
상수에 있어서 초저압 나노막을 이용한
침지형 시스템 개발



독고 석 교수
(우석대학교 환경공학과)

상수에 있어서 초저압 나노막을 이용한 침지형 시스템의 개발

A Submerged System to Water Treatment Using Low Pressure Nanofiltration Membrane

우석대학교 환경공학과 독고석
(東京大學 環境安全센터 特別研究員)

서언

정밀여과막(MF) 및 한외여과막(UF)를 이용한 침지형 시스템은 상수 및 하수처리에서의 고효율성, 시스템의 안정성과 경제적 잇점으로 인하여 차세대 수처리 기법으로 인정되어져 가고 있다. 특히 막 제조기술의 발달과 더불어 막제조 단가 하락은 막을 이용한 시스템의 보급을 가속화시키는 주요한 요인이다. 따라서 기존의 정밀여과막과 한외여과막의 이용과 더불어 보다 막공이 작은 나노막 및 역삼투막의 활용도도 점차로 증가하고 있는 추세이다.

최근 3-5기압에서 가동되는 초저압 나노막(Loose RO막)의 개발로 인하여 운전에 따른 경제적 부담을 감소시킬 수 있게 되어, 많은 관심을 받아오고 있다. 이는 종래의 역삼투법과 비교하여 초저압 상태로 운전가능한 나노여과막으로서 미량오염물질 등 유해물질의 제거를 필요로 하는 수처리에 앞으로 넓은 적용 가능성이 예상된다.

목적

본 연구에서는 1기압 이하의 흡인압을 이용하여 나노여과막 프로세스가 침지형 방식으로 운전 가능한 가를 실증하고, 운전시의 각각의 용질에 대한 저지율 특성에 대하여 실험적 및 이론적 고찰을 하였다.

실험방법

본 연구에서 사용한 실험장치는 그림 1과 같다. 체적이 24 L의 투명 아크릴 반응조를 제작하여 사용하였다. 막은 닛토덴코(日東電工)사의 LES-90와 NTR 7250의 와권막(Spiral Wound Module)을 이용하였고, 유효 막면적은 모두 1.8 m²이고 침적을 위하여 와권상태를 풀러 느슨하게 한 상태에서 반응조에 침지시켜 사용하였다. LES 90막의 경우 초저압 나노막으로서 0.49 MPa에서 가압하는 경우 NaCl 제거율이 95%로서 폴리아미드계(aromatic polyamid)의 스킨층을 지닌 새로이 개발된 막이다. NTR 7250의 경우는 1가(monovalent ion)의 NaCl의 경우 저지율이 60%내외로 낮으나, 2가(divalent ion)의 MgSO₄의 경우 99%로서 2가의 이온에 대하여는 매우 높은 저지율을 보여주고 있다. 실험에서 사용된 조작압력은, 흡인여과시에는 1기압 이상은 곤란하므로, 0.02-0.09 MPa (≒ 0.2-0.9 kgf/cm²)의 범위에서 가해졌다. 막의 기본적인 플럭스를 알기 위하여 순수에서의 플럭스를 측정하여 비교하였다. 반응조 내부에서는 또 막표면의 막면유속을 주기 위하여 상부 교반을 하였다. 사용된 인공시료는 1차 실험으로서는 비소, 철, 크롬, 가드뎀 등 중금속이 사용되었고, 2차 실험에서는 후민산과 1가 및 2가의 이온성물질이 사용되었다. 인공시료의 성분은 아래 표 1 과 같다.

표 1 인공시료의 조성

중금속					이온성물질 및 유기물	
성분명	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	성분명	Sample
비소 (As)	0.07 $\mu\text{g/L}$	0.7 $\mu\text{g/L}$	7 $\mu\text{g/L}$	70 $\mu\text{g/L}$	Nitrohumid Acid	20 mg/L
철 (Fe)	0.003 $\mu\text{g/L}$	0.03 $\mu\text{g/L}$	0.3 $\mu\text{g/L}$	3 $\mu\text{g/L}$	NaNO ₂	3.6 mM
크롬 (Cr)	0.03 $\mu\text{g/L}$	0.3 $\mu\text{g/L}$	3 $\mu\text{g/L}$	30 $\mu\text{g/L}$	KNO ₃	3.5 mM
카드뮴 (Cd)	0.1 $\mu\text{g/L}$	1 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$	MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.6 mM

