

膜 : 수처리 공정의 새로운 전환

제 1부 - 막분리 공정의 기초

글 _ 이정학 교수 / 박병규 서울대학교



* 편집자 주 : 최근 우리나라에서 수처리(음용수, 오폐수 포함)분야에서 막분리 공정에 대한 관심이 비등하고 있다. 신기술의 등장은 기존 기술의 보완대체의 대체를 통하여 자동화, 경제성, 처리수질, 제어방식 등에서 큰 변화를 줄 것임에 틀림이 없다. 그러나 모든 신기술이 다 그러하지만 막분리기술도 그 정체를 바로 알고 현명하게 채택 활용해야지 과도한 기대감이나 불필요한 저항감에서 신기술의 장점을 살리지 못하면 큰 손실이 아닐 수 없다. 본 난에서는 독자들의 수처리용 막분리기술에 대한 이해를 돕기 위하여 앞으로 3회에 걸쳐 1회 : 막과 막분리 공정의 기본 설명, 2회 : 막과 정수처리, 3회 막과 오/폐수처리의 순으로 연재할 것이다. 독자들의 이해를 돕기 위하여 평이한 용어와 문장을 쓰려고 노력하였으며 3회의 연재가 이 기술의 정체를 파악하는데 도움이 되길 기대한다.

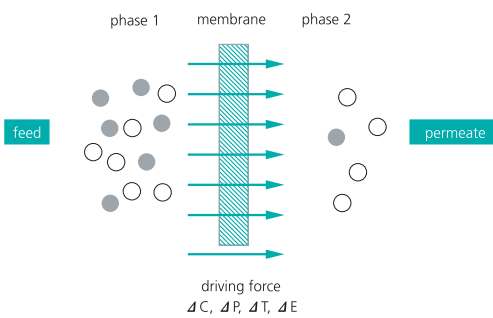


그림 1) 분리막

1. 분리막이란

막(膜, membrane) 혹은 분리막이란 선택적인 물질 이동이 이루어지도록 하는 상(phase)을 말한다. 다시 말해서, 우리가 원하는 물질(예 : 물분자)만 통과시키고 그 외의 물질(예 : 병원성 미생물)은 분리 제거 시키거나, 혹은 반대로 원하지 않는 물질은 모두 통과시키고 원하는 것만 분리 회수시키는 역할을 하며, 이러한 분리공정을 막분리 공정 (Membrane Process)이라 한다. 이러한 선택적 투과 역할을 하는 것은 기체, 액체, 고체 어느 것이든 그 상(phase)에 관계없이 막으로 볼 수 있고, 이 분리막을 통해 이동하는 물질도 기체, 액체, 또는 그 혼합상이 될 수 있다. 그러나 본 글에서는 수처리에 응용되는 분리막에 대해서만 언급할 것이므로, 고분자 혹은 세라믹 등의 재질을 가지는 고체상의 분리막에 한정할 것이며, 이동하는 물질도 액상, 특히 물과 그 물에 부유 또는 용존하고 있는 각종 물질에 한정하여 설명할 것이다. 또한 일반적인 수처리 공정에 있어서는 물질이 막을 통과하는 구동력(driving force)이 압력(ΔP)인 경우가 대부분이므로 이러한 경우를 중점적으로 설명하도록 하겠다.

particle size	atomic/ ionic	low molecular range	high molecular range	micro particle range	macro particle range
micrometer		0,001	0,01	0,1	1,0
nanometer		1,0	10	100	1000
molecular weight	100	200	1000	100,000	500,000
solutes	aqueous salt		colloidal silica		yeast cells
	metal ion	sugar	microsolutes	virus	proteins
membrane separation process	electrodialysis		diffusion dialysis		
	reverse osmosis		nanofiltration		
	gas separation	pervaporation	dialysis	ultrafiltration	microfiltration

표 1) 여러 가지 분리막 공정의 적용 범위

2. 분리막의 종류

2.1 막세공 또는 분획분자량에 따른 분류

분리막은 막세공(membrane pore) 혹은 분획분자량(MWCO, Molecular Weight Cut-Off)에 따라 정밀여과(microfiltration)막, 한외여과

(ultrafiltration)막, 나노여과(nanofiltration)막, 역삼투(reverse osmosis)막으로 나눌 수 있다. <표 1>은 각 분리막의 막세공/분획 분자량과 그 여과 대상이 되는 물질을 나타낸 것이다.

