

## 물-알코올 혼합물의 분리를 위한 알긴산막에 관한 연구

박 상 우 · 오 재 완 · \*정 봉 우 · 김 춘 영

전북대학교 화학공학과, \*공업화학과

### A Study of Alginic acid Membrane for the Separation of Water-Alcohol Mixtures.

Sang-Woo Park, Jae-Wan Oh, \*Bong-Woo Chung and Chun-Yeong Kim

Dept. of Chemical Eng., Chonbuk National University

\*Dept. of Chemical Tech., Chonbuk National University

#### ABSTRACT

As a separation membrane for water-ethanol mixtures, alginic acid has been used which is hydrophilic polysaccharide and has excellent bonding capacity with divalent metal ions. Pervaporation characteristics of the alginic acid membrane were examined. The membrane was crosslinked with metal ions for the improvement of mechanical strength and chemical affinity. And its pervaporation characteristics were investigated. The first group(I A) metal complexed membrane cannot be used because of their brittleness and excessive swelling in low concentrations of ethanol solution. But the permeation characteristics of other metal complexed membrane were more improved than that of the alginic acid membrane because of their contraction of the membrane and hydrophilic property of metal ion.

#### 서 론

바이오매스를 원료로 하여 생산되는 에탄올은 대체에너지 측면에서 다루기가 용이하고, 대기 오염도가 낮으며 원료의 계속적인 공급이 가능한 미래의 대체연료로서의 기대가 크고, 현재 미국과 브라질 등의 몇몇 국가에서는 가솔린에 에탄올은 10~15% 정도로 혼합한 가솔린의 형태로 바이오매스 에너지가 이미 활용되고 있다(1).

그러나 이러한 바이오매스로부터 생산되는 저농도(8~12%)의 에탄올 수용액을 연료로 사용할 수 있는 고농도의 에탄올로 농축, 정제하는 데 많은 에너지가 소요된다는 단점이 있다(2). 따라서 새로운 분리방법으로서 막분리법의 적용이 검토되어지고 있

며, 이러한 막분리 방법 중에서 투과증발막을 이용한 방법이 경제성 면을 고려할 때 유기혼합물의 분리에 적합한 방법으로 알려져 있다(3-5). 유기혼합물의 탈수에 관한 투과증발막의 연구는 막의 친수성을 높이면서 팽윤도를 적절히 제어하기 위하여 가교에 의한 망상 구조나, 그라프트 구조, 공중합체 구조 및 브렌드 형성 등에 의한 친수성과 소수성의 균형을 유지시키려는 시도를 하고 있다(6-8).

이러한 방법 중에 금속이온에 의한 막의 가교는 물의 선택적인 수착과 유기 용매를 배제하는 염배제 효과(salting-out effect) 때문에 물의 선택성과 투과 속도를 크게 하는 경향이 있다(9-11). 그러나 일반적으로 음이온성 고분자 다 전해질 막들의 경우, 저농도의 에탄올 수용액에서 팽윤도가 크기 때문에

적합하지 못한 것으로 알려져 있으며, 이러한 문제를 해결하는 방법으로서 막에 다기능성 수지 (poly-functional resin)를 가교시키거나, 혹은  $Co^{2+}$ 와 같은 다가 금속이온을 가교시키는 방법이 이용되고 있다. 특히 최근에 Huang 등(12)은  $Al^{3+}$  이온의 양을 조절하여 좋은 분리성능을 가진 막을 발표하여 다가 이온을 통한 이온가교의 가능성을 제시하기도 하였다. 이러한 금속이온을 가교하게 되면 막의 기계적강도 및 선택도가 크게 증가하여 물이 농후상일 때에도 분리를 수행할 수 있게 된다(13-15).

재료 및 방법

재료 및 시약

막 주조액(casting solution)으로 sodium alginate(Showa Chemical, 특급시약)를 사용하였으며, 처리 시약으로 HCl,  $LiNO_3$ , KCl,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$  등은 시약급을 사용하였고, 공급액으로는 에탄올과 2차 증류수를 사용하였다.

