

역삼투막용 고분자 소재

곽 승 엽 · 김 창 근 · 김 재 진

서 론^{1~5}

삼투(osmosis)란 반투과성막(semipermeable membrane)으로 격리된 두 용액 사이에서 용매가 용질의 농도가 낮은 용액에서 높은 용액쪽으로 분리막을 통과하여 이동하는 현상을 말한다. 이동의 구동력(driving force)은 용질의 농도차에 의한 chemical potential이고, 용매의 이동으로 용질의 농도가 높은 용액측에 작용하는 압력을 삼투압(osmotic pressure)라고 한다(그림 1 참조). 그런데 역으로 삼투압보다 높은 외부압력을 걸어주면 용매는 용질의 농도가 낮은 용액쪽으로 이동하게 되는데 이 현상을 역삼투(reverse osmosis)라고 한다. 역삼투 원리를 이용하여 보통 30~100기압의 압력구배(pressure gradient)를 구동력으로 해서 반투과성막을 통해 각종 염이나 유기물질을 분리해 내는 것을 역삼투 분리공정이라 한다.

역삼투 공정의 사용목적은 크게 i) 정화된 물의 제조와 ii) 공급수(feed water)에 녹아있는 용질의 농축으로 대별된다. 전자에는 해수(sea water) 및 염수(brackish water)의 담수화, 반도체 산업용 초순수(ultrapure water) 제조, 각종 산업용 폐수의 처리 등이 이에 속하며 후자에는 과일과 야채 주스의 농축, 저 알콜 맥주와 와인의 제조 등이 포함된다. 이러한 여러 응용분야에 적합한 역삼투막의 소재로서 보편적으로 요구되는 성질은 우선 높은 공급수 압력에 견디는 내압성, 그리고 내열성, 내염소성 및 친수성, 물에 대한 높은 침투성 등이다.

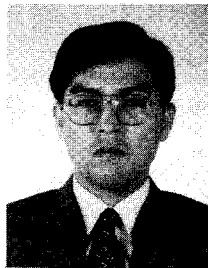
역삼투막은 1964년 Loeb과 Sourirajan⁶이 cellulose acetate로 비대칭막(asymmetric membrane)을 제조한 이래 많은 발전을 거듭하여 현재는 방향족(aromatic) polyamide 혹은 보다 안정한 구조를 갖는 고분자 재료들로 제조된 수십 종에 달하는 상업용 역삼투막이 개발되어 있다. 역삼투막의 소재는 화학적 구조의 관점에서 보면 크게 cel-

lulose계와 비cellulose계로 양분될 수 있으며 막 형태에 따라서는 일체형의 비대칭 구조(asymmetric structure)와 복합구조(composite structure)로 구분된다. 이 중 비cellulose계 복합구조가 더 선호되고 있는 추세이다. 또한 역



곽승엽

1987 서울대학교 섬유공학과(B.S.)
1987 The University of Akron 고분자 공학과(M.S.)
1992 The University of Akron 고분자 공학과(Ph.D.)
1993~ 현재 한국과학기술연구원(KIST) 고분자 연구부



김창근

1981 서울대 화공과(B.S.)
1984 KAIST 화공과(M.S.)
1987 Lucky 중앙연구소 연구원
1992 The Univ. of Texas at Austin (Ph.D.)
1992~ 현재 한국과학기술연구원(KIST) 고분자부



김재진

1973 서울대 화공과(B.S.)
1977 서울대 화공과(M.S.)
1981 서울대 화공과(Ph.D.)
1985 Univ. of Waterloo(Post-Doc. Fellow)
1985~ 현재 한국과학기술연구원(KIST) 고분자부, 분리막 연구팀장

Polymeric Materials for Reverse Osmosis(RO) Membranes

한국과학기술연구원(KIST) 고분자연구부(Seung-Yeop Kwak, Chang Keun Kim, Jae Jin Kim, Division of Polymer Research, Korea Institute of Science and Technology(KIST), P. O. Box 131 Cheongryang, Seoul, Korea)

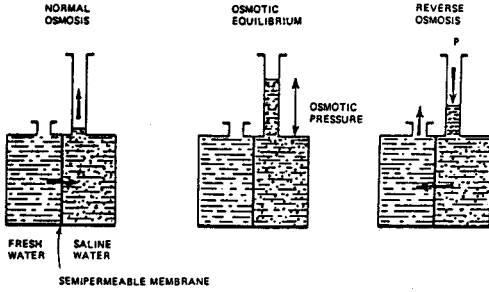


그림 1. 역삼투막 분리공정의 원리

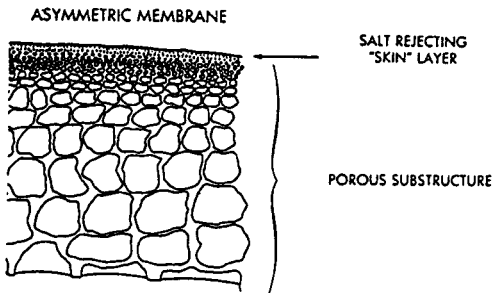


그림 2. 일체형 비대칭막의 단면 모형도.

