

내오염성 나노여과막의 제조 및 특성

김 노 원[†]

동의대학교 공과대학 환경공학과
(2007년 2월 27일 접수, 2007년 3월 14일 채택)

Preparation and Characteristics of Fouling Resistant Nanofiltration Membranes

Nowon Kim[†]

Department of Environment Engineering, Dong-Eui University, 995 Eomgwangno, Busanjin-Gu, Busan 614-714, Korea
(Received February 27, 2007, Accepted March 14, 2007)

요 약: 본 연구에서는 나노여과막과 역삼투막의 표면 개질을 통하여 유량의 향상 및 내오염성을 향상시키는 제조 방법을 개발하였다. 실란 화합물이 코팅된 복합막의 표면 성질이 막 오염 지수 MFI 값에 미치는 영향을 살펴보았다. 상용화된 역삼투막(RE1812-LP)과 나노여과막(ESNA 4040-LF) 복합막을 기저막으로 사용하여 실란 커플링제의 농도를 달리하여 개질 복합막을 제조하였다. 실란 커플링제 aminopropylmethoxydiethoxysilane은 아민 관능기와 3개의 알콕시 관능기를 가지며 아민 관능기가 가지는 친수성 특성이 개질막의 투과 수량 및 내오염성에 미치는 영향을 조사하였다. 개질막의 실란층의 안정적인 형성을 확인하기 위하여 FE-SEM, 접촉각 측정 및 제타 전위값 등의 표면 특성 변화를 살펴보았다. 특히 개질된 나노여과막의 2가 이온 수용액을 공급수로 할 경우 염제거율에 대한 영향 없이 내오염성이 현저히 증가함을 확인하였다.

Abstract: The primary objective of this study is to increase the extent of water flux and fouling resistance of nanofiltration or reverse osmosis membranes. This study was performed to investigate the effect of surface characteristics of silane coated membranes on modified fouling index. Commercial polyamide composite RO membrane (RE1812-LP) and NF membrane (ESNA4040-LF) were treated with silane coupling agents in ethanol at five different concentrations. The silane coupling reagent, aminopropylmethoxydiethoxysilane, contains one aminoalkyl and three alkoxy groups. The hydrophilic effect of aminoalkyl group of APMDES on the permeability and fouling resistance of the modified membrane was examined. The surfaces of the modified membranes were characterized by FE-SEM, contact angle analyzer, and zeta potentiometer in order to confirm successful sol-gel methods. The modified NF membranes showed significantly enhanced water flux and fouling resistance without a decrease in salt rejection in divalent ionic feed solution.

Keywords: fouling resistance, nanofiltration, reverse osmosis, silane coupling agent, hydrophilicity

1. 서 론

고분자의 상 전이 및 계면 중합 기술의 향상은 분리막 재료의 성능향상을 가져왔으며 이에 따른 수처리 공정 분야의 발전이 급속히 진행되고 있다. 막 분리 여과 기술은 수자원 부족 현상이 심화가 진행되고 있는 우리나라에서도 대체 수자원 확보의 한 가지 방안으로 많은 보급이 이루어져 왔다. 국내 수자원 공급량의 부족 등은 막 분리를 이용한 해수담수화 연구, 용수 재이용 등

의 분야에서 많은 연구 결과를 보이고 있으며 국내 정수시설의 노후화에 따른 개선 방안으로 막 여과 공정이 적극적으로 검토 및 시운전 되고 있다.

막 여과 공정은 생산 수량의 규모에 따라 경제성에 차이를 보이나 최근 분리막 제조 기술의 발달로 해수담수화는 톤당 0.5 \$ 수준으로 그 생산 비용이 기존 고도정수 처리 비용과 비슷한 수준으로 낮아졌으며 에너지 자원이 부족한 우리나라의 경우도 정수 전 염의 농도가 비교적 낮은 하천수나 호소수의 정수 비용은 톤당 0.5 \$ 미만으로 추정되어 산업용수의 생산에 널리 보급되어

[†]주저자(e-mail : known@deu.ac.kr)

왔다.

분리막의 정수 처리 공정 적용은 기존 고도 정수 처리 공정에 비해 수질이 크게 향상되고도 풍부한 유량을 생산할 수 있는 막 분리 재료의 개선에 힘입은 바가 크다. 고유량의 역삼투분리막 또는 나노여과 분리막의 수 처리 공정이 대표적인 경우이다. 역삼투 또는 나노여과 분리막의 최근 20여 년간의 연구는 대부분 기존 염 제거 성능을 유지하면서도 투과 수량을 향상시키는 분야에 관심이 집중되어 왔다[1-8].

분리막 소재의 정수 처리 공정에서 투과 수량 이외에 많은 관심이 모아진 분야는 내구성이다. 역삼투 분리막 또는 나노 여과막의 내구성은 활성층을 이루는 polyamide층의 열화도 또는 오염도에 의해 결정된다. 열화는 주로 공급수에 함유된 잔류 염소에 의해 일어나며 염 제거 성능이 악화되는 결과를 가져와 분리막의 수명을 단축시키게 된다[9,10]. 반면 오염은 활성층의 표면에 입자성 물질이 축적되거나 미생물의 번식이 발생하여 사용 시간의 증가에 따른 막 오염 현상이 일어나게 된다. 이러한 막 오염은 급속한 생산 수량의 감소를 유발하며 정수 공정 중 막 세정 주기 감소, 세정 비용 증가 등 부대 운영 비용의 증가 요인이 될 뿐만 아니라 분리막의 수명을 단축시켜 교체 주기를 단축시키는 문제를 일으킨다[11].

분리막의 염 제거 성능은 활성층 polyamide의 주쇄 구조에 의해 결정되어지는 반면 투과 수량의 향상이나 내염소성, 내오염성은 polyamide 활성층의 표면 구조의 조절에 의해 제어가 가능하다. 표면적의 향상을 통하여 투과 수량을 향상시키는 방법은 현재 가장 많이 알려진 분리막의 성능 향상 방법이며 최근에는 표면 전하의 조절을 통하여 염소에 대한 내구성이 향상된 분리막의 제조가 가능하다는 결과가 제시되었다[12,13].

