
NF막 제조 및 응용공정



이 규 호 박 사

오 남 운 박 사

제 갈 종 건 박 사

(한국화학연구소 분리소재연구센터)

PREPARATION AND APPLICATION OF NANOFILTRATION MEMBRANES

Kew-Ho Lee, Nam Wun Oh, and Jonggeon Jegal

Membrane and Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107, Daedeog-Danji, Taejeon, 305-606, South Korea

ABSTRACT

Nanofiltration (NF) is a recently introduced term in membrane separation. In 1988, Eriksson was one of the first authors using the word 'nanofiltration' explicitly. Some years before, FilmTech started to use this term for their NF50 membrane which was supposed to be a very loose reverse osmosis membrane or a very tight ultrafiltration membrane. Since then, this term has been introduced to indicate a specific boundary of membrane technology in between ultrafiltration and reverse osmosis.

The application fields of the NF membranes are very broad as follows: Demineralizing water, Cleaning up contaminated groundwater, Ultrapure water production, Treatment of effluents containing heavy metals, Offshore oil platforms, Yeast production, Pulp and paper mills, Textile production, Electroless copper plating, Cheese whey production, Cyclodextrin production, Lactose production.

The earliest NF membrane was made by Cadotte et al, using piperazine and trimesoyl chloride as monomers for the formation of polyamide active layer of the composite type membrane. They coated very thin interfacially polymerized polyamide on the surface of the microporous polysulfone supports. The NF membrane exhibited low rejections for monovalent anions (chloride) and high rejections for bivalent anions (sulphate). This membrane was called NS300. Some of the earliest NF membranes, like the NF40 membrane of FilmTech, the NTR7250 of Nitto-Denko and the UTC20 and UTC60 of Toray, are formed by a comparable synthesis route as the NS300 membrane. Commercially available NF membranes nowadays are as follows: ASP35 (Advanced Membrane Technology), MPF21; MPF32 (Kiryat Weizmann), UTC20; UTC60; UTC70;UTC90 (Toray), CTA-LP; TFCS (Fluid Systems), NF45; NF70 (FilmTec), BQ01; MX07; HG01; HG19; SX01; SX10 (Osmonics), 8040-LSY-PVDI (Hydranautics), NF CA30; NF PES10 (Hoechst), WFN0505 (Stork Friesland).

The typical ones among the commercially available NF membranes are polyamide composite membrane consisting of interfacially polymerized polyamide active layer and microporous support. While showing high water fluxes and high rejections of multivalent ions and small organic molecules, these membranes have relatively low chemical stability. These membranes have low chlorine tolerance and are unstable in acid or base solution. This chemical instability is appearing to be a big obstacle for their applications.

To improve the chemical stability, we have tried, in this study, to prepare chemically stable NF membranes from PVA. The ionomers and interfacially polymerized polyamide were used for the modification of the PVA membranes. For the detail study of the active layer, homogeneous NF membranes made only from active layer materials were prepared and for the high performance, composite type NF membranes were prepared by coating the active layer materials on microporous polysulfone supports.

Homogenous NF membranes based on poly(vinyl alcohol) (PVA) and ionic polymers such as sodium alginate (SA) and chitosan were prepared by casting the respective polymer solutions. The membranes prepared were crosslinked in a isopropanol solution using glutaraldehyde as a crosslinking agent. The membranes were characterized with FTIR, X-ray diffractometry and swelling test. The membranes crosslinked through the acetal linkage formation between the -OH groups of PVA and ionomer and glutaraldehyde appeared to be semicrystalline. To study the permeation properties, the membranes were tested with various feed solutions (sodium sulfate, sodium chloride, poly(ethylene glycol) with 600 g/mole of molecular weight (PEG600) and isopropyl alcohol). For example, the permeance and the solute rejection of the 1000 ppm sodium sulfate at 600 psi of upstream pressure through the PVA membrane were $0.55 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{day}$ and over 99%, respectively. The effects of the ionomers on the permeation properties of the PVA membranes were studied, using the PVA/SA and PVA/chitosan blend membranes. The addition of small amount of ionic polymers (5 wt.%) made the PVA membranes more effective for the organic solute rejection without decrease in their fluxes. The rejection ratios of the PEG 600 and isopropanol were increased substantially.

Composite type NF membranes based on the PVA, ionomers and polyamide were also prepared, using various preparation methods. The prepared membranes were tested by the same method as used for the homogeneous membranes. The permeation properties of the PVA composite membranes were so and so. However, the use of small amount of the sodium alginate, anionic polymer, improved the performance of the PVA composite membranes. For the typical PVA/SA blend composite membranes, the flux at 200 psi for the PEG600 feed solution was about $0.8 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{day}$ and the rejection was about 90 %. The small amount of the SA incorporated with PVA improved the rejection of the small organic materials while keeping the flux constant of the PVA membranes. The performance of the PVA composite membrane was further improved when interfacially polymerized polyamide was used for the formation of PVA/Polyamide blend composite membranes. The flux and rejection at 200 psi for the PEG600 feed solution through the PVA/Polyamide blend composite membranes were about $2.4 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{day}$ and 97 %, respectively.

The PVA/Polyamide blend composite membranes prepared in this study turned to be very comparable with the commercially available NF membranes with respect to their permeation properties.

NF막 제조 및 응용공정

이규호, 오남운, 제갈종건

한국화학연구소 분리소재연구센터, 대전광역시 유성우체국 사서함 107

PREPARATION AND APPLICATION OF NANOFILTRATION MEMBRANES

Kew-Ho Lee, Nam Wun Oh, Jonggeon Jegal

Membrane & Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O.Box 107, Yusung, Taejon, Korea

서론

전통적인 수처리막으로 역삼투막, 한외여과막, 정밀여과막을 들 수 있으나 최근에 이르러 나노분리막이 수처리막들 중의 중요한 한 부분으로 등장하였다. 나노분리공정은 물에서 다가이온이나 저분자 유기물을 제거하는데 사용되는 공정이며, 본 공정의 추진력(Driving Force)은 분리막의 Feed측과 Permeate측의 압력차이다.

나노분리막은 역삼투막과 한외여과막의 중간적인 성질을 나타내는 분리막이다. 예를 들어, Sugar와 소금이 섞인 혼합물분리에 대해서 역삼투막은 둘다 배제를 하는 반면에 한외여과막은 둘 다를 투과 시키는 성질을 지니고 있다. 한편 나노분리막은 소금은 투과를 시키고 Sugar는 배제시키는 성질을 지니고 있다. 일반적으로 나노분리막은 일가이온들을 자유롭게 투과시키는 반면에 다가 이온이나 저분자 유기물을 효과적으로 배제하는 성질을 지니고 있다(Figure 1 참조). 소금과 같은 일가 이온을 잘 통과시키는 특성을 지니고 있으므로 나노분리막 공정에서는 역삼투압이 적게 걸리고 따라서 나노분리막공정은 역삼투막공정에 비해서 훨씬 낮은 운전압력을 필요로 하고 있다. 일반적으로 역삼투막의 경우는 600 psi 이상의 고압이 필요한 반면 나노분리막의 경우는 200 psi 정도의 압력이면 충분하다.

나노분리막의 초기에는 염배제율이 10 에서 80% 정도의 성질을 지닌 Cellulose Acetate 로 제조된 분리막이 사용되었으나 이후 여러 종류의 Thin-film composite 분리막이 제조되었으며 요즘은 거의 Thin-film composite 분리막이 활용되고 있다. 오늘날 Loose-RO, Low-pressure RO, Ultra-osmosis 분리막이라고 하는 것들은 모두 나노분리막의 범주에 해당되는 분리막들이다.

