

휘발성 유기화합물의 제거 및 회수를 위한 분리막 및 냉각 응축 공정의 개발

이중화, 김성수, 김봉태*, 김상용*
경희대학교 환경응용화학부, 한국생산기술연구원*

Development of membrane and cold-condensation process for removal and recovery of volatile organic compounds

Jong-Hwa Lee, Sung Soo Kim, Bong-Tae Kim*, Sang Yong Kim*
School of Environmental and Chemical Engineering, Kyung Hee University
Korea Institute of Industrial Technology*

서론

각종 화학공정에 사용되는 휘발성 유기 화합물(volatile organic compound, VOC)들은 쉽게 기화되어 공기오염을 유발한다. 그중 일부는 고가의 화합물들이기 때문에 그 경제적인 손실도 막대하다. 이를 재활용하기 위한 기존의 방법으로는 열원으로 재사용하기 위한 연소법과 회수, 농축하여 재활용하기 위한 냉각응축, 흡수, 흡착과 막분리 방법 등이 주로 사용되어 왔으나, 최근에는 각각의 단점을 보완한 Hybrid System에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다. 전통적인 방법인 냉각응축과 새롭게 부각되는 막분리는 서로 단독으로도 VOC를 제거하는데 사용되어질 수 있으나 가압-냉각응축을 겸한 막분리는 전체적인 공정에서 더 높은 효율과 결과를 가져올 것이다. 이러한 공정은 공기와 유기물 간의 막에 대한 투과도 차이와 저온 농축 거동 차이를 동시에 이용하므로 분리효율을 극대화할 수 있다는 장점이 있다. 그리고 설치비용 및 운전비용의 측면에서 타 공정들에 비하여 유리하다는 평가를 받고 있다. VOC제거용 membrane을 제조하여 최적의 조업조건에서 각각의 membrane과 VOC간의 친화정도를 조사하였고 조업조건에 따른 분리효율의 영향을 공정모사 및 실험을 통하여 비교 검토하고자 한다.

이론

분리막과 냉각기를 재순환 구조로 연결하여 용제를 회수하는 방법을 Fig. 1에 나타내었다. 유기가스와 공기의 혼합기체를 컴프레서로 압축하고 이를 냉각시킴으로써 VOC를 응축하여 회수하는 공정이다. 응축이 되지 않은 유기물들은 분리막 공정에서 농축이 되어 다시 환류되며 배출되는 가스중의 유기물 성분은 대부분 제거되어 대기오염을 방지할 수 있다. 제거될 수 있는 VOC의 양은 VOC의 농도와 끓는점, 그리고 온도와 압력에 의존한다. 단순한 냉각 과정은 비교적 높은 끓는점을 가진 VOC에 대해서는 효과적이며 특히 가압과정을 겸비할 때는 효율을 증대시킬 수 있다. 응축 단계의 목표는 VOC중 일부가 액체형태로 응축 될 수 있도록 온도, 압력을 조절하는 것이다. 이러한 방식으로 제거될 수 있는 성분의 양은 그 유기 성분의 이슬점, 주입부에서 농도, 응축이 수행되는 운전 조건에 의존한다. 응축 단계에서는 최소 VOC 50%가 제거되며 VOC특성에 따라 70%이상, 보통 90%까지 제거 할 수 있다. 응축 단계에서는 냉각 또는 압축을 단독으로 적용할 수도 있으나 보통 냉각 압축을 동시에 적용하는 것이 유리하다. 매우 높은 압력과 매우

낮은 온도는 동력비 소모와 관계되므로 피하는 것이 바람직하다. 분리막에서는 구동력으로써 농도차에 대하여 고려되어야 하고 탄성체와 유리상 물질을 통한 기체의 투과차는 유리상 상태에서 제한되는 분절 운동 또는 커다란 자유 부피의 존재에 의해 큰 차가 발생한다. 결정체의 존재는 거동성을 더 감소시킬 수 있다. 일반적으로 사슬 거동성, 또는 분절 거동성을 증가시키는 요인은 저분자 침투물이 침투하기 때문이고 고분자막 안쪽으로 침투물의 농도가 증가할 때 사슬 거동성이 증가하므로 투과도가 증가한다. 고분자막 안에서 침투물의 농도는 주로 침투물과 고분자막 사이에서의 친화도와 주입부에서 침투물의 농도에 의해서 결정된다.