표면 개질의 한 방법으로 세 개의 alkoxy 관능기와 한 개의 알킬 관능기를 갖는 silane 화합물이 탈수, 축합되어 polysiloxane을 갖는 sol-gel 축합 반응이 이용된 결과를 발표하였다. 이렇게 형성된 표면 개질막은 염소에 대한 내구성이 우수할 뿐만 아니라 염제거 성능도 향상되는 결과를 나타낸다[14]. 본 연구에서는 이러한 silane coupling 방법을 이용하여 특정 구조의 silane 화합물을 채택하여 막 오염 내구성을 향상시키고자 하였다. 3-aminopropylmethoxydiethoxysilane (APMDES) 화합물을 표면 개질제로 사용하여 polyaminopropylsiloxane

층을 형성하였다. 기존의 silane coupling이 혐수성을 띠는 alkyl 관능기를 가진 것에 반하여 본 연구에서는 물에서 약염기성 특성을 가지는 aminopropyl 관능기를 도입함으로써 친수성을 향상시키고자 하였다. 또한 pH가 약산성 영역에서 amino 관능기의 ammonium 염의 형태는 polyamide 분리막 표면에서의 carboxylate 음이온 영향으로 형성되어 있는 음전하의 표면을 중성 또는 양전하의 표면으로 바꾸어 줌으로써 막의 오염 현상을 지연시키고자 하였다. 오염도의 평가는 막 오염 지수 (Membrane Fouling Index) 값을 측정하여 확인하였으며 친수성 표면 개질제인 APMDES를 이용한 표면 개질이 분리막의 표면 조도 및 구조에 어떤 상관관계를 갖는지를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 장치

실험에 사용한 분리막으로는 ESNA1-LF-4040 (Hydranautics사, 미국) 나노여과막과 RE1812-LP (새한, 한국) 역삼투막을 모듈 상태로 구입, 분해한 후 평막 형태로 사용하였다. 표면개질에 사용된 실란 커플링 화합물 APMDES (Fluka, 98%, 일본)는 Absolute ethanol (Sigma-Aldrich, 99.9%, 미국)에 녹여 1.6 wt/v%의 희석용액 상태로 보관하였다. 나노여과막의 etching 시약으로는 potassium metabisulfite (Sigma-Aldrich, 99%, 미국)와 potassium persulfate (Sigma-Aldrich, 99%, 미국)를 시약급으로 정제없이 사용하였다. 시약급 sodium chloride (덕산화학, 98%, 한국), 시약급 calcium chloride (순정화학, 결정수 포함 70~78%, 일본)를 각각 1g 및 2g 이온 제거 성능 평가에 사용하였다. 결정수는 105°C에서 3시간 이상 건조하여 제거하였다. 내오염성 평가 실험에 사용된 오염원 화합물로는 sodium dodecylsulfate (SDS, 순정화학, 98%, 일본), casein (순정화학, 일본)를 사용하였다. 이온이 제거된 순수에 이온성 염 화합물 또는 염과 오염원 화합물을 혼합 첨가하여 만든 인공염수를 평가를 위한 공급수로 사용하였다.

실험에 사용된 평막형 투과 평가장치는 Fig. 1에 나타내었다. 공급수 용액은 40 L의 원수 탱크에서 주입되며 간접 냉각 방식으로 25°C를 유지하였다. 셀의 구조는 cross-flow방식으로 이루어지며 유효 투과면적은 27.1 cm²이다. 6개의 투과 셀이 연결되어 있어 동일한

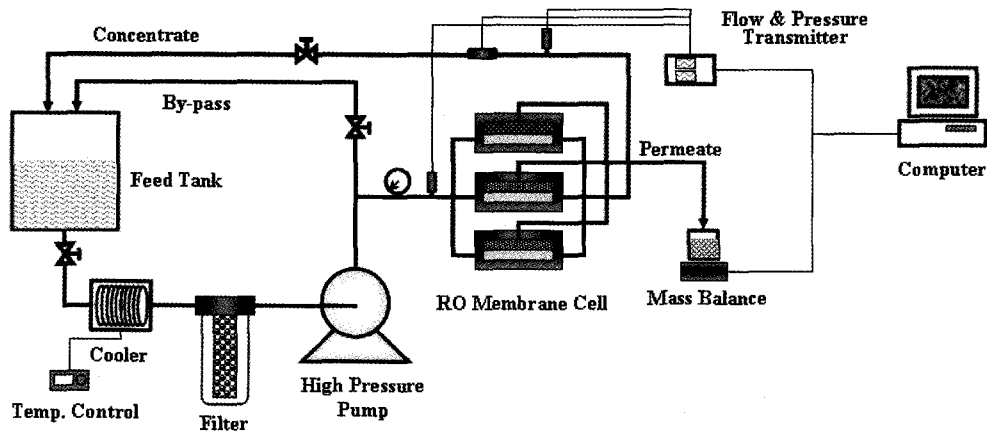


Fig. 1. A schematic diagram of RO membrane cell testing apparatus.

운전 조건에서 6장의 분리막이 동시에 평가가 가능하도록 하여 테스트 외부 환경에 의한 오차를 최소화하였다. 염제거 성능은 conductivity meter (Istek, 460CP)을 이용하여 전기전도도 변화를 조사하였다.

2.2. 표면 개질막의 제조

나노여과막 표면에 묻어있는 보관용액 및 기타 불순물을 제거하기 위해 표면을 순수로 세척한 후 유리판에 막 뒷면부분에 코팅액이 스며들지 않도록 가장자리를 접착제로 완전히 밀착 고정시켰다. 고정된 나노여과막을 5%의 propylene glycol 수용액에 2분간 함침한 후 40°C에서 1차 건조하였다. 0.1 M의 potassium persulfate와 potassium metabisulfite 혼합용액으로 30분 동안 함침시킨 후 잔여용액을 제거하고 40°C에서 건조시켰다. 미리 준비한 5가지 농도(0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.4 wt%, 0.8 wt%, 1.6 wt%)의 APDMES 용액으로 표면을 코팅한 후 50°C에서 3분간 2차 건조시킨 후 상온 암실에서 보관하였다. 얻어진 표면 개질나노여과막을 APDEMS_n으로 명명하였으며 이때 n은 제조 과정에서 사용된 실란 용액의 % 농도를 의미한다. 제조되어진 개질막의 분석은 전계 방사 주사현미경(SEM, Lisa, stereoscan 440, 미국)을 사용하여 막 표면의 image 변화를 확인하였으며, 접촉각 측정기(Phoenix300, First Ten Angstrom, 미국)를 사용하여 막 표면의 친수성 변화를 살펴 보았다. 기저막과 가장 높은 농도의 실란 용액으로 개질한 막 간의 표면전하 차이를 제타전위 측정기(Otska Electronics, ELS-Z, 일본)를 이용하여 측정하였으며 이때 pH는 6.35, 전해질 용액은 KCl 10 mM의 NaCl 수용액을 사용하여 60 V의 전압에서 평가하였다.

