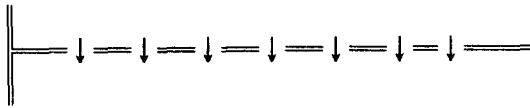


## 4. 막분리공정을 이용한 용수처리

(김해수 사장, 삼광수기)

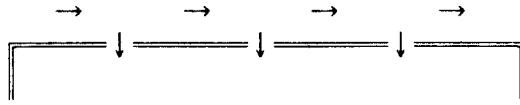
### CROSSFLOW MEMBRANE FILTRATION

현재 존재하는 다양한 filtration 테크놀로지는 feed stream으로부터 제거되는 파티클의 사이즈에 근거하여 그 범주를 정할 수 있다. 부유 고체물의 재래식 macrofiltration은 feed solution이 수직 방향으로 filter media를 통하여 흐르게끔 하는 것이다. 전체 용액은 미디어를 통하여 지나가는데 단지 한개의 stream만 만든다. 그런 여과 장치의 보기를 들면, cartridge, filter, bag filter, sand filter, multimedia filter들이 있다. Macrofiltration separation은 1 미크론 이상가는 비용해성 파티클에 국한된다.



- A.  $\Delta\pi$  rises to equal  $\Delta\rho$
- B. Sparingly soluble solutes precipitate and foul the membrane.

작은 입자제거와 용해된 salt 제거를 위해서는 재래의 파티클 filtration 이 아닌 다른 방법을 이용하는 멤브레인 separation system을 이용한다. Crossflow membrane filtration 이라고 부르는 이 방법은, 멤브레인 표면을 평행 방향으로 흐르는 가압 인입 stream을 이용한다. 이 stream의 일부는 멤브레인을 통과하여 나가는데 stream의 농축된 잔여물내의 제거된 입자를 뒤에 두고 떠난다. 멤브레인 표면 횡단면으로 지속적인 흐름이 있으므로 제거된 입자는 축적되지 못하는 농축 stream에 의해 씻겨 나간다. 그러므로, 한개의 feed stream은 두개의 배출 stream의 나뉘어진다. 용액은 멤브레인 표면(permeate)과 잔여 concentrate stream (brine)을 통과하여 흐른다.



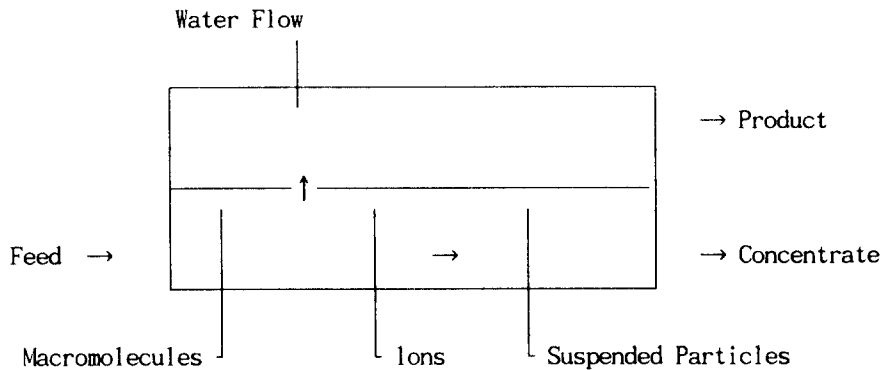
- A. sweeps away membrane foulants.
- B. minimizes concentration polarization (maintains  $\Delta\rho - \Delta\pi$  difference).
- C. generates a concentrate stream and a permeate stream.

Crossflow membrane filtration에는 4개의 일반적 카테고리 가 있다.

- ① Microfiltration,
- ② Ultrafiltration
- ③ Nanofiltration
- ④ Reverse osmosis

Microfiltration (MF)

MF는 약 0.1 - 1 미크론 범위의 파티클을 제거한다. 일반적으로, 부유입자와 커다란 교질물, 거대분자와 용해된 교질물이 MF 멤브레인을 통과하여 흐르는 동안 제거된다. 이 방법은 냉각수로부터 박테리아와, flocculated material, TSS (Total Suspended Solids)를 제거하는데 이용한다.

