

## 형광 나노 입자 및 형광 분광 분석을 이용한 막오염 측정법 연구

서미래·남미연\*·김범식·남승은·김인철·박유인<sup>†</sup>

한국화학연구원 환경자원연구센터, \*웅진케미칼 기술연구소  
(2011년 5월 13일 접수, 2011년 6월 21일 수정, 2011년 6월 21일 채택)

### Studies on Membrane Fouling Monitoring by Fluorescence Nano Particle and Fluorescent Spectrometry

Mirae Seo, Mi Yeon Nam\*, Beom Sik Kim, Seung Eun Nam, In Chul Kim, and You In Park<sup>†</sup>

Environment & Resources Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

\*R&D Institute, Woongjin Chemical Co., Ltd., 906-19, Iui-dong, Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi-do 443-270, Korea

(Received May 13, 2011, Revised June 21, 2011, Accepted June 21, 2011)

**요약:** 수처리 분리막 공정에서 막 오염 제어 기술은 현장 적용 기술 및 경제성 확보에 있어 매우 중요하다. 본 연구에서는 형광 나노 입자 및 형광 분광 분석법을 도입함으로써 수처리 분리막 공정에서 막 오염 정도를 실시간으로 측정·모니터링할 수 있는 센싱 기술을 개발하고자 하였다. 막 오염 정도를 모니터링할 수 있는 분리막 제조를 위해 세 종류의 형광 물질 OB, FP, KCB를 담지한 다공성 polysulfone (PSf) 비대칭 막을 제조하였다. 형광 분광 분석 시스템을 이용하여 분리막 표면에서의 오염 정도를 실시간으로 측정한 결과, 형광 물질을 첨가한 막은 막 오염이 진행됨에 따라 형광 신호가 크게 감소함을 보여 막 표면 오염층의 모니터링 분석이 가능함을 확인하였다.

**Abstract:** Membrane fouling control in water treatment may be the main obstacle for wider implementation and lower cost. A novel fluorescent spectroscopy sensor device for membrane fouling integrity monitoring has been developed and evaluated in this study. PSf membranes for water treatment has been fabricated with three types of organic fluorescent materials, OB, FP, KCB. The fluorescent signal from membrane surface was analyzed throughout the filtration process. It was found that the fluorescent signal due to the membrane fouling decreased and the developed device is reliable for membrane fouling monitoring.

**Keywords:** membrane fouling monitoring, cake layer, fluorescent spectrometry, fluorescence nano particle

#### 1. 서론

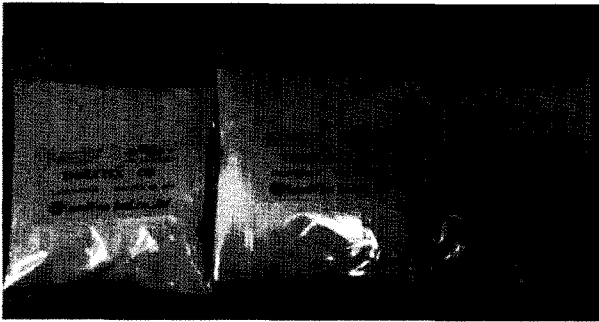
분리막 기술은 소규모, 고효율, 자동화 가능 등의 장점으로 차세대 수처리 기술로써 각광받고 있으며, 사용되는 분리막의 종류에 따라 마이크로는 물론 나노크기의 입자까지 제거할 수 있기 때문에 재이용수를 생산할 수 있다는 측면에서도 매우 유용한 공정이다[1-5]. 이러한 장점으로 인해 향후 전 세계적으로 분리막을 적용한

수처리 시장은 급격히 증가할 것으로 예상된다. 이와 같은 수처리용 분리막 공정에서 가장 큰 문제점으로는 막 오염에 의한 분리막의 성능 저하와 그에 따른 운전 조건의 복잡성 등을 들 수 있다[6]. 따라서 막 오염 제어 기술은 분리막 수처리 공정의 현장 적용에 있어서 기술 및 경제성 확보에 매우 중요한 인자로 인식되어지고 있으며, 그에 따른 연구들이 활발히 수행되어지고 있다. 또한 이러한 막 오염현상에 따른 운전압력, 세정주기 등과 같은 운전조건들과 막모듈 교환시기 등 공정상 주요 요소들을 결정하기 위해 현재는 주로 장시간 운전율

