

PVA 포상체에 의한 Kerosine에 용존된 수분 흡수

김광제 · 이수복 · 이정민

한국화학연구소 화학공학연구부

(1990년 4월 2일 접수, 1990년 11월 19일 채택)

Absorption of Water Dissolved in Kerosine through PVA Sponges

Kwang-Je Kim, Soo-Bok Lee and Jung-Min Lee

Department of Chemical Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received 2 April 1990; accepted 19 November 1990)

요 약

PVA(poly vinyl alcohol) 포상체를 제조하여 kerosine 중에 용존된 수분의 흡수에 적용하였다. PVA 포상체는 kerosine 중의 수분 제거에 아주 효과적이었으며, 그 흡수 성능은 가교반응이 완료된 포상체의 세척조건에 아주 큰 영향을 받았다. 세척조건은 PVA 포상체의 친수성 성질을 좌우하는 것 같다. PVA 포상체의 흡수성능은 포상체의 세공부피보다는 포상체 자체의 친수성 성질과 더욱 밀접한 관련이 있는 것으로 보인다. 제조된 PVA 포상체의 kerosine 중에 용존된 수분에 대한 흡수속도는 수분농도의 2.3승에 비례하며, 30°C에서의 흡수속도 상수는 $1.03 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1.3} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{g}^{-1}$ 정도인 것으로 나타났다. PVA 포상체의 흡수속도는 20~50°C의 범위에서 온도증가에 따라 증가하지만 높은 온도에서는 어떤 일정한 값에 수렴하는 것 같다. 본 연구에서 제조한 PVA 포상체는 실제의 kerosine 탈수공정에 직접 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract—PVA(poly vinyl alcohol) sponges were prepared and applied to the absorption of water dissolved in kerosine. PVA sponges were very effective for the removal of water from kerosine, and their absorption ability was greatly affected by the washing conditions of PVA sponges after cross-linking reactions. It seems that the washing conditions influence the hydrophilic properties of PVA sponges. The absorption ability of PVA sponges may be more closely related to the hydrophilic properties than the pore volume. It was found that the absorption rate of PVA sponges for water dissolved in kerosine is proportional to the water concentration to the power of 2.3 and the absorption rate constant at 30°C is $1.03 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1.3} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{g}^{-1}$. The absorption rate increases with the increase of temperature in the range of 20~50°C, but may converge to a certain value at higher temperatures. It is expected that PVA sponges prepared in this research can be directly utilized for the actual dehydration process of kerosine.

1. 서 론

액체 중에 분산된 수분을 제거하는 종래의 방법으로는 원심분리법과 층분리법이 있다. 특히, 미량의 수분이 용해되어 있는 경우에는 일반적으로 수분 흡수

제를 이용하는데, 이와 같은 종류로는 염화칼슘, 실리카겔, molecular sieve 등이 있다[1]. 염화칼슘은 많은 수분을 흡수하게 되면 형상 자체가 유지되기 어렵고 다른 액체와 분리하기가 쉽지 않다. 그리고, 실리카겔이나 molecular sieve 등을 사용하게 되면 위와 같은

Table 1. Composition of solution for the preparation of PVA sponges

Component	Amount (g)
PVA	15.0
Starch (potato)	9.0
H ₂ SO ₄ (50%)	36.0
Formaldehyde (37%)	28.0
Polyoxyethylene lauryl amine (HLB 12)	0.2
H ₂ O	195.0
Total	283.2

점은 개선될 수 있으나 그 가격이 비싸고 저장이나 보관과정에서 공기 중의 수분과 접촉하여 품질이 저하될 수 있다.

동유(kerosine), 휘발유(gasoline), 경유(disel fuel) 등의 석유류 제품은 난방연료, 자동차나 항공기 연료 등으로 많이 사용되는데 장기간의 저장이나 사용과정에서 수분을 함유하게 된다. 많은 양의 수분이 포함되면 비중차에 의해 이들 석유류 제품과 수분의 충분리가 이루어지거나, 저농도인 경우에는 용해된 상태로 존재하게 되어 분리가 어렵다. 특히, 항공기 연료로 많이 사용되는 kerosine에 수분이 포함되면 연료계 장치나 정밀부품으로 구성된 항공기 엔진 등의 부식을 촉진 시킬 수 있는 요인이 된다. 그래서, kerosine을 항공기 연료로 사용하려면 수분의 제거는 필수적이다[2]. 이와 같이 수분을 분리 제거하는 흡수제는 석유류 제품의 용매에 견딜 수 있고 물에 대한 선택적 흡수 능력이 큰 고분자 재료를 중심으로 개발과 실용화가 이루어지고 있다[3-5].

