Journal of Korean Society on Water Environment, Vol. 38, No. 3, pp. 143-149 (May, 2022)
pISSN 2289-0971 eISSN 2289-098X https://doi.org/10.15681/KSWE.2022.38.3.143

막증류 담수화를 위한 친수성/소수성 이중 표면 코팅

김혜원[1a] · 이승헌[1b] · 정성필[1,2a,†] · 변지혜[1,2b,†]

[1]한국과학기술연구원 물자원순환연구단, [2]과학기술연합대학원대학교 에너지-환경·융합

Hydrophilic/Hydrophobic Dual Surface Coatings for Membrane Distillation Desalination

Hye-Won Kim[1a] · Seungheon Lee[1b] · Seongpil Jeong[1,2a,†] · Jeehye Byun[1,2b,†]

[1]Water Cycle Research Center, Korea Institute of Science and Technology
[2]Division of Energy and Environment Technology, University of Science and Technology
(Received 9 May 2022, Revised 30 May 2022, Accepted 30 May 2022)

Abstract

Membrane distillation (MD) has emerged as a sustainable desalination technology to solve the water and energy problems faced by the modern society. In particular, the surface wetting properties of the membrane have been recognized as a key parameter to determine the performance of the MD system. In this study, a novel surface modification technique was developed to induce a Janus-type hydrophilic/hydrophobic layer on the membrane surface. The hydrophilic layer was created on a porous PVDF membrane by vapor phase polymerization of the pyrrole monomer, forming a thin coating of polypyrrole on the membrane walls. A rigid polymeric coating layer was created without compromising the membrane porosity. The hydrophilic coating was then followed by the in-situ growth of siloxane nanoparticles, where the condensation of organosilane provided quick loading of hydrophobic layers on the membrane surface. The composite layers of dual coatings allowed systematic control of the surface wettability of porous membranes. By the virtue of the photothermal property of the hydrophilic polypyrrole layer, the desalination performance of the coated membrane was tested in a solar MD system. The wetting properties of the dual-layer were further evaluated in a direct-contact MD module, exploring the potential of the Janus membrane structure for effective and low-energy desalination.

Key words : Hydrophilicity, Hydrophobicity, Membrane distillation, Organosilane, Polypyrrole, Surface functionalization

[1a] 박사후연구원(Post-Doc), hailyn1207@kist.re.kr, https://orcid.org/0000-0001-9369-9700
[1b] 인턴(Intern), 092087@kist.re.kr, https://orcid.org/0000-0001-9631-4853
[2a] Corresponding author, 책임연구원(Principal Research Scientist), spjeong@kist.re.kr, https://orcid.org/0000-0002-8370-3566
[2b] Corresponding author, 선임연구원(Senior Research Scientist), jbyun@kist.re.kr, https://orcid.org/0000-0003-1548-2017

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. Introduction

기후 변화와 산업화에 따른 청정 담수의 요구는 꾸준히 증가하는 추세이며, 가용 수자원 중 가장 큰 비중을 차지하는 해수를 이용한 담수화 기술의 중요성이 어느 때보다 크다. 담수화 기술 중 막증류법(Membrane distillation, MD)은 현대 사회가 직면한 물과 에너지 문제를 해결하는 지속가능한 담수화 기술로 주목받는 기술이다(Alkhudhiri et al., 2012). MD는 소수성의 분리막을 통하여 막 양단의 분리상 간의 온도 차에 기인한 증기압 차이를 구동력으로 하여 수증기가 선택적으로 분리막을 통과함으로써 담수를 분리/정제하는 기법이다.

최근 MD의 성능을 높이기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 즉 MD용 분리막의 표면 개질을 통해 친수성/소수성을 조절하고 막 오염 저항성을 높이는 등 분리막의 성능 향상을 꾀하는 연구가 수행되고 있다(Tijing et al., 2015). 더 나아가서는 MD의 지속 가능성을 높이기 위해 빛을 흡수하는 광열 소재를 분리막에 도입함으로써 태양광을 에너지원으로 증기압 차이를 발생시키는 시스템 또한 개발되었다(Razaqpur et al., 2021). 따라서 분리막의 표면 개질 기술은 MD 분리막의 성능을 결정하는 핵심 소재 기술이라고 할 수 있다.

아울러 MD 기술의 적용에 있어, MD 분리막의 막오염 또는 운전 과정에서 막간차압 증가로 발생할 수 있는 막젖음(wetting) 문제를 평가하는 것 또한 매우 중요하다. 막젖음 문제가 발생하는 경우, 유입수가 처리수에 섞이게 되어 MD 시스템의 분리 효율을 저감시키게 된다. 고감도 관측 기술을 바탕으로 개발된 MD 분리막들을 대상으로 막젖음을 실시간으로 평가하는 연구들이 최근 수행되고 있다(Kim et al., 2020; Kim et al., 2019).

