

수처리용 세라믹 분리막의 내오염성 개선을 위한 표면개질 연구동향

글 _ 이종만, 하장훈, 송인혁
한국기계연구원 부설 재료연구소

1. 서론

2025년이 되면 세계 인구의 절반 이상이 물 부족현상으로 고통받을 것이라고 UN이 경고하고 있을 만큼 물은 더 이상 어디서나 손쉽게 구할 수 있는 자원이 아닌 중요한 자원으로 부각되고 있다. 지금까지 수처리 기술 패러다임은 1세대 물리화학적 공정을 시작으로 2세대 생물학적 공정을 거쳐 현재는 3세대 막분리 공정기술에 이르렀다. 일반적으로 수처리용 분리막은 기공특성을 조절하여 물은 통과시키되 부유고형물을 비롯한 수질 오염원은 투과하지 못하게 함으로써 물을 여과하는 방식을 채택하고 있다. 현재까지 수처리 분리막 시장은 고분자 소재가 상당부분을 차지해왔다. 대표적인 고분자 분리막 소재로는 불소계 [PVDF (polyvinylidene fluoride), PTFE (polytetrafluoroethylene)], 설펜계 [PES (polysulfone)], 그리고 올레핀계 [PE (polyethylene), PP (polypropylene)]로 분류된다. 이와 더불어 세라믹 분리막 소재는 알루미늄, 지르코니아, 타이타니아를 포함하는 단일 산화물과 함께 열적 안정성이 우수한 비산화물계나 복합 산화물계의 연구가 활발히 진행되고 있다. 비록 고분자 분리막이 현재까지 널리 사용되고 있지만, 세라믹 분리막은 고분자 분리막에 비해 여러 측면에서 매우 우수한 성능을 보유하고 있다. 예를 들면, 세라믹 분리막은 내열성, 내화학성,

내용매성, 그리고 기계적 강도가 뛰어나 고분자 소재로 구성된 유기 분리막에 비해 훨씬 혹독한 조건에서도 가동할 수 있으므로 다양한 하·폐수 정수 처리에 유용하다. 따라서 세라믹 분리막이 가격적으로 고비용이 요구되지만 고분자 분리막이 감당할 수 없는 부분을 훌륭하게 보완할 수 있으므로 수처리 분리막 시장에서 큰 각광을 받고 있다.

비록 현재까지 수처리 분리막 제조 기술의 상당한 기술적인 진보가 있어왔지만, 분리막 연구개발의 커다란 기술적인 어려움으로 꼽히는 것은 오염물질의 비가역적인 흡착에 의한 분리막 오염과 이로 인한 시스템 성능의 저하이다. 그 결과 수처리 공정의 경제적인 효율은 갈수록 떨어지고 대형 산업에 적용하기도 어려워진다. 이러한 이유로 전세계 많은 연구자들은 수처리 분리막의 오염을 최소화하고 사용수명을 최대한 연장할 수 있는 기술의 개발에 깊은 관심을 보이고 있다. 문헌에 보고된 분리막의 오염 경감 및 제거 방법으로는, (1) 오존 또는 자외선 전처리(pre-treatment), (2) 역세척(back flushing) 또는 air scrubbing, (3) 화학약품 세척, (4) 적절한 모듈 디자인 선택과 가동조건 조절 등이 있다.¹⁻⁴⁾ 그러나 위에 열거한 대부분의 방법들은 이미 분리막이 충분히 오염되었다고 판단하였을 때 실시하는 일회성 조치수단에 지나지 않는다. 따라서 수질 오염원의 비가역적 흡착을 줄여 내

오염성을 향상시키기 위한 근본적인 방안으로 분리막의 표면개질이 제시되고 있다. 표면개질이 관심을 끄는 이유 중에 하나는 기존의 세라믹 소재가 가지고 있던 고유한 표면특성을 표면개질을 통해 변화시킴으로써 새로운 기능성을 추가할 수 있는 큰 장점이 있다. 예를 들면, 친수성 고분자와 나노 무기물 소재를 이용하여 분리막의 오염 저항성을 높이거나,^{5,6)} 다양한 유기물로 표면개질하여 수질 오염원 (e.g. 중금속 이온, 유기용제 등)을 선택적으로 제거하는 연구내용들도 소개되고 있다.⁷⁾

이처럼 수처리 분리막으로 사용되는 대다수의 고분자/세라믹 소재는 다양한 물리·화학적인 방법으로 표면개질이 가능하며, 본 기고에서는 세라믹 분리막 소재의 표면개질을 수처리 전반적인 관점에서 살펴보았다. 먼저 세라믹 분리막의 가동 중에 발생할 수 있는 막 오염 매커니즘과 내오염성을 증진시키기 위한 여러 가지 표면개질 전략들을 조사하였으며, 그 다음으로 세라믹 분리막 표면개질에 주도적으로 사용되는 물질을 유기물과 무기물로 구분하고 각각의 최신 연구동향을 파악하여 독자의 이해를 돕도록 하였다.