알긴산 막 및 금속복합체 막의 제조

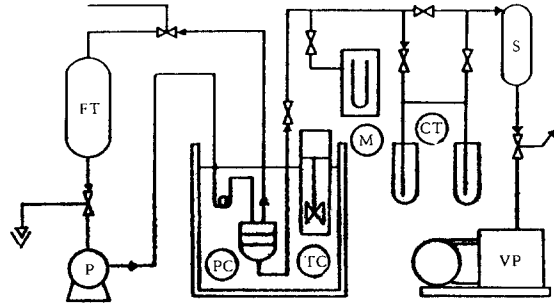
1.0wt.%로 제조한 sodium alginate 용액을 Petri dish 위에 일정량을 부어 60°C의 건조기에서 물을 증발시켜 두께 40 $\mu$ m인 비대칭 균질막을 얻었다. 위와 같이 제조된 Na-alg막을 0.5M의 HCl과  $LiNO_3$ , KCl,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$  등의 금속염 수용액에 24시간 동안 침지시켜 알긴산 막 및 알긴산 금속복합체 막을 제조하였으며, 막 내의 미반응물은 증류수로 반복 세척하여 제거하였다.

투과증발실험

투과증발실험은 Fig. 1과 같은 실험장치에서 실시하였다. 온도를 조절할 수 있는 항온조 내에 스테인레스스틸로 투과셀을 제작 설치하였으며, 이때의 온도는 50°C로 유지하였고, 막을 투과한 증기는 액체 질소로 냉각되어 포집병에 응축되게 하였다. 또한 공급액(500ml)은 정량펌프로 원료탱크와 투과셀 사이를 순환시켜주었으며, 막 하부의 진공도는 진공펌프를 사용하여 13.3 Pa (0.1mmHg)로 유지하였다.

측정 및 분석방법

막 내에 잔존하는 Na함량은 원자흡광도 분석기(AAS: Varian, Model 1475)로 분석하였으며, 막

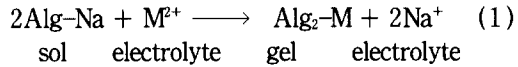


Legend: (CT) cold trap. (FT) feed tank. (M) manometer. (P) pump. (PC) pervaporation cell. (S) surge tank. (TC) temperature controller. (VP) vacuum pump.

Fig. 1. A Schematic diagram of pervaporation apparatus.

에 반응해 들어간 금속의 함량은 원자방출 분광분석기(ICP-AES: Labtam, Model 710)로 분석하였다.

알긴산 막에 있어서 금속이온의 이온교환 능력을 양론적으로 살펴볼 때 동일한 몰농도에서 sol-gel 변형의 평형 이온교환 능력에 대한 이온교환반응을 나타내면 다음과 같이 쓸 수 있다.



이때의 Na제거율과 금속의 반응율은 위 (1)식에 의해 단위 카르복실기 이온당 결합량으로써 다음 식으로 계산하였다.

$$Na \text{ 제거율 } (\%) = \frac{\text{제거된 Na(g)}}{\text{Na-alg막 내의 Na함량(g)}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{금속의 반응율 } (\%) = \frac{\text{반응성분(mol)} \times \text{원자가}}{\text{제거된 Na(mol)}} \times 100 \quad (3)$$

또한 제조된 막의 표면과 단면을 두께 300 Å의 순금코팅을 하여 주사전자현미경(SEM: Jeol, JSM-840-A)으로 미세구조를 관찰하였으며 탄소코팅을 하여 막 내의 금속분포를 확인하였다. 또한 겔화 후, 혹은 금속가교 후의 결합상태는 적외선 분광기(IR: Perkin Elmer, Model 683)를 이용하였다.

