

Cell Tester에 의한 막특성 연구

전양근* · 성일화

*한국과학기술연구원 환경연구센터 · 경기전문대학 환경공업과

Effects of membrane characteristics by Cell Tester

Yang-Kun Chun* · Il-Wha Sung

*Korea Institute of Science & Technology,
Dept. of Environmental Engineering, Kyungki Junior College

Abstract

An experimental research was conducted in order to study the treatment of waste reuse system using the membrane. Cell tester which supplied by Amicon was used to compare the fluxes of various membranes. Specially investigated items in the experiment were carried out by using 5 species of microfiltration membranes as to various MLSS concentrations.

From the results, it is recognized from the cell test that 0.2 μm pore-sized membrane have the most effective performance at 2000mg/L of MLSS, and physical properties of membranes such as strenth, deflection, elongation, structure of pore are more important than chemical properties in microfiltration membrane.

I. 서론

급속하게 진행되는 산업화와 인구의 집중화, 생활수준의 향상등으로 인하여 각종용수의 수요량은 폭증할 것으로 예상되지만 현재의 제한된 수자원으로는 이 수요에 미치지 못하므로 가까운 장래에 심각한 용수부족 현상이 발생될 것은 분명하다.

이러한 현상에 대처하기 위하여 새로운 수자원의 확보나 용수의 재활용이 필요하다. 특히 우리나라는 계절에 따른 강수량의 변화가 심하여 수자원의 부존여건이 좋지 않고, 이미 수자원개발 가능지역은 개발이 완료된 상태여서 중수도 시설에 의한 용수의 재이용에 대한 필요성이 제기되고 있다. 이에 따라 최근에 오수처리와 동시에 재활용수를 이용하는 시스템으로 막분리 공법을 이용한 오수처

리 및 중수도시스템 개발이 활기를 띠고 있으며, 가장 효과적인 방법으로 평가되고 있다¹⁻³⁾. 미국의 경우 1990년에서 1995년까지 막분리 기술이 수처리 및 폐수처리기술에서 차지하는 비율이 8.4%까지 성장할 것으로 예측되었으며, 1989년의 오수처리시설의 시장점유율은 정밀여과가 13%, 한의여과가 17%, 역삼투가 13%등을 차지했다. 일본의 경우는 생물반응기와 막을 조합한 중소규모의 시스템을 사무실건물의 오수처리에 적용하여 처리수를 중수도 용수로 재이용하고 있으며, 호주의 경우는 대규모 하수처리시설에 막분리 공법을 운영하고 있다. 미국의 경우는 25년전에 활성슬러지 공정과 막분리 기술을 조합하여 처리한 보고가 있었으며, 지금은 2차 처리된 물에 대하여 역삼투압법을 적용하여 운영하고 있다⁶⁾.

따라서 음용수와 같은 정수처리를 하지 않아도 이용하는데 큰 문제가 없는 청소용수나, 수세식 변소용수, 조경용수, 세차용수등에 경제적인 중수도 시설의 이용효과는 수자원량의 확보와 하수발생량을 감소시킬 수 있을 것이다.

본 연구는 중수도용 오수처리시설에 적합한 막을 선정하기 위한 기초실험으로 유입원수의 MLSS농도를 다양하게 하여 5종류의 재질로된 막과 각종 공극크기의 막에 대하여 cell tester를 이용하여 flux를 측정 비교하였다.

II. 재료 및 방법

1. Cell Test

막의 선정을 위한 기초실험에 사용된 Test Cell(Stirred cells)⁷⁾은 Amicon사의 8050 이며 이를 이용한 회분식 실험장치는 그림 1과 같고, 실험에 사용된 cell의 상세제원은 표 1과 같다.

2. 실험에 사용된 막

막선정 기초실험으로 Cell Test를 이용하여 막의 재질과 공극크기에 따른 flux실험을 하였고, 실험에 사용된 막은 정밀여과막으로 3개사(Millipore, Poretics, MFS)제품이며, 재질은 Cellulose Acetate, Cellulose Nitrate,

