

Na-Y 제올라이트가 첨가된 PVA/PAA 분리막의 아세트산 수용액에서 투과 증발 연구

권용성 · Shivshankar Chaudhari · 문명준 · 손민영[†] · 박아름이* · 김영미*

부경대학교 공업화학과
48547 부산광역시 남구 신전로 365
*한국화학연구원 분리막연구센터
34114 대전광역시 유성구 가정로 141
(2017년 6월 13일 접수, 2017년 7월 14일 수정본 접수, 2017년 7월 18일 채택)

Pervaporation Dehydration of Acetic Acid Aqueous Solution using PVA/PAA Membrane with Na-Y Zeolite

YongSung Kwon, Shivshankar Chaudhari, MyungJun Moon, MinYoung Shon[†], Ahnrumi Park* and YoungMi Kim*

Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, 365, Sinseon-ro, Nam-gu, Busan, 48547, Korea

*Center for Membranes, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34114, Korea

(Received 13 June 2017; Received in revised form 14 July 2017; accepted 18 July 2017)

요 약

Poly(acrylic acid) (PAA)로 가교된 Poly(vinyl alcohol) (PVA)에 Na-Y 제올라이트 입자를 첨가하여 투과증발막을 제조하였다. 적외선 분광 분석(FT-IR), 팽윤 실험, 접촉각 측정, SEM 및 XRD 분석을 통해 분리막의 특성을 연구하였으며, 제조된 분리막은 물/아세트산 혼합물의 투과증발 분리에 적용하였다. 연구결과 분리막에 첨가된 Na-Y 제올라이트의 함량이 증가함에 따라 분리막의 친수성이 증가하였으며, 제올라이트가 첨가된 PVA/PAA 분리막은 제올라이트가 첨가되지 않은 분리막에 비해 높은 투과도를 나타내었다. 10 wt% 아세트산 수용액에서 8 wt%의 제올라이트가 포함된 PVA/PAA 분리막이 가장 높은 선택도와 투과도를 나타내었다.

Abstract – Membranes were prepared by incorporating Na-Y zeolite particles into poly(vinyl alcohol) (PVA) cross-linked with poly(acrylic acid) (PAA). The membrane was characterized by FT-IR spectroscopy, contact angle measurement, swelling test, SEM analysis, and XRD analysis. The pervaporation separation of water/acetic acid mixtures was carried out using prepared membranes. From the results, it was shown that the hydrophilic property of prepared membrane increased with increase of zeolite contents and the PVA/PAA membrane with zeolite addition showed higher permeation flux than that of without zeolite membrane. The PVA/PAA membrane containing 8 wt% zeolite showed the highest permeation flux and separation in the feed solution containing 10 wt% acetic acid.

Key words: Pervaporation, Zeolite, Flux, Separation factor, PVA, PAA

1. 서 론

아세트산은 다양한 합성 섬유 및 고분자 물질, 예로 Poly(ethylene terephthalate), Cellulose acetate 및 Poly(vinyl acetate)의 제조에 중요한 화학물질이다. 아세트산에 대한 세계적 수요는 연간 약 650 만 톤으로 추정되며 그 중 약 150 만 톤은 재활용으로 생산된다. 아세

트산은 주로 세균의 발효, 메탄올의 카르보닐화와 같은 천연 및 합성 방법에 의해 생산되며 biomass, 산림 잔류물 및 기타 부산물의 발효로 얻은 아세트산의 농도는 매우 낮은 것으로 알려져 있다[1]. 상기 공정에서 얻은 아세트산의 농도는 일반적으로 5 wt% 미만이며, 물/아세트산 증기-액체 평형 그래프[2]에서 물의 농도가 더 높을 경우 물과 아세트산을 분리하는 것이 더욱 어려워진다. 따라서, 물과 아세트산의 유사한 휘발성으로 인해 고농도 및 고순도의 아세트산을 얻기 위하여 공비 증류 및 추출 증류 등의 공정이 요구되지만 이들 공정은 과도한 에너지 소비가 요구되고 고가의 공정으로 알려져 있다[3]. 따라서 분리 공정에 있어 에너지 효율을 향상시키고 수용액 혼합물로부터 아세트산을 분리하기 위하여 투과증발과 같은 대체 방법이

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: myshon@pknu.ac.kr

*이 논문은 부경대학교 이재근 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

사용되고 있다[4,5]. 투과 증발법은 기존의 증류 방법에 비해 높은 에너지 효율 및 친환경 등과 같은 장점을 가지고 있어 산업현장에서 회수된 용매의 탈수공정 및 유기-유기 혼합물의 분리에 효과적으로 사용되고 있다[4-7].

Poly vinyl alcohol (PVA)는 Poly(vinyl acetate)의 알코올 분해를 통해 생성되는 수용성 합성 고분자이며 탁월한 화학적 안정성, 막 제조성 및 높은 친수성으로 인해 물/아세트산 혼합물의 탈수공정 (dehydration)공정에서 분리막의 재료로 사용되며 아세트산을 분리할 수 있는 적합한 후보 물질로 보고되고 있다[8-18]. 그러나, PVA는 친수성의 성질로 인하여 물에 불안정하고 열 안정성이 낮은 것으로 알려져 있다. 따라서, PVA 분리막의 수계 및 열적 안정성을 향상시키기 위해[8,19] 가교반응[9-11], 그래프팅(grafting) 및 블렌딩[20]과 같은 방법이 사용 되고 있다.

