

나노 크기의 Fumed Silica가 함유된 Polysulfone 한외여과 중공사막 제조 및 내오염성 분석

강 예 술* · 임 주 환** · 김 인 수*.,**.,†

*광주과학기술원 지구환경공학부, **광주과학기술원 글로벌담수화연구센터
(2018년 10월 29일 접수, 2018년 11월 23일 수정, 2018년 12월 5일 채택)

Preparation of Polysulfone Composite Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes Incorporating Nano-size Fumed Silica with Enhanced Antifouling Properties

Yesol Kang*, Joohwan Lim**, and In S. Kim*.,**.,†

*School of Earth Sciences and Environmental Engineering

**Global Desalination Research Center, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST)

(Received October 29, 2018, Revised November 23, 2018, Accepted December 5, 2018)

요 약: 본 연구에서는 한외여과 polysulfone (PSf) 중공사막에 첨가제를 섞는 방법을 통해 친수성 증가에 따른 분리막 특성 및 성능을 향상하고자 하였다. 15 nm 크기의 fumed silica (FS)를 0.1, 0.3, 0.5 wt%로 방사 용액에 분산시켜 혼합 매트릭스 분리막을 제조하였다. 단면 및 표면상태를 확인하기 위해 SEM 분석을 진행하였으며, FS가 함유될수록 중공사막의 평균 기공 반경이 4 nm 이상 증가하는 것을 확인하였다. 또한, 분리막의 친수성 분석을 위해 접촉각 측정을 진행하였으며, FS 함유로 분리막의 친수성이 높아진 것을 확인하였다. 수투과도의 경우 FS가 섞인 분리막은 91~96 LMH 수준을 보였으며 PSf 분리막보다 5~11%의 증가율을 보였다. 내오염성 평가에서도 친수도가 상승한 FS 혼합 중공사막 표면에 소수성을 띄는 BSA가 흡착되지 못하여 상대 유량 감소율이 PSf 단일막 보다 낮아졌음을 확인하였다.

Abstract: This study was conducted to improve the membrane characteristics and performance by increasing hydrophilicity by adding additives to the ultrafiltration polysulfone (PSf) hollow fiber membrane. The mixed matrix membranes (MMMs) were prepared by dispersing 15 nm of fumed silica (FS) in the spinning solution at 0.1, 0.3 and 0.5 wt%. SEM analysis was carried out to confirm the cross-section and surface condition. It was confirmed that mean pore radius of the hollow fiber increased by 4 nm as FS was added. In addition, contact angle measurement was carried out for the hydrophilicity analysis of hollow fiber membranes, and it was confirmed that the hydrophilicity of MMMs were increased by adding of FS. In the case of water permeability, the membrane including FS showed 91~96 LMH and showed 5~11% more increase than PSf membrane. In the antifouling performance test, relative flux reduction ratios of FS mixed hollow fiber membranes were lower than that of PSf membranes, and it was confirmed that increase of hydrophilicity hinders adsorption of hydrophobic BSA on the membrane surface.

Keywords: Ultrafiltration, Hollow fiber, Polysulfone, Fumed silica, Antifouling

1. 서 론

한외여과(ultrafiltration, UF)는 일반적으로 기공 지름이 1 nm에서 100 nm인 분리막을 의미하며 낮은 압력으로 박테리아, 바이러스뿐만 아니라 유기 화합물도 제

거할 수 있다. 한외여과막은 식수 처리에 사용될 뿐만 아니라 해수담수화 공정에서는 나노여과(nanofiltration, NF)와 역삼투(reverse osmosis, RO) 공정 전의 전처리 과정에 사용된다[1,2]. 현재 상업적으로 판매되는 한외여과막은 고분자 기반의 물질을 사용하며 poly-

†Corresponding author(e-mail: iskim@gist.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-6016-5267>)

Table 1. The Content of Dope Solution

Code	Content (wt%)			
	PSf	FS	PVP	NMP
HF1	18	0	1	81
HF2	18	0.1	1	80.9
HF3	18	0.3	1	80.7
HF4	18	0.5	1	80.5

vinylidene fluoride (PVDF), polysulfone (PSf), polyethersulfone (PES), polypropylene (PP) 등이 대표적이다[3]. 이 중, PSf는 높은 기계적 강도, 열 및 화학적 안정성과 pH 2-12의 범위에서도 안정적이기 때문에 한외여과막 제조에 보편적으로 사용된다[4]. 하지만 소수성을 띄는 고분자 물질의 특성이 막 표면에 심각한 오염을 발생시키고 이는 낮은 수투과도, 높은 에너지 소비와 잦은 분리막 세척 및 교체로 이어진다[5,6].

분리막의 친수성을 높이기 위해 표면 코팅(surface coating), 혼합 매트릭스 분리막(mixed matrix membranes, MMMs), 화학적 그래프팅(chemical grafting) 같은 방법들이 연구되고 있다[7-9]. 이 중, 혼합 매트릭스 분리막은 나노 크기의 무기물질이 연속상(continuous phase)에 분산 및 내장된 막을 일컫는다[10]. 첨가물을 섞어 줄음으로서 분리막의 친수성, 수투과도 및 열적 기계적 안정성과 같은 성능을 향상시킬 수 있다. 최근에는 필러로 titanium dioxide (TiO₂), graphene oxide (GO), carbon nanotubes (CNTs), silica (SiO₂), silver (Ag) 등과 같은 물질이 활용된다[11,12]. 이렇게 단순한 제작 방법과 유연함 덕분에 혼합 매트릭스 분리막은 기체분리(gas separation), 투과증발(pervaporation), 나노여과(nanofiltration)와 한외여과 같은 광범위한 분야에서 효과적으로 응용될 수 있다[13].

