

## ZSM-5 제올라이트 분리막에 의한 3가 염소화합물의 투과증발 분리

심 은 영 · 안 효 성 · 이 용 택<sup>†</sup>

충남대학교 공과대학 바이오응용화학부 생명화학공학전공  
(2006년 5월 16일 접수, 2006년 6월 15일 채택)

### Separation of Trichlorinated Hydrocarbons by ZSM-5 Zeolite Membrane

Eunyoung Sim, Hyoseong Ahn, and Yongtaek Lee<sup>†</sup>

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National University  
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-764, Korea  
(Received May 16, 2006, Accepted June 15, 2006)

**요 약:** 화발성 유기화합물로서 3가 염소탄화수소인 트리클로로메탄, 트리클로로에틸렌을 MFI 구조인 소수성 제올라이트 ZSM-5 분리막으로 투과증발을 이용하여 물과의 이성분계 혼합물로부터 선택적으로 분리하고자 하였다. 직경 9.5 mm 다공성 스테인리스 스틸튜브의 내부 표면에 수열합성법으로 ZSM-5 제올라이트 결정을 성장시켜 박막을 만들어 분리막으로 이용하였으며, 합성된 ZSM-5 제올라이트 분리막으로 공급되는 3가 염소화합물의 농도 및 실험 온도에 따른 분리 특성을 고찰하였다. 3가 염소화합물의 수용액상 농도를 0.0001 몰분율부터 0.001 몰분율로 변화하면서, 또한 실험 온도를 25에서 45°C로 바꾸면서 투과증발 실험을 수행한 결과 트리클로로메탄/물 이성분계에 대하여 약 16~66의 선택도를 얻었으며, 트리클로로메탄/물 이성분계에 대하여 3.3~4.6의 선택도와 트리클로로에틸렌/물 이성분계에 대하여 1.4~8의 선택도를 관찰할 수 있었다.

**Abstract:** MFI (Mobil Five) structured hydrophobic ZSM-5 zeolite membrane was used for selective pervaporation of trichlorinated organic compounds(trichloromethane, trichloroethane, trichloroethylene) from their aqueous solutions. ZSM-5 zeolite membrane was hydrothermally synthesized on the inside of a porous stainless steel tube by secondary growth employing ZSM-5 seed powders. Separation factors for each binary mixtures were observed 16~66 for trichloromethane/water, 3.3~4.6 for trichloroethane/water and 1.4~8 for trichloroethylene/water at the experimental conditions of the feed mole fraction from 0.0001 to 0.001 with temperature ranged 25~35°C.

**Keywords:** ZSM-5, zeolite membrane, pervaporation, trichlorinated hydrocarbon

### 1. 서 론

할로겐탄화수소 중 3가 염소화합물인 트리클로로메탄(trichloromethane), 트리클로로에탄(trichloroethane), 트리클로로에틸렌(trichloroethylene)은 용제 및 세척제로 다양한 공정에서 사용되고 있다. 이를 3가 염소화합물은 화발성 유기화합물로 규제되고 있으며, 식품위생법상 식수 수질기준의 적용을 받는 물질이다. 또한, 이를 염소화 탄화수소들은 산업안전보건법의 시행규칙에 따라 사업장에서의 건강 장해 예방을 위하여 규제되는

물질이기도 하다. 이러한 유기화합물을 함유하고 있는 폐수의 처리에 소수성 제올라이트 분리막을 이용한 투과증발을 적용할 경우 배출 허용농도 이하로 폐수를 처리할 수 있을 것으로 기대되며, 투과된 유기화합물은 정제 과정을 거쳐 다시 생산 공정에 재사용될 수 있다.

투과증발 기술은 분리막 모듈 내에 투과 측 진공유지에 필요한 전력만을 소비하는 저에너지 소비 기술이며, 공비 종류와 같이 제3의 보조 화학 물질을 사용하지 않기 때문에 에너지 절약형 분리 기술 및 친환경 기술로 알려져 있다[1,2]. 투과증발에는 비다공성 고분자 분리막[3-5]과 제올라이트 세라믹 분리막[6-8]이 적용될 수 있다. 고분자 분리막은 투과 물질에 대한 높은 선택도

<sup>†</sup>주저자(e-mail : ytlee@cnu.ac.kr)

를 기대할 수 있으나 조업 조건의 변화에 민감하여 안정성을 확보하기 어려운 단점을 지니고 있는 반면 제올라이트 분리막은 분자체 역할을 할 뿐 아니라 고분자 분리막과 비교하여 열적, 기계적, 화학적 안정성이 우수한 것으로 알려져 있다[9].

