

## NaA 제올라이트 막에 의한 이소프로필 알코올 수용액의 탈수 분리 특성

최 호 상<sup>†</sup> · 김 재 흥 · 이 석 기\* · 박 헌 휘 \*\*

경일대학교 화학공학과 · \*동일시마즈(주) · \*\*호서대학교 환경공학과  
(2002년 4월 17일 접수, 2002년 8월 27일 채택)

### Dehydration Characteristics of i-Propyl Alcohol Aqueous Solution through NaA Zeolite Membrane

HoSang Choi<sup>†</sup> · Jae Hong Kim · Seok Ki Lee\* · and Hun Hwee Park\*\*

Dept. of Chem. Eng., Kyungil University, Kyungbuk 712-701, Korea

\*Dong-il Shimadzu Co., Kangnam-ku, Seoul 135-010, Korea

\*\*Dept. of Environ. Eng., Hoseo University, Chungnam 336-795, Korea

(Received April 17, 2002, Accepted August 27, 2002)

**요 약 :** 본 연구에서는 반도체 세정공정에서 발생되는 IPA를 재활용하기 위하여 NaA 제올라이트 막을 이용한 투과증발 공정을 검토하기 위한 기초실험을 수행하였다. 공정에 사용한 NaA 제올라이트 막은 전 농도 범위에서 우수한 분리성능을 보였고, 고온조작에서도 분리성능이 매우 우수하였다. 조작온도 80에서 공급원액의 농도가 90 wt%일 때, 투과유속은 약 1,500 g/m<sup>2</sup>/hr, 분리계수는 1,000 이상을 얻을 수 있었다. 또한, 연속조작에서 IPA의 탈수농축에 따른 평균 투과유속은 약 1,000 g/m<sup>2</sup>/hr를 얻을 수 있었다.

**Abstract :** This study was carried out the fundamental experiment to investigate the pervaporation process through NaA zeolite membrane for recycling the wasted isopropyl alcohol(IPA) in semiconductor cleaning processes. The NaA zeolite membrane used showed the excellent separation performance for full range of feed concentration and at high temperature operation. At 80 in operation temperature and 90 wt% IPA in feed concentration, the separation performance was obtained about 1,500 g/m<sup>2</sup>/hr in the permeation flux and more than 1,000 in the separation factor. In continuous operation of dehydration of IPA, the average permeation flux was obtained about 1,000 g/m<sup>2</sup>/hr at 80 and 90 wt% IPA feed concentration.

**Keywords :** pervaporation, zeolite membrane, IPA dehydration, NaA zeolite

#### 1. 서 론

화학산업이 발전함에 따라 많은 양의 에너지가 요구되면서 최근에는 에너지 절감 및 환경 보전을 위

한 화학공정의 전환을 필요로 하고 있으며 유기물 농축 분야에서도 기존 공정을 대체할 수 있는 공정 개발에 대한 필요성이 대두되고 있다.

일반적으로 유기물 농축 공정은 대부분의 유기물/물 혼합물이 증류시 공비혼합물을 형성하는 성질이 있다. 이러한 공비 혼합물을 분리하기 위하여 공비

<sup>†</sup>주저자(e-mail : hosangc@lifenet.kyungil.ac.kr)

증류 방법이 이용되고 있지만, 고순도의 유기물을 얻기 위해 2개 이상의 증류탑을 사용하여 에너지 소비량이 많은 문제점을 가질 뿐만 아니라 benzene, cyclohexane 등의 유독 물질을 사용해야 하므로 환경 오염 문제점을 가지고 있어 이를 대체할 수 있는 다른 분리 기술의 개발이 매우 절실하다.

최근에는 혼합 유기용제의 분리에 대한 투과증발 막분리공정이 날로 증가되면서 일부 산업화에 이르고 있다. 그 중 많은 연구보고가 알코올/물 혼합계에 대한 분리로 초점이 모아지면서 대체 에너지에 대한 중요성을 인식하고, 분리에 대한 높은 투과선택성을 갖는 분리막 개발에 관심을 갖게 되어, 투과증발 분리를 위한 여러 가지 막소재와 공정개발이 다방면에서 이루어지고 있으며, 이에 대한 많은 자료도 제시되고 있으나 고기능성을 갖는 고분자 분리막의 개발은 아직도 많은 연구 과제로 남아 있는 상태이다 [1,2].

