

역삼투 복합막 제조(I) 폴리설폰지지체 계면중합 역삼투용 복합막 제조

김 명 만 · 박 종 원 · 민 병 렬

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 7월 13일 접수, 1993년 11월 18일 채택)

A Study on Reverse Osmosis Composite Membrane with Polysulfone Supporting Membrane

Myung-Man Kim, Jong-Won Park, and Byung-Ryul Min

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received July 13, 1993, Accepted November 18, 1993)

요 약 : 계면중합법에 의한 막 제조시 여러 제조변수의 영향을 평가하기 위한 실험을 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 반응물인 MPD(m-phenylene diamine)농도가 증가할수록 배제율은 증가하나 투과유속은 감소하였다. MPD의 경우에 함침시간이 증가할수록 배제율은 증가하나 투과유속은 감소하였다. TMC(trimesoyl chloride)경우에는 함침시간이 증가할 때 투과유속은 감소한 반면 배제율은 증가한 이후 감소하였다. 열처리 온도가 상승함에 따라 투과유속은 증가하나 배제율은 증가한 이후 감소하였다. 첨가제인 NaOH는 중합시 발생하는 염산의 양이 적어 미량이 중화에 필요하였으며, 그 양이 증가할수록 배제율과 투과유속은 증가한 이후 감소하였다. 후처리는 ethanol, isopropylalcohol, 5~7°C의 물로 치환하여 배제율과 투과유속에서 상승을 가져왔으며, 5~7°C 물의 경우에는 후처리 시간에 따라 극대값을 가짐을 알 수 있었다.

Abstract: The experiment was conducted to evaluate the effects of variables in preparing TFC membrane by interfacial polymerization. Obtained results are as follow : As the concentration of MPD increases, the rejection rate increased, the total volume flux was decreased. As the dipping time in MPD solution increases, the rejection rate increased, the total volume flux was increased until reach optimum point. As the dipping time in TMC solution increases, the total volume flux increased, the rejection rate was increased until reach optimum point. As the curing temperature increases, the total volume flux increased was an optimum point in the rejection rate. Since the quantity of generating hydrochloric acid was small, the required quantity of NaOH for neutralization was small. The post-treatment with ethanol, isopropanol and water in the temperature ranging of 5~7°C brought an increment of the rejection and the total volume flux, For water temperature ranging of 5~7°C was the optimum temperature in the post treatment.

1. 서 론

분리막 기술은 그 원리 및 공정이 간단하여 거의 모든 액체 및 기체의 분리에 이용될 수 있고 또한 상변화를 수반하지 않아 에너지 소모가 적으므로 기능

면에서나 경제적인 면에서 보다 효율적인 방법으로 기존의 분리방법을 대체할 수 있다. 분리막 기술이란 압력차·농도차 또는 전위차 등의 추진력을 이용하여 2개의 연속상 사이에 놓여 있는 또 다른 하나의 상(즉 분리막)을 통해 물질이 투과하는 공정으로 각

성분의 투과유속차에 의해 분리가 일어난다. 따라서 분리막의 재료는 물질의 선택적 투과성, 열적, 기계적, 화학적 안정성 등이 제조의 용이성 및 제조 가격과 함께 고려되어야 한다[1, 6].

1960년대 초 Loeb과 Sourirajan은 비대칭형 CA막을 제조함으로써 분리효율이 높고 투과 유속이 빠른 상업용 막을 제조하는데 성공하였다. 그러나 비대칭형 CA막은 미생물, 압축 및 화학약품 등에 약하며 특히 염기성 조건에서 가수분해가 일어난다. 따라서, 이러한 단점을 보완하기 위하여 개발된 복합막은 구조면에서 보면 비대칭 구조를 가지나 기계적 강도를 유지하기 위한 지지층과 선택적 투과성을 갖는 활성층의 복합구조로 이루어져 있으며 2가지 이상의 성분으로 이루어져 있다[2].

