

PTMSP/PDMS-PEI 복합막을 이용한 폐수중의 휘발성 유기화합물 제거에 관한 연구

권창오¹, 백귀찬², 전경수^{3*}

¹김천대학교 임상병리학과, ²상명대학교 자연과학대학 공업화학과, ³경원대학교 자연과학대학 화학과

Studies on the Removal of Volatile Organic Compounds in Wastewater using PTMSP/PDMS-PEI Composite Membrane by Pervaporation

Chang-Oh Kweon¹, Gwi-Chan Paik² and Kyung-soo Chun^{3*}

¹Dept. of Biomedical Laboratory Science, Gimcheon University

²Dept. of Industrial Chemistry, College of Natural Science, Sangmyung University

³Dept. of Chemistry, College of Natural Science, Kyungwon University

요 약 Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)/poly(dimethylsiloxane)-polyetherimide (PTMSP/PDMS-PEI) 복합막을 상전환법과 dip coating에 의해 제조하여 PTMSP/PDMS 균질 치밀막의 투과유량을 향상시키고자 하였다. 균질 치밀막과 복합막을 이용하여 투과증발법에 의해 수중에 용해된 미량의 perchloroethylene(PCE), trichloroethylene (TCE), chloroform, 1,1,1-trichloroethane 등의 휘발성 유기화합물 제거 실험을 통해 투과증발 특성을 상호 비교하였다. PTMSP/PDMS 균질 치밀막의 선택도는 216.2에서 2394.4범위의 값을 나타냈으며 투과유량은 244.3g/m².h에서 428.2g/m².h 사이였으며, PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 선택도는 215.5에서 2404.2범위였고 투과유량은 390.4g/m².h에서 728.6g/m².h 값을 보여 이 복합막의 투과특성을 균질 치밀막과 비교할 때 선택도에는 큰 차이가 없었으나 투과유량은 상당히 증대되었다. PTMSP/PDMS-PEI 복합막은 분리대상 용질 중 PCE의 분리에서 가장 우수한 투과특성을 나타냈으며 균질 치밀막보다 내구성과 기계적강도가 좋아 물속에 용해되어 있는 휘발성 유기화합물을 제거하는데 유용함을 알 수 있었다.

Abstract In order to improve flux of PTMSP/PDMS dense membrane, PTMSP/PDMS-PEI composite membrane with PEI support was prepared by phase inversion process and dip coating. These membranes were evaluated in terms of the removal of volatile organic compounds such as PCE, TCE, chloroform, 1,1,1-trichloroethane from wastewater by pervaporation. The selectivity and flux of PTMSP/PDMS dense membranes was in the range of 216.2 to 2394.4 and 244.3 to 428.2g/m²h, respectively. And pervaporation property of PTMSP/PDMS-PEI composite membrane was in the range of 215.5 to 2404.2 and 390.4 to 728.6g/m²h, respectively. PTMSP/PDMS-PEI composite membrane has remarkably greater flux than dense membranes with similar selectivity.

It was possible for polymeric membranes used in this study to remove PCE selectively which is dissolved small quantity in water among other separable solutes. PTMSP/PDMS-PEI composite membrane showed the best performances among the silicone polymeric membranes, and has better durability and mechanical strength than dense membranes. PTMSP/PDMS-PEI composite membrane should be a useful candidate for the removal of volatile organic compounds dissolved in wastewater.

Key Words : PTMSP/PDMS-PEI Composite membrane, Volatile Organic compounds, Pervaporation

1. 서 론

고분자 분리막은 선택 분리 및 효율적인 물질 투과 기

능들을 전제로 화학 및 환경, 의료, 바이오텍 산업, 식품
공업 등에 이르기까지 그 산업적 수요가 날로 확대되고
있는 실정이다.

*교신저자 : 전경수(chunks@kyungwon.ac.kr)

접수일 11년 06월 10일

수정일 11년 07월 11일

게재확정일 11년 08월 11일

이렇듯 분리막의 용도가 다양화되면서 우수한 투과특성과 함께 내열성, 내용매성 및 기계적 강도가 좋은 막 소재의 개발은 매우 중요한 과제가 되었다[1]. 그러나 최근 새로운 분리막 소재의 개발이나 제조공정의 개발이 어느 정도 한계에 도달하였고 이보다는 분리막을 개질함으로써 기존의 소재가 갖고 있는 장점을 살리고 문제점을 보완하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

투과증발막의 효율을 높이기 위해서는 막의 재질이 분리하고자 하는 물질과의 친화력이 우수해야하며, 이를 위해서 친수성 및 소수성 고분자 재료 자체를 투과증발막으로 사용하기도 하지만, 막의 성능을 증가시키기 위해 기존의 고분자재료의 표면을 처리하여 막을 제조하는 기술이 연구되어지고 있다. 표면처리 기술로는 플라즈마 처리[2], UV-그라프트[3] 및 고분자 블렌드[4] 등의 방법이 있다. 이와 같은 방법은 비대칭막을 제조할 경우 얇은 표면층에 손상이 갈 수 있기 때문에 저항층이 큰 균질막으로 제조해야 하며 또한 개질에 필요한 비용이 상당히 크게 되는 단점이 있다. 이와 같은 단점을 극복하기 위해서는 고분자 자체를 개질한 후 분리가 일어나는 선택층을 최대한 얇게 만들어서 막의 저항을 최소화해야 하는데 이러한 대안중의 하나가 dip coating에 의한 복합막이 제조이다. Dip coating에 의해 제조된 복합막을 투과증발분리에 이용하게되면 실질적인 물질의 분리가 일어나는 선택층의 막 두께를 최소화할 수 있어 투과성능을 향상시킬 수 있다. 또한 복합막의 지지막 제조과정으로는 여러 가지가 있지만 일반적으로 널리 사용되는 것으로는 상전환법(phase inversion method)이 있고 이러한 방법으로 제조된 막은 비대칭 구조를 하며 막의 형성과정에서 sponge-like 혹은 finger-like 등의 단면형태를 갖는다.

