

기능성 나노 제올라이트가 분산된 친수성 복합막 제조 및 탈수 투과증발 특성 연구

오덕규 · 이용택[†]

충남대학교 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 대학로 99
(2012년 9월 2일 접수, 2012년 10월 4일 채택)

Characteristic of Water Pervaporation Using Hydrophilic Composite Membrane Containing Functional Nano Sized NaA zeolites

Duckkyu Oh and Yongtaek Lee[†]

Department of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 2 September 2012; accepted 4 October 2012)

요 약

NaA 제올라이트 입자들을 폴리비닐알콜(PVA) 고분자에 분산시켜 복합막을 제조하였다. 나노 크기의 NaA 입자들을 연구실에서 합성하였으며, 그 평균 크기는 대략 60 nm이었다. 제조한 혼합 매트릭스 분리막을 이용하여 0.01 부터 0.05 몰분율 농도 범위의 에탄올 수용액으로부터 물을 선택적으로 분리하고자 공급 수용액의 농도 및 첨가한 제올라이트 함유량을 0 에서 5 wt% 내에서 조절하면서 투과증발 특성을 고찰하였다. 상호 비교 목적으로 평균 5 µm 크기의 NaA 입자들을 분산시킨 복합막의 투과 증발 특성도 함께 조사하였다. 공급된 에탄올 농도가 0.01 몰분율인 실험조건에서 분리막 내의 나노 NaA 입자들의 첨가량이 0 wt%에서 5 wt%로 증가함에 따라 물의 투과플럭스는 600 g/m²/hr에서 2,000 g/m²/hr로 크게 증가하였으며, 물 선택성은 1.5에서 7.9로 5배 이상 증가함을 알 수 있었다. 또한, 나노 입자들이 분산된 분리막을 통한 물 투과플럭스는 마이크로 입자들이 분산된 분리막을 통한 물 투과플럭스보다 전반적으로 약 15% 이상 증가한 반면, 선택도는 약 5% 정도 증가한 것으로 관찰되었다. 따라서, 마이크로 입자보다는 나노 입자의 혼합으로 인한 투과플럭스나 선택도에 미치는 영향이 매우 크기 때문에 나노 입자가 더 효율적이라고 사료된다.

Abstract – The NaA zeolite particles were dispersed in a poly(vinyl alcohol) (PVA) matrix to prepare a composite membrane. The nano sized zeolite particles of NaA were synthesized in the laboratory and the mean size was approximately 60 nm. Pervaporation characteristics such as a permeation flux and a separation factor were investigated using the membrane as a function of the feed concentration from 0.01 to 0.05 mole fraction and the weight % of NaA particles between 0 wt% and 5 wt% in the membrane. Also, the micro sized particles of 5 µm were dispersed in the membrane for a comparison purpose. When the ethanol concentration in the feed solution was 0.01 mole fraction, the flux of water significantly increased from 600 g/m²/hr to 2000 g/m²/hr as the content of the nano NaA particles in the membrane increased from 0 wt% to 5 wt%, while the NaA particles improved the separation factor from 1.5 to 7.9. When the flux of water through the membrane containing nano sized particles was roughly 15% increased compared to the micro sized particles, whereas the separation factor of water was found to be approximately 5% increased. It can be said that the role of the nano sized NaA particles is quite important since both the flux and the separation factor are strongly affected.

Key words: Pervaporation, Ethanol, Composite Membrane, Nano NaA Zeolite

1. 서 론

다양한 바이오에너지 자원 중에서 바이오에탄올은 환경 문제나 화석 연료 가격 급등과 더불어 매장량의 고갈과 같은 인류가 당면하고 있는 문제를 해결해 줄 수 있는 미래의 궁극적인 대체 에너지 원으로서 혹은 청정 에너지 매체로서 각광을 받고 있으며, 세계 여러 나라에서 생산되고 있으며, 넓은 시장 규모를 가지고 있다. 최근

원유의 거래는 세계 질서를 유지하는데 필요한 한 방법으로 체제되기도 하기 때문에 가격이 급등하거나, 화석 원료 기반 경제의 획기적이며, 상당한 변화를 요구하고 있는 실정이다. 이에 따라 세계적인 추세는 독자적 바이오 에너지의 생산 및 정제와 관련된 관심이 지속적으로 높아지고 있다고 할 수 있다[1].

투과증발법은 막 분리 기술의 한 종류로서 액체 혼합물을 분리막의 공급측에 공급하고 분리 대상 물질이 분리막을 선택적으로 투과하여 진공에 의해 기체 상태로 회수하는 기술로서, 다른 분리기술들에 비하여 친환경적이며 진공 유지를 위한 동력만 필요로 하므로

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ytlee@cnu.ac.kr

상대적인 에너지 절약형 분리기술로 주목받고 있다[2]. 또한, 투과 증발법은 액체 혼합물 중에서도 특히 공비점을 이루는 혼합물의 분리, 비등점이 비슷한 혼합물의 분리, 이성질체 혼합물의 분리 및 열변성이 일어나기 쉬운 혼합물의 분리에 적합하다고 알려져 있다[3]. 투과증발은 정밀여과, 한외여과 등의 분자 크기 차를 이용한 막분리 기술과는 다르게 화학적 친화도인 막 소재 물질과 분리 대상 분자들 사이의 상호 작용에 의해 이루어지기 때문에 혼합물 중의 특정 성분에 대한 선택도가 높은 비다공성 고분자 복합막이 주로 사용된다[4,5].

고분자막을 이용한 물질 분리 연구는 계속 발전되어 산업적으로 널리 응용되고 있으나 고온, 고압이나 장시간 운전 등과 같은 열악한 공정 환경에 사용하기에 적합한 분리막 재료들은 아직도 연구 중이며 부족한 실정이다. 따라서 고분자 단일막의 문제점들과 막의 투과도와 선택도를 향상시키기 위해서 유기-무기 복합막 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[6]. 유기-무기 복합막을 이용한 분리 연구는 유기 고분자에 제올라이트 입자 등 다양한 무기물을 혼합하여 특정 성분에 선택적인 막을 제조함으로써 분리막 성능을 한 단계 더 발전시키는 연구가 수행되어 왔다[7].

에탄올로부터 물을 제거하기 위한 투과증발 연구들이 활발하게 수행된 바 있으며, Gao 등[8]은 KA, NaA, CaA, NaX 등의 마이크로 입자들을 4~10 wt% 정도 분산시켜서 제조한 PVA 복합막을 통하여 에탄올/물 혼합물 혹은 아세톤/물 혼합물로부터 물을 투과 증발하였다. 실험 온도 20~50 °C에서 100~300 ml/m²/hr의 플럭스와 선택도 15~40을 얻었다고 보고한 바 있다.

또한, Adoor 등[9]도 PVA에 sodium montmorillonite clay를 혼합하여 제조한 분리막을 이용하여 물-이소프로판올로부터 물을 분리하고자 하였다. 물 플럭스는 물의 농도가 10 wt%에서 운전 온도 범위가 40~50 °C에서 151 g/m²/hr부터 184 g/m²/hr의 높은 플럭스를 나타내었음을 보여준 바 있다. 또한, 선택도도 217부터 1,314에 이르는 높은 값을 나타내었다.

