

폐윤활유 재생용 TiO₂ 한외여과막의 제조 및 특성평가

김계태 · 현상훈

연세대학교 세라믹공학과
(1998년 10월 24일 접수)

Preparation and Characterization of TiO₂ Ultrafiltration Membranes for Reclamation of Waste Lubricating Oil

Gye-Tai Kim and Sang-Hoon Hyun

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received October 24, 1998)

초 록

폐윤활유 재생용 TiO₂ 한외여과막은 정밀여과용 지르코니아 복합막(즉, 복층담체) 및 알루미늄 단층 담체(기공 크기 0.1 μm)상에 졸-겔 코팅법에 의하여 TiO₂ 분리막 층을 코팅하여 제조 하였다. TiO₂ 졸의 특성 분석을 통하여 봉입침지(sealed dip-coating) 및 가압 코팅(pressurized coating)법으로 결함이 없는 TiO₂ 복합막을 제조할 수 있는 코팅조건을 최적화 하였다. 합성 TiO₂ 한외여과막의 분리막층 두께는 1 μm이하의 범위에서 조절되었으며, 기공 크기는 15 nm 정도, 순수 투과율은 100~200 l/m² h 범위였다. TiO₂ 한외여과막은 500,000 정도의 분획 분자량을 보여주었으며 750°C까지 열처리하여도 80% 정도의 용질배제율(기공크기 22.5 nm)을 유지하는 점으로 봐서 고온 공정을 요하는 폐윤활유 재생막으로서 충분한 열적 안정성을 갖고 있었다.

ABSTRACT

TiO₂ ultrafiltration membranes for reclamation of waste lubricating oil were synthesized by coating the TiO₂ top layer to the zirconia composite(multi-layer) and single-layer alumina(pore size 0.1 μm) supports using the sol-gel coating technique. The sol-gel sealed dip-coating and pressurized coating process for synthesizing crack-free TiO₂ composite membranes were optimized through the analysis of the TiO₂ sol characteristics. The thickness of the top layer(TiO₂) was adjusted below 1 μm. The pore size and the pure water flux of the TiO₂ ultrafiltration membranes were about 15 nm and 100~200 l/m² h bar, respectively, and their molecular weight cut-off were about 500,000. In addition, the rejection efficiency of 80% was maintained up to the heat treatment temperature of 750°C, showing that TiO₂ membranes have thermal stability enough for the treatment of waste lubricating oil.

Key words : TiO₂, Ultrafiltration membrane, Sol-gel coating, Waste lubricating oil, Molecular weight cut-off

1. 서 론

막을 이용한 분리 공정은 에너지 소비가 적고 공정이 단순하면서도 높은 분리효율을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 자동제어를 통한 중단 없는 연속공정이 가능하므로 저인력 소비형이며 분리막 모듈은 하나의 규격화된 구성 단위로서 움직이는 부분이 없으므로 단독적으로 또는 다른 처리장치와 결합하여 설치하기가 쉽고 공간적 제한이 적은 장점이 있다. 분리막 중에서도 세라믹 막은 유기질 막에 비하여 가혹한 조업조건하에서 화학적, 기계적, 열

적 및 생물학적 안정성이 우수하기 때문에 보다 많은 관심과 연구가 진행되고 있는 상황이다.¹⁻⁴ 막분리 공정에 있어서 세라믹 막이 성공적으로 응용되기 위해서는 용도에 따른 다양한 종류의 재질 및 기공크기 뿐만 아니라 좁은 기공크기 분포와 높은 투과율을 갖는 세라믹 복합막 합성기술 개발이 이루어져야 한다. 일차적으로 세라믹 막의 투과율을 높이기 위해서는 분리막 층의 두께가 10 μm 정도 이하로 매우 얇아야만 하는데 세라믹의 특성상 이정도 두께의 튜브 또는 일체형(monolith 또는 honeycomb) 타입으로는 성형이 어려울 뿐만 아니라 공

정 상에서 요구되는 기계적 강도도 얻을 수 없기 때문에 거대기공을 갖는 다공성 담체상에 미세 기공을 갖는 중간층과 분리막층 등을 차례로 코팅한 다층 구조를 갖는 세라믹 복합막^{5,6)}이 주로 연구되어지고 있다.

TiO₂ 막은 높은 화학적 안정성, 광촉매 특성⁹⁻¹⁰⁾ 및 높은 순수 투과특성¹¹⁾을 갖고 있으므로 분리 공정 분야에서 많은 응용성이 있으나 알루미늄 막 또는 기타재질의 막에 비하여 결합이 없이 재현성 있는 막을 제조하기가 어렵기 때문에¹²⁻¹⁸⁾ 실제 막분리 공정에 제대로 응용되지 못하고 있는 실정이다.

Larbot 등¹¹⁾은 TiO₂ 콜로이드알 졸을 이용한 졸-겔 침지 코팅법으로 제조한 막의 열처리 온도를 변화시켜 3~180 nm의 기공크기를 갖는 막을 제조하였다. 그들은 동일한 기공크기를 갖는 지르코니아 및 γ-알루미나 막보다 순수 투과량이 예상외로 2~40 배정도 높은 값을 얻을 수 있었다고 했으나 그들이 제조한 막이 결합이 없는 막이라는 증거를 제시하지 않았다. Anderson 등^{13,14)}도

metal tert-amyloxide(M(OAm)₃)를 전구체로 한 polymeric sol을 사용하여 1.5 nm 이하의 다공성 TiO₂ 및 지르코니아 막을 제조하였다. 그러나 강도가 매우 낮고 기공크기도 0.02 μm 이하인 Anodisk를 지지체로 사용하였기 때문에 기체분리용으로도 실용성이 의문시 될 뿐만 아니라 특히 액상 분리용으로는 강도와 투과량 면에서 사용될 수가 없다. Hyun 등¹²⁾은 극미세 TiO₂ 입자 졸을 이용한 가압 졸-겔 코팅법으로 α-알루미나 담체상(평균기공크기 0.1 μm)에 기공크기가 약 3~4 nm 이며 균열이 없는 TiO₂ 막을 합성하여 기체 분리용 막으로서의 실용성을 입증한 바 있으나 그들이 제조한 막 역시 액상 분리용으로는 낮은 투과율이 문제시 되고 있다.

