

PVA/SSA/PSSA_MA 이온교환막을 이용한 물-알코올 계의 투과증발 분리

전 이 슬 · 임 지 원[†]

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 화학공학과
(2015년 7월 13일 접수, 2015년 8월 10일 수정, 2015년 8월 24일 채택)

Pervaporation Separation of Water/Alcohol Mixtures Using PVA/SSA/PSSA_MA Ion Exchange Membranes

Yi Seul Jeon and Ji Won Rhim[†]

Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 34430, Korea
(Received July 13, 2015, Revised August 10, 2015, Accepted August 24, 2015)

요 약: 물/알코올 계의 투과증발 실험을 수행하기 위해 친수성 고분자인 Poly(vinyl alcohol) (PVA)에 가교제인 Sulfosuccinic acid (SSA)와 이온교환능력을 부여하기 위하여 첨가한 Poly(4-styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA_MA)로 막을 제조하였다. 공급원액으로는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올과 물을 각각 90 : 10 비율로 혼합하여 사용하였다. PVA10/SSA9/PSSA_MA90의 막 조건에서의 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올의 투과도는 각각 202.6, 47.8, 20.2 g/m²hr이었으며 메탄올 혼합액에서의 선택도가 가장 우수하게 나타났다. 또한 PVA10/SSA11/PSSA_MA80의 막 조건에서의 선택도는 각각 34.2, 291, 991로서 이소프로필알코올 혼합액에서 가장 좋은 결과를 나타내었다.

Abstract: Poly(vinyl alcohol) (PVA) membranes cross-linked with sulfosuccinic acid (SSA) in which poly(4-styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA_MA) was blended to endow more ion exchange capacity were prepared to measure the permselectivities of water-alcohol mixtures by pervaporation separation technique. The feed mixtures of binary aqueous methanol, ethanol and iso-propyl alcohol solution by 90 wt% alcohol portion were used. Typically, for PVA10/SSA9/PSSA_MA90 membrane, the flux of 202.6, 47.8, 20.2 g/m²hr for aqueous methanol, ethanol and iso-propyl alcohol solutions was shown while the best separation factors of 34.2, 291 and 991 were given by PVA10/SSA11/PSSA_MA80 membrane. More details are discussed in main text of this article.

Keywords: Poly(vinyl alcohol), SSA(Sulfosuccinic acid), PSSA_MA(Poly(4-styrene sulfonic acid-co-maleic acid)), Ion exchange membrane, pervaporation

1. 서 론

막분리는 막을 이용하여 혼합물에서 특정성분을 선택적으로 분리 및 정제하는 기술이다. 이는 다른 분리법과 다르게 상온에서 가능하며, 에너지 소모가 적은 것이 장점이다. 유기물 분리 및 농축에 이용되고 있는 공정은 증류법, 탄소흡착과 같은 방법이 있다[1]. 그러나 분리 해내고자 하는 성분의 비점이 비슷하거나 공비

점을 갖는 혼합물일 경우 증류로는 분리가 어려우며 이를 해결하고자 투과증발 공정을 사용한다. 투과증발 공정은 적은 에너지를 사용하여 공비혼합물의 효과적인 분리를 할 수 있고, 공정의 단순화로 인한 비용절감이 가능하다. 뿐만 아니라 유독성 물질을 사용하지 않아 친환경적인 공정이다[2-4]. 투과증발에서 막의 상부는 상압으로 유지하고, 막의 하부는 진공상태의 상태로 만들어주어 막을 통하여 물질 투과가 일어나게 하는 원리

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

이다. 일반적으로 투과증발의 메커니즘은 용해-확산-탈착(sorption-diffusion-desorption)에 의해 이루어진다. 공급액의 액체성분들이 막의 상부 쪽으로 용해되며 용해된 성분들은 고분자막 내부의 free volume을 통해 확산을 통해 막의 하부 쪽으로 이동한 후 막의 표면에서 탈착하게 되는 원리이다[5]. 이러한 메커니즘의 투과증발을 이용한 공정은 현재 많이 상용화되어 알코올 수용액의 분리 및 탈수에 이용되어지고 있다. 특히 알코올 수용액의 탈수에서 중요한 것은 분리막 소재 및 대상간의 화학적인 친화도 및 상호작용이 중요하다[3]. 따라서 높은 선택도와 투과도를 얻기 위하여 분리막 소재를 적절하게 선정하는 것이 중요하며 투과물질과 막의 친화성을 높이는 방법을 사용해야 한다. 그 방법으로는 고분자 그룹에 친수성 물질을 접목시키거나 고분자를 이용하여 이온교환막과 같이 이온화 시키는 방법이 있다[6-8].

