

역삼투 분리막 표면 특성의 내오염성 상관 관계 연구

김 노 원

동의대학교 환경공학과
(2002년 2월 20일 접수, 2002년 3월 16일 채택)

Study of Surface Properties on Fouling Resistance of Reverse Osmosis Membranes

Nowon Kim

Department of Environmental Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea
(Received February 20, 2002, Accepted March 16, 2002)

요 약 : 본 연구는 복합 박막 활성층의 전기적/분자 구조적인 특성이 오염성에 어떤 영향을 미치는가를 조사하였다. 복합 박막 형태의 폴리아미드계 역삼투 분리막에 대한 오염 거동 현상을 이해하는데 있어 표면 구조와 표면 전하의 연구는 매우 효과적이다. AFM 전자현미경을 이용한 표면 구조 분석과 EKA 전위차 측정기를 통한 표면 전하의 분석 결과는 역삼투 분리막의 오염에 영향을 미치는 중요한 인자를 보여주고 있다. 복합막의 활성층이 중성에 가까울수록, 조도 차가 작을수록 역삼투막의 유량 감소 속도는 줄어든다.

Abstract : The primary objective of this study is to elucidate the contribution of the electrostatic and molecular structural properties of an active layer of the thin film composite (TFC) membranes to fouling tendency. The studies of surface morphology and surface charge were very effective in understanding fouling behaviors of the reverse osmosis (RO) membranes which were the thin film composite type of polyamide. Results of microscopic morphology analyzed by atomic force microscopy (AFM) and surface charge analyzed by electrokinetic analyzer (EKA) showed important factors affecting the fouling of RO membranes. The active layer of the composite membrane possessing relatively neutral streaming charge and less roughness provided a RO membrane with slowly decreasing flux.

Keywords : reverse osmosis, thin film composite, fouling

1. 서 론

역삼투 분리막은 이온 수준의 미세한 물질을 전해질 용액 상에서 분리해낼 수 있는 특성을 가지고 있다. 그러므로 높은 투과 성능과 염제거율, 그리고 기계적 강도가 동시에 우수해야 한다. 높은 투과 성능과 염제거율을 만족시키기 위해서는 멤브레인의 활성층은 박막이어야 하고 흡수성이어야 한다. Figure 1에 방향족 폴리아미드계 역삼투 복합막의 구조를 나타내

었다. 역삼투막의 활성층은 용매와 용질의 수송능을 결정하는 기능을 한다. 또한 역삼투압 이상의 높은 구동압력을 지탱할 수 있는 기계적 강도를 얻기 위해서는 지지층 상에 활성층이 코팅이 된 복합 박막 구조를 가지는 멤브레인의 구조가 요구된다[1,2]. 활성층의 성능을 최적화하기 위한 실험적으로 수많은 멤브레인 제조 방법과 구조에 관한 연구가 진행되어 왔다[1-7]. 이러한 연구들은 일반적인 추론에 근거하여 진행되었으며 활성층에 대한 직접적인 연구는 진행된 결과를 찾아보기는 힘들다. 투과 성능에 관한 기계적 특성과 물리화학적인 특성뿐만 아니라 고분자물질 자체가 가

†주저자(e-mail : knwon@dongeui.ac.kr)

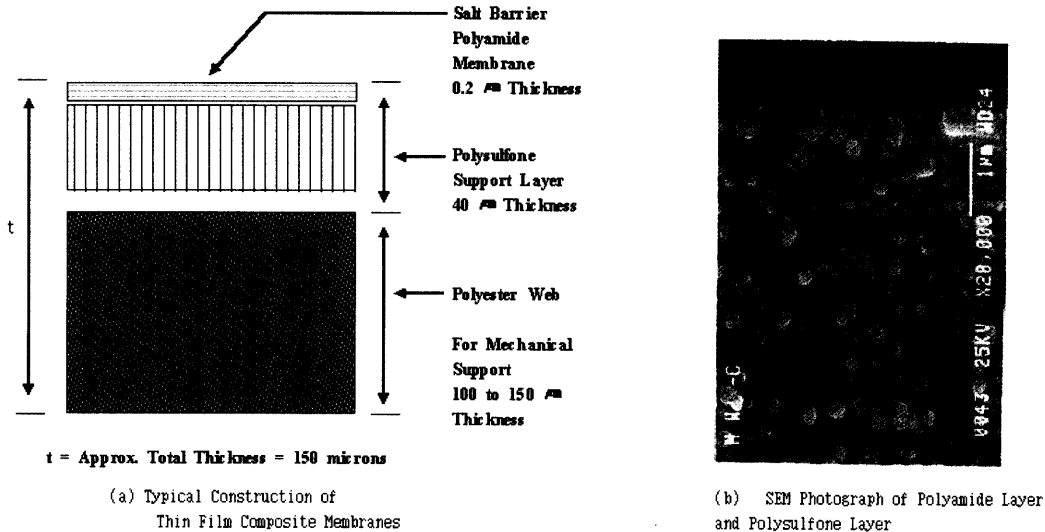


Fig. 1. Structure of polyamide thin film composite reverse osmosis membrane.

지는 성질에서 활성층에 관한 직접적인 연구 결과는 아주 드물게 알려져 있다[8-10].

역삼투 분리막의 성능은 유량과 염제거율, 그리고 내구성에 의해 결정된다. 유량 향상은 전처리 설비 용량을 줄여주며 에너지 절감, 운전 비용 감소 등의 효과가 있다. 고유량 역삼투막은 계면 중합 단량체의 변형, 모듈의 제조기술, 후처리 기술 등 다양한 방법이 적용되고 있다[11-18]. 반응성 아실 할라이드의 구조를 변경하여 계면 중합하는 방법, 아민 용액층에 반응성이 없는 다른 아민염을 첨가한 후 고온 건조하는 방법이나 극성용매를 첨가하는 방법, 염소처리를 통한 유량 향상 방법, 양이온성 고분자 습윤제를 첨가하는 방법, 계면 중합된 고분자에 산화제나 강산을 후처리하는 방법 등 많은 계면 중합 방법이 사용되었다. 이러한 방법으로 얻은 고유량 막의 특성은 표면 조도(roughness)가 월등히 향상된 결과를 보인다[9,19-20]. 역삼투 복합막의 표면층의 구조 거칠기와 유량과의 관계는 불분명하지만 역삼투 분리막 복합막의 유량은 복합막의 박막 부위의 두께와 특정한 폴리이미드의 종류에 따른 박막 표면의 3차원 구조에 있어 차이에 의해 결정된다는 결과들이 보여지고 있다[20,21].

표면 조도가 큰 고유량의 막이 저유량의 막에 비해 오염(fouling)이 급격히 일어나는 것으로 알려져 있다[22]. 급격한 막오염은 유량의 감소로도 문제가 크지만 더욱 큰 문제는 운전 조건의 안정성이 떨어지므로 기존의 저유량 역삼투막에 비해 고유량의 역삼투막 사용이 기피되는 경향이 있다. 역삼투막이 최적의 투과성능을 갖기 위해서는 폴리이미드 고분자의 화학적/

분자 구조적인 특성을 알아야 한다. 유량의 향상과 막오염에 대한 내성은 활성층에 관한 직접적인 연구에 의해서 가능하다. 그러나 가교 고분자의 특성 상 일반적인 용매에는 불용성이고 거대 고분자이므로 일반적인 분석법으로는 박막의 성질을 조사하기 힘들다. 가장 많이 조사되어진 분야는 표면 구조에 관한 연구이며 최근 막오염 차이에 대한 원인을 활성층 표면 전하의 상태에서 원인을 찾고자 하는 연구가 나타나고 있다[23].

