

Poly(vinyl alcohol) 코팅에 의해 개질된 나노복합막의 투과 특성

장하원, 정용두, 김은영, 탁태문
서울대학교 바이오 시스템·소재 학부

Permeation Property of Poly(vinyl alcohol) Coated Nanofiltration Membrane

Ha-won Chang, Yong-doo Jung, Eun-young Kim, Tae-moon Tak
Dept. of Biomaterials Engineering, Seoul National University

1. 서론

산업화와 도시화에 따라 수질이 악화되고 이에 따른 수자원 부족은 커다란 문제점으로 제기되고 있어, 대체수자원의 확보와 수자원의 재활용에 대한 관심이 증가하고 있다. 게다가 삶의 질의 향상으로 보다 높은 수질에 대한 요구가 증가되고 있어 고도수처리 기술이 필요하게 되었다. 나노 여과는 간단한 물리적 처리 공정으로써 우수한 처리수를 얻을 수 있기 때문에 이러한 요구에 부합하여, 다른 기술에 비해 자동화 또한 용이하여 수자원 문제의 해결에 있어서 핵심적인 기술로써 자리매김 할 것이다.

그러나 분리막 공정은 막오염이라는 필연적인 문제점을 갖고 있어 경제성이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 나노막의 경제성을 현재보다 더욱 높이기 위해서는 저오염 나노막을 개발하는 것이 중요하다. 나노막 운전에서의 막오염은 분리막의 표면특성과 표면전하에 의해서 영향을 받는다고 알려져 있다. 폴리아마이드 계통의 나노막은 표면에 음전하를 띠고 있기 때문에, 원수 중에 2가염이 존재할 경우 이들이 salt-bridge 역할을 하여 막오염의 주 원인인 유기물들을 막 표면에 부착시켜 막오염을 가중시키게 된다. 따라서 막오염을 줄이기 위해서는 표면전하를 줄여줄 필요가 있다. 또한 기존에는 고유량 분리막을 만들기 위해 표면적을 넓이기 위해 막 표면 거칠기를 증가시키는 방향으로 많은 연구가 진행되어 왔으나, 표면의 거칠기 증가는 콜로이드성 물질들로 인한 막오염을 심화시킨다는 보고가 있다.

본 연구에서는 계면중합을 통해 만들어진 폴리아마이드 나노막에 poly(vinyl

alcohol)을 코팅함으로써 표면의 전하와 거칠기를 조절하고자 한다. 또한 제조된 복합막의 내오염성을 평가할 것이다.

2. 실험

2-1. poly(vinyl alcohol) 코팅 나노복합막의 제조

본 연구에서는 polysulfone계 지지체 위에 계면중합(piperazine 2% + camphour sulfonic acid 1.5% + TMC 0.1%)을 통하여 폴리아마이드 나노막을 제조하였다. 제조된 폴리아마이드 나노막 위에 다양한 조건으로 poly(vinyl alcohol)(PVA)를 코팅하였다. PVA는 수용성 고분자이기 때문에, 단독으로 나노복합막에 코팅하게 되면 결국 물에 의해 녹아 코팅층의 내구성이 떨어지게 된다. 따라서 PVA를 안정적으로 나노복합막에 결합시키기 위해서 Glutaraldehyde (GA)를 이용하여 가교반응을 일으켰다.

2-2. 제조된 나노복합막의 특성 평가

PVA 코팅된 나노 복합막은 그렇지 않은 막과 비교하여 막 표면 전하와 거칠기의 감소를 증명하였고, 그에 따른 내오염성에 대해서도 조사하였다. 본 연구에서 계면중합을 통해 합성된 PA계 나노막과 그 위에 PVA가 다양한 조건 하에서 코팅된 복합막 표면의 zeta-potential을 측정하여 각각의 표면전하를 비교하였다. 또한 표면전하가 감소된 분리막의 성능과 막오염테스트를 통해 PVA 코팅층이 존재하는 나노복합막의 내오염성에 관해 관찰하였다. 또한 PVA 코팅층을 지닌 나노복합막의 표면 구조는 SPM, SEM 등을 통해 관찰하였고, RMS rough 값을 비교함으로써 표면 거칠기 정도를 판단하였다. 이후 PVA 코팅 나노복합막의 내오염성을 확인하기 위하여, 다양한 종류의 원수를 처리하였을 때의 막 오염 테스트를 하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. PVA 코팅방법이 막의 성능에 미치는 영향

