

표면개질된 폴리설폰 막에 대한 오일에멀전의 수투과 플럭스

Water Permeation Flux of Oil-Emulsion through Surface-Modified Polysulfone Membrane

송근호* 김강희* 조성현* 이광래**
Song, Kun-Hoo Kim, Kang-Hee Cho, Seong-Heon Lee, Kwang-Rae

Abstract

A hollow-fiber type polysulfone UF membrane was surface-coated with hydroxyethylmethacrylate (HEMA). The effect of various coating parameters on permeation flux, such as concentration ratio of AIBN/HEMA, solvent(water or methanol), and UV irradiation time, was investigated. The water permeation flux of oil-emulsion increased with concentration ratio of AIBN/HEMA, and increased with UV irradiation time. The flux of the membrane coated in solution using methanol as a solvent was greater than that of the membrane coated in solution using water as a solvent. The flux of both the coated and the uncoated membrane declined with the operation. The flux decline means that the membrane fouling by oil-emulsion occurs. However, the fouling of the coated membrane was much less than that of the uncoated membrane.

키워드 : 표면개질, 폴리설폰, 한외여과

Keywords : HEMA(2-hydroxyethylmethacrylate), n-dodecane, Polysulfone, Ultrafiltration

1. 서론

막분리 공정은 대개 분자크기에 따라 물질을 분리하는 기법이다. 막을 이용한 혼합물질의 분리기술은 그 원리와 공정이 비교적 간단하고, 적용범위가 광범위하여 액체와 기체상의 분리공정에 이용되고 있다. 또한, 기존의 분리공정은 상변화(phase change)가 수반되므로 에너지 소비가 매우 큰 단점을 가지고 있으나, 막분리 공정은 상변화를 수반하지 않으므로 에너지 소비가 적고, 용매의 사용이 적어 경제적이며, 환경 친화적 공정이라는 장점을 가지고 있다[1].

기존의 막분리는 막이 가지는 미세공의 형태 및 크기, 막의 물리·화학적 특성, 막분리 대상물질의 형태 및 크기에 따라 압력, 농도 등의 추진력에 의하여 분리가 이루어진다. 혼합물의 분리, 회수, 농축, 정제 및 초순도화 등의 각종 산업분야에 막분리 공정이 광범위하게 활용될 수 있기 위해서는 막의 미세공의 형태 및 크기, 막분리 대상물질의 형태 및 크기 등의 물리적 특성에 의존하는 막분리로서는 한계가 있다. 따라서, 최근에는 막의 물리·화학적 특성을 변화시켜 막분리의 성능을 향상시키는 기능성 분리막 개발이 매우 중요하게 대두되고 있다[2-4]. 또한, 분리막은 선택성이 높을수록, 투과플럭스가 클수록 성능이 우수한 분리막으로 평가된다. 막분리 공정중의 나노여과막(NF), 한외여과막(UF), 정밀여과막(MF)의 경우에 오염물질에 의하여 막세공(pore)이 막히는 현상(fouling)이 발생한다. 이러한 fouling 현상에 의하여 투과플럭

* 강원대학교 대학원 화학공학과 석사과정

** 강원대학교 대학원 화학공학과 박사과정

*** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

스가 급격히 감소하고, 막수명이 단축되므로 fouling 현상을 방지할 수 있는 기능성 막의 제조에 대한 연구가 요청되고 있다.

본 연구에서는 폴리설폰 증광사막의 표면을 HEMA를 이용하여 친수성으로 개질하였다[5-7]. 이렇게 친수성으로 개질한 막을 이용하여, 오일을 함유한 폐수처리 또는 금속공업 및 기계공업의 표면처리공정에서 발생하는 오일에밀전을 함유한 폐수처리 등에 활용하기 위한 기초실험을 수행하였다[8-11]

2. 실험장치 및 방법

2.1 시약 및 재료

폴리설폰 UF막 (SK Chemical Co.)의 표면을 친수성으로 개질하기 위하여, 친수성 모노머인 2-hydroxyethylmethacrylate(HEMA; Aldrich Co)를 사용하였다. 유탕기(homogenizer)에 초순수 제조장치(Milli Q; Millipore)로 여과한 물을 넣고, 비수용성인 n-dodecane (Aldrich Co.)을 첨가하여, 농도 1,000ppm 오일에밀전 용액을 제조하였다. 생성된 오일입자의 크기는 광산란 입자분석기 (particle size analyzer 90plus, BIC, USA)를 사용하여 측정하였으며, 오일에밀전의 평균입자 크기는 700~1,000nm였다. 투과액중의 n-dodecane의 함량은 Gas Chromatograph (SHIMADZU GC-14B)를 사용하여 분석하였다.

