축기를 이용하여 증기를 먼저 응축시킨 후 다시 막모듈을 통과시키는 것이 유리할 때도 있다. 유기증기가 제거된 깨끗해진 기체는 대기 중으로 방출되거나 앞 공정으로 재순환되는데 일반적으로 막을 통한 투과 flux는 feed의 농도와 유량, 압력 및 온도 등의 함수이다. 증기투과나 투과증발의 두 경우 모두 비다공성막을 통한 물질이동의 추진력은 투과하는 물질에 대한 막 양단의 화학적 포텐셜 차이이다. 투과증발에 비해 증기투과의 경우에는 막 양단에서 상변화가 없기 때문에 분리공정에 있어서의 증발 엔탈피를 공급하는 문제를 피할 수 있고, 장치도 간단하며 막의 feed side에서의 농도분극도 적어 막의 수명도 길어질 수 있다. 증기투과의 경우 기체와 증기는 분리막의 재질 및 가해지는 추진력의 구배에 상당하는 상대적인 투과도에 의해 막을 통과하게 되는데 막과 증기의 종류에 따라 다르지만 전형적으로 증기투과에 사용되는 대부분의 막의 경우, 증기의 투과도는 기체의 투과도에 비해 통상적으로 수십~수백배 정도 높은 것이 보통이며 permeate side의 휘발성 유기화합물의 농도는 feed side의 농도에 비해 보통 10~15 배 가량 농축되어 있다.

한편, 현재까지 알려진 막을 통한 증기투과공정의 주요한 두가지 단점들로는 첫째로 유기증기에 대한 기존 막재질의 안정성 문제와 더불어 이러한 막재질이 주로 평막형태로 되어 있기 때문에 막면적이 작다는 점과, 둘째로 막모듈의 분리능, 최적운전변수 및 경제적으로 이용할 수 있는 분야 등 시스템 성능에 대한 깊은 연구가 아직까지도 이루어지고 있지 않다는 점

Table 1. VOCs Control Technologies

분 류		처 리 방 법	
제	소각법	고온 산화	소각의 효율이 95~99%로 배출가스의 특성에 대한 영향이 적은 것으로 가장 널리 쓰이는 제거 방법. 연소온도는 1200-1600 °F 정도. 설계원리가 간단하고 수명도 길며 산화제의 관리도 쉬우며 폐열회수도 가능하나 보조연료 사용량이 많아 운영비와 폐열회수를 위한 시설비가 많이 들며 불완전 연소에서 발생할 수 있는 알데히드, 유기산, 유해화합물의 2차 처리가 필요. 할로겐 화합물 처리시 후류쪽에 부수적인 처리장치가 부착되어야 함.
		촉매 산화	소각의 온도는 500-900 °F 정도로 고온산화소각기술보다 무게가 가볍고 부피도 작으며 낮은 온도에서 운영가능하고 효율도 70% 이상. 운전비가 낮고 폐열회수도 가능하며 촉매제의 관리도 쉽고 유독성폐기물도 발생치 않으나 플라티늄, 팔라듐 등의 합금으로된 담체가 중금속 및 할로겐화합물 등과 같은 불순물 존재시 촉매성능의 저하로 인해 사용범위가 한정되어 있는 것이 단점.
거	생물학적 처리법	생물학적 처리법	폭기를 통한 활성슬러지, 토양층을 통하여 흡수, 흡착, 세정탑 등에 의한 미생물분해를 이용하는 방법으로 투자비 및 운영비가 저렴. 소각에서와 같은 처리후의 배기가스 등에 대한 후속처리가 필요 없음. 고농도의 VOCs와 염화물에는 적용이 부적합하고 미생물의 성장과 보존을 위해 영양소, 온도, pH 등의 성장조건 등에 대한 운영조절이 어려움.
		UV 산화법	자외선 존재하에서 오존, Peroxide, O-radical과 같은 산화제를 이용하여 VOCs를 CO ₂ 와 H ₂ O로 전환시키는 방법. 다양한 VOCs를 처리할 수 있고 2차 폐기물도 없어서 비용이 효과적이지만 미반응된 VOCs의 제거를 위한 후속처리로 흡수탑이나 흡착탑 등의 다단계 VOCs 제거공정을 거치는 것이 단점.
술	이온교환법	코로나를 이용한 방법	코로나 반응기에서 발생된 강한 전자를 VOCs와 작용하여 부착, 여기, 이온화시켜 분해하는 것으로 CO ₂ 및 H ₂ O와 같은 비활성 물질로 만드는 방법. 저농도의 VOCs처리에 적합하며 상온에서 가동되는 것이 장점.
		플라즈마를 이용한 방법	상온, 상압하에서 프라즈마상태를 만들 수 있는 연면방전 플라즈마를 이용하여 다량의 자유기와 오존을 생성하고 이 영역을 통하여 유해가스를 산화처리하는 것으로 효율이 높고 운전 유지관리가 유리하며 긴수명과 안전성이 높은 것 등이 장점.
회	흡수법	흡수법	흡착제(활성탄, 알루미늄, 실리카겔, 제올라이트 등)의 표면에 물리, 화학적 결합을 시켜 제거/회수하는 방법으로 비등점이 높고 비교적 고농도의 VOCs 제거 및 회수에 적합하며 탈착을 통한 회수가 가능. 제거효율이 좋고, 프로세스 변화에 잘 적응하며 비용도 저렴하나 배출가스의 상태에 대한 영향이 크므로 여과, 냉각, 수분제거 등 전처리 과정이 필요하며 분자량이 작고 휘발성이 큰 VOCs에 대해서는 흡착효율에 한계가 있음. 알데히드, 케톤, 에스테르류 등은 탄소의 기공을 막아 성능저하를 초래할 수도 있음.
		흡수법	흡수제(물, 가성소다, 암모니아, 고비점 탄화수소류 등)를 사용하여 VOCs가 액상으로 전달되는 공정임. 흡수장치는 충전탑, 분무탑, 벤츨리 흡수탑, 다단탑 등이 주로 쓰이고 배출가스 흡수액 제거효율이 높으며 가스뿐만 아니라 입자상의 제거에도 유효하며 제거효율이 높고 에너지 소비율도 낮으나, 폐흡수액의 2차처리가 필요하고 플라깅 방지를 위한 사전 입자여과가 필요함.
술	냉각응축법	냉각응축법	냉매(Chilled water, Brine, CFCs, 액체질소 등)를 사용하여 냉각 조작에 의한 응축에 의해 VOCs를 회수하는 방법으로 주로 흡착, 흡수의 전처리단계로 사용. 비등점이 100°F 이상인 VOCs에 대해서는 바람직하지 않음. 응축의 방법에는 간접식 및 직접식에 의한 방법이 있으며 간접식에 의해 응축된 VOCs는 회수를 통해 재사용이 가능.
		막분리법	선택적 투과막을 사용하여 VOCs를 분리하는 공정으로 저농도에서 고농도의 범위까지 적용범위가 넓고 시설규모 및 투자비, 운전비가 낮으며 부하에 따른 증감이 용이함. 별도의 연료가 필요치 않고 2차 오염원이 발생하지 않으나, VOCs에 대한 막재질의 내구성이 문제로 지적됨.