다양한 나노물질 중에서 fumed silica (FS)는 구하기 쉬운 물질이기에 상대적으로 다른 필러보다 저렴한 가격을 가진다. FS는 강한 표면 에너지, 약한 반응성(low reactivity) 및 내열성(heat resistance)을 가지며 작은 크기로 존재할 수 있기 때문에 수용액에서 고르게 퍼지는 특성을 갖고 있다[14]. FS 나노입자 표면의 친수성 기능기(silanol group, Si-OH)가 막의 전반적인 특성을 변화시키는데 특히 수투과도, 친수성 및 내오염성을 증가시킨다는 사실이 입증되었다[15,16]. 하지만 PSf 한외여과 중공사막에 첨가된 FS의 함량에 대한 연구는 아직

이뤄지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 FS를 첨가한 한외여과 중공사막의 특성 및 성능을 연구하고자 하였다. 15 nm 크기의 FS를 첨가물로 사용하였으며, 이의 함량을 변경시킨 혼합 매트릭스 분리막을 제조하여 성능을 비교 분석하였다. 중공사막은 dry-jet wet 상변화(phase inversion) 방법으로 제조하였다. 분리막의 형태는 전자주사현미경으로 관찰하였으며 친수성은 접촉각 측정기를 사용하여 분석했다. 랩 규모의 한외여과 장치에서 수투과도 및 내오염성이 평가되었다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 재료

막 제조에 사용된 polysulfone (PSf; 60,000 MW)는 BASF사(독일), N-methylpyrrolidone (NMP)는 대정(한국), polyvinylpyrrolidone (PVP; 10kDa)는 Sigma-Aldrich사(미국)에서 구입하였다. 첨가제인 fumed silica (FS)는 US nano (미국)에서 15 nm 크기를 사용하였다. 글리세롤은 OCI사(한국)에서 구입하였다. 단백질 제거용 측정 을 위해 소혈청 알부민(Bovine serum albumin; BSA; 67 kDa, Sigma-Aldrich)이 사용되었다.

2.2. PSf 방사 용액 준비

방사 용액은 PSf, FS, PVP를 NMP 유기용매에 각기 다른 무게 비율로 섞어 준비하였다. 자세한 비율은 Table 1에 나타내었다. 미리 준비된 NMP 유기용매에 각기 다른 함량의 FS 나노입자를 넣은 후, FS가 골고루 분산될 때까지 sonication bath에 넣어 두었다. 그 후, FS가 분산된 NMP 유기용매에 PVP와 PSf 고분자를 넣은 후, 50°C로 가열시키면서 400 rpm의 속도로 이틀 동안 녹였다. 교반된 방사 용액의 기포는 12시간 동안 진공상태의 steel reservoir에 담겨 제거되었다.

Table 2. The Condition of Hollow Fiber Spinning Machine

Parameter	Condition
Spinneret O.D./I.D. (nm)	1.5/0.4
Spinneret temperature (°C)	30
Dope solution	FS, PVP, PSf, NMP
Dope solution flow rate (g/min)	5.3
Bore fluid composition (w/w)	Deionized water/NMP (1/1)
Bore fluid flow rate (g/min)	3.4
Air-gap distance (cm)	1
Coagulant	Deionized water
Coagulant temperature (°C)	24

2.3. 중공사막 제막

중공사막은 dry-jet wet 상변화 방법을 통해 제조되었다. 자세한 제막 조건은 Table 2에 나타내었다. Air gap은 1 cm로 고정하였으며, 방사 용액은 5.3 g/min의 속도로 그리고 내부 응고제는 증류수와 NMP를 1 : 1 무게 질량 비율로 섞어 3.4 g/min의 속도로 노즐(spinneret)에 흘려주었다. 일정한 속도로 권취기(winder)에 감긴 중공사막은 남겨진 유기용매 및 첨가제를 제거하기 위해 24시간 동안 증류수에 담가 두었다. 그 후, 중공사막의 수축 및 기공의 변형을 방지하기 위해 50 wt%의 글리세롤 용액으로 중공사막을 옮겼으며 글리세롤 처리가 끝난 분리막은 상온에서 이를 동안 건조하였다. 하지만 제조과정에서 0.5 wt%의 FS가 함유된 중공사막은 균일한 두께로 제조되지 못했으며, 또한 내부 응고제가 내부에서 외부로 세어 나오는 현상이 있었다. 결국 HF4는 제조되지 못했으며 추가 실험 진행은 불가능했다.

2.4. 중공사막의 특성 분석

분리막의 단면 및 표면 상태를 확인하기 위해 전자주사현미경(scanning electron microscopy; SEM, S-4700, Hitachi)으로 400~30,000배의 배율에서 관찰하였다.

FS 함량에 따른 분리막 표면의 친수도는 분리막의 표면 접촉각(Phoenix 300, Surface Electro Optics Co.) 차이로 분석하였다. 10초마다 변화하는 접촉각도를 카메라로 자동 촬영하였으며 오차를 줄이기 위해 총 5번 측정하여 평균을 계산하였다.