<sup>†</sup>주저자(e-mail: yipark@kRICT.re.kr)

**Table 1.** Characterization of fluorescent nano particles (THREETEX<sup>TM</sup>)

	OB	FP	KCB
Appearance (powder)	greenish white	yellow	yellow
Melting point (°C)	197~203	216~222	210~212
Chemical structure	Bisbenzoxazole derivatives	Stylyry biphenyl derivatives	Bisbenzoxazole derivatives
Use	Thermoplastic PVC, PE, PET Printing ink Man-made fiber	PVC film, sheet PE resin ABS	Plastic films, Injection molded materials PVC, EVA, PU foams Rubber products

**Fig. 1.** Fluorescent nano powders.

통한 투과도 및 압력변화 등을 측정하는 간접적 관측방법들이 활용되어져 왔다. 그러나 이와 같은 간접적인 관측방법으로는 막 오염 발생 시 적절한 제어 또는 효율적 운전이 이루어지기 어려운 문제점들이 있다. 분리막 표면의 integrity 검사로써 미국 EPA에서 Membrane Filtration Guidance Manual을 통해 표준화된 방법(LT2ESWTR)을 제시하고 있으나 절차가 다소 복잡하고 검측 시스템을 따로 구성해야 하며 수많은 막 중에서 어떤 막이 문제가 있는지를 직접적으로 알아낼 수 없는 한계를 가지고 있다. 따라서 최근에는 이러한 문제점들을 해결하고자 노력의 일환으로 막 오염을 실시간으로 관측하고 제어할 수 있는 기술에 대한 연구들이 수행되어지고 있다. 막 오염을 실시간으로 관측하고 제어하기 위해서는 기본적으로 막 오염층(cake layer)을 감지하고[7] 형성된 오염층의 두께를 분리막 탈착, 시편 채취 없이 *in-situ*로 바로 측정할 수 있는 기술 및 센서의 개발이 요구되고 있으며[8-10] 이러한 센서 개발에 나노 기술 및 MEMS (Micro Electro-Mechanical System) 기술이 적용될 수 있다.

본 연구에서는 형광 신호의 분석이 용이하면서도 막 성능에 큰 영향을 미치지 않는 형광 나노입자를 선정하여 이를 담지한 분리막을 제조하고, 막 표면에 UV-VIS를 조사하여 흡수 및 반사되는 값을 분석함으로써, 형

광 분광 신호 분석에 의한 막 표면 오염 정도를 실시간으로 측정하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

수처리용 분리막의 제조를 위해 polysulfone (PSf) 고분자 물질을 사용하였으며 용매로는 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Junsei chemical)를 사용하였다. 첨가제로는 polyethylene glycol (PEG600, Junsei chemical)을 이용하여 기공크기를 조절하였으며, foulant로는 poly (ethylene oxide) (PEO, Sigma-aldrich)를 사용하였다. 형광 나노 입자는 (주)삼원산업의 형광증백제 THREETEX<sup>TM</sup>로 Fig. 1과 같은 분말 형태의 OB, FP, KCB를 이용하여 형광 나노입자를 담지한 수처리용 분리막을 제조하였고, 이들의 주요 특성은 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 형광나노입자를 담지한 분리막 제조

상전이법을 통해 다공성의 PSf 비대칭막을 제조하였다. 다공성 PSf 비대칭막을 제조하기 위해 10 wt.%의 PEG (600)을 NMP에 혼합한 다음, 15 wt.%의 PSf를 용해시켜 고분자 용액을 제조하였다. 제조된 고분자 용액 내 기포를 제거하기 위해 상온에서 12시간 이상 보관한 후 250  $\mu\text{m}$  두께로 조절된 도포기(doctor knife)를 이용하여 유리판에 고정시킨 부직포 위에 고분자 용액을 부어 캐스팅한 다음 30°C의 응고조(coagulation bath)에 바로 침지시킨 후 24시간 동안 유지시켰다. 이때 비용매로는 초순수를 사용하였으며 제조된 막은 잔여 용매의 제거를 위해 60°C의 물에 약 6시간 동안 침지하였고, 제조된 막은 ethanol/water (= 50/50 vol.%) 혼합 용액에 보관하였다. 또한 형광 나노 입자를 담지한 수처리용 분리막의 제조를 위해 고분자 중량 대비 1

