

초순수 제조용 분리막 소재 기술

심 진기, 이 영무

한양대학교 공과대학 응용화학공학부 분리막연구실

서울특별시 성동구 행당동 17번지

ymlee@email.hanyang.ac.kr

<http://www.inchem.hanyang.ac.kr>

1. 서론

최근 수자원에도 한계가 있다는 인식이 높아짐에 따라 '물을 아껴쓰자'라는 절수운동과 함께 '한번 사용한 물을 다시 사용하자'는 등의 물의 재이용에 관한 방법이 여러 방면에서 검토, 실시되고 있다. 지난 13일에는 유엔의 한 관련보고서가 세계는 급격한 인구증가와 수자원에 대한 빈약한 관리로 인해 앞으로 25년 내에 심각한 물위기에 직면할 것이라고 경고했다. 이에 세계는 물의 날(3월 22일)을 맞아 세계수자원 포럼을 네덜란드 헤이그에서 열기로 하고 물부족 사태에 대한 지구촌차원의 해결방안 모색을 위해 참가국 대표들이 정책적 의지를 천명하는 '21세기 물안보를 위한 헤이그 각료선언'이 채택될 예정이다.

고분자 막에 의한 물질의 분리는 약 25년전 S. Loeb에 의한 비대칭 분리막이 개발되면서 급속하게 발전되었으며, 상변화가 없고, 에너지 소모가 작은 장점 때문에 Desalination을 비롯한 공업용수처리, 폐수 재활용 등의 수처리 분야에서 상업화된 이후 막재질의 개발에 의해 식품공업의 농축, 화학공업의 분리, 정제, 산소부화 등의 기체분리, 인공신장에 의한 혈액투석에 이르기까지 광범위하게 응용되고 있다.

특히, 초순수의 경우 국내의 반도체 산업이 급격한 성장으로 인하여 사용량이 증가하면서 막분리 공정의 중요성이 제기되고 있다. 본 고에서는 정밀여과(Microfiltration), 한외여과(Ultrafiltration) 그리고 역삼투(Reverse Osmosis)와 같은 막분리 공정에 쓰이고 있거나 연구중인 고분자 막소재들과 이들이 많이 이용되고 있는 반도체산업과 제약산업에 있어서 초순수 제조 공정에 대해 살펴보고자 한다.

2. 본론

막분리 공정들의 적합한 응용범위와 분리공정에 영향을 미치는 주요인자들 그리고 입자 또는 분자량에 기인한 다양한 막분리 공정들을 Figure 1에 나타내었다. 또한 이들 합성막의 제조 방법과 개략도를 Table 1과 Figure 2에 각각 나타내었다.

