

휘발성 유기용매의 PDMS막에 대한 투과 플럭스와 수착특성 예측

오한기·장화익*·이광래

강원대학교 공과대학 화학공학과, *강원 지방 중소 기업청
(2000년 2월 11일 접수, 2000년 3월 4일 채택)

Prediction of Permeation Flux and Sorption Characteristics of Volatile Organic Solvents on PDMS Membrane

Han-Ki Oh, Wha-Ik Chang*, and Kwang-Rae Lee

Dept. of Chemical Eng., College of Eng., Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea
*Kangwon Regional Small and Medium Business Administration, Chunchon 257-24, Korea
(Received February 11, 2000, Accepted March 4, 2000)

요약 투과증발공정에서 polydimethylsiloxane(PDMS)막에 대한 용매의 수착특성과 투과 플럭스를 예측하는 방법을 제시하였다. 이 방법을 이용하여 chloroform, toluene, methanol, n-butanol의 수착량과 투과 플럭스를 계산하였으며, 계산값과 실험값을 비교하였다. 팽윤을 촉진시키는 경용매(good solvent)인 toluene과 chloroform의 경우 계산된 수착량과 투과 플럭스는 실험값과 잘 일치하였다. 막의 밀도가 작을수록 수착량과 투과 플럭스는 증가하였다. 팽윤을 억제시키는 부용매(poor solvent)인 methanol, n-butanol의 경우는 실험값과 상당한 오차가 있었다. 따라서, 본 미커니즘에 의해 PDMS막에 대한 경용매의 수착량과 투과 플럭스는 실험에 의하지 않고도 이론적으로 예측할 수 있는 가능성을 보여주었다.

Abstract : Prediction method of permeation flux and sorption characteristics in pervaporation through a polydimethylsiloxane(PDMS) membrane was suggested. The amount of sorption and permeation flux of chloroform, toluene, methanol and n-butanol were calculated with this method and compared with experimental data. The calculated values of permeation flux and the amount of sorption of good solvents, that is, toluene and chloroform were well agreed with the experimental data. The lower the density of PDMS membrane is, the more permeation flux and sorption quantity were increased. However, the experimental data of poor solvents, that is, methanol and n-butanol were not so well agreed with the calculated values. It is shown that the prediction method suggested in this study may be used without experimentals for the prediction of permeation flux and sorption quantity of the good solvent on PDMS membrane.

1. 서론

고분자막을 통하여 성분물질의 부분적 증발에 의해 액체혼합물을 분리하는 기술인 투과증발은 최근에 개발된 막분리기술 중의 하나로서 유기수용액의 탈수 및 유기물의 제거, 유기혼합물 중 특정성분의 분리 등

에 응용되고 있다.

투과 증발에 있어서 고분자막을 통한 투과특성과 분리기구에 관하여는 많은 연구가 수행되어 왔으며 일반적으로 용해-확산-증발의 3단계 전달기구에 의한 용해-확산 모델(solution-diffusion model)에 기초를 두고 있다[1]. 통상적으로 투과증발 운전에서는 막 하

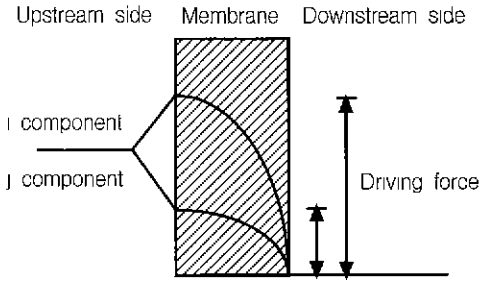


Fig. 1. Concentration profiles in a membrane for the pervaporation in the case of diffusion rate control.

부가 저압(vacuum pervaporation)이거나 운반기체가 흐르고 있으므로(sweeping-gas pervaporator), 증발속도가 대단히 빨라서 투과증발의 물질전달에서는 속도를 결정하는 단계가 아니다. 또한 막 상부에서의 농도분극(concentration polarization)은 다른 물질전달저항에 비해 크게 영향을 미치지 못하므로 무시할 수 있다[2]. 막 상부에서의 수차 역시 대단히 빠른 것으로 가정되기 때문에 물질전달의 속도는 확산속도에 의해 결정된다. 그러나 수차에 의해 막 상부면의 농도가 각 성분마다 달라지므로, Fig. 1에 나타난 바와 같이 물질전달의 구동력에 차이가 나게 된다. 따라서 수차 평형에 의한 구동력 차이와 막내부에서의 확산 계수의 차이에 의하여 각 성분의 투과 플럭스가 결정된다[3].

투과증발에 의한 액체혼합물의 분리 또는 수중에 함유되어 있는 휘발성유기화합물(VOC)의 제거공정에서 각성분의 투과플럭스를 예측하는 것은 막의 분리 성능을 예측할 수 있으므로 투과증발공정 설계에 매우 중요하다. upstream에서의 혼합물 농도에 따른 downstream에서의 농도를 예측할 수 있기 때문에 실험을 수행하지 않고도 분리 성능을 예측할 수 있기 때문이다. 특히, 막재료의 물성치만으로 각성분의 투과플럭스를 예측할 수 있으면 특정 혼합물의 분리에 우수한 막재료의 성분을 디자인하거나, 특정한 막재료에 적합한 혼합물계를 선정하는데 유용하게 이용할 수 있다. 전술한 바와 같이 막을 통한 투과플럭스는 성분물질의 고분자막에 대한 수차평형(즉, 고분자막에 대한 용매의 용해도)에 의한 구동력과 고분자막내에서의 성분물질의 확산속도에 의하여 결정되므로, 고분자막 재료와 성분물질의 물성치를 이용하여 고분자막에 대한 용해도와 확산속도를 예측하는 것이 필요하다.

