

PVA/PAN 중공사 복합막을 이용한 IPA수용액의 투과증발분리

김 지 선* · 조 은 혜* · 강 수 연* · 정 성 일* · 박 현 휘** · 서 창 희** · 임 지 원*[†]

*한남대학교 대덕밸리캠퍼스 화학공학과, **㈜이엔이
(2013년 4월 12일 접수, 2013년 4월 23일 수정, 2013년 4월 23일 채택)

Pervaporation Separation of Water-Isopropyl Alcohol Mixtures Using PVA/PAN Hollow Fiber Composite Membranes

Ji Seon Kim*, Eun Hye Cho*, Su Yeon Kang*, Seong Ihl Cheong*, Hun Whee Park**,
Chang Hee Seo**, and Ji Won Rhim*[†]

*Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea

**ENE Co. Ltd, Daejeon 305-500, Korea

(Received April 12, 2013, Revised April 23, 2013, Accepted April 23, 2013)

요 약: 지지체인 Polyacrylonitrile (PAN) 중공사에 Poly (vinyl alcohol) (PVA)과 가교제인 Glutaraldehyde (GA)를 코팅하여 막을 제조하였으며, 특성평가를 위해 물/Isopropyl alcohol (IPA) 혼합액에 대한 투과증발 실험을 수행하였다. 코팅용액의 조성변화와 반응온도의 조건변화에 따른 투과도 및 선택도를 측정하였고, 공급액의 조성은 85 wt% IPA 수용액을 사용하였으며, 온도는 30, 50, 70, 90°C로 변화시켰다. 투과도는 PVA 3.5 wt%, 공급액 온도가 90°C일 때 1,870 g/m² · hr, 선택도는 PVA 7 wt% 공급액 온도가 30°C일 때 804로 가장 높은 값을 얻을 수 있었다.

Abstract: Poly (vinyl alcohol) (PVA) solution containing the glutaraldehyde (GA) as a crosslinking agent was coated onto the polyacrylonitrile (PAN) hollow fiber membrane as the supporter. Pervaporation experiments were carried out to characterize the prepared PVA/PAN composite membrane for water-isopropyl alcohol mixture. The flux and separation factor were measured at 30, 50, 90°C for the feed mixture of aqueous 85 wt% IPA solution with varying the reaction temperature and composition of coating solutions. Typically the flux showed 1,870 g/m² · hr at 90°C feed mixture and the coating concentration of 3.5 wt% and the highest separation factor of 804 was obtained at 30°C feed mixture and the coating concentration of 7 wt% as well.

Keywords: Poly (vinyl alcohol), glutaraldehyde (GA), Isopropyl alcohol (IPA), VOCs, hollow fiber, pervaporation

1. 서 론

현대사회는 반도체 산업을 기반으로 대형화되어 있고 이에 따른 다양한 공정의 도입으로 여러 종류의 불순물이 발생하고 있다. 이로 인해 세정공정에 대한 관심이 급증하고 있는 추세이다. 반도체 칩이나 리드프레임을 세척하는 공정에서 물 세척을 이용할 경우 반도체 소자 표면에 수분이 남게 되면 다음 공정수행이 어렵게 되거나 반도체 제품에 치명적인 불량률을 생성하게 된다. 이에

따라 건조공정은 수분자국이 완벽하게 없어져야 하기 때문에 고순도의 이소프로판올(Isopropyl alcohol, IPA) 세척제로 이용하고 있다. 따라서 많은 양의 IPA가 반도체 공정에 사용되며, 연간 6,000톤의 폐 IPA가 발생되고 있다. 보통 공정으로 인해 발생되어진 IPA는 수거 후 난방 연료원으로 사용하거나 폐수 내에 함량이 적을 경우는 희석하여 방류하였다. 그러나 1999년도부터 휘발성 유기화합물(VOC, Volatile Organic Compound)에 해당되어 IPA의 유출이 규제되고 있다[1-3].

이렇게 사용되는 IPA은 고순도이기 때문에, 공장에서

[†]교신저자(e-mail: jwrhim@gmail.com)

배출된 폐 IPA 수용액으로부터 물을 선택적으로 제거하여 다시 공정에 재사용하여도 큰 문제가 없고, 실제로 PVA (Poly (vinyl alcohol), PVA)와 키토산 등의 막을 이용하여 상업화한 바가 있다[4-6].

