

수처리용 고분자 분리막 모듈의 기술개발 동향

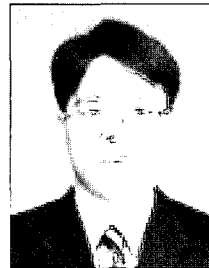
강종석 · 김종표 · 정건용

1. 서론

분리막을 이용한 물질의 분리는 그 원리와 공정이 비교적 간단하고 적용범위가 광범위하여 액체와 기체상의 분리공정에 많이 이용된다. 분리막 공정은 일반적으로 에너지 소비가 적고 용매의 필요성이 적어 경제적이다. 상변화와 고온처리 등이 필요하지 않는 장점이 있어서 환경오염방지와 화학공업의 분리공정을 대체할 수 있는 핵심적인 기술로 평가받고 있다. 분리막은 일반적으로 반투과성(semipermeable), 혹은 선택적 투과성(permeability)을 가진 상(phase)을 말한다. 분리막은 두 개의 삼차원 균일 상을 분리시키고 있는 상으로, 상의 물리화학적 성질에 의해 물질 및 에너지의 교환 속도가 좌우되는 제 3의 상이다. 분리막은 모든 이동현상의 저항이 총집중되어 있는 상을 말하며, 그 저항은 물질에 따라 선택적으로 다르다. 그러므로

물질에 따라 분리막을 통한 이동 속도가 다르며, 이로 인해 분리가 일어난다. 이러한 성질을 가진 분리막 공정은 분리막 및 분리대상 물질의 물리화학적 특성과 물질의 이동현상을 조절하는 압력차, 농도차 및 전위차 등의 추진력의 조합에 의해 행해진다.¹

분리막 기술의 역사는 분리막에 대한 기초 현상과 원리의 과학적 발견과 상업적 개발의 두 부분으로 대



김종표

2002 연세대학교 화학공학과(박사)
2002~ 연세대학교 나노과학기술연구원
현재 (Post-Doc.)
2005~ 다나국제특허법률사무소 특허정
현재 보분석연구소 책임연구원



강종석

2002 한양대학교 공업화학(박사)
2003 대한민국특허대전 "기술평가심사
및 선정위원(한국발명진흥회)
2003 국가BT심층분석" 워킹그룹 참여
(KISTEP)
2002~ 한국과학기술정보연구원
현재 선임연구원



정건용

1992 Dept. Chem. Eng., RPI(박사)
1992~ KIST 환경 CFC연구부
1996 선임연구원
2003~ 서울산업대학교 대학원 교학부장
2005
1996~ 서울산업대학교 화학공학과
현재 부교수
2004~ 산업표준심의회 멤브레인
현재 전문위원회 위원장

Tech-Trend for Membrane in Water and Wastewater Treatment

한국과학기술정보연구원 (Jong Seok Kang, Korea Inst. of Sci. & Tech. Information (KISTI), 206-9 Cheongryang, Dongdaemoon, Seoul 130-868, Korea) e-mail:kangjs@kisti.re.kr

연세대학교 나노과학기술연구원 (Jong-Pyo Kim, Center for Nanotechnology, Yonsei Univ., YERC 335D, 134 Shinchon, Seodaemoon, Seoul 120-749, Korea)

서울산업대학교 화학공학과 (Kung-Yong Chung, Dept. Chem. Eng., Seoul Nat'l Univ. Tech., 172 Gongreung 2, Nowon, Seoul 139-743, Korea)

별된다. 18세기 증엽에 분리막 현상이 관찰되고 연구 되어졌으나 산업적 응용이나 기술적 발전으로 이어지지는 못했다. 전통적으로 분리막에 대한 연구는 화학자나 물리학자뿐만 아니라 생물학자, 생화학자, 생물물리학자 및 동물학자들에 의해 이루어졌다. 분리막 현상과 관련된 과학적 업적에 대하여 **표 1**에 개략적으로 나타내었다.²⁻⁴ 분리막이 최초로 상업적으로 응용된 것은 제 1차 세계 대전 후 독일의 Satorius에 의해 cellulose nitrate 혹은 nitrate-cellulose acetate 계열의 환외과막이었으나 실험실 규모를 벗어나지 못했으며 치밀한 구조의 대칭막으로 되어 있었기 때문에 투과유속이 매우 작았다. 이후 1940년대 Kolff에 의해 혈액 투석에 분리막이 응용되기 시작하였으며, 특히 Loeb과 Sourirajan에 의해 비대칭막이 개발되면서 분리막의 산업적 응용은 일대 전기를 맞게 되었다. **표 2**에서¹ 보는바와 같이 1960년 해수 담수화를

위한 산업적 규모의 역삼투압 장치가 개발되었으며 1979년에는 Henri와 Tripodi에 의해 수소 회수를 위한 산업적 규모의 기체 분리장치가 설치되었다. 1981년 분리막 증류장치가 개발되었으며 1982년 투과증발 장치가 개발되었다.

분리막 공정은 분리 공정시 상변화를 수반하거나 온도 변화를 수반하지 않는 저에너지 공정으로서 첨가제의 사용 없이 분리가 가능하며 다양한 분리 장치와의 조합이 가능한 장점들을 지녔다.⁵ 이러한 분리막 공정은 그 소재의 발달과 함께 그 응용 범위가 점차 확대되고 있다. 해수 담수화, 이산화탄소의 분리, 공기로부터 질소의 분리 또는 산소의 농축, 수소 회수, 쓰레기 매립장에서의 메탄 회수나 헬륨의 회수 등의 기체 분리, 미세 입자나 유해 균주, 화학물질 분석을 위한 분석 장치, 산소 농축, 혈액 투석 혹은 여과, 혈장의 분리, 세포 반응기, 약물전달시스템, 콘택트렌즈, 바이오센스 등의 의료 분야, 우유 농축, 각종 과일의 주스 제조, 주정의 분리 등의 식품 분야, 미생물 배양, 각종 폐수 처리, 초순수 제조 등 다양한 분야에 응용되고 있다.⁶⁻¹⁶ 그러나 대부분의 분리막 공정에서는 조업시 농축물이나 배제되는 물질이 막 표면에 집중화되는 이른바 농도분극(concentration polarization) 현상과 용질이 기공에 흡착하거나 기공을 폐쇄시키는 막오염(membrane fouling) 현상에 의해 급격한 투과유속의 저하가 발생하며 이로 인하여 경제성을 상실하게 되는 문제가 발생한다. 농도분극이나 막오염과 같은 투과 저항 인자들은 운전압력, 공급용액의 온도 및 농도 등 분리막 공정의 운전 인자와¹⁷⁻¹⁹ 함께 분리막의 표면성질, 공급 용액의 특성, 분리막의 기공특성, 용질-용질 및 용질-분리막 상호작용 특성 등에 의해 지배받는다.²⁰⁻²² **표 3**에 투과유속의 감소를 초래할 수 있는 작용기구와 이를 지배하는 주요 인자와의 관

