

염석법에 의한 저압용 역삼투막 제조 및 NF로의 적용

전 이 슬 · 임 지 원[†]

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 화학공학과
(2015년 10월 6일 접수, 2015년 10월 26일 수정, 2015년 10월 26일 채택)

Composite Membrane Preparation for Low Pressure Using Salting-Out Method and Its Application to Nanofiltration Process

Yi Seul Jeon and Ji Won Rhim[†]

Department of Advanced Material and Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 34054, Korea
(Received October 6, 2015, Revised October 26, 2015, Accepted October 26, 2015)

요 약: 다공성 PE (polyethylene) 정밀여과막 지지체 위에 이온교환고분자 물질을 염석법 및 가압법(phase separated and pressurization, PSP)으로 코팅하여 저압용 나노여과막을 제조하였다. 제조한 나노여과막의 코팅유무는 SEM 사진을 통하여 확인하였으며 코팅물질, 코팅시간, 이온세기에 따라 NaCl 100 ppm에서 투과도와 배제율을 측정하였다. PEI와 PSSA_MA의 농도를 동일하게 10,000 ppm으로 하고, 3 atm의 코팅압력을 주어 코팅한 결과, PEI의 투과도는 91.2 LMH, 제거율은 64.6%이었으며 PSSA_MA의 투과도는 122.7 LMH, 제거율은 38.1%의 결과를 얻을 수 있었다. 본 연구로부터 염석법과 가압법을 통해 복합막 제조가 가능하다는 결론을 얻을 수 있었다.

Abstract: Nanofiltration composite membranes were prepared through the ion exchange polymers coating onto the porous microfiltration polyethylene (PE) membrane surfaces the salting-out and phase separated and pressurization (PSP) methods. The existence of coating on the surfaces was confirmed by the scanning electronic microscopy. The resulting membranes were characterized under the various conditions, such as the coating material, coating time, ionic strength etc., in terms of flux and rejection for NaCl 100 ppm solution. Under the same coating conditions of 10,000 ppm coating solution concentration and 3 atm coating pressure for both the coating materials of PEI and PSSA_MA, the flux 91.2 LMH and rejection 64.6% were obtained for PEI whereas 122.7 LMH and 38.1% were observed for PSSA_MA. From this study, it may be concluded that the composite membrane preparation is possible.

Keywords: nanofiltration membrane (NF), salting-out, phase separated and pressurization (PSP), polyethyleneimine (PEI), poly(4-styrene-sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA_MA)

1. 서 론

해수담수화 및 수처리 산업에 사용되는 막은 역삼투막(reverse osmosis membrane)과 나노여과막(nanofiltration membrane)이 있다[1-3]. 이 중, 나노여과막은 역삼투막에 비해 낮은 압력 하에서 구동이 가능하며 에너지 소모가 적어 경제성 또한 갖추고 있기 때문에 다양한

분야에서 사용되고 있다[4-6]. 최근에는 정밀여과막(microfiltration membrane, MF)을 지지체로 사용하여 표면에 코팅하여 나노여과막 또는 역삼투막을 제조하는 연구가 진행되었다[7].

나노여과막을 사용하는 나노여과공정 중 미량오염물질의 배제효율은 여과막 자체의 물성(유효공극크기, 표면전하, 친수성) 등에 의해 영향을 받는다[8]. 현재 상용화된 나노여과막의 경우 높은 소수성(hydrophobi-

[†]Corresponding author(e-mail: jwrhim@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-7803-2959>)

city)으로 인한 오염물질의 흡착이 문제가 되고 있으며, 이에 따른 배제율 및 투과도의 급격한 저하현상이 단점이 되고 있다. 그중에서 전하를 띠지 않는 오염물질에 대한 배제율은 현저히 낮은 수준이다[8]. 따라서 나노여과막 분리 기술은 높은 염 배제율을 유지시키면서 낮은 압력에서 투과유량을 향상시키기 위한 소재를 개발하는 것에 초점이 맞추어져 있다[9]. 이에 기존의 PA 막에 고분자전해질(polyelectrolytes)를 layer-by-layer (LbL)으로 역삼투막으로 제조한 예가 보고되었다[10-12]. 고분자 전해질로 표면이 코팅된 막은 막 표면의 이온층으로 인하여 친수화되어 투과도가 증가하게 되는 효과가 있다.