본 연구에 복합막의 지지막으로 사용된 PEI는 이미 상용화된 polyethersulfone(PES), polysulfone (PSf) 등과 함께 다양한 용도로 많은 연구가 진행되고 있다. 1986년 Peinermann과, 1991년 Sourirajan 등이 보고한 기체분리막 소재로서의 연구[5]를 시작으로 1993년 Huang과 Feng 등의 투과증발용 분리막 소재로서의 연구[6]와 1993년 Merlen 등의 한외여과막 소재로서의 연구[7] 등이 대표적인 예이다.

투과증발은 기존의 증류, 추출과 같은 방법으로 분리하기 어려운 액체혼합물을 분리하는 공정으로 최근 들어 에너지 절약 및 공정의 단순화에 의한 장치설비비의 절감 방안 등과 함께 우수한 물질분리방법으로 각광받고 있으나 최근까지의 연구는 주로 알콜계의 탈수에 편중되어 있으며, 염소계 화합물에 대한 분리는 비교적 소홀한

편이었다. 휘발성 유기화합물(VOC) 중에서도 특히 PCE, TCE, chloroform 및 1,1,1-trichloroethane 등과 같은 휘발성 유기염소계 탄화수소화합물들은 가격이 저렴하고 용해력 및 세정력이 우수하며 인화성이 없기 때문에 반도체 공업, 전자 공업, 정밀화학공업, 그리고 기계, 금속, 섬유산업 등에 용제로 널리 사용되어, 다량 배출되고 있으며 또한 발암성 물질 등인 것으로 알려져 있으나 사용 후 처리에 있어서 이들 VOC들을 완전히 제거하지 못하고 있는 실정이다. 이들 VOC들은 수 ppm의 농도만으로도 지구의 수질환경과 인류의 생명을 위협하므로 완벽한 처리기술이 하루빨리 개발되어져야 한다.

현재 사용되는 휘발성 유기 염소계 화합물을 제거하는 공정 중에서, 오존분해법은 유독한 산화제를 사용하므로 완전 산화되지 못한 반응생성물 및 산화제에 의한 2차 처리가 필요하여 바람직하지 않다. 또한 유독한 산화제를 사용하지 않은 방법으로는 air-stripping법, 활성탄 흡착법 등이 있는데, air-stripping법의 경우에는 단지 액상의 오염물질을 기상으로 방출시키는 것이고 활성탄 흡착법은 농축된 해로운 고체물질이 남아서 처리에 문제점이 남는다.

Robeson와 Langsam[8]은 투과증발법을 이용하여 수중의 chloroform과 TCE를 제거하는 실험을 수행한 결과 유기물제거는 활성탄 흡착보다 더 쉽게 진행된다고 보고한 바 있다. 따라서 기존의 휘발성 유기 염소계 화합물 제거 방법과 비교할 때 경제성과 후처리 면에서 막분리를 이용한 투과증발공정이 다른 분리공정에 비해 뛰어난 경쟁력을 가지고 있다.

기체분리나 투과증발용 분리막에서는 혼합물 각 성분의 용해도 및 확산도의 차이에 따라 투과계수가 달라지므로 분리가 가능하다. 특히 고분자에 의한 기체분리는 막의 기능층을 박막화하는 기술의 발달로 저항층을 극소화할 수 있게 되었고, 중공사막 제조, 모듈제조기술의 발달로 단위 용적당 투과면적을 극대화할 수 있게 되어 몇 분야에서는 실용화되고 있으나 더 널리 이용하기 위해서는 분리투과능이 획기적으로 개선된 고분자막 재료를 개발하여야 한다.

이에 본 연구에서는 휘발성 유기화합물의 투과성능의 향상과 내구성을 향상시키기 위한 목적으로 PTMSP/PDMS막을 선택층으로 하고 열적, 화학적으로 매우 안정하며 기계적 성질이 뛰어난 PEI를 지지체로 하는 PTMSP/PDMS-PEI 복합막을 상전환법과 dip coating법으로의 제조하였다.

이렇게 제조된 PTMSP/PDMS 균질 치밀막과 PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 성능과 특성을 비교 분석하기위하

여 수중에 미량 용해되어 있는 휘발성 유기화합물을 투과증발법에 의하여 제거실험을 실시하였다.

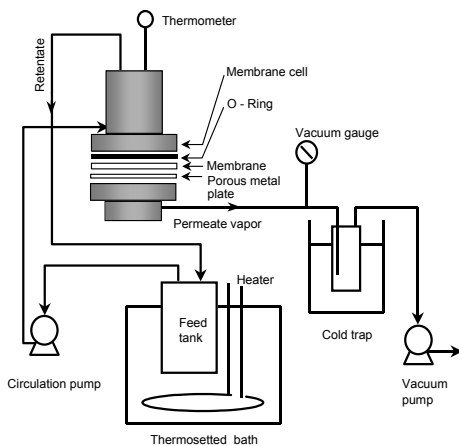
2. 실험방법

2.1 시약 및 시료

PCE, TCE, Chloroform, 1,1,1-trichloroethane 등의 휘발성 유기화합물은 모두 Yakuri Pure Chemicals Co. 제(Japan)의 특급시약을 사용하였다. 실험에 사용된 물은 증류수를 초순수 장치(water purification system, Myron Company Series 750)로 처리한 탈 이온수를 사용하였으며 PTMSP/PDMS의 합성과 막을 제조하는데 필요한 1-trimethylsilyl-1-propyne (TMSP), TaCl₅, toluene, tetrahydrofuran (THF) 그리고 hydroxy-terminated PDMS 및 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)등은 모두 Aldrich Co.제(U.S.A.)의 특급시약을 사용하였다. 또한 PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 지지체로 사용된 PEI(Ultem 1000)는 General Electric Co.제(U.S.A.)를 사용하였으며 PEI를 NMP에 용해시켜 상전환법에 의해 비대칭막을 제조하여 복합막의 지지막으로 이용하였다.

