

## 화학세정에 의한 UF/MF 정수용 막의 성능회복

(주)대우건설 이범구

### 1. 서론

1990년 초반부터 지표수를 처리하여 음용수로 공급하기 위하여 UF/MF(Ultrafiltration, 한외여과/Microfiltration, 정밀여과) 플랜트가 설치되기 시작하였다. 설치된 분리막은 증공사형 막을 설치하였으며, 유입수의 수질이 양호하여 Dead-End 방법으로 10~20분 여과후 20~30초 동안 공기 또는 여과수로 역세척을 실시하여 모듈 내부에 축적된 오염물질이 배출(Baker, 2004)되지만, 운전기간이 길어질수록 역세척 효율이 낮아져 Flux의 감소로 운전압력이 상승하게 된다. 따라서 비가역적인 오염물질을 제거하여 Flux를 회복시키기 위해 화학세정을 필요로 하게 된다.

분리막의 표면에 부착된 높은 밀도의 겔층을 제거하기 위하여 여러 세정방법이 사용되고 있다. 가장 쉬운 방법으로는 세정액을 1~2시간 동안 막 모듈로 순환시키는 방법이다. UF에서 가장 일반적인 오염층은 유기콜로이드, 젤라틴 형태의 물질이며, 이들은 알칼리 온수 세정액으로 잘 제거된다. 효소세정액은 단백질의 겔층에 특히 효과적이다. RO에도 종종 문제를 일으키는 칼슘, 망간, 실리카 등은 UF의 경우 큰 문제를 일으키지 않는다. 왜냐하면 이러한 이온들은 UF를 통과하기 때문이다. 대부분의 유입수는 용존  $Fe^{2+}$ 을 함유하고 있기 때문에 수화 산화철에 의한 스케일이 문제가 되고 있다. UF에서 이러한 염은 공기의 포기에 의해  $Fe^{3+}$ 로 산화된다.  $Fe^{3+}$ 는 수중에서 용해되지 않기 때문에 수산화 제1철( $Fe(OH)_2$ ) 겔을 형성하고 막의 표면에 축적되게 된다. 이러한 오염물질들은 구연산 또는 염산으로 세정하게 된다.

일반적인 화학세정의 순서는 다음과 같다.

1. 온수로 가능한 높은 순환유량으로 몇 차례 Flushing을 실시한다.
2. 오염층의 형상에 따라 적절한 산 또는 알칼리 세정을 실시한다.
3. 온수로 세정한다.
4. 잔류된 세정액을 완전히 제거하기 위해 Flushing을 실시하고 순수로 Flux를 측정한다. Flux 회복이 기대치 보다 낮을 경우 1-3을 되풀이 한다.

화학세정에 의해 Flux 회복율이 기대치 이하인 경우 화학세정의 주기가 짧아져서 결국 분리막의 수명을 현저하게 단축시키게 된다. 따라서 본 연구에서는 분리막 제조사가 제시한 방법에 의한 오염된 분리막의 MF와 UF의 세정효과를 비교하였으며, 주요 오염물질을 분석하고 최적의 세정방법을 도출하고자 하였다.

### 2. 실험방법

본 실험에서는 구의정수사업소 내에 위치한 500 톤/일 규모의 Demo plant를 이용하였다. 원수는 전염소 처리된 한강수를 원수로 사용하여 운전하였으며, 일정기간 운전 후에 UF 및 MF의 세정효과를 비교하기 위하여 표1에 나타낸 약품으로 세정을 실시하였으며, 이는 분리막 제조사가 제공한 것이다.

표1 UF 및 MF 화학세정에 사용된 약품 및 농도

Membrane	Stage	Cleaning Agent	Concentration
UF (Ultra-Filtration)	1st Stage(60 min)	Oxalic Acid (99.9 %)	2.0 %
		HNO <sub>3</sub> (60 %)	2.0 %
	2nd Stage(120 min)	NaOH (98 %)	0.4 %
		NaOCl (12 %)	1,000 ppm
	3rd Stage(60 min)	Oxalic Acid (99.9 %)	2.0 %
		HNO <sub>3</sub> (60 %)	2.0 %
MF (Micro-Filtration)	1st Stage(8 Hour)	NaOCl(12 %)	5,000 ppm
		NaOH(98 %)	4.0 %
	2st Stage(2 Hour)	Oxalic Acid(99.9 %)	2.0 %

화학세정을 실시하기 전 운전기간은 UF의 경우 약 6개월 이었으며, MF의 경우에는 약 14개월이었다. 화학세정은 그림1에서와 같이 CIP Tank에 약품을 용해한 후 제시된 시간동안 계속 순환하도록 하였으며, 이때의 여과유량은 1 m<sup>3</sup>/Hr/Mo로 유지시켰다. 각 단계가 끝난 후에는 수돗물을 이용하여 Rinse를 실시하여 모듈 내부를 중화시켰다.

