
정수기용 복합막 제조 및 그의 응용

고성능 역삼투 복합막의 음용수 처리로의 응용

Application of High Performance RO Composite Membranes to Drinking Water

김 노 원 교수

(동의대학교 환경공학과)

서론

1970년 미국 Texas주 Dallas의 한 전자회사에 약 100,000 GPD (gallon per day)의 산업용 정수처리 장치가 처음으로 적용된 이래 역삼투를 이용한 정수 방법은 급속히 확산되어 왔다. 역삼투막의 상업성이 확인된 후 역삼투막의 경제성을 개선하기 위한 노력은 현재까지 지속적으로 진행되고 있다.⁽¹⁾ 초기의 역삼투막은 Loeb-Sourirajan membrane이라 불리는 셀룰로스 아세테이트계 멤브레인이었으며 아세테이트의 개질을 통한 역삼투막의 정수 처리에 있어 경제성을 확보하고자 하였다. 1978년 J. Cadotte에 의한 방향족 polyamide계 복합막이 개발된 후 역삼투막의 성능은 획기적으로 진보되어 현재의 대부분의 역삼투 복합막은 방향족 polyamide계 복합막을 기본 구조로하는 것을 특징으로 한다⁽²⁾.

역삼투 복합막은 모듈의 형태에 따라 중공사막 (hollow fiber), 나권형막 (spiral wound), 관형막 (tubular), 평판막 (plate & frame)으로 분류할 수 있다. 중공사막은 방사형 제조공정을 가지며 가격이 싸고 단위 부피에서의 표면적이 커서 투수량이 많은 것이 특징이나 막 오염의 저항성이 낮은 문제점을 가지고 있다. 나권형막은 현재 가장 널리 적용되는 모듈의 형태로 비교적 안정적인 유량과 막 오염에 대한 저항성을 가지고 있다. 관형막이나 평판막은 내오염성에는 우수한 특성을 가지나 단위 부피에서의 표면적이 작고 막 교체가 용이하지 않아 공급 원수의 수질이 양호하지 못한 공정에서 주로 사용된다.

역삼투 복합막은 정수처리의 목적에 따라 차별화된 성능을 가지고 발달해 왔다. 예를 들면 고압에서의 염 제거 성능이 뛰어난 해수담수화용 역삼투막, 호소수 및 하천을 원수로 사용하여 안정적인 수질과 유량을 요구되는 산업용 분리막, 비교적 전처리 조건이 좋은 수처리공정에서 사용하여 많은 유량의 안정적으로 생산할 수 있는 고유량 역삼투막, 수돗물과 같은 정수처리 시설을 거친 물을 가정에서 낮은 압력으로 정수할 수 있는 정수기용 역삼투막 등이 있다. 최근에는 오염에 대한 저항성을 향상시켜 원수의 수질이 나쁘거나 전처리 공정이 미흡한 공정에서도 일정기간 이상 사용이 가능한 내오염성 역삼투막이 개발되었고 염소에 대한 내구성이 향상된 역삼투막의 개발이 계속 연구되고 있다. 아래 Table 1에 일반적으로 적용되는 역삼투막의 응용의 예를 나타내었다. 본문에서는 가장 널리 사용되고 있으며 정수기에 많이 적용되고 있는 나권형 polyamide 역삼투 복합막의 제조 및 투과특성을 이야기하고자 한다.

Table 1. Reverse Membrane Applications

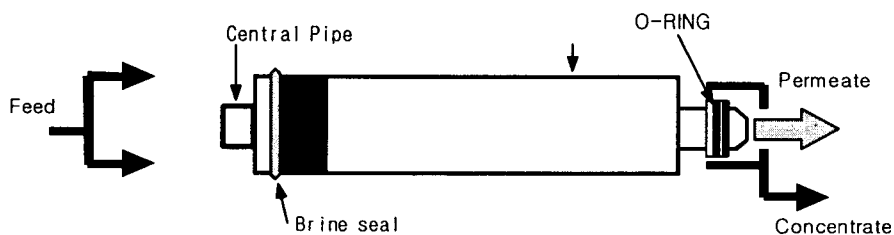
Potable water	Drinking water Bathing Laundry
Industrial Applications	Rinsing electronic components (high quality) Boiler makeup (reducing scaling) Process water (improve quality of process) Reducing wastewater (recycling process) Foods and juice (concentration)
Special Applications	Desalination of seawater Pharmaceuticals and medical Laboratories Radioactive wastewater concentration

1. 역삼투막의 구조

1-1. 나권형 역삼투막의 구조

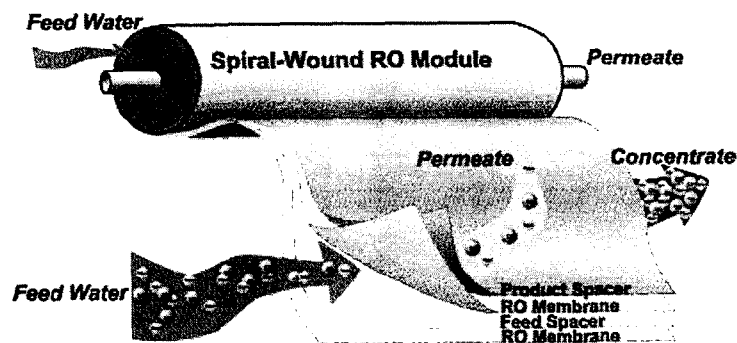
정수기용 역삼투 분리막에 사용되는 나권형 역삼투막의 구조를 Fig 1에 나타내었다⁽³⁾. 공급수가 모듈의 좌측에서 공급이 되면 brine seal에 의해 공급수는 멤브레인 내부로 흘러가서 투과된 물은 central pipe를 통해 취수되고 농축수는 멤브레인 표면을 따라 흘러 나오게 된다.