삼투막은 module 형태에 의해서도 구분될 수 있는데 flat sheet막을 나선형으로 감은 spiral형, 중공사(hollow fiber)형, tube형태의 막을 shell type의 case에 장착한 tubular형, spacer-막-support plate를 sandwich식으로 쌓은 후 frame에 장착한 plate and frame형 등이 있다.

본문에서는 현재 상업화되어 있는 각종 역삼투막들을 막의 형태에 따라 분류하여 소개하고 그들의 소재별 화학구조와 제조 절차 및 물리적 성질에 대해서 알아본다.

2. 일체형 비대칭막(asymmetric membrane)

일체형 비대칭막은 분리막 표면에 표피층(skin layer)이 형성되어 있고 그 밑에 다공성의 지지체(support)가 존재하는 구조로 되어 있으며 표피층과 지지체가 동일 물질이라는 특징이 있다(그림 2 참조). 비대칭막의 염배제율(salt rejection)과 투과량(flux)은 표피층에 의해 결정되며 지지층은 주로 막의 기계적 강도의 유지에 관여한다. 일반적으로 염의 배제는 막 두께와는 무관한 표면현상이고 투과성은 막 두께에 반비례하므로 표피층이 얇은 막일수록 더욱 바람직하다고 할 수 있겠다.

2.1 Cellulose계 비대칭막^{6~9}

Cellulose계 막들은 cellulose acetate, cellulose diacetate, cellulose triacetate 그리고 이들의 blend를 지칭한

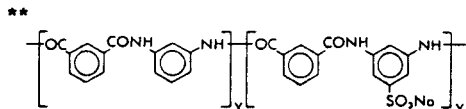
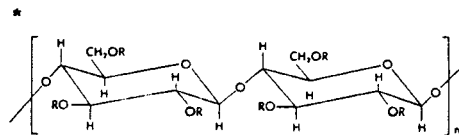
다. 이 막들은 다소 성능은 떨어지더라도 제조가 쉽고 가격이 저렴하며 상대적으로 높은 내염소성을 지니고 있기 때문에 아직까지도 상당한 경쟁력을 유지하며 시장을 점유하고 있다.⁴

최초의 상업용 cellulose계 역삼투막은 cellulose acetate로 제조되었다. Loeb과 Sourirajan에 의한 original formulation은 다음과 같다: Cellulose acetate(acetyl content=39.8%) 22.0 wt.%; aceton 66.7 wt.%; water 10.0 wt.%; magnesium perchlorate 1.1 wt.%. 제조방법은 cellulose acetate를 aceton에 녹인 용액을 적당한 substrate(대개는 polyester 부직포)위에 원하는 두께로 sheet나 tubular형태로 casting한 다음 약간의 evaporation time을 부여하고 약 0°C의 water bath에 침수하여 gelation시킨다. 이렇게 하여 얻어진 막은 0.2~0.5µm의 표피층과 spongy구조의 다공성 지지층으로 구성된 비대칭 구조를 갖는다. 표피층에 존재하는 기공(pore)의 크기는 대략 0.001µm정도로 알려져 있다. 평균 수투과량(water flux)은 0.2 MPa(100 psi)의 압력 하에서 약 0.1 m³/m²·day(2.5 gel/ft²·day)이고 염배제율은 95% 이상으로 보고된 바 있다. Cellulose의 화학구조 및 cellulose계 역삼투막의 제조회사가 표 1에 나타나 있다.

Dow Chemical사는 비대칭형 cellulose triacetate 중공사(hollow fiber)를 개발하였다. 이 중공사는 57%의 cellulose triacetate, 26%의 sulfolane, 17%의 polyethylene

표 1. 상업용 일체형 비대칭막

Chemical name & structure	Manufacturer		
	Spiral	Hollow fiber	Tubular
Cellulose acetate*	Desalination system		Koch membrane
	DuPont		Nitto denko
	UOP fluid systems		Stork
	Hydranautics		Patterson candy int.
	Osmonics Toray		
Cellulose triacetate		Dow(FilmTec)	
Aromatic polyamide**		Toyobo	
		DuPont	



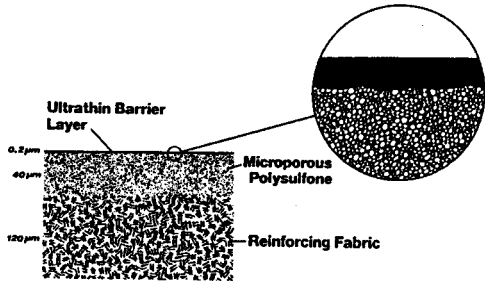


그림 3. 박막형 복합막의 단면 모형도.

glycol(M. W. <1000)로 된 방사용액(spinning dope)을 가운데 구멍이 나 있는 tube형 spinneret를 통해 질소를 주입하면서 압출하여 제조되었다.

