멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 33 No. 4 August 2023, 191-200

Print ISSN: 1226-0088
Online ISSN: 2288-7253
DOI: https://doi.org/10.14579/MEMBRANE_JOURNAL.2023.33.4.191

PES 여과막의 물리적 막오염 개선을 위한 기공 구조 개선 연구

김 창 헌*,**·유 영 민*·김 인 철*·남 승 은*·이 정 현**·백 영 빈***·조 영 훈*,****,†

*한국화학연구원 화학공정연구본부 그린탄소연구센터, **고려대학교 화공생명공학과,
***인하대학교 생명공학과, ****과학기술연합대학원대학교 화학소재 및 공정
(2023년 7월 3일 접수, 2023년 7월 18일 수정, 2023년 8월 1일 채택)

Improving Physical Fouling Tolerance of PES Filtration Membranes by Using Double-layer Casting Methods

Chang-Hun Kim*,, Youngmin Yoo*, In-Chul Kim*, Seung-Eun Nam*, Jung-Hyun Lee**, Youngbin Baek***, and Young Hoon Cho*,***,†**

*Green Carbon Research Center, Chemical and Process Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Republic of Korea
**Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea
***Department of Biological Engineering, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea
****Advanced Materials and Chemical Engineering, University of Science and Technology, Daejeon 34113, Republic of Korea
(Received July 3, 2023, Revised July 18, 2023, Accepted August 1, 2023)

요 약: Polyethersulfone (PES)은 친수성과 상분리법의 용이성 덕분에 수처리 및 정제 분야에서 정밀여과 및 한외여과막 소재로 일반적으로 사용된다. 그러나, 비용매 유도 상분리법으로 제조된 PES 분리막, 특히 지지체가 없는 여과막의 경우 도프의 조성과 기재의 특성에 따라 여과막 하부에 낮은 기공도를 갖는 치밀층이 형성되기 쉽고, 이러한 치밀층으로 인해 수투과 저항이 증가하고 오염물질의 쌓임에 의한 막오염이 일어난다. 본 연구에서는 PES 여과막 제조 시 상전이 과정의 수축으로 인해 분리막 하부에 물이 침투하여 치밀층을 형성, 심각한 막오염을 유발할 수 있음을 확인하였다. 동일한 선택층을 갖는 PES 여과막을 단일층 및 이중층 캐스팅법으로 각각 제조하여 하부 치밀층이 여과막의 투과성능 및 막오염에 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 하부 치밀층이 없는 이중층 캐스팅된 여과막은 기존 여과막 대비 높은 투과성능 및 막오염에 대한 저항성을 보였으며, 이를 통해 다공성 여과막의 내오염성을 향상시키기 위한 표면 기공도 및 기공 구조 등 물리적 구조의 최적화가 중요함을 확인하였다.

Abstract: Polyethersulfone (PES) is a widely employed membrane material for water and industrial purification applications owing to its hydrophilicity and ease of phase separation. However, PES membranes and filters prepared using the non-solvent induced phase separation method often encounter significant flux decline due to pore clogging and cake layer formation on the dense membrane surfaces. Our investigation revealed that tight microfiltration or loose ultrafiltration membranes can be subject to physical fouling due to the formation of a dense skin layer on the bottom side caused by water intrusion to the gap between the shrank membrane and the substrate. To investigate the effect of the bottom surface porosity on membrane fouling, two membranes with the same selective layers but different sub-layer structures were prepared using single and double layer casting methods, respectively. The double layered PES membrane with highly porous bottom surface showed high flux and physical fouling tolerance compared to the pristine single layer membrane. This study highlights the importance of physical optimization of the membrane structure to prevent membrane fouling.

Keywords: *anti-fouling, PES membrane, double-casting, pore blocking models, completely blocking*

†Corresponding author(e-mail: yhcho@krict.re.kr; http://orcid.org/0000-0002-8863-1979)

1. 서 론

다공성 분리막을 이용한 여과 기술은 낮은 소재 가격과 공정 유지 비용, 간단한 장치 및 낮은 에너지 소비 등의 장점으로 인해 수처리 뿐만 아니라 다양한 액체의 정제 공정의 핵심 기술로 활용되고 있다[1]. 여과 공정에 적용되는 분리막은 정밀여과(microfiltration, MF) 및 한외여과(ultrafiltration, UF)막이 대부분의 고분자 여과막은 고분자 소재의 상분리(phase separation) 현상을 통해 제조된다[2-5]. 고분자의 상분리 현상은 균일하게 용해 또는 용융된 액상의 열역학적인 환경을 변화시키는 과정에서 발생하며, 주로 액상의 고분자 용액을 원하는 형태(평판형 및 중공사형)로 성형 후 비용매 유도(nonsolvent induced phase separation, NIPS) 및 열 유도(thermally induced) 상분리 공법을 활용하여 다공성 분리막이 제조된다[6-8]. 이 외에도 증기 유도(vapor induced) 또는 증발 유도(evaporation induced) 상분리 공정이 있으며, MF 및 UF 공정 등에 활용되는 다공성 분리막은 고분자 용액의 조성과 상분리 조건 등을 조절하여 다양한 기공 크기 및 구조를 갖는 다공성 분리막을 제조할 수 있다.

