멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 20, No. 3 September, 2010, 222-227

셀룰로오스 계 고분자를 이용한 정삼투막의 제조 및 특성

정 보 름*,** · 김 종 학** · 김 범 식* · 박 유 인* · 송 두 현* · 김 인 철*,†

*한국화학연구원 환경자원연구센터, **연세대학교 화공생명공학과
(2010년 8월 27일 접수, 2010년 9월 14일 수정, 2010년 9월 14일 채택)

Preparation and Characterization of Cellulosic Forward Osmosis Membranes

Bo-Reum Jeong*,, Jong-Hak Kim**, Beom-Sik Kim*, Yoo-In Park*, Du-Hyun Song*, and In-Chul Kim*,†**

*Environment & Resources Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Yonsei University, 262 Seongsanno, Seodaemun-gu, Seoul 130-749, Korea

(Received August 27, 2010, Revised September 14, 2010, Accepted September 14, 2010)

요 약: 본 연구의 목적은 다양한 셀룰로오스 계 고분자를 이용한 정삼투(FO) 막을 제조하고 각각의 고분자 및 첨가제에 따른 성능의 차이를 평가하는 것이다. 셀룰로오스 아세테이트(CA)와 셀룰로오스 트리아세테이트(CTA)를 기반으로 상전환법을 통하여 정삼투막을 제조하고 가압조건과 정삼투 조건하에서 투과유량 및 염제거율을 비교하였다. CA 정삼투막은 용매의 증발 및 annealing 수행 시간에 따라 막의 성능의 변화가 발생하였으며, CTA 정삼투막의 경우에는 annealing보다는 첨가제를 활용하여 성능의 향상을 이끌어낼 수 있었다. 또한 CTA 정삼투막의 정삼투 투과유량은 4.46 L/m^{2}hr였으나 CA/CTA 정삼투막의 경우에는 8.89 L/m^{2}hr로, 단일 고분자를 사용하기보다는 CTA에 CA를 혼합하여 막을 제조하는 것이 정삼투 투과유량 증가에 보다 효율적이었다.

Abstract: The purpose of this study is to prepare forward osmosis (FO) membranes using a variety of cellulose-based polymers and to evaluate the performance of difference depending on each of the polymers and additives. Forward osmosis membranes based on cellulose acetate (CA) and cellulose triacetate (CTA) were prepared through phase inversion. The performance of FO membranes developed, such as flux and salt rejection, was compared under the osmotically- and pressure-driven conditions. In CA FO membranes, the execution time of solvent evaporation and membrane annealing induced the change in membrane performance. But the performance of CTA FO membrane was improved by using additives rather than annealing. Moreover, the flux of CTA FO membrane was 4.46 L/m^{2}hr but that of CA/CTA FO membrane was 8.89 L/m^{2}hr in FO mode. The CTA FO membrane with blending CA was more efficient to increase FO permeate flow rather than using a single polymer membrane.

Keywords: *forward osmosis membrane, cellulose acetate, cellulose triacetate*

1. 서 론

정삼투 공정은 비용을 눈에 띄게 절감하면서 해수 담수화를 할 수 있는 공정이다. 정삼투에서는 역삼투와 마찬가지로 염은 투과되지 않는 반투과성 막을 물이 투과한다. 그러나 막을 투과하는 유체의 수송을 위한 구동력은 수압을 이용하여 형성되는 것이 아니라, 정삼투에서는 삼투압의 차이를 이용한다[1].

Cellulose ester는 분리막을 제조하는 우선적 소재로서 일찍부터 사용되어 왔다[2]. 그중에서 Cellulose acetate (CA)막은 속성 및 비용의 전반적인 장점 때문에 역삼투 공정의 담수 산업에 적용되며 사용이 편리하다. 그러나 CA 막은 부적합한 범위의 pH나 염소 및 다른

†주저자(e-mail: ickim@krict.re.kr)

