

가교제 종류가 PVA-PAN 복합 중공사 분리막의 초산 탈수 거동에 미치는 영향

강수연·김지선·조은혜·임지원[†]

한남대학교 화학공학과

(2014년 7월 19일 접수, 2014년 8월 20일 수정, 2014년 8월 20일 채택)

Effects of Cross-linking Agents on the Acetic Acid Dehydration Behaviors of PVA-PAN Composite Hollow Fiber Membranes

Su Yeon Kang, Ji Seon Kim, Eun Hye Cho, and Ji Won Rhim[†]

Department of Chemical Engineering, Hannam University, Yuseong-gu, 1636 Yuseongdae-ro, Daejeon 305-811 Korea

(Received July 19, 2014, Revised August 20, 2014, Accepted August 20, 2014)

요약: 고농도의 초산수용액을 분리·농축하기 위해 polyacrylonitrile (PAN) 중공사 복합막을 제조한 후 투과증발 분리 실험을 통해 제조된 복합막의 분리성능을 확인하였다. 제조된 중공사 복합막의 코팅여부를 알아보고자 SEM 사진을 측정하였으며 코팅두께가 3.85 μm 로 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있었다. 또한 막의 투과성능평가 실험을 수행한 결과 가교제의 농도와 가교온도가 증가함에 따라 투과도는 감소하고 선택도는 증가하는 경향을 나타내었고, 대표적인 결과로 가교제인 glutaraldehyde 농도 13 wt%, 가교온도 140°C에서 투과도 250 $\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$, 선택도 13의 결과를 얻을 수 있었으며, 또 다른 가교제로서 poly (acrylic acid) 농도 9 wt%, 가교온도 140°C일 때 투과도 330 $\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$, 선택도 9의 값을 얻을 수 있었다.

Abstract: The polyacrylonitrile (PAN) hollow fiber composite membranes were prepared and their pervaporation performance was tested to concentrate the acetic acid aqueous solution. The coating of the composite membranes were confirmed by SEM images and the coating thickness was averagely 3.85 μm . As the crosslinking agent and the crosslinking temperature increase, the permeability decreases while the separation factor increases. Typically, the permeability 250 $\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$ and the separation factor 13 were obtained for glutaraldehyde 13 wt% as the crosslinking agent and crosslinking temperature 140°C. And for the use of another crosslinking agent, poly (acrylic acid) 9 wt% and crosslinking temperature 140°C, the permeability 330 $\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$ and separation factor 9 were obtained.

Keywords: water-acetic acid, pervaporation, polyacrylonitrile, glutaraldehyde, poly(acrylic acid)

1. 서론

투과증발 공정은 막분리공정 중 하나로 두 가지 이상의 액체 혼합물에서 분리 대상 물질을 분리막을 통해 선택적으로 투과시켜 기체 상태로 회수하는 기술로 다른 분리기술들에 비해 진공을 유지하지 위한 동력만을 필요로 하기 때문에 에너지 절약기술로서 주목받고 있다[1-3]. 특히 액체 혼합물 중에서도 끓는점이 비슷한 혼합물의 분리, 높은 온도를 사용하는 증발법으로는 열

변성이 일어나기 쉬운 혼합물의 분리, 공비점을 이루는 혼합물의 분리, 이성질체 혼합물의 분리 등에 적합하다. 현재까지 개발되고 있는 투과증발 공정은 알코올계에 집중되어 있고, 비 알코올계의 유기화합물의 분리와 관련된 연구는 비교적 적은 편이다.

특히, 비 알코올계의 유기화합물 중 하나인 초산(acetic acid)은 식초의 주성분으로 다양한 유기화합물의 중간체로서 화학 산업에서 vinyl acetate, acetic anhydride, terephthalic acid, 비타민 및 다른 화학물질의 생산에 다양하게 응용되고 있으며, 적용 범위가 넓은 화합물이다[4]. 또한, 셀룰로오스아세테이트나 초산비닐모노

[†]Corresponding author(e-mail: jwrhim@gmail.com)

며 및 테레프탈산 합성의 중간체와 반응축매로 많이 사용되고 있는데, 이와 같은 제조 공정에서 초산 수용액을 회수하여 탈수하는 것은 매우 중요하지만 아세트산과 물 두 성분 간의 강한 상호작용에 의해 분리하는데 어려움이 있으며, 많은 에너지를 필요로 하여 에너지 절약형 공정의 개발이 요구되고 있는 실정이다[5-8].

