멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 28 No. 5 October, 2018, 361-367

Print ISSN: 1226-0088
Online ISSN: 2288-7253
DOI: https://doi.org/10.14579/MEMBRANE_JOURNAL.2018.28.5.361

친수화 고분자 소재를 이용한 저압용 PVDF 나노복합중공사막의 제조 및 성능 연구

박 철 오·임 지 원†

한남대학교 화공신소재공학과
(2018년 10월 19일 접수, 2018년 10월 29일 수정, 2018년 10월 29일 채택)

Preparation and Performance of Low Pressure PVDF Nano-composite Hollow Fiber Membrane Using Hydrophilic Polymer

Cheol Oh Park and Ji Won Rhim†

Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Hannam University, 1646 Yuseongdae-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34054, Korea
(Received October 19, 2018, Revised October 29, 2018, Accepted October 29, 2018)

요 약: 본 연구에서는 polyvinylidene fluoride (PVDF) 중공사막을 지지체로 한 저압용 나노복합막을 제조하였다. Poly styrene sulfonic acid (PSSA)와 polyethyleneimine (PEI)을 layer-by-layer 및 염석 효과 방식으로 지지체막에 코팅하였다. 막의 투과도와 염 배제율 성능을 알아보고자 NaCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$ 100 mg/L수용액을 1 L/min의 유량으로, 2 bar의 압력을 상온에서 가해주었다. 20,000 ppm의 PSSA (이온세기 1.0)용액에 3분, 30,000 ppm (이온세기 0.1)용액에 1분 코팅한 막이 가장 우수하였다. 투과도와 염 배제율은 NaCl 공급액에서는 38.5 LMH, 57.1%, $MgCl_2$는 37.9 LMH, 90.2%, $CaSO_4$는 32.4 LMH, 54.6%로 각각 측정되었다.

Abstract: In this study, the nanofiltration (NF) composite membranes for the low pressure use were prepared using polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membrane as a supporter. Poly styrene sulfonic acid (PSSA) and polyethyleneimine (PEI) were coated onto the PVDF membrane by both layer-by-layer and salting-out methods. To characterize the prepared NF membranes in terms of the flux and salt rejection, 100 mg/L feed solutions of NaCl, $MgCl_2$, and $CaSO_4$ were used at the flow rate of 1 L/min and the operating pressure of 2 bar at room temperature. The NF membranes coated with 20,000 ppm PSSA (ionic strength 1.0) solution for 3 minutes and then 30,000 ppm (ionic strength 0.1) solution for 1 minute were observed the best performance. The permeability and salt rejection were 38.5 LMH, 57.1% for NaCl, 37.9 LMH and 90.2% for $MgCl_2$ and 32.4 LMH and 54.6% for $CaSO_4$, respectively.

***Keywords**: polyvinylidene fluoride (PVDF), hollow fiber membrane, nanofiltration, salting-out effect, layer-by-layer*

1. 서 론

막 분리 기술은 효율이 높고 안정적인 운전이 가능하여 저 에너지 공정으로 알려져 있어 많은 학자들에 의해 다양한 분야에서 연구되고 있으며 특히 수처리 분야에서 현재 필드에서 적용되어 가치가 입증되고 있다[1-2].

막 분리 공정에는 다양한 종류의 막이 사용된다. 막은 정밀여과막, 한외여과막, 나노여과막, 역삼투막과 같은 기공사이즈에 따라 혹은 중공사막, 평막과 같이 막의 형태에 따라 분류할 수 있다. 기공사이즈에 따른 분류에서 나노여과막(Nanofiltration)은 높은 염 배제율과 투과도를 지녔으며 다가이온과 저분자량의 유기물 등을 분리할 수 있어 담수화 전처리 혹은 상수처리 등에 이용될 수 있다[3-5]. 이러한 나노여과막을 제조하기 위

†Corresponding author(e-mail: jwrhim@gmail.com, http://orcid.org/0000-0001-7803-2959)

