

## 지지체 특성이 정삼투막 성능에 미치는 영향

정 보 림<sup>\*,\*\*</sup> · 김 중 학<sup>\*\*</sup> · 김 범 식<sup>\*</sup> · 박 유 인<sup>\*</sup> · 송 두 현<sup>\*</sup> · 김 인 철<sup>\*,†</sup>

\*한국화학연구원 환경자원연구센터, \*\*연세대학교 화공생명공학과  
(2010년 8월 17일 접수, 2010년 9월 17일 수정, 2010년 9월 17일 채택)

### Effect of Support Membrane Property on Performance of Forward Osmosis Membrane

Bo-Reum Jeong<sup>\*,\*\*</sup>, Jong-Hak Kim<sup>\*\*</sup>, Beom-Sik Kim<sup>\*</sup>, Yoo-In Park<sup>\*</sup>, Du-Hyun Song<sup>\*</sup>, and In-Chul Kim<sup>\*,†</sup>

\*Environment & Resources Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

\*\*Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Yonsei University, 262 Seongsanno,  
Seodaemun-gu, Seoul 130-749, Korea

(Received August 17, 2010, Revised September 17, 2010, Accepted September 17, 2010)

**요 약:** 본 연구의 목적은 각기 다른 특성을 갖는 지지체에 따른 정삼투막의 성능을 비교 및 평가하는 것이다. 계면 중합을 통하여 소수성 지지체인 폴리술폰(PSf)과 상대적으로 친수성 지지체인 폴리에테르술폰(PES)의 표면에 폴리아미드 활성층을 갖는 정삼투막을 제조하여 투과유량과 역확산을 비교하였다. PSf 정삼투막과 PES 정삼투막의 투과유량은 4.36 L/m<sup>2</sup>hr와 17.8 L/m<sup>2</sup>hr로 PES를 지지체로 하는 정삼투막이 투과성능이 더 우수함을 알 수 있었으며, 이를 통해 지지체의 친수성과 정삼투 공정에서의 투과성능 간에 관련성이 존재함을 확인할 수 있었다. 또한 막의 두께가 얇아질수록 정삼투 공정에서 막의 투과유량은 증가하였다.

**Abstract:** The aim of this paper is to evaluate and compare the performances of forward osmosis (FO) membranes using different materials. The FO membranes were synthesized using interfacial polymerization method on hydrophobic poly-sulfone (PSf) and relatively hydrophilic polyethersulfone (PES) supports. The FO performance such as flux and back diffusion was measured. The resulting fluxes of PSf and PES FO membranes were 4.36 L/m<sup>2</sup>hr and 17.8 L/m<sup>2</sup>hr, respectively. The flux of the PES FO membrane was higher than that of the PSf FO membrane. The results indicated that hydrophilicity of the support membrane is important for increasing flux in FO process. Moreover, with decreasing the support layer thickness, flux increased considerably.

**Keywords:** forward osmosis membrane, support, interfacial polymerization, flux, back diffusion

### 1. 서 론

삼투 현상은 서로 다른 화학적 포텐셜(chemical potential)을 갖는 용액과 반투과성 막이 존재할 때, 반투과성 막을 통해 높은 화학적 포텐셜을 갖는 용액이 그보다 낮은 화학적 포텐셜을 갖는 액체 쪽으로 이동하는 현상을 말한다. 이 때, 용질은 반투과성 막에 의하여 제거되고 용매의 이동으로 인하여 압력이 발생하게 되는

데, 이를 삼투압이라고 지칭하며 정삼투 공정에서의 구동력이 된다[1].

정삼투 공정에서는 외부동력이 존재하지 않기 때문에 강제적인 물의 이동이 어렵고, 그로 인하여 보다 효율적인 물질수송을 가능케 하고자 정삼투 공정에서의 구동력을 제공하는 이상적인 유도용액에 대한 연구가 수행되어왔다[2-5]. 여기에서의 이상적인 유도용액을 위한 용질은 물에 대한 높은 용해도와 낮은 분자량으로 높은 삼투압을 발생시킬 수 있는 높은 삼투효율과 함께, 유도용액이 생산수에 잔존 가능하므로 용질은 인체

†주저자(e-mail: ickim@kRICT.re.kr)

에 무해하면서 경제적으로 쉽게 분리와 회수가 되어야 하는 특성을 갖춰야 한다[6]. 유도용액에 대한 연구와 함께, 정삼투 공정에 보다 적합한 막을 개발하는 연구 들로는 Cellulose acetate를 막의 소재로 하여 Matsuda [7], Goosens[8], Chung[9] 등이 반투과성 막을 제조하여 정삼투 공정에 대한 실험을 수행하였다.

