

나노과학을 적용한 해수담수화용 역삼투막 개발

김명숙 · 박지웅

1. 서론

최근 산업화와 인구증가로 산업 폐수와 생활 하수의 방류량이 늘어 수질오염과 지구 환경변화로 인해 수자원의 관리가 중요한 이슈로 대두되고 있다. 또한 전세계적으로 농업, 공업, 생활용수에서 담수의 수요가 급격히 증가하고 있어 세계 물 부족 현상이 심각한 문제로 떠오르고 있다. 기존의 담수원인 하천수나 호수수만으로는 공급이 부족하게 되어 새로운 담수원이 필요하게 되었으며 지구상에 풍부한 바닷물을 담수화하는 일이 세계적 물 부족 현상을 해결해 줄 것으로 기대된다.

수처리를 위한 막 분리공정은 지난 10여 년간 괄목할만한 성장을 이루게 되었다. 이 중에서 역삼투법은 해수 담수화 방식 중 일부 산유 지역에서만 행해지던 증발법을 대체하는 차세대 공정으로 주목을 받으며 활발히 연구가 진행되고 있다. 여러 나라에서 해수담수화를 차세대 국부창출의 원동력으로 여겨 대형 프로젝트들을 수행하게 되면서 더욱 급격히 성장하게 되었다. 이러한 동향기운데 막 분리 기술은 경제성을 높이기 위해 높은 염 배제율을 유지시키면서 낮은 가동압력에서 유량을 향상시키기 위한 소재를 개발하는 것에 초점이 맞추어져 왔다.¹ 해수의 삼투압은 약 350 psi 정도이고 해수담수화 역삼투막의 개발 초기에는 1,500 psi의 높은 압력에서 가동하였으나 현재 대부분의 상업화된 역삼투 공정에서의 가동 압력은 600-1,000 psi로 줄어들었다.

현재 상용화된 폴리아미드 역삼투막은 초기 개발 이후 다양한 방법으로 그 성능이 향상되어 현 수준의 역삼투 공정 개발에 기여하게 되었다. 그럼에도 불구하고 현재의 폴리아미드 역삼투막은 해수담수화 기술이 상용화되는데 필요한 경제성과 성능을 갖추고 있지 못하다. 획기적으로 유량, 염배제율, 내구성 등이 향상된 차세대 역삼투막 소재의 개발을 위해 새로운 구조의 고분자를 합성하거나 기존의 막소재를 개질하고자 하는 시도가 선진국 기업들을 중심으로 지속되고 있다. 이와 더불어 최근 다양한 소재 분야에서 나노과학의 개념을 적용하여 성능 등을 획기적으로 향상하고자 하고 있으며 해수 담수화 역삼투막 등 분리막 분야에서도 이미 이러한 연구가 진행되고 있다.

이에 본 총설에서는 우선 현재 상용화된 폴리아미드 역삼투막을 소개하고 해수담수화용 역삼투막으로서 가진 문제점을 해결하기 위

한 막의 개질 방법 등을 간략히 정리한 다음, 최근에 발표되고 있는 나노과학을 해수담수화용 분리막에 적용한 연구결과들을 중점적으로 소개하고자 한다.

고분자 역삼투막 소재에 대한 보다 개괄적인 소개는 본지 제 5권 2호 124-131쪽에서 다루고 있어서 본고에서는 자세한 설명은 생략하고자 한다. 참고로 고분자 역삼투막 소재에 대해 잘 소개된 문헌들을 인용해 놓았다.²⁻⁴

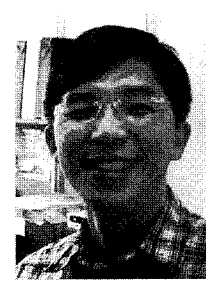
2. 본론

역삼투압 모듈의 경우 단위부피당 specific flux는 현재 상용화되어 있는 것의 10배 정도의 향상을 목표로 하고 있다. 이같은 높은 투과율을 가지면서 염제거율이 높고 막오염에 대한 저항성이 향상된 신개념의 분리막을 개발하기 위해서는 막소재의 획기적인 발전이 요구되



김명숙

2003 충남대학교 고분자공학과(학사)
2006 광주과학기술원 신소재공학과(석사)
2006~ 현재 광주과학기술원 신소재공학과(박사과정)



박지웅

1984~ 서울대학교 공업화학과(학사)
1989 한국과학기술원 화학과(석사)
1989~1991 한국화학연구원, 연구원
1995~ Polytechnic University, Brooklyn
2000 고분자재료(박사)
2000~ MIT, Postdoctoral Associate
2004 광주과학기술원 신소재공학과, 부교수
2004~ 현재

Progress in Reverse Osmosis Membrane Materials for Seawater Desalination by Application of Nanoscience

광주과학기술원 신소재공학과 (Myung Sook Kim and Ji-Woong Park, Department of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), 1 Oryong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-712, Korea)
e-mail : jiwoong@gist.ac.kr

고 이를 달성하기 위해 다음과 같은 사항들을 포함하여 여러 요소들이 고려되어야 한다.⁵

- 선택성과 투과성을 향상시키기 위한 새로운 맞춤형 고분자 및 공중합체의 합성
- 조밀하면서 초박막인 역삼투 활성층과 다공성 지지체를 가진 비대칭 복합막의 구조
- 분리막 제조와 관련된 비평형상태에서 고분자 구조 형성에 관한 근본적인 고분자 과학에 대한 이해
- 막 오염방지용 분자와 나노입자의 막구조 내 도입 및 내오염 활성 평가

2.1 PA 복합막의 개질

본격적으로 해수담수화 막 연구가 시작된 시기는 1960년대 이후로써 비대칭 셀룰로오스막과 폴리아미드막(PA)을 위주로 개발되어 왔으나 현재 상업적으로 해수담수화에 사용되는 분리막은 대부분이 PA막이다. 가장 우수한 성능을 내는 것으로 알려진 방향족 PA막은 trimesoyl chloride(TMC)와 m-phenylenediamine의 계면중합으로 얻어지며 구조는 **그림 1**에 나타내었다.

