

초청강연 II

중국의 막분리 기술 및 응용 현황

中國科學院 大連 化學物理研究所

膜工程研究發展中心

金 秀 龍 (Jin Xiu Long)

1. 서 론

중국에서 분리막에 관한 연구는 1965년부터 역삼투막(RO막)에 관한 연구를 시작으로, 70년대 초기부터는 한외여과막(UF막)에 관한 연구가 수행되었다, 이후 정밀여과막(MF막), 기체분리막(GS막)등에 관한 연구가 이루어져 수처리 분야 및 기체분리 공정 등에 실용화되고 있다. 특히 80년대 초기부터 10년간은 실험실 연구단계에서 산업화로 넘어온 시기로서 막분리 기술이 크게 발전되었다, 이때에 주요한 연구성과는 다음과 같다.

1) 湖洲의 수처리 설비공장과 興城의 8271공장은 매년 몇 천대의 나권형 모듈을 제조할 수 있는 RO막 생산라인을 건립하고, 국가해양국 杭州 수처리기술개발센터의 중공사막 제조라인은 1,000萬元/년의 생산 능력을 갖고 있다.

2) 대형 중공사막, 나권형 모듈제조 기술이 확립되어, 국산 RO, UF모듈 및 장치는 초순수 제조 및 발전소 보일러 용수의 정화에 사용되어 수입 사용되는 외국장치를 대체하게 되었다.

3) 막분리 기술의 연구 및 응용공정 개발에 관한 연구 인력은 당시 초보적인 소수의 연구원이 형성된 이후, 지금은 전문연구인력이 400여명에 이르고 있다.

본고에서는 중국에서 응용되고 있는 분리막 기술중 RO막, UF막, MF막 및 NF막을 중심으로 기술개발 동향 및 현황을 소개하고자 한다.

2. 막분리 기술의 응용

1) RO막

RO막에 관한 연구는 1965년부터 시작되어, cellulose acetate(CA)비대칭 평막을 처음으로 제조하였다. 70년대에 RO막은 중국에서 제일 광범하고 활성화된 막의 한 종류였다. 예를들면 CA막을 비롯한 방향족 polyamide, sulfonated polysulfone 막, dynamic형성막 및 기타 재질의 복합막등은 대부분 RO막으로 응용하였다. 이 당시 초순수 제조 및 발전소 보일러 용수의 정수는 모두 외국에서 수입한 RO막 장치 혹은 모듈을 사용하였다.

70년대 후기부터 CA중공사막 및 모듈에 관한 연구를 거쳐 80년대에 산업화되었다. 70년대 초기에 방향족 polyamide 중공사막형 RO막은 실험실적 연구는 성공

하였지만, 단량체의 수급체계 미비로 산업화하지 못하고 정지되었다. 그러나 80년 중반에는 RO복합막에 관한 연구가 활성화되어 pilot규모의 분리막 공정이 개발된 이후로 현재 다음과 같은 분야에 실용화 되고 있다. 그 응용은 다음과 같다.

1) 국산RO모듈로 경수를 담수화하기 위하여 pilot공정을 유전 및 탄광등에 적용하였다. 그중 勝利유전은 산과 알칼리 응집처리과정을 RO공정으로 대체하여 이들 처리비용을 절약하였다. 개발된 RO공정중 가장 큰 규모는 180ton/day의 담수화 공정이다.

2) 80년대 중.후반기부터는 발전소 보일러 용수 정화와 전자공업에서 사용하는 초순수 제조에 사용되고 외국에서 수입한 모듈을 대체하였다. 국산의 전처리 공정, RO막, 이온교환설비 등을 사용하여 설비투자비를 30%이상 절약하였다.

