

내오염성 역삼투막의 투과 성능과 표면 특성

김노원, 김순식*, 김종연*, 형훈*, 홍성표*
동의대, (주)새한 기술연구소

1. 서론

복합 박막 재질의 역삼투 분리막이 수처리 공정에 적용된 이래 역삼투막을 이용한 수처리 공정은 가장 널리 적용되는 정수공정의 하나로 주목 받고 있다. 일반적으로 역삼투 분리막은 막을 이용한 분리 공정 중 분리 기능에 있어 가장 작은 1가 이온 수준의 미세한 정제가 가능하다. 그러나 구동 압력이 크고 전처리 공정이 까다로워 실제 수처리 공정에 적용되는 데 있어서 한계를 보여왔다.

최근 고유량 역삼투 분리막의 개발 및 저압용으로서의 적용에 관한 연구 성과들이 나오면서 역삼투 분리막의 수처리 공정에의 응용 범위가 확장되고 있다. 대부분의 고유량 역삼투 분리막은 분리막 박막 표면의 roughness를 증가시켜 분리가 일어나는 표면적을 기존의 역삼투 분리막 표면에 비해 2-3배 증가시키는 효과로 유량 향상을 유도하였다.⁽¹⁾ 그러나 이러한 고유량 역삼투 분리막은 표면의 carboxylate anion 유효 농도도 증가시키기 때문에 쉽게 막 표면이 오염되는 현상을 나타내므로 많은 운전상의 문제를 일으킨다.⁽²⁾

본 연구에서는 m-phenylenediamine과 trimesoyl chloride를 단량체로 하는 계면중합 반응을 통하여 역삼투 분리막을 제조하였다. 이때 지지막으로는 PET 부직포 상에 polysulfone을 casting한 비대칭막을 사용하였다. 이 막의 표면 전하를 조절하여 유기물에 대한 오염 속도가 저하되는 역삼투 분리막을 제조하였으며 오염속도와 막의 표면 roughness 막의 표면 streaming potential을 측정함으로써 역삼투 분리막의 오염 속도와 표면 특성간의 상관관계를 조사하였다. 또한 이렇게 만들어진 내오염성막과 일반 상용막과의 오염 비교 실험을 field test로 확인하였다.

2. 이론

Aromatic polyamide thin film membrane은 m-phenylenediamine과 trimesoyl chloride를 단량체로 하여 계면 중합한 것이 가장 널리 알려져있다. 이 membrane의 유량 증가를 위하여 단량체의 구조를 바꾸는 연구⁽³⁾, amine 관능기와 반응성이 없는 polar aprotic solvent를 계면중합

반응의 첨가제로 선택하는 연구⁽⁴⁾, acyl halide와 반응성이 없는 3급 amine의 염을 제조하여 계면중합 반응의 첨가제로 선택하는 연구⁽⁵⁾, 산이나 산화제로 표면 후처리를 하는 연구⁽⁶⁻¹⁰⁾ 등이 발표되었다. 그 결과 역삼투 분리막의 유량은 m-phenylenediamine 과 trimesoyl chloride를 단량체로 하여 계면 중합한 것에 비해 2배 이상 증가된 membrane의 합성이 가능해 졌다. 유량이 향상된 membrane은 surface roughness가 커진 것을 특징으로 하며 이에 따른 유기물의 foulong 속도가 빨라지는 문제점을 가지므로 fouling 속도제어가 다시 새로운 연구의 한 분야로 나타났다.

유기물의 fouling 성장은 membrane의 표면이 가지는 전기적인 특성에서 기인한 것으로 알려져 있다. acyl halide의 계면 중합 후의 관능기는 약 15% 미만의 carboxylate anion을 함유하며 이 anion은 membrane 표면의 성질을 negative chagre를 갖도록 미세 환경을 조성한다. (Fig. 1) 형성된 surface charge는 membrane 표면의 positive cation의 유효 농도를 높여주고 positive cation은 다시 organic fouling matter와 결합하여 표면의 오염이 증속되는 효과를 유도하게 된다. (Fig.2)

본 연구에서는 상용화된 고유량 역삼투막의 표면을 2차 코팅하여 멤브레인의 표면 전하를 neutral하게 제어된 막의 내오염성과 막 투과 성능을 살펴보고자 한다.

