

셀룰로오스 아세테이트 분리막 제조 및 정삼투 성능 평가

안혜련* · 김진홍** · 권영남***,†

*두산중공업 기술연구원, **LG전자, ***울산과학기술대학교 도시환경공학부
(2014년 3월 30일 접수, 2014년 4월 25일 수정, 2014년 4월 29일 채택)

Preparation of Cellulose Acetate Membrane and Its Evaluation as a Forward Osmosis Membrane

Hyeryun Ahn*, Jinhong Kim**, and Young-Nam Kwon***,†

*Doosan Heavy Industry, Daejeon 305-811, Korea

**LG Electronics, Seoul 327-23, Korea

***School of Urban and Environmental Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan 689-798, South Korea

(Received March 30, 2014, Revised April 25, 2014, Accepted April 29, 2014)

요약: 본 연구에서는 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose acetate)를 이용하여 정삼투막을 제조하였으며 분리막 성능평가를 진행하였다. 분리막의 염제거율과 정삼투 공정에서의 투과성능 변화의 상관관계를 규명하기 위해 각기 다른 염제거율을 가지는 분리막을 제조하고 정삼투 장치를 이용하여 막 투과 성능을 평가하였다. 분리막의 구조가 정삼투 투과성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 각기 다른 용매를 이용하여 분리막을 제조하였다. 또한 제조된 분리막의 구조는 주사전자현미경(scanning electron microscopy)을 통해서 확인하였으며 정삼투 장치 운전을 통해 투과성능 변화를 알아보았다.

Abstract: In this study, cellulose acetate (CA) membrane was prepared by phase inversion precipitation and then evaluated the forward osmosis (FO) membrane performance. Differences in water flux and salt rejection between RO and FO with prepared membranes were observed. The different structure membranes were prepared with various solvent which evaluate the influence of membrane structure on permeability. The structure of the prepared membrane was confirmed through scanning electron microscopy (SEM) and the permeability changes were estimated using the bench-scale FO test equipment.

Keywords: forward osmosis, cellulose acetate, rejection, permeability, membrane structure

1. 서론

산업화와 빠른 경제성장으로 인해 그리고 환경오염과 자연 훼손으로 인해 지구 온난화가 가속화되면서 물 부족 현상이 점차 심화되고 있는 실정이며 따라서 전 세계적으로 사용가능한 수자원 확보에 대한 관심이 고조되고 있다. 이러한 상황에서 지구상 물의 96.5%를 차지하는 바닷물을 담수로 전환시키는 기술에 많은 관심이 집중되고 있다. 부족 현상을 해결하기 위한 방법으

로 무한한 자원을 가진 바다로부터 물을 담수화시키는 것이 현재 이루어지고 있는 공정이다. 현재까지 해수담수화를 위한 방법으로는 크게 증발법과 분리막을 이용한 역삼투법(reverse osmosis, RO)이 진행되어 왔다. 증발법의 경우 해수담수화 기술 중 가장 오래된 기술로써 해수를 끓여서 다시 응축시키는 방법이다. 증발법은 수자원이 부족한 중동지역에서 수십 년 전부터 이용되어 오고 있지만 시설의 설치 면적이 방대하고 에너지 소비가 크다는 단점이 있다. 역삼투법은 삼투현상을 거꾸로 이용한 것으로 일가이온과 같은 초미세물질까지 배제

†교신저자(e-mail: kwonyn@unist.ac.kr)

