

PVDF/PDMS 복합막의 제조와 투과증발을 이용한 n-부탄올/물 혼합물의 분리

지 기 용·전 은 주·김 노 원*·이 용 택[†]

경희대학교 공과대학 화학공학과, *동의대학교 환경공학과
(2009년 6월 17일 접수, 2009년 8월 5일 수정, 2009년 9월 10일 채택)

Preparation of PVDF/PDMS Composite Membrane and Separation of n-butanol/water Mixtures by Pervaporation

Ki-Yong Jee, Eun-Joo Jeon, No-Won Kim*, and Yong Taek Lee[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Kyung Hee University, Gyeonggi-do 449-701, Korea

*Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University, Gaya-dong 995, Busanjin-gu, Busan 614-714, Korea

(Received June 17, 2009, Revised August 5, 2009, Accepted September 10, 2009)

요 약: 본 연구는 PVDF/PDMS 복합막을 제조하여 부탄올 농축을 위한 투과증발특성에 대해 알아보았다. 또한 복합막의 제조 방법에 따른 투과특성을 알아보기 위해 지지층의 PVDF 농도변화와 활성층의 경화조건에 따라 투과증발 최적막을 선정하였다. 이 막을 사용하여 공급액의 농도, 온도 및 순환 유속을 변화시켜 부탄올의 투과특성에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 그 결과 공급액의 농도, 온도, 순환 유속이 증가할 경우 부탄올의 플럭스와 투과 농도가 증가함을 확인하였으며 상용막인 GKSS사의 PVDF/POMS 복합막과 비교한 결과 부탄올 투과 플럭스, 투과 농도, 선택도 등 모두 높은 값을 나타내었다.

Abstract: This study focuses on preparation of PVDF/PDMS composite membranes to effectively separate butanol from water-butanol mixture using pervaporation. We prepared various composite membranes by changing PVDF concentration of support layer and PDMS cross-linking condition of active layer. Pervaporation performance was tested by measuring butanol flux and separation factor with various cases of butanol concentration, temperature, and flow rate of feed. As results, performance of our novel PVDF/PDMS membranes surpasses that of PVDF/POMS membrane, manufactured by GKSS (Germany), in term of butanol flux, permeate concentration, and separation factor.

Keywords: butanol concentration, pervaporation, PVDF/PDMS composite membrane, separation factor

1. 서 론

세계는 화석 연료의 과다한 사용으로 인한 자원고갈과 환경오염이라는 커다란 두 가지의 문제에 직면하고 있다. 최근 고유가가 지속되고 있고, 온실가스 배출 증가 및 지구 온난화 등의 심각한 환경문제로 인하여 대체 가능한 신·재생에너지의 개발에 관심이 모아지고 있다. 특히, 신·재생에너지 중 바이오 에너지는 유가 등락 등에 영향을 받지 않고 공급될 수 있으며, 친환경

적인 에너지라는 이유로 각광을 받고 있다[1,2].

바이오 에너지 가운데 바이오부탄올은 바이오에탄올과 같이 사탕수수나 전분 등에서 추출한 당을 혐기 미생물인 Clostridium의 발효로 생산하고 있다. 연료적인 측면에서 에탄올의 1.4배에 해당하는 에너지함량을 가지고 있으며 6배 정도 낮은 휘발성을 가진다. 또한 에탄올에 비해 물과 낮은 용해성으로 수분함량이 적고 표면 부식성이 적어 별도의 수분 혼입 방지 시설 및 차량 개조가 불필요한 장점이 있다[3]. 그러나 독성이 강하여 균주들이 일정농도 이상에서 활성이 떨어지며 당의 원료에서 에탄올(10~15%)에 비해 부탄올(1~2%)의 농

[†]주저자(e-mail : yongtlee@khu.ac.kr)

축량이 적어 생산성이 낮은 단점이 있다[4]. 따라서 바이오부탄올을 연료로 사용하기 위하여 발효공정 이외에도 가수분해를 포함한 전처리 공정과 분리, 정제공정이 동시에 연구되어야 한다. 이러한 분리공정 중 투과증발법은 분리대상 물질의 각 성분에 대해 비다공성 선택 투과막을 이용하고 투과측에 감압에 의한 증기상으로 전환과 응축을 통하여, 액상의 혼합물 중 한 성분을 분리하는 공정이다[5]. 이 공정은 공비점을 형성하는 혼합액의 분리와 유기 수용액으로부터 탈수 및 유기물 제거공정, 유기-유기 혼합액의 분리공정 형태로 이용 혼합액의 분리에 적합하며 에너지 효율적인 측면에서 많은 연구가 이루어지고 있다[6-10]. 투과증발공정의 투과 성능을 결정하는 운전조건은 공급액의 농도 및 온도, 투과 압력, 지지체의 종류 및 다공도 등이 있으며 막의 안전성을 평가하기 위해 운전시간에 따른 성능평가도 중요한 연구과제이다[11,12]. 한편, 투과증발 공정에서는 기계적 강도를 위해 한외여과(ultrafiltration)막이나 정밀여과(microfiltration)막 정도의 기공크기를 갖는 비대칭의 지지막 위에 치밀한 구조의 활성층이 얇게 코팅되어 있는 고분자 복합막을 사용한다[13].

이러한 분리막 소재 가운데 polyvinylidene fluoride (PVDF)는 비대칭구조의 소수성 재료로서 화학적, 열적으로 우수하고 기계적 강도가 강하여 지지체로 많이 쓰인다[14]. 또한 활성층 코팅막으로 많이 사용되는 polydimethylsiloxane (PDMS)은 사슬의 유연성, 회전 유동성 및 큰 자유 체적에 기인한 낮은 유리전이온도($T_g = -123^\circ\text{C}$)를 가지고 있어 높은 기체투과특성을 가지고 있다[15].