투과증발막으로 사용되는 PVA의 친수성을 확보하고 기계적 강도를 향상시키기 위해 알데히드 및 카르복실산과 같은 가교제를 사용하여 화학적으로 가교 결합을 하는 방법이 적용되었다. 또한 고분자로서 Poly(acrylic acid) (PAA)는 물/아세트산 혼합물의 투과 증발 분리를 위한 PVA의 화학적 가교제로 보고되었다[9,10,15]. 상대적으로 높은 분자량의 PVA와 저 분자량인 PAA의 열에 의한 가교 결합을 통해 제조 된 투과증발막은 고밀도이며 조밀한(dense) 구조를 가짐으로써 기계적 안정성과 물에 대한 내 팽윤성이 우수하다고 알려져 있다. 일반적으로, 투과 증발 분리에서 PVA/PAA 분리막을 사용할 경우 조밀한 막의 구조에 따른 높은 선택도를 확보할 수 있는 반면 낮은 투과도의 단점을 나타내었다. 따라서 선택도 감소를 최소화하고 투과도의 증가를 유도하기 위하여 분리막에 제올라이트(zeolite)와 같은 다공성 입자의 적용이 보고되었다[21].

제올라이트는 미세 다공성 구조를 가지는 분자체(molecular sieve)로 알려진 알루미늄 실리케이트(alumina-silicate) 무기 물질로 고유한 기공 구조에 의한 흡착 특성과 기계적, 화학적 및 열적 안정성이 우수하여 투과증발 분리막 재료로 광범위하게 연구되고 있다[22]. 제올라이트는 다양한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비율을 갖고 있으며 나노 크기의 기공으로 구성된 다결정 구조로 이루어져 있어 이를 첨가한 고분자 매트릭스 분리막을 이용한 투과 증발 분리 공정에서 많은 주목을 받고 있다[20,22-25,31,32].

투과증발에서의 탈수공정은 친수성 분리막을 사용하여 낮은 물 농도의 수용액에서 적용되는 것이 일반적이며 물/아세트산의 연구에 있어 고농도 아세트산 수용액으로부터 물을 제거하여 고순도의 아세트산을 얻고자 하는 목적의 투과증발 연구가 보고되었다[25,27].

기존의 고농도 아세트산 수용액의 투과증발 분리와는 달리 본 연구에서는 저농도의 아세트산 수용액에 대한 투과 증발 연구를 진행하였다. 저농도의 아세트산 수용액으로부터 고농도의 아세트산을 얻기 위하여 증류법을 사용할 수 있으며 이때 증류탑의 단수가 증가하게 되어 경제성 및 에너지 소모가 과다하게 발생한다. 따라서 저농도의 아세트산 수용액을 직접 증류공정에 투입하는 것보다 투과 증발 공정을 거쳐 상대적으로 높은 아세트산 농도의 수용액을 확보하고 증류공정에 제공하는 것이 에너지 소비측면에서 경제성이 있다고 판단하였다.

본 연구에서는 가교 결합된 PVA/PAA 분리막에 제올라이트를 혼합하여 투과증발 분리막을 제조하였으며 제조된 분리막은 Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), FT-IR spectroscopy, 팽윤 연구 및 접촉각 실험을 통하여 분리막의 특성을 분석하였고 투

과증발 성능 및 최적 조건을 결정하기 위해서 물/아세트산 혼합물의 투과 증발 분리 실험을 실시하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

분리막의 재료로 분자량이 88,000~97,000이고 98~99% 가수 분해 된 PVA (Alfa Aesar, USA)를 사용하였다. 본 연구에서 PVA의 가교제로 분자량이 2,000인 PAA (Sigma Aldrich, USA)를 사용하였다. 첨가제로 Na-Y 제올라이트(Sigma Aldrich, USA)를 사용하였으며 특성은 Table 1에 나타내었다. 99.5 wt% 아세트산(Daejung Chemicals & Metals Co., Korea)과 초순수를 사용하여 공급용액(feed solution)을 제조되었다.

2-2. 투과증발막 제조

PVA 5 g을 초순수 95 g에 75 °C, 6시간 가열 교반하여 5 wt% PVA 수용액을 제조 하였다. 제조된 PVA 수용액을 여과하여 용해되지 않은 물질을 제거한 후 투명한 용액을 제조하였다.

130 °C에서 5 시간 동안 건조된 Na-Y 제올라이트 1 g을 100 g의 물에 첨가하여 2시간 초음파 처리를 통해 응집된 제올라이트 입자를 분산시켰으며 제조 된 PVA 수용액에 제올라이트가 4, 6 및 8 wt% 첨가하여 제올라이트가 첨가된 PVA수용액을 제조하였다. 그리고 5 wt% PAA 수용액을 PVA/제올라이트 용액에 첨가하여 중량비로 75/25인 PVA/PAA 용액을 제조한 후 교반기를 사용하여 12 시간 처리하였다. 교반이 완료된 용액을 추가적으로 1시간 동안 초음파 처리하여 PVA/PAA/제올라이트 용액의 기포를 제거하였으며 제조된 PVA/PAA/제올라이트 용액을 페트리 디쉬 용기에 넣고 50 °C의 건조 오븐에서 완전히 건조시킨 후 130 °C에서 5.5시간 경화시켜 두께가 약 50 μm 인 분리막을 제조하였다. 제올라이트가 첨가되지 않은 PVA/PAA 분리막을 제올라이트가 첨가된 PVA/PAA 분리막의 분리 성능을 비교하기 위해 동일한 과정을 통해 제조되었다

2-3. FT-IR 분석

제조된 PVA 분리막은 PAA 및 제올라이트 함량에 따른 가교도를 분석하기 위하여 400~4000 cm^{-1} 의 파장 범위에서 FT-IR 분광기 (Nicolet iS10, USA)를 사용하여 분석하였으며 이때 Attenuated total reflectance (ATR) 모드를 사용하였다.