Fig 1. Structure of home drinking water element.



역삼투막 모듈을 이루는 각 부분의 성능과 특징은 다음과 같다. Central pipe는 정수된 물이 element 내에서 취수되는 곳이다. 음용수용으로 사용되는 central pipe는 주로 ABS 플라스틱을 사용한다. 역삼투막의 표면은 polyamide로 형성되어 서로 마주 향할 경우 밀착되어 공급수의 흐름을 방해하여 압력 손실이 일어나 투과성을 떨어뜨린다. Feed Spacer는 공급수의 유로를 형성해주는 역할을 한다. Feed spacer는 역삼투막에 표면과 직접 접촉하므로 polyamide 박막의 표면 손상이 없는 부드럽고 유연성이 풍부한 재질을 선택하여야 한다. 또한 직조 방법 및 망의 크기에 따라 투과 성능에 영향을 주므로 용도에 따라 최적화가 필요하다. 일반적으로 Feed Spacer로는 polypropylene을 사용한다. 역삼투막은 polyester 부직포를 지지층으로하여 한쪽 표면을 polysulfone으로 도포하여 겔화시켜 고정한 미세 다공성 한외여과막을 제조하고 그 표면에 multifunctional amine과 multifunctional acyl halide를 계면 중합하여 polyamide thin film을 형성시킨다. 역삼투막은 정수 성능과 투과 수량을 결정하는 역삼투 모듈의 성능을 결정하는 재료이다. Product spacer는 정수된 물이 central pipe로 흘러가는 유로가 되며 역삼투막 내부의 접촉에 있어서 접착제의 binder 역할을 한다. Epoxy resin이 함침된 polyester 직물을 사용하며 용도 및 구동압력에 따라 직물의 구조가 달라진다. Brine seal 및 O-ring은 natural rubber를 사용하며 brine seal은 공급수가 vessel과 모듈 사이로 투과 과정 없이 흘러가는 것을 막아주며 O-ring은 정수된 물로 농축수가 흘러들어가는 것을 막아준다.

Figure 2. Spiral wound reverse osmosis module.

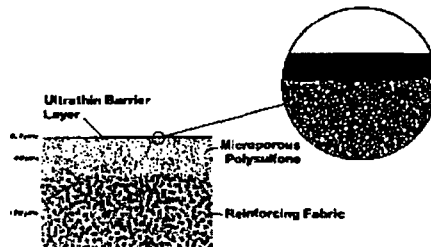


1-2. Polyamide계 역삼투막의 구조

역삼투막은 우수한 투과성과 높은 염제거율을 가지는 분리 재료이다. 또한 구동 압력이 삼투압보다 커야 하므로 기계적인 내구성도 갖추어야 한다. 이러한 성질을 만족시키기 위해서는 분리가 일어나는 막의 활성층은 치밀한 구조를 가지면서도 두께는 박막의 상태를 유지해야 한다. 방향족 polyamide계 역삼투막은 복합막의 구조를 가짐으로서 기계적인 강도를 갖추고 있으며 polyamide 계면 중합에 의한 치밀한 구조로 높은 염제거율을 유지하며 활성층의 박막 구조를 가짐으로서 높은 유량을 얻을 수 있다.

역삼투 복합 박막은 Polyether 재질의 부직포층, polysulfone 고분자 지지층, polyamide 고분자 박막층의 구조 요소를 가지고 있다. Polyether 부직포층은 약 100 μm 두께로 통기성이 우수하고 표면의 균일도가 뛰어나 polysulfone 고분자 용액을 도포하였을 때 접착성이 우수한 것이어야 한다. 전체 두께와 기계적 강도를 제공하는 기능을 한다. Microporous polysulfone의 지지층은 약 40 - 60 μm 두께로 polyamide 계면 중합이 일어나는 표면을 제공하며 활성층의 약한 기계적 강도를 보완하는 역할을 한다. 또한 polyamide 활성층에 비해 상대적으로 큰 공극 구조를 가져 정수된 물이 흘러가는 유로를 제공한다. 실제 분리가 일어나는 polyamide 박막층은 활성층이라고 불리며 2 μm 미만의 초박막 상태로 polysulfone 표면에 coating된 막이다. 활성층은 용매와 용질의 수송능을 조절하는 기능을 하며 화학적/분자 구조적인 특성에 의해 성능이 결정된다. Figure 3에 역삼투 복합막의 구조를 나타내었다⁽¹⁾.