2.3. 투과 성능 평가 및 내오염성 평가

제조된 막을 투과 셀에 장착한 후 막 표면에 남아있을 수 있는 잔유물을 제거하기 위하여 30분간 공급수로 순수를 저장한 후 저압 운전으로 평가기에 장착된 막을 세정하였다. 세정이 끝난 후 공급수를 NaCl 수용액 또는 CaCl₂ 수용액으로 교체한 후 30분 간 평가하고자 하는 압력에서 운전하여 막의 압밀화에 의한 유량 저하가 사라질 때까지 안정화시켰다. 막의 염 제거 성능은 1가 이온과 2가 이온 각각의 염에 대하여 조사하였다. 1가 이온의 평가는 역삼투 분리막 및 나노여과막을 기저층으로 사용하여 얻은 막 모두 평가하였으며 공급수로는 0.2 g/L의 NaCl 수용액을, 운전압력은 15 kg/cm², 평가시 공급수조의 온도는 25°C로 유지하여 평가하였다. 2가 이온의 평가는 나노여과막을 기저층으로 사용하여 얻은 막에 한하여 평가하였으며 0.1 g/L의 CaCl₂ 수용액을 공급수로 사용하여 10 kg/cm²의 운전압력, 25°C 조건하에서 평가하였다. 셀을 지나가는 공급수의 유속은 두 기저층 막의 개질 효과 비교를 위하여 1가 이온, 2가 이온 모두 4 L/min으로 조절하여 사용하였다. 유량은 여과수를 10분 단위로 비이커에서 채집하여 무게로 측정하고 이를 식 (1)을 이용하여 유량으로 환산하였다. 염 제거율은 공급수의 염농도와 여과수의 염의 농도를 전도도계를 이용하여 측정하고 이를 식 (2)와 같이 계산하여 나타내었다.

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

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

였다.

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

내오염성 실험에 사용된 공급수는 막의 안정화를 이룬 공급수 용액에 양이온 계면활성제 sodium dodecyl-sulfate solution (SDS, Aldrich-Sigma) 100 mg/L를 첨가한 후 10분 단위로 투과수량을 측정하였다. 공급수 용액은 1가 이온 용액으로 0.2 g/L의 NaCl 수용액을, 2가 이온 용액으로 0.1 g/L의 CaCl₂ 수용액을 사용하였다. SDS는 비교적 오염속도가 빨라 10 kg/cm²의 운전압력, 25°C, 4 L/min의 유속 조건하에서 강제 오염 실험을 실시하였다. 비전하성 유기물에 대한 오염도를 측정하기 위하여 공급수 용액에 casein 단백질 100 mg/L를 첨가한 후 투과수량을 측정하였다. 공급수 용액은 0.1 g/L의 CaCl₂ 수용액을 사용하였다. casein 단백질은 오염속도가 느려 15 kg/cm²의 운전압력, 25°C, 4 L/min의 유속 조건하에서 30분 간격으로 투과수 유량 측정을 실시하였다.

오염도의 비교를 막 오염 지수(MFI, modified fouling index)를 계산하였다. 일반적으로 MFI는 정밀여과막의 오염성을 평가하는데 사용하는 방법으로 사용되는 일반적인 방법이다. 본 연구에서는 역삼투막 및 나노여과막의 오염도를 측정하기 위하여 상기 평막 셀 테스트 장치를 이용하여 MFI 값을 계산하여 비교하였다.

분리막의 오염도 조사를 위하여 일반적으로 오염성이 크다고 알려진 계면활성제 중 하나인 SDS와 수용성 단백질 중 하나인 casein을 오염원으로 선정하여 강제 오염을 시켜 유량의 감소 속도를 측정하였다. 유기물에 의한 분리막의 다른 오염원으로 NOM (Natural Organic Material, Aldrich Co.)을 사용할 수 있으나 실험 방법상 cellulose 계 한외여과막을 이용한 투석법을 통하여 일정 크기로의 정제 후 사용할 경우 정확한 농도 결정이 어려웠으며 오염 속도 또한 느리게 진행되어 오염도 비교에 어려움을 겪을 뿐만 아니라 재현성도 떨어져 본 연구에서의 오염 물질에서 배제하였다. 균일한 강제 오염 실험 조건을 위해서는 정제된 시약을 직접 투입하는 것이 효과적이는데, 특히 실험실에서 강제 fouling 특성을 관찰하기 위하여 상업화된 시약급 오염원 물질을 구매하여 정제없이 바로 사용하였다.

유기물의 분리막 오염을 계수화하기 위하여 막 오염

지수 MFI를 시간별로 측정하였다. MFI는 수처리 공정에서 역삼투막이나 나노여과막의 전처리 공정 수준을 결정하기 위하여 공급수의 수질을 계수화한 값으로 사용된다. 0.45 μm의 공경을 가지는 정밀여과막에 공급수를 투과하여 투과 유량에 따른 유속값의 변화율을 의미하는 MFI는 정밀여과막이 입자성 물질에 의해 오염되는 정도를 비교하는 값으로 유용하게 사용된다.

막의 표면에 cake가 형성되어 유량이 감소할 경우의 압력에 따른 유량의 변화는 식 (3)으로 표현될 수 있다. P는 구동압력, η는 물의 점도, R_m은 막의 저항, R_c는 cake에 의한 저항, A는 막의 표면 면적, V는 유량을 뜻한다.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_c)} \quad (3)$$

R_c는 막의 표면에 입혀지는 입자의 양에 비례하는 값이며 투과 수량에 비례하며 표면적에 반비례하는 값으로 표현할 수 있다. 이때 비례상수 I를 오염 지수 (fouling index)로 표현하면 식 (4)와 같이 쓸 수 있다.

$$R_c = \frac{V}{A} \times I \quad (4)$$

식 (3)을 일정 압력 조건에서 적분한 후과 (4)를 연립하면 일반적으로 cake filtration equation으로 잘 알려진 (5)이 유도되어지며 이를 V와 t/V의 함수로 놓으면 식 (6)과 같이 V의 변화율이 MFI값이 되며 이를 이용하면 투과수량 측정만으로도 MFI를 얻을 수 있다. 여기서 1/Q는 t/V를 의미한다.

