

손상된 역삼투막의 *in-situ* 힐링을 통한 막 성능 복원

윤원섭·임지원·조영주[†]

한남대학교 화공신소재공학과
(2019년 4월 4일 접수, 2019년 4월 16일 수정, 2019년 4월 23일 채택)

Restoration of Membrane Performance for Damaged Reverse Osmosis Membranes through *in-situ* Healing

Won Seob Yun, Ji Won Rhim, and Young Ju Cho[†]

Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Hannam University, 1646 Yuseongdae-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34054, Korea

(Received April 4, 2019, Revised April 16, 2019, Accepted April 23, 2019)

요약: 본 연구는 분리막 성능 저하로 기능을 상실한 역삼투막의 힐링을 통한 복원의 가능성을 알아보고자 하는 데에 목적이 있다. 손상된 막은 양이온고분자인 poly(styrene sulfonic acid) sodium salt (PSSA)와 음이온고분자인 polyethyleneimine (PEI)를 염석법을 이용하여 이중으로 코팅했으며 또한 소재의 순서를 바꿔 코팅을 수행했다. 그리고 농도, 시간, 이온세기 등에 따라 코팅된 역삼투막의 투과도와 배제율을 측정하여 손상된 막으로부터 복원된 정도를 알아보았다. 또한 역삼투 평막에서 복원이 우수한 조건을 가정용 정수기 모듈에 적용하여 손상된 역삼투막 모듈에 또한 대하여 복원 가능성을 알아보았다. 이로부터 PEI 30,000 ppm (IS = 0.1)/PSSA 20,000 ppm (IS = 0.7) 코팅 조건에서 역삼투막 모듈에 적용했을 때 염 배제율은 69%에서 86% (손상 전 모듈의 경우 90%)까지 복원되었다.

Abstract: The purpose of this paper is whether or not the *in-situ* restoration of the reverse osmosis (RO) membranes which its membrane function is lost is possible. The damaged RO membranes are double coated through the salting-out method by the poly(styrene sulfonic acid) sodium salt as the cationic exchange polymer and the polyethyleneimine as the anionic exchange polymer and also conducted the opposite order of the coating materials. And according to the concentration, time and ionic strength, the flux and rejection are measured for the coated membranes. Then the best coating condition is to apply for the RO membrane module of the household water purifier to know the possibility of the *in-situ* restoration for the commercial module. When the condition of the PEI 30,000 ppm (IS = 0.1)/PSSA 20,000 ppm (IS = 0.7) is applied, the rejection was enhance from 69% for the damaged module to 86% (90% for the pristine module).

Keywords: sodium hypochlorite, reverse osmosis membrane, polyethyleneimine (PEI), poly(styrene sulfonic acid) sodium salt (PSSA), membrane restoration

1. 서론

해수담수화에 가장 널리 사용되고 있는 대표적인 분리막 공정 기술은 역삼투 공정이다. 전 세계적으로 수자원이 고갈되고 물 부족 문제에 시달리고 있어 수처리

분야에 대한 연구는 더욱 집중되고 있으며 꼭 해결해나가야 할 부분이다[1-3]. 해수담수화 기술은 염 또는 다른 미네랄 등 이온 성분을 제거하는 과정으로 물의 희소성이 점차 증가하고 있는 현재로서 더욱 중요한 기술이다. 담수화 기술에서 다중 효율 증발법(MED), 다단

[†]Corresponding author(e-mail: choyj3@hanmail.net, <http://orcid.org/0000-0002-0229-8248>)

증발(MSF), 전기투석(ED), 역삼투(RO) 등이 상용화되고 있다. 여기서 역삼투 기술이 담수화 공정에서 60% 정도의 부분을 차지할 만큼 보편적이고 효율적인 기술로 상용화되고 있다[4-5]. 멤브레인은 다양한 분야에서 널리 사용되고 있지만 수처리 분야에서는 더욱 중요한 이점이 있다. 조작이 간편하고 상대적 에너지 소비가 적어 멤브레인의 중요성은 증가되고 있다.

역삼투 공정은 수십 년간 이용되며 많은 연구가 진행되어왔다. 특히 역삼투막의 제조 방법 중 계면중합법에 의한 TFC (thin film composite) 역삼투막에 대한 개발은 운전비용에 대한 절감으로 더욱 경쟁력을 갖추게 되었다. TFC 역삼투막은 계면중합 공정을 통해 폴리설폰 지지층 위에 방향족 폴리 아미이드 고분자층으로 구성되어 있으며 높은 투과도와 배제율 성능, 높은 압력에 대한 내구성, 넓은 범위의 온도와 pH에서 우수하다 [6-7]. 하지만 이런 장점에도 불구하고 멤브레인 파울링 (membrane fouling)에 취약하다는 단점을 갖고 있다. 멤브레인 파울링은 용액 속의 용질이나 입자가 막 표면에 침착되어 투과도가 감소하게 되고 막의 수명이 단축되며 에너지의 소비가 증가된다[8]. 멤브레인 파울링에 대한 문제는 역삼투 공정에 있어서 중요한 문제이다. 멤브레인 파울링의 종류로는 콜로이드, 유기물, 무기물, 바이오 파울링으로 나눌 수 있으며[9-10] 이러한 멤브레인 파울링을 최소화하기 위해서는 막 표면과 입자가 서로 반발력이 작용하거나 상호작용이 감소되어야 한다 [11-13]. 멤브레인 파울링에 대한 처리방법으로 염소계 소독제를 이용하여 막 표면의 바이오 오염 물질을 제거하게 된다. 소독제의 사용은 분리막 오염 물질 제거에 효과적이거나 TFC 역삼투막에는 배제율 성능 감소에 치명적이다. 역삼투막의 방향족 고리는 염소계에 쉽게 공격받을 수 있는 위치에 있어 노출되면 폴리아미이드 층의 표면이 약화되어 구조적으로 변화가 생기고 막 성능에 악영향을 끼치게 된다[14-17]. 멤브레인 파울링에 대한 연구는 활발히 진행되고 있으며 Vrijenhoek 등은 역삼투막에서 파울링에 대한 영향을 조사하였는데 멤브레인의 표면의 특성과 관련이 있다고 보고하고 있다. 멤브레인 표면의 거칠기와 파울링이 밀접한 관계가 있고 표면이 거친 멤브레인일수록 더 많은 입자들의 축적이 쉬워져 투과도의 감소로 이어진다고 보고되었다[18-22]. Rhim 등은 역삼투막에 PVSA, PEI 및 PVA 코팅을 통한 염소 공격의 저항성에 대한 연구를 진행한 바 있으며 코팅을 통한 역삼투막이 원래의 역삼투막보다 염소