현재까지 투과증발에 응용되었던 고분자의 종류는 PE(polyethylene), PVA(Polyvinyl alcohol), PDMS(polydimethylsiloxane) 등이 있다[9,10]. 그중 본 실험에 사용된 PVA는 물의 탈수에 있어서 중요한 막 재료이고 우수한 막을 형성하며, 유기 혼합물에 좋은 저항체이다[11]. 특히 PVA는 수용성 고분자로서, 물/알코올류의 분리에 있어서 물의 선택적인 분리가 가능하다. 이에 PVA를 이용한 알코올 수용액의 탈수에 관한 연구는 많이 이루어진 상태이다[12-14].

본 실험에서는 수용성 고분자인 PVA에 가교제의 사용과 이온교환 능력을 부여한 이온교환막을 투과증발 공정에 적용함으로써 알코올 수용액의 탈수 및 기존의 이온교환막보다 높은 투과도와 높은 선택도를 동시에 가지게 하려는데 목적이 있다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

실험에 사용된 수용성 고분자로는 Poly(vinyl alcohol) (PVA, Aldrich, Mw 89,000~98,000)을 이용하였으며, PVA 가교를 위한 가교제로는 Sulfosuccinic acid (SSA, Aldrich, Mw 20,000, 70% solution in water)를 사용하였다. 막에 이온교환능력을 부여하기 위해서는 Poly(4-styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA_MA, Aldrich, Mw 198.15)를 사용하였다. 투과증발의 공급액 제조를 위하여 사용된 시약은 Ethanol (99.99%, J.T Baker), Isopropyl alcohol (IPA, 99.9%, Junsei), Methanol

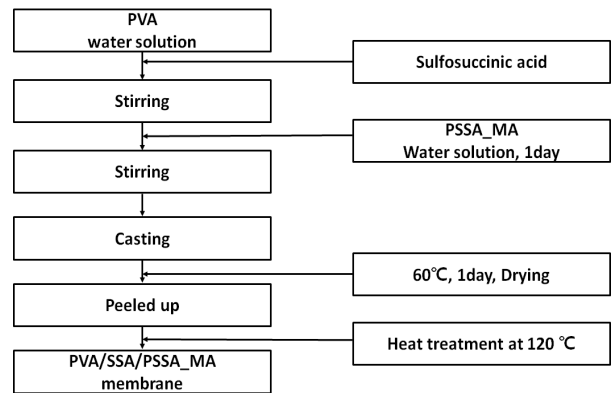


Fig. 1. Membrane preparation of PVA/SSA/PSSA_MA membrane.

(99.9%, Junsei)을 사용하였다. 모든 시약은 정제과정 없이 사용하였다. 실험에 사용된 초순수는 Younglin Pure Water System (Seoul, Korea)으로 직접 생산하여 사용하였다.

2.2. 막 제조(Membrane Preparation)

PVA 10 wt% 용액 제조를 위하여 90°C에서 초순수에 6시간 이상 교반시키면서 완전히 녹인 후 상온에서 하루 이상 냉각시켰다. 냉각된 PVA 수용액에 가교제인 SSA의 양을 7, 9, 11 wt%로 달리 첨가한 후 24시간 이상 충분히 교반시켰다. PSSA_MA 용액은 10 wt%로 제조하였으며, PSSA_MA 용액은 PVA 질량대비 70, 80, 90%로 함량을 변화시켜가며 PVA/SSA 용액에 첨가하였다. 만들어진 PVA/SSA/PSSA_MA 용액은 유리판 위에 막 두께 30 μm 이하로 casting하여 60°C의 진공오븐에서 2시간 동안 건조시켰다. 건조된 막은 유리판에서 떼어낸 후 120°C 오븐에서 8시간 동안 열가교를 하여 PVA/SSA/PSSA_MA 이온교환막을 제조하였다.