나노분리막의 제조 역사는 역삼투막의 제조와 무관하지 않으며 Cellulose Acetate 용액을 상분리법으로 Asymmetry 형태의 역삼투막을 제조하는 시대를 지나 1970년 Cadotte에 의해서 Polyethyleneimine과 Toluenediisocyanate로부터 Polyurea를 제조하여 역삼투막을 만드는 것을 필두로 Thin-film Composite 분리막이 등장하였다. 이렇게 제조된 분리막 NS100은 기존의 Cellulose Acetate 역삼투막에 비해 여러 가지 면에서 차이점을 보였다. 가장 특징적인 것은 저분자 유기물의 높은배제율과 높은 투수성이었다. NS100은 계면중합법에 의해서 제조된 높은 염배제율을 나타낸 첫 번째 역삼투막이 되었다. 이후 다양한 종류의 Amine 과 Acylchloride로부터 다양한 역삼투막이 제조 되었으며 이들 중 사용된 단량체의 종류에 따라 나노분리막의 성질을 지닌 Thin-film composite membrane이 제조되어졌다. 그 대표적인 예로써 NS300을 들 수 있으며 이는 아래 화학반응식에 나타난 바와 같이 Piperazine 과 Trimesoyl chloride를 이용하여 제조되어졌다. 이후 다른 분리막업체에서도 이와 유사한 방법으로 여러 가지 나노분리막을 상품화 하였으며 대표적인 것으로 FilmTec의 NF40와 NF70, Nitto-Denko의 NTR7250, Toray의 UTC20, UTC60, UTC70과 UTC90을 들 수 있다. 이들외에 현재 상품화된 나노분리막에는 다음과 같은 것들이 있다: ASP35 (Advanced Membrane Technology), MPF21; MPF32 (Kiryat Weizmann), CTA-LP; TFCS (Fluid Systems), BQ01; MX07; HG01; HG19; SX01; SX10 (Osmonics), 8040-LSY-PVDI (Hydranautics), NF CA30; NF PES10 (Hoechst), WFN0505 (Stork Friesland)

대부분의 나노분리막은 Thin Film composite membrane으로 되어 있고 직경이 평균 2 nm 인 pore로 형성된 Porous한 분리막으로 이해가 되고 있다. 일반적으로 이들의 분획분자량은 100-1000 g/mol로 보고 있다. 나노분리막에 의한 염배제는 주로 이온과 분리막간의 정전기적 반발력에 의한 것이고 하전을 띠지 않은 물질의 배제는 크기에 의한 것으로 생각되어지며 일반적으로 Sugars (Glucose, Sucrose, Lactose)들의 배제율은 약 90-98% 정도이다. 상품화된 나노분리막의 성질 및 분리능이 다음 Table 1에 자세히 나와 있다. 나노분리막의 대부분은 분리막 표면에 Negative charge를 지니고 있어 표면이 보다 친수성 이면서 Loose한 구조로 되어 있으므로 역삼

투막에 비해서 높은 투수성을 나타내고 있다. 또한 이들의 Negative charge 때문에 Hydrophobic 한 콜로이드, 오일, 단백질 또는 다른 유기물들에 의한 Fouling이 상대적으로 적은 편이다. 이러한 점들이 나노분리막이 역삼투막에 비해서 응용면에서 경쟁력을 갖게하는 점이며 역삼투막을 쓸 경우 심각한 Fouling 현상이 일어나는 염료농축이나 제지산업의 폐수처리에 나노분리막이 유용하게 쓰일 수 있게 하는 점이다. 하지만 반대로 Charge를 띠는 물질 분리에 있어서는 심각한 Fouling 문제가 생길 수도 있다. 따라서 나노분리막의 응용에 가장 유용한 분야는 크기에 의한 중성물질의 분리나 정전기적 반발력에 의한 분리가 되는 활용도이다. 이들의 응용을 보다 구체화해 보면 다음과 같은 것들을 들 수 있다.

나노분리막의 응용

물에서 미네랄 제거: 오늘날 나노분리막의 가장 큰 활용도는 물에 녹아 있는 유기물이나 물의 경도를 높이는 물질을 제거하는 것이다. 물의 경도를 높이는 물질은 주로 Calcium sulfate, Calcium carbonate나 Magnesium sulfate, Magnesium carbonate 들이다. Figure 2은 나노분리막을 이용한 물의 Softening 공정을 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 분리막에 Fouling을 일으키는 Silicate, Manganese, 철 등은 산처리공정에 의해서 미리 침전물로 제거되고 나머지 물은 나노분리막을 통과하여 Sulfate 와 Bicarbonate 들이 제거되어진다. 70-100 psi 에서 운전할 시 85-95%의 경도가 제거되고 70%이상의 일가이온들도 제거가 된다.

오염된 지하수의 정수: 지하수도 종종 산업폐수의 유기물이나 토지오염에 의해서 오염이 되어진다. 이들 오염물질들은 종종 발암물질인 Trihalomethane을 형성하기도 하며 나노분리막은 이들의 제거에 매우 효과적이다. 플로리다의 팜비치에 설치된 나노분리막 시스템은 음용수로 부터 97%의 Total organic halogen을 제거하고 90%이상의 Total organic carbon(TOC)을 제거한다.

초순수제조: 전자나 반도체산업, 제약생체산업 등에서는 초순수가 절대적으로 필요하다. 초순수는 입자, 죽은 박테리아 찌꺼기 등과 같은 것이 전혀 없어야 하며 TOC가 5 ppb 이하이어야 한다. 일반적으로 이온교환을 통하면 물의 TOC가 30 ppb 정도로 감소를 하게되며 이때 남아 있는 물질은 이온교환 물질로 부터 떨어져나온 저분자 탄소화합물들이다. 이들의 제거에는 나노분리막이 최적이며 결국 초순수 제조에 있어서 나노분리막은 마지막 공정을 책임지게 된다.

중금속을 포함하고 있는 세척수: 금속이나 합금산업에서 세척수에 상당량의 니켈, 철, 구리 같은 중금속들이 포함되어 있다. 나노분리막은 이들 세척수의 90%까지 회수를 가능하게 하며 회수된 금속은 재활용이 가능하다. 적당한 조건하에서는 용액 속의 금속까지도 분리할 수도 있다.

Yeast 제조: 제빵에 사용되는 Yeast는 Molasses와 같은 Sugar를 호기성 발효를 시켜 제조하고 있으며 제조된 Yeast는 원심분리로 분리되고 물로 씻은 다음 건조되어 상품으로 팔리게 된다. 이 제조공정에서 BOD와 COD를 증가시키는 Sugar나 검은색 Pigment 들이 세척수를 많이 오염시키게 된다. Yeast 제조 공정에서는 Figure 3에서처럼 2단계의 분리막이 사용된다. MF 분리막은 제조된 Yeast를 걸러는데 사용되고 나노분리막은 세척수를 처리하는데 사용된다. 이때 나노분리막은 97%의 COD 유발 물질과 56% 이상의 BOD 유발 물질을 제거하게 되며 높은 투수량을 나타낸다. 특히 나노분리막은 Fouling이 잘 되지 않고 박테리아가 서식을 하지 않으므로 본 Yeast 제조공정에 매우 유용하다.

펄프 제지 산업: 펄프산업에서의 세척수는 주 오염원이다. 나노분리막은 목재펄프를 Bleaching 할 때 발생하는 Lignin 이나 Chlorinated lignin 유도체의 제거를 위한 좋은 방법이다. 일반적으로 이를 위해서 흡착이나 전기화학적 방법을 사용하나 나노분리막은 이들을 대체할 수 있다. 대부분 발색유기물들은 Negative charge를 띠고 있으므로 음이온을 지닌 나노분리막에 의해서 쉽게 제거되어질 수 있다. 더욱이 이 공정에서는 양이온은 제거될 필요가 없으므로 역삼투막은 필요치 않다. Kraft Mill 에서 UF/NF 분리막 시스템을 사용하여 아주 좋은 결과를 얻었다. Lignin sulfate 와 같은 색깔을 띠는 물질을 성공적으로 제거하는데 나노분리막이 매우 유용하며 나노분리막을 사용하면 한의 여과막을 쓸때보다 3배 이상의 투수량을 나타내는 반면 COD를 유발하는 물질을 90%이상 제거를 할 수 있게 된다. 이렇게 높은 투수량과 높은 제거율을 나타내는 이유는 나노분리막이 Negative charge를 띠고 있으므로 Fouling도 잘 안되고 음이온 물질을 효과적으로 배제하기 때문이다.

