

나노여과와 한외여과를 이용한 하수처리에서의 막오염과 투과 특성

이 호 원*

Membrane Fouling and Permeation Characteristics in Nanofiltration and Ultrafiltration of Sewage

Ho-Won Lee*

ABSTRACT

This study is to analyze membrane fouling and permeation characteristics in reclamation and reuse of the secondary treated sewage using nanofiltration and ultrafiltration. It was possible to apply cake filtration model to the analysis of the permeation characteristics in nanofiltration. The relative membrane fouling resistance in nanofiltration was very less than the cake resistance. There was a little increase of permeate flux by hydraulic cleaning, but chemical cleaning recovered it to 65%-90% of initial pure water flux. As the relative cake resistances were getting larger, the chemical cleaning effects were getting more effective.

Key Words : Nanofiltration, ultrafiltration, membrane fouling, cake filtration model

1. 서 론

앞으로 예상되는 물 부족과 수질오염문제를 효과적으로 대처하기 위해서는 폐수를 순환 고도처리하여 이를 재활용하는 기술의 도입이 절실히 요구된다. 분리막을 이용한 재활용 기술은 양호하고 안정적인 수질, 요구되는 소요 공간의 감소, 부하 변동에 대한 높은 대응성, 자동화에 의한 인건비 절약, 쾌적한 주위 환경 등으로 인해 매우 효과적인 방법으로 인식되고 있으며, 최근 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁾.

그러나 분리막 공정을 이용하여 하수를 처리할 때 가장 문제가 되는 것은 막의 오염(membrane fouling)에 의한 성능 저하가 급격하게 일어날 수가 있고, 경우에 따라서는 저하된 막성능의 복구가 어려울 수도

있다는 것이다. 따라서 막오염에 따른 투과수량을 예측하고, 막오염을 제어하기 위한 방법은 분리막 공정의 실제 설계에 있어서 우선적으로 해결해야 할 중요한 문제이다.

본 연구에서는 나노여과(nanofiltration)와 한외여과(ultrafiltration) 공정을 이용하여 하수처리장 2차 침전조에서 배출되는 하수를 대상으로 막오염과 투과 특성을 규명하였다. 이를 위하여 cake 여과 저항 모델의 적용 가능성을 살펴보고, 각 저항(막 고유저항, 막오염 저항, cake 저항)이 차지하는 비율을 규명하였으며, 그에 따른 막 세정 방법을 제시하였다.

II. 이론적 고찰

2.1. 직렬 여과저항 모델

압력차를 추진력으로 하는 막분리 공정에서 투과선

* 제주대학교 공과대학 화학공학과, 산업기술 연구소
Dept. of Chem. Eng., Res. Insti. Ind. Tech., Cheju Nat'l Univ.

속(permeate flux), u 는 직렬 여과저항 모델(resistance in series model)에 의해 식 (1)과 같이 표현될 수 있다. 이와 같은 여과저항 모델은 막오염(membrane fouling)의 정도를 정량적으로 설명할 수 있다는 장점을 갖고 있다.

$$u = \frac{\Delta P}{\eta R_{tot}} \quad (1)$$

여기서, ΔP 는 막 양단의 압력차, η 은 용액의 점도, R_{tot} 는 총 여과저항이다.

총 여과저항은 다시 식 (2)와 같이 막 자체의 고유저항(membrane resistance, R_m), 막 표면에 형성되는 입자 cake 층에 의한 cake 저항(cake resistance, R_c)와 용질과 분리막간의 상호작용에 의한 비가역적 표면 흡착 또는 세공 막힘(pore plugging)에 의한 오염저항(fouling resistance, R_f)의 합으로서 나타낼 수 있다²⁾.

$$u = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_c + R_f)} \quad (2)$$

3.2. 정압 cake 여과

Cake 여과에서 압력차, ΔP 는 식 (3)과 같이 cake에서의 압력차, ΔP_c 와 여과매체(분리막)에서의 압력차, ΔP_m 의 합으로서 나타낼 수 있으며, 식 (4) 및 식 (5)의 비저항(specific cake resistance), α 및 여과매체의 저항, R_m 에 대한 정의로부터 식 (3)은 식 (6)과 같게 된다.