분리막에서의 표면전하는 흐름 전위차(streaming potential)로 표현한다. 흐름 전위는 전해질 용액이 하전된 표면을 흐를때 일어나는 것이다. 처음에는 유압에 의해서 유체의 고유 전하가 이동하며 이때 흐름 전류(streaming current)가 생기고 이것에 의해 전위차가 형성된다. 이 전위차는 전하의 이동을 방해하고 동시에 이온 확산과 전기적 삼투 흐름(electro-osmotic flow)에 의해 역전도가 일어난다. 이런 두가지 흐름에 의해 생긴 전하의 이동을 leak current라고 한다. 평형에 도달하면 유동 전류가 누전 전류를 상쇄시키며 이 때 측정된 전위차를 흐름 전위차라 한다. 전위차가 형성되는 과정은 전하에 의한 막오염 핵을 부착시키는 작용 기작을 농도 분극현상으로 설명하는데 중요한 정보를 제공한다.

셀룰로스 아세테이트계 역삼투막과 방향족 폴리이미드 가교 복합 박막의 차이가 표면의 조도뿐만 아니라 streaming zeta potential 값에서도 차이가 나며 이 전하량의 조절이 colloidal 막오염에 대한 내성을 해결하는 한가지 방법으로 제시되고 있다[22]. 그러나

Table 1. Commercial reverse osmosis membrane modules used in this study

	Flux (m ³ /module · day)	Salt rejection (%)	Effective area (m ²)	Application
RE4040-BE	8.3	99.0	7.9	Brackish water treatment
RE4040-BL	9.8	99.0	7.9	Brackish water treatment
RE2012-LP	0.227	96.0	0.124	Tap water treatment

유기물에 대한 방향족 폴리아미드 가교 복합 박막에 대한 오염에 관한 연구는 미진한 상태이다. 수많은 유기물이 존재하고 각각의 유기물 종류에 따른 오염 특성이 다르게 나타나기 때문이다.

본 연구에서는 유기물에 대한 방향족 폴리아미드 가교 복합 박막에 대한 오염 속도에 관한 새로운 평가법을 실시하였다. (주) 새한에서 개발중인 내오염성이 뛰어난 역삼투 분리막의 분리 성능과 유기물에 대한 내오염성을 일반 상용막과 비교하였다. 또한 각각의 분리막 활성층에 대한 표면 구조, 표면 전하를 분석하여 유기물에 대한 내오염성과 표면 특성 간의 상관관계를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

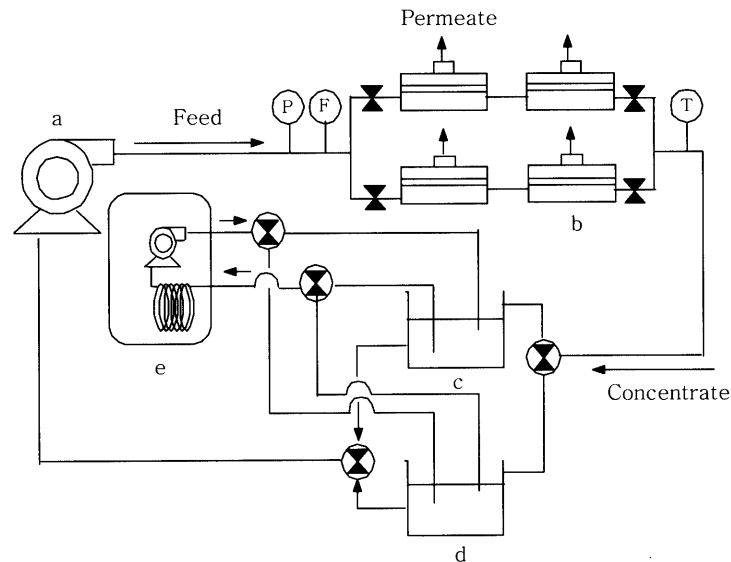
본 연구에 사용된 상용 역삼투 분리막으로는 RE4040 BE, RE4040 BL, RE2012 LP 제품을 사용하였으며

상용막의 물성을 Table 1에 요약하였다. 상기 상용막에 내오염성 후처리를 실시한 RE4040 BE-FR, RE4040 BL-FR, RE2012 LP-FR의 시제품을 (주) 새한으로부터 입수하여 사용하였다[24]. 분리 성능 평가에 사용된 NaCl은 (주) 삼전신약으로부터 구입한 1급시약을 사용하였으며 초순수는 삼성종합기술원 실험용 초순수 (1 MΩ · cm)를 사용하였다. 유기물 강제 오염 물질로 사용된 Caesin은 1급 시약으로 Aldrich Co.로부터 구입하였다.

2.2. 투과 성능

막분리 실험 장치는 4개의 평막을 장착할 수 있는 SST (Separation Systems Technology, Inc.) type의 평막 평가 장치를 전해질 용액의 실험과 내오염성 실험이 연속 진행이 가능하도록 개조하여 사용하였다. 본 실험의 강제 오염 실험용 역삼투막 투과 물성 평가 장치를 Figure 2에 나타내었다.

본 연구에 사용된 역삼투 분리막은 나권형 막으로



a : High Pressure Pump, b : Flat Separation Cell, c : NaCl Solution Feed Tank, d : Casein/NaCl Feed Tank, e : Refrigerate Chiller, P : Pressure Gauge / Pressure Regulator, F : Flow meter, T : Temperature Element

Fig. 2. Flat sheet membrane filtration unit configuration.

Table 2. Initial performance of commercial and post-treated RO membranes

Membrane (Commercial RO) ($l/m^2 \cdot hr$)	Flux	Salt Rejection (%)	
RE4040-BE	46.7	99.2	
RE4040-BL	55.6	98.5	
RE2012-LP	77.8	96.7	
Membrane (Post-treated RO)	Flux ($l/m^2 \cdot hr$)	Salt Rejection (%)	Flux Reduction (%)
RE4040-BE(FR)	35.8	98.5	23.3
RE4040-BL(FR)	40.5	98.2	27.2
RE2012-LP(FR)	53.7	96.5	31.0

Test condition: Temperature: 25 °C, Feed Flow Rate : 2.27 l/min , Pressure : 15 kg/cm^2 , NaCl Concentration : 2,000 ppm

Table 3. Test condition of enforced fouling of RO membranes

Pressure (kg/cm^2)	Feed Concentration
RE4040-BE	12.5 Warm-up D.I. water
RE4040-BL	10.0 0 - 30min 2000 ppm NaCl
RE2012-LP	7.5 30 - 270 min 2000 ppm NaCl + 30 ppm casein
RE4040-BE(FR)	16.0 270 - 450 min 2000 ppm NaCl + 70 ppm casein
RE4040-BL(FR)	11.0
RE2012-LP(FR)	11.0
pH	7.0 Feed Flow Rate 2.27 l/min

분해한 후 평막 상태로 잘라서 보관하였다. 증류수에 24시간 침지한 후 사용하였으며 초기 운전 시 투과 성능을 Table 2에 나타내었다. 역삼투압의 성능 평가 실험은 2,000 ppm의 NaCl 수용액을 공급수로 조제하여 25°C, 2.27 LPM (l/min)의 유량, 15 kg/cm^2 의 압력에서 30분 이상 공회전 운전 후 30분 간 운전한 결과를 나타내었다.