그러나 역삼투는 정삼투에서와 반대로 수압을 사용하고, 정수를 위해 유입수의 삼투압을 초과한다. 역삼투 공정에서 주어지는 압력은 막을 통한 물질 수송을 위한 구동력이다[10]. 용액-확산 메카니즘에 의하여 물이 활성층을 투과되게 되면 지지층의 기공과 빈 공간에 단순히 물이 스며들 뿐이므로, 적절한 투과유량을 얻어내기 위해서 지지층이 저항으로 작용하지는 않는다. 하지만 삼투압을 구동력으로 하는 정삼투 공정에서 비대칭 막을 사용할 경우, 효율적인 물질 수송을 위하여 지지층은 저항으로 작용할 수 있으며 만약 지지층이 충분히 젖어있지 않다면 기체가 기공 내에 갇혀서 물의 이동을 막을 뿐만 아니라, 물의 연속적인 흐름의 감소로 내부 농도 분극 현상을 가속시킬 수 있다[11].

이러한 이유로 지지체의 특성이 정삼투막의 성능에 영향을 미칠 수 있으며, 정삼투 공정에 적합한 막을 개발을 위해서는 지지체의 특성 또한 고려해야 한다.

본 연구에서는 서로 친수성이 다른 폴리에테르술폰과 폴리술폰을 지지체로 하여 표면에 계면중합을 통하여 형성된 활성층을 갖는 폴리아미드 정삼투 복합막을 제조하였다. 제조된 복합막은 정삼투 성능과 역삼투 성능에 걸쳐서 기존 상용화된 정삼투막 및 역삼투막과 비교하였으며, 지지체 및 복합막이 갖는 친수성 정도와 지지체의 두께에 따른 성능을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

정삼투막의 지지체를 제조하기 위하여 폴리에테르술폰(PES)과 폴리술폰(PSf)을 고분자로 사용하였다. 고분자를 용해시키기 위한 용매로 각각 dimethylacetamide (DMAc, Aldrich)와 dimethylformamide (DMF, Aldrich)를 사용하였다. 지지체 위에 polyamide 층을 형성하기 위한 계면중합에 사용되는 수용액은 m-phenylene diamine (MPD, Aldrich)를 triethylamine (TEA, Aldrich), (+)-10-camphor sulfonic acid (CSA, Aldrich)와 함께 초순수에 용해시켜서 제조한다. 1,3,5-benzene tricarbox-

ylic acid chloride (trimesoylchloride; TMC)를 Isol-C (SK chemical)에 용해시켜 유기용액을 준비하였다.

### 2.2. 상전환법을 이용한 고분자 지지체 제조

PES 및 PSf을 18 wt%의 함량으로 DMAc와 DMF에 각각 150 rpm의 속도로 상온에서 3시간 동안 교반하면서 용해시키고 고분자가 완전히 용해되면, 30분간 초음파를 이용하여 용액에서 기포를 제거한다. 폴리에스테르 부직포에 각기 다른 두께로 용액을 도포하고, 즉시 20°C의 응고욕에 침지하여 상전환이 이루어지도록 하여 지지체를 제조한다. 잔여 용매를 완전히 제거하기 위하여, 제조된 지지체는 응고욕 내부의 물을 순환시키면서 6시간 동안 침지시킨다.

### 2.3. 계면 중합을 통한 복합막 제조

고분자 지지체에 폴리아미드 복합 활성층을 형성하여 정삼투막을 제조하고자 계면 중합을 실시하였다.

MPD를 2 wt%의 함량으로 하여, 1 wt%의 TEA, 2.1 wt%의 CSA를 초순수에 녹여 수용액을 제조하고, 0.1%의 TMC/Isol-C 용액을 준비한다. 제조된 지지체를 MPD 수용액에 2분간 침지한 뒤, 잔여 용액을 제거하고 TMC 용액에 1분간 침지한다. 60°C에서 10분간 열처리를 거친 뒤, 순환 수조에서 6시간 동안 침지시켜 미반응 물질을 제거한다.

### 2.4. 정삼투막의 특성 평가 및 분석

투과량 및 제거능을 측정하기 위하여 225 psig에서 30분간 가압하면서 제조된 막 및 상용막의 성능을 평가하였다. 이때, 피드는 NaCl 2,000 ppm을 사용하였으며, 피드의 온도는 순환 수조를 이용하여 20°C로 유지하였다.

