

論 文

선박용수의 재사용에 관한 기초연구(Ⅱ)
-중공사모듈 UF MF 필터에 의한 선박폐수의 고도처리-

김인수* · 김억조** · 김동근*** · 고성정*** · 안종수****

A basic study on the reuse of shipboard wastewater(Ⅱ)
-An advanced treatment of shipboard wastewater by Hollow fiber UF and MF filtration-

I.S.Kim · U.S.Kim · D.G.Kim · S.J.Ko · J.S.An

<목	차>
Abstract	3. 결과 및 고찰
1. 서론	4. 결 론
2. 실험장치 및 방법	참고문헌

Abstract

The Microfiltration and Ultrafiltration were used to treat effluent of secondary municipal wastewater treatment system(Sequencing Batch Reactor). The cross-flow hollow fiber, UF 500,000(NMWC) and MF 0.65 μ membrane were selected as suitable membrane. Short term and long term fouling effect were measured as a factor of flux decrease and the fouling removal effect of mixing air bubble in the penetrant was studied. The removal of anionic surfactants before and after formation of micelle with several kinds of oil were checked.

The test results show that removal of TOC was 70~80%, TN 28% and TP 16%. The decrease of flux due to fouling were 85%(UF) and 90%(MF) after running of 100hrs. The removal of anionic surfactants were 60~70% notwithstanding micelle or not.

* 정희원, 한국해양대학교 해양환경공학과

** 영동환경(주)

*** 정희원, 한국해양수산연수원 수산교육부

**** 동아대학교 환경공학과

1. 서 론

용수수요의 증가와 수자원 부족으로 물을 재이용할 필요성이 더욱 증대되고 있다. 방류되는 도시하수처리장의 유출수가 최근 용수원으로 주목받고 있으며, 장래의 물 수요는 상하수도의 보급 확대, 생활 수준의 향상, 핵가족화의 진행, 사회 및 경제활동의 고도화 등으로 인해 더욱 증가할 것으로 예상된다. 이러한 용수수요의 증가에 비해 수자원은 한정되어 있으므로 용수를 재이용해야 할 필요성이 제기되면서 이 분야에 대한 막분리 공정의 연구가 활발히 진행되고 있다. 막분리 기술은 수십년의 역사를 가지고 있으나 지금부터 약 20년 전 해수의 담수화와 공장폐수 등의 역삼투막을 이용한 폐쇄형 시스템이 적용되면서 산업적으로 주목받기 시작하였다. 그 후 1985년 초 산업폐수처리와 분뇨처리 및 빌딩의 중수도 설비에 한외여과막(UF)이 적용되면서 폐수처리에 막분리기술이 본격적으로 적용되기 시작하였다.

분리막 공정은 고분자 필름형태의 막과 이를 산업적으로 사용할 수 있도록 한 모듈을 시스템화시키는 기술이 결합되어 하나의 분리공정이 된다. 현재 여러 분야에 응용할 수 있는 다양한 막의 형태와 재질이 개발되어 그 적용범위가 확대되고 있으며 차세대의 새로운 분리기술로서 각광을 받고 있다.

막분리 공정은 다른 폐수처리 플랜트에 비하여 설치공간이 작아 공간사용 비용이 절감되며 공정이 단순하고 기존공정과의 결합이 용이하다는 장점 때문에 여러 분야에 적용된다. 그러나 장기간 운전시에 막표면에 유기물 흡착등으로 막오손현상이 일어나 막의 성능이 떨어진다는 점과 모듈을 일정한 기간마다 교환해 줌으로써 운전비용을 증가시키는 점이 문제로대두된다.

본 연구는 선박용수를 재이용하기 위한 공정개발의 일환으로 생물학적 처리를 거친 2차처리수(선박용수)의 후속고도처리로서 중공사형 모듈의 정밀여과막과 한외여과막을 적용하여, 처리수의 재이용에 대한 가능성을 검토하였으며, 막오염에 영향을 미치는 것으로 여겨지는 몇 개의 인자에 대해

여 검토해 보았다.

2. 실험

2.1 장치

본 연구에 사용된 실험장치의 개략도는 Fig.2.1과 같으며 원수의 유입에 Masterflex 정량 pump를 사용하였고 교반은 Fig.2.2와 같이 원수조로 반송되는 crossflow의 유속에 의한 흐름을 이용하였다.

