

Silane 유도체 화합물이 코팅된 역삼투 복합막의 제조

김 혜정, 신 동호*, 이 용택*, 김 노원*
동의대학교 환경공학과, 경희대학교 화학공학과

Preparation of Silane Derivatives-coated RO Membranes

Hye Jeong Kim, Shin Dong Ho*, Yong Teak Lee*, Nowon Kim*
Department of Environmental Engineering, Dongeui University,
Department of Chemical Engineering, Kyounghee University*,

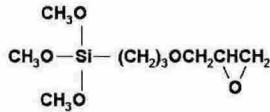
1. 서론

역삼투 분리막을 이용한 막 분리 공정은 최근 수처리 시스템의 개선, 멤브레인 자체의 투과 성능 향상 등의 이유로 생산 수량이 급격한 증가하여 왔으며 그 결과 산업용수 및 음용수 정수 공정 분야에 있어 적용이 급속히 확대되고 있다. 반면 분리막의 교체 수명에 관한 문제는 아직도 많은 개선이 필요하다. 분리막의 수명은 오염에 의한 막 투과 성능 저하와 열화에 의한 염 제거 성능의 저하로 나눌 수 있다. 오염에 의한 막 투과 성능 저하는 막 표면의 표면 전하 조절, 표면 조도의 조절 등의 방법으로 개선된 기술들이 발표되어지고 있으며 상업화된 결과를 보이고 있다. 역삼투 분리막의 염 제거 성능 저하가 용액 내 잔류 염소의 고분자 주쇄를 분해하여 일어난다는 결과에 착안하여 잔류 염소에 의한 성능 저하 영향을 감소시키는 방법으로 실란 화합물을 역삼투막의 표면에서 고착시키는 방법을 도입하였다. 그 결과 실란 화합물이 역삼투막 표면에 정착되었다는 증거와 이에 따른 역삼투막의 염소에 대한 내구성 향상을 확인한 바 있다.

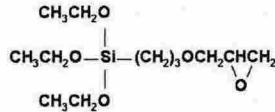
그러나 내오염성 개선 방법과 내염소성 개선 방법 모두 역삼투막의 활성층 제조 후 표면 전하의 조절을 위한 2차 박막 코팅 기술을 근거로 이루어져 기존 활성층 역삼투막의 유량에 비해 감소하는 현상을 보이고 있다. 본 연구에서는 이러한 2차 코팅에 의한 유량 감소를 막을 수 있으면서 염제거 또는 오염 물질에 의한 성능저하를 최소화 할 수 있는 역삼투막의 제조 공정을 찾고자 하였다. 본 연구에서는 내염소성을 갖는 관능기로 Silane 구조를 기본 골격으로 하며 말단기에 극성 관능기를 갖는 화합물을 2차 박막 코팅재로 선정하여 역삼투막을 제조하였으며 투과성능, 내오염성, 내염소성에 관한 비교를 실시하였다.

2. 실험

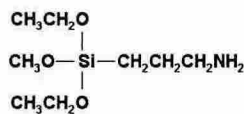
본 연구에서는 표면 개질된 역삼투 복합막의 염제거 성능 및 투과 유량을 조사하였으며 염소에 대한 내구성과 유기물 오염에 대한 내구성을 상용막과 비교하였다. 본 연구에 사용한 분리막은 한국 S사 tapwater RO막 과 미국 F사의 산업용 RO막을 실란 코팅 지지층으로 사용하였다. 표면 극성 조절을 위하여 에폭시 관능기를 가지고 있는 3-(2,3-Epoxypropoxypropyl)trimethoxysilane, 3-(2,3-Epoxypropoxypropyl)triethoxysilane, 아민기를 가지고 있는 3-Amino-propylmethoxydiethoxysilane, 가장 간단한 구조의 알킬기를 가지고 있는 Methyltrimethoxysilane을 사용하였으며 일본 Power Chem. Co.에서 구매하여 사용하였다. Silane 화합물은 Sol-Gel 방법으로 중합과정을 거쳤으며 반응 개시제로 potassium metabisulfite, potassium persulfate (Sigma Co.)을 막 표면의 -OH 라디칼을 형성시키는데 사용하였다. 막을 수화 건조시키기 위해 propylene glycol (PG, Duksan Pure Chemical Co.)를 사용하였으며 용매로는 methanol (Sigma Co.)를 이용하였다. 투과 성능 측정은 2,000 ppm의 NaCl 수용액을 사용하였으며 상온에서 15kgf/cm²의 압력으로 평가하였다. 내염소성 및 성능 평가에 사용된 염수는 2,000 ppm의 NaCl와 200 ppm의 NaOCl혼합용액을 사용하였으며, 내오염성 실험에 사용된 공급수는 2,000 ppm의 NaCl와 50 ppm의 casein 혼합 용액을 제조하여 사용하였다.