본 연구에서는 액상분리(특히, 폐윤활유 재생)용으로 적합한 기공크기와 투과율을 갖는 폐윤활유 재생용 TiO₂ 한외여과막 제조를 위한 TiO₂ 졸의 합성조건 및 졸-겔 코팅(침지/가압코팅)공정을 최적화함과 동시에 막의 기공크기와 순수 투과율로부터 합성막의 특성 및

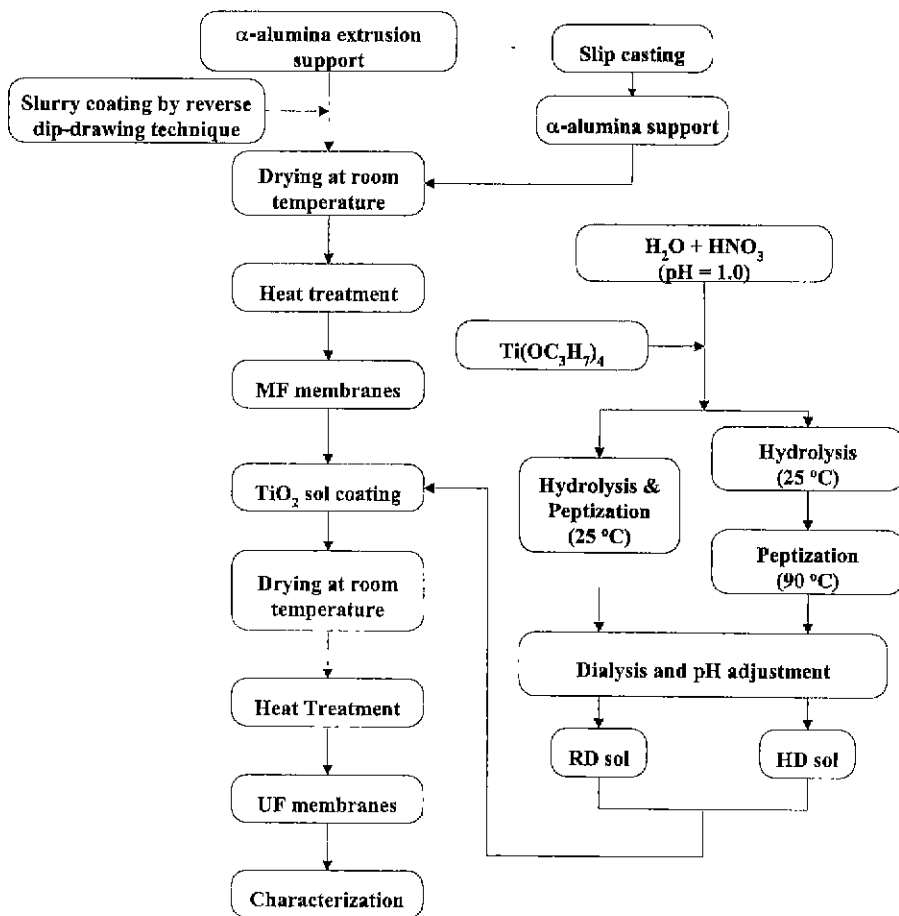


Fig. 1. Overall flowchart of the experiment.

폐윤활유 정제용 막으로써의 응용가능성을 평가하였다.

2. 실험 방법

한외여과용 TiO_2 복합막 제조에 관한 실험 공정도가 Fig. 1에 주어져 있으며, 각 단계별 실험방법은 다음의 내용과 같다.

2.1. 담체의 제조

한외 여과막 제조용 담체로는 일반적인 슬립캐스팅법과 압출성형법으로 제조한 담체상에 슬러리 코팅을 하여 합성한 복층 담체를 사용하였다.

2.1.1. 슬립캐스팅에 의한 담체

평균 입자크기가 약 $0.5 \mu m$ 인 알루미늄나 파우더 (Sumitomo Co., Japan) 400 g을 200 ml의 이차 증류수와 분산제인 Davan-C(R.T. Vanderbilt Co., USA) 5.0 ml에 혼합하여 2일 동안 불 밀링한 다음 여과지(#4, Whatman Ltd., U.K.)로 1회 여과후 물/표준석고(2급, 삼우화학공업)의 무게비가 5/4가 되도록하여 제조된 석고몰드를 사용하여 외경이 8 mm, 두께가 0.8 mm, 그리고 길이가 100 mm가 되도록 슬립캐스팅한 성형체를 상온 건조후 $4^\circ C/min$ 의 승온 속도로 $1200^\circ C$ 에서 2시간 열처리하여 튜브타입 알루미늄 담체 (powder code A1)를 제조하였다.

2.1.2. 복층 담체

복층 담체는 본연구실에서 개발된 역침지-인상법¹⁹⁾을 이용하여 압출 성형법으로 제조한 담체(평균기공크기 $0.8 \mu m$, 외경 7.0~8.4 mm, 두께 0.6~0.8 mm, 길이 20 cm, powder code A6)의 안쪽면에 알루미늄 및 지르코니아 슬러리를 코팅하여 제조하였다. 복층 담체를 제조하기 위한 코팅용 슬러리의 출발물질과 조성은 Table 1에 제시된 바와 같다. 합성된 복층 담체의 최대기공크

기는 기포점법²⁰⁾에 의하여 $0.4 \mu m$ 이하가 될 때까지 역침지-인상법에 의한 슬러리 코팅, 건조 및 열처리를 반복하여 제조하였으며 이와같이 합성한 복층담체를 한외여과막 제조용 복층 담체로 사용하였다. 지르코니아 복층 담체(Z1/A6)의 경우는 $500^\circ C$ 까지는 $20^\circ C/min$ 의 승온 속도로, $950^\circ C$ 까지는 $30^\circ C/min$ 의 승온 속도로 가열후 1 시간 동안 열처리하여 제조 되었으며, 알루미늄 복층 담체(A2/A6)의 경우는 $4^\circ C/min$ 의 승온속도로 $1200^\circ C$ 까지 가열후 2 시간 유지하여 제조 되었다.

2.2. TiO_2 졸 제조

코팅용 TiO_2 졸은 다음의 상온 분산(RD:room temperature dispersion) 및 고온 분산(HD:high temperature dispersion)의 두가지 방법으로 제조하였다. RD 졸은 2차 증류수에 질산을 첨가하여 pH가 1.0 정도인 질산 수용액(H_2O/HNO_3 부피비:154)에 일정량의 Titanium(IV) isopropoxide [$Ti(OC_3H_7)_4$; Aldrich Co., USA]를 적하시킨 후 1~3일 동안 격렬하게 교반시켜 제조하였다. 반면에 HD 졸은 RD 졸의 제조와 동일한 방법으로 졸을 제조한 다음 응축기를 부착하여 약 $90^\circ C$ 정도에서 1일 동안 가열함으로써 제조되었으며 반응완결 후 잔여 성분인 알콜제거와 졸의 pH를 코팅에 적합한 범위로 조절하기 위하여 투석막(dialysis membrane: spectra/por-MWCO 3,500, USA)을 이용하여 투석 하였다. RD 졸과 HD 졸의 농도와 pH는 각각 0.09~0.27 M과 1.0~2.0 범위에서 조절 되었다. 합성졸의 입자 크기는 레이저 산란을 이용한 입도 분석기(Malvern Autosizer II. C, USA)를 이용하여 측정하였다.

