

## 금속입자를 이용한 정밀여과막 제조와 특성평가

김인철<sup>†</sup>·이규호·박주영·정보름·권자영

한국화학연구원 신화학연구단 환경에너지연구센터  
(2007년 12월 5일 접수, 2007년 12월 28일 채택)

### Preparation and Characterization of Microfiltration Membrane by Metal Particles

In-Chul Kim<sup>†</sup>, Kew-Ho Lee, Joo-Young Park, Bo-Reum Jeong, and Ja-Young Kwon

Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received December 5, 2007, Accepted December 28, 2007)

**요약:** 니켈입자와 고분자를 함유한 니켈슬러리를 상전환법을 이용하여 중공사 형태로 성형한 후, 소결법을 이용하여 1,150°C 환원조건에서 소결하여 금속 필터를 제조하였고 니켈 입자를 표면에 함침한 후, 800°C 환원조건에서 소결하여 금속 정밀여과막을 제조하였다. 소결조건에 따른 금속 중공사 필터와 정밀여과막의 기공크기, 강도를 살펴보았다. 금속 중공사 정밀여과막은 산, 염기 및 염소에 대한 저항성이 뛰어났으며 역세척에 의한 투수량 회복률이 우수하였다.

**Abstract:** Hollow fibers were made using the nickel slurry containing nickel particles and polymers by phase inversion method. And then, metallic filters were fabricated by sintering method at 1,150°C under reduction condition. Metallic microfiltration membranes were prepared by coating nickel particles on the metallic filter. The properties of the metallic hollow fiber filters and microfiltration membranes such as pore size and strength were investigated. The metallic membrane showed good resistance against acid, base and chlorine. It was observed that the membrane exhibited good recovery rate by back washing.

**Keywords:** metallic hollow fiber, filter, microfiltration, sintering, nickel

### 1. 서론

분리막 공정은 유지관리가 쉽고 처리수의 수질이 뛰어나서 폐수 및 정수처리공정에 널리 사용되고 있다 [1-4]. 또한 기존의 처리공정에 비해서 적은 에너지 소비, 환경친화적, 적은 사용면적 등의 장점을 지니고 있다. 여러 분리막 공정 중 정밀여과막공정은 높은 투과 유량으로 인하여 사용이 늘고 있다. 현재 대부분의 수처리공정은 고분자 분리막을 사용하고 있다. 고분자 분리막의 사용이 어려운 분야에는 세라믹 및 메탈 필터가 사용이 되고 있다.

고분자 분리막은 그 유연성 및 가격경쟁력이 세라믹

및 메탈필터보다 높아서 큰 장점을 지니고 있다. 또한 단위부피당 표면적이 높고 높은 선택성을 갖는 반면에 열적, 화학적 안정성이 떨어지고 온화한 조건에서만 운전이 가능하다는 단점이 있다[5-7]. 그러나, 세라믹 및 메탈 필터는 고분자 분리막에 비해 높은 가격으로 사용이 되고 있지만 고온 및 유기용매가 함유된 폐수에서 경쟁력이 있고 또한 고농도의 폐수에 적용이 되고 있다. 세라믹 분리막은 고온 및 유기용매 저항성이 높지만 취성으로 인하여 취급에 주의가 따르며 고농도의 폐수 처리시 역세척을 할 경우 파손이 될 수 있는 위험이 따른다[8-10]. 메탈필터는 현재 GKN, Mott Metallurgical 및 Hitachi Metal 등에서 시판이 되고 있지만 사용의 한계성으로 인한 높은 가격으로 석유화학산업 등의 특수 분야에서만 사용이 되고 있다. 또한 중공사 형태

<sup>†</sup>주저자(e-mail : ickim@kricr.re.kr)

가 아닌 튜브 형태로 사용되고 있어 모듈당 유효면적이 매우 작은 단점이 있다. 또한 기공크기가 1  $\mu\text{m}$  이하의 금속 분리막이 상용화되어 있지 않기 때문에 금속 분리막을 이용한 응용이 제한된다[11].

Dobo 등은 기체 분리를 위한 금속 중공사막의 제조 방법에 대해서 연구하였다[12,13]. Ames 등은 소결된 스테인리스스틸 평막의 특성평가에 대해서 연구하였다[14]. 또한 Ryi 등은 33 nm의 균일한 기공크기를 갖는 다공성 니켈 지지체에 대하여 연구하였다. 금속 분리막을 사용한 음용수 처리에 관련된 논문도 보고가 되고 있다[15-17].