공격에 우수한 저항성을 나타냄을 보고하였다[23].

본 연구에서는 폴리아미이드 역삼투 평막을 차아염소산 나트륨 수용액에 노출시켜 손상되기 전, 후의 투과도와 배제율을 측정하고 손상된 막에 poly(styrene sulfonic acid) sodium salt (PSSA)와 poly(ethyleneimine)solution (PEI) 고분자로 박막 코팅한 후 막의 손상된 부위를 *in-situ* 힐링하여 복원시키고자 하였다. 손상된 막과 코팅된 막의 투과도와 배제율을 측정하여 막의 복원이 가능한지의 여부와 복원도를 살펴보았다. 마지막으로 이러한 실험 방법이 상용화된 정수기용 역삼투 모듈에 대하여 동일한 방법으로 실험을 진행하여 모듈의 경우에서도 복원이 가능한지 투과도와 배제율 성능을 측정하여 알아보았다. 모든 투과도와 배제율 성능 평가는 NaCl 100 ppm 조건에서 진행되었으며 SEM 분석을 통해 손상된 막과 복원된 막의 표면을 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 시약으로는 Alfa-Aesar사의 Poly(styrene sulfonic acid) sodium salt (PSSA, Mw 70,000) 고분자와 Sigma-aldrich사의 Poly(ethyleneimine)solution (PEI, 50 wt% in H₂O, Mw ~750,000)을 사용하여 막 표면에 코팅하였고 이온세기는 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O (Junsei)를 사용하였다. 그리고 Sodium hypochlorite solution (Junsei, 일본) 3,450 ppm 수용액에 노출시켜 역삼투막을 손상시켰으며 역삼투막은 일반적으로 가정용으로 많이 사용되고 있는 14인치 나권형 모듈을 (주)웅진코웨이로부터 제공받아 평막 실험과 모듈 자체 실험에 사용하였다. 모든 배제율 및 투과도 성능평가에 이용된 공급 수로는 sodium chloride (NaCl, Samchun (Korea))와 초순수는 영린 퓨어시스템(Seoul, Korea)으로 생산된 초순수를 사용하였다.

2.2. 막 제조

본 연구에 사용된 역삼투막은 폴리설폰 지지체에 폴리아미이드로 계면중합법으로 제조된 역삼투막 모듈을 분해하여 평막 형태로 제조하였으며 손상된 막의 제조는 3,450 ppm의 NaOCl 수용액에 12시간 정도 노출시켜 준비하였다[23]. NaOCl에 손상된 막의 배제율과 투과도를 측정하고 손상된 막에 친수성 고분자 Poly(styrene sulfonic acid) sodium salt (PSSA)와 Poly(ethyleneimine)

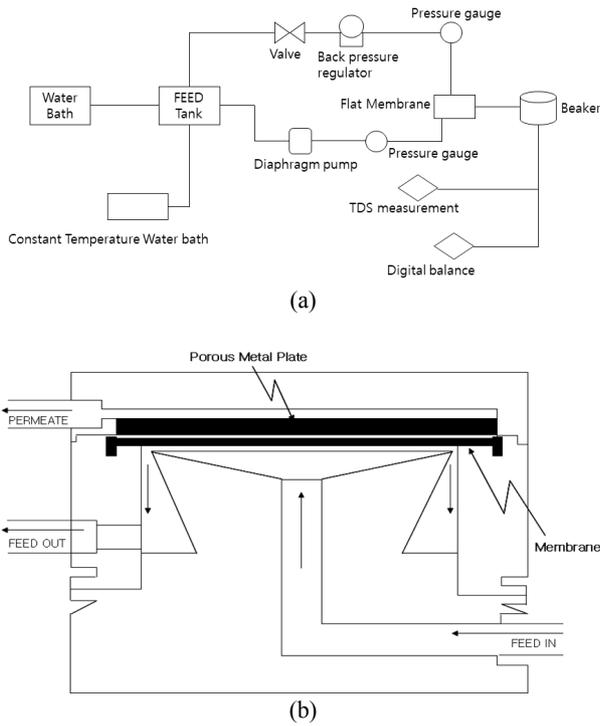


Fig. 1. Experimental diagram for the evaluation of the membrane performance characteristics.

(PEI) 용액으로 코팅하여 제조하였다. 친수성 고분자층 역삼투막 표면에 코팅하기 위하여 염석법(salting-out)을 이용하였으며 염으로서 질산마그네슘·6수화물을 사용하였다[24-26]. 코팅 용액의 조건으로는 PSSA와 PEI의 농도와 이온세기, 코팅시간 등을 다르게 하였으며 코팅 용액에 담금법으로 하여 코팅된 막을 제조하였다.