$$\Delta P = \Delta P_c + \Delta P_m \quad (3)$$

$$\alpha \equiv \frac{\Delta P_c A}{\eta u m_c} \quad (4)$$

$$R_m = \frac{\Delta P_m}{\eta u} \quad (5)$$

$$\Delta P = \eta u (R_c + R_m) \quad (6)$$

$$\text{단, } R_c = \frac{m_c \alpha}{A}$$

여기서, A 는 여과면적, m_c 는 여과 cake의 총질량이다. 여액의 누적부피를 V 라 할 때, m_c 와 u 는 각각 식

(7) 및 식 (8)과 같으므로, 식 (6)은 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$m_c = Vc \quad (7)$$

$$u = \frac{dV/dt}{A} \quad (8)$$

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\eta}{A \Delta P} \left(\frac{\alpha c V}{A} + R_m \right) \quad (9)$$

또한, $t=0$ 일 때, $V=0$ 이고 $\Delta P = \Delta P_m$ 이므로 식(9)는 식 (10)과 같이 나타낼 수 있으며, 식 (10)을 적분하면 식 (11)과 같은 관계를 얻을 수 있다^{3, 4)}.

$$\frac{dt}{dV} = K_c V + \frac{1}{q_0} \quad (10)$$

$$\text{단, } K_c = \frac{\eta c \alpha}{A^2 \Delta P}, \quad q_0 = \frac{A \Delta P}{\eta R_m}$$

$$\frac{t}{V} = \left(\frac{K_c}{2} \right) V + q_0 \quad (11)$$

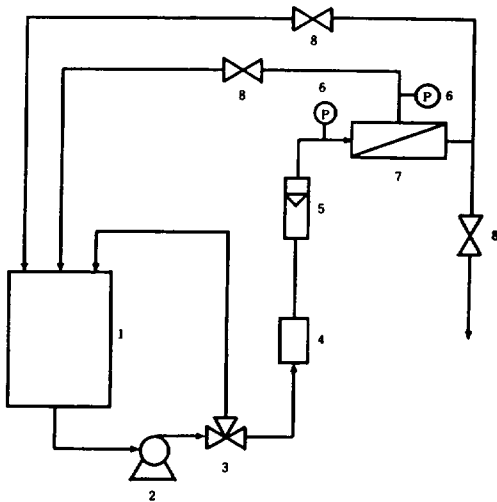
따라서, cake 정압여과의 경우 V 와 t/V 는 식 (11)과 같이 직선 관계로 나타나며, 이 직선의 기울기와 식 (12)로부터 cake 저항을 구할 수 있다.

$$R_c = \frac{K_c A \Delta P V}{\mu} \quad (12)$$

III. 실험장치 및 방법

3.1. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용한 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 원수(하수처리장 2차 처리 배출수)는 원심펌프(GRUNDFOS, Germany)에 의해 cartridge micro-filter(5 μ m)를 거친 후 일정한 압력과 유속으로 막모듈에 도입되고, 투과수와 농축수는 다시 feed 탱크로 순환되도록 하여 가능한 원수의 농도가 변화하지 않도록 하였다. 막모듈의 양단에는 압력계를 설치하여 두 압력의 평균치를 압력차로 하였으며, 한외여과의 경우에는 2.0 Kg/cm², 나노여과의 경우에는 10.0 Kg/cm²로 고정하여 조업하였고, 막모듈에 도입되는 유량은 모두 4.6L/min으로 하였다.



- 1. Feed Tank
- 2. Centrifugal Pump
- 3. Tree-way valve
- 4. Prefilter
- 5. Flow Meter
- 6. Pressure Gauge
- 7. Membrane and Module
- 8. Valve

Fig. 1 Schematic diagram of a membrane separation system

본 연구에서는 재질, 형태 및 분획분자량이 상이한 4가지 막을 사용하였으며, 이에 대한 특성을 Table 1에 요약하여 나타내었다.

3.2. 막의 세정(membrane cleaning)

막을 세정하는 방법에는 수력학적 세정(hydraulic cleaning), 기계적 세정(mechanical cleaning), 화학적 세정(chemical cleaning) 등이 있다. 본 연구에 사용한 나선형(spiral wound type)과 honey-comb type의

막모듈은 구조 상 기계적 세정에는 적합하지 않으므로, 수력학적 세정과 유기물용 세정제(Posung Plant Co., FCS-201, Korea)에 의한 화학적 세정을 각각 실시하고, 그 결과를 비교하였다.

수력학적 세정은 초순수를 사용하여 4시간 동안 20L/min의 유량으로 모듈 내로 주입하는 방법을 사용하였으며, 화학적 세정은 세정액(2vol%)을 30분 동안 순환시키고, 13시간동안 정치시킨 후, 다시 30분 동안 재순환 시킨 다음, 초순수를 사용하여 수세하는 방법을 사용하였다.