한편, 투과 증발에 의한 유기 수용액의 분리에는 분리막의 기능에 따라 두가지 방법으로 연구가 진행되고 있다. 그 중 한 방법은 물/유기용제의 혼합계에서 유기용제의 선택적 투과이며, 다른 한 방법은 물의 선택적 투과로서 탈수 분리에 의한 농축이다. 따라서 이러한 분리 기능에 맞는 고기능성 분리막을 개발하기 위하여 기존의 단일막에 여러 기능을 달린 그라프트막, 블렌드막, 그리고 복합막에 이르기까지 막재료의 개발에 활발한 연구가 진행되어 왔다 [3-6].

반도체 제조 공정에서는 기판의 에칭 과정을 거쳐 회로를 완성시킨 후에 불순물을 제거하기 위해 초순수를 사용하여 세정공정을 거치고 있으며, 초순수 사용 후처리 공정으로 이소프로필알콜(IPA)을 사용하는 습식공정에서 다량의 폐IPA가 발생되고 있다. 여기서 발생된 폐IPA는 보일러의 단순 연료원으로 사용되어 전량 폐기되고 있는 실정이다. 그러나 습식공정에서 발생되는 폐IPA에는 수분함량(40~60 wt%)이 높아서 연료로 사용하거나, 폐기물로 위탁처리하기에는 2차적인 오염 등 많은 문제점이 수반되고 있다. 따라서, 현재와 같이 고가의 원료인 IPA를 소극적인 방법으로 처리하기보다는 환경 친화적이고 에너지 절약적인 공정으로 탈수-정제하여 부가가치가 높은 자원으로 재활용할 수 있는 공정기술의 개발이 자원 재활용 관점에서 큰 의미가 있다.

반도체 습식 공정에서 발생하는 폐IPA를 고분자막

Table 1. Details of NaA Zeolite Membrane

Mean pore diameter	1 $\mu$ m
Porosity	40%
Inner diameter	9 mm
Outer diameter	12 mm

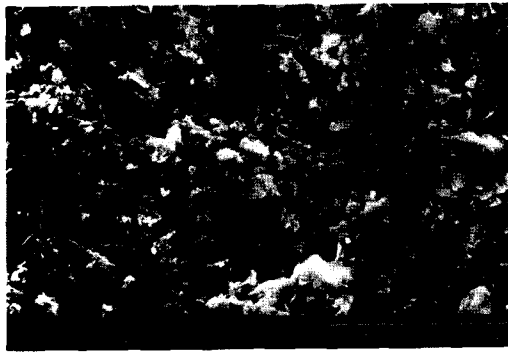
을 이용한 탈수-농축공정에 활용하여 처리할 수 있으나, 비교적 고온(90℃ 이상)에서 막이 불안정하고 처리량이 아주 제한적이기 때문에 문제점으로 지적되어 왔다. 따라서, 고온에서도 사용할 수 있으며 화학적 안정성과 처리량이 고분자막보다 2배 이상 높은 zeolite 계열의 세라믹막이 개발되면서 탈수-농축공정에 응용할 수 있는 기술이 상당히 유망한 상태이다[7-11].

혼합물의 특정 성분에 대한 친화력이 높은 막을 이용한 투과증발 기술은 에너지 사용량이 적고 공비 증류에 비해 환경 친화적인 유기물 농축 시스템이다. 따라서, 반도체 제조 공장에서 전량 폐기되는 IPA를 정제하여 일부 고농도로 농축-정제된 것은 고가의 원료로 재활용할 수 있도록 하고 일부 저급 IPA는 공업적인 일반 세정제로 재활용하고 재자원화하는 기술 개발이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 반도체 제조 공정에서 발생되는 폐IPA를 탈수농축하기 위하여 NaA 제올라이트막을 사용하여 투과증발공정에 응용할 수 있도록 투과특성을 검토하였다.

