

중공사형 한외여과막을 이용한 제지폐수의 고도처리: 분리막 재질과 막간압력차의 영향

김미희, 박진용
한림대학교 생명과학부

Advanced Treatment of The Paper Wastewater Using a Hollow-fiber type Ultrafiltration Membrane: Effects of The Membrane Material and Transmembrane Pressure.

Mi Hee Kim, Jin Yong Park
Division of Life Science, Hallym University

1. 서론

원수의 수질오염이 심해짐에 따라 안심하고 마실 수 있는 물을 얻을 수 있는 상수 처리 방법에 대한 많은 연구가 전세계적으로 이루어지고 있다 [1]. 20세기 중엽에 이르러서 기능성 고분자 등 기능성 재료의 개발, 에너지 파동으로 에너지 소모가 적은 분리 공정의 필요성, 인구 과밀로 인한 최소 용적을 공정의 필요성 등이 고조되어 막분리는 급성장하게 되었다. 1960년대 후반 비대칭 셀룰로오스 한외여과막 개발과 함께 한외여과의 발전을 한층 더 끌어 올렸다. 오늘날 한외여과막 공정은 화학 산업, 의학 등 넓은 분야에 이용되고 있다 [2]. 막분리란 혼합물을 막의 물리화학적 특성을 이용하여 분자상태의 물질을 분리시키는 분리방법이다 [3]. 막분리 정수 처리 공정은 기존의 에너지 다소비형 공정과 비교하여 상당히 에너지를 절감할 수 있으며, 그 원리 및 공정이 간단하여 새로운 첨단 기술의 하나로써 에너지 절약, 자원 절약, 환경 보존 등의 측면에서 유리한 것으로 평가되고 있다. 또한 원수 수질과 여과 조건에 관계없이 막의 기공보다 크기만 하다면 부유물질이나 콜로이드 입자뿐만 아니라 병원성 미생물들도 제거할 수 있어 안전한 수돗물을 생산할 수 있으며, 소규모 공간에 장치의 설치가

가능하고, 운전 조작 및 유지 관리가 편리하다[4].

본 연구에서는 재질과 분획분자량이 다른 3종류의 중공사형 한외여과막을 사용하여 재질에 따른 분리막의 배제율 변화와 투과량 변화, 오염물질로 인한 막저항을 알아보았다. 그 결과로부터, 투과량과 배제율 등이 좋은 분리막을 선정하여, 분리막 운전요소 중 하나인 막간압력차 (TMP; Transmembrane pressure)를 변화시켜 TMP에 따른 배제율 변화 및 투과량 변화, 오염물질로 인한 막저항을 조사하였다. 배제율은 공급수와 막투과수를 분석하여 살펴보았다. 수질측정을 위하여 부유 고형물질 (Turbidity), 총용존 고형물 (TDS), 화학적 산소요구량 (COD_{Mn}), 암모니아성 질소 (NH₃-N)를 수질오염공정시험법으로 분석하였다.

2. 실험

2.1 대상 시료

본 실험에 사용한 원수는 우유팩을 재생하는 B제지공장의 방류수를 사용하였다. 원수의 수질분석 결과를 Table 1에 제시하였다.

Table 1. The quality of wastewater.

Item of Analysis	Range	Average
COD _{Mn} (mg/l)	56~88	60
Turbidity (NTU)	3.4~6.6	4.5
TDS (mg/l)	128~148	142
NH ₃ -N (mg/l)	5.7~27.2	12.5

2.2 막 재질과 막간 압력차 실험

본 연구는 공급 탱크에 5l 원수를 넣었다. 원수가 순환하면서 수온이 증가하는 것을 막기 위하여, 냉각수가 순환되는 동관코일을 공급탱크에 설치하였다. 온도는 20℃로, 막투과유량은 6.5 ml/m²·sec로 유지시켰고, TMP는 13.5 psi로 조절하였다. 수질분석을 위하여 56시간 동안 9번 시료를 채취하였다. 56시간 운전 후 세척하여 순수로 초기 투과량을 살핀 후 막의 회복정도를 살폈다. 56시간 동안 운전이 끝나면 다른 분리막으로 교체하여 동일하게 실험하였다.

TMP의 영향을 조사하기 위하여 막오염 속도가 가장 느린 막을 선정하여 모든 운전조건은 분리막 재질 실험과 동일하게 한 후, TMP만 18.75 psi, 15.75 psi, 11.75 psi, 10.75 psi로 변화시켜 실험하였다. 본 실험에 사용된 분리막은 KOCH사 제품의 중공사형 한외여과막이다. 막의 재질 및 분획분자량을 Table 2에 제시하였다.

Table 2. Configuration of hollow-fiber type ultrafiltration module.

Module	Membrane materials	MW Cutoff	Membrane Area		Fiber ID	
			(ft ²)	(m ²)	(mil)	(mm)
HF1-43-PM10	Polysulfone	10,000	1.0	0.09	43	1.08
HF1-43-PM50	Polysulfone	50,000	1.0	0.09	43	1.08
HF1-45-XM50	Polyacrylonitrile	50,000	1.0	0.09	45	1.13

막의 저항값은 다음의 직렬여과 저항식[5]을 이용하여 구하였다.

$$J = \Delta P / (R_m + R_f + R_b) \quad (1)$$

여기서, ΔP 는 막간 압력차이고, R_m 은 막자체의 저항, R_f 는 오염물질에 의한 저항, R_b 는 경계면에 의한 저항이다. R_m 은 순수를 통과시켜 순수 투과선속으로 구하고, R_f 와 R_b 는 폐수의 투과선속으로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 막 재질의 영향

막 재질과 분획분자량에 따른 실험결과 막 저항과 초기 투과선속(J_0)은 Table 3에 제시하였다. 수질분석 결과는 탁도는 PM50이 배제율 99%정도로 가장 좋았으며, COD_{Mn} 는 PM10이 62%정도로 가장 좋았다.

