

VOCs/질소 혼합물 증기투과시 공급액부 경계층에서의 농도분극 분석을 위한 모델식 확립

염충균[†] · 이상학 · 최정환 · 이정민

한국화학연구원 화학공정연구센터
(2001년 3월 19일 접수, 2001년 5월 4일 채택)

Evaluation of Concentration Polarization at Feed in the Permeation of VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane

C. K. Yeom[†] · S. H. Lee · J. H. Choi, and J. M. Lee

Chemical Process and Engineering Center, Applied and Engineering Chemistry Division, Korea Research
Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-606, Korea
(Received March 19, 2001, Accepted May 4, 2001)

요약 : 실리콘(PDMS)막을 통한 휘발성유기화합물(VOCs)과 질소 혼합물의 증기투과시 공급부 경계층에서 발생하는 VOCs의 농도분극 현상을 정량적인 평가를 위하여 저항직렬연결의 개념을 바탕으로 한 수학적 모델식을 확립하였다. feed속도를 변화시키면서 여러 VOCs 혼합물에 대한 증기투과를 시행하였는데 본 연구에 사용한 VOCs는 염소화 탄화수소계 중에서 용축도가 다른 methylene chloride, chloroform, 1,2-dichloroethane, 1,1,2-trichloroethane 등을 선정하여 사용하였다. 확립한 모델식에 각 혼합물의 투과 실험치들의 fitting 및 regression을 통하여 각 모델 파라메타들을 구하고 물질전달계수 및 농도분극탄성률 등을 결정하였다. 결정된 모델 파라메타를 분석한 결과 VOCs의 용축도가 클수록 경계층 저항이 현저함을 관찰할 수 있었으며 또한 모델링을 통해서 고 부과성 고 선택성막을 통한 증기투과에서 경계층저항의 중요성을 확인할 수 있었다.

Abstract : By using a phenomenological approach, model equations incorporating the resistance-in-series concept were established to evaluate quantitatively concentration polarization in the boundary layer in feed adjacent to the membrane surface in the vapor permeation and separation of volatile organic compounds (VOCs)/N₂ mixture through poly(dimethylsiloxane) (PDMS) membrane. The vapor permeations of various VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane were carried out at various feed flow rates. Chlorinated hydrocarbons, such as, methylene chloride, chloroform, 1,2-dichloroethane and 1,1,2-trichloroethane were used as organic vapor. By fitting the model equations to the experimental permeation data, the model parameters were determined, respectively. Both the mass transfer coefficient of VOC across the boundary layer and concentration polarization modulus as a measure of the extent of concentration polarization were estimated quantitatively by the model equations with the determined model parameters. From the analysis on the determined model parameters, the boundary layer resistance due to the concentration polarization of VOCs component was found to be more significant when the condensability of VOC was greater. This study seeks to emphasize the importance of the boundary resistance on the vapor permeation of the vapor/gas mixtures with high permeability and high selectivity towards the minor component VOC.

1. 서론

폐 기체흐름으로부터 휘발성유기화합물(VOCs)을 분리회수를 위한 막분리공정에서 VOCs를 선택적으로 투과시키는 친유성 고무상 폴리메틸실록센(PDMS) 막이 널리 사용되고 있는데[1,2] 이는 일반적으로 혼합물분리 시 다량으로 존재하는 성분 보다는 소량으로 존재하는 성분을 제거하는 것이 막면적을 줄일 수 있을 뿐 아니라 또한 막을 통한 저항을 줄일 수 있다는 관점에서 폐 기체흐름 속에 소량으로 존재하는 VOCs에 투과 선택성을 갖는 고무상의 PDMS 막이 사용되고 있다. PDMS막 은 주로 비응축성기체와 소량의 VOCs로이루어진 폐흐름에서 VOC성분을 분리 시 높은 투과도와 선택도의 막특성을 보이고 있다. 이러한 높은 투과도 및 높은 선택도의 막은 VOCs 성분의 선택적으로 투과로 인하여 공급액부 경계층 내에 막 표면으로 갈수록 VOCs 농도가 감소되는 즉, 농도분극현상이 일어날 가능성이 있다. 이러한 농도분극이 심하게 일어날 경우 투과도 및 선택도 저하를 야기시켜 막성능을 감소시킨다. 그러나 일반적으로 기체 및 증기투과 시 각 성분의 큰 유동성 때문에 농도분극의 영향을 무시해온 관계로 증기투과 시 농도분극연구는 액체혼합물 투과[1,3,4]만큼 활발하게 진행되지않고 있다. 중공사막 모듈을 통한 VOC/기체 혼합물 투과시 공급부 농도분극의 발생 가능성을 제시한 연구가 보고되었으나 농도분극의 존재를 증명하는데 실패하였다[5,6].

