

일반강연 II-16

나노여과를 이용한 이온제거 공정에서 운전조건이 황산칼슘 스케일 형성에 미치는 영향

이상호 · 이정학
서울대학교 응용화학부

Effect of Operating Conditions on CaSO₄ Scale Formation in Nanofiltration for Water Softening

Sangho Lee and Chung-Hak Lee
School of Chemical Engineering, Seoul National University

1. 서론

막오염 현상은 분리막 공정의 경제성 및 성공 여부를 결정하는 핵심인 자이기 때문이 이에 대한 정확한 이해 및 메카니즘 규명은 분리막의 적용에 있어서 매우 중요한 문제라고 할 수 있다. 하지만 막분리 공정의 이용이 활발한 미국과 일본 등지에서도 그 연구가 공장 규모의 운전에서 치중되어왔기 때문에, 막오염 메카니즘에 자체에 대한 연구는 상대적으로 미비한 실정이다. 무기염에 의한 막오염 현상은 대부분의 나노여과 공정에서 나타나는 문제임에도 불구하고 그 메카니즘은 많은 부분 규명되지 않고 남아있다. 따라서 이러한 분리막의 특성을 고려한 막오염 메카니즘의 규명은 정확한 스케일 형성조건 및 플럭스 변화 추이를 예측하고, 공정 설계를 위한 최적의 분리막의 형태를 선정하는데 필수적인 연구라고 할 수 있다.

본 연구에서는 이러한 나노여과에서의 스케일 형성 메카니즘을 규명하기 위하여 가장 대표적인 스케일 형성물질의 하나인 황산칼슘(CaSO₄)을 모델 물질로 선정하여 각기 다른 유속 및 압력조건에서 나타나는 막오염 현상을 비교 분석하여 운전조건이 막오염에 미치는 영향을 규명하였다. 또한 기존의 결정화 이론(Crystallization Theory)을 분리막 시스템에 도입하여 스케일 현상을 결정성장이론의 측면에서 해석하고자 하였다.

2. 이론

결정화에 의한 막오염의 진행은 용액중 결정화(Bulk Crystallization)에 의한 케이크 형성과 막표면 결정화(Surface Crystallization)에 의한 막 유

효면적 감소의 두가지 경로에 의하여 진행되며, 이 경우 플럭스 감소는 다음과 같이 수정된 직렬여과저항 모델에 의해 설명될 수 있다.

$$J_t = \frac{\Delta P - \pi}{\eta(R_m + R_c)} \times \frac{A_t - A_b}{A_t} \quad (1)$$

여기서 J_t 는 여과수의 플럭스이며 ΔP 는 막간 차압, π 는 삼투압, A_t , A_b 는 각각 분리막의 막면적과 표면결정화에 의하여 막힌 부분의 면적이다. 또한 두 가지 막오염의 정도는 각 경우 생성되는 결정의 양에 비례하게 된다.

용액 중 결정화 및 표면결정화에 의해 형성되는 결정의 질량은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dm_c}{dt} = K_c(c_b - c_s)^n \quad (2)$$

$$\frac{dm_s}{dt} = K_s(c_w - c_s)^n \quad (3)$$

여기서 m_c , K_c , m_s , K_s 는 각각 용액 중 결정화 및 표면결정화에 의해 생성된 결정 질량과 반응속도상수이며 c_b , c_w 는 각각 용액과 막 표면에서의 이온농도이고 c_s 는 황산칼슘 이온의 포화농도이다. 이 경우 표면결정화의 경우 결정성장속도는 c_w 의 함수이며 용액 중 결정화의 경우 c_b 의 함수가 된 되므로 두가지 막오염 메카니즘의 상대적인 중요성은 막 표면과 용액 중에서의 이온농도의 차이에 의해 영향받게 된다. 따라서 나노여과에서의 막오염 메카니즘은 막면유속 및 작동압력과 같은 유체역학적인 조건에 따라서 달라지게 된다.

3. 실험

분리막 실험은 대표적인 스케일 형성 물질로 알려진 황산칼슘의 과포화 용액을 사용하였다. 본 실험에 사용한 분리막은 NF-45 분리막으로 2가 이온에 대한 높은 선택적 제거특성(95% 이상)을 보이는 막이다. 분리막 실험은 평판형 모듈을 이용하여 완전 재순환(Total recycle)방법으로 수행하였다.

4. 결과 및 토론

나노여과 운전결과 막오염의 진행속도는 운전조건에 의하여 크게 영향 받는 것으로 나타났다. 즉, 막면유속이 높아지고 작동압력이 낮아짐에 따라

플럭스 감소 속도가 작아지는 것으로 나타났다. 또한 이 경우 표면결정화에 의한 막오염은 줄어드는 경향을 나타내었으며 주도적인 막오염 메카니즘이 용액중 결정화에 의한 것으로 바뀌었다.

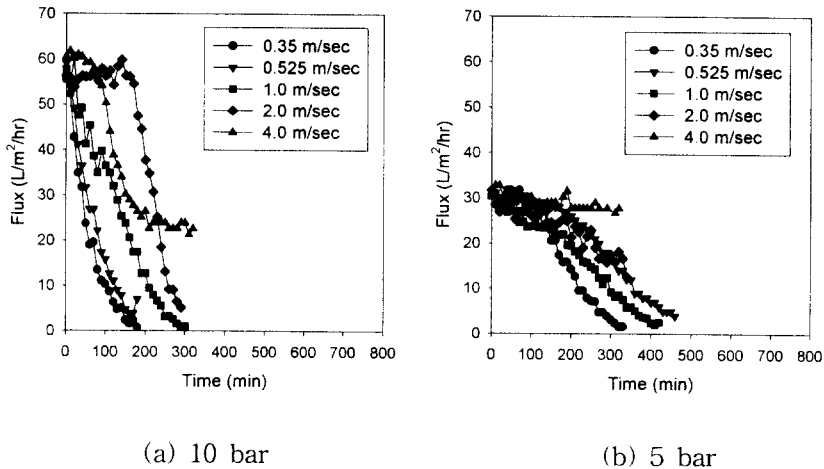


Fig.1. Flux decline during nanofiltration of CaSO_4 supersaturated solution. initial supersaturation degree: 2.40.

SEM을 이용한 막 표면의 직접관찰결과에서도 유속에 의한 막오염 메카니즘의 변화를 확인할 수 있었다. 즉, 낮은 유속조건에서는 방사형의 표면결정이 생성되는 반면에 높은 유속조건에서는 결정입자에 의한 케이크층 형성이 관찰되었다.

모델식을 실험결과에 적용한 결과 각 운전조건에서의 상대적인 결정성장속도를 구할 수 있었으며 이 값을 통하여 막오염 메카니즘이 유체역학적 조건의 변화에 따라 달라지는 양상을 파악할 수 있었다.

5. 참고문헌

Sangho Lee and Chung-Hak Lee, Analysis of CaSO_4 Scale Formation Mechanism in Various Nanofiltration Modules, *Journal of Membrane Science*, in press, 1999.

J.Gilron and D.Hasson, Calcium sulfate fouling of reverse osmosis membranes : Flux decline mechanism, *Chemical Engineering Science*, 42(1987) 2351-2360.

A.G.Pervov, Scale formation prognosis and cleaning procedure schedules in reverse osmosis systems operation, *Desalination*, 83(1991), 77-118.