비용매 또는 증기 유도 상분리는 실험실(lab-scale)에서부터 양산 수준(production-scale)에 이르기까지 평판형 MF 및 UF 분리막의 연구개발과 제조에 주로 사용되는 기술로 유기용매에 용해된 고분자 용액을 필름, 부직포 또는 유리판 위에 얇게 도포한 후 상분리 과정을 통해 분리막이 제조된다[9]. 일부 분리막 제조 과정에서는 두개 이상의 상분리 과정이 복합적으로 일어나 분리막의 구조와 성능에 영향을 미친다[10-13]. 흔히 NIPS 과정으로 제조된 막에서는 비용매가 캐스팅된 도프의 표면에 직접적으로 접촉하여 표면에 치밀층(skin layer)을 갖는 비대칭(asymmetric) 기공 구조를 갖는다. 캐스팅된 고분자 용액의 용매가 침출속도가 비용매가 침투하는 속도보다 빠른 경우 치밀층을 형성하기 쉬우며, 1~30 nm의 표면 기공 크기를 갖는 UF 분리막을 얻을 수 있다[14]. 한 편, 증기 유도 상분리를 통해 비용매를 캐스팅된 고분자 용액에 침투시키거나 용매의 침출속도를 낮추게 되면 치밀층이 없거나 비교적 큰 표면 기공을 갖는 MF 분리막을 제조할 수 있다.

표면의 치밀층의 두께, 기공 크기 및 기공도는 막의 분리 성능과 직결되며 핵심적인 부분이라고 할 수 있기에 많은 기존 연구에서 해당 치밀층에 영향을 줄 수 있는 고분자 용액 첨가물[15], 증기 노출[16], 응고조의 조성 변경[17] 등 다양한 매개변수를 조정하거나 화학적 표면개질을 함으로써 막의 성능을 향상시킨 사례는 무수히 많다[18,19]. 반면, 막의 하부 구조 및 하부 표면에 대한 연구는 그 사례를 찾아보기 힘들다. 표면 치밀층 하단에서 밑면까지 분리막의 하부 구조의 형성은 표면과 마찬가지로 도프 조성과 상전이 조건에 따라 결정되며 열역학적 및 동적 파라미터가 복합적으로 작용할 수 있어 조절하기가 상대적으로 까다롭다. 특히 평판형 분리막의 경우 상분리 과정에서 캐스팅된 도프와 기재 사이로도 물의 침투가 이루어질 수 있으며, 이 과정에서 표면과 비슷한 조밀한 치밀층이 형성될 수 있다. 하부 표면에서 치밀층이 형성되는 과정은 캐스팅된 도프가 응고조에 침전되어 상부부터 물의 확산으로 분리막의 하부까지 전체가 상분리되기 전에 상분리로 인한 캐스팅된 도프의 수축이나 기재와의 낮은 인력으로 직접적인 비용매의 확산과 용매 치환이 발생하여 치밀층을 형성한다[20].

하부 표면에서 형성된 치밀층은 실제적인 선택층 역할을 하는 상부 치밀층과 다르게 기공 크기 조절이 어렵고, 분리막의 투과저항을 높여 투과도를 낮추고 분리성능에 영향을 주면서 막오염에 취약하기에 여과 수명을 감소시키는 부정적인 영향을 줄 것으로 사료된다. 본 연구에서는 분리막의 하부 치밀층이 분리막의 투과거동과 막오염에 어떠한 영향을 주는지 확인하였으며, 이를 해결하기 위해 이중층 캐스팅(double layer casting)을 활용하여 복합 분리막을 제조, 기존 단일층 분리막과 투과 특성 및 막오염 특성을 비교평가 하였다.

2. Experimental

2.1. Materials

다공성 여과막 제조에 사용된 PES는 BASF사의 E6020P 제품을 사용했고, 용매인 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)은 Duksan Reagents (South Korea)으로부터 구매하여 사용했으며, 비용매 첨가물이자 기공형성제로 triethylene glycol (TEG)는 Samchun Chemicals (South Korea)으로부터 구매하여 사용했다. 단백질 bovine serum albumin (BSA)와 phosphate buffered saline (PBS)은 Sigma-Aldrich에서 구매하여 사용하였다.

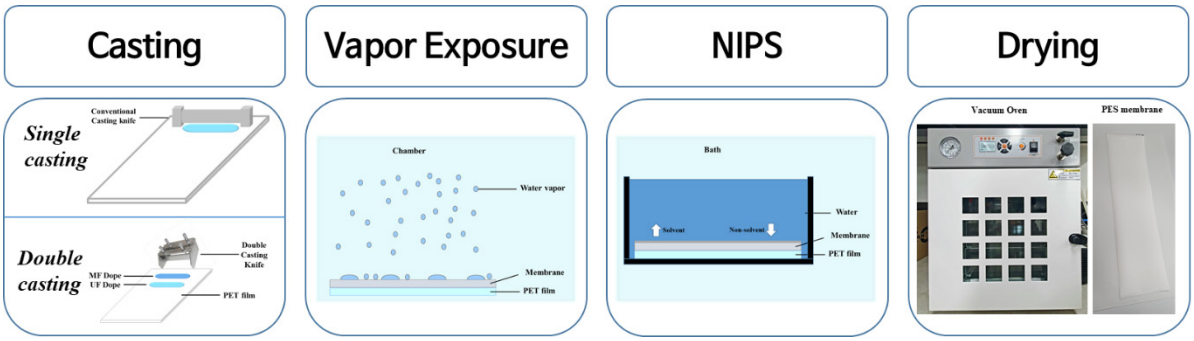

Fig. 1. Schematic diagram of membrane fabrication process.

