특 집

한외여과막의 개발 및 응용 현황

오 상 열 · 최 기 석

1. 서 론

최근 각 하천의 수질, 폐기물 처리 문제 및 GR (Green Round) 등 환경보존에 대한 사회적 관심도가 증대되면서 환경 보존을 해결하기 위한 새로운 기술이 개발되어지고 있으며, 이에 따라, 향후 환경관련 산업이 성장 유망 업종으로 부각되고 있다. 또한, 앞으로 정부의 환경규제 정책이 점차 강화되어 지면 관련 기술 및 설비 등의 시장이 신장될 것으로 판단된다.

분리막에 의한 분리공정은 전형적인 분리 방법인 증류, 추출 등에서와 같이 상변화가 없이 고도 미세 분리 정제가 가능하므로 기존의 에너지 다소비형 공정과 비교시 상당량의 에너지를 절감할 수 있으며 또한, 그 원리 및 공정이 간단하여 새로운 첨단 기술의 하나로서 에너지 절약, 자원 절약, 환경보존 등의 측면에서 유리한 것으로 평가되고 있다. 그리고, 국민 생활 수준의 향상으로 고순도, 고기능성 물질의 사회적 요구가 증대되어, 고정제, 고효율 분리 기술이 요구되어 지고 있으며 여기에 분리막을 이용한 분리 공정이 각 산업에 필수적으로 적용되고 있는 추세이다.

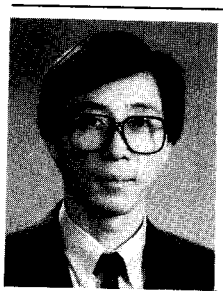
이중 한외여과막을 이용한 한외여과법은 단독 또는 정밀여과, 역삼투법과 같이 조합되어 사용되면서 각 분리 공정에 적용이 확산되어 주목받고 있는 분야이다. 국내에서는 반도체 제조용 초순수의 제조 및 자동차 전착도료의 회수 설비에 이용되어 오다가 근래에 들어 우유의 가공, 음료의 제조 등 식품산업에서의 이용이 증가되고 있다.

본고에서는 한외여과막의 개발 동향과 현재 각종 산업에 응용되고 있는 현황을 살펴보고자 한다.

2. 한외여과막(限外濾過, Ultrafiltration)

한외여과는 반투막을 이용하여 용액내의 물질을 크기에 따라 분리하는 방법으로 약 1~7 kg/cm^{2}의 압력을 구동력으로 하여 분리가 이루어진다. 이때 사용되는 한외여과막은 선택성을 지닌 Barrier 역할을 하며 10-1000Å 정도의 구멍크기를 지닌 구조로[1] 되어 있어 그림 1에 나타낸 바와 같이 Suger, Biomolecules, 콜로이드 입자 및 고분자 등의 300~500,000 Daltons 정도의 분자량을 지닌 물질(Macromolecules)을 배제(Rejection)시키고 반면에 적은 분자량(Small molecules and Solvent)물질은 자유로이 투과가 가능하다.

일반적으로 한외여과막은 분리 대상 물질 중 최소분자량의 물질이 90% 이상 배제될 때를 분획 분자량(分劃分子量, Molecular Cut off, MWCO)로 표시하여 grade[2]를



오상열
1974 서울대 화학과(B.S.)
1983 U. of Polytechnic 고분자 공학(M.S.)
1990 U. of Polytech 화학(Ph.D.)
1975~1992 코오롱 기술 연구소
1992~현재 코오롱 그룹 중앙연구소 책임연구원

최기석
1980 한양대 공업화학과(B.S.)
1984 한양대 공업화학과(M.S.)
1984~1992 코오롱 기술연구소
1992~현재 코오롱 그룹 중앙연구소 선임연구원

Current Status of Development and Application of Ultrafiltration Membranes

코오롱그룹 중앙연구소(Sang Yeol Oh and Kie Seok Choi, Kolon Group Central Research Institute, San 207-2, Mabuk-Ri, Guseong-Myun, Yongin-Gun, Kyunggi-Do, 449-910, Korea)

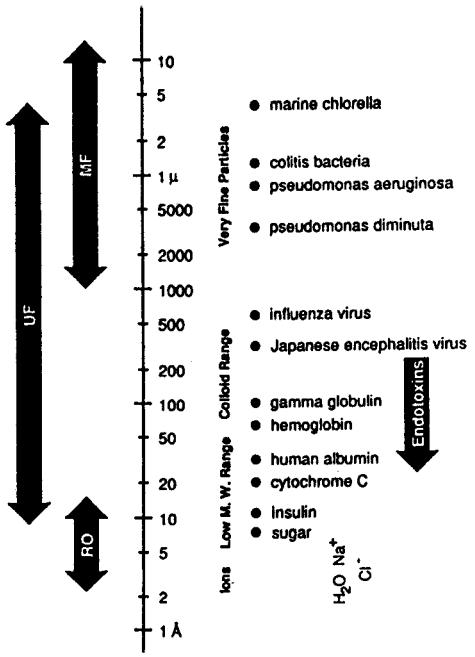
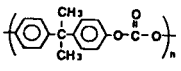
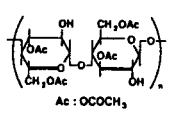
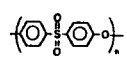
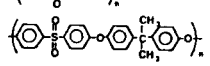


그림 1. RO, UF, MF 막의 응용 범위.

표 1. 한외여과막 제조용 각종 고분자 소재

Polymer	Chemical structure	Tg/℃	Tm/℃
Polyethylene (PE)	$+CH_2+_n$	-60~-90	137~143.5
Polyvinylidene-fluoride (PVDF)	$+CH_2-CF_2+_n$	-40	160~185
Polypropylene (PP)	$+CH_2-CH(CH_3)+_n$	-113	327
Polycarbonate (PC)		150~155	240
Teflon	$+CF_2+_n$	-113	327
Cellulose acetate (CA)		–	230
Polyethersulfone (PES)		225	–
Polysulfone		190	–
Polyvinylalcohol (PVA)	$+CH_2-CH(OH)+_n$	65~85	228~256
Polyacrylonitrile (PAN)	$+CH_2-CH(CN)+_n$	80~104	319
Polyphenylenesulfide (PPS)		85	285

구분하는데 공업적으로 보통 MWCO가 2,000~60,000의 막이 가장 많이 사용되고 있다.