2 수처리 분리막의 내오염성 개선을 위한 연구

2.1. 수처리 분리막의 오염

자연유기물질(natural organic matter), 무기염, 콜로이드

드입자 등으로 구성된 수질오염원은 수처리 분리막의 표면이나 기공의 내부에 흡착 또는 침적됨으로 오염을 발생시키는 것으로 알려져 있으며, 그 결과 유체의 유량(flux)을 일시적으로 또는 영구적으로 감소시키는 원인이 된다. 초기에 오염물질의 흡착이 적을 경우는 물리·화학적 세척방법에 의해 대부분 제거되지만, 침적이 장시간 이루어져 오염물질과 표면 사이 결합이 강해지고 거대한 오염물질이 축적된 경우는 완전한 막 세척이 어렵고 최종적으로 분리막의 수명을 단축시키는 결과를 초래하게 된다.

2.2. 수처리 분리막의 내오염성 확보

수처리 분리막의 내오염성을 향상시키기 위해서 아래에 제시하는 4가지 대표적인 요소들을 고려해야 하고, Fig. 1에서는 이들 중 몇 가지를 도식화하여 설명하고 있다.⁸⁾ 첫째, 분리막 소재의 친수성(hydrophilicity)을 향상시켜야 한다. 대부분의 오염물질(e.g. 자연유기물질)은 소수성을 띠기 때문에 분리막을 친수화로 개질하면 표면에 물분자층을 형성함으로써 오염물질에 저항성을 가지게 되어 흡착을 줄여줄 수 있다. Fig. 2는 친수성과 분리막 유량과의 상관관계를 나타낸 것으로 친수성이 증가(접촉각 감소)할수록 유량이 비례적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 특히, 대부분의 고분자 분리막 소재는 소수성을 나타내므로 표면개질을 통해 친수성을 개선하고자

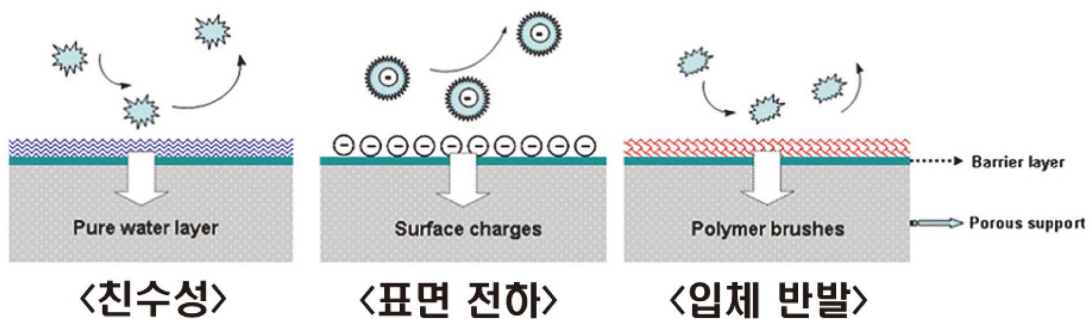


Fig. 1. 수처리 분리막의 내오염성 향상 방법 예시. (친수화, 표면전하 조절, 입체반발 생성)⁸⁾

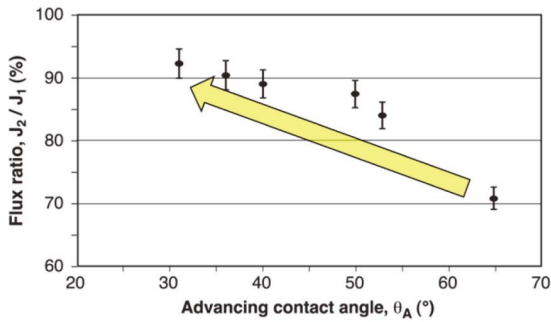


Fig. 2. 수처리 분리막의 친수성과 유량의 상관관계(접촉각 감소에 따른 유량 증가)¹⁰⁾

하는 연구는 오래 전부터 활발히 진행되고 있다. 이와는 달리, 세라믹 분리막 소재는 표면에 하이드록시기 (-OH)를 드러내고 있어 자체적으로 친수성을 보유하고 있지만 그렇다고 해서 분리막의 오염에서 완전히 자유로울 수는 없다. 최근에는 세라믹 분리막에 유기물 또는 무기물을 화학적 결합으로 단단히 고정시키거나 물리적 코팅을 통해 기존의 세라믹 성질을 개선하고 기능화하려는 연구가 진행되고 있다. 둘째, 표면전하(surface charge)를 조절해야 한다. 이는 오염물질과 분리막 표면의 정전기적 반발력을 이용한 것으로 예를 들어 음(-)전하를 띤 오염물질에 대응하기 위해 분리막 표면을 음(-)전하로 표면개질하여 흡착 가능성을 줄이는 전략이다. 최근에는 다양한 전하를 보유한 오염원에 대비하여 양(+)전하 또는 양쪽전하(+/-)를 띄도록 하는 표면개질도 연구되고 있다. 셋째, 입체반발(steric repulsion)을 유도해야 한다. 특히 PEG (poly ethylene glycol)와 같은 친수성의 긴 고분자 사슬을 표면에 그래프팅(grafting)하면 거대분자 (e.g. 단백질)의 흡착을 방지하는데 매우 효과적인 것으로 알려져 있다. 이러한 현상은 표면에 밀집되어있는 친수성 고분자층의 부피 제한 (volume restriction)에 따른 구조적 엔트로피 (configurational entropy)의 손실에 기인한 것으로 문헌에서는 설명하고 있다.⁹⁾ 여기에 사용된 친수성 고분자 사슬의 밀도, 길이, 규칙성 등은 내오염 특성을 결정짓는 중요한 조절 인자로 작용한다.