2-4. 접촉각 측정

제조된 PVA/PAA/제올라이트 분리막의 친수성도를 측정하기 위해 비디오 카메라가 장착된 접촉각 분석기(Phoenix 300, South Korea)를 사용하였으며 정적법(sessile drop method)을 통해 분리막 표면의 수 접촉각을 측정 하였다. 물을 막 표면에 낙하시킨 후 10초 후 물방울의 접촉각을 측정 하였으며, 분리막 위의 물방울 형상에 따라 제공된 소프트웨어를 사용하여 해당 접촉각을 계산하였다.

Table 1. Description of Na-Y zeolite

Counter ion	Na^+
Pore size	0.4 nm
Particle size	<5 micron
Nature	Hydrophilic
Molecular sieves	Crystalline, three-dimensional

2-5. 팽윤도 측정

건조된 PVA/PAA/제올라이트 분리막을 40 °C의 서로 다른 함량의 물/아세트산 혼합물 용액에 24시간 동안 침지하였다. 분리막의 침지된 분리막을 각각의 용액에서 꺼내고 표면의 용액을 제거 후 무게를 측정하여 팽윤도를 계산하였다. 팽윤도(SD, Swelling Degree)는 아래의 수식을 이용하여 계산되었다.

$$SD = \frac{m_s - m_d}{m_d} \quad (1)$$

여기서 m_s 와 m_d 는 각각 팽윤된 분리막의 무게와 건조된 분리막의 무게를 나타낸다.

2-6. 주사전자현미경 분석(SEM)

제올라이트가 첨가된 PVA/PAA 분리막의 표면 형상을 분석하기 위하여 주사전자현미경(Tescan Vega II LSU, Czech)을 사용하였다. 표면분석을 위한 시편의 표면은 금을 사용하여 코팅한 후 사용하였다.

2-7. X-ray Diffraction (XRD) 분석

X-ray diffraction (Rigaku D/Max 2500, Japan)을 사용하여 PVA/PAA/제올라이트 분리막 및 제올라이트가 첨가되지 않은 PVA/PAA 분리막의 X-선 회절도를 분석하였다. 균일한 두께를 갖는 건조된 분리막을 샘플 홀더에 장착 후, 회절 패턴을 5°/분의 속도로 0~50° 범위에서 측정하였다.

2-8. 투과 증발 실험 장치 및 측정

본 연구에 사용된 투과 증발 장치를 Fig. 1에 도식화하였다. PVA/PAA/제올라이트 분리막을 셀 내부에 위치시키고 고정하였다. 분리막 셀은 두 개의 공간으로 구성되어 있으며, 한쪽은 용액공급(feed tank) 용기에 다른 한쪽은 진공 펌프 쪽에 연결하였다. 본 실험에서 사용되는 분리막의 유효 면적은 19.64 cm²이며 용액 공급 용기는 순환식 항온 수조를 이용하여 공급용액이 40 °C로 유지되도록 하고 펌프를 사용하여 100 rpm의 속도로 분리막 셀에 공급하였다. 분리막을 통과한 용액을 수집하는 트랩부의 압력은 진공 펌프를 사용하여 10 mbar 미만으로 유지하였다.

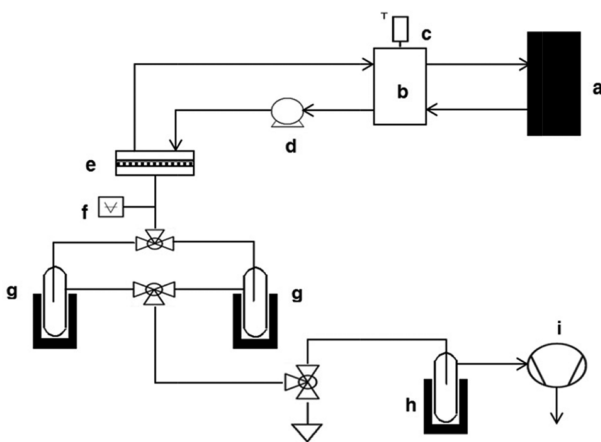


Fig. 1. Schematic diagram of pervaporation apparatus: (a) water bath (b) feed tank (c) temperature indicator (d) circulation pump (e) membrane cell, (f) vacuum gauge (g), (h) cold trap + liquid nitrogen (i) vacuum pump.

분리막을 투과된 용액은 액화 질소를 사용하여 트랩에 수집하고 무게를 측정하였다. 공급 용액의 조성은 10~30 wt%의 아세트산 수용액을 사용하였으며 투과물의 성분 조성은 TCD가 장착된 가스 크로마토그래피(Igc-7200, DSScience, Korea)를 사용하여 분석하였다. 투과증발실험을 통한 분리 성능은 다음 수식을 사용하여 선택도(separation factor)와 투과도(flux)를 계산하였다.

$$\text{Separation factor } (\alpha) = \frac{P_W/P_A}{F_W/F_A} \quad (2)$$

여기서, P_W , P_A , F_W 및 F_A 는 각각 투과된 물질중의 물 및 아세트산과 공급 용액 중의 물 및 아세트산의 중량 분율이다. 또한, 투과도는 다음 수식을 사용하여 계산되었다.

$$\text{Flux}(J) = \frac{Q}{A \times t} \quad (3)$$

여기서 Q 는 트랩에 수집된 투과물질의 무게이며, t 는 실험시간, A 는 분리막의 유효면적이다.

