

## 역삼투 분리막 개발 동향

김 노 원\* · 김 순 식

(주) 세한 기술연구소  
(2000년 3월 27일 접수)

### Recent Trend of Reverse Osmosis Membrane Development

Nowon Kim\* and Soon-Sik Kim

Saehan Industries Inc. R & D Center  
#14, Nongseo-Ru, Yongin-City, Kyounggi-Do, 449-900 Korea  
(Received March 27, 2000)

#### 1. 서 론

산업의 발달과 인구의 도시 집중, 산업 폐수와 생활 하수의 방류로 인한 수질오염은 수자원 환경관리에 심각한 문제로 떠오르고 있다. UN이 분류한 자료에 따르면 우리 나라도 10년 이내 절대량의 물 부족이 발생하는 물부족 예상국가군에 속한다는 보고가 발표되었으며 실제 1995년 당시 약 7%의 예비율로 현재 추세의 불사용량 증가시 2005년 물부족 사태 발생은 예상이 아닌 현실로 그 대책이 시급하지 않을 수 없다. 최근들어 이러한 우리나라의 물 부족 및 오염에 관한 문제에 대하여 정부에서는 총체적인 물관리를 위한 총리실 산하에 물관리 정책 조정위원회를 두고 대책을 마련하는 중이다[1]. 그러나 이러한 대책의 내용들은 대부분 지표수에 한정하고 있으며 건설, 토목의 수준으로 강수량에 의존하는 대책에 머물러 문제의 심각성에 대한 논의나 인식이 부족한 상태이다. 즉 건설, 토목 중심의 지표수 저장 기술이 아직은 더욱 경제적인 수 밖에 없지만 근본적인 지표수, 지하수가 고갈되어 부족현상이 나타나면 결국 수자원의 재활용 및 정수 기술의 적용이 더욱 현실적이고 경제성이 있을 것으로 예상된다(Fig. 1).

이에 따라 필요한 순수를 얻기 위한 노력이 계속되고 있으며 물 속의 오염물을 제거하기 위하여 역삼투, 전기투석, 증발법 및 이온 교환 등이 개발되어 왔다. 특히 역삼투 분리막은 에너지 소비량이 적고 운전

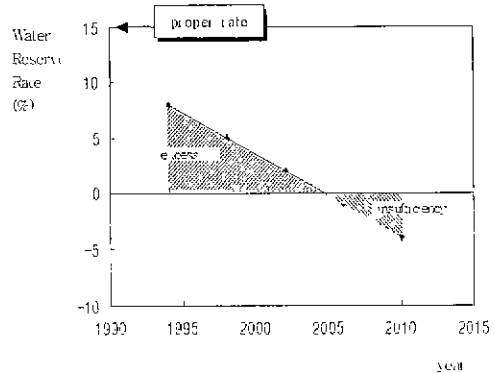


Fig. 1. Prospect of Korean Water Reserve-Rate.

이 간편하며 자동화가 쉽다는 측면에서 널리 적용되고 있다. 유기물 오염이 심하고 미생물의 번식이 문제가 되는 원수의 경우 활성탄 및 이온 교환 수지의 오염이 심해지므로 역삼투법을 이용하는 것이 효율적이다[2].

역삼투법은 최근 물 부족, 수질악화에 대응하여 가정에서는 음용수 및 생활용수의 정수에, 산업체에서는 안정된 수질의 공업용수 확보를 위하여 폐수재활용, 지하수 및 공업용수 처리에 적극적으로 활용되고 있으며 용매의 분리, 정제, 농축 등 응용분야가 점차 넓어지고 있다[3].

막 분리관 기상 또는 액상의 혼합물이 막 양단의 농도차, 압력차, 전위차 등의 구동력에 의해 낮은 박

막의 배열을 통과함으로써 선택적으로 수송하는 현상을 의미한다. 막이란 서로 분리하려는 두 상간의 분자나 이온의 흐름에 대한 장벽으로 존재하는 상이다. 막분리의 원리를 이용하면 산업에 이용하여 액체나 기체의 혼합물들을 선택적으로 분리할 수 있다. 막분리공정이 효율적이려면 막은 다른 성분에 비하여 한 성분을 빨리 통과시켜야 한다는 성질과 선택적투과도가 높아야 하는 성질을 지녀야 한다. 막 분리 기술은 사용하고자 하는 목적이나 개발 방향에 따라 다양하게 발전되어 왔다. 특히 여기서는 막분리공정의 특성, 역삼투분리막의 특성, 그리고 최근 급격한 물성 향상을 보이는 역삼투 분리막의 개발 동향과 실제 산업체의 연구 활동에 있어 가장 이슈가 되고 있는 Fouling Resistant Membrane의 개발에 대한 case study를 소개하고자 한다.

## 2. 역삼투 분리막

### 2.1. 역삼투에 의한 물질 이동 특성

삼투압이라는 개념이 1913년 Findly에 의하여 처음으로 알려지기 시작했다. 삼투란 반투과성막으로 격리된 두 용액사이에서 용매가 용질 농도가 낮은 용액에서 높은 용액쪽으로 분리막을 통과하여 이동하는 현상을 말한다. 이동의 구동력은 용질 농도차에 의한 용액측에 작용하는 압력을 삼투압이라고 한다. 그런데 역삼투압보다 높은 외부 압력을 가해주면 용매는 용질 농도가 낮은 용액쪽으로 이동하게 되는데 이러한 현상을 역삼투라고 한다. Fig. 2는 삼투 현상의 개념도 및 역삼투 물질 이동의 원리를 설명한 것이다[4].

일반적으로 삼투압을 간단히 계산하는 방법으로 아래의 식을 사용한다.

$$\pi (\text{lb./in}^2) = 0.01 \times \text{TDS mg/L}$$

### 2.2. 역삼투막의 종류

역삼투 원리를 이용하여 물질을 분리하는 막의 종류로는 역삼투 분리막 (Reverse Osmosis Membrane)과 나노여과막 (Nanofiltration)이 있다. 역삼투 분리막은 1가 이온 및 유기물 분리까지 가능하여 주로 정수 시스템에서 많이 사용되며 나노여과막은 2가 이온의 제거가 가능하여 물질의 농축이나 오폐수 재활용 등에 많이 사용된다[4]

역삼투 분리막의 경우에도 제조방법에 따라 Cellulose Acetate계 비대칭막, Polyamide계 복합막, Aamide계 증공사막 등이 있다 CA계 비대칭막은

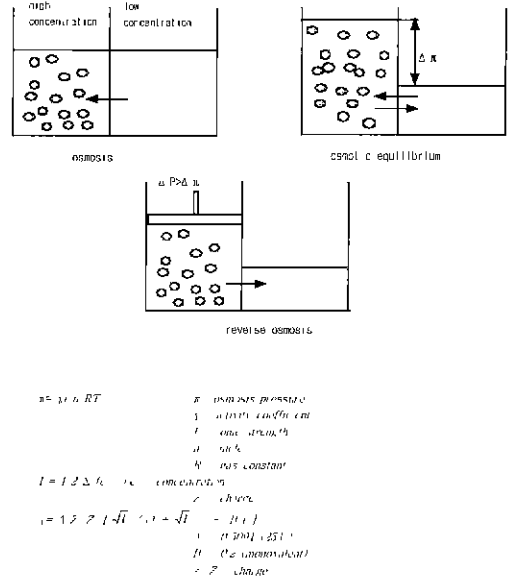


Fig. 2. Osmosis and Reverse Osmosis.

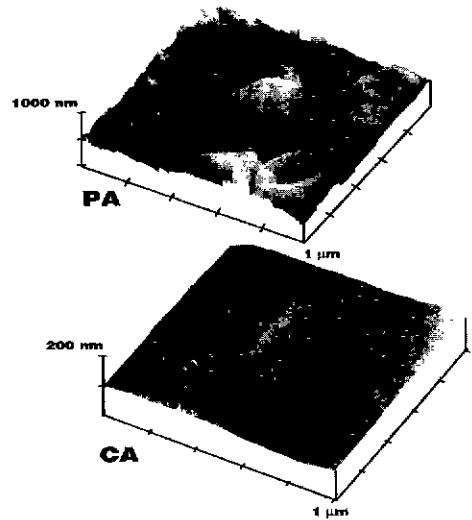


Fig. 3. AFM Figure of Polyamide type RO and Cellulose Acetate type RO.

1959년에 Reid와 Breton이 적당한 투과율과 선택도를 갖는 효과적 막의 소재로 셀룰로스 아세테이트 (Cellulose Acetate)의 구성비를 발견하였고, 이 필름으로 염색제 가능성을 제시한 이후 이온성 물질의 제거는 막분리 연구의 중요한 과제가 되었다 이후 Loeb & Sourirajan (UCLA)이 막을 균일하게 만들기 보다 막에 비대칭성을 갖게하면 투과율을 엄청나

**Table 1.** Performance of Polyamide type RO and Cellulose Acetate type RO

		Polyamide	Cellulose Acetate	
pH Range		2-12	4-6	Acid Addition
Operation Pressure(Kgf/cm <sup>2</sup> )		15	30	Energy
Rejection(%)	TES	99+	98	
	SiO <sub>2</sub>	99+	95	
Stability		More Stable	Less Stable	long term stability
Change		Flux ↓	Rejection ↓	
3 years later	Salt Passage	30% ↑	100% ^	IEX Regeneration
	Rejection	89% → 98.7%	98% → 96%	
Residue CI		remove	add	
Fouling Tendency		More	Less	

**Table 2.** Typical NF and RO Performance Specifications

	S	B	B'	B''	N
Process	Seawater RO	Brackish RO	Brackish RO	Brackish RO	NF
Geometry	spiral wound	spiral wound	Hollow Fiber	spiral wound	spiral wound
Material	Polyamide	Composite Polyamide	Aramid	Cellulose Acetate	Composite Polyamide
Surface Area	300 ft <sup>2</sup>	400 ft <sup>2</sup>	9100 ft <sup>2</sup>	528 ft <sup>2</sup>	37 ft <sup>2</sup>
Salt Rejection (min)	99.6%	99.0 %	95.0 %	98.0 %	70 % NaCl, 95% MgSO <sub>4</sub>
Flux	5000 gpd*	12000 gpd	37000 gpd	10500 gpd	12500 gpd
Pressure (max)	1300 psi**	600 psi	600 psi	600 psi	250 psi
Feed Flow (max)	process dependant	75 gpm	49.5 gpm	36.4 gpm	70 gpm
Feed Temperature (max)	45 °C	45 °C	40 °C	40 °C	35 °C
pH	4-11	3-10	4-11	4-6	3-9
Turbidity (max)	1.0 NTU	1.0 NTU	1.0 NTU	1.0 NTU	1.0 NTU
Residue Chlorine (max)	0	0.1 mg/L ↓	0	1.0 mg/L ↓	0.1 mg/L ↓
Max Recovery	17%	15 %	50 %	20 %	15 %
Max pressure Drop	process dependant	10 psi	10 psi	15 psi	process dependant

게 증가시킬수 있다는 연구보고가 발표됨으로서 막소재에 관한 문제는 획기적인 전환점을 맞이하게 되었다. 이 비대칭성 셀룰로스 아세테이트 막개발의 성공으로 상업화된 역삼투막의 개발이 본격적으로 진행되었다. 막 분리에 관한 이론적인 연구도 이 시기에 가장 활발히 진행되었으며 대표적인 것이 B. Riley 등에 의해 제안된 이론이다[5]. Riley는 역삼투막의 물질 수송에 관한 이론을 solution-diffusion model로 설명하면서 비대칭성 셀룰로스 아세테이트 역삼투막의 수송 메커니즘을 밝혔다. 현재 상업화된 CA계 막은 막의 두께가 0.25~1 μm의 조밀한 활성층과 수십

μm정도의 세공이 다수 존재하는 스폰지 형태의 지지층으로 구성되어 이 두층이 같은 재질로 되어있다는 것이 특징이다. 이들 두 층중 조밀한 구조의 활성층만이 탈염과정에 참여하며 지지층은 고압에서 견디도록 하는 역할을 한다. 염의 분리 작용을 하는 활성층의 두께가 전체의 두께에 비해 0.1% 도 안되는 이유는 투과 흐름에 대한 막의 저항을 최소한으로 줄이기 위함이다.