2.4. 투과증발(Pervaporation)

본 실험에 사용된 투과증발장치는 Fig. 2에 나타내었다. 사용된 cell은 하나의 평막으로 이루어져 있으며, 막의 표면적은 19.63 cm^2 이다. 공급되는 혼합액은 순환펌프를 이용하여 막 표면을 지나면서 투과물을 막의 상부로 빠지게 하였다. Feed tank의 용량은 1 L이며, 공급액의 온도는 항온조를 사용하여 60°C로 일정하게 유지하였다. 투과압력은 진공펌프(N820.3FT.40.18, KNF NEUBERGER)를 사용하여 100 torr로 일정하게 유지시켰으며 막을 투과한 투과물질은 액체질소를 이용하여 일정 시간 동안 cold

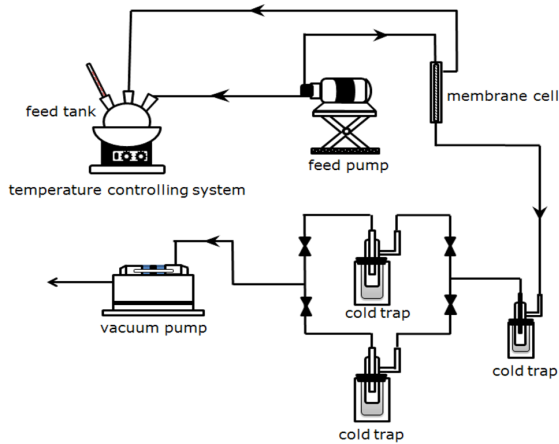


Fig. 2. Schematic diagram of pervaporation apparatus.

trap에 포집시킨 후 액화시켰다. 이를 상온에서 녹인 후 무게를 측정하여 다음의 식 (1)을 이용하여 투과도(Flux)를 추산하였다. 투과액의 성분을 분석하기 위하여 기체크로마토그래피(iGC 7200, DS SCIENCE INC.)를 이용하여 분석하였다. 또한 오븐의 가변프로그램을 사용하여 최저 온도 100°C, 최고 온도 300°C로 설정하였으며, 컬럼은 PORAPAK의 Q 컬럼을 이용하였다. 물에 대한 분리계수 (Separation factor, α)는 식 (2)의 관계식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Flux (g/m}^2\text{hr)} = \frac{Q}{A \times t} \quad (1)$$

$$\text{Separation factor } (\alpha) = \frac{Y_{\text{water}}/Y_{R-OH}}{X_{\text{water}}/X_{R-OH}} \quad (2)$$

3. 결과 및 토의

3.1. 가교제 함량에 따른 투과증발 특성

Figs. 3, 4, 5는 가교제의 함량에 따른 투과증발 특성을 알아보기 위해 실험한 결과이다. PVA와 SSA의 가교로 인하여 기존의 PVA가 가지고 있던 사슬보다 더 견고한 사슬이 형성되었다. 따라서 막 내부의 자유부피의 감소로 인하여 투과율이 감소하게 되고 선택도가 증가하였다. 또한 상대적으로 물보다 분자의 크기가 큰 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 분자의 이동이 어려워지게 되므로 가교제의 함량이 증가할수록 선택도는 증가하는 반면, 투과도는 감소하는 경향을 나타내었다. 메탄올의 투과도는 153.6, 122.2, 99.8 g/m²hr으로 감소

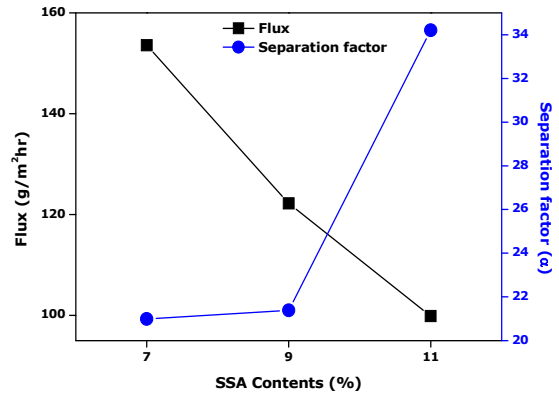


Fig. 3. Effect of SSA concentration on flux and separation factor in methanol/water mixtures.

