

PDMS막과 Zeolite/PDMS막에 의한 휘발성 유기염화물의 수착특성

최상규 · 조민석 · 김진환[†] · 김승재* · 한능원

전남대학교 화학공학과, *환경공학과
(1998년 8월 22일 접수, 1999년 1월 14일 채택)

Sorption Characteristics of Volatile Organic Chlorides in PDMS and Zeolite/PDMS Membranes

Sang-Gue Choi, Min-Seok Cho, Jin-Hwan Kim[†], Seung-Jai Kim* and Neung-Won Han

Department of Chemical Engineering, *Department of Environmental Engineering,
Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received 22 August 1998; accepted 14 January 1999)

요 약

Polydimethylsiloxane(PDMS)막과 PDMS에 소수성 zeolite를 충전제로 혼합한 zeolite/PDMS막을 제조하고 휘발성 유기염화물의 수착특성을 실험적으로 연구하였다. 수착실험은 dichloromethane(DCM), chloroform(CF), perchloromethane(PCM), dichloroethylene(DCE), trichloroethylene(TCE), perchloroethylene(PCE), chlorobutane(CBu) 및 chlorobenzene(CB) 등을 대상으로 25 °C에서 수행하였다. PDMS막에 의한 포화수착량은 PCM>TCE>CF>PCE>DCE>DCM>CBu>CB의 순서로 감소하였으며, 수착등온선은 Flory-Huggins식과 잘 일치하였다. Zeolite/PDMS막에 의한 수착등온선은 zeolite에 의한 Langmuir 등온선과 고분자매트릭스에 의한 Flory-Huggins 등온선이 결합된 형태를 나타내었다. 활동도가 낮을 경우에는 zeolite의 함량이 증가할수록 유기염화물의 수착량이 증가하였으나 활동도가 높을 경우에는 zeolite의 함량이 증가할수록 오히려 수착량이 감소하였다.

Abstract—Poly(dimethylsiloxane)(PDMS) and Zeolite-filled PDMS(zeolite/PDMS) membranes were prepared, and the sorption characteristics of volatile organic chlorides were experimentally investigated. Seven organic chlorides such as dichloromethane(DCM), chloroform(CF), perchloromethane(PCM), dichloroethylene(DCE), trichloroethylene(TCE), perchloroethylene(PCE), chlorobutane(CBu) and chlorobenzene(CB) were sorbed in the PDMS and zeolite/PDMS membranes at the temperature of 25 °C. The sorption of organic chlorides on the PDMS membrane decreased in the order of PCM>TCE>CF>PCE>DCE>DCM>CBu>CB, and the sorption isotherms were in good agreement with Flory-Huggins theory. The sorption isotherms in zeolite/PDMS membranes showed combined types of two different isotherms; i) Langmuir isotherms in microporous zeolite and ii) Flory-Huggins isotherms in polymer matrix. Under the conditions of lower activities, the sorption capacities of organic chlorides in zeolite/PDMS membranes increased with increasing content of zeolites. At higher activities, however, the sorption capacities of organic chlorides decreased with increasing content of zeolites.

Key words: Zeolite/PDMS Membrane, Sorption, Organic Chlorides

1. 서 론

막분리기술의 발달과 더불어 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOC)의 회수에 막분리기술의 이용이 가능하게 되었다. 막분리법에 의한 VOC의 회수는 소각이나 흡착 등과 같은 기존의 정화방법에 비하여 설비비용과 운전비용이 저가이면서 오염물질을 제거한다는 측면 외에 오염물질을 회수하여 재이용할 수 있다는 장점 때문에 앞으로 그 이용이 확대되어 갈 전망이다. 이러한 장점에도 불구하고 아직까지 VOC의 제거에 막분리기술의 산업적 응용이 늦

어지고 있는 이유 중의 하나는 막의 선택도와 투과도가 제한되어 있다는 것이다.

VOC는 대기 중으로 배출되면 악취를 낼 뿐만 아니라 광학스모그의 발생원이 되기 때문에 배출이 엄격하게 규제되어 있다. 또한 이들이 인한 지하수나 지표수의 오염은 음용수 공급에 큰 문제를 일으키게 되므로 효과적인 분리제거가 요구된다[1]. VOC 중에서도 휘발성 유기염화물은 가격이 저렴하고 용해력이 우수하여 기계, 금속 및 섬유산업에 뿐만 아니라 일반적인 용제로 널리 사용되고 있다. 미량으로 존재하는 유기염화물의 분리에는 공기나 물은 배제하고 유기염화물을 선택적으로 투과시키는 PDMS, SBR 및 NBR 등과 같은 소수성의 고무상 고분자막이 사용된다[2]. 최근에는 PDMS에 소수

[†]E-mail: jinhkim@chonnam.chonnam.ac.kr

성 zeolite를 충전제로 혼합한 막(zeolite/PDMS막)이 알코올수용액의 분리에서 알코올에 대한 선택성과 투과도를 증가시킨다는 것이 보고되어 있다[3]. Zeolite/PDMS막이 알코올에 대한 투과성능이 우수한 이유는 소수성 zeolite가 알코올의 수착량을 증가시키는 반면 물의 투과를 방해하는 확산장벽으로 작용하기 때문인 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 zeolite의 혼합이 유기염화물에 대한 투과성능에 어떠한 영향을 미칠 것인가를 예측하기 위하여 PDMS막과 zeolite/PDMS막에 의한 유기염화물의 수착특성을 조사하였다. 유기염화물은 산업 현장에서 각종 용제로 많이 사용되고 있는 dichloromethane(DCM), chloroform(CF), perchloromethane(PCM), 1,1-dichloroethylene(DCE), trichloroethylene(TCE), perchloroethylene(PCE), 1-chlorobutane(CBu), chlorobenzene(CB) 등을 대상으로 하였으며 비교를 위하여 methanol(MeOH)에 대한 실험도 수행하였다. 비다공성막에 의한 투과는 용해-확산(solution-diffusion)모델에 의하여 설명되기 때문에 고분자막에서 유기염화물의 수착(또는 용해)특성은 투과기구를 이해하는데 중요한 자료를 제공할 것이다.