복합막을 제조하는 데는 여러 방법[3, 6]이 이용될 수 있으나 본 연구에서는 다공성 지지체 표면에서 두 단량체들이 박막을 형성하게 되는 계면중합법[3]을 통한 복합막을 여러 조건 하에서 제조하여 기존의 사용 복합막 SU-700(Toray Inc., Japan), TFC(UOP Co, U. S. A.), FT-30(Film-Tech., U. S. A.) 등과 배제도 및 투과량을 비교연구함으로써 분리막 기술을 활용하는 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 계면중합에 의한 막 형성 이론

이 방법은 일반적으로 이염기산화물과 diamine의 단량체가 섞이지 않는 계면에서 반응을 일으켜 중합체를 생성하는 중합방법으로 낮은 온도에서도 쉽게 일어난다. 계면중합법에 의해 얻어지는 중합체의 분자량은 용융중합으로 얻어지는 중합체의 경우보다 일

반적으로 크다[4]. 계면에서 일어나는 축합반응의 경우 중합체 층의 통하여 단량체가 빠른 속도로 확산되기 때문에 다른 단량체 분자보다 성장된 중합체분자와 더 쉽게 반응이 일어나게 된다[4, 5]. 반응에 사용되는 용매 중 일반적으로 하나는 물이며, 이 수용액상에는 중축합시 발생하는 염산을 중화하기 위한 알칼리가 첨가되기도 하는데, 그렇지 않을 경우 염산이 반응하지 않고 남아 있는 아민과 함께 염을 생성하여 반응속도를 저하시킨다. 방향족 아민용액의 경우, 계면활성제 또는 acid acceptor를 첨가하는 것은 막의 배제율을 떨어뜨림으로써 막 성능에는 좋지 않은 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다[7, 8].

Diamine은 triacyl chloride와의 반응으로 선형 고분자 사슬을 형성하는 것 이외에 두 가지의 부반응을 일으키는 것으로 여겨지는데 소량의 acyl chloride는 가수분해되어 산으로 되며 일부는 고분자 막을 통해 확산하여 diamine과 반응함으로써, 새로운 사슬의 형성을 일으키기보다는 고분자량의 분지상(branched) 혹은 가교상(crosslinked) 고분자를 형성한다[5].

Fig. 1은 m-phenylene diamine(MPD)과 trimesoyl chloride(TMC)가 반응하여 polyamide를 생성하는 반응에 예를 나타낸 것이다.

P. W. Morgan은 계면중합의 메카니즘에 대해 반응이 계면의 유기용매 쪽에서 일어난다고 설명했는데

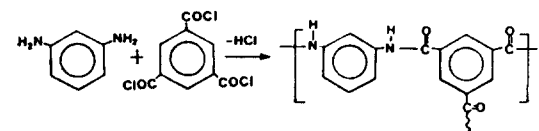


Fig. 1. Reaction between MPD and TMC.

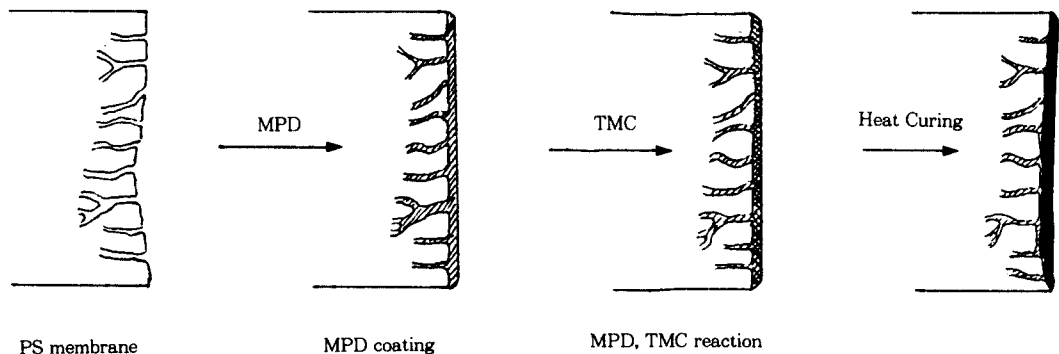


Fig. 2. Schematic representon of the composite membrane preparing procedure.

아민은 수용액상에서 유기상의 acylchloride와 반응하기 위해 이동하며 반응에서 생성된 염산은 과량의 아민에 의해 중화되며 염산염은 수용액상에 남게 된다[4]. 초기의 유기상과 수용액상의 접촉으로 비교적 다공성의 고분자가 생기게 되는데 아민은 계속적으로 유기상으로 확산해 가서 두 상간의 고분자 장벽을 형성하게 되는 것이다. 반응이 1분 이내에 완료되며 그 이상의 반응이나 막 성능의 변화는 일어나지 않는다.

