

IPA/물 혼합액의 PEI/PDMS 복합막 모듈을 이용한 투과증발 파일럿 분리특성

천 봉 수 · 정 성 일 · 임 지 원[†]

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 화공신소재공학과
(2015년 10월 5일 접수, 2015년 10월 20일 수정, 2015년 10월 21일 채택)

Pilot Test with Pervaporation Separation of Aqueous IPA Using a Composite PEI/PDMS Membrane Module

Bong Su Cheon, Seong Ihl Cheong, and Ji Won Rhim[†]

Department of Advanced Material and Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 34054, Korea
(Received October 5, 2015, Revised October 20, 2015, Accepted October 21, 2015)

요 약: Isopropyl alcohol (IPA)/물의 투과증발 분리특성을 알아보기 위해 상용화된 Polyetherimide (PEI) 중공사막에 Poly(dimethyl siloxane) (PDMS)로 코팅한 복합막 모듈을 이용하여 파일럿 테스트를 실시하였다. 공급액으로는 물과 IPA를 각각 85 : 15로 혼합하여 사용하였다. 실험 결과로 25°C에서 투과도 0.52 kg/m²h, IPA 농도 68.5%로 높은 수치를, 55°C에서 투과도 1.368 kg/m²h, IPA 농도 61.2%로 높은 투과도를 얻을 수 있었다. 테스트를 진행한 복합막 모듈의 내구성을 알아보기 위하여 약 100일간 반응온도를 50°C로 설정하여 장기테스트를 진행하였고 그 결과 약 1.03~1.15 kg/m²h의 투과도와 61.8~62.5%의 IPA 농도로 초기 측정량과 큰 차이가 없음을 나타내었다.

Abstract: To determine the pervaporation separation characteristics of IPA/water mixtures, PEI/PDMS hollow fiber membrane module commercialized by Airrane Co. was subjected to both lab and pilot tests. The flux of 0.52 kg/m²h and IPA concentration of 68.5% at 25°C were obtained whereas the 1.368 kg/m²h and 61.2% were measured at 55°C. In order to realized the durability of the module, the long-term test (at 50°C) of 100 days has been conducted and as a result, the flux 1.03~1.15 kg/m²h and IPA concentration 61.8~62.5% were maintained with the initial values.

Keywords: polyetherimide, poly(dimethyl siloxane), pilot test, isopropyl alcohol, long-term test

1. 서 론

현대사회는 반도체 산업을 기반으로 대형화되어 있고 이에 따른 공정의 도입으로 많은 종류의 불순물들이 발생하고 있다. 이로 인해 반도체의 세정공정에 대한 관심이 급증하고 있는 추세이다. 반도체 칩이나 웨이퍼 등을 세척하는 공정에서 물 세척을 이용할 경우 반도체 소자 표면에 수분이 남게 되면 다음 공정수행이 어렵게 되거나 반도체 제품에 치명적인 결함을 생성하게 된다. 이에 따라 건조공정은 수분자국이 완벽히 없어야 하기 때문에 고순도의 IPA를 세척제로 사용하고 있다. 따

라서 많은 양의 IPA가 반도체 공정에서 사용되어지며, 연간 약 6,000 톤의 폐 IPA가 발생되고 있다. 보통 공정으로 인해 발생되어진 IPA는 회수 후 회석하여 방류하거나 난방 연료원으로 사용되었다. 그러나 1999년도부터 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compound, VOC)에 해당되어 IPA의 유출이 규제되고 있다[1-3].

VOC 처리기술은 흡착, 소각(열 산화, 촉매산화), 흡수, 응축 등에 기존 기술이 존재하며 분리막, 바이오 필터, 자외선 산화, 플라즈마 등의 하이브리드 기술이 존재하는데 이 중 분리막 기술은 scale-down 또는 scale-up이 용이하고 저렴한 설치비와 운영비를 이점으로 가지고 있어 경

[†]Corresponding author(e-mail: jwrhim@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-7803-2959>)

제적으로 유리하다. 또 무엇보다도 2차 오염물질을 배출하지 않으며 에너지 소비율도 낮다는 장점이 있다[4-7]. 이러한 장점을 극대화시키기 위해 다양한 막 분리법 중 투과증발 공정을 선택하여 농축 과정에 적용해 보았다.