UF분리막의 오염물질을 분석하기 위하여 화학세정 전, 후 모듈을 각각 외부기관에 의뢰하여 오염물질을 분석하였으며, MF의 경우 현재 의뢰 중에 있다.

오염된 UF의 경우 다양한 약품으로 세정을 실시하여 최적의 약품과 운전압력을 도출하고자 하였다.

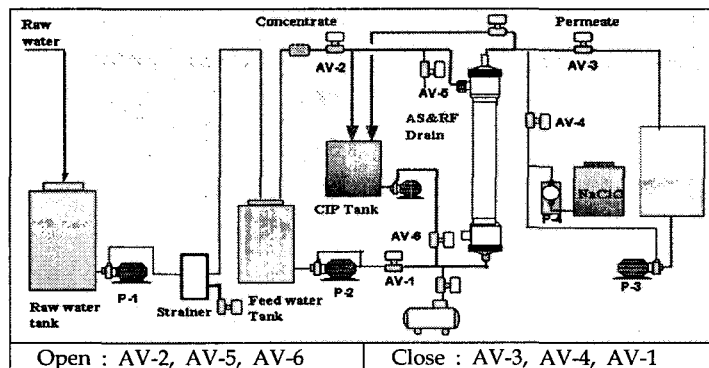


그림1. 화학세정 절차

### 3. 결과

#### 3.1 UF 및 MF 화학세정 결과 비교

그림2 에서 나타낸 바와 같이 UF의 경우 화학세정 후 Flux 회복율이 약 87 %, MF의 경우는 약 91 %로 나타났다. MF가 UF에 비하여 Flux 회복율이 높게 나타난 것은 화학세정의 시간이 UF가 4 시간인데 비하여 MF의 경우에는 10 시간으로 세정시간에 의해 회복율이 상이하게 나타난 것으로 사료된다.

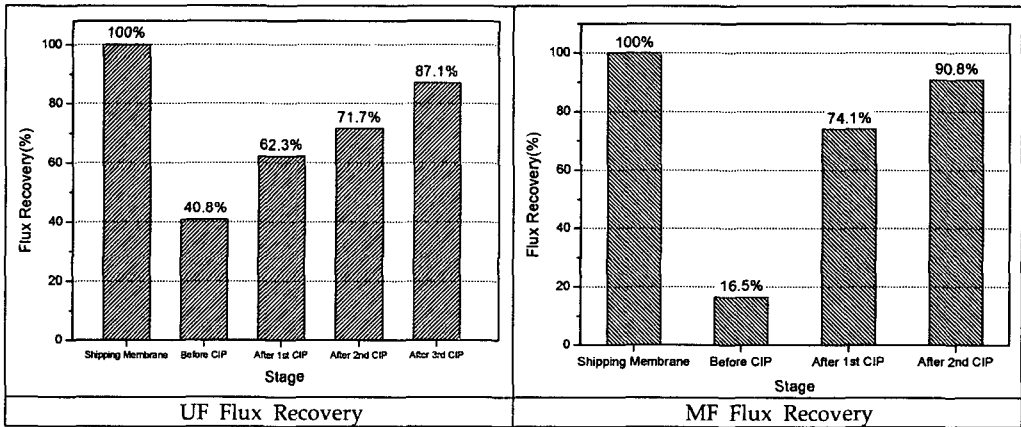


그림2. 화학세정에 의한 UF/MF의 Flux 회복율

그러나 운영기간을 비교하였을 경우 MF의 경우 UF에 비해 2 배 이상이였음에도 불구하고 운영의 안정성과 세정의 효율측면에서 높게 나타났다. 따라서 UF의 세정약품 및 세정시간에 대한 면밀한 검토가 필요할 것으로 생각된다.

#### 3.2 막오염 물질 분석

소수성물질은 음전하성 물질로 친수성물질은 중성물질로 이루어졌다고 보고되고 있다. 그러므로 이러한 막오염 물질의 친수성, 소수성, 반친수성에 대한 구조분석은 분리막 표면의 하전상태를 어떻게 유지해야 분리막 오염을 최소화 할 수 있을 것인가에 대한 중요 정보를 제공한다. 즉, 분리막의 표면전하가 음의 전하값이 다소 크다면 소수성 NOM acid에 의하여 쉽게 오염되지 않을 것으로 예측할 수 있다(조재원, 2004).

