

## 친수성 제올라이트 분리막의 제조 및 투과증발 특성

안효성, 이해련, 이용택\*  
 충남대학교 공과대학 화학공학과  
 (ytlee@cnu.ac.kr\*)

### Preparation and Pervaporation Characteristics of Hydrophilic Zeolite Membranes

Hyoseong Ahn, Hyeryeon Lee, Yongtaek Lee\*  
 Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University  
 (ytlee@cnu.ac.kr\*)

#### 서론

투과증발(pervaporation)은 액체 혼합물을 선택적 투과 능력을 지닌 분리막에 공급하여 분리하고자 하는 성분들이 부분적으로 분리막에 선택 흡착된 후 확산되어 진공상태로 유지되는 분리막의 다른 쪽에서 기체 상태로 회수하는 기술이다. 투과증발에서는 분리막을 중심으로 한 공급측과 투과측의 증기압 차이가 물질전달의 구동력이며 구동력은 공급측의 부분압보다 투과측의 증기압을 낮게 함으로써 얻어진다[1-3]. 투과증발 공정은 일반적인 증류 공정에 의해 분리가 어려운 공비점을 형성하는 유기화합물의 분리에 적합하고 투과측의 진공 유지에 필요한 동력만을 필요로 하기 때문에 에너지 소비가 상대적으로 적게 요구되는 에너지 절약형 분리기술이며 증류에서 공비물 형성을 위한 보조 물질을 사용하지 않기 때문에 환경오염 원인의 원천 제어를 통한 친환경 기술로 알려져 있다[4,5].

투과증발에 이용되는 친수성 분리막은 물/유기물 혼합물로부터 물을 분리하는데 사용된다. 친수성의 고분자 분리막은 물/유기물 혼합물의 투과증발 공정에서 높은 선택도를 나타내지만 농도나 온도와 같은 조업 조건의 변화에 의해서 큰 영향을 받으며, 열적, 화학적, 기계적으로 안정하지 못한 단점을 가지고 있다. 반면 무기 분리막의 한 종류인 제올라이트 분리막은 분자체 역할을 할 뿐 아니라 고분자 분리막보다 열적, 기계적, 화학적으로 안정한 성질을 나타낸다[6].

본 연구에서는 물과 에탄올 혼합물로부터 물을 선택적으로 분리하고자 분리막 재료로서 제올라이트 중 강한 친수성을 나타내는 NaA 및 NaY 제올라이트를 튜브형 지지체 내부 표면에 수열합성하여 박막 형태의 분리막을 제조하였으며 이 분리막을 투과증발에 이용하고자 하였다. 공급액 농도의 변화 및 타 연구자들이 검토한 바 없는 실험 온도 변화에 따른 NaA 분리막과 NaY 분리막의 물/에탄올 혼합물에 대한 투과증발 특성을 비교, 고찰하고자 하였으며 1주일간의 장기 투과증발 실험을 통하여 분리막의 안정성을 확인하고자 하였다.

#### 실험

NaA 제올라이트 분리막 합성용액은 1 Si : 1 Al : 4 Na : 60 H<sub>2</sub>O의 몰비를 사용하여 제조하였으며 NaY 제올라이트 분리막 합성용액은 5 Si : 1 Al : 14 Na : 420 H<sub>2</sub>O의 몰비를 사용하여 제조하였다. Si 원료물질로서 sodium silicate solution(Samchun, Korea), Al 및 Na 원료물질로서 sodium aluminate(Wako, Japan)과 sodium hydroxide(Daejung, Korea)를 사용하였다. Si 용액과 Al 용액을 각각 준비한 후 Si 용액을 Al 용액에 첨가하고 1~4시간 동안 교반하여 합성용액을 제조하였다. 결정성장핵을 사용하는 2차성장법으로 각 제올라이트 분리막을 제조하였으며 결정성장핵으로 NaA 제올라이트 분말(Aldrich, U.S.A)을, NaY 제올라이트 분리막은 NaY 제올라이트 분말(Aldrich, U.S.A)을 사용하였다. 결정성장핵이 코팅된 지지체의 내부에 제조된 합성용액을 주입한 후 80~100℃, 4~24시간의 결정 성장 과정을 2회 반복하여 NaA 및 NaY 제올라이트 분리막을 제조하였다. 제조된 분리막은 증류수로 세척한 후 100℃에서 건조하여 투과증발 실험에 사용하였다.