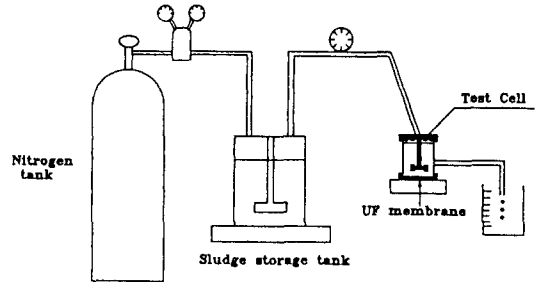


Fig.1. Batch Filtration Assembly

Table 1. Specification of Cell Test and Filtering Condition

	Operation Condition
Cell Specification	Diameter : 4.3cm Height : 9.5cm Base : 7cmx7cm Weight : 100g
Filtering Condition	Minimum Initial Concentration : 0.05% Maximum Final Concentration : 10.0% Maximum Process Volume : 50ml Minimum Process Volume : 2.5ml Flow Rate : 50ml/hr

Nylon, Polycarbonate, 합성재료인 Durace Membrane 의 것을 사용하였다. 각 재질의 주요 특징은 다음과 같다.

2.1. Millipore Durace Membrane

Millipore사의 Durace Membrane으로 친수성 계열인 HVLP 0.45 μ m, GVWP 0.22 μ m와 소수성 계열인 HVHP 0.45 μ m을 이용하였다. 이 막의 주 재질은 Polyvinylidene Fluoride로 135 $^{\circ}$ C에서 멸균이 가능하며, 생물학적으로 안정된 성질을 가지고 있다. 이 막의 화학적 특성은 표 2와 같다.

2.2. Polycarbonate Membrane

Poretics사 Polycarbonate Membrane의 물리적인 특징으로는 원통형 공극을 가지고 있고, 이 공극은 표면의 수직면에 대하여 약 34도 정도 기울어져 있다. 표준공극크

Table 2. Characteristics of Millipore Durace Membrane

Acetic acid,glacial	OK	Chloroform	OK
Acetic acid 5%	OK	Ethers	OK
Boric acid	OK	Isopropyl alcohol	OK
Nitric acid (conc.)	OK	Ozone(10ppm in water)	OK
Ammonium Hydroxide	NO(소수성OK)	Phenol (5%)	OK
Benzene	OK	Toluene	OK

Table 3. Characteristics of Polycarbonate Membrane

Acetic 10%	OK	Glycerol	OK
Boric 5%	OK	Methanol	OK
Formic 50%	OK	Methyl cellosolve	NO
Hydrochloric 6N	OK	Aniline	NO
Nitric 6N	OK	Sodium Hydroxide 6N	NO
Nitric Concentrated	OK	Potassium Hydroxide	NO
Perchloric	NO	Ammonium Hydroxide	NO
Sulfuric 6N	OK	Ethyl Ether	OK
Butanol	OK	Gasoline	OK
Ethanol	OK	Hexane	OK

기는 0.01-18 μ m이다. 실험에 사용한 막의 평균두께는 6-14 μ m이고 비중은 0.94-0.97, 인장강도는 3,000psi 이상이며, 최대허용온도는 140 $^{\circ}$ C이다. 이 막은 생물학적으로 중성이며, 적당한 영양소가 막 표면에 공급이 되면 각 종 세포나 박테리아가 성장할 수 있게 된다. 이 막의 화학적인 적용성실험은 각 각의 화합물에 48시간동안 노출시킨 후 bubble point나 강도, 막의 외양에 변화가 없을 때에 화합물에 적합한 것으로 판정한 것으로서 요약하면 표 3과 같다.

3. 공극의 크기

정밀여과방식은 압력에 의해서 주로 여과작용이 일어나므로 공극의 크기가 막의 주요한 인자로 작용한다. 본 실험에서는 Polycarbonate Membrane 단일 재료에 대해서 12개 공극의 크기(0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 3, 5, 10, 18 μ m)에 따라 Flux를 측정하였다. 실험에 사용한 Polycarbonate Membrane은 다양한 공극의 제품이 있으나, 타 재료의 막보다는 물리적인 강도가 약간 떨어졌다. 기타 재료의 비교 실험에 소요된 막의 공극은 Millipore Durace Membrane의 0.22 μ m를 제외하고는 모두 0.45 μ m이다.

