

망간-철 산화물을 이용한 PVdF 나노섬유복합막의 제조 및 비소 제거 특성 평가

윤재한·장원기·박예지·이정훈·변홍식[†]

계명대학교 화학공학과

(2016년 4월 11일 접수, 2016년 4월 19일 수정, 2016년 4월 26일 채택)

Preparation of PVdF Composite Nanofiber Membrane by Using Manganese-Iron Oxide and Characterization of its Arsenic Removal

Jaehan Yun, Wongi Jang, Yeji Park, Junghun Lee, and Hongsik Byun[†]

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 42601, Korea

(Received April 11, 2016, Revised April 19, 2016, Accepted April 26, 2016)

요약: 본 연구에서는 비소(arsenic, As) 제거 특성을 가진 망간-철 산화물(manganese-iron oxide, MF)을 제조하고, 이를 poly vinylidene fluoride (PVdF)와 복합화를 진행하여 As(III)와 As(V)를 동시에 제거가 가능한 수처리용 나노섬유복합막 (polymer nanofiber membrane with Mn-Fe, PMF) 제조에 관한 기초 연구를 진행하였다. Transmission electron microscope (TEM) 분석을 통해 MF 소재의 형상 및 구조를 확인하였으며, PMF 복합막의 수처리용 분리막으로의 활용가능성을 조사하기 위하여 기계적 강도, 기공크기, 접촉각 및 수투과도 분석을 진행하였다. 측정결과로부터 망간과 철 비율이 같은 PMF11 복합막의 기계적 강도가 가장 높은 결과값(232.7 kgf/cm²)을 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 또한, MF 소재의 도입에 따라 기공크기가 점차 줄어드는 경향성을 확인할 수 있었으며, 특히, 철 산화물의 조성비가 증가할수록 기공크기가 감소하는 경향성을 보여주었다. 수투과도 측정결과 MF 소재의 도입에 따라 PVdF 나노섬유막에 비해 약 10~60% 이상 향상되는 결과를 나타내었다. 제조된 MF 소재 및 PMF 복합막의 비소 제거 특성평가를 통해 As(III)와 (V)의 동시 제거 가능하며, 특히, MF01 샘플의 경우 As(III)와 (V)에 각각 93, 68%의 가장 높은 흡착제거율을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 제조된 MF소재 및 PMF 복합막을 통해 수처리용 분리막의 기능성 향상을 위한 기초연구 자료로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract: This study described a synthesis of MF having a arsenic removal characteristics and the fundamental research was performed about the simultaneous removal system of both As(III) and As(V) ions with the composite nanofiber membrane (PMF) based on PVdF and MF materials for the water-treatment application. From the TEM analysis, the shape and structure of MF materials was investigated. The mechanical strength, pore-size, contact angle and water-flux analysis for the PMF was performed to investigate the possibility of utilizing as a water treatment membrane. From these results, the PMF11 showed the highest value of mechanical strength (232.7 kgf/cm²) and the pore-diameter of composite membrane was reduced by introducing the MF materials. In particular, their pore diameter decreased with an increase of iron oxide composition ratio. The water flux value of PMF was improved about 10 to 60% compared with that of neat PVdF nanofiber membranes. From the arsenic removal characterization of prepared MF materials and PMF, it was shown the simultaneous removal characteristics of both As(III) and (V) ions, and the MF01, in particular, showed the highest adsorption-removal rate of 93% As(III) and 68% As(V), respectively. From these results, prepared MF materials and PMF have shown a great potential to be utilized for the fundamental study to improve the functionality of water treatment membrane.

Keywords: Manganeses-iron oxide, Arsenic adsorption-removal, Poly vinylidene fluoride, Composite nanofiber membrane

[†]Corresponding author(e-mail: hsbyun@kmu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-8955-8075>)

1. 서 론

비소(arsenic, As)로 인한 수질오염은 대만, 인도, 방글라데시 등 아시아 지역뿐만 아니라 북·남미, 유럽까지 전 세계에 걸쳐 지속적으로 발견되고 있다[1,2]. 비소로 오염된 지하수를 음용수로 사용할 경우 간, 콩팥 등에 암 발병 가능성이 증가하는 것으로 보고되고 있다[3,4]. 특히, 방글라데시에서는 약 3천 5백만 명이 비소 농도 50 ppb 이상으로 오염된 음용수에 노출되어 있으며, 10 ppb 이상의 오염된 음용수에는 약 5천 7백만 명이 노출되어 있다고 보고되고 있다[2]. 음용수를 통한 비소 노출은 전 세계적인 문제로 대두됨에 따라, 미국 환경보호국과 세계보건기구에서는 음용수 중 비소 농도를 10 µg/L (10 ppb) 이하로 규제하고 있다[1,2,5]. 국내의 경우 1994년에 폐광산 주변의 토양과 지하수에서 비소로 오염 사례가 있었으며, 2005년에는 자연적 발생에 의한 오염이 발생되기도 하였다[4].

비소는 주변 자연조건에 따라 +5, +3, 0, -3의 4가지 산화상태로 존재하며, 그중 자연환경에는 주로 As(III)와 As(V) 형태로 분포되어 있다. 산소가 풍부한 환경에서 As(V)가 상대적으로 많이 분포되어 있으며, 그 이외의 환경에서는 대부분 As(III)로 분포되어 있다[2]. As(V)는 As(III)에 비해 토양 및 수중에서 금속산화물과 반응성이 크기 때문에 As(III) 보다 이동성이 떨어지고 독성도 As(III)보다 약 60배 낮은 것으로 알려져 있다[3].