일반적으로 필터는 depth filter와 screen filter로 구분되며 분리막은 screen filter에 해당된다. 본 연구에서 필터는 depth filter에 해당된다. Depth filter는 유리섬유, 소결된 금속 및 구조토 등으로 제조되며 표면 기공크기가 screen filter에 비해서 훨씬 크기 때문에 불용성 입자들이 필터 표면이 아닌 내부에서 걸리거나 흡착된다[18].

본 연구에서는 중공사 방사기술을 이용하여 중공사 형태의 메탈 필터 및 분리막을 제조하고 특성평가를 실시하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

중공사 필터를 제조하기 위한 금속 입자로는 니켈(HDNP, INCO, Canada)을 사용하였으며 평균 입자크기는 8~15  $\mu\text{m}$ 이다. 중공사 분리막을 제조하기 위한 금속 입자로는 니켈(type 210, INCO, Canada)을 사용하였으며 평균 입자크기는 0.1~1  $\mu\text{m}$ 이다. 중공사막 방사를 위한 고분자로는 폴리술폰(Udel P 3500, Amoco, USA)을 용매로는 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Dusan)를 사용하였다. 고분자는 사용하기 전에 80°C에서 24시간 건조하여 수분을 제거하였다.

### 2.2. 금속 중공사막의 제조

금속 입자가 함유된 고분자 중공사 전구체를 제조하기 위하여 니켈입자 650 g를 NMP 280 g에 넣은 후, 1,000 rpm의 속도로 회전시켜서 분산시켰다. 이 금속 슬러리에 7 wt%의 폴리술폰을 넣은 후 70°C에서 24시간 교반하여 균일한 용액을 제조한 후, 탈포하였다. 질

소압력 1.5  $\text{kgf/cm}^2$ 에서 외경/내경(2.0/1.0 mm) 크기를 갖는 방사노즐로 이송시키고 내부용고속인 물을 9 mL/min 속도로 주입하고 air gap은 1 cm로 유지하여 중공사 형태의 전구체를 제조하였다. 24시간 동안 물속에 침지하여 용매를 제거한 후 건조하고 소결을 실시하였다.

고온로에 넣은 후, 600°C에서 2시간 동안 유지하여 고분자를 제거한 후, 수소/질소의 비가 15/85 vol/vol%인 혼합가스를 주입하면서 5°C/min의 속도로 승온하여 1,150°C에서 2시간 동안 유지하였다. 5°C/min의 속도로 냉각하여 최종 금속 중공사 필터를 제조하였다.

제조된 중공사 필터의 기공을 줄여 정밀여과막을 제조하기 위하여 nickel 210 입자를 필터 표면에 문질러서 기공 내부로 함침시킨 후 800°C의 온도에서 수소/질소의 비가 15/85 vol/vol%인 혼합가스를 주입하면서 5°C/min의 속도로 승온하여 800°C에서 2시간 유지하였다.

### 2.3. 금속 중공사막의 특성평가

금속 중공사 필터 및 분리막의 특성을 살펴보기 위하여 energy dispersive X-ray analyzer (EDS)가 장착된 전자주사현미경(FE-SEM, Philips XL30S, Japan)을 사용하였다. 평균기공크기를 살펴보기 위하여 capillary flow porometer (PMI)를 사용하였다.

투과성능은 막면적이 40  $\text{cm}^2$ 인 간이모듈을 제조하여 흡입펌프를 사용하여 측정하였으며 흡입압력은 -70 cmHg이었다. 3차중류수에 평균입경이 10  $\mu\text{m}$ 인 카울린을 2 g/L 용액으로 제조하여 투과실험을 하였다.

금속 중공사 정밀여과막의 용매에 대한 안정성을 보기 위하여 HCl (pH 2)과 NaOH (pH 13)를 1주일간 침지하고 1,000 ppm NaOCl은 3시간 동안 침지한 후, PMI를 이용하여 기공분포를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 금속 중공사 필터 제조

일반적으로 금속 필터는 상전환법이 아닌 압축소결법을 사용해 왔다[19]. 즉, 금속입자를 일정한 틀에 충전시키고 고온로에서 소결하여 제조한다. 이러한 방법으로는 연속적인 제조가 불가능하고 또한 중공사 형태가 아닌 튜브 형태로만이 가능하다. 본 연구에서는 기존의