Fig. 2는 지지체로 쓰이는 polysulfone 막(support material for TFC membrane, M. W. cut off 5000~10000, UOP Fluid system, U. S. A.) 표면에서 계면 중합법에 의해 복합막이 형성되는 과정을 도식적으로 나타낸 것이다.

3. 실험방법 및 성능 평가

3.1. 막 제조공정

막 제조공정은 다음의 과정을 통해 이루어진다.

1) 습윤상태의 Polysulfone 막을 잘 세척하여 준비한다.

2) 적절한 농도의 MPD 수용액과 TMC-Hexane solution을 준비하고 MPD수용액에는 첨가제로 적절한 양의 NaOH를 첨가한다.

3) Polysulfone 막을 MPD 수용액에 적당한 시간 동안 함침시킨 뒤 excess solution을 draining시킨다.

4) MPD 수용액을 흡수한 polysulfone막 표면을 TMC-Hexane solution과 적당한 시간 동안 반응시킨 후 excess solution을 draining시킨다.

5) 적당한 온도의 convection oven에서 적당한 시간 동안 열처리한다.

3.2. 후처리공정

열처리를 한 후 건조한 상태의 막이 물과 접하는 친수화공정을 원활히 하기 위해 후처리를 행한다.

1) isopropylalcohol에 1시간 정도 함침시킨 후에 상온의 물로 치환한다.

2) Ethanol에 1시간 함침시킨 후에 상온의 물로 치환한다.

3) 5~7°C의 물에 1시간 함침시킨 후에 상온의 물에 치환한다.

3.3. 역삼투막의 성능 평가

제조된 막은 다음의 과정을 통해 용질 배제 및 용

매투과특성이 평가된다.

1) 제조한 막을 1MPa에서 4MPa의 범위에서 1MPa 간격으로 순수투과실험을 하였다.

2) 원액을 5000ppm으로 고정하고 온도는 24~25°C로 유지하면서 일정압력(4MPa) 하에서 시간에 따른 투과량과 배제율을 측정하여, 그 조건에서 정상상태에 도달하는 시간을 측정하였다.

3) 실험자료는 정상상태가 도달한 후에 측정하였으며 투과유속은 측정된 투과액의 질량을 측정된 후 밀도로 보정하여 부피로 환산하였다.

4) 공급액, 투과액 및 배제액의 농도는 conductivity 측정 후, NaCl의 concentration vs. conductivity standard curve를 이용하여 계산하였다.

막 제조의 영향을 미치는 여러 변수(용액의 농도, 용액의 함침시간, 건조온도 및 시간 등)들이 있으나 본 실험에서는 등량성을 요구하지 않는 계면중합법의 특성을 고려하여 용액의 농도를 일정하게 고정시킨 후 함침시간과 건조온도 및 시간에 따른 막의 성능을 조사하고자 하였다. 반응은 상온상압에서 하였다. Fig. 3에는 각 제조 변수들의 연속적인 숫자 표기의 방법을 예로 나타내었다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 막 제조조건에 따른 결과

고분자 복합막의 구조 및 투과특성은 용액의 농도와 막 제조시의 여러 변수(유기상의 종류, 모노머의 농도 및 함침시간, 열처리, 첨가제, 후처리)에 의해 결정된다.

J. E. Cadotte에 의하면 용액의 농도 및 열처리 온도가 막의 특성에 가장 큰 영향을 미치는 인자이다. 즉 사용된 monomer의 농도와 열처리 온도가 증가할수록 막이 더욱 조밀하게 형성되어 배제율은 증가하

CM-1.0-2.0-120-15-1(NaOH 0.07)

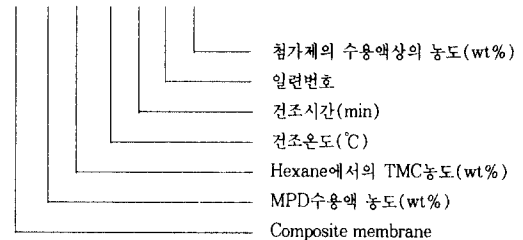


Fig. 3. Nomenclature of prepared membrane.

