

표면개질을 이용하여 붕소 제거율이 향상된 역삼투막의 제조

이 덕 로*** · 김 중 학** · 권 세 이* · 이 혜 진* · 김 인 철*[†]

*한국화학연구원 그린화학소재연구본부 분리막연구센터, **연세대학교 화공생명공학과
(2018년 3월 6일 접수, 2018년 4월 24일 수정, 2018년 4월 25일 채택)

Fabrication of Reverse Osmosis Membrane with Enhanced Boron Rejection Using Surface Modification

Deok-Ro Lee***, Jong Hak Kim**, Sei Kwon*, Hye-Jin Lee*, and In-Chul Kim*[†]

*Advanced Green Chemical Materials Division Center for Membrane, Korea Research Institute of Chemical Technology,
141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, South Korea

**Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722,
South Korea

(Received March 6, 2018, Revised April 24, 2018, Accepted April 25, 2018)

요약: 해수담수화의 빠른 증가와 함께 붕소 제거에 대한 중요성이 상승하고 있다. 본 연구는 표면개질 시 친수성 화합물을 이용하여 수투과량을 최대한 막고 붕소 제거율을 높이기 위한 연구를 진행하였다. 첫째로, Control polyamide 역삼투막을 얻기 위해 M-phenylenediamine (MPD)와 trimesoyl chloride (TMC)를 Polysulfone 한외여과막에 계면중합을 시켜 polyamide 활성층을 제조하였다. 다음으로, Control polyamide 역삼투막에 표면개질을 진행시켜 D-gluconic acid (DGCA)와 D-gluconic acid sodium salt (DGCA-Na)를 glutaraldehyde (GA)와 hydrochloric acid (HCl)을 이용하여 합성시켰다. 합성된 역삼투막의 표면 분석을 위해 XPS 분석을 진행하였으며, DGCA 및 DGCA-Na 화합물과의 반응이 되었음을 확인하였다. 또한, morphology 측정을 위해 FE-SEM과 AFM 분석을 진행하였으며, polyamide 활성층 형성 및 표면 거칠기를 확인할 수 있었다. 수투과량의 경우, 표면개질을 진행한 역삼투막은 10 GFD 수준이거나 그 이하의 값을 가졌다. 하지만, DGCA 및 DGCA-Na 화합물과 표면개질을 진행한 역삼투막의 붕소 제거율은 94.38, 94.64%로, Control polyamide 역삼투막보다 각각 12.03, 12.29 %p만큼 큰 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract: With the rapid increase in seawater desalination, the importance of boron rejection is rising. This study was conducted to investigate the effect of hydrophilic compounds on surface modification to maximize water flux and increase boron rejection. First, polyamide active layer was fabricated by interfacial polymerization of polysulfone ultrafiltration membrane with M-phenylenediamine (MPD) and trimesoyl chloride (TMC) to obtain Control polyamide membrane. Next, D-gluconic acid (DGCA) and D-gluconic acid sodium salt (DGCA-Na) were synthesized with glutaraldehyde (GA) and hydrochloric acid (HCl) by modifying the surface of Control polyamide membrane. XPS analysis was carried out for the surface analysis of the synthesized membrane, and it was confirmed that the reaction of surface with DGCA and DGCA-Na compounds was performed. Also, FE-SEM and AFM analysis were performed for morphology measurement, and polyamide active layer formation and surface roughness were confirmed. In the case of water flux, the membrane fabricated by the surface modification had a value of 10 GFD or less. However, the boron rejection of the membranes synthesized with DGCA and DGCA-Na compounds were 94.38% and 94.64%, respectively, which were 12.03 %p and 12.29 %p larger than the Control polyamide membrane, respectively.

Keywords: Reverse Osmosis, Water flux, Salt rejection, Boron rejection, Surface modification

[†]Corresponding author(e-mail: ickim@kRICT.re.kr, <http://orcid.org/0000-0002-5326-7206>)

1. 서 론

분리막은 많은 수요와 함께 대부분의 산업 분야에서 다양한 적용이 가능하다는 이점을 갖고 있다. 그중 역삼투 분리막은 용질은 걸러주고 용매가 통과하는 반투과성 막을 이용하여 용해된 용질들을 분리해준다[1]. 역삼투 분리막 중에서 가장 많이 사용하는 박막형 복합막(thin film composite membrane, TFC membrane)은 수백 나노미터의 polyamide 활성층과 수십 마이크로미터의 다공성 Polysulfone (PSf) 지지체로 구성된 여러 개의 층을 가진 구조이다[2]. 계면 중합으로 만들어지는 박막형 복합막은 현재 수처리 시장에서 높은 염 제거율을 보이고 있어 활발히 개발이 진행되고 있다[3].

해수담수의 빠른 성장과 함께 붕소 제거의 중요성이 더욱 증가하고 있다. 소량의 붕소의 사람의 건강에 필수적인 역할을 하는 성분이지만, 과량을 섭취하게 되면 독으로 작용하게 된다[4]. 붕소의 경우 수중에서 주로 붕산의 형태로 존재하는데, 해수에서의 붕소 평균 농도는 약 4.6 mg/L이다[5]. WHO의 경우 1993년까지 담수에 포함된 붕소의 기준을 0.3 mg/L로 제안하였다. 하지만 원래부터 자연적으로 붕소 수치가 높은 지역에서의 목표치 달성이 어렵기 때문에 기준을 0.5 mg/L로 보완하였다[6]. WHO의 기준치는 사람의 건강에만 의존하기 때문에, 기준치는 2009년에 다시 한 번 영국과 미국의 붕산 섭취 기준치인 2.4 mg/L로 다시 개정되었다. 하지만 다른 동물 및 식물들의 붕산 섭취 함량을 고려해야 하며, 여러 지역에서 담수에 들어있는 붕소의 제한 기준이 0.5부터 5.0 mg/L까지 다양하므로 해수에서 과량의 붕소를 제거하는 방법은 아주 중요하다[4-7].

