석유/정밀화학산업에서의 투과증발 공정 현황

이영무
한양대학교 공과대학 응용화학공학부
서울시 성동구 행당동 17번지 133-791
ymlee@hanyang.ac.kr

1. 서론

투과증발(Pervaporation)은 투과(Permeation)와 증발(Evaporation)의 합성어로서 1917년 미국 M. I. T의 Kober 교수에 의해 처음으로 그 용어가 사용되었다[1]. 이 투과증발은 분리막을 사이에 두고 한쪽에 분리하고자 하는 혼합액체를, 다른 한쪽은 진공에 연결하여 감압하던가, 아니면 불활성기체를 흘려서 저증기압으로 유지하여 그 압력차(엄격하게 말하면 화학포텐셜의 차)에 의하여 액을 투과시켜 저압쪽에서 증발시킴으로써 분리하는 방법을 말한다. 이 투과증발공정에서 막의 성질은 기-액 평형에 의해 영향을 받지 않으므로 이 용어자체가 어느 정도 혼동스럽다고 할 수 있다.

그 후 1960년경에 이르러 투과증발은 많은 그룹의 연구제목이 되었다. 특히 Binning 등[2-5]은 이 공정의 화학 및 석유화학공정에서의 적용가능성에 대하여 많은 연구를 하였다. 그러나 당시에 사용되어졌던 무공성(nonporous)막은 기존의 증류나 추출공정과 경쟁하기에 투과 및 선택도가 불충분하였고, 또한 막재질의 안정성의 개선이 필요하였고, 모듈디자인면에 있어서도 부적절하였었다. 1970년대 초의 오일쇼크로 말미암아 원유 및 에너지가의 급작스런 상승은 에너지 절약 공정의 개발을 가속시키기에 이르렀다. 투과증발은 다음과 같은 두가지 면에서 이점이 있다고 증명되었다. 첫째로 투과증발이 대체 액체연료로서 순수 에탄올의 생산에 사용되어질 경우와 둘째로 기존의 막보다 더 좋은 막이 개발된다면 투과증발은 기존 분리공정의 에너지 소비에 관련한 증류와 같은 분리공정과 경쟁력이 있다는 점이다. 이러한 결과는 막재질과 비대칭성[6] 및 복합막[7]의 개발에 연구를 집중시키기에 이르렀다.

현재까지 투과증발에 관련된 연구의 많은 부분은 에탄올/물 혼합물의 분리에 관계가 있다. 1982년에 이르러서야 독일의 GFT사[7, 8]에 의해 에탄올/물 혼합물의 탈수 정제용인 복합막의 상용화가 이루어졌다. 이 'GFT 막'은 세 개의 층(non-woven support, poly(acrylonitrile) 한외여과막, 가교된 poly(vinyl alcohol)막)으로 구성되어 있다. 이후에 다른 유기액체 혼합물로부터 탈수정제가 가능한 같은 재질의 막이 개발되었다[9]. 처음의 상용

화된 투과증발장치가 브라질에 세워졌으며[8], 개발된 PVA 복합막의 판틀형 모듈에 정착되어 사용되어졌다.

현재 투과증발은 유기용제/물의 탈수, 유기/유기 분리, 이성질체의 분리, 폐수중의 유기물의 분리 등에 응용이 되고 있으며, 그 중에서 유기용제/물 혼합물 중에서 물을 선택적으로 분리하여 유기용제를 농축하여 건조시키는 공정이 가장 많은 발전이 이루어졌다. 일반적으로 유기용제는 그 용도의 전개에 있어서 물을 함유하고 있을 경우 제 기능을 발휘하지 못하기 때문에 포함하고 있는 물의 농도를 가능한 최소화하여야 한다. 그러나 대부분의 유기용제들은 물과의 친화성이 좋기 때문에 수분을 잘 흡수하고 증류시 공비혼합물을 형성하는 성질이 있다. 이러한 성질 때문에 유기용제에 혼합되어 있는 물을 제거하기 위하여 증류, 흡착, 추출 등의 전통적인 방법을 이용하여 물을 제거하여 왔으나, 에너지가 많이 소모되는 단점이 있었다. 이러한 단점을 극복하고자 하는 많은 시도중의 하나가 투과증발이었으며 최근에 여러 분야에서 유기용제/물 혼합물에서 물을 선택적으로 분리해 내는 공정이 성공하여 응용이 되고 있다.

본 발표에서는 탈수용 투과증발막과 폐수중 휘발성 유기용제 제거에 관련하여 막재질의 선택과 연구되어온 고분자막 소재에 대하여 알아보고, 실제적으로 고분자막이 유기용제의 분리에 어떻게 응용이 되는지를 알아보겠다.

2. 탈수용 투과증발막 소재

투과증발법에 의해 분리하고자 하는 액체혼합물은 개략적으로 수용성 액체혼합물(aqueous liquid mixture)과 비수용성 액체혼합물(non-aqueous liquid mixture)의 두가지로 분류된다. 전자의 경우는 액체혼합물에 물이 포함되어 있는 경우로 물을 제거하는 탈수 및 물로부터 잔존 유기용제를 제거하는 두가지 목적을 위하여 투과증발법이 사용되고 있다.

액체혼합물 분리용 투과증발법의 경우 일반적으로 고분자분리막과 액체혼합물 사이에 매우 높은 수준의 물리, 화학적 상호작용이 존재하므로 고분자분리막내의 투과물질의 용해도 및 확산도가 투과물질의 농도에 큰 영향을 받는다. 따라서 투과증발막의 선택투과특성은 액체혼합물의 성질에 따라서 크게 변화한다. 이러한 이유로 인하여 투과증발용 고분자 소재의 개발에 관하여는 아직 체계적인 정량적 이론이 확립되어 있지는 못하다. 현재 개개의 액체혼합물에 대하여 용해도 계수의 값이나 용해도계수차법, 표면자유에너지법들을 이용하여 정성적으로 고분자소재를 선택하여 실험적인 방법으로 분리막 소재의 성능을 평가하거나 새로운 막소재 선택에 사용

하고 있다.

2. 1 막소재의 선택

고분자재료를 선택하는 데는 우선 막내의 투과물의 용해도와 고분자-투과물의 상호작용들을 정성적으로 기술한 용해도 파라메타 이론으로 설명할 수 있다. 즉, 성분들인 분산력(δ_d), 극성성분(δ_p) 및 수소결합성분(δ_h)은 다음과 같은 관계가 있다.

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

이들 삼성분은 삼차원좌표계에서 벡터값으로 주어진다. 벡터값의 말단점이 바로 용해도파라메타 δ이다. 고분자와 용매사이의 용해도파라메타 차이는

$$\triangle = [(\delta_{p.s} - \delta_{p.p})^2 + (\delta_{d.s} - \delta_{d.p})^2 + (\delta_{h.s} - \delta_{h.p})^2]^{1/2}$$

로 나타내어진다. 여기서 아래첨자 P와 S는 각각 고분자와 용매를 나타낸다. Lloyd[7]와 Lee[8] 등은 이 용해도파라메타 차이들의 비 $\triangle_{AM}/\triangle_{BM}$을 성분 A, B와 막사이의 선택친화성으로 이용하여 막선택에 사용하였다.