2.3. 졸-겔 코팅에 의한 복합막 합성

2.3.1. 침지 코팅법

졸-겔 침지 코팅은 담체의 외부표면은 내부에 비해 기

Table 1. Slurry Composition for Synthesizing the Supports

Powder	Powder code	Source	Mean particle size(μm)	Slurry composition (wt%)			Supports pore size (μm)
				Powder	2-propanol	Ethyl cellulose	
Zirconia	Z1	Tosho Co., Japan	0.4	8.7	89.1	2.2	0.07
Alumina	A2	Showa Denko, Japan	0.6	8.7	89.1	2.2	0.23
	A1	Sumitomo Co., Japan	0.5	-	-	-	0.1
	A6	Showa Denko, Japan	3.2	-	-	-	0.8

공크기가 균일하지 않을 뿐만 아니라 오철이 심하기 때문에 담체 내부표면에 수행되었다. 본 실험에서는 두가지 방법으로 침지 코팅을 하였다. 첫째는 일반적으로 흔히 사용되고 있는 침지 코팅법^{9,10)}이며 둘째는 코팅을 하지 않는 바깥면을 sealing하여 기체의 흐름을 차단한 후에 침지 코팅을 실시하는 방법(봉입 침지 코팅법: sealed dip coating method)을 이용하여 코팅을 실시하였다. 종래의 졸-겔 침지 코팅법에서는 담체의 모세관력이 높기 때문에 코팅시 초기에 급격한 두께의 코팅층이 형성되므로 얇은 코팅층을 얻기가 어려울뿐만 아니라 모세관력을 줄이기 위하여 담체를 용매로 적신 후 침지코팅을 할 경우는 담체 기공입구에서 졸이 겔화농도에 도달하기가 어려워 균일한 코팅층을 얻을 수가 없었다.

반면에 봉입 침지 코팅법은 종래의 침지법에서의 코팅 초기에 두꺼운 겔층이 형성되는 것을 줄이기 위하여 고안된 방법으로 초기에는 일반적인 침지 코팅시와 마찬가지로 순간적으로 모세관력에 의해서 용매가 담체 내부로 흡수되지만 일반적인 침지법과는 달리 용매에 의해 줄어든 담체내의 기체가 바깥면이 sealing 되었기 때문에 외부로 투과되지 못하여 담체내부의 압력이 증가한다. 따라서 일단 코팅 초기에 기공입구에서 겔층이 형성된 이후에는 담체 내부의 압력에 의하여 더 이상의 용매가 담체 내부로 흡수되는 것을 억제시킴으로써 보다 얇은 두께의 코팅층을 합성하고자 하는 아이디어에서 개발되었다. Sealing 은 담체의 안쪽면에서 바깥면으로 약 1.5 bar 이상의 막간 압력에서도 가스 투과가 되지 않을 정도로 하였으며 코팅후 건조과정에서도 바깥면이 sealing된 상태로 건조하였다.

침지 코팅에는 알루미늄 나노층 담체(A1), 알루미늄 및 지르코니아 복합담체 (A2/A6 와 Z1/A6)들이 사용되었다. 알루미늄 나노층 담체는 농도가 0.09 M 이고 pH가 1.0인 HD 졸로만 코팅을 실시하였으며, 복합 담체의 경우에는 농도가 0.09~0.27 M 범위와 pH 가 1.0~2.0 범위내의 RD 졸과 HD 졸을 이용하여 1~30 분 범위내에서 침지시간 및 코팅회수를 달리하여 코팅을 수행하였다. 일정시간 코팅한 튜브를 실온에서 1 일간 건조시킨 다음 0.5°C/min 의 승온 속도로 450°C에서 2 시간 유지하여 복합막을 합성하였다. 반복 코팅은 동일조건으로 건조 및 열처리후 재 코팅을 실시하였다. 열처리 온도에 따른 기공크기 변화 및 막의 열적 안정성을 규명하기 위하여 450°C~850°C 범위에서 100°C 간격으로 각 온도에서 2시간 동안 열처리한 복합막도 제조하였다.

2.3.2 가압 코팅법

가압 졸-겔 코팅법은 Hyun 등^{12,21)}에 의하여 개발된 방법으로 기공이 분산매로 채워져 코팅에 필요한 구동력인 모세관 압력차가 소멸된 후에도 계속 일정한 압력

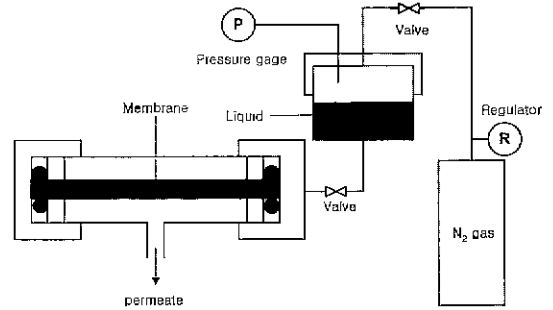


Fig. 2. Schematic diagram of the pressurizing coating and liquid flux measurement apparatus.

을 가함으로써 기공 내부에서부터 담체 표면에 이르는 코팅층을 형성시킴에 따라 균열이 없고 재현성 있는 복합막을 효율적으로 합성할 수 있는 방법이다. TiO₂ 졸의 농도가 0.09 M 이고 pH가 1.0~2.0 범위의 RD 졸을 사용하여 Z1/A6 지르코니아 복합 담체에 대해서만 가압 코팅을 하였다. 가압 졸-겔 코팅은 Fig. 2의 장치를 이용하여 담체튜브내에 들어있는 졸을 1~6 bar 정도의 압력으로 30~120 분 동안 가압하는 방법으로 수행하였다.

2.4. 합성 복합막의 특성 분석

합성 복합막 제조조건에 따른 코팅층의 두께 및 표면은 SEM을 이용하여 관찰하였으며, 압력에 대한 순수 투과량은 Fig. 2의 가압 졸-겔 측정장치를 이용하여 측정하였다.

한외 여과막의 기공크기는 일정한 입자 크기의 수용성 고분자를 용해시킨 일정 농도의 용액(1g/L)을 1 bar 의 막간 압력차로 막분리하여 원액(C_i)과 투과유체(C_p)속에 함유되어 있는 탄소의 양을 총유기탄소 분석기(TOC-5000, Shimadzu, Japan)를 이용하여 측정 후 아래의 식들로부터 구하였다.

$$R(\%) = (C_i - C_p) / C_i \times 100 \tag{1}$$

이론적으로 용질 배제율²²⁾ R(%)은 막의 유효 기공직경 D (m)와 용질 직경 A (m)의 비로 표시된다.

$$R(\%) = \frac{A}{D} \times 100 \tag{2}$$

식 (1)로부터 용질 배제율을 측정한 후 식 (2)로부터 막의 기공크기를 계산할 수 있다. 본 연구에서 사용한 PEG(polyethylene glycol) 및 dextran 의 분자량과 수용액내의 용질직경 A 와의 관계는 Sarbolouki²²⁾의 데이터에 의하였다. 일반적으로 식 (2)는 최소한 용질 배제율 측정값이 80% 정도 이상이어야만 적용될 수 있으므로 본 연구에서의 막의 기공크기 계산을 위한 분획 분자

량 결정은 용질 배제를 측정값이 80% 이상일때를 기준으로 하였다.

분획 분자량 측정용 고분자 물질로는 선형 또는 가지 달린 선형의 형태를 갖는 평균 분자량 6,000과 20,000인 PEG 그리고 150,000~200,000(BDH Chemicals Ltd., U. K.)과 500,000(Sigma, USA)인 dextran을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 담체의 기공특성

일반적으로 졸-겔 코팅법에 의한 코팅층의 특성은 졸의 특성(농도, aging time 및 pH) 뿐만 아니라 담체의 기공크기 및 분포와 최대기공경/결합크기등에 매우 민감하게 좌우되기 때문에 균열이 없고 재현성 있는 코팅막을 제조하기 위해서는 이들에 대한 최적화가 이루어져야만 한다. Fig. 3은 본 연구에서 사용된 복층 담체들의 평균기공크기 및 분포를 나타내고 있다. 복층 담체의 기공분포는 bimodal(이중구조) 한 형태를 보여주고 있는데, 왼쪽의 기공분포(기공크기 0.8 μm 부근)는 A6 담체에 대한 것이고 오른쪽의 것은 복합막에서의 슬러리 코팅층에 해당된다. Z1/A6 및 A2/A6 복층담체의 기공크기는 각각 0.07 μm와 0.23 μm임을 알 수 있다.