비소 제거 기술은 오염지역의 지하수 수질과 비소의 농도에 따라 다르게 적용된다[2]. 일반적인 비소제거 기술은 침전, 멤브레인, 이온교환, 흡착 처리기술 등으로 분류된다[1]. 침전처리기술의 경우 대규모 처리시설에서 적합하며[6], 소규모 처리시설에는 멤브레인, 이온교환, 흡착기술이 적합하다[2]. 대표적으로 사용되고 있는 흡착처리기술의 경우 운영비가 적고 지하수질에 많은 영향을 받지 않는 흡착제를 이용함에 따라 그 활용도가 점차 증가되고 있으며, 비소제거용량의 극대화와 경제적인 흡착제에 대한 연구가 현재 활발히 진행되고 있다[4].

토양이나 수중에 독성이 강하고 이동성이 좋은 As(III)가 존재할 경우 이를 처리하기 위해 As(III)를 As(V)로 산화시키는 전처리 과정과 산화된 As(V)를 흡착시키는 후처리 과정으로 나누어 진다[4]. 그러나 비소제거에 사용되는 기술은 다량의 슬러지가 발생하고, 필연적으로 고가의 처리비용이 요구되는 단점을 가지고

있다. 또한, As(V)의 제거에는 효과적이지만 As(III)의 제거에는 한계를 나타내고 있다[3,5]. 비소제거에 사용되는 산화물질 중 망간-철 산화물을 이용한 방법은 As(V)에 대한 강한 흡착능력을 가진 철 산화물과 As(III)를 산화할 수 있는 망간 산화물이 결합한 흡착제로써 As(III)와 As(v)를 동시에 효율적 처리가 가능한 장점이 있다[7]. 수중이나 토양의 비소제거를 위해 망간-철 산화물의 연구가 다양하게 진행되고 있으며, 그 활용도가 지속적으로 증가되고 있는 추세이다[2,8]. 이러한 망간-철 산화물을 이용하여 막으로 제조될 경우 기존의 비소가 흡착된 산화물을 슬러지로 처리하는 방법에서 단순히 막을 교체하는 방식으로 공정의 효율을 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다.

분리막을 이용한 비소제거 기술은 나노여과막(nanofiltration membrane)과 역삼투막(reverse osmosis membrane)을 주로 사용하고 있다. 그러나, 이러한 분리막의 경우 운전비용이 높은 단점을 가진다[1,9]. 따라서, 비교적 운전비용이 낮은 정밀여과(microfiltration) 혹은 한외여과(ultrafiltration) 단계에서 비소 제거 성능을 가진 분리막 개발에 대한 연구가 지속적으로 증가할 것으로 예상된다.

수처리용 분리막은 높은 에너지 효율, 우수한 분리 성능, 낮은 투자비용 등의 장점을 가지고 있어, 정수 및 하폐수처리 분야에 적용범위가 확대되고 있다[10]. 분리막 제조 방법 중 전기방사법은 상전이법으로 제조된 분리막에 비해 높은 비표면적을 가지고 있으며, 기능성 향상을 위해 첨가된 다양한 필러(filler) 소재의 기능성을 극대화할 수 있는 장점을 가지고 있다[11].

따라서, 본 연구에서는 비소의 흡착제거 특성을 가진 망간-철 산화물(manganese-iron oxide, MF)을 제조하고, 이를 PVdF 고분자 소재와 복합화를 진행하여 As(III)와 As(V)를 동시에 제거가 가능한 수처리용 나노섬유복합막(polymer nanofiber membrane with Mn-Fe, PMF)의 제조에 대한 기초 연구를 진행하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

망간-철 나노섬유복합막(polymer nanofiber membrane with Mn-Fe, PMF)을 제조하기 위해 다음과 같은 재료를 사용하였다. 기질 고분자인 poly vinylidene fluoride (PVdF, kynal #761)와 용매 N,N-Dimethyl For

Table 1. Composition Ratio of Prepared Mn-Fe Oxide Materials

Sample	MF10	MF01	MF11	MF13
Fe (g)	0	2.7	2.7	8.1
Mn (g)	0.4225	0	0.4225	0.4225

mamide (DMF, 99.0%, DUKSAN Chemicals)를 사용하여 나노섬유를 제조하였다. MF합성에는 Iron(III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97.0%, SAMCHUN Chemical)와 Manganese(II) sulfate monohydrate ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98.0%, DAEJUNG Chemical)를 사용하였으며, Sodium Hydroxide (NaOH, 93.0%, DUKSAN Chemical)의 경우 8 M로 제조한 후 사용하였다. 아세톤(Acetone, 99.5%, DAEJUNG Chemical)과 증류수(distilled water, D.I. water)를 사용하여 세척과정을 진행하였으며, 이때 증류수는 Millipore사의 Ultra-pure water system (Milli-Q plus, $\sim 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)를 이용해 제조하였다. 비소제거 실험을 위해 Sigma-aldrich에서 arsenic(V) (As(V), 1001 mg/l \pm 3 mg/l, standard for ICP)와 arsenic(III) (As(III), 1000 mg/l \pm 3 mg/l, standard for ICP)를 구입한 후 각각 100 ppb로 제조하여 사용하였으며, 모든 시약은 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

2.2. 망간-철 산화물의 제조

본 연구에서 사용된 나노필러(nanofiller) 소재인 망간-철 산화물(MF)은 다음과 같은 방법을 이용하여 제조하였다. 먼저 둥근 반응 플라스크에 증류수 100 mL를 넣은 후, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.7 g과 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.4225 g을 첨가하여 10분간 교반과정을 진행하였다. 교반과정이 완료된 망간-철 혼합물의 온도를 80°C로 유지하였으며, 80°C로 가열된 NaOH 수용액(8 M)을 망간-철 혼합물의 pH가 10.5가 될 때까지 서서히 첨가하였다. 제조된 반응물은 5분간 교반과정을 거친 후 상온에서 약 3시간 동안 냉각과정을 진행하였다. 반응이 완료된 용액은 filter paper (8 μm , Cellulose, Whatman, NO.28413964)에 여과시킨 후 증류수와 아세톤을 이용하여 수차례 세척하고 filter paper를 이용하여 재여과 과정을 진행하였다. 최종적으로, 70°C 오븐에 24시간 동안 건조과정을 진행하여 파우더 형태의 망간-철 산화물을 제조하였다 [8,12]. 이때 MF의 조성비는 Mn:Fe 대비 1 : 0, 0 : 1, 1 : 1, 1 : 3의 몰랄비율로 각각 제조하였으며, Table 1에 각각의 조성비를 나타내었다.