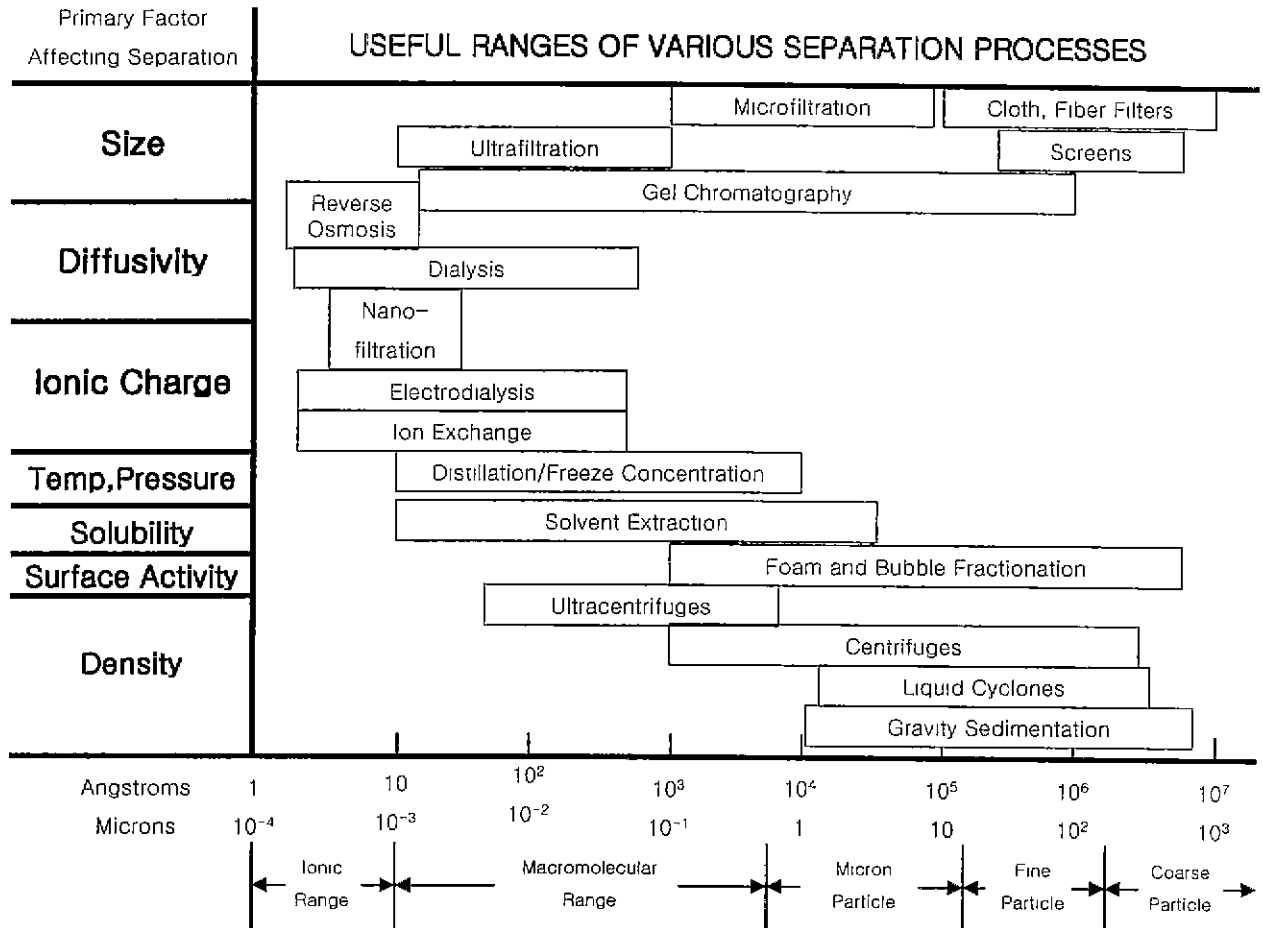


Figure 1. Useful ranges of various separation processes

Table 1. Methods of manufacture of synthetic membranes

Process	Materials
Phase inversion by Solvent evaporation Temperature change Precipitant addition	Polymers Cellulose acetate, polyamide Polypropylene, polyamide Polysulfone, nitrocellulose
Stretching sheets of partially crystalline polymers	Polymers : PTFE
Irradiation and etching	Polymers : polycarbonate, polyester
Molding and sintering of fine-grain powders	Ceramics, metaloxides, PTFE, Polyethylene