지금까지 수처리 분리막의 내오염성 향상을 위한 3가지 요소를 살펴보았다. 그러나 여기서 중요하게 생각해야 할 것은, 수처리 공정에 흘러 들어오는 오염물질은 매우 다양하므로 위에서 제시한 요소를 독립적으로만 고려할 것이 아니라 종합적인 안목으로 이해하는 것이 보다 효율적인 분리막 오염저감 기술을 개발하는데 필요할 것으로 판단된다.

3. 유기물을 이용한 세라믹 분리막의 표면개질

현재 상업화된 세라믹 분리막은 대부분 알루미늄을 비롯한 산화물로 제조되었고 이들은 물속에서 하이드록시기 (-OH)를 보유하고 있으므로 친수성을 나타낸다. 이런 이유로 세라믹 분리막이 고분자 분리막보다 오염 가능성은 덜하지만, 여전히 세라믹 분리막의 가동 중 발생하는 지속적인 오염발생은 심각한 문제로 인식되고 있다. 세라믹 분리막의 내오염성을 개선하기 위해, 여러 가지 방법을 동원한 세라믹 분리막의 표면개질이 시도되어 왔다. 가장 간단하게 사용되는 방법은 친수성 고분자 물질을 세라믹 표면에 코팅하는 것이다. 그러나 이것은 친수성 고분자 물질이 세라믹 표면 위에 물리적으로 도포되어 있는 수준으로 강한 결합력을 기대하기는 어렵다. 그로 인해 분리막 가동 중 표면에서 쉽게 분리될 가능성이 커 장기적인 효과를 기대하기는 한계점을 노출한다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 유기물을 화학적 결합에 의해 안정적으로 세라믹 표면에 그래프팅하는 기술이 고안되고 있다. 주로 사용되는 유기물의 종류는, 유기실란 (organosilane)과 유기인산 (organophosphonic acid)이며, 이외 Grignard 시약 등이 연구되었다. 이들은 세라믹 표면과 강한 화학결합을 형성하므로 물리적인 코팅에 비해 훨씬 안정성이 우수한 것으로 알려져 있다. 더욱이 유기물의 종류와 특성에 따라 다양한 표면성질을 세라믹에 부여할 수 있는데 물/오일 에멀전 (water in oil emulsion) 분리를 위해 소수화 처리를 하거나 특이적인 오염

물질을 선택적으로 흡착하여 제거할 수도 있다. 그러나 상기 유기물을 도입하여 세라믹 소재의 친수화를 촉진하고, 내오염성 개선 효과를 체계적으로 밝히려는 연구는 아직까지 많이 이루어지지 않았다. 아래에는 상기 유기물로 개질된 세라믹 소재의 내오염성 뿐만 아니라 수처리 분리막 활용 전반에 걸친 연구동향을 기술하였다.

3.1. 유기실란 (organosilane)

유기실란은 세라믹 표면개질을 목적으로 지금까지 널리 사용되어왔으며, 까다로운 실험조건 필요 없이 손쉽게 다양한 유기 작용기를 도입할 수 있는 큰 장점을 보유하고 있다. 유기실란이 세라믹 표면에 결합하는 과정을 살펴보면 (Fig. 3. 참조), 먼저 실란분자가 수화되어 활성화 단계 (Si-OH)에 이르고, 뒤이어 세라믹 표면의 하이드록시기 (-OH)와 축합 반응하여 안정한 화학결합을 형성한다. Fig. 3에서 보듯이, 다양한 화학구조를 지닌 유기실란이 상기 메커니즘으로 세라믹 표면에 도입되었으며 아래와 같은 목적으로 연구개발 되어왔다.

첫째, 수질 독성물질을 제거하는 용도로 사용하였다.⁷⁾ γ -알루미나 표면을 octadecyltrichlorosilane, phenyltrichlorosilane으로 개질하여 유기용제인 톨루엔을 선택적으로 흡착하는가 하면, 알루미늄 / 지르코니아 튜브를

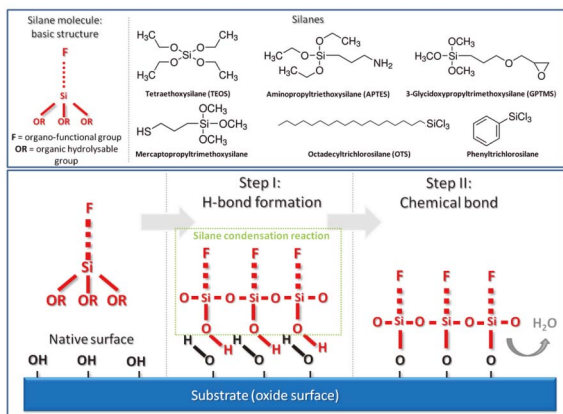


Fig. 3. 유기실란을 이용한 세라믹 표면개질.⁷⁾

(3-aminopropyl)triethoxysilane과 3-mercaptopropyltriethoxysilane으로 개질하여 독성 중금속 이온을 제거할 뿐만 아니라 특정 원소이온을 선택적으로 흡착하는 기능도 발휘하였다. 또 다른 예로, 지르코니아 / 실리카 소재를 (3-aminopropyl)triethoxysilane로 표면개질하여 비소 (As) 이온과 음(-)전하 염료물질을 효과적으로 걸러내는 성능을 보였다.