PA계 복합막은 막의 분리 기능을 담당하는 활성층과 지지층이 기본적으로 다른 재질로 구성되어 있다. 이 막의 제법은 막두께를 얇게하면 막투과율의 유속이

빨라진다는 용해 확산설을 기초로 하며, 2차 코팅법, 합침법, 계면중합법 등 여러 가지 방법이 있으나 주로 계면 중합법을 이용하여 제조한다. 복합막의 경우 비대칭막에 비해 막의 표면적을 훨씬 넓게 만들어서 단위면적 대비 생산수 양이 많으며 염제거율이 월등히 높은 특성을 갖는다.

초기 역삼투 분리막이 개발되었을때 많이 사용된 셀룰로사아세테이트계 역삼투 분리막은 운전가능한 pH가 좁고 높은 압력으로 운전하여야 하며 미생물 증식을 방지하기 위하여 염소를 투입하여야 한다는 점 등 여러 가지 단점이 나타나 현재는 거의 사용되지 않는 추세이다. 이에 반해 폴리아미드계막은 pH변화에 대한 안정성이 높고 낮은 압력에서도 운전이 가능하다. 제거효율도 뛰어나 현재 사용하는 역삼투 분리막의 주종을 이룬다. Table 1는 폴리아미드계 역삼투 분리막과 셀룰로사 아세테이트계 역삼투 분리막의 특성을 비교하였으며 Table 2에서는 RO와 NF, RO 중에서도 Spiral-wound Type과 Hollow-fiber Type의 막 불성을 비교하였다.

2.3. 폴리아미드계 역삼투막의 구조

역삼투막은 지지층과 활성층으로 이루어져 있으며 지지층은 다시 polyamide 막막을 코팅할 Table 면이 되는 다공성 polysulfone 지지층과 기계적 강도를 높여주는 polyester 직물로 만들어진 지지층으로 구분할 수 있다[5] Polyester 직물은 생산 공법에 따라 직포와 부직포가 함께 사용되며 두께는 약 90~150 μm로 polysulfone 캐스팅 시 용액의 침투능과 점착력이 선징의 중요한 인자가 된다. 대부분의 제조업체는 부직포를 사용하나 일본의 Toray사는 직포상에 폴리머 코팅을 하여 사용한다 Polysulfone 지지층은 미세 다공성 비대칭막으로 polyester 직물 표면에 polar aprotic 용매에 polysulfone을 녹인 용액을 얇게 바른 후 비용매계 용액에 quenching 시켜서 표면층과 다공층으로 이루어진 비대칭 한외여과막의 형태로 만든다. 용액은 약 100~150 μm로 부직포 상에 바르며 quenching 후 용매가 빠져나가면 약 40~60 μm의 두께로 남게 된다. Polysulfone 지지층은 (molecular weight cut off) 50,000의 한외 여과막으로 적용이 가능하다. 이렇게 만들어진 다공성 polysulfone 지지층에 다관능성 아민과 다관능성 아실할로겐 화합물을 계면중합하여 polyamide 복합막을 만든다 Polyamide 복합막막은 polysulfone 표면층에 얇게 입혀진 극박막 상태로 얻을 수 있으며 그 두께는 약 0.2 μm 미만으로 물질의 분리는 이 활성층에서 이루어진다 (Fig. 4).

2.4. 폴리아미드계 역삼투막의 분리특성

역삼투막 (RO) 또는 나노막(NF)은 정수 분야에서 사용되는 수처리 방법으로 물의 이동계수(transport coefficient)와 염의 이동계수(transport coefficient)의 해 성능이 결정된다[4]. 이동계수(transport coefficient)는 막의 단위 면적, 단위시간당 특정한 온도, 특정한 압력, 특정 pH에서 주어진 염의 농도에서의 물 또는 염의 수송량이다 일반적으로 물은 투과량

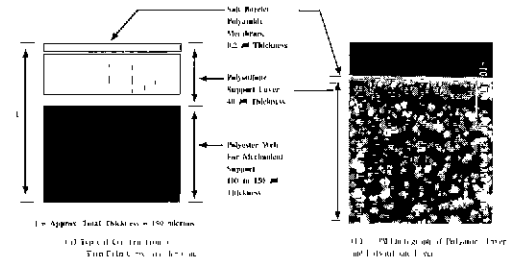


Fig. 4. Typical Construction of Thin Film Composite Membranes

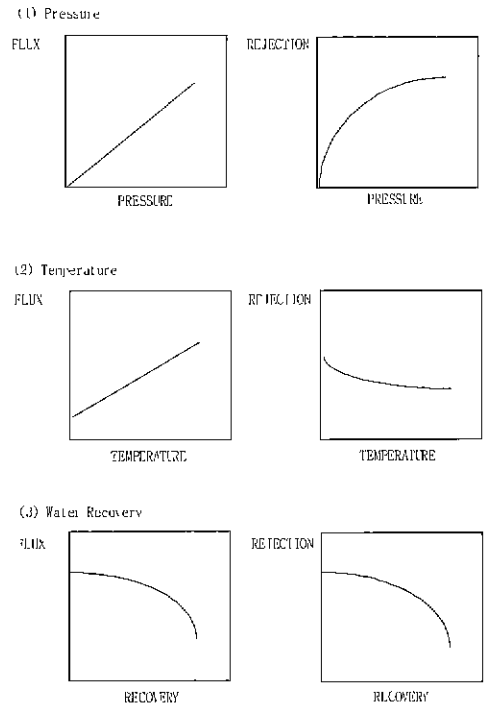


Fig. 5. The Effects of Applied Pressure, Feed Temperature, and Water Recovery on Membrane Flux and Product Water Quality of RO Membranes.

(flux)으로 표시하고 염은 투과율 (salt passage)보다는 배제율 (salt rejection)로 표시한다. 염제거율은 운전 조건에 따라 달라지지만 이동계수(transport coefficient)는 막이 가지는 고유의 특성이다. 물론 운전 조건에 따라 아주 미미한 차이는 있으나 정상 운전조건에서는 무시가능한 차이를 보인다. 이동계수(transport coefficient)와 배제율(rejection)을 수식으로 나타내면 아래와 같다.

$$A = \frac{F_w}{(\Delta P - \Delta \pi)} \quad (1)$$

A = 물의 transpot coefficient (sec<sup>-1</sup>, Pa<sup>-1</sup>)  
 F<sub>w</sub> = 막 단위 면적당 투과유량 (m<sup>3</sup> · m<sup>-2</sup> · sec<sup>-1</sup>)  
 ΔP = 막 투과 전후의 압력 차이 (Pa)  
 Δπ = 막 투과 전후의 삼투압 차이 (Pa)

$$B = \frac{C_p \cdot F_w}{(C_b - C_p)} \quad (2)$$

B = 염의 transpot coefficient (m<sup>3</sup> · m<sup>2</sup> · sec<sup>-1</sup>)  
 C<sub>p</sub> = 생산수의 염농도 (mol · L<sup>-1</sup>)  
 F<sub>w</sub> = 막 단위 면적당 투과유량 (m<sup>3</sup> · m<sup>-2</sup> · sec<sup>-1</sup>)  
 C<sub>b</sub> = 공급수의 염농도 (mol · L<sup>-1</sup>)

$$R = \frac{C_f \cdot C_p}{C_f} \times 100 \quad (3)$$

R = 염 제율 (%)  
 C<sub>p</sub> = 생산수의 염농도 (mol · L<sup>-1</sup>)  
 C<sub>f</sub> = 공급수의 염농도 (mol · L<sup>-1</sup>)

### 2.4.1. 압력 인자

일반적으로 물의 투과량은 압력과 정비례하여 (1) 식으로 설명이 가능하다 그러나 높은 압력으로 운전할 경우 막의 지속적인 유량 감소를 볼수 있다. 막의 compaction 현상과 fouling 축진으로 설명할 수 있다. Compaction은 잉여 압의 영향으로 일어나는 것으로 막의 구조가 치밀하게 되어 유로 막힘현상을 일으킨다. 공급수의 유속이 빨라지고 foulant가 막 표면방향으로 압력을 더 크게 받아 유량의 저하가 일어난다. 물의 투과량이 design된 시스템의 양보다 많을 경우 막의 표면에서는 농도 분극 현상이 일어난다 일반 운전조건에서 막표면에서는 이온 확산이 일어나 상층부의 bulk flow와 함께 시스템 밖으로 유출된다. 그러나 압력이 높아지면 막표면에서의 삼투압이 높아지며 공급 원수의 수질에 비해 막 표면의 유효 수질은 높은 농도로 형성되어 생산수질을 떨어뜨리는 결과를 가져온다.

### 2.4.2 온도 인자

온도에 따른 막의 물성 변화는 시스템의 엔탈피의 증감에 영향을 받는다. 운전 온도가 높을수록 막을 형성하는 활성층의 매트릭스가 이완되며 막을 통과하는 유량이 늘어나며 한편으로는 공급수에 녹아있는 염의 활동성이 증가하여 염의 배제율도 낮아지게 된다. 온도 상승에 따라 어느 정도까지는 염의 막 투과량이 늘어나지만 일반적인 다른 구동조건에 비해 크게 영향을 주는 인자는 아니다

### 2.4.3. 회수율 인자

회수율은 정제된 생산수량(물의투과량)에 대한 투입된 공급수량의 백분율값을 의미한다. 회수율의 상승은 실제 투입된 공급수에 비하여 농축된 물이 시스템 내에서 혼제되는 결과를 가져오기 때문에 실제 막이 느끼는 염의 농도는 공급수에 비해 높게 된다 예를 들어 회수율이 75%이상인 시스템에서 농축수의 농도는 원수의 4배로 높아지게 된다. 이 경우 막표면에서의 농도 분극에 의해 막이 실제 느끼는 삼투압이 증가하게 되고 운전 압력과의 차이는 줄어 유량의 감소와 염제거율의 감소를 유발하게 된다. 실제 회수율의 상승이 크면 클수록 (ΔP - Δπ) 값은 급격히 작아져 구동 동력 자체가 기하급수적으로 감소하여 막의 기능을 잃게 된다 또한 장기 물성의 측면에서도 심각한 문제를 유발하는데 농도 분극의 지속, 유량의 저하로 생긴 막표면에서의 유체 turbulence 저하로 스케일링이나 파울링의 원인으로 작용하여 막의 수명을 급격히 단축시키게 된다.