2.3. Scanning electron microscopy (SEM)

NaOCl에 노출된 역삼투막의 손상된 표면과 손상되기 전의 표면 구조 그리고 코팅 후의 역삼투막의 표면 구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경으로 관찰하였다. 분석 장치로는 FE-S-4800 (Hitachi, Japan)을 사용하였으며 시료는 진공오븐에서 수분을 완전히 제거한 후 액체질소에 담가 일정 크기로 자른 후 수행하였다. 시료의 표면을 보호하고 전도성을 주기 위하여 백금(Pt)으로 코팅하여 분석을 진행하였다.

2.4. 투과성능 평가

Fig. 1은 투과성능 평가를 위해 사용된 실험장치의 공정도이다. 실험에 사용된 역삼투막의 유효단면적은 19.63 cm²이며 원래의 막과 NaOCl에 노출되어 손상된 막 그

리고 코팅 후의 역삼투막은 배제율(Rejection, %)과 투과도(LMH, L/m² · hr)를 투과장치를 이용하여 손상된 역삼투막의 회복 정도를 알아보았다. 배제율과 투과도는 아래의 식 (1), (2)를 이용하여 산출하였으며 공급액 조건은 NaCl 100 ppm, 운전 압력을 2 bar로 설정하고 유입수의 유량을 1.2 L/min으로 공급하며 2시간 동안 처리수와 농축수를 순환시켜 안정화를 한 후에 30분 간격으로 측정하였다.

배제율은 처리수를 total dissolved solid (TDS) 측정장치(ORION, Model 162)를 이용하여 농도를 측정하였다. C_f는 공급액의 농도, C_p는 처리수의 농도를 의미하며, Q_f는 막 공급수량, Q_b는 막 여과설비로부터의 배출수량을 의미한다.

$$\text{제거율(Rejection, \%)} = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \tag{1}$$

$$\text{투과도(Flux, LMH)} = \frac{\text{Permeate(L)}}{\text{Membrane area(m}^2\text{)} \times \text{Time(hr)}} \tag{2}$$

$$\text{회수율(Recovery rate, \%)} = \frac{Q_f - Q_b}{Q_f} \times 100 \tag{3}$$

3. 결과 및 토의

3.1. Scanning electron microscopy (SEM)

SEM을 통해 역삼투막의 NaOCl에 의해 손상되기 전과 후의 표면, 친수성 고분자 코팅된 막의 표면을 관찰하고자 하였으며 Fig. 2에 나타내었다. (a)는 손상되기 전의 막의 표면이며 (b)는 NaOCl에 노출되어 손상된 막의 표면, (c)는 PEI 30,000 ppm (IS = 0.1)에 1분 코팅하고 PSSA 20,000 ppm (IS = 0.7) 용액에 2분 코팅한 막의 표면이다. (a)에서는 정상적인 역삼투막 표면을 확인할 수 있었으며 (b)에서는 정상적인 역삼투막 표면의 기공들이 NaOCl에 노출되어 폴리아미드 층이 약해져 기공들이 무너진 모습들을 관찰할 수 있었다. 마지막 막 (c)의 모습은 PEI와 PSSA의 코팅으로 인해 기공들이 확인되지 않는 매끄러운 모습을 볼 수 있었다.

3.2. 투과성능 평가

실험에 사용되는 모든 막들은 기존의 막과 손상된 막의 투과도와 배제율이 ± 5%의 범위 이내에 있는 막만

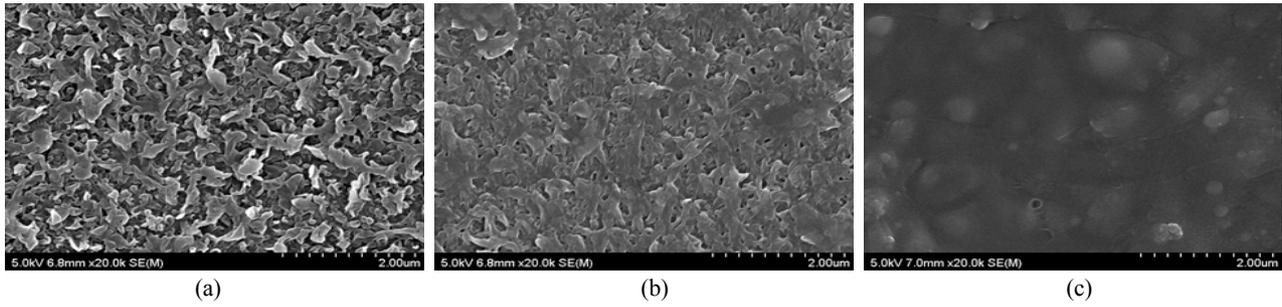


Fig. 2. SEM images of (a) pristine membrane, (b) treated membrane with sodium hypochlorite solution and (c) coated membrane.