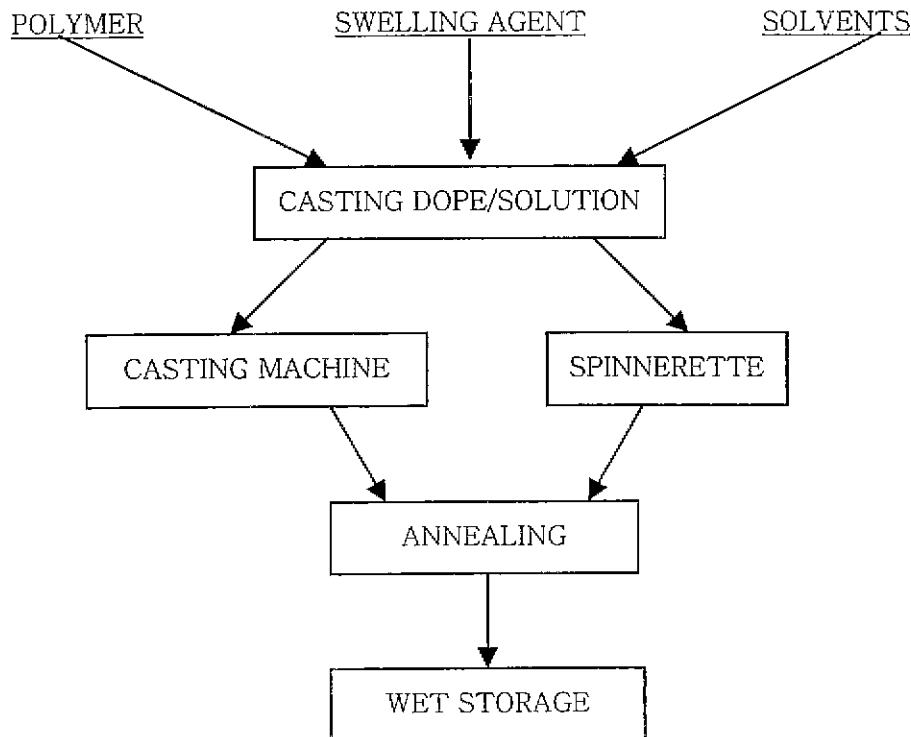


Figure 2. Schematic of general procedure for manufacture of membranes

2.1 정밀여과 막

정밀여과는 기존의 여과방법과 가장 밀접한 막분리 공정으로 의약, 발효산업을 비롯한 각종 산업분야에서 가장 광범위하게 활용되고 있으며 이를 Table 2에 나타내었다. 또한, 정밀여과 막은 $0.05\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 의 공정을 가지고 있으며, 현탁액이나 에멀전의 농축에 적합한 공정이다.

Table 2. Application areas of microfiltration

Industry	Applications
Fermentation	Sterilization and removal of microparticles in liquid or gas transfusion filter set, hemocyte/serum separation, purifications of surgical water
Electronic	Removal of microparticles from ultrapure water, purifications of chemicals and solvents
Food and beverage	Purification of edible oils, beverage, draft beer and wine
Others	Removal of microparticles from solvents and oils, water purifiers for home used, purification of condensed water at nuclear plants

정밀여과 막은 고분자와 세라믹을 소재로 하여 다양한 방법으로 제조될 수 있으며, 합성고분자막은 셀룰로오스 유도체를 제외한 대부분이 엔지니어링 플라스틱이며, 친수성과 소수성의 두 가지 종류로 구분할 수 있다. 세라믹 막은 주로 알루미나(Al_2O_3)와 지르코니아(ZrO_2)로 부터 제조되며, 산화티타늄(TiO_2)rhk 같은 물질도 사용되어질 수 있다. 정밀여과 막으로 사용되는 소재들을 Table 3에 나타내었으며 이들 막들은 대칭성을 갖는 다공질 구조를 갖고 있다.

Table 3. A number of organic and inorganic materials for microfiltration

Class	Materials
Hydrophobic	Polytetrafluoroethylene(PTFE, Teflon)
	Poly(vinylidene fluoride)(PVDF)
	Polypropylene(PP)
Hydrophilic	Cellulose esters
	Polycarbonate(PC)
	Polysulfone/poly(ether sulfone) (PSf/PES)
	Polyimide/poly(ether imide) (PI/PEI)
	Aliphatic polyamide (PA)
Ceramic	Alumina(Al_2O_3)
	Zirconia(ZrO_2)

2.2 한외여과 막

한외여과는 역삼투와 정밀여과의 중간 범위에 위치하는 막분리 공정으로 공경이 1nm ~ 0.05mm 범위에 속하는 막들을 사용한다. 한외여과 막은 막의 상부에 미세한 다공성 분리층을 갖고 있다. 한외여과법으로는 혼합물 중에 존재하는 분산물 등을 분리, 정제할 뿐만 아니라 용액으로부터 oligomer나 고분자를 정제한다. Table 4에

한외여과 막의 응용분야를 나타내었다. 이러한 한외여과 막의 구조는 비대칭막이나 다공성 막이 상업적으로 사용되고 있다. 주로 사용되는 한외여과 막들은 폴리술폰, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리아미드 및 불소계 고분자들이며, 이들은 상전이법으로 만들어지고 있다. 또한 무기재료소재의 한외여과 막으로는 알루미늄막이 있으며, 이는 졸-겔법으로 제조된다. Table 5에는 한외여과에 사용되는 막 소재들을 나타내었다.