먼저 투과증발(pervaporation)은 비 다공성 선택 투과막을 이용하여 공비혼합물이나 이성질체를 분리하는 막 분리 기술로[8] 막을 사용하여 한 쪽(공급측)에 혼합용액을 넣고 다른 한 쪽(투과측)에 감압하거나 건조 공기 등을 흐르게 함으로써 투과 성분의 증기압을 낮게 유지하여 막 내부의 투과 속도 차에 의해 분리하는 방법이다. 역 삼투, 한외여과 등의 다른 막 분리법과는 달리 화학적 친화도 즉, 막 소재 물질과 분리하려는 대상 유기물 사이의 상호 작용에 의해 이루어지기 때문에 혼합물 중 특정 성분에 대한 선택도가 높은 비 다공성 고분자 복합막이 주로 사용되어진다. 또한 투과증발공정은 다른 공정들에 비해 상대적 에너지 소비가 적은 효율적인 분리 기술로[9-15] 여타 분리공정에 비해 비교적 짧은 역사를 갖고 있지만 지속적으로 응용범위가 확대되고 있다. 요즘 투과증발의 대부분은 바이오부탄올, 이소프로판올 및 다른 유기 용제류의 탈수를 위해 사용되고 있으며, 그중 유기용제의 탈수공정은 유기물의 분리공정에 비해 상당한 발전을 이루고 있다[16-19].

투과증발에서 고분자 재료의 선택은 굉장히 중요하다. 그 이유는 막 표면의 skin층에서 분리하려는 물질과 높은 친화성을 가지고 선택적으로 물질을 투과시킬 수 있는 소재를 선정하여 코팅해야 하기 때문이다[20]. 실험에 사용된 고분자는 고무상 고분자로 이는 주사슬로 C-C, Si-O, 혹은 C-O와 같은 결합을 지니기 때문에 유연성(flexibility)이 좋은 구조로 되어있다. 또한 소수성을 지니는 데 이와 같은 현상을 띄는 이유는 분자 간의 인력을 강하게 하는 수소결합이나 dipole-dipole 인력이 생기지 않는 구조로 되어 있기 때문이다.

이러한 특성으로 인해 일반적으로 고무상 고분자는 물보다는 유기용매들을 선택적으로 더 잘 흡수하고, 고분자 내의 큰 자유부피를 가지고 있으므로 다른 고분자들에 비해 상대적으로 높은 투과성을 지닌다. 따라서 고무상 고분자는 물에서 유기용매를 제거하기 적당한 분리막 재료이다.

고무상 고분자에 대한 연구는 아직 다른 고분자들에 비해 폭넓게 이루어지지 않았지만 대표적으로 Nitrile butadiene rubber (NBR), styrene butadiene rubber (SBR), PDMS 등이 있다[21,22].



(a) Pilot test equipment

(b) Membrane

Fig. 1. Pilot test equipment used in this study.

낮은 유리전이온도와 표면에너지를 가진 PDMS는 가수투과성과 열적 안정성이 높을 뿐만 아니라 탄성거동, 산화안정성, 운환성 또한 높은 성질을 가진다[23,24].

이에 본 연구에서는 IPA와 물의 공비혼합물을 대상으로 공급액 온도, 투과시간과 같은 투과증발 공정 변수가 IPA 탈수 성능에 미치는 영향을 파일럿 테스트를 통해 알아보고, 약 100일간의 온도조건 변화에 따른 장기테스트를 실시하여 모듈의 내구성을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 장치

본 연구에 사용된 파일럿 장치는 독일 GFT사에서 도입된 것으로 공급액을 재순환하여 IPA를 농축하고, 시간과 온도에 따라 feed의 농도와 투과량을 측정하는 식으로 진행되었으며, 본 실험에서 사용된 파일럿 투과증발 장치 사진은 아래 Fig. 1과 같다. 또한 본 연구에서는 예비실험인 실험실 테스트와 본 실험인 파일럿 테스트를 진행하기 위해 한국의 Airrane Co. Ltd.에서 모듈을 제공받았다. polyetherimide (PEI) 중공사막에 고무상 고분자인 PDMS로 코팅한 유효 막 면적 890 cm^2 , 1 m^2 , 처리 용량 48, 60 kg/day 급의 $\phi 98 \times L712$, $\phi 110 \times L800$ 크기로 제조된 모듈을 사용하였고 모듈에 사용된 PEI 중공사막의 SEM 사진과 PDMS로 코팅한 중공사막의 SEM 사진은 Figs. 2, 3에 나타내었다. 투과증발의 공급액 제조를 위하여 사용한 IPA는 OCI Co. Ltd.의 시약을 정제 없이 사용하였으며, 초순수는 Younglin Pure