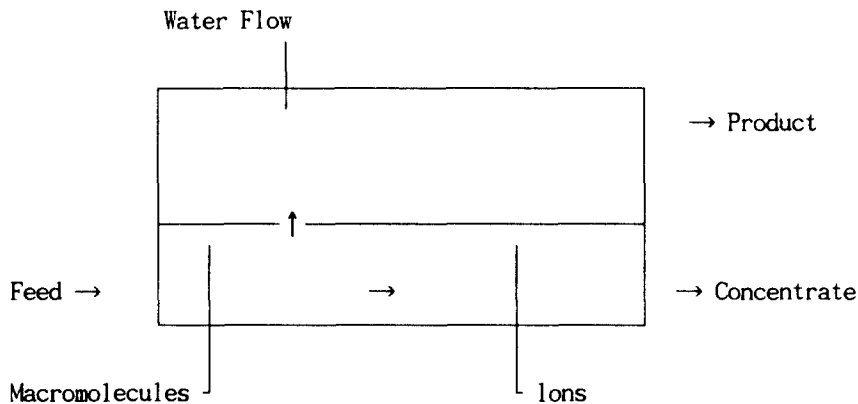


## MICROFILTRATION

- REJECTS PARTICLES IN RANGE 0.1-1.0  $\mu\text{M}$  AND ABOVE
- SUSPENDED PARTICLES, COLLOIDS, BACTERIA REJECTED
- MICROMOLECULES, DISSOLVED SOLIDS PASS
- TRANSMEMBRANE PRESSURES 10 psi
- TECHNOLOGY MORE THAN 50 YEARS OLD

## Ultrafiltration (UF)

UF는 20 - 1000 angstrom 범위내의 입자를 (macro-molecular) 분리 한다. (0.1 미크론 까지도.) 이보다 작은 분자와 모든 용해된 salt는 멤브레인을 통과하여 흐른다. 멤브레인이 제거하는 물질로는, 고물질 단백질, 미생물 오염체, 큰 유기분자 등이있다. 대부분이 UF 멤브레인의 분자량 차단수치는 1,000에서 100,000이다. Transmembrane(통과 멤브레인) 압력은 대개 10 - 100 psi다.

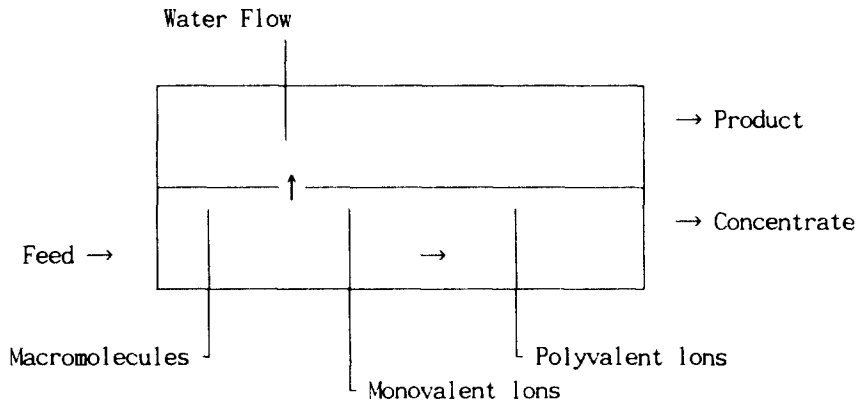


## ULTRAFILTRATION

- REJECTS PARTICLES IN RANGE 0.1-1.0  $\mu\text{M}$  AND ABOVE
- MOLECULAR WEIGHT CUT OFF BETWEEN 1,000-100,000
- REJECTED : COLLOIDS  
PROTEINS  
MICROBIOLOGICAL CONTAMINANTS  
LARGE ORGANIC MOLECULES
- PASSES : ALL DISSOLVED SALTS  
SMALLER MOLECULES
- TRANSMEMBRANE PRESSURES OF 10-100psi