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_f}{A \Delta P} + \frac{\mu I}{2A^2 \Delta P} V \quad (5)$$

$$\frac{1}{Q} = a + MFI \times V \quad (6)$$

MFI는 막 표면에서 형성되는 오염물에 의한 cake 형성이 투과 유량에 비례한다는 가정하에서 얻어지는 막 오염 지수값이다. MFI는 정밀여과막과 같이 입자에 의해 형성되는 cake 때문에 발생하는 투과 저항에 대한 설명으로는 아주 유용한 지수로 활용된다. 반면 나노여과막이나 역삼투막의 경우처럼 전처리를 통해 입자성

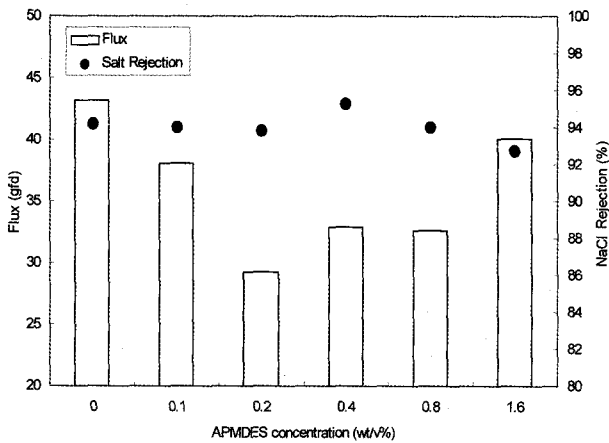


Fig. 2. Permeability and selectivity of silane-treated RO membranes.

물질은 제거되고 오염물질이 주로 유기물 또는 콜로이드성 무기물에 의해서 표면이 오염되는 경우에는 정밀여과막과 같은 cake 형성이 어렵고 fouling 누적 시간도 길어지는 단점이 있어 수처리 plant에서는 큰 의미를 가지지는 못한다. 하지만 최근 오염에 대한 사전 조사 연구가 활발히 진행되면서 한외여과막, 나노여과막, 역삼투막 등에서도 오염도 예측을 위한 모델링을 위하여 MFI값을 활용하는 연구 결과들이 보여지고 있다[15-17]. 본 연구에서는 입자가 없는 순수에 유기물 또는 단백질의 함량을 높여 fouling 누적 시간을 짧게 하여 cake 층의 형성은 아니지만 유기물이 표면에 충분히 수착될 수 있는 조건으로 투과 실험 조건을 설정하여 실란 화합물이 표면에 개질된 polyamide계 나노여과막 및 역삼투막의 오염도를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 막 투과 성능

APMDES 실란 화합물로 처리한 표면 처리막을 각각 기저층으로 사용한 역삼투막(RE1812-LP)과 나노여과막(ESNA1-LF-4040)과 함께 투과 성능을 평가하였다. 본 연구에 사용된 RE2012-LP는 가정용 정수에 적용되는 고유량의 역삼투막이며 ESNA1-LF는 산업용 정수에 적용되는 고유량 나노여과막이다. Fig. 2는 APMDES가 표면 처리된 역삼투막과 기저막으로 사용된 역삼투막의 NaCl 용액에 대한 투과 성능을 나타내었다. 초기 투과 성능에 있어서 APMDES의 표면 개질은 염제거율은 유사한 결과를, 유량은 감소한 결과를 보이고 있다. Fig. 3의 (a)는 APMDES가 표면 처리된 나노여과막과 기저막으로 사용된 나노여과막의 NaCl 용액 투과 성능을 나타내었으며 Fig. 3의 (b)는 (a)에 사용된 막과 동일한 평막에서 채취한 막에 대하여 CaCl₂ 용액에서의 투과 성능을 평가한 결과이다. APMDES가 표면 처리된 나노여과막의 NaCl 용액에 대한 투과 성능은 역삼투막과 유사한 결과를 보이고 있으나 CaCl₂ 용액에서의 투과 성능은 기저막과 유사한 염제거율을 유지하면서도 유량이 향상되는 결과를 보이고 있다.

실란 화합물의 표면 개질은 새로운 실란층의 형성으로 막 저항의 증가가 예상되며 이에 따른 유량의 감소를 유발할 수도 있으나 반면 개질된 표면에 말단기 amine 관능기가 도입되면서 막 표면이 친수화된 환경을 가짐으로서 물의 투수성의 향상에 따른 유량 향상도 기대할 수 있다. 친수성의 증가는 접촉각의 측정으로

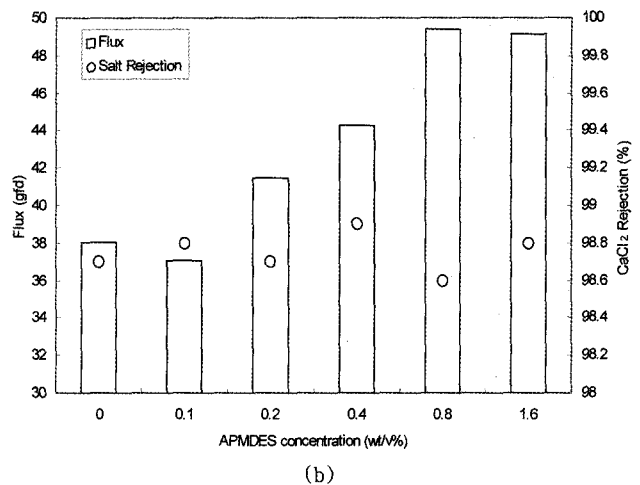
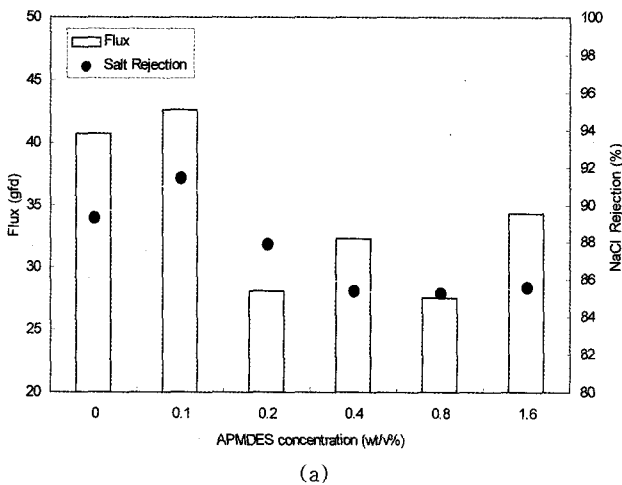


Fig. 3. Permeability and selectivity of silane-treated NF membranes; (a) NaCl feed solution and (b) CaCl₂ feed solution.

