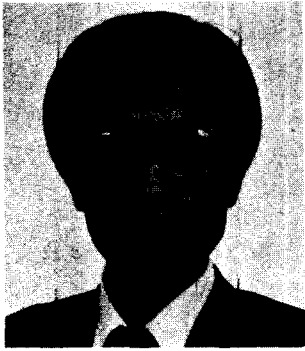


투과증발공정을 이용한 에탄올의 농축



최 광 호

(코오롱엔지니어링(주)
기술연구소·공박)

■ 목 차 ■

1. 서 론
2. 투과증발이론
3. 투과증발공정
4. 적용사례
5. 맺음말
6. 참고문헌

1. 서론

바이오매스는 석유, 석탄 등의 화석연료를 대체할 수 있는 에너지원의 하나로서 주목되고 있으며 이 중에서 특히 발효 에탄올을 농축하여 이용하는 방안이 다각도로 검토되고 있다. 그러나 발효에 의해서 얻어지는 에탄올의 농도는 수 % 전후로서 이것으로부터 기존의 농축 방식인 증류 공정을 통하여 순수한 에탄올을 얻기 위해서는 많은 에너지가 필요하기 때문에 현재 미국이나 남미 등지에서 가솔린에 에탄올을 10~15% 섞은 이른바 가소올의 형태로 바이오매스 에너지가 활용되고 있긴 하지만 아직까지는 석유소비를 일부 줄일 수 있는 효과는 있어도 대체에너지 차원에서 보면 아직까지는 불리하다.

그러나 만일 에탄올의 생산을 위해 소요되는 에너지 중 대부분을 차지하고 있는 증류공정을 대체할 수 있는 공정이 개발되어 에너지 소모를 줄일 수 있다면 에너지원으로서의 바이오매스의 경제성은 현저히 높일 수 있을 것이며 이러한 관점에서 새로운 에너지 절약형 분리방법의 하나인 분리막공정의 적용이 적극적으로 검토되기 시작하였다.

분리막공정중에서 에탄올 농축에 적용가능성이 있는 것으로서는 역삼투압법, 이온교환막법, 투과증발법 등을 들수 있는데, 이 중에서 특히 투과증발법은 이미 실용화되어 유럽, 남미 및 일본 등지에서 실제공장이 성공적으로 가동되고 있다.

본고에서는 투과증발법에 대한 원리 및 공정, 외국의 실시예 등을 통하여 기술의 특징, 경제성, 현황 및 추세 등에 대하여 살펴보고자 한다.

2. 투과증발 이론

투과증발(Pervaporation)이란 투과(Permeation)와 증발(Evaporation)의 합성어로서 액체가 고분자막에 선택적으로 용해되고 확산되어 증발하는 과정을 말한다. 고분자막을 이용하여 액체 혼합물을 분리하는 방법 중에서 투과증발법이 다른 막분리 공정과 다른 점은 혼합물이 막을 투과하는 과정에서 상변화가 일어난다는 것이다. 즉 그림 1에서와 같이 투과측에 진공을 유지함으로써 투과성분의 분압이 포화압력보다 낮기때문에 기화가 일어나게 된다.

투과증발이란 용어는 1917년 이미 Kober[1]에 의해서 처음 사용되었지만 액체혼합물에 대한 공업적 분리공정으로 처음 제안된 것은 1955년 Binning[2]에 의하여였다. 그러나 적합한 고분자막의 개발이나 공정 개발의 미흡으로 공업화하지 못하다가 수년전 서독의 GFT사에 의해 PVA(Polyvinylalcohol)막을 사용한 알코올의 탈수공정이 산업에 실질적으로 적용되기 시작함으로써 [3, 4] 새로운 막분리 공정으로 주목 받게 되었다.