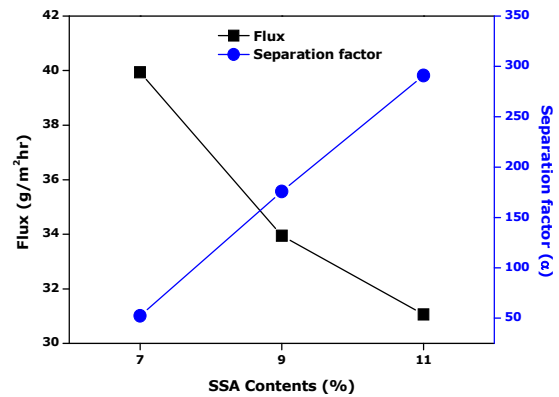


Fig. 4. Effect of SSA concentration on flux and separation factor in ethanol/water mixtures.

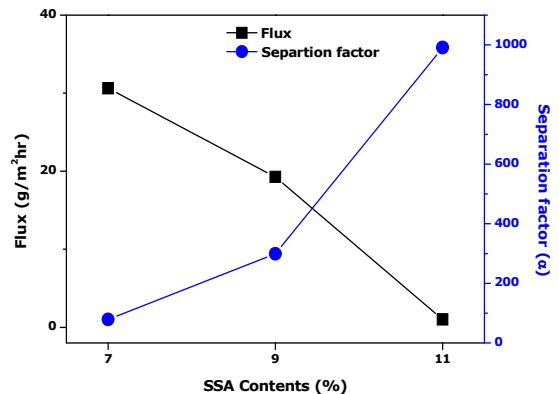


Fig. 5. Effect of SSA concentration on flux and separation factor in isopropyl alcohol/water mixtures.

하였으며 선택도는 21, 21.4, 34.2로 증가하였다. 에탄올의 경우 투과도는 39.9, 33.9, 31.1 g/m²hr으로 감소하였으며 선택도는 52.3, 175.8, 291, 이소프로필알코올의 경우 투과도는 30.6, 19.3, 1 g/m²hr으로 감소하였으며

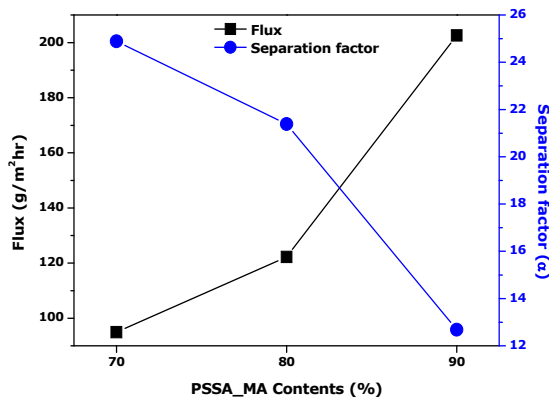


Fig. 6. Effect of PSSA_MA concentration on flux and separation factor in methanol/water mixtures.

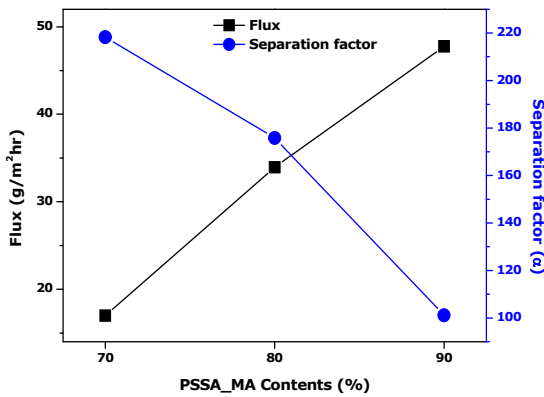


Fig. 7. Effect of PSSA_MA concentration on flux and separation factor in ethanol/water mixtures.