본 연구에서는 석유류 제품에 포함된 수분, 특히 항공기 연료로 사용되는 kerosine에 함유된 수분을 고분자 흡수제를 이용하여 흡수, 제거하는 공정을 개발하기 위한 일환으로 PVA(poly vinyl alcohol) 포상체를 제조하여 kerosine에 함유된 저농도 수분에 대한 흡수성능을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 실험방법

2-1-1. PVA 포상체 제조

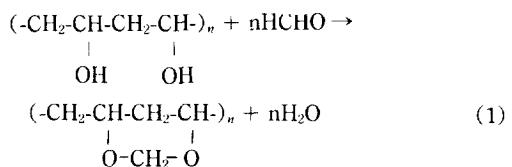
PVA 포상체 제조에 사용한 PVA의 종합도는 1700이고 가수분해도는 90%이다. 일정량의 PVA와 감자생전분을 일정량의 물에 넣고 교반하면서 60°C로 가열하여 용해시킨다. 이 용액에 50% 황산, 37% 포름알

Table 2. Immersion conditions of the PVA sponges prepared

PVA sponge	Immersion Solution	Time (hr)	Wt. of PVA sponge prepared (g)
No. 1 Water		8	12.6
No. 2 Na ₂ CO ₃ aqueous (pH 11)		8	12.5
No. 3 Na ₂ CO ₃ aqueous (pH 11)		24	12.1

데히드와 계면활성제(polyoxyethylene lauryl amine)를 넣어 잘 혼합한다. 이 용액의 조성은 Table 1에 나타낸 바와 같다. 이 혼합액을 가로 110 mm×세로 60 mm×높이 50 mm의 brass제 용기에 넣어 밀폐시킨다. 60°C의 항온조에 이 용기를 넣어 10시간 동안 반응시키면 PVA와 전분이 알데히드와 가교결합 반응하여 물에 녹지 않는 포상체가 형성된다.

주 반응은 PVA 및 전분과 포름알데히드와의 가교결합 반응이며 반응식은 다음과 같다[6].



황산은 이 반응의 촉매 역할을 한다. 가교결합 반응이 완료된 PVA 포상체는 물에 녹지 않는다. 계면활성제는 발포제로 사용된다.

가교결합 반응이 끝나면 반응잔류 여액을 제거하고 얻어진 포상체를 세척하여 포상체에 잔류하는 황산이나 미반응 포름알데히드를 제거한다. 본 연구에서는 세척 방법을 달리하여 포상체를 제조하여 실험하였다. 1L의 물 또는 pH 11인 Na₂CO₃ 수용액에 일정시간 동안 침적시킨 후 압착 탈수시킨다. 본 연구에서 제조하여 사용한 PVA 포상체의 침적조건을 Table 2에 정리한다. 이후에는 세척용액의 pH가 7이 될 때까지 물로 계속 세척한다. 세척이 완료된 포상체는 60°C에서 48시간 동안 건조시킨다.

2-1-2. PVA 포상체의 물과 kerosine 흡수량 측정

제조된 PVA 포상체를 물 또는 kerosine 속에 침적시킨다. 일정시간이 경과한 후에 PVA 포상체를 꺼내어 무게를 측정하여 흡수된 양을 계산한다. 침적경과시간에 따라 이를 반복하면 흡수량 변화 경향을 알 수 있다.

2-1-3. PVA 포상체의 kerosine 함유 저농도 수분 흡수 실험

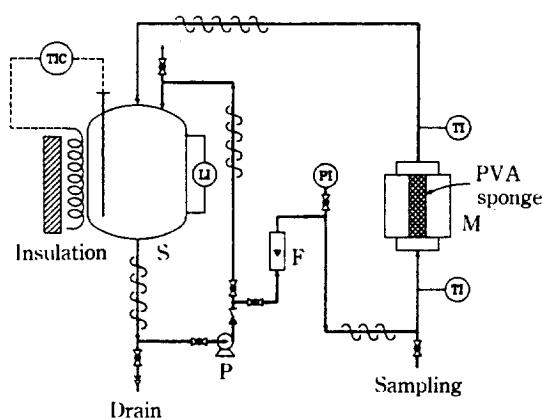


Fig. 1. Schematic flow diagram of dehydration apparatus.