MFI 구조 제올라이트인 ZSM-5는 Si/Al 비율이 11~1000 정도이며 강한 소수성을 나타낸다. 따라서 이러한 소수성을 활용할 수 있는 ZSM-5 제올라이트 분리막을 제조하여 투과증발에 사용하면 물/유기화합물의 혼합물에서 유기물의 선택적 분리가 가능할 것으로 판단된다. Suzuki[10]는 지지체를 사용하는 제올라이트 분리막의 특허를 획득하면서 얇은 A, X, Y 및 ZSM-5 제올라이트 분리막을 다공성 세라믹과 고분자 지지체 위에 형성시키는 방법을 개발하였다. 그 이후 ZSM-5 제올라이트 분리막 세공 구조를 활용한 기체침투, 증기침투, 투과증발 등 다양한 적용과 기계적, 화학적, 생물학적 안정성에 관하여 폭넓게 연구되었다[11-13]. Tuan 등[14]은 다공성 스테인리스 스틸 튜브 내부에 Al, Fe, Ge를 사용하여 결정화시킨 ZSM-5 제올라이트 분리막을 제조하였고, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 혼합물 분리 특성에 관해 보고하였다. Li 등[15]은 결정성장핵을 사용 친수성 ZSM-5 제올라이트 분리막을 제조하여 H<sub>2</sub>/i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>과 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>의 선택도와 50/50 n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 혼합물의 선택도에 대해 H<sub>2</sub>/i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>과 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>는 각각 61과 20의 이상적인 선택도를 나타내었으며, 높은 온도에서 부탄 이성질체의 분리가 효과적임을 보고하였다. Nockack 등[16]은  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체에 MFI 분리막을 제조하여 분리막의 투과증발 특성에 대한 Si/Al 비율의 영향에 관한 연구를 통해 합성 젤 안의 TPA<sup>+</sup>-주형물질(template) 농도는 MFI층에서의 알루미늄 성분에 큰 영향을 미침을 밝혔다. Li 등[17]은 Ge-ZSM-5 분리막의 특성과 분리성능에 대한 연구에서 330의 가장 높은 아세톤/물 선택도 및 0.95 kg/m<sup>2</sup>h의 가장 높은 총 플럭스는 분리막 Si/Ge비율이 41에서 나타내었으며, 유기물/물 분리에서 C<sub>3</sub> 유기물은 C<sub>2</sub>나 C<sub>4</sub> 유기물보다 더 높은 선택도를 나타내었다고 보고하였다. Nakao 등[18]은 중공사형 및 평판형 HDPE (High density polyethylene) 막에 LA (Laurylacylate) 및 BA (n-butylacrylate)를 중합하여 trichloroethane/물, dichloromethane/물 혼합물에 대한 투과증발 실험을 수행하였다. 중합된 HDPE 분리막은 trichloroethane을 0.09 wt%의 공급물로부터 99 wt%의 투과율으로 농축할 수 있었으며, dichloroethane의 경우

0.15 wt%의 공급물을 88 wt%까지 농축할 수 있다고 보고하였다.

본 연구에서는 할로젠탄화수소 중 3가 염소탄화수소인 트리클로로메탄(trichloromethane), 트리클로로에탄(trichloroethane), 트리클로로에틸렌(trichloroethylene)과 물과의 혼합물로부터 3가 염소화합물을 선택적으로 분리하고자 하였다. 합성용액을 이용하여 다공성 스테인리스 스틸 소결튜브의 내부에 ZSM-5 제올라이트 결정을 수열 합성하여 분리막을 제조하였으며, 제조된 분리막을 투과증발에 이용하였다. 또한 분리 혼합물의 실험 농도 및 온도 변화에 따른 ZSM-5 제올라이트 분리막의 분리 특성을 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 분리막의 합성 및 분석

분리막 제조와 동일한 조건에서 합성된 ZSM-5 분말을 스테인리스 스틸 소결튜브(O.D. 9.5 mm, I.D. 6.4 mm, pore size 0.5  $\mu$ m, Mott Co., U.S.A)의 한쪽에 스펀지 브러쉬를 이용하여 결정성장 핵을 입힌 후 제올라이트 분리막을 합성하였다. 분리막의 제조에 사용된 원료의 조성 비율은 1 TPAOH : 50Si : 3 Na : 0.1 Al : 987 H<sub>2</sub>O를 사용하였으며, Si 원료로서 Ludox AS 40(DuPont, U.S.A.), Al 원료로서 sodium aluminate (Wako, Japan)를 사용하였다.

