

Layer-by-Layer 코팅법을 적용한 복합막 제조와 투과성능 평가

전 이 슬 · 임 지 원[†]

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 화공신소재공학과
(2015년 12월 8일 접수, 2015년 12월 22일 수정, 2015년 12월 28일 채택)

Preparation and Performance of Composite Membrane Prepared by Layer-by-Layer Coating Method

Yi Seul Jeon and Ji Won Rhim[†]

Department of Advanced Material and Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 34054, Korea
(Received December 8, 2015, Revised December 22, 2015, Accepted December 28, 2015)

요 약: 폴리설폰막 위에 친수성 고분자를 Layer-by-Layer법으로 코팅하여 복합막을 제조하였다. FE-SEM 분석을 통하여 복합막 표면과 기공 내 코팅층을 확인하였다. 또한 100 ppm NaCl 용액에 대한 복합막의 투과성능 평가를 실시하였다. 복합막 제조를 위한 코팅 고분자는 PVSA, PEI, PAA, PSSA, PSSA_MA를 사용하였다. 폴리설폰막 표면에 8,000 ppm PAA (이온세기 0.35) 수용액을 3분 동안 코팅한 뒤 10,000 ppm PEI 수용액을 4분 동안 코팅하였다. 그 결과 PAA-PEI 복합막의 투과도는 101 LMH, 제거율은 66.7%로 가장 좋은 투과성능을 나타내었다. PAA-PEI 복합막의 투과성능은 도레이케미칼의 NE 4040-70 (투과도 = 30 LMH, 염 배제율 = 40~70%) 제품과 유사한 성능을 보여주는 우수한 투과 특성을 나타내었다.

Abstract: In this study, composite membrane is prepared by Layer-by-Layer method using hydrophobic polymer as a coating material on the polysulfone support. The existence of coating layer on the surface and cross section was confirmed by the scanning electronic microscopy. The flux and rejection of the resulting membranes were characterized using 100 ppm NaCl feed solution. PVSA, PEI, PAA, PSSA, PSSA_MA were used as a coating polymer in this study. The composite membrane prepared by using 8,000 ppm PAA solution (Ion strength = 0.35, Coating time = 3 min) and 10,000 ppm PEI solution (Coating time = 4 min). As a result, PAA-PEI composite membrane showed flux of 101 LMH and salt rejection of 66.7%. The composite membrane showed the comparable performance as good as NE 4040-70 (Flux = 30 LMH, Rejection = 40~70%) model produced by Toray Chemical co.

Keywords: Layer-by-Layer, composite membrane, NE 4040-70, poly acrylic acid, polyethyleneimine

1. 서 론

폴리설폰(polysulfone, PSf)막은 물리적 안정성과 화학적 안정성이 뛰어나다. 특히, 높은 화학적 안정성으로 인하여 한외여과막과 역삼투막 공정에서 투과도를 개선하고자 하는 연구와 함께 역삼투막 및 나노여과막의 지지층으로 사용하고 있다[1-5]. 이와 같은 막들은 투과도가 높을수록 성능이 우수한 막으로 평가되고 있다. 그러나 막분리 공정 중에서, 한외여과막(UF), 정밀여과막(MF)의 경우에 오염물질에 의하여 분리막 표면 또는

기공 내 오염으로 인하여 투과도가 감소하게 되는 경우가 있다. 막오염 현상으로 투과도가 감소하게 되는 막 성능 저하를 방지하기 위하여 친수성 고분자를 코팅하는 방법을 이용하여 막오염 저감 및 투과도 향상을 목적으로 많은 연구가 진행되고 있다[6-8]. 따라서 MF/UF 막을 기반으로 하여 향상된 투과도를 가지는 NF/RO막을 제조할 수 있다. NF와 RO막을 제조하는 방법은 Layer-by-Layer (LbL) 코팅방법이 있다. LbL 법은 지지체 위에 고분자 물질을 코팅함으로써 안정적인 물리화학적 결합을 가능하게 하며 손쉽게 복합막을 제조할

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

수 있다[9-14]. Ba[15]는 PEI (Polyetherimide), PVA (Polyvinyl alcohol), PAA (Polyacryl acid), PVS (Polyvinylsulfone) 등의 친수성 고분자를 이용하여 막 오염에 저항성을 가지는 내오염성 나노여과막 제조 연구를 수행하였으며, 제조한 나노여과막은 membrane bio reactor (MBR) 공정에 적용할 수 있다는 사실을 발표한 바 있다. 또한 Yang[16]은 PEI를 코팅물질로 사용하여 PP (Polypropylene)를 코팅하는 방법으로 표면 친수화된 막을 제조하는 연구를 수행하였다. 이와 같은 방법으로 제조한 NF/RO막은 해수담수화 공정에도 적용할 수 있는데, 이 중 나노여과막은 역삼투막에 비해 낮은 압력 하에서 구동이 가능하기 때문에 에너지 소모가 적어 높은 경제성을 가지고 있다. 또한, 역삼투막을 이용한 해수담수화 공정도 상전이(phase inversion)과정이 없이 탈염이 가능하므로 에너지 소비가 적어 유용한 방법이다[17]. 그렇기 때문에 나노여과막과 역삼투막을 이용한 복합막 제조는 여러 방면에서 유익하다[18-20]. 이에 최근들어 수자원이 부족한 지역에서는 역삼투막을 이용한 해수담수화 공정설비로 수자원을 확보하고 있다. 해수담수화에 사용되는 역삼투막을 제조하는 회사는 세계적으로 Dow chemical, Toray, Nittodenko 등이 있으며, 이 회사들이 대부분의 세계 시장을 점유하고 있다. 나노여과막 역시 역삼투막과 마찬가지로 고도의 정수에 응용되고 있으며 대체로 분야가 중복되어 사용되고 있다. 따라서, 나노여과막을 제조하는 회사는 역삼투막을 제조하는 회사와 동일하다. 나노여과막과 역삼투막을 이용한 수자원 확보 및 수처리하는 미래 지향적이며 세계적 수요 증가로 기술 개발 경쟁이 활발해지고 있는 추세이다[21].