Table 4. Application areas of ultrafiltration

Industry	Applications
Fermentation	Production of sterilized or pyrogen-free water concentration/ purification of enzymes, production of vaccines, purification of fermented liquors
Medical	Filter- type artificial kidney
Electronic	Purification of ultrapure water
Automobile	Recovery of electrodeposition paints
Food and beverage	Clarification of fruit juices, production of unrefined spirits, removal of dregs from soy sauce
Others	Purification of colloid and emulsion

Table 5. Typical ultrafiltration membrane materials

Class	Materials
Polymeric	Poly(vinylidene fluoride)
	Cellulosics(e.g. cellulose acetate)
	Polysulfone/poly(ether sulfone)/sulfonated polysulfone
	Polyimide/poly(ether imide) (PI/PEI)
	Aliphatic polyamide (PA)
	Polyacrylonitrile (and related block-copolymers)
	Polyolefins/halogenated polyolefins
	Polystyrenes
Ceramic	γ -Alumina/ α -Alumina
	Zirconia(ZrO_2) /stainless steel or zirconia/carbon
	Borosilicate glass
	Pyrolyzed carbon

2.3 역삼투 막

역삼투 막은 당초 해수담수화를 목적으로 개발되었지만 에너지 절약 및 새로운 막재질의 개발과 분리공정의 개발로 희박한 유기용질의 농축에까지 응용되고 있다. 최근에는 염수의 담수화뿐만 아니라 반도체공업에서의 초순수의 제조등 광범위한 분야에서 이용되고 있다(Table 6 참조). 역삼투 막의 재질은 종래의 셀룰로오스 아세테이트막 뿐만 아니라 고성능의 합성 고분자막이 개발되기에 이르렀다. 또한 압력에 있어서도 10 ~ 15kg/cm²로 저압화하는 추세이다. 또한 최근에는 선택층, 다공질층 및 지지층의 형태를 갖는 복합막으로 제조되어 사용되고 있다. Table 7에 현재 상업화된 역삼투 막의 종류와 염배제 특성을 나타내었다.

Table 6. Selected applications of reverse osmosis

Class	Applications
Desalination	Seawater and brackish water
Electronic	Purification of ultrapure water
Wastewater treatment	Industrial and municipal wastewater, textile wastewater, electroplating wastewater, pulp and paper wastewater
Nanofiltration applications in wastewater treatment	Textile, pulp and paper, electroplating, dye manufacturing, food processing, hazardous wastewater

2.4 응용

2.4.1 반도체산업

반도체산업에 쓰이는 물은 화학적, 물리적 그리고 생물학적으로 매우 순수하여야 한다. 그러나, 구성요소와 집적회로가 날로 초소형화되어 감에 따라 초순수의 질적인 향상이 요구되어지고 있다. Association for the control and study of contamination(ASPEC)의 권고치를 Table 8에 나타내었다. 이것은 미국의 ASTM이나

일본의 규격과 비슷하다.

고집적 LSI 제조 공정에서 초순수를 사용하는 세정공정이 약 30%를 차지하며 6인치 웨이퍼 1매당 약 1.2톤의 초순수가 사용되는 것으로 알려져 있다. 초순수 제조 시스템은 Pretreatment, Demineralization, Utilization loops로 구성된다. 전처리 단계에서는 응집침전, 활성탄 여과장치, 흡착장치 등으로 이루어져 있으며 원수 중의 현탁물질 및 유기물을 주로 제거하는데 사용된다. Demineralization 단계에서는 역삼투막과 이온교환장치 등으로 구성되어 무기이온성분 및 전처리로 제거하지 못한 잔존 유기물 등을 처리한다. 다음 단계에서는 잔존이온성분을 제거하는 이온교환수지용 카트리지와 Polisher와 자외선 살균기 또는 오존 처리장치와 한외여과 막 등으로 이루어져 있다. 국내의 반도체 제조공정에서 사용되고 있는 순수 처리량은 40,000 ton/day 이상으로 추정되고 있으며 제조설비는 일본의 수 처리업체로부터 도입하여 사용하고 있는데 Nomura Microscience, Organo, Kurita 공업 등이 주요업체이다. 분리막은 Toray, Nitto, Asahi Kasei, Kuraray 회사 등의 분리막을 주로 사용하고 있다. 여기에 사용되는 막들은 정밀여과 막, 한외여과 막, 역삼투 막이다.