고분자막에 대한 용매의 용해도(solubility)와 Vrentas-Duda의 자유부피이론에 의한 확산계수를 설명하기 위하여 일반적으로 Flory-Huggins식이 많이 이용된

다[4-8]. 그러나 Flory-Huggins식을 사용할 경우 interaction parameter를 구하기 위해서는 고분자와 용액 간의 수차평형 실험을 통해서 구해져야 하므로 미리 예측하기 어렵다.

본 연구에서는 Fig 2와 같이 공급측에 UNIFAC [9,10]식을 사용하고 고분자상에는 UNIFAC-FV[11]식을 사용하여 투과성분의 용해도를 예측하였다. 막내부에서의 용매의 확산은 다양한 확산모델들이 있지만 확산계수를 예측할 수 있는 Vrentas-Duda의 자유부피이론을 사용하였다. 또한 고분자/용매계에서 실제의 물질전달현상은 상호확산계수로 설명되기 때문에 Bearman[12]에 의해 제안된 식에 용매의 화학포텐셜의 농도미분항을 UNIFAC-FV식을 이용하여 용매의 상호확산계수를 예측하는 빙밍[13]을 사용하였다. 이렇게 예측한 투과성분의 용해도와 상호확산계수를 이용하여 Stern[14]이 제안한 식에 의해 투과 플럭스를 예측하였다. 이론적으로 계산된 막에 대한 용매의 용해도와 투과플럭스를 기존 연구자들의 실험값[15,16]과 비교하여 이론적인 예측 가능성을 검토하였다

2. 이 론

공급측(upstream side)의 혼합물 성분과 고분자막의 공급측계면에서의 혼합물 성분은 서로 평형상태에 있으므로, 화학포텐셜의 열역학적 평형관계로부터 공급측의 혼합물 농도와 평형상태에 있는 고분자막의 공급측계면에서의 농도를 예측할 수 있다. 즉, 고분자막에 대한 용매의 용해도로부터 공급측 고분자막계면에서의 농도를 구할 수 있다

고분자막 계면에서의 각 성분은 고분자막내에서 downstream쪽으로 확산되어지므로, 각성분의 확산계수를 구해야 한다. 고분자막내에서의 각 성분의 확산계수는 고분자와 각 성분의 물성치를 이용하는 Vrentas-Duda의 자유부피이론과 UNIFAC-FV식으로부터 구할 수 있다. 따라서, 실험을 수행하지 않고도 고분자막 재료의 물성치와 혼합물의 물성치만으로 투과플럭스를 예측할 수 있다.

2.1 고분자막에 대한 용매의 용해도

용해-확산 모델은 막 계면에서 공급측의 액체상과 액체가 용해되어 팽윤된 고분자상 사이에 평형관계가 성립함을 가정한다. 팽윤평형에 대한 표현식은 용액상에서의 용매의 화학포텐셜과 고분자상(polymer phase)에서의 용매의 화학포텐셜을 같게 놓음으로써 얻어진다[17]. 주어진 온도와 압력에서 화학포텐셜은 자유에너지로부터 얻어질 수 있다.

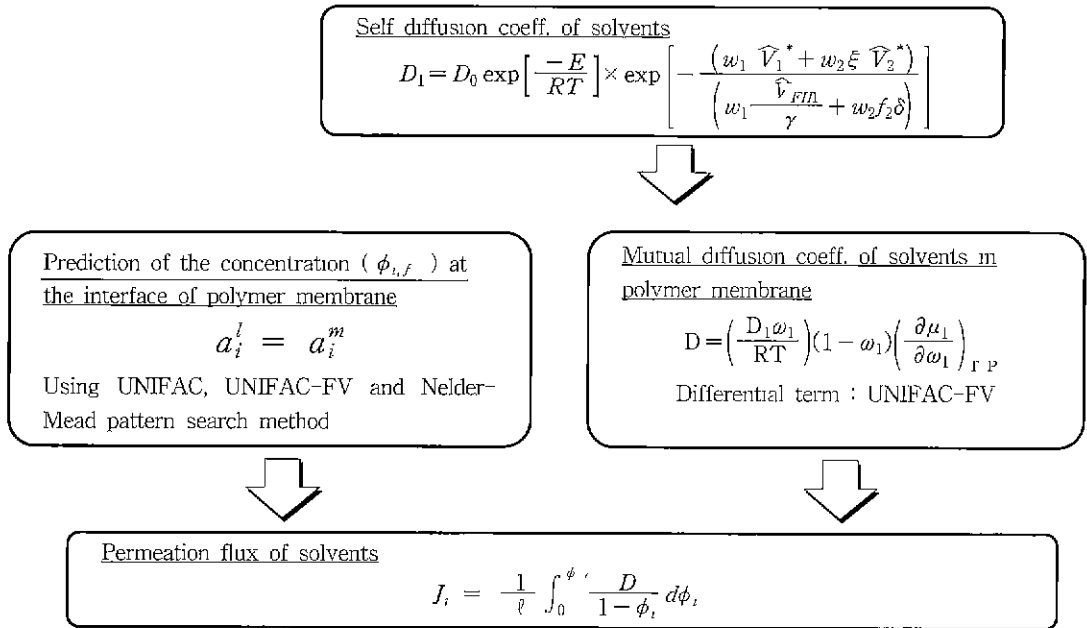


Fig. 2 Schematic representation of solubility and flux calculation.

