

금속 착물을 함유한 폴리스ulfon 지지층을 이용한 폴리아미드계 복합막의 제조 및 정삼투 성능 평가

김 노 원[†] · 정 보 램

동의대학교 환경공학과

(2016년 8월 19일 접수, 2016년 8월 22일 수정, 2016년 8월 22일 채택)

Preparation of Polyamide Thin Film Composite Membranes with Metal Complex Contained Polysulfone Support Layer and Evaluation of Forward Osmosis Performance

Nowon Kim[†] and Boram Jung

Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea

(Received August 19, 2016, Revised August 22, 2016, Accepted August 22, 2016)

요 약: 정삼투 분리막 용도에 적합한 폴리아미드 복합막의 제조에 있어 지지층의 극성 및 공극률이 폴리아미드 구조 및 정삼투 분리막 투과 성능에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 클레오킬레이트 금속착물(0.1-0.5중량%)이 함유된 폴리스ulfon(18중량%) 용액을 상전이 공정을 통하여 지지층을 제조하였다. 제조된 지지층 상에 방향족 폴리아미드 활성층을 제막하였다. 다공성 PSF 지지층 제조를 위하여 상대적으로 낮은 폴리스ulfon(12중량%) 용액을 이용한 지지층을 폴리에스터 필름상에서 제조한 후 필름을 제거하고 제조된 지지층 상에 방향족 폴리아미드 활성층을 제막하였다. 제막된 시편 중 폴리스ulfon(18중량%)/금속착물(0.5중량%)로 만들어진 FO막은 유량 9.99 LMH, reverse salt flux 0.77 GMH로 HTI의 상용막(10.97 LMH, 2.2 GMH)과 비교해도 거의 비슷한 유량값과 향상된 RSF 값을 얻을 수 있었다. 캐스팅 용액의 금속착물의 첨가로 활성층 두께가 줄어들었으나 제거효율은 향상되는 결과를 얻을 수 있었다.

Abstract: Thin film composite (TFC) polyamide membranes were prepared on polysulfone (PSF) supports for forward osmosis (FO) applications. To understand the influence of polarity and porosity of support layer on the formation of polyamide structure and the final FO performance, clathrochelate metal complex (MC) contained PSF supports were prepared via the phase inversion process from various PSF casting solutions containing 0.1-0.5 wt% of MC in dimethyl formamide (DMF) solvent (18 wt%). A crosslinked aromatic polyamide layer was then fabricated on top of each support to form a TFC membrane. For the porous PSF supports prepared with relatively low concentration casting solutions (12 wt%), the PET film was removed after phase inversion and crosslinked aromatic polyamide layer was then fabricated. The tested sample from PSF (18 wt%)/MC (0.5 wt%) casting solution presented outstanding FO performance, almost similar water flux (9.99 LMH) with lower reverse salt flux (RSF, 0.77 GMH) compared to commercial HTI FO membrane(10.97 LMH of flux and 2.2 GMH of RSF). By addition of MC in casting solution, the thickness of the active layer in FO membranes was reduced, however, the increased RSF value was obtained.

Keywords: forward osmosis membrane, phase inversion, thin film composite polyamide membrane, clathrochelate metal complex

1. 서 론

해수 담수화를 통한 바닷물을 담수로 전환시키는 탈염 기술은 물 부족 해결에 있어 유력한 방법으로 관심

이 집중되고 있다. 담수로 전환된 물의 안전성이나 경제성 등에 대한 기술적 완성도는 이미 검증이 끝나고 이제는 에너지 저감이라는 무한 경쟁의 영역으로 분류된다. 과거에는 증발법이, 최근 수십 년은 역삼투 막분

[†]Corresponding author(e-mail: knwon@deu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-9506-8280>)

리법이 담수화 기술의 주요 기술로 다루어져 왔으며 특히 역삼투 막분리법은 적은 에너지 소비, 여과 수질의 안정성, 공정의 간편성, 초기 투자 비용의 절감, 자동화 등 환경 친화적인 장점 등으로 인하여 해수담수화 공법 중 가장 효과적인 방법으로 여겨져 왔다. 하지만 고압 운전으로 발생하는 에너지 소비량은 큰 비용을 차지하여 낮은 에너지로 얻을 수 있는 담수에 대한 공정기술에 대한 연구가 진행되고 있다. 이러한 요구와 맞물려 해수담수화 분야에서 정삼투 막분리법 기술 개발에 대한 관심이 갑자기 커져가고 있다[1-5].

정삼투법과 역삼투법은 반투막을 사이에 두고 물과 이온의 선택적 이동이 일어난다는 점에서 유사하다. 하지만 역삼투법은 구동력이 압력차이인 반면 정삼투법에서는 압력차가 아닌 농도차를 이용하여 물질의 분리가 이루어진다[6-8]. FO를 이용한 기술은 반투막 전후의 농도차에 의하여 발생하는 Gibbs energy를 구동력으로 하여 물의 수송이 자발적으로 일어나는 현상을 이용하기 때문에 높은 압력을 필요로 하지 않는 기술이다. 실제 해수 담수화에서 역삼투법으로 생산된 물의 톤당 에너지 소비량은 4-6 kWh인데 반해 정삼투법을 이용할 시 톤당 에너지 소비량을 0.5 kWh 수준으로 낮출 수 있다고 한다[9-12].

정삼투법의 적용에서 한계 요인으로는 해수담수화용 정삼투막의 개발, 유도용액질의 개발 및 회수기술로 압축할 수 있다. 정삼투막의 개발은 높은 유량과 제거 효율을 가지면서 삼투 성능을 최대화하기 위한 농도 분극을 최소화할 수 있는 반투막의 개발을 의미하며, 유도용액은 높은 삼투압을 내면서 회수 에너지가 적게 들고 독성이 없는 물질을 개발하는 것을 의미한다. 회수 기술은 투과된 물을 유도 용질과 분리할 수 있는 공정으로 유도 용질의 특성에 따라 다양한 방법이 사용되기도 한다[13]. 물부족이 심해지면서 경제적인 담수화 기술의 요구가 커져감에 따라 공정 조건이나 유도용질의 회수 기술에 대한 연구는 다양하게 진행된 반면 정삼투막 자체에 대한 연구는 크게 발전된 결과를 찾아보기 힘들다. 정삼투막은 역삼투막과 달리 압력차가 아닌 농도차를 이용하기 때문에 적은 에너지 소모의 장점은 가지지만 분리가 일어나는 동안 반투막 내부의 농도 분극 자체를 해소할 만한 방법을 찾기가 어렵기 때문이다[14,15].