따라서 본 연구에서는 화학적, 열적으로 우수한 비대칭구조의 polyvinylidene fluoride (PVDF)를 상전이 공정을 통해 지지막으로 제조하고 활성층으로 PDMS를 표면에 코팅하여 PVDF/PDMS 복합막을 가지고 n-부탄올/물 혼합액의 부탄올 투과특성을 알아보았다[16]. 또한 제조막의 성능을 비교하기 위하여 PDMS보다 분자량과 실록산의 체인 길이가 길어 분자 내 사슬의 유동성이 크게 줄어든 POMS (polyoctylmethylsiloxane) 고분자를 활성층으로 하는 상용화된 PVDF/POMS 막을 구입하여 공급액의 농도, 온도 및 순환 유속을 변화시켜 부탄올의 투과특성에 미치는 영향에 대해 알아보았다.

Table 1. Casting Composition

Items	Conditions
Polymer	PVDF
Solvent	NMP
Polymer concentration	16 20 wt%
Nonsolvent	Deionized water
Casting thickness	200 μm
Solvent evaporation time	1 min
Coagulation bath temperature	Room temperature
Solvent evaporation temperature	Room temperature

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

본 연구에서 지지막 제조를 위해 사용한 고분자는 polyvinylidene fluoride (PVDF, Solef® 1015/1001, Solvay)를 사용하였다. 용매는 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99.5%)을 사용하였으며 비용매로 Deionized Water (DI water)를 사용하였다. 활성층 코팅을 위해 PDMS (Dow Corning® Sylgard® 184 Silicone Elastomer, Dow Chemical)를 사용하였다. 그 밖에 사용된 시약으로 n-hexane (Deajung, 95%), n-butanol (Deajung, 99.5%), methanol (Deajung, 99%)을 전처리 없이 사용하였다. 한편, 제조한 막의 투과증발 특성을 알아보기 위하여 독일 GKSS사의 PVDF/POMS 상용막을 구입하여 비교 실험하였다.

2.2. 지지막 제조 및 전처리

지지막으로 제조된 PVDF에 불순물을 완전히 제거하기 위해 80°C 에서 24시간 건조한 후, PVDF와 NMP를 일정한 비율로 혼합하여 용액을 제조하였다. 완전한 혼합을 위해 질소 분위기에서 40°C 에서 24시간 이상 교반하였다. 제조한 용액을 polyester 부직포(AWA PAPER MFG.CO.LTD)에 $200\ \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 casting knife로 도포한 후, 용매 증발 과정을 거치고, 증류수 응고조에 응고시켰다. 남아있는 용매를 완전히 제거하기 위해서 24시간 이상 침지시켜 PVDF 지지막을 제조하였으며 제막에 관한 조건을 Table 1에 나타내었다.

2.3. 활성층 코팅

활성층으로 사용된 PDMS는 폴리실록산계 고분자와 경화제로 이루어진 이액형을 사용하였다. 활성층 코팅 용액은 고분자와 경화제 10:1의 무게 비율로 n-헥산에

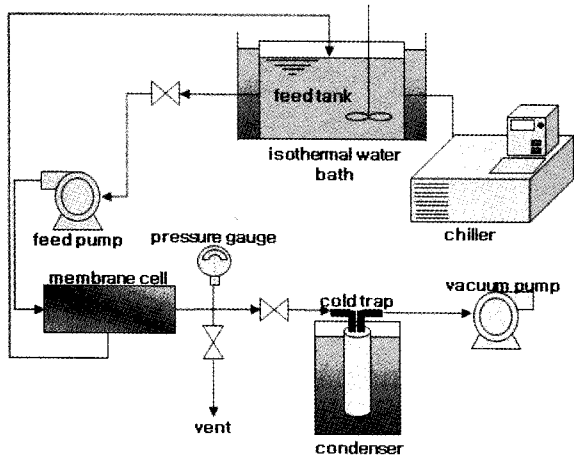


Fig. 1. Schematic diagram of pervaporation equipment.

희석하여 30 wt% 용액을 만들어 사용하였다. 전처리한 지지막을 유리판에 부착하여 일정하게 유리판을 기울이고 PDMS 용액을 흘려주어 코팅하였다. PDMS를 코팅한 막을 상온에서 15분 건조 후, 진공건조오븐에서 80°C에서 24시간 건조시켰다. 건조한 막의 미반응물을 완전히 제거하기 위해 증류수에서 24시간 이상 침지시켜 PVDF/PDMS 복합막을 제조하였다.

2.4. 투과증발 공정 조건

모든 투과증발 공정은 막의 안정화를 위해 2시간 동안 운전한 후에 투과증발을 시행하였다. 투과증발 공정 조건은 부탄올 공급액의 온도, 유속 및 농도 등 3가지 변화를 주어 실험하였다. 공급액의 온도는 20, 30, 40 °C, 유속은 0.2, 0.4, 0.6 L/min, 농도는 1, 2, 3 wt%로 변화시키면서 투과 플럭스(flux)와 분리계수(separation factor)를 결정하였다. 실험에 사용된 투과증발장치들 Fig. 1에 나타내었다.

2.5. 투과성분 분석

투과증발 실험이 끝난 후, cold trap에서 잔류 부탄올의 회수를 위해 15분간 방치한 후, 회수된 전체 투과 플럭스(flux)를 측정하였다. 또한 부탄올의 분리계수를 알아보기 위해서 GC (ACME 6000, Young Lin Instrument Co. Ltd.)를 사용하여 부탄올 투과 플럭스와 분리계수를 측정하였다. 투과 플럭스(J)와 분리계수(α)를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J = \frac{Q}{A \cdot T} \tag{1}$$

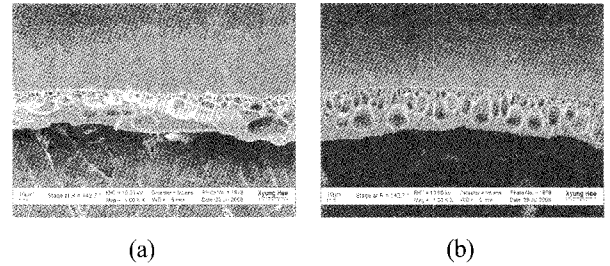


Fig. 2. FE-SEM photographs of the cross-section of membrane prepared by different PVDF concentration : (a) 16 wt%, (b) 20 wt%.

$$\alpha = \frac{Y_{BuOH} / Y_{Water}}{X_{BuOH} / X_{Water}} \tag{2}$$

여기서 Q는 실험 후 투과한 무게(g), A는 막의 면적 (m²), t는 시간(h), x와 y는 부탄올의 공급측과 투과측 성분의 무게 분율을 의미한다[17].

