# 특별강연 V

## 고분자 복합막을 이용한 물-에탄올 혼합액의 투과증발 분리 특성

최 호 상　김 병 식*　大矢 晴彦**

경북산업대학교 공업화학과
*동국대학교 공과대학 화학공학과
**橫浜國立大學 物質工學科 化學工學敎室

## Separation Characteristics of Water-Ethanol Mixtures by Pervaporation through Polymer Composite Membranes

CHOI H.S.　KIM B.S.*　Haruhiko OHYA**

Dept. of Ind. Chem., Kyungpook Sanup University
*Dept. of Chem. Eng., Dongguk University
**Dept. of Material and Chem. Eng., Yokohama National Univ., JAPAN

### I. 서 론

화학공업에서 물질의 합성과 분리는 매우 중요한 공정이다. 특히 혼합물의 분리는 중요한 역할을 하고 있고, 그 분리 방법에 대한 연구도 광범위하게 진행되고 있다. 이와 같은 물질의 분리는 최근에 이르러 에너지의 절약과 분리의 고효율화가 요구되면서 여러 분야에서 많은 관심의 대상이 되고 있다.

투과증발(pervaporation) 분리 공정은 1980년대에 이르러 실용화된 최신의 막분리 기술로서 1920년대 이래로 연구·개발 단계를 거쳐, 1980년대에는 독일의 GFT 사에서 상업용의 투과증발 분리막이 개발되면서 급진적으로 발전하였으며, 공비혼합물의 분리 뿐만 아니라 구조 이성질체 등의 유기 혼합물의 분리 등, 여러 분야에서 투과증발용 분리막은 실용화 단계에서 우수한 분리 성능을 가진 고분자 재료의 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 투과증발 분리는 공정은 매우 간단하면서도 분리막의 투과 성능에 따라 분리 효율이 달라지기 때문에 여러 종류의 막의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 물-에탄올 혼합액에서 물을 탈수시켜 분리하기 위한 고분자 복합막을 제막하고, 그 투과증발 분리 특성을 고찰하였다. 친수성을 갖는 poly(acrylonitrile) [PAN] 과 친수성과 소수성을 모두 가진 poly(sulfone) [PSf]을 상전환법(phase inversion method)에 의하여 만든 지지막의 표면에 친수성의 poly(vinyl alcohol) [PVA] 과 poly(acrylic acid) [PAA]를 수용액에서 말레인산과 ethylene glycol로서 가교시켜 만든 coating 액을 도포하고 열처리시킨 복합막에 대한 투과증발 분리의 성능과 제막 인자 등에 관하여 고찰하였다.

### II. 실 험

#### 1. 실험장치

Fig. 1에 물-에탄올 혼합액의 투과증발 분리를 위한 실험장치의 개략도를 도시하였다. 투과증발 cell은 원통형의 stainless steel로서 제작되었고, PV 분리막은 cell 내의 다공성 stainless steel 판위에 장착하였다. cell의 유효·직경

은 0.05 m (유효 단면적, 19.63 $cm^2$)이다.

### 2. 제 막

투과증발 분리에 사용된 막은 크게 두 과정으로 나누어 제막되었다. 첫번째 과정은 지지막(support membrane)의 제막으로서, 이는 상전환법(phase inversion process)에 의하여 비대칭막(asymmetric membrane)을 만들고, 두번째 과정은 전과정(前過程)에서 제조한 지지막 위에 고분자 수용액을 dip-coating 시키고, 이것을 열처리에 의하여 복합막(composite membrane)을 제막하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. PAN 지지막의 한외여과 분리 특성

PAN 지지막의 성능을 평가하기 위하여 공급액으로 순수(純水)와 dextran을 이용하여 한외여과의 투과 분리 실험을 실시하고, 그 결과를 해석하여 막의 분획분자량(分劃分子量, molecular weight cut-off)과 순수의 투과계수를 구하여 Table 1에 나타내었다.

### 2. PVA-PAN 복합막의 선택 분리성

PAN 지지막의 표면에 PVA를 coating 한 PVA-PAN 복합막의 투과증발 분리 특성을 Fig. 2에 나타내었다. 이 막은 본 실험에서 실시한 공급액의 에탄올 농도가 20에서 95 wt%의 전 범위에 대하여 높은 수선택성(水選擇性)을 보이고 있다.

### 3. PVA-PAN 복합막의 투과증발 모델의 추정

지지막의 기공 구조에 따른 특성을 고찰하기 위하여 PAN 지지막을 한외여과에 의하여 구한 순수투과계수(純水透過係數)와 PVA-PAN 복합막을 투과증발 분리에 의하여 구한 분리계수와의 상관관계를 Fig. 3에 도시하였다. 막을 복합화하므로써 PVA 단일막보다 더 좋은 분리 특성을 얻을 수 있었으며, 이것은 같은 친수성의 막소재로서도 단일막에 의한 것보다 복합화에 의해서 투과선택도를 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 PVA 단일막은 공급액의 에탄올 농도가 60 wt% 이하에서는 팽윤으로 인하여 막이 파괴되고, 투과증발 분리 실험을 수행할 수 없었다. 이것은 PVA가 다른 고분자와 복합화가 되지 않은 상태에서는 공급액의 에탄올 농도의 감소로 PVA의 용해성이 촉진되어 팽윤되는 것으로 사료된다.