물질의 열역학적 에너지 상태에 있어, 모든 물질은 높은 Gibbs energy를 낮추기 위한 변화가 자발적으로 일어난다. 삼투 현상은 높은 Gibbs energy를 가진 고농

도 물질이 확산, 이동을 통하여 전체 시스템의 에너지를 낮추고자 하는 자발적 변화 현상이다. Gibbs energy는 온도, 압력, 농도에 의해 결정되고 균일한 온도, 압력 하에서 Gibbs energy가 저하되는 방법은 농도의 변화를 통하여 이루어진다[14,16].

삼투 현상은 Gibbs energy 차이가 나는 두 가지 농도를 가지는 용액계가 반투막을 경계로 하여 존재할 때, 높은 농도의 유도 용액과 낮은 농도의 공급 용액 사이에서 용매의 이동을 통하여 전체 계의 entropy를 증가시키는 방법을 통하여 Gibbs energy를 낮추어주는 자연현상이다. 고농도의 유도 용액과 저농도의 유입 용액사이의 농도차는 삼투압을 유발하여 용질과 용매는 방향을 서로 반대 방향으로 이동되어진다. 이때 공급수층에서는 분리막의 활성층 외부 경계면에 용질의 축적되는 외부 농도 분극 현상이 나타나며, 분리막의 활성층 내부 경계면에서는 투과수에 의한 농도 저하가 일어나는 내부 농도 분극 현상이 나타난다. 유도용액과 공급용액 사이의 농도차를 구동력으로 하는 FO 공정에서 이러한 농도 분극 현상은 공급용액의 유효 농도를 높이고 유도용액의 유효 농도를 낮추는 결과를 가져오며 FO 공정이 진행되는 동안 점점 더 심화되어 이론적인 삼투압 차이에서 얻을 수 있는 구동 압력보다 작은 압력만을 사용할 수 있음을 의미한다. 특히 내부 농도 분극은 FO 분리 기술에 있어 소재 분야의 가장 큰 한계요소로 알려져 있다[13,17].

기존 역삼투막 소재로 사용되는 폴리에스터 부직포/폴리술폰 지지층/폴리아미드 복합막을 이용하여 반투막을 제조하였다. 농도 분극 저하를 위하여 폴리술폰 지지층 내에 이온 특성을 가지는 금속 착화합물을 함유한 폴리술폰 지지층을 사용하여 농도 분극을 해결하고자 하는 방법을 시도하였으며 폴리에스터 부직포를 함유하지 않는 폴리술폰계 정밀여과막을 지지층으로 하는 폴리아미드 복합막을 제조하여 정삼투 분리 성능을 조사하였다. 분리막의 표면층과 지지층의 구조를 전자 주사 현미경으로 확인하였으며 정삼투 운전 장치를 이용하여 투과 성능을 비교하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 재료 및 시약

분리막 고분자인 PSF는 미국 Solvay사 UDEL P-3500 LCD를 구입하여 정제없이 사용하였다. 캐스팅 용액 제조에 사용된 주용매로는 DMF (N,N-Dimethyl formamide)

Table 1. The Composition of the Casting and Coating Solutions of FO Membranes

Membrane	Support layer casting solution				Active layer coating Solution	
	PSF (wt%)	DMF (wt%)	MC (wt%)	PVP (wt%)	MPD in H ₂ O (wt%)	TMC in ISOL-C (wt%)
PSF_PA	18	82	-	-	3.5	0.15
PSF_MC_PA 0.1	18	79.9	0.1	-	3.5	0.15
PSF_MC_PA 0.2	18	79.8	0.2	-	3.5	0.15
PSF_MC_PA 0.5	18	79.5	0.5	-	3.5	0.15
MF_PA 0.1	12	68.9	0.1	19	3.5	0.15
MF_PA 0.2	12	68.8	0.2	19	3.5	0.15

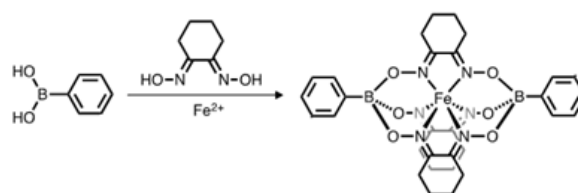
를 (주)삼성정밀화학에서 구입하여 정제없이 사용하였다. 폴리에스터 보강제로 사용된 부직포는 일본 Hirose Paper FG Co. (05 TH-48, 두께 98 μm)에서 구입하여 사용하였다. 폴리아미드 활성층 제조에 사용된 MPD (m-phenylenediamine)과 TMC (trimesoyl chloride)는 미국 Sigma-Aldrich사에서 시약급을 구매하여 사용하였다. Isol-C 유기용매는 SK에너지에서 구매하여 정제없이 사용하였다. 수투과 평가에 사용된 NaCl 염은 한국덕산화학에서 시약급을 구매하여 사용하였다.

정밀여과막 제조에 사용된 친수성 고분자 첨가제로 사용된 PVP (LuvitecK-30)는 BASF사, phosphoric acid는 Tokyo chemical Inc.사에서 각각 시약급을 구입하여 사용하였다. 캐스팅 지지체로는 polyester film Skyrol G31 (SK Chemical)을 구매하여 사용하였다.

금속 clathrochelatate 착화합물의 합성에 사용된 1,2-cyclohexanedione dioxime (96%, Sigma-aldrich, USA), p-Phenylboronic acid (95%, Sigma-aldrich, USA), m-Phenylboronic acid, (95%, Sigma-aldrich, USA), Iron(II) tetrafluoroborate hexahydrate (97%, Sigma-aldrich, USA)는 시약급으로 구매하여 사용하였다.

2.2. PSF_PA 복합막의 제조

PSF_PA 복합막의 제조는 선행 연구 방법을 따라 제조되었다[16]. 18 wt%의 PSF를 DMF 용매에 넣고 완전히 녹인 후 감압 조건하에서 천천히 교반하며 용액의 기포를 충분히 제거하였다. 폴리에스터 부직포 상에서 150 μm 의 gap을 가지는 casting knife를 이용하여 고분자 용액을 캐스팅하였다. Casting 용액과 폴리에스터 부직포 간의 표면 접촉 시간은 최대한 짧게 유지하고자 하였으며 모든 casting 후 응고조에 입수하는데 걸리는 시간은 5초를 넘기지 않도록 주의하였다. 응고조는 상온의 탈염 순수를 사용하였으며 충분히 응고가 이루어

**Fig. 1.** Synthetic route to Fe(II) and Co(II) metal-ligand complex.

지고 난 후 지지층에 남아있을 수 있는 잔여 용매를 제거하기 위하여 60°C 이상의 물로 충분히 세정하였다. 부직포에 의해 보강된 지지층을 유리판과 teflon 틀로 고정하였다. 3.5 wt/v%의 MPD 수용액을 지지층의 PSF 표면에 붓고 충분히 MPD 수용액에 스며들 수 있도록 2분간 접촉시켰다. 유리판에서 teflon 틀을 제거한 후 고무 롤러로 표면의 MPD 수용액을 제거한 후 실리콘 판과 잘 건조된 teflon 틀로 다시 고정하였다. MPD 수용액이 침투된 PSF 표면에 0.15 wt/v%의 TMC/Isol-C 용액을 부어 1분간 접촉시킨 후 실리콘 판을 세워 남아있는 Isol-C 용액을 증발시킴으로써 제거하였다. 제막된 폴리아미드 활성층을 가진 분리막은 0.5 wt/v%의 중탄산나트륨 수용액에서 1시간 동안 세정을 거친 후 증류수에 반복 세정하였다. 복합막의 폴리에스터 부직포는 수중에서 탈리하여 최종적으로 PSF_PA로만 이루어진 반투막을 얻었다. 수투과 평가까지 모든 분리막은 탈염 증류수에서 냉장 보관되었다.