3) 견직물의 염색 폐수처리, 글로고사이드(配糖体), Xylitol, 녹차 등의 수용액 농축, 무세균 주사액 제조등 각종 분야에 사용하였다. 마른 配糖体 가루를 생산하는데 RO막 공정은 기존의 방법보다 운전비가 3배나 감소되었다,

표 1. RO막의 모듈 성능

생산기관	국가 해양국 杭州 수처리 센터		湖州 수처리 설비 공장	
	HRC-115	HRC-220	SRC-4014	SRC-804
조작압력(MPa)	1.47	1.47	3.0	3.0
제염율(%)	90	90	90~95	90~95
담수 생산량(m ³ /모듈.day)	5	25	13~15	65~75

현재 중국의 RO막 공정기술은 극히 일부분이 선진국 수준에 도달하고 있지만, 상용화 되고 있는 외국의 분리막과 비교하면 분리성능을 개선할 여지가 많이 남아 있다. 표1에 현재 가동중인 중국의 RO막의 분리성능을 나타내었다. 이들 RO막 (SRC:나권형, HRC:중공사형)의 모듈은 해수의 담수화 목표와는 아직 큰 차이가 있다.

2) UF막

UF막의 연구는 70년대 초부터 시작되어, 당시 CA와 polysulfone의 두종류 UF막이 개발되었고, 그 형태는 튜브형과 판틀형이었지만 소형으로 제조되었으며 성능도 비교적 낮았다. 80년대에 UF막에 관한 연구가 급진적으로 발전되어 막재는 기존의 두 종류로부터 polyacrylonitrile(PAN), polyvinylchloride (PVC),

10 한국막학회 98년도 춘계학술발표회

polysulfonamide(PSA), 유황polysulfone, polyethersulfon (PES), polyimide(PI) 및 CN-CA, PVC-PAN, MMA-PAN, CA-titanium 동적형성막 등 십여종으로 발전하였다.

UF복합막과 하전막의 관심이 고조되어 각종 규격의 UF막이 제조되고, 막의 성능도 대폭적으로 향상되어, 일부분 막은 80년대에 외국의 시판 상품 수준에 도달하였다. 표 2에 중국의 연구기관에서 개발한 UF막 종류를 나타내었다. 현재 UF막의 응용 현황은 다음과 같다.

표2. 주요 분리막 연구기관과 개발한 UF막의 종류

제조기관	형 태	막재료	분획분자량(10^3)
국가해양국 抗州 수처리 센터	나권, 평판형	CA, CTA, PAN, PS PSA, PES, PVDF	5~10
天津 방직 공학원	중공사	PS	6~50
중국 과학원 大連 화학물리 연구소	중공사, 평판형	PS, PSA	10~100
중국 과학원 생태 환경 연구 센터	중공사, 평판, 튜브형	PS, PSA	10~100
上海 방직과학 연구원	중공사	PS	6~25
無錫市 한외여과 설비공장	평판, 튜브형	CA., PAN, PVC, PS, PSA	3~150
常州 에너지 설비공장	중공사	PS	6~50
遼源市 막분리 설비 공장	나권, 중공사, 평판, 튜브형	PS, CA, PAN, PSA	3~10
湖州 수처리 설비공장	중공사, 평판, 나권형	PS, CA	6~100
武漢 계기 공장	중공사	PS	6~1000
山東 紹遠 막분리 설비공장	중공사	PS	6~100
沙市 수처리 설비공장	튜브형	CA, PS, PSA	10~100
余姚 막분리 설비공장	평판형		
중국 과학원 上海 원자핵 연구소	평판, 나권, 카트리지형	PEK, SPS, PS, PAN	4~70

(1) 공업 폐수의 고도처리 및 유효성분 회수

천여대의 UF장치가 전기폐인트 도장 생산라인에서 가동하고 있으며, 그 대부분이 국산품이다. 또한 백여대의 UF장치가 방직공업의 폐수처리, 환원염료의 폐수처리, 합성섬유 및 유리섬유, 유화성 폐수처리 분야 등에서 응용되고 있다. 한편 칼라사진의 현상액 회수기술도 전국의 많은 공장에서 보급되어 있고, 제지공장 폐수중에서 sodium lignosulfonate를 회수하고 있다.

(2) 전자공업용 초순수 제조

중국에서는 70~80년대초 10여년간 초순수 제조에 사용하는 막분리 장치를 약 100여기 수입하였다. 조수능력은 2,600ton/day을 필요로 한다. 국산 고성능 UF모듈 연구의 성공으로 수입한 장치의 모듈을 교체하고 있다.

