

친수성 고분자의 코팅을 통한 Poly(acrylonitrile) 나노복합중공사막의 제조 및 성능 연구

박 철 오 · 임 지 원[†]

한남대학교 화공신소재공학과
(2019년 4월 10일 접수, 2019년 6월 10일 수정, 2019년 6월 11일 채택)

Studies on Preparation and Performance of Poly(acrylonitrile) Nano-composite Hollow Fiber Membrane through the Coating of Hydrophilic Polymers

Cheol Oh Park and Ji Won Rhim[†]

Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Hannam University, 1646 Yuseongdae-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34054, Korea

(Received April 10, 2019, Revised June 10, 2019, Accepted June 11, 2019)

요 약: 본 연구에서는 다공성 Polyacrylonitrile (PAN) 중공사막을 지지체막으로 하여 Poly styrene sulfonic acid (PSSA) 와 polyethyleneimine (PEI)을 이용하여 layer-by-layer법으로 선택층을 형성시켰다. 코팅용액에 Mg염을 첨가하여 염석법(salting out method)을 이용하였다. 코팅용액의 이온세기, 고분자 농도, 코팅시간 등을 달리하여 나노여과막을 제조하였으며 NaCl, MgCl₂, CaSO₄ 100 mg/L를 공급액으로 하여 2 atm의 구동 압력에서 투과도와 염 배제율을 평가하였다. PSSA 20,000 ppm, 코팅시간 3분, 이온세기 1.0, PEI 30,000 ppm, 코팅시간 1분, 이온세기 0.1의 조건으로 코팅한 막이 가장 우수한 성능을 보여 주었다. 100 ppm의 NaCl, MgCl₂, CaSO₄ 공급액에서 각각 20.4, 19.4, 18.7 LMH의 투과도와 67, 90, 66.6%의 염 배제율을 나타내었다.

Abstract: In this study, a selective layer of poly styrene sulfonic acid (PSSA) and polyethyleneimine (PEI) was formed by layer-by-layer method onto a porous polyacrylonitrile (PAN) hollow fiber membrane as the support membrane. The salting out method was used by adding Mg salt to the coating solution. Several experimental conditions of the ionic strength, polymer concentration, and coating time were investigated, and the flux and rejection were measured at the operating pressure of 2 atm for 100 mg/L of NaCl, MgCl₂, and CaSO₄ as the feed solution. The membranes coated with PSSA 20,000 ppm, coating time 3 minutes, ionic strength 1.0, PEI 30,000 ppm, coating time 1 minute, and ionic strength 0.1 were observed the best. In the 100 ppm NaCl, MgCl₂, and CaSO₄ feed solutions, the flux of 20.4, 19.4, and 18.7 LMH, and the rejection of 67, 90, and 66.6%, respectively.

Keywords: polyacrylonitrile (PAN), hollow fiber membrane, nanofiltration, salting-out effect, layer-by-layer

1. 서 론

무분별한 용수 낭비, 환경오염, 가뭄 등으로 인하여 사용할 수 있는 물의 양은 시간이 지날수록 감소하고 있다. 전 세계적으로 수자원 확보에 대한 관심이 날이 갈수록 증가하고 있으며 이에 대한 기술 개발, 연구 등이

활발하게 진행되고 있다[1-3]. 수자원 확보를 위해서는 사용하지 못하는 해수를 담수화하여 사용하는 것과 이미 사용했던 물을 재사용하는 것이 있다[4,5].

이러한 정수처리 혹은 해수담수화 공정에는 나노여과막(nanofiltration membrane)과 역삼투막(reverse osmosis membrane)을 사용한다[6,7]. 막을 사용하는 해수담수화

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

공정은 적은 에너지소모량과 단순하고 간결한 공정유닛을 이용하기 때문에 유지보수가 간편하고 설비가 차지하는 공간이 적다는 장점이 있다[8,9]. 상수처리 공정에서의 여러 단계의 과정을 막 분리 설비를 도입함으로써 공정의 간소화가 가능하다. 나노여과막과 역삼투막을 쉽게 제조하기 위해서 정밀여과막(microfiltration membrane) 혹은 한외여과막(Ultrafiltration membrane)을 지지체로 이용하여 지지체막 위에 얇은 선택층을 코팅하는 방법이 연구되고 있다[10-12].

