

Polyamide 역삼투막의 수투과성 및 내염소성 향상에 관한 연구

염민오, 김성수

경희대학교 공과대학 화학공학과, 재료과학연구소

Enhancement of water flux and chlorine resistance of polyamide reverse osmosis membrane

Min-Oh Yeom, Sung Soo Kim

Dept. of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Seoul, Korea

ABSTRACT

It was attempted to enhance the chlorine resistance and the water flux of the polyamide reverse osmosis composite membrane by introducing hydrophilic materials such as HEMA and PVA. Either HEMA or PVA was added to the aromatic amine (MPDA), and it was interfacial polymerized with TMC to form a new thin film composite membrane. Remaining HEMA monomers were photopolymerized and PVA was crosslinked to enhance the durability of the membrane. Active layer formation was confirmed by SEM and FT-IR examinations. Chlorine were improved and water flux increased by this method, and its durability was confirmed.

1. 서 론

현재 수처리용 분리막으로 사용되고 있는 역삼투막은 salt, glucose, lactose와 같은 저분자량 용질을 분리할 수 있어 해수나 염수의 탈염에 의한 식수 제조 및 산업폐수 처리에 사용되고 있으며 초순수 제조로 전자 및 반도체 산업에도 이용되고 있다^[1-2]. 역삼투막의 구조는 일반적으로 0.1 ~ 3.0 μm 의 두께를 갖는 활성층과 50 ~ 150 μm 의 두께를 갖는 다공성 지지층으로 구성되어 있고^[3], 내부 구조에 따라 일체형 비대칭막과 박막형 복합막으로 양분할 수 있는데 이 중 복합막은 얇고 조밀한 활성층을 가교시켜 보다 높은 내화학성을 얻을 수 있으므로 높은 선택도와 투과유량을 갖도록 할 수 있는 장점이 있다. 또한 물리적, 화학적으로 견고하고 수투과량이

우수한 지지막을 사용함으로써 어려운 조건에서의 조작성을 가능하게 한다^[4-5]. 복합막 제조 방법은 대부분 계면중합법으로 제조되고 있다. 계면 중합법이란 각기 수용액상과 유기 용액상에 용해되어 있는 두 반응물이 서로 불용성인 이 두 액상의 계면에서 반응하여 고분자를 형성하는 공정이다^[6]. 역삼투막의 소재는 개발초기에 셀룰로오스 및 그 유도체들이 주로 사용되었으나 내약품성, 내열성, 내미생물특성에서 결함이 많아 분리대상이 다양하지 못한 문제점을 갖고 있었다^[4-5, 7]. 따라서 최근에는 셀룰로오스계 막들보다 물리적 특성이 우수한 폴리아미드를 주축으로 하는 합성고분자막의 사용이 증가하고 있으며 복합막의 형태로 제조되어 사용되고 있다^[5, 8-10]. Cadotte^[11-12] 등은 방향족 monomeric

diamine과 3개 이상의 carbonyl halide 기를 갖는 acyl halide와 계면 반응시키면 기존의 지방족 diamine계 막보다는 훨씬 성능이 우수한 복합막을 얻을 수 있다는 것과 m-phenylenediamine과 trimesoyl chloride의 조합이 가장 좋은 성능을 나타냄을 발견하였고, 이 복합막은 FilmTec사에 의해 FT-30으로 상품화 되었다. FT-30의 특징은 다음과 같다^[12].

- ① 평균 활성층 두께는 약 2,000Å 정도로서, 다른 지방족 amine계 복합막의 표면에서는 전혀 볼수 없는 다소 거친 "ridge and valley" 형태를 갖는 특이한 점이 있다.
- ② 활성층의 고유한 가교성에 의해 module 제조시 compaction에 대한 안정성이 좋고 halogen에 대한 내성이 우수하며 넓은 pH 사용 범위를 갖는다.
- ③ 해수의 경우 25°C, 800 psi 압력 하에서 평균 99.1-99.3 %의 염배제율과 24gal/ft³ day의 평균 수투과량을 나타낸다.
- ④ 수용성 반응 silica에 대한 95% 이상의 배제율을 갖고 있어 반도체용 초순수 (ultrapure water)의 제조에 유용하다.