Table 2. Classification of VOCs Source by OECD

Main sources	Subsidiary sources	
Mobile sources	Road traffic	Passenger cars Light-duty trucks Heavy-duty trucks Motor cycles
		Gasoline Diesel Other fuels (LPG, etc.)
	Other mobile source	Shipping (Including hardours) Railway, Air traffic Off-highway (tractors, etc.)
Power plants		
Non-industrial combustion	Residential and commercial heating District heating Internal combustion engines	
Industry	Combustion Processes Storage and handling	
	Petroleum industry	Refineries
		Gas and oil production
		Gasoline marketing
	Chemical and petrochemical industry	Combustion Processes Storage, transfer, handling
	Iron and steel industry	Combustion process
	Non-ferrous metal industry	Combustion process
	Pulp and paper industry	Combustion process
Other industry	Combustion process	
Organic solvent evaporation	Industrial solvent use	Metal surface Degreasing (metal cleaning) Printing and fabric coating Flat wood panelling manufacture Other
	Non-industrial solvent use	Dry cleaning Commercial and domestic painting Other domestic solvent use
Waste treatment and disposal	Incineration Storage and landfill Waste and wastewater treatment	
Agriculture and food industry	Food industry	Fermentation processes Vegetable oil extraction Other
	Agriculture	Open burning Fertilizers Animal farming (manure)
Natural	Forests	

자료 : Bloemen & Burn : Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment, 1993

이다. 증기투과는 Fig. 1에서 보듯이 분리되는 입자의 크기에 따라 막분리공정 중에서 기체투과 및 투과증발과 비슷한 범위로 분류될 수 있으며 Fig. 2 에는 기체투과, 증기투과 및 투과증발에 대한 기본공정을 나타내었다.

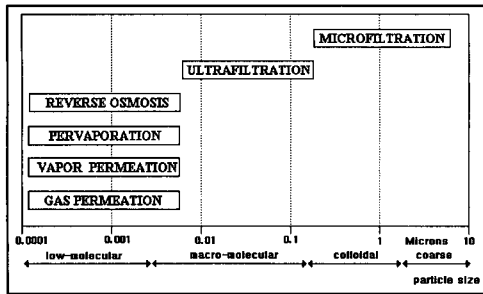


Fig. 1. Membrane separation processes.

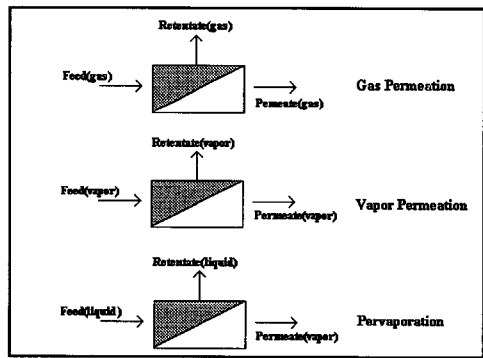


Fig. 2. Basic principles of gas permeation, vapor permeation and pervaporation.

4. 막재질 및 막모듈

막을 이용한 증기의 분리는 투과도와 선택도의 요구사항에서 기체분리와는 다르고, 유기증기에 잘 견딜 수 있는 막 재질의 확보도 매우 중요하다. 최근의 가스분리용 합성막은 석유화학 purge gas stream이나 암모니아 생산공정에서 H₂를 회수하는 공정과 공장에서 산소 또는 질소를 선택적으로 농축시키는 공정 등에 많이 사용되어 왔다. 고분자막을 통한 기체투과의 경우에는 많은 데이터들이 축적되어 있지만, 유기증기투과의 경우에는 그다지 많은 데이터들이 축적되어 있지 않다. 증기투과에는 거의 대부분 고분자막이 사용되고 있는데, 가장 널리 쓰이고 있는 재질은 PDMS (polydimethylsiloxane)이다. 그이유는 PDMS막이 유

