

## 3구 금속 정밀여과막의 제조와 특성평가

정보름<sup>1</sup>, 박주영<sup>1</sup>, 권자영<sup>1</sup>, 김인철<sup>1</sup>, 이규호<sup>1</sup>

한국화학연구원 환경에너지연구센터 분리막다기능소재 연구실<sup>1</sup>

### Preparation and Characterization of a 3-channel Metal Hollow Fiber Membrane

Bo-reum Jung<sup>1</sup>, Joo-young Park<sup>1</sup>, Ja-young Kwon<sup>1</sup>, In-Chul Kim<sup>1</sup>,  
Kew-Ho Lee<sup>1</sup>

National Research Laboratory for Functional Membranes, Environment &  
Energy Research Center, Korea Research Institute Chemical Technology<sup>1</sup>

#### 1. 서론

수처리 공정에서 쓰이는 분리막은 유압에 대한 물리적 강도, 오염 내성, 외부 환경에 대한 안정성과 함께 높은 투과효율에 따른 경제성 등이 요구되며, 근래에 들어 정밀여과막에 대해 선호도가 증가하고 있다.

현재 수처리에 가장 많이 쓰이는 고분자 분리막은 물리적 세척(back washing)과 반복적인 화학적 세척시 물성이 크게 감소할 수 있고 온도 저항성이 높지 않아 고온의 폐수처리에 사용이 불가능하며, 세라믹 분리막은 고분자 분리막에 비하여 물리적 강도, 역세척 강도, 화학적 세척강도 및 온도 저항성에서 뛰어나지만 취성이 있어서 분리막이 절단될 위험성이 크므로 사용범위에 있어서 제한적이다.

이에 비해 금속 분리막은 고분자막이나, 세라믹막에 비해서 강직성과 유연성에서 우수한 성능을 나타낸다. 금속막은 1979년과 1980년에 Dobo 등 [1-2]이 monolithic hollow fiber 제조공정에 대하여 미국특허에 처음 등장한 이후 연구가 중단되었다. 이후 금속 분리막은 일정 틀에 금속입자를 압착하여 성형한 후 소결하는 방식으로 독일의 GKN에서 생산되지만, 생산방법상 제조단가가 매우 높고 고분자 중공사 분리막에 비해서 적경이 매우 큰 tube 형태로 단위부피당 유효면적이 매우 작아 수처리 적용시 경쟁력이 떨어지므로 고분자 분리막으로 사용이 불가한 특수한 경우에만 사용되고 있다.

금속막(stainless steel)을 이용한 특성 평가[3]와 수처리[4]에 이용한 연구가 진행되었으나, 대부분의 금속막 연구는 생산된 금속막 지지체 위에 코팅하기 위한 용도로 연구되었으며 [5-7], 이들은 가스 분리 용도로 사용되었다. 이러한 금속막들은 기공의 분포가 매우 넓고 기공 크기가 상당히 큰 편이며 (약  $2\mu\text{m}$  이상) 대부분 disk type의 평막 형태로 아직 중공사 형태로는 연구된 바가 없으며 정밀여과막으로도 아직 보고된 바 없다.

본 연구에서는 이에 금속 입자를 사용, 상전환법과 소결법에 의하여 3채널을 갖는 중공사 형태로 막을 제조하고 코팅을 통하여 기공의 크기를 줄여 금속 중공사 정밀여과막의 제조에 대한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

금속입자로는 nickel powder(지지체: 평균입경  $8-15\mu\text{m}$ ; 코팅시: 평균입경  $0.5-1\mu\text{m}$ )를 사용하였으며 용매로는 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP), 고분자는 polysulfone(PSf)를 사용하였다.

### 2.2 금속 중공사막 및 정밀여과막 제조

Nickel powder(평균입경  $8-15\mu\text{m}$ ) 800g을 NMP 150g에 첨가하고, 고속(3000rpm) 교반기를 사용하여 분산시킨다. 분산된 nickel 슬러리를 PSf 50g을 녹여 용액을 제조하였으며, 이 용액을 3개의 내부응고용 주입구를 갖는 노즐로 방사하여 중공사 형태의 전구체를 제조하였다.

전구체를 고온로에서 혼합가스 ( $\text{H}_2$  15%/ $\text{N}_2$  75%)분위기에서  $1200^\circ\text{C}$ 로 3시간 소결하였다.

제조된 nickel 중공사막을 에폭시로 접착한 후, 가압펌프를 사용하여 nickel powder (평균입경  $0.5-1\mu\text{m}$ ) 슬러리를 코팅한 후, 소결로에서 혼합가스( $\text{H}_2$  15%/ $\text{N}_2$  75%)분위기에서  $700^\circ\text{C}$ 로 1시간 소결하였다.

### 2.3 금속 중공사막 특성 평가

주사전자 현미경(SEM)을 통해 막의 표면 및 단면의 형태를 조사하고, PMI(Porous Materials)로 기공의 크기, 기공 분포도를 측정하였다. 투과성 능은 간이모듈을 제조하여 초순수를 흡입펌프로 흡입하는 방법으로 측정되었다.

