



중공사막 외부표면의 제타전위 측정방법 고찰

Measurements and methods for analyzing zeta potential of the external surface of hollow fiber membranes

이태섭 · 이상엽 · 이주희 · 홍승관*

Taeseop Lee · Sangyoup Lee · Joohee Lee · Seungkwan Hong*

고려대학교 건축·사회환경공학부 물환경플랜트공학 연구실

(2009년 4월30일 접수 ; 2009년 2008년 6월8일 수정 ; 2009년 6월12일 채택)

Abstract

A new method and equipment for measuring the zeta potential of the external surface of hollow fiber (HF) membranes is reported. An existing commercial streaming potential analyzer in conjunction with home-made test cells was used to determine the electrokinetic surface characteristics of various HF membranes. It was shown that measurements of the external surface of HF membrane using the home-made test cells designed in this study were easy and reliable. The zeta potential values were quite accurate and reproducible. By varying the physical shape of the test cells to adjust hydrodynamics inside the test cells, several upgrade versions of home-made test cells were obtained. It was shown that the zeta potential of the external surface of HF membranes was most influenced by membrane materials as well as the way of surface modification. However, the overall surface charge of tested HF membranes were much less than that of commercial polyamide thin-film-composite (TFC) reverse osmosis (RO) membranes due to the lack of surface functional groups. For the HF membranes with the same material, the effect of pore size on the zeta potential was not significant, implying the potential of accurate zeta potential measurements for various HF membranes. The results obtained in this study are expected to be useful for better understating of electrokinetic surface characteristics of the external surface of HF membranes.

Key words : External surface, Hollow-fiber membrane, Streaming potential, Zeta potential

주제어 : 외부 표면, 중공사막, 흐름전위, 제타전위

1. 서론

막여과 공정이란 막을 여과재로 사용함으로써 원수를 통과시켜 분리·제거하여 원하는 수질의 처리수를 얻는 고도 처리방법을 일컫는다. 막여과 기술은 *Cryptosporidium* 이

나 *Giardia* 같이 작은 내염소성 미생물까지 제거 할 수 있기 때문에 수처리공정에서 점차 사용이 확대되고 있으며 (Davis and Masten, 2004), 정수처리, 하수재이용 및 해수 담수화 공정 등 다양한 분야의 수처리공정에 이용되고 있다. 막여과 공정에 이용되는 분리막은 공극(pore)의 크기에 따라

* Corresponding author Tel:+010-6518-9459, E-mail: skhong21@korea.ac.kr

정밀여과(microfiltration, MF), 한외여과(ultrafiltration, UF), 나노여과(nanofiltration, NF) 및 역삼투압(reverse osmosis, RO)등으로 구분되며 막의 형태에 따라 일반적으로 크게 평막(flat sheet)과 중공사막(hollow fiber)으로 구분된다. 일반적으로 공극의 크기에 따라 미세한 입자까지도 처리할 수 있지만 그 과정에서 막오염(fouling)을 유발시켜 막여과속도(flux)가 감소하여 공정 효율성의 저하를 초래하게 된다. Flux의 감소를 유발하는 fouling이 생기는 원인은 원수에 있는 입자나 유기물질 등이 공극을 막거나 막표면에 축적되어 저항을 발생시키기 때문이다. 막 표면의 제타전위(zeta potential)는 이들 막오염 유발물질과 막여과 공정에서 사용되는 분리막의 전기동역학적 상호작용(electrokinetic interaction)을 결정하는 주요한 인자이다.

제타전위란 분리막의 표면의 전하적 특성을 정량화한 값으로 원수 속의 fouling을 유발하는 물질들은 대부분 음전하를 띄고 있기 때문에 분리막 표면의 제타전위가 음전하의 값을 띄도록 만들 경우 전하반발력이 증가하여 막오염물질이 막표면에 축적되는 것을 상당부분 방지할 수 있다(Pontie et al., 1997; Fane et al., 1983). 또한 제타전위는 유체역학적 현상을 포함하는 물리·화학적 수치로, 표면 화학분야의 기초는 물론 응용적인 연구에 있어서도 중요하다. 분리막의 제타전위와 관련하여 많은 연구가 활발히 진행되어 왔다. 분리막의 표면의 개질(modification) 및 이를 통한 적용과 (Nystrom and Zhu, 1997; Nabe et al., 1997) 막의 세척과 관련된 중요한 지수로도 제타전위가 연구된 바 있다(Ven et al., 2008).

현재, 평막 형태의 막에 대한 제타전위 측정은 상용화된 제타전위 측정기기 등으로 쉽게 측정이 가능하며 이에 따라 많은 연구가 활발히 진행되어 왔다. 하지만 중공사막 형태의 경우 평막과 달리 상용화된 제타전위 측정기기가 없을 뿐더러 기존의 평막용 제타전위 측정장치를 이용할 경우 여러 개의 중공사막을 자른 후 얇게 펴서 붙인 후 평막용 측정 cell에 장착하여 측정을 시도하는데 이 경우 시간도 많이 소모되고 실험의 재현성 및 정확성 측면에서 많은 문제가 발생하게 된다. 중공사막 제조기술의 발전 및 적용성의 확대 등으로 향후 평막 못지 않게 중공사막의 활용도가 증가하고 있는 점을 감안할 때 보다 쉽고 정확한 방법으로 중공사막의 표면전하적 특성을 파악하는 것은 중공사막을 이용한 막분리 수처리공정의 효율성을 제고함에 있어 중요하다.