둘째, 친수성 세라믹 분리막을 소수성 유리실란 (e.g. fluoroalkylsilanes)으로 표면개질하여 막증발 (membrane distillation) 시스템에 적용하였다.¹¹⁾ 잘 알려진 바와 같이, 세라믹 분리막은 내구성 (내열성, 내약품성, 기계적 강도 등)이 우수하여 투과증발 (pervaporation)이나 막증발 (membrane distillation)처럼 극한환경이 요구되는 분야에 절대적으로 요구된다. Fig. 4는 지르코니아 분리막을 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyltriethoxysilane으로 표면개질하여 소수화된 결과를 나타낸다. 개질 후 표면 접촉각은 160°에 근접하여 개질 전 지르코니아의 접촉각 20°에 비해 초소수성을 띄고 있다. 이 같은 결과를 얻는

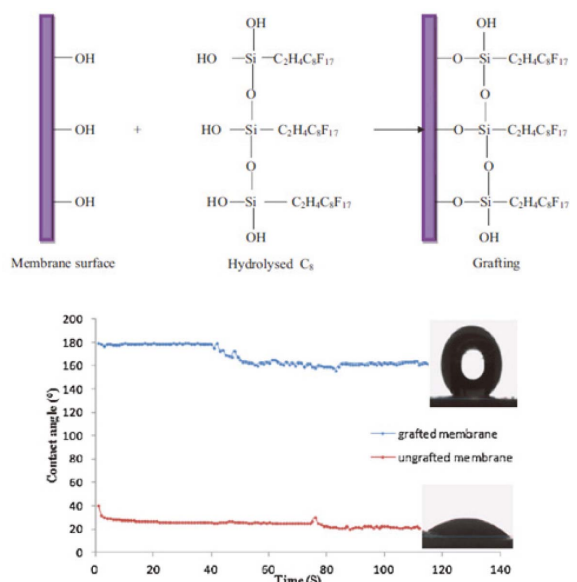


Fig. 4. Fluoroalkylsilane을 이용한 지르코니아의 소수화 과정(상) 및 접촉각 측정결과(하).¹¹⁾

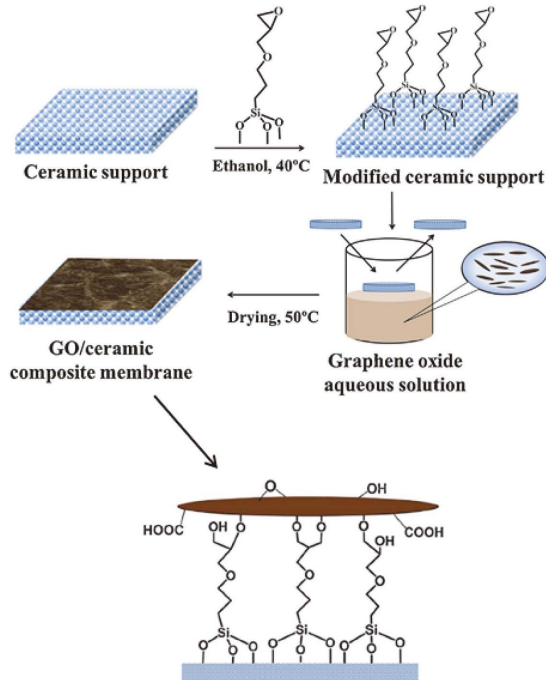


Fig. 5. 유기실란을 매개체로 graphene oxide와 알루미늄의 복합 분리막 제조과정.¹²⁾

이유로는 먼저 지르코니아 표면에 있던 하이드록시기(-OH)가 소수성 유기실란의 결합으로 사라지게 되었고, 긴 알킬 사슬이 밀집되어 소수성이 더욱 증가되었다. 셋째, 유기실란을 이용한 표면개질로 친수성과 내오염

성을 개선하였다.^{12,13)} Fig. 5는 유기실란 (3-glycidoxypropyltrimethoxysilane)을 매개체로 알루미늄/graphene oxide 복합 분리막을 제조하는 과정을 소개하고 있다. 유기실란을 매개로 한 복합 분리막의 계면결합은 아주 강하며, graphene oxide의 하이드록시기(-OH)와 카르복실기(-COOH) 때문에 친수성도 잘 유지된 것으로 나타났다. Fig. 6은 graphene oxide를 (3-amino-propyl)triethoxysilane로 표면개질하여 PVDF (polyvinylidene fluoride)와 하이브리드 과정을 설명하고 있다. 결과에서 확인하듯이, 유기실란을 도입한 PVDF/graphene oxide 복합 분리막의 친수성이 더욱 증가하여 수 투과성과 유량이 향상되었으며, 최종적으로 단백질 (bovine serum albumin) 흡착으로 인한 막 오염이 확연하게 감소하였다.

