

〈研究論文(學術)〉

기능성 고분자막을 이용한 반도체 공정 세정액의 분리정제특성 (I)

¹이재달 · 홍영기* · 노덕길** · 배기서***

¹혜전대학 패션섬유과, *(주)선진인더스트리

**청운대학교 패션디자인섬유공학과

***충남대학교 섬유공학과

Separation Purification Characteristics of Rinsing Solution in Semiconductor Process using High Performance Polymer Membranes (I)

¹Jae-Dal Lee, Young-Ki Hong*, Duck-Kil Ro**, and Kie-Seo Bae***

¹Dept. of Textile Hyejeon Junior College, Hongsung, 350-800, Korea

*Sun Jin, Inc., 496 Sapo-ri, Yeunsan-myeon, Nonsan-si, Chungnam 320-874, Korea

**Dept. of Fashion Design & Textile Eng., Chungwoon Univ., Hongsung, 350-800, Korea

***Dept. of Textile Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

(Received February 24, 2005/Accepted March 28, 2005)

Abstract—In this work, a practical separation performance was investigated on aqueous alcohol solutions, especially for iso-propyl alcohol (IPA), which is usually used during the semi-conductor rinsing process. The removal of various substances from waste aqueous IPA solutions was carried out by microfiltration with 0.1~1 μ m pore size of mean diameter as a pre-filter.

Permeability and molecular weight cut-off of the functional polysulfone(PSf) ultrafiltration membrane to purify waste aqueous IPA solutions were measured through the ultrafiltration test. The solute rejection of PSf membrane had 92% in 1,000ppm aqueous PEG solution with PEG molecular weight 10,000, the molecular weight cut-off had 10,000.

The IPA concentration on the CMPA-K⁺ membrane performance using pervaporation module system could be increased from 95.04 wt% to more than 98.50wt% in about 9hr at operation temperature of 70 $^{\circ}$ C using the pervaporation module system.

Keywords : Membrane, Pervaporation, Flux, Solute rejection, IPA, UF membrane

1. 서 론

반도체나 액정표시산업으로 대표되어지는 전자

공업분야는 제조 공정의 후반부에 정밀한 세정 공정과 건조 공정이 따르고, 이 공정에서 여러 가지 고가의 고순도 화학 약품과 초순수가 사용되어지고 있다. 특히 건조공정에서의 iso-propylalcohol(IPA) 증기건조법은 스피ن 건조방식과 비교하여 정적인

¹Corresponding author. Tel. : +82-41-630-5218 ; Fax. : +82-41-631-4405 ; e-mail : jdlee@hyejeon.ac.kr

건조기술이며, IPA는 정전기 제거능력이 우수하여 처리후의 대전이 없고 표면에 미립자 부착이 적은 점 등의 이유로 사용이 증가하고 있는 추세이다¹²⁾.

그러나 이러한 고가의 약품들은 사용 후 폐액으로 다량 배출되면서 심각한 환경문제 및 막대한 손실비용을 가져오고 있다. 이러한 현실에 비추어 볼 때 장차 미래 산업분야에 미칠 영향으로 보아 기술 혁신과 함께 여러 가지 면에서 폐 IPA를 분리 정제할 수 있는 기술 개발이 절실히 요구된다. 특히 정밀여과막의 이용분야로는 최근에 반도체 및 전자공업에 이용되는 초순수의 제조, 식품발효공업의 균체 및 발효액의 분리, 원자력 산업의 배기가스 중에 포함되어 있는 미립자의 제거 등에 이용이 확대되고 있다³⁾.

그리고 한외여과막은 세공의 크기로 볼 때 정밀여과막과 역삼투막 사이에 위치하는 것으로서 투석막과 유사한 관계가 있으며 주요 구동에너지는 정밀여과막과 역삼투막과 같이 정수압차를 이용하고, 막세공과 용질간의 크기 차에 의해 특정물질을 분리하는 기구로서 미세 다공성(microporous)인 역삼투막처럼 극히 치밀한 세공을 가지고 있지도 않으며 다공성막인 정밀여과막처럼 대략 0.01 ~ 0.1 μ m의 세공크기를 가지고 있는 비대칭형 막이고, 막에 의해 90% 이상의 배제율을 나타내는 용질의 최소분자량으로 정의되는 분획분자량(molecular weight cut-off, MWCO) 으로서 그 분리성능을 나타내기도 한다^{4,6)}.

한편, 본 연구의 주된 탈수농축 공정으로 사용된 투과증발 막분리법은 정밀여과, 한외여과, 역삼투법에 비하여 오랜 역사를 갖고 있지만 연구의 발전은 특정 유기용제류의 탈수분리 농축분야로 응용되면서 실용화한 최신의 기술이다^{7,8)}. 특히 반도체 산업 분야에서 세정용 약품으로 사용되는 알코올류 및 특정 유기용제류의 사용이 날로 증가되면서 규격면에서 물의 포함을 엄격히 규제하고, 매우 순수한 고품질의 유기용제를 필요로 하기 때문에 최근에 이르러 이러한 막분리기술은 보다 많은 관심을 갖게 되었다^{9,12)}.