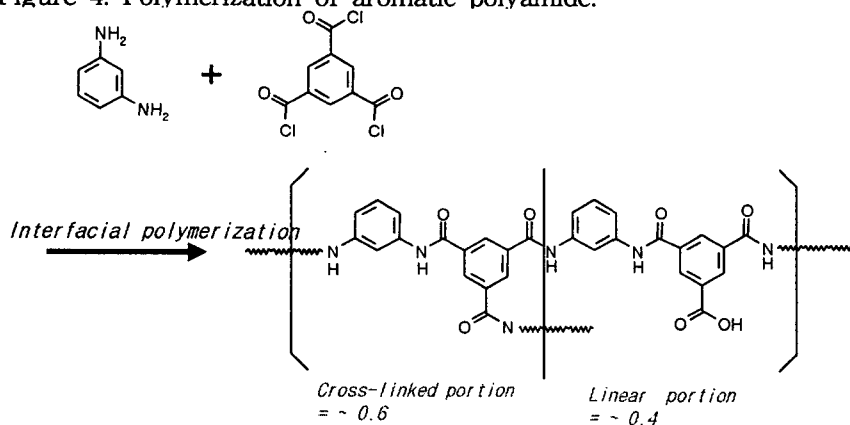
Figure 3. Schematic diagram of the cross section of a composite reverse osmosis membrane.



1-2. Polyamide계 역삼투막의 활성층 구조

고분자 복합막 구조를 갖는 역삼투막은 polysulfone 지지층을 방향족 monomeric diamine 수용액에 침지하고 표면에 있는 물을 제거 한 후 monomeric polyfunctional acyl halide가 녹아있는 용액에 접촉한 후 건조하여 얻어진다. J. Cadotte의 역삼투막이라 불리는 FT-30 역삼투막은 polyamide 활성층이 m-phenylene diamine과 trimesoyl chloride간의 반응으로 만들어진 것으로 역삼투막의 박막층 중 가장 우수한 성능을 발휘하는 고분자로 알려져 있다(Fig. 4). Skin layer의 두께는 약 2000 Å 정도로서, 다른 지방족 amine계 복합막의 표면에서 볼 수 없는 다소 거친 "ridge & valley" 형태를 갖는 특이한 점이 있다. Module 제조 시 compaction에 대한 안정성이 좋고 산과 염기에 대한 내성이 우수하여 넓은 pH의 사용범위를 갖는 특징을 가지고 있다. 기존의 cellulose acetate계 막에 비해 높은 유량과 염제거율, 내구성, 넓은 pH 사용 범위, 내압성, 세정 시 성능 회복 등에서 크게 개선이 된 상용막으로 자리를 잡았다. 비록 Cadotte의 막이 우수한 유량 (17 gfd, gallon/ft²·day)과 염제거율(99.1 %)을 보이는 것은 사실이나 역삼투를 이용한 수처리 공정의 경제성을 개선하기 위하여 polyamide 역삼투 복합막의 성능 향상에 관한 다양한 연구가 진행되어왔다. 이러한 연구로는 유량 향상에 의한 저압 구동이 가능한 역삼투막, 염제거율 향상에 의한 해수 담수화 효율 향상, 내압성 향상에 의한 고압 고회수율 역삼투막, 내오염성 향상에 의한 수명 연장 및 세척 주기 연장, 그리고 염소에 대한 내구성 향상 등이 있다.

Figure 4. Polymerization of aromatic polyamide.



