멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 15, No. 4 December, 2005, 320-329

역삼투 분리막의 표면개질을 이용한 내염소성 향상에 관한 연구

김 영 길 · 김 노 원* · 이 용 택†

경희대학교 환경 · 응용화학대학, *동의대학교 환경공학과
(2005년 11월 15일 접수, 2005년 12월 16일 채택)

A Study on Chlorine Resistance Improvement of Reverse Osmosis Membrane by Surface Modification

Younggil Kim, Nowon Kim*, and Yong Taek Lee†

College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Yongin, 446-701, Korea
*Department of Environmental Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea
(Received November 15, 2005, Accepted December 16, 2005)

요 약: 본 연구에서는 polyamide계 방향족 역삼투막이 염소 라디칼에 의해 polyamide 결합이 분해되어 염배제율이 급격히 감소되는 반면 수투과도는 증가되는 것을 확인하였다. 이러한 polyamide 역삼투막의 염소에 대한 저항성을 향상시키기 위해서 불소기 함유 실란커플링제(fluorine-containing silane coupling agent, FSCA)를 이용하여 역삼투막 표면 개질 후 막에 대한 표면 특성 및 내염소성 변화를 관찰하였다. 그 결과 FSCA의 농도가 증가될수록 막 표면이 dense하게 도포되었으며, 원소분석을 통해 FSCA가 부착되어 있음을 확인하였다. 또한 개질한 막 표면 조도는 감소되고 표면의 소수성이 증가됨을 접촉각의 증가로 확인 할 수 있었다. 이 결과를 종합하여 볼 때, 역삼투막을 FSCA로 표면개질 함으로써 개질막의 염소에 대한 저항성을 향상시킬 수 있었다.

Abstract: Polyamide membrane degradation by chlorine has been studied to improve membrane durability. In this study, it was found that the salt rejection was reduced rapidly and flux of the membrane was increased slowly for membrane treated under chlorine condition. In order to improve resistance to chlorine of the polyamide reverse osmosis membrane, fluorine-containing silane coupling agent (FSCA) was introduced to surface modification. Surface properties and chlorine resistance of silane modified membrane were compared with virgin membrane. It was found that the surface of silane modified membrane has dense structure according to FSCA concentration increasing. The results of surface analysis suggest that FSCA retrieved a severe change in the hydrophobicity and surface roughness. In addition, it appears that FSCA can enhance chlorine resistance due to the interaction of such substance with free radical chlorine.

Keywords: *chlorine resistance, polyamide, reverse osmosis membrane, silane coupling agent, surface modification*

1. 서 론

최근 수질환경의 심각한 오염과 극심한 가뭄으로 인하여 생활용수 및 공업용수 수급에 지장을 초래하고 있어 새로운 수자원 공급원을 개발하는 것이 시급한 당면 과제이다[1]. 수질환경 오염에 대한 연구는 양질의 생활용수 및 공업용수, 각종 생활하수 및 산업폐수의 처리를 목표로 하고 있는데 에너지절약의 장점을 지닌 분리막(membrane)을 이용한 수처리 공정에 대한 관심이 고조되고 있다. 특히 해수 담수화는 지구상에 무한정 존재하는 해수를 갈수의 영향 없이 담수화하여 물 부족에 대처할 수 있는 방법이다. 따라서 절대적인 담수자원이 부족한 지역에서는 유일한 대안으로서 그 필요성이 대두되고 있다.

해수의 담수화방법에는 크게 증발법, 역삼투막법, 전기투석막법, 냉동법 등이 있는데, 증발법과 역삼투막법이 전체 담수화 시설의 90% 이상을 차지하고 있

†주저자(e-mail : yongtlee@khu.ac.kr)

Table 1. The Specification of Reverse Osmosis Membranes

Classification		Membrane	
		SWC-1(4040)	UTC-820
Performance	water flux (gfd)	25	23
	salt rejection (%)	99.5	99.7
Type	membrane polymer	composite polyamide	composite polyamide
Operating limits	max. pressure (psi)	1200	1000
	max. temperature (°C)	45	45
	feed water pH range	3.0~10.0	2.0~10.0

다[2].

막여과법의 대표적 공정인 역삼투막법은 개발된 해수 담수화 기술 중 가장 에너지 소모량이 적고 상온에서 운전이 가능한 공정인 동시에 운전기기가 펌프를 중심으로 이루어짐으로써 운전관리가 용이한 장점을 가지고 있다. 또한 역삼투막법은 저분자량의 용질을 분리할 수 있어 해수나 염수의 탈염에 의한 식수 제조 및 산업폐수 처리에 사용되고 있으며 초순수 제조로 전자 및 반도체 산업에도 이용되고 있다[3].

역삼투막의 소재는 개발초기에 cellulose acetate (CA) 및 그 유도체들이 주로 사용되었으나 내약품성, 내열성, 내오염성 등에서 결함이 많아 분리대상이 다양하지 못한 문제점을 갖고 있었다. 따라서 최근에는 CA계 소재보다 기계적 강도 및 분리 선택성이 우수한 polyamide (PA) 박막을 활성층으로 갖는 것을 특징으로 하는 thin film composite (TFC) membrane의 사용이 증가하고 있다[4,5]. 이 PA계 복합막은 CA계 역삼투 분리막에 비하여 높은 배제율과 투과 유량을 가지고 있을 뿐만 아니라 열 안정성이 뛰어나 보다 적용범위가 넓으며 내산성 및 내화학성을 지니고 있어 세정에도 용이하다. 반면 PA계 역삼투막은 활성층이 방향족 polyamide 가교 결합으로 이루어져 있어 라디칼 반응에는 취약한 단점을 가지고 있다. 그 결과 염소나 오존에 의한 살균 소독 시 polyamide 결합이 분해 되는 단점이 있어 내구성에 있어 문제점을 안고 있다[6]. 염소에 대한 저항성의 향상을 위하여 polyamide 막의 제조 시 내염소성 특성을 갖는 작용기를 polyamide 결합에 도입하는 등의 연구가 활발히 진행되어 왔지만 아직 상업화하기에는 많은 연구가 필요한 실정이다[6-8].

