

음배제율을 활용한 분리막 다단공정 기반의 역선택성 구현 연구

김 승 환 · 강 지 은 · 김 정 †

인천대학교 에너지화학공학과

(2023년 12월 5일 접수, 2023년 12월 9일 수정, 2023년 12월 11일 채택)

Exploiting Negative Rejection to Achieve Reverse Selectivity Using Membrane Cascade

Seung Hwan Kim, Jieun Kang, and Jeong F. Kim †

Department of Energy and Chemical Engineering, Incheon National University, Incheon 22012, Republic of Korea

(Received December 5, 2023, Revised December 9, 2023, Accepted December 11, 2023)

요 약: 고성능 분리막 제조기술과 더불어 새로운 분리막 다단공정 설계를 통해 용매사용량 감소 및 선택도 향상이 가능하다. 본 연구에서는 내용매성 셀룰로스 나노분리막을 제조하여 용매에 따른 용질의 선택도 차이를 비교하였다. 제막한 셀룰로스 막을 기반으로 비극성 용매의 선택도 평가를 진행하였으며, 비극성 용매에서 용질에 대한 음배제율이 관측되었다. 특히, 분자량이 클수록 음배제율이 높아지는 역선택도의 거동을 확인하였다. 이를 기반으로 설계한 공정에서는 기존 분획 공정 대비 3배 이상의 용매저감이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

Abstract: Apart from developing better membranes, a clever reconfiguration of membrane cascade process can improve the solute selectivity and minimize solvent consumption. In this work, solvent resistant cellulose nanofiltration membranes were fabricated and the solute rejection performance in various organic solvents were tested. Interestingly, cellulose membranes exhibited unique negative rejection profile in non-polar solvents. Such trend could be exploited to yield reverse selectivity, which showed that low molecular weight solute could be concentrated in the retentate. It was found that more than 3-fold solvent saving could be achieved at the same final purity.

Keywords: cellulose, reverse selectivity, negative rejection, membrane cascade

1. 서 론

물질 분획 및 농축을 위한 분리막 및 분리막 공정 기술이 발전하면서 다양한 분야에 적용되고 있다[1-3]. 분리막을 통한 물질분리는 크기 차이 및 농도 차이에 의한 화학종의 확산, 반발력 및 막재질에 의한 용해도 차이를 기반으로 진행된다. 분리막 공정은 기공 크기에 따라 크게 정밀여과(microfiltration), 한외여과(ultrafiltration), 나노여과(nanofiltration) 및 역삼투(reverse osmosis)로 분류되며, 대부분 막을 가로지르는 압력차를 기반으로 하는 공정이다[4]. 따라서 분리막의 기공과 대상물질의 분자구조 및 크기 차이에 의해 물질분리를 할 수 있다.

분리막은 대부분 상전이법으로 제막하며, 상전이법은 고분자 물질을 유기용매에 용해시켜 non-solvent induced phase separation (NIPS) 혹은 thermally induced phase separation (TIPS) 공정을 통해 분리막을 제조한다[5]. 막 제조를 위해 다양한 고분자가 사용될 수 있으며, 셀룰로스(cellulose) 유도체 및 셀룰로스 분리막 대표적인 친환경 고분자 소재이다. 셀룰로스는 D-glucose 단위체가 $\beta(1\rightarrow4)$ 글리코사이드(glycoside) 결합으로 구성 및 중첩된 격자형 다당류로[6], 천연물 유래 소재로 연간 생산량이 1,000억 톤에 육박하고 고갈되지 않는 재생 가능 고분자이다[7]. 셀룰로스 막은 저렴한 원료 고분자인 셀룰로스 아세테이트(cellulose acetate)와 친환경 용제

†Corresponding author(e-mail: JeongKim@inu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0002-5575-4374>)

(green solvent)인 Polar Clean, methyl lactate, DMSO: acetone 등으로부터 간단하게 제조할 수 있다는 특유의 장점이 있다.

셀룰로스 막의 접촉각은 20~30° 이하로 극친수성 물질이다. 이러한 물성을 이용해 다양한 용매 기반의 생성용액(crude solution)에서 상대적으로 크기가 작은 용질을 분획 및 회수할 수 있는 분리막 공정을 개발이 가능하다. 또한, 최근 셀룰로스 막이 비극성 용매에서 음(陰, negative) 배제율 및 역선택도적 투과 거동을 하는 것을 확인하였다[8].