### 2.4.4. pH 인자

공급수의 pH는 막의 유량이나 염제거율에는 직접적인 영향이 거의 없다. 그러나 막의 재질에 따라 손상되는 경우가 있으므로 권장 pH영역을 가진다. 특히 CA계 역삼투 분리막의 경우 ester 관능기는 가수분해가 쉽게 일어나므로 pH 4~6의 비교적 좁은 영역에서 사용해야 하는 문제점이 있다. PA계 역삼투 분리막의 경우에도 막의 물성에는 영향이 적지만 막의 오염이란 부분에서는 pH를 가능하면 권장 영역내에서 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면 pH 7.7 이상에서 온도가 올라가면 실리카의 용해도가 급격히 올라가 스케일링의 문제를 일으킨다 또 카보네이트 또한 pH를 관리 수치 이상으로 올리면 문제가 된다 이 경우 pH를 낮추어주면 카보네이트의 용해도가 높아지고 또한 수소탄산염이온이 이산화탄소로 전환되므로 스케일링의 가능성이 낮아진다.

## 2.5. 역삼투 분리막 소재 개발 과정

막을 이용한 분리 연구 초기에는 이런 현상들을 이용한 분리 공정이 연구, 개발되지 못하였는데 그 이유로는 첫째, 고압에 견딜 수 있고 분리하려는 용액에 화학적으로 안정한 인공 고분자막이 부족하였고, 둘째, 낮은 열 내재율과 투과율로 인하여 제조된 막이 상업적으로 타당성을 갖지 못했으며, 셋째, 단위 부피당 넓은 막 면적을 갖을 수 있는 계를 조립할 수 있는 기술 부족 등이 그 주요인이었다.

1959년에 Reid와 Breton이 막의 소재로 사용가능한 셀룰로스 아세테이트 (Cellulose Acetate)의 구성비를 발견하였고, Loeb & Sourirajan (UCLA)이 비대칭성 셀룰로스 아세테이트 개발을 성공하며 상업화 가능성을 보인 이래 Francis 등에 의해 셀룰로스 아세테이트 복합 막막에 대한 개념을 정립하여 실용화하였다. Cadotte는 PEI (폴리에틸렌이민)와 TDI(톨루엔 디이소시아네이트)의 계면중합을 통하여 NS-100이란 복합 막막을 만들었으며 (1972년, North Star R&D Institute). 1978년 Filmtec에서 방향족 폴리아미드 복합막을 만들어 현재까지도 사용되는 역삼투막의 원천 기술을 개발하였다[7](Filmtec, Marketed "FT-30") Filmtec의 FT-30은 그 물성이 다른 역삼투 분리막에 비해 월등히 우수하여 역삼투 분리막 시장을 독점하였으나 1992년 US patent 4,277,344에 관한 권리가 미국 정부로 양양됨으로서 여러 기업이 경쟁적으로 개발, 상품화 하였다. 가장 두드러진 부분은 1995년 Hydranautics에 의한 "ES-10"의 개발로 기존 역삼투막에 비해 높은 유량을 생산하는 막이 시장을 선도하였다. 한국에서의 역삼투 분리막은 1990년대 중반까지도 전량 수입에 의존하였으나 1995년 새한에서 개발, 1997년 상업화에 성공하였다.

역삼투 분리막의 개발 동향은 약 10년 주기로 구분할 수 있다. 1970년대를 역삼투를 이용한 막분리 방법의 상업화가 연구의 주를 이루었으며 1980년대는 1978년 Filmtec에서 출원한 특허 US patent 4,277,344 방향족 폴리아미드 복합막을 피할 수 있는 공법이 주된 연구 과제이었다. 1990년대는 프레온 규제에 따른 대체 용매 공법 개발에 전력을 기울였으며 현재 그 성능을 향상시키기 위한 경쟁이 치열한 상황이다.

기능상으로 볼때 개발 초기의 역삼투 분리막은 고순도의 투과수를 얻고자 하는 경우에 사용되었다. 오늘날 그 적용은 더 광범위하게 적용이 되고 있고 설치나 운전 비용에 있어 더욱 더 경제적으로 발전해 오고 있다. 염수 (brackish water)의 처리와 가정용의 간단한 정수처리에서 시장의 성장이 이루어지고 있다. 역삼투막은 기술적인 면으로 판단할때 실용화의 정차

단계에 있다. 분리막 사업은 동일한 막의 새로운 용도 개발이 아니라 막 자체가 보다 우수하거나 새로운 용도에 맞게끔 개발되어 제조되어지므로 지속적인 성장이 예상된다

현재 상업화된 막은 멤류, 당류, 접착제류, 계면활성제류 등을 분리하는데 이용되고 있다 역삼투막의 가장 중요한 기능은 오염수의 정수부분으로 높은 수질의 물을 제조할 수 있다는 점과 하수로 방류되는 화학약품의 회수 등 환경 보전의 대안으로 핵심기술로 자리잡고 있다. 예를 들면 광산에서 흘러나오는 암모늄성 질소나 질산성 질소 이온들은 나노막과 역삼투막을 조합하여 설계된 시스템으로 제거가 가능하다. 역삼투 막분리 시스템에서는 먼저 전처리 필터는 일반적으로 큰 민지나 모래, 금속산화물, 녹 등의 입자를 제거하는데 사용된다 전처리 필터를 거친 다음으로는 활성 카본 필터를 사용하는데 이 경우 진류염소의 제거가 주 목적이다 역삼투 분리막은 세번째 단계에서 사용되며 이 단계에서 염이나 미생물 등이 제거된다. 저압형 역삼투 막분리 시스템은 이러한 시스템의 투자에 대한 중요한 경제적인 요인으로 되고 있는 설비비를 효과적으로 없애준다.

가장 이상적인 역삼투 분리막은 내염소성, 내화학성을 가져 세정이 용이하고, 높은 투과유량을 내며, 파울링이 작고, 전처리 비용을 최소화할 수 있으며, 운전 경비와 설치 경비가 작은 특성을 갖는 막이다. 물속에 녹아있는 잔류염소는 역삼투막의 내구성에 치명적이기 때문에 이에 대한 연구가 오랜 기간 진행되어 왔으나 현재까지 상업화된 실적은 없다

## 3. 역삼투 분리막 개발 현황

막분리 공정의 다양성에 의하여 역삼투막의 물성에 따른 특화된 막의 개발을 요구되고 있다. 높은 제거율, 높은 유량, 신화안정성, 내열성, 내화학성, 그리고 내파울링성이 막의 선점 최도가 된다. CA계 막이 상용화된 이래 각 부분별로 큰 발전을 이루어 왔으나 고유량의 막과 고염제거율의 막, 그리고 이온 선택성을 갖는 막이 지금까지 가장 중요한 이슈로 개발되어 왔으며 최근 내파울링성의 막으로 개발 흐름이 바뀌는 추세이다 이러한 물성 향상을 위하여 막의 표면 구조에 관한 연구[7-9], 계면중합 용매의 집축각 관계 연구[10], 표면 조성 연구[11], 개질 복합막 개발[12-13], 후처리[14-19], 플라즈마 처리법[20-23], grafting 방법[24-25], 표면구조-고분자 내부구조 상관관계[26-27] 등 다양한 연구 시도가 있었다. 그 결과 막의 유량과 염제거율 부분에 있어 비약적인 발전을

이루게 되었다. Fig. 6은 역삼투막의 개발 단계를 연대별, 물성별로 도식화한 그림이다

### 3.1. High Flux RO Membrane

1995년 Hydranautics의 고투과 역삼투막 "ES·10"의 출시 이후 대부분의 역삼투막 생산업체들은 역삼투 분리막의 투과유량 향상에 개발을 집중하였다. 역삼투 분리막의 투과유량 향상은 전처리 설비 용량을 줄여주며 에너지 절감, 운전 비용 감소 등의 효과가 있다. 고투과 역삼투막은 막의 물성, 모듈의 제조기술, 후처리 기술 등 다양한 기술적 진보로 현재 역삼투 분리막 회사는 대부분 유량 차별화 제품을 생산 판매하고 있다. 막의 물성은 표면 roughness의 조절을 통해 획기적인 개선이 일어났다. 아래 Fig 8은 고유량 막에 관한 연구결과로 첨가제효과 (a), Etching (b), 개질 복합막(c)에 관한 결과를 나타낸 것이다.

고투과막의 요구는 낮은 압력이 필요하거나 낮은 운전 비용이 요구되어지는 곳에서 필요하다. 설치비용, 운전 경비의 절감을 통하여 경제성을 확보하는 것을 특징으로 한다. 현재 멤브레인을 제조하는 대부분의 회사에서 고투과의 막을 개발 출시하였으며 Filmtec, Hydranautics, 제한의 제품이 경쟁을 벌이고 있다

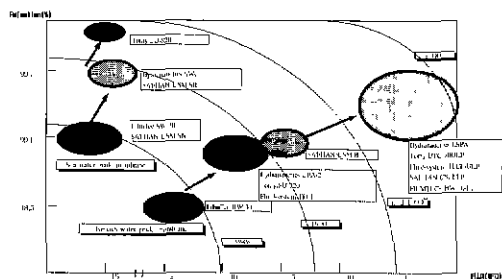


Fig 6. Recent Trend of RO Membrane Development.

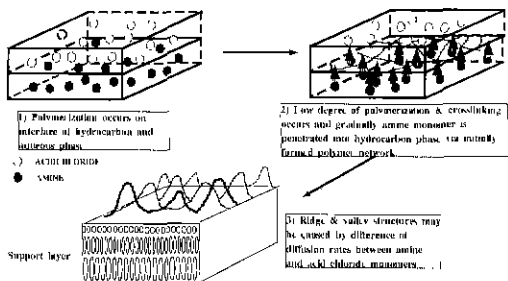
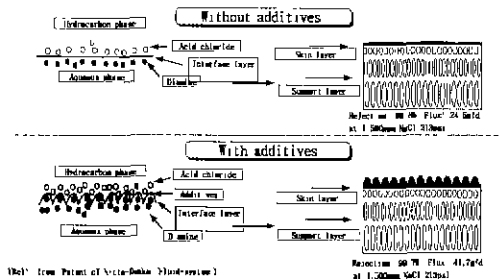


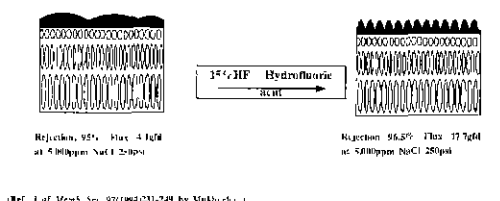
Fig. 7. Typical Mechanism of Interfacial Polymerization : Formation of Ridge and Valey Structure.

### 3.2. Fouling Resistant RO Membrane (FRM)

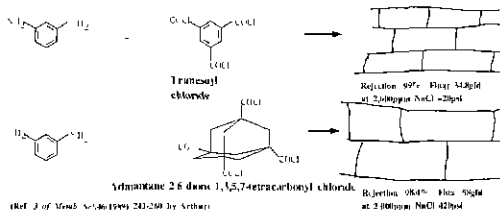
과울링이 작은 역삼투막 개발은 현재 Trisep의 X-20, Filmtec의 FR, 그리고 Hydranautics의 LFC가 출시되었으나 아직 검증이 되지 않고 있어 테스트만 진행중이며 상업화된 실적은 미미한 상태이다. 과울링의 안정성은 막분리 시스템의 영역 확장, 기존 시스템에서의 분리막의 수명연장, 운전 경비 감소 등의 잇점으로 아직은 상용화 되지 않았으나 향후 분리막 시장을 이끌어 나갈 새로운 분야로 예상된다. 이러한 요구들을 만족시키기 위해 막 재료에 대한 연구, 막의 구조 및 제조 (Fabrication) 기술의 연구가 진행되고 있다.



