<DICER TechInfo Part II, Vol. 4, No. 6, pp228~232, 2005>

수처리용 분리막 기술

분리막을 이용한 수처리 공정은 크게 정수분야와 오폐수처리분야 그리고 이를 활용하는 중수도 분야 및 해수담수화분야로 나눌 수 있다.

수처리용 분리막의 경우에도 분리막이 가지는 일반적인 선택투과특성을 크게 벗어나지 않는다. 분리막의 선택투과특성은 두 가지 메커니즘에 의해 결정되는데 첫째는 Sieve 메커니즘이다. Sieve 메커니즘은 처리대상인 오염물질의 크기별로 정해진다.

이와 관련된 모든 공정들은 이를 제거하고자 하는 대상에 따라 공정의 순서와 분리막의 종류가 결정되어진다. 제거하고자 하는 대상은 물을 필요로 하는 최종 소비자의 요구조건에 따라 결정되며 예를 들어 초순수의 경우 반도체 제조공정과 같은 첨단산업제품을 생산하는 과정이나 생명을 다루는 분야에서는 수질관리 기준이 사내 표준규정이나 단체규정 혹은 국가, 국제표준에 따라 엄격하게 적용된다. 초순수 제조공정에 도입되는 물을 제외한 대부분의 막분리 공정에서의 유입수는 일반적으로 환경에 따라 다양한 오염물질을 포함하고 있는 경우가 대부분이다.

이러한 오염물질을 제거하기 위한 기능성 분리막에서의 중요한 공학적 과제는 산업현장에서 사용되는 각종 유입수에 존재하는 오염물질을 분리막을 이용, 최종소비자가 요구하는 수준의 순도를 만들어 가능 과정을 확립하고 분리효율을 극대화하여 경제적 가치를 향상시켜 가는 것이라 할 수 있다.

주요 오염물질이 고상, 준고상으로 존재하는 경우 다공성 분리막인 정밀여과막(MF막)을 통해 가능한데 고상이란 금속찌꺼기, 실리카, 고분자량의 유리상 고분자 조각을 의미하며 준고상이란 저분자량의 고무상/유리상 고분자 조각을 의미하거나 기름 형태의 때로 존재하는 경우를 말한다.

기능성 분리막의 분리대상인 오염물질의 발생원인에 따라 오염물질을 분류하고 이로 인한 각종 환경현상을 살펴보면 다음과 같다.

폴리올레핀계를 제외한 유기성 물질이 물에 들어가면 미생물에 의해 서서히 분해하는 과정에서 물 속의 산소를 소모시켜 메탄, 황화수소 등의 악취가 발생한다. 가정에서 버려지는 음식찌꺼기, 분뇨, 쓰레기와 축사에서 흘러나오는 폐수가 그 대표적인 예라 할 수 있다.

또한 합성세제는 다른 오염 유기성 물질과는 달리 물에 녹은 상태에서 미생물에 의한 분해가 어렵고 물위에 거품이 생기게 되어 산소가 물속으로 녹아 들어가는 것을 지연시키고 햇빛을 차단시켜 플랑크톤의 정상적인 번식을 방해하는 역할을 통해 물 속에 난분해성 입자들을 대량 양산하게 되고 물의 계면활성력을 변화시켜 분리막으로도 처리를 어렵데 만드는 경향이 있다.

금속 중에서 그 비중이 4.0 이상인 중금속 가운데 독성이 강한 것으로는 카드뮴, 수은, 크롬, 구리, 납, 니켈, 아연, 비소 등을 들 수 있다. 이러한 유해 중금속은 공장폐수, 산업 폐기물, 쓰레기 매립장 등에서 하천으로 흘러 들어와 이를 공급받은 동식물의 체내에 농축되기 때문에 이를 섭취하는 인간의 건강에도 크게 영향을 미치게 된다. 예를 들어 일본에서 발생했던 이타이이타이병은 카드뮴에 오염된 어패류를 먹은 사람들에게서 발생하였고, 미나마타병은 수은에

DICER
Digital Information Center for Environment Research

오염된 어패류를 먹은 어민들에게서 발생했다.