2. 역삼투막의 고기능화

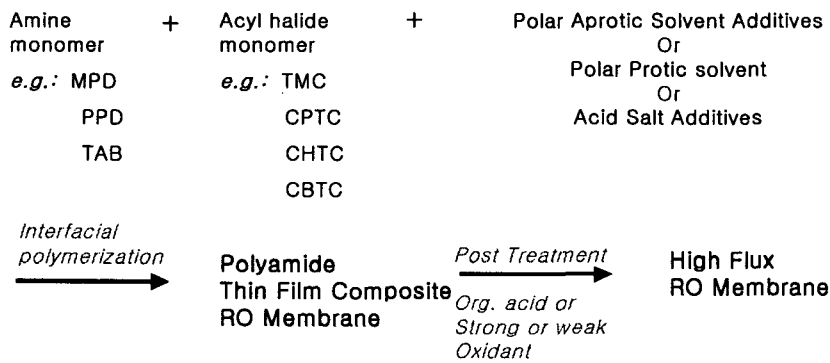
방향족 polyamide계 역삼투 복합막이 상용화된 역사는 20여년에 지나지 않지만 개발 단계로 분류하면 현재 4세대로 접어들었다고 할 수 있다. 1세대 역삼투막 (1978 - 1994)은 FT-30의 방향족 polyamide계 역삼투막의 제조이다. 현재에 비해 낮은 수준의 유량과 염제거율이지만 당시에는 가장 우수한 분리 소재로 평가받았으며 기술의 독점성으로 고가로 제공되어 널리 적용되는데는 많은 시간이 소요되었다. 2세대 역삼투막(1994 - 현재)은 고유량 역삼투 분리막이다⁽⁴⁻¹¹⁾. 기존의 역삼투 분리막에 비해 유량을 획기적으로 향상시킴으로서 구동압력을 낮추게 되며 에너지를 절감할 수 있는 역삼투막이다. 산업용에서는 ESPA (Energy saving polyamide) 역삼투막 및 BL (brackish water / low pressure) 역삼투막이 적용되기 시작하였으며 가정용으로는 별도의 공급 압력없이 수압만으로 정수가 가능한 pump-free membrane의 적용이 대표적인 예다. 역삼투막의 개질은 아니지만 feed spacer와 product spacer의 thickness를 줄이고 나권형 권취의 진원도를 향상시켜 유효막 면적을 10% 정도 넓힘으로써 유량이 증가시킨 역삼투막 모듈도 상용화된 바 있다. 3세대 역삼투막(1999 - 현재)의 특징은 적용 용도에 최적화된 차별화된 기능을 갖는 역삼투 분리막의 출현이다. 이 부류에 해당되는 역삼투막으로는 내오염성이 향상된 역삼투 분리막과 고압 내구성을 갖는 고염제거율 역삼투 분리막이 있다⁽¹²⁻¹⁶⁾. 내오염성 역삼투 분리막은 기존 역삼투 분리막의 수명을 향상시킬 뿐만 아니라 수처리 공정의 영역을 확대할 수 있을 것으로 기대된다. 역삼투 분리막 polyamide 표면의 hydrophilicity와 표면 전위 상태의 조절을 통하여 유기물의 침착을 저해하는 역삼투막으로 LFC (low fouling composite) 역삼투막, FR (fouling resistant) 역삼투막 등이 이 영역에 속한다. 고압 내구성을 갖는 고염제거율 역삼투 분리막은 해수담수화 공정에 있어 경쟁력을 증발법 (MSF, multi-stage flash) 이상으로 향상시킬 수 있는 역삼투막이다. 해수담수화용 역삼투 정수 공정을 55 kg/cm²에서 80 kg/cm²으로 향상시켜 회수율을 2배 이상 증가시킨 고압 고회수율의 예로 SU820-BCM (brine conversion membrane)을 들 수 있다. 4세대 역삼투막은 현재도 많은 연구가 진행되고있는 chlorine resistant membrane을 들 수 있다. 아직은 구체적인 성과가 나오지 않고 있으나 염소에 대한 저항성을 확보한다면 역삼투 투과공정의 가장 큰 문제점이라 할수 있는 저장조에서의 2차오염을 방지할 수 있다는 장점을 가지므로 빠른 상용화가 일어나리라 예상된다. 아래에서는 정수기용 역삼투 복합막과 밀접한 관계를 갖는 고유량 역삼투막의 제조

및 특성을 소개하고자 한다.

2.1. 고유량 역삼투 복합막 (High flux RO membranes)

앞에서 언급한 Cadotte의 역삼투막은 monomeric polyfunctional acyl halide의 용매로는 freon 용매를 사용하였다. 1990년대 말 freon의 사용은 환경 파괴의 이유로 더 이상 사용할 수 없게 되고 대체 용매의 개발이 필요하였다. 그러나 대부분의 대체 용매로는 freon 용매를 사용하여 얻은 역삼투 복합막의 투과 성능같은 우수한 유량을 확보하기가 어려웠다. 역삼투막의 유량 향상은 이러한 용매 대체에 대응하기 위한 노력에서 연구가 진행되었다.

역삼투막의 유량 향상을 이루어 내기 위한 연구는 크게 3가지의 방법으로 이루어져 왔다. Amine 단량체 또는 Acyl halide 단량체의 개질을 통하여 고분자 구조를 바꾸어보고자 하는 시도, Amine 수용액 또는 Acyl halide 유기 용액의 첨가제를 통하여 반응 속도를 제어함으로써 고분자 구조를 바꾸어 보고자 하는 시도, 그리고 역삼투 복합막의 제조 후 polyamide 복합막 표면을 화학적인 식각을 이용하여 표면구조를 제어하는 시도들로 구분할 수 있다.



MPD (m-phenylenediamine), PPD (p-phenylenediamine), TAB (triaminobenzene), TMC (trimesoyl chloride), CPTC (cyclopentane tricarboxyl chloride), CHTC (cyclohexane tetracarboxyl chloride), CBTC (cyclobutane tricarboxyl chloride)

많은 역삼투막의 유량 향상을 위한 연구 결과들이 발표되었으나 현재 고유

량 역삼투막의 제조 공정에 적용될 가능성이 높은 결과들을 요약하면 다음과 같다. Chau 그룹이 개발한 역삼투 복합막의 경우 아민과 반응을 하지 않는 극성 aprotic 용매, polyhydric chemicals, 그리고 acid acceptor 첨가제를 포함하는 수용액을 사용하여 다공성 지지층상에서 계면 중합하여 polyamide 활성층을 제조하였다. 이렇게 얻은 복합막을 hydroxy polycarboxylic acid, polyaminoalkylene polycarboxylic acid, sulfuric acid amine salt, amino acid, polymeric inorganic acid 등으로 처리하는 방법을 제시하였다.