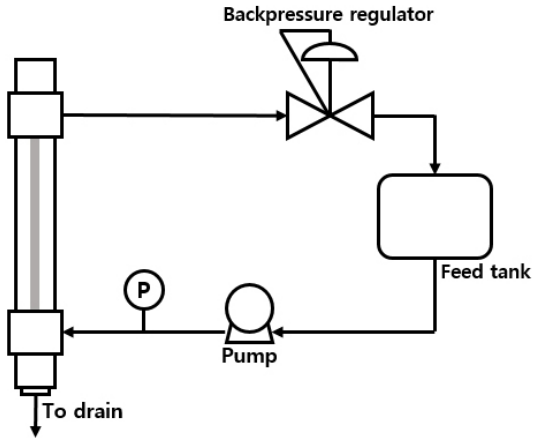


Fig. 1. Schematic of PVDF Hollow Fiber Nanofiltration Process.

해서 지지체막 위에 고분자를 이용하여 선택층을 형성시키는 방법이 있다. 이는 낮은 투과량을 개선하며 고분자의 종류에 따라 내 화학성 혹은 기계적 강도, 열 내구성 등을 향상 시킬 수 있다. 지지체막 위에 선택층을 형성하는 방법으로는 layer-by-layer (lbl), 계면중합법, 침지법, 저온플라즈마중합법, 기상증착법 등이 있다[6-10].

이 방법들 중 lbl 방식은 코팅 방식이 간단하여 막을 생산하기 쉬우며 제조한 막의 각 층은 양이온과 음이온을 가진 고분자를 사용하기 때문에 정전기적 인력이 작용하여 견고하게 이어져 있어 상당히 안정적이다[11-13]. 그리고 코팅하는 소재에 따라 원하는 대로 물성을 조절하여 막을 제작할 수 있다. 이러한 lbl 방식의 단점으로는 지지체 막과 코팅소재의 친화력에 따라 코팅 효과가 달라진다는 것이다. 이러한 단점을 보완하기 위해 고분자 지지체막의 표면에 고분자 이온들이 효과적으로 안착할 수 있게 염석효과(salting out effect)를 사용하였다[13-15]. 염석효과란 고분자 등을 용해하고 있는 수용액에 염을 가하면 수용액 상에 이온농도가 높아져 고분자가 석출, 혹은 침전되는 것을 말하는데 이렇게 석출이 된 고분자는 지지체 고분자막의 표면에 붙어 이를 시작으로 막을 형성하게 된다[16].

본 연구에서는 polyvinylidene fluoride (PVDF) 중공사막을 지지체로 하며 염석효과와 layer-by-layer 방식을 이용하여 저압용 나노복합막을 제조하였다. Poly styrene sulfonic acid (PSSA)와 polyethyleneimine (PEI)를 사용하여 투과도가 높은 막을 제조하고자 하였으며 코팅용액 상의 고분자의 농도, 이온세기(ion strength, IS), 코팅시간을 달리하여 막을 제조한 다음 NaCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$ 수용액을 공급액으로 하여 2 bar, 상온하에서 투과도와 염 배제율을 확인하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

중공사형 나노여과막을 제조하기 위하여 PVDF (polyvinylidene flouride) 중공사막을 지지체로 사용하였다. 코팅에 사용한 고분자 물질은 Poly styrene sulfonic acid (PSSA, sodium salt, M. W. 70,000)와 Polyethyleneimine (PEI, average M. W. 750,000)을 사용하였다. $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$를 염으로 사용하여 이온세기(Ionic strength. IS)를 조절하였으며 NaCl과 $MgCl_2$, $CaSO_4$를 초순수에 녹여 공급액으로 사용하였다. Younglin pure water system (Seoul, Korea)을 이용하여 초순수를 직접 제조하여 사용하였다.

2.2. 중공사형 나노여과막의 제조

PVDF 중공사막을 PSSA 수용액의 농도는 20,000 ppm로 고정하고, Mg 이온세기, dipping 시간 등을 달리하여 1차 코팅한 다음 증류수에 수 초간 씻어준다. 그 다음 PEI도 마찬가지로 농도, dipping 시간을 달리하여 2차로 코팅하였다. 그 후 증류수로 충분히 씻어주어 나노여과막을 제조하였다.