MD용 분리막은 일반적으로 소수성을 띄는 상용 분리막(PTFE, PP, PVDF 등)이 활용되어 왔으나 최근에는 특수한 젖음 특성을 갖는 분리막이 개발되고 있다. 즉, 양혐성(amphiphobic)과 발수/발유성(omniphobic) 특성의 갖도록 표면 장력이 높은 나노 구조의 ZnO (Deka et al., 2019)나 SiO_2 (Lin et al., 2014) 입자를 분리막에 도입하는 연구가 보고된 바 있다. 한편 친수성과 소수성이 결합된 야누스(Janus) 형태의 복합 분리막이 보고되었다. 이는 소수성의 분리막 표면에 친수성 코팅을 도입하여 비대칭 구조의 분리막을 사용하는 것으로, 분리막의 표면 오염을 제어하고 분리막 표면에 수화된 유입 용액의 증기화를 촉진한다는 개념이다. 야누스 구조의 분리막에 도입된 친수성 코팅으로는 자연 유래 폴리도파민(polydopamine)(Zhang et al., 2020b)과 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol)(Huang et al., 2021)이 대표적이다. 친수성과 소수성이 결합된 비대칭 분리막은 분리막 표면 및 기공의 젖음성과 침투 압력을 제어할 수 있다는 장점을 가짐에도 보고된 사례가 많지 않은데, 이는 반복적인 표면 개질 시 분리막의 기공을 막는 등의 기술적 한계 때문이다. 따라서 분리막 성능에 영향을 최소화하면서 표면 친수성 및 소수성을 제어할 수 있는 표면 개질 기술이 필요하다. 또한 친수성과 소수성의 비대칭 구조에서 표면 개질의 순서와 횟수에 따른 MD 분리막의 성능 변화에 대한 이해가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 친수성/소수성 야누스 구조를 유도하도록 고분자 증기상중합(Vapor phase polymerization)과 무기 실록산(Siloxane) 코팅 기법을 활용하여 MD 분리막의 표면을 개질하고 그 성능을 평가하였다. 친수성 처리를 위하여 도입된 폴리피롤(Polypyrrole, PPy)은 광대역의 빛을 흡수하여 열로 방출하는 광열 특성이 있는 소재로 알려져 있다(Wang et al., 2019). 또한 폴리피롤에 적층된 실록산은 열전도성이 높은 소재로 폴리피롤의 광열 성능을 보완할 수 있을 것으로 판단되었다(Qin and Qiu, 2019). 폴리피롤과 실록산 이중 코팅을 위해 도입된 증기상중합과 실록산 코팅 방식을 통해 재료를 분리막 표면에 직접 성장시킴으로써 박막 기공을 막지 않으면서 표면의 젖음 특성을 조절할 수 있었다. 친수성 코팅에 활용된 폴리피롤 고분자 소재의 광열(photothermal) 성능을 바탕으로 개질된 분리막을 태양광 MD 시스템에 활용하는 가능성을 모색하였다. 또한, 분리막 표면의 친수성/소수성 변화가 MD 담수화 성능에 미치는 영향을 투과수량과 막젖음 측면에서 분석함으로써 친수성 고분자와 유기실란 기반 소수성 처리의 이중 코팅 소재 기술의 유용성을 탐구하였다.

2. Materials and Methods

2.1 수처리 분리막 이중 표면 코팅

Fig. 1은 친수성 고분자 코팅과 소수성 유기실란 코팅의 2단계로 구성된 분리막의 이중 표면 코팅을 보여주는 모식도이다. 증기상으로 전도성 고분자를 분리막에 코팅하는 증기상중합 방식은 분리막의 기공을 막지 않고 두께를 늘리지 않으면서 분리막 기공 벽면에 고분자를 성장시킬 수 있는 방식이다(Yim et al., 2021). 증기상중합 방식으로 만들어질 수 있는 대표적인 전도성 고분자로는 폴리피롤이 있는데, 폴리피롤은 구조적으로 중합 과정에서 일부 산화되어 남아 있는 부분 양

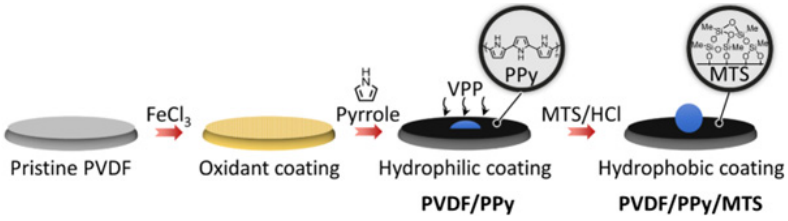

Fig. 1. A schematic illustration of the hydrophilic/hydrophobic dual surface coating process on a porous PVDF membrane.

전하로 인해 친수성이 높은 특징이 있다(Wang et al., 2015). 소수성 PVDF 표면과 기공 내에 폴리피롤을 성장시키면 MD 공정에서 기공 내 젖음성을 높일 수 있는 장점이 있다. 그러나 폴리피롤이 분리막 표면에 노출되어 있는 경우 MD 공정에서 유입 용액이 분리막을 젖게 하여 MD 운영이 어렵게 된다. 이 때문에 친수성의 표면 위에 소수성 처리를 도입하여 이중 표면 개질을 도입하였다. 유기 실란(silane)은 소량의 수분(습기, 물)의 존재 하에 반응하여 실란올(silanol)을 만드는데 이후 응축(condensation) 반응을 거쳐 실록산을 형성한다(Zhu et al., 2020). 유기실란에 함유된 알킬 기능, 즉 MTS의 경우 메틸기는 표면 장력을 낮춰 코팅된 표면에 높은 소수성을 부여할 수 있다. MTS가 코팅된 양에 따라 표면의 소수성이 제어될 수 있으므로 MTS의 양과 처리 시간을 제어하여 추가 소수성 처리를 수행하였다(Zhang et al., 2020a).

