

# 음이온성과 양이온성 셀룰로오스 나노섬유를 이용한 수처리용 멤브레인 필터 개발

조해민<sup>1</sup>, 이연희<sup>1</sup>, 김도훈<sup>1</sup>, 이수현<sup>1</sup>, 이지영<sup>2†</sup>

접수일(2021년 12월 2일), 수정일(2021년 12월 22일), 채택일(2021년 12월 23일)

## Development of Membrane Filter for Water Treatment Using Anionic and Cationic Cellulose Nanofibers

Hae Min Jo<sup>1</sup>, Yeon Hui Lee<sup>1</sup>, Do Hoon Kim<sup>1</sup>, Soo Hyun Lee<sup>1</sup> and Ji Young Lee<sup>2†</sup>

Received December 2, 2021; Received in revised form December 22, 2021; Accepted December 23, 2021

### ABSTRACT

This study examined the effect of cellulose nanofiber (CNF) type on the performance of ion absorbing membrane filters made of anionic and cationic CNFs. Four types of anionic and cationic CNFs were made by beating, micro-grinding, carboxymethylation and quaternization using hardwood bleached kraft pulp (Hw-BKP): refining-CNF (RE-CNF), carboxymethylated CNF (CM-CNF), surface-modified CNF with cationic poly-DADMAC (pD-CNF), and quaternized CNF (Q-CNF). The membrane filters were composed of two-layers: One layer was made of anionic CNF and poly-aminiamide-epi-chlorohydrin (PAE) and the other layer was made of cationic CNF. The membrane filter was produced by vacuum filtration and the use of two CNF slurries. In addition, the capacity to remove Fe and Cl ions from the water was analyzed by carrying out high-pressure filtration experiments with a 500 ppm concentration of the Fe and Cl standard solutions respectively, using the same methods as the previous study.

Four types of CNFs were sufficiently fibrillated at the nano-level and had electrostatically intended zeta-potential. The CM-CNF, which had a strong negative zeta-potential, was effective in the adsorption of Fe ions, and the Q-CNF, which was strong in cationic property, was effective in the adsorption of Cl ions. Therefore, it was concluded that cationic Q-CNF and anionic CM-CNF could be effectively utilized for the manufacture of a membrane filter to remove metal and anionic ions from water simultaneously.

1 경상국립대학교 임산공학과(Department of Forest Products, Gyeongsang National University), 학생

2 경상국립대학교 환경재료과학과/농업생명과학연구원(Department of Environmental Materials Science/ IALS, Gyeongsang National University), 교수

† 교신저자(Corresponding Author): paperyjy@gnu.ac.kr (Address: Department of Environmental Materials Science/ IALS, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Republic of Korea)

**Keywords:** Cellulose nanofiber (CNF), membrane filter, cationic CNF, anionic CNF, water treatment, ion adsorbing

## 1. 서론

셀룰로오스 나노섬유(cellulose nanofiber; CNF)는 자연에서 지속가능한 셀룰로오스 섬유를 화학적·생물학적·기계적 전처리와 균질공정을 통해 섬유폭이 100 nm로 나노화한 친환경 소재이다.<sup>1,2)</sup> CNF는 강도와 열적 안정성이 우수하고<sup>3)</sup> 비표면적이 크며 수산기를 가지고 있어<sup>4)</sup> 다양한 관능기로 치환할 수 있는 장점들을 가지고 있다.<sup>5)</sup> 이러한 장점으로 인해 나노복합재,<sup>6)</sup> 배리어코팅제,<sup>7,8)</sup> 건축자재,<sup>9)</sup> 기능성 필름<sup>10,11)</sup> 등으로 많은 분야에서 활용 가능성을 평가받고 있다. 특히 CNF는 섬유폭이 나노 수준이기 때문에 필름으로 제조할 경우 공극 크기를 조절할 수 있고 정전기적 특성을 조절하면 다양한 물질들의 분리를 위한 멤브레인 필터로 활용성이 높을 것으로 예상된다.