표 1. 분리막 관련 주요 사건

Event	Scientist	Year
osmosis	Nollet	1748
electroosmosis	Reuss, Porret	1803, 1816
law of diffusion	Fick	1855
dialysis, gas permeation	Graham	1861, 1866
osmotic pressure	Traube, Pfeffer, van't Hoff	1860-1887
electrolyte transport	Nernst-Plank	1889
osmotic pressure	Einstein	1905
membrane potentials	Henderson	1907
microporous membrane	Zsigmondy	1907-1918
distribution law	Donnan	1911
anomalous osmosis	Sollner	1930
membrane potentials	Teorell, Meyer, Sievers	1930s
pore model	Schmid, Meares	1950, 1956
irreversible thermodynamics	Kedem, Katchalsky	1964
solution-diffusion model	Lonsdale	1965

표 2. 분리막 및 분리막 공정 개발

Membrane Process	Country	Year	Application
microfiltration#	Germany	1920	laboratory use (bacteria filter)
ultrafiltration#	Germany	1930	laboratory filter
hemodialysis#	Netherlands	1950	artificial kidney
electrodialysis*	USA	1955	desalination
reverse osmosis*	USA	1960	sea water desalination
ultrafiltration*	USA	1960	conc. of macromolecules
gas separation*	USA	1979	hydrogen recovery
membrane distillation#	Germany	1981	conc. of aqueous solution
pervaporation*	Germany/ Netherlands	1982	dehydration of organic solvents

small scale; * industrial scale

표 3. 분리막 특성과 투과 유속 감소 사이의 관계

Mechanisms of Flux Decline	Membrane Parameters
concentration polarization at membrane surface	module hydrodynamics
membrane compaction	membrane morphology polymer strength
pore narrowing through solute adsorption	membrane-solute interactions surface roughness
pore blocking through solute deposition	membrane-solute interactions pore size and tortuosity
solute adsorption/deposition at membrane surface	membrane-solute interactions module hydrodynamics surface roughness

계를 나타내었다²³.

2. 본론

2.1 분리막의 종류

분리막은 그 응용 목적에 따라 역삼투(reverse os-

mosis)막, 나노여과막(nanofiltration), 한외여과(ultrafiltration)막, 정밀여과(microfiltration)막, 투과증발(pervaporation)막, 기체분리(gas separation)막 등으로 나눌 수 있다. **그림 1**에 분리막의 종류에 따라 분리할 수 있는 용질의 크기 분포를 나타내었으며, **표 4**에 수처리 또는 액체용 분리막 공정에 주로 사용되고 있는 역삼투, 나노여과, 한외여과 및 정밀여

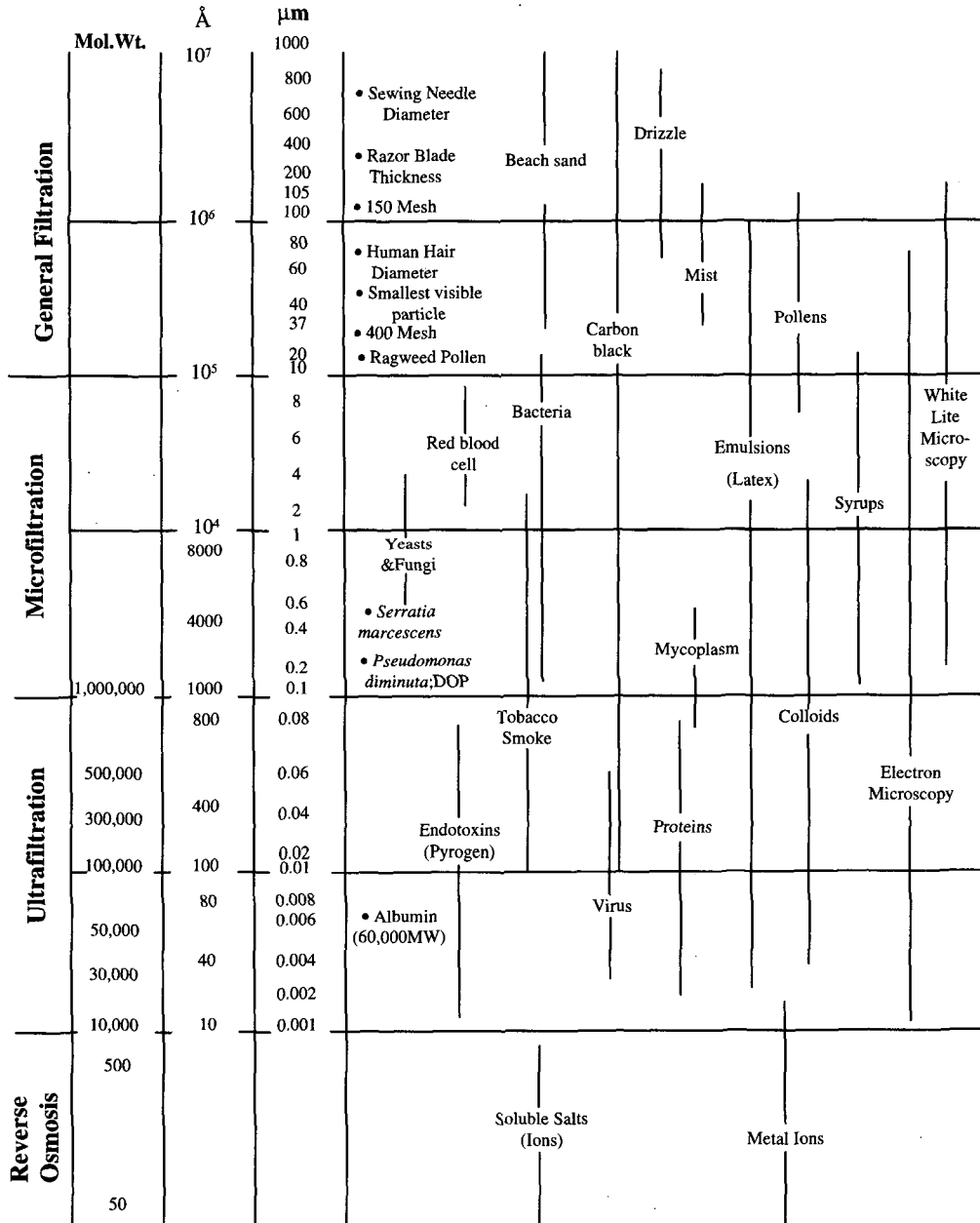


그림 1. 입자의 상대적 크기 및 적용 가능한 분리막 공정.

표 4. 분리막의 종류 및 기능

Membrane	Operating Pressure	Pore Size	MWCO	Application
Microfiltration	0.2~4.0	0.1~100	>200,000	colloid, particle suspended solid
Ultrafiltration	1.5~10	0.005~0.5	10,000~200,000	Organic matter, solvent, macromolecules
Nanofiltration	10~20	0.001~0.01	200~10,000	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , molecules
Reverse Osmosis	20~100	<0.001	<200	water, ion

과의 운전 압력, 기공 크기 및 적용분야에 대해 나타내었다.²⁴ 한외여과막은 정밀여과막과 역삼투막 사이에 위치한다. 이것은 10~200 Å 정도의 기공크기를 갖는 분리막으로서 압력차를 추진력으로 하며 원리상 막세공과 용질간의 크기차에 의해 특정물질을 분리하는 조작으로서 분자량은 10,000~200,000정도, 분자크기는 0.005~0.5 μm 정도의 범위를 처리할 수 있다. 한외여과의 기본원리는 1936년 Ferry에 의해 정립되었으나, 이 기법이 실제 분리공정에 사용되기 시작한 것은 1970년대 중반 이후 우수한 막 재료 및 막 모듈이 개발된 후의 일로서 현재 그 응용분야가 급속히 확산되고 있다.