이에, 본 연구에서는 도레이케미칼의 NE 4040-70의 투과성능과 유사한 막을 제조하는데 목적을 두고자 하였다. 막을 제조하기 위하여 UF polysulfone을 지지체로 하였으며 지지체 위에 새로운 친수성 고분자를 LbL 방법으로 코팅하여 복합막을 제조하였다. 제조한 복합막은 100 ppm NaCl 공급액에서의 투과도와 제거율을 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

실험에 사용한 지지체는 UF polysulfone막을 사용하였다. 코팅물질로는 Poly vinyl sulfonic acid (PVSA,

Mw 750,000), Polyethyleneimine (PEI, Mw 75,000, 50wt% solution) 및 Poly acrylic acid (PAA, Mw 250,000, 35wt% solution), Poly styrene sulfonic acid (PSSA, Mw 70,000) Poly(4-styrene-sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA_MA, Mw 20,000)을 사용하였으며 Aldrich (Milwaukee, USA)로부터 구입하여 사용하였다. 이온세기(Ion strength)를 위한 염으로는 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 사용하였다. 실험에 사용한 초순수는 Younglin pure water system (Seoul, Korea)으로 직접 생산하여 사용하였다.

2.2. 막 제조

실험에 사용한 지지체로는 폴리설펜을 사용하였으며 막의 성능을 향상시키기 위하여 Layer-by-Layer 방법으로 막을 제조하였다. 본 실험에서 코팅을 위한 친수성 고분자로는 PVSA, PEI, PAA, PSSA, PSSA_MA를 사용하였다. 코팅을 위하여 친수성 고분자를 수용액상으로 용해시켰으며, 용액에 이온세기를 주기 위한 염으로는 질산마그네슘·6수화물을 사용하였다. 가해진 염의 이온세기는 용액 전체의 이온의 농도와 전하의 합을 이용하여 식 (1)과 같이 계산하여 실험하였다[22]. 이온세기가 가해진 수용액에 폴리설펜 지지체를 담금법의 방법으로 친수성 고분자가 코팅된 막을 제조하였다. 이때 이온세기 및 코팅 시간, 코팅용액의 농도 등을 달리하여 실험하였다.

$$Ion\ strength\ (IS) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (1)$$

2.3. FE-SEM 분석

Layer-by-Layer 방법으로 제조한 복합막의 코팅층은 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, Hitachi S-4800, Tokyo, Japan)을 이용하여 분석하였다. 표면과 단면 분석을 모두 실시하였으며, SEM 사진을 통하여 코팅의 유무를 알고자 하였다.

2.4. 투과도 및 제거율 평가

막의 투과성능 평가에 앞서, 막을 자른 후 증류수에 24시간 침지한 후 사용하였다. 또한 보존액의 영향을 최소화하기 위하여 장치에 장착한 후 4기압 미만의 저압상태에서 초순수로 30분 공회전 세척한 후 사용하였다.

제조한 복합막의 투과성능평가를 위하여 $19.63\ cm^2$ 의 유효단면적을 가지는 셀을 이용하여 실험하였다. 투

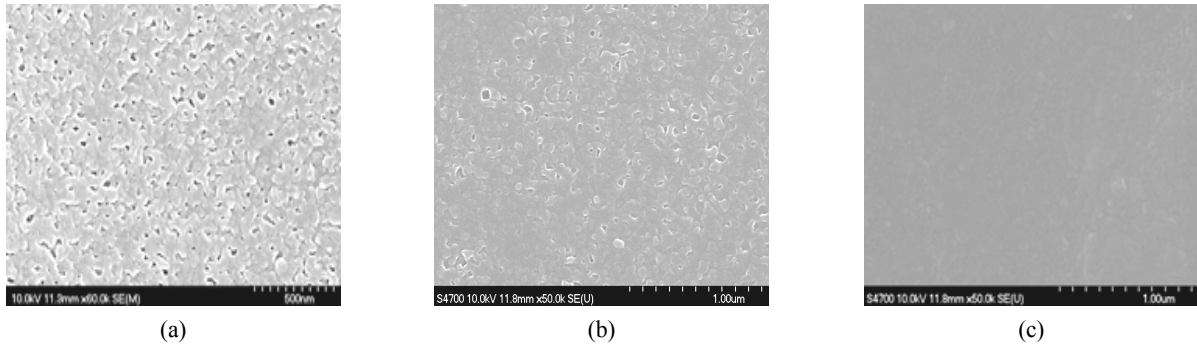


Fig. 1. SEM images of surface (a) pristine PSf; (b) PAA 0.3/ PEI 0.1; (c) PAA 0.4/ PEI 0.3.