표준상태(20°C, 대기압)에서 붕산의 일반적인 pKa 값은 9.23으로 pH가 pKa 값 이상의 값을 가지게 되면 상당한 양의 붕산이 붕산염으로 이온화가 된다[5]. pH의 값이 10 이상이 되면 대부분의 붕산이 음전하를 띠는 붕산염이 되기 때문에 붕소의 제거율이 높아진다. 하지만 pH를 조정하여 붕소를 제거하는 것은 공정의 개수가 증가하기 때문에 비용 및 에너지 소비의 증가를 막을 수 없다[4,5]. 최근 붕소 제거율을 높이기 위해 많은 실험들이 진행되고 있다[8-13]. 계면 중합 과정에서 m-phenylenediamine (MPD)을 다른 물질로 대체하는 실험 등이 진행되고 있지만 기존 공정에 비해 붕소 제거율이 많이 떨어지는 편이다[8,9]. 다른 접근방법으로는 polyamide의 박막이 형성 후 다른 첨가제를 넣는 것

도 제안되고 있다[10-13].

박막형 복합막에서 각각의 층은 독립적으로 최적화되어 있으며, 수투과량 및 제거율 향상 등의 이유로 여러 개의 활성층이 추가적으로 선택되어질 수 있다. Polyamide 활성층이 형성된 막 표면에 poly(vinyl alcohol) (PVA)을 가교하는 반응은 polyamide 활성층의 빈 부분을 채워주어 제거율이 향상되는 장점을 갖고 있다. 하지만, 추가적인 막 표면의 형성 때문에 수력학적 저항이 발생하여 수투과량이 감소하는 단점을 가지고 있다[2,14]. PVA는 대표적인 표면개질에 사용되는 화합물로서, 현재 많은 연구가 진행되었다[2,10,15]. 하지만 가교 반응 및 표면개질 시, PVA를 대체하여 붕소를 제거하는 논문이 거의 없거나 아주 적다. 본 연구에서는 수투과량의 감소를 막고 붕소 제거율은 높이기 위해 막 표면에 친수성 단량체를 표면개질하는 실험을 진행하였다.

2.1. 실험재료

Polyamide 활성층을 형성하기 위해 m-phenylenediamine (MPD, Dupont)와 trimesoyl chloride (TMC, 98%, Aldrich)를 사용하였다. 공급 용액을 제조하기 위해 sodium chloride (NaCl, 98.0%, Samchun), boric acid (99.999%, Aldrich)를 사용하였으며, sodium hydroxide (98.0%, NaOH)를 사용하여 pH를 조절하였다. 표면개질을 위해 glutaraldehyde (GA, 25%, Junsei), hydrochloric acid (HCl, 35%, Jin), D-gluconic acid (DGCA, 49~53% in water, Aldrich), D-gluconic acid sodium salt (DGCA-Na, ≥ 99.0%, Aldrich), Poly(vinyl alcohol) (PVA, 88%, M. W. 88,000 and 88% hydrolyzed, Acros)가 사용되었다. 시약을 용해시키는 용매로 DI water (EXL-3) 및 Isol-C (100%, SK)가 사용되었다. Polysulfone (PSf, LG) 한외여과막은 활성층 형성을 위한 지지체로 사용되었다.

2.2. 역삼투막 제조

언급하지 않은 한, 이 논문에서 언급되는 모든 역삼투막은 연구실에서 합성되었다. 비교연구를 위해, Control polyamide 역삼투막은 계면중합을 통해 합성시킨다. 그 후, 표면층은 개질을 통해 PVA와 친수성 화합물들을 각각 반응시킨다. 조사한 친수성 화합물로는 DGCA, DGCA-Na을 사용하여 다음 화합물로 제작된 역삼투막을 각각 DGCA, DGCA-Na 역삼투막이라고 부른다. 또한, PVA의 표면개질이 완료된 역삼투막을 PVA 역삼

