

일반강연 I-10

물속의 VOC제거를 위한 Polysiloxaneimide 막 제조 및 투과특성 연구

장연희, 김정훈, 이수복, 이희우*

한국화학연구소 화학기술연구단, 서강대학교 화학공학과*

Polysiloxaneimide membrane for the removal of volatile organics from water by pervaporation

Yeon-Hee Chang, Jeong-Hoon Kim, Soo-Bok Lee & Hee-Woo Rhee*

Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of
Chemical Technology

Department of Chemical Engineering, Sogang University*

1. 서 론

최근에 폐수나 지하수 및 음용수에 존재하는 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOC)는 심각한 환경오염의 주범이 되고 있다. 이러한 문제를 해결하는 방법으로 흡착, 증류, air stripping 등의 여러 가지 분리기술이 제시되어 왔다. 그러나 전통적인 방법들은 분리된 오염물질이 제 2의 상으로 전이된다는 점에서 또 다른 분리공정을 필요로 하는 단점을 지니고 있다. 이에 반해 투과증발공정은 추가적인 분리과정이 없이 효율적으로 오염된 물속의 유기용매를 제거한다는 점에서 많은 관심을 모으고 있다. 이미 알려진 이러한 VOC 제거에는 소수성이면서 고무상인 고분자가 우수한 특성을 가지는 것으로 밝혀졌고 그 중에서 실록산계 고분자가 아주 효과적인 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 실록산계 고분자는 기계적 강도가 약하여 필름의 박막형성능력이 떨어지는 것으로 알려져 있어 이러한 단점을 보완하기 위해 가교구조의 도입이나 공중합체의 구조를 도입하는 연구가 많이 수행되어 왔다[1]. 이러한 연구의 한 방법으로 실록산-이미드공중합체를 이용하여 투과증발에 적용한 연구는 수행되어 왔다[2]. 이들의 제막방법으로 주로 실록산다이아민/방향족다이아민의 비를 달리하거나 실록산다이아민의 분자량의 변화를 달리하면서 실록산-이미드 블록 또는 그래프트공중합체를 제조하는 방법을 사용하였다. 이 실험들에서는 주로 실록산/이미드의 비율이 낮아지면 유기용매의 선택성에서 물의 선택성으로 바뀌는 percolation point가 관찰되며 이것은 실록산/이미드의 비율이 낮을수록 물속의 유기용매의 제거에 유리하다는 것을 보여준다. 이에 따라 실록산다이아민과 다이안하이드라이드만을 사용한 실록산이미드막이 추천되나 여기에 대한 투과특성연구는 전혀 이루어지지 않았다.

그래서 본 연구에서는 실록산다이아민과 3가지 방향족 다이안하이드라이드를 사용하여 유연하고 고무상인 polysiloxaneimide 막을 제조하였다. 제조된 막들을 이용해서 물속의 다양한 유기용매에 대한 투과증발특성에 관해 조사하였다. 실록산이미드막의 구조와 여러 가지 유기용매의 투과특성의 상관관계는 용해확산모델에 따라 해석을 시도하였다. 주어지는 투과물의 농도와 온도, 압력 등의 운용조건에 대해 선택성과 투과도에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 실험

3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA), 4,4'-hexafluoroisopropylidenediphthalic anhydride(6FDA), 1,2,4,5-benzenetetra carboxylic dianhydride(PMDA) (이상 Aldrich.Co)의 세가지 다이안하이드라이드와 polydimethylsiloxane(SIDA) (Mw 800, Shin-Etsu Chemical.Co)을 tetrahydrofurane(THF)에 15wt% 농도로 반응시켰다. 상온에서 20시간동안 반응시켜 합성된 polyamic acid를 teflon plate에 casting하여 진공 오븐에서 230℃까지 열적 이미드화 시켰다. 폴리이미드의 이미드화 정도 및 열적 특성은 NMR, ATR/IR, TGA, DSC에 의해 조사하였다. 본 연구에 사용된 VOC는 ethyl alcohol, ethyl acetate(EA), methylene chloride(MC), trichloroethylene(TCE), toluene이다. 투과증발장치를 가동시킨 후 2-4 시간내에 투과압력이 일정해지는 정상상태에 도달하면 액체질소가 장착된 트랩에 의해 투과된 증기를 응축시킨 후에 이의 무게를 측정하여 투과량을 계산하였다. 투과측의 농도는 전자식 샘플인젝터가 부착된 on-line gas chromatograph에 의해 측정된다. 사용된 컬럼은 물과 VOC의 농도를 동시에 측정할 수 있는 Porapack R을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