막의 하부에 생성된 증기를 응축기에서 액체 질소로 냉각하였으며, 투과 생성물을 정량하여 투과속도를 계산하였다. 또한 투과액의 조성은 기체 크로마

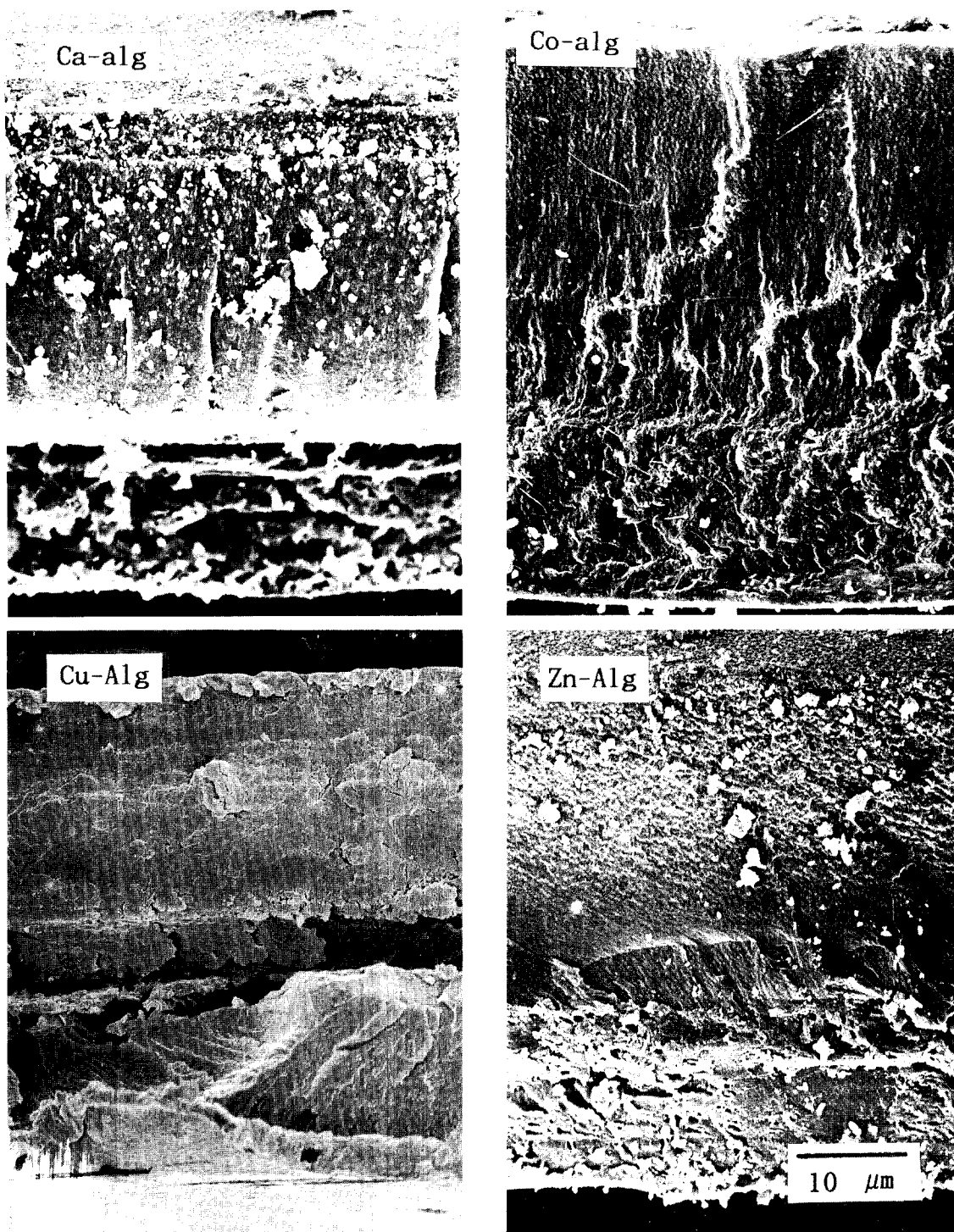


Fig. 2. SEM photographs for the cross-sections of the Ca-alg Co-alg Cu-alg and Zn-alg membranes.