시킬 수 있는 역삼투막을 이용하여 염수 쪽에서 고압을 가하여 담수만을 투과시키는 방법이다[1-3]. 이러한 역삼투법은 증발법에 비해 적은 에너지 소비량과 공정의 간편성, 자동화가 용이하고 환경 친화적인 장점 등으로 인하여 해수담수화 공법 중 가장 간단하면서도 효과적인 방법으로 여겨져 왔다. 하지만 여전히 고압운전을 위한 에너지 소비가 많으며 저에너지 소비에 대한 요구와 관련하여 대안 마련에 대한 연구가 진행 중이다. 고효율 · 저에너지 소비에 대한 요구와 맞물려 해수담수화 및 정수처리기술과 관련하여 정삼투법(forward osmosis, FO) 기술 개발에 대한 관심이 크게 증대되고 있다. 정삼투법은 역삼투법과 마찬가지로 삼투압 유발 용질을 걸러낼 수 있는 반투막을 필요로 한다. 하지만 역삼투법과 다르게 정삼투 공정에서는 압력차가 아닌 농도차를 이용하여 물질의 분리가 이루어진다[4-6]. 따라서 매우 작은 압력이나, 압력을 배제한 상태에서도 공정을 운영할 수 있다. 최근의 한 연구에 따르면 해수 담수화에서 역삼투법으로 생산된 물의 톤당 에너지 소비량은 4-6 Wh 인데 반해 정삼투법을 이용할 시 톤당 에너지 소비량을 0.5 Wh 수준으로 낮출 수 있다고 한다[7-9]. 정삼투법은 고농도 유도용액(draw solution)과 물 사이에 반투과성 막을 두고 물이 반대방향으로 넘어오는 삼투현상으로 투과량을 얻는 방식이다. 이 공정은 1974년 Lobe와 Sourirajan에 의해서 Science지에 발표된 osmotic power plant라는 개념으로부터 발전하기 시작하였다[10,11]. 최근 들어 환경에 대한 문제가 대두되면서 정삼투법에 관한 연구가 다시 활발히 진행되고 있다. 현재까지의 연구들은 공정 조건, 효과적인 유도용액의 개발 및 유도용질 회수 기술 등에 관하여 많이 이루어지고 있지만 정삼투 분리막의 개발에 관한 연구는 미비하다. 특히 해수담수화와 관련하여 정삼투 기술에 대한 관심은 크게 증가하는 추세이며 이에 따라 해수담수화용 정삼투막의 개발에 관한 연구 또한 크게 증대될 것으로 사료된다. 본 연구에서는 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate, CA)를 이용하여 정삼투막을 제조하였으며 정삼투 및 역삼투 조건에서 분리막 성능평가를 진행하였다. CA FO 막은 상전환법을 이용하여 제조되었다. 제막 조건과 분리막 성능 변화 간의 상관관계 규명을 위하여 CA의 농도, 열처리 시간, 열처리 온도, 첨가제의 양을 달리하여 제조된 분리막의 투과성능을 RO 테스트 장치를 이용하여 분석하였다. 분리막의 염제거율과 정삼투 공정에서의 투과성능 변화의 상관관계를

규명하기 위해 각기 다른 염제거율을 가지는 분리막을 제조하고 정삼투 장치를 이용하여 막 투과 성능을 평가하였다. 분리막의 표면 및 내부의 구조가 정삼투 투과 성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 *N,N*-dimethylformamide (DMF), acetone 등 각기 다른 용매를 이용하여 분리막을 제조하였다. 제조된 분리막의 구조는 전자주사현미경을 통해서 확인하였으며 정삼투 장치 운전을 통해 투과성능 변화를 알아보았다.

2. 실험 및 방법

2.1. 재료 및 시약

제막을 위한 소재로 Cellulose acetate(CA, 39.7%, MW 50,000 g/mol)를 이용하였고, CA를 녹이기 위한 용매로 이용된 acetone과 *N,N*-dimethylformamide (DMF)는 각각 Aldrich社와 삼전에서 구입을 하였다. 첨가제로 사용한 Formamide는 간토(Kanto)에서 구입을 하였다. 그리고 FO측정을 위해 사용된 유도 용액 제조를 위해 사용된 NaCl은 Aldrich社에서 구입을 하여 사용하였다. Cellulose acetate를 제외한 모든 시약들은 정제 없이 바로 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. CA 막의 제조