ZSM-5 분리막은 합성 용액 제조, ZSM-5 합성, 세척 및 건조, 질소 투과 검사, ZSM-5 재합성, 세척 및 건조, 소성의 과정을 반복적으로 수행하여 제조하였다. 우선 실리콘 함유 수용액과 알루미늄 함유 수용액을 각각 준비하여 혼합한 후 25°C로 유지되는 항온조에서 24 시간 교반하여 합성용액을 준비하였다. 지지체의 한쪽 끝을 테프론 테이프로 감아 막은 후 테프론 재질의 고압 반응기 하부 지지대에 수직으로 고정시켰으며 혼합 된 제올라이트 용액을 튜브의 한쪽에 기포가 발생하지 않도록 조심스럽게 주입하였다. 튜브 상부와 몸체를 테프론 테이프로 감은 후 상부 지지대를 고정시키고 고압반응기에 장착한 후 170°C에서 8시간 동안 ZSM-5가 형성되도록 반응시켰다. 튜브의 한쪽에만 ZSM-5가 두껍게 형성되는 것을 방지하기 위해 두 번째 ZSM-5 층을 형성시킬 때는 튜브의 상하를 바꾸었다.

ZSM-5 분리막이 합성된 지지체 안쪽을 부드러운 솔과 종류수를 이용하여 세척하고 이때 종류수와 함께 홀

러나온 ZSM-5 분말을 받아 건조, 소성하여 분석 후 확인한 다음 결정 성장 핵 분말로 사용하였다. 세척한 분리막을 100°C에서 건조한 후 질소 투과실험을 수행하였다. 질소 투과실험은 소성 전 주형물질로 제올라이트 세공이 막혀 있는 ZSM-5 분리막의 균일한 형성 여부를 확인할 수 있는 방법으로 질소가 투과되면 튜브형 지지체 내부에 형성된 ZSM-5 층에 균열이 발생하였거나 ZSM-5가 형성되지 못한 부분이 존재하는 것으로 판단하여 질소가 투과되지 않을 때까지 튜브의 상하를 바꾸어 ZSM-5 제올라이트 분리막 합성 과정을 반복하였다.

합성된 제올라이트 분리막의 결정 상태와 구조를 확인하기 위하여 각각 X선 회절 분석기(XRD, X-ray diffraction, D/Max-IIIB, Rigaku Co., Japan, 30 kV, 15 mA) 및 SEM (scanning electron microscope, JSM-6300, Jeol Ltd., Japan) 분석을 수행하였다.

## 2.2. 투과증발 실험

합성된 소수성의 ZSM-5 제올라이트 분리막을 이용하여 트리클로로메탄/물, 트리클로로에탄/물, 트리클로로에틸렌/물의 이성분계 혼합물에 대한 투과증발 실험을 실시하였다. 투과증발 실험 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

제올라이트 분리막을 투과증발 장치에 장착하고 좌우 관을 연결하여 공급액을 순환시켰다. 실험 전에 액체 질소 트랩을 분리하여 무게를 측정하였다. 액체 질소 트랩을 재결합한 후 Fig. 1의 진공 밸브 4를 제외한 모든 진공 밸브를 개방하였다. 준비된 공급액을 탱크에 주입하고, 액체 질소 용기에 액체 질소를 담아 트랩에 장착한 후 5 mmHg 이하로 진공이 유지될 수 있도록 진공 펌프를 가동하였다. 진공 상태가 5 mmHg 이하로 유지되면 진공 펌프 가동을 중단하고 모든 진공 밸브를 잠근 후 1~2 시간동안 투과증발 실험을 수행하였으며 실험 종료 후 액체 질소 트랩을 분리하여 무게를 측정하였다. 무게 측정 후 트랩 내부의 투과물을 적정 비율의 물로 희석하여 분석하였다.

트리클로로메탄, 트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌의 농도 분석은 GC (M600D, YoungLin, Korea)를 사용하였으며, PORAPAK Q(80/100 mesh, Hewlett Packard, U.S.A.) 충진 칼럼을 사용하여 불꽃이온화 검출기(FID, flame ionization detector)로 분석하였다. 정량 주입을 위해 chaney adapter를 시린지에 장착하여 사용하였으며, 이동상으로 사용한 질소를 30 mL/min로 공급

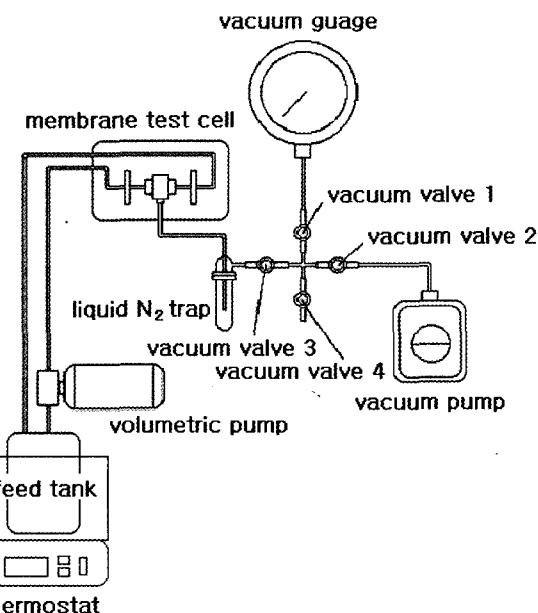


Fig. 1. A schematic diagram of pervaporation apparatus.