따라서 본 연구에서는 국내 반도체업체 생산라인에서 사용된 약 90wt% 폐 IPA를 재사용 가능한 품질의 IPA로 농축 정제하기 위하여 탈수분리를 위해 친수성이 강한 셀룰로오스 유도체의 일종인 기능성 카르복시메틸 셀룰로오스를 소재로 한 최적의 치환도를 갖는 복합막을 제작하여 투과증발

특성을 검토하고, 투과증발 공정의 안정성과 고순도의 IPA를 정제하기 위하여 정밀여과막과 한외여과막을 제조하여 각각에 대한 IPA 투과특성을 연구검토함으로써 순수 IPA를 얻는데 활용할 수 있는 막분리 공정에 대한 산업화의 기초적인 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1 분리막 재료

미세입자 제거를 위한 전처리 필터로 사용된 정밀여과막의 재료로는 용제, 정전기방지재료, 접합체 또는 어떤 종류의 유해성 첨가물도 포함하고 있지 않는 고품질의 폴리프로필렌과 폴리에스테르 극세부직포 단일 소재를 이용하였고, 최종처리 필터로 사용된 한외여과막의 재료로는 우수한 내열성과 내약품성을 갖는 polysulfone(PSf, Udel P-3500, Amico.)을 110 $^{\circ}$ C 진공건조기에서 충분히 건조시킨 후 정제없이 주재료로 사용하였다. 그리고 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Aldrich Chemical Co.)은 1급 시약을 그대로 사용하였으며, 증류수는 2차 정밀여과하여 얻어진 초순수를 사용하였다.

한편 탈수분리를 위한 투과증발용 고기능성 분리막은 주원료인 셀룰로오스에 가성소다를 작용시켜 알칼리 셀룰로오스를 만들고 여기에 모노클로로아세트산을 반응시켜 셀룰로오스의 하이드록시기(-OH)를 카르복시메틸기(-CH₂COONa)로 치환하여 만들어진 음이온성의 고흡수성 소듐카르복시메틸셀룰로오스(CMC, DS=1.06, 평균중합도 = 1,000 ~ 1,200, 평균분자량 = 200,000 ~ 250,000)를 사용 하였다.

2.2 투과증발막 지지체 및 활성층 재료

투과증발 복합막 제조에 사용된 보강지지체로는 매우 구조가 조밀한 두께 153.6 μ m를 갖는 고밀도 폴리에스테르 부직포(MF-135k, Japan)를 사용하였고, 투과증발 복합막의 활성층 소재로는 고흡수성아크릴산계 고분자로 잘 알려진 폴리아크릴산[PAA, 평균분자량은 150,000~200,000 (25%수용액에서), Wako pure chemical, Japan]을 사용하였다.

또한 활성층에 PAA-K⁺형으로 상대이온(counterion)을 도입하기 위해서 적정량의 KOH를 사용하였다.

2.3 여과막 제조

정밀여과막은 고품질의 폴리프로필렌과 폴리에스테르 멜트블로운 극세 부직포 단일 소재를 이용하여 벨트 블로운 부직포의 방사조건과 후가공인 열 카렌더 롤러에 의한 온도와 압력변화에 따라 기공크기를 조절하여 제조하였고, 한외여과막의 제조는 유리판 위에 12~15wt%의 polysulfone 용액을 부은 후 bar coater를 이용하여 캐스팅하고 용매 증발과정을 거쳐 4°C이하의 응고액에 침적시켜 겔화하여 여과막을 제조하였다. 제조된 polysulfone 한외여과막의 표면과 단면을 주사형전자현미경(SEM, Streo-Scan 440)으로 촬영한 사진을 각각 Fig. 1에 나타내었다.

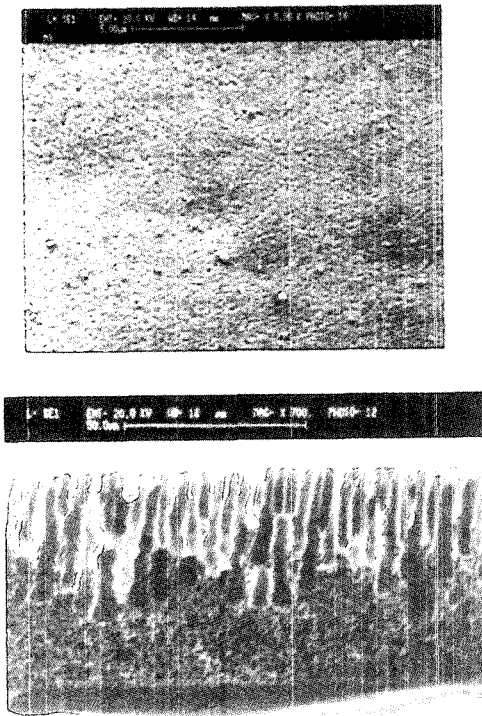


Fig. 1. SEM microphotograph for the surface and cross-section structure of a ultrafiltration membrane.