Amnuaypanich 등[10]은 자연고무와 가교결합된 poly(vinyl alcohol)의 semi-IPN에 제올라이트 4A를 포함시켜 만든 고분자 복합막으로 물-에탄올 혼합물을 투과증발법으로 분리하였다. 포함된 제올라이트와 천연고무는 물로 인한 고분자복합막의 팽윤을 효과적으로 억제하였다고 보고하였다. 고분자 복합막에 제올라이트가 첨가 될수록 물-고분자 상호작용이 약해져 결합 수는 감소하고 물의 선택도가 증가했다. 공급물에서 물의 농도가 높아지면 총 투과플럭스는 증가하지만 고분자막의 팽윤현상으로 물 선택도는 감소하였다고 보고하였다.

Khoonsap 등[11]은 제올라이트 4A-graft-PHEMA을 포함한 가교

결합된 PVA 고분자복합막으로 투과증발법에 의한 물-아세톤의 분리를 연구한 바 있다. 제올라이트 함량이 증가함에 따라 물-아세톤 공급물의 다양한 농도에서 막의 팽윤현상이 감소하였다. 이 복합막을 통하여 물이 투과되는데 낮은 물 농도의 공급물에서 제올라이트의 첨가로 물 선택도와 투과도가 증가하였다. 또한 같은 양의 제올라이트를 첨가할 때 제올라이트에 포함된 grafted-PHEMA의 양이 증가할수록 제올라이트-PVA 계면 접촉을 강화시키고 제올라이트 주변에 물 선택도를 향상시킬 수 있는 층(water-selective layer)을 생성시켰다. 그러나 공급물 온도나 물의 농도가 증가하면 물의 선택도는 감소하였다.

Kittur 등[12]은 NaY 제올라이트를 키토산(Chitosan)에 첨가하여 고분자복합막을 만들었다. 이 고분자복합막을 이용하여 물-이소프로판올 혼합물을 30~50 °C에서 투과증발법으로 분리하였다. 복합막은 물을 투과시킨다. 고분자에 제올라이트 함량이 증가하면 친수성, 선택적 흡착작용 그리고 막 매트릭스에 생긴 기공의 체(sieve) 역할이 강화되어 플럭스와 선택도를 증가시켰다. 30 °C에서 30 wt% 제올라이트를 포함한 막이 물 5 wt% 공급물에 대해서 2,620의 가장 높은 선택도와 11.50×10⁻² kg/(m²·h)의 플럭스를 보였다.

위에서 기술한 바와 같이 강한 친수성을 나타내는 NaA나 NaY 제올라이트 등을 PVA와 같은 친수성 고분자에 첨가하여 분리막을 제조할 경우 흡착된 투과물의 확산 속도가 증가할 것으로 예상된다. 그러나, 상기한 문헌들은 대부분 마이크로 크기 입자들을 사용한 경우로서 입자 크기에 대한 영향 고찰은 매우 부족하다고 할 수 있고, 나노 크기의 제올라이트 입자들을 분산하여 제조된 복합막에 관한 보고 또한 매우 희박한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 친수성 제올라이트인 NaA 제올라이트를 실험실 규모로 나노 크기 입자로 합성하고, 이를 PVA 고분자에 첨가하여 PVA-NaA 제올라이트 복합막을 제조하고, 동시에 제올라이트 입자들의 크기 영향을 관찰하고자 상용화된 마이크로 크기의 NaA 제올라이트 입자를 분산하여 준비한 복합막들을 이용하여 수용액 상의 에탄올 농도 변화 및 첨가한 제올라이트의 양 변화에 따른 투과증발 특성을 규명하고, 제올라이트 입자 크기가 미치는 영향을 실험적으로 규명하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 재료 및 시약

나노 NaA 제올라이트 입자의 합성과 분리막의 제조에 사용된 시약을 Table 1에 나타내었다. 시약은 별도의 정제 없이 사용하였다.

Table 1. Chemicals for synthesis of zeolite particles and PVA composite membrane

Chemical	Specification	Manufacturer	Usage
NaOH	EP grade	Aldrich (U.S.A)	Na source
Ludox HS 30	30 wt% SiO ₂	DuPont (U.S.A.)	Si source
aluminum isopropoxide	EP grade	Aldrich (U.S.A)	Al source
Tetra methyl ammonium hydroxide	EP grade	Aldrich (U.S.A)	template
ethyl alcohol	GC grade	Samchun (Korea)	feed
Water	HPLC grade	Samchun (Korea)	water source
PVA	EP grade	Aldrich (U.S.A)	PVA source
Ethylene glycol diglycidyl ether	EP grade	Aldrich (U.S.A)	cross linker
NaA 4A powder	EP grade	Aldrich (U.S.A)	particle

2-2. 친수성 NaA 제올라이트 나노 입자 합성

친수성 제올라이트인 NaA 제올라이트 나노 입자를 다음과 같은 과정을 통하여 합성하였다. 원료의 조성은 0.4 Na₂O:12 SiO₂:1 Al₂O₃:10 (TMA)₂O:600 H₂O를 사용하였다. 합성 조건을 맞추기 위하여 비커 1에 용액 I을 준비하고자 30% 실리카 졸 2.25 g과 H₂O 2.0 g을 넣고 pH 값을 10으로 조정하여 혼합하였다. 비커 2에 용액 II를 준비하고자 Al(OiPr)₃ 0.75 g, TMAOH:5H₂O 5.00 g, 1 M NaOH 0.6 g 그리고 H₂O을 7.0 g 넣고 혼합하였다. 용액 I과 용액 II를 혼합하여 12시간 이상 상온에서 교반 반응하였다. 교반 후 60 °C 실리콘 오일에 담가 24시간 더 교반하여 나노 입자를 합성하였다. 반응이 완료된 다음 용액을 20,000 rpm의 원심분리기로 용액으로부터 분리한 후 증류수를 이용하여 초음파 세척 과정을 3회 이상 반복하여 나노 제올라이트 입자 합성을 완료하였다. Fig. 1에 NaA 나노 제올라이트 합성 과정을 간략히 정리하여 나타내었다. 이렇게 합성된 NaA 제올라이트의 입자에 대한 결정성과 입자 크기를 각각 thin-film X-Ray diffraction (XRD, D8 DISCOVER, B RUKER AXS Co., Germany, 30 kW)과 Zeta-potential Analyzer (ELS-Z2, Otsuka Co., Korea)를 사용하여 분석하였다.

