

VOCs/N₂ 혼합물의 증기투과시 공급액부 경계층에서의 농도분극 분석을 위한 모델식 확립

이상학, 염충균, 이정민, 송해영*

한국화학연구원 화학공정연구센터, 충남대학교 고분자공학과*

Evaluation of concentration polarization at feed in the permeation of VOCs/N₂ mixture trough PDMS membrane

S. H. Lee, C. K. Yeom, J. M. Lee, H. Y. Song*

Chemical Process and Engineering Center, Korea Research Institute of
Chemical Technology, Department of Polymer Science and Engineering,
Chung-Nam National University*

1. 서론

폐 기체흐름으로부터 휘발성유기용제(VOCs)를 분리회수하기 위한 막 분리 공정은 기존 공정을 대체할 수 있는 여러 가지 잠재력으로 인해 현재 연구가 활발히 진행되고 있는 분야중의 하나이다. 이와 같은 증기투과 공정에서 현재 가장 많이 연구가 진행되고 있는 막 소재중의 하나가 VOCs와의 친화력이 우수한 실리콘(PDMS)이다. PDMS 막은 주로 비용축성기체와 소량의 VOCs로 이루어진 폐 기체흐름으로부터 VOC 성분을 분리할 때 높은 투과도와 선택도의 막 특성을 보이고 있다. 이러한 높은 투과도 및 높은 선택도의 막은 VOCs 성분의 선택적인 투과로 인하여 공급액부 경계층 내에 막 표면으로 갈수록 VOCs 농도가 감소되는 즉, 농도분극현상이 일어날 가능성이 크다. 그러나 일반적으로 기체투과나 VOCs/기체 혼합물의 증기투과에서는 각 성분의 큰 유동성 때문에 농도분극의 영향을 무시해 온 관계로 그 연구가 활발하게 진행되지 않고 있다. 그러나 본 연구팀에서 그 동안 진행해온 PDMS 막을 통한 VOCs/기체 혼합물의 증기투과에 관한 기초연구에서 공정조건에 따라 농도분극현상이 심각하게 나타날 수 있다는 것을 관찰하고 이를 보고하였다[1].

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

식을 확립하고 확립된 모델식을 사용하여 경계층내에서의 VOC 물질전달 계수 및 농도분극 탄성률을 계산하여 농도분극 현상을 분석하였다.

2. 이론

PDMS막을 통한 저농도의 VOC 혼합물의 투과시 막 양쪽의 VOC 농도 차 혹은 분압차이를 VOC 투과에 대한 구동력으로 사용할 수 있다. 또한 질소투과도에 비해 훨씬 높은 VOC 투과도 때문에 공급부 막표면 경계층 내에 VOC 성분 농도구배가 형성된다. 만약 투과부의 압력을 진공으로 유지하면 투과부쪽의 농도분극은 무시할 수 있으므로, 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. 일반적으로 물질전달계수의 역수는 물질전달저항으로 정의하므로 총괄투과 저항은 경계층 저항과 막 저항의 합으로 물질전달계수를 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{K_t} = \frac{1}{K_b} + \frac{1}{\left[\frac{D_m K_{dis}}{L} \right]} \quad (1)$$

여기서 K는 물질전달계수를 나타내고 D_m 은 확산계수, K_{dis} 는 분배계수, L은 막 두께를 나타낸다. 식 (1)은 저항이 직렬로 연결되어있는 것을 묘사한 것으로 소위 “저항직렬연결” 개념을 표현한 것이다.

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

$$K_b = \frac{D_b}{\delta} = k_0 u^n \quad (2)$$

여기서 u는 막 표면에 흐르는 공급유체의 흐름속도이며 k_0 와 n는 상수로서 공급유체유속 변화에 따라 일정하나 다른 조업조건 즉, 공급유체 조성, 조업온도, VOC 종류 등에 따라 그 값들이 달라진다. 식(2)를 고려한 총괄 물질전달 저항은 다음과 같이 공급유체의 유속의 함수로 표현될 수 있다.

$$\frac{1}{K_t} = au^{-n} + R_m \quad (3)$$

R_m 은 식(1)에서의 막 저항이며 이는 주어진 화합물과 조업온도 하에서 공급유체 유속에 무관하게 일정하다. 총괄물질전달계수 K_t 는 여러 공급유체 유속에서 측정한 VOC 투과속도를 사용하여 구할 수 있으며 유속에 따라 구한 K_t 값들을 식 (3)으로 fitting하여 비선형회귀법에 의해 각 상수인 a , n , R_m 값들과 경계층 저항인 K_b 값을 결정할 수 있다. 또한 이를 이용하여 농도분극탄성률을 구할 수 있다.

3. 실험

3. 1. 제 막

본 연구에서 사용한 PDMS막은 말단기에 vinyl기를 가진 PDMS 올리고머와 Pt촉매를 포함하면서 active hydrogen을 가지고 있는 PDMS 올리고머의 두 성분을 혼합하여 제조하였다. 이들 두 성분을 9:1의 비로 n-hexane에 녹인 뒤 수평이 맞추어진 유리판에 부어 약 3시간 동안 후드 안에서 건조하여 용매를 날려보낸다. 그런 뒤 150 °C에서 1시간동안 가교 반응을 시켰다. 이렇게 제조된 막의 두께는 약 $160 \pm 3 \mu\text{m}$ 이다.