Table 1. Preparation Conditions of the PES Membranes

Sample name	Casting layers	Casting thickness (μm)	Dope composition (wt%)		
			PES	NMP	TEG
PES-Dense	Dense single layer	200	20	33	47
PES-Porous	Porous single layer	50	17	33	50
PES-Composite	Double layer	200 (upside)	20	33	47
		50 (downside)	17	33	50

2.2. Preparation of porous PES membranes

다공성 PES 여과막을 제조하기 위해 60°C 오븐에서 건조된 PES 고분자 분말을 NMP 및 TEG에 혼합하여 상온에서 12시간 이상의 기계적 교반을 통해 균일한 도프액을 제조했으며, 이후 12시간 동안 정치하여 탈포를 진행했다. 얻어진 고분자 용액을 이용하여 polyethylene terephthalate (PET) 필름 위에 캐스팅하였다. 이후 일정 이상의 기공 크기를 확보하기 위해 온도 30°C, 습도 50% 조건의 항온항습기 내에서 15초간 정치한 후 상온의 수조에 침지하는 V-NIPS (vapor-nonsolvent induced phase separation) 방식으로 막을 취득했다. 취득한 막은 60°C 진공오븐에서 12시간 건조 후 사용하였다. 제막 과정을 Fig. 1에 간단히 나타냈으며 제막에 사용되는 고분자 용액의 조성과 제막 조건은 Table 1에 정리하였다. 본 연구에서는 높은 농도의 고분자 용액(PES-Dense)과 낮은 농도의 고분자 용액(PES-Porous)을 각각 단일 날을 가지고 있는 캐스팅 나이프를 이용해 제막하였고, 이를 복합한 형태의 이중층 여과막(PES-Composite)은 두 용액을 동시에 서로 다른 두께 설정이 가능한 이중 날을 가지고 있는 캐스팅 나이프를 활용하여 이중층 캐스팅 방법으로 제막하였다.

2.3. Membrane characterization

제조된 PES 여과막은 다음과 같은 평가 방법으로 특성을 분석하였다. 여과막의 형태 분석을 위해 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy, Quattro S, Thermo Fisher, USA)을 이용하여 분석하였다. 단면의 경우 액화 질소를 이용하여 막을 절단하여 샘플링하였으며, 백금 코팅 후 가속전압 20 kV에서 다양한 배율로 샘플을 촬영하여 비교하였다.

PES 여과막의 기공 크기는 gas liquid porometry (GLP)를 통해 측정하였다. 우선 측정 전 여과막 시료 (원형, 시료면적 81.7 mm^2)를 15.93 ± 0.03 mN/m의 표면장력을 가지는 Porefil™ 용액에 완전히 침지 시켜 5분간 적신 후 압력가스로 질소가스를 사용하여 GLP 장비 (Porolux™ 1000, Porometer NV, USA)에서 wet curve와 dry curve를 순서대로 측정하였다. 기공 크기 계산을 위해서 아래 Washburn 방정식이 사용되었다[21,22].

$$D = \frac{4 \times Sh \times St \times \cos\theta}{P} \quad (1)$$

D : pore diameter (μm) Sh : shape factor
St : surface tension (dyn/cm)
θ : contact angle between the wetting liquid and substrate
P : pressure (bar)

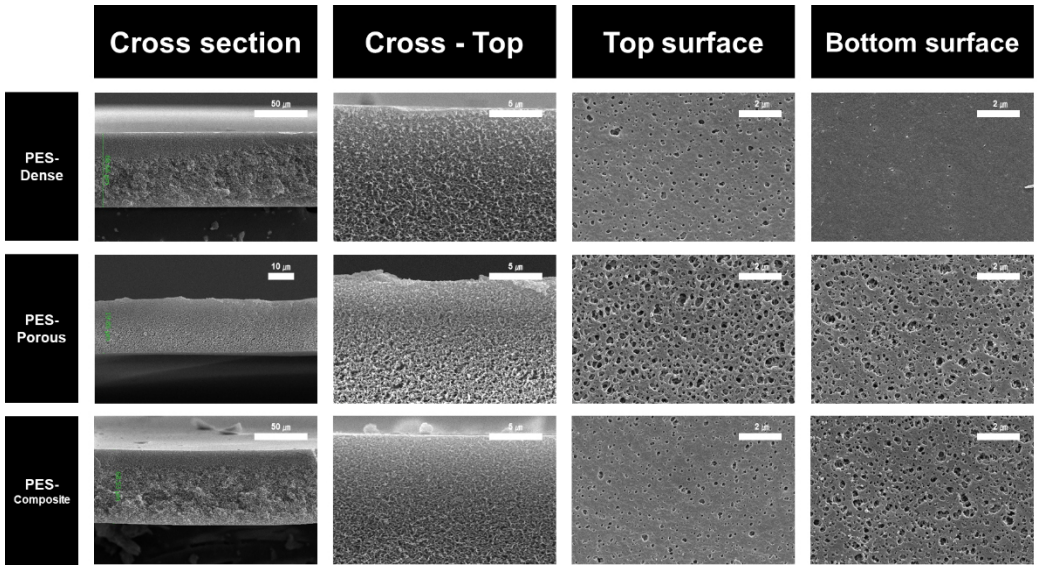

Fig. 2. SEM micrographs of the cross section, top surface and bottom surface.

수투과도(pure water flux, PWF) 및 BSA 용액 투과도(BSA solution flux) 측정 방법으로는 유효 막면적이 3.4 cm^2인 필터 홀더(Swinnex®, Merck Millipore, USA)를 이용하여 상온에서 2 bar의 압력 하에서 측정하였다. 전자 저울(ML3002T/00, Mettler Toledo, Swiss)와 자동 계측 소프트웨어 프로그램(EasyDirect™, Mettler Toledo, Swiss)을 이용하여 30초 단위로 여과된 액체의 무게를 자동 측정하였다. 먼저, 안정적인 상태에서의 순수 투과도를 5번 측정한 후 평균 값과 오차 범위를 계산했으며, PBS pH 7.4 수용액에 용해된 BSA 1,000 mg/L를 투과하여 막 오염에 의한 투과도 감소를 측정하였다. BSA 제거율은 UV/Vis 분광광도계(Specord® 210 Plus, Analytik Jena, Germany)를 활용하여 280 nm 파장의 흡광도 비교를 통해 측정하였다.