한외여과막으로 사용하기 위해서는 다음과 같은 특성이 요구된다.

1) 분리성능-분획분자량과 배제율

2) 투과성능-단위면적당, 단위시간당 투과량(Flux)

3) 내구성능-내용제성, 내pH성, 내열성, 기계적 강도 등의 실용상의 수명

표 1에 한외여과막으로 사용되는 고분자 소재를 나타낸 바와 같이 1960년대초 폴리이온콤플렉스(Polyioncomplex)를 소재로 한 한외여과막이 개발된 이래 지난 30여년간 각종 고분자 소재를 이용하여 한외여과막이 제조되고 있는데 주로 셀룰로오즈 아세테이트 계통이 많이 사용되어 왔다.

친수성 고분자는 한외여과막 소재로 사용하기가 어려운데, 투과 공정시 막내에 함유된 물 분자가 가소제 역할을 하여 막의 열안전성 및 기계적 강도를 저하시키는 문제가 있다.[3] 또한, 막 소재 선정시 소재 고분자의 분자량 크기 및 분포도에 대한 고려가 필요한데 Kesting[4]은 분자량에 따른 막의 특성 변화에 대한 연구에서 막 제조시 적정한 분자량을 지닌 소재를 선정해야 한다는 결과를 제시한 바 있다. 한외여과막은 정밀여과막보다 구멍크기가 적으므로 구멍크기를 조절하기가 쉬운 비결정성 고분자(Amorphous Polymer)이면서 Tg가 비교적 높은 고분자를 이용하는 경우가 많다. 이러한 소재 선정 기준에 따라 근래에 들어 폴리설폰이 용매에 대한 내저항성이 다소 약하여도 내열성, 내pH성, 우수한 기계적 성질에 의해 한외여과막 소재로 많이 사용되고 있다. 반면에, 폴리아크릴로니트릴이 친수성 소재임에도 불구하고 수용액 처리시 내용제성, 내화학성이 우수하고 단백질 흡착이 적게 일어나므로 한외여과막으로 개발되어 시판되고 있다.

그러나 고분자 소재로서는 상기와 같은 요구특성을 모두 만족하기가 어려우므로 **표 2**에서와 같은 세라믹 계통의 무기소재를 이용한 한외여과막이 일부 개발되어 상품화되어 있기는 하나 막 제조 비용이 고분자 소재보다 많이 들어 널리 이용되지 못하고 있는 실정이다.

한외여과막에서 요구되는 성능은 응용 분야에 따라 일부

표 2. 상품화된 세라믹 막의 종류

제조회사	막 형태	재 질	구멍 크기(μm)
S.F.E.C.(프)	Tubular	ZrO_2/C	0.002→0.15(UF, MF)
Ceraver(프)	Multitubular	Al_2O_3/Al_2O_3	0.004→5.0(UF, MF)
Norton(미)	Tubular	Al_2O_3/Al_2O_3	0.2→1.0(MF)
Nihon gaishi(일)	Tubular	Al_2O_3/Al_2O_3	0.2→5.0(MF)
Carre/DuPont(미)	Tubular	ZrO_2/C	Dynamic membrane
TDK(일)	Tubular	Al_2O_3/Al_2O_3	Dynamic membrane
Shott biotech(독)	Capillary		0.01→0.09(UF, MF)

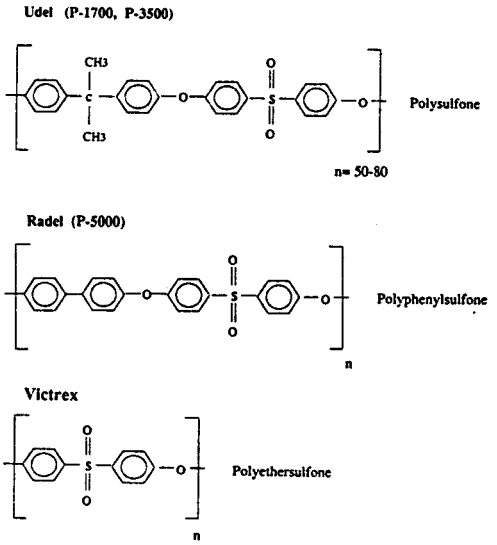


그림 2. 각종 폴리설폰 고분자의 화학구조.

차이가 있는데 예를 들어 식품 및 생물공학 분야에서는 증기멸균에 견딜 수 있는 내열성이 필요하고, 화학공업 분야에서는 비수계(non aqueous system) 분리가 가능한 내유기용제성인 막이 요구된다. 또한, 종래의 한외여과막에서는 단순한 체역할(sieve mechanism)에 의해 용질이 큰 것을 기준으로 하여 분리, 분획이 되었으나 이와 같은 막의 고유 기능성은 그대로 유지하면서 고도의 분리 및 분획을 실현하기 위한 막의 개발도 진행되고 있다.

2.1 내열성막 개발 동향

고온에서의 처리를 목적으로 하여 지금까지 상품화되어 있는 고분자 소재는 폴리설폰이 중심이 되어 있는데 일반적으로 Polysulfone으로 총칭되며 구매 가능한 고분자는 **그림 2**에 나타낸 바와 같이 3종류가 있다.