Table 1. Effect of the Terephthaloyl Chloride and Isophthaloyl Dichloride on the Performance of Composite Membrane

Acid chloride ratio* (Trimesoyl : Isophthaloyl .: Terephthaloyl)			RO test result (Applied pressure : 4MPa, Feed concentration : 5000ppm)	
			Flux × 10 ⁴ (cm ³ /cm ² s)	Rejection (%)
100	0	0	9.8287	92.39
80	20	0	9.5336	85.06
50	50	0	4.6463	81.15
50	0	50	3.7011	89.82

* 수용액상에는 1wt% (0.168mol%) MPD 및 0.07wt% (0.001175mol%) NaOH 함유.
Hexane상에는 전체 2wt%의 acid chloride가 포함됨.
열처리는 115°C에서 15분간 처리함.

Table 2. Comparison of R-O Performance Between Prepared Membrane and Commercial Membrane

Membrane	Rejection (%)	Jv × 10 ³ (cm ³ /sec)	후처리
CM-1.0-2.0-110-15-1(0.07)	90.1	0.66	-
CM-2.0-2.0-120-15-2(0.07)	85.8	0.79	-
CM-2.0-2.0-115-15-3(0.07)	93.0	1.66	○ ^a
CM-2.0-2.0-115-15-4(-)	73.1	2.02	-
CM-2.0-2.0-115-15-5(0.07)	94.1	1.16	○ ^b
CM-2.0-2.0-115-15-6(0.07)	87.0	8.84	○ ^c
CM-2.0-2.0-115-15-7(0.07)	99.1	1.37	○ ^d
SU-700	98.0	2.73	
TFC#	96.5	0.82	
FT-30#		2.54	

feed가 10000ppm인 경우이며 나머지는 feed가 5000ppm인 경우이다.
a. 5~7°C의 물에서 60분간 처리
b. 5~7°C의 물에서 120분간 처리
c. Ethanol에서 60분간 처리
d. Isopropylalcohol에서 60분간 처리

나 투과량은 감소한다[9]. 상용막과 제조된 막의 비교는 Table 2와 같다.

4. 1. 1. 유기상의 종류

본 연구에서는 유기상의 반응물로서 TMC를 사용하였는데 다른 반응물의 사용 및 TMC와의 혼용이 막 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 terephthaloyl chloride 및 isophthaloyl dichloride를 사용하여 복합막을 제조하였으며 Table 1에 결과를 나타내었다.

표에서 나타난 바와 같이 TMC외에 다른 반응물을

첨가하였을 경우 배제율 및 투과유속이 모두 감소하였다. MPD와의 반응에 의한 복합막의 제조시 유기상 반응물을 TMC로 고정된 막이 가장 우수한 막 성능을 나타내었다[3].

4. 1. 2. 모노머의 농도 및 함침시간

반응 단량체의 농도 및 함침시간은 활성층의 두께와 조밀도를 결정하여 막 성능에 지대한 영향을 미치는 주요 인자이다. 반응 단량체의 농도나 함침시간 정도가 커질수록 막의 활성층이 조밀하여지며 두꺼워져서 염배제율은 증가하나 투과량은 감소한다.

복합막의 제조시에 지지막으로 사용된 polysulfone 막은 10A 정도의 세공 크기를 가지는데 여기에 반응단량체인 MPD를 함침시키면 세공을 통해 MPD가 확산하면서 세공을 어느 정도까지 막아주고 여기에 또 다시 TMC가 함침하면서 먼저 함침되어 있는 MPD와 상온에서 계면중합을 행하여 지지막으로 사용된 Polysulfone 막 위에 보다 조밀한(공경이 대략 10A 이하) 층을 형성하여 염에 대한 배제 특성을 가지게 된다.

Fig. 4, 5에 나타난 것은 수용액상의 MPD농도와 함침시간의 증가에 따른 막 성능의 변화를 보이고 있다.