그러나 이러한 FT-30과 같은 폴리아미드계 복합막들이 우수한 열적특성 및 염배제율 99% 이상의 분리특성을 가지고 있지만 염소나 오존에 의한 살균소독 시 주쇄인 amide bond가 분해되는 단점이 있어 분리성능의 저하가 발생하는 문제점을 안고 있으며^[13] 수투과도의 향상 역시 여러 분리막의 개선점으로 요구되고 있다^[6]. 이러한 염소에 대한 저항성의 향상을 위하여 trimesoyl chloride (TMC)를 이용한 폴리아미드막의 가교나 내염소성 특성을 갖는 작용기를 폴리아미드 주쇄에 도입하는 등의 연구가 활발히 진행되어 상업화 되기도 하였지만 아직도 많은 연구가 필요한 실정이다^[14-15]. 또한 내염소성을 갖기 위해서는 역삼투막의 구조가 친수성기와 소수성기가 교밀도로 집적된 분자골격이어야 한다는 보고도 있다^[16]. 따라서 본 연구의 목적은 수처리용 분리막으로 사용되고 있는 기존의 폴리아미드막이 갖고 있는 단점인 염소에 약한 저항성을 보완하고 재료 자체의 친수성을 증가시

킴으로써 수투과도를 향상시키는 것이다. 먼저 염소에 공격받기 쉬운 amide bond가 주쇄에 존재하는 종래의 FT-30 막의 단점을 보완하기 위하여 가교반응에 의하여 amide bond에 ester bond를 추가한 공중합체를 제조함으로써 내염소성을 증대시키며, 재료 자체의 친수성을 증가시켜 전체적인 막의 친수성 및 수투과도의 향상을 도모하고자 한다.

2. 실험 방법 및 장치

2.1 실험 물질

사용된 물질은 지지막 제조에 polysulfone (PSf, Udel P-1700, Amoco Co.), polyvinyl-pyrrolidone (PVP, GAF Chemical Co., K-15), n-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Aldrich Co., HPLC grade)가 사용 되었고, 계면 중합을 통한 박막 형성에 사용된 물질로는 m-phenylenediamine (MPDA, Aldrich Co.), polyvinyl alcohol (PVA, MW=22,000, Junsei Chemical Co.), hydroxyethyl methacrylate (HEMA, Janssen Chimica Co.), trimesoyl chloride (TMC, Aldrich Co.), n-hexane (J.T.Baker Inc.), NaOH (J.T.Baker Inc.), benzophenone (Aldrich Co.), 막의 성능 측정에 사용된 물질로는 NaCl (일반 한주소금을 사용), sodium hypochlorite (NaOCl, ≥5%, Aldrich Co.) 등이다.

2.2 지지막의 제조

본 연구에서는 복합막의 지지체 소재로 주로 사용되는 PSf를 가지고 PVP와 함께 NMP에 녹여 용액을 만든 후 이 용액속의 기포를 완전히 제거하여 polyester 계의 부직포 위에 용액을 붓고 casting knife로 casting 한 후 바로 수조에 넣어 젤화 시킴으로써 막을 얻었다. 사용된 용액의 조성비는 PSf/PVP/NMP=18/15/67 로 이 조성은 기존의 지지막 제조 시 실험적 최적조건의 결과에서 나온것을 사용하였고 비용때로는 정수된 물을 사용하였다. 다음은 지지막 제조 시 제막 조건을 나타낸 것이다.

- casting knife thickness : 0.15 mm
- 제막시 온도 및 상대 습도 : 상온, 50 ± 5 %
- water(gelation) bath 의 온도 : $0 \sim 4$ °C

2.3 계면중합을 이용한 복합막 제조

PVA/MPDA 및 HEMA/MPDA를 0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0 의 조성으로 1.0 wt% 수용액으로 만들고 같은 양의 NaOH를 넣어 상온에서 용해시킨 후 각 수용액마다 진공 여과를 통해 미반응 모노머를 제거한다. 그리고 이 용액에 제조된 지지막을 3시간 동안 함침시켜 지지막 표면에 모노머를 코팅하고, 코팅된 지지막을 다시 꺼내어 고무롤러를 이용하여 막표면에 과잉으로 남아있는 용액을 제거한다. 그리고 나서 TMC를 유기 용매인 n-Hexane에 1.0 wt%의 농도로 용해시킨 용액을 모노머가 코팅되어진 지지막위에 부어 5분간 계면중합을 행함으로써 복합막을 제조하였다. 계면중합으로 제조된 복합막은 convection oven에서 60°C의 온도로 30분 동안 열처리되었다.