Tomashike 그룹이 개발한 역삼투 복합막은 steric hindrance를 갖는 유기산과 아민으로 제조한 염을 첨가제로 사용하여 고분자의 구조를 변형시키고자 하였다⁽⁴⁾. 미세 다공성 지지층상에서 액체층을 형성하기 위하여 최소한 두개 이상의 아민 관능기를 가지는 본질적으로 단량체의 방향족 폴리 아민 반응물과 단량체의 아민 염으로 구성되는 수용액으로서 미세 다공성 지지재를 도포하는 단계, 아민-반응성 반응물이 평균적으로 반응물 분자당 최소한 약 2.2개의 아실 할라이드를 갖고, 다관능성 아실 할라이드 또는 그 혼합물로 구성되는 본질적으로 단량체의 방향족 아민-반응성 반응물의 유기용매 용액으로써 상기 액체층을 접촉하는 단계 및 고온 건조시키는 단계로 이루어지는 방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 고유량 역삼투막의 제조 방법을 제시하였다.

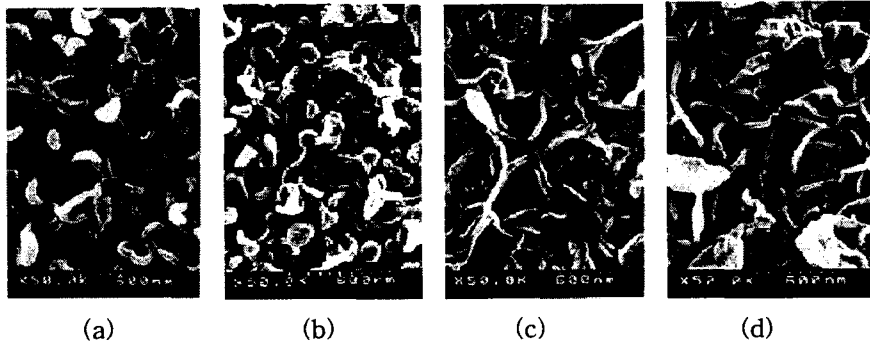
Hirose 그룹이 개발한 역삼투 복합막의 Tomashike 그룹이 제조한 아민 용액 또는 유사한 관능기를 갖는 용액에 첨가제로 알콜, 에테르, 에틸렌글리콜 유도체, 케톤, 그리고 황을 함유하는 다양한 유기용매를 사용함으로써 10 ~ 50%의 알콜을 첨가함으로써 40 gfd를 상회하는 유량을 보인다고 발표되었다⁽¹⁰⁾.

Koo 그룹은 다공성 지지층상에서 polar protic solvent, polar aprotic solvent의 극성 화합물의 혼합 첨가제를 사용하여 만든 역삼투 복합막의 유량이 극성 화합물을 단독으로 사용하거나 다른 극성화합물을 혼합하여 만든 폴리아미드 역삼투복합막에 비해 개선되는 현상을 나타냄을 발견하였다⁽¹⁷⁾.

유량이 향상된 역삼투 분리막의 경우 일반적으로 나타나는 공통된 특징은 표면의 거칠기가 Cadotte의 역삼투막에 비해 커진다는 점이다. Figure 5는 FE-SEM으로 측정된 역삼투막의 표면 사진으로 유량의 증가에 따라 막 표면의 ridge & valley 구조가 점점 증가함을 보인다. 225 psi의 압력, 25℃에서 2000 ppm의 NaCl 수용액의 투과성능을 측정한 결과 (a)막의 경우 28.0 gfd의

유량과 96.0%의 염제거율을, (b)막의 경우 28.4 gfd의 유량과 99.1%의 염제거율을, (c)막의 경우 37 gfd 유량과 98.7%의 염제거율을 그리고 (d)막은 45 gfd의 유량과 98.4%의 염제거율의 투과성능을 갖는 막이다.

Figure 5. SEM Photograph of RO Membranes.



표면의 구조를 측정하는 또 한가지의 방법으로 AFM (atomic force microscopy)에 의한 측정 방법이 있다. AFM은 R_{p-v} , R_{av} , R_{rms} , 표면적 등 표면 조도에 대한 수치적 정보를 정량적으로 얻을 수 있다. R_{rms} 와 표면적에 따른 유량 특성을 Table 2에 정리하였다. 일반적으로 표면적이 넓으면 투과면적이 넓어져서 투수량이 많아진다고 알려져 있다. 그러나 표면적의 값의 변화로 보면 (a)는 (c)에 비해 훨씬 큰 값을 갖지만 유량은 (c)에 비해 훨씬 작은 값을 갖는다. Figure 5의 SEM 사진과 함께 비교해보면 유량은 단순한 표면적의 크기보다는 ridge and valley 구조가 얼마나 잘 발달해있는가가 유량에 더 영향을 주는 것으로 나타났다. 이러한 발달된 ridge and valley 구조는 polyamide 활성층 기저부의 polysulfone에 직접 접촉되어있는 부위로 물의 이동을 도와주는 기능을 하리라 추측된다.