PA막은 우수한 염제거율을 보이지만 유량이 낮은 편이고, 가동 도중 바이오파울링이 일어나서 막의 성능이 떨어질 수 있으며 아미드 결합이 염소에 취약한 약점을 가지고 있다. 이러한 문제점들이 있지만 PA막이 역삼투막으로서 충분히 우수한 성능을 내고 있고 현재 상용화된 역삼투막 모듈의 대부분을 차지할 만큼 여전히 그 유용성이 인정되고 있으며 PA복합막의 표면을 다른 물질로 코팅하거나 막내에 여러 첨가제를 넣어 PA막의 문제점들을 개선하는 연구가 지속되고 있다.

PA막의 첫번째 약점은 바이오파울링을 낮추기 위해 넣어주는 소독제인 Cl₂나 NaOCl에 의해 아미드 결합의 N-H가 쉽게 공격받아 막의 물성이 떨어지고 막의 수명이 단축된다는 데에 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 우선적으로 공격받기 쉬운 N-H 결합을 줄이는 방법과 막의 구조를 가교 밀도를 높이는 등의 방법으로 견고하게 하여 염소의 공격에 노출되지 않게 하는 방법이 있다.⁶⁻⁹

N-H 결합을 줄이는 방법으로 piperazine을 많이 사용하는데, piperazine은 폴리카르본산과 반응할 수 있으면서 질소원자에는 수소원자가 결합되어 있지 않기 때문에 수중에 있는 염소가 공격할 자리를 줄일 수 있게 된다.¹⁰ 또한 piperazine을 함유한 PA계 막이 높

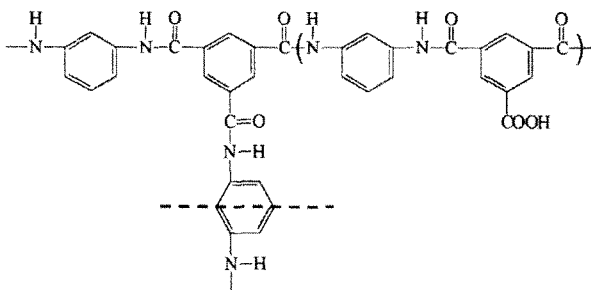


그림 1. TMC와 phenylenediamine으로 구성된 방향족 PA막.

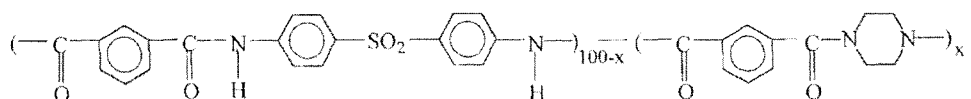


그림 2. Piperazine을 함유한 방향족 PA.

은 열 안정성, 수율 및 투수성을 가지면서 염소에 대한 저항성을 증가시킬 수 있다는 장점 때문에 막에 자주 도입이 되고 있다. **그림 2**는 piperazine을 함유한 방향족 PA막의 예를 보여준다.

그러나, 폴리 아민으로 piperazine을 사용한 경우, 역삼투막보다 기공이 큰 나노여과 범위의 폴리아미드가 형성되므로 염제거율을 떨어뜨리지 않기 위해서는 적절한 비율로 piperazine을 도입하는 것이 필요하다.¹¹

또한, 염소에 대해 저항성을 높이기 위해 막 내부의 고분자 사슬이 염소의 공격에 노출되지 않게 해야 하기 때문에 PA막 제조 시 가교 밀도를 높이는 방식이 사용되고 있다. 이 경우에는 어느 정도의 투과율 감소는 감안해야 한다. 이 밖에도 폴리술폰막이 강직한 분자 골격을 가지고 있고 N-H 결합도 존재하지 않아 염소에 대한 저항성이 있는 높은 것으로 알려져 있다.¹²⁻¹⁴

바이오파울링(biofouling)이란 공급수가 미생물이 있는 상태로 막으로 유입이 되면 소수성 결합 및 정전기적 인력에 따라 용액내의 미생물이 막 표면과 결합하고 막 표면에서 증식 및 성장이 일어나 분리막이 막히고 투과성능이 저하되는 현상이다.¹⁵ 이 때문에 일정용량의 투과량을 얻기 위해 압력을 보정할 필요가 생기고, 심한 경우 세척도 필요하게 된다. 바이오파울링을 개선하기 위해 막표면을 Cl₂ 가스나 NaOCl 등의 약품을 주입하여 원수에 함유된 미생물들을 제거해 준다. 앞서서도 언급했지만 Cl₂와 NaOCl의 주입은 PA막 성능을 떨어뜨리기 때문에 바이오파울링을 위한 최선의 해결책은 아니다. 주로 소수성인 PA복합막의 표면성질을 친수성으로 개질함으로써 바이오파울링을 감소시키는 연구가 이루어지고 있으며 학계보다는 기업을 중심으로 연구가 진행되어 왔다. PA막 스킨층에 도입시킬 수 있는 친수성기는 -COOX, -OH, -SO₃X, -OSO₃X, -NH₂, -NR₃Y, -(OCH₂CH₂)- 등이 있다. 다음은 친수성기를 PA막 표면에 도입한 예들을 보여주고 있다.