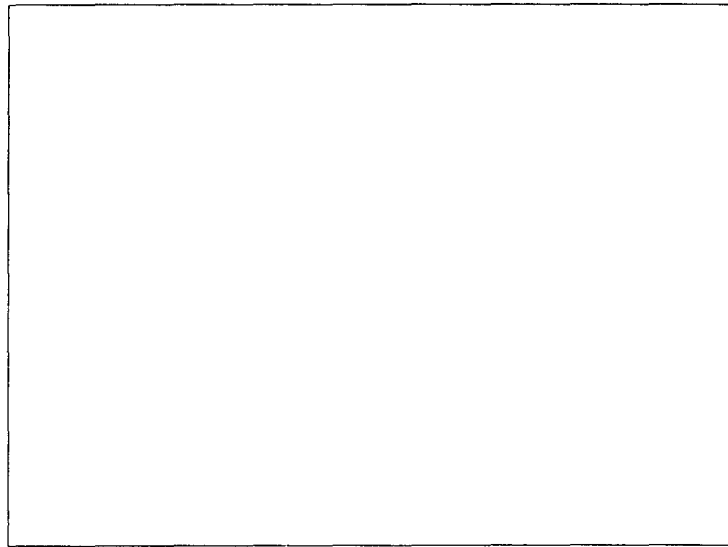


그림 1 침지형 NF 반응조

순수 상태하에서의 플럭스 시험을 통하여 0.06 MPa에서 두 개의 막을 침적시켜 운전하였고, 각각에서의 막표면의 하전상태를 알기 위하여 제타전위를 측정하여 비교 하였다. 순수상태하에서 pH에 따른 제타전위를 각각 측정하였다. 시료내에서의 제타전위변화, 이온성 물질과 중금속의 농도측정에는 ELS 8000 (오츠카 사)와 Ion Chromatograph (요코가와 사), ICP (시마즈 사)를 각각 사용하여 측정하였다.

실험결과

순수상태하에서의 침적형 나노막 플럭스의 결과가 그림 2에 나타나 있다. LES 90은 NTR 7250에 비하여 tight막이기 때문에 플럭스 차가 약 17 % 정도 발생한다. 이는 LES 90이 1가 이온의 작은 이온 물질도 저지하지만 NTR 7250의 경우는 2가이온에 대하여 높은 저지율을 지니지만 1가는 낮은 저지율을 지닌다. 그러나 모두 전체적으로 0.05 ~ 0.25 m/d의 플럭스 변화를 보여 주고 있다.