Table 3. Initial permeate flux and Total resistance.

Module	TMP(psi)	$R_m \times 10^6$ ($kg/m^2 \cdot sec$)	$R_b \times 10^6$ ($kg/m^2 \cdot sec$)	$R_f(56h) \times 10^6$ ($kg/m^2 \cdot sec$)	J_0 ($ml/m^2 \cdot sec$)
PM50	13.45	4.21	2.34	4.86	13.94
XM50	13.45	2.70	3.61	3.43	16.38
PM10	13.45	2.28	1.48	1.31	24.74

막 종류에 따라 투과선속(J)의 변화를 J/J_0 로 나타낸 것이 Fig. 1이다. Fig. 1에서 보듯이 모두 초기에 투과선속이 급격히 감소하다가 5시간 이후 완만해졌다. 32시간 이후 PM50과 XM50, PM10의 J/J_0 가 정상상태에 도달하였다. 그 중 J/J_0 가 높게 유지되는 것은 PM10이었고, Table 3에서 보는 바와 같이 R_b , R_f 도 PM10이 가장 낮게 나타났다. 그 원인은 원수에 포함된 오염물질 중 분자량이 50,000부근의 입자가 많이 포함되어 있어서, 분획분자량이 50,000인 PM50과 XM50막의 기공을 이러한 입자들이 막는 작용(Blocking)을 일으킨 것으로 추정된다. 따라서, PM10인 경우 분획분자량이 10,000으로 대부분 입자가 막의 기공을 막기보다는 막 표면에 쌓이게 되어 막는 작용을 일으킨 막에 비하여 상대적으로 높은 투과선속을 유지한 것으로 보인다.

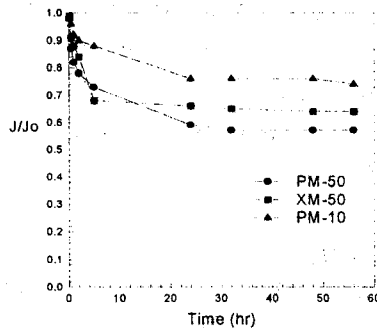


Fig. 1. Change of dimensionless permeate flux as membrane materials.

3.2 TMP에 대한 영향

TMP에 대한 영향은 막재질 실험결과, 투과선속이 가장 높게 유지되는 PM10막을 선정하여 실험을 하였다. Table 4에 R_m , R_b , R_f 값과 J_0 를 제시하였다.

Table 4. Initial permeate flux and Total resistance for PM10.

TMP(psi)	$R_m \times 10^9$ ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$)	$R_b \times 10^9$ ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$)	$R_f (56\text{h}) \times 10^9$ ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$)	J_0 ($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$)
10.75	4.58	1.34	2.31	12.50
11.75	3.55	0.93	2.46	18.07
15.75	4.02	1.02	2.53	21.53
18.75	3.06	1.78	2.62	26.69

Fig. 2는 TMP에 따른 J/J_0 를 나타낸 것이다. TMP에 따라서도 초기 J/J_0 는 급격히 감소하다가 5시간 이후 완만하게 되었다. 가장 J/J_0 가 높게 유지된 것은 TMP 10.75 psi였다. 또한 J/J_0 가 가장 낮은 것은 TMP 18.75 psi였다. Table 4에서 보듯이 TMP=18.75일 때 R_b 와 R_f 값이 가장 크게 나타났다. 따라서 본 연구의 실험조건에서 TMP가 클수록 J/J_0 는 낮게 유지되며, R_f 와 R_b 는 커짐을 알 수 있었다.

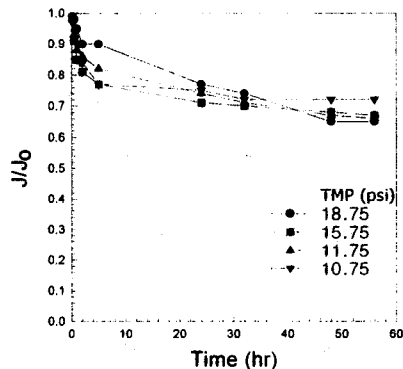


Fig. 2. Change of dimensionless permeate flux as TMP.

4. 참고문헌

- 1) 노수홍, 분리막을 이용한 수처리 기술의 국내현황, 첨단환경기술, 11월호, 10~13 (1995).
- 2) M. Cheryan, "Ultrafiltration Handbook", Technomic Publishing Co., Pennsylvania (1986).
- 3) M.C. Porter, "Handbook of Industrial Membrane Technology", Noyes Publications, New Jersey (1990).
- 4) L. Defrance and M.Y. Jaffrin, Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux, *J. of Membrane Science*, Vol. 152, 203~210 (1999).
- 5) R.D. Noble and S.A. Stern, "Membrane Separation Technology Principles and Applications", Elsevier, Amsterdam (1995).