제조된 분리막의 공극률 측정을 위해 건조된 분리막을 5 cm 길이로 자른 다음 무게를 측정하였다. 그 후, isopropanol에 분리막을 24시간 동안 함침시켰다. 함침된 분리막을 꺼내 표면에 존재하는 isopropanol을 필터

종이로 닦아낸 후, 분리막의 무게를 측정했다. 최종적으로 공극률은 아래의 식으로 계산된다.

$$\epsilon = \frac{(m_w - m_d)/\rho_w}{\frac{m_w - m_d}{\rho_w} + \frac{m_d}{\rho_m}} \quad (1)$$

여기서 m_w 는 isopropanol에 함침된 분리막의 무게, m_d 는 건조된 분리막의 무게, ρ_w 는 isopropanol의 밀도(0.786 g/cm³), ρ_m 는 polysulfone의 밀도(1.24 g/cm³)를 의미한다.

분리막의 평균 기공 반경(mean pore radius, r_m)은 물의 투과 속도와 공극률을 이용해 계산하는 Guerout-Elford-Ferry 식을 사용한다[17]. r_m 은 다음과 같이 계산된다.

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\epsilon) \times 8\eta l Q}{\epsilon \times A \times \Delta P}} \quad (2)$$

η 는 물의 점성(8.9 × 10⁻⁴ Pa · s), ϵ 는 공극률, Q는 수투과량(m³/s), A는 분리막 면적, ΔP 는 막간 차압을 뜻한다.

2.5. 한외여과 분리막의 성능 실험

제막된 분리막의 수투과도 성능 평가는 랩 규모의 cross-flow out-in 시스템을 이용하였다. 30분 동안 1.5 bar의 압력으로 정상상태를 만들어 준 후, 1 bar로 낮춘 상태에서 수투과도(L/m²/hr/bar, LMH/bar)를 측정하였다. 분리막의 표면에 증류수를 순환시켰고 막 내부로 투과된 용액의 양은 전자저울을 이용하여 측정하였다[18].

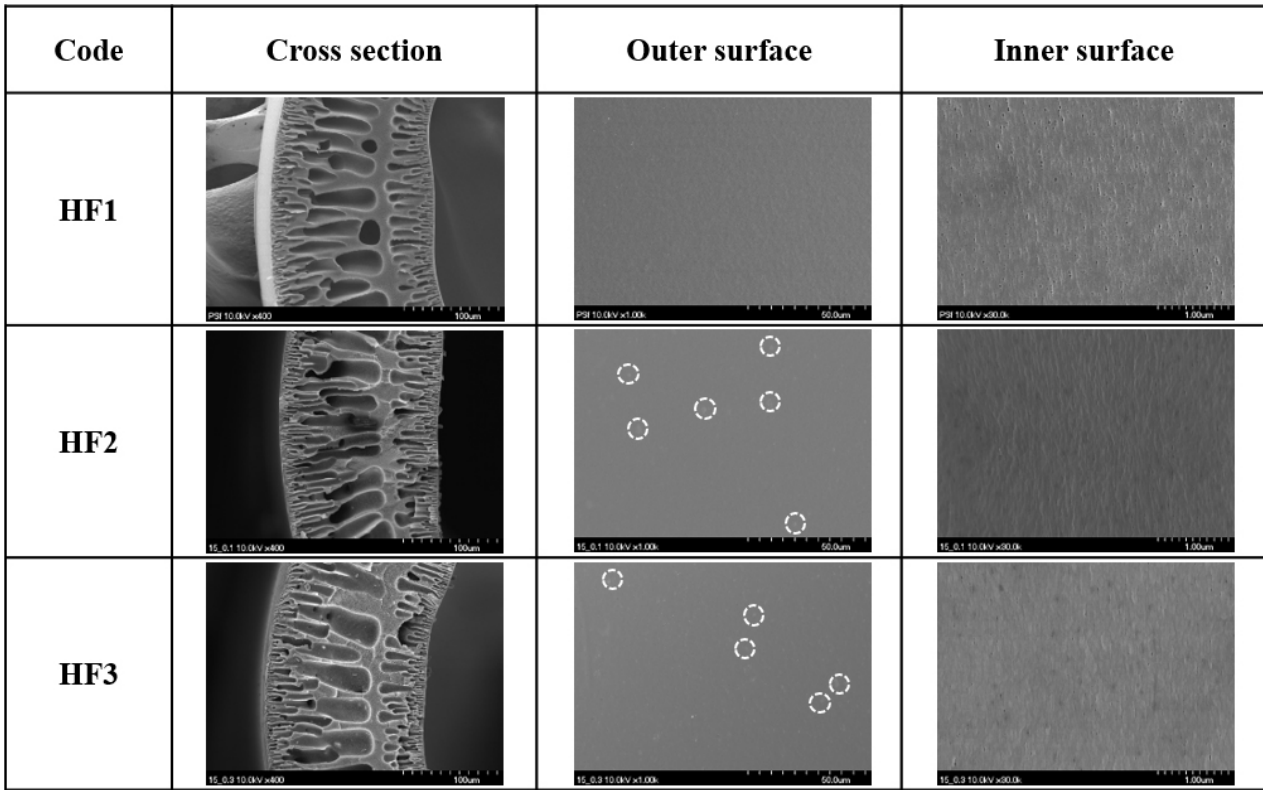


Fig. 1. SEM images of the cross section, outer surface and inner surface of hollow fiber membranes prepared with different FS amounts.

$$J_w = \frac{V}{\Delta t \times A \times \Delta P} \quad (3)$$

J_w 는 수투과도, V 는 막을 통과하는 물의 양, Δt 는 운전시간을 뜻한다.