2.4 제조된 복합막의 활성층에 존재하는 미반응 PVA와 HEMA 모노머의 가교화

제조된 복합막에 미반응으로 남아있는 PVA의 hydroxyl group을 가교제를 사용하여 가교하였다. 즉 PVA 가교제를 만들어 그 속에서 PVA/MPDA 막을 72시간 동안 처리하여 PVA 자체의 중합을 유도하였다. 표 1은 PVA의 가교제의 조성을 나타낸 것이다. 제조된 HEMA/MPDA 복합막에 미반응으로 존재하는 HEMA 모노머는 로광기를 이용하여 5분간 UV를 쬐어 줌으로써 광중합을 통한 HEMA 자체에 있는 이중결합의 중합을 시도하였다. 광중합을 위한 개시제로 benzophenone을 사용하였고 이는 유기용매에 TMC를 녹일때 첨가하여 광중합 시 이용되었다. 그림 1은 복합막의 제조 과정을 총괄적으로 도식화 한 것이며 그림 2는 계면중합을 통한 반응식과 가교를 통해 형성된 복합막의 활성층의 화학적 구조를 나타낸 것이다.

2.5 후처리

제조된 복합막은 열처리 후 증류수에 2시간 동안 함침하여 친수화 공정을 거친다.

표 1. PVA 가교제의 조성

Formaldehyde 30%	100 ml
H ₂ SO ₄	20 ml
Na ₂ SO ₄	100 g
H ₂ O	1.0 l

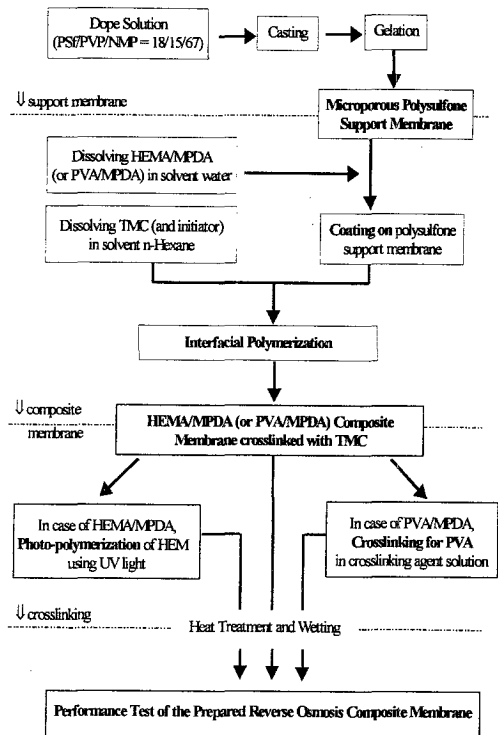


그림 1 Procedure of manufacturing the reverse osmosis TFC membranes

2.6 복합막의 성능 실험 및 장치

건조한 복합막을 약 2시간 가량 증류수에 함침시킨 후 꺼내어 광택면을 위로 하여 RO test cell에 장치하고 2000 ppm NaCl 수용액을 채운 후 cell을 밀폐시킨다. 조업압력이 30 Kg/cm² 이 되도록 서서히 질소가스를 넣어 주고 투과도가 정상상태에 도달한 것을 확인한 후 수투과율과 염배제율을 측정하였다. 수투과도와 염배제율을