섬유산업: MF/UF 분리막을 이용한 Hybrid 공정은 면사 제조공정에서의 공정수로 부터 NaOH를 회수할 수 있다. South Africa에 설치가 된 섬유공장의 공정도가 Figure 4에 잘 나타나 있다. 면사 공정에서는 10-20% 정도의 NaOH 수용액으로 섬유를 처리하게 되며 이후 이들을 다량의 세척수로 씻어낸다. 이때 발생하는 세척수에는 저농도의 NaOH와 유기물이 함께 녹아 있다. 이들은 다시 전기화학적으로 제조된 염소 Gas에 의해서 중화 되어진다. 세척수에 섞여있는 Wax, Pectin, 무기착물과 같은 부유물들은 MF 분리막에 의해서 제거되어지고 깨끗해진 물은 다시 나노분리막을 통과하게 된다. 이때 나노분리막은 NaCl을 통과시키고 이가염이나 소량의 유기물과 발색체들을 효과적으로 제거하게된다. 나노분리막을 통과한 물은 다시 전기화학적 방법으로 물속에 녹아있는 NaCl로 부터 NaOH가 제조되어진다. NaOH 제조시 발생된 염소 Gas는 다시 NaOH를 중화하는데 사용되어진다. 이러한 나노분리막의 사용은 전기화학 반응기의 수명을 연장시켜준다.

무전해 구리도금: 구리의 무전해도금용액은 CuSO₄, EDTA, Formaldehyde 그리고 NaOH로 구성되어 있다. 전기화학적반응에 의해서 Formaldehyde는 산화가 되어 Formic acid가 되고 구리는 환원이 되어진다. 이때 Sodium sulfate와 Sodium aldehyde가 결과물로 반응기 벽에 쌓이게 된다. 이들을 막기 위해서 다시 CuSO₄, EDTA, Formaldehyde를 반응기에 보충시켜 주어야하며, 반응기의 수명을 연장시키고 경제적인 공정이 되게 하기 위해서 EDTA와 구리를 회수해서 재사용을 해야만 한다. 이때 사용될 수 있는 분리막은 pH 12에서 사용될 수 있어야 하고 Copper-EDTA 염을 배제하는 반면 축적되는 Na₂SO₄ 와 NaCHO와 같은 염들은 투과를 시키는 성질을 지니고 있어야 한다. 한 분리막 공급업체는 이러한 특수 나노분리막을 개발하였으며 이 분리막은 EDTA를 효과적으로 걸러내었으나 Na₂SO₄도 85% 정도 배제하는 성능을 나타내었다. 하지만 이들은 도금액의 성분을 Cuppor Sulfate 대신에 Cuppor Nitrate를 사용함으로써 이문제를 해결 하였다.

Cheese Whey 제조: Whey 투과수의 염제거는 아마도 나노분리막의 식품관련 응용도중 가장 큰 부분을 차지하는 것일 것이다. Salty whey 용액은 4-6%의 소금과 6%정도의 Whey 고형분을 포함하고 있어 45,000 ppm의 BOD를 나타낸다. 이물들은 그래서 바로 하수구로 방류시킬 수도 없고 일반적인 Cheese whey와 섞을 수도 없다. 아래 Figure 5는 Cheese whey의 염제거 공정이 잘 나타나 있다. 이공정에서는 whey 를 배제시키고 물과 소금을 투과시켜 투과된 물은 재사용되거나 방류되어진다. 이공정은 두가지 장점을 지니고 있으며 그중 하나가 폐수처리 문제를 해결하는 것이고 다른 하나는 이윤을 증가시키는 것이다.

기타 관련산업: Cyclodextrin은 효소반응에 의해서 액상 Starch로부터 제조되어진다. 생산성을 높이기 위해서 효소반응 및 후처리 공정에 분리막을 사용한다(Figure 6 참조). UF 분리막에 의해서 Cyclodextrin을 효소로부터 분리하고 분리된 Cyclodextrin을 건조비 절감을 위해서 나노분리막으로 농축을 시킨다.

Lactose는 Sweet whey 혹은 skim milk UF permeate로부터 crystallization에 의해서 제조되어지며 이때, Sodium 이나 Potassium과 같은 일가 양이온들은 생성되는 결정의 수율을 저하시킨다. 이들 양이온들을 제거하는데 있어 전기영동법이나 이온교환법을 사용하면 비용이 높고 나노분리막을 사용하면 저비용으로 충분한 양의 양이온들을 제거할 수 있어 8-10%정도의 수율의 증가를 가져온다.

Antibiotics들은 일반적으로 300-1200 정도의 분자량을 가지고 있으며 이들을 나노분리막으로 반효조로 부터 분리하면 용매추출법이나 분별증류법보다 훨씬 경제적으로 이익이다. 이외에 Aminoacid 의 분리에도 나노분리막이 유용하게 사용될 수 있다.

이렇게 나노분리막은 아직 그 분리 메카니즘은 정확히 밝혀져 있지 않으나 넓은 범위에 많은 활용도를 지니고 있다. 이렇게 넓은 활용도를 지니고 있는 나노분리막의 현재 문제점은 분리막의 화학적 안정성이다. 지금 주로 제조되고 있는 나노분리막은 앞에서도 잠시 언급하였다시피 계면 중합법으로 제조된 박막의 Polyamide와 다공성 지지체로 형성되어 있으므로 이들은 내염소성이나 강산 강염기하에서 약한 단점을 지니고 있다.

본 연구팀에서는 이러한 기존의 나노분리막의 단점을 보완하고자 화학적으로 안정하고 높은 투수성을 나타낼 수 있는 나노분리막 재료로 Poly(vinyl alcohol) (PVA)을 선택하였다. PVA는 이미 매우 잘 알려진 물질로써 친수성이 매우 우수하여 수용성이며 물리적 성질이 우수하여 필름제조

에 용이하고 제조된 필름의 기계적 강도가 아주 우수하다. 또한 PVA는 -OH 그룹을 고분자 반복 단위마다 가지고 있기 때문에 여러 가지 Acid 나 Aldehyde 화합물과의 반응이 용이하여 이들의 가교반응을 손쉽게 할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 특히 나노분리막의 활성층의 경우에는 가교도가 분리막의 투과성능에 매우 중요한 역할을 한다. PVA 나노분리막의 투과성능개선을 위해서 본 연구에서는 Sodium alginate와 Chitosan, 계면중합으로 제조되는 Polyamide를 나노분리막 제조시에 함께 사용하였다.

실 험 물 질

다공성 지지체로 Fluid Systems사의 UOP PS UF 분리막을 사용하였고 활성층 제조를 위해서 폴리비닐알콜, 소듐알지네이트, 키토산 글루타알데히드 등을 사용하였다. 핵산, 증류수, 이소프로판올, 아세톤 등용매로 사용하였고 PEG600 (분자량 600짜리 폴리에틸렌글리콜), Na₂SO₄, NaCl, IPA (이소프로판올), MgCl₂를 투과특성 테스트를 위해서 사용하였다.

분리막 제조

본 연구에서는 활성층 자체필름과 PVA 나노복합막을 함께 만들어 사용하였다. 이들은 Dip-Coating 법과 계면중합법을 이용하여 제조되어졌다. Dip-Coating의 경우에는 PS 지지체를 준비된 고분자 용액에 일정시간 담군다음 꺼내어 건조시키고 이를 다시 가교용액에 일정시간동안 담구어 가교를 시켰다. 가교반응후 분리막을 물속에 투과테스트 이전까지 보관하였다. 계면 중합의 경우에는 지지체를 먼저 아민 용액에 일정시간 담구어둔후 꺼내어 표면에 남아있는 여액을 제거하고 다시 아실클로라이드 용액에 일정 시간 담구어 두었다. 이렇게 제조된 분리막은 공기중 상온에서 건조되어졌다.