3. 결과 및 고찰

3.1. 지지막 농도에 따른 투과증발 특성

지지막으로 사용된 PVDF는 16, 20 wt%의 농도로 상전환법을 이용하여 비대칭 고투과막을 제조하였다. PVDF 막을 전계 방출형 주사전자현미경(FE-SEM, Carl Zeiss Model LEOSUPRA 55)을 통해 단면을 분석한 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 두 종류의 막 모두가 거대 기공(macrovoid)을 포함하는 sponge-like한 구조를 가진 것을 확인하였다. Fig. 3에 PVDF 농도변화에 따른 분리막의 순수투과도를 나타내었다. 그 결과 16 wt%가 20 wt%보다 더 높은 순수투과도를 나타내는데 이는 Fig. 2의 결과에서 20 wt% PVDF막의 지지층에서 표면공극률과 기공의 직경이 감소하여 좀 더 치밀한 구조를 형성한 것이라고 판단하였다.

Fig. 4(a)에 PVDF 농도 변화에 따른 PVDF/PDMS 복합막의 물 플럭스 및 부탄올 플럭스와 Fig. 4(b)에 투과 부탄올 농도 및 선택도를 나타내었다. PDMS 코팅은 80°C에서 24시간 경화시켰으며 투과증발 실험 조건은 공급액 온도 30°C, 농도 3 wt%, 유속 0.6 L/min로 일정하게 진행하였다. 그 결과 PVDF 농도가 증가함에 따라 a) 물 플럭스, 부탄올 플럭스 b) 투과 부탄올 농도, 선택도 모두 감소하는 경향을 나타내었다. 투과증발에서 지지층저항은 표면공극률과 기공의 직경에 따라 영향을 받으며 지지층에서의 물질전달계수 식은 다음과

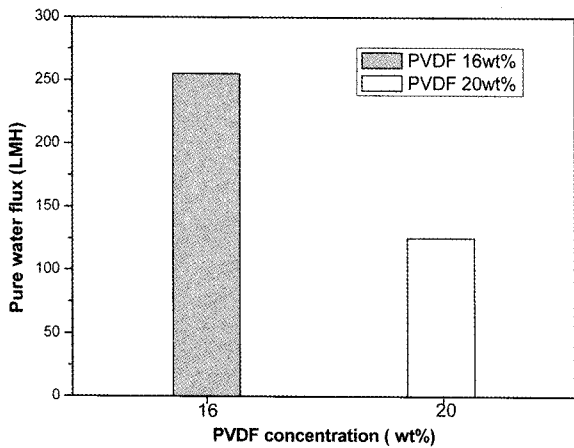


Fig. 3. Pure water flux of PVDF membrane.

같이 나타낼 수 있다.

$$k_{SL,i} = \frac{1}{3} \frac{\epsilon_S d_{pore}}{RT \tau l_{Kn}} 10^{-2} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (3)$$

여기서 ϵ_S 는 지지층의 표면 공극률, R 은 기체상수 [J/mol K], T 는 절대온도, τ 는 지지층의 tortuosity, l_{Kn} 은 Knudsen 영역의 길이, M_i 은 분자량이다. Fig. 3의 순수투과도 결과를 보면 고분자의 농도가 증가함에 따라 순수투과도가 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 지지층의 표면공극률과 기공의 직경이 감소하는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. 식 (3)에 의해서 지지층에서의 표면공극률과 기공의 직경이 감소하면서 복합막의 지지층저항의 물질전달계수 값이 작아지게 된다. 따라서 투과증발 실험 결과인 투과 플럭스와 투과 부탄올 농도, 선택도가 모두 감소하는 것이라고 판단된다 [18].

3.2. 활성층 경화 조건에 따른 투과증발 특성

Fig. 4에서 높은 순수투과를 나타낸 지지체인 PVDF 16 wt%를 선택하여 활성층 PDMS의 코팅을 시도하였다. PDMS의 경화 조건에 따라 활성층의 부탄올 분리 특성을 알아보기 위해 지지막 위에 PDMS의 경화시간을 2, 6, 24시간의 변화를 주고 경화온도는 80°C로 실험하였다. 경화조건에 따른 투과증발 공정 조건은 공급액 온도 30°C, 농도 3 wt%, 유속 0.6 L/min로 실험을 진행하였다. Fig. 5에 PDMS 경화 시간에 따른 투과증발 결과를 나타내었다. 그 결과 경화 시간이 증가할수록 전체 플럭스, 부탄올 플럭스, 투과 부탄올 농도 등