2. 수착평형

용해-확산기구에 의하면 비다공성막의 투과도계수는 확산계수와 용해도계수의 곱으로 나타낼 수 있다[4]. 따라서 비다공성 고분자막의 투과특성을 연구 조사하기 위해서는 막 내부에서 투과성분의 확산과 수착거동에 관한 이해가 필수적이다.

Zeolite/PDMS막에 의한 수착은 두 영역에서 일어난다[5]. 다시 말해서 zeolite내의 고정된 세공과 고분자메이트릭스내의 자유부피에서 수착이 일어난다. 따라서 zeolite/PDMS막의 수착특성을 이해하기 위해서는 두 영역에서 일어나는 수착특성을 파악해야 한다. Zeolite나 활성탄과 같이 micropore가 발달된 흡착제는 다음과 같은 Langmuir형의 등온선을 따른다[6].

$$c_H = \frac{c_H' b p}{1 + b p} = \frac{c_H' b (b/p^*)}{1/p^* + b (b/p^*)} \quad (1)$$

여기에서 c_H' 은 흡착제 단위질량(또는 단위부피)당 포화흡착량을 나타내며, b 는 친화성을 나타내는 상수이다. Langmuir 등온선은 흡착이 단분자층으로 끝나거나, 낮은 압력에서 micropore의 volume filling에 의한 흡착이 일어나는 경우에 얻어진다[7].

탄성고분자에 의한 유기화합물의 수착은 다음과 같은 Flory-Huggins식을 이용하여 해석한다[8].

$$\ln a_s = \ln \Phi_s + \left(1 - \frac{V_s}{V_p}\right) \Phi_p + \chi \Phi_p^2 \quad (2)$$

여기에서 a_s 는 활동도를 나타내며 대기압 이하의 낮은 압력에서 순수성분의 기상수착에서는 p/p^* 와 같은 값을 가진다. 또한 Φ_p 와 Φ_s 는 각각 고분자와 용매(유기화합물)가 차지하는 부피분율을, χ 는 고분자와 용매사이의 상호작용계수를 나타낸다. 가교된 고분자의 몰부피 V_p 가 투과물의 몰부피 V_s 보다 대단히 크기 때문에, 식 (2)는 다음과 같이 단순화하여 사용된다[9].

$$\ln a_s = \ln \Phi_s + \Phi_p + \chi \Phi_p^2 \quad (3)$$

Flory-Huggins 등온선은 주로 순수한 용매($a_s=1$)의 팽윤실험으로부터 상호작용계수를 구하는데 편리하게 이용된다[10].

$$\chi = - \left(\frac{\ln(1 - \Phi_p) + \Phi_p}{\Phi_p^2} \right) \quad (4)$$

계에 따라서는 상호작용계수 χ 가 고분자의 부피분율에 따라 변하는 특성을 나타내기도 하나, 고분자와 유기용매 사이에 친화력이 좋은 경우에는 일정한 값을 갖는다[9]. Flory-Huggins식을 따르는 계의 수착등온선을 고분자 단위질량(또는 단위부피)당 수착량으로 나타내기 위해서는 다음과 같은 지수함수 형태의 등온선을 사용한다.

$$c_D = [k_D \exp(\alpha c)] p = [k_D p^* \exp(\alpha c)] (p/p^*) \quad (5)$$

여기에서 k_D 는 Henry법칙에 따르는 용해도계수이며, α 는 용해도계수의 농도의존성을 나타내는 상수이다. 이와 같은 지수함수형태의 등온선은 고분자와 친화력이 좋은 유기용매의 경우 수착량이 Henry의 법칙에서 벗어나면서 고분자가 팽윤될 때 나타난다.

3. 실험

3-1. 재료

본 연구에서 사용한 유기염화물 중 DCM, CF, TCE, CBu, CB는 Junsei Chemical사 제품, DCE와 PCE는 Aldrich사 제품, PCM은 Wako Chemical사 제품이다. 이들 유기염화물의 물리화학적 특성을 Table 1에 정리하였다. 실리콘 고무는 General Electric사 제품의 PDMS수지(RTV615A)와 경화제(RTV615B)를 혼합하여 사용하였다.

Zeolite는 Aldrich사 제품의 소수성 molecular sieve(MS)이며, 세공 내의 불순물을 제거하기 위하여 550 °C에서 5시간 동안 소결한 다음 사용하였다. X-선 회절계(Rigaku, DMAX/1200)로 결정구조를 관찰한 결과 MS와 HZSM-5의 X-선 회절패턴이 거의 차이가 없었으며, 암모니아 흡착실험에서는 흡착이 거의 일어나지 않았다. 이러한 분석 결과는 연구에 사용한 MS가 산성을 보이지 않으며, silicalite와 같은 MFI구조임을 보여주고 있다. MS의 비표면적은 기공도 측정기

Table 1. Physico-chemical properties of organic compounds(25 °C)

Components		Boiling point(°C)	Molar volume (cc/mol)	MW	Dipole moment μ (D)	Vapor pressure (mmHg)*	Solubility parameter δ
Formula	Abbreviation						
CH ₂ Cl ₂	DCM	39.8	63.9	84.94	1.60	429.44	20.3
CHCl ₃	CF	61.0	80.7	119.39	1.01	194.25	19.0
CCl ₄	PCM	76.7	97.1	153.84	0	114.38	17.8
1,1-C ₂ H ₂ Cl ₂	DCE	31.7	79.0	96.95	1.34	601.47	18.8
C ₂ HCl ₃	TCE	86.7	90.2	131.40	0.77	69.09	19.0
C ₂ Cl ₄	PCE	121.0	101.1	165.85	0	18.60	20.3
1-C ₄ H ₉ Cl	CBu	78.5	104.9	92.57	2.05	102.12	17.4
C ₆ H ₅ Cl	CB	132.1	102.1	112.56	1.69	12.10	19.6
CH ₃ OH	MeOH	64.7	40.7	32.04	1.70	125.03	29.7

*Vapor pressures were calculated from Antoine equations.