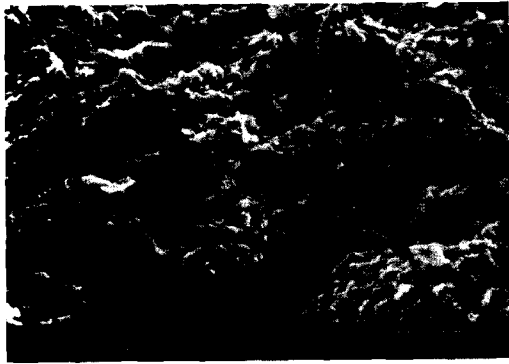
## 2. 실험

본 연구에서 사용된 제올라이트 막은 일본의 Mitsui 조선 연구소에서 개발, 제작된 막을 사용하였다. 이 막은 Kita 등[7,9]이 합성하였던 제올라이트 NaA를 알루미늄/실리카 지지체에 코팅으로 처리한 세라믹 막이다. 막의 전체 길이는 20 cm이고, 유효길이는 18 cm로서 막의 유효 표면적은 0.00679 m<sup>2</sup>이다. 이 막의 기본 자료를 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용된 막의 단면과 표면의 전자현미경 사진을 Fig. 1에 도시하였다.

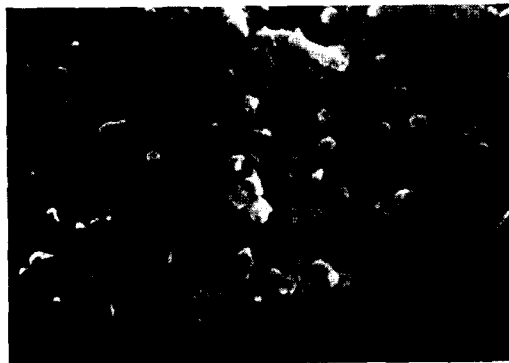
투과증발 분리실험은 반도체 웨이퍼 제조공장의 세정공정에서 사용된 폐 IPA 수용액을 수거하여 투과특성을 검토하였다. 반도체 세정공정에서 배출된 IPA의 성상은 Table 2와 같으며, 이 IPA에는 반도체 공정에서 배제되는 특정한 성분이 함유되어 있지 않으므로 탈수 농축하여 공정에 재사용하여도 큰 문제



(a) inside area



(b) cross section



(c) outside area

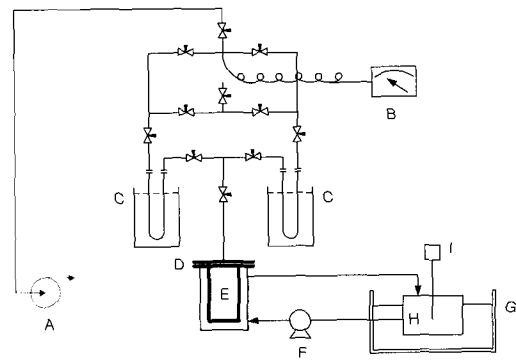
Fig. 1. SEM photographs of NaA zeolite membrane.

점이 없는 것으로 판단되었다.

투과증발공정의 장치체는 Fig. 2에 도시한 장치를 사용하였다. PV cell은 Fig. 3에 도시한 것과 같이 원통형의 스테인레스 스틸로 제작하였고, 원통형 막을 cell 내에 장착하였다. 공급액은 온도가 조절되는 항온조 내의 원액 저장조로부터 cell 내로 펌프로 순환시켜 공급하였다. 공급액은 막표면의 농도 분극현상

Table 2. Properties of Spent IPA from Semiconductor Cleaning Process

Water content	12 - 18 wt%
Particle(1 $\mu$ m above)	~ 500 ea/mL
Sulfate ion	<10 ppm
Fe ion	<10 ppm
Silica	<10 ppm
Na ion	<10 ppm
Non-volatile	<1 wt%
Resistivity	2 M $\Omega$ -m



- A : Vacuum pump
- B : Pirani gauge
- C : Cold trap
- D : Permeation cell
- E : Membrane
- F : Feed pump
- G : Water bath
- H : Feed tank
- I : Thermometer

Fig. 2. Schematic drawings of experimental apparatus through pervaporation.