2.3. FE-SEM 분석

제조한 나노여과막을 Field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi S-4800, Tokyo, Japan)을 이용하여 코팅층의 유무를 알아보고자 하였다. 표면과 단면을 촬영하여 분석하였다.

2.4. 막 성능 평가

제조한 나노여과막의 투과성능을 평가하기 위하여 길이 15 cm, 표면적이 8.25 cm^2인 한 가닥의 단일 막으로 셀을 구성하였으며 공급액은 상온에서 공급하였다. Fig. 1의 모식도에 나타냈듯이 공급액은 순환펌프로 인해 막 외부로 흘러가고, back pressure regulator를 이용하여 외압식으로 여과를 하였다. 공급액의 유량은 1 L/min이고 압력은 2 bar로 설정하였다. 안정화를 충분하게 시켜준 후 처리된 여과액을 30분간 3회 측정하여 투과도($L/m^2 \cdot hr$, LMH)와 염 배제율(Rejection, %)의 평균값을 측정하였다. 투과도는 단위시간에 면적당 투

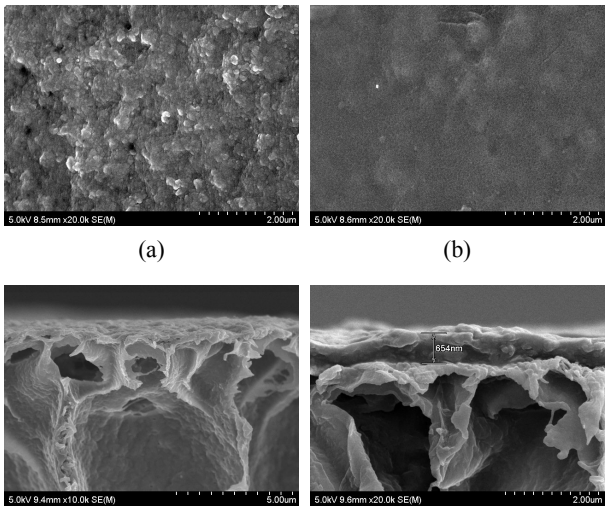


Fig. 2. FE-SEM images of membrane. (a) Surface; and (c) cross section; of pristine PVDF membrane. (b) Surface; and (d) cross section of coated with PSSA 20,000 ppm, IS = 1.0, 3 min/PEI 30,000 ppm, IS = 0.1, 1 min.

과되는 여과액의 무게를 측정하여 식 (1)을 이용하여 계산하였고 염 배제율은 공급수와 여과액의 TDS(Total dissolved solids)를 식 (2)를 이용하여 계산하였다[17].

$$Flux(L/m^2hr, LMH) = \frac{permeate(L)}{membrane\,area(m^2)\times time(hr)} \quad (1)$$

$$Rejection(\%) = \frac{(feed\,concentration - permeate\,concentration)}{(feed\,concentration)}\times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. FE-SEM 분석

제조한 나노여과막의 코팅 유무를 확인하기 위하여 표면과 단면 분석을 하였다. Fig. 2에서 (a), (c)는 코팅하지 않은 막의 사진이며 FE-SEM 촬영을 한 나노여과