그러한 선택층을 형성하는 방법 중에서 layer-by-layer (lbl) 코팅법은 고분자 물질을 지지체막 위에 흡착시켜 코팅을 하는 아주 간단한 방법이다[13,14]. 고분자수용액에 지지체막을 담근 후 빼내는 방식으로 코팅을 하며 고분자물질에 따라 나노여과막의 물리적, 화학적인 강도 내지는 특징을 조절할 수 있다. 코팅 시 고분자막 표면과 기공에 코팅 고분자의 원활한 흡착을 위하여 염석(salting out)법을 사용하였다[15]. 코팅 고분자 용액에 Na, Mg 등의 염을 첨가하면 물에 대한 고분자의 용해도가 낮아져 석출되는 것을 염석효과라 부른다. 이렇게 수용액상에 석출된 고분자는 지지체막에 수월하게 흡착된다.

본 연구에서는 중공사 형태인 polyacrylonitrile (PAN) 막 위에 술폰기를 지닌 친수성 고분자인 Poly(styrene sulfonic acid) (PSSA)와 아민기를 지닌 친수성 고분자인 polyethyleneimine (PEI)을 이용하여 layer-by-layer 코팅법으로 나노여과막을 제조하였다. PSSA 용액의 코팅 시간, 이온세기(ion strength, IS)를 조절하여 1차 코팅한 후 PEI 용액의 농도, 코팅시간, 이온세기를 조절하여 2차 코팅하였다. 제조한 복합막으로 NaCl, MgCl₂, CaSO₄ 100 ppm의 공급액에서의 투과도와 염배제율을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

선택층을 형성시키기 위한 지지체막으로 polyacrylonitrile (PAN) 중공사막을 사용하였으며 친수성 고분자인 poly styrene sulfonic acid (PSSA, sodium salt, M. W. 70,000)와 polyethyleneimine (PEI, average M. W. 750,000)를 이용하여 선택층을 형성시켰다. 염석효과를 주기 위하여 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O로 이온세기(Ionic strength, IS)를 조절해주었으며 공급액은 Younglin pure water system (Seoul, Korea)으로 직접 제조한 초순수에 NaCl과

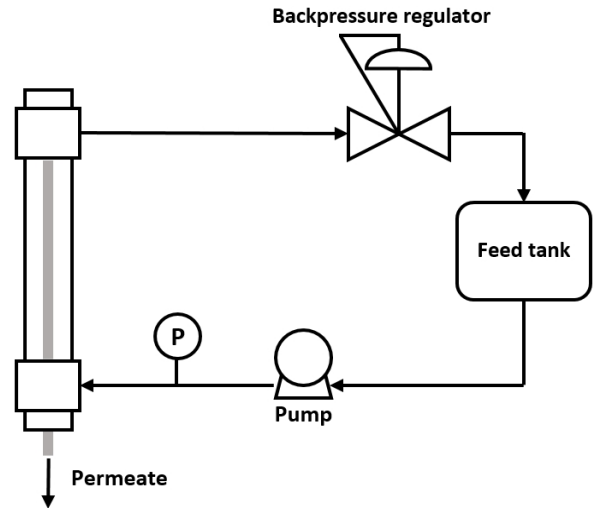


Fig. 1. Schematic of PAN hollow fiber nanofiltration process.

MgCl₂, CaSO₄를 녹여 제조하였다.

2.2. 중공사형 나노여과막의 제조

PAN 중공사막에 선택층을 형성시키기 위해 우선 1차 코팅으로 PSSA 수용액을 사용하였다. 20,000 ppm의 PSSA 농도에 이온세기와 dipping 시간 등을 변수로 하여 1차 코팅한 후 증류수에 씻어준다. 2차 코팅으로 PEI 수용액을 이용하여 농도, dipping 시간을 달리하여 코팅하였다. 마지막으로 코팅한 막을 증류수에 씻어주어 나노여과막을 제조하였다.