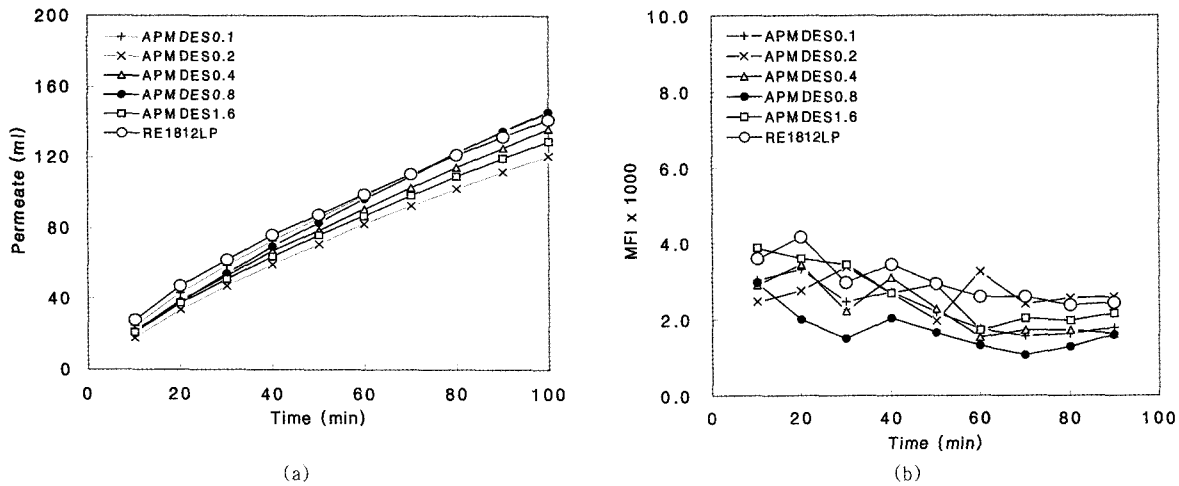


Fig. 4. The water permeability of RO membranes after addition of SDS to feed solution; (a) permeate volume and (b) MFI.

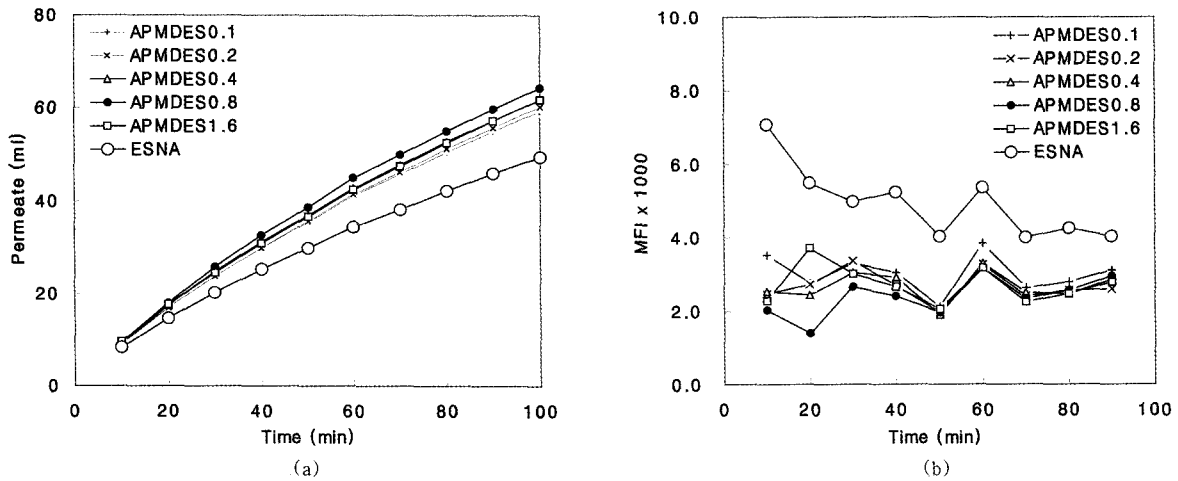


Fig. 5. The water permeability of NF membranes after addition of SDS to feed solution; (a) permeate volume and (b) MFI.

확인할 수 있다. 실제 평가 결과에서는 사용된 공급수의 종류에 따라 NaCl 수용액은 유량의 감소, CaCl₂ 수용액에 대해서는 유량 증가를 보이는데 이는 용액 내 금속 이온의 전하량 차이에 따른 표면의 amine 관능기와 금속 이온간의 정전기적 결합의 세기에 따라 실제 막 분리가 일어나는 기저층의 polyamide층에서의 유효농도의 차이를 가져온 결과로 예상되어진다.

3.2. 강제 오염에 따른 막 투과 성능 변화

Fig. 4는 역삼투막과 역삼투막에 실란 화합물이 처리된 막에 대하여 계면 활성제 SDS와 NaCl 수용액을 포함하는 feedwater를 평막셀에서 투과한 결과이다. 공급수의 조성은 계면 활성제 SDS의 농도를 100 mg/L, NaCl의 농도를 0.2 g/L으로 조절하였으며 외부에서 충

분히 섞은 후 공급수조에 투입하였다. Fig. 4(a)의 시간에 따른 투과수 양은 큰 차이를 보이지 않았으나 Fig. 4(b)에서 볼 수 있는 것처럼 이를 MFI로 계산한 결과에서는 실란 처리된 화합물의 MFI 값이 줄어드는 경향성을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 나노여과막 및 실란 화합물이 처리된 나노여과막의 SDS 강제 오염 결과에서 더 크게 나타나며 그 결과를 Fig. 5에 제시하였다. 나노여과막 실험에 사용된 공급수의 조성은 계면 활성제 SDS의 농도를 100 mg/L, CaCl₂의 농도를 0.1 g/L로 조절하였으며 외부에서 충분히 섞은 후 공급수조에 투입하였다. Fig. 5(a)의 투과수 양에 있어서 ESNA와 실란 화합물이 처리된 막의 차이가 크게 나타나며 Fig. 5(b)의 MFI 값은 ESNA의 초기 오염이 두드러지게 심하다는 것을 보여주고 있다. 코팅에 사용된 실란 농도