2-3. PVA-나노 NaA 제올라이트 복합막 제조

친수성 나노 제올라이트가 분산된 PVA 분리막을 박막 형태로 제조하기 위한 일련의 과정을 Fig. 2에 나타내었다. 기본적으로 PVA 용액을 준비하고 이 용액에 제올라이트를 분산시킨 다음 캐스팅하였다. 분자량이 89,000~90,000인 PVA 고분자를 90 °C의 물에 넣은

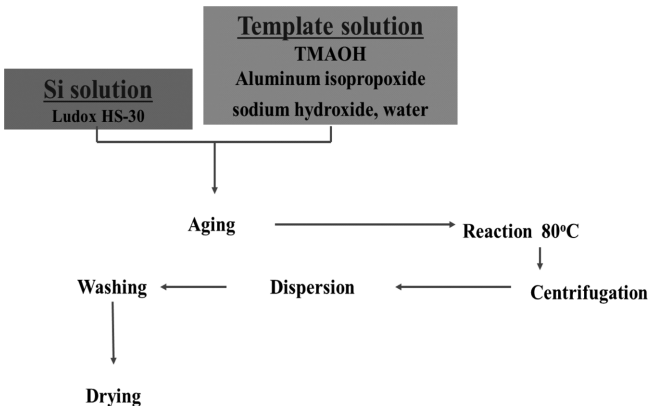


Fig. 1. A schematic synthesis procedure of nano sized NaA particles.

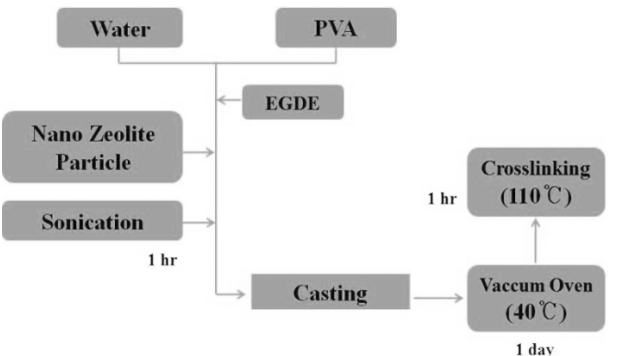


Fig. 2. Preparation of membrane dispersed with nano-sized NaA zeolite particles.

다음 6시간 동안 용해 과정을 통하여 10 wt% PVA 용액을 제조하였다. 이 후 준비된 PVA 용액에 ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE) 가교제를 첨가하여 상온에서 다시 24시간 동안 교반하였다.

합성한 NaA 나노 제올라이트 입자들을 앞에서 교반시킨 PVA 용액에 원료로서 첨가된 PVA 질량에 대하여 0, 1, 3, 5 wt%를 각각 첨가하여 상온에서 하루 이상 교반하였다. 이렇게 제조된 용액은 초음파로 1시간 더 처리한 후에 닥터블레이드(doctor blade)로 테프론 판에 캐스팅(casting)하여 복합 분리막을 준비하였다. 물을 완전히 증발시키기 위하여 40 °C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 진공 오븐에서 꺼낸 후 완전한 가교를 위하여 110 °C 오븐에서 1시간 동안 가교 과정을 거쳤다. 오븐에서 꺼낸 후 직경 4.7 cm 펀치를 이용하여 투과증발 분리막 성능 실험에 사용할 수 있는 크기로 잘라 준비하였다. 이렇게 제조된 복합막의 표면 구조를 전자주사현미경(scanning electron microscopy(SEM), JSM-7000-F, Jeol Ltd., Japan)으로 분석 관찰하고자 하였다.

2-4. 투과증발 실험

친수성 제올라이트가 분산된 PVA 복합 분리막을 이용하여 투과 증발 실험을 실시하였다. 물/에탄올 혼합물에 대하여 다음과 같은 과정에 따라 투과증발 실험을 수행하였다.

제조한 복합 분리막을 Fig. 3에 도식적으로 나타낸 투과 증발 장치의 셀에 장착하고 스테인레스 스틸 튜브관을 연결하였다. 진공 트랩을 다시 결합한 후 대기와 연결된 진공 밸브를 제외한 모든 진공 밸브를 개방하였다. 준비된 혼합액을 탱크에 주입하고, 이때 용액 내 물질의 증발을 방지하기 위하여 탱크 상부에 공간이 생기지 않도록 주의하여 가득 채웠다. 펌프를 잠시 가동하여 투과 증발 장치 내의 스테인레스 스틸 튜브관에 혼합액이 채워지도록 한 후 유기물이 증발되는 것을 막기 위해 탱크를 다시 혼합액으로 가득 채웠다. 온도 25 °C에서 공급수용액을 격막펌프(DMA-05, Daekyung Co., Korea)를 통하여 300 ml/min의 일정한 유속으로 공급하였고, 에탄올 농도를 0.01 몰분율부터 0.05 몰분율까지 변화시키어 실험을 수행하였으며, 공급측 농도를 일정하게 유지하기 위해서 지속적으로 순환시켰다. 모든 실험의 운전 온도는 상온에서 실시하였다. 실험에

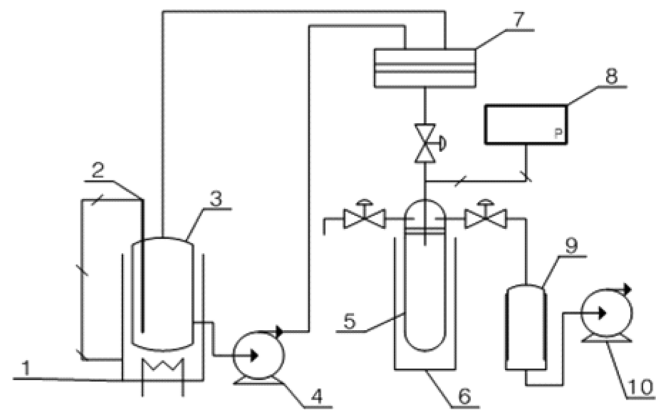


Fig. 3. A schematic diagram of pervaporation apparatus.

- 1. Thermostat
- 2. Thermocouple
- 3. Feed tank
- 4. Volumetric pump
- 5. Cold trap
- 6. Liquid nitrogen
- 7. Membrane cell
- 8. Pressure gauge
- 9. Desiccators
- 10. Vacuum pump

사용된 막은 NaA가 각각 0, 1, 3, 5 wt% 첨가된 PVA-NaA 복합막을 사용하였으며, 혼합액과 접촉하는 분리막의 접촉 유효면적은 11.93 cm²이다. 액체 질소 용기에 액체 질소를 담아 트랩에 장착한 후 진공펌프(GLD-051, ULVAC KIKO Inc., Japan)를 가동시켜 3 torr 이하로 진공이 유지될 수 있도록 하였다. 진공 상태가 3 torr 이하로 유지되면 진공 펌프 가동을 중단하고 모든 진공 밸브를 닫았다. 시스템이 정상 상태에 도달하기 위하여 1시간 이상 공급 수용액을 순환시켰다. 정상상태에 도달한 다음 새로운 트랩으로 교체하여 1시간 동안 투과증발 실험을 수행하였다. 실험이 완료되면 투과증발 전과 후의 트랩 무게를 비교하였고, 무게 측정 후 트랩 내부의 투과물을 분석하였다. 트랩 내부의 투과물 분석을 위하여 트랩 안에 실린지를 이용하여 적절한 양의 물을 첨가하여 희석한 다음 분석하였다. 투과된 물질의 농도 분석은 Porapak 칼럼과 화염이온검출기(flame ionization detector, FID)이 설치되어있는 가스크로마토그래피(M600D, Younglin Co., Korea)를 통하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. NaA 입자 분석

실험을 통하여 합성된 NaA 제올라이트 입자들과 참고문헌[19]에서 확인한 표준 NaA의 XRD 패턴을 Fig. 4에 나타내었다. 합성된 NaA 나노 제올라이트 입자들은 표준 NaA의 XRD 패턴과 일치하였으며 따라서 LTA 구조임을 확인할 수 있었다. 분말의 입자 크기 분포도를 Fig. 5에 나타내었다. 이를 통해서 NaA 제올라이트 입자의 평균 입자 크기는 각각 63.5 nm임을 확인할 수 있었다. 이렇게 준비된 나노 제올라이트 입자 크기가 매우 작기 때문에 복합막의 활성층 두께가 수 μm 이하 인 복합막을 합성하는데 많은 장점이 있을 것으로 판단된다.