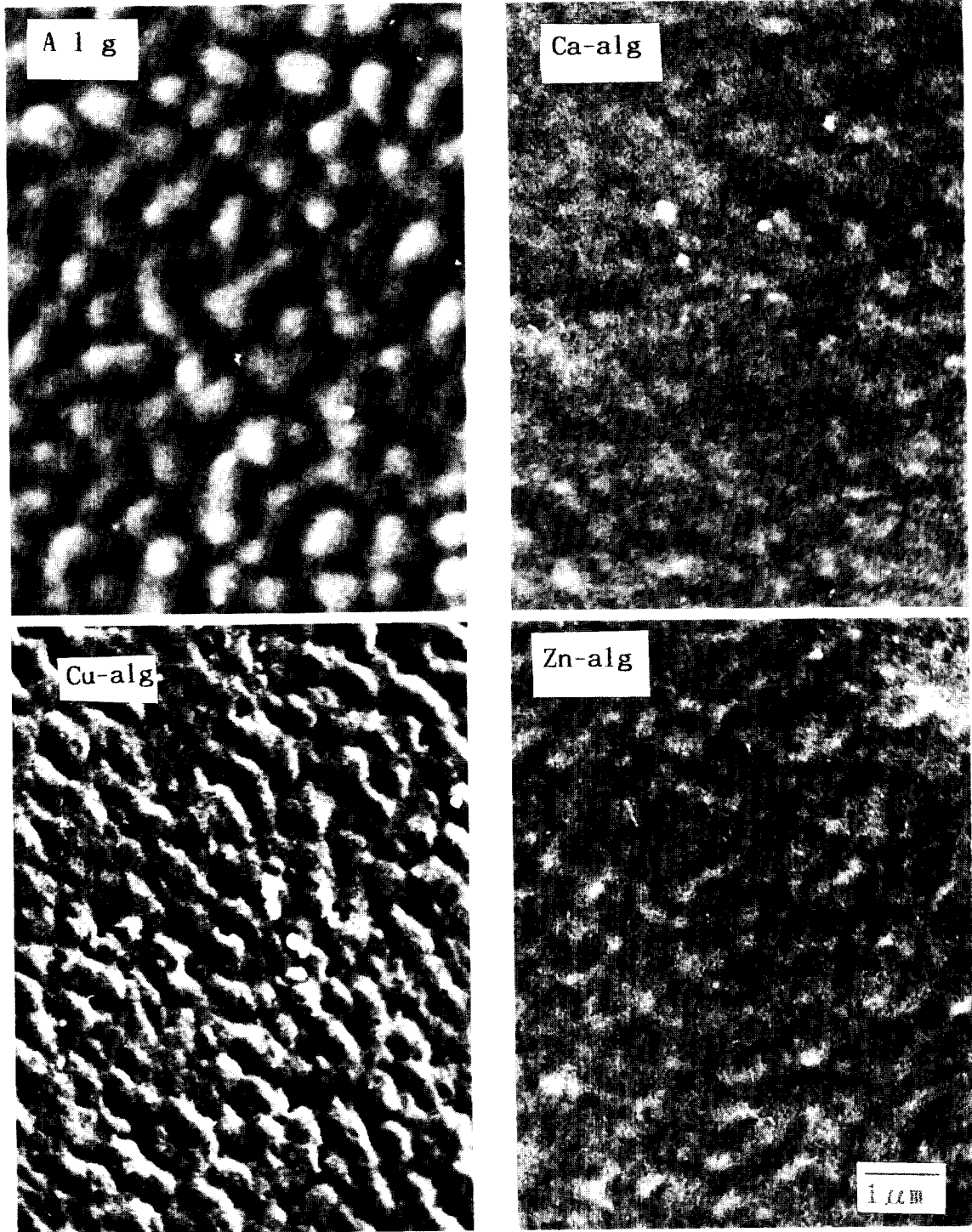


Fig. 3. SEM photographs for the surfaces of the Alg, Ca-alg, Cu-alg and Zn-alg membranes.

토그래프(GC: Yanaco, G-180)로 분석하였다. 이때 사용한 칼럼의 충전제로서는 Porapack Q(60/80 mesh)를 사용하였으며, 칼럼의 길이는 2m, 컬럼 온도 170°C, 운반 기체는 질소로서 압력 1.5kg/cm<sup>2</sup>, 유속 60ml/min의 조건에서 분석하였다.

## 결과 및 고찰

막의 미세구조가 투과특성에 미치는 영향

Fig. 2, 3은 막의 미세구조를 전자현미경으로 관찰한 결과이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 막의 상부에는 치밀 활성층이, 하부에는 다공성층이 형성되어 비대칭 구조를 이루고 있음을 알 수 있었다.

또한 Fig. 3의 막 표면 사진에서 볼 수 있듯이 알긴산 막에 비해 0.5 M의 금속염 수용액에 침지시킨 경우에 고분자 세그먼트 구조가 치밀해지는 것을 볼 수 있었다.

폴리사카라이드 막을 1가(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>)의 금속염 수용액에 침지할 경우 고분자의 열운동에 의해 형성된 미세공의 축소를 보고한 바와 같이(11) 본 실험에서 제조한 막에서도 미세공의 축소가 있을 것으로 생각된다. 즉 알긴산이 2가 이상의 금속이온과 결합하여 망상 구조를 형성하는 성질 때문에 고분자 세그먼트의 축소가 일어나게 되어 금속복합체 막들의 경우 치밀한 구조를 형성하여 알긴산 막에 비해 분리계수가 향상되게 된다.

또한 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 Ca-alg, Zn-alg 및 Cu-alg막의 표면에 미세공이 형성된 것을 볼 수 있었으며, 다른 금속복합체 막의 경우에도 형성되는 것으로 생각된다. 이러한 미세공 형성의 원인은 고분자 막에 가교된 금속이온들 사이의 반발로 인해 형성되는 것으로 생각된다. 특히 Cu-alg 막의 경우에 높은 반응성으로 인해 가장 큰 미세공을 형성하고 있는 것을 볼 수 있었으며, 다른 막들에 비해 분리계수가 작은 경향을 보여 형성된 미세공의 크기가 분리계수에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

### 막의 금속가교

Fig. 4는 막의 금속결합 상태를 확인하기 위한 IR 스펙트럼이다. 그림에서 보는 바와 같이 모체 고분자내의 -COOH기와 금속이온간의 결합에 의해 피크의 생성부위가 크게 변화되는 것을 알 수 있었다.