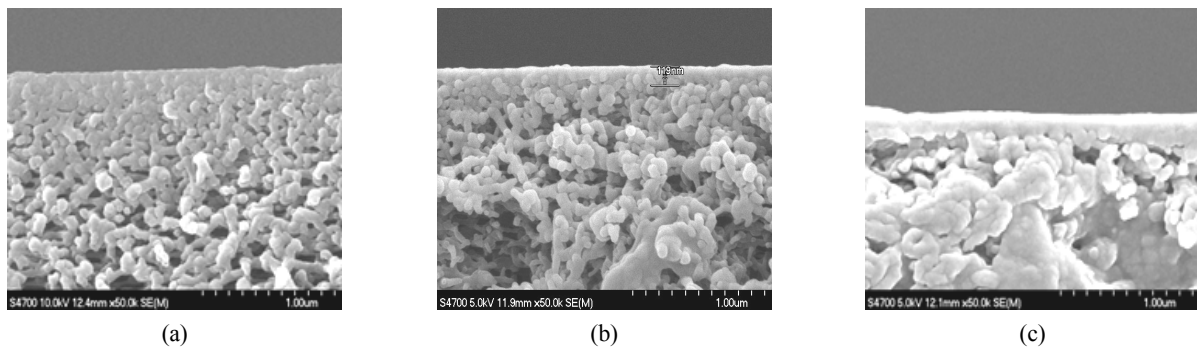


Fig. 2. SEM images of cross section (a) pristine PSf; (b) PAA 0.3/ PEI 0.1; (c) PAA 0.4/ PEI 0.3.

과성능은 투과도(LMH, L/m²hr)과 배제율(Rejection, %)을 측정하였으며 이는 식 (2), (3)을 이용하여 산출하였다. 공급액은 NaCl 수용액 100 ppm으로 제조하여 사용하였으며 4기압의 구동압력 조건 하에서 실시하였다. 또한, 공급액의 유속은 3.2 L/min으로 일정하게 유지하였다.

$$Flux [LMH] = \frac{Permeate (L)}{Membrane\ area (m^2) \times time (h)} \quad (2)$$

$$Rejection [\%] = \frac{C_F - C_P}{C_F} \times 100 \quad (3)$$

3. 결과 및 토의

3.1. FE-SEM 분석

Fig. 1과 Fig. 2는 지지체인 PSf 막 위에 음이온 고분자인 PAA를 코팅하고, 그 위에 양이온 고분자인 PEI를 코팅한 결과이다. PAA의 농도는 8,000 ppm으로 하였으며 3분 코팅하였다. 그 후 PEI의 농도는 10,000 ppm, 3분으로 고정하였다. 이때 PAA와 PEI의 이온세기를

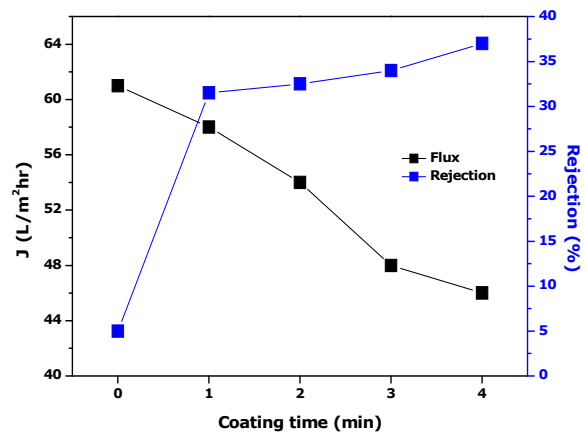


Fig. 3. Effect of PEI coating time on flux and rejection of 100 ppm NaCl feed solution (1st coating 10,000 ppm PVSA solution, IS = 0.3, Coating time = 3 min, 2nd coating : 10,000 ppm PEI solution, IS = 0.1, Coating time = 1,2,3,4 min).

PAA 0.3/PEI 0.1과 PAA 0.4/PEI 0.3으로 하였으며 코팅의 여부를 알아보기 위하여 SEM 분석을 통해 표면과 단면을 관찰하였다. 표면을 찍은 SEM 사진에서 알 수 있듯이 코팅하지 않은 막의 기공의 사이즈 및 기공갯수가 코팅 후 감소한 것을 확인할 수 있었다. 또한

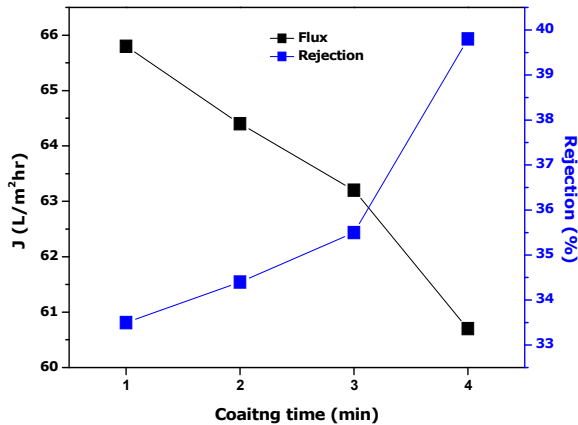


Fig. 4. Effect of PEI coating time on flux and rejection of 100 ppm NaCl feed solution (1st coating : 20,000 ppm PSSA solution, IS = 0.3, Coating time = 3 min, 2nd coating : 10,000 ppm PEI solution, IS = 0.1, Coating time = 1, 2, 3, 4 min).

단면 사진에서는 지지체 위에 코팅층이 형성된 것을 알 수 있었으며, 막 내부까지 코팅용액의 함침이 이루어진 것을 관찰할 수 있었다.

3.2. 분리막 투과성능 평가

Fig. 3은 PEI 코팅 시간에 따른 복합막의 투과도와 제거율 성능을 나타낸 그래프이다. 첫 번째 코팅으로는 10,000 ppm PVSA 수용액에 이온세기 0.3을 주었으며 3분 동안 코팅을 진행하였다. 그 후 Layer-by-Layer 방식으로 10,000 ppm PEI 수용액에 이온세기 0.1을 주어 코팅하였으며 이때 PEI 수용액의 코팅 시간을 1, 2, 3, 4 분으로 달리하였다.