- PA복합막 위에 정전기적 중성이면서 동시에 친수성인 PVA를 도입 (미국특허 6177011, Nitto Denko Corporation).
- 실리콘 오일 (한국특허 10-0189769)
- 두 개 이상의 에폭시기를 가진 에폭시화합물을 PA막의 표면에 가교시킴(일본특허 3860510)

염소에 살균제는 PA막을 취약하게 하는 단점이 있기 때문에 염소에 살균제 대신 살균효과가 있는 TiO₂ 나노입자를 PA막에 혼합한 역삼투막이 우수한 바이오파울링 저항효과가 있다는 보고가 있다.^{16,17}

지금까지 개발된 PA 복합막이 우수한 염제거성능을 보임에도 불구하고 물의 투과량이 적은 것은 PA막의 또 하나의 문제점이다. 물의 투과량을 높이기 위해 압력을 높여지게 되는데 이것은 에너지 소비량을 높이는 결과를 낳는다. 막에 친수성을 높이거나 막에 water channel을 형성하여 투과량을 높이는 연구가 진행되고 있다. 바이오파울링 현상을 줄이기 위해서는 막의 표면을 친수성으로 만들지만 투과량을 높이기 위해서는 막내에 친수성기를 도입하고 있다. 투과량 향상과 바이오파울링 저항성은 막에 친수성을 줄 때 동시에 달성될 수 있다. 대표적인 예로 분리막의 작용기와 반응하는 작용기를 가지

는 술폰산 함유 화합물과 분리막 단량체와의 반응에 의해 친수성이 강한 술폰산기를 도입시킨 것이 있다.¹⁸

2.2 나노과학을 이용한 차세대 역삼투막

나노구조를 가진 막에 관한 연구들에는 막에 나노입자를 도입한 복합막, 덴드리머를 도입한 분리막, 탄소나노튜브를 도입한 분리막, 액정의 나노구조를 이용한 분리막, 그래프트 고분자의 미세상분리를 이용한 막 등이 있고 이제부터는 그 예를 보이며 역삼투막으로서의 가능성을 살펴보고자 한다.

2.2.1 나노복합체 분리막

막의 활성층에 나노입자를 넣어 제조한 나노복합체(thin film nanocomposite, TFN) 분리막이 새로운 역삼투막으로 제안되고 있다.¹⁹ 다공성 폴리술폰 지지체에 역삼투막의 계면중합시 나노입자를 동시에 혼합하는 방식으로 하는 새로운 개념의 나노복합체 분리막을 제조하게 된다. 이 나노복합체는 제올라이트 나노입자를 50~200 nm 두께의 폴리아미드 막에 분산되도록 제조한다(그림 3). 이러한 새로운 개념의 분리막은 일반적인 막소재 고분자의 중요한 성질인 유연성, 가공의 편리성, 높은 직접 밀도의 모듈을 만들 수 있다는 장점과 제올라이트 분자크기 조절 가능한 친수성, 전하밀도, 기공구조, 항균성질 및 향상된 화학적, 열적, 물리적 안정성과 같은 독특한 특성을 결합한 것이다. 순수한 PA를 핸드 캐스팅한 것은 상용화된 PA 역삼투막과 비슷한 정도의 거친 표면을 가지지만 나노입자를 함유한 막은 훨씬 더 매끄럽고 더 친수성이며, 음전하를 띤 표면을 가지고 있다. 함유된 나노입자의 양이 많을 때(0.4 w/v %)는 핸드 캐스팅한 PA막과 비교하였을 때 동일한 염제거율을 갖는 조건에서 순수한 물의 투과량이 거의 두 배 가량 증가하였다. 물 분자가 초친수성인 제올라이트 분자크기 나노입자의 기공을 따라 선택적으로 흐를 수 있기 때문이다. 염제거율은 나노복합막이 순수한 PA막과 비슷한 수준인 것으로 보아 나노복합막 내의 PA만이 염제거에 관여함을

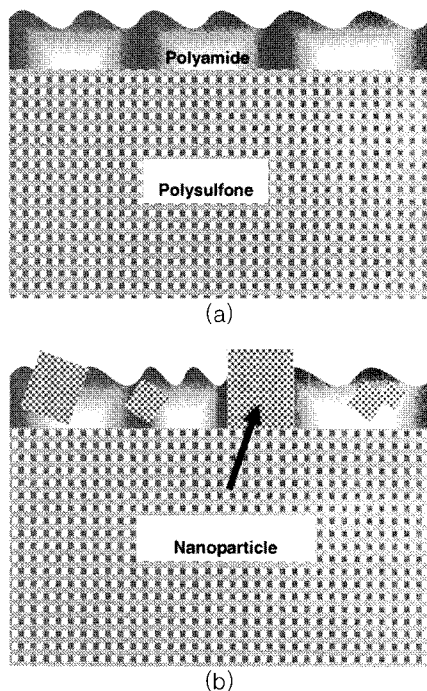


그림 3. (a) 일반적인 TFC(thin film composite)막의 구조; (b) TFN(thin film nanocomposite)막의 구조.