(3) 식품, 생물제품, 의약공업중의 수용액 농축, 분리 및 회수

유전자공정 interferon의 조잡분리 및 농축, uricase의 분리, thymine의 순화, 당화효소, 전분효소, protease 농축등에 사용하는 UF막도 개발되어 효소제품 공장에서 응용하고 있다. 또한 이외에 한외복합막, polysulfone 대, 소공한외막, SPES-하전 한외여과막도 개발하여 제약공장 등에서 응용하고 있다.

상기 목적으로 사용되고 있는 UF막은 선진국에서 상용되고 있는 UF막의 분리 성능과 손색이 없다. 중공사형 BS계열의 UF막은 그 분획분자량의 범위가 10,000 -100,000 으로서 uricase의 분리 및 thymine의 순화에 사용한다. 이막의 분리성능을 외국의 Amicon 및 Millipore사의 상품과 비교하여 표 3과 4에 각각 나타내었다.

한편 중공사 UF막을 enzyme막 반응기에 사용한 예를 살펴보면, Penicillinamides Acylation enzyme 유전자공정 세균을 중공사막의 외측에 고정하고 penicilline을 펌프로 넣어 고정물과 접촉시켜 반응시키면 그것이 cleavage하여 6-aminopenicillanic acid (6-APA)를 생산한다. 그리고 6-APA의 평균활성도는 2694u/mg이고 활성수율은 87.9%, 투과도는 ~100%이다. 이러한 연구성과는 선

표3. BS-I 모듈과 Amicon H₅₃ P₁₀₋₂₀ 성능 비교

순수 투과량 (l/h)		원료액 투과량 (l/h)	
		개시값	운전값
Amicon H ₅₃ P ₁₀₋₂₀	~1000	342	120
BS-I	~1000	342	130

표4. BS-I와 Millipore 막 비교

	시작 투과량 L/m ² .n	최종 투과량 L/m ² .n	삼투성능 회복율(%)	산품함량 (g/l)
Millipore	6.5	2.5	90	>5.0
BS-I	16.0	6.6	95	>5.0

진국 수준에 도달하였으며 현재 江西省에 공장을 건축하여 조업을 개시하였다. 또한, 지금은 홍콩 및 한국과 기술협업을 하고 있다.

3) MF막

중국에서 MF에 관한 연구는 70년대 후부터 시작하였다. 이 시기에는 CA-CN 평막이 주종을 이루었고, 80년대에 들어와 CA, CA-CTA, PS, PAN, PVDF, Nylon, 등 평막을 개발하였다. 그 후 부채식(접식) 필터를 개발하였으며, 또한 연신조공(延伸造孔)법으로 PP, PE, PTFE의 MF막을 개발하였으며, 무기 MF막도 개발되어 시판되고 있다.

부채식 필터는 지금 중국에서 많은 곳에서 수입대체 효과를 보고 있다. MF막은 매년 약 10만개씩 소비하였으나 국가에서는 이것으로 외화를 절약 할 수 있었다. 또 필터의 국산화로 외국의 필터수입 가격을 1/3로 줄이는 효과를 보았다. 표5 에 중국의 연구기관에서 개발한 MF막의 종류 및 성능을 나타내었다. 한편 MF막의 주요 응용현황은 다음과 같다.

1) Fs-MF막은 vinyliden fluoride, tetrafluoroethylene의 copolymer를 막소재로 공경 0.2-1.0 μ m의 평막과 부채식(접식)필터(YGCT-I, YGCT-II)를 제작하여 공기여과의 세균제거와 액체를 정화하는데 사용하고 있다.

2) C-III 미공 여과막 필터의 성능은 미국의 Serck-Baker사의 40 PPOIN-F filter와 같으나 그 가격은 수입가격의 1/2 수준이며, 지금 중국의 유전에서 사용되어지고 있다.