Fig. 1. Interfacial polymerization of MPD/TMC

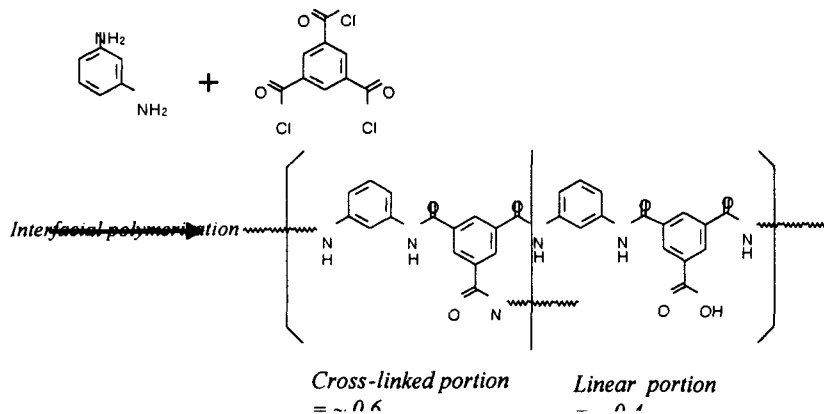
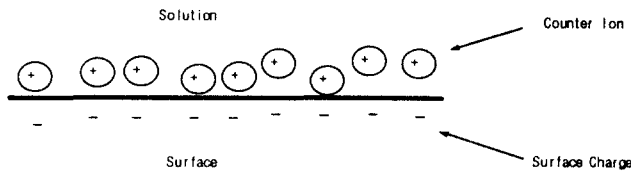
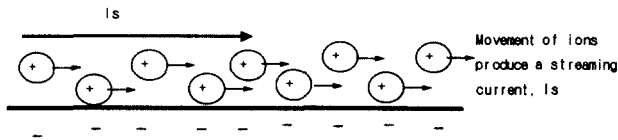


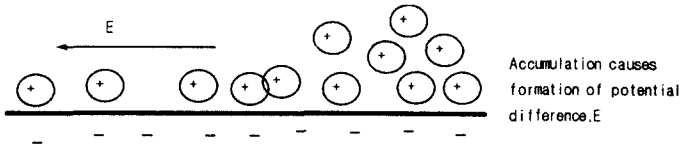
Fig.2 Streaming Potential caused by Charge Accumulation
 step 1. Electric Double Layer at Rest



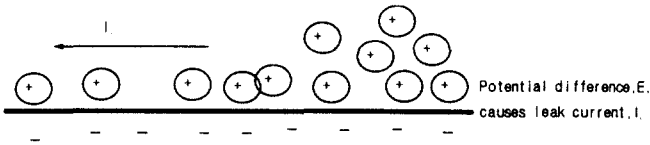
step 2. Movement of Ions Due to Liquid Flow



step 3. Accumulation of Ions Downstream



step 4. Leak Current Through Liquid



3. 실험

3.1 시약 및 재료

역삼투 분리막은 상업화되어 있는 CSM 4040-FR, CSM 4040-BL ((주)새한)을 평막 상태로 충분히 재증류수에 씻은 후 사용하였다. 막의 성능 평가는 2000 ppm의 NaCl 수용액을 제조하여 실시하였으며 막의 유기물에 대한 내오염성 평가는 2000 ppm의 NaCl 수용액에 casein 30 ppm의 농도로 혼합한 용액을 사용하였다.

3.2 membrane 특성 조사

멤브레인의 투과성능 및 내오염성능 실험은 FM RO test cell system (Separation Systems Technology Inc.)을 이용하여 측정하였다. 표면 roughness의 조사는 AFM (Park Scientific Instruments Autoprobe M5)를 이용하여 측정하였으며 표면 전하는 Electron Kinetic Analyzer (Brookhaven Inc.)를 이용하여 streaming potential을 측정하고 Helmholtz-Smoluchowski equation으로 제타전위를 계산하였다.