F : Rotameter P : Pump
M: Dehydration module S : Feed reservoir

PVA 포상체를 이용하여 kerosine 중에 함유된 저농도의 수분을 흡수, 제거하는 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. PVA 포상체를 장착하는 dehydration module(M)은 stainless steel로 제작하였고, 유효크기는 가로 6 cm × 세로 10 cm × 길이 6 cm이다. Module 가운데에 제조한 PVA 포상체(폭 45 mm × 길이 80 mm × 두께 15 mm)를 고정시키고, 포상체 양측으로 처리하고자 하는 kerosine을 흘려준다.

Kerosine 저장조(S)에서 일정한 온도로 가열된 kerosine은 순환 펌프(P)에 의해 유량계(F)를 거쳐 dehydration module(M)에 공급되고, 여기를 통과한 kerosine은 다시 kerosine 저장조로 재순환된다. 저농도 수분을 함유한 kerosine을 300 cm³/min의 일정한 유량으로 공급하였고, 흡수온도는 20-45°C의 범위에서 변화시켰다. 흡수온도는 dehydration module 입구와 출구에서 측정한 온도의 산술 평균치이다. 처리하고자 하는 kerosine의 수분농도는 50-200 ppm이었다.

2-2. 분석방법

전술한 저농도 수분을 함유한 kerosine의 수분 흡수 실험에서 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 수분농도를 분석하고 PVA 포상체의 수분 흡수 능력을 조사하였다. Kerosine 중의 수분분석은 이중 백금 전극을 이용하는 Karl-Fisher titration법으로 수행하였다.

3. 결과 및 검토

3-1. PVA 포상체의 물과 Kerosine 흡수량

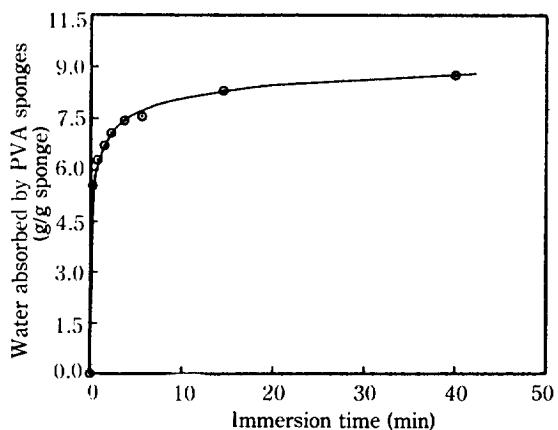


Fig. 2. Variation of amount of water absorbed by the PVA sponge (No. 3) as a function of immersion time.

Table 3. Absorption capacity of the PVA sponges for water and kerosine

PVA sponge	Water absorbed (g/g sponge)	Kerosine absorbed (g/g sponge)	Selectivity*
No. 1	3.8	2.5	1.5
No. 2	7.3	3.2	2.2
No. 3	9.0	3.9	2.3

*Water absorbed/kerosine absorbed.

제조한 PVA 포상체 No.3을 물에 침적시켰을 때, 포상체가 흡수하는 물량을 침적시간에 따라 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 침적 10분내에 포화흡수량의 90% 이상을 흡수하게 되고, 그 이후에는 흡수량이 크게 증가하지 않음을 알 수 있다. PVA 포상체 No.3의 포화물 흡수량은 포상체 자체 무게의 9배나 된다. 본 연구에서 제조한 PVA 포상체의 물 흡수 능력이 매우 뛰어나다는 것을 보여준다.

