

Polyamide 역삼투막의 투과성능과 막 이동 모델의 해석

김 영 길 · 이 용 택 · 김 노 원^{†*}

경희대학교 환경·응용화학대학, *[†]동의대학교 환경공학과
(2003년 2월 10일 접수, 2003년 3월 5일 채택)

Interpretation of Permeation Characteristics and Membrane Transport Models Through Polyamide Reverse Osmosis Membrane

Younggil Kim, Yong Taek Lee, and Nowon Kim^{†*}

College of Environ. and Applied Chem., Kyunghee University, Yongin 449-701, Korea

*Department of Environ. Eng., Dongeui University, Busan 614-714, Korea

(Received February 10, 2003, Accepted March 5, 2003)

요 약: 폴리아미드계 역삼투 분리막의 투과성능을 비교하기 위하여 NaCl과 NaOCl을 함유하는 혼합용액을 공급수로 사용하여 연속운전과 단속운전 하에서 실험하여 보았다. 이 결과를 가지고 막 이동 모델의 선택적 적용이 가능함을 제시하고자 하였으며 투과 성능 분석 결과, 용액 확산 모델과 선택적-모세관이동 모델이 운전 모드에 따라 상대적으로 유용함을 볼 수 있었다. 연속 운전에서는 선택적-모세관이동 모델을, 단속 운전에서는 용액 확산 모델을 따름을 알 수 있었다. NaOCl에 의한 표면 변화를 SEM 사진을 통하여 확인 할 수 있었다. 연속운전 후의 막은 염소 투과 결과 표면에서 부분적인 ridge and valley 구조가 나타났으며 단속 운전 후의 막은 표면 전반에서 변성이 일어난 것을 볼 수 있었다.

Abstract: In this study, we present a noble study for membrane transport models using chlorine resistance of polyamide RO membranes. Membrane transport mechanism is investigated by the comparison of membrane permeation performance under the continuous and intermittent operation modes with mixed feed solution containing NaOCl and NaCl. Analysis of permeation performance indicates that solution-diffusion model and preferential adsorption-capillary flow model are relatively efficient according to operation mode. Under the continuous flow state, mass transfer depends on preferential adsorption-capillary flow model rather than solution-diffusion model. On the other hand, it prefers solution-diffusion model to preferential adsorption-capillary flow model under the stationary state. SEM images of NaOCl treated membrane surfaces strongly support these conclusions. These surface images reveal that NaOCl treated membrane in continuous operation mode exhibits ridge and valley structure in some fraction of the surface area, whereas that in intermittent operation mode shows surface degradation entirely.

Keywords: reverse osmosis membrane, transport mechanism, residue chlorine, polyamide, preferential adsorption-capillary flow model, solution-diffusion model

1. 서 론

역삼투막의 분리 성능을 설명하기 위하여 많은 막 이동 모델들이 제시 되어왔다. 물질 전달에 대한 총괄 저항력은 경계층 저항과 막 층 저항의 합이 되며, 이 때 막을 투과하는 용질과 용매의 이동 현상을 설명하는 방

법을 막 이동 모델이라 한다. 막 투과에 있어서 물질의 이동 성질을 결정하는 가장 중요한 인자는 용질과 용매의 확산과 투과도이다. 물질의 투과도는 확산, 농도 구배, 전위차 구배, 온도 구배 및 압력 구배 등과 같은 여러 가지 다양한 인자에 의해 다르게 나타난다[1].

현재까지 역삼투막의 투과 이론들은 많이 제안되어 왔으나 그 중 가장 널리 알려져 있는 모델로는 용액-확산 모델, 불완전 용액-확산 모델 그리고 선택적-모세관

[†]주저자(e-mail : knwon@dongueui.ac.kr)

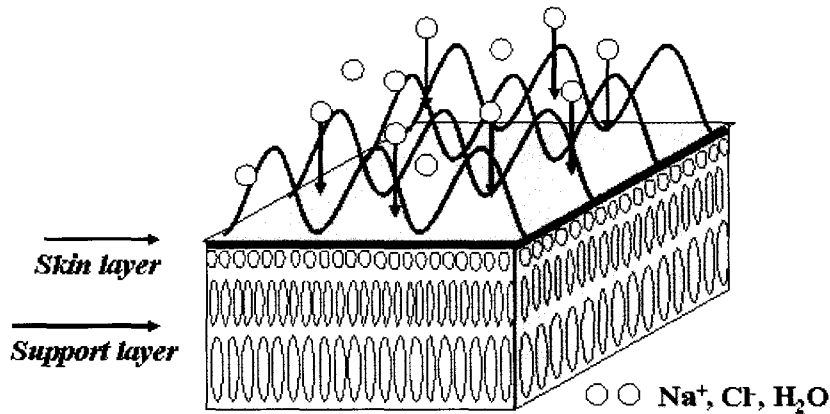


Fig. 1. The solution-diffusion model.

흐름 모델 등이 있다. 이들 모델들은 역삼투막의 표면에는 다공성 공극이 존재하지 않고 확산에 의해 용질과 용매의 투과속도를 설명한 비다공성 막 모델과 용질의 분리가 공극을 통한 유체흐름과 표면 흡착에 의해 발생한다는 pore-based 모델, 그리고 용액 내의 각 성분의 흐름이 다른 성분의 흐름 및 전하와 관련되어 있다는 비가역적 열역학 모델로 설명하고 있다[1-3].