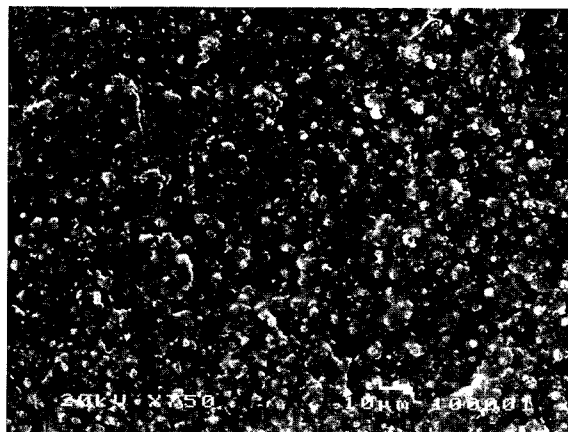
(Quantachrome, Autosorb-1)를 이용하여 질소흡착법으로 구하였으며, BET비표면적은 $434 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 Langmuir비표면적은 $883 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. MS를 에탄올에 현탁하여 입도분포를 측정함(Malvern PSA) 결과 대칭형의 정규분포에 가까웠으며, 평균입경은 $5.70 \mu\text{m}$ 이었다.

3-2. 막의 제조

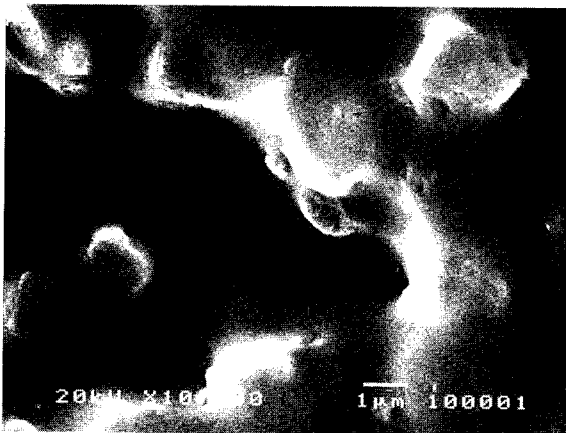
PDMS막과 zeolite/PDMS막은 직접 제조하여 사용하였다. PDMS막은 수지(RTV615A)와 경화제(RTV615B)를 10:1의 비율로 혼합하여 제조하였다. 수평하게 유지된 유리판 위에 수지와 경화제의 혼합물을 casting하고 상온에서 24시간 가교시킨 다음 80°C 로 고정된 진공건조기에서 24시간 동안 다시 가교와 건조를 동시에 수행하였다.

Zeolite/PDMS막은 PDMS수지와 zeolite를 일정비율로 혼합한 다음 경화제를 혼합액 중 PDMS수지의 1/10만큼 혼합하였다. 이 혼합물은 gum상이기 때문에 압착법으로 막을 제조하였다. 혼합물을 상온에서 12시간 동안 압착하여 경화시킨 다음 압착기에서 막을 분리해 내어 80°C 로 고정된 진공건조기에서 다시 24시간 동안 충분한 가교와 건조를 수행하였다. Zeolite의 혼합비에 따른 수착성능을 조사하기 위하여 zeolite의 중량혼합비가 20%인 막(MS20)과 60%인 막(MS60)을 제조하였다. 제조된 막의 단면에 대한 전자현미경(SEM, JSM-5400) 사진을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1로부터 zeolite가 균일하게 분포되어 있으며, zeolite와 고분자가 서로 잘 밀착되어 있음을 확인할 수 있었다.

3-3. 액상수착실험



(a) $\times 750$



(b) $\times 10,000$

Fig. 1. SEM photograph of cross-section of zeolite/PDMS membrane.

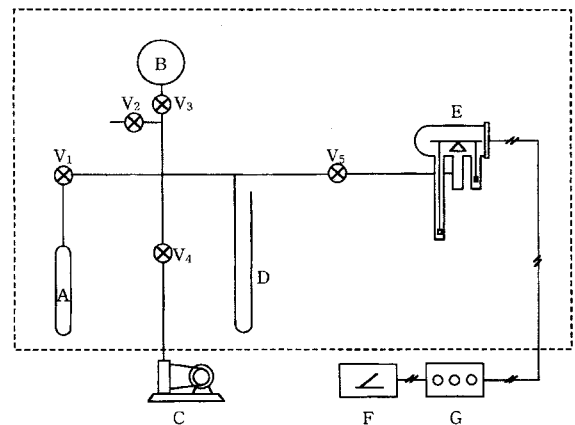


Fig. 2. Schematic diagram of the vapor sorption apparatus.

- | | |
|------------------------|--------------------|
| A : Liquid vessel | E : Electrobalance |
| B : Gas storage vessel | F : Recorder |
| C : Vacuum pump | G : Control unit |
| D : Manometer | V : Valves |

막을 적당한 크기의 시편으로 만든 후 일정한 무게가 얻어질 때까지 진공 건조기에서 완전히 건조하였다. 건조된 시편을 25°C 의 순수한 유기염화물이 들어있는 삼각플라스크에 24시간 동안 침적시킨 다음 시편을 꺼내서 표면의 액체는 여과지로 신속히 닦아내고 무게를 측정하였다. 이후 3시간 간격으로 측정하여 무게 증가가 없으면 평형에 도달한 것으로 간주하였다. 평형수착량은 5회이상 측정하여 평균값을 취하였다. 측정오차는 $\pm 4\%$ 이내로 측정하는 동안에 표면의 액체증발은 거의 무시할 수 있었다.