분리막의 내오염성 능력을 평가하기 위해 수투과도 측정 후, 증류수를 500 ppm의 BSA로 변경한 후 1 bar에서 2시간 동안 BSA 용액 수투과도(J_{BSA})를 측정하였다. 500 ppm의 차아염소산나트륨 수용액(NaOCl)으로 0.5 bar에서 30분 동안 세척한 후, 증류수로 3번 더 세척해 주었다. 그 후, 1 bar에서 2시간 동안 세척된 분리막 수투과도(J_R)를 계산해 주었으며 위의 방법을 한 번 더 반복하였다. 상대 유량 감소율(relative flux reduction ratio, RFR)과 유속 회복률(flux recovery ratio, FRR)은 아래의 식으로 계산된다.

$$RFR(\%) = \left(1 - \frac{J_{BSA}}{J_w}\right) \times 100 \quad (4)$$

$$FRR(\%) = \frac{J_R}{J_w} \times 100 \quad (5)$$

이때, J_{BSA} 는 BSA 수투과도, J_R 은 세척된 분리막의 수투과도를 나타낸다.

BSA 제거율은 UV/Vis 분광 광도계(Ultaspec 3100 pro, Amersham Bioscience)를 사용하여 여과된 용액과 공급액의 농도 차를 통해 구하였다. 240 nm 파장에서 측정을 하였다.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (6)$$

여기서 C_p 는 여과된 용액의 BSA 농도를 뜻하며 C_f 는 공급액의 BSA 농도를 뜻한다.

막의 오염 원인 분석은 분리막의 저항력 분석(resistance analysis)을 통해 할 수 있다[2].

Table 3. The Dynamic Contact Angles of Fabricated Membranes

Membrane	Initial contact angle (°)	After 10 min. contact angle (°)	Decreasing rate (%)
HF1	70.0 ± 3.7	60.0 ± 3.5	14
HF2	56.2 ± 2.1	29.4 ± 5.3	48
HF3	63.0 ± 2.3	34.1 ± 2.1	46

$$R_m = \frac{TMP}{\mu \times J_w} \quad (7)$$

$$R_t = \frac{TMP}{\mu \times J_R} \quad (8)$$

$$R_f = R_t - R_m \quad (9)$$

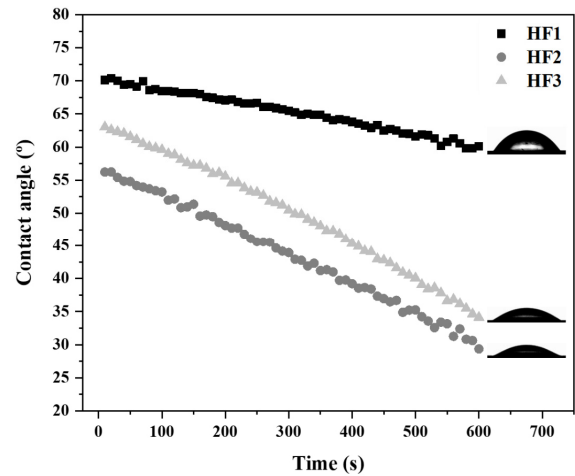
R_m 은 분리막 고유의 저항력, TMP는 막 차압(Transmembrane pressure), μ 는 여과용액의 점도(1.005×10^{-3} Pa·s), R_t 는 분리막 총 저항력, R_f 는 막오염 저항력이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분리막의 표면 특성 분석

3.1.1. SEM을 이용한 분리막의 표면 구조 분석

제조된 중공사막 분리막의 표면 및 단면(Fig. 1)은 SEM을 이용하여 측정하였다. 단면 SEM에서 모든 분리막은 내부 및 외부 표면에서 중공사막의 중심 부근까지 finger-like 구조를 가지며 이러한 이중층 구조는 물이 함유된 내부 및 외부 응고제를 사용하기 때문이다 [19]. FS의 함량이 0.1 wt%에서 0.3 wt%로 증가함에 따라 분리막의 두께는 352.5에서 328.7, 345.3 μm 로 각각 감소하였다. HF2와 HF3의 단면을 보면 기존 HF1보다 가늘고 긴 기공들이 보인다. 이는 친수성인 FS 나노 입자의 첨가로 중공사막이 제조되는 상전이 과정에서 solvent (NMP)와 non-solvent (증류수) 사이의 빠른 교환이 일어나 길고 가는 기공들이 내부 및 외부 표면에 위치하기 때문이다[20]. HF2와 HF3의 표면 SEM의 경우 안쪽에서 바깥쪽으로 FS가 위치해 있는 걸 볼 수 있으며 그 부분을 하얀색 원으로 표시하였다. FS의 함량이 늘어날수록 표면에 위치한 FS의 양도 늘어났으며 이렇게 뭉쳐진 FS는 물 분자의 통로를 막게 되고 결국 낮은 수투과도를 일으킬 것으로 예상된다. 이로 인해 HF2 분리막 수투과도가 HF3보다 클 것으로 예상된다. 이 결과를 종합해 보면 FS의 양이 중공사막의 mor-