2.3. FE-SEM 분석

제조한 나노여과막의 코팅 여부를 확인하기 위해 Field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi S-4800, Tokyo, Japan)를 이용하여 표면과 단면을 촬영하였다.

2.4. 막 성능 평가

나노여과막은 길이 15 cm, 표면적 6.6 cm²으로 제조되었으며 단일막을 이용하여 투과모듈을 구성하였다. 공급액은 순환펌프를 이용하여 1 L/min의 유량으로 상온에서 공급하였고 2 bar의 구동압력으로 외압식으로 투과시켰다. 공정도는 Fig. 1에 나타냈다. 충분한 안정화 후에 처리된 여과액을 이용하여 투과도(L/m² · hr, LMH)와 염 배제율(Rejection, %)을 측정하였다. 측정은 세 차례 반복하여 평균값을 냈다. (1)번 식을 이용하여 단위 시간, 면적당 투과되는 처리수의 무게를 측정해 투과

Table 1. Distilled Water Flux of PAN Membrane

| Pressure (bar) | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------------|------|-------|-------|-------|
| Flux (L/m^2h) | 60.6 | 113.0 | 165.3 | 210.7 |

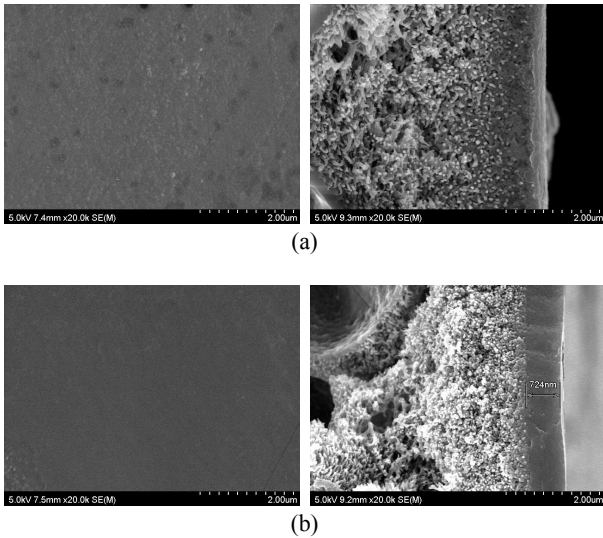


Fig. 2. FE-SEM images of membrane. (a) Surface and cross section of pristine PAN membrane. (b) Surface and cross section of coated PAN membrane.

도를 계산하였고 (2)번 식을 이용하여 공급수와 처리수의 TDS (Total dissolved solids)를 이용하여 염 배제율을 계산하였다[17]. 그리고 사용된 PAN 막의 순수투과도는 Table 1에 나타내었다.

$$Flux(L/m^2hr, LMH) = \frac{permeate(L)}{membrane\ area(m^2) \times time(hr)} \tag{1}$$

$$Rejection(\%) = \frac{(feed\ concentration - permeate\ concentration)}{(feed\ concentration)} \times 100 \tag{2}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. FE-SEM 분석

표면과 단면 촬영을 통하여 선택층의 형성을 확인하고자 하였다. Fig. 2의 (a)는 코팅 전 PAN 중공사막의 표면과 단면 사진이며 (b)는 선택층을 코팅한 표면과 단면 사진이다. 코팅된 막은 PSSA 수용액의 농도 20,000