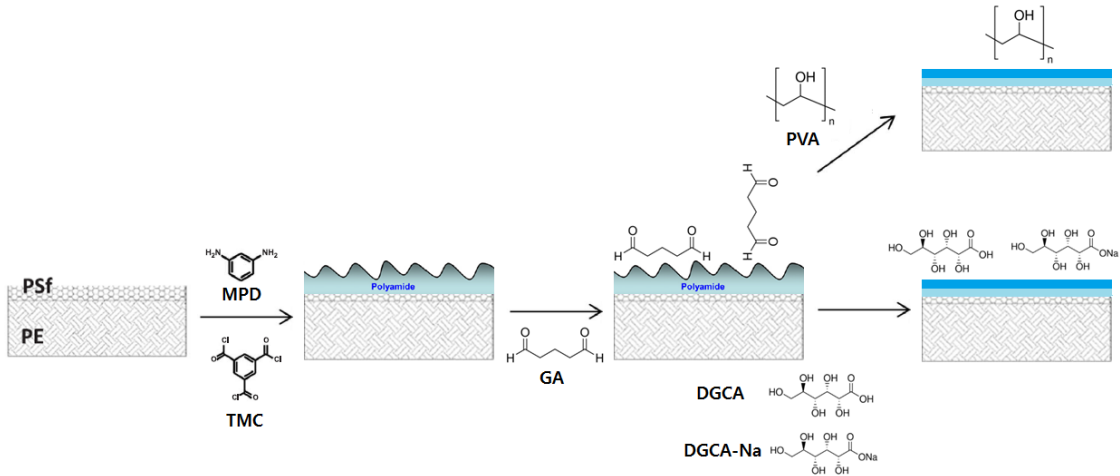


Fig. 1. Preparation of PVA membrane and DGCA and DGCA-Na membranes.

투막이라고 부른다. 막을 제조하는 과정은 Fig. 1에 나타내었다.

2.2.1. Control polyamide 역삼투막의 제조

Control polyamide 역삼투막을 제조하기 위해 캐스팅된 PSf 한외여과막에 MPD와 TMC를 반응시켜 계면중합 반응을 진행한다[16]. PSf 한외여과막을 다관능성 아민인 3.0 중량% MPD 용액(in DI water)에 120초 동안 침지시킨다. 그 후, 5 bar의 압력 롤러를 사용하여 표면에 있는 용액을 제거한다. 그리고 다관능성 아실 할라이드인 0.15 중량% TMC 용액(in Isol-C)에 60초 동안 침지시킨다. 침지시킨 역삼투막을 60°C, 10분 동안 건조시키고 30°C 이상의 DI water에 최소 10분 동안 침지시켜 미반응된 물질들을 제거한다. 이 과정들을 통해, Control polyamide 역삼투막이 제조된다.

2.2.2. PVA와 친수성 화합물을 이용한 표면개질

표면개질된 역삼투막을 제조하기 위해, 계면중합이 완료된 역삼투막에 하나의 과정을 추가로 진행한다. 계면중합이 완료된 후, Control polyamide 역삼투막은 표면개질에 사용되는 10.0 중량% GA와 촉매인 1.0 중량% HCl (in DI water)이 들어있는 용액에 60초 동안 침지시킨다. 그 후, 역삼투막을 용액에서 꺼내 상온에서 60초 동안 건조시킨다. 위의 과정이 완료되면, 반응된 역삼투막을 0.1 중량% PVA 혹은 친수성 화합물이 들어있는 수용액에 60초 동안 침지시키고 상온에서 300초 동안 건조시킨다. 위의 반응이 완료되면 표면개질이 완료된 역삼투막을 DI water에 침지시켜 미반응 물질들

을 제거한다. PVA 역삼투막은 친수성 화합물의 표면개질이 완료된 역삼투막과의 비교를 위해 제조되었다.

2.3. 역삼투막 표면 분석

Control polyamide 역삼투막과 표면개질이 완료된 역삼투막의 원소 구성비를 X-ray photoelectron spectrometry (XPS, Axis nova, Kratos)를 통해 확인하였다. 표면 이미지는 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Carl Zeiss, SigmaHD)와 atomic force microscopy (AFM, Nanoscopy V, Bruker)를 통해 관찰하였다. 또한, 역삼투막의 표면 거칠기를 AFM 표면 이미지를 통해 결정하였다. 역삼투막 표면의 친수성을 알아보기 위해 접촉각(Phoenix 300, SEO)을 이용하였으며, 시험조건으로 Water 6~10 μm needle을 사용하였다. 역삼투막의 전기적 성질은 zeta potential 분석기(Anton Paar, SurPASS™3)를 통해 측정하였다. zeta potential 측정에 사용된 전해질은 0.001 M NaCl을 사용하였다.

2.4. 역삼투막 투과 실험

Control polyamide 역삼투막과 표면개질이 완료된 역삼투막은 해수의 조건과 동일한 32,000 ppm의 NaCl과 5 ppm의 붕소가 녹아 있는 공급 용액을 통해 실험을 진행하였다. Test cell은 cross-flow 방식으로 800 psi의 조건에서 운전하였으며, 공급 용액은 25 ± 1°C, pH 8의 조건을 유지하였다. 왜냐하면 해수의 pH가 8이기 때문이다[17]. 용액의 pH는 희석된 NaOH 용액을 통해 조절되었다. 실험 데이터를 얻기 전에 최소 1시간 이상,

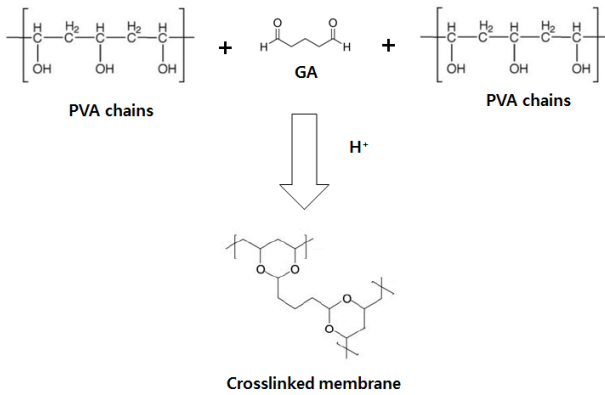


Fig. 2. Schematic representation of the reaction of PVA and GA.