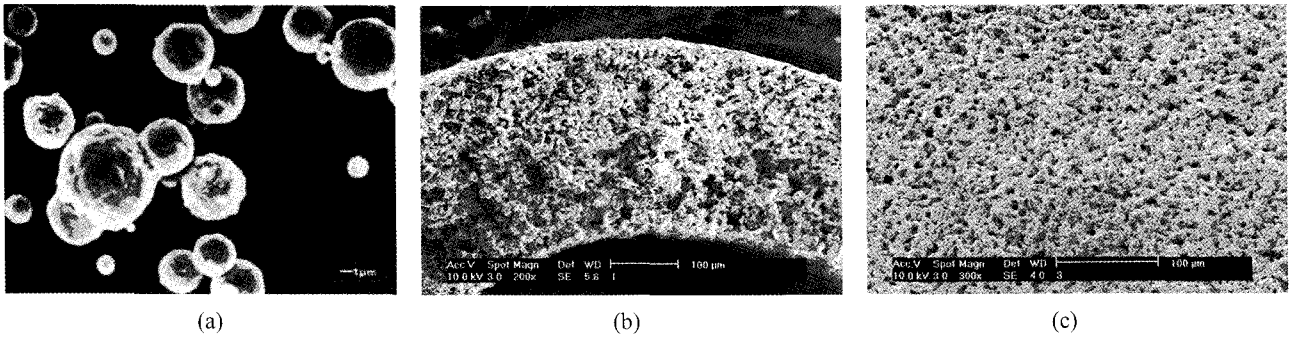


Fig. 1. SEM photographs of (a) nickel particles (b) cross-section of metallic filter and (c) surface of metallic filter.

상전환법과 소결법을 이용하여 중공사 형태로 제조가 가능하였다. 즉, 고분자 용액과 니켈 입자를 혼합하여 도프를 제조한 다음 상전환법으로 중공사 형태로 성형하여 최종적으로 소결을 시키는 것이다. 상전환법에 의한 분리막 제조는 도프에 첨가되는 첨가제 및 방사방법에 의해서 기공구조와 기공크기가 결정된다. 그러나 본 연구의 상전환법은 기공크기를 결정하는 것이 아니고 중공사 형태로 성형시키는 것이 주된 목적이며 기공크기는 니켈 입자의 소결에 의한 빈 공간에 의해서 결정되는 것이다.

금속 입자를 고분자 용액 내에 분산시킬 경우 분산이 잘 되지 않으면 방사 중에 노즐이 막혀서 방사가 불가능해진다. 금속 입자를 균일하게 분산시키기 위해서는 1,000 rpm 이상의 고속 회전이 필요하다. 방사 시 노즐은 외부직경이 2 mm 이상 내부직경이 1 mm 이하로 설계하여 방사가 용이하게 이루어지도록 하였다. 금속 중공사 전구체를 최종 소결할 경우 약 30% 정도의 수축이 일어난다.

Fig. 1은 제조된 니켈 중공사 필터의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 표면에 약 1~10 μm 크기의 기공들이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 또한 단면구조는 니켈 입자들이 소결되어 중공사 형태를 지지하고 있는 것을 확인할 수 있다. 본 연구에서 사용된 니켈 입자는 구형의 형태를 나타내고 있지만 형성된 중공사 필터의 표면과 단면의 니켈 입자들을 보면 구형이 아니고 니켈 입자들끼리 소결되어 붙어서 불규칙한 형태를 보이고 있으며 이러한 소결로 인하여 강한 강도를 보유하게 된다.

Fig. 2는 소결 후의 탄소성분의 제거 정도를 보기 위하여 EDS를 살펴본 것이다. 소결 전에는 폴리술폰에 존재하는 탄소와 산소성분이 존재하지만 최종적으로 환원 조건 하에서 소결 후에는 탄소와 산소성분은 거의

존재하지 않고 니켈 성분만 존재하는 것을 확인할 수 있다. 약 600~800°C 부근에서 공기 중에서 산화를 시킴으로서 폴리술폰을 제거시키게 된다. 그 이후 수소를 첨가하여 산화된 니켈을 환원시킴으로서 탄소나 산소 성분이 없는 순수한 니켈 성분만 존재하게 된다.