선행연구<sup>12)</sup>에서는 셀룰로오스 나노섬유를 활용하여 수처리 필터(membrane filter)를 제조하여 금속이온 흡착 성능을 평가하였다. 카르복시메틸화(carboxymethylated) CNF와 기계적 처리로만 제조된 CNF를 적층하여 멤브레인 필터를 제조하였고 Fe 표준용액을 이용하여 이온 흡착성능을 평가한 결과 Fe 이온이 효율적으로 흡착되어 여과액의 Fe가 감소함을 확인할 수 있었다. 그러나 기계적 처리로만 제조된 CNF와 카르복시메틸화 CNF는 모두 정전기적으로 음이온성을 띠기 때문에<sup>13,14)</sup> 이들을 이용한 멤브레인 필터는 금속이온만을 제거할 수 있는 한계가 있다. 따라서 정전기적으로 양이온성과 음이온성 개질된 CNF를 모두 사용하여 멤브레인 필터를 제조한다면 금속이온뿐만 아니라 음이온도 제거할 수 있어 물의 전기전도도를 낮출 수 있을 것으로 생각되고<sup>15)</sup> 제지공정에 잔류하는 백수 내의 용존 양이온성 및 음이온성 염료 물질 모두 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 정전기적으로 양이온성으로 제조된 2종류의 CNF와 음이온성으로 제조된 2종류의 CNF를 적층하여 새로운 멤브레인 필터를 제조하였고 금속이온과 음이온의 흡착 효율을 평가하였다. 이를 위해 활엽수 표백 크라프트펄프(Hw-BKP)를 이용하여 고해(리파이닝)와 마이크로 그라인딩으로 제조된 음이온성 리파이닝

CNF(RE-CNF), 카르복시메틸화와 마이크로 그라인딩으로 제조된 음이온성 카르복시메틸화 CNF(CM-CNF), 양이온성 고분자전해질인 poly-DADMAC으로 Hw-BKP를 표면개질한 후 마이크로 그라인딩으로 제조된 양이온성 표면개질 CNF(pD-CNF), RE-CNF가 제조된 후 4차 아민화 반응(quaternization)을 통해 제조된 양이온성 4차 아민화 CNF(Q-CNF)를 제조하였고 이들과 습윤지력증강제를 사용하여 적층 형태의 멤브레인 필터를 제조하였다. 멤브레인 필터의 성능을 평가하기 위해 Fe 이온 및 Cl 이온 흡착 능력과 파열강도를 측정하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

본 연구에서는 셀룰로오스 나노섬유를 제조하기 위해 국내 M사에서 분양받은 활엽수 표백 크라프트펄프(Hw-BKP)를 사용하였다. Hw-BKP를 이용하여 4종류의 CNF를 각각 제조하고 섬유폭 측정을 포함한 주요 물성 측정에 사용된 약품들의 상세정보는 Table 1에 정리하였고 Hw-BKP의 표면개질에 사용된 양이온성 고분자전해질인 poly-DADMAC의 상세정보를 Table 2에 나타냈다. 수처리 필터의 습윤강도를 향상시키기 위해 습윤지력증강제인 PAE(poly-aminamide-epi-chlorohydrin)를 사용하였다. 수처리 필터의 금속이온 흡착성능을 분석하기 위해 Fe 표준용액(1,000 ppm, Kanto Chemical, Japan)을 500 ppm으로 희석하여 사용하였고 음이온 흡착성능을 분석하기 위해 Cl 표준용액(1,000 ppm, Kanto Chemical, Japan)을 500 ppm으로 희석하여 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 리파이닝 CNF(RE-CNF) 제조 방법

RE-CNF는 고해 전처리를 진행한 후 마이크로 그라인딩을 연속적으로 진행하여 제조하였다. 고해 처리 없이 Hw-BKP를 마이크로 그라인딩에 투입하게 되면 초기 섬유장이 높아 피브릴화되지 않고 섬유 간 엉김현상이 발생

Table 1. Information of chemicals used in this study

Chemical	Chemical formula	Concentration	Manufacturer
GMA (Glycidyltrimethylammonium chloride)	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> ClNO	90.0%	Sigma-Aldrich
DMAC (N,N-Dimethylacetamide)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	99.5%	Sigma-Aldrich
Potassium Hydroxide Flake	KOH	93.0%	Daejung
Chloroacetic acid	ClCH <sub>2</sub> COOH	99.0%	Yakuri Pure Chemicals
Sodium hydroxide	NaOH	98.0%	Samchun
Sodium hydrogen carbonate	NaOCO <sub>3</sub>	99.8%	Yakuri Pure Chemicals
Isopropanol	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	99.5%	Duksan Reagents
Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	99.9%	Duksan Reagents
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	99.9%	Fisher Scientific
n-Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.2%	Daejung

Table 2. Properties of cationic poly-DADMAC

Polyelectrolyte	Molecular weight (g/mol)	Charge density (meq/g)	Manufacturer
Poly-DADMAC	< 100,000	+ 6.43	Sigma-Aldrich

하기 때문에 적절한 수준으로 고해처리를 실시하였다. Hw-BKP를 1.5% 농도로 물에 분산시킨 후 실험실용 밸리비터(Valley beater)를 이용하여 해리와 고해를 연속적으로 실시하여 450 mL CSF 수준으로 고해하였다. 고해처리된 Hw-BKP 펄프 슬러리를 1% 농도로 희석한 후 마이크로 그라인더(Super Masscolloider, Masuko Sangyo Co., Ltd., Japan)를 이용하여 운전속도 1,500 rpm, 스톤간격 -150  $\mu$ m로 기계적 처리를 하였고, 최종적으로 지료를 그라인더에 총 9회까지 통과시켜 RE-CNF를 제조하였다.