Table 2. Electrospinning Conditions of PMF Composite Nanofiber

Voltage	Flow rate	TCD	Duration	Needle size
		(tip to collector distance)		
15 kV	0.6 ml/h	10 cm	6 h	23 gauge

2.3. 망간-철 산화물이 도입된 나노섬유 복합막의 제조

MF 소재가 도입된 나노섬유 복합막(PMF)은 전기방사법을 이용하여 제조하였다. 10 mL 바이얼(vial) 병에 막대 사발을 이용해 분쇄한 MF (0.085 g) 소재를 용매인 DMF (2.8445 g)에 넣은 후, 초음파분쇄기를 이용하여 10분간 분산과정을 진행하였다. 분산된 용액에 기질 고분자인 PVdF (0.85 g)와 아세톤(1.2195 g)을 첨가하여, 50°C에서 24시간 동안 교반하여 방사용액을 제조하였다. 준비된 용액은 5 mL 주사기에 넣어 1시간 방치하여 기포를 완전히 제거 후 사용하였다. KDS100 (KD Scientific INC.)을 이용해 방사용액의 주입속도를 조절하였고, PCS 60K02VIT (CHUNGPA EMT co., Ltd)를 사용하여 방사전압을 조절하였다. 본 연구에 적용된 전기방사 조건을 Table 2에 나타내었다.

전기방사법으로 제조된 나노섬유의 경우 기계적 물성이 현저히 떨어져 수처리용 분리막으로 사용하는데 어려움이 있다[13]. 따라서, 본 연구에서는 기계적 물성을 향상시키기 위해 여러장의 나노섬유를 겹친 후 60°C에서 6,000 psi 압력으로 5초간 후처리 공정을 진행하여 최종적으로 PMF를 제조하였다.

2.4. 망간-철 산화물과 나노섬유 복합막의 표면 분석

제조된 MF 소재의 표면구조는 투과전자현미경(scanning transmission electron microscope, STEM, Hitachi, HD-2300)을 이용하여 분석하였다. MF 소재를 에탄올에 넣은 후(0.5 mg/mL) 10분간 초음파분쇄법(초음파세정기, MUJIGAE, SD-D300H)을 이용하여 분산과정을 진행하였다. 분산된 용액은 1 mL 주사기에 채취하여 TEM grid에 2-3방울 떨어뜨린 후 적외선을 이용하여 완전건조 후 측정하였다[13]. PMF의 표면구조는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, JEOL, JSM-5410)을 이용해 분석하였으며, 5 mm \times 5 mm 크기의 시편을 전처리장비(sputter coater, cressington, 108)에 넣어 45초간 Au 코팅 후 분석을 진행하였다.

2.5. 나노섬유 복합막의 기계적 특성 및 기공크기 분석

MF 소재 도입에 따른 PMF 복합막의 기계적 물성 변화 분석하기 위해 UTM-2020 만능인장시험기(MYUNGJI TECH, TENSO)를 이용하여 인장강도와 연신율을 측정하였다. 측정은 ASTM D882를 참고하여 100×20 mm로 시편을 제작하였으며, 측정속도는 500 mm/min로 진행되었다.

기공특성을 분석하기 위해 porometer (POROLUX 1000, IB-FT GmbH)를 이용하여 최대, 평균, 최소 기공크기를 측정하였다. 이때 시편의 지름은 25 mm이며, wet down/dry down 방식으로 측정하였다. 16.0 dynes/cm의 표면장력을 가지는 porewick 용액에 시편을 10분 이상 함침시킨 후 실험을 진행하였다. 모든 실험은 상온에서 진행하였다. 그리고 제조된 PMF의 기공도(porosity) 측정을 위해 각각 샘플을 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 로 잘라 부피와 무게를 측정하고 n-butanol에 20분간 함침시킨 후 무게를 측정하여 다음과 같은 식 (1)에 대입하여 계산하였으며, 모든 실험과정은 상온에서 진행하였다.

$$P(\%) = \frac{W\omega - Wd}{\rho b \times Vd} \quad (1)$$

- P = 기공도
 $W\omega$ = 젖은 상태의 막 무게
 Wd = 건조된 상태의 막 무게
 ρb = n-butanol의 밀도
 Vd = 막의 부피

2.6. 나노섬유 복합막의 접촉각 및 수투과도 분석

본 연구에서 합성된 MF 소재의 첨가량에 따른 PMF의 표면의 친수도 변화를 확인하기 위하여 접촉각 측정기(contact angle analyzer, PHOENI \times 300)를 이용하여 측정하였다. 각 시편에 증류수를 떨어뜨린 후 시편과 증류수 계면의 접촉각을 분석하였으며, 3차례 이상 반복 측정하여 평균값을 결과값으로 나타내었다.