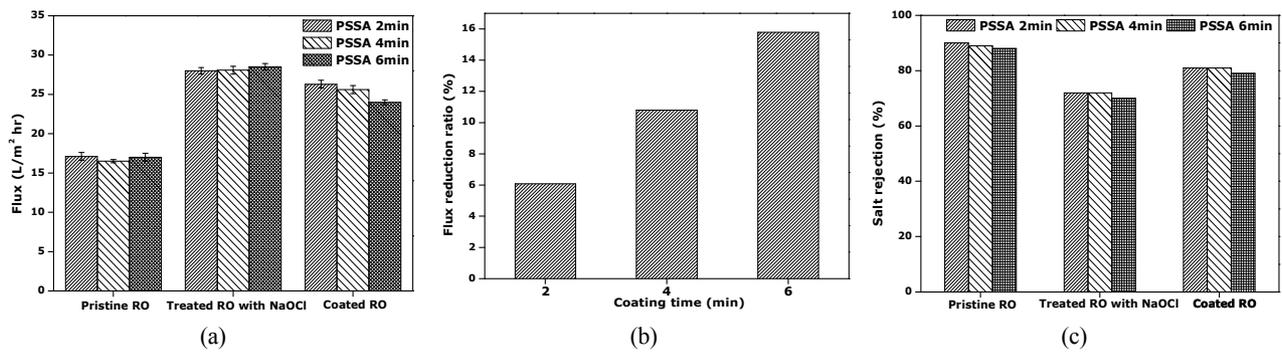


Fig. 3. Effect of the coating time of PSSA 20,000 ppm solution at IS = 0.3 for the first coating layer followed by the coating with PEI 30,000 ppm solution at IS = 0.1 for 1 min on (a) flux, (b) flux reduction ratio, and (c) rejection for NaCl 100 ppm feed solution.

을 선별하여 사용하였다. 일반적으로 역삼투막의 경우 평균적으로 투과도 17 LMH와 NaCl 100 ppm에 대하여 배제율 88%를 나타내었으며, NaOCl에 노출시켜 손상된 막의 경우는 투과도는 28 LMH, 배제율 70%의 투과성능을 보였다.

우선 PSSA의 코팅시간에 따른 투과도 및 배제율을 알아보기 위하여 NaOCl에 노출시켜 손상된 막을 PSSA 20,000 ppm (IS = 0.3) 용액에 코팅시간을 2, 4, 6분으로 달리하여 용액에 담갔다가 PEI 30,000 ppm (IS = 0.1) 용액에 1분 담가 코팅하였다. 실험결과 PSSA 용액의 코팅시간이 증가함에 따라 투과도는 코팅시간 2분에서 28에서 26.3 LMH, 코팅시간 4분에서는 28.7에서 25.6 LMH, 그리고 코팅시간 6분에서는 28.5에서 24 LMH로 PSSA의 코팅시간이 늘어날수록 투과도의 감소폭이 증가하였다. 이는 코팅시간이 늘어날수록 막 표면에 형성되는 코팅층의 두께가 증가되어 투과도가 감소된 것으로 사료된다. 투과도와 투과도 감소율에 대한 결과를 Fig. 3(a), (b)에 나타내었는데 감소율에 있어서 코팅시간에 따라 감소하는 정도가 선형적으로 관찰되었다. 배제율

성능평가에서는 PSSA 코팅시간 2, 4, 6분 조건에서 각각 72에서 81%, 72에서 81%, 그리고 70에서 79%로 모든 시간에서 9%의 배제율 회복을 보였으며, PSSA의 코팅시간에 따라 배제율의 차이가 크게 두드러지지 않았다. PSSA 용액의 코팅시간의 증가는 배제율보다 투과도에 영향을 끼치는 것을 알 수 있었으며 이에 대한 결과는 Fig. 3(c)에 나타내었다. 현재의 실험으로부터 배제율 회복은 기존의 막에 비해 92% 수준을 보였지만 투과도 면에서 약 50%의 상승효과가 있어 배제율과 투과도 모두를 고려할 때 서로 보전해주는 효과가 있다고 할 수 있다.

다음은 PSSA 용액의 이온세기에 따른 투과도 및 배제율을 비교하였다. 앞선 PSSA 용액의 코팅시간에 따른 실험결과에서 PSSA 용액의 코팅시간을 2분으로 고정하였고 PSSA 20,000 ppm 용액에 이온세기를 0.3, 0.5, 0.7, 1.0으로 달리하였다. PEI 용액은 30,000 ppm (IS = 0.1)으로 코팅시간은 1분으로 동일하게 실시하였고 분리막 투과도 및 배제율 성능평가 실험조건도 동일하게 진행하였다. 이온세기가 0.3에서 1.0으로 증가함에 따라

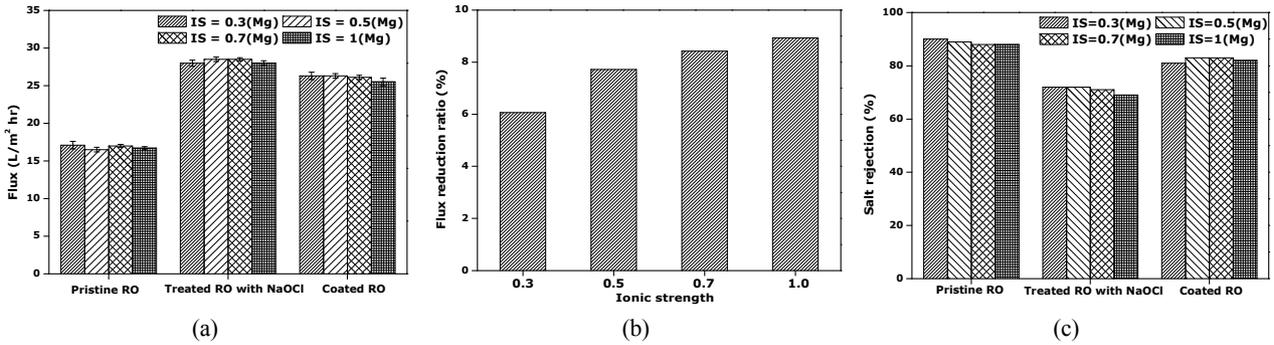


Fig. 4. Effect of the ionic strength of PSSA 20,000 ppm for 2 min for the first coating layer followed by the coating with the PEI 30,000 ppm solution at IS = 0.1 for 1 min on (a) flux, (b) flux reduction ratio, (c) rejection for NaCl 100 ppm feed solution.