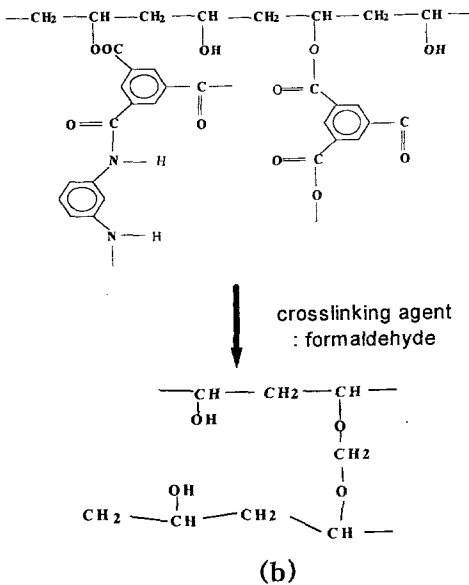
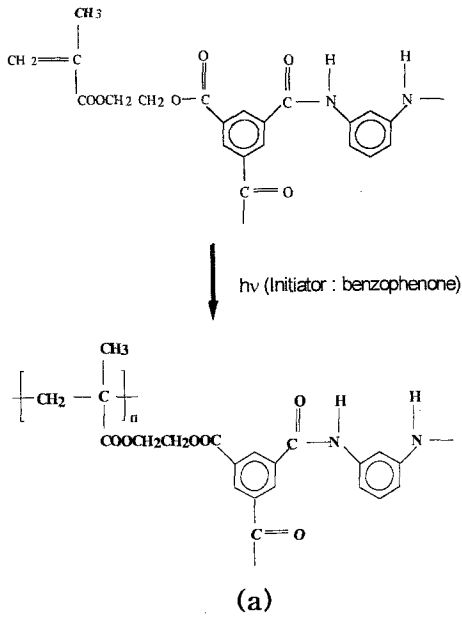


그림 2. 복합막의 활성층에 형성된 가교 결합의 화학 모식도
 (a) HEMA/MPDA와 TMC의 반응
 (b) PVA/MPDA와 TMC의 반응

측정하는데 사용된 reverse osmosis testing 장치는 그림 3에 나타낸 바와 같이 batch type의 일본 Akico Co. 에서 제작한 장치를 사용하였고 이 장치의 수투과 유효막면적은 18cm² 이다. 그리고 염배제율은 미국 YSI Inc.의 conductivity meter를 사용하여 측정하였다. 복합막의 chlorine에 대한 저항성을 알아보기 위해서는 막성능 측정이 끝난 복합막을 1000ppm의 NaOCl 수용액에 담가 2시간 동안 접촉시킨 후 증류수로 깨끗이 세척하여 앞서 행한 방법대로 막성능을 측정하였다. 참고로 측정된 수투과도와 염배제율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{수투과도} = \frac{\text{투과유량}(l)}{\text{유효막면적}(m^2) \cdot \text{단위시간}(hr)}$$

$$\text{염배제율} = \left(1 - \frac{\text{투과액의염농도}}{\text{원액의염농도}}\right) \times 100$$

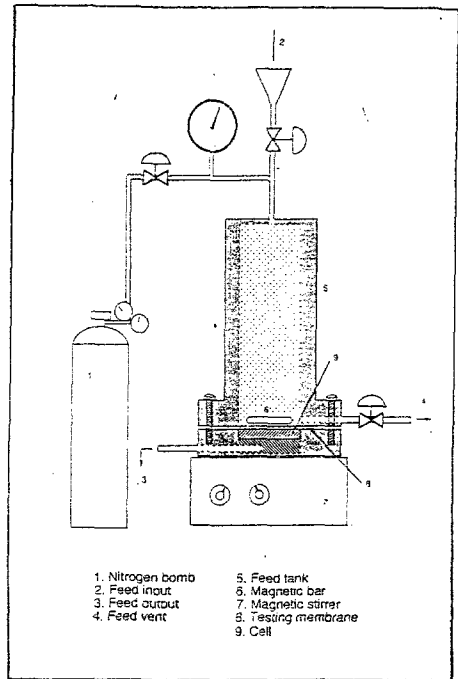


그림 3. Apparatus for performance test of RO membrane (batch type)

2.7 복합막의 구조관찰 및 반응을 통한 합성여부

제조한 지지막과 복합막의 구조를 보기위해 FE-SEM(HITACHI S-4200)을 사용하였고, 반응을 통한 합성 여부는 System 2000 FT-IR Spectrophotometer (PERKIN ELMER Co.)을 이용하여 확인 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 복합막을 형성하고 있는 지지막

위에 코팅되어 있는 박막 존재 확인

그림 4는 제조된 폴리 술폰 지지막의 구조를 SEM을 통해 나타낸 것이며 그림 5는 제조된 폴리 술폰 지지막 위에 계면중합하여 코팅된 박막을 가진 복합막을 찍은 사진이다.