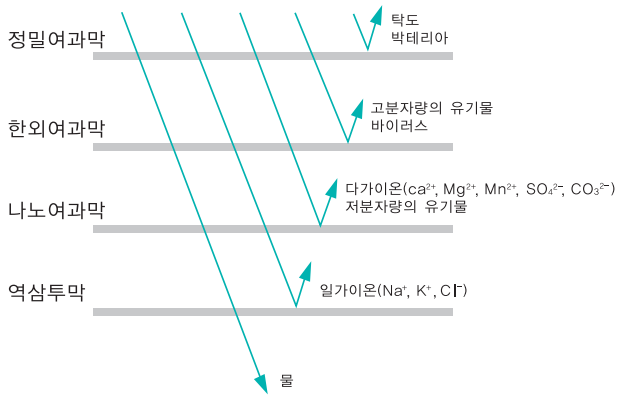


그림 2) 막세공 또는 분획분자량에 따른 분리막의 종류

1) 정밀여과

정밀여과막은 막세공의 크기가 0.1 μ m에서 수 μ m정도이며 <표 1>과 <그림 2>에 도시한 바와 같이 원수로부터 탁도와 관계되는 콜로이드 물질이나 Cryptosporidium 같은 원생충의 제거에 적합하다. 특히 오폐수 처리를 위한 생물학적 공정과 결합한 MBR(membrane bioreactor)에 많이 이용되고 있다. 정수처리에 있어서는 바이러스나 자연산 유기물 등의 제거율이 낮기 때문에 다른 수처리 공정 (활성탄 흡착, 응집 등)과 결합한 혼성공정(hybrid process)에 활용되거나, 나노여과/역삼투 공정의 전처리 공정으로서 이용되고 있다.

2) 한외여과

한외여과막은 막세공의 크기가 0.002 μ m ~ 0.05 μ m정도이며 바이러스를 포함한 병원성 미생물을 대부분 제거할 수 있고 또한 일부 용존성 유기물의 제거도 가능하다 (표 1, 그림 2 참조). 따라서 단독 공정으로서 정수처리 공정에 이용하는 것이 가능하다. 고분자량의 용존 유기물의 제거는 용이하나 저분자량의 용존 유기물 (맛, 냄새 물질)이나 이온성 물질의 제거가 불충분하므로, 이와 같은 오염물의 문제가 심각한 경우 다른 공정 (활성탄 흡착, 응집 등)과의 혼성을 하는 경우가 있다. 최근에는 MBR공정에도 한외여과를 이용함으로써 처리수의 수질을 높이려는 시도가 이루어지고 있다.

3) 나노여과

나노여과막은 분획분자량이 수백에서 수천 Dalton 정도 되는 분리막으로서 자연산 유기물이나 미량유기물, 유해한 질산 이온, 2가 이상의 무기이온까지 제거할 수 있어 나노여과 단독공정으로 만족스러운 정수처리공정을 구성할 수 있다. 특히 Ca²⁺, Mg²⁺ 등이 많은 경수를 연화하는데 적합하다. 그러나 정밀여과나 한외여과에 비해 운전에너지 비용이 크고, 막오염의 진행이 매우 빠르므로 이를 해결하는 것이 나노여과막의 폭넓은 활용에 있어 관건이라 하겠다.

4) 역삼투

역삼투막은 일가의 이온성 물질까지 제거할 수 있는 분리막으로서 해수의 담수화(desalination)에 1950년대부터 이용되어 왔다. 그러나 운전 압력이 수십에서 약 백 기압 정도로 에너지가 많이 드는 공정이므로, 해수의 담수화나 고순도의 공정수 생산을 제외하고, 일반적인 정수처리 공정의 대체공정으로는 적합하지 않다.