짐작할 수 있다. 이처럼 나노복합체 분리막 기술은 고분자 막의 염제거율을 떨어뜨리지 않으면서 투과량을 향상시킬 수 있고 우수한 소재 물성을 가지고 있기 때문에 차세대 고성능 역삼투막 개발의 새로운 가능성을 제시한다.

2.2.2 덴드리머를 도입한 분리막

덴드리머란 중심분자로부터 나뭇가지 모양의 단위구조가 반복적으로 뻗어 나오는 구형에 가까운 구조를 가진 거대분자 화합물로서 덴드리머의 최외각에 존재하는 말단기는 덴드리머의 표면성질 및 용해도 등에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 폴리(에테르 에테르 케톤)(PEEK) 한외여과막에 PAMAM 덴드리머(그림 4)를 도입하여 나노여과를 한 예가 보고되었다.²⁰ 이는 덴드리머의 세대가 증가함에 따라 말단기 아민기의 수가 기하급수적으로 증가하는 구조적 특징을 잘 활용한 것으로, 아민기의 개수가 증가함에 따라 염 제거율이 높고 막의 친수성이 증가하기 때문에 투과량도 증가하며 친수성의 표면으로 인해 장기간 테스트에도 막 오염이 적어 안정적인 막 성능을 보여 준다. 함유된 덴드리머의 양이 많을수록 덴드리머의 세대가 높을수록, 염 제거율과 투과량이 좋았으며, 특히 함유한 총 아민기의 개수가 같을 때에는 덴드리머의 세대가 높은 것이 염제거율과 투과량 둘 다 좋은 성능을 나타냈다. 이는 PAMAM 덴드리머의 아민기의 개수 뿐만 아니라 독특한 3차원적 구조-덴드리머의 중심에서 가장자리로 갈수록 밀집된 구 형태-도 막 성능에 영향을 미친다는 것을 증명한다. 2세대 PAMAM 덴드리머를 사용하여 막 성능을 평가해본 결과 0.6 MPa, 1,000 ppm NaCl 작동조건에서 72.5%의 염제거율과 68.2 L/m²h의 유량을 보였다. 합성단계가 길어지는 단점이 있지만 도입하는 덴드리머의 세대를 증가시키면 나노여과 뿐 아니라 역삼투막 작동 조건에서도 우수한 성능을 낼 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

2.2.3 탄소나노튜브를 도입한 분리막

일정한 기공 분포와 보다 투과성이 좋은 분리층을 가진 역삼투 분리막은 염제거율을 유지하거나 향상하면서 투과율을 향상시킬 가능성이 있다. 최근 이러한 가능성에 발맞추어 탄소나노튜브 내 물 수송에 관한 시뮬레이션과²¹⁻²⁸ 실제 탄소나노튜브막의 제조 및 성능에²⁹⁻³⁵ 관한 연구들이 동시에 활발히 발표되고 있다.

미국의 Olgica Bakajin 그룹이 2006년 Science에 발표한 논문은 물이 매끈하고 속이 빈 1-2 nm의 탄소나노튜브를 재빨리 통과하는 것을 시뮬레이션 했는데, 이 계산에 착안하여 실리콘 나이트라이드(silicon nitride) 막에 수천 개의 길이 3 μm, 지름 ~1.6 nm의 탄

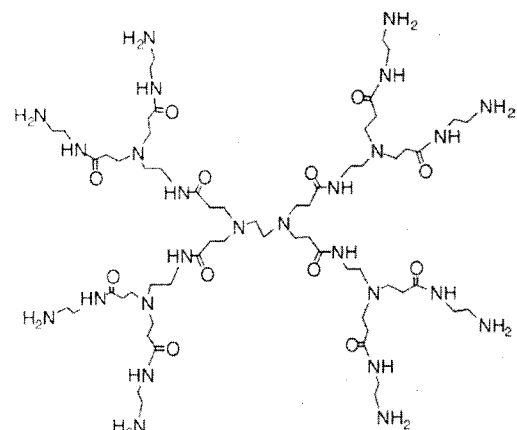


그림 4. PAMAM G1.0 덴드리머.

소나노튜브를 수직방향으로 배열한 막을 만들었다(그림 5). 이 막은 100 kPa(약 1기압) 정도의 압력에서 계산한 것의 1,000배 이상의 순수한 물을 통과시켰다. 높은 투과율은 탄소나노튜브의 기공을 통해 상당한 양의 물이 미끄러지도록 하는 매끈하고 소수성인 내벽 때문일 것으로 추측된다. 이러한 결과는 탄소나노튜브가 소수성 내부를 가지고 있어서 물을 통과하지 못할 것이라는 직관에 반하여 저압에서도 물이 통과할 수 있는 채널로서의 역할을 충분히 할 수 있음을 보여준다.³⁴ 이 막을 상업적으로 이용 가능한 나노여과막과 비교했을 때 투과율이 4배까지 향상되는 동안에 염제거상수(salt rejection coefficients)는 비슷하거나 약간 향상됨을 보였다.³⁵

이는 막에서의 수송현상이 입자와 막을 구성하는 성분의 화학적인 상호작용에서 기인하는 표면 확산(surface diffusion) 원리와 비기공성 분리막에서 분자들이 막에 용해되어 확산되는 용액확산(solution diffusion) 원리에만 관련된 것이 아니고, 입자들이 나노튜브와 같이 통과 길이가 기공의 크기보다 상대적으로 긴 채널이 있을 때, 입자가 입자들끼리보다 벽에 더 많이 부딪히면서 기공을 통과하는 크누센 확산(Knudsen diffusion) 원리와의 관련이 있음을 보여준다(그림 6).