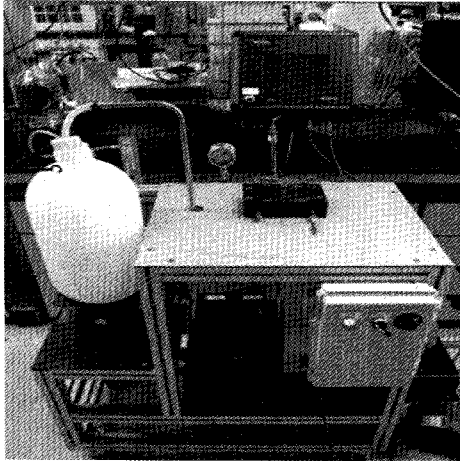


Fig. 2. Experimental apparatus for the permeation test.

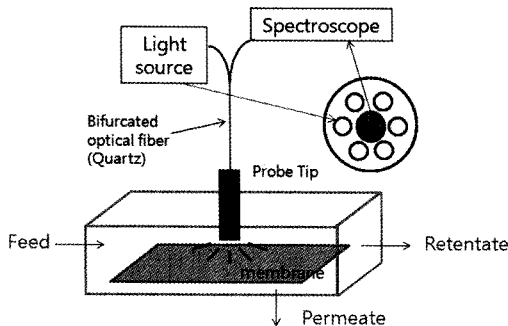


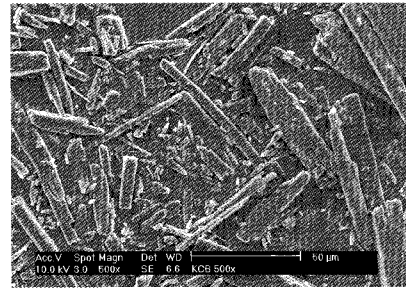
Fig. 3. Schematic diagram of the fluorescence signal analysis.

~20 wt.%의 형광 나노 입자를 첨가하여 동일한 제조 방법으로 분리막을 제조하였다.

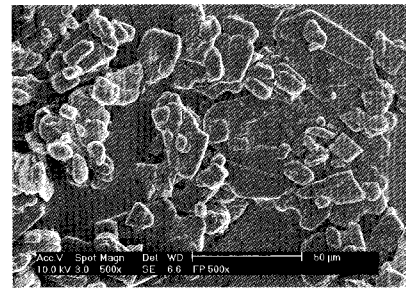
### 2.3. 투과 테스트

Fig. 2는 제조된 분리막의 초순수 투과도 및 PEO (Mv = 100,000) 배제율을 측정하기 위하여 사용된 평막용 수투과셀 및 장치를 나타낸 것이다. 투과셀은 45.36 cm<sup>2</sup>의 유효 막면적을 갖는 평막형 셀로 cross-flow 방식으로 여과되도록 제작하였다. 수투과도의 측정을 위해 약 4 bar에서 0.5 L/min의 흐름으로 10분간 유지하여 압밀화(compaction)시킨 다음, 압력은 1 bar, 온도는 25°C의 조건에서 초순수 및 PEO 용액을 투과시켜 이 때 시간당 투과되는 유량을 측정하여 투과도를 얻었다.

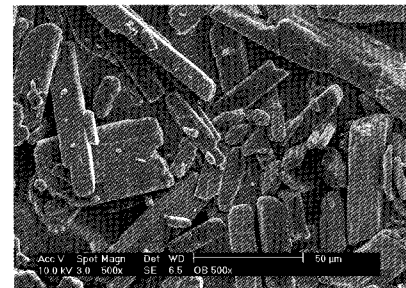
배제율 측정을 위한 PEO 용액은 분자량 100,000의 PEO를 0.1 wt.%의 농도로 충분히 용해시켜 제조하였



(a)



(b)



(c)