MPD의 농도가 1.0wt% (0.168mol%)에서 2.0wt% (0.336mol%)로 증가함에 따라 배제율의 경우 Dipping time 30분에서 86.4%에서 81.5%로 감소하고 투과유속도 약 2배 떨어졌다. 이는 지지체인 polysulfone막 자체의 균일성이 영향을 미친 것으로 사료된다. 또한 투과유속의 경우 함침시간이 증가함에 따라 1.0wt% (0.168mol%)의 경우에는 15분 함침했을 경우에 최고점인 $3.059 \times 10^{-1}(\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{s})$ 을 나타내며 2.0wt% (0.336mol%)의 경우에는 20분 함침했을 경우에 최고점인 $2.24 \times 10^{-3}(\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{s})$ 을 나타내었다.

즉, MPD의 경우에 막 성능 향상을 위해서는 어느 적정시간에 최고값을 가지는 점이 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 6, 7에 나타난 것은 TMC 함침시간의 증가에 따른 막 성능의 변화를 보이고 있다.

투과유속의 경우에 함침시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였고, 배제율의 있어서 CM-2.0-2.0-110-15(0.07)인 경우 함침시간이 증가함에 따라 극대값이 90.1%로 수렴함을 보이고 CM-1.0-2.0-110-15(0.07)인 경우 함침시간이 100sec에 극대값인 86.4%를 보였다.

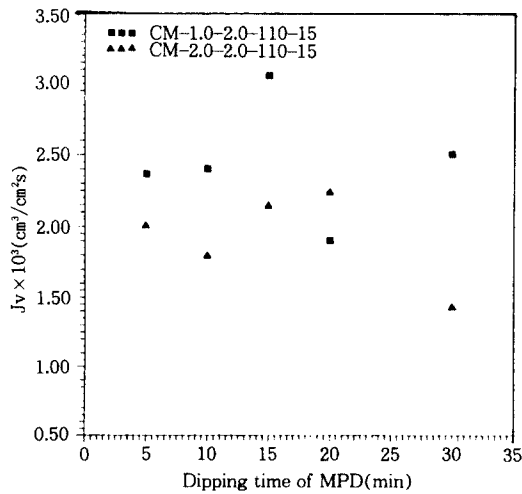


Fig. 4. Relationship between dipping time of MPD vs. J_v of prepared membrane at 5000ppm NaCl feed solution.

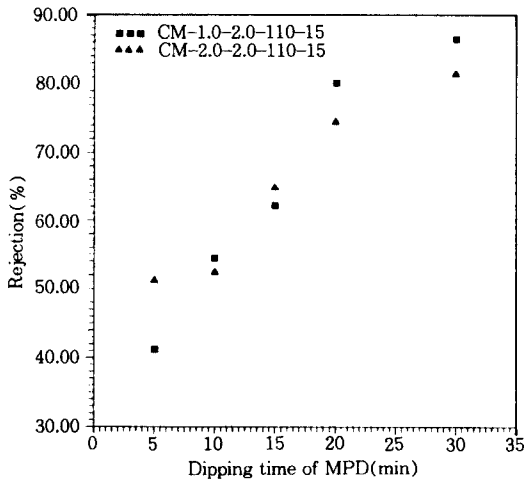


Fig. 5. Relationship between dipping time of MPD vs. rejection of prepared membrane at 5000ppm NaCl feed solution.

4. 1. 3. 열처리

계면중합을 시킨 막은 열처리를 통해서 막의 특성을 향상시키는데 이는 열처리에 의해 계면중합의 중합도(degree of polymerization)를 높여 막이 더욱 조밀하여지고, 중합에 의해 형성된 활성층은 지지체와 더욱 강하게 결합하기 때문이다.

Fig. 8, 9은 열처리 온도에 따른 결과를 나타내었다. 열처리 온도의 상승에 투과유속은 증가하는 경향을 보이나 배제율은 온도가 115°C에서 최고값인

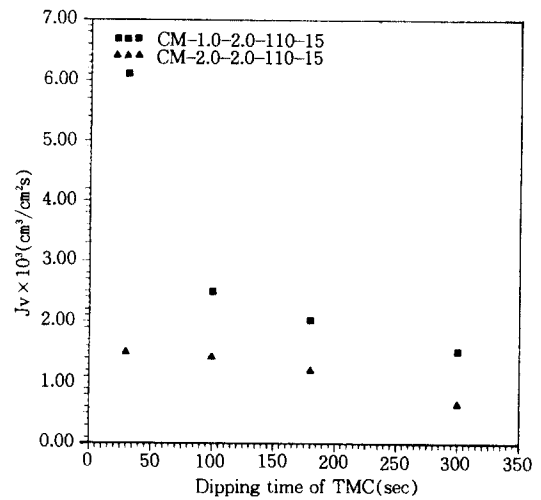


Fig. 6. Relationship between dipping time of TMC vs. J_v of prepared membrane at 5000ppm NaCl feed solution.