대표 합성 방법에서, 수처리 분리막은 Millipore 사의 소수성 PVDF(기공 크기 0.45 μm, 박막 두께 56.9 μm)가 활용되었으며 분리막을 11.5 × 11.5 cm^2 크기로 잘라 합성에 사용하였다. 이중 표면 코팅은 친수성 고분자의 증기상중합(Yim et al., 2021)과 소수성 실란 코팅(Zhang et al., 2020a)의 2단계 처리로 진행되었다(Fig. 1). 먼저 친수성 고분자의 증기상중합을 위해 분리막에 산화제를 도포하였다. 산화제로는 30wt% $FeCl_3$ 에탄올 용액이 사용되었다. 약 2.4 mL의 산화제 용액을 분리막 위에 도포한 후 공기 중에서 약 5분간 건조시켰다. 이후 분리막을 페트리 접시에 옮긴 후 분리막 가장자리에 80 μL의 피롤(Pyrrole) 단량체 용액을 배치하였다. 페트리 접시의 뚜껑을 닫고 30분 간 증기상중합 과정을 통해 분리막 표면에 폴리피롤을 성장시켰다. 중합 반응 이후 분리막을 꺼내 메탄올 용액에서 분리막을 씻어 반응 부산물과 산화제를 제거하였다. 공기 중에서 건조시킴으로써 친수성 처리가 된 분리막, 즉 PVDF/PPy를 얻었다.

표면 소수성 처리를 위하여 PVDF/PPy를 톨루엔 용액(250 mL)에 침지하였다. 분리막이 용액에서 부유하는 것을 방지하기 위하여 자석을 활용하여 분리막을 용액 바닥에 고정하였다. 반응 용액에 유기실란 methyltrichlorosilane (MTS)를 목표한 농도로 추가하였는데 최적 조건의 경우 MTS 60 mM (1.762 mL)였다. 이 후 염산 용액(37%, 2.5 mL)을 추가하고 기계식 교반기를 이용하여 200 rpm으로 목표한 시간 동안 교반하였다. 반응 후 분리막을 꺼내어 톨루엔과 에탄올 용액으로 씻어 반응 부산물을 제거하였다. 공기 중에서 건조시킴으로써 친수성-소수성 이중 처리가 된 분리막, 즉 PVDF/PPy/MTS를 얻었다.

2.2 태양광 MD 담수화 실험 방법

담수화는 기수 담수화(brackish water desalination)과 해수 담수화(seawater desalination)으로 구분될 수 있다. 이 연구에서는 직접가열식 부표형 막증류 장치를 연안에 설치하는 것으로 가정하였기 때문에, 연안 지역에서 존재하는 기수 조건을 주 실험 조건으로 설정하였으며, 막젖음을 보기 위하여 가속화 실험으로서 모사 해수를 적용하였다. 태양광 MD 담수화 실험은 아크릴로 제작된 모듈에서 진행되었다(Fig. 2). 분리막 모듈 상단에 염수(NaCl 1g/L, 약 20 mL)를 채우고 모사 태양광을 분리막 모듈에 조사하였다. 이 때, 태양광 모사 광원 장치(ABET technologies, Sun 3000 Class AAA, USA, AM 1.5G)를 활용하여 분리막 모듈에 빛을 조사하였으며 빛의 세기는 980 W m^{-2}로 유지하였다. 일사량은 광투과율 측정기(TES-132)를 이용하여 실시간으로 측정하였다. 조사 면적은 10 × 10 cm^2, 분리막의 유효 면적은 7 × 7 cm^2였다. 분리막의 가열에 따른 유입 용액의 온도 변화를 10분마다 측정하였다. 90분 간 빛을 조사한 후 유입 용액과 투과 용액의 전도도를 비교하였다. 투과 용액을 분리막 모듈에서 수거한 후 무게를 측정함으로써 분리막의 투과수량(L $m^{-2}h^{-1}$)을 도출하였다.

2.3 해수 기반 소수성/친수성 변화에 따른 MD 분리막 성능 및 막젖음 정도 평가

모사 해수(35 g/L, Seasalts)를 유입수로 하는 직접접촉식 MD 시스템을 이용하여 소수성/친수성 처리를 한 MD 분리막의 성능 및 막젖음 정도를 평가하였다. 이 연구에서 구축된 태양광 MD 시스템의 경우, 유입수와 처리수 채널에 cross-