IV. 결과 및 고찰

4.1. 막 저항(membrane resistance)

압력차 변화에 따른 순수 투과선속의 변화를 측정하여 이를 Fig. 2에 나타내었으며, Fig. 2에 나타난 바와 같이 직선관계를 얻을 수 있었다.

순수(pure water)를 대상으로 한 막분리의 경우에는 cake 층에 의한 저항, R_c 과 fouling에 의한 저항, R_f 은 무시 가능하므로 식 (2)는 식 (13)이 된다. 따라서 Fig. 2의 직선의 기울기와 (13)의 관계식으로 부터 막 자체의 고유 저항, R_m 을 구할 수 있다.

$$u = \frac{\Delta P}{\eta R_m} \quad (13)$$

이로부터 구한 U50, CeraFil, GUF 및 TS40 막의 고유 막저항은 각각 $1.22 \times 10^{13} \text{m}^{-1}$, $1.27 \times 10^{12} \text{m}^{-1}$, $6.44 \times 10^{12} \text{m}^{-1}$ 및 $6.38 \times 10^{13} \text{m}^{-1}$ 로서, 고유 막저항 값은 TS40, U50, GUF 및 CeraFil 순으로 감소하였다.

Table 1 Characteristics of membrane and module

Model	U50-TSA	CeraFil	GUF-Lab	TS40-TSA
Membrane	Ultrafiltration	Ultrafiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration
Material	Polysulfone	ZrO ₂	Polysulfone	Aromatic Polyamide
Molecular Cut-Off	50,000	50,000	20,000	300
Module Type	Spiral Wound	Honey-Comb	Hollow Fiber	Spiral Wound
Manufacturer	TRI-SEP	Dong-Seo Indu.	SAMBO GLOBE	TRI-SEP
Effective Membrane Area (m ²)	0.78	0.2028	0.3	0.78

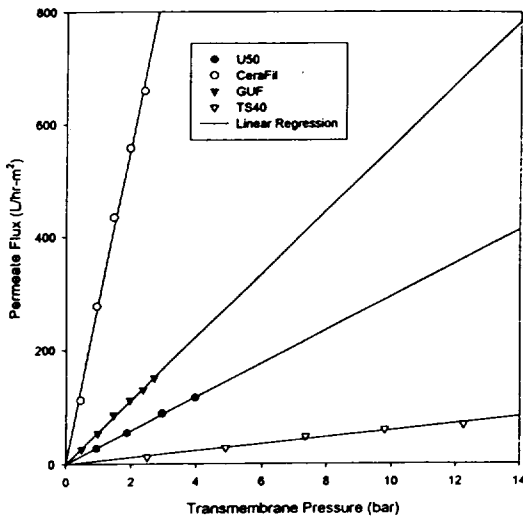


Fig. 2 Pure water fluxes as a function of transmembrane pressure

4.2. 여과저항(filtration resistance)

하수처리장 최종 침전조의 유출수를 대상으로 하여 조업시간에 따른 투과선속 변화를 측정하고, 이를 여과저항으로 환산한 총 여과저항을 Fig. 3에 나타내었다. 모든 막에 대하여 조업이 진행됨에 따라 총 여과저항은 증가하나, 조업이 진행됨에 따라 총 여과저항의 증가폭이 감소하였으며, 이러한 현상은 CeraFil

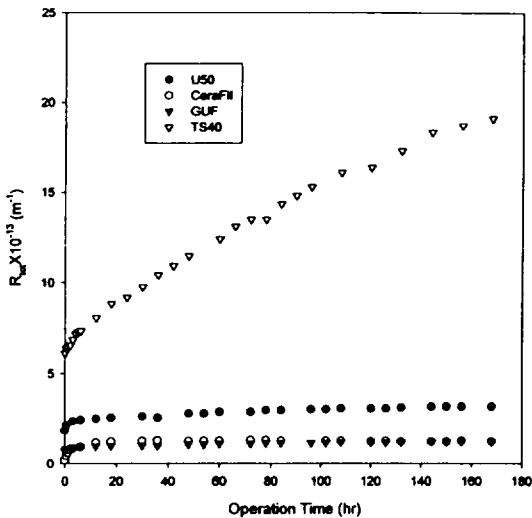


Fig. 3 Variations of total resistances with operation time

막의 경우에서 가장 현저히 나타났다. 이러한 조업시간에 따른 투과선속의 감소(또는 총 여과저항의 증가) 현상은 cake 층의 형성과 막오염에 의한 것으로 판단된다.