3-2. 합성된 복합막의 표면 특징

합성된 PVA-NaA 복합막의 표면을 주사 전자 현미경으로 관찰하였다. 합성된 복합막의 나노 NaA 입자 함량이 각각 1, 3 wt%인 복합막의 SEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 첨가된 제올라이트의 양이 많을수록 분리막의 표면에서 제올라이트 입자의 분산된 면적이 증가함을 확인할 수 있었다.

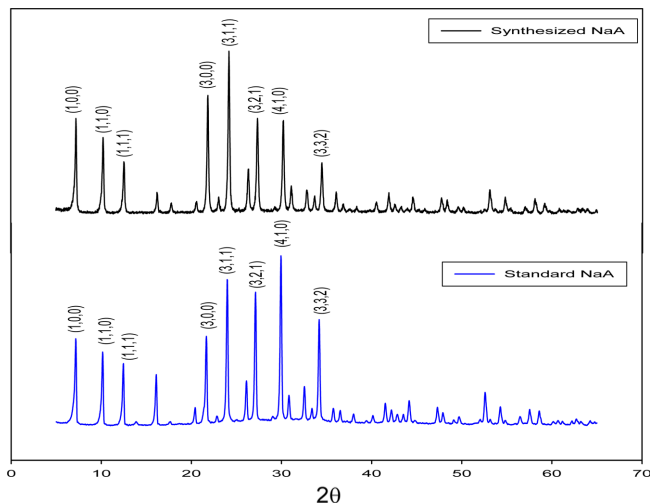


Fig. 4. XRD patterns of NaA zeolite.

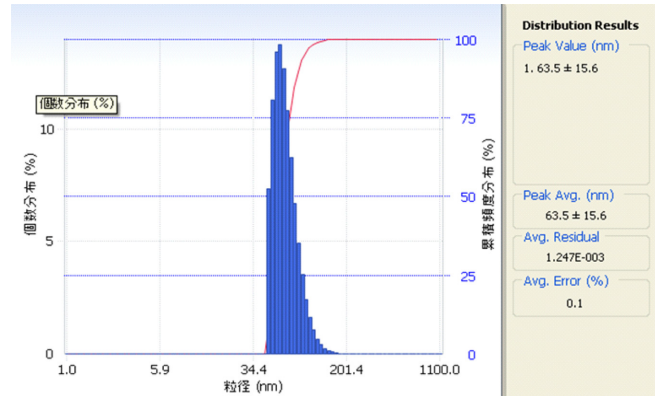


Fig. 5. Particle size distribution of NaA zeolite.

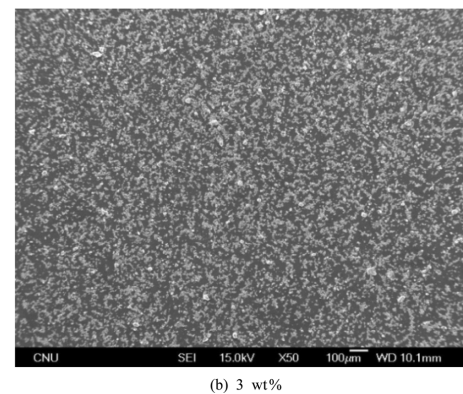
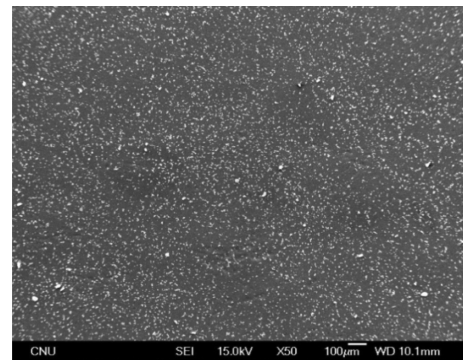


Fig. 6. SEM images of surfaces of PVA-NaA membrane prepared with (a) 1 wt% and (b) 3 wt% of NaA particles.

3-3. 에탄올/물 혼합물의 투과증발

합성된 PVA-NaA 복합막의 분리 성능을 나타내는 인자인 투과플럭스와 선택도는 다음과 같은 식을 이용하여 구하였다.

$$\text{Flux} = W/(A \cdot t) \tag{1}$$

$$\text{Separation factor} = (y_w/y_b)/(x_w/x_b) \tag{2}$$

식 (1)과 (2)에 표현된 W는 투과한 물질의 질량(g), A는 투과 면적(m²), t는 투과 시간(hr)을 의미한다. 그리고 y_w와 y_b는 분리막을 투과한 투과물의 구성 성분인 물과 알코올의 각각 몰분율을 의미하며, x_w와 x_b는 공급물 구성 성분인 물과 알코올의 각각 몰분율을 의미한다.

고분자 복합막을 통한 물의 투과 증발 특성을 이해하기 위하여 Fig. 7에 공급 수용액 에탄올 농도와 첨가된 NaA 양의 함수로 투과된 물의 플럭스를 나타내었다. 공급 수용액 에탄올의 농도가 증가

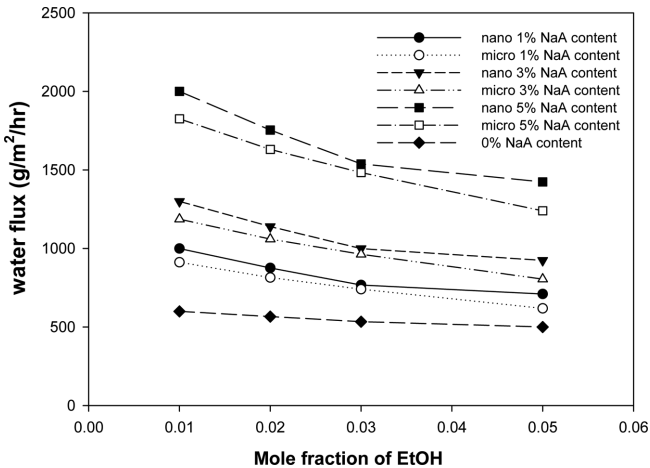


Fig. 7. Water fluxes during pervaporation by PVA-NaA membrane.