석유 등의 유류는 비중이 물보다 낮아 수면에 유막이 만들어지는데, 1CC의 기름은 약 1,000m2의 유막을 형성시킨다. 유막이 형성되면 광투과율과 용존산소량을 감소시켜 어패류의 호흡과 활동에 장애를 주며 기름냄새가 어패류의 상품가치를 떨어뜨린다. 따라서 하천 부근에서 세차를 하는 경우 수질오염이 될 수 있기 때문에 이제는 법적으로 규제할 필요가 있다고 판단되며, 저수지 부근에서 유조차가 뒤집히거나 송유관에서 기름이 흘러 나와 저수지에 흘러 들어 수질환경을 오염시키는 것은 유류의 처리나 관리가 중요하다는 것을 보여주는 좋은 사례라 할 수 있다.

식물의 생장에 필요한 영양소를 제공해 주는 염류로 암모니아, 질산염, 아질산염, 인산염 들이 있다. 이러한 영양염류가 적당량 물속에 존재하는 경우는 환경에 유익하나 공장폐수 등으로부터 과량 유입되어 하천이나 강, 호수에 흘러 들어가게 되면 물속의 플랑크톤이 대량 번식하여 물을 오염시킨다. 이때는 물의 빛깔이 검붉게 변하고 썩은 냄새가 나기도 한다.

이러한 다양한 수질오염 물질에 의해 우리 환경은 19세기 이후 악화 일로에 있다. 오염된 물에 의한 피해는 산업생산에 의해 얻어지는 부보다 월등히 큰 대가를 치러야 하는 상황에 까지 이르게 되었고 이것은 산업발전과 인간의 질을 급속히 악화시키고 있는 상황이다.

일반적인 정수방법보다 더 많은 비용이 요구되었던 분리막 공정이 도입되기 시작한 것은 최근의 급박한 환경문제에 대한 이해가 확대된 결과라 할 수 있다.

기존 정수공정은 침전, 여과와 같은 물리적 공정과 응집, 소독과 같은 화학적 처리에 의하여 주로 운전이 되고 있다. 응집 공정시 사용되는 약품인 Al, Fe 등을 포함한 염 및 고분자 무질 등과 같은 화학약품은 침전 및 여과공정시 충분히 제거되지 않으며 배관의 스케일링을 증가시키고 처리수질의 저하를 유발한다.

특히, 기존 공정 중 소독공정시 사용되는 염소는 물 속의 유기물질과 반응하여 THM과 HAA과 같은 발암성 할로겐 화합물을 생성한다고 알려져 있다. 이러한 영향을 최소화하고자 최근 정수공정의 자동화가 진행되고 있기도 하지만, 더 높은 수준의 물관리 요구와 소비자들의 생활수준 향상에 따라 약품을 사용하지 않는 흡착공정이나 막분리 공정과 같은 물리화학적인 수처리공정이 매우 중요한 기술로 주목받고 있다.

그러나 막분리 공정 도입이 그 동안 많은 지연을 거듭해온 중요한 원인 중의 하나는 막오염 현상일 것이다. 물 속에는 막오염을 일으키기 쉬운 용해 무기물인 Ca2+, Mg2+, CO32-, SO42-, 실리카, 그리고 Fe2+ 등이 있으며, CaCO3, CaSO4, MgCO3 그리고 실리카의 침전은 투과를 막는 스케일을 형성하면서 막표면에 일어날 수 있고, 용해 무기물의 침전은 막내의 회수율을 낮출 수 있으므로 황산을 이용하여 pH를 조절함으로서 방지할 수 있다. 막오염에 원인이 되는 탄산칼슘이 100mg/L 함유된 물은 20cm 직경의 중공사막 모듈에서 탄산염 자체가 300g/hr로 침전될 수 있으며 이는 1cm의 두꺼운 침전층이 48시간내에 전체 중공사막을 둘러 쌓을 수 있는 침전속도이다.