표면 기공도 측정방법으로는 SEM 이미지를 오픈 소스 ImageJ 소프트웨어(v1.8.0)에 의해 분석되어 막의 표면 다공성을 평가했다[23,24]. ImageJ 분석을 위해 SEM 이미지가 8비트 모드로 변환되어 표시되었다. 영상 배경의 노이즈를 제거하기 위해 밝기 및 대비 조정이 사용되었다. 이후 자동 임계값을 사용하여 이미지를 이진법(검정과 흰색)으로 변환했는데, 흰색 영역은 기공을 나타내고 검은색 영역은 막 표면을 나타내어 전체 면적 대비 흰색 영역의 면적을 %로 계산하였다. 막 두께 측정은 전자 두께 측정기(digimatic thickness gauge, 547-401, Mitutoyo, Japan)를 이용하여 막 당 무작위 구역으로 3번씩 측정하여 비교 분석하였다.

3. Results and Discussion

3.1. PES membrane morphologies

제조된 PES 여과막의 단면 및 표면 SEM 이미지를 Fig. 2에 비교하여 나타냈다. 제조된 분리막 모두에서 여과 공정에 적합한 sponge 형 기공구조를 확인하였으며, 특히 PES-Dense와 PES-Composite 상부에서 조밀한 치밀층과 유사한 표면 기공도를 확인하였다. 이를 토대로 이중층 캐스팅을 통해 단일층 여과막과 동일한 수준의 표면 치밀층을 확보한 것으로 판단하였다. PES-Porous 막의 경우 단면 및 상하부 표면에 균일한 기공 크기를 갖는 isoporous한 구조가 확인되었으며, PES-Composite에서도 이중층 캐스팅을 통해 동일한 구조의 하부 구조를 확인하였다. ImageJ 소프트웨어를 통해 분석한 하부 표면의 기공도는 PES-Dense, PES-Porous, PES-Composite 순서대로 각각 0.06%, 17.67%, 17.76%의 기공도를 나타냈다. 해당 결과를 통해 하부 표면의 기공도는 PES-Porous 및 PES-Composite이 거의 동일한 값을 보여주는 반면, PES-Dense의 경우 매우 낮은 하부표면 기공도를 보였다. 이는 상부 표면의 기공도보다 매우 낮은 수준으로 고분자 용액의 고분자 농도에 의해 결정되는 것으로 판단된다. 특히 고분자 농도가 높고 캐스팅 두께가 두꺼울수록 V-NIPS 과정에서 상부

표면은 습기 노출에 의해 기공이 발달되어 기공 크기 및 기공도의 조절이 가능하나 하부의 경우 도프용액 내부에서 물의 낮은 확산 속도에 의해 수증기에 의한 상분리가 일어나기 어렵다. 습기 노출 이후 침지 과정에서 NIPS에 의해 추가적인 상분리가 진행되며, 이때 분리막의 응고 및 수축 작용으로 분리막과 PET 기재 사이로 물이 침투하고, 비용매와 직접적인 접촉으로 하부 표면의 조밀한 표면층을 형성하는 것으로 보인다. 이로 인해 형성되는 치밀층은 다공성 여과막에서 물의 투과 저항을 높이고[25], 여과물질의 농도구배(concentration polarization) 또는 케이크 층(cake layer) 형성을 유발하여 여과막 수명과 밀접한 연관이 있을 것으로 판단된다.

3.2. Pore size of PES membranes

제조된 PES 여과막의 기공 크기 분포를 Fig. 3에 비교하여 나타내었다. PES-Dense와 PES-Composite은 각각 66 및 65 nm의 평균 기공 크기(mean flow pore size, MFP)를 나타냈고, 74 및 77 nm의 bubble point pore size (BP)를 보였으며, 이를 통해 두 막은 동일한 수준의 여과층을 가지고 있는 것을 확인하였고 유사한 여과성능을 보일 것으로 판단하였다. 나머지 PES-Porous의 경우 MFP가 107 nm를 나타냈고, BP는 124 nm 값을 나타냈다. 한편 GLP에서 측정되는 기공의 크기는 through-pore이며, 이는 다공성 분리막의 유로상에서 가장 작은 기공의 크기를 의미한다. PES-Dense의 경우 기공도가 매우 낮은 하부 표면의 치밀층이 있음에도 불구하고 다공성 하부 표면을 보이는 PES-Composite과 유사한 MFP와 BP를 보인다. 기기적인 한계로 인해 15 nm 이하 기공은 측정되지 않으며, 고배율 표면 사진에서도 기공 관찰이 되지 않는 점으로 볼 때 치밀층은 수 nm 이하의 기공을 갖고 있는 것으로 사료된다. 이는 PES-Dense의 경우에도 상부 조밀층이 실제적으로 여과기능을 하는 반면 하부 치밀층에서는 표면에 존재하는 소수의 거대 기공으로만 대부분의 투과가 이루어지며, 조밀한 표면으로는 투과가 거의 일어나지 않을 것으로 해석할 수 있다.

3.3. Pure water flux and membrane thickness

Fig. 4의 두께 값을 비교해볼 때 PES-Dense와 PES-Composite의 두께는 각각 68.53 μm, 68.66 μm로 PWF에 영향을 줄 수 있는 인자인 두께 값이 유사한 것을 확인할 수 있다. 추가로 영향을 줄 수 있는 기공 크기

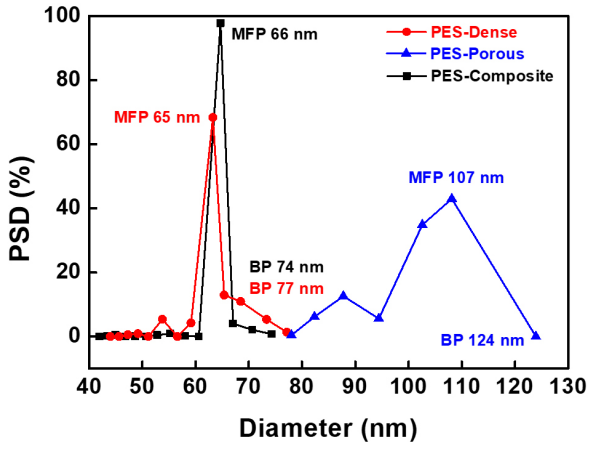

Fig. 3. Pore size distribution of prepared PES membranes.