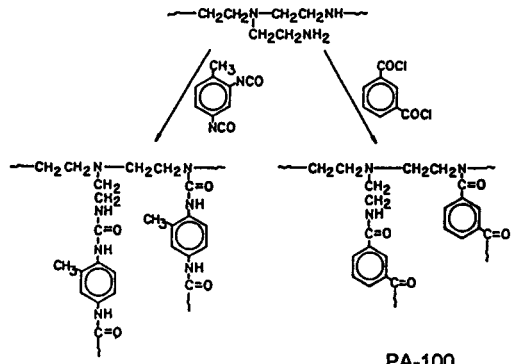
보다 더 우수한 기계적 강도, 내화학적 및 염배제성을 얻기 위해 cellulose diacetate와 cellulose triacetate의 blend로서 막 제조가 시도되었는데 original formulation은 다음과 같다: Cellulose diacetate 10.0 wt.%; cellulose triacetate 10.0 wt.%; dioxane 40.0 wt.%; acetone 25.0 wt.%; methanol 9.0 wt.%; maleic acid 6.0 wt.%. 결과적으로 cellulose acetate막보다 높은 염배제율과 개선된 내미생물성을 보여주었고 더 넓은 pH 범위에서 사용이 가능하였다.

2.2 Polyamide 비대칭막

1967년 duPont사는 비대칭형 방향족(aromatic) polyamide 중공사(hollow fiber)를 개발하였는데¹⁰ 높은 packing density(침투물의 단위 부피당 막 표면적)로 인해 막의 활성면적(active area)을 획기적으로 증가시키는 출발점이 되었다. 이 중공사는 polyamide를 dimethyl acetamide에 녹인 방사용액을 filament 가운데서 불활성 가스로를 공급하면서 spinneret를 통해 방사하여 'dense한 외피(outer surface)와 다공성의 내부 지지층(inner support)으로 형성된 비대칭 구조로 제조되었다. 평균 수투과량은 약 $0.04 \sim 0.08 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ($1 \sim 2 \text{ gal}/\text{ft}^2 \cdot \text{day}$)로 보고된 바 있다.¹¹

3. 박막형 복합막(thin film composite membrane)

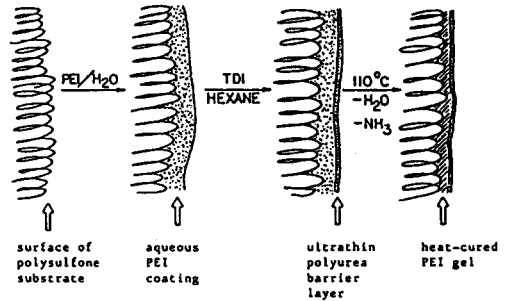
위에서 알아 본 비대칭막들은 제조가 쉽고 가격이 저렴한 반면 염배제율이나 투과량 면에서 개선할 점이 많아 보다 향상된 성능의 역삼투막 개발에 많은 노력이 경주된 결과, 근래에 들어서 표피층과 지지체가 서로 다른 물질로 이루어진 박막형 복합(thin film composite) 구조의 막이 개발되어서(그림 3 참조) 상업적으로 널리 보급되고 있다. 복합막은 최적의 활성층(active layer) 소재를 선택할 수 있어



NS-100

PA-100

(a)



(b)

그림 4. (a) NS-100과 PA-100의 제조 반응식, (b) NS-100의 제조 절차.

막의 전체적인 성능을 향상시킬 수 있고 또한 활성층에 가교(crosslink)를 부여할 수 있기 때문에 보다 높은 내화학적 성능을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 활성층 소재는 수투과량이 우수한 지지체(주로 polysulfone) 표면위에 계면 중합(interfacial polymerization) 방법을 이용하여 박막(thin film) 형태로 coating된다; 그 외에 막 제조 방법으로 고전적인 dipping법이나 plasma 중합법 등이 이용되기도 한다. 얻어진 막막의 두께는 약 200~2000Å 정도이다. 대개 전체적인 막의 기계적 강도를 증진시키기 위해 polysulfone 지지체는 polyester 부직포(nonwoven fabrics) 위에 형성되는 것이 보편적이다.

3.1 Polymeric amine계 복합막

3.1.1 Polyethyleneimine(PEI)-based

North Star Research and Development Institute는 NS-100이라고 명명된 최초의 비cellulose계 복합막을 개발하였다. NS-100의 활성층은 다공성의 polysulfone 지지체위에 그림 4(a)의 화학식에서 보여 주듯이 polyethyleneimine(PEI)과 2,4-toluenediisocyanate(TDI)를 계면 반응(interfacial reaction)시켜 제조되었다.¹² 자세한 NS-

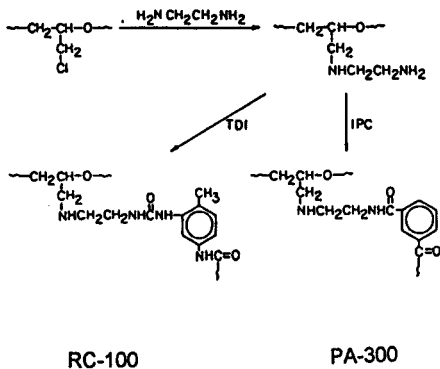


그림 5. PA-300과 RC-100의 제조 반응식.