본 연구에서는 해당 거동을 기반으로, 화학 중간체로 널리 사용되는 폴리프로필렌 글리콜(poly(propylene glycol), PPG)의 분획공정에 셀룰로스 막을 적용하였다. 특히, 분리막 기반의 분리공정에서는 크기 기반의 역선택도 연구는 진행된 바가 없다. 따라서 본 연구는 셀룰로스의 음배제율 및 역선택도를 기반으로 분리막 다단공정 시뮬레이션을 적용하였고, 3배 이상의 용매사용량을 줄일 수 있는 분획 공정이 가능하다는 것을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

셀룰로스 막을 제조하기 위해 polypropylene (PP, Novatex 2471, Freudenberg, 독일)을 부직포를 사용하였다. 도프용액을 제조하기 위해 셀룰로스 아세테이트(cellulose acetate, 50,000 g mol⁻¹, Merck Korea)을 사용하였으며, 용매로는 dimethyl sulfoxide (DMSO, Merck Korea)과 acetone (Merck Korea)을 사용하였다. 탈아세틸화(deacetylation)를 위해 수산화나트륨(NaOH, Merck Korea)을 사용하였다. 분리 성능 측정을 위해 용질로 poly(propylene glycol) (PPG, Merck Korea)를 사용하였고, 용매(NMP, hexane, methanol, Samchun Chemicals, 대한민국)를 사용하였다.

2.2. 셀룰로스 막의 제조

셀룰로스 막을 제조하기 위해 먼저 셀룰로스 아세테이트 고분자 도프용액을 다른 질량분율로 제조하여 비교하였다. 셀룰로스 아세테이트 고분자는 사용 전 80°C에서 건조시켰다. 균일한 도프용액을 얻기 위해서 DMSO:아세톤 용매를 활용하여 각각 22, 25 wt% 조성으로 교반시켰다. 이후, 탈포시킨 도프용액을 폴리프로필렌(PP) 부직포 위에 캐스팅하였다. 캐스팅 나이프의 두

께는 225 μm로 조정하였고, 캐스팅 속도는 10 mm s⁻¹로 조절하였다. 캐스팅 후 상전이수조에 침지하여 상전이를 유도하였다. 수온은 30°C로 고정하였고, 10분간 침지하여 셀룰로스 아세테이트 막을 제조하였다[9].

제조된 셀룰로스 아세테이트 막을 나노여과급으로 조절하기 위해 열처리를 진행하였다. 열처리는 항온수조에서 100°C, 1시간 동안 처리하였다. 열처리된 셀룰로스 아세테이트 막을 탈아세틸화하기 위해 수산화나트륨(NaOH) 0.1 M 수용액에 침지하여 셀룰로스 막으로 전환시켰다. 탈아세틸화 이후 증류수로 세척하여 잔류 수산화나트륨을 제거하였다. 제조된 셀룰로스 막은 사용전까지 IPA 용액에 보관하였다.

2.3. 셀룰로스 아세테이트막 및 셀룰로스 막의 분석

제조된 셀룰로스 아세테이트 및 셀룰로스 막의 단면 및 표면의 형상 분석은 주사 전자현미경(FE-SEM/EDS_7800F)을 활용하였다. 분리막의 친수성은 상온에서 접촉각 측정(Biolin Scientific Attension Theta T200, 스웨덴)을 활용하였다. 각 분리막의 화학적 작용기는 500~4000 cm⁻¹ 범위의 적외선 분광법(ATR-FTIR, tracer-100, Shimadzu, 교토, 일본)을 활용하였다.