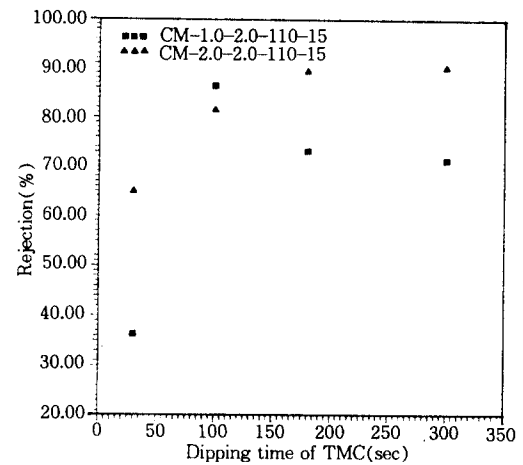


Fig. 7. Relationship between dipping time of TMC vs. rejection of prepared membrane at 5000ppm NaCl feed solution.

92.0%를 나타내었다. 이를 통해 볼 때 열처리 온도의 상승으로 막의 구조가 조밀하여지며 적정온도 이상이 되면 온도의 증가가 조밀하여지던 막의 구조를 오히려 손상시키는 결과를 초래하는 것으로 사료된다.

4. 1. 4. 첨가제

계면중합법의 반응인 중축합반응을 할 때 발생하는 염산을 중화하기 위해 알칼리를 첨가하는데 본 실험에서는 NaOH를 사용하였다.

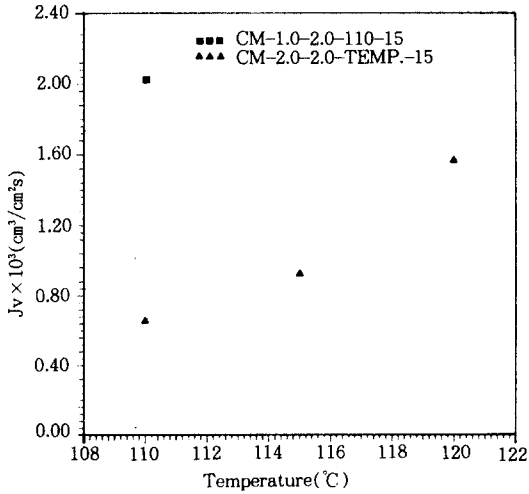


Fig. 8. Relationship between curing temperature vs. Jv of prepared membrane at 5000ppm NaCl feed solution.

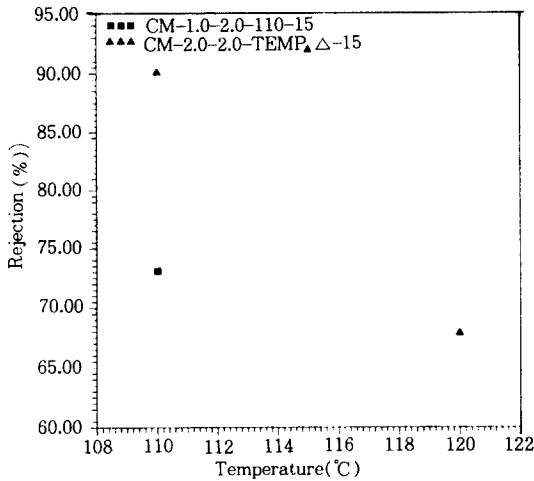


Fig. 9. Relationship between curing temperature vs. rejection of prepared membrane at 5000ppm NaCl feed solution.