또한 투과증발 공정은 비등점이 유사한 물질, 공비 혼합물, 이성질체 및 열에 민감한 혼합물 등의 분리에 응용될 수 있어 [5, 8] 적용 분야에 적합한 막 및 공정개발 여부에 따라 석유화학물의 분리, 용제의 회수, 폐수처리 등 다방면에 적용이 기대되는 공정이다.

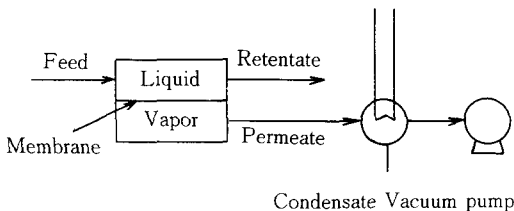


그림 1. 투과증발의 개량공정도

2.1 투과증발기구

용해확산 모델에서 비다공성 균일막을 통한 액체혼합물의 투과증발은 그림 2에서와 같이 다음의 세 단계로 나눌 수 있다. [2, 21, 22]

- 1) 막의 공급액측 표면에서의 혼합물의 선택적 용해(Solution)
- 2) 막을 통한 용해물의 확산(Diffusion)
- 3) 막의 투과측 표면에서의 투과물의 증발(Evaporation)

한편 공정상 투과측의 압력은 고진공을 유지하기 때문에 위의 세단계 중에서 마지막 단계인 증발은 다른 단계에 비해 빨리 진행되어 투과속도에는 영향을 주지 않는다고 할 수 있다. 따라서 투과는 용해와 확산에 의해 지배된다고 본다. 한편 용해과정과 확산과정은 각각 투과속도에 영향을 받게 되며 이 때 용해는 주로 고분자와 혼합물 사이의 친화력 정도에 따라 좌우되며 확산은 막의 구조 및 투과물의 분자 크기에 영향을 받게된다. 따라서 혼합물의 투과에서 선택성은 우선 각 성분의 용해정도의 차이에 따라 결정되며 다음으로 용해된 각 성분의 확산속도 차이에 따라 투과에서의 선택성은 용해의 선택성 보다 더 커지거나 반대로 감소될 수 있다.

2.2 투과유속 및 선택도

투과증발의 특성을 평가하는 두가지 요소는 투과유속, $J(\text{kg}/\text{m}^2\text{hr})$ 및 선택도, α 로서 성능이 좋은 막은 같은 조작 조건에서 큰 투과유속과 선택도를 갖는 막을 일컫는다.

2.2.1 투과유속

단일성분의 투과에서 정상상태의 확산거동이 Fick의 법칙을 따른다고 가정하며 [10, 23, 24], 투과플럭스는 다음과 같이 된다.

$$J = -D \frac{dc}{dz} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 J는 확산에 의한 투과플럭스, D는 확산계수, C는 막에서의 투과물의 농도, z는 공급액의 막 표면으로 부터의 거리를 나타낸다.

한편 막의 두께 z에 대하여 확산계수, D는 농도에 따른 막의 물성 변화 때문에 상수로 생각할 수 없다. 확산계수의 농도 의존성에 대하여 Long [7] 등은 투과물-고분자 사이의 특정 상호작용을 나타내는 계수, A를 도입하여 다음과 같이 농도의 지수적 관계로 나타내었다.

$$D(C) = D_0 \exp(AC) \dots\dots\dots (2)$$

여기서 D₀는 C→0에서의 확산계수로서 상수로 본다. 한편 식 (2)를 식 (1)에 대입하면 J는 다음과 같이 된다.

$$J = -D_0 \exp(AC) \frac{dC}{dz} \dots\dots\dots (3)$$

또한 식 (3)을 적분하고, 경계조건 C=C₁, at z=0 및 C=C₂, at z=L을 대입하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J = \frac{D_0}{AL} [\exp(AC_1) - \exp(AC_2)] \dots\dots\dots (4)$$

한편 이 때 막의 양측 표면에서 열역학적 평형상태를 가정 하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_1 = C^*(P_0), C_2 = C^*(P_2) \dots\dots\dots (5)$$