IR 분석 결과에서 보는 바와같이 금속이 결합됨에 따라 2000cm<sup>-1</sup> 부근의 완만한 피크가 두 개로 분리되는 것을 볼 수 있으며, Alg막의 경우에 1,760~

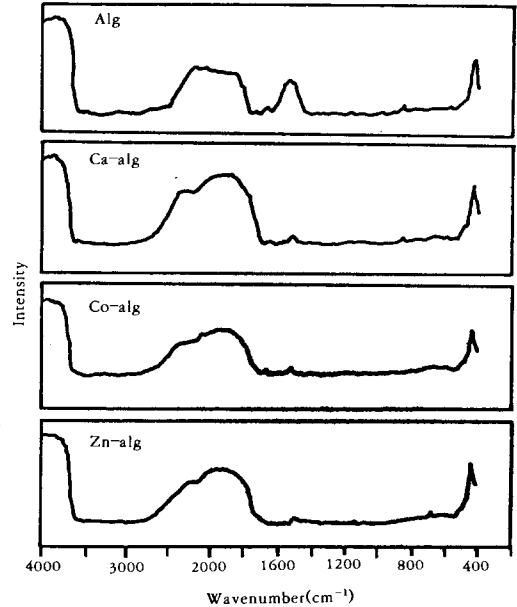


Fig. 4. IR spectra of Alg Ca-alg Co-alg and Zn-alg membranes.

1,700cm<sup>-1</sup> 부근에서 카르복실기에 의한 피크가 나타나고 있으나 금속가교시 1,630~1,550cm<sup>-1</sup> 부근에서 염화된 카르복실기 피크가 미약하게 나타나 카르복실기가 금속이온과 강하게 결합하고 있다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 막에 결합된 금속과 Na의 분포도를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 막 단면 전체에 고르게 금속이 분포되어 있는 것을 보아 막 전체에 고르게 가교가 이루어졌음을 알 수 있었으며, 우측 Na 분포도로부터 막 내의 잔존하는 Na함량은 미량임을 알 수 있었고, AAS분석 결과로부터 99%이상의 Na이 제거되었음을 알 수 있었다.

### 금속복합체 막들의 금속함량

금속복합체 막 내에 잔존하는 Na함량을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 Na-alg 막 내의 Na 함량은 이론치의 73.04%이었으며, 또한 금속복합체막 내에 잔존하는 Na 함량은 미량으로 Na이온이 99% 이상 제거되었음을 알 수 있었다.

Cu-alg 막의 경우에 (3)식으로 계산한 결과 113.7%가 반응한 것으로 미루어 알긴산 구조 내의 카르복실기 이온(-COO<sup>-</sup>)과의 반응 외에 카르복실기 다음

으로 반응성이 큰 하이드록시기(-OH)와도 반응이 이루어졌다고 생각된다.

또한 Co-alg막의 경우에 반응성이 작은 것을 볼 수 있었는데 이러한 원인은 Co-alg의 경우에 막 제조시 다른 막에 비해 크게 팽윤이 일어나 제거된 나

Table 1. The data of atomic absorption analysis for the various metal complexed membranes.

Metal Complexed Membrane	Changed Mass (mg)	Sodium Content (mg)	Metal Content (mg)	Removed Sodium Ratio(%)
Na-alg	-	16.8	-	-
Alg	-14.95	0.92	0.92	94.52
Ca-alg	-4.83	0.105	11.9	99.38
Co-alg	-1.23	0.075	15.5	99.55
Ni-alg	3.66	0.100	20.4	99.40
Cu-alg	11.56	0.037	24.3	99.18
Zn-alg	5.67	0.110	22.4	99.35