강제 오염 실험은 역삼투막을 모듈에서 분해하여 증류수에 24시간 침지한 후 실시하였다. 초기 30분간은 유기물 오염원을 첨가하지 않은 NaCl 2,000 ppm 수용액을 공급수로 하여 투과 실험을 수행하였으며 평가장치 운전 시작 후 30 min에서 투과 성능을 측정하였다. 초기 성능의 측정을 끝낸 NaCl 2,000 ppm 수용액에 Casein 농도를 30 ppm에서 70 ppm으로 첨가하며 실시하였다. 역삼투막의 종류에 따라 구동압력을 7.5 - 12.5 kg/cm^2 으로 조절하여 실험하였으며 강제 오염 실험의 운전 조건을 Table 3에 정리하였다. 모든 조건에서 pH는 7로 고정된 상태로 운전하였으며 시간에 따른 역삼투막의 유량과 염제거율을 측정하였다.

2.3. 표면 특성 측정

본 연구에 사용된 역삼투막의 표면 전하는 Electro-

kinetic Analyzer (Brookhaven Instrument Inc.)를 사용하였다. 측정에 사용된 cell type은 cylindrical cell을 사용하였으며 전극은 백금 전극을 사용하였다. 흐름 전위차 (streaming potential) 값을 측정하여 Helmholtz-Smoluchowski 식 (1)을 이용하여 표면 전하 ξ 값을 계산하였다. Figure 3에 전위차 측정 cell 의 요약도를 나타내었다. 전위차 측정은 1 mM의 NaCl 전해질 수용액에서 실시되었으며 HCl 수용액을 첨가하여 pH 11 - pH 3으로 전위차를 측정하고 NaOH 수용액을 첨가하며 역직접법으로 pH 3 - pH 11로 전위차를 1회 추가 측정하였다.

$$\xi = \frac{E_s}{\Delta P} \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} \frac{L}{A} \frac{1}{R} \tag{1}$$

- Es: streaming potential
- ΔP : applied hydraulic pressure,
- η : liquid viscosity
- ϵ : liquid permeability
- R: electrical resistance
- L,A: length, area of the channel

역삼투막의 표면 구조는 Atomic Force Microscopy

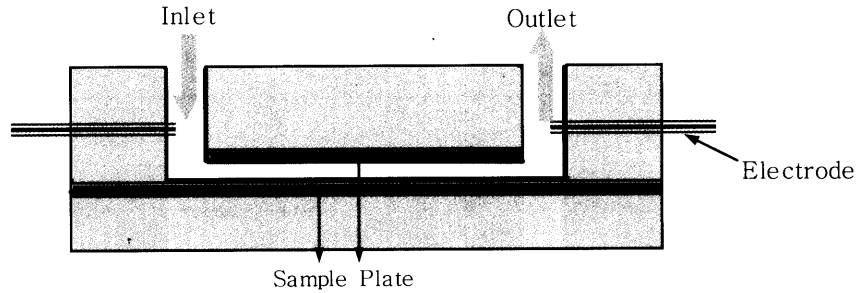


Fig. 3. Configuration of EKA cell for the measurement of streaming potential.

(Park Scientific Instruments Inc., Autoprobe M5)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상용막과 내오염성 막의 투과 성능 비교

상용막으로 사용되고 있는 역삼투막 3종과 내오염성 역삼투막 시제품 3종을 선정하여, 일반 brackish water 평가조건에서 운전 초기 투과 성능을 나타내었다. RE4040 BE는 일반적인 산업용 정수에 사용되는 역삼투 분리막이며, RE4040 BL은 공급수의 수질이 양호한 조건에서 보다 많은 정제수를 생산하고자 할 때 사용되는 막이다. RE2012 LP는 가정용 정수기의 구동 펌프 없이 수도의 공급 수압만으로 정수가 가능한 고유량의 막이다. RE4040 BE-FR, RE4040 BL-FR, RE2012 LP-FR은 각각 RE4040 BE, RE4040 BL, RE2012 LP 역삼투막에 동일한 공정의 내오염성 후처리를 실시한 역삼투막이다. 조작 온도 25°C, 압력 15 kg/cm², 공급수 유속 2.27 l/min을 유지시키며 NaCl 2,000 ppm에서의 역삼투막의 성능을 조사하였다.

각종 모듈에 의한 초기 투과 성능을 Table 2에 나타내었다. 전반적으로 상용막을 내오염성 후처리 한 역삼투막은 후처리 전에 비해 초기 투과 유량이 감소하는 경향을 보여 주고 있다. 후처리 전의 초기유량과 후처리 후의 초기 유량의 감소율을 Table 2의 flux reduction 값으로 나타내었다. 특히 고유량 막일수록 투과 속도 감소율이 증가하는 현상을 보이고 있다.

일반적으로 역삼투막의 유량은 활성층 박막의 두께와 표면조도, 표면 전하와 깊은 연관성을 가지고 있다. 내오염성 후처리에 의한 유량의 감소 현상은 폴리 아미드 박막층에 후처리된 chemical에 의해 박막의 두께가 미세하게 증가하였으리라 여겨진다. 특히 고유량 막일수록 후처리에 의한 유량 감소율이 커진 것으로 보아 내오염성 후처리가 더욱 균일하게 잘 일어났

음을 의미한다. 내오염성 후처리에 의한 유량 감소가 일어났지만 RE4040 BL-FR, RE2012 LP-FR는 RE4040 BE와 그 유량 차이가 커지 않아 내오염성 성능만 우수하다면 RE4040 BE에 비해 장기 운전시의 투과 성능은 우월할 것으로 예측할 수 있다.

3.2. 유기물에 대한 강제 오염 실험

유기물에 의한 역삼투막 fouling 속도는 인계 단백질인 casein을 오염원으로 선정하여 강제 오염을 시켜 유량의 감소 속도를 측정하였다. 유기물에 의한 역삼투막의 다른 오염원으로 humic acid인 NOM (Natural Organic Material, Aldrich Co.)을 사용할 수 있으나 투석법을 통하여 일정 크기로의 정제 후 사용하는 등 다루기가 쉽지 않고 오염 속도가 느리며 재현성 있는 결과를 얻기가 어려웠다. 균일한 실험 조건을 위해서는 정제된 시약을 직접 투입하는 것이 효과적이데, 특히 실험실에서 빠른 오염원에 대한 fouling 특성을 관찰하기 위해서 단백질계 오염원인 casein을 시약급으로 구매하여 오염원으로 사용하였다. 강제 오염 실험용 역삼투막 투과 물성 평가 장치를 이용하여 동일 조건에서의 여러 가지 역삼투막의 투과 수량 및 염제거율의 변화를 측정하였다. Table 3은 강제 오염 실험의 평가 조건을 나타낸 것으로 역삼투막 각각의 압력 구동 조건이 서로 다른 것을 볼 수 있다. 역삼투막의 총 투과 수량이 많아지면 심각한 유량 감소를 일으키는 오염원이 없다하더라도 유량의 자연스러운 감소를 보인다. 이러한 가능성을 배제하기 위하여 초기 투과 유량을 40 l/m²·hr로 조절하였고 그 결과 역삼투막의 종류에 따라 7.5 - 16.0 kg/cm²의 압력의 조건으로 운전하였다. 공급수의 전해질 농도는 2000 ppm의 NaCl 수용액으로 조절하여 30분간 운전하였고 30 ppm의 casein을 공급수에 첨가하여 4시간 동안의 투과 성능을 관찰하였다. 유량 감소가 아주 느려진 270 min 시점에서 다시 70 ppm의 casein 농도를 가지도록 casein을 공급수에 첨가한 후 투과 성능

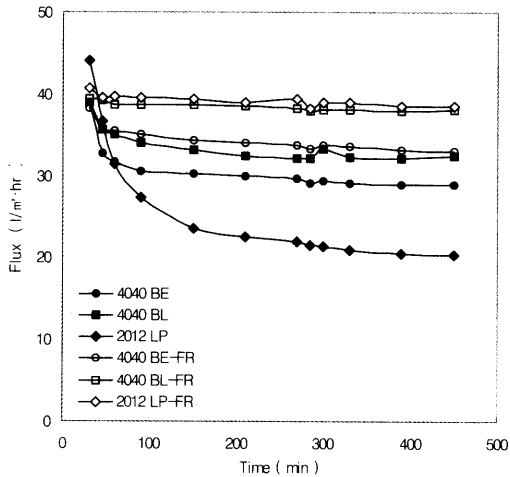


Fig. 4. Permeation flux of various membranes for aqueous solution of NaCl/casein mixture.