VOCs 처리기술에는 소각(열산화, 촉매산화), 흡착, 응축, 흡수 등의 기존기술과 하이브리드 기술로 분리막, bio-필터, 자외선 산화, 플라즈마 등이 있다. 그중에서도 분리막은 경제적으로 유리하면서 기존의 처리기술의 단점을 최소화 할 수 있는 기술로서 scale-up 또는 scale-down이 용이하고, 설치비와 운영비가 저렴하다. 무엇보다도 2차 오염물질을 배출하지 않으며 에너지 소비율도 낮다는 장점이 있다[7-10]. 더불어 분리막 공정은 혼합액으로부터 VOCs를 선택적으로 분리하는데 뛰어난 성능을 보이며 다른 기존의 공정들과 통합된 형태로 사용함으로써 분리성을 더 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 분리막 공정 중에서도 투과증발은 VOC를 재활용 가능한 형태로 만들어줌으로써 기존의 분리공정과 비교하였을 때 에너지 절감효과의 기대할 수 있다[11].

투과증발 공정에서는 기계적 강도를 위해 한외여과(ultra-filtration)막이나 정밀여과(microfiltration)막 정도의 기공 크기를 갖는 비대칭의 지지막 위에 치밀한 구조의 활성층이 얇게 코팅되어 있는 고분자 복합막을 사용한다[13].

이러한 분리막 소재 가운데 지지체 막으로 사용된 PAN (Polyacrylonitrile)은 C-C 주사슬을 가지고 있기 때문에 화학적으로 안정하고 물리적 성질이 우수하다. 또한 시아노기(-CN)를 갖고 있어 친핵성 치환반응을 통하여 화학적으로 다양한 변형이 가능하기 때문에 막 제조 후에 개질 변화를 통하여 선택적 요소를 향상시킬 수 있기 때문에 널리 이용되고 있다[14].

투과증발에서 고분자 재료의 선택이 굉장히 중요하다. 그 이유는 막표면 skin층에 분리하려는 물질과 높은 친화성을 가지고 선택적으로 물질을 투과시킬 수 있는 소재를 선정하여 코팅해야 하기 때문이다[15].

물에 대해 강한 친화성을 나타내는 고분자를 친수성 고분자(Hydrophilic polymer)라 하는데 이 고분자들은 분자 주사슬이나 Side 그룹에 수소결합이나 DipoleDipole 상호작용 등과 같이 강한 인력을 유발하는 그룹들을 지니고 있다. 따라서 효과적으로 유기용매혼합액에서 물만을 선택적으로 흡수하고 탈수할 수 있는데 이러한 고분자에는 이온기를 포함한 이온성고분자들과 PVA, 폴리아크릴릭에시드, 폴리비닐피롤리돈 등이 있다[16].

코팅층 소재로 사용한 PVA는 수용성 고분자로 형성

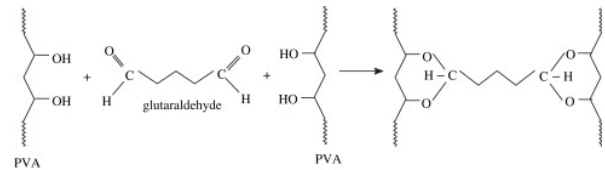


Fig. 1. Condensation reaction between PVA and glutaraldehyde.

이 용이하고 표면활성도가 높으며 기계적 성질 및 접착 강도가 높고 화학적 반응성이 우수하다. Glutaraldehyde는 친수성이며 강한 흡착성을 가지기 때문에 PVA와 PAN 막 사이의 중간다리 역할을 한다. 그리고 M.W가 100 정도로 작은 분자크기를 가지기 때문에 막의 기공내부에 조직과 동일하게 침투할 수 있다[17].

Herman S. Mansur 등은 FT-IR를 이용하여 알데히드기와 PVA/GA의 카보닐기를 확인하였다[18].