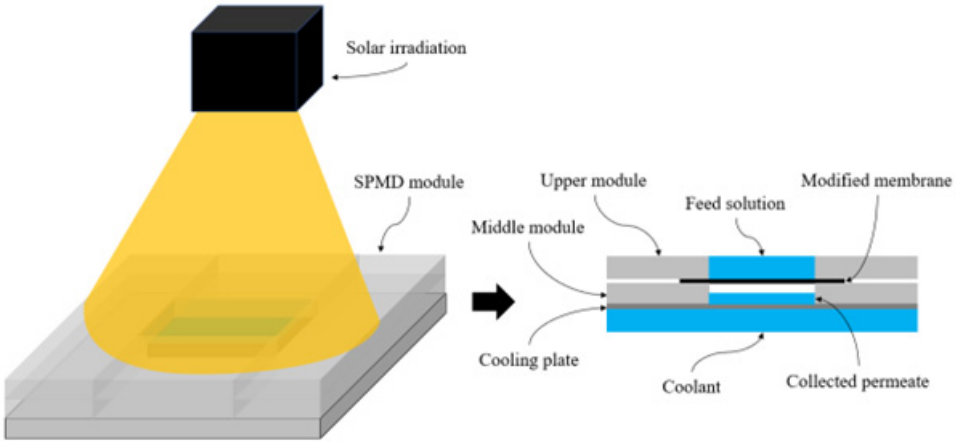

Fig. 2. A schematic illustration of a solar powered membrane distillation (SPMD) module.

flow가 없으므로 운전 flux가 낮아 해수가 농축되어 발생하는 막젖음을 관찰하기까지 너무 오랜 시간이 걸리기 때문에 cross-flow가 적용되어 있는 직접접촉식 MD 시스템을 적용하여 실험을 수행하였다. 첫 번째, M1, M2, M3 분리막의 온도에 따른 순수 투과성능을 파악하기 위하여, 탈이온수를 유입수로 하여 각 분리막의 온도별 순수 투과성능을 각 조건에서 1시간동안 확인하였다. 유입수 온도는 항온수조를 이용하여 40, 50, 60°C로 변화를 주었으며, 처리수의 온도를 20°C로 유지하였다. 두 번째, 해수에서 M1, M2, M3 분리막의 성능 및 막젖음 특성을 비교를 위하여, 직접 접촉식 MD 시스템의 유입수(모사해수) 및 처리수(탈이온수) 온도를 각각 60°C와 20°C로 유지하였다. 투과수량 감소 및 막젖음이 발생할 때까지 연속 실험(최대 80시간 지속운전)을 수행하였다. 처리수 측에서의 전기전도도를 전기전도도계로 지속 모니터링하여 막젖음 정도를 파악하였으며, 처리수 탱크의 무게를 저울로 (시간 간격: 5분) 측정하여 분리막의 투과수량을 계산하였다. 또한 M1, M2, M3 분리막의 농축정도를 기준으로 성능을 평가하기 위해 농축률(volume concentration factor, VCF) 대비 투과수량을 비교하였다. 농축률은 아래와 같은 식에 의해 산정되었다.

$$VCF = \frac{V_0}{V_0 - V_p}$$

여기서 V_0는 초기 유입수량, V_p는 생산수량을 의미한다.

3. Results and Discussion

3.1 친수성/소수성 이중 표면 코팅

Fig. 3(a)는 이중 표면 코팅에 따른 접촉각 변화를 보여준다. 초기 소수성 PVDF 박막은 109.8°의 접촉각을 나타내고 이후 폴리피롤로 표면 처리가 된 PVDF/PPy 박막은 24.7°의 접촉각을 보여 분리막 표면이 친수성으로 변화함을 보여준다. 저농도와 고농도의 유기실란 용액을 이용하여 처리 시간별 접촉각 변화를 관측하였다. 유기실란의 응축 과정이 매우 빠르게 일어나므로 분리막의 기공 폐색을 방지하기 위하여 처리 시간을 최대 12분까지 한정하였다. MTS 유기실란의 농도가 30 mM 이상일 때 분리막의 접촉각이 증가하였고 MTS 농도가 60 mM일 때 5초의 짧은 시간 처리 이후에도 급격한 접촉각 증가가 확인되었다. MTS 30 mM 농도에서 처리된 분리막은 표면 접촉각이 높음에도 장기간 물에 노출된 경우 막이 젖는 현상이 관측되어 최적 MTS 농도를 60 mM로 유지하였다. 해당 농도로 처리된 PVDF/PPy/MTS는 전체적으로 90° 이상의 접촉각을 보여 친수성 표면 위에 이중 소수성 코팅이 발현되었음을 확인할 수 있었다.

MTS 60 mM로 각 1분, 6분, 12분 처리된 박막 M1, M2, M3의 표면 구조를 SEM으로 관찰하였다(Fig. 3(b)). 매끄러운 PVDF 표면에 대조적으로 M1, M2 박막은 표면과 기공벽에 형성된 폴리피롤 코팅으로 인해 울퉁불퉁한 표면이 관측되었다. MTS 처리 시간이 가장 길어 120.8°의 높은 접촉각을 보인 M3 분리막의 경우, 유기실란의 응축으로 형성된 실록산 입자가 박막 표면과 기공에 성장하여 표면 거칠기가 높은 구조를 보여주었다. 즉, PVDF/PPy/MTS는 실록산의 나노 구조와 MTS에 함유된 알킬 기능기로 인해 높은 표면 장력을 가지고 발수성을 나타냄을 알 수 있다.