본 연구에서는 polyamide계 복합막이 염소에 의해 활성층의 polyamide 결합이 분해되어 멤브레인 성능의 저하, 특히 염 배제율이 저하되는 것을 개선하기 위하여 불소기-함유 실란 커플링제(fluorine-containing silane coupling agent, FSCA)를 도입하였다. 또한 현재 상용화된 해수담수화용 역삼투막의 표면을 실란계 화합물을 이용하여 sol-gel법으로 개질하였다[9-11]. 그 결과 역삼투막의 내염소성을 향상시키고 장기적으로 염소에 대한 안정성을 확보하여 막의 수명을 연장시키는 것을 목표로 하였으며 FSCA 개질이라는 새로운 방법을 제시하고 내염소성 향상 효과를 확인하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 재료 및 실험 장치

본 연구에서는 표면 개질용으로 상용화된 해수담수화용 역삼투 분리막을 사용하였다. 본 연구에서 선택한 막은 미국 Hydranautics사의 SWC-1 (spiral-wound type)와 일본 Toray사의 UTC-820을 모듈 상태로 구입 및 분해하여 사용하였으며 Table 1에 각각의 성능을 나타내었다. 표면개질에 사용한 시약으로는 개질제로 불소기 함유 실란 커플링제인 trifluoropropyltrimethoxyslilane (TFPTMS, Fluka Co.)을 사용하였으며 축합반응 개시제로 potassium metabisulfite, potassium persulfate (Sigma Co.)을 막 표면의 -OH 라디칼을 형성시키는데 사용하였다. 막을 수화 건조시키기 위해 propylene glycol (PG, Duksan Pure Chemical Co.)를 사용하였으며 용매로는 methanol (Sigma Co.)를 이용하였다. 내염소성 및 성능 평가에 사용된 인공 해수는 sodium chloride (NaCl, Duksan Pure Chemical)를 사용하였으며, 내염소성 실험에 사용된 공급수는 sodium chloride와 sodium hypochlorite solution (NaOCl, Sigma Co.)의 혼합 용액을 제조하여 사용하였다.

본 실험에 사용한 역삼투 분리막의 평가 장치는 평

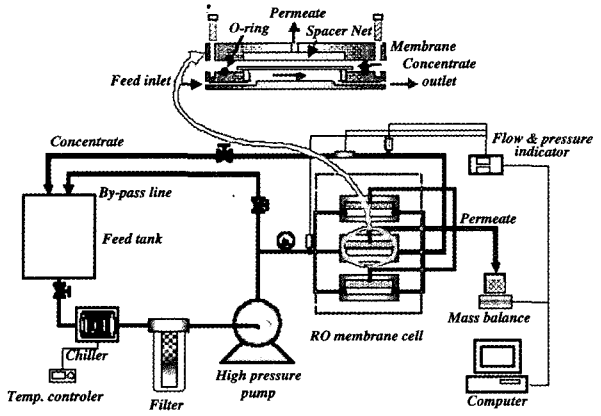

Fig. 1. A schematic diagram of RO membrane cell testing apparatus.

판형 투과 셀과 고압펌프, 저장조 그리고 냉각장치 등으로 구성되어 있으며, 이에 대한 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 평판형 투과셀의 경우 스테인리스 스틸(sus 316 L)로 제작하였으며 셀의 유효 투과 면적은 27.1 cm^2이다. 저장조는 20 L 까지 채울 수 있는 용기 2개를 썼으며, 실험 시에는 20 L NaCl 수용액을 사용하였다. 역삼투막 투과 테스트 시 펌프에 의해서 많은 열이 발생하여 수온이 올라가게 되면 투과플럭스의 변화를 가져올 수 있으므로 이를 효과적으로 제거할 수 있도록 냉각기를 펌프 전단에 설치하였다. 이 냉각기는 자동온도 조절기(온도범위 -20~30°C)에 의하여 일정온도(25°C)가 유지되도록 하였다. 고압펌프는 CAT 사의 펌프를 사용하였으며, 펌프의 최대 작동압력은 1500 psi이다. 또한 압력 및 유량의 변화는 각각의 센서를 사용하여 실시간 컴퓨터로 모니터링 할 수 있도록 하였다. 평판형 투과셀은 3개를 병렬로 배치하였다. 평판형 투과 셀의 구조는 cross-flow 방식으로 Fig. 1에 나타내었다. 공급액의 고농도의 해수가 투입 되고 투과수는 상부로 투과 되며 농축수는 공급 탱크로 재순환되는 구조로 막은 다공성의 spacer net로 지지토록 하였다.

2.2. 역삼투막의 염소에 대한 영향평가

방향족 polyamide계 복합막은 염소에 의해 polyamide 결합이 분해되어 분리성능이 저하되는 문제점을 가지고 있다. 이 때 잔류 염소가 방향족 polyamide의 분해반응에 있어 개시제 역할을 하며 amide bond가 분해되어 막의 분리성능을 저하시키고 수명을 단축시킨다는 것을 확인하고 FSCA 개질 역삼투 분리막의 실험조건을 결정하기 위하여 blank 실험을 실시하였다. 염소에 의한 물성 저하 확인 실험에 사용한 막은 UTC-820으로 해수담수화용 역삼투막을 사용하였으며 투과성능 평가로는 35,000 ppm의 NaCl의 해수 농도 조건으로 제조하여 사용하였다. 또한 염소에 의한 물성 저하 확인을 용이하게 하기 위하여 과량의 염소 화합물을 첨가하였으며 NaOCl 2,000 ppm이 되도록 혼합 수용액을 제조하여 사용하였다. 운전압력으로는 800 psi와 25°C로 유지하며 30 min간 평가 장치를 운전하고 이 후 30 min 동안은 정지시키는 것을 반복적으로 실시하며 측정하였다. 염소에 의한 표면의 변화를 확인하기 위하여 평가 전후의 막을 SEM 이미지를 통해 표면을 관찰하였다.

