

폴리에틸렌 글라이콜 부분제거법(FR-PEG)을 이용한 멤브레인 막공 크기분포 측정

박건영, 이상엽, 조재원, 문승현

광주과학기술원 환경공학과

A new characterization method for membrane pore-size distribution using fractional rejection of polyethylene glycol (FR-PEG)

Gunyoung Park, Sangyoup Lee, Jaeweon Cho, Seung-Hyeon Moon

Dept. of Envir. Sci. & Engir. Kwangju Institute of Sci. & Technol. (K-JIST)

1. Introduction

멤브레인 여과공정은 화공분야, 식품공학분야 뿐만 아니라 최근에는 고도정수 분야에서도 도입이 검토되고 있다. 왜냐하면 기존 정수장의 재래식 처리방법이나 고도정수처리방법이 발암성 소독 부산물(특히 할로아세틱산(HAAs)과 브로메이트(BrO_3^-))의 제거에 실효를 거두지 못하고 있기 때문이다. 따라서 소독부산물을 멤브레인에 의하여 효과적으로 제거하고, 또한 소독부산물의 전구물질인 자연유기물질(Natural Organic Matter (NOM))과 브롬이온(Br^-)을 제거하는 방안이 대두되고 있다. 이러한 멤브레인에 의한 자연유기물질, 브롬이온과 소독부산물의 제거 메카니즘에는 제거 대상물질의 분자크기와 멤브레인 막공크기에 의한 Steric Exclusion, 제거대상이 가지는 전하밀도(Functionality)와 멤브레인 표면과 막공이 나타내는 전하밀도(Surface/Pore charge)에 의한 Charge Interaction, 그리고 제거대상의 소수성/친수성 정도와 멤브레인의 소수성정도와 관계에 의한 Hydrophobic Interaction 등이 연관되어 있다(Cho et al. [1]). 따라서 저마다 성질이 다른 정수장 유입원수의 크기(Size), 소수성/반친수성/친수성 비율(Structure), 그리고 전하밀도(Functionality)를 파악하고(SSF Method), 이에 가장 제거효율이 높은 특성을 가진 멤브레인을 선택함은 기술적인 측면과 경제적인

측면 모두에서 매우 중요하다. 이에 본 연구에서는 이러한 멤브레인의 특성 중 Steric Exclusion 에 가장 중요한 멤브레인 막공의 크기분포를 파악할 수 있는 새로운 기법을 제안하고자 한다. FR-PEG (Fractional Rejection of Polyethylene Glycols) 기법을 통해 멤브레인의 막공크기의 연속적인 분포상태를 파악했으며, 이에 NaCl 이나 Ca^{2+} 를 첨가하여 유입수의 이온강도(Ionic Strength) 또는 Ion binding 에 변화를 주어 이에 따른 막공크기 변화를 조사했다. 본 연구에서는 고분자 멤브레인과 세라믹 멤브레인 이 실험 대상으로 채택되었으며 제조회사에서 제공한 nominal molecular weight cutoff (MWCO)와 유사한 값을 나타내었고, 두 종류의 멤브레인 모두 이온강도나 Ion binding의 영향에 따른 막공분포의 변화를 나타내었다. 또한 FR-PEG 기법을 이용한 유입수 pH 변화에 따른 막공크기의 변화(Cho et al. [1])와, 이온교환 멤브레인의 겉보기 막공크기분포 (Apparent Pore Size Distribution)에 관해서도 현재 계속 연구 중에 있다.

2. Methods and Analyses

2.1 FR-PEG (Fractional Rejection of Polyethylene Glycol)

본 연구에서 제안된 FR-PEG 기법은 다음과 같다. 먼저, 전하밀도가 없고 지방족 유기물질인 폴리에틸렌 글라이콜(Aldrich)을 이용하여 다양한 대표 분자량을 가진 유입수를 제조한 후, 이를 각각의 멤브레인에 통과시켜 멤브레인 유입수(Feed)와 처리수(Permeate)의 연속적인 분자크기 분포의 변화를 High-Performance Size Exclusion Chromatography (HP-SEC) 칼럼(Shodex, KS-802)과 Refractive Index (RI) Detector (Waters 410)를 사용하여 HPLC (Waters 510/717)로 분석하였다. 연속적인 분자크기분포로부터 각 분자량에 대한 상대적 분포비율(Relative Fraction)을 구한 후, 농도제거율을 고려하여 부분제거율(Fractional Rejection)을 구한다(식 (1)). 각 분자량에 따른 FR 값은 각 분자량의 제거정도를 나타내는 척도가 되는데, 이 그래프의 기울기를 각각의 분자량에 대하여 구하면 분자량별로 제거된 정도를 알 수 있다. 즉, 기울기가 클수록 해당 분자량에 대응하는 멤브레인 막공이 상대적으로 많이 존재함을 알 수 있다. 이 정보를 이용하여 멤브레인의 막공크기분포 곡선을 얻을 수 있다. 이렇게 측정된 막공크기분포는 SEM 또는 AFM 기법을 이용하여 구한 결과와 비교되어 질 수 있다.

$$R_{Mi} = \frac{W_{Mi}(\text{유입수}) - W_{Mi}(\text{처리수})(1 - R_{\text{overall}})}{W_{Mi}(\text{유입수})} \quad (1)$$

여기서, R_{Mi} 는 부분 제거율, W_{Mi} 는 분자크기분포 상대적 비율, $R_{overall}$ 은 멤브레인에 의한 PEG의 전체 제거율(DOC 기준)을 각각 나타낸다.