이중 표면 코팅에 따른 분리막의 화학 조성을 푸리에변환 적외분광분석(Fourier Transform Infrared Spectrometry, FTIR)을 이용하여 관측하였다(Fig. 4). PVDF 대비 PVDF/PPy와 PVDF/PPy/MTS (M3)에는 1550, 1040, 및 970 cm^{-1}에 새로운 피크의 형성이 관측되었는데, 이는 각각 C=N, C-N, 및 N-H 신축 진동을 의미하여 폴리피롤이 성장하였음을 의미한다 (Tabačiarová et al., 2015). 이 후 MTS의 처리를 통해 얻어진 M3은 폴리피롤에 추가로 2105 및 790 cm^{-1}에 피크를 나타내었는데 이는 각각 Si-H와 -O-$SiCH_3$의 신축 진동을 의미하여

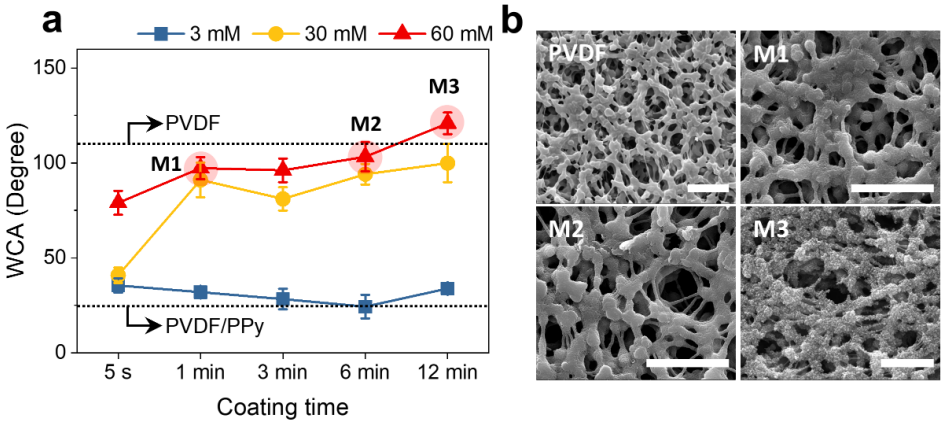

Fig. 3. (a) Surface water contact angle (WCA) of PVDF/PPy/MTS as a function of MTS concentration and coating time. Among the conditions, the modified membranes with conditions of M1, M2, and M3 were tested for further analysis. (b) SEM images of pristine PVDF and the modified PVDF/PPy/MTS (M1, M2, and M3), scale bar = 5 μm.

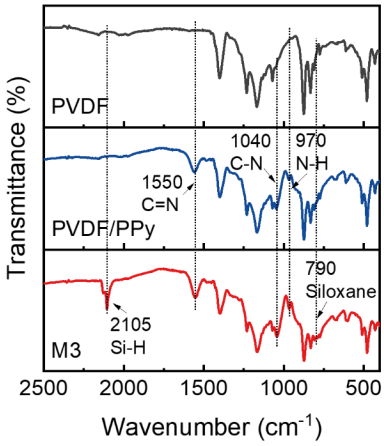

Fig. 4. FTIR spectra of PVDF, PVDF/PPy, and PVDF/PPy/MTS (M3).

유기실란에 의한 실록산 형성을 확인할 수 있었다(Su et al., 2010). 친수성 폴리피롤과 소수성 유기실란의 코팅 방법은 간단한 처리 방법으로 분리막 표면과 기공의 젖음 특성을 제어할 수 있는 표면 개질 방식임을 확인하였다.

3.2 태양광 MD 담수화 실험 결과

이중 코팅 분리막의 광열 성능을 바탕으로 태양광을 활용한 MD 담수화 실험을 수행하였다. Fig. 5(a)와 같이 유입 용액과 투과 용액을 얻을 수 있는 일체형 MD 모듈이 담수화 실험에 사용되었으며 Fig. 5(b)는 태양광 모사 광원 장치에 설치된 실제 PVDF/PPy/MTS 분리막 모듈을 보여준다.

태양광 광원에서 90분간 빛을 처리하여 분리막에 따라 유입 용액의 온도 변화를 관측하였다(Fig. 5(c)). 대조군 PVDF 분리막은 90분 이후 유입 용액 온도가 22.2°C에서 29.9°C로 상승하여 태양광에 의한 유입수의 가열에 의해 약 7.7°C의 온도 변화를 보였다. 반면 PVDF/PPy의 경우 초기 20분 간 21.6°C에서 32.9°C로 상승하고 이후 온도가 감소하여 90분 간 6.3°C의 온도 변화를 보였다. 이는 친수성으로 처리된 분리막이 시간에 따라 젖음에 따라 유입 용액이 유실됨에 기인하였다. PVDF/PPy/MTS 분리막은 90분에 걸쳐 가파른 유입 용액의 온도 상승을 나타내어 21.6°C에서 38.4°C, 즉 16.8°C의 유입수 온도 상승을 보여주었다.