3.2. TiO₂ 졸 및 복합막

한외여과용 막의 기공크기 및 분포를 좌우하는 코팅용 졸의 제조 방법에 따른 입자크기 및 분포를 측정된 결과가 Table 2에 주어져 있다. Table 2는 상온분산법

Table 2. Characteristics of TiO₂ Sols

Type	pH	Aging time(day)	Concentration of sol(mol/L)	Mean particle size(nm)
RD	1.0	20	0.09-0.27	33
HD	1.0	<1	0.09	45

으로 제조한 pH 1.0 인 RD 졸을 20일 동안 숙성시킨 후 측정한 평균 입자크기 분포와 고온분산법(HD)으로 제조한 졸을 제조한 후 숙성시키지 않고 측정한 결과를 보여주고 있는데 각각 33 nm 와 45 nm 였다. TiO₂ 졸은 pH 및 숙성 시간에 따라 입자크기 및 졸의 안정성이 매우 민감하게 변하기 때문에 졸-겔 코팅의 재현성을 위하여 RD 졸의 경우는 제조후 약 20일 정도 aging한 후 투석하여 pH를 조절한 다음 코팅을 실시 하였고 HD 졸의 경우는 제조 후 1일 이내에 코팅을 실시 하였다.

본 실험에서 합성하고자 하는 한외 여과막은 폐윤활유 재생용 막으로서 폐윤활유 재생 공정시의 작업온도는 150°C~300°C 정도이다. 따라서 본 연구에서 제조한 합성막이 폐윤활유 재생공정 온도에서 열적 안정성을 갖기 위해서는 적어도 450°C에서 열처리 되어야 한다. 그러나 본 연구 예비실험의 X-선 회절분석결과 350°C~450°C 부근에서 상변화가 일어나므로 열팽창을 및 구조변화로 인한 합성막의 균열 발생확률 증가가 예상된다. 그러므로 본 실험에서는 복합막 합성시 열처리에 따른 막의 결합발생 확률을 줄이기 위해 가능한 승온속도를 낮추어 0.5°C/min로 열처리하였다.

3.3. 복합막의 분획 분자량

합성 복합막이 한외여과막으로 사용할 수 있는지를 평가하기 위하여 제조 방법에 따른 합성막의 분획 분자량을 측정하였다.

3.3.1. 침지 코팅막

RD 졸 및 HD 졸을 이용하여 A1 담체, A2/A6 복층 담체 및 Z1/A6 복층 담체에 대하여 일반적인 침지 코팅 및 봉입 침지 코팅을 실시한 후 450°C에서 2시간 열처리 하였다. 예비 실험으로써 졸의 농도가 0.09~0.27 M 이고 pH가 1.0~2.0 범위의 RD 졸을 이용하여 A2/A6 및 Z1/A6 복합 담체상에 1분에서 30분 동안 1~2회 침지 코팅을 하였을 경우에는 분자량 500,000인 dextran을 이용한 분획분자량 측정시 용질 배제율이 10% 미만으로서 코팅층 합성이 제대로 이루어지지 않았다.

Fig. 4는 pH가 1.0 인 HD 졸을 이용하여 A1 담체에 봉입 침지 코팅법으로 1분간 코팅하였을 경우로서 1회 코팅시에는 분자량이 175,000에 대하여 약 40% 용질 배제율을 보였으나 2회 코팅시에는 분자량이 175,000에서

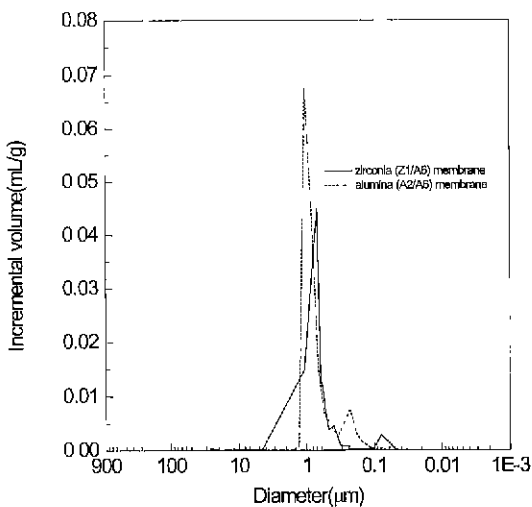


Fig. 3. Pore size distributions of zirconia (Z1/A6) and alumina (A2/A6) composite supports by the mercury porosimeter.

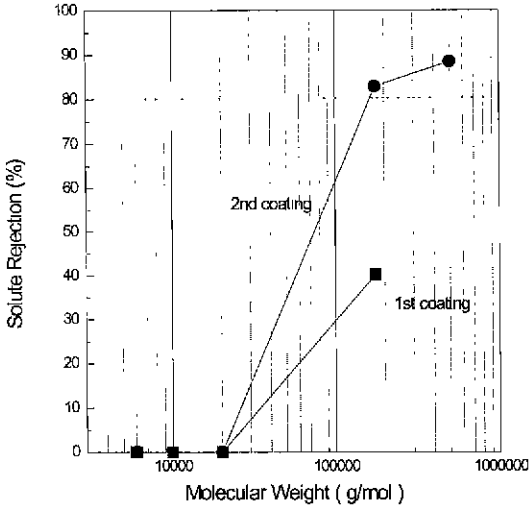


Fig. 4. Molecular weight cut-off of TiO₂/A1 composite membranes synthesized by the sealed dip-coating method.

83%와 500,000에서 약 90%의 용질배제율을 보였다. 따라서 용질 배제율 80% 기준으로 하여 식 (1)과 (2)로부터 계산한 결과 약 15 nm의 기공크기를 갖는 한외여과막이 합성되었음을 알 수 있었다.

Fig. 5은 봉입 침지 코팅법으로 Z1/A6 복층 담체에 농도가 0.09 M이고 pH가 1.0인 HD 졸을 2회 코팅한 후 다시 농도가 0.27 M이고 pH가 2.0인 RD졸을 2회 코팅하였을 때의 분획분자량 측정 결과이다. 일차적으로

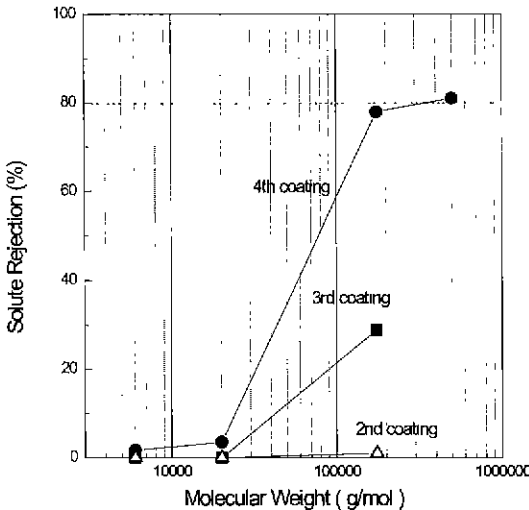


Fig. 5. Molecular weight cut-off of TiO₂/Z1/A6 composite membranes synthesized by the sealed dip-coating method.