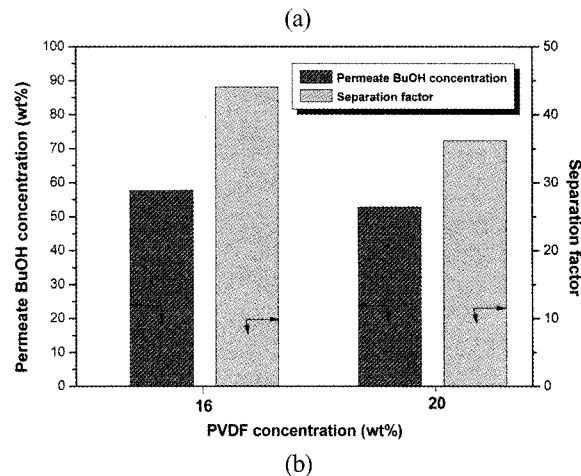
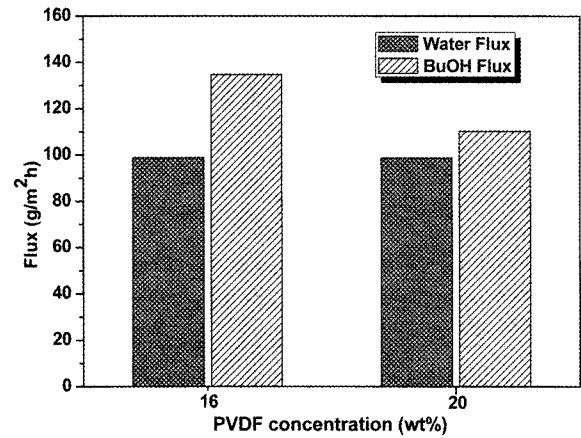


Fig. 4. Pervaporation performance of PVDF/PDMS for the separation of n-butanol at different PVDF concentration; (a) water and BuOH flux, (b) permeate BuOH concentration and separation factor.

전부 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 고분자의 경화 시간이 길어질수록 치밀막 내부 구조의 경화가 진행되고 폴리실록산계 고분자와 가교제가 점점 더 결합하여 PDMS 구조의 사슬의 유동성이 줄어들었다고 판단된다 [19]. 또한 선택도의 증가는 PDMS 구조가 잘 정렬됨에 따라 일어난 결과로 보여지며 표면에 흡착되는 부탄올의 상태적인 양도 증가시킬 뿐만 아니라 플럭스와 선택도 모두 증가하는 결과를 나타내었다.

Fig. 6에 경화 온도에 따른 투과증발 결과를 나타내었다. 경화 온도는 80, 100, 150°C로 변화를 주고 경화시간은 6시간으로 일정하게 실험을 진행하였다. 그 결과 전체 투과 플럭스는 증가하는 반면 부탄올 플럭스와 선택도는 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 경화가 일어나는 열적 화학반응은 고분자의 밀도 변화를 이끌고, 확산을 위한 고분자 기반의 자유 부피가 작아

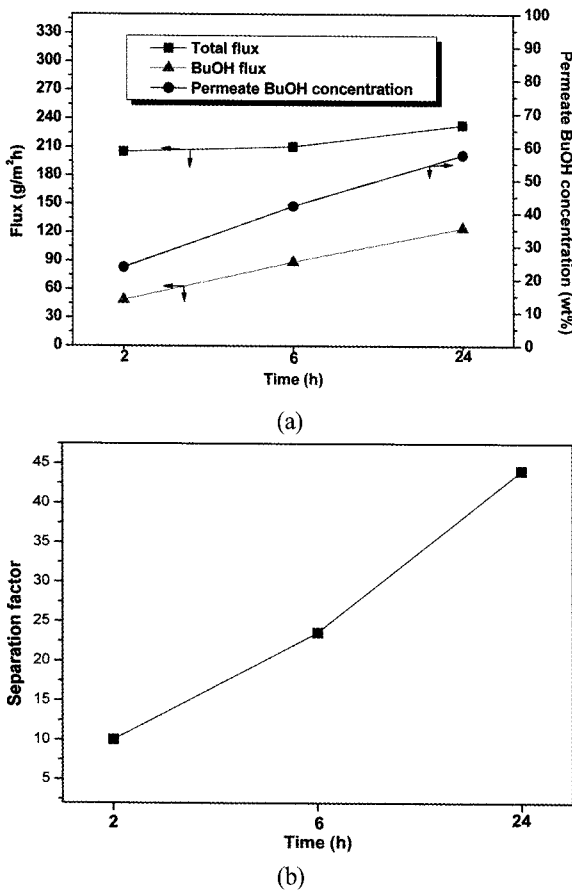


Fig. 5. Effect of Crosslinking time on pervaporation performance of PVDF/PDMS for the separation of n-butanol; (a) Total and BuOH flux and permeate BuOH concentration, (b) separation factor.

지게 되는 현상이 나타나게 된다[20]. 본 연구의 실험결과에서도 실험에 사용한 고분자 막의 경화 온도가 80°C 보다 증가하게 되면서 고분자의 밀도변화와 함께 자유 부피의 감소로 인하여 막이 부탄올을 선택적으로 분리해 내는데 어려움이 있다고 판단된다.

3.3. 공정조건에 따른 투과증발특성

3.3.1. 공급액 농도에 따른 투과증발 특성

Fig. 7에 공급액의 농도에 따른 투과특성을 알아보기 위해 부탄올의 농도를 1, 2, 3 wt%로 변화를 주고 공급액 온도 30°C 유속 0.6 L/min으로 실험한 결과를 나타내었다. 그 결과 농도가 증가할수록 투과 플럭스, 투과 부탄올 농도는 거의 일정하게 증가하는 반면 선택도는 감소하는 경향을 나타내었다. 플럭스가 증가하는 이유는 막-투과 상호작용으로 공급액의 부탄올 농도가 증가할수록 막 활성층의 사슬에 자유 부피가 증가한다고 설