하였고, 오븐 온도는 최초 100에서 10°C씩 12분간 상승시켜 220°C까지 올린 후 3분간 유지하도록 프로그램하여 사용하였다. 주입기의 온도는 200°C, 검출기의 온도는 250°C로 고정하여 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. XRD와 SEM분석

ZSM-5 분리막의 XRD 분석은 분리막 제조 시 발생하는 분말을 이용하여 분석하였다. 참고문헌[19]을 참조하여 표준 ZSM-5 제올라이트 결정에 대한 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 표준물질의 XRD 패턴과 합성된 ZSM-5 제올라이트 결정의 XRD 패턴이 잘 일치함을 알 수 있으며 따라서 스테인리스 스틸 소결 튜브의 내부에 합성된 제올라이트가 ZSM-5 제올라이트로 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3과 Fig. 4에 ZSM-5 제올라이트 분리막의 SEM 사진을 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 형성된 ZSM-5 제올라이트는 10 μm의 크기를 갖는 결정들로 지지체 위에 균일하게 분포되어 있으며, Fig. 4에서는 약 10 μm의 두께로 형성되어 있음을 알 수 있다. 결정들은 일정한 방향으로 성장하지 않고 불규칙적으로 성장하였는데 이와 같은 현상은 결정핵으로부터 불규칙적으로 제올라이트 결정이 성장하기 때문인 것으로 판단된다.

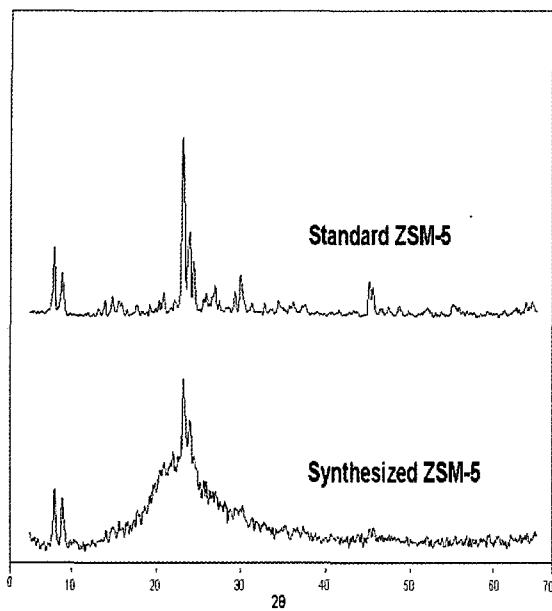


Fig. 2. XRD patterns for standard ZSM-5 and synthesized ZSM-5 zeolite.



Fig. 3. Surface of ZSM-5 zeolite membrane on sintered SUS tube.

### 3.2. ZSM-5 제올라이트 분리막 투과증발

제조된 ZSM-5 제올라이트 분리막의 투과증발 분리 특성을 고찰하기 위하여 트리클로로메탄/물, 트리클로로에탄/물, 트리클로로에틸렌/물의 이성분계 혼합물에 대한 투과증발 실험을 실시하였다. 이성분계 혼합물의 투과증발 실험은 물에 대한 각 유기물의 최대 용해도 범위 내에서 공급액의 농도를 결정하여 실험하였다.

합성된 제올라이트 분리막의 분리 성능을 나타내는 인자인 투과플럭스와 선택도는 다음과 같은 식을 사용하여 구하였다.

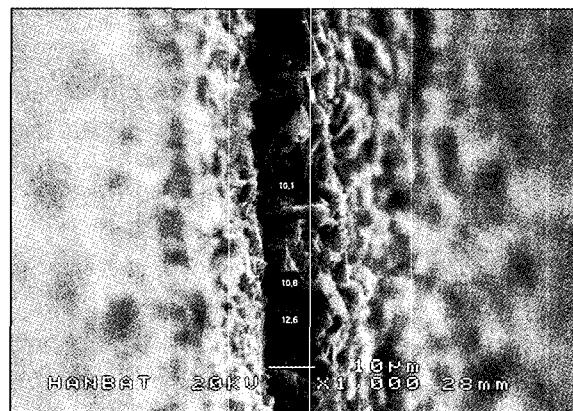


Fig. 4. Cross section of ZSM-5 zeolite membrane on sintered SUS tube.

$$\text{투과플럭스} = \frac{P}{A \cdot t}$$

$$\text{선택도} = \frac{y_{\text{TCOs}}/y_{\text{water}}}{x_{\text{TCOs}}/x_{\text{water}}}$$

여기에서  $y_{\text{TCOs}}$ 는 투과측 유기물 몰분율,  $y_{\text{water}}$ 는 투과측 물 몰분율,  $x_{\text{TCOs}}$ 는 공급측 유기물 몰분율,  $x_{\text{water}}$ 는 공급측 물 몰분율,  $P$ 는 투과된 질량(g),  $A$ 는 투과 면적 ( $\text{m}^2$ ),  $t$ 는 투과 시간(hr)이다.