기증기에 대한 투과도가 상당히 크고, 또한 선택도도 꽤 큰 것으로 알려져 있기 때문이다 (Strathmann 등, 1986). 그러나 PDMS는 휘발유와 같은 물질에 대해서는 저항이 매우 약하므로, 휘발유의 주성분인 C6~C8 탄화수소의 분리에는 적합치 않아 이 경우에는 코팅층이 없는 유리상 고분자 물질만을 사용한 경우도 있다. 바람직한 막재질로는 증기에 대한 투과도가 기체의 투과도보다 월등히 커야 한다. 즉 선택도가 가장 중요한 선택기준인데, 적어도 100~200 정도의 값을 가지는게 좋다. 또한 막재질은 높은 온도(200℃ 이상)에도 견딜수 있어야 하고 증기에 대한 화학적 저항성도 매우 좋아야 한다. 막의 형태는 대부분의 경우에 분리층(selective layer)과 지지층(substrate)으로 이루어진 복합막(TFC membrane)의 형태로 되어 있고, 막 모듈의 형태로는 평막, 나권형 막, 중공사형 막 등이 모두 사용되고 있다. 분리가 이루어지는 층은 매우 얇고(수μm) 치밀한 코팅으로 되어 있으며 증기에 대한 투과도 및 선택도가 매우 높아야 하며 film-forming capability도 또한 매우 좋은 물질이 바람직한데, 주로 고무상 계통의 고분자 물질이 대부분이며 앞에서 언급했듯이 PDMS가 주종을 이루고 있다. 한편 지지층은 분리층을 기계적으로 지지해 주는 역할을 하게되며 증기투과의 저항을 작게하기 위해서 지지체는 다공성이어야 하는데, 기공의 크기가 너무 크게 되면 코팅시 코팅물질이 기공 안으로 스며드는 경우가 발생할 수 있으므로 적절한 크기를 가지는 것이 좋다. 한편, 지지체의 기공의 크기나 기공율이 꽤 작은 경우 permeate stream에서 높은 압력차를 야기시킬 수 있으므로 이러한 현상은 지지체로부터 또다른 불필요한 저항을 만들어내어 VOCs와 기체 사이의 선택도를 감소시키는 요인으로 작용하게 된다. 이와같이 지지체의 기공의 크기(pore size)와 기공율(porosity)은 증기의 투과저항과 매우 밀접한 관계가 있으므로 막 제조시 막의 성능을 최적화할 수 있도록 이 두 개의 요소를 잘 고려하여야 한다. 지지체를 통한 증기의 저항도 무시할 수 없고, 때때로는 분리층의 투과저항과 비슷한 경우도 있다고 보고되고 있다 (Pinnau 등, 1988).

지지층의 재질로는 주로 polysulfone이 많이 사용되어 왔으나(Strathmann 등, 1986 & 1988 ; Kimmerle 등, 1988 ; Pinnau 등, 1988 ; Paul 등, 1988) 투과도가 다소 떨어지고 여러 가지 VOCs들에 대한 화학적 저항성이 떨어지는 단점들이 지적되고 있다. 독일 GKSS사의 Behling 등 (1986 & 1989)은 polysulfone보다 화학적 저항성이 크며 투과도도 더 좋은 재질인 PEI(polyetherimide)를 지지체로 사용하고 그 위에 약 1μm 두께의 PDMS를 코팅하여 막을 제조, 여러가

지 VOCs들에 대한 투과실험을 행한 바 있는데 이들은 PEI가 polysulfone 보다 투과저항이 좋다고 보고하고 있다. 또한 Buys 등(1990)은 지지체로 polyhydantoin과 polyimide를 사용하고 분리층으로 PDMS를 코팅하여 실험한 바 있고, Feng 등(1990, 1991)은 역삼투나 한외여과 등에 사용되는 silicone 코팅층이 없는 비대칭형의 유리상 고분자인 방향족 polyimide로 된 단일막을 제조하여 여러 가지 VOCs들에 대한 투과실험을 행한 결과, 선택적 투과도가 PDMS막보다 약 7배 정도 높은 값을 얻었다. 역시 Feng 등(1993)은 유리상의 polyetherimide 단일막으로 여러 가지 유기증기들에 대한 성능을 실험한 결과 PDMS를 코팅한 복합막에 비해 투과도도 높았고, 증기투과 기구가 기공표면에 흡착된 증기분자의 표면확산기구에 의해서 막의 선택도도 약 20~30배 정도 높게 나타났다고 보고하고 있다. Ilinitch 등(1992)은 코팅층이 없는 유리상 고분자인 polyphenylene oxide(PPO)와 PPO-based copolymer를 이용하여 여러 가지 VOCs들에 대한 분리 실험을 행하였고, 또한 Deng 등(1992)도 polyetherimide

를 이용하여 몇가지 탄화수소들에 대한 분리실험을 행하였다. 한편 지지체로 polyetherimide 보다 값이 더 저렴하고 유기증기에 대한 화학적 저항성이 매우 좋은 polypropylene을 사용하고 PDMS를 plasma로 코팅한 복합막을 사용하여 실험한 경우도 있다(Cha 등, 1997).

한편, Baker 등(1987)은 여러 가지 평판형 고무상 고분자막을 이용하여 N₂와 VOCs의 혼합물로부터 VOCs를 선택적으로 제거하는 실험을 행하였는데 사용된 VOCs들의 투과도는 농도에 크게 의존함을 보여 주었고, 막을 통한 VOCs의 투과도가 N₂의 투과도에 비해 훨씬 높았음을 보여주었다. Kimmerle 등(1988)은 polysulfone중공사막의 내부에 PDMS를 얇게 코팅한 복합막을 사용하고 blower, 혼합실, 막모듈, 냉각기, 진공펌프 등으로 이루어진 pilot scale의 장치(유효 막면적 : 2,600cm²)를 사용하여 acetone/air의 분리실험을 행하였다. 이들은 공정의 변수를 특성화하기 위해 stationary와 nonstationary 실험을 행하고, VOCs의 회수 비용에 대한 경제성 평가도 함께 수행하였다.