**Fig. 2.** The decreasing trend of HF1, HF2 and HF3 hollow fiber membranes.

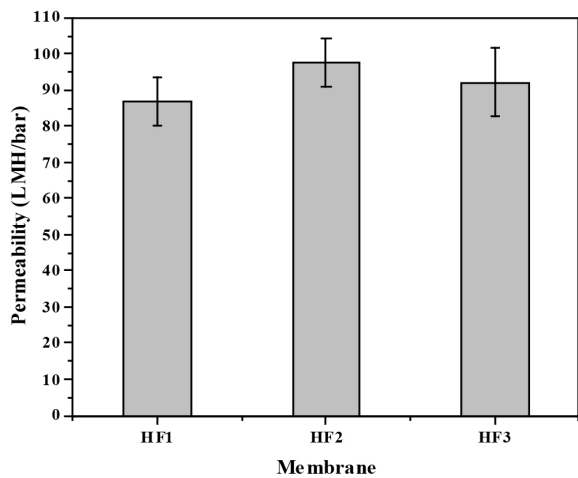
phology와 공극률에 큰 영향을 미치며 첨가 조건 조절이 필수적이라는 것을 알 수 있다.

3.1.2. 분리막의 친수성, 공극률 및 평균 기공 반경 분석

FS가 첨가된 중공사 외경의 표면 친수화 변화를 확인하기 위해 변화 접촉각(dynamic contact angle) 분석을 진행하였으며 이를 Table 3에 표시하였다. FS가 첨가되지 않은 HF1의 경우 접촉각이 70.0°로 측정되었고 FS를 넣었을 때 중공사막의 접촉각이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 친수성을 띄는 FS 첨가제를 분리막에 넣어줌으로써 혼합 매트릭스 중공사막의 친수성이 증가했기 때문이다. SEM 사진에서 보듯이 de-mixing이 일어날 때, 외부 표면으로 FS의 친수성을 띄는 silanol 반응기들이 외부로 위치하면서 중공사막의 친수도가 크게 증가하게 되었다. FS가 첨가된 분리막이 HF1보다 낮은 접촉각(56.2, 63.0°) 및 감소율(48, 46%)을 보이며, 그중 HF2가 가장 낮은 접촉각을 가지게 된다(Fig. 2). 이는 0.3 wt%의 과한 FS가 첨가하게 되면서 서로 뭉쳐져 agglomeration이 생겼고 이로 인해 FS에 존재하는 친수성 기능기들이 외부 표면에 위치하지 못해 분리막의 친수도가 감소하기 때문이다[21].

Table 4. Porosity and Mean Pore Radius of Hollow Fiber Membranes

Membrane	Porosity (%)	Mean pore radius (nm)
HF1	78.7 ± 0.5	29.7
HF2	79.5 ± 0.7	34.4
HF3	80.4 ± 0.7	34.0

**Fig. 3.** Permeability test of FS mixed matrix hollow fiber membranes.

제작된 분리막의 공극률과 평균 기공 반경 측정 결과를 Table 4에 나타내었다. 분리막의 공극률이 HF1은 $78.7 \pm 0.5\%$, HF2는 $79.5 \pm 0.7\%$, HF3는 $80.4 \pm 0.7\%$ 로 모두 오차 범위 내에 있어서 뚜렷한 변화를 보이지는 않았다. 하지만 평균 기공 반경의 경우 HF2 > HF3 > HF1의 순서로 증가하였고, FS가 첨가된 분리막의 기공 반경이 증가하는 것으로 나타났다. 친수성을 띠는 입자를 PSf 고분자 구조에 첨가하게 되면 비정질(amorphous) 상태가 더 향상되어 분리막의 기공 반경이 늘어나고, 상전이 과정이 촉진되어 분리막의 평균 기공 반경이 증가하게 된다[21].

3.2. 한외여과 성능 분석

3.2.1. 수투과도 및 BSA 제거율 측정

PSf 한외여과 중공사막에 첨가된 FS의 함량을 최적화시키기 위해 수투과도 및 BSA 제거율 분석을 진행하였다. 먼저 수투과도는 식 (3)을 통해 계산하였다. 공급 용액은 증류수 2 L를 사용하였고 25°C, 1 bar의 공정조건에서 2시간 동안 측정하였다. Fig. 3은 단일막 및 FS가 첨가된 혼합막들의 수투과도가 표시된 그래프이다. HF1 중공사막은 87.0 LMH의 J_w 값을 가진다. FS를 넣

은 경우 수투과도가 97.66, 92.12 LMH로 각각 증가하였다. 접촉각 측정과 같은 경향을 보이며 이는 분리막 친수도의 증가가 수투과도 상승으로 이어지는 것을 확인할 수 있다. 특히, 0.3 wt%의 FS가 함유된 중공사막은 0.1 wt%가 포함된 분리막보다 수투과도가 감소하였다. 이는 과도한 FS (0.3 wt%)가 첨가되면 나노 입자들이 서로 응집이 되어 분리막의 친수도를 감소시키고 동시에 외부에서 내부로 물 분자가 통과하는 것을 막게 된다[22]. 결국 이는 분리막의 수투과도가 낮아지는 결과로 이어진다. 위의 결과를 보면 FS가 0.1 wt% 첨가된 중공사막의 수투과도가 97.66 LMH로 HF1 분리막 (87.0 LMH) 보다 우수한 것으로 나타났다.