100의 제조 방법은(그림 4(b) 참조). 우선 0.5~1.0%의 PEI 수용액에 침윤시킨 polysulfone 지지체를 잔여 과잉 용액을 제거한 다음 0.1%의 TDI를 hexane에 녹인 용액과 30~60초간 반응시킨다. 이렇게 하면 PEI와 TDI의 계면에 매우 얇은 가교된 polyurea가 형성되고 이어서 oven에서 15분간 110°C로 건조하면 polyurea 층 밑에 ammonia의 제거에 의해 PEI gel 층이 형성되는데 이 gel층은 polyurea층이 높은 압력에 견딜 수 있도록 기계적 강도를 제공하는 보강층의 역할을 한다. NS-100은 10.3 MPa(1500 psi)의 압력하에서 0.8 m³/m²·day(20 gel/ft²·day)가 넘는 수투과량과 99%이상의 염배제율을 갖는다고 알려져 있다.⁵

NS-100의 제조 과정에서 TDI대신 isophthaloyl chloride(=1,3-benzenedicarbonyl chloride, IPC)를 사용하여 NS-100을 변형시킨 막이 개발되었는데 PA-100이라고 명명되었다.¹³(그림 4(a) 참조). PA-100의 제조 변수들은 다음과 같다: 1.5~2.5 wt. %의 PEI(Tydex 12); 0.62~2.0 wt. %의 IPC; 5~120초의 반응시간; 반응 후 60~120°C의 열처리. PA-100 복합막은 염소에 특히 약한 것이 주요 단점으로 지적되어 있다.

3.1.2 Polyepiamine-based

PA-100의 단점인 낮은 내염소성을 극복하기 위해 다음으로 개발된 복합막이 PA-300과 RC-100이다.^{14,15} 그림 5에서 보듯이 두 막 모두 polyepiamine(=polyetheramine)에 기초를 두고, IPC와 반응시킨 것이 PA-300이고 TDI와 반응시킨 것이 RC-100이다. 상업용 PA-300의 상세한 제조 절차는 다음과 같다. 먼저 먼저 polysulfone 지지체를 300 ml polyepiamine과 3ℓ의 물 혼합액에 30분간 침액시킨 다음 잔여 과잉 용액을 제거하고 1.1%의 IPC의 hexane용액에 담구어 30초간 반응시킨다. 그 다음 150°C에서 10분간 경화(curing)시키고 마지막으로 8% polyvinyl alcohol(PVA) 수용액으로 coating한 다음 105°C에서 5분간 말린다. 참고적으로 PVA층은 spiral module 제조

과정이나 운반 과정에서 발생할 수 있는 마손으로부터 막을 보호하는 역할을 한다.

PA-300막은 1000 psi의 압력 하에서 35,000 ppm NaCl 수용액에 대해 20~25 gel/ft²·day의 수투과량과 99.4%의 염배제율을 보여 주었다.¹⁴ PA-300은 비록 운전상의 문제점이 있었지만 사우디아라비아의 Jeddah에 세워진 해수 담수화 plant에 사용된 최초의 복합막이었다.¹⁶

3.1.3 기타

기타 polymeric amine의 조성을 갖는 상업화된 복합막으로는 Nitto Denko사의 NTR-7197과 NTR-7199 등이 있다.¹⁷ 두 복합막 모두 정확한 화학구조는 알려져 있지 않으나 polyurea의 활성층을 갖는 것으로 추정되고 있다.¹⁸

최근에는 tubular 형태를 가진 Wafilin 사의 WFC-X006 복합막이 소개되었는데, 제조방법은 tubular 형태의 polysulfone 지지체를 0.5% poly(N-vinylamine-co-N-methylacetamide)와 1.0%의 monomeric diamine의 혼합 수용액으로 침윤시킨 다음 1.8%의 1,2,5-thiadiazole-3,5-dicarbonyl chloride와 0.2%의 trimesoyl chloride의 hexane 용액에 반응시킨다고 특허화되고 있다.¹⁹

3.2 Aliphatic monomeric amine계 복합막

3.2.1 Piperazine-based

1976년 Cadotte는 지방족(aliphatic) monomeric diamine의 일종인 piperazine과 isophthaloyl chloride(IPC)와의 계면반응으로 polyamide의 barrier층을 얻을 수 있다고 보고하였다.¹³ 이 막의 투과량을 증가시키는 방편으로 IPC를 일부 혹은 전부를 trimesoyl chloride(=1,3,5-benzenetricarbonyl chloride, TMC)와 교체해서 piperazine과 반응시켜 만든 막이 NS-300이다.²⁰ NS-300의 화학 구조식은 그림 6(a)에 나타나 있는데 TMC에 의해 가교된 polyamide의 활성층이 생성된다. 이 막의 제조 과정시 piperazine 수용액에 surfactant와 acid acceptor를 첨가하면 훨씬 더 좋은 염배제율과 수투과량을 갖는 막을 얻

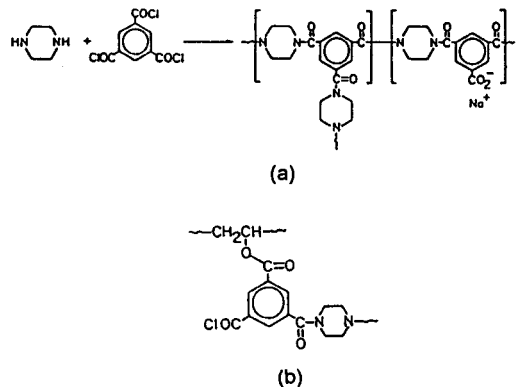


그림 6. (a) NS-300의 제조 반응식, (b) NTR-7250의 화학구조.

