

관형정밀여과막 제조 및 특성 평가

한준영, 이원석, 전재홍, 민병렬*
(주)코레드 부설연구소, 연세대학교 화학공학과*

Preparation and Characterization of Polyethersulfone Coated Microfiltration Tubular Membrane

JunYoung Han, Wonseok Lee, JaeHong Jeon, ByoungRyul Min*
R&D Center, KOReD Co., Ltd.
Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University*

1. 서 론

최근 분리막에서 미세기공 매체는 물질 분리공정에서 고려할 수 있는 경제적, 기술적 중요성을 많이 보이고 있다. 다양한 막분리 공정에서 오늘날 사용되고 있는 막들은 그들의 구조, 기능, 생산 방법들이 다르다. 그 가운데 Loeb와 Sourirajan이 개발한 제조기술로 비용매 유도 상전이(nonsolvent induced phase inversion ; NIPI) 공정에 의해 만들어진 비대칭 표면형태의 역삼투막 제조는 일반적인 방법은 아니었다. 그러나, 이 방법은 현재 정밀 여과에서 기체 투과에 이르는 넓은 범위의 막제조 방법으로 쓰이고 있다 [1,2]. 기초적인 모든 고분자 막들이 아무리 그들의 구조와 물질전달성질이 다르다 하더라도 상전이 공정에 의해 만들어지는 것이 일반적이다.

비용매 유도 상전이(NIPI) 공정은 그 방법에 있어 건식, 습식, 건식/습식, 습식/습식법으로 다시 세분화되지만 복잡한 현상으로 인해 아직까지는 명확한 메카니즘이 규명되어 있지 않다. 1963년 Loeb와 Sourirajan 이후로 Kesting의 비대칭막에서 네 가지 구조형태 고찰[3,4], McHugh와 Tsay의 water/solvent/cellulose acetate계에서의 상전이 과정 고찰[5], McHugh와 Killer의 poly(ethersulfone)의 상전이 과정에서의 핵화 현상 및 확산에 관한 연구 [6], Barton과 McHugh의 상전이에서 동적 관찰[7]등 다양한 실험이 행해졌고, 현재 많은 연구가 진행 중이다.

여러 연구자들이 coagulation bath내에서 기공이 형성되는 이유에 대해 여러 가지로 언급하였으며, 특히 Smolders[8]에 의하면 상전이 과정에서 delay time이 매우 짧은 경우를 제외하고는 delay demixing의 경우에 거대 기공은 형성되지 않는다고 제시하였다. 그리고 일반적인 경우에 instantaneous demixing으로 상전이가 진행되는 때는 거대 기공이 형성된다고 말하고 있다.

상전이 공정을 이용하여 막을 제조하는 경우 가장 중요한 요소로는 고분자-용매, 고분자-비용매, 그리고 용매-비용매의 상호 solubility parameter 차이와 고분자용액의 농도 등 매우 복잡하다. 이중 고분자 자체성질과 용매-비용매의 종류, 그리고 어떤 상전이 공정을 선택하는가에 따라 막의 성능과 형태에 매우 큰 영향을 가져온다. 그러나 가장 중요한 사실은 이들 공정을 통한 막 제조는 경험적인 DATA의 축적에 의해 조절이 가능하다는 것이다.

2. 실험 방법

1. 다공성 폴리에서술폰(PES) 코팅 관형막 제조

막 지지체로는 OD 19.2mm, ID 12.4mm, L 600mm로 다공성 지지체를 사용하였다. 막 코팅은 고분자 용액의 다소 침적을 위해 고안된 애플리케이션을 사용하였으며, 일정한 코팅속도 조절장치가 장착되어 있는 관형막 제막 장치를 사용하였다.

고분자로 PES(Ultrason E 6020P, BASF)를 methanol 세척 후, 약 100℃의 진공오븐에서 12 hr 이상 전처리하여 사용하였으며, 용매로는 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP, purity 99+%)를 Lancaster Co.에서 구입하여 전처리 없이 사용하였다. 첨가제로서 2-methoxyethanol(2-ME)을 약 40 wt.% 내외의 범위에서 그리고 소량의 기공 조절 첨가제로 PVP를 사용하였다. 막 제조는 NIPI 공정을 이용하여 제조하였으며, Casting 고분자용액은 약 10초 내외의 evaporation 시간으로 coagulation bath에 immersion 시켰다. Immersion 시간은 막 형성을 위해 약 1 hr 동안 진행시켰다. 이렇게 제조된 막은 80℃에서 30 min 동안 건조하여 최종적으로 막을 얻었다.