HD 졸로 2회 코팅하였을 경우에는 분자량이 500,000에 대해서도 거의 용질 배제율이 없는 반면에 다시 RD 졸로 반복 코팅함에 따라 용질 배제율이 증가하여 총 4회 코팅시 용질 배제율은 분자량 500,000에 대하여 82%를 나타내고 있으며 이때의 기공 크기는 약 17 nm이다. 반면에 A2/A6 복층 담체에 농도가 0.09~0.27 M이고 pH가 1.0~2.0 범위의 HD 졸을 2~4회 코팅하였을 때 분자량 500,000에 대해서도 용질배제율은 거의 없었다.

이와같이 동일한 HD 졸로 A1단층 담체 및 Z1/A6 복층담체에 코팅을 하였을 경우 용질 배제율이 차이가 나는 이유는 담체의 기공크기 분포범위 차이 때문으로 볼 수 있다. 즉 슬립캐스팅법으로 제조한 A1 담체는 평균 기공크기가 0.1 μm이고 기공크기 분포가 좁기 때문에 졸-겔 코팅시 막의 전 부분에 걸쳐서 일정한 모세관력이 작용하여 균일한 코팅층이 형성되는 반면에 복층담체의 경우에는 평균기공크기에서부터 최대기공크기까지의 범위가 0.07~0.4 μm 정도로 분포범위가 넓기 때문에 균일한 코팅층이 형성되지 못하는 것이다.

3.3.2. 가압 코팅막

가압코팅법에 의한 한외 여과막 합성은 복층담체에 대하여만 실시하였다. HD 졸의 경우에는 졸의 pH, 농도 및 압력에 관계없이 졸-겔 가압코팅이 이루어지지 않았는데 이는 졸의 입자가 커서 작은 압력에 의해서도 쉽게 젤화되어 담체상에 두꺼운 겔층이 형성되어 건조시 겔층이 박리되는 현상을 나타내었다. 마찬가지로 농도가 0.09 M 이고 pH가 2.0인 RD졸의 경우는 1 bar의 가압 압력으로 1시간의 가압코팅 조건에서도 두꺼운 겔층이 형성되어 건조시 박리현상이 일어났으며, 5 bar 이상의 압력에서는 pH가 1.0에서도 불균일한 겔층이 형성되었다. 따라서 가압코팅 조건은 압력이 1 bar에서 0.09 M의 RD 졸에 대하여 pH가 1.3인 경우는 30분 그리고 pH가 1.0에 대해서는 1시간 코팅을 실시 하였다.

Fig. 6은 pH가 1.3인 RD졸을 이용하여 1 bar에서 30분 동안 5회 코팅을 실시한 막의 분획분자량을 보여 주고 있다. 3회 코팅할 때까지는 균일한 코팅이 이루어지지 않아 분자량 500,000에 대한 용질배제율이 약 25% 정도 였으나 5회 코팅시에는 91%로 막에 코팅층이 형성 되었음을 알 수 있으며 이때의 기공크기는 약 17 nm 정도였다. Fig. 7는 pH가 1.0인 RD 졸을 이용하여 1 bar에서 1시간 동안의 가압조건으로 5회 코팅한 막의 분획분자량 측정결과이다. 이 막의 용질 배제율로부터 구한 기공크기는 약 13 nm였다. 이와같이 반복 코팅에 의하여 코팅층이 형성되는 이유는 담체가 어느 정도의 크고 작은 기공들을 갖고 있어서 가압코팅법으로 코팅시 졸의 입자크기와 담체내의 기공크기비가 적당한 부분에서는 쉽게 젤화가 이루어지는 반면에 졸의 입자크기에 비

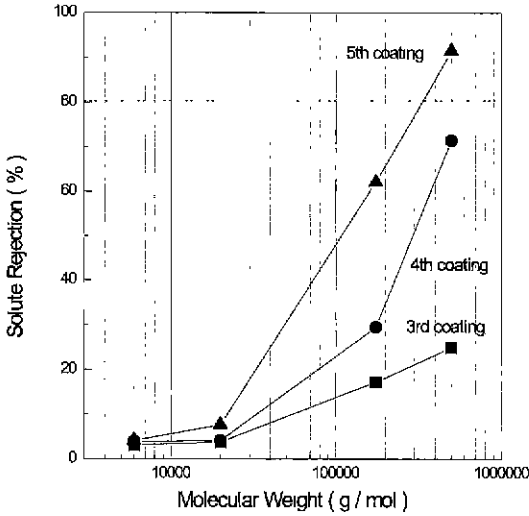


Fig. 6. Molecular weight cut-off of $\text{TiO}_2/\text{Z1}/\text{A6}$ composite membranes synthesized by pressurized coating at 1 bar for 30 min(0.09 M and pH 1.3 RD sol).

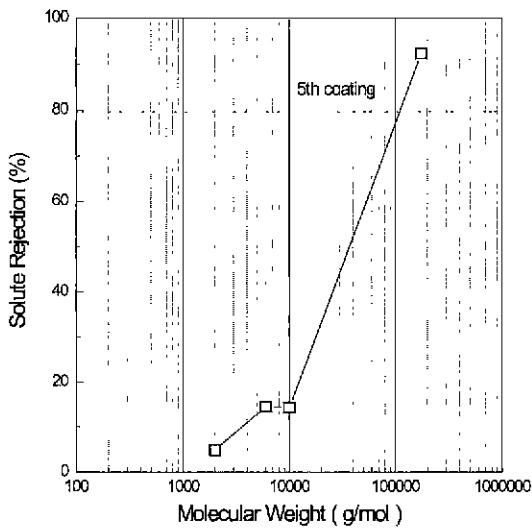


Fig. 7. Molecular weight cut-off of $\text{TiO}_2/\text{Z1}/\text{A6}$ composite membranes synthesized by pressurized coating at 1 bar for 1 h(0.09 M and pH 1.3 RD sol).

하여 담체내의 기공크기가 너무 크게되면 졸이 겔 농도에 도달되기 전에 졸이 투과되어 코팅층이 완벽하게 형성되지 못하고 기공크기만을 줄이기 때문으로 추정된다. 따라서 반복 코팅함에 따라 막의 기공크기가 순차적으로 줄어들면서 코팅막이 형성되는 것으로 볼 수 있으며 pH가 1.0 과 1.3으로 합성한 막의 기공크기 차이도

이런 현상에 원인이 있는 것으로 보여진다.