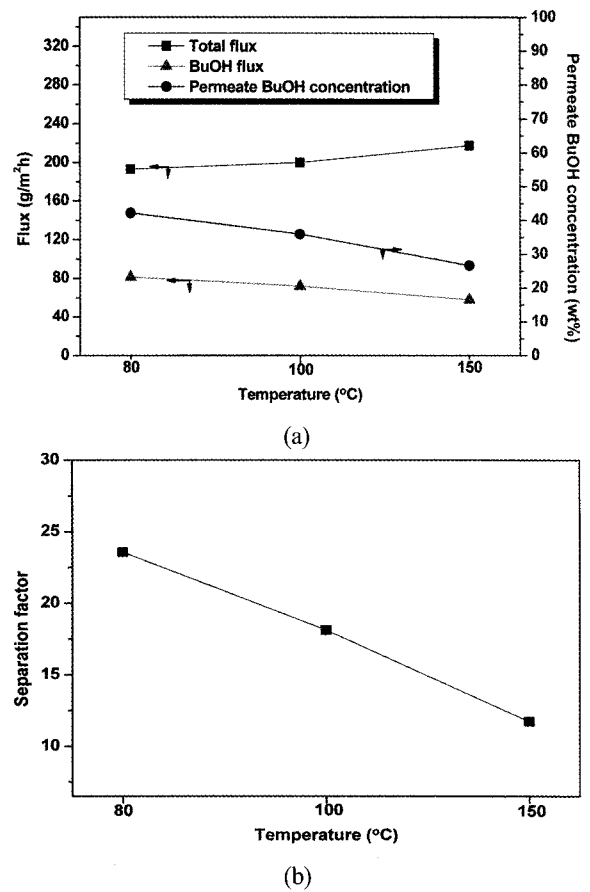
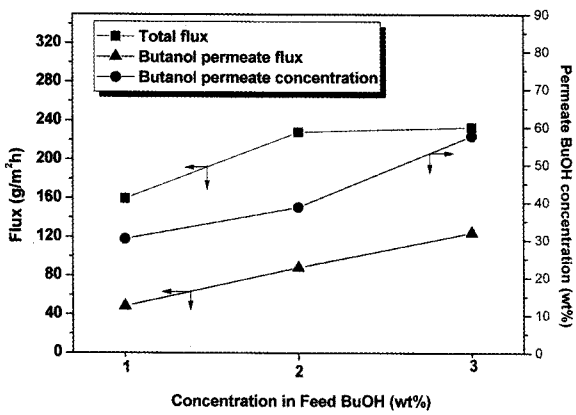
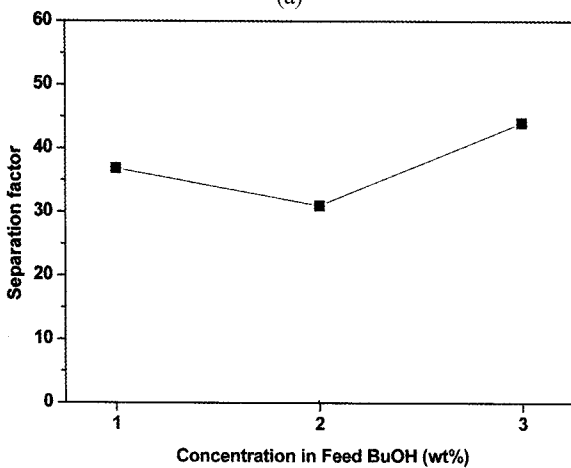


Fig. 6. Effect of Crosslinking temperature on pervaporation performance of PVDF/PDMS for the separation of n-butanol; (a) Total and BuOH flux and permeate BuOH concentration, (b) separation factor.

명할 수 있다. 또한 막의 활성층에 공급액의 부탄올 농도가 증가하면 막 표면에 흡착되는 부탄올의 양이 증가하여 막을 통해 부탄올 분자의 확산이 향상되게 된다 [3,21]. 그러나 탈수용 부탄올 분리에 관한 연구에서 공급액의 물의 농도가 증가할수록 투과도는 증가하나 부탄올의 선택도는 감소하는 경향을 나타내었다[11]. 이는 물의 투과가 증가함으로써 물 분자에 대한 고분자막의 팽윤이 일어나면서 전체 투과 플럭스는 증가하고 선택도는 감소하는 현상을 보인다. 한편, PVDF/PDMS 막의 경우 부탄올 선택도가 물보다 높은 고분자이므로 부탄올의 농도가 증가할수록 막 표면에 흡착되는 부탄올의 양이 증가한다. 따라서 고분자 막의 물에 대한 팽윤 현상이 줄어들게 되어 부탄올의 농도가 증가하여도 부탄올의 투과 농도와 플럭스 모두 증가하는 결과를 나타내었다. 선택도의 경우 2 wt%에서 부탄올의 선택도가 감소하는 값을 나타내는데 공급액 농도 2 wt%에서



(a)



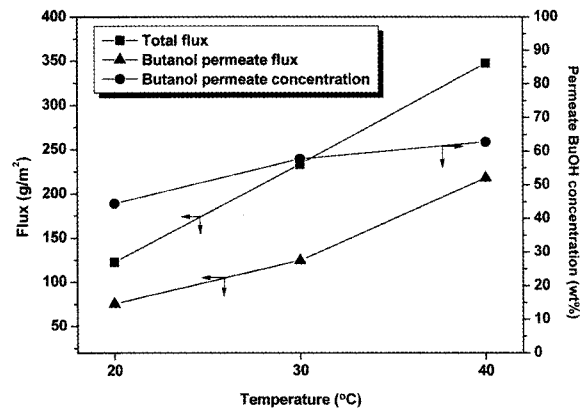
(b)

Fig. 7. Effect of feed concentration on pervaporation performance of PVDF/PDMS for the separation of n-butanol; (a) Total and BuOH flux and permeate BuOH concentration, (b) separation factor.

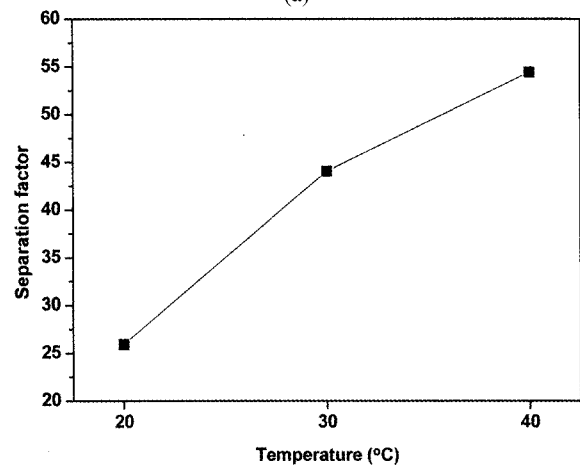
부탄올 투과 농도 폭이 그다지 크지 못하여 낮은 값을 나타내었다. 이는 선택도를 구하는 식 (2)에서 분모가 커지게 되는 비율보다 부탄올의 투과 농도의 비율이 더 낮은 비율로 증가하기 때문에 선택도의 값이 2 wt%에서 상대적으로 낮은 선택도의 값을 나타나게 된다.