2.2 Membranes and Feed Solutions

본 실험에서는 두가지 종류의 멤브레인(고분자/세라믹)에 대하여 FR-PEG 기법을 이용해 막공크기분포를 조사하였다. 사용된 멤브레인에 대한 특성을 Table 1.에 나타내었다.

Table 1. Summary of Membranes Tested

Code	Material	Manu- facture	Contact angle	Manufacturer's MWCO (dalton)	Clean Water Permeance (L / day · m ² · kpa)	Zeta Potential at pH 7 (mV)
GM	Polyamide TFC	Desal Osmonics	54.7 °	8000	7.48	-17.0
CeRAM 28	TiO ₂	TAM I	-	8000	9.35	-

멤브레인 여과실험에 사용된 유입수로는 GM과 CeRAM 28에 대하여 공히 PEG 8000을 녹여 만든 용액이 이용되었다(Ambient solution). 이온강도의 영향을 알아보기 위하여 10mM의 NaCl을 첨가하였고, 2가 양이온의 영향을 알아보기 위해서는 10mM Ca²⁺를 주입하였다. 모든 멤브레인 여과실험은 동일한 수리학적 조건(평행유속, 압력 등)에서 수행되었다.

3. Results and Discussions

각각의 멤브레인에 대한 FR-PEG 실험에서 얻어진 상대적 막공크기분포(Relative Pore Size Distribution (RPSD))를 Figure 1.- 2.에 나타내었다. GM의 경우에는 AFM 기법에 의해 비교되었다.

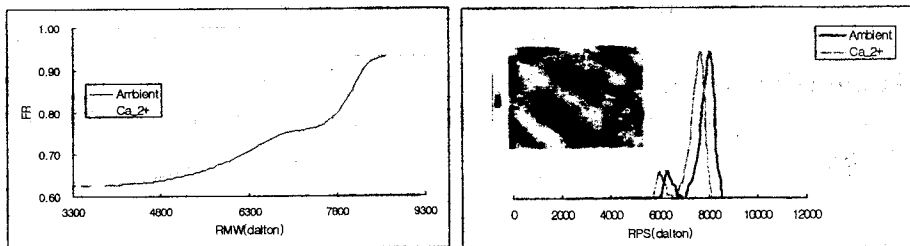


Fig. 1. FR & RPSD for GM and AFM

Fig. 1.에서 알 수 있듯이 FR-PEG의 결과는 제조회사의 MWCO와 거의 일치하였고 또한 ion binding (Ca²⁺에 의한)에 의해 막공 크기가 줄어들었다.

음을 알 수 있다. 이는 음전하를 띄고 있는 막공의 전하 반발력이 감소되어 막공의 크기가 작아졌음을 의미한다(Cho et al. [1]).

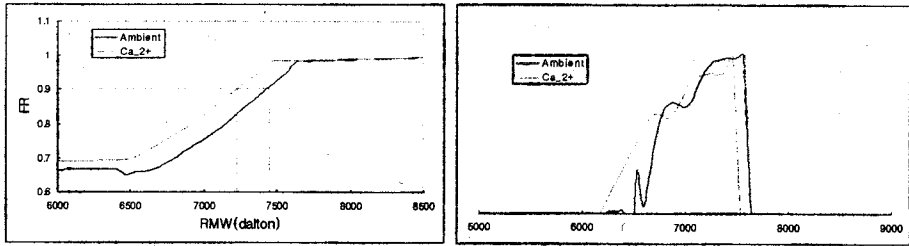


Fig. 2. FR & RSPD for CeRAM 28

세라믹 멤브레인의 경우(Fig. 2.)에도 FR-PEG에 의해 구해진 MWCO는 제조회사의 MWCO와 거의 일치했으며 기준용액의 RSPD에서 Ca^{2+} 주입에 의한 이온강도 또는 ion binding의 영향으로 막공크기분포가 감소했음을 알 수 있다. 이는 세라믹 멤브레인의 경우에도 고분자 멤브레인과 마찬가지로 steric exclusion 외에 소독부산물이나 그 전구물질과의 전하반발력 (electrostatic repulsion)이 중요한 제거 메카니즘이 됨을 말해준다.

4. Conclusions

FR-PEG 기법을 통해 멤브레인 막공크기의 연속적인 분포와 유입수의 특성에 따른 변화를 알 수 있다. 또한, 최근 관심이 높아지고 있는 세라믹 멤브레인 역시 고분자 멤브레인과 마찬가지로 전하 반발력에 의한 제거가 주요 메카니즘이 되며 따라서 기존 정수장의 유입원수의 특성을 파악(Size, Structure, Functionality (SSF기법))하고 이에 적합한 멤브레인을 선정함으로써 용질의 제거효율을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgements

본 연구는 과학기술부 특정개발사업(냉각수과제)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

References

- [1] Jaeweon Cho, G.L. Amy, and J. Pellegrino, Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane, *Journal of Membrane Science*. **164** (2000) 89-110.