2.3. PSF_MC_PA 복합막의 제조

PSF_MC_PA 복합막의 제조에 사용되는 금속 착화합물은 Clathrochelatate Metal Complex로 분류되며 polyazacyclic 구조를 갖는 것이 특징이다. 이 화합물의 제조 방법(Fig. 1)과 분석은 선행 연구 결과에 밝힌 바 있다[18]. 0.192 g의 1,2-cyclohexanedione dioxime과 0.247

g의 phenylboronic acid를 50 mL의 메탄올 용액에 가한 후 상온에서 충분히 교반한다. 0.188 g의 Fe(II) sulfate heptahydrate를 50 mL의 메탄올 용액에 가한 후 초음파 진동기에서 충분히 분산시킨 후 dioxime과 phenylboronic acid가 함유된 용액에 천천히 가한다. 상온에서 2시간 이상 교반하면 붉은색의 침전이 형성되며 이 침전을 glass filter로 감압하여 여과한다. 0°C로 냉각한 메탄올을 5~10 mL로 2~3차례 glass filter 안에 조심스럽게 부어 씻어준 후 남은 침전물을 60°C에서 건조시킨다. Methylene chloride 용매로 재결정 및 건조하였으며 세라믹 막자 사발에 갈아서 고운 가루 상태로 보관하였다. Fe(II) clathrocholate 착화합물의 구조는 ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K)로 확인하였다 [7.65-7.63 (m, 4H), 7.32-7.30 (m, 6H), 4.99 (s, 2H), 2.91 (s, 12H), 1.81 (s, 12H)].

PSF_MC_PA 복합막의 제조방법은 2.2절의 PSF_PA 복합막의 제조 방법을 따랐다. PSF를 DMF 용매에 넣고 완전히 녹이는 과정에서 DMF에 완전히 용해된 금속 착물(Metal chelate, MC)용액을 가하여 18 wt%의 PSF와 0.1 wt% MC, 18 wt%의 PSF와 0.2 wt%의 MC를 함유한 캐스팅 용액을 준비한다. 기포 제거, 캐스팅 조건, 세정 조건 탈리 조건 및 보관 조건은 모두 2.2절의 방법을 따라 PSF_MC 지지층을 준비하였다. PSF_MC 지지층 상에서 실시한 MPD와 TMC 계면 중합방법도 2.2절의 함량, 제조방법, 세정방법, 보관 방법을 따름으로서 PSF_MC_PA막을 제조하였다.

2.4. MF_PA 복합막의 제조

12 wt%의 PSF, 19 wt%의 PVP를 차례로 반응조에 넣은 후 DMF 용매로 균일하게 녹인 후 DMF 용매로 희석된 인산을 첨가하여 최종함량이 0.5 wt%, 금속 착물 MC의 최종 함량이 각각 0.1, 0.2 wt%가 되도록 혼합 용액을 만든 후 12시간 이상 교반하였다. 감압 조건하에서 천천히 교반하여 용액의 기포를 충분히 제거한 후 40°C로 보관하였다. Polyester film상에서 250 μm의 gap을 가지는 casting knife를 이용하여 고분자 용액을 캐스팅하였다. 증기유도 용매-비용매 치환 상전이(VIPS-NIPS) 조건을 균일하게 유지하기 위하여 상대 습도 74%, 외기 온도 19-20°C를 유지하였다. Casting 용액과 casting plate 간의 표면 접촉 시간은 casting 후 12초로 조절하여 VIPS 공정이 실시되었으며 비용매로 상온의 순수를 사용하여 NIPS 공정을 연속하여 실시하였다. 충분히

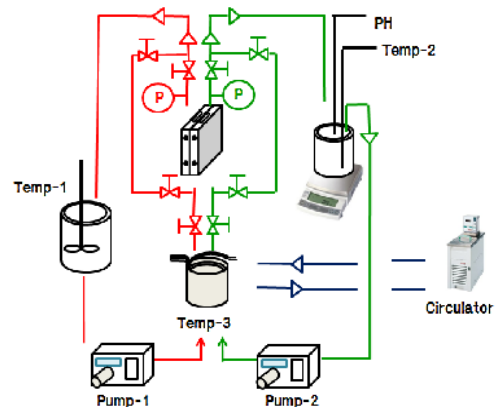


Fig. 2. Schematic diagram of lab-scale FO system. The draw solution was 1 M NaCl and the feed solution was DI water and the pressure on both sides of the membrane was kept to 1 bar.

응고가 이루어지고 난 후 polyester film에서 고분자 멤브레인을 탈리시켰다. 잔여 NMP 및 DMF 용매를 제거하기 위하여 고분자 멤브레인을 60°C 이상의 물로 충분히 세정하였다. 세정 후 상온에서 1차 건조 후 105°C로 조절된 항온건조기에서 멤브레인 내부의 수분까지 완전히 제거하여 평균 기공 0.2 μm의 정밀여과막을 제조하였다. MF 지지층 상에서 실시한 MPD와 TMC 계면 중합 방법은 2.3절의 함량, 제조방법, 세정방법, 보관 방법을 따름으로서 MF_PA막을 제조하였다.

2.5. 분석 및 평가

FO 복합막의 morphology 분석은 FE-SEM (Quanta 200FEG, Chalmers co.)를 이용하여 분석하였다. FE-SEM 분석 시 단면, 표면 모두 carbon coating 전처리 후 고진공 고해상도 분석을 실시하였으며 특히 단면 분석 시료는 액화질소로 얼린 후 파쇄된 단면을 촬영하였다.

정밀여과막의 기공 특성은 상기 FE-SEM과 Flow Porometer (CFP-1200-AE, Porous Material Inc.)를 이용하여 분석하였다. 기공 측정 분석에서 사용된 wet liquid는 galwick solution (Porous Material Inc.)을 사용하였으며 미세 압력 변화에 따른 공기 투과도를 측정하였다.