막여과 Module 은 A/G Technology의 Hollow fiber Cross-flow type 정밀여과막(MF) 0.65, 0.45, 0.2, 0.1 μ 와 한외여과막(UF) NMWC(Nominal Molecular Weight Cut-off) 500,000, 100,000, 30,000, 3,000을 각각 이용하였다. Module의 제원은 Table 2.1과 같다.

Table 2.1 Characteristics of ultrafiltration and microfiltration membrane module

length : 30cm		
cartridge Housing Identifier : 3		
Fiber/Tubule Internal Diameter code : E		
Fiber/Tubule Internal Diameter (mm) : 1		
Cartridge Membrane Area (m ²) : 0.007		
Pore Size	MF(μ)	0.65 , 0.45 , 0.2 , 0.1
	UF(NMWC)	500,000, 100,000, 30,000, 3,000
pH range : 2 to 13		
Filter type : Hollow fiber		
Hollow Fiber Material : Polysulfone		

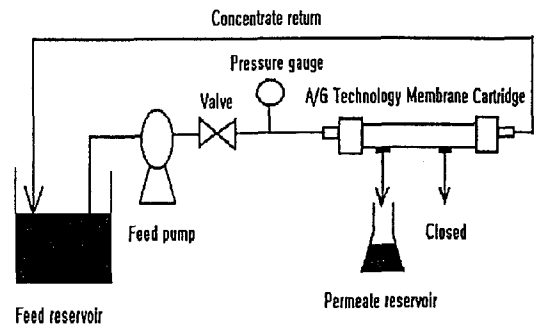


Fig. 2.1 Schematic Diagram of experimental apparatus

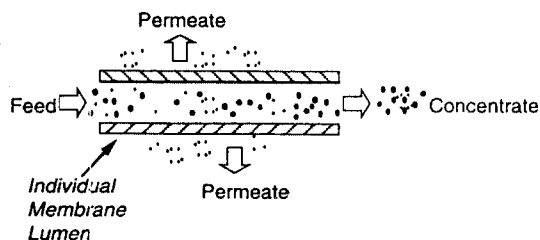


Fig.2.2 simplified schematic representation of cross-flow filtration

2.2 실험방법

(1) 막의 종류에 따른 수질의 비교

막의 종류에 따른 특성을 관찰하기 위해 각각의 분리막에 대해 순수 증류수로 일정시간 동안 압력 변화에 따른 플럭스를 관찰하였고, SBR공정에서 처리된 유출수를 원수로 막을 통과시킨 후 여과되어 나온 유출수의 수질을 조사하여 최적의 막을 선택하였다. 또한 사용된 막이 어느 정도 정상상태가 되면 일정량의 permeate 를 취하여 환경공정시험법과 Standard Methods를 참고하여 Table 2.2 와 같은 수질분석항목으로 분석하였다.

Table 2.2 Analytical methods for water quality

Items	Measuring Method
pH	pH meter (Orion 330 pH meter)
COD(mg/l)	K2Cr2O7 Reflux method
NH4-N(mg/l)	Indophenol method
NO3-N(mg/l)	UV Spectrophotometric method
Ortho-P(mg/l)	Automated Ascorbic Acid Reduction method
T-P(mg/l)	Automated Ascorbic Acid Reduction method
T-N(mg/l)	UV Spectrophotometric method
TOC(mg/l)	TOC analyzer (SHIMADZU)
MBAS(mg/l)	Methylene Blue method

(2) 계면 활성제의 제거율 측정

실험에서 선정된 분리막을 이용하여 생활폐수에 포함된 음이온 계면 활성제를 제거하는 실험으로

실험 (1)과 동일한 장치를 이용하여 계면활성제가 micelle을 형성하기 전후의 분리효과에 대해 관찰하였다.

(3) 막오염에 의한 Flux 감소에 관한 실험

막 오손에 의한 막의 Flux를 관찰하기 위하여 crossflow 유량을 일정하게 유지하면서 단기간(10시간)과 장기간(100시간)에 걸쳐 투과압력과 flux의 변화를 관찰하였다. 또한 공기기포가 막오염에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 막유입수에 미세한 공기기포를 발생시켜 실험 (1)과 동일한 방법으로 10시간 실험하였다.