2.2 분리막 모듈 형태에 따른 분류

분리막은 그 형태에 따라 관형(tubular), 평판형(plate & frame), 나선형(spiral wound), 중공사형(hollow-fiber)으로 나눌 수 있고 <그림 3>, 분리막 형태에 따른 각종 성능을 비교하면 <표 2>와 같다.



그림 3) 분리막 모듈 형태에 따른 분류

	관형	평판형	나관형	중공사형
충진 밀도	불량	양호	우수	매우우수
제조비용/면적	고가	고가	중/저가	저가
오염도	소량	보통	다량	다량
세척 용이도	매우 우수	우수	불량	양호/불량
막교체 비용	고가	저가	고가	중/고가
에너지 소모량	다량	보통	보통/소량	소량
모듈내 체류량	다량	보통	보통	소량

표 2) 분리막 형태에 따른 성능 비교

우선 분리막 충진 밀도는 관형이 가장 낮고 중공사형이 가장 높다. 충진 밀도가 높을수록 동일한 처리용량을 기준으로 막모듈의 부피가 줄어들어 설치부지면적이 감소되므로 설치비용을 줄일 수 있다. 분리막 단위면적을 생산하는데 드는 제조비용이나, 설치 후 운전 시에 드는 에너지 비용 역시 관형이 가장 불리하며, 중공사형이 가장 유리하다. 그러나 중공사형 분리막은 막오염이 비교적 잘 일어나며, 막 세정 또한 그리 쉽지 않다는 단점이 있다. 따라서 중공사막을 제조하여 판매하는 회사에서는 막오염 사전 방지와 막오염이 진행된 후 세척하는 방법의 개발에 주력하고 있다. 평판형의 경우 카트리지형식으로 되어 있어 손상된 일부 카트리지만 교환하면 되므로 교환비용이 적게 드나, 중공사형의 경우 모듈화되어 있고 하나의 모듈에 들어가는 중공사 다발의 수가 점점 증가하고 있어 분리막 모듈 교환 시 비용이 비교적 많이 든다고 할 수 있다. 그러나 모듈 전체를 교환하지 않고 일부 손상된 중공사부분을 포팅(porting)함으로써 수리가 가능하므로 일부 중공사가 손상되었다 할지라도 매번 교환할 필요는 없다.

나관형은 원수가 흐르는 유로의 스페이서 (feed channel spacer)에 의해 생기는 외류가 막오염을 완화시켜 준다. 주로 나노여과막이나 역삼투막에 사용되며, 원수/폐수에 부유물 농도가 높으면 스페이서에 걸려 유리가 폐쇄되므로 MBR이나 먹는 물 생산을 위한 지표수의 처리에는 거의 사용되지 않는다.

관형막은 중공사형막의 장점 때문에 그 사용이 많이 줄었으나 특히 화학적 강도가 큰 세라믹막의 경우 대부분 관형으로 제작된다.

3. 막의 투과수량 (Flux)

분리막의 투과수량(flux)은 이와 같은 여과저항 모델식으로 간단히 살펴볼 수 있다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t}$$

J : 플럭스(flux)

ΔP : 막간차압(transmembrane pressure)

μ : 점도(viscosity)

R_t : 여과 저항(total membrane resistance)

이 식에서 알 수 있듯이 플럭스 J는 막간차압 ΔP 에 비례하며 총 여과저항 R_t 에 반비례한다. 총여과저항은 다음과 같이 표현될 수 있는데, 분리막의 고유한 저항 R_m 에 막오염에 따른 저항이 추가된 것이다.

$$R_t = R_m + R_c + R_f$$

R_m : 분리막 고유의 저항

R_c : 분리막에 쌓인 케이크층의 저항

R_f : 분리막에 흡착한 막오염물질에 의한 저항

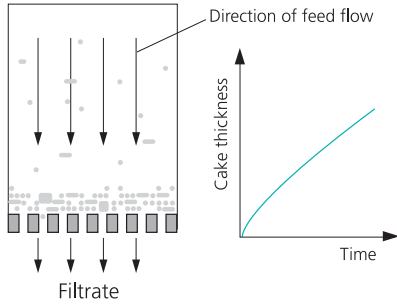
막오염에 따른 저항을 위와 같이 표면에 쌓여 생기는 케이크층의 저항 R_c 와 막오염 물질이 막표면과 막세공에 흡착되어 작용하는 저항 R_f 로 나누어 표현하는 것이 일반적이다. 케이크층은 일반적으로 물리적 세척에 의해 쉽게 제거되나 흡착된 오염물은 화학적 세척을 이용하여야 제거가 가능하다.