PVA 코팅 방법에 있어서, PVA 수용액과 GA 용액의 처리 순서를 변수로 두었다. PVA 수용액을 먼저 코팅할 경우, 건조 과정에서 고분자인 PVA는 고체상으로 존재하게 된다. 따라서 가교반응이 일어날 때, 결과적으로 PVA와 GA 사이의 반응은 고체와 액체 간의 반응이 된다. 그러나 GA 용액을 먼저 처리할 경우, 분자량이 낮은 GA는 건조 과정을 거쳐도 액체 상태로 남아있기 때문에 PVA와의 반응 시에 액체와 액체 간의 반

응이 이루어지기 때문에, 좀 더 반응성이 좋아지고 결과적으로 좀더 치밀한 가교반응이 일어날 것으로 예상되었다. 결과적으로 GA를 먼저 처리한 경우가 보다 얇고 치밀한 코팅층이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라 막의 순수 투과유량은 증가하였고 배제율 또한 소폭 증가하는 결과를 얻었다.

3-2. PVA 농도가 막의 성능에 미치는 영향

PVA 수용액의 농도가 막의 구조와 성능에 미치는 영향에 대해 살펴보기 위해, PVA 농도를 0.05 - 0.2%로 변화시켜 보았다. 이때 가교제(Glutaraldehyde) 및 촉매의 농도는 일정하게 두었다(GA:H₂O:HCl= 10/87/3). 코팅 방법은 계면중합을 통해 합성된 PA막 표면에 GA를 1분간 dip-coating한 후, 30분간 상온 건조 후에 PVA 용액을 다시 dip-coating하고 상온에서 2시간 동안 가교반응을 진행하였다. Fig. 1.에서 보는 바와 같이, PVA 수용액의 농도가 증가할수록 막의 투과유량은 감소하고, 배제율은 다소 증가하였다. 이는 PVA의 농도가 증가할수록 막 표면에 보다 치밀하고 두꺼운 코팅층이 형성되는 것을 의미한다.

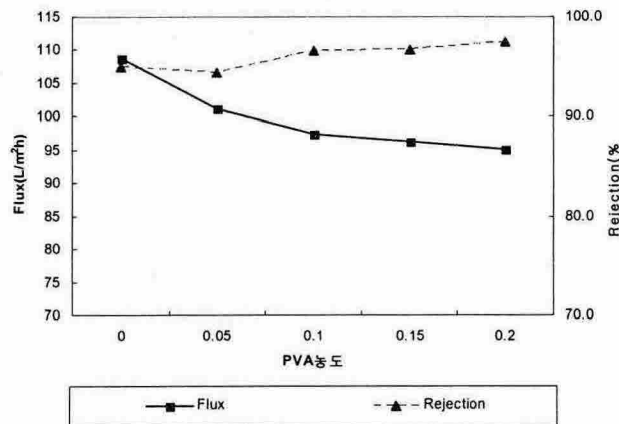


Fig. 1. The effect of PVA concentration on the membrane performance.

한편, 막 표면의 전하가 줄어들면 전하를 띄는 물질들이 전하에 의하여 막 표면에서 배척되는 현상(donnan effect)이 줄어들어 따라 배제율이 감소하게 된다. 본 연구에서 사용된 PVA는 중성 전하를 띄는 고분자이기 때문에, PA막이 가지고 있던 음전하를 덮어주어 막 표면의 전하를 줄여주는 역할을 한다. 따라서 전해질의 배제율이 감소될 것으로 예상할 수 있으나, 본 연구에서 사용된 나노막의 경우, donnan 효과에

의한 배제보다는 용질의 크기에 의해 걸러지는 size exclusion이 더 우세하기 때문에, PVA 코팅층이 pore wall에도 코팅되어 pore size의 감소에 의해 실제 배제율은 다소 증가하는 경향을 보인 것으로 사료된다.

3-3. PVA 코팅에 의한 표면거칠기의 변화

Fig. 2.에서 보는 바와 같이, 코팅되지 않은 나노막과 비교해보면, PVA 코팅된 나노복합막의 표면 거칠기가 줄어든 것을 확인할 수 있다. PVA 코팅을 한 경우에 보다 smooth한 복합막 층이 형성되었고, 이것은 막 표면에 콜로이드성 오염물질이 흡착되는 것을 줄여주어 막오염 현상이 줄어들 것으로 예상된다.