#### 3.2.1. 투과플럭스

Fig. 5에 온도 변화 및 트리클로로메탄 몰분율 변화에 따른 총 투과플럭스와 유기물 플럭스를 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이, 트리클로로메탄의 몰분율 증가에 따라 총 투과플럭스가 감소하는 것은 트리클로로메탄의 몰분율 증가에 따라 소수성을 나타내는 ZSM-5에 흡착되어 투과될 수 있는 트리클로로메탄의 양이 증가하여 물 투과에 대한 방해 효과가 커져 총 투과플럭스의 대부분을 차지하는 물 투과플럭스가 감소하기 때문으로 판단된다. 소수성을 나타내는 것으로 알려진 ZSM-5 분리막임에도 물이 투과되는 것을 두 가지 요인으로 설명될 수 있다. 첫째, 소수성을 나타내지 않는 비 제올라이트 세공(non-zeolite pore)을 통한 물의 투과가 원인이 될 수 있으며 이는 결함없는 완벽한 제올라이트 분리막을 제조하기가 쉽지 않기 때문에 비 제올라이트 세공을 통한 물의 투과를 완벽하게 제어하는 것은 매우 어렵다고 판단된다. 둘째, 제올라이트 분리막의 소수성 정도는 일반적으로 Si/Al 비율에 의해 가늠되어지는데 본 연구에서 제조된 ZSM-5 제올라이트는 Si/Al = 500으로 소

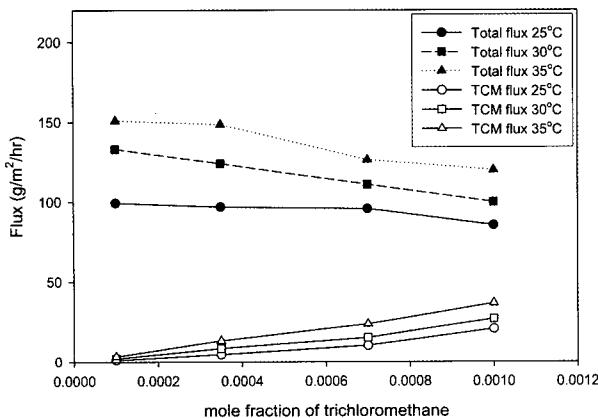


Fig. 5. Total fluxes and organic fluxes through ZSM-5 zeolite membrane for trichloromethane (TCM)/water pervaporation.

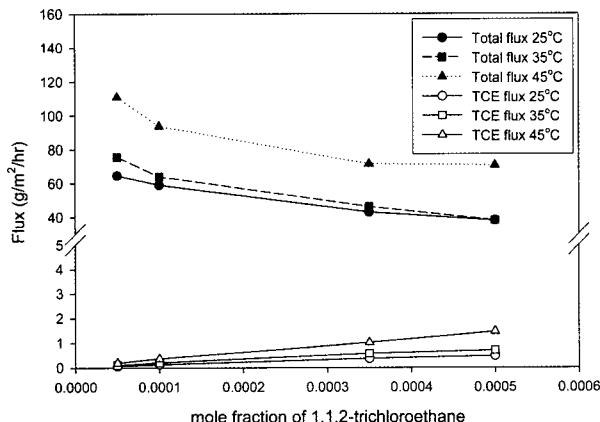


Fig. 6. Total fluxes and organic fluxes through ZSM-5 zeolite membrane for trichloroethane (TCE)/water pervaporation.

수성의 정도가 매우 강하지 않아 MFI 세공크기보다 작은 동력학적 반지름을 갖는 물이 공급액의 99.99 몰분율 이상을 차지하는 조건하에서는 ZSM-5 분리막에 물이 다소 흡착되어 투과될 수 있을 것으로 판단된다. 실험 온도의 상승에 따라 모든 농도에서 총투과플럭스가 증가하는 것은 온도 상승에 따라 투과증발의 구동력으로 작용하는 증기압이 상승하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 6과 Fig. 7에 유기물의 몰분율 변화에 따른 총투과플럭스와 각 유기물 플럭스를 유기물의 몰분율 변화에 따라 나타내었으며 이를 통해 실험결과가 트리클로로메탄의 경우와 거의 유사함을 알 수 있었다.