여기서 C*는 평형농도, P₀는 포화증기압, P₂는 투과측의 압력을 나타낸다. 또한 C*(P)가 Henry의 법칙을 따른다고 가정하고 공급액측 표면에서의 농도 C₁은 용해평형농도 C*와 같다고 하면 식(4)는 다음과 같이 된다.

$$J = \frac{D_0}{AL} [\exp(AC^*) - \exp(AC^* \frac{P_2}{P_0})] \dots\dots\dots (6)$$

한편 투과측 압력 P₂를 0에 근접시켰을 때

투과플럭스는 다음과 같이 된다.

$$J = \frac{D_0}{AL} [\exp(AC^*) - 1] \dots\dots\dots (7)$$

이 경우 모든 계수들은 실험적으로 측정할 수 있으며 이 관계식을 이용하여 단일성분에 대한 투과증발이 Fick의 확산법칙으로 설명될 수 있음을 보여준다. 또한 혼합물에 대하여도 각 성분이 막 및 다른 성분에 영향을 주지 않는다는 가정 즉 이상성을 갖는 경우에는 각 성분의 투과유속을 산출하여 비교함으로써 분리특성에 대한 설명이 가능해진다.

그러나 실제로는 대부분의 막들이 분리대상 물질들 사이의 상호작용 및 분리대상물질에 의한 막의 팽윤등으로 인하여 이상성으로부터 벗어나게 되며 또한 막의 불완전성(pore 등)으로 인한 대류흐름 등이 있게 되어 실제현상을 설명하기 위해서는 이러한 것들을 보정해 줄 필요가 있다.

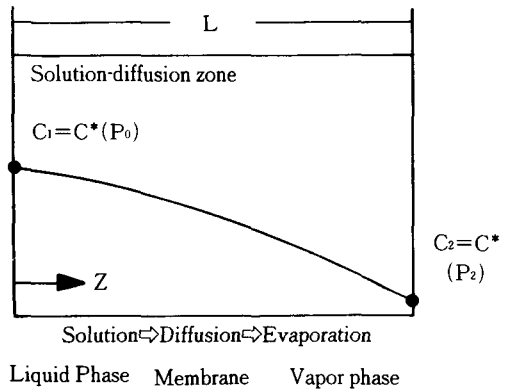


그림 2. 용해확산 모델

2.2.2 선택도

투과증발에 있어 분리특성을 나타내는 계수로서 선택도는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha = (y_1/y_2)/(x_1/x_2) \dots\dots\dots (8)$$

여기에서 x₁ 및 x₂는 공급액 중의 각 성분의

몰분율을 나타내면 y_1 및 y_2 는 투과물 중의 각 성분의 몰분율을 나타낸다.

3. 투과증발공정

3.1 투과증발막의 특성 및 구조

그림 3은 서독의 G사의 PVA (polyvinylalcohol) 복합막의 분리특성곡선을 나타낸 것으로 PVA복합막이 고농도 영역에서 극히 높은 분리능을 갖고 있음을 보여준다.

이는 다시말해서 이막을 이용하면 고순도의 에탄올 정제(탈수)가 상업적으로 가능해 진다는 것을 시사해준다.

PVA복합막은 그림 4에서 보는바와 같이 각각 다른 고분자로 다른구조를 갖는 세층으로 구성되어 있다. 이막의 맨 윗층에 해당하는 응동층(active layer)은 PVA로서 약 0.5μ 의 두께이며 이층에서 실제적인 분리와 투과유속이 결정되게 된다. 이 층은 아래의 약 100μ 두께의 PAN(polyacrylonitrile)층에 의해 지지되어 있고 이 층은 그림에서 보는 바와같이 개방된 기공구조를 갖고있다. 막의 맨 아래층은 약 200μ 두께의 polyester부착포로 되어 막을 투과한 투과물이 쉽게 빠져나가면서도 기계적강도를 유지할수록 되어있다. 투과증발에 있어 막을 통한 물질이동의 구동력은 투과측에 진공을 유지함으로써 유지되는 데 실제로 이구동력은 공급액측과 투과측의 분압(활동도)의 차에 의한 것으로 규정되어진다.