본 연구에서는 중공사막의 제타전위를 측정하기 위하여 여러 가지 형태의 test cell을 제작하여 기존의 평막용 제타전위 측정기기를 이용하여 중공사막 외부표면의 제타전위를 측정하였다. 고안된 test cell 및 측정법의 적용성을 판단하기 위하여 다양한 재질의 중공사막과 동일재질이나 막공

크기가 서로 다른 중공사막에 대한 제타전위도 함께 측정하였다. 본 연구를 통해 개발한 test cell 및 중공사막 제타전위 측정에 대한 프로토콜을 통해 활용도가 점차 증가하고 표면 개질을 통해 다양한 전기화학적 표면특성을 가지는 중공사막의 제타전위를 측정함으로써 중공사막의 막오염, 세척 및 표면개질효율성 등에 대한 평가가 보다 쉽게 이루어질 수 있을 것으로 기대된다.

2. 배경 및 원리

2.1 제타전위의 이론적 측정원리

계면동전위(electrokinetic potential)라고 불리는 제타전위(zeta potential, ζ)는 전기동역학적 현상으로 인하여 발생하는 전기적 이중층의 유동층을 통과하는 전위차를 말한다. 막 표면의 전위를 직접적으로 측정할 수 없지만 대신 이러한 제타전위를 실험을 통하여 측정함으로써 표면의 전기화학적 특성을 파악할 수 있다(Stumm, 1992). 제타전위의 측정은 전기이동(electrophoresis), 전기침투(electroosmosis), 흐름전위(streaming potential) 및 침전전위(sedimentation potential) 등을 이용하여 측정할 수 있다(Stumm, 1992). 본 연구에서는 흐름전위 방법을 이용한 제타전위 측정기기를 이용하였다. 흐름전위라는 것은 두 물체 사이를 전해질 수용액이 흐를 때 생기는 전위차를 말하며, 본 연구의 경우 막에 형성되는 전기 이중층과 이때 외부압력에 의하여 흐름이 발생할 경우 나타나는 흐름전위를 측정하며 기본적인 원리는 Fig. 1과 같다.

Smoluchowski는 원통형 기공내의 Poiseuille 흐름을 가정하여, 다음의 관계식을 제시하였다.

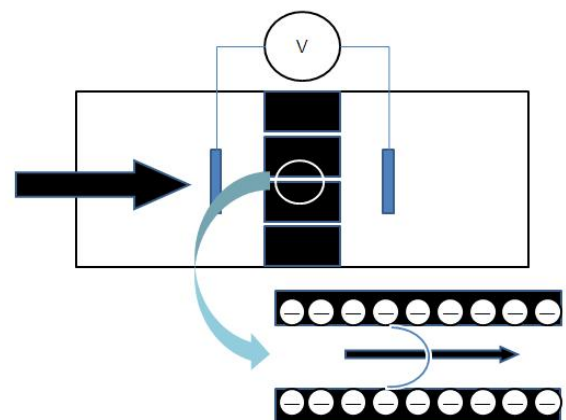


Fig. 1. Illustration of basic concept of streaming potential measurements

$$\frac{\Delta E}{\Delta P} = \frac{\epsilon \zeta}{\eta \lambda} \quad (1)$$

- λ : 전해질 용액의 전도도(mS/m)
- η : 전해질 용액의 점도(mPa/s)
- ζ : 제타전위(mV)
- E : 전압(mV)
- P : 압력(mbar)
- ϵ : 전해질의 유전율

일반적으로 식(1)에서 얻어진 제타전위는 ‘non-porous’ 표면에 대한 관계식으로 공극 크기에 대한 보정 항목을 포함하고 있지 않다. 이는 공극의 크기가 매우 작은 RO 및 NF 등의 막에서는 별 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나 중공사막의 경우 지금까지의 활용은 비교적 공극 크기가 큰 UF 및 MF에 이용되고 있으므로 이에 대한 영향을 살펴볼 필요가 있으며 본 연구에서는 막공 크기가 다른 동일 재질의 중공사막을 이용하여 식(1)의 적용성 여부를 파악하였다.

2.2 제타전위의 pH에 따른 변화원인

제타전위는 pH의 따라 민감하게 그 값이 변한다. 이는 Fig. 2에서와 같이 분리막 표면에 붙어있는 작용기들이 pH에 따라 수소이온의 농도가 변함으로써 작용기의 수소이온이 결합과 분리를 하면서 표면의 전하적 특성이 변화하기 때문이다. 하지만 상용화되어 있는 대부분의 중공사막은 재질적 특성 및 표면개질을 통해 상당한 작용기를 포함하는 평막형태의 RO, NF 및 UF 막과는 달리 사용되는 재질 대부분이 작용기가 없는 것으로 알려져 있으며 표면개질 또한 많이 이용되고 있지 않다.

이와 같이 제타전위의 값이 pH에 따라 변하면서 제타전위가 0이 되는 pH가 생기게 된다. 이 때의 pH를 등전위점

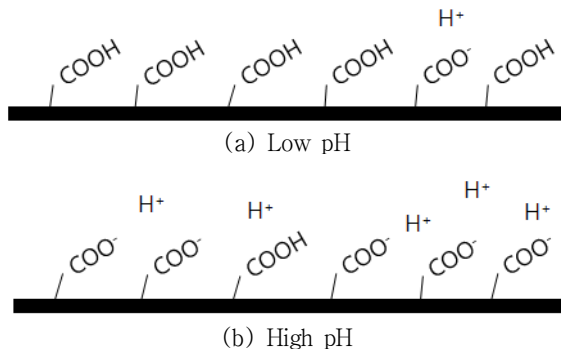


Fig. 2. Role of surface functional groups in membrane surface charge.

(isoelectric point, IEP)라고 부르며 IEP에서는 분리막 표면의 전위가 사라진다고 볼 수 있다(Szymczyk et al., 1997; Nystrom et al., 1994). pH에 따른 제타전위의 값을 보면 측정값의 변화에 따라서 분리막에 어떤 작용기들이 있는지를 알 수 있다. Fig. 3에서 나타나듯이 분리막의 표면에 알칼리 작용기가 많게 되면 pH가 높아질수록 제타전위 값이 양에서 음으로 떨어지며, 산성작용기가 있는 경우에는 pH가 높아질수록 음으로 제타전위가 증가하게 된다.