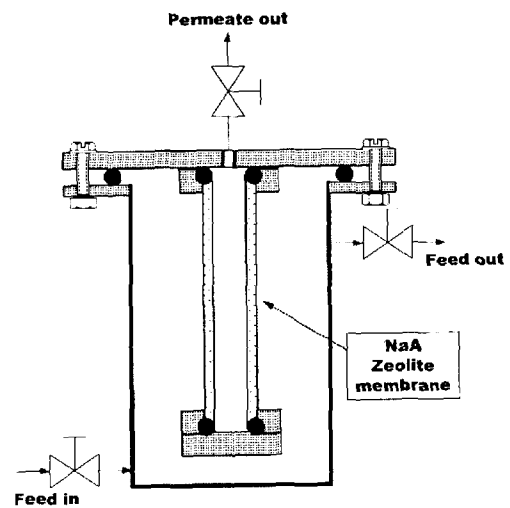


Fig. 3. Schematic drawings of permeation cell.

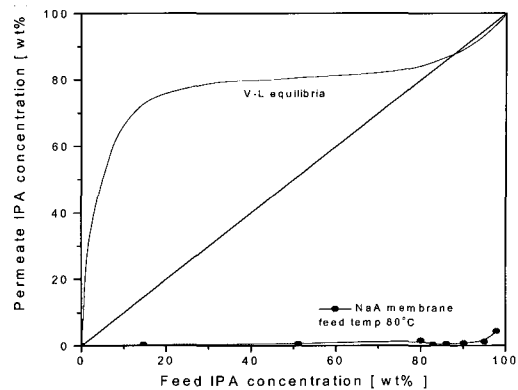
을 방지하기 위하여 200 mL/min의 유량으로 순환시켰다. 실험의 조작온도는 항온조에서 30, 50, 60, 70, 80°C로 조절하였다. 투과측의 진공도는 1 torr 이하로 일정하게 유지하였고, 진공도는 pirani gauge로 측정하였다. 투과측기는 액체질소를 사용하여 냉각 trap에서 냉각, 응축시켜 포집하였다.

공급액과 투과액의 농도 조성은 gas-chromatograph에 의하여 분석하였다. 고농도 측은 TCD 검출기(thermal conductivity detector)를 사용하였고, 저농도 측은 FID 검출기(flame ionization detector)를 사용하였다.

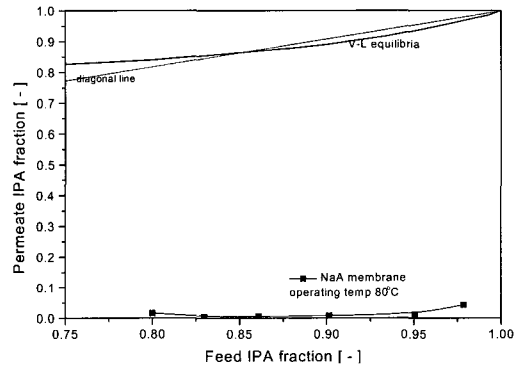
### 3. 결과 및 고찰

IPA 수용액을 탈수 농축시키기 위한 공정 실험에서 IPA는 약 84 wt%에서 공비점이 교차되어 증류로서는 탈수 농축 공정이 상당히 어렵게 처리된다. 투과증발 공정은 2차측의 압력을 감압으로 처리하여 막의 투과 선택성에 따라 제거시키고자 하는 물질을 우선적으로 제거시킬 수 있다. 특히 공비점이 생기는 에탄올 수용액 계에서는 투과증발 공정의 경제성이 상당히 입증되어 실용화 플랜트도 가동 중에 있다. 따라서 IPA의 탈수 농축 공정도 투과증발과 증류를 하이브리드로 구성하면 훨씬 경제적인 플랜트로 개발이 가능하다. 여기에서는 하이브리드 시스템을 구성하기 이전 단계로 열적이나 화학적 안정성이 우수한 세라믹 막을 사용하여 투과증발의 효용성을 1차로 검토하였다. 세라믹 막은 앞에서 기술하였지만 고분자 막과는 달리 막의 열안정성이 우수하여 100°C 이상의 고온에서도 충분히 사용할 수 있다는 이점이 있다.