PVA-PAN 복합막의 투과증발 분리의 실험 결과로 부터 단일막을 복합화하므로써 두가지 측면에서 다음과 같은 효과가 있을 것으로 판단되었으며, 그 결과에 근거하여 Fig. 4에 도시한 모델을 추정하여 제시하였다.

1) 지지막의 기공이 큰 경우, 복합막의 제막 과정에서 PVA의 coating 용액이 PAN 지지막의 기공 내로 스며들어감에 따라 PVA 층이 지지막의 기공 내에 고정되는 것으로 사료된다. 이 고정된 PVA는 PVA 층 내로 용해·확산된 공급액에 의하여 팽윤이 상당히 억제될 것으로 사료된다. (Fig. 4-a)
2) 지지막에 미세 기공이 많아서 고다공도(high porosity)를 형성하고 있을 경우, 공급액이 복합막 중의 PVA 층으로 용해·확산이 이루어지고 있으나, 이어서 2차측인 투과측으로 탈착·기화가 용이하지 못한 것으로 생각되었다. 여기서 PVA 층은 공급액이 용해되어 들어와서 팽윤되는 층(팽윤층)과 팽윤되지 않는 치밀층 (비팽윤층)의 두 개의 층이 형성되는 것으로 가정하였다.

특히, 이 치밀층이 복합막의 투과 선택도를 향상시키는 것으로 판단된다. (Fig. 4-b)

그러므로, Fig. 4-b에 제시하고 있는 치밀한 지지막의 모델에서는 PVA가 PAN 지지막의 기공 내로 스며들기가 어렵기 때문에 팽윤을 억제하는 힘이 약해지는 것으로 사료된다.

### 4. PAA-PSf 복합막의 분리 특성

PAA의 coating 층에 친수성을 강화시키기 위하여 dope 용액을 조제할 때 질산알루미늄[$Al(NO_3)_3$]을 첨가하였는데, 이 알루미늄의 함량에 따라 분리계수와 투과유속이 큰 영향을 받았다. 분리계수는 공급액의 농도 증가에 따라 증가하였는데, 알루미늄이 전연 첨가되지 않은 막은 공급액의 농도가 95 wt% 에서 시작하여 80 wt% 까지는 막 자체에 이상이 없었으나, 60 wt%에서는 막이 swelling 되어 파쇄되는 현상이 보였다. 이것은 PAA 내의 carboxyl group이 금속 알루미늄과 반응하여 이온화 그룹을 형성하므로써 물에 용해되는 현상을 방지하면서 가교화가 더욱 가속화 된 것으로 사료된다. 특히 고농도의 에탄올 수용액의 탈수화 공정에서는 이와 같은 금속의 첨가에 의하여 이온화 그룹을 형성하는 조건이 아주 중요할 것으로 판단된다. 금속 Al과 PAA 의 혼합비에 따른 분리계수의 변화를 Fig. 5에 도시하였는데, 알루미늄의 혼합비가 증가할수록 친수성의 향상으로 수선택성이 더욱 증가할 것으로 생각되었으나, PAA에 대한 금속 알루미늄의 혼합비가 1:10 에서 최대값을 얻었고, 그 이상의 함량 증가에 따라서는 분리계수가 급격히 감소하는 현상을 보였다. 이는 복합막을 만들 때 열처리 과정에서 무기물인 금속 알루미늄염의 과량 첨가로 인하여 비다공성 물질인 PAA의 coating 층 내에 무기물의 미세공이 형성되었을 것으로 사료된다.

## 참 고 문 헌


1. U.S. Dept. of Energy, "Membrane Separation Systems - A Research Needs Assessment Final Report," April 1990.
2. R.Y.M. Huang ed., "Pervaporation Membrane Separation Processes," Elservier Pub. Co., N.Y. (1991).
3. M. Wesslein, A. Heinz and R.N. Lichtentheler, "Pervaporation of Liquid Mixtures through Poly(vinyl-alcohol)[PVA] Membranes. I. Study of Water containing Binary Systems with Complete and Partial Miscibility," J. Memb. Sci., 51, 169-179, (1990).
4. T. Hirotsu and S. Nakajima, "Water-Ethanol Permseparation by Pervaporation through the Plasma Graft Copolymeric Membranes of Acrylic Acid and Acrylate," J. Appl. Polym. Sci., 36, 177-189, (1988).