2.3 평막의 제타전위 측정 방법

본 연구에서 사용된 제타전위 측정기기인 Anton Parr의 Surpass 모델의 경우, 흐름 전위(streaming potential)를 실험으로 측정하는 뒤 이를 식 (1)에 대입하여 제타전위 값을 계산하게 된다.

제타전위의 측정을 위한 샘플 제작은 다음과 같다. 평막을 측정 할 경우 일정한 크기의 샘플이 필요하며, 그 크기는 40 mm × 15 mm 로 2개가 필요하다. 샘플 2개 중 하나의 샘플은 아래 Fig. 4와 같이 홈(hole)을 만들어 그 사이로 수용액이 흐르는 공간(channel)을 형성시킨다. 그 후 Fig. 5 처럼 샘플 두 개와 spacer foil과 sealing foil을 부착시킨 후에 투명 아크릴 마운트(mount)를 clamping cell에 넣은 후 고정시키고 기기에 장착하여 제타전위를 측정한다.

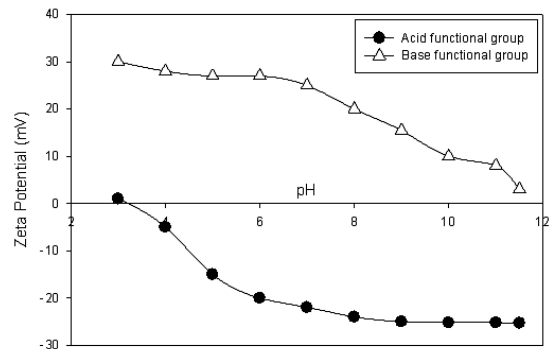


Fig. 3. Zeta potential in terms of solution pH for the membranes with acid/base functional groups (Example).

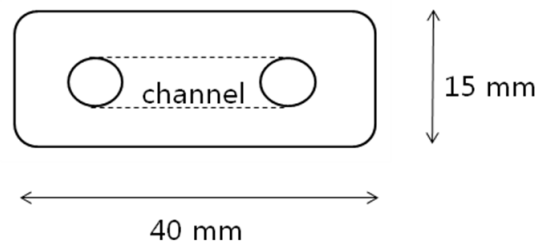


Fig. 4. Cell design for flat sheet membranes

2.4 중공사막의 제타전위 측정

중공사막은 크게 in-out 방식과 out-in 방식으로 나눌 수 있다. In-out 방식이란 원수를 중공사막의 내부로 흐르도록 압력을 가하여 중공사막 외부로 걸러진 처리수를 얻는 방식이며 out-in 방식은 원수가 중공사막 외부로 흐르는 상태에서 중공사막의 내부로 빨아들여지도록 흡입하여 걸러진 처리수가 중공사막 내부에서 얻어지는 방식을 말한다.

기존 연구에서 in-out 방식을 사용한 중공사막에 관한 제타전위의 연구는 있었지만 out-in 형태의 중공사막에 대한 제타전위 측정에 대한 연구는 전무한 상태이다.

Zeng(2006)은 폴리설폰 재질로 된 in-out 방식의 UF 중공사막을 흐름전위 측정방법을 이용하여 pH와 이온강도 등에 대한 효과를 연구하였다. 이때 중공사막은 pH에 따라서 흐름전위의 값이 변화하였으며 이온강도에 따른 효과를 보였다. 하지만 PS재질 외에 대한 실험은 없었으며, $r_p/k^{-1} > 10$ (r_p 는 공극지름, k^{-1} 는 Debye length)의 조건에 만족하지 않기 때문에 흐름전위 값을 제타전위로 계산하지 않았다는 한계를 지니고 있다. Chun (2002)에 의하면 흐름전위를 이용하여 중공사막의 제타전위 측정하는 것을 연구하였다. 또한 pH에 따라서 제타전위가 변하는 것을 보여주었지만 이 또한 in-out 방식 중공사막의 제타전위를 측정하였다. 중공사막 내부 막힘현상, 막오염 및 세척 등의 측면에서 보다 유리한 out-in 방식의 경우 in-out 방식과 달리 중공사막 외부의 전기화학적 특성이 중요시되며 따라서 막

의 외부표면의 제타전위 측정이 필요하다.

3. 연구방법

3.1 중공사막

본 연구에서는 3가지 재질과 여러 직경의 공극을 가진 중공사막을 이용하였다. 각각의 중공사막에 대한 정보는 아래 Table 1에 나타내었다. 중공사막은 직사광선이 없는 곳에서 증류수에 넣어 밀봉하여 보관을 하였다.

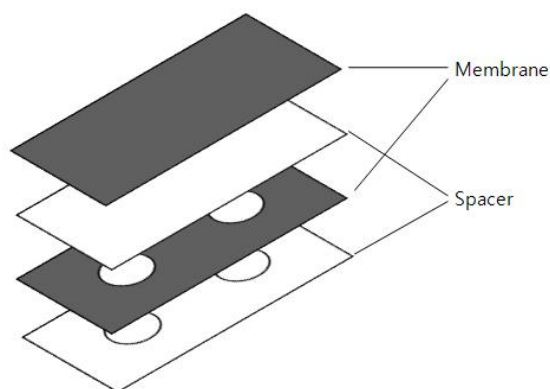
각각의 중공사막을 측정하기 전에 측정기기의 모든 튜빙과 내부 흐름장치를 증류수로 세척을 한 후 실험을 하였으며 중공사막의 제타전위를 측정하기 전에 측정용중공사막을 증류수에 담가서 충분히 적신 후 실험을 수행하였으며 모든 측정준비과정 및 측정과정에서 동일한 분석조건을 적용하였다. 압력의 경우 초기 0 mbar(mili-bar)에서부터 시작하여 100 mbar까지 압력을 변화시키면서 흐름전위를 측정하였다.