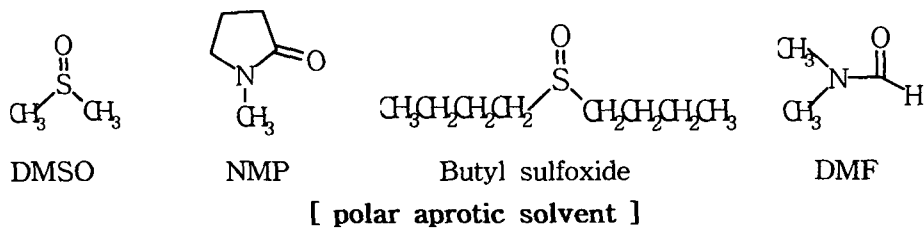
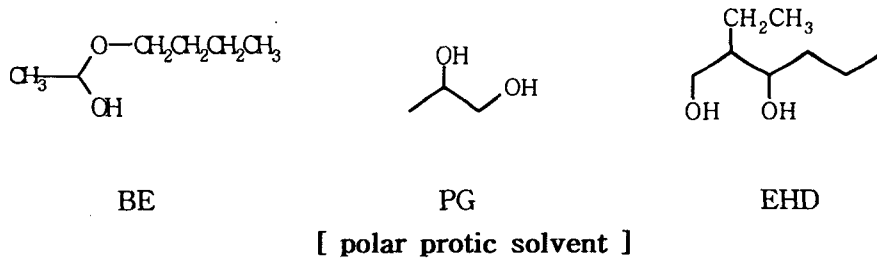
Table 2. Surface roughness of RO membranes measured by AFM

Membrane	Surface Roughness R_{rms} (μm)	Surface Area (μm^2)	Flux (gfd)
(a)	0.042	171.2	28
(b)	0.040	147.4	28.4
(c)	0.043	148.8	37.2
(d)	0.084	180.9	45.4

2. 2. 극성 용매 첨가제

극성 용매의 첨가가 유량 향상에 기여한다는 결과는 이미 많은 연구에서 발표된 바 있다. 그러나 특징적인 관능기를 갖는 극성 용매의 혼합 첨가에 따른 유량은 단일 극성 용매의 사용에 비해 그 효과가 탁월하다. 아래 Table 3의 결과는 일반적으로 알려진 polyamide 역삼투 복합막의 제조 공정에서 m-phenylenediamine 수용액층에 첨가된 극성 용매들의 recipe와 이를 통해 제조된 역삼투 복합막의 투과 성능을 요약한 것이다⁽¹⁷⁾.

유량 향상을 위해 사용된 첨가제는 극성 용매로 2가지의 종류로 분류할 수 있다. 분자 구조상 자체로 수소 결합이 가능한 polar protic solvent와 S, N, O 등의 원자에 수소가 없어 자체로 수소 결합이 불가능한 polar aprotic solvent로 분류할 수 있다. Polar protic solvent로는 2-butoxyethanol (BE), propyleneglycol (PG), 2-ethyl-1,3-hexanediol (EHD) 등이 사용되었으며 polar aprotic solvent로는 dimethyl sulfoxide (DMSO), N-methylpyrrolidinone (NMP), dimethylformamide (DMF), butyl sulfoxide 등이 사용되었다.



극성 용매 중 polar protic solvent는 계면 중합에 있어 수용액 내에 존

재하는 아민계 단량체 m-phenylenediamine이 극성 용매의 solvation을 통해 유기용매 층으로 확산이 용이하게 하는 윤택작용을 기대하며 hydroxy 관능기가 2개 이상 또는 ether 관능기와 hydroxy 관능기가 한 분자 내에 존재하는 용매를 선정하였다. Polar aprotic solvent는 사용 목적이 polar protic solvent와는 다르다. Sulfoxide계 첨가제는 acyl halide와 amine 사이의 반응에서 ionic pair를 형성하는 반응 촉매로 사용하였고 DMF, NMP 등은 amide 관능기의 N이 계면 중합 반응에서 발생하는 proton의 acceptor로 작용하여 중합반응에서의 촉매로 작용하기를 기대하였다. Table 3의 단일 첨가제 적용 결과로 유추할 경우 polar protic solvent의 첨가로 염제거율이 향상되며 유량이 다소 증가되는 결과를 보인다. 염제거율의 향상은 기존 첨가제 없이 만들어진 복합막에 비해 계면 중합의 반응이 보다 향상되었기 때문으로 추측된다. 한편 polar protic solvent와 polar aprotic solvent의 혼합 첨가제를 사용한 경우 특히 유량의 증가가 크게 나타났다.

