

## 분리막을 이용한 정수처리공정에서 유, 무기물질이 막오염에 끼치는 영향

이 용 택<sup>†</sup> · 오 중 교\*

경희대학교 환경·응용화학대학, \*웅진코웨이(주) 무역사업부  
(2003년 9월 5일 접수, 2003년 12월 3일 채택)

### Membrane Fouling Effect with Organic-Inorganic Materials Using the Membrane Separation in Drinking Water Treatment Process

Yong Taek Lee<sup>†</sup> and Jungkyo Oh\*

College of Environment and Applied Chemistry, Chemical Engineering & Advanced Materials Engineering,  
Kyung Hee University, Kyonggi-do 449-701, \*WoongJin Coway Ltd.

(Received September 5, 2003, Accepted December 3, 2003)

요 약: 분리막을 이용한 정수처리 공정의 최적화를 위하여 유기물 성분인 humic acid와 탁도를 유발하는 kaolin을 모사 용액으로 제조하여 막내 비저항 값을 최소화하면서 flux의 안정된 경향을 나타내는 최적의 운전 조건을 검토하여 보았다. 그 결과 압력이 증가함에 따라 낮은 비저항값에서 효율적인 분리막을 운전할 수 있으며 선속도가 증가함에 따라 높은 전단율에 의해 cake load는 줄어들었으며 이에 따라 비저항값과 flux는 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 최적의 운전 조건은 압력 2.0 kgf/cm<sup>2</sup>, 선속도 0.92 m/sec으로 알 수 있었다.

**Abstract:** This study was carried to investigate the effect of humic acid and kaolin which cause the turbidity and organic substance component for optimization of drinking water treatment process using the membrane separation. Also we were observed the optimum operating condition which flux was stabilized, while specific resistance value in membrane was minimized. As the result, the membrane separation was operated at low specific resistance value with the increase of the pressure. And then, cake load decreased by high velocity with the increase of the linear velocity, and the tendency in which specific resistance value and flux increased. Therefore, we confirmed the optimum operating condition as pressure 2.0 kgf/cm<sup>2</sup>, 0.92 m/sec linear velocity.

**Keywords:** drinking water treatment, membrane fouling, specific resistance, cake load, linear velocity

### 1. 서 론

현재 사용되고 있는 정수처리공정은 응집, 침전, 여과공정이 일반적이며 오존, 활성탄, 살균 등의 고도처리공정으로 이루어져 있다. 그러나 응집공정에서는 응집제 투여시 최적 응집제량, 교반시간, pH 조절 등을 확립하기 위한 번거로운 실험들이 선행되어야 하며, 응집제에 의해 제2차 오염을 일으키게 된다. 또한 침전공정에서는 침전조의 부지면적 등 용량의 대형화를 초래하고 있으며, 기존의 여과공정인 silica sand filter

의 경우 여과층 사이의 세균번식을 비롯하여 중금속 및 휘발성 유기물질의 제거는 거의 불가능하다고 알려져 있다. 따라서 이러한 공정들을 분리막으로 대체할 경우 응집공정의 간소화와 2차 오염을 방지할 수 있고, 침전공정에서의 부지면적의 대용량화를 방지할 수 있으며, 여과공정에서 제거되지 않는 중금속이나 휘발성 유기물질을 어느 정도 감소시킬 수 있다. 그리고 후처리 공정인 오존처리, 생물활성탄 흡착처리 등의 공정의 규모와 공정운전조건인자 등의 감소를 비롯한 경제적 효과를 기대할 수 있다[1-3].

최근 지방자치의 시행으로 지역간 물 이동의 제약이 가해질 경우 충분한 수량의 청정한 수원을 확보하지

<sup>†</sup>주저자(e-mail : yongtlee@khu.ac.kr)

못한 해안 중소도시의 정수비용이 급상승할 것으로 예상된다. 따라서 수질에 대한 높아가는 욕구를 만족시키고 기존 정수방법으로 정수가 불가능했던 지역내의 수자원 이용을 위하여 분리막의 도입은 필연적이다.

정수 처리에 막분리 기술을 응용할 경우 가장 먼저 고려하여야 할 것은 원수의 성상이다. 원수의 특성에 따라 대상 처리 물질과 요구되는 처리 조건에 따른 막의 선정 및 공정에 미치는 영향을 파악하여 설계 시 이를 반영하여야 한다[4-6].