### 2.2.2 카르복시메틸화 CNF(CM-CNF) 제조 방법

미고해된 Hw-BKP로부터 전건섬유 50 g를 채취하여 에탄올로 용매를 치환시킨 후 5 g의 클로로아세트산과 메탄올 500 mL에 투입하여 30분간 침지시켰다. 그 후 NaOH 8 g, 메탄올 250 mL, 이소프로판올 1,000 mL가 혼합된 용액에 투입하여 65°C 항온수조에서 1시간 동안 반응을 실시하였다. 반응 후 펄프를 증류수로 감압여과를 실시한 후 초산을 이용하여 pH를 7로 맞춘 후 증류수로 세척하였다. 그 후 나트륨염 형태를 만들기 위해 4%의 탄산수소나트륨 용액에 1시간 동안 침지시킨 후 증류수로 감압여과를 실시해 실험을 종료하였다. 카르복시메틸화 Hw-BKP 펄프 슬러리를 1% 농도로 희석한 후 마이크로 그라인더(Super Masscolloider, Masuko Sangyo Co., Ltd., Japan)를 이용하여 운전속도 1,500 rpm, 스톤간격

-150  $\mu$ m로 기계적 처리를 하였고, 최종적으로 지료를 그라인더에 총 9회까지 통과시켜 CM-CNF를 제조하였다.

### 2.2.3 Poly-DADMAC 표면개질로 제조된 양이온성 CNF(pD-CNF) 제조 방법

Hw-BKP를 1.5% 농도로 물에 분산시킨 후 실험실용 밸리비터(Valley beater)를 이용하여 해리와 고해를 연속적으로 실시하여 450 mL CSF 수준으로 고해하였다. 이후 Hw-BKP 펄프 슬러리를 1% 농도로 희석한 후 양이온성 고분자전해질인 poly-DADMAC을 전건섬유 대비 2% 투입하고 600 rpm, 5분간 교반을 하여 표면개질을 진행하였다. 이후 마이크로 그라인더(Super Masscolloider, Masuko Sangyo Co., Ltd., Japan)를 이용하여 운전속도 1,500 rpm, 스톤간격 -150  $\mu$ m로 기계적 처리를 하였는데 최종적으로 지료를 그라인더에 총 9회까지 통과시켜 양이온성 pD-CNF를 제조하였다.

### 2.2.4 4차 아민화 CNF(Q-CNF) 제조 방법

2.2.1에서 제조된 RE-CNF를 이용하여 4차 아민화 반응을 통해 양이온성 Q-CNF를 제조하였다. 우선 원심분리기(LaboGene 1248, Gyrozen Co., Ltd., Korea)를 이용하여 RE-CNF의 물을 제거하였고, DMAC를 용매로 하여 2회 용매치환하였다. 상온에서 20시간 동안 대기한 후 CNF 1 g당 GMA를 0.8 g 투입하였고 촉매로 1 M KOH 용

액 10 g을 사용하였다. 이후 항온수조에서 70℃, 6시간 조건으로 반응하였고, 마지막으로 잔류하고 있는 DMAC를 완전히 제거하기 위해 원심분리기를 이용하여 증류수로 5회 세척하여 양이온성 Q-CNF를 제조하였다.

### 2.2.5 CNF 물성 평가

4종류 CNF의 물성을 분석하기 위해 FE-SEM(JSM-7610F, JEOL, Japan)으로 촬영한 SEM 이미지로부터 100개의 나노섬유를 선택하여 이미지 분석기를 통해 섬유 폭을 측정하였고 평균값과 표준편차를 계산하였다. 이때 FE-SEM 측정용 시트는 에탄올과 n-헥산으로 용매 치환하여 전처리하였다. 입도분석기(1090LD, CILAS, France)를 이용하여 셀룰로오스 나노섬유의 평균입도를 측정하였다. 점도측정기(DV-IP, Brookfield Engineering Laboratories, USA)를 사용하여 CNF 농도 1%, 회전속도 60 rpm, 64번 스핀들 조건으로 저전단 점도를 측정하였다. 마지막으로 CNF의 정전기적 특성을 분석하기 위해 CNF를 0.05% 이하의 저농도로 희석하였고 제타전위 측정기(Zetasizer Nano ZS, Malvern, UK)를 이용하여 제타전위를 측정하였다.