이보다 효과적인 코팅 효과를 얻기 위해 layer-by-layer에 염석법(salting-out)을 도입하였으며, 수용성인 이온교환고분자를 석출시켜 가압법으로 코팅하는 방법이 연구되었다[13-16]. 이온교환고분자를 포함한 수처리 분리막은 종래의 연구기술에 비해 우수한 투과도 및 제거율을 가지게 된다. 이러한 이온교환막 공정을 이용한 연구 또한 활발히 진행되고 있다[17,18].

본 연구에서는 다공성 MF 막인 polyethylene (PE)막에 수용성고분자를 염석법 및 가압법으로 코팅하여 저압용 역삼투막을 제조하였다. 또한 이를 나노여과막으로 활용할 수 있는지 확인하고자 하였으며 제조한 나노여과막은 가압법을 통하여 우수한 투과도와 제거율을 목표로 하고 있다. 아울러, 같은 지지체 위에 음이온고분자와 양이온고분자의 코팅을 통하여 이온교환 고분자에 따른 NaCl 100 ppm에서의 투과도와 제거율을 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

실험에 사용한 지지체는 평균기공크기 0.2 μm, 공극률 50%의 polyethylene (PE, Bexel) 평막을 사용하였다. 양이온고분자로는 polyethyleneimine (PEI, Mw 750,000)를 사용하였으며, 음이온고분자로는 poly(4-styrene-sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA_MA, Mw 20,000)을 Aldrich로부터 구입하여 사용하였다. 이온세기를 주기 위한 염으로는 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O를 사용하였다. 실험에 사용한 초순수는 Younglin pure water system (Seoul, Korea)으로 제조하여 사용하였다.

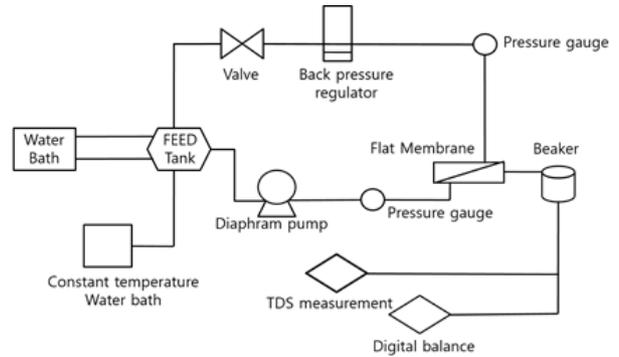


Fig. 1. Schematic diagram of membrane performance test apparatus.

2.2. 막 제조

다공성 PE 지지체에 수용성고분자를 염석법 및 가압법으로 막의 기공 안까지 코팅하여 막을 제조하였다. 이온세기(IS)는 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O로 조절하였으며 아래의 식 (1)로 계산하여 0.1~0.5 범위 내에서 실험을 진행하였다.

$$IS = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (1)$$

이때 c_i는 이온i의 몰랄(molality)농도, z_i는 i의 전하를 의미하며 용액 전체의 이온의 농도와 전하의 곱의 합으로 계산하였다.

2.3. SEM image

코팅한 PE 막의 표면은 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi S-4800, Tokyo, Japan)을 이용하여 분석하였다. SEM 사진은 50 K의 배율로 분석하였다.

2.4. 막 투과성능평가

Fig. 1은 막의 성능평가를 위한 장치의 모식도이다. 실험에 사용된 cell의 유효단면적은 19.63 cm²이었으며 투과도(LMH, L/m²hr)와 배제율(Rejection, %)은 식 (2), (3)으로 산출하였다.