2.3. 역삼투막의 내염소성 향상을 위한 표면개질

2.3.1. 역삼투막의 표면개질

UTC-820과 SWC-1 역삼투막을 적당한 크기로 절단한 후 표면에 부착되어 있는 미반응 물질 및 보관액으로 사용된 SBS (sodium bisulfite)나 기타 용매를 제거하기 위해 증류수에 수 시간동안 세척하였다. 그 다음으로 막 표면에 라디칼을 생성시키기 위해 개시제로 potassium persulfate와 potassium metabisulfite를 각 0.1 M 수용액에 1시간 동안 함침시켰다. 이 함침시킨 막을 꺼내어 활성층 표면을 증류수로 세척한 후 건조 시 분리성능의 저하(수투과도 감소)를 막기 위하여 propylene glycol 5% 수용액에 30분 동안 처리 후 유리판에 고정시켜 일차 건조시켰다. 표면에 초순수로 표면을 적신 후 개질제인 불소기 함유 실란 커플링제의 농도를 0.2 wt%, 0.5 wt%, 1.0 wt%, 2.0 wt%로 달리하여 제조하였다. 막을 개질제에 5 min 동안 함침시킨 후 꺼내어 건조오븐 100°C에서 10 min 동안 건조시킨 후 메탄올과 증류수로 미반응 개질제를 제거 한 후 상온에서 12 h간 재 건조시켜 반응을 완결시켰다. 이렇게 얻은 막을 증류수에서 보관하였다. 각각의 막에 대하여 주사 전자 현미경(SEM, Lica, stereoscan 440)과 주사 탐침 현미경(AFM, ThermoMicroscopes, Autoprobe)을 통해 morphology으로 실시하였다. 또한 실란 커플링제가 막 표면에 안정적으로 결합되어 있는지를 EDX(Oxford, Link ISS) 원소분석을 통해 확인하였다.

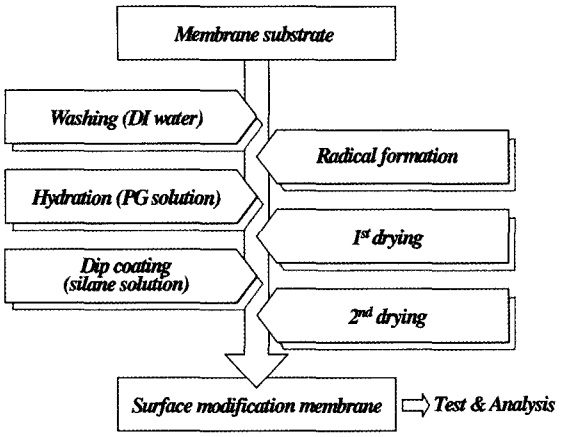

Fig. 2. Surface modification procedure.

2.3.2. 개질막의 성능 및 내염소성 평가

Polyamide 역삼투막을 불소기 함유 실란커플링제로 막표면을 개질하여 개질막의 성능을 알아보기 위해 성능 평가 장치를 이용 평가하였다. 보통의 해수담수화용 역삼투 분리막의 운전 압력은 45~70 kgf/cm^2 정도이며 그 이상의 압력을 사용하는 경우도 있으나 본 실험에서는 일반적인 운전 압력 55 kgf/cm^2 하에서 온도 25°C로 일정하게 유지하였다. 공급수는 35,000 ppm NaCl 수용액을 제조하여 사용하였으며 내염소성 실험에서는 이 공급수에 과량의 염소 이온을 첨가하기 위해 2,000 ppm NaOCl 수용액을 혼합하여 사용하였다. 개질한 복합막의 성능을 나타내는 척도로서 수 투과도(flux)와 염 배제율(salt rejection)을 측정하였다. 실험방법으로는 사용하고자 하는 polyamide 복합막을 적당한 크기로 자른 후 증류수에 충분히 씻어 막 표면에 부착된 이물질 등을 제거하였다. 세척한 막을 투과셀에 장착한 다음, 실험을 수행하기 전에 먼저 증류수를 주어진 운전 압력을 일정하게 유지하면서 복합막의 압밀 효과(compaction effect)가 충분히 이루어지는 안정화 단계를 거친다. 이후 원하는 농도의 NaCl 용액을 첨가하여 투과플럭스가 일정하게 될 때까지 안정화 시킨 후 30 min 동안 투과량을 측정하여 식 (1)로 계산하였다. 염 배제율은 conductivity meter (Istek, 460 CP)로 전기전도도를 측정하여 식 (2)를 통하여 계산하였다. 초기 평가 후 30 min 동안 평가 장비를 정지시킨 후 위와 같은 실험을 반복적으로 수행하여 수투과도와 염 배제율을 측정하여 염소에 의한 막 성능변화 특성을 알아보았다.

$$\text{Water flux (gfd)} = \left(\frac{\text{permeate volume (gallons)}}{\text{area (ft}^2) \times \text{time (day)}} \right) \quad (1)$$

염 배제율은 공급상의 염 농도(C_f)와 투과상의 염 농도(C_p)를 측정하여 식 (2)와 같이 염 배제율을 계산하였다.

$$\text{Salt rejection (\%)} = \left(1 - \frac{C_{\text{permeate}}}{C_{\text{feed}}}\right) \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 토론

3.1. 역삼투막의 염소에 의한 투과 물성 저하

잔류 염소에 의해 방향족 polyamide 복합막의 물성 저하를 확인하고자 하는 실험은 35,000 ppm의 NaCl과 2,000 ppm의 NaOCl을 함유한 혼합 수용액을 공급수로 사용하였다. 해수 담수화의 온도, 압력 운전 조건으로 30 min 간격으로 UTC-820 막의 성능 변화를 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 염 배제율은 침지 후 90 min 이후부터 급격히 감소되는 반면 수투과도는 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 염소에 의해 polyamide의 골격을 이루는 주쇄가 분해되어 역삼투막의 염제거가 일어나는 활성층에 손상이 일어난 결과로 보여진다. 또한 투과 물질이 polyamide 박막을 통한 확산, 삼투 또는 모세관을 통한 이동이 아니라 분해된 polyamide network 변형에서 기인하여 미세 공극의 성장에 의한 이동으로 염 제거 특성은 저하되고 물질을 분리하는 활성층으로서의 기능이 상실되었음을 알 수 있었다. 그러나 polyamide 고분자의 주쇄가 끊어졌다고 하나 trimesoyl chloride와 m-phenylenediamine의 중합에 의해 형성된 고분자는 선형으로 성장한 것이 아니라 가교 결합으로 성장된 고분자이므로 일부 주쇄가 분해되어 투과 성능을 잃었다 하여도 나머지 부분은 거대 고리 고분자 화합물의 형태를 유지하고 있어 그 분자량이 수백만 이상으로 정제 분석이 불가능하다. 따라서 활성층의 손상 및 변형을 확인하기 위한 직접적인 분석 방법으로 전자 현미경(FE-SEM) 사진으로 염소에 의한 손상 전, 후의 막의 표면을 Fig. 4에 나타내었다. 평가 전의 막 Fig. 4(a)는 일반적인 nodular 구조를 가지는 반면 Fig. 4(b)에서는 막이 염소에 의해 손상을 받아 막표면의 표면 구조가