2.2 막 표면 코팅

코팅제인 HEMA의 용매로써 순수한 물(pure water)과 Methanol(75vol%)을 각각 사용하였으며,

코팅제 (HEMA)와 반응개시제 (AIBN)의 일정량을 용매(초순수 제조장치(Milli Q; Millipore)로 여과한 물 또는 75vol% 알코올)에 가하여 코팅용액 1ℓ를 제조하였다. 개시제의 양은 모노머 HEMA의 1wt%를 넘지 않도록 하였다. 개시제의 양이 많아지면 chain이 길어지고, 미반응 모노머가 생성되기 때문이다.

3. 실험결과 및 토론

폴리설폰 한외여과막 지지체(supporter) 표면에 친수성 기능을 가진 HEMA를 코팅하였으며, 코팅에 미치는 변수로는 HEMA와 AIBN의 농도비, UV조사시간, 용매의 종류 (물 또는 메탄올)등이 있다. 이러한 변수(HEMA와 AIBN의 농도비, UV조사시간, 용매의 종류 등)들을 변화시키면서 코팅한 각각의 막에 대한 비수용성 n-dodecane의 오일에밀전 용액(1,000ppm)의 수투과 플럭스(water flux)를 측정하였다.

3.1 HEMA로 코팅한 폴리설폰 hollow-fiber 막의 분석

(1) IR 스펙트럼

HEMA로 코팅된 폴리설폰 UF hollow-fiber membrane의 외부표면에 코팅된 막의 IR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 3200~3600cm⁻¹의 범위에서 HEMA의 작용기인 -OH기와 약 1500cm⁻¹ 부근에서 C=O기의 peak가 나타났다.

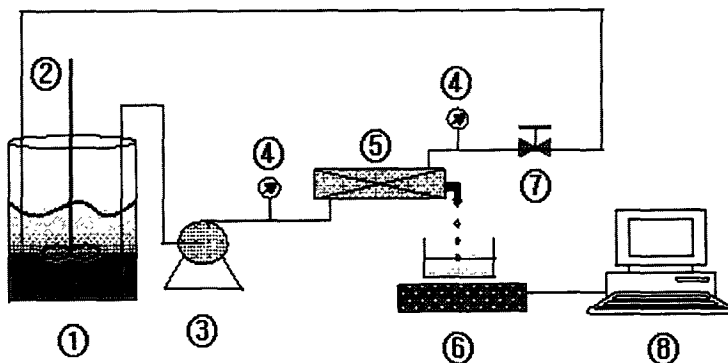


Fig. 1 Schematic diagram for the flux measurement

- ① feed tank ② homogenizer ③ metering pump
- ④ pressure gauge ⑤ membrane module ⑥ balance
- ⑦ needle valve ⑧ computer

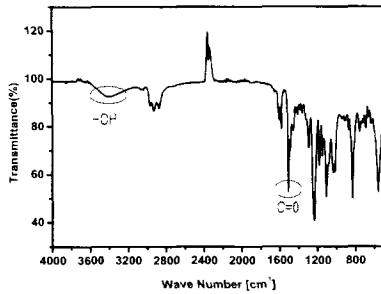


Fig 2 I.R Spectrum of UF membrane modified with HEMA

(2) SEM 사진

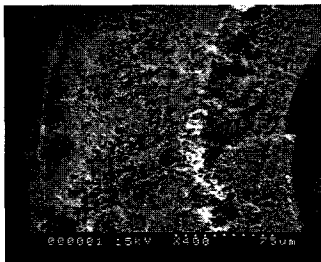


Fig. 3 Cross-section of modified PS membrane

3.2 코팅한 막에 대한 오일에밀전 용액의 수투과 플럭스

코팅조에서 물을 용매로 사용하였을 경우와 메탄올을 용매로 사용하였을 경우에 대하여 코팅제 (HEMA)와 반응개시제 (AIBN)의 농도 및 성분비, UV조사시간을 변화시키면서 코팅한 폴리설폰 막에 대한 오일에밀전 용액(n-dodecane 1.000ppm)의 수투과 플럭스를 측정하였다.