그러나 역삼투막의 용매와 용질의 투과도를 이용한 이동 메카니즘에 관한 연구는 어느 특정 모델에만 의존한다고 명확히 제시할 수는 없다. 따라서 본 연구는 특정한 물질의 투과 현상을 열역학적 수식으로 해석하여 이동 모델의 검증을 시도한 기존 연구와는 다른 방법으로 막 이동 모델을 검증하고자 하였다. 실험방법으로 역삼투 분리막 활성층의 폴리아미드 고분자와 잔류 염소의 화학적 반응에 의한 고분자 화학 결합을 분해하여 역삼투막의 염 제거 성능이 저하되는 현상을 연속 운전 mode와 단속 운전 mode에서 비교 조사하였다. 즉 역삼투막에 잔류 염소를 포함하는 전해질 용액을 공급수로 하여 연속 운전과 일정 시간동안 체류한 후 단속 운전을 반복하는 방법으로 염 제거 성능의 저하 경향성을 비교함으로써 기존의 막 이동 모델의 선택적 적용이 가능함을 제시하고자 하였다.

2. 투과 이론

용액 확산 모델(Solution-Diffusion Model, SD)에서 막은 비다공성이고 균일한 표면층에서 용질 및 용매가 용해된다는 것을 가정한 경우의 투과 성능 표현법이다[1-4]. 이 모델에 의하면 용질 및 용매의 확산과 용해도

(분배계수)의 차이가 막을 통과하는 속도를 결정한다. 아래 식에서 J_w 와 J_s 는 각각 용매와 용질의 유량을 의미한다. 식 (1)에서 P_w 는 물의 확산 계수, 막 내부의 물의 농도, 온도로 결정되는 값이며 식 (2)에서 P_s 는 용질의 확산계수와 용질의 분배계수, 막 표면에서의 용질의 농도와 투과수 측의 용질의 농도차, 막의 두께에 의해 결정되는 값을 의미한다. Fig. 1은 SD model에서 용질의 막 투과 현상을 보여주는 그림이다.

$$J_w = \frac{P_w}{l} (\Delta p - \Delta \pi) \quad (1)$$

$$J_s = \frac{P_s}{l} (c'_w - c''_w) \quad (2)$$

반면 선택적 흡착-모세관 흐름 모델(Preferential Sorption-Capillary Flow Model, PSCF)은 물질의 분리가 공극을 통한 유체의 흐름과 표면 모세관 현상에 의해서 발생한다고 가정한 모델이다[1-4]. SD 모델이 균일한 표면 상태를 가지고 있는 막의 투과 현상을 설명한 반면 PSCF 모델은 막이 다공성으로 막 경계층에서 화학 퍼텐셜을 가지며 용액내의 용매와는 인력이 작용하고 용질과는 반발력이 작용하리라는 가정을 하고 있다. 즉 순수한 용매층이 공극 가까이 형성되고 외압과 모세관 현상에 의해 막을 투과하게 된다는 이론이다. Fig. 1, 2에 SD 모델과 PSCF 모델의 투과 모식도를 비교하였다. PSCF 모델에서의 용매와 용질의 유속은 다음과 같이 주어진다. A 는 용매의 투과도 상수를 나타내는 실험식이다. $\pi(x'_s)$ 와 $\pi(x''_s)$ 는 각각 급수면과 투과수면의 물분율에서의 삼투압, x'_s 와 x''_s 는 막표면에서의 유입수측 용질의

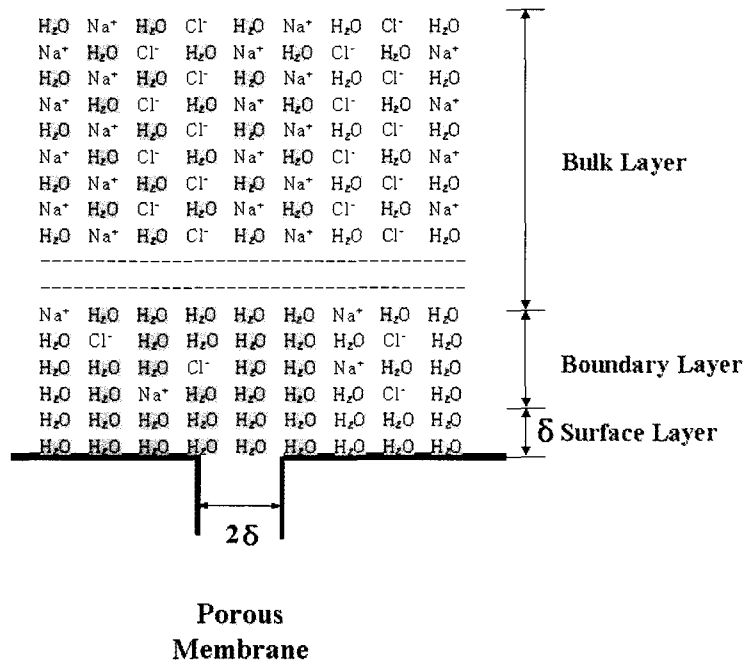


Fig. 2. The preferential sorption-capillary flow model.

Table 1. The Specification of Reverse Osmosis Membrane

Classification		Membrane	
		SWC1 (4040)	UTC-820 (4040)
Performance	water flux (m^3/day)	4.5	4.5
	salt rejection (%)	99.5	99.75
Type	membrane polymer	composite polyamide	composite polyamide
Operating limits	max. pressure (psi)	1200	1000
	max. temperature ($^{\circ}C$)	45	45
	feedwater pH range	3.0-10.0	2.0-10.0

물분율과 투과수층의 용질의 물분율농도를 나타내며, C_T 는 총 용질의 농도를 의미한다.

$$J_w = A \{ \Delta p - [\pi(x'_s) - \pi(x''_s)] \} \quad (3)$$

$$J_s = \frac{c_T K_s D_{sm}}{l} (x'_s - x''_s) \quad (4)$$

3. 실험

3.1. 역삼투 분리막

본 실험에 사용된 역삼투 분리막은 UTC-820 (Toray Industries Inc.)과 SWC1 (Hydranautics Co.)을 사용하

였다. UTC-820과 SWC1은 해수 담수화용 역삼투 분리막으로 고압의 운전 조건과 고농도의 염을 포함하는 공급수에 대하여 가장 우수한 염제거율을 가지는 상업용 분리막이다. UTC-820은 sheet 상으로 입수하였으며 SWC1은 4040 모듈을 구입, 해체하여 적당한 크기의 sheet 상으로 SBS용액(sodium bisulfite)에 보관하여 실험에 사용하였다. Table 1에 UTC-820과 SWC1 역삼투 분리막의 성능을 정리하여 나타내었다[5,6].

