

수처리에 이용되는 분리막과 그 응용

이 영 무 · 심 진 기

1. 서 론

여과란 우선적으로 크기차에 기초를 두고 하나의 유체흐름 속에서 둘 또는 그 이상의 성분을 분리하는 것으로 정의되어진다. 전통적인 사용법에 있어서의 여과는 보통 액체 또는 기체의 흐름으로부터 혼합되지 않는 고체입자들의 분리를 말한다. 여기에 막을 이용한 여과는 이 응용을 확장하여 액체흐름 속에 용해되어 있는 용질의 분리와 가스혼합물의 분리와 같은 응용들까지를 포함한다.

막들은 그 특징에 따라 다음과 같이 분류될 수 있다.

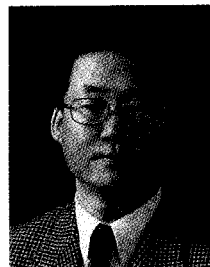
- a) 막 구성 재료에 따라 : 천연막과 합성막
- b) 막의 구조에 따라 : 다공성 막과 비다공성 막
- c) 막의 응용에 따라 : 가스 상 분리, 기체-액체, 액체-액체, 고체-액체 등
- d) 막의 작용메카니즘에 따라 : 흡착성과 확산성, 이온교환, 삼투압, 비선택성(불활성) 막

입자 또는 분자크기와 분리공정에 영향을 미치는 주요인인 바탕으로 하여 분리공정을 분류하면 역삼투(RO), 나노여과(NF), 한외여과(UF), 정밀여과(MF), 투석, 전기투석(ED), 투과증발(PV) 등으로 나눌 수 있다. 막분리 공정들 중에서 공정들 사이의 구별은 약간은 임의성이 있고 사용하는 곳에 따라 발전되어왔다. 여기서 정밀여과, 한외여과, 나노여과, 역삼투와 같은 압력을 추진력으로 하는 막분리공정을 구별하는 가장 일반적인 것은 전달공정의 속도를 높이기 위하여 수력학적 압력을 이용한다는 것이다. 그러나 막 자체의 특성에 따라 투과성분과 농축성분이 조절된다. 본 고에서는 수 처리에 이용되

고 있는 분리막과 모듈 그리고 그 응용예를 살펴보고자 한다.

2. 분리막의 종류와 모듈¹⁻⁶

분리막을 이용한 수처리 기술은 막종류 및 모듈의 선정이 매우 중요하며 운전방법에 따라 효율과 경제성에 커다란 차이가 난다. 표 1에 막분리 공정에서 사용되는 관형 상업용 분리막의 재질과 모듈을 나타내었다.



이영무

1977 한양대학교 고분자공학과 (학사)
 1979 한양대학교 고분자공학과 (석사)
 1986 미국 North Carolina 주립대 (공학박사)
 1986~ 미국 Rensselaer 공과대 화공
 1987 과(Post Doc.)
 1987~ 미국 3M Co. 연구소
 1988 선임연구원
 1988~ 한양대학교 응용화학공학부 교수
 현재



심진기

1991 한양대학교 공업공학과 (공학사)
 1995 한양대학교 공업화학과 (공학석사)
 1995~ (주)한솔제지 기술연구원
 1996 환경팀 연구원
 1996~ 한양대학교 공업화학과 박사과정
 현재

Separation Membranes in Water Treatment and their Applications

한양대학교 응용화학공학부 (Young Moo Lee and Jin Kie Shim, School of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Haengdangdong 17, Seungdong-ku, Seoul 133-791, Korea)

표 1. Specifications of Tubular UF and MF Membranes and Modules

Manufacturer and Module Name	Module Diameter (cm)	Tube Length (m)	Tube Inner Diameter (mm)	Membrane Area per Module (m ²)	Membranes Available	Temperature, Pressure and pH(°C/bar)
Diacel/Hoechst Molsep MH12	11.4	1.25	14.1	1.0	PAN(10 K, 20 K, 40 K)	45 °C/10 bar, pH 2-12
Molsep MH25	11.4	2.5	14.1	2.0		
Membrane Products	10.1	1.2	12.5	0.9	PS(20K)	80 °C, 15 bar, pH 0.5-14
Kiryat Weizmann	10.1	3.6	12.5	2.6	PAN(25K)	50 °C, 15 bar, pH 1-10
Nitto Denko	11.4	3.87	11.5	2.3	PO, PS, PI PP(8 K, 20 K, 100 K)	60 °C, 10 bar, pH 2-13

PAN= Polyacrylonitrile ; PES= Polyethersulfone ; PI= Polyimide ; PO= Polyolefin ; PS= Polysulfone ; PP= Polypropylene, K= Thousands MWC0.

3. 막분리 공정의 특징

막분리 공정을 기존의 수처리 공정과 비교하여 보면 일반적으로 여러 가지 장·단점을 가지고 있지만 다음과 같은 특징을 지닌다.

- 이용범위가 넓다. 수처리, 화학공정, 식품공정, 생체공학 등 다양한 용도로 응용이 가능하다.
- 설비가 콤팩트하여 설치 장소 및 면적에 크게 장애를 받지 않는다. 도시 대형 건물의 중수도 설치 및 협소한 공장의 수처리 시설의 용량 증설에 적합하다.
- 운전 및 도구가 간단하여 자동화 운전이 가능하며 운전비가 절감된다.
- 공정상에 첨가제를 사용하지 않기 때문에 순수한 물질의 분리 및 농축이 가능하다.
- 공정상의 변화에 따른 수질의 성질과 상태 변동에 따라 수질변화가 크지 않다.
- 막의 오염이 분리막 사용시 가장 큰 문제가 되며 유입수에 따른 막의 재질, 모듈 형태, 시스템 디자인 등의 선정이 중요하다.