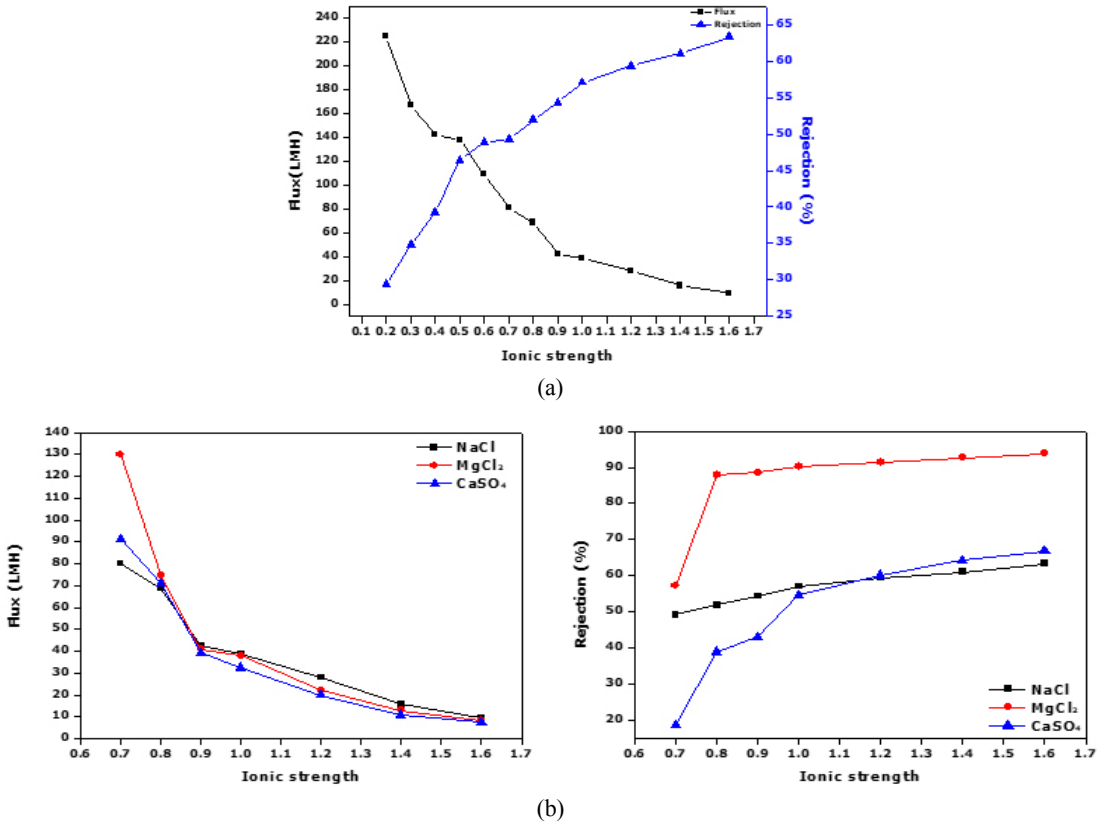
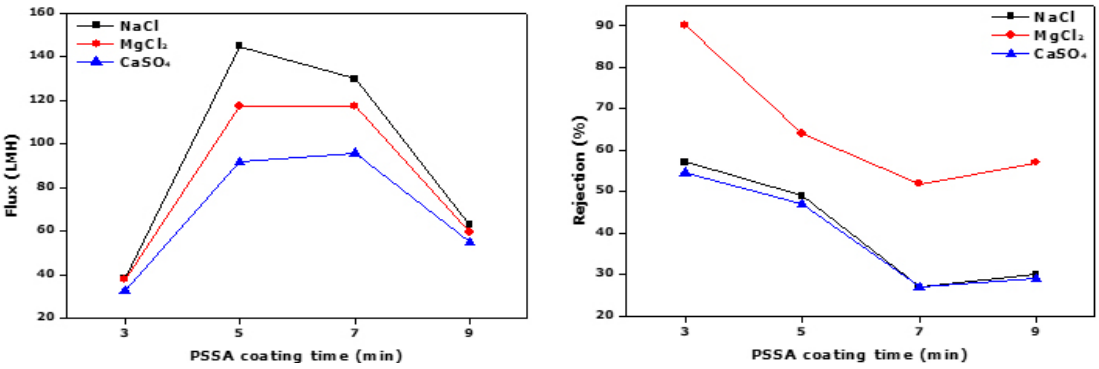


Fig. 3. Effect of Ionic strength of PSSA solution on flux and rejection (PSSA 20,000 ppm IS = 0.2~1.6, 3 min/PEI 30,000 ppm, IS = 0.1, 1 min). (a) IS = 0.2~1.6 NaCl 100 mg/L; (b) IS = 0.7~1.6 NaCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$ 100 mg/L.