2.2 투과실험

그림 1에 나타난 바와 같이 투과실험장치는 막을 장착하는 투과증발분리 cell과 연결관, 항온조 및 온도조절기, 냉각트랩, 압력계, 진공펌프 그리고 공급액 급여장치 및 feed tank 등으로 구성하였으며 공급액과 접촉하는 유효 막넓이는 11.94 cm²이었다.



[그림 1] 투과증발 실험장치의 개요도
[Fig. 1] A schematic diagram of pervaporation apparatus.

또한 막 하부층의 압력은 투과 구동력을 일정하게 유지하기 위하여 2 torr 이하로 유지시켰다. 이러한 조건에서 모든 분리수용액의 농도를 0.05 wt%, 온도를 30℃로 각각 고정시켜 투과증발 분리 실험을 수행하였다. 투과물의 농도는 가스크로마토그래피(Gow Mac 850P)를 이용하여 분석하였고 검출기로는 열전도도 검출기(TCD), 컬럼은 Porapak Q를 사용하였다.

투과유량(flux)는 막 1 m² 넓이에 대해 1 h 당 투과된 투과물의 무게(g)로 산출하였으며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Flux}(\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}) = W/A \times t$$

여기서 W는 투과물의 무게(g), A는 유효막넓이(m²) 그리고 t는 운전시간(h)을 나타낸다.

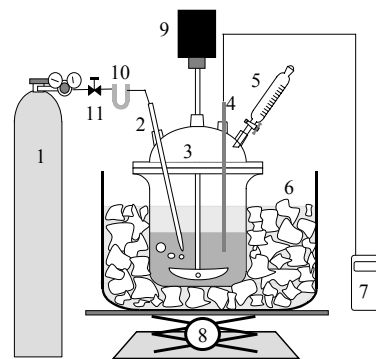
또한 선택도(selectivity)는 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Selectivity}(\alpha_{w/c}) = (Y_w/Y_c)/(X_w/X_c)$$

단, Y_w와 Y_c는 각각 투과액의 물과 휘발성 유기화합물의 무게분율이며 X_w와 X_c는 각각 공급액의 물과 휘발성 유기화합물의 무게분율이다.

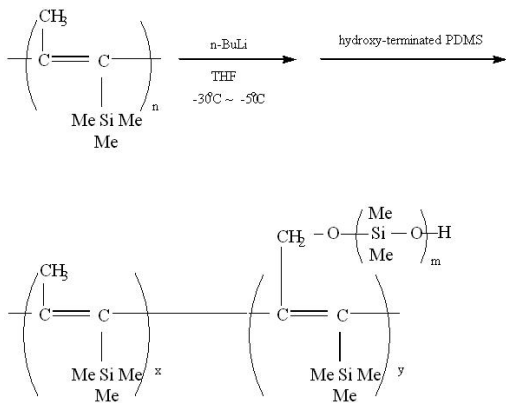
2.3 Polymer 합성 및 분리막의 제조

Masuda 등[6]에 의한 방법으로 합성한 PTMSP를 그림 2의 반응 장치를 이용하여 그림 3에 나타난 방법으로 PTMSP를 hydroxy -terminated PDMS로 개질(modification)하였다. PTMSP의 개질 및 개질된 PTMSP/PDMS 공중합막의 제조과정을 그림 4에 요약하였다.

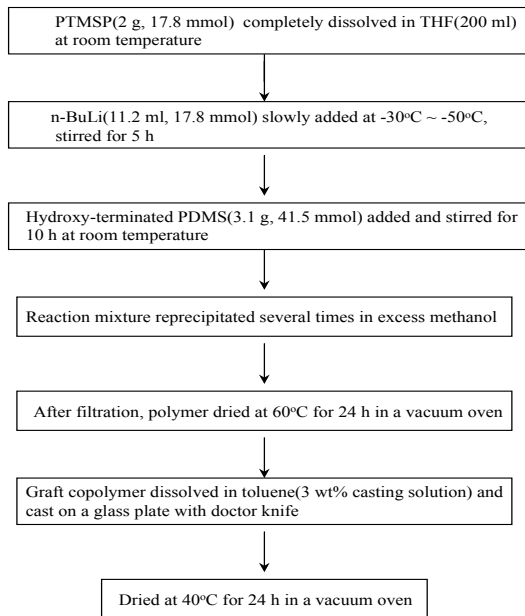


1. Nitrogen bomb
2. Threaded nitrogen
3. 4-Necked kettle inlet
4. Thermocouple
5. Addition funnel
6. Dry ice-acetone bath
7. Digital thermometer
8. Support jack
9. Mechanical stirrer
10. Drying tube
11. On-off valve

[그림 2] PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체합성장치
[Fig. 2] Apparatus for PTMSP/PDMS graft copolymer synthesis.



[그림 3] PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체제조의 합성 기구
[Fig. 3] Synthesis scheme of the preparation of PTMSP/PDMS graft copolymer.



[그림 4] PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체의 합성과 막 제조 공정도
[Fig. 4] Flow chart of PTMSP/PDMS graft copolymer synthesis and membrane preparation process.