또한 막의 표면과 투과물과의 표면자유에너지 차이 $\triangle F_{123}$를 이용한 방법이 Lee[8] 등에 의해 고안되었다.

$$\triangle F_{123} = \gamma_{31} - \gamma_{12} - \gamma_{23}$$

이고 여기서 γ_{ij}는 i, j 성분의 계면장력이고 1, 2, 3은 용매 1, 2와 고분자막 3을 의미한다. $\triangle F_{123}$가 크면 고분자존재시(3) 한 용매성분(예, 물)과 다른 용매(예, 에탄올)의 상분리가 커지는 것을 의미한다. 이 방법으로 Lee 등은 고분자막 선택에 사용하였다.

2. 2 탈수용 막의 분류

분리막을 연구하는 많은 이들이 새로운 막재료를 찾기 위하여 계속적인 연구를 진행하여 왔으며, 현재도 실제적으로 여러 공정에 응용하기 위한 연구를 계속하고 있다. 대부분의 연구자들은 고분자에 친수성기를 도입하여 용해선택도를 증가시켜서 탈수에 유리하도록 하고자 하였다. 이것은 물에 대해서 선택적인 막소재를 개발하여 선택도와 투과유량이 모두 우수한 막재료로서의 성능을 기대하는 것이다. 그러나 친수성기를 지나치게 도

입하게 되면 가소화가 되기 때문에 스웰링이 지나치게 되어 선택도가 떨어지는 원인을 제공하게 된다.

이러한 이유로 고분자막의 친수성과 소수성의 균형을 조절하는 것이 중요하며, 이를 위하여 가교, 블렌딩, 공중합 등의 여러 가지 방법을 시도하고 있다.

탈수용 투과증발막들을 분류하는 것은 매우 복잡한 일이기는 하지만 크게 다음과 같은 3가지 형태로 나눌 수 있으며, Yamada[10] 등이 이에 따라서 표 1과 같이 막들을 분류하였다.

① 친수성 상용화 막 및 합성 막
② 소수성 막에 친수성기를 도입한 막
③ 소수성-친수성 블록고분자 막

2. 2 탈수용 막의 분류

2. 2. 1 친수성 상용화 막 및 합성 막

이 분야의 전형적인 예는 다양한 역삼투막과 이온교환수지막들이 있다. Schissel[11] 등은 Cellulose acetate, FT-30, RC100과 같은 상업적인 역삼투막들에 대한 투과증발을 실시하였다. Ishigawa와 Cabasso[12-15] 등은 상업적인 이온교환수지 막인 Nafion막에 대하여 연구를 행하였다.

대부분의 상업적인 친수성막들이 선택도면에서 우수한 성능을 나타내지 못하였기 때문에 새로운 종류의 친수성 막들이 개발되었다. 폴리비닐알콜[16], 폴리히드록시메틸렌[17, 18], 가교된 폴리메틸 아크릴레이트[19], 폴리비닐아세테이트[20], N-methoxymethylate Nylon-3[21], 실크 피브론[22] 등이 비이온성 친수성기인 -OH, -NHCO-, $-OCH_3$, $-OCOCH_3$ 등을 가지는 막으로 개발되었다. 폴리비닐알콜과 폴리히드록시 메틸렌은 히드록시기를 가지고 있기 때문에 높은 선택도를 나타낸다.

또한 비이온성기들 대신에 다양한 고분자전해질 막들이 제조되었다. 키토산[23-27], poly(allylammonium) chloride[28], 4-비닐피리딘이 공중합된 폴리아크릴로니트릴막[29-31] 등은 양이온성 분리막이며, 이 중에서 가교 키토산의 경우 매우 높은 선택도를 나타낸다. Hirotsu[28] 등은 poly(allylammonium) chloride을 Cuprophane이나 폴리비닐알콜 한외여과막 사이에 넣어서 복합막을 제조하였다. 이러한 경우 친수성의 증가와 더불어 미세공극을 막아서 물에 대한 투과선택도를 증가시켰다.

음이온성 고분자전해막들[23, 32-33]은 카르복시기나 술폰산기를 함유하는 천연고분자나 합성고분자로부터 제조되었다. 이 중에서 음이온성 폴리삭카라이드[23], 카르복시 메틸 셀룰로오즈[32, 33], 알긴산[23, 34-35]등

이 우수한 특성을 나타내었다. 알긴산을 이용한 막의 경우 NaOH로 카르복시기를 중화시킨 경우에 우수한 성능을 나타내었다.

2. 2. 2 소수성 막에 친수성기를 도입한 막

2. 2. 2. 1 고분자반응을 이용한 공중합과 변성

고분자막의 친수성과 소수성의 균형을 조절하여 높은 선택도를 얻기 위해서 공중합이나 변성방법등에 대해서 여러 가지 시도가 있었다.

Nakagawa[36] 등은 친수성인 N-vinyl pyrrolidone과 아크릴산 등을 소수성인 MMA와 EMA 등과 공중합하였다. Yoshigawa 등[37]은 폴리아크릴로니트릴을 기재로 하여서 고정담체메카니즘과 Dimroth 극성치를 이용한 여러 가지 공중합계를 시험하였다. 고정담체메카니즘이란 수소결합과 쿨롬력의 두가지 특별한 상호작용의 영향을 가정하는 것이다. 말레이미드나 아크릴산은 수소결합에 의해서 4-비닐피리딘은 쿨롬력에 의해서 우수한 성능을 나타낸다. 더욱이 탈수용 투과증발막의 선택도는 막의 극성치와 관련이 있다. Yoshikawa 등은 막과 물 사이의 Dimroth 극성치의 차이가 줄어들수록 선택도가 증가하는 것을 관찰하였다. 선택도와 별도로 폴리아크릴로니트릴 공중합체는 투과유량의 높은 증가율이 기대되어질 수 있다.

친수성과 소수성을 조절하는 다른 방법은 Yamada[38] 등에 의해서 제안된 폴리염화비닐의 개질이다. 메틸디치오카바메이트나 N-메틸-N-카르복시메틸디치오카바메이트 등을 폴리염화비닐과 반응시키면 금속이온이 킬레이트를 형성하게 되고 넓은 공급액 농도 범위에서 전체적으로 우수한 성능을 나타낸다.

또한 Mulder[39] 등은 순수한 폴리아크릴로니트릴막에 대한 투과증발 실험을 실시하였다. 폴리아크릴로니트릴막은 GFT사의 복합막에서 지지체로 사용되어진다는 것은 널리 알려진 사실이다. 이것을 지지체로 사용하는 이유중의 하나는 막두께에 따라서 변화하기는 하지만 그 자체로서도 매우 높은 선택도를 나타낸다는 것이다.