### 2.2.6 CNF를 이용한 수처리 필터 제조

수처리용 멤브레인 필터는 음이온성 CNF와 양이온성 CNF를 분리하여 적층 형태로 제조하였다.<sup>12)</sup> 이는 각 층마다 역할을 달리하기 위해서인데 양이온성 CNF는 물에 용해되어 있는 음이온을 흡착하기 위해 사용되었고 음이온성 CNF는 양이온을 흡착하기 위해 사용되었다. 적층을 위해 5종류 CNF의 슬러리 농도를 1.0%에서 0.5%로 희석을 실시하였고 2종류의 음이온성 CNF에 습윤력증강제인 PAE를 전전섬유 대비 0.3% 투입하였다. 수처리용 멤브레인 필터의 제조를 위해 먼저 가압탈수장치(QRCOM AI103, Quro, Korea)를 이용하여 음이온성 CNF 패드와 양이온성 CNF 패드를 각각 형성하였고 두 패드가 하나의 멤브레인 필터로 제조되도록 적층하였다. 이때 각 층의 평량은 100 g/m<sup>2</sup>로 조절하여 최종 필터의 평량은 200 g/m<sup>2</sup>가 되도록 하였다. 이후 실험실용 프레스기에서 410±10 kPa 조건으로 30분간 압착하여 수분을 제거하고 실린더 드라이어에서 100℃ 조건으로 2회 통과시켜 건조하였다. 본 연구에서 제조된 멤브레인 필터의 종류별 상세 구조를 Table 3에 나타냈다.

Table 3. Structure of membrane filters made of anionic and cationic CNFs

CNF Filter	Anionic layer	Cationic layer
RE-RE filter	RE-CNF + PAE	RE-CNF
pD-RE filter	RE-CNF + PAE	pD-CNF
pD-CM filter	CM-CNF + PAE	pD-CNF
Q-RE filter	RE-CNF + PAE	Q-CNF
Q-CM filter	CM-CNF + PAE	Q-CNF

### 2.2.7 CNF 필터의 이온 흡착 평가 및 강도 측정 방법

선행연구<sup>12)</sup>를 고려하여 각 표준용액을 여과할 때 음이온성 CNF층이 상단에 위치하도록 필터를 두고 실험을 실시하였다. 1,000 ppm 농도의 Fe 표준용액을 500 ppm으로 희석한 후 30 mL를 가압탈수장치에 투입하여 하중 2,625 N 조건에서 여과를 시켜 여액을 채취하였다. 이후 20배로 희석을 실시하였고 유도결합플라즈마분광계(OPTIMA 5300DV, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 Fe의 이온 농도를 측정하였다. 또한 1,000 ppm 농도의 Cl 표준용액을 500 ppm으로 희석한 후 Fe 이온과 동일하게 30 mL를 가압탈수장치에 투입하여 하중 2,625 N 조건에서 여액을 채취하였다. 이후 20배로 희석을 실시하였고 이온크로마토그래프(930 Compact IC Flex, Metrohm, Swiss)를 이용하여 Cl의 이온 농도를 측정하였다.

CNF 멤브레인 필터가 수처리 필터로 사용되기 위해서는 수압에 견딜 수 있는 강도가 요구된다. 따라서 CNF 종류에 따른 멤브레인 필터의 강도를 비교하기 위해 필터의 파열강도를 측정하였다. 각 조건별로 제조된 멤브레인 필터를 항온항습실에서 23℃, 50% RH에서 24시간 조습처리한 후 TAPPI Standard method에 의거하여 파열강도(TAPPI T 403)를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 양이온성 및 음이온성 CNF의 물성 평가

본 연구에서는 실험실적으로 제조된 음이온성 CNF인 RE-CNF와 CM-CNF, 양이온성 CNF인 pD-CNF와 Q-CNF의 섬유폭, 평균입도, 제타전위, 저전단 점도를 측정하였다. Fig. 1에서는 CNF의 섬유폭 측정결과를 도시하였는데 섬유폭은 전체적으로 40 nm 수준을 나타냈고 CM-CNF가 상대적으로 낮은 수치를 보여주었으나 조건에 따른 큰 차이는 나타나지 않았다. 또한 4종류의

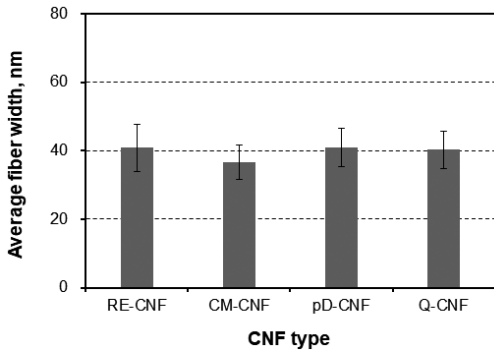


Fig. 1. Average fiber width of CNFs.