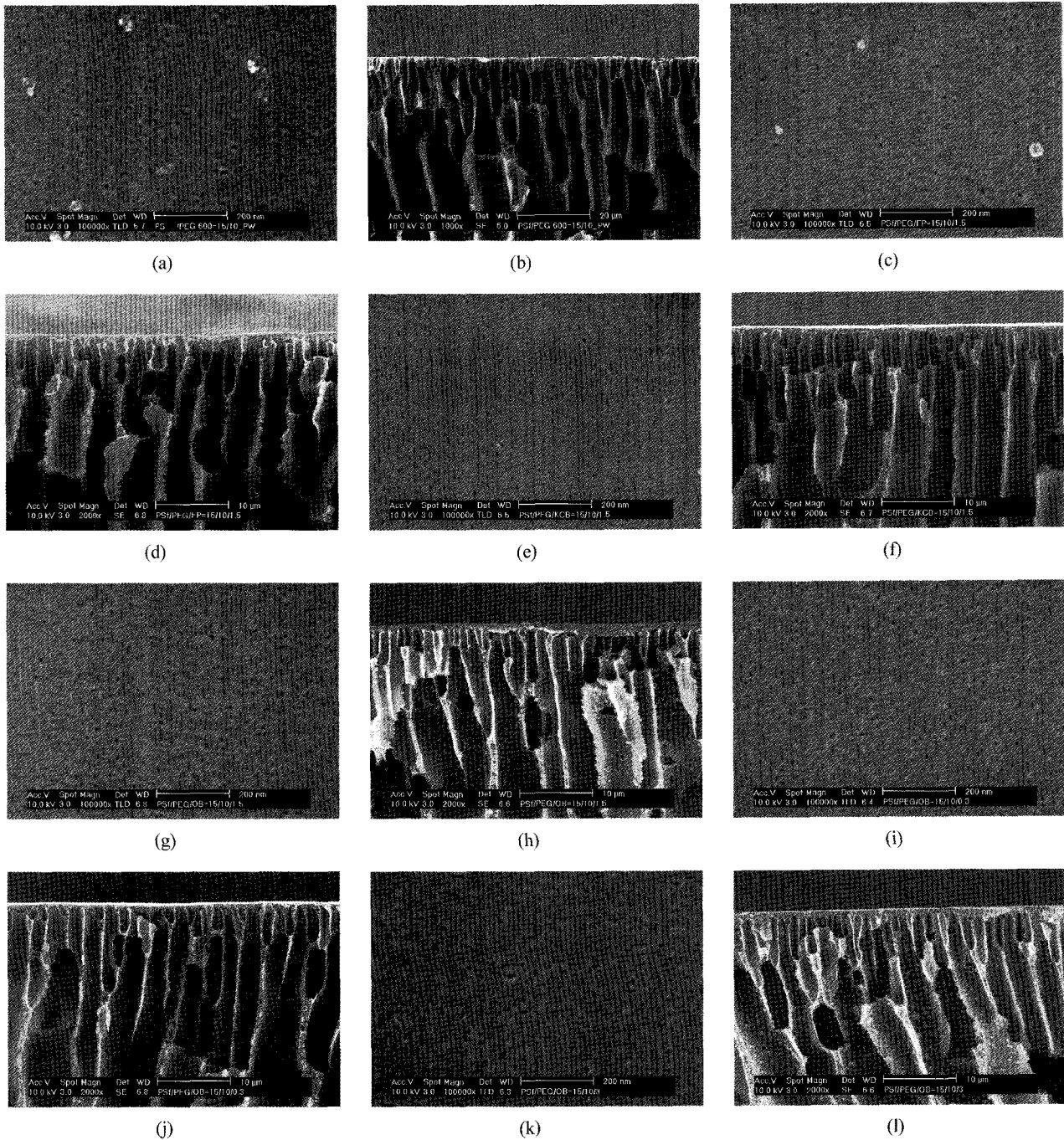
Fig. 4. SEM pictures of fluorescent nano particles (a) KCB, (b) FP, (c) OB.

으며, 유입수 및 투과수의 PEO 농도는 HPLC (Waters Co.) 및 refractometer를 이용하여 측정하였다.

### 2.4. 형광 분광 분석 테스트

Fig. 3은 분리막의 오염도를 모니터링하기 위해 사용된 형광 분광 분석 장치의 개략도를 나타낸 것으로 광원 외의 빛이 통하지 않도록 사방이 막힌 검정색의 투과·분광 분석 셀 및 모니터링 장치를 제작하였다.

형광 신호의 광원은 파장 350 nm 이상의 UV 및 가시광선으로 중수소램프(UV)와 텅스텐 할로겐램프(VIS)를 이용하였다. 램프는 (주) KMAC의 DH lamp 2000을 이용하였고, 분광기는 Ocean optics사의 CCD array detector (2048 pixel)를 이용하였으며, 이들은 프로브와 optical fiber로 연결되어 있다. 프로브 끝단의 가장자리



**Fig. 5.** SEM pictures of PSf membranes (a, b: PSf membrane without fluorescence; c, d: FP 10 wt.%; e, f: KCB 10 wt.%; g, h: OB 10 wt.%; i, j: OB 2 wt.%; k, l: OB 20 wt.%).

