

3D2) 실리카로 채워진 PDMS 멤브레인에 의한 휘발성유기 화합물의 분리

Separation of VOCs by Silica-filled PDMS Membrane

심동민 · 안주현 · Viava Jane Africa · Erli Eros Lee · 김성현 · 정범석 · 정욱진
 명지대학교 환경생명공학부

1. 서 론

휘발성 유기화합물(VOCs, Volatile Organic Compounds)은 대부분 인간의 산업 활동에 의해서 많이 발생되고, 최근 자동차 수의 급증이나 각종 화석 연료의 사용량 증가로 인해 많은 사람들이 밀집해 주거하고 있는 대도시 지역, 부품산업, 정밀화학과 같은 화학산업 및 여러 가지 공장에서 대기 중으로 방출되는 VOCs가 환경문제로 대두되고 있다. 현재 우리나라의 수치상 대기질 개선에도 불구하고 실제 피부로 느끼는 오염도가 크게 느껴지게 하는 중요한 대기오염물질이다. 고농도 VOCs에 노출시 마취작용, 현기증, 마비 및 사망등 급성장애 및 질병을 일으킨다.[1,2] 본 연구에서는 부품산업, 정밀화학과 같은 화학산업 및 여러 가지 공장들에서 발생하는 휘발성 유기화합물을 멤브레인을 이용한 제거 회수공정에 사용할 수 있는 멤브레인으로 PDMS(Poly(dimethylsiloxane)에 표면개질 된 fumed silica를 첨가한 mixed matrix membrane을 개발하였고 멤브레인의 분리성능을 평가 하였다.

2. 연구 방법

본 연구에 사용한 PDMS는 Dow Cornig 회사로부터 Sylgard 184를 공급받아 사용하였다. 본 PDMS는 말단기가 dimethylvinyl로 terminated된 silicone elastomer와 silicone elastomer를 경화시키는 경화제로 이루어져있다. Fumed silica는 Sigma회사로부터 함량이 99.8%, 입자 크기가 14 nm인 fumed silica를 공급 받아 본 실험에 사용하였다. Fumed silica의 표면개질 반응은 fumed silica에 수산화기를 Si(CH₃)₂H기로 치환하기 위해 trimethylamine, chlorodimethylsilane과 fumed silica을 혼합하여 반응하여 fumed silica를 표면개질 하였다.[3] 표면개질 되어진 fumed silica를 PDMS에 첨가하여 멤브레인을 제조하였다. 제조된 멤브레인을 사용하여 그림 1의 VOCs(benzene, toluene)투과도 측정시스템을 사용하여 멤브레인의 VOC 투과도 실험을 진행하였다.

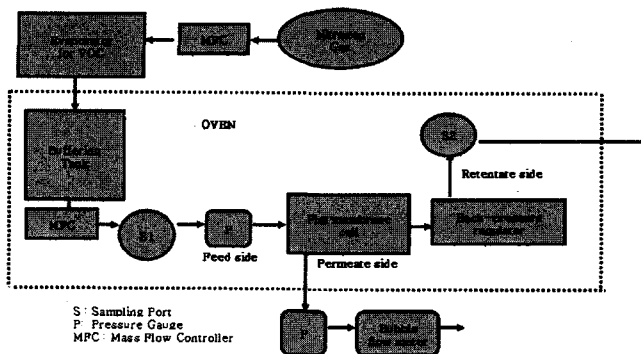


Fig. 1. Schematic diagram of VOCs permeability measuring system using membrane

3. 결과 및 고찰

PDMS 멤브레인과 PDMS에 표면개질 된 fumed silica를 5, 10, 15, 20 wt%를 첨가하여 제조한 mixed

matrix membrane에 VOCs에 따른 투과도 특성을 실험하였다. 그림 2는 30 ~ 60℃로 실험 온도를 변화시켜 PDMS에 표면개질 된 fumed silica를 0, 5, 10, 15, 20 wt%를 첨가하여 제조한 mixed matrix membrane의 1%(10,000 ppmv) 농도로 benzene, toluene과 질소(N₂)혼합가스(순도 99.99%)를 유입하여 benzene, toluene 투과도이다.

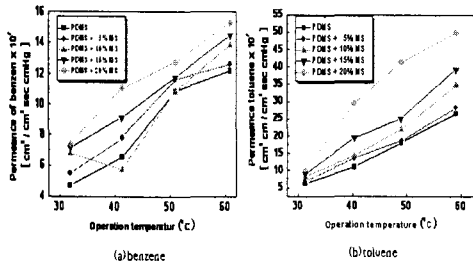


Fig. 2. Permeance of benzene and toluene in PDMS/modified fumed silica mixed matrix membrane containing 0, 5, 10, 15 and 20 wt% modified fumed silica as a function of operation temperature

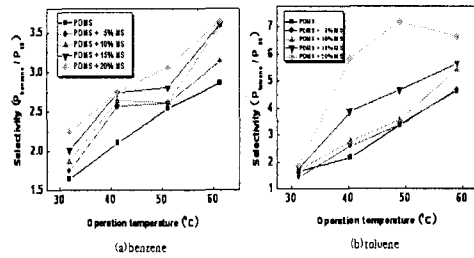


Fig. 3. Benzene, toluene/nitrogen selectivity in PDMS/modified silica mixed matrix membrane containing 0, 5, 10, 15 and 20 wt% modified silica as a function of operation temperature

