표면 개질을 이용한 역삼투 분리막의 내염소성 향상에 관한 연구

김영길, 김노원*, 이용택
경희대학교 환경·응용화학대학, 동의대학교 환경공학과*

A study on chlorine resistance improvement of reverse osmosis membrane by surface modification

Young-Gil Kim, Nowon Kim*, Yong-Taek Lee
College of Environment & Applied Chemistry, Kyung Hee University,
Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University*

1. 서론

해수담수화에 사용되는 역삼투 분리막의 소재로는 셀룰로스 아세테이트계와 방향족 폴리아미드계 복합막으로 크게 나눌 수 있다. 셀룰로스 아세테이트계 역삼투막은 알카리에 쉽게 가수분해 되어 염배제율이 저하되는 단점이 있어 최근에는 셀룰로스 아세테이트계 막보다 물리적 특성이 우수한 방향족 폴리아미드를 주쇄로 하는 합성고분자 복합막의 사용이 증가하고 있다. 폴리아미드계 막은 역학적 성질, 내열성, 내약품성 및 높은 분리특성 등을 가지고 있으나 이들 합성 고분자막의 재료들은 염소나 오존에 의한 살균소독시 주쇄인 폴리아미드 결합이 분해되어 분리성능의 저하가 발생되는 문제점을 안고 있다. 본 연구는 방향족 폴리아미드계 복합막이 염소에 쉽게 분해되는 성질을 보완하기 위하여 sol-gel법에 의한 silane coupling 제를 사용하여 막의 표면을 개질하여 보았다. 또한 막표면의 개질 및 구조 변화를 확인하기 위하여 SEM 및 EDX를 통하여 표면에 부착된 원소 Si, F의 존재를 확인하였다.

2. 실험

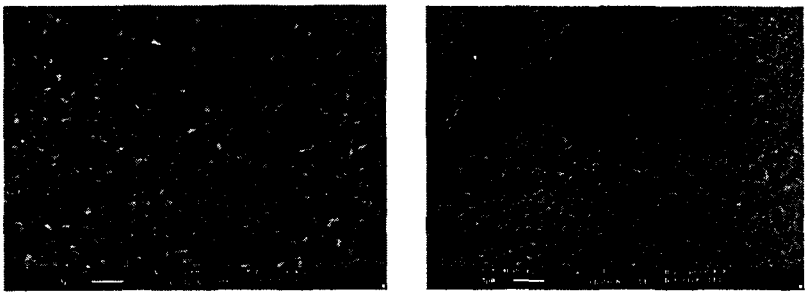
본 연구에서 사용된 폴리아미드 역삼투막은 후처리가 된 상용 SW(seawater membrane, H사)막과 후처리가 되지않은 SW(T사)막을 이용하였다. 표면개질은 fluoro기를 가지고 있는 3,3,3-Trifluoropropyl

-trimethoxysilane를 사용하였다. 상용막을 propylene glycol 처리를 한 후 일차 건조시키고 sol-gel법을 이용하여 silane coupling제를 막 표면에 증착시키는 방법을 사용하였으며 FE-SEM 및 AFM을 사용하여 막표면의 개질 및 표면 구조 변화를 확인하였다. 또한 EDX 분석을 통하여 silane coupling제의 존재를 정량적으로 확인하였으며 개질제의 농도 조건에 따른 막의 성능변화를 비교하였다. 내염소성의 평가는 평막 평가기를 이용하여 NaCl 35,000 ppm과 NaOCl 2,000 ppm 혼합수용액을 제조하여 시간의 변화에 따른 수투과도와 염배제율의 변화로 막의 성능을 평가하였다.

3. 결과

3.1 표면분석

Fig. 1에 SEM을 이용하여 막표면의 형상을 나타내었다. 그 결과 표면은 코팅전(a)보다는 표면의 거칠기가 감소하였으며 AFM측정을 통해 이를 확인할 수 있었다. 또한 silane coupling제의 막 표면 부착 정도를 EDX분석으로 확인한 결과 개질제의 농도 증가 시 표면에 부착된 silicone기와 fluoro기의 함량이 증가됨을 알 수 있었다.



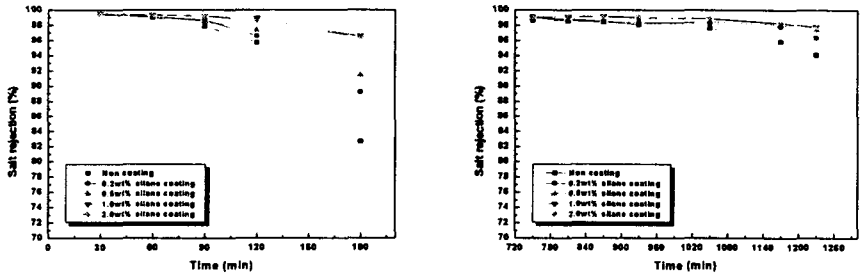
(a) (b)

Fig. 1. Membrane surface image (SEM). a; non-coating, b; coating

3.2 내염소성 실험

Fig. 2에 NaCl 35,000 ppm과 NaOCl 2,000 ppm의 혼합용액을 제조하여 표면 개질한 막을 55 kgf/㎠의 압력과 25 ℃로 일정하게 유지하면서 각각 시간에 따른 막의 성능변화를 관찰하였다. 특히 Fig. 2(a)에 후처리가 되어 있지 않은 SW(T사) 개질 역삼투막의 시간에 따른 염제거율의 변화를 나타낸 결과 90분 이후부터는 현저하게 막의 손상이 일어남을 볼 수 있었으며 그 이후로 손상이 가속화됨을 나타내고 있다. 표면 개질 전, 후의 막으로 비교하면 개질한 막의 염제거율이 안정적이고 silane coupling제의 농도

증가 시 염소에 대한 저항성이 증가되어 염제거율의 변화폭이 적은 것을 알 수 있었다. 한편 후처리가 되어있는 SW(H사) 막을 개질하였을 경우 염소에 대한 저항성이 강하게 나타나 인위적으로 막의 손상을 가속시키기 위해 NaOCl에 12시간 함침시켜 시간에 따른 염배제율의 변화를 Fig. 2(b)에 나타내었다. 그 결과 14시간 이후부터 염배제율의 급격한 감소와 수투과도의 증가를 볼 수 있었으며 후처리가 된 막 또한 개질 후에 내염소성이 향상됨을 알 수 있었다. 또한 silane coupling제의 농도 증가 시 말단기인 fluoro기가 강한 결합에 의해 내염소성이 향상되고 소수성의 증가로 수투과도는 감소하였다.



(a) (b)

Fig. 2 Salt rejection in the permeate vs. time.

6. 참고 문헌

1) K. Nita, K. Numata, S. Gotoh and M. Matsui, "Application of a chlorine-resistant polyamide RO membrane with a hollow fiber configuration", *Desalination,* 96, 1-3 (1994)

2) S. N. Gaeta, E. Petrocchi, E. Negri, E. Drioli, "Chlorine resistance of polypiperazineamide membranes and modules", *Desalination,* 83, 1-3, (1991)

3) G. Julius, H. Seungkwan, E. Menachem, "The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane", *Desalination,* 95, 325-345 (1994)

4) S. Belfer, Y. Purinson, R. Fainshtein, Y. Radchenko, O. Kedem, "Surface modification of commercial composite polyamide reverse osmosis", *Journal of Membrane Science,* 139, 175-181 (1998)

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 수자원의 지속적 확보 기술 개발 사업단의 연구비 지원(과제번호4-4-1)에 의해 수행되었습니다.