

이온 교환된 NaA형 제올라이트 분리막의 투과증발 특성

염인아·윤미혜·이용택[†]

충남대학교 화학공학과

(2009년 6월 2일 접수, 2009년 6월 24일 수정, 2009년 8월 3일 채택)

Pervaporation Characteristics of Ion-exchanged NaA Type Zeolite Membranes

Ina Yum, Mihye Yun, and Yongtaek Lee[†]

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National University, 220 Gung-dong, Youseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received June 2, 2009, Revised June 24, 2009, Accepted August 3, 2009)

요약: 제올라이트 분리막 제조 시 제올라이트 골격 내에 존재하는 Na^+ 양이온을 K^+ 이온과 Ca^{2+} 이온으로 교환하여 보다 효율적인 물/에탄올 혼합물로부터 물의 분리를 도모하고자 하였다. NaA형 제올라이트 분리막을 각각의 0.5 M KCl, CaCl_2 , 80°C 수용액에서 4시간 동안 이온교환 하였다. Na^+ 이온을 K^+ 이온으로 교환한 결과, 이온 교환 전 총 투과플럭스는 $900 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr} \sim 2,500 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 이었으나 이온 교환 후 $600 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr} \sim 2,000 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 정도로 낮아졌으며, 이온 교환 전 600~2,200의 선택도를 나타내던 분리막의 선택도가 이온 교환 후에 850~2,500까지 높아짐을 확인하였다. 또한, Na^+ 이온을 Ca^{2+} 이온으로 교환한 결과, 제올라이트 분리막의 전체 투과플럭스와 선택도 모두 이온 교환 전·후 유사한 결과 값이 나타남을 확인하였다. 따라서 친수성 제올라이트 분리막의 유효세공경을 제어하고 적절한 크기로 조절하여 유기물/물 혼합물 분리에 활용한다면 보다 효과적인 유기물의 선택적 분리가 가능할 것으로 판단된다.

Abstract: The present work was attempted to improve the performance for the removal of water from ethanol/water mixtures through the ion-exchanged zeolite membrane in which Na^+ ion was substituted to either K^+ or Ca^{2+} ion. The membranes were ion-exchanged with 0.5 mole/L aqueous solution of either KCl or CaCl_2 at 80°C for 4 hrs. In case of the ion-exchanged membrane in which Na^+ ion was substituted to K^+ ion, the total flux was decreased from $900 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr} \sim 2,500 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ to $600 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr} \sim 2,000 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ and the separation factor was increased from 600~2,200 to 850~2,500 compared to the NaA type zeolite membrane. And in case of the ion-exchanged membrane in which Na^+ ion is substituted to Ca^{2+} ion, both the total flux and selectivity of water showed the similar tendency compared to the NaA type zeolite membrane. It is thought that the improved separation would be possible if the pore size of the zeolite membrane is controlled by the ion exchange.

Keywords: ion exchange, membrane, NaA zeolite, pervaporation

1. 서론

산업의 발달에 따라 화석에너지원의 과도한 사용으로 인한 에너지 고갈과 교토의정서 발효에 따른 지구온난화 문제가 전 세계적으로 부각되고 있다. 이에 따라 에너지 절약형 친환경 공정의 도입이 요구되고 있다.

끓는점 차이에 의해 혼합물을 분리하는 증류 공정의

경우, 공비점의 형성으로 인한 한계가 나타났고 이를 보완하기 위해 제3의 물질을 넣어 두 용액 간 비점의 차이를 주어 분리하는 추출공정이 도입되었으나 많은 양의 부산물이 생성되고 높은 후처리 비용 등의 문제점이 발생하였다. 이에 분리막 모듈 내 투과 측의 진공 유지에 필요한 전력만을 소비하는 저 에너지 소비 기술이며, 공비증류와 같이 제 3의 보조 화학 물질을 사용하지 않아 환경 친화적 기술이라 할 수 있는 분리막(membrane) 투과증발(pervaporation) 기술이 주요 관심 연구

[†]주저자(e-mail : ytleee@cnu.ac.kr)

대상이 되었다[1,2]. 이에 따라 분리막 소재와 대상 물질 간의 화학적 친화도, 상호작용에 의한 높은 선택도를 나타낼 수 있는 투과증발 공정에 적합한 분리막 개발이 요구되었다.