3.2. 유기인산

유기인산은 앞서 설명한 유기실란에 비해 상대적으로 보고된 연구논문 편수가 적은 것으로 보아 아직까지 유기인산을 이용한 세라믹 (특히 산화물)의 표면개질은 활발하게 이루어지지 않은 것으로 파악된다. 가장 큰 이유로는, 상업적으로 가용할 만한 유기인산이 다양하게 개발되지 못해 응용 연구가 제약적인 것으로 사료되며, 앞으로 많은 종류의 유기인산이 개발되면 이와 더불어 표

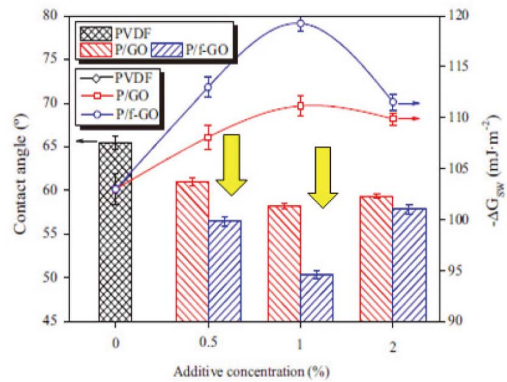
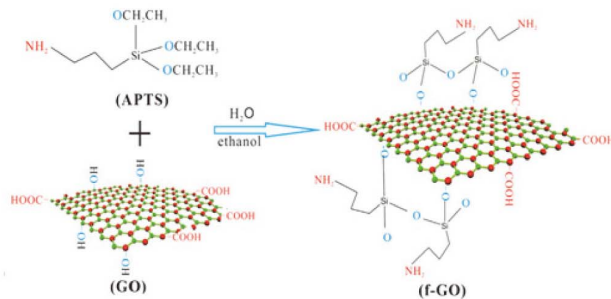


Fig. 6. 유기실란을 이용한 graphene oxide의 표면개질 과정(좌)과 기능화된 PVDF/graphene oxide 복합체의 접촉각 측정결과(우).¹³⁾

면개질 연구도 더욱 확대될 것으로 기대된다. 아래 Fig. 7에서 보듯이, 유기인산의 세라믹 표면 결합 매커니즘은 유기실란과 매우 유사하다. 즉, 유기인산의 하이드록시기 (-OH)가 세라믹 표면의 하이드록시기 (-OH)와 축합 반응을 일으킴으로써 세라믹 표면에 안정하게 그래프팅 되는데, 사용하는 유기인산의 종류와 반응조건, 세라믹 표면 특성에 따라 3가지의 다른 결합 형태를 나타낸다.

사용 가능한 유기인산의 선택범위가 제한적이다 보니 표면개질된 세라믹 분리막의 응용분야도 매우 한정되었다. 문헌에 따르면, 대개 가스 분리막 (gas separation membrane)이나 UF (untrafiltration) 분리막을 소수성 유기인산으로 표면개질하여 투과도 (permeability) 또는 유량 (flux)과 오염물질 제거율 (rejection)을 높이는데 응용되고 있다.

첫째, 제조기공의 γ -알루미나를 n-butyl phosphonic acid와 n-dodecylphosphate로 표면개질하여 기체분리막으로 사용하였다. 그리하여 탄화수소 가스 중에서 프로판과 질소 가스에 대해 높은 투과도 (permeability)와 선택계수(selectivity coefficient)를 보여주었다.¹⁴⁾

둘째, 타이타니아 / 지르코니아를 유기인산 (phosphoric acid, methyl phosphonic acid, ethyl phosphonic acid, phenyl phosphonic acid)으로 개질한 UF 분리막을 개발하였다. 단백질 필터링 테스트 결과, 개질 전·후에서 표면전하 차이는 발생하지 않았으나 유량과 제거율 (rejection)이 크게 향상된 것으로 나타났다.¹⁵⁾

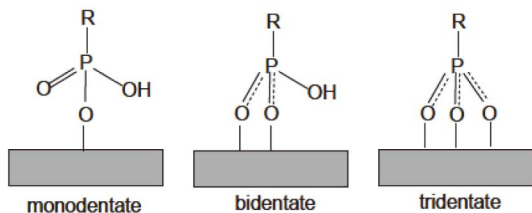


Fig. 7. 유기인산과 세라믹 표면의 결합 가능 모델(유기인산의 종류와 반응조건 등에 따라 결합형태가 달라짐).¹⁶⁾

3.3. 기타 유기물질

최근 관심을 끄는 연구결과가 보고되었는데, 앞서 설명한 표면개질 물질 (e.g. 유기실란, 유기인산)과는 다르게 Grignard 시약으로 화학반응을 일으켜 보다 효과적인 세라믹 표면과의 화학적 결합을 시도하였다.¹⁷⁾ 문헌에 따르면 상업적으로 개발된 타이타니아 분리막 (nanofiltration, NF)을 유기인산과 Grignard 시약으로 각각 표면개질하여 수처리용 분리막의 오염가능성을 줄이는 비교 연구를 실시하였다. 사용된 유기인산과 Grignard 시약의 종류에 따라 세라믹 표면은 메틸기와 페닐기로 그래프팅되었으며, 개질된 세라믹 분리막의 친수성, 기공크기, 접착각, 분자량 cut-off, 수 투과도 등의 성능 평가가 이루어졌다. 결론적으로, 유기인산과 Grignard 시약으로 표면개질된 타이타니아 분리막은 모두 양호한 수준의 내오염성을 보였으나, Grignard 시약의 경우가 조금 더 우수한 오염 후 유량(flux) 회복 수준을 보여주었다 (Fig. 8 참조).