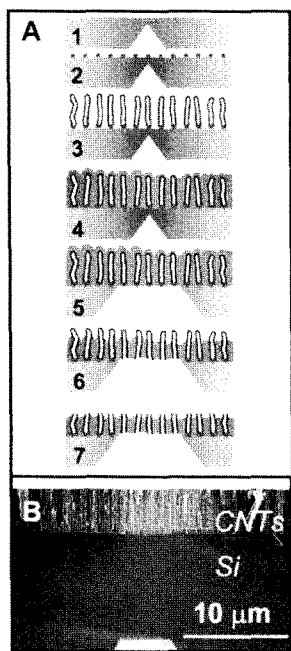


그림 5. (a) MWCNT를 수직으로 배열하여 함유한 Si_3N_4 막의 제조 과정; (b) SEM 단면도.

이러한 장점과 기능성에도 불구하고 탄소나노튜브는 결합을 형성 하려는 경향 때문에 제조하기가 어렵고, 제조 비용이 많이 들고, 소수 성 특성으로 인해 파울링(fouling)이 잘 일어날 수 있다는 단점이 있다. 이렇듯 대규모의 해수담수화용 역삼투막에 적용하기에는 문제점이 많지만 분리막내에 나노 구조체를 도입하였을 때 막성능이 크게 향상된 것은 고성능 역삼투막 개발에 있어 나노과학적 접근법이 매우 유용하다는 점을 보이고 있다.

탄소나노튜브를 도입하기 위해 해결해야 할 기술적 과제들에는 선택성과 표면의 소수성을 줄이기 위해 기공의 입구에 친수성기의 도입, 견고한 지지층 위에 활성층의 제조, 탄소나노튜브 기반 분리막의 제조에 있어서 scale up, 활성층의 단위면적당 기공밀도를 증가시키는 제조법, 분리막 제조 비용을 낮추는 것 등이 있다.³⁷ 그림 7은 세 단계의 표면처리를 거친 MWCNT가 폴리에테르우레탄(PEU) 막의 기계적 특성과 수송 특성을 향상시키는데 이용된 예를 보여준다. MWCNT를 세 단계에 걸쳐 개질하여 최종적으로 PEU의 hard segment와 유사한 구조를 갖는 isophorone diisocyanate(IPDI)에 그래프트된 MWCNT(MWCNT-IPDI)를 합성하였다. 합성한 MWCNT-IPDI는 THF와 PEU에서 잘 분산이 되므로 MWCNT-IPDI를 PEU에 도입하기 위해 THF 용액에서 혼합하여 투명한 MWCNT-IPDI/PEU막을 제조하였다. 이렇게 제조한 CNT막은 매우 적은 양의 MWCNT-IPDI 만으로도 PEU의 hard segment의 T_g 및 물리적 특성을 현저하게 증가시켰다. 매우 흥미롭게도 MWCNT-IPDI를 함유한 MWCNT-IPDI/PEU막은 수증기투과량(WVP)이 순수한 PEU막의 1.3배 정도 향상되었으며 표면처리를 하지 않은 MWCNT를 함유한 막에 비해서는 3배정도 향상되었다.³⁸ 이 복합막은 실제 역삼투막에 이용이 된 것은 아니지만 탄소나노튜브의 표면의 소수성과 막내에 분산시키기 어려운 점을 해결하기 위해 친수성을 가지면서 고분자 막과 수소결합을 할 수 있도록 개질하여 막에 도입했을 때 수증기 투과율이 향상된 것으로 보아 이러한 방식으로 탄소나노튜브를 개질함으로써 고분자막에 탄소나노튜브를 성공적으로 도입할 수 있음을 보여주었다.

2.2.4 액정 구조를 이용한 분리막

액정이 이루는 독특한 나노구조가 담수화에 이용될 수 있는 예들이 최근에 소개되고 있다.³⁹⁻⁴²

가교된 삼차원적인 유방성액정(lyotropic liquid crystal, LLC) 자기조립 구조로 이루어진 나노기공성 고분자가 염수의 담수화나 나노여과에 사용될 가능성이 있음이 그림 8과 같이 실험적으로 증명되었다. 이 LLC 역삼투막은 0.75 nm 크기의 나노기공을 가지고 있는데 이것은 수화된 나트륨 또는 염소 이온의 크기와 비슷하여(지름: Na^+