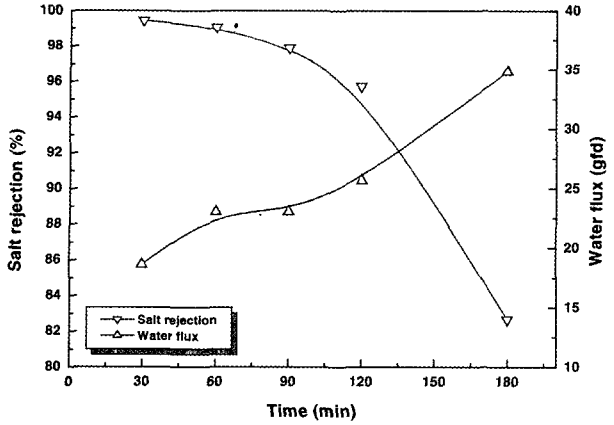

Fig. 3. Effect of chlorine degradation for polyamide membrane (800 psi, 25°C, 35,000 ppm NaCl + 2,000 ppm NaOCl).

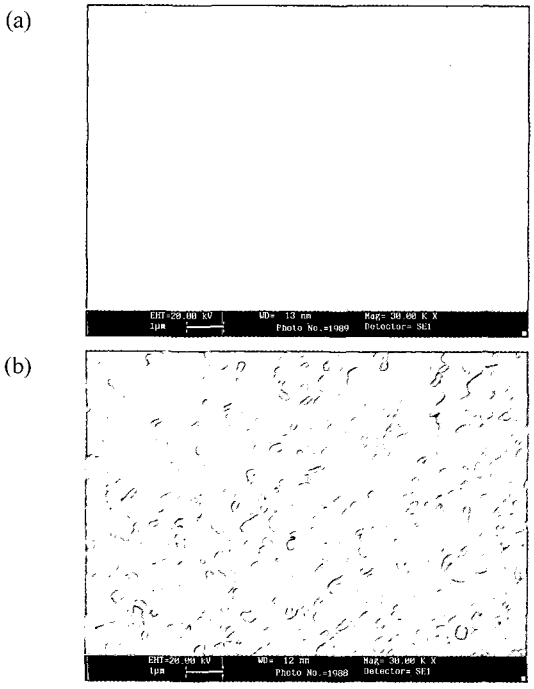

Fig. 4. SEM images of membrane surface before exposure to chlorine (a), after 3 h (b).

cluster 모양으로 변화되었음을 확인할 수 있었다. 정상적인 역삼투막의 표면층은 단량체의 균일한 배열로 평면구조를 가지나 염소에 의한 손상된 부위에서는 입체장애를 갖는 말단기가 다량 형성되게 된다. 입체성의 장애는 고분자의 배열을 가장 안정한 상태로 변형시키며 이 때 발생하는 힘에 의해 고분자의 공극의 크기에 변화를 가져와 염 제거 성능의 저하 및 유량의 증가를 유도한 것으로 보여 진다. 이로서 방향족 polyamide

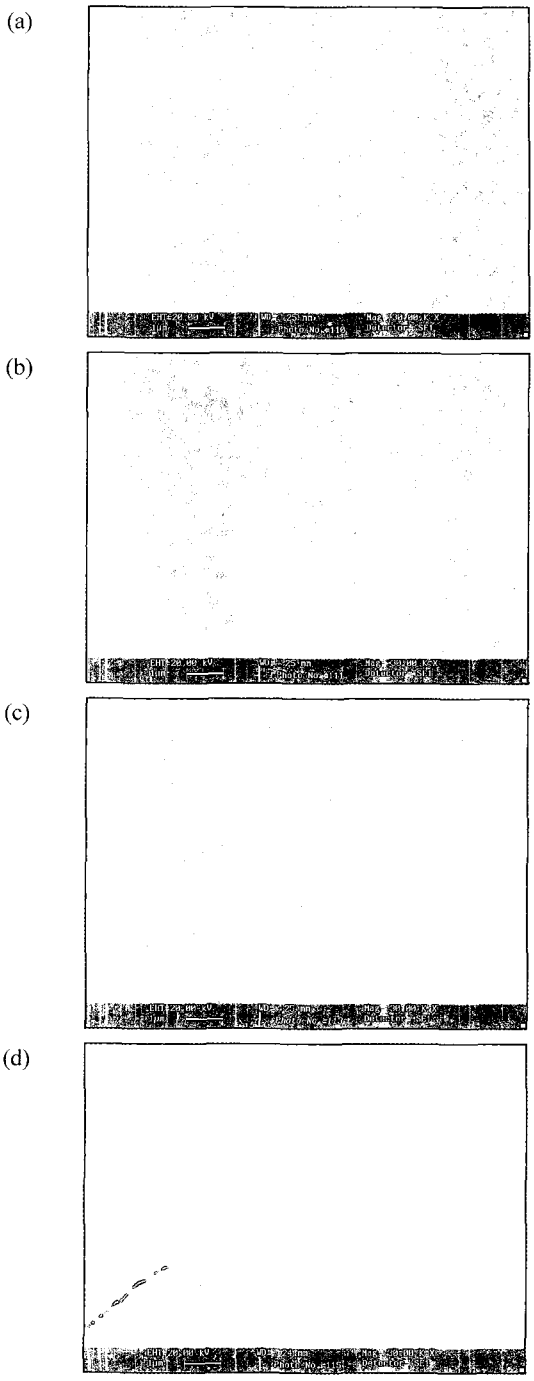

Fig. 5. SEM images of TFPTMS modified SWC-1 membrane; (a) 0.2 wt%, (b) 0.5 wt%, (c) 1.0 wt%, (d) 2.0 wt%.

복합막은 염소에 의해 손상되어 분리 성능이 저하되어지며 활성층인 polyamide 결합이 분해가 직접적인 원인이 되어 막의 수명이 단축 된다는 것을 예상할 수 있다[12].