2. 2. 2. 2 블렌딩

전술한 방법과 비슷한 개념으로 블렌딩이 투과성능을 개선시키는 방법으로 도입되어서 많은 연구가 이루어졌다. 탈수용고분자막을 제조하기 위하여 고분자를 블렌드하는 경우에 Nguyen[40] 등은 다음과 같은 기준으로 선택하였다. 첫째로 같은 용매에 대해서 두가지 고분자가 모두 각각 용해되어야 한다는 것이며, 둘째 블렌드를 통해서 기계적인 강도를 유지할 수 있어야 한다는 것이다. Nguyen 등은 블렌드 시스템에 대한 투과거동을 다

음과 같이 세가지로 분류하였다.

① 블렌드된 한쪽 성분에 의해서 투과가 조절이 되는 경우 (PVP/PAN, PVP/PSF)

② 주된 고분자의 변성된 구조를 통한 물질전달을 지배받는 투과가 이루어지는 경우 (PNA/poly(ethylene glycol)

③ 두가지 성분 모두 투과에 영향을 미치는 경우 (Cellulose nitrate-poly(methyl acrylate))

이외에 폴리비닐알콜과 폴리스티렌 술폰산을 블렌드하여 폴리아크릴로니트릴 한외여과막에 캐스팅 하여 복합막을 제조한 경우에는 건조와 열처리시에 분자간 가교반응이 진행되어 결과적으로 높은 선택도를 나타내게 되는 결과가 보고되었다[41].

Lee[42] 등은 친수성고분자인 폴리비닐알콜과 키토산을 블렌드하고 이를 알데히드로 가교하여 탈수성능과 기계적 강도가 우수한 막 재료를 개발하였다. Yamasaki[54] 등은 PVA와 cyclodextrin을 블렌드하여 선택도가 높은 막을 개발하였다. Cyclodextrin oligomer는 친수성이지는 않으나 inclusion ability가 높기 때문에 PVA가 가교 되면서 PVA에 고정화가 되어서 막의 선택도를 높이는 역할을 한다. Liang[57] 등은 PVA와 polyacrylamide를 이용하여 글루탈알데히드와 N.N'-methylenebisacrylamide로 가교된 IPN을 제조하였으며, 이 막을 사용하는 경우 최고 9kg/m'의 투과유량을 나타내었다.

2. 2. 2. 3 그라프팅

탈수용 투과증발막에 그라프팅을 하는 방법은 Aptel[43, 44] 등에 의해서 제시되었다. 그는 N-비닐피롤리돈과 4-비닐피리딘을 테프론막에 그라프트하였으나 선택도가 떨어지는 결과를 나타내었으며, Dimethylamino-ethylmethacrylate가 그라프트된 폴리에틸렌막, 스티렌이 그라프트된 테프론막 등도 비슷한 결과를 나타내었다. 이러한 비이온성 단량체들 대신에 Niemoller[45, 46] 등은 음이온이나 양이온을 지니는 아크릴산이나 4-비닐피리딘을 사용하였다. 전자선을 이용하는 방법으로 여러 가지 트렁크고분자에 이러한 단량체들을 그라프트 시켰으며, 그라프트 된 사슬들이 CH_3I나 알칼리금속들에 의해서 이온화되었을 때 우수한 성능을 나타내는 것을 관찰하였다. 모든 그라프트 막에 대해서 포화그라프트율에 따라서 투과속도가 증가하였다. 특히 아크릴산이 그라프트된 PVF막의 경우 포화그라프트율에서 선택도와 투과유량이 모두 우수한 결과를 나타내었다.

2. 2. 3 소수성-친수성 블록고분자 막

그라프트와 비교해서 소수성-친수성 블록을 포함하는 블록고분자의 이용은 한계가 있다. Tanisugi 등[47, 48]은 (AB)n형태의 블록고분자의 조성과 블록의 길이를 조절하면서 실험을 실시하였다.

일반적으로 물에 대해서 선택투과적인 막들은 대부분 이동도의 차이에 의한 선택도보다 용해도에 의한 선택도를 중요시하게 된다. Fluoroalkyl기는 물보다는 알콜에 대해서 친화성을 나타내지만 fluoroalkyl acrylate-methyl styren 공중합체는 에탄올 공급액의 농도가 높은 부분에서도 우수한 선택도를 나타내었다[49]. 이것은 이동도의 차이에 의한 선택도에 기인하는 것이다. 이 방법은 일반적으로 우수한 선택도를 얻기 위해서 결정성 고분자를 사용하는 대신에 무정형고분자나 낮은 자유체적을 가지는 고분자를 사용할 수 있는 방법을 제시하는 것이다.

2. 2. 4 가교효과

GFT막의 경우 가교된 친수성인 폴리비닐알콜층과 폴리아크릴로니트릴 한외여과막으로 구성된 복합막의 형태이다. 이 막의 높은 선택성은 친수성인 폴리비닐알콜층에 기인한다. Smolders 등[50]은 최근에 GFT막의 높은 선택성은 폴리비닐알콜층 뿐만 아니라 지지체인 폴리아크릴로니트릴층에도 기인한다는 것을 발견하였다. 이들의 주장은 무공성인 폴리비닐알콜막의 선택도가 그리 높지 않으며, 반면에 폴리아크릴로니트릴은 그에 비해서 매우 높은 선택도를 나타낸다는 점으로부터 나온 것이다. 그러나 여기에서는 폴리비닐알콜은 가교된 형태이기 때문에 이를 무시한 주장은 언뜻 설득력이 없어 보인다.

Brueschke[51]는 옥살산, 말로닉산, 말레인산, 숙신산, 글루탈릭산 등 여러 가지 디카르복시산을 이용하여 가교제의 효과를 실험하였다. 이 경우에 일반적으로 쓰이는 글루탈알데히드에 비해서 비슷한 성능을 나타내었다. 일본의 한 특허[JP62-171712A]에 의하면 메톡시메틸레이트된 멜라민 화합물이 증기투과용 PVA막의 선택도를 증가시키는 데 매우 효과적이라고 한다. 이러한 결과들로부터 가교의 효과를 다음과 같이 두가지로 결론지을 수 있다. 첫째는 가교가 삼차원구조를 형성하여서 스웰링의 한계를 가져오게 하여서 이동성에 따른 선택도와 관련이 된다는 것이고, 둘째는 화학적 성질의 변화로 인하여 용해도 선택성에 영향을 미친다는 것이다. PVA막의 경우 후자에 의한 영향이 더 큰 것으로 알려져 있다. 또한 키틴의 탈아세틸화된 형태인 키토산의 경우 가교제로서 글루탈알데히드를 사용하는 경우 Schiff 염기를 형성하면서 가교가 되어서 우수한 선택도를 나타

낸다고 알려져 있으며[42-45], 또한 다가의 무기산을 반응시키는 경우 이온적으로 가교가 이루어지게 되어서 선택도 뿐만 아니라 투과속도도 우수한 막이 얻어진다[52].

2. 2. 5 새로운 방식의 막소재

전형적인 방법으로 막소재를 선택하는 방법들을 앞에서 많이 소개하였으며, 최근에는 독특한 방식의 제조법이나 개념을 가지는 막들이 연구되어 발표되고 있다.