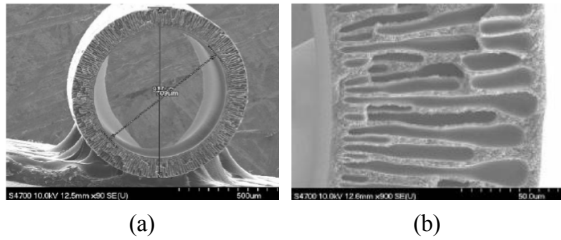


Fig. 2. SEM images of the PEI membrane.

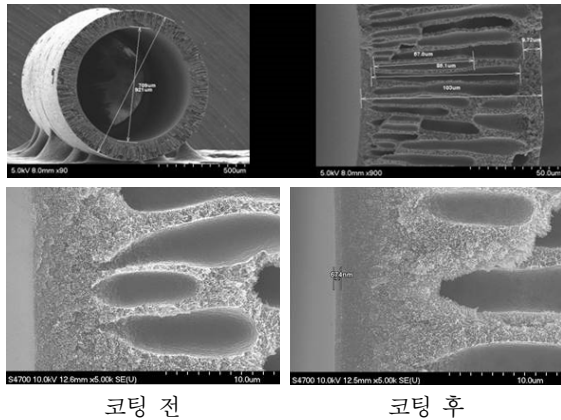


Fig. 3. SEM images of the PEI/PDMS membrane.

Water System (Seoul, Korea)으로 생산 사용하였다.

Fig. 2의 (a)에서와 같이 중공사막의 직경은 약 910 μm이었으며 내경은 약 700 μm이었다. Fig. 2의 (b)는 (a)의 막 단면을 확대한 것으로 막 내부에서부터 발달한 micro void가 막 외부까지 길게 발달한 것을 확인할 수 있었다. 그리고 막의 내부와 외부 끝부분은 일정 두께의 스펀지층이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 위 그림에서 내부 표면에는 skin층이 형성되어있으며 매우 작은 pore들이 산재되어 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 PEI 지지체 중공사막에 PDMS 코팅 전과 후의 내부단면의 SEM 사진이다. 사진에서와 같이 코팅 후 내부단면에 코팅층이 형성된 것을 확인할 수 있었다[4].

2.2. 투과증발실험(Pervaporation)

본 실험에서 공급되는 혼합액은 순환펌프에 의해 막을 지나면서 투과물은 진공에 의해 막 바깥쪽으로 빠진다.

또한 실험에 사용된 파일럿 테스트 장치의 사진과 막 모듈의 사진은 Fig. 1에, 개략도는 Fig. 4에 나타내었으며 공급액 용량은 40 L이며 유량은 10 L/min으로 고정시켰다. 공급 혼합액의 온도는 항온조에 의해 유지되었으며 투과압력은 진공펌프에 의해 일정하게 유지되었다. 막을 투과한 투과액은 냉각기(chiller)에 의해 일정시

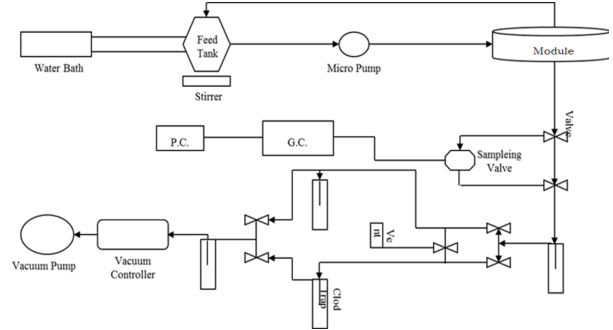


Fig. 4. Schematic diagram of PV pilot apparatus.