폴리이미드의 합성 및 이미드화는 $^1\text{H-NMR}$, ATR/IR을 통해 확인하였다. 그 결과 세가지 폴리이미드가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다. 특히 $^1\text{H-NMR}$ 에서는 10-11 ppm에서, 그리고 ATR/IR에서는 1650cm^{-1} 에서 아마이드피크가 사라진 것으로 보아 이미드화가 완전히 이루어졌음을 알 수 있었다. BTDA-SIDA 폴리실록산이미드막의 0.05wt%의 여러 가지 VOC에 대한 선택도를 Fig. 1에 나타내었다. MC, TCE, toluene에 대한 선택도가 EtOH, EA에 비해 높았고 특히 MC와 toluene에 대해서는 높은 값을 보였다. 이와 함께 투과도는 MC가 가장 높은 값을 보였다. Fig. 2에서는 MC의 농도에 따른 flux를 나타내었다. 농도가 증가함에 따라 MC와 막 사이의 가소화 현상으로 투과도가 증가하고 선택도는 감소함을 알 수 있었다.

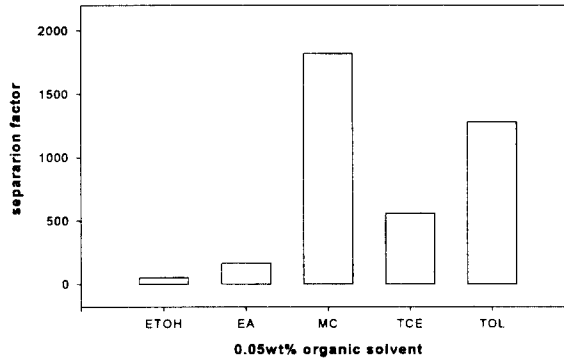


Fig. 1 VOC종류에 따른 선택도

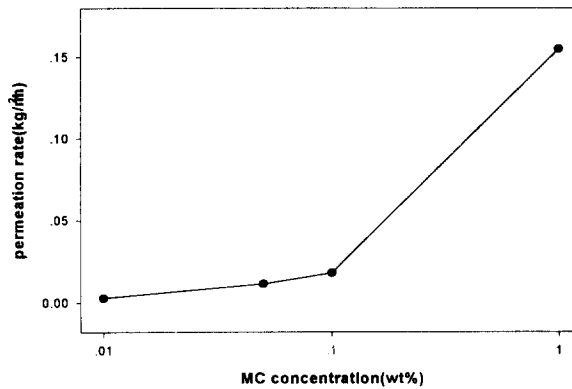


Fig. 2 MC의 농도에 따른 투과도

4. 참고 문헌

1. H. H. Nijhuis, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders *J. Appl. Polym. Sci.*, 47 (1993) 2227-2243
2. Shoichi Nakata, Masatoshi Kawata, Masa-Aki Kakimoto, Yoshio Imai *J. Polym. Sci.*, 31 (1993) 3425-3432
3. R. W. Baker, J. G. Wijmans, A. L. Athayde, R. Daniels, J. H. Ly, M. Le *J. Memb. Sci.*, 137 (1997) 159-172
4. M. Bennett, B. J. Brisdon, R. England, R. W. Field *J. Memb. Sci.*, 137 (1997) 63-88