고형물질은 일반적으로 (표 1)와 같이 크게 4가지로서 분류된다. 물 속에서 콜로이드성 물질은 주로 작은 크기와 높은 표면적을 갖고 있으며 대개 폐수 내에서는 융해성 고형물 69%, 콜로이드성 고형물 6%, 분자량이 매우 큰 콜로이드성 고형물 11%, 침전성 고형물 14%가 함유되어 있다. 고형물의 화학적 조성은 알려진 바 없으나 무기물인 경우는 알루미늄 실리케이트

DICER
Digital Information Center for Environment Research

진흙이거나 철, 알루미늄, 그리고 실리카의 무기성 콜로이드이며, 유기물인 경우는 단백질, 탄수화물, 지방, 기름 그리고 여러 종류의 합성세제 등이 있다. 또한 박테리아, 바이러스 등과 같은 콜로이드성 물질들도 막의 오염원으로 존재한다.

(표 1) 물속에 존재하는 오염성 고형물질과 크기

고형물질	크기
침전성 고형물	> 100 μm
고분자 콜로이드성 고형물	1 ~ 100 μm
저분자 콜로이드성 고형물	0.01 ~ 1 μm
용해성 고형물	< 10 Å

세척과정은 오염물을 제거하고 분리막의 분리특성과 투과율을 회복하는 과정이며 세척에 사용되는 물질은 막오염을 늦추고 오염물질을 용해하여 계속적인 막오염을 막는 역할을 한다. 그러나 세척으로 인한 막의 손상을 최대한 줄여야 하며 사용한 막에 대한 생물학적인 문제에 대처하기 위하여 소독능력 또한 갖추어야 한다. 세척의 효율을 향상시키는 방법으로는 세척의 시기를 적절하게 정해주는 것이며 세척시기는 일반적으로 일정한 유입수의 조건에서 투과수의 전기전도도가 상당한 증가를 보이거나 투과수량을 일정하게 유지하기 위한 펌프압력이 8 ~10% 이상 증가 또는 Pin-pout이 25~50% 증가할 때에 정한다. 경제적인 측면에서 막오염을 감소시키는 측면에서 막오염을 감소시키는 것이 중요하며 고려해야 하는 인자들은 흐름상태, 전처리, 막특성, 세척수질 등이 있다.

모듈설계와 유체 흐름의 선속도가 중요하다. 낮은 유속은 농도분극과 막오염을 증가시키고 결과적으로 투과율을 감소시키므로 빈번한 세척이 필요하다. 또한 물리적, 기계적, 화학적 전처리가 가능하며 전처리 필터, 원심분리, 미생물의 살균, pH 변화 등을 고려하여야 한다. 특히, 폐수처리의 경우 가장 적당한 막을 고를 때 원하는 분리특성을 가진 것 뿐만 아니라 온도, 유입수의 화학적 조성, pH에 견딜 수 있는 막을 선택하는 것이 중요하다.

막의 세척 또는 플러싱에 사용하는 물은 화학적, 생물학적 품질이 중요하며 철, 실리카, 칼슘의 존재는 퇴적을 유발할 수 있고 제거하기 어렵거나 불가능하다. 일단 막이 오염되었을 때, 제거방법의 선택에 앞서 오염원이 무엇인지를 알기 위해서 전처리 필터를 사용하는데 이 경우 0.45 μm 여과지로 무기 오염물을 여과해서 X-ray 분석을 하여 주 오염성분을 파악하는 것이 중요하다. 세척방법은 물리적 방법과 화학적 방법 또는 물리화학적 방법이 있는데 물리적 방법에는 Forward Flushing, Permeate Back Pressure, 중공사막에 쓰이는 Air Sparge, 관형모듈에 쓰이는 Automatic Sponge Ball법이 있으나 여러 경제적 장점에도 불구하고 실용화에는 이르지 못하고 있는 상황이다. 화학적 세척은 문헌이나 분리막 제조자의 지침에 따라 행하는 것이 통상적이며 무기 오염물질은 산 세척, 유기 오염물질은 염기 세척이나 계면활성제를 사용하며 부가적으로 효소나 소독제를 사용하기도 한다. 세척은 한가지 방법을 사용하기 보다는 여러가지 방법을 복합해서 최고의 세척효율을 얻는 것이 중요하며, 여러가지 방법을 복합해서 최고의

DICER
Digital Information Center for Environment Research

세척효율을 얻는 것이 중요하며 여러 인자들에 효율이 달라질 수도 있으므로 많은 시행착오를 거쳐야 하는 시간의 소모가 많고 어려운 작업이다.
다음으로 기능성 분리막을 이용하여 순수나 초순수를 제조하는 과정에서 물의 전기전도도 혹은 전기저항은 물의 순도를 나타내는 중요한 기준이 된다. 기능성 분리막 공정의 역할을 살펴보면 (표 2)와 같다.