또한 용질의 분자크기와 막의 기공크기에 의한 분리방법이기 때문에 상온 및 무균상태 조작이 가능하고 열조작이 불필요하여 분리물질의 구조 및 특성 등의 파괴나 손상 없이 분리, 정제할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 식품의 농축, 균체 및 효소의 정제, 혈장 단백질 분리, 인공 신장기, 막생물 반응기, 초순수 제조 등 주로 식품공업, 생물공학 및 의료산업에의 응용성이 높은 분리공정으로 인식되고 있다.

역삼투 공정은 물만 투과되고 나머지 모든 용질은 배제되는 것을 알 수 있다. 주로 해수로부터 담수의 생산 및 정수기에 사용된다. 용질의 농도에 따라 삼투압이 증가하기 때문에 보통 20~100기압 이상의 고압에서 작동된다. 예를 들면 용존 고형물(TDS, total dissolved solids)의 농도가 35,000 mg/L인 해수의 삼투압은 25 °C에서 397 psi 정도이다. 따라서 해수 속의 염을 제거하기 위해서는 약 27기압 이상의 높은 압력이 필요하다. 나노여과는 역삼투와 한외여과의 중간 범위로 분자량이 수백에서 수천 정도의 용질을 분리해낼 수 있다. 또한 2가 양이온을 1가 양이온과 선택적으로 분리할 수 있기도 하다. 정밀여과는 기본적으로 부유 입자성 물질(현탁물질)을 분리하는데 적합한 공정이다. 막의 세공 크기에 의해 박테리아나 입자물질을 분리할 수 있고 작동압력은 0.2~4기압 정도이다. 분리막 공정은 제조된 막을 적당한 모양의 모듈을 만들어서 사용한다. 사용되는 모듈의 형태로는 나

표 5. 막 분리 공정에 사용되는 모듈의 종류와 특성

Module Type	Membrane Area/Volume	Membrane	Fouling Tendency
Plate Frame	Low	MF, UF, RO, PV	Low
Hollow Fiber	Very high	MF, UF, RO, GS	High
Spiral Wound	High	UF, RO, PV	Middle
Tubular	Low	UF, NF, RO	Low
Cartridge	Middle	MF, UF	High
Rotating Disk	Low	MF, UF, RO	Very low

권형(spiral wound type), 중공사형(hollow fiber type), 관형(tubular type), 평판형(plat and frame type) 및 회전형(rotating disk type)이 있다. Zeman과 Zydney는¹⁹ 물질전달 계수 k에 대해서 나타내었는데, 회전형이 20×10^{-6} m/s인데 반해서 중공사막의 경우 11×10^{-6} m/s 정도이고, 관형막은 14×10^{-6} m/s, 나권형은 16×10^{-6} m/s, 평판형의 경우 9×10^{-6} m/s로서 회전형에서의 물질전달계수가 가장 높아서 막오염 제어에 매우 유리함을 보여준다. 표 5에 각 모듈의 특성과 장단점이 비교되어 있다.

적당한 분리막 모듈을 선택하기 위해서 가장 관심을 기울여야 하는 부분은 분리할 용질의 입자 크기와 모듈의 표면적이다. 일반적으로 표면적이 큰 중공사형이나 나권형 모듈은 입자 크기가 크면 분리막 내부가 막히는 문제(plugging)가 발생할 수 있기 때문에 모듈의 선택에 신중하여야 한다. 반면에 표면적이 작은 관형이나 평판형 모듈은 입자의 크기가 비교적 크다고 하더라도 큰 문제가 되지 않는다. 따라서 최적의 모듈을 선정하기 위해서는 분리 대상 용액 중의 입자 크기에 대한 고려가 우선되어야 한다.

2.2 투과 메카니즘

2.2.1 투과 플럭스 저하

분리막을 이용한 분리공정에서는 운전 시간이 경과함에 따라 투과수의 양이 감소하게 되며 특히, 정밀여과막이나 한외여과막에서 그 현상이 더욱 심각하게 나타난다. 이와 같이 투과 플럭스가 감소하는 이유는 막의 기공이 막히거나, 기공에 입자가 흡착, 또는 막 표면에 겔층이 형성되거나, 농도분극 현상이 일어나기 때

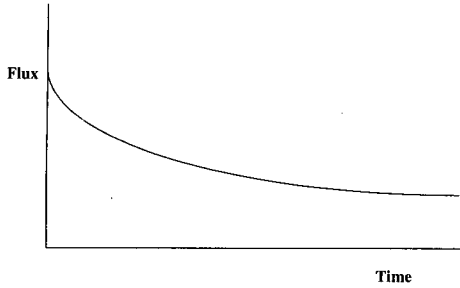


그림 2. 시간에 따른 투과 플럭스의 감소 거동에 대한 개략도.

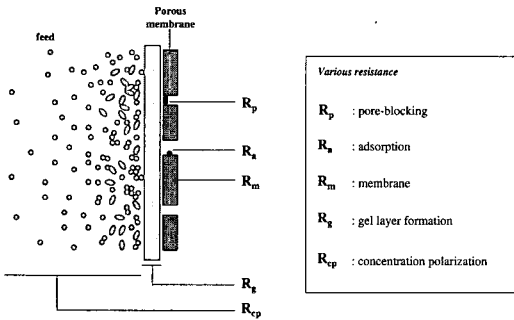


그림 3. 압력 추진 분리막 공정에서 여러 형태의 분리막 전달 저항에 대한 개략도.

문이다. 이와 같은 요인들은 시스템의 총 저항을 증가시켜 결국 분리막의 성능을 저하시키게 된다. 일반적으로 분리막 투과 플럭스는

$$\text{플럭스} = \frac{\text{추진력}}{\text{점성력} \cdot \text{모든 저항의 합}} \quad (1)$$

으로 나타낼 수 있고 특히 압력 의존 공정인 정밀 여과나 한외여과의 경우

$$J = \frac{\Delta P}{\eta R_{tot}} \quad (2)$$

로 나타낼 수 있다. 여기서, ΔP 는 분리막의 내·외부 사이에 작용하는 압력차로서 투과 플럭스의 추진력이 된다. R_{tot} 는 분리막에 작용하는 총저항을 나타내고, η 는 점도를 나타낸다. 그림 2는 시간에 따른 투과플럭스의 감소를 나타낸 그림이며, 그림 3은 분리막을 이용한 투과에서 여러 가지 형태의 저항을 나타낸 그림이다.

2.2.2 농도분극 현상

그림 4 및 그림 5에 분리막에서 발생하는 농도분극 현상을 모식적으로 나타내었다.