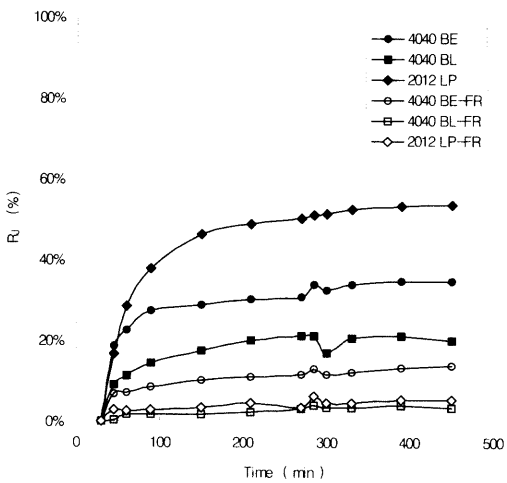


Fig. 5. Flux decreasing rate of various membranes for aqueous solution of NaCl/casein mixture.

을 관찰하였다.

역삼투막 종류 별 casein 유기물 오염원에 대한 강제 오염 실험결과를 Figures 4 - 6에 나타내었다. Figure 4에서는 시간에 따른 역삼투막의 투과수 유량을 나타내었으며 Figure 5에서는 casein 오염원을 첨가하기 직전의 투과수 유량에 대한 casein 첨가 후의 시간에 따른 유량 감소율 R_j 값을 나타내었다. R_j 는 식 (2)로 나타낼 수 있으며, 2000 ppm의 NaCl 수용액을 공급수로 하여 평가기를 운전하기 시작한 후 30min의 투과수 유량값(J_{30})에 대한 Casein을 첨가한 후의 운

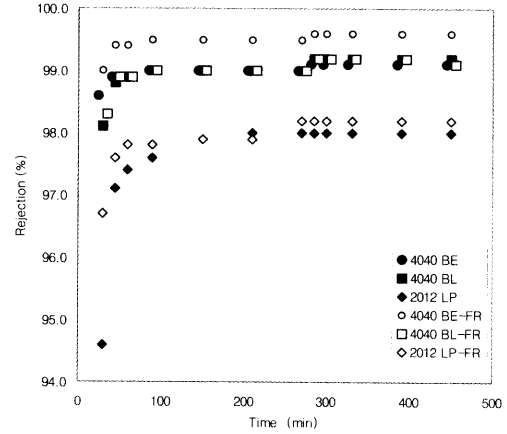


Fig. 6. Salt rejection of various membranes for aqueous solution of NaCl/casein mixture.

전 시간에 따른 투과수 유량값(J_t)의 감소 비율을 의미한다. t 는 평가장비의 운전 시작으로부터 소요된 시간을 나타낸다.

$$R_j (\%) = \left(1 - \frac{J_t}{J_{30}}\right) \times 100 \quad (2)$$

역삼투 상용막 RE4040 BE, RE4040 BL 및 RE2012 LP의 강제 오염 실험 결과를 유량 변화의 측면에서 살펴보면 7.5 kg/cm²의 가장 저압에서 운전한 RE2012 LP의 유량 감소가 현저히 나타났다. 반면 12.5 kg/cm²의 압력에서 운전한 RE4040 BE와 10 kg/cm²의 압력에서 운전한 RE4040 BL의 비교 결과 RE4040 BL의 유량 감소가 오히려 RE4040 BE에 비해 작음을 보여주고 있다. 일반적으로 동일한 온도, 압력, 공급수 농도 등의 운전 조건에서 역삼투막의 투과 성능은 단위 면적당 생산 수량이 많은 막의 fouling 속도가 빠르다고 알려져 있다. 그러나 본 실험에서는 일반적인 예상과는 배치되는 결과를 얻을 수 있었다. 즉 역삼투막의 표면 구조나 표면 전하에 따라 특정 압력에서는 동일 유량의 투과수를 생산할 때 유기물에 의한 fouling 속도는 역전이 일어남을 보이는 결과이다. Figure 4에서 내오염성 후처리가 이루어진 역삼투막 RE4040 BE-FR, RE4040 BL-FR, RE2012 LP-FR의 강제 오염 실험 결과를 유량 변화의 측면에서 살펴보면 16 kg/cm²의 RE4040 BE-FR의 유량 저하가 가장 크고 11 kg/cm²의 RE4040 BL-FR, RE2012 LP-FR의 유량은 투과수 유량 저하가 아주 작은 값을 갖는 것을 볼 수 있다. 운전 압력이 후처리 전에 비하여 16 kg/cm², 11 kg/cm²로 높아진 것은 후처리에 의한 활성층의 두

Table 4. AFM analysis for commercial membranes and fouling resistant membranes

	R_{p-v} (μm)	R_{rms} (μm)	R_{ave} (μm)	Surface Area (μm^2)
RE4040-BE	0.710	0.0808	0.0632	129
RE4040-BL	0.840	0.0819	0.0630	156
RE2012-LP	0.917	0.102	0.0810	222
RE4040-BE(FR)	0.981	0.127	0.101	163
RE4040-BL(FR)	0.559	0.0641	0.0515	179
RE2012-LP(FR)	0.806	0.0849	0.0656	185

계가 미세하게 증가하였을 것으로 추측된다. 그럼에도 불구하고 RE4040 BL-FR, RE2012 LP-FR의 투과수 유량은 12.5 kg/cm^2 의 압력에서 운전한 RE4040 BE에 비해 우월함을 확인할 수 있다. 이러한 fouling 속도의 차이에 대한 해석은 3.3에서 다루었다.

Figure 6에서는 시간에 따른 역삼투막의 NaCl 전해질 용액의 염제거율 변화를 도시하였다. 후처리에 의한 염제거율은 대체로 향상하는 경향을 볼 수 있다. 또한 시간의 경과에 따라 염제거율은 서서히 향상하여 포화 곡선 형태를 보인다. 역삼투막은 활성층을 다공성 지지체 상에서 계면 중합하는 반응 기작을 가지므로 얇은 박막이 중첩되어 위로 쌓여가는 고분자 중합의 양상을 갖는다. 이때 미세 다공층의 구조에 따라 박막이 얇게 형성되는 부분과 많은 중첩이 일어나는 부분으로 나뉘어져 ridge-and-valley 구조를 갖는다. 후처리 및 유기물에 의한 오염원은 박막이 얇게 형성되는 부분의 투과능을 떨어뜨려 이온이나 물의 투과 속도가 줄어들게 되며 그 결과 염제거율이 향상하는 경향을 보이는 것으로 추측된다. Table 3에서 내오염성 후처리된 막의 구동압력이 높아진 것도 같은 이유로 설명할 수 있다.

내오염성 후처리 효과는 Figure 4의 강제 오염 실험이 진행 결과치를 보면 쉽게 비교할 수 있다. 강제 오염 실험 시작 후 450 min 시점에서 RE4040 BE와 RE4040 BE-FR의 투과 유량 차이는 $4.08 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$, RE4040 BL과 RE4040 BL-FR의 투과 유량 차이는 $5.60 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$, RE2012 LP와 RE2012 LP-FR의 투과 유량 차이는 $18.2 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ 의 값을 보이고 있다. 고유량의 역삼투막일수록 내오염성 후처리의 효과가 우수한 경향을 볼 수 있다.