SEM 사진을 통해 제조된 지지막의 구조는 전형적인 finger-like 구조를 가지고 있으며 또한 그림 4와 5를 비교해 봄으로써 지지막의 표면에 박막이 형성되어 있는 것을 확인 할수 있다. 참고로 finger 구조는 sponge 구조에 비해 porosity가 떨어지며 막 전체의 기공의 균일도가 떨어진다. 또한 같은 sponge구조보다 약하며, 계면중합시에도 함침정도가 균일하지 않을 수 있다. 따라서 구조적으로 sponge 구조를 취하는 것이 복합막의 제조에 바람직하다 할수 있다. 사진에서 보면, 복합막의 상부 고밀도층은 PSf 막의 고밀도층에 비해 훨씬 더 두꺼운 것을 관찰할수 있다. 또한 분리를 수행하는 활성층이 가장 상부에 코팅되어 있음을 확인할수 있고 표면 사진에서와 같이 코팅된 복합막은 PSf 과 비교할 때 기공을 관찰 할수 없다. 따라서 박막이 형성되었음을 확인하였다.

3.2 계면중합에 의한 화합물 생성여부

제조된 복합막에 있어 반응물의 상호작용 및 그 화학적 결합 여부와 그 안정성에 대해 알아보고자 분석기기로써 FT-IR을 사용하였다.

얻어진 복합막이 적절한 반응을 통해 생성되었는지를 확인하기 위한 FT-IR 분석 결과는 그림

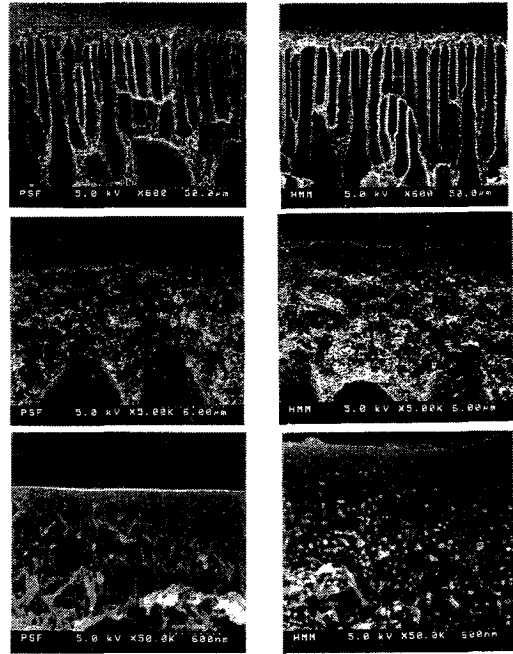


그림 4. 막의 단면을 찍은 SEM 사진
(left : PSf 막, right : TFC 막)

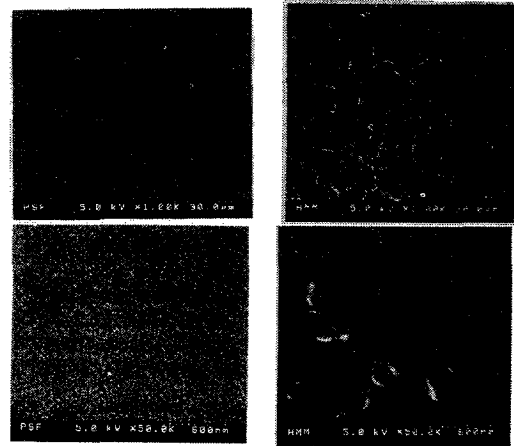


그림 5. 막의 표면을 찍은 SEM 사진
(left : PSf 막, right : TFC 막)

6과 7에 나타나 있다.