개질된 PTMSP/PDMS copolymer solution을 고정된 유리판 위에서 300 μ m의 knife gap를 가진 casting knife로 유연시켜 40°C의 진공 오븐에서 24시간 건조한 후 투과 증발실험에 사용하였다. 막 두께는 thickness gauge(Ozaki MFG. Co., thickness gauge ,Japan)을 이용하여 측정하였다. 측정결과 PTMSP/PDMS 막의 두께는 약 15 μ m였고 PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 두께는 약 145 μ m였다.

일반적으로 비대칭 분리막은 주로 상전환법에 의해 제조되며, 이 방법은 크게 습식 상전환법, 건식 상전환법, 건/습식 상전환법으로 나눌 수 있다. 건식 상전환법은 dope solution을 캐스팅한 후 비용매 증기에 접촉시키거나 공기 중에 방치하여 용매를 증발시켜 상전환을 유도하는 방법이며 습식 상전환법은 dope solution을 캐스팅한 직후에 바로 응고욕에 침전시켜 상전환을 유발하는 방법이다. 이에 반해 건/습식 상전환법은 dope solution을 캐스팅한 후에 일정시간 동안 공기 중에 방치시켜 용매를 증발시킨 후 응고욕에 침전시켜 상전환이 일어나도록 하는 방법이다[9-11]. 이러한 상전환 방법 중에서 본 연구에서는 dope solution을 유리판에 캐스팅한 후 30초 동안 공기 중에 방치한 후에 수용액에 침전시켜 고분자를 응고시켜 상전환을 유발하는 건/습식 상전환법을 이용하여 PEI 지지막을 제조하였다. 그림 5에 PEI 지지막의 제조 과정과 PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 제조과정을 flow chart화 하였다. 건/습식 상전환법에 다른 상전환법을 이용하지 않았으며 또한 건/습식 상전환법에 의해 만들어지는 비대칭막제조에 있어서 중요한 변수인 용매와 비용매의 무게비 및 첨가제를 고려해서 실험을 진행시키지 않은 이유는 본연구가 비대칭막의 제조 조건에 따른 막의 morphology변화와 변수들의 최적조건을 찾는 데 중점을 두지 않고 단지 균질 치밀막의 투과유량과 막의 내구성 향상에 초점을 맞추었기 때문이다. 투과증발 분리에 사용된 복합막은 크게 두 과정으로 나누어 제조되었다. 먼저 위에 열거한 방법으로 PEI 지지막을 제조한 후 이 지지막 위에 dope solution을 dip-coating시켜, 이것을 열처리하여 복합막을 제조하였다. 본 연구에 지지막으로 이용된 PEI는 이미 상용화된 polyethersulfone, polysulfone 등과 함께 다양한 용도로 많은 연구가 진행되고 있으며 PEI 지지막의 성능을 평가하기 위하여 공급액으로 종류수와 polyethylene glycol (PEG)(Polyscience Inc.)을 이용하여 한외여과 투과 분리 실험을 하고 그 결과를 해석하여 막의 분획 분자량(molecular weight cut-off: MWCO)과 순수의 투과계수를 산출하였다. 먼저 water 투과유량은 질소 gas의 압력을 2 bar로 고정시켜 cell내부로 주입시키고 10분 간격으로 5회 측정하였다. 투과물 측정결과 10분당 평균 5.5 ml가 얻어져 아래의 식에 의해 계산된 투과유량은 0.02 ml/min.atm.cm²의 값을 나타냈다.

$$Flux (ml/min \cdot atm \cdot cm^2) = \frac{permeate (ml)}{시간(min) \times 압력(atm) \times 막넓이(cm^2)}$$

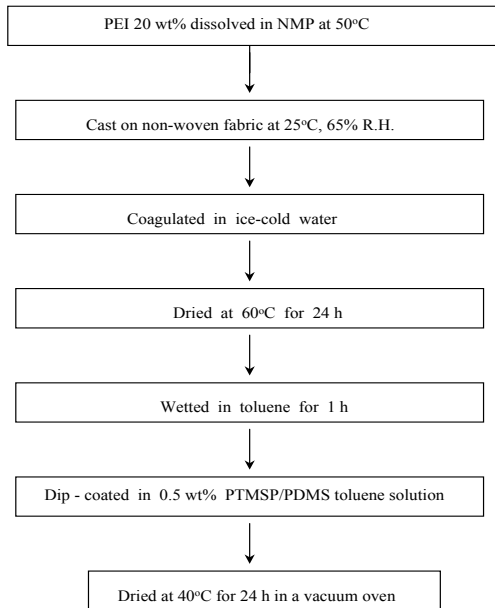
한편 막의 MWCO를 알아보기 위해 분자량이 정해진

PEG를 증류수에 용해시켜 0.1 wt%의 수용액을 제조하였다. 이때 실험에 사용된 PEG의 분자량은 7,500, 10,000 및 40,000인 세 가지였다. 이들 수용액을 40분간 2 bar 조건에서 안정화시킨 후 시료로서 채취하였다. 시료채취 후 30여분간 막을 증류수로 rinse처리 한 후 다음 시료에 대해서도 이와 같은 실험을 반복하였다.

TOC(total organic carbon) 분석결과와 아래에 나타낸 rejection 계산식을 이용하여 분획 분자량을 산출한 결과 분획 분자량은 약 20,000이었다.

$$Rejection (\%) = \left(1 - \frac{permeate\ concentration}{feed\ concentration}\right) \times 100$$

그림 5에는 PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 제조과정을 flow chart화 하였다.



[그림 5] PTMSP/PDMS-PEI 복합막 제조과정
[Fig. 5] Procedure of PTMSP/PDMS-PEI composite membrane preparation process.