3.2. 실험장치 및 운전 방법

3.2.1. 실험 장치

역삼투 분리막의 평가 장치는 고압, 고농도의 운전 조건에서 평막 형태의 분리막 시편의 투과 성능을 측정

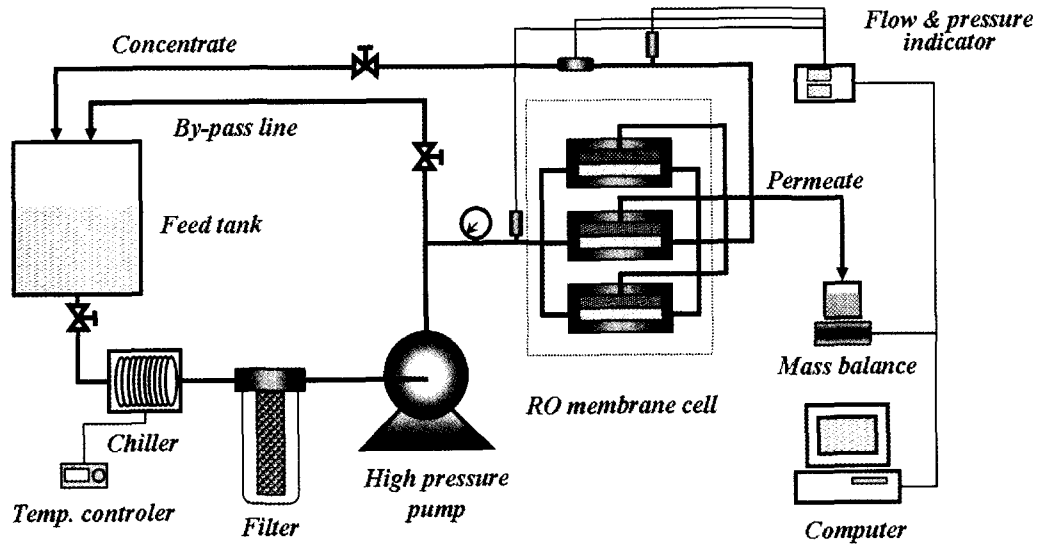


Fig. 3. A schematic diagram of RO membrane cell testing apparatus.

할 수 있도록 제작된 장치로 Fig. 3에 나타낸 바와 같다. 고농도 NaCl과 NaOCl 염을 포함하는 공급수를 사용하는 운전 조건이므로 모든 배관은 부식에 대한 내성이 강한 sus 316L 재질의 배관을 사용하였다. 평가 장치에 사용된 구동 펌프 역시 고압과 부식에 대한 내성이 강한 3 frame plunger 펌프 사양의 Ni-Al Bronz 277 (CAT Pumps, USA)을 사용하였다. 또한 plunger 펌프 구동에 따른 평가 중 온도 상승을 최소화하기 위하여 공랭식 순환 냉각기(SH-250C, 삼화전기)를 별도로 부착하였다. 투과셀은 sus 316 L 재질로 제작되었으며 가공처리된 표면은 플라즈마 처리로 부식 방지 처리하였다. 유효 투과면적은 27.1 cm^2 이며 고압 운전 시 막의 손상을 막기 위하여 spacer net을 sintered metal로 사용하였다.

3.2.2. 운전 방법

샘플로 사용된 막의 투과 성능 평가는 상용막의 해수 담수화 평가 방법을 적용하였다[5]. 4.5 L/min의 유속, 55 kg/cm^2 의 운전압력, 25°C 의 온도 조건 하에서 일반 해수와 유사한 염의 농도를 가지는 35,000 ppm의 NaCl 수용액을 제조하여 공급수로 사용하여 실시하였다. 한편, 내염소성 평가 실험은 동일한 운전 조건 하에서 공급수로 32,000 ppm의 NaCl과 200 ppm 및 2,000 ppm의 NaOCl을 함유한 수용액을 제조하여 사용하였다.

역삼투막의 투과 성능 평가 방법은 NaCl 32,000 ppm의 원수 농도로 역삼투막을 투과시켜 투과 유량이 일정

하게 될 때까지 안정화 단계를 거친 후 30분간 구동한 결과로 나온 정제수의 투과 유량 및 염제거율을 측정하였다. 역삼투 분리막의 내염소성 성능 평가 방법은 연속 운전과 단속운전으로 나누어 실시하였다. 연속운전은 약 8시간 내외로 진행되었으며 단속 없이 운전 시간에 따라 나온 정제수의 투과 유량 및 염제거율을 측정하였다. 연속운전은 저농도의 NaOCl을 함유하는 공급수와 고농도의 NaOCl을 함유하는 공급수에 대한 투과 성능을 각각 살펴보았다. 저농도의 NaOCl을 함유하는 공급수의 조성은 32,000 ppm의 NaCl과 200 ppm의 NaOCl로 이루어졌으며 저농도의 NaOCl을 함유하는 공급수의 조성은 32,000 ppm의 NaCl과 2,000 ppm의 NaOCl을 함유하는 혼합용액으로 이루어졌다. 반면 단속 운전은 일정 시간 연속 운전을 통하여 역삼투막의 연속 운전 시 투과 성능에 이상이 없음을 확인한 후 실시되었으며 공급수의 조성은 32,000 ppm의 NaCl과 2,000 ppm의 NaOCl을 함유하는 혼합용액으로 이루어졌다. 단속 운전에서는 연속 운전이 종료된 후의 막을 test cell에 장착된 상태로 일정 시간 방치한 후 30분간 운전을 재개하여 투과성능을 평가하는 방법으로 실시되었다.