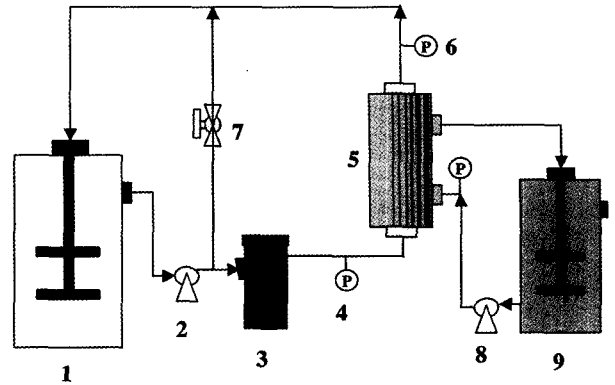
이와 함께 분리막 공정에서 막 오염은 분리막 공정을 확립하거나 실 공정의 경제적인 면을 고찰하는데 있어서 중요한 인자이며 막 오염을 일으키는 현상과 원인을 규명하기 위한 작업이 선행되어야 한다. 막 오염을 일으키는 오염원으로는  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , silica와 같은 무기물, 침전성 고형물, humic acid와 같은 유기물이 있다. 또한 막 표면에서 무기물은 수중의 용해도로 인해 침전이 일어나며 유기물과 같은 오염원은 막 표면에 전기적 응력으로 부착되거나 오염원들끼리 서로 엉겨붙어 막세공을 막는 경우가 발생한다[7- 10].

본 연구는 정수처리 공정에서 분리막 공정의 최적화를 위하여 원수에 포함되어 막 오염에 영향을 끼치는 물질 중 용존유기물 성분인 humic acid와 막표면에 케이크층을 형성하는 무기물로서 탁도를 유발하는 kaolin을 모사 용액으로 제조하여 막내 비저항 값을 최소화하면서 flux의 안정된 경향을 나타내는 최적의 운전 조건을 검토하여 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 모사용액 제조

정수처리에서 처리되어야 할 대표적인 물질로써 유기 물질 중에 상당 부분을 차지할거라고 생각되는 humic acid와 점토계 탁도 유발물질인 kaolin을 모사용액으로 제조하여 운전조건 인자에 따른 막모듈의 특성을 구하고자 하였다. 부식물질은 생물학적인 난분해성 물질이며 가장 안정된 유기물로서 지구상에 광범위하게 분포되어 있고 알칼리 수용액으로 추출되어 산성 영역에 침전되는 성분으로써 분자량은 수백에서 수십만의 분포를 가지고 있다. 또한 부식물질은 특정한 구조를 가진 단일 분자구조가 아니라 carboxyl기, phenol 수산기 및 alcohol 수산기 등의 여러 가지 관능기를



**Fig. 1.** Schematic diagram of membrane process. 1. raw water 2. system pump 3. pre-filter 4. feed pressure gauge 5. membrane module 6. reject pressure gauge 7. bypass line 8. backwash pump 9. permeate tank

가지는 물질군의 총칭으로 알려져 있다[11,12].

사용된 humic acid는 Sigma Aldrich사의 sodium salt type으로서 일정량을 0.1 N NaOH에 용해시킨 다음 4°C에서 보관하였다. 실험을 위해 이 용액을 정해진 농도로 희석하였으며 pH 조절은 0.1 N 황산을 이용하여 조절하였다. 점토성 무기물에 대한 모사용액으로는 Shimakyu사의 kaolin( $Al_2Si_2O_5$ )을 사용하였으며 농도에 상관없이 평균입자 크기가  $1.82 \mu m$ 이었다. 실리카는 수중에서 용융상태이거나 콜로이드 물질로서 존재하여 주입 원료 내에서 오염원의 제거는 매우 어렵다고 알려져 있다. 수중에서 실리카의 용해도는 대개 크리스탈 형태로 존재하는데 비결정성 실리카는 결정성보다 10배 이상의 용해도를 가지며 pH나 이온성에 민감하다[13,14].