Fig. 2의 평가 장치를 이용하여 분리막의 FO 투과 성능을 평가하였다. 유도용액(Draw Solution)은 1 M의 NaCl수용액을 제조하여 실험을 진행하였으며 유입수(Feed Solution)로는 DI water를 사용하였다. 유도 용액면에 폴리이미드 활성층을 접촉하도록 측정 cell에 분리막을 장착하였다. 측정 cell의 막 유효 면적은 45 cm²

이며 유입수, 유도용액수 모두 2 L의 부피에서 실험조건을 조정하였다. 유입수와 유도용액은 각각 gear pump 형태의 정량 펌프를 이용하여 순환시켰으며 각각의 유속은 1 LPM으로 고정하여 운전하였다. 20°C로 온도를 조절한 후 15분 동안 FO 평가를 안정화 시킨 후, 1시간 동안 단위 시간당 투과 유량을 측정하여 그 평균값을 flux로 결정하였다. Flux는 아래 식 (1)에 의해 계산되어지며 이때 ΔV 는 부피변화, A는 유효 막 면적, ΔT 는 측정 소요 시간을 의미한다. FO 분리 공정에서 염 제거율의 의미를 가지는 염의 역확산 속도(reverse salt flux, RSF)값은 아래 식 (2)에 의해 계산되어지며, C_t 와 V_t 는 측정 시점에서의 유입수 탱크에서의 농도와 부피를 의미하며 C_0 와 V_0 는 초기의 유입수 탱크에서의 농도와 부피를 의미한다.

$$\text{Flux (LMH)} = \Delta V / A \cdot \Delta T \quad (1)$$

$$\text{RSF (GMH)} = (C_t \cdot V_t - C_0 \cdot V_0) / A \cdot \Delta T \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

상용화된 FO 분리막의 경우 셀룰로스 트리아세테이트와 같이 단일막으로 finger-like 구조를 지닐 때 sponge 형태의 구조보다 더 좋은 투과유량을 가진다고 보고 하고 있다[19-21]. 투과된 막의 내부에서 발생하는 농도 분극을 유체 저항이 적은 finger-like 구조를 통하여 해결하고자 하는 연구이나 단일막의 특성상 이온을 배제하는 활성층의 두께가 두꺼워 일정 유량 이상의 투과 유속을 얻지 못하는 단점을 가지고 있다. 이러한 이유로 폴리아미드 복합 막막으로 부직포 두께를 줄여 역삼투 분리막과 유사한 막을 제작하여 실제 상용화된 FO 분리막을 제조하기도 한다[22]. 본 연구에서 제조된 FO 분리막은 폴리에스터 부직포, 폴리술폰, 폴리아미드로 구성된 역삼투 분리막과는 다르게 폴리에스터 부직포 또는 폴리에스터 필름을 탈리시켜 만들어 폴리술폰의 지지층과 폴리아미드의 활성층으로만 이루어진 것이 특징이다. 다공성인 지지층인 폴리에스터 부직포 역시 기공은 크다고 하나 외부 구동력 없이는 경계층으로 나온 물이 분리막을 빠져나오기에는 그 두께가 두꺼울 뿐만 아니라 흡수성 또한 무시하기 힘들다고 할 수 있다. 이러한 이유로 본 연구에서는 폴리에스터 부직포를 탈리시킨 지지층을 이용하여 부직포로 인한 내부 농도

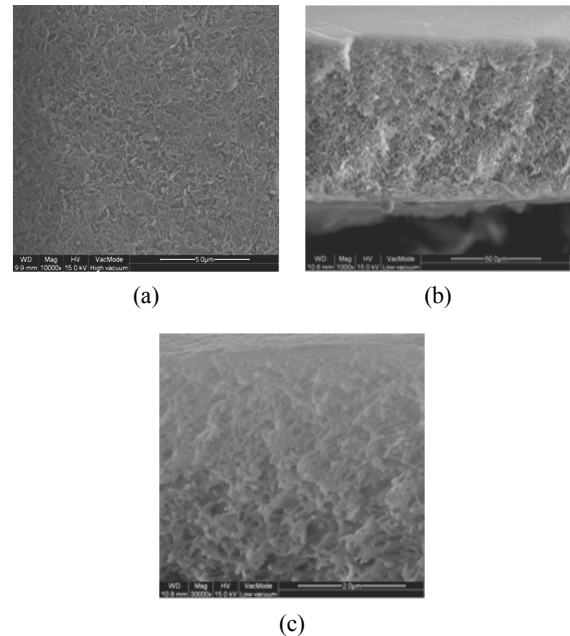


Fig. 3. SEM image of PSF_PA membrane; (a) surface ($\times 10,000$), (b) cross-section ($\times 1,000$) and (c) cross-section top layer ($\times 30,000$).

분극의 영향을 배제하고 폴리술폰 지지층 상에 폴리아미드 활성층을 계면 중합하였다. 지지층 고분자가 가지는 내부 농도 분극을 최소화하기 위한 방법으로 지지층 고분자 내 금속 이온 착물을 함유하는 방법과 지지층 고분자를 다공성 정밀여과막을 이용한 방법을 도입하였다.

3.1. 지지체 변화에 따른 활성층 morphology 변화

Fig. 3는 역삼투 분리막 제조에 사용되는 지지층을 부직포와 탈리시킨 후 MPD와 TMC로 계면 중합하여 얻은 반투막(PSF_PA)의 FE-SEM 사진이다. Fig. 3a에서 볼 수 있듯이 표면에서는 전형적인 ridge-and-valley 구조를 가지고 있으며 Fig. 3c의 그림에서는 폴리술폰 표면층 약 0.2-05 μm 의 깊이로 폴리아미드 고분자 활성층이 계면 중합되어 도포되어진 것을 볼 수 있다. 일반적인 역삼투 분리막의 활성층이 약 0.05-0.2 μm 의 깊이에서 계면 중합이 종료되는 반면 PSF_PA막은 폴리아미드 층이 표면에서 아래로 침투가 심화된 특징을 볼 수 있었다.

PSF_PA 막의 농도 분극 조절을 위하여 clathrocholate metal complex (MC) 화합물을 합성하여 폴리술폰 지지층 제조 과정에 첨가한 후 캐스팅하여 지지층으로 사용