3.2.3. 표면 분석

NaCl 공급수만으로 평가한 후의 SWC1 시편과 200 ppm NaOCl을 함유한 수용액에서 연속 운전 후의 시편 및 2,000 ppm NaOCl을 함유한 수용액에서 단속 운전 후의 시편에 대한 막 표면 변화를 주사 전자 현미경

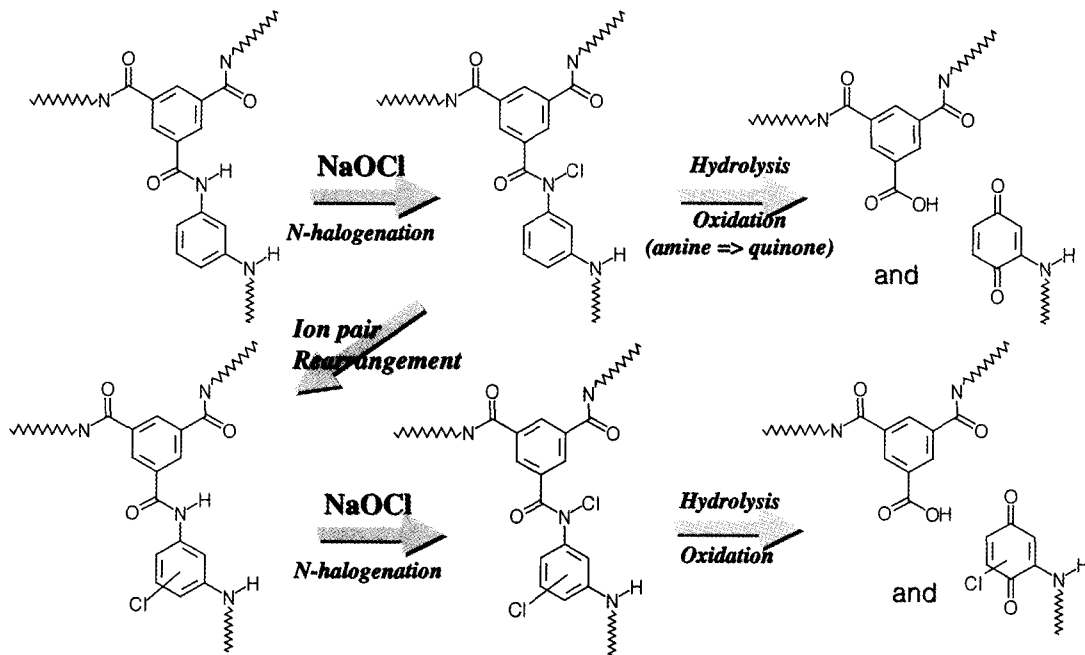


Fig. 4. Chlorine degradation mechanism proposed for aromatic polyamide.

(SEM, stereoscan 440, Lica)을 통하여 표면구조의 변화를 살펴보았다.

4. 결과 및 토론

역삼투 분리막은 지지층과 활성층으로 이루어진 복합막의 구조를 가지고 있다[7,8]. 지지층은 polyamide 박막을 코팅할 표면이 되는 다공성 polysulfone으로 이루어진 지지층과 기계적 강도를 높여주는 polyester 직물 또는 부직포로 만들어진 2중 구조로 형성되어 있다. 반면 활성층은 다공성 polysulfone 상에 방향족 polyamide 박막이 코팅된 구조로 존재한다. 역삼투 분리막의 투과 유량이나 염제거율과 같은 투과 성능을 결정하는 부분은 활성층으로 제조 방법 및 제조 시 사용되는 단량체, 첨가제, 숙성 조건에 따라 활성층의 표면 조도, 표면 전하 및 소수화도 등에서 차이를 보인다[9-15]. 실험에 사용된 역삼투 분리막의 활성층은 m-phenylenediamine의 방향족 amine과 isophthaloyl chloride 또는 trimesoyl chloride와 같은 방향족 acyl halide가 단량체로 사용된 polyamide로 이루어져 있는 것이 특징이다. 이러한 방향족 polyamide 고분자는 염소에 의한 열화 반응이 일어나 고분자 사슬이 끊어져 투과 성능이 저하되는 현상을 나타낸다. Fig. 4에 염소에 의한 polyamide의 변성

메카니즘을 도시하였다[16].