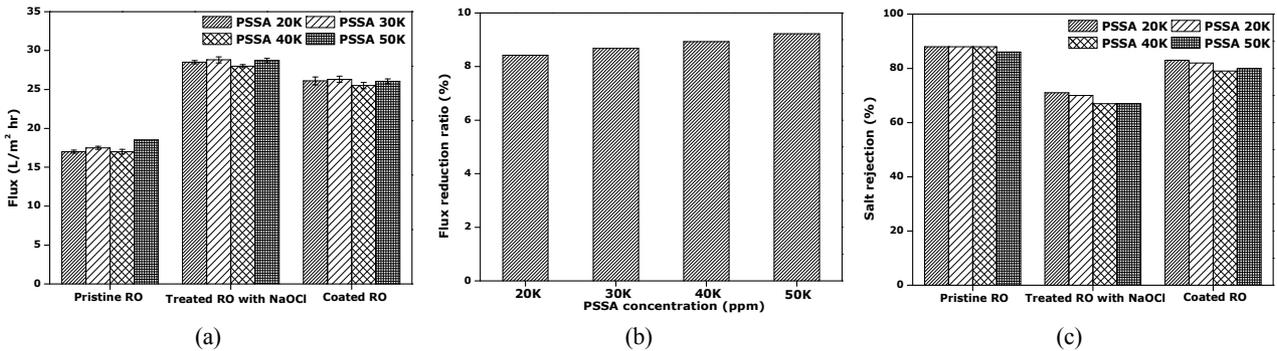


Fig. 5. Effect of the PSSA concentration at IS = 0.7 for 2 min for the first coating layer followed by the coating with the PEI 30,000 ppm solution at IS = 0.1 for 1 min on (a) flux, (b) flux reduction ratio, (c) rejection for NaCl 100 ppm feed solution.

투과도는 28에서 26.3 LMH, 28.5에서 26.3 LMH, 28.5에서 26.1 LMH, 28에서 25.5 LMH로 감소하였다. 이는 이온세기가 증가할수록 코팅 층의 두께가 증가하여 투과도의 감소율이 증가하는 경향을 나타낸 것으로 사료되며 투과도와 투과도 감소율에 대한 결과는 Fig. 4(a), (b)에 나타내었다. Fig. 4(c)에 보이는 배제율은 72에서 81%, 72에서 83%, 71에서 83%, 그리고 69에서 82%로 이온세기가 증가됨에 따라 배제율이 증가하는 경향을 보였으며 특히 이온세기 1.0에서 배제율이 13%의 상승으로 가장 높은 회복력을 나타내었다. 기존 막의 배제율에는 이르지 못하였지만 회복율이 거의 95% 수준에 이르렀고 투과도에서 역시 55%의 상승효과가 있었다.

앞선 실험에서 PSSA의 코팅시간과 이온세기에 따른 투과도와 배제율을 비교 실험을 위해 PSSA의 코팅시간은 2분, 이온세기는 0.7로 고정한 후 PSSA 코팅 용액의 농도에 따른 투과도 및 배제율을 알아보기 위하여 PSSA 용액의 농도를 각각 20,000, 30,000, 40,000, 50,000 ppm

으로 하였으며 이에 대한 결과는 Fig. 5에 나타내었다. PSSA 용액에 먼저 담가 처리한 후 PEI 30,000 ppm (IS = 0.1) 용액에 1분 담가 코팅하였으며 분리실험 조건은 앞선 실험조건과 동일하게 진행되었다. PSSA 용액의 농도가 증가함에 따라 각각의 농도에서 투과도는 28.5에서 26.1 LMH, 28.8에서 26.3 LMH, 28에서 25.5 LMH, 28.7에서 26.05 LMH로 각각 감소되었으며, 배제율은 71에서 83%, 70에서 82%, 67에서 79%, 68에서 80%로 동일하게 모두 12% 회복되었다. PSSA 용액의 농도가 증가함에 따라 배제율에 큰 차이가 없었지만 투과도 감소율은 앞서의 실험결과와 유사하게 증가하였다. PSSA 용액의 농도가 높아지면서 코팅 두께의 증가로 인한 투과도 감소율이 증가된 것으로 사료되며, PSSA 농도의 증가가 손상된 막의 회복에는 앞서의 조건에 비해 큰 영향을 끼치지 않았다고 사료된다.

이렇게 PSSA 용액에 대한 조건을 실험을 통해 20,000 ppm (IS = 0.7), 코팅시간 2분으로 고정하였으며 다음은

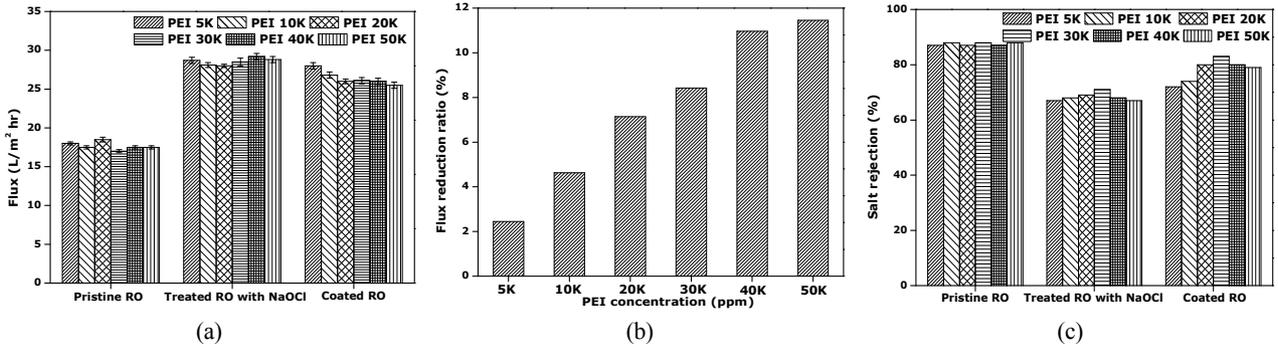


Fig. 6. Effect of the PEI concentration at IS = 0.1 for 1 min for the first layer coating followed by the coating of PSSA 20,000 ppm solution at IS = 0.7 for 2 min (a) flux, (b) flux reduction ratio, (c) rejection for 100 ppm NaCl.