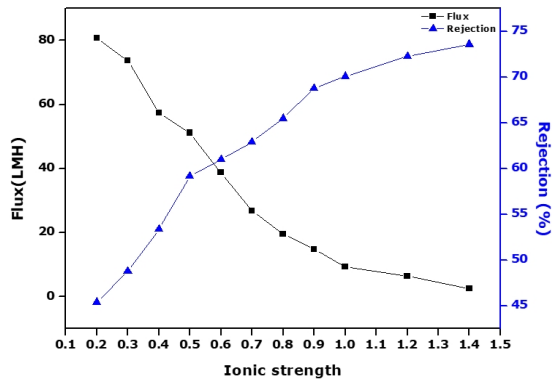
ppm, 이온세기는 1.0, 코팅시간 3분으로 1차 코팅 후 PEI 수용액 농도 30,000 ppm, 이온세기는 0.1, 코팅시간 1분의 조건으로 2차 코팅하였다. 코팅 후 표면상이 매끄러워진 것을 확인할 수 있고, 단면 사진에서는 지지체막 위에 선택층이 형성된 것을 확인할 수 있다.

3.2. 나노여과막의 성능 평가

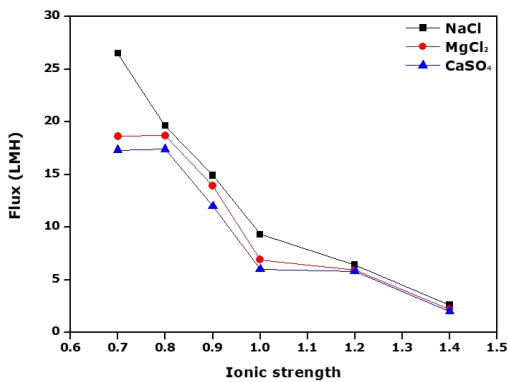
먼저 PSSA 수용액은 20,000 ppm, 코팅시간 3분, PEI 수용액은 30,000 ppm, 코팅시간 1분, 이온세기 0.1의 조건을 고정하고 1차 코팅용액인 PSSA 수용액의 이온세기를 0.2부터 0.2 간격으로 1.4까지 조절하여 나노여과막을 제조하였다. NaCl 100 ppm의 공급액으로 나노여과막의 투과성능을 확인한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. Mg 이온세기가 0.2에서 1.4까지 증가함에 따라 NaCl 100 ppm 공급액에서 투과도가 80.7에서 2.6 LMH로 감소하였고, 염 배제율은 45.4에서 73.6%로 증가하였다. Mg 이온세기가 증가함에 따라 수용액상의 고분자가 중공사막 표면에 흡착되기 쉬워져 지지체막의 기공을 막고, 선택층도 더욱 치밀하게 형성되기 때문으로 판단된다.

다음은 같은 조건에서 공급액을 $MgCl_2$ 와 $CaSO_4$ 100 ppm으로 교체하여 투과성능을 확인하였다. Fig. 3의 (b)에서 Mg 이온세기를 0.7부터 1.4까지 변화하여 제조한 나노여과막의 $MgCl_2$ 와 $CaSO_4$ 수용액에 대한 투과도와 염 배제율을 볼 수 있다. $MgCl_2$ 100 ppm 수용액을 이용한 투과에서는 18.61에서 2.2 LMH의 투과도, 92에서 95.7%의 염 배제율이 측정되었으며 $CaSO_4$ 100 ppm 수용액에서는 17.3에서 2.01 LMH의 투과도, 55.9에서 75.7%의 염 배제율이 측정되었다. 코팅 고분자인 PSSA가 지나고 있는 슬폰기와 PEI의 아민기가 중화되지 않고 PEI의 아민기의 영향을 받아 나노여과막은 +전하를 띄게 되어 SO_4^{2-} 이온이 막을 쉽게 빠져나가게 한 것으로 보인다. SO_4^{2-} 이온은 Ca^{2+} 를 비교적 쉽게 끌고 나가므로 다가 이온이지만 NaCl 수준의 염 배제율이 도출된 것으로 사료된다. 이러한 점은 추후에 추가적인 실험으로 규명할 필요가 있어 보인다. $MgCl_2$ 와 NaCl의 염 배제율은 다가 이온인 $MgCl_2$ 가 더 높다.