Table 3. Candidate Polymers for Vapor Permeation Membranes

Polymer	Chemical Formula	Supplier	Features
Neoprene, chloroprene	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$	DuPont	
Hypalon [®] , chlorosulfonated polyethylene	$\left[\text{-(CH}_2\text{-CH)}_x\text{-(CH}_2\text{-CH)}_y\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_z\text{-} \right]_n$ SO_2Cl Cl	DuPont	soluble in toluene ; several grades available
Fluorel [®] , fluoroelastomer	$\left[\text{-(CF}_2\text{-CF)}_x\text{-(CH}_2\text{-CF}_2\text{)}_y\text{-} \right]_n$ CF_3	3M	available in a number of grades
Polydimethyl siloxane	$\left[\text{CH}_3\text{-Si-O-} \right]_n$ CH_3	Dow Corning	available as polymerizable oligomers or linear polymers ; may not be sufficiently permselective
Polyvinyl chloride	$\left[\text{CH}_2\text{-CH} \right]_n$ Cl	Goodrich	can be easily plasticized to vary permeability and physical properties
Nitrile rubber, Polyacrylonitrile- butadiene	$\left[\text{-(CH}_2\text{-CH)}_x\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}_y\text{-} \right]_n$ CN	ChemSamples	available in a number of grades
Silicone poly-carbonate (GE-MEM-213)	$\left[\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{-O} \right]_m$ $\left[\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO} \right]_m$	General Electric	supplied as 2 mil crosslinked film

Table 4. Previous Works for VOCs Removal/ Recovery using Membranes

Year	Investagators	Membrane Type	Selective Layer	Substrate	VOCs Chosen
1986 1988	Strathmann et al.	Flat sheet & Hollow fiber	PDMS	Polysulfone	Octane, Toluene, TCE, Acetone
1987	Baker et al.	Flat sheet (Spiral wound)	Various Rubbers	-	Octane, Toluene, Acetone, Trichloroethane
1988	Kimmerle et al.	Hollow fiber	PDMS	Polysulfone	Acetone
1988	Paul et al.	Hollow fiber	PDMS	Polysulfone	Acetone, Xylene, Toluene, dichloroethane, Dichloromethane
1989	Behling et al.	Flat sheet	PDMS	Polyetherimide	Butane, Propane, Ethane, Acetone, MEK
1990	Buys et al.	Flat sheet	PDMS	Polyhydantoine Polyimide	n-Hexane
1990 1991 1993	Feng et al.	Flat sheet	-	Polyimide Polyetherimide	Methanol, Ethanol, Acetone, Benzene, Toluene, Xylene, Dichloroethane, Chloroform, Carbontetrachloride
1991	Smolders et al.	Flat sheet	PDMS	-	Methylene Chloride, Chloroform, Carbontetrachloride
1992 1997	Deng et al.	Flat sheet	-	Polyetherimide	Various Hydrocarbons
1992	Ilinitch et al.	Flat sheet	-	Polyphenylene oxide	Methane, Ethylene, Ethane, Propylene, Propane
1994	Sirkar et al.	Hollow fiber	PDMS	Polypropylene	Toluene, Methanol, Methylene Chloride, Acetone
1996	Pinnau et al.	Flat sheet	Poly(1-trimethylsilyl-1 -propyne)	-	CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀ , CF ₄ , CClF ₃ , CHClF ₂ , CCl ₂ F ₂

MTR사의 Wijmans와 Helm(1991)은 나권형의 모듈을 사용하여 VOCs에 대한 회수실험을 행하였는데, VOCs의 농도가 매우 클 경우 막분리 공정은 탄소 흡착법보다 더욱 경제적인을 보여주었다.

지지층 위에 분리층을 코팅하는 방법으로는 크게 플라즈마를 이용하는 방법과 dip 코팅하는 방법으로 구별할 수 있다. 플라즈마를 이용하는 방법은 열적으로 안정하고 다양한 지지체 위에 코팅이 가능하며 pin-hole이 없고 매우 얇은 코팅을 할 수 있으며 또한 코팅의 두께를 조정하기도 비교적 쉬운 편이다. 한편, 코팅층과 지지층 사이의 결합력이 매우 강한 반면에 코팅이 진행되는 동안 가교가 일어나서 막을 통한 투과물질의 flux가 떨어질 수가 있다. 또한 지지체의 기공이 어느 정도 큰 경우 Plasma 중합이 진행되는 동안 코팅물질이 지지체의 기공으로 스며들어 지지체의 기공직경이 줄어들 경우, VOCs의 농도가 높을 때 그러한 지점에서 기공응축 현상이 일어날 가능성이 높게 되어 VOCs/기체의 선택도가 크게 증가될 가능성이 있다. 한편, dip 코팅 방법은 코팅시 중력으로 인해 용액이 한쪽으로 몰려 코팅의 두께를 일정하게

조절하기가 쉽지 않고 두께도 플라즈마 코팅에 비해 두꺼우며 코팅층과 지지층과의 결합력이 강하지 않은 편이다. Table 3은 분리층으로 주로 사용되는 고무상 계통 고분자 물질의 종류를 나타내었고, Table 4에는 증기투과에 대한 연구자, 사용되는 막의 재질, 모듈형태 및 실험에 사용된 유기증기의 종류 등을 나타내었다.

5. 막투과 이론

막을 통한 증기회수 시스템의 두 가지 중요한 변수들은 feed의 온도와 농도(분압)이며 증기투과에 대한 온도의 영향은 아래 식과 같은 Arrhenius 관계를 따르게 된다.

$$\begin{aligned}
 P &= D \cdot S \\
 &= D_o \exp(-E_d/RT) \cdot S_o \exp(-\Delta h_s/RT) \\
 &= D_o \cdot S_o \exp(-(E_d + \Delta h_s)/RT) \quad (1)
 \end{aligned}$$