3. 2. 투과 실험

투과실험은 본 연구팀에서 개발한 연속 흐름식 투과특성 측정장치를 사용하여 실시하였다. 이 장치는 VOC/N₂ 혼합물 발생부, 투과셀부, 데이터 수집 및 분석부의 세 부분으로 나눌 수 있으며, on-line으로 투과속도와 선택도를 빠른 시간 안에 구할 수 있다는 장점이 있다. 또한 투과가 진행되는 상황을 실시간으로 관찰할 수 있기 때문에 투과성분들의 막 내부에서의 kinetic거동을 분석 할 수 있다[2].

모든 투과실험은 45 °C에서 행하였으며 공급부의 압력은 1.5 기압으로 유지하였고 투과부의 압력은 5 mbar 이하가 되도록 유지하였다. 투과셀에 공급되는 VOC/N₂ 혼합물의 VOC농도는 0.9 vol.%로 고정하였으며 공급 유속은 0-600 cc/min의 범위에서 투과실험을 행하였다.

4. 결과 및 고찰

VOC의 총괄 물질전달계수 K_t 는 VOC 투과계수 데이터를 사용하여 구할 수 있다. Fig. 1은 각 VOC 혼합물에 대해 구한 VOC 총괄 물질전달계수를 공급유속에 따라 도식한 것이다. 유속 200 cc/min 이상에서는 각 VOC 물

질전달계수가 유속에 따라 거의 일정함을 보이고 200 cc/min 이하에서는 유속감소에 따라 물질전달계수가 급격히 감소하고, VOC 응축성이 클수록 계수감소가 더 현저한데 이는 농도분극에 의한 경계층 저항 증가 때문으로 설명할 수 있다. 구한 K_i 값들을 식 (3)에 fitting하여 비선형회귀법에 의해 모델 파라메타 a , n 와 막저항 R_m 을 구하였다. 최소자승법을 사용하여 구한 파라메타들을 VOC 임계온도의 함수형태로 구하면 아래 식 (4),(5),(6)과 같이 나타낼 수 있다. 임계온도는 응축성에 비례하기 때문에 VOC 응축성 척도로 사용하였다. VOC 응축성이 증가할수록 상수 n 값이 증가하였는데 이는 경계층 저항이 공급유속에 더 현저하게 변화한다는 것을 의미한다. 또한 VOC 응축성이 증가할수록 막과의 친화력이 증가하기 때문에 VOC 투과에 대한 막저항 R_m 이 감소한다.

$$R_m = 237.5 - 0.182 T_c \quad (4)$$

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

$$n = 7.1 - 0.027 T_c + 2.942 T_c^2 \quad (6)$$

식 (4)-(6)을 식 (2)에 적용하면 경계층에서의 VOC의 물질전달계수 K_b 를 결정할 수 있는데 이에 대한 결과를 fig. 2(a)에 나타내었다. 그림에서 보듯 공급유속이 감소할수록 K_b 값이 감소하고 VOC의 응축성이 클수록 K_b 값 감소가 더 현저해 지는 것을 알 수 있다. 또한 fig. 2(b)에 농도분극탄성율을 구하여 나타내었다. 공급유속이 증가할수록 탄성율 값이 1에 접근하는데 이는 경계층저항이 감소함으로써 경계층 내의 농도가 공급유체에 접근하기 때문이다.

결과적으로 VOC/기체 혼합물의 투과라 할지라도 공정조건에 따라 농도분극이 투과거동에 중요한 영향을 미칠 수 있다는 것을 알 수 있으며, 실제 VOC 분리공정을 상업화할 때 이러한 농도분극현상을 충분히 고려하여 공정설계를 하여야 한다.

5. 참고문헌

1. Yeom, C.K., S.H. Lee, J.M. Lee, and H.Y. Song, *J.Membr.Sci.*, submitted for publication (2001).
2. Yeom, C.K., J.M. Lee, Y.T. Hong, K.Y. Choi and S.C. Kim, *J.Membr.Sci.*, **166**, 71(2000).

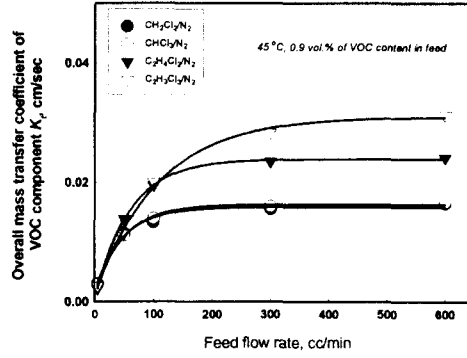


Fig. 1. Overall mass transfer coefficients of VOC determined from experimental fluxes with feed flow rate in permeation of VOC mixtures.

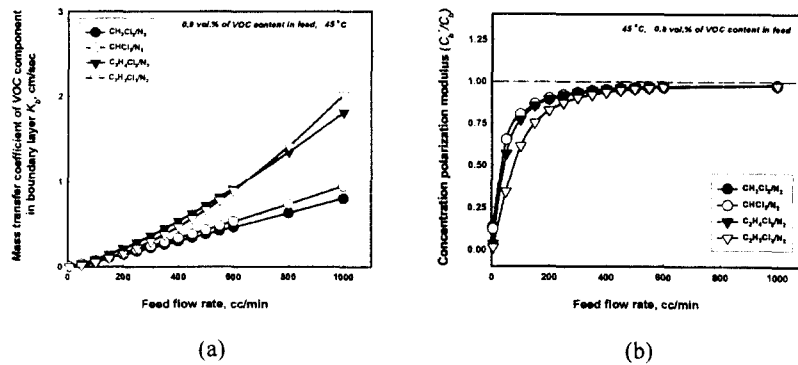


Fig. 2. Mass transfer coefficients in the boundary layer(a) and concentration polarization modulus(b) calculated with feed flow rate in permeation of VOC mixtures.