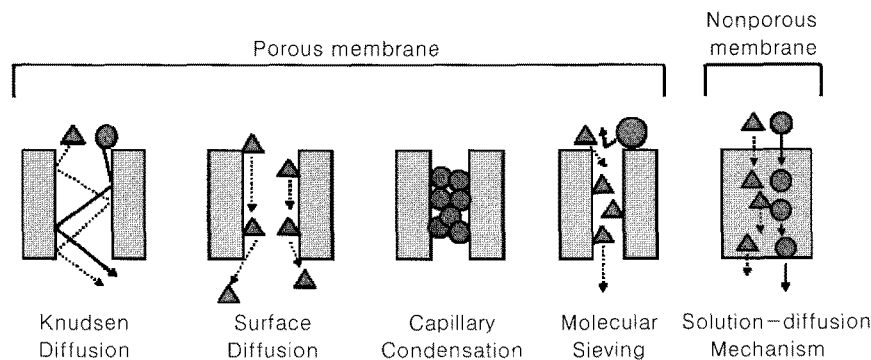


그림 6. 크누센 확산에 의한 막의 수송 원리.³⁶

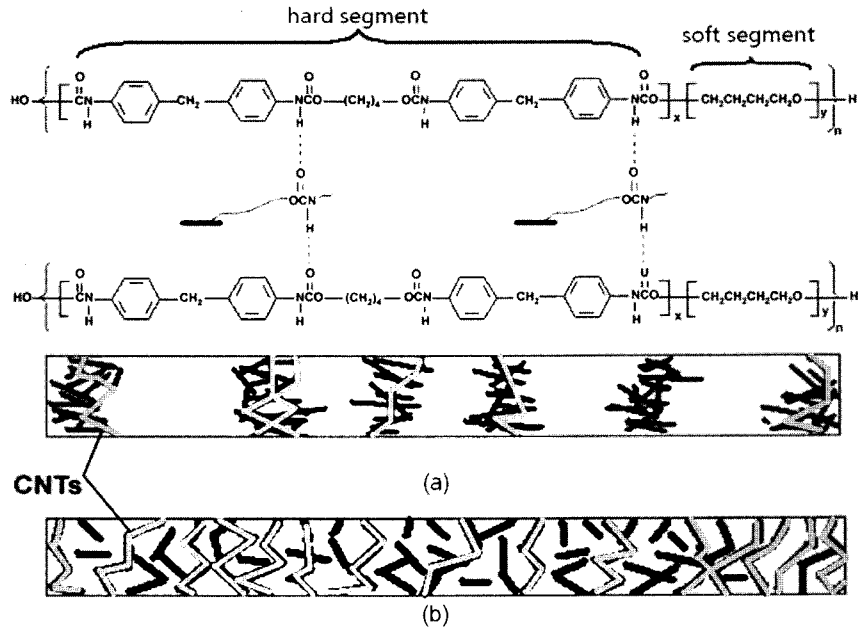


그림 7. MWCNT-IPDI와 PEU 사이의 수소결합; PEU안에서 MWCNTs (a)와 MWCNT-IPDI (b)의 분산. 분산이 잘 된 막에서 더 많은 채널이 형성되었다.

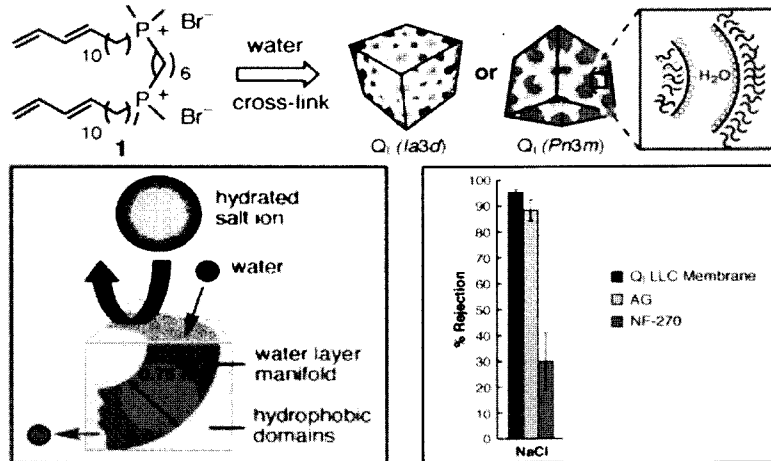


그림 8. 삼차원적인 액정상으로 가공된 구조; 염 제거 작동원리; 상업화된 막과 염배제물 비교 (dead-end-filtration; 400 psi, 2,000 ppm).

0.72 nm, Cl^- 0.66 nm) 높은 염배제율(95%)을 보이고 두께로 표준화하면 상업적인 역삼투막(0.047–0.28 $\text{L}\mu\text{m}^2/\text{hbar}$)과 비슷한 수준의 물투과율을 보여준다(0.089 $\text{L}\mu\text{m}^2/\text{hbar}$, dead-end-filtration). 이 역삼투막은 또한 매우 안정한 물 투과 성능을 보여 준다. 실제로 2,000 ppm의 NaCl 용액을 여과했을 때 약 15% 이하의 투과율 감소가 나타났다. 그림 8의 Q1상의 LLC 형태로 막에 나노기공을 도입할 때 수화된 염보다 작은 나노기공을 디자인하여 도입하면 효과적으로 염을 제거할 수 있고, 친수성인 나노기공이 막내에서 water channel 역할 또한 하게 되므로 투과율의 감소가 적은 우수한 성능의 막을 얻을 수 있다.³⁹ 액정성 나노구조를 이용해 더 향상된 성능을 가진 역삼투막의 개발이 가능할 것으로 예상된다.

2.2.5 그래프트 고분자의 미세상 분리를 이용한 나노 구조 분리막

MIT의 Mayes 그룹은 일반적인 분리막 소재인 폴리(비닐리덴플로라이드) (PVDF) 주사슬에 친수성인 폴리(에틸렌옥사이드) (PEO) 곁가지를 그래프트한 comblike 고분자를 합성하였다. 결과적으로 PVDF와 PEO 간에 미세상 분리가 일어나 PVDF 매트릭스에 약 2 nm 크기

의 친수성 도메인이 형성되었다. 이 막은 매우 우수한 물투과 성능을 보였고 친수성 PEO로 인해 우수한 파울링 저항성도 보여주었다.^{43,44} 기공의 크기가 역삼투막에 사용하기에는 아직 크지만 도메인 크기를 줄이면 우수한 역삼투막소재로서 가치를 발휘할 수 있을 것으로 기대한다.