FT-IR의 분석으로 부터 본반응의 MPDA와 TMC간에 amide기를 갖는 화합물의 생성 여부를 확인하기 위해서는 질소와 수소의 결합

peak가 얻어지는 범위인 $3500 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ 과 탄소와 산소의 이중결합 peak가 얻어지는 2900 cm^{-1} 에서 확인하여야 하는데 그림에서 보는 바와 같이 본 반응에서는 HEMA와 PVA의 재료 첨가에 따른 순수 HEMA와 순수 PVA 물질 자체가 가지는 IR peak의 영향이 상당히 큼에 따라 그 peak 범위에서는 생성 여부를 확인하기는 어려우며, 따라서 그림 6과 7의 $1670\text{-}1640 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 나타나는 amide bond의 carbonyl group의 peak로 간접적으로 확인할 수 있다. 또한 HEMA와 TMC, 그리고 PVA와 TMC 간의 화학적 결합을 이루는 ester bond 중 C=O group의 peak와 C-O group의 peak는 각각 $1750 \sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ 와 $1300 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 존재 범위에서 확인할 수가 있었다.

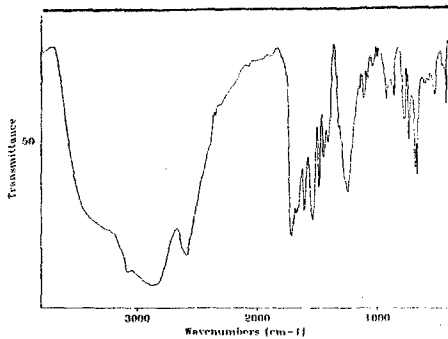


그림 6. HEMA/MPDA와 TMC가 가교하여 생성한 화합물의 IR 분석 peaks

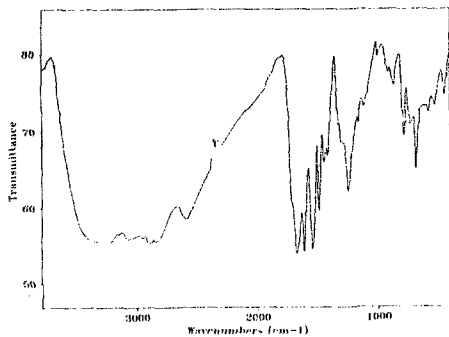


그림 7. PVA/MPDA와 TMC가 가교하여 생성한 화합물의 IR 분석 peaks

3.3 복합막의 성능 평가 결과

그림 8은 여러 농도의 HEMA/MPDA 수용액에 TMC를 가교하여 복합막을 만든 후 batch type의 역삼투 공정 성능 시험 장치로 시험한 결과를 나타낸 것이다. 100% MPDA, 즉 기존의 FT-30 막의 소재로써 실험실에서 직접 제조한 것은 높은 수투과도와 염배제율을 나타내고 있다. 이는 기존의 상업용막과 비교해 볼 때 거의 비슷한 값을 나타내며, 여기에 HEMA monomer의 농도를 점차 증가시키기에 따라 수투과도의 감소를 보이며 75% HEMA 이후에서 급격한 증가를 보여준다. 또한 염배제율에 있어서도 HEMA의 농도가 점차 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그리고 TMC로 가교된 이 복합막을 성능 측정후 염소처리를 일정시간 동안 하였을 때 막의 성능변화는 그림에서와 같이 100% MPDA 막은 염소처리후 상당한 수투과도 향상과 염배제율의 감소를 보이는 반면, HEMA가 첨가된 복합막은 염소처리후 수투과도가 100% MPDA 막보다는 크게 향상되