본 연구팀에서 PDMS막을 통한 VOC/질소 혼합물 증기투과에 관 기초연구를 진행해보면서 고무상 PDMS막을 통한 VOCs 투과 분리는 용해 선택적 공정(sorption-selective process)에 의해 주로 영향 받음을 밝혀냈고 매우 우수한 막성능(투과계수 370-1100 barrer, 선택도 120-350)을 보임을 보고하였다[7]. 또한 공급혼합물의 공급속도 200 cc/min이상일 때 막투과특성이 변화가 없으나 200 cc/min 이하로 감소될 때 막 표면에서의 용해계수가 급격히 감소하고 따라서 투과도 및 선택도가 감소하는 농도분극현상이 일어남을 관찰하였다. 이는 공급속도가 작아질수록 막표면에 경계층 두께가 두꺼워짐으로써 물질전달계수가 작아져 VOC 농도분극이 심하게 일어났기 때문이다. 이러한 농도 분극은 VOC의 응축도가 클수록, VOC 농도가 클수록, 투과온도가 작을수록 현저하게 발생하였으며 이에 대한 상세 분석을 보고하였다[8].

본 연구에서는 PDMS막을 통한 VOCs/질소 혼합물 투과시 공급부 막표면 경계층에서 발생하는 농도분극현상을 정량적으로 분석할 수 있는 모델식을 확

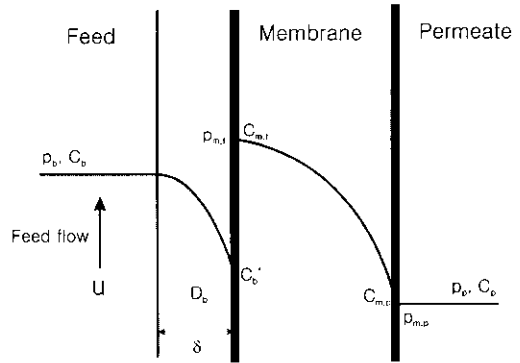


Fig. 1. VOC profile across a homogeneous membrane and a boundary layer in the permeation of a VOC/N₂ mixture.

립하고 확립된 모델식을 사용하여 경계층 내에서의 VOC 물질전달계수 및 농도분극 탄성률을 계산하여 농도분극 현상을 분석하였다. 본 연구에서 VOC 성분으로 염소화 탄화수소중에서 응축도가 다른 methylene chloride, chloroform, 1,2-dichloroethane, 1,1,2-trichloroethane 등을 선정하였으며 이들을 각각 질소와 혼합하여 VOC농도가 0.9 부피% 인 혼합물을 제조하여 PDMS 막을 통한 투과실험을 여러 혼합물 공급속도에서 진행하였다. 측정실험 투과속도 데이터를 모델식 fitting 하여 모델 파라메타들을 구하였고 모델 모사를 통하여 투과속도 및 분리도에 따른 농도분극의 중요성을 살펴보았다.

2. 이 론

PDMS막을 통한 저농도의 VOC 혼합물의 투과시 막 양쪽의 VOC 농도차 혹은 분압차이를 VOC 투과에 대한 구동력으로 사용할 수 있다. 또한 질소투과도에 비해 훨씬 높은 VOC 투과도 때문에 공급부 막표면 경계층내에 VOC 성분 농도구배가 형성된다. 만약 투과부의 압력을 진공으로 유지하면 투과부쪽의 농도분극은 무시할 수 있으므로 VOC 성분의 농도 분포는 Fig. 1과 같이 단순화할 수 있다. 이 경우 총괄 투과에 영향을 주는 것은 경계층 저항과 막저항 뿐이다. 전자는 선택적 투과로 인한 농도분극과 관련이 있으며 후자는 막과 투과분자간의 물리화학적 인력이 지배를 한다. Fig. 1에 묘사된 각단계에서의 물질전달식은 물질전달계수와 같은 현상적계수(phenomenological coefficient)들을 사용하여 표현할 수 있다. 우선 총괄 공정에서의 VOC성분의 투과속도 J_v 는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$J_v = K_t(C_b - C_p) \tag{1}$$

K_t 는 VOC성분의 총괄 물질전달계수이며 C_b 과 C_p 는 각각 공급부, 투과부에서의 VOC 성분의 농도들이다. 만약 투과부가 진공 하에 있을 때, 투과부의 압력과 VOC 농도는 다음과 같다.

$$P_p, C_p \cong 0 \tag{2}$$

경계층을 통한 VOC 투과속도는

$$J_v = K_b(C_b - C_b^*) \tag{3}$$

K_b 는 경계층내 VOC 물질전달계수이며 C_b^* 는 막표면에서의 VOC 농도이다. 일반적으로 고분자막을 통한 투과는 용해-확산모델로 설명할 수 있으며 또한 투과속도는 Fickian 확산 식으로 표현이 된다. 저농도 VOC 혼합물 투과시 혼합물의 VOC 농도가 충분히 작기 때문에 팽윤에 의한 박구조의 변화는 무시할 수 있다. 이 경우 구동력인 막내의 VOC 농도 혹은 분압구배는 직선이라 가정할 수 있으며 막내의 확산계수, 용해계수 일정하고 투과계수는 이들의 곱으로 표시될 수 있다. 결과적으로 막을 통한 투과 속도식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$J_v = \frac{P_v}{L}(P_{m,f} - P_{m,p}) \tag{4}$$