특성조사

FTIR: 분리막 활성층의 화학적 구조를 알아봄으로써 올바른 방향으로 화학반응이 일어 났는지를 알아보기 위해서 FTIR을 사용하였다. 사용된 FTIR의 모델은 Bio-Rad, Digilab Division, Model FTS-80 이었다. 사용된 샘플은 두께 10 μm 이하의 필름을 사용하였으며 부득이 복합막을 사용하는 경우에는 ATR을 사용하였다.

X-ray Diffractometer: 분리막 활성층의 모폴로지와 활성층 물질의 분자간 거리를 알아 보기위해서 X-ray Diffractometer (Model D/MAX IIIB Rigaku X-Ray Diffractometer)를 사용하였다. 사용된 샘플은 FTIR의 경우와 마찬가지로 두께 10 μm 정도의 필름을 사용하였다.

SEM: 제조된 지지체의 구조 확인 및 복합막 제조시 코팅상태를 조사하기 위해서 Scanning Electron Microscope (Model JSM-80A, JEOL)를 사용하였다.

팽윤도: 제조된 활성층의 가교도를 간접적으로 알아보기 위해서 물에서의 팽윤도를 측정하였다. 먼저 가교된 필름형태의 활성층을 일정한 크기로 자른 다음 Vacuum Oven에서 24시간 동안 말린 다음 무게를 잰다. 그리고 준비된 증류수에 넣어서 25 °C를 유지한다. 팽윤되는 필름의 무게 변화가 없을 때까지 증류수에 보관후 꺼내어 표면에 붙은 물을 조심스레 제거한 후 정확하게 무게를 잰다. 이때 구해진 무게를 아래식에서는 Ws로 표기되며 이는 필름과 필름을 팽윤시키고 있는 물의 무게의 합이다. 무게를 잰 필름을 다시 Vacuum Oven 내에서 무게변화가 없을 때까지 건조한 다음 다시 그 무게를 제어 건조된 필름의 무게(Wd)로 칭한다. 이렇게 구해진 Ws 와 Wd 로 부터 아래식을 이용하여 그 필름의 팽윤도를 계산하였다.

$$\text{Swelling Ratio} = (W_s - W_d)/W_d$$

투과특성 조사

나노분리막의 투과특성테스터를 위하여 일반적인 역삼투막 테스터 셀을 이용하였으며 투과테스터 조건은 25 °C 온도에서 1000 ppm의 PEG600, Na₂SO₄, NaCl, IPA, MgCl₂ 수용액을 사용하였다. 제조된 막을 일정한 크기로 자른 다음 투과셀에 고정하고 압력 600 psi에서 30분간 유지시킨후 실제의 압력으로 변환하였다. 이때 사용된 압력은 600 에서 100 psi 사이였다. 용질 배제율은 다음과 같이 정의된다.

$$\text{Rejection} = (C_f - C_p)/C_f$$

여기서 C_f와 C_p는 각각 Feed 용액과 투과액의 농도를 나타낸다. 또한 Flux를 구하기 위해서 일정

시간동안 모든 투과액의 양을 분리막의 유효 막면적과 시간을 감안하여 $m^3/m^2 \cdot day$ 단위로 나타내었다.

HPLC: 분리막의 투과특성 시험시에 사용되는 Feed 용액과 막을 통과한 투과액의 용질의 농도를 알아내기 위해서 Refractometer가 Detector로 부착된 HPLC (Model Waters 501)를 사용하였다. 용질의 농도는 표준용액과 시료의 Peak로 부터 계산되어졌다.

결과 및 고찰

활성층 연구

활성층 연구를 위해서 세가지 종류의 Homogeneous 형태의 분리막이 제조되어 졌으며 이들은 PVA분리막, PVA/SA블렌드(95/5, 무게비)분리막, PVA/Chitosan블렌드(95/5, 무게비)분리막이다. 사용된 분리막의 두께는 건조된 상태에서 약 $10 \mu m$ 정도였다. 이들은 모두 알데히드로 가교된 상태이다.

PVA분리막: 아래 Figure 7에 PVA 분리막의 투수량과 배제율을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이, 투수량은 사용된 Feed 용액에 관계없이 압력증가에 따라 일정하게 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 200psi 에서의 투수량은 막 두께를 $1 \mu m$ 로 환산해서 볼 때 Feed 용액에 큰영향없이 약 $0.2 m^3/m^2 \cdot day$ 정도이다. 하지만 배제율은 사용된 Feed 용액과 압력에 따라 다양하게 변하고 있는 것을 볼 수 있다. 크게 두형태로 나누어 볼 수 있는데, 무기염의 경우(Na_2SO_4 , $NaCl$)는 압력 증가에 따라 배제율이 증가하는 반면, 유기물의 경우(PEG600, IPA)에는 입력증가에 따라 배제율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 분리막과 용질들과의 친화력 차이에서 기인한 것으로 보이며 정전기적 반발력이 크게 작용하는 무기염의 경우는 압력증가에 따라 배제율이 증가하고, 그렇지 않은 유기물은 분자크기에 다른 배제로 인해 압력이 증가할수록 배제율이 감소하는 것으로 생각된다. 또한 Na_2SO_4 와 $NaCl$ 의 경우를 보면 이가음이온을 지닌 Na_2SO_4 가 훨씬 높은 배제율을 보이는 것을 볼 수 있다. PEG600과 IPA의 경우는 당연히 분자가 큰 PEG600의 배제율이 더 높은 것으로 나왔다. 이러한 높은 유기물과 다가이온 배제율과 상대적으로 낮은 일가이온의 배제율로 볼 때 제조된 PVA 분리막은 나노분리 현상을 나타냄을 알 수 있다.

PVA/SA블렌드분리막: SA는 주사슬에 음이온을 달고 있는 이온교환 물질로써 친수성이 탁월하고 정전기적 반발력에 의한 용질 배제에 효과적일 것으로 기대가 되어 PVA분리막의 투과성능을 증가시키고자 소량 사용하였다. 이때 SA의 양을 5wt%로 고정 한 이유는 이함량에서 가장 좋은 분리막 특성을 나타냈기 때문이다. Figure 8은 이들의 투수량과 배제율을 잘 나타내고 있다. 이들의 투과특성을 PVA분리막과 비교해 볼 때 투수량은 비슷하나 배제율이 증가한 것을 볼 수 있다. 특히 PEG600의 배제율이 많이 증가한 것을 볼 수 있다. 이러한 PEG600 과 같은 유기물의 증가는 분리막의 표면이 보다 이온성으로 변해서 유기물과의 Hydrophobic interaction이 감소되어 용질과 분리막 사이의 친화성이 감소되어 일어난 것으로 이해할 수 있다.

PVA/Chitosan블렌드분리막: Chitosan은 주사슬에 amine그룹을 달고 있으며 이를 산성수용액에 녹임으로써 Chitosan 염으로 변하게 된다. Chitosan 염은 결과적으로 주사슬에 ammonium 양이온을 달고 있는 이온교환 물질이며 SA와 마찬가지로 친수성이 탁월하고 정전기적 반발력에 의한 용질 배제에 효과적일 것으로 기대가 되었다. 이때 Chitosan의 양을 5wt%로 고정 한 이유는 이함량에서 가장 좋은 분리막 특성을 나타냈기 때문이다. Figures 9는 이들의 투수량과 배제율을 잘 나타내고 있다. 이들의 투과특성은 전반적으로 PVA/SA블렌드분리막과 매우 유사하였으며 이는 양이온과 음이온을 각각 지니고 있을 뿐 다른 부분은 SA 와 Chitosan 염이 매우 유사하기 때문으로 생각된다.

이상의 결과들로 볼 때, PVA는 화학적으로 안정한 나노분리막제조에 적합한 재료인 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 이러한 결과를 바탕으로 보다 우수한 투수량을 나타낼 수 있는 분리막을 제조코자 복합막 형태의 나노분리막을 제조하였다.