3.3. 내오염성 역삼투 분리막의 표면 특성

역삼투막의 활성층은 미세다공성 지지층 상에 $0.2 \mu\text{m}$ 미만의 박막으로 코팅되어 있어 활성층에 대한 직접적인 정보를 얻는다는 것은 아주 어려운 일이다. 또한

가교 고분자의 구조를 가지므로 일반적인 용매에서는 불용성을 갖는다. 활성층에 대한 정보는 역삼투막 표면의 roughness 측정, 흐름 전위차 측정 등이 흔히 연구되어지는 기법이다.

3. 3. 1. 내오염성 역삼투 분리막의 표면 구조

원자간력 현미경(AFM)을 이용하면 R_{p-v} , R_{av} , R_{rms} , 표면적 등 표면 조도에 대한 수치적 정보를 정량적으로 얻을 수 있다. 상용막과 상용막에 내오염성 후처리를 한 막에 대하여 AFM 분석을 실시하였다. 탐침기는 non-contact type을 사용하였고 샘플은 초순수에 충분히 침지한 후 건조하여 사용하였다. Table 4에서 실험에 사용된 역삼투막의 R_{p-v} , R_{av} , R_{rms} , 표면적(surface area)에 대한 값들을 정리하였다. R_{p-v} 는 주사한 면적 내에서의 최저점과 최고점 사이의 높이 차이를 나타내는 값이다. R_{av} 는 주사한 면적 내에서의 평균 높이 z_0 를 기준으로 하여 각 pixel의 조도 차이를 평균 분산한 값을 의미하며 식 (3)로 나타낼 수 있다. 여기서 S는 주사 면적, $f(x,y)$ 는 각 면적내의 높이의 좌표이며, a, b는 가로 세로 양단의 길이이다. z_0 는 평균 높이로 식 (4)로 표현할 수 있다. R_{rms} 는 주사한 면적 내에서의 평균 높이 z_0 를 기준으로 하여 각 pixel의 조도 차이를 수 평균제곱 분산한 값을 의미하며 식 (5)로 나타낼 수 있다.

$$R_{\text{av}} = \frac{1}{S} \int_0^a \int_0^b |f(x,y) - z_0| dx dy \quad (3)$$

$$z_0 = \frac{1}{S} \int_0^a \int_0^b f(x,y) dx dy \quad (4)$$

$$R_{\text{rms}} = \left[\frac{1}{S} \int_0^a \int_0^b |f(x,y) - z_0|^2 dx dy \right]^{1/2} \quad (5)$$

Figure 7에서는 표면 조도와 유량의 관계를 설명하고 있다. Figure 7에서 나타난 유량은 Table 2의 값을 적용한 것으로 압력, 온도, 공급수의 염의 농도 등 운전 조건이 동일한 상태에서의 역삼투막의 운전 초기

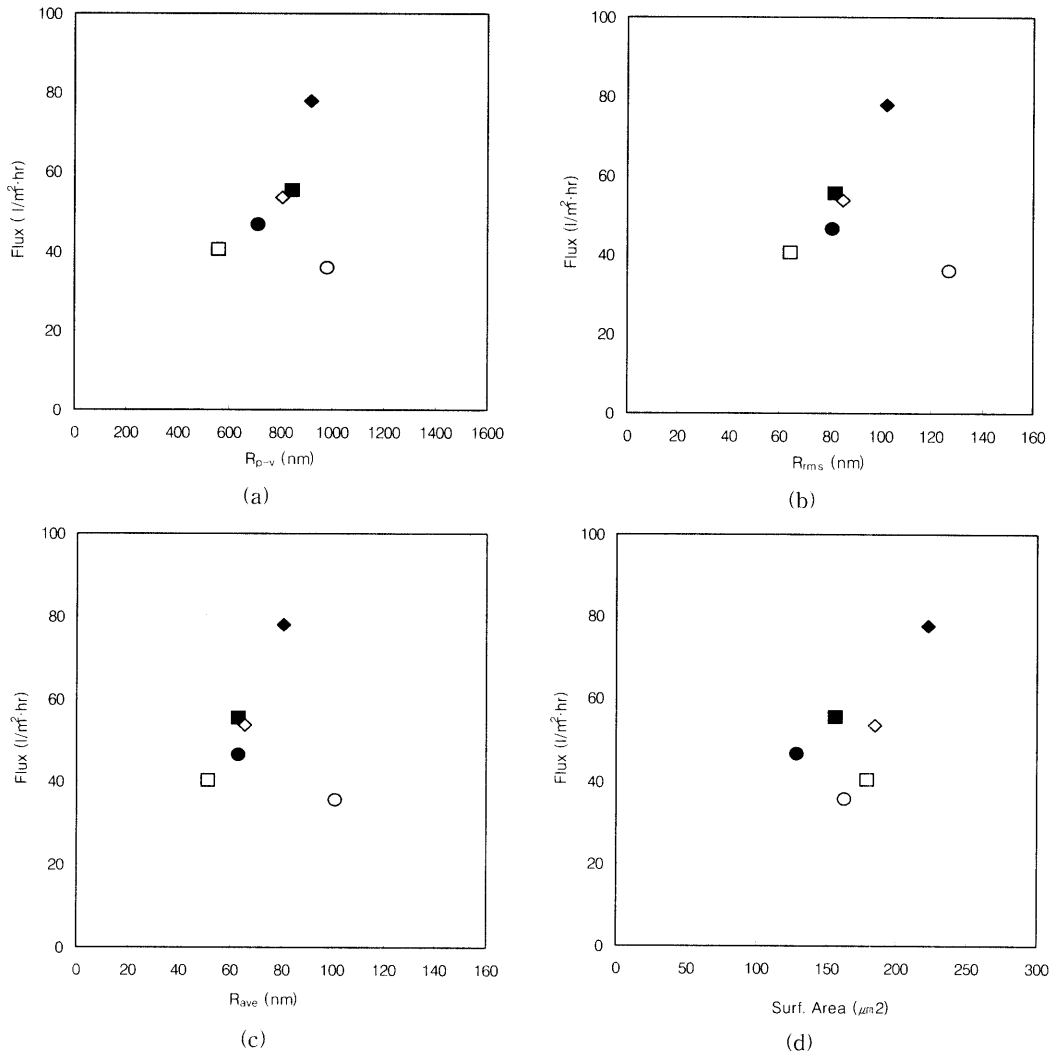


Fig. 7. Effect of surface roughness parameters on initial flux under the same test condition (see Table 2)
 (a) R_{p-v} , (b) R_{rms} , (c) R_{ave} , (d) surface area, ● : RE4040-BE, ○ : RE4040-BE(FR), ■ : RE4040-BL, □ : RE4040-BL(FR), ◆ : RE2012-LP, ◇ RE2012-LP(FR).