P_v 는 VOC 성분의 투과계수이고 $P_{m,f}$ 과 $P_{m,p}$ 는 막 양쪽면에서의 각각의 VOC 증기압이며 L 는 막두께를 나타낸다. 저농도의 VOC 혼합물 경우, 혼합물의 VOC 증기압과 막에 용해되는 용해도의 관계는 다음과 같이 용해계수 S_m 로 나타낼 수 있다.

$$C_{m,f}/P_{m,f} = S_{m,f}, C_{m,p}/P_{m,p} = S_{m,p} \tag{5}$$

앞에서 언급한바와 같이 저농도 VOC 혼합물 경우 막내부에서의 용해계수는 일정하므로

$$S_{m,f} = S_{m,p} = S_m \tag{6}$$

투과부가 진공 하에 있을 경우

$$C_{m,p}, P_{m,p} \cong 0 \tag{7}$$

식 (4)-(7)을 고려하면 식 (4)은 다음과 표현된다.

$$J_v = \frac{P_v}{L} \frac{C_{m,f}}{S_m} \tag{8}$$

또한 막표면에서의 농도 $C_{m,f}$ 와 막표면 공급부에서의 VOC 농도 C_b^* 는 분배계수(distribution coefficient) K_{dis} 에 의해 다음과 같은 관계식으로 표현될 수 있다.

$$C_{m,f} = K_{dis} C_b^* \tag{9}$$

그러므로 식 (8)은

$$J_v = \frac{P_v}{L} \frac{K_{dis}}{S_m} C_b^* = \frac{D_m}{L} K_{dis} C_b^*, (P_v = D_m S_m) \tag{10}$$

식 (1)에 표시된 총괄 농도차이는 각 단계의 농도차이로 표시할 수 있으므로 식 (1), (3), (10)을 합하면 최종적으로 다음과 같은 식을 얻을 수가 있다.

$$\frac{1}{K_t} = \frac{1}{K_b} + \frac{1}{\left(\frac{D_m K_{dis}}{L}\right)} \tag{11}$$

일반적으로 물질전달계수의 역수는 물질전달 저항으로 정의하므로 식 (11)은 총괄 물질 전달 저항은 각 단계의 저항의 합 즉, 막저항 $L/(D_m K_{dis})$ 과 경계층 저항 $1/K_b$ 의 합으로 표현되었다. 이식은 저항이 직렬로 연결되어있는 것을 묘사한 것으로 소위 저항직렬연결 개념을 표현한 것이다[4].

경계층 내에서의 물질전달계수는 확산계수 D_b 와 경계층 두께 의 비로 표현된다. 또한 경계층의 두께는 공급부 흐름의 수리역학(hydraulic dynamics)에 의해 결정되어 다음과 같이 공급혼합물의 흐름속도의 함수로 표현된다[1].

$$K_b = \frac{D_b}{\delta} = k_0 u^n \tag{12}$$

여기서 u 는 막표면에 흐르는 공급유체의 흐름속도이며 k_0 와 n 는 상수로서 공급유체유속 변화에 따라 일정하나 다른 조업조건 즉, 공급유체 조성, 조업온도, VOC 종류 등에 따라 그 값들이 달라진다[9]. 식 (12)를 고려한 총괄 물질전달 저항은 다음과 같이 공급유체의 유속의 함수로 표현될 수 있다.

$$\frac{1}{K_t} = au^{-n} + R_m \quad (13)$$

R_m 은 식 (11)에서의 막저항이며 이는 주어진 혼합물과 조업온도 하에서 공급유체 유속에 따라 일정하다. 총괄물질전달계수 K_t 는 여러 공급유체유속에서 측정된 VOC 투과속도를 사용하여 식 (1)로부터 구할 수 있으며 유속에 따라 K_t 구한 값들을 식 (13) fitting 하여 비선형회귀법에 의해 각 상수인 a , n , R_m 의 값들과 경계층 저항인 K_b 값을 결정할 수 있다. 경계층에서 발생하는 농도분극 정도는 막표면 경계층에서의 VOC농도와 공급유체에서의 농도의 비 C_b^*/C_b 로 정의된 농도분극탄성률로 나타내는데 [10] 식 (1), (3), (13)으로부터 농도분극탄성률은 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.

$$\frac{C_b^*}{C_b} = \frac{\frac{R_m}{au^{-n}}}{\frac{R_m}{au^{-n}} + 1} = \frac{R_m/R_b}{R_m/R_b + 1} \quad (14)$$

항 au^{-n} 은 경계층에서 물질전달 저항 R_b 과 동일하다. 그러므로 농도분극탄성률은 공급유속의 함수이며 또한 막 저항과 경계층 저항의 비 R_m/R_b 의 함수이기도 하다. 즉, 막저항에 대한 경계층 저항의 상대적 중요성이 농도분극을 결정하는데 막저항이 작을수록 혹은 경계층 저항이 클수록 농도분극현상이 심하게 일어남을 식 (14)으로부터 알 수 있다.