2.4. 성능평가

셀룰로스 막의 성능평가는 cross-flow cell을 사용하여 30 bar 압력에서 측정하였다. 투과 플럭스(flux)는 아래의 수식을 통해 계산했다[10].

$$J_v / \Delta P = V / (\Delta t A \Delta P) \quad (1)$$

J_v 는 투과 플럭스(L m⁻² h⁻¹), V 는 투과된 용액의 부피(L), A 는 분리막의 면적(m²), t 는 측정 시간(h), P 는 구동압력(bar)이다. 분리막의 투과도와 배제율, 그리고 선택도를 측정하였다. 분리막의 배제율 및 선택도는 여러 분자량의 PPG (400-1,000 MW)로 확인하였다. 분리막 기술에서 관찰된 용질에 대한 배제율의 정의는 아래와 같다[10].

$$R_{obs} \equiv 1 - \frac{C_P}{C_R} \quad (2)$$

C_R 과 C_P 는 각각 잔류액와 투과액의 농도(g L⁻¹)이다. 잔류액과 투과액의 용질 농도는 자외선-가시광선

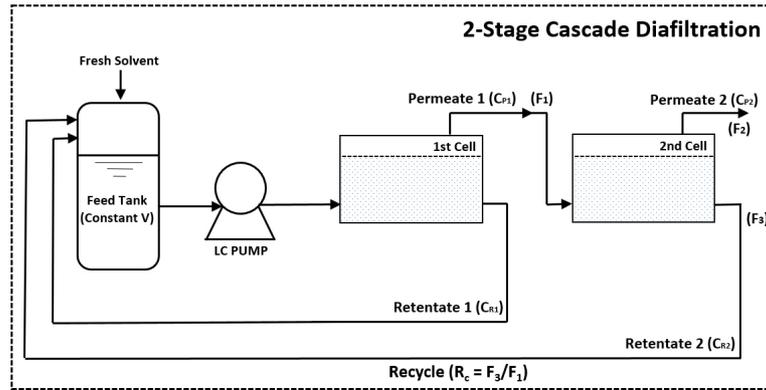


Fig. 1. Processes diagram of 2-stage cascade diafiltration.

(UV-vis) 및 증발 광산란 검출기(ELSD)가 액체 크로마토그래피(HPLC, YL910, Youngin Chromass, 대한민국)을 사용하여 측정하였다. 고정상은 RP C18 컬럼이며, 이동상은 유속 1 mL min^{-1} 의 증류수와 아세토니트릴(MeCN)의 그레디언트를 적용하였다. ELSD 챔버와 Drift 튜브 온도는 각각 28°C 와 55°C 로 고정하였고, 모든 샘플은 분석 전에 에탄올로 용매를 교체하였다.

2.5. 시뮬레이션: 수학적 모델 유도

Fig. 1의 메인 공정 시스템에서 단위 분리막 투과셀당 용질에 대한 물질수지는 아래 수식과 같다.

$$\frac{dm_R}{dt} = -F \cdot C_P = J_v \cdot A \cdot C_P \quad (3)$$

m 은 용질의 질량(g), t 는 실험을 진행한 시간(h), F 는 투과액의 유속(L h^{-1})이다.

수식 2를 3에 대입하면 아래와 같다.

$$\frac{dm_R}{dt} = J_v \cdot A \cdot C_R(1 - R_{obs}) \quad (4)$$

전체 공정이 일정 투과율과 배제율이 유지된다고 가정할 때, 수식 4을 아래와 같이 농도 VS. diavolume으로 다시 정리할 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{C_{r,i}}{C_{r,i,0}} &= \exp\left[-\frac{J_v \cdot A \cdot t}{V}(1 - R_{obs})\right] \\ &= \exp[-\text{Diavolume}(1 - R_{obs})] \end{aligned} \quad (5)$$

diavolume은 시간-유사 무차원수로, $J_v A t / V$ 로 정의된다.

2-stage cascade 공정의 물질수지는 미분방정식으로 유도할 수 있다.

$$\frac{dm_{R1}}{dt} = [-F_1 \cdot C_{R1}(1 - R_1) + F_3 \cdot C_{R2}] \quad (6)$$

$$\frac{dm_{R2}}{dt} = [F_1 \cdot C_{R1}(1 - R_1) - F_2 \cdot C_{R2}(1 - R_2) - F_3 \cdot C_{R2}] \quad (7)$$

공정의 정적(定積) 투석(constant volume diafiltration, CVD)으로 유도하기 위한 추가적인 미분방정식은 아래와 같다.

$$\frac{dV_{CVD}}{dt} = 0 \quad (8)$$

분리막 다단공정의 중요한 매개변수인 재순환 비율(recycle ratio, R_C)은 다음과 같이 정의된다.