제조된 PMF 복합막의 수투과도를 측정하기 위해 Fig. 1에 나타난 dead-end cell 장치를 이용하였다[10]. 제조된 막은 저압에서 수투과 성능을 나타내지 않기 때문에 에탄올에 10분 이상 함침시킨 후 증류수를 이용하여 30분간 운전한 뒤 측정을 진행하였다. 측정압력은 질소 분배를 이용하여 0.1과 0.3 bar로 하였으며, cell의 내부는 막 표면에 생성된 기포를 제거하기 위해 mag

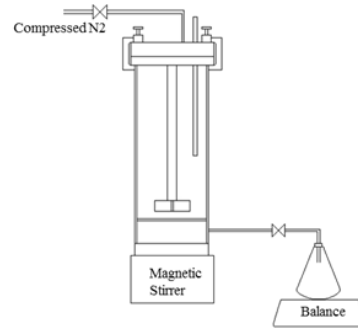


Fig. 1. Schematic diagram of dead-end cell device[10].

netic stirrer를 이용하여 200~300 rpm으로 회전시키면서 실험을 진행하였다. 이때, 막의 유효면적은 38.5 cm^2 이며 모든 실험은 상온에서 진행되었다. 수투과도(Q)는 다음 식 (2)에 대입하여 계산하였다.

$$Q(\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}) = m_x/t \cdot A_m \quad (2)$$

- m_x : 투과수의 무게(kg)
 t : 경과된 시간(h)
 A_m : 유효막면적(m^2)

2.7. 비소흡착 제거율 특성 분석

제조된 MF 소재와 PMF 복합막의 흡착 제거율 특성 분석에는 100 ppb 농도로 제조된 As(III)와 As(V) 용액을 이용하여 실험을 진행하였다. MF 0.05 g을 100 mL 갈색 병에 넣은 후 As(III)와 As(V) 용액을 각각 50 mL 첨가한 후, shaking incubator를 이용하여 200 rpm으로 24시간 동안 흡착과정을 진행하였다. 원심분리기를 이용하여 200 rpm에서 5분간 원심분리 후 상등액을 채취하여 유도결합플라즈마분광기(ICP-AES, Perkin-Elmer, Optima 7300DV)를 이용하여 총 비소 잔여량을 측정하였으며, 흡착 제거율은 식 (3)에 대입하여 계산하였다. 이때, 막의 유효면적 19.25 cm^2 이며, 상기와 동일한 방법으로 실험을 진행하였다.

$$R(\%) = \left(\frac{c_i - c_f}{c_i} \right) \times 100 \quad (3)$$

- R; As 흡착 제거율(%)
 c_i : 초기 비소농도
 c_f : 잔여 비소농도

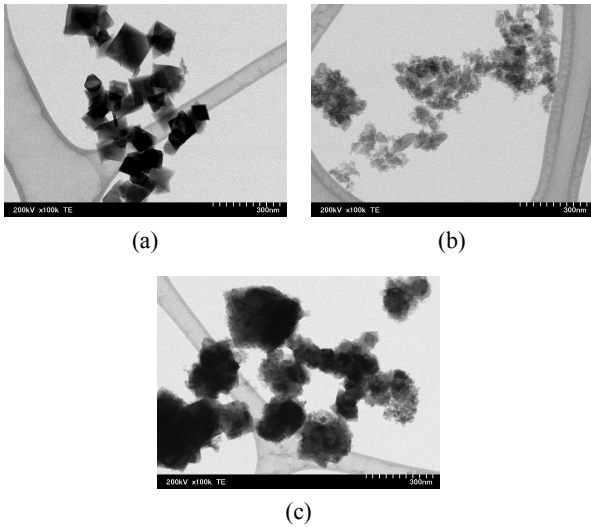


Fig. 2. TEM Images of Mn-Fe oxide ($\times 100,000$); (a) MF10, (b) MF01 (c) MF11.

3. 결과 및 고찰

3.1. 망간-철 산화물과 나노섬유 복합막의 구조 및 표면 분석

합성된 MF 소재의 형상 및 구조를 확인하기 위하여 TEM 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 망간 산화물로 구성된 MF10 소재의 경우 70~180 nm 크기의 팔면체(nano-octahedron) 모양을 나타내었다(Fig. 2a). 팔면체의 각 면과 모서리가 뚜렷이 확인되어 각 입자들의 결정성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 이는 문헌상에서 제시된 무정형 MnO_2 구조 보다는 Mn_3O_4 의 구조를 가진 것으로 판단된다[14]. 그러나 이를 뒷받침하기 위해서는 X선 회절 분석 등 다양한 보완실험이 필요하다고 사료된다. 철 산화물로 구성된 MF01 소재의 경우 20 nm 이하의 무정형 구조를 가진 철 산화물이 응집된 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있었으며(Fig. 2b), 망간 및 철 산화물이 1 : 1이 합성된 MF11 소재의 경우 팔면체 형태인 망간 산화물 위에 무정형 철 산화물이 복합화되어 있는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 2c).