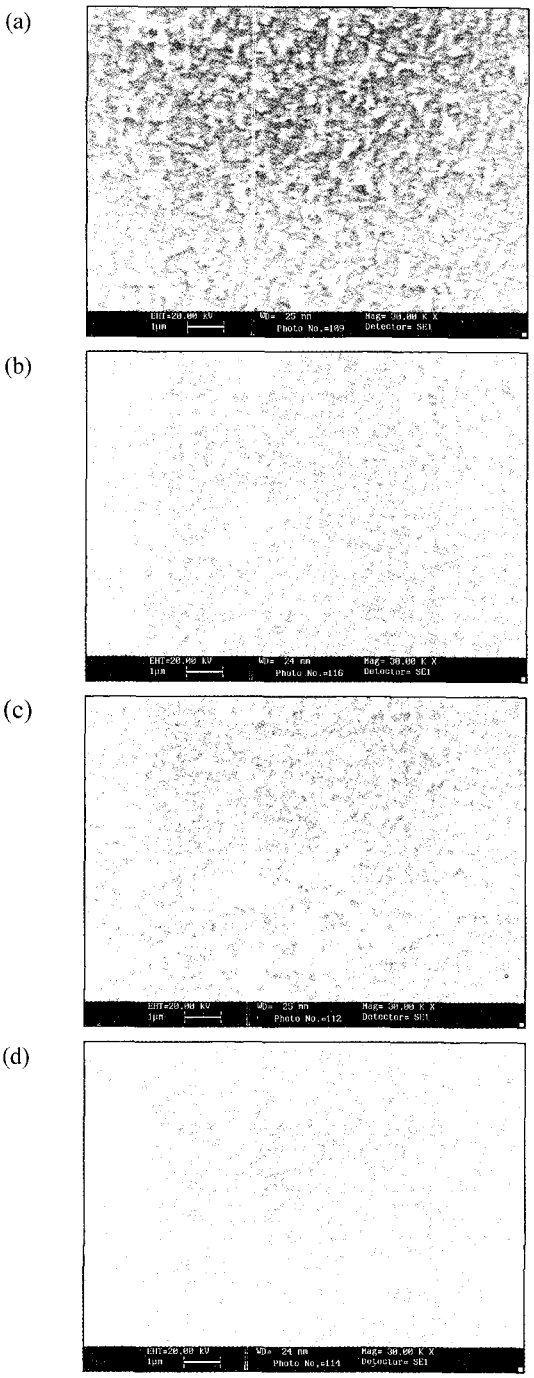

Fig. 6. SEM images of TFPTMS modified UTC-820 membrane; (a) 0.2 wt%, (b) 0.5 wt%, (c) 1.0 wt%, (d) 2.0 wt%.

3.2. 불소기 함유 FSCA를 이용한 분리막 표면 개질

3.2.1. 표면 특성 분석

UTC-820과 SWC-1 역삼투막을 개질제인 불소기를 함유한 FSCA인 TFPTMS의 농도를 0.2~2.0 wt%로 달리하여 표면 처리하였을 때 SEM으로 막의 표면특

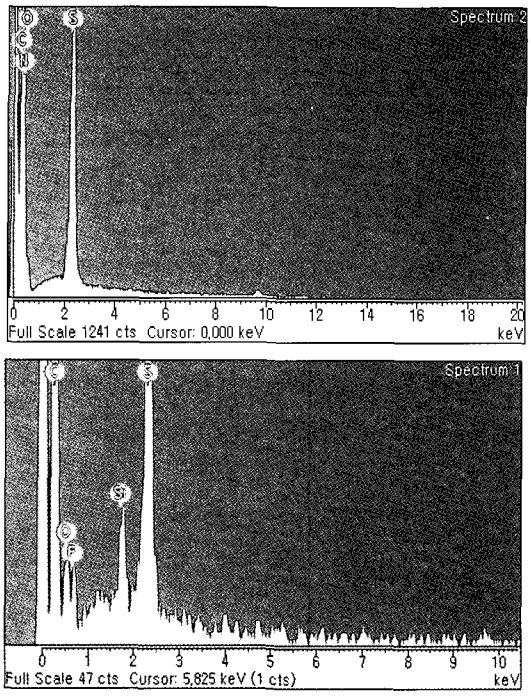

Fig. 7. The element analysis of commercial UTC-820 membrane (a), 2.0 wt% TFPTMS modified UTC-820 membrane (b).

성 변화를 관찰하여 Fig. 5와 6에 나타내었다. 그 결과 FSCA의 양이 증가할수록 표면이 조밀해지며 분포된 영역이 점점 증가됨을 육안으로 확인 할 수 있었다. UTC-820 개질막은 SWC-1 개질막보다는 상대적으로 적은 FSCA의 농도에서도 표면개질이 잘 이루어졌음을 볼 수 있었다. 이 결과는 FSCA의 sol-gel 중합 반응이 표면 조도가 비교적 균일한 UTC-820에서 잘 성장함을 의미한다. 표면 개질의 결과를 확인하는 다른 방법으로 FSCA의 불소 관능기의 확인이 있다. 만약 sol-gel 중합 반응 결과로 만들어지는 실록산 고분자가 불안정한 상태로 막 표면과 물리적 결합을 하였다면 역삼투 평가 장치의 유속으로도 충분히 씻겨져 나갈 수 있다. 이 경우 원소 분석에서 silicone과 fluorine의 검출은 되지 않게 된다. Fig. 7에서는 2.0 wt%의 TFPTMS의 농도로 개질한 막을 35,000 ppm의 NaCl 수용액으로 투과 운전하여 유량 및 염 배제율이 안정화된 이후의 막을 건조하여 표면 원소 분석을 실시한 결과를 나타내었다. 그 결과 carbon, sulfur, oxygen, silicone, fluorine가 표면에서 검출되었다. 순수한 방향족 polyamide 역삼투막에 없는 silicone과 fluorine 원소가 추가로 검출된 것으로 보아 이를 함유한 물질이 표면에