2.4 막의 단면관찰 및 접촉각 측정

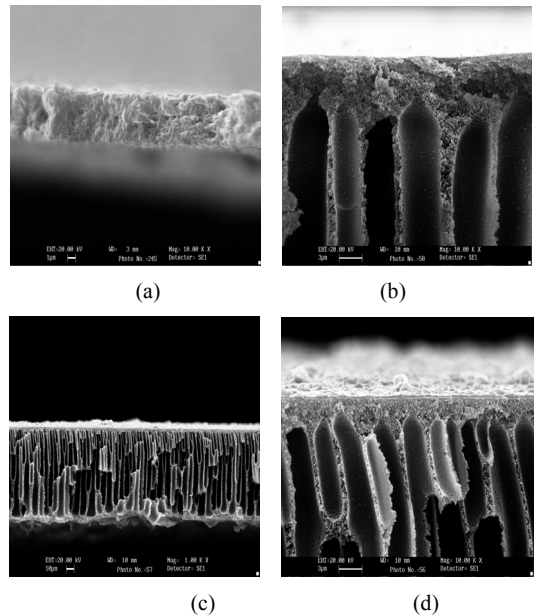
막의 단면구조를 확인하기 위해 SEM[(Scanning Electron Microscope), Leica Cambridge. Ltd./ Oxford, Stereoscan 440/ Link ISIS(England)]관찰을 하였는데 시료들은 액체질소로 fracturing 시켜 단면을 얻은 후 ca. 150 Å에서 금 코팅하여 분석하였다. 또한 제조된 막의 물, chloroform, TCE, PCE 및 1,1,1-trichloroethane 에 대

한 친화성 정도를 평가하기 위해서 이들 막 표면 위에서 액체에 의한 접촉각(contact angle)을 접촉각 측정기 [PCHM Co., PCHM575-4 (U.S.A.)]로 Sessile drop법에 의해 7회 측정 후 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 주사전자현미경(SEM)에 의한 막의 단면 (cross section) 관찰

그림 6에 투과증발실험에 사용한 고분자 막들의 단면을 나타내었다. 그림 6의 (a)에서 보는 바와 같이 PTMSP/PDMS막의 단면은 예상했던 바와 같이 nonporous한 균질 치밀막 구조로 되어있으며 전형적인 고무상 고분자 형태를 보여주고 있다. 단면구조가 고무상 고분자막의 형태를 갖는 이유는 PTMSP polymer의 주쇄에 PDMS가 측쇄로 도입되어 그래프트화 됨으로서 PDMS polymer의 연속상이 PTMSP polymer의 주쇄를 중심으로 서로 불규칙하게 엉켜있는 random coil형태를 취하여 고무상 고분자가 지배적으로 작용하고 있기 때문으로 생각된다.



[그림 6] PTMSP/ PDMS(a), PEI(b) and PTMSP/PDMS-PEI (c,d) 막의 단면도

[Fig. 6] Cross section at views of PTMSP / PDMS(a), PEI(b) and PTMSP/PDMS-PEI (c,d).

그림 6의 (b)에는 열적, 화학적으로 안정하며 기계적 성질이 우수한 소재로 보고된 복합막의 지지체로 이용된 PEI막의 단면구조를 10000 배율로 촬영한 것을 나타냈다. 그림에서 보는 것처럼 무수히 많은 finger-like pore 구조를 관찰할 수 있으며 막 두께는 약 145 μm 였다. PEI 지지막은 선택도와는 무관하며 단지 막의 기계적 강도에 영향을 줄 수 있다. 또 그림 6 중 (c)에는 1000 배율로, 그리고 (d)에는 10000 배율로 촬영한 PTMSP-PEI 복합막의 단면을 나타내었다. (d)에서 보는 바와 같이 다공성 PEI 지지층위에 얇게 코팅된 선택층을 볼 수 있다. 이는 복합막이 성공적으로 제조되었음을 보여주고 있으며 dip-coating에 의해 형성된 선택층이 두께는 모두 약 0.3 μm 에서 0.5 μm 범위를 가졌다. 선택층으로 사용된 polymer의 종류와 두께에 따라서 복합막의 투과특성이 달라진다. 균질 치밀막이 복합막의 선택층으로 작용하더라도 선택도는 거의 변하지 않고 단지 복합막화 함으로서 균질 치밀막일 때보다 막 두께가 최소화됨으로서 투과유량이 크게 증가하는데 본 연구의 투과증발실험을 통하여도 이를 확인 할 수 있었다.

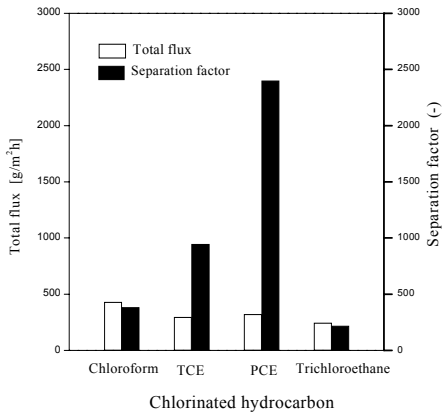
3.2 접촉각 측정결과

투과증발공정에 사용되는 막은 막표면 skin층이 분리하고자 하는 물질과 친화성을 갖는 것이 매우 중요하다. 이를 확인하기 위한 방법 중 하나가 막과 분리대상 물질과의 접촉각을 이용하는 것이며, 접촉각 측정을 통하여 분리대상 물질을 선택적으로 투과시킬 수 있는 소재를 거시적으로 선정할 수도 있다. 본 연구에서도 분리대상 물질들에 대한 막의 친화성(affinity)을 평가하기 위해 각각의 분리대상 물질에 대한 접촉각을 접촉각 측정기로 sessile drop법에 의해 7회 반복 측정 후 이를 평균하여 값을 결정하였다. 측정결과 실험에 사용한 PTMSP/PDMS 균질 치밀막과 PTMSP/PDMS-PEI 복합막 모두가 물과 분리대상 액체용질에 대해 거의 같은 값을 보였는데 이들 막의 평균값을 살펴보면 물에 대해서는 가장 높은 값(94.31°)을, PCE에 대해서는 가장 낮은 값(21.74°)을 나타냈다. 반면에 분리대상 용질 중 chloroform이 가장 높은 값(28.56°)을 보였다. 본 연구에 사용된 고분자막들은 모두 휘발성 유기화합물에 대해 친화성을 나타냈으며 물에 대해서는 거의 친화성이 없었으며 PTMSP/PDMS막을 선택층으로 하는 PTMSP /PDMS-PEI 복합막의 표면도 PTMSP/PDMS막 표면과 거의 같은 수준의 소수성을 보였다. 막 표면과 용액 계면의 접촉각이 작을수록 상호간에 친화성이 좋게 나타나므로 접촉각은 실험에 이용된

