

## PAA-PAN 복합막을 이용한 에탄올 수용액의 투과증발 분리

원 장 목 · 하 백 현 · 최 호 상\*†

한양대학교 화학공학과, \*경북산업대학교 화학공학과  
(1996년 7월 1일 접수, 1996년 8월 22일 채택)

### Separation of Aqueous Ethanol Solution Using a PAA-PAN Composite Membrane Through Pervaporation

Jang-Mook Won, Baik-Hyon Ha, and Ho-Sang Choi\*†

Dept. of Chem. Eng., Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., Kyungpook Sanup Univ., Kyungsan, Kyungbuk 712-701, Korea

(Received July 1, 1995, Accepted August 22, 1995)

**요 약 :** 우수한 분획특성을 가지는 친수성 고분자인 poly(acrylonitrile) [PAN]을 막소재로 하여 상전환법(phase inversion method)으로 복합막의 지지층으로 사용될 지지막을 제조하였으며, 한외여과 실험을 통하여 지지막의 특성인 순수 투과도와 분획분자량을 측정하였다. 이 지지막 표면에 poly(acrylic acid) [PAA]를 dip-coating 시켜 열처리한 복합막을 제작하고 에탄올 수용액의 투과증발 분리특성을 고찰하였다. PAN 지지막의 UF 특성은 순수 투과유속이  $0.17 \sim 31 \text{mm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ , 분획분자량이 42,000~150,000의 막을 얻었다. 복합막의 투과유속과 분리계수는 지지막의 기공구조 변화에 상당한 영향을 받고 있음을 알 수 있으며, 지지층의 분획분자량의 증가에 따라 투과유속은 감소하였고 분리계수는 공급원액의 농도에 따라 약간의 변화를 보였다.

**Abstract:** Hydrophilic poly(acrylonitrile) [PAN] membrane with good molecular weight cut-off characteristics were prepared by using the phase inversion method. Permeability and molecular weight cut-off of the membranes were measured through the ultrafiltration test. On the surface of the PAN support membranes, poly(acrylic acid) [PAA] was deposited by dip-coating. The water permeability of the PAN support membrane had  $0.17 \sim 31 \text{mm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ , the molecular weight cut-off 42,000~150,000. The transport characteristics of the prepared composite membranes were significantly affected by the variation of the support membrane morphology. The permeability of the composite membrane was decreased with increasing molecular weight cut-off of the support membrane, and the separation factor was slightly changed depending on the feed concentration.

#### 1. 서 론

화학공업에서 물질의 분리는 매우 중요한 역할을 점하고 있고, 그 분리 방법에 관한 연구도 광범위하게 진행되고 있다. 이와 같은 물질의 분리는 최근에 에너지 절약과 분리의 고효율화가 요구되면서 공정의

단순화와 장치 설비비의 절감 방안 등과 함께 여러 가지 우수한 분리방법이 연구되고 있다. 특히 막분리법은 분리하려는 물질을 막을 통하여 적절한 구동에너지를 부과함으로써 투과현상이 일어나게 되며, 이 구동에너지를 막을 통하여 진공 압력에 의하여 구동되는 투과증발 공정이 유기혼합물의 분리 및 알코올

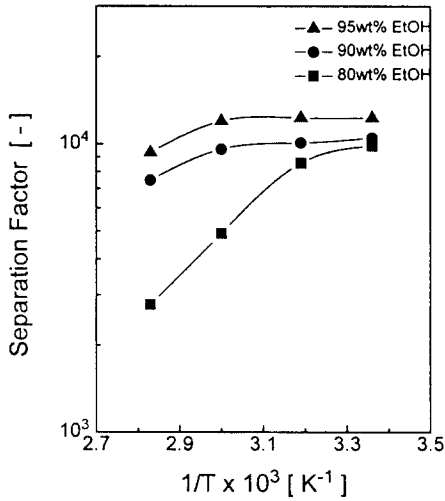


Fig. 6. Effect of operating temperature on separation factor.