일반적으로 유기증기의 경우, 확산은 다소 흡열과정

($E_d > 0$)인데 비해 용해는 매우 큰 발열과정($\Delta h_s \ll 0$) 이므로 ($E_d + \Delta h_s$)는 음의 값을 나타내어 투과는 전체적으로 발열과정이 되므로 투과도는 온도가 증가함에 따라 감소하게 되는 반면, 기체분자의 경우 확산은 흡열과정이지만 용해열은 매우 낮은 값($\Delta h_s \approx 0$)을 가지므로 ($E_d + \Delta h_s$)는 양의 값을 나타내어 투과도는 온도가 증가할수록 증가하게 된다. 따라서 온도가 낮을수록 증기에 대한 선택투과도의 값은 증가하게 됨을 알 수 있다. 그러나 일정온도에서는 증기의 경우 농도(또는 분압)가 증가함에 따라 투과도는 급격히 증가하지만 기체의 경우에는 투과도가 농도에 무관해서 일반적으로 증기의 선택도는 농도가 높을수록 증가하게 된다. Fig. 3에는 온도에 따른 여러 가지 증기와 기체들의 투과도를 나타내었다. 또한 feed gas의 압력(분압)에 의한 기체의 투과도는 압력에 관계 없이 일정하지만, 증기의 경우에는 농도(분압)가 증가하게 되면 막에 대한 용해도가 증가하게 되어 막을 swelling 시키게 되고 이에 따라 막을 통한 증기의 확산도 또한 증가하게 되어 분압이 증가할수록 투과도도 증가하게 된다.

막을 이루는 고분자 물질과 유기증기 시스템 사이의 용해등온선(sorption isotherm)은 유기증기의 부피분율 범위에 따라 microbalance법, 삼투압법, swelling법 등 여러 가지 실험방법에 의해 결정될 수 있는데, 고무상 고분자 물질과 유기증기의 경우 실험적인 용해등온선을 구하는에는 다음과 같은 Flory-Huggins 식이 유용하게 사용될 수 있다.

$$\ln a_s = \ln \phi_s + \left(1 - \frac{V_s}{V_p}\right) \phi_p + \chi \phi_p^2 \quad (2)$$

여기에서 a_s 는 용매의 활동도, ϕ 는 막에서의 부피분율을 나타내고 아래첨자 s와 p는 각각 용매(solvent)와 고분자(polymer)를 나타내며 χ 는 Flory-Huggins 상호 변수를 나타낸다. 일반적으로 가교된 고분자의 물 부피 (V_p)는 유기증기의 물 부피 (V_s)보다 훨씬 크므로 식 (2)는 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$\ln a_s = \ln \phi_s + \phi_p + \chi \phi_p^2 \quad (3)$$

여기에서 고분자와 용매간의 상호변수인 χ 는 고분자의 부피분율에 따라 변하기도 하지만 일반적으로는 상수로 결정되는데 χ 값을 알게 되면 고분자 물질을 순수한 용매($a_s = 1$)에 swelling 시켜서 아래 식에 의해 용해등온선을 예측할 수 있게 된다.

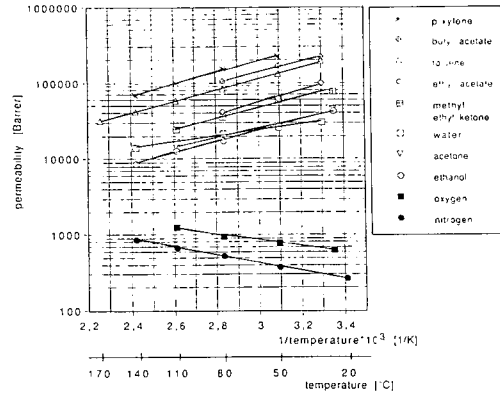


Fig. 3. Temperature dependence of permeabilities for various vapors and gases.

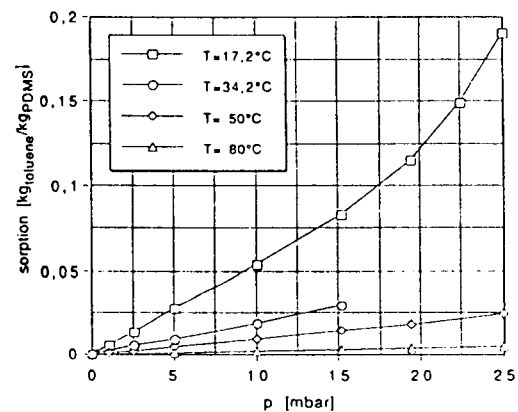


Fig. 4. Sorption isotherms of toluene in PDMS.

$$\chi = - \frac{\ln(1 - \phi_p) + \phi_p}{\phi_p^2} \quad (4)$$

Fig. 4에는 PDMS에 대한 toluene의 온도에 따른 용해등온선의 예를 나타내었다. 한편, 고분자 내에서의 용매의 확산을 나타내는 식은 free-volume 이론에 근거해서 얻어질 수 있는데 확산계수의 용매 부피분율에 대한 관계는 아래와 같은 경험식에 의해 표현될 수 있다.

$$D = D^* \exp(\gamma \phi) \quad (5)$$

여기에서 D^* 는 농도가 0일 때의 확산계수를 나타내고, γ 는 용매의 용해에 의해 free-volume의 증가에 의한 가소화 계수를 나타낸다. 한편, 증기의 물 투과도를 나타내는 식은 Fick의 제 1 법칙에 의해 아래와

같이 표현할 수 있다.

$$J = -\frac{D}{V} \cdot \frac{d\phi}{dx} \quad (6)$$

위 식에서 D 는 유효확산계수를, V 는 몰 부피를 나타내며, 식 (6)을 식 (5)와 결합하여 적분하게 되면 아래 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$J = \frac{D^*}{V\gamma z} [\exp(\gamma \phi_u) - \exp(\gamma \phi_d)] \quad (7)$$

여기에서 z 는 막의 두께를 나타내고 ϕ_u 와 ϕ_d 는 각각 상층부와 하층부의 용매의 부피분율을 나타내는데, 하층부의 분압이 매우 낮은 경우 식 (7)은 아래의 식 (8)로 정리될 수 있으며 용해등온선으로부터 상층부의 용매부피 분율인 ϕ_u 를 알게되면 증기투과 실험에 의해 실험적으로 D^* 와 γ 를 구할 수 있게 된다.