복합막연구

PVA복합막: Figure 10은 PVA 복합막의 투과성능을 나타내고 있다. PVA복합막은 다공성 PS 지

시체표면에 0.2 μm 정도의 PVA 활성층이 코팅된 구조로 되어있다. 이들의 투수량은 압력증가와 함께 꾸준히 증가하는 것을 볼 수 있고 사용한 Feed 용액에는 별 영향이 없는 것을 볼 수 있다. 200 psi 운전압력에서 약 0.8 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{day}$ 정도의 투수량을 보이고 있으며, 이는 기존에 상품화된 폴리아마이드 나노분리막에 비해서는 다소 낮은 값을 알 수 있다. PVA 복합막의 배제율은 운전압력에 따라 다소 감소하고 있으며 PEG600의 배제율이 Na_2SO_4 보다 우수한 것을 알 수 있다. 이를 볼 때 PVA 복합막은 아마이드복합막과는 다르게 상당히 중성에 가까운 표면 성질을 지니고 있는 것으로 생각된다. 200 psi에서 PEG600은 약 85%정도, Na_2SO_4 의 경우는 약 70% 정도의 다소 낮은 배제율을 보이고 있다.

PVA/SA 블렌드 복합막: PVA/SA 복합막은 PVA 복합막 보다 우수한 분리특성을 나타내고 있음을 Figure 11을 통해서 볼 수 있다. 투수량의 경우는 PVA 복합막과 매우 유사한 결과를 나타내는 반면에 배제율에 있어서 상당히 향상된 결과를 나타내고 있음을 알 수 있다. Feed 용액에 따른 배제율의 변화를 살펴볼 때, 높은 Na_2SO_4 의 배제율과 상대적으로 낮은 MgCl_2 의 배제율로부터 이 복합막의 표면은 음이온 성질을 많이 띠고 있음을 알 수 있다. 이러한 음이온 성질은 사용된 음이온 고분자인 SA로부터 기인한 것으로 생각된다. PEG600과 같은 유기물과 다가이온인 Na_2SO_4 의 높은 배제율과 일가 이온인 NaCl 의 낮은 배제율과 같은 배제율의 경향으로 볼 때 이 복합막들은 아주 전형적인 나노분리막을 알 수 있다.

Polyion Complex 복합막: Polyion complex 복합막은 음이온 고분자인 SA와 양이온 고분자인 Chitosan 염으로부터 제조되었으며 이들의 투과 성능은 아래 Figure 12와 같다. 이들도 상당히 높은 PEG600의 배제율을 나타내고 있으며 200psi에서 약 90%이상의 배제율을 나타내고 있다.

PVA/Polyamide 복합막: 앞에 나타난 여러 가지 분리막들이 전형적인 나노분리막의 성능을 잘 나타내고 있으나 다소 투수량이 작은 것을 알 수 있다. 이점을 보완하고자 고투수성과 높은 배제율을 나타내는 Polyamide 복합막과 화학적으로 안정한 PVA 복합막의 장점을 살려 보고자 PVA/Polyamide 복합막을 제조하였으며 이들의 투과 성능은 아래 Figure 13에 잘 나타나 있다. 이들은 상당히 높은 투수량과 높은 배제율을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이들의 운전압력에 따른 투수량의 변화를 보면 압력이 증가할수록 전반적으로 꾸준히 증가하는 것을 볼 수 있고 이들의 다른 막과는 달리 Feed 용액에 따른 변화가 다소 큰 편이다. 특히 NaCl 용액의 경우 투수량이 다른 용액에 비해서 크게 나타났으며 이러한 현상은 고압으로 갈수록 점점 커져서 400 psi 에서는 다른용액과의 차이가 약 2 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{day}$ 정도로 나타나고 있다. 이들의 투수성은 상당히 높아서 200 psi 운전압력에서 약 2.0-3.0 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{day}$ 정도의 투수량을 나타내고 있다. 이들막의 배제율 또한 상당히 우수한 것을 알 수 있는데 특히 나노분리막의 특징인 유기물의 배제율이 아주 좋아 200 psi에서 PEG600의 배제율이 약 97%정도이다. Na_2SO_4 의 배제율도 90% 정도로 나타내고 있는 반면에 일가이온인 NaCl 은 10% 근방의 아주 낮은 배제율을 나타내고 있다. 그리고 운전압력에 따른 배제율의 변화는 다른막의 경우와 마찬가지로 운전압력의 증가에 따라 다소 감소하는 추세를 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때 이 복합막은 저분자 유기물과 다가이온을 효과적으로 걸러내고 NaCl 과 물을 쉽게 통과시킬수 있는 전형적인 나노분리막임을 알 수 있다.

상품화제품과 성능비교: 본 연구에서 제조된 나노분리막중 가장 좋은 투과성능을 나타내는 PVA/Polyamide블렌드복합막의 성능을 기존의 상품화된 나노분리막과 비교해 보기 위해서 나노분리막의 활용분야중의 하나인 염색공정에 적용을 시도해 보았다. 본 연구에서는 염색공정에서 발생하는 세척수의 물과 소금을 재활용하고 함께 포함된 염료를 분리제거하는 실험을 시도하였다. 본 연구실에서 제조된 PVA/Polyamide 복합막을 기존의 상품화된 막인 TS-40(Trisep, USA), MPF-31, MPF-32, MPF-44(Membrane Products Kiryat Weizmann, Israel)와 함께 사용하여 PVA/Polyamide 복합막의 성능을 가늠해 보았다. 본 연구에서 사용된 실험조건은 다음과 같다: 염료: Reactive Red 120 (M.W. 1468), 염료농도: 0.6-6.0 g/L, NaCl 농도: 40 g/L, Na_2CO_3 농도: 15 g/L. Salt의 배제율은 Conductometer(TOA, CM-40)를, 염료배제율은 UV-Spectrophotometer (HACH, AR/4000V)를 사용하여 측정하였다.

아래 Table 2는 기존 상품들과 본 연구실에서 제조된 막의 분리투과특성이 잘 나와 있다. 이들의 결과를 종합적으로 살펴 볼 때 본 연구에서 제조된 분리막이 기존 상품들에 비해서 보다 높은 투수성과 보다 높은 염 배제율을 나타내는 반면 염배제율에서는 오히려 낮은 값을 보임으로써 물과 염을 재활용하고 염료를 분리제거하는 공정에 아주 적합하다는 사실을 알 수 있었

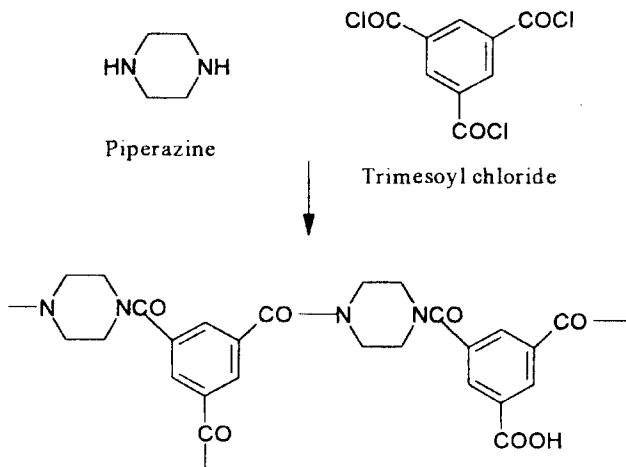
다.

감사의 글

본 연구를 위하여 연구비를 지원해 주신 과학기술부와 공동연구기관인 효성생활산업에 깊은 감사를 드립니다. 또한 본 연구실에서 제조된 분리막의 응용연구를 위하여 애써주신 연세대학교 노수홍 교수님팀에게도 감사의 뜻을 전합니다.