3.2 제타전위 측정

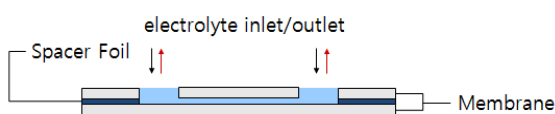
제타전위의 측정은 오스트리아의 GmbH사의 SurPass 모델을 이용하여 이루어졌다. 1.0 M의 HCl과 NaOH를 이용하여 pH를 12에서 2.5까지 기기상의 자동적정 프로그램인 이용하여 적정하였으며, 1.0 mM KCl 용해질을 흐르게 함으로써 전위를 측정하였다. KCl 용해질이 펌프상의 좌에서 우로 한 번, 우에서 좌로 한 번 흐르게 하여 교차측정을 하였으며, 이러한 교차측정을 두 번 이상 반복하여 얻은 값들의 평균값을 그 측정값으로 나타내었다.

제타전위를 구할 때는 Helmholtz-Smoluchowski 공식을 사용하거나 표면의 컨덕턴스(저항의 역수, 전류가 흐르는 정도)를 고려한 식인 Fairbrother-Mastin equation을 사용한다(Mockel et al., 1998; Hagemeyer and Gimbel., 1998; Afonso et al, 2001). 본 연구에서는 cylindrical cell을 사용하고 분리막의 재질이 모두 동일하지 않기 때문에 Helmholtz-Smoluchowski 공식보다는 컨덕턴스가 반영된 Fairbrother-Mastin 공식을 사용하였다. Fairbrother-Mastin 공식은 아래 식과 같다.

$$\zeta = \frac{dU}{dp} \times \frac{\eta}{\epsilon \times \epsilon_0} k_B \quad (2)$$



(a) Membranes and spacers combined



(b) Flow pattern of electrolyte between membranes

Fig. 5. Arrangement of clamping cell.

Table 1. Property of hollow fiber membranes used in this study.

Company	A-1	A-2	A-3	B	C
Quality	PAN	PAN	PAN	PE	PVDF
Membrane	UF	UF	UF	UF	MF
Pore size	10k	100k	300k	0.4 μ m	0.1 μ m
/MWCO	Dalton	Dalton	Dalton		

위 식(2)에서 보면 알 수 있듯이 Fairbrother-Mastin 공식에서 제타전위는 압력(pressure, p)과 흐름전위(streaming potential, U)의 기울기와 전해질의 점도(viscosity, η), 전해질의 기본유전율(vacuum permittivity, ϵ), 전해질의 유전체 상수(dielectric constant of electrolyte, ϵ_0), 그리고 특정 조건에서의 전해질의 전기 전도도(specific electrical conductivity of the electrolyte solution, k_B)를 이용하여 구할 수 있다. 즉, 압력변화에 따른 흐름전위의 차가 변화하는 것을 실험으로 측정함으로써 막의 제타전위를 구할 수 있다(Kim et al, 1996; Bowen et al., 1995).

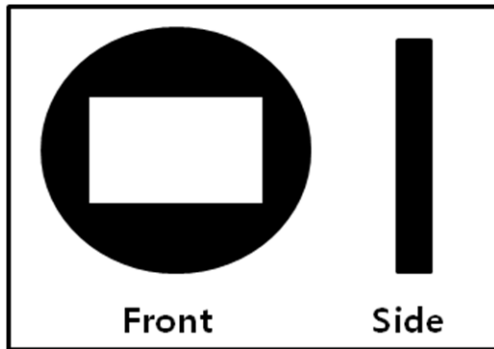


Fig. 6. Basic shape of test cell designed in this study.

3.3 Test cell 제작

Test cell은 본 연구에서 디자인 한 도면을 바탕으로 주문 제작 하였다. Test cell은 Fig. 1에서와 같은 전해질의 흐름을 형성하기 위하여 Fig. 6을 기본형태로 하여 제작하였다. Fig. 6에서 보이는 것과 같이 cylindrical cell에 맞도록 하기 위하여 test cell을 원형의 모습으로 만들었으며 중심부에 중공사막을 끼워 넣을 수 있도록 뚫어놓았다. 측면에서 보았을 때는 평평하도록 하여 고정이 용이하게 하였다. 또한 중심부에 중공사막을 넣을 때 최대한 중공사막의 기존 형태를 보존한 상태로 실험을 하기 위하여 구기거나 휘지 않은 상태로 크기에 맞게 자른 후 일렬로 넣는 방식을 택하였다. 이러한 기본 형태를 바탕으로 제작된 test cell은 그 모양과 규격에 따라 test cell 1.0에서부터 test cell 1.1, test cell 1.2, test cell 1.3으로 명명하였으며 같은 모양이지만 cell의 규격에 변화를 준 경우에는 test cell 1.11, test cell 1.12와 같은 방법으로 명명하였다(각 test cell의 형태는 4.3절에 나타내었음).

Test cell은 재사용하지 않았으며 test cell이 cylindrical cell에 정확히 맞아서 틈새로 수용액이 흐르지 않도록 제작 하였다. 하지만 틈새로 흐르지 않더라도 test cell이 흔들리지 않도록 고정하는 역할과 수용액이 틈새로 빠지는 것을 사전에 방지하기 위하여 고무패킹을 이용하였다. 자세한 test cell의 장착모습은 아래 Fig. 7과 같다.