침적시간을 1시간으로 고정하여 제조한 PVA 포상체의 물과 kerosine 각각에 대한 흡수량 측정결과를 Table 3에 정리하였다. 침적시간 1시간은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 포상체의 흡수량이 포화상태에 도달하는 충분한 시간이라고 할 수 있다. 세척조건(Table 2)에 따라 포상체의 흡수 능력이 크게 변함을 알 수 있다. 가교결합 반응이 완료된 포상체를 알칼리 수용액에 침적시켜 세척하는 경우가 물에 침적시켜 세척하는 경우에 비하여 흡수 능력이 월등하다. 물 흡수량의 세척조건에 따른 변화가 kerosine 흡수량의 세척조건에 따른 변화보다 크다. 이와 같은 결과는 알칼리 수용액

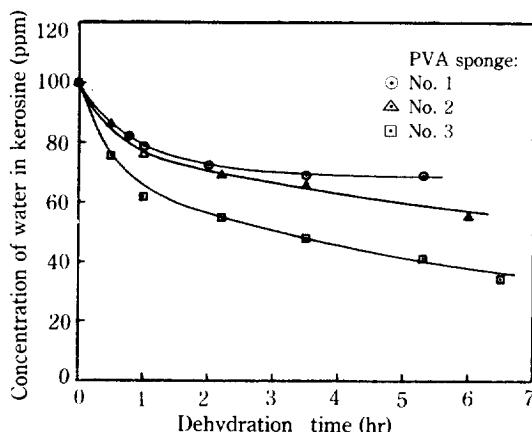


Fig. 3. Variation of concentration of water in kerosine as a function of dehydration time ($V=2$ liter, $T=30^\circ\text{C}$, $Q=300 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_0=100 \text{ ppm}$).

으로 세척하지 않거나 세척시간이 짧은 경우에 포름 알데히드나 황산 등의 미반응물이 포상체에 잔류되기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 미반응물이 잔류하게 되면 건조 과정에서 PVA 포상체를 번질시켜 물에 대한 친화력(swelling 정도)을 저하시킬 수 있다. PVA 포상체의 흡수 능력은 크게 포상체 내부 기공의 부피와 PVA 자체의 swelling 정도에 영향을 받는다고 가정하면, kerosine의 흡수는 주로 포상체 내부 기공에 의한 것이고 물의 흡수는 내부 기공과 swelling 정도 모두에 의존한다고 할 수 있을 것이다. Kerosine을 흡수한 PVA 포상체는 흡수 전의 상태와 마찬가지로 단단하나, 물을 흡수한 포상체는 매우 유연하다는 사실이 이를 잘 뒷받침해 준다.

3-2. PVA 포상체의 kerosine 중에 함유된 저농도 수분 흡수 능력

Fig. 3에 PVA 포상체를 kerosine 중에 함유된 저농도 수분 흡수, 제거에 사용한 실험결과를 나타내었다. 본 연구에서 제조한 PVA 포상체가 kerosine 중의 수분 제거에도 효과적임을 알 수 있다. Kerosine 중에 포함된 수분을 PVA 포상체로 흡수, 제거할 때에는 수분 뿐만 아니라 kerosine도 동시에 흡수된다. Kerosine은 주로 포상체의 세공내에 흡수되고, 물의 흡수는 PVA 포상체 자체의 친수성 정도에 크게 영향을 받는 것 같다. Table 3의 자료에서 kerosine 흡수량을 포상체의 세공부피와 같다고 하면, PVA 포상체 자체의 친수성(swelling) 정도는 물 흡수량에서 kerosine 흡수량을 제외한 나머지 수분 흡수량으로 나타낼 수 있다. PVA 포상체

No.3이 물 흡수량도 가장 크지만 kerosine 흡수량을 제외한 나머지 물 흡수량(5.1 g/g sponge)이 가장 크므로 친수성도 가장 좋다고 할 수 있다.

3-3. PVA 포상체의 kerosine 중에 함유된 저농도 수분 흡수속도

본 연구에서 수행한 dehydration 실험의 경우에 수분에 대한 비정상 상태의 물질수지를 세우면 다음과 같다.

$$\frac{d(VC)}{dt} = -m \cdot \gamma_a \quad (2)$$

여기서, $C=kerosine$ 중의 수분농도

$m=PVA$ 포상체 무게

$\gamma_a=PVA$ 포상체 단위무게당 수분 흡수속도

$t=dehydration$ 시간

$V=저농도$ 수분함유 kerosine 부피

이다.