$$J = \frac{D^*}{V\gamma z} [\exp(\gamma \phi_u) - 1] \quad (8)$$

6. 막을 통한 투과기구

막은 제막이 진행 되는 동안 형성되는 기공의 유무에 따라 미세다공성막과 비다공성막으로 구분되며 이러한 막을 통한 기체나 증기의 투과기구는 서로 다르다. 다공성막은 기공의 크기에 따라 몇 가지로 분류되기도 하는데 IUPAC의 분류정의에 따르면, 20 Å이하의 기공크기는 micropore, 20 Å~500 Å사이인 mesopore, 500 Å이상의 기공크기를 가지면 macropore로 분류한다(Winston Ho 등, 1992). 기체나 증기가 다공성막을 투과할 때는 가스 및 증기의 특성, 압력, 온도, 기공의 구조에 따른 막의 특성 등에 따라 Knudsen 확산, 표면확산, 기공응축, Poiseuille 흐름, molecular sieving 등의 서로 다른 기구에 의해 투과가 진행되는데 때로는 이들 중의 몇 가지 기구가 동시에 일어날 수도 있다. 이에 반해, 기체나 증기가 막 양단의 압력차를 추진력으로 하여 비다공성막을 투과할 때는 기체나 증기분자가 막상단의 경계면에서 용해되고 막을 이루는 고분자물질의 측쇄간격을 통과하여 확산되며, 막하단의 경계면에서 탈리되는 용해-확산기구에 의해 투과가 이루어진다. 대부분의 고분자막의 경우 용해-확산기구에 의한 투과에서 확산과정이 유효속단계이다(Barrer, 1941).

비다공성막을 통한 증기의 투과도는 막재질에 대한 증기의 용해도와 막내부를 통과하는 증기의 확산도의

곱으로 표시되는데 일반적으로 분자의 크기가 작을수록 막에 대한 용해도는 감소하게 되고, 막을 통한 확산도는 증가하게 된다. 대부분의 고분자막의 경우, 분자의 크기가 아주 작은 H₂나 He 등은 용해도는 작지만 확산도가 상당히 커지게 되므로 투과도는 비교적 큰값을 갖게 되고 CO₂와 같은 비교적 큰 분자의 경우에는 확산도는 다소 작지만 용해도가 크기 때문에 투과도는 역시 비교적 큰 값을 갖는다. 그러나 증기의 경우에는 기체분자에 비해 크기가 일반적으로 크기 때문에 막을 통한 확산도는 기체분자 보다 작지만 응축도가 매우 커서 용해도값이 상당히 커지기 때문에 증기의 투과도는 기체의 투과도 보다 훨씬 커지게 된다. 막을 통한 증기의 용해도는 일반적으로 증기분자의 활동도(activity)와 몰부피(molar volume)가 증가할수록 커지는데 이는 또한 투과되는 증기분자의 비등점 또는 임계온도와도 관련되어 있다. 일반적으로 증기의 비등점이나 임계온도가 증가할수록 용해도는 증가하며, 증기의 임계온도는 응축도를 나타내는 척도이므로 증기의 응축도가 증가함에 따라 용해도도 증가한다. 그러나 증기의 확산도는 증기분자의 크기에 관련된 투과증기의 몰 부피가 증가할수록 일반적으로 감소되는데, 감소되는 정도는 증기의 종류에 따라 다르며 막과 증기와의 상호작용에도 달려 있다.

고무상 고분자의 경우는 마치 액체와 같아서, 이를 통한 기체나 증기의 투과는 확산도보다 용해도에 크게 좌우 된다. 예를 들면, PDMS를 통한 pentane의 확산도는 산소의 확산도보다 3.6배 정도 작지만, 용해도는 200배 이상으로 크므로(Behling 등, 1989) 용해도에 의한 영향이 확산도에 의한 영향보다 훨씬 지배적이다. 반대로 딱딱한 고분자 backbone을 가진 유리상 고분자는 마치 분자체 같은 역할을 하기 때문에 H₂나 He과 같은 작은 기체분자들은 탄화수소 같은 큰 증기분자들에 비해 고분자 backbone을 통해 훨씬 더 빠르게 확산된다. 이 경우에는 확산도보다 용해도가 더 지배적이다. 일반적으로 막을 통한 증기(i)와 기체(j)의 투과도의 비를 선택도라 하며 증기와 기체의 확산도의 비 D_i/D_j 를 mobility selectivity, 용해도의 비 S_i/S_j 는 solubility selectivity라고 부른다. 고무상 고분자막의 경우, 유기증기와 기체 혼합물을 분리할 때 유기증기의 확산도는 기체의 확산도보다 적기 때문에, D_i/D_j 는 대략 0.5 내외의 값을 갖게 되는 반면 S_i/S_j 는 증기와 기체의 상대적 용해도를 반영하는 수치로 S_i/S_j 는 막의 재질이나 증기의 종류에 따라 보통 20~200의 높은 값을 갖게 되어, 선택도는 10~100의 값을 가지며, 때로는 이 범위보다 훨씬 큰 값을 갖게 되는 경우도 있다. 이와 같이 solubility selectivity

는 고무상 고분자에서 전체 선택도의 결정에 관련되어 있기 때문에 주로 유기증기의 선택적 제거에 많이 이용되며, mobility selectivity는 free-volume이 작은 기존의 유리상 고분자에서의 전체 선택도의 결정에 관련되어 있기 때문에 주로 기체의 선택적 제거에 이용된다.