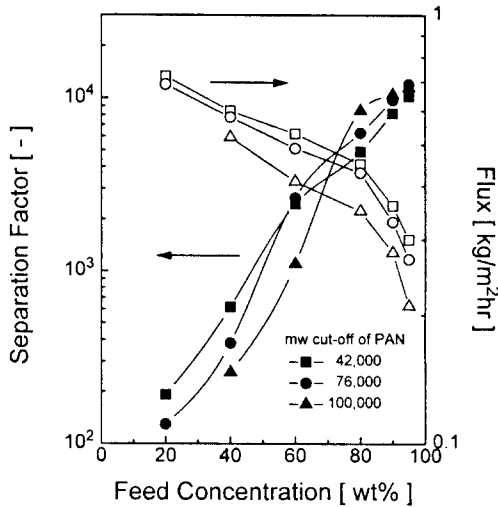


Fig. 7. Pervaporation characteristics with feed composition of PAA-PAN composite membranes.

기인하는 것으로 생각된다. 또한 투과유속과 절대온도의 역수와의 사이에는 선형적인 상관관계를 나타내고 있으며, 이와 같은 결과는 공급원액의 온도가 상승함에 따라 공급원액의 분자활성의 증가로 인한 전달기력인 공급원액의 성분 분압이 증가한 결과와 더불어 온도증가에 의한 고분자쇄의 열운동성 증가의 복합적인 요인에 기인한다. 따라서 투과유속의 온도

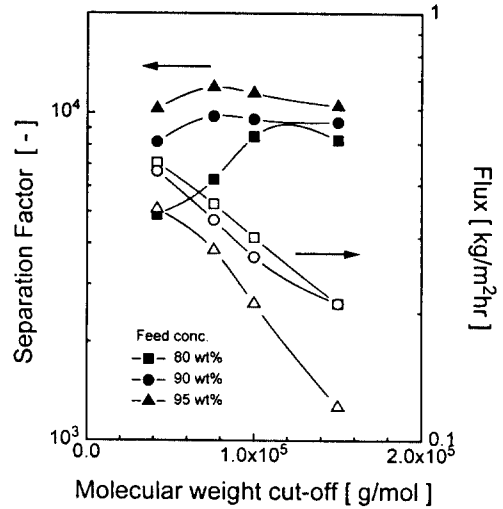


Fig. 8. Pervaporation characteristics with molecular weight cut-off of support PAN membranes.

의존성은 Arrhenius의 상관관계와 잘 대응됨을 알 수 있으며, 이것으로부터 PAA-PAN 복합막이 온도 변화에 따른 막의 구조적 변화는 없는 것으로 판단된다.

### 3. 2. 2. 지지막에 따른 투과특성

복합막의 투과증발 분리특성을 고찰하기 위하여 지지막의 한외여과 투과실험에서 고찰한 막의 특성을 이용하여 지지막의 효과를 검토하였다. 여러 가지 PAN 지지막에 따른 PAA 복합막의 분리계수와 투과유속을 비교하여 Fig. 7과 8에 나타내었다. 지지막의 분획분자량 크기에 따른 투과증발 분리 특성은 유사한 경향을 보이고 있다. 투과유속은 PAN 지지막이 치밀할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 투과용액의 농도가 감소할수록 투과유속은 증가하는 경향을 보이며, 특히 투과용액의 농도가 80wt% 부근에서 투과유속이 급격하게 변화하는 현상은 앞서 살펴본 바와 같이 투과용액의 농도가 80wt% 정도에서 PAA의 표면이 더욱 활성화되어 복합막의 팽윤이 가속화됨으로써 막의 구조를 느슨하게 하여 투과용질의 확산을 보다 용이하게 하여주기 때문이다. 복합막을 구성하는 coating 층이 투과증발 분리에 상당히 크게 기여하고 있으나, 지지층인 PAN의 친수성에 의하여 고분자막과 투과용질인 물과의 용해성의 증대로 인한 분리계수의 향상을 꾀할 수 있으며, 제막공정에 있어 겔화시간 및 겔화용액의 온도도 막구조 및 기공구조

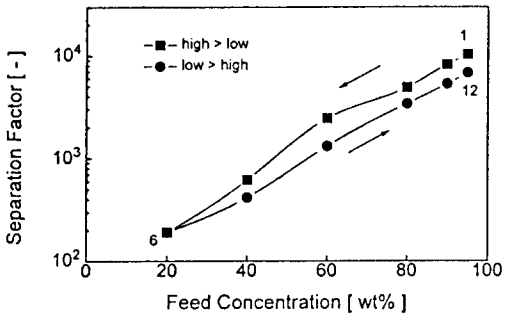


Fig. 2. Effect of separation factor with operating time for PAA-PAN composite membrane at 60°C (membrane no. 2).