공급액의 물의 부분증기압은 농도와 온도에 따라 결정된다. 공급액측의 압력은 투과증발시스템 내에서의 비등하는 것을 피하기위해 비등점보다 약간 높은 것에 해당하는 압력을 유지한다.

또한 투과측의 진공은 막의 투과측에 응축에 의한 투과의 방해로 피하기 위해 이슬점이하에 해당하는 진공을 충분히 유지해주어야 한다.

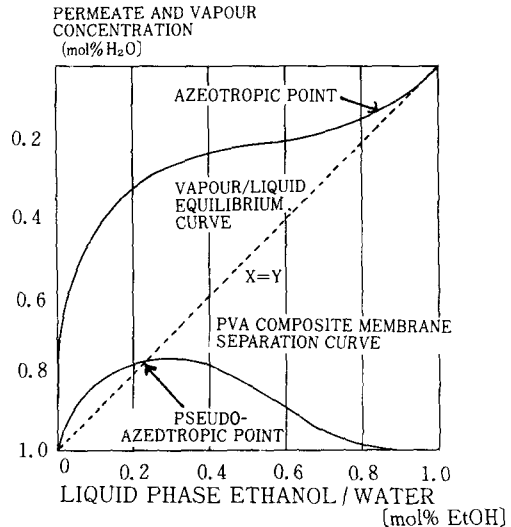


그림 3. Pervaporation curve of PVA membranes and vapour liquid equilibrium for ethanol/water mixtures.



그림 4. 전자현미경으로 본 PVA막의 단면

3.2 투과증발장치

투과증발장치에서 공급액의 온도를 증가시킬 경우 선택도는 거의 영향이 없는 상태에서 큰 투과유속을 얻을 수 있다. (통상 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 상승시키면 2배의 투과유속을 얻는다)

따라서, 공급액은 통상 Preheater를 통하여 가온된 후 투과증발장치로 유입된다.

투과증발장치는 스테인레스틸로 된 plate type의 MODULE에 여러 장의 분리막이 장착된 형태로 되어있으며 이것을 필요에 따라 병렬 또는 직렬로 연결하여 사용하게 된다.

공급액의 흐름 방향은 이 물질이 모듈을 오염시키는 것을 최소화하기위해 cross flow 방식을 채택하고 있다.

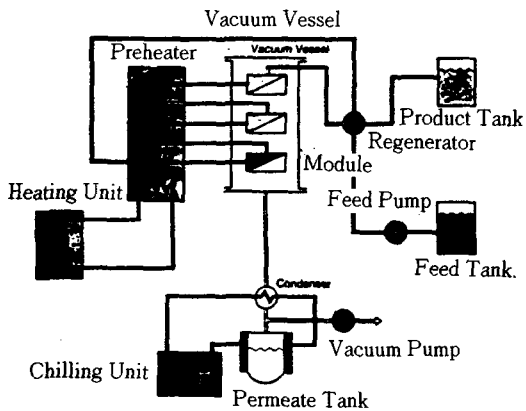


그림 5 투과증발장치 흐름도

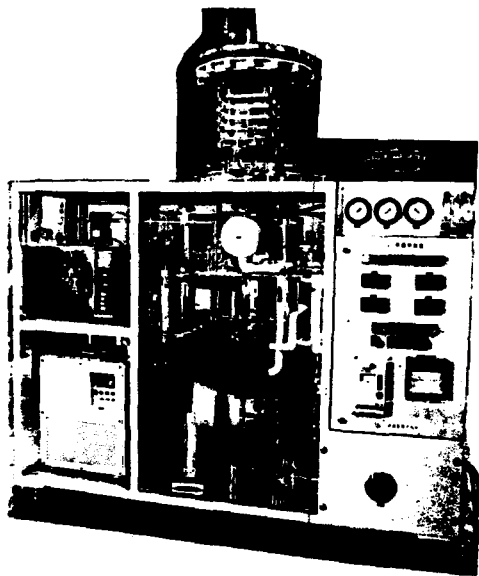


그림 6 일본 M사의 투과증발시험장치 (처리능력 에탄올 10 l/hr, 94에서 99wt%까지 농축)