(a) (b)

Fig. 4. Effect of coating time of PSSA solution on flux and rejection (PSSA 20,000 ppm, IS = 1.0, 3, 5, 7, 9 min/PEI 30,000 ppm, IS = 0.1, 1 min). (a) flux; (b) rejection.

막의 코팅 조건은 1차 코팅 용액인 PSSA 용액의 농도는 20,000 ppm, 이온세기는 1.0, 2차 코팅인 PEI 용액의 농도는 30,000 ppm, 이온세기는 0.1로 하고 PSSA 3분, PEI 1분의 조건으로 코팅을 하였다. 표면사진에서는 코팅을 한 후에 기공이 덮이고 표면이 매끄러워진 것이 확인되며, 단면 사진에서 역시 지지체 막의 위에 선택층이 형성됨을 확인하였다.

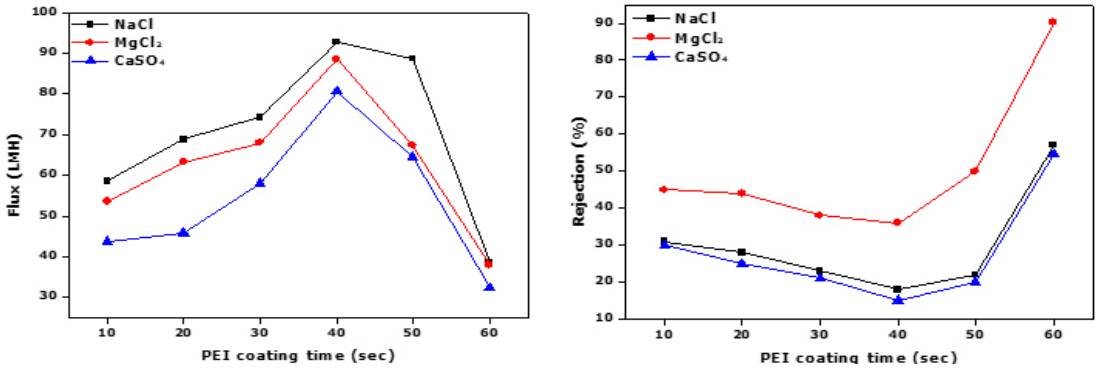
3.2. 나노여과막의 성능 평가

우선 PSSA 20,000 ppm, 3분의 코팅시간/PEI 30,000 ppm, Mg 이온세기 = 0.1, 1분의 코팅시간으로 고정하고 PSSA의 이온세기를 0.2~1.6까지 조절하여 막을 제조하여 NaCl 공급액에서 투과성능을 보았다. Fig. 3의 (a)에서 볼 수 있듯이 Mg 이온세기가 0.2에서 1.6으로 증가할 때 투과도는 225.15에서 9.4 LMH, 염 배제율은 29.4에서 63.3%까지 증가하였다. 이온세기가 증가함에 따라 투과도는 감소, 염 배제율은 증가하였다. 이는 이온세기가 증가할수록 막이 촘촘하게 형성된다는 것을 보여준다.

다음은 위와 같은 조건에서 $MgCl_2$와 $CaSO_4$ 100 ppm의 공급액을 이용하여 다가이온에서의 투과성능을 보았다. Fig. 3의 (b)와 (c)에서 $MgCl_2$와 $CaSO_4$수용액도 마찬가지로 이온세기 0.7~1.6에서 $MgCl_2$는 투과도 130.1~8.24 LMH, 57.2~93.8%의 염 배제율을 보였으며 $CaSO_4$는 91.2~7.5 LMH의 투과도와, 18.8~66.8%의 염 배제율을 보였다.