2.4 투과증발막 제조

CMC-Na⁺/PAA-K⁺(이하 CMPA-K⁺)형 복합막의 제조는 먼저 DS 1.06 CMC-Na⁺를 2~3wt%의 농

도로 증류수에 용해시켜 겔상의 용액을 만들고 아스피레이터를 이용하여 충분히 기포를 제거한 후, 겔상의 CMC-Na⁺용액을 보강재로 사용된 조밀한 구조의 부직포 표면에 나이프 캐스팅법으로 캐스팅하여 10시간 동안 50°C의 건조기에서 건조시킨 후, 다시 그 표면 위에 겔상의 PAA-K⁺용액을 캐스팅하고 24시간 동안 50°C에서 건조하여 적층함으로써 활성층의 기능을 달리한 PAA-K⁺형의 복합막을 제작하였다. 이때, 활성층인 PAA는 초순수에 12~15wt%용액을 만들고, 여기에 가교제로서 에틸렌글리콜(EG)을 PAA와 1:1의 비율로 첨가하고, 또한 상대이온 도입효과를 갖게하기 위하여 적정 KOH를 반응시켜 PAA-K⁺형으로 하였다. 이렇게 해서 얻어진 복합막의 활성층의 평균두께는 약 20~30 μ m범위였다.

2.5 여과막의 특성평가

여과막의 투과유속(flux)은 적용된 투과 압력하에서 투과유량(l)을 측정된 후 식(1)을 이용하여 측정치를 평가하였다. 용질배제율은 HPLC differential refractometer(water-410)와 UV-visible 분광기(HP 8452A, U.S.A.)를 사용하여 공급액과 막을 투과한 액의 농도를 측정된 후 식(2)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Flux}(l/m^2\text{hr}) = \frac{\text{Permeation rate}(l)}{\text{Effective membrane area}(m^2) \times \text{time}(\text{hr})} \quad \text{-- (1)}$$

$$\text{Solute rejection}(\%) = \left(1 - \frac{\text{Permeate concentration}}{\text{Feed concentration}}\right) \times 100 \quad \text{-- (2)}$$

한편 한외여과막의 분획분자량의 결정은 분자량의 크기가 알려져 있는 표준물질을 시료로하여 막 투과도를 실험한 결과 막을 투과하지 못하는 최소 분자량으로 표시되었다.

정밀여과막의 기공크기 측정은 여과막제작에 필요한 극세부직포와 보강재부직포를 지름 45mm로 절단하여 기공크기측정기(permporometer, PMI사, U.S.A.)를 사용하여 압력변화에 따른 기공크기와 그 분포를 측정하였고 측정방법은 ASTM F 316-86에 근거하였다.

2.6 투과증발막의 특성평가

투과증발막의 분리특성평가는 일반적으로 분리장치에서 포집된 투과액으로부터 평가된다. 따라서 포집된 전체 투과액량을 사용하여 단위 시간 당 막의 단위 면적내를 통과하는 중량으로 투과유속(J_t , $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$)을 평가하였고, 선택성은 HP capillary column (25m, 50m, 충진제 PEG)을 사용하여 TCD와 FID 검출기가 부착된 가스 크로마토그래피(HP 5890, HEWLETT PACKARD)로 투과액의 농도조성을 분석하여 이 성분 혼합 계에 대한 막의 투과선택도인 분리계수(α)로 식 (3)과 같이 나타내었다.

$$\alpha = \frac{(Y_A/Y_B)}{(X_A/X_B)} \quad \text{-- (3)}$$

여기서 X_A , X_B , Y_A , Y_B 는 각각 공급액과 투과액 성분 A, B의 중량분율로 A는 물을, B는 IPA를 의미한다. 또한 Huang⁽³⁾에 의해 분리막의 새로운 분리성능 평가인자로 제안된 투과증발지수(PSD)는 앞에서 구해진 투과증발 분리특성 데이터를 평가하는데 사용되는 두 가지 특성치인 투과유속과 분리계수의 곱으로부터 산출하여 특성 평가치($\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$)로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 정밀여과막

3.1.1 기공크기 분포

본 연구에 사용된 정밀여과막의 기공크기 분포 측정은 기포(bubble point) 측정방법에 의해 평가되었다. 이 방법은 적셔진 여과막에 첫 번째의 기포가 관측될 때까지 요구되는 공기압력을 증가시키므로서 측정한다. 이것은 원래 액체로 채워진 여과막을 아래로부터 공기를 주입하여 고체/액체 계면을 고체/기체 계면으로 바꾸어줌으로서 가능하다. 이때 공기방울은 액체층에 접촉서 막을 침투할 수 있으므로 가장 큰 기공은 가장 낮은 압력에서 열린다. 그러므로 공기압력을 서서히 증가시키고 공기투과를 관찰함으로써 기공크기 분포가 평가될 수 있다.