이에 본 연구에서는 IPA 수용액으로부터 물을 선택적으로 분리할 수 있는 복합막을 제조하여 투과증발 실험을 수행하였다. 지지체는 PAN 중공사막을 사용하였으며, 코팅물질로는 친수성 고분자 물질인 PVA와 가교제인 GA를 혼합하여 사용하였다. 중공사막의 코팅여부는 SEM을 통해 확인하였으며, 투과증발 실험을 통해 코팅용액의 농도와 가교농도, 반응온도 등의 조건에 따른 투과선택도의 변화를 알아보려고 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

PAN (Polyacrylonitrile) 중공사막은 (쥬케미코아사로부터 구입하였다. 막의 순수투과도는 $300 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 이고 막의 평균기공 사이즈는 $0.05 \mu\text{m}$ 이다. 코팅 고분자로는 PVA (Poly vinyl alcohol, 99 + % hydrolyzed, Avg. Aldrich Co. M. W. = 89,000-98,000)를 사용하였고, 가교제인 GA (Glutaraldehyd, 25% Solution)는 M. W. = 101 (JUNSEI chemical Co.Ltd, JAPEN)을 구입하여 정제 없이 사용하였다. 투과증발의 공급액 제조를 위하여 사용한 IPA (Isopropyl alcohol)은 OCI Company Ltd의 시약을 정제 없이 사용하였으며, 초순수는 Younglin Pure-Water System (Seoul, Korea)으로 생산·사용하였다.

2.2. 막 제조

PVA 3.5, 5, 7 wt% 수용액은 건조시킨 PVA를 90°C 의

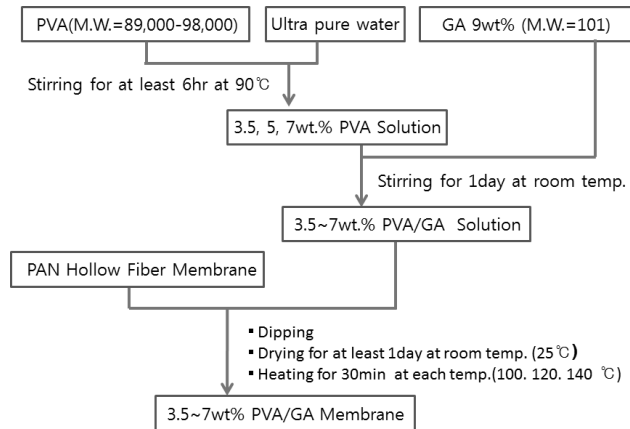


Fig. 2. Preparation scheme of PVA/GA membranes.

초순수에서 6시간 동안 녹여 제조하였다. PVA 7 wt% 수용액에 GA 9 wt% (PVA대비)를 혼합하여 상온에서 12시간 이상 충분히 교반하였다. 제조된 PVA/GA용액을 PAN 중공사막에 1분간 담금법으로 코팅한 다음 상온에서 건조시켰다. 건조된 막을 100, 120, 140°C에서 30분 동안 가교하였다.

2.3. Scanning Electron Microscope (SEM)

제조된 복합막의 코팅여부를 알아보기 위하여 SEM 사진을 측정하였다. 측정 장비는 S-3000N (Hitachi, Japan)을 사용하였고, 시료 막을 일정하게 자른 후 진공오븐에서 수분을 충분히 제거하고 백금(Pt)코팅을 하여 측정하였다.

2.4. 투과증발실험(Pervaporation)

본 실험에서 사용된 투과증발장치 개략도는 Fig. 3과 같다. 실험에 사용된 분리막은 하나의 중공사막으로 이루어져 있다. 공급되는 혼합액은 순환펌프에 의해 막의 표면을 지나면서 투과물은 막 안쪽으로 빠진다.

실험에 사용된 유효 막 면적은 7.8 cm²이고 공급액 용량은 1 liter의 용량을 갖는다. 공급 혼합액의 온도는 항온조에 의해 일정하게 유지되었고 투과압력은 진공 펌프 (OKANO WORKS, LTD)에 의해 일정하게 유지되었다. 6시간 이상 안정화 후 막을 투과한 투과액은 액체질소에 의해 일정시간 동안 포집되며 이것을 상온에서 액체로 만든 후 무게를 측정하여 투과도(flux)를 계산하였다. 투과된 시료의 성분 분석은 기체크로마토그래피(iGC7200, DS SCIENCE INC.)를 이용하여 분석하였으며 다음과 같은 관계식으로부터 투과도(flux) (J)와 분리인자(separation factor) (α)를 계산하였다.