이와 같은 특징을 지닌 막분리 공정은 다른 공정에 비하여 온도, pH, 잔류염소농도 등에 따라 운전이 제한되므로 유입수에 대하여 정확히 특성을 파악하여야 하며 초기 투자비가 기존 시설보다 많이 들지만 처리수의 수질을 향상시킬 수 있다.

4. 분리막 공정의 응용

4.1 용수처리

분리막 기술을 응용할 수 있는 물에는 두 종류가

있다. 제조산업에 필요한 공정용수와 인간을 위한 음용수가 바로 그것이다.

4.1.1 산업용수

미국에서는 하루에 약 38,000,000 m³의 물을 제조산업에 사용하고(Parekh 1991), 그것의 약 15%는 매우 중요한 응용에 사용되는 초순수이다. 일례로 반도체와 전자산업에 있어서, 그들은 집적회로 칩과 다른 장치의 세척을 위하여 고품질의 물의 공급을 필요로 한다. 약학과 생체공학에서는 조직 배양액과 완충 용액, 분석 용매, 약과 정맥주사 용액, 장비의 세척 등을 위하여 순수를 필요로 한다. 고분자 산업에서는 부유 물질은 고분자 반응을 방해한다. 전기와 증기 전력 산업은 보일러 원수의 colloidal silica 함량이 계절 변화에 영향을 받는다. 그것은 가열하는 표면 위에 과도한 스케일의 형성을 방지하기 위한 배출속도에 대하여 뚜렷한 효과를 가지고 있다. 제조산업에 필요로 하는 많은 공정용수는 지표수와 지하수를 최소한의 전처리만으로도 사용될 수 있지만 초순수는 원수로부터 제조되어야만 한다.

원수는 서로 다른 농도의 다음과 같은 오염물질을 포함하고 있다. 입자, 콜로이드 물질, 유기물질, 철과 망간의 산화물과 염소와 같은 소독제, 산, 염기, 미생물, 무기염, pyrogen 등이다. 지표수는 입자, 콜로이드, 유기물질을 많이 포함하고 있고, 지하수는 상대적으로 높은 수준의 칼슘염이나 마그네슘염 같은 경도와 알카리도를 나타낸다.⁷

역사적으로 볼 때, 고순도의 물을 얻는 전통적인 방법은 증류이다. 그러나, 표 2에서 보듯이 물 속에 존재하는 모든 오염물질들은 어느 한가지 방법만으로는 제거되지 않는다. 증류에 있어서 주된 문제는 물의 끓는점보다 낮은 끓는점을 갖는 휘발성 물질을 제

II 2. Water Purification Process Comparison

Purification Process	Dissolved Ionized Solids	Dissolved Ionized Gases	Dissolved Organics	Particulates	Bacteria	Pyrogens
Distillation	E	P	G	E	E	E
Deionization	E	E	P	P	P	P
Reverse osmosis	G	P	G	E	E	E
Carbon adsorption	P	P*	G**	P	P	P
Filtration	P	P	P	E	E	P
Ultrafiltration	P	P	G***	E	E	E
UV oxidation	P	P	G****	P	G*****	P

E=excellent, G=good, P=poor, * Activated carbon will remove chlorine by adsorption, ** Special grades of carbon, *** Depends on molecular weight of organic, **** Some types will remove organics, ***** Selected bactericidal capabilities, depending on intensity, contact time, and flow rate.

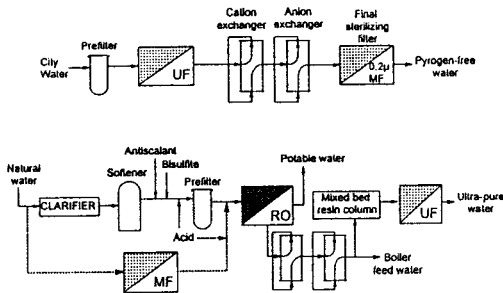


그림 1. Process schematic for industrial production of water. Top : high-quality, pyrogen-free water from city water ; bottom : potable, boiler feed or ultra-pure water from natural, brackish, or sea water.

거할 수 없다는 것이다. 또한 증류수는 저장되어야 하지만 고품질의 물은 저장되었을 때 빨리 나빠진다.

그림 1은 다양한 원수로부터 고품질의 물을 다양한 등급으로 생산하기 위한 도식도를 나타낸다. 분리막 시스템으로 처리하기 전에 기계적 또는 화학적 인 전처리가 중요하다. 천연수(강, 염수, 바닷물)는 탁도와 입자를 줄이기 위하여 모래 여과를 통하여 정제될 필요가 있고 과도한 수준의 박테리아가 존재한다면 염소 소독할 필요가 있다. 그림 1의 밑부분의 도식도에 나타난 많은 전처리 과정들은 정밀여과로 대체될 수 있다. 마이크로필터는 박테리아, 부유 고형물, 커다란 유기물질을 화학약품 없이 제거할 수 있다. 게다가 세라믹과 증공사 막은 역세척할 수 있고 낮은 압력하에서 운전될 수 있으며 높은 유속을 얻을 수 있다. 일반적으로 분리막은 원수의 수질이 변할지라도 일정한 수준의 수질을 유지한다.

만약에 정밀여과 후 역삼투법으로 처리할 필요가 있으면 경도를 줄이기 위하여 화학약품을 필요로 할

수도 있다. 석회(탄산칼슘염과 수산화마그네슘)는 작은 입자형태로 침전시켜서 1 ppm미만의 수준으로 정밀여과에 의해 제거할 수 있다. 실리카는 수산화마그네슘과 석회를 첨가한 후 세라믹 막을 이용하여 90%까지 줄일 수 있다. 분리막은 원수의 pH조절이 필요하며 때때로 산을 첨가할 필요가 있다. 반면에 카본 처리는 유기물질을 제거하는데 사용되고 이온교환처리는 무기물을 감소시킨다. 이온교환탑 전에 한외여과 처리를 하여 수지의 수명을 증가시키기도 하는데 이러한 경우에는 한외여과 분리막을 사용하기 전에 0.2 μm 필터로 광물질을 제거할 필요가 있다.