3.4. 복합막의 미세구조

3.4.1. 침지 코팅막

Fig. 8은 pH가 1.0인 HD 졸을 이용하여 A1 담체에 봉입 침지 코팅법으로 2회 반복 코팅하여 분자량 175,000 에서 약 83%의 용질 배제율을 보인 $\text{TiO}_2/\text{A1}$ 복합막의 표면 및 파단면 사진이다. Fig. 8의 (a)는 x1,000 배율로 촬영한 TiO_2 코팅막의 표면 사진으로 거대기공

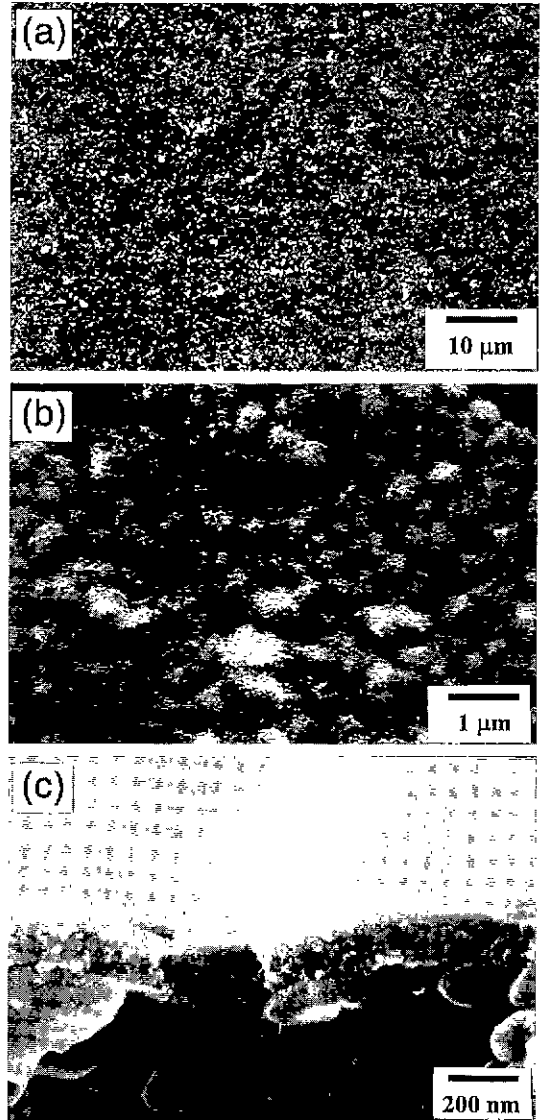


Fig. 8. SEM micrographs of the $\text{TiO}_2/\text{A1}$ composite membrane by the sealed dip-coating : (a) and (b) surface and (c) fracture surface.

이나 결함이 존재하지 않았으며 마찬가지로 (b)의 x10,000 배율의 사진에서도 균열이 없는 막이 합성되었음을 보여주고 있다. (c)는 복합막의 파단면을 나타낸 것으로 담체상에 균일한 코팅막이 합성되었음을 보여주고 있을 뿐만 아니라 코팅층의 두께도 일반적인 침지 코팅법으로 합성한 막에 비하여 매우 얇음을 알 수 있다.

Fig. 9는 A2/A6 복합 담체상에 위와 동일한 졸을 이용하여 봉입 침지코팅법으로 코팅한 표면과 파단면 사

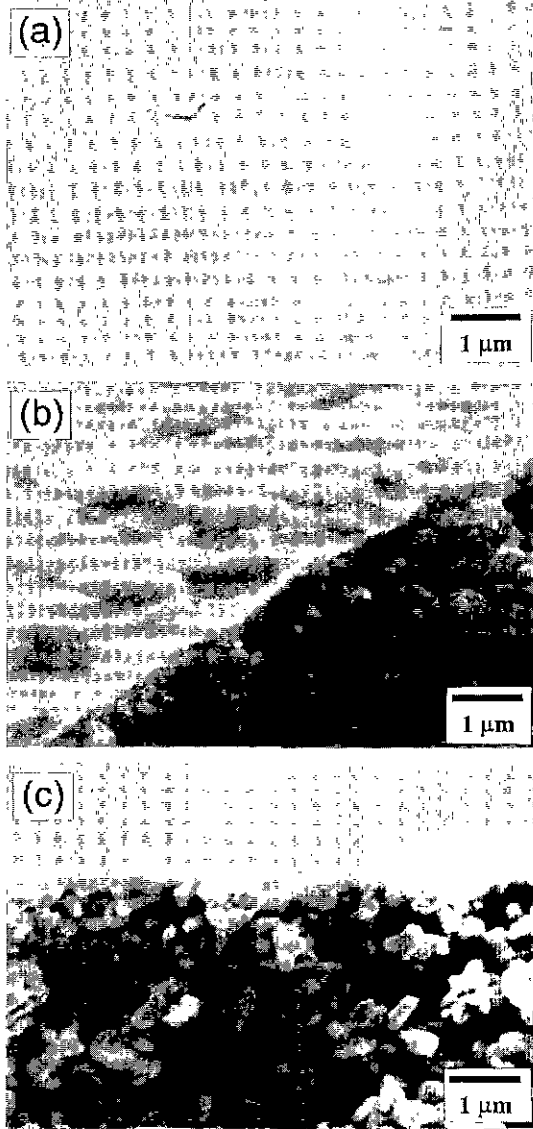


Fig. 9. SEM micrographs of the TiO₂/A2/A6 composite membrane by the sealed dip-coating : (a) surface, (b) edge surface and (c) fracture surface.

진인데, (a)의 표면사진에는 균열이 존재함을 보여주고 있다. 이와같이 막에 균열이 존재하게 되면 대부분의 용질이 균열을 통하여 투과되므로 용질배재율이 거의 없는 결과를 가져온다. (b)와 (c)는 파단면 사진으로 균일한 두께의 코팅층이 담체 표면의 요철을 따라 형성되어 있으며 두께는 약 0.4 μm 정도 이었다.

본 논문에는 SEM 사진을 게재하지 않았지만, 일반적인 침지 코팅법으로 Z1/A6 복합 담체에 대해서도 RD 졸 및 HD 졸을 이용하여 코팅을 실시하였다. RD 졸을 코팅하였을 경우에 침지 시간에 따라 코팅층이 형성되는 정도가 달라 침지코팅 시간이 1~5분 이내의 경우는 담체 내부에 불균일하게 코팅층이 형성되었으며 약 30분정도에서는 담체상에 불균일한 코팅층이 존재함과 동시에 심한 균열이 발생되었다. 또한 농도가 0.09 M이고 pH가 1.0인 HD 졸로 10초간 코팅하였을 때 담체 상에 코팅층이 형성되었으나 마찬가지로 균열이 존재하였으며 1분 이상 코팅하였을 경우는 건조시 겔층이 박리되었다. 반면에 봉입 침지 코팅법은 동일한 시간 (1분) 동안 코팅을 하여도 일반적인 침지 코팅법으로 코팅한 막의 두께보다 얇으며 건조시에도 코팅층의 박리현상 없

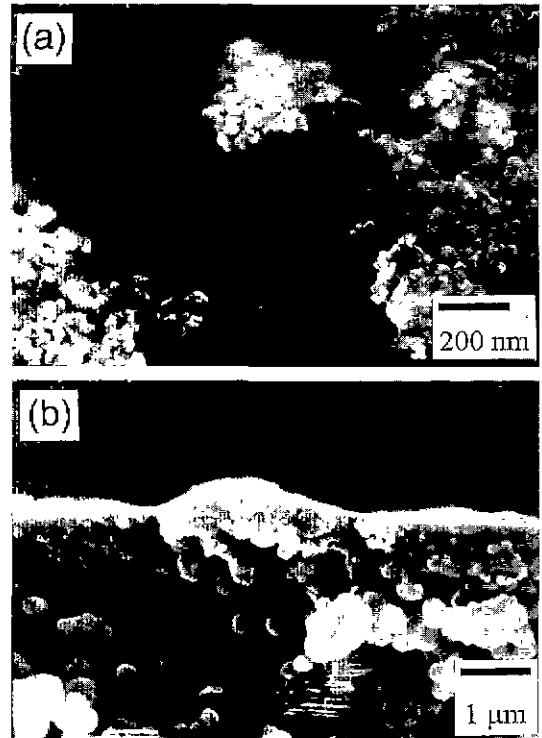


Fig. 10. SEM micrographs of TiO₂/Z1/A6 composite membrane by the pressurized sol-gel coating : (a) surface and (b) fracture surface.

