

일반강연 1-7

Polyethersulfone capillary membrane 모듈의 제조와 그 특성에 관한 연구

김 종 업, 이 광 현,* 민 병 렬

*동의대학교 공과대학 화학공학과

연세대학교 공과대학 화학공학과

<Tip>

요 약 : Tube-in-orifice 형태의 spinneret을 제작하여, polyethersulfone을 재질로 하는 capillary membrane을 건습식방사공정을 통해 제조하였다. 기공형성제는 PVP를, 용매는 NMP/DCM을, 내부용고체는 물과 NMP의 혼합물용, 외부용고체는 냉각수를 사용하였다. 내부용고체의 NMP농도에 따른 막의 형태와 microstructure를 연구하였다. 내부용고체가 약한 용고력을 가질 때 macrovoid가 없고, 내부의 합성층이 치밀한 막을 얻을 수 있었다. PES-NMP/DCM-PVP조성(25-44/11-20)의 용액으로, 40% NMP수용액을 내부용고체로 사용하여, 막을 제조하고 이膜 모듈화하여, 한외여과실험을 한 결과, MWCO 8,000인 모듈이 얻어졌으며, 이 모듈의 Flux는 1기압에서 $1.44 \times 10^{-5} \text{m/sec}$ 이었다.

1. 이론

농도경계층내에서의 용질은 bulk용액으로 부터 막표면으로의 대류물질전달과 농도구배에 의한 역확산에 의해 이동한다. 정상상태의 농도경계층내에서, 용질에 대한 물질수지를 취하고, 경계조건하에서 적분한 결과식은 다음과 같다.

$$J_v R = k \ln \frac{C_m - C_p}{C_b - C_p}$$

$$\text{where, } k = \frac{D_s}{R \ln \frac{R}{R-\delta}}$$

농도분극의 척도인 농도분극율(concentration polarization modulus)과 실질 배제율은 다음과 같다.

$$M = \frac{C_m}{C_b} = R_o [\exp(J_v/k) - 1] + 1$$

$$= \frac{\exp(J_v/k)}{(1 - R_o) + R_o \exp(J_v/k)}$$

$$R_T = \frac{R_o \exp(J_v/k)}{(1 - R_o) + R_o \exp(J_v/k)}$$

여기서, J_v/k 는 경계층내에서 대류에 의한 막활성표면방향으로의 물질이동과 확산에 의한 bulk방향으로의 물질이동의 비이다.

2. 실험 방법

본 연구에서는, 막의 제조를 위하여 PES(polyethersulfone, MW=100000, BAS F), NMP(n-methyl-2-pyrrolidone, BASF), DCM(dichloromethane, BASF), PVP (polyvinylpyrrolidone, MW=15000, BASF)가 사용되었다. PES는 막의 재질이 되는 고분자이며, NMP와 DCM은 이를 녹이기 위한 용매, PVP는 기공형성제이다.

본 실험에서는 capillary membrane을 제조하는 방사장치(tube-in-orifice 형 spinneret)와 potting을 위한 centrifuge wheel, 모듈성능실험을 위한 test장치가 사용되었으며, 분석은 TOC를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

내부용고체에 대한 고찰로서 내부용고체의 조성 및 유량변화가 막의 형태에 미치는 영향과 내부용고체의 조성이 막의 미세구조에 미치는 영향을 살펴보았다.

모듈의 성능을 평가하기 위해 Feed의 유속을 일정하게 한 상태에서 순수투과실험 및 용질투과실험을 행하였다. 25-55-30-40조성의 모듈 제조시 MWCO가 8,000~12,000인 막들을 얻었다. 조작압력이 증가함에 따라 flux는 증가하였고 측정 배제율 Ro는 감소함을 알 수 있었다. 한외여과 막의 분리 성능을 결정하기 위한 방법으로 Nakao와 Kimura, Tragardth는 농도분극의 영향을 보정한 실질배제율 R_t 의 사용을 제안하였다. 실질배제율을 예측하기 위해 $\Delta\pi$ 를 구하고, 다음의 삼투압식(van't Hoff식)으로 부터 막표면 농도를 계산하였다.

$$\Delta\pi = \frac{RT}{M_n} \left[(C_m - C_p) + \Gamma_2(C_m - C_p)^2 + \Gamma_3(C_m - C_p)^3 \right]$$

실질배제율은, 측정배제율과는 달리, 적용압력이 커짐에 따라 증가하였고, 농도분극율은 일정유속에서 압력에 따라 증가하였으며, 특히 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 이상에서는 급격히 증가하였다. 또한 같은 압력에서 각 모듈의 PEG 분자량 6,000 에 대한 농도분극율은 매우 유사한 값을 보였다.

4. 결론

PES로부터 capillary membrane을 제조하고 이를 모듈화한 것을 한외여과실험에 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① Capillary membrane의 제조시, 내부용고체중 NMP의 함량이 높을 수록, 막내부의 표면층이 치밀해졌으며, macrovoid가 없는 sponge구조를 갖게 되었다.
- ② Capillary membrane의 제조시, 내부용고체중 NMP의 함량이 높을 수록, 막의 외경 및 내경은 증가하였다.
- ③ PES-NMP/DCM-PVP의 비가 25-55-30인 고분자용액 및 NMP 40%의 내부용고체로서 제조한 막을 potting하여 얻은 모듈의 분획분자량 (molecular weight cut-off)은 8000이며, 순수flux는 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력하에서 $1.84 \times 10^{-3} \text{ cm}/\text{sec}$ 의 값을 보였다.