3-4. 기상수착실험

25°C 에서 막에 의한 유기염화물 증기의 수착실험을 행하여 수착 등온선을 구하였다. 수착실험은 Cahn Electrobalance가 설치된 중량식 흡착실험장치로 행하였으며, 장치의 상세도는 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 점선의 내부는 항온을 유지할 수 있도록 설계하였다. 시료를 약 120 mg 정도 sample tube에 넣고 전기로를 사용하여 서서히 가열하면서 진공펌프로 outgassing하였다. 시료의 중량이 일정해진 후에도 5시간 이상을 더 outgassing하고 전기로를 제거하여 실험온도인 25°C 로 유지하였다. 유기염화물 증기는 liquid vessel로부터 순차적으로 액체를 증발시켜 압력에 따른 수착량의 변화를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 액상수착

PDMS막과 MS60막을 25°C 에서 순수한 유기염화물에 침적하여 측정된 평형수착량을 Fig. 3에 나타내었다. PDMS막의 경우 PCM이 가장 많이 수착되었으며 방향족인 CB가 가장 적게 수착되었다. 탄소수가 하나인 DCM, CF 및 PCM을 비교해 보면 염소원자의 수가 증가할수록 수착량이 증가하였으며 이러한 경향은 Blume 등[11]이 얻은 결과와 일치하였다. 그러나, 탄소수가 두 개이면서 이중결합을 가지고 있는 DCE, TCE 및 PCE를 보면 TCE가 가장 많이 수착되는 것으로 나타났다. 극성의 크기와 수착량과의 상관관계를 알아보기 위하여 유기염화물의 쌍극자모멘트(dipole moment)의 크기에 따른 수착량을 Fig. 4에 나타내었다. 극성 고분자에는 극성 용매가, 비극성 고분자에는 비극성 용매가 친화력이 크기 때문에[10] PDMS와 같은 비극성 고분자에는 쌍극자 모멘트가 적은 용매일수록 수착이 잘 되는 것으로 알려져 있다[12]. 예측한 바와 같이 Fig. 4에서 보면

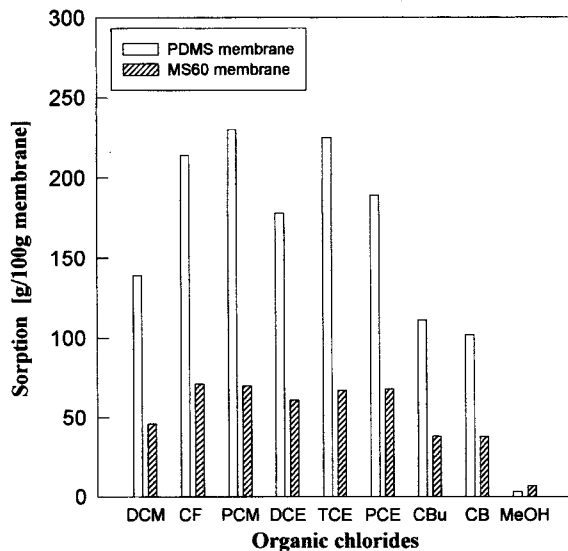


Fig. 3. Sorption of organic chlorides on PDMS and MS60 membranes.

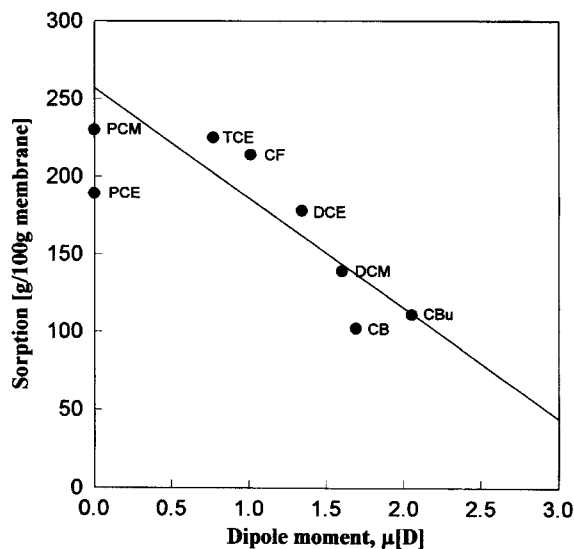


Fig. 4. Sorption of organic chlorides as a function of dipole moment.

쌍극자 모멘트가 감소함에 따라 수착량이 증가하고 있음을 알 수 있다. Fig. 4에서 직선은 벗어나는 정도가 가장 큰 PCE를 빼고 나머지 실험값을 선형으로 나타낸 것이다. 액상에서 유기염화물의 평형수착량으로부터 고분자막내에서 유기염화물의 부피분율을 계산하고 식 (4)에 의한 상호작용계수를 구하여 Table 2에 정리하였다. 유기염화물의 경우 상호작용계수가 모두 0.6-0.8사이의 값이었으며, 이것은 PDMS와 유기염화물 사이의 친화력이 매우 크다는 것을 의미한다.

MS60막에 의한 유기염화물의 수착량은 순수한 PDMS막에 비하여 현저하게 줄어들었다. 이것은 PDMS에 소수성 zeolite를 첨가하면 알코올과 같이 수착량이 증가할 것으로 생각하였으나 의외의 결과를 얻었다. Zeolite/PDMS막은 두 가지 종류의 수착영역 즉, zeolite내의 고정된 세공과 고분자메이트릭스의 자유부피에서 수착이 일어난다는 것은 이미 설명하였다. MS60막에서 수착량이 줄어드는 이유는 유기염화물의 수착용량이 PDMS보다 zeolite에서 더 작기 때문으로 생각된다. 따라서 PDMS에 zeolite를 첨가하면 세공부피(수착용량)의 증가효과보다는 고분자의 팽윤을 방해하는 효과가 더 크게 되는 것

Table 2. Sorption properties of organic chlorides in PDMS and zeolite at 25 °C

Adsorbate	Density (g/cc)	PDMS		Zeolite	
		$\Phi_{s,max}$	χ	$V_p(cc/g)$	V_t
CF	1.473	0.6096	0.686	0.1278	0.2249
PCM	1.584	0.6095	0.686	0.0915	0.1610
TCE	1.455	0.6244	0.676	0.1472	0.2591
PCE	1.614	0.5573	0.724	0.1031	0.1815
CB	1.101	0.4990	0.773	0.1291	0.2272
MeOH	0.787	0.0419	2.412	0.0847	0.1491