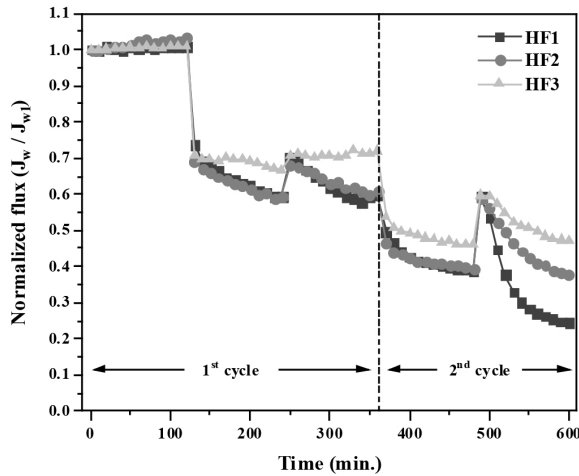
조작 압력 1 bar에서 HF1, HF2, HF3의 중공사막에 500 mg/L 농도의 BSA 용액을 2시간 동안 cross-flow 시스템으로 흘려주었다. 여과된 용액과 공급된 용액의 농도를 측정 후, 식 (6)을 통해 계산하였다. 측정된 HF1, HF2, HF3의 제거율은 각각 96, 92, 96%로 나타났다. 수투과도가 증가하자 제거율이 낮아지는 경향을 보였다. 즉, 수투과도와 BSA 제거율 사이에 trade-off가 일어난 것을 알 수 있다.

3.2.2. 분리막 내오염성 테스트

내오염성 장기 운전 평가를 하기 위하여 총 3가지 다른 조건(1. 수투과도; 2. 500 ppm BSA 수투과도; 3. 세척된 분리막의 수투과도)에서 운전하였으며 이를 통해 오염에 의한 분리막의 수투과도 감소를 확인하였다. HF1, HF2, HF3의 성능 평가 결과인 normalized flux를 시간에 따라 Fig. 4에 나타내었다. 계산된 RFR과 FRR 수치도 Table 5에 정리하였다. RFR의 경우 첫 번째, 두 번째 사이클이 끝났을 때의 RFR을 비교해보면 HF3이 31.39%에서 51.93%로 HF1 분리막의 경우 35.86%에서 58.23%로 증가하였으며 HF3의 RFR 값이 HF1보다 낮은 수치를 보인다. 또한, FS가 0.3 wt% 포함된 HF3의 RFR이 HF2보다 낮게 나왔는데 이는 HF3에 친수성을 띠는 FS 나노 입자의 함유량이 막 내부에 높아 내오염성에 강한 결과를 나타낸 것으로 보인다.

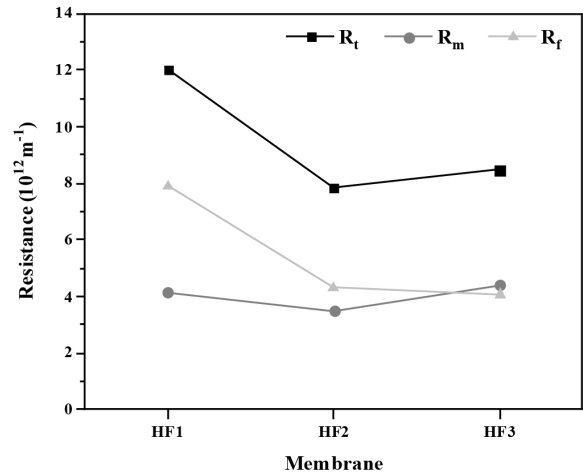
Table 5. RFR and FRR Results of Primary and Secondary Fouling Cycles

Membrane	RFR 1 st (%)	FRR 1 st (%)	RFR 2 nd (%)	FRR 2 nd (%)
HF1	35.86	62.39	58.23	34.40
HF2	38.02	62.62	58.95	44.77
HF3	31.39	70.62	51.93	51.92

**Fig. 4.** Time dependent performance of HF1, HF2, HF3 hollow fiber membranes at 1 bar under three different conditions: pure water flux; BSA flux; and water flux of membranes washed with NaOCl solution.

FRR 수치의 경우 첫 번째 순환에서 HF3이 다른 두 분리막 보다 8%나 높은 70.62%의 수치를 보이고 있다. 그리고 이 경향은 두 번째 순환에서 더 뚜렷해지는데 HF3의 경우 51.92%로 HF1 중공사막보다 17.52%나 높은 수치를 보였다. 이는 내오염성의 향상을 뜻하는데, HF3 막 표면에 FS의 친수성 작용기들이 위치하면서 중공사막 표면의 친수성 증가하였고 이를 통해 내오염성이 증가가 이뤄졌다고 판단된다. 하지만 HF1은 62.4%에서 34.4%로, HF2는 62.6%에서 44.8%로, HF3은 70.6%에서 51.9%로 줄었다. 이는 분리막 표면에 흡착된 BSA가 깨끗이 씻겨나가지 않아 기공을 막아버렸고 이를 통해 흐르던 물 분자의 길이 막혔기 때문이다[23]. 이로 인해 두 번째 순환에서는 첫 번째 순환보다 FRR 수치는 감소하였고 RFR 수치는 증가하였다.

