

## 휘발성 유기화합물 제거를 위한 복합막의 제조와 투과특성

이중화, 김성수  
경희대학교 환경응용화학부

### Preparation and characterization of composite membranes for removal of volatile organic compounds

Jong-Hwa Lee, Sung-Soo Kim  
Division of Environmental and Chemical Engineering  
Kyung Hee University

#### 1. 서론

휘발성 유기화합물과 기타 유해한 유기화합물은 화학 및 제약 공정에서 배출되는 가장 일반적인 오염물질들이다. 이를 재활용하기 위한 기존의 방법으로는 열원으로 재사용하기 위한 연소법과 회수, 농축하여 재활용하기 위한 냉각응축, 흡수, 흡착과 막분리 방법 등이 주로 사용되어 왔으나, 최근에는 각각의 단점을 보완한 Hybrid System에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다. 전통적인 방법인 냉각응축과 새롭게 부각되는 막분리는 서로 단독으로도 VOC's를 제거하는데 사용되어질 수 있으나 각자 단독으로 쓰이는 것보다 가압-냉각응축을 겸한 막분리는 전체적인 process의 더 높은 효율과 결과를 가져올 것이다. 본 연구에서는 세 가지 VOC물질(benzene, toluene, methyl ethyl ketone)에 대하여 Hybrid System의 적용가능성과 Plasma polymerization, PDMS coating을 통하여 막표면의 소수성을 증대시킬 수 있는 복합막을 제조하였다. 제조한 막의 표면 특성은 FT-IR(ATR), SEM, EDX의 장비로 분석하였고 sorption test, contact angle을 측정하여 휘발성 유기화합물과의 친화도를 조사하였다.

## 2. 이론

고분자 속에서 기체는 먼저 응축하고 고분자 사슬과 섞이는 두 과정으로 용해된다. 두 번째의 섞이는 과정은 기체와 고분자간의 화학적 상호 작용의 크기에 따라 결정된다. 그런데 대부분의 기체들과 고분자 소재들간의 상호작용이 크지 않기 때문에 소재에 따른 용해도 계수의 변화는 크지 않다. 따라서 기체 자체의 응축성이 용해도를 결정하는 중요한 요인이 된다. 대부분의 VOC's 물질들은 large molecular size를 가지므로 polymer chain의 더 많은 segments와 상호작용을 하게되고 그 크기가 증가함에 따라 diffusion coefficient는 감소하고 solubility는 증가하게 된다. 그러므로 VOC separation membrane은 높은 선택도가 solubility의 증가에 의해 얻어지게 된다. PDMS(polydimethylsiloxane)와 같은 고무상 고분자는 공기 중으로부터의 organic vapor를 분리하는데 대부분 사용된다. 그러나 얇은 박막 형태로 제조하기 어렵고 defect-free하고 organic vapor에 대하여 매우 약하다. 이런 문제점을 극복하기 위해 많은 표면처리 기술이 응용되고 있다. 그중 plasma polymerization은 얇은 박막 형태와 pinhole-free film을 얻을 수 있으며 대부분의 solvent에 대하여 안정적이고 불 용해성이므로 적합한 기술이라 말할 수 있다.

## 3. 실험

### PDMS coating

지지막의 표면을 소수성이 강한 물질로 coating하여 막의 소수성을 높여 줌으로써 분리성능을 향상시키는 방법으로 PDMS coating은 prepolymer(RTV silicone rubber)와 catalyst(crosslinking agent) 및 solvent를 일정 성분비로 섞은 용액을 일정시간 동안 교반시켜 균일한 상으로 만들어 준 후, n-hexane으로 전처리한 막을 60° 정도로 기울인 상태에서 제조된 용액을 막 표면에 흘리는 방법에 의하여 coating 시켜주게 된다. 사용된 지지막은 상업용 PSf막을 사용하였다. 처리된 막은 막내부의 용매를 완전 제거해주기 위하여 대기 중에서 일정시간 동안 건조시킨 후 oven에서 일정시간 동안 가교시키는 과정을 필요로 하게 된다. 이 때, coating solution에서 prepolymer와 catalyst의 혼합비는 문헌의 값과 실험 결과에 따라 10:1로 정하였으며 coating두께, 가교온도, 가교시간에 따른 선택도와 플럭스의 변화를 비교 분석하였다.

### Plasma polymerization

복합막을 제조하기 위하여 지지체로서 상업용 PP와 PSf막을 사용하였고 표면을 여러 가지 물질(HMDS, HMDSZ, HMDSO)로 플라즈마 중합하여 지지체 위에 활성층을 형성함으로써 복합막을 제조하였다. 플라즈마 중합 과정은 일단 처리하고자 하는 지지체를 pyrex reactor 안의 일정한 위치에 장착한 후 진공 펌프를 이용하여 30 mTorr 이하의 압력으로 진공을 형성하여 준 후 적절한 유기 화합물들을 반응기의 내부로 일정한 양을 유입시키면서 정상 상태에 도달하면 RF power supply로부터 전원을 공급, 방전시켜 플라즈마를 형성시켜 처리한다. 플라즈마 처리조건은 공급되는 power를 10W, 단량체의 molar flow rate는 0.8 sccm으로 고정하고 플라즈마 처리 시간의 변화를 주어 표면을 처리하였다.