$$R_C = \frac{F_3}{F_1} = \frac{(B_1 \Delta P_1 - B_2 \Delta P_2)}{B_1 \Delta P_1} \quad (9)$$

ΔP_1 과 ΔP_2 (bar)는 각각 분리막을 가로지르는 압력구배이며, B_1 과 B_2 는 각각 첫 번째 막과 두 번째 막의 투과율(permeance, $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)이다. 재순환 비율에 의한 유량 조절은 막간 면적 또는 압력을 통해 제어할 수 있지만, 일반적인 분리막 공정에서는 압력조절이 수월

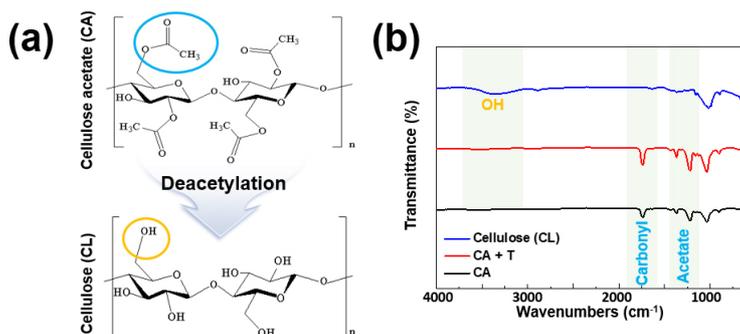


Fig. 2. (a) Comparison chemical structures of membrane before and after deacetylation; (b) FTIR spectrum of cellulose acetate (CA), cellulose acetate with thermal treatment (CA + T), and cellulose.

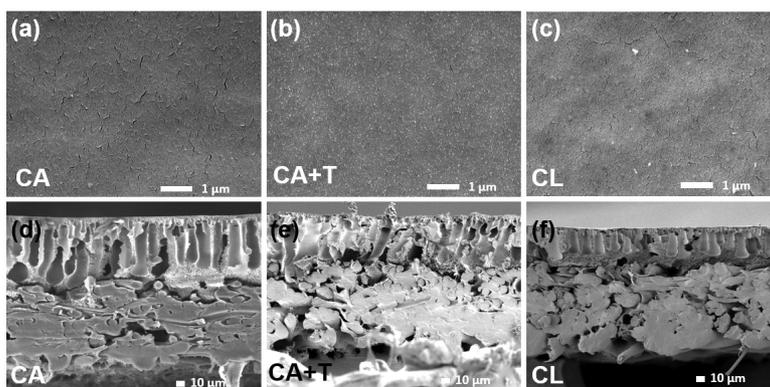


Fig. 3. (a-c) Surface and (d-f) cross-section SEM images of cellulose acetate membrane (CA); CA membrane after thermal treatment (CA+T); cellulose membrane after deacetylation (CL).

하기 때문에 R_c 는 첫 번째와 두 번째 막 사이의 압력인 ΔP_2 의 조절해 제어하였다.

순도를 계산하기 위한 수식은 아래와 같다.

$$Purity(\%) = \frac{m_{target,final}}{m_{target,initial} + m_{others,initial}} \times 100\% \quad (10)$$

수식(1-10) 및 실험결과를 기반으로 2-stage cascade CVD에 대한 물질 분리 시뮬레이션을 MATLAB으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 셀룰로스 아세테이트 막의 탈아세틸화 및 형상 분석

아세테이트 그룹이 있는 셀룰로스 아세테이트 막은 먼저 친환경 용제(DMSO:acetone)를 사용하여 NIPS 공정으로 제작하였다. 제조된 셀룰로스 아세테이트 막

을 항온수조에서 100°C, 1시간 동안 열처리하여 기공 크기를 나노여과막 급으로 조정하였다. 이후, 수산화나트륨 0.1 M 수용액에서 탈아세틸화하여 아세테이트 그룹을 알코올 그룹으로 치환함으로써, 내용매성의 셀룰로스 막으로 전환시켰다.

셀룰로스 아세테이트와 셀룰로스의 화학 구조 및 작용기 전환은 Fig. 2(a)와 같다. 각 구조 및 전환은 FTIR을 통해 확인하였다(Fig. 2(b)). 셀룰로스 아세테이트 막은 1720 cm^{-1} 의 아세틸 및 1230 cm^{-1} 의 아세테이트 그룹의 특성 피크를 보이며, 해당 피크는 셀룰로스 막에서 사라진 것을 확인하였다. 또한, 하이드록시(C-OH) 결합의 특성 진동피크를 나타내는 3000~3600 cm^{-1} 의 브로드한 피크가 탈아세틸화 이후에 관찰되었다.