$$Flux [LMH] = \frac{Permeate(L)}{Membrane\ area(m^2) \times time(h)} \quad (2)$$

$$Rejection [\%] = \frac{C_F - C_P}{C_F} \times 100 \quad (3)$$

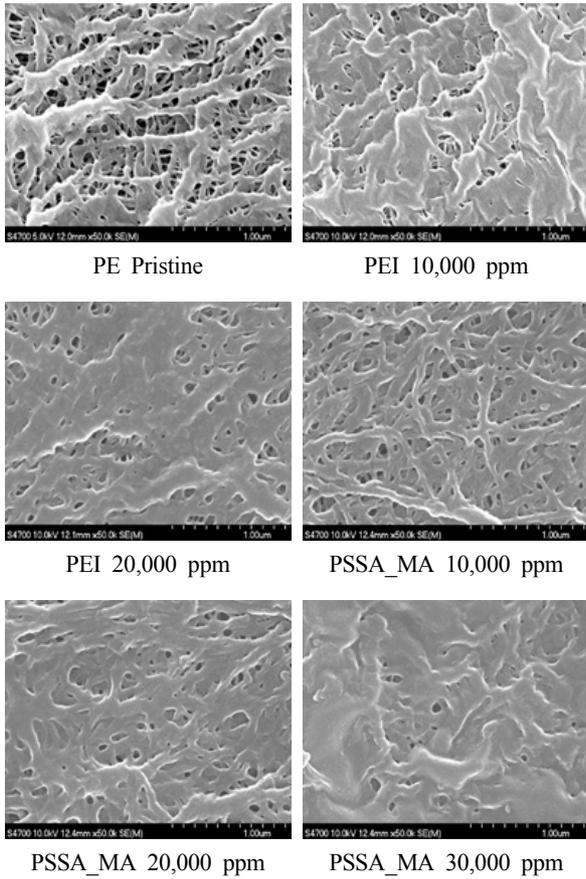


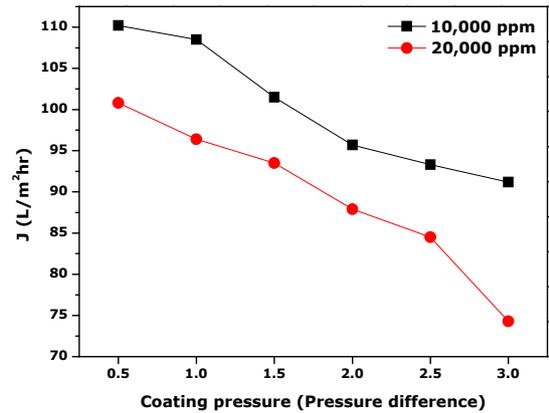
Fig. 2. SEM images of PE membrane surface coated in PEI and PSSA_MA.

본 연구에서 막의 성능평가는 NaCl 100 ppm 수용액을 공급액으로 하였으며 구동 압력은 4기압으로 운전하였다. 또한, 각 셀을 지나는 공급수의 유속은 3.2 L/min으로 고정하여 실험하였다[19].

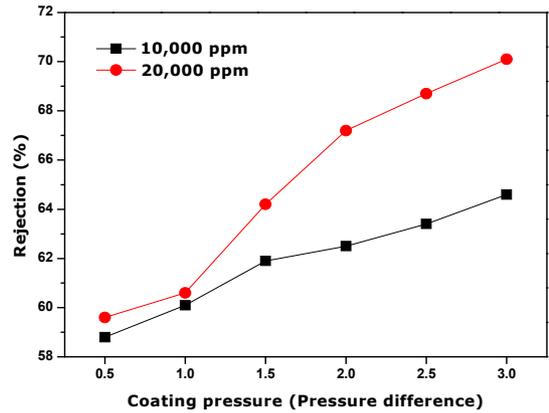
3. 결과 및 토의

3.1. 표면분석

Fig. 2는 PE membrane에 PEI, PSSA_MA의 물질의 코팅 유무와, 코팅용액의 농도에 따른 SEM 표면사진이다. SEM 사진에서 알 수 있듯이 가압식 코팅을 통하여 표면에서의 기공의 개수 및 사이즈 감소로 보아 PEI, PSSA_MA 두 코팅용액 모두 PE 막 표면에 코팅이 된 것을 알 수 있었다. 또한 같은 농도의 용액을 사용하여 코팅하였더라도 코팅물질에 따라 PEI가 PSSA_MA보다 표면이 거칠게 코팅된 것을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 3. Effect of PEI concentration on (a) flux and (b) rejection for 100 ppm NaCl.