$\Phi_{s,max}$: volume fraction of solvent, χ : interaction parameter

V_p : micropore volume at $a_s=1.0$ (extrapolated by Langmuir isotherms)

V_t : void fraction, $V_t=V_p(cc/g) \times d_s(g/cc)$, where $d_s=1.76 g/cc$

으로 생각된다. 순수한 PDMS막은 유기염화물과 같이 친화력이 큰 용매가 수착되면 고분자메이트릭스가 팽윤되어 자유부피가 크게 증가하지만, zeolite/PDMS막은 팽윤에 제한을 받게 된다. 따라서 순수한 유기염화물에 침적하면 zeolite/PDMS막보다 순수한 PDMS막에 의한 수착량이 많게 된다. 그러나 PDMS와 친화력이 비교적 약한 MeOH의 수착량을 비교하면 오히려 MS60막에 의한 수착량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 친화력이 약한 MeOH에 의하여 PDMS막이나 MS60막의 팽윤 정도에는 별 차이가 없으나 zeolite의 혼입에 의하여 고정된 세공의 부피가 증가하였기 때문으로 생각된다. 이러한 현상은 다음의 기상수착 결과에서도 확인할 수 있었다.

Geothaert 등[13]에 의하면 물은 유기염화물 수용액에서 zeolite/PDMS막에 의한 수착량은 TCE가 CF나 PCM보다 큰 것으로 보고되어 있으나, Fig. 3에서는 MS60에 의한 CF, PCM 및 TCE의 수착량이 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 유기염화물의 농도가 매우 낮은 수용액에서는 유기염화물의 수착이 대부분 zeolite세공에서 일어난 반면, 순수한 용매에서 수착을 행하면 zeolite세공뿐만 아니라 팽윤된 고분자메이트릭스에서도 수착이 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

4.2. 기상수착

25 °C에서 MS, PDMS막, MS20막 및 MS60막에 의한 유기염화물 증기의 수착등온선을 구하였다. $p/p^*=1.0$ 근처에서는 응축현상으로 인하여 정확한 수착량의 측정이 어려웠기 때문에 기상수착실험은 $p/p^*=0.8$ 근처까지만 수행하였다. Fig. 5는 zeolite에 의한 유기염화물의 수착등온선을 나타낸다. Zeolite에 의한 기체나 증기의 흡착은 microporous흡착제에서와 같이 volume filling에 의하여 일어난다. Micropore의 volume filling은 비교적 낮은 상대압에서 물리흡착에 의하여 일어나며, Langmuir형태의 등온선을 나타낸다[7]. 실험값으로부터 식 (1)의 매개변수를 구하여 Table 3에 정리하였으며, Fig. 5에서 실선은 이 값들을 이용한 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 모든 흡착등온선이 낮은 상대압에서 거의 포화되는 전형적인 Langmuir형태의 등온선을 나타내고 있다. 포화흡착량은 $TCE > CF > PCE > PCM > CB > MeOH$ 의 순서로 감소하였으며 특히 MeOH의 흡착량은 대단히 작았다. Table 2에는 액상수착에서 구한 PDMS막의 자유부피분율(용매가 차지하는 부피분율)과 기상수착에서 구한 MS의 세공부피분율을 비교하였다. Zeolite의 세공부피는 Table 3의 매개변수를 이용한 Langmuir 등온선으로부터 $p/p^*=1.0$ 까지 외삽하여 계산하였다. Zeolite의 세공부피는 TCE가 흡착할 경우에 $0.147 cm^3/g$ 으로 가장 컸으며, 특히 PCM과 MeOH가 흡착할 수 있는 세공부피가 가장 작았다. 이와 같이 흡착분자에 따라 세공용적에 차이가 있는 것은 분자의 특성과 고체표면의 선택성에 기인한다. 특히 염소원자 네 개가 결합되어 있는 PCM과 PCE에 의한 세공용적이 작은 이유는 zeolite의 분자

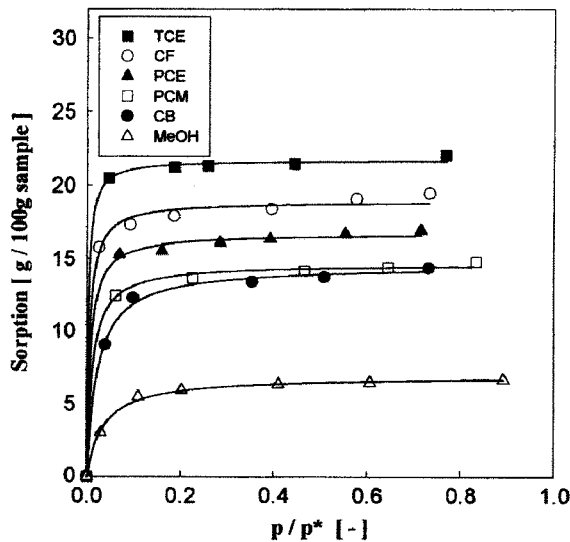


Fig. 5. Sorption isotherms of organic chlorides on zeolite at 25 °C.