정삼투막으로서의 성능을 평가하기 위한 유도용액은 NaCl 20 wt% 용액을 사용하였으며, 유입수는 초순수를 사용하였다. 이 때, Fig. 1에서 보는 바와 같이, 유입수와 유도용액의 순환시키지 않은 상태에서 막의 장착 시 활성층은 유도용액을 향하도록 하여 실험을 수행하였다.

PES 및 PSf 고분자 지지체와 폴리아미드 복합 정삼투막의 제조된 정삼투막이 갖는 친수성의 정도를 확인하기 위하여 수분을 완전히 제거한 후 정접촉각(static contact angle) 측정법을 이용하여 물에 대한 젖음도(wettability)를 측정하였다.

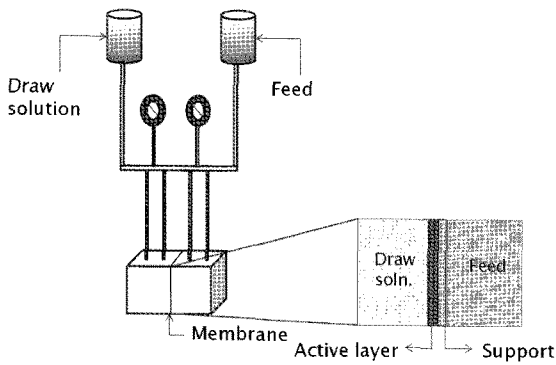
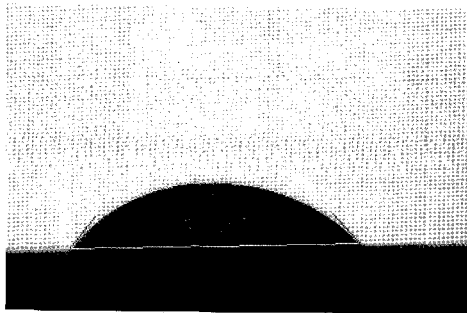
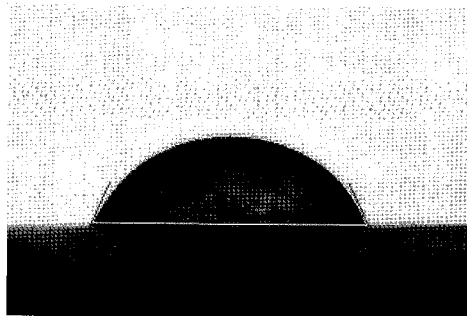


Fig. 1. Schematic diagram of forward osmosis test cell.



(a)



(b)

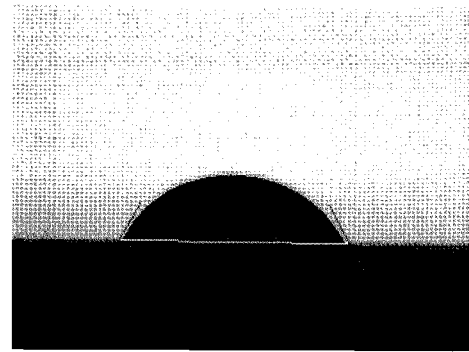
Fig. 2. Contact angle of PES and PSf supports. (a) PES support, (b) PSf support.

### 3. 결과 및 고찰

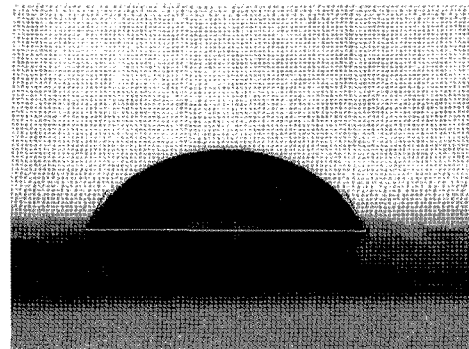
#### 3.1. 폴리아미드 정삼투 복합막의 성상

Fig. 2는 계면중합을 실시하기 전의 PES와 PSf 지지체의 접촉각 측정 결과이다. 계면중합을 하지 않은 PES 지지체의 접촉각은 53.55°로 65.63°의 접촉각을 갖는 PSf 지지체보다 낮은 값으로 측정되었다. 이것은 PES가 갖는 친수성이 PSf보다 크다는 것을 의미한다.