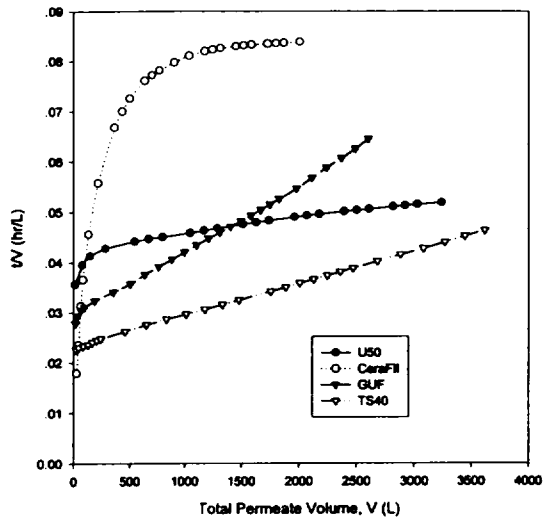


Fig. 4 Plots of t/V vs. V

분리막에 의한 여과에서 cake 저항을 제외한 막오염 저항을 무시할 수 있을 경우 식(2)와 식(6)은 같게되며, 정압 cake 여과 모델의 적용이 가능하게 된다. 분리막에 의한 여과에서 cake 모델의 적용 가능성을 살펴보기 위하여 누적부피, V 와 t/V 의 관계를 Fig. 4에 도시하였다. 그 결과 한외여과막을 사용한 경우에 V 와 t/V 는 직선관계로 나타나지 않았으나, 나노여과막인 TS40막을 사용한 경우에는 직선관계를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 한외여과의 경우에 cake 저항 이외에 막오염 저항이 투과선속에 큰 영향을 주어 정압 cake 여과 모델의 적용이 불가능하나, 나노여과의 경우에는 막오염 저항이 다른 저항에 비해 상대적으로 매우 작고 막 표면에 형성된 cake의 셋짐이 없어 정압 cake 여과 모델의 적용이 가능함을 의미한다. 따라서 나노여과막을 사용한 경우에는 주로 cake 저항의 증가로 인해 투과선속이 감소하나, 한외여과막을 사용한 경우에는 cake 저항 뿐만 아니라 막오염 저항의 증가가 조업시간에 따른 투과선속 감소의 주요 원인임을 알 수 있다.

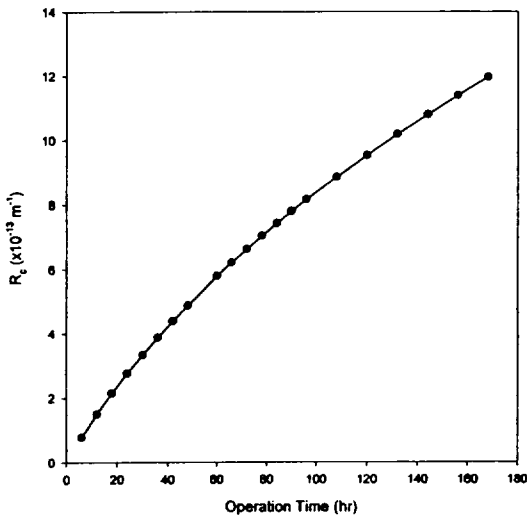


Fig. 5 Variation of cake resistance in nanofiltration with operation time

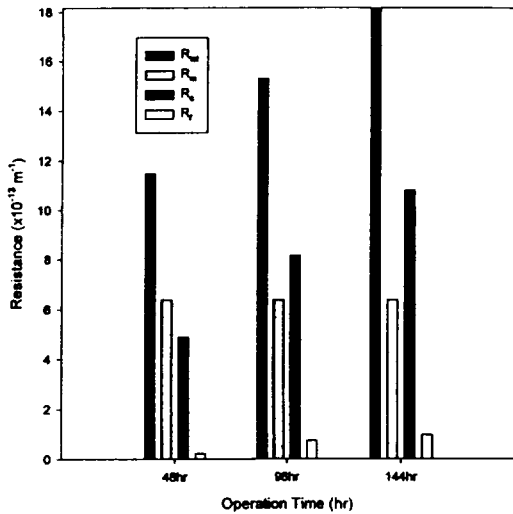


Fig. 6 Comparisons of resistances in nanofiltration with operation time

Fig. 5에는 나노여과막을 사용한 경우에 Fig. 4에 나타난 직선의 기울기와 식 (12)로부터 cake 저항을 구하고 이 결과를 조업시간에 따라 도시하여 나타내었으며, Fig. 6에는 막고유 저항, cake 저항 및 막오염 저항을 비교하여 나타내었다. 그 결과 조업시간에 따