표5. 주요 MF막과 장치의 성능

제조 기관명	유형	막 재료	막 공경(μm)
국가해양국 杭州 수처리 센터	부채형(접식), 여과심지, 판틀형	CN-CA, PAN	0.22 - 70
無錫市 한외여과 설비공장	"	CN-CA, CA-CTA	0.22 - 0.8
無錫화공 연구원	"	CA-CTA	0.22 - 0.8
해 공업부 제8연구소	"	CN-CA	0.22 - 1.0
慶江 화학공장	판틀형	CN-CA, CA Nylon	0.2 - 10.0
上海 의학공업 연구원	"	CN-CA	0.20 - 3.0
旅順 화학공장	"	PSA	0.2 - 0.80
遼源市 막분리 설비공장	판틀형, 튜브형	PSA	0.1 - 3.00
기계, 전력부 北京 제10설계 연구원	벌집식	PP, 스펙유	0.8 - 75
화학공업부 南通 합성재료 실험공장	부채식(접식), 판틀	Nylon-66	0.2 - 0.80
蘇州 정화 설비공장	판틀	CN-CA	0.2 - 3
上海 집적여과 기자재 공장	부채식(접식), 판틀		
중국 과학원 大連 화학물리연구소	판틀	PSA	0.2 - 0.8
중국 과학원 고분물리 연구소	"	PC	해공막
天津 방직 공학원	중공사	PP	
중국 방직 대학교	중공사	PP	

4) NF막

NF는 분리성능이 RO와 UF막의 중간 영역막으로써, 최근 십년간 발전이 비교적 빠른 종류의 막 중 하나이다. 중국에서는 80년대 후기에 NF막에 관한 연구를 하기 시작하였고, 실험실 규모로 CA-CTA, SPES, coating NM막 및 방향족 폴리아미드 복합막을 개발하여, 연화염료 약품중의 제염 및 특수한 종류의 분리등에 응용하는 연구를 하였다. 개발된 NF막의 분리성능을 표6과 7에 각각 나타내었다. 중국의 NF막에 관한 연구는 선진국 수준에 비하면 지금부터 시작하고 있다고 말할 수 밖에 없다.

표6. NF복합막

유 형	번 호	Rejection (%)	
		수돗물	MgSO4
계면 축합	PA - 69	76.1	95.1
	PA - 71	79.4	96.6
	PA - 72	82.8	95.6
Coting층	SPEC - 1	49.7	85.4
Coting층	+전하, PADF를 지지막으로 사용	Nacl : 50 - 60	

표7. NF 비대칭막

막 소 재	번 호	cut off 물질	분 자 량	cut off Ratio(%)
SPEC- C	xb4	phenol pthalein	318	85.8
		Methyl Red	385	98.5
		azobenzene 변색산	570	99.3
	xb	azobenzene 변색산		85.0
		Bromophenol Blue	675	91.0
	xb4	NaCl		41.0
		MgSO4		52.8
		Na2SO4		65.4
	xb4	NaCl		36.1
		MgSO4		47.2
Na2SO4			54.7	
C A	CA - 20	수돗물		22.5
		MgSO4		22.0
	CA - 30	수돗물		30.3
		MgSO4		29.5

3. 전 망

중국의 분리막 기술은 30년 정도의 기술이 축적되어 있고, 현재 실용화 단계에 있으므로, 향후 중국의 산업분야에 지대한 역할을 할 것으로 추측된다.

1) 2000년이면 중국의 막분리공정 상업은 대규모 공업생산체계에 들어서게 될 것

이다.

2) 막분리 기술은 더 빠른속도, 더 큰 규모로 중국의 경제 건설에 큰 역할을 이
룩할 것이다.

3) 연구, 제조 및 응용분야에서 더 광범한 형식으로 국제적인 교류 및 협업이 전
개될 것이다.

4. 참고문헌

1. 膜科學与技術, 8, 12 (1992), 48, 12 (1992), 17, 14 (1994), 22 14 (1994).
2. 水處理技術, 308, 18 (1993), 155, 19 (1994),
3. 環境化學, 464, 12 (1993).
4. 全國 RO, UF, MF 膜技術報告 討論會 論文集, 興城 8, 1993.
5. 第1次 全國膜及膜過程 學術報告會 論文集 大連, 4, 1991.