분리막의 막 저항력은 분리막 고유의 저항력(R_m), 분리막 총 저항력(R_t), 막오염 저항력(R_f)을 통해 계산되었다. 분리막 고유의 저항력은 순수하게 물에 대한 분리막 자체의 저항력을 의미하지만 막오염 저항력은 분리막 표면의 기공을 막음으로써 생기는 저항이다[2]. Fig. 5는

**Fig. 5.** The membrane resistance of control PSf and FS/PSf membranes.

HF1, HF2, HF3의 R_m , R_t , R_f 수치를 비교한 그래프이다. R_f 값은 오염물의 농도 분극, cake layer 형성 및 흡착에 의해 결정된다[21]. 수화된 상태의 BSA의 반경(stokes radius)은 3.55 nm로 분리막 평균 기공 반경보다 작은 수치로 분리막 내부 벽에 흡착이 가능해 이를 방지하는 것이 매우 중요하다[24]. FS가 포함된 분리막의 R_f 값이 단일막인 PSf 중공사막보다 낮은 수치를 보인다. 이는 FS가 중공사 외막에 위치해 막 표면의 친수성을 증가시켜 BSA가 기공에 흡착되지 않도록 방지했기 때문이다[25]. 막오염 저항력이 감소함으로써 이는 FS 나노 입자가 분리막의 내오염성을 향상시키는데 중요한 역할을 하고 있다는 것을 보여준다. 이러한 FRR, RFR 및 분리막 저항력 평가 결과를 통해 FS가 혼합된 중공사막의 내오염성이 크게 증진되었다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 PSf를 backbone으로 하는 중공사막에 FS를 섞어 수투과도와 내오염성을 향상하고자 하였다. 크기와 함량에 따른 성능분석을 위해 15 nm의 FS와 각

각 0.1, 0.3, 0.5 wt%를 방사 용액에 첨가하였고, 그에 대한 연구결과는 다음과 같다.

(1) 접촉각 분석 결과 control 분리막보다 FS 혼합 매트릭스 분리막이 친수도가 증가한 것을 확인하였다. HF2, HF3 분리막의 접촉각이 HF1보다 25~30% 감소하였으며 이는 수투과도의 증가로 이어짐을 알 수 있다.

(2) 한외여과 막의 성능 평가는 수투과도 및 BSA 제거율로 진행하였다. 나노입자의 존재 여부로 분리막 성능을 비교하였을 때, FS를 섞은 경우 control PSf 분리막보다 약 5~11%의 수투과도 증가율을 보였지만, BSA 제거율은 비슷한 수준으로 나타났다.

(3) 내오염성 평가 결과 HF1 분리막의 수투과도가 초기보다 65.6%의 감소율을 보였고, HF2 분리막은 초기보다 55.2%, HF3 분리막은 초기보다 48.1%의 감소율을 보였다. 15 nm 크기의 FS 혼합 매트릭스 분리막의 수투과도 하락 폭이 HF1보다 약 26.7% 낮은 결과를 나타내었으며, 이는 FS 혼합에 의해 친수성이 증가하여 소수성인 BSA의 흡착을 방해해 분리막의 내오염성이 향상되었음을 뜻한다.

종합적으로 위의 결과(성능평가 및 내오염성 평가)를 살펴보면 HF3 분리막의 수투과도가 HF2보다 5% 낮지만 BSA 제거율은 4%나 높았으며, 내오염성 평가에서도 타 분리막보다 가장 낮은 RFR 값(51.93%)과 높은 FRR 값(51.92%)을 보였으므로 PSf 한외여과 분리막 제조시 15 nm 크기의 FS를 0.3 wt% 첨가하는 것이 최적 조건이라고 할 수 있다.

감 사

본 연구는 국토교통부 플랜트 연구사업의 연구비지원(과제번호 : 18IFIP-B087389-05, 과제번호 : 18IFIP-B099786-05)에 의해 주로 수행되었고, 일부는 2018년도 광주과학기술원의 재원으로 GRI (GIST연구원) 사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