2.3 시 료

생물학적 공정인 연속회분식 반응조(SBR)를 거쳐 나온 2차 처리수를 실험-(1)과 실험-(3)의 원수로 사용하였다. 사용원수의 수질은 Table 2.3과 같다. 단, 막특성을 알아보기 위한 압력에 따른 Flux 측정 실험은 증류수를 이용하였다. 계면활성제의 제거율을 측정하기 위해 사용한 시료는 Table 2.4에서와 같이 10mg/l의 세제수용액과 여기에 식물유, 동물유, 광유를 각각 10ml씩 혼합한 기름을 섞어 80℃에서 충분히 교반시켜 micelle을 형성시킨 것을 시료를 사용하였다.

Table 2.3 Composition of the influent wastewater

항목	농도(mg/l)	항목	농도(mg/l)
COD	43.12	NH4-N	29.12
TOC	22.44	Total-N	32.33
DO	7.66	Total-P	9.85
pH	7.16		

Table 2.4 Composition of Influent in MBAS removal Test

		Micelle 형성시
원수	TOC(mg/l)	84.62
	MBAS(mg/l)	44.28

3. 결과 및 고찰

3.1 막의 종류에 따른 처리 수질의 비교

사용된 막의 특성을 파악하기 위한 실험으로 각 분리막의 압력에 따른 플럭스의 변화는 Fig. 3.1과 Fig. 3.2에서와 같이 MF와 UF 모두 Pore size와 압력에 선형적으로 비례하여 Flux가 증가하였다. MF의 경우 0.2 kg/cm²일때는 각막의 Flux가 비슷하였고, 0.45 kg/cm²일때는 MF 0.45 μ 와 0.65 μ 의 Flux가 급격히 증가하여 0.75kg/cm²에서는 MF 0.2

μ 의 Flux에 비해 두배가 증가하였다. UF의 경우 Flux는 0.2 kg/cm²에서 UF 3,000(NMWC)와 UF 30,000(NMWC)가 같은 값을 보이나 UF 100,000(NMWC) UF 500,000(NMWC)은 두배이상의 Flux를 보이며, 1.2 kg/cm²에서는 UF 500,000(NMWC)의 Flux는 UF 3,000(NMWC)의 약 8배의 값을 보인다. MF와 UF공히 막의 공경이 작을수록 압력의 증가에 의한 농도분극현상이 작은 것으로 나타났으며 따라서 Pore size가 작은 막일수록 유입수의 압력을 높이는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다. 막의 Flux는 압력에 비례하고 점도에