투과증발 공정에 사용되는 막은 정밀여과나 한외여과 등의 분자크기를 이용한 분리기술과는 달리 막의 친수성이나 소수성의 기능을 향상시켜 분리하고자 하는 분리 대상 물질을 선택적으로 투과시킬 수 있도록 소재를 선정하는 것과 막의 선택성을 높이기 위해 투과물질과 막과의 친화성을 높여줘야 한다. 그러나 투과물질과 막의 친화성이 증가함에 따라 팽윤현상과 압력변화로 인해 막 구조의 변이에 의한 투과능이 저하될 수 있기 때문에 친수성과 소수성의 균형을 맞추는 것이 중요하다[9].

본 연구와 같이 물을 회수하는 실험에서는 친수성 소재의 고분자를 사용하게 되는데 대표적으로 polyvinyl alcohol (PVA), poly acrylic acid (PAA), polyvinylpyrrolidone (PVP) 등이 있으며, 이러한 고분자들은 분자 주사슬이나 부사슬에 수소결합과 같은 강한 인력을 유발하는 작용기들을 가지고 있어 선택적으로 물만을 흡수하고 탈수할 수 있다[10-11]. 이 중에서도 PVA는 수용성 고분자로 표면활성도가 높으며 기계적 성질 및 접착강도가 높고 화학적 반응성이 우수하다[12-14].

Huang[15] 등은 nylon4 및 nylon6 그리고 PAA의 방사성 가교 및 혼합막을 이용하여 물에 대해 선택도가 높은 막을 개발하였고, 투과성능평가 실험을 수행한 결과 선택도는 200~300, 투과도는 $3\sim 38\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 로 선택도는 높으나 투과도가 낮은 값을 나타내었다. Rhim[16] 등은 PAA-PVA를 가교시킨 막을 이용하여 물-초산 혼합액의 투과거동을 연구하였으며, Algezewi[17] 등은 PVA막에 acrylonitrile (AN)을 가교시켜 만든 복합막으로 막 두께, 공급액의 조성 및 온도에 따라 투과성능평가 실험을 수행한 결과 선택도는 2.3~14, 투과도는 $0.18\sim 1.17\text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 의 값을 얻을 수 있었다.

본 연구에서는 투과증발 공정을 이용하여 농도의 아세트산 70 wt% 수용액으로부터 물을 선택적으로 분리할 수 있는 복합막을 제조하고자 하였다. 지지체는 polyacrylonitrile (PAN) 중공사막을 사용하였으며, 코팅 물질로는 친수성 고분자인 PVA를 사용하였고, glutaraldehyde (GA), maleic acid (MA), poly acrylic acid

(PAA)를 가교제로 사용하여 가교제 종류, 가교 온도에 따른 투과도와 선택도를 알아보려고 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

지지체로 사용된 polyacrylonitrile (PAN) 중공사막은 (주)케미코아로부터 구입하였다. 코팅에 사용된 고분자로는 polyvinyl alcohol (PVA, 99 + % hydrolyzed, avg. Aldrich Co. M.W. = 89,000~98,000), 가교제는 glutaraldehyde (GA, 25% solution, M.W. = 101, Junsei chemical Co. Ltd, Japan), maleic acid (MA, 99%, M.W. = 98.06, Acros organics BVBA, Belgium), polyacrylic acid (PAA, M.W. = 250,000는 Aldrich)를 사용하였다. 투과증발 실험을 위한 공급액으로는 acetic acid (M.W. = 60.05, JUNSEI chemical Co. Ltd, Japan)를 별도의 정제 없이 사용하였다.

2.2. 막제조

PAN 중공사막 표면을 코팅하기 위한 고분자로 PVA를 90°C에서 6시간 동안 녹여 10 wt% 용액을 제조하고, 가교제인 GA, MA, PAA를 PVA 대비 9~13 wt%로 첨가하여 상온에서 12시간 이상 충분히 혼합하였다. 제조된 용액에 PAN 중공사막을 5분 동안 담금법을 이용하여 코팅한 뒤 100~140°C 진공오븐에 넣어 30분 동안 가교하였다.

2.3. Scanning Electron Microscope (SEM)

제조된 복합막의 코팅여부를 알아보기 위해 SEM 사진을 측정하였다. 측정 장비는 S-4800 (Hitachi, Japan)을 사용하였고, 시료를 일정하게 자른 뒤 진공오븐에서 충분히 수분을 제거하고 백금 코팅하여 측정하였다.