에 위치한 광원에서 UV-VIS ray가 조사되고 막 표면으로부터 흡수/투과 및 반사된 신호가 내부에 위치한 분광기로 수집되는 것으로 구성되어 있으며 수집된 신호는 실시간으로 모니터링하였다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1. 분리막의 특성

Fig. 4는 본 연구에서 사용한 형광 나노 입자 KCB, FP, OB의 SEM 사진을 나타낸 것으로 형광 나노 입자

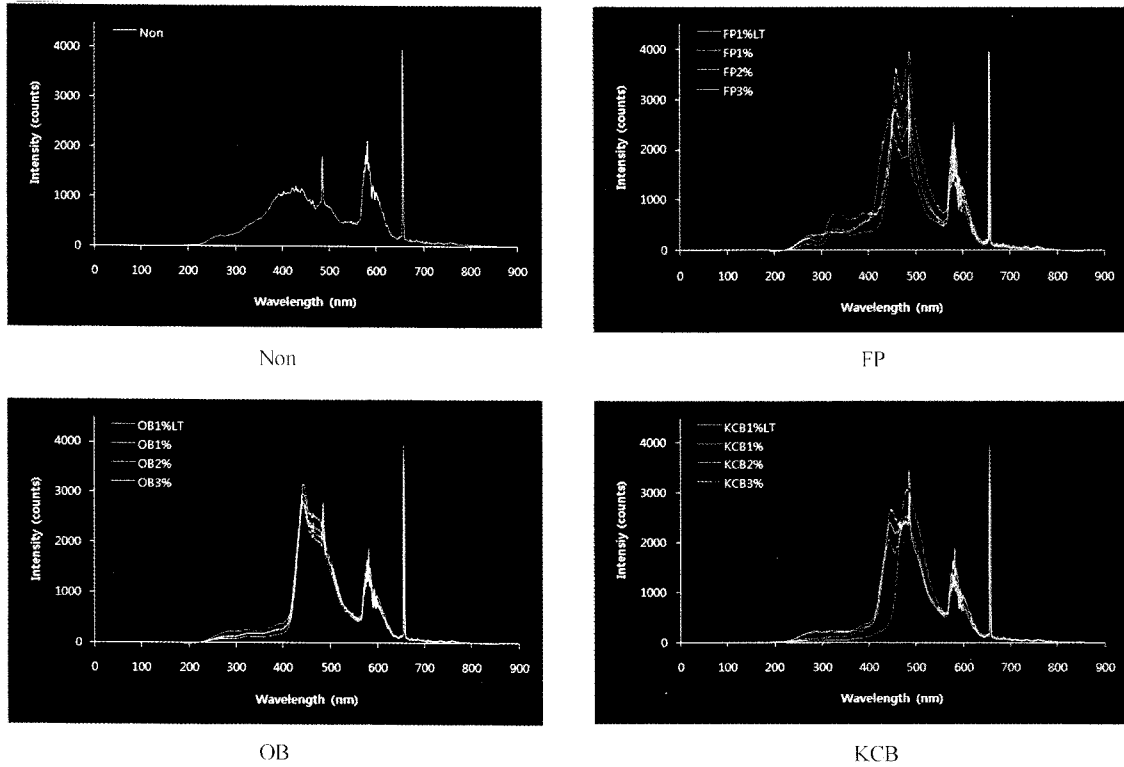


Fig. 6. The fluorescence signal of PSf membrane with fluorescence nano particle (dry membrane).

Table 2. The water flux for PSf membrane with fluorescence nano particles

Code	Composition (wt.%)	Flux (L/m <sup>2</sup> hr)
Fluorescence/PSf		
PSf	0	821
PSf_FP10	1/10	416
PSf_KCB10	1/10	454
PSf_OB10	1/10	453

는 수십 마이크로 범위의 크기를 갖으며 각기 다른 형상의 덩어리로 뭉쳐져 있음을 확인 할 수 있었다. 형광 나노 입자의 크기는 OB의 경우 가장 크고 긴 막대기 (rod) 형태를 나타내었고, KCB는 날카롭고 긴 막대기 (rod) 형태, FP는 상대적으로 정방형에 가까운 형태를 보인다.