용수의 공급에 있어서 또 다른 문제는 pyrogen이다. 예를 들면 조직 배양세포는 최적의 성장을 위하여 pyrogen이 없는 물을 필요로 한다. Pyrogen이란 pyrogen이 혈관에 주사되었을 때 발열(온도 상승)하게 하는 물질로서 정의된다. 대부분의 pyrogen은 박테리아의 세포벽으로부터 나온 분자크기가 20,000 daltons부터 0.1 μm 크기의 집합체로서 lipopolysaccharides이다. 그들을 분석할 수 있는 양은 0.01~0.1 ng/mL이다. Pyrogen은 고압반응기에 의해 제거될 수 없고 한외여과에 의하여 완전히 제거된다. 증공사나 분획분자량 10,000인 나권형 모듈이 사용된다. Orsay에 있는 프랑스 국립 혈액 센터에 설치되어 있는 수처리 설비는 그림 1의 윗쪽에 있는 도식도에 따라 12,000 L/h의 pyrogen이 없는 물을 생산한다. 196 m²의 막면적을 가지고 있는 40개의 Romicon 증공사 형태의 HF53-20-PM10 카트리지가 사용되었고, 전력소비가 15 kW로 낮다. 이것은 이 물이 상대적으로 깨끗한 원수이기 때문이며, 낮은 cross-flow와 높은 회수(80~95%) 조건하에서 운전될 수 있다. USFilter의 MembraStill

시스템은 endotoxins을 99.99% 감소시키기 위하여 200 Å의 지르코늄이 코팅된 세라믹 단일체를 사용하고 있다.

주사용수와 순수에 대한 품질기준 사이에는 엄격한 구별이 있다. 많은 나라에서, 증류와 역삼투 또는 역삼투법은 주사용수를 생산하기 위하여 허가된 유일한 방법이다. 증류의 단점은 운전과 시설비이다. 반면 역삼투 시스템은 소독과 세척이 더 어렵다. 한 외여과를 기본으로 한 시스템은 보통 더 싸고 운전과 시설비는 유속에 대해 매우 영향을 많이 받으며 유입수의 질에 의존한다.

4.1.2 음용수

음용수를 정화하기 위하여 분리막을 사용하는 것은 막 기술(특히, 한외여과와 정밀여과)의 가장 큰 단일 응용분야이다. 생활용수와 휴대용 물로 공급되는 거의 모든 물은 여러 가지 방법으로 처리되어진다. 기존의 수처리는 화학물질의 첨가(황산알루미늄, 고분자, 석회), 응고, 응집, 침전, 여과 그리고 일반적으로 염소에 의한 소독이다. 부가적인 규제로 trihalomethanes(THM)과 합성 유기물질의 제거가 요구되어질 수 있다. 특히, 정밀여과와 한외여과는 건강에 해로운 미생물을 제거하는데 있어서 이점이 있다. 미국의 1989년 지표수 처리규정에 의하면 *Giardia muris* cysts의 99.9% 감소와 *Cryptosporidium parvum* oocysts와 enteric viruses의 99.99% 감소를 요구하고 있다. 후자는 기존의 처리방법인 염소와 오존같은 살균법에 저항성이 있다. 정밀여과와 한외여과는 살균 부산물(DBP)의 형성을 피하면서 이러한 기준을 만족시킨다. 그러나, 아직 0.5 nephelometric turbidity units(NTU) 미만 규정을 충족시키지는 못하고 있다.⁸⁻¹⁰

몇 개의 수처리 분리막 플랜트가 프랑스에서 수년 동안 성공적으로 작동되고 있다.^{11,12} 모두가 5~50 m³/h의 용량과 40~150 kPa의 운전 압력을 갖는 중공사 한외여과 플랜트들이다. 생산된 물의 품질은 탁도와 미생물 기준이 유럽 기준을 초과했다. 재순환, 역세척, 펌프 손실, 세정에 사용된 에너지는 1.6~1.75 kWh/m³이고 막의 수명이 5년 정도 예측된다. 원수 수질의 변동에 따른 처리수의 수질에 대한 영향이 재래식 플랜트보다 더 적었다. 비용은 플랜트 용량에 매우 큰 영향을 받는다. 한 예로, 1995년의 처리비는 1,000,000 gallons per day(gpd) 이상의 정밀여과 플랜트에 대하여 \$0.5/1,000 gal 이고, 100,000 gpd 플랜트에 대하여는 \$1.12/1,000 gal

이었다.¹³ 경쟁사의 증가와 낮은 제조단가 더 큰 플랜트 크기와 함께 한외여과에 의한 수처리는 곧 경제적이고 선호되는 방법이 될 것이다. 작은 공동체가 사는 외떨어진 지역의 작은 수처리 플랜트의 경우 분리막 기술은 최고의 방법이 될 것이다.

이 기술의 실연이 일본에서 1992~1994에 24개의 수처리 플랜트에서 행해졌다.¹⁴ 압력은 300 kPa 미만이었으며, 몇 개의 플랜트는 100 kPa 미만으로 운전되었다. 정밀여과 플랜트의 평균 유속은 11~80 LMH이었고 한외여과 플랜트는 16~75 LMH이었다. 높은 유속을 유지하기 위하여 분말 활성탄 전처리가 필요하였다. 입자물질과 대장균들은 한외여과와 정밀여과 모두에서 제거되었다. 에너지 소비는 생산된 물의 0.5 kWh/m³이 되도록 계획되었다.