정밀여과 막은 보충수의 역삼투 막 처리를 위한 전처리나 이온교환장치에서 빠져나오는 고온 수지입자의 여과 그리고 박테리아나 입자의 여과를 위하여 사용되고 있다. 한외여과 막은 바이러스, 고분자, 입자를 처리하기 위하여 공정의 마지막 부분에 사용된다. 특히 세정시 뜨거운 물을 사용하므로(60 ~ 85 °C) 한외여과 막은 역삼투 막보다 고온에서 견디어야 한다. 역삼투 막은 거의 모든 보충수에 사용되고 무기이온성분이나 다양한 종류의 유기 오염물을 처리한다. 막과 유기화합물의 종류에 따라서 용존 유기 화합물의 약 50에서 80 %가 이 마지막 단계에서 제거 가능하다. Figure 3에 초순수 제조 공정도를 나타내었다.

Table 7. Characteristics of selected reverse osmosis membranes

Membrane material and manufacturer	Commercial name	Module	Conditions	Flux (gfd)	Rejection (%)
[Cellulose acetate]					
UOP			500ppm, 8Mpa	19.4	98
Osmonics	815PR	T	2000ppm, 2.9Mpa	0.456L/s ^a	90
	815SR	S	2000ppm, 2.9Mpa	0.280L/s ^a	90
DDS	CA990	S	2000ppm, 4Mpa	41.3 ^a	90
	CA999		2000ppm, 4Mpa	11.8 ^a	98~99.5
Toray	SC-3000		1500ppm, 5Mpa	7.37	96
[Cellulose diacetate and triacetate]		S			
DDS	CA 865pp		2500ppm, 3Mpa	50.2	26~34
	CA960pp		2500ppm, 3Mpa	41.3	55~65
	CA995pp		2500ppm, 4Mpa	23.6	>94
[Cellulose triacetate]					
Envirogenics			5000ppm, 4.1Mpa	4.9	98
[Cellulose acetat butyrate]		PF			
Universal water			5000ppm, 4.1Mpa	1.4	>99
[Aromatic polyimide]		PF			
Du pont	B-9		5000ppm, 2.8Mpa	0.055L/s	93
	B-10	HF	5000ppm, 5.2Mpa	0.197L/s	99
[Cross-linked aromatic polyamide]		HF			
Film Tec	FT-30-SW30HR		35000ppm, 5.5Mpa	12.1	99.5
DDS	HR98	S	2500ppm, 4Mpa	44.3	98.5~99.5
Osmonics	411 HR (PA)	PF	2000ppm, 1.6Mpa	0.079L/s	98
[Polyvinylalcohol(TFC)]		S			
Nitto	NTR-729HF		15000ppm, 0.99Mpa	32	92
	NTR-739HF	S	15000ppm, 0.99Mpa		95
[Aryl-alkyl polyamide/polyurea]		S			
Nitto	NTR-7197		5000ppm, 4.1Mpa	56.5 ^a	98.5
	UTC-40HF	S	1500ppm, 1.5Mpa	61.5	90
[Cross-linked polyether(polyfuran)]		S			
Toray	PEC-1000		35000ppm, 5.5Mpa	8.59	99.92
[Cross-linked polyethylenimine]		S			
UOP	NS100		5000ppm, 4.1Mpa	9.71	99
North Star	NS200	PF	5000ppm, 4.1Mpa	6.69	97
[Cross-linked polypiperadine amide]		PF			
Film Tec	NF-40		2000ppm, 1.6Mpa	25.4	45
Nitto	NTR-7250	S	2000ppm, 2.0Mpa	75	20
		S			

* PF-plate & frame membrane, S-spiral wound module, T-tubular membrane, HF-hollow fiber module

^a Pure water flux

Table 8. Ultrapure water for the electronics industry (Integrated circuits and sensitive surfaces)

		Level of Procedure 1	Level of procedure 2	Level of Procedure 3
Resistivity		Greater than 18MΩ.cm at 25°C		
PH		6.5 to 7.5		
Temperature		20°C ± 1°C		
Evaporation residue (max, mg.l ⁻¹)		1	0.5	0.25
Silicon(Si) (max, mg.l ⁻¹)		0.02	0.02	0.01
Sodium(Na) (max, mg.l ⁻¹)		0.01	0.01	0.005
Metallic and metalloidal impurities, each impurity (max, mg.l ⁻¹)		0.05	0.05	0.01
Organic matter(TOC) (max, mg.l ⁻¹)		1	0.25	0.05
Particulate Contamination, max.	Membrane	Class 0 (NAS 1638)	-	-
	Optical counter	40,000 per 1 dia. ≥ 0.5µm	1,000 per 1 dia. ≥ 0.5µm	100 per 1 dia. ≥ 0.5µm
Microorganisms (number of colonies per 100ml)	37°C/24h	40	10	1
	22°C/72h	300	30	3