Fig. 5는 형광 나노 입자를 첨가하지 않은 PSf 막과 첨가한 PSf 막의 SEM 분석 결과를 나타낸 것으로 분리막 표면에서 관찰되는 기공 크기나 표면 기공도 및 단면의 finger 구조 등은 형광 나노 입자 첨가 유무나 첨가된 형광 나노 입자의 종류에 따라 크게 변화하지

Table 3. Rejection of PEO (Mv = 100,000) for PSf membrane with fluorescence nano particles

	PSf	PSf_OB10
PEO 100 K Rejection, %	94.2	91.5

않았음을 확인할 수 있었다. FP, KCB 형광 나노 입자를 사용한 분리막의 경우에는 덩어리 형태로 뭉쳐져 있던 형광나노입자들이 막 전체적으로 잘 분산되어져 있음을 확인하였다. 한편 OB 형광 나노 입자를 사용한 분리막의 경우에 형광나노입자의 함량이 2 wt.%일 때는 Fig. 5(i)~(l)에서 보는 바와 같이 표면 및 단면 구조는 형광 나노 입자를 첨가하지 않은 막과 유사하게 나타났으나, 고분자 대비 10 wt.%, 20 wt.%의 과량을 첨가한 경우 Fig. 5(h, l)에서 보는 바와 같이 막 내부에 aggregates를 형성한 점이 관찰되었다.

Table 2는 제조된 막의 수투과도를 나타낸 것으로, 조순수를 이용한 투과도 실험에서 형광 나노 입자를 첨가한 PSf막의 투과도가 형광 나노 입자를 첨가하지 않은 막에 비해 투과도가 약 50% 감소한 결과를 얻었다. Table 3은 형광 나노 입자가 첨가되지 않은 PSf 막과

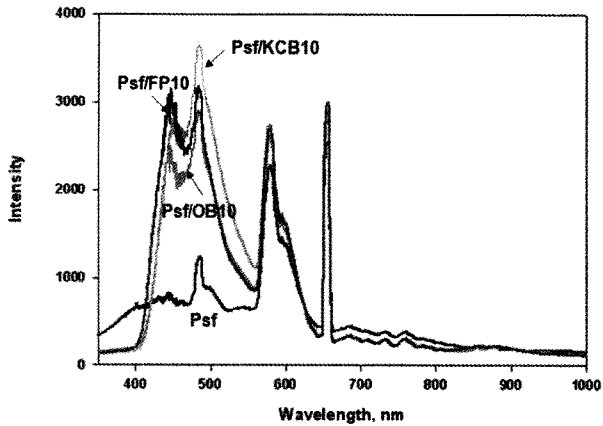


Fig. 7. The fluorescence signal for PSf membrane (Deionized water).

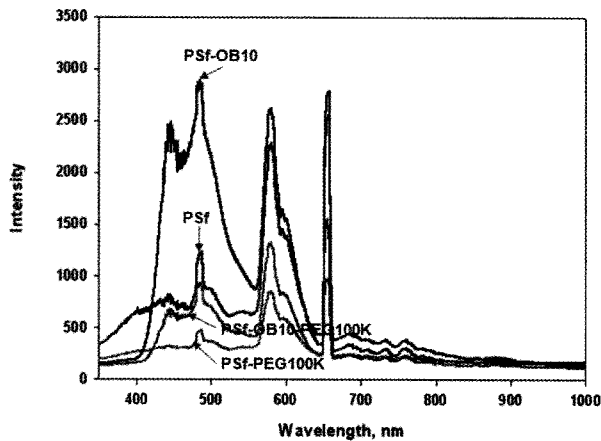


Fig. 8. The variation of fluorescence signal with membrane fouling (Deionized water and foulant).

형광 나노 입자가 10 wt% 첨가한 PSf 막에 대한 용질 배제율 값을 나타낸 것으로, PEO (Mw = 100,000) 1,000 ppm 용액을 투과시켜 얻은 결과이다. 형광 나노 입자를 첨가한 PSf막에 대한 용질의 배제율이 형광 나노 입자가 첨가되지 않은 PSf 막의 값에 비해 감소하였다.