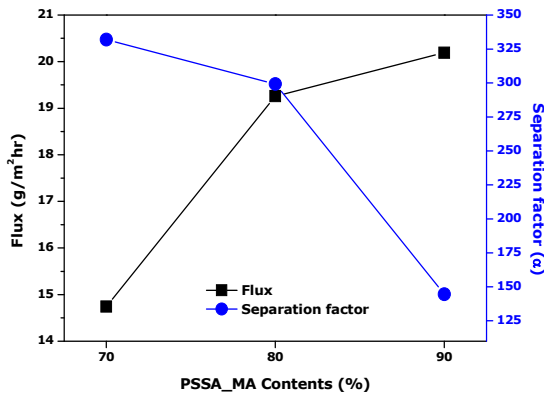


Fig. 8. Effect of PSSA_MA concentration on flux and separation factor in isopropyl alcohol/water mixtures.

선택도는 79.2, 299, 991로 증가하였다. 세 공급액 모두 가교제인 SSA의 함량 7 wt%에서 가장 높은 투과도를 나타냈으며 이소프로필알코올의 경우 공급액 중에서 30.62로 가장 낮은 값을 나타내었다. 이와 반대로, 선택

도는 SSA의 함량 11 wt%의 경우에서 가장 좋은 결과를 나타내었으며 메탄올을 공급액으로 하였을 때 34.2의 결과를 얻었다.

3.2. PSSA_MA 함량에 따른 투과증발 특성

Figs. 6, 7, 8은 SSA의 양을 9 wt%로 고정시키고 PSSA_MA 함량에 따른 투과증발 특성 평가를 알아보기 위해 실험한 결과이다. PVA/SSA의 용액에 PSSA_MA를 첨가함으로써 PSSA_MA의 화학적 가교뿐만 아니라, -SO₃H와 -COOH 작용기가 친수성기 공여체 역할을 하기 때문에 선택도도 증가하게 되고 PSSA_MA 함량이 증가할수록 투과도도 증가하게 된다. 따라서 PSSA_MA 함량이 증가함에 따라서는 가교제의 함량이 증가할 때와 다르게 투과도가 증가하고 선택도가 증가하는 경향을 나타내었다. 에탄올의 경우 PSSA_MA 함량이 70, 80, 90%로 증가함에 따라 투과도는 17, 34, 47.8 g/m²·hr으로 증가하였으며 선택도는 218.3, 175.80, 101.2로 감소하는 경향을 나타내었다. 이소프로필알코올의 경우 투과도는 14.7, 19.3, 20.2 g/m²·hr 선택도는 331.9, 299.2, 144.6의 결과를 나타내었다. 메탄올은 95, 122.2, 202.6 g/m²·hr으로 투과도가 증가하였으며 선택도는 24.9, 21.4, 12.7로 감소하였다. 메탄올은 에탄올과 이소프로필알코올에 비해 상대적으로 투과도가 높고 선택도가 낮은 결과를 나타내었다. PSSA_MA 함량이 증가함에 따라 이와 같은 결과가 나타난 이유는 PSSA_MA의 술폰기와 카르복실기의 증가로 인한 것으로 사료되며 또한 이온그룹과의 우선 결합으로 인한 화학적 농도의 증가 차이로 사료된다.

4. 결 론

수용성 고분자인 Polyvinyl alcohol (PVA)에 가교제인 Sulfosuccinic acid (SSA)를 첨가하여 물에 녹지 않는 막을 제조하였으며 이온교환능력을 부여하기 위해 Polys(4-tyrene-sulfonic-acid-co-maleic acid) (PSSA_MA)를 첨가하여 이온교환막을 제조하였다. 제조한 이온교환막을 투과증발 공정에 응용하기 위해 동일한 공급액의 조성과 같은 온도에서 물/알코올 계의 혼합액의 투과증발 분리 특성 실험을 진행하였다.

(1) PVA/PSSA_MA가 동일하게 함유된 막에서 가교제 SSA의 양이 증가함에 따라 투과도는 감소하였고 선택도는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 고분자 사슬 간의 자유부피의 감소로 인하여 상대적으로 물보다 분

자의 크기가 큰 알코올계 공급액의 투과가 어려워져 투과도 감소 및 선택도 증가의 결과로 사료된다.

(2) PSSA_MA 함량의 증가함에 따라 투과도는 증가하였고 선택도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 PSSA_MA로 인한 카르복실기와 술폰기의 증가로 인한 결과로 사료되며 또한 이온결합으로 인한 화학적 농도 차이의 증가로 사료된다.