3. 결 과

3-1. 분리막 특성 분석

3-1-1. FT-IR Spectroscopy 분석

Fig. 2에 PAA로 가교된 PVA 및 제올라이트가 각각 6 wt%, 8 wt%가 첨가된 PVA/PAA 분리막의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 3320~3300 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 PVA에 존재하는 OH기를 나타내며 모든 분리막에서 관찰되었다. PVA/PAA 및 제올라이트가 첨가된 PVA/PAA 분리막의 경우 에스테르 결합의 C=O 및 C-O를 나타내는 1735 cm⁻¹ 및 1300~1000 cm⁻¹에서 피크가 관찰되었다[4,5,9,12,13,18,21,27]. Fig. 2에서 관찰되듯이, 제올라이트가 첨가된 PVA/PAA 분리막의 경우 PAA와의 가교 결합 후 C=O의 진동에 해당하는 피크 강도는 약간 감소하지만 Si-O에 해당하는 1100 cm⁻¹ 및 OH에 해당하는 3320~3300 cm⁻¹에서의 피크 세기가 증가한 것을 관찰하였다. 이러한 결과는 제올라이트 입자의 첨가 후 증가된 Si-O 결합 특성[22] 및 추가적인 Si-OH 그룹으로 인한 결과로 판단된다. 또한 925 cm⁻¹에서 관찰된 추가적인 피크는 PVA와 제올라이트의 OH기 사이에 수소 결합이 형성되었기 때문이라고 판단된다[23].

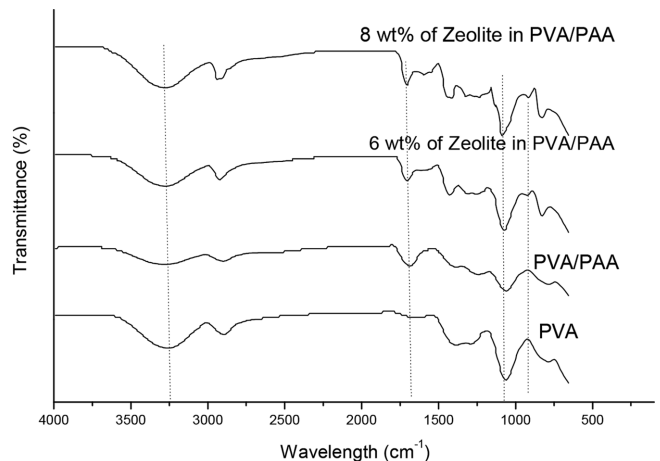


Fig. 2. FT-IR spectra of PVA/PAA and mixed-matrix membranes with different zeolite particle loadings.

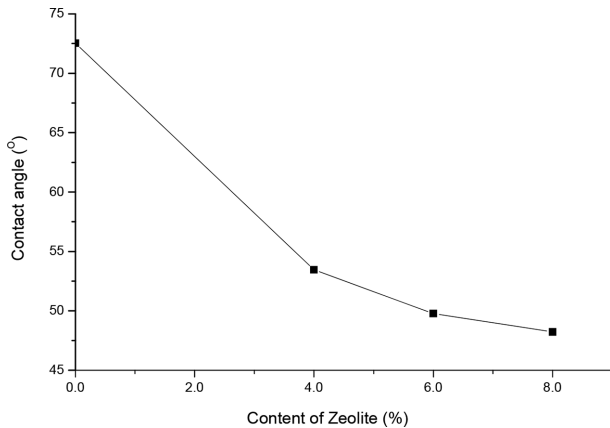


Fig. 3. Contact angle measurements of PVA/PAA and mixed-matrix membranes with different zeolite particle loadings.

3-1-2. 접촉각 측정

수 접촉각을 측정을 통해 제조된 분리막의 친수성을 평가하였다. PVA/PAA 분리막과 4, 6 및 8 wt%의 제올라이트가 첨가된 분리막에 대한 접촉각은 측정하였으며 제올라이트 함량에 따른 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 결과와 같이 PVA/PAA 분리막의 접촉각은 제올라이트 함량이 증가할수록 72.54°에서 48.22°로 감소함을 알 수 있다. 이는 제조된 분리막의 친수성이 제올라이트의 첨가로 인해 증가하였고, 친수성은 제올라이트 함량에 비례하는 것을 알 수 있다.

3-1-3. 주사전자현미경 분석 결과

PVA/PAA 분리막 및 4~8 wt%의 제올라이트가 첨가된 PVA/PAA

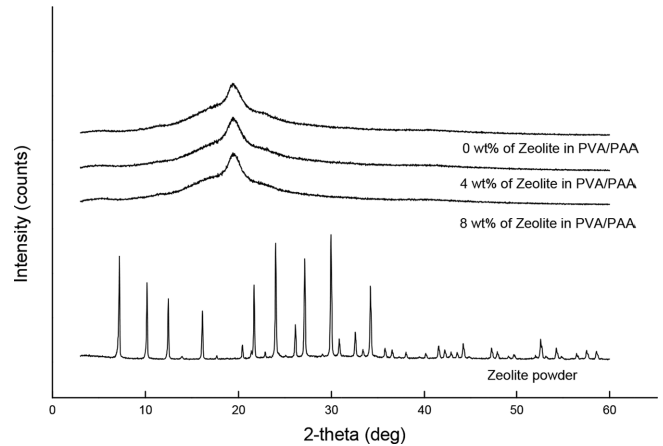


Fig. 5. XRD patterns of the zeolite particles, PVA/PAA membrane, and mixed-matrix membranes with different zeolite particle loadings.

분리막의 표면 형상은 SEM을 통해 관찰하였다. Fig. 4와 같이 서로 다른 함량으로 첨가된 제올라이트 입자가 PVA/PAA 고분자 분리막에 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

3-1-4. X-ray Diffraction (XRD) 분석 결과

XRD 분석을 통하여 분리막의 물리적 구조를 분석하였다. 제올라이트가 첨가되지 않은 PVA/PAA 분리막과 제올라이트가 첨가된 분리막의 XRD 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. XRD 결과에서, $2\theta=20^\circ$ 에서 나타나는 특성 피크는 PVA/PAA 분리막의 결정 영역을 나타낸다. 결과에서 확인할 수 있듯이 제올라이트의 XRD 피크는 제올라이트가 첨가된 PVA/PAA 분리막에서 그 함량에 관계없이 관