### 제조한 복합막의 성능 실험

VOC's을 분리하기 위해 복합막을 제조하였고 적합한 실험장치를 꾸며 제조된 각각의 복합막들의 투과측과 복합막의 표면을 거쳐나가는 농도, condenser를 거쳐나가는 농도등을 GC를 이용하여 측정하였다. 실험에 적합한 조업조건은 상업용 PDMS막을 이용하여 최적의 분리효율을 갖는 값으로 결정하였으며 동일한 조업조건에서 제조한 복합막의 분리효율을 비교, 분석하였다. 사용한 VOC's의 농도는 5000~20000 ppm, flow rate를 100 sccm, driving force는 분리막의 투과측에 진공을 형성하여 분리막 양단의 압력차이를 이용하였다.

## 4. 결과 및 토론

일반적으로 VOC's의 제거효율이 높다고 알려진 PDMS membrane을 제조하여 prepolymer와 crosslinker의 혼합량의 변화로부터 coating 두께를 결정하였고 가교온도와 가교시간에 따른 선택도와 플럭스의 변화로부터 투과하는 기체의 성질뿐만 아니라 고분자막을 구성하고 있는 고분자 matrix의 분자간 간격 및 고분자쇄의 열운동에 의하여 생성된 자유부피, 가교성 등의 고분자 물성이 membrane 성능에 영향을 미침을 확인하였다. PDMS coating 과정에서 coating layer를 균일하게 형성시키기 어렵다는 단점을 가지고 있다는 것을 cross section을 통하여 알 수 있었다. 균일한 초박막을 형성시키기 위해 PSf와 PP위에 세 가지 monomer를 이용하여 plasma polymerization을 한 결과 PDMS와 비슷한 화학구조를 가지는 HMDSO의 경우가 가장 우수한 선택도를 보였다. 제거효율을 향상시키기 위해 membrane upstream의 압력을 증가시킨 결과 선택도는 다소 감소하였으나

90% 이상의 높은 VOC's 제거 효율을 얻을 수 있었다. 가압-냉각과정에서는 0°C 이상에서 VOC's의 제거율이 60% 이상이었으며 VOC's의 boiling point가 증가할수록 더 높은 제거율을 나타냈으며 분리막과정과 hybrid될 경우 고농도의 VOC's를 가압-냉각과정에서 대부분 제거하고 condenser를 거쳐서 나가는 저농도의 VOC's를 분리막에서 제거해줌으로써 분리효율을 극대화시킬 수 있었다.

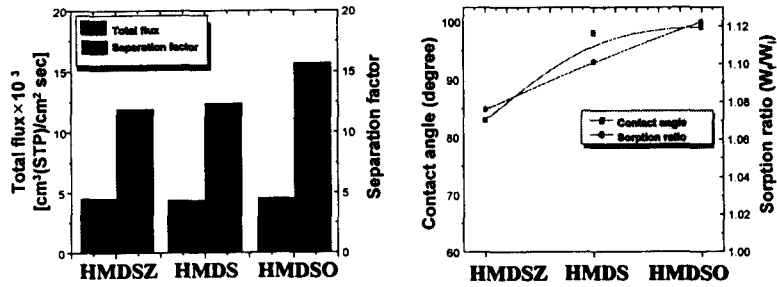


Figure 1. Effect of plasma monomer on performances of plasma polymerized composite membrane

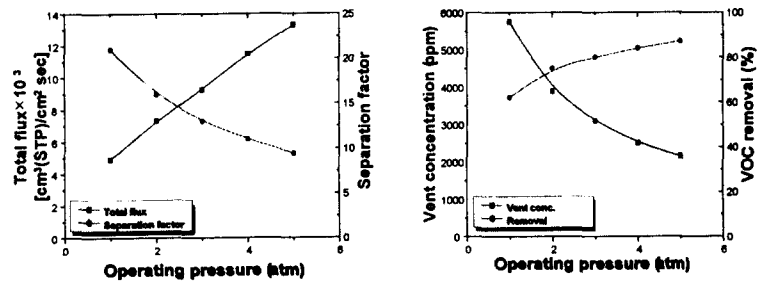


Figure 2. Effect of operation pressure on performances of PDMS coated composite membrane (GE 655.)

## 5. 참고문헌

1. J.G. Wilmans, US Patent number 5,089,033, February 18, 1992.
2. W.I.Sohn, D.H.Ryu, S.J.Oh, Journal of Membrane Science, 175 (2000) 163-170.
3. R.W. Baker, J.G. Wijamans, J.H. Kaschemekat, Journal of Membrane Science, 151 (1998) 55-62
4. R.W. Baker, V.L. Simmons, J.G. Wijamans, Filtration & Separation, May 1994 231-235