한편 투과측은 진공펌프를 사용하여 감압한다. (진공펌프 대신에 불활성 가스를 이용하는 방법도 검토되긴하였지만 특수한 경우를 제외하고 실용화되지 못하였다.

기상투과물은 응축기로 보내어지며 여기에서 액상으로 바뀐 후 저장탱크로 보내어진다.

그림 5는 일본 M사의 투과증발장치의 흐름도이며 그림 6은 소형투과증발장치이다.

3.3 다른 단위조작과의 조합

현재 산업적으로 이용되고 있는 투과증발공정은 유기용매의 탈수가 대부분이며 특히 증류와 조합된 형태로서 일정농도범위의 농축에 한정되어 적용되고 있다.

그림 7은 증류와 투과증발의 조합된 공정을 나타낸 것이고 그림 8은 에탄올로부터 무수에 탄을 정제까지 증류와 투과증발 및 RO법을 조합한 공정을 나타낸 것이다.

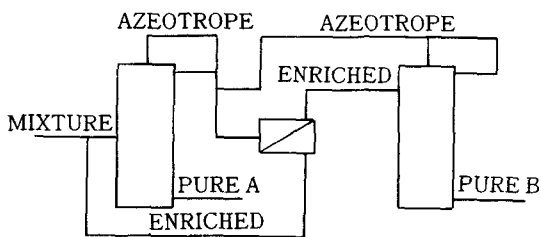


그림 7 Process Schema for Combination of Distillation and Pervaporation³⁾

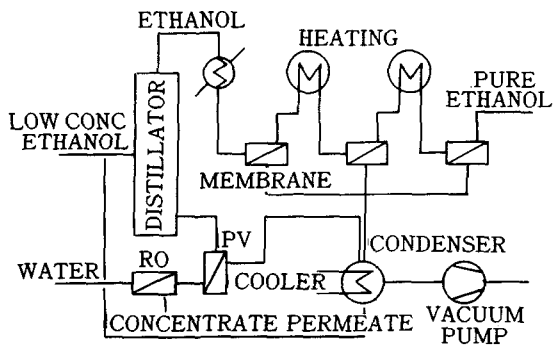


그림 8 증류와 분리막공정의 조합

4. 적용사례

알코올의 탈수공정을 위하여 최초로 상업화된 투과증발장치는 서독의 Holzstoff-und Papierfabriker E. Holtemann & Cie. AG사로서 여기에서는 펄프공정에서 나온 폐액을 발효시켜 에탄올을 생산하기 위한 것이었다.

이 공장의 용량을 6000 l/day로서 그림 9에서 보는 바와같이 기존의 azeotropic entrainer distillation unit와 병렬로 운전되고 있다.

이 두 탈수 plant는 모두 rectification column으로부터 나온 95~96 vol%(약 93~94wt%)의 알코올을 99.9 vol.%까지 농축시키기 위한 것이다.

azeotropic entrainer distillation과 비교한 결과 투과증발이 갖는 장점은 운전이 간단하고 skidmounted type으로 shop에서 제작이 가능하여 설치기간 및 설치비가 작게 들며 distillation의 경우와 같은 높은 building이 필요없고 소요면적 또한 적게 든다는 것이었다. 또한 생산품의 질 면에서도 미량의 entrainer가 함유될 염려가 없다는 것이 장점으로 꼽을 수 있다.