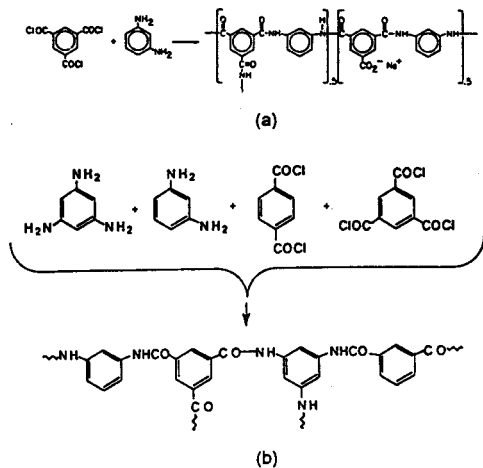


그림 7. (a) FT-30의 제조 반응식, (b) UTC70의 제조 반응식.

을 수 있다고 실험결과 밝혀져 있다.²¹

NS-300의 제조 방법에 기초를 둔 상업적으로 유용한 역삼투막이 FilmTec사에 의해 개발되어 NF-40으로 명명되었다. NF-40의 주요 solute들에 대한 배제율은 다음과 같다; sodium chloride 45%; calcium chloride 70%; magnesium sulfate 93%; sucrose 98%. 평균 수투과량은 25 °C, 225 psi의 압력 하에서 23 gal/ft² · day이고 사용 가능 pH 범위는 3에서 11, 사용 가능 온도 범위는 45°C까지로 알려져 있다.²²

비슷한 유형의 막이 Nitto Denko사에 의해 개발되어 NTR-7250으로 시판되고 있다.²³ NTR-7250은 NF-40에 비해 높은 수투과량, 황산염 배제율(MgSO₄와 Na₂SO₄; 95~98%) 그리고 개선된 내염소성을 나타내지만 사용 가능한 pH 범위가 9로 제한되는 단점이 있다. NTR-7250의 화학 구조는 정확히 알려져 있지 않으나 그림 6(b)에서 보듯이 ester기와 piperazineamide기 모두를 포함하고 있는 것으로 추정된 바 있다.²⁴

3.3 Aromatic monomeric amine계 복합막

Cadotte 등은 방향족(aromatic) monomeric diamine과 3개 이상의 carbonyl halide기를 갖는 acyl halide와 계면 반응시키면 기존의 지방족(aliphatic) diamine계 막보다 훨씬 성능이 우수한 복합막을 얻을 수 있다는 것을 발견하였다.^{25,26} 특히, *m*-phenylenediamine(=1,3-benzenediamine)과 trimesoyl chloride(=1,3,5-benzenetricarbonyl chloride, TMC)의 조합이 가장 좋은 성능을 나타내었는데(그림 7(a) 참조), 이 복합막은 FilmTec사에 의해 FT-30으로 상품화되었다. FT-30의 평균 활성층 두께는 약 2000Å 정도로서, 다른 지방족 amine계 복합막의 표면에서는 전혀 볼 수 없는 다소 거친 "ridge and valley" 형태를 갖는 특이한 점이 있다. 또한 활성층이 고유한 가

교성에 의해 FT-30은 module 제조시 compaction에 대한 안정성이 좋고 halogen에 대한 내성이 우수하며 넓은 pH 사용 범위를 갖는다. FT-30은 해수(sea water)의 경우 25 °C, 800 psi 압력 하에서 평균 99.1~99.3%의 염배제율과 24 gal/ft³ · day의 평균 수투과량을 보여주었고 염수(brackish water)의 경우에는 24 gal/ft³ · day 정도의 수투과량을 얻기 위해서는 단지 225 psi의 낮은 운전압력만을 필요로 하였다.^{27~29} 더구나 FT-30은 수용성 반응 silica에 대한 95% 이상의 배제율을 갖고 있어 반도체용 초순수(ultrapure water)의 제조에 유용하다.

Toray Industries사는 diamine/triamine의 blend와 diacyl/triacyl halide의 blend로 계면 중합한 방향족 polyamide를 활성층으로 갖는 UTC-70 역삼투막을 개발하였다. 그림 7(b)의 화학식에서 보듯이 diamine은 1,3-benzenediamine, triamine은 1,3,5-benzenediamine 그리고 diacyl halide는 terephthaloyl chloride(=1,4-benzenedicarbonyl chloride), triacyl halide는 trimesoyl chloride이다.³⁰