### 3. 결과 및 토론

니켈 전구체를 상전환법으로 방사를 통해 제조한 뒤, 전구체를 고온 소결로에서 1200°C로 3시간동안 혼합가스(H<sub>2</sub> 15%/N<sub>2</sub> 75%)분위기에서 소결함으로써 3구 니켈 중공사 지지체를 제조할 수 있었다.

평균입경 0.5-1μm 니켈 입자의 1wt% 수용액을 가압펌프를 이용하여 지지체에 가압시켜 필터 내부 및 표면에 니켈 입자가 충진될 수 있도록 하였다. 코팅된 니켈입자는 700°C에서 1시간동안 수소분위기에서 환원시켜 소결하였다. 지지체의 평균 기공 크기는 4μm이며, 제조된 정밀 여파막의 대부분의 기공이 0.2μm에서 형성되는 것으로 보아 코팅을 통해 기공의 크기가 작아지며 코팅 또한 균일하게 되는 것을 알 수 있었다. 투과 성능 실험의 결과, 지지체의 경우 1500 l/m<sup>2</sup>hr의 투과율을 보였으나, 코팅 후 정밀 여파막의 투과율은 810 l/m<sup>2</sup>hr로 감소하였는데 이는 코팅에 따른 투과유량의 감소이다.

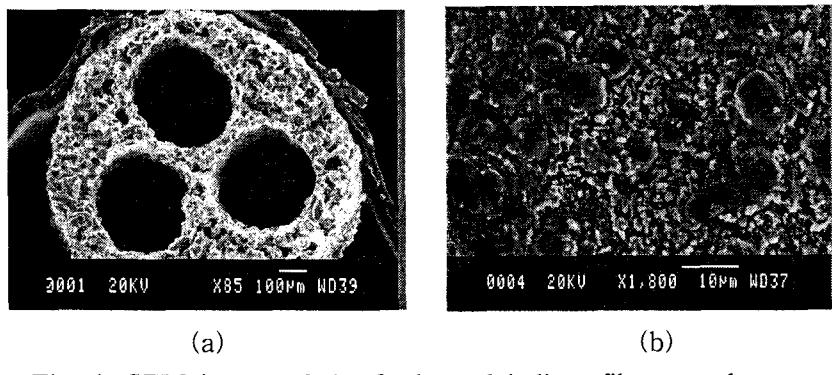


Fig. 1. SEM image of the 3-channel hollow fiber membrane:  
(a) cross section; (b) inner surface.

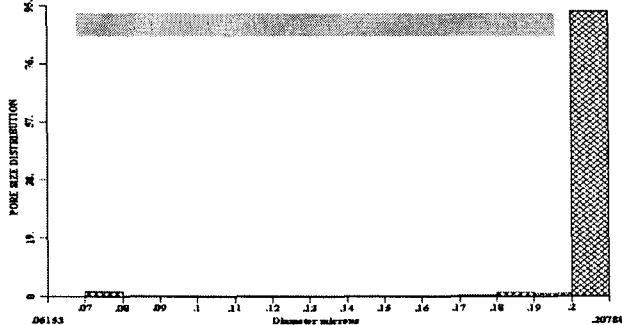


Fig. 2. Pore distribution of the 3-channel hollow fiber membrane  
(sintered at 700°C)

#### 4. 참고 문헌

- [1] E. J. Dobo and T. E. Graham, US patent 4,175,153, 1979.
- [2] E. J. Dobo, US patent 4,222,977, 1980.
- [3] Li Zhao, Martin Bram, Hans Peter Buchkremer, Deltev Stöver, Zi Li, "Preparation of TiO<sub>2</sub> composite microfiltration membranes by the wet powder spraying method", *J. Membr. Sci.* 224 (2004) 107.
- [4] Shoutong Zhang, Fenglin Yang, Yihui Liu, Xingwen Zhang, Yuli Yamada, Kenji Furukawa, "Performance of a metallic membrane bioreactor treation simulated distillery weastwater at temperature of 30 to 45 °C", *Desalination*. 194 (2006) 146.
- [5] D.W. Lee, Y.G. Lee, B.K. Seo, S.K. Ihm, and K.-H. Lee, "Improvement in thermal stability of stainless steel supported silica membranes by the soaking-rolling method", *J. Membrane Sci.*, 236, 53 (2004).
- [6] D.W. Lee, Y.G. Lee, S.E. Nam, S.K. Ihm, and K.-H. Lee, "Study on the variation of morphology and separation behavior of the stainless steel supported membranes at high temperature", *J. Membrane Sci.*, 220, 137 (2003).
- [7] A.W.C. vanden berg, L. Gora, J.C. Jansen, M. Makkee, Th Maschmeyer, "Zeolite A membranes synthesized on a UV-irradiated TiO<sub>2</sub> coated metal support: The high pervaporation performance", *J. Membrane Sci.*, 224, 29 (2003).