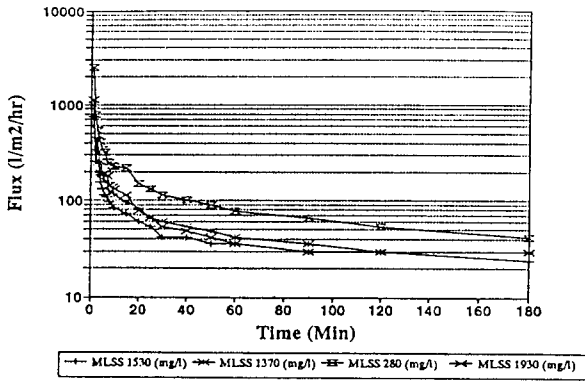


Fig. 2. Effect of MLSS concentrations on permeate flux of cellulose acetate membrane.

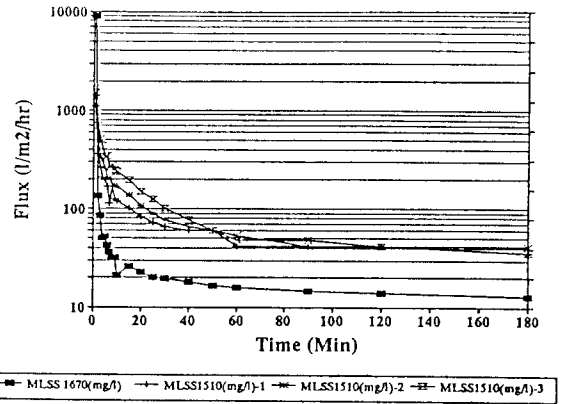


Fig. 4. Effect of MLSS concentrations on permeate flux of nylon membrane.

III. 결과 및 고찰

1. 막의 재질별 flux의 비교

0.45 μ m의 동일한 공극을 갖는 4종류의 막을 선택하여 각각에 대하여 MLSS농도변화에 따라 막 투과flux의 거동을 조사하였다. 그림 2는 Cellulose Nitrate의 막에 대하여 MLSS 280mg/l, 1,370mg/l, 1,530mg/l, 1,930mg/l에서, 그림 3은 Cellulose Nitrate의 막에 대하여 MLSS 750mg/l, 890mg/l, 1,800mg/l에서, 그림 4는 Nylon의 막에 대하여 MLSS 1,510mg/l, 1,670mg/l에서, 그림 5에서

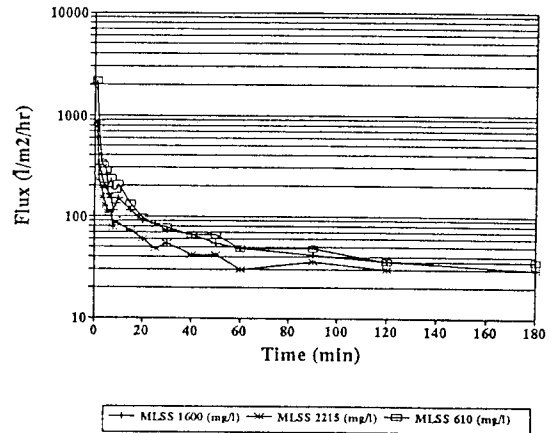


Fig. 5. Effect of MLSS concentrations on permeate flux of millipore membrane(0.45 μ m pore size).

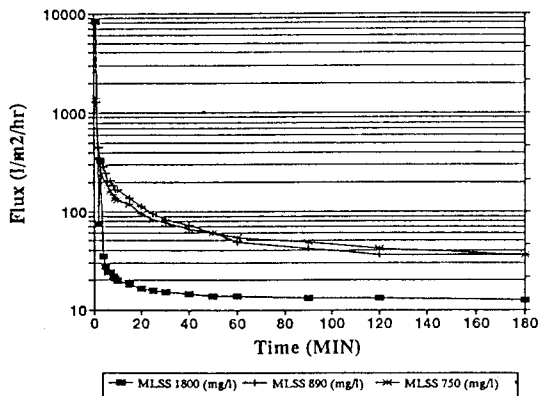


Fig. 3. Effect of MLSS concentrations on permeate flux of cellulose nitrate membrane.

는 0.45 μ m의 Millipore Durace 막에 대하여 MLSS 610mg/l, 1,600mg/l, 2,215mg/l에 대한 flux변화를 나타낸 것이다.

전반적으로 각 막의 재질에 따른 flux의 차이는 근소하였고, 시간이 지남에 따라서는 거의 차이를 나타내지 않았으나 MLSS농도 1,600 - 1,800mg/l 부근에서의 각 재질별 flux변화를 비교하여 볼때, 30분 경과후에서는 Millipore Durace 0.45 μ m 막의 flux가 70 l/m² hr 로 가장 높았으며, 180분 후에서는 Nylon Membrane 이 37 l/m² hr 로 가장 높았다.