## Nanofiltration (NF)

NF는 약 1 nanometer (10 angstroms) 크기의 입자를 제거하는 특수 멤브레인 공정을 말한다. 그래서 "Nanofiltration" 이라고 한다. NF는 UF와 역삼투 사이의 범위에서 운전되며 분자량이 200-400 이상가는 유기 분자들이 제거된다. 또 용해된 salt도 20-98% 정도 제거된다. 1가 음이온 (즉 sodium chloride나 calcium chloride)을 갖는 salt는 90-98%라는 더 높은 제거율을 갖는다. 이 방법은, surface water로부터 색과 TOC를 제거하고, well water로부터 경도와 Ra(Radium)를 제거하고, TDS를 전체적으로 제거하는데 적용되며 특별한 food 가공시와 폐수에 적용할 수도 있다. 멤브레인 통과 압력은 50-225 psi다.



## NANOFILTRATION

- REJECTS PARTICLES IN RANGE 0.1-1.0  $\mu\text{M}$  AND ABOVE
- IE 1.0 NANOMETER
- MOLECULAR WEIGHT CUT OFF BETWEEN 200 - 400
- ALSO CALLED "LOOSE R.O."
- REJECTION OF MONOVALENT IONS BETWEEN 20 - 80%
- REJECTION OF DIVALENT IONS BETWEEN 90 - 98%
  
- USES :
  - REMOVAL OF COLOUR AND TOC FROM SURFACE WATER
  - REMOVAL OF HARADNESS FROM WATER → SOFTENING
  - SEPARATION OF LOW MW ORGANICS
- TRANS MEMBRANE PRESSURES 50 - 225 psi

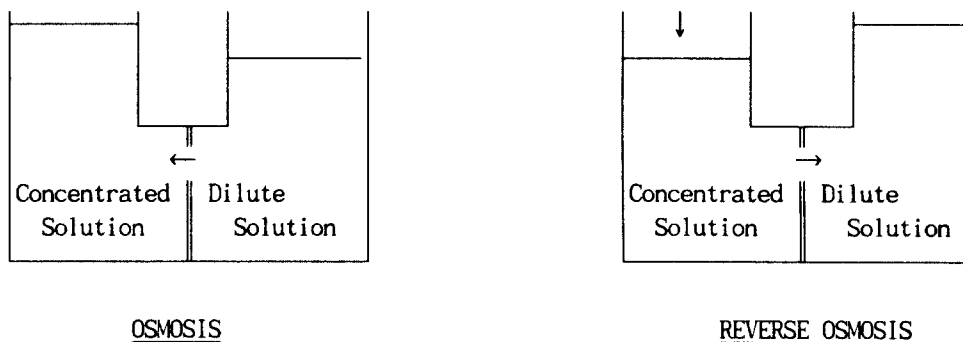
## Reverse Osmosis (RO)

RO는 이용할 수 있는 여과 장치중 가장 미세한 수준에 속한다. RO 멤브레인은 분자량이 100이상 되는 유기분자 뿐아니라, 모든 용해된 salts와 무기 분자에 대해 장벽(barrier)의 역할을 한다. 그와 반대로 물분자는 자유롭게 멤브레인을 넘나들면서 정화된 생산수를 만들어 낸다. RO는 수 많은 곳에 다양하게 적용되며, 식수를 만들기 위해 해수나 염분있는 물을 담수화하는 곳, 폐수를 회수 하는 곳, 식음료 공정, biomedical separation, 가정용 식수, 산업용수 등에 이용된다. 또 RO 는 반도체 산업과 발전소(보일러 인입수), 병원/실험실용 초순수 생산에 종종 이용되기도 한다. 이온교환 (IX)에 앞서 RO를 이용하면 운전 비용을 극적으로 감소시켜, IX 시스템의 재생 빈도를 감소 시킨다. RO의 멤브레인 통과 압력은 담수와 해수일 때 대개 200 psi에서 800 psi 에 이른다.