Reference

1. W. Gao, H. Liang, J. Ma, M. Han, Z. L. Chen, Z. S. Han, and G. B. Li, "Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review", *Desalination*, **272**, 1 (2011).
2. M. S. Muhamad, M. R. Salim, and W. J. Lau, "Preparation and characterization of PES/SiO₂ composite ultrafiltration membrane for advanced water treatment", *Korean J. Chem. Eng.*, **32**, 2319 (2015).
3. Z. Yu, X. Liu, F. Zhao, X. Liang, and Y. Tian, "Fabrication of a low-cost nano-SiO₂/PVC composite ultrafiltration membrane and its antifouling performance", *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 1 (2015).
4. Y. Yang, P. Wang, and Q. Zheng, "Preparation and properties of polysulfone/TiO₂ composite ultrafiltration membranes", *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **44**, 879 (2006).
5. X. Zhu, H. E. Loo, and R. Bai, "A novel membrane showing both hydrophilic and oleophobic surface properties and its non-fouling performances for potential water treatment applications", *J. Membr. Sci.*, **436**, 47 (2013).
6. M. Obaid, E. Yang, D. H. Kang, M. H. Yoon, and I. S. Kim, "Underwater superoleophobic modified polysulfone electrospun membrane with efficient antifouling for ultrafast gravitational oil-water separation", *Sep. Purif. Technol.*, **200**, 284 (2018).
7. K. Wang, D. Hou, J. Wang, Z. Wang, B. Tian, and P. Liang, "Hydrophilic surface coating on hydrophobic PTFE membrane for robust anti-oil-fouling membrane distillation", *Appl. Surf. Sci.*, **450**, 57 (2018).
8. M. Mondal, M. Dutta, and S. De, "A novel ultrafiltration grade nickel iron oxide doped hollow fiber mixed matrix membrane: Spinning, characterization and application in heavy metal removal", *Sep. Purif. Technol.*, **188**, 155 (2017).
9. R. Bernstein, C. E. Singer, S. P. Singh, C. Mao, and C. J. Arnusch, "UV initiated surface grafting on polyethersulfone ultrafiltration membranes via ink-jet printing-assisted modification", *J. Membr. Sci.*, **548**, 73 (2018).
10. S. Zinadini, A. A. Zinatizadeh, M. Rahimi, V. Vatanpour, and H. Zangeneh, "Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates", *J. Membr.*

- Sci.*, **453**, 292 (2014).
11. Y. S. Guo, Y. F. Mi, F. Y. Zhao, Y. L. Ji, Q. F. An, and C. J. Gao, "Zwitterions functionalized multi-walled carbon nanotubes/polyamide hybrid nanofiltration membranes for monovalent/divalent salts separation", *Sep. Purif. Technol.*, **206**, 59 (2018).
 12. E. Yang, A. B. Alayande, C. M. Kim, J. H. Song, and I. S. Kim, "Laminar reduced graphene oxide membrane modified with silver nanoparticle- polydopamine for water/ion separation and biofouling resistance enhancement", *Desalination*, **426**, 21 (2018).
 13. X. Liu and H. Y. Ng, "Fabrication of layered silica-polysulfone mixed matrix substrate membrane for enhancing performance of thin-film composite forward osmosis membrane", *J. Membr. Sci.*, **481**, 148 (2015).
 14. N. Niksefat, M. Jahanshahi, and A. Rahimpour, "The effect of SiO₂ nanoparticles on morphology and performance of thin film composite membranes for forward osmosis application", *Desalination*, **343**, 140 (2014).
 15. H. Wu, B. Tang, and P. Wu, "Development of novel SiO₂-GO nanohybrid/polysulfone membrane with enhanced performance", *J. Membr. Sci.*, **451**, 94 (2014).
 16. Z. Aghaei, L. Naji, V. H. Asl, G. Khanbabaie, and F. Dezhagah, "The influence of fumed silica content and particle size in poly (amide 6-b-ethylene oxide) mixed matrix membranes for gas separation", *Sep. Purif. Technol.*, **199**, 47 (2018).
 17. L. Y. Yu, Z. L. Xu, H. M. Shen, and H. Yang, "Preparation and characterization of PVDF-SiO₂ composite hollow fiber UF membrane by sol-gel method" *J. Membr. Sci.*, **337**, 257 (2009).
 18. W. Lang, Z. Xu, H. Yang, and W. Tong, "Preparation and characterization of PVDF - PFSA blend hollow fiber UF membrane", *J. Membr. Sci.*, **288**, 123 (2007).
 19. J. Yin, G. Zhu, and B. Deng, "Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs)/polysulfone (PSU) mixed matrix hollow fiber membranes for enhanced water treatment", *J. Membr. Sci.*, **437**, 237 (2013).
 20. V. Vatanpour, S. S. Madaeni, R. Moradian, S. Zinadini, and B. Astinchap, "Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO₂ coated multiwalled carbon nanotubes", *Sep. Purif. Technol.*, **90**, 69 (2012).
 21. G. Zhang, S. Lu, L. Zhang, Q. Meng, C. Shen, and J. Zhang, "Novel polysulfone hybrid ultrafiltration membrane prepared with TiO₂-g-HEMA and its antifouling characteristics", *J. Membr. Sci.*, **436**, 163 (2013).
 22. Z. Xu, J. Zhang, M. Shan, Y. Li, B. Li, J. Niu, B. Zhou, and X. Qian, "Organosilane-functionalized graphene oxide for enhanced antifouling and mechanical properties of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes", *J. Membr. Sci.*, **458**, 1 (2014).
 23. J. Wang, W. Z. Lang, H. P. Xu, X. Zhang, and Y. J. Guo, "Improved poly(vinyl butyral) hollow fiber membranes by embedding multi-walled carbon nanotube for the ultrafiltrations of bovine serum albumin and humic acid", *Chem. Eng. J.*, **260**, 90 (2015).
 24. P. Klatt, S. Pfeiffer, B. M. List, D. Lehner, O. Glatter, H. P. Bächinger, E. R. Werner, K. Schmidt, and B. Mayer, "Characterization of heme-deficient neuronal nitric-oxide synthase reveals a role for heme in subunit dimerization and binding of the amino acid substrate and tetrahydrobiopterin", *J. Biol. Chem.*, **271**, 7336 (1996).
 25. S. Habibi and A. Nematollahzadeh, "Enhanced water flux through ultrafiltration polysulfone membrane via addition-removal of silica nano-particles: Synthesis and characterization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 1 (2016).