$$\mu_i - \mu_i^o = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_i} \quad (1)$$

여기서, μ_i 는 성분 i의 화학포텐셜, μ_i^o 는 성분 i의 표준상태(standard state) 화학포텐셜, n_i 는 성분 i의 몰수, ΔG 는 표준상태에 관련된(relative to standard state) 자유에너지 변화량이다. ΔG 는 용매와 고분자간의 용해에 따른 혼합자유에너지(ΔG_{mix} , free energy of mixing)항과 가교결합되어 망상구조를 형성하고 있는 고분자의 망상구조의 팽창에 의하여 생겨나는 탄성변형자유에너지(ΔG_{el} , free energy of elastic deformation)항의 합으로 표현된다 따라서, 일정 온도와 압력에서 가교결합 고분자가 팽윤할 때 용매의 화학포텐셜과 Gibbs 자유에너지 변화와의 관계식은 열역학적으로 Flory와 Rehner[18,19]의 가정에 의하여 다음식으로 나타낼 수 있다[20].

$$\mu_i - \mu_i^o = \Delta \mu_i^m = \Delta \mu_{i,mix} + \Delta \mu_{i,el} = \frac{\partial(\Delta G_{mix})}{\partial n_i} + \frac{\partial(\Delta G_{el})}{\partial n_i} \quad (2)$$

혼합용매와 가교결합고분자가 팽윤평형을 이룰 때 막내의 성분 i의 화학포텐셜 μ 가 같게 된다.

$$\mu_i^l = \mu_i^m \quad (3)$$

$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i$ 이므로 식(3)을 활동도(activity)로 표현하면 다음과 같다.

$$a_i^l = a_i^m \quad (4)$$

여기서, 위첨자(superscript) l은 액체상, m은 막(고분자)상을 표시한다. 본 연구에서는 공급부 용액상의 농도에 따른 고분자막계면에 대한 용매의 수축량을 예측하기 위하여 공급부 용액상의 농도에 따른 활동도(a_i^l)는 UNIFAC식을 사용하여 계산하였다. 또한, a_i^l 와 같아지는 공급부 고분자막계면에서 용매의 농도에 따른 활동도(a_i^m)는 Ohishi and Prausnitz [11]에 의해 제안된 UNIFAC-FV식과 Nelder-Mead pattern search method[21]를 사용하여 목적함수 $\sum(a_i^l - a_i^m)^2$ 를 최소화하는 값, 즉 공급부 막계면에 수축된 각용매의 체적분율(volume fraction, $\phi_{i,f}$)을 계산하였다.

2.2. 고분자막에서의 용매의 확산

Vrentas-Duda의 자유부피이론에 의해서 가교결합

고분자에 대한 용매의 자기확산계수를 나타내는 식은 다음과 같다[22]

$$D_1 = D_0 \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] \times \exp\left[-\frac{(w_1 \hat{V}_1^* + w_2 \xi \hat{V}_2^*)}{(w_1 \frac{\hat{V}_{FH}}{\gamma} + w_2 f_2 \delta)}\right] \quad (5)$$

$$f_2 = \frac{\hat{V}_{FH}(T, 0)}{\gamma} \quad (6)$$

여기서, w_i 는 i성분의 질량분율(mass fraction), \hat{V}_i^* 는 i성분의 단위 질량당 임계 공간 자유 부피, ξ 는 용매 도약 단위의 임계 몰 부피와 고분자 도약 단위의 임계 몰 부피의 비를 나타내는 변수, D_0 는 지수 앞자리 인자, E는 분자가 주변 환경과의 인력을 극복하는데 필요한 에너지, T는 온도, R은 기체상수,

\hat{V}_{FH} 는 온도 T에서 i성분의 단위 질량당 공간 자유 부피(the specific hole free volume of pure component i at T), γ 는 같은 자유 부피가 한 개 이상의 분자에 쓰일 수 있기 때문에 도입된 겹침인자이다. 가교된 PDMS막의 가교도의 고려는 다음식으로 표현된다.

$$\delta = \frac{\hat{V}_{FH}(T, X)}{\hat{V}_{FH}(T, 0)} = \frac{\hat{V}_2^0(T, X)}{\hat{V}_2^0(T, 0)} = \frac{\hat{V}_2^0(T, X)}{\hat{V}_2^0(T, 0)} \quad (7)$$

여기서, $\hat{V}_2^0(T, X)$ 은 온도 T와 가교도 X인 순수한 고분자의 비부피(specific volume)이고 매개변수 δ 는 가교결합된 고분자와 가교되지 않은 고분자의 밀도나 비부피를 사용함으로써 결정할 수 있다. $\delta=1$ 일 때는 가교되지 않은 고분자에서 용매의 자기확산계수 표현식[7,8]과 같게 된다. 또한, 고분자/용매계에서는 자기확산계수(D_1) 보다는 상호확산계수(D)가 실제의 물질전달현상을 분석하는데 사용되기 때문에 고분자와 용매에 대한 자기확산계수는 이성분계의 상호확산계수와 연관되어야 하며 Bearman[12]은 상호확산계수와 자기확산계수간의 관계를 다음과 같이 제안하였다.