이 폴리설폰의 내열성은 약 70℃ 전 후이다. 그러나 전술한 바와 같이 식품공업에서 사용시 100℃이상의 가압열수 혹은 증기에 의한 멸균이 가능한 막이 필요함에 따라 폴리설폰에 비해 Tg가 높은 폴리에테르설폰을 소재로 하여 내열성이 우수한 막을 개발하였다. Tweddle[5]은 Victrex의 한외여과막 사용가능성을 검토하여 고분자 농도 19.5 wt%의 N-메틸-2-피로리돈(NMP)용액을 제막 원액으로 하여 빙점의 물속에 겔화시킨 후, 압력 345kPa에서 PEG(MW 6,000) 수용액(200 ppm)의 투과유속이 100 L/m^2 · h, 배제율 약 80%인 성능을 지닌 막을 제조하여 실용화의 가능성을 보였다. 그리고, Kai[6]가 Victrex 300 P 소재로 한 한외여과막 개발 연구를 기초로 하여 일본 Daicel에서 128℃에서 30분간 가압 열수에 의해 멸균 처리 후에도 성능이 유지되는 막을 공업적으로 상품화(DUS-40)시켰다.

표 3. 폴리아미드막에 있어서 각종 용매의 투과속도

용 매	Flux(L/m^2 · d)
Water	1980
Ethanol	2160
Acetone	13800
Tetrahydrofurane	7950
11M acetaldehyde in H_2O	2750
Dimethylformamide	4050
Dioxane	3110
Dichloromethane	3200
Toluene	7600
Benzene	7000
Styrene	5700
n-Heptane	1450

2.2 내 기용제성막

화학 공정에서의 각종 기용매계의 혼합물을 분리하기 위해서는 무엇보다도 각종 용제에 견디는 막이 필요하다. 내기용제성이 있는 고분자소재는 여러가지가 알려져 있으나 이들 고분자를 용해하는 적당한 용매가 적어 casting법에 의한 제막이 곤란하였다. 그러나, 최근 개선된 각종 합성법으로 소재를 개발하여 실용 가능한 수준의 막이 개발되어 일부 시판되고 있다.

Zschocke와 Strathmann[7]은 Du Pont사의 방향족 폴리아미드인 폴리-(p-페닐렌테레프탈아미드)를 농황산에 용해시켜 평막 및 중공사막을 제조하여, **표 3**에서와 같이 각 기용매에 대한 막 투과속도(압력 5기압 기준)를 측정하여 용매에 대한 내구성이 있는 결과를 보였다. 또한 Iwama와 Kazuse[8]는 **그림 3**과 같은 구조의 1,2,3,4-부탄테트라카르본산과 방향족 디아민으로부터 폴리이미드를 합성하여 NMP에 용해한 후 적당한 첨가제를 가하여 제막원액을 제조한 후 한외여과막을 제조하였다. 이를 기초로 하여, 현재 일본 日東電工에서 분획분자량 6,000 및 20,000 grade로 시판되고 있다. 그리고 Sabolouki[9]는 Upjohon사의 PI-2080 및 Ciba-Geigy사의 폴리이미드 XU-218을 이용하여 N,

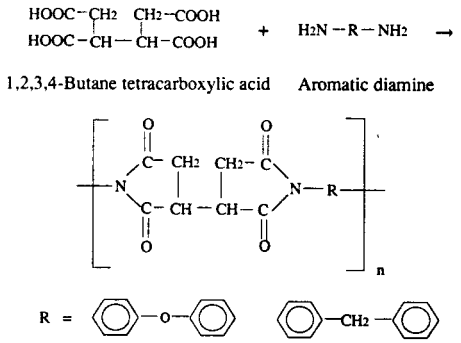


그림 3. 폴리이미드의 합성법.

N-메틸아세트아마이드(DMAc) 용액으로 내 기용제성 및 내열성을 동시에 향상시킨 한외여과막을 제조하였다.

2.3 하전형 한외여과막

Fridrich[10] 등은 Udel-1700 폴리설폰에 클로로설폰산($ClSO_3H$)를 이용하여 설폰화 폴리설폰으로 된 한외여과막을 제막하여 Dextran 및 각종 무기 전해질의 배제 성능을 측정하여 막의 하전효과를 검토하였다. Ida[11]는 폴리설폰 지지층 위에 설폰화 폴리에테르설폰 활성층을 지닌 하전형 복합막을 개발하여 하전효과에 의한 용질 배제 실험 결과를 보고 하였으며 이는 日東電工에서 NTU-7140 grade로 시판되고 있다. 이외에도, 아크릴로니트릴과 메틸설폰산나트륨의 공중합체로 된 하전막 폴리설폰과 폴리에틸렌옥사이드의 하전 한외여과막에 폴리스티렌설폰산을 코팅한 막, 설폰화된 폴리비닐리덴플루오라이드막(PVDF) 등에 관한 연구가 보고되어 있다.[12]

2.4 단백질 저흡착 한외여과막

한외여과막이 단백질, 효소 및 항생물질 등을 분리하는 생물공학, 식품, 의약산업으로의 용도가 확산되면서 멸균시 단백질이 막 표면에 흡착되어 투과 속도를 저하시키는 문제에 대한 해결 노력이 중요시되고 있다.

일반적인 한외여과막은 막 표면이 소수성이므로 막표면과 단백질간의 Hydrophobic Interaction에 의해 친수성막

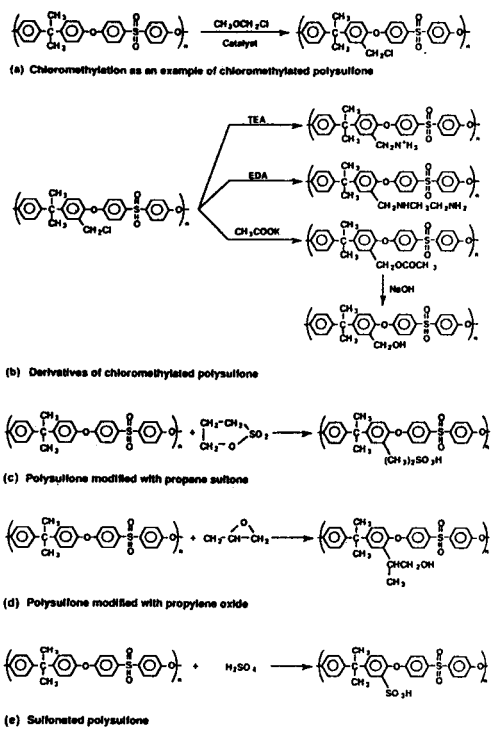


그림 4. 폴리설폰 고분자의 개질방법.