(a) Inducing the Fluctuation in Interfacial Polymerization by adding the chemicals in solutions



(b) Etching the surface : by using acidic chemicals



(c) Increasing the Pore size : By using the bulky acid chlorides

Fig. 8. Preparation of High Flux Membrane.

### 3.3. High Rejection RO Membrane

가장 대표적인 것이 높은 제거율을 요구하는 해수담수화용 역삼투막과 반도체초순수용 역삼투막이다. 고염제거율의 불성에서 가장 경쟁력이 있는 회사로는 TORAY로 알려져 있다. 해수담수화용 역삼투막은 2가지 유형으로 발전해오고 있다. 고염제거율 해수담수화용 역삼투막은 99.5%의 염제거율을 가지며 약 4000 gpd (15 ton/day)의 막 성능을 나타낸다. 반면 고투과 해수담수화용 역삼투막은 99.0%의 염제거율에 약 7500 gpd (27 ton/day)의 막 성능을 보인다. 위의 결과는 직경 8 인치, 길이 40 인치의 막 모듈에서의 측정 결과이다. 초기 생산된 단일한 물성에 비해 공급수의 특성과 생산수의 특성에 맞게 겹차 고기능, 고효율에 맞게 진화하는 모습을 보이고 있다[28]

해수담수화용 역삼투막은 해수로부터 높은 회수율을 유지한 상태로 음용수를 얻어내는데 필요하다. 일반적인 해수담수화용 역삼투막의 염제거율은 99.4%에서 회수율은 약 20~24%로 설계되고 있으나 최근 TORAY의 99.8% 염제거율을 나타내는 막의 개발로 회수율 48~52%의 설계가 상용화되어 설치되고 있다. 이러한 높은 회수율의 시스템에 적용되어 전처리 비용을 최소화하고, 운전 경비와 설치 경비가 작은 특성을 갖기 때문에 고가임에도 불구하고 널리 사용되고 있다. 해수담수화 설비가 50% 수준의 회수율을 보이기 위해서는 99.8% 이상의 염제거율과 1200~1400 PSI 에서도 안정한 물성을 확보하는 막이 필요하다.

유기물 제거의 경우 반도체 산업의 초순수 제조 공정에서 요구되어진다. 저분자량의 총 유기탄도 (total organic carbon)의 제거에서 염제거율은 아주 중요하다. 반도체 제조(labrication)에서 세척수는 TOC를 ppb 수준으로 관리되고 있으며 실제 일반 산업용 역삼투막은 사용이 곤란하다[29]. 현재 국내 반도체 라인에서 사용되는 초순수용 역삼투막은 전량 TORAY사의 특품이 적용되고 있으며 그외의 회사는 미국, 일본 전체에서도 적용 실적이 없어 현재 reference를 만들기 위하여 테스트 중이다. 물론, 반도체 회사의 모든 유틸리티 관리회사가 일본의 엔지니어링 업체임을 감안하더라도 TORAY 외의 제품의 reference가 없다는 것은 그만큼 높은 염제거율의 기술 확보가 어렵다는 것을 간접적으로 증명하고 있다.

### 3.4. 표준화

여러 가지 기술적인 진보와 용도 전개는 역삼투막 사업영역을 지속적으로 성장시켜 왔다. 복합막 모듈은 높은 성능을 지닌 해수담수화 막의 실용화를 가져왔으며 공업용수, 도서지방의 생활용수, 선박 조수기

등 여러 가지 상업용이거나 산업용으로서의 적용을 가능하게 하였다. 막 제조 분야에서는 외관 크기, 접속 부품 등에서 규격 표준화가 이루어져 실제 현장에서의 막모듈의 교체가 쉽게 이루어지게 되었다. 이런 표준화, 범용화 역시 역삼투막 사업의 꾸준한 성장의 요인이기도 하다.

### 3.5. Simulation

정보 처리 분야의 발전 또한 역삼투막의 진보를 가져다 주었다. 시카고 일리노이 대학에서는 시작된 역삼투막에서 일어나는 분리현상을 컴퓨터 시뮬레이션 연구를 통하여 해석은 이제 물론 정수 시스템 설계 및 시공 회사는 물론 역삼투막 제조사에서도 필수적인 연구분야로 인식되어 발전되어지고 있다. 알려진 프로그램으로는 Filmtec의 ROSA, Hydranautics의 RODESIGN, Osmonics사의 WINFLOWS32가 있으며 국내에도 세한of의 CSM-PRO2000이 최근 소개되어 현장에 적용되고 있다. 분자 농도학, 삼투압, 역삼투압, 전해질의 삼투 등의 물리적인 식들과 막 분리 운전에서 얻어낸 실험상수로 공급수의 수질 및 공급량, 역삼투압 모듈의 물성을 입력하면 적절한 역삼투 분리 시스템 공정을 제시하는 수준으로 실용화되었다.

### 3.6. 기초 과학 연구

분리하고자 하는 메질도 다양화되어 수용성과 비수용성 용액 모두 연구되어지고 있다. 메탄올 용액 뿐만 아니라 수용성 전해 용액에 대해서도 역시 새로운 역삼투 분리 메카니즘 연구가 진행되고 있다. 이온은 용액에 비해 훨씬 작은 크기를 가지에도 불구하고 막과 이온간의 표면에서의 상호 작용 때문에 반투막을 통과하지 못한다는 성질은 이미 알려져 있다. 즉, 용매 분자는 이온 주위에서 강하게 군집하게 되고, 이로 인해 이온의 유효 크기는 커지기 때문에 반투막을 통과하지 못하는 것으로 설명이 가능하게 되었다. 분자 단위의 시뮬레이션을 사용한 전기적 삼투 현상에 대한 연구도 현재 진행중이다. 이 연구는 궁극적으로 역삼투 분리가 더욱 효과적으로 이루어질 수 있는 기초 연구가 될 것이다. 전기적 삼투 현상에 대한 고찰은 균일한 전기장에 내에서 존재하는 비이온계 극성 혼합계에 대한 관찰을 중심으로 연구되어지고 있다.

이러한 여러 응용 분야에 적합한 역삼투막의 소재로서 보편적으로 요구되는 성질은 우선 높은 공급수 압력에 견디는 내압성, 내열성, 내염소성 및 친수성, 물에 대한 높은 침투성 등이다. 최근 의학 제조나 반도체 공업과 같은 고순도의 물이 다량으로 요구되는 산업이 활기를 띠고 있고 또한 각종 산업용 폐수의



처리 및 부방류 제에 의한 물의 재활용 문제가 대두됨에 따라 다른 분리공정에 비해 경제적이고 에너지 절약적인 역삼투 공정은 상당히 각광을 받고 있다. 또한 역삼투 수처리기술은 분리조작을 행할 때 상 변화가 수반되지 않으므로 에너지 소비가 탁월하게 적으며, 공정장치의 점유면적이 작고 장치가 모두 module 형태로 디자인 되므로 처리량에 따라 제의 크기를 자유롭게 조절할 수 있어 설비 투자에 대한 부담이 상대적으로 덜하다. 또한 소모품인 분리막 모듈만을 교환하여 주된 공정장치를 반영구적으로 사용할 수 있어 감가상각 측면에서 유리하며, 장치의 설치 후 신속한 운전으로 단기간 내에 수처리가 가능하여 투자 대비 회수율이 높은 장점이 있다.

그외에도 산화 안정성을 가지는 역삼투막, 염소화합물에 안정한 역삼투막 등을 요구한다. 산화 안정성은 염소에 의한 손상을 막기 위한 것으로 염소는 미생물에 의한 파울링 제거를 위해 막 분리 시스템에서 사용되는 제제이다.

#### 4. FOULING RESISTANT RO MEMBRANE (FRM)

FRM에 관한 연구는 학계보다는 기업을 중심으로 진행되어왔다. Fouling의 인자를 알아낸다고 해도 제현성있는 막을 제조하는 것 자체가 학계에서 진행하기에는 어려움이 많았다. Fouling에 관한 연구의 성과들이 조금씩 발표되어지기 시작하고 있으며, 그 결과의 발표 중 하나로 내fouling성 멤브레인이란 주제로 학회("Fouling Mitigation in Membrane", Israel, Jan 26~28,1999)가 열리고 여러 가지 성과들이 발표되기 시작하였다.

현재까지 발표된 개발 사례는 Trisep사의 X-20, Hydranautics사의 LFC1,2, FilmTec의 FR grade 등이 소개되어 있다. 각 회사별 개발 방향이 각각 다르며 적용 결과에 대한 자료 역시 자체 평가이므로 우열 여부는 나타나지 않았고 현재 신규 시장 승인을 위한 테스트가 진행 중이다.

Trisep사의 X-20이 최초로 시장에 나온 것은 1997년으로 Dupont사에서 개발한 기술을 사용하여 기존의 membrane은 X-linked fully aromatic polyamide인데 반해 특히 silica rejection과 표면이 smooth하고 표면 전하가 neutral한 Polyamideurea Membrane을 개발하였다. DuPont사의 Polyamideurea Membrane은 원래부터 Fouling Resistance를 지향한 것이 아니라 Filmtec의 polyamide 원천 특허에 대한 방안으로 개발한 결과의 부산물인 것으로 보인다 즉, 기

존의 polyamide membrane에 비해 유량이나 염제거율에서 그 물성이 다소 떨어지는 이유로 상업성이 없는 멤브레인을 내fouling성 막으로 용도 전제한 것으로 보인다. 기술을 제공한 Dupont사는 이런 Polyamideurea막을 이미 1988년에 개발 했으나, Trisep에서 이 기술로 상품을 내놓는 1997년까지도 이러한 결과에 대한 연구보고가 전혀 없고 아직까지도 표면 조도가 상대적으로 높은 Low Pressure Membrane에는 적용된 경우가 없는 것으로 보아 Polyamideurea막의 기본 특성은 polyamide membrane performance에 조금 부족한 사정을 설명해 준다 단량체 Design을 통한 기술 개발은 Trisep사의 X-20 이외에는 별 진전이 없는데 그 이유로는 Membrane을 만들는데 사용되는 단량체의 합성은 비효율적 및 단량체의 특성이 계면중합(interfacial polymerization)시의 까다로운 조건을 맞추지 못하였기 때문이다.