4. 분리막 공정의 다양한 운전방식

4.1 막힘형과 십자흐름형

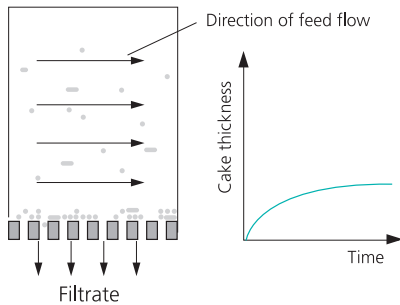
막힘형(Dead-end type) 여과 방식은 전량여과 혹은 전여과 방식이라고도 하며 원수/폐수(Feed)의 공급방향과 처리수(Filtrate)의 투과방향이 동일하다 <그림 4-1>. 막힘형에서는 기본적으로 이송된 모든 원수가 전량 분리막을 통해 여과된다. 이와는 대조적으로 십자흐름형(Crossflow type) 여과 방식은 그 명칭이 원수(Feed)와 처리수(Filtrate)의 방향이 수직임을 강조하기 위한 것이며<그림 4-2> 십자형, 교차흐름형 등 여러 가지로 불려지고 있다.

Dead-end Mode



(ㄱ) 막힘형 여과방식

Crossflow Mode



(ㄴ) 십자흐름형 여과방식

그림 4) (ㄱ) 막힘형 여과방식과 (ㄴ) 십자흐름형 여과방식의 비교

막힘형 여과의 경우 시간(Time)에 따라 막표면에 오염물이 쌓여 케이크의 양 (Cake thickness)이 점점 증가하므로 Rc가 계속적으로 증가하게 되며, 이에 따라 플럭스 J가 낮아지거나, 같은 플럭스 J를 유지하기 위해서는 필요한 막간차압 ΔP 가 커지게 된다.

그러나 막힘형에서는 십자흐름과 같이 순환을 위한 순환펌프가 필요 없으므로 운전 에너지 비용이 십자흐름형에 비해 매우 낮은 장점이 있다. 따라서 막오염만 줄일 수 있다면 막힘형이 경제적이라 하겠다.

십자형여과에는 분리막 표면 방향과 나란한 방향으로 강한 물의 흐름이 진행되므로, 입자성 오염물이 분리막에 덜 쌓이게 되고 이 때문에 막힘형에 비하여 시간에 따른 Rc의 증가가 완만해져서 막오염이 작다. 또한 이온성 물질이나 분자량이 작은 유기물의 농도 분극(concentration polarization) 현상도 완화되어 Rf도 어느 정도 줄일 수 있다. 그러나 그러한 강한 물 흐름을 형성하기 위해 큰 용량의 펌프를 사용하여야 하므로 막힘형에 비해

수 - 수십 배의 운전에너지 비용이 더 든다는 단점이 있다.

4.2 침지형(Submerged type)과 분리형(Sidestream type)

중공사막 중 외압식(outside-in) 중공사막은 원수/폐수 탱크에 직접 침지형(submerged type)으로 설치하여 흡입식(suction)으로 운전하는 것이 가능하다(그림 5-ㄴ). 이러한 침지형 설치 방법은 작은 부지면적을 차지하고 기존의 설비(탱크 등)를 그대로 이용할 수도 있다는 장점이 있다. 또한 흡입식 MBR공정에 있어서는 분리막을 미생물 반응조에 직접 설치할 수 있어, 기존 분리형(side stream type)방식과 달리 분리막으로 이송하는 펌프가 필요 없어 펌프에 의한 미생물 플록의 손상이 없게 되며, 미생물의 산소공급을 위한 폭기(aeration)가 분리막에 쌓이는 케이크층을 털어주는 역할을 겸할 수 있게 하는 등 장점이 매우 많다. 그러나 화학적 세척 시에 막을 탱크에서 들어 내야하는 번잡성이 단점이며, 기존의 설비에 직접 침지하는 것이 어려워 새로운 침지조를 설치해야 하는 경우에는 오히려 더 큰 부지면적이 소요될 수도 있다.