본 연구는 염소에 의한 polyamide 변성이 역삼투 분리막의 투과 성능에 민감하게 나타날 수 있다는 점에서 막 이동 모델의 검증의 방법으로 적용하고자 하였다. 막 분리공정에서 다양한 막 이동 모델이 있음을 보였으나 이들 모두 복합적으로 막 이동 현상에 상관 관계를 가지고 있는 것으로 받아들여지고 있다. 특히 용액 확산 모델과 선평착-모세관 흐름 모델은 역삼투 분리막을 이용한 수처리 공정의 설계에서 simulation에 적용되는 기본식들로 사용되고 있다. 용액 확산 모델의 경우 Fig. 1과 같이 유체의 흐름과는 무관하게 공급 압력과 삼투압의 차이, 막 투과 전후의 염의 농도, 막에서의 염과 물의 확산 계수, 막 내에서의 염과 물의 분배계수, 막의 저항을 나타내는 막의 두께 등에 의해 결정되는 열역학적 함수로 막 이동 현상을 설명한다. 한편 선평착-모세관 흐름 모델의 경우 Fig. 2와 같이 유체의 흐름에 의해 결정되는 bulk layer, boundary layer 및 surface layer에서 농도 구배가 일어나고 이 결과가 막 투과 전, 후의 염의 농도를 결정하여 염제거가 이루어지는 막 이동 현상을 설명하고 있다. 대부분의 선행 연구 결과들은 공급수가 cross-flow로 진행되는 동안의 투과 현상에 대한 열역학적 함수로 막 이동을 설명하고 있다[17-19]. 반면 본 연구에서는 유체의 흐름이 없는 단속 운전의 정지

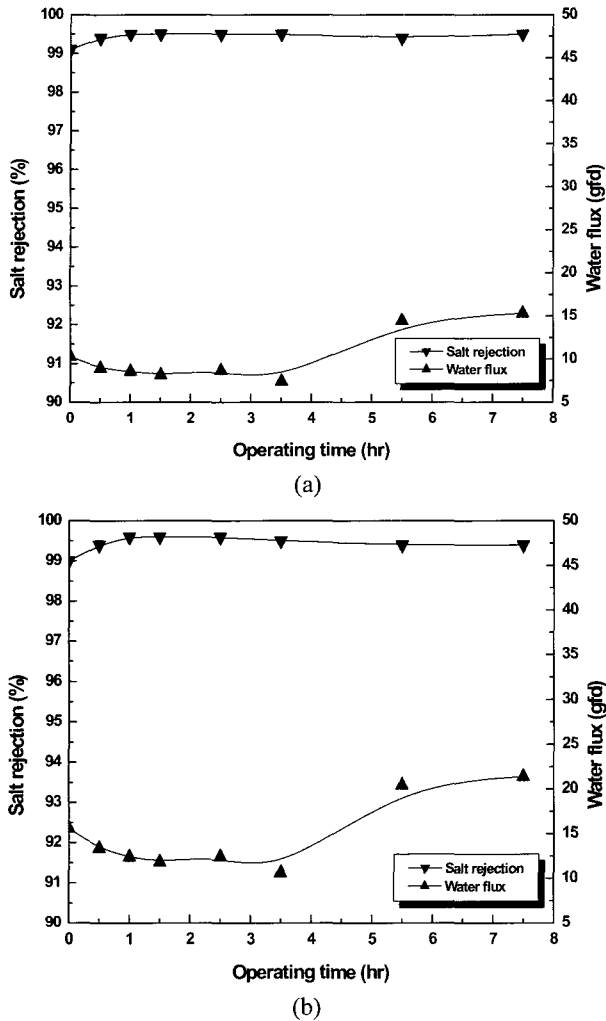


Fig. 5. Performance variation of aromatic polyamide membrane by continuous operating mode; (a) SWC1 (b) UTC-820.

상태에서의 NaOCl의 막으로 침투하는 현상과 연속 운전 상태의 유체의 흐름이 4.5 L/min이라는 빠른 속도로 진행되는 상태에서의 NaOCl의 막으로 침투하는 현상을 NaOCl이 polyamide를 손상시켜 염제거 특성이 악화되는 간접 증거를 통하여 위 가설에 대한 검증을하고자 하였다.

역삼투 분리막의 투과 유량은 아래 (5)식을 사용하여 계산하였으며 염제거율은 feed의 염농도와 투과수의 염농도를 conductivity meter (Istek, 460CP)를 이용하여 측정하고 이를 식 (6)과 같이 계산하여 나타내었다[20].

$$water\ flux\ (gfd) = \left(\frac{permeate\ volume\ (gallons)}{area\ (ft^2) \times time\ (day)} \right) \quad (5)$$

$$salt\ rejection(\%) = \left(1 - \frac{C_{permeate}}{C_{feed}} \right) \times 100 \quad (6)$$

35,000 ppm NaCl과 200 ppm NaOCl의 조성으로 이루어진 인공 해수 수용액을 제조하여 공급수로 사용한 경우 55 kgf/cm², 8시간 동안의 연속 운전에서 SWC1 역삼투막의 성능을 Fig. 5(a)에 나타내었다. 여기서 연속 운전 상태란 역삼투막을 평가 cell에 장착한 후 구동 압력을 지속적으로 일정시간 운전하는 상태를 의미한다. 해수 담수화용 역삼투막의 초기 염제거율은 의외로 99.0%에 머물렀으며 염소를 함유한 공급수로 연속 운전이 진행되는 동안 염제거율의 감소는 거의 일어나지 않았다. 특이한 점은 오히려 초기와 비교하여 염제거율이 향상되는 현상을 확인할 수 있었다. 반면 투과 유량은 초기에 감소하다가 일정하게 유지되거나 소량 증가하는 현상이 나타났다. 이는 운전 시 polyamide 막 내의 가교 결합층에서 염과 물의 분배계수가 평형에 이르는데 걸리는 시간동안 미량의 염이 막을 투과하는 속도가 평형 이후에 막을 투과하는 속도보다 빠르기 때문으로 추측된다. Fig. 5(b)는 UTC-820의 막을 동일한 운전 조건에서 동시에 평가한 결과이다. 연속 운전이 진행되는 동안 초기와 비교하여 염제거율이 향상되는 효과와 투과 유량은 초기에 감소하다가 점차 증가되는 경향을 볼 수 있었다.