Lee[55, 56] 등은 폴리아크릴로니트릴을 주쇄로 하면서 아크릴산이나 비닐피리딘같이 착체를 형성할 수 있는 반응성 단량체를 아크릴로니트릴 단량체와 함께 공중합을 시켜서 in-situ 착체막을 제조하였다. 아크릴산과 공중합된 막의 경우 피리딘의 탈수분리에 사용될 수 있으며, 초산분리에서 공중합된 아크릴산은 피리딘과 착체를 형성하게 되어서 결과적으로 물에 대한 선택도를 증가시키는 역할을 한다. 이 경우 착체의 형성은 막의 제조시에 이루어지는 것이 아니고 탈수공정 초기에 막과 공급액 사이에서 일어나기 때문에 in-situ 착체막이라고 한다.

Huang 등[58-60]은 막을 제조하는데 있어서 용매를 사용하는 일반적인 방법이 환경을 오염시킨다는 문제점을 지적하고 이에 대한 대안의 한가지 방법으로 라텍스막을 시도하였다. Poly(acrylonitril-co-butyl acrylate)를 이용하여 가교되지 않은 라텍스막과 용매로 캐스팅한 막의 성능을 비교한 결과 라텍스막의 선택도가 우수한 결과를 나타내었다. Yanagishita 등[61]은 비대칭 폴리이미드막을 한외여과막의 기술을 응용하여 제조하였다. 이 막의 경우 상업적으로 응용되고 있는 GFT막에 비해서 선택도는 낮으나, 투과유량이 훨씬 유리하였다. 또한 GFT막과 같은 친수성이 좋은 막들은 70부피% 정도의 낮은 공급액 농도에서 즉 물의 농도가 높은 경우 팽윤이 많이 되어서 막의 선택도가 떨어지면서 막의 전체적인 성능이 떨어지게 되는데, 이 막은 모든 공급액 농도 범위에서 사용이 가능하다.

2. 3 탈수용 투과증발막의 특허

최근에 들어서 투과증발막 분야에서는 소재에 대한 연구가 매우 많이 이루어졌다. 특히 유럽에서는 연구의 방향을 투과증발의 공정이나 경제적 평가부분으로 돌리고 있다. 유럽에 비해서 투과증발에 대하여 역시 많은 연구가 이루어지고 있는 일본에서는 주로 막소재의 선택이나 막의 제조에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. 투과증발에 대한 특허는 주로 유럽이나 일본 회사에 의해서 출원되고 있으며, 특허의 내용을 살펴보면 주로 다

음과 같은 부분에 초점이 맞추어지고 있다.

① 막소재로는 주로 친수성이 뛰어난 고분자전해질을 많이 선택한다.

② 선택도를 증가시키거나 막의 기계적 강도를 유지시켜주기 위하여 가장 많이 사용하는 방법은 주로 가교를 통한 방법이다.

③ 투과유량을 증가시키기 위해서 주로 시도하는 방법은 역삼투막이나 한외여과막에서 널리 이용이 되는 비대칭막이나 복합막을 제조하는 방법이다.

3. 탈수용 투과증발막의 응용[53]

3. 1 알루미늄 캔의 프린팅

알루미늄 캔을 프린팅 하는 과정에서는 많은 양의 MEK를 함유하는 혼합용제를 사용한다. 이때 사용된 용제는 증발되고, 용제를 함유한 공기는 기름으로 세척하여 분리한다. 회수한 용제는 물을 많이 함유하고 있어서 건조 없이는 재사용이 불가능하다. 투과증발 탈수공정을 이용하게 되면 하루에 회수된 용제혼합물 6,000리터를 120㎡의 막면적을 가지고서 물의 농도를 7%에서 0.3%까지 건조시킬 수 있다. 이 공정은 환경적인 측면에서 매우 우수한 적용사례이다.

3. 2 농작물로부터 에탄올의 생산

유럽의 몇몇 공장에는 농작물의 발효로부터 에탄올을 생산하여 연료첨가제나 의약공업에 사용하기 위한 탈수용 투과증발 파일롯플랜트가 설치되어 있다. 이러한 공장들은 공비증류와 molecular sieve를 이용한 공정과 여러 가지의 비교를 한 결과 투과증발공정을 마지막 탈수공정으로 선택하였다. 이 플랜트에서는 최종적으로 물의 농도가 500-2,000ppm의 에탄올을 하루 300hl 생산할 수 있다. 이 플랜트는 480㎡의 막면적을 지니며 파트에 걸리는 부하, 생산물과 공급액 농도의 변화에 유연하게 대처할 수 있도록 설계되었다.

3. 3 에스테르의 탈수

프랑스의 한 공장에서는 탈수용 투과증발플랜트를 이용하여 하루에 2,500kg의 에스테르에 대하여 포함된 물의 농도를 2%에서 1,500ppm이하로 줄이고 있다. 이 플랜트에서는 공급액인 에스테르가 일반적으로 유기산을 포함하고 있기 때문에 50㎡의 막면적을 지니는 고선택도의 내산성 막을 사용하였다. 회수된 에스테르는 고순도가 되며, 주로 코팅공정의 희석제로 사

용된다.

용제회수의 가능성을 통한 비용의 절감효과측면에서 보면 이 플랜트에서는. 일년 안에 투자회수효과를 나타냈다. 이 플랜트는 완벽하게 자동화되어서 사람 없이 운전이 되는 특징도 있다.

3. 4 용제의 회수

공장에서 여러 가지 용도로 사용된 용제들은 일반적으로 물을 많이 함유하고 있어서 재사용하기가 어렵고 전통적인 방법으로는 정제하기가 어렵기 때문에 현재는 주로 태워버리고 있다. BASF에서는 GFT와 공동으로 사용한 용제에서 탈수를 하는 투과증발공정에 적합한 막 소재의 개발과 이 공정에 필요한 공정조건을 찾아내는 연구를 시행하였다. 연구가 완료된 후 다시 경제적인 검토를 한 결과 이 플랜트를 이용하여 용제의 탈수를 하는 경우 투자에 대한 회수기간은 일년이 안 된다는 결론을 내렸다. 이 플랜트는 뱃치모드로 운전되며, 45%의 물을 함유하고 있는 2톤의 용제를 하루만에 2% 이하의 물만을 함유하게 건조시킬 수 있다.

3. 5 반도체 공정에서의 IPA의 탈수

일반적으로 반도체 공정이나 LCD 공정에서 용제로 사용되는 IPA는 고순도가 요구되고 있다. 또한 이의 재생과 정제에 관련된 일이 최근에 들어서 매우 중요하게 나타나고 있다. IPA와 같은 용제와 용제혼합물은 증류법이나 다른 방법으로 먼저 처리되고 마지막에 투과증발법으로 탈수를 할 수 있다. 영국의 한 반도체 공장에서는 64㎡의 막면적을 가지는 소용량의 설비를 설치하여 파일롯 운전을 한 후 1989년말 150㎡의 막면적을 가지는 공업적 설비를 설치하였다. 이 설비는 주로 IPA의 재생을 위하여 IPA에 함유된 13%의 물농도를 1%로 줄이고 있다. 이 공정은 또한 IPA외에 여러 종류의 용제나 용제혼합물에 대해서 유연하게 대처할 수 있도록 설계되었다.