투과증발에 의한 IPA의 투과분리 상태와 증류공정의 기액 평형상태도를 비교하여 Fig. 4의 (a)와 (b)에 도시하였다. 기액평형선에서는 약 84 wt%에서 평형이 역전되는 현상이 나타나서 분리가 어렵게 진행되지만 투과증발 공정에서는 사용한 NaA 제올라이트 막이 전 농도 범위에서 우수한 분리성능을 보이고 있음을 알 수 있다. 현재의 셀 실험장치에서 80°C로 조작을 수행하여도 분리능은 우수하다는 것을 알 수 있다. 이것을 더 자세히 검토하기 위하여 Fig. 4의 (b)에 실용화 단계에서 적용시킬 수 있는 농도 범위인 80~98 wt% 범위로 확대하여 도시하였다. 여기서는 기액평형의 교차점이 되는 약 84 wt%를 전후하여 분리능이 약간의 변화를 보이고 있는 것을 알 수 있다.



(a) Vapor-liquid equilibria.



(b) Details in high feed concentration.

Fig. 4. Comparison of pervaporation through NaA zeolite membrane.

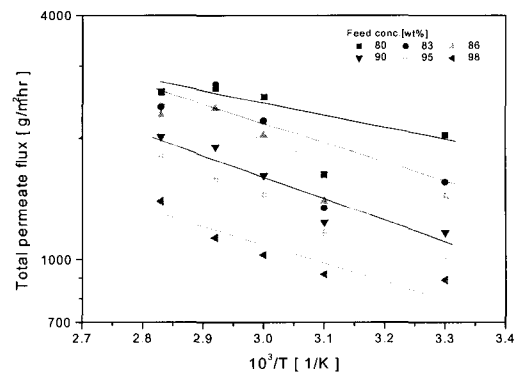


Fig. 5. Temperature dependence of total permeate flux through pervaporation in zeolite membrane.

공급원액의 온도 변화에 따른 투과유속과 분리계수 변화를 Fig. 5와 6에 나타내었다. 투과유속은 공급원액의 온도가 상승함에 따라 증가하였으나, 분리계수는 공급원액의 농도에 따라 큰 변화를 보였다. 투

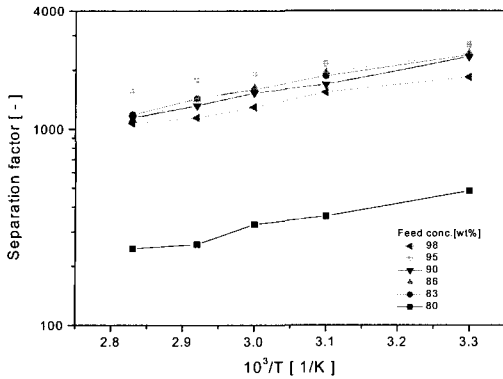


Fig. 6. Temperature dependence of separation factor through pervaporation in zeolite membrane.

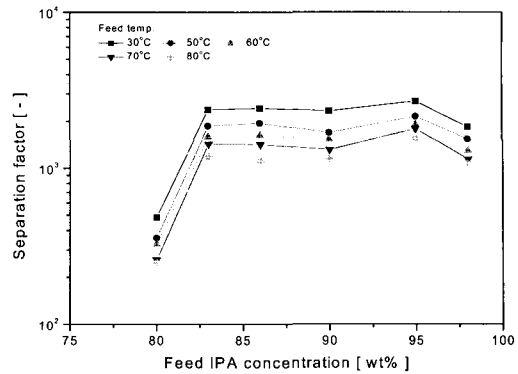


Fig. 8. Separation factor with feed concentration.

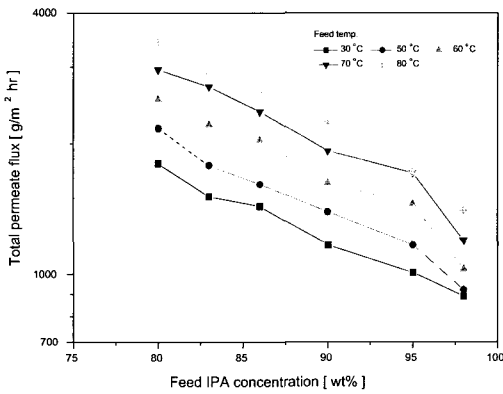


Fig. 7. Total permeate flux with feed concentration.