한편, 고무상 고분자막을 통한 기체의 투과도는 기체의 농도에 의해 변하지 않고 일정한데 비해, 증기의 투과도는 농도에 큰 영향을 받아 농도가 증가함에 따라 보통 지수적으로 증가하게 된다. 이는 증기농도가 높은 경우, 증기가 막표면에 용해되면, 용해로 인하여 막의 가소화(plasticization) 현상이 일어나 가소화된 고분자 matrix를 통과하는 증기의 확산도가 또한 증가하게 되어 전체 투과도가 상승되는 결과를 야기시키기 때문이다. 따라서 일정 VOCs 농도에서 실험적으로 막을 통한 증기의 투과도를 구하기 위해서는 길이가 매우 짧은 중공사막 모듈을 제작한 후 feed의 유량을 빠르게 하여 입·출구의 VOCs의 농도변화를 최소화 한 후 여러개의 다른 VOCs의 농도에서 각각의 농도에 해당하는 VOCs의 투과도를 구하면 된다. 한편, 공기의 투과도는 유기증기에 의해 영향을 받을 수 있지만 그 영향은 매우 적은 것으로 보고되고 있다 (Baker 등, 1987 ; Behling 등 ; 1989).

7. 증기투과 공정

미국 MTR 사의 Baker 등(1993)에 의해 개발된 VaporSep™ 공정에서는 막분리 시스템이 압축-응축 공정과 결합되어 있는데, 증기/공기의 혼합물이 45-200psig 정도의 압력에서 압축되어 응축기에서 응축되고 비응축된 부분은 유기증기에 대한 투과성이 큰 반투성막으로 들어 간다. 대부분의 증기가 막을 통해 선택적으로 제거되어 응축되고 permeate stream은 압축기의 입구쪽으로 재순환되며, 유기증기가 제거된 깨끗해진 공기는 대기 중으로 방출된다. 공기와 유기증기는 막을 통한 상대적 투과도와 압력차이에 의해 시스템 설계에 따라 보통 유기증기의 90~99 % 정도가 제거/회수된다. VaporSep™ 공정에서는, 다공성의 평막형 고분자 지지체 위에 silicone이 코팅되어 나권형 모듈 형태를 하고 있다. Fig. 5에는 VaporSep™ 공정의 개략도를 나타내었고, Fig. 6에는 공정에 사용되는 복합막의 단면을 나타내었으며, Fig. 7은 VaporSep™의 장치를 보여주고 있다.

일반적으로, 증기투과장치는 주로 막모듈, feed 공기압축기, permeate 진공펌프, permeate의 응축기 등으로 구성되어 있다. 증기투과(VP)는 투과증발(PV)과

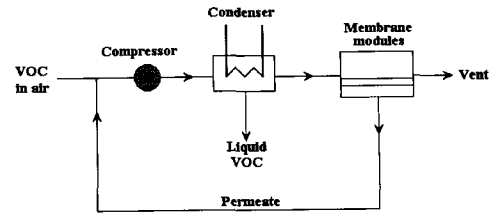


Fig. 5. Flow diagram of a VaporSep™ process.

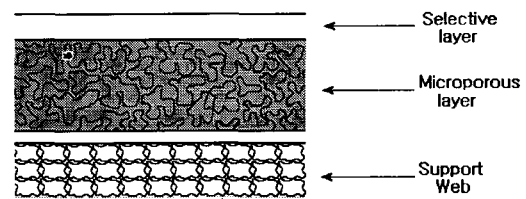


Fig. 6. Cross-section of a MTR multilayer composite membrane.

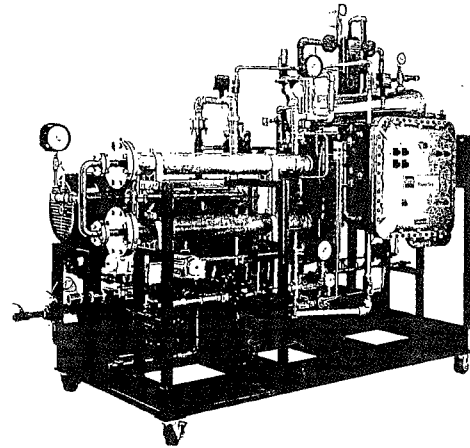


Fig. 7. MTR VaporSep™ apparatus.

매우 비슷하나, 투과증발은 feed가 액체의 혼합물이기 때문에 막에 직접 접촉할 때 막에 미치는 영향 때문에 증기투과가 더 유리할 경우가 많다 (Sander 등, 1991). 투과증발의 경우에는 feed의 농도나 막을 통한 feed의 유량이 제약을 받지만, 증기투과에서는 주어진 유량과 온도, 압력 조건에서 액체 feed의 경우에 비해 약 400배 이상의 높은 유량을 다룰 수 있다. 또한 증기상태에서의 확산계수는 액체상태에서의 확산계수에 비해 약 1,000배 정도가 높기 때문에 산업적 응용면에서 볼 때, 증기투과는 투과증발에 비해 permeate의 flux가 높으며 막면적도 그다지 클 필요가 없다. 또한

feed가 증기상태이므로 비교적 낮은 유량조건에서도 액체 feed에 비해 유체역학적 성질과 유량의 분포가 좋기 때문에 한 stage에서 훨씬 더 큰 feed 농도범위를 다룰 수 있다.

증기투과/회수 장치를 single stage로 운영할 경우 운영에 필요한 변수들로는 (1) permeate side의 진공도의 선택 (2) 증기 제거효율의 결정 (3) flux의 계산과 필요한 막면적의 계산 (4) 진공펌프의 선택 등이 있는데 이들 중 진공펌프가 투자비의 약 50%를 차지하고 막모듈 및 측정장비들이 각각 25% 정도씩을 차지한다. 한편 막의 가격이 자본금과 유지비에 커다란 영향을 주기 때문에 막의 가격이 쌀 경우에는 공정의 경쟁력이 타 공정에 비해 훨씬 좋아질 수 있다. 막을 이용한 증기투과 장치는 유기증기의 농도가 너무 높아서 활성탄흡착 공정으로는 경제적으로 가능하지 않는 범위이거나 유기증기의 농도가 너무 낮아서 열소각 공정이 매우 불리한 경우에 잘 적용될 수 있다.