표 4. 폴리설폰막의 개질 방법의 종류

- Physical modification
  1. Adsorption of polymer on membrane surface
  2. Adsorption of surfactant on membrane surface
- Plasma treatment
- Radiation-induced graft polymerization
- Surface reaction
  1. Sulfonation
  2. Friedel-crafts reaction

보다도 단백질의 흡착이 잘 된다고 알려져 있다.[13~14] 셀룰로오즈아세테이트나 폴리비닐알콜 또는 폴리아크릴로니트릴 같은 친수성 소재로 된 막은 단백질에 대해 저흡착성(Low-Protein Binding)을 보이나 내열성 및 기계적 강도 등의 문제가 있다. 따라서 PVDF나 폴리설폰 등의 내열성 내화학성이 좋은 소수성 고분자를 수성으로 개질하여 단백질 흡착이 적은 한외여과막을 제조하기 위한 연구가 **그림 4**와 같이 시도되고 있다. **표 4**에 폴리설폰 표면을 개질하는 여러가지 방법을 나타내었다.

2.5 새로운 한외여과막의 개발

새로운 고분자 소재로 된 한외여과막에 대한 연구는 매년 증가되어 보고되어 오지만 실용화가 된 막 소재는 그다지 많지 않다.

특히, 셀룰로오즈계는 예전부터 한외여과막으로 많이 사용되어 왔으나 내열성 및 내유기용제성에 한계가 있어 이를 개선하려는 노력이 이루어지고 있다. Gobayashi[12]는 셀룰로오즈를 메틸아세트아마이드-염화리튬 용매로 용해한 후 겔화 용제로 물 및 각종 유기용매를 사용하여 한외여과막을 제조하였는데 시판되는 셀룰로오즈막에 비해 막 투과속도는 다소 떨어지나 메탄올, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 아세톤, 디클로로헥산 및 디옥산 등에 충분히 견디는 막을 제조하였다.

막의 내열 및 내유기용제성을 높이는 가장 좋은 방법은 3차원 구조로 가교 결합된 고분자 소재를 사용하는 것이나 이러한 고분자는 용매에 용해되지 않거나 녹이기가 어려우므로 제막성이 매우 나쁘다. 따라서, 이러한 문제를 해결하기 위해 Gobayashi[12]는 가교결합하기 쉬운 반응기를 지닌 선형고분자를 이용하여 한외여과막을 제막한 후 열, 빛, 화학적 반응 등에 의해 가교화시키는 방법을 고안하였다. 이외에, 현재 시판중인 한외여과막은 분획분자량이 대개 10,000에서 10만 정도가 대부분이나 용도에 따라서 수백 정도의 분자량을 제거하는데 적절한 저분획분자량 특성을 지닌 막의 개발이 되고 있다.

Hashida[15]는 셀룰로오즈계로 된 막을 제조하여 저분자량의 유기산을 투과시켜 글루코오즈와 유산을 분리하였다. 또한 혈액여과 목적으로 분자량 1000 정도의 중간 분자량 물질은 투과되나 단백질은 투과되지 않는 셀룰로오즈 아세

표 5. 한외여과막 모듈의 종류 및 비교

항 목	Plate-flat	Tubular	Hollow fiber	Spiral wound
구조	판 형태로 적층	φ4~5 mm관	φ 1 mm 이하의 중공사를 수천가닥 집속	Spacer 사이에 평막을 권취
(특징)				
· 처리원액에 따른 적용성 여부	모든액 처리가능(범용성)		부유물 다량 함유액 처리에 곤란	
· 막 세정법	약품세정 불가	약품 세정 Sponge Ball세정	역세 세정	약품 세정
· 설치소요공간	비교적 적은 공간 가능	공간 차지	적은 공간 차지	
(응용 분야)				
전착도료 회수	○	△	○	○
식품공업	○	○	×	×
증수도	○	○	×	×
순수제조	△	△	○	○

테이트계의 막이 개발되었다.[16] 그리고 천연 셀룰로오즈와 유사한 구조를 지닌 키틴계 고분자를 이용한 한외여과막 개발이 진행되어 재생 셀룰로오즈에 비해 인장강도 2배, 투과속도 및 비타민 B12의 투과계수가 각각 7~14배, 1.9~2.5배 증가된 성능을 보여 혈액여과막으로의 이용이 기대되고 있다.

3. 한외여과막 모듈(Module)

막을 분리공정 시스템에 장착하기 위해서는 모듈로 만들어서 사용하는데 한외여과막 모듈에는 **표 5**와 같이 크게 4종류의 형태가 있다.[17] 각각 장·단점이 있으므로 용도에 맞게 선택 사용되어야 한다. 예를 들어, 폐수처리용인 경우 SS 및 활성 오니 등이 처리되므로 막의 누수 방지 및 세정용이성 등을 고려할 때 일반적으로 평판형 또는 관상형 모듈을 사용하는 것이 적절하다. 이외에도 실제 각 운전 조건, 조작 방법에 따라 또는 처리 대상 물질의 종류에 따라 충분한 검토가 이루어져야 한다. **그림 5**에 한외여과막 모듈을 개발시 고려되어야 할 항목[18]을 나타내었다.

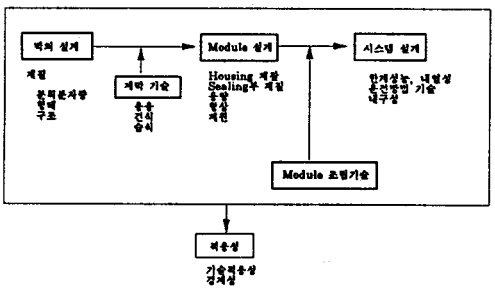


그림 5. 한외여과막 모듈의 개발과정.