투과증발 공정의 응용 초기에는 가공이 쉽고 다공성 지지층 위에 분리층으로서 필름 형태로 만들기 용이한 고분자막이 주로 사용되었으나 운전 온도의 제한성과 유기용매 사용 시 막의 팽윤(swelling) 현상 및 화학적 안정성이 떨어지는 단점이 나타났다. 이를 보완하기 위하여 고농도의 용매 저항성을 지니며 고온에도 견딜 수 있고, 팽윤 현상에도 문제가 없는 고정형 다공성 무기막 및 세라믹 막이 주요 연구 대상이 되었다. 특히, 제올라이트 분리막은 분리대상에 대한 높은 선택도와 열적, 화학적 안정성 등 많은 장점을 가지고 있어 분리 공정에서 무기막 소재로 적용하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다[3-5].

이에 본 연구에서는 제올라이트의 구조적 특성 중 세공 내에 존재하는 양이온의 종류에 따라 세공 입구의 크기가 달라지는 특성을 이용하여 제올라이트 분리막의 유효 세공경을 제어하고, 이를 통해 용도에 맞는 보다 효율적인 유기물과의 혼합물로부터 물의 선택적 분리를 도모하고자 하였다. 이를 위해 Si/Al 비율이 1이고 친수성 제올라이트인 NaA형 제올라이트 분리막을 제조하고 이온 교환 실험을 통해 골격 내에 존재하는 Na^+ 이온과 K^+ 이온 혹은 Ca^{2+} 이온의 교환을 유도하여 유효 세공경을 제어하고 이렇게 제조한 분리막의 투과증발 특성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 제올라이트 입자 이온교환 및 XRD 분석

제올라이트 분리막의 이온교환 실험 시, 이온교환 시간이 길어질수록 결정성이 다소 감소하였으나 시간을 최소 시간으로 제한할 경우, 온도에 따른 구조 및 결정성 변화는 관찰되지 않았고[6], 온도가 높을수록 이온교환용량이 높았기 때문에 제올라이트 입자에 대한 Ca^{2+} 이온의 이온교환 실험을 응축기가 장착된 삼각플라스크를 이용하여 80°C에서 4시간 동안 수행하였다. 이온교환된 A형 제올라이트의 구조 및 결정성의 변화를 관찰하기 위해 표준 NaA형 제올라이트 분리막 제조시 사용된 제올라이트 분말을 80°C, 0.5 mol/L CaCl_2 수용액에서 4시간 동안 이온 교환시킨 제올라이트 분말의

X선 굴절(X-ray diffraction, D/Max-IIIB, Rigaku Co., Japan, 30 kV, 15 mA) 분석을 수행하였다.

2.2. 분리막 합성 및 이온교환

NaA형 제올라이트 분리막 제조에 사용된 원료의 조성은 2 SiO_2 : 1 Al_2O_3 : 4 Na_2O : 120 H_2O 의 몰 비를 사용하였고 Si 원료물질로서 sodium silicate solution (Samchun, Korea), Al 및 Na 원료물질로서 sodium aluminate (Wako, Japan)과 sodium hydroxide (Daejung, Korea)를 사용하였다. 결정 성장핵으로 4A 제올라이트 분말(Molecular sieve 4A, Aldrich, U.S.A)을 사용하였고, 지지체에 결정 성장핵을 코팅하고 지지체의 내부에 제조된 합성용액을 주입한 후 90°C 오븐에서 6시간 동안 결정을 성장시켰다. 이러한 과정을 2회 반복하여 NaA형 제올라이트 분리막을 제조하였다. 제조한 분리막을 증류수로 세척한 후 100°C 건조 오븐에서 12~24 시간 동안 건조하여 투과증발 실험에 사용하였다[7].

1차 투과증발 실험에 사용한 제올라이트 분리막을 다시 건조 오븐에서 12시간 동안 건조한 다음 0.5 mol의 KCl (Junsei, Japan) 수용액에 넣어 80°C에서 4시간 동안 이온 교환하였다[6]. 이온 교환한 분리막을 증류수에 세척한 후 80°C 탈 이온수에 담가 실온에서 12시간 동안 서서히 식혔다[8,9]. 2차 투과증발 실험을 통해 분리막의 이온 교환 전·후 투과도 및 분리 성능을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이온 교환된 제올라이트 입자 XRD 분석

이온교환된 A형 제올라이트의 구조 및 결정성의 변화를 관찰하기 위해 표준 NaA형 제올라이트 분리막 제조시 사용된 제올라이트 분말을 80°C, 0.5 mol/L CaCl_2 수용액에서 4시간 동안 이온 교환시킨 후 XRD로 분석한 결과, Fig. 1에서 관찰할 수 있는 바와 같이 이온교환 후에도 구조 및 결정성의 변화는 관찰되지 않았다.