막의 소재로 사용된 powder 형태인 CA는 24시간 동안 50°C 건조기에서 수분을 제거하기 위해 놓아두었고, 이것을 가압형 여과장치를 이용하여 필터로 정제한 후 실험에 사용되었다. 제막조건의 경우 항온 항습실에서 25°C, 상대습도가 65%인 조건하에서 실시하였고, CA와 용매, 첨가제가 들은 용액을 유리판의 부직포 위에 붓고 doctor's knife로 casting하여 막을 제조하였다. 이때 부직포의 경우, 유리판 위에 평평하게 고정시키고, doctor's knife로 항상 일정한 속도로 밀어 당겨서 casting을 하였다. Casting 후에는 용매를 30초간 증발시키고 4°C인 응고욕에 넣어 상전이 시킨 후 남아있는 용매를 제거하기 위해 24시간 동안 흐르는 물에 놓아두었다. 이 막은 85°C의 물에 일정시간 열처리하여 투과량과 제거율을 평가하였다.

2.2.2. CA막의 RO성능 평가

CA막의 성능 평가는 전용 셀장치를 이용하여 이루어졌고, 이 막은 2,000 ppm의 정제염 용액을 이용하여

225 psi, 25°C, cross-flow 속도 4 L/min의 조건에서 최소 1시간 동안 압밀화한 후, 투과량을 측정하여 실험을

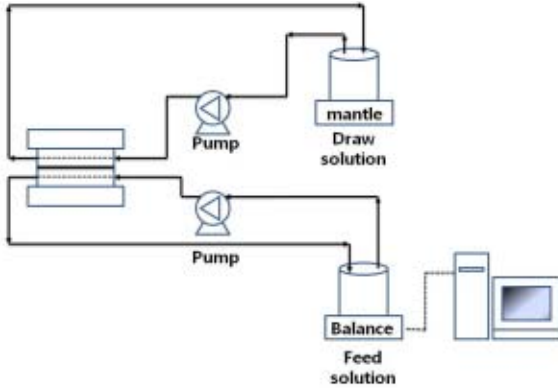


Fig. 1. Schematic diagram of laboratory-scale forward osmosis membrane.

수행하였다. 투과량은 일정시간동안 막을 투과하여 나온 투과액의 무게를 측정하여 다음의 식 (1)을 이용하여 계산하였다. 분리막의 유효면적은 15.4 cm²이다.

$$F(l/m^2hr) = \frac{V}{A \cdot t} \quad (1)$$

여기서 V는 투과액의 부피, A는 막 면적, t는 운전 시간이다.

또한 normalized flux는 다음의 식 (2)에 의하여 계산되었다. 여기서 J₀은 초기 투과량이다.

$$J_n = \frac{J}{J_0} \quad (2)$$

분리막의 염 배제율은 전도도계를 이용하여 유입수와 투과수의 전도도를 측정하여 다음과 같은 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (3)$$

이때, C_p는 유입수의 농도이고, C_f는 투과수의 농도다.

2.2.3. CA막의 Forward Osmosis 성능 평가

FO 장치를 이용하여 분리막의 염 제거 성능별 정삼투 투과성능을 평가하였다. 모든 실험에서 고농도 유도

용액(draw solution)은 NaCl을 이용하여 제조되었으며 실험을 진행하였다. NaCl의 농도는 4 M로 고정하여 수용액으로 사용하였고, 유입수(feed solution)로는 DI water를 사용하였다. Fig. 1은 이번 실험에 사용된 FO 장치이다. 각각의 유입수와 유도용액은 gear pump (Cole-Parmer)를 이용하여 순환시켰다. 이때의 유량은 100 ml/min로 고정시키고, 온도는 20°C로 하여 1시간 동안 순환시킨 후 투과유량을 측정하였다. 투과유량은 유입수(feed solution)쪽에 연결된 전자저울(상표적기)을 이용하여 자동적으로 컴퓨터에 1분 단위로 무게를 측정하여 얻어졌다. 이 결과값으로 1시간 동안 반투과성막을 투과한 유량을 측정하였다. 모든 실험에서 분리막의 dense layer는 고농도 유도용액 쪽을 보게 하였다.