설치 방식		여과방식(중공사막)
침지형(Submerged)		outside-in
분리형(Sidestream)	외압식 (external-pressure type)	outside-in
	내압식 (internal-pressure type)	inside-out

표 3) 침지형과 분리형 분리막 모듈 설치 및 여과 방식

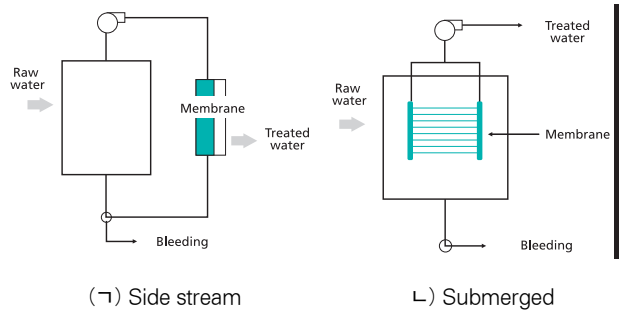


그림 5) (ㄱ)분리형(Sidestream)과 (ㄴ)침지형(Submerged) 분리막 모듈 설치 방식 비교

분리형 설치 방식은 외압식, 내압식 중공사막 모두 가능하다. 원수탱크나 반응조 등에 직접 설치하지 못하고 그 외부에 모듈을 설치하고 펌프로 이송하여야 하므로, 흡입식보다는 좀더 많은 부

지 면적을 필요로 하고 펌프에너지도 더 들게 된다. MBR의 경우 펌프에 의해 미생물 플록이 손상될 가능성도 있다.

그러나 기존의 설비에 바로 설치하지 못하는 경우 이러한 분리형 설치방식이 오히려 더 적은 면적을 차지하게 된다. 또한 외부에 수면이 노출되는 흡입식과 달리 분리형은 물의 흐름이 외부에 노출되지 않아 깔끔한 생산라인을 구성할 수 있는 장점도 있다.

4.3 정압운전(Constant pressure)과 정유량운전(Constant flux) 정압(Constant pressure)운전은 일정한 막간차압(Trans-Membrane Pressure, P)에서 여과하는 방식으로 막오염이 진행됨에 따라 처리수량(플럭스)이 줄어들게 된다. 정유량(Constant flux)운전은 일정한 양의 처리수(Q)를 생산하는 방식으로 막오염이 진행됨에 따라 막간차압(P)을 증가시켜야 한다<그림 6>.

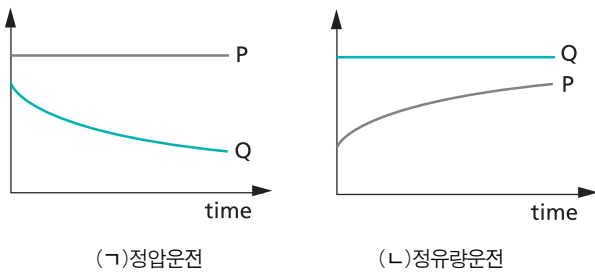


그림 6) (A)정압운전과 (B)정유량운전의 비교

이것은 앞에서 설명한 여과저항 모델식으로 설명할 수 있다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t}$$

$$R_t = R_m + R_c + R_f$$

분리막 표면에 오염물이 쌓여 케이크층의 저항 R_c 가 커지거나, 오염물이 흡착되어 R_f 가 커지면 총여과저항 R_t 값이 커져, 결과적으로 첫 번째 식의 분모가 커지게 되므로, 정압운전의 경우 플럭스 J 가 작아지게 되고, 정유량운전을 하여야 할 경우 일정한 플럭스를 유지하기 위해 더 높은 막간차압 ΔP 가 필요하게 됨을 알 수 있다.