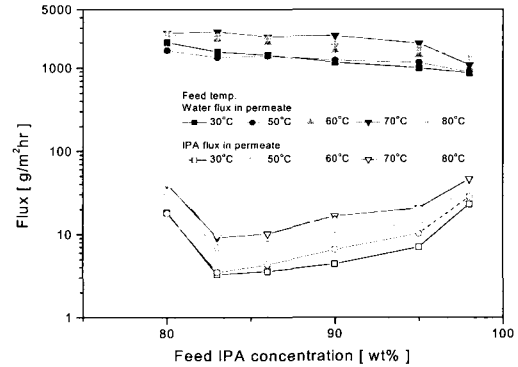


Fig. 9. Water and IPA flux in permeate with feed concentration.

과유속과 절대온도의 역수와의 사이에는 대체로 선형적인 상관관계를 볼 수 있었다. 그러나, 기액평형 교차점을 중심으로 약 84 wt% 이하의 농도에서는 각 실험온도마다 투과유속에 대한 편차가 나타나게 되는 것을 알 수 있었다. 이것은 제올라이트 막 내에서 용질의 투과현상이 모세관용축과 표면확산의 우선 선택도에 따라 달라지기 때문으로 판단된다. 따라서, 공급원액의 농도가 상승함에 따라 온도가 상승하면서 공급원액의 분자활성의 증가로 표면흡착이 증가되어 투과용질인 수분의 분압이 증가와 제올라이트 결정격자의 열운동성의 증가가 복합적으로 작용한 것으로 판단된다. 이와 같은 현상은 분리계수에서도 일부 확인할 수 있었는데 Fig. 6에서 보면 공급원액의 농도가 80 wt%인 경우는 분리계수가 다른 경우와 큰 차이를 보이고 있음을 알 수 있다.

공급원액의 농도에 따른 투과유속과 분리계수를 Fig. 7과 8에 도시하였다. 원액의 농도 80 wt%, 조작

온도 80 °C에서 투과유속은 약 3,500 g/m<sup>2</sup>/hr를 나타내었으나 분리계수는 230 정도로 낮았다. 특히 농도에 따른 분리계수에서 증류의 기액평형 교차점인 약 84 wt%를 중심으로 현저한 차이를 나타내는 것에 유념해야 할 것으로 판단된다. 따라서, 제올라이트 막을 사용한 투과증발과 증류를 하이브리드 시스템으로 구성하고자 할 때 공정전환 농도를 결정하는데 중요한 인자가 될 것으로 사료된다. 이 점은 하이브리드 시스템의 설계시에 시스템의 모델링을 통하여 충분히 검토하고, 투과증발을 단순 공정으로 사용하더라도 공급원액의 농도를 결정하는데 중요한 역할을 할 것으로 판단된다. 이것을 각 온도와 농도에서 투과액 중의 IPA와 수분의 투과유속을 계산하여 Fig. 9에 도시하였다. 여기에서는 특히 공급원액 전체 실험농도 범위에서 물의 투과유속은 거의 일정하게 나오고 있으나 IPA의 투과유속이 큰 변화를 보이고 있음을 알 수 있다. 이것은 IPA의 공비점 부근의 농도로서 제올라이트막이 수분을 투과시키므로 막 내의 투과

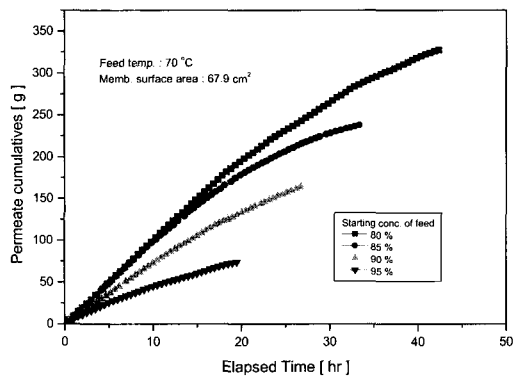


Fig. 10. Permeate cumulative with elapsed time.