Table 3. Performance of RO membranes enhanced by polar solvents

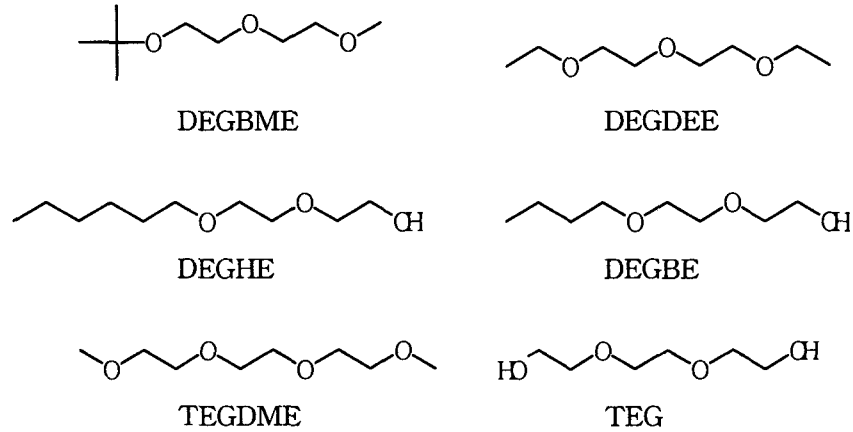
Additives	Concentration (wt%)	Flux (gfd)	Rejection (%)
No additives	0	16	97
BE	2	22.3	98.9
EHD	0.2	27.0	98.2
PG	2	17.1	97.8
DMSO	2	20.1	96.5
NMP	0.2	18.6	97.4
BE and PG	2 and 2	27.5	98.2
BE and DMSO	2 and 2	32.2	96.4
BE and Butyl sulfoxide	1 and 2	39.0	91.9
BE and NMP	2 and 2	22.2	97.5
BE and DMF	2 and 2	25.6	94.9
EHD and DMSO	0.2 and 2	28.2	97.0

Table 4는 polar protic 극성 용매 중 ether 관능기가 분자내 2개 이상 존재하거나 ether 관능기와 hydroxy 관능기를 포함하는 용매를 첨가제로 사용하여 만든 역삼투 복합막의 투과 성능을 나타내었다. 증가된 산소원자의 극성으로 보다 많은 탄소 수의 협수성 사슬을 가진 용매를 사용함으로써 아민계 단량체 m-phenylenediamine이 극성 용매의 solvation을 통해 유기용매 층으로 확산이 용이하게 하는 윤택작용을 기대하고자 한 실험이다. 단일 첨가제를 사용하여 역삼투 복합막을 제조한 경우에도 유량이 큰 폭으로 증가함을 볼수 있었으나 DEGHE의 경우는 PG, DMSO, glycerol 등과 각각 함께 사용되어 큰폭의 유량 증가를 관찰할 수 있었다.

Table 4. Performance of RO membranes enhanced by organic ethyleneglycol derivatives

Additives*	Concentration (wt%)	Flux (gfd)	Rejection (%)
No additives	0	16	97
DEGBME	2	26.2	98.6
DEGDEE	2	20.7	97.0
DEGHE	0.3	32.0	95.9
DEGBE	1	23.1	95.3
TEGDME	2	28.5	97.5
TEG	2	18.8	96.7
DEGHE and PG	0.2 and 2	31.3	97.1
DEGHE and Glycerol	0.2 and 2	33.1	97.4
DEGHE and DMSO	0.2 and 2	33.1	97.0

* Di(ethylene glycol) t-butyl methyl ether (DEGBME), Di(ethylene glycol) diethyl ether (DEGDEE), Di(ethylene glycol) hexyl ether (DEGHE), Di(ethylene glycol) butyl ether (DEGBE), Di(ethylene glycol) dimethyl ether (DEGDME), Tri(ethylene glycol) dimethyl ether (TEGDME), Tri(ethylene glycol) (TEG), 1,4-Cyclohexanedimethanol (CHDM)



2. 3. 음용수용 역삼투 복합막의 응용

정수기용 역삼투 분리막 모듈은 오랫동안 산업용 역삼투 분리막의 소재와 동일한 복합막을 이용하여 mini element로 크기만 달리하여 제조되어 왔다. 아직도 대부분의 역삼투 복합막 제조사들의 역삼투 분리막은 산업용 복합막과 물성이 일치하는 현상을 보여주고 있다. 이는 역삼투 분리막 시장의 대부분의 수요가 산업용수의 정수 및 해수담수화에 치중되어 성장한 이유로 설명되어질 수 있다. 그러나 한국의 경우 간간히 발표되는 중금속 오염 파동, 폭우 뒤의 수돗물 악취, 그리고 아직도 논란이 되는 아데노 바이러스의 검출 및 유해성 여부 등 많은 불안한 요소를 반영하듯 음용수용 정수기의 보급은 세계 시장 수요 비율와는 별개로 급격한 성장을 계속 해 오고 있다.

정수기용 역삼투 복합막의 사용이 증가함에 따라 외국의 경우에는 찾아보기 힘든 특화된 기능을 갖는 복합막의 수요가 발생한 결과로 개발된 역삼투 복합막이 pump-free membrane이다. 이는 단위 면적에서 생산할 수 있는 투수량을 극대화하여 정수기의 필수 부품인 구동 펌프를 없애고 공급 수도 압력만으로 정수를 일으킬 수 있는 역삼투 분리막이다. Table 5에 국내 S사에서 생산되는 기존 가정용 정수기용 역삼투 분리막 모듈과 pump-free 역삼투 복합막(LP)의 투과 성능 및 특성을 나타내었다.