산화제에 의한 화학적 침범에 취약한 단점이 있으나[3], 염소의 경우 PA계에 비해 내구성이 있다. CA를 고분자로 하여 Wang은 기체 분리막을 제조하였으며[4], Chung은 NF 수준의 정삼투용 중공사막의 제조에 관한 연구를 하였다[5]. 또 다른 셀룰로오스계 고분자인 Cellulose triacetate (CTA)는 다루기 쉽고 적용이 손쉬워서 식품 포장, 필름, 표면 코팅, 담수산업, 분리 공정 등에 고분자막의 소재로 선택되어져 왔으며[6], 또한 CTA는 CA보다 가수분해 안정성과 내염소성 및 생분해 저항성이 뛰어난 소재로 알려져 있다[7]. CTA를 기반으로 하는 역삼투막, 투과 증발, 한외 여과막 및 정삼투막의 제조 및 특성에 대한 많은 연구들이 있었다[7-9]. 또한 상용화된 CTA 정삼투막에 대한 연구들도 많이 이루어지고 있다[10-12].

Fig. 1은 3성분계의 상분리도를 나타낸 것이다. 고분자와 용매로 구성된 용액에 비용매가 가해지게 되면 A의 경로를 따라서 상전환되지만, 용매를 증발시키게 되면 경로 B를 따라서 조성의 변화가 생기면서 고분자의 함량이 증가하는 결과를 얻게 되며 skin layer를 형성하게 된다.

정삼투막의 염배제율은 막의 구조와 연관이 있으므로 용매를 휘발시키는 방법을 통하여 CA 막의 치밀한 구조 형성이 가능하게 될 수 있다는 것을 의미한다. 그 외에도 annealing의 실시 여부, 상전환시의 외부 응고욕의 온도 등이 변수로서 작용할 수 있다.

그리하여 본 연구에서는 CA와 CTA를 사용하여 다양한 조건 하에서 정삼투 공정에 적용하기 위한 막을 제조하였다. 제조된 각각의 정삼투막은 정삼투 성능과 역삼투 성능에 결쳐서 서로 비교 및 특성 평가를 실시하였다.

2. 실 험

2.1. 재료 및 시약

정삼투막을 제조하기 위한 셀룰로오스 계 고분자로는 cellulose acetate (CA, 37% acetylated, Aldrich; 20% acetylated, fluka), cellulose triacetate (CTA, Aldrich)를 사용하였고, 용매로는 acetone (99.99%, Aldrich), 1,4-dionxane (99.99%, Aldrich)을 사용하였다. 첨가제로 formamide (99.99%, Aldrich), maleic acid (Aldrich), Lactic acid (Kanto chemical)를 다양한 조성으로 첨가하여 사용하였다. 상용화된 FO 막은 Hydration Technologies Inc. (HTI)의 막을 사용하였다.

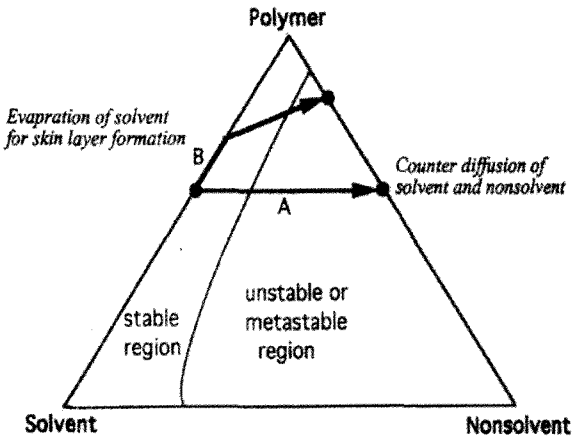


Fig. 1. Phase separation paths.