선택성에 영향이 크게 미치고 있는 것으로 판단된다. 공급원액의 온도를 70°C로 일정하게 유지시키고, 각 농도에서 경과시간에 따른 투과수의 누적량을 Fig. 10에 도시하였다. IPA의 공비점 부근인 약 85 wt%인 경우에도 투과수가 누적되며 농축이 잘 이루어지는 것으로 보아 scale up 했을 경우, 증류와 하이브리드 시스템 구성하는 플랜트를 개발하는데 중요한 역할을 할 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 실험에서는 NaA 제올라이트 막을 이용한 투과증발의 적정성을 검토한 기초실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 투과증발 공정에 사용한 NaA 제올라이트 막은 전 농도 범위에서 우수한 분리성능을 보였고, 조작온도 80°C에서도 분리성능이 우수하였다.
- (2) 투과유속은 공급원액의 온도가 상승함에 따라 증가하였고, 분리계수는 공급원액의 농도에 따라 큰 변화를 보였으며, 투과유속과 절대온도의 역수와의 선형적인 상관관계를 나타내었다.
- (3) 원액 농도 90 wt%, 조작온도 80°C에서 투과유속은 약 1,500 g/m<sup>2</sup>/hr, 분리계수는 1,000 이상을 얻을 수 있었다.
- (4) 연속조작에서 IPA의 탈수농축에 따른 평균 투과유속은 약 1,000 g/m<sup>2</sup>/hr를 얻을 수 있었다.

#### 참고 문헌

1. Rhim, Ji-Won, Kim, Sun-Woo, and Lee, Kew-Ho, "Pervaporation separation of water-isopropyl alcohol mixture using PVA/PAA membranes", *Membrane Journal(Korea)*, **6**, 284-288 (1996).
2. 김현영, 임군택, 김성수, "저온 플라즈마 처리된 투과증발막의 부탄을 분리/농축 연구", *멤브레인*, **10**, 198-204 (2000).
3. Yeon Ki Hong and Won Hi Hong, "Influence of ceramic support on pervaporation characteristics of IPA/water mixtures using PDMS/ceramic composite membrane", *J. Memb. Sci.*, **159**, 29-39 (1999).
4. H. Wang, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, "Pervaporation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures through plasma-grafted membranes", *J. Memb. Sci.*, **154**, 221-228 (1999).
5. Min Joung Kim and Kyung Ho Youm, "Preparation of zeolite-filled PDMS membranes and its properties for organic vapor separation", *Korean Membrane Journal*, **2**, 48-55 (2000).
6. C. M. Braunbarth, L. C. Bourdreu, and M. Tsapatsis, "Synthesis of ETS-4/TiO<sub>2</sub> composite membranes and their pervaporation performance", *J. Memb. Sci.*, **174**, 31-42 (2000).
7. H. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka, and K. Okamoto, "Synthesis of a zeolite NaA membrane for pervaporation of water/organic liquid mixtures", *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 206-208 (1995).
8. 喜多英敏, "無機膜によるバー베어-파레이션 분별", *膜(Membrane)*, **23**, 62-69 (1998).
9. 喜多英敏, "제올라이트 막에 의한 浸透氣化分별", *膜(Membrane)*, **20**, 169-182 (1995).
10. J. Coronas and J. Santamaria, "Separations using zeolite membranes", *Separation and Purification Methods*, **28**, 127-177 (1999).
11. J. Karger and D. M. Ruthven, "Diffusion in Zeolites", Wiley, New York, (1992).
12. T. M. Gur, "Permselectivity of zeolite filled polysulfone gas-separation membranes", *J. Memb. Sci.*, **93**, 283-292 (1994).
13. Z. Gao, Y. Yue and W. Li, "Application of zeolite-filled pervaporation membrane", *Zeolites*, **16**, 70-74 (1996).

1. Rhim, Ji-Won, Kim, Sun-Woo, and Lee, Kew-Ho, "Pervaporation separation of water-isopropyl alcohol

14. M. D. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Bebling, "Ceramic zeolite membrane. Preparation, characterization and gas permeation", *J. Membrane Sci.*, **82**, 15-26 (1993).
15. M. Matsukata, N. Nishiyama, and K. Ueyama, "Zeolite membrane synthesized on a porous alumina support", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 339-340 (1994).
16. A. J. Buggraaf, Z. A. E. P. Vroon, K. Keizer, and H. Verweij, "Permeation of single gases in thin zeolite MFI membrane", *J. Memb. Sci.*, **144**, 65-74 (1998).
17. J. Coronas, J. L. Falcorner, and R. D. Noble, "Characterization and Permeation Properties of ZSM-5 Tubular Membranes", *AIChE J.*, **43**, 1797-1812 (1997).