4. 한외여과막의 응용 현황

한외여과막은 **표 6**에서와 같이 각종 공정에서의 분리 농축, 공업용수의 제조 및 폐수처리, 의료산업 등 각 산업 분야에서 광범위하게 적용되고 있으며 최근에는 청등음료, 고기능성 식품의 가공 및 제조 등의 식품산업 및 각종 고가의 유용물질을 고효율로 제조하기 위한 생물공학 분야

표 6. 한외여과막의 응용 현황

적용 분야	처리 대상 물질
Electrophoretic paint	Process rinse water, recycle paint to dip tank, allow reuse of rinse water
Cheese whey	Concentrate/fractionate proteins from lactose and inorganics
Juice clarification	Remove haze components from apple juice
Textile sizing agents	Recover polyvinyl alcohol after scouring of woven goods
Wine clarification	Remove haze components from red and white wines
Oil/water emulsions	Metal cutting oils(lubricants) concentrated from wastewater for incineration
Polymer latex	Latex emulsions concentrated from wastewater
Dewaxing	Separation of wax components from lower paraffins
Deasphalting	Solvent recovery/recycle for deasphalting of heavy crudes
Egg-white preconcencration	Partial dewatering before spray drying
Fermentation broth	Separate low molecular weight organics/therapeutic agents from cells or cell debris
Kaolin concentration	Paratial dewatering of clay slurry before centrifugation
Water treatment	Concentration before sludge dewatering
Affinity membranes	Retain ligand complex from noncomplexed proteins
Reverse osmosis pretreatment	Retain colloidal silica, bacteria

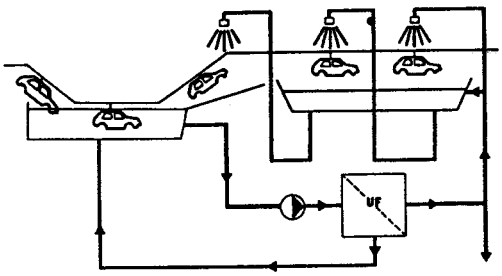


그림 6. 한외여과막을 이용한 전착도료 회수 공정 개념도.

등에의 사용이 증가되고 있는 추세이다.

4.1 전착도료 회수

전착도장이란 도료조내에 도장하고자 하는 피도물을 담그고 수용성 도료에 전압을 가하여 피도물의 금속표면에 도료를 석출시켜 도장하는 방법을 말하며 자동차 본체, 가전제품 및 건자재 등의 하도 도장으로 이용되고 있다. 일반 스프레이 도장 방법에 비해 도막이 균일하고 연속적으로 대량생산이 가능하며 인건비가 적게 드는 장점이 있어 사용이 증가되고 있다. 이때 사용되는 전착도료는 가격이 고가이므로 도장후 수세 과정에서 유출되는 도료를 회수하여 재사용하지 않으면 경제성이 없다. **그림 6**과 같이 한외여과막을 이용하여 처리하면 농축된 도료 및 투과액을 모두 재새용 가능하다.

4.2 반도체용 초순수의 제조

그림 7과 같이 초순수 제조설비의 최종장치에 한외여과막을 조합하여 박테리아 등을 함유한 미립자 등을 제거하는데 사용되는데, 보통 분획분자량 수천 정도의 막을 사용하여 크기가 0.1μm 정도의 미립자를 완전히 제거하기 위해 적용되고 있으나, 공정상에서 0.1μm 이상의 미립자가 수개/ml 검출되기도 하는 문제점이 있다. 특히 진동이 가하여졌을시 미립자의 발생이 증가되는 현상을 보이는데 이는 한외여과막 제조 공정에서 미립자가 오염된 것으로 판단되고 있어 압력 변동 및 유량 변동에 의해 미립자가 발생되지 않는 한외여과 모듈이 요구되어 지고 있다. 이러한 문제점을 해결 위해 활성층이 내외표면 양쪽에 형성된 Double Skin Layer 구조를 지닌 중공사막 형태의 모듈 사용에 대한 연구가 시도되고 있다.

4.3 오일 함유 폐수의 처리

전세계적으로 각 산업에서 오일이 함유되어 있는 폐수가 하루에 수십만 리터씩 배출되어 수질을 오염시키는 원인이 되고 있다. 이러한 오일함유 폐수는 유리(遊離, free-floating oil)된 오일, 불안정한 오일에멀션 및 안정한 오일 에멀션 등으로 3가지로 분류할 수 있다. 유리오일은 중력에 의한 물리적 방법으로 쉽게 제거가 가능하고, 불안정한 오일 에멀션은 화학적으로 분해시킨 후 부상시켜 제거 분리할 수 있으나, 안전한 상태의 오일 에멀션, 특히 수용성 오일 폐수는 처리가 매우 복잡하다.

국내에서는 오일함유 폐수 발생 업체에서 그대로 처리 전문 업체에 위탁하여 처리하고 있는 실정이다. 이러한 공정에 한외여과막을 이용하여 처리하면 최소량의 부피로 오일을 농축한 후, 소각 처리하거나 전문 처리업체에 위탁하여 처리 비용을 감소시킬 수 있다. 이 때 오염이 쉽게 되는 막표면을 세척하기 위해 Ball Freshing이 가능한 관상형 모듈을 사용하여 모듈의 수명을 연장시키는 공정이 개발되어 있다.

4.4 섬유공업에서의 호제 회수

섬유 공업에서 섬유의 표면특성 및 강도를 개선하기 위해 호제(Sizing agents)를 사용하는데 보통 폴리비닐알콜(PVA)이나 카르복시 메틸셀룰로오즈(CMC) 등이 사용된다. 이 호제는 직물을 염색하기 전에 세척(desizing)하는 공정이 필요한데 이들 호제는 고가이며 생분해가 되지 않아 폐수처리 및 회수에 의한 재사용이 절실한 분야이다.