분리막을 이용한 음용수의 생산에 있어서 한가지 문제는 막의 투과부족의 생물막 성장이다. 이것은 역세척이 가능한 막 시스템(중공사, 세라믹)에서 살균제(염소)의 많은 주입으로 처리될 수 있다. 한외여과 막은 더 효과적으로 바이러스들을 제거할 수 있기 때문에 정밀여과 막보다 장기 운전에서 더 좋을 것이다. 분말 활성탄과 한외여과법의 혼성 공정은 박테리아, 탁도 그리고 DBP 전구물질을 포함한 유기 혼합물을 제거하는 해결책으로서 효과적이다.

Filton사의 Omega 200K와 300K PES 막, Amicon YM-100 그리고 친수성 PVDF로 만들어진 Millipore의 Viresolve 70과 Viresolve 180 막과 같은 한외여과 막을 이용하여 생물체재액과 제약액으로부터 바이러스를 제거할 수 있다.¹⁵ Cross-flow와 dead-end 형태가 둘 다 사용된다. Pall사의 Ultrapore VFDF50은 dead-end 형태에서 운전되는 주름진 시트 카트리지형태의 친수성 PVDF막으로서 Bovine serum albumin(BSA)과 immunoglobulin G(IgG)와 같은 단백질을 정량적으로 회수할 수 있다.

4.2 폐수처리

4.2.1 중수도

최근 수자원의 한계에 대한 인식과 수돗물을 절약하고 재활용한다는 면에서 대도시의 대형 건물 빌딩의 일부에서 주방 배수와 급탕실 배수 등 빌딩 배출수를 회수해 건물내에서 정화한 후 잡용수로 재이용하는 개별순환방식을 채용하는 경우가 많다. 잡용수는 음료수외의 용도로 공급되는 물로 일본수도협회의 잡용수 문제 검토위원회 보고(1981~1982)에 의하면 수세화장실 용수가 가장 많다. 그림 2는 일본의 한 빌딩건물에 설치된 배수처리 흐름도이다.

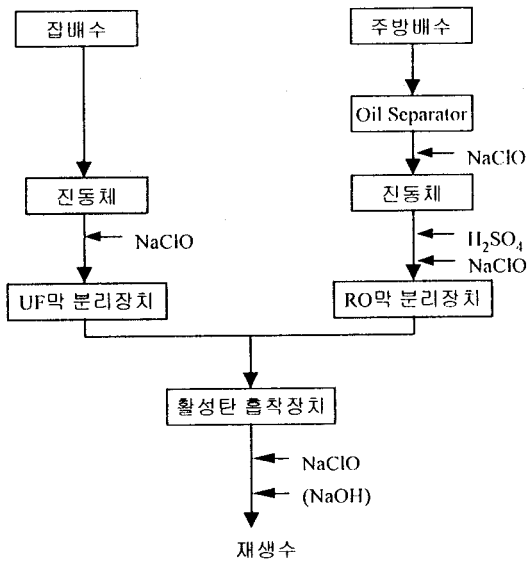


그림 2. Flowsheet of sewage treatment in building.

막은 폴리올레핀계 한외여과용 관형막과 셀룰로오스 아세테이트 재질의 역삼투용 관형막이 사용되었다. 전처리 공정은 기름 및 협잡물 제거장치만으로 이루어져 있다. 또 후처리는 활성탄 흡착탑이 설치되어 있어 투과수 중의 저농도 유기물질이 제거된다. 표 3에 유입수와 처리수의 수질을 나타내었다.

4.2.2 산업폐수

거의 모든 제조산업(자동차, 식품, 철강, 섬유, 농가공 등)과 서비스 산업(호텔, 운송사업 등)들은 매일 많은 양의 폐수를 발생한다. 공해방지법 등의 제정으로 쓰레기의 발생억제부터 감소까지 공해방지에 대한 모든 면에서 막 기술은 이용될 수 있다.

폐수처리에는 두 가지 접근방법이 있는데 이는 다음과 같은 조건에 달려있다. 그 하나는 처리수를 재이용하는 것이고(알카리/산 세정조, 전착도료, 물과 같은 경우) 다른 하나는 처리수를 버리는 것으로 이

것의 목적은 고형물의 부피를 줄이기 위한 것이다(기계운전, 음식 쓰레기, 금속 도금). 그러나, 쓰레기의 물리화학적 특성은 같은 산업, 같은 플랜트 내에서 조차 시간에 따라 다르다. 따라서 원수의 정확한 분석, 적절한 막과 모듈의 선택이 신중히 고려되어야 한다.

4.2.2.1 전착도료

이것은 아마도 한외여과막의 공업적 응용중에서 가장 큰 분야일 것이다. 도료의 전착은 1960년대 중반에 소개되어, 전기도장 도료 라인을 위한 첫번째 한외여과막 시스템이 1970년에 설치되었다. 전도성 물질로 만들어진 도장되는 물질은 도료의 수용액에 침지되고, 도장되는 재료와 도료탱크 또는 전극 사이에 전압을 가하여 금속표면에 도료를 석출시켜 도장하는 방법을 말하며 자동차 본체, 가전제품 및 전자재의 하도 도장으로 이용되고 있다. 이때 사용되는 전착도료는 가격이 고가이므로 도장 후 수세과정에서 유출되는 도료를 회수하여 재사용하지 않으면 경제성이 없다. 따라서 그림 3과 같이 한외여과막을 사용하여 처리하면 농축된 도료 및 투과액을 모두 재이용할 수 있다.

도료 회수공정에서 한외여과막을 성공적으로 운전하기 위해서는 막과 운전인자를 신중하게 선택해야

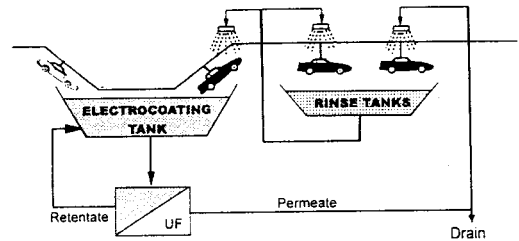


그림 3. Schematic of electrocoat painting plant for automobiles using UF. An optical deionized water rinse at the end of the line is not shown.