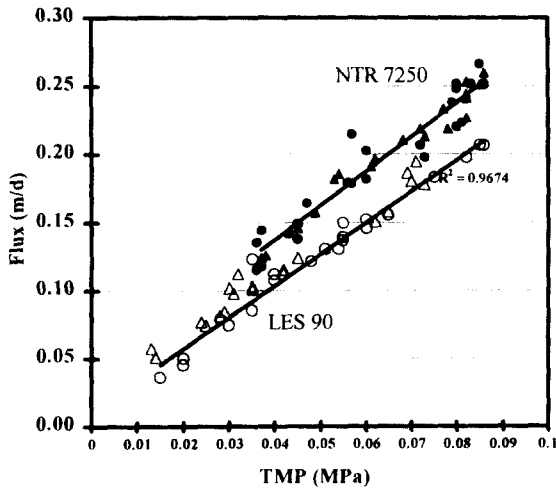


그림 2 순수 상태하에서의 LES 90과 NTR 7250의 침적형 나노막의 플럭스 비교

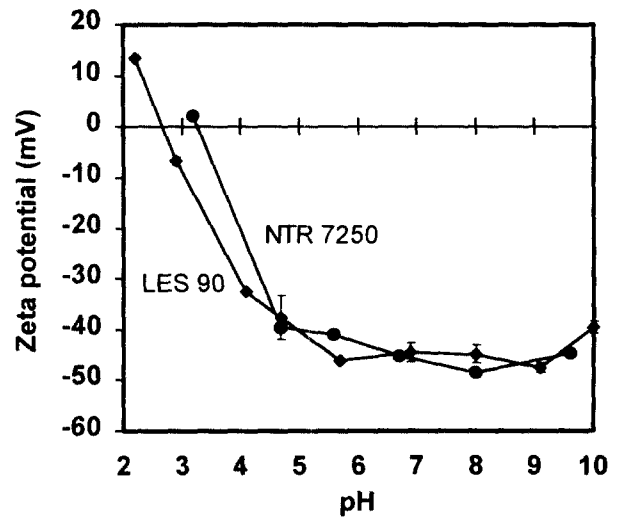


그림 3 LES 90과 NTR 7250의 제타전위 비교

파울링으로 인한 막의 폐색을 방지하기 위하여 0.06 MPa 정도의 압력상태에서 운전을 하면, 각각 0.15 m/d와 0.18 m/d의 플럭스를 얻을 수 있다.

그림 3은 두 막의 초기 막표면의 하전 상태를 제타전위를 측정하여 나타낸 것이다. 나노막의 경우 하전막이므로 표면의 하전상태변화가 저지기가작에 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 시료에 따른 제타전위를 통하여 하전상태를 분석하였다. 두 막 모두 pH가 5-10 에서는 -50 ~ -40 mV의 제타전위를 나타내다가, pH가 2-5상태하에서는 급격하게 플러스 방향으로 증가하여 0부근까지 되는 것을 보이고 있다. 이러한 나노막이 지니고 있는 하전상태는 막 기작 중의 하나인 Donnan 효과의 저지율을 갖게 하는 특성으로, 막표면의 functional group에 의하여 생산과정에서 약품에 의하여 표면처리를 하여 필요에 따라 조절되어 생산되어 진다. 두 막의 등전점은 각각 pH 2-3, pH 3-4에 있음을 알 수 있다.

첫 번째 실험으로서 중금속이 가장 많이 함유되어 있는 시료(Sample 4) 속에서 침적시켜 흡인시킨 결과가 표 2 에 나타나 있으며, 각각 농도별 시료 (Sample 1~ Sample 4)에서의 막 표면 하전 상태를 제타전위로 나타낸 것이 그림 3이다.

두 개의 막 중 LES 90이 철, 크롬, 카드뮴에서 NTR 7250보다 큰 효율을 나타내고 있는데 이러한 차이는 두 막의 표면하전상태를 비교함으로써 해석의 단서를 제시하고 있다. 즉, LES 90은 농도가 증가하면서 제타전위가 -15 ~ 0 mV로 증가하고 NTR 7250은 -28 ~ -10 mV로 서서히 증가하였다. LES 90이 NTR 7250에 비하여 전하의 증가폭이 크고 표면하전상태가 빠르게 양의 하전을 지니게 됨으로 인하여 시료내의 양이온 중금속과 반발력이 NTR 7250에 비하여 더 크게 진행되었다고 할 수 있다.

또한 이러한 결과는 1가의 Cl^- 과 NO_3^- 와 2가의 PO_4^{2-} , SO_4^{2-} 이온에서도 명확하게 나타나는 것을 알 수 있다. 즉 농도가 증가하면서 막 표면의 전기적 이중층이 반대하전을 지닌 이온성 물질에 의하여 중화되어 각각의 막표면의 하전력이 감소되어 반발력이 감소되고, 결과적으로 물질의 저지율이 감소하게 된다. 따라서 2가이온의 대한 저지율이 증가한다.

표 2 Sample 4에서의 두 막의 저지율

	비소 (As)	철 (Fe)	크롬 (Cr)	카드뮴 (Cd)
LES 90 (%)	88.7	97.8	99.9	86.0
NTR 7250 (%)	95.8	97.0	90.9	66.9