(1) UV 조사(照査)시간 변화에 따른 투과 플럭스

운전압력을 $\Delta P=1\text{atm}$ 으로 하고 비수용성 오일 에밀전 용액(n-dodecane 1.000ppm)의 수투과 플럭스를 측정하였다. 운전시간이 경과함에 따라 flux는 감소하였다. 이것은 오일에밀전에 의하여 fouling이 발생함을 보여준다. 코팅한 두 막의 경우 모두 오일에밀전에 의해 fouling이 발생하였지만, UV 조사시간을 60분으로 하여 코팅한 막의 수투과 플럭스가 30분 동안 UV를 조사하여 코팅한 막보다 수투과 플럭스가 약 1.23배로 많았다.

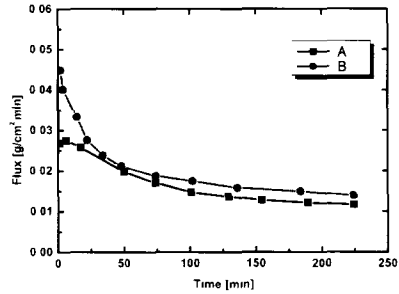


Fig 4 Water permeation flux of oil emulsion using H₂O as a solvent (HEMA 10g/ℓ, AIBN 0.05g/ℓ) UV irradiation: A 30min, B 60min

(2) HEMA와 AIBN의 농도 변화에 따른 투과 플럭스

비수용성인 n-dodecane(1.000ppm) 에밀전 용액의 수투과 플럭스를 측정하였으며, 운전시간이 경과함에 따라 수투과 플럭스가 감소하였다. HEMA의 농도 10g/ℓ, AIBN의 농도 0.05g/ℓ 일 경우 (AIBN/HEMA=1/200)가 HEMA의 농도 30g/ℓ, AIBN의 농도 0.1g/ℓ 일 경우(AIBN/HEMA=1/300)보다 수투과 플럭스가 많았다. UV 조사시간이 동일한 경우, 에밀전 용액의 수투과 플럭스도 AIBN/HEMA의 성분비가 클수록 수투과 플럭스가 높게 유지됨을 알 수 있다. 운전을 224분 동안 하였을 경우, AIBN/HEMA=1/200일 경우가 1/300일 경우보다 투과플럭스가 약 1.43배로 크게 유지되었다.

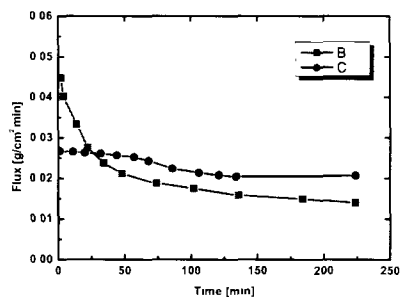


Fig. 5 Water permeation flux of oil emulsion with operating time (UV irradiation: 60min: $\Delta P=1\text{atm}$) B: HEMA=10g/ℓ, AIBN=0.05g/ℓ C: HEMA=30g/ℓ, AIBN=0.1g/ℓ

(3) 코팅 용매를 메탄올(75vol%)로 하였을 경우의 투과 플럭스

물을 용매로 사용하여 코팅한 막과 메탄올을 용매로 사용하여 코팅한 막을 운전압력 $\Delta P=1\text{atm}$ 에서 각각 오일에밀전 용액(n-dodecane 1,000ppm)을 투과시켰을 경우, 수투과 플럭스가 운전시간이 경과함에 따라 감소하였다. 이것은 오일에밀전에 의하여 fouling이 발생함을 보여준다. 그러나, 메탄올을 용매로 사용하여 코팅한 막이 물을 용매로 사용하여 코팅한 막보다 수투과 플럭스가 높게 유지되었다. 운전을 250분 동안 하였을 경우, 메탄올을 용매로하여 코팅한 막의 수투과 플럭스가 물을 용매로하여 코팅한 막의 투과플럭스의 약 1.42배 높게 유지되었다.