#### 결과 및 고찰

합성된 제올라이트의 결정 구조 확인은 α-알루미나 튜브의 표면에서 제올라이트의 결정 구조 확인을 위하여 박막 XRD 분석을 수행하였다. Fig. 1 (a)에 표준 NaA 제올라이트로 사용된 제올라

이트 분말(Molecular sieve 4A, Aldrich, U.S.A.)의 XRD 패턴과 합성된 NaA 제올라이트 분리막의 XRD 패턴을 비교하였으며, Fig. 1 (b)에 표준 NaY 제올라이트로 사용된 제올라이트 분말(Molecular sieve NaY, Aldrich, U.S.A.)의 XRD 패턴과 합성된 NaY 제올라이트 분리막의 XRD 패턴을 비교하였다. Fig.1에서 보듯이 표준 제올라이트와 합성된 제올라이트 분리막의 XRD 패턴이 잘 일치하므로 합성된 제올라이트 분리막이 NaA 및 NaY 제올라이트임을 확인할 수 있었다.

Fig. 2와 Fig.3에 튜브형 지지체 내부 표면에 형성된 NaA 제올라이트 분리막과 NaY 제올라이트 분리막의 SEM 사진을 나타내었다. Fig.2에서 볼 수 있듯이 NaA 제올라이트 결정은 지지체 표면에 균일하게 분포되어 있으며 약  $5\mu\text{m}$ 의 두께 및 약  $1\sim 2\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 결정들로 이루어져 있으며 Fig.3에서 보듯이 NaY 제올라이트 결정은 약  $5\mu\text{m}$ 의 두께 및 약  $1\sim 2\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 결정들로 이루어져 있으며 두 분리막 모두 결정들은 불규칙하게 형성되었음을 알 수 있다.

분리막의 투과증발 분리 성능은 선택도와 투과플럭스로 나타낼 수 있으며, 물/에탄올 혼합물에서 물에 대한 투과증발 선택도와 투과 플럭스는 다음과 같은 식에 의하여 구하였다.

$$\text{투과 플럭스} = \frac{P}{A \cdot t} \quad (1)$$

$$\text{선택도} = \frac{y_{H_2O}/y_{EtOH}}{x_{H_2O}/x_{EtOH}} \quad (2)$$

여기에서 P는 투과된 질량(g), A는 투과 면적( $\text{m}^2$ ), t는 투과 시간(hour),  $y_{H_2O}$ 는 투과측에서의 물 농도,  $y_{EtOH}$ 는 투과측에서의 에탄올 농도,  $x_{H_2O}$ 는 공급측에서의 물 농도,  $x_{EtOH}$ 는 공급측에서의 에탄올 농도를 의미한다.