제작된 셀룰로스 아세테이트 및 셀룰로스 막은 Fig. 3과 같이 전자현미경으로 분석하였을 때 표면기공이 관찰되지 않았으며 비대칭 단면구조를 보이는 것을 확인하였다.

3.2. 셀룰로스 막의 음배제율 및 역선택도

제작한 셀룰로스 막을 PPG 용질(400~1000 MW) 및 여러 용매를 사용하여 실험하였다(Fig. 4). 막의 성능을 더욱 특성화하기 위해 25 wt% 셀룰로스 막의 PPG 용질 배제는 각각의 비극성 용매(hexane, toluene)로 진행하여 NMP와 비교하였다.

NMP와 같은 극성용매에서는 용질의 분자량이 높을수록 배제율이 높은 일반적인 크기-배제 선택도의 결과가 나타났다. 하지만 비극성 용매인 톨루엔 및 헥세인에서 PPG 배제율이 모두 음수로 관찰되었으며, 크기-배제 논리에 부합하지 않는 역선택도의 결과를 확인했다(Fig. 4). 특히, 분자량이 작을수록 오히려 배제율이 높아지는 투과거동이 관찰되었다.

셀룰로스 막의 PPG의 배제율을 용매극성지수(solvent polarity index)와 비교하면, 용매별로 선형상관관계가 있다[8]. 양자성 극성(polar protic) 용매는 수소결합을 형성할 수 있기 때문에 PPG 용질 및 셀룰로스 소재와 transient H-bonding을 이루며 확산 투과가 가능할 것으로 판단된다[11,12]. 반면 NMP와 같은 비양자성 극성(polar aprotic) 용매는 수소결합이 형성되지 않고 점도가 높으므로 투과도가 낮고 PPG 배제율은 상당히 높게 관찰되었다. 특이하게도 비극성용매에서는 PPG의 배제율이 음수로 측정되었다. 이는 용질(PPG)의 투과도가 용매의 투과도보다 빠르다는 것을 의미하며, 투과액의 농도가 농축액보다 높아지는 결과로 귀결된다. 추가적으로 특이한 점은, 음배제율이 PPG의 분자량이 높아질수록 더 커진다는 점이었다. 이는 용질-용매, 용매-분리막, 분리막-용질 사이의 상호작용을 모두 고려해야 하며, 셀룰로스 막은 초친수성이고, 용매가 비극성일 경우 분리막-용매 상호작용이 다른 두 상호작용보다 매우 약하여 음배제율이 관찰된 것으로 판단된다.

3.3. 2-stage cascade CVD 시뮬레이션

셀룰로스 막과 비극성용매의 상관관계에 의해 Fig. 4와 같이 극성용매(NMP)와 상반된 거동을 보인다. 이러한 극단적인 음배제율 및 역선택적 거동은 용매에 비해 용질의 투과도가 높기 때문이다. 따라서 해당 특성을 이용해 물질 분획공정에 적용한다면, 용매를 절약할 수 있는 신규공정으로 도입할 수 있다.

Fig. 5과 같이 일반적인 극성용매(혹은 물) 기반의 물질 분획 CVD 공정은 초기 용액의 부피 대비 9배 이상의 순수 용매(즉, 9 diavolume)를 투입해야 순도 높은

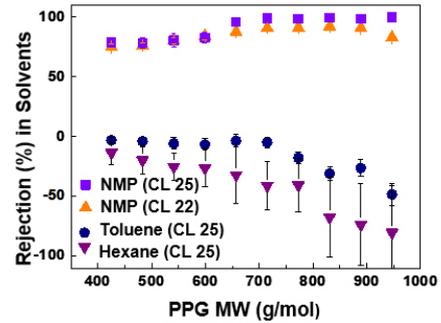


Fig. 4. Cellulose membrane PPG rejection in NMP, Toluene, Hexane.