경제성을 비교하면 초기 투자비면에서는 투과증발의 경우 다소 비싼편이나 운전비면에서는 표 1에서 보는 바와 같이 투과 증발공정이 대단히 유리한데 이유는 기본적으로 투과증발공정이 에너지를 적게 소모한다는 것이다. 즉 투과증발에서 소요되는 에너지는 단지 투과되는 물의 증발열만 공급하면 되기 때문에 entrainer distillation에 비해 약 1/10의 에너지만 필요하다. 투과증발공정에서 운전비로서 추가되어야 할 항목으로서는 분리막의 교체비가 있다. 이 비용은 분리막의 수명을 3년으로 볼때 전체 운전비의 약 1/2에 해당한다. 그럼에도 불구하고 전체 운전비는 entrainer distillation 운전비의 약 1/3 정도이다.

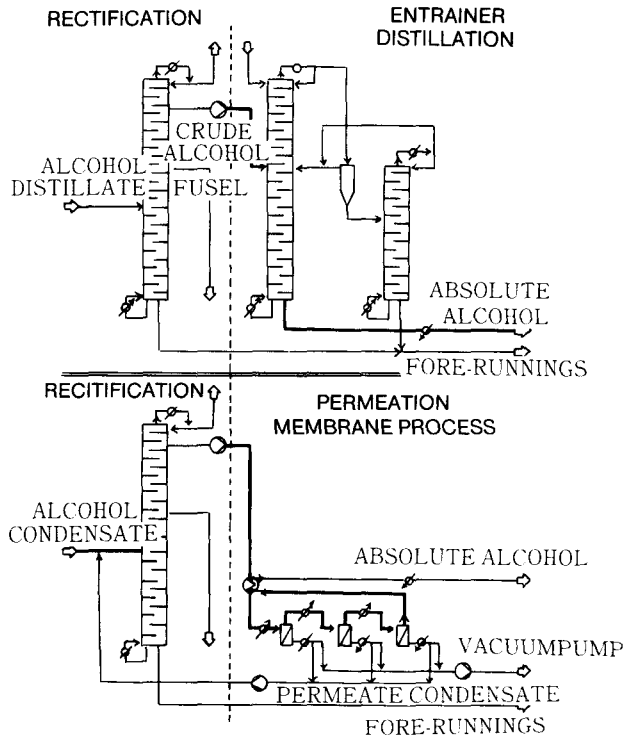


그림 9 Ethanol dehydration by azeotropic entrainer distillation and by pervaporation.

표 3 Utility consumption and cost for dehydration of ethanol of 94 wt.% to 99.8wt.% by entrainer distillation and pervaporation

UTILITIES		ENTRAINER DISTILLATION (PER + EtOH 100% WT)		PERVAPORATION ¹⁾ (PER + EtOH 100% WT)	
LP STEAM 50 DM/d	1 DM	1.0-1.5	50-75	0.125	6.25
COOLING WATER 0.10 DM/m ²	m ² DM	75	7.50	20	2.00
ELECTRPOWER 0.15 DM/kWh	kWh DM	15	2.25	-	5.70
ENTRAINER 1.50DM/ # CYCLDHEXANE	1 DM	16-3.0	2.40-4.00	-	-
MEMBRANE REPLACE- MENT LIFETIME 4-2 YEARS	DM	-	-	-	8-16
TOTAL UTILITY COST	DM/1 (DM/1)		62-89 (0.05-0.07)		22-30 (0.02-0.03)

5. 맺음말

지금까지 투과증발 공정이 적용되어진 예는 극히 한정된 농도범위에서 용체를 농축하기 위한 경우가 대부분이었다. 그러나 투과증발법, 증류법 등 종래의 단위조작 기술과 조합하여 사용되어진다면 화학공학에서 새로운 단위조작 기술로서 충분히 특성을 발휘할 수 있을 것으로 생각된다.