Fig. 4에 실험 온도 및 실험 농도 별 NaA 제올라이트 분리막과 NaY 제올라이트 분리막의 물 투과플럭스를 나타내었다. Fig. 4에서 보듯이 NaA 제올라이트 분리막의 물 투과플럭스는 공급되는 에탄올의 물 분율이 0.6에서 0.95로 증가함에 따라 모든 실험 온도에서 감소하며 이는 공급측 물의 농도가 줄어들어 강한 친수성의 NaA 제올라이트 분리막을 투과 증발하는 물 투과플럭스가 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 실험 온도가  $25^\circ\text{C}$ 에서  $60^\circ\text{C}$ 로 증가함에 따라 모든 실험 농도 별로 물 투과플럭스가 약 5배 증가함을 볼 수 있다. 이는 실험 온도의 상승에 따라 투과 증발의 구동력으로 작용하는 물의 분압이 상승되어 구동력이 커지며, 제올라이트 결정 내 세공을 통한 물 분자의 확산계수가 증가하여 투과되는 물의 양이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. NaY 제올라이트 분리막의 경우에도 에탄올 물 분율이 증가함에 따라 물 투과플럭스가 현격하게 감소하는 것은 물 투과 구동력으로 작용하는 공급측 물의 부분증기압이 감소하기 때문으로 사료되며, 더불어 에탄올 물 분율의 증가에 따라 투과되는 에탄올의 투과플럭스가 증가하여 물의 투과를 상대적으로 방해하기 때문인 것으로 판단된다. 온도의 영향은 NaA 제올라이트 분리막에서 해석한 바와 동일하게 해석할 수 있을 것으로 판단된다. NaA와 NaY 제올라이트 분리막의 물 투과플럭스를 비교하면 NaY 제올라이트 분리막이 동일한 공급측 농도에 대하여 월등히 크게 나타남을 알 수 있으며 이는 NaY 제올라이트의 결정 기공 크기( $0.74\text{nm}$ )가 NaA 제올라이트 분리막의 결정 기공 크기( $0.41\text{nm}$ )보다 크기 때문에 기공 내를 확산하여 투과하는 물의 유효확산계수가 증가함에 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 5에 실험 온도 및 실험 농도 별 NaA 제올라이트 분리막과 NaY 제올라이트 분리막의 에탄올 투과플럭스를 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 NaA 제올라이트 분리막의 에탄올 투과플럭스는 실험 온도  $25^\circ\text{C}$ 의 경우 에탄올 물 분율 0.8까지는 약  $0.025\text{ g/m}^2/\text{hr}$ 의 매우 적은 양이 투과되지만 0.9 이상에서는 약  $0.41\text{ g/m}^2/\text{hr}$ 까지 증가함을 볼 수 있으며,  $40^\circ\text{C}$  이상의 실험 온도에서는 에탄올 물 분율 0.7에서부터 에탄올 투과플럭스가 현격하게 증가함을 볼 수 있다. 이는 실험 온도가 낮은  $25^\circ\text{C}$ 의 경우 에탄올 분압이 낮아 에탄올 물 분율이 0.8인 경우에도 매우 적은 양의 에탄올이 투과되지만, 실험 온도가 상승하면 실험 온도 상승에 따라 에탄올의 분압이 크게 증가하게 되고 따라서 에탄올 물 분율 0.7에서부터 에탄올의 투과플럭스가 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 실험 온도가  $60^\circ\text{C}$ 로 증가함에 따라 각 실험 농도 별 에탄올 투과플럭스를 살펴보면 에탄올 농도가 비교적 낮은 0.6 및 0.7 물 분율에서는 실험 온도가 증가하더라도 공급물 중에 존재하는 물의 양이 많아 에탄올 투과플럭스가 거의 유사하게 나타나지만 에탄올 농도가 높은 0.9 및 0.95 물 분율에서는 물의 양이 적기 때문에 온도가 높을수록 에탄올 분압이 커져 더 많은 에탄올이 투과됨을 알 수 있다. NaY 분리막의 경우, 에탄올 투과플럭스는 실험 온도의 증가와 에탄올

물 분율의 증가에 따라 6~10배로 증가함을 알 수 있다. 이는 실험 온도의 증가에 따라 물보다 낮은 끓는점을 지닌 에탄올의 증기압 증가와 에탄올의 제올라이트 결정 세공 내 확산계수 증가에 기인하여 에탄올 투과플럭스가 증가하며, 에탄올 물 분율의 증가에 따라 NaY 제올라이트 분리막의 세공 크기보다 작은 에탄올의 공급측 부분증기압이 증가하고 이는 결과적으로 구동력 증가를 초래하기 때문에 더 많은 에탄올이 투과되기 때문인 것으로 판단된다.