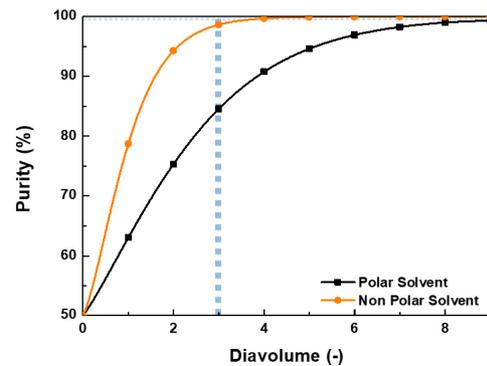


Fig. 5. Purity and solvent consumption comparison between polar and nonpolar solvents diafiltrations over 9 diavolume.

분획이 가능하다. 하지만 과도한 용매 사용은 지속가능성을 저해하는 주요 요소이다[13]. 따라서 음배제율 및 역선택도 거동의 장점을 기존 분획 공정에 적용하여 용매 사용량을 감소시키기 위해 시뮬레이션을 진행하였다.

공정 시뮬레이션은 수식 (2-10)을 기반으로 MATLAB을 통해 진행하였다. 시뮬레이션은 분자량이 425와 947인 PPG 용질을 대상으로 진행하였으며, 극성용매와 비극성용매의 비교 및 단일(single-stage)공정과 다단(2-stage cascade)공정의 비교를 진행하였다.

Fig. 6(a)와 같이 일반적인 단일 CVD 공정은 음배제율에 의한 특수한 거동에 의해 두 용질의 투과도가 매우 빠르기 때문에 분획 공정이 불가능하였으며, 물질의 순도가 매우 낮다. 따라서 membrane cascade configuration[14]으로 설계한 신규공정을 적용하였다.

재순환비율(recycle ratio, Rc)을 0.75로 설정한 후 분획공정을 시뮬레이션 한 결과 매우 특이한 거동이 관찰되었다. 대상 용질들의 매우 빠른 투과에 의해서 947

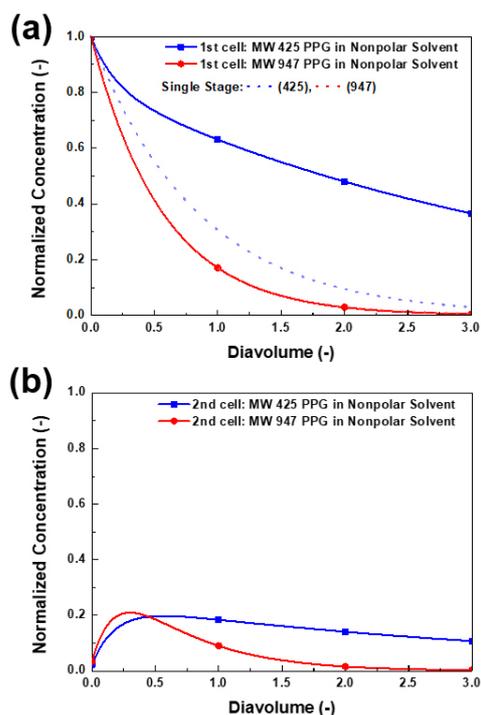


Fig. 6. (a) Normalized concentration comparison between single- and 2-stage CVD over 3 Diavolume and profile of the first stage and (b) profile of the second stage of 2-stage cascade.

PPG는 매우 빠르게 두 분리막을 투과하였다. 이는 다단공정의 두 번째 셀에서 상대적으로 높은 배제율의 425 PPG가 재순환 비율에 의해 상당량 순환 및 잔류된 것이다. 따라서 용질의 빠른 투과에 의해서 일반적인 단일공정으로는 음배제율 거동의 물질을 분획할 수 없기 때문에 분리막 다단공정의 설계가 필수적이라는 것을 확인하였다.