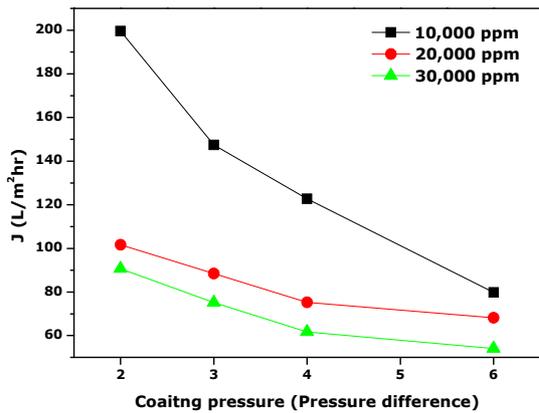
3.2. 막 투과성능평가

3.2.1. 코팅물질에 따른 투과성능 평가

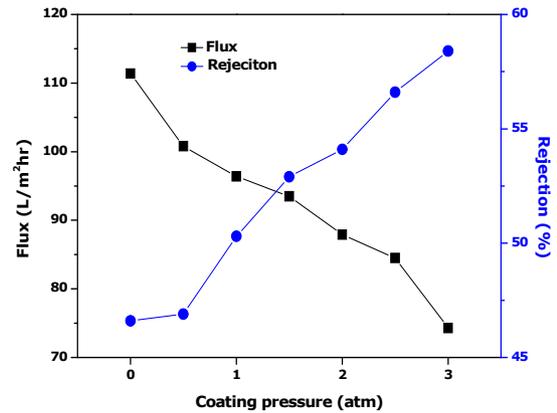
3.2.1.1. Polyethyleneimine (PEI)

PEI의 농도에 따른 투과도 및 제거율을 알아보기 위하여 실험한 결과는 Fig. 3과 같다. PEI의 농도를 각각 10,000 ppm, 20,000 ppm으로 하였으며 이온세기를 0.1로 고정시켰다. 압력차에 따른 막의 성능을 알아보기 위하여 가해진 압력차이는 0.5 atm에서 3 atm으로 달리 하며 코팅하였다. 코팅시간은 1분으로 동일하게 하였으며 코팅시킨 막은 상온에서 건조하였다. 코팅한 막은 100 ppm NaCl 수용액을 4 atm의 적용압력하에서 투과 테스트를 진행하였다.

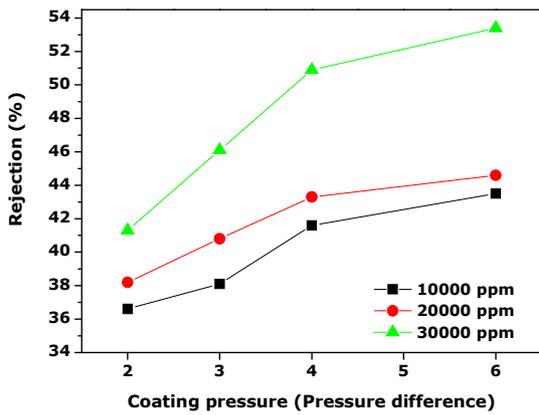
코팅하는 압력차이가 증가함에 따라 10,000 ppm의 PEI를 코팅하였을 때 투과도는 110.8에서 91.2 LMH로 감소하였으며 제거율은 58.8에서 64.6%로 증가하였다. PEI 20,000 ppm은 100.8에서 74.3 LMH로 투과도가



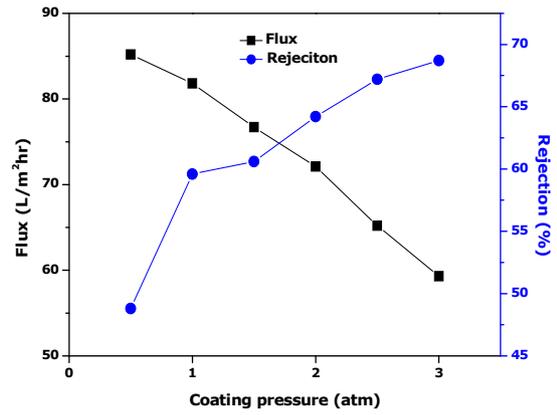
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 4. Effect of PSSA_MA concentration on (a) flux and (b) rejection for 100 ppm NaCl.

Fig. 5. Flux and rejection for 100 ppm NaCl (a) 1 min (b) 5 min coating times.