유량값을 의미한다. Hirose 등에 의하면 R_{p-v} , R_{ave} , R_{rms} , surface area는 유량에 비례하는 경향을 나타내는 것으로 알려져 있다[13]. 표면 조도차가 커지면 수투과 유효 면적이 늘어나 역삼투막의 투수량이 많아진다고 설명하고 있다. 일반 상용막 RE4040 BE, RE4040 BL, RE2012 LP의 경우는 R_{p-v} [(Figure 7(a), surface area [Figure 7(d)]의 solid symbol 간의 비교에서 볼 때 표면 특성 수치가 RE2012 LP(◆), RE4040 BL(■), RE4040 BE(●)의 순서로 유량에 비례하는 경향을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 반면

상용막에 내오염성 후처리된 역삼투막의 경우 유량은 RE2012 LP-FR(◇), RE4040 BL-FR(□), RE4040 BE-FR(○)의 순서로 상용막의 유량 순서와 같지만 표면 특성 수치는 R_{p-v} [(Figure 7(a)], R_{ave} [Figure 7(b)], R_{rms} [Figure 7(c)], surface area [Figure 7(d)]의 open symbol 간의 비교에서 나타나는 바와 같이 RE4040 BE-FR, RE2012 LP-FR, RE4040 BL-FR의 순서로 작아지는 경향을 보여준다. 표면의 roughness가 커지면 수투과 유효 면적이 늘어나 역삼투막의 투수량이 많아진다고 설명한 연구와

는 배치되는 결과이다[13]. 막 자체의 활성층 표면 조도에 의한 유량의 결정보다는 후처리 전 역삼투막의 활성층에 의해 투과성은 결정되는 경향을 보여준다. 내오염성 후처리를 한 역삼투막의 경우 상용막에 비해 전반적으로 유량의 감소를 보이고 있다. 이는 후처리에 의한 역삼투막 활성층의 두께가 미세하게 늘어난 결과로 설명할 수 있다.

Figure 7 (a) - (d)의 solid symbol 과 open symbol 의 비교에서는 상용막 RE2012 LP(◆)에 비해 후처리 후 RE2012 LP-FR(◇)의 roughness는 감소하는 경향을 볼 수 있다. RE4040 BL(■)과 RE4040 BL-FR(□)의 roughness 변화도 같은 경향을 보인다. 반면 RE4040 BE(●)에 비해 후처리 후의 역삼투막인 RE4040 BE-FR(○)의 roughness는 증가하였음을 보여준다. 여러 가지 원인을 추측할 수 있지만 동일한 후처리 기법에 대하여 이러한 차이를 보인다는 것은 상용막 자체의 후처리 시약에 대한 반응성 차이로 여겨진다. AFM 탐침기가 주사한 면적 내에서의 최저점과 최고점 사이의 높이 차이 및 분포 차이가 크다는 것은 RE4040 BE에 대한 후처리 시약의 불균일한 침착으로 인해 roughness에 차이가 유발되었을 것으로 추정된다. RE4040 BL-FR와 RE2012 LP-FR의 roughness가 후처리 전보다 작아진 것은 폴리아미드 활성층의 ridge-and-valley 표면 구조에서 valley부분의 후처리 시약의 중첩 침착으로 전체적인 표면 조도 차이가 줄어들 것으로 설명할 수 있다. RE4040 BL-FR와 RE2012 LP-FR의 roughness 역전 현상 역시 RE4040 BL-FR에서 후처리 시약의 침착 균일성이 뛰어난 것으로 설명할 수 있다.

Figure 8에서는 역삼투막의 오염 속도와 유량의 관계를 설명하고 있다. Figure 8에서 나타난 유량 감소율은 Figure 5의 casein 오염원을 이용한 강제 오염 실험에서 450분이 경과한 시점의 초기 대비 유량감소율을 적용한 값이다. 압력, 온도, 공급수의 염의 농도 등 운전 조건이 동일한 상태에서의 역삼투막의 오염 속도는 표면조도차에 비례한다. 그러나 Table 3의 실험 조건에서는 투과수의 수량을 일정하게 조절하는 조건이었기 때문에 역삼투막의 운전 압력이 차이가 나므로 반드시 오염 속도와 표면조도차가 비례하는 것은 아니다. 상용막의 경우 RE4040 BL의 오염속도가 roughness에 비해 느린 것으로 보아 오염속도는 roughness 이외의 다른 요인이 있음을 짐작하게 한다. 강제 오염 실험에서는 roughness 이외의 다른 요인을 3. 3. 2.의 표면 전하로 설명하였다.

내오염성 후처리 전과 후의 유량 감소율은 많은 차이를 보이고 있다. 내오염성 후처리 전의 상용 역

삼투막은 유량 감소율이 20 - 55%인 반면 내오염성 후처리를 한 역삼투막은 5 - 15%의 유량감소율을 보이고 있다. 유량감소율과 roughness와의 상관 관계에서 특이한 점은 RE2012 LP-FR, RE4040 BL-FR의 경우 내오염성 후처리 전에 비해 R_p , R_{av} , R_{rms} 값이 줄어들었음을 볼 수 있었다. 반면 RE4040 BE-FR은 오히려 내오염성 후처리 전에 비해 R_p , R_{av} , R_{rms} 값이 늘어났음을 보인다. R_p , R_{av} , R_{rms} 값이 감소한 RE2012 LP-FR, RE4040 BL-FR은 유량 감소율이 5.5%, 3.4%로 내오염성 후처리 전에 비해 오염속도가 크게 줄어든 반면 RE4040 BE-FR은 14%로 내오염성 후처리 전에 비해 오염속도가 줄어들긴 하였으나 RE2012 LP-FR, RE4040 BL-FR에 비해 그 효과가 미미한 경향을 보인다. 이러한 결과 역시 유량과 roughness의 상관관계에서 살펴본 후처리 침착의 균일성이 RE2012 LP-FR, RE4040 BL-FR에서는 우수한 반면 RE4040 BE-FR에서는 침착의 불균일성에 의해 침착이 잘된 영역에서만 유량감소율이 향상되고 침착이 불완전한 영역에서는 유량감소율에 영향을 주지 못하기 때문으로 추측된다.

3.3.2. 내오염성 역삼투 분리막의 표면 전하

역삼투 분리막은 복합 박막의 구조를 가지고 있으며 투과 성능은 활성층 박막에 의해 결정된다. 활성층을 형성하는 고분자는 폴리아미드로 이루어져 있어 카르복실 음이온의 말단기를 가지므로 표면전하는 음이온 상태로 유지된다. 정적 상태에서의 전위차는 미약하나 유체의 흐름을 동반하는 동적인 상태에서는 활성층 표면의 관능기에 따라 전위차 유발 효과가 증대된다. 흐름 전위차 (streaming potential) 측정은 역삼투막 활성층의 전기적 특성을 조사하는데 유용한 방법이다. 흐름 전위차의 생성은 활성층 표면의 농도 분극 현상을 심화시켜 오염원이 역삼투막에 고착되는 원인을 제공한다. 역삼투막 오염의 진행은 오염원과 막과의 접촉에 의해 바로 고착되는 것이 아니라 수많은 결합-탈리가 짧은 시간 내에 계속 반복되면서 서서히 진행된다. casein과 같은 극성을 띠는 유기물은 표면 전하를 형성하는 카르복실기와의 전기적 인력에 의하여 고착되는 확률이 높아진다. 따라서 표면 전하 특성과 역삼투막의 오염 속도는 밀접한 관계를 가질 것으로 예상된다.