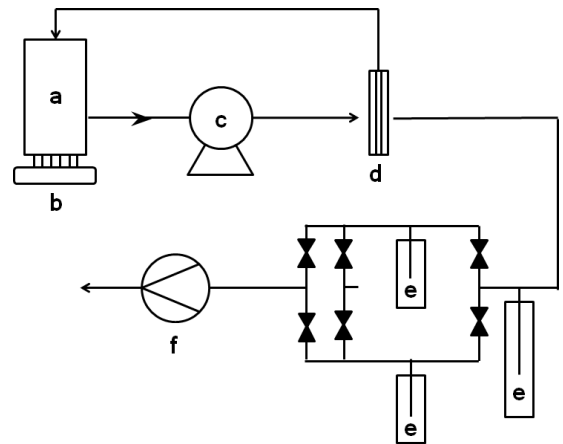


Fig. 3. Schematic diagram of pervaporation apparatus, a: feed tank, b: temperature controlling system, c: feed pump, d: membrane cell, e: cold trap, f: vacuum pump.

$$J = \frac{Q}{A \times t} \tag{1}$$

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \tag{2}$$

식(1)에서 Q는 투과된 양, A는 막의 유효 단면적 그리고 t는 분리시간을 나타내고 있으며, 식(2)에서 x는 공급혼합액의 조성(feed composition), y는 투과성분의 조성(permeate composition)을 나타내며 i와 j는 각각의 성분 조성을 나타내는데 성분 i는 우선적으로 투과된 성분을 나타낸다[19,20].

모듈에 사용되는 가닥은 일반적으로 2~3가닥을 사용했으며, 대부분 2가닥을 사용했다.

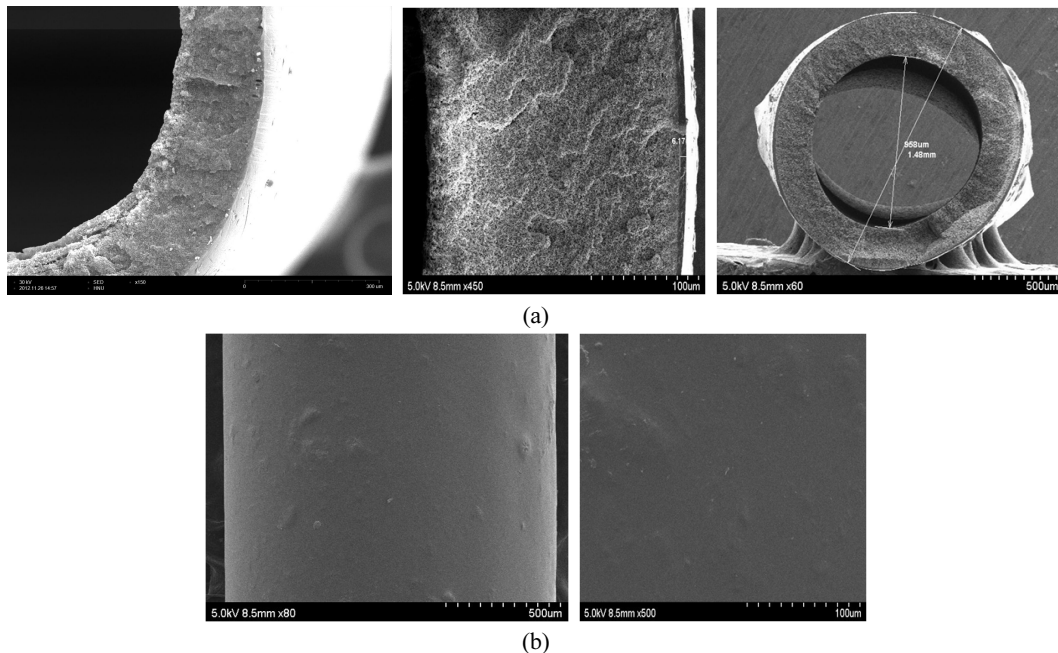


Fig. 4. SEM images of PVA coated on PAN hollow fiber membranes; (a) cross-section, (b) surface