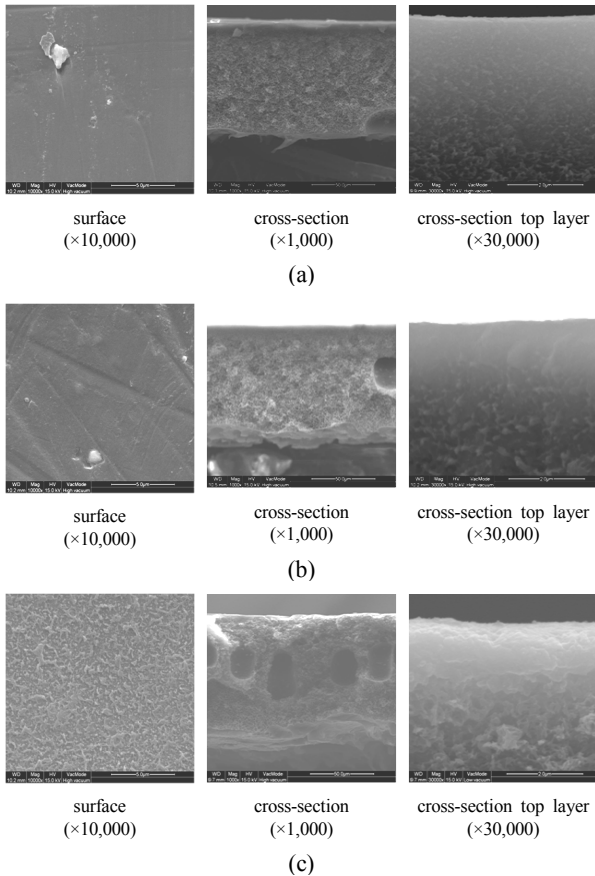


Fig. 4. FE-SEM images of PSF_MC_PA membranes; (a) PSF_MC_PA 0.1, (b) PSF_MC_PA 0.2 (c) PSF_MC_PA 0.5 membrane.

하였다. 선행 연구에서 금속 이온으로 Fe(II) 이온을 가지면서 물에는 녹지 않고 DMF에는 잘 녹는 금속착물 MC를 합성하여 정밀여과막 제조 첨가제로 사용한 바 있다. 본 연구에서는 지지층에 이 금속 착물을 첨가하여 폴리술폰 지지층의 친수화를 시도하였으며 이 지지층에 폴리아미드 계면 중합을 실시하여 얻은 막의 FE-SEM 결과를 Fig. 4에 제시하였다. Fig. 4a-4c는 PSF_PA막의 지지층과 동일한 폴리술폰과 DMF 용매의 비율을 가지면서 각각 MC의 함량을 0.1, 0.2, 0.5 wt%로 바꾸어가며 제작하였다. FO 분리막의 표면의 경우 PSF_MC_PA0.1막, PSF_MC_PA0.2막, PSF_MC_PA0.5막 모두 PSF_PA막과는 달리 아주 평탄한 구조로 ridge-and-valley 구조가 사라짐을 볼 수 있었다. 단면에서는 PSF_MC_PA0.1막 (Fig. 4a), PSF_MC_PA0.2막 (Fig. 4b)의 경우 눈에 띄게 폴리아미드 층이 상층부에서 깊이 침투하여 형성된 계면 중합이 일어났음을 볼 수 있다. 반면 PSF_MC_PA0.5막

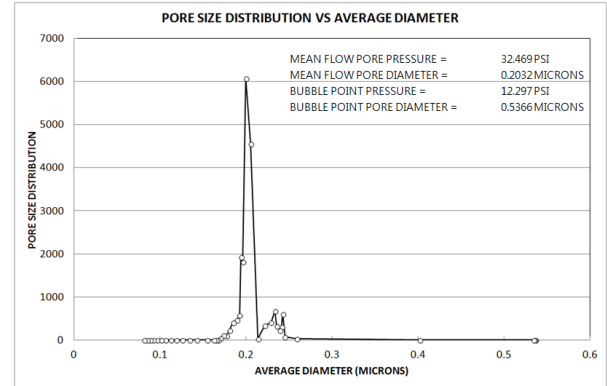


Fig. 5. Pore size distributions of MF membrane used for highly porous support layer.

(Fig. 4c)의 경우 폴리아미드 층이 PSF_PA 막에 비해 잘 발달하긴 했으나 대부분 $0.8 \mu\text{m}$ 의 깊이 이내에 집중해 있음을 확인할 수 있었다. 지지층의 단면 구조만 고려하면 MC의 농도가 올라감에 따라 단면 일부에 macrovoid 영역이 나타나는 경향이 커지는 것도 관찰된다.

비교적 친수성이 작은 폴리술폰에 금속착물 MC의 첨가는 폴리아미드 계면 중합에 영향을 준 것으로 판단된다. 순수한 폴리술폰의 역삼투 분리막 지지층은 표면의 폴리술폰 사이의 모세관에 함유된 MPD 용액이 표면장력에 의해 공급되어지면서 계면중합이 일어난다. 이러한 이유로 모세관과 가까운 영역과 먼 영역의 MPD 공급 차이가 발생하면서 순차적인 계면중합이 일어나게 되고 그 결과 전형적인 ridge-and-valley 구조를 가지는 것이 특징이다. 반면 지지층 폴리술폰이 금속착물 MC를 함유한 상태로 존재할 경우 모세관이 없는 폴리술폰 표면에도 MPD 수용액이 흡착에 의해 존재할 수 있게 되면서 전 영역에서 비슷한 반응 속도로 계면중합을 일으킬 수 있게 된다. 즉 순차적인 계면 중합이 아니라 전면에서 동시에 일어나는 계면 중합이 발생하고 그 결과 ridge-and-valley 구조가 사라진 것으로 판단된다. 또한 상층부의 모세관 층에도 MC의 친수성 향상 효과로 더 많은 MPD가 존재하게 되고 폴리아미드 층도 상층부에서 깊이 침투하는 결과를 가져온 것으로 추측된다. PSF_MC_PA0.5막 (Fig. 4c)의 경우 상층부의 폴리아미드 침투가 PSF_MC_PA0.1막 (Fig. 4a), PSF_MC_PA0.2막 (Fig. 4b)에 비해 깊이 침투하지 못한 결과를 볼 수 있다. 이는 상층부 단면 그림에서 볼 수 있듯 폴리아미드의 표면 성장이 Fig. 4a, 4b에 비해 훨씬 집중되어 형성되어 있기 때문으로 보인다. TMC가 폴리아미드 층을

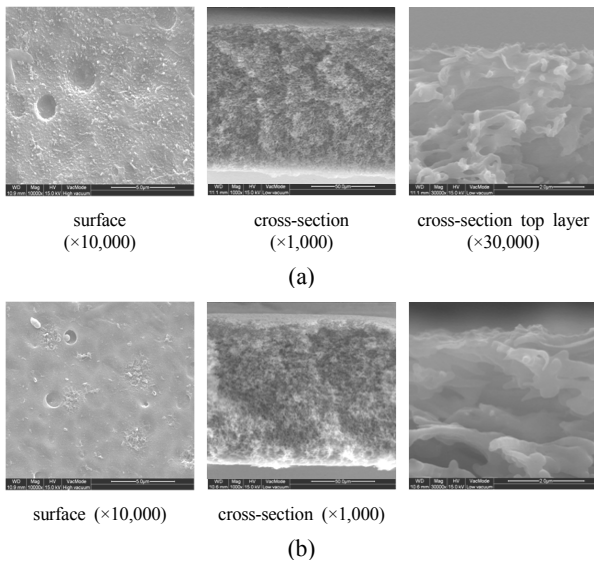


Fig. 6. FE-SEM images of MF_PA membranes; (a) MF_PA_0.1 and (b) MF_PA_0.2.