Table 3. Parameters of sorption isotherms

Components	Langmuir equation(MS)		Exponential equation(PDMS)	
	c_H [$\frac{\text{g sorption}}{\text{g sample}}$]	b [torr^{-1}]	$k_D \times 10^2$ [$\frac{\text{g sorption}}{\text{g sample} \cdot \text{torr}}$]	σ [$\frac{\text{g sample}}{\text{g sorption}}$]
CF	0.189	0.883	0.148	1.61
PCM	0.147	0.759	0.321	1.20
TCE	0.217	4.838	0.400	1.77
PCE	0.168	6.939	1.709	1.22
CB	0.145	3.686	1.451	2.59
MeOH	0.069	0.230	0.005	35.80

체효과로 인하여 PCM이나 PCE분자가 zeolite세공에 부분적으로 들어가지 못하기 때문에 생각된다[14]. 여기서 또 하나 중요한 것은 유기염화물의 경우 PDMS의 자유부피분율이 zeolite의 세공분율보다 큰 데 비하여 MeOH는 반대로 zeolite의 세공분율이 더 크게 나타나고 있다는 것이다. 따라서 PDMS에 zeolite를 첨가하면 유기염화물의 수착용량은 감소하지만 MeOH의 수착용량은 증가하게 되며, 이것은 액상수착 실험결과와 일치한다. 이러한 현상은 막의 투과거동에 중대한 영향을 미칠 것으로 생각된다.

순수한 PDMS막에 의한 유기염화물의 수착등온선을 Fig. 6에 나타내었다. 수착량은 PCM이 가장 크고 CB가 다른 화합물에 비하여 적었으며 TCE와 CF 및 PCE의 수착등온선은 거의 일치하는 경향을 보였다. 이것은 Table 2에서 보는 바와 같이 이들 세 가지 화합물과 PDMS막과의 상호작용계수가 거의 유사하여 친화력이 비슷하기 때문으로 생각된다. 또한 상대압이 0.2-0.3까지는 유기염화물의 수착등온선이 거의 직선적(Henry의 법칙)이나, 그 이상에서는 팽윤이 일어나면서 수착량이 급격히 증가하고 있음을 볼 수 있다. 실험값으로부터 식 (5)의 매개변수를 구하여 Table 3에 정리하였다. 전술한 바와 같이 k_D 는 Henry법칙에 따르는 용해도계수이며, 주어진 압력에서 고분자 단위질량당 수착량을 증기압으로 나눈 값과 같다. 따라서 k_D 값이 클수록 같은 압력에서 수착량이 크지만, 수착성분이 다를 경우에는 증기압이 서로 다르기 때문에 같은 상대압에서 수착량을 비교하는 것이 타당하다. 이 경우에는 $k_D p^*$ 의 값이 클수록 같은 상대압에서 수착량이 크게 된다. Table 1에 주어진 증기압을 이용하여 $k_D p^*$ 를 구해 보면 PCM이 가장 크고 CB와 MeOH가 가장 작다는 것을 알

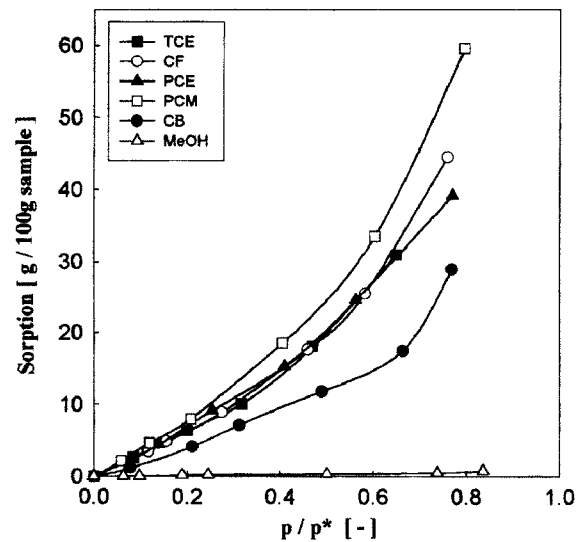


Fig. 6. Sorption isotherms of organic chlorides on PDMS membrane at 25 °C.

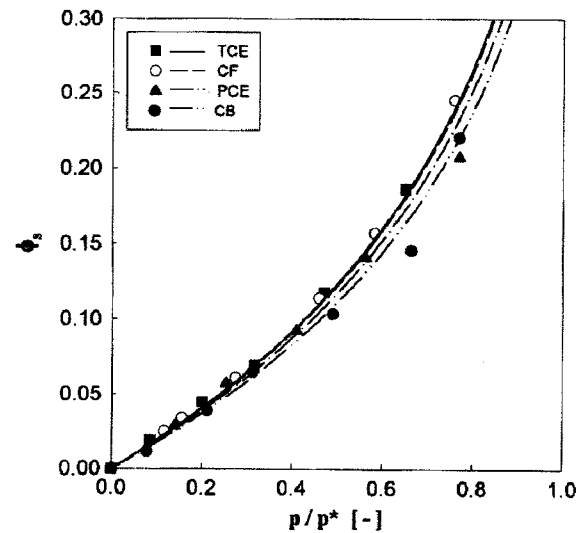


Fig. 7. Flory-Huggins isotherms of organic chlorides on PDMS membrane at 25 °C.

수 있다.

탄성고분자에 의한 응축성 증기의 수착등온선은 일반적으로 Flory-Huggins식에 잘 따르는 것으로 알려져 있다[9]. Fig. 7은 이들 등온선의 일부를 식 (3)의 단순화된 Flory-Huggins식으로 나타낸 것이다. Fig. 7에서 실선이나 점선은 Table 2에 주어진 상호작용계수를 이용하여 나타낸 것으로 실험값들이 모두 Flory-Huggins식에 잘 일치하였다.