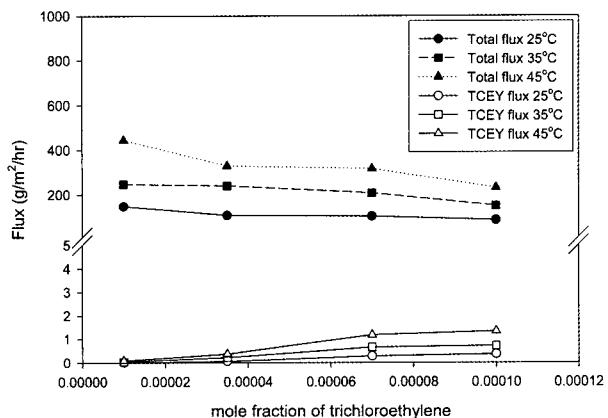


Fig. 7. Total fluxes and organic fluxes through ZSM-5 zeolite membrane for trichloroethylene/water pervaporation.

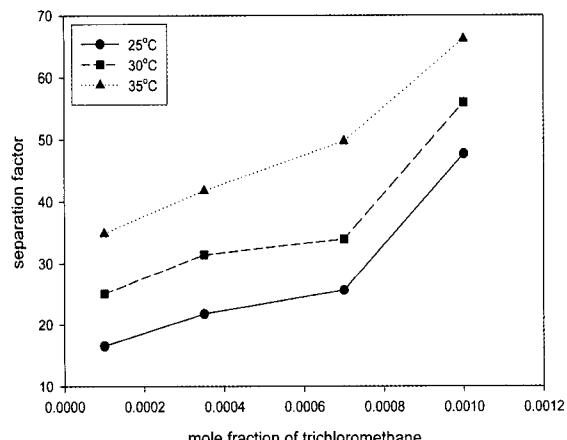


Fig. 8. separation factors through ZSM-5 zeolite membrane for trichloromethane/water pervaporation.

### 3.2.2. 선택도

Fig. 8에 트리클로로메탄의 온도 변화 및 트리클로로메탄 몰분율 변화에 따른 트리클로로메탄 선택도를 나타내었다. 25°C에서 수행된 실험 결과, 유기물의 몰분율 증가에 따라 선택도는 16.53에서 47.67로 증가함을 알 수 있다. 이는 공급측 트리클로로메탄의 몰분율 증가에 따라 트리클로로메탄의 투과플럭스는 증가하고 물 투과플럭스는 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 실험 온도의 상승에 따라 트리클로로메탄 선택도는 트리클로로메탄 몰분율별로 상승함을 알 수 있다. 실험 온도의 증가에 따라 트리클로로메탄의 증기압 상승에 따른 투과플럭스의 상승률이 물의 증기압 상승에 따른 투과플럭스의 상승률 보다 더 크기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 9에 트리클로로에탄의 온도변화 및 몰분율 변화에 따른 선택도를 Fig. 10에 트리클로로에틸렌의 온도

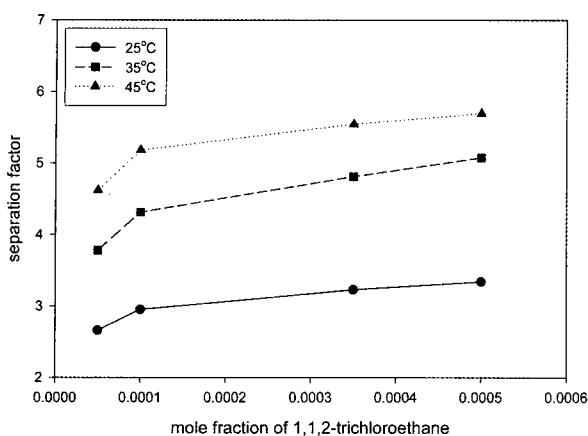


Fig. 9. separation factors through ZSM-5 zeolite membrane for trichloroethane/water pervaporation.

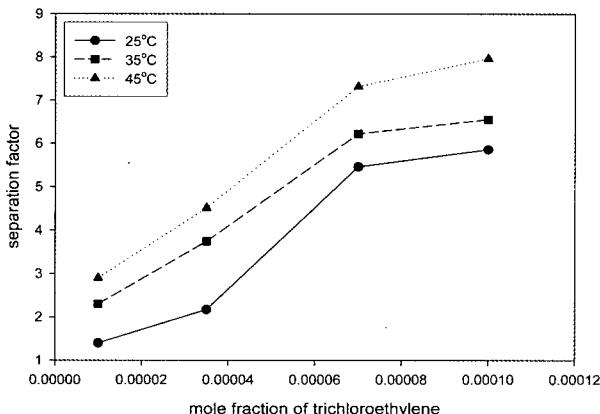


Fig. 10. separation factors through ZSM-5 zeolite membrane for trichloroethylene/water pervaporation.

변화 및 물분율 변화에 따른 선택도를 나타내었으며, 트리클로로에탄의 경우 선택도는 트리클로로에탄의 물분율별로 약 1.7~1.9배 상승하였고, 트리클로로에틸렌의 경우 선택도는 물분율별로 약 2배 상승함을 알 수 있다. 실험온도의 상승에 따른 선택도 또한 트리클로로메탄의 경우와 거의 유사함을 알 수 있다.