Fig. 5(d)는 90분 간의 태양광 조사 조건에서의 분리막의 담수화 성능을 나타낸다. PVDF 분리막은 태양광 조사 조건에서 분리상 간의 충분한 온도 차이를 나타내지 않아 투과 용액을 얻을 수 없었다. PVDF/PPy는 친수성 코팅에 따른 박막 젖음 현상에 의하여 유입 용액이 다량 투과하여 정확한 투과수량 도출이 불가능하였고 투과된 용액의 전기전도도 또한 매우 높음을 확인하였다. 한편 유의미한 표면 가열 성능을 보인 PVDF/PPy/MTS 분리막은 0.26 L m^{-2} h^{-1}의 투과수량을 보였으며 투과 용액은 19.7 μS cm^{-1}의 전기전도도를 나타내어 높은 염분 제거 효과를 확인할 수 있었다. 다소 낮은 투과수량에도 불구하고 광열 성능이 탑재된 이중 코팅 분리막을 통해 태양광 조건에서 완전 무동력으로 청정 담수를 얻을 수 있었다.

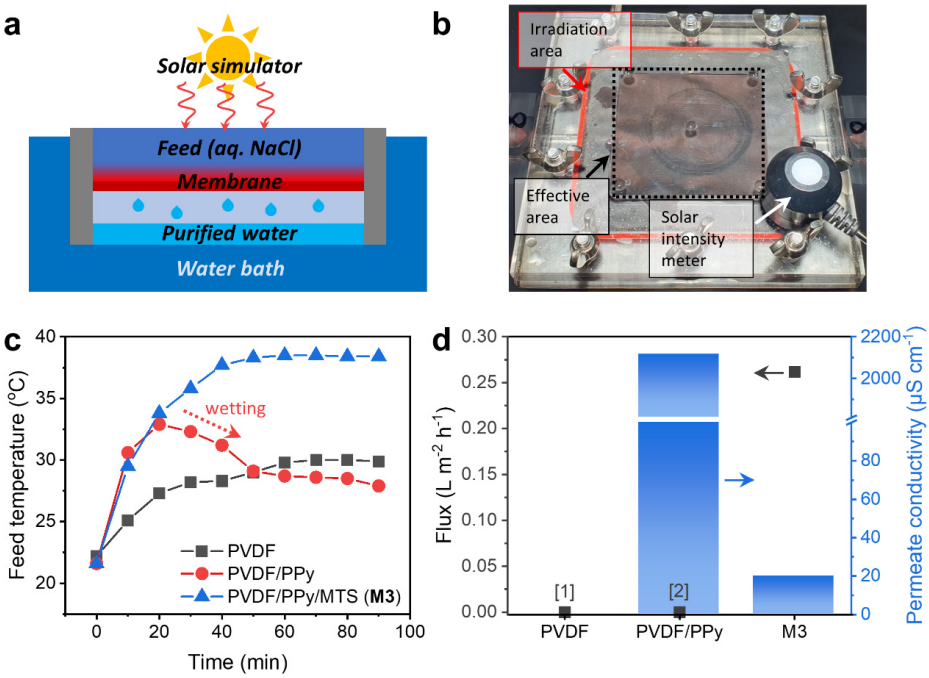

Fig. 5. (a) A schematic illustration of the solar MD setup and (b) the actual photograph of the membrane module fitted with PVDF/PPy/MTS (M3). (c) The temperature change in feed solutions under solar light irradiation (AM 1.5G, 980 W m^{-2}). (d) Flux and permeate conductivity of the PVDF and coated PVDFs after 90 min of solar light treatment. [1]: Zero flux was obtained due to low MD performance, [2]: flux measurement was unavailable by membrane wetting.

3.3 직접접촉식 MD 담수화 실험 결과

직접접촉식 MD공정에서 탈 이온수를 이용하여 온도차에 따른 분리막 성능을 평가하였다(Fig. 6(a)). M1 분리막은 온도차 20°C에서 0.86 L m^{-2} h^{-1}의 현저하게 낮은 순수투과수량을 나타내었고, M2와 M3 분리막은 5.67과 5.73 L m^{-2} h^{-1}의 유사한 순수투과수량을 나타내었다. 또한 온도가 증가할수록 분리막 간의 순수투과수량 차이는 점차 커졌으며, M1과 M2 분리막은 온도차 40°C에서 M3 분리막 대비 56%, 20% 감소된 순수투과수량을 보였다. 따라서 각 분리막의 순수투과수량은 20~40°C 범위의 온도차에서 지속적으로 증가하는 경향을 보였으며, 모든 온도 조건에서 M3의 순수투과수량이 가장 높게 나타났다. 본 연구에서 사용한 M1-M3 분리막은 친수성 PVDF/PPy에 유기실란 코팅을 통해 소수성 분리막으로 표면 개질하였다. 따라서 소수성 코팅 시간에 따라 M1-M3 분리막의 소수성에 차이를 나타내었으며, 이는 접촉각 분석결과를 통해 M3의 소수성이 가장 크다는 것을 알 수 있다 (M1 97.2° < M2 103.3° < M3 120.8°). 또한 M3에 비해 소수성이 작은 M1과 M2는 소수성 및 친수성 면적이 공존한다. 따라서 친수성 및 소수성을 동시에 가지는 분리막의 투과 수량은 소수성 면적의 증기압차에 의한 투과수량과 친수성 면적의 막간차압에 의한 투과 수량의 합으로 나타날 수 있다. 운전기간 동안 막간차압은 모든 실험에서 동일하게 유지되므로, 온도 증가 시 M1-M3 분리막의 투과수량 차이는 온도 증가로 인한 증기압차의 상승에 기인한다. 즉, 온도증가 시 M1-M3 분리막의 투과수량 차이는 증기압차로 구동되는 소수성 면적과 비례한다. 따라서, 온도 증가 시 M3 분리막의 투과수량이 M1 및 M2보다 높은 것은 M3 분리막의 소수성 (면적)이 크기 때문인 것으로 해석된다.