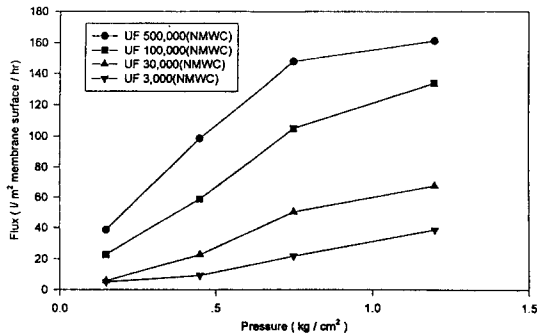


Fig. 3.1 Flux variation at various inlet pressure of UF membrane

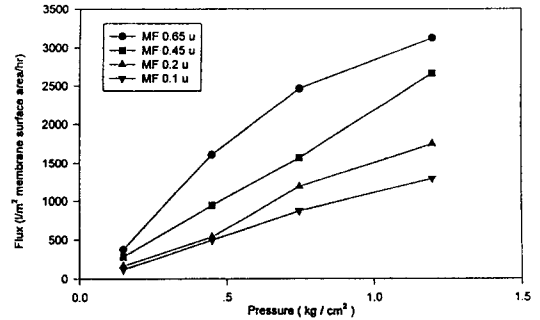


Fig. 3.2 Flux variation at various inlet pressure of MF membrane

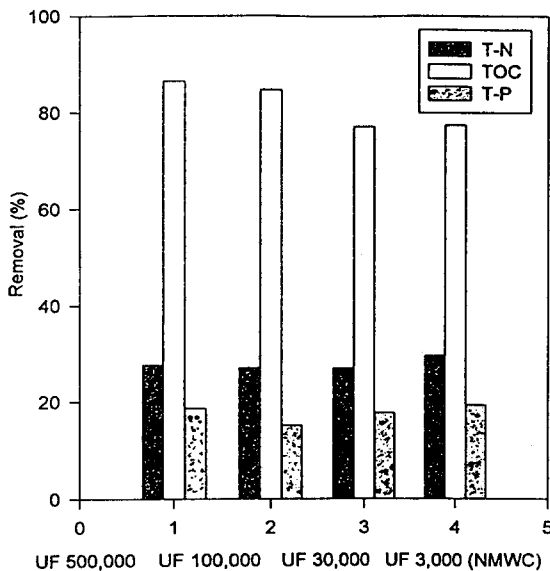


Fig. 3.3 Removal efficiency of UF membrane

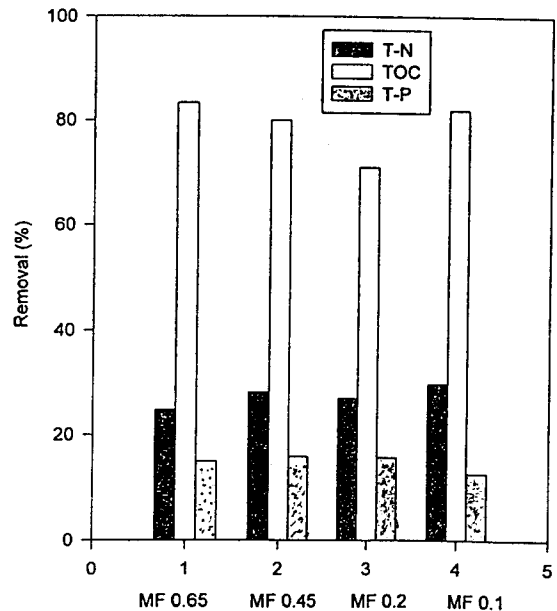


Fig. 3.4 Removal Efficiency of MF membrane

반비례하므로 점도의 인자인 온도와 농도를 생각해야 하지만 본 실험에서는 동일한 시료조건이므로 온도와 농도의 인자는 무시하였다. 막의 Gel-polarized layer 의 Consolidation 이 일어나는 경계 조건은 그래프에서 1 Kg/cm² 내외의 압력임을 알 수 있으며 공극에 따른 격차가 심하므로 Permeate 의 수질이 허용하는 범위내에서 공경이 최대한 큰 막을 선정하는 것이 경제적인임을 알 수 있다.

Fig. 3.3과 Fig. 3.4는 2차 처리한 생활폐수를 원수로 막의 종류에 따른 수질을 비교한 결과이다. TOC 제거율은 UF 80~85%, MF 70~80%, T-P의 제거율은 UF 15~20%, MF 12~15%, T-N의 제거율은 UF 26~30%, MF 24~30%로 실험결과에서 처리효율과 Pore Size는 비례하지 않는 것으로 나타났다. 이것은 소분자의 막내부폐색과 대분자의 막 벽면 축적에 의해 일어나는 농도분극과 Fouling에 의한 것으로 판단되며 막의 분획분자량이나 저지율을 변화시키는 것으로 생각된다. 또한 분자분획능이 결코 정확한 것이 아니며, 확실적인 것이므로 막 제조시 똑같은 크기의 Pore가 형성되지 않고 Pore size distribution 이 균일하지 않기 때문으로 판단된다. UF의 경우 처리수질이 비슷한 값을 유지하는 반면 Flux는 UF 500,000(NMWC) 이 다른 막에 비해 30~70% 효율이 좋으며, MF의 경우도 처리수질이 비슷한 반면 Flux는 MF 0.65 μ 가 다른 막에 비해 40~80% 효율이 좋게 나타나므로 투과율과 처리효율을 감안하면 UF 500,000

(NMWC)과 MF 0.65 μ 의 모듈이 가장 경제적인 것으로 판단 할 수 있다. 그러나 처리수질과 폐수의 종류 및 성상에 따라 상기결과는 달라질 수 있으므로 막공정을 설비하기전 최적막의 선정실험은 필수적이라 할 수 있다..