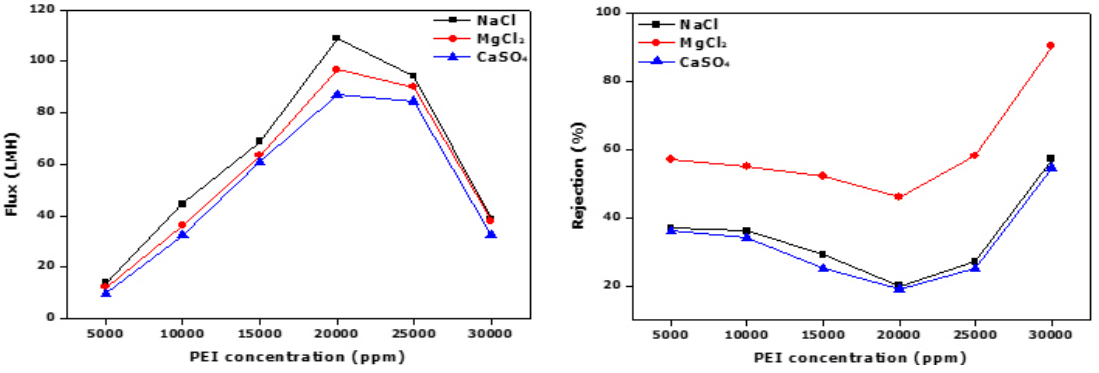
다가이온에서도 역시 이온세기가 증가할수록 투과도가 감소, 염 배제율은 증가하였다. 다가이온을 공급액으로 사용한 실험에서 $CaSO_4$의 염 배제율이 NaCl보다 낮거나 비슷하게 측정이 되었는데 이는 PSSA는 한 단위체당 SO_3^- 이온을 하나 가지고 있지만 PEI는 다수의 아민기를 지니고 있어 제조한 나노여과막은 전체적으로 +이온을 띠게 된다. 이로 인해 막은 SO_4^{2-} 이온과의 친화력이 상당히 높기 때문에 막을 더 잘 빠져나가게 되지만 Ca^{2+} 이온은 Na 이온보다 막에 대한 반발력이 크기 때문에 $CaSO_4$의 염 배제율이 NaCl과 비슷하거나 낮게 측정된 것으로 사료된다. $MgCl_2$가 NaCl보다 높은 염 배제율을 나타낸 이유는 Mg^{2+} 이온이 Na 이온보다 분자량과 +전하량이 더 크므로 막을 통과하기 어렵기 때문인 것으로 판단된다.

다음은 PSSA 20,000 ppm, Mg 이온세기 = 1.0, PEI 30,000 ppm, Mg 이온세기 = 0.1, 코팅시간 1분으로 고정한 다음 PSSA의 코팅시간을 3, 5, 7, 9분으로 변화하여 막을 제조, 테스트 한 것을 Fig. 4에 나타내었다. 코팅 시간이 3~9분으로 증가함에 따라 NaCl 수용액의 투과도는 38.5에서 165.8 LMH까지 증가하다가 62.7 LMH로 감소한다. $MgCl_2$는 37.9에서 127.7 LMH으로 증가하다가 59.3 LMH로 감소, $CaSO_4$는 32.4~110.6 LMH, 그리고 54.8 LMH로 감소했다. 이는 코팅시간을 늘림으로써 막 표면의 PSSA가 많아졌고 그로 인해 막이 더 친수화 되어 쉽게 막을 통과한 것으로 사료된다. 하지만 9분 이상에서는 친수화의 영향을 받지 않을 정도로 막이 촘촘하게 형성되어 기공을 막아 투과도가 감소한 것으로 보인다. 이러한 투과도 경향과는 반대로, 염 제거율은 NaCl은 57.1~27%까지 감소하였다가 30%로 증가, $MgCl_2$는 90.2~47%, 그리고 50%까지 증가,



(a) (b)

Fig. 5. Effect of coating time of PEI solution on flux and rejection (PSSA 20,000 ppm, IS = 1.0, 3 min/PEI 30,000 ppm, IS = 0.1, 10~60 s). (a) flux; (b) rejection.



(a) (b)

Fig. 6. Effect of concentration of PEI solution on flux and rejection (PSSA 20,000 ppm, IS = 1.0, 3 min/PEI 5,000~30,000 ppm, IS = 0.1, 1 min). (a) flux; (b) rejection.

$CaSO_4$는 54.6~26%, 그리고 29%까지 증가하였다.