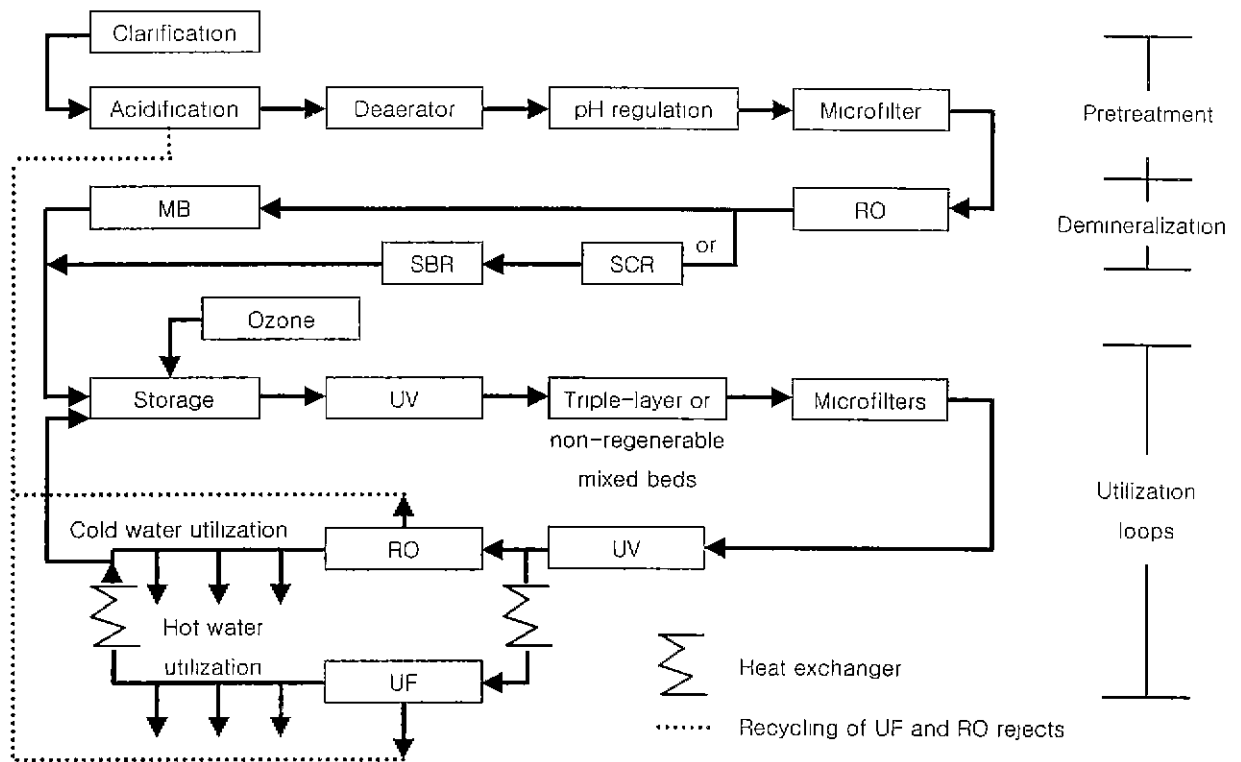


Figure 3. Treatment line for the electronics industry

2.4.2 제약산업

의약품 공업에 사용되는 물은 주사제, 수액을 제조하기 위해 제제용 원료수로 이용되는 분야와 약제조정, 충전기구의 사용전 세정, 제품용기의 최종세정 등에 이용되는 분야 등이 있다. 그 밖에 의약과 관련한 다량의 깨끗한 물이 사용되는 경우는 인공 신장용 투석수와 병원의 수술용수 등이 있다.