전기방사법으로 제조된 나노섬유 분리막의 표면의 구조를 확인하기 위하여 SEM 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 위 결과로부터, PVdF 나노섬유가 비교적 균일한 형태로 제조되었음을 확인할 수 있었으며, 이때, 섬유의 직경은 600 nm (500~1,200 nm) 크기로 측정되어졌다. MF 소재가 도입된 PMF 복합막의

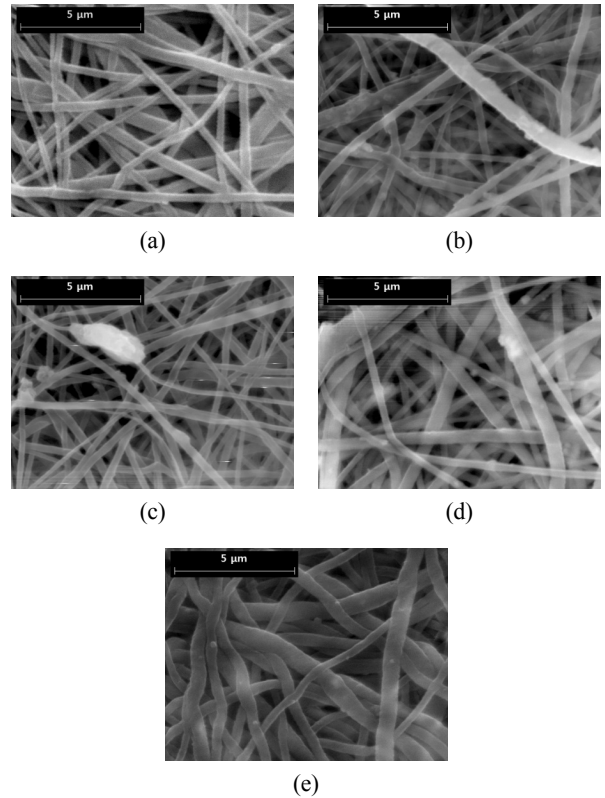


Fig. 3. SEM images of prepared nanofiber membranes (10,000 \times); (a) neat PVdF, (b) PMF10, (c) PMF01, (d) PMF11, (e) PMF13.

경우 PVdF 나노섬유에 비해 결정성 입자들이 섬유 내·외부에 도입되어 있다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 나노섬유복합막의 기계적 특성 분석

MF 소재 첨가에 따른 인장강도 변화를 알아보기 위해 기계적 특성 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

후처리 공정을 통해 제조된 PVdF 나노섬유 분리막의 경우 104 kgf/cm² (10.2 Mpa)의 높은 기계적 강도 확보하고 있다는 것을 확인할 수 있었다. MF10 소재가 도입된 PMF10 샘플의 경우 인장강도가 PVdF 나노섬유 대비 약 80% 이상 향상된 것(187.7 kgf/cm², 18.4 Mpa)을 확인할 수 있었으며, 망간 및 철 산화물이 1 : 1로 복합화된 MF11 소재가 도입된 PMF11 샘플의 경우 약 120% 이상 (232.7 kgf/cm², 22.8 Mpa) 향상된 인장강도 결과값을 보여주었다. 이는 나노섬유 제조 중 고분자가 액상에서 고체상으로 상변이 되는 과정에서 첨가된 MF 소재가 결정핵(seed crystal) 역할을 담당하여 결

Table 3. Mechanical Property of Composite Nanofiber Membrane

Sample	neat PVdF	PMF10	PMF01	PMF11	PMF13
Tensile strength (kgf/cm ²)	104.1	187.7	43.3	232.7	51.5
Elongation (%)	116.2	66.3	19.0	116.2	29.9

Table 4. Pore-diameter Results of Composite Nanofiber Membrane

Sample	PVdF	PMF10	PMF01	PMF11	PMF13
Biggest pore size (nm)	543	351	379	655	513
MFP size (nm)	385	266	235	369	352
Smallest pore size (nm)	310	234	205	313	286
Thick ness (μm)	71	62.4	77.4	57.8	69

Table 5. Porosity of Composite Nanofiber Membrane

Sample	PVdF	PMF10	PMF01	PMF11	PMF13
Porosity (%)	62	79	51	59	69

정성의 증가와 시료에 가해진 응력이 고분자와 무기물에 분산되어 인장강도가 증가한 것으로 판단된다[15].

그러나 MF01 소재가 도입된 PMF01 샘플의 경우 약 58% 이상 감소된 43.3 kgf/cm² (4.2 Mpa) 값을 나타내었다. 또한, 비교적 철 산화물의 함량이 높은 MF13 소재가 도입된 PMF13 샘플의 경우에도 약 50% 이상 감소된 51.5 kgf/cm² (5.05 Mpa)의 결과값을 나타내었다. 이는 망간 산화물에 결합되지 않은 철 산화물의 증가로 인해 결정성이 감소하고, 고분자와 고분자사이의 결합력을 감소시켜 인장강도가 낮게 측정된 것으로 판단된다[15].

3.3. 기공특성 분석

전기방사법으로 제조된 나노섬유막의 최대기공크기 (biggest pore), 평균기공크기(MFP pore)와 최소기공크기(smallest pore size)를 측정하여 Table 4에 나타내었고, 기공도 측정 결과를 Table 5에 나타내었다.

일반적으로 정밀여과막(microfiltration) 용도로 사용되는 막들은 0.1~10 μm 범위의 기공크기를 가진다 [16]. 본 연구에서 제조된 나노섬유막의 기공크기 분포는 0.235~0.385 μm를 가지고 있어, 정밀여과용 막으로 충분히 활용 가능할 것으로 판단된다. 망간 산화물과 철 산화물로만 구성된 MF10과 MF01 소재가 도입된 PMF10, PMF01 복합막의 경우 PVdF 나노섬유막에 비해 각각 31, 39% 감소된 0.266, 0.235 μm의 결과값을 나타내었다. 또한, 망간 및 철 산화물이 복합화된 PMF11과