### 3.2.3. 3가염소화합물의 투과증발 특성 비교

ZSM-5 제올라이트 분리막에 대한 트리클로로메탄, 트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌의 투과증발 특성을 비교하기 위하여 동일한 물분율인 0.0001 물분율에서 투과플럭스와 선택도를 비교하였다. Fig. 11에 0.0001 물분율에서 각 물질의 투과플럭스를 나타내었다.

ZSM-5 제올라이트 분리막에서 3가 염소화합물의 투과플럭스는 트리클로로메탄이 가장 크며 트리클로로에

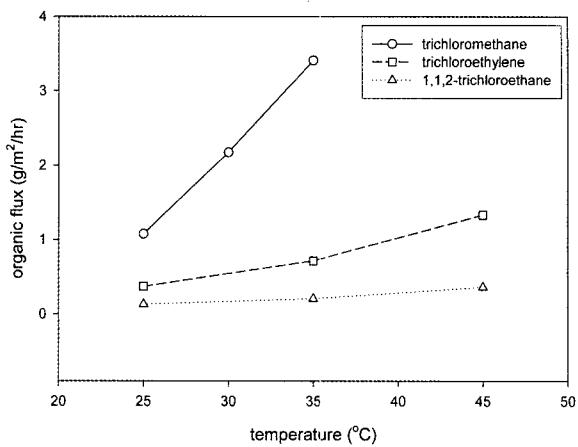


Fig. 11. Trichlorinated organic fluxes through ZSM-5 zeolite membrane at the mole fraction of 0.0001.

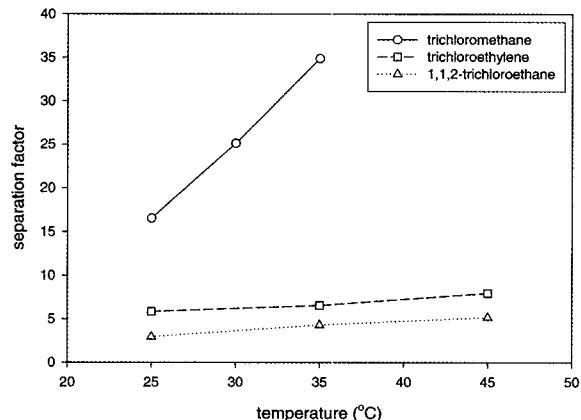


Fig. 12. Separation factors for trichlorinated organics through ZSM-5 zeolite membrane at the mole fraction of 0.0001.

틸렌, 트리클로로에탄 순으로 투과플럭스가 감소함을 알 수 있다. 이는 트리클로로메탄의 분자량이 세 물질 중 가장 작고, 끓는점도 61.17°C로 가장 낮아 같은 실험 온도에서 투과증발의 구동력인 부분증기압이 가장 높으며, 분자의 동력학적 지름이 세 물질 중 가장 작아 ZSM-5 제올라이트의 세공을 통과하기가 가장 유리하기 때문인 것으로 판단된다. 트리클로로에탄과 트리클로로에틸렌은 유사한 분자량을 갖지만 트리클로로에틸렌의 끓는점이 87.21°C로 트리클로로에탄의 113.45°C 보다 낮아 트리클로로에틸렌의 부분증기압이 온도 증가에 따라 각 온도에서 트리클로로에탄보다 크기 때문에 더 큰 투과플럭스를 나타내는 것으로 판단된다.

Fig. 12에 물분율 0.0001에서 세 물질의 선택도를 비교하였다.

Fig. 12에서 볼 수 있듯이 모든 온도에서 트리클로로메탄의 선택도가 가장 높음을 알 수 있다. 이는 Fig. 11에서 알 수 있듯이 트리클로로메탄의 투과플럭스가 다른 물질보다 크기 때문인 것으로 판단된다. 35°C의 경우 트리클로로메탄의 선택도는 트리클로로에탄의 약 7배, 트리클로로에틸렌의 선택도는 트리클로로에탄의 약 1.5배 큐를 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 1 TPAOH : 50Si : 3 Na : 0.1 Al : 987 H<sub>2</sub>O의 원료 조성 비율을 사용하여 ZSM-5 제올라이트를 수열 합성하였으며, 합성된 제올라이트 분리막의 구조 및 균일 합성 여부를 확인하기 위하여 XRD 및 SEM 분석을 실시하였다. XRD 분석 결과 합성된 분리막이 ZSM-5 제올라이트임을 확인하였고, SEM 분석 결과 지지체 안쪽 표면 위에 10 μm 결정크기 및 10 μm 두께로 균일하게 형성되었음을 확인하였다.