함에 따라 투과된 물 플럭스는 감소하였으며, 순수한 PVA 분리막 보다 나노 입자와 마이크로 입자가 분산된 복합막을 통한 투과된 물 플럭스가 증가하는 것을 그림을 통하여 확인할 수 있다. 복합막에 분산된 제올라이트 함유량이 각각 1, 3, 5 wt%로 증가할수록 투과된 물 플럭스가 증가하였음도 알 수 있다. 또한 마이크로 NaA 제올라이트보다 나노 NaA 제올라이트가 분산된 고분자 복합막을 통한 투과된 물 플럭스가 더 크게 나타남을 알 수 있다. 투과되는 물질의 투과 구동력은 고분자 복합막을 가로지르는 투과 물질의 푸게시티 차이로 표현될 수 있다. 일반적으로 푸게시티 차이는 투과 물질의 분압 차이에 비례하는 것으로 표현된다[12,13]. 공급 수용액 에탄올의 물분율 농도가 0.01에서 0.05로 변화함에 따라서 투과된 물의 투과 구동력은 감소하였으며, 결과적으로 투과된 물 플럭스가 감소하였을 것으로 판단된다. NaA 제올라이트는 물에 대하여 강한 친화력을 나타내기 때문에 NaA 제올라이트 입자가 분산된 고분자 복합막의 경우 순수한 PVA 고분자 분리막에 비하여 투과된 물 플럭스가 증가할 것이라고 기대된다. Fig. 7을 통해서 NaA 제올라이트 입자의 함유량 범위 내에서, 그리고 공급 수용액 물의 농도에 따라 고분자 복합막을 통한 투과된 물 플럭스는 1,000~2,000 g/m²/hr 범위 안에 분포함을 알 수 있다. 또한 공급액 에탄올의 물분율이 0.01인 경우, 순수한 PVA 분리막과 비교하여 제올라이트 입자가 분산된 고분자 복합막들을 통한 투과측의 물 플럭스가 70%로부터 230% 만큼 증가함을 알 수 있다. 뿐만 아니라 고분자 복합막에 분산된 NaA 제올라이트의 함유량이 일정할 경우 분산된 NaA 제올라이트 입자 크기가 변할 경우 이로 인하여 투과측 물 플럭스가 변함을 알 수 있었다. 마이크로 크기와 나노 크기의 제올라이트 입자를 비교하여 보면 1 wt%의 나노 제올라이트 입자가 분산된 복합막의 경우가 마이크로 제올라이트가 분산된 복합막의 경우 보다 일정한 운전조건 하에서 투과측의 물 플럭스가 약 10% 증가함을 알 수 있으며, 5 wt%의 제올라이트 입자가 분산된 복합막의 경우는 투과측의 물 플럭스가 최대 15%까지 더 크게 증가함을 알 수 있다. 이러한 투과 거동은 강한 친수성을 나타내는 NaA 제올라이트로 인해 고분자 복합막에 물 분자가 다량 흡착되고, 투과되는 것으로 설명할 수 있다. 이러한 현상을 이해하고자 Fig. 8에 NaA 제올라이트가 분산된 고분자 복합막을 통한 물의 투과 메커니즘을 도식적으로 나타내었다. 고분자 복합막에 분산된 NaA 제올라이트의 함유량이 증가하면 Fig. 6에서 볼

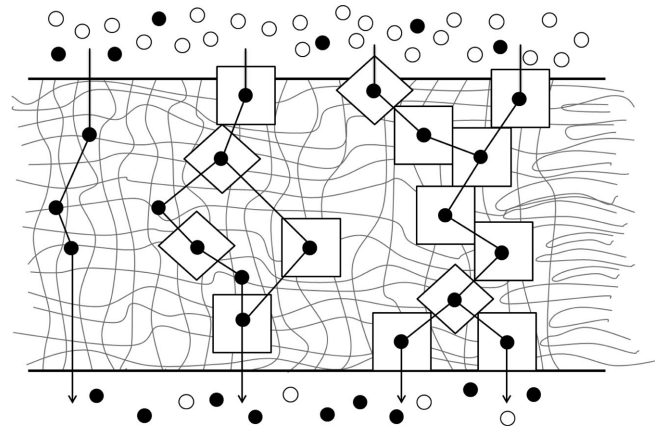


Fig. 8. Possible permeation mechanism of water through the composite membrane water (●) and alcohol (○).

수 있었듯이 많은 제올라이트 입자들이 분리막 표면에 노출되어 물의 흡착 점들이 증가할 것으로 예상된다. 따라서 단위 면적 당 더 많은 물 분자들이 표면에 흡착될 것으로 판단되며, 이러한 예상들은 흡착과 확산을 통한 총 플럭스 중 흡착 부분에 기여할 것으로 생각한다. 그 결과로서 물 플럭스의 증가가 향상되었을 것으로 사료된다. 뿐만 아니라 고분자 사슬과 사슬 사이에 분산된 NaA 제올라이트 입자들은 고분자 사슬 사이에 형성될 수 있는 자유부피를 더 크게 형성 시킬 것으로 예측된다. 고분자 복합막의 표면과 접촉한 지름 0.264 nm 크기의 물 분자들은 기공 입구 지름 크기가 0.4 nm 인 NaA 제올라이트 입자의 기공을 통하여 쉽게 흡착되고 확산될 것으로 사료된다. 이렇게 NaA 제올라이트 입자와 고분자를 통하여 흡착된 물 분자들은 고분자의 자유부피만을 통하여, 고분자의 자유부피와 NaA 제올라이트 입자의 공극을 통하여, NaA 제올라이트 입자의 공극과 고분자의 자유부피를 통하여, NaA 제올라이트 입자의 공극과 NaA 제올라이트 입자의 공극을 통하여 물 분자들이 투과, 확산될 것으로 예상된다. 그러므로 요약하면 NaA 제올라이트 입자들이 분산된 복합막의 경우 순수한 PVA 분리막 보다 물 분자가 더 많이 흡착되고 쉽고 빠르게 확산될 수 있을 것으로 판단되며 결과적으로 투과측 물 플럭스의 증가가 예상된다. 마이크로 크기 제올라이트 입자보다 나노 크기 제올라이트 입자가 더 큰 표면적을 나타내기 때문에 일정한 무게 분율로 제올라이트 입자가 분산된 고분자 복합막의 표면에 물과 접촉할 수 있는 제올라이트 입자의 표면적이 더 클 것으로 예상되며, 고분자 복합막의 내부에서도 제올라이트 입자의 더 큰 표면적을 제공할 것으로 판단된다. 뿐만 아니라 나노 입자분산으로 인한 자유부피도 더 크게 증가할 것으로 예측된다. 따라서, 마이크로 입자가 분산된 고분자 복합분리막보다 더 큰 투과측 물 플럭스를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 그 한 예로서, 마이크로 입자가 1, 3, 5 wt% 분산된 복합막의 경우 공급액 에탄올의 물 분율이 0.05 일 때 투과측의 물 플럭스가 각각 618, 804, 1,239 g/m²/hr 임을 알 수 있는 반면, 같은 조건에서 나노 입자가 분산된 복합막의 경우 투과측의 물 플럭스가 각각 710, 925, 1,423 g/m²/hr 임을 알 수 있다. 또한 NaA 제올라이트의 함유량이 1 wt%로부터 5 wt%로 증가함에 따라서 투과측의 물 플럭스는 약 2배 증가하였다. 결과적으로 물 투과플럭스는 첨가된 NaA 제올라이트 양이 많을수록 큰 폭으로 증가하는 것으로 판단된다. 이러한 실험적 관찰은