3. 실험

3.1. 시료

Poly(dimethylsiloxane)(PDMS)(GE655, General Electric, 미국)은 동양실리콘에서 제공하였으며 이는 두 part 즉, 발단기가 비닐기로 이루어진 PDMS 올리고머(part A)와 백금촉매를 포함하며 활성수소가 붙어있는 PDMS 올리고머(part B)로 이루어졌다. 염소화 탄화수소계인 methylene chloride, chloroform, 1,2-dichloroethane, 1,1,2-trichloroethane 모두 Junsei Chemical (일본)에서 구입하였고 모든 시료들은 추가 정제 없이 그대로 사용하였다.

3.2. 막제조

part A와 part B를 9/1 비율로 노말헥산에 녹여 도포용액으로 사용하였다. 일정량의 도포용액을 유리

페트리디쉬(petri dish)에 넣고 후드 안에서 건조한 후 100℃에서 2시간 가교반응 시켰다. 이때 가교반응은 백금 촉매 하에서 활성수소가 비닐기를 공격함으로써 부가반응에 의해서 일어난다. 제조된 막두께는 160 μm이었다.

3.3. 투과실험

본 연구에서 사용한 장치에 대한 상세사항은 이미 별도의 논문들에 발표한 바가 있다[11,12]. 이 장치는 막을 통한 투과속도 및 투과물 조성을 on-line방식으로 직접 측정할 수 있으며, 막 특성들을 비교적 빠른 시간 내에 정확하게 측정할 수 있다는 것이 특징이다. 이 장치는 크게 VOC 증기 혼합물 발생부, 투과셀부, 측정 및 분석부의 세 부분으로 이루어져있는데 증기 혼합물 발생부는 원하는 VOC농도의 혼합물체조 및 장시간 유지할 수 있도록 설계되어 있으며 투과셀부는 다양한 온도 및 다양한 압력 하에서 실험이 가능할 수 있도록 설계되어 있으며 측정 및 분석부는 실시간으로 투과 속도 및 투과물 조성을 측정할 수 있으며 또한 컴퓨터를 통한 data acquisition과 투과계수, 확산계수를 자동적으로 계산하는 기능이 있다.

모든 투과실험은 45℃에서 행하였으며 공급부의 압력은 1.5 기압으로 유지하였고 투과부의 압력은 5 mbar 이하가 되도록 유지하였다. 투과셀에 공급되는 VOC 혼합물의 VOC농도는 0.9 부피%로 고정하였으며 공급 유속은 0-600 cc/min의 범위에서 투과실험을 행하였다. 선택도는 다음식에 의해 구하였다.

$$\alpha = \frac{y_{voc}/y_{n2}}{x_{voc}/x_{n2}} \quad (15)$$

x , y 는 각각 공급부, 투과부의 농도이며 아래 첨자 voc , $n2$ 는 각각 VOC, 질소를 나타낸다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 공급부 유속에 따른 VOC/질소 혼합물 투과특성

Fig. 2은 45℃에서 0.9 부피 % VOC 농도의 혼합물의 투과 시 공급유속에 따른 각 성분 투과계수 및 분리계수를 도식한 것이다. 전반적으로 PDMS막은 VOC의 투과계수가 질소보다 훨씬 높아 우수한 선택 투과성을 보이고 있다. 전 연구에서는 $C_2H_2Cl_3 > C_2H_4Cl_2 > CHCl_3 > CH_2Cl_2$ 순으로 VOC 응축성이 증가하는데 혼합물의 용해계수 및 분리도가 사용 VOC의

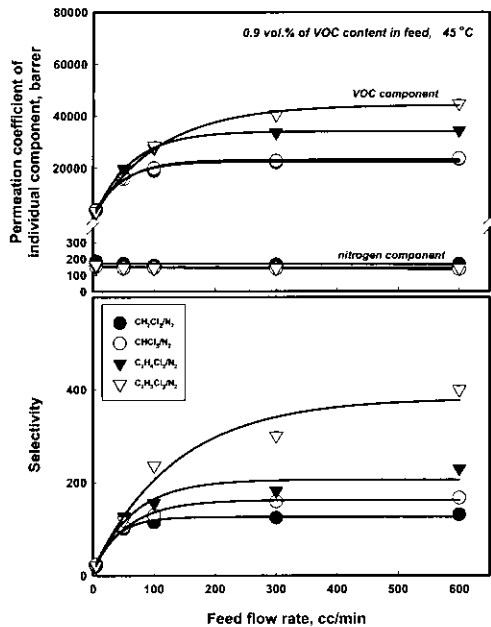


Fig. 2. Individual permeability coefficients and selectivity with feed flow rate in permeation of various VOC/N₂ mixtures at 45°C and 0.9 vol.% of VOC content in feed.