표 3. Operation Results of UF and RO Membrane Separation Systems

	UF		RO	
	Feed	Permeate	Feed	Permeate
pH	6.3~6.8	6.5~6.7	6.2~6.7	6.0~6.5
Suspended Solids(mg/L)	20~80	≤1	50~150	≤1
BOD(mg/L)	30~180	2~50	100~450	15~55
COD _{Mn} (mg/L)	20~100	3~25	50~150	10~40
Anionic Surfactants(mg/L)	1~5	0.5~4	8~30	2~6
n-Hexane(mg/L)	2~7	0~2	5~20	≤1
Conductivity(μS/cm)	150~350	120~300	500~1000	200~600

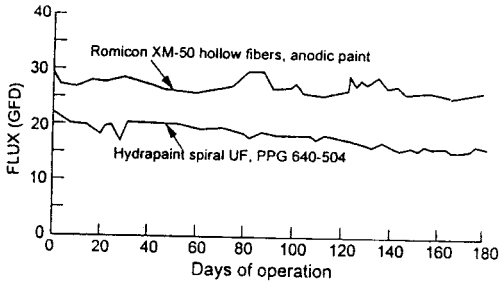


그림 4. Ultrafiltration of electrocoat paint. Romicon hollow fiber data was obtained with PPG anodic electrocoat paint. Spiral UF startup data were obtained with 8" modules of 250 ft², containing a hydrophilic polyolefin membrane. The spiral was operated for 6 months on linewith no cleaning.

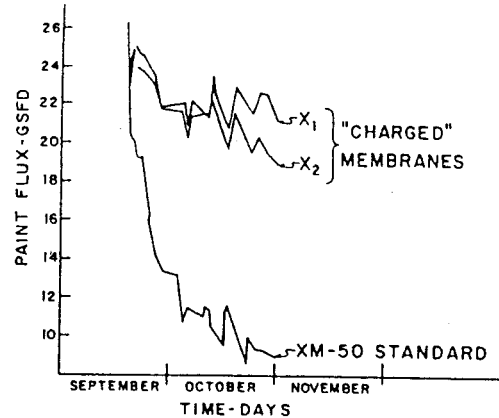


그림 5. Ultrafiltration of PPG cathodic paint with the standard Romicon XM-50 module and the charged CXM hollow fiber module, designated as X₁ and X₂.

한다. 높은 유체점도나 shear rate는 농도 분극화와 오염 효과를 최소화한다. 12~15% 고형물에서 운전되어지는 음극 도료에서는 음전하를 띠는 막을 사용하는 것이 제일 좋다. 한 예로, acrylic vinyl copolymer로 만들어진 Romicon XM-50막은 **그림 4**에서 보듯이 운전시간에 대한 유속의 변화를 보여주고 있다. 적당한 압력강하에서 높은 유속을 유지하기 위해서는 짧고 큰 지름을 갖는 중공사(HF15-43-XM50)가 선호된다. Koch/Abcor의 0.5" Ultra-Cor VII 다중튜브 모듈은 25 °C에서 25LMH을 갖도록 고안되었다. 음극도료 한외여과시스템은 상대적으로 운전하기 쉬워서 막의 세척은 일년에 한번 내지 두번 정도이면 되고 3년 이상의 수명을 갖는다.

그러나, 양극도료에 쓰이는 XM-50막은 매우 급격하 막오염 현상을 갖는다(**그림 5**). 이것은 아마도 양성 전하를 띠는 도료와 음성 전하를 띠는 XM-50막 사이의 전하의 상호작용 때문일 것이다. 양성 전하를 띠는 막(**그림 5**에서 X₁, X₂로 표시된)과 같이 사용된다면 더 나은 성능을 얻을 수 있다. 평균 유속은 음극도료에 비해서는 낮았으나, 일반적으로 유속은 적당한 중공사 모듈과 운전 조건하에서 25~70 LMH을 갖는다.¹⁶ 또한, 친수성 폴리올레핀 막 또는 polyvinylidene fluoride(PVDF)로 된 나선형 모듈과 0.5" 관형 모듈은 음극, 양극 도료에 다 사용될 수 있다. 도료에 따라 다르지만 평균 플럭스는 15~60 LMH이다. 양극도료에 사용되는 막의 수명은 일년에 1~3번 세척하면 약 2년정도 사용할 수 있다.

Australia의 Adelaide에 있는 설비는 100 m²의 막 총면적을 가진 40개의 HF26.5-45-CXM 카트리지로 구성되어 있으며 37 kW 원심 재순환 펌프를 사용하여 단위 시간당 약 2,800 L의 처리수를 생산하도록 디자인되어 있다. 전처리 필터는 50 μm 카트리지 필터이다. 이 플랜트에서는 하루에 300대의 소형차를 세척할 수 있는 충분한 양의 처리수가 생산되었다.