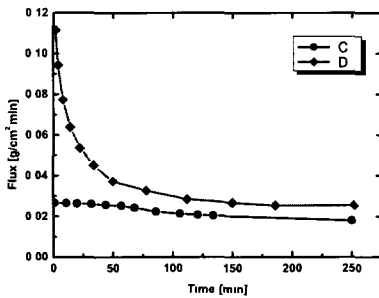


Fig. 6 Water permeation flux of oil emulsion through the coated membrane using H₂O and MeOH(75vol%) as a solvent ($\Delta P=1\text{atm}$, C: H₂O, D: MeOH)

4. 결론

HEMA로 코팅하여 제조한 친수성 막은 오일에 밀전 용액에 대한 높은 선택성을 유지하였으며, 코팅하지 않은 원래의 막(폴리설폰 막) 보다 수투과 플럭스가 현저히 높았다. 또한, 코팅하지 않은 원래의 막(폴리설폰 막)과 HEMA로 코팅한 막 모두가 비수용성 오일에밀전(n-dodecane, 1000ppm)에 의한 막오염(fouling) 현상이 나타났다. 그러나, 코팅하지 않은 원래의 막(폴리설폰 막)에 비하여 막오염 현상이 낮은 특성을 나타내었다.

-HEMA 코팅시에 용매로서 메탄올 수용액(75vol%)을 사용하였을 때, 투과플럭스가 가장 높았으며, fouling 현상이 가장 작게 나타났다.

-AIBN/MEMA의 비가 클수록 투과플럭스가 높았다.

-UV조사시간이 길수록 오일에밀전 용액의 수투과 플럭스가 높았다.

-오일에밀전에 의한 fouling 현상이 매우 낮았다.

HEMA로 코팅한 친수성(hydrophilic) 막은 수투과 플럭스가 크고, fouling 현상이 적으므로, dehydration 공정, 오일을 함유한 폐수 처리공정, 금속공업 및 기계공업의 표면처리공정에서 발생하는 오일폐수 처리, 기계가공에서 유출되는 절삭유를 함유한 폐수처리 등의 여러 분야에 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] 강용수, 김동만 등, *막분리 기초*, 자유 아카데미, 1996.
- [2] 이상덕, 연경호, "Polysulfone 막의 광화학적 개질 및 투과 Flux 거동", *J. of Ind. Sci. and Tech. Institute*, Vol.11, No.2, 1997.
- [3] H. Yamagishi, J. V. Crivello, and G. Belfort, "Development of a novel photochemical technique for modifying poly(arylsulfone) ultrafiltration membranes", *J. Memb. Sci.*, Vol.105, pp.237-247, 1995.
- [4] 박재형, 이근우, 황택성, 이재원, 오원진, "방사선 조사 그래프트중합에 의한 폴리프로필렌 정밀여과막의 친수화 및 물 투과특성", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol.10, No.6, pp.954-959, 1994.
- [5] 구병준, 이근우, 이재원, 최왕규, 박소진, "HEMA로 개질된 폴리프로필렌 정밀여과막에 의한 오일에밀전의 분리특성", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol.11, No.8, pp.929-935, December, 2000.
- [6] 이동진, 구영석, 김호정, 김한도, "UV 조사에 의한 아크릴섬유에 2-Hydroxyethyl Methacrylate의 표면 그래프트 공중합에 관한 연구", *J. of Korean Fiber Society*, Vol.29, No.9, September, 1992.
- [7] Jin Kie Shim, Hee Seok Na, Young Moo Lee, "Surface modification of polypropylene membranes by γ -ray induced graft copolymerization and their solute permeation characteristics", *J. of Memb. Sci.*, Vol.190, pp.215-226, 2001.
- [8] 김종표, 김재진, 유중훈, "수용성 합성 절삭유의 재사용을 위한 한외여과 연구", *Clean Technology*, Vol.8, No.3, pp.119-128, September, 2002.

- [9] 경진용, 김재진, 김규진, Anthony G. Fane, "에멀전형 오일 수용액에 관한 정밀여과 특성", *Membrane Journal*, Vol 8, No 4, December, pp.203-209, 1998
- [10] 경경환, 이근우, 김길정, 김기정, 김 철, "표면 처리한 polysulfone 막으로 오일/물 에멀전의 한외여과 특성", *Energy Eng J.*, Vol.8, No 1, pp.119-126, 1999
- [11] 최왕규, 이재원, 이근우, "오일함유 폐수 처리를 위한 전기정밀여과 공정 특성", *Membrane Journal*, Vol 12, No.4, December, pp 216-225, 2002.