용축성에 비례함을 관찰하였다[7]. 상기 그림에서 VOC 성분 투과계수가 VOC의 용축성에 비례함을 보이는 것은 앞에서 언급한 바와 같이 용해계수와 용축성 간에 비례성에 기인함으로 사료된다. 공급유속이 200 cc/min 이상에서는 유속에 따른 VOC 성분의 투과계수의 변화가 크지 않으나 200 cc/min 이하에서는 유속이 감소함에 따라 투과계수가 급속히 감소함을 보이고 VOC 성분의 용축성이 클수록 유속에 따른 투과계수 감소가 현저하게 관찰된다. 반면에 질소 투과계수는 유속 감소함에 따라 약간 증가한다. 이는 공급유속이 감소할수록 식 (12)에 표현된 바와 같이 경계층이 두꺼워지면서 물질전달계수 K_b 가 감소하며 경계층 내에서의 VOC 농도분극이 더 심해지게 되고 따라서 경계층 내의 VOC 농도 감소로 인하여 VOC 투과계수가 감소하며 반면에 경계층 내에 질소 성분이 더욱 농축됨으로써 질소용해도가 증가되어 질소 투과도가 증가하는 것으로 설명할 수 있다. 이에 대한 상세 설명은 이미 별도 논문에서 보고하였다[8].

4.2. 모델 파라메타 결정 및 농도분극 분석

VOC의 총괄 물질전달계수 K_t 은 Fig. 2에 도식한

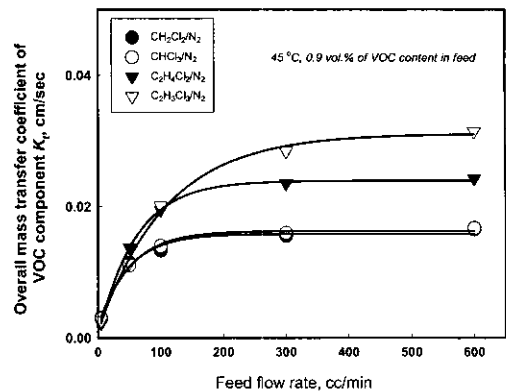


Fig. 3. Overall mass transfer coefficients of VOC determined from experimental fluxes by Eq. (1) with feed flow rate in permeation of VOC mixtures.

VOC 투과계수 데이터를 사용하여 식 (1)로부터 구할 수 있다. Fig. 3은 각 VOC 혼합물에 대해 구한 VOC 총괄 물질전달계수를 공급유속에 따라 도식한 것이다. 유속 200 cc/min 이상에서는 각 VOC 물질 전달계수가 유속에 따라 거의 일정함을 보이고 200 cc/min 이하에서는 유속감소에 따라 물질전달계수가 급격히 감소하고 VOC 용축성이 클수록 계수감소가 더 현저한데 이는 앞에서 설명한 바와 같이 농도분극에 의한 경계층 저항증가때문으로 설명할 수 있다. 구한 K_t 값들을 식 (13)에 fitting하여 비선형회귀법에 의해 모델 파라메타 a , n 와 막저항 R_m 을 구하여 Fig. 4에 VOC 임계온도에 따라 도식하였다. 임계온도는 용축성에 비례하기 때문에 VOC 용축성 척도로 사용하였다. VOC 용축성이 증가할수록 상수 n 값이 증가하였는데 이는 경계층 저항이 공급유속에 더 현저 변화한다는 것을 의미한다. 또한 VOC 용축성이 증가할수록 막과의 친화력이 증가하기 때문에 VOC 투과에 대한 막저항 R_m 이 감소한다. 최소자승법을 사용하여 구한 파라메타들을 VOC 임계온도의 함수형태로 다음과 같이 구하였다.