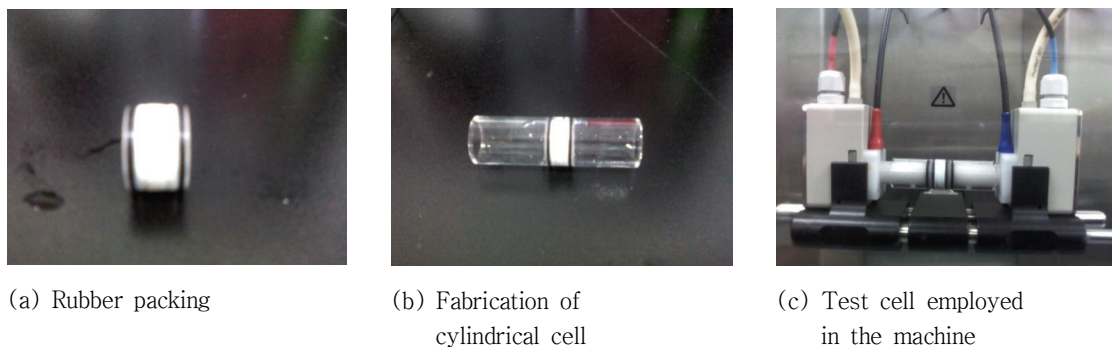


Fig. 7. Appearance of test cell after setting in the streaming potential analyzer

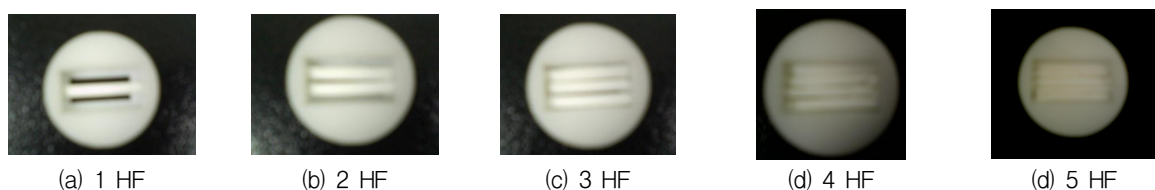


Fig. 8. Mounting of HF membranes inside the test cell (from 1 to 5 HF membrane were inserted in the test cell)

4. 결과 및 고찰

4.1 중공사막의 test cell 장착

먼저 중공사막을 test cell에 장착하는 방법을 달리하여 장착 개수 및 장착으로 인한 compaction에 대한 최적화 실험을 실시하였다. Test cell의 중심부에 중공사막을 가로로 일정하게 동일한 모습으로 장착하였다. Test cell에 장착하는 중공사막의 개수는 Fig. 8과같이 1개에서 5개까지 변화 시키가며 실험을 실시하였다.

실험결과, 중공사막을 1-3개까지 test cell에 장착하였을 때는 flow check(흐름유량과 압력과의 선형관계 확인)시 오류가 발생하였다. 이러한 오류는 제타전위 측정 전에 흐름 유량 발생을 위해 압력을 가할 경우 test cell 왼쪽에서 압력을 가해줄 때와 오른쪽에서 가해줄 때의 흐름유량이 일치하지 않을 경우 발생하며 따라서 압력에 따른 선형적인 흐름유량의 관계가 성립하지 못했음을 의미한다. 그러나 중공사막을 4개 이상 장착하였을 때는 flow check시 오류가 발생하지 않았으며 압력과 흐름유량 관계도 정상조건을 의미하는 선형적 관계를 얻을 수 있었다. 4개와 5개를 넣었을 때의 flow check 결과는 매우 비슷했으며 4개를 넣었을 때의 flow check 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 압력과 흐름유량 사이에 선형적인 관계가 잘 나타났으며 좌우 교차측정에서도 100 mbar 이하의 압력에서는 거의 흐름유량이 일치하였음을 보여주고 있다. 따라서 test cell의 크기와 규격에 따라 중공사막의 최적 장착개수는 달라질 수 있으며 본 연구의 경우 4개 이상의 중공사막을 장착하여 test cell 내부에서 적절한 compaction을 통해 고정되고 flow check를 통해 이를 확인함으로써 중공사막의 test

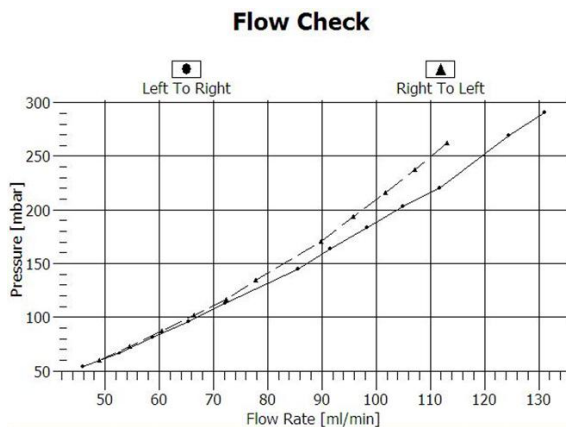


Fig. 9. Pressure versus flow rate during the flow check for hollow fiber membranes (determined in the presence of the test cell designed in this study)

cell 장착 최적 조건을 확인할 수 있었다.

4.2 중공사막의 제타전위 측정의 재현성

제타전위의 측정은 측정값의 재현성(reproducibility)을 확인하기 위하여 전해질을 좌에서 우, 우에서 좌로 총 2번씩 왕복하면서 압력에 따른 유량을 측정하는 교차측정을 실시하였으며 이러한 교차측정을 것을 최소 2회에서 최대 5회까지 반복 실시하였다. 그 결과 에러바의 범위가 극히 작아 평균값으로 표시하였다. 일반적으로 평막의 경우 Fig. 10에서와 같이 좌에서 우, 우에서 좌로 흐를 때의 압력과 유량의 관계가 거의 일정함을 알 수 있다. 그러나 평막용 cell에 중공사막을 동그랗게 말아서 장착하여 실험한 경우 Fig. 11에서 볼 수 있듯이 교차측정의 결과 압력과 흐름유량의 관계가 일치하지 않았음을 확연히 알 수 있다. 그러나 앞에서 나타낸 바와 같이(Fig. 9) 본 연구에서 이용된 중공사막용 test cell을 사용하였을 때는 교차측정의 반복실험에서 평막용 교차측정처럼(Fig. 10) 압력과 흐름유량의 선형적인 관계가 잘 나타났음을 알 수 있다.