Hydranautics사의 LFC1,2가 나온 것은 1998년이다. LFC1,2는 표면 charge control과 roughness control을 의도적으로 한 상품으로 보인다. 1995년에 나온 Low Pressure Membrane (LP)이 아직까지 4년이 지난 지금까지도 상품성착에 어려움을 겪고 있는 지금까지의 시장 전개 방향으로 보아서 Fouling Resistance Membrane (FRM)도 시장 정착시까지 시간이 걸릴 것으로 예상할 수 있지만 LPM을 요구하는 시장과 FRM을 요구하는 시장은 상당히 다르기 때문에 시장 정착에는 LPM보다 빠르게 적용할 것으로 예상된다. LPM의 경우 기술적으로는 기존 TFC type의 RO막의 한계를 넘은 획기적인 제품으로 평가되었지만 실제 사용시 특히 산업용 현장에서는 넓어진 표면적 즉 표면 거칠기(조도)의 증가로 오히려 Fouling 현상이 증가되어 실제 사용이 주저되는 일이 많았고 또한 원래 산업용의 표준 운전 조건인 225psi보다 낮은 150psi에서 운전되어야 하는 이유로 기존 RO시설의 개조가 필요하므로 대부분 신규 RO plant에나 채택이 검토되므로 아직까지도 시장에 미치는 효과가 작은 것으로 보인다. 반면 FRM의 경우는 기존 사용되어지고 있는 RO module과 성능 및 운전 방법이 동일하고 수명은 오히려 길어졌으므로 단기간에 시장 진입에 성공할 수 있을 것으로 예측된다. 다만 아직까지 현장시험(field test) 결과가 부족하고 높은 Flux 제품과 가장 Fouling이 문제시되는 해수(seawater) 용에는 아직 적용되고 있지는 못하는 실정이므로 앞으로 유량이나 염제거율 등의 기본 물성 시장 향상을 통한 정착 시기가 어느정도 소요될리라고 본다. 첨가제 및 촉매 선정을 통한 morphology control 기술은 1990년대 들어서 가장 많은 발전을 한 기술로 low pressure membrane 기술은 여기에서 비롯되었

다. 이 방법을 이용하여 표면 전하의 조절을 시도한 회사들이 많았으나 아직은 획기적인 개선은 찾아볼 수 없다. 현재까지 밝혀진 바로는 FRM은 주로 표면 전하가 음전하성(-)인 표면을 grafting을 통해 중성로 바꾸어 Fouling 원인 물질의 전기적 흡착기능을 제어하는 것으로 알려져 있다. Trisep사의 X-20의 경우는 기존 Membrane의 단량체와는 달리 중합 후에 말단기가 neutral charge를 띄므로 단량체를 달리한 것 외에는 특별한 기술은 없는 것으로 보이나 Hydranautics사의 LFC1,2의 경우는 grafting coating으로 기존 Membrane의 표면 charge를 변화 시켜준 것으로 추측된다.

FilmTec의 경우 시제품(FR grade)을 내놓고 있지만 아직까지 산업용으로 적용된 실적은 찾아보기 힘들다. 그러나 FilmTec의 제품 설명 자료에 의하면 FR grade는 기존 역삼투막에 큰 단량체의 개질이나 후처리 없이도 모듈의 자동 rolling으로 진원도, 진척도를 향상시켜 유체의 막 투과 시 와류를 효과적으로 일으킴으로서 내 fouling성을 향상시킨 것으로 설명하고 있다. 모듈 제조 방법의 자동화는 물이 통과하는 막의 면적을 넓혀 단위 면적당 막의 부하를 줄여주는 효과도 함께 있으리라 예상된다.

#### 4.1. Fouling 원인과 기존 처방

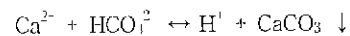
Fouling이란 원수 속에 존재하는 어떤 미지의 성분에 의해 Membrane 표면에 피막을 형성 또는 Membrane을 열화(劣化)시켜 Flux 및 제거율을 감소시키는 현상이다. 실제 산업용 멤브레인을 사용하는 현장에서는 더 구체적으로는 Fouling을 Scaling과 구별화할 필요가 있다. 이에 대한 구별은 현장에서의 시스템 운전 시 이상 발생에 대한 처방과 응급처치를 용이하게 해준다. Fouling은 미지 성분이 침전 없이 표면에 달라붙는 것이다. 즉 입자나 유기물질이 수압(hydraulic force) 또는 전기적 힘(electric force)에 의해서 막에 달라붙는 것이다. 반면에 Scaling은 화학적 변화에 의해서 물질이 침전되는 것을 말한다. 즉 카보네이트가 결정화 되어 침전되면 막 표면에 침전되는 것이다. 물론 Fouling과 Scaling은 동시에 일어날 수도 있다. 따라서 Membrane module의 해부를 통한 막표면 누적 물질의 화학적 분석을 통해 Fouling과 Scaling중 주된 원인을 찾아야하며 두가지 현상이 상호간섭을 일으키므로 Fouling Resistance는 보통 Scaling Resistance를 포함한다. 역삼투막이 개발된 이래 Fouling은 막사용에 있어서 가장 주된 문제였고 이를 해결하는 방법으로는 막 개발 내지 개선을 통한 방법보다는 다음에 제시하는 바와 같이

System적으로 해결하려는 방법이 많았다[4,30-33]

##### 4.1.1. 스케일링

Scaling은 RO막에 유입된 공급수가 막을 통과하면서 농축됨에 따라 농축수축의 이온 성분 농도가 점점 높아지게 되어 이 농도가 특정염의 용해도 한계치(solubility limit)이상의 농도에 도달될 경우 이온으로 존재하던 성분이 결합되어 막에 침전되는 현상이다. Scaling을 형성하는 염류에는  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  등이 있으며, 이들의 형성 여부는 막에 공급되는 유입수의 이온 농도, RO 시스템의 전화를 그리고 여러염들의 용해도 한계치 값들에 의해 결정된다. 그러나 해수의 경우에는 지역에 따라 전체 이온 농도(TDS)는 다르지만 각 이온의 조성 비율은 거의 일정하기 때문에 일반식 운전조건 범위인 30-45%의 회수를 조건에서는  $\text{CaCO}_3$  스케일만이 문제가 되고 다른 염의 스케일은 문제가 되지 않는다. 위에 언급된 각염들에 의한 Scaling 형성을 방지하기 위한 방법은 다음과 같다.

**산첨가** : RO 시스템의 원수로 사용되는 해수, 염수, 지하수 등은  $\text{CaCO}_3$ 로 거의 포화된 상태를 유지하기 때문에  $\text{CaCO}_3$ 에 의한 scale위험성이 존재한다.  $\text{CaCO}_3$ 의 용해도는 다음 반응식에 보인 바와 같이 pH에 의존한다.



따라서 산을 첨가하면 평형이 왼쪽으로 이동하여  $\text{CaCO}_3$ 가 용해된 상태로 유지하게 된다.

**Scale Inhibitor 첨가** : Scale Inhibitor는  $\text{CaCO}_3$ , 금속 황화물(주로  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ) 그리고  $\text{CaF}_2$  등의 Scaling을 억제하기 위하여 사용된다. Scale Inhibitor로 주로 많이 사용되고 있는 약품은 Sodium hexametaphosphate(SHMP)이다

**기타** : Scaling을 방지하기 위하여 사용되는 방법으로는 양이온 교환 수지가 충전된 softner를 통과시켜 scaling을 형성하는 Ca이온등을 Na 이온으로 치환시켜 scaling을 방지하는 방법, 그리고 lime softening 등의 방법이 사용되기도 한다.

##### 4.1.2. 금속산화물에 의한 오염

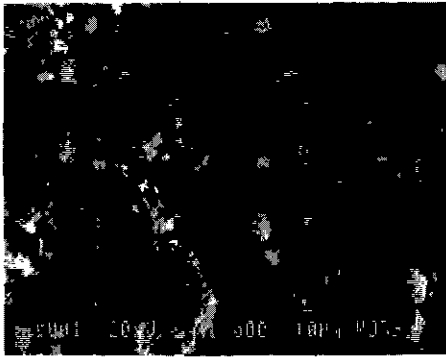
금속 산화물에 의한 막의 오염은 주로 Fe, Al, Mn 등에 의하여 일어나는데, 이들 성분은 공급수중에 함유되어 유입될 수도 있고, 전처리 공정에 사용된 장치

**Table 3.** Iron Concentration in Feed Water

Dissolved Oxygen in the RO feed	Feed pH	Max. Permissible Fe <sup>2+</sup> in the RO Feed
< 0.5	< 6	4.0
0.5-5	6-7	0.5
5-10	> 7	0.05

**Table 4.** Performance Data

	FLUX	REJECTION (%)	Flux Reducing Rate (%)
MPD/TMC	20	96.0	-
RE4040 BN	28	99.1	(5)
RE4040 BL	37	98.7	(12)
RE2012 LP	45	98.4	(18)

**Fig. 9.** Photograph of Fouling caused by Scale or Colloidal Silica

의 부식등에 의하여 형성되기도 한다. 금속산화물에 의한 막 오염중 가장 빈번하게 일어나는 것은 Iron이다 철(iron)이온은 Fe<sup>2+</sup>이온 형태로 존재할 경우 침전을 형성하지 않고 다른 2가 이온들과 마찬가지로 거의 대부분이 막에서 배제되어 막오염에는 문제가 되지 않지만 Fe<sup>2+</sup>이온이 O<sub>2</sub>나 Cl<sub>2</sub>등의 산화제에 의해서 Fe<sup>3+</sup>이온으로 산화될 경우 Fe(OH)<sub>3</sub>의 침전물을 형성하여 막에 오염을 일으키게 된다. Fe<sup>2+</sup>의 Fe<sup>3+</sup>로의 산화 정도는 원수중에 함유된 Fe<sup>2+</sup>의 농도, 용존 산소 농도, 그리고 pH에 따라 크게 좌우되므로 다음 Table 3의 조건을 만족하도록 공급수의 Fe<sup>2+</sup> 농도를 조절하여야 한다.

#### 4.1.3 Colloid 물질에 의한 오염

콜로이드성 물질은 0.5 - 1 $\mu$ m의 크기를 갖는 입자로 각 입자마다 음전하를 띠고 있어 서로 응집하지 않고 안정된 상태로 용액중에 부유하여 존재하지만 모듈내에 유입되어 농축된 이온들과 접촉하게 되면 각 입자의 전하층에 영향을 주어 서로 응집이 일어나 막에 오염을 일으키게 된다(Fig 9) 따라서 콜로이드를 일정 크기 이상 응집시킨 다음 침전조나 다층 여과기 등을 통과시켜 응집입자를 제거해주어야 한다.

콜로이드에 의한 막의 오염 가능성을 예측하는 방법으로는 탁도와 Silt Density Index(SDI) 값을 측정하는 방법이 있는데 SDI 값이 막의 오염을 예측하는 지수로 보편화되어 있으며, ASTM D4189에 측정 방법이 명시되어 있다. 즉, SDI는 0.45 $\mu$ m의 Filter에 시험수를 30psig의 일정압력하에서 통과시킬 때의 plugging 정도를 나타내는 지수이다.

측정 방법은 0.45 $\mu$ m의 filter를 설치한 다음 시험수를 30psig의 일정 압력에서 통과시킬때 초기에 500ml의 시험수가 여과 되는데 소요되는 시간 T<sub>i</sub>와 일정시간(보통 15분) 경과후 500ml를 여과하는데 소요되는 시간을 T<sub>f</sub>를 구하여 다음식으로 계산한 값이다.

$$SDI = PI_{30} / T_t (\%)$$

$$= (1 - T_i / T_f) / T_t \times 100$$

PI<sub>30</sub> = Plugging at 30 psig feed pressure

T<sub>t</sub> = Total test time in minutes(usually 15 but may be less if 75% plugging occurs in less than 15 minutes)

T<sub>i</sub> = Initial time(sec) required to collect 500ml sample after test time T<sub>t</sub>

#### 4.1.4. 미생물(biological matter)에 의한 오염

공급수 내에 미생물이 있는 상태로 막 내부로 유입되면 이들 미생물의 증식 및 성장에 의해 막면에 slime 이 생성될 수 있는 이상적인 조건이 된다. 따라서 미생물에 의한 막의 오염 가능성이 존재한다면 단시간안에 막의 성능에 커다란 영향을 줄 정도로 심화될 수 있다. 미생물에 의하여 막에 오염이 생길 경우 나타나는 증상으로는 모듈내의 압력 손실( $\Delta P$ )의 증가로 인하여 염배제율(Rejection)이 나빠지며 투과수량이 적어지는 막 성능 저하 현상이 나타난다(Fig 10). 이 경우 Cl<sub>2</sub> 가스나 NaOCl등의 약품을 주입하여 원수 중에 함유된 미생물들을 제거해주어야한다.