### 2.2. 실험장치 및 운전조건

본 연구에서 사용된 실험 장치의 구성은 Figure 1에 나타난 바와 같이 투과수가 원수로 유입되는 recycle방식을 이용하였다. 원수 tank의 용적은 110 L이며 일정한 온도를 유지하기 위해 immersion chiller (Polyscience Co.)와 thermocontroller (Hanyoung Co.)를 사용하였으며 원수 성상의 균일함을 유지하기 위해 교반용 탱크에 부착하여 일정한 속도로 교반 하여 주었다. 막 모듈 유입의 일정 유량 조절을 위해 bypass line과 막 모듈 outlet valve를 사용하였으며 압력은 농축조의 valve와 펌프의 유량을 controller를 이용하여 조절하였다. 즉 일정한 압력을 유지하기 위하여 시간이 경과함에 따라서 농축조 밸브를 점차적으로 열고 그에 따른

막측의 유량증가를 펌프의 controller를 줄여줌으로써 일정한 압력 및 crossflow 유속을 유지하였다.

분리막 장치는 batch type을 사용하였으며 분리막에 걸리는 일정한 압력과 선속도 조절을 위해 outlet valve 와 by pass valve를 이용하였다. 또한 선속도는 막모듈로 들어가는 유입유량을 유입수에 직각인 모듈의 면적으로 나누어 준 값으로서 계산하였다[2].

### 2.3. 분리막 선정

원수의 전처리 공정은 막의 성능과 수명을 유지시키기 위해 부유물질과 스케일 형성 물질을 제거하기 위하여 막 공경이 5 μm이며 용적은 Ψ 6.5 cm×22.5 cm 인 polypropylene 재질의 전처리 필터를 사용하였다. 또한 사용된 분리막은 국내 생산이 가능한 (주) SK Chemical 사의 polysulfone 재질의 MWCO 30,000인 UF막을 사용하였다.

### 2.4. 처리수의 분석

분리막 공정을 이용하여 유기물질에 대한 제거율을 측정하기 위해 Shimazu사의 TOC(Total Organic Carbon) Analyzer를 이용하였으며 cake의 입자 크기 분포를 위해 Malvern사의 Particle Size Analyzer를 사용하였다.

## 3. 연구이론

막을 이용한 여과시 막 표면에 particles, colloids, molecules 등의 퇴적이 발생하게 된다. 큰 확산 계수를 갖는 molecules, colloids 등의 물질들은 막 표면 부근의 경계층에서 농도구배를 일으키는데 이를 농도 분극층(polarization layer)이라 하며 고분자 물질들은 분극층의 농도가 어느 한계 농도까지 도달하게 되어 겔층을 형성하는 경우도 있다. 또한 역확산 계수가 무시할 정도로 작은 1 μm 이상의 입자인 경우는 막면에 퇴적층을 형성하게 되므로 투과 유속의 저하를 가져오게 된다[15,16].

여과 저항 모델은 여지와 여포에서 현탁액의 여과시 여재의 저항과 여재 표면에 형성된 퇴적층의 저항이 직렬적으로 액투과의 저항이 된다고 하는 이론으로서 한외여과막에서는 기본적으로 막저항 R<sub>m</sub>과 농도분극이 있는 경계층저항 R<sub>bl</sub>, 막표면에 생성된 고분자 물질의 저항 R<sub>g</sub> 및 현탁물질의 cake 저항 R<sub>c</sub>을 총괄한 저항증가분 ΔR등이 직렬저항이 되고 이러한 것의 합이

전 여과저항이 된다고 생각한다[17-19].

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{bl} + R_g + R_c)} \quad (1)$$

여기서 R<sub>bl</sub>은 경계층 외측 저항으로서 경계층 저항 모델로부터 용매의 투과계수를 이용하여 구할 수 있는 반면에 겔층의 저항은 용액중에 함유된 고분자 물질의 종류와 농도 및 조작압력과 막면 선속도 등에 따라 변하며 cake 저항 또한 입자의 크기와 형태에 따라 변하므로 실험적으로 결정해야 한다.

일반적으로 colloid 입자에 의해 막 표면에 형성되는 cake층의 비저항을 측정하는 방법으로 MFI(Modified Fouling Index)에 의한 것이 있다. 식 2)에서 농도분극에 의한 경계층 저항과 막 공극의 막힘 현상에 의한 고유 저항을 무시하고 겔층에 의한 저항을 cake 층에 의한 저항으로 간주하면 flux는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_c)} \quad (2)$$

R<sub>c</sub>는 압력에 대한 종속 변수로서 cake의 두께를 l<sub>c</sub>라고 하면 R<sub>c</sub>는 다음과 같이 표현되어진다.

$$R_c = l_c \cdot r_c \quad (3)$$

r<sub>c</sub>는 단위가 1/m<sup>2</sup>로서 표현되어지는 비저항으로서 cake 두께에 대해서 일정하다고 가정되며 100%의 제거율에서 R<sub>c</sub>값은 물질수지식에 의해 다음과 같이 나타내어 질 수 있다.

$$R_c = \frac{r_c c_b V}{c_c A} \quad (4)$$

R<sub>c</sub>를 flux에 대입하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + \frac{r_c c_b V}{c_c A})} \quad (5)$$

윗 식을 적분하면 다음과 같다.