3.3.2. 공급액 온도에 따른 투과증발 특성

Fig. 8에 온도에 따른 투과 특성을 알아보기 위해 공급액 온도를 20, 30, 40°C로 변화를 주고 공급액 농도 3 wt%와 유속 0.6 L/min으로 실험한 결과를 나타내었다. 그 결과 공급액 온도가 증가할수록 전체 투과 플럭스, 부탄올 플럭스, 투과 부탄올 농도, 선택도가 일정하게 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 부탄올의 투과도가 증가하는 이유는 온도가 증가함에 따라 막에서의 부



(a)



(b)

Fig. 8. Effect of feed temperature on pervaporation performance of PVDF/PDMS for the separation of n-butanol; (a) Total and BuOH flux and permeate BuOH concentration, (b) separation factor.

탄올과 물의 용해도와 확산도가 증가하는 것과 동시에 막 활성층인 PDMS에서 흡착과 탈착되는 부탄올의 비율 역시 증가하기 때문이다[22]. 본 연구에서도 온도가 증가할수록 막 표면에서 흡착되는 부탄올의 분자수가 증가함에 따라 높은 선택도를 가지는 결과를 확인하였다.

3.3.3. 공급액 유속에 따른 투과증발 특성

투과증발공정에서 유체의 흐름에 따른 부탄올의 투과 특성을 알아보기 위해 공급액의 유속을 0.2, 0.4, 0.6 L/min으로 변화를 주어 실험을 진행하였다. 공급액의 농도 3 wt%, 온도 30°C로 일정하게 유지하여 실험한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그 결과 유속이 증가할수록 전체 플럭스, 부탄올 플럭스, 투과 부탄올 농도 및 선택도 모두 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 투과증

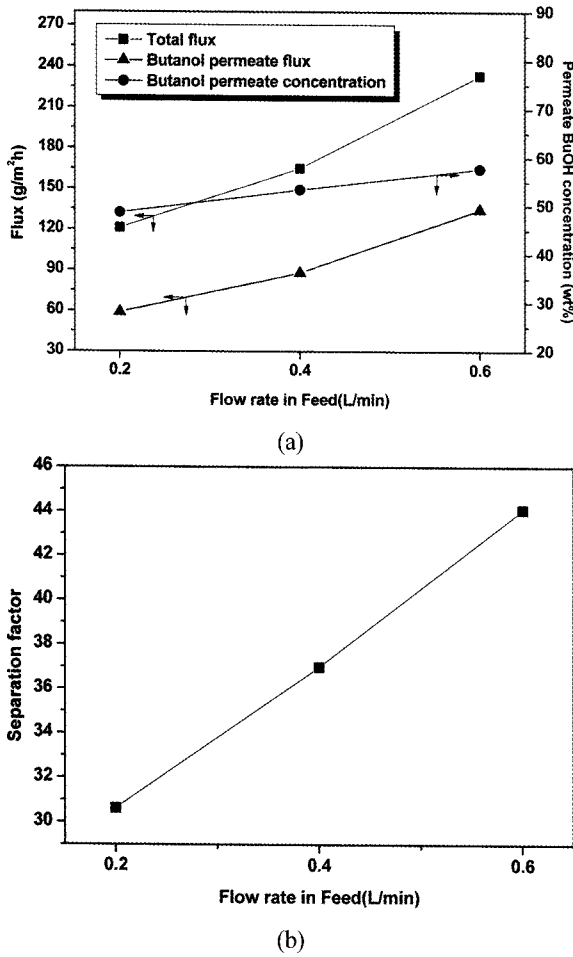


Fig. 9. Effect of feed flow rate on pervaporation performance of PVDF/PDMS for the separation of n-butanol; (a) Total and BuOH flux and permeate BuOH concentration, (b) separation factor.

발공정에서 수용액과 휘발성 유기성분을 가지는 2성분 계의 분리에서 공급액측의 경계층은 물질전달에서 저항으로 작용하고, 총괄저항에도 중대한 영향을 준다고 알려져 있다[23]. 경계층은 막 표면에서의 농도분극에 기인하는데, 공급액의 순환유속을 증가시킴으로써 공급액측 경계층의 영향이 줄어들게 되기 때문에 부탄올의 투과플럭스와 선택도 모두 향상되는 결과를 확인할 수 있었다[24].

3.4. 제조막과 상용막의 투과증발특성 비교

투과증발 공정에서 복합막을 사용하는 경우 지지층 물질과 활성층 물질의 여러 조합에 따라 다양한 선택적 특성이 나타난다[25]. 본 연구에서는 활성층의 물질에 따른 투과특성을 알아보기 위해 PVDF/PDMS 제조막과 독일 GKSS사의 PVDF/POMS 실록산계 고분자 복

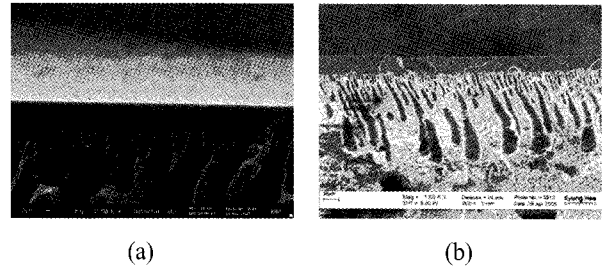


Fig. 10. FE-SEM image of composite membrane PVDF/PDMS and PVDF/POMS; (a) PVDF/PDMS, (b) PVDF/POMS.