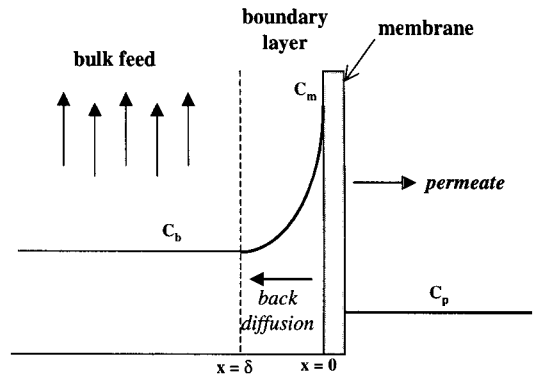


그림 4. 분리막 표면에서의 농도 분극에 대한 개략도.

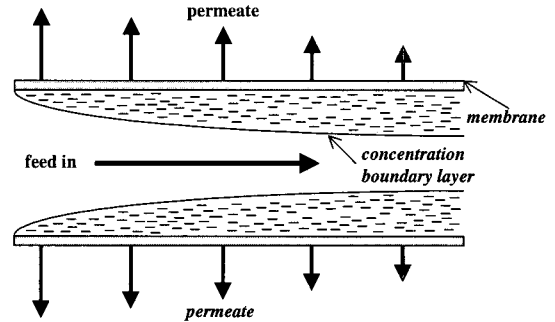


그림 5. 완전발달된 농도분극 경계층에 대한 모식도.

분리막 표면으로부터의 거리 δ 에서 공급액의 흐름 조건이 완전 혼합이고 분리막 표면 근처에서 경계층이 형성되어 농도가 증가하며 또한 분리막 표면에서 최대치(C_m)에 도달하는 경우, 분리막을 향한 용질의 대류흐름은 용질 플럭스와 농도의 곱인 $J_v C$ 로 쓸 수 있다. 분리막에 의해 용질이 완전히 배제되지 않으면 분리막을 통해 $J_v C_p$ 의 용질흐름이 있게 된다. 분리막 표면에서 용질의 축적은 bulk로의 역확산흐름(back diffusion)을 유발한다. 용질이 분리막으로 향하는 대류전달($J_v C$)과 용질의 투과흐름($J_v C_p$)과 역확산흐름($-Ddc/dx$)의 합이 같은 경우 정상상태 조건에 도달하게 된다. 따라서 경계층에 대한 정상상태 물질 수지는 다음과 같다.

$$J_{v,c} - D \frac{dc}{dx} = J_v C_p \quad (3)$$

여기서, D : 경계층 내에서의 평균 용질 확산 계수
 x : 막 표면에 수직인 용액의 거리 변수
 경계조건은

$$x=0: \quad c = c_m \quad (4)$$

$$x=\delta: \quad c = c_b \quad (5)$$

식 (3)을 적분하면

$$\frac{C_m - C_b}{C_b - C_p} = \exp\left(\frac{J_v \delta}{D}\right) \quad (6)$$

여기서 확산계수 D 와 경계층 두께 δ 간의 비를 물질전달계수라 하면, 즉

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (7)$$

가 되고, 실질 배제율(intrinsic rejection, R_{int})에 관한 식을 도입하면 식 (6)는

$$\frac{C_m}{C_b} = \frac{\exp\left(\frac{J_v}{k}\right)}{R_{int}} + (1 + R_{int}) = \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (8)$$

가 된다. 여기서 R_{int} 은 다음과 같이 정의된다.

$$R_{int} = 1 - C_p / C_m \quad (9)$$

또한 측정 배제율(observed rejection, R_{obs})은 다음과 같이 정의된다.

$$R_{obs} = 1 - C_p / C_b \quad (10)$$

위에서 C_m 과 C_b 의 비를 농도분극 모듈러스(concentration polarization modulus)라 한다. 용질이 완전히 배제되는 경우($R_{int}=1.0$ 및 $C_p=0$) 식 (6)은 다음과 같이 된다.

$$\frac{C_m}{C_b} = \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (11)$$

2.2.3 막모듈과 농도분극

농도분극 현상이 분리막의 성능에 미치는 영향은 분리막의 종류에 따라 다르게 나타나는데, 표 6에 농도분극이 분리막 성능에 미치는 영향을 나타내었다.

일반적인 경우 물질전달계수 k 를 최대로 하는 것이 유리하다. k 를 크게 하기 위해서는 확산계수 D 를 증가

표 6. 분리막 공정에 미치는 농도 분극의 효과

Membrane Separation	Influence	Factors
Microfiltration and ultrafiltration	Strong	Small k and large J mean C_m is high.
Reverse Osmosis	Moderate	High k but low J give only moderate C_m values.
Electrodialysis	Strong	Small k and large ionic flux.
Dialysis	Low	Low J and modest k .

표 7. 분리막 표면 또는 그 근처에서 농도 분극을 감소시키기 위한 방법

Increase Cross Flow Velocity	Limited Due to High Pressure Drop
Turbulence promoters	Inert inserts induced eddies, pressure drop can be high
Corrugated membranes	Eddy formation induced by irregular membrane surface
Flow instabilities	Pulsation of flow with baffles induce vortices
Vortices	Rotational flows. Taylor and Dean vortices
Rotating Membranes	Rotating cylinders or discs
Module Design	Rotating modules, cross flows in hollow fiber modules
Vibrating Membranes	Vibratory shear enhanced units
Ultrasonics	Ultrasound induced cavitation at surface
Gas Sparging	Inert gas induces turbulence
Electrical Charge	Electric fields influences on macromolecules
Chemical Methods	Charge modification and hydrophilising membrane surface

시키는 방법과 경계층의 두께 δ 를 줄이는 방법이 있다. 확산계수를 크게 하기 위해서는 공급용액의 온도를 높이는 방법이 있지만 막분리의 장점이 상온분리에 있음을 감안할 때 온도상승은 바람직하지 않다. 따라서 경계층 두께를 감소시켜서 물질전달계수를 크게 하여야 하는데 그러기 위해서는 유속을 증가시키므로서 난류를 유도하는 방법과 함께 유체 흐름의 불안정성을 이용한 접근이 주목할 만하다. 유체 흐름의 불안정성은 대체로 Taylor 와류나 Dean 와류 흐름 형태로 나타나는데 이러한 이차적 흐름을 유발하기 위하여 여러 가지 막 모듈이 제안되고 있다. 표 7에 농도분극 현상을 줄이기 위한 여러 방법을 나열하였으며, 그림 6에서는 농도분극 현상을 줄이기 위한 여러 모듈의 원리를 개략적으로 나타내었다.