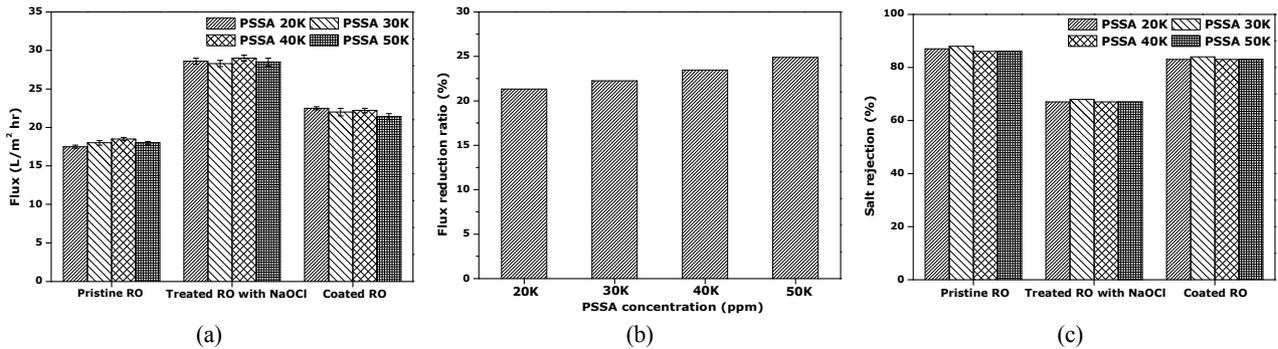


Fig. 7. The effect of the PSSA concentration at IS = 0.7 for 2 min for the second layer onto the first coating layer with PEI 30,000 ppm solution at IS = 0.1 for 1 min on (a) flux, (b) flux reduction ratio, (c) rejection for NaCl 100 ppm feed solution.

PEI의 농도에 따라서 투과도 및 배제율을 비교해 보았다. PEI의 농도는 5,000, 10,000, 20,000, 30,000, 40,000, 50,000 ppm의 농도로 변화를 주었으며 이온세기는 0.1, 코팅시간은 1분으로 고정하였다. 이에 대한 실험결과는 Fig. 6에 나타내었다. 실험결과 투과도는 28.7에서 28 LMH, 28.1에서 26.8 LMH, 28에서 26 LMH, 28.5에서 26.1 LMH, 29.2에서 26 LMH, 28.8에서 25.5 LMH로 각각 감소하였고 배제율은 67에서 72%, 68에서 74%, 69에서 80%, 71에서 83%, 68에서 80%, 67에서 79%로 회복되었다. Fig. 6(b)를 보면 PEI 용액의 농도가 증가할수록 투과도 감소율이 거의 선형적으로 증가하는 경향을 볼 수 있다. PEI 용액의 농도가 높을수록 코팅 두께가 증가하고 아민기 또한 증가했지만 두께 효과가 더 크게 작용하여 투과도는 감소된 것으로 사료된다. 그리고 PEI 용액의 농도가 높을수록 배제율이 증가하였으며 30,000, 40,000, 50,000 ppm의 농도에서는 배제율이 12% 상승하였다. 현 조건에서 투과도는 기존의 막에 비해 64% 증가하였으며 배제율은 기존의 막의 94%까지 회복되었다.

다음에는 친수성고분자의 코팅하는 순서를 바꿔 PEI 용액에 먼저 담근 후 PSSA 용액에 담가 코팅을 진행하였으며 앞선 실험과 동일한 조건에서 투과도와 배제율에 대한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. PEI 30,000 ppm (IS = 0.1) 용액에 1분 코팅한 뒤 PSSA 용액에 2분 동안 코팅을 진행하였고 PSSA 용액의 농도를 각각 20,000, 30,000, 40,000, 50,000 ppm으로 달리하였으며 이온세기는 0.7로 고정하였다. 실험결과 투과도는 28.6에서 22.5 LMH, 28.3에서 22 LMH, 29에서 22.2 LMH, 28.5에서 21.4 LMH로 감소하였다. Fig. 7(b)를 보면 투과도 감소율은 PSSA 용액의 농도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 배제율은 67에서 83%, 68에서 84%, 67에서 83%, 67에서 83%로 모두 배제율이 16% 상승하였으며, PSSA의 농도에 따라 배제율의 회복에 큰 영향을 끼치지 못했지만 첫 번째 코팅 용액이 PSSA인 경우보다 높은 회복력을 보여 첫 번째 코팅 용액이 PEI일 때 배제율 향상에 더욱 효과적인 것으로 나타났다.