Table 5. Performance of RO Mini-elements and Low-Pressure elements

Element	Flux (gpd)	Rejection (%)	Effective Area Ft ² (m ²)	Test condition
RE1810-30	30	96.0	4.5(0.4)	Pressure: 60 psig NaCl: 250ppm
RE1810-50	50	96.0	4.5(0.4)	
RE1812-35	35	96.0	5.0(0.5)	
RE1812-60	60	96.0	5.0(0.5)	
RE1812-80	80	96.0	5.0(0.5)	
RE2012-100	100	96.0	6.4(0.6)	
RE1812-LP	33	93.0	5.0(0.5)	Pressure: 20psig NaCl: 100ppm
RE2012-LP	50	93.0	6.4(0.6)	

역삼투 정수기 개발 기술 중 고유량에 의한 또 한 가지의 획기적인 기술의 진보는 저장 탱크를 포함하지 않는 직수형 역삼투 정수기의 개발이다. 이 경우 역삼투 정수기의 고질적인 문제인 저장조에서의 세균의 번식의 가능성을 완전히 배제시킬 수 있다는 점에서 큰 관심을 받아오고 있다.

고유량에 따른 역삼투 복합막의 잇점에도 불구하고 아직도 개선해야 할 요소는 남아있다. 역삼투 정수 방법의 원천적인 문제점인 농축수의 발생에 대한 해결 방법이 아직도 풀리지 않는 과제이다. 이에 대한 해결은 회수율의 증가로 풀어나가야 하나 높은 회수율은 막의 수명에 직접적인 영향을 준다는 점에서 쉽게 풀리지 않은 숙제로 남아있다. 고유량 역삼투 복합막의 개발이 정수기용 역삼투막의 새로운 영역을 찾아 냈듯이 회수율의 향상은 고유량 내오염성 역삼투 복합막의 찾아내어야 할 것으로 기대된다. 또한 새로운 성능의 역삼투막의 개발에 따른 시스템의 구성에 관한 노력도 기울여 막 분리 재료에서 해결하지 못한 부분에 대한 보완 연구가 필요하다. 성능 평가에 관한 기준 역시 제조사에 의해 결정될 것이 아니라 새로운 평가의 표준에 관한 검증과 연구가 병행해야 할 것으로 요구되어진다.

4. Reference

1. M. C. Porter, "Handbook of industrial membrane Technology," pp.260-306, Noyes Publications, 1st Ed., New Jersey, U.S.A. (1995).
2. J. E. Cadotte, Interfacially synthesized reverse osmosis membrane, *US Patent* 4,277,344 (1981).
3. Saehan Industries Inc., "*CSM Technical Manual*" (1999).
4. J. E. Tomaschke, Interfacially synthesized reverse osmosis membrane containing an amine salt and processes for preparing the same, *US Patent* 4,872,984 (1989)
5. M. Hirose, T. Ohara and M. Ando, Highly permeable composite reverse osmosis membrane, *US Patent* 6,171,497 (2001).
6. N. N. Li, M. A. Kuehne and R. J. Petersen, High flux reverse osmosis membrane, *US Patent* 6,162,358 (2000).
7. M. Hirose, H. Ito and T. Ohara, Highly permeable composite reverse osmosis membrane and a reverse osmosis membrane module using the same, *US Patent* 6,024,873 (2000).
8. J. E. Tomaschke, Amine monomers and their use in preparing interfacially synthesized membranes for reverse osmosis and nanofiltration, *US Patent* 5,922,203 (1999).
9. S. D. Jones, K. J. Stutts and W. E. Mickols, Treatment of polyamide composite membranes to improve performance, *US Patent* 5,876,602 (1999).
10. M. Hirose, H. Ito, M. Maeda and K. Tanaka, Highly permeable composite reverse osmosis membrane, method of producing the same, and method of using the same, *US Patent* 5,614,099 (1997).
11. 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 (1992).
12. J. A. Redondo, " Lanzarote IV, a new concept for two-pass SWRO at low O&M cost using the new high-flow FILMTEC SW30-380," *Desalination*, **138**, 231 (2001).
13. M. Kurihara, H. Yamamura, T. Nakanishi and S. Jinno, "Operation

and reliability of very high-recovery seawater desalination technologies by brine conversion two-stage RO desalination system," *Desalination*, **138**, 191 (2001).

14. M. Kurihara, H. Yamamura and T. Nakanishi, "High recovery and high pressure membranes for SWRO process" Conference on Desalination and environment, European desalination Society and International Water Services Association, Las Palmas, Nov. (1999)

15. N. Kim, "Study of surface properties on fouling resistance of reverse osmosis membranes," *Membrane Journal*, **12**, 1, 28 (2002).

16. J. Y. Koo, N. Kim and J. E. Kim, "Selective membrane having a high fouling resistance," *US Patent Appl. No. 09/992,578* (2001).

17. J. Y. Koo and N. Kim, "Composite polyamide reverse osmosis membrane and method of producing the same," *US Patent 6,015,495* (2000).