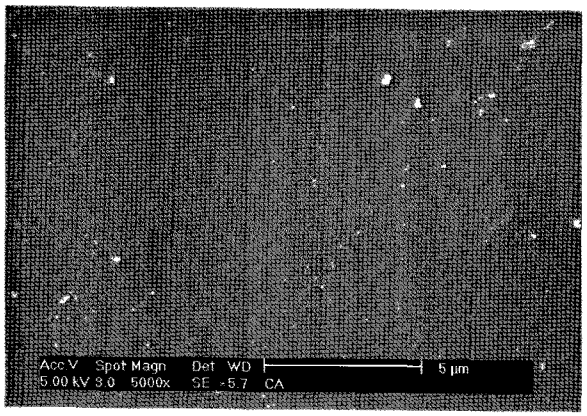
2.2. 상전환법을 이용한 셀룰로오스 계 정삼투막 제조

CA 및 CTA를 각각 아세톤과 1,4-dioxane에 상온에서 100 rpm의 속도로 5시간 동안 교반하면서 용해시킨다. 이때, CA 및 CTA의 함량은 18 wt%와 10 wt%의 함량으로 한다. 고분자가 완전히 용해된 후, 30분간 초음파를 이용하여 용액 내에 존재하는 미세 기포를 제거하고 30분간 상온에서 용액을 안정화 시킨다. 폴리에스터 부직포에 250 μm의 두께로 용액을 도포하고, 즉시 20°C의 응고욕에 침지하여 상전환이 이루어지도록 함으로써 정삼투막을 제조한다. 잔여 용매를 완전히 제거하기 위하여, 응고욕은 순환시키는 상태로 제조된 정삼투막을 24시간 동안 침지시킨다.

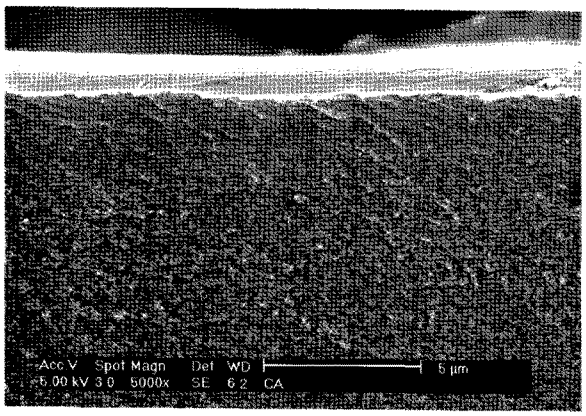
2.3. 정삼투막의 특성 평가 및 분석

제조된 정삼투막의 표면과 단면을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(FE-SEM, Philips XL30S, Japan)을 사용하였고, 투과량 및 염제거율을 측정하기 위하여 225 psig에서 30분간 가압하면서 정삼투막의 성능을 평가하였다. 이때, 가압 조건에서의 피드는 NaCl 2000 ppm 용액을 사용하였으며, 피드의 온도는 순환 수조를 이용하여 실험이 진행되는 동안 20°C를 유지하도록 하였다.

정삼투막으로서의 성능을 평가하기 위한 유도용액은 NaCl 20 wt% 용액을 사용하였으며, 유입수는 초순수를 사용하였다. 이 때, 유입수와 유도용액의 순환 없이 정삼투 성능을 평가하였으며, 활성층은 유도용액과 맞닿도록 하여 실험을 수행하였다.

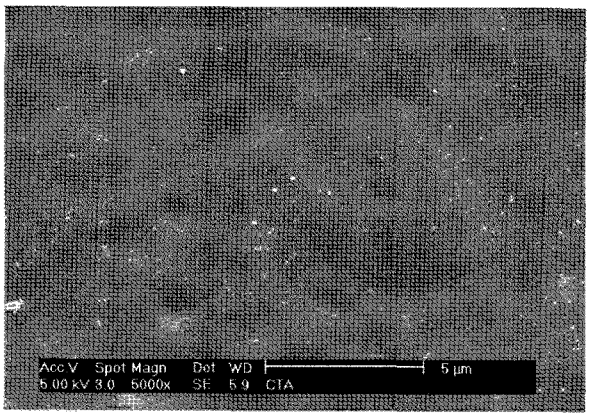


(a)

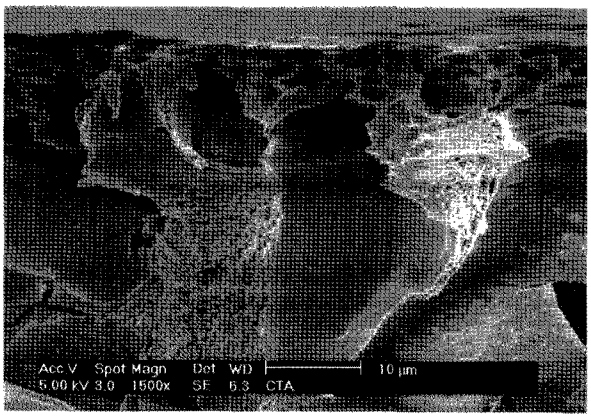


(b)

Fig. 2. SEM images of CA FO membrane; (a) surface, (b) cross section.