2.4. 투과증발

실험에 사용된 투과증발장치 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 장치의 분리막 셀은 중공사 형태로 이루어져 있으며, 막 면적은 7.8 cm^2 이다. 공급수의 유량은 1 L/min으로 순환되며, 막의 표면을 통해 용해-확산되어 투과된 투과기체는 액체질소를 사용하여 포집하였다. 이를 상온에서 액화시킨 후 무게를 측정하여 투과도를 계산하였고, 기체크로마토그래피(iGC 7200, DS SCIENCE INC.)로 성분을 분석하였다. 항온조를 이용하여 공급액의 온

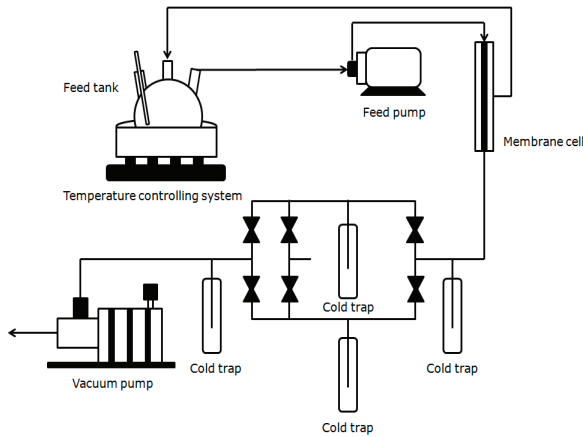


Fig. 1. Schematic diagram of pervaporation apparatus.

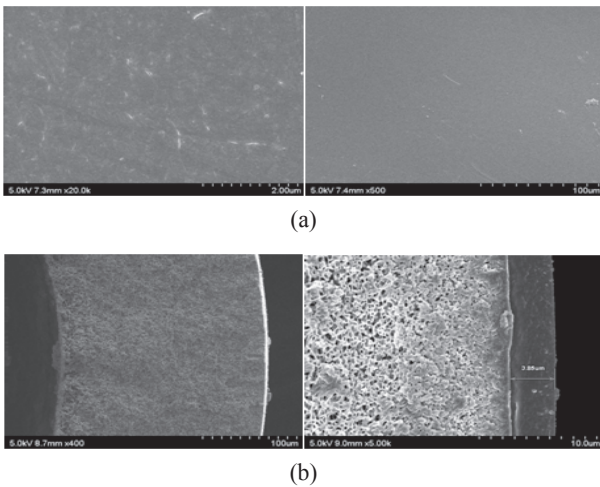


Fig. 2. SEM photographs of PAN hollow fiber membranes coated with PVA; (a) surface, (b) cross-section.

도를 일정하게 유지하였으며, 압력은 진공펌프를 이용하여 100 torr로 일정하게 하였다.

$$J = \frac{Q}{A \times t} \quad (1)$$

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (2)$$

3. 결과 및 토의

3.1. Scanning Electron Microscope (SEM)

Fig. 2는 제조한 중공사 복합막의 코팅여부를 알아보기 위해 SEM 사진을 측정된 결과이다. 표면사진을 통

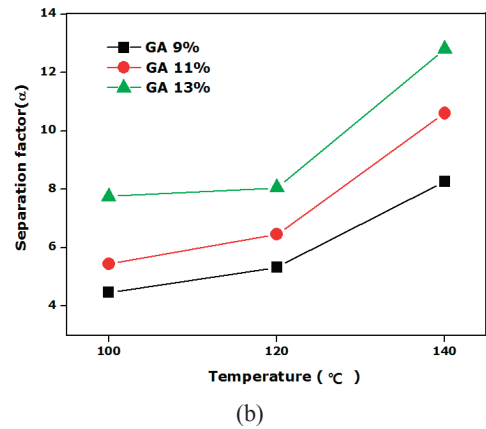
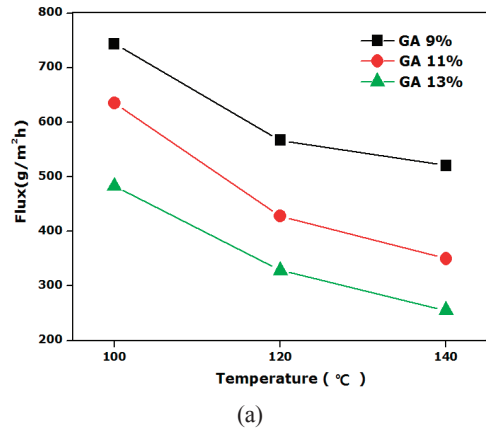


Fig. 3. Effect of GA concentration and cross-linking temperature on the flux and separation factor (feed temp. = 50°C); (a) flux, (b) separation factor.