3. 6 BETHENIVILLE PLANT

BETHENIVILLE plant는 2,100㎡의 막면적을 가지는 가장 큰 투과증발설비이다. 생산용량은 하루에 94 °GL의 알콜 150,000리터를 물농도 2,000ppm 이하의 단계로 건조시킬 수 있다. 이 설비는 조정이 매우 쉬워서 최종물의 농도가 250ppm 정도로까지 건조시킬 수 있으며, 이때의 생산용량은 하루 700리터 정도이다. 이 공정에서 2,000ppm의 물농도를 가지는 알콜을 제조하는데 드는 생산비는 일반적인 경우에 비해서 1/3 정도 밖에 들

지 않는다.

4. 투과증발막 기술에 의한 폐수중 휘발성 유기용매 제거

염소계 탄화수소화합물은 NaOH 생산시에 발생하는 염소를 주로 원료로 사용하게 됨으로써 다른 유기 용제류에 비해 가격이 저렴하고 용해력 및 세정력이 우수하고 인화성이 없기 때문에 석유계 용제를 대체하여 수요가 확대되어 왔다. 저렴한 가격과 우수한 물리적 성질로 기계, 금속, 섬유산업에서 뿐만 아니라 일반적인 용제로도 널리 사용되고 있으나, 사용 후 처리에 있어 유기 염소계 화합물들을 완전히 제거하지 못하고 있는 실정이다. 일반적으로 이들 유기 염소계 탄화수소화합물들은 매우 독성이 강하고 대부분이 발암성 물질이기에 이들로 인한 지하수 및 지표수의 오염은 음용수의 공급에 큰 문제를 일으키게 된다.

보통 염소계 오염물질들을 제거하는 방법들로는 aeration, 오존분해, 활성탄에 의한 흡착, steam stripping 등이 있으며, 이를 Table 9에 나타내었다. 하지만 이들 방법들은 약간의 문제점들을 안고 있다. Aeration으로 제거된 유기 염소계 오염물들은 대기 중으로 노출되어 대기오염이라는 또다른 문제를 낳게 된다. 따라서 활성탄 흡착이라는 후처리가 필요하게 된다. 오존분해는 새로운 독성물질이 발생될 수 있는 가능성이 있다. 이들 방법들 중에서도 활성탄에 의한 흡착은 특히 유효하지만 이 방법은 일반적으로 장치가 크고, 재생조작이 필요하다는 문제를 포함하고 있다. 유기 용제 환경오염대책에 있어 이들 방법들의 대안으로 막분리 기술의 응용이 검토되고 있으며 투과증발법은 물에 용해된 미량의 유기 염소계 탄화수소제거에 효율적인 방법으로 관심을 모으고 있다. 따라서 본 발표에서는 이들 유기물들의 위험성과 투과증발법을 이용한 이들의 분리결과를 제시하고자 한다.

4. 1 클로로포름의 제거

클로로포름은 대표적인 발암성 물질로 음용수를 염소 소독할 때 잔존 유기물의 분해로 발생되는 부산물이다. 클로로포름의 발생량을 감소시키기 위해서는 염소 소독 전 단계에서 잔존 유기물의 함량을 극소화시켜야 하는데 이는 수처리공정상의 어려움이 있다. 따라서 후처리 시설을 사용하여 음용수의 공급 전에 클로로포름을 제거하여야 한다.

투과증발법을 이용하여 물에 용해된 미량의 클로로포름을 제거한 예들을 Table 10에 나타내었다. Butadiene이 함유된 고분자막과 silicone 고분자막들이 높은 클로로포름 선택성을 나타내었다. 개질 HDPE 고분자막들의

경우 비교적 높은 분리 선택성과 우수한 투과유량을 보였다.

4. 2 Trichloroethylene의 제거

Trichloroethylene(TCE)에 대한 동물실험에서는 종양을 유발시켰지만 사람의 경우 뚜렷한 증거가 없기 때문에 암발생 추정물질로 분류되고 있다. TCE는 염소계 유기용제중에서도 용해력이 가장 높고 고도의 탈지능력을 발휘하며 불연성 및 방부식성이 우수하여 오일 존재 하에서 뿐만 아니라 고온 조건하에서도 안정된 세정력을 나타내기 때문에 금속재료의 탈지세정제로 널리 사용되고 있어 유기 염소계 탄화수소화합물 중 지하수에서 가장 많이 발견되고 있다. 투과증발법을 이용하여 물에 녹아있는 미량의 TCE 제거에 관한 많은 연구 결과들이 발표되었다. Table 11에서는 Nijhuis 등이 소수성 고무상 고분자막들을 사용하여 물에 용해된 미량의 TCE 제거 결과를 나타내었다. 그들은 고분자 분리막의 선택에 있어 중요한 요소인 투과유량의 향상을 위해 복합막의 선택층에 해당하는 소수성 고무상 고분자막의 두께를 줄임으로써 가능하였다고 보고하였으며 용해도 파라미터를 사용하여 친화성 정도를 비교하였다.

투과증발분리에서 선택성과 투과유속을 향상시키기 위해 농도분극현상과 막표면에 형성되는 액 막 경계층의 두께를 감소시킬 필요가 있다. 이 경계층은 공급액의 유속, 즉 Reynolds number, N_{RE}를 증가시켜서 해결할 수 있다. 이에 관해 Psaume 등은 실리콘 중공사를 이용해 제작한 투과증발막 모듈로 물에 미량 녹아있는 TCE(공급액 중 TCE 농도 = 0.222ppm)의 분리를 실시하여 N_{RE}가 60일 때 선택도가 4775의 결과를 보고하였다. 또한 PDMS 중공사막 모듈을 사용한 Cote 등의 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

4. 3 Trichloroethane의 제거

Table 12에는 1.1.2-Trichloroethane(TCA)의 분리 예들을 나타내었다. 아크릴레이트 고무의 경우 선택도는 비교적 우수하였지만 투과유량은 낮았다. 이는 막 내부에 TCA가 쉽게 투과될 수 있는 무정형영역이나 자유체적이 부족하기 때문이라고 생각된다. 개질 HDPE 막은 클로로포름의 결과와 마찬가지로 선택도와 투과유량이 우수하였다.

투과증발법을 이용하여 오염된 지하수로부터 TCA를 제거하는데 소요되는 비용에 대한 개략적인 계산을 Table 13에 나타내었다. 선택도 200, 유량 1.0 L/㎡hr의 성능을 가진 막을 이용하여 1,000ppm의 TCA로 오염된 지하수를 하루에 20,000 gal 처리한다고 했을 때, 1,000gal 처리당 운전비용

은 $18.8dp 해당하며 이는 다른 처리 방법들과 비교해 볼 때 경제적이라고 할 수 있다.