Fig. 6(b)~(c)는 모사 해수를 원수로 하여 온도차 40°C에서의 분리막 성능을 나타낸다. M1, M2, M3 분리막의 초기 투과수량은 각각 16.8, 14.7과 18.2 L m^{-2} h^{-1}로, M2와 M3는 순수투과수량보다 낮게 나타났으나 M1은 순수투과수량보다 높게 나타났다(Fig. 6(b)). M1과 M2의 투과수량은 농축률(VCF) 4.0에서 감소하기 시작되어 농축률 4.1에서 완전히 감소되는 경향을 보였고, M3의 유량은 농축률 3.6부터 감소하기 시작하여 농축률 4.0에서 완전히 감소되는 경향을 보였다. 모든 분리막에서 VCF가 증가함에 따라 투과수량이 감소한 것은 모사해수가 농축되면서 MD 분리막 표면에 무기 물질이 막오염을 형성하였기 때문이다. Fig. 5(b)와 같이, 모사 해수 조건에서 투과수량이 급격하게 감소하는 것은 황산칼슘의 형성으로 인해 나타난다(Kim et al., 2020). 결과적으로, 모사 해수 조건에서 분리막 종류에 따른 투과수량 경향은 비교적 크지 않을 것으로 확인되었다.

반면, 농축률 증가에 따른 전기전도도 변화는 분리막 종류에 따라 큰 차이를 보였다(Fig. 6(c)). M1 분리막은 높은 투과수량이 안정적으로 유지되는 것으로 보였으나, 운전 초기부터 전기전도도가 상승하여 농축률 2.0에서 1000 μS cm^{-1}에 도달하였다. 따라서 M1의 투과수량이 높게 유지된 것은 막젖음 발생에 기인한 것으로 결과로 판단된다. 또한 M2의 경우, 농축률 1.2부터 전기전도도가 상승하기 시작하여 농축률 3.5에서 1000 μS cm^{-1}에 도달하는 것으로 나타났다. 더불어, M3 분리막은 농축률 2.5부터 전기전도도 상승이 확인되었으나, 농축률 4.0까지 200 μS cm^{-1} 이하로 유지되었다. 따라서 MD공정에서 안정적인 물 생산 및 염분 제거율을 달성하기 위해서

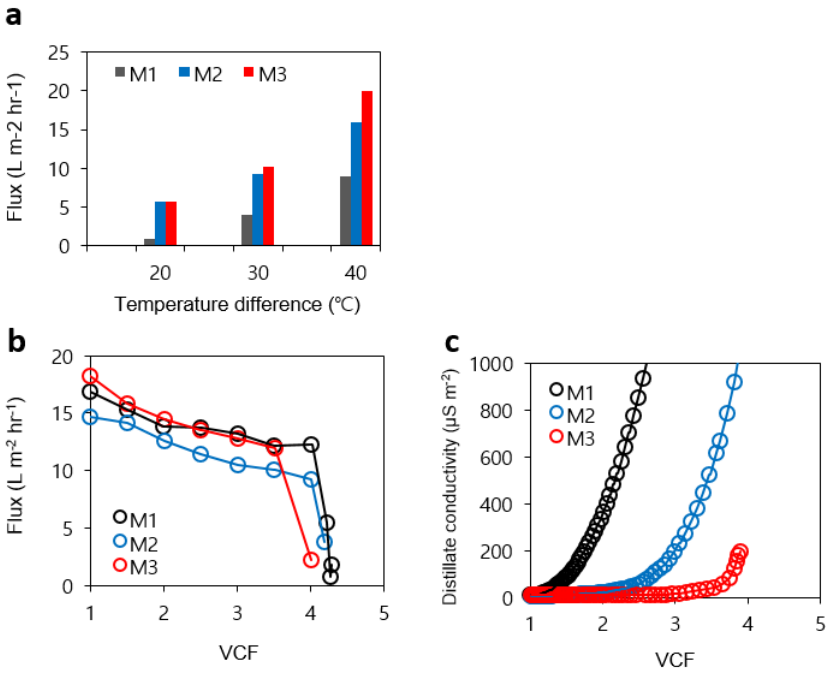

Fig. 6. (a) Pure flux of M1, M2, and M3 according to a temperature difference of 20°C, 30°C, and 40°C. (b) Flux patterns and (c) distillation conductivity of M1, M2, and M3 at a temperature difference of 40°C (feed solution: sea salts 35 g/L).

는 최소 M3 분리막의 소수성 코딩 조건을 유지하는 것이 요구될 것으로 판단된다.