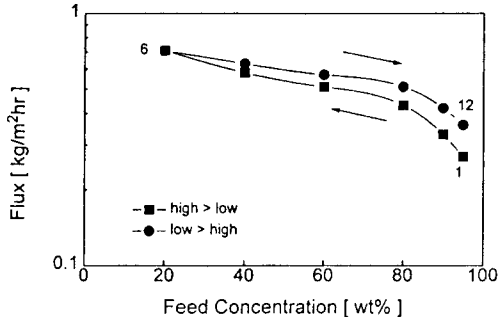


Fig. 3. Effect of permeation flux with operating time for PAA-PAN composite membrane at 60°C (membrane no. 2).

며, 본 실험에서 제조한 복합막은 투과실험을 진행하는 동안에도 분리계수는 큰 변화를 나타내지 않는 안정화 특성을 보이고 있지만, 공급액에 장시간 침적된 경우에는 공급액에 의하여 PAA막의 skin층이 팽윤되어 막구조의 변형으로 인하여 분리계수는 감소하고 투과유속은 증가하는 결과를 나타낸다.

복합막을 에탄올 수용액에 대한 열화특성을 검토하기 위하여 공급원액의 농도를 95wt%로 유지하면서 장기적인 연속실험을 수행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 막을 장착한 초기에는 분리계수가 약간 저하되는 현상을 보이고 있으나 1일 이후에는 큰 변화가 없이 안정된 결과를 보여주고 있다. 또한 투과유속도 약 5일이 경과한 이후에는 거의 일정한 속도를 보이고 있어서, 이 복합막을 장시간 사용하여도 투과유속과 분리계수에는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.

공급원액의 온도 변화에 따른 분리계수와 투과유속의 변화를 Fig. 5와 6에 나타내었다. 투과유속은 공

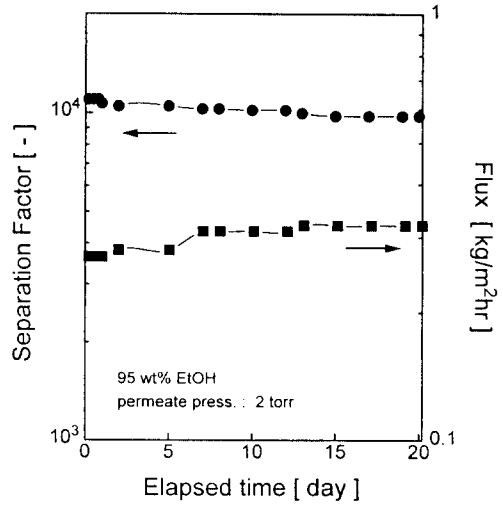


Fig. 4. Pervaporation characteristics with elapsed time.

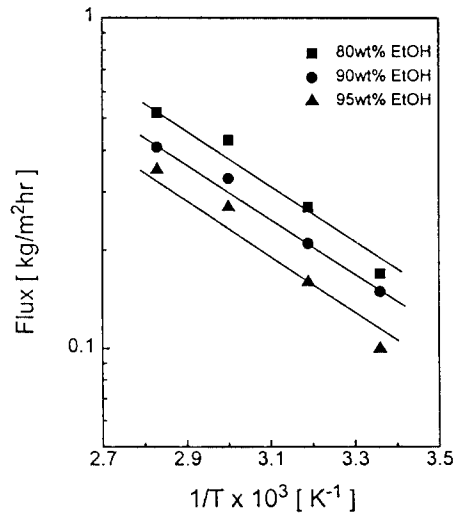


Fig. 5. Effect of operating temperature on permeation flux.