압력 800 psi에서 운전을 하였다. 투과수 J_v 는 아래의 식을 통해 계산된다.

$$J_v = \frac{Q}{A_m \cdot \Delta t} \quad (1)$$

J_v 는 투과수의 수투과량(gallon/ft²/day), Q는 투과수의 부피(gallon), Δt 는 수집한 시간, A_m 은 역삼투막의 유효면적(ft²)이다.

염 제거율(R)은 아래와 같이 계산된다.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (2)$$

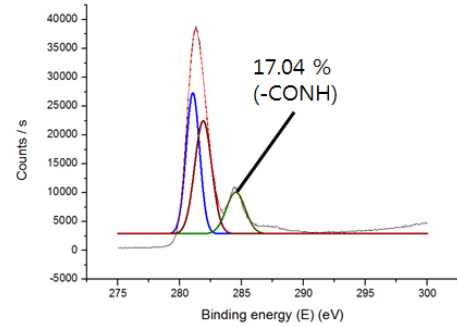
C_f (mg/L)와 C_p (mg/L)는 각각 공급 용액의 농도와 투과수의 농도를 뜻한다. NaCl의 공급 용액의 농도와 투과수의 농도는 conductivity portable meter (ORION STAR A222, Thermo Scientific)를 통해 측정된다. 또한, 붕소의 공급 용액의 농도와 투과수의 농도는 Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES, iCAP 7400 duo, Thermo Scientific)을 통해 측정된다.

3. 결과 및 고찰

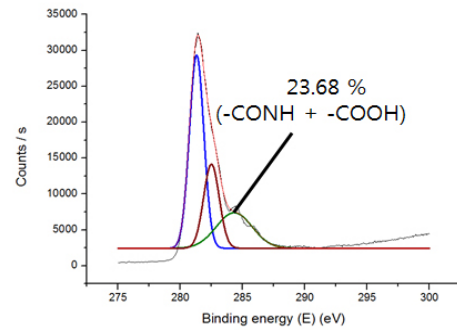
3.1. 역삼투막 표면 분석

3.1.1. XPS 및 zeta potential을 이용한 표면 분석

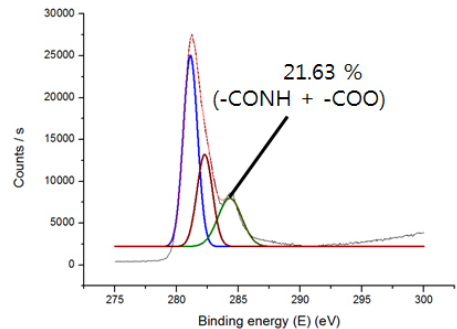
본 연구에서는 막 표면의 친수성 증가를 위해 표면개질 진행 시 PVA를 대체하여 친수성 화합물을 사용하



(a)



(b)



(c)

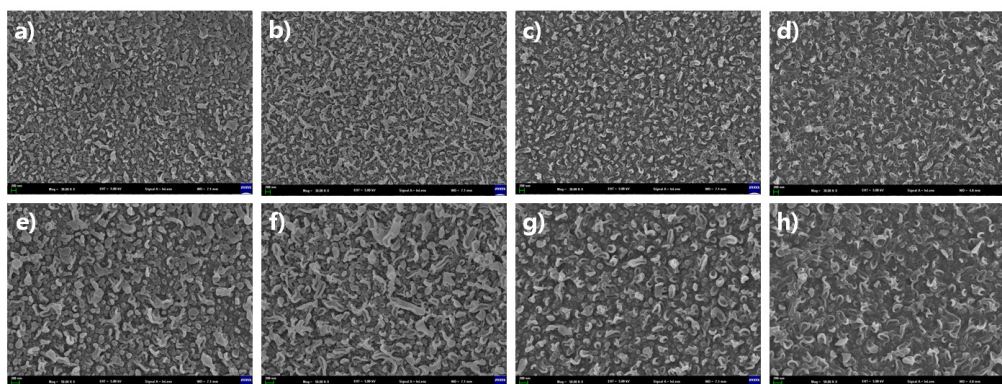
Fig. 3. XPS analysis of membrane surface for C1S. (a) Control polyamide membrane, (b) DGCA membrane, and (c) DGCA-Na membrane

였다. Fig. 2를 보게 되면, GA와 PVA가 다음과 같은 방식으로 반응한다는 것을 알 수 있다. 하지만, 다음과 같은 추가적인 막 형성은 수투과량의 감소를 피할 수 없다[2,14]. 그리하여 고분자인 PVA를 대체하여 친수성 화합물인 DGCA, DGCA-Na를 사용하였다.

표면개질 전후의 역삼투막 표면의 화학결합의 변화를 관찰하기 위해 C 원소에 대한 XPS 분석을 진행하였다. Fig. 3에서 PVA, DGCA, DGCA-Na로 표면개질을 진행하였을 때, C1S에 대한 XPS 분석 결과가 나타

Table 1. Zeta Potential (Measured at pH 8) and AFM Analysis of Control Polyamide Membrane and Surface Modified Membranes

Membranes	Zeta potential (mV)	Rmax (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)
Control polyamide	-44.32	623	63.7	80.1
PVA	-19.05	523	58.4	68.9
DGCA	-31.80	553	60.5	75.2
DGCA-Na	-31.77	531	61.0	75.8

**Fig. 4.** $\times 30,000$ and $\times 50,000$ magnification surface images of a, e) Control polyamide membrane, b, f) PVA membrane, c, g) DGCA membrane, and d, h) DGCA-Na membrane.