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta R_m}{A \Delta P} + \frac{\eta r_c c_b}{2A^2 c_c \Delta P} V \quad (6)$$

$t/V$ 와  $V$ 의 관계는 일정한 투과 유량이 지난 다음에 직선의 영역으로 되는데 이때의 기울기가 MFI가 된다.

$$MFI = \frac{\eta r_c c_b}{2A^2 c_c \Delta P} \quad (7)$$

이 방식은 *dead-end* 방식에서 나온 식이며  $R_c$ 의 값이 압력에 무관하다는 가정을 전제하므로 실험에 사용된 *cross-flow* 방식과는 오차를 발생할 소지가 있으며 실제로  $R_c$ 값은 압력에 따라 그 값이 변하므로 다음과 같은 방법에 의해 막내 비저항을 구하였다.

식 2)과 같이 flux를 막 고유저항과 입자에 의한 cake 저항이라고 하면  $R_c$  값은 막 표면에 퇴적된 cake의 양과 비저항에 의해 나타낼 수 있다.

$$R_c = M \times \alpha \quad (8)$$

$R_c$ 값은 각 압력에서  $R_m$ 의 값에 대해 측정했으며 cake의 양은 역세에 의해 막 표면에서 탈착된 양을 정량함으로써 그 값을 측정할 수 있다. 이러한 비저항 값이 작을수록 막 표면에 퇴적된 cake 양에 대한 flux가 크므로 분리막 공정의 장기간의 적용시 효율적인 운영을 가져올 수 있다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. pH 변화에 의한 flux 및 제거율

Figure 2는 humic acid의 농도변화 없이 pH변화에 의한 flux 감소경향을 나타내는 것으로서 압력  $2 \text{ kg/cm}^2$ , 온도  $20^\circ\text{C}$ , 선속도  $0.92 \text{ m/sec}$ 에서 운전하였다. 그 결과 pH가 증가할수록 flux의 감소율이 작았으며 Figure 3의 TOC를 통한 유기물 제거율에서는 상대적으로 낮은 값을 나타내었다. 이는 humic acid가 산성 영역에서는 침전되고 알카리성 영역에서는 용해되기 때문으로 생각한다. 일반적으로 단백질용액의 등전(isoelectric) pH가 높을수록 단백질이 많은 양성자를 잃어서 음전하를 띠게 되어 flux가 커짐을 관찰하였고 낮은 pH에서는 양성자를 얻어 양전하를 띠게 되어 pH 3~5의 범위에서 흡착이 잘 일어나 flux가 작음이 보고 되고

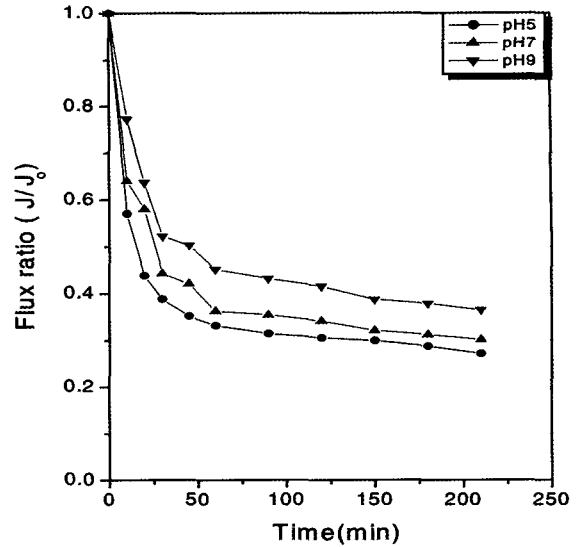


Fig. 2. Flux decline according to the pH variation.