PVA 포상체의 수분 흡수속도 γ_a 를 kerosine 중의 수분농도의 n 승에 비례한다고 가정하면,

$$\gamma_a=kC^n \quad (3)$$

과 같이 쓸 수 있다. k 는 흡수속도 상수이다.

Kerosine 중의 수분함량이 극히 낮으므로 V 는 거의 일정하다. 이것과 식 (2), (3)으로부터 다음 식이 유도된다.

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k \cdot m}{V} C^n \quad (4)$$

식 (4)를 초기조건을 이용하여 적분하면,

$$\frac{1}{1-n} (C^{1-n} - C_0^{1-n}) = -\frac{k \cdot m}{V} t \quad (5)$$

이 얻어진다. C_0 는 $t=0$ 일 때의 kerosine 중의 수분농도이다.

식 (5)의 좌변과 t 의 관계는 직선적이다. n 값을 가정하면 최소자승법으로 실험결과(C vs. t)를 식 (5)에 적용할 경우의 $k \cdot m/V$ 값과 상관계수를 구할 수 있다. 본 연구에서는 상관계수가 1에 가장 가까울 때의 n 값을 가장 적합한 농도 차수로 택한다. Kerosine 중의 수분초기농도 변화에 따른 dehydration 실험결과를 Table 4에 정리한다. 이 자료를 이용하여 전술한 방법으로 구한 최적 n 값은 2.3이고, $k \cdot m/V = 6.43 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1.3} \text{ hr}^{-1}$ 이다. 이 결과를 Fig. 4에 도시한다. 이 때의 상관

Table 4. Dehydration results with the variation of initial concentration of water in kerosine (PVA sponge: No. 3, T=30°C, Q=300 cm³/min, V=2 liter)

Co (ppm)	Dehydration results						
	t (hr)	0.3	1.0	3.0	4.0	4.8	—
192	C (ppm)	137.5	116.8	82.5	61.3	55.0	—
	t (hr)	0.5	1.0	2.2	3.5	5.3	6.5
100	C (ppm)	75.6	61.8	55.0	48.1	41.3	34.4
	t (hr)	0.5	1.5	3.0	4.7	6.0	—
58	C (ppm)	48.1	44.7	41.3	39.5	34.4	—
	t (hr)	—	—	—	—	—	—

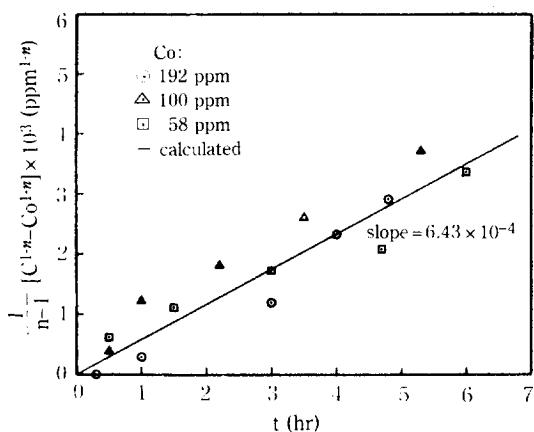


Fig. 4. $\frac{1}{n-1} [C^{1-n} - Co^{1-n}]$ vs. t for n=2.3 (PVA sponge: No. 3, T=30°C, Q=300 cm³/min, V=2 liter).

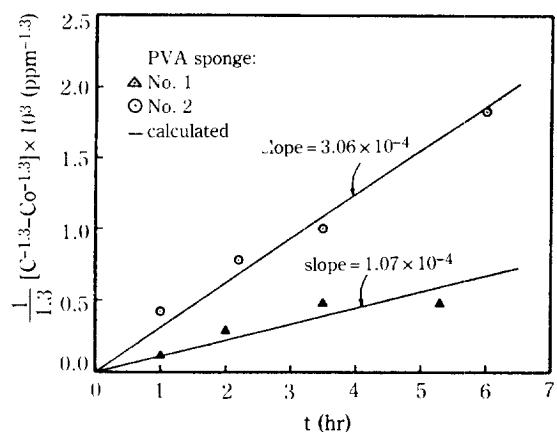


Fig. 5. $\frac{1}{1.3} [C^{-1.3} - Co^{-1.3}]$ vs. t for PVA sponges: No. 1 and No. 2 (T=30°C, Q=300cm³/min, Co=100 ppm, V=2 liter).