3. 결과 및 고찰

3.1. Scanning Electron Microscope (SEM)

본 연구에서 사용된 PAN 중공사막에 친수성 고분자인 PVA를 코팅하여 제조된 복합막의 코팅여부를 SEM을 통해 알아보았으며, Fig. 4에 나타내었다. SEM 사진을 통해 PAN 중공사막의 표면에 코팅층이 균일하게 형성되어 있으며, 코팅하지 않은 막에 비해 코팅한 막의 표면이 매끄러운 것을 확인할 수 있었다. 코팅두께는 $6.17 \mu\text{m}$ 이다.

3.2. 투과증발(Pervaporation)

코팅용액의 농도와 공급액의 온도변화에 따른 투과도와 선택도를 Fig. 5에 나타내었다. PVA 코팅용액에 PVA 함량에 대비하여 GA 9 wt%를 혼합하였으며 PAN중공사막에 코팅하여 100°C 에서 건조시켰고, 공급액은 85 wt% IPA 수용액을 사용하였다.

코팅용액의 농도가 증가할수록 투과도는 감소하고 선택도는 증가하였으며, 이는 막 구조가 더욱더 치밀해지고 고분자 사슬의 유동성이 감소되어 투과물이 이동할 수 있는 자유부피가 감소하기 때문으로 사료된다. 그 결과 투과물에 대한 용해도와 확산도가 감소되기 때문에 투과속도는 줄어들고 물보다 분자 크기가 큰 IPA의

확산속도가 더 감소되기 때문에 상대적인 확산속도 차이에 의해 선택도는 증가하게 된다.

또한, 공급액 온도가 증가함에 따라 투과도는 증가하고 선택도는 감소하는 경향을 보이는데, 앞서 설명한 것과 마찬가지로 공급액 온도 증가에 따른 자유부피의 증가에 기인한 것으로 볼 수 있다. 대표적으로 투과도는 PVA 3.5 wt%, 공급액 온도 90°C 일 때 $1,870 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$, 선택도는 PVA 7 wt% 공급액 온도 30°C 일 때 804로 가장 높은 값을 얻을 수 있었다. 하지만 투과도와 선택도 둘 중 하나만 높다고 해서 좋은 결과가 되는 것이 아니기 때문에 코팅용액 농도는 PVA 5 wt%로 고정하고 반응온도와 공급액의 온도를 변화시켜 가면서 다음 실험을 진행하였다.

반응온도와 공급액의 온도변화에 따른 실험결과를 Fig. 6에 나타내었다. 공급액은 85 wt% IPA 수용액을 사용하였으며, PVA 5 wt%에 GA 9 wt%를 혼합하여 제조한 용액을 코팅하였다.

반응온도가 높아짐에 따라 투과도는 감소되고 선택도는 증가하는 경향을 보였으며, 이는 반응온도가 올라감에 따라 고분자와 가교제가 점점 더 결합하여 막 내의 공간이 조밀해지면서 유동성이 줄어들어 분자량이 큰 IPA 분자의 이동이 줄어들어 이와 같은 결과가 나온 것으로 사료된다.

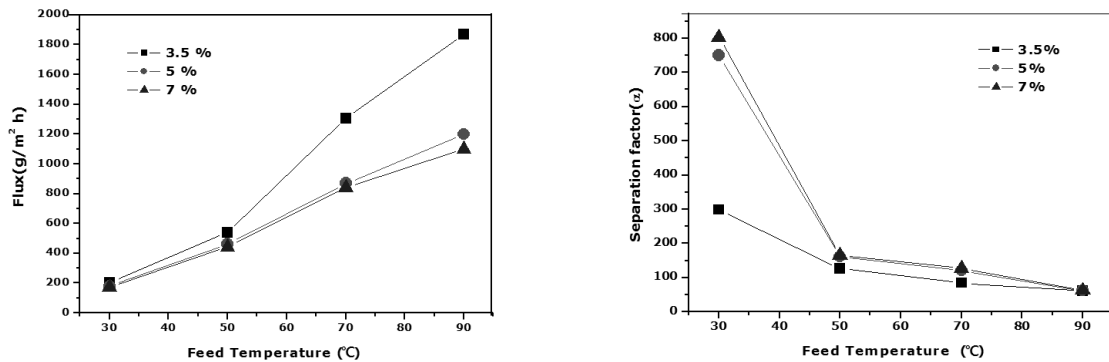


Fig. 5. Effect of feed temperature on pervaporation performance at different coating concentration.