PMF13 복합막의 경우 각각 4, 8.5% 감소된 결과를 나타내었다. MF소재의 첨가에 따라 기공크기가 감소하는 경향성을 확인할 수 있으며, 이는 나노섬유 사이에 형성된 기공을 도입된 MF 소재가 일정부분 막음으로써, 전체적으로 기공크기가 감소되는 효과가 나타난 것으로 예상된다. 기공도 측정결과 PVdF가 62%의 결과를 보였고, MF가 포함된 막의 경우 철 산화물이 첨가된 PMF01이 51%로 가장 낮은 기공도로 측정되었으며, 망간 산화물로 이루어진 PMF10은 79%로 가장 큰 기공도로 측정되었다. 이는 PMF10 보다 PMF01이 비교적 큰 크기(100 nm)로 인해 큰 기공이 형성되면서 기공도가 증가한 것으로 판단되며, 비교적 작은 크기(20 nm)의 철 산화물로 인해 미세기공이 형성되지만 막의 구조가 조밀해 지면서 기공도의 감소로 이어진 것으로 판단된다. PMF11과 PMF13의 경우 철의 비율이 증가할수록 기공도가 증가하는 경향성을 보였다. 이는 망간-철 산화물로 인해 비교적 큰 기공과 작은 기공이 같이 형성되었고, 철 산화물로 인해 미세 기공의 분포가 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

3.4. 나노섬유복합막의 접촉각 및 수투과도 측정

다양한 조성비로 합성된 MF소재의 도입에 따른 PMF 복합 분리막의 표면의 친수화 변화를 확인하기 위해 접촉각 측정을 진행하였으며, 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

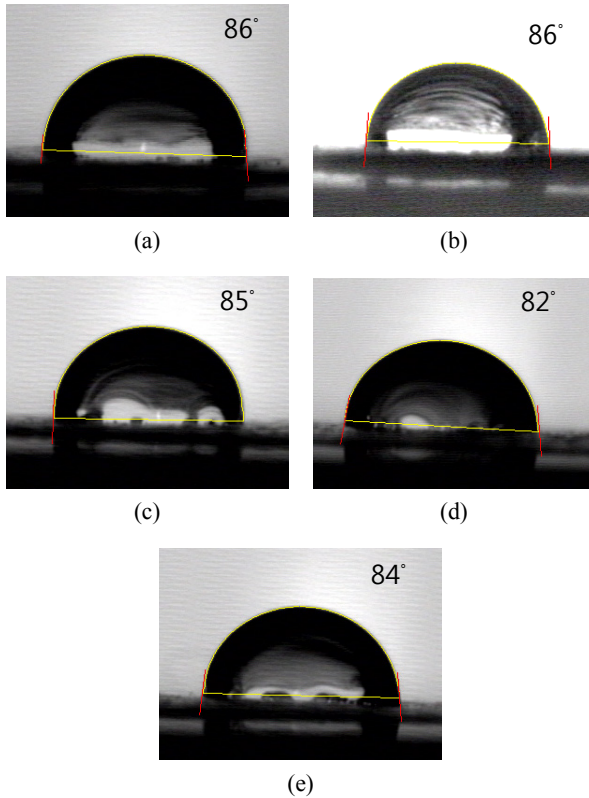


Fig. 4. Contact angle of prepared nanofiber membrane; (a) neat PVdF, (b) PMF10, (c) PMF01, (d) PMF11, (e) PMF13.

PVdF 나노섬유막의 경우 86°로 측정되었으며, MF 소재가 도입된 PMF 복합막의 경우 82~86°로 기존 PVdF 나노섬유막과 유사하게 측정되었다. 수처리용 분리막의 기능성 향상을 위하여 나노클레이(nano-clay), 티타늄옥사이드(TiO₂), 그래핀옥사이드(graphene oxide) 등 나노필러소재물을 도입할 경우 각 소재가 가진 다양한 친수성(hydrophilicity) 기능기 혹은 구조에 의해 표면장력을 낮추게 되며 결과적으로 접촉각을 감소하는 효과를 가지게 된다고 알려져 있다[13,17,18]. 그러나, 본 연구에서 제조된 PMF 복합막의 경우 첨가된 MF 소재가 섬유외부에 비해 내부에 상당량 포함되어 있어, 표면 개질 효과가 미미한 것으로 판단된다.

제조된 PMF 복합막의 수처리용 분리막으로 활용가능성을 조사하기 위해 수투과도 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

앞서 조사된 기공크기 분석 및 접촉각 측정결과로부터, PVdF 나노섬유막이 가장 높은 수투과 특성을 나타낼 것으로 예상되었으나, 망간-철 산화물의 조성비가 1 : 3으로 합성된 MF13소재가 도입된 PMF13 복합막이 가

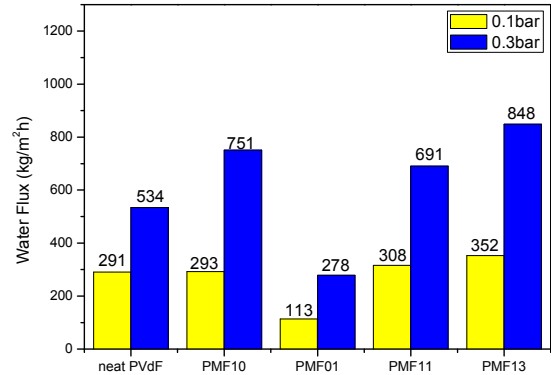


Fig. 5. Water flux result of composite nanofiber membrane.