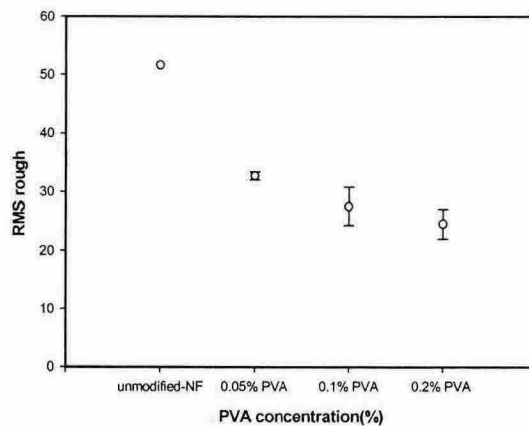


Fig. 2. RMS rough of unmodified-NF membrane and PVA coated-NF membrane.

3-4. PVA 코팅에 의한 표면 전하의 변화

PVA 코팅 나노 복합막과 polyamide 나노막의 zeta-potential을 측정, 비교하여 막 표면에 존재하는 전하의 변화를 관찰하였다. Fig. 3.에서 알 수 있듯이, 전 pH 범위에서 PVA 코팅이 된 나노복합막이 낮은 전하 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이것은 중성의 전하를 띠는 고분자인 PVA가 표면에 코팅됨으로써, 본래의 negative charge를 덮어주기 때문이다.

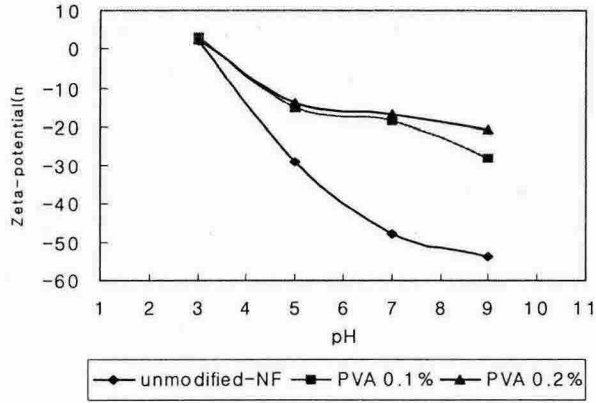


Fig. 3. Effect of PVA coating on the zeta-potential of the membrane surface.

3-5. 막오염 테스트

일반 원수 중에는 humic acid 외에 다양한 염들이 존재한다. Ca나 Mg같은 2가 염들은 humic substance의 carboxylate group과 complex를 이루며 막 표면에 흡착되어 막 오염을 심화시키는 역할을 한다. Fig. 4.는 pH가 7일 때, humic acid 100 ppm과 CaCl₂ 100ppm이 원수중에 포함되어 있는 경우의 flux를 나타낸 것이다. PVA 코팅 나노막의 경우 표면의 전하량이 현저히 줄어들기 때문에, 막 표면에 2가 염 등 전하를 띤 오염물질들이 흡착되는 정도가 감소되어 막 오염이 줄어든다고 사료된다.

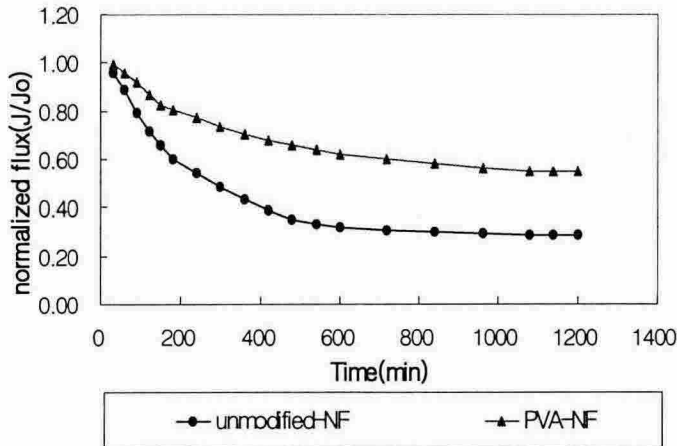


Fig. 4. Normalized flux of unmodified NF and PVA coated-NF.

4. 참고문헌

1. E. Immelman, R. D. Sanderson, E. P. Jacobs, A. J. Van Reenen, "Poly(vinyl alcohol) gel sublayers for reverse osmosis membranes. 1. Insolubilization by acid-catalyzed dehydration", *Journal of Applied Polymer Science*, 50, 1013-1034 (1993).
2. J. G. Jegal, N. W. Oh, D. S. Park, K. H. Lee, "Characteristics of the nanofiltration composite membranes based on PVA and sodium alginate", *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 2471 (2001).
3. Li Na, Liu Zhongzhou, Xu Shuguang, "Dynamically formed poly (vinyl alcohol) ultrafiltration membranes with good anti-fouling characteristics", 169, 17-28 (2000).