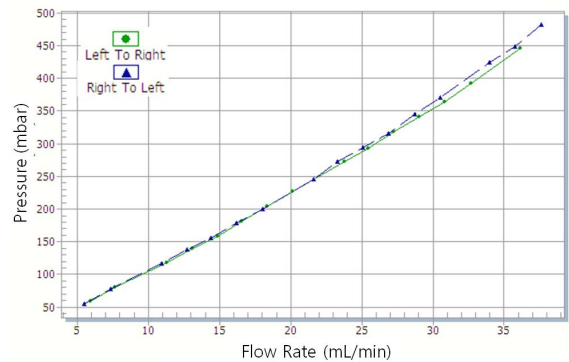


Fig. 10. Pressure versus flow rate during the flow check for ideal flat sheet membrane

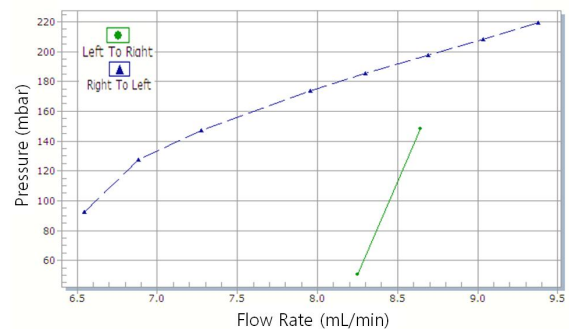


Fig. 11. Pressure versus flow rate during the flow check for hollow fiber membranes (determined in the absence of the test cell)

Fig. 9에서 보면, 120 mbar 이상의 압력에서는 교차측정의 반복값이 조금씩 달라지고 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 10에 나타난 평막의 경우 500 mbar까지 교차측정 값이 거의 일치하는 것과는 차이를 나타낸다. 하지만 여기서 주목할 부분은 평막의 경우 500 mbar에서의 흐름유량이 약 40 mL/min이었으며 이러한 흐름유량에서는 중공사막의 경우에도 교차측정값이 거의 일치하고 있다는 점이다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 9에서 교차측정의 반복값이 거의 일치하는 100 mbar 이하에서 제타전위 측정을 실시함으로써 측정의 재현성을 담보하였다.

4.3 여러 모델의 test cell을 이용한 중공사막의 제타전위 측정

앞에서 언급한 바와 같이 test cell의 모양 및 규격에 따라 test cell 1.0에서 test cell 1.3의 형태를 Fig. 12에 나타내었다.

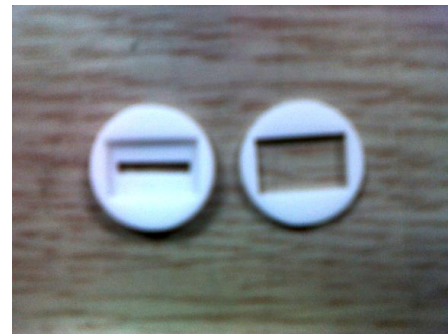
Test cell 1.0의 경우 기본 형태(Fig. 6)에서 시작하였으며 가장 간단하다는 장점이 있다. 하지만 기기에서 측정할 때 좌에서 우로 전해질이 흐른 후 우에서 좌로 전해질이 흐를 때 장착한 중공사막이 흔들리는 현상이 종종 발생하여 값이

흔들리는 현상이 발생하였다. 이러한 단점을 보완한 것이 test cell 1.1이다. Test cell 1.1은 왼쪽과 오른쪽 어느 쪽에서 물이 흐르든지 test cell 1.0에서의 단점이 생기지 않도록 하였으며 또한 물의 흐름을 원하는 곳으로만 흐르게 하기 위한 보완작업도 하였다. 하지만 막을 양쪽에 똑같이 넣어야 하며, flow check시 error가 발생하였다. 즉, 앞 절에서 설명한 바와 같이 교차측정의 재현성 측면에서는 보완이 필요함을 의미한다. 그리하여 test cell 1.2를 제작하여 사용하였다. Test cell 1.2의 경우 test cell 1.0과 같은 방식으로 중공사막을 사용하면서 test cell 1.0의 단점이었던 막의 흔들림을 개선하기 위하여 덮개를 씌웠다. 더욱이 test cell 1.2에서는 중공사막에 수용액을 중공사막 사이로만 흐를 수 있도록 하고 test cell 1.1의 단점이었던 flow check시 error가 생기지 않도록 개량하였다. Test cell 1.3의 경우 test cell 1.2의 장점을 모두 살리면서 좀 더 정교한 디자인을 적용하였지만 test cell이 작고 세밀한 작업을 요하여 디자인대로 모형제작에 어려움이 있었다.

따라서 본 연구에서 test cell 1.0부터 test cell 1.3까지 각각의 test cell에 flow check를 통한 교차측정의 재현성 실험을 한 결과를 바탕으로 제작 용이성 측면 등을 고려하여



(a) Test cell 1.0



(b) Test cell 1.1



(c) Test cell 1.2



(d) Test cell 1.3

Fig. 12. Various test cells used in this study.