Fig. 5의 실험 결과로 보아 실험에 사용한 상용막이 연속 운전 상태에서는 200 ppm의 NaOCl에 의해 polyamide 결합의 분해가 잘 일어나지 않는다는 것을 알 수 있었다. 이 결과가 잔류 염소의 농도에서 기인하는 것인지 운전 모드에 따른 결과인지를 확인하고자 잔류 염소 이온의 농도를 10배 높여 막의 손상시간을 인위적으로 단축시키고자 하였다. 35,000 ppm의 NaCl과 2,000 ppm의 NaOCl을 함유한 수용액을 제조하여 공급수로 사용하여 역삼투 분리막의 투과 성능을 Fig. 6에 나타내었다. 특히, Fig. 6은 연속 운전과 단속 운전의 결과를 함께 나타내고 있다. 여기서 단속운전이라 함은 역삼투막이 평가 cell에 장착된 상태로 55 kgf/cm² 구동압력으로의 운전과 정지를 반복하여 정지 상태에서 NaOCl이 확산을 통하여 역삼투막에 침투가 가능한 시간이 제공될 수 있는 운전 방법을 의미한다. Fig. 6(a), (b) 결과는 동일한 평가기에서 동일 시점에 평가된 결과이다. 운전시간이 초기 5시간까지 연속운전을 실시한 결과 Fig. 5와 같이 큰 변화를 찾아볼 수 없었다. 이는 2,000 ppm의

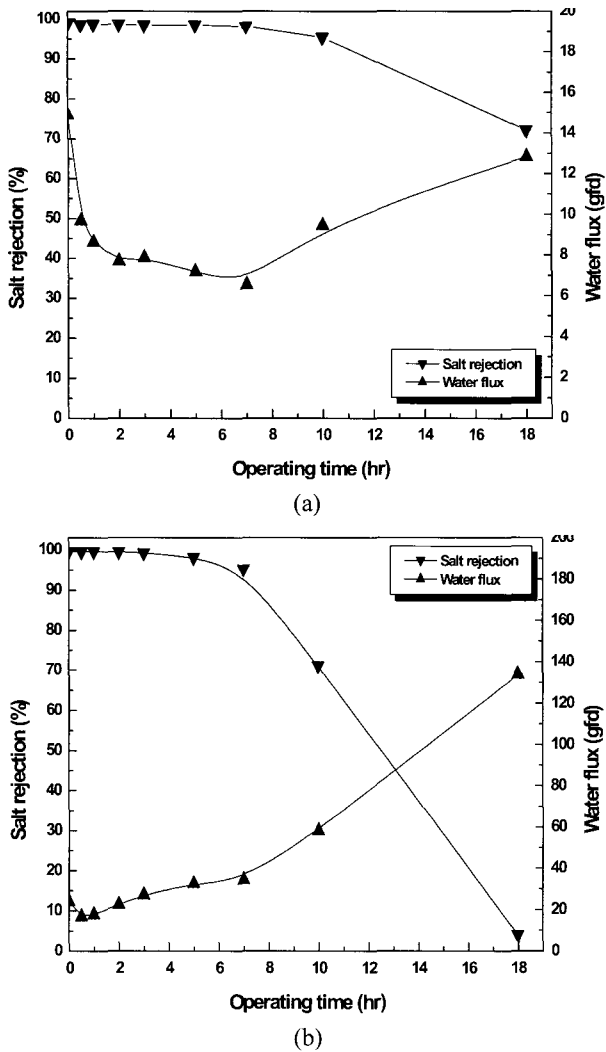


Fig. 6. Performance variation of aromatic polyamide membrane by intermittent operating mode; (a) SWC1 (b) UTC-820.

NaOCl 농도에서도 연속 운전에 의한 역삼투 분리막의 polyamide 분해가 잘 일어나지 않는다는 것을 의미한다. 그러나 단속운전이 실시된 5~18 시간의 구간에서는 역삼투막의 염제거율이 급격하게 저하하는 것을 볼 수 있었다. 일반적으로 미량의 NaOCl 농도라도 역삼투막은 심각한 손상을 입는 것으로 알려져 있으나 연속 운전에서는 큰 손상이 일어나지 않고 막의 손상은 정지 시 체류된 NaOCl 용액에 의해 영향 받음을 알 수 있었다[12-14].

이러한 결과는 앞에서 제시한 역삼투막의 투과이론에 용이하게 적용될 수 있다. 특히 용액 확산 모델과 선택적-모세관 흐름 모델은 현재 알려진 막 이동 모델