### The Reverse Osmosis Process

## How Reverse Osmosis Works(역삼투는 어떻게 작용하나)

FIGURE 1  
OVERVIEW OF OSMOSIS/REVERSE OSMOSIS



Water diffuses through a semipermeable membrane toward region of higher concentration to equalize solution strength. Ultimate height difference between columns is "osmotic" pressure.

Applied pressure in excess of osmosis pressure reverses water flow difference. Hence the term "reverse osmosis"

삼투 현상은 그림에서 예시되어 있다. 반투막 멤브레인이 두개의 칸 사이에 있다. “Semipermeable”(반투명)이란 말은 멤브레인이 어떤 것은 통과시키고 어떤 것은 통과시키지 않는다는 것을 의미한다. 이 멤브레인이 물은 통과 시키는데 salt는 통과시키지 않는다고 생각해 자. 그리고 salt 용액은 한쪽 칸에 놓고 순수는 다른 칸에 놓으시오. 멤브레인이 물은 다른 쪽 칸으로 통과시킬 것이다. 그러나 salt는 멤브레인을 통과할 수 없다.

자연의 기본 법칙에 따라서 이 시스템은 평형에 도달하려고 애를 쓸 것이다. 즉, 양편 모두가 같은 농도에 이르도록 애를 쓸 것이다. 평형에 이르는 유일한 방법은, 물이 순수가 있는 칸으로부터 salt를 함유하는 칸으로 흘러가서 salt 용액을 희석시키는 것이다. 이런 행위를 Osmosis (삼투)라고 한다.

그림 1은 또, 삼투가 salt 용액의 높이를 증가시킬 수도 있다는 것을 보여준다. 이 높이는 물이 있는 칸의 압력이(salt solution) 높아져서 이물의 힘이 흐름 (water flow)을 중단시킬 수 있을 때까지 높아진다. 이 water column 높이가 평형지점에 있을 때 멤브레인에 미치는 수압을 삼투압이라고 한다.

이 water column에 힘을 가하면 멤브레인을 통과하는 물의 흐름이 바뀌어질 수 있다. 이것이 역삼투의 기본 조건이다. 이렇게 방향을 방향을 바꾼 흐름이 salt 용액으로부터 순수를 생산한다는 것을 주목 하시오. 이것은 멤브레인 salt를 통과시킬 수 없기 때문이다.

자연적으로, 만일 멤브레인이 물은 통과시키지만 무기물 salt는 통과시키지 않는다면 역삼투가 해수나 염분이 있는 물에서 순수를 생산할 수 있다. 이런 멤브레인들이 현재 존재하고 있으며 20년 이상 상업적으로 이용되어 오고 있다.

What Reverse Osmosis Can Do(역삼투가 할 수 있는 일은 무엇인가)

본질적으로 역삼투(RO)라는 것은 인입수로부터 순수를 추출해 내거나 제거하는 방법이다. 순수 공급에 있어서 RO는 distillation(증류), 이온교환, 전기적 분해 공정등과 경쟁을 한다.

RO 생산수의 순도는 RO 멤브레인이 얼마나 좋은가, 또 RO 시스템이 얼마나 잘 설계되어 운전되는가에 좌우할 것이다. 만일 인입수의 약품 회수에 관심을 둔다면, RO는 물을 제거하여 약품을 농축시키는 방법이 되기도 한다.

RO 공정시 보편적으로 이용되는 두가지 용어는 salt rejection과 salt passage라는 것이다. Salt rejection이라는 것은, 물을 통과시키는 반면 salt를 제거하는 RO 멤브레인의 능력을 말한다. 이것은 다음 등식 1처럼 계산한다.

$$S.R(\%) = \frac{C(\text{feed}) - C(\text{permeate})}{C(\text{feed})} \times 100(\%) - (1)$$

여기서 S.R. = Salt rejection  
C = Concentration

Salt Passage는 salt rejection의 반대 뜻이다. 예를들어, salt rejection이 96%면 salt passage는 4%다. Salt rejection이 99.3%면 salt passage는 0.7%다.