(표 2) 기능성 분리막을 이용한 수처리 단위공정의 주요 용도

구분	시스템	주요 용도
1차수 (1MΩ.cm 이하)	UV살균 장치 경수연화 장치 정밀여과 장치 한외여과	-순수제조의 전처리 -해수의 담수화 설비 -공업분야에서의 세척수 -공업분야에서의 원료로의 이용 -고압 보일러 용수 -각종 저농도의 하수, 배수의 처리 -지하수 등의 일반 용수처리 등
2차수 (1~10MΩ.cm)	이온교환 장치 나노막 장치 역삼투 장치	-발전용 증기 생성수 -각종 화학품의 제조용수 -고압 보일러 용수
3차수 (17MΩ.cm 이상)	이온교환 장치 한외여과 장치 역삼투 장치 탈기막 장치	-의료용(시험관 아기, 제약, 용기세척 등) -반도체 세척수 -고성능 축전지 제조용수 -화장품 제조용수 -연구소 및 실험실의 실험용수 등

수처리에 사용되는 기능성 분리막은 표면의 미세공의 크기에 따라 정밀여과막, 한외여과막, 나노여과막, 역삼투막 등으로 분류할 수 있는데 이러한 분리막들은 그 역할이 각각 정해져 있으며 그 처리대상 오염물질도 일반적으로 정해져 있는 것으로 알려져 있다. (표 3)는 이러한 기능성 분리막이 수처리에 사용될 때 각 공정에서의 요소기술과 처리효과를 나타낸 것이다. (표 4)는 기존 수처리 공정의 공정 요소 기술과 그 효과를 나타낸 것이다.

(표 3)분리막을 이용한 수처리 공정 요소기술의 처리 효과

구분	역삼투막	한외여과	정밀여과	활성탄
주용도	유기물 분리, 균, 독성 분리, 무기이온 제거	유기물 선택분리, 균, 독성 제거, 미세입자 제거	균 제거, 입자 제거	염소 제거, 유기물 흡착, 냄새 제거
수질세균	99% 이상	95% 이상	90% 정도	50% 정도
독성바이러스	99% 이상	95% 이상	5% 미만	5% 미만

DICER
Digital Information Center for Environment Research

무기이온	99% 이상	0	0	10% 정도
미립자 (0.1μm 이하)	99% 이상	95% 이상	0	10~50%
유기물	99% 이상	용존 유기물 제거 못함	용존 유기물 제거 못함	10~50%
유지관리 비용	대	중	소	소
기타	운전관리 불리, 부대장비 필요, 회수율 작음	무기이온 제거 불가능	독성 제거 불가, 전처리용	전처리용, 균번식 우려

(표 4) 분리막을 이용하지 않는 수처리 공정 요소 기술들의 처리효과

구분	이온교환	모래여과	자외선	CAOP
주용도	모든 이온성분 제거	거세입자 제거, 순수공정 전처리	균 제거, 유기물 감소	균 제거, 바이러스 제거, 유기물 산화
수질세균	10% 미만	10% 미만	99% 이상	99.99%
독성바이러스	0	0	99% 이상	99.99%
무기이온	종류에 따라 99.99% 까지	0	0	선택적 산화
미립자 (0.1μm 이하)	0	10% 미만	0	0
유기물	약간 제거	거세 유기물 입자만 제거	상당량 제거	00.00%
유지관리 비용	중	소	소	소
기타	무기이온 완벽 제거, 균 제거 불가	최초 전처리용	살균용 균, 바이러스 유기물 제거 용이	유입수의 균, 바이러스, 유기물 산화 능력 탁월

작성자 : DICER 편집부