Fig. 2는 정밀여과에 사용된 여과막의 기공크기

분포관계를 나타낸 것으로 0.1~1 μm 기공크기의 분포를 확인할 수 있었다. 따라서 이러한 결과로부터 여과막의 기공크기 분포에 따른 폐 IPA 수용액에서의 입자를 제거함으로써 탈수를 위한 투과증발공정 및 최종 한외여과공정에서의 분리의 효율을 향상시킬 수가 있다.

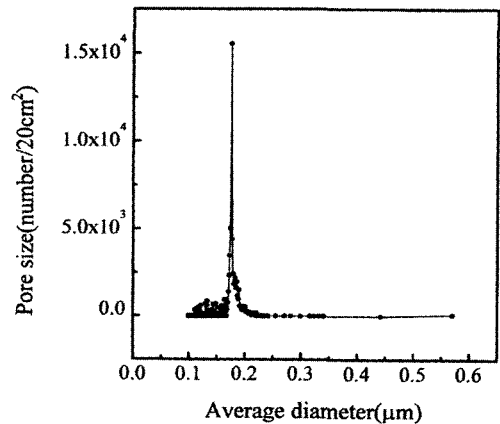


Fig. 2. The relationship between pore size and pore size distribution of the microfiltration membrane.

3.1.2 IPA의 투과도 특성

폐 IPA 수용액 속에 잔존하는 입자를 제거하기 위하여 전처리 필터로 정밀여과에 사용된 여과막의 IPA 투과도 특성관계를 각각 평가하였다. Fig. 3은 온도와 낮은 투과압력 변화에 따른 폐 IPA 수용액의 투과도 특성관계를 나타낸 것으로 온도와 투과압력이 증가할수록 여과막의 투과유속은 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 이는 공급액의 온도가 증가함에 따라 상대적으로 IPA 수용액의 점도가 낮아지기 때문에 투과유속은 증가하는 것으로 생각된다. 또한 여과막의 기공크기는 0.1~1 μm 범위로 폐 IPA 수용액이 여과막을 투과할 때 이 범위의 입자는 제거되고 IPA 수용액은 여과막 내에서 큰 저항 없이 낮은 투과압력 하에서도 일정한 투과유속을 갖게됨을 확인할 수 있었다.

한편, Fig. 4는 일정온도와 투과압력하에서의 분리시간에 따른 여과막의 투과유속관계를 나타낸 것으로 여과막은 시간이 지남에 따라 입자에 의하여 막의 표면이 치밀하게 되므로 투과유속이 점차 감소하여 일정시간 후에는 안정된 정상상태에 도

달하여 일정한 값을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 투과초기에는 입자에 의한 막표면에서의 파울링(fouling) 현상이 크게 작용하지만 점차 시간이 지남에 따라 미립자가 분리됨으로서 안정된 투과유속을 갖게되지 않나 생각된다.

따라서 폐 IPA의 입자제거를 위한 전처리 필터로 사용된 여과막은 투과유속의 특성으로부터 1kgf/cm²의 압력하에서 2차 정제처리하여 투과증발 공정의 공급액으로 사용하였다.

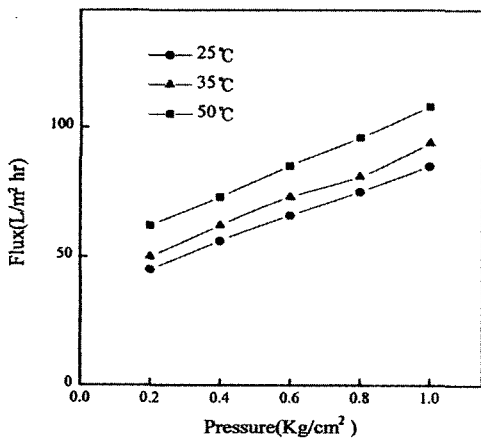


Fig. 3. Flux dependence on the transmembrane pressure at various temperature of waste IPA solution.