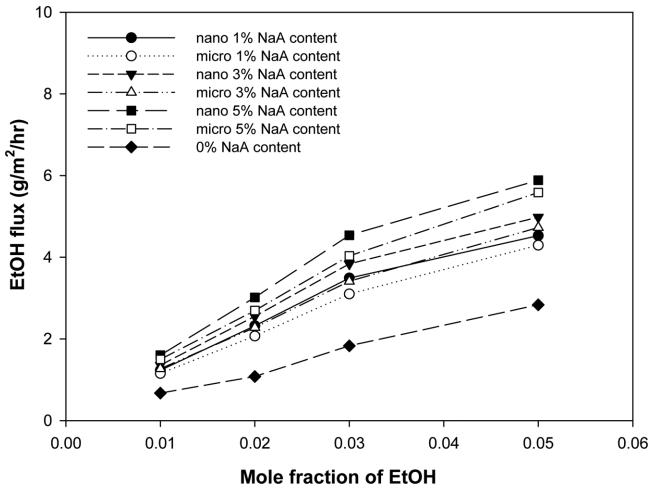


Fig. 9. Fluxes of ethanol during pervaporation by PVA-NaA membrane.

Fouad 등[14]이 제시한 반경험식에 따라 해석이 가능할 것으로 사료된다. 즉 그들은 일정한 양의 제올라이트가 분산된 복합막의 경우 투과플럭스를 순수한 고분자 매트릭스를 통한 플럭스와 분산된 제올라이트에 의해 발생하는 투과플럭스의 합으로 나타내었다. 각각을 통한 투과플럭스를 농도 함수로 나타내어 반경험식을 제시한 바 있다. 이들이 제시한 반경험식에 따르면 일정한 공급측 농도에서 첨가된 제올라이트 양이 증가하면 이를 통한 플럭스의 증가가 예측되며 따라서 총 투과된 플럭스가 증가한 것으로 사료된다.

Fig. 9에 공급측 에탄올의 몰 분율에 따른 투과측 에탄올 플럭스를 나타내었다. 공급측 에탄올의 몰 분율이 증가함에 따라서 투과측의 에탄올 플럭스가 증가하였다. 이는 앞에서 언급한 투과 구동력이 증가하기 때문인 것으로 사료된다. Table 2에 공급 수용액 에탄올의 농도와 나노 NaA 제올라이트 입자가 분산된 복합막을 통한 투과된 에탄올의 농도를 이용하여 계산된 에탄올의 투과 구동력 결과를 요약하여 나타내었다. 투과측의 압력이 매우 낮기 때문에 투과 구동력은 사실상 공급측 에탄올 농도에 비례하여 증가할 것으로 판단되며, 이러한 구동력의 값들을 확인할 수 있었다. 이러한 구동력으로 인하여 에탄올 플럭스 증가 현상을 해석할 수 있을 것으로 사료된다. 고분자 복합막이 매우 강한 친수성을 나타내고 있음에도 불구하고 공급측의 에탄올의 몰 분율이 0.01에서 0.05 까지 증가함에 따라 투과측의 에탄올 플럭스가 소폭 증가함을 관찰할 수 있었다. 이러한 소폭 에탄올의 증가 현상은 다음과 같이 해석될 수 있을 것으로 사료된다. 즉, 고분자 복합막에 흡수된 매우 많은 물 분자들로 인하여 분리막이 팽윤되는 현상이 초래할 것으로 사료되며, 그 결과

Table 2. Driving forces of ethanol across the composite membrane at 25 °C for water/EtOH pervaporation

x_b	P_{bf}^* (mmHg)	$x_b P_{bf}^*$ (mmHg)	$y_b P_p$ (mmHg)	$x_b P_{bf}^* - y_b P_p$ (mmHg)
0.01	58.714	5.87×10^{-1}	5.71×10^{-3}	0.58×10^{-1}
0.02	58.714	0.12×10	1.66×10^{-2}	0.12×10
0.03	58.714	0.18×10	3.25×10^{-2}	0.17×10
0.05	58.714	0.29×10	8.19×10^{-2}	0.29×10

The membrane was prepared with 1 wt% nano sized NaA particles; P_{bf}^* represents the vapor pressure of ethanol. The vapor pressure was estimated using the Antoine equation.

분리막 내부의 자유부피가 상당 부분 증가하고 고분자 사슬의 유연성이 증가할 것으로 사료된다. 따라서 에탄올 분자들도 적은 양이지만 이러한 공간들을 통하여 물과 함께 투과될 수 있을 것으로 판단되며, 투과된 에탄올 플럭스로 인하여 투과 구동력에 영향을 줄 것으로 사료된다. 공급측의 에탄올 몰 분율이 낮을 경우 고분자 복합막의 고분자 매트릭스와 NaA 제올라이트 입자 기공 안으로 물 분자가 우선적으로 흡착되고 따라서 에탄올이 흡착되는 것을 방해할 것으로 예상된다. 결과적으로 투과측의 에탄올 플럭스가 매우 작게 나타날 것으로 판단되며, 실험적으로 관찰된 에탄올 플럭스는 물의 플럭스 보다 상당히 작았으며 그 크기 규모는 수백 배 이하로 작게 나타남을 확인할 수 있었다. 고분자 복합막에 분산된 NaA 제올라이트 입자의 함유량 증가에 따라서 투과측의 에탄올 플럭스는 소폭 증가하였다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 고분자 복합막에 분산된 제올라이트 입자로 인하여 고분자 복합막 내의 자유부피가 더 크게 증가되었을 것으로 사료되며, 이로 인하여 결과적으로 투과측의 에탄올 플럭스가 증가하였을 것으로 판단된다.

Fig. 10에 공급측 에탄올 몰 분율에 따른 총 투과 플럭스를 나타내었다. 총 투과 플럭스는 물 투과 플럭스와 에탄올 투과 플럭스의 합으로 나타낸다. 에탄올 투과 플럭스가 물 투과 플럭스 보다 상당히 작기 때문에 총 투과 플럭스는 물 투과 플럭스와 절대 크기 면에서 매우 비슷하다고 할 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 투과측의 물 플럭스는 복합막에 분산된 제올라이트 입자의 함유량과 제올라이트 입자의 크기에 주로 영향을 받는 것으로 분석된 바 있다. 투과측 물 플럭스의 해석과 같은 이유로 총 투과 플럭스도 Fig. 7에 나타난 바와 같이 물의 투과 플럭스와 같은 투과 경향을 나타낼 수 있다. 예를 들면, 공급측 에탄올 몰분율이 0.01에서의 경우 고분자 복합막에 분산된 NaA 나노 제올라이트의 함유량이 1 wt%로부터 5 wt%로 증가함에 따라서 물 투과 플럭스는 $999 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 에서 $1,999 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 로 증가한 반면, 총 투과 플럭스는 $1,000 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 로부터 $2,001 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 로 증가하였다. 이는 매우 미미한 에탄올의 투과 플럭스에 기인한다고 사료되며, 결론적으로 다시 요약 표현하면 총 투과 플럭스와 물 투과 플럭스 사이에 큰 차이가 없다고 할 수 있다고 판단된다.