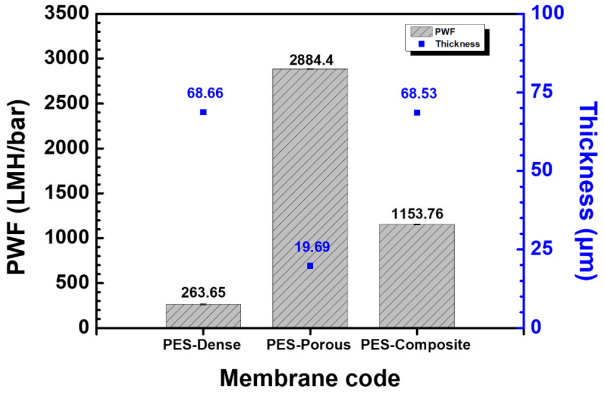

Fig. 4. PWF and membrane thickness of single and double casting membranes.

같은 경우 두 막은 앞선 GLP 데이터에서 동일한 선택층을 가진 것으로 판단되기 때문에 PWF에 영향은 미미하다고 생각된다. 결론적으로 PES-Dense와 PES-Composite의 PWF는 각각 263.65 와 1153.76 LMH/bar로 4배 이상의 큰 차이를 보이는데, 이는 오직 막의 하부 표면의 치밀층 유무 및 기공도에 영향을 받은 것으로 사료된다. 높은 기공도를 갖는 PES-Porous의 경우 두께는 19.69 μm로 얇은 두께가 측정되었고, PWF는 2884.4 LMH/bar로 높은 투과성을 보였다. 결과적으로 다공성 여과막 구조에서는 실제적인 여과가 일어나는 조밀층에 의해 투과성이 결정될 수 있으나, 상대적으로 sponge 형태의 기공구조를 갖는 전여과층 또는 지지층에 의해서도 큰 영향을 받으며 특히 표면에 치밀층이 형성되는 경우 여과막 전체의 투과저항을 크게 높이는 것으로 판단된다.

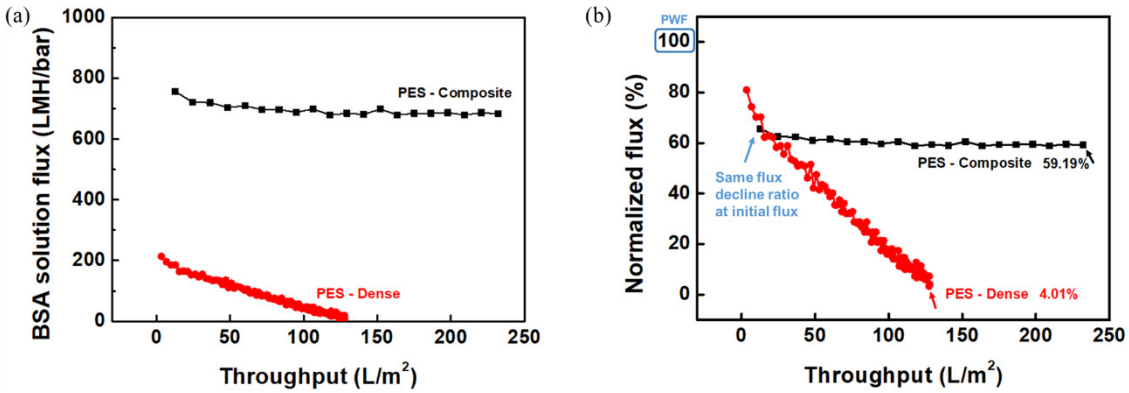

Fig. 5. Effects of membrane structures on filtration performance: (a) BSA solution flux (b) BSA solution flux decline ratio compared to water permeability.

3.4. Effect of feed surface porosity on fouling

제조된 PES 여과막의 실제적인 정제 공정에서의 투과성능을 비교하기 위해 단위면적당 여과량(throughput)에 따른 단백질 수용액의 투과도 변화 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 여과 시 실제 BSA 용액의 투과도 변화이며, 분리막의 투과도 차이가 커 초기 수투과도 기준으로 평준화하여 Fig. 5(b)에 나타내었다. 초기에 BSA가 여과되면서 막에 흡착되거나, 불순물 또는 응집체(aggregate)에 의한 기공 막힘 현상 및 케이크 층을 형성하는 막오염 거동을 투과도 감소율로 알 수 있는데[26], 우선 Fig. 5(a)에서 PES-Composite의 경우 BSA 용액 투과도는 약 700 LMH/bar에서 큰 감소폭 없이 200 L/m^2 이상 처리될 때까지 꾸준히 투과도가 유지되는 경향을 보여주지만, PES-Dense의 경우 여과량에 따른 투과도 감소폭이 일정하게 유지되며 지속적인 투과도 감소를 보여준다. Fig. 5(b)에서는 PWF를 기준으로 막오염 진행 정도를 알 수 있는데 PES-Dense와 PES-Composite 두 막은 총 여과량 값이 초기인 약 10 L/m^{2}일 때까지 BSA의 표면 흡착 등에 의한 같은 수준의 투과도 감소 거동을 보여주었지만, 단위면적당 여과량이 커질수록 PES-Composite의 경우 여과량이 200 L/m^2 이상까지 60% 수준의 투과도를 유지하나, PES-Dense의 경우 그보다 한참 이전인 여과량이 128 L/m^2 되는 지점에서 초기 투과도 대비 4%의 투과도까지 저감이 일어나는 것으로 볼 때 여과막이 갖는 기공 크기(65 nm)보다 매우 작은 크기의 BSA 단백질 여과 시에도 극심한 막오염이 일어난 것은 BSA의 응집체 존재에 따른 기공막힘(pore blocking) 현상이 일어난 것으로 예상이 가능하다. BSA는 대부분 투과가 일어나나 BSA 제거율 값은 각각 PES-Composite 3.08%, PES-Dense 5.58%로 이는 두 막의 하부 층의 구조적인 차이에 의해 발생한 결과라고 보인다.