감소하였으며 제거율은 59.6에서 70.1%로 증가하였다. 결과적으로 코팅용액의 농도가 증가함에 따라 투과도는 감소하였으며, 제거율은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 앞서 SEM을 통하여 확인한 결과와 일치하며 코팅용액의 농도가 증가함에 따라 기공의 개수와 크기가 줄어들기 때문에 나타난 결과로 사료된다.

3.2.1.2. Poly(4-styrene- sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA_MA)

PSSA_MA의 농도에 따른 투과도 및 제거율을 알아보기 위하여 실험한 결과는 Fig. 4와 같다. PSSA_MA의 농도를 각각 10,000, 20,000, 30,000 ppm으로 하고, 이온세기를 0.1로 고정시켰다. 코팅은 2 atm에서 6 atm 사이의 압력조건하에 가압식으로 1분 코팅하였다. 코팅한 막은 100 ppm NaCl 수용액을 4 atm의 적용압력하에서 투과테스트를 진행하였다.

코팅압력이 증가함에 따라 PSSA_MA 10,000 ppm으로 코팅한 막의 경우 투과도는 199.6에서 79.8 LMH로 감소하였으며 제거율은 36.6에서 43.5%로 증가하였다. PSSA_MA의 농도를 20,000 ppm으로 하였을 때 투과도 101.6에서 68.2 LMH로 감소하였고 38.2에서 44.6%로 증가하였다. 코팅용액의 농도를 30,000 ppm으로 증가시켰을 때의 투과도는 90.7에서 54.1 LMH로 감소하였으며 제거율은 41.3에서 53.4%로 증가하였다. 위의 결과는 PEI의 결과와 동일한 경향을 나타내었다. PEI와 PSSA_MA의 결과를 비교해보면 SEM 사진에서도 알 수 있듯이 PEI가 PSSA_MA보다 코팅이 잘 되어 있기 때문에 나타난 결과로 사료된다. 결과적으로 같은 농도의 조건으로 코팅하였어도 PEI로 코팅한 막이 PSSA_MA으로 코팅한 막보다 투과도가 낮았다. 그러나 제거율은 PEI가 더 높게 나타났다.

3.2.2. 코팅시간에 따른 투과성능평가

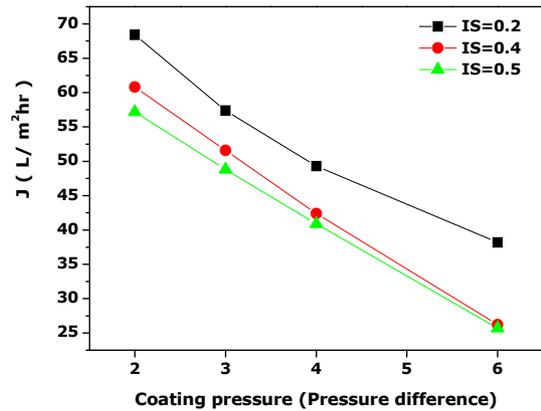
PEI 10,000 ppm 수용액에 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 으로 이온세기 0.2를 주었으며 압력에 따른 투과성능을 알기 위해 3 atm까지 압력을 변화시켜 가압식으로 코팅하였다. 또한, 코팅시간에 따른 투과도와 제거율을 알기 위해 코팅시간을 1분과 5분의 두 경우로 나누어서 실험하였다. 코팅 후 1분 동안 상온에서 건조하였으며 코팅한 막은 100 ppm NaCl 수용액을 4 atm의 적용압력하에서 투과테스트를 진행하였다. 측정결과는 Fig. 5와 같다.

동일한 코팅용액의 농도와 이온세기에서, 가해주는 압력이 같을 때 투과도는 1분의 결과가 좋았으며 제거율은 5분 코팅의 결과가 우수하게 나타났다. 코팅압력이 증가함에 따라서는 코팅시간이 1분인 경우, 투과도는 111.4에서 74.3 LMH로 감소하였으며 제거율은 46.6에서 58.4%로 증가하였다. 코팅시간을 5분으로 증가시켰을 경우 투과도는 1분의 경우보다 낮은 85.2에서 59.3 LMH로 감소하였고 제거율은 48.8에서 70.1%로 증가하였다. 코팅시간이 길어짐에 따라 코팅된 막의 두께가 두꺼워져 투과도가 감소되며 제거율이 증가하게 된 것이며, 막 내에서의 코팅물질이 막의 기공을 막기 때문에 나타난 결과로 사료된다.