3.2. 물/에탄올 혼합물의 분리특성

제조된 NaA 및 KA 제올라이트 분리막의 분리특성을 연구하기 위하여 우선 에탄올/물의 이성분계 혼합물에 대한 투과증발 실험을 실시하였고 이를 통해 얻어진 분리막의 투과증발 분리 성능을 선택도(separation factor)와 투과플럭스로써 나타내었다. 에탄올/물 혼합물에

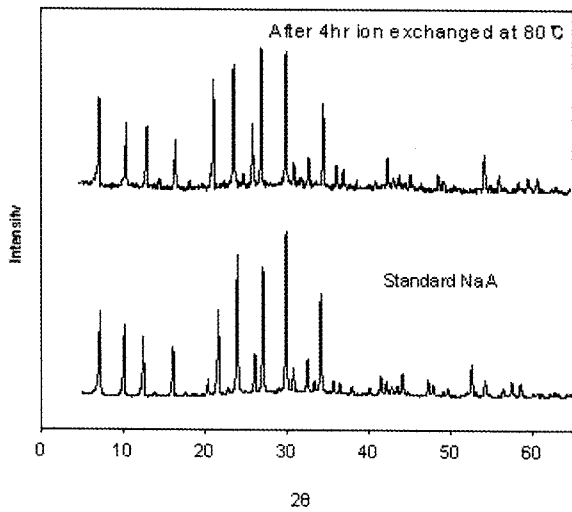


Fig. 1. XRD pattern of standard NaA type zeolite powder and CaA type zeolite powder after ion exchanged for 4 hr at 25°C.

서 물에 대한 투과증발 선택도와 투과플럭스는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{투과플럭스} = \frac{P}{A \cdot t}$$

$$\text{선택도} = \frac{y_p/x_p}{y_f/x_f}$$

여기에서 y_p 는 투과측 물 물분율, x_p 는 투과측 유기물 물분율, y_f 는 공급측 물 물분율, x_f 는 공급측 유기물 물분율, P 는 투과한 물질의 질량(g), A 는 투과 면적(m^2), t 는 투과 시간(hr)을 의미한다.

Figs. 2와 3에 NaA형 제올라이트 분리막을 이용하여 K^+ 이온과 Ca^{2+} 이온으로 이온 교환한 제올라이트 분리막의 이온교환 실험 전·후 에탄올/물 혼합물 투과증발 실험의 전체 투과플럭스를 각각 나타내었다. 주어진 NaA 제올라이트 분리막을 이온 교환 전과 후의 투과증발 분리 특성을 관찰하여야 하기 때문에 일단 이온 교환 전의 분리막의 성능을 평가하고 다음에 실험에 사용한 제올라이트 분리막을 특정 이온인 K^+ 이온으로 교환하고 성능 평가를 수행하여 Fig. 2에 나타내었다. 동일한 운전 조건에서 비교 평가하여야 하는 관점에 따라 Fig. 2 결과를 얻은 실험에 사용한 제올라이트 분리막을 다시 사용할 수 없으므로 다시 NaA 제올라이트 분리막을 합성 제조하고, 동일한 운전 조건에서 분리 성능 평가를 수행하였으며, 실험에 사용된 분리막을 다시

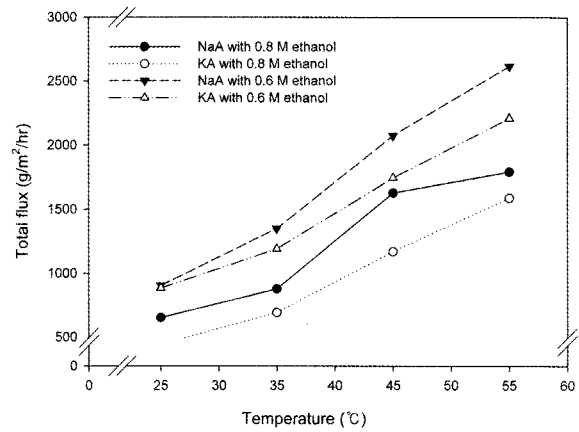


Fig. 2. Total flux through NaA and ion exchanged KA type zeolite membranes for water/ethanol pervaporation.