2.3 분리막 소재

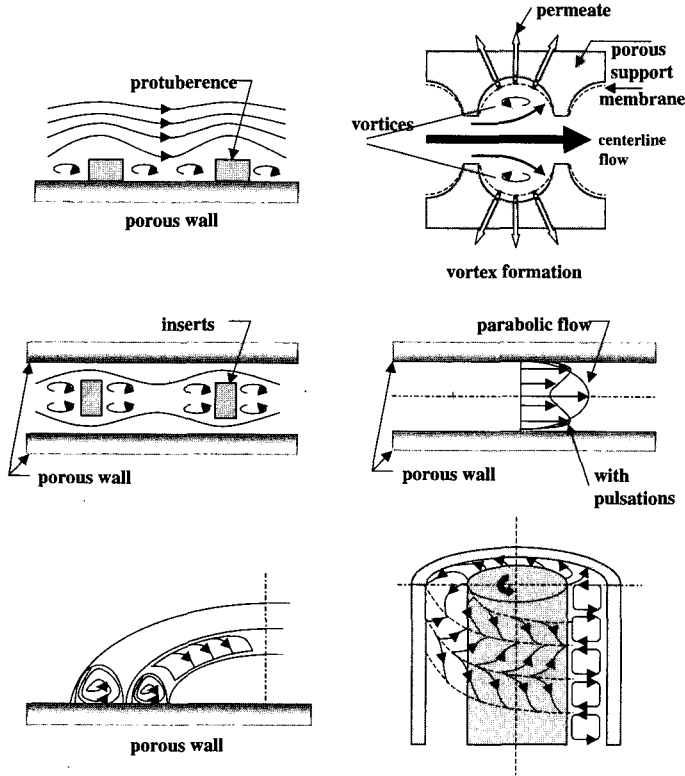


그림 6. 농도 분극을 저감시키기 위한 분리막 모듈의 사례.

기본적으로 모든 고분자가 분리막의 소재로 사용될 수 있으나, 물리 화학적 특성의 현격한 차이로 인해 실제에 있어서는 상당히 제한적이다. 분리막은 크게 정밀여과나 한외여과막과 같은 기공막(porous membrane)과 기체 분리 또는 투과 증발과 같은 미기공막(non-porous membrane)으로 나뉘어진다. 기공막의 경우, 소재의 선택은 주로 제조 공정 형태, 막오염 경향 및 화학적 내구성과 열적 안정성에 의해 이루어진다. 반면 미기공막은 플러스나 선택도와 같은 분리막의 성능에 의해 그 소재가 선택된다.

기공막의 선택도는 주로 고정된 기공의 크기에 의해 결정되지만 실제 응용이나 분리막 세정에 있어서 흡착이나 화학적 안정성과 같은 요인이 매우 중요하게 작용한다. 정밀여과나 한외여과와 같은 기공막은 농도분극과 막오염에 의한 투과유속의 감소가 주요 문제로 작용하므로 소재의 선택시 플러스나 선택도보다는 화학적 열적 안정성을 갖는 것이 중요하다. 정밀여과막 제조용으로 polycarbonate (PC), poly(vinylidene-fluoride) (PVDF), polytetrafluoroethylene (PTFE), polypropylene (PP), polyamide (PA), celluloseesters, polysulfone (PSf), poly(ether-imide) (PEI), 및 poly-

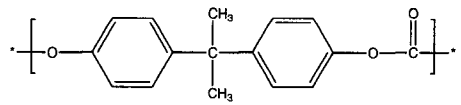


그림 7. Polycarbonate의 화학적 구조.

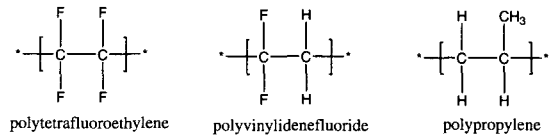


그림 8. 정밀여과막 제조용 소수성 고분자 소재.

etheretherketone (PEEK) 등이 주로 사용된다. 이들 고분자는 상전이법을 제외하면 주로 sintering, stretching, track-etching 등의 방법으로 분리막을 제조하는데 기공크기는 정밀여과막의 수준이다. 특히 track-etching 법을 이용한 정밀여과막을 제조할 경우 기계적 물성이 매우 뛰어난 PC가 사용된다(그림 7).

PTFE나 PVDF, isotactic PP 등과 같은 소수성 재료(그림 8)도 종종 정밀여과막의 소재로 활용되는데 PTFE는 결정성이 좋고 우수한 내열성을 가지며, 일반적인 용매에 잘 녹지 않는 내화학성을 지녔다. PVDF

는 PTFE 못지않은 내화학성과 내열성을 가지고 있으며, dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide (DMAc), triethylphosphate (TEP) 등 일부 aprotic 용매에 녹는 것으로 알려져 있다. PTFE로 sintering이나 stretching에 의해 정밀여과막을 제조하는 반면, PVDF는 상전이법(phase inversion)으로 제조한다.

PP도 또한 우수한 내용매성 고분자로서 isotactic 형은 높은 결정성을 갖는 반면, atactic형은 무정형으로, stretching법이나 상전이법에 의해 분리막을 제조한다. 이들 PTFE, PVDF, 및 PP는 우수한 내화학성과 내열성을 지녔지만, 강한 소수성으로 인해 물에 젖지 않아서 에탄올 등을 이용하여 미리 적셔야 하는 단점을 지녔다. 따라서 수처리용으로 사용하기 위해서는 안정한 친수성 고분자 재료가 훨씬 유리하다. 이러한 친수성 고분자로 cellulose(그림 9)나 cellulose acetate, cellulose triacetate, cellulose tripropionate, ethyl cellulose, cellulose nitrate, cellulose acetate-butyrate 등과 같은 그 유도체가 대표적이다. 이러한 cellulose 계열은 주로 정밀여과막이나 한외여과막을 제조하는 소재로서 사용되지만 역삼투압막의 소재로는 사용되지 않는다.

Cellulose는 식물로부터 얻을 수 있는 다당류로서 대략 3,000에서 9,000여개의 segment를 가진 분자량 500,000에서 1,500,000을 갖는다. Glucose segment는 cellulose acetate나 cellulose nitrate 혹은 ethyl cellulose를 형성할 수 있는 화학반응성을 갖는 세 개의 hydroxyl 그룹을 가지고 있고, Glucose 반복단위는 그림 9에서 보는 바와 같이 β -1,4-glycosidic 결합에 의해 연결되어 있고, 이들은 규칙적인 선형 주쇄 구조를 가지고 있어서 결정성이 매우 높다. 비록 친수성이 매우 강하지만 물에 녹지는 않는 데, 분자 결정성과 hydroxyl 그룹 사이의 분자간 수소결합에 기인한다. 뛰어난 분리막 소재로서의 특성을 가지고 있음에도 불구하고, 열에 민감하고, 내화학성이 떨어지며, 미생물에 매우 취약하다. 이러한 미생물 분해를 피하기 위해서 실온에서 pH를 4~6.5로

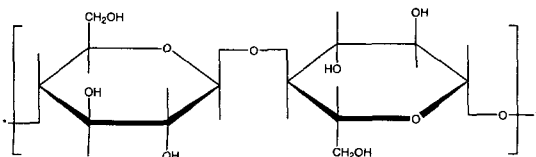


그림 9. Cellulose의 화학적 구조.

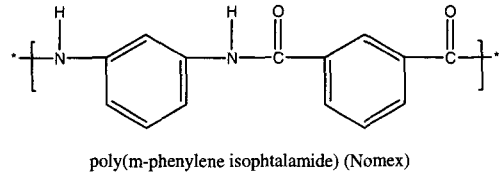
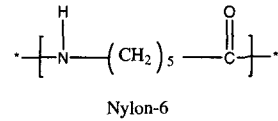


그림 10. 지방족 polyamide(nylon-6)와 방향족 polyamide(Nomex)의 화학구조.

유지하여야 한다. 염기성에서 가수분해가 빠르게 진행된다.