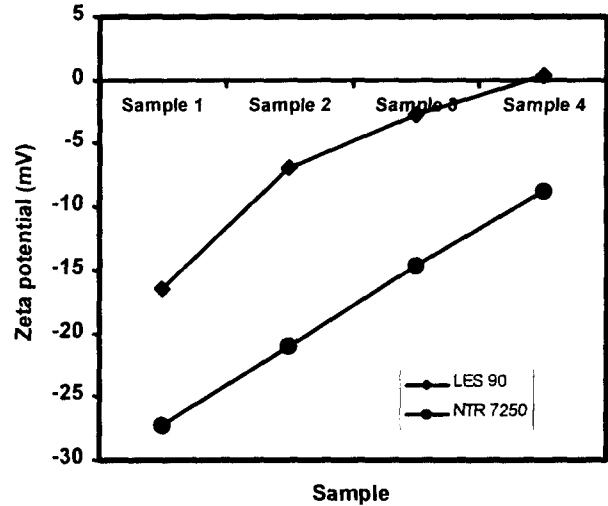


그림 4 각 Sample 에서의 두막의 제타전위 변화

특히 이온성 물질은 수중에 수화되어 있는데, 이러한 수화직경이 이온화 물질의 농도증가로 역시 감소하여 이온성물질의 직경감소를 초래하여 결과적으로 이온성 물질이 크기가 줄어들어 나노막을 보다 잘 통과되는 결과를 보여주고 있다.

이것은 25°C의 1가 전해질의 경우 농도가 10^{-3} mol/L에서는 96.4Å의 수화거리(hydration distance)가 농도가 10^{-1} mol/L에서는 9.64Å로 크기가 1/10 감소된다는 다른 연구의 결과를 통하여서도 알 수 있다.

두 번째 시료에 대한 실험 결과가 아래의 그림 5에 나와 있다. 즉, 유기물과 이온성 물질에 대한 침적형 나노막 LES 90에 대한 저지특성 실험결과이다.

유기물질 저지율을 보기 위하여 사용한 후민산에 있어서는 이온성 물질보다는 높은 저지율을 보이고 있다. 또한 시간에 따라 플럭스 감소와 저지율 감소가 유기물에서는 현저하지만, 이온성 물질의 경우는 크게 차이가 없다. 유기물질 저지시 작용압력과 저지율과의 관계를 보면 압력이 감소하면 저지율이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 압력식 나노여과 시스템의 결과와 일치하는 경향이다. 이온성 물질의 경우 1가이온의 경우는 예상대로 매우 낮은 저지율을 보이나, 2가이온의 경우는 95% 이상의 결과를 나타내고 있다.

일반적으로 MF와 UF의 경우는 연속적으로 운전하게 되면 막파울링으로 인한 폐색현상이 빠르게 진행되는데, 간헐운전을 도입하면 이러한 것을 지연시킬 수 있다.

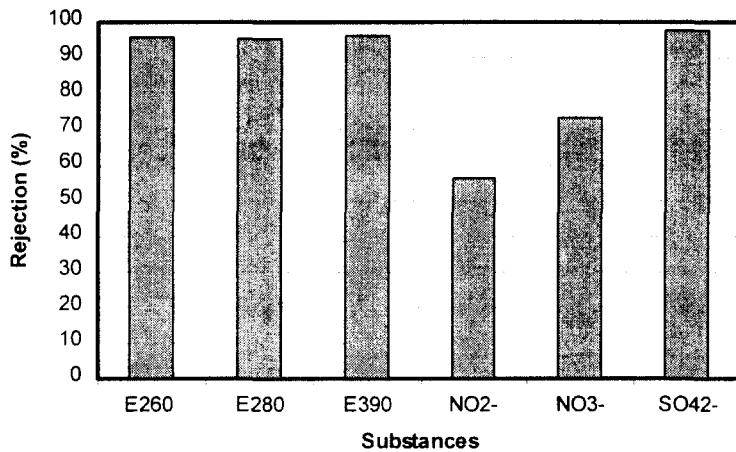


그림 5 LES 90의 이온성 물질과 유기물질에 대한 저지율

본 실험에서는 압력이 가해질때와 가해지지 않을 경우의 차이를 다음과 같이 실험검토하였다. 그림 6의 결과는 2가의 음이온 HPO_4^{2-} 이온에 대하여 압력을 변화시켜가면서 연속운전과 간헐운전에 따른 저지율을 비교한 결과이다.