급원액의 온도가 상승함에 따라 증가하였으나, 분리계수는 공급원액의 농도에 따라 큰 변화를 보였다. 특히, 원액의 농도가 80wt%인 경우는 조작성의 증가에 의하여 분리계수가 급격히 감소(9,800 → 2,700)하는 경향을 보였다. 이것은 수용액의 농도변화에 의하여 PAA의 skin층의 분자활성의 증가에

Table 1. Characteristics of PAN Support Membranes

membrane no.	dope solution [wt%]	gelation time [min]	pure water permeability [ $\text{mm}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ ]	molecular weight cut-off [g/mol]
1	5	20	31	150,000
2	5	40	25	137,000
3	10	20	6.3	105,000
4	10	40	3.7	92,000
5	15	20	0.56	76,000
6	15	40	0.17	42,000

### 2.3. 투과증발 분리실험

투과증발 분리실험은 Choi 등[12]이 사용한 장치와 같은 고진공의 cell 시험장치를 이용하였다. Cell의 유효직경은 0.05m(유효 단면적, 19.63  $\text{cm}^2$ )이며, 투과측의 진공도는 0.1~5.0 torr 범위로 일정하게 유지하고, 진공도는 Pirani gauge(Edwards, model 1001)를 사용하여 측정하였다. 투과 증기는 액체 질소를 사용하여 냉각 trap에서 냉각, 응축시켜 포집하였다. 공급원액은 일정온도로 유지시킨 항온조의 원액저장조로부터 투과 cell 상부로 200ml/min의 유량으로 순환시켜 공급하였다. 실험의 조작온도는 항온조에서 25, 40, 60, 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 조절하였다.

투과액은 일정시간 단위로 냉각 trap에서 포집하고 투과량과 투과액의 농도를 측정하였다. 공급액과 투과액의 농도 조성은 gas-chromatograph(Shimadzu GC-14B)와 Abbe 굴절계(ATAGO, model 3T)에 의하여 분석하였다. GC의 경우에 10wt% 이상의 고농도 영역은 TCD 검출기(thermal conductivity detector)를 사용하였고, 10wt% 이하의 조성은 FID 검출기(flame ionization detector)를 사용하였다. 막의 분리 투과선택도는 분리계수(separation factor),  $\alpha_{W/E}$ 를 2성분계 혼합물에 대하여 다음 식으로 계산하였다.

$$\alpha_{W/E} = \frac{\left(\frac{C_W}{C_E}\right)_{\text{permeate}}}{\left(\frac{C_W}{C_E}\right)_{\text{feed}}}$$

여기서,  $C_W$ 와  $C_E$ 는 각각 물과 에탄올의 wt% 농도이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 지지막의 UF 특성

PV복합막의 성능에 영향을 미치는 지지막의 특성

을 파악하기 위하여 한의여과 투과실험을 실시하였고, 그 결과로부터 지지막에 대한 초순수의 투과계수와 분획분자량(molecular weight cut-off)을 구하였다. PAN 지지막의 제막조건에 따른 한의여과 분리 성능의 실험결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타난 바와 같이 지지막 제조용 dope solution의 농도가 증가함에 따라 지지막에 대한 초순수의 투과계수는 감소하는 경향을 보여주며, 분획분자량 또한 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 dope solution의 농도가 증가함에 따라 단위면적당 고분자 밀도가 증가함으로써 지지막의 전체적인 구조가 치밀해져 가기 때문이다. 또한 gelation time이 증가할수록 수투과도와 분획분자량이 감소하는 경향도 gelation time의 증가로 인하여 고분자 matrix 속의 용매의 확산이 지속적으로 진행되어 막의 구조가 치밀하여지는 것으로 사료된다. 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 막의 순수 투과유속(純水透過流速)은 0.17~31 $\text{mm}^3/\text{m}^2\text{sPa}$ , 분획분자량은 42,000~150,000의 범위에 있었다.