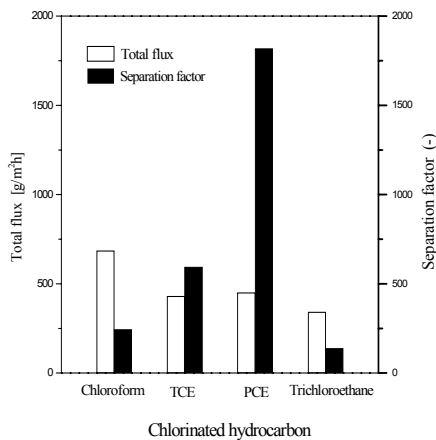
고분자막의 액체물질에 대한 친화성 여부를 알 수 있는 간단한 방법이다[12,13]. 투과증발 분리결과에서도 친화성이 가장 좋은 PCE에 대해 PTMSP/PDMS 균질치밀막과 PTMSP/PDMS-PEI 복합막 모두에서 가장 좋은 선택도를 보였으나 투과유량은 오히려 분리대상 용질 중 가장 높은 값을 보인 chloroform에서 가장 우수한 결과를 나타내었다. 이는 접촉각의 값의 크기는 단지 액체성분에 대한 막 표면의 친화성을 나타내는 거시적인 지표일 뿐이며 접촉각의 크기와 투과증발 특성이 반드시 비례한다고는 할 수 없으며 본 연구 결과도 이를 뒷받침하고 있다. 결국 투과증발 특성은 막과 분리대상 용질간의 친화성외에도 막의 치밀도, 자유부피 정도, 막의 제조조건 그리고 막의 종류 및 막 두께 등의 여러 가지 특성에 따라 결정된다고 볼 수 있다.

3.3 PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 투과증발 분리특성

PTMSP/PDMS 균질 치밀막과 PTMSP/ PDMS-PEI 복합막의 투과증발 분리특성을 살펴보았으며 투과증발실험에 의해 얻어진 결과를 chloroform, TCE, PCE 등의 분리대상 용질을 중심으로 타인의 보고와 비교하여 고찰하였다. 먼저 PTMSP/PDMS막을 이용한 유기염소계 화합물의 투과증발 분리실험결과를 그림 7에 나타내었다. 선택도는 216.2에서 2394.4범위였으며 투과유량은 244.3 g/m².h에서 428.2 g/m².h의 값을 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 PCE의 선택도가 가장 우수했으며 투과유량은 chloroform에서 가장 좋은 결과를 보여주었다. PCE의 분리계수는 2394.4로서 그림 8에 나타난 PTMSP막(1822.2)보다도 큰 값을 보였으나 투과속도는 321.1 g/m².h로서 PTMSP막(449.6 g/m².h)보다는 작은 값을 나타냈다. 이러한 이유는 PTMSP/PDMS copolymer제조시에 PTMSP의 주쇄에 PDMS 측쇄의 도입으로 인해 PTMSP 막에 존재하는 microvoid는 더욱 소수성이 되며 또한 PDMS 측쇄들이 microvoid를 채워서 막의 자유부피를 감소시킴으로서 공간(void)을 통한 투과를 방해한 것으로 사료되며[14] 결국 이러한 이유 때문에 PTMSP/PDMS막은 PTMSP막보다는 소수성이 증대되어 선택도는 증가하게되고 반면에 자유부피의 감소로 인하여 투과성은 감소하게된 것으로 해석할 수 있다.

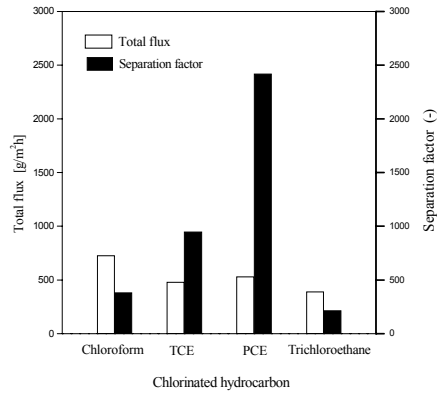


[그림 7] PTMSP/ PDMS막의 투과증발분리 결과
[Fig. 7] Pervaporation performances of PTMSP/PDMS membrane.



[그림 8] PTMSP 균질치밀막의 투과증발분리 결과
[Fig. 8] Pervaporation performances of PTMSP homopolymer membrane.

상전환법에 의해 제조된 비대칭 PEI 지지막 위에 0.5wt% PTMSP/PDMS toluene solution을 dip-coating시켜 열처리한 후 제조된 PTMSP/PTMS-PEI 복합막을 통한 투과증발 분리 결과를 그림 9에 나타내었다.



[그림 9] PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 투과 증발분리 결과
[Fig. 9] Pervaporation performances of PTMSP/PDMS-PEI composite membrane.