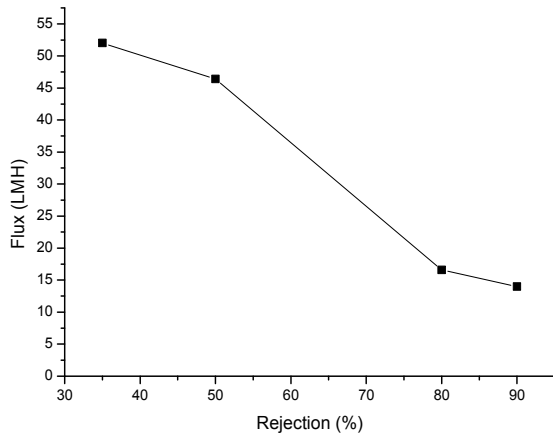
2.2.4. CA막의 구조 분석

분리막의 구조가 FO 투과성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전계 방출 주사 현미경(FE-SEM, JEOL社의 JSM 5410LV)을 이용하여 CA막의 표면과 단면의 구조를 확인하였다. 단면 구조를 관찰하기 위해 막을 액체질소 속에 동결 건조시킨 후 부러트려 진공상태에서 금박 코팅을 하였다.

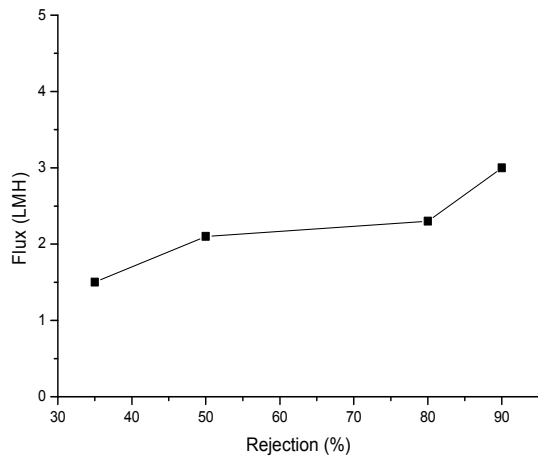
3. 결과 및 고찰

3.1. RO 제거율 변화에 따른 FO 성능 평가

RO 성능 평가를 수행한 후 제거율에 따라 FO를 적용하기 위해 고농도 유도용액(draw solution)을 NaCl 4M로 고정하고 유입수(feed solution)를 DI water로써 사용하여 실험을 하였다. 현재까지 진행된 연구들에 따르면, FO 공정에 있어 가장 문제점으로 대두되고 있는 것은 내부농도분극현상(internal concentration polarization)이다[12-15]. 삼투현상에 있어 높은 chemical potential을 가진 곳에서 낮은 곳으로 이동하는데, 용질과 용매의 방향을 서로 반대 방향으로 용질은 막의 내부로 유입되고 막의 지지층 내부에서 용질의 축적현상이 일어난다. 이로 인해 농도분극이 심화되어 이론적인 값보다 훨씬 작은 투과성능을 나타내며, 결국 driving force가 줄어들어 투과량을 줄이는 원인으로 나타나고 있다. 이런 문제점을 해결하기 위해 계면중합을 시킨 막은 염의 제거율이 90% 이상으로 복합막을 제조하여 용질을 배제하기 위한 연구가 진행 중에 있다. 본 실험에서 RO rejection에 따라 실험을 진행하여 각 제거율



(a)



(b)

Fig. 2. Performance on RO and FO condition with RO rejection (35%, 50%, 80%, 90%), (a) RO condition and (b) FO condition.

마다 농도분극현상에 의해 투과량의 감소를 알아보았다. Fig. 2 (a)는 RO 조건의 제거율에 따른 투과량을 나타내는 것이고 Fig. 2 (b)는 RO 제거율을 가지고 FO 공정에 적용하여 성능평가를 하여 얻어진 투과유량을 나타내고 있는 것이다. CA막을 RO 성능 평가를 통해 보면 제거율과 투과량과의 상관관계는 반비례하는 것으로 보인다. 만약 투과량이 증가할수록 제거율이 줄어들고, 반대로 물의 투과량이 감소하면 제거율이 증가하는 관계를 가진다. 이런 현상은 열처리하는 동안 막 표면의 평균 pore 크기가 수축하게 되어, 열처리의 온도나 시간의 변화에 따라 다양한 범위의 제거율이 나오게 된다. 예를 들어 제거율이 35% 가진 막과 90%의 제거율을 가진 막을 비교하였을 때, 물의 투과유량은 제거율이 낮은 35%일 때가 더 크게 나오고 있다. 35%의 제