### 3.2. 복합막의 투과증발 분리특성

#### 3.2.1. 막의 내구성

복합막의 투과증발 분리성능의 투과안정성을 에탄올 농도에 따라 Fig. 2와 3에 도시하였다. 공급액의 에탄올 농도를 고농도에서 저농도로(high>low), 이어서 저농도에서 고농도로(low>high) 변화시키면서 수행하였으며, 처음 1일에서 시작하여 12일째까지의 분리계수와 유속의 변화를 관찰하였다. 공급액의 에탄올 농도가 95wt%에서 20wt%로 감소함에 따라 분리계수는 10,300에서 192로 감소하였고, 유속은 0.27에서 0.71로 증가하였다. 12일이 경과한 후 공급액의 농도가 95wt%일 때, 분리계수는 10,300에서 7,000으로 감소하였으며, 투과유속은 0.27에서 0.36으로 약간 증가하였다. 복합막의 공급액에 대한 안정성은 막의 투과성능을 평가함으로써 확인할 수 있으

의 탈수공정에서 공업화되고 있다. 이 투과증발 공정은 공비혼합물의 분리에 탁월한 성능을 발휘하고 있어서 증류공정을 대체할 수 있는 유용한 공정으로 평가받고 있다[1-4].

투과증발막은 RO, UF, MF 등의 분야에서 다양한 분리기능을 가진 고분자막이 개발되면서 에너지 문제와 결부되어 바이오매스 에너지의 유효에너지화의 관점에서 에탄올의 고농도 탈수공정에 투과증발 공정의 도입이 독일의 GFT사에 의하여 PVA와 PAN의 복합막이 상업화에 성공하여 실용화되었다.

투과증발에 있어서 막의 친수성이나 소수성의 기능을 향상시켜 분리시키고자 하는 물질을 선택적으로 투과시킬 수 있는 소재를 선정하는 것이 중요하다. 특히 막의 선택성을 높이기 위하여는 투과물질과 막과의 친화성을 높여주는 것이 필요하다. 그러나, 친화성의 증대로 인하여 막이 팽윤되거나, 압력변화에 의하여 막구조의 변이에 의하여 투과성이 극도로 저하될 수도 있기 때문에 친수성과 소수성의 균형을 맞추는 것이 제막의 중요 인자이다. 그러므로 내압성, 내열성 및 내약품성 등의 사용 조건에 대응될 수 있는 막소재가 선정되어야 한다. 이와 같은 분리막의 특성에 따라서 막의 물리적 구조의 변화에 의하여 투과유량을 증가시킬 수 있도록 활성층의 박막화와 분리하려는 물질에 따른 지지막의 기공 크기의 변형 및 분획성을 높일 수 있도록 기공 분포의 변화 등에 의하여 제막의 여러 인자를 고찰할 수 있다. 이와 같은 막의 다양한 기능제어를 위하여 지지막과 coating 층의 변화에 따른 투과특성 시험이 많은 연구자에 의하여 시도되어 왔다[5-10].

본 연구에서는 우수한 분획특성을 가지는 친수성 고분자인 poly(acrylonitrile) [PAN]을 막소재로 하여 상전환법(phase inversion method)으로 지지막을 제조하여 한외여과 실험을 통하여 지지막의 순수투과도와 분획분자량을 측정하였고, 이 지지막 표면에 poly(acrylic acid) [PAA]를 dip-coating 시켜 열처리한 복합막을 제막하고 에탄올 수용액의 투과증발 분리특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. PAA-PAN 막의 제조

본 연구에 사용된 고분자는 Aldrich사의 PAN과 PAA(평균분자량 250,000)를 사용하여 복합막을 제

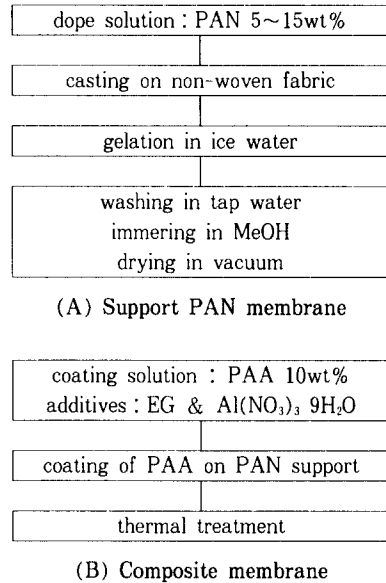


Fig. 1. Membrane preparation procedure.