또 다른 기공성 분리막 소재로서 사용되는 고분자로 amide 그룹(-CO-NH-)으로 특징 지워지는 polyamide 그룹(그림 10)이 있다. 지방족 polyamide가 주종을 이루기는 하지만, 방향족 polyamide의 뛰어난 기계적 물성, 열적 안정성 및 화학적 수력학적 안정성으로 인해 역삼투압 분리막 소재로 널리 사용된다. 지방족 polyamide 또한 우수한 화학적 안정성을 지니고 있어, 정밀여과나 한외여과 분리막에 응용되고 있다.

정밀여과막의 경우 기공크기가 0.05~0.1 μm 이상이어야 하므로 sintering, track-etching 및 stretching 법 등 다양한 제조법을 이용할 수 있으나 한외여과막의 경우 나노 크기의 기공을 갖게 되므로 주로 상전이법에 의한 분리막 제조가 주류를 이룬다. 따라서 한외여과막은 PSf 혹은 poly(ethersulfone) (PES), polyacrylonitrile(PAN), cellulose esters, polyimide/poly(etherimide), polyamide(지방족), PVDF 및 polyetheretherketone(PEEK)을 소재로 제조된다. PSf(그림 11)는 유리전이온도가 190 $^{\circ}\text{C}$ 이고 PES(그림 12)는 230 $^{\circ}\text{C}$ 정도로 우수한 화학적 열적 안정성을 가진다.

이들 고분자는 한외여과막을 제조하는 기본 소재로 널리 이용되고 있으며, 복합막의 지지층 재료로도 빈번히 사용되고 있다. Polyetherketone(PEK)(그림 13)은 화학적 열적 안정성이 강한 새로운 그룹이다.

이들은 화학적 안정성이 매우 뛰어나 가공이 어렵고, 특히 PEEK(그림 14)의 경우 실온에서 황산이나 염화황산과 같은 무기산에만 녹는다.

Polyimide도 우수한 열적 안정성과 내화학성을 가지

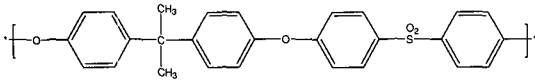


그림 11. polysulfone의 화학적 구조.

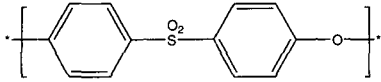


그림 12. polyethersulfone의 화학적 구조.

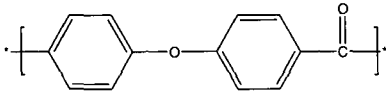


그림 13. PEK의 화학적 구조.

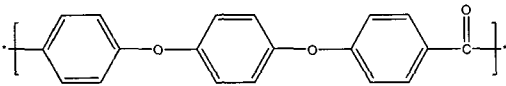
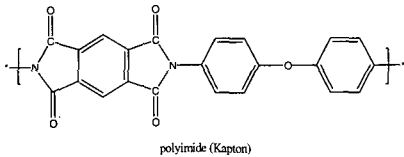
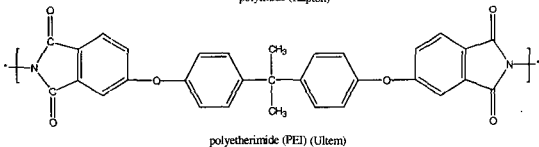


그림 14. PEEK의 화학적 구조.



polyimide (Kapton)



polyetherimide (PEI) (Ulem)

그림 15. PI 및 PEI의 화학적 구조.

고 있어 한외여과막의 재료로서 사용되고 있다. Polyimide (PI)와 polyetherimide (PEI)의 화학적 구조식을 그림 15에 나타내었다.

PAN도 한외여과막을 제조하는 고분자로서 종종 사용되는데, 고분자 내에서 nitrile 그룹이 매우 강한 극성을 띄지만 친수성이 매우 약하다. 주쇄 유동성을 증가시키고 친수성을 부여하며, 가공성을 증대시키기 위해서 vinylacetate나 methylmethacrylate 등과 혼합 단량체를 사용하기도 한다.

3. 시장동향²⁵

3.1 세계시장 규모

2003년 전세계 분리막 모듈 시장 규모는 80억 달

표 8. 분리막 모듈의 세계시장 규모 (미국 달러; 단위 백만)

Membrane Process	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
RO/NF	1,716	1,814	1,934	2,070	2,222	2,391	2,571
Ultrafiltration	1,441	1,536	1,653	1,779	1,927	2,090	2,265
Microfiltration	2,091	2,257	2,449	2,676	2,928	3,208	3,517
Other liquid separation	1,786	1,946	2,138	2,359	2,605	2,887	3,200
Gas separation	453	497	547	610	679	758	846
Total	7,487	8,050	8,721	9,494	10,361	11,334	12,399

리 이상으로, 이중 미주지역이 39.9%, 유럽이 33.8%, 아시아 23.5% 및 오세아니아 및 아프리카 지역이 2.8%의 점유율을 보여 미주 및 유럽이 전체의 약 3/4을 차지하였다. 분리막 모듈 시장은 2006년 100억 달러를 돌파할 것으로 예상되고, 2008년에 124억 달러에 이를 전망이다. 2002년에서 2008년에 이르기까지 전세계 분리막 시장 규모의 변화를 표 8에 나타내었다.

분리막 모듈 시장은 정밀여과막이 가장 크고, 2003년 기체 분리막은 약 6.2%로서 전체 시장에서 차지하는 비중이 매우 작다. 2003년 기준 역삼투압막과 나노여과막은 전체의 22.5%에서 2008년 20.7%로 약 2%의 시장 감소가 예견되고, 한외여과막 시장 또한 19.1%에서 18.3%로 소폭 감소할 것으로 예상된다. 반면 정밀여과막은 28.0%에서 28.4%로 소폭 증가할 것으로 보이고, 특히 기타 액체 분리용 분리막 모듈 시장은 24.2%에서 25.8%로 1% 이상 증가할 것으로 보여, 결국 다양한 형태의 분리막 모듈의 개발이 이루어지고 있음을 의미한다. 분리막의 재질은 대부분 고분자로서 전체 분리막 시장의 92.1%를 차지하고 있으며, 무기막은 7.9%에 불과하나 향후 무기막 분야의 성장이 예상되어 2008년 약 9.2%로 점유율이 증가할 것으로 기대된다.

3.2 지역별 시장규모

유럽의 분리막 시장은 2004년 기준 역삼투 및 나노여과막 6억 6천200만 달러, 한외여과막 5억 4천800만 달러, 정밀여과막 8억3천400만 달러, 기타 액상 분리막 6억 9천900만 달러의 시장 분포로 정밀여과막의 사용이 최대를 이루고 있다. 2002년에서 2008년까지 유럽 분리막 모듈 시장의 추이를 그림 16에 나타내었다.

러시아 및 동유럽 국가를 포함한 유럽 시장의 경우, Atech Innovation, Celgard, Fresenius, GEA Filtration, Inge, Membrflow, Osmota Membrantechnik, Porocer Keramikmembranen 및 Sato-

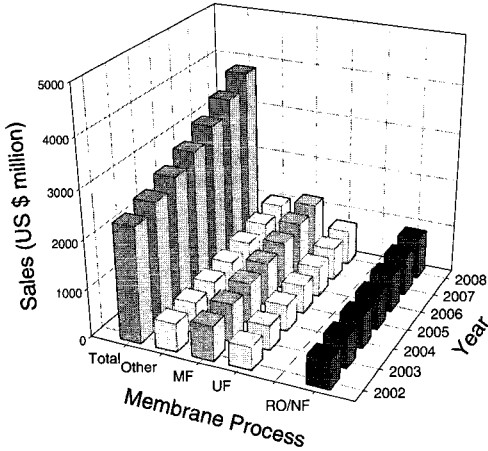


그림 16. 유럽에서의 분리막 모듈 시장 추이 예측.