나 있다. C1S의 peak의 결합에너지의 경우, 일반적인 C 원소에 대한 peak보다 약 3 eV 정도 작은 것을 관찰할 수 있다. 이는 역삼투막 제조 시 첨가제가 막 표면에 영향을 미치게 하여 화학 시프트가 발생했다고 볼 수 있다[18]. 첫 번째 peak는 약 281.2 eV에서 발견되는데, 이는 인접한 전자를 잡아당기지 못하는 지방족 및 방향족 탄소이다. 두 번째 peak는 약 282.2 eV에서 발견되는데, 이는 amine group 또는 hydroxyl group처럼 인접한 전자를 약하게 잡아당기는 탄소 원자이다. 마지막 peak는 약 284.4 eV에서 발견되는데, 이는 carboxyl group 또는 ester group처럼 인접한 전자를 강하게 잡아당기는 탄소 원자이다. -COOH 결합과 -COO 결합이 포함되어 있지 않은 Control polyamide 역삼투막의 경우, 284.4 eV peak의 비율이 17.04%이다. 약 17%의 값은 amide 결합에 따른 수치가 나온 것으로 볼 수 있다[19]. DGCA 역삼투막과 DGCA-Na 역삼투막의 284.4 eV peak의 비율은 각각 23.68, 21.63%에 해당하는데, 아마이드 결합에 의한 것과 더불어 표면개질 시 -COOH과 -COO를 갖는 화합물을 사용한 결과라고 볼 수 있다. 결국, 284.4 eV peak의 비율이 증가한 것으로 보아, Control polyamide 역삼투막과 친수성 화합물인 DGCA

와 DGCA-Na의 합성이 이루어진 것을 확인할 수 있다.

Zeta potential을 결과 값을 통해서 표면 변화 및 안정도를 확인할 수 있다. 표면개질 후 zeta potential의 negative charge 값의 감소가 모든 역삼투막에서 관찰되었다(Table 1). 이는 표면개질이 완료된 후 역삼투막의 표면 하전상태가 크게 바뀌었다는 것을 의미한다. PVA가 가장 크게 negative charge의 값이 감소하였는데, 추가적인 막 형성에 고분자가 사용된 결과라고 볼 수 있다[2]. Zeta potential의 크기를 통해 전위안정도를 확인할 수 있는데, 일반적으로 charge의 절대값이 30 mV 이상이면 안정하다고 볼 수 있다[20]. 결과적으로, Control polyamide 역삼투막 및 표면개질이 완료된 DGCA 및 DGCA-Na 역삼투막의 경우, 계면에 대한 안정도가 확보되었다고 할 수 있다.

3.1.2. 역삼투막의 표면 거칠기

Fig. 4에서 FE-SEM을 통해 역삼투막의 morphology를 보여준다. 우리는 PSf 한외여과막에서의 계면중합으로 인해 polyamide 활성층이 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있다. 또한, 우리는 모든 역삼투막에서 “ridge and valley” 구조가 관찰되는 것을 볼 수 있다.

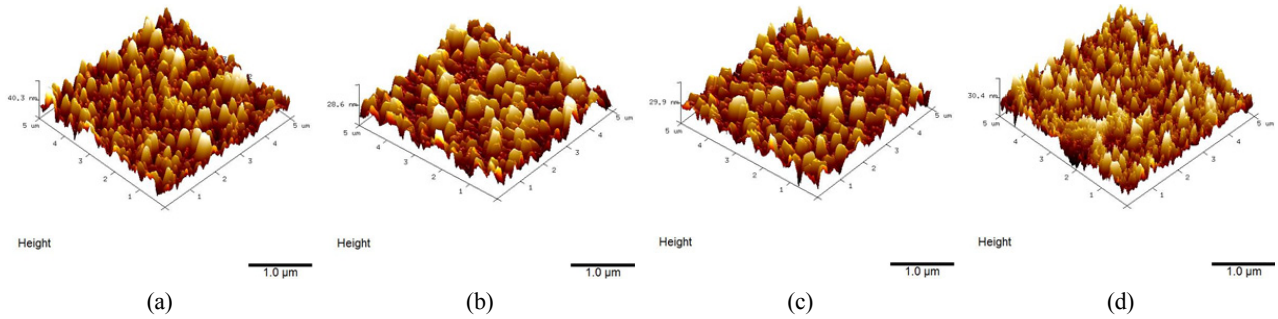


Fig. 5. AFM 3D images of Control polyamide membrane and surface modified membranes. (a) Control polyamide membrane, (b) PVA membrane, (c) DGCA membrane, and (d) DGCA-Na membrane.