장 높은 수투과도 값(0.1 bar : 352 kg/m²·h, 0.3 bar : 848 kg/m²·h)을 나타내었다. 그러나, 철 산화물로만 구성된 MF01 소재가 도입된 PMF01 복합막의 경우 가장 낮은 수투과도 값(0.1 bar : 113 kg/m²·h, 0.3 bar : 278 kg/m²·h)을 보여주었다. 이러한 결과는 기공크기 분석 결과에서 유추할 수 있듯이 기공크기의 감소에 따른 것으로 판단된다. 반면에, 망간 산화물이 복합화된 PMF10, PMF11, PMF13의 경우 PVdF 나노섬유막에 비해 약 10-60% 향상된 수투과도 값을 보여주었다. 이는 PMF10의 경우 100 nm 이상의 비교적 큰 입자를 가진 망간산화물로 인해 미세 기공보다 상대적으로 큰 기공이 다수 형성되고, 또한 큰 입자들은 미세 기공에 침투되지 못하여 기공도가 증가하여 수투과도의 향상을 예상할 수 있게 된다. 실제 PMF 10의 기공도는 PVdF와 비교하여 증가된 기공도를 보여주었다. 그리고 PMF11은 PVdF와 기공도가 유사하지만 PMF11의 두께가 PVdF보다 13.2 μm 얇은 막 두께를 가지고 있어 PVdF보다 수투과도가 다소 증가한 것으로 판단된다. 또, PMF13의 경우 PMF11과 기공크기는 유사하나 기공도의 증가로 수투과도가 증가한 것을 확인할 수 있었다.

3.5. 비소 흡착제거율 측정

본 연구에서 제조된 MF 소재와 PMF 복합막의 흡착으로 인한 비소제거 특성을 확인하기 100 ppb로 제조된 비소용액에 MF소재와 PMF 복합막을 각각 첨가하여 흡착제거율을 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Figs. 6과 7에 나타내었다.

측정 결과로부터, 망간-철 산화물로 구성된 MF 소재의 경우 As(III)와 (V) 모두에 흡착제거 특성을 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 특히, 망간 산화물로 구성된

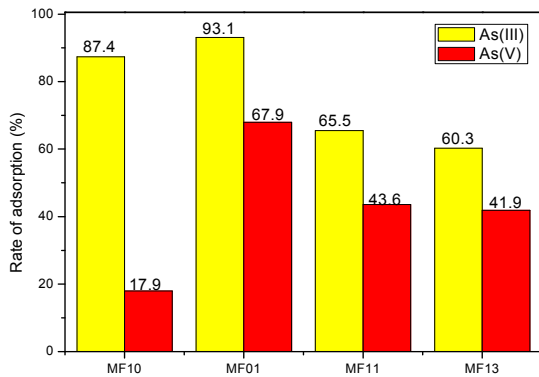


Fig. 6. Arsenic adsorption-removal rate of prepared MF materials.

MF10 소재의 경우 As(III)에 탁월한 흡착제거 성능 (87.4%)을 나타낸 것을 확인할 수 있으며, 이는 문헌에서 조사된 바와 같이 망간산화물의 As(III) 제거성능을 확인할 수 있는 결과이다[1]. 또한, 철 산화물로 구성된 MF01소재의 경우 As(III)와 (V)에 각각 93, 68%의 가장 높은 흡착제거율을 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 망간 산화물에 비해 철 산화물은 비교적 작은 입자크기로 구성되어 있어 높은 표면적을 가지게 된다. 따라서, 철 산화물의 경우 높은 표면적으로 인해 상대적으로 반응성이 증가하게 되어 이러한 결과가 나타난 것으로 판단된다. PVdF 나노섬유막의 경우 비소 흡착제거 성능을 나타내지 않았으며, MF 소재가 도입된 PMF 복합막의 경우 MF 소재의 특성과 유사하게 PMF01 복합막의 흡착제거율(As(III) : 29.3%, As(V) : 1%)이 가장 높게 측정되었다. 그러나 MF 소재 대비 약 30% 수준의 낮은 결과값을 보여준 것을 확인할 수 있으며, 이는 복합막에 도입된 MF 소재의 함량이 실험값이 0.05 g 보다 적으며, 섬유 표면 내부에 존재함으로써, 흡착점이 감소된 결과로 판단된다. 그러나 전기방사 용액의 조성비 변화와 공정의 최적화를 통해 이를 보완한다면 흡착을 통한 비소제거 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 흡착을 통한 비소제거 특성을 가진 망간-철 산화물(MF)을 제조하고, 이를 PVdF 고분자 소재와 복합화를 진행하여 As(III)와 As(V)를 동시에 제거가 가능한 수처리용 분리막 제조를 위한 기초 연구를 진행하였다. 먼저, 다양한 조성비로 합성된 MF 소재를

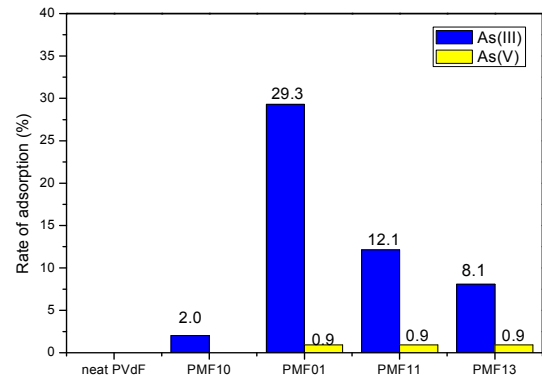


Fig. 7. Arsenic adsorption-removal rate of prepared nanofiber membrane.

용매인 DMF에 첨가하여 분산과정을 진행한 후, PVdF와 poor solvent인 아세톤을 첨가하여 방사용액을 제조하였다. 제조된 방사용액을 전기방사법을 이용하여 나노섬유 형태로 제조하였으며, 이를 후처리 공정을 통해 기계적 강도와 기공크기를 조절하여 최종적으로 망간-철 산화물이 도입된 PVdF 나노섬유 복합막(PMF)을 제조하였다.