막오염 물질 분석을 위한 모듈은 약 6 개월 동안 운전되었던 UF모듈이며, 오염물질 분석은 외부기관 의뢰하여 실시하였다. 실험 방법은 초순수를 이용한 수리학적 세척과 염기성 세척제인 0.025 N NaOH 용액을 이용하여 오염물질을 분석하였다. 시료는 모듈을 화학세정(CIP, Cleaning In Place, 계내세정)하기 전 모듈외부와 중앙부에서 채취하였으며, CIP후의 시료를 채취하여 분석하였다.

표2 화학세정 전, 후 오염물질 분석

		Before CIP - Outside of Mo.		Before CIP - Center of Mo.		After CIP	
Pure water(1 L)		Pure water	NaOH	Pure water	NaOH	Pure water	NaOH
DOC		1.99	3.09	6.58	39.8	2.08	2.86
Mass(mg/cm <sup>2</sup> )		0.0045	0.0070	0.0150	0.0905	0.0047	0.0065
Fe(mg/L)		-	0.0049	-	0.571	-	-
Mn(mg/L)		0.007	-	0.291	0.021	-	-
Structure	HPO(%)	11.6	24.4	8.4	25.3	16.3	24.4
	TPI(%)	19.1	15.3	9.2	12.2	16.3	15.0
	HPI(%)	69.4	60.3	82.3	62.5	67.4	60.6

표2와 그림3에서 나타낸 바와 같이 화학세정 결과 육안 관찰로도 외부에 비해 module 내부의 fouling이 심한 것으로 나타났으며 이러한 fouling은 화학 세정후에 깨끗하게 제거되는 것으로 나타났다. 내부에 생긴 fouling을 볼 때 운전 중에 좀 더 효과적인 역세척의 실시가 필요한 것으로 나타났다.

원수에서 나타난 것보다 더 친수성 물질에 대한 비율이 소수성 비율에 비하여 높은 것으로 나타났으며, 이는 UF 모듈이 음전하성으로 하전되어 소수성 비율이 낮게 나타난 것으로 판단된다. 화학세정(CIP) 전에 상당량의 Fe와 Mn이 있었으나, 세정 후에는 전혀 나타나지 않아 침착성 무기물에 대한 세정이 잘 이루어진 것으로 평가 된다. CIP 후 오염물질 총량이 89% 정도 제거 되고 비가역적 오염물질의 잔량이 11%로 나타났다.

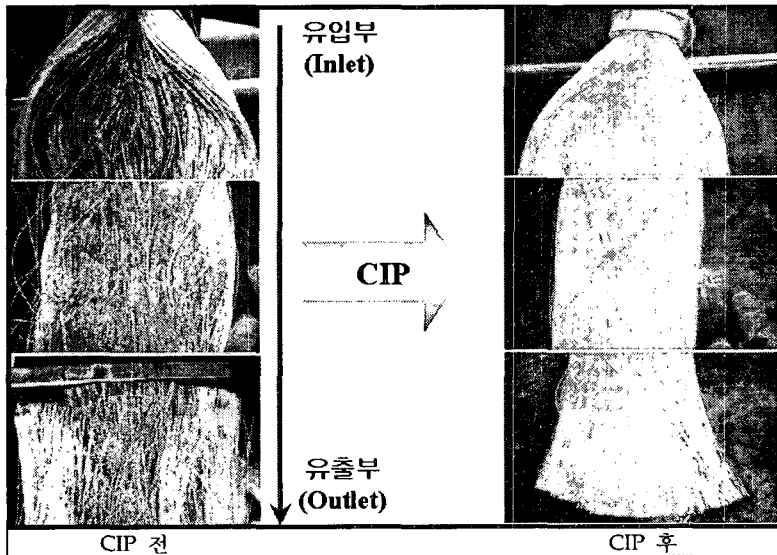


그림3 CIP 전, 후 모듈 내부 사진

### 3.3 다양한 세정조건을 통한 Flux 증가율 분석

화학세정시 적정 약품을 선정하기 위하여 다양한 세정약품을 이용하여 플럭스 회복 실험을 실시하였다.

세정에서 이용된 약품은 표3과 같다. Condition 1의 경우 실험실에서 Nafion을 이용하여 세정액을 제조하였으며, Condition 2의 경우 NaOH를 이용하여 pH를 12.4로 조정된 용액이다. Condition 3 경우 NaOCl 500 mg/L의 농도로 용액을 제조하였고, Condition 4의 경우 1차와 2차에 걸쳐 세정을 실시하였으며, 1차세정은 0.05 N Citric Acid 용액으로 30분 동안 세정을 실시한 후 NaOH 0.025 N 용액으로 30분 동안 2차 세정을 실시하였다.