Benzene의 경우 PDMS 멤브레인의 온도 변화에 따른 투과도는 $4.66\sim 12.18 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$ 이다. PDMS에 표면개질 된 5 wt%의 fumed silica를 첨가한 mixed matrix membrane의 경우는 $5.49\sim 12.59 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$, 10 wt%는 $6.78\sim 13.84 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$, 15 wt%는 $7.15\sim 14.48 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$, 20 wt%는 $7.41\sim 15.26 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$ 으로 PDMS에 표면개질 된 fumed silica가 첨가된 양이 증가 할수록 투과도가 증가되는 것을 그림 2에 나타내었다. 또한 toluene도 benzene과 동일하게 PDMS에 표면개질 된 fumed silica가 첨가된 양이 증가 할수록 투과도가 증가되었다. 이렇게 투과도가 증가되는 이유는 두가지로 추측할 수 있다. 첫번째 이유는, fumed silica가 첨가로 인해 free volume이 증가하여 휘발성유기화합물의 확산도와 용해도를 증가시켜 기체의 투과도를 증가시키는 요인으로 작용하였을 것이라고 사료된다.[4] 두번째 이유로 일반적으로 fumed silica는 ≡SiOH(silanol)를 포함하고 있으며, 표면개질 된 fumed silica는 silanol 뿐만 아니라 ≡SiOSi≡(siloxane)도 포함하고 있는데, 이러한 silanol와 siloxane는 흡착 작용기로 알려져 있다.[5] 이러한 작용기에 의해서도 PDMS에 표면개질 된 fumed silica의 주입함량이 증가 할수록 VOCs에 대한 흡착이 증가하면서 투과도를 증가시키는 것이다. N₂에 대한 benzene과 toluene의 선택도를 보면 그림 3을 보면 benzene는 N₂에 대한 선택도는 온도변화에 따라 변화하는데 그 값을 보면 PDMS 멤브레인의 경우는 1.65~2.80, 5 wt% 표면개질 된 fumed silica를 첨가한 멤브레인은 1.74~3.11, 10 wt%는 1.82~3.51, 15 wt%는 1.97~3.62, 20 wt%는 2.23~3.65로 멤브레인에 표면개질 된 fumed silica의 함량이 증가 할수록 선택도가 증가되었으면 toluene 역시 PDMS에 표면개질 된 fumed silica의 함량이 증가할수록 선택도가 증가되었다. 이것은 표면개질 된 fumed silica에 의해서 휘발성유기화합물의 흡착량이 증가하면서 투과도가 증가하는 이유와 마찬가지로 VOCs에 대한 용해도가 증가하여 VOC에 대한 선택도가 증가되었다. 일반적으로 멤브레인을 이용한 휘발성유기화합물의 분리와 제거에 있어서 투과도는 높을수록, 선택도 역시 높을수록 VOCs를 효과적으로 분리 제거할 수 있다. 이렇게 PDMS에 표면개질 된 fumed silica를 첨가함으로써 VOCs에 대한 투과도와 선택도가 증가되면서 멤브레인을 통해 VOCs가 N₂ 보다 많은 양이 투과되면서 효과적으로 VOCs를 분리 제거 할 수 있다. 멤브레인에 VOCs가 투과 할 때의 온도는 투과도에 매우 큰 영향을 미친다. 온도 변화에 따른 고분자분자의 거동을 보면 고온에서 고분자 사슬의 비결정

(amorphous)부분에 free volume이 생성된다. 이렇게 생성된 free volume으로 VOCs가 투과되면서 확산도를 증가시켜 투과도를 상승시킨다. 이러한 결과를 통해 PDMS에 표면개질된 fumed silica를 첨가하여 제조한 mixed matrix membrane을 사용하여 VOC를 효과적으로 분리, 제거 할 수 있는 멤브레인을 개발 할 수 있었다.

사 사

본 연구는 농촌진흥청 바이오그린21사업(과제번호: 20050401034750)의 지원에 의해 이루어진 것임

참 고 문 헌

- [1] de Nevers, N., (Ed.), "Air Pollution Control Engineering", Mcgraw-Hill, New York, 1995
- [2] US Environmental Protection Agency, Home page: <http://www.epa.gov>
- [3] Kohji Yoshinaga, Hiroshi Yoshida, Yukiko Yamamoto, Kazuzki Takakura and Michio Komatsu, "A Convenient determination of surface hydroxyl group on silica gel by conversion of silanol hydrogen to dimethylsilyl group with diffuse reflectance FTIR spectroscopy", Journal of Colloid and Interface Science, 153(1), 207~211 (1992)
- [4] T.C. Merkel, B.D. Freeman, R.J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin and J. Hill, "Sorption, transport, and structural evidence for enhanced free volume in Poly(4-methyl-2-pentyne)/fumed silica nanocomposite membranes", Chemistry and Materials, 15, 109~123 (2003)
- [5] M.A. Hernandez and J.A. Velasco, "Adsorption of benzene, toluene and p-xylene on microporous SiO₂", Industrial and Engineering Chemistry Research, 43, 1779~1787 (2004)