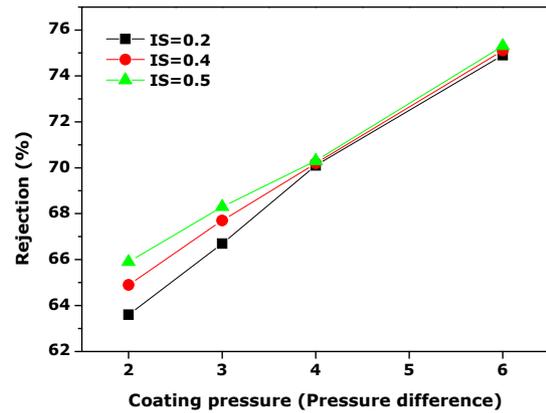
3.2.3. 이온세기에 따른 투과성능평가

PEI 20,000 ppm에 이온세기를 0.2, 0.4, 0.5로 달리하여 코팅압력에 따른 투과도와 제거율을 측정 한 결과는 Fig. 6와 같다. 이때 코팅은 1분 동안 하였으며, 코팅 후 과정은 앞선 실험과 동일한 조건으로 실험하였다.

코팅압력이 증가함에 따라 이온세기가 0.2일 때 투과도는 68.4에서 38.2 LMH로 감소하였으며 제거율은 63.6에서 74.9%로 증가하였다. 이온세기가 0.4일 때 투과도는 60.8에서 26.2 LMH로 감소하였고 제거율은 64.9에서 75.1%로 증가하였다. 이온세기 0.5인 경우도 마찬가지로 57.2에서 25.7 LMH로 감소하였으며 제거율은 65.9에서 75.3%로 증가하였다. 결과적으로 이온세기가 증가함에 따라 투과도는 감소하는 경향을 나타내었고 제거율은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 이온교환고분자 수용액 내에 이온세기를 부여하기 위하여 첨가해준 염 사이에서 이온결합이 활발하게 일어나 나타난 결과로 사료된다. 염을 가해줌으로써 용질과 용질 사이의 인력이 약할수록, 용매와 용질 사이의 인력이 강할수록 용해도가 증가하게 되는데 이는 양이온과 음이온 사이의 인력이 더욱 약해지게 된다. 이는 용질간



(a)



(b)

Fig. 6. Effect of ion strength (a) flux and (b) rejection for 100 ppm NaCl.

의 인력감소에 해당되므로 용해도가 더 커져 화합물의 해리가 촉진되어 나타난 결과로 사료된다. 뿐만 아니라, 투과도의 감소량에 비해 제거율의 증가율은 작은 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 PE (polyethylene)막에 가압법으로 이온교환고분자를 코팅하여 NF 막을 제조하였다. 제조한 막의 투과성능평가를 위하여 코팅물질의 변화, 코팅용액의 농도 변화, 코팅시간의 변화, 이온세기의 변화 등을 달리하여 NaCl 100 ppm 수용액에 대한 투과도 및 배제율을 알아보려고 하였다.

1) PE 막에 같은 농도 조건으로 PEI와 PSSA_MA를 코팅하였다. 이에 SEM을 통하여 코팅의 유무를 알 수 있었으며, 특히 PSSA_MA보다는 PEI가 같은 농도에서

코팅이 더 잘 된 것을 확인할 수 있었다.

2) 코팅시간이 증가함에 따라 투과도는 감소하였고 제거율은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 코팅시간이 길어질수록 용액 내의 고분자와 이온세기를 주기 위하여 첨가한 염과의 반응으로 인하여 더 많은 고분자가 표면에 코팅되기 때문인 것으로 사료된다.

3) 코팅물질의 농도를 10,000 ppm으로 하고, 3 atm의 코팅압력을 주어 코팅한 PEI의 투과도는 91.2 LMH, 제거율은 64.6%이었으며 PSSA_MA의 투과도는 122.7 LMH, 제거율은 38.1%로 측정되었다.

4) 이온세기가 증가함에 따라 투과도는 감소하고 제거율은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 양이온과 음이온 사이의 인력이 더욱 약해지게 되어 용질간의 인력 감소가 일어나서 화합물의 해리가 촉진되기 때문인 것으로 사료된다.