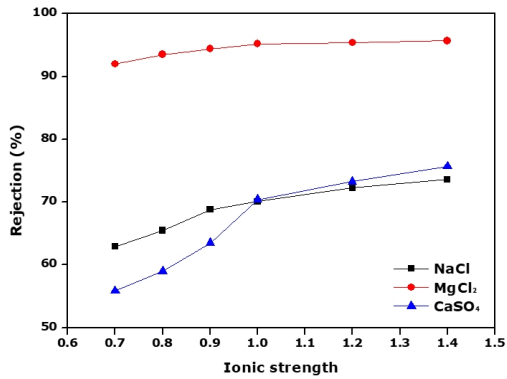
Fig. 4는 1차 코팅용액인 PSSA 수용액의 코팅시간을 달리하여 투과실험을 한 그래프이다. PSSA 수용액의 농도는 20,000 ppm, 이온세기 1.0, PEI 수용액의 농도는 30,000 ppm, 코팅시간 1분, 이온세기 0.1의 조건으로 투과시킨 결과, 코팅시간이 증가함에 따라 투과도는 증가, 염 배제율은 감소하였으며 NaCl 수용액에서는 9.3



(a)



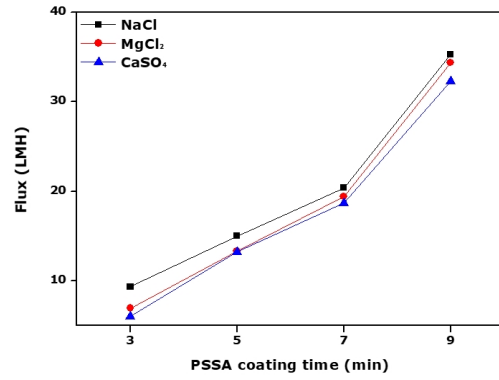
(b)



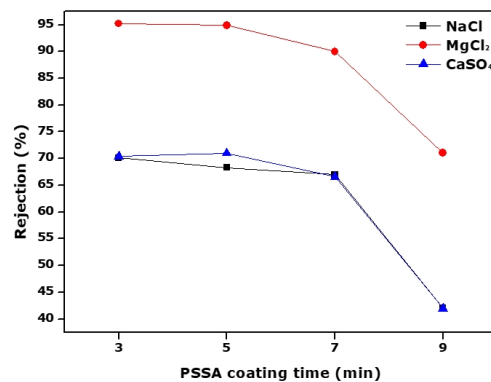
(b)

Fig. 3. Effect of Ionic strength of PSSA solution (a) Flux and Rejection at NaCl 100 mg/L, (b) Flux and Rejection at NaCl, MgCl₂, CaSO₄ 100 mg/L.

에서 35.3 LMH의 투과도, 70.1에서 42%의 염 배제율을 보였으며, MgCl₂ 수용액에서는 6.9에서 34.4 LMH의 투과도, 95.2에서 71%의 염 배제율, CaSO₄ 수용액에서는 6에서 32.3 LMH의 투과도, 70.9에서 42%의 염 배제율을 보였다. 이는 코팅시간이 증가됨에 따라 막에 흡착된 PSSA 분자의 절대적인 양이 많아졌으며 그로 인해 막이 친수화가 되어 공급액이 쉽게 빠져나간 것으



(a)



(b)

Fig. 4. Effect of coating time of PSSA solution. (a) flux and (b) rejection.

로 사료된다. 앞서 진행된 PSSA 용액의 이온세기에 따른 결과와는 상반되는데, PSSA 용액의 이온세기를 증가시키면, 고분자막 표면에 석출이 용이해져 더 골고루, 잘 석출되어 치밀한 막이 형성되어 투과도의 감소, 염 배제율의 상승의 효과를 보인 것으로 사료되고, 코팅시간을 늘린 경우에는 고분자막 표면에 석출될 시간이 늘어나는 것이기 때문에 오히려 고르지 않게 석출이 되어 코팅층이 치밀하지 않게 생성되기 때문에 투과도의 증가, 염 배제율의 감소의 결과가 따른 것으로 보인다.