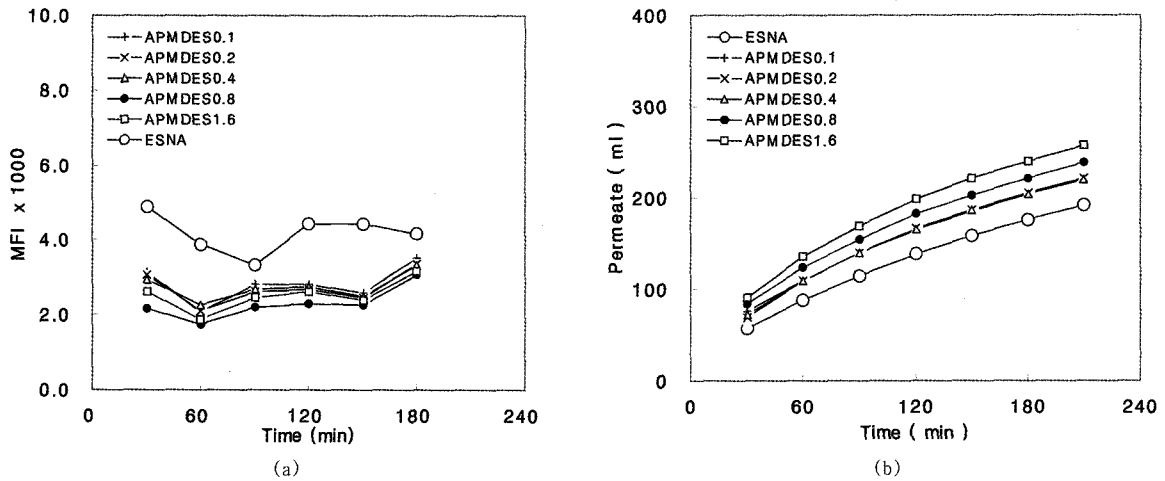


Fig. 6. The water permeability of NF membranes after addition of casein to feed solution; (a) permeate volume and (b) MFI.

는 MFI 값에 큰 영향을 주지 않는데 이는 실란이 0.1 wt/v%의 작은 농도라도 막 표면에 고루 개질되었음을 의미하며 잉여 실란이 내오염성을 증가하는 효과는 크게 나타나지 않는 것으로 보인다. Casein과 같은 단백질과 같은 비전하성 유기물에 대한 나노여과막 및 실란 화합물이 처리된 나노여과막의 강제 오염 실험 결과를 Fig. 6에 제시하였다. SDS와 같은 계면활성제보다 오염 속도가 느려 측정단위를 30분 간격으로 늘렸으며 구동 압력도 15 kg/cm²으로 늘려서 실험하였다. Fig. 6에 투과 수량 및 MFI 값을 나타내었으며 오염에 걸리는 시간이 늘어나고 ESNA 막의 MFI 지수값이 SDS 오염원에 비해 줄기는 하였지만 실란 화합물이 처리된 ESNA 막은 SDS 오염원과 casein의 MFI 값이 유사한 결과를 보임을 나타내고 있다.

3.3. Characterization

일반적으로 역삼투막이나 나노여과막의 투과특성은 활성층 박막의 표면구조, 친수성, surface roughness, surface charge 등의 물리적 성질과 깊은 연관성을 가지고 있다. 표면 구조는 FE-SEM을 통하여 확인할 수 있으나 표면에 형성된 실란층의 두께나 조도에 관한 수치적인 정보를 얻는 것은 쉽지 않으며 표면 처리 전 후의 변화만을 관찰할 수 있다. Fig. 7, 8에 APMDES가 표면 처리된 분리막의 FE-SEM image를 나타내었다. APMDES 농도의 증가에 따라 표면에 새로운 고분자층의 형성이 이루어짐을 확인할 수 있다.

분리막 표면의 물리적 성질 변화를 측정하는 유용한 방법 중 하나는 접촉각의 측정이다. 접촉각은 표면의

친수성을 비교할 수 있는 물리적 양으로 분리막의 유량과 밀접한 관계를 갖는다. Alkyl 또는 vinyl 관능기를 가지는 silane 화합물의 경우 친수성이 낮아 분리막의 유량 감소가 크게 나타나므로 본 연구에서는 Amino 관능기를 가지는 silane 화합물을 선택하여 표면에 형성되는 polysiloxane층의 친수성을 향상시켜 유량 감소를 저하시키고자 하는 의도로 APMDES를 표면 개질 화합물로 선택하였다. Fig. 9에 APMDES가 표면 처리된 분리막의 접촉각 측정 결과를 나타내었다. 역삼투막을 기저막으로 사용한 경우 접촉각은 현저히 줄어들며 친수화가 급격히 일어남을 확인할 수 있다. 역삼투막의 친수성이 0.1 wt/v%의 APMDES 용액으로 처리하였을 때 이미 표면 전역에 고루 개질이 일어났음을 추측할 수 있으며 이는 Fig. 4의 MFI 결과가 APMDES_{0.1}에서 이미 높은 농도의 MFI 값과 유사한 값을 갖는다는 것과 일치하는 결과임을 알 수 있다. 반면 나노여과막의 경우 기저막과 실란 처리가 된 막 사이의 접촉각 변화는 크게 나타나지 않음을 볼 수 있다. 이는 기저막의 친수성이 APMDES의 개질로 이루어진 polysiloxane층의 친수성과 유사함을 의미한다. 접촉각이 가장 작은 값을 가진 APMDES_{0.8}이 실제로 Fig. 4, 5의 결과에서 보여 주듯 MFI값이 상대적으로 가장 작은 값을 갖는 것을 보여주고 있다.

