

## 파울링 감소를 위한 Microfiltration Membrane의 표면 개질

이진, 조동련  
전남대학교 공과대학 정밀화학과

### Surface Modification of Microfiltration Membrane for Reduction of Fouling

J. Lee, D. L. Cho  
Dept. of Fine Chemicals and Process. Eng., Chonnam University

#### 서론

Microfiltration(MF) Membrane을 사용한 막분리 공정은 1920년 말부터 세균 실험에서 상용화되기 시작했으며, 1960년 중반부터는 다성분 유체 흐름의 세척과 살균 여과에서 널리 사용되기 시작하였다. 이 공정은 mild condition에서 분리를 연속적으로 할 수 있고, 에너지 소비가 비교적 낮은 장점등이 있으나 심각한 fouling과 같은 단점이 있어서 빠르게 산업화 되지는 못했다[1].

Fouling을 감소시키는 방법으로는 Direct Chemical Techniques, Adsorption of Hydrophilic Polymers, Irradiation Methods, 그리고 Low Temperature Plasma Technique등이 사용되고 있다[2]. 이들 중 저온 플라즈마 공정을 이용하여 Giordano Jr등은 Ultrafiltration(UF) 막에 acetonitrile로[3], Cho 과 Ekengren 은 UF 와 MF막에 acrylic acid로 각각 표면 처리하였더니 처리막이 비처리막에 비해 fouling이 감소함을 발견하였다[4].

이 실험에서 선택한 저온 플라즈마 공정은 피 처리물의 물리적, 화학적인 물성에 영향을 주지 않는다는 장점이 있다. 이는 반응이 피처리물의 표면층 -극히 얇은 층에 국한되어 있기 때문이다[5]. 저온 플라즈마공정을 이용하여 MF 막표면을 산화시키거나 (oxygen treatment), -COOH, -CH<sub>3</sub> 등의 기능기를 갖도록 하였는데, 산화를 시키면 산화물이 형성되어 친수성이 높아지므로 수용액에서 고체물질의 흡착을 저하시킬 수 있고, acid 기는 친수성뿐만 아니라 전기적으로 음성을 띄어 수용액내에서 음성을 띄고 있는 고체물질의 흡착량을 감소시킨다. -CH<sub>3</sub>기는 소수성을 갖는기로서 비교를 위한 것이다.

#### 실험

분리용액은 deionized water에 dried Baker's yeast(*Saccharomyces Cerevisiae*)을 넣어 제조하였고, 실험은 흡착실험과 fouling 실험을 하여 각각 plasma처리전후에 대해 비교하였다.

흡착실험은 0.2% yeast suspension에 nylon film(코오롱)을 0.5min, 30min, 60min, 90min, 120min 동안 담겼고, 흡착량은 건조 후 무게를 측정하여 구하였다.

Fouling 실험은 fouling이 가장 잘 일어나는 Deadend 형태인 Batch stirred-cell (from Amicon)으로 실험을 하였다. 0.3% yeast 용액을 50ml을 cell에 넣고 일정 압력을 가하여 이 중 20ml가 통과되는 시간을 측정하여 flux를 결정하고, 같은 막에 30회 반복 사용하였다. 여기에 사용된 MF 막은 Nylon 66-Membrane filter이다. (flat sheet type, pore size; 0.2mm, diam; 47mm (ALDRICH))

본 연구에 사용된 Plasma reactor는 그림 1과 같으며, sample의 균일한 처리를 위해 9.2rpm으로 회전을 시켰다. 표면처리는 oxygen, acrylic acid 그리고 propylene 플라즈마를 이용하였으며, discharge power, flow rate를 변화시켰다. 처리된 표면은 SEM, ESCA로 분석하였다.