$$D = \left(\frac{D_1 w_1}{RT}\right) (1 - w_1) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial w_1}\right)_{T,P} \quad (8)$$

일반적으로 용매의 상호확산계수를 설명하기 위하여 용매의 화학퍼텐셜의 농도미분항을 Flory-Huggins 식으로 나타내지만[7,8] Flory-Huggins식을 사용할 경우 binary interaction parameter를 구하기 위해서는 고분자와 용액 간의 수확평형 실험을 통해서 구해야 하므로 미리 예측하기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 고분자/용매계에서 용매의 상호확산계수를 예측하는 방법[13]에 의해 식(8)의 $(\partial \mu_1 / \partial w_1)_{T,P}$ 항을 UNIFAC-FV식으로 표현함으로써 고분자막내에서 용매의 확산계수(D)를 예측하였다.

2.3. 투과 플럭스(Permeation flux)

Stern[14]이 제안한 고분자막을 통한 성분 i의 투과 플럭스는 고분자에 대한 용매의 국부 부피 조성(local volume fraction, ϕ)과 상호확산계수, D의 함으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_i = \frac{1}{\ell} \int_{\phi_s}^{\phi_f} \frac{D}{1 - \phi_i} d\phi_i \quad (9)$$

여기서, J_i 는 성분 i의 투과 플럭스, ℓ 은 막두께, $\phi_{i,f}$, $\phi_{i,p}$ 은 각각 공급부 막계면과 투과부 막계면에서 용매의 체적분율이다. 만약 투과측 압력이 충분히 낮다면 $\phi_{i,p}$ 은 0이라 놓을 수 있다. 따라서, 평윤 평형이론으로부터 구한 공급부 막계면에서 용매의 체적분율, $\phi_{i,f}$ 과, Vrentas-Duda의 자유부피이론과 UNIFAC-FV식으로부터 구한 고분자막내에서 용매의 확산계수, D를 식(9)에 대입함으로써 막을 통한 용매의 투과 플럭스를 예측할 수 있었다.

막두께 ℓ 은 팽윤에 의해서 변화하기 때문에 식(9)의 팽윤시 막두께의 고려를 위해서는 막의 단면방향에서 용매의 부피분율이 필요하다. 이 계산을 하기 위해서 막의 단면방향의 무차원 변수 t 를 다음과 같이 정의한다.

$$t = \frac{x}{\ell} = \frac{\int_{\phi_{i,p}}^{\phi_{i,f}} \frac{D}{1 - \phi_i} d\phi_i}{\int_{\phi_{i,p}}^{\phi_{i,f}} \frac{D}{1 - \phi_i} d\phi_i} \quad (0 < t < 1) \quad (10)$$

또한, isotropic swelling이라고 가정하면 다음과 같은 식을 만족한다[23].

$$d\ell = \frac{1}{\phi_p^{1/3}} d\ell_d \quad (11)$$

여기서, ϕ_p 는 고분자막의 부피분율, l 와 l_d 는 각각 평윤상태와 건조상태에서 고분자막의 두께이다. 식(11)에 식(10)의 무차원변수, t 를 도입하면 다음식과 같이 나타낼 수 있고

$$\frac{l_d}{l} = \int_0^1 \phi_p^{(1/3)} dt \quad (12)$$

식(10)과 식(12)의 관계로부터 용매의 수축량에 따른 평윤 상태의 막두께를 얻을 수 있다

3. 결과 및 고찰

3.1. 수치모사

수치모사 과정 : PDMS/용매계에서 용매의 막에 대한 수축특성에 의하여 계산한 막계면에서의 농도와 막내부에서의 확산계수를 이용하여 투과 플럭스를 예측하였으며, 이론적으로 예측한 계산값과 실험값을 비교하였다. 실험치는 Favre et al.[15]와 Ji et al.[16]가 보고한 실험 결과를 이용하였다. 투과플럭스를 예측하기 위한 수치모사 과정은 다음과 같다.

(1) 공급부 용액상에서 성분 i 의 활동도(activity)를 UNIFAC식으로 예측,

(2) 계산한 성분 i 의 활동도를 이용하여 막계면에서 수축되는 성분 i 의 수축량은 평윤평형이론에 의해 예측

(3) 자유부피이론에 의해 용매의 막에 대한 수축량

에 따른 성분 i 의 자기확산계수 예측으로 상호확산계수 예측.