Paul, Strathmann 등(1988)은 VOCs에 대한 기존 제거기술들이 효율, 신뢰도 및 가격면에서 그다지 만족스럽지 못하기 때문에 이들은 페인트공장에서 배출되는 유기증기의 제거에 대해 막분리공정으로 경제성을 검토하여 본 결과, 충분히 경제적으로 대체할 수 있는 공정이라고 결론짓고 있다. 다만, 유기용제의 완전한 제거 및 회수는 불가능하고, 때로 매우 큰 막면적을 필요로 하며, 어떤 크기의 막 단위에 의해 회수되는 유기용제의 양은 대기 중으로 배출되는 유기증기의 농도에 매우 크게 의존하며, 가장 유리한 경우는 대기 중으로 배출되는 유기증기의 농도가 매우 높고 유기증기가 제거된 깨끗해진 공기의 일부만이 앞공정으로 다시 재순환되는 경우라고 보고하고 있다. 또한 Strathmann 등(1996)은 공정에 대한 투자비, 자본금, 운영비, 유지비, 감가상각비 등의 여러 가지 인자들에 대한 종합적으로 비용분석을 해 본 결과, 증기의 농도가 비교적 높고 feed의 유량이 비교적 낮은 공정의 경우 유기용제를 직접적으로 회수하여 사용할 수 있고 또한 유기용제를 70% 정도까지만 처리할수 있도록 허용된다면 막을 이용한 증기투과공정이 경제적으로 충분히 타 공정을 대체할 수 있다고 보고하고 있다.

참 고 문 헌

1. R. W. Baker, U. S. Patent, 4,553,983, Nov. 19 (1985).
2. R. W. Baker, N. Yoshioka, J. M. Mohr and A. J. Khan, *J. Memb. Sci.*, **31**, 259 (1987).
3. R. W. Baker, V. Simmons and H. Wijmans, *Pharmaceutical Engineering*, September/October, 44 (1993).
4. R. O. Behling, K. Ohlorogge and K. V. Peineman, *AIChE Symp. Series*, **85(272)**, 68 (1989).
5. I. Blume, P. J. F. Schwing, M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, *J. Memb. Sci.*, **61**, 85 (1991).
6. H. C. W. M. Buys, H. F. Martens and L. M. Troost, *Proc. of ICOM '90*, 833 (1990).
7. J. S. Cha, *Membrane Journal*, **6**, 173 (1996).
8. J. S. Cha, R. Li and K. K. Sirkar, *J. Memb. Sci.*, **119**, 139 (1996).
9. J. S. Cha, V. Malik, D. Bhaumik, R. Li and K. K. Sirkar, *J. Memb. Sci.*, **128**, 195 (1997)
10. I. J. Chung, K. R. Lee and S. T. Hwang, *J. Memb. Sci.*, **105**, 177 (1995).
11. A. Doucoure, C. Guizard, J. Durand, R. Berjoan and L. Cot, *J. Memb. Sci.*, **117**, 143 (1996).
12. X. Feng and R. Y. M. Huang, *Sep. Sci. and Tech.*, **27(15)**, 2109 (1992).
13. X. Feng, S. Sourirajan, F. H. Tezel and T. Matsuura, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 533 (1993).
14. X. Feng, S. Sourirajan, F. H. Tezel and T. Matsuura, *J. Appl. Pol. Sci.*, **43**, 1071 (1991).
15. W. Ho and K. K. Sirkar, "Membrane Handbook", Van Nostrand Reinhold, NY, NY (1992).
16. O. M. Ilinitch, G. L. Semin, M. V. Chertova and K. L. Zamaraev, *J. Memb. Sci.*, **66**, 1 (1992).
17. S. M. Jordan and W. J. Koros, *J. Pol. Sci. Pol. Phys.*, **28**, 795 (1990).
18. K. Kimmerle, C. M. Bell and W. Gudernatch, *J. Memb. Sci.*, **36**, 477 (1988).
19. M. Leeman, G. Eigenberger and H. Strathmann, *J. Memb. Sci.*, **113**, 313 (1996)
20. H. Paul, C. Philipsen, F. J. Gerner and H. Strathmann, *J. Memb. sci.*, **36**, 363 (1988).
21. N. A. Plate, A. K. Bokarev, N. E. Kaliuzhnyi, E. G. Litvinova, V. S. Khotimskii, V. V. Volkov and Y. P. Yampolskii, *J. Memb. sci.*, **60**, 13 (1991)

22. K. V. Peinemann, J. M. Mohr and R. W. Baker, *AIChE Symp. Series.*, **82(250)**, 19 (1986).
23. I. Pinnau and L. G. Toy, *J. Memb. sci.*, **116**, 199 (1996).
24. I. Pinnau and L. G. Toy, *J. Memb. sci.*, **109**, 125 (1996).
25. I. Pinnau, J. G. Wijmans, I. Blume, T. Kuroda and K. V. Peinemann, *J. Memb. Sci.*, **37**, 81 (1988).
26. E. N. Ruddy and L. A. Carroll, *Chemical Engineering Progress*, July, 29 (1993).
27. U. Sander and H. Janssen, *J. Memb. Sci.*, **61**, 113 (1991).
28. H. Strathmann, C. M. Bell and K. Kimmerle, *Pure & Appl. Chem.*, **58**, No. 12, 1663 (1986).
29. J. M. Watson, G. S. Zhang and P. A. Payne, *J. Memb. Sci.*, **73**, 55 (1992).
30. J. G. Wijmans and V. D. Helm, *AIChE Symp. Series.*, **272**, 74 (1989).