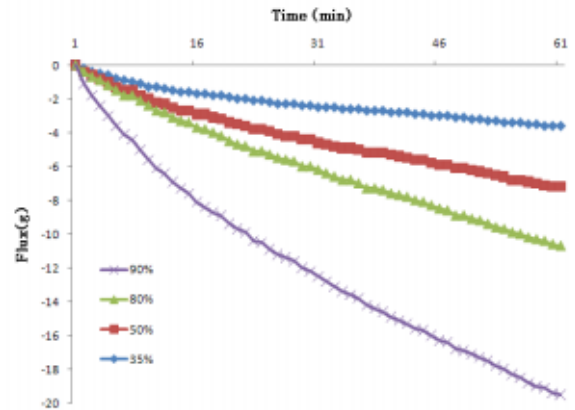


Fig. 3. Water flux change versus time with RO rejection (35%, 50%, 80%, 90%).

거율을 가진 막을 가지고 FO 공정에 적용하여 성능평가를 실시하면, RO 공정에 적용하여 성능 평가한 값과 상반되는 값을 얻었다. RO 성능평가에서 제거율이 낮으면 투과량이 높아 FO 평가에서도 투과량이 크게 나올 것이라는 예상을 했지만, 오히려 제거율이 낮은 쪽이 투과성능에서도 좋지 않은 것으로 나온다. FO 성능평가에서 제거율이 낮을수록 투과유량이 작게 나오는 것은 상대적으로 막의 pore 크기가 커 용질이 지지층 내부에 침투하여 쉽게 축적되어 물의 투과량을 감소시키는 것이고, 내부농도분극현상이 심화되어 driving force가 작아져 투과량이 줄어드는 것이다.

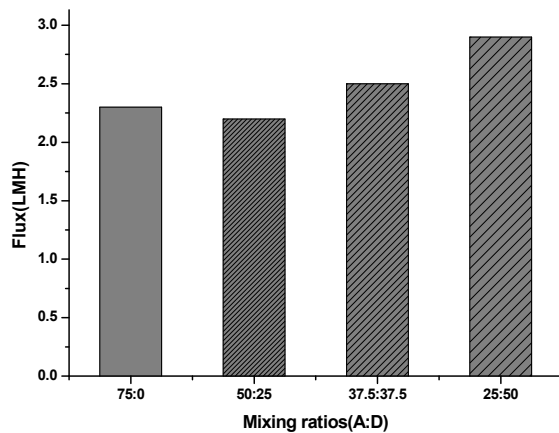
Fig. 3은 각 제거율별로 시간에 따른 투과량의 감소를 나타내는 그래프이다. 이 그래프가 의미하는 것은 제거율이 낮을수록 driving force ($\Delta\pi$: 삼투압)가 제거율이 큰 것보다 빨리 감소하는 것을 보여준다. 각 제거율 별 기울기가 나타내는 것은 driving force이며, 제거율이 낮을 때의 기울기는 완만한 형태로 가는 것을 볼 수 있다. 반면 제거율의 높을수록 이 기울기는 급하게 된다. 이 기울기로 인해, 내부농도분극현상이 일어나는 것을 알 수 있다. 따라서 35%인 제거율을 가진 막은 90%의 제거율을 가진 막보다 염의 제거에 있어 상당히 낮기 때문에, 유도용액이 원수(DI water)쪽으로 넘어가게 되는 현상의 결과로 driving force (기울기 = $\Delta\pi$: 삼투압)가 줄어들어 물의 투과량이 90%보다 작게 나오게 된다.