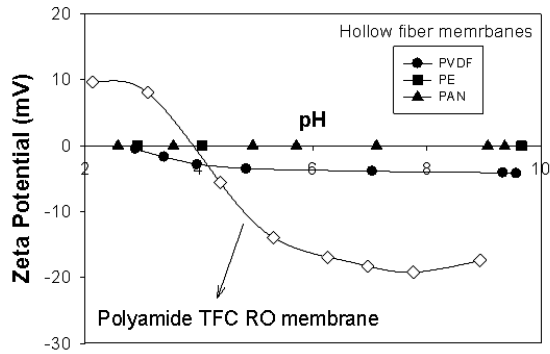


Fig. 13. Variation in zeta potentials with respect to membrane materials

test cell 1.2를 최적 test cell로 선정하여 중공사막의 제타전위 측정실험을 실시하였다.

4.4 재질에 따른 중공사막의 제타전위

본 연구에서는 서로 다른 재질을 가진 3가지의 중공사막을 대상으로 test cell을 이용하여 외부표면의 제타전위를 측정하였다. 사용된 중공사막의 재질은 PAN(Poly-Acrylonitrile), PE(Poly-Ester) 그리고 PVDF(Poly-Vinylidene fluoride)이다. 각각의 중공사막의 pH에 따른 제타전위 측정값을 Fig. 13에 나타내었다. 또한 Fig. 13에는 가장 많이 사용되는 폴리아미드계열의 TFC RO막에 대한 제타전위 측정값도 비교를 위해 포함하였다.

Fig. 13에 나타난 바와 같이 3가지 중공사막 모두 RO막에 비해 모든 pH 범위에서 제타전위가 0에 가까운 것으로 나타났다. 이는 3가지 중공사막의 재질적 특성에 기인하는 것으로 판단된다. 각각의 재질별 화학적 구조식을 통해 알 수 있듯이 PAN(- $(CH_2C_2HN)_n$ -)과 PE(- $(CH_2CH_2)_n$ -) 그리고 PVDF(- $(CH_2CF_2)_n$ -) 모두 화학적구조상 전하를 띌 수 있는 작용기가 없음을 확인할 수 있다. 주목할 점은 PE 및 PAN 재질의 중공사막과 달리 PVDF의 경우 pH 증가에 따라 제타전위가 음으로 약간씩 증가하여 pH 7 이상에서는 약 -5.0 mV의 음전하를 나타내었음을 알 수 있다. 이는 최근 PVDF가 지극히 소수성이어서 그 활용성 측면에서 많은 단점이 제기되어 최근 표면개질을 통한 친수성 PVDF의 상용화가 이루어지기 시작했으며 이러한 표면개질 과정에 기인한 것으로 판단된다. 이러한 표면개질은 향후 모든 중공사막에 그 적용이 활발해질 것으로 예상되며 표면개질을 통한 중공사막의 제타전위 측정 및 FTIR 등을 이용한 표면 화학구조의 정량화 등을 통해 작용기의 존재여부와 종류 등을 파악이 필요할 것으로 판단된다.

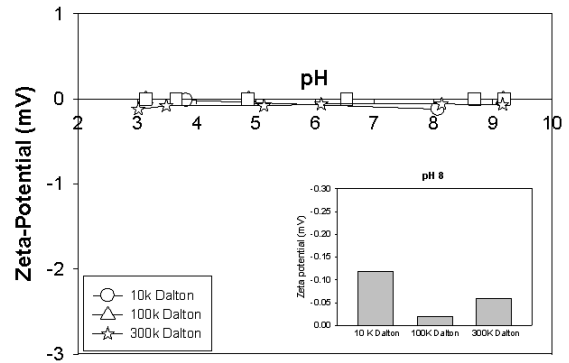


Fig. 14. Variation in zeta potentials with respect to membrane pore size.

4.5 공극과 제타전위의 관계

본 연구에서는 중공사막의 공극크기와 제타전위의 연관성을 파악하기 위하여 재질은 같고 크기가 다른 공극을 가지고 있는 3가지의 중공사막에 대한 제타전위를 측정하였다. 사용된 막은 Table 1에 나와있는 PAN 재질의 UF 중공사막이며 공극의 크기는 각각 10, 100 및 300 kDa이다. 3가지 중공사막의 pH에 따른 제타전위를 Fig. 14에 나타내었다. Fig. 14에서 알 수 있듯이 막공극에 따른 제타전위의 차이는 거의 나타나지 않았다. Fig. 14 내에 있는 그림의 경우 작용기가 있을 경우 대부분이 이온화되는 pH 8에서의 제타전위를 막공극기별로 나타내었는데 여기서도 역시 막공극기와 제타전위와의 상관성은 없는 것으로 파악되었다. 따라서 UF 중공사막의 경우 막공극기가 제타전위측정에 영향을 미치지 않는 것으로 판단될 수 있다. 하지만, 비교적 막공극기가 큰 MF 중공사막의 경우에는 막공극기와 제타전위와의 상관성 여부를 파악할 필요가 있으며 특히 비교적 음의 제타전위를 나타내는 표면개질된 PVDF MF 중공사막을 이용한 실험이 추후 이루어질 것이다.

5. 결 론

본 연구에서는 중공사막 외부 표면의 제타전위를 test cell을 이용하여 측정할 수 있음을 보여주었고 주요 결과는 다음과 같다.

- 1) Test cell을 사용하지 않고 중공사막을 맡아서 cylindrical cell에 장착하여 측정하는 방법의 경우 일관성 있게 sample을 제작하기가 거의 불가능하며 교차측정을 통한 재현성 실험에서도 데이터의 신뢰성을 담보하지 못했다. 하지만 본 연구에서 사용한 test cell의 경우,

sample 제작이 용이할 뿐 아니라 재현성이 있는 측정값을 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 여러 형태의 test cell을 제작하여서 실험을 실시하였고 compaction test 실험 등을 하여 중공사막의 제타전위를 측정하는 protocol을 제시하였다.