Figure 9에 상용 역삼투막과 내오염성 후처리 역삼투막의 표면 전하를 도시하였다. 상용막에 비하여 내오염성 후처리 역삼투막은 pH 전 영역에서 표면 전

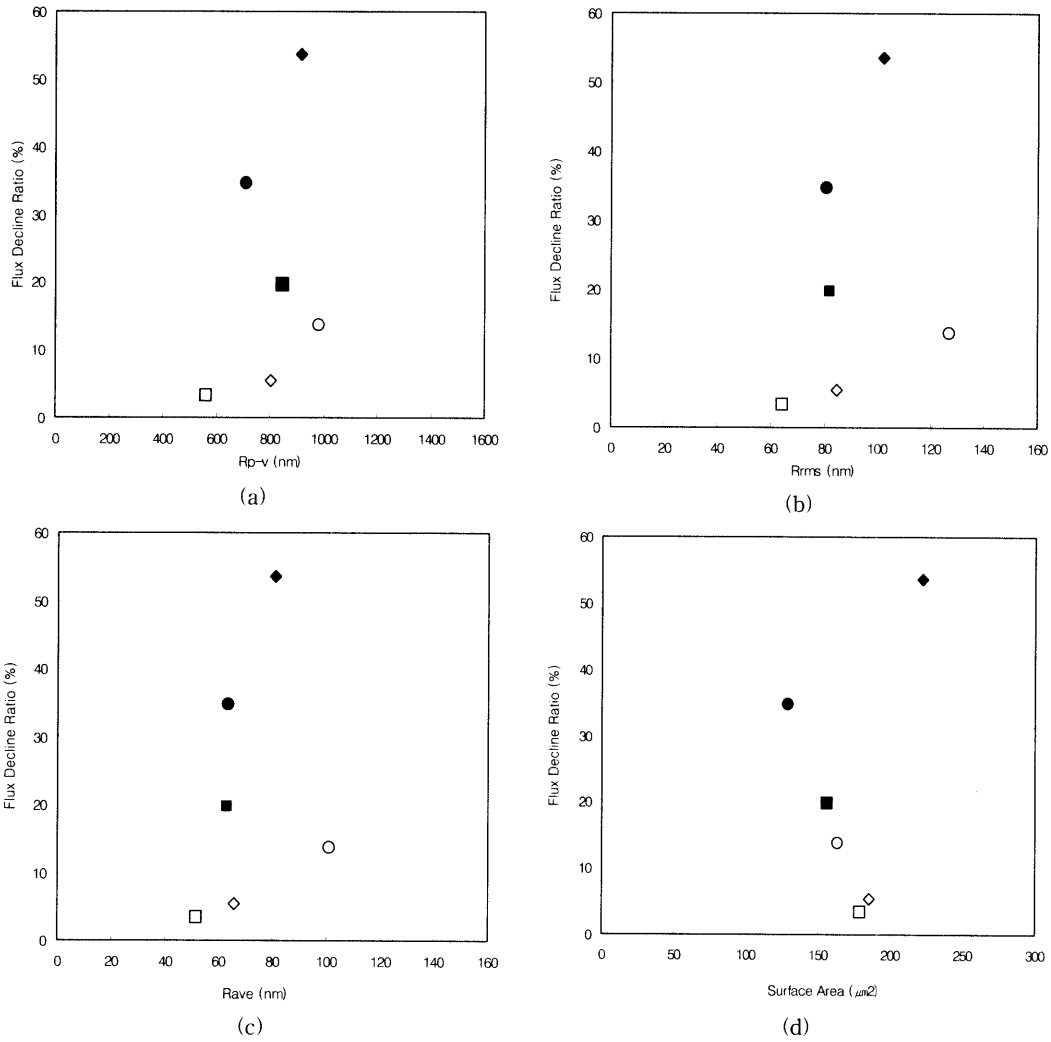


Fig. 8. Effect of surface roughness parameters on flux decline at all much the same in initial permeate flux; (a) R_{p-v} , (b) R_{rms} , (c) R_{ave} , (d) surface area ● : RE4040-BE, ○ : RE4040-BE(FR), ■ : RE4040-BL, □ : RE4040-BL(FR), ◆ : RE2012-LP, ◇ : RE2012-LP(FR).

하가 중성으로 이동하는 경향을 볼 수 있다. 후처리에 의한 오염성 개선 효과가 가장 큰 RE2012 LP와 RE2012 LP-FR의 경우 pH 4-6 구간의 zeta potential 값이 중성으로 이동하는 현상이 두드러지게 나타나고 있다. RE4040 BE-FR, RE4040 BL-FR 역시 내오염성 후처리에 의해 pH 4-6 구간의 zeta potential 값이 중성으로 이동하고 있다. 방향족 카르복실기의 pKa는 4.2 - 4.8의 값을 가지므로 표면 전하가 중성으로 이동하는 현상은 내오염성 후처리에 의해 카르복실 음이온 말단기에 대한 차폐 효과가 일어나고 있

음을 의미한다. 카르복실 음이온 말단기에 대한 차폐 효과에 의한 표면 음전하의 감소가 오염 속도를 저하시킨 결과로 볼 수 있다.

3.3.1.에서 RE4040 BL의 오염속도가 roughness에 비해 느린 것을 표면 구조로 설명하는데 한계가 있었다. 표면 전하의 해석을 이용하면 RE4040 BL의 오염속도가 RE4040 BE나 RE2012 LP에 비해 상대적으로 느린 것에 대한 설명이 가능하다. RE4040 BL의 pH 4-6 구간에서의 zeta potential 값이 RE4040 BE나 RE4040 BL에 비해 중성에 가깝다.

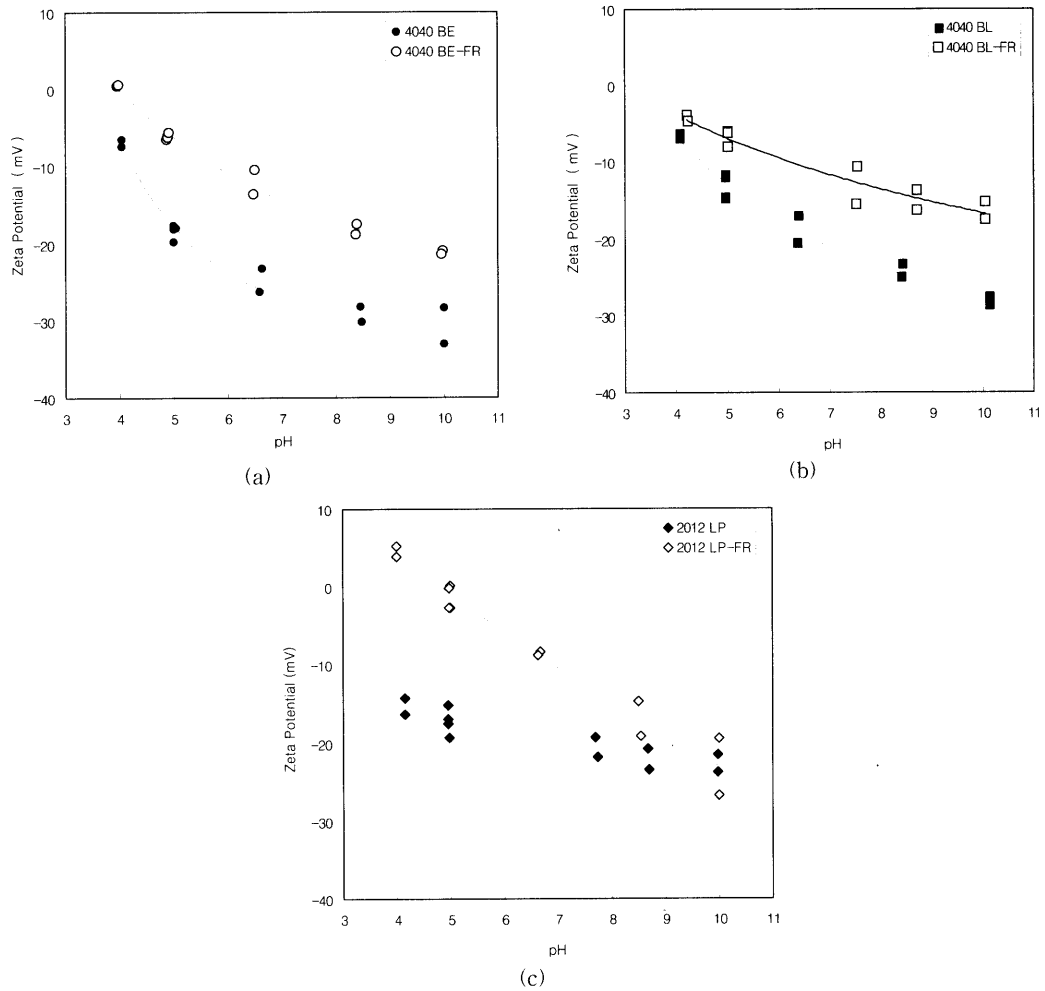


Fig. 9. Zeta potential for commercial membranes and fouling resistant membranes. (a) RE4040-BE and RE4040-BE(FR), (b) RE4040-BL and RE4040-BL(FR), (c) RE2012-LP and RE2012-LP(FR).