1차 코팅을 한 다음 중공사막을 PEI 수용액에 침지시키는 시간을 달리하여 막을 제조 후 투과실험을 하였다. PSSA 수용액은 20,000 ppm, 코팅시간 3분, 이온세기 1.0의 조건을 사용하였으며 PEI 수용액은 30,000 ppm, 이온세기 0.1을 고정하고 코팅시간을 10초 간격으로 10초에서 60초까지 달리하여 막을 제조하였다. Fig. 5를 보면 NaCl 공급액을 이용한 투과에서는 58.2에서 91.3으로 증가 후 9.3 LMH로 감소하는 투과도, 22에서

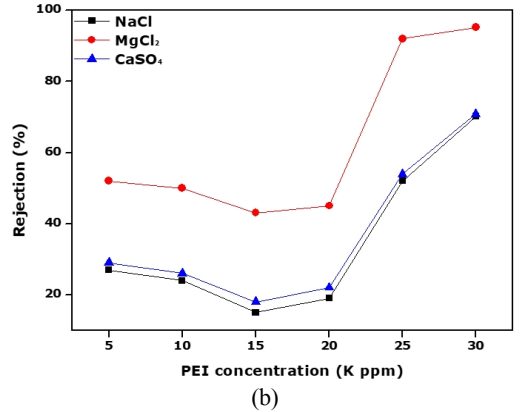
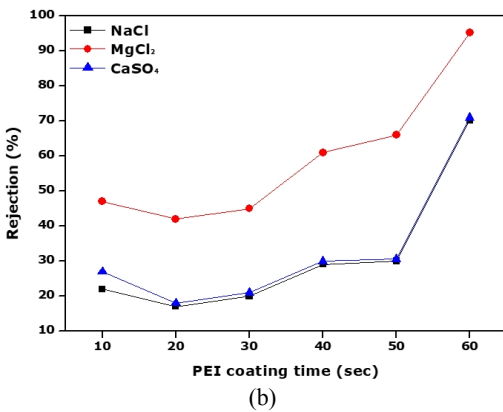
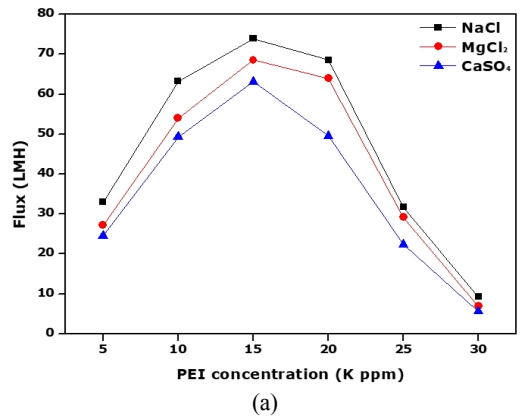
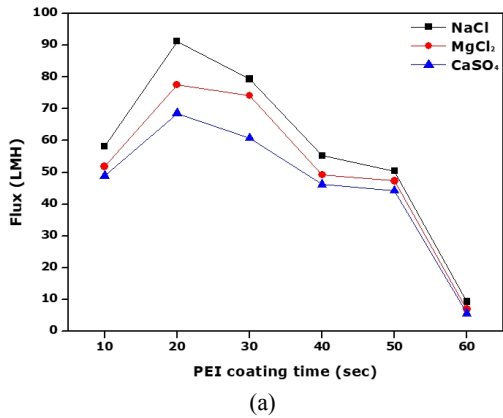


Fig. 5. Effect of coating time of PEI solution. (a) flux and (b) rejection.

Fig. 6. Effect of concentration of PEI solution. (a) flux and (b) rejection.