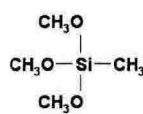
EPTMS



EPTES



AMDES



MTMS

3. 결과 및 고찰

본 연구는 내염소성이 향상된 역삼투막의 유량 저하 특성을 막기 위하여 보다 최적화된 내염소성 코팅 물질을 찾기 위하여 진행되었다. 선행 연구에 의하면 내염소성을 향상시키기 위하여 협수성 관능기를 함유한 실란 화합물에 의한 표면 개질은 염

제거율이나 염소에 관한 내구성은 향상되지만 유량 저하가 일어나는 결과를 볼 수 있었다. 본 연구에서는 실란을 포함하는 화합물의 말단기에 에폭시, 아민 등의 극성 관능기를 도입함으로써 염소에 대한 내구성을 가지면서도 유량 저하를 일으키는 경향을 최소화하는 표면 개질 방법을 연구하고자 하였다. Table 1에 각각의 실란 표면 개질제의 종류와 첨가량에 따른 표면 개질된 역삼투 분리막의 투과 성능을 나타내었다. Aliphatic alkyl기를 함유한 실란 개질 화합물을 사용한 경우 약 40% 내외의 유량 감소를 보인것에 비해 아래 극성 화합물들의 경우 유량 감소율이 극히 미미함을 볼 수 있었다.

Table 1. Characteristics of surface modified RO membranes

Membrane	Additives	Flux(gfd)	Rejection(%)	Support Layer
Blank	-	41.6	99.0	RE 1812-60 (S사)
C-9	EPTMS 3 wt%	40.4	99.2	
C-4	MTMS 3 wt%	38.6	99.1	
Blank	Blank	20.2	99.0	BW 4040 (F사)
C-12	EPTES 1wt%	19.6	99.2	
C-8	AMDES 1wt%	22.4	99.2	

본 연구에서는 역삼투막의 내염소성 향상을 일으킬 수 있는 Silane 코팅 화합물과의 비교 실험이 선행되었다. 본 실험의 경우 내염소성 코팅제로 알려진 화합물 중 TFPTMS의 내염소성 향상 효과가 가장 큰 것으로 나타났으며 sol-gel 중합에 따른 역삼투막의 투과 유량 감소가 40% 이상 초래되어 절대적인 비교를 하기에는 추가 연구가 필요하였다. Figure 1에 유량 저하 현상을 감소시킨 실란 코팅된 역삼투막의 내염소성 특성을 나타내었다.

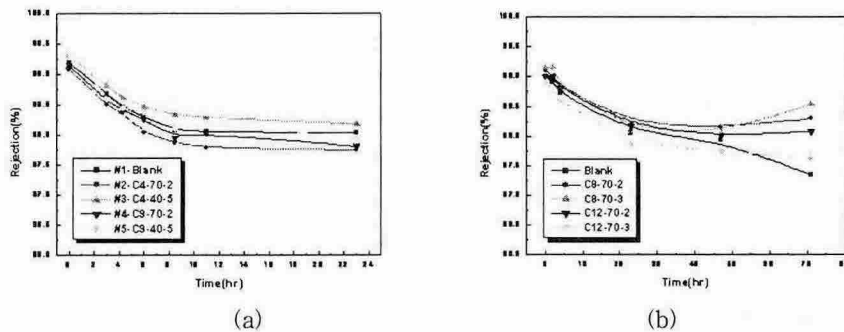


Fig. 1. Effect of silane additives on desalination performances at 15 Kgf/cm², 25 °C, 2,000 ppm NaCl and 200 ppm NaOCl (a) EPTMS(C-9), MTMS (C-4) (b) EPTES (C-12), AMDES (C-8).

Fig 2 (a)에서는 표면의 극성관능기에 의한 내염소성이 지지층 RO막에 비해 크게 개선됨을 볼 수 없었다. Fig 2 (b)의 경우와 비교할 때 염소에 의한 역삼투막의 염배제율 저하가 일어나는데는 60시간 이상의 긴 시간이 필요한데 이를 끝까지 관찰하지 못한 것이 원인으로 생각된다. 반면 Fig 2 (b)의 경우 EPTES, AMDES 두 첨가제 모두 염소에 대한 내구성을 보여주고 있다. 실란 화합물의 말단기에 극성 관능기는 내염소성 특성을 유지하면서도 유량 강하를 막아주는 결과를 보여주고 있다.

4. 결론

역삼투막의 염소에 대한 내구성은 표면의 헴수기 도입으로 이루어진다. 본 연구에서는 역삼투막의 폴리아미드 활성층 상에 헴수성을 갖는 alkyl chain을 도입하고 그 말단기는 극성 관능기를 부여함으로써 내염소성을 유지하면서도 유량 강하 효과가 최소화되는 특성을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Ja-young Koo, Nowon Kim, Composite polyamide reverse osmosis membrane and method of producing the same, *U.S. Patent* 6,015,495
2. Yong Taek Lee, Nowon Kim, "Reverse Osmosis Membrane with High Salt Rejection for Seawater Desalination." *J. Korean Ind. Eng. Chem*, 15(4), (2004)
3. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology" Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netheland (1996)
4. John E. Cadotte, "Interfacially synthesized reverse osmosis membrane" *U.S. Patent* 4,277,344 (1981)
5. D. Bhattacharyya, S. L. Back and R. I. Kermode, M. C. Roco, "Prediction of concentration polarization and flux behavior in reverse osmosis by numerical analysis", *Journal of Membrane Science*, 48, 231 (1990)
6. S. N. Gaeta, E. Petrocchi, E. Negri, E. Drioli, "Chlorine resistance of polypiperazineamide membranes and modules", *Desalination*, 83, 1-3, (1991)

감사의 글

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