인용문헌

1. D. Watson and C.D. Hornberg, *Desalination*, **72**, 11 (1989)
2. P.K. Eriksson, *Environmental Prog.*, **7**(1), 58 (1988)
3. G.L. Amy, *J. Environmental Engr.*, **116**, 200 (1990)
4. L. Tan and R.G. Sudak, *J. Amer. Water Works Assn.*, **84**, 79 (1992)
5. A. Bindoff, *Desalination*, **67**, 455 (1987)
6. A.E. Simpson, *Desalination*, **64**, 305 (1987)
7. A. Zaidi, *Water Sci. Technol.*, **25**, 263 (1992)
8. Y.K. Guu and R.R. Zall, *J. Food Sci.*, **57**, 735 (1992)
9. R. Rautenbach and A. Groschl, *Desalination*, **77**, 77 (1990)
10. L. Raman, M. Cheryan and N. Rajagopalan, *Chemical Engineering Prog.* 68 (1994)
11. Yabushita, *Technical Report 4, Nitto Denko, Japan* (1990)
12. *Technical Bulletin, Filtration Engineering, New Hope, MN* (1991)
13. R.J. Peterson, *J. Membrane Sci.*, **83**, 81 (1993)
14. A. Merry, "Effective industrial membrane processes benefits and opportunities", ed. M.K. Turner, Elsevier, London (1991)



Scheme 1. Chemical structure of NS300 membrane, from piperazine and trimesoyl chloride

Table 1. Properties and performance characteristics of some commercially available NF membranes.

Company and location	Membrane Name	Active Membrane layer	Charge	Water Permeability coefficient L/m ² /hr/MPa	NaCl		MgSO ₄	
					Conc., %	Rej., %	Conc., %	Rej., %
Celfa, Germany	DCR-100	†	†	51.9	0.35	10	†	†
DDs Nakskob, Denmark	HC50	†	†	20.8	0.25	60	†	†
Desalination Systems Escondido, MN	Desal-5	†	†	47.1	0.1	50	0.1	96
Film-Tec (Dow) Minneapolis, MN	NF-40	PA	Negative	25.0	0.2	45	0.2	97
	NF-70	PA	Negative	72.0	0.2	70	0.2	98
	XP-20	†	†	50.0	0.2	25	0.2	75
	XP-45	†	†	30.7	0.2	75	0.2	98
Kalle Germany	NF-PES10/PP60	†	†	103.8	0.5	15	†	†
	NF-CA50/PET100	†	†	31.0	0.5	55	†	†
Membrane Products- Kiryat Weizmann Repovot, Israel	MPT-10	†	†	29.3	0.2	63	†	†
	MPT-20	†	†	50.0	0.2	18	†	†
	MPT-30	†	†	51.6	0.2	20	†	†
Nitto-Denko Osaka, Japan	NTR-7250	PVA	Negative	62.5	0.2	50	0.2	98
	NTR-7410 ¶	SPS	Negative	500	0.5	10	0.5	9
	NTR-7450 ¶	SPES	Negative	92.0	0.5	50	0.5	32
Osmonics Minnetonkia, MN	B-type TLC ¶	†	Negative	47.2	0.2	50	0.2	25
PCI England	AFC-30	PA	Negative	25.00	0.2	35	0.2	97
Toray Japan	SC-L100	CA	Neutral	31.3	0.2	75	0.2	97
	UTC-20HF	PA	Negative	94.7	0.2	66	0.2	99
	UTC-60	PA	Amphoteric	47.3	0.1	85	0.2	99
UOP San Diego, CA	TFCS-4921	†	†	340	0.05	85	†	95
	ROGA-4231	†	†	330	0.2	75	†	95

* CA = cellulose acetate; PA = polyamide; SPS = sulfonated polysulfone;
SPES = sulfonated polyethersulfone.

† Data not available.

¶ These membranes show lower MgSO₄ rejections compared to other NF membranes; however, they have greater than 90% rejection of Na₂SO₄.

Table 2. Comparison between nanofiltration membranes

Membrane	Water permeability lmh/kg/cm ²	Conc. of dye at permeate (Conc. of feed soln: 350 ppm)	Rejection of salt (%)
KH-1(Made in KRICT)	3.84	0.05 ppm	15.0
TS-40	3.46	0.1 ppm	25.0
MPF-31	2.05	0.5 ppm	-
MPF-32	1.25	0.8 ppm	-
MPF-44	2.20	1.0 ppm	-

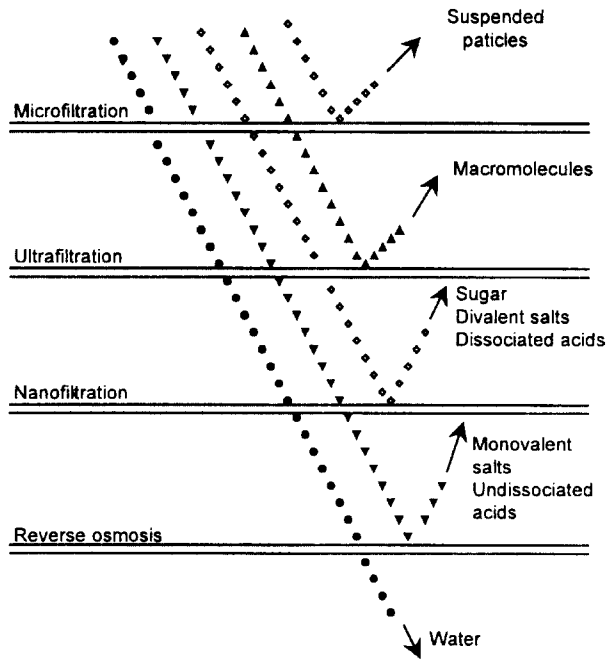


Figure 1. NF fulfils a new role in mem-brane separation processes.

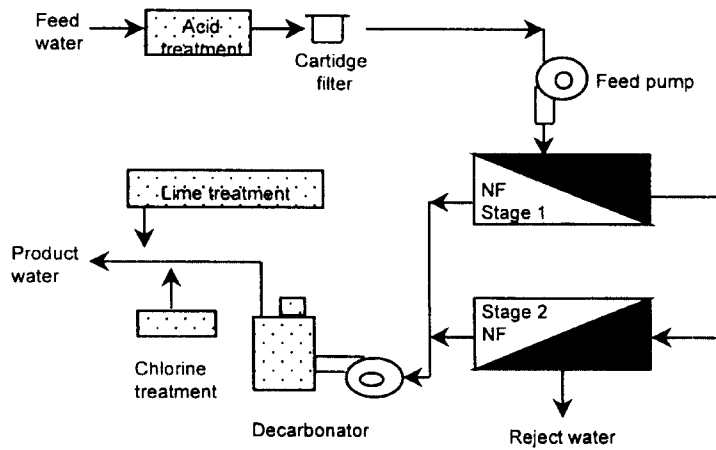


Figure 2. Water softening remains the largest use for NF plant.

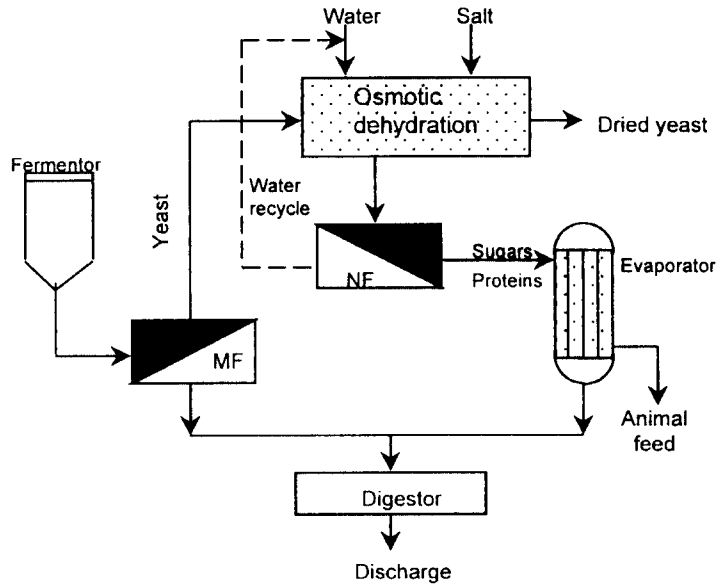


Figure 3. A combination of NF and MF are used to process baker's yeast.