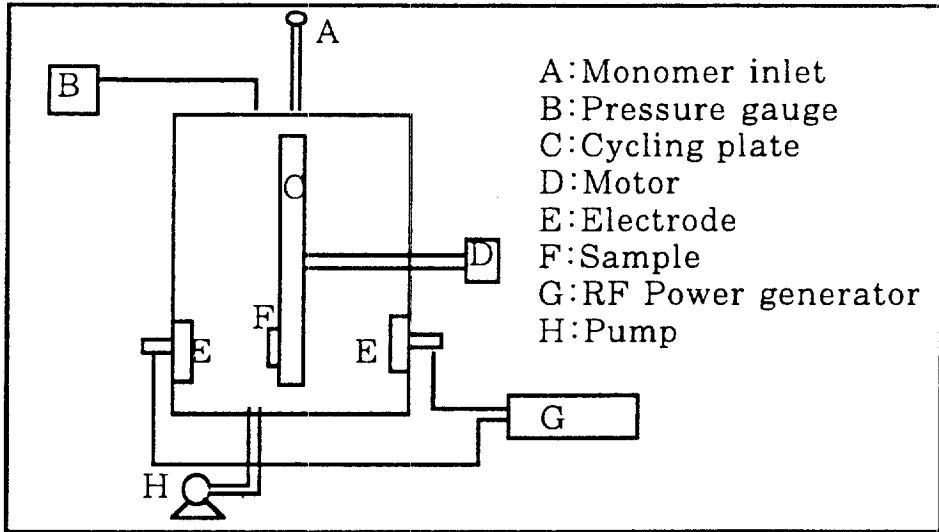


그림 1. Schematic Diagram of the plasma reactor

**결과 및 고찰**

흡착실험에 대해 처리막과 비처리막의 결과를 비교해 보면, 처음에 예상 했듯이 oxygen 과 acrylic acid로 처리한 film이 비처리 film에 비해 흡착량이 저하됨을 알 수 있었고, acrylic acid의 경우에 가장 낮은 흡착량을 보였다(그림2).

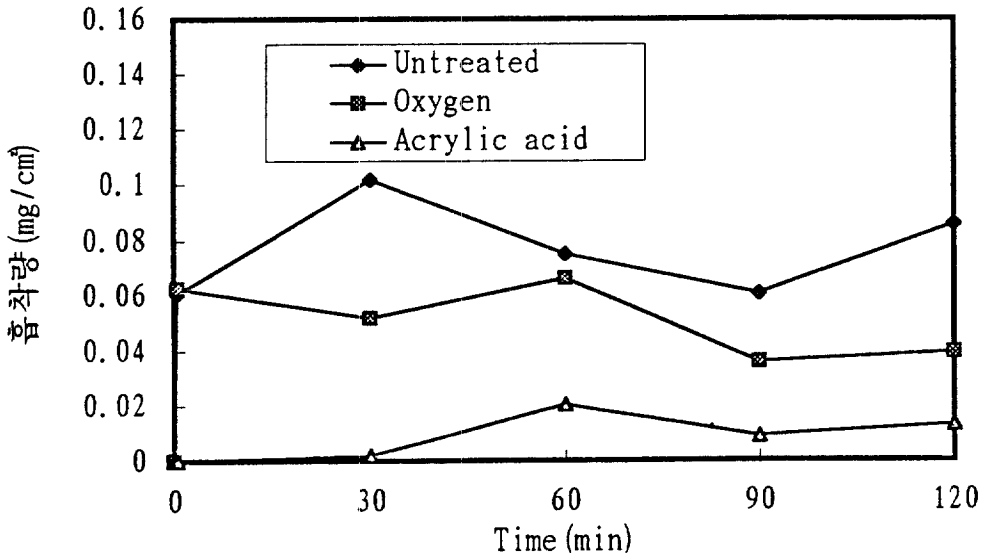


그림 2. 시간에 따른 단위 면적당 흡착량의 변화

비슷한 양상이 fouling 실험후에서도 나타났다(그림 3). 즉, 비처리막의 경우에 반복 할 수록 급격한 flux의 감소로 fouling이 심하게 일어남을 알 수 있었고, oxygen이나 acrylic acid의 경우에는 예상 했듯이 fouling이 줄어들어 발견되었다. Acrylic acid로 coating을 할 경우에 막 표면에 초박막층이 형성되어 초기 flux가 감소 하지만 반복하여 사용하면 flux의 감소는 비처리막에 비해 훨씬 적었다. 각각의 경우에

첫 flux의 50%가 감소하는 때의 반복 횟수를 보면 비처리막의 경우는 8회 반복, oxygen으로 처리한 경우는 17회, acrylic acid는 23회, propylene은 7회로 나타났다.