### 3.2. 금속 중공사 정밀여과막 제조 및 특성평가

본 연구에서 제조된 금속 중공사 필터는 기공크기가 1 μm 이상으로써 정밀여과막으로 사용하기에는 기공이 너무 크다. 금속 중공사 필터의 기공을 줄이기 위하여 평균입경이 0.5~1.0 μm인 니켈 type 210 입자를 중공사 표면에 강제 함침시킨 후 800°C에서 환원조건에서 소결하였다. Fig. 3은 중공사 필터 내에 소결된 210 입자들의 형태를 나타낸 것이다. 소결온도가 800°C 정도로 낮아서 금속 입자들간에 소결이 심하게 되지 않고 약간씩 붙어 있는 것을 확인할 수 있다. 중공사 필터 내부에 금속 입자가 함침되어 소결됨으로써 기공크기가 크게 감소한 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 금속 중공사 필터와 정밀여과막의 기공크기를 PMI를 통하여 살펴본 것이다. 필터의 경우에는 기공크기가 60% 이상이 4 μm 이상에서 주로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있고 필터 내에 금속 입자를 함침하여 기공을 줄인 정밀여과막의 경우에는 거의 대부분의 기공들이 0.5~1 μm 부근에서 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 금속 중공사 필터의 경우에는 기공 분포가 매우 넓게 형성된다. 즉, 금속 입자간의 고온에서의 소결과 용융으로 인하여 매우 불규칙한 기공이 형성되기 때문이다. 그러나 필터 내부로의 니켈 입자의 함침으로 불규칙한 기공 내부가 채워지고 이의 소결을 통하여 균일한 기공을 갖는 정밀여과막이 형성된다.

Table 1은 금속 중공사 정밀여과막의 산, 알칼리 및

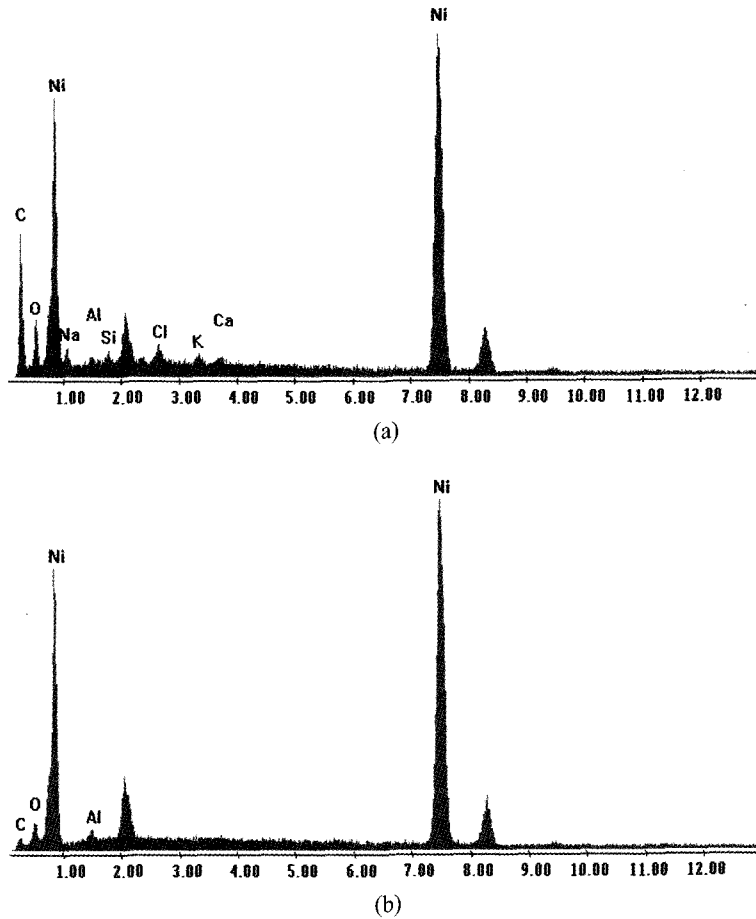


Fig. 2. EDS of (a) metallic precursor and (b) metallic filter.

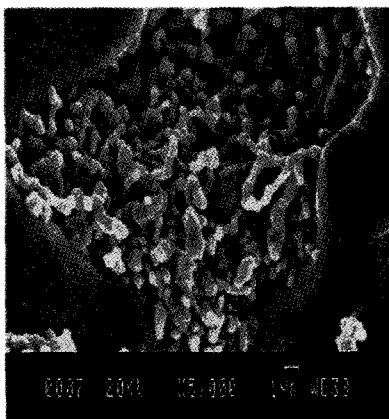


Fig. 3. SEM photograph of metallic microfiltration membrane.