(a)



(b)

Fig. 3. SEM images of CTA FO membrane; (a) surface, (b) cross section.

3. 결과 및 고찰

3.1. 셀룰로오스 계 고분자 정삼투막의 성상

Fig. 2와 Fig. 3은 각각 CA 및 CTA 막의 표면과 단면에 대한 SEM 측정 결과이다. CA 정삼투막은 CTA 정삼투막과 유사하게 표면에서는 기공이 관찰되지 않는 매우 치밀한 구조를 보였다.

그러나 단면을 측정한 결과에서는 CA 정삼투막과 CTA 정삼투막은 확연히 눈에 띄게 다른 모습을 보여주었다. CA 정삼투막의 경우에는 스펀지 구조를 형성하고 있었으나, CTA 정삼투막은 finger-like 구조로 비대칭형 구조를 보여주었다.

3.2. CA 및 CTA 정삼투막의 성능

CA 및 CTA을 용해시키기 위한 용매로는 각각 아세톤과 1,4-dioxane을 사용하였으며, 첨가제로서 formamide와 acetone을 혼합하였다. CTA가 용액 내에 10 wt% 이상의 비율로 포함되면 용해가 용이하게 이루어지지 않았으며, CA의 경우에는 고분자가 15 wt% 이하의 함량이면 용액의 점도가 부직포에 도포하기에 적합하지 않았다. 그리하여 본 연구에서는 Table 1에 나타낸 dope의 조성을 기본으로 하여 CA 및 CTA 정삼투막을 제조하여 실험을 수행하였다.

Table 1. Contents of Dope for Preparation of Cellulosic FO Membrane

Contents (wt%)			
Cellulose acetate	18	Cellulose triacetate	10
Acetone	52	1,4-dioxane	60
Formamide	30	Acetone	30

CA 용액을 부직포 위에 도포한 뒤, 외부 응고욕에

Table 2. Effect of Evaporation Time on CA FO Membrane Performance

Time (min)	Flux (L/m^{2}hr)	Rejection (%)
0	60.9	21.7
1	7.5	82.7

침지하기 전에 일정 시간동안 용매를 증발시켰다. 용매의 증발시간은 증발시간 없이 바로 외부 응고욕에 침지시키는 것부터 10분까지로 정하여 실험을 수행하였다. Table 2는 용매 증발 시간에 따른 정삼투막의 성능을 가압조건 하에서 평가한 것이다.

용매의 증발시간이 없이 상전환을 한 경우에는 투과유량 및 염제거율에 있어서 1분간 용매를 증발시킨 경우보다 낮은 성능을 보여주는 것을 확인할 수 있었다. 용매 증발 시간을 1분 이상으로 하였을 때는 시간이 증가함에 따라 막 표면이 점차적으로 필름화 되었으며, 2분 이상이 되었을 경우에는 막표면이 갈라지는 현상이 발생하게 되어 투과성능 및 염제거율의 측정이 불가능하였다.

용매를 증발시키게 되면 응고욕 속에서 상전환에 의해 기공이 형성될 때보다 막의 구조가 보다 치밀해지게 되는 것을 의미하므로, 용매를 증발시키지 않았을 때보다 1분간 용매를 증발시킨 경우에는 투과유량은 감소하고 염제거율이 증가하는 결과를 가져오는 것이다. 그러나 증발 시간이 길어지게 되면 공기 중에서의 용매의 증발량이 과도해지게 되어 오히려 막의 손상을 가져오게 된다.