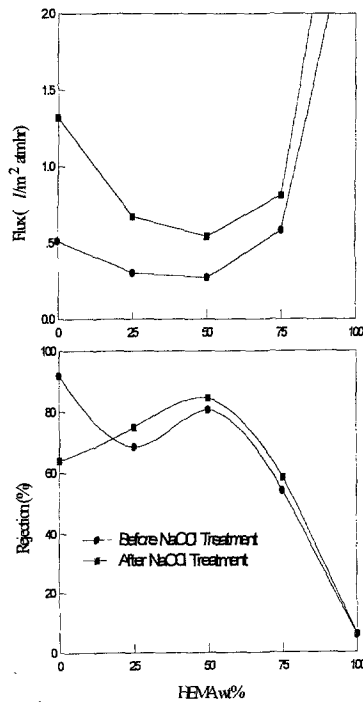


그림 8. HEMA/MPDA/TMC 막의 성능

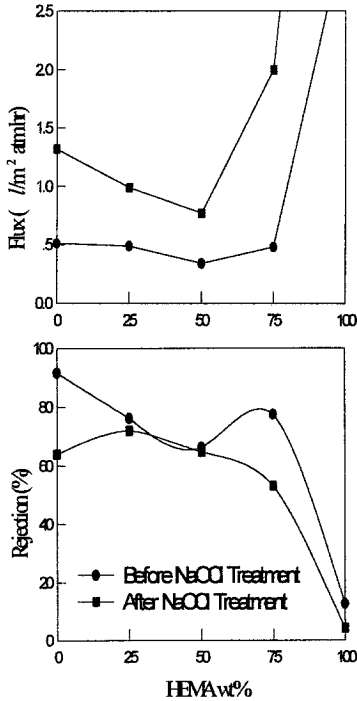


그림 9. HEMA/MPDA/TMC (HEMA의 photopolymerization) 막의 성능

지는 않았지만, 염배제술에 있어서는 염소처리 전이나 후의 성능 변화에 큰 차이를 보여주지 않음으로써 HEMA의 첨가에 따른 염소에 대한 저항성이 커진 것으로 보여진다. 그림 9은 TMC로 가교한 복합막에 잔존하는 미반응 HEMA monomer의 이중결합을 광중합을 이용하여 HEMA 자체의 단일 결합으로 가교하여 보다 복합막의 활성층을 조밀하게 유도함으로써 성능 향상을 기대하였다. 그러나 수투과도와 염배제술에 있어 광중합 전의 복합막과는 큰 차이를 보이지는 않았다.

그림 10은 재료 자체의 친수성을 가하기 위해 소재로서 PVA를 사용하여 제조된 복합막의 성능 결과를 보여 준다. 수투과도는 순수 MPDA와 거의 같은 값을 가지고, 염배제술은 PVA 50% 이상에서 급격히 감소하는 경향을 보여준다. 그리고 염소 처리후에는 친수성인 hydroxyl group의 도입으로 수투과도가 증가하였고 염배제술은 순수 MPDA에서의 감소와는 달리 염소

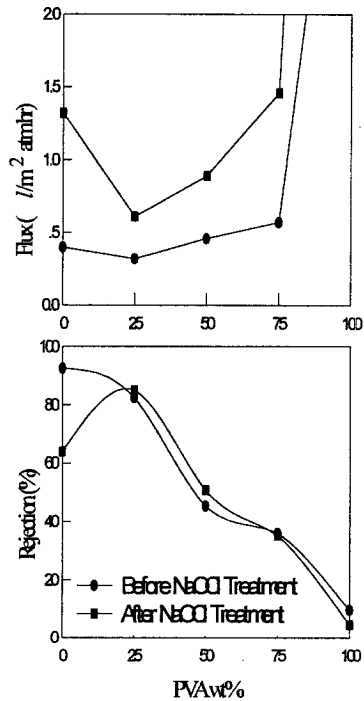


그림 10. PVA/MPDA/TMC 막의 성능

처리 전의 과 거의 비슷한 경향을 나타냄으로써 PVA의 첨가로 주쇄에 amide bond와 ester bond를 도입하여 염소에 대한 저항성을 향상시킨 것으로 고려 된다. 그림 11은 PVA/MPDA의 복합막에 미반응 잔존하는 hydroxyl group을 PVA 가교 용액을 가지고 가교화를 유도함으로써 막의 결합 밀도와 염소에 대한 저항을 높여 제조된 막의 성능을 보여준다. 수투과도는 25% PVA의 복합막에서 그림 10와 비교하였을 때 염소처리 전후, 순수 MPDA는 3배가, 가교가 되지 않은 복합막은 2배가, 가교된 복합막은 약 1.5배가 증가 하였고, 염배제술에서는 순수 MPDA는 염소처리후 감소하였지만 가교가 되지 않은 복합막에서는 약간 증가하였고 가교된 복합막은 크게 증가함을 보여 주었다.