Zeta potential(ζ) : Helmholtz-Smoluchowski equation

$$\zeta = \frac{Es}{4\pi\eta} \frac{\Delta P}{L} \frac{1}{A}$$

Es: streaming potential, ΔP : applied hydraulic pressure,
 η : liquid viscosity, ϵ : liquid permeability,
R: resistance, L,A: length, area of the channel

3.3 필드 테스트

역삼투 분리막은 상업화되어 있는 CSM 4040-FR ((주)세한)과 CSM 4040-BL를 각각 2개씩 모듈 평가기에 장착하여 삼성전기 대전 연구소의 세척 폐수 재활용 시스템에 적용하여 운전하였다. Feed Water TDS : 250 - 350 ppm, 운전 온도는 22.2 - 22.8 °C, 구동압력은 13.6 - 14.1 Kg/cm², System Recovery : 12 - 15%에서 구동하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 내오염성 성능

상용막 BE, BL에 FR 2차 코팅이된 멤브레인과의 상용막과의 내오염성 실험결과를 Fig.3 에 나타내었다. 초기의 유량이 같아지는 시간에서부터 막의 물성을 측정 한 결과로 FR 2차 코팅이된 멤브레인의 유량저하가 크게 향상되었음을 확인할 수 있다.

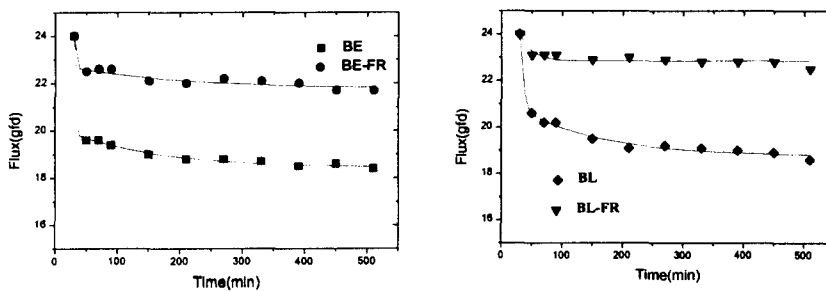


Fig.3 Membrane fouling rate with 30 ppm casein solution

4.2 membrane 표면 특성 조사

멤브레인의 표면전하는 2차 코팅을 통하여 pH 약 -30 mV에서 -10mV로 줄어들음을 확인할수 있었고 표면 전하의 중성화가 유기물의 탈착에 큰 영향을 줄수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

또한 2차 코팅의 결과 표면조도가 증가한 결과를 얻었다. 그러나 막의 투과저항이 증가하여 멤브레인의 초기의 유량이 감소하는 결과를 얻었다. 하지만 유량 감소 속도가 개선되어 막의 물성 변화가 크지 않아 안정적인 운전이 가능할 것으로 예측된다.

4.3 2차 코팅 성분의 내구성 조사

멤브레인을 증류수, 산처리, 염기 처리 후에 다시 증류수로 씻어낸 후 AFM사진을 분석한 결과 초기의 표면조도를 유지하는 것으로 미루어 볼 때 안정적으로 멤브레인 표면에 정착된 것으로 확인되었다.

5. 결론

역삼투 분리막의 사용에 있어 유량 증가는 구동에너지를 낮추어 주고 전처리 설비의 초기 투자비를 줄여준다는 점에서 아주 중요한 성능 요소이다. 그러나 초기의 유량과 Fouling에 의한 유량 감소가 심각하다면 운전상의 많은 문제점을 야기한다. 본 연구는 기존의 상용막에 2차 코팅된 막을 사용하여 막의 표면전하를 줄여줌으로서 안정적인 유량을 장기간 생산할 수 있으며 유기물에 의한 오염성이 큰 원수에도 처리가 가능한 멤브레인의 제조 및 적용이 가능함을 보이고자 하였다.

6. Reference

- (1) M.Hirose, H.Ito, Y.Kamiyama J. Memb. Sci., 121, 209 (1996)
- (2) M. Elimelech, and A.E.Childress, "Zeta Potential of Reverse Osmosis Membranes: Implications for Membrane Performance, Water Treatment Technology Program Report No.10", U.S. Department of The Interior, Bureau of Reclamation (1996)
- (3) S.D.Arthur J. Memb. Sci., 46, 243 (1989)
- (4) M.M.Chau et al., U.S. Patent 4,983,291 (1991)
- (5) J.E.Tomashke, U.S. Patent 4,872,984 (1989)
- (6) T.Sano, T.Shimomura, and I.Murase, U.S. Patent 4,268,662 (1981)
- (7) D.R.Abayasekara and R.L.Henn, U.S. Patent 5,209,850 (1993)
- (8) F.F.Stengaard, U.S. Patent 5,091,086 (1992)
- (9) H.P. Gregor, et al., U.S. Patent 5,059,659 (1991)