PEI 코팅을 하지 않았을 경우 투과도는 61 LMH, 제거율은 5%이었으며 코팅 시간이 4분으로 증가함에 따라 투과도는 47 LMH로 감소하였다. 반면에 제거율은 37%로 증가하였다. 투과도의 경우 코팅 시간이 증가함에 따라 61 LMH에서 47 LMH로 약 25%의 감소를 가져왔으나 제거율의 경우 5%에서 37%로 650%의 향상을 가져왔다. 제거율의 향상이 투과도의 감소 보다 훨씬 큰 것으로 보아 PEI의 코팅 시간은 투과도의 영향보다는 제거율에 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4은 첫 번째 코팅 물질을 PVSA 대신에 PSSA를 이용하여 코팅한 결과이다. 20,000 ppm PSSA 수용액에 이온세기 0.3을 주었으며 3분 동안 코팅을 진행하였다. 그 후 10,000 ppm PEI 수용액에 이온세기 0.1을 주었으며 PEI 코팅 시간을 1, 2, 3, 4 분으로 증가시켰으

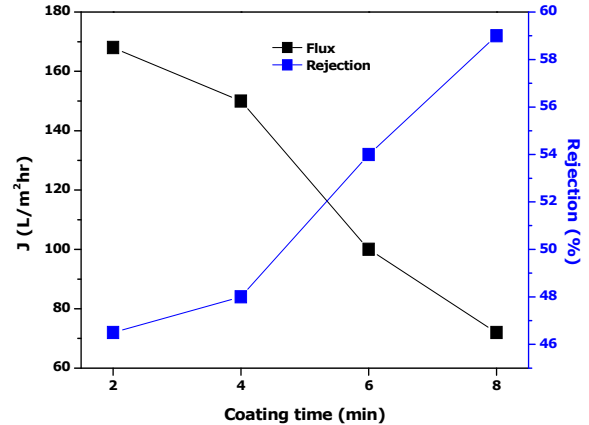


Fig. 5. Effect of PEI coating time on flux and rejection of 100 ppm NaCl feed solution (1st coating : 8,000 ppm PAA solution, Coating time = 2 min, 2nd coating : 10,000 ppm PEI solution, IS = 0.1, Coating time = 2, 4, 6, 8 min).

며 코팅 시간 변화에 따른 복합막의 투과도와 제거율을 측정하였다.

PEI를 1분 코팅하였을 경우 투과도는 65.8 LMH, 제거율은 33.5%이었으며 PEI를 4분 코팅시켰을 경우 투과도는 60.7 LMH, 제거율은 39.8%의 결과를 나타내었다. PEI의 코팅 시간이 증가함에 따라 투과도는 증가하였으며 제거율은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 PEI가 지지체로 사용한 폴리설폰막 내부의 기공까지 함침 및 표면 코팅됨으로 인하여 나타난 결과로 사료된다. 또한, 앞서 실험한 결과와 마찬가지로 PEI의 코팅 시간에 따른 막의 특성평가 결과, 투과도의 변화보다 제거율의 변화가 크게 나타났다. 따라서 투과도보다는 제거율에 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다.

PVSA-PEI 복합막과 비교하여 PSSA-PEI 복합막의 투과도가 높은 결과를 나타내는 이유는 두 물질 모두 PEI와 화학적 가교가 일어났음에도 PSSA가 PVSA 보다 친수성이기 때문에 사료된다. 따라서 PSSA-PEI 복합막의 투과도가 PVSA-PEI 복합막 보다 투과도가 높은 결과를 나타낸다.

Fig. 5는 8,000 ppm PAA 수용액을 2분 동안 코팅한 뒤 10,000 ppm PEI 수용액에 이온세기 0.1을 주었으며 PEI의 코팅 시간을 2, 4, 6, 8분으로 점차 증가 시켰을 때의 복합막의 투과도와 제거율을 측정된 그래프이다.

PEI를 2분 코팅하였을 때 투과도는 168 LMH이었으며 제거율은 46.5%로 측정되었다. PEI 코팅 시간을 2분에서 8분까지 증가 시켰을 때의 투과도는 168 LMH에서 72 LMH로 감소하였으며 제거율은 46.5에서

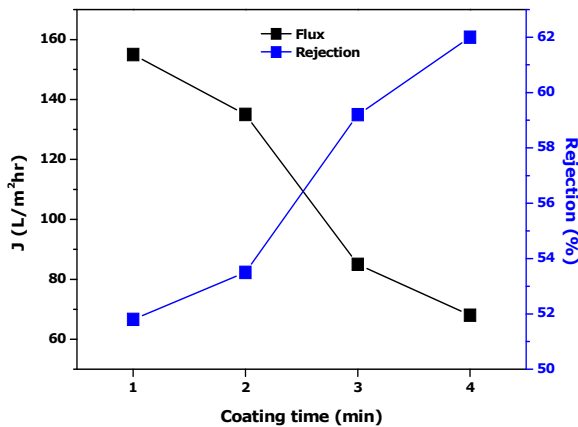
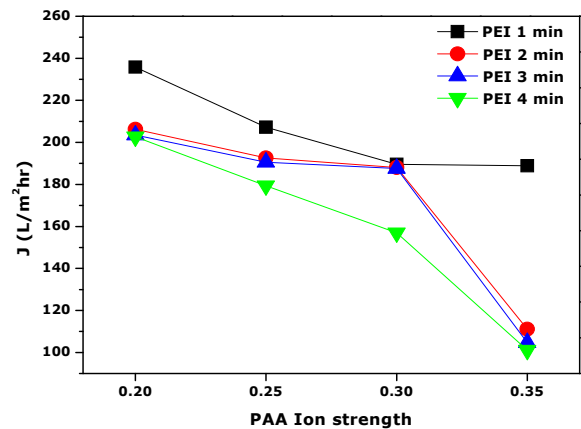


Fig. 6. Effect of PAA coating time on flux and rejection of 100 ppm NaCl feed solution (1st coating : 8,000 ppm PAA solution, Coating time = 1, 2, 3, 4 min, 2nd coating : 10,000 ppm PEI solution, IS = 0.1, Coating time = 1 min).