표3 각 조건별 세정약품 및 세정시간

Condition	Chemical	Cleaning Time	Remark
1	Alkali Water(pH 11.46)	30 min	Using Nafion
2	NaOH(pH 12.40)	30 min	
3	NaOCl(500 mg/L)	30 min	
4	1st Citric Acid(pH 2.14, 0.05 N)	30 min	
	2nd NaOH(pH 12.35, 0.025 N)	30 min	

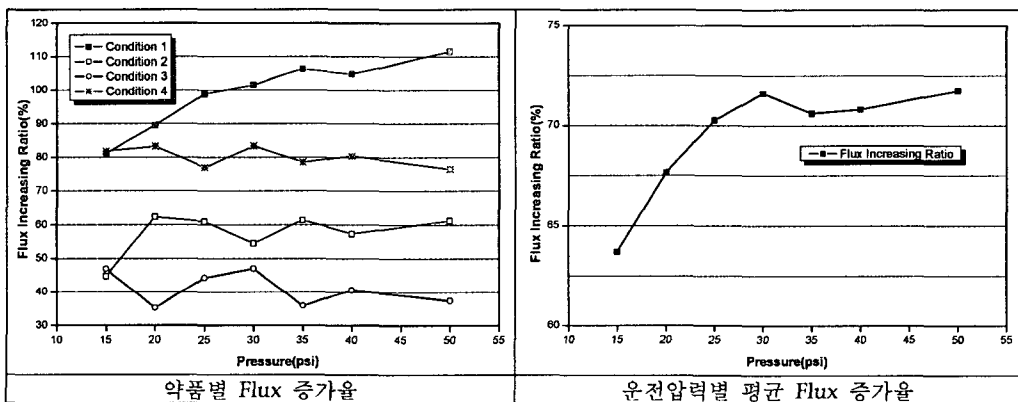


그림4 각 조건별 Flux 증가율

약품별 플럭스 증가율은 압력 50 psi에서 Nafion을 이용하여 실험실에서 만든 Alkali 세정액이 가장 효율이 높은 것으로 나타난 반면, NaOCl 500 mg/L 용액은 최대 47.0%의 증가를 보여 세정효율이 가장 낮은 것으로 나타났다. 압력별 증가율은 Alkali 세정액 외에는 경향성을 나타내지 않았으나 30 psi 와 50 psi에서 평균 증가율이 높은 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 분리막 제조사가 제시한 방법에 의한 오염된 분리막의 MF와 UF의 세정효과를 비교와 더불어 주요 오염물질을 분석하고 최적의 세정방법을 도출하고자 하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분리막 제조사가 제시한 화학세정 방법에 있어서 MF가 UF에 비하여 세정효율이 월등히 높은 것으로 나타났으며 이는 운전기간, 세정조건, 세정시간에 의해 크게 좌우되는 것으로 나타났다.
2. 사용된 UF의 막오염은 모듈의 중앙부에서 집중적으로 발생되며, 운전시 모듈 전체로 균등하게 역세척이 이루어 질 수 있는 효과적인 역세척 기법의 마련이 필요한 것으로 나타났다.
3. 원수중의 유기물 중 친수성 물질이 막오염의 주된 원인으로 나타났으며, 철과 망간 또한 Foulant로 작용함을 알 수 있었다.
4. 약품별 플럭스 증가율은 압력 50 psi에서 Nafion을 이용하여 실험실에서 만든 Alkali 세정액이 가장 효율이 높은 것으로 나타난 반면, NaOCl 500 mg/L 용액은 최대 47.0%의 증가를 보여 세정효율이 가장 낮은 것으로 나타났다. 압력별 증가율은 Alkali 세정액 외에는 경향성을 나타내지 않았으나 30 psi 와 50 psi에서 평균 증가율이 높은 것으로 나타났다.

위에서 살펴본 바와 같이 막의 오염은 분리막의 특성과 원수중의 오염물질 특성에 따라 크게 좌우되므로 운전시 분리막에 유입되는 원수의 성상에 대한 분석을 통하여 오염물질을 예상하여 화학세정을 하는 것이 바람직 할 것이다.

## 사 사

본 연구는 환경부 Eco-STAR Project인 수처리선진화사업단(과제번호 : I2WATERTECH 04-2)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 도움을 주신 서울시상수도연구소 관계자 여러분께 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Baker R.W. "Membrane Technology and Applications(2nd ed.)" John Wiley & Sons (2004)
2. 조재원, "멤브레인 공학" 동화기술(2004)