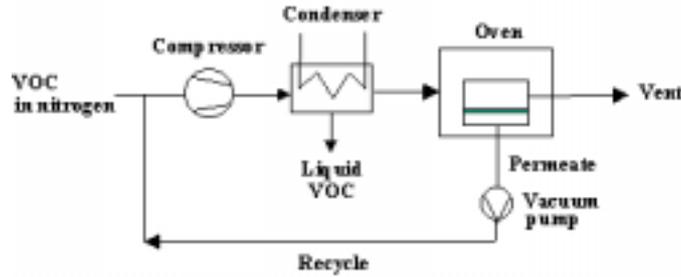


Fig. 1 분리막/가압냉각 응축 공정의 모식도

실험

자체 제작한 분리막 및 냉각응축 시스템의 간단한 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 일정 농도의 VOC를 포함하는 feed gas는 기화기를 사용하여 일정량의 VOC를 MFC에 의해 흐름량이 조절되는 질소 stream에 공급함으로써 형성하였다. 여기서 질소의 흐름량과 기화기의 feeding rate와 온도를 조절함으로써 최종적인 feed의 농도를 조절할 수 있다. 일정농도의 VOC를 포함하는 gas steam은 항온을 유지하도록 설계된 permeation cell에 유입되어 up-stream의 압력차와 VOC의 partial pressure 차에 의해 VOC-rich stream으로 투과되고 VOC가 제거된 clean nitrogen stream은 vent된다. 이때 residue line에 back pressure regulator를 설치하여 feed gas flow rate와 permeate gas flow rate의 비로 표현되는 stage cut을 조절함으로써 최적의 분리성능 및 농축도를 나타내는 조건을 확립할 수 있게 하였다. 각 stream의 농도를 측정하기 위해서 GC를 사용하여 on-line으

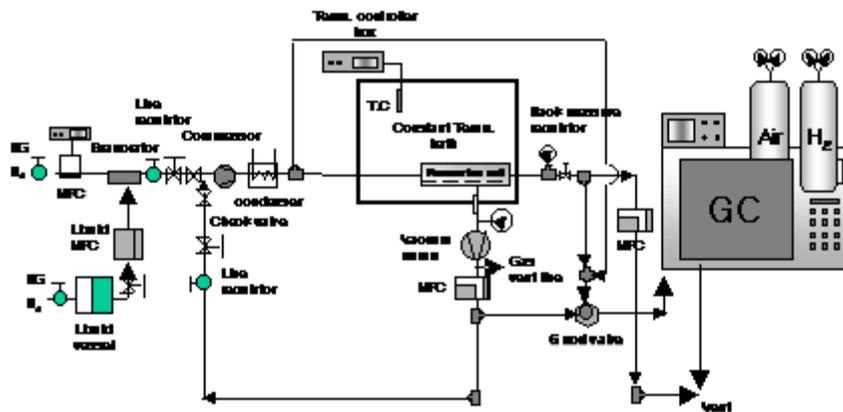


Fig. 2 Schematic drawing of VOC's recovery and removal process

로 분석할 수 있도록 설계하였고 detector로서는 FID를 사용하였다. 조업압력, 조업온도, 그리고 feed 농도 등의 여러 가지 조업 변수에 따른 영향을 조사하기 위해 MTR사에서 제공한 상업용 PDMS membrane을 사용하였고 PDMS 및 표면에 소수성 물질로 코팅된 다양한 복합막을 제조하여 각각의 membrane성능도 비교하였다. Fig. 3의 자체 설계 제작된 Plate and frame module에 membrane을 장착하여 조업조건에 따른 영향을 조사하였다.