2. 제조된 다공성 폴리에서술폰(PES)막의 특성 평가

전자현미경(JEOL, JSM-5010LV SEM)을 이용하여 막 표면의 형태적 특성을 확인하였으며, 기공크기와 분포특성은 버블 포인트법(Bubble Point Method)을 이용한 Auto perm-porometer (PMI, CFP-1200AEL)를 이용하였다. 투과 특성평가는 순수 및 한강수를 이용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

1. 관형 정밀여과막 제조

Fig. 1은 NMeP-626 고분자용액을 이용하여 각기 다른 조건에서 제조한 막의 SEM사진 결과이다. (a)와(b)는 각각 캐스팅 직후 습도가 90% 이상으로 유지된 습도 조절기에서 8초 동안 100 ℃ 조건, 3초 동안 60 ℃ 조건에 노출시켜 제조한 막으로서 (a)는 표면이 nodular 형태를 보였다. 최대 분포된 기공 크기는 0.166 μm 이고, WBP(Water Bubble Point)는 22.25 psig인 것으로 측정되었다. 또한, (b)는 표면에 매우 거대한 기공구조가 형성되었음을 확인할 수 있다. 그러나 Auto perm-porometer 측정 결과를 보면 최대 분포된 기공 크기는 0.176 μm 이고, WBP(Water Bubble Point)는 22.19 psig인 것으로 측정되었다. 이는 표면이하 하부구조에서 미세한 기공구조가 형성되어 있음을 보여주는 결과이다. 각 시료의 순수 투과도의 평균값을 측정하였으며, 측정 결과를 Table 1에 나타내었다.

2. 복합 첨가제를 이용한 관형 정밀여과막 제조

고분자 용액은 NMeP-626을 기초로 PVP 3, 5, 7 wt.%를 첨가하여 상온에서 용해시켜 안정하고 균일한 고분자 용액을 제조하였다. 그리고 30 ℃로 가열하고, coating gap이 150~200 μm 인 캐스팅 애플리케이션을 사용하여 고분자 용액을 관형 소결 지지체에 캐스팅하였다. 캐스팅 직후, 습도가 90% 이상으로 조절된 습도 조절기에서 3~5초 동안 45 ℃ 조건에 노출시키고, 55 ℃의 비용매조에서 immersion 공정을 실행하였다.

생성된 막의 기공 크기와 분포를 버블 포인트법을 이용한 Auto perm-porometer(CFP-1200AEL, PMI)를 이용하여 측정하였다. 그리고 각 시료의 순수 투과도의 평균값을 측정하며 Table 1에 나타내었다. 그 결과 동일 조건에서 PVP의 첨가량이 증가 할수록 기공 크기가 증가하며, 이에 따라서 순수 flux가 증가함을 알 수 있다. 이는 PVP에 의해 표면의 기공형성이 용이하며, 첨가량의 조절로 표면 분리능 층의 기공 크기를 조절할 수 있음을 말해준다.

Fig. 2은 NMeP-626 + 7 wt.% PVP의 용액을 이용하여 제조된 막의 SEM 측정 결과이며, PVP를 사용하지 않은 경우와 달리 표면의 기공 크기가 작게 형성되어 있었다. 이는 PVP를 첨가함으로써 표면의 기공형성이 짧은 시간에 안정적으로 형성됨으로 사료된다. 한편으로 순수 flux는 매우 증가하였음을 알 수 있으며, 이는 하부의 기공 구조가 균일하게 형성되어 나타난 결과로 사료된다.

3. 한강수를 이용한 투과테스트 평가

Fig. 3은 NMeP-628 + 7 wt.% PVP 고분자용액을 이용하여 제조된 관형정밀여과막의 한강수 투과 테스트 결과이다. 한강수 원수의 탁도는 25 NTU이며 70min 운전한 결과이다. 처리수 탁도는 1 NTU이하의 탁도를 보였으며 70min 운전 후 약 500 LMH의 투과유속을 보였다.