이 복합막을 합성할 수 있었다.

3.4.2. 가압 코팅막

Fig. 10은 Z1/A6 복합 담체위에 농도가 0.09 M이며 pH가 1.3인 TiO_2 졸을 이용하여 1 bar에서 30 분 동안 가압코팅을 건조 및 열처리를 반복하여 5회 코팅한 막의 표면 및 파단면 사진이다. 표면사진은 담체입자의 모양이 보인파 동시에 졸이 기공내부로 들어가서 형성된 전형적인 가압 졸-겔 코팅법에 의한 모습을 하고 있다. 표면사진에서는 전혀 균열이나 결함이 관찰되지 않고 있다. 파단면의 두께는 $0.3 \mu\text{m}$ 이하로 매우 얇음을 알 수 있는데 이는 졸 입자와 기공크기비가 서로 적절하여 기공의 내부 깊숙히 침투하지 못하고 기공 입구와 표면 부분에만 코팅층이 형성되었다고 할 수 있다. 졸의 입자가 담체 내부로 깊숙히 침투하여 겔화가 될 경우에 균열 발생 확률이 줄어드는 장점이 있는 반면에 합성막의 투과율은 겔층의 두께에 반비례하여 감소하기 때문에 본 그림에서와 같이 담체 표면층과 입구에서만 겔 층이 형성된 것은 매우 바람직하다고 할 수 있다.

3.5. 순수 투과율

Fig. 11은 복합 담체상에 RD 졸 및 HD 졸을 코팅한 후 용질 배제율과 순수 투과량과의 관계를 보여주고 있다. 본 그림에는 A1 알루미늄을 담체로 하여 제조한 한외여과용 막은 담체자체의 투과율이 $10\sim 25 \text{ l/m}^2 \text{ h}$ 정도로서 한외여과용 막으로는 효율적으로 사용될 수 없기 때문에 본 그림에서는 생략하였다. 한외 여과막 제조용 복합 담체의 순수 투과율은 1 bar의 막간 압력에 대하여 $900\sim 1,200 \text{ l/m}^2 \text{ h}$ 범위였다. 졸-겔 코팅 후 합성

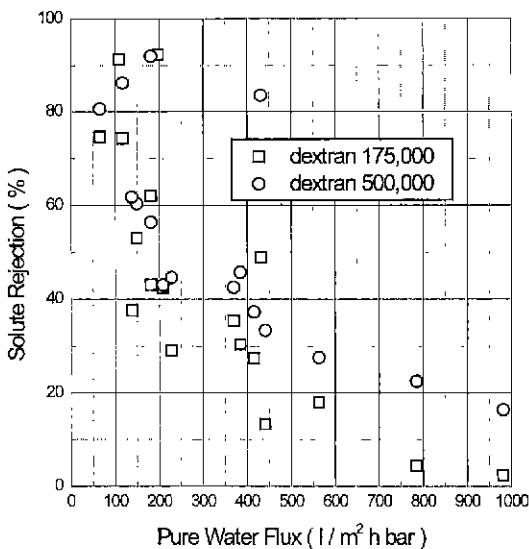


Fig. 11. Solute rejection efficiency vs pure water flux.

요업학회지

복합막의 순수 투과율이 $500 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ 이상일 경우에는 용질의 분자량 500,000에 대해서도 용질 배제율이 30%를 넘지 못하고 있는 것으로 보아 균일한 코팅층이 형성되지 않았음을 알 수 있다. 반면에 용질 배제율이 80%인 경우는 순수 투과율이 대개 $100\sim 200 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ 범위에 존재하였다. 또한 Fig. 9의 파단면 사진에서와 같이 코팅층의 두께가 $0.4 \mu\text{m}$ 정도인 경우에도 순수 투과량은 $180 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ 정도로 보다 높은 투과율을 얻기 위해서는 코팅층의 두께를 더 줄이기 보다는 복합 담체의 코팅층(즉 한외여과용 막의 중간층)을 가능한 한 얇게 하면서 결함을 최소화함과 동시에 기본 담체의 순수투과율을 증대시킬 수 있는 방안에 대한 연구를 계속 수행할 계획이다.

3.6. 열적 안정성

한외여과용 TiO_2 복합막의 열적 안정성을 규명하기 위하여 열처리 온도에 따른 분획 분자량을 측정하고 최종 열처리 온도에서의 미세구조를 SEM을 통하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 12와 13에 나타내었다. Fig. 12에서 보는 바와같이 열처리 온도가 450°C 에서 550°C 로 올라감에 따라 분자량 175,000에서의 용질 배제율은 급속히 감소하는 반면에 분자량이 500,000에서의 용질 배제율은 거의 변화가 없었다. 이는 450°C 에서 550°C 로 열처리 온도가 상승함에 따라 anatase 상이 rutile 상으로 전이함에 따라서 입자 재배열과 함께 기공 크기 확대가 동시에 이루어 지는 것으로 보여진다. 그러므로 750°C 까지는 분자량이 500,000에서의 용질 배제

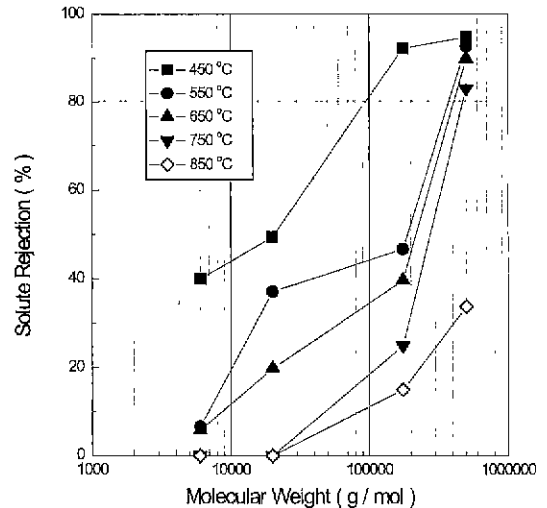


Fig. 12. Variation of molecular weight cut-off of the TiO_2/Al composite membrane with heat treatment temperature.

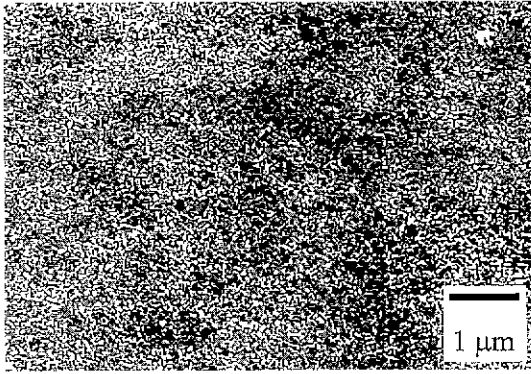


Fig. 13. SEM micrographs of TiO₂/Al composite membrane heat-treated at 850°C.