정압운전에서는 시간에 따라 처리수량이 감소함으로 어느 한계에 도달하면 막을 세정해서 처리수량을 회복시켜야 된다. 막오염

은 일반적으로 운전압이 증가하면 더욱 심화되고 세척하기 어려워지므로 막오염 측면에서는 정압운전이 유리하다. 그러나 일정량의 처리수를 생산하여야 하는 경우 불가피하게 정유량운전을 선택하며, 이 경우 운전압이 계속 상승하게 된다. 이때 운전압이 분리막의 허용 한계치를 넘지 않도록 하는 것은 물론이고, 막세척이 용이하도록 어느 운전압이 어느 수준에 도달하면 막세척 과정으로 전환시키는 것이 중요하다.

5. 분리막의 세척

분리막의 오염진행 속도를 줄이거나 이미 오염된 막의 성능을 회복시키기 위해 분리막의 물리적/화학적 세척이 요구된다.

5.1 물리적 세척

물리적 세정은 일반적으로 두 가지 방법이 사용된다. 하나는 원수/폐수의 공급방향에서 강한 물 흐름을 형성하여 분리막의 표면에 쌓인 오염물이 털려 나가도록하는 세정(Flushing)방법이 있고<그림 7-1>, 다른 하나는 처리수 방향에서 높은 압력으로 여과하는 반대방향의 흐름을 형성하여 오염물을 털어내는 역세척(backwashing)방법이 있다<그림 7-2>. 이와 같은 물리적 세척은 대부분 처리수를 이용하는데, 처리수에 염소 등 약간의 산화제를 넣어 수행하기도 한다. 이것은 막의 표면에 부착되어 성장할 수 있는 미생물을 제거하거나 막에 흡착되어 있는 유기물을 산화분해시켜 제거하기 위함이다. 물리적 세척은 막의 위치를 변경시키지 않고 수행하고 바로 다시 정상 운전으로 돌아갈 수 있어 편리할 뿐만 아니라, 주기적인 세척을 통해 막오염의 진행을 사전에 완화시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나 물리적 세척만으로는 막에 화학적으로 흡착한 오염물의 제거효율이 낮다는 단점이 있다.

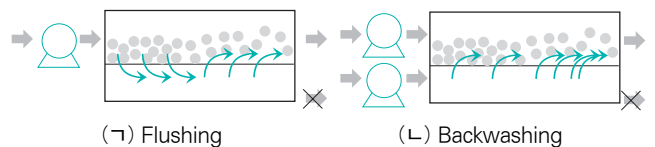


그림 7) 막의 물리적 세척 방법

5.2 화학적 세척

화학적 세척은 막오염이 상당히 진행되어 물리적인 세척으로는 분리막의 성능이 제대로 회복되지 않을 경우 화학적인 세척제를 이용하여 성능을 회복하기 위한 것이다. 분리막 재질과 막오염을 일으킨 오염물의 종류에 따라 다양한 세척제를 사용한다. 일반적

으로는 유기물에 의한 오염은 pH를 높이고, 무기물에 의한 오염은 pH를 낮추는 세척제가 각각 이용된다.

화학적 세척 중에는 오염물과 세척제가 섞인 폐수가 발생하고 세척제와 오염된 막과의 접촉시간을 충분히 주어야 함으로 운전 도중에 수행하기는 어렵기 때문에 운전을 종료하고 화학적 세척을 실시하여야 한다. 화학세정 후에는 배관과 분리막 모듈 등에 남아 있는 세척제를 처리수나 원수를 가지고 충분히 씻어낸 후 다시 운전을 재개하여야 한다. 특히 침지형의 경우 일반적으로 분리막을 침지조에서 꺼내어 화학세척을 수행한 후 다시 원 위치로 환원시켜야 하는 번거로움이 따른다.