이러한 PES-Dense와 PES-Composite의 BSA 용액 투과도 감소 경향의 차이는 여과막의 두께, 여과층의 구조 및 기공 크기가 같기에 전적으로 하부 표면의 기공도에 큰 영향을 받는 것으로 사료되며[27,28], 표면 기공도가 0.06%인 PES-Dense의 경우 여과 과정에서 막 표면 치밀층의 높은 투과저항으로 BSA 농도 분극화 현상[29] 및 기공 막힘 현상이 극심하게 일어났을 것이라고 추측되며, 이는 곧이어 지속적인 투과도 감소의 결과가 나온 원인이라고 생각된다.

3.5. Membrane fouling by pore blocking

Pore blocking model는 Hermia's models[30]을 이용하여 만든 하나의 모델이며[31-34], 이를 이용하여 투과거동에 따라 막오염을 설명할 수 있다[35-37]. Pore blocking은 막의 기공 내에 일반적으로 기공 크기보다 큰 입자나 분자들이 기공에 쌓여 흐름을 방해하거나 완전히 막는 현상을 말한다[38]. 단순화한 표현으로 pore blocking 현상은 크게 4가지로 구분되어 진다(Table 2). Pore blocking 현상 4가지의 원리는 Fig. 6(a)-(d)에 간단히 도시하였다. 이 model에 따르면 기공이 완전하게 막히는 complete blocking, 입자들이 기공 벽면에 가역적으로 흡착 및 탈착되는 intermediate blocking, 입자들이 기공 벽면에 부착되거나 축적되는 standard blocking 그리고 막 표면에 케이크 층이 형성되는 동시에 기공 내에 입자가 비가역적으로 축적되는 cake layer formation이 있다. 여러 가지 pore blocking model 중 정압

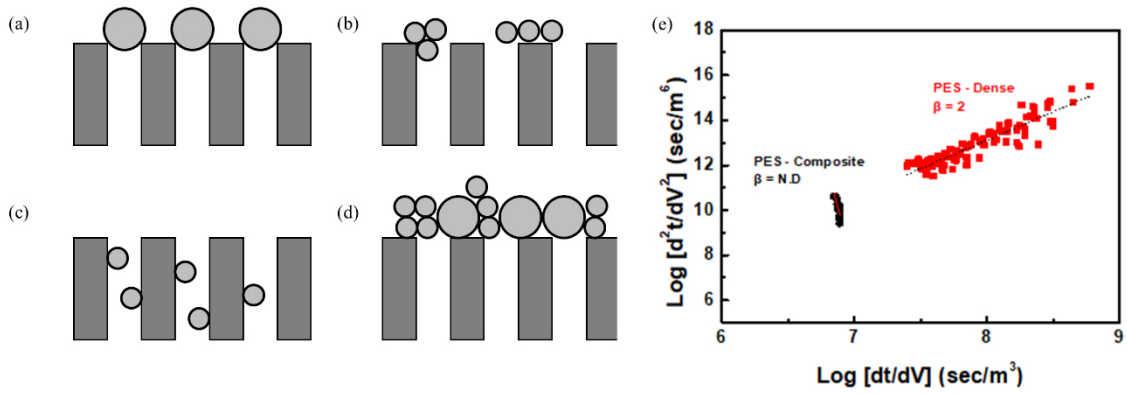

Fig. 6. Illustration of the fouling mechanisms considered by the models: (a) complete blocking; (b) intermediate blocking; (c) standard blocking and (d) cake layer formation. (e) Comparison of resistance coefficients with the reciprocal of filtrate flow rate.

Table 2. Parameter Values of "β" for the Four Models Represent Constant Pressure Blocking

Model	Assumptions	β
Complete blocking	The solute completely obstructs a pore.	2
Intermediate blocking	The solute partially obstructs a pore with a certain probability.	1
Standard blocking	The foulants distribute uniformly along the surfaces of the pore walls, resulting in a reduction in the diameter of the pores. However, the number of pores per unit area remains unchanged.	1.5
Cake formation	The solute forms a layer or coating on the filtration surface of the membrane, resulting in an elevated level of resistance to the flow of filtrate.	0

여과법칙을 기반으로 dead-end 여과에 적용할 수 있는 식(Eq. (1))을 이용하여 Fig. 6(a)의 BSA 용액 투과도 값을 적용시켜 나온 결과 값을 표현한 그래프가 Fig. 6(e)이다.

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K\left(\frac{dt}{dV}\right)^{\beta} \quad (1)$$

Fig. 6(e)에서 기울기는 β 값을 나타내는데, PES-Dense의 경우 기울기가 2를 나타내는데, 이를 Table 2에서 보면 complete blocking에 해당한다는 것을 알 수 있다. 이는 표면의 매우 작은 기공 크기 및 기공도로 인해 BSA의 농도 분극 현상 발생하고, 투과저항으로 인해 BSA가 응집되어 기공을 막음으로써 기공이 완전히 막히는 complete blocking 현상이 일어났다고 판단된다. 반면에 PES-Composite의 경우 기울기가 약간의 음수로 pore blocking model에 정의되지 않는다. 이는 여과 과정에서 pore blocking이 없었다는 것을 의미한다[39].