3.4. 표면개질 유기물의 내구성

세라믹 소재는 고분자 소재가 따라오지 못할 우수한 내구성 (내열성, 내화학성, 기계적 물성 등)을 보유하고 있다. 이와 같은 강력한 특성 때문에 세라믹 소재는 수처리 분리막으로써 그 영역을 점차 확장하고 있으며, 날이 갈수록 세라믹 분리막 소재 개발의 당위성은 높아만 가고 있다. 이런 맥락으로, 세라믹 표면개질에 사용되는 유

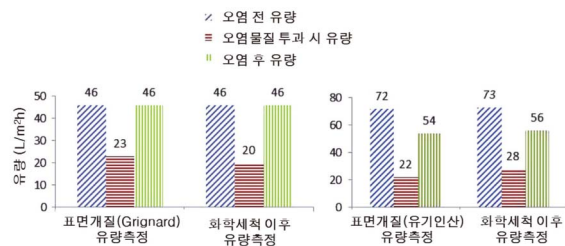


Fig. 8. TiO₂ 분리막의 표면개질 (Grignard 시약, 유기인산) 종류에 따른 내오염성 효과 확인.¹⁷⁾

¹⁾ 독자의 이해를 돕기 위해 원문을 한글로 번역하여 표기하였음.

Table 1. 세라믹 표면개질에 사용되는 유기물질의 내구성 조사 ^{7, 17-19)}

	안정성(수용액)	내화학적	내산-내알칼리성	내열성
유기실란	○	○	pH 2~10.5	< 300 °C
유기인산	○	○	pH 10	< 400 °C
Grignard 시약	○	○	pH 10	< 400 °C

기물의 외부 요인에 의한 유실을 최소화하고 원래 세라믹이 가지고 있던 내구성을 잘 발휘하기를 기대하게 된다. 그러나 안타깝게도 유기물은 무기물만큼의 내구성을 따라갈 수가 없다. 특히 고온 내열성이 취약한데, 조사한 바에 따르면 대부분 약 400°C 근처에서 유기물의 열분해가 일어나는 것을 확인하였다 (Table 1). 이 사실을 긍정적으로 본다면, 세라믹 분리막의 가동 조건이 400°C 미만인 조건에서는 심각한 손상 없이 유기물의 성능발휘를 기대할 수 있다. 하지만 장시간에 걸친 열적 안정성은 추후 검토해봐야 할 것으로 판단된다. 일반적으로 수처리 분리막은 가동하면서 필연적으로 오염물질이 표면이나 기공 내부에 흡착하게 되고 이를 제거하기 위해 물리/화학적 방법을 채택하게 된다. 그 중에서 화학적 방법은 알칼리 용액 (약 pH 10)으로 분리막을 세척하는 공정으로, 유기물이 그래프팅된 세라믹 분리막의 내산·내알칼리성은 매우 중요하다. 문헌에 따르면 산 / 알칼리 용액 (pH 2.0~10.5)에서도 유기물은 안정하게 세라믹 표면에 결합되어 있으며, 무엇보다 화학적 세척 이후에서도 전혀 오염에 의한 유량 감소가 없는 것으로 보아 상기 유기물의 내산·내알칼리성은 매우 만족할 만한 수준인 것으로 확인되었다 (Fig. 8). 이뿐만 아니라, 수용액 상의 안정성이나 유기용제에 의한 내화학적성도 모두 우수한 것으로 나타났다.

4. 무기물을 이용한 세라믹 분리막의 표면개질

세라믹 분리막은 기본적으로 친수성을 보유하기 때문에 소수성 고분자 분리막보다 오염 저항성이 큰 것으로 알려져 있다. 그렇지만 세라믹 분리막의 친수성을 향상

시켜 내오염성과 분리 효율을 최적화하려는 기술은 상당히 중요하며 지금까지 꾸준히 연구되고 있다. 간단한 예를 들면, 물속에 분산된 오일 입자를 제거하는 공정에서 세라믹 분리막은 오일에 의해 쉽게 오염되어 수처리 가동 효율을 저해하는 결과를 초래하게 된다.

문헌에 따르면, 세라믹 분리막을 무기물 나노 소재로 표면개질하여 친수성, 젖음성, 내오염성, 유량, 오염물질 제거율 등을 증대시키려는 연구가 보고되고 있다. 이 분야는 크게 (1) 무기물 나노 입자를 지지체에 분산 / 코팅하거나, (2) 전구체 용액에 의해 나노 형태의 무기물을 표면에 침전시키는 기술 (in situ precipitation)로 나눌 수 있으며 주로 오일/물 에멀전 (oil in water emulsion)을 선택적으로 분리하는데 사용하고 있다.

첫째, 세라믹 분리막에 나노 무기물 (Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, TiO₂/Al₂O₃)을 분산/코팅하여 친수성 / 젖음성, 내오염성, 오일 제거율 등을 향상시켰다. 최근 발표된 연구에서는 SiO₂ 나노입자를 다공성 세라믹 지지체에 균일하게 코팅하여 액체에 대한 젖음성을 향상하고 오일과 물을 선택적으로 분리할 수 있는 기술을 개발하였다.⁶⁾ Fig. 9에서 보듯이, 나노입자로 코팅된 지지체는 초친수성 (물 접촉각 3°)이며 오일에 대해서는 강한 저항성을 나타내었