Satorius 등의 분리막 관련 회사를 가진 독일이 유럽의 최대 시장을 형성하고 있다. 2004년 기체 분리막을 제외한 분리막 모듈 시장 규모는 6억 달러에 달하며 2008년 약 8억 2천만 달러로 추정되어 약 37%의 시장 성장이 예상된다. CeraMem, Orelis, Polymem 및 Veolia/USFilter 등의 회사를 거느린 프랑스는 2004년 4억 천 700만 달러에서 2008년 5억 7천 300만 달러의 시장을 형성, 49%의 잠재 성장이 있을 것으로 추정된다. 이 밖에 2004년 기준 유럽의 분리막 시장은 이태리 3억3천500만 달러, 영국 4억 300만 달러, 스페인 1억 6천 200만 달러, 벨기에, 룩셈부르크, 네덜란드 등 베네룩스 국가 1억 9천200만 달러, 덴마크, 핀란드, 노르웨이, 스웨덴 등 노르딕 국가 2억 100만 달러, 오스트리아 스위스 등 알파인 국가 1억 3천 900만 달러, 동유럽 국가 1억 800만 달러, 러시아 9천 200만 달러, 그리스, 아일랜드, 포르투갈 등 기타 서유럽 국가 9천 300만 달러의 시장 규모를 나타내고 있다.

그림 17은 분리막 시장의 최대 규모인 미주지역의 시장 추이를 나타내고 있다.

미주시장은 가장 큰 분리막 시장이지만 이중 80% 이상이 미국에 집중되어 있고, 미국과 캐나다, 멕시코 등 북미 지역이 전체의 약 90%의 시장을 형성하고 있다. 2004년 미주지역 기체 분리막을 제외한 분리막 전체 시장은 35억 600만 달러이며, 이중 역삼투 및 나노여과막이 7억 6천100만 달러, 한외여과막 6억 6천 300만 달러, 정밀여과막 9억 7천500만 달러, 기타 8억 8천 100만 달러의 규모를 형성하고 있다. 미국의 주요 분리막 관련 기업으로는 Applied Mem-

branes, BHA Group, Cantel Medical, CeraMem, Corning, Cuno, Dow Liquid Separations, ESCO Technologies, GE/Osmotics, W L Gore, Ionics, ITT/PCI, Koch International, MemPro, Millipore, Mykrolis, New Logic, Pall/Gelman/RoChem, Poly-pure/Membrana, TriSep 등이 있으며, 캐나다의 주요 기업으로 Aquatech, Seprotech, H₂O Innovation, Zenon 등이 있다.

아시아 분리막 모듈 시장은 미주, 유럽에 이어 3위의 시장을 형성하고 있으나, 전세계 인구의 60%가 몰려 있어, 중국, 인도 등 향후 성장 잠재력이 큰 시장을 보유하고 있다. 그림 18에서 보여주는 바와 같이 아시아의 분리막 시장은 2004년 기준 19억 1천 600만 달러로 역삼투 및 나노여과막 4억 5천 300만 달러, 한외여과 3억 9천 400만 달러, 정밀여과 5억 7

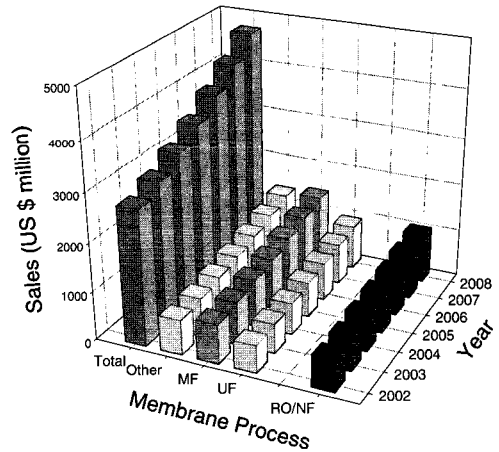


그림 17. 미주지역에서의 분리막 모듈 시장 추이 예측.

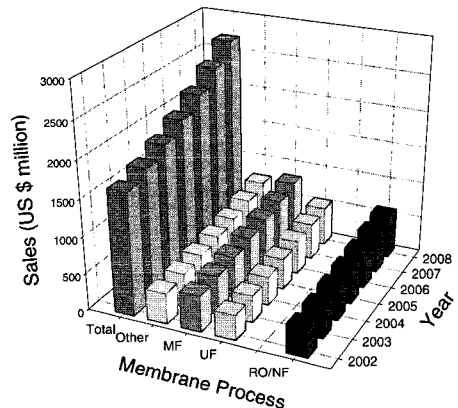


그림 18. 아시아에서의 분리막 모듈 시장 추이 예측.

천만 달러, 기타 4억 9천900만 달러 규모이다. 아시아는 2008년 분리막 시장이 27억 달러 규모로 성장할 것으로 예상된다.

아시아 시장은 일본이 10억 5천900만 달러로 아시아 전체 시장의 55% 이상을 차지하고, 중국이 2억 3천 900만 달러, 한국과 대만이 1억 9천 800만 달러, 동남아 1억 2천 900만 달러, 터키 및 중동이 1억 7천 700만 달러, 남아시아 1억 1천 400만 달러의 시장을 형성하고 있다. 이 밖에 아프리카는 2004년 1억 600만 달러에서 2008년 1억 4천 300만 달러 규모로 성장할 것으로 추정되고, 오세아니아의 경우 1억 2천 900만 달러에서 1억 8천 400만 달러로 성장할 것으로 예상된다. 아프리카 및 오세아니아의 시장 추이를 **그림 19** 및 **그림 20**에 각각 나타내었다.

3.3 국내 시장 규모²⁶

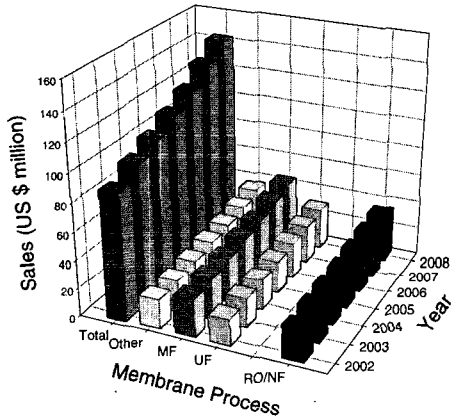


그림 19. 아프리카에서의 분리막 모듈 시장 추이 예측.