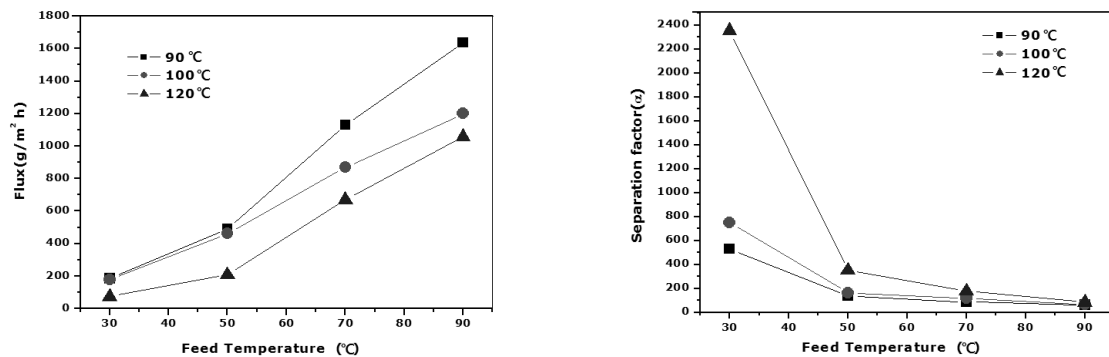


Fig. 6. Effect of feed temperature on pervaporation performance at different reacting temperature.

Fig. 5와 같이 공급액 온도의 증가에 따른 투과도 증가는 온도가 올라감에 따라 고분자막의 팽윤이 일어나 막 내부의 자유부피가 증가함으로써 나타나는 가소화 효과로 설명할 수 있다.

4. 결 론

지체인 PAN (Polyacrylonitrile) 중공사에 Poly (vinyl alcohol) (PVA)와 가교제인 Glutaraldehyde (GA)를 코팅한 복합막을 제조하였고, 코팅용액의 농도, 반응온도, 공급액의 온도변화에 따른 특성평가를 위해 IPA 85 wt% 수용액에 대한 투과증발실험을 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1) PVA 코팅여부는 SEM을 통해 알아보았다. 그 결과 표면에 코팅 층이 균일하게 형성되어 있었으며, 코팅하지 않은 막에 비해 코팅한 막의 표면이 매끄러운 것을 확인할 수 있었다. 코팅두께는 6.17 μm 이었다.

2) PVA 코팅용액의 농도변화 PVA 3.5~7 wt%에 대비하여 GA 9 wt%를 혼합하였으며, PAN 중공사막에 코팅하여 100°C에서 건조시켰다. 투과증발 실험을 수행

한 결과 코팅용액의 농도가 증가함에 따라 투과도는 감소하고 선택도는 증가하였으며, 공급액의 온도가 높아질수록 투과도는 증가하고 선택도는 감소하는 경향을 보였다. PVA 3.5 wt%일 때 투과도는 1,870 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$, 분리인자는 PVA 7 wt%, 공급액 온도 30°C일 때 804로 가장 높은 값을 얻을 수 있었다.

3) 반응온도 변화에 따라 투과 특성을 실험하였다. 그 결과 반응온도가 높을수록 가교제가 점점 더 결합하여 더욱더 치밀한 구조를 형성하게 되어 선택도는 증가하였지만 투과도는 감소하는 경향을 보였다.