Annealing은 급격한 온도 변화를 이용하여 물질의 구조를 더욱 치밀하게 만드는 방법 중의 하나이다. 본 연구에서는 상전환법을 이용하여 완성된 정삼투막을 1회에 걸쳐 고온의 탈이온수에 일정시간 동안 침지하였다가 꺼내는 방법으로 annealing을 수행하였다. Table 3은 CA 정삼투막을 90°C의 열수에 침지하는 시간을 달리하여 annealing을 하였을 때 나타나는 성능에 대한 결과이다. Annealing을 하지 않았을 경우에는 실시하였을 때와 비교하여 투과유량도 상대적으로 높으며, 염제거율 또한 annealing을 실시한 막에 비하여 매우 낮음을 알 수 있다. 게다가 annealing을 수행하는 시간이 30초인 경우와 1분인 경우를 비교하여 보았을 때, 투과유량의 큰 변화 없이 염제거율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 annealing을 수행함으로써 기공도에 큰 영향을 주지 않으면서 CA 막의 구조를 더욱 치밀하게 형성할 수 있음을 알 수 있다.

Table 3. Effect of Annealing Time on CA FO Membrane Performance

Time (sec)	Flux (L/m^{2}hr)	Rejection (%)
0	16.3	9.0
30	10.0	55.0
60	11.3	62.9

Table 4. Effect of Annealing Temperature on CA FO Membrane Performance

Temperature (°C)	Flux (L/m^{2}hr)	Rejection (%)
80	4.6	4.0
90	10.0	55.0

Table 5. Properties of Commercial FO Membrane

	Flux (L/m^{2}hr)	Rejection (%)
HTI	7.9	92.6
CTA	16.3	92.7

Table 4는 annealing을 1분간 수행하였을 때, 열수의 온도에 따른 CA 정삼투막의 성능 변화이다.

열수의 온도가 80°C인 경우에는 염제거율이 4.0%로 annealing을 수행하지 않았을 경우와 큰 차이가 없었다. 그러나 annealing의 실시 온도가 90°C인 경우에는 눈에 띄게 제거율이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

제조된 CTA 정삼투막의 경우, Table 5의 상용화된 FO막의 투과유량 및 염제거율과 비교하였을 때 동등한 염제거 성능을 나타내면서 투과 유량은 더욱 높은 것을 확인할 수 있다.

첨가제를 혼합하여 첨가제가 CTA 정삼투막의 성능에 미치는 영향을 확인하고자 유기산의 종류인 maleic acid와 lactic acid를 이용하여 실험을 수행하였다. Table 7은 lactic acid와 maleic acid를 dope 총 중량 100 g 중에 6.3 g으로 동일한 함량으로 첨가하였을 때, 막의 성능 변화에 대한 결과이다.

Maleic acid의 함량이 6.3 g인 경우 CTA 정삼투막은 약간의 투과유량 감소와 함께 염제거율이 매우 크게 저하된 것을 볼 수 있다. 또한 maleic acid를 대신하여 lactic acid를 첨가하였을 때는 투과유량의 큰 증가가 보

Table 6. FO Performance of Cellulosic FO Membrane

	Flux (L/m^2hr)
CTA	4.46
CA	0.17

Table 7. Effects of Additives on CTA FO Membrane

	Flux (L/m^2hr)	Rejection (%)
Lactic acid (6.3 g)	39.2	6.60
Maleic acid (6.3 g)	13.3	24.24
Maleic acid (1.6 g)	17.9	94.34

Table 8. Performance of CTA Membrane Blended with CA

Content (wt%)	Flux (L/m^2hr)	Rejection (%)
12	13.3	94.16
13	11.7	86.57
15	7.5	81.74

였으나, 대조적으로 염제거 성능은 크게 감소하였다.

Maleic acid의 함량을 1.6 g로 감소시켰을 때 CTA 정삼투막의 투과유량은 0.43 m^3/m^2day이며 염제거율은 94.34%로 6.3 g을 첨가하였을 때보다 높은 투과유량과 염제거율을 가지는 것을 확인하였다.