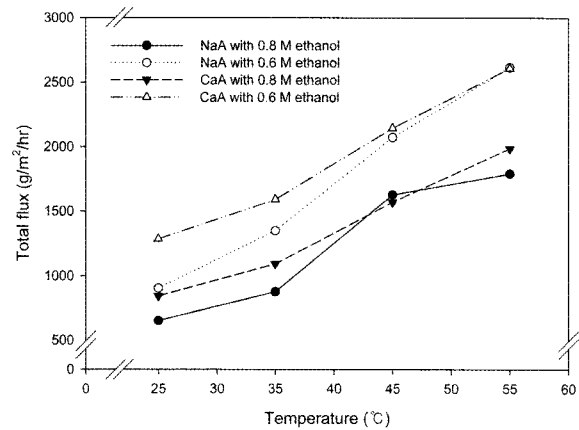


Fig. 3. Total flux through NaA and ion exchanged CaA type zeolite membranes for water/ethanol pervaporation.

Ca^{2+} 이온으로 치환한 다음 동일한 평가 실험을 수행하였다. 이렇게 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 4에 동일 실험 운전 조건하에서 Ca^{2+} 이온으로 치환된 NaA 제올라이트 분리막과 치환 전의 NaA 제올라이트 분리막으로 얻은 투과증발된 물의 선택도를 나타내었다.

Fig. 2에서 확인할 수 있는 바와 같이 NaA형 제올라이트 분리막의 골격 내에 존재하는 Na^+ 이온을 K^+ 이온으로 이온 교환한 결과, 이온 교환 후 제올라이트 분리막의 전체 투과플럭스가 낮아짐을 알 수 있다. 에탄올/물 혼합물로부터 물의 선택도는 이전에 발표한 결과 [6]에 따르면 다소 향상됨을 관찰할 수 있다. 이는 이온 교환 전·후의 제올라이트 결정 내 세공 입자 크기가 4.2 Å에서 3.8 Å로 작아짐으로써 물이 통과할 수 있는 통로가 작아지고 결과적으로 투과플럭스가 감소한 것으로 판단된다. 또한, 에탄올의 분자 크기는 물 분자

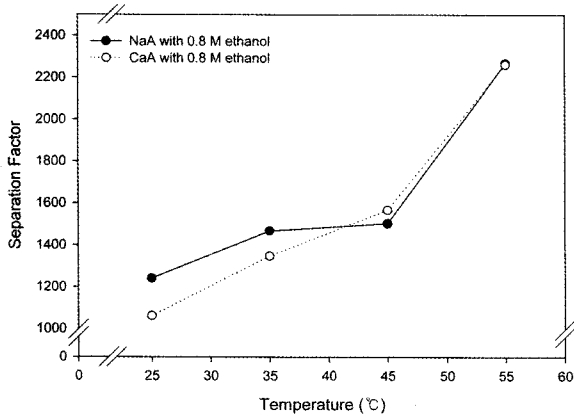


Fig. 4. Separation factor through NaA and ion exchanged CaA zeolite membranes for water/ethanol pervaporation.

에 비해 상대적으로 매우 크기 때문에 세공 크기가 작아짐으로써 에탄올 분자가 물 분자와 함께 세공 내로 들어 올 수 있는 확률이 낮아진 것으로 판단된다.