Ultrafiltration 멤브레인 프로세스에서 이용되는 solute retention(용질억제)란 말은 멤브레인이 feedstream 내의 용해물질을 억제하고 농축시키는 능력을 얘기한다. Solute retention과 solute rejection이란 말은 동의어다. UF에서는 retention이란 말을 이용하고 RO에서는 rejection이란 말을 한다. 의미는 같다.

## What Reverse Osmosis Cannot Do(역삼투가 할 수 없는 일은 무엇인가)

RO의 유용성을 더 잘 이해하려면, RO가 할 수 없는 일이 무엇인지 아는 것이 도움이 될 것이다.

첫째, RO는 100% 농축은 시킬 수 없다. 일반적인 여과 과정에서는, filter media에 feedstream이 지나가면서 여과되도록 한다. 그림 2에서 처럼, 인입수의 수직적 흐름이 filter를 통과한다. RO에서는, 반투막 멤브레인이 용해된 salt나 유기물의 통과를 허용치 않을 것이다. 이런 것들이 멤브레인 표면에서 제거될 때 그 농축물이 급격하게 쌓이게 된다.

멤브레인 표면에 농축물이 쌓이면 삼투압이 증가하는데, 이렇게 되면 운전 압력을 빼앗아가게 된다. 이것은 역삼투 공정을 폐쇄시킬 것이다. 이 영향은 등식 2에서 수학적으로 예시되어 있다.

$$J_w = C_1 (\Delta p - \Delta \pi) \quad (2)$$

여기서  $J_w$  = 유량

$C_1$  = 멤브레인 투과 항수

$\Delta p$  = 수리적인 압력차(feed와 permeate)

$\Delta \pi$  = 삼투압 차이 (feed와 permeate)

극히 단순화 해보면, 등식 2는 RO내의 net 운전 압력이 인입수 압력에서 삼투압을 뺀것이라고 하는 것이다. 삼투압( $\Delta \pi$ )가 hydraulic pressure differential(수리적 압력차)와 같은 수준이 되도록 쌓이면 유량 ( $J_w$ )은 제로가 된다.

삼투압은 인입수에 함유되어 있는 유기물과 salt의 농도와 그 종류에 따라 다르다. 삼투압은 등식 3과 같이 수학적으로 계산할 수 있다.



$$\pi = C_2(T + 273) \sum M_i \quad \text{--- (3)}$$

여기서  $\pi$  = 삼투압  
 T = 인입온도, 섭씨  
 $M_i$  = 개개 이온이나 용질 (g-mol/l)의 질량상의 농도  
 $\sum \epsilon$  =  $M_i$ 의 합계

그림 4는 물속의 농도에 따른, 다양한 복합물의 삼투압의 그래프를 보여준다. Salt와 에틸 알콜과 같은 작은 용질은 그 농도가 증가함에 따라서 삼투압이 매우 급격이 증가한다는 것을 나타낸다. 이런 작은 용질이라면, 단지 5 - 7%의 농도만으로도 삼투압이 커진다 (약 500psi).

그렇게 높은 농도와 삼투압에서 운전하기 위해서는 인입수 압력이 900 - 100psi가 되는 RO 시스템을 설계해야 한다.

그와 반대로, 큰 분자와 이온(sucrose-자당, zinc sulfate-황산이연)들의 경우에는 삼투압이 그렇게 빨리 증가하는것을 거의 보여주지 않고 있다. 높은 RO 운전 압력하에서라면, 이보다 더 높은 농도 (15-30%)로도 가능하다. 거의 대부분의 자연 상태의 수원(해수가 아닌)은 용해물질이나 TDS 농도가 매우 낮다는 점을 주목하시오. 삼투압은 대개 매우 낮다(50psi 이하). 그러므로 멤브레인의 유형에 따라서 RO운전 압력이 낮은 경우부터 보통인 경우까지 있다.