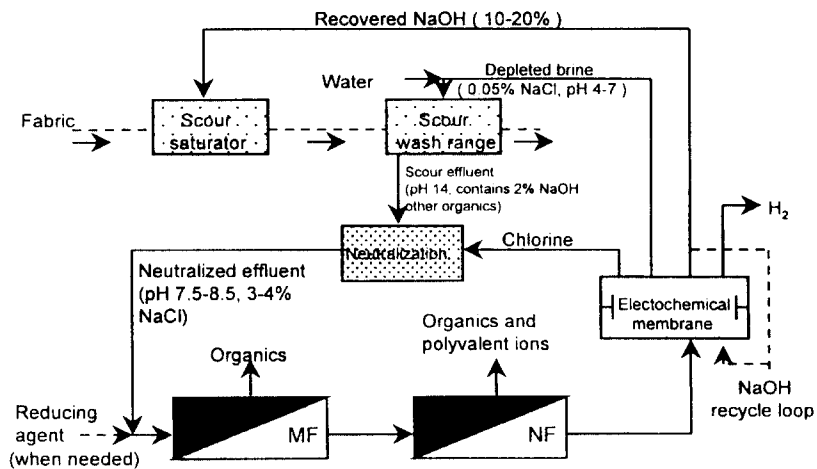


Figure 4. NF recover sodium hydroxide from textile industrial effluents.

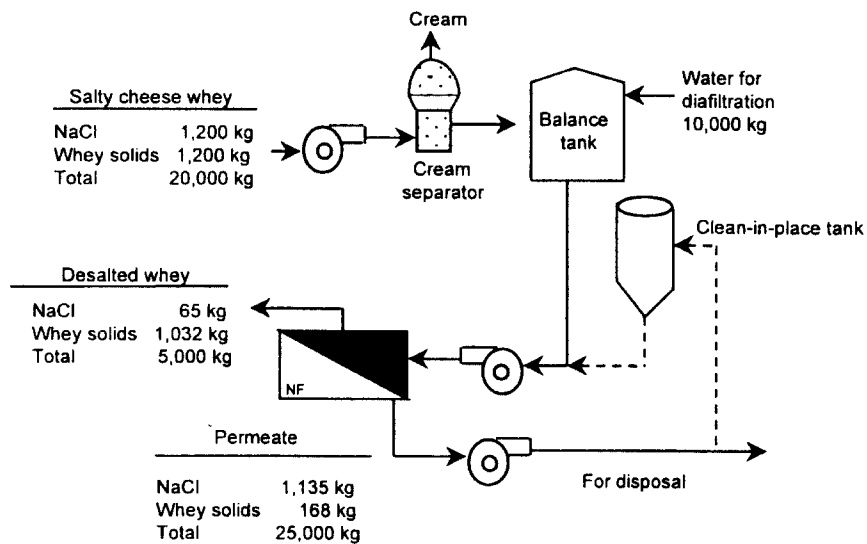


Figure 5. Desalting of cheese whey by NF solves a major disposal problem.

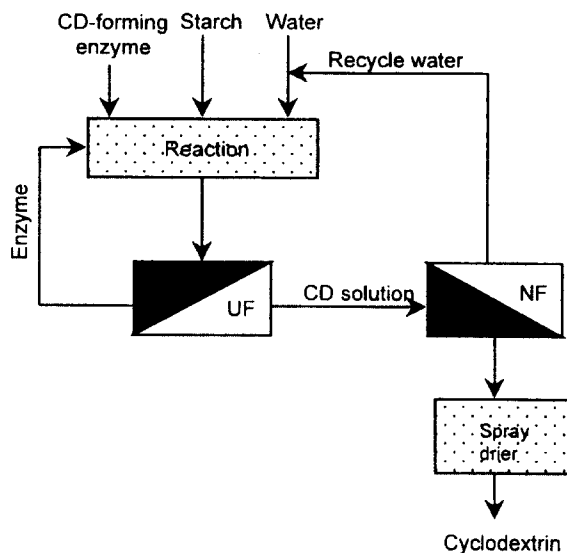


Figure 6. Cyclodextrin is separated out by a combination of NF and UF.

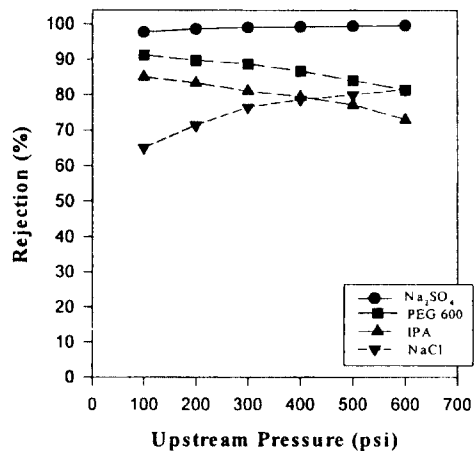
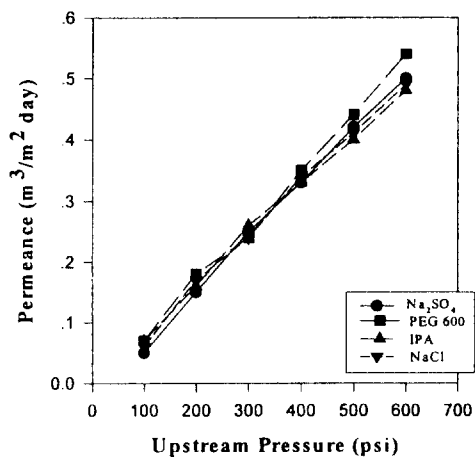


Figure 7. Permeation properties of the PVA membranes

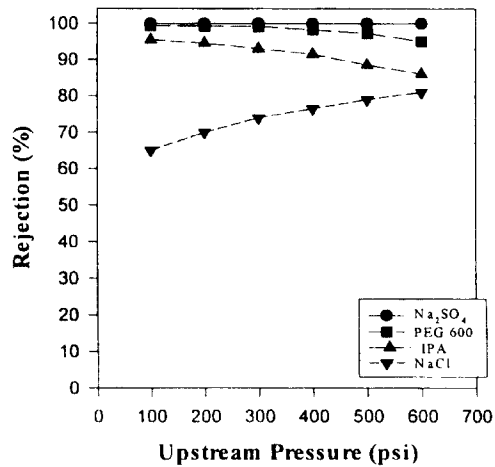
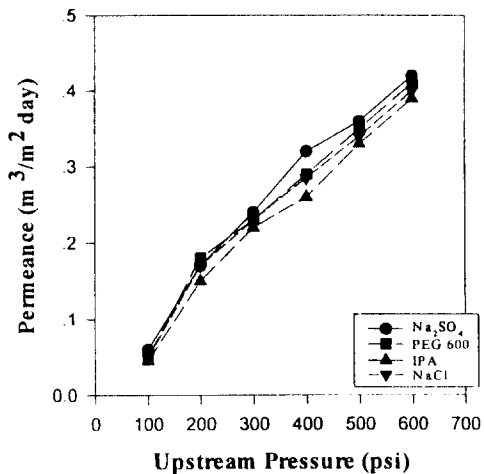