Fig. 11에 에탄올 대비 물에 대한 고분자 복합막의 선택도를 공급측 에탄올 몰 분율 함수로 나타내었다. 고분자 복합막의 선택도는

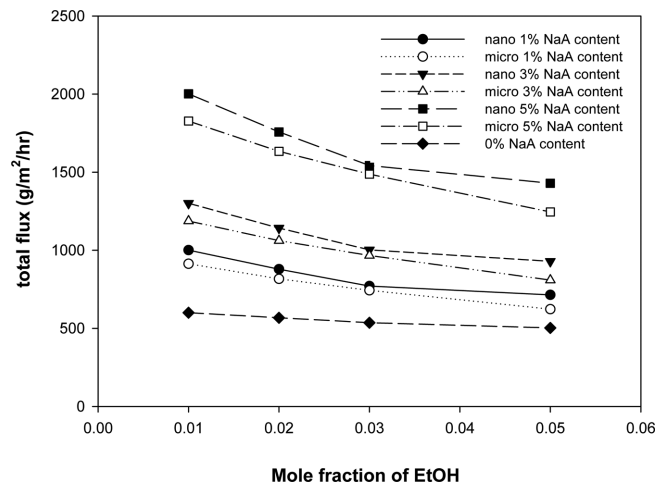


Fig. 9. Fluxes of ethanol during pervaporation by PVA-NaA membrane.

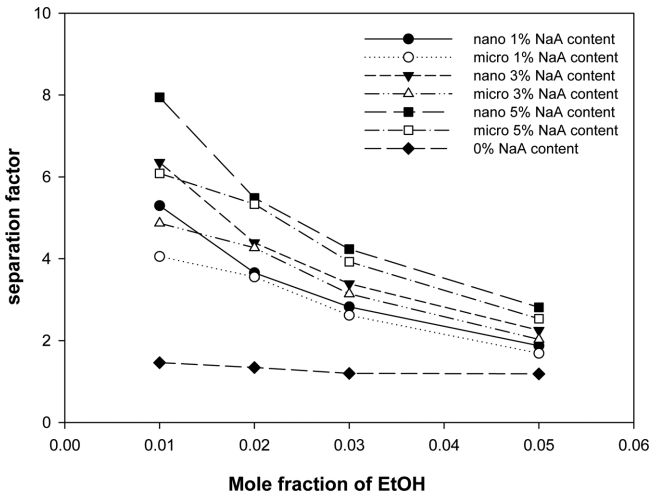


Fig. 11. Separation factor as a function of feed ethanol concentration.

공급측 에탄올 물 분율이 증가함에 따라서 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 순수한 PVA에 제올라이트 입자들을 첨가하여 고분자 복합막을 형성할 경우, 제올라이트 함유량이 증가할수록 선택도가 증가함을 관찰할 수 있다. 또한 마이크로 입자 보다 나노 입자가 분산된 고분자 복합막의 경우 선택도가 소폭 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 선택도를 계산할 수 있는 식 (2)를 통하여 해석할 수 있을 것으로 사료된다. 공급측의 에탄올 물 분율이 0.01에서 0.05로 증가할 경우 고분자 복합막에 분산된 NaA 나노 제올라이트 입자 함유량이 1 wt%일 때 투과되는 물의 물 농도는 0.998에서 0.973으로 감소한다. 식 (2)에 따라 공급측의 에탄올 물 분율이 0.01일 때의 선택도는 $\frac{0.998/0.002}{0.99/0.01} = \frac{B}{A}$ 로 나타낼 수 있고, 그 결과 값은 5.0임을 알 수 있다. 또한 공급측의 에탄올 물 분율이 0.05일 때의 선택도는 $\frac{0.973/0.027}{0.95/0.05} = \frac{D}{C}$ 로 나타낼 수 있고, 그 계산 결과인 선택도는 1.9임을 알 수 있다. 분모항 A와 분모항 C의 크기를 비교하면 분모항 C가 분모항 A보다 5배 작은 반면, 분자항 D는 분자항 B보다 13배 작음을 알 수 있다. 결과적으로 분자항의 감소는 분모항의 감소보다 훨씬 더 큼을 알 수 있으며, 이를 조합하여 선택도를 비교하면 선택도가 2.6배 감소함을 알 수 있다. 공급측 에탄올 물 분율의 작은 변화는 절대적 크기 변화가 매우 작음에도 불구하고 상대적으로 에탄올 플럭스의 큰 변화를 초래하게 되고 따라서 이로 인하여 선택도에 큰 영향을 주는 것으로 판단된다.

같은 운전 조건에서 순수한 PVA 분리막과 고분자 복합막을 통한 선택도의 비교도 매우 흥미로운 것으로 사료된다. 그 한 예로 공급측의 에탄올 물 분율 0.01에서 순수한 PVA 막의 선택도는 1.5이고 나노 NaA 나노 제올라이트 입자가 5 wt% 분산된 고분자 복합막의 선택도는 7.9로 관찰되었다. NaA 나노 제올라이트 입자를 분산시킴에 따라서 선택도가 약 5배 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 고분자 복합막을 통한 물 투과 플럭스가 순수한 PVA 분리막을 통한 물 투과 플럭스보다 훨씬 크다는 투과 특성으로부터 해석이 가능할 것으로 판단된다. 식 (2)에 따르면 고분자 복합막의 경우 분자항이 순수한 PVA 막의 경우 보다 훨씬 더 크지만 분자항의 크기는 서로 동일하다. 따라서 결과적으로 선택도가 대폭 증가한 것으로 판단된다. 다시 요약하면 고분자 복합막에 적은 양의 제올라이트 입자를 분산시키면 물 투과 플럭스가 획기적으로 증가하게 되고 결과적으로 매우 높은 선택도를 얻을 수 있었

다고 판단된다. 또한 선택도가 NaA 제올라이트의 함유량에 따라 매우 큰 영향을 받을 수 있다는 중요한 사실을 알 수 있었다. 그 예로서 전형적인 공급측 에탄올 물 분율 0.01에서 5 wt%의 NaA 나노 제올라이트 입자가 분산된 고분자 복합막의 경우 선택도는 7.9이고, 1 wt% 나노 NaA 제올라이트 입자가 분산된 경우 선택도는 5.2로 확인되었다. NaA 나노 제올라이트 입자를 단순히 더 4 wt% 만큼 첨가함으로써 선택도가 1.5배 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 분리 특성은 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 낮은 함량의 제올라이트 입자를 분산시키는 경우 보다 높은 함량의 제올라이트를 분산시키는 경우에 고분자 복합막을 투과하는 물 투과 플럭스가 상당히 증가하는 것으로 설명될 수 있고, 결과적으로 높은 함량의 NaA 제올라이트 입자를 분산시키는 경우 높은 선택도를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다. 이러한 현상의 해석은 높은 함량의 NaA 제올라이트 입자를 분산시킬 경우 고분자 복합막의 표면과 내부에 분산된 입자들의 표면적이 증가하게 되고, 이로 인하여 더 많은 물 분자들이 표면에서 흡착될 것으로 사료되며 물 분자들이 복합막 내부에서 훨씬 더 용이하고 빠르게 확산될 수 있음에 기인한다고 사료된다.