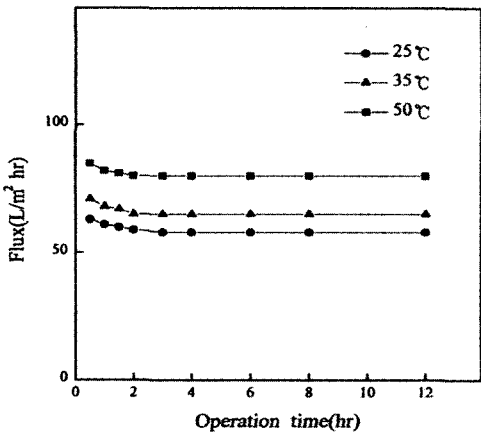


Fig. 4. Effect of operation time on the flux of waste IPA solution. (Applied operating pressure : 0.5kg/m² hr)

3.2 한외여과막

3.2.1 분획분자량 및 배제율

미세입자를 분리하는데 쓰이는 한외여과막의 기공 크기를 분석하는 가장 일반적인 방법은 분자량의 크기가 알려져 있는 표준 용질의 분자량 증가에 따른 그 용질의 배제율을 측정하는 것이다. 대부분의 한외여과막 특성치로는 분획분자량으로 표시한다.

이것은 용질의 배제가 90%이상으로 예상되는 그 용질의 분자량을 의미한다. 일반적으로 dextran 또는 polyethylene glycol(PEG)이 분획분자량을 측정하는데 표준 용질의 배제율 실험에 사용되고 있다. 따라서 용질의 크기 사이의 관계로 다양한 용질에 대하여 배제율을 측정하여 분획분자량을 측정치로함으로서 한외여과막의 기공 크기의 특성을 평가할 수 있다.

Table 1은 PEG의 분자량 6,000, 10,000, 30,000, 50,000의 표준용질을 각각 1000ppm의 공급액으로 하고 온도 25°C에서 한외여과막에 적용된 조작압력 1kgf/cm²하에서 제조된 한외여과막의 PEG 배제율의 특성치를 나타낸 것으로 분자량 10,000이상에서의 배제율 92% 이상의 값을 갖게됨으로써 분획분자량은 10,000으로 정의되었다.

Table 1. Separation performances on permeation flux and solute rejection of PSf ultrafiltration membrane in this study

Specification		Performances
UF membrane		Polysulfone
Separation conditions	Feed temperature	25°C
	pH range	1-14
	Applied operating pressure	1 kgf/cm ²
	Feed solution	aqueous PEG (1,000ppm) solution
Solute ¹⁾ rejection(%)	Membrane area	113cm ²
	PEG 6,000	<82
	PEG 10,000	<92
	PEG 30,000	<97
	PEG 50,000	<99
Flux(kg/m ² ·hr)		32kg/m ² ·hr
MWCO ²⁾		10,000

1) Solute rejection(%): $\left(1 - \frac{\text{permeate conc.}}{\text{feed conc.}}\right) \times 100$
 2) MWCO : Molecular weight cut-off

Fig. 5는 본 실험에서 제조한 한외여과막의 PEG의 분자량 각각 6,000과 10,000의 1000ppm 수용액에 대한 공급액 온도 25℃와 투과압력 1kgf/cm²에서 분리시간에 따른 투과유속 및 배제율 특성치를 나타낸 것으로 분리시간이 증가함에 따라 투과유속은 초기에는 점차 감소하다가 일정시간 후에는 안정된 값에 도달하여 일정한 값을 나타냄을 알 수 있다.

그림에서 투과유속은 PEG의 분자량 6000일 때 높은 값을 나타내고 있으나 반면에 배제율은 낮은 값을 보이면서 분리시간에 따라 약간 상승하는 경향을 보이고 있다. 이는 한외여과막의 내부나 표면이 적용된 투과압력에 의해 PEG의 농도분극이 일어남으로서 안정된 투과유속을 갖는 범위에서 약간 상승되는 배제율 값을 갖게 된다고 생각된다.

대부분의 정밀여과막과 한외여과막은 운전시 정상상태에 도달한 후에도 농도분극과 파울링(fouling)에 의하여 투과유속의 감소가 일어나게 된다. 이는 투과물질이 막의 내부나 표면에 비가역적으로 흡착되기 때문에 발생한다. 그러나 일반적으로 막의 구조가 치밀할수록 또는 기공 크기의 분포가 작을수록 파울링 정도가 작다. 따라서 그림에서 나타난 바와 같이 본 연구의 결과에서도 제조된 여과막의 구조 및 기공 크기의 분포 영향에 의해 분리시간에

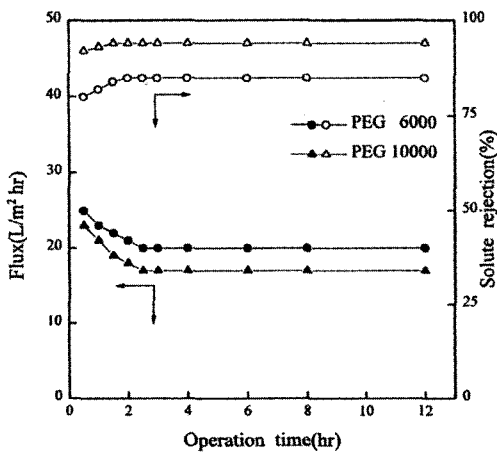


Fig. 5. Effect of flux and solute rejection on the aqueous PEG. (1,000ppm) solution. (Applied operating pressure : 1kgf/cm²)

따라 안정된 투과유속 및 높은 배제율 특성을 갖게 되지 않나 생각된다.