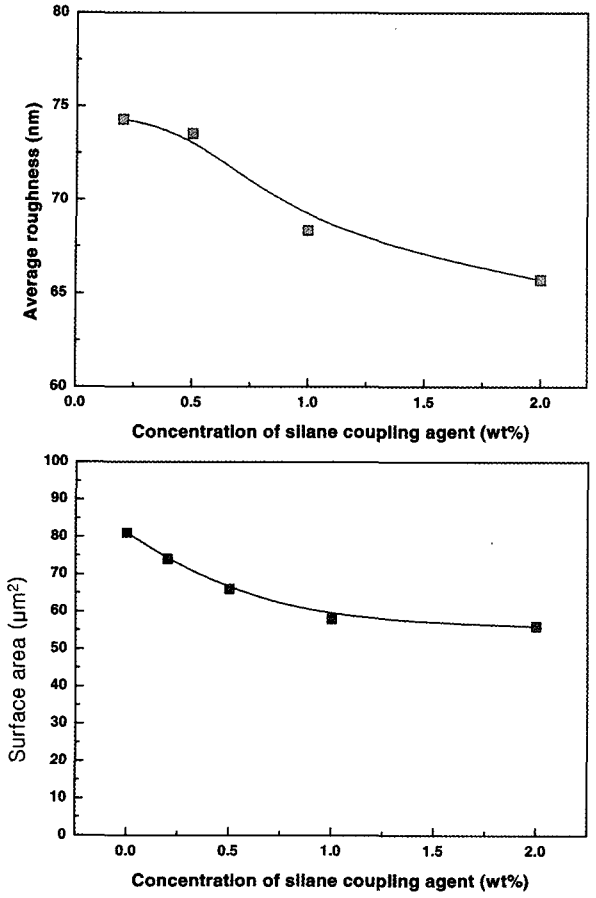

Fig. 8. Average roughness and surface area depending on concentration of silane coupling agent (modified SWC-1).

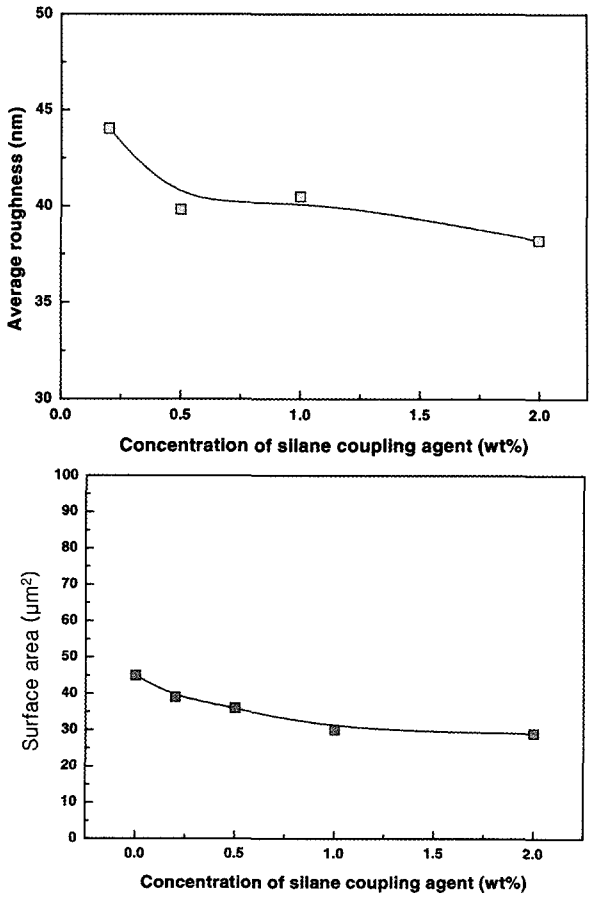

Fig. 9. Average roughness and surface area depending on concentration of silane coupling agent (modified of UTC-820).

coating 되어 있음을 확인 할 수 있었다.

UTC-820과 SWC-1 역삼투막의 개질한 막표면을 AFM을 통해 morphology를 분석한 결과를 Fig. 8, 9에 각각 나타내었다. 표면 분석은 가로 세로 각각 20 μm의 넓이에서 살펴보았다. 표면적은 TFPTMS의 농도가 증가됨에 따라 막 표면에서의 average roughness와 표면적이 감소됨을 확인하였다. 이러한 결과는 TFPTMS가 막표면에 coating 되어 농도 증가에 따라 점점 상향 평탄하게 변하기 때문임을 알 수 있었다. 그리고 polyamide가 층층으로 성장하여 박막 구조를 이루는 반면 TFPTMS는 공간을 메워가며 표면이 안정하도록 polyamide에 부착되어지기 때문으로 보인다. 또한 역삼투막이 개질되었을 때 소량의 유량의 감소가 일어나는 것으로도 유추가 가능하다.

3.2.2. 개질막의 성능 및 내염소성 평가 결과

TFPTMS로 개질한 막의 수 투과도와 염 배제율 평가 결과를 Fig. 10과 Fig. 11에 상용막과 비교하였다. 평가 조건은 해수담수화 운전 조건인 35,000 ppm NaCl 수용액과 운전압력 55 kgf/cm^2, 온도 25°C 조건하에서 실시되었다. Fig. 10은 SWC-1 및 SWC-1 표면에 TFPTMS 0.2~2.0 wt%로 코팅 농도를 바꾸어가며 개질한 막의 성능 결과를 보여준다. TFPTMS의 농도의 증가에 따라 염 배제율은 미세하게 증가되며 수 투과도는 소량 감소하였다. 염 배제율의 증가는 표면에서 sol-gel 중합으로 형성된 실록산이 염 배제 성능을 결정하는 폴리아미드 활성층의 구조에는 영향을 주지 않음을 나타냄을 의미하며 수 투과량의 감소는 sol-gel 중합으로 형성된 실록산 층이 가지는 막 저항이 투과수의 이동을 방해하는 작용을 일으켰음을 의미한다. 이와 같은 현상은 Fig. 11에 나타낸 바와 같이 UTC-820 개질막에서도 동일한 경향으로 이루어지고 있음을 볼 수 있다. 주목할 만한 사실은 TFPTMS의 농도

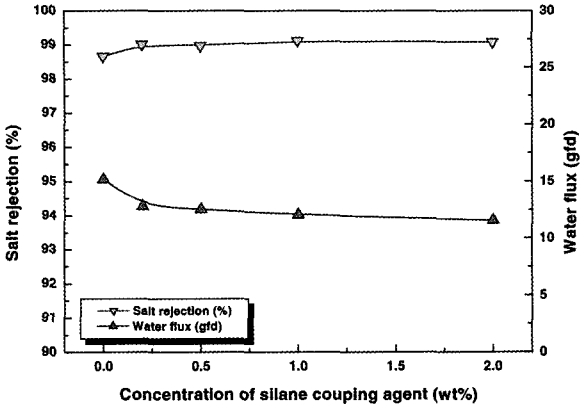

Fig. 10. Effect of concentration of TFPTMS on initial performances of modified SWC-1.