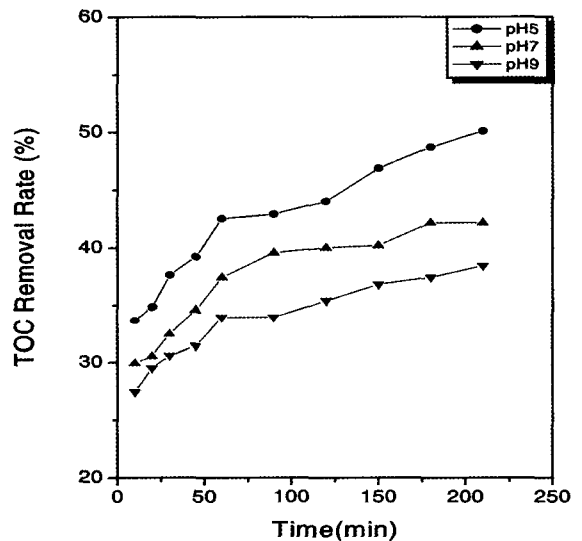


Fig. 3. Effect of pH on the TOC removal ratio.

있다[8].

### 4.2. 유기물, 무기물의 농도에 따른 Flux 및 제거율

Figure 4는 humic acid와 kaolin 농도를 변화시켰을 때 flux의 변화를 측정하는 것으로서 온도  $20^\circ\text{C}$ , pH 7.0, 압력  $2.0 \text{ kg/cm}^2$ , 선속도  $0.92 \text{ m/sec}$ 에서 농도를 각기 10, 20 ppm으로 조절하여 실험하였다. 그 결과 초기 humic acid 농도를 증가시켰을 때 flux 감소율의 차이가 거의 없었다. 그러나 무기물인 kaolin의 농도를 10, 20 ppm으로 달리 해 주어 humic acid 10 ppm 용액에

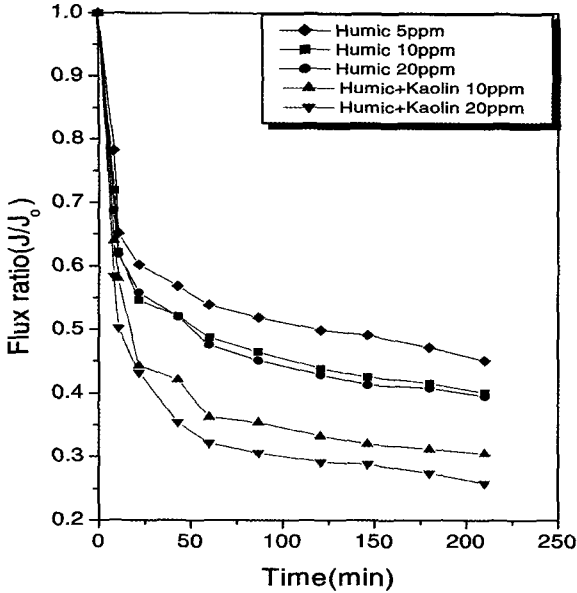


Fig. 4. Effect of humic acid and kaolin concentration variation on the flux ratio.

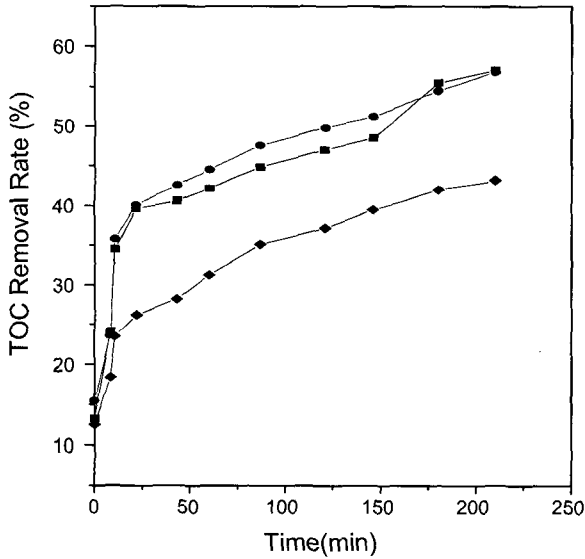


Fig. 5. Effect of humic acid and kaolin concentration on the TOC removal ratio.