(4) 계산한 막계면에서의 성분 i 의 수축량과 상호확산계수를 이용하여 Stern[14]이 제안한식(9)로 성분 i 의 투과 플럭스 예측

수치모사에 사용한 물성치 : 용매의 막에 대한 용해도를 예측함에 있어 탄성변형에 의한 화학포텐셜변화량의 기여도는 혼합에 의한 화학포텐셜변화량의 기여도에 비해 상당히 작기 때문에 무시된다[6,24]. 자기확산계수 예측에 사용된 매개변수 δ 계산에 있어 가교되지 않은 PDMS고분자의 온도에 따른 밀도 자료는 Shih and Flory[25]의 결과를 사용하였다. Favre et al [15]와 Ji et al.[16]가 실험에 사용한 PDMS막의 밀도에 대한 자료가 없기 때문에 Yoo et al.[26]의 막의 경화도에 따른 밀도(1.1115, 1.1293, 1.1345, 1.1507)를 사용하여 막의 밀도에 따른 용매의 수축특성과 투과 플럭스를 예측하였다. 용매의 확산계수 예측에 사용된 자유부피 매개변수는 Table 1에 나타내었다. 다양한 종류의 고분자와 용매에 대한 자유부피 매개변수와 매개변수 산출방법이 Zielinski et al.[8]와 Hong[7,27] 등에 소개되어 있다. 본 연구에서 사용한 PDMS막은 소수성 고분자이므로, 물은 다른 용매에 비해 상당히 적은 양이 수축된다. 따라서, PDMS막에 대한 수용액 혼합물로부터 정용매(good solvent)의 수축은 2성분으로 볼 수 있으므로[15], 공급부 용액상은 물/용매 2성분계, 막상은 용매/PDMS막 2성분계로 간주하여 계

Table 1. Parameters^a used in diffusion coefficient predictions of solvents in PDMS

Parameters	Chloroform- PDMS system	Methanol- PDMS system	Toluene- PDMS system
\bar{V}_1^* (cm ³ /g)	0.51	0.961	0.917
\bar{V}_2^* (cm ³ /g)	0.905	0.905	0.905
$K_{11}/\gamma \times 10^3$ (cm ³ /g · K)	0.71	1.17	1.15
$K_{12}/\gamma \times 10^4$ (cm ³ /g · K)	9.32	9.32	9.32
$K_{21} - T_{\kappa 1}$ (K)	-29.43	-48.41	-102.72
$K_{22} - T_{\kappa 2}$ (K)	-81	-81	-81
$\alpha^b \times 10^4$	15.87	15.87	15.87
ξ	0.9662	0.4887	1.341
$D_o \times 10^3$ (cm ² /s)	4.07	8.75	1.87
E (cal/mol)	0	0	0

^aSeong-Uk Hong[27], ^bSeong-Uk Hong[7]

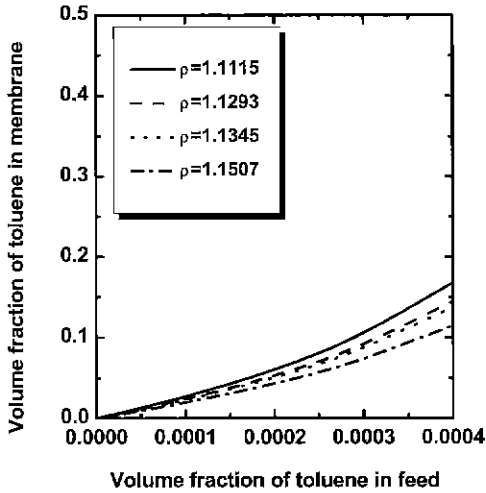


Fig. 3. Theoretical predictions for sorption of toluene in PDMS at 30°C

산하였다 또한 막을 통한 용매의 플럭스 계산시 막에 수확되는 용매의 양에 따라 팽윤으로 고분자막의 두께가 변하므로 식(10)과 식(12)을 이용하여 이를 고려하였다. 이론적으로 예측한 결과와 실험값의 비교는 다음과 같다.

3.2. PDMS막에 대한 정용매(good solvent)의 이론값과 실험값의 비교

PDMS막에 대한 톨루엔의 수확량 : 정용매인 톨루엔의 투과 플럭스를 예측하기 위해서 먼저, 공급부 용액상의 조성(물/톨루엔)에 따른 PDMS막에 대한 톨루엔의 수확량을 팽윤평형이론에 의해 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. 톨루엔의 농도 증가에 따라 수확량이 증가하였으며, 막의 밀도가 증가함에 따라 수확량이 감소함을 보여주고 있다.

톨루엔의 투과 플럭스 : 막에 대한 수확량에 따른 톨루엔의 투과플럭스와 공급부 조성의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 막의 팽윤을 촉진시키는 정용매(good solvent)인 톨루엔은 Fig. 4에서와 같이 실험값[16]과 이론적인 예측값이 잘 일치함을 알 수 있다. 공급부 톨루엔의 농도가 증가할수록 투과 플럭스는 증가하였으며, 막의 밀도는 감소함에 따라 투과 플럭스가 증가함을 알 수 있다. Ji et al.[16]이 실험에 사용한 PDMS막의 밀도에 대한 자료가 없으나 수치모사 결과 막의 밀도는 1.1293~1.1345범위 내의일 것으로 판단할 수 있다

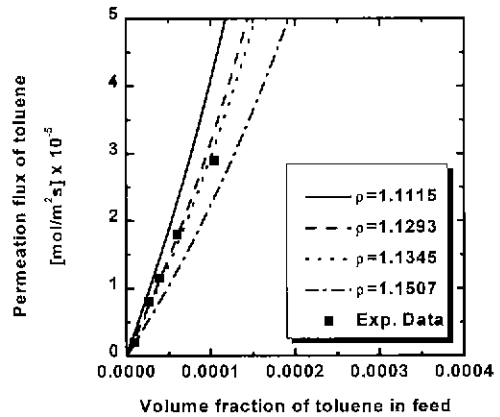


Fig. 4. Experimental data(Ji et al. 1994) and theoretical predictions for flux of toluene in PDMS at 30°C