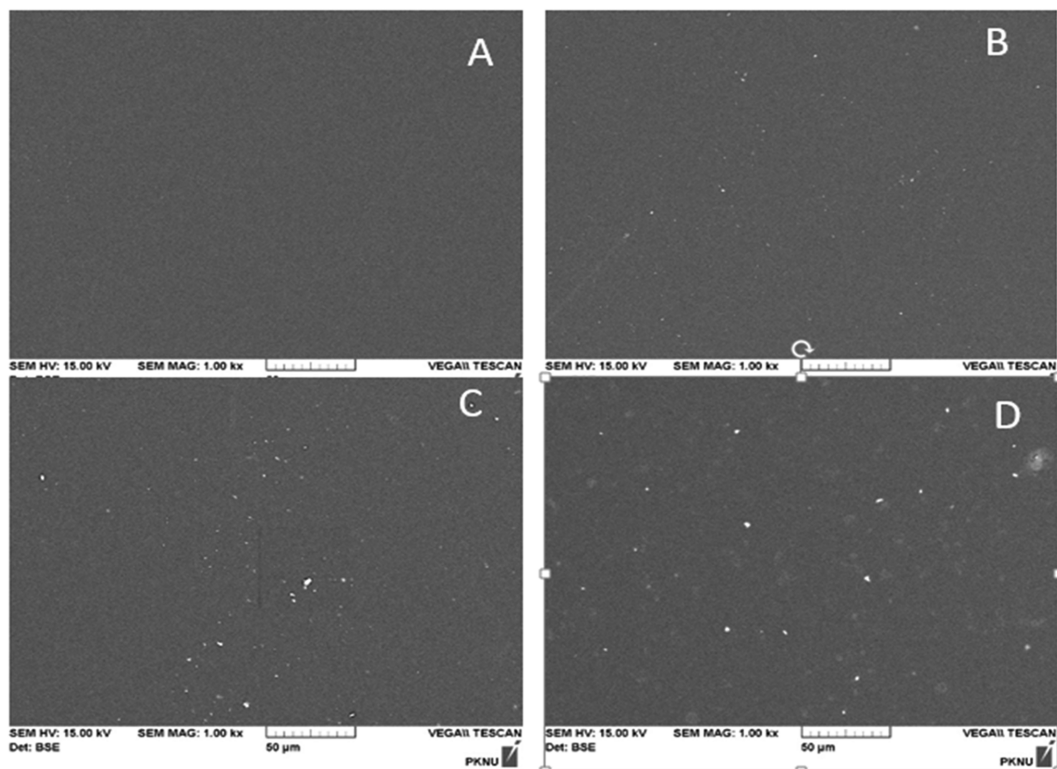


Fig. 4. SEM micrographs of PVA/PAA and membranes with different zeolite particle loadings: A) PVA/PAA, B) 4 wt%, C) 6 wt%, and D) 8 wt% zeolite loadings.

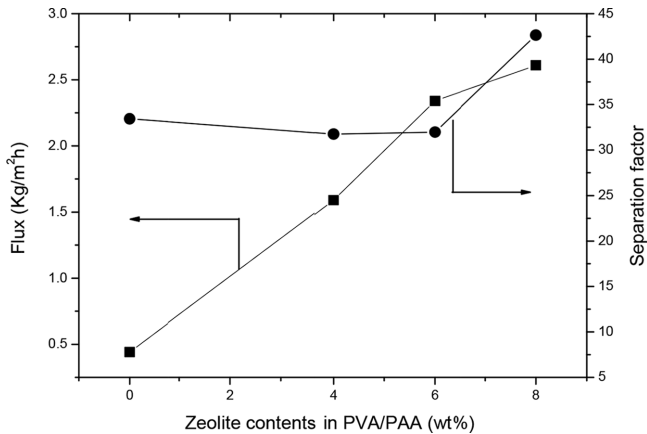


Fig. 6. Effect of zeolite particle contents on flux and separation factor for 10% acetic acid aqueous feed solution with a 50~55 μm membrane thickness at 40 °C.

차되지 않았으며, 이는 제올라이트가 PVA/PAA 분리막에 균일하게 분포되어 있음을 나타낸다. 이러한 결과는 기존의 연구 문헌에서도 보고된 바 있다[26].

3-1-5. 제올라이트 첨가량에 따른 투과 증발 실험 결과

투과 증발 분리 실험은 40 °C의 10 wt% 아세트산 수용액을 공급 용액을 사용하였으며 서로 다른 제올라이트 함량을 갖는 PVA/PAA 분리막을 사용하여 실험을 실시하였다. 실험 결과, Fig. 6과 같이 PVA/PAA 분리막에 제올라이트 함량이 증가함에 따라 투과도가 급격히 증가 하는 것을 확인할 수 있었다. 반면 선택도는 제올라이트 함량이 6 wt% 까지는 크게 변하지 않았으나, 8 wt%로 증가 후 현저히 증가하는 결과를 나타내었다.

서로 다른 제올라이트 함량을 갖는 PVA/PAA 분리막의 팽윤도 (SD)를 40 °C의 10 wt% 아세트산 수용액을 이용하여 측정되었다. Fig. 7의 결과와 같이 PVA/PAA 분리막의 팽윤도 값은 분리막에 첨가된 제올라이트의 함량이 증가함에 따라 증가 하였다. 이 결과는 Na^+ 이온과 Si, Al 원자를 포함하는 제올라이트 입자가 높은 친수성을 갖는다는 것을 명확하게 보여주는 결과라고 판단된다. 또한 다량의 표면 기공을 함유하는 제올라이트는 분자체(molecular sieve)를 구성하고 있어 특정 크기 및 형태의 분자만을 선택적으로 흡수 할 수 있다고 알려져 있다.