3.2. 형광 분광 분석

막 표면의 오염정도, 즉 형광 신호의 감지 테스트는 실시간 *in-situ*로 이루어져야 하므로, 초순수 및 PEO foulant 용액을 이용하여 감지한 형광 신호를 분석하였다.

형광 나노 입자를 첨가하지 않은 막과 농도별로 첨가한 막을 건조시켜 공기 중에서 형광 분광 분석을 실시한 결과, 형광 나노 입자를 첨가한 막은 첨가하지 않은

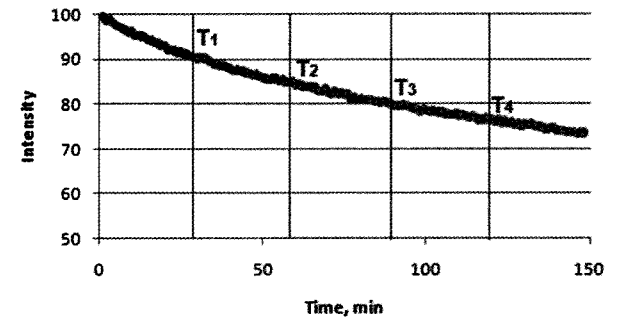
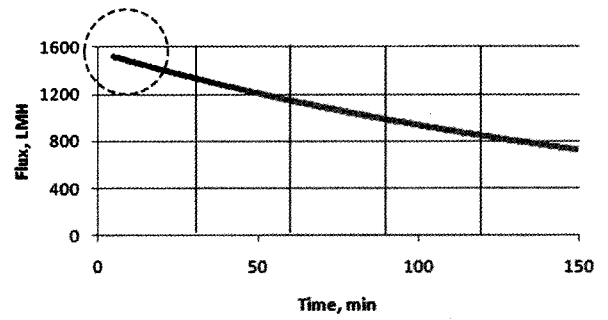


Fig. 9. The change of the flux and the fluorescence peak according to the time.

PSf막과 비교하여 400~500 nm 및 400 nm 이하 영역에서 형광 신호가 증폭되는 것을 알 수 있었다(Fig. 6). 또한 형광 나노 입자의 종류에 따라 증폭되는 파장이 다소 다르게 나타났으며, 형광 나노 입자의 함량이 증가함에 따라 파장의 세기가 약간씩 증가하는 경향을 보인다.

Fig. 7은 형광 나노 입자를 첨가하지 않은 PSf막과 OB, KCB, FP 세 종류의 형광나노입자를 10 wt% 첨가한 막의 초순수 투과 시 형광 신호를 나타낸 것이다. 형광 나노 입자를 첨가한 막들은 첨가하지 않은 PSf막에 비해 400~550 nm 영역에서 형광 신호가 증폭되는 것을 알 수 있다. 특히 형광 나노 입자를 첨가하지 않은 PSf막에서 특징적으로 나타나지 않았던 450 nm 부근의 신호가 세 가지 형광 나노 입자 모두에 대해 크게 증가하였음을 확인하였다.

Fig. 8은 PEO foulant 용액을 1시간 동안 투과시켜 막 표면에 발생하는 막 오염을 모사하고, 이 때 막 표면으로부터 수집되는 형광 신호를 나타낸 것이다. 초순수 투과 시에 발생하는 형광 신호와 비교해 볼 때 막 오염이 진행됨에 따라 형광 신호가 크게 감소함을 확인할 수 있으며, OB를 10 wt.% 첨가한 경우는 오염 전후

의 형광 신호 감소폭이 크게 증폭됨을 보여 이를 이용한 막 표면 형광 신호 분석, 즉 막 표면의 오염 정도를 분석하는 것이 매우 용이함을 확인할 수 있었다.

Fig. 9는 형광 물질 OB를 첨가한 PSf막을 사용하여 PEO foulant 용액을 투과시켜 시간에 따른 수투과도와 분광 신호의 변화를 나타낸 것이다. 막 오염이 진행됨에 따라 수투과도가 점차 감소하였고, 형광 분광 신호 역시 시간의 흐름에 따라 점차 감소하였다. 따라서 형광 나노 입자를 담지한 PSf 분리막을 사용하여 막 표면 오염층에서의 실시간 모니터링 분석이 가능함을 확인하였다.