염소에 대한 저항성을 나타낸 것이다. PMI를 이용하여 금속 증공사 정밀여과막의 최대 기공크기와 평균기공크기를 측정 한 후, 산과 알칼리는 1주일간, NaOCl에는 3시간 동안 침지하여 건조하고 같은 항목을 측정하였

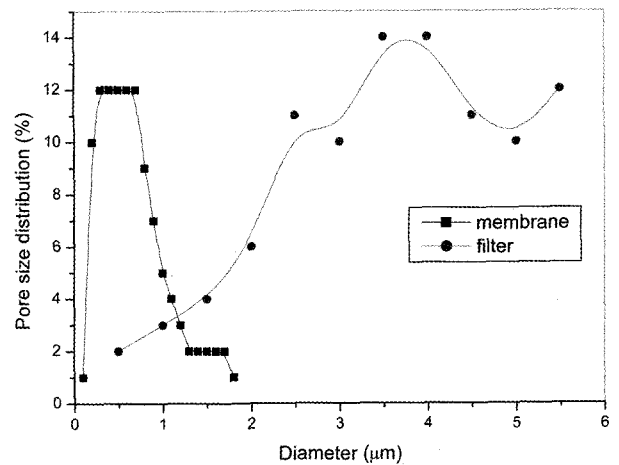


Fig. 4. Pore size distribution of metallic filter and membrane.

다. Table 1에서 보는 바와 같이 본 연구의 실험조건에서는 기공크기의 변화가 적었으며 이를 통하여 산, 알칼리 및 염소에 대한 저항성이 매우 우수하다는 것을

**Table 1.** PH and NaOCl Resistance of a Nickel Hollow Fiber Microfiltration Membrane

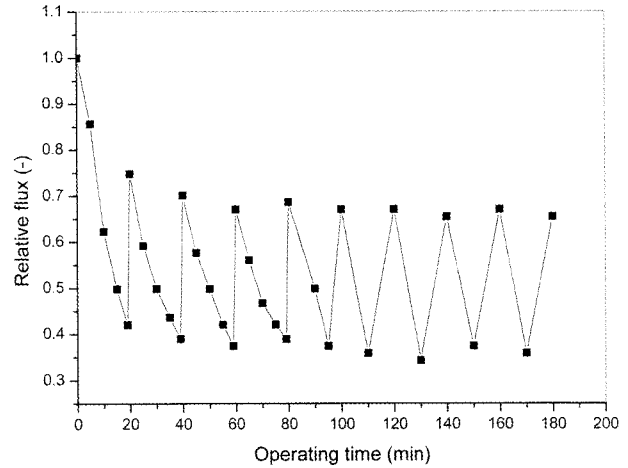
Items		Maximum pore diameter (μm)	Mean flow pore diameter (μm)
pH 2	Before immersion	1.203	0.4642
	After immersion	0.984	0.4546
pH 13	Before immersion	0.919	0.4288
	After immersion	0.894	0.4106
NaOCl	Before immersion	1.367	0.4630
	After immersion	1.327	0.4543

확인할 수 있었다.

Fig. 5는 금속 중공사 정밀여과막의 카올린 용액에 대한 투과실험 시 역세척 효과를 살펴본 것이다. 본 연구에서는 고 진공도에서 운전하고 공기방울을 하단에서 주입하지 않음으로써 막오염을 가속화시켰으며 강한 흡입으로 기공 내에 흡착된 오염물질이 역세척에 의해서 쉽게 탈착되는지의 여부를 살펴본 것이다. 금속 및 세라믹 분리막이 고분자 분리막보다 우수한 장점 중의 하나는 강한 역세척을 통하여 기공에 흡착된 오염물질의 탈착이 용이하다는 것이다. 본 연구에서는 카올린 용액의 농도를 2 g/L로 하고 19분간 -70 cmHg에서 흡입하고 1분간 1 kgf/cm<sup>2</sup>에서 증류수를 이용하여 역세척을 하였다. 3차 증류수를 이용하여 초기 투수량을 측정 한 결과 642 L/m<sup>2</sup>hr이었다. 시간에 따른 투과유량의 감소를 상대적 투과유량으로 표시하였다. 역세척을 통하여 초기 투과유량의 70%를 회복하는 것을 확인할 수 있었으며 연속 운전 시 투과유량이 역세척에 의해서 일정하게 유지되는 것을 알 수 있었다.