4. 4 기타의 유기염소계 탄화수소 제거

물중에 녹아 있는 미량의 1.2-dichloroethane(DCA), CCl_4 및 chlorobenzene 등의 분리 결과들을 Table 14에 나타내었다. PSF 막이 PTEE 막보다는 다소 DCA에 대한 선택성이 떨어지지만 투과량이 우수하여 DCA 제거에 더 적합하다고 생각된다. PDMS 중공사막을 이용한 CCl_4 제거의 경우 N_{Re}가 증가할수록 선택성이 증가하였다.

5. 결론

산업적인 응용에 있어서 투과증발공정은 여타의 막분리 공정 즉 역삼투, 한외여과, 전기투석 등과 비교해서 매우 흥미로운 분야인 것은 확실하다. 많은 연구에 의해서 우수한 탈수용 투과증발막들이 개발되었으며, 많은 분야에 대해서 탈수용 투과증발공정의 적용이 이루어졌다. 투과증발막을 이용한 탈수 공정은 매우 실현성이 높은 것이며, 경제적으로도 유용한 공정이다. 특히 투과증발공정은 공비혼합물을 형성하는 경우와 폐용제의 회수에 있어서 다른 공정에 비해 장점이 있다. 앞으로는 투과증발막의 개발에 있어서 가장 중요한 점은 얼마나 비용을 절감하느냐에 달려 있다고 할 수 있다. 또한 본 발표에서는 미량의 유기물 분리에 적합한 투과증발법을 사용하여 수질 오염으로 인해 인체에 해를 일으키는 유기 염소계 탄화수소 화합물들의 제거에 의한 폐수 및 음용수의 정제와 이에 사용되는 고분자막들에 대해 살펴보았다. 투과증발법을 물에 녹아 있는 미량의 염소계 탄화수소의 분리에 응용할 경우 타 제거법에 비해 경제적이고 에너지 효율적이라고 생각된다. 하지만 상업화를 위해서는 저가의 보다 높은 선택성과 유량을 지니는 막 및 모듈의 개발이 필요하며, 투과물인 유기 염소계 오염물들을 후처리공정을 거치지 않고 재 사용할 수 있도록 하여야 한다.

참고문헌

1. P. A. Kober; J. Am. Chem. Soc., 39(1917), 944
2. R. C. Binning, F. E. James; Petr. Reliner, 37(1958), 214
3. R. C. Binning et al; US Patents 2 913 507(1959), 2 923 749(1960), 2 923 751(1960), 2 953 502(1960), 2 956 070(1960), 2 958 657(1960), 2 970 106(1961), 2 981 680(1961), 2 985 588(1961), 3 035 060(1962)
4. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, E. C. Martin; Ind. Eng.

Chem., 53(1961), 45
5. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, E. C. Martin; J. Am. Chem. Soc. Div. Petr. Chem. Prep., 3(1958), 131
6. M. H. V. Mulder, J. Oude Hendrikman, J. G. Wijmans, C. A. Smolders; J. Appl. Polym. Sci., 30(1985), 2805
7. D. R. LLOYD, T. B. Meluch, ACS Symp. Ser. 269, American Chemical Society, Washington D.C., 1985, chap. 2
8. Y. M. Lee, D. Bourgeois and G. Belfort, J. Memb. Sci., 44(1989), 161-181
9. 이영무, 오부근, 고분자과학과 기술, 5(2), 93-100(1994)
10. R. Y. M. Huang, Pervaporation Membrane Separation Processes, Elsevier, 1991, 401
11. P. Schissel and R. A. Orth, J. Memb. Sci., 17(1984), 109
12. M. Hiro, K. Ishikawa and M. Hirata, Proceeding of 11th Fall Meeting, The Society of Chemical Engineers, Japan(1977), 308
13. K. Ishikawa, M. Hirao and M. Hirata, Proceeding of 14th Fall Meeting, The Society of Chemical Engineers, Japan(1980), 889
14. H. Kobayashi, K. Ishhara and M. Hirata, Proceeding of 47th Annual Meeting, The Society of Chemical Engineers, Japan(1982), 181
15. I. Cabasso, Z. Z. Liu and T. Mackenzie, J. Memb. Sci., 28(1986), 109
16. Japanese Patent, JP59-109204A
17. M. Nakamura, I. Terada, S. Samejima and M. Nakao, Polymer preprints, Japan, 37(1988), 503
18. I. Terada, M. Nakamura and M. Nakao, Desalination, 70(1988), 455
19. T. Itoh, H. Toya, K. Ishihara and I. Shinohara, J. Appl. Polym. Sci., 30(1985), 179
20. W. Xu, W. Ji, M. Liu and C. Zhu, Preprints, ICOM'87(1987), 490
21. F. Suzuki, H. Kimura, K. Onozato and S. Kuroda, J. Appl. Polym. Sci., 32(1986), 4573
22. T. Hirotsu, S. Nakajima, A. Kitamura, K. Mizoguchi and Y. Suda, Sen-I Gakkaishi, 44(1988), 72
23. A. Mochizuki, Y. Sato, H. Ogawara and S. Yamashita, Polymer preprint, Japan, 35(1986), 2202
24. T. Uragami, T. Matsuda, H. Okuno and T. Miyata, J. Memb. Sci., 88(1994), 243

25. G. Qunhui, H. Ohya and Y. Negishi, J. Memb. Sci., 98(1995), 223
26. Y. M. Lee and E. M. Shin, J. Memb. Sci., 64(1991), 145
27. Y. M. Lee and E. M. Shin, Polymer(Korea), 15(2), 182(1991)
28. T. Hirotsu, Bulletin of Research Inst. for Polym. & Text No.156(1987), 17
29. M. Yoshikawa, T. Yukoshi, K. Sanui and N. Ogata, Polym. J., 18(1986), 447
30. M. Yoshikawa, T. Yukoshi, K. Sanui and N. Ogata, J. Appl. Polym. Sci., 33(1987), 2369
31. M. Yoshikawa, T. Yukoshi, K. Sanui and N. Ogata, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 26(1988), 335
32. I. Cabasso, E. Korngold and Z. Z. Liu, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 23(1985), 577
33. C. E. Reineke, J. A. Jagodzinski and K. R. Denslow, J. Memb. Sci., 32(1987), 207
34. T. Uragami, M. Saito and M. Sugihara, Polymer preprint, Japan, 34(1985), 400
35. T. Uragami, M. Saito, Polymer preprint, Japan, 35(1986), 1982
36. T. Nakagawa and S. Yamada, Preprint, ICOM'87(1987), 586
37. M. Yoshigawa, H. Yokoi, K. Sanui and N. Ogata, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22(1984), 2159
38. S. Yamada, Preprint, 6th Symp. on Basic Technologies for Future Industries(1988), 49
39. M. H. V. Mulder, J. O. Hendrikman, H. Hegeman and C. A. Smolders, J. Memb. Sci., 16(1983), 269
40. Q. T. Nguyen, Synth. Polym. Memb., Proc. Microsymp. Macromol., 29th(1986), 479
41. S. Takegami and S. Tsujii, Symp., Proc Ⅷ Int. Symp. on Alcohol Fuels (1988), 125
42. Y. M. Lee and S. Y. Nam, Polym. Bull., 29(1992), 423
43. P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefowicz, G. Morel and J. Neel, J. Appl. Polym. Sci., 16(1972), 1061
44. P. Aptel, N. Challard, J. Cuny and J. Neel, J. Memb. Sci., 1(1976), 271
45. G. Ellinghorst, A. Niemoller, H. Scholz, M. Scholz and H.