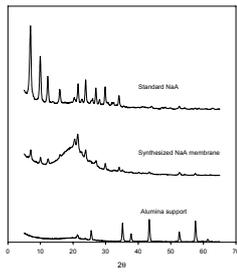
Fig. 6에 실험 온도 및 실험 농도 별 NaA 제올라이트 분리막과 NaY 제올라이트 분리막의 물 선택도를 나타내었다. Fig. 6에서 보듯이 NaA 제올라이트 분리막의 경우 에탄올 물 분율 0.8까지는 실험 온도의 증가에 따라 선택도가 증가함을 알 수 있다. 이는 실험 온도 상승에 따라 물의 투과플럭스가 증가하는 반면 에탄올의 투과플럭스는 매우 적은 양으로 일정하게 유지되기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 에탄올 물 분율이 0.9 이상이 되면 선택도는 실험 온도의 증가에 따라 감소하며 이는 Fig. 4와 Fig. 5에서 알 수 있듯이, 에탄올 농도 증가에 따라 물의 농도가 상대적으로 매우 낮아져 물 투과플럭스의 증가율은 낮은 반면 에탄올 투과플럭스의 증가율은 급격히 상승하기 때문인 것으로 판단된다. 각 실험 온도별 선택도의 변화를 살펴보면 25°C의 경우에는 에탄올 물 분율 0.8까지 에탄올 투과플럭스가 일정한 후 에탄올 물 분율 0.9에서부터 에탄올 투과플럭스가 급격히 증가하기 때문에 에탄올 물 분율 0.8까지 선택도가 상승한 후에 감소하는 경향을 나타내었다. 40°C 이상의 온도에서는 Fig. 5에서 볼 수 있듯이, 에탄올 물 분율 0.8에서부터 에탄올 투과플럭스의 증가가 물 투과플럭스의 증가보다 상대적으로 크기 때문에 에탄올 물 분율 0.7에서부터 선택도가 감소하는 것으로 판단된다. 그러나 전체적으로 실험 농도와 온도 범위 내에서 선택도 값이 10,000 이상을 나타내기 때문에 분리에는 큰 영향을 주지 않을 것으로 사료된다. NaY 제올라이트 분리막의 경우 각 실험 온도 별로 에탄올 물 분율이 증가함에 따라 물의 선택도가 감소하는 것을 볼 수 있으며 각 실험 농도에서 실험 온도의 증가에 따라 물의 선택도가 감소함을 알 수 있다. 이는 에탄올 물 분율의 증가에 따라 에탄올 투과플럭스가 증가하고 물의 투과플럭스가 감소함에 따라 물의 선택도가 감소하는 것으로 판단되며, 실험 온도 상승에 따라 에탄올의 증기압 상승이 물의 증기압 상승보다 크기 때문에 에탄올의 투과플럭스 증가율이 물의 투과플럭스 증가율보다 커지게 되고 결과적으로 투과물 중 에탄올 농도의 증가를 초래하게 되어 실험 온도 상승에 따라 물의 선택도는 지속적으로 감소하는 것으로 판단된다. NaA 제올라이트 분리막과 NaY 제올라이트 분리막을 비교하면 NaY 제올라이트의 큰 기공으로 인하여 NaA 제올라이트 분리막보다 큰 에탄올 투과플럭스를 나타내었으며, 결과적으로 보다 작은 선택도를 나타낸 것으로 판단된다.

## 감사

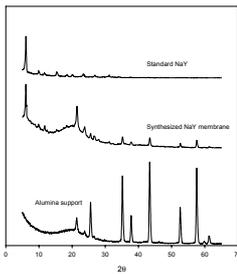
본 연구는 한국학술진흥재단 선도연구자 지원사업(2002-041-D00115) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Noble, R. D. and Stern, S. A., *Membrane Separation Technology Principles and Application*, Elsevier Science B. V., The Netherlands(1995)
2. Lee, Y. M., "Pervaporation of Organic Liquid Mixtures Through Polymer Membranes", *Polymer*, **13**(1), 3-13(1989)
3. Hong, Y. K. and Hong, W. H., "Pervaporation Characteristics of Aqueous Isopropanol Solution Using Tubular Type PDMS/Ceramic Composite Membrane", *HWAHAK KONGHAK*, **36**(4), 524-529(1998)
4. Pereira, C. C., Habert, A. C., Nobrega, R. and Borges, C. P., "New insights in the removal of diluted volatile organic compounds from dilute aqueous solution by pervaporation process", *J. Membrane Sci.*, **138**(2), 227-235(1998)
5. Hofmann, D., Fritz, L. and Paul, D., "Molecular modelling of pervaporation separation of binary mixtures with polymeric membranes", *J. Membrane Sci.*, **144**(1-2), 145-149(1998)
6. Liu, Q., Noble, R. D., Falconer, J. L. and Funke, H. H., "Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane", *J. Membrane Sci.*, **117**(1-2), 163-174 (1996)