4.2.2.2 펄프와 제지 폐수

펄프와 제지 산업은 매우 오염된 거대한 양의 물을 배출한다. 예를 들어 펄프 1톤당 100,000 L까지의 표백제가 섞인 폐수를 배출한다. 이러한 배출액은 대부분의 경우에 pH가 낮으며 진한 색을 띠고 생분해가 되지 않는다. 따라서 응집이나 활성오니처리와 같은 기존의 방법으로는 엄격한 환경규제를 충족시키기가 어렵다. BOD의 대부분은 낮은 분자량의 탄수화물이 그 원인이며 이를 처리하기 위해서는 역삼투법이 사용되어야 한다. 그러나 한외여과법을 이용하여 폐수를 농축시키거나 방류전에 유출수의 일부를 순환시켜 재이용한다. 이와 같은 기술은 다음과 같은 곳에 이용되고 있다. Kraft mill 표백액에서 색도의 제거, 아황산염 처리과정에서 회석하는데 쓰여진 아황산염액(SSL)의 농축, 크라프트 흑액에서 리그닌(목질소)의 회수와 제지 코팅액의 회수 등이다. 3,000~5,000의 분획분자량을 가진 막이 이러한 용도에 가장 전도유망하다. SSL은 전형적으로 12-16%의 고형질을 포함하며 이 고형질의 반은 리그닌 술폰산염이다. 흑액은 17-22%의 고형질을 포

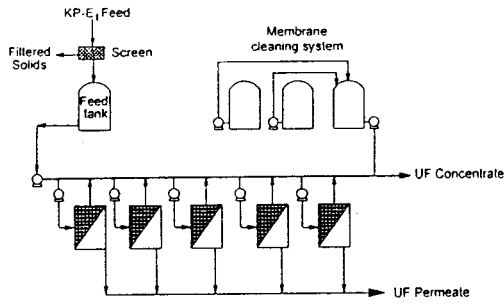


그림 6. Flow diagram of the Taio UF plant for processing KPE effluents from a Kraft Paper Mill.

합하며 이것의 40%는 알카리 리그닌들이다.

Nitto-Denko사는(1983) 일본에서 Taio Kraft mill의 크라프트 펄핑 프로세스 KP-E₁ 처리를 수행하였다(그림 6). 이 원수는 전형적으로 1,200-2,000 ppm의 COD를 나타낸다. 섬유나 큰 입자를 제거하기 위해 먼저 스크린한 후 한외여과 모듈을 통해 처리한다. 이 한외여과 플랜트는 1,480 m²의 막면적으로 KPE1 방출액을 하루 백만 갤런 이상을 처리한다.

노르웨이에는 Borregaard사에 PCI 관형 한외여과 플랜트가 설치되어 있으며 막의 재질은 폴리술폰이고 분획분자량은 20,000이다. 운전 조건은 온도 60~65 °C, pH는 4.2~4.5 그리고 압력은 10~15 bar이다.

종이 코팅은 종이의 질을 향상시키기 위한 처리공정으로서 염료, 바인더, 첨가제의 혼합물이다. 코팅 과정에서 나오는 유출물은 기계고장, 제품변화 등의 원인이 된다. 이들은 Koch-Abcor 1" 직경의 관형 모듈을 사용하여 농축시킬 수 있으며 처리수는 플랜트에서 재사용될 수 있고 농축수는 응집제나 다른 화학약품이 첨가되지 않았기 때문에 코팅액 조제실에서 쉽게 재이용될 수 있다.

4.2.2.3 가죽 산업의 제혁 폐수

보통 가죽 산업의 제혁소 유입수는 다루기가 꽤 어렵다. 첫번째 단계는 FOG(fats, oils and greases), 털 등을 제거하기 위해 뜨거운(90 °C) 진한 염수에 동물의 생가죽을 담그는 것이다. 표 4는 탈모조 유출물의 조성을 보여주고 있다. 이러한 산업에서 한외여과 혹은 정밀여과는 탈모조에서 sulfides의 회수, 식물성 탄닌산조에서 회수 및 탈염 그리고 크롬 탄닌산에서 용해된 크롬을 재생하거나 적어도 제거하기 위해 사용될 수 있다. Drioli와 Cortese(1980)은 Abcor HFM-180(MWCO 18,000)과 Berghof

표 4. Composition of Dehairing Bath in the Leather Industry

pH	12~14
Sulfide(as Na ₂ S)	4,700 mg/L
COD	40,000 mg/L
Alkalinity(as NaOH)	16,800 mg/L
Suspended Solids	6,411 mg/L
Dissolved Solids	74,193 mg/L
Protein Nitrogen	9,000 mg/L
BOD ₅	16,250 mg/L

BM-500(MWCO 50,000)막은 전해질에 대한 배제율은 0이고 sulfides에 대해서는 약 2%의 배제율을 그리고 단백질과 콜로이드성 물질에 대해서는 85%의 배제율을 보인다는 것을 보여주었다. 적절히 전처리를 하면 Abcor HFM-180 관형막의 평균 유속은 약 70 LMH이고 2년의 수명이 예상된다.¹⁷ 유출수에서 sulfides의 회수는 보통 65% 정도로서 오염 부하를 많이 감소시키고 재래식 화학적 처리의 비용을 절감시킨다.

4.2.2.4 라텍스 에멀전

라텍스 에멀전은 이온성과 비이온성 계면활성제로 안정화시킨 약 0.05~0.3 μm 크기의 입자들로 구성되어 있다. 이것은 한외여과를 사용하도록 초창기에 제안된 것들 중의 하나이다.¹⁸ 한외여과법의 응용은 주로 0.5%에서 25%의 백수에 집중되어 있다. 기존의 처리법은 복잡하고 노동집약적이며 pH 조절, 화학적 응집 등 침전조와 연관되어 있다. 또한 매립에 의해 처리되는 슬러지와 후처리를 필요로 하는 부유물을 발생시킨다. 라텍스가 안정할 때는 직경이 큰 관형 모듈을 사용하면 높은 유속을 얻을 수 있고 유속은 농도와 순환속도에 따라 크게 좌우된다(그림 7, 8).

또한 계면활성제를 첨가하면 성능을 크게 향상시킬 수 있다. 예를 들어 5%의 Triton X-100을 고형물이 0.5%인 SBR 유입수에 첨가하여 50 °C, 2.7 atm, 150 L/min/tube의 순환속도에서 유속이 340 LMH로 비교적 안정한 유속을 얻을 수 있었다. Triton이 없으면 유속은 2시간 내에 100 LMH에서 17 LMH로 떨어졌다.