4. Conclusion

본 연구에서는 해수담수화에 적용할 수 있는 광열기반 MD 분리막을 분리막 표면 개질 기법으로 제작하여 평가하였다. MD 분리막의 친수성/소수성 이중 코팅이 증가함에 따라 광열 특성이 유의미하게 증가하여 높은 유입수 온도를 나타내고, 그에 따라 태양광 가열 및 직접가열식 MD 시스템에서의 담수화 성능이 증대됨을 확인하였다. 개발된 분리막의 안정성 확인을 위하여 모사된 해수 조건에서 막오염 및 막젖음 평가를 수행한 결과, 코팅 시간이 증가할수록 분리막의 성능 및 막오염/막젖음 지연이 발생하는 것으로 확인되었다. 향후 연구에서는 이중 코팅의 조건(처리 시간, 농도)을 조절하고 이에 따른 박막 성능을 최적화할 것이다. 박막의 장기 성능과 내구성 평가 또한 향후 연구를 통해 이루어질 것이다. 광열기반 MD 분리막이 지속적으로 개발된다면 태양에너지를 기반으로 전기 에너지 소모가 없는 담수화/수처리 장치의 개발이 가능할 것으로 기대된다.

Acknowledgement

본 연구는 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다 (No. 2021R1C1C1005774).

References

Alkhudhiri, A., Darwish, N., and Hilal, N. (2012). Membrane distillation: A comprehensive review, *Desalination*, 287, 2-18.

Deka, B. J., Guo, J., Khanzada, N. K., and An, A. K. (2019). Omniphobic re-entrant PVDF membrane with ZnO nanoparticles composite for desalination of low surface tension oily seawater, *Water Research*, 165, 114982.

Huang, Z., Yang, G., Zhang, J., Gray, S., and Xie, Z. (2021). Dual-layer membranes with a thin film hydrophilic MOF/PVA nanocomposite for enhanced antiwetting property in membrane distillation, *Desalination*, 518, 115268.

Kim, H. W., Yun, T., Hong, S., Lee, S., and Jeong, S. (2020). Retardation of wetting for membrane distillation by adjusting major components of seawater, *Water Research*, 175, 115677.

Kim, H. W., Yun, T., Kang, P. K., Hong, S., Jeong, S., and Lee, S. (2019). Evaluation of a real-time visualization system for scaling detection during DCMD, and its correlation with wetting, *Desalination*, 454, 59-70.

Lin, S., Nejati, S., Boo, C., Hu, Y., Osuji, C. O., and Elimelech, M. (2014). Omniphobic membrane for robust membrane distillation, *Environmental Science & Technology Letters*, 1(11), 443-447.

Qin, G. and Qiu, J. (2019). Ordered polypyrrole nanorings with near-infrared spectrum absorption and photothermal conversion performance, *Chemical Engineering Journal*, 359, 652-661.

Razaqpur, A. G., Wang, Y., Liao, X., Liao, Y., and Wang, R. (2021). Progress of photothermal membrane distillation for decentralized desalination: A review, *Water Research*, 201, 117299.

Su, D., Li, Y. L., An, H. J., Liu, X., Hou, F., Li, J. Y., and Fu, X. (2010). Pyrolytic transformation of liquid precursors to shaped bulk ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 30(6), 1503-1511.

Tabačiarová, J., Mičušík, M., Fedorko, P., and Omastová, M. (2015). Study of polypyrrole aging by XPS, FTIR and conductivity measurements, *Polymer Degradation and Stability*, 120, 392-401.

Tijing, L. D., Woo, Y. C., Choi, J. S., Lee, S., Kim, S. H., and Shon, H. K. (2015). Fouling and its control in membrane distillation-A review, *Journal of Membrane Science*, 475, 215-244.

Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Chen, X., Leng, L., Wang, H., Hui, L., and Zeng, G. (2015). Facile synthesis of polypyrrole decorated reduced graphene oxide-Fe_3O_4 magnetic composites and its application for the Cr(VI) removal, *Chemical Engineering Journal*, 262, 597-606.

Wang, X., Liu, Q., Wu, S., Xu, B., and Xu, H. (2019). Multilayer polypyrrole nanosheets with self-organized surface structures for flexible and efficient solar-thermal energy conversion, *Advanced Materials*, 31(19), 1807716.

Yim, J. E., Lee, S. H., Jeong, S., Zhang, K. A. I., and Byun, J. (2021). Controllable porous membrane actuator by gradient infiltration of conducting polymers, *Journal of Materials Chemistry A*, 9(8), 5007-5015.

Zhang, L., Chen, K. S., and Yu, H. Z. (2020a). Superhydrophobic glass microfiber filter as background-free substrate for quantitative fluorometric assays, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(6), 7665-7672.

Zhang, Y., Shen, F., Cao, W., and Wan, Y. (2020b). Hydrophilic/hydrophobic Janus membranes with a dual-function surface coating for rapid and robust membrane distillation desalination, *Desalination*, 491, 114561.

Zhu, D., Hu, N., and Schaefer, D. W. (2020). *Chapter 1 - Water-based sol-gel coatings for military coating applications*, In Zarras, P., Soucek, M. D., and Tiwari, A. (Eds.), Handbook of Waterborne Coatings (pp. 1-27), Elsevier.