3.2. 막의 구조에 따른 변화

Cellulose acetate을 소재로 하여 제막한 경우, 용매에 따라 막의 구조가 2가지 형태로 나뉘어진다. 첫 번째는

Table 1. Various Mixing Solvent Ratios in RO Rejection 80%

Number	CA (%)	Acetone (%)	DMF (%)	Additive (Formamide) (g)	Annealing temperature/time
1		75	0		80°C / 7 min
2	25	50	25	30	90°C / 10 min
3		37.5	37.5		95°C / 7 min
4		25	50		95°C / 10 min

**Fig. 4.** Performance on FO condition depends on mixing ratio (Acetone : DMF).

acetone을 용매로 한 경우, 막의 내부구조는 sponge 형태로써 나타내어지고, 반면 DMF, NMP 등과 같이 극성용매를 사용하여 제막한 경우에는 막의 구조가 finger-like 구조를 가지게 된다. 이것은 증발과정에서 용매의 증발이 없고 막 속에 지속적으로 유지되면서 겔화가 일어날 때 물과 함께 서서히 막 속에서 빠져 나오게 된다. 이것으로 막의 내부구조가 느슨하게 되어 투과유량은 많아지고 제거율은 낮아지게 되는 것이다. 본 연구에서 용매로 사용한 acetone은 증기압이 높아 공기 중의 증발과정이나 겔화 시 물속에 빠르게 증발하는 특징을 가지고 있어 막의 형태가 sponge 구조를 가지게 된다. Sponge 형태를 가진 막은 치밀한 층을 가지기 쉽고 열처리를 통해 제거율을 높일 수 있는 장점을 가지고 있어 finger-like 구조를 가진 막보다 염의 제거에 있어 더 뛰어나다. 선행 연구에 의해서 지지체로써 finger-like 구조를 지닌 막이 FO 공정에서는 sponge 형태의 구조보다 더 좋은 투과유량을 가진다고 보고하고 있다[15-18]. 이 선행연구들을 바탕으로 하여 막의 구조에 따른 FO 성능평가를 실시하였다. Table 1은 CA를 25%

로 고정하고, 용매를 acetone과 DMF의 혼합비로 용액을 제조하여 RO 성능평가와 FO 성능평가를 수행하였다. RO 성능평가에 제거율을 80%로 맞추기 위해 열처리 온도와 시간을 조절하였다. 열처리 온도와 시간에 있어 DMF의 양이 늘어날수록 시간과 온도는 올라가는 경향을 보이고 있다. 이런 현상은 sponge 형태의 구조에서 finger-like 구조로 변화됨으로써 내부의 구조가 느슨해지고 막의 표면의 치밀한 층이 얇아지기 때문에 열처리를 하여도 충분히 수축을 하지 못한다. Fig. 4는 acetone과 DMF의 비를 75 : 0 / 50 : 25 / 37.5 : 37.5 / 25 : 50으로 하여 RO 성능 평가를 했다. 이 평가된 막들은 80%의 제거율을 가진 것으로 FO 성능 평가를 수행하여 얻은 결과들이다. Acetone과 DMF의 비가 75 : 0에서 25 : 50으로 DMF의 양이 늘어날수록 FO 성능평가에서의 투과유량이 2.3 LMH에서 2.8 LMH로 증가하는 경향을 보이고 있다. 투과 유량의 증가 원인은 Acetone을 적게 함유할수록 막의 내부 구조가 느슨해짐으로 용질의 저항성과 물질의 이동이 쉬워지기 때문이다. 이런 결과로 막의 내부가 sponge 형태보다는 finger-like 구조로 된 막일수록 FO 성능평가에서는 더 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 CA를 이용하여 상전환법으로 분리막을 제조하고 RO 제거율에 따라 FO 공정에 적용하여 성능평가를 수행하였다. 그 결과 RO 공정에서의 제거율이 높을수록 FO 공정에서는 투과유량이 높게 나오는 결과를 얻었다. 제거율이 낮을수록 유도용액이 원수 쪽으로 넘어가면서 구동력을 잃기 때문에 투과유량이 줄어드는 것이라 생각할 수 있었다. 또한 막의 구조는 sponge 구조보다 finger-like 구조가 FO 성능평가에서

투과유량을 높이는 결과를 가져왔다. Finger-like 구조일수록, 용질의 저항성을 낮춤으로써 물의 확산이나 이동을 쉽게 하여 물의 투과성능을 향상 시킨다는 것을 알 수 있었다. CA 분리막을 FO 적용할 때, finger-like 구조의 형태로 제작한다면, 높은 투과유량을 갖는 정삼투용 분리막을 얻을 수 있을 것이다.