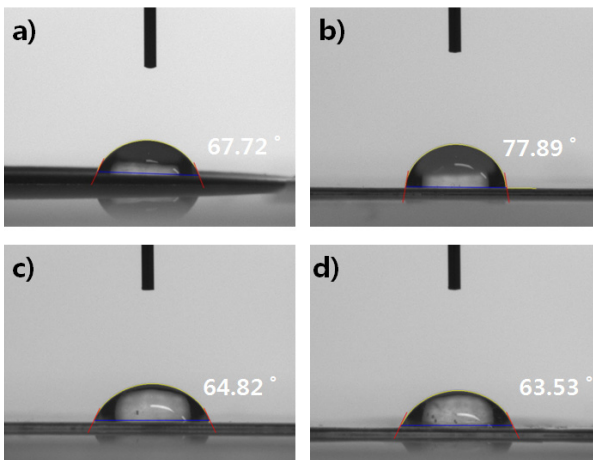


Fig. 6. Contact angle images of Control polyamide membrane and surface modified membranes. a) Control polyamide membrane, b) PVA membrane, c) DGCA membrane, and d) DGCA-Na membrane.

Table 1에서 역삼투막의 morphology와 더불어 표면 거칠기를 분석하기 위해 AFM 분석을 진행하였다. 또한, Fig. 5를 통해 각각의 역삼투막에 대한 AFM 3D image도 확인할 수 있다. AFM 결과에 따르면, Ra, Rq, Rmax 값의 순서는 Control > DGCA-Na > DGCA > PVA의 순서라는 것을 알 수 있다. 결과적으로, 거칠기 순서에 따라 Control polyamide 역삼투막의 수투과량이 제일 클 것이라고 예측할 수 있으며, PVA의 수투과량이 제일 작을 것이라고 예측할 수 있다[20].

3.1.3. 접촉각 분석을 이용한 역삼투막의 친수성 분석

역삼투막의 친수성 정도를 확인하기 위해 접촉각 분석을 진행하였다(Fig. 6). Control polyamide 역삼투막의 접촉각은 67.72°로 고분자인 PVA의 표면개질을 진행하였을 경우, 접촉각이 77.89°로 급격하게 증가하였

다는 것을 관찰할 수 있다. 하지만, DGCA 역삼투막과 DGCA-Na 역삼투막의 접촉각은 Control polyamide 역삼투막보다 작은 것을 알 수 있다[DGCA 역삼투막(64.82°)과 DGCA-Na 역삼투막(63.53°)]. 결과적으로 고분자인 PVA와의 표면개질을 진행하였을 때는 소수성 성질이 강해지고, 친수성 화합물인 DGCA와 DGCA-Na와의 표면개질을 진행하였을 때는 친수성 성질이 강해진다는 것을 알 수 있다. PVA는 친수성 고분자여서 PVA 역삼투막의 친수성 성질이 강해져야 한다. 하지만, GA와 PVA가 반응하여 표면개질이 이루어질 때, 추가적인 PVA 층 및 반응 과정 중 hydroxyl group의 소멸이 친수성 성질의 감소를 유도했다고 할 수 있다 [2]. DGCA 역삼투막과 DGCA-Na 역삼투막도 PVA 역삼투막과 마찬가지로 반응 후에도 추가적인 층이 형성되었지만, 고분자인 PVA와 다르게 DGCA와 DGCA-Na는 화합물의 형태를 띄고 있다. 또한, hydroxyl group과 더불어 carboxyl group 및 ester group이 다수 존재하기 때문에 친수성 성질이 더 강해졌다는 것을 알 수 있다.

3.2. 역삼투막 투과 성능 평가

test 셀의 면적은 21.33 cm²이다. 수투과량은 식 (1)을 통해 계산되며 염 제거율 및 붕소 제거율은 식 (2)를 통해 계산된다. 공급 용액은 실제 해수와 비슷하게 만들었으며, 해수의 평균 pH인 pH 8로 맞추어 실험을 진행하였다[21].

Table 2에 따르면, Control polyamide 역삼투막의 수투과량은 23.43 GFD인 경우에 반해 표면개질이 진행된 역삼투막의 경우 약 10 GFD 수준이거나 그 이하이다. Control polyamide 역삼투막에 비해 DGCA 역삼투막과 DGCA-Na 역삼투막이 더 작은 접촉각을 가진 것을 Fig. 6을 통해 알 수 있다. 하지만 control polyamide

Table 2. The Value of Water Flux, Salt Rejection and Boron Rejection of Control Polyamide Membrane and Surface Modified Membranes

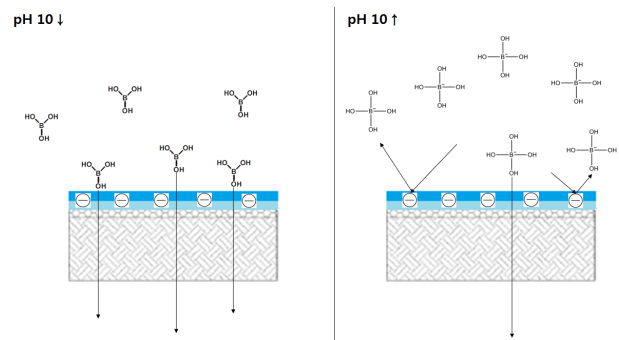
Membranes	Water flux (GFD)	Salt rejection (%)	Boron rejection (%)
Control polyamide	23.43 ± 2.2	99.20 ± 0.18	82.35 ± 2.04
PVA	7.7 ± 0.42	99.65 ± 0.07	93.26 ± 0.14
DGCA	10.05 ± 1.25	99.74 ± 0.02	94.38 ± 0.26
DGCA-Na	8.22 ± 0.27	99.76 ± 0.08	94.64 ± 0.13

보다 DGCA 역삼투막과 DGCA-Na 역삼투막의 수투과량이 더 작은 이유는 복합층의 부가에 따른 감소라고 볼 수 있다[2,14].