CA 첨가에 따른 CTA 정삼투막의 성능 변화를 확인하기 위하여 1,4-dioxane/아세톤 혼합 용매에 CTA에 CA를 혼합하여 용해시킨 dope를 제조한 뒤, annealing 과정 없이 CA가 첨가된 CTA 정삼투막을 제조하였다. CA는 CTA와 1:9의 비율로 혼합되었으며, dope 내 혼합 고분자의 전체 함량을 증가시켜 성능을 확인하였다.

Table 8에서 보는 바와 같이, CA를 첨가한 CTA 정삼투막의 성능은 전체 고분자의 함량이 증가할수록 투과유량과 함께 염제거율도 감소한다. 일반적으로 dope 내의 고분자의 함량이 증가할수록 막은 보다 치밀해져서 투과유량의 감소하지만 염제거율은 증가한다. 그러나 CTA 정삼투막에서는 annealing 과정을 생략하나, CA 막은 annealing을 실시하지 않으면 염 배제 성능이 떨어지게 된다. 이로 인해 dope 내 전체 고분자의 함량이 증가할수록 CA의 함량은 증가하게 되는 것이며, 이것은 곧 염제거율의 감소의 원인이 된다. 또한 전체 고분자의 함량은 증가하므로 자연히 투과유량은 감소하게 되는 것이다.

Table 9. FO Performance of CTA FO Membrane with Blending CA

	Flux (L/m^2hr)
12 wt%	8.89

그러나 정삼투 성능 평가에서는 CA를 첨가함으로써 투과유량의 증가를 확인할 수 있었다.

Table 9는 dope 내 고분자의 함량이 12 wt%인 경우의 CTA 막의 정삼투 성능이다. Table 6에서 보는 것과 같이 CTA만을 용해시켜 제막을 하였을 때의 정삼투 성능은 4.46 L/m^2hr이고 CA막의 정삼투 투과유량은 0.17 L/m^2hr이었으나, CA가 첨가된 CTA 정삼투막의 경우에는 8.89 L/m^2hr의 투과유량을 갖는 것을 볼 수 있다. 아세톤의 경우 CA의 양용매이나 CTA에는 비용매로 작용하며, CTA는 1,4-dioxane에 용해된다. 각각의 고분자가 1,4-dioxane과 아세톤에 대한 용해도의 차이로 인하여, 전체 고분자의 함량은 증가하지만 각각의 양용매에 대한 고분자의 비율은 단일 고분자 dope의 경우보다 감소하는 것이 된다. 이로 인해, 고분자의 함량은 증가하였어도 혼합 고분자 dope의 점도는 동일 함량의 CTA 용액보다 낮게 되고 이것은 동일한 함량의 CTA 막보다 더 얇은 두께의 막을 제조하는 것이 가능하게 됨으로써 정삼투 성능의 증가를 가능하게 한다.

4. 결 론

CA와 CTA는 동일한 셀룰로오스 계 고분자이지만 강도 및 특정 용매에 대한 용해도에 있어서 뚜렷한 차이를 가짐으로써 제조된 막 또한 서로 다른 특성을 보여주는 것을 확인할 수 있었다. CA 및 CTA를 이용하여 상전환법을 통해 제조한 정삼투막의 특성을 평가하였다. 외부 응고욕에 막을 침지하기 전 일정 시간동안 용매를 증발시켰을 때, 용매의 증발시간이 길어질수록 CA막 표면의 필름화가 진행되면서 손상이 되었다. 그러나 용매의 증발 없이 즉시 상전환이 이루어지도록 하였을 경우에는 1분간 용매를 증발시킨 것보다 염제거율에서 매우 낮은 성능을 보여주었다. 이것은 용액의 상전환시에 용매의 증발로 인한 조성의 변화가 발생하면서 고분자의 비율이 증가하게 되는 결과를 불러와 막의 구조가 더욱 치밀해지게 됨에 따라 막의 성능이 향상된다.