제타 전위값은 표면의 전하에 관한 변화 유무를 알려준다. 본 연구에서는 개질제 용액 최고 농도인 0.16 wt/v%에서 제조한 개질 역삼투막, 나노여과막과 상용막들의 제타전위를 측정하였다. 제타 전위의 측정은 2개의 샘플을 무작위 채취하여 실시하였으며 그 결과는

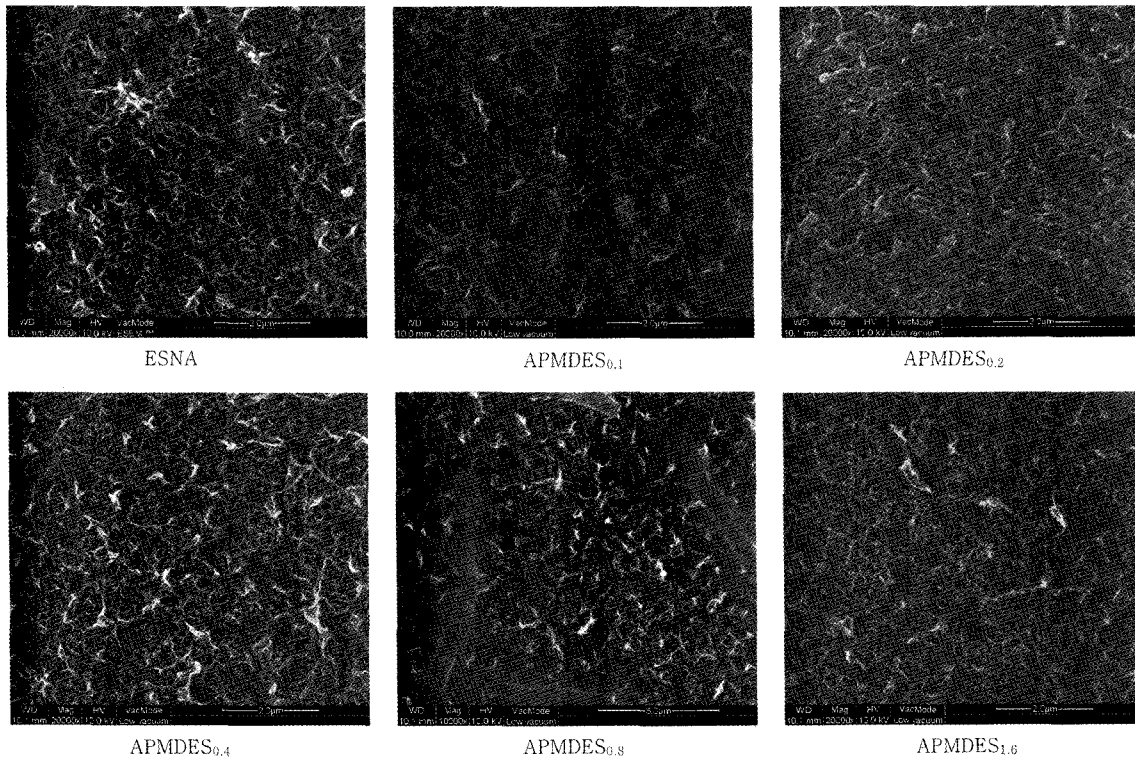


Fig. 7. SEM images of ESNA and APMDES treated ESNA membrane.

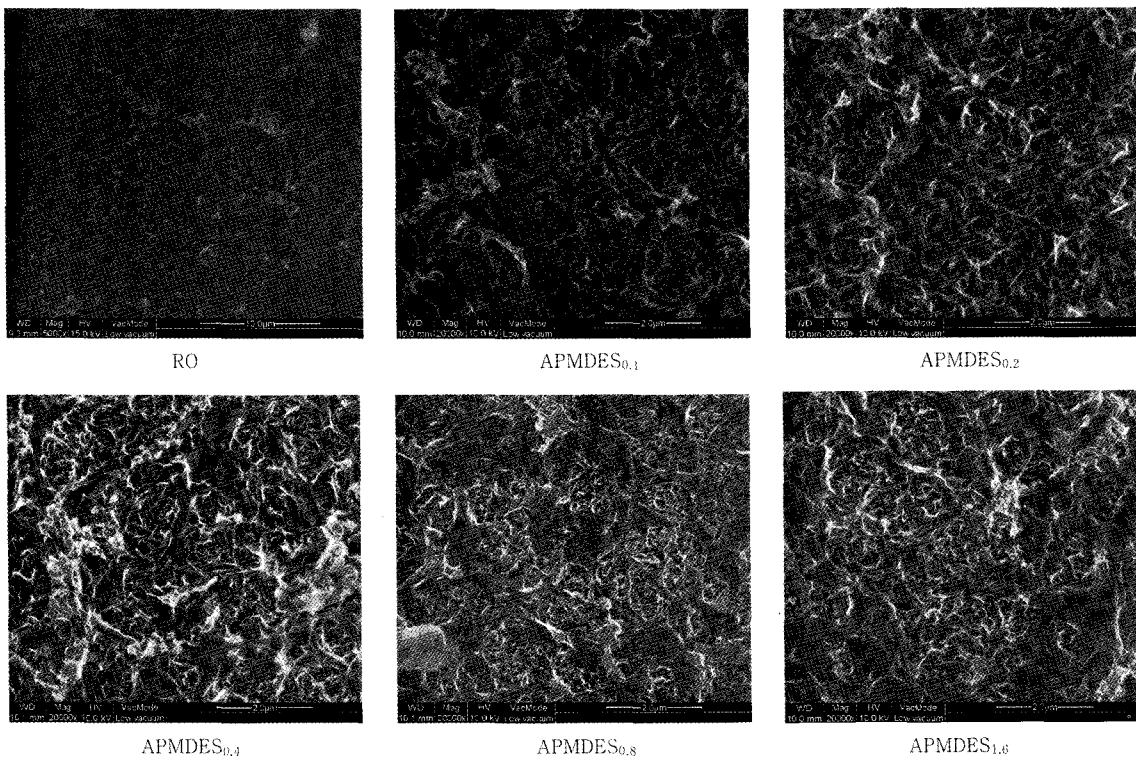


Fig. 8. SEM images of RE1812-LP and APMDES treated RE1812-LP membrane.