투과하여 침투하기에는 반응 초기 너무 조밀한 층을 형성하였기 때문에 해석할 수 있다.

PSF_PA 막의 농도 분극 조절을 위한 또 다른 시도는 셀룰로스 트리아세테이트와 같은 finger-like 구조는 아니지만 비교적 내부 기공이 크게 존재하는 정밀여과막을 지지체로 이용하여 폴리amide 계면 중합을 도입하는 방법을 선택하였다. 정밀여과막의 제조는 선행 연구방법에 금속착물 MC를 첨가한 캐스팅 용액을 이용하여 제조하였으며 평균 기공 $0.0232 \mu\text{m}$, bubble point 압력 12.29 psi의 특성을 가지는 지지층을 얻을 수 있었다. Fig. 4에 permoporometer 측정을 통하여 얻은 정밀여과막의 기공 특성을 제시하였다. 일반적으로 MC 첨가 없이 제조되는 정밀여과막에 비하여 평균 기공의 크기는 유사하나 bubble point 압력이 6-8 psi 정도가 낮은 특성을 가지는 것이 특징이다. 제조된 정밀여과막 지지층을 이용하여 폴리amide 계면 중합을 실시하여 얻은 막의 FE-SEM 결과를 Fig. 6에 제시하였다. 정밀여과막의 표면 기공은 PSF_PA막의 지지층 표면 기공이나 PSF_MC_PA막의 지지층 표면 기공에 비해 훨씬 큰 특징을 가진다. 이로 인해 폴리amide 계면 중합이 전면에 흠결없이 일어나지 않을 가능성이 있었으나 다행히 Fig. 6a, 6b의 표면 사진을 통해 확인한 결과 평면 방향에서는 전면에 균일하게 계면 중합될 뿐만 아니라 중첩되게 계면 중합이 일어난 것으로 판단된다. PSF_PA막(Fig. 3)이나 PSF_MC_PA막(Fig. 4)의 30000

배로 확대된 단면 상층부의 공간이 대부분 폴리amide로 채워진 반면 MF_PA_0.1막, MF_PA_0.2막 모두 수직방향으로 폴리amide가 중합되어 공간을 채운 것은 볼 수 없었다. 즉 대부분의 계면 중합반응이 표면에서만 일어났으며 내부 공간은 공극률이 높은 상태로 유지되어 finger-like 구조와는 다르지만 비슷한 내부 농도 분극 저하를 기대할 수 있는 구조를 가질 수 있음을 확인하였다.

3.2. FO 성능 평가

FO 공정이 탈염 방법으로 적용되기에는 개선되어야 할 부분들이 분리막, 유동용질, 공정 시스템에서 각각 존재하지만 분리막 자체가 가지는 해결 과제로 가장 시급한 것은 내부 농도 분극 현상이다. 모든 혼합물은 Gibbs Energy가 낮아지는 방향으로 자발적으로 변환되는 현상을 보이며 Gibbs Energy는 온도, 압력, 농도에 의존한다. 온도와 압력이 일정한 상태에서는 Gibbs Energy를 줄일 수 있는 과정이 반투막이 없는 경우는 확산의 형태로, 반투막이 농도가 다른 혼합물 경계에 존재하면 삼투의 형태로 나타난다. FO 공정은 반투막을 사이에 두고 농도차가 만들어 내는 물질의 이송 현상을 이용한 탈염 공정이며 외부 에너지가 아닌 농도가 다른 두 혼합물이 가지는 Gibbs Energy 차이가 분리 공정의 구동력이 된다. FO에 의한 물질 이송이 시작되면 용질과 용매의 방향을 서로 반대 방향으로 이동하게 되며 이 과정에서 용질은 막의 내부로 유입되어 막의 지지층 내부에서 용질은 느리지만 축적현상이 발생한다. 그 결과 두 혼합물 사이에 존재하는 반투막 내부에 새로운 조성의 혼합물 층이 생성되고 두 혼합물의 농도차이가 아닌 고농도 혼합물과 분리막, 분리막과 저농도 혼합물 사이의 농도차에 의해 물질 이송이 이루어지는 평형 단계에 도달한다. 이러한 현상을 내부 농도 분극 현상이라 규정하고 이를 줄이기 위한 분리막 연구가 진행되어 오고 있다.

본 연구에서는 이러한 현상을 줄여주기 위해 PSF_MC_PA, MF_PA와 같이 지지층의 극성을 향상시키는 방법과 지지층의 내부 공극을 향상시키는 방법을 통하여 지지층-활성층의 복합박막을 제조하였으며 이에 대한 FO 성능을 비교하였다. Table 2에 제조된 분리막의 FO mode에서 평가된 flux와 reverse salt flux (RSF) 값을 제시하였으며 비교를 위하여 Fig. 7에 RO 지지층의 PSF 농도로 캐스팅된 FO막을, 그리고 Fig. 8에 MF 지지층의

Table 2. Water Flux and Reverse Salt Flux for In-Lab and Commercial FO Membranes

	PSF_PA	HTI_FO_1	HTI_FO_2	MF_PA 0.1	MF_PA 0.2
Flux (LMH)	1.54	12.22	10.79	10.7	11.4
RSF (GMH)	0.07	7.6	2.2	30.8	43.2
	PSF_MC_PA 0.1	PSF_MC_PA 0.2	PSF_MC_PA 0.2	PSF_MC_PA 0.5	
Flux (LMH)	3.91	3.93	2.03	9.99	
RSF (GMH)	1.93	0.11	0.18	0.77	

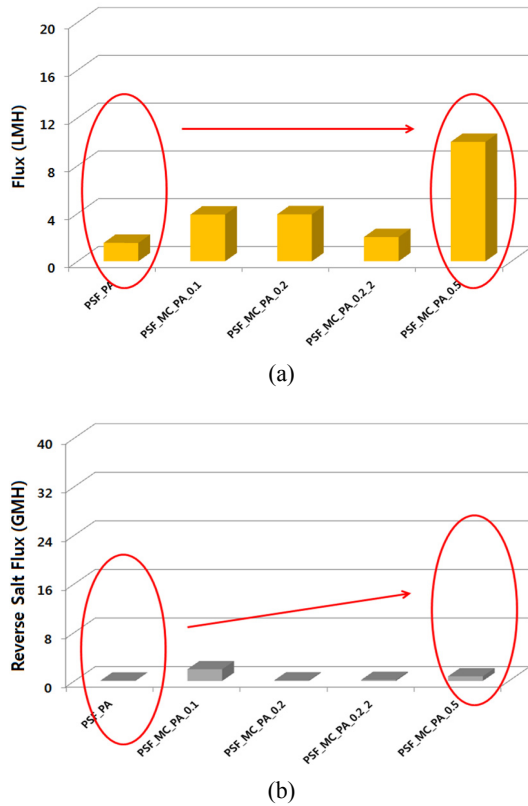


Fig. 7. Water flux (a) and reverse salt flux (b) performance of PSF_PA and PSF_MC_PA membranes in FO mode. Membranes were tested under 1 M NaCl draw solution, DI water feed solution, 19°C and 0.25 m/s cross-flow rate.