마지막으로 선택도가 NaA 제올라이트의 함유량이 동일할 때 입자 크기에 따른 영향을 확인할 수 있었다. NaA 나노 제올라이트 입자가 분산된 고분자 복합막은 마이크로 입자가 분산되었을 경우 보다 표면적이 증가하기 때문에 더 높은 선택도를 나타낼 것으로 기대하였다. 그러나 입자 크기가 마이크로에서 나노 크기로 변화함에 따라서 선택도는 10~30% 범위에서 소폭 증가에 그침을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 나노 입자들이 균일한 분산을 이루지 못하고, 다수 입자들이 상호 간에 서로 붙어 있음을 관찰할 수 있다. 이로 인하여 하나, 하나의 입자들이 제공할 수 있을 것으로 예상되는 표면적들을 제공하지 못함으로써 증가 폭이 대폭 감소하였을 것으로 사료된다. 이에 대한 심도 깊은 연구가 지속적으로 진행되어야 할 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고 NaA 나노 제올라이트 입자들은 고분자 복합막을 가능한 한 매우 얇은 박막 형태로 제조할 수 있는 가능성을 제공하기 때문에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 판단되며, 매우 큰 가치가 있다고 사료된다.

4. 결 론

마이크로와 나노 크기의 NaA 제올라이트 입자를 친수성 PVA 고분자에 분산하여 PVA-NaA 복합막을 제조하였다. 나노 크기의 NaA 제올라이트 입자들은 실험실에서 합성된 입자들을 사용하였으며, 이렇게 합성된 PVA-NaA 복합막을 사용하여 물을 선택적으로 분리하고자 투과증발 실험을 수행하였다. PVA에 분산된 NaA 제올라이트의 양을 최대 5 wt%까지 함유된 복합막을 통하여 투과 플럭스와 선택도를 관찰하고자 하였다. 그 결과, NaA 제올라이트의 양이 증가할수록 물의 투과플럭스가 크게 증가함을 알 수 있었다.

에탄올 물분율이 0.01인 경우, 순수한 PVA 분리막과 비교하여 제올라이트 입자가 분산된 고분자 복합막을 통한 투과측의 물 플럭스가 나노 제올라이트 분산량이 5 wt%일 경우 최대 230% 만큼 증가함을 알 수 있었다. 동일 복합막 경우 순수 고분자막 대비 선택도는 약 5배 증가하였음을 관찰할 수 있었다. 뿐만 아니라 5 wt%의 제올라이트 입자가 분산된 복합막의 경우라도 입자 크기가 마이크로에서 나노 입자로 바뀐 경우, 투과측의 물 플럭스가 최대 15%까지 더 크게 증가함을 알 수 있었다.

결론적으로, 마이크로 입자보다는 나노 입자를 분산함이 투과플럭스나 선택도에 미치는 영향이 매우 크기 때문에 고분자 복합막 제조 시 나노 입자가 더 효율적일 것이라고 사료된다.

감 사

이 연구는 2011년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었습니다.

사용기호

- A : permeation area (m²)
- P_{bf}* : vapor pressure of ethanol at 25 °C (mmHg)
- P_p : pressure of permeate side (mmHg)
- t : permeation time (hr)
- W : weight of permeate (g)
- x_b : mole fraction of ethanol in feed
- x_w : mole fraction of water in feed
- y_b : mole fraction of ethanol in permeate
- y_w : mole fraction of water in permeate

참고문헌

1. Gray, K. A., Zhao, L. and Emptage, M., "Bioethanol," *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **10**(2), 141-146(2006).
2. Brun, J. P., Larchet, C., Bulvestre, G. and Auclair, B., "Sorption and Pervaporation of Dilute Aqueous Solutions of Organic Compounds through Polymer Membrane," *J. Membr. Sci.*, **25**(1), 55-100(1985).
3. Lee, Y. M., Bourgeois, D. and Belfort, G., "Sorption, Diffusion and Pervaporation of Organics in Polymer Membrane," *J. Membr. Sci.*, **44**(2-3), 161-181(1989).
4. Fu, Y. J., Hu, C. C., Lee, K. R. and Lai, J. Y., "Separation of Ethanol/Water Mixtures by Pervaporation Through Zeolite-filled

Polysulfone Membrane Containing 3-aminopropyltrimethoxysilane," *Desalination*, **193**(1-3), 119-128(2006).

5. Kim, H. J., Song, Y. S., and Min, B. R., "The Study on the Recovery of Volatile Organic Components by Pervaporation," *Membrane Journal*. **9**(1), 51-62(1999).
6. Nunes, S. P., Peinemann, K. V., Ohlrogge, K., Alpers, A., Keller, M. and Pires, A. T. N., "Membranes of Poly(ether imide) and Nanodispersed Silica," *J. Membr. Sci.*, **157**(2), 219-226(1999).
7. Jia, M., Peinemann, K. V., Behling, R. D., "Molecular Sieving Effect of the Zeolite-Filled Silicone Rubber Membrane in Gas Permeation," *J. Membr. Sci.*, **57**(2-3), 289-292(1991).
8. Gao, Z., Yue, Y. and Li, W., "Application of Zeolite-Filled Pervaporation Membrane," *Zeolites*, **16**, 70-74(1996).
9. Adoor, S. G., Sairam, M., L. S., Manjeshwar, K.V.S., Raju, N. and Aminabhavi, T. M., "Sodium Montmorillonite Clay Loaded Novel Mixed Matrix Membranes of Poly(vinyl alcohol) for Pervaporation Dehydration of Aqueous Mixtures of Isopropanol and 1,4-dioxane," *J. Membr. Sci.*, **285**, 182-195(2006).
10. Amnuaypanich, S., Patthana, J. and Phinyocheep, P., "Mixed Matrix Membranes Prepared from Natural Rubber/Poly(vinyl alcohol) Semi-interpenetrating Polymer Network (NR/PVA semi-IPN) Incorporating with Zeolite 4A for the Pervaporation Dehydration of Water-Ethanol Mixtures," *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 4908-4918(2009).
11. Khoonsap, S. and Amnuaypanich, S., "Mixed Matrix Membranes Prepared from Poly(vinyl alcohol) (PVA) Incorporated with Zeolite 4A-graft-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (Zeolite-g-PHEMA) for the Pervaporation Dehydration of Water-Acetone Mixtures," *J. Membr. Sci.*, **367**, 182-189(2011).
12. Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, AA Dordrecht, The Netherlands(1996).
13. Bowen, T. C., Li, S. and Noble, R. D., Falconer, J. L., "Driving Force for Pervaporation through Zeolite Membranes," *J. Membr. Sci.*, **225**, 165-176(2003).
14. Fouad, E. A. and Feng, X., "Pervaporative Separation of N-butanol from Dilute Aqueous Solutions using Silicalite-filled Poly(dimethyl siloxane) Membranes," *J. Membr. Sci.*, **339**, 120-125(2009).