또 가장 빠른 유량 감소율을 보인 RE2012 LP의 pH 4-6 구간에서의 zeta potential 값은 비정상적일 만큼 큰 음의 값을 갖는다. 이러한 경우는 RE2012 LP 활성층 표면에 존재하는 폴리ամ이드 고분자의 카르복실 말단기가 RE4040 BE나 RE4040 BL에 비해 아주 많아야 하며 이러한 조건을 만족하는 폴리ամ이드 고분자는 분자량이 현저히 작은 경우이다. RE2012 LP가 높은 유량과 상대적으로 낮은 염제거율을 갖는 이유도 폴리ամ이드 고분자의 분자량이 다른 역삼투막에 비해 상대적으로 작기 때문에 일어나는 현상으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

단백질 casein을 이용하여 상용화된 역삼투막과 내오염성 후처리가 된 역삼투막의 유기물 오염원에 대한 강제 오염 투과 실험 및 표면의 구조적, 전기적 특성과의 상관 관계를 조사하였다. 역삼투막의 유기물에 대한 오염을 조사하는 데 있어 casein은 작은 농도로도 빠른 투과 수량의 저하를 나타내어 강제 오염 투과 실험의 유기물 오염원으로 적합함을 확인하였다. 활성층으로 폴리ամ이드계 고분자를 갖는 상용 역삼투막은 casein에 대한 내오염성이 전반적으로 취약함을 확인할 수 있었다. 표면조도가 큰 역삼투막의 투과 성능의 전반적인 특징은 고유량이면서 유기물 오염에

대한 유량 감소가 빠르게 진행됨을 볼 수 있었다. 그러나 RE 4040-BL에서는 오염속도가 roughness에 비해 느린 것을 볼 수 있었으며 이러한 현상은 역삼투막의 pH 4-6 구간에서의 표면전하가 상대적으로 중성에 가까운 특성을 가지는 성질에서 기인한 것으로 보인다.

활성층으로 폴리아미드계 고분자 상에 내오염성 후처리가 된 역삼투막의 casein에 대한 내오염성은 상용 역삼투막에 비해 크게 향상되었음을 확인할 수 있었다. 상용막과 비교할 때 투과수 유량의 초기 값은 감소함을 보였으나 오염이 진행되면서 오히려 높은 유량을 유지하는 것을 볼 수 있었다. 상용막에 내오염성 후처리를 함으로서 변화되는 표면 조도는 미세하지만 표면 전하는 중성으로 이동함을 볼 수 있었다. 역삼투막의 오염에 의한 유량 저하는 표면의 구조보다는 표면 전하에 더 많은 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있었다.

역삼투막을 이용한 수처리 공정은 처리하고자 하는 공급수의 수질에 따라 막 오염의 문제점이 발생한다. 콜로이드나 수용성 유기물의 fouling 현상은 biofouling에 비해 짧은 시간에 일어난다. 콜로이드나 수용성 유기물의 fouling 현상은 그 자체로 유량 감소가 일어날 뿐만 아니라 biofouling의 오염원인 미생물의 서식지를 제공하기 때문에 역삼투막에서의 콜로이드나 수용성 유기물의 fouling 제어가 필요하다. 표면 조도 및 표면 전하 특성에 관한 정보는 역삼투막의 내오염성 향상에 기여하리라 예상된다.

참 고 문 헌

1. J. E. Cadotte, "Interfacially synthesized reverse osmosis membrane," US Patent 4,277,344 (1981).
2. P. Eriksson, "Water and salt transport through two types of polyamide composite membranes," *J. Memb. Sci.*, **36**, 297 (1988).
3. T. Uemura, Y. Himeshima and M. Kurihara, "Interfacially synthesized reverse osmosis membrane," U.S. Patent 4,761,344 (1988).
4. S. A. Sundet, S. D. Arthur, D. Campos, T. J. Eckman and R. G. Brown, "Aromatic/ cycloaliphatic polyamide membrane," *Desalination*, **64**, 259 (1987).
5. K. Kimmerle and H. Strathmann, "Analysis of the structure-determining process of phase inversion membranes," *Desalination*, **79**, 283 (1990).
6. R. Cheng, J. Glater, J. B. Neethling and M. K. Stenstrom, "The effects of small halocarbons on RO membrane performance," *Desalination*, **85**, 33 (1991).
7. N. V. Desai, R. Rangarajan, A. V. Rao, D. K. Garg, B. V. Ankleshwaria and M. H. Mehta, "Preliminary investigation of thin film composite reverse osmosis membranes developed from SAN as support membranes," *J. Memb. Sci.*, **71**, 201 (1992).
8. I. J. Roh, J.-J. Kim and S. Y. Park, "Mechanical properties and reverse osmosis performance of interfacially polymerized polyamide thin-film, of Influence of rupture strength of interfacially polymerized thin-film structure on the performance of polyamide composite membranes," *J. Memb. Sci.*, **198**, 63 (2002).
9. S.-Y. Kwak and D. W. Ihm, "Use of atomic force microscopy and solid-state NMR spectroscopy to characterize structure-property-performance correlation in high-flux reverse osmosis (RO) membranes," *J. Memb. Sci.*, **158**, 143 (1999).
10. S.-Y. Kwak, "Relationship of relaxation property to reverse osmosis permeability in aromatic polyamide thin-film-composite membranes," *Polymer*, **40**, 6361 (1999).
11. J. E. Tomaschke, "Interfacially synthesized reverse osmosis membrane containing an amine salt and processes for preparing the same," US Patent 4,872,984 (1989).
12. 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).
13. 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).
14. M. Hirose, T. Ohara and M. Ando, "Highly permeable composite reverse osmosis membrane," US Patent 6,171,497 (2001).
15. N. N. Li, M. A. Kuehne and R. J. Petersen, "High flux reverse osmosis membrane," US Patent 6,162,358 (2000).
16. M. Hirose, H. Ito and T. Ohara, "Highly per-

- meable composite reverse osmosis membrane and a reverse osmosis membrane module using the same," US Patent 6,024,873 (2000).
17. J. E. Tomaschke, "Amine monomers and their use in preparing interfacially synthesized membranes for reverse osmosis and nanofiltration," US Patent 5,922,203 (1999).
 18. S. D. Jones, K. J. Stutts and W. E. Mickols, "Treatment of polyamide composite membranes to improve performance," US Patent 5,876,602 (1999).
 19. 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).
 20. 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).
 21. I. J. Roh, "Influence of rupture strength of interfacially polymerized thin-film structure on the performance of polyamide composite membranes," *J. Memb. Sci.*, **198**, 63 (2001).
 22. M. Elimelech, Z. Xiaohua, A. E. Childress and S. Hong, "Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes," *J. Memb. Sci.*, **127**, 101 (1997).
 23. 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).
 24. J. Y. Koo, N. Kim and J. E. Kim, "Selective membrane having a high fouling resistance," US Patent Appl. No. 09/992,578 (2001).