라텍스 농도가 훨씬 높은 poly(vinyl chloride)(PVC)와 같은 라텍스를 처리하는데 있어서 한외여과법은 증발농축을 대체하는 매력적인 공정으로 알려져 있다.¹⁷ 이를 이용하면 PVC 라텍스의 고형물을 약 35%에서 약 55%까지 농축될 수 있으므로

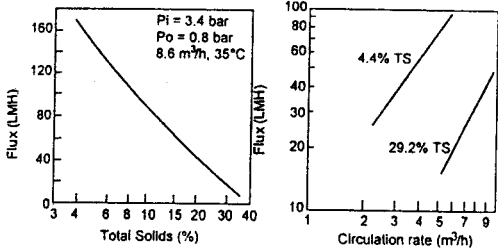


그림 7. Ultrafiltration of styrene-butadiene latex in a (Koch) Abcor tubular module : left : effect of feed concentration of flux ; right : effect of recirculation rate and latex concentration on flux.

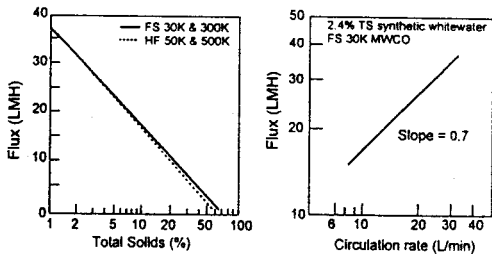


그림 8. Ultrafiltration of latex whitewater with polyethersulfone flat-sheet (FS) and polysulfone hollow fiber (HF) membrane. Two different MWCO membranes were evaluated in each module. Both module operated under laminar flow conditions.

증발농축할 필요가 없거나 그 시간을 상당히 줄일 수 있다. 계면활성제를 함유하고 있는 투과수는 반응조로 보내져 재활용된다.

4.2.2.5 섬유 산업

섬유 산업은 전분과 천연수지 대신에 면 혼합물에 poly(vinyl alcohol)(PVA), polyacrylate, carbonylmethyl cellulose(CMC)와 같은 합성 사이징제를 사용한다. 그러나 실을 짠 후 사이징제를 씻어내야만 하는데 이때 많은 양의 세척수를 필요로 한다. 그러나 이러한 사이징제는 비싸고 생분해되지 않으므로 회수하여 재활용할 필요가 있다. 유입수 전처리 단계에서 실보푸라기를 제거한 후 한외여과 모듈로 보내진다. 유입수는 보통 약 0.5~2.0%의 고형물을 함유하고 있는데 반해 농축수에는 보통 약 8~16%의 고형물을 함유한다. 한외여과된 투과수는 세척수로 재사용된다.

염료는 분리막 기술에 의해 회수될 수 있으며 청바지의 denim 소재를 생산하는데 사용되는 고분자성 염료와 indigo를 회수하는데 한외여과법이 사용될 수 있다. Indigo는 분자량이 262로 작지만 산화

된 상태에서는 불용성이기 때문에 분획분자량 50 K의 막으로 회수할 수 있다. Indigo 폐수는 막오염을 크게 유발하여 관형 시스템의 사용이 불가피하다. 1978년부터 운전되고 있는 한 Wafilin 플랜트의 경우에 241 m²의 막면적을 지닌 관형 non-cellulosic 막이 2단 한외여과 시스템으로 운전되고 있다. 이 플랜트의 유입수 용량은 144,000 L/day이고 농축수는 3,000 L/day 정도이다. 에너지 소비는 투과수 1 m³ 당 약 8 kWh이다.

New Jersey소재 Toms River의 Ciba Textile Products Division 공장은 폐수로부터 염료를 회수하기 위해 역삼투 플랜트와 두 개의 세라믹 한외여과 시스템을 사용해왔다.¹⁹ 고형물 함량 15%의 농축수와 고형물 함량 1%미만의 투과수를 생산하고 처리용량은 약 19,200 gpd 정도이다.

4.2.2.6 오일 폐수

오일 폐수는 다양한 산업에서 발생된다. 그것들은 크게 3가지의 범주로 구분될 수 있다. Free-floating oil, 불안정한 O/W 에멀전, 매우 안정한 O/W 에멀전이다. Free-floating oil은 중력을 이용하여 기계적인 분리 장치로 쉽게 제거할 수 있다. 불안정한 O/W 에멀전은 기계적 또는 화학적으로 분해될 수 있고 중력에 의해 분리된다. 그러나, 안정한 에멀전 특히 수용성 에멀전은 방류 기준을 만족시키기 위해서 더 복잡한 처리가 행해진다. 한외여과 개발 이전에는, 표준화학적처리를 하면 먼지, floc, trapped water가 오일상에 잔존한 상태로 슬러지가 발생했다. 이 슬러지는 분해나 여과과정을 통해 안정화되며 처리수는 부가적인 처리를 한 후 방류되었다.

반면에, 한외여과 처리법은 후처리의 필요 없이 하수도에 버릴 수 있을 정도의 깨끗한 물과 소각할 수 있는 오일상을 만들어낸다. 만약 소각할 수 없다면 폐수 부피의 약 3~5%로 감소시켜 운반할 수 있다. 이 처리 방법은 다른 화학물질을 혼합하지 않고 부가적인 슬러지도 발생시키지 않아 시스템을 자동화할 수 있다. 또한 세척도 일주일에 한번 정도로 적다.