이로써 PVA 함량의 변화, 공급액 온도의 변화, 반응온도의 변화는 투과도와 선택도 모두에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 지방중소기업청과 지방자치단체 공동 기술개발사업(No. 00045012)으로 지원된 연구이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. I. S. Chang and J. H. Kim "Development of environmentally sound technology for the wafer drying system", *CLE TECH*, **4(1)**, 68-75 (1998).
2. M. Lee, S. Y. Nam, and S. Y. HA, "Pervaporation of water-isopropanol mixtures through polyaniline membranes doped with poly (acrylic acid)", *J. Membr. Sci.*, **159**, 41-46 (1999).
3. Study on the Separation of Water-isopropyl Alcohol Mixture by Pervaporation Process, P 2, 2000'
4. H. Choi, J. Kim, S. Lee, and H. Park, "Dehydration Characteristics of I-Propyl Alcohol Aqueous Solution through NaA Zeolite Membrane", *Membrane J.*, **12**, 158-164 (2002).
5. S. Y. Nam, H. J. Chun, and Y. M. Lee, "Pervaporation separation of water/isopropanol mixtures through carboxymethylated poly (vinyl alcohol) composite membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **72(2)**, 241 (1999).
6. S. Y. Nam and Y. M. Lee, "Pervaporation and properties of chitosan-poly (acrylic acid) complex membranes", *J. Membr. Sci.*, **135**, 161 (1999).
7. S. J. Kim, C. S Lee, H. C. Koh, S. Y. Ha, S. Y. Nam, J. W. Rim, and W. M. Choi "Solvent Resistance and Gas Permeation Property of PEI-PDMS Hollow Fiber Composite Membrane for Separation and Recovery of VOCs", *Membrane J.*, **22**, 1 (2012).
8. R. Atkinson, "Atmospheric chemistry of VOCs and NOx", *Atmos. Environ.*, **34**, 12 (2000).
9. Y. M. Kim, S. Harrad, and R. M. Harrison, "Concentrations and sources of vocs in urban domestic and public micro environments", *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 6 (2001).
10. M. J. Ruhl, "Recover VOCs via adsorption on activated carbon", *Chem. Eng. Prog.*, **89**, 7 (1993).
11. B. S. Lee, D. H. Kim, S. W. Yoon, H. S. Im, G. Y. Moon, S. Y. Nam, and J. W. Rhim, "Pervaporation Separation of Water-Ethanol Mixture Using Crosslinked PVA/PSSA_{MA}/TEOS", *Membrane J.*, **18**, 44-52 (2008).
12. J. Jegal and K. H. Lee, "Polymeric Materials for Pervaporation Membranes". *Membrane J.*, **7**, 157-166 (1997).
13. O. Trifunović and G. Trägårdh, "The influence of support layer on mass transport of homologous series of alcohols and esters through composite pervaporation membranes", *J. Membr. Sci.*, **259**, 122 (2005).
14. N. W. Oh, J. Jegal, K. H. Lee, and H. Y. Song, "Preparation and characterization of nanofiltration composite membrane based on PAN", *The Membrane Soc of Korea ('99 Fall Meeting)*.
15. H. S. Choi, Y. T. Park, S. T. Nam, J. H. Jeon, and S. K. Lee, "The Preparation of a Polyimide Membrane for the Separation of Water-Acetic Acid Mixture through Pervaporation", *Membrane J.*, **9**, 215-220 (1999).
16. Xiangyu Wang, Chao Chen, Huiling Liu, and Jun Ma, "Preparation and characterization of PAA/PVDF membrane-immobilized Pd/Fe nanoparticles for dechlorination of trichloroacetic acid", *Water Research*, **42(18)**, 4656-4664 (2008).
17. J. W. Rhim, C. K. Yeom, and S. W. Kim, "Modification of poly (vinyl alcohol) membranes using Sulfosuccinic acid its application to Pervaporation Separation of water-alcohol Mixtures", *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1717-1723 (1998).
18. Herman S. Mansur, Rodrigo L. Oréfice, and Alexandra A. P. Mansur, "Characterization of poly (vinyl alcohol)/poly (ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy", *Polymer*, **45(21)**, 7193-7202 (2004).
19. J. W. Rhim and Y. K. Kim, "Pervaporation separation of MTBE-Methanol Mixtures using crosslinked PVA Membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1699-1707 (2000).
20. J. Chen, J. Li., J. Chen, Y. Z. Lin, and X. Wang, "Pervaporation separation of ethyl thioether/heptanemixtures by polyethylene glycol membranes", *Separation and Purification Technology*, **66**, 3 (2009).