합막을 가지고 비교하여 보았다. Fig. 10에 상용막의 FE-SEM을 통한 분리막의 단면을 나타내었다. 그 결과 제조막과 상용막의 지지체인 PVDF는 거대기공을 포함한 구조를 가지고 있으며 활성층의 두께는 제조한 PVDF/PDMS의 경우 10~12 μm, 상용막인 PVDF/POMS는 20 μm로 지지막 위에 코팅된 것을 확인할 수 있었다. Fig. 11에 제조막과 상용막의 투과플럭스와 부탄올 투과 농도, 선택도를 나타내었다. 제조막과 상용막 모두 공급액 농도 3 wt%, 공급액 온도 30°C, 유속 0.6 L/min으로 동일하게 실험을 진행하였다. 그 결과 활성층을 PDMS로 사용한 제조막이 POMS보다 투과 플럭스, 부탄올 투과 농도, 선택도 등 모두 높은 결과를 나타내었다. 이는 활성층의 막 두께의 비교로 확인할 수 있으나 PDMS와 POMS의 부탄올과 물의 친화도인 solubility parameter value의 차이로도 알 수 있다. Solubility parameter는 고분자 구조 중에 있는 각 작용기의 물 인력상수(group molar attraction constant), G를 이용하여 solubility parameter를 계산할 수 있다. 아래 식의 물 인력상수 G를 이용하여 solubility parameter δ를 구하는 식을 제시하였다.

$$\delta = \frac{\rho \sum G}{M} \quad (4)$$

여기서, ρ는 밀도이고 M은 분자량이다. 물 인력상수 G는 저분자 화합물들 사이에서의 상호작용하는 힘을 나타내고 있으며, 이 값들을 이용하여 PDMS, POMS, 물, 부탄올의 solubility parameter를 Table 2에 나타내었다[26]. 그 결과 solubility parameter의 차가 적을수록 친화력이 더 크게 나타나고 있으며 Hildebrand에 의하여 정립된 상대적으로 solubility parameter value 차가 적은 부탄올을 더 선택적으로 흡착하여 더 높은 선택도

Table 2. Values for Solubility Parameters of PDMS, POMS, Butanol and Water

Component	Solubility parameter value (Mpa) ^{1/2}
PDMS	8.1
POMS	7.18
Butanol	11
Water	47.9

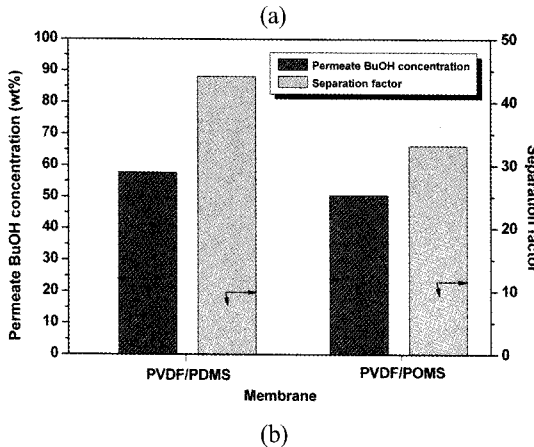
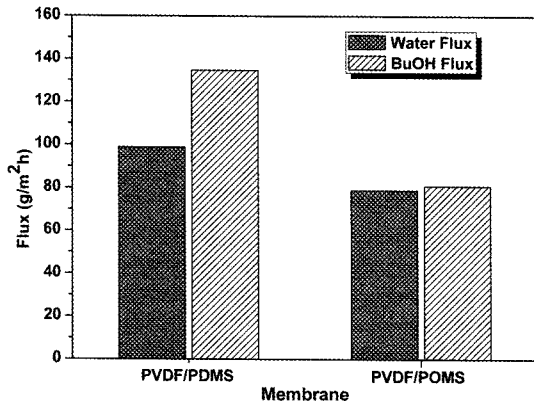


Fig. 11. Pervaporation performance of PVDF/PDMS and PVDF/POMS for the separation of n-butanol at different activity layer; (a) water and BuOH flux, (b) permeate BuOH concentration and separation factor.

와 부탄올 플럭스가 나타내었다. 따라서 활성층인 PDMS 막이 POMS의 막보다 부탄올의 친화도가 더 크고 PDMS 막이나 POMS막은 부탄올이 물보다 친화도가 더 크기 때문에 부탄올의 농도가 증가함에 따라 부탄올의 투과 플럭스와 선택도가 모두 증가하는 결과를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PVDF/PDMS 복합막을 제조하고 이

를 투과증발 공정에 적용하여 부탄올의 농축특성과 공정조건 변화에 따른 투과 특성을 알아보고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PVDF 지지체의 농도 변화에 따라 n-부탄올/물의 투과 특성을 실험하였다. 그 결과 고분자의 농도가 증가함에 따라 표면 공극률과 기공 직경이 감소하고 순수 투과도와 부탄올 플럭스가 모두 감소하는 동시에 부탄올 선택도 역시 감소하는 결과를 나타내었다.

2) PDMS 활성층의 경화 조건의 따라 부탄올 투과특성을 알아보았다. 경화 온도와 경화 시간이 길어질수록 경화제의 폴리실록산계 고분자와 가교제가 점점 더 결합하게 되고 활성층이 더 치밀한 구조를 가지게 되어 플럭스와 선택도 모두 증가하였다. 또한 경화온도가 증가할수록 고분자의 밀도 변화를 이끌고, 확산을 위한 고분자 기반의 자유 부피가 작아지게 되는 현상이 나타나게 됨에 따라 막이 부탄올을 선택적으로 분리가 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

3) 제조한 PVDF/PDMS 복합막을 가지고 투과증발 공정 조건에 따른 투과특성을 알아보았다. 공급액 온도, 유속이 증가할수록 부탄올의 투과 플럭스와 선택도 모두 증가하는 경향을 나타내었으며, 공급액 농도가 증가할수록 투과 플럭스는 증가하지만 선택도는 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

4) 활성층에 따른 투과특성을 알아보기 위해 독일 GKSS 사의 PVDF/POMS 복합막으로 투과증발 실험을 하였다. 그 결과 활성층을 PDMS로 사용한 제조막의 투과 플럭스, 부탄올 투과 농도, 선택도 모두 POMS를 활성층으로 사용한 상용 고분자 복합막보다 높은 결과를 나타내었다.