$$R_m = 237.5 - 0.182 T_c \tag{16}$$

$$a = (30.6 - 0.051 T_c) \times 10^{-5} \tag{17}$$

$$n = 7.1 - 0.027 T_c + 2.942 T_c^2 \tag{18}$$

식 (16)-(18)을 식 (12)에 적용하면 경계층에서의

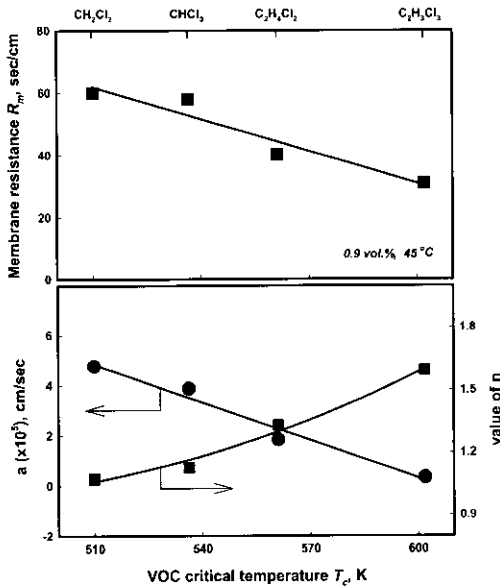


Fig. 4. Model parameters determined with VOC critical temperature in permeation of various VOC mixtures at 45°C and 0.9 vol.% of VOC content in feed.

VOC 물질전달계수 K_b 를 결정할 수 있는데 이에 대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서 공급유속이 감소할수록 K_b 이 감소하고 VOC 용축성이 클수록 K_b 값 감소가 더 현저해짐을 알 수 있다. Fig. 6은 막과 경계층의 저항비율 도식한 것으로 공급유속이 감소할수록 경계층 저항이 중요해져 저항비가 감소함을 보이고 있다. 특히 200 cc/min미만의 유속에서는 VOC의 용축성이 클수록 저항비가 작아진다. 이는 막 저항에 대한 경계층 저항의 중요성이 증가한다는 의미로 농도분극이 더욱 심하게 일어남을 반영하는 것이다. 식 (14)로부터 농도분극 탄성을 구하여 Fig. 7에 나타내었다. 공급유속이 증가할수록 탄성을 값은 1에 접근하는데 이는 경계층저항이 감소함으로써 경계층내의 농도가 공급유체에 접근하기 때문이다. 이러한 경향은 다음과 같이 식 (14)을 사용하여 설명할 수가 있다

$$\lim_{\substack{R_b \rightarrow 0 \\ u \rightarrow \infty}} \frac{C_b^*}{C_b} = \lim_{u \rightarrow \infty} \frac{\frac{R_m}{a} u^n}{\frac{R_m}{a} u^n + 1} = \lim_{R_b \rightarrow 0} \frac{R_m/R_b}{R_m/R_b + 1} = 1 \quad (19)$$

한편 200 cc/min 이하에서 공급유속이 감소함에 따라

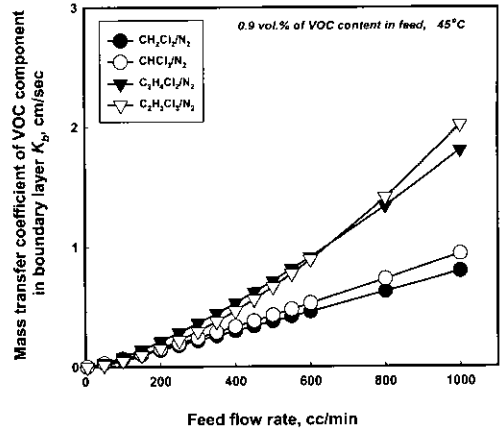


Fig. 5. Mass transfer coefficients of VOC in the boundary layer calculated with feed flow rate in permeation of VOC mixtures.

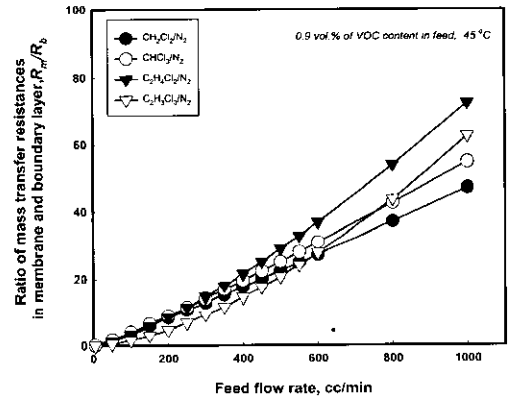


Fig. 6. Ratio of mass transfer resistances of VOC in membrane and boundary layer calculated with feed flow rate in permeation of VOC mixtures.

농도분극이 심하게 일어나 탄성을 값이 급격히 감소하여 0에 접근함이 관찰되는데 이는 식 (14)으로도 설명할 수 있다.

$$\lim_{\substack{R_b \rightarrow \infty \\ u \rightarrow 0}} \frac{C_b^*}{C_b} = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{\frac{R_m}{a} u^n}{\frac{R_m}{a} u^n + 1} = \lim_{R_b \rightarrow \infty} \frac{R_m/R_b}{R_m/R_b + 1} = 0 \quad (20)$$

그러나 엄격히 말하자면 Fig. 7에 나타난 유속증가에 따른 탄성을 접근값은 1보다 약간 작게 평가되었는데

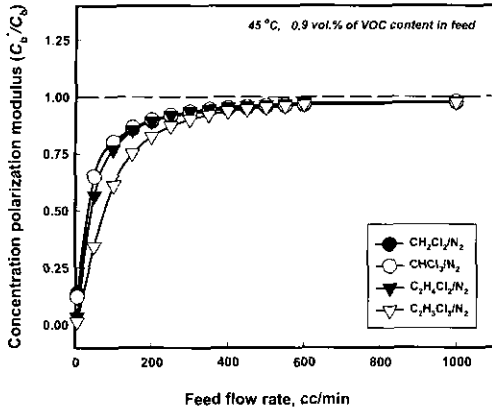


Fig. 7. Concentration polarization modulus calculated with feed flow rate in permeation of VOC mixtures.