Figure 8. Permeation properties of the PVA/SA blend membranes

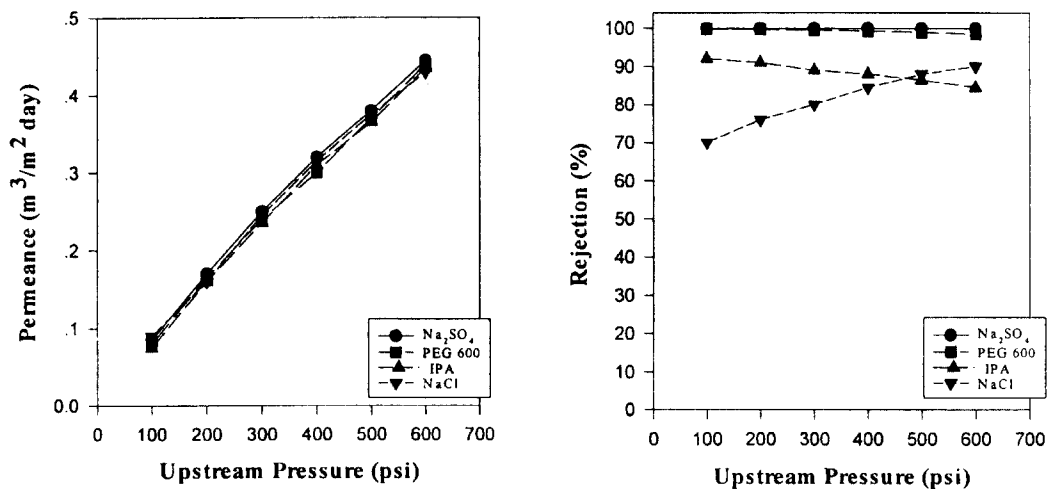


Figure 9. Permeation properties of the PVA/Chitosan blend membranes

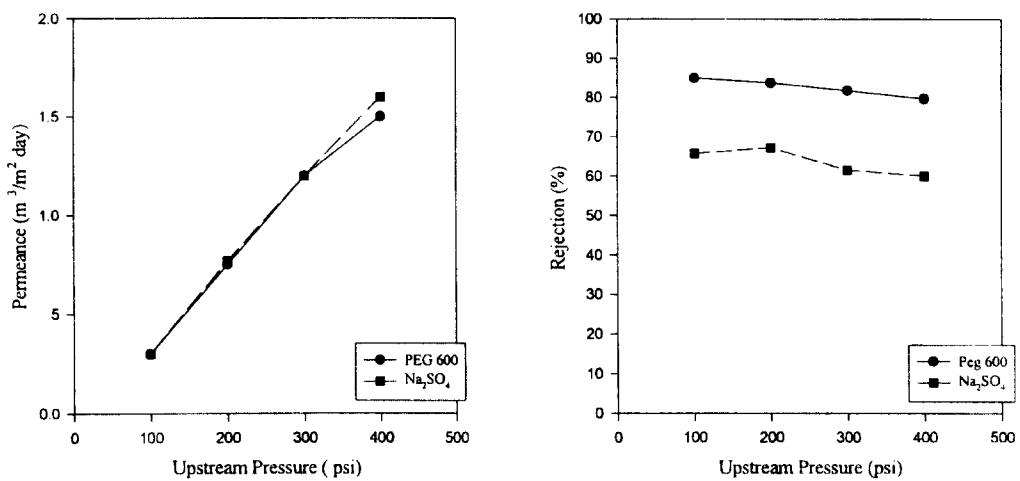


Figure 10. Permeation properties of the PVA composite membranes

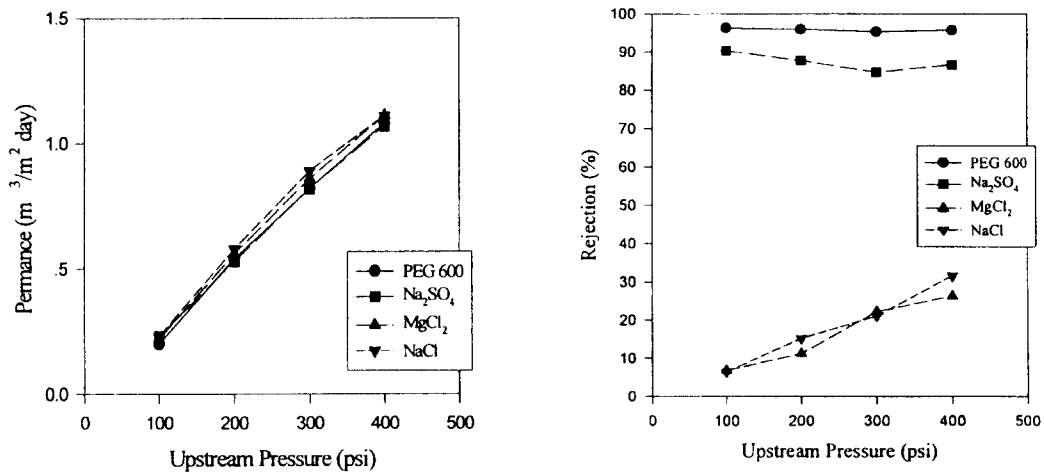


Figure 11. Permeation properties of the PVA/SA blend composite membranes

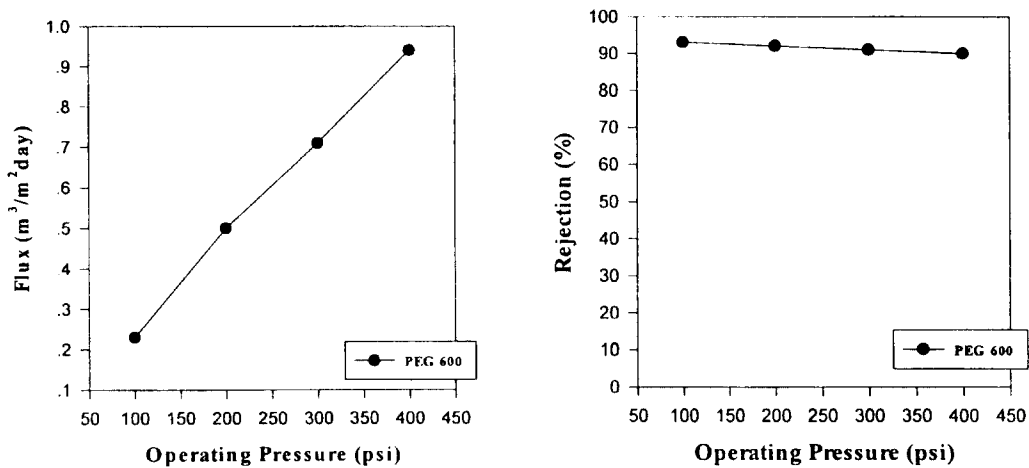


Figure 12. Permeation properties of the Poyion complex composite membranes

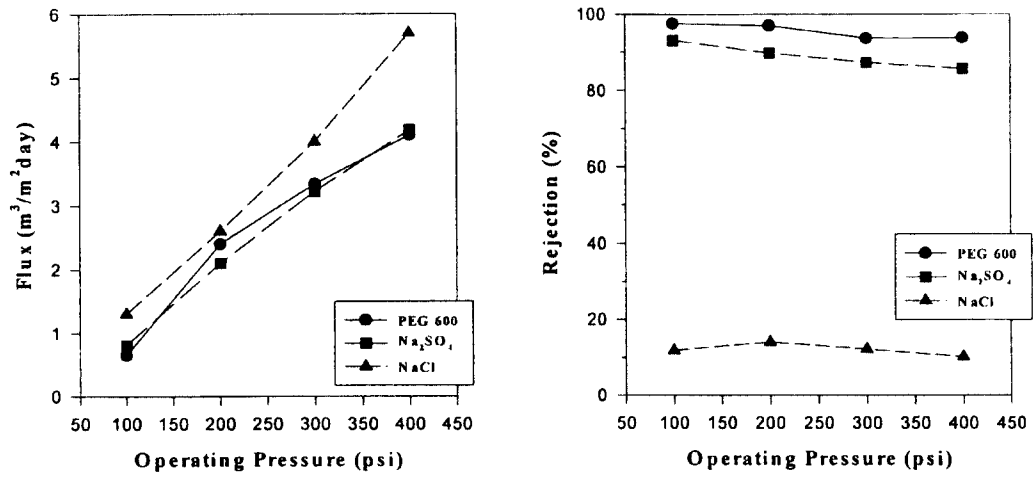


Figure 13. Permeation properties of the PVAPolyamide blend composite membranes