17%로 감소 후 70.1%로 증가하는 염 배제율을 보였으며 MgCl₂ 공급액을 이용한 투과에서는 51.9에서 77.6으로 증가 후 6.9 LMH로 감소하는 투과도, 47에서 42%로 감소 후 95.2%로 증가하는 염 배제율을 보였고 CaSO₄ 공급액을 이용한 투과에서는 48.9에서 68.6으로 증가 후 6 LMH로 감소하는 투과도, 27에서 18%로 감소 후 70.9%로 증가하는 염 배제율을 보였다. PEI 수용액을 이용한 코팅에서 20초 이하의 코팅시간에서는 코팅 고분자로 인한 친수화의 영향이 더 큰 구간으로 보이며 30초 이상의 코팅시간에서는 친수화의 영향보다 더 많은 고분자의 흡착으로 인한 코팅 두께의 증가 때문에 투과도 감소 및 염 배제율 증가의 경향을 보여준 것으로 판단된다.

마지막으로 2차 코팅용액인 PEI 수용액의 고분자의 농도를 조절하여 코팅하였다. 1차 코팅용액의 조건은 PSSA 20,000 ppm, 코팅시간 3분, 이온세기 1.0으로 하였고 2차 코팅용액은 코팅시간 1분, 이온세기 0.1로 고

정한 다음 PEI의 고분자 농도를 5,000부터 30,000 ppm 까지 5,000 ppm 간격으로 조절하였다. Fig. 6에 나타냈듯이 2차 코팅용액인 PEI 수용액의 고분자 농도가 증가할수록 투과도는 증가하다가 감소, 염 배제율은 감소하다가 증가하였다. NaCl 공급액을 이용한 투과에서는 33에서 73.9로 증가 후 9.3 LMH로 감소하는 투과도, 27에서 15%로 감소 후 70.1%로 증가하는 염 배제율을 보였으며 MgCl₂ 공급액을 이용한 투과에서는 27.2에서 68.6으로 증가 후 6.9 LMH로 감소하는 투과도, 52에서 43%로 감소 후 95.2%로 증가하는 염 배제율을 보였고 CaSO₄ 공급액을 이용한 투과에서는 24.5에서 63.2로 증가 후 6 LMH로 감소하는 투과도, 29에서 18%로 감소 후 70.9%로 증가하는 염 배제율을 보였다.

4. 결 론

본 연구는 나노여과막을 제조하기 위하여 지지체막인

PAN 중공사막 표면 위에 layer-by-layer (lbl) 코팅법을 이용하여 선택층을 형성시켰다. 선택층을 제조하기 위하여 친수성 고분자인 PSSA, PEI를 사용하였다. 1차 코팅용액으로 PSSA 용액을 사용하였으며 이온세기, 코팅시간을 달리하여 코팅하였으며, 2차 코팅용액으로 PEI 용액의 농도, 코팅시간을 달리하여 나노여과막을 제조하였다. 코팅 후에는 별도의 건조과정 없이 증류수에 수초간 세정하였다. 투과성능평가는 2 bar의 압력 하에서 1 L/min의 유량으로 NaCl, MgCl₂, CaSO₄ 100 ppm 수용액을 공급하며 평가하였다.

선택층이 지지체막 위에 형성이 잘 되었는가를 확인하기 위하여 FE-SEM 촬영을 하였다. 사진 상에서 코팅 전 후의 표면의 매끄러움 차이를 확인할 수 있으며 단면 사진에서 지지체막 표면 위에 한 겹의 층이 형성된 것을 확인하였다.

1차 코팅용액인 PSSA 용액의 이온세기를 높일수록 투과도의 감소, 염 배제율의 증가를 보였다. PSSA 용액의 코팅시간을 늘릴수록 투과도의 증가, 염 배제율의 감소를 보였으며 PEI의 코팅시간을 달리하였을 때는 코팅시간이 증가할수록 투과도가 상승하다가 감소, 염 배제율은 감소하다가 증가하였다. PEI 용액의 농도를 5,000 ppm에서 30,000 ppm까지 증가시켜 막을 제조하였을 때도 농도가 짙어짐에 따라 투과도가 증가하다가 감소, 염 배제율이 감소하다가 증가하는 경향을 보였다. 이는 코팅농도, 시간이 증가함에 따라 막표면에 흡착하는 친수화물질의 증가로 공급액이 막을 더 원활하게 투과하기 때문이며 일정 수준 이상의 과도한 코팅 후에는 친수화 영향보다는 코팅층 두께의 증가에 따른 영향이 더 큰 것으로 보인다. 나노여과막의 고분자 소재와 수용액상의 이온과의 상관관계를 규명할 실험을 추후에 실시할 예정이다.