4. 결 론

상전이법을 이용한 PES 관형 정밀여과막의 제조 및 특성평가 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고분자 막제조에 있어서 evaporation 조건에 따라서 표면 구조 및 투과 flux 의 조절이 가능함을 알 수 있다.
2. 복합 첨가제의 사용으로 PVP를 사용한 결과 고분자용액의 점도를 향상 시키며, 소량 증가하면서 기공크기가 증가하고 순수 flux는 급격히 증가함을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 산업자원부 산업기반기술개발사업 지원으로 수행된 연구 결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Loeb, Sourirajan; *ACS Adv. Chem. Ser.*, **38**, 117(1962).
2. J. G. Wijmans, J. Kant, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders; *Polymer*, **26**, 1539(1985).
3. Robert E. Kesting; *Synthetic Polymeric Membrane: A Structural Perspective* (second edition), Irvine, California(1985).
4. Robert E. Kesting; *J. of Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2793(1990).
5. C. S. Tsay, and A. J. McHugh; *J. of Appl. Polym. Sci.*, **46**, 2011(1992).
6. D. C. Killer, and A. J. McHugh; *J. Membrane. Sci.*, **105**, 121(1995).
7. B. F. Barton, J. L. Reeve, A. J. McHugh; *J. Polym. Sci.:Part B: Polym Phys*, **35**, 569(1997).
8. C. A. Smolders, A. J. Reuvers, R. M. Boom, and I. M. Wienk; *J. Membrane. Sci.*, **73**, 259(1992).

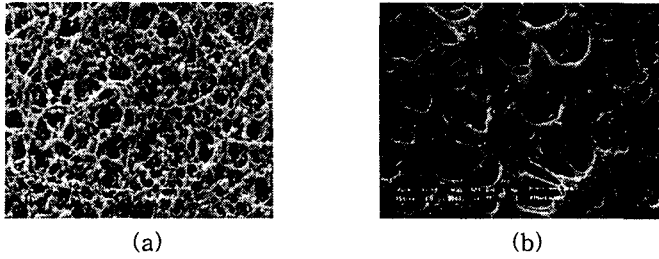


Figure 1. SEM photographs of membrane prepared from NMeP-626/water system. evaporation condition: (a)100°C, 8sec, (b)60°C, 3sec



Figure 2. SEM photographs of membrane prepared from NMeP-626+PVP/NMP/water system. coagulation bath temp.: 55 °C, evaporation condition: 45°C, 4sec, (a) ×3000, (b) ×10000

Table 1. Characteristic of membrane that prepared from NMeP-626 and NMeP-626+PVP/NMP system

| evaporation condition | Permporometer 측정 항목 | Bubble Point Pressure (psi) | Bubble Point Pore Diameter (μm) | Diameter at Maximum Pore Size Distribution (μm) | Flux (LMH) |
|-----------------------|---------------------|-----------------------------|--|--|------------|
| NMeP-626 100°C, 3sec | | 22.02 | 0.302 | 0.300 | 1193 |
| NMeP-626 100°C, 8sec | | 22.25 | 0.298 | 0.166 | 895 |
| NMeP-626 60°C, 3sec | | 22.19 | 0.299 | 0.173 | 1150 |
| NMeP-626 + 3 wt.% PVP | | 36.5 | 0.18 | 0.103 | 1256 |
| NMeP-626 + 5 wt.% PVP | | 22.14 | 0.251 | 0.177 | 2775 |
| NMeP-626 + 7 wt.% PVP | | 21.86 | 0.33 | 0.198 | 3979 |

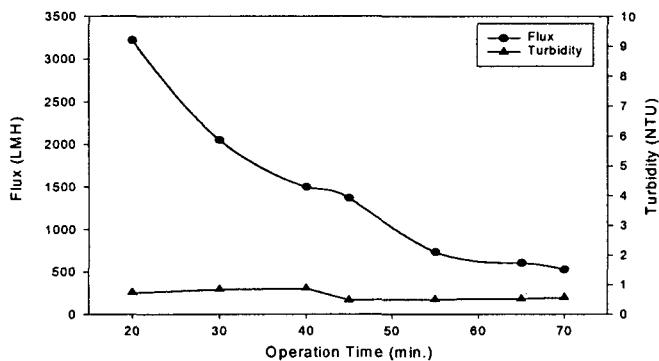


Figure 3. Schematic flux diagram of membrane prepared from NMeP-628 +7 wt.%PVP system. Operating Pressure : 1.5 kg/cm²