RO에서는 멤브레인 표면에 salt가 축적되면 안되기 때문에, salt를 운반해 내가기 위해서 feed water측에서 sweeping flow를 이용해야 한다. 이것은 그림 3에서 예시된 것처럼, crossflow filtration을 이용하여 한다. 따라서 RO는 인입수를 두개의 방출류로 쪼갬다. Purified product water(permeate) stream과 concentrate stream은 rejected particle을 함유한다.

RO에서는 회수율이라든지 percent recovery라고 하는 말이 유입되는 인입수가 순수로 바뀌는 백분율을 말한다. 따라서, 만일 인입수의 3/4이 RO 멤브레인을 통과하여 여과된다면 percent recovery는 75%다. RO 설비의 최대 percent recovery는 인입수내의 salt에 대개 좌우되며, salt가 멤브레인 표면 위에서 광물질 스케일로 침전되는 경향에 좌우된다. 이런 점에서 가장 나쁜 salt는 calcium carbonate(limestone-석회석), calcium sulfate(gypsum-석고)와 실리카다. RO 공정내 인입수의 약품처리하는 광물질 스케일링을 억제하는데 이용할 수 있는데 boiler process나 증류 공정시 이용하는 테크닉과 아주 흡사하다.

두번째, RO는 100% 완전히 분리할 수는 없다.

RO는 100% 완전하게 분리할 수는 없다. RO가 가장 작은 용질로 분리할 수는 있다고 하더라도 “perfect” RO 멤브레인은 제조할 수 없는 것이다. 모든 상업적 RO 멤브레인은 최소한 몇개인가의 고립된 pinhole이나 아니면 다른 결점이라도 갖고 있을 것이다. Salt rejection은 salt의 유형과 RO 멤브레인의 종류에 따라 좌우될 것이다. 멤브레인 제거율은 70 - 99.99%까지일 것인데 100%는 절대 될수 없다.

유기물의 멤브레인 rejection은 멤브레인 유형과 유기용질의 유형에 더 많이 좌우되기도 한다. 예를 들어, sodium chloride rejection 95%를 갖는 셀룰로즈 아세테이트 멤브레인은 대개 50%의 ethylene glycol rejection을 나타내지만 페놀에 대해서는 아무런 rejection도 나타내지 않는다.

박테리아와 바이러스는 RO 멤브레인에 의해 완전히 제거된다고 많은 사람들이 여기고 있다. Filmtec이 행한 공개되지 않은 작업중 박테리아 rejection이 spiral element인 경우 99.7% - 99.9999%까지로 측정되어 있다. 멤브레인 element의 품질에 따라서 그런 차이가 나는 것이다. 우리는 이 작업을 하면서 100%의 완전한 박테리아 rejection이 가능하다는 것을 나타낼 수는 없었다.

끝으로 얘기하자면 어떤 유형의 용질에는 RO가 아닌 다른 분리 방법이 더 좋을 것이다. 예를 하나 들어본다면, 오염된 well water로부터 염소처리된 hydrocarbon solvent를 제거하는 것이 있다. Air-stripping과 과립상 활성탄 흡입방법이 염소처리한 solvent 제거하는 RO보다 가격이 싸며 더 효과적이다.

RO의 잇점을 요약해 보자면

- RO는 고도로 정화된 water를 공급한다.
- RO는 높은 에너지 효율로 운전된다.
- RO는 운전이 단순하다.
- RO는 설치와 확장이 쉽다.
- RO는 거의 대부분의 경우, 증류법, 이온교환, 전기분해 등보다 저렴하다.

#### The Reverse Osmosis Membrane

그림 5는 역삼투 멤브레인의 횡단면을 보여준다. RO 멤브레인은 두껍고 미세 기공이 있는 film 표면위의 매우 얇고 조밀한 스킨으로 대개는 구성된다.

RO 멤브레인은 두가지 기본 유형이 개발되어 있다. 초기 type(circa 1962)는 비대칭 멤브레인 (asymmetric membrane)이라고 한다. 이보다 더 최근에 나온 종류(circa 1972)는 thin film composite membrane 이라고 부른다. 이 두가지 유형 모두 상업적으로 널리 이용하고 있다.