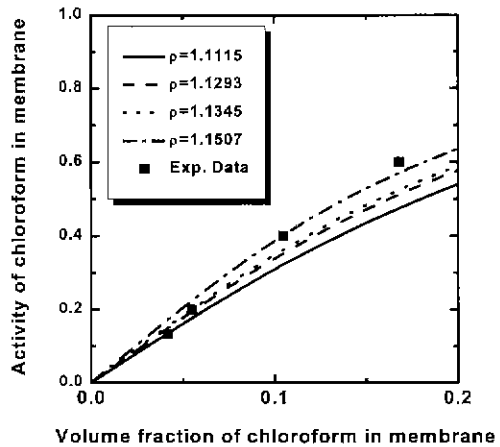


Fig. 5. Experimental data(Favre et al. 1994) and theoretical predictions for sorption of chloroform in PDMS at 40°C

PDMS막에 대한 Chloroform의 수확량 : chloroform의 PDMS막에 대한 수확량과 막에 대한 chloroform의 활동도(activity)의 변화를 UNIFAC-FV식으로 계산하여 실험값[15]과 함께 Fig. 5에 나타내었다. 막의 밀도가 작을수록 막에 대한 용해도가 커진다 즉, 막계면에서의 chloroform의 농도가 증가함을 알 수 있다 따라서, 투과 플럭스를 향상시키기 위해서는 막의 밀도를 작게 하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있다. 공급부 용액상의 chloroform의 조성에 따른 chloroform의 활동도의 관계를 UNIFAC식으로 계산하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5와 Fig. 6으로

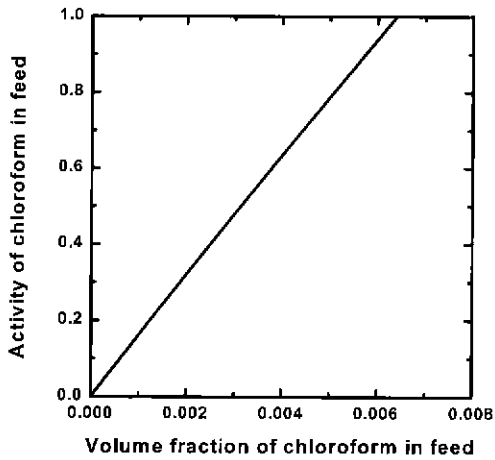


Fig. 6. Theoretical prediction using UNIFAC for activity of chloroform in feed (chloroform + water system) at 40°C

부터 공급부 용액상의 chloroform의 조성을 알 수 있다.

Chloroform의 투과 플럭스 : 막의 밀도 변화에 따른 chloroform의 수차량과 투과 플럭스의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 막의 밀도가 작을수록 투과 플럭스는 증가함을 보인다 이는 막에 대한 용해도의 증가로 인하여 구동력이 증가하고 막내부에서 용매의 확산도가 증가하기 때문이다 Fig. 7에서 chloroform의 투과 플럭스의 이론적 계산값이 실험값과 약간 벗어나는데 chloroform의 공급부 조성이 톨루엔의 공급부 조성보다 같이 낮은 농도라면 잘 일치할 것으로 판단된다.

3.3. PDMS막에 대한 부용매(poor solvent)의 이론값과 실험값의 비교

막의 팽윤을 억제시키는 부용매(poor solvent)인 메탄올과 부탄올의 수차특성과 투과 플럭스의 예측 결과를 Favre et al.[15]의 실험치와 비교하였다.

PDMS막에 대한 methanol의 수차량 : PDMS막에서의 methanol의 수차량과 활동도의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. 공급부 용액상(methanol/물)의 조성도와 활동도의 변화를 UNIFAC식으로 계산하여 Fig. 9에 나타내었다. Fig 8과 Fig 9로부터 부용매인 methanol은 공급부 용액상에 methanol의 농도가 비교적 고농도임에도 불구하고 정용매의 경우와는 달리 막에 대한 수차량이 상당히 작음을 알 수 있다. Fig. 8에서

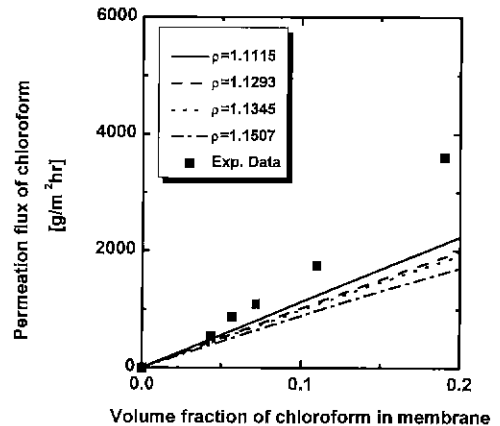


Fig. 7. Experimental data(Favre et al. 1994) and theoretical predictions for flux of chloroform in PDMS at 40°C