그러나 폴리아미드 정삼투막의 접촉각을 측정한 결과인 Fig. 3에서 보는 것과 같이, 계면중합을 한 이후에



(a)



(b)

Fig. 3. Contact angle of polyamide FO membranes. (a) PES FO membrane, (b) PSf FO membrane.

는 각기 다른 지지체를 갖는 두 종류의 막의 접촉각은 60.12°와 59.37°로 크게 차이가 없었다. 이러한 결과는 계면중합을 통하여 동일한 폴리아미드 층이 지지체 위에 형성됨으로써 계면중합 후의 두 막의 활성층의 표면이 갖는 친수성에 관한 성상에 있어서는 크게 차이가 없음을 보여준다.

#### 3.2. 폴리아미드 정삼투 복합막의 투과효율 및 제거 성능

계면중합을 이용하여 제조한 복합막을 상용화된 정삼투막과 폴리아미드 활성층을 갖는 상용화된 역삼투막을 대상으로 가압조건 하에서의 투과유량 및 염제거율을 비교하였다.

Table 1은 PES 정삼투막과 PSf 정삼투막의 가압조건 하에서의 투과성과 염제거율을 나타낸 것이다. PES 정삼투막과 PSf 정삼투막의 투과유량과 염제거율을 비교해 보았을 때, PES 정삼투막이 조금 더 높은 염제거율을 보이는 것을 알 수 있으며, 투과유량에 있어서는 서로 큰 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있다.

Table 2는 가압조건 하에서 운전하였을 때, 기존 상

**Table 1.** Properties of Polyamide FO Membranes

Supports	Flux (L/m <sup>2</sup> hr)	Rejection (%)
PES	21.7	93.7
PSf	20.4	86.8

**Table 2.** Properties of Commercial FO and RO Membranes

Membranes	Flux (L/m <sup>2</sup> hr)	Rejection (%)
HTI	8.1	92.6
Hydranautics	27.0	97.9

용화된 정삼투막과 역삼투막의 투과유량과 염제거율에 관한 성능을 나타낸 것이다. 상용화된 정삼투막은 cellulose triacetate를 기반으로 하는 Hydration Technologies Inc. (HTI)사의 X-pack막을 사용하였으며, 역삼투막으로는 hydranautics사의 SWC5-8040을 사용하였다. 정삼투막인 HTI사의 막은 역삼투막인 hydranautics사의 막과 비교하였을 때, 투과유량이나 제거율 면에서 모두 낮은 측정치를 보였다.

또한 제조된 폴리아미드 정삼투막과 상용화된 정삼투막 및 역삼투막을 비교하였을 때, 정삼투막의 성능은 상용화된 역삼투막의 투과유량 및 염제거율보다는 약간 낮은 결과를 보였지만, 상용 정삼투막보다는 염제거율에 있어서는 비슷한 수준을 나타내면서 더 높은 투과유량을 보여주는 것을 알 수 있었다.

### 3.3. 폴리아미드 정삼투 복합막의 정삼투 성능

제조한 폴리아미드 복합막의 정삼투 성능을 비교하기 위하여 투과유량과 역확산 정도를 측정하였다. 역확산은 평가 전후의 유입수의 전기전도도 변화를 측정함으로써 확인하였다. 유입수는 탈이온수를 사용하였으며, 탈이온수의 전기전도도는 1.5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이며, 실험이 종료된 후에 유입수의 전기전도도를 재차 측정하였다. 막이 염을 충분히 제거해 주지 못하면, 염이 유체의 이동방향과 반대로 유도용액에서 유입수 방향으로 역확산되어 유입수의 농도를 증가시킴에 따라 유효삼투압의 감소가 일어난다.

Table 3은 PES 정삼투막의 정삼투 성능을 평가한 것으로 투과유량과 역확산 정도를 확인하였다.

PES 정삼투 복합막은 두께에 따라서 투과유량은 17.8 L/m<sup>2</sup>hr에서 9.8 L/m<sup>2</sup>hr까지 변화하였으며, 실험 후의 전기전도도는 3.7  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 에서 24.4  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 까지의 범위로

**Table 3.** Effect of PES Membrane Thickness on Performance

Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Flux (L/m <sup>2</sup> hr)	Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
150	17.8	24.4
200	13.7	3.7
250	9.8	7.6

**Table 4.** Effect of PSf Membrane Thickness on Performance

Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Flux (L/m <sup>2</sup> hr)	Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
150	6.7	9.8
200	4.2	5.5
250	1.1	33.0

증가하였다. 투과유량은 두께에 따라서 눈에 띄게 감소하는 반면, 역확산에 의한 실험 전과 실험 후의 전기전도도 변화 폭은 그리 크지 않은 것을 알 수 있다. Table 5에서 보는 것과 같이 상용화된 정삼투막의 투과유량은 10.8 L/m<sup>2</sup>hr이며 역확산에 의한 실험 후의 전기전도도는 167.6  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 으로, PES 정삼투막은 상용화된 정삼투막과 비교했을 때 두께와 상관없이 상용화된 정삼투막과 거의 비슷하거나 보다 높은 투과성능을 보이며 역확산 정도는 매우 작은 것을 알 수 있다.