감 사

본 연구에 참여한 지기용군은 경희대학교 대학원의 2008학년도 1차 우수연구논문 장학금의 지원에 의하여 연구를 수행하였으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. S. Kim, Y. B. Kim, Y. S. Jang, and J. K. Bang, "Bioenergy crop production and research trends", *J. Plant Biotechnology*, **34**, 2 (2007).
2. L. Reijnders, "Conditions for the substantiality of

- biomass based fuel use”, *Energy Policy*, **34** (2006).
3. E. A. Fouad and X. Feng, “Use of pervaporation to separate butanol from dilute aqueous solutions: Effects of operating conditions and concentration polarization”, *J. Membr. Sci.*, **323**, 2 (2008).
 4. V. S. Cunha, M. L. L. Paredes, C. P. Borges, A. C. Habert, and R. Nobrega, “Removal of aromatics from multicomponent organic mixtures by pervaporation using polyurethane membranes: experimental and modeling”, *J. Membr. Sci.*, **206**, 277 (2002).
 5. A. Baudot and M. Marin, “Dairy aroma compounds recovery by pervaporation”, *J. Membr. Sci.*, **120**, 207 (1996).
 6. R. Y. M. Huang (Ed.), “Pervaporation membrane separation processes”, Elsevier, Amsterdam (1991).
 7. X. Feng and R. Y. M. Huang, “Liquid separation by membrane pervaporation: a review”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1048 (1997).
 8. US Department of Energy, “Office of energy research, Office of program analysis”, Membrane separation systems, Contract No. DE-AC01-88ER30133 (1990).
 9. B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, and M. Ramakrishna, “Separation of organic-organic mixtures by pervaporation: a review”, *J. Membr. Sci.*, **241**, 1 (2004).
 10. D. Roizard, R. Clément, P. Lochon, J. Kerres, and G. Eigenberger, “Synthesis, characterization and transport properties of a new siloxane-phosphazene copolymer. Extraction of n-butanol from water by pervaporation”, *J. Membr. Sci.*, **113**, 151 (1996).
 11. J. K. Yoo, J. W. Rhim, Y. M. Lee, and S. Y. Nam, “Development and application of pervaporation membrane”, *Membrane Journal*, **12**, 4 (2002).
 12. I. F. J. Vankelecom, B. Moermans, G. Verschueren, and P. A. Jacobs, “Intrusion of PDMS top layers in porous supports”, *J. Membr. Sci.*, **158**, 289 (1999).
 13. O. Trifunovi and G. Trägårdh, “The influence of support layer on mass transport of homologous series of alcohols and esters through composite pervaporation membranes”, *J. Membr. Sci.*, **259**, 122 (2005).
 14. J. Kong and K. Li, “Oil removal from oil-in-water emulsions using PVDF membranes”, *Separation and Purification Technology*, **16**, 1 (1999).
 15. S. H. Han, H. B. Park, and Y. M. Lee, “Recent technology trends polymeric gas separation membranes”, *Polymer Science and Technology*, **19**, 4 (2008).
 16. Y. K. Hong and W. H. Hong, “Influence of ceramic support on pervaporation characteristics of IPA/water mixtures using PDMS/ceramic composite membrane”, *J. Membr. Sci.*, **159**, 29 (1999).
 17. B. S. Lee, D. H. Kim, B. S. Lee, S. W. Yoon, H. S. Im, G. Y. Moon, S. Y. Nam, H. S. Byun, and J. W. Rhim, “Surface modification of poly(vinylidene fluoride) membranes using surface modifying macromolecules (SMMs) and their application to pervaporation separation”, *Membrane Journal*, **18**, 3 (2008).
 18. J. W. Park, D. H. Shin, and Y. T. Lee, “The concentration of Magnolia aroma model solution for pervaporation and preparation of PVDF/PDMS composite membranes”, *Membrane Journal*, **17**, 1 (2007).
 19. L. Wang, J. Li., Y. Z. Lin, and C. Chen, “Cross-linked poly(vinyl alcohol) membranes for separation of dimethyl carbonate/methanol mixtures by pervaporation”, *Chem. Eng. J.*, **146**, 1 (2009).
 20. J. Chen, J. Li., J. Chen, Y. Z. Lin, and X. Wang, “Pervaporation separation of ethyl thioether/heptane mixtures by polyethylene glycol membranes”, *Separation and Purification Technology*, **66**, 3 (2009).
 21. B. S. Lee, D. H. Kim, S. W. Yoon, H. S. Im, G. Y. Moon, S. Y. Nam, and J. W. Rhim, “Pervaporation separation of water-ethanol mixture using crosslinked PVA/PSSA_MA/TEOS hybrid membranes”, *Membrane Journal*, **18**, 1 (2008).
 22. J. Huang and M. M. Meagher, “Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-filled silicone composite membranes”, *J. Membr. Sci.*, **192**, 231 (2001).

23. C. K. Yeom, J. M. Dickson, and M. A. Brook, "A characterization of PDMS pervaporation membrane for the removal of trace organic from water", *Kor. J. Chem. Eng.*, **13**, 482 (1996).
24. J. W. Park, D. H. Shin, and Y. T. Lee, "Concentration of citrus essence aroma model solution by pervaporation", *Membrane Journal*, **16**, 68 (2006).
25. G. H. Koops, J. A. M. Nolten, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolder, "Selectivity as a function of membrane thickness: Gas separation and pervaporation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1639 (1994).
26. A. F. M Barton "CRC Handbook of Solubility parameter and other cohesion parameter", Ch. 7, p110, CRC press Inc., London (1983).