Fig. 8과 9는 각각 MS20과 MS60막에 의한 유기염화물의 수착등온선을 나타낸다. 수착등온선이 모두 zeolite에 의한 volume filling현상과 고분자의 팽윤현상이 결합된 형태의 등온선을 나타내고 있다. Fig. 8에서 보면 zeolite의 함량이 적기 때문에 저압에서 volume filling현상이 미미하게 나타나며 상대압이 높아질수록 PDMS의 팽윤에 의하여 수착량이 급격히 증가하였다. Fig. 9에서는 zeolite의 함량이 많기 때문에 volume filling에 의한 수착량이 현저하게 증가한 반면 팽윤현상이 감소한 것을 볼 수 있다. 또한 zeolite의 함량이 증가함에 따라 다른 염화물에 비하여 분자크기가 큰 PCM과 PCE의 수

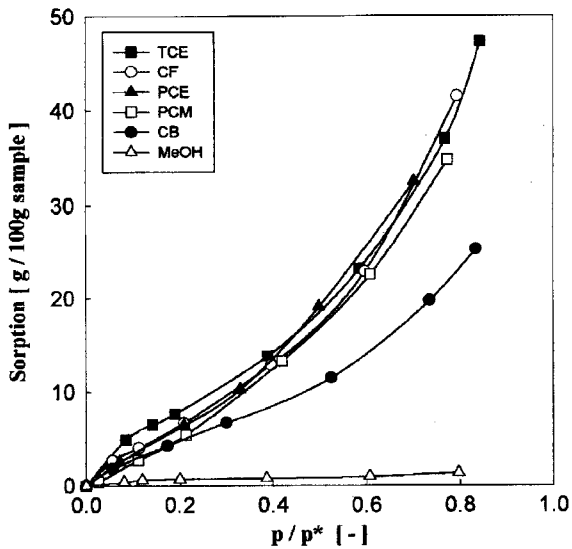


Fig. 8. Sorption isotherms of organic chlorides on MS20 membrane at 25 °C.

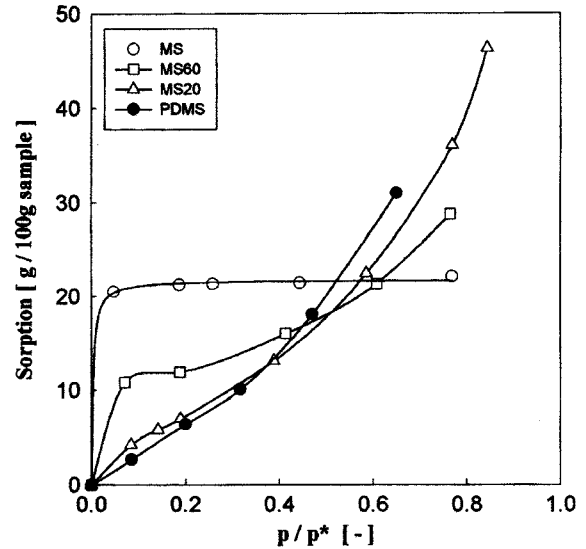


Fig. 10. Sorption isotherms of trichloroethylene at 25 °C.

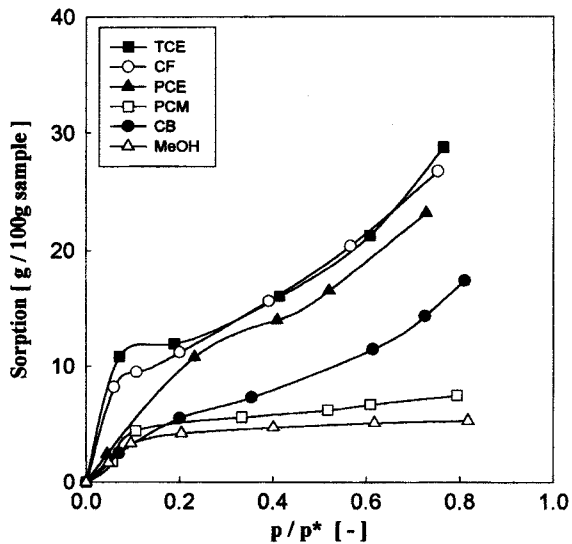


Fig. 9. Sorption isotherms of organic chlorides on MS60 membrane at 25 °C.

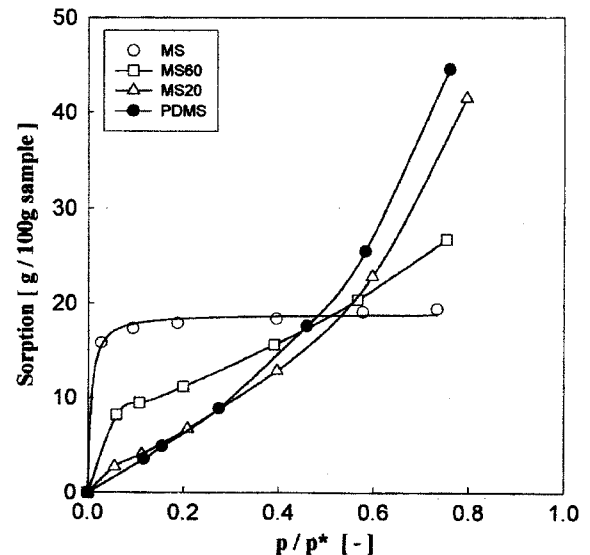


Fig. 11. Sorption isotherms of chloroform at 25 °C.

착량이 현저하게 작아지는 것을 알 수 있다.

Fig. 10-12는 MS, MS20막, MS60막 및 PDMS막에 의한 TCE, CF 및 CB의 수착량을 각각 비교하여 나타낸 것이다. 상대압이 0.4-0.6 이하에서는 TCE나 CF 및 CB의 수착량은 모두 $MS > MS60 > MS20 > PDMS$ 의 순서로 감소하지만 상대압이 이보다 높을 때에는 수착량의 순서가 반대로 되는 것을 알 수 있다. 다시 말해서 낮은 압력에서는 zeolite의 혼합비가 증가할수록 이들 유기염화물의 수착량이 증가하지만, 압력이 높아지면 zeolite의 혼합비가 증가할수록 고분자의 팽윤이 방해를 받기 때문에 수착량이 감소하였다. 그러나 Fig. 13에서 MeOH의 수착경향을 보면 모든 영역에서 MS의 혼합비가 증가할수록 수착량이 증가하였다. 이와 같은 수착실험결과는 고분자막을 이용하여 수용액이나 배출기체로부터 유기염화물의 분리에 중요한 영향을 미칠 것으로 생각한다. 수착실험결과만으로는 유기염화물의 활동도가 낮을 경우에는 순수한 PDMS막보다는 zeolite/PDMS막을 사용하는 것이 효과적이거나, 활동도가 높을 경우에는 순수한 PDMS막을 사용하는 것이 더 좋을 것으로 예측된다. 물론 투과에 미치는