Fig. 3은 NaA형 제올라이트 분리막의 골격 내에 존재하는 Na^+ 이온을 Ca^{2+} 이온으로 이온 교환한 결과, K^+ 이온으로 이온교환 하였을 경우보다 양이온 교환에 따른 전체 플럭스에 미치는 효과가 거의 없음을 보여주고 있다. Na^+ 이온을 +2가 이온인 Ca^{2+} 이온으로 교환하면 Na^+ 이온 두 개가 Ca^{2+} 이온 한 개로 바뀌므로 장애물의 수가 적어져서 세공 입구의 크기가 4.2 Å에서 4.3 Å으로 커지고[10], 이에 따른 전체 투과플럭스의 증가가 예상된다. 하지만 Figs. 3과 4에서 볼 수 있듯이 실제 실험에서 제올라이트 분리막의 전체 투과플럭스나 물의 선택도 모두 이온 교환 전·후에 큰 차이가 없는 유사한 결과 값을 나타내었다. 이것은 제올라이트 결정 골격 내에 Na^+ 이온이 세공 입구 주위와 세공 내부의 격자 내에 골고루 분포하나[10], NaA 제올라이트 분말을 이용하여 Ca^{2+} 이온으로 치환할 때 Ca^{2+} 양이온의 위치가 세공 입구 주위보다 세공 안쪽에 많이 위치한다는 기존 문헌[11]의 분석 결과 해석에 따르면 세공 입구의 Na^+ 이온은 치환되지 않았을 것으로 판단된다. 따라서, 본 연구의 분리 효과는 세공 입구의 크기에 따라 크게 영향을 받을 것으로 사료되며, Ca^{2+} 이온 교환에 따른 효과가 거의 나타나지 않을 것으로 판단된다. 그러나 만일 제올라이트 분리막 내의 특정 양이온들이 공급액 내의 물질들에 영향을 줄 수 있다면 영향을 미치지 않는 이온으로 교환된 제올라이트 분리막을 선정하여 사용할 수 있는 장점이 있다고 할 수 있다. 또한 본 연구를 통하여 적절한 이온 교환 조건으로 이온 교

환할 경우 이온 교환된 제올라이트 분리막이 파괴되지 않고 동시에 분리막 성능이 유지됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

제올라이트의 구조적 특성 가운데 양이온의 종류에 따라 세공경의 크기가 변화하는 특성을 이용하여 NaA형 제올라이트 분리막을 제조하고 골격 내에 존재하는 Na^+ 이온을 K^+ 이온과 Ca^{2+} 이온으로 이온 교환하여 실험 전·후의 에탄올/물 혼합물의 분리성능을 비교하였다. Na^+ 이온을 K^+ 이온으로 이온 교환한 결과, 이온 교환 후 제올라이트 분리막의 전체 투과플럭스는 낮아지고 에탄올/물 혼합물로부터 물의 선택도는 다소 향상됨을 관찰할 수 있었으나, Na^+ 이온을 Ca^{2+} 이온으로 이온 교환한 결과, K^+ 이온으로 이온 교환하였을 경우보다 양이온 교환에 따른 효과가 미미함을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 에너지관리공단의 신재생 에너지 기술 개발 사업(과제번호: 2006-N-BI-02-P-06-3-010-2007)의 지원으로 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. W. Rhim, S. W. Kim, and K. H. Lee, "Pervaporation separation of water-isopropyl alcohol mixture using PVA/PAA membranes", *Membrane Journal (Korea)*, **6**, 284 (1996).
2. 김현영, 임군택, 김성수, "저온 플라즈마 처리된 투과증발막의 부탄올 분리/농축 연구", *멤브레인*, **10**, 198 (2000).
3. Q. Liu, R. D. Noble, J. L. Falconer, and H. H. Funke, "Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane", *J. Membr. Sci.*, **117**, 163 (1996).
4. T. Sano, M. Hasegawa, Y. Kawakami, Y. Kiyozumi, H. Yanagishita, D. Kitamoto, and F. Mizukami, "Potentials of silicate membranes for the separation alcohol/water mixtures studies in surface", *Science and Catalysis*, **84**, 1175 (1994).

5. S. Li, V. A. Tuan, J. L. Falconer, and R. D. Nobel, "X-type zeolite membranes: preparation, characterization and pervaporation performance", *Microporous and Mesoporous Materials*, **53**, 59 (2002).
6. 윤미혜, 정현규, 정동재, 안효성, 이용택, "칼륨 이온으로 치환된 NaA형 제올라이트 분리막의 투과증발 특성", *멤브레인*, **18**, 250 (2008).
7. 안효성, 이해련, 이용택, "친수성 제올라이트 분리막의 물/에탄올 투과증발 특성", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 61 (2005).
8. Y. Hasegawa, K. Watanabe, K. Kusakabe, and S. Morooka, "The separation of CO₂ using Y-type zeolite membranes ion-exchanged with alkali metal cations", *Separation and Purification Technology*, **22-23**, 319 (2001).
9. Y. Hasegawa, K. Watanabe, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Influence of alkali cations on permeation properties of Y-type zeolite membranes", *J. Membr. Sci.*, **208**, 415 (2002).
10. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", pp. 83-84, John Wiley & Sons, New York, NY (1974).
11. 서곤, "제올라이트 첫걸음", p. 65, 전남대학교 출판부, 광주 (2005).