미국, 일본 등지에서는 이미 막분리 기술이 주사제의 제조방법으로 인정되고 있으며 국내에서도 1992년 개정된 약전에서 막 분리법을 활용한 주사제의 제조방법을 인정하고 있다. 일본의 경우 최근 의약품수로서 요구되는 수질은 일본 후생성이 말하는 순도시험에 물론 합격해야 하며 세균을 전혀 포함하고 있지 않은 물로서 엔도톡신과 같은 발열성 물질을 포함하지 않은 물이어야 한다.

의약품 분야에서 말하는 발열성 물질(Pyrogen)은 세균성, 발열성 물질인 엔도톡신을 말하는 경우가 대부분이다. 최근 연구에 의하면 세균 막외성분의 20%를 차지하는 리포폴리사카라이드(LPS)를 구성하는 미소량 물질인 지질 A에 발열활성이 존재하는 것으로 알려져 있다. 리포폴리사카라이드는 서브 유니트가 모여 분자량이 10^8 에 이르기도 하는데 작은 서브유니트의 분자량은 약 6,000이다.

사람은 항상 장내 세균을 가지고 있기 때문에 장내에는 엔도톡신이 많이 있는데 이는 체내 침입경로로 간장에서 해독된다. 그러나 리포폴리사카라이드가 직접 혈중에 들어가는 경우에는 나노그램 양이라도 체온상승 및 백혈구를 증가시키는 것

으로 알려져 있다.

막기술을 이용한 의약품수 제조는 세균, 엔도톡신을 제거하는데 뛰어난 효과를 보이며 역삼투 막이 사용되고 있다. 특히 초순수, 무균수 제조에 이용할 수 있는 모듈로는 중공사형이 가장 적당하다고 알려져 있으며 막 소재로는 셀룰로오스 아세테이트(CA) 막과 폴리아미드(PA) 막이 있는데 CA계가 주류를 이루어 약 70%이상을 차지하고있다. Figure 4에 의약품 공업용수에서 대표적인 세정수용 순수제조의 흐름도를 나타내었다.

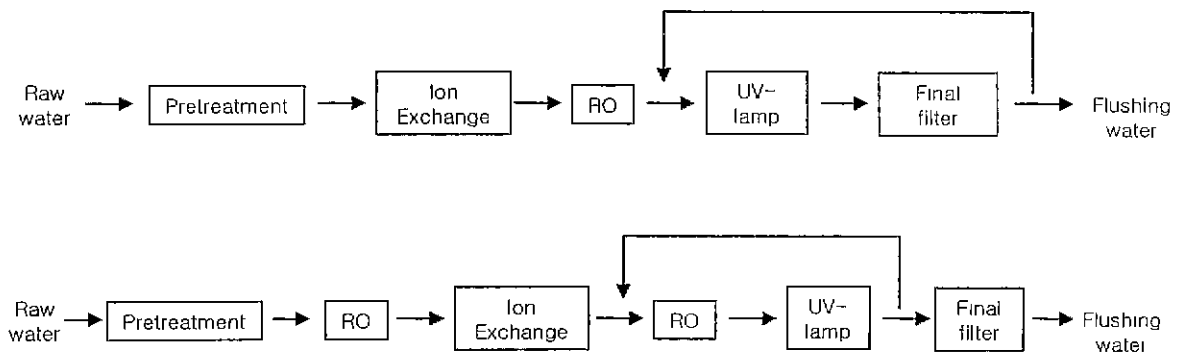


Figure 4. Schematic diagram of manufacturing pure water for flushing water in pharmaceutical industry

3. 결론

초순수에 대한 수요는 반도체 공업을 중심으로 한 전자공업, 의약품 공업, 화장품공업, 일부 식품업계 등을 중심으로 증가하고 있다. 앞으로 새로운 고기능성, 고성능 분리막과 모듈제조 그리고 장치 제작을 위한 연구 노력과 함께 생산자와 사용자간의 연대협력으로 신뢰성을 높이고 비용 절감을 위하여 최선을 다해야 할 것이다.

4. 참고문헌

1. .M. Cheryan, "Ultrafiltration and Microfiltration Handbook", Technomic Pub., USA, 1998
2. 이영무, 오부근, 고분자과학과 기술, 5(2), 93 (1994)
3. 노수홍, 첨단환경기술, 1995 11월, 11-21
4. "Handbook of Separation Process Technology", ed. by R. W. Rousseau, John Wiley, NY, 1987
5. K. Scott, "Handbook of Industrial Membranes", Elsevier Science Pub. Oxford, 1995