따라서 입계 직경이 0.3 nm 보다 작은 물 분자는 제올라이트의 기공에 쉽게 흡수 될 수 있으며 따라서 본 연구에서 사용한 분리막의 팽윤현상은 수분 함량이 높은 공급 용액에서 더 강하게 관찰되었다 [25,28].

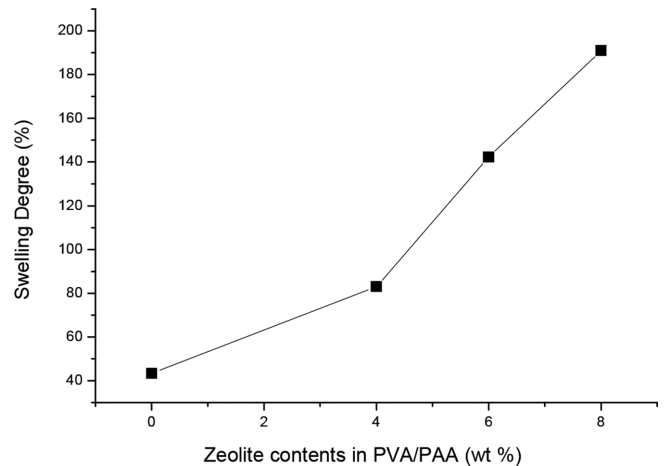


Fig. 7. Swelling degrees of PVA/PAA cross-linked membrane and mixed-matrix membranes with different zeolite loadings in 10 wt% acetic acid aqueous solution at 40 °C (thickness: 50~55 μm).

기존의 몇몇 연구에서 물/아세트산 공급 용액의 투과 증발 분리를 위해 가교 결합된 PVA/PAA 분리막을 사용하였다[9,10,15]. 사용된 분리막은 아세트산에 비해 물에 대한 선택도가 매우 높았지만 Table 2에 요약된 결과와 같이 낮은 투과도를 나타내었다. 이전 연구에 사용된 분리막에 비해, 본 연구의 제올라이트가 첨가된 PVA/PAA 분리막은 Fig. 6과 Table 2에서 확인할 수 있듯이 선택도가 크게 감소시키지 않고 상대적으로 높은 투과도를 나타내는 것을 알 수 있다.

제올라이트 함량에 따른 투과 증발 실험 결과를 설명하기 위해 10

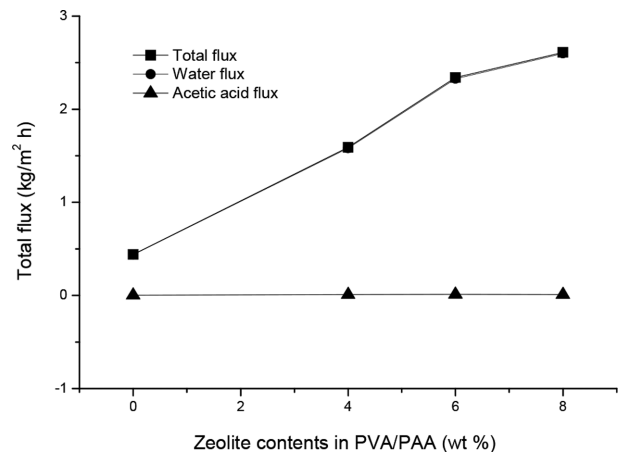


Fig. 8. Total flux and flux of water and acetic acid as a function of zeolite particle loading (wt%) for PVA/PAA membranes (10 wt% acetic acid aqueous feed solution).

Table 2. Comparison of pervaporation performances of membranes prepared with different methods and chemical reported in literature for separation of water/acetic acid mixtures

Polymer	Nature of membrane preparation method	Feed composition (% w/w, water/acetic acid)	Temperature (°C)	Flux (J) (kg/m²h)	Separation factor	Thickness (μm)	Reference
PVA/PyAA	Modification with PAA	80/20	40	0.20	150	NA	[10]
PVA	Cross-linking with malic acid	80/20	40	0.29	121	80	[8]
NA	Substitution of Sn-ZSM-5 zeolite on porous Al_2O_3	80/20	70	0.2~0.3	~2	NA	[29]
PSA/PDB	Composite membrane by conc. emulsion polymerization method	75/25	40	3.7	2.7	NA	[30]
PVA	Mixed-matrix membrane (PVA/PAA-zeolite incorporation)	80/20	40	2.38	16.63	50	This study

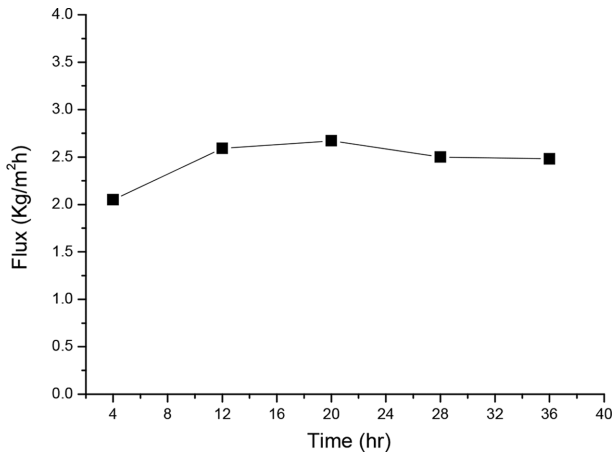


Fig. 9. Variation in flux with long operation times in feed solution with 70 wt% water at 40 °C for the mixed-matrix membrane with 8 wt% zeolite particle loading.

wt%의 아세트산 수용액에서 실시된 투과 증발 실험의 투과도를 물, 아세트산에 대한 각각의 투과도로 Fig. 8에 나타내었다. 그 결과, 총 투과도와 물의 투과도는 제올라이트의 함량에 따라 증가하는 것을 관찰하였다. 반면에, 아세트산에 대한 투과도 변화는 제올라이트의 함량에 따라 거의 일정한 것을 알 수 있다. 실험 결과와 같은 높은 물 투과도는 다공성 제올라이트 입자의 친수성 Si-OH 기와 Na⁺이온에 의한 것으로 판단되며 이는 물과 분리막 사이의 친수성과 정전기적 인력을 증가에 따른 효과로 보고되고 있다[26]. 이러한 분리막의 친수성은 분리막의 팽윤을 유도하고 제올라이트가 6 wt% 이하로 첨가된 분리막에서 선택도가 일정한 이유를 설명할 수 있다. 그러나 8 wt%의 제올라이트 함량을 갖는 PVA/PAA 분리막은 더 높은 선택도를 나타내었고, 이것은 다공성 제올라이트의 분자 체(molecular sieve) 효과에 의한 것으로 판단되며 물 분자보다 크기가 큰 아세트산 분자의 투과를 억제하기 때문으로 판단된다.