마지막으로 역삼투막 평막 표면에 PEI/PSSA 코팅 조건을 가정용 정수기에 사용되는 RO 모듈 적용 가능성

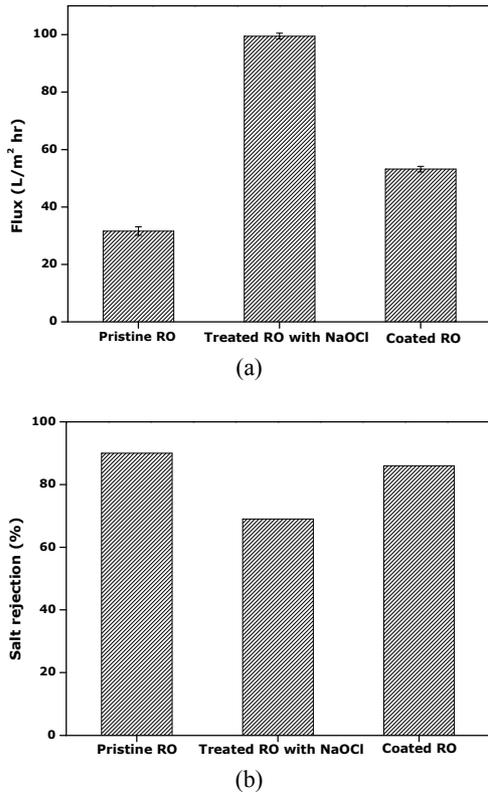


Fig. 8. Results applied on RO module of household water purifier conducted by the experimental conditions of PSSA 20,000 ppm solution at IS = 0.7 for 2 min for the first coating followed by the second coating of PEI 30,000 ppm at IS = 0.1 for 1 min.

평가를 위해 코팅 소재의 코팅 순서대로 PEI 후 PSSA 용액으로 *in-situ* 코팅을 통하여 투과도, 배제율, 회수율을 알아보았다. 앞선 실험에서 배제율이 가장 많이 회복된 조건 PEI 30,000 ppm (IS = 0.1) 용액에서 1분, PSSA 20,000 ppm (IS = 0.7) 용액에 2분 코팅 조건으로 진행하였으며 Fig. 8에 결과를 나타내었다. RO 모듈의 투과도는 31.6 LMH, 배제율 90%, 회수율은 30.6%의 결과를 보였으며, 손상된 막의 투과도는 99.5 LMH, 배제율 69%, 회수율은 54.5%의 결과를 보였다. PEI와 PSSA 코팅을 통해 투과성능을 관찰한 결과 투과도는 기존 모듈의 투과도인 31.6 LMH으로부터 손상된 막의 경우 99.5 LMH, 코팅된 막은 53.2 LMH를 나타내었으며 반면에 배제율은 90%로부터 69%로 그리고 코팅된 막에 대하여 86%로써 원래의 모듈에 대하여 95.5%의 회복을 보였으며 회수율은 36.6%를 나타내었다. 따라서 이와 같은 방법은 일반 산업현장에서 역삼투막 투과도 및 배

제율 성능 감소로 더 이상 사용할 수 없게 된 RO 모듈에 대해서 손쉽게 손상된 부분을 힐링 공정으로 분리막 성능을 복원시켜 수명연장 하여 재사용할 수 있다고 사료된다.

4. 결 론

분리막 표면의 바이오 파울링을 방지하고 막의 세척을 위해 사용되는 염소계 살균제에 노출된 막은 투과도와 배제율에 직접적인 영향을 끼쳐 막의 성능이 저하되고 막의 수명이 짧아지게 된다. 본 연구에서는 손상된 막을 구현하기 위해 NaOCl 수용액에 막을 노출시켜 인위적으로 폴리아마이드 코팅층을 손상시켰으며 이같이 손상된 역삼투막을 PEI와 PSSA의 코팅을 통해 막의 성능을 회복시키고자 하였다. 이로부터 다음과 같은 결론을 이끌어 내었다.

1. PSSA 용액을 코팅한 후 PEI를 코팅을 여러 실험 조건에서 수행하였다. 이 가운데 PSSA 용액에 대한 조건을 실험을 통해 20,000 ppm (IS = 0.7), 코팅시간 2분으로 고정하고 이온세기는 0.1 및 코팅시간은 1분으로 고정하여 PEI의 농도를 5,000, 10,000, 20,000, 30,000, 40,000, 50,000 ppm의 농도 변화에 따라 투과도는 28.7에서 28 LMH, 28.1에서 26.8LMH, 28에서 26LMH, 28.5에서 26.1LMH, 29.2에서 26LMH, 28.8에서 25.5 LMH로 각각 감소하였고 배제율은 67에서 72%, 68에서 74%, 69에서 80%, 71에서 83%, 68에서 80%, 67에서 79%로 회복되었다. 위 조건에서 투과도는 기존 손상된 막에 비해 64% 증가하였으며 배제율은 94%까지 복원되어졌다.

2. PEI 코팅 후, PSSA 코팅하여 제조된 역삼투막의 투과도와 배제율을 비교하였으며 PSSA 용액의 농도를 달리하였다. 이 경우 실험결과 투과도는 PSSA 전 농도 범위에서 21.4~22.5 LMH를 보였으며, 배제율은 PSSA 농도가 30,000 ppm 이후로 83%의 일정한 결과를 얻었으며 이는 기존의 막에 대해 94% 이상의 복원력을 보여주었다. 따라서 첫 번째 코팅 용액이 PEI일 때 배제율 향상에 더욱 효과적인 것으로 나타났다.

3. PEI 30,000 ppm (IS = 0.1) 1 min/PSSA 20,000 ppm (IS = 0.7) 2 min의 조건에서 가장 높은 배제율 회복을 보여 가정용 정수기 RO 모듈에 적용을 시도하였다. 투과도는 기존 손상된 모듈에 대해 31.6 LMH, 손

상된 모듈에 대해 99.5 LMH 그리고 코팅된 모듈에 대해 53.2 LMH를 보였으며 배제율에 있어서는 차례대로 90%, 69% 그리고 코팅된 모듈의 경우 86%를 얻을 수 있었다. 이로부터 평막의 복원뿐만 아니라 모듈 자체도 복원이 가능한 결과를 보여주고 있다고 사료된다.