그림 9는 폐기물의 처리를 위한 한외여과 시스템의 일반적인 도식이다. 막의 손상을 방지하기 위하여 큰 입자들과 유리오일은 반드시 제거되어야 한다. 직경이 큰 관형 모듈이 사용된다면, 전처리는 균등조에서 free-floating oil과 밀도가 큰 고체를 제거함으로써 이루어진다. 균등화에는 1~2일 정도가 걸린다. 분리막 장치는 보통 반회분식으로 운전되며

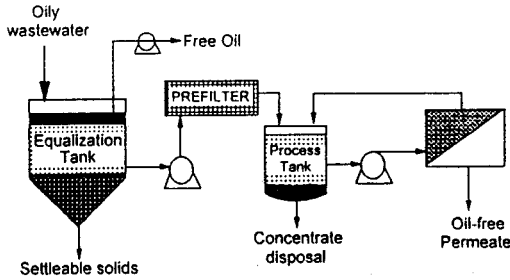


그림 9. General schematic for treatment of oily wastewaters by UF.

처리수는 연속적으로 빼내지고 농축수는 처리조로 순환된다.

절삭유 폐수는 일반적으로 0.1~10%의 기름과 그리스를 포함한다. 40~70% 정도의 기름과 고체를 포함하는 농축수는 한외여과법에 의하여 얻을 수 있다. 합성오일은 오염을 덜 시키는 경향이 있고, 높은 유속을 나타내는데 반해 천연지방과 오일은 낮은 유속과 함께 막을 더 오염시킨다.²⁰ 대부분의 막 제조회사들은 50,000~200,000 분획분자량을 갖는 막을 사용하기를 권장한다. 이 막은 일반적으로 고농도의 용해성 계면활성제와 극성 용매가 존재하지 않는다면 처리수의 오일농도는 10~100 ppm미만이다.

한 예로 1년에 1,000,000 L 이상의 냉매를 발생하는 스웨덴에 있는 자동차 트랜스미션 공장이 있다. 중공사 모듈(Romicon HF26.5-45-XM50)이 사용되었고 전처리를 통하여 약 400 μm 이상의 입자들을 제거하고 전처리된 오일폐수는 처리조로 보내져 10개의 한외여과 모듈로 펌핑되어 처리되었다.

3. 결 론

이상과 같이 수처리에 이용되고 있는 분리막과 모듈 그리고 그 응용사례에 대하여 간단히 살펴보았다. 폐수 및 각종 물질의 분리 농축, 정제 등 각종 생산분야에서 뿐만 아니라 폐수중의 유기물질의 회수와 물의 재이용에 의한 자원 재활용과 환경보전을 위한 저에너지 분리기술로서 광범위하게 활용되고 있다. 따라서 처리 대상 물질에 가장 적합한 분리막과 막모듈의 선정 그리고 효율적인 시스템의 설계가 효과적으로 수처리를 수행할 수 있도록 해 줄 것이다. 현재 막분리 처리공정은 고도의 분리능, 열적, 화학적, 기계적 특성의 향상, 간편한 운전조작 그리고 파울링을 감소시켜 운전비용을 줄이려는 연구가

활발히 진행되고 있다. 현재까지의 여러 문제점에도 불구하고 고효율과 저에너지 및 설비의 컴팩트라는 장점을 가지고 있어 앞으로 분리막을 이용한 수처리 응용이 점차 확대될 것으로 전망되며 더욱 중요한 기술로 주목받게 될 것이다.

참 고 문 헌

1. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Pub., Netherlands, 1996.
2. R. E. Kesting and I. California, "Synthetic Polymeric Membranes", John Wiley, NY, 1985.
3. M. Cheryan, "Ultrafiltration and Microfiltration Handbook", Technomic Pub., USA, 1998.
4. K. Scott, "Handbook of Industrial Membranes", Elsevier Science Pub., Oxford, 1995.
5. "Membrane Separation Technology", eds. by R. D. Noble, and S. A. Stern, Elsevier Science Pub., Netherlands, 1995.
6. "Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications", eds. by P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, and M. N. de Pinho, D. Reidel Pub., Netherlands, 1986.
7. B. S. Parekh, *Chem. Engr.*, **98**, 70 (1991).
8. J. G. Jacangelo, J. M. Laine, K. E. Carns, E. W. Cummings, and J. Mallevialle, *J. AWWA*, **83**, 97 (1991).
9. J. G. Jacangelo S. S. Adham, and J. M. Laine, *J. AWWA*, **87**, 107 (1995).
10. S. S. Madaeni, A. G. Fane, and G. S. Grohmann, *J. Memb. Sci.*, **102**, 65 (1995).
11. I. Baudin, *Aqua*, **42**, 205 (1993).
12. J. L. Bersillon, C. Anselme, and J. Mallevialle, *Proceedings, AWWA Specialty Conference on Membrane Technology*, Orlando, FL., 1991.
13. S. S. Adham, J. G. Jacangelo, and J. M. Laine, *J. AWWA*, **88**, 22 (1996).
14. S. Kunikane, Y. MAgara, M. Itoh, and O. Tanaka, *J. Memb. Sci.*, **102**, 149, (1995).
15. S. L. Michaels, A. S. Michaels, C. Antoniou, S. R. Pearl, V. Goel, G. De Los Reyes, P. Keating, E. Rudolph, R. Kuriyel, and M. Siwak, "In Separation Technology. Pharmaceutical and Biotechnology Applications", ed. by W. P. Olson, Interpharm Press, Buffalo Grove, IL., 1995.
16. B. R. Breslau, U. S. Patent 4,266,026 (1981).
17. M. F. Hayward, "Proceedings of World Filtration Congress III", p. 572, Uplands Press, U.K., 1982.
18. J. Zahka and L. Mir, *Chem. Eng. Progr.*, **73**, 53 (1977).
19. J. L. Short, *Membrane Industry News*, Westford, MA, November issue, 1993.
20. M. C. Porter, "Handbook of Industrial Membrane Technology", Noyes, Park Ridge, NJ, 1990.