5) 결과적으로 염석법과 가압법을 이용하여 복합막 제조가 가능하다는 것을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐금속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(2014N145).

Reference

1. N. Hilal, H. Al-Zoubi, A. W. Mohammad, and N. A. Darwish, "Nanofiltration of highly concentrated salt solutions up to seawater salinity", *Desalination*, **184**, 315 (2005).
2. E. Drioli, A. Criscuoli, and E. Curcio, "Integrated membrane operations for seawater desalination", *Desalination*, **147**, 77 (2002).
3. Robert J. Petersen, "Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes", *J. Membr. Sci.*, **83**, 81 (1993).
4. L. P. Raman, M. Cheryan, and N. Rajagopalan, "Consider nanofiltration for membrane separations", *Chem. Eng. Prog.*, **90**, 68 (1994).
5. S.-W. Nam, K.-S. Jang, and K.-H. Youm, "Recycling of acidic etching waste solution containing heavy metals by nanofiltration(II): Dead-end nanofiltration of PCB etching waste solution containing copper ion", *Membr. J.*, **23**, 92 (2013).
6. H. D. Lee, Y. H. Cho, and H. B. Park, "Current research trend in water treatment membranes based on nano materials and nano technologies", *Membr. J.*, **23**, 101 (2013).
7. C. J. Park, E. H. Cho, J. W. Rhim, and S. I. Cheong, "Studies on the preparation of nanofiltration membrane for ultra-low pressure application through hydrophilization of porous PVDF membrane using inorganic salt", *Membr. J.*, **24**, 69 (2014).
8. J.-H. Kim, H.-H. Kwon, S. H. Lee, and C.-H. Lee, "Treatment of endocrine disrupting chemicals and pharmaceuticals with surface modified NF membrane", *J. KSWW*, **11**, 405 (2007).
9. R. F. Service, "Desalination freshens up", *Science*, **313**, 1088 (2006).
10. A. El-Hashani, A. Toutianoush, and B. Tieke, "Use of layer-by-layer assembled ultrathin membranes of dicopper-[18]awacrown-N6 complex and polyvinylsulfate for water desalination under nanofiltration conditions", *J. Membr. Sci.*, **318**, 65 (2008).
11. W. Jin, A. Toutianoush, and B. Tieke, "Use polyelectrolyte layer-by-layer assemblies as nanofiltration and reverse osmosis membranes", *Langmuir*, **19**, 2550 (2003).
12. A. Toutianoush, W. Jin, H. Deligoz, and B. Tieke, "Polyelectrolyte multilayer membranes for desalination of aqueous salt solutions and seawater under reverse osmosis conditions", *Appl. Surf. Sci.*, **246**, 437 (2005).
13. E. H. Cho and J. W. Rhim, "Preparation of a new charged nanofiltration membrane based on polyelectrolyte complex by forced fouling induction for a household water purifier", *Macrom. Res.*, **23**, 183 (2015).
14. Y. F. Fan, Y. N. Wang, Y. G. Fan, and J. B. Ma, "Preparation of insulin nanofiltration and their encapsulation with biodegradable polyelectrolytes via the layer-by-layer adsorption", *In. J. Pharm.*, **324**,

- 158 (2006).
15. S. U. Hong, "Effect of substrates on nanofiltration characteristics of multilayer polyelectrolyte membranes", *Membr. J.*, **18**, 185 (2008).
 16. W. Qi, X. Yan, J. Fei, A. Wang, Y. Cui, and J. Li, "Triggered release of insulin from glucose-sensitive enzyme multilayer shells", *Biomaterials*, **30**, 2799 (2009).
 17. Y.-J. Kim and J.-H. Choi, "Improvement of desalination efficiency in capacitive deionization using a carbon electrode coated with an ion exchange polymer", *Water Res.*, **44**, 990 (2010).
 18. J. S. Kim, C. S. Kim, H. S. Shin, and J. W. Rhim, "Applied of synthesized anion and cation exchange polymers to membrane capacitive deionization (MCDI)", *Macrom. Res.*, **23**, 360 (2015).
 19. Reverse osmosis and nanofiltration membrane module for water supply, KWWA, Seoul (2009).