염소 주입의 효과는 염소 주입농도, 노출시간, 그리고 용액의 pH에 의존하게 된다 일반적으로 RO 공정에서 염소는 원수 취수 설비에 주입되며, 주입 농도는

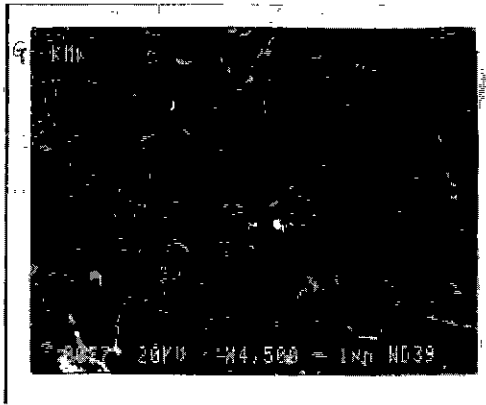
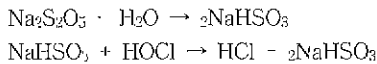


Fig. 10. Photograph of Fouling caused by Bio-foulant.

유입수의 미생물 및 유기물 농도에 따라 다르게 되므로 전처리 설비의 모든 위치에서 잔류염소 농도가 0.5 ~ 1.0mg/L를 유지하도록 초기 주입 농도를 결정한다. 이때 RO 시스템에 사용된 막이 polyamide와 같이 Cl<sub>2</sub> 와 반응하여 성능이 급격히 저하되는 재질로 되어 있을 경우에는 Cl<sub>2</sub> 로 처리된 공급수가 막에 유입 되기 전에 활성탄 여과기를 통과시키거나 Sodium bisulfite(NaHSO<sub>3</sub>, SBS)등의 약품을 주입하여 Cl<sub>2</sub> 을 제거해주는 dechlorination 과정이 병행되어야 한다 SBS는 Sodium metabisulfite(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)를 물에 용해시켜 제조되며, 다음과 같은 반응에 의하여 잔류 염소가 제거된다.



그리고 잔류 염소 제거를 위하여 SBS를 사용할 때 주의할 점은 SBS는 제조 농도에 따라 유효기간이 있으므로 이에 맞추어 용액을 사용하여야한다

#### 4.2. FRM (Fouling Resistant RO Membrane)연구 동향

##### 4.2 1. Morphological Study

지금까지 알려진 바에 의하면 초기에 개발된 Cellulose Acetate 역삼투막의 경우 현재 일반적으로 사용되고 있는 TFC(Thin Film Composite) Polyamide막에 비해 Fouling 현상이 상대적으로 적게 나타났다 이미 Fig 3에서 알 수 있듯이 CA 막은 PA 막에 비해 표면이 매우 smooth한 것을 알 수 있다 따라서 CA막에 비해 PA막이 Fouling 이 심한 이유

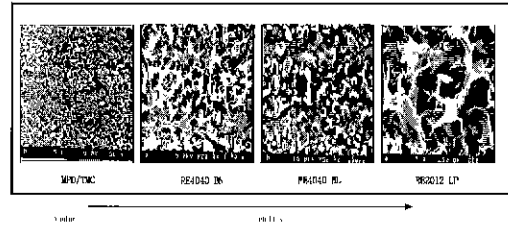


Fig. 11. SEM Photograph.

- \* RE4040 BN : Saehan Industrial Product, Regular Grade
- \*\* RE4040 BL Saehan Industrial Product, High Flux Grade
- \*\*\* RE2012 LP Saehan Portable Product, Advanced High Flux Grade

를 일단은 morphological한 것으로 볼 수도 있다

이러한 것이 더 확실하게 나타나는 것이 PA 막에서도 regular flux 막과 high flux 막을 비교하는 것이다 이 경우도 표면이 더 거칠은 high flux막이 일관적으로 fouling이 많이 일어난다. FE-SEM 사진은 유량과 표면 거칠기 관계를 보여준다(Fig. 11). 실제 고유량 막의 수명 문제로 RE 2012 LP 제조막을 산업 용에 사용하지 못하고 가정용으로만 사용하고 있다.

기존 막의 Flux를 높이는 노력은 최근까지 좋은 성과를 거두어 기존 막 대비 2~3배의 향상된 Flux를 보이고 있다 그러나 이에 맞추어서 막표면의 거칠기 또한 기존 막보다 상당히 거칠어져 Fouling현상은 오히려 심화되는 현상을 보였다 사실상 막 표면적을 높이기 위해서 거칠어진 것이지만 최근 연구에 의하면 단순히 막 표면적 증가에 의한 효과뿐만 아니라 막 내부 밀도 즉 polymer chain간의 mobility 또한 중요하다고 발표된 사례가 있으며 표면적 증가에 따른 Flux증가가 linear하지만은 않다는 결과도 보인다 따라서 기존 단량체를 사용하면서 적절한 첨가제 및 촉매를 사용하여 Flux는 기존 막과 유사 또는 향상시키면서 표면 거칠기는 기존 막과 유사 또는 하향시키는 연구가 진행되고 있다 이와 함께 Solid NMR의 분석 기술 발달로 polymer chain mobility를 역삼투막 성능과 함께 해석하고자 하는 시도가 이루어지고 있으며 이 분석법 역시 내Fouling성 역삼투막 개발에 큰 진보를 가져오리라 예상된다[26-27,34].

Fig. 12는 표면의 거칠기와 spacer의 영향에 따른 fouling 발생 현상을 설명한 그림이다. 아래와 같은 과정으로 fouling이 일어나게 되고 이런 것이 반복적으로 일어나면서 막 표면 전체에 걸쳐 Foulants가 누

적이 된다. 특히 미생물의 경우는 얇은 organic 또는 bio film이 형성되면서 film 두께가 두꺼워지는 현상이 발견된다. 만일 이런 film이 적절한 시기에 chemical cleaning 등의 방법에 의해 제거가 안된 상태에서 일정 한계까지 두꺼워지면 더 이상 막의 성능을 회복시킬 수 없게 된다. A, B는 모두 polyamide 막이며 A는 기존의 저유량 (17~23 gfd) 성능을 보이는 반면 B는 고유량 (35 gfd 이상)의 막을 개념도로 나타낸 것이다. 또 spacer와 flow water의 거리에 따른 유속의 차이를 보임으로서 fouling에 영향을 주므로 stend, thickness, direction 등이 선정이 중요하다

Fig. 13은 구상 입자인 경우 유체와 입자에 작용하는 힘들간의 관계를 나타내었다. Biofilm은 초기

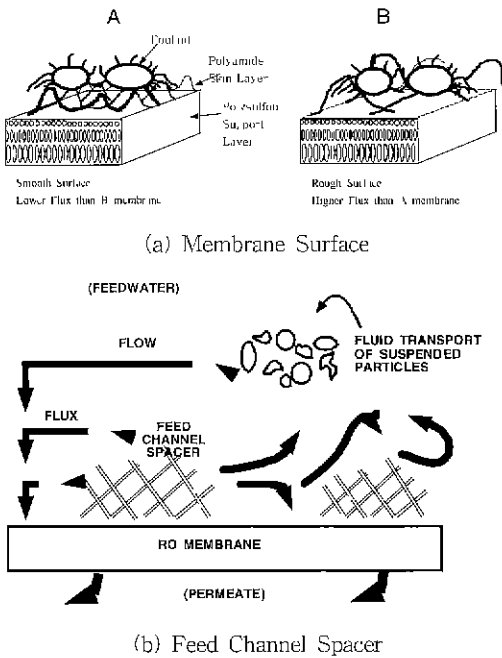


Fig 12. Effect of Roughness in Fouling Phenomena.

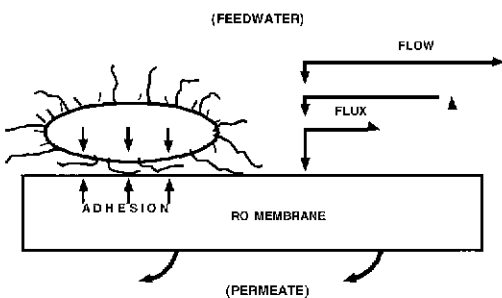


Fig. 13. Adhesion of Foulants

foulants seed의 고착에 일정 시간이 소요되기 때문에 서서히 증가하다 일정정도 시간이 경과하면 축적이 시작된다. 초기의 seed는 박과의 접촉에 의해 바로 고착되는 것이 아니라 수많은 결합-탈리가 짧은 시간내에 계속 반복되면서 서서히 쌓여가는 현상을 보여 준다. Fig 14에서 Level of Interference 단계를 지나는 것을 볼 수 있는데 이는 막 성능이 저하되는 bio film의 두께 이 전시점에 cleaning을 하여 film이 더 두꺼워지는 것을 막아야 막의 수명이 보장된다.

Fig. 15에서는 fouling이 일어나는 mechanism와 소요시간을 간략하게 설명하였다. 1차오염은 미생물 또는 그 외 유기입자들이 아주 짧은 순간 막의 표면에 부착되었다가 멀어지는 현상이 반복되어 진행된다. 이런 과정이 막의 전범위에서 진행되면 계속 부착되

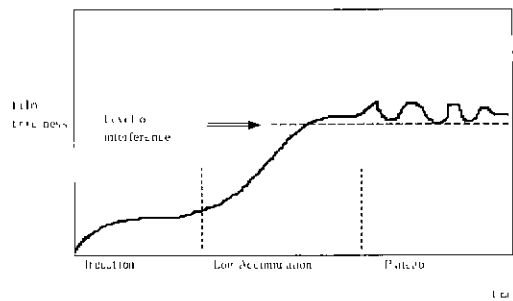


Fig. 14 Time Dependent Development of Biofilm Accumulation

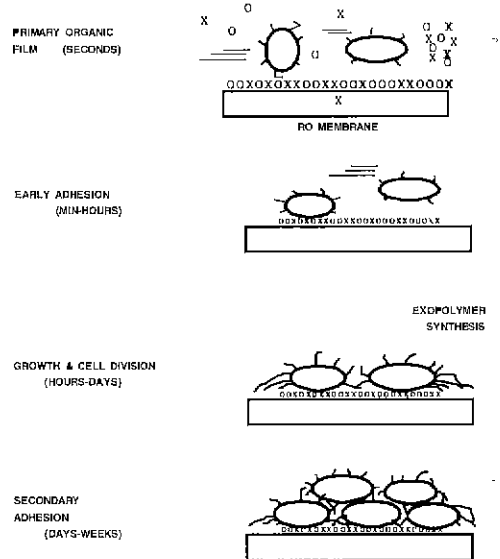


Fig 15. Fouling Growth Mechanism.

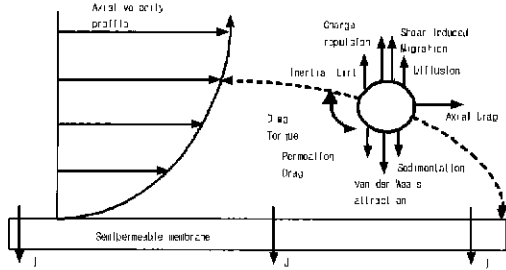


Fig. 16. Forth and Torque acting on a Charged, Spherical Particle Suspended in a Viscous Fluid undergoing Laminar Flow in Proximity of a Flat Porous Surface.

여기 있는 영역이 점차 늘어나게 되며 이들을 먹이로 미생물이 막표면에 쌓이면서 얇은 층이 형성된다. 여기에 계속적으로 미생물이 달라붙고 또는 성장하면서 exo-polymer라고 불리는 gel layer가 형성된다. 이때 primary organic film의 형성 속도는 막 고유의 성질을 따르며 미생물에 의한 2차 오염 속도는 공급수의 상태에 의존한다.