(3) 물과 알코올 계의 혼합물 중 투과도는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 순으로 높은 투과도를 얻었으며 선택도는 이소프로필알코올, 에탄올, 메탄올 순으로 높은 선택도를 나타내었다.

(4) 가장 높은 투과도는 공급액을 물과 메탄올의 혼합액으로 사용하였을 때 PVA10/SSA9/PSSA_MA90의 막 조건에서 $202.6 \text{ g/m}^2\text{hr}$ 이었으며, 선택도는 물과 이소프로필알코올의 혼합액에서 PVA10/SSA11/PSSA_MA80의 막 조건에서 991로 나타났다.

감 사

이 논문은 2013년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2013 H1B8A2032261).

Reference

1. Y. J. Oh, H. S. Ahn, H. R. Lee, and Y. T. Lee, "Pervaporation of ketone from water using silica-lite-1 membrane", *Membr. J.*, **13**(4), 229 (2003).
2. S. S. Kim and H. Y. Kim, "Preparation of pervaporation composite membrane for butanol separation", *Membr. J.*, **19**, 54-62 (2009).
3. S. Y. Kang, S. Y. Kim, S. I. Cheong, C. H. Seo, H. W. Park, and J. W. Rhim, "Hydrolyzed PAN hollow fiber PVA composite membrane for pervaporation separation of water-ethanol mixtures", *Membr. J.*, **23**, 283-289 (2013).
4. D. Shah, K. Kissick, A. Ghorpade, R. Hannah, and D. Bhattacharyya, "Pervaporation of alcohol-water and dimethylformamide-water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes : mechanisemes and experimental mechanisms and experimental results", *J. Membr. Sci.*, **179**, 185-205 (2000).
5. S. H. lee, C. K. Yeom, and J. M. Lee, "Effect of the interaction between permeant/permeant of permeant/membrane in the pervaporative permeations of homogeneous series of alcohol aqueous mixture", *Membr. J.*, **9**, 163-169 (1999).
6. A. Higuchi, N. Iwata, M. Tsubaki, and T. Nakagawa, "Surface-modified polysulfone hollow fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1753-1767 (1988).
7. S. Nakao, H. Osada, H. Kurata, and T. Tsuru, "Separation of proteins by charged ultrafiltration membranes", *Desalination*, **70**, 191-205 (1988).
8. A. Higuchi, S. Mishima, and T. Nakagawa, "Separation of proteins by surface modified polysulfon membranes", *J. Membr. Sci.*, **57**, 175-185 (1991).
9. J. P. Brun and C. Larchet, "Sorption and pervaporation of dilute aqueous solution of organic compounds through polymer membranes", *J. Membr. Sci.*, **25**, 55-100 (1985).
10. Y. K. Hong and W. H. Hong, "Influence of ceramic support on pervaporation characteristics of IPA/water mixtures using PDMS/ceramic composite membrane", *Membr. J.*, **159**, 29-39 (1999).
11. D. Sun and P. Yang, "Preparation and characterization of cross-linked poly (vinyl alcohol)/hyperbranched polyester membrane for the pervaporation dehydration of ethylene glycol solution", *Eur. Polym. J.*, **62**, 155-166 (2015).
12. H. I. Cho, D. H. Kim, S. Y. Ha, S. Y. Nam, and J. W. Rhim, "Permeation characteristics of water vapor through PVA/PSSA_MA/THS-PSA membranes", *Membr. J.*, **17**, 140-145 (2007).
13. S. Y. Nam, K. S. Sung, S. W. Chon, and J. W. Rhim, "Pervaporation separation of aqueous ethanol solution through poly(vinyl alcohol) membrane crosslinked poly(acrylic acid-co-maleic acid)", *Membr. J.*, **12**, 255-261 (2002).
14. S. M. Ahn, B. J. Chang, J. H. Kim, Y. T. Lee, and S. B. Lee, "Pervaporation of fluoroethanol and methacrylic acid aqueous solution through new acid-resistant poly(vinyl alcohol) membranes", *Membr. J.*, **15**, 206-212 (2005).