결과적으로 Fig. 5와 같이 셀룰로스 막 기반의 분획공정은 용질의 높은 투과도에 의해 3배 적은 용매(즉, 3 diavolume)의 공정으로도 충분한 물질 분획(> 99% purity)이 가능함을 확인하였다. 또한, 크기-배제 메커니즘이 주를 이루는 나노여과막 영역에서 역선택도에 의해 분자량이 큰 용질을 효과적으로 제거할 수 있다는 가능성을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 용질-용매-분리막의 상관관계에 의해 셀룰로스 막과 비극성 용매의 조합에서 일반적인 분리거동과 달리 음배제율 및 역선택도를 보이는 것을 확

인하였다. 비극성 용매의 성능평가를 기반으로 분리막 다단공정 시뮬레이션을 진행한 결과 음배제율과 역선택도에 의해 일반적인 공정보다 용매 사용량이 3배 이상 적은 분획공정이 가능함을 확인하였다. 결과적으로 높은 분자량의 용질이 더 낮은 분자량의 용질보다 빠르게 투과하는 역선택 거동 및 음배제율을 분리막 다단공정에 적용하여 기존 분리막 공정으로 불가능했던 새로운 그린공정(green process)으로 확장할 수 있다는 가능성을 확인하였다.

감사

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korean government (MSIT) (No. 2020R1C1C10078761412182103820104)

Reference

1. S. H. Kim, B. T. D. Nguyen, H. Ko, M. Kim, K. Kim, S. Y. Nam, and J. F. Kim, "Accurate evaluation of hydrogen crossover in water electrolysis systems for wetted membranes", *Int. J. Hydrog. Energy*, **46**, 15135-15144 (2021).
2. S. H. Kim, J. Song, B. T. Duy Nguyen, J. M. Lee, J. G. Seong, S. Y. Nam, S. So, and J. F. Kim, "Acquiring reliable hydrogen crossover data of hydrated ion exchange membranes to elucidate the ion conducting channel morphology", *Chem. Eng. J.*, **471**, 144696 (2023).
3. R. W. Baker, "Membrane technology", *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **3** (2002).
4. B. Van der Bruggen, "Microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis, and forward osmosis", pp. 25-70, *Fundamental Modelling of Membrane Systems*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (2018).
5. J. F. Kim, J. H. Kim, Y. M. Lee, and E. Drioli, "Thermally induced phase separation and electrospinning methods for emerging membrane applications: A review", *AIChE J.*, **62**, 461-490 (2016).
6. S. Gawande, "Cellulose: A natural polymer on the

- earth”, *Int. J. Polym. Sci. Eng.*, **3**, 32-37 (2017).
7. Z. Fang, H. Zhang, S. Qiu, Y. Kuang, J. Zhou, Y. Lan, C. Sun, G. Li, Shaoqin Gong, Zhenqiang Ma, “Versatile wood cellulose for biodegradable electronics”, *Adv. Mater. Technol.*, **6**, 2000928 (2021).
 8. H. Y. N. Thi, S. Kim, B. T. D. Nguyen, D. Lim, S. Kumar, H. Lee, G. Szekely, and J. F. Kim, “Closing the sustainable life cycle loop of membrane technology via a cellulose biomass platform”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10**, 2532-2544 (2022).
 9. G. Szekely, M. F. Jimenez-Solomon, P. Marchetti, J. F. Kim, and A. G. Livingston, “Sustainability assessment of organic solvent nanofiltration: From fabrication to application”, *Green Chem.*, **16**, 4440-4473 (2014).
 10. S. Kim, Y. Kim, D. Kim, S. Kim, and J. F. Kim, “Solvent filtration performance of thin film composite membranes based on polyethersulfone support”, *Membr. J.*, **29**, 348-354 (2019).
 11. M. L. Hoarfrost, M. S. Tyagi, R. A. Segalman, and J. A. Reimer, “Effect of confinement on proton transport mechanisms in block copolymer/ionic liquid membranes”, *Macromolecules*, **45**, 3112-3120 (2012).
 12. E. Gileadi and E. Kirowa-Eisner, “Electrolytic conductivity—the hopping mechanism of the proton and beyond”, *Electrochim. Acta*, **51**, 6003-6011 (2006).
 13. J. F. Kim, G. Szekely, M. Schaeperstoens, I. B. Valtcheva, M. F. Jimenez-Solomon, and A. G. Livingston, “*In situ* solvent recovery by organic solvent nanofiltration”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2**, 2371-2379 (2014).
 14. J. F. Kim, A. M. F. da Silva, I. B. Valtcheva, and A. G. Livingston, “When the membrane is not enough: A simplified membrane cascade using Organic Solvent Nanofiltration (OSN)”, *Sep. Purif. Technol.*, **116**, 277-286, 2013.