보통 필터를 사용할 때에는 tangential flow의 dead-end filter와 cross flow를 이용하는 cross flow filter로 구분되어진다. Dead end filter의 경우는 보통 거르고자하는 물질이 유체의 flow에 의해서 막표면에 전량 그대로 침적되는 type이므로 fouling 현상이라는 것은 별로 의미가 없다. 그러나 cross flow filter의 경우는 단순히 표면구조의 거칠기에 의해서만 fouling이 일어나는 것이 아니라 유체의 흐름과 입자의 형태 막표면 거칠기 등이 복합적으로 상호 작용하면서 이루어진다. 특히 일반적으로 사용되는 spiral wound type(나권형)은 일종의 유로(流路) 역할을 하는 mesh와 이를 둘러싸고 있는 막의 packing density도 매우 중요하다.

Fig. 16에 표시된 힘들 중에서 다음 4가지의 주요한 힘이 주로 유체속 입자에 작용한다.

- Inertial Lift
- Diffusion
- Shear induced migration
- Interaction induced migration

실제 막에서는 공급수의 유로를 형성하는 mesh가 있어 매번 fouling 양상이 틀려 지는데 이는 유로 역할을 하는 mesh가 보통의 흐름에 vortex를 일으키기 때문이다. 이를 근거로 fouling을 방지하기 위한 방법으로 mesh 구조, 두께등을 변경하는 등의 방법은 많

이 시도되었지만 근본적으로 fouling이 일어나는 곳은 막표면이므로 지금까지 별 효과는 없었던 것으로 보고되고 있다.

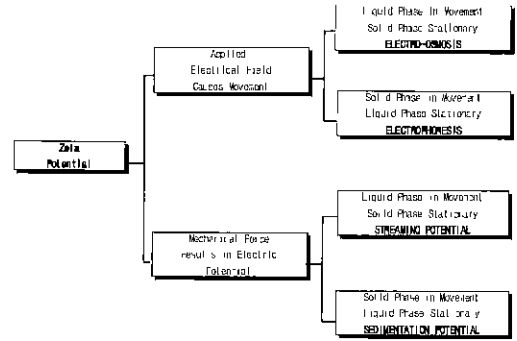


Fig. 17. Various Phenomena induced Zeta Potential.

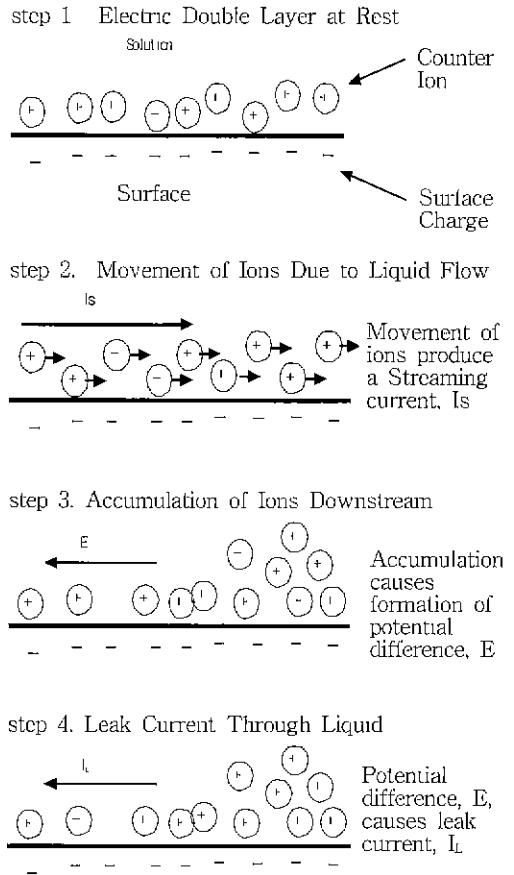


Fig. 18. Streaming Potential caused by Charge Accumulation

4.2.2 Surface Charge와 Fouling

표면 구조 못지 않게 최근 들어서 fouling 현상의 원인으로 중요시되고 있는 것이 표면 전하다[35-36]. CA Membrane의 경우 cellulose acetate구조내에 진하를 가지고 있는 부분이 없기때문에 표면 전하도 neutral하다 그러나 Polyamide막의 경우 대부분 생기는 말단기가 -COO<sup>-</sup> 이므로 표면전하가 anionic 상태를 유지한다. 표면상의 전기 현상은 정적인 상태에서는 오히려 별 영향이 없지만 흐름이 있는 동적인 상태에서는 그 효과가 증대된다 따라서 실제 membrane 사용시에 일어나는 전기적인 현상은 electrokinetic(Zeta) Potential을 측정함으로써 관찰할 수 있다. Zeta Potential은 Fig. 17과 같이 4가지의 다른 현상을 일으킨다. 이중에서 실제로 Membrane에 관찰된 현상을 측정하는 것은 streaming potential이다.

Streaming potential은 electrolyte(전해질)막이 하전된 표면을 흐를때 일어나는 것이다 처음에는 hydraulic pressure에 의해서 유체의 net charge가 이동하며 이때 streaming current가 생기고 이것에 의해 전위차(potential difference)가 형성된다. 이 전위차는 charge의 기계적 이동을 방해하고 동시에 ion diffusion과 electro-osmotic flow에 의해 역전도(back conduction)가 일어난다. 이런 두가지 흐름에 의해 생긴 charge의 이동을 leak current라고 한다. 평형에 도달하면 streaming current가 leak current를 상쇄시키고 이 때 측정할 전위차가 streaming potential이다. 이러한 과정을 통해 charge에 의한 fouling seed

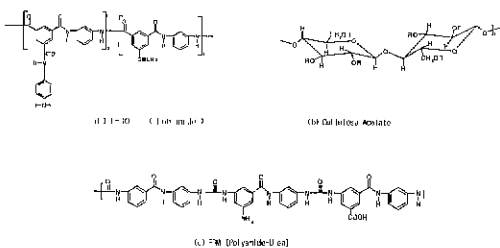


Fig. 19. Molecular Structure of various membrane.

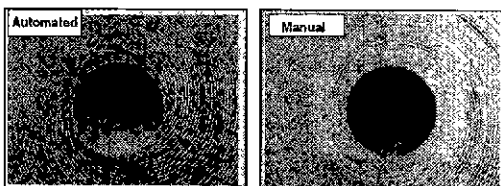


Fig 20. Autorolling and Manual-Rolling Module.

를 trapping 하는 작용 기작을 능동 분극현상으로 설명하면 Fig. 16와 같이 나타낼 수 있다.

Trisep사의 X-20으로 미루어보아 단량체를 달리 해줌으로써 표면 전하를 control 해줄 수 있다는 것이 제시되었다(Fig. 19(c)) 그러나 역삼투막의 skin layer를 만드는 계면중합에 맞는 단량체는 수용성 물질과 hydrocarbon층에 녹는 아실 할라이드로 나누어지고 이 두 단량체간의 반응성도 매우 좋아야하므로 실제 조건에 맞는 단량체들을 합성하는 일은 매우 어려운 작업이 될 것으로 예상된다. 표면의 charge group을 없게 하거나 상대 charge를 삽입하여 중성으로 하는 것 또한 반응 조건에 맞는 단량체 제조를 더욱 어렵게 할 수 있다.

따라서 charge에 대한 효과 및 morphology를 더욱 smooth하게끔 하는 단량체 설계와 이외에 세균에 대한 활성이 있는 functional group을 삽입하고 또한 surface energy를 감소시키는 functional group을 함유하는 단량체를 선정하여 foulants의 adhesion 능력을 감소시키는 연구들이 진행되고 있다.

현재 Hydranautics(LFC1,2) 및 FilmTec(FR1,2)의 fouling resistance membrane이 채용하고 있는 방법은 grafting을 통한 표면 전하 control 기술로 추측되며 주로 음이온으로 하전되어 있는 막의 표면에 양이온을 갖고 있는 유기분자를 grafting으로 도입하여 전체적인 막표면 전하를 neutral로 만들어 주는 것으로 보인다 그러나 반응성이 이미 저하된 말단기에 주로 반응시키는 것이기 때문에 말단기의 활성화 및 반응성 높은 유기물질 또는 비교적 가혹한 반응조건이 있을 수 있으므로 자칫하면 기존 막물질을 저하시킬 수도 있다. 따라서 기존 회사들이 개발한 제품이 아직까지 내구성이 좋아야하는 해수담수화용에는 이 내fouling성 역삼투막을 적용 못하는 이유가 아닌가 추측된다. 따라서 severe한 반응 조건이 필요 없고 비교적 활성이 적은 grafting 물질을 사용할 수 있는 UV curing, plasma treatment등을 사용하여 기존 물성을 유지시킬 수 있는 방법들이 대안으로 제시되고 있다.

4.2.3 자동 Rolling을 통한 Module의 최적화

나선형 module은 증공사막 type의 모듈에 비해서 fouling현상이 많이 줄어든 모듈이지만 실제 현장에서는 fouling 제거가 더욱 향상이 필요하다. 대규모의 수처리 시스템은 정상적인 전처리 과정을 거치지만 중소규모의 영세한 수처리 시스템에서는 완벽한 전처리가 부족하므로 막의 파울링 저항성에 대한 분석이 필요하다. 파울링 속도 예측은 초기 시스템 설계를 결

정하는 가장 중요한 인자가 된다. 원수의 수질과 처리수의 유량, 진처리 후의 수질, 회수율, 가동 조건에 따라 처리수의 수질, 유량, 수명등을 예측하는 computer에 의한 simulation에 관한 연구 결과가 상용화되었다. 그러나 실제 Field에서 보이는 파울링 현상 결과와는 차이를 보인다. 원인으로 예상되는 것으로 아래 세가지 이유를 들 수 있다.

- 모듈 진원도
- 접착제 분무로 인한 모듈 ending부분의 어긋남
- 수동 winding 시 tension 차에 의한 모듈 안쪽과 바깥쪽의 유로 간격 차이 발생

FilmTec사의 주장에 의하면 수동 winding에 따른 모듈 진원도 부족으로 유로내 와류 형성이 fouling을 가속화 시킨다는 주장이다. 모듈의 자동 rolling으로 모듈의 진원도만 개선하면 막의 개질없이도 내fouling성을 향상시킨 것으로 제품의 설명을 한다. 또한 가공시 모듈내부에 존재하는 dead-volume과 유체의 균일한 흐름을 방해하는 굴곡 등이 생겨나 fouling을 심화시킨다. 실제 dead-volume이 예상되는 모듈 중심부의 파울링이 선행되고 그 주위로 오염물질들이 번져가는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 Membrane 자체의 fouling resistance를 증가시켜주는 것 외에도 모듈 자체의 개선도 필수적이다. 해결 방안으로 제시하는 가공방법은 아래와 같은 방법들이 있다.

- 자동 Rolling
- 정밀 자동 채단
- 초음파 용착에 의한 접착

이와 같은 모듈의 제조 기술에 관한 개발 역시 내 fouling성 역삼투막의 개발의 한 영역으로 발전되고 있다.