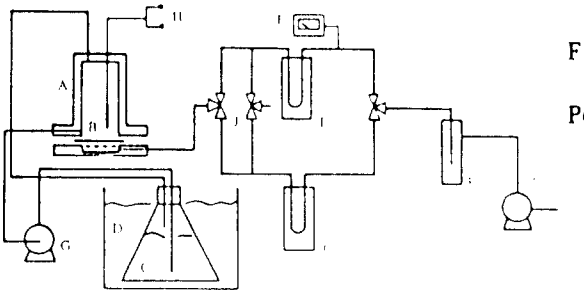

Fig. 1. Apparatus Used of Pervaporation Experiments.

Table Characteristics of PAN Support Membranes

| membrane | pure water permeability (at 25℃) [$m^3/m^2$ s Pa] | molecular weight cut-off [g/mol] |
|---|---|---|
| A | 4.32 | 100,000 |
| B | 3.28 | 76,000 |
| C | 2.63 | 42,000 |
| D | 1.81 | 50,000 |
| E | 0.214 | 35,000 |

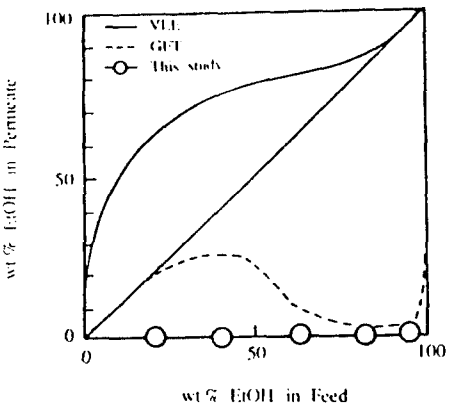


Fig. 2.

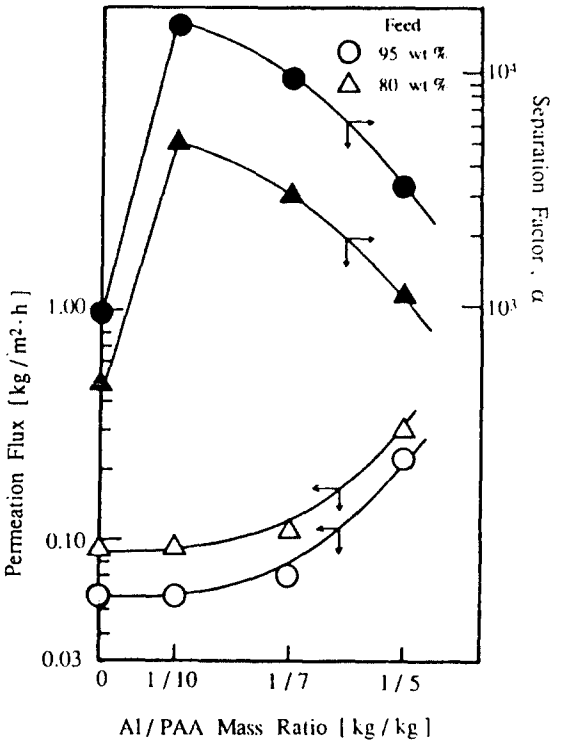


Fig. 5.

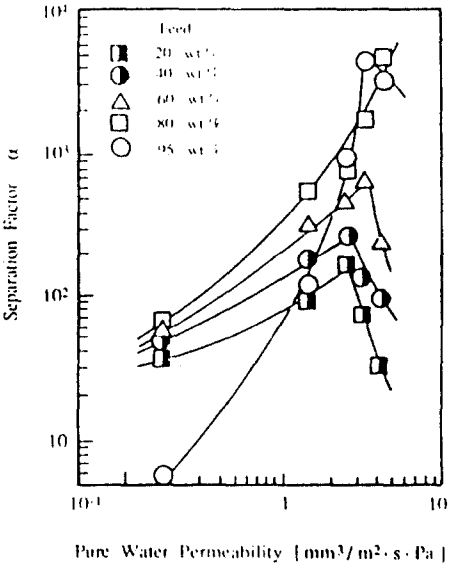


Fig. 3.

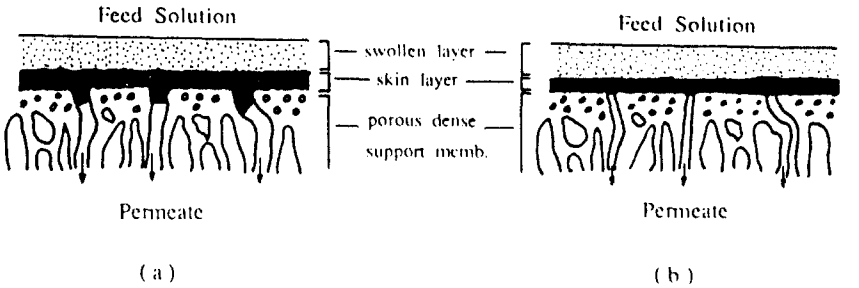


Fig. 4.