간헐운전의 경우는 15분 운전후 15분 정지시켰다. TMP의 변화에 따라 가압식의 결과와 마찬가지로 압력이 감소함에 따른 저지율이 감소하는 경향을 보여주고 있다. 또한 간헐운전을 하게 되면 정지시 저지율이 서서히 감소하는 경향을 보여주고 있다. 즉 장기간 간헐운전은 침적형 나노막의 저지율을 감소시킨다. 특히 운전압력이 줄어들게되면 감소율이 더욱 커지는 것을 나타내고 있다.

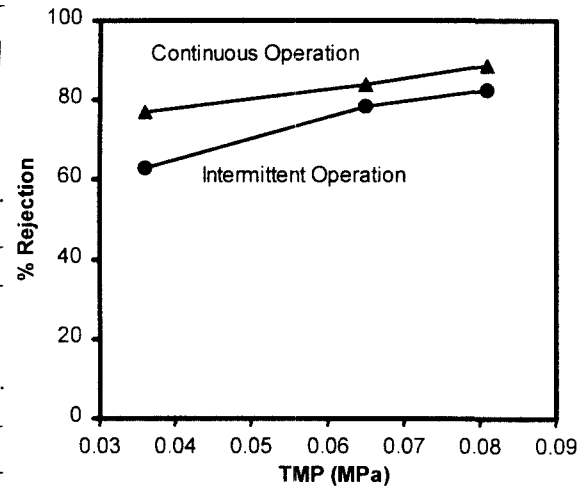


그림 6 TMP에 따른 연속/간헐운전시의 저지율

이상에서 얻어진 실험적 결과를 예측하기 위하여 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다. 가압식의 경우 높은 저지율의 역삼투막에 있어서 플럭스 J_v 는 막차압 ΔP , 막삼투차압 Π 의 함수로서 L_p 를 비례정수로 하여 나타내면 다음과 같다.

$$J_v = L_p (\Delta P - \Pi)$$

막을 가압하여 290MPa 상태하에서 운전시의 플럭스 및 저지율을 기초로 L_p 를 구하고, 저압운전시의 저지율 변화를 예측해보면, 직선적으로 변화하여야 하지만, 실제 저압하에서는 약간의

곡선적 변화를 보이고 있다. 따라서 저압운전에서 실측 플럭스값은 예측한 값보다 적다. 막표면에 발생하는 막저항 증가요인을 무시할 수는 없으나, 가압운전시 계산할 수 있는 예측값보다는 적어진다고 할 수 있다.

저압운전시의 이온성 물질의 저지율을 예측하기 위하여 Extended Nerst-Planck식이 널리 사용되어 지고 있으며 다음과 같이 표현된다.

$$J_i = -u_i RT \frac{dc_i}{dx} - z_i c_i u_i F \frac{d\psi}{dx} + c_i J_v \quad (1)$$

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (2)$$

$$\sum_i z_i c_i + \phi X = 0 \quad (3)$$

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{(c_i - C_{i,p})J_v}{u_i RT} - \frac{z_i c_i F \sum_i \left(\frac{z_i}{c_i} (c_i - C_{i,p}) J_v \right)}{RT F \sum_i (z_i^2 c_i)} \quad (4)$$

$$\left(\frac{c_i}{C_i} \right)^{\frac{1}{z_i}} = K_i \exp\left(\frac{-F \Delta \psi_D}{RT} \right) \quad (5)$$

이 식을 이용하면 1가-2가 이온의 저지율을 설명할 수 있다. 이온의 유속 J_i 는 식에 기술된 확산항, 전위차 구배항, 이동 흐름항에 의하여 결정된다. 이온이동도 u 등의 값은 문헌을 참고하여 계산되었다.

전기적 중성조건으로부터 막외부는 식 (2)가, 또 막내부에 있어서 식(3)가 성립된다.

여기서 ϕX 는 막의 분리층의 유효 하전밀도이다. 따라서 식 (1)과 (2), (3)을 같이 계산하면, 식 (4)가 얻어지고 이 식의 막 끝단부로부터 막 내부농도를 모두 이온에 있어서 동시에 결정한다. 식(4)은 투과액 농도를 포함하였으나, 실제로 수회의 반복계산이 필요하다. 막 끝단부에 있어서는 Donnan 평형식이 성립한다. 식 (5)에 따라서 막 내외의 농도 분포를 가정한다. NO_3^- 이온, NO_2^- 이온은 실험결과로부터 저지율이 매우 낮다는 것을 알고, 식 (5)에 있어서 $K_{\text{NO}_3^-} = K_{\text{NO}_2^-} = 0.25$, 그 외의 이온에 있어서는 $K=1$ 로 가정하여 계산하였다.