3.2 계면 활성제의 제거율 측정

경제적인 막으로 선정된 정밀여과막 0.65 μ 와 한외여과막 500,000(NMWC)을 사용하여 생활폐수에 많이 함유되어 있는 계면활성제를 제거하기 위한 실험결과를 Fig. 3.5 에 나타내었다. 그림에서 MBAS로 나타낸 계면활성제의 처리율은 UF 500,000 (NMWC)가 86.5%, MF 0.65 μ 가 79.37%로 한외여과막이 우수한 것으로 나타났다. 그러나 Flux는 앞선 실험에서와 같이 MF가 월등히 뛰어나므로 Cross-flow Hollow fiber를 선택할 때 대상 폐수의 처리수질과 요구조건에 부응하여 선정하여야 할 것이다.

실험수에서 대부분의 계면활성제는 기름, 때 등을 흡착하여 Micelle을 형성한 상태로 배출되므로 막분리시 분자량 증가에 따른 제거율의 증가가 기대된다. 그러나 Fig. 3.6에서와 같이 micelle형성시켜 실험한 결과 Fig. 3.5의 경우보다 약 10~15%의 제거율이 증가하였다. 기존의 연구에서 계면활성제의 UF 30,000(NMWC)처리시 제거율은 50%로 보고한 것에 비하면 본 실험의 결과가 훨씬 높게 나

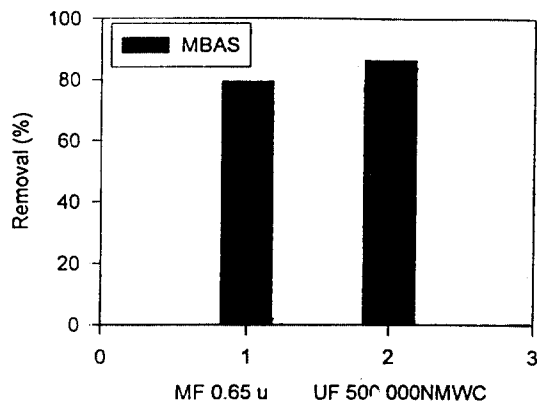


Fig. 3.5 Removal of MBAS with each membranes

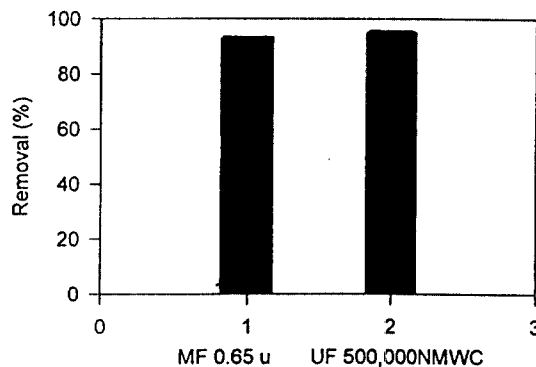


Fig. 3.6 Removal of MBAS with each membranes in the presence of micelle

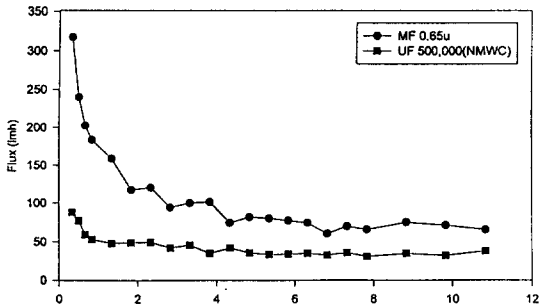


Fig. 3.7 Flux variation of each membrane at short term test.

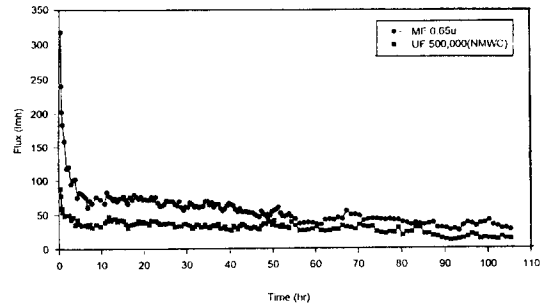


Fig. 3.8 Flux variation of each membrane at long term test.