PSf 정삼투막은 6.7 L/m<sup>2</sup>hr에서 1.1 L/m<sup>2</sup>hr까지 두께에 따른 투과유량의 변화와 함께, 전기전도도는 9.8  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 에서 33.0  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 까지 증가하는 결과를 보여주었다. 역확산에 의한 실험 전후의 전기전도도의 증가는 PES 정삼투막과 큰 차이가 없었으며 상용화된 막들과 비교해도 손색이 없으나, 투과유량에서는 PES 정삼투막 뿐만 아니라 상용화된 막들보다도 훨씬 낮은 측정치를 갖는 것을 알 수 있다. 막의 두께가 200  $\mu\text{m}$ 인 경우, 상용화된 역삼투막의 투과유량과 거의 비슷한 수준을 보여주며, 두께가 두꺼워지게 되면 투과유량이 크게 감소하는 것을 확인하였다.

두께에 따라 PSf 정삼투막 또한 PES 정삼투막과 마찬가지로 투과유량은 뚜렷하게 변화하는 것을 알 수 있었다. Fig. 4에서 보는 것과 같이 PES 및 PSf 정삼투막은 막의 두께가 두꺼워질수록 투과유량의 현저히 감소하는 경향을 보였으며, 같은 두께인 경우에는 PES를 지지체로 하는 정삼투막이 훨씬 높은 투과성능을 보여주는 것으로 확인되었다.

이것은 지지체의 성장과 관련이 있는 것으로, 접촉각

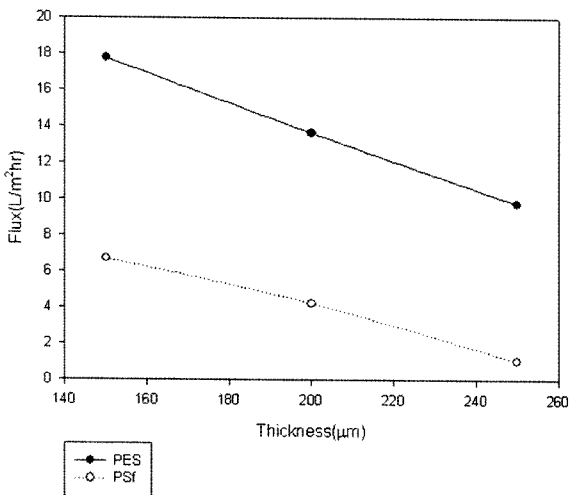


Fig. 4. Effect of membrane thickness on FO performance.

측정결과를 통해서 알 수 있듯이 PES 지지체의 친수성이 PSf 지지체보다 높다. 계면중합을 통해서 각각의 막의 활성층 표면의 친수성 정도는 거의 비슷하게 되었고, 염 제거능 또한 역확산에 의한 전기전도도 측정결과를 통해서도 큰 차이가 없는 것을 확인함으로써 PES 및 PSf 정삼투막의 활성층의 성상과 성능이 거의 동일한 것을 알 수 있다. 즉, 두 종류의 막의 투과유량의 차이는 활성층에 의한 것이 아니라 지지체의 성상의 차이(친수성 및 두께)에 크게 관련이 있는 것이다. 정삼투 공정에서는 내부 농도 분극(internal concentration polarization)을 최소화하기 위해서 유입수는 정삼투막의 지지체와 맞게 되는데, 지지체가 소수성을 갖게 되면 막이 충분히 젖지 못하고 젖지 못한 부분에 기포가 채워지게 되면서 이것이 물의 이동의 방해인자가 되는 것이다. 즉, 외부 동력 없이 삼투압만으로 물의 이동을 유도해야 하는 정삼투 공정에서는 지지체의 친수성이 높을수록 막을 통과하는 물의 이동이 더욱 용이하도록 도와주는 역할을 하게 된다고 할 수 있다. 이런 이유로 높은 염제거율을 보여주는 상용화된 역삼투막이 그보다 낮은 염제거율을 갖는 PES 및 상용화된 정삼투막보다 정삼투 투과유량이 적은 것이다.