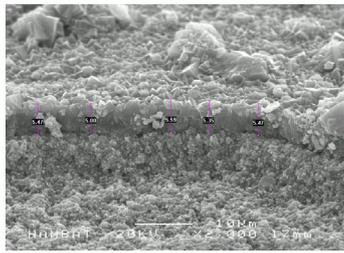


(a) NaA zeolite membrane

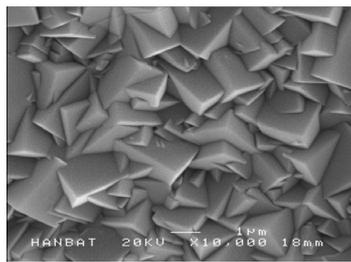


(b) NaY zeolite membrane

Fig.1. XRD patterns of the references, the synthesized NaA and NaY zeolites.

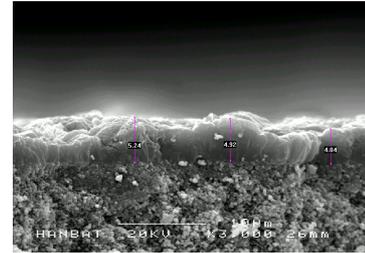


(a) a cross-sectional view

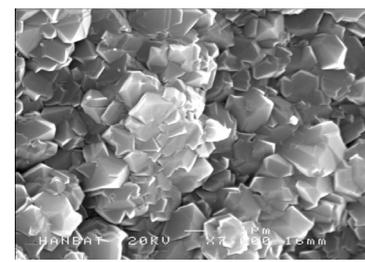


(b) a top view

Fig. 2. SEM images of NaA zeolite membrane.



(a) a cross-sectional view



(b) a top view

Fig. 3. SEM images of NaY zeolite membrane.

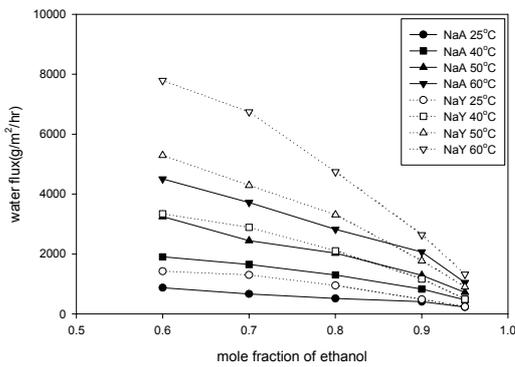


Fig. 4. Water fluxes through NaA and NaY zeolite membranes for ethanol/water pervaporation at different temperatures.

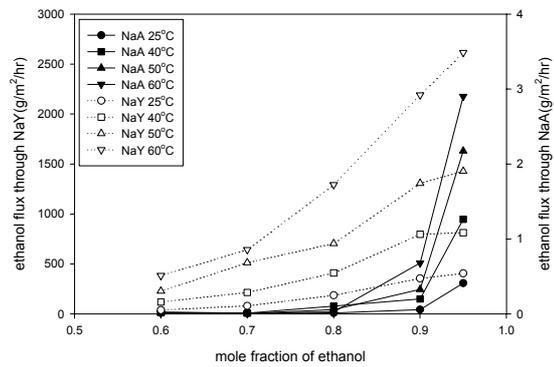


Fig. 5. Ethanol fluxes through NaA and NaY zeolite membranes for ethanol/water pervaporation at different temperatures.

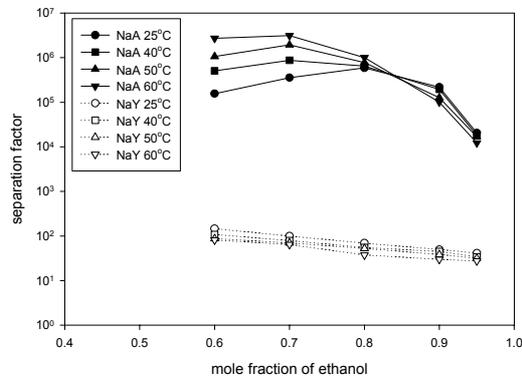


Fig. 6. Separation factors through NaA and NaY zeolite membranes for ethanol/water pervaporation at different temperatures.