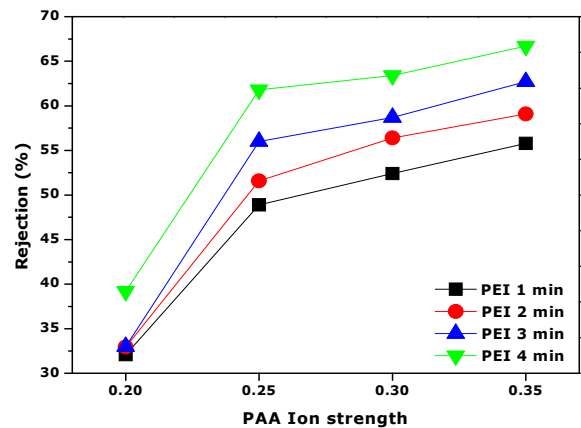
59.0%로 증가하였다. 1차 코팅물질로 PAA를 사용하였을 경우 PEI의 코팅 시간이 길어졌음에도 투과도는 PVSA와 PSSA로 코팅한 경우보다 높게 나타났으며, 제거율도 가장 높은 결과를 나타내었다. 이로써 막의 투과도 및 제거율 방면에서 PAA가 첫 번째 코팅물질로 가장 적합한 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 1차 코팅물질인 PAA의 코팅 시간에 따라 투과도와 제거율을 측정된 결과이다. 우선 8,000 ppm PAA 수용액으로 1, 2, 3, 4분 각각 코팅하였으며 그 후에 10,000 ppm PEI 수용액에 이온세기 0.1을 주어 1분 동안 코팅하였다.

PAA의 코팅 시간이 1분에서 4분으로 증가함에 따라 투과도는 155 LMH에서 68 LMH로 감소하였으며 제거율은 51.8%에서 62%로 증가하였다. 앞선 실험인 Fig. 5에서는 PAA 2분 코팅 후 PEI 8분 코팅한 경우에 투과도는 72 LMH, 제거율은 59%이었으며 이번 실험에서 PAA 4분, PEI 1분 코팅 결과로는 투과도 68 LMH, 62.1%의 제거율을 얻을 수 있었다. 따라서 PAA의 코팅 시간을 증가시키는 것이 PEI의 코팅 시간을 증가시키는 것보다 효율적으로 막의 특성을 향상시키는 것을 알 수 있었다. 따라서 실험 조건 중에 PAA의 코팅 시간을 증가시키는 것이 공정의 경제성이 있는 것으로 사료된다. 또한 PAA와 PEI 두 물질을 이용하여 코팅하였을 경우 카르복실기(-COOH)가 형성이 되면서 화학적 가교가 이루어지게 된다. 따라서 코팅 시간이 증가함에 따라 투과도는 감소하고, 제거율은 증가하는 경향이 나



(a)



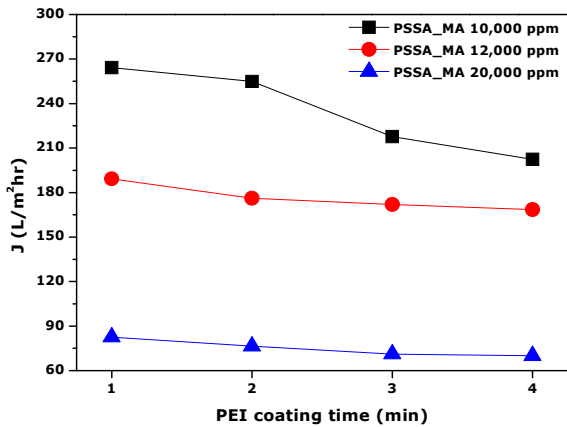
(b)

Fig. 7. Effect of PEI coating time and PAA ion strength on (a)flux and (b)rejection of 100 ppm NaCl feed solution (1st coating : 8,000 ppm PAA solution, Coating time : 3 min, 2nd coating : 10,000 ppm PEI, Coating time = 1, 2, 3, 4 min).

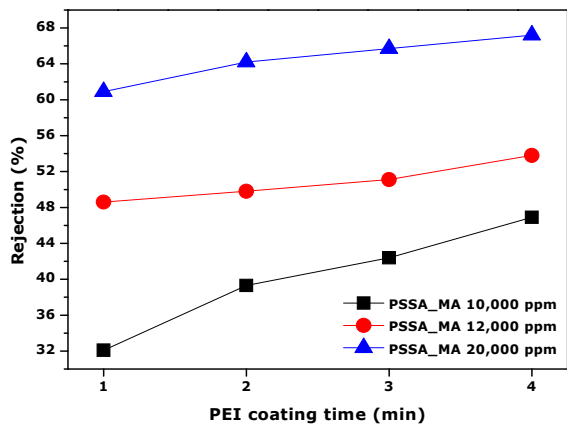
타난 것으로 사료된다.