해 PVA 고분자가 코팅되어 불균일했던 막 표면이 매끄럽게 된 것을 확인할 수 있었으며, 단면사진을 통해 코팅두께가 3.85 µm로 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 투과증발

Fig. 3은 가교제인 GA의 농도 및 가교온도 변화에 따른 투과도와 선택도를 나타낸 그래프이다. 코팅용액은 PVA 10 wt%에 GA를 PVA 함량 대비 9~13 wt%로 혼합하여 제조하였으며, PAN 중공사막을 담금법을 이용하여 코팅한 후 건조하여 100~140°C 오븐에서 가교하였다. 공급액은 70 wt% 아세트산 수용액을 사용하였다. 실험결과 PVA는 주사슬에 수소결합과 같은 강한 인력을 유발하는 작용기들을 가지고 있어 선택적으로 물만을 흡수하고 탈수할 수 있기 때문에 앞선 연구에 비해 투과도가 높게 나타났으며, 가교제의 농도가 증가

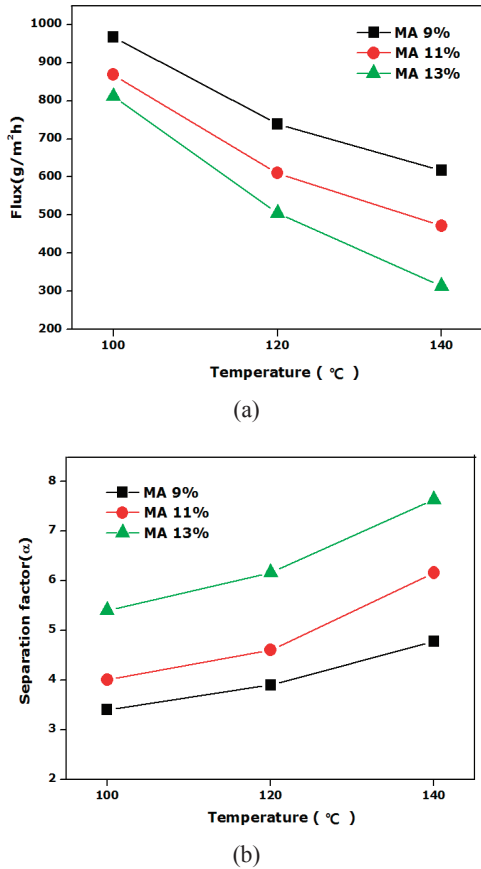


Fig. 4. Effect of MA concentration and cross-linking temperature on the flux and separation factor (feed temp. = 50°C); (a) flux, (b) separation factor.

함에 따라 선택도는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 가교제의 농도가 증가함에 따라 막의 활성층 표면에서 친수성 고분자인 PVA와 GA의 반응으로 막 내의 가교 밀도가 높아져 투과도는 감소하고, 선택도는 증가된 것으로 판단된다. 또한, 가교온도가 증가할수록 투과도는 감소하고 선택도는 증가하는 경향을 보였는데, 이는 고분자 사슬 사이의 가교도가 증가함에 따라 자유부피와 사슬의 유동성이 감소하여 물 분자보다 크기가 큰 아세트산 분자의 확산속도가 느려져 나타난 결과로 사료된다. 대표적인 결과로 GA 농도 13 wt%, 가교온도 140°C에서 투과도 250 g/m²·hr, 선택도 13의 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 4는 가교제 MA의 농도 및 가교온도 변화에 따른 투과도와 선택도를 나타낸 그래프이다. 코팅용액은 PVA 10 wt%에 GA를 PVA 함량 대비 9~13 wt%로 혼합하여 제조하였으며, PAN 중공사막을 담금법을 이