4. 결 론

계면 중합을 이용하여 각기 다른 특성을 갖는 지지체에 폴리amide 층을 형성시킨 정삼투막은 가압조건 하에서 기존 상용화된 정삼투막과 염 제거율에서는 거의

Table 5. FO Performance of Commercialized FO and RO Membranes

Membranes	Flux (L/m²hr)	Conductivity (µS/cm)
HTI	10.8	167.6
Hydranautics	4.70	123.0

비슷한 수준이었다. 투과유량은 상용화된 정삼투용막과는 비슷하고 상용화된 역삼투막보다 다소 낮은 범위의 성능을 보여주었다.

정삼투 평가에서, 전기전도도 변화를 통해 역확산 여부를 확인해 본 결과, 폴리에테르술폰(PES) 및 폴리술폰(PSf) 지지체 위에 계면중합된 두 종류의 막 모두 상용화된 정삼투막보다 역확산 방지에 있어서는 우수한 성능을 갖추고 있음을 확인하였다.

그러나 PES 정삼투막과 PSf 정삼투막은 정삼투 투과유량에 있어서는 큰 차이를 보여주었으며 PSf 정삼투막의 투과유량은 PES 정삼투막보다 현저히 낮게 측정되었다. 두께에 따라서 비교하여도 PES 정삼투막이 더 높은 투과유량을 갖는 것으로 확인하였는데, 이는 접촉각 측정에 의해서 해석이 가능하였다. 계면중합을 거치고 난 후에는 동일한 활성층을 갖기 때문에 표면의 친수성은 큰 차이가 없었지만 지지체 자체는 PES 정삼투막이 친수성이 우수하였다. 투과유량의 차이는 지지체의 특성에 기인한 결과로, PES 지지체가 PSf 지지체보다 더 큰 친수성을 갖기 때문이라는 것을 알 수 있다.

지지체의 두께가 얇아질수록 투과유량이 증가하였다. 이동하는 유체에 의하여 분리막 내부에서 용질의 회석이 발생하여 유효 삼투압의 감소를 가져오기 때문에 내부 농도 분극현상을 최소화하기 위해서는 막의 두께가 얇아질 필요가 있다.

정삼투 공정에서 투과유량을 높이기 위해서는 지지체로서 친수성 소재를 사용하고 분리막의 두께를 낮추어야 하며 역확산의 방지를 위해서는 치밀한 폴리amide 복합막을 제조해야 한다는 것을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. T. Y. Cath, A. E. Childress, and M. Elimelech, "Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments", *J. Membr. Sci.*, **281**, 70 (2006).
2. R. E. Kravath and J. A. Davis, "Desalination of

- sea-water by direct osmosis”, *Desalination*, **16**, 151 (1975).
3. C. D. Moody and J. O. Kessler, Forward osmosis extractors, *Desalination*, **18**, 283 (1976).
  4. J. O. Kessler and C. D. Moody, “Drinking-water from sea-water by forward osmosis”, *Desalination*, **18**, 297 (1976).
  5. J. R. McCutcheon and M. Elimelech, “Desalination by ammonia-carbon dioxide forward osmosis: influence of draw and feed solution concentrations on process performance”, *J. Membr. Sci.*, **278**, 114 (2006).
  6. J. R. McCutcheon, R. L. McGinnis, and M. Elimelech, “A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process”, *Desalination*, **174**, 1 (2005).
  7. M. Matsuda and C. Kamizawa, “Precise measurement of membrane constants of cellulose acetate membranes by direct osmosis tests”, *Desalination*, **49**, 367 (1984).
  8. I. Goosensand and A. VanHaute, “The use of direct osmosis tests as complementary experiments to determine the water and salt permeabilities of reinforced cellulose acetate membranes”, *Desalination*, **26**, 299 (1978).
  9. J. Su, Q. Yang, J. F. Teo, and T. S. Chung, Cellulose acetate nanofiltration hollow fiber membranes for forward osmosis processes, *J. Membr. Sci.*, **355**, 36 (2010).
  10. S. Sourirajan, Reverse Osmosis, Academic Press, Inc., New York, NY, (1970).
  11. J. R. McCutcheon and M. Elimelech, “Influence of membrane support layer hydrophobicity on water flux in osmotically driven membrane processes”, *J. Membr. Sci.*, **318**, 458 (2008).