에 있어 가장 신뢰성이 높은 모델로 알려져 있다[2]. 본 실험에서 단속 운전과 연속 운전의 결과를 비교하였을 때 역삼투막의 경우 공급수가 빠른 속도로 이동되는 연속 운전 구간에서의 막 이동 모델은 선택적-모세관 흐름 모델을, 공급수가 정지된 상태에서의 막 이동 모델은 용액 확산 모델을 따른다는 현상을 관찰할 수 있었다. 즉, 연속 운전 시에는 Fig. 2와 같이 역삼투막의 표면층에 거의 순수층에 가까운 surface layer, 농도 구배를 가지는 boundary layer, 공급수가 지나가는 bulk layer의 흐름을 보여 염소 라디칼이 막과 접촉하는 부위에서의 농도는 아주 낮아질 수 밖에 없다. 낮은 농도의 염소 라디칼은 막 표면의 polyamide를 분해하는데 소모되므로 다층의 가교 결합 구조를 가지는 polyamide 주쇄를 분해하는데 오랜 시간이 걸린다. 반면 단속 운전의 경우 정지상태를 유지하는 시간이 공급되어져 이 시간 동안에는 surface layer의 층에 bulk layer의 NaOCl의 확산이 가능하다. 즉 동일한 지점에서 높은 농도의 NaOCl이 존재하여 막 표면의 polyamide 뿐만 아니라 다층의 가교 결합 구조를 가지는 polyamide 주쇄를 분해하는 것이 가능해져 급격한 염제거율의 저하를 일으키는 현상을 나타낸다. 막 이동 모델은 용액 확산 모델이나 선택적-모세관 모델 두가지 모두 물질의 막 투과 현상을 설명하는 것이 가능하나 정지상에서와 유체의 흐름에서의 물질 이동은 각각 별개의 막 이동 메커니즘을 통하여 이루어짐을 설명한다고 할 수 있다. 즉 정지상에서의 막을 통한 물질의 이동은 용액 확산 모델을 통하여 일어나는 것이 우세하며 운전중에는 선택적-모세관 모델을 통하여 물질의 이동이 일어난다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 NaOCl에 의한 표면 변화를 보여주는 SEM 사진이다. Fig. 7(a)는 NaCl 수용액만으로 평가한 후의 SWC1의 표면 상태로 표면 조도가 고르고 nodular 구조를 가지는 특징을 보여준다. Fig. 7(b)는 SWC1을 200 ppm NaOCl을 함유한 수용액으로 연속 운전 후의 표면 사진이며 표면에서 ridge and valley 구조가 형성된 것을 볼 수 있다. 위에서 언급한 바와 같이 비록 염제거율의 저하는 작으나 미량의 염소가 polyamide의 표면에서 반응이 일어나 가교 결합이 풀린 거대 oligomer가 자체 응집하여 긴 막대 모양의 변성 현상이 나타나며 그 아래로 다수의 nodular 구조를 갖는 polyamide가 산재해 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 7(c)는 SWC1을 2,000 ppm NaOCl을 함유한 수용액으로 단속 운전을

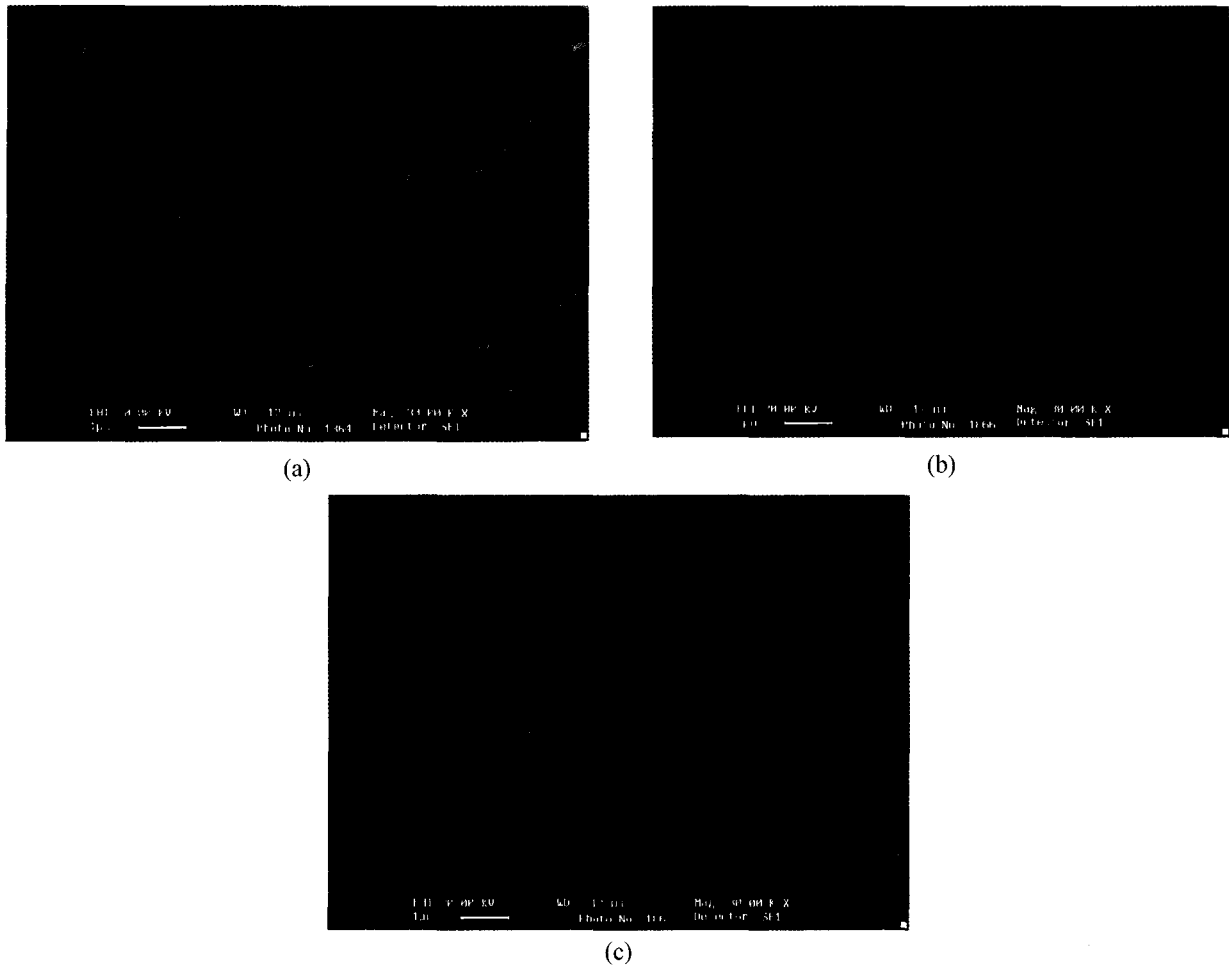


Fig. 7. SEM images of membrane surface; (a) 200 ppm NaOCl (b) 2,000 ppm NaOCl.