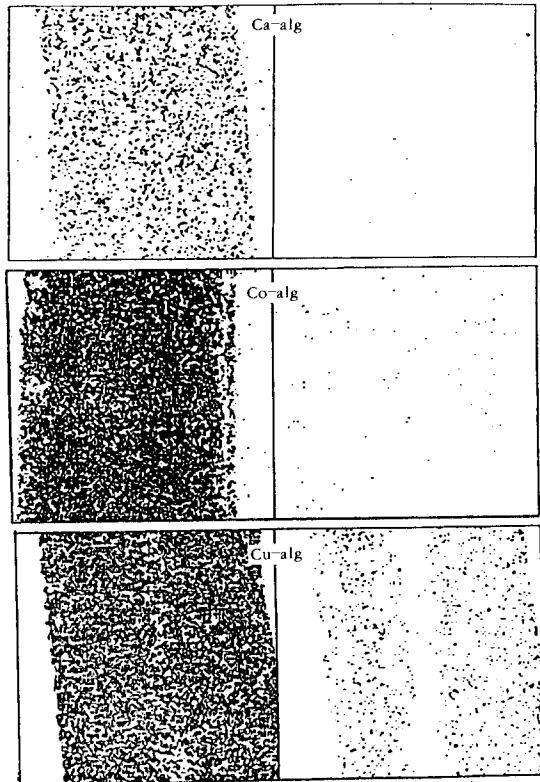


Fig. 5. EPMA photographs for the cross sections of Ca-alg Co-alg and Zn-alg membranes.

트륨 양보다도 적은 양의  $Co^{2+}$  이온이 반응하는 것으로 생각할 수 있다.

금속가교의 영향

본 실험에서 제조한 금속복합체 막 중에서 I A족 금속염 수용액으로 침지한 경우에 반응이 미약하게 일어나 저농도 에탄올 수용액에서 지나치게 팽윤되거나 쉽게 부스러지는 경향이 있어 투과증발막으로 사용할 수 없었다. 그러나 2가 금속으로 가교한 금속복합체 막들의 경우에 알긴산 막보다 구조가 치밀해져 막의 안정성이 증가하여 저농도 에탄올 수용액에서도 사용할 수 있었다.

금속복합체 막의 경우에 알긴산 막에 비해 높은 분리계수를 나타내었으며, 이러한 높은 분리계수를 갖는 원인은 고분자의 열운동에 의해 형성된 폴리사카라이드 분자의 구조가 금속가교로 인해 폴리사카라이드 형태에 변화를 가져와 막의 구조가 치밀해지는 경향을 나타내기 때문이다.

투과속도에 미치는 영향

Fig. 6은 각각의 금속복합체 막들에 있어서 에탄

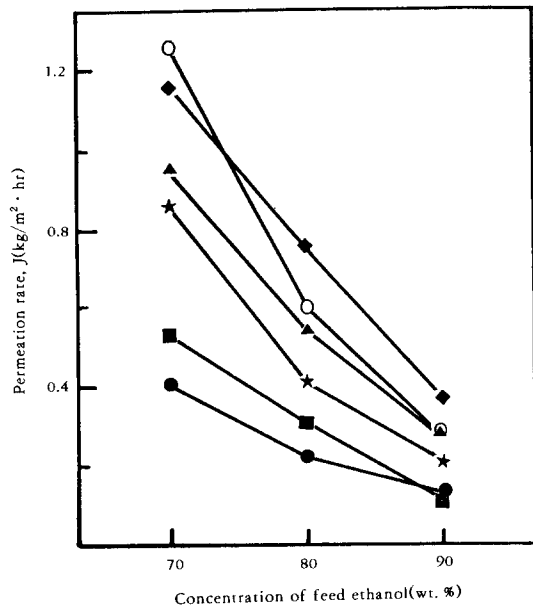


Fig.6. The effects of ethanol concentration on permeation rate of the Alg(◆), Ca-alg(○), Co-alg(●), Ni-alg(■), Cu-alg(▲) and Zn-alg(★) membranes.

을 농도변화에 따른 투과속도를 나타낸 것이다. 에탄올 농도가(70wt.%에서 90wt.%) 증가함에 따라 투과속도는 감소하는 경향을 나타내었다.

또한 알긴산 막의 경우에 에탄올의 농도가 증가함에 따라 큰 친수성으로 인해 투과속도는 가장 큰 경향을 나타내고 있으나, 금속복합체 막들의 경우에 고분자 세그먼트의 축소로 인해 투과속도는 알긴산 막에 비해 감소하는 경향을 나타내었다.