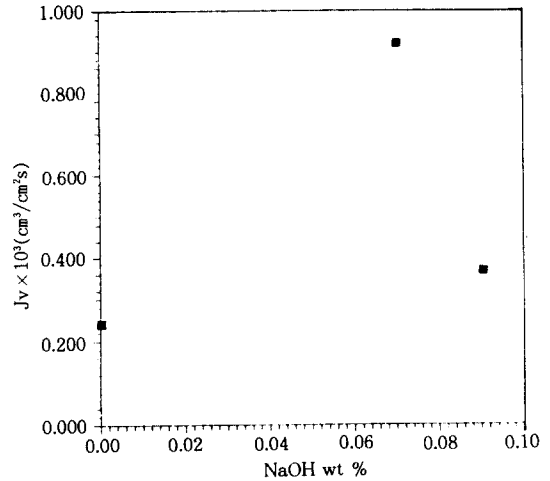


Fig. 10. Relationship between additive weight percentage vs. Jv of CM-2.0-2.0-115-15 AT 5000ppm NaCl feed solution.

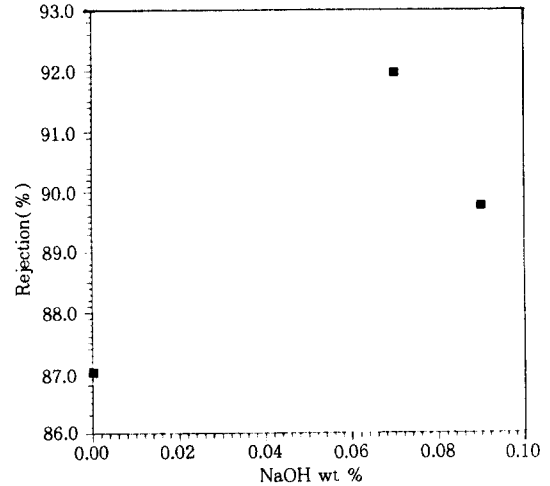


Fig. 11. Relationship between additive weight percentage vs. rejection of CM-2.0-2.0-115-15 AT 5000ppm NaCl feed solution.

Fig. 10, 11에 첨가제의 양에 다른 막의 성능을 나타내었다. 배제율과 투과유속이 각각 첨가제(NaOH)의 양이 0.07wt%(0.032mol%)인 경우에 최고값인 92.3%와 $0.923 \times 10^{-3}(\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{s})$ 를 나타냈다. 또한, 첨가제를 사용하지 않을 경우와 비교할 때 배제율과 투과유속에서의 차이가 적은 것으로 보아서 중축합시 발생하는 염산의 양은 미소하며 첨가제의 양을 0.09wt%(0.049mol%)로 증가시킬 때 배제율과 투과유속이 함께 감소하는 것으로 보아 중화에 사용된

NaOH가 중화에 사용되고 남은 양만큼이 오히려 막의 성능을 저하시키는 것으로 사료된다.

4. 1. 5. 친수화 후처리

열처리를 한 후 건조한 상태의 막이 물과 접하는 친수화공정을 원활히 하기 위해 isopropylalcohol, ethanol, 5~7°C의 물에 함침시킨 후에 상온의 물에 전환하였다.

후처리 실험을 행한 막의 제막조건은 CM-2.0-2.0-

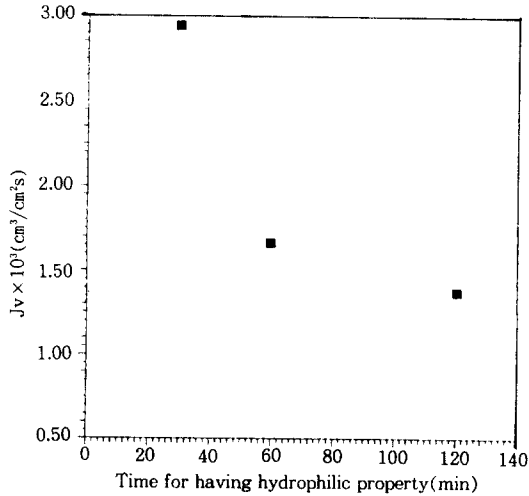


Fig. 12. Relationship between the change of time for the hydrophilic process vs. J_v of prepared membrane at 5000ppm NaCl feed solution.