염 제거율 성능 평가를 Control polyamide 역삼투막과 표면개질이 진행된 역삼투막으로 비교 진행하였다. Control polyamide 역삼투막에 비해 표면개질이 진행된 PVA, DGCA, DGCA-Na 역삼투막의 경우 약 0.45 %p 수준 또는 이상 증가하였다. 이는 추가적인 막 형성으로 인해 결합이 있는 기공이 막히기 때문이다[2]. GA의 농도 변화 및 DGCA, DGCA-Na의 농도 변화로 수투과량을 높이거나, 염 제거율을 더 높이는 방법을 사용할 수 있다. 하지만 GA 및 DGCA, DGCA-Na의 농도를 높이면 추가적인 막 형성으로 수투과량이 큰 폭으로 감소한다. 또한, 농도를 낮추게 되면 수투과량의 증가량은 미비하나, 염 제거율의 감소폭이 크다는 단점을 갖고 있다[2,14]. PVA 역삼투막과 DGCA, DGCA-Na 역삼투막을 비교하였을 때도 약 0.1 %p의 염 제거율이 증가한다. 결국, PVA를 Control polyamide 역삼투막에 표면개질 시키는 것보다 DGCA와 DGCA-Na를 표면개질 시키는 것이 더 높은 염 제거율을 얻을 수 있다.

pH 8 근처에서, 붕산의 pKa의 값이 9.23이기 때문에 붕소는 이온으로 나뉘기 힘든 중성의 전하를 갖는 붕산으로 존재한다. 그러므로, 전하와 전하간의 반발력 손실로 인해 붕소 제거율은 염 제거율보다 높을 수 없다 (Fig. 7). 이전 연구에서 공급 용액의 pH가 8일 경우, 붕소 제거율은 대부분 80% 이하의 값을 가졌다[2,7,12]. 하지만, 본 연구에서는 모든 역삼투막의 붕소 제거율이 80%를 넘으며, 표면개질이 진행된 역삼투막의 경우 모두 90% 이상의 붕소 제거율을 보이고 있다.

Table 2에 따르면, DGCA 및 DGCA-Na 역삼투막은 Control polyamide 역삼투막보다 붕소 제거율이 각각 12.03, 12.29 %p만큼 높다. 게다가, PVA와 비교하였을 때도 붕소 제거율이 1.12, 1.38 %p만큼 높다. 염 제거율과 마찬가지로 추가적인 막 형성으로 인한 붕소 제거

**Fig. 7.** Relationship between pH and surface charge state.

율의 증가를 예측할 수 있다. 결국, PVA와 표면개질을 진행하는 것보다 DGCA 및 DGCA-Na와 표면개질을 진행하는 것이 염 제거율 및 붕소 제거율이 높다는 것을 알 수 있다. 이는 DGCA와 DGCA-Na가 PVA보다 기공의 결합을 잘 보완해줄 수 있다는 것을 의미한다[2].

4. 결 론

본 연구에서는 표면개질 시 일어나는 수투과량의 감소를 막기 위해 PVA 고분자 대신 친수성 화합물인 DGCA와 DGCA-Na를 사용하였다. 표면개질에 사용되는 GA와 촉매인 HCl을 이용하여 DGCA와 DGCA-Na를 Control polyamide 역삼투막에 표면개질을 진행하였으며, 표면개질이 완료된 각각의 역삼투막에 대해 표면 분석 및 투과 성능 평가를 진행하였다. XPS 분석 결과를 통해, 친수성 화합물인 DGCA와 DGCA-Na가 Control polyamide 역삼투막과의 합성이 이루어진 것을 확인할 수 있었다. Morphology의 분석은 FE-SEM 및 AFM images를 통해 진행되었으며, DGCA와 DGCA-Na 역삼투막의 morphology image가 Control polyamide와 PVA 역삼투막과 다르다는 것을 알 수 있었다. 또한, 표면 거칠기가 Control > DGCA-Na > DGCA > PVA

의 순서라는 것을 보았을 때, Control polyamide의 수투과량이 제일 크고 PVA의 수투과량이 제일 작을 것이라고 예측할 수 있었다. 접착각의 경우, PVA 역삼투막과의 표면개질을 진행하였을 때는 접착각이 증가하였지만, DGCA 및 DGCA-Na와 표면개질을 진행하였을 때는 오히려 접착각이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

역삼투막의 투과 성능 평가는 크게 수투과량, 염 제거율, 붕소 제거율로 진행하였다. 표면개질 전후를 비교하였을 때, 표면개질을 진행한 역삼투막의 경우 매우 큰 수투과량 감소를 확인할 수 있었다. Control polyamide 역삼투막의 경우 23.43 GFD의 값을 가지는 것에 반해, 표면개질이 진행된 역삼투막의 경우 10 GFD 수준이거나 그 이하의 값을 가졌다. 하지만, DGCA와 DGCA-Na의 수투과량은 PVA보다 각각 30.52, 6.75% 커진 값으로 접착각의 결과와 함께 친수성 성질이 커진다는 것을 알 수 있었다. 염 제거율의 경우, Control polyamide 역삼투막보다 표면개질을 진행하였을 시 0.45 %p 이상 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, DGCA-Na 역삼투막이 가장 큰 염 제거율을 가진다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 표면개질이 진행된 모든 역삼투막에서 90% 이상의 붕소 제거율을 갖는다는 것을 확인할 수 있었으며, DGCA 및 DGCA-Na 역삼투막이 Control polyamide 역삼투막보다 12.03, 12.29 %p 만큼 붕소 제거율이 높다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 PVA 역삼투막과 비교하여도 1.12, 1.38 %p만큼 큰 값이다.