Co-alg, Ni-alg막들은 금속이온 가교로 인해 고분자의 구조가 치밀해져 형성된 미세공이 축소하기 때문에 에탄올 수용액의 농도가 증가함에 따라 Na-alg막에 비해 투과속도가 감소하는 경향을 보였으며, Cu-alg, Zn-alg 막의 경우엔 미세공의 형성으로 인해 투과속도가 약간씩 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히 Ca-alg 막의 경우 알긴산 막과 거의 유사한 경향을 나타내고 있는데, 이러한 경향은  $Ca^{2+}$  이온의 수화능력이 다른 금속들에 비해 크고 투과에 적합한 미세공의 형성으로 인해 에탄올 분자보다 작은 물 분자의 확산이 보다 쉽게 이루어지는 것으로 생각된다.

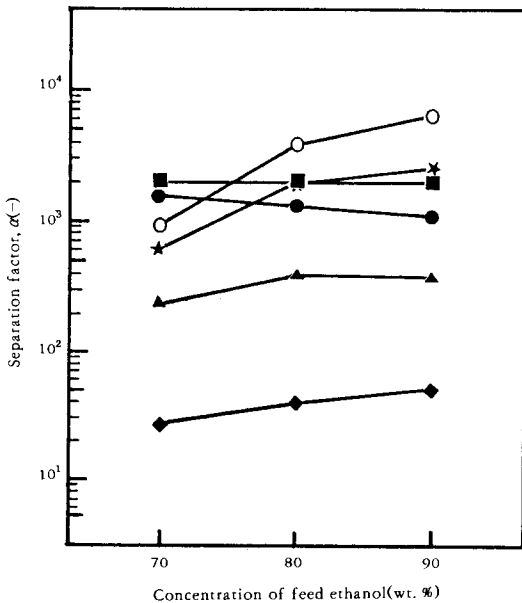


Fig. 7. The effects of ethanol concentration on separation factor of the Alg(◆), Ca-alg(○), Co-alg(●), Ni-alg(■), Cu-alg(▲) and Zn-alg(★) membranes.

분리계수

투과증발 실험에서 얻어진 투과액의 조성을 가스 크로마토그래프로 분석하였다. Fig 7은 공급액의 에탄올 농도에 따른 분리계수를 나타낸 것으로서 에탄올 농도가 증가함에 따라 투과액의 농도는 약간씩 증가하는 반면에 분리계수는 증가하는 경향을 나타내었다.

알긴산 막에 비해 금속으로 가교시킨 막들의 분리계수가 크게 향상되는 것을 알 수 있었으며, 이러한 원인은 금속염 수용액에 침지한 경우에 고분자 구조가 치밀해져 물 분자보다 큰 에탄올 분자의 투과속도가 물 분자의 투과속도 보다 더 많이 억제되기 때문이다.

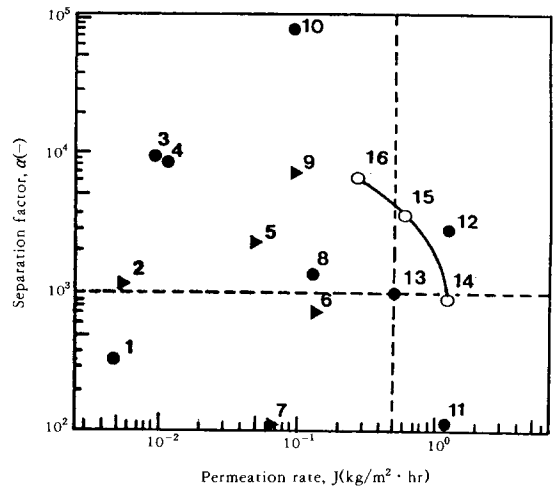


Fig. 8. Recent progress in water-ethanol pervaporation membranes(16).

- :feed ethanol 85~90wt%
- ▲ :feed ethanol 82~95wt%
- 1. poly(maleimide-co-acrylonitrile)
- 2. chitosan 3. crosslinked PVA(GFT)
- 4. poly(hydroxymethylene)
- 5. CMC/(0.8DS, Na<sup>+</sup>) 6. sulfonated PE(Cs<sup>+</sup>)
- 7. poly(allyl ammonium) chloride
- 8. polystyrene sulfonate/PVA
- 9. chitosan(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 10. alginic acid(Co<sup>2+</sup>)
- 11. crosslinked polyethylenimine
- 12. PAA-polyioncomplex 13. crosslinked PVA(100°C)
- 14. alginic acid(Ca<sup>2+</sup> : 70wt% ethanol)
- 15. alginic acid(Ca<sup>2+</sup> : 80wt% ethanol)
- 16. alginic acid(Ca<sup>2+</sup> : 90wt% ethanol)