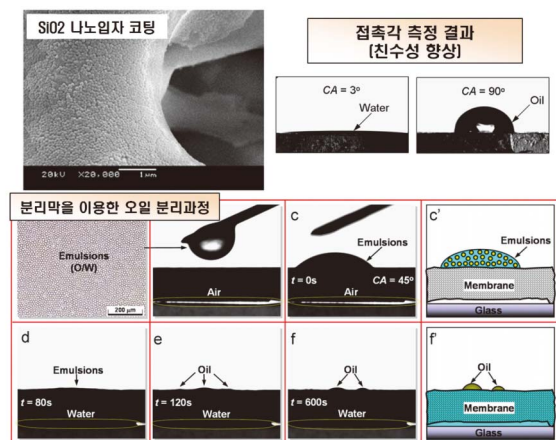


Fig. 9. 다공성 세라믹 지지체에 SiO₂ 나노입자를 코팅하여 접촉각 (친수성)과 오일 분리 과정을 관찰.⁶⁾

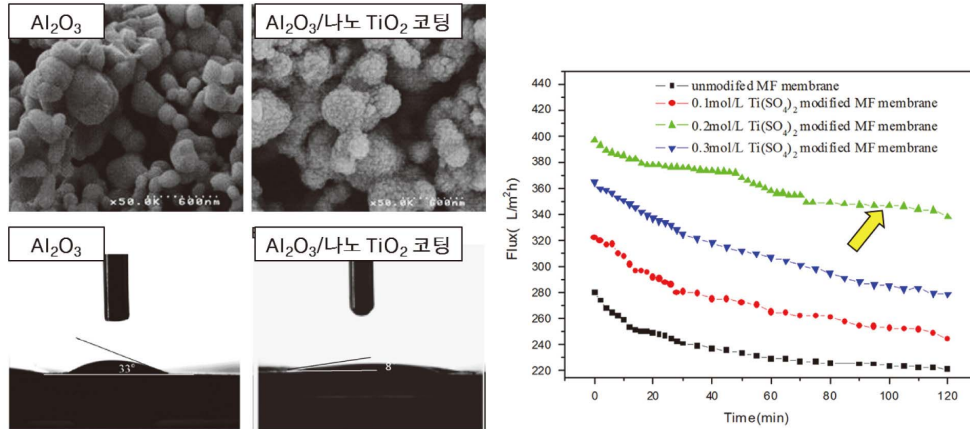


Fig. 10. In situ precipitation으로 생성된 나노 TiO_2 입자의 접촉각(친수성) 및 유량 관찰.²⁰⁾

다. 오일 / 물 에멀전을 효과적으로 분리하기 위해 추가적으로 친수성 유기물이 그래프팅 되었으며 Fig. 9 하단에 도식된 것처럼 물은 분리막 아래로 빠져나가고 오일만 분리막에 남아있는 것을 확인하였다.

둘째, 전구체 용액으로부터 생성된 무기물 나노 입자 (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2)는 기존 세라믹 분리막의 친수성, 내오염성, 유량 등을 크게 개선시켰다. 문헌에서는 이러한 나노 물질 생성기술을 in situ precipitation으로 표기하였으며, 새롭게 생성된 나노 입자층은 기공 크기를 소폭 줄이는 것으로 나타났으나 초친수성 기질로 인해 내오염성과 유량은 오히려 증가하였다 (Fig. 10).²⁰⁾

5. 결론

본 기고는 현재까지 상용화 목적으로 개발된 고분자 분리막과 세라믹 분리막의 내오염성을 개선하기 위한 기술에 관심을 갖는 것으로 시작되었다. 문헌에 보고된 수처리 분리막의 내오염성 확보 전략은 크게 3가지 (친수성, 표면전하, 입체반발)로 분류된다. 그러나 수질오염원의 종류가 다양하듯이 이들 요소를 취사선택하기 보다는 모든 것을 종합적으로 고려하는 것이 보다 효율적인 내

오염성 향상 기술을 개발하는데 도움이 될 것으로 판단된다. 고분자 분리막은 본연의 소수성으로 인해 분리막 가동 시에 심각한 오염을 발생시키는 것으로 알려져 있으며, 이미 오랫동안 고분자 분리막의 내오염성 향상 연구는 광범위하게 이루어진 것으로 파악되었다. 이와는 달리 세라믹 분리막은 시장규모가 고분자 분리막에 비해 훨씬 작을뿐더러 표면개질을 통한 내오염성 개선책에 대해 큰 관심과 노력을 기울이지 않았다. 본 기고에서는 세라믹 소재의 표면개질과 수처리 분야 응용에 대한 전반적인 이해를 돕고자 개질 물질을 각각 유기물과 무기물로 구분하여 설명하였다. 유기물은 가용할 수 있는 물질종류가 많아 다양한 기능성을 세라믹 표면에 부여할 수 있는 반면 무기물에 비해 내구성 (특히 고온 내열성)이 떨어지는 단점이 있다. 앞으로 세라믹 수처리 분리막의 수요는 꾸준히 늘어날 것으로 예상되며 이와 함께 분리막의 오염 저항성을 높이고 수처리 가동 성능을 향상시키는 표면개질은 매우 중요한 분야로 자리매김 할 것이다.

Acknowledgement

본 연구는 한국기계연구원 부설 재료연구소 주요사업

의 지원으로 이루어진 결과입니다.