조하였으며, 용제로 사용된 DMF(dimethylformamide)와 가교제로 사용된 EG(ethylene glycol), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>는 Junsei 화학의 1급 시약을 사용하였다. 또한 막의 지지용으로 사용된 부직포는 中外工業(日本)의 제품을 사용하였다.

제막은 Fig. 1에 도시된 바와 같이 크게 두 과정으로 나누어 제막되었다. 첫번째 과정은 지지막(support membrane)의 제막으로서, 이는 상전환법에 의하여 비대칭막(asymmetric membrane)을 만들고, 두번째 과정은 전과정(前過程)에서 제조한 지지막 위에 고분자 용액을 dip-coating 시키고, 이것을 열처리에 의하여 복합막(composite membrane)을 제막하였다.

### 2.2. 지지막의 UF 시험

지지막의 수투과특성과 분획분자량 특성을 검토하기 위하여 한외여과 실험을 수행하였다[11]. 한외여과 실험에 사용된 시약은 Sigma사의 dextran을 사용하였으며, 각각의 평균분자량이 9,000, 40,000, 70,000, 100,000, 200,000이었다. Dextran은 각각을 1,000mg/l의 수용액을 만들어 사용하였고, 투과액의 분석은 gel permeation chromatograph(Shimadzu, model GPC-10)를 이용하였다. GPC column은 JORDI의 DVB를 사용하였다.

에 영향을 줌으로써 투과분리에 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 투과용질인 물의 투과 선택도는 기공 밀도(pore density)의 증가(분획분자량 감소)에 따라 증가함을 알 수 있었으며, 분리계수는 지지층의 분획분자량이 76,000이고 공급원액의 에탄올 농도가 95wt%에서 11,500으로 최대값을 나타내었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 친수성 고분자를 이용하여 복합막에 의한 에탄올 수용액의 투과증발 분리특성을 고찰하였다. 복합막은 PAN을 상전이법에 의하여 지지막을 제막하고 표면에 PAA를 dip-coating 시켜 열처리한 복합막을 제막하였다. PAN 지지막의 UF 특성은 순수 투과유속이  $0.17 \sim 31 \text{mm}^3/\text{m}^2\text{sPa}$ , 분획분자량이 42,000~150,000의 막을 얻었다. 복합막의 투과유속과 분리계수는 막의 기공구조 변화에 상당한 영향을 받고 있음을 알 수 있으며, 지지층의 분획분자량의 증가에 따라 투과유속은 감소하였고 분리계수는 공급원액의 농도에 따라 약간의 변화를 보였다.

#### 참고문헌

1. U. S. Dept. of Energy, "Membrane Separation Systems-A Research Needs Assessment Final Report", April 1990.
2. R. Y. M. Huang ed., "Pervaporation Membrane Separation Processes", Elsevier Pub. Co., N. Y. (1991).
3. K. W. Böddeker, *J. Memb. Sci.*, **51**, 259-272 (1990).
4. H. E. A. Brusckhe and G. F. Tusel, *Membs. and Memb. Processes : Proceedings of the Europe-Japan Congress on the Memb. and Memb. Processes*, Pleum Press, N. Y. 581-587(1986).
5. M. Wesslein, A. Heinz, and R. N. Lichtentheler, *J. Memb. Sci.*, **51**, 169-179(1990).
6. M. Wesslein, A. Heinz, and R.N. Lichtentheler, *J. Memb. Sci.*, **51**, 181-188(1990).
7. 戸谷 英樹, 扇澤 雅明, 西出 宏之, *高分子論文集*, **43**, 559-563(1986).
8. 廣津 敏博, *纖維高分子材料研究所研究報告*, 156, 17-21(1988).
9. T. Hirotsu, K. Ishimura, K. Mizoguchi, and E. Nakamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1717-1729 (1988).
10. Y. F. Xu and R. Y. M. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1121-1128(1988).
11. H. Ohya, A. Haio, Y. Negishi, and K. Matsumoto, *Maku(Japan)*, **15**, 62-68(1990).
12. H. S. Choi, T. Hino, Y. Negishi, K. Matsumoto and H. Ohya, *J. Memb. Sci.*, **68**, 141-148(1992).