최근에 미국 Dow의 계열사인 FilmTec은 산업용 big size module(8 inch, 4 inch)을 자동으로 rolling할 수 있는 설비를 갖추었다. 이에 따른 모듈의 진원도 향상이 이루어져 이를 응용한 sample이 나오고 있다. 현재 멕시코 (화학공장의 Plants)에서 최근 2년 동안 test한 총 모듈수가 2,000개를 상회하며 bio-fouling이 잘 일어나는 온도인 10°C~32°C에서 진행되고 있다. 1992년에 기존 모듈 설치시 결과는 bio-fouling이 매우 심각하게 발생하여 평균 2.3주에 1번씩 cleaning 실시하였으나 biofouling resistant module (BW30-365FR)을 Plant에 같이 설치하여 2년동안 비교한 test 실시 결과 24-25주에 1번씩 cleaning 주

기를 갖는 결과를 얻었다고 한다.

#### 4.2.4. 국내 Fouling Resistant Membrane 개발

현재 국내의 국내 fouling resistant membrane 개발은 아직 실적이 없으나 1999년 산업자원부 공업기반 과제 지원으로 2개 기업에서 개발을 진행 중이다. FRM의 가장 중요한 요소는 막표면구조와 막표면전하, 그리고 유체 흐름에 모듈 제조법 개선인 것으로 추측된다. 지지층 고분자의 개선, 단량체의 개선, 첨가제의 개발, surface charge의 조절, surface roughness의 조절, 모듈 제조 자동화 기술 등 여러 가지 복합 기술의 결과가 이상적인 내fouling성 역삼투 분리막을 만들어낼수 있으리라 보인다.

(주) 세한의 경우 기존 막의 Flux를 높이는 노력은 최근까지 좋은 성과를 거두어 기존 막 대비 2~3배의 향상된 flux를 보이고 있다. 그러나 이에 맞추어서 막 표면의 거칠기 또한 기존 막보다 상당히 거칠어져 fouling현상은 오히려 심화하리라는 결과가 예상되었다.

사실상 막 표면적을 높이기 위해서 거칠어진 것이지만 최근 연구에 의하면 단순히 막 표면적 증가에 의한 효과뿐만 아니라 막 내부 밀도 즉 polymer chain간의 mobility 또한 중요하다는 사실이 (주)세한과 서울대의 공동 연구에 의해서 밝혀졌고 표면적 증가에 따른 flux증가가 linear하지 않다는 것을 AFM 측정에서 알 수 있었다[26]. 새로운 monomer를 통하여, 또는 기존 monomer를 사용하면서 적절한 첨가제 및 촉매를 사용하여, flux는 기존 막과 유사 또는 상향시키면서 표면 거칠기는 기존 막과 유사 또는 하향시키는 방향으로 진행하고 있다. 이와 함께 지금까지 연구된 Solid NMR에 의한 polymer chain mobility를 membrane flux의 척도로 사용할 수 있도록 진행시켜 여태까지 논란이 되고 있는 역삼투막에 대한 투과 이론을 정립할 수 있도록 연구 중이다. 이와 함께 grafting을 통한 표면 전하 control 기술을 개발하며 생산 기술 부분으로 자동 rolling을 통한 module의 최적화에 대한 설비 설계 작업을 진행 중이다.

그러나 위와 같은 기술이 개발되더라도 fouling resistance가 non-fouling 일 수는 없다. 따라서 전처리를 최대한 효율을 높여주고 또한 operation cost를 줄여 줄 수 있는 back washable MF/UF와 fouling resistance membrane이 같이 사용되는 RO system이 근시일안에 기존 RO system을 대체하리라고 생각된다. 현재까지 전진사들의 field test에 의하면 module 수명은 약 30% 연장되고 운전 경비는 약 50%까지 절감된다는 report가 공개되고 있는 실정이다. Chemical dosing설비가 사라지고 MF/UF 설비가 대신 들어서는



추세이다. 이러한 system은 자동 운전이 가능하므로 인건비 또한 상당히 절감 할 수 있을 것으로 예상된다. 물론 아직은 back washable MF/UF system과 RO system 의 경제성이 떨어지지만 물부족 및 환경오염이 심화되어 수요가 늘어나고 기술의 혁신으로 비용이 낮추어지면서 기존 지표수에 의존하는 현행 기술을 점차 대체하리라고 예상할 수 된다.

## 5. 결 론

이상에서 살펴본 바와 같이 역삼투 분리막은 기존의 막에 비해 급격한 물성의 향상으로 산업 전분야에 걸쳐 그 용도가 점차 넓어져 가고 있다. 이러한 물성의 향상은 FRM 개발에 있어 볼수 있듯이 어느 한 분야의 발달만으로는 이루어지기가 힘들다. 복합적인 기술의 개발의 결과 바닷물부터 가정용 음용수까지 정수가 가능해진 현재 국내에서도 그 수요가 점차 늘어나고 있는 추세이다

막 분리를 이용한 수처리 분리막 개발은 국내에서 많은 연구가 진행되어 왔으나 대부분 중공사를 이용한 한외여과막을 상업화하였으며 역삼투 분리막의 연구는 일부 대학, 국가 연구기관, 그리고 기업에서 진행해오고 있다. 특히 (주)새한은 1996년 가정용 역삼투막으로 상업화에 성공한 이후 1997년 산업용 역삼투막, 1998년 고유량 역삼투 분리막, 1999년에는 나노여과막과 해수담수화용 역삼투 분리막을 개발하여 현재 필드테스트를 진행중이다.

하지만 앞에서 기술한 경쟁사와 같은 개발 추세를 따라가지 못하면 아주 짧은 시간에 기술 격차가 벌어질 것은 자명하다. 물론 국내에서도 high rejection 해수담수화 분리막, high flux 산업용 분리막, 나노여과막, 그리고 fouling resistant 역삼투 분리막에 대한 상품화 연구가 진행중이며 반도체 초순수용 역삼투분리막 역시 기초 연구가 진행중이다. 하지만 갈수록 높아지는 기술 장벽과 정부의 관심 부족, 아직은 작은 국내 시장, 그리고 첨단 분석 기술 등의 이유로 앞서가는 기술의 도약을 따라가기에는 역부족인 실정이다. 그러므로 상업성, 기술성, 정책 지원 등을 감안한 역삼투 분리막 개발의 경우 다음과 같은 부분에 있어서 심도있는 연구가 진행되어야 할 것이다.

- 막막 및 모듈 제조 기술의 향상
- 고유량, 고평제거율, 내열성, 내pH성, 모듈의 제조
- 장기 물성 안정성 확보
- 낮은 fouling성, 세정 기술 개발
- 시스템 설계 기술의 향상
- 에너지 효율성 향상 시스템 개발, 저오염 시스템의

- 개발, 보다 효율적인 공정 설계
- 국가 정책의 관심
- 수자원 확보 방안으로서의 정수 시스템 검토, 해안 도서 지역의 정수 시스템 지원

즉, 멤브레인 제조업체는 보다 우수한 제품을 개발해야만 생존이 가능하지만 그외 시스템 개발, 엔지니어링 기술의 축적, 에너지 효율 향상, 국내 reference 확보 등에서 세계적인 경쟁력을 갖추기 위한 국가 연구기관과 시스템 설계, 엔지니어링 업체, 대학 등의 공동 노력이 필요하다.

## 참 고 문 헌

1. 한국 수자원 공사, "국내 해수담수화 기술의 타당성 조사", (1995).
2. 김병덕 외, "역삼투식 복합 담수화 시스템 개발을 위한 요소기술 개발", 한국 기계연구원 (1999).
3. M. E. Williams, D. Bhattacharya, R. J. Ray, and S.B McCray, "Selected Applications Reverse Osmosis" in Membrane Handbook, K.K. Sirkar and W.Ho, eds., Van Nostrand Reinhold, NY (1992).
4. M. C. Wilbert, F. Lertz, E. Abart, B. Boegli, and K.linton, "The Desalting and Water Treatment Membrane Manual. A Guide to Membranes for Municipal Water Treatment (2nd Edition), Water Treatment Technology Program Report No.29", US Department of The Interior, Bureau of Reclamation (1998).
5. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology (2nd Edition)". Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1996).
6. R. L. Reily, "Reverse Osmosis" in Membrane Separation System. U.S.Department of Energy. Pub. Department of Commerce. National Tech. Information Service, 5, 1 (1990)
7. R. J. Peterson, J. Memb. Sci., 83, 81 (1993).
8. R. J. Peterson and J. Cadotte, "Thin Film Composite Reverse Osmosis Membranes" in Handbook of IndustryMembrane
9. S. Y. Kwak, S. G. Jung, Y. S. Yoon and D. W. Ihm, J. Polym Sci -Phys., 37, 1429 (1999).
10. V. Gekas, K. M. Persson, M. Walgren, and B.Sivik, J. Memb. Sci., 72, 293 (1992).
11. C. R. Bartels, J. Memb. Sci., 45, 225 (1989).

12. S. D. Arthur *J. Memb. Sci.*, **46**, 243 (1989)
13. K. Ikeda and J. Yomaschke, *Desalination*, **96**, 113 (1994).
14. T. Sano, T. Shimomura, and I. Murase, U.S. Patent 4, 268, 662 (1981).
15. D. R. Abayasekara and R. L. Henn, U.S. Patent 5, 209, 850 (1993).
16. F. F. Stengaard, U.S. Patent 5, 091, 086 (1992).
17. H. P. Gregor, L. T. Hodgins, J. Kassotis, and E. Samuelson U.S. Patent 5, 059, 659 (1991).
18. R. F. Fibiger, M. J. Colucci, D. J. Forgach, R. A. Wessling, and D. L. Schmidt, U.S. Patent 4, 909, 943 (1990).
19. H. D. W. Roesink, C. A. Smolders, M. H. V. Mulder, and D.M.Koenhen, U.S. Patent 4, 798, 847 (1989).
20. P. W. Kramer, Y. S. Yeh, and H. Yasuda, *J. Memb. Sci.*, **46**, 1 (1988)
21. M. Kawakami, Y. Yamashita, M. Iwamoto, and S. Kagawa, *J. Memb. Sci.*, **19**, 249 (1984).
22. A. T. Bell, T. Wedeven, and C. Johnson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1911 (1975).
23. J. Y. Lai and Y. C. Chao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2293 (1990).
24. S. Takigami, F. Kobayashi, and Y. Nakamura, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **25**, 63 (1987).
25. F. Vigo and C. Uliana, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1197 (1989).
26. S. Y. Kwak, S. G. Jung, Y. S. Yoon and D. W. Ihm *J. Polym. Sci.-Phys.*, **37**, 1429 (1999).
27. S. Y. Kwak, S. G. Jung, and D. W. Ihm, *J. Memb. Sci.*, **158**, 143 (1999).
28. A. Kulkarni, D. Mukhrjee, William, and N. Gill, *J. Memb. Sci.*, **97**, 231 (1994).
29. T. H. Meltzer, "High Purity Water Preparation (2nd Edition)", Tall Oaks Publishing, Inc. (1997).
30. 최광호, "막분리응용:역삼투", 자유아카데미, (1996).
31. K. Riedl, B. Girade, R. W. Lenki *J. Memb. Sci.*, **139**, 155 (1998).
32. S. F. E. Boerlage, M. D. Kennedy, P. A. C. Bonne, G. Galjaard, and J. C. Schippers, *Desalination*, **113**, 231 (1997).
33. E. G. Dalton, *Desalination*, **113**, 227 (1997).
34. 박승엽, "고성능 역삼투 복합막의 성능 최적화에 따른 막 표면 형태와 박막 고분자의 화학 특성 및 분자운동 연구", 서울대 공학연구소 (1999).
35. 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).
36. M. Elimelech, W. H. chen and J. J. Waypa, *Desalination*, **269**, 113 (1994).