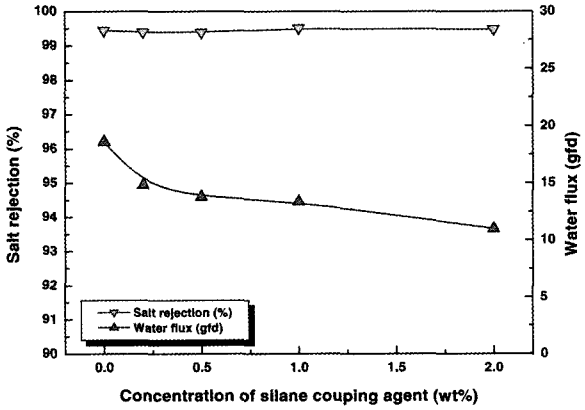

Fig. 11. Effect of concentration of TFPTMS on initial performances of modified UTC-820.

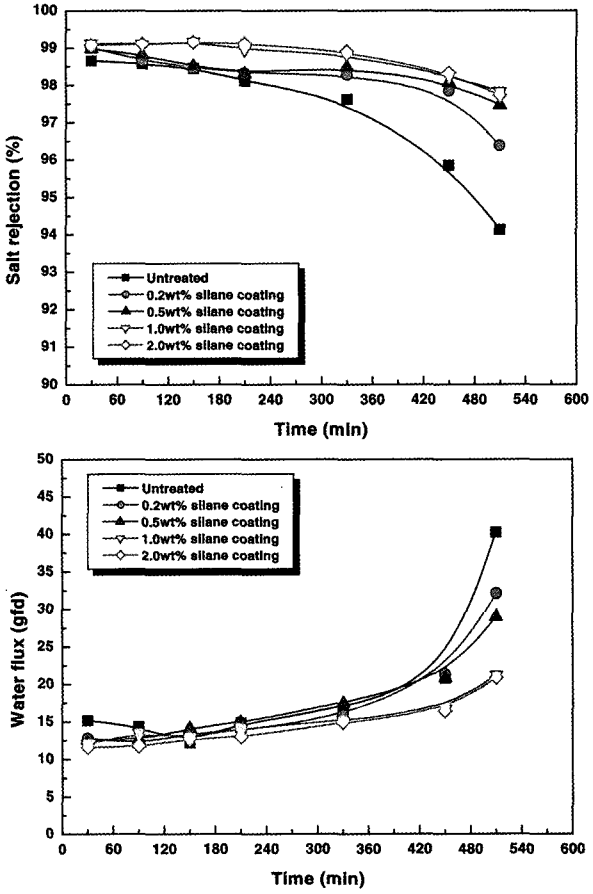

Fig. 12. Effect of concentration of FSCA on chlorine tolerance (SWC-1, 800 psi, 25°C, 35,000 ppm NaCl + 2,000 ppm NaOCl).

증가에 따른 유량 감소현상이 차이를 보이고 있다는 점이다. Fig. 11의 UTC-820 유량 변화에 비하여 Fig. 10의 SWC-1는 유량 감소폭이 적음을 볼 수 있다. 이는 SEM 표면분석에서 보았듯이 FSCA sol-gel 중합반응의 진행이 UTC-820을 지지층으로 사용할 때가 우수하다는 결과와 일치함을 보여준다.

내염소성 실험은 35,000 ppm의 NaCl과 2,000 ppm의 NaOCl을 함유한 수용액을 제조하여 공급수로 사용한 경우 SWC-1의 개질막의 성능을 Fig. 12에 나타내었다. 초기 3시간까지 염 배제율의 변화는 미세하게 감소되고 시간이 더 경과함에 따라 급격하게 감소되었다. TFPTMS의 농도를 0.2~2.0 wt%로 증가 시 염배제율의 감소폭이 줄어들었으며 수투과도는 초기 미세한 변화를 보이며 5시간 이후 급격히 증가하는 경향을 보였다. UTC-820을 개질한 막을 동일한 평가 조건하에서 측정한 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 개질한 막은 염 배제율의 감소폭이 작았으며 TFPTMS의 농도가 증가되면 염 배제율의 감소폭이 둔화되었다. 수투과도는 TFPTMS의 농도가 증가하면 감소되었다가 시간이 경과됨에 따라 증가되는 것을 알 수 있었다. SWC-1 막이 UTC-820 막보다는 염소에 대해 저항성이 크게 나타났으나 개질한 막은 UTC-820 막이 내염소성이 크게 증가되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 상용화된 역삼투막의 경우 표면에 존재하는 카르복실 음이온의 영향으로 친수성 표면 환경이 형성되어 polyamide network 내부로 물의 침투가 용이하며 염소 라디칼 역시 확산만으로도 내부 침투가 일어날 가능성이 크기 때문으로 설명될 수 있다. 표면의 친수성은 유량 향상에 도움을 주는 중요한 요소인 것은 사실이다[8,11]. 반면 TFPTMS에 의해 도포된 역삼투막은 새로이 형성된 TFPTMS의 실록산 중합체의 표면을 가지게 되며 표면의 소수성이 증가하게 된다(Fig. 14). 소수성의 증