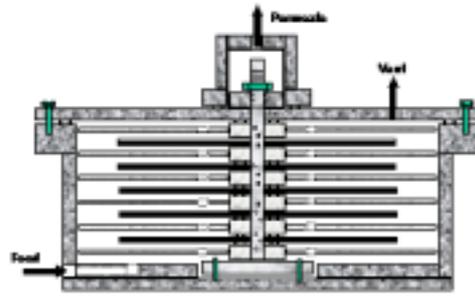


Fig. 3 Plate and frame module

결과 및 토론

가압응축 공정을 이용하여 VOC/N₂의 혼합 기체로부터 VOC를 제거할 때 조업 변수의 영향을 알아본 결과 조업 압력이 증가하고 조업 온도가 낮아질수록 VOC 제거율이 증가하였으며, feed의 농도변화에 대해서는 제거율이 거의 일정함을 나타내어 feed의 농도에 영향을 받지 않은 것으로 나타났다. Benzene과 toluene에 대하여 이론치와 실험치를 비교해 보았을 때 거의 유사한 값을 나타내었으며 비점이 높은 물질일수록 상대적으로 높은 제거율을 보였다. 가압응축 공정에서 제거되지 못한 VOC는 분리막 공정을 통하여 제거되는데 VOC와의 친화도가 큰 membrane을 제작한 module에 장착하여 조업압력, 온도, feed 농도에 따른 영향을 조사한 결과 일정온도, 일정 feed 농도 하에서 조업압력이 증가할수록 flux는 증가하고 VOC의 선택도는 감소하는 경향을 나타내었다. VOC/N₂ 혼합 기체가 투과할 때 용해/확산 모델을 따르는데 질소의 투과 속도는 확산속도에 의해 많은 영향을 받게 되고 확산 속도는 막 양단의 압력차 즉, 조업 압력이 증가함에 따라서 증가하게 된다. 질소의 투과도가 증가함에 따라 상대적으로 선택도는 낮아지는 경향을 나타내었다. 조업 온도가 증가할수록 분리막의 자유부피가 증가하여 투과도는 증가하고 선택도는 전반적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 기체가 분리막을 통해 투과할 때 분리막을 이루고 있는 고분자의 사슬과 사슬간의 빈 공간을 통해 통과를 하는데 이때 사슬간의 거리는 온도가 증가함에 따라 멀어지고 고분자 사슬도 느슨해지기 때문에 온도가 증가함에 따라 기체의 확산저항이 감소하므로 투과도는 증가하고 선택도는 감소하는 경향을 나타내었다. 가압 응축 및 분리막 복합 공정에 대한 공정모사를 통해 실험 경향을 예측하였고 순환공정과 비순환공정을 비교했을 때 순환공정의 경우가 더 많은 응축량을 보였다. 제거율 측면에서는 순환공정의 경우가 다소 낮았으나 비순환공정의 경우는 membrane을 투과한 VOC의 처리문제가 남기 때문에 순환공정의 경우가 효과적으로 VOC를 회수 및 제거할 수 있는 공정이라 생각된다. 가압응축 과정에서 대부분의 VOC를 제거 및 회수를 하고 분리막 과정을 통해서 VOC를 제거 및 재순환시킴으로써 VOC의 전체 제거율을 90%이상 유지할 수 있었다.

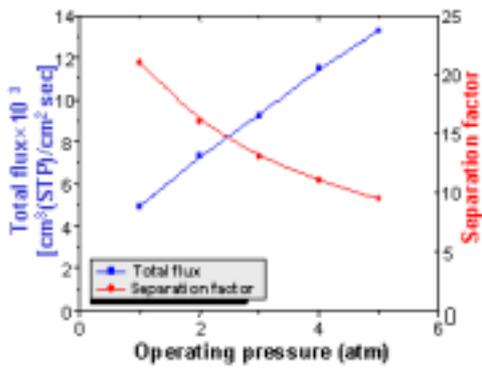


Fig. 4 PDMS membrane에서 조업 압력에 따른 영향

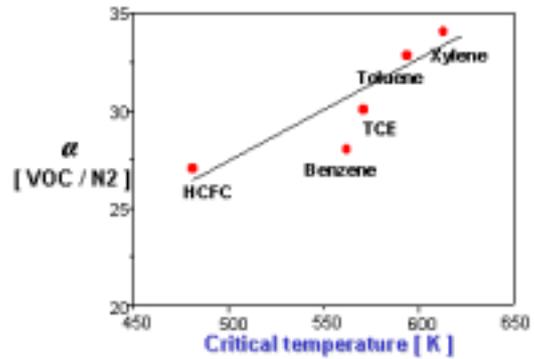


Fig. 5 PDMS membrane에서 VOC별 선택도 영향

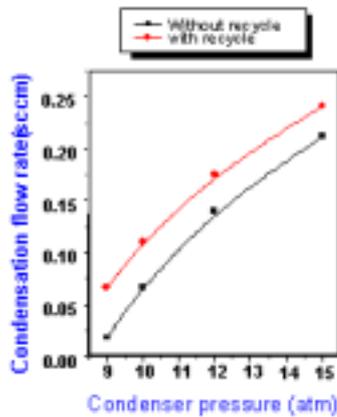


Fig. 6 응축기 압력이 응축액 유량에 미치는 영향 (공정모사)

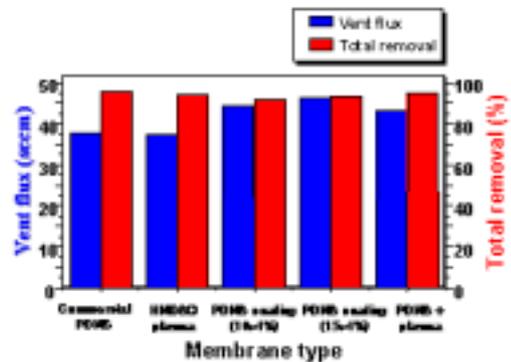


Fig. 7 가압응축 및 분리막공정에 의한 Benzene 제거율

참고문헌

- 1) J. G. Wijmans, Menlo Park, CA, U. S. Patent 5,071,451 (1991)
- 2) M. Mulder, Kluwer Academic Publishers, 307~320, (1996)
- 3) T. Hofmann, M. Wessling, and R. W. Baker, U. S. Patent 5,711,822 (1998)
- 4) W. I. Sohn, D. H. Ryu, Journal of Membrane Science, 175 163~170 (2000)
- 5) Ravi Ponangi, Journal of Membrane Science, 178 151~164 (2000)