또한 현재 적용되고 있는 탈수용분리막의 개선과 더불어 탈 유기용매용 분리막이 실용화된다면 낮은 에탄올 농도영역에서는 탈 유기용매용 분리막을 이용하여 분리하는 것이 가능해지고 이것을 탈수용 분리막공정과 조합하면 발효조로부터의 저농도 에탄올로부터 순수에탄올 농축까지 분리막공정만으로 가능해진다는 말이 된다.

이상 기술한 것으로 부터 농축분리공정으로 서의 투과증발공정이 우수한 분리특성 및 투과 유속을 갖는 새로운 분리막의 개발과 함께 고도의 분리막 기술로서 정착되기를 기대해본다.

6. 참고문헌

1. Kober, P. A. : *J. Am. Chem. Society*, 39, 944 (1917)
2. Binning, R. C., Lee, R. J., Henning, J. F. and Martine, E. C. : *Ind. Eng. Chem.*, 53, 45 (1961 !)
3. Frennesson, I., Tragardh, G. and Hahn-Hagerdal, B. : *Chem. Eng. Commun.*, 45, 277(1986)
4. Rautenbach, R., Herion, C., Framke, M., Asfour, A. A., Bemquerer-Costa, A. and BO, E. : *J. of Memb Science*, 36, 445(1988)
5. Long, R. B. : *IEC Fundamentals*, 4, 445 (1965)
6. Li, N. N. and Long, R. B. : *AICHE. J.*, 15, 73(1969)
7. Li, N. N., Long R. B. and Henley, E. J. : *Ind. and Eng. Chemistry*, 57, NO. 3(1965)
8. Aptel, P., Cuny, J., Jozefowicz, J., Morel G. and Neel, J. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 1601(1972)
9. *ibid*, 18, 351(1974)
10. *ibid*, 18, 365(1974)
11. Greenlaw, f. W., Prince, W. D. Shelden, R. A. and Thomson, E. V. : *J. of Memb. Science*, 2, 141-151(1977)
12. Greenlaw, F. W., Shelden, R. A. and Thomson, E. V. : *J of Memb. Science*, 2, 333 (1977)
13. Greenlaw, F. W., Thomson, E. V. : *J. of Memb. Science*, 4, 115(1978)
14. Mulder, M. H. V., Krutz, F. and Smolders, C. A. : *J. of Memb. Science*, 11, 349 (1982)
15. Niemoller, A., Scholz, H., Gotz, B. and Ellingnorst, G. : *J. of Memb. Science*, 36, 358 (1988)
16. Sander, U. and Soukup, P. : *J. of Memb. Science*, 35, 463(1988)
17. Sgerrazza, R. A., Excobosa, R. and Gooding, C. H. : *J. of Memb. Science*, 35, 125 (1988)
18. Reineke, C. E., Jagodzinski, J. A. and Denslow, K. R. : *J. of Memb. Science*, 32, 207 (1987)
19. Goldblatt, M. E. and Gooding, C. H. : *AICHE Symposium Series*, 82, 248(1986)
20. Hoover, K. C. and Hwang, S. T. : *J. of Memb. Science*, 10, 253(1982)
21. Bell, C. M., Gerner, F. J. and Strathmann, H. : *J. of Memb. Science*, 36, 315(1988)

-
23. Cabasso, I., Grodzinski, J. J. and Vofsi, D. (1975)
: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22, 313 (1983)
24. Bungay, P. M.: "Synthetic Membranes : Science, Engineering and Application", D. Reidel Publishing Co.(1986)
25. Hwang, S. T.: "Membranes in Separations", John wiley & Sons, Inc. (1975)
26. Sherwood, T. K., Brian, P. L. T. and Fisher, R. E.: *I&EC Fundamentals*, 6, No. 1, 2-12(1976)
27. Crank, J.: "Doffusion in Polymers", Academic Press(1968)
28. Aptel, P., Challard, N., Cung, J. and Neel, J.: *J. of Memn, Science*, 1. 271-287(1976)