라 cake 저항과 막오염 저항은 증가하나, 앞에서 고찰한 바와 같이 본 조업조건 내에서 막오염에 의한 저항은 cake 저항에 비해 매우 작음을 확인할 수 있었다.

4.3. 막의 세정

조업 7일 후에 수력학적 세정 및 화학적 세정을 실시한 후의 순수의 투과선속을 측정하고, 이 결과와 조업 전 그리고 조업 7일 후의 초순수의 투과선속 측정 결과와 비교하여 Fig. 7에 나타내었다. 그 결과 수력학적 세척에 의해서는 미소한 증가를 보였으나, 화학적 세정에 의해서는 조업 전 순수 투과선속의 65%-90%까지 회복됨을 알 수 있었다.

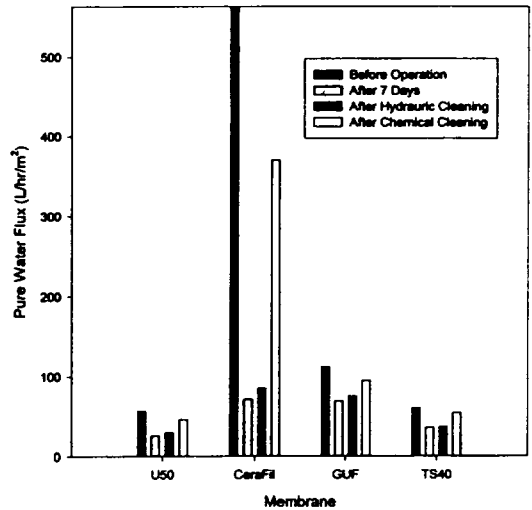


Fig. 7 Variation of pure water fluxes by hydraulic and chemical cleaning

또한, 회복율은 CeraFil, U50, GUF 및 TS40의 순서로 증가하였는데, 이러한 결과는 전체 여과저항 중 cake에 의한 저항이 차지하는 비중이 클수록 화학적 세정 효과가 크다는 것을 의미한다. 즉, 비가역적 표면 흡착 또는 세공 막힘(pore plugging)에 의한 오염 물질의 세정보다 막 표면 위에 형성된 cake 물질의 세정이 용이하다는 것을 나타내고 있다.

V. 결 론

나노여과와 한외여과를 이용하여 하수처리장 2차 침전조의 유출수를 처리할 때 야기되는 막오염 현상과 투과특성을 규명하였고, cake 여과 모델의 적용 가능성을 살펴보았다.

나노여과막을 사용한 경우에는 주로 cake 저항의 증가로 인해 투과선속이 감소하나, 한외여과막을 사용한 경우에는 cake 저항 뿐만 아니라 막오염 저항의 증가가 조업시간에 따른 투과선속 감소의 주요 원인임을 알 수 있었으며, 나노여과의 경우 cake 여과 모델의 적용이 가능하였다.

막의 세정결과 수력학적 세척에 의해서는 미소한 증가를 보였으나, 화학적 세정에 의해서는 조업 전 순수 투과선속의 65%-90%까지 회복되었다. 또한, 회복율은 CeraFil, U50, GUF 및 TS40의 순서로 증가하여, 전체 여과저항 중 cake에 의한 저항이 차지하는 비중이 클수록 화학적 세정 효과가 큼을 확인

하였다.

참고문헌

- 1) 안규홍, 권지향, 1993, 막분리를 이용한 증수도 기술, 화학공업과 기술, 11권 6호, pp.446-471.
- 2) Mulder, M., 1991, *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, pp.281-311.
- 3) McCabe, M. L., Smith, J. C. and Harriott, P., 1993, *Unit Operation of Chemical Engineering*, 5th ed., McGraw-Hill, pp.1002-1030.
- 4) Akers, R. J. and Ward, A. S., 1977, Liquid Filtration Theory and Filtration Pretreatment, In "*Filtration -Principles and Practices-*", Orr, C.(ed.), Marcel Dekker, pp.170-196.