합성된 MF 소재는 TEM 분석을 통해 구조와 형태를 확인하였다. 또한, 제조된 PMF 복합막의 수처리용 분리막으로의 활용가능성을 조사하기 위하여 기계적 강도, 기공크기, 접촉각, 수투과도 분석을 진행하였다. 위 결과로부터 망간-철 산화물의 조성비가 1 : 1로 합성된 MF11 소재가 도입된 PMF11 복합막의 기계적 강도가 가장 높은 결과값(232.7 kgf/cm²)을 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 또한, MF 소재의 도입에 따라 기공크기가 점차 줄어드는 경향성을 확인할 수 있었으며, 특히, 철 산화물의 조성비가 증가할수록 기공크기가 감소하는 경향성을 보여주었다. 수투과도 측정결과로부터, MF 소재의 도입에 따라 수투과도 값이 PVdF 나노섬유막에 비해 약 10~60% 이상 향상되는 결과를 나타내었다. 그러나, MF01 소재가 도입된 PMF01 복합막의 경우 약 60% 감소된 수투과도 값을 나타낸 것을 확인할 수 있었다.

제조된 MF 소재 및 PMF 복합막의 비소 제거 특성 평가를 통해 As(III)와 (V)를 동시에 흡착제거가 가능하다는 것을 확인하였다. 특히, MF01 샘플의 경우 As(III)와 (V)에 각각 93, 68%의 가장 높은 흡착제거율을 나타낸 것을 확인하였다. 그러나, PMF 샘플의 경우 MF 소재대비 약 30% 수준의 낮은 결과값을 나타내었으며,

이는 전기방사 용액의 조성비 변화와 공정의 최적화를 통해 비소흡착제거 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 따라서, 본 연구에서는 제조된 MF소재 및 PMF 복합막은 수처리용 기능성 향상을 위한 기초연구 자료로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 환경부 친환경혁신사업(Global-Top project, No. 2014001080001)으로부터 지원받아 진행하였으며, 이에 감사드립니다.

Reference

1. S. B. Bang, E. Y. Choe, and K. W. Kim, "Treatment technologies for arsenic removal from groundwater: review paper", *Econ. Environ. Geol.*, **38**, 599 (2005).
2. H. C. Yang, "Removal of arsenic by Mn-substituted iron oxyhydroxide from aqueous solution", Master Degree Dissertation, Sejong University, Seoul (2014).
3. G. H. Song, "Optimal conditions of iron-coated sand and manganese-coated sand preparation and arsenic removal", Doctor of Philosophy Dissertation, Kwangwoon University, Seoul (2006).
4. Y. Y. Chang, K. S. Kim, K. H. Song, and J. K. Yang, "Optimal conditions for As(III) removal by filtration system packed with different ratio of iron-coated sand and manganese-coated sand", *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **28**, 1186 (2006).
5. V. L. Chandra, J. S. Park, Y. Chun, J. W. Lee, I. C. Hwang, and K. S. Kim, "Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal", *ACS Nano*, **4**, 3979 (2010).
6. 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).
7. S. R. Ryu, "Adsorption of As(III) and As(V) in groundwater by Fe-Mn binary oxides impregnated granular activated carbon (IMIGAC)", Master Degree Dissertation, Chonbuk National University, Chonbuk (2016).
8. S. Kumar, R. R. Nair, P. B. Pillai, S. N. Gupta, M. A. R. Iyengar, and A. K. Sood, "Graphene oxide-MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic form water", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 17426 (2014).
9. H. M. Jung, "Preparation and characterization of graphene composite membrane for water treatment", Master Degree Dissertation, Keimyung University, Daegu (2014).
10. W. G. Jang, J. H. Yun, and H. S. Byun, "Preparation of PAN nanofiber composite membrane with Fe₃O₄ functionalized graphene oxide and its application as a water treatment membrane", *Membr. J.*, **24**, 151 (2014).
11. K. C. Kim, T. U. Kim, J. K. Lee, J. W. Ahn, S. H. Park, and H. M. Kim, "Performance evaluation of PAN nanofiber air filter fabricated by electrospinning", *Trans. Korean Soc. Mech. Eng.*, **39**, 885 (2015).
12. Y. J. Yao, Y. M. Cai, F. Lu, F. Y. Wei, X. Y. Wang, and S. B. Wang, "Magnetic recoverable MnFe₂O₄ and MnFe₂O₄-graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxydisulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants", *J. Hazard. Mater.*, **270**, 61 (2014).
13. I. H. Won, W. G. Jang, K. Y. Chung, and H. S. Byun, "Preparation of PVdF/GO composite nanofibrous flat membrane and its permeation characteristics in activated sludge", *Membr. J.*, **25**, 67 (2015).
14. J. M. Lee, J. S. Kim, S. K. Hong, J. J. Lee, H. C. Ahn, W. I. Cho, and S. I. Mho, "Electrochemical characteristics of LiMn₂O₄ cathodes synthesized from various precursors of manganese oxide and manganese hydroxide", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **15**, 172 (2012).
15. S. S. Shin, S. H. Park, Y. S. Lee, M. J. Jung, and

- H. K. Choi, "Preparation and mechanical properties of nylon/clay nanocomposite", *J. Korean Soc. Ind. Appl.*, **12**, 5 (2009).
16. H. D. Lee, Y. H. Cho, and H. B. Park, "Current research trends in water treatment membranes based on nano materials and nano technologies" *Membr. J.*, **23**, 101 (2013).
17. S. C. Park, H. G. Kim, and K. E. Min, "Effect of MMT on anti-water absorption of polyamide/MMT nanocomposites", *Polymer(Korea)*, **37**, 113 (2012).
18. J. H. Kim, O. J. Lee, F. A. Sheikh, H. W. Ju, and B. M. Moon, "Fabrication and characterization of PCL/TiO₂ nanoparticle 3D scaffold", *Polymer(Korea)*, **38**, 150 (2013).