6. 분리막의 선정과 운전 시 유의할 점

6.1 분리막의 선정

분리막은 앞서 말한 바와 같이 분획분자량과 형태, 그리고 재질에 따라 여러 가지 선택사항이 있게 된다. 우선 원수/폐수의 수질 그리고 처리후의 원하는 수질에 따라 적절한 막세공 혹은 분획분자량을 가지는 분리막을 선정하여야 한다. 또한 제조사에서 제공하는 사양서를 보고 적절한 막모듈의 형태와 막재질, 성능을 가지는 분리막을 선정하여야 한다. 그러나 아무리 여러 가지 사항을 검토한다고 하여도 실제 운전 시에는 예상치 못한 결과를 낳아 당황케 하는 경우가 종종 있다. 다음은 두 가지 종류의 분리막을 각기 다른 원수에 적용한 사례이다.

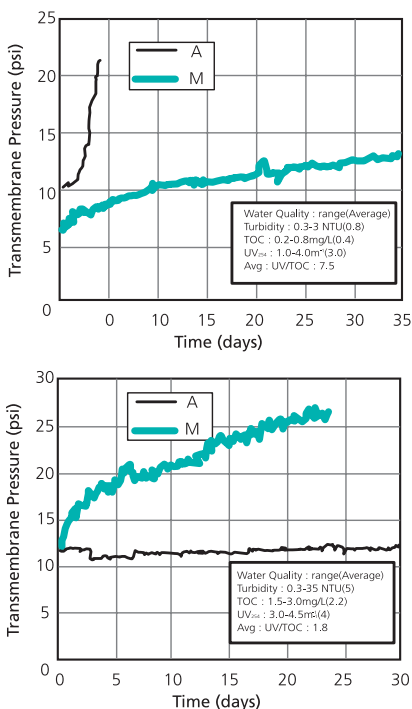


그림 8) 분리막이 원수의 종류에 따라 다른 성능을 보이는 사례

동일한 분리막에 동일한 조건으로 운전하였음에도 불구하고 완전히 다른 양상을 보인다. 이러한 경향은 한정된 횟수의 분석 자료를 근거로 한 원수의 수질과 분리막의 사양 만에 의존해서는 예측하기 어려운 것이다. 따라서 분리막을 선정할 시에는 가능하면 파일럿테스트를 거쳐 가장 적합한 분리막을 선정하는 것이 반드시 필요하다고 하겠다.

6.2 분리막 공정 운전 시 유의할 점

분리막 공정을 운전할 때나 회사에서 제공하는 사양서를 검토할 때 유의할 점은 여러 가지가 있으나 그 중 간과하기 쉬운 것 중 하나가 원수/폐수의 온도이다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t}$$

앞서 플럭스 J, 막간차압 ΔP , 여과저항 R_t 에 대하여 언급하였다. 나머지 하나가 점도 μ 인데 이 점도는 분리막 세공을 통과하는 물의 점도를 나타낸다. 이것이 순수한 물의 점도에 가깝다고 가정하여 다음과 같이 온도에 따라 투과수량을 계산하여 볼 수 있다.

온도(°C)	점도($\mu Pa \cdot sec$)	투과수량(%)
0	1,793	56
10	1,307	77
20	1,002	100
30	798	126

표 4) 온도에 따른 투과수량의 변화(정압운전, 20°C에서의 투과수량 100기준)

20°C를 기준으로 투과수량을 100%로 볼 때, 수온이 10°C로 떨어지면 20% 이상, 0°C로 떨어지면 50% 가까이 투과수량이 감소하는 것을 볼 수 있다. 실제로 우리나라의 지표수의 경우 한겨울에는 1-2°C 정도까지 떨어지는 것을 감안할 때, 이와 같은 온도에 따른 투과수량의 변화는 동일한 분리막을 사용하여도 실제 막 분리공정의 운전 시 불가피한 문제이다.

막분리공정의 설계 시 이를 충분히 감안하여, 주어진 생산수량에 필요한 분리막 면적은 겨울철 수온이 가장 낮을 때를 고려하여 산출하여야 한다. ☺