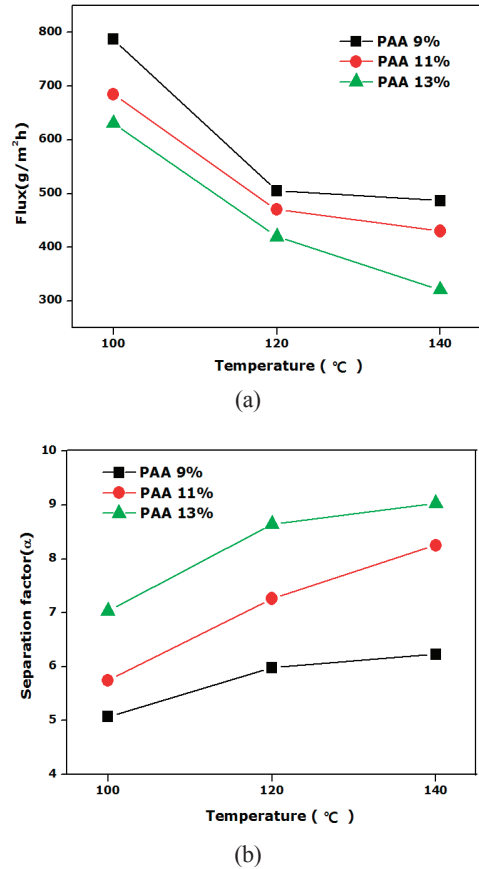


Fig. 5. Effect of PAA concentration and cross-linking temperature on the flux and separation factor (feed temp. = 50°C); (a) flux, (b) separation factor.

용하여 코팅한 후 건조하여 100~140°C 오븐에서 가교하였다. 공급액은 70 wt% 아세트산 수용액을 사용하였다. 실험결과 GA를 사용했을 때 나타난 결과와 마찬가지로 가교제의 농도가 증가함에 따라 투과도는 감소하고 선택도는 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, 가교온도가 증가할수록 투과도는 감소하고 선택도는 증가하는 경향을 보였는데, 이는 PVA 내 하이드록시 그룹에 더 많은 아세트알 또는 에테르 결합이 형성되어 가교반응이 더 많이 이루어졌기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 5는 가교제 PAA의 농도 및 가교온도 변화에 따른 투과도와 선택도를 나타낸 그래프이다. 실험결과 다른 가교제를 사용하였을 때와 마찬가지로 가교제의 농도와 가교온도가 증가할수록 투과도는 감소하고 선택도는 증가하는 경향을 나타내었다. 가교농도가 증가함에 따라 PAA의 카르복실기와 PVA의 수산화기가 더 많이 반응하면서 망상구조를 형성하여 사슬의 유동성

을 감소시켜 나타난 현상으로 사료되며, 가교온도가 높아져 고분자 사슬의 자유부피가 작아지기 때문에 분자의 이동에 어려움이 생겨 나타난 결과로 판단할 수 있다. 가교제로 PAA를 사용하여 실험한 결과 PAA농도 9 wt%, 가교온도 140°C일 때 투과도 330 g/m²·hr, 선택도 9의 값을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

투과증발 공정을 이용하여 고농도의 아세트산 70 wt% 수용액으로부터 물을 선택적으로 분리할 수 있는 PAN 중공사 복합막을 제조하고자 하였으며, 제조한 막을 이용하여 가교제 종류, 가교 온도에 따른 투과도와 선택도를 알아보려고 물-초산 계의 투과증발 분리실험을 수행하고 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

제조한 중공사 복합막의 코팅여부를 알아보기 위해 SEM 사진을 측정된 결과 코팅두께가 3.85 μm로 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 막의 투과성 능평가 실험을 수행한 결과 친수성의 PAN 중공사 지지체 위에 수소결합과 같은 강한 인력을 유발하는 작용기들을 가지고 있어 선택적으로 물만을 흡수하고 탈수할 수 있는 PVA 고분자를 코팅함으로써 앞선 연구에 비해 투과도가 향상된 결과를 보였으며, 선택도 향상을 위해 첨가된 가교제의 농도가 증가함에 따라 투과도는 감소하고 선택도는 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 막의 활성층 표면에서 친수성 고분자인 PVA와 가교제의 반응으로 막 내의 가교밀도가 높아져 투과도는 감소하고, 선택도는 증가한 것으로 판단된다. 또한, 가교온도가 증가할수록 투과도는 감소하고 선택도는 증가하는 경향을 보였는데, 이는 고분자 사슬 사이의 가교도가 증가함에 따라 자유부피와 사슬의 유동성이 감소하여 물 분자보다 크기가 큰 아세트산 분자의 확산 속도가 느려져 나타난 결과로 사료된다. 대표적인 결과로 GA 농도 13 wt%, 가교온도 140°C에서 투과도 250 g/m²·hr, 선택도 13의 결과를 얻을 수 있었으며, PAA 농도 9 wt%, 가교온도 140°C일 때 투과도 330 g/m²·hr, 선택도 9의 값을 얻을 수 있었다.