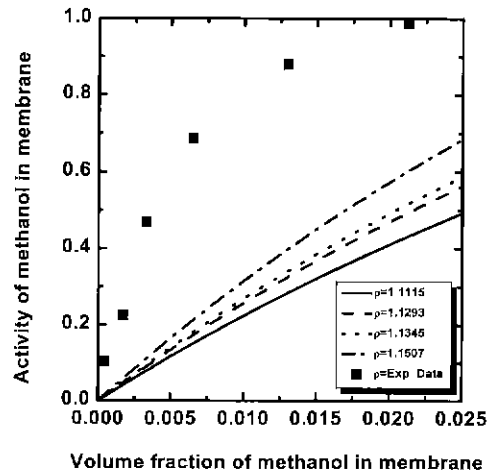


Fig. 8. Experimental data(Favre et al. 1994) and theoretical predictions for sorption of methanol in PDMS at 40°C

methanol의 수차특성의 예측결과는 수차된 용매의 농도가 커질수록 실험치와 큰 오차를 보이고 있다. 따라서 부용매인 경우는 본 연구에서 제시한 미커니즘으로는 해석이 어려울 것으로 판단된다. Favre et al.[15]의 보고에서도 부용매인 경우 Flory-Huggins식으로는 오차가 커서 Koningsveld and Kleinjens [15,28]식을 이용하였다.

Methanol의 투과 플럭스 : methanol의 막에 대한 수차량과 투과 플럭스의 변화를 Fig 10에 나타내었다. 투과 플럭스 또한 막 제면에서 수차된 용매의 농도가

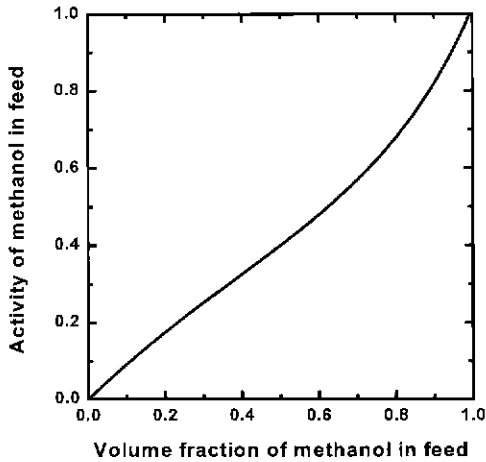


Fig. 9. Theoretical prediction using UNIFAC for activity of methanol in feed(methanol + water system) at 40°C

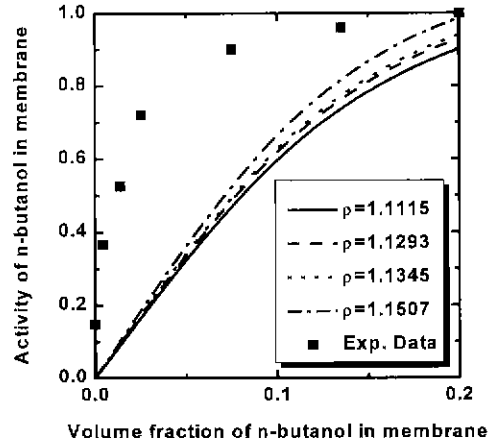


Fig. 11. Experimental data(Favre et al. 1994) and theoretical predictions for sorption of n-buthanol in PDMS at 40°C

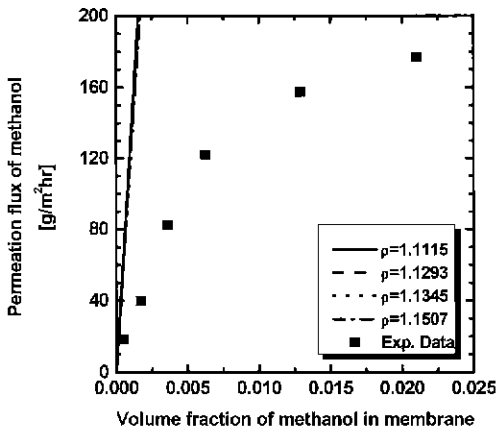


Fig. 10. Experimental data(Favre et al. 1994) and theoretical predictions for flux of methanol in PDMS at 40°C

고농도로 갈수록 실험치와 더 멀어짐을 알 수 있다.

PDMS막에 대한 n-butanol의 수확량 : 부용매인 n-butanol의 수확특성을 Fig. 11에 나타내었다. Methanol과 마찬가지로 n-butanol의 경우도 본 연구 미케니즘으로 예측된 이론값과 실험값에 상당한 오차를 보이고 있다. 부용매의 경우 실험치와 상당한 오차를 보이지만, n-butanol이 methanol보다 PDMS막에 대한 용해도가 훨씬 크다는 것과 부용매의 수확경향을 실험을 하지 않고도 미리 예측할 수 있었다

투과 플럭스의 예측치와 실험치의 차이에 대한 요인 분석 : Fig. 4, Fig. 7, Fig. 10에서 용매의 농도가 커질수록 용매의 막에 대한 투과 플럭스의 실험값과 계산값의 오차가 더 심해지는 것을 알 수 있다. 이것은 Bearman[12]이 제안한 자기확산계수와 상호확산계수를 연관짓는 식(8)이 저농도 범위에서 성립하기 때문에 농도가 증가할수록 오차가 커지는 요인중에 하나로 판단된다. 또한 고분자는 분자량에 따라 그 밀도가 달라지며, 고분자로부터 막 제조시 가교반응 조건에 따라 막의 밀도가 달라지므로 실험에 사용된 정확한 막의 밀도를 안다면 더 좋은 예측결과를 예상할 수 있다. 이상과 같이 본 연구에서 사용한 투과증발공정의 수처리모사 미케니즘으로 용매의 막에 대한 수확특성과 투과 플럭스의 예측은 정용매의 경우 공급부 용액상의 조성이 저농도일 때 실험값과 잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 수처리 분야에 있어서는 물에 비해 용매의 농도가 극히 희박하기 때문에 본 연구 결과를 응용할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 부용매의 경우도 막에 대한 용해도 및 수확특성을 예측할 수 있었다.