Fig. 7은 PAA의 이온세기 및 PEI의 코팅 시간에 따라 투과도와 제거율을 측정된 그래프이다. 8,000 ppm PAA 수용액에 이온세기를 0.2, 0.25, 0.3, 0.35로 달리 하여 3분 동안 코팅하였으며, 그 후에 10,000 ppm PEI 수용액에 이온세기 0.05를 주었으며 1, 2, 3, 4분으로 각각 코팅 시간을 달리하여 코팅하였다.

PAA의 이온세기가 0.2, 0.25, 0.3, 0.35로 증가함에 따라 PEI 1분 코팅한 경우 투과도는 235.8, 207.2, 189.6, 188.9 LMH로 측정되었으며 제거율의 경우 32.1, 48.9, 52.4, 55.8%로 증가하였다. 또한 PEI의 코팅 시간이 증가함에 따라 같은 이온세기 조건에서 투과



(a)



(b)

Fig. 8. Effect of PSSA_MA concentration and PEI coating time on (a)flux and (b)rejection of 100 ppm NaCl feed solution (1st coating : Concentration of PSSA_MA solution = 10,000, 12,000, 20,000 ppm, Coating time = 3 min, IS = 0.3, 2nd coating : 10,000 ppm PEI, IS = 0.1, Coating time = 1, 2, 3, 4 min).

도는 감소하였으며 제거율은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 PEI의 코팅 시간이 증가함에 따라 막 표면에 코팅으로 인한 코팅층 형성, 화학적 가교 및 코팅 용액의 막 내부로의 함침으로 이루어진 것으로 사료된다. PAA의 이온세기 0.25와 0.3 조건 하에 PEI 2분 코팅의 경우 투과도는 193, 188 LMH이었으며 3분 코팅의 경우 투과도는 191, 188 LMH로써 다른 이온세기 변화에 비해 감소폭이 적게 나타났다. 반면에 제거율은 2분 코팅의 경우 52에서 56%로 증가하였으며 3분 코팅의 경우 56에서 59%로 나타났다. 특히 PAA의 이온세기를 0.35로 하고 PEI 코팅을 4분 하였을 경우 투과도는 101 LMH, 제거율은 66.7%로 측정되었는데, 이는

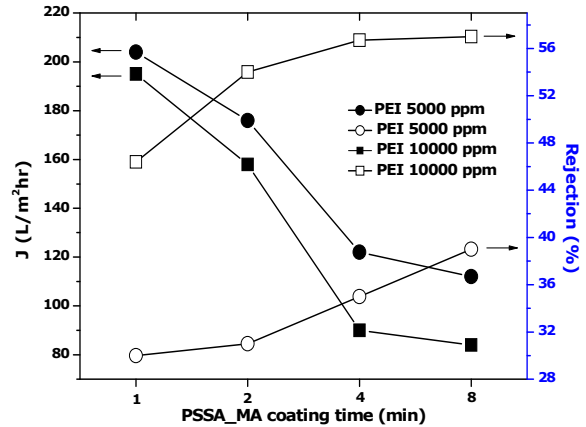


Fig. 9. Effect of PSSA_MA coating time and PEI concentration on flux and rejection of 100 ppm NaCl feed solution (1st coating : 5,000 ppm PSSA_MA solution, IS = 0.3, Coating time = 1, 2, 4, 8 min 2nd coating : 10,000 ppm PEI solution, IS = 0.1, Coating time = 1 min).

도레이케미칼에서 제조되며 NF 멤브레인으로 사용되고 있는 NE4040-70 (투과도 = 30 LMH, 염 배제율 = 40~70%) 제품 수준의 성능을 갖는 우수한 막의 특성을 나타내었다.

다음으로 술폰산기와 카르복시기를 동시에 가지고 있는 PSSA_MA를 이용하여 막의 성능을 향상시키고자 하여 복합막을 제조하였다. Fig. 8은 PSSA_MA를 이용하여 코팅한 복합막의 투과도 결과이다. PSSA_MA의 농도를 10,000, 12,000, 20,000 ppm으로 달리하였으며 이온세기는 0.3으로 고정하였다. 그 후 10,000 ppm PEI 수용액에 이온세기 0.1을 주었으며 PEI의 코팅 시간을 1, 2, 3, 4분으로 달리하여 실험하였다.

PSSA_MA의 농도가 증가할수록 PEI 1분 코팅의 경우 투과도는 264에서 82.5 LMH로 큰 폭으로 감소하였고 제거율은 32에서 61%로 증가하였다. 10,000 ppm PSSA_MA 농도로 코팅 후 PEI의 코팅 시간이 증가함에 따라 투과도는 264에서 202 LMH로 감소하는 경향을 나타내었으며 제거율은 32.1에서 47%로 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 20,000 ppm PSSA_MA의 농도로 코팅하고, PEI의 코팅 시간을 4분으로 하였을 때 투과도 70 LMH, 제거율 67.2%로 앞선 PAA-PEI 코팅과 마찬가지로 도레이케미칼의 NE4040-70 제품 수준의 우수한 성능을 나타내었다.