셀룰로오스 계 정삼투막의 구조를 더욱 치밀하게 만들기 위한 방법으로 실시한 annealing 과정에서 CA 정삼투막은 90℃의 열수에서 1분간 침지하게 되면, annealing을 실시하지 않은 경우보다 상대적으로 높은 투과유량과 염제거율을 보여준다. 게다가 30초간 침지하였을 때보다 투과유량의 큰 변화 없이 염제거율의 증가하는 것을 통하여 annealing의 실시는 기공도에 큰 영향을 주지 않으면서 막의 구조를 더욱 치밀하게 형성할 수 있음을 알 수 있었다. 하지만, annealing을 실시하는 열수의 온도가 낮은 경우에는 막의 성능 향상에는 그다지 영향을 미치지 못하는 것을 확인하였다.

CTA 정삼투막의 성능은 첨가제에 의하여 큰 변화를 보였는데, 유기산인 lactic acid와 maleic acid를 첨가하였을 때, 첨가되는 함량이 증가하게 되면 오히려 염제거율이 크게 감소하며, lactic acid보다는 maleic acid가 염제거율의 감소없이 투과유량이 증가됨을 확인하였다.

또한 CA를 첨가한 CTA 정삼투 막의 성능은 전체 고분자의 함량이 증가할수록 염제거율은 감소하였는데, 이것은 전체 고분자의 함량 증가에 따른 CA의 함량의 증가에 기인하는 것이다. 그러나 정삼투 성능에 있어서는 CA의 첨가로 인하여 동일 고분자 함량에서 보다 낮은 점도의 용액으로 인한 얇은 두께의 막을 제조 가능하게 되어 단일 고분자 막보다 높은 투과 성능을 나타내는 것을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. J. R. McCutcheon, R. L. McGinnis, and M. Elimelech, "A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process", *Desalination* **174**, 1 (2005).
2. B. Cai, Y. Zhou, and C. Gao, "Modified performance of cellulose triacetate hollow fiber membrane", *Desalination*, **146**, 331 (2002).
3. A. M. Farooque, A. A1-Amoudi, and K. Numata, "Degradation study of cellulose triacetate hollow fine-fiber SWRO membranes", *Desalination*, **123**, 165 (1999).
4. J. H. Hao and S. Wang, "Influence of quench medium on the structure and gas permeation properties of cellulose acetate membranes", *JAPS*, **68**, 1269 (1998).
5. J. Su, Q. Yang, J. F. Teo, and T. S. Chung, "Cellulose acetate nanofiltration hollow fiber membranes for forward osmosis processes", *J. Membr. Sci.*, **355**, 36 (2010).
6. J. S. Gardner, J. O. Walker, and J. D. Lamb, "Permeablilty and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes", *J. Membr. Sci.*, **229**, 87 (2004).
7. L. Kãtelan-Kunst, V. Dananir, B. Kunst, and K. Kosutic, "Preparation and porosity of cellulose triacetate reverse osmosis membranes", *J. Membr. Sci.*, **109**, 223 (1996).
8. B. Cai, Y. Zhou, J. Hu, L. Zhu, C. Wu, and C. Gao, "Solvent treatment of CTA hollow fiber membrane and its pervaporation performance for organic/organic mixture", *Desalination*, **151**, 117 (2002).
9. T. Y. Cath, A. E. Childress, and M. Elimelech, "Forward osmosis: principles, applications, and recent developments", *J. Membr. Sci.*, **281**, 70 (2006).
10. E. G. Beaudry and J. R. Herron, "Direct osmosis for concentrating wastewater, in: Proceedings of the 27th International Conference on Environmental Systems", Lake Tahoe, NV, July 14-17 (1997).
11. T. Y. Cath, V. D. Adams, and A. E. Childress, "Membrane contactor processes for wastewater reclamation in space. II. Combined direct osmosis, osmotic distillation, and membrane distillation for treatment of metabolic wastewater", *J. Membr. Sci.*, **257**, 111 (2005).
12. J. R. McCutcheon, R. L. McGinnis, and M. Elimelech, "Desalination by a novel ammonia–carbon dioxide forward osmosis process: influence of draw and feed solution concentrations on process performance", *J. Membr. Sci.*, **278**, 114 (2006).