계수는 0.93이고, n이 2.3보다 크거나 작을 경우 상관 계수는 0.93보다 작아진다. 본 연구에서 제조한 PVA 포상체의 kerosine 중에 함유된 저농도 수분에 대한 흡수속도는 수분농도의 2.3승에 비례하는 것으로 나타났다. PVA 포상체 No.3의 30°C에서의 흡수속도 상수 k는 1.03×10^{-4} ppm^{-1.3}·hr⁻¹·liter⁻¹ 정도이다.

PVA 포상체의 흡수속도는 kerosine 중의 수분농도의 2.3승에 비례한다고 가정하고 PVA 포상체 No.1과 No.2에 대한 흡수실험 결과를 식(5)에 적용하여 Fig. 5에 나타내었다. 실험 결과가 식(5)에 아주 잘 맞는 것을 볼 수 있다. PVA 포상체 No.1과 No.2에 대한 30°C에서의 $k \cdot m/V$ 값은 각각 1.07×10^{-4} 과 3.06×10^{-4} ppm^{-1.3}·hr⁻¹으로 계산되어지고, 이로부터 산출한 k값은 각각 1.69×10^{-5} 과 4.90×10^{-5} ppm^{-1.3}·hr⁻¹·liter⁻¹이다.

Kerosine 중의 저농도 수분에 대한 PVA 포상체의 흡수속도 상수 k와 Table 3에 나타낸 PVA 포상체의 물 흡수량에서 kerosine 흡수량을 뺀 값과의 관계를 Fig. 6에 도시한다. 실험자료는 많지 않지만, PVA 포

상체의 물 흡수량과 kerosine 흡수량의 차이는 ln k와 직선적인 관계가 있음을 확인할 수 있다. 즉, PVA 포상체의 흡수속도는 물 흡수량과 kerosine 흡수량의 차이와 밀접한 관련이 있는 것으로 보인다. 다시 말하면, 물 흡수량과 kerosine 흡수량의 차이는 PVA 포상체의 친수성과 직접 관련되는 것 같다.

장시간 사용으로 많은 양의 물을 흡수하여 흡수 능력이 원래의 1/3 정도로 저하된 PVA 포상체 No.3을 대상으로 흡수속도에 대한 온도의 영향을 알아본다. PVA 포상체의 흡수 능력은 흡수되는 물의 양이 매우 작으므로(0.01 g/g sponge 이하) 실험 중에는 거의 변화가 없지만 이것이 누적되면 흡수 능력은 저하된다. Fig. 7에 20, 30과 45°C의 실험자료를 n을 2.3으로 하여 식(5)에 적용한 결과를 나타내었다. PVA 포상체 흡수속도는 수분농도의 2.3승에 비례한다는 것을 다시 한번 확인할 수 있다. 온도증가에 따라 흡수속도는 증가하지만 그 증가폭이 둔화되는 것으로 보아 온도증가에 의한 흡수속도 증가에는 어떤 한계가 있을 것으로

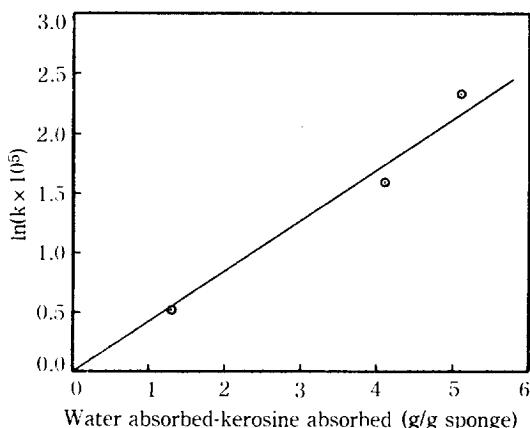


Fig. 6. Plot of $\ln(k \times 10^5)$ as a function of difference between the amounts of water absorbed and kerosine absorbed in Table 3 ($T=30^\circ\text{C}$).

보인다.