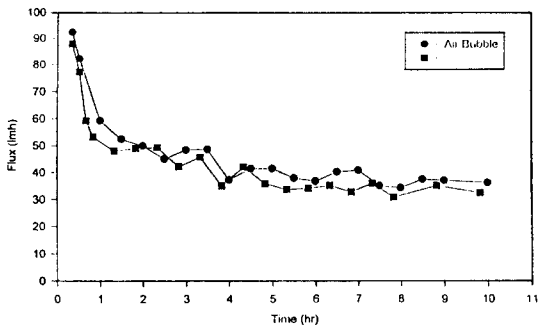


Fig. 3.9 Fluxes in UF(500,000 NMWC) in the presence or absence of air bubble.

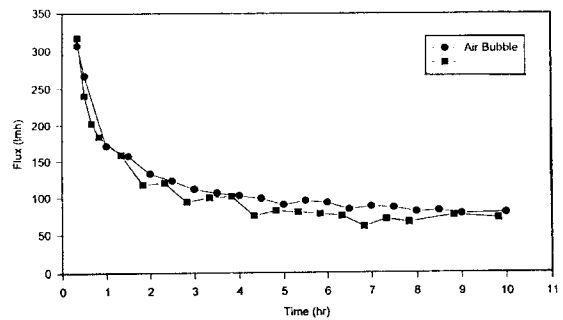


Fig. 3.10 Fluxes in MF(0.65u) in the presence or absence of air bubble.

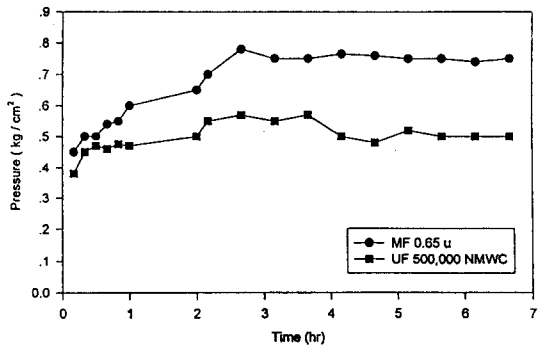


Fig. 3.11 Pressure variation vs. to time

타났다. 이것은 앞서 언급한 바와 같이 실험에 사용한 막의 Pore size 활률에 기인한 결과로 생각되며 막실험의 결과는 항상 다를수 있다는 점을 나타내는 결과이다.

3.3 막오염에 의한 Flux 감소에 관한 실험

Fig 3.7은 UF 500,000(NMWC)과 MF0.65 μ 에 대해 단기간(10시간)동안 막의 Flux를 관찰한 결과이다. MF 0.65 μ 의 경우 약 140분까지는 Flux가 급격히 감소하며, 그 이후는 다소 차이는 있지만 정상상태를 유지하였고, 78%의 Flux 감소현상이 발생하였다. 반면 UF 500,000(NMWC)는 Flux가 처음부터 일정하였으며 MF0.65 μ 보다 낮은 약 60%의 Flux 감소현상이 발생하였다. 이것은 Flux 감소원인인 Gel층 형성으로 인한 용질의 농도증가와 이에 따른 삼투압의 영향으로 생각되며 한외여과막이 Cross-Flow에 적당하다는 것을 나타내고 있다. 장기간(약 100시간)동안 Flux를 관찰한 결과

도 Flux의 감소는 단기간 실험과 같이 일정시간이 되면 정상상태를 유지하였으나 시간이 경과함에 따라 서서히 감소하였으며 MF 0.65 μ 의 경우 약 100시간동안 90%의 Flux 감소현상이 발생했고 UF 500,000(NMWC)는 85%의 Flux 감소현상이 발생하였다.