3-1-6. 막 안정성 평가

본 연구에서 제조된 분리막의 장시간의 공급 용액에 노출 시 안정성을 평가하기 위해 막 안정성 실험을 수행하였다. 8 wt%의 제올

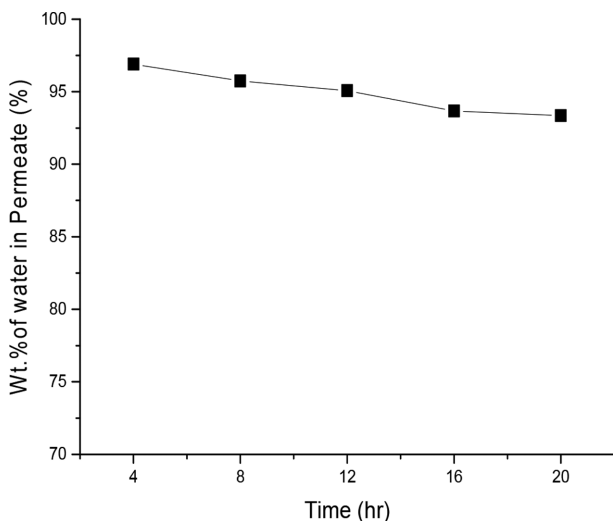


Fig. 10. Water content in permeate (wt%) with long operation times and 70% water feed content at 40 °C for mixed-matrix membrane with 8 wt% zeolite 4A particle loading.

라이트가 첨가된 PVA/PAA 분리막을 이용하여 40 °C의 30 wt% 아세트산 수용액을 공급 용액으로 사용하는 조건에서 총 36시간 동안 투과 증발 실험을 진행하였다. 투과 증발 실험 시작 이후, 매 4시간마다 투과도와 투과용액의 물 및 아세트산 함량을 측정하였다. Fig. 9와 10에 투과 증발 실험 시간에 따른 투과도와 투과물 내의 물 함량을 각각 나타내었다. 실험 결과 투과도는 초기에 약간 증가한 후 실험 시간이 약 20 시간 이후부터 일정한 값을 보인 반면 투과물의 물 함량은 약간 감소하였다. 결과적으로 공급 용액에 장시간 노출 시 우수한 막 안정성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

물/아세트산 공급 용액의 분리를 위해, 제올라이트가 첨가된 PVA/PAA 분리막이 제작하였다. 40 °C의 10 wt% 아세트산 수용액을 공급 용액으로 이용한 투과 증발 실험에서, PVA/PAA 분리막의 제올라이트 함량이 증가할수록 투과도가 급격하게 증가하는 반면 선택도의 감소는 상대적으로 매우 낮은 것을 확인하였다. 이러한 결과는 제올라이트의 첨가에 따른 친수성의 증가 및 선택적 흡착에 따른 것으로 판단되었다. 본 연구에서 사용된 제올라이트가 첨가된 PVA/PAA 분리막은 기존의 물/아세트산 분리를 위해 사용된 PVA/PAA 분리막에 비해 선택도의 감소는 약간 낮은 수치를 보였지만 상대적으로 매우 높은 투과도를 나타내고, 우수한 막 안정성을 보였다. 결론적으로 본 연구에서 개발한 분리막을 이용한 저 농도 아세트산 수용액의 투과 증발 분리에 적합함을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2016년)에 의하여 연구되었음.

Reference

- Han, I. S. and Cheryan, M., "Downstream Processing of Acetate Fermentation Broth by Nano Filtration," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **19**, 57-58(1993).
- Pietsch, S., BP. Personal communication (2004-2005).
- Barber, T. A. and Miller, B. D., "Pervaporation Technology: Fundamentals and Environmental Application," *Chem. Eng.*, 88-90(1994).
- Jonquieres, A., "Industrial State of the Art of Pervaporation and Vapour Permeation in the Western Countries," *J. Membr. Sci.*, **206**, 87-117(2002).
- Kalyani, S., Smitha, B., Sridhar, S. and Krishnaiah, A., "Pervaporation Separation of Ethanol Water Mixtures Through Sodium Alginate Membranes," *Desalination*, **229**, 68-81(2008).
- Huang, R. Y. and Yeom, C. K., "Pervaporation Separation of Aqueous Mixtures Using Cross-linked Poly(vinyl alcohol), Part II. Permeation of Ethanol-water Mixtures," *J. Membr. Sci.*, **51**, 273-292(1990).
- Ray, S. and Ray, S. K., "Separation of Organic Mixtures by Pervaporation Using Crosslinked and Filled Rubber Membrane," *J. Membr. Sci.*, **285**, 108-119(2006).
- Figueiredo, K. C. S., Alves, T. L. M. and Borges, C. P., "Poly(vinyl alcohol) Films Crosslinked by Glutaraldehyde Under Mild Condition," *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 3074-3080(2009).