감 사

본 연구는 미래 반도체 장치 개발을 위한 산업통상자원부(10048995) 및 한국반도체연구조합 과제의 연구비 지원에 의해 수행된 결과이며 이에 감사드립니다.

Reference

- I. G. Wenten and Khoiruddin, "Reverse osmosis applications: Prospect and challenges", *Desalination*, **391**, 112 (2016).
- Q. Zhang, C. Zhang, J. Xu, Y. Nie, S. Li, and S. Zhang, "Effect of poly(vinyl alcohol) coating process conditions on the properties and performance of polyamide reverse osmosis membranes", *Desalination*, **379**, 42 (2016).
- M. D. Vincenzo, M. Barboiu, A. Tiraferri, and Y. M. Legrand, "Poly-functionalized thin-film composite membranes with improved transport properties and boron removal in reverse osmosis", *J. Membr. Sci.*, **540**, 71 (2017).
- K. L. Tu, L. D. Nghiem, and A. R. Chivas, "Coupling effects of feed solution pH and ionic strength on the rejection of boron by NF/RO membranes", *Chem. Eng. J.*, **168**, 700 (2011).
- K. L. Tu, L. D. Nghiem, and A. R. Chivas, "Boron removal by reverse osmosis membranes in seawater desalination", *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 87 (2010).
- Y. Cengelglu, G. Arslan, A. Tor, I. Kocak, and N. Dursun, "Removal of boron from water by using reverse osmosis", *Sep. Purif. Technol.*, **64**, 141 (2008).
- P. Dydo, M. Turek, and A. Milewski, "Removal of boric acid, monoborate and boron complexes with polyols by reverse osmosis membranes", *Desalination*, **334**, 39 (2014).
- J. Hu, Y. Pu, M. Ueda, X. Zhang, and L. Wang, "Charge-aggregate induced (CAI) reverse osmosis membrane for seawater desalination and boron removal", *J. Membr. Sci.*, **520**, 1 (2016).
- V. Vatanpour, M. Safarpour, A. Khataee, H. Zarrabi, M. E. Yekavalangi, and M. Kaviani, "A thin film nanocomposite reverse osmosis membrane containing amine-functionalized carbon nanotubes", *Sep. Purif. Technol.*, **184**, 135 (2017).
- A. Saraf, K. Johnson, and M. L. Lind, "Poly(vinyl) alcohol coating of the support layer of reverse osmosis membranes to enhance performance in forward osmosis", *Desalination*, **333**, 1 (2014).
- S. A. Riyajan, S. Chaiponban, and K. Tanbunrung, "Investigation of the preparation and physical properties of a novel semi-interpenetrating polymer network based on epoxised NR and PVA using maleic acid as the crosslinking agent", *Chem. Eng. J.*, **153**, 199 (2009).

12. P. Dydo, I. Nems, and M. Turek, "Boron removal and its concentration by reverse osmosis in the presence of polyol compounds", *Sep. Purif. Technol.*, **89**, 171 (2012).
13. A. L. Ahmad, N. M. Yusuf, and B. S. Ooi, "Preparation and modification of poly (vinyl) alcohol membrane: Effect of crosslinking time towards its morphology", *Desalination*, **298**, 35 (2012).
14. L. Ni, J. Meng, X. Li, and Y. Zhang, "Surface coating on the polyamide TFC RO membrane for chlorine resistance and antifouling performance improvement", *J. Membr. Sci.*, **451**, 205 (2014).
15. S. Kwon and Y. T. Lee, "Improvement of Fouling Resistance with Reverse Osmosis Membrane Using Multi-layer Silane-Epoxy Surface Modification", *Membr. J.*, **332**, 25 (2015).
16. A. Tiraferri, N. Y. Yip, W. A. Phillip, J. D. Schiffman, and M. Elimelech, "Relating performance of thin-film composite forward osmosis membranes to support layer formation and structure", *J. Membr. Sci.*, **367**, 340 (2011).
17. E. Yavuz, O. Arar, M. Yuksel, U. Yuksel, and N. Kabay, "Removal of boron from geothermal water by RO system-II-effect of pH", *Desalination*, **310**, 135 (2013).
18. I. Lindgren, "Chemical Shifts in X-ray and Photo-Electron Spectroscopy: A Historical review", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **137**, 59 (2004).
19. C. Y. Tang, Y.-N. Kown, and J. O. Leckie, "Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes - a comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements", *J. Membr. Sci.*, **287**, 146 (2007).
20. G. D. Kang and Y. M. Cao, "Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review", *Water Res.*, **46**, 584 (2012).
21. O. Ararc, H. Koseoglu, M. Kitis, M. Yuksel, N. Kabay, and S. Sarp, "Boron removal from seawater using high rejection SWRO membranes-impact of pH, feed, concentration, pressure, and cross-flow velocity", *Desalination*, **227**, 253 (2008).