CNF가 모두 100 nm 이하로 충분히 나노화된 것을 확인하였다. 평균입도는 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 섬유폭과 유사한 경향을 보여주었는데 전체적으로 10 µm 수준을 보여주었고 섬유폭의 결과와 같이 CM-CNF가 상대적으로 낮은 입도 수준을 나타냈지만 그 차이는 크지 않았다. Fig. 3에 도시한 저전단점도는 전처리와 기계적 처리과정에서 나노피브릴 함량이 증가할수록 증가하게 되는데

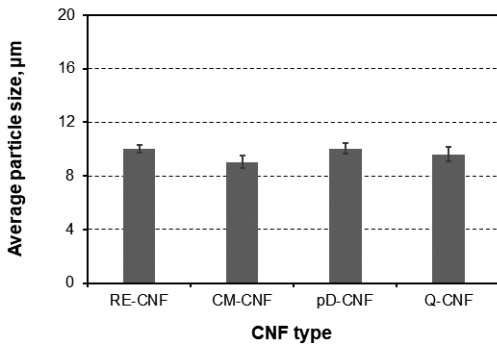


Fig. 2. Average particle size of CNFs.

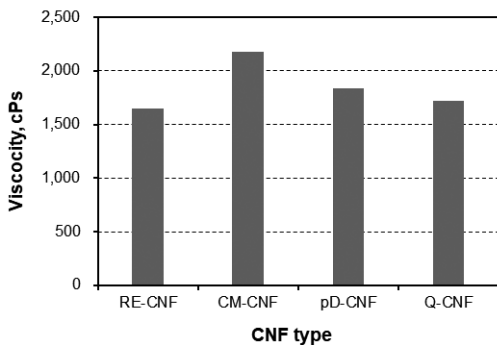


Fig. 3. Average viscosity of CNFs.

섬유폭과 평균입도 결과와 같이 상대적으로 크기가 작은 CM-CNF가 가장 높은 점도를 나타냈고 나머지 3종류의 CNF는 큰 저전단점도 차이를 보이지 않았다. 따라서 CM-CNF가 상대적으로 크기가 작은 것을 볼 수 있으나 4종류의 CNF는 크기가 크게 차별화되지 않는 나노섬유로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 CNF의 정전기적 특성을 나타내는 제타전위는 CNF 종류에 따라 매우 다르게 나타났다. 일반적으로 표백크라프트 펄프섬유는 카르복실기를 가지고 있어 정전기적으로 음이온성을 띠기 때문에<sup>16)</sup> 고해와 마이크로 그라인딩으로 제조된 RE-CNF는 Hw-BKP가 나타내는 제타전위 수준을 보여준다. 그러나 카르복시메틸화 반응을 통해 셀룰로오스 섬유 표면에 존재하는 수산기를 카르복시메틸기로 치환한 CM-CNF의 제타전위는 RE-CNF보다 음의 방향으로 더욱 증가함을 볼 수 있었다. Poly-DADMAC으로 표면개질된 Hw-BKP를 나노화한 pD-CNF는 정전기적으로 +20 mV보다 더 높게 전하가 역전되었다. 그러나 RE-CNF로부터 4차 아민화 반응을 통해 제조된 Q-CNF는 pD-CNF보다 더 높은 양의 제타전위를 나타냈다.

따라서 4종류의 물리적 크기는 크게 차이를 나타내지 않았지만 Q-CNF, pD-CNF는 양의 제타전위를 나타냈고 CM-CNF, RE-CNF는 음의 제타전위를 나타냄으로써 이들로 제조된 멤브레인 필터는 정전기적으로 다른 특성을 가질 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.2 CNF 멤브레인 필터의 이온 흡착 성능과 파열강도 평가

CNF 멤브레인 필터를 가압탈수장치에 설치하고 500 ppm의 Fe 표준용액과 Cl 표준용액을 독립적으로

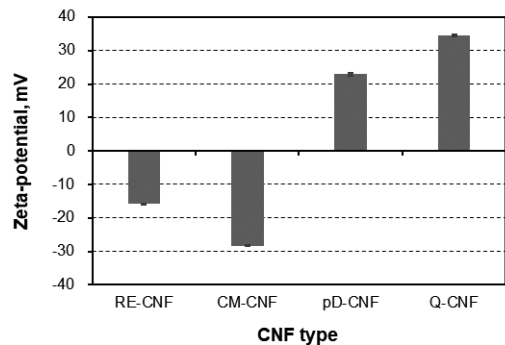


Fig. 4. Zeta-potential of CNFs.