일반적으로 desizing된 폐수에는 약 0.5~1.5% 정도의

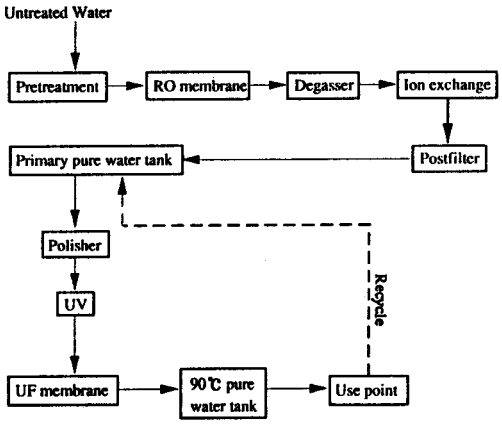


그림 7. 초순수 제조 공정.

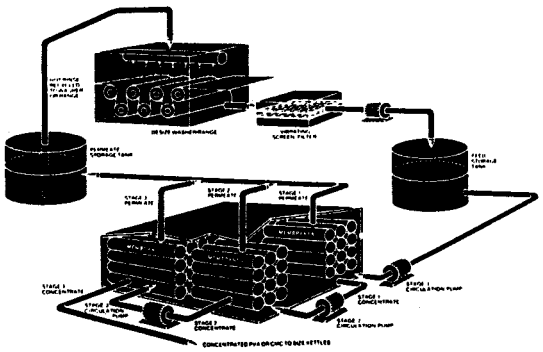


그림 8. 섬유호제 처리를 위한 한외여과 분리 공정.

호제가 함유되어 있는데 **그림 8**에서와 같이 한외여과막을 이용하여 10% 이상 농축, 회수하여 재사용하기 위한 공정이 개발되어 있는데 농축된 호제를 재사용함과 동시에 투과수도 다시 세정조에 보내어 재사용할 수 있다.

4.5 식품공업에서의 한외여과막의 이용

식품공업에서 한외여과막 처리기술이 가장 많이 이용되고 있는 분야는 낙농 가공 분야이다. 특히 육아용 분유제조에 있어서 치즈 Whey처리에 역삼투막과 같이 조합되어 실용화되어 있다. 치즈 whey에는 부가가치가 높은 양질의 단백질과 유당이 함유되어 있기 때문에 막을 이용한 처리 기술이 필요하다. 유럽 지역에서는 한외여과막을 이용한 처리 기술이 예전부터 개발되어 식품가공 장치에 요구되는 위생성을 갖추고 자동제어 기능이 완비된 막 장치가 개발되어 식품산업의 단위조작의 하나로 정착되어져 있다.

4.5.1 발효공업

기존의 발효공업을 포함하여 유전자 조작 및 세포배양 등 신기술의 생물공학 기법에 의한 발효 관련 기술로 **그림 9**와 같이 각종 제품을 제조할 수 있는데 각 공정에서 균체의 분리에 한외여과막을 사용할 수 있다. 종래에는 균체의 분리를 위해 프레스 필터, 원심분리 등을 이용하였으나 한외여과막을 이용하면 다음과 같은 장점이 있다.[19]

1) 농축과 정제가 동시에 진행
2) 처리약품을 사용하지 않아도 된다
3) 균체 슬러지는 비료로서 이용 가능

4.5.2 포도주의 정제

한외여과막을 이용하여 포도주내의 혼탁물질 및 잡균 등을 제거하면 향기가 없어지지 않고 품질적으로 안정하여

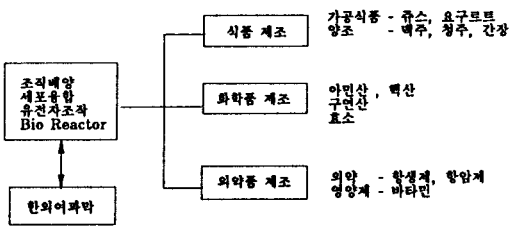


그림 9. 한외여과막 및 생물공학 기법에 의한 식품 및 의료 관련 제품.

표 7. 보존 전후의 포도주 당도 분석

구분	글루코오스 (mg/ml)	환원당 (mg/ml)	전 당 (mg/ml).	글루코오스 전당(%)
보 미처리	39.8	44.5	61.0	65.2
존 UF처리	37.8	42.4	57.9	65.3
전 농축	40.0	45.7	61.2	65.4
보 미처리	42.4	46.5		69.5
존 UF처리	39.1	43.4		67.5
후 농축	45.1	49.4		73.7

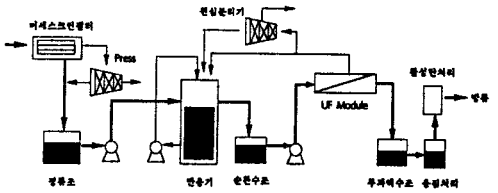


그림 10. 한외여과막을 이용한 분뇨처리 시스템 공정도.

상온에서의 유통이 가능한 포도주를 제조할 수 있다. **표 7**에 포도주를 30일간 보존하여 보존 전후의 글루코오스 변화 정도를 측정한 결과 한외여과막으로 처리된 포도주가 글루코오즈/전당 비율의 증가분이 제일 적음을 알 수 있다.[19]

5.4.3 식육가공 공정수에서의 유가물 회수

한외여과막을 이용하여 식육 가공시 원육을 처리하고 난 배출수 중에서 단백질을 고농도로 농축하는 장치가 개발되어 사용되고 있다. 관상형 한외여과 모듈을 사용하여 2단 농축 방식을 채용할 경우 1단계에서 1%의 단백질이 5%로 농축되고 2단에서 20%까지 농축이 가능하다.[20]

4.5.4 간장의 탈색

일본에서 한외여과막을 이용하여 색이 없는 간장을 제조하는 기술을 개발하였는데, 폴리설폰을 표면처리하여 이온교환 기능이 있는 한외여과막에 천연 양조 간장을 투과시켜 약 80% 정도 탈색시킨 후 활성탄에 다시 통과시켜 무색 간장을 제조하였다.[20]

4.6 분뇨의 처리

일반적으로 분뇨의 처리는 스크린 필터로 잡물을 제거한 후 유기물 분해균, 소화균, 탈질소균 등이 함유되어 있는 활성오니로 분뇨중의 유기물질을 99%이상 분해한 후 이를 침강 분리 등의 固液 분리법으로 처리하고 여과된 액을 활성탄에 흡착, 멸균 과정을 거쳐 하천에 방류시킨다. 이때 한외여과막을 활성오니와 투과액을 분리하려는 목적으로 주공정에 사용될 수 있다.