본 연구에서 사용된 미케니즘은 팽윤형이론에 의한 용매의 수확특성 예측시 다성분계에 적용할 수 있다. 고분자막에 대한 용매의 투과 플럭스를 구하기 위해서는 농도에 의존하는 확산계수가 필요하며, 이 확산계수는 이성분계의 상호확산계수로 구하므로 단일 성분의 투과에만 한정된다는 단점이 있다. 그러므로, 다성분에 대한 확산계수를 구하는 연구가 필요하다. 그러나, 투과증발 공정에서 용매의 막에 대한 수확특성과 투과 플럭스를 이론적으로 예측함으로써 막에 대한 용매의

거동을 실험을 하지 않고도 미리 알 수 있으며, 투과 증발공정의 막재료 선택에도 큰 도움이 될 수 있다.

4. 결 론

Polydimethylsiloxane(PDMS)막을 통한 용매의 수확특성과 투과 플럭스를 평균평형, UNIFAC, UNIFAC-FV, 자유부피이론을 이용하여 용해-확산(solution-diffusion model)모델로 예측한 결과 정용매인 톨루엔과 chloroform의 경우 공급부 용매의 조성이 저농도일 때 실험값과 이론적인 계산값이 상당히 잘 일치했다. 부용매인 methanol과 n-butanol경우는 용매의 막에 대한 거동을 미리 예측하기가 어려웠다. 본 연구에서 제시한 계산 방법은 투과증발공정에서 PDMS막을 통한 정용매(good solvent)의 수확량과 투과 플럭스를 실험을 거치지 않고도 각 용매의 거동을 예측하는데 사용될 수 있을 것으로 판단된다. 부용매 또한 실험값과 오차는 있었지만 막에 대한 용해도와 플럭스의 경향을 알 수 있었다. PDMS막 제조시 막의 밀도를 작게 할수록 막에 대한 용매의 수확량이 커짐으로 구동력(driving force)과 막내부에서 확산도의 증가로 투과 플럭스 향상을 기대할 수 있다.

사 사

본 연구는 "1998년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소 과제"의 "분리막에 의한 부식산의 분리·제거에 관한 연구" 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 이규일, 김현진, 김진환, Membrane Journal, **6**(1), 22-31 (1996).
- A. Heintz, W Stephan, J. Membrane. Sci, **89**, 153-169 (1994).
- 명완재, "Pervaporation characteristics of liquid mixtures through polymeric membranes", Ph D. thesis, The Korea Advanced Institute of Science and Technology., (1991).
- 최상규, 조민석 et al., Hwahak konghak. **37**(2), (1999).
- M.H.V. Mulder and C.A. Smolders, J. Membrane Sci., **17**, 289 (1984).
- Eric Favre et al. J Chem Soc. Faraday Trans., **89**(24), 4339-4346 (1993).
- Seong-Uk Hong, "Molecular diffusion of organic solvents in multicomponent polymer materials", Ph. D. thesis, The Pennsylvania State Univ., (1994).
- John M. Zielinski and J. L. Duda, AIChE J., **38**(3), (1992).
- Aage Fredenslund et al., AIChE J, **21**(6), 1975
- Robert C Reid et al., "The properties of gases & liquids", McGraw-Hill, Fourth Ed. (1986).
- Takeru Ohishi and John M Prausnitz, Ind Eng. Chem. Process Des. Dev., **17**(3), 333-339 (1978).
- Bearman, R. J., J. Phys Chem., **65**, (1961).
- J.S. Kim and Kwang-Rae Lee, Polymer in press, (2000).
- Stern, S. A. et al., J. Polym Sci., Polym. Phys. Ed. **21**, 467 (1983)
- Eric Favre et al., J. Membrane Sci., **92**, 169-184 (1994).
- Wenchang Ji et al., J Membrane Sci., **93**, 1-19 (1994)
- Flory, P. J "Principles of polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, NY, London (1953).
- Flory, P. J and Rehner, J., Jr. : J Chem. Phys., **11**(11), 512 (1943a).
- Flory, P. J and Rehner, J., Jr. : J Chem. Phys., **11**(11), 521 (1943b)
- Gloria M. Gusler and Yoram Cohen, Ind. Eng. Chem Res. **33**, 2345-2357 (1994).
- James B. Riggs, "An introduction to numerical methods for chemical engineers". Texas Tech University Press, 2nd Ed., 1 (1994)
- J. S. Vrentas and C. M. Vrentas, J. Appl Polym. Sci, **42**, 1931-1937 (1991).
- S. J. Doong, W. S. Ho, R. P. Mastondrea, J. Membrane. Sci., **107**, 129-146 (1995)
- M. S. Suwandi and S. A. Stern, J. Polym. Sci., **11**, 663 (1973)
- Hsiang Shih and P. J Flory, Macromolecules., **5**(6), 758-761 (1972).
- Jin Sung Yoo et al., J Chem. Eng. Data., **44** (1999)
- Seong-Uk Hong, Ind End Chem. Res., **34** (1995).
- R Koningsveld and L.A. Kleijnjens, Macromolecules., **4**, 637-641 (1971).