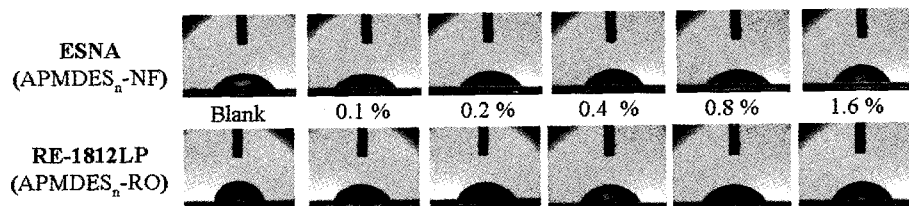
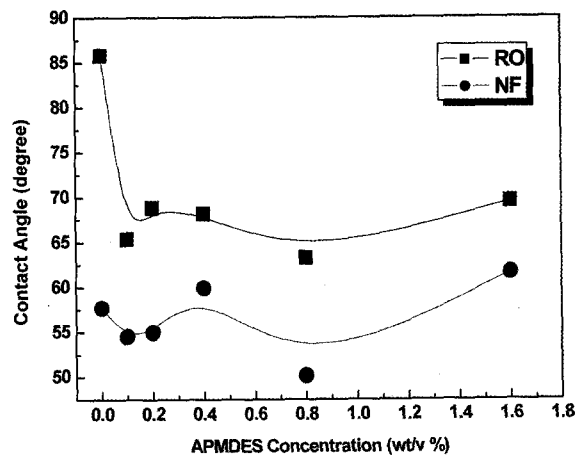


Fig. 9. The effect of silane treatment of RO and NF membranes on contact angle.

Table 1. Zeta Potential Changes by Silane Coupling on Membrane Surface

	RE1812-LP (RO)	ESNA4040-LF (NF)	APMDES _{0.16} -RO	APMDES _{0.16} -NF
Zeta potential (mV)	-23.5	-35.7	-6.08	-0.29
	-25.8	-33.3	-7.45	-4.58

Table 1에 나타내었다. 상용막의 음전하는 표면에 계면 중합하지 않은 폴리아미드 말단기의 carboxylate 음이온에 의한 것으로 추정되며 개질막의 중성에 가까운 음전하는 APMDES의 aminopropyl 관능기가 표면에 산재하여 carboxylate 음이온에 가리움 효과를 유발한 것으로 추측된다. 이러한 급격한 표면 전하의 중성화는 SDS나 casein의 역삼투막 표면 수착을 막아주는 원인으로 추측된다.

4. 결론

본 연구에서는 폴리아미드 복합막의 구조를 가지는 역삼투막 및 나노여과막 지지체에 친수성 실란 화합물을 sol-gel condensation 방법으로 개질하여 내오염성이 향상된 복합막을 제조하였다. 복합막의 친수성을 향상하고 표면 전하를 조절하기 위하여 amino 관능기를 말단기로 가지는 APMDES를 선택하였으며 코팅 농도에

따른 투과 특성, 내오염성을 조사하였다. 오염성의 비교는 계면 활성제 SDS와 단백질 casein을 강제 오염물질로 선정하여 시간에 따른 유량 변화를 살펴보았으며 막 오염 지수 MFI 값을 구하여 비교할 수 있었다. 표면 개질의 확인은 FE-SEM과 표면 접촉각 측정 및 표면 전하의 측정을 통하여 이루어졌다. 개질된 역삼투막의 경우 실란 코팅 전에 비하여 초기 유량이 감소하는 경향을 보이나 내오염성은 크게 일어나지 않음을 볼 수 있었다. 반면 나노여과막은 실란 코팅 전에 비하여 유량도 향상하였으며 MFI 값이 크게 낮아지는 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 연구 결과는 본 연구에서 폴리아미드 활성층을 갖는 나노여과막에 내오염성을 가지며 유량도 향상되는 표면 처리 방법의 막 제조법을 개발하였음을 의미하며 나노여과막의 수처리 적용 공정의 확대에 도움이 될 것으로 전망된다.

감 사

본 연구는 동의대학교 일반연구과제 지원(2005AA178)으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. E. Tomaschke, Interfacially synthesized reverse osmosis membrane containing an amine salt and processes for preparing the same, *US Patent* 4,872,984 (1989).
2. M. Hirose, H. Ito, and Y. Kamiyama, Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes, *J. Memb. Sci.*, **121**, 209 (1996).
3. M. Hirose, Y. Minamizaki, and Y. Kamiyama, The relationship between polymer molecular structure of RO membrane skin layers and their RO performances, *J. Memb. Sci.*, **123**, 151 (1997).
4. M. Hirose, T. Ohara, and M. Ando, Highly permeable composite reverse osmosis membrane, *US Patent*, 6,171,497 (2001).
5. N. N. Li, M. A. Kuehne, and R. J. Petersen, High flux reverse osmosis membrane, *US Patent* 6,162,358 (2000).
6. M. Hirose, H. Ito, M. Maeda, and K. Tanaka, Highly permeable composite reverse osmosis membrane, method of producing the same, and method of using the same, *US Patent* 5,614,099 (1997).
7. J. E. Tomaschke, Amine monomers and their use in preparing interfacially synthesized membranes for reverse osmosis and nanofiltration, *US Patent*, 5,922,203 (1999).
8. M. Hirose, H. Ito, and Y. Kamiyama, Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes, *J. Memb. Sci.*, **121**, 209 (1992).
9. Y.-N. Kwon and J. O. Leckie, Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes: I. Changes in chemical/morphological properties, *J. Memb. Sci.*, **283**, 21 (2006).
10. C. J. Gabelich, J. C. Frankin, F. W. Gerringer, K. P. Ishida, and I.H. Suffet, Enhanced oxidation of polyamide membranes using monochloramine and ferrous iron, *J. Memb. Sci.*, **258**, 64 (2005).
11. 김노원, 역삼투 분리막 표면 특성의 내오염성 상관관계 연구, *멤브레인*, **12**, 28 (2002).
12. M. Elimelech, W. H. Chen, and J. J. Waypa, Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer, *Desalination*, **95**, 269 (1994).
13. J. Y. Koo, N. Kim, and J. E. Kim, Selective membrane having a high fouling resistance, *US Patent* 6,913,694 (2005).
14. 김영길, 김노원, 이용택, 역삼투분리막의 표면개질을 통한 내염소성 향상에 관한 연구, *멤브레인*, **15**, 320 (2005).
15. C. Park, H. Kim, and S. Hong, Prediction of membrane fouling Index by Happel cell model, *J. of the Korea Soc. of Water and Wastewater*, **19**, 632 (2005).
16. S. F. E. Boerlage, M. Kennedy, M. P. Aniye, and J. C. Schippers, Applications of the MFI-UF to measure and predict particulate fouling in RO systems, *J. Memb. Sci.*, **220**, 97 (2003).
17. C. Park, H. Kim, S. Hong, and S.-I. Choi, Variation and prediction of membrane fouling index under various feed water characteristics, *J. Memb. Sci.*, **284**, 248 (2006).