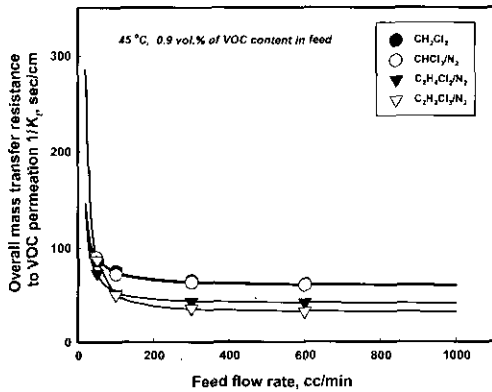


Fig. 8. Comparison of calculated overall mass transfer resistances of VOC from model with those determined from experimental fluxes with feed flow rate: lines are simulated values and symbols denote experimental values.

이는 공급유체의 격한 난류 하에서도 최소한 두께의 경계층이 존재할 뿐 아니라 막을 통한 높은 선택적 투과로 인하여 최소한의 경계층 저항이 존재하기 때문으로 사료된다.

확립한 모델식의 효용성을 확인하기 위하여 모델식 으로부터 VOC 총괄물질전달저항을 계산하여 실제 실험에서 직접 구한 저항치와 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. 그림에 보인바 와 같이 계산결과와 실측치가 %이내로 매우 잘 일치함을 알 수 가 있다. 모델 모사치를 보면 공급유속이 50 cc/min 미만에서는 총괄저항이 급격히 증가하는데 이는 경계층저항이 막저항보

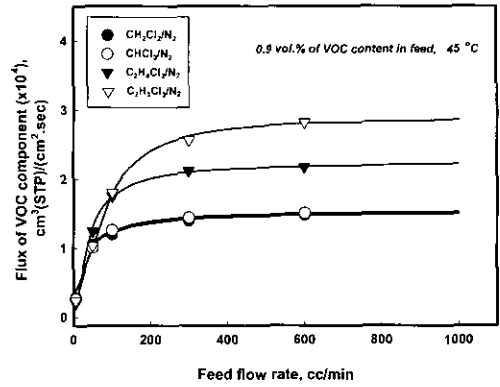


Fig. 9. Comparison of calculated fluxes of VOC from model with experimental fluxes with feed flow rate: lines are simulated fluxes and symbols denote experimental fluxes.

다 훨씬 커졌기 때문이다. 식 (3)과 (12)를 결합하면 VOC 성분 투과속도 식을 다음과 같이 얻을 수가 있다.

$$J_v = \frac{C_b}{au^{-n}} \left(1 - \frac{C_b^*}{C_b} \right) \quad (21)$$

식 (21)을 사용하여 각 혼합물 투과에 대한 VOC 성분 투과속도를 계산하여 이를 실험치와 비교하여 Fig. 9에 도식하였다. 이들 비교는 ±5% 이내에서 잘 일치함을 보였는데 이러한 상기의 비교결과를 통하여 본 연구에서 확립한 모델식이 실제 공정에 적용에 실질적 가치가 있음을 확인할 수가 있었다.

5. 결 론

고투과성, 고선택성막을 통한 증기/기체 혼합물 투과시 공급부에 발생하는 농도분극의 중요성과 전체 투과분리에 미치는 영향을 규명하기위해서 농도분극 현상을 정량적인 평가를 할 수 있는 저항직렬연결의 개념을 바탕으로 한 수학적인 모델식을 확립하였다. 실리콘(PDMS)막을 통한 휘발성유기화합물(VOCs) CH₂Cl₂, CHCl₃, C₂H₄Cl₂, C₂H₃Cl₃과 질소 혼합물의 증기투과실험을 여러 공급유속 하에서 실행하여 투과 특성치들을 살펴보았다. 확립한 모델식에 각 혼합물의 투과 실험치들의 fitting 및 regression을 통하여 각 모델 파라메타들은 구하고 물질전달계수 및 농도분극탄성률 등을 결정하였다. 모델 모사를 통하여 농도분극현상을 분석하고 또한 투과속도 및 분리도에 따른

농도분극의 중요성을 살펴보았는데 막의 저항이 작을수록 경계층저항이 클수록 농도분극이 심하게 일어났으며 또한 투과속도가 클수록 분리도가 클수록 현저한 농도분극현상이 발생하였다. 또한 확립된 모델식으로부터 계산한 VOC 투과속도와 실험치를 비교한 결과 5% 이내로 잘 일치함을 보임으로써 확립된 모델식의 신뢰성을 확인할 수가 있었다.

