

Vinyl기를 가진 silane coupling agent로 표면개질한 역삼투막의 내염소 특성

김진현, 신동호, *김노원, 이용택[†]

경희대학교 환경·응용화학대학 화학공학 및 신소재공학전공

*동의대학교 환경공학과

Chlorine Resistance Characterization of Modified Ro Membrane by Silane Coupling Agent with Vinyl Group

Jin-Hyun Kim, Dong-Ho Shin, *Nowon Kim, Yong-Taek Lee[†]

College of Environment and Applied Chemistry

Chemical Engineering & Advanced Materials Engineering, KyungHee University

*Department of Environmental Engineering, Donggeui University

1. 서론

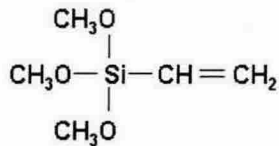
해수담수화에 쓰이는 역삼투 분리막의 재료로 cellulose acetate계 비대칭막과 방향족 polyamide계 복합막이 주로 많이 쓰여 지고 있다. 그러나 cellulose acetate계 막은 운전 가능한 pH범위가 좁고 높은 압력을 사용하여 운전에 필요한 비용이 많이 들고 생산수의 수량 및 수질이 polyamide계 역삼투막에 비해 떨어지는 등 여러 가지 단점 때문에 현재는 활용도가 감소하는 추세이다. 이에 반해 polyamide계 막은 cellulose acetate계 막과 비교할 때 pH 변화에 대해 안정성이 높고 낮은 압력하에서 운전이 가능하며, 염제거율까지 뛰어나 현재 가장 많이 사용되는 역삼투 분리막이다.

이러한 polyamide계 막은 역학적 성질, 내열성, 내약품성 및 염제거율 99%이상의 높은 분리특성을 가지고 있다. 그러나 염소나 오존에 의한 살균소독시 주쇄인 polyamide 결합이 분해되어 분리성능의 저하가 발생하는 문제점을 가지고 있다. 그 이유는 amide ring이 염소와 결합할 수 있는 전자들이 많은 영역이기 때문이다. 또한 해수의 잔류 염소가 방향족 polyamide의 산화반응에 촉매역할을 하여 막 표면의 polyamide의 결합이 쉽게 분해되어 막의 분리성능을 저하시키고 수명을 단축시키는 단점이 있다.

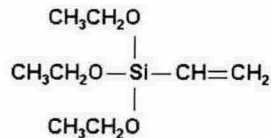
이러한 점을 극복하기 위하여 본 연구실에서는 불소기, 알킬기 등을 가진 실란 커플링제를 사용, 막의 소수성을 증가시켜 내염소성의 향상에 대해 연구하였다. 이 연구의 일환으로 본 연구에서는 소수성인 vinyl기를 함유한 silane coupling agent를 사용하여 sol-gel법으로 상용화된 역삼투막의 표면을 개질하였다. vinyl 기로 치환시켰을 경우 이중결합 구조에 의해 소수성이 증가하므로 내염소성이 증대할 것으로 판단되어, 이를 역삼투막의 내염소성 향상과 염제거울 성능 변화로 살펴보았다.

2. 실험

본 연구에서는 기존 상용막의 염제거울과 투과플럭스를 측정한 결과와 표면 개질한 막의 성능이 어떻게 달라지는지 알아보았다. 상용막은 Hydranautics사의 SWC-1을 사용하였다. 표면개질에는 vinyl기를 가지고 있고 탄소수가 다른 vinyltriethoxysilane(VTES)과 vinyltrimethoxysilane(VTMS)의 2가지 silane coupling agent를 사용하였다. 막 표면에 작용기를 부여하기 위해 $K_2S_2O_5$ 와 $K_2S_2O_8$ 로 처리한 후 준비한 coupling agent를 이용하여 sol-gel 법으로 코팅 하였다. 개질한 막은 FE-SEM, AFM, XPS으로 표면분석을 하였고, 소수성을 확인하기 위해 contact angle 의 결과를 비교하였다. 물성평가에서는 NaCl 35,000 ppm과 NaOCl 2,000 ppm의 혼합수용액을 제조하여 시간의 변화에 따른 내염소성, 투과플럭스와 염제거울로 개질 전보다 후의 막 성능이 어떻게 향상이 되었는지 분석하였다.



VTMS



VTES

3. 결과 및 토론

3.1. 개질한 막의 표면분석

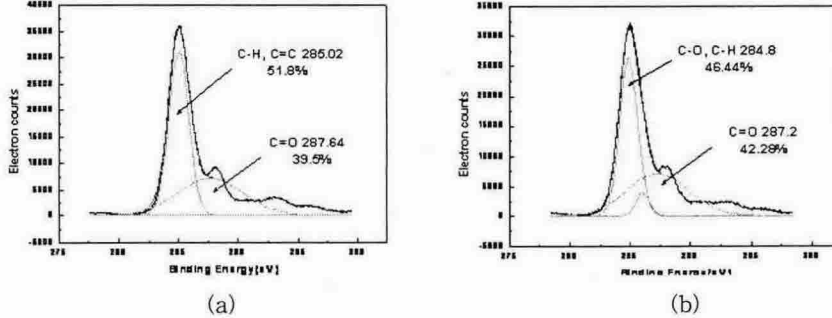


Fig. 1. Curve fitting of Si_{2p3/2}, O1s spectrum of VTES: (a) VTES_Si bond, (b) VTES_C bond.