반대로 PSSA 20,000 ppm, Mg 이온세기 = 1.0, 3분/PEI 30,000 ppm, Mg 이온세기 = 0.1의 조건을 고정하고 PEI의 코팅시간을 10~60초까지 10초 간격으로 달리하여 막을 제조하였다. Fig. 5를 보면 PSSA의 코팅시간을 달리하였던 것과 마찬가지로 코팅시간을 늘릴수록 투과도는 NaCl은 58.5~92.7 LMH 그리고 38.5 LMH로, $MgCl_2$는 53.6~88.5 LMH 그리고 37.9 LMH로, $CaSO_4$는 43.8~80.6 LMH 그리고 32.4 LMH로 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 염 배제율은 NaCl는 31~18, 57.1%, $MgCl_2$는 45~36, 90.2%, $CaSO_4$는 30~15, 54.6%로 감소하다가 증가하는 경향을 보였다. PSSA의 경우와 동일하게 친수화로 인해 투과도 증가, 염 배제율 감소를 보이다가 50초 이상의 코팅시간에서는 막이 더 이상 친수화의 영향을 받지 않을 정도로 촘촘하게 형성된 것으로 보인다.

마지막으로 PSSA 20,000 ppm, Mg 이온세기 = 1.0, 3분/PEI Mg 이온세기 = 0.1, 1분의 조건으로, PEI 용액의 농도를 5,000~30,000까지 5,000 ppm 간격으로 달리하여 막을 제조하였다. Fig. 6에서 PEI 농도가 증가할 때 NaCl은 13.7~108.8 LMH, $MgCl_2$는 12.2~96.7 LMH, $CaSO_4$는 9.6~84.5 LMH까지 증가하다가 38.5, 37.9, 32.4 LMH까지 감소하였다. 염 배제율의 경우 NaCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$ 각각 37~20, 57~46, 36~19%까지 감소하다가 57.1, 90.2, 54.6%까지 증가하였다.

4. 결 론

본 연구는 PVDF 중공사막을 지지체로 하여 친수화 고분자를 사용, Layer-by-Layer 코팅법을 통하여 nano-

filtration 공정에 적용할 복합막을 제조하고자 하였다. 우선 1차로 PSSA 용액을 이온세기, 코팅시간, 농도를 달리하여 코팅하였으며, 2차로는 PEI 용액을 농도, 코팅시간을 달리하여 코팅하였다. 1, 2차 코팅 후에는 건조과정을 거치지 않고 증류수에 수 초간 침지시켰다. 투과성능평가는 2 bar의 압력 하에서 진행하였으며 NaCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$ 100 ppm 수용액을 공급액으로 사용하였다.

지지체 막에 고분자 용액의 코팅여부를 확인하기 위하여 FE-SEM의 도움을 받았으며 FE-SEM 사진을 보면 코팅 전의 막 표면에 비해 매끄러워진 모습을 볼 수 있으며, 단면사진을 통하여 지지체막 위에 선택층이 코팅된 것을 확인하였다.

PSSA 용액의 이온세기를 높일수록 투과도가 감소하고 염 배제율이 증가하였다. PSSA의 코팅 시간이 증가함에 따라 투과도가 감소, 염 배제율이 증가하다가 9분의 코팅시간에서부터 투과도가 상승, 염 배제율이 감소하였다. PEI의 코팅시간을 달리하였을 때도 PSSA의 경우와 마찬가지의 경향을 띄었다. PEI 용액의 농도를 5,000 ppm에서 30,000 ppm까지 증가시켜 막을 제조하였을 때도 농도가 짙어짐에 따라 투과도가 증가, 염 배제율이 감소하다가 각각 증가, 감소하였다. 이는 막표면의 친수화물질의 증가로 인해 더 쉽게 공급액이 막을 빠져나가기 때문인 것으로 사료되며 일정 수준 이상에서는 친수화의 효과가 막의 치밀함을 이길 수 없기 때문에 투과도가 다시 감소하는 것으로 보인다.

여과막의 소재 상에 이온과 수용액상의 제거하고자 하는 이온과의 상관관계는 투과실험 결과만으로는 규명하기가 힘들어 보이며, 이에 대한 추가적인 실험을 할 계획이다.