PSF 농도로 캐스팅된 FO막과 HTI-CTA FO막의 성능을 함께 나타내었다. HTI CTA 정삼투막의 경우 2회 평가를 하였으며 그 결과 유량과 RSF 값은 각각 12.22 LMH/7.9 GMH, 10.79 LMH/2.2 GMH의 유량과 RSF 값을 보였으며 다른 연구 결과에 의해 보고된 HTI CTA FO막 실험결과인 10 LMH/6.2 GMH와 유사한 값을 보이고 있어 정삼투 평가 장치나 운전조건에는 문제가 없음을 확인할 수 있었다.

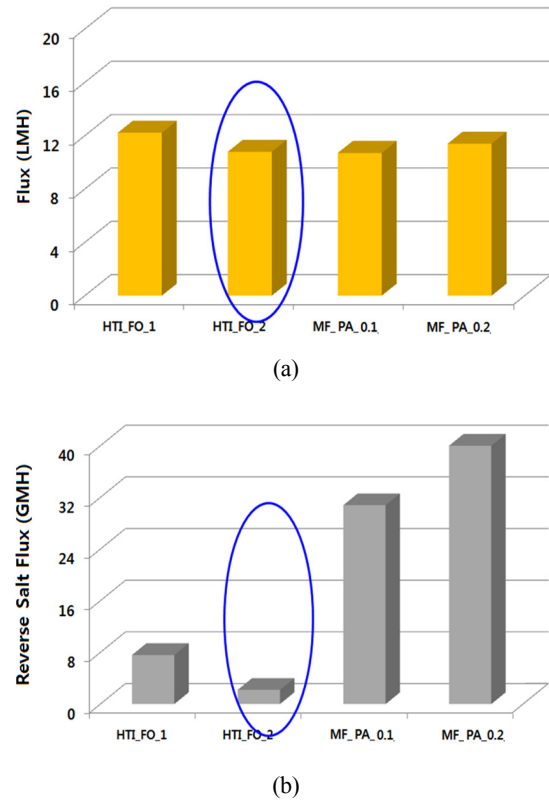


Fig. 8. Water flux (a) and reverse salt flux (b) performance of commercial and MF_PA membranes in FO mode. Membranes were tested under 1 M NaCl draw solution, DI water feed solution, 19°C and 1 LPM of cross-flow rate.

PFS_PA막은 RO 지지층의 PSF 농도로 캐스팅된 FO막으로 유량과 RSF 값은 각각 1.54 LMH와 0.07GMH로 아주 낮은 값을 보였다. 반면 PSF_MC_PA막은 MC의 함량에 따라 다른 양상을 보인다. PSF_MC_PA 0.1막과 PSF_MC_PA0.2막은 유량 2-4 LMH, RSF 0.11-1.93으로 PFS_PA막과 유사한 낮은 유량과 제거효율을 보였다. 반면 PSF_MC_PA0.5막의 경우 9.99 LMH, 0.77 GMH의 투과 특성을 보이면서 HTI CTA FO막의 유량을 유지하면서 RSF가 향상되는 특성을 보여주었

다. 이러한 결과의 원인을 Figs. 3, 4a, 4b와 Fig. 4c의 상층부 단면 사진에서 찾아보았다. PSF에 도포된 폴리 아미드 층의 내부 침투 깊이에서 차이를 보이는데 표면 활성층의 두께가 얇아져 활성층 내 물의 이송 저항이 줄어드는 효과를 생각할 수 있다. 다른 원인으로는 지지층 내 금속 착물의 농도가 높아짐에 따라 유도 용액의 지지층 내 침투가 금속 착물의 농도에 비례하여 쉽게 일어나고 내부 농도 분극이 지지체의 영향을 최소화하며 활성층 박막에서만 주로 일어나게 되어 유효 삼투압이 증가한 결과를 가져올 수 있었을 것으로 추측된다. 0.77 GMH이란 높은 RSF 값을 보이면서도 약 10 LMH의 높은 유량값을 얻을 수 있었던 것은 결국 활성층의 염 배제 효과는 유효하게 작용하면서 이송 저항과 농도 분극 저하를 통하여 가능해진 것으로 추측된다. 금속 착물의 친수화 효과에 의한 폴리아미드 복합막의 형성이 농도가 낮은 경우 지지층 상층부에서 아래로 침투하는 경향성을 보이거나 일정 농도 이상으로 올라가면 폴리술폰 표면층의 MPD 수용액이 금속착물의 존재로 완전히 제거되지 않아 흡착된 상태에서 계면 중합이 빠르게 일어난 결과를 보인다. 그 결과 표면층 위에서 폴리아미드가 박막으로 균일하게 중합이 일어나게 되며 폴리술폰층으로 MPD 수용액 층이 침투할 수 없게 되어 낮은 농도의 금속 착물이 첨가된 지지층에 비해 박막의 폴리술폰층을 얻게 되어 유량 상승 효과를 보이는 것으로 추측된다.

지지층의 공극률이 향상된 구조를 가지는 MF_PA막의 경우 유량은 10.7-11.4 LMH로 HTI CTA FO막과 유사한 값을 보였으나 30-40 GMH의 높은 RSF 값을 얻었다. Fig. 6 표면 사진에서 폴리아미드 활성층이 표면 전체를 도포하고 있는 형태를 볼 수 있다. 반면 단면 상층부 사진에서는 표면의 폴리술폰 지지층 최상층부에 폴리아미드 활성층이 얇혀진 형태로 형성되어 있으며 활성층 아래의 지지층은 그물 구조로 폴리아미드 계면 중합이 채워진 모습을 볼 수 없었다. Fig. 4c의 상층부에서는 표면층에 일정 두께 이상의 폴리아미드층이 지지층을 덮고 있는 양상과 비교될 수 있다. 지지층 표면의 기공이 너무 클 경우 지지층 표면에서 폴리아미드가 성장하는 것이 아니라 지지층 표면 기공을 채운 수용액 표면 위에서 계면 중합이 일어나 폴리아미드 활성층의 성장이 멈추어진 것으로 판단되며 정밀여과막의 표면 기공 크기가 작은 지지층의 제조에 관한 연구가 필요할 것으로 보여진다. 내부 농도 분극 저하를 위하여 다공성 지지층을 사용할 경우 폴리아미드의 표면 활성층 형성

이 제거 효율이 저하됨을 확인할 수 있는 결과이다.