첨가하였을 때의 flux는 무기물의 함량에 따라 차이가 나타났다. 특히 kaolin의 농도가 10 ppm이 첨가되었을 때 보다 20 ppm이 첨가되었을 때 flux 감소가 심하게 일어난 것을 알 수 있었다. 이는 유기물질과 kaolin이 공존함으로써 막면의 유속의 차가 막투과 flux에 영향을 미친다는 것이 확인되었다. Figure 5는 humic acid와 kaolin 10 ppm의 농축에 의한 TOC제거율을 측

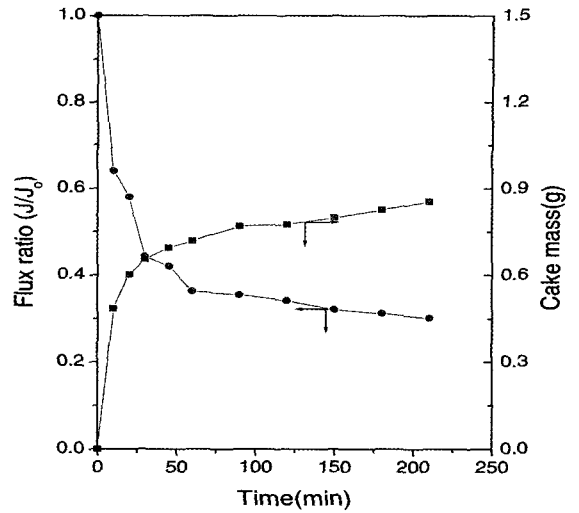


Fig. 6. Effect of time on the flux ratio and cake mass.

정한 것으로서 시간이 지남에 따라 농축은 서로 달랐지만 제거율은 거의 같은 값을 나타내었다. TOC는 유기물질인 humic acid에 의해 그 값이 정량되는 것으로서 무기물질인 kaolin에 의한 영향은 없다고 생각된다. 이는 이 농도에서의 유기물질이 막모듈에 유입 되었을 때 유입농도에 상관없이 일정비율의 유기 물질이 제거되어 짐을 보여주고 있는 것이다. 또한 시간이 지남에 따라 제거율이 증가하고 있는데 이는 막 표면에 퇴적된 층이 오염물질의 제거를 위한 하나의 barrier가 될 수 있어 공극의 막힘으로 인한 유효공극 크기의 감소로 제거율이 증가한 것으로 생각되어진다[20].

4.3. 시간에 따른 모델식의 적용

Figure 6은 humic acid 10 ppm과 kaolin 10 ppm을 0.92 m/sec, 2.0 kg/cm<sup>2</sup>에서 운전했을 때 시간에 따른 flux와 cake 무게의 값이다. Cake 무게는 식 2)와 3)에서 막내에 축적된 용질의 양을 backwash에 의해 탈착 시킴으로서 탈착된 양의 무게를 측정하였다. Flux는 운전 시작 후 60분 동안 급격히 감소했다가 그 이후로는 완만한 감소를 보였다. Cake 무게의 증가도 운전개시 초반에 급격하게 이루어졌고 그 이후로는 완만해졌는데 이는 flux의 감소가 막 표면에 퇴적된 cake 무게의 증가로 인함을 알 수 있다.

Figure 7은 Figure 6과 동일한 조건에서의 cake 저항과 비저항 값을 산출한 값으로서 시간에 따라 각각 증가하는 양상을 나타내었다. 막 고유저항(R<sub>m</sub>)이 시간에 무관하기 때문에 cake 무게의 증가가 R<sub>c</sub>값의 증가를

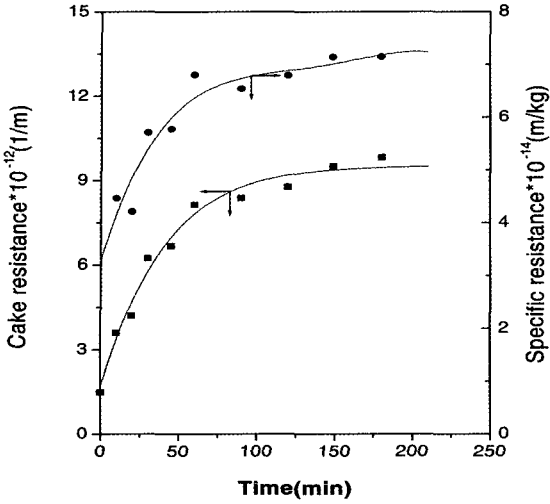


Fig. 7. Effect of time on cake resistance and specific resistance value.