본 실험에서 사용한 막은 모두 친수성 막으로 소수성

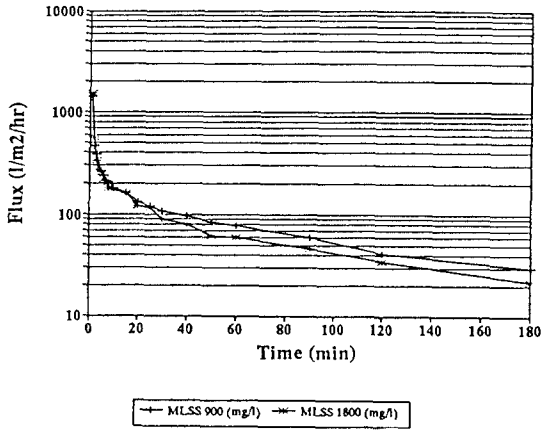


Fig. 6. Effect of MLSS concentrations on permeate flux of millipore membrane(0.22µm pore size).

막에 비하여 flux가 높은 반면에 인장강도나 내구성 등이 떨어지는 단점이 있다⁸⁾. 특히 Flux가 월등히 낮은 polycarbonate막은 기계적 강도가 떨어지고 막의 변형도가 심하여 압력을 가하면, 막이 바닥에 부착되어 유출구를 막으므로 flux가 떨어지는 것으로 판단된다^{7,9)}.

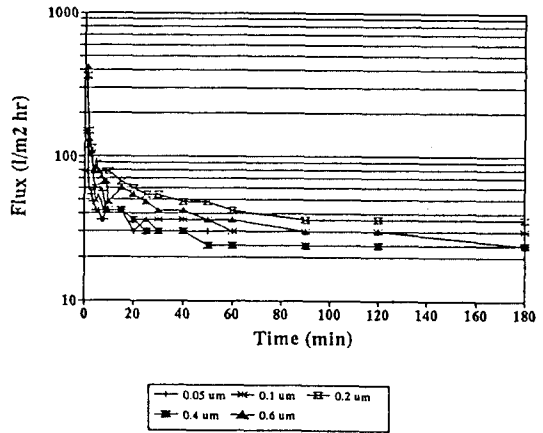


Fig. 7. Variation of filtration rate with time for 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 µm pore size using polycarbonate membrane.

그러나 공극크기를 0.45µm의 Millipore Durace 막에서 0.22µm의 Millipore Durace 막으로 줄였을 때는 그림 6에서 보는 바와 같이 MLSS농도가 800mg/l에서나 또는 1,800mg/l에서나 큰 차이는 보이지 않았다.