4. 결 론

본 연구에서는 다공성 PES 여과막의 구조와 투과거동 및 여과성능 간의 상관관계를 알아보기 위해 V-NIPS 및 이중층 캐스팅 방법을 이용하여 각기 다른 구조를 갖는 PES 여과막을 제조하였다. 제조된 두 가지 여과막은 동일한 수준의 조밀한 여과층을 갖고 있는 반면 각기 다른 기공도의 하부표면을 가진다. 여과막의 모폴로지와 기공 크기는 유사하나 두 여과막은 수투과도 및 단백질에 의한 막오염 거동에서 크게 차이를 보였으며, 이는 기초적인 제거율 및 투과도는 분리막이 갖고 있는 여과층에 의해 결정되나, 실제 여과공정에서 나타나는 투과거동 및 막오염 현상은 지지층 구조 및 표면 기공도에 의해 크게 영향을 받는 것으로 확인하였다. 결론적으로 분리막의 막오염 현상을 개선하기 위해서 여러 가지 친수성 및 이온성 개질기술이 연구, 적용되고 있으나[40,41], 그 이전에 막오염 및 투과저항을 최소화하기 위한 물리적인 분리막 구조의 최적화가 선

행되어야 할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부(과제번호 : 20009796)와 한국화학연구원 주요사업(KK2311-40)을 통해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Reference

1. H. H. Aung, R. Patel, and J. H. Kim, “Review on antifouling membranes with surface- patterning for water purification”, *Membr. J.*, **31**, 161-169 (2021).
2. M. Kim, S. Kim, S. Kim, H. Lee, and J. F. Kim, “Effect of nonwoven support during fabrication of flat sheet membranes via phase inversion method”, *Membr. J.*, **32**, 109-115 (2022).
3. P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg, and J. Feijen, “Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation”, *J. Membr. Sci.*, **117**, 1-31 (1996).
4. N. Ismail, A. Venault, J.-P. Mikkola, D. Bouyer, E. Drioli, and N. Tavajohi Hassan Kiadeh, “Investigating the potential of membranes formed by the vapor induced phase separation process”, *J. Membr. Sci.*, **597**, 117601 (2020).
5. X. Wang, D. Chen, T. He, Y. Zhou, L. Tian, Z. Wang, and Z. Cui, “Preparation of lateral flow pvdf membrane via combined vapor- and non-solvent-induced phase separation (V-NIPS)”, *Membranes*, **13**, 91 (2023).
6. C.-K. Yeom, J. Kim, H. Park, S. E. Park, K. Y. Lee, and K.-H. Lee, “Formation of mesoporous membrane by reverse thermally induced phase separation (RTIPS) process using flash freezing”, *Membr. J.*, **31**, 67-79 (2021).
7. A. Dehban, F. Hosseini Saeedavi, and A. Kargari, “A study on the mechanism of pore formation through VIPS-NIPS technique for membrane fabrication”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **108**, 54-71 (2022).
8. E. Yi, H. S. Kang, S. M. Lim, H. J. Heo, D. Han, J. F. Kim, A. Park, D. H. Choi, Y.-I. Park, H. Park, Y. H. Cho, and E.-H. Sohn, “Superamphiphobic blood-repellent surface modification of porous fluoropolymer membranes for blood oxygenation applications”, *J. Membr. Sci.*, **648**, 120363 (2022).
9. K. K. Chen, W. Salim, Y. Han, D. Wu, and W. S. W. Ho, “Fabrication and scale-up of multi-leaf spiral-wound membrane modules for CO_2 capture from flue gas”, *J. Membr. Sci.*, **595**, 117504 (2020).
10. S. J. Moon, Y. J. Kim, and J. H. Kim, “Tutorial review on membrane classification and preparation methods”, *Membr. J.*, **32**, 198-208 (2022).
11. D. H. Choi, S. Kwon, Y. Yoo, I.-C. Kim, H. Park, Y.-I. Park, S. Y. Yang, S.-E. Nam, and Y. H. Cho, “Isoporous polyvinylidene fluoride membranes with selective skin layers via a thermal-vapor assisted phase separation method for industrial purification applications”, *Membranes*, **12**, 250 (2022).
12. J. T. Jung, H. H. Wang, J. F. Kim, J. Lee, J. S. Kim, E. Drioli, and Y. M. Lee, “Tailoring non-solvent-thermally induced phase separation (N-TIPS) effect using triple spinneret to fabricate high performance PVDF hollow fiber membranes”, *J. Membr. Sci.*, **559**, 117-126 (2018).
13. R. Li, P. Lyu, L. Xia, X. Li, C. Zhang, X. Liu, and W. Xu, “Tuning surface texture of thermoplastic polyurethane/silk fibroin composites by phase separation method”, *Compos. Commun.*, **29**, 101039 (2022).
14. P. Radovanovic, S. W. Thiel, and S.-T. Hwang, “Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. Part I. Modelling mass transport during gelation”, *J. Membr. Sci.*, **65**, 213-229 (1992).
15. H. Susanto, N. Stahra, and M. Ulbricht, “High performance polyethersulfone microfiltration membranes having high flux and stable hydrophilic property”, *J. Membr. Sci.*, **342**, 153-164 (2009).
16. Y. J. Song, J. H. Kim, Y. S. Kim, S. D. Kim, Y. H. Cho, H. Park, S.-E. Nam, Y.-I. Park, E.-H. Sohn, and J. F. Kim, “Controlling the morphology of polyvinylidene-co-hexafluoropropylene (PVDF-