9. Asman, G and Sanli, O., "Characteristics of Permeation and Separation for Acetic Acid-water Mixtures Through Poly(vinyl alcohol) Membrane Modified with Poly(Acrylic acid)," *Sep. Sci. Tech.*, **38**, 1963-1980(2003).
10. Asman, G and Sanli, O., "Separation of Acetic Acid-water Mixtures Through Poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) Alloy Membranes Using Evapomeation and Temperature Difference Evapomeation Methods," *Sep. Sci. Tech.*, **41**, 11931209(2006).
11. Durmaz-Hilmioglu, N., Yildirim, A. E., Sakaoglu, A. S. and Tulentci, S., "Acetic Acid Dehydration by Pervaporation," *Chem. Eng. Process.*, **40**, 263-267(2001).
12. Isiklan, N. and Sanli, O., "Separation Characteristics of Acetic Acid-Water Mixtures by Pervaporation using Poly(vinyl alcohol) Membranes Modified with Malic Acid," *Chem. Eng. Process*, **44**, 1019-1027(2005).
13. Yeom, C.-K. and Lee, K.-H., "Pervaporation Separation of Water Acetic Acid Mixture Through Poly(vinyl alcohol) Membrane Crosslinked with Glutaraldehyde," *J. Membr. Sci.*, **109**, 257-265 (1996).
14. Han, B., Li, J., Chen, C. and Wickramasinghe, S. R., "Effect of Degree of Formaldehyde Acetal Treatment and Maleic Acid Crosslinking on Solubility and Diffusivity of Water in PVA Membrane," *Inst. of Chem. Eng.*, **81**, 1385-1392(2003).
15. Rhim, J.-W., Yeom, S.-W., Kim, S.-W. and Lee, K.-H., "Pervaporation Separation and Swelling Measurement of Acetic Acid-water Mixture Using Crosslinked with PVA Membranes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 521527(1997).
16. Kusumocahyo, S. P., Sanoh, K. and Kensaka, M., "Water Permselectivity in the Pervaporation of Acetic Acid-water Mixture Using Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Membranes," *Sep. Sci. Tech.*, **18**, 141-150(2000).
17. Algezawi, N., Sanli, O., Aras, L. and Asman, G., "Separation of Water-acetic Acid Mixtures Through Acrylonitrile Grafted Poly(vinyl alcohol) Membranes by Pervaporation," *Chem. Eng. Process.*, **44**, 51-54(2005).
18. Yuan, H.-K., Ren, J., Ma, X. H. and Xu, Z.-L., "Dehydration of Ethyl Acetate Aqueous Solution by Pervaporation Using PVA/PAN Hollow Fiber Composite Membrane," *J. Desalination*, **280**, 252-258(2011).
19. Aminabhavi, T. M. and Toti, U. S., "Pervaporation Separation-water Acetic Mixtures Using Polymeric Membrane," *Des. Monomers Polym.*, **6**, 211-236(2003).
20. Venkata Prasad, C., Yeriswamy, B., Sudhakara, H. and Subha, M. C. S., "Preparation and Characterization of Nanoparticle Filled Mixed Matrix Membranes for the Pervaporation Dehydration of Isopropyl Alcohol," *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 3351-3360(2012).
21. Bowen, T., Nobel, R. and Falconer, J., "Fundamentals and Application of Pervaporation Through Zeolite Membranes," *Membr. Sci.*, **245**, 1-33(2004).
22. Kittur, A. A., Kariduraganavar, M. Y., Toti, U. S., Ramesh, K. and Aminabhavi, T. M., "Pervaporation Separation of Water Isopropanol Mixtures Using ZSM-5 Zeolite Incorporated Poly(vinyl alcohol) Membranes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2441-2448(2003).
23. Li, G., Kikuchi, E. and Matsukata, M., "Separation of Water Acetic Acid Mixtures by Pervaporation Using a Thin Mordenite Membrane," *Sep. Purif. Technol.*, **32**, 199-206(2003).
24. Kulkarni, S. S., Tambe, S. M., Kittur, A. A. and Karuduraganavar, M. Y., "Preparation of Novel Composite Membrane for the Pervaporation Separation of Water Acetic Acid Mixture," *J. Membr. Sci.*, **285**, 420-431(2006).
25. Flynn, E. J., Keane, D. A., Tabari, P. M. and Morris, M. A., "Pervaporation Performance Enhancement Through the Incorporation of Mesoporous Silica Sphere in to PVA Membranes," *Sep. Purif. Technol.*, **118**, 73-80(2013).
26. Kirk, R. E. and Othmer, D. F., *Encyclopedia of Chemical Technology 4th Ed.*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **18**, p. 1006 (2000).
27. 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).
28. Baheri, B., Shahverdi, M., Reza kazemi, M., Motaei, E. and Mohammadi, T., "Performance of PVA/NaA Mixed Matrix Membrane for Removal of Water from Ethylene Glycol Solution by Pervaporation," *Chem. Eng. Commun.*, **202**, 316-321(2015).
29. Kukulska-Zajac, E., Gora-Marek, K. and Datka, J., "IR and TPD Studies of the Reaction of Acetic Acid in Zeolite NaHY," *Micropor Mesopor Mat*, **96**, 216-221(2006).
30. Sun, W., Wang, X., Yang, J., Han, L. H., Zhang, Y. and Wang, J., "Pervaporation Separation of Acetic Acid-water Mixtures Through Sn-substituted ZSM-5 Zeolite Membranes," *J. Membr. Sci.*, **335**, 83-88(2009).
31. Ahn, H. S., Lee, H. R. and Lee, Y. T., "Pervaporation of Water/Ethanol Mixture through NaY Zeolite Membrane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(5), 558-563(2004).
32. Ahn, H. S., Lee, H. R. and Lee, Y. T., "Pervaporation Characteristics of NaA Zeolite Membrane for Water/Ethanol Mixture," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(2), 243-248(2005).