3.2.2 순수 IPA의 투과도 특성

한외여과막의 순수 IPA의 투과도 특성을 온도와 투과압력 변화에 따라

Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 일정한 온도하에서 투과압력을 증가시키면 압력과 순수 IPA 투과도 간에 선형적인 증가관계가 나타났으며 또한 온도가 증가함에 따라 순수 IPA의 투과도도 증가함을 알 수 있었다. 일반적으로 거의 같은 크기의 기공이 막내부에 균등하게 분포되어 있고 파울링이나 농도분극이 일어나지 않는 이상적인 경우의 유체의 이동현상은 Hagen-Poiseuille (H-P)식에 의해서 다음과 같이 표현된다.

$$J_t = \frac{\alpha d_p^2 \Delta K \gamma}{4 \mu L}$$

위 식에 따르면 투과유속 J_t 는 압력에 비례하고 막내선속도에는 의존하지 않는 관계를 예측해준다.

이와 같은 예측은 순수 IPA의 투과도 실험결과와 일치된 경향을 나타내 주었으며 또한 온도상승에 따른 투과유속의 증가는 위 식에 의하면 용액의 점성도 감소에 기인한다고 볼 수 있다.

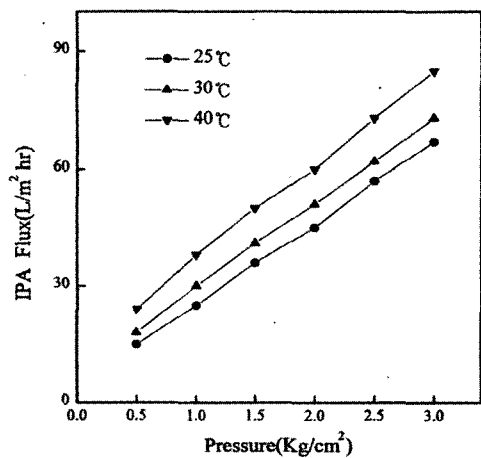


Fig. 6. Effect of transmembrane pressure at various temperature on the pure IPA flux in plate unit membrane.(MWCO = 10,000)

3.3 투과증발막

3.3.1 K⁺ 염의 물선택성효과

기능성을 갖는 투과증발막의 대부분 공급액과 접촉하는 활성분리층에 강한 친수성 기능을 부여하여 물/유기용제 혼합계로부터 물에 대한 선택성을 높여 투과성을 향상시키는 것으로 막재료의 개질이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 고농도의 IPA수용액에서 물에 대한 선택성을 높여 투과분리 성능을 향상시키기 위하여 복합막의 활성층인 PAA층에 K⁺ 염을 도입한 PAA-K⁺형의 기능성 복합막으로 상대이온 효과를 부여하였다.

PAA에 대한 상대이온의 효과에 대하여 Neel¹⁴⁾ 등은 선택도의 증가는 H⁺<Li⁺<Na⁺<Rb⁺<K⁺이고 투과유량의 증가는 H⁺<Li⁺<Na⁺<K⁺<Rb⁺의 순서로 선택도와 투과유량의 상관관계를 보고한 바 있다.

Fig. 7은 서로 다른 고농도의 공급액중 IPA 수용액에 대한 CMPA-K⁺형 복합막의 투과증발 모듈을 통한 투과유량의 온도 의존성 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 각각의 공급액 농도 범위에서 실험의 온도가 증가하면 투과량이 증가하는 경향을 나타내며, 매우 우수한 탈수분리 성능을 보이고 있다.

또한 Fig. 8은 공급액 온도변화에 따른 분리계수를 나타낸 것으로 온도가 증가함에 따라 공급액중

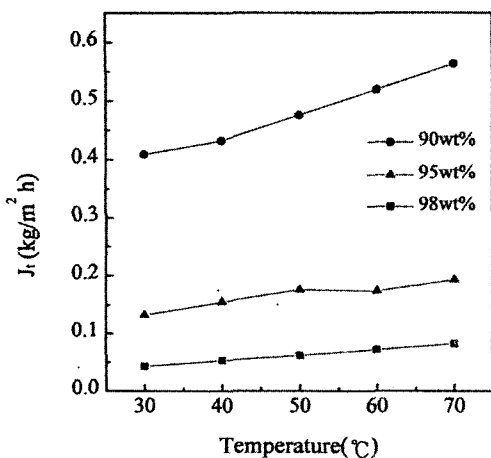


Fig. 7. Temperature dependence of total flux (J_t) through the CMPA-K⁺ composite membrane in different aqueous IPA solutions.