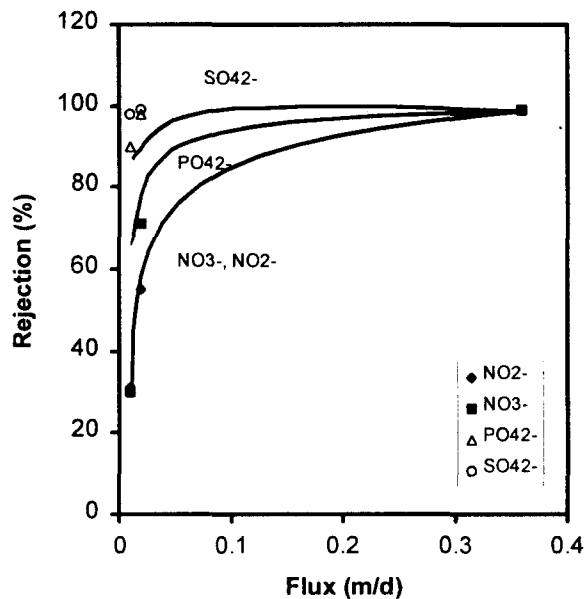


그림 7 저지율과 플럭스의 모델계산 결과 및 실험결과 비교

막 끝단의 전위차 ψ_D 는 각각의 끝단에 있어서 식 (2), (3)을 만족하도록 정하였다. 이 모델에서 미지수는 막의 유효하전밀도 ΦX 와 막의 가상적 막공 간의 비율을 막의 두께로 나누어 $Ak/\Delta x$ 로 한다. 계산은 $Ak/\Delta x$ 로서 NaCl투과실험으로부터 구한 값 $5 \times 10^3 \text{ (m}^{-1}\text{)}$ 을 이용하였고, ΦX 의 값으로서 $8 \times 10^4 \text{ (mol/m}^3\text{)}$. 그림 7에 계산결과는 실측치와 함께 나타나 있다.

결 론

초저압 흡인압을 이용하여 LES 90과 NTR 7250 두 막을 침지형으로 사용하여 인공시료를 이용하여 운전하였다.

- 1) 순수 플럭스 시험에서 0.02~0.09 MPa의 압력으로 0.05 ~ 0.25 m/d의 플럭스를 얻을 수 있었고, 중금속과 유기물, 이온성 물질에 대한 각각의 저지율을 조사하였다.
- 2) LES 90과 NTR 7250의 막표면 제타전위는 pH 5-10 에서는 -50-40 mV, pH 2-5에서는 -40~0 mV 로 급상승하는 것을 알 수 있었다. 등전점(i.e.p)는 각각 pH 2-3, pH 3-4에서 존재하였다.
- 3) 중금속 시료내에서 LES 90은 85% 이상, NTR 7250은 65% 이상의 저지율을 나타내었고,농도 변화에 따른 제타전위 변화를 통하여 LES 90막이 NTR 7250보다는 더 크게 제타전위 상승이 나타나는 것을 알 수 있다.
- 4) 유기물과 이온성 물질의 저지율은 유기물은 흡광도 측정에서 95%이상 저지된 반면, 이온성 물질의 경우 1가는 50~70% 정도, 2가 이온의 경우 90% 정도가 연속운전시 저지되었다. 그러나 간헐운전의 경우는 정지시 서서히 저지율이 감소하는 경향을 보였다. 이는 이온성 물질에 대하여는 장기운전 및 간헐운전을 통하여 저지율이 감소하는 것을 시사하는 것이다. 파울링 등에 의한 압력저하로 인하여 저지율이 동시에 감소하는 것을 볼 수 있었다.
- 5) 낮은 플럭스 운전에서의 저지율 저하의 영향을 Extended Nerst- Planck식을 이용하여 예측하였다. 예측치와 실측치는 상당부분 일치하였다.