Steinhauser, Proc. 2nd Int'l Conf. Pervaporation Proc. in the Chem. Ind., San Antonio, 1987, 79
46. G. Ellinghorst, A. Niemoller, H. Scholz and B. Gotz, J. Memb. Sci., 36(1988), 385
47. H. Tanisugi and T. Kotaka, Polym. J., 16(1984), 909
48. H. Tanisugi and T. Kotaka, Polym. J., 17(1985), 499
49. H. Toya, J. Shonaka, H. Nishide and I. Shinohara, Polym. preprint, Japan, 34(1985), 389
50. J. W. F. Spitzen, E. Elsinghorst, M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, Proc. 2nd Int'l Conf. Pervaporation Proc. in the Chem. Ind., San Antonio, 1987, 209
51. H. E. A. Brueschke, Oral Presentation in 32nd Int. Symp. on Macromol. MACRO'88, Kyoto, 1988
52. 이영무, 남상용, 오부근, 이병렬, 막학회지, 투고중
53. Turner, Effective Industrial Membrane Processes; Benefit and Opportunities, 281-293
54. A. Yamasaki, T. Iwatsubo and T. Masuoka, J. Memb. Sci., 89(1994), 111
55. Y. M. Lee and B. K. Oh, J. Memb. Sci., 85(1993), 13
56. Y. M. Lee and B. K. Oh, J. Memb. Sci., J. Appl. Polym. Sci., 59(1996), 227
57. L. Liang and E. Ruckenstein, J. Memb. Sci., 106(1995), 167
58. R. Y. M. Huang and Y. Wei, J. Memb. Sci., 82(1993), 27
59. R. Y. M. Huang and Y. Wei, J. Memb. Sci., 87(1993), 257
60. R. Y. M. Huang and Y. Wei, J. Memb. Sci., 89(1993), 9
61. H. Yanagishita, C. Maejima and D. Kitamono, J. Memb. Sci., 86(1994), 231

Table 1. 탈수용 투과증발막의 최근의 개발동향

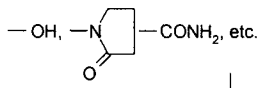
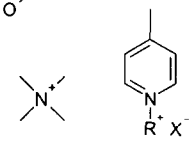
No.	Type	Examples
1	Hydrophilic commercial and synthesized membranes	○ Various RO and Ion Exchange Membrane ○ Introduction of Hydrophilic groups into Polymer Chain A) Nonion Group :   B) Cation Group : C) Anion Group : $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-OSO_3^-$
2	Introduction of Hydrophilic group into Hydrophobic membrane	A) Copolymerization B) Blending C) Plasma, Electron Beam and Gamma Ray Initiated Graft Polymer D) Plasma polymerization onto Hydrophobic Substrate
3	Hydrophilic-Hydrophobic Block membrane	Mosaic Membrane

Table 2. 탈수용 합성고분자 투과증발막의 에탄올 탈수

Material	Ethanol in feed (wt%)	Temperature (℃)	Separation factor α	Permeation rate Q(kg/m² · hr)
Crosslinked PVA	95	80	9,500	0.01
Poly(hydroxy methylene)	95	60	>8,950	0.013
N-methoxymethylated Nylon-3	50	20	200	0.25
Poly(vinylacetate)composite	95	20~50	60~110	—
Chitosan(crosslinked with H_2SO_4)	90	60	6,500	0.1
Poly(allyl-ammonium)chloride	~90	40	100	0.07
Sulfonated polyethylene Cs^+	85.4	26	725	0.152
Na^+	84.4	26	671	0.080
CMC(0.8DS, Na^+)	90	30	2,430	0.052 [1]
Alginic acid(crosslinked with Co^{2+})	90	60	5,000	0.15

1) Permeation rate: kg · mil/m² · hr

Table 3. 고분자블렌드를 이용한 탈수용 투과증발막

Blends	Ethanol in feed (wt%)	Temperature (℃)	Separation factor α	Permeation rate Q(kg/m² · hr)
PAN/PVP	95.6	20	3.21	1.82
Cellulose nitrate /Poly(methyl acrylate)	90	30	633	0.002
PAA/Nylon-6 (Ionically crosslinked)	80~90	15~35	30~70	0.01~0.03
PVA/Polystyrene sulfonic acid Ba^{2+} Al^{3+}	 95 95	 60 60	 1,870 1,500	 0.12 0.08
PVA/Poly(ethylene glycol)	95	65	13.5	1.0

Table 4. 그라프트를 이용한 탈수용 투과증발막

Monomer	Trunk polymer	Ethanol in feed	Temperature (℃)	Separation factor α	Permeation rate Q (kg/m² · hr)
N-vinylpyrrolidone	PTEE	95.6wt%	25	2.9	2.2
N-vinylpyrrolidone 4-vinylpyridine	PTEE PTEE	96vol% 96vol%	55 55	6.0 [1] 6.6 [1]	2.03 [2] 0.8 [2]
styrene (sulphonation)	PTEE	47vol% 71vol%	25 25	4.1 [1] 4.4 [1]	1.25 [2] 0.9 [2]
dimethylaminoethylmethacrylate	PE	90vol%	20	3.3	0.15
N-vinylpyrrolidone 4-vinylpyridine 4-vinylpyridine/CH_3I Acrylic acid Acrylic acid/K^+	PVF_2 PVF_2 PVF_2 PAN PAN	80wt% 80wt% 80wt% 80wt% 80wt%	70 70 70 70 70	7 8 73 9 866	0.8 0.67 1.0 1.6 3.4

1) α is based on volume concentration

2) Permeation rate: ℓ/m² · hr

Table 5. PVA계의 탈수용 투과증발막

Membrane	Crosslinking	Ethanol in feed (wt%)	Temperature (℃)	Separation factor α	Permeation rate Q (kg/m² · hr)
Dense	thermal	95.1	150	20	—
Dense (biaxially oriented)	unknown	~90	40	~220	—
Dense	unknown	60~95	70	50~230	—
Dense	thermal	20~90	40	20~40	—
Composite (GFT membrane)	maleic acid maleic acid formaldehyde fumaric acid	80 95 90 80	80 80 70 80	1,400 9,500 50 350	0.04 0.01 1.0 0.2
Composite	N-methylstyryl-pyridinium group (photochemically)	88.9	—	9	0.69
Composite [1]	methoxy methylated melamine	94	83	1,408	0.132