여과시켜 여과액을 분석하였다. 이때 선행연구<sup>12)</sup>에 따라 음이온층을 상단에 위치하도록 필터를 설치하고 여과 실험을 진행하였다. Fig. 5에서는 CNF 종류에 따른 멤브레인 필터 여과액의 Fe 이온 농도를 나타냈다. 500 ppm의 Fe 표준용액이 멤브레인 필터를 통과하면서 전반적으로 Fe 이온이 감소하였음을 볼 수 있었다. 멤브레인 필터 종류별로 살펴보면 기계적 처리로만 제조된 RE-CNF로 적층된 RE-RE 필터가 가장 많은 Fe 이온을 흡착했고 CM-CNF가 포함되어 있는 멤브레인 필터들이 양이온성 CNF와 RE-CNF로 구성된 필터보다 상대적으로 더 많이 Fe 이온을 제거하였다. 이는 제타전위가  $-15.8$  mV를 나타내는 RE-CNF가 두 개 층으로 필터가 제조될 경우  $-28.3$  mV를 나타내는 CM-CNF와 양이온성 CNF로 제조된 필터보다 더 많은 Fe 이온을 제거할 수 있기

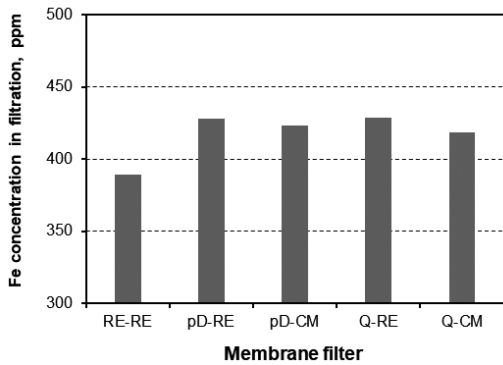


Fig. 5. Effect of CNF type on the  $\text{Fe}^{3+}$  concentration in the filtrate treated by membrane filters.

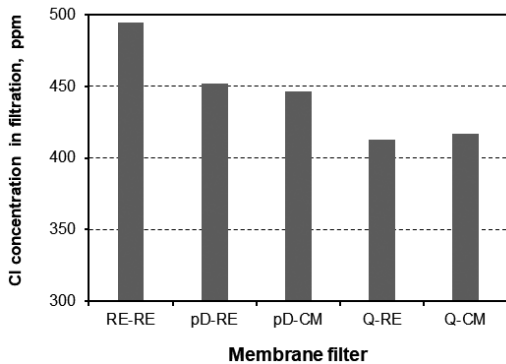


Fig. 6. Effect of CNF type on the  $\text{Cl}^-$  concentration in the filtrate treated by membrane filters.

때문이라고 판단되지만 본 연구에서 개발할 멤브레인 필터의 음이온층이 하나라고 볼 때 RE-CNF보다는 CM-CNF가 더 효과적으로 Fe 이온 농도를 낮출 수 있을 것으로 생각된다. Fig. 6에서는 CNF 종류에 따른 여과액의 Cl 이온 농도를 도시하였다. RE-CNF로만 제조된 RE-RE 필터는 음이온성만 나타내기 때문에 음이온인 Cl 이온이 거의 제거되지 않았다. 그러나 양이온성 pD-CNF와 Q-CNF로 제조된 필터는 Cl 이온을 효과적으로 흡착하는 것을 볼 수 있었다. 특히 제타전위가  $+34.4$  mV의 Q-CNF로 제조된 필터는  $+23.0$  mV의 pD-CNF로 제조된 필터보다 더 많은 Cl 이온을 제거하였다. 따라서 음이온을 제거하기에는 양이온성이 강한 CNF의 활용이 요구된다.

멤브레인 필터를 통해 수처리를 진행할 때 높은 압력에서 진행되기 때문에 이를 견디기 위해서는 높은 강도가 요구된다. 선행연구<sup>12)</sup>를 바탕으로 필터 제조 시 음이온성 CNF층에 습윤지력증강제인 PAE를 투입하였고 조습처리 후 파열강도를 측정하여 그 결과를 Fig. 7에 도시하였다. CNF 종류별로 살펴보면 RE-CNF로만 제조된 RE-RE 필터가 가장 낮은 파열강도를 나타냈고 나머지 4종류의 멤브레인 필터들의 파열강도는 유의한 차이를 보이지 않았다. 일반적으로 CNF로 제조된 패드의 강도는 CNF의 나노피브릴 함량에 비례하는 것으로 보고되었고<sup>17)</sup> 나노피브릴 함량을 간접적으로 파악할 수 있는 저전단 점도의 경우<sup>18)</sup> RE-CNF가 가장 낮았기 때문에 상대적으로 낮은 나노피브릴 함량에 의해 나머지 3종류의 CNF로 제조된 멤브레인 필터들이 RE-RE 필터보다 더 높은 강도를 나타낸 것으로 판단된다. 그러나 가압탈수