IPA 농도 90wt%나 95wt%에 대한 분리계수의 변화는 98wt%에 비해 큰 폭으로 변화함을 알 수 있는데 이는 복합막의 활성층인 PAA층이 K⁺ 염의 상대이온 효과에 의해 염의 형태로 이온화되기 때문에 전형적인 친수성고분자의 거동을 하여 물에 대한 선택성이 커지기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 높은 투과성과 선택성을 갖는 PAA-K⁺형 활성층을 갖는 CMPA-K⁺형 복합막의 투과증발 지수인 PSI의 특성을 나타내면 Fig. 9와 같다.

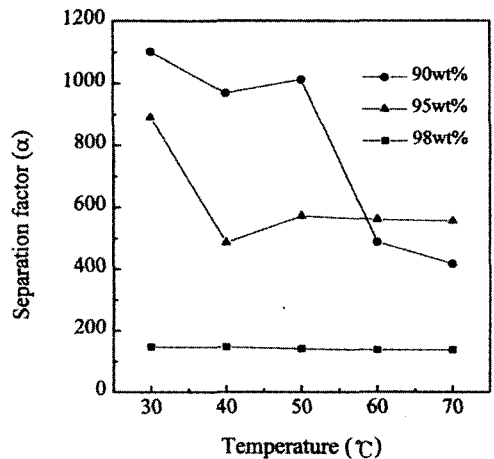


Fig. 8. Temperature dependence of separation factor (α) through the CMPA-K⁺ composite membrane in different aqueous IPA solutions.

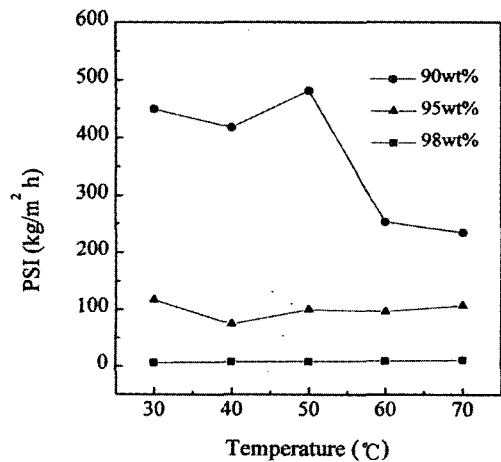


Fig. 9. Temperature dependence of pervaporation separation index (PSI) through the CMPA-K⁺ composite membrane in different aqueous IPA solutions.

3.3.2 CMPA-K⁺형 복합막의 투과조성관계

Fig. 10은 공급액의 온도변화에 따른 CMPA-K⁺형 복합막의 98wt% IPA 수용액의 투과분리 특성에 대한 이성분의 투과조성관계를 나타낸 것으로 온도가 증가함에 따라 물의 투과량은 감소하고 반면에 IPA의 투과량은 증가함을 알 수 있다. 이는 공급액의 고농도 범위에서 온도가 증가함에 따라 투과유량이 증가하면서 상대적으로 분리계수가 낮아지기 때문인 것으로 생각된다.

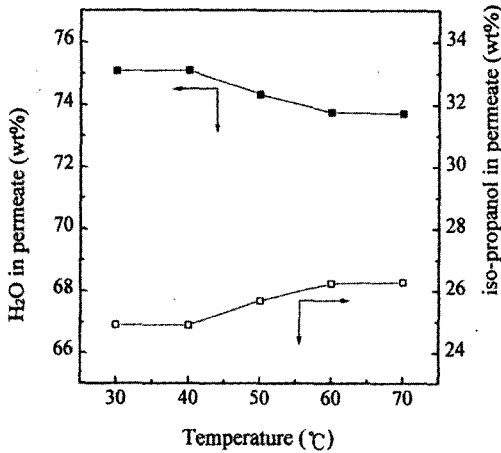


Fig. 10. Effect of operation temperature on the permeate ratio of water and iso-propanol components through the CMPA-K⁺ composite membrane in 98wt% aqueous IPA solutions.

3.3.3 IPA의 투과증발 농축 특성

Fig. 11은 본 실험에서 연구검토된 CMPA-K⁺형 복합막을 선행연구 보고된 투과증발분리 모듈 시스템¹⁵⁾에서 95wt% IPA 수용액의 조작온도 변화에 따른 IPA의 농축 결과를 나타낸 것으로 70°C의 조업 조건에서 시스템의 가동시간 약 9시간 후에 98.50wt%이상 농축됨으로써 매우 효율적인 정제 분리에 접근할 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

1. 정밀여과에 사용한 전처리 필터의 기공크기는 매우 균일한 분포를 갖는 0.1~1 μ m 범위임을 알 수 있었고, 투과증발 탈수분리 후 IPA의 정제에 사용된 한외여과막은 분획분리량 10,000의 분리막으로 IPA의 정제에 적합한 소재임을 확인하였다.