PVA 포상체의 실용성을 알아보기 위해 PVA 포상체를 kerosine의 dehydration 공정에 실제로 적용할 경우에 필요로 하는 포상체의 양을 예를 들어 계산해 본다. 수분농도가 60 ppm인 kerosine을 공급하여 수분농도가 20 ppm인 kerosine을 연간 10^7 liter 생산하는 dehydration 공정에 필요한 PVA 포상체 No.3의 양을 구해본다. 식 (5)에서 $n=2.3$, $k=1.03 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1.3} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{Co}=60 \text{ ppm}$, $C=20 \text{ ppm}$, $V/t=10^7 \text{ liter}/(300 \times 24 \text{ hr})$ 이므로, 필요한 포상체 양(m)은 160 kg으로 산출된다. 따라서, 본 연구에서 제조한 PVA 포상체는 충분히 실용성이 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

1. 본 연구에서 제조한 PVA 포상체는 kerosine 중에 함유된 저농도 수분의 흡수, 제거에 아주 효과적이다.

2. PVA 포상체의 수분 흡수 능력은 세척조건에 큰 영향을 받는데, 약알칼리에 침적시켜 세척하는 것이 좋다.

3. Kerosine 중에 함유된 저농도 수분 흡수에 중요한 역할을 하는 것은 PVA 포상체의 세공이 아니고, 포상체 자체의 친수성 성질인 것 같다.

4. PVA 포상체의 kerosine에 함유된 저농도 수분에 대한 흡수속도는 수분농도의 2.3승에 비례하며, 30°C 에서 PVA 포상체 No.3의 흡수속도 상수는 $1.03 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1.3} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{g}^{-1}$ 이다.

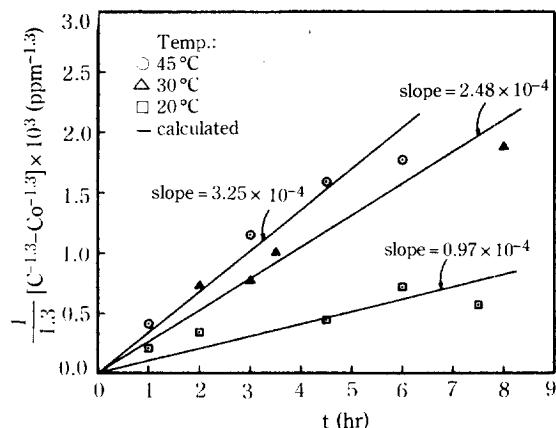


Fig. 7. Effect of temperature on the absorption rate of water in kerosine (PVA sponge: No. 3, $\text{Co}=100 \text{ ppm}$, $Q=300 \text{ cm}^3/\text{min}$).

5. PVA 포상체의 순수한 물 흡수량과 kerosine 흡수량의 차이는 포상체 자체의 친수성 성질과 밀접한 관련이 있는 것으로 보인다.

6. PVA 포상체의 흡수속도는 온도가 증가함에 따라 증가하지만 그 증가폭은 둔화된다.

7. 실제의 kerosine dehydration 공정에 PVA 포상체를 적용할 경우, 실용성 및 경제성이 있을 것으로 보인다.

NOMENCLATURE

- C : concentration of water in kerosine [ppm]
- Co : initial concentration of water in kerosine [ppm]
- k : absorption rate constant [$\text{ppm}^{-1.3} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{g}^{-1}$]
- m : weight of PVA sponge [g]
- n : order of absorption rate [-]
- Q : flow rate of kerosine [cm^3/min]
- γ_a : absorption rate of PVA sponge for water dissolved in kerosine [$\text{ppm} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{g}^{-1}$]
- T : temperature of kerosine [$^\circ\text{C}$]
- t : time of dehydration [hr]
- V : volume of kerosine [liter]

REFERENCES

- Perrin, D.D., Armarego, W.L.F. and Perrin, D.R.: "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd ed., Pergamon Press Ltd., Oxford (1980).
- Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., John Wiley & Sons, New York (1978).

3. Koyanagi, M., Sakamoto, T. and Amemiya, T.: Japan Kokai 75-01. 806 (1975).
4. 佐藤寿昭, 山内淳之介, 岡公卓司 : 公開特許, 昭 61-130349, 日本國 特許廳(1986).
5. 生信廣明 : 公開特許, 昭 58-27605, 日本國 特許廳 (1983).
6. Ogata, T., Oksano, M. and Ganke, T.: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2962 (1956).