2.3 기타

2.3.1 Polysulfone 역삼투막

연료전지에서 수소교환막(PEM)으로 사용되는 술폰화된 폴리술폰막이 역삼투막으로 사용될 수 있음이 보고되었다. Virginia Tech 연구팀은 폴리술폰 비대칭막을 그림 9와 같이 제조하였다. 이 ‘단단한 거품(rigid foam)’은 역삼투압을 견딜 수 있으며 거품의 큰 기공은 물이 빠르게 통과할 수 있게 한다. 술폰화된 술폰막은 염소저항성이 매우 높은 것으로 알려져 있다. 폴리술폰이 일반적으로 화학적, 기계적, 열적 안정성이 높고 성형에 용이한 특징이 있다. 술폰화된 폴리술폰막은 단단하게 제어된 형태로 연결되어 있으며 염소의 공격에 취약한 N-H 결합이 없어서 화학적 안정성이 높다. 또한 단백질 및 오일에 대한 우수

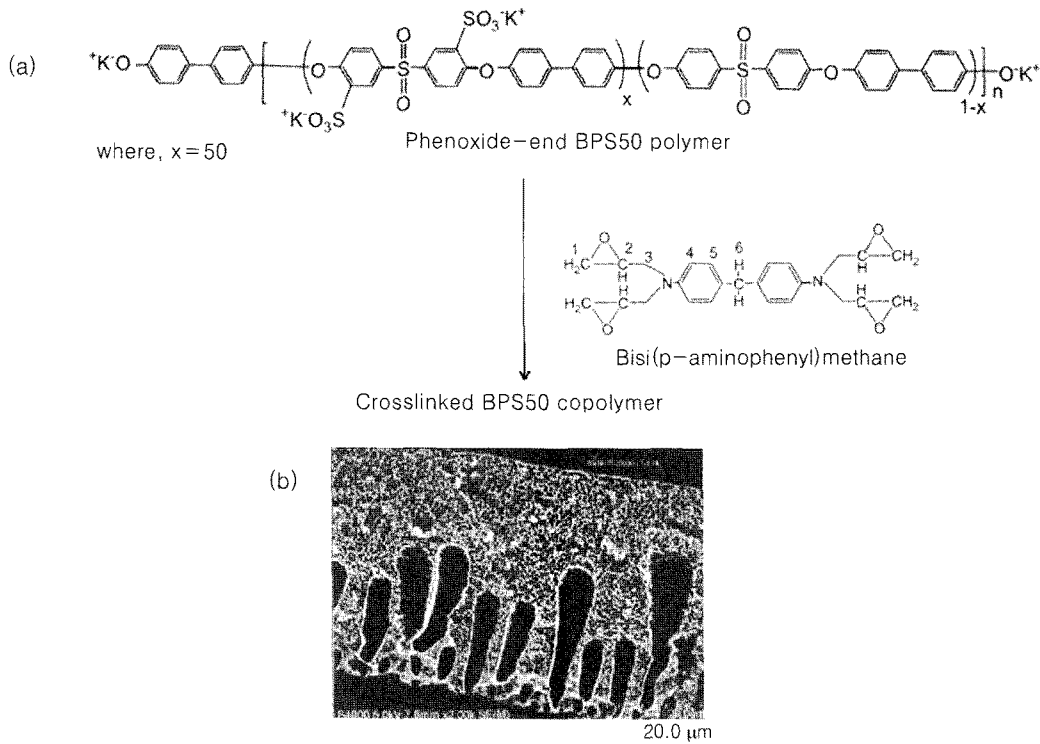


그림 9. 술폰화된 폴리술폰막의 (a) 합성과정 및 (b) 비대칭막의 SEM 사진. 2,000 ppm NaCl, 1,000 psi, 25 °C 조건에서 1.4 $\mu\text{m}^2/\text{hbar}$ 의 물투과율과 97.2%의 염제거율을 보인다.¹²

한 내오염성을 가진다. 술폰화 정도가 높은 공중합체의 가교는 가교되지 않은 것에 비해 염제거율이 현저히 향상되었다. 친수성이 강한 술폰기로 인해 투과율은 높아지고 염제거율은 낮아질 수 있으나 적절한 비율로 도입하고 가교 밀도를 조절하면 투과율과 염제거율을 동시에 향상시키는 역삼투막을 얻을 수 있다.¹²⁻¹⁴

2.3.2 고분자 전해질 역삼투막

기존의 PA복합막은 계면중합을 이용해서 제조한다. 고분자 전해질 (polyelectrolytes)을 layer-by-layer 방식을 이용하여 다층으로 적층시켜 역삼투막으로 테스트한 예가 보고되었다.⁴⁵⁻⁴⁷ 제조 방식이 간단하고 막내에 이온층이 포함되어 있어 친수성을 높여 막 오염이 감소되고 투과율이 향상되지만 다른 막에 비해 상대적으로 낮은 염제거율을 보인다.

3. 전망

분리막은 불필요한 물질의 분리와 유용한 물질의 생산에 있어 다양하게 응용된다. 지구상에 가장 값싼 생산물인 물을 경제성 있게 얻기 위해서는 회수율을 높이면서 정수비용을 감소할 수 있는 고성능의 분리막을 필요로 한다. 본 총설에서는 이러한 요구를 충족시키기 위한 소재의 개발에 있어 나노구조의 중요성과 그것에 관한 여러 예들을 보였다. 이러한 예들 중에는 아직 초기 개념 정립 단계인 것들이 많지만, 이같은 연구들이 앞으로 경제성을 겸비한 신개념 고성능 분리막 개발을 유도하게 될 것으로 예측한다.