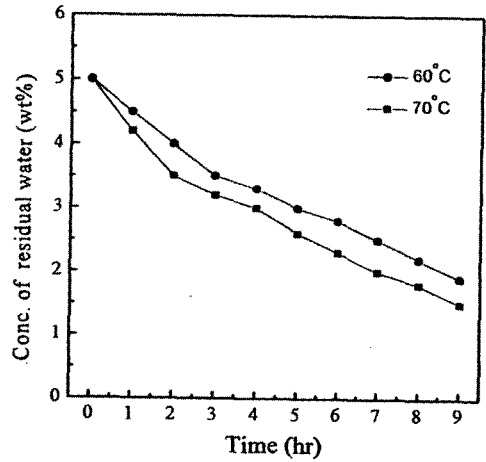


Fig. 11. Effect of IPA concentration by pervaporation module system using the CMPA-K⁺ composite membrane.

2. 폐 IPA 수용액 속에 잔존하는 입자를 제거하고, 분리공정의 안정성을 위하여 전처리 필터로 사용된 정밀여과막의 IPA 수용액 투과도 특성 결과 IPA 수용액의 투과성은 여과막 내에서 큰 저항없이 낮은 투과압력하에서도 일정한 투과 유속을 갖게됨을 확인할 수 있었다.
3. 한외여과막의 순수 IPA의 투과도 특성은 일정한 온도에서 투과압력을 증가시키면 압력과 순수 IPA 투과도 간에 선형적인 증가관계가 나타났으며, 온도가 증가함에 따라 순수 IPA의 투과도도 증가함을 알 수 있었다.
4. CMPA-K⁺형 복합막을 이용하여 공급액과 접촉하는 유효막면적 4,520cm²를 갖는 투과증발 분리모듈 시스템에서 공급액의 농도 95wt% IPA 수용액의 시스템의 조작온도 변화에 따른 IPA 농축결과 70°C 온도의 조업조건에서 9시간 동안 농축함으로써 98.50wt%이상 만족할만한 결과에 접근함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 順藤 誠司, 三田 雅昭, "IPA의 On-Site 回收精製技術", No. L 03-20, pp 39-42, 1996.
2. R.d.Noble, "Membrane separation technology -principle and application", Elsevier, pp 93-197, 1995.

3. 五味亮, “半導體 プロセスにおける 超純水, 薬品の 清浄管理”, 4.1, サイエンスフオラム, pp. 23-48, 1984.
4. J.D. Ferry, Ultrafilter membranes and ultrafiltration, *Chem. Rev.*, **18**, 373-375(1936).
5. C. Orr, “*Filtration : Principles and Practices*”, Marcel Dekker, New York, p. 475, 1977.
6. M. C. Porter and L. Nelson, In Recent Developments in Separation Science, *Industrial eng. chem.*, **2**, 227(1972).
7. T.Hirotsu and S.NakaJima, water-ethanol permeation separation by pervaporation through the plasma graft copolymeric membranes of acrylic acid and acrylate, *J. Appl. Polym. Sci.* **36**, 177-189 (1988).
8. S.T.Suneda, K.Saito, S.Furusaki, T.Saugo and Ishigaki, Water/acetone permeability of porous hollow-fiber membrane containing diethylamino groups on the grafted polymer branches, *J. Memb. Sci.*, **71**, 1-12(1992).
9. L.G.Wu, C.L.Zhn and M.Liu, Study of a new pervaporation membrane. part II, Performance test and analysis of the new membrane, *J. Memb. Sci.*, **90**, 207-212(1994).
10. H.E.A. Brusckhe, “*Membrane & membrane process*”, Plenum press., NY, p. 581, 1986.
11. K.scott and R.Hughes, “*Industrial membrane separation technology*”, Blackie academic & professional, pp. 1-7, 1996.
12. B.Will and R.N.Lichtenthaler, Comparison of the separation of mixtures by vapor permeation and by pervaporation using PVA composite membrane, I. Binary alcohol-water systems, *J. Memb. Sci.*, **68**, 119-125(1992).
13. R.Y.M.Huang, “*Pervaporation membrane separation process*”, Elsevier science publishers, B. V. Amsterdam, pp. 111-144, 1991.
14. J.Neel, Q.T.Nguyen, R.Clement and R.Francois, “*Proc. 2nd. Int. Conf. on Pervaporation Proc*”, In the Chem. Ind., p. 35, 1987.
15. Young-ki Hong and Kie-seo Bae, Pervaporation Purification Technology used in cleansing liquids in conjunction with Semi-conductor, *Journal of the Korean fiber society*, **36**(1), 90-97(1999).