올은 거의 감소하지 않다가 850°C 부근에서는 입자 성장 및 ostwald ripening 현상으로 인하여 기공이 커짐으로써 급격한 용질 배제율이 저하하게 되는 것으로 여겨지는데 Fig. 13 에서와 같이 입자가 성장한 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

폐윤활유 재생막으로 활용될 수 있는 한외 여과용 TiO₂ 복합 분리막 제조를 위한 졸-겔 코팅공정 및 합성막의 특성에 관한 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 고온분산 TiO₂ 졸(0.09 M, pH 1.0)을 이용한 봉입 침지 코팅법(sealed dip-coating)에 의하여 결함이 없고 코팅층의 두께가 약 0.3 μm 정도인 알루미나를 담체(기공크기 0.1 μm)로 한 TiO₂ 복합막(TiO₂/Al)을 합성할 수 있었으며 기공크기와 순수 투과량은 각각 약 15 nm 와 1 bar의 막간 압력하에서 18 l/m² · h 이었다.

2. 봉입침지 코팅법으로 알루미나를 담체(기공크기 0.8 μm)로 한 지르코니아(기공크기 0.07 μm) 복합막(Z1/A6) 층, 복층 담체에 고온 분산 졸(0.09 M, pH 1.0) 을 코팅한 후 다시 상온 분산 졸(0.27 M, pH 2.0)을 코팅함으로써 17 nm 정도의 기공크기와 1 bar의 막간 압력하에서 100~200 l/m² h 정도의 순수 투과량을 갖는 TiO₂/Z1/A6 복합막 합성이 가능하였다.

3. 상온분산 TiO₂ 졸(0.09 M, pH 1.0~1.3)을 이용한 가압코팅법에 의하여 1 bar의 압력으로 30분~1시간 동안 가압하였을 때 15 nm 정도의 기공크기와 100~200 l/m² · h 정도의 순수 투과율을 갖는 결함이 없는 TiO₂/Z1/A6 복합막을 합성할 수 있었다. 본 실험에서 합성한 3층 구조의 TiO₂/Z1/A6 복합막들은 제조방법에 관계없이 모두 기공크기나 투과량면에서 폐윤활유 재생막으로서의 응용 가능성을 갖고 있다고 할 수 있다.

4. 본 실험에서 합성한 TiO₂ 복합막은 500,000(dextran)정도 분획분자량 값을 보여주었으며 750°C까지 열처리하여도 80% 정도의 용질배제율(기공크기 22.5 nm)을 유지하는 점으로 봐서 고온 공정을 요하는 폐윤활유 재생막으로서 충분한 열적 안정성을 갖고 있었다.

REFERENCES

1. S.H. Hyun, "Present Status and Preparation Technology of Ceramic Membranes," *Membr. J.*, **3**(1), 1-11 (1993).
2. K.K. Chan and A.M. Brownstein, "Ceramic Membranes-Growth Prospects and Opportunities," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**(4), 703-707 (1991).
3. R.W. Spillman, "Economics of Gas Separation Membranes," *Chemical Engineering Progress*, **85**, 41-65 (1989).
4. R.L. Goldsmith, "Special Issue on Ceramic Membranes," *J. Membr. Sci.*, **39**, 195-201 (1988).
5. R.J.R. Uhlhorn, M.H.B.J. Huis In't Veld, K. Koizer and A.J. Burggraaf, "Synthesis of Ceramic Membranes. Part I. Synthesis of Non-supported and Supported γ -Alumina Membranes Without Defects," *J. Membr. Sci.*, **27**, 527-537 (1992).
6. R.R. Bhave, *Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York (1991).
7. H.P. Hsieh, R.R. Bhave and H.L. Fleming, "Microporous Alumina Membranes," *J. Membr. Sci.*, **39**, 221-241 (1988).
8. A. Larbot, J.P. Fabre, C. Guizard and L. Cot, "Inorganic Membranes Obtained by Sol-Gel Technique," *ibid.*, **39**, 203-212 (1988).
9. S.H. Hyun and K.H. Lee, "Oxidation of Organic Compounds through the Electrochemical Reaction Using TiO₂ Photocatalytic Membranes," *Membr. J.*, **6**(2), 101-108 (1996).
10. S.H. Hyun, S.J. Shim and Y.K. Choung, "Oxidation of Organic Compounds Using TiO₂ Photocatalytic Membrane Reactors," *ibid.*, **4**(3), 152-162 (1994).
11. A. Larbot, J.P. Fabre, C. Guizard and L. Cot, "New Inorganic Ultrafiltration Membranes: Titania and Zirconia Membranes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(2), 257-261 (1989).
12. S.H. Hyun and B.S. Kang, "Synthesis of Titania Composite Membranes by the Pressurized Sol-Gel Technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(1), 279-282 (1996).
13. R.A. Peterson, M.A. Anderson and C.G. Hill Jr., "Development of TiO₂ Membranes for Gas Phase Nanofiltration," *J. Membr. Sci.*, **94**, 103-109 (1994).
14. Q. Xu and M.A. Anderson, "Sol-Gel Route to Synthesis of Microporous Ceramic Membranes: Preparation and Characterization of Microporous TiO₂ and ZrO₂ Xerogels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(7), 1039-45 (1994).
15. S.H. Hyun, J.S. Park and S.Y. Choi, "Development of

- Ceramic Composite Membranes for Gas Separation. II. Preparation and Coating Characteristics of Nanoparticulate TiO_2 Sols," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(9), 739-749 (1992)
16. S.H. Hyun and Y.M. Choi, "Analysis of the Sol-Gel Coating Process for the Preparation of Supported TiO_2 Composite Membranes," *ibid.*, **29**(5), 403-409 (1992).
 17. V.T. Zaspalis, W. van Praaf, K. Keizer, J.R.H. Ross and A.J. Burggraaf, "Synthesis and Characterization of Primary Alumina, Titania and Binary Membranes," *J. Mater. Sci.*, **27**, 1023-35 (1992).
 18. C. Lijzenga, V.T. Zaspalis, C.D. Ransijin, K.P. Keizer and A.J. Burggraaf, "Nanostructure Characterization of Titania Membranes," pp 379 in Proceedings of 2nd International Conference on Inorganic Membranes(Montpellier, France, 1991).
 19. S.H. Hyun and G.T. Kim, "Synthesis of Ceramic Microfiltration Membranes for Oil/Water Separation," *Sep. Sci. Technol.*, **32**(18), 2927-2943 (1997).
 20. Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test, ASTM F 316-86.
 21. S.H. Hyun and B.S. Kang, "Synthesis of Nanoparticulate Silica Composite Membranes by the Pressurized Sol-Gel Technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(12), 3093-3098 (1994).
 22. M.N. Sarbolouki, "A General Diagram for Estimating Pore Size of Ultrafiltration and Reverse Osmosis Membranes," *Sep. Sci. Technol.*, **17**(2), 381-386 (1982).