분리막 기술의 발전은 막산업뿐만 아니라 화학산업, 제약산업, 식품산업 등의 다른 산업에서도 유용하게 이용될 수 있고 투석이나

호흡장치 등 새로운 소형화된 생의학 시스템에서도 응용될 수 있다. 이처럼 다양한 분야의 응용가능성으로 인해 앞으로도 많은 기대를 받으며 연구될 것이다.

감사의 글 : 본 총설은 국토해양부 플랜트기술고도화사업의 연구비지원(07해수담수 B02-03-01)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. R. F. Service, *Science*, **313**, 1088 (2006).
2. R. J. Petersen, *J. Membrane Sci.*, **83**, 81 (1993).
3. R. W. Baker, *Membrane Technology and Application*, Wiley, 2004.
4. H. K. Lonsdale, *Desalination*, **13**, 317 (1973).
5. N. Vainrot, M. S. Eisen, and R. Semiat, *MRS Bull.*, **33**, 16 (2008).
6. P. R. Buch, D. Jagan Mohan, and A. V. R. Reddy, *J. Membrane Sci.*, **309**, 36 (2008).
7. S. Konagaya, K. Nita, Y. Matsui, and M. Miyagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 517 (2001).
8. S. Konagaya, H. Kuzumoto, and O. Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1357 (2000).
9. J. Glater, S.-K. Hong, and M. Elimelech, *Desalination*, **95**, 325 (1994).
10. S. Konagaya and H. K. O. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1357 (2000).
11. SAEHAN IND. INC. JP Patent 3860510 (2006).
12. M. Paul, *et al.*, *Polymer*, **49**, 2243 (2008).
13. E. M. V. Hoek and J. E. McGrath, *Membrane Technology*, **3**, 8

- (2007).
14. J. E. McGrath, H. B. Park, and B. D. Freeman, US Patent 0163951 A1 (2007).
 15. M. F. A. Goosen, *et al.*, *Sep. Sci. Technol.*, **39**, 2261 (2005).
 16. S. Y. Kwak, S. H. Kim, and S. S. Kim, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2388 (2001).
 17. S. H. Kim, S.-Y. Kwak, B.-H. Sohn, and T. H. Park, *J. Membrane Sci.*, **211**, 157 (2003).
 18. L. D. Kershner, C. E. Reineke, N. Sarkar, and L. R. Wilson, US Patent 4824916 (1986).
 19. B. H. Jeong, *et al.*, *J. Membrane Sci.*, **294**, 1 (2007).
 20. L. Lianchao, W. Baoguo, T. Huimin, C. Tianlu, and X. Jiping, *J. Membrane Sci.*, **269**, 84 (2006).
 21. G. Cicero, J. C. Grossman, E. Schwegler, F. Gygi, and G. Galli, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1871 (2008).
 22. B. Corry, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 1427 (2008).
 23. A. A. Gusev and O. Guseva, *Adv. Mater.*, **19**, 2672 (2007).
 24. S. Joseph and N. R. Aluru, *Nano Lett.*, **8**, 452 (2008).
 25. S. Li, *et al.*, *Nanotechnology*, **19** (2008).
 26. M. J. Longhurst and N. Quirke, *Nano Lett.*, **7**, 3324 (2007).
 27. A. Striolo, *Nanotechnology*, **18** (2007).
 28. J. A. Thomas and A. J. H. McGaughey, *J. Chem. Phys.*, **128** (2008).
 29. H. Verweij, M. C. Schillo, and J. Li, *Small*, **3**, 1996 (2007).
 30. M. S. Kaucher, *et al.*, *Selective, J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11698 (2007).
 31. D. S. Sholl and J. K. Johnson, *Science*, **312**, 1003 (2006).
 32. J. K. Holt, A. Noy, T. Huser, D. Eaglesham, and O. Bakajin, *Nano Lett.*, **4**, 2245 (2004).
 33. B. J. Hinds, *et al.*, *Science*, **303**, 62 (2004).
 34. J. K. Holt, *et al.*, *Science*, **312**, 1034 (2006).
 35. F. Fornasiero, *et al.*, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, in press (2008).
 36. J. D. Perry, K. Nagai, and W. J. Koros, *MRS Bull.*, **31**, 745 (2006).
 37. M. A. Shannon, *et al.*, *Nature*, **452**, 301 (2008).
 38. J. Deng, *et al.*, *J. Membrane Sci.*, **288**, 261 (2007).
 39. M. Zhou, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9574 (2007).
 40. X. Lu, *et al.*, *Adv. Mater.*, **18**, 3294 (2006).
 41. D. L. Gin, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 865 (2006).
 42. M. Zhou, T. J. Kidd, R. D. Noble, and D. L. Gin, *Adv. Mater.*, **17**, 1850 (2005).
 43. A. Akthakul, R. F. Salinaro, and A. M. Mayes, *Macromolecules*, **37**, 7663 (2004).
 44. J. F. Hester, *et al.*, *Macromolecules*, **35**, 7652 (2002).
 45. A. El-Hashani, A. Toutianoush, and B. Tieke, *J. Membrane Sci.*, **318**, 65 (2008).
 46. A. Toutianoush, W. Jin, H. Deligoz, and B. Tieke, *Appl. Surf. Sci.*, **246**, 437 (2005).
 47. W. Jin, A. Toutianoush, and B. Tieke, *Langmuir*, **19**, 2550 (2003).