기존의 침강분리법으로 처리하면 활성 오니 농도가 1만 ppm정도가 되며, 이때 활성오니중에 함유된 각종 미생물들이 모두 유출될 수 밖에 없으나, 한외여과막을 사용하면 미생물의 유실 없이 활성오니 농도가 15,000~20,000 ppm까지 농축이 가능하고 투과액을 단시간내에 고속으로 처리가 가능하게 되므로 주처리 공정에서 고농도의 미생물 처리가 가능하게 된다.

일본 Daicel사의 분획분자량이 약 2만 전후의 폴리아크릴로니트릴 또는 폴리설폰계의 관상형의 한외여과막을 사용한 분뇨처리 시스템을 **그림 10**에 나타내었다.[20]

4.7 중수도 설비에의 이용

우리나라는 수자원 부존 여건이 좋지 않고, 강우의 지역적 편차가 심한 편이다. 게다가 공단개발, 도시화, 생활수준의 향상에 따라 용수 수요의 증가가 예상되나 수자원 개발 여건이 나빠지고 있으며, 댐 개발 가능지가 거의 없음

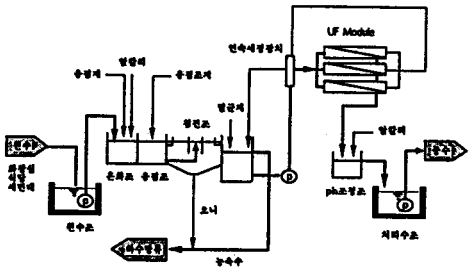


그림 11. 응집침전법과 한외여과막을 이용한 중수도 시스템.

으로 인해서 댐으로부터의 공급능력이 한계에 도달하여 2000년에는 지역별로 상당한 용수 부족이 예상된다. 그러므로 장래 지역적인 물부족에 효율적으로 대처하기 위해서는 용수시설의 확충과 병행하여 쓰고 버린 수도물을 재이용하는 중수도 시설이 필요하다.

중수도는 생활용수중 사용 용도에 따라 음용수로는 상질의 물을 기타 잡용수로는 중질의 물을 공급하는 체제를 말하며 수자원의 효율적 관리면에서 사용 목적에 가장 적합한 질의 물을 구분하여 사용토록 한다는 개념이다.[21]

수도물로서 공급되는 여러 가지 용도중에서 음용을 제외한 전 용도에 대하여 중수도를 도입할 수 있으나 입을 통하여 섭취되는 취사용수와 피부와의 접촉을 피할 수 없는 목욕수, 세수, 세면용수, 세탁용수 등은 심리적 거부감과 세균 감염 등의 위생적 불안전성 때문에 중수도에 의한 물 공급이 적당치 못하다. 따라서 중수도의 용도는 사용량이 많고 이용자와 접촉을 피하기 쉬운 수세식 변소용수, 에어컨 냉각용수, 청소용수, 세차용수, 조경용수, 소방용수로 하는 것이 일반적이다.

기존의 건물에서 배수되는 물을 처리하는 방법으로는 생물처리나 물리화학적으로 처리하였으나 처리수를 재사용하기 위해서는 고도의 처리가 필요하므로 **그림 11**과 같이 한외여과막을 이용하여 응집침전법과 조합한 중수도 처리 시스템이 개발되고 있다. 그림과 같이 설비를 이용하여 처리된 수질의 분석치를 **표 8**에 나타내었다.[22]

4.8 기 타

상기 서술된 분야 이외에도 Membrane Reactor에의 한외여과막의 사용, 석유화학공업이나 식품공업에서의 추출공정에서 사용된 용제의 회수를 목적으로 비수용액계에서의 유기화합물 분리에 한외여과막 적용이 연구되고 있으며, 한외여과막표면에 오염된 고분자량의 탄화수소를 제거하는 기술이 개발되어 고분자량의 탄화수소에서 저분자량의 탄화수소를 분리하는 시스템 개발[23]이 진행되고 있다.

표 8. 중수도 처리 수질

항 목	원수(mg/l)	중수(mg/l)	제거율(%)
pH	5~8	6.8~7.3	–
SS(ppm)	100~300	0	100
색	50도이상	1도(무색)	100
냄새	오수냄새	무취	–
BOD(ppm)	150~350	30이하	90이상
COD(ppm)	100~250	20이하	90이상
ABS(ppm)	10~20	1이하	90이상

5. 맺 음 말

한외여과막에서 현재 가장 문제가 되고 있는 표면에서의 오염이 적게 되는 막 소재의 개발 및 오염된 막을 운전중 손쉽게 세정이 가능하기 위한 모듈 및 시스템의 설계, 보다 극한 조건에서도 사용할 수 있는 소재의 개발 등, 아직 기술적으로 발전해야 할 과제들이 많이 남아 있으나 지금까지 살펴 보았듯이 한외여과막을 이용한 분리 기술은 각 산업 전반에서 이용할 수 있는 공업기반 기술로서 평가되어 지고 있으며, 향후 환경보존을 위한 하나의 해결 수단으로서도 인정될 수 있는 기술이다. 또한 새로운 소재 및 제조 기술이 개발될 때마다 새로운 응용이 창출되리라 여겨진다.