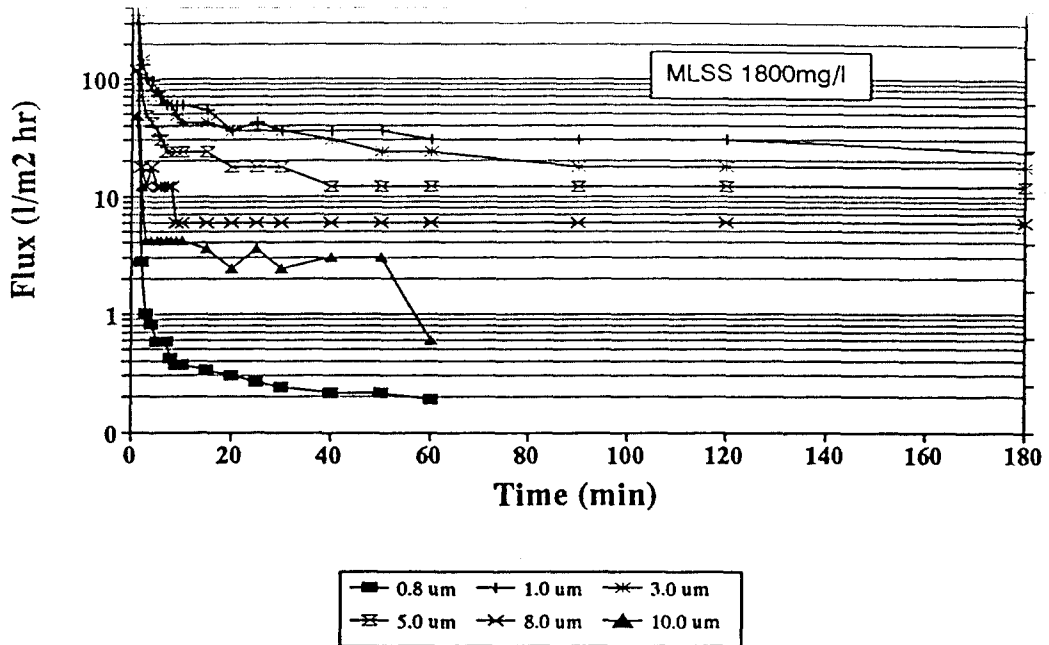


Fig. 8. Variation of filtration rate with time for 0.8, 1.0, 3.0, 5.0, 8.0, 10.0µm pore size using polycarbonate membrane.

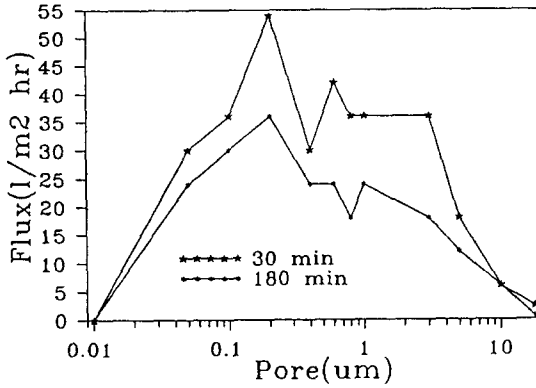


Fig. 9. Variation of filtration rate with pore size.

2. 막의 공극별 flux의 비교

막의 공극에 대한 flux의 비교는 MLSS 1,800mg/l의 동일한 농도에서 polycarbonate membrane을 사용하여 1기압에서 수행하였다. 공극이 0.05µm, 0.1µm, 0.2µm, 0.4µm, 0.6µm에서의 각각의 flux변화를 그림 7에 나타내었고, 그림 8에서는 공극이 0.8µm, 1.0µm, 3.0µm, 5.0µm, 10.0µm에 대한 flux의 변화를 나타내었다.

그림에서 보는바와 같이 실험시작에서 30분이 경과한 후의 flux변화는 공극이 0.2µm에서 55 l/m² hr로 가장 높았고, 그 다음이 0.6, 0.4µm 순이었다. 0.8, 1.0, 3.0µm는 35 l/m² hr로 동일하였으나, 5.0µm 부터는 급격히 감소하여 10.0µm는 5 l/m² hr, 18.0µm에서는 flux가 거의 측정되지 않았다. 이러한 경향은 180분 경과이후에도 유사하여 0.2µm는 35 l/m² hr이었고 그 다음이 0.1, 0.05µm 순

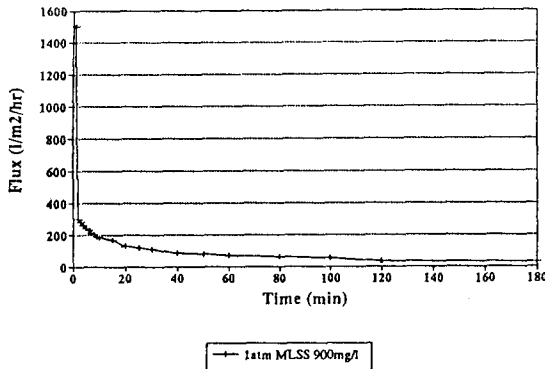


Fig. 10. Variation of filtration rate for millipore membrane(0.22µm pore size) at 1 atmosphere

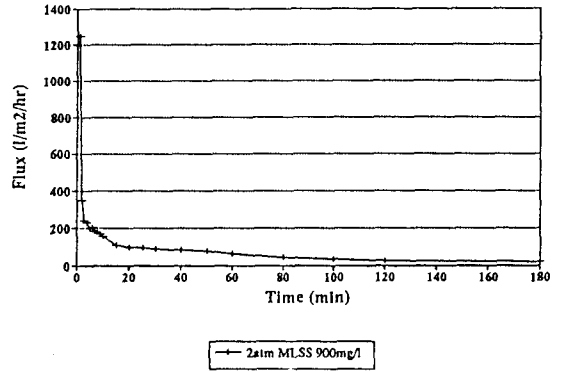


Fig. 11. Variation of filtration rate for millipore membrane(0.22µm pore size) at 2 atmosphere

으로 감소하였다.