co-HFP) membranes via phase inversion method", *Membr. J.*, **28**, 187-195 (2018).
17. R. Thomas, E. Guillen-Burrieza, and H. A. Arafat, "Pore structure control of PVDF membranes using a 2-stage coagulation bath phase inversion process for application in membrane distillation (MD)", *J. Membr. Sci.*, **452**, 470-480 (2014).
18. C. Zhao, J. Xue, F. Ran, and S. Sun, "Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods", *Prog. Mater. Sci.*, **58**, 76-150 (2013).
19. L. Zverina, M. Koch, M. F. Andersen, M. Pinelo, J. M. Woodley, and A. E. Daugaard, "Controlled pore collapse to increase solute rejection of modified PES membranes", *J. Membr. Sci.*, **595**, 117515 (2020).
20. E. Fontananova, J. C. Jansen, A. Cristiano, E. Curcio, and E. Drioli, "Effect of additives in the casting solution on the formation of PVDF membranes", *Desalination*, **192**, 190-197 (2006).
21. A. Hamraoui and T. Nylander, "Analytical approach for the Lucas–Washburn equation", *J. Colloid Interface Sci.*, **250**, 415-421 (2002).
22. L. R. Fisher and P. D. Lark, "An experimental study of the washburn equation for liquid flow in very fine capillaries", *J. Colloid Interface Sci.*, **69**, 486-492 (1979).
23. M. Xiao, F. Yang, S. Im, D. S. Dlamini, D. Jassby, S. Mahendra, R. Honda, and E. M. V. Hoek, "Characterizing surface porosity of porous membranes via contact angle measurements", *J. Membr. Sci. Lett.*, **2**, 100022 (2022).
24. F. A. AlMarzooqi, M. R. Bilad, B. Mansoor, and H. A. Arafat, "A comparative study of image analysis and porometry techniques for characterization of porous membranes", *J. Mater. Sci.*, **51**, 2017-2032 (2016).
25. P. van der Marel, A. Zwijnenburg, A. Kemperman, M. Wessling, H. Temmink, and W. van der Meer, "Influence of membrane properties on fouling in submerged membrane bioreactors", *J. Membr. Sci.*, **348**, 66-74 (2010).
26. N. Arora and R. H. Davis, "Yeast cake layers as secondary membranes in dead-end microfiltration of bovine serum albumin", *J. Membr. Sci.*, **92**, 247-256 (1994).
27. A. G. Fane, C. J. D. Fell, and A. G. Waters, "The relationship between membrane surface pore characteristics and flux for ultrafiltration membranes", *J. Membr. Sci.*, **9**, 245-262 (1981).
28. C.-C. Ho and A. L. Zydney, "Effect of membrane morphology on the initial rate of protein fouling during microfiltration", *J. Membr. Sci.*, **155**, 261-275 (1999).
29. G. B. van den Berg and C. A. Smolders, "Concentration polarization phenomena during dead-end ultrafiltration of protein mixtures. The influence of solute-solute interactions", *J. Membr. Sci.*, **47**, 1-24 (1989).
30. J. Hermia, "Blocking filtration. Application to non-newtonian fluids", pp 83-89, Springer Netherlands (1985).
31. M. C. V. Vela, S. Á. Blanco, J. L. García, and E. B. Rodríguez, "Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG", *Sep. Purif. Technol.*, **62**, 489-498 (2008).
32. M. C. Vincent Vela, S. Álvarez Blanco, J. Lora García, and E. Bergantiños Rodríguez, "Analysis of membrane pore blocking models adapted to crossflow ultrafiltration in the ultrafiltration of PEG", *Chem. Eng. J.*, **149**, 232-241 (2009).
33. A. Y. Kirschner, Y.-H. Cheng, D. R. Paul, R. W. Field, and B. D. Freeman, "Fouling mechanisms in constant flux crossflow ultrafiltration", *J. Membr. Sci.*, **574**, 65-75 (2019).
34. M.-J. Corbatón-Báguena, S. Álvarez-Blanco, and M.-C. Vincent-Vela, "Fouling mechanisms of ultrafiltration membranes fouled with whey model solutions", *Desalination*, **360**, 87-96 (2015).
35. S. Heidari, M. Amirinejad, and H. Jahangirian, "Investigation of fouling mechanisms using surface morphology and physicochemical membrane features", *Chem. Eng. Technol.*, **42**, 1310-1320 (2019).
36. I. A. Khan, Y.-S. Lee, and J.-O. Kim, "A comparison of variations in blocking mechanisms of mem-

brane-fouling models for estimating flux during water treatment", *Chemosphere*, **259**, 127328 (2020).
37. D. Suh, H. Jin, H. Park, C. Lee, Y. H. Cho, and Y. Baek, "Effect of protein fouling on filtrate flux and virus breakthrough behaviors during virus filtration process", *Biotechnol. Bioeng.*, **120**, 1891-1901 (2023).
38. Y.-J. Kim and K.-H. Youm, "Analysis of membrane fouling reduction by natural convection instability flow in membrane filtration of protein solution using blocking filtration model", *Membr. J.*, **29**, 18-29 (2019).
39. S. R. Wickramasinghe, E. D. Stump, D. L. Grzenia, S. M. Husson, and J. Pellegrino, "Understanding virus filtration membrane performance", *J. Mater. Sci.*, **365**, 160-169 (2010).
40. V. Hoseinpour, A. Ghaee, V. Vatanpour, and N. Ghaemi, "Surface modification of PES membrane via aminolysis and immobilization of carboxymethylcellulose and sulphated carboxymethylcellulose for hemodialysis", *Carbohydr. Polym.*, **188**, 37-47 (2018).
41. M. Irfan and A. Idris, "Overview of PES biocompatible/hemodialysis membranes: PES–blood interactions and modification techniques", *Mater. Sci. Eng. C.*, **56**, 574-592 (2015).