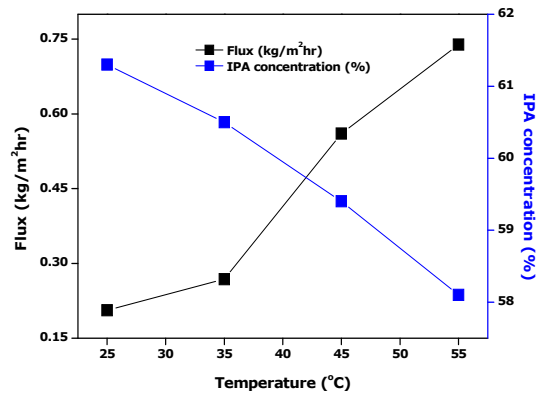


Fig. 5. Effect of operating temperatures on flux and IPA concentration in lab test.

간 동안 포집되며 이것을 정상상태 조건에 도달하게 한 후 일정한 시간 간격으로 생성된 시료의 무게를 측정하여 투과도(flux)를 계산하였다. 투과된 시료의 성분 분석은 기체크로마토그래피(iGC7200, DS SCIENCE INC.)를 이용하여 분석하였으며 다음과 같은 관계식으로부터 물과 IPA 혼합액의 대한 투과도(J)와 IPA 농도를 계산, 측정하여 아래 결과 및 토의에 나타내었다.

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

식 (1)에서 Q는 투과된 시료의 양, A는 막의 유효 단면적을 나타내며 t는 분리 시간을 나타내고 있다[25,26].

3. 결과 및 토의

3.1. 온도에 따른 실험실 테스트에서의 투과증발 분리특성

Fig. 5는 예비실험으로 온도에 따른 실험실 테스트에서의 투과증발 분리특성을 알아보기 위한 테스트 결과이다. 이번 테스트에 사용한 상용화된 모듈은 막 면적

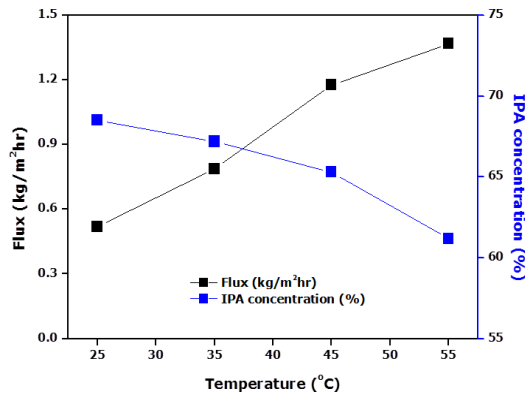


Fig. 6. Effect of operating temperatures on flux and IPA concentration in pilot test.

890 cm²의 PEI/PDMS 복합막 모듈로 실험 후 얻은 투과물을 GC와 앞서 제시한 공식을 이용하여 분석한 결과 25°C에서 투과도 205.8 g/m²h, 순수물의 성분 대비 IPA 성분의 비율을 농도로 표기한 결과 61.3%, 35°C에서 268.2 g/m²h, 60.5%, 45°C에서 560.2 g/m²h, 59.4%, 55°C에서 739.2 g/m²h, 58.1%의 높은 분리 효율을 보였다. 결과에서 온도가 증가함에 따라 투과도는 증가하고 IPA 농도는 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 반응온도가 증가함에 따라 고분자막의 팽윤과 고분자 사슬의 유연성이 증가하고 투과성분의 활동도가 증가하며 IPA 분자가 더 활발히 운동하기 때문에 유기물 분자의 투과가 더 촉진된다는 것으로 설명할 수 있다 [27,28].

3.2. 온도에 따른 파일럿 테스트에서의 투과증발 분리특성

Fig. 6은 온도에 따른 파일럿 테스트에서의 투과증발 분리특성을 알아보기 위해 실험한 결과이다. 25°C에서 투과도 0.52 kg/m²h, IPA 농도 68.5%, 35°C에서 0.787 kg/m²h, 67.2%, 45°C에서 1.176 kg/m²h, 65.3%, 55°C에서 1.368 kg/m²h, 61.2%의 높은 분리효율을 나타내었다. 이 실험의 결과 역시 앞서 설명한 것과 마찬가지로 반응온도가 증가할수록 고분자 사슬의 유동성이 증가함과 동시에 투과성분의 활동도 또한 증가하여 투과도가 증가하고 그에 따른 IPA 농도는 감소하는 것으로 위의 실험실 테스트 결과와 같은 경향을 보였다.