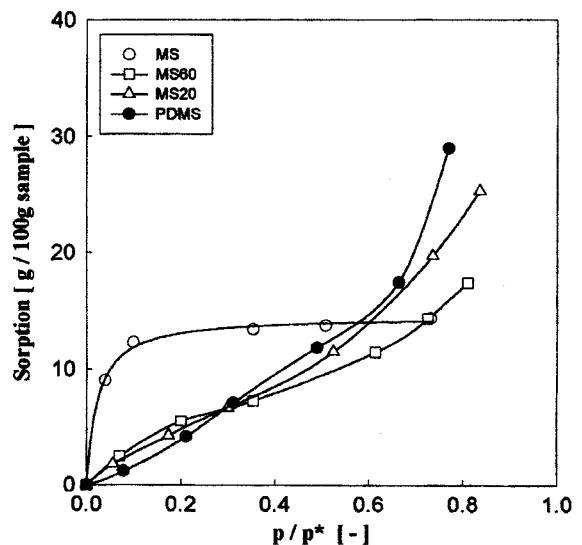


Fig. 12. Sorption isotherms of chlorobenzene at 25 °C.

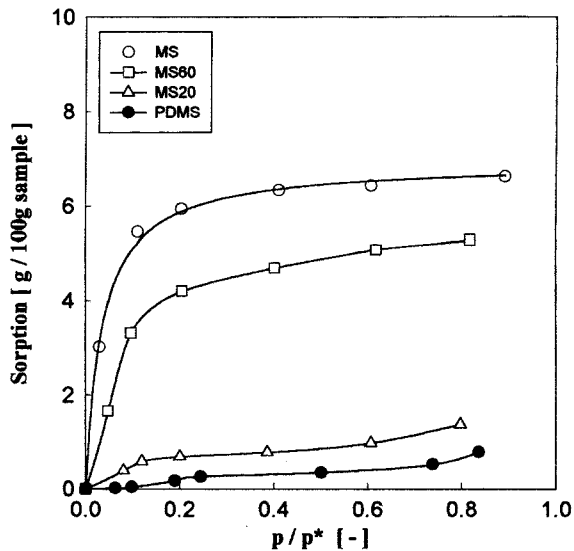


Fig. 13. Sorption isotherms of methanol at 25 °C.

확산계수의 영향도 동시에 고려하여야 한다.

5. 결 론

PDMS막과 PDMS에 소수성 zeolite를 혼합한 zeolite/PDMS막을 제조하고 25 °C에서 휘발성 유기염화물의 수착실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 순수한 PDMS막에 의한 포화수착량은 $PCM > TCE > CF > PCE > DCE > DCM > CBU > CB$ 의 순서로 감소하였으며 용매의 쌍극자모멘트가 클수록 감소하였다.

(2) Zeolite/PDMS막에 의한 수착등온선은 zeolite의 세공에 의한 Langmuir등온선과 고분자메이트릭스에 의한 Flory-Huggins등온선이 결합된 형태를 나타내었다. Zeolite의 함량이 증가할수록 volume filling에 의한 수착량은 증가하였으나 팽윤에 의한 수착량은 감소하였다.

(3) 유기염화물의 수착량은 활동도가 낮을 경우에는 zeolite의 혼합비가 클수록 증가하였으나 활동도가 높을 경우에는 zeolite의 혼합비가 클수록 감소하였다. 그러나 MeOH의 수착량은 활동도의 크기

에 관계없이 zeolite의 혼합비가 클수록 증가하였다.

(4) Zeolite/PDMS막은 PCM이나 PCE와 같이 분자량이 큰 유기염화물에 대해서는 분자체 효과를 나타내었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구비(과제번호 971-1107-046-1)에 의하여 수행된 결과의 일부이며, 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Oh, B.-K., Ha, S.-Y., Ha, S.-T. and Lee, Y.-M.: *Membrane Journal*, **4**, 57(1994).
- Nijhuis, H. H., Mulder, M. H. V. and Smolders, C. A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2227(1993).
- te Hennepe, H. J. C., Bargeman, D., Mulder, M. H. V. and Smolders, C. A.: *J. Membrane Sci.*, **35**, 39(1987).
- Mulder, M.: "Basic Principles of Membrane Technology", 2nd ed., Kluwer, Dordrecht, The Netherlands(1996).
- te Hennepe, H. J. C., Boswerger, W. B. F., Bargeman, D., Mulder, M. H. V. and Smolders, C. A.: *J. Membrane Sci.*, **89**, 185(1994).
- Kim, S.-J., Kim, J.-H. and Kim, Y.-J.: "Unit Operations", Donghwa, Seoul(1996).
- Flanigen, E. M., Bennett, J. M., Grose, R. W., Cohen, J. P., Patton, R. L. and Kirchner, R. M.: *Nature*, **271**, 512(1978).
- Brown, W. R., Jenkins, R. B. and Park, G. S.: *J. Polym. Sci.*, **41**, 45(1973).
- Favre, E., Nguyen, Q. T., Schaetzel, P., Clement, R. and Neel, J.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 4339(1993).
- Favre, E., Schaetzel, P., Nguyen, Q. T., Clement, R. and Neel, J.: *J. Membrane Sci.*, **92**, 169(1994).
- Blume, I., Schwering, P. J. F., Mulder, M. H. V. and Smolders, C. A.: *J. Membrane Sci.*, **61**, 85(1991).
- Huang, R. Y. M.: "Pervaporation Membrane Separation Process", a) Chap. 1, b) Chap. 5, University of Waterloo, Canada(1991).
- Goethaert, S., Dotremont, C., Kuipers, M., Michiels, M. and Vandecasteele, C.: *J. Membrane Sci.*, **78**, 135(1993).
- Dotremont, C., Brabants, B., Greeroms, K., Mewis, J. and Vandecasteele, C.: *J. Membrane Sci.*, **104**, 109(1995).