또한 Fig. 3에서 보는 바와 같이 Cu-alg 막의 경우에 큰 미세공의 형성으로 인하여 분리계수가 감소하는 경향을 보여 형성된 미세공의 크기가 분리계수에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 특히 Ca-alg 막의 경우 다른 금속복합체 막들에 비해 우수한 분리성능을 나타내고 있는데, 이러한 경향은 수화능력이 큰 금속가교와 Fig. 3에서 보는 바와 같이 폴리사카라이드 분자구조가 치밀해지며,  $Ca^{2+}$  이온이 다른 금속이온보다 큰 수화능력을 가지고 있고, 또한 미세공의 형성으로 보다 큰 에탄올 분자의 투과가 많이 억제되는 반면에 물 분자가 투과할 수 있는 최적의 구조를 형성하기 때문에 분리계수가 증가하는 것으로 생각된다.

끝으로 발표된 기존 막들의 성능(16)과 본 실험에서 제조한 막의 성능을 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 투과속도와 분리계수 면에서 아주 우수한 성능을 나타내고 있다. 특히 3번의 GFT 막은 브라질에서 실용화되고 있는 막으로서 이 GFT 막의 성능과 본 실험에서 제조한 막의 성능면에서 비교하면 우수한 성능을 나타내고 있는 것을 알 수 있었으며, 고농도의 에탄올을 농축하는데 실용화의 가능성을 나타내고 있다.

## 요 약

음이온성 고분자 전해질의 하나인 알긴산을 이용하여 알긴산막의 분리성능을 개선함과 동시에 막의 안정성을 높이고, 막과 분리 대상물과의 화학적 친화성을 제어하기 위하여 막의 기능기에 다양한 금속이온으로 가교시킨 금속복합체 막을 제조하고, 그막들이 투과증발 특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 금속복합체 막들 중 IA족 금속이온으로 치환한 경우에 저농도 에탄올 수용액에서 크게 팽윤되거나 쉽게 부스러지는 경향이 있어 투과증발막으로 사용할 수 없었다.

2) 알긴산막에 비해 2가 금속으로 가교한 금속복합체 막의 경우 막의 안정성 및 분리성능이 크게 향상되는 것을 알 수 있었다.

3) 2가 금속 복합체 막들의 경우 분리계수는 Na-alg 막에 비해 약간 증가하는 경향을 나타낸 반면, 투과속도는 비슷한 경향을 나타내었다.

4) Ca-alg 금속복합체 막의 경우에 다른 금속복합체 막들에 비하여 분리계수가 크게 증가하여 가장 우수한 성능을 나타내었다.

5) Ca-alg막의 경우 90wt.% 에탄올 수용액에서 분리계수는 6,420이었으며 투과속도는  $0.269\text{kg/m}^2\cdot\text{hr}$ 로써 우수한 성능을 나타내었다.

## 감 사

본 논문은 1991년도 교육부 지원 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었습니다. 연구비를 지원해 준 학술진흥재단에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. S. G. Kim (1987), *The Science and Technology (Korea)*, **10**, 9.
2. K. S. Shim (1991), *Energy R&D (Korea)*, **13**, 145.
3. B. S. Kim (1988), S. B. Lee and C. H. Lee, *Hwahak Konghak*, **26**(5), 467.
4. P. M. Bungay, H. K. Lonsdale and M. N. de Pinho (1986), "Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications", D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, **403**.
5. P. Aptel, N. Challard, J. Cuny and J. Neel (1975), *J. Membrane. Sci.*, **7**, 271.
6. D. R. Paul and S. Newman (1978), "Polymer Blends", Academic Press, New York, **445**.
7. 高分子學會編 (1988), "高分子新素材, 公立出版, 東京.
8. X. P. Zhao and R. Y. M. Huang (1990), *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2133.
9. Y. Oishi and K. Miyasaka (1986), *Polym. J.*, **18**(4), 307.
10. A. Mochizuki, S. Amiya, Y. Sato, H. Ogawara and S. Yamashita (1989), *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3385.
11. A. Mochizuki, S. Amiya, Y. Sato, H. Ogawara and S. Yamashita (1989), *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 385.
12. Y. F. Xu and R. Y. M. Huang (1988), *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1121.
13. C. E. Reineke, J. A. Jagodzinski and K. R. Denslow (1987), *J. Membrane Sci.*, **32**, 20.
14. A. B. Moustafa (1990), *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2021.



15. T. A. Sata and R. Izuo (1990), *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2349.
16. R. Y. M. Huang (1991), "Membrane Science and Technology Series, 1; Pervaporation Membrane Separation Processes", University of Waterloo, Waterloo, 391.