그림 9에서는 0.01µm로부터 공극의 크기가 커짐에 따라 flux량도 점차 증가 하지만 0.2µm 이후에는 감소하는 형태를 보여주고 있으며, MLSS 1,800 mg/l 에서는 0.2µm 일 때 최고의 flux를 나타내고 있다^{10,11)}.

그림 10과 그림 11은 cell test로 1기압과 2기압에서 각각의 flux를 측정 한 것으로 1기압 조건에서의 flux가 2기압 조건의 flux보다 더 높은 경향을 나타냈으나 좀 더 구체적인 연구가 필요하다.

IV. 결론

1. 중수도용 우수처리시설에 적합한 정밀여과막 (microfiltration membrane)을 선정하기 위한 기초실험으로 막의 재질에 따른 flux를 비교한 결과 막의 재질에 따른 flux의 차이는 거의 없으나, 막의 인장강도나 변형율과 같은 물리적인 성질의 차이가 재질의 차이보다 실제에는 더 주요한 인자로 작용할 것으로 판단된다.

2. 다양한 농도의 MLSS를 유입원수로 사용하여 실험한 결과 MLSS 2000mg/l에서의 flux가 그보다 낮은 농도의 flux보다 오히려 더 높았다. 이는 MLSS가 적을수록 유입수중의 floc이 막표면에 먼저 침착된 저항층과 층돌이 적어져 막표면에 쉽게 부착되어 폐색현상(fouling)이 쉽게 일어나는 것으로 판단된다. 막공극별 결과는 공극의 크기가 0.2µm 일때의 flux가 가장 높았다.

3. 대규모 건물내에 위치하는 중,소규모의 오수처리장에 막분리공정을 조합할 경우, 폭기조내부 또는 외부에 설치하여 최종침전조를 생략하면서 양질의 유출수를 중수도 용수로 재활용 할 수 있는 공정을 선택 할 수 있으며, 또한 막분리 공정은 생물/화학적 처리와 조합되어 광범위한 수처리 공정에 적용될 수 있어서 그 응용분야는 매우 다양할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. 한국건설기술연구원 : 한 일 하수및 분뇨처리기술개발 Symposium, 1991.
2. 이근우 : 미셀과 한외여과막에 의한 유해 금속이온 및 시안의 제거, 아주대학교 박사학위논문, 1995.
3. 한국과학기술연구원 : 산업폐수처리 및 처리수 재이용 신기술, 1992.
4. 한국과학기술연구원 : 한외여과막을 이용한 활성슬러지법의 현장시험연구, 1991.
5. 한국수도연구소 : 국제 물환경 기술개발심포지엄, 1992
6. 한국과학기술연구원 : 막 분리공법을 이용한 중수도용 오수처리시스템 개발, 1994.
7. Jean-Michel Laine, James P.Hagstrom, Mark M.Clark and Joël Mallevalle : Effects of ultrafiltration membrane composition, JAWWA, 81(11), 61-67, 1989.
8. Frederick W.Hardt, Lenore S.Clesceri and Nelson L.Nemerow : Solid separation by ultrafiltration for concentrated activated sludge, J.WPCF, 42(12), 2135-2142, 1970.
9. Takaaki Tanaka and Ryoji Kamimura : Factors affecting the performance of crossflow filtration of yeast cell suspension, Biotech. & Bioeng., 41(6), 617-624, 1993.
10. Mark R.Wiesner and Shankaraman Chellam : Mass transport considerations for pressure-driven membrane processes, J.AWWA, 84(1), 88-95, 1992.
11. Arthur J.Horowitz, Kent A.Elrick and Mark R.Colberg : The effect of membrane filtration artifacts on dissolved trace element concentrations, Wat. Res, 26(6), 753-763, 1992.
12. Andrew Guy Livingston : A novel bioreactor for detoxifying industrial wastewater, Biodegradation of phenol in a synthetically concocted wastewater, Biotech & Bioeng., 41(10), 915-926, 1993.
13. Paul R.Kavanagh and Donald E.Brown : Cross-flow separation of yeast cell suspension using a sintered stainless steel filter tube, J.Chem.tech.Biotechnol., 38, 187-200, 1987.
14. Amy K.Zander, Michael J.Semmens and Roberto M.Narbaiz : Removing VOCs by membrane stripping, JAWWA, 61, 76-81, 1989.