1987년에는 UOP Fluid Systems사에 의해 TFCL이라는 새로운 aromatic amine계 복합막이 상업화되기도 하였다.³¹

3.4 Sulfonated polyfuran계 복합막

Sulfonated polymer를 활성층으로 갖는 복합막의 제조가 Cadotte 등에 의해 시도되어 NS-200이 최초로 개발되었다.³² 그림 8(a)에서 보듯이 furfuryl alcohol과 sulfuric acid의 수용액을 polysulfone 지지체에 coating시킨 다음 oven에서 가열하면 furfuryl alcohol이 흑색의 sulfonated polyfuran으로 중합되어 polysulfone 지지체 표면에 밀착하게 되는데 NS-200은 이 sulfonated polyfuran을 활성층으로 하는 복합막이다. 최적의 성능을 갖는 NS-200의 제조방법은 2 : 2 : 1 furfuryl alcohol : sulfuric acid : Carbowax 20M(Union Carbide) polyethylene oxide의 80

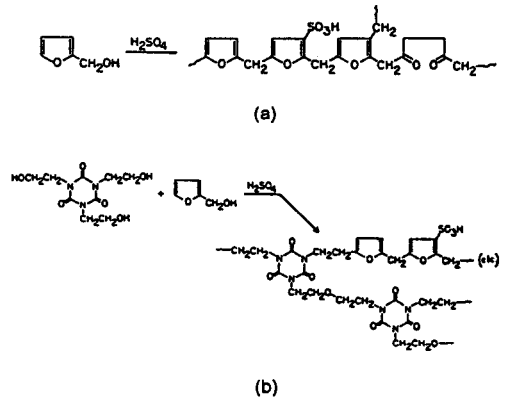


그림 8. (a) NS-200의 제조 반응식, (b) PEC-1000의 제조 반응식.

: 20 water : isopropanol 용액에 polysulfone 지지체를 dip-coating하고 잔여 과잉 용액을 제거한 다음 125~140°C로 15분간 가열한다.³³ NS-200의 가장 현저한 특성은 99.8에서 99.9%의 높은 염배제율인데 특히 3.5%의 해수에 대해 25°C, 1500 psi의 압력하에서 99.9%의 염배제율과 20 gal/ft² · day의 수투과량을 보여주었다.

Toray Industries사에 의해 개발된 PEC-1000은 활성층을 1, 3, 5-tris-(hydroxyethyl) isocyanuric acid (THEIC) monomer와 furfuryl alcohol을 comonomer로 하여 산 촉매 축합중합(acid-catalyzed condensation polymerization)으로 제조한 복합막이다.³⁴ 자세한 제조 방법은 1 : 2 : 2 : 1(wt, %)의 THEIC : furfuryl alcohol : sulfuric acid : dodecyl sodium sulfate 수용액을 polysulfone 지지체에서 co-condensation시킨 후(그림 8(b) 참조) 150°C에서 15분간 열처리한다. 이렇게 하여 만들어진 PEC-1000의 활성층 두께는 약 100~300Å 정도이고, 사용 가능한 pH 범위는 단기간 사용시 1에서 13까지이며 1000 psi의 압력하에서 약 99.9%의 염배제율과 12 gal/ft² · day의 수투과량을 보여준다.³⁵ PEC-1000의 단점으로는 염소에 대한 저항성이 거의 없고 공급수에 녹아 있는 산소에 손상을 입기가 쉽다는 점이다.³⁶

3.5 Sulfonated polysulfone계 복합막

1978년 Cadotte 등은 polysulfone에 친수성을 부여한 sulfonated polysulfone으로 복합막을 제조하였다.²⁰ 그림 9(a)의 화학식은 polysulfone의 sulfonation을 나타낸다; diphenylsulfone기와 bisphenol-A기 모두를 갖는 polysulfone을 sulfur trioxide/triethyl phosphate complex나 chlorosulfonic acid와 반응시켜 bisphenol-A의 두 ring에 선택적으로 sulfonation시킨다. sulfonation되는 정도는 chlorosulfonic acid의 양으로 조절할 수 있기 때문에 여러

등급의 친수성을 갖는 polysulfone을 얻을 수 있다. 일반적인 제조 방법은 sulfonated polysulfone의 수용액 혹은 물-알콜 용액을 polysulfone 지지체 위에 coating시킨 후 100~140°C로 oven에서 건조시킨다. 이 열처리가 분자 내부에 sulfone 가교를 형성시켜 이 활성층을 불용해성으로 만들어 준다.

Nitto Denko사는 상업적으로 유용한 sulfonated polysulfone 복합막을 개발하여 NTR-7410과 NTR-7450이라 명명하였다.³⁷ 이 복합막들의 활성층은 hydroquinone과 4, 4'-bis-hydroxyphenylsulfone을 공중합시켜 hydroquinone이 sulfonation된 polyether sulfone으로 이루어져 있다고 알려져 있다³⁸(그림 9(b) 참조). 또 다른 sulfonated polysulfone 복합막으로는 Desalination Systems사의 Desal-5와 Desal Plus가 있는데 이들의 화학 구조식은 알려져 있지 않다.