1차 코팅으로 PSSA 20,000 ppm, 코팅시간 3분, 이온세기 1.0, 2차 코팅으로 PEI 30,000 ppm, 코팅시간 1분, 이온세기 0.1의 조건으로 제조한 PAN 중공사형 나노여과막은 상온, 구동압력 2 bar, 유량 1 L/min, 농도 100 mg/L의 NaCl, MgCl₂, CaSO₄ 공급액의 조건에서 각각 20.4, 19.4, 18.7 LMH의 투과도와 67, 90, 66.6%의 염 배제율을 나타내었다.

감 사

본 연구는 환경부 “글로벌탑 환경기술개발사업”으로 지원받은 과제임(과제번호: 2016002200001).

Reference

1. M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, “Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review”, *Water Res.*, **44**, 2997 (2010).
2. T. A. Ternes, M. Meisenheimer, D. Mcdowell, F. Sacher, H. J. Brauch, B. H. Gulde G. Preuss, U. Wilme, and N. Z. Seibert, “Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment”, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3855 (2002).
3. F. I. R. Ahmadun, A. Pendashteha, L. C. Abdullaha, D. R. A. Biaka, S. S. Madaeni, and Z. Z. Abidin, “Review of technologies for oil and gas produced water treatment”, *J. Hazard. Mater.*, **170**, 530 (2009).
4. A. D. Khawaji, I. K. Kutubkhanah, and J. M. Wie, “Advances in seawater desalination technologies”, *Desalination*, **221**, 47 (2008).
5. P. R. Gogate and A. B. Pandit, “A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions”, *Adv. Environ. Res.*, **8**, 501 (2004).
6. S. Mondal and S. R. Wickramasinghe, “Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes”, *J. Membr. Sci.*, **322**, 162 (2008).
7. Y. K. Guu, “Desalination of spent brine from prune pickling using a nanofiltration membrane system”, *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 2384 (1996).
8. N. Ghaffour, T. M. Missimer, and G. L. Amy, “Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability”, *Desalination*, **309**, 197 (2013).
9. S. A. Avlonitis, K. Kouroumbas, and N. Vlachakis, “Energy consumption and membrane replacement cost for seawater RO desalination plants”, *Desali-*

- nation*, **157**, 151 (2003).
10. J. E. Cadotte, R. S. King, R. J. Majerle, and R. J. Petersen, "Interfacial synthesis in the preparation of reverse osmosis membranes", *J. Macromol. Sci. Chem.*, **15**, 727 (1981).
 11. Q. Chen, P. Yu, W. Huang, S. Yu, M. Liu, and C. Gao, "High-flux composite hollow fiber nanofiltration membranes fabricated through layer-by-layer deposition of oppositely charged crosslinked polyelectrolytes for dye removal", *J. Membr. Sci.*, **492**, 312 (2015).
 12. Y. S. Jeon and J. W. Rhim, "Preparation of the multilayer membrane using the phase separated and pressurization (PSP) method", *Membr. J.*, **25**, 391 (2015).
 13. C. Liu, W. Fang, S. Chou, L. Shi, A. G. Fane, and R. Wang, "Fabrication of layer-by-layer assembled FO hollow fiber membranes and their performances using low concentration draw solutions", *Desalination*, **308**, 147 (2013).
 14. W. Jin, A. Toutianoush, and B. Tieke, "Use of polyelectrolyte layer-by-layer assemblies as nanofiltration and reverse osmosis membranes", *Langmuir*, **19**, 2550 (2003).
 15. 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).