- 2) 본 연구에서는 test cell을 가지고 여러 재질의 중공사막 제타전위를 측정하였는데 PAN나 PE재질로 만들어진 경우에는 제타전위가 거의 없으며 PVDF재질의 경우에는 약간 전위를 띄고 있음을 확인하였다. 이는 중공사막의 경우에도 제타전위가 막의 처리효율에 영향을 미치는 인자가 될 수 있음을 보여준다고 할 수 있고 추후 표면개질을 통한 중공사막의 표면특성 연구에 큰 도움을 줄 수 있을 것으로 판단된다.
- 3) 기존의 제타전위를 계산하는 공식에는 공극크기에 대한 반영을 하지 않는다. 이러한 부분이 비교적 RO나 NF에 비해 막공극기가 큰 중공사막에도 적용되는지를 10k Dalton에서 300k Dalton까지 다양한 공극을 가지는 동일 재질의 중공사막을 가지고 제타전위를 측정하였다. 그 결과 공극크기와 제타전위간의 특정한 상관성은 나타나지 않았다. 즉, 흐름전위를 이용하여 제타전위를 측정할 때 막의 공극이 흐름전위를 방해하지 않음을 알 수 있으며, 따라서 추후 NF나 RO용 중공사막뿐 아니라 비교적 공극이 큰 UF 중공사막까지 측정도 가능함을 알 수 있다.

본 연구에서는 그 동안 측정이 난해했던 중공사막 외부 표면의 제타전위의 실험적 측정법 개발에 대한 것으로 본 연구에서 고안된 test cell을 사용할 경우 기존의 평막 측정용 제타전위 측정장치를 이용해서 쉽게 중공사막의 외부표면 제타전위를 측정할 수 있음을 보여주었다. 따라서 추가적인 연구를 통해 막의 재질, 공극 및 기타 인자와 중공사막 제타전위와 연관성 규명에 대한 연구를 수행함으로써 평막에 비해 비교적 연구가 미진했던 중공사막의 표면전하에 따른 막의 성능에 대한 고찰이 이루어질 수 있을 것으로 판단된다.

6. 사 사

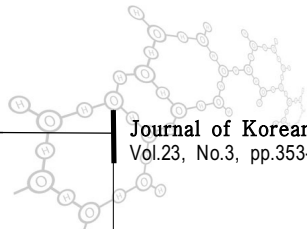
본 연구는 국토해양부 플랜트고도기술고도화사업의 연구비지원(과제번호: 07해수담수B01-05)에 의해 수행되었습니다.

7. 참고문헌

1. Afonso M. D., Hagemeyer G., and Gimbel R. (2001)

Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions, *Separation and purification technology*, 22-23, pp.529-541.

2. Bowen W.R., Calvo J.I., and Hermindez A. (1995) Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration, *J.Membr.Sci.*, **101**, pp.153-165.
3. Chun M., Cho H. I., and Song I. K. (2002) Electrokinetic behavior of membrane zeta potential during the filtration of colloidal suspensions, *Desalination*, **148**, 1-3, pp.363-368.
4. Davis M. L. and Masten S. J. (2004) Principles of Environmental Engineering and Science, Mc GrawHill, Singapore.
5. Fane A.G., Fell C.J.D., and Suki A. (1983) The effect of pH and ionic environment on the ultrafiltration of protein solutions with retentive membranes, *J.Membr.Sci.*, **16**, pp.195-210.
6. Hagemeyer G. and Gimbel R. (1998) Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values, *Desalination*, **117**, pp.247-256.
7. Kim K.J., Fane A.G., Nystrom M., Pihlajamaki A., Bowen W.R., and Mukhtar H. (1996) Evaluation of electroosmosis and streaming potential for measurement of electric charges of polymeric membranes, *J.Membr.Sci.*, **116**, pp.149-159.
8. Mockel D., Staude E., Dal-Cin M., Darcovich k., and Guiver M. (1998) Tangential flow streaming potential measurements: Hydrodynamic cell characterization and zeta potentials of carboxylated polysulfone membranes, *J.Membr.Sci.*, **145**, pp.211-222.
9. Nabe A., Staude E., and Belfort G. (1997) Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes and fouling by BSA solutions, *J.Membr.Sci.*, **133**, pp.57-72.
10. Nystrom M., Pihlajamaki A., and Ehsani N. (1994) Characterization of ultrafiltration membranes by simultaneous streaming potential and flux measurements, *J.Membr.Sci.*, **87**, pp.245-256.
11. Nystrom M. and Zhu H. (1997) Characterization of cleaning results using combined flux and streaming potential methods, *J.Membr.Sci.*, **131**, pp.195-205.



12. Pontie M., Chasseray X., Lemordant D., and Laine J.M. (1997) The streaming potential method for characterization of ultrafiltration organic membranes and the control of cleanings treatments, *J.Membr.Sci.*, **129**, pp.125-133.
13. Stumm W. (1992) Chemistry of the solid-water interface, John Wiley & Sons, Inc, United States of America.
14. Szymczyk A., Pierre A., Reggiani j. C., and Pagetti J. (1997) Characterisation of the electrokinetic properties of plane inorganic membranes using streaming potential measurements, *J.Membr.Sci.*, **134**, pp.59-66.
15. Van de Ven W.J.C., Punta I.G.M., Zwijnenburg A., Kemperman A.J.B., van der Meer W.G.J., and Wessling M. (2008) Hollow fiber ultrafiltration: The concept of partial backwashing", *J.Membr.Sci.*, **320**, pp.319-324.
16. Zeng J., Ye H., Liu Hui., and Xie H. (2006) Characterization of a hollow-fiber ultrafiltration membrane and control of cleaning procedures by a streaming potential method, *Desalination*, **195**, 1-3, pp.226-234.