3.6 Polyvinyl alcohol계 복합막

Cadotte는 polyvinyl alcohol(PVA)이 갖는 친수성과 가교에 대한 높은 반응성에 착안하여 PVA를 사용한 복합막을 제조하였다.³⁹ 제조 방법은 polyvinyl acetate, sulfuric acid, formaldehyde의 유화액을 polysulfone 지지체에 coating시킨 다음 110°C로 가열하여 acetate기의 가수분해

표 2. 상업용 박막형 복합막

Chemical name	Manufacturer/Trade name		
	Spiral	Tubular	Pate and frame
aryl-alkyl polyamide ; polyurea	(NS-100, PA-100) UOP fluid systems /PA-300, RC-100 Nitto denko /NTR-7197, 7199 Hydranautics/IFC Toray/SU-410		
	(NS-300) FilmTec/NF-40 Nitto denko /NTR-7250 Toray/SU-210 DeMartini/Seperem		
Crosslinked aromatic polyamide	FilmTec/FT-30 Toray/UTC-70 UOP fluid systems /TFCL	Patterson candy int. /ZF99	DDS/HR95, HR99
Polyfurane	(NS-200) Toray/PEC-1000		
Sulfonated polysulfone	Nitto denko /NTR-7410, 7450 Desalination system /Desal-5, Desal plus		
	Nitto denko /NTR-729HF, NTR-739HF		
Polyacrylonitrile	Sumitomo/Solrox		
Polybenzimidazole(PBIL)	Teijin		

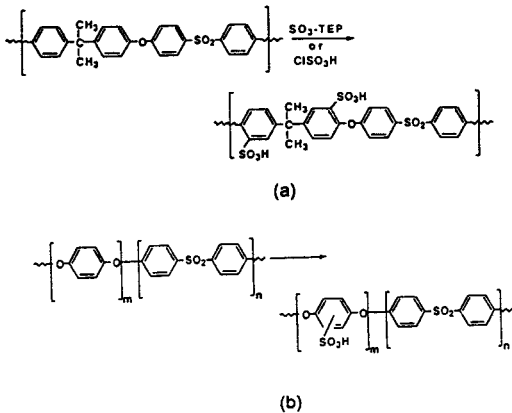


그림 9. (a) polysulfone의 sulfonation, (b) NTR-7410, -7450의 제조 반응식.

와 더불어 가교를 부여한 PVA 활성층을 얻는다. PVA에 기초를 둔 상업용 역삼투막이 Nitto Denko사의 NTR-729 HF와 NTR-739HF이다. NTR-729HF의 활성층은 PVA와 polypiperazineamide로 구성되어 있고, NTR-739HF의 경우에는 PVA와 aromatic polyamide로 구성되어 있다고 보고되어 있다.⁴⁰

3.7 기 타

Sumitomo Chemical사는 polyacrylonitrile(PAN)로 제조된 비대칭막의 표면을 helium이나 hydrogen gas plasma로 처리하여 PAN 지지체 위에 가교된 견고한 표피층을 갖는 Solrox 복합막을 개발하였다.⁴¹ 하지만 Solrox 역삼투막은 염소에 대한 내성이 없고 수투과량이 상대적으로 낮기 때문에 시장에서의 경쟁력이 없다. Teijin사는 polysulfone 지지체 위에 polybenzimidazolone(PBIL)으로 활성층을 이룬 복합막을 제조하기도 하였다.⁴²

4. 맺 음 말

이상에서 상업적으로 유용한 각종 역삼투막들을 일체형 비대칭막과 박막형 복합막으로 구분하여 사용된 소재별로 화학 구조, 제조 방법 및 물성에 대해 알아 보았고, 표 1과 표 2에서 각각 이들의 modulus 형태별 제조 회사와 상품명 을 정리하였다.

몇가지 대표적인 역삼투막들의 물리적 성능을 비교해 본 결과, 보편적인 염배제율은 polyfurane>aromatic polyamide>polyethyleneimine>cellulose acetate 순이었고 수 투과량은 aromatic polyamide>polyethyleneimine>polyfurane>cellulose acetate 순이었다. 또한 저 pH 및 고 pH에 대한 저항성은 각각 polyfurane>cellulose acetate>polyethyleneimine>aromatic polyamide 그리고 aromatic polyamide>polyethyleneimine>polyfurane>cellulose acetate 순이었다. 내염소성은 cellulose acetate>polyethyleneimine>aromatic polyamide>polyfurane 순이었다.

위에서 알 수 있듯이 어떠한 막 소재도 모든 면에서 최고의 성능을 갖는다고 판명되지 않았고 따라서 막이 쓰여질 응용 용도에 따라 적당한 소재를 선택하는 것이 바람직하다. 향후, 보다 개선된 물리적/기계적 성질뿐 아니라 화학적/미생물학적 내성을 갖고 동시에 재연성있는 가공성을 제공하는 새로운 역삼투막 소재의 개발이 기대된다.