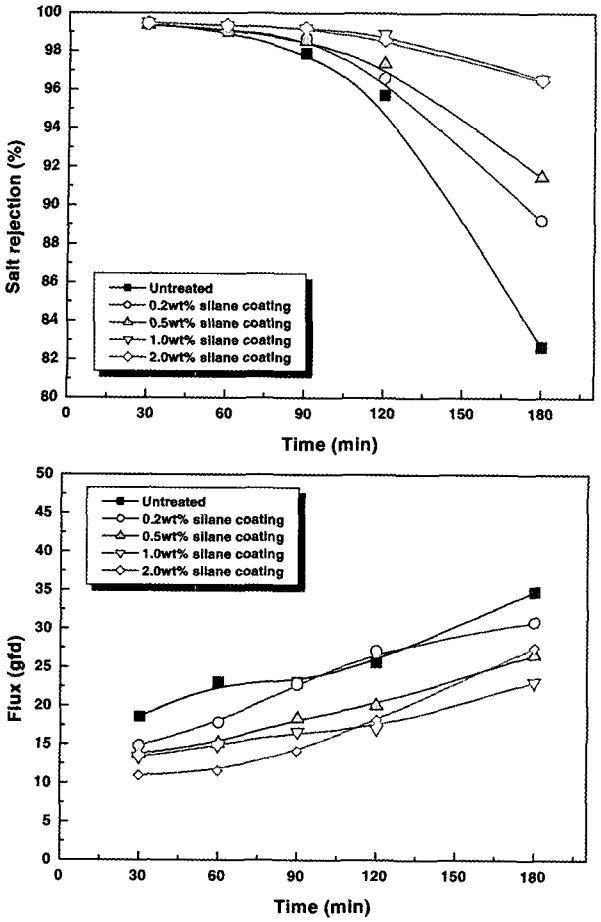

Fig. 13. Effect of concentration of FSCA on chlorine tolerance (UTC-820, 800 psi, 25°C, 35,000 ppm NaCl + 2,000 ppm NaOCl).

가는 표면의 모세관 현상 또는 농도 구배에 따른 확산력이 줄어들어 polyamide network 내부로 물이나 염소의 침투 가능성을 현저히 떨어뜨리는 결과를 일으킨다[3,6,7,9,10]. 그 결과 투과 수량에서의 약간의 감소는 있으나 염소에 대한 저항성은 증가되어 염 배제율과 수투과도의 변화가 줄어든 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 역삼투 분리막이 염소에 의해 polyamide 결합이 분해 되어 분리성능이 저하되는 성질을 향상시키기 위해서 불소기 함유 실란 커플링제를 이용하여 sol-gel법으로 표면의 개질을 실시한 후, 내염소성의 변화를 관찰한 결과는 다음과 같다.

1) Polyamide 역삼투막이 염소에 의해 분해되어 염

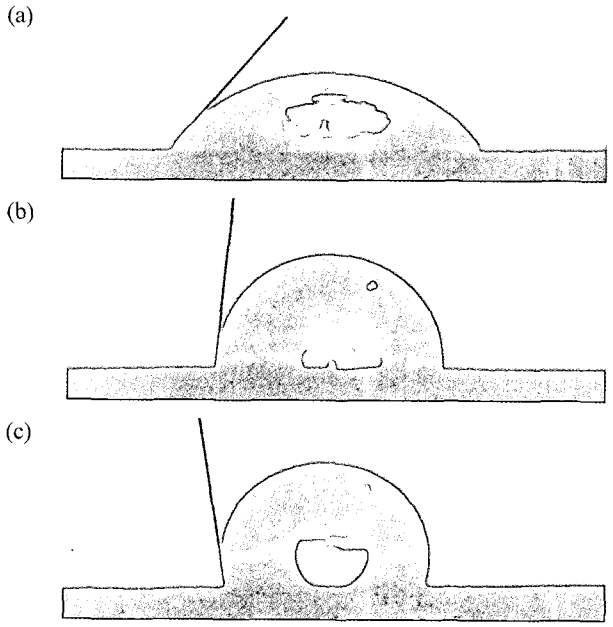

Fig. 14. Variation of contact angle of membranes depending on concentration of silane coupling agent (modified UTC-820); (a) untreated, (b) 0.2 wt% and (c) 2.0 wt% of TFPTMS.

배제율이 급격히 감소되고 반면 수투과도는 증가되는 것을 확인하였다.

2) 역삼투막을 불소기 함유 실란커플링제로 표면 개질시 표면의 특성을 SEM과 EDX 원소분석을 통해 확인한 결과 불소기 함유 실란커플링제가 막표면에 부착되어 있음을 확인하였다. 또한 개질한 막의 표면은 roughness가 감소되고 접촉각의 측정으로 표면이 소수성이 되었음을 확인하였다.

3) 역삼투막을 이용한 수처리 공정의 운전 측면에서 역삼투막은 소량의 염소가 침투하더라도 연속 운전 기간 동안은 손상을 크게 입지 않으나 정지시간이 길어짐에 따라 급격히 손상을 입음을 알 수 있었다.

감 사

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

참 고 문 헌

1. K. Scott, Handbook of industrial membranes, Elsevier

Advances Technology, 1st ed., Oxford, UK 489, (1995).
2. Andrew, Poteous, "Desalination Technology", Applied Science Publishers, 205, (1983).
3. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, "Membrane Handbook", Chapman and Hall Pub., USA (1992).
4. J. E. Cadotte, "Reverse osmosis membrane", U. S. Patent, 4,259,183 (1981).
5. Y. T. Lee and N. W. Kim, "Reverse osmosis membrane with high salt rejection for seawater desalination", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15(4)** 466 (2004).
6. R. Singh and Rajindar, "Polyamide polymer solution behavior under chlorination conditions", *J. Mem. Sci.*, **88**, 285 (1994).
7. S. N. Gaeta, E. Petrocchi, E. Negri, and E. Drioli, "Chlorine resistance of polypiperazine amide membranes and modules", *Desalination*, **83**, 1 (1991).
8. M. Kurihara, T. Uemura, Y. Himeshima, K. Ueno, and R. Bairinji, Development of crosslinked aromatic polyamide composite reverse osmosis membrane, *J. Chem. Soc. Jpn.*, **2**, 97 (1994).
9. I. J. Park, D. K. Kim, and S. B. Lee, "Fluorine-containing modification agents", *Prospectives of Industrial Chemistry*, 2 (1999).
10. E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agent", Plenum Press, USA (1991).
11. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", John Wiley, 479 (1985).
12. Y. Kim, Y. T. Lee, and N. W. Kim, "Interpretation of permeation characteristics and membrane transport models through polyamide reverse osmosis membrane", *Membrane J.*, **14(1)**, 75 (2004).
13. S. N. Gaeta, E. Petrocchi, E. Negri, and E. Drioli, "Chlorine resistance of polypiperazine-amide membranes and modules", *Desalination*, **83**, 1 (1991).