Fig. 1에 개질된 막의 XPS 분석을 나타내었다. 결과를 보면 표면에 vinyl기를 치환시킨 상용막의 표면에는 이중결합이 깨어졌다. 이러한 결과로 vinyl기가 sol-gel법에 의해 화학적으로 치환되었다는 것을 알 수 있었다. FE-SEM으로 분석한 결과 표면은 코팅 전보다 표면의 거칠기가 증가하고, VTES로 치환된 막에는 nodular structure가 더 많아진 것을 볼 수 있다. AFM측정을 통해서도 거칠기의 증가를 확인할 수 있었다.

3.2. 개질한 막의 물성평가

Fig. 2에 NaCl 35,000 ppm과 NaOCl 2,000 ppm의 혼합용액을 제조하여 상용막 및 0.5 wt%로 코팅한 막을 55 kgf/cm²의 압력과 25°C로 일정하게 유지하면서 시간에 따른 플럭스(a)와 염제거율(b)를 나타내었다. 표면개질한 막은 상용막에 비해 내염소성이 더 좋아졌다. 이는 치환된 실란 커플링제의 비닐기의 소수성에 의해 polyamide의 free radical 반응이 차단되어 polyamide의 염소에 의한 분해를 막아주기 때문이다. VTES는 VTMS보다 제거율 면에서 1~3% 정도 향상되었다.

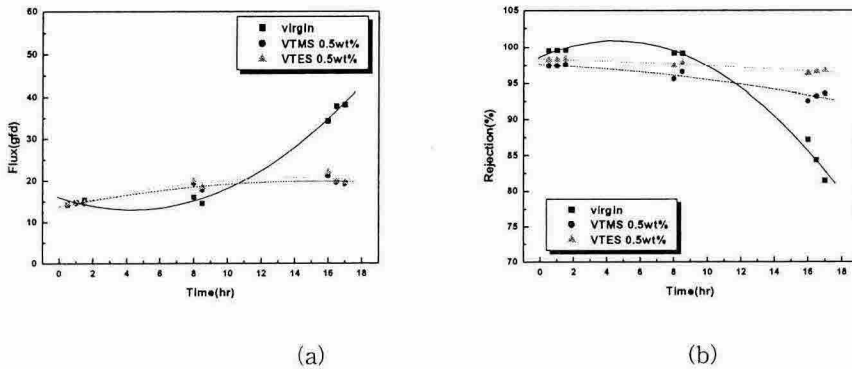


Fig. 2. Effect of VTMS and VTES on performance (modified SWC-1): (a) water flux, (b) salt rejection.

Fig. 3에는 기존에 연구되어졌던 알킬기를 가진 실란 커플링제의 표면개질 연구 중 내염소성이 가장 좋았던 옥틸기를 가진 실란 커플링제(Octyltriethoxysilane)로 표면개질된 역삼투막의 물성 테스트 데이터와 본 연구의 비닐기를 가진 실란 커플링제로 표면개질된 역삼투막의 물성 테스트 데이터를 비교한 것이다.

내염소성에 대해서는 비슷한 거동을 보이지만 염제거울에서는 비닐기로 치환된 막의 성능이 향상되었음을 알 수 있었다. Fig 3의 결과로 VTES와 OcTES를 비교했을 때 VTES를 사용하여 개질한 막이 염제거울 면에서 2~4% 증가됨을 알 수 있다.

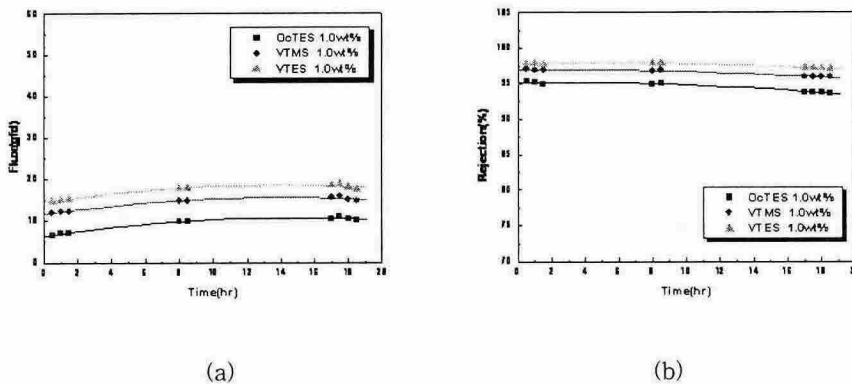


Fig. 3. Effect of VTMS and VTES on performance (modified SWC-1): (a) water flux, (b) salt rejection.

4. 참고문헌

1. R. W. Baker, "Membrane Technology and Applications", Academic Publishers, Dordrecht, The Netheland(1996).
2. C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer , Sol-Gel Science
3. S. N. Gaeta, E. Petrocchi, E. Negri, E. Drioli, "Chlorine resistance of polypiperazineamide membranes and modules", Desalination, 83, 1-3, (1991)
4. Yong Taek Lee, Nowon Kim, "Reverse Osmosis Membrane with High Salt Rejection for Seawater Desalination." J. Korean Ind. Eng. Chem, 15(4), (2004)

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술 개발 사업단의 연구비 지원(과제번호4-4-2)에 의해 수행되었습니다.