상온, 2 bar, 1 L/min의 운전 조건하에서 PSSA 20,000 ppm, Mg 이온세기 = 1.0, 3분의 코팅시간/PEI 30,000 ppm, Mg 이온세기 = 0.1, 1분의 코팅시간의 조건으로 제조한 PVDF 중공사형 나노여과막은 100 ppm의 NaCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$ 공급액에서 각각 38.5, 37.9, 32.4 LMH의 투과도와 57.1, 90.2, 54.6%의 염 배제율을 나타내었다.

감 사

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호 : 2016002240003).

Reference

1. M. M. Penderpast and E. M. V. Hoek, “A review of water treatment membrane nanotechnologies”, *Energy. Environ. Sci.*, **4**, 1946 (2011).
2. G. Ciardelli, L. Corsi, and M. Marcucci, “Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry”, *Resour. Conserv. Recycl.*, **31**, 189 (2001).
3. J. Radjenovic, M. Petrovic, F. Ventura, and D. Barcelo, “Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment”, *Water Res.*, **42**, 3601 (2008).
4. N. Hilal, H. Al-Zoubi, N. A. Darwish, A. W. Mohamma, and M. Abu Arabi, “A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy”, *Desalination*, **170**, 281 (2004).
5. P. Berg, G. Hagmeyer, and R. Gimbel, “Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration”, *Desalination*, **113**, 208 (1997).
6. L. Linahao, W. Baoguo, T. Huimin, C. Tianlu, and X. Jiping, “A novel nanofiltration membrane prepared with PAMAM and TMC by in situ interfacial polymerization on PEK-C ultrafiltration membrane”, *J. Membr. Sci.*, **269**, 84 (2006).
7. W. Jin, A. Toutianoush, and B. Tieke, “Use of polyelectrolyte layer-by-layer assemblies as nanofiltration and reverse osmosis membranes”, *Lanmuir*, **19**, 2550 (2003).
8. J. Kong, and K. Li, “Preparation of PVDF hollow-fiber membranes via immersion precipitation”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1642 (2001).
9. P. W. Kramer, Y. S. Yeh, and H. Yasuda, “Low temperature plasma for the preparation of separa-

tion membranes", *J. Membr. Sci.* **46**, 1 (1989).
10. G. Xomeritakis and Y. S. Lin, "Fabrication of a thin palladium membrane supported in a porous ceramic substrate by chemical vapor deposition", *J. Membr. Sci.*, **120**, 261 (1996).
11. P. T. Hammond, "Form and Function in Multilayer Assembly: New Applications at the Nanoscale", *Adv. Mater.*, **16**, 1271 (2004).
12. A. L. Rogach, D. S. Koktysh, M. Harrison, and N. A. Kotov, "Layer-by-layer assembled films of HgTe nanocrystals with strong infrared emission", *Chem. Mater.*, **12**, 1526 (2000).
13. Y. S. Jeon and J. W. Rhim, "Composite membrane preparation for low pressure using salting-out method and Its application to nanofiltration process", *Membr. J.*, **25**, 440 (2015).
14. E. Allémann, R. Gurny, and E. Doelker, "Preparation of aqueous polymeric nanodispersions by a reversible salting-out process: influence of process parameters on particle size", *Int. J. Pharm.*, **87**, 247 (1992).
15. H. L. Chen, Y. S. Chen, and R. S. Juang, "Recovery of surfactin from fermentation broths by a hybrid salting-out and membrane filtration process", *Sep. Purif. Technol.*, **59**, 244 (2008).
16. E. H. Cho and J. W. Rhim. "Preparation of a new charged nanofiltration membrane based on polyelectrolyte complex by forced fouling induction for a household water purifier", *Macrom. Res.*, **23**, 183 (2015).
17. D. H. Shin, S. I. Cheong, and J. W. Rhim, "Ions removal of contaminated water with radioactive ions by reverse osmosis membrane process", *Membr. J.*, **26**, 401 (2016).