1) Vapor-permeation method

Table 6. 키토산계 탈수용 투과증발막

Membrane		Ethanol in feed (wt%)	Temperature (℃)	Separation factor α	Permeation rate Q (kg/m² · hr)
Deacetylation 99%,(H3F) ℓ = 20μm		50 75 95	70 70 70	8.9 15.2 5.4	2.85 1.34 0.84
Deacetylation 73%,(DMF) dried on a filter paper		80 92	35 35	177 1,240	0.14 0.006
Deacetylation 99%		90 95.6	40 40	31 17	0.123 0.065
Crosslinked with glutaraldehyde(GAC)		50~90	40	>2,000	—
Ionized Chitosan (deacetylation 98%)	CH3COOH HCl H_2SO_4 non-ionized	90 90 90 90	60 60 60 60	123.4 593.1 1,040 35.5	0.40 0.21 0.16 0.35
Ionized by H_2SO_4 (Degree of ionization > 90%)		90	60	6,500	0.10

Table 7. 고분자전해질계 탈수용 투과증발막

Polyelectrolyte	Type	Examples	Reference
Polyanion	Synthetic Polymer	○ Nafion (Showa Denko, Japan)	JP59-4904182
		○ Polyacrylic Acid (BP, U.K)	JP61-502804A
		○ Sulfonated Ion-Exchange Membrane (Asahi, Japan)	JP59-102404A
		○ Sulfonated Ion-Exchange Polyalkene (Cabasso, U.S.A)	USP-4728429
	Synthetic + Polysaccharide	○ CMC/PAA Blend (Dow, U.S.A)	JP60-129104A
		○ Alginic Acid / Vinyl Polymer (Sasakura, Japan)	JP63-12304A
	Polysaccharide	○ Alginic Acid, CMC, etc. (Dow, U.S.A)	JP60-129104A
Polycation	Synthetic Polymer	Poly(4-vinyl pyridine) containing 2~30% Poly(acrylonitrile) copolymer (Tokuyama Soda)	JP61-259707A
	Synthetic + Polysaccharide	Chitosan-Vinyl Polymer Blend or Copolymer (Sasakura)	JP62-4407A
	Polysaccharide	Chitosan coordinated with metal ions (Sasakura)	JP61-287407A

Table 8. GFT사에 의해서 설치되어 운영중인 탈수용 투과증발막설비

Pervaporation operation	No. of plants
Ethanol dehydration	
Betheniville sugar refinery, France (150,000 l d^{-1})	1
Provins sugar refinery, France (30,000 l d^{-1})	1
Smaller plants (1,000-12,000 l d^{-1})	11
Isopropanol dehydration	
Production capacity ranging from 5,000 to 15,000 l d^{-1}	5
Dehydration of ethylacetate (1,000-6,000 l d^{-1})	3
Dehydration of ethers (tetrahydrofurane, dimethoxyethane)	
Production capacity ranging from 2,000 to 6,000 l d^{-1}	2
Dehydration of ketones (6,000 l d^{-1})	1
Dehydration of other organic solvents	
Production capacity ranging from 750 to 15,000 l d^{-1}	6
Multipurpose plants (integrated systems)	3
Total number of operational units	33
+25 pilot plants (4m^2 surface area membrane each) installed to test the applicability of the technique to potential fractionation problems	

Table 9. The sort of conventional treatment technics of organic halogenated pollutant in waste matters

Recovery/Reuse	Treatment	Destruction
Evaporation	Dechlorination	Incineration
	Carbon adsorption	
	Biological	Molten salt
Distillation	UV/Ozonation	Plasma arc
Chlorinolysis	Wet air oxidation	Advanced electric reactor
Air stripping	Supercritical water	Lime/cement kiln
	Solvent extraction	coincineration

Table 10. PV separation results of chloroform from water

Membrane	Thickness (㎛)	Conc. in feed	Conc. in permeate	Separation factor	Flux (g/m²hr)	Reference
NBR	194	0.04(wt%)	88.4(wt%)	19000	11.7	6
SBR	305	0.04	86.5	16000	5.5	
PVDMS	30	0.01(wt%)	0.111(wt%)	11.1	0.013	7
PVDF	66	0.01	0.088	8.8	0.355	
PDMS	147	0.01	5.304	560	1.570	
ECN	46	0.01	0.092	9.2	0.048	
Si/imide	23	0.01	0.194	19.4	0.052	
HDPE-g-EA	23	0.12(wt%)	9.90(wt%)	93	180	8
HDPE-g-BA	8	0.11	33.1	446	140	
PTFE		14.8(ppm)	82.0(ppm)	5.5	2000	9
Silicone rubber		0.973	184	189	2.72	
PTMSP		0.908	214	237	31.3	
Zeolite filled PDMS	30	250(ppm)		1000		10
PTFE	38	5.6(ppm)		16.5	4.73	1
		10.0		11.5	8.13	
		21.0		6.76	13.33	

Table 11. PV results of trichloroethylene from water through rubbery polymer membranes

Membrane	Separation factor	Permeability (m^2/s)
Fluorocarbon elastomer	230	1×10^{-10}
Polyacrylate rubber	440	7×10^{-10}
Polyurethane	430	3×10^{-10}
Epichlorohydrin terpolymer	1380	7.2×10^{-10}
NBR(38)(Nitrile butadiene rubber(38% AN))	2000	3.3×10^{-10}
NBR(28)	2690	4×10^{-10}
NBR(18)	11000	1.2×10^{-10}
NBR(0)	36000	3.8×10^{-10}
PDMS(Polydimethylsiloxane)	17500	5.4×10^{-9}
Polychloroprene	30000	6.8×10^{-10}
Polyoctenamer	59000	2.7×10^{-10}
Ethylene-propylene terpolymer	320000	2.7×10^{-10}

Table 12. Removal of 1.1.2-trichloroethane from water

Membrane	Conc. in feed	Conc. in permeate	Separation factor	Flux (g/m^2hr)	Reference
BA-AA	0.170(wt%)	45.2(wt%)	485	15.7×10^{-4}	4
LaMA-AA	0.193	81.4	2264	6.52×10^{-4}	
tert-BA-AA	0.182	1.47	8.20	3.76×10^{-4}	
CHA-AA	0.186	5.46	31.0	2.17×10^{-4}	
BeA-AA	0.201	17.8	108	5.05×10^{-4}	
HDPE-g-BA	0.09(wt%)	39.5(wt%)	758	380	8

Table 13. Capital and operating costs of a 20,000-gal/day PerVap system to remove 1.1.2-trichloroethane from wastewater

Item	Cost($)
Capital cost	155,000
Operating cost per year	22,800
Depreciation at 15%	15,500
Labor(10% of capital)	15,000
Module replacement(3-year life)	60,000
Total cost per year	113,300
Operating cost per 1,000 gal feed	18.8

Table 14. PV results of halogenated organic compounds from water

Solvent	Membrane	Conc. in feed (ppm)	Separation factor	Flux (g/m²hr)	Reference
1.2-Dichloroethane	PTEE	5.6	8.4	7.48	1
		7.5	8.0	11.01	
		30.2	6.2	24.94	
	PSF	25	4.68	155.03	1
		50	3.24	216.69	
		75	2.64	267.30	
CCl4	PDMS	27.3	6100	(N_{Re}=200)	14
	hollow fiber	22.8	10300	(N_{Re}=350)	
		26.0	15800	(N_{Re}=670)	
Chlorobenzene	PE(irradiated)	9.4	1237	24.5	16