참 고 문 헌

1. D. R. Lloyd(ed.). "Materials Science of Synthetic Membranes". ACS Symposium Series 269. ACS. Washinton D. C. 1985.
2. R. Rautenbach and R. Albrecht. "Membrane Processes". John Wiley & Sons. NY 1989.
3. M. C. Porter. "Handbook of Industrial Membrane Techno-

- logy". Noyes Pub., NJ 1990.
4. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar(eds.). "Membrane Handbook", Van Nonstrand Reinhold, NY 1992.
5. R. J. Porter, *J. Membrane Sci.*, **83**, 81 (1993).
6. S. Loeb and S. Sourirajan, U. S. Patent 3,133,132 (1964).
7. H. K. Lonsdale, U. Merten and R. L. Riley. *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1341 (1965).
8. H. K. Lonsdale, *J. Membrane Sci.*, **10**, 81 (1982).
9. T. N. Eisenberg and E. J. Middlebrooks, "Reverse Osmosis Treatment of Drinking Water", Butterworth, London 1986.
10. J. W. Richter and H. H. Hoehn, U. S. Patent 3,567,632 (March 1971).
11. R. McKinney, *Separation and Purification Methods*, **1**, 31 (1972).
12. J. E. Cadotte, U. S. Patent 4,039,440 (August 1977).
13. J. E. Cadotte, K. E. Cobian, R. H. Forester and R. J. Petersen, NTIS Report No. PB-253193, loc. cit. (April 1976).
14. R. L. Riley, R. L. Fox, C. R. Lyons, C. E. Milstead, M. W. Seroy and N. Tagami, *Desalination*, **19**, 113 (1976).
15. R. L. Riley, C. E. Milstead, A. L. Lloyd, M. W. Seroy and M. Tagami, *Desalination*, **23**, 331 (1977).
16. C. E. Hickman, I. Jamjoom, A. B. Riedinger and R. E. Seaton, *Desalination*, **30**, 259 (1979).
17. D. Bhattacharyya, M. Jevtitch, J. K. Ghosal and J. Kozminski, *Environ. Prog.*, **3**(2), 95 (1984).
18. R. Leson, J. Tomaschke, Y. Kamiyama and T. Shintani, *Ultra-pure Water*, **7**(3), 18 (1990).
19. A. J. Naaktgeboren, D. A. Noordegraaf, H. C. W. M. Buys and A. van Elven, Eur. Pat. Appl. EP 174,045.
20. J. E. Cadotte, M. J. Steuck and R. J. Petersen, NITS Report No. Pb-288387, loc. cit. (March 1978).
21. J. E. Cadotte, R. S. King, R. J. Majerle and R. J. Petersen, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A15**, 727 (1981).
22. J. E. Cadotte, U. S. Patent 4,259,183(March 1981).
23. M. F. Brady, H. Iwahori and K. Murata, Technical Proceedings of the 12th Ann. Conf. of the Water Supply Improvement Assoc. Vol. II : Capsule Presentations, Orlando, Florida, May 13-18, 1984.
24. H. Ohya, *Maku(Membrane)*, **10**, 101 (1985).
25. J. E. Cadotte, U. S. Patent 4,277,344(July 1981).
26. J. E. Cadotte, R. J. Petersen, R. E. Larson and E. E. Erickson, *Desalination*, **32**, 25 (1981).
27. R. E. Larson, J. E. Cadotte and R. J. Petersen, *NWSIA J.*, **8**(1), 15 (1981).
28. R. E. Larson, J. E. Cadotte and R. J. Petersen, *Desalination*, **38**, 473 (1981).
29. R. E. Larson, R. J. Petersen and P. K. Eriksson, *Desalination*, **46**, 81 (1983).
30. T. Uemura, Y. Himeshima and M. Kurihara, U. S. Patent 4,761,234(August 1988).
31. W. G. Light, H. C. Chu and C. N. Tran, *Desalination*, **64**, 411 (1987).
32. J. E. Cadotte, U. S. Patent 3,926,798(December 1975).
33. J. E. Cadotte, K. E. Cobian, R. H. Forester and R. J. Petersen, NTIS Report No. PB-248670 loc. cit.(February 1975).
34. M. Kurihara, T. Watanabe and T. Inoue, U. S. Patent 4,366,062 (December 1982).
35. M. Kurihara, H. Harumiya, N. Kanamaru, T. Inoue and M. Nakasatomi, *Desalination*, **38**, 449 (1981).
36. M. Kurihara, Y. Nakagawa, H. Takeuchi, N. Kanamaru and

- T. Tonomura, *Desalination*, **46**, 101 (1983).
37. K. Ikeda, T. Nakano, H. Ito, T. Kubota and S. Yamamoto, *Desalination*, **68**, 109 (1988).
38. K. Ikeda, S. Yamamoto and H. Ito, Eur. Pat. Appl. EP 165, 077 ; Chem. Abstr. 104 : 160757d.
39. J. E. Cadotte, K. E. Cobian, R. H. Forester and R. J. Petersen, NTIS Report No. PB-253193 loc. cit.(April 1976).
40. N. Kazuse, T. Shintani and A. Iwama, Chem. Abstr. 105 : 1740 43t ; Eur. Pat. Appl. EP 228,248.
41. T. Sano, T. Shimomura, M. Sasaki and I. Murase, U. S. Patent 4,107,049(August 1978) ; U. S. Patent 4,147,745(April 1979) ; U. S. Patent 4,272,378(June 1981).
42. Y. Taketani, T. Kawaguchi, T. Ono and K. Mori, U. S. Patent 4, 260,652(April 1981).