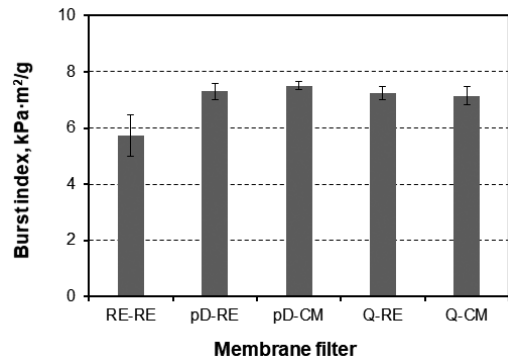


Fig. 7. Effect of CNF type on the burst strength of membrane filters.

실험에서 RE-RE 필터의 파괴가 일어나지 않았다는 점을 고려하면 카르복시메틸화, 표면개질, 4차 아민화로 제조된 CNF를 사용할 경우 수처리 과정에서 멤브레인 필터의 파괴는 고려하지 않아도 될 것으로 판단된다.

따라서 하나의 멤브레인 필터로 금속이온과 음이온을 동시에 흡착하기 위해서는 음이온성이 강한 카르복시메틸화 CNF와 양이온성이 강한 4차 아민화 CNF를 주원료로 하고 습윤지력증강제를 첨가제로 사용하여 적층 형태의 멤브레인 필터를 제조하게 되면 두 이온을 동시에 제거할 수 있고 수처리 과정에서 필터의 파괴는 일어나지 않을 것으로 판단된다. 또한 추가적인 실험이 진행되어야 하지만 본 연구에서 개발한 멤브레인 필터들을 직렬 방식으로 연결하여 다단계 처리할 경우 최종 처리수에 잔류하는 금속이온과 음이온의 농도를 더욱 효과적으로 낮출 수 있을 것으로 사료된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 정전기적으로 양이온성으로 제조된 2종류의 CNF와 음이온성으로 제조된 2종류의 CNF를 적층하여 수처리용 멤브레인 필터를 제조하였고 금속이온과 음이온의 흡착 효율을 평가하였다. 이를 위해 Hw-BKP를 이용하여 고해와 마이크로 그라인딩으로 제조된 음이온성 리파이닝 CNF(RE-CNF), 카르복시메틸화와 마이크로 그라인딩으로 제조된 음이온성 카르복시메틸화 CNF(CM-CNF), poly-DADMAC으로 Hw-BKP를 표면개질한 후 마이크로 그라인딩으로 제조된 양이온성 표면개질 CNF(pD-CNF), RE-CNF가 제조된 후 4차 아민화 반응을 통해 제조된 양이온성 4차 아민화 CNF(Q-CNF)와 습윤지력증강제인 PAE를 첨가제로 사용하여 적층형 멤브레인 필터를 제조하였다. 또한 멤브레인 필터의 성능을 평가하기 위해 Fe 이온 및 Cl 이온 흡착 능력과 파열강도를 측정하였다.

4종류의 CNF의 물성을 측정한 결과 섬유폭과 평균입도는 모든 종류의 CNF가 충분히 나노화되었음을 나타냈고 정전기적 특성인 제타전위는 RE-CNF와 CM-CNF는 음이온성, pD-CNF와 Q-CNF는 양이온성을 나타내는 것으로 확인되었다. 4종류의 CNF로 제조된 5종류의 필터를 이용하여 Fe 이온과 Cl 이온에 대한 흡착 성능을 각각 평가하였을 때 양이온인 Fe 이온에 대해서는 RE-CNF로

만 제조된 필터가 가장 높은 흡착 성능을 보여주었고 CM-CNF가 포함되어 있는 필터가 그 다음의 성능을 나타냈다. 음이온인 Cl 이온에 대해서는 Q-CNF가 포함되어 있는 필터가 가장 높은 흡착 성능을 보여주었고 RE-CNF로만 제조된 필터는 전혀 흡착을 하지 못했다. 또한 습윤지력증강제인 PAE가 첨가제로 사용될 경우 수처리 과정에서 나타날 수 있는 필터 파괴는 관찰되지 않았다. 따라서 음이온성이 강한 카르복시메틸화 CNF와 양이온성이 강한 4차 아민화 CNF를 적층하고 습윤지력증강제를 첨가제로 투입하여 멤브레인 필터를 제조할 경우 금속이온과 음이온을 동시에 제거할 수 있고 수처리 과정을 견딜 수 있는 수준의 강도를 가지는 수처리용 멤브레인 필터를 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

## 사사

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2019R1F1A1058702).