그림에서 보는 바와 같이 선택도는 215.5에서 2404.2까지의 값을 나타냈고 투과유량은 390.4 g/m².h에서 728 g/m².h까지의 값을 나타낸다. 투과유량은 chloroform분리 실험의 경우 728.6 g/m².h로 가장 우수하였고 PCE의 경우는 530.3 g/m².h로서 두 번째로 좋은 값을 나타냈다. 선택도는 PCE가 2404.2으로 가장 좋은 결과를 나타냈으며 TCE가 949.4로서 그 다음으로 높은 분리결과를 보였다.

또한 PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 투과증발 분리결과를 PTMSP/PDMS 공중합막의 투과증발 분리결과인 그림 7과 서로 비교해 보면 선택도는 거의 변화가 없으나 투과유량은 상당히 증대된 값을 나타냈다. 선택도에 큰 변화가 없는 것은 PTMSP/PDMS-PEI 복합막이 PTMSP/PDMS 균질 치밀막의 경우와 비교하여 막의 두께만 얇아졌을 뿐 선택층으로 사용된 PTMSP/PDMS polymer의 근본적인 성질은 그대로 갖고 있기 때문에 PTMSP/PDMS 균질 치밀막들을 비교할 때와 마찬가지로 결과가 나오는 것으로 생각된다. 표 1,2,3에는 본 연구에 사용된 PTMSP/PDMS-PEI 복합막과 타 문헌과의 투과증발 분리결과를 각각의 분리대상 용질에 대해 나타내었다[15-18].

표 1,2,3에 나타낸 바와 같이 본 연구에 사용된 PTMSP/PDMS-PEI 복합막은 선택도면에서는 타 문헌과 비교하여 중간이상의 값을 보이고 있으나 투과유량면에서는 월등히 뛰어난 값을 보이고 있어 복합막이 갖는 장점을 잘 나타내주고 있다고 볼 수 있다.

결국 PTMSP/PDMS 균질 치밀막과 PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 투과증발 분리결과를 종합적으로 비교해 볼 때 PTMSP/PDMS-PEI 복합막이 복합막의 선

택층으로 사용된 PTMSP/ PDMS polymer가 균질 치밀막인 PTMSP/ PDMS막과 동일물질이어서 물리적 성질이 같고 단지 막의 두께만 얇아진 상태이므로 선택도에는 큰 변화가 없었으나 투과유량에서 비교적 우수한 결과를 나타낸 것으로 사료되며 이는 복합막의 선택층을 얇게 제조함으로써 투과유량을 향상시키고자하는 복합막 제조의 기본 방법이 잘 부합되며 또 기존의 균질 치밀막에 대해서 막을 얇게 제조함으로써 투과유량을 높였다는 보고와도 일치한다[19]. 따라서 본 연구에 사용된 PTMSP/ PDMS-PEI 복합막을 투과증발법에 의한 수중에 용해된 미량의 유기염소계 화합물 제거실험에 이용하면 PTMSP/PDMS균질 치밀막을 이용할 때보다 시간 및 에너지 차원에서 보다 효율적, 경제적이라고 할 수 있다.

[표 1] 클로로포름 분리에 이용된 다른막들과의 비교
[Table 1] Comparison with other membranes for chloroform separation

Membrane	Conc. in feed (wt%)	Conc. in permeate (wt%)	Separation factor (-)	Flux (g/m ² .h)	Reference
PVDMS	0.01	0.111	11.1	0.013	15
PVDF	0.01	0.088	8.8	0.355	15
PDMS	0.01	5.304	560	1.570	15
ECN	0.01	0.092	9.2	0.048	15
Si/Imide	0.01	0.194	19.4	0.052	15
NBR	0.04	88.4	19000	11.7	16
SBR	0.04	86.5	16000	5.5	16
PTFE	4.8(ppm)	2.0(ppm)	5.5	2000	17
PTMSP/PD M-PEI composite	0.05	16.0	380.7	728.6	This work

[표 2] TCE 분리에 이용된 다른 막들과의 비교
[Table 2] Comparison with other membranes for TCE separation

Membrane	Conc. in feed (wt%)	Conc. in permeate (wt%)	Separation factor (-)	Flux (g/m ² .h)	Reference
PIB	0.05	-	889.1	27.5	18
PEBA	0.05	-	41.8	34.9	18
PDMS	0.05	-	521.5	34.4	18
PTMSP/ PDMS-PEI composite	0.05	32.2	949.4	481.0	This work

[표 3] PCE 분리에 이용된 다른 막들과의 비교
[Table 3] Comparison with other membranes for PCE separation

Membrane	Conc. in feed (wt%)	Conc. in permeate (wt%)	Separation factor (-)	Flux (g/m ² .h)	Reference
PIB	0.04	-	19,100	19.7	18
PEBA	0.04	-	655.5	36.5	18
PDMS	0.04	-	1218.6	140.0	18
PTMSP/ PDMS-PEI composite	0.05	54.6	2404.2	530.3	This work

4. 결론

본 연구는 PTMSP/PDMS-PEI 비대칭 복합막을 상전 환법과 dip coating에 의해 제조하여 PTMSP/PDMS 균질 치밀막의 투과유량을 향상시키고자 하였다. 이를 위해 균질 치밀막과 비대칭 복합막을 이용하여 투과증발법에 의해 수중에 용해된 미량의 휘발성 유기화합물 제거 실험을 통해 투과증발 특성을 상호 비교한 결과, 다음과 같은 결론들을 얻었다.