ZSM-5 제올라이트 분리막에 의한 투과증발 실험 결과, 실험 농도 및 온도에 따라 트리클로로메탄/물 이성분계에 대해 약 85~150 g/m<sup>2</sup>/hr의 총 투과플럭스와 16~66의 선택도를 얻었으며, 트리클로로에탄/물 이성분계에 대해 약 65~70 g/m<sup>2</sup>/hr의 총 투과플럭스와 3.3~4.6의 선택도를 얻었으며, 트리클로로에틸렌/물 이성분계에 대해 약 148~230 g/m<sup>2</sup>/hr의 총 투과플럭스와 1.4~8의 선택도를 얻었다.

합성된 소수성의 ZSM-5 제올라이트 분리막은 공급 측 유기물 몰분율이 10<sup>-3</sup> 이하의 매우 낮은 조건에서도 우수한 선택도와 투과플럭스를 나타내었다. 따라서 합성된 분리막을 활용한다면 3가 염소화합물/물 혼합물에서 3가 염소화합물을 선택적으로 분리할 수 있는 공정 설계가 가능할 것으로 판단된다.

#### 감 사

“이 논문은 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임” (R05-2003-000-10119-0)

#### 참 고 문 헌

- C. C. Pereira, A. C. Habert, R. Nobrega, and C.

- P. Borges, “New insight in the removal of diluted volatile organic compounds from dilute aqueous solution by pervaporation process”, *J. Membrane Sci.*, **138**, 227 (1998).
- D. Hofmann, L. Fritz, and D. Paul, “Molecular modelling of pervaporation separation of binary mixtures with a zeolite membrane”, *J. Membrane Sci.*, **144**, 145 (1998).
- 이수복, 안상만, 장봉준, 김정훈, 이용택, “새로운 내산성 PVA 가교막을 이용한 불화에탄을 수용액 막 메타크릴산 수용액의 투과증발분리”, *멤브레인*, **15(3)**, 206 (2005).
- 임지원, 전지현, “투과증발공정을 이용한 물-알코올 계에 대한 금속이온이 치환된 이온교환막의 염효과 연구”, *멤브레인*, **11(3)**, 133 (2001).
- 김현영, 임군택, 김성수, “저온 플라즈마 처리된 투과증발막의 부탄을 분리/농축 연구”, *멤브레인*, **10(4)**, 198 (2000).
- 이용택, 오윤진, 안효성, 이해련, “Silicalite-1 분리막을 이용한 수용액으로부터 케톤의 투과증발 분리”, *멤브레인*, **13(4)**, 229 (2003).
- 안효성, 이해련, 이용택, “NaY 제올라이트 분리막을 이용한 물/에탄을 혼합물의 투과증발”, *화학공학*, **42(5)**, 558 (2004).
- 안효성, 오윤진, 이해련, 이용택, “NaA 제올라이트 분리막의 물/에탄을 투과증발 특성”, *화학공학*, **43(2)**, 243 (2005).
- Q. Liu, R. D. Noble, J. L. Falconer, and H. H. Funke, “Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane”, *J. Membrane Sci.*, **117**, 163 (1994).
- H. Suzuki, “Composite membrane having a surface layer of an ultrathin film of cage-shaped zeolite and processes for production thereof”, U.S. Patent 4,699,892 (1987).
- K. Aoki, K. Kusakabe and S. Morooka, “Separation of gases with an A-type zeolite membrane”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2245 (2000).
- K. Weh, M. Noack, I. Sieber, and J. Caro, “Permeation of single gases and gas mixtures through faujasite-type molecular sieve membranes”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **54**, 27 (2002).

13. H. Kita, K. Fuchida, T. Horita, H. Asamura, and K. Okamoto, "Preparation of faujasite membranes and their permeation properties", *Sep. Puri. Technol.*, **25**, 261 (2001).
14. V. A. Tuan, J. L. Falconer, and R. D. Nobel, "Isomorphous substitution of Al, Fe, B, and Ge into MFI-zeolite membranes", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **41**, 269 (2000).
15. G. Li, E. Kikuchi, and M. Matsukata, "ZSM-5 Zeolite Membranes Prepared from a clear Template-Free Solution", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **60**, 225 (2003).
16. M. Noack, P. Kölsch, V. Seefeld, P. Toussaint, G. Georgi, and J. Caro, "Influence of the Si/Al-ratio on the permeation properties of MFI-membranes", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **79**, 329 (2005).
17. S. Li, V. A. Tuan, J. L. Falconer, and R. D. Noble, "Properties and separation performance of Ge-ZSM- 5 membranes", *Micropor. and Mesopor. Mater.*, **58**, 137 (2003).
18. T. Yamaguchi, T. Suzuki, T. Kai, and S.-I. Nakao, "Hollow-fiber-type poer filling membranes made by plasma-graft polymerization for the removal of chlorinated organics from water", *J. Membrane Sci.*, **194**, 217 (2001).
19. <http://www.iza-online.org/synthesis/Recipes/XRD/Hi%20Alumina%20ZSM-5.jpg>, June 19 (2006).