## Literature Cited

- Hon, D. N. S., Cellulose: a random walk along its historical path, *Cellulose* 1:1-25 (1994).
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N. and Bras, J., Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances, *Industrial Crops and Products* 93:2-25 (2016).
- Mokhena, T. C., Sadiku, E. R., Mochane, M. J., Ray, S. S., John, M. J. and Mtibe, A., Mechanical properties of cellulose nanofibril papers and their bionanocomposites: A review, *Carbohydrate Polymer* 273:118507 (2021).
- Kargarzdeh, H., Mariano, M., Huang, J., Lin, N., Ahmad, I., Dufresne, A. and Thomas, S., Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review, *Polymer* 132:368-393 (2017).
- Xie, H., Du, H., Yang, X. and Si, C., Recent

- strategies in preparation of cellulose nano-crystals and cellulose nanofibrils derived from raw cellulose materials, *International Journal of Polymer Science* 2018:7923068 (2018).
6. Hu, D., Liu, H., Ding, Y. and Ma, W., Synergetic integration of thermal conductivity and flame resistance in nacre-like nanocellulose composites, *Carbohydrate Polymers* 264: 118058 (2021).
  7. Tyagi, P., Lucia, L. A., Hubbe, M. A. and Pal, L., Nanocellulose-based multilayer barrier coatings for gas, oil, and grease resistance, *Carbohydrate Polymer* 206:281–288 (2019).
  8. Kim, S. H., Lee, J. Y., Jo, H. M. and Lee, Y. H., Study on multilayer barrier coating using cellulose nanofibrils and internal sizing agent, *Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry* 52(6):47–55 (2020).
  9. Roopchand, R., Andrew, J. and Sithole, B., Using cellulose nanocrystals to improve the mechanical properties of fly ash-based geopolymer construction materials, *Engineering Science and Technology, an International Journal* (2021).
  10. LakshmiBalasubramaniam, S., Howell, C., Tajvidi, M. and Skonberg, D., Characterization of novel cellulose nanofibril and phenolic acid-based active and hydrophobic packaging films, *Food Chemistry* 374:131773 (2022).
  11. Nascimento, E. S., Barros, M. O., Cerqueira, M. A., Lima, H. L., Borges, M. d. F., Pastrana, L. M., Gama, F. M., Rosa, M. F., Azeredo, H. M. C. and Gonçalves, C., All-cellulose nanocomposite films based on bacterial cellulose nanofibrils and nanocrystals, *Food Packaging and Shelf Life* 29:100715 (2021).
  12. Lee, J. Y., Kim, E. H., Park, T. U., Jo, H. M., Kim, C. H. and Jeun, J. P., Development of metal ion absorbing filter using cellulose nanofibrils, *Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry* 49(3):95–101 (2017).
  13. Ghasemlou, M., Daver, F., Ivanova, E. P., Habibi, Y. and Adhikari, B., Surface modifications of nanocellulose: From synthesis to high-performance nanocomposites, *Progress in Polymer Science* 119:101418 (2021).
  14. Zennifer, A., Senthilvelan, P., Sethuraman, S. and Sundaramurthi, D., Key advances of carboxymethyl cellulose in tissue engineering & 3D bioprinting applications, *Carbohydrate Polymer* 256:117561 (2021).
  15. Seo, S. J., Jeon, H. R., Lee, J. K., Kim, G. Y., Park, D. W., Nojima, H., Lee, J. Y., and Moon, S. H., Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications, *Water Research* 44(7):2267–2275 (2010).
  16. Gharehkhani, S., Sadeghinezhad, E., Kazi, S. N., Yarmand, H., Badarudin, A., Safaei, M. R. and Zubir, M. N. M., Basic effects of pulp refining on fiber properties—A review, *Carbohydrate Polymers* 115:785–803 (2015).
  17. Gonzalez, I., Boufi, S., Pèlach, M. A., Alcalà, M., Vilaseca, F. and Mutjé, P., Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps, *BioResources* 7(4):5167–5180 (2012).
  18. Kim, Y. S., Macoy, L. T., Feit, C., Mubarak, S. A., Sharma, S. and Minko, S., Carboxymethyl cellulose enhanced production of cellulose nanofibrils, *Fibers* 9(9):57 (2021).