완료한 후의 표면 사진이다. Fig. 7(c)에서는 대부분의 nodular 구조는 사라지고 긴 막대 모양의 변성구조도 다시 조각난 파편형으로 재배열된 구조를 가진다. 이는 과량의 염소가 polyamide의 표면에서 뿐만 아니라 polyamide 내부 구조에서도 분해 반응이 일어났음을 의미하며 가교 결합이 풀린 거대 oligomer들에 존재하는 amide 결합을 다시 분해 반응을 일으켜 재배열을 형성한 것으로 보인다. 표면 분석의 결과 역시 연속 운전 시에는 선흡착-모세관 흐름 모델에 의해 표면의 polyamide의 반응에 염소가 모두 소모되어 polyamide 내부는 염소의 침투가 어렵다는 것을 보여준다. 또한 단속 운전에 의한 정지상태에서 용액 확산 모델에 의한 과량의 염소가 polyamide 내부로 침투가 가능하며 특히 과량의 염소는 이미 형성된 표면의 변성된 oligomer 조차 분해시키는 결과를 가져온 것으로 사료된다. 즉, 역삼투막의 운전으로 막 표면에 유체가 지나가는 동안에

는 bulk layer의 용질의 농도에 비해 surface layer의 농도가 낮아 NaOCl에 의한 손상이 일어나지 않다가 정지 시 확산에 의해 막의 손상이 일어남을 보여주는 증거라 할 수 있다.

5. 결론

본 연구는 역삼투 분리막의 활성층에 해당하는 polyamide 표면층이 염소 라디칼에 의해 분해 반응을 일으킴을 이용하여 막 이동 모델의 작용 메커니즘을 간접적으로 검증하고자 하였다. 염소 라디칼에 의해 손상된 역삼투 분리막의 급격한 염제거율의 저하를 확인하였으며 표면 구조 변화와 역삼투 분리막의 손상간의 관계도 확인할 수 있었다. 연속 운전 방법과 단속 운전 방법의 비교에서 운전 중의 역삼투 분리막은 선흡착-모세관 흐름 모델을 따른 물질 이동이 일어나는 것이 우세

하며 정지상태의 역삼투 분리막에서는 용액 확산 모델을 따라 물질의 이동이 일어남을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 역삼투막을 이용한 수처리 공정의 운전 측면에서 역삼투막은 소량의 염소가 침투하더라도 연속 운전 기간동안은 손상을 거의 입지 않으며 오히려 역삼투막의 손상은 운전 시간이 아닌 정지시간에 주로 일어남을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 수자원의 지속적 확보 기술 개발 사업단의 연구비 지원(과제 번호4-4-1)에 의해 수행 되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology" Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netheland (1996).
2. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, "Membrane Handbook", Chapman and Hall Pub., USA (1992).
3. P. Brian, "Mass transport in reverse osmosis", In Desalination by Reverse Osmosis, ed. U. Merten. Cambridge, MA: MIT Press (1966).
4. S. Sourirajan, "Reverse Osmosis and Synthetic Membrane", National Research Council Canada, Pub. NRCC No. 15627, Ottawa, Canada (1977).
5. Hydranautics Inc., www.membranes.com, *Technical Info* (2004).
6. Toray Industries Inc., www.ropur.com, *ROMEMBRA products* (2004).
7. John E. Cadotte, "Interfacially synthesized reverse osmosis membrane" U.S. Patent 4,277,344 (1981).
8. Ja-young Koo and Nowon Kim "Composite polyamide reverse osmosis membrane and method of producing the same", U.S. Patent, 6,015,495 (2000).
9. M. Elimelech and A. E. Childress, "Zeta Potential of Reverse Osmosis Membranes: Implications for Membrane Performance, Water Treatment Technology Program Report No.10", U.S. Department of The Interior, Bureau of Reclamation (1996).
10. 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).
11. S.-Y. Kwak, Relationship of relaxation property to reverse osmosis permeability in aromatic polyamide thin-film-composite membranes, *Polymer*, **40**, 6361 (1999).
12. J. E. Tomaschke, Interfacially synthesized reverse osmosis membrane containing an amine salt and processes for preparing the same, *US Patent* 4,872,984 (1989).
13. 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).
14. 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).
15. M. Hirose, T. Ohara, and M. Ando, Highly permeable composite reverse osmosis membrane, *US Patent* 6,171,497 (2001).
16. 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).
17. M. Kurihara, T. Uemura, Y. Himeshima, K. Ueno, and R. Bairinji, Development of crosslinked aromatic polyamide composite reverse osmosis membrane, *J. Chem. Soc. Jpn.* **2**, 97 (1994).
18. D. Bhattacharyya, S. L. Back, and R. I. Kermode, M. C. Roco, "Prediction of concentration polarization and flux behavior in reverse osmosis by numerical analysis", *Journal of Membrane Science*, **48**, 231 (1990).
19. R. Singh and Rajindar, "Polyamide polymer solution behavior under chlorination conditions", *J. Mem.*

- Sci.*, **88**, 285 (1994).
20. S. N. Gaeta, E. Petocchi, E. Negri, and E. Drioli, "Chlorine resistance of polypiperazineamide membranes and modules", *Desalination*, **83**, 1 (1991).
21. 김노원, "역삼투 분리막 표면특성의 내오염성 상관관계 연구" *멤브레인*, **12**, 28 (2002).