4. 결 론

본 연구에서는 폴리아미드 복합막의 구조를 가지는 정삼투 분리막 내부 농도 분극의 저감을 위하여 부직포 보강재를 탈리시킨 폴리아미드-폴리술폰 복합막의 정삼투 투과 특성을 살펴보았다. 부직포가 탈리된 폴리술폰-폴리아미드 복합막, 금속 착물을 함유한 폴리술폰-폴리아미드 복합막, 정밀여과막 구조를 가지며 금속 착물을 함유한 폴리술폰-폴리아미드 복합막을 제조한 후 구조 분석 및 정삼투 조건에서 투과 성능을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 부직포 보강재를 탈리시킨 폴리아미드-폴리술폰 복합막의 경우 1.54 LMH, 0.07 GMH의 저유량으로 부직포 보강재 탈리로는 예상했던 농도 분극 저감 효과를 볼 수 없었다.

2. 금속 착물을 함유한 폴리술폰-폴리아미드 복합막의 경우, 금속 착물의 함량이 낮은 PSF_MC_PA 0.1막, PSF_MC_PA 0.2막은 폴리아미드-폴리술폰 복합막보다는 2-4 LMH 수준으로 소폭의 유량 향상이 일어날 수 있었다. 반면 금속 착물의 함량이 높은 PSF_MC_PA 0.5막의 경우 9.99 LMH, 0.77 GMH로 상용막 수준의 유량과 그 이상으로 향상된 RSF 값을 얻을 수 있었다.

3. 정밀여과막 구조를 가지며 금속착물을 함유한 폴리술폰-폴리아미드 복합막의 경우 유량은 10.7-11.4 LMH로 향상됨을 볼 수 있었으나 30-40 GMH의 RSF 값을 보여 제거 효율면에서 상용막보다 부족한 결과를 얻을 수 있었다.

4. Finger-like 단일막 구조가 아닌 복합막 구조에서 지지층의 극성을 조절하거나 공극률을 향상시키는 방법으로 유량 향상을 가져올 수는 있지만 폴리아미드의 활성층의 두께 최적화가 있어야 FO 공정에 적합한 RSF 값을 확보할 수 있음을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(No. 2012R1A1A2009062)와 동의대학교 교내 연구과제(201601190001)의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Reference

1. N. Y. Yip, A. Tiraferri, W. A. Phillip, J. D. Schiffman, L. A. Hoover, Y. C. Kim, and M. Elimelech, "Thin-film composite pressure retarded osmosis membranes for sustainable power generation from salinity gradients", *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 4360 (2011).
2. A. Achilli, T. Y. Cath, E. A. Marchand, and A. E. Childress, "The forward osmosis membrane bioreactor: a low fouling alternative to MBR processes", *Desalination*, **239**, 10 (2009).
3. K. Lutzmiah, E. R. Cornelissen, D. J. H. Harmsen, J. W. Post, K. Roest, K. Lampi, H. Ramaekers, and L. C. Rietveld, "Water recovery from sewage using forward osmosis", *Water Sci. Technol.*, **64**, 1443 (2011).
4. E. Butler, A. Silva, K. Horton, Z. Rom, M. Chwatko, A. Havasov, and J. R. McCutcheon, "Point of use water treatment with forward osmosis for emergency relief", *Desalination*, **312**, 23 (2013).
5. A. Achilli, T. Y. Cath, and A. E. Childress, "Power generation with pressure retarded osmosis: an experimental and theoretical investigation", *J. Membr. Sci.*, **343**, 42 (2009).
6. K. L. Lee, R. W. Baker, and H. K. Lonsdale, "Membranes for power generation by pressure-retarded osmosis", *J. Membr. Sci.*, **8**, 141 (1981).
7. A. Achilli, T. Cath, and A. Childress, "Power generation with retarded osmosis: An experimental and theoretical investigation", *J. Membr. Sci.*, **343**, 42 (2009).
8. T. Cath, A. Childress, and M. Elimelech, "Forward osmosis : principles, application, and recent developments", *J. Membr. Sci.*, **281**, 70 (2006).
9. R. Babu, N. K. Rastogi, and K. S. M. S. Raghavarao, "Effect of process parameters on transmembrane flux during direct osmosis", *J. Membr. Sci.*, **280**, 185 (2006).
10. E. Kravath and J. A. Davis, "Desalination of seawater by direct osmosis", *Desalination*, **16**, 151 (1975).
11. O. Kessler and C. D. Moody, "Drinking water from sea water by forward osmosis", *Desalination*, **18**, 297 (1976).
12. S. Hong, S. Lee, J. H. Kim, J. H. Kim, and Y. Ju, "Evolution of RO Process for Green Future", *KIC News*, **14**, 9 (2011).
13. Y. Xu, X. Peng, C. Y. Tang, Q. S. Fu, and S. Nie, "Effect of draw solution concentration and operating conditions on forward osmosis and pressure retarded osmosis performance in a spiral wound module", *J. Membr. Sci.*, **348**, 298 (2010).
14. T. Y. Cath, A. E. Childress, and M. Elimelech, "Forward osmosis: principles, applications, and recent developments", *J. Membr. Sci.*, **281**, 70 (2006).
15. D. Stillman, L. Krupp, and Y.-H. La, "Mesh-reinforced thin film composite membranes for forward osmosis applications: The structure-performance relationship", *J. Membr. Sci.*, **468**, 308 (2014).
16. N. Kim and B. Jung, Preparation of forward osmosis membranes with low internal concentration polarization, *Membr. J.*, **24**, 453 (2014).
17. D. Xiao, C. Y. Tang, J. Zhang, W. C. L. Lay, R. Wang, and A. G. Fane, "Modeling salt accumulation in osmotic membrane bioreactor simplifications for FO membrane selection and system operation", *J. Membr. Sci.*, **366**, 314 (2011).
18. B. Jung, Y. Son, Y. T. Lee, and N. Kim, Preparation of organic-inorganic hybrid PES membranes using Fe(II) clathrochelate, *Membr. J.*, **23**, 80 (2013).
19. B. Jung, J. H. Kim, B. S. Kim, Y. I. Park, D. H. Song, and I. C. Kim, "Effect of support membrane property on performance of forward osmosis membrane", *Membr. J.*, **20**, 235 (2010).
20. S. H. Ahn, I. C. Kim, D. H. Song, J. Jegal, Y. Kwon, and H. W. Rhee, "Pore structure and separation properties of thin film composite forward osmosis membrane with different support structures", *Membr. J.*, **23**, 251 (2013).
21. H. Ahn, J. Kim, and Y. Kwon, "Preparation of cellulose acetate membrane and its evaluation as a forward osmosis membrane", *Membr. J.*, **24**, 136 (2014).
22. J. Wei, C. Qiu, C. Y. Tang, R. Wang, and A. G. Fane, "Synthesis and characterization of flat-sheet thin film composite forward osmosis membranes", *J. Membr. Sci.*, **372**, 292 (2011).