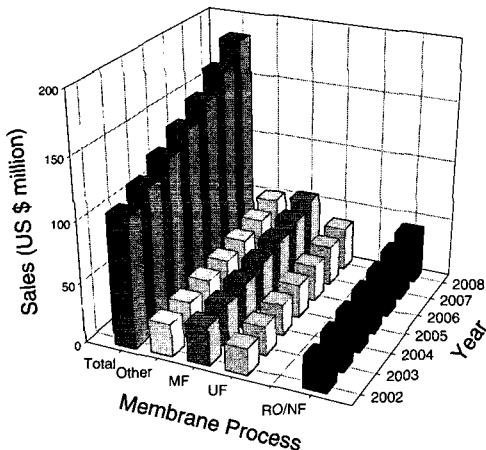


그림 20. 오세아니아에서의 분리막 모듈 시장 추이 예측.

표 9. 국내 분리막 모듈 시장의 규모 및 예측 (단위: 억 원)

Membrane process	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
RO/NF	263	275	293	312	330	354	379
Ultrafiltration	220	232	250	269	287	305	330
Microfiltration	324	348	373	403	440	476	519
Other liquid separation	250	269	293	318	354	385	428
Gas separation	67	73	79	86	98	110	122
Total	1,124	1,197	1,288	1,388	1,509	1,630	1,778

국내 분리막 모듈 시장은 세계 시장에서 차지하는 규모가 매우 작아서 따로 분류되어 있지 않으며, 주로 대만과 묶어서 분석하고 있다. 고기능성 분리막 기술로드맵에 따르면, 국내 분리막 시장을 **표 9**와 같이 예측하고 있다.

표 9에 따르면 국내 분리막 모듈 시장은 2003년과 2004년에 각각 1,200억원과 1,300억원 규모로 추정되고 있으며, 2005년에는 약 1,400억원 규모로 매년 약 100억원의 시장이 확대될 것으로 예상되고 있다. 또한 향후에도 8% 이상 꾸준한 성장이 예상되어 2008년에는 1,800억원의 시장 규모를 나타낼 것으로 예상된다.

4. 결론

2004년 전세계 분리막 모듈 시장은 약 87억달러이고, 2006년에는 100억달러를 넘어설 것으로 예상된다. 전세계 분리막 시장은 년 8% 이상의 성장을 유지하고 있는 고성장 산업이며, 국내의 경우도 연간 8%대의 성장을 할 것으로 예상된다. 분리막에 대한 연구는 최근 연료전지용으로서의 이온교환막이 활발히 연구되고 있으며, 수소 생산 분리를 위한 분리막 반응기 설계, 분리막 접착기, 나노기공제어 연구 등 국가적 과제로서 활발히 수행되고 있다. 미국, 유럽을 비롯하여 일본의 경우, 대형 정수장에 분리막 공법을 적용하고 있으며, 국내에서도 그 동안 정수기용 역삼투압막과 오페수 및 하수 처리의 한계에서 벗어나 정수장 도입을 적극 검토하고 있으며, 이의 도입을 위한 pilot 운전이 가동되고 국가 대형 프로젝트를 수행하고 있다. 그러나 분리막에 대한 기술은 여전히 선진국에 비해 현저히 떨어지고 있으며, 시장 또한 저가의 분리막 적용 시스템에 한정되어 있다. 2003년 분리막 시장의 산업별 분포를 보면, 수처리용으로 약 17억 달러 규모로 전체의 21.5%를 차지한다. 그러나 의료용도 약 13억 달러에 달하며, 화학산업 10억달러, 전자산업 및 제약

산업에 각각 9억 달러, 식품산업에 7억 5천만 달러 등 매우 다양하다. 첨단 분리막 기술을 확보한 선진국의 경우, 이처럼 산업의 다양한 분야에서 분리막을 사용하고 있는데 반해, 국내의 경우, 한정된 분야에서 대기업에서 중소기업까지 난립 경쟁심화로 오히려 가격 경쟁력을 잃어가고 있는 실정이다. 선진국형 시장 진입을 위해서는 저가의 분리막 시장 쟁탈전을 회피하고, 분리막 기술 개발에 보다 적극적으로 임해야 할 것으로 보인다. 이러한 분리막 기술 개발을 위해서는 소재의 적극적인 탐색과 분리막 제조 공법의 연구, 기공 구조제어에 대한 연구, 막오염 및 농도 분극 제어를 근본적으로 해결할 수 있는 방안, 시스템의 최적화에 대한 연구가 수행되어야 할 것으로 보인다.

참고문헌

1. M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1996.
2. Special Issue of *the Journal of Membrane Science*, **100**, (1995).
3. H. K. Lonsdale, *J. Membr. Sci.*, **10**, 81 (1982).
4. E. A. Mason, *J. Membr. Sci.*, **60**, 125 (1991).
5. J. A. Howell, V. Sanchez, and R. W. Field, *Membranes in bioprocessing -theory and applications*, Chapman & Hall, 1993.
6. K. Scott, *Handbook of industrial membranes*, 1st ed., Elsevier, Oxford, 1995.
7. M. M. Dal-Cin, F. McLellan, C. N. Striez, C. M. Tam, T. A. Tweddle, and A. Kumar, *J. Membr. Sci.*, **120**, 273 (1996).
8. T. Bilstad, E. Espedal, and M. Madland, *Water Sci. Technol.*, **29**, 251 (1994).
9. D. W. F. Turpie, C. J. Steenkamp, and R. B. Townsend, *Water Sci. Technol.*, **25**, 127 (1992).
10. J. N. Kuruzovich, and P. R. Piergiovanni, *J. Membr. Sci.*, **112**, 241 (1996).
11. K. Matsumoto, M. Kawahara, and H. Ohya, *J. Ferment. Technol.*, **66**, 199 (1988).
12. H. Shiraha, N. Koide, H. Hada, K. Ujike, M. Nakamura, T. Shinji, S. Gotoh, and T. Tsuji, *Biotechn. Bioeng.*, **50**, 416 (1996).
13. S. Takadono, H. Iwahori, T. Yabushita, and Y. Imamura, *Desalination*, **49**, 347 (1984).
14. V. Schroder and H. Schudert, *Colloids Surf. A*, **152**, 103 (1999).
15. N. Nabi, P. Aimar, and M. Meireles, *J. Membr. Sci.*, **166**, 177 (2000).
16. P. Stefanovich, H. W. T. Matthew, M. Toner, R. G. Tompkins, and M. L. Yarmush, *J. Surg. Res.*, **66**, 57 (1996).
17. M. Cheryan, *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Pub. Co. Inc., Lancaster, 1998.
18. R. G. Gutman, *Membrane Filtration*, Adam Hilger, Bristol, 1987.
19. L. J. Zeman and A. L. Zydney, *Microfiltration and Ultrafiltration*, Marcel Dekker, N.Y., 1996.
20. P. Aimar, S. Baklouti, and V. Sanchez, *J. Membr. Sci.*, **29**, 207 (1986).
21. G. Belfort, R. H. Davis, and A. L. Zydney, *J. Membr. Sci.*, **96**, 1 (1994).
22. E. Matthiasson, *J. Membr. Sci.*, **16**, 23 (1983).
23. D. A. Musale and S. S. Kulkarni, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C38**, 615 (1998).
24. K. Scott, *Handbook of Industrial Membranes*, Elsevier, 1995.
25. *Profile of the International Membrane Industry-Market Prospects to 2008-*, 3rd ed., Elsevier, 2004.
26. KISTI, *고기능성 분리막의 기술 로드맵*, 2005.