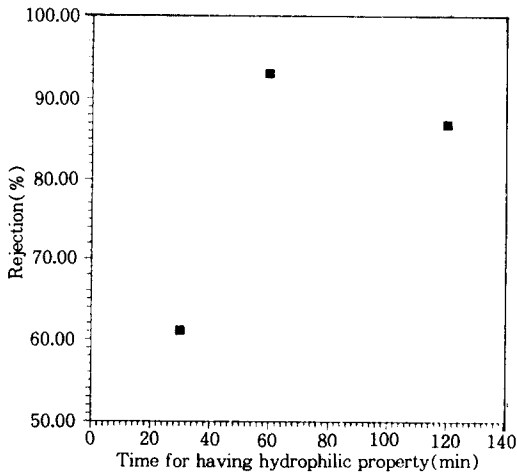


Fig. 13. Relationship between the change of time for the hydrophilic process vs. rejection of prepared membrane at 5000ppm NaCl feed solution.

115-15이며 Table 3에 각각의 경우에 따른 결과를 나타내었다. 같은 조건에서 후처리를 하지 않은 경우 이 배제율과 투과유속이 92.0%, $0.923 \times 10^{-3} (\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{s})$ 인 것에 비해 후처리를 함으로써 배제율과 투과유속의 상승을 가져온 것으로 보아 후처리를 함으로써 열처리를 한 후 친수화과정을 보다 원활하게 함으로써 친수화 과정을 거치지 않은 막에 비해 도입수의 분리에서 배제율과 투과유속의 상승을 가져온 것으로 사

료된다.

또한, 5~7°C의 물을 사용한 경우 Fig. 12, 13에 결과를 나타내었다. 투과유속은 함침시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며 배제율은 함침시간이 60분인 경우에 93%의 최고값을 보여 후처리의 적정 시간 존재함을 보였다.

5. 결 론

계면중합법에 의한 막 제조시 여러 제조변수의 영향을 평가하기 위한 실험을 행하여 다음 결과를 얻었다.

1. MPD와의 반응에 의한 복합막의 제조시 유기상 반응물을 TMC로 한 막이 가장 우수한 막 성능을 나타내었다.

2. 농도 5000ppm, 압력 $40\text{kg}_f/\text{cm}^2$ 에서 후처리를 하지 않은 경우의 배제율과 투과유속이 92%, $0.923 \times 10^{-3} (\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{s})$ 인 것에 비해 후처리를 함으로써 배제율은 93~95%로 상승하였고 투과유속은 $1.8 \times 10^{-3} (\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{s})$ 으로 2배의 상승을 가져온 것으로 보아 후처리에 사용된 물질이 친수화과정을 보다 원활하게 함으로써 막 성능의 효과가 상승하였다.

3. 제막조건이 MPD농도가 2wt% (0.336mol%, 함침시간 30분), TMC농도가 2wt% (0.858mol%, 함침시간 180초), 열처리온도 115°C (15분), 첨가제 NaOH 0.07wt% (0.0018mol%), ethanol 후처리(1시간)일 때 배제율 95%, 투과율 $1.16 \times 10^{-3} (\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{s})$ 의 최적의 막을 얻었다.

감 사

본 논문은 과학재단 목적 기초의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. G. Belfort, "Synthetic Membranes Processes", Academic Press Inc., 1-19, New York(1984).
2. R. E. Kesting, "Synthetic Polymer Membranes", 2nd ed., John Wiley and Sons, 80-82, New York, (1985).
3. D. R. Lloyd, "Materials Science of Synthetic Membranes", American Chemical Society, 273-294, Washington D. C.(1985).

4. P. W. Morgan, "Condensation Polymers : By Industrial and Solution Methods", Interscience Publishers, New York(1965).
5. P. M. Bungay, "Synthetic Polymer Membranes : Science Engineering and Applications", D. Reidal Publishing Company, Netherlands, 314-320(1985).
6. 이규호, 복합막의 제조와 응용, 고분자 분리막 기술, 한국과학기술원, 103-112(1989).
7. G. Odian, "Principle of Polymerization", John Wiley and Sons, 94-97, New York(1981).
8. Y. Osada and T. Nakagawa, "Membrane Science and Technology", 104-110, New York(1993).
9. R. J. Peterson and J. E. Cadotte, "Thin Film Composite Reverse Osmosis Membranes in Handbook of Membranes Technology", NOYES PUB., 327-334, New Jersey(1990).