본 연구를 통하여 증기/기체혼합물 투과라 할지라도 액체투과에 못지않게 농도분극현상이 중요함을 확인할 수가 있으며 또한 VOC 분리공정 상업화시 이러한 농도분극현상을 고려하고 충분히 평가하여 실제 공정설계에 반영해야 한다.

사용 기호

- C_b, C_b^* : VOC concentration in feed adjacent membrane surface and feed bulk, respectively [cm^3/cm^3]
- $C_{mf}, C_{m,p}$: VOC concentration at the feed-side surface and permeate-side surface of membrane, respectively [cm^3/cm^3]
- D : diffusion coefficient of permeant [cm^2/sec]
- D_b : diffusion coefficient of VOC in boundary layer [cm^2/sec]
- D_m : diffusion coefficient of VOC in membrane [cm^2/sec]
- J_V : permeation rate [$\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \text{ sec})$]
- K_t, K_b : overall mass transfer coefficient and mass transfer coefficient of VOC in boundary layer, respective [cm/sec]
- K_{dis} : distribution coefficient [-]
- L : membrane thickness [cm]
- p_b, p_p : VOC vapor pressure in feed and permeate, respectively
- P : permeability coefficient [$\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$]
- P_V : permeability coefficient of VOC [$\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$]
- R_b, R_m : boundary layer resistance and membrane resistance, respectively [scc/cm]
- S : solubility coefficient [$\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \text{ cmHg})$]

- S_m : solubility coefficient of VOC [$\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \text{ cmHg})$]
- t_s : response times [sec]
- T, T_c : operating temperature and VOC critical temperature, respectively [K]
- u : feed flow rate [cc/min]
- x, y : feed and permeate composition [vol.%]
- δ : boundary layer thickness [cm]

참 고 문 헌

1. Baker, R. W., J. G. Wijmann, A. L. Athayde, R. Daniels, J. H. Ly, and M. Le, The effect of concentration polarization on the separation of volatile organic compounds from water by pervaporation, *J. Membr. Sci.*, **137**, 159 (1997).
2. Baker, R. W., J. G. Wijmans, and J. H. Kaschemekat, The design of membrane vapor-gas separation systems, *J. Membr. Sci.*, **151**, 55 (1998).
3. Wijmann, J. G., A. L. Athayde, R. Daniels, J. H. Ly, H. D. Kamaruddin, and I. Pinnau, The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation, *J. Membr. Sci.*, **109**, 135 (1996).
4. Cote, P. and C. Lipski, "Mass transfer limitations in pervaporation for water and wastewater treatment," in: R. Bakish (Ed.), Proceedings of the Third International Conference on Pervaporation in the Chemical Industry, Nancy, France, September 19-22, 449 (1988).
5. Beucher, U. and C. H. Gooding, The influence of the porous support layer of composite membranes on the separation of binary gas mixtures, *J. Membrane Sci.*, **12**, 99 (1999).
6. Cha, J. S., V. Mailik, D. Bhaumik, R. Li, and K. K. Sirkar, Removal of VOCs from waste gas stream by permeation in a hollow fiber permeator, *J. Membr. Sci.*, **128**, 195 (1997).
7. Yeom, C. K., S. H. Lee, J. M. Lee, and H. Y. Song, "Vapor permeation VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane," *J. Membr. Sci.*, accepted (2001).
8. Yeom, C. K., S. H. Lee, J. M. Lee, and H. Y.

- Song, "A characterization of concentration polarization in a boundary layer in the permeation of VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane," *J. Membr. Sci.*, submitted for publication (2001).
9. Yeom, C. K., S. H. Lee, J. M. Lee, and H. Y. Song, "Modeling and evaluation of boundary layer resistance at feed in the permeation of VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane," *AIChE J.*, submitted for publication (2001).
 10. Mulder, M., "Basic Principles of Membrane Technology," 2nd Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, Chapter 7, (1996).
 11. Yeom, C. K., J. M. Lee, Y. T. Hong, K. Y. Choi, and S. C. Kim, Analysis of permeation transients of pure gases through dense polymeric membranes measured by a new permeation apparatus, *J. Membr. Sci.*, **166**, 71 (2000).
 12. Yeom, C. K., C. U. Kim, B. S. Kim, K. J. Kim, and J. M. Lee, "Permeation apparatus for on-line measurement of the permeation characteristics of permeants through dense polymeric membranes", Korean Patent, 267507, 2000 and U.S.A Patent pending 09/329492 (2000).