4. 결과적으로 본 연구의 코팅법은 역삼투 분리막 투과도 및 배제율 성능 저하 및 표면 손상된 역삼투 모듈을 포함하는 막과 막모듈에 대하여 *in-situ* 힐링을 통한 복원이 90% 이상 가능하며 또한 복원시키는 방법도 간단하여 막과 막 모듈의 수명을 연장하는데 기여할 수 있다고 사료된다.

감 사

본 연구는 환경부 “글로벌탑 환경기술개발사업”으로 지원받은 과제임(과제번호: 2016002240003).

Reference

1. L. F. Greenlee, D. F. Lawler, B. D. Freeman, B. Marrot, and P. Moulin, “Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today’s challenges”, *Water Res.*, **43**, 2317 (2009).
2. C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens, and T. Melin, “State-of-the-art of reverse osmosis desalination”, *Desalination*, **216**, 1 (2007).
3. M. A. Alghoul, P. Poovanaesvaran, K. Sopian, and M. Y. Sulaiman, “Review of brackish water reverse osmosis (BWRO) system designs”, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **13**, 2661 (2009).
4. D. Attarde, M. Jain, K. Chaudhary, and S. K. Gupta, “Osmotically driven membrane processes by using a spiral wound module-modeling, experimentation and numerical parameter estimation”, *Desalination*, **361**, 81 (2015).
5. M. G. Jeffrey and T. C. Hui, “Thermodynamic perspective for the specific energy consumption of seawater desalination”, *Desalination*, **386**, 13 (2016).
6. K. P. Lee, T. C. Arnot, and D. Mattia, “A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-development to date and future potential”, *J. Membr. Sci.*, **370**, 1 (2011).
7. D. Li and H. T. Wang, “Recent developments in reverse osmosis desalination membranes”, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 4551 (2010).
8. A. Subramani and E. M. V. Hoek, “Biofilm formation, cleaning, re-formation on polyamide composite membranes”, *Desalination*, **257**, 79 (2010).
9. Q. She, R. Wang, A. G. Fane, and C. Y. Tang, “Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: A review”, *J. Membr. Sci.*, **499**, 201 (2016).
10. N. Peña, S. Gallego, F. D. Vigo, and S. P. Chesters, “Evaluating impact of fouling on reverse osmosis membranes performance”, *Desalin. Water Treat.*, **51**, 958 (2012).
11. L. D. Tijing, Y. C. Woo, J. S. Choi, S. Lee, S. H. Kim, and H. K. Shon, “Fouling and its control in membrane distillation-a review”, *J. Membr. Sci.*, **475**, 215 (2015).
12. S. Zhao, L. Zou, C. Y. Tang, and D. Mulcahy, “Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges”, *J. Membr. Sci.*, **396**, 1 (2012).
13. C. Klaysom, T. Y. Cath, T. Depuydt, and I. F. J. Vankelecom, “Forward and pressure retarded osmosis: Potential solutions for global challenges in energy and water supply”, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 6959 (2013).
14. E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek, “Theory of the stability of lyophobic colloids”, *J. Phys. Chem.*, **51**, 631 (1947).
15. J. Glater, S.-K. Hong, and M. Elimelech, “The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane”, *Desalination*, **95**, 325 (1994).
16. Y. N. Kwon and J. O. Leckie, “Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes I. Changes in chemical/morphological properties”, *J. Membr. Sci.*, **283**, 21 (2006).
17. S. Surawanvijit, A. Rahardianto, and Y. Cohen, “An integrated approach for characterization of polyamide reverse osmosis membrane degradation due to exposure to free chlorine”, *J. Membr. Sci.*, **15**, 164 (2016).

18. E. M. Vrijenhoek, S. K. Hong, and M. Elimelech, "Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes", *J. Membr. Sci.*, **188**, 115 (2001).
19. M. Hirose, H. Ito, and Y. Kamiyama, "Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes", *J. Membr. Sci.*, **121**, 209 (1996).
20. S. Y. Kwak, M. O. Yeom, I. J. Roh, D. Y. Kim, and J. J. Kim, "Correlations of chemical structure, atomic force microscopy (AFM) morphology, and reverse osmosis (RO) characteristics in aromatic polyester high-flux RO membranes", *J. Membr. Sci.*, **132**, 183 (1997).
21. 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. Membr. Sci.*, **158**, 143 (1999).
22. T. Knoell, J. Safarik, T. Cormack, R. Riley, S. W. Lin, and H. Ridgway, "Biofouling potentials of microporous polysulfone membranes containing a sulfonated polyether-ethersulfone/polyethersulfone block copolymer: Correlation of membrane surface properties with bacterial attachment", *J. Membr. Sci.*, **157**, 117 (1999).
23. J. W. Rhim, B. S. Lee, H. H. Park, and C. H. Seo, "Preparation and characterization of chlorine resistant thin film composite polyamide membranes via the adsorption of various hydrophilic polymers onto membrane surfaces", *Macromol. Res.*, **22**, 361 (2014).
24. C. J. Park, S. P. Kim, S. I. Cheong, and J. W. Rhim, "Studies on the fouling reduction by coating of cationic exchange polymer onto reverse osmosis membrane surface", *Polym. Korea*, **36**, 810 (2012).
25. S. I. Cheong, B. A. Kim, H. M. Lee, and J. W. Rhim, "Physical adsorption of water-soluble polymers on hydrophobic polymeric membrane surfaces via salting-out effect", *Macromol. Res.*, **21**, 629 (2013).
26. Y. Zhang, J. W. Rhim, and X. Feng, "Improving the stability of layer-by-layer self-assembled membranes for dehydration of alcohol and diol", *J. Membr. Sci.*, **444**, 22 (2013).