참고문헌

1. Chen JP, Kim SL, and Ting YP. "Optimization of Membrane Physical and Chemical Cleaning by a Statistically Designed Approach," *J. Membrane Sci.*, **219** [1-2] 27-45 (2003).
2. Maartens A, Swart P, and Jacobs EP, "Feed-water Pretreatment: Methods to Reduce Membrane Fouling by Natural Organic Matter," *J. Membrane Sci.*, **163** [1] 51-62 (1999).
3. Beyer M, Lohrengel B, and Nghiem LD, "Membrane Fouling and Chemical Cleaning in Water Recycling Applications," *Desalination*, **250** [3] 977-81 (2010).
4. Ang WS, Lee S, and Elimelech M, "Chemical and Physical Aspects of Cleaning of Organic-fouled Reverse Osmosis Membranes," *J. Membrane Sci.*, **272** [1-2] 198-210 (2006).
5. Faibish RS and Cohen Y. "Fouling-resistant Ceramic-supported Polymer Membranes for Ultrafiltration of Oil-in-water Microemulsions," *J. Membrane Sci.*, **185** [2] 129-43 (2001).
6. Meng T, Xie R, Ju X-J, Cheng C-J, Wang S, Li P-F, et al., "Nano-structure Construction of Porous Membranes by Depositing Nanoparticles for Enhanced Surface Wettability," *J. Membrane Sci.*, **427** [0] 63-72 (2013).
7. Treccani L, Yvonne Klein T, Meder F, Pardun K, and Rezwan K, "Functionalized Ceramics for Biomedical, Biotechnological and Environmental Applications," *Acta Biomater.*, **9** [7] 7115-50 (2013).
8. Kang G-d and Cao Y-m, "Development of Antifouling Reverse Osmosis Membranes for Water Treatment: A review," *Water Res.*, **46** [3] 584-600 (2012).
9. Wang J, Pan C, Huang N, Sun H, Yang P, Leng Y, et al., "Surface Characterization and Blood Compatibility of Poly (ethylene terephthalate) Modified by Plasma Surface Grafting," *Surf. Coat. Tech.*, **196** [1] 307-11 (2005).
10. Rana D and Matsuura T, "Surface Modifications for Antifouling Membranes," *Chem. Rev.*, **110** [4] 2448-71 (2010).
11. Khemakhem M, Khemakhem S, and Ben Amar R, "Emulsion Separation Using Hydrophobic Grafted Ceramic Membranes by," *Colloid. Surfaces A*. **436** [0] 402-07 (2013).
12. Lou Y, Liu G, Liu S, Shen J, and Jin W. "A facile Way to Prepare Ceramic-supported Graphene Oxide Composite Membrane via Silane-graft Modification," *Appl. Surf. Sci.*, **307** [0] 631-37 (2014).
13. Xu Z, Zhang J, Shan M, Li Y, Li B, Niu J, et al., "Organosilane-functionalized Graphene Oxide for Enhanced Antifouling and Mechanical Properties of Polyvinylidene Fluoride Ultrafiltration Membranes," *J. Membrane Sci.*, **458** [0] 1-13 (2014).
14. Randon J and Paterson R, "Preliminary Studies on the Potential for Gas Separation by Mesoporous Ceramic Oxide Membranes Surface Modified by Alkyl Phosphonic acids," *J. Membrane Sci.*, **134** [2] 219-23 (1997).
15. Randon J, Blanc P, and Paterson R, "Modification of Ceramic Membrane Surfaces Using Phosphoric Acid and Alkyl Phosphonic Acids and its Effects on Ultrafiltration of BSA Protein," *J. Membrane Sci.*, **98** [1-2] 119-29 (1995).
16. Meynen V, and Buekenhoudt A, *Advanced Materials for Membrane Preparation*, 205-27 (2012).
17. Mustafa G, Wyns K, Vandezande P, Buekenhoudt A, and Meynen V. "Novel Grafting Method Efficiently Decreases Irreversible Fouling of Ceramic Nanofiltration Membranes," *J. Membrane Sci.*, **470** [0] 369-77 (2014).
18. Teleki A, Bjelobrck N, and Pratsinis SE, "Continuous Surface Functionalization of Flame-Made TiO₂ Nanoparticles," *Langmuir.*, **26** [8] 5815-22 (2010).
19. Caro J, Noack M, and Kölsch P, "Chemically Modified Ceramic Membranes," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **22** [1-3] 321-32 (1998).
20. Chang Q, Zhou J-e, Wang Y, Liang J, Zhang X, Cerneaux S, et al., "Application of Ceramic Microfiltration Membrane Modified by Nano-TiO₂ Coating in Separation of a Stable Oil-in-water Emulsion," *J. Membrane Sci.*, **456** [0] 128-33 (2014).

이종만



- 2003년 동국대학교 화학공학과 졸업
- 2006년 광주과학기술원 신소재공학과 석사 졸업
- 2010년 광주과학기술원 신소재공학과 박사 졸업
- 2010-2012년 미국 Wake Forest Institute for Regenerative Medicine 박사 후 연수
- 2012년-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 선임연구원

하장훈



- 2002년 한국과학기술원 재료공학과 졸업
- 2004년 한국과학기술원 신소재공학과 석사 졸업
- 2009년 한국과학기술원 신소재공학과 박사 졸업
- 2009-2011년 삼성전자 LCD사업부 책임연구원
- 2011년-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 선임연구원

송인혁



- 1990년 고려대학교 금속공학과 학사
- 1992년 고려대학교 금속공학과 석사
- 2003년 한국과학기술원 재료공학과 박사
- 1992년-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 책임연구원
- 2009년-현재 UST 신소재공학과 겸임교수