**4. 결 론**

상전환법과 소결법을 사용하여 금속 중공사 필터 및 정밀여과막을 제조하였다. 금속 중공사 필터의 경우 기공크기가 1~10 μm에서 형성되었으며 정밀여과막의 경우 기공크기가 0.5~1 μm에서 형성되었다. 최종적으로 제조된 필터 및 정밀여과막은 탄소와 산소 성분이 거의 없고 니켈 성분만으로 존재한다는 것을 확인할 수 있었다. 금속 필터 및 정밀여과막은 산, 염기 및 염소에 대한 저항성이 우수하였다. 또한 역세척법을 이용하여 운전할 경우 매우 회복률이 높았다.



**Fig. 5.** Effect of back washing on membrane fouling.

**감 사**

본 연구는 환경부 차세대 핵심환경기술개발사업의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

**참 고 문 헌**

1. A. W. Zularisam, A. F. Ismail, and R. Salim, "Behaviors of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment", *Desalination*, **194**, 211 (2006).
2. J.-H. Chung, K.-H. Choo, and H.-S. Park, "Low pressure hybrid membrane processes for drinking water treatment", *Membrane J.*, **17**(3), 161 (2007).
3. W. Yuan and L. Zydney, "Humic acid fouling during microfiltration", *J. Membr. Sci.*, **157**, 1 (1999).
4. S. Xia, J. Nan, R. Liu, and G. Li, "Study of drinking water treatment by microfiltration of surface water and its application to China", *Desalination*, **170**, 41 (2004).
5. X. Tan, S. Liu, and K. Li, "Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes", *J. Membr. Sci.*, **188**, 87 (2001).
6. S. Liu and K. Li, "Preparation of TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite hollow fiber membranes", *J. Membr. Sci.*, **218**, 269 (2003).
7. I. C. Kim, K.-H. Lee, I. H. Choi, and B. R. Min, "Preparation and characterization of ultrathin alu-

- mina hollow fiber microfiltration membrane”, *Desalination*, **193**, 256 (2006).
8. A. P. Padilla, J. A. Rodriguez, and H. A. Saitua, “Synthesis and water ultrafiltration properties of silver membrane support on porous ceramics”, *Desalination*, **114**, 203 (1997).
  9. M. Asaeda, Y. Sakou, J. Yang, and K. Shimasaki, “Stability and performance of porous silica-zirconia composite membrane for pervaporation of aqueous organic solutions”, *J. Membr. Sci.*, **209**, 163 (2002).
  10. J. D. Jong, N. E. Benes, G. H. Koops, and M. Wessling, “Towards single step production of multi-layer inorganic hollow fibers”, *J. Membr. Sci.*, **239**, 265 (2004).
  11. L. Zhao, M. Bram, H. P. Buchkremer, D. Stover, and Z. Li, “Preparation of TiO<sub>2</sub> composite microfiltration membranes by the wet powder spraying method”, *J. Membr. Sci.*, **224**, 107 (2004).
  12. E. J. Dobo and T. E. Graham, US patent 4,175,153 (1979).
  13. E. J. Dobo, US patent 4,222,977 (1980).
  14. R. K. Ames, E. A. Bluhm, J. D. Way, A. L. Bunge, K. D. Abney, and S. B. Schreiber, “Physical characterization of 0.5 μm cut-off sintered stainless steel membranes”, *J. Membr. Sci.*, **213**, 13 (2003).
  15. S. K. Rye, J. S. Park, S. H. Kim, S. H. Cho, and D. W. Kim, “Development of a new porous metal support of metallic dense membrane for hydrogen separation”, *J. Membr. Sci.*, **279**, 439 (2006).
  16. T. Leiknes, H. Odegaard, and H. Myklebust, “Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation-microfiltration using metal membranes”, *J. Membr. Sci.*, **242**, 47 (2004).
  17. S. Zhang, F. Yang, Y. Liu, X. Zhang, Y. Yamada, and K. Furukawa, “Performance of a metallic membrane bioreactor treatment simulated distillery wastewater at temperature of 30 to 45°C”, *Desalination*, **194**, 146 (2006).
  18. M. Cheryan, “Ultrafiltration and Microfiltration Handbook”, pp. 31-69, Technomic, Lancaster (1998).
  19. S.-H. Min, J.-O. Kim, and J.-T. Jung, “Manufacturing and filtration performance of microfiltration metal membrane using rolling process”, *Membrane J.*, **17**(3), 174 (2007).