이러한 한외여과막 분리기술은 **그림 12**와 같이 선진국에서는 일부 성장기에서 성숙기로 접어 들고 있으나[20] 국내의 경우, 이제야 각 산업에서 조금씩 적용되어 지고 있는 실정이다. 원인은 아직 국내에서 본격적으로 분리막이 생산되어 지지 않기 때문에 분리막 모듈 및 설비를 외국에서 모두 수입해야만 하고, 기존의 분리공정 시스템을 대체하기 위한 노력이 미흡한 이유라 생각되어 진다.

그러나, 근래들어 일부 우유 가공 업체에서 한외여과막 시스템을 도입하여 유가공 제품의 가공, 생산에 적용하기 시작하였고, 공업용수 및 폐수처리를 위해 일부 엔지니어링 업체를 중심으로 Pilot규모로 연구 개발중이다. 당 연구소에서도 그 동안의 수처리용 중공사막 연구 결과를 바탕으로 식품 분야에 응용할 수 있는 각종 한외여과 분리막 모듈의 개발과, 각종 산업폐수를 처리하기 위한 Pilot 규모의 한외

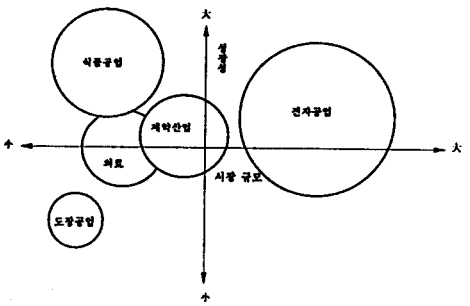
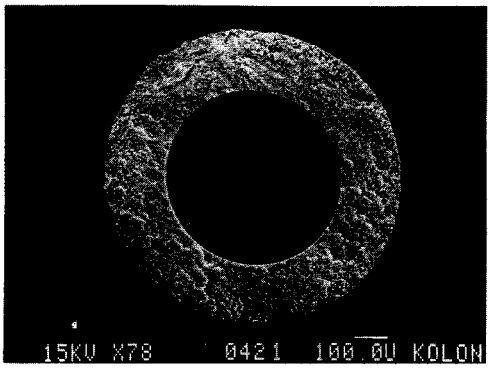


그림 12. 한외여과막의 응용 시장 변화 추이.

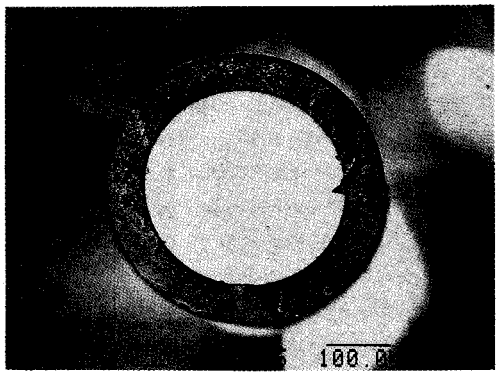
여과막 분리 시스템을 설치하여 공정 개발연구를 추진하고 있다. 또한 국내 화섬업계를 중심으로 분리막 제조 연구가 활발히 진행중이고 엔지니어링 업체에서도 설비의 운전기술 및 DATA 축적에 노력을 경주하고 있으므로 국내에서도 빠른 시일내에 활성화되리라 예상된다.

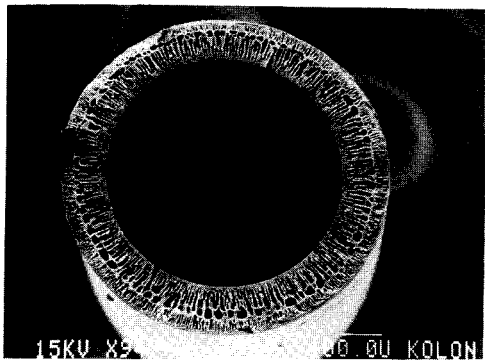
참 고 문 헌

1. R. W. Baker, Membrane Separation System, Noyes Data Corporation, 360 (1991).
2. Munier Cheryan, Ultrafiltration Handbook, Techomic Publishing Company, 3 (1986).
3. Yoshihito Osada, Membrane Science and Technology, Marcel Dekker Inc., 289 (1992).
4. R. E. Kesting, Synthetic Polymeric Membranes, Wiley, New York (1985).
5. T. A. Tweddle, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dve.*, **22**, 320 (1983).
6. M. Kai, K. Ishii, *ACS Symp. Ser.*, No. 281, 21 (1985).
7. P. Zschocke, H. Strathmann, *Desalination*, **34**, 69 (1980).
8. A. Iwama, *J. Mem. Sci.*, **11**, 297 (1982).
9. M. N. Sarbolouk, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 743 (1984).
10. C. Friedrich, *Desalination*, **46**, 407 (1983).
11. Ida, 일본화학공업협회지, K104 (1986).
12. Shinichi Nakao, 膜, **12**, 33 (1986).
13. Mem. Sep. Technol. News, **4**, 6 (1986).
14. F. F. Stengaard, *Desalination*, **70**, 207 (1988).
15. Hashida, 膜, **11**, 58 (1986).
16. 見失, 高分子論文集, **40**, 401 (1988).
17. Mikoyoshi, 化學裝置, **8**, 45 (1987).
18. Kazuo, 機能材料, **12**, 5 (1987).
19. Toshio, 日本技報, **26**, 40 (1988).
20. 최신기능성 분리막의 시장 전망, CMC (1990).
21. 유영창, 환경보전, 8 (1993).
22. 일본 日立 플랜트 건설회사 자료.
23. Kulkarmi, *Alche. Symp. Ser.*, **82**, 78 (1990).



Sponge like structure





Finger like structure

사진 1. 코오롱 중앙연구소에서 개발한 중공사막 단면 사진.

한외여과막 및 역삼투막 모듈을 이용한 각종 폐수처리 시스템—(주)코오롱 엔지니어링 설계 및 제작