PTMSP/PDMS 균질 치밀막의 투과유량 값은 344.3 g/m².h에서 428.2 g/m².h 사이였으며, 선택도는 216.2에서 2394.4 범위의 값을 보였으며 PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 투과유량 값은 390.4 g/m².h에서 728.6 g/m².h 였고 선택도는 215.5에서 2404.2 범위였다. PTMSP/PDMS 균질 치밀막과 PTMSP/PDMS-PEI 복합막 모두에서 분리대상 용질 중 PCE의 분리에서 가장 우수한 투과특성을 보였으며 TCE가 PCE다음으로 좋은 분리결과를 나타내어 본 연구에 사용된 고분자막들은 PCE와 TCE의 선택적 제거에 유용함을 알 수 있었다. 또한 PTMSP/PDMS -PEI 복합막과 이 복합막의 선택층에 해당하는 PTMSP/PDMS 균질 치밀막의 투과증발 특성을 비교한 결과 전체적으로 선택도에는 큰 차이가 없었으나 투과유량은 상당히 증대되었으며 균질 치밀막의 투과특성 상호관계가 복합막화 된 후에도 그대로 이어져 있어 물리적 성질이 복합막이 된 후에도 거의 변하지 않았음을 확인 할 수 있었다.

본 연구에 사용된 실리코계 고분자막 중 PTMSP/PDMS-PEI 복합막이 투과유량면에서 우수하였고 또 PTMSP/PDMS 균질 치밀막에 비해 내구성과 기계적 강도가 좋으므로 앞으로 PEI 지지막 제조시 surface porosity와 membrane morphology를 변화시키기 위해 casting solution에 첨가제를 투여하거나 또는 이 solution을 부직포위에 casting시킨 후 gel화 시간 등의 최적조건

을 찾거나 선택층으로 이용될 PTMSP/PDMS solution의 농도를 변화시켜 우수한 투과유량을 나타낼 수 있는 제조조건을 찾아 PTMSP/ PDMS-PEI 복합막을 제조한다면 PTMSP/ PDMS-PEI 복합막이 수중에 미량 용해되어 국민의 건강을 크게 위협하고 있는 휘발성 유기화합물 제거에 더 뛰어난 투과성능을 나타낼 것으로 사료되며 또한 휘발성 유기화합물 제거를 위한 투과증발법의 주요 메카니즘이나 공정설계를 위한 공정 변수들에 대한 연구가 아직까지는 미흡하고 특히 복합막을 제조하기 위한 이론적 체계가 완전히 확립되어 있지 않기 때문에 이론적 연구와 더불어 공정 실용화를 위한 노력과 개발이 뒤따라야 할 것이다.

Reference

[1] R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membrane", 479, John Wiley, 1985

[2] S. Borisov, V. S. Khotimsky, A. I. Revrov, et.al., *J. Membrane Sci.* **125**, 319, 1997

[3] K. C. T. Wright and D. R. Paul, *J. Membrane Sci.* **124**, 161, 1997

[4] C. Vauclair, H. Tarjus and P. Schaetzel, *J. Membrane Sci.* **125**, 293, 1997

[5] X. Feng and R. Y. M. Huang, *J. Membrane Sci.*, **84**, 15, 1993

[6] T. Masuda, E. Isobe and T. Higashimura, *Macromolecules*, **18**, 841, 1985

[7] T. Masuda, E. Isobe and T. Higashimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473, 1983

[8] L. M. Robeson, and M. Langsam, *Separation Science and Technology*, **27**, 1245, 1992

[9] S. C. Pesek, and W. J. Koros, *J. Membrane Sci.*, **88**, 1, 1994

[10] H. Hachisuka, T. Ohara, and K. Ikeda, *J. Membrane Sci.*, **116**, 265, 1996

[11] C. Barth, M. C. Goncalves, A. T. N. Pires, J. Roeder, and B. A. Wolf, *J. Membrane Sci.*, 169, **287**, 2000

[12] J. F. M. Pennings, and B. Bosman, *Colloid & Polymer Sci.*, **257**, 720, 1979

[13] A. W. Neumann, R. J. Good, C. J. Hope, and M. Sejpal, *J. Colloid and Interface Sci.*, **49**(2), 291, 1974

[14] Y. Nagase, K. Ishihara, and K. Matsui, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 377, 1990

[15] Y. M. Lee, D. Bourgeois, and G. Belfort, *J. Membrane Sci.*, **44**(2), 161, 1989

[16] J. P. Brun, C. Larchet, G. Bulvestre, and B. Auclair, *J. Membrane Sci.*, **25**, 55, 1985

[17] 大矢晴彦, 佐藤亨久, 松本幹治, 原 達也, 根岸洋一: *水道協會雜誌*, **59**(8), 2 (1990).

[18] B. K. Oh, S. Y. Ha, S. T. Ha, and Y. M. Lee, *Membrane J.*, **4**(1), 57 (1994).

[19] P. J. Hickey, F. P. Juricic, and C. S. Slater, *Separation Science and Technology*, **27**(7), 843, 1992

권 창 오(Chang-Oh Kweon)

[정회원]



- 1992년 8월 : 경희대학교 대학원 화학공학과 (공학박사)
- 1997년 3월 ~ 2009년 6월 : 김천대학교 산학협력차단장
- 2010년 3월 ~ 현재 : 김천대학교 대학발전전략처장
- 1992년 9월 ~ 현재 : 김천대학교 임상병리학과 교수

<관심분야>

보건위생, 공중보건, 산업보건

전 경 수(Kyung-Soo Chun)

[정회원]



- 1984년 2월 : 경희대학교 대학원 화학공학과 (공학박사)
- 1985년 3월 ~ 현재 : 경원대학교 자연과학대학 화학과 교수
- 2009년 3월 ~ 현재 : 경원대학교 자연과학대학 학장

<관심분야>

무기화학, 복합재료

백 귀 찬(Gwi-Chan Paik)

[정회원]



- 1999년 2월 : 경희대학교 대학원 화학공학과 (공학박사)
- 2006년 7월 ~ 2009년 4월 : 엠코텍 대표이사
- 2004년 9월 ~ 현재 : 상명대학교 공업화학과 겸임교수

<관심분야>

환경위생, 복합재료