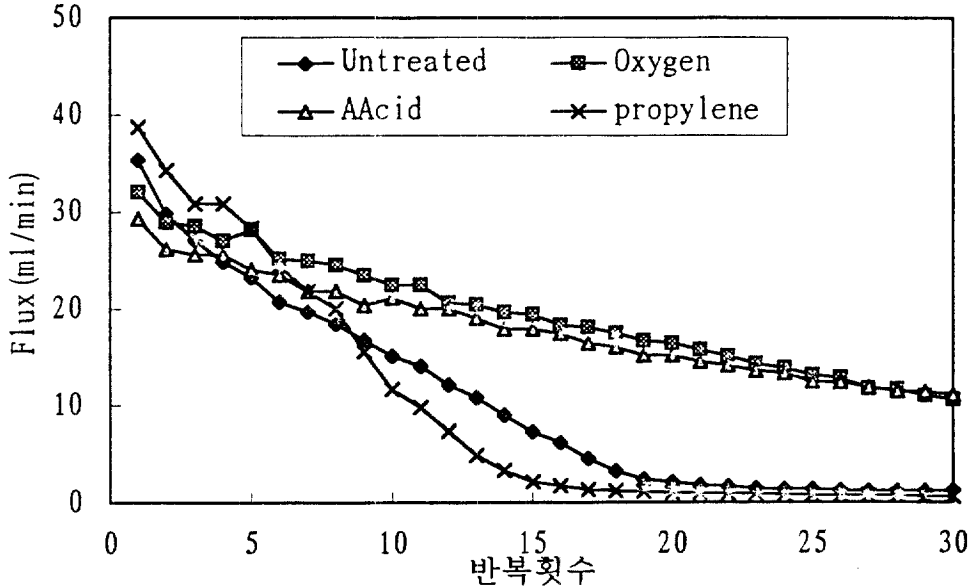


그림 3. 반복 사용에 따른 비처리와 처리 MF막에서의 flux 변화

Plasma를 형성할 때의 discharge power 또한 표면 개질과 연관이 있는데, acrylic acid로 개질할 경우 다른 power에 대한 flux의 변화는 그림4에 있다. 첫 Flux는 40W에서 비교적 보다는 큰 값을 나타내는데 이는 친수성의 부과 때문이 아니라 표면의 pore size가 커짐에 따른 일시적인 증가이며 반복 사용하면 오히려 낮은 discharge power보다 나쁜 결과(fouling의 증가)를 얻었다. 표면의 pore size 변화는 SEM 사진을 통하여 확인하였다.

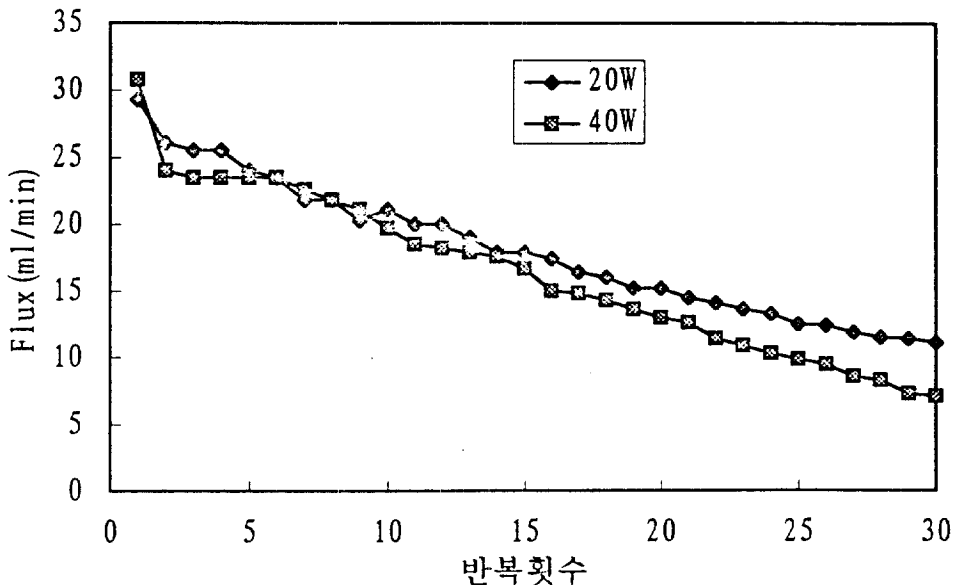


그림 4. Discharge power에 따른 flux의 변화

또한 flow rate에 따른 flux의 변화를 보면 flow rate가 낮을 수록 좋은 결과를 나타내는데 그 이유는 flow rate가 증가 할수록 반응기내의 압력이 증가하여 표면에 균일한 thin layer를 형성하지 못하기 때문이다.

### 감 사

본 연구는 한국 과학 재단의 지원으로 수행되었으므로, 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

- [1] J.A.Howell, V.Sanchez and R.W.Field, "Membranes in Bioprocessing:Theory and Applications", Blackie Academic&Professional.
- [2] Georges Belfort, Robert H.Davis and Andrew L.Zydney, J. Mem. Sci., 96, 1 - 58, (1994).
- [3] Paul J. Giordano,Jr. and Richard C. Smierciak,"Plasma polymerized acetonitrile protctive coating and method of preparation therefor for ultrafiltration/microfiltration membrane", United States Patent, 4, 784, 769, U.S. cl. 2. 10 1500, 21, Nov. 15, 1988.
- [4]D.L.Cho and Ekengren, J. Mem. Sci., 47, 2125 - 2133 (1993).
- [5] Dong L.Cho, Per M.Claesson, Carl-Gustaf Golander and Kenth Johanssoon, J. Appl.. Polym. Sci., 41, 1373 - 1390 (1990).