#### 4. 결 론

수처리용 분리막 표면 경계층에 막 오염물질에 의해 겔층(gel layer)과 케이크층(cake layer)이 형성되는 농도 분극 현상이 발생함에 따른 막 오염층을 실시간으로 관측하고 제어할 수 있는 기술을 확보하였다. 막 오염 정도를 실시간으로 측정하고자 형광 나노 입자를 담지한 분리막을 이용하여 오염 물질에 의한 형광 분광 신호를 분석하였다. 첨가한 형광 나노 입자의 종류에 따라 형광 분광 신호의 증감이 다르게 나타났으며, 분리막과 형광 나노 입자가 가지고 있는 고유의 형광 분광 신호가 오염물질에 의해 막 오염이 진행됨에 따라 점차적으로 감소하였다. 또한 막 오염에 의한 투수량의 변화와 그에 따른 분광 신호의 변화를 분석한 결과, 막 오염이 진행됨에 따라 수투과도가 점차 감소하였으며, 형광 분광 신호 역시 비례적으로 감소함을 확인하였다. 따라서 본 연구에서 확보한 실시간 막 오염 측정기술이 막오염 현상에 대한 직접적인 모니터링 분석 방법으로 유용하게 활용 가능할 것으로 판단된다.

#### 감 사

본 연구는 환경부의 환경융합신기술개발사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. C. Chen, Q. Li, and M. Elimelech, "In situ monitoring techniques for concentration polarization and fouling phenomena in membrane filtration", *Adv. Colloid Interface Sci.*, **107**, 83 (2004).
2. L. J. Zeman and A. L. Zydney, "Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications", Marcel Dekker, New York (1996).
3. M. G. van der Waal and I. G. Racz, "Mass transfer in corrugated-plate membrane modules. I. Hyperfiltration experiments", *J. Membr. Sci.*, **40**, 243 (1989).
4. R. van Reis, S. Gadam, L. N. Frautschy, S. Orlando, E. M. Goodrich, S. Saksena, R. Kuriyel, C. M. Simpson, S. Pearl, and A. L. Zydney, "High performance tangential flow filtration", *Biotechnol. Bioeng.*, **56**, 71 (1997).
5. G. Belfort, R. H. Davis, and A. L. Zydney, "The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration", *J. Membr. Sci.*, **96**, 1 (1994).
6. G. B. van den Berg, and C. A. Smolders, "Flux decline in ultrafiltration processes", *Desalination*, **77**, 101 (1990).
7. V. L. Vilker, C. K. Colton, and K. A. Smith, "Concentration polarization in protein ultrafiltration. Part II: theoretical and experimental study of albumin ultrafiltered in batch cell", *AIChE. J.*, **27**, 637 (1981).
8. L. F. Song, "Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration-mechanism and modeling of membrane fouling", *J. Membr. Sci.*, **139**, 183 (1998).
9. E. S. Tarleton and R. J. Wakeman, "Understanding flux decline in crossflow microfiltration. 1. Effects of particle and pore size", *Chem. Eng. Res. Des.*, **71(A4)**, 399 (1993).
10. R. S. Faibish, M. Elimelech, and Y. Cohen, "Effect of interparticle electrostatic double layer interactions on permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspensions-an experimental investigation", *J. Colloid Interface Sci.*, **204**, 77 (1998).
11. T. Eighmy, D. Maratea, and P. L. Bishop, "Electron microscopic examination of wastewater biofilm formation and structural components", *Appl. Environ.*

- Microbiol.*, **45(6)**, 1921 (1983).
12. W. Chan, D. J. Maxwell, X. Gao, R. E. Bailey, M. Han, and S. Nie, "Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging", *Curr. Opin. Biotechnol.*, **13**, 40 (2002).
  13. M. Y. Han, X. Gao, J. Z. Su, and S. M. Nie, "Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules", *Nat. Biotechnol.*, **19**, 631 (2001).
  14. T. J. Deerinck, "The application of fluorescent quantum dots to confocal, multiphoton, and electron microscopic imaging", *Toxicol. Pathol.*, **36**, 112, (2008).
  15. H. Manen and C. Otto, "Hybrid confocal raman fluorescence microscopy on single cells using semiconductor quantum dots", *Nano Lett.*, **7(6)**, 1631 (2007).
  16. M. E. Davis, Z. Chen, and D. M. Shin, "Nanoparticle therapeutics: an emerging treatment modality for cancer", *Nat. Rev. Drug Discovery*, **7**, 771 (2008).