감 사

본 연구는 한국연구재단의 연구비 지원(NRF-2010-0004299)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. E. O. Ko, J. D. Moon, and J. M. Park, "Status-of-arts of Desalination Technology", *Membrane Journal*, **20**(3) (2010).
2. B. R. Jeong, J. H. Kim, B. S. Kim, Y. I. Park, D. H. Song, and I. C. Kim, "Effect of Support Membrane Property on Performance of Forward Osmosis Membrane", *Membrane Journal*, **20**(3) (2010).
3. S. Loeb, "Osmotic power plants", *Science*, **189**, 350 (1974).
4. K. L. Lee, R. W. Baker, and H. K. Lonsdale, "Membranes for power generation by pressure-retarded osmosis", *J. Membr. Sci.*, **8**, 141-171 (1981).
5. T. Cath, A. Childress, and M. Elimelech, "Forward osmosis : principles, application, and recent developments", *J. Membr. Sci.*, **281**, 70-87 (2006).
6. A. Achilli, T. Cath, and A. childress, "Power generation with retarded osmosis : An experimental and theoretical investigation", *J. Membr. Sci.*, **343**, 42-52 (2009).
7. B. Ravindra Babu, N. K. Rastogi, and K. S. M. S. Raghavarao, "Effect of process parameters on transmembrane flux during direct osmosis", *J. Membr. Sci.*, **280**, 185-194 (2006).
8. R. E. Kravath and J. A. Davis, "Desalination of seawater by direct osmosis", *Desalination*, **16**, 151-155 (1975).
9. J. O. Kessler and C. D. Moody, "Drinking water from sea water by forward osmosis", *Desalination*, **18**, 297-306, (1976).
10. J. R. McCutcheon, R. L. McGinnis, and M. Elimelech, "A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process", *Desalination*, **174**, 1-11 (2005).
11. G. D. Mehta and S. Loeb, "Internal polarization in the porous substructure of a semi-permeable membrane under pressure-retarded osmosis", *J. Membr. Sci.*, **4**, 261-265 (1978).
12. J. R. McCutcheon, R. L. McGinnis, and M. Elimelech, "Desalination by a novel ammonia - carbon dioxide forward osmosis process: influence of draw and feed solution concentrations on process performance", *J. Membr. Sci.*, **278**, 114-123 (2006).
13. G. Gray, J. McCutcheon, and M. Elimelech, "Internal concentration polarization in forward osmosis : role of membrane orientation", *Desalination*, **197**, 1-8 (2006).
14. J. McCutcheon and M. Elimelech, "Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis", *J. Membr. Sci.*, **284**, 237-247 (2006).
15. J. McCutcheon and M. Elimelech, "Influence of membrane support layer hydrophobicity on water flux in osmotically driven membrane processes", *J. Membr. Sci.*, **318**, 458-466 (2008).
16. M. Qtaishat, M. Khayet, and T. Matsuura, "Novel porous composite hydrophobic/hydrophilic poly-sulfone membranes for desalination by direct contact membrane distillation", *J. Membr. Sci.*, **341**, 139-148 (2009).
17. S. H. Ahn, I. C. Kim, D. H. Song, J. G. Jegal, Y. N. Kwon, and H. W. Rhee, "Pore Structure and Separation Properties of Thin Film Composite Forward Osmosis Membrane with Different Support Structures", *Membrane Journal*, **23**(3) (2013).
18. E. Gracia-Castello, J. McCutcheon, and M. Elimelech, "Performance evaluation of sucrose concentration using forward osmosis", *J. Membr. Sci.*, **338**, 61-66 (2009).