감 사

본 논문은 2013년도 한남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

Reference

1. C. E. Reineke and J. A. Jagodzinski, "Highly water selective cellulosic polyelectrolyte membranes for the pervaporation of alcohol-water mixture", *J. Membr. Sci.*, **32**, 207 (1987).
2. R. Y. Haung and C. K. Yeom, "Pervaporation separation of aqueous mixtures using crosslinked poly(vinyl alcohol) (PVA). Part II. Permeation of ethanol-water mixtures", *J. Membr. Sci.*, **51**, 273 (1990).
3. E. Ruckenstein and L. Liang, "Pervaporation of ethanol-water mixtures through poly(vinyl alcohol)-poly(acrylamide) interpenetrating polymer network membranes unsupported and supported on polyethersulfone ultrafiltration membranes : a comparison", *J. Membr. Sci.*, **110**, 99 (1996).
4. Wei Zhang and Yunxia Xu, "Separation of acetic acid/Water by pervaporation with composite membranes of sodium alginate active layer and microporous poly propylene substrate", *J. Membr. Sci.*, **451**, 135 (2014).
5. S. B. Kuila and S. K. Ray, "Dehydration of acetic acid by pervaporation using filled IPN membranes" *Sep. Purif. Technol.*, **81**, 298 (2011).
6. B. C. Roy and M. J. Kabir, "Ternary phase equilibrium data for acetic acid-water-solvent systems and separation of acetic acid from aqueous solution", *J. Appl. Sci.*, **5**, 720 (2005).
7. H. S. Choi and Y. T. Park, "The preparation of a polyimide membrane for the separation of water-acetic acid mixture through pervaporation", *Membrane Journal*, **9**, 215 (1999).
8. T. Takamuku and Y. Kyoshoin, "Liquid structure of acetic acid-water and trifluoroacetic acid-water mixtures studied by large-angle X-ray scattering and NMR" *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9270 (2007).
9. J. P. Brun and C. Larchet, "Sorption and pervaporation of dilute aqueous solutions of organic compounds through polymer membrane". *J. Membr. Sci.*, **25**, 55 (1985).
10. Y. M. Lee and D. Bourgeois, "Sorption, diffusion

- and pervaporation of organics in polymer membrane”, *J. Membr. Sci.*, **44**, 161 (1989).
11. Y. J. Fu and C. C. Hu, “Separation of ethanol/water mixtures by pervaporation through zeolite-filled polysulfone membrane containing 3-amino propyl trimethoxysilane”, *Desalination*, **193**, 119 (2006).
 12. H. J. Kim and Y. S. Song, “The study on the recovery of volatile organic components by pervaporation”, *Membrane Journal*, **9**, 51 (1999).
 13. S. M. Ahn and B. J. Chang, “Pervaporation of fluoroethanol and methacrylic acid aqueous solution through acid-resistant poly(vinyl alcohol) membranes”, *Membrane Journal*, **15**, 206 (2005).
 14. J. M. Won and B. H. Ha, “Separation of aqueous ethanol solution using a PAA-PAN composite membrane through pervaporation” *Membrane Journal*, **6**, 182 (1996).
 15. R. Y. M. Haung and Y. F. Xu, “Pervaporation separation of acetic acid-water mixtures using modified membranes. Part II. Gamma-ray-induced grafted polyacrylic acid(PAA)-nylon 6 membranes”, *J. Membr. Sci.*, **43**, 143 (1990).
 16. S. W. Kim and C. K. Yeom, “A characterization of permeation behavior of acetic acid-water mixtures through crosslinked PAA-PVA membranes in pervaporation separation”, *Membrane Journal*, **6**, 4 (1996).
 17. N. Algezewi and O. Sanli, “Separation of acetic acid-water mixtures through acrylonitrile grafted poly(vinyl alcohol) membranes by pervaporation”, *Chem. Eng. Process.*, **44**, 51 (2005).