Fig. 3.9 와 Fig. 3.10은 폐수에 기포를 발생시켜 UF 500,000(NMWC)과 MF 0.65 μ 의 Flux 감소를 관찰한 결과이다. Flux감소는 기포를 발생시키지 않았을 때와 비교해 MF 0.65 μ 는 비슷했으나 정상상태가 되면서 좀 더 높은 값을 유지하는 경향을 보였고, UF 500,000(NMWC)도 MF 0.65 μ 와 같은 경향을 보였으나, 기포를 발생시키지 않은 경우와 비교해 같거나 조금 낮은 flux감소율을 보이고 있다. 일반적으로 기체를 주입하면 난류가 생겨 막표면에 형성된 농도분극층의 두께를 감소시킬 수 있다2) 고 알려져 있다. 그러나 막표면의 기공이 미세기포에 의해 막혀서 용액이 투과될 수 있는 유효막면적이 감소하여 플럭스의 저하를 초래하는 것으로 추정되며 공기주입으로 인해 발생하는 플럭스상승효과와 감소효과가 복합적으로 작용하여 겉보기 플럭스는 공기를 주입하지 않은 경우와 비교해 음 혹은 양의 효과를 보이는 것으로 생각된다.

Fig 3.11은 시간에 따른 투과압력의 변화를 400분 정도 관찰한 결과이다. MF와 UF의 초기압력은 각각 0.45, 0.38 kg/cm²였고 이 수치는 170분 정도까지는 계속 서서히 증가하였으나 그 이후는 MF는 0.75 kg/cm², UF는 0.5 kg/cm²의 압력을 거의 유지하는 경향을 보였다. 이것은 시간이 지남에 따라 막의 오염(fouling) 등에 의해 막힘현상이 생겨 입구압력이 상승하는 것으로 일정시간이 되면 막표면에 붙어 있던 물질들의 탈리와 막힘현상이 일정하게 일어나 어느정도의 평형상태에 도달하는 현상으로 추정된다.

4. 결 론

2차 처리한 선박의 생활폐수를 정밀여과막과 한외여과막을 이용하여 막분리할 때 막의 선정과 계면활성제 처리문제, 막 오염에 따른 문제를 고찰하

였으며 그 결론은 다음과 같다.

- (1) 막종류에 따른 수질의 비교실험에서 투과율과 처리효율을 감안하면 Pore size 가 큰 UF 500,000(NMWC)과 MF 0.65 μ 이 비교적 경제적인 것으로 나타났다.
- (2) 계면활성제의 제거율 실험에서는 micelle을 형성시켜 처리한 수질이 형성시키지 않은 경우와 비교해 약 10~15% 정도 제거효율이 높게 나타났다.
- (3) 막오염에 의한 Flux감소 실험에서는 MF 0.65 μ 의 경우 약 100시간동안 90%의 Flux가 감소했으며, UF 500,000(NMWC)의 경우 같은 기간동안 85%의 Flux가 감소하였다. 또한 기포를 발생시켜 flux감소를 관찰한 실험에서는 발생시키지 않은 경우와 비교해 같거나 조금 낮은 flux감소율을 보였다.
- (4) 막을 통과한 수질은 평균 TOC 70~80%, T-N 28%, T-P 16%의 비교적 높은 제거율을 나타내어 중수도의 수질기준을 만족시키는 결과를 보였다.

참 고 문 헌

1. 안규홍, “중수제조를 위한 신기술”, 첨단환경기술, 1996년 3월호
2. 엄미정 “기체/액체 오일 용액 한외여과시스템의 투과 메카니즘”, 대한환경공학회지 춘계학술연구발표회 논문수록집, 1997
3. 박세희, “한외여과를 이용한 세탁헹굼수의 처리”, 대한환경공학회 춘계학술연구발표회 논문수록집, 1997
4. 한국과학기술원, 처리수 재이용 시스템 기반기술 개발 제1단계 3차년도 최종보고서
5. Nitta Hiroyuki (외 1명), “막 여과를 이용한 정수처리방법의 연구, 개발 상황과 과제”, 첨단환경기술, 1996
6. (Ueharaa Masaru), “중공사막 필터를 이용한 고농도 유기성 폐수처리”, 첨단환경기술, 1996
7. 김정학, “한외여과막(UF)의 원리와 응용”, 선경인더스트리 연구소

8. M. Lasky and D. Grant, American Biotechnology Laboratory November/ December, 1985
9. 이규현, “분리막을 이용한 폐수처리기술”, 첨단 환경기술, 1996

후기: 본 연구는 통상산업부의 공업기반기술개발 사업의 일환으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.