4. 결론

1. 기존의 상업용 polyamide TFC membranes

5. 참고 문헌

1. G. Belfort, "Synthetic Membranes Processes", Academic Press Inc., 1-19, New York (1984)
2. K. Spiegler and A. Laird, "principles of desalination", 2nd ed., Academic Press, New York (1980)
3. S. Sourirajan, "Reverse Osmosis and Synthetic Membranes", National Research Coucil Canada, Pub. NRCC No. 15627, Ottawa, Canada, 1977
4. M. Soltanieh and W. N. Gill, *Chem. Eng. Commun.*, **12**, 279 (1981)
5. E. L. Wittbecker and P. W. Morgan, *J. Polym. Sci.*, **11**, 289 (1959)
6. M. C. Porter, "Handbook of Industrial Membrane Technology", Noyes Pub., New York (1990)
7. T. Matsuura, P. Blais, J. M. Dickson, and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3671 (1974)
8. S. Kimura and S. I. Nakao, *Desalination*, **17**, 267 (1975)
9. L. H. Gan, P. Blais, D. J. Carlsson, T. Suprunchuk and D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 69 (1975)
10. J. M. Dickson, T. Matsuura, P. Blais and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1491 (1976)
11. J. E. Cadotte, R. J. Petersen, R. E. Larson and E. E. Erickson, *Desalination*, **32**, 25 (1981)
12. R. E. Larson, R. J. Petersen and P. K. Eriksson, *Desalination*, **46**, 81 (1983)
13. R. Singh, *J. Membrane Sci.*, **88**, 285(1994)
14. T. Kawaguchi and H. Tamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3369 (1984)
15. Y. S. Kang, S. W. Lee, U. Y. Kim and J. S. Shim, *J. Membrane. Sci.*, **51**, 215 (1990)
16. K. Nita, *Maku(Japan)*, **18**(6), 371 (1993)

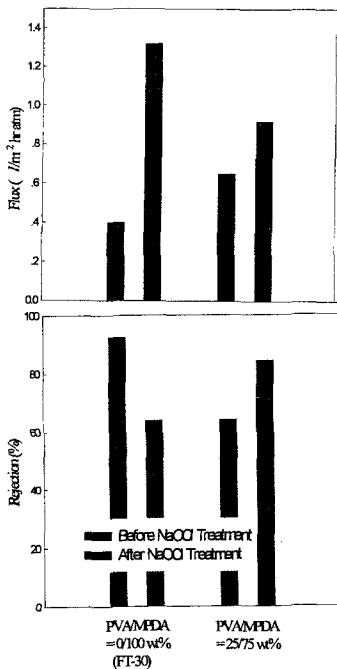


그림 11. PVA/MPDA/TMC (PVA의 crosslinking) 막의 성능

의 수투과도의 향상을 위해 친수성의 재료를 사용하여 약 3 μm의 두께를 갖는 막의 활성층에 ester bond를 도입하였다.

2. HEMA 또는 PVA 물질을 넣어 막 활성층에 amide bond의 ester bond를 첨가하여 막의 성능 변화를 알아보았다. 그 결과 막의 성능에서 염소 저항성과 수투과도는 향상된 반면, 염배제율은 감소하였다.
3. 어떤 막 성능의 변화없이 막의 안정성을 유지하기 위해 HEMA의 광중합과 PVA의 가교화를 행하여 막 성능을 측정된 결과 가교 후의 화학적인 network 구조의 형성으로 HEMA의 광중합과 PVA의 가교화가 다소 안정성 유지에 기여하는 것으로 고려된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 경희대학교 교비연구비의 지원으로 행하여 졌으며 이에 감사드립니다.