Fig. 9은 PSSA_MA의 코팅 시간 및 PEI 농도에 따라 실험한 결과이다. PSSA_MA의 농도를 15,000 ppm으로 하고 이온세기는 0.3으로 고정하였으며 1, 2, 4, 8

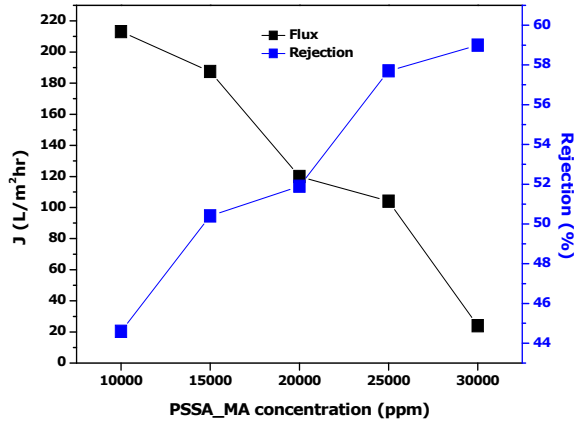


Fig. 10. Effect of PSSA_MA concentration on flux and rejection of 100 ppm NaCl feed solution (1st coating : Concentration of PSSA_MA solution = 10,000, 15,000, 20,000, 25,000, 30,000 ppm, Coating time = 1 min, IS = 0.3, 2nd coating : 10,000 ppm PEI, IS = 0.1, Coating time = 1 min).

분 코팅한 후에 PEI의 농도를 5,000 ppm과 10,000 ppm으로 달리하여 코팅하였다. 이때의 PEI 수용액의 이온세기는 0.1로 고정하였고, 1분 동안 코팅하였다.

PSSA_MA의 코팅 시간이 증가될 때 5,000 ppm PEI의 경우 투과도는 204에서 112 LMH로 감소하였으며 제거율은 30에서 39%로 증가하였다. 또한 PEI 10,000 ppm의 경우 투과도는 195에서 84 LMH로 감소하였으며 제거율은 46.4에서 57.0%로 증가하였다. 따라서 이번 실험의 결과와 이전 실험의 결과를 비교해보았을 때 PEI의 농도가 10,000 ppm 이하가 되면 투과도에는 영향을 미치지만 제거율에는 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다.

Fig. 10은 PSSA_MA의 농도에 따라 실험한 결과이다. PSSA_MA의 농도를 10,000, 15,000, 20,000, 25,000, 30,000 ppm으로 달리하였으며 이때의 이온세기는 0.3으로 고정하여 1분 코팅하였다. 코팅 후 10,000 ppm PEI에 이온세기 0.1을 준 수용액으로 1분 동안 코팅하였다.

PSSA_MA의 농도가 10,000 ppm일 때의 투과도는 213 LMH, 제거율은 44.6%이었으며 30,000 ppm일 때의 투과도는 24 LMH, 제거율은 59%로 나타났다. PSSA_MA의 농도가 증가함에 따라 제거율보다는 투과도의 감소폭이 더 컸으며 이로써 PSSA_MA 코팅농도는 제거율 보다는 투과도에 더욱 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다.

Fig. 11은 Fig. 10의 실험조건에 PSSA_MA의 코팅

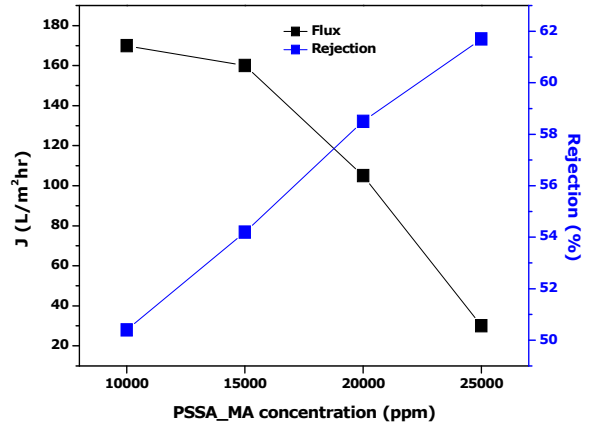


Fig. 11. Effect of PSSA_MA concentration on flux and rejection for flux and rejection of 100 ppm NaCl feed solution (1st coating : Concentration of PSSA_MA solution = 10,000, 15,000, 20,000, 25,000 ppm, Coating time = 2 min, IS = 0.3, 2nd coating : 10,000 ppm PEI, IS = 0.1, Coating time = 1 min).

시간을 2분으로 늘려 실험한 결과이다.

10,000 ppm PSSA_MA의 경우 투과도는 170 LMH에서 25,000 ppm일 때 30 LMH로 감소하였으며 제거율은 50.4%에서 62.0%로 증가하였다. Fig. 10와 Fig. 11을 보면 알 수 있듯이 PSSA_MA의 농도가 25,000 ppm, 30,000 ppm에서 코팅 시간이 2분, 1분이 되면 염배제율은 60% 수준을 유지하지만 투과율이 급격히 감소하는 결과를 얻었다. 이로써 PSSA_MA의 코팅 시간 및 농도를 증가시키는 것은 제거율의 영향보다는 투과도에 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 폴리설폰을 지지체로 하여 LbL 방식으로 코팅하였으며 NF 공정에 적용할 수 있는 복합막을 제조하였다. 제조한 복합막의 성능은 도레이케미칼의 NE 4040-70 (투과도 30 LMH, 염 배제율 40~70%)과 견줄 수 있는 결과를 도출하고자 하였다.

1) 폴리설폰 지지체 위에 PAA와 PEI를 코팅하였다. 코팅의 유무 및 코팅용액의 막 내부로의 함침을 알아보기 위하여 FE-SEM을 통하여 표면과 단면을 관찰하였다. FE-SEM 결과로 보아 표면에 막 표면에 코팅이 되었으며, 막의 내부로 코팅용액의 함침이 이루어진 것을 알 수 있었다.