Fig. 7은 장기테스트를 통해 상용화된 복합막 모듈의 내구성을 알아본 결과이다. 반응온도가 증가함에 따라 투과도가 증가하는 범위에 비해 얻을 수 있는 IPA 농도의 범위는 큰 차이가 없기 때문에 조작온도를 50°C

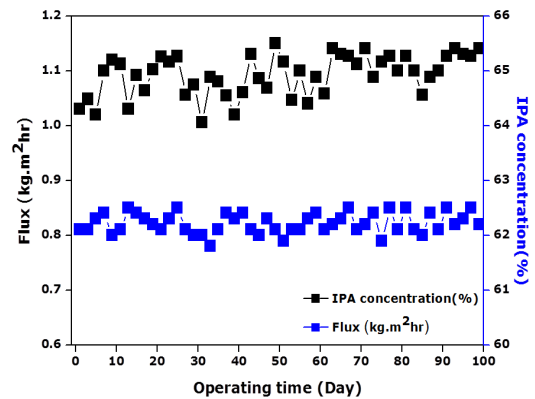


Fig. 7. Long-term test of PEI/PDMS membrane module.

로 설정하였고 1회 2시간 일일 총 4회 투과도와 IPA 농도를 측정하였다. 총 약 100일간의 테스트 결과 투과도와 IPA 농도 모두 큰 차이를 보이지 않았고 시간이 지남에 따라 점차 안정적인 결과를 얻었다. 지지체로 한 PEI는 물리화학적 성질이 우수한 열가소성 수지로서 유기용매에 내화학성이 강하기 때문에 이러한 결과를 얻은 것으로 사료된다[29-31].

4. 결 론

상용화된 PEI/PDMS 복합막 모듈의 IPA/물 혼합액에 대한 투과증발 분리특성과 장기테스트를 통한 내구성 평가를 위해 파일럿 테스트를 진행하였다.

(1) 막 면적 220 cm²의 PEI/PDMS 복합막 모듈을 이용하여 실험실 테스트를 진행한 결과 반응온도가 증가할수록 투과도는 증가하고 IPA 농도는 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 반응온도가 증가할수록 공급액 내의 용해도 확산에 따른 막 표면에 흡·탈착과 막 내부의 자유부피가 커지므로 투과도는 증가하고 이에 따른 IPA 농도는 감소하는 것으로 사료된다.

(2) 막 면적 1 m²의 PEI/PDMS 복합막 모듈을 이용하여 파일럿 테스트를 진행한 결과 앞서 실험실 테스트 결과와 같은 경향을 나타내었는데 이는 막 내부에서의 확산속도의 증가와 함께 feed side에서의 물의 partial vapor pressure 증가로 해석할 수 있다.

(3) 상용화된 모듈의 내구성 평가를 위해 100일간의 장기테스트 결과 투과도와 IPA 농도 모두 안정적인 결과를 나타내었다. 이는 지지체로 사용한 중공사막인 PEI가 유기용매에 내화학성이 강하기 때문에 이러한 결과를 얻은 것으로 사료된다.

감 사

이 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐금속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(2014N145).

Reference

- I. S. Chang and J. H. Kim "Development of environmentally sound technology for the water drying system", *Clean Technol.*, **4**(1), 68 (1998).
- 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 (1999).
- J. S. Kim, E. H. Cho, S. Y. Kang, S. I. Cheong, H. W. Park, C. H. Seo, and J. W. Rhim, "Pervaporation separation of water-isopropyl alcohol mixture using PVA/PAN hollow fiber composite membranes", *Membr. J.*, **23**, 170 (2013)
- S. J. Kim, C. S. Lee, H. C. Koh, S. Y. Ha, S. Y. Nam, J. W. Rhim, and W. M. Choi, "Solvent resistance and gas permeation property of PEI-PDMS hollow fiber composite membrane for separation and recovery of VOCs", *Membr. J.*, **22**, 1 (2012).
- R. Atkinson, "Atmospheric chemistry of VOCs and NOx", *Atmos. Environ.*, **34**, 12 (2000).
- 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).
- M. J. Ruhl, "Recover VOCs via adsorption on activated carbon", *Chem. Eng. Prog.*, **89**, 7 (1993).
- A. Baudot and M. Marin, "Dairy aroma compounds recovery by pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **50**, 285 (1990).
- R. A. Leonard, "Recent advances in centrifugal contactor design", *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 1473 (1988).
- S. S. Kim, H. Y. Kim, "Preparation of pervaporation composite membrane for butanol separation", *Membr. J.*, **19**, 54 (2009).
- R. Y. M. Huang (Ed.), "Pervaporation membrane separation processes", Elsevier, Amsterdam (1991).
- X. Feng and R. Y. M. Huang, "Liquid separation by membrane pervaporation: a review", *Ind. Eng. Chem. Tes.*, **36**, 1048 (1997).
- J. S. Kim, C. S. Lee, E. H. Cho, and J. W. Rhim, "Pervaporation separation of isopropyl alcohol-water mixtures using poly(dimethyl siloxane) membrane", *Membr. J.*, **23**, 245 (2013).
- B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, and M. Ramakrishna, "Separation of organic-organic mixtures by pervaporation: a review", *J. Membr. Sci.*, **241**, 1 (2004).
- D. Roizard, R. Clément, P. Lochon, J. Kerres, and G. Eigenberger, "Synthesis, characterization and transport properties of a new siloxane-phosphazene copolymer. Extraction of n-butanol from water by pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **113**, 151 (1996).
- X. Feng and R. Y. M. Huang, "Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol", *J. Membr. Sci.*, **280**, 815 (2006).
- A. A. Kittur, S. M. Tambe, S. S. Kulkarni, and M. Y. Kariduraganavar, "Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through NaY zeolite incorporated sodium alginate membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 2101 (2004).
- H. I. Shaban, "Using pervaporation technique to separate water from organic", *Chem. Eng. Process*, **35**, 429 (1996).
- J. Sekulic, J. T. Elshof, and D. H. A. Blank, "Selective pervaporation of water through a non-selective microporous titania membrane by a dynamically induced molecular sieving mechanism", *Langmuir*, **21**, 508 (2005).
- H. S. Choi, Y. T. Park, S. T. Nam, J. H. Jeon, and S. L. Lee, "The preparation of a polyimide membrane for the separation of water-acetic acid mixture through pervaporation", *Membr. J.*, **9**, 215 (1999).
- J. Jegal and K. H. Lee, "Polymeric materials for

- pervaporation membranes”, *Membr. J.*, **7**, 157 (1997).
22. C. O. Kweon and G. C. Paik, “A study on the removal of chlorinated organic hydrocarbon compounds in wastewater using RTV (Room Temperature Vulcanizing)-silicon rubber (PDMS) membrane by pervaporation”, *J. Korea Society of Environment Administration.*, **5**, 385 (1999).
 23. D. P. Queiroz and M. N. D’Pinho, “Structural characteristics and gas permeation properties of polydimethylsiloxane/poly (propylene oxide) urethane/urea bi-soft segment membranes”, *J. Polymer*, **46**, 2346 (2005).
 24. B. D. Ratner, “Surface characterization of bio-materials by electron spectroscopy for chemical analysis”, *Analysis of Biomedical Engineering.*, **11**, 313 (1983).
 25. J. W. Rhim and Y. K. Kim, “Pervaporation separation of MTBE-Methanol mixtures using cross-linked PVA membranes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1699 (2000).
 29. J. Chen, J. Li., J. Chen, Y. Z. Lin, and X. Wang, “Pervaporation separation of ethyl thioether/ hepta-nemixtures by polyethylene glycol membranes”, *Sep. Purif. Technol.*, **66**, 3 (2009).
 27. K. Y. Jee, E. J. Jeon, N. W. Kim, and Y. T. Lee, “Pervaporation of PVDF/PDMS composite membrane and separation of n-butanol/water mixtures by pervaporation”, *Membr. J.*, **19**, 212 (2009).
 28. J. Huang and M. M. Meagher, “Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silica-lite-film silicone composite membranes”, *J. Membr. Sci.*, **192**, 231 (2001).
 29. R. Y. M. Huang and X. Feng, “Studies on solvent evaporation and polymer precipitation pertinent to the formation of asymmetric polyetherimide membranes”, *J. Appli. Poly. Sci.*, **57**, 613 (1995).
 30. D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, “Preparation and characterization of polyetherimide asymmetric hollow fiber membranes for gas separation”, *J. Membr. Sci.*, **138**, 193 (1998).
 31. D. G. Jum, Y. I. Park, and K. H. Leem “Gas permeation characteristics of surface-modified polyetherimide membranes”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(1), 34 (2000).