2) 1차 코팅물질로 PAA를 사용하였을 경우 PEI의

코팅 시간이 길어졌음에도 투과도는 PVSA와 PSSA 보다 높았으며, 제거율도 가장 좋은 결과를 나타내었다. 따라서 1차 코팅물질 중 가장 적합한 물질은 PAA로 도출되었다.

3) PAA의 코팅 시간이 증가함에 따라 막의 성능 감소량은 PEI의 코팅 시간이 증가함에 따른 막의 성능 감소량보다 적은 것으로 보아 PAA의 코팅 시간을 증가시키는 것이 PEI의 코팅 시간을 증가시키는 것보다 공정의 경제성이 있는 것으로 사료된다.

4) 8,000 ppm PAA 수용액에 이온세기 0.35를 주고 3분 코팅한 다음 10,000 ppm PEI 수용액으로 4분 코팅하였을 경우, 투과도 101 LMH, 제거율 66.7%로 우수한 성능을 얻을 수 있었다. 이는 도레이케미칼의 NE 4040-70과 견줄 수 있는 우수한 특성으로 사료된다.

감 사

이 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐급속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(Project No. 2014001160002).

Reference

1. G. -J. Hwang, H. Ohya, and T. Nagai, "Ion exchange membrane based on block copolymers part III: preparation of cation exchange membrane", *J. Membr. Sci.*, **156**, 61 (1999).
2. H. S. Shin, C. S. Lee, J. H. Jun, S. Y. Jung, J. W. Rhim, and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of ion exchange membrane for direct methanol fuel cell (DMFC) using sulfonated polysulfone", *Membr. J.*, **12**, 247 (2002).
3. S.-R. Choi, S.-J. Park, B.-K. Seo, K. W. Lee, S. T. Nam, and M.-J. Han, "Effect of propionic acid additive on preparation of phase inversion polysulfone membrane", *Membr. J.*, **18**, 317 (2008).
4. M. J. Han and S. T. Nam, "Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane", *J. Membr. Sci.*, **202**, 55 (2002).
5. B. Chakrabarty, A. K. Ghoshal, and M. K. Purkait, "Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as and additive", *J. Membr. Sci.*, **315**, 36 (2008).
6. E. M. V. Wagner, A. C. Sagle, M. M. Sharm, Y. H. Lac, and B. D. Freeman, "Surface modification of commercial polyamide desalination membranes using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance", *J. Membr. Sci.*, **367**, 9863 (2011).
7. M. K. Sinha and M. K. Purkait, "Increase in hydrophilicity of polysulfone membrane using polyethylene glycol methyl ether", *J. Membr. Sci.*, **437**, 7 (2013).
8. W. Sun, J. Liu, H. Chu, and B. Dong, "Pretreatment and membrane hydrophilic modification to reduce membrane fouling", *Membranes*, **3**, 226 (2013).
9. W. Jin, A. Toutianoush, and B. Tieke, "Use of polyelectrolyte layer-by-layer assemblies as nanofiltration and reverse osmosis membranes", *Langmuir*, **19**, 2250 (2003).
10. Q. Saren, C. Q. Qui, and C. Y. Tang, "Synthesis and characterization of novel forward osmosis membranes based on layer-by-layer assemble", *Environ. Sci. Technol.*, **45**(12), 5201 (2011).
11. R. Wang, L. Shi, C. Y. Tang, S. Chou, C. Qiu, and A. G. Fane, "Characterization of in-house made composite forward osmosis hollow fiber membranes", *J. Membr. Sci.*, **335**, 158 (2010).
12. A. Tiraferrri, N. Y. Yip, W. A. Phillip, J. D. Schiffman, and M. Elimelech, "Relating performance of thin-film composite forward osmosis membranes to support layer formation and structure", *J. Membr. Sci.*, **367**, 340 (2011).
13. R. Malaisamy, A. Talla-Nwafo, and K. L. Jones, "Polyelectrolyte modification of nanofiltration membrane for selective removal of monovalent anions", *Sep. Purif. Technol.*, **77**, 367 (2011).
14. C. Qiu, S. Qi, and C. Y. Tang, "Synthesis of high flux forward osmosis membranes by chemically crosslinked layer-by-layer polyelectrolytes", *J. Membr. Sci.*, **381**, 74 (2011).
15. C. Ba, D. A. Ladner, and J. Economy, "Using pol-

- yelectro coating to improve fouling resistance of a positively charged nanofiltration membrane”, *J. Membr. Sci.*, **347**, 250 (2010).
16. Y.-F. Yang, L.-S. Wan, and Z.-K. Xu, “Surface hydrophilization of microporous polypropylene membrane by the interfacial crosslinking of polyethylenimine”, *J. Membr. Sci.*, **337**, 70 (2009).
 17. K. W. Lawson and D. R. Lloyd, “Membrane distillation”, *J. Membr. Sci.*, **124**, 1 (1997).
 18. K. V. Plakas and A. J. Karabelas, “Removal of pesticides from water by NF and RO membranes-A review”, *Desalination*, **287**, 255 (2012).
 19. P. Eriksson, M. Kyburz, and W. Pergande, “NF membrane characteristics and evaluation for sea water processing applications”, *Desalination*, **184**, 281 (2005).
 20. P. Eriksson, “Nanofiltration extends the range of membrane filtration”, *Environ. Prog.*, **7**, 58 (1988).
 21. B. J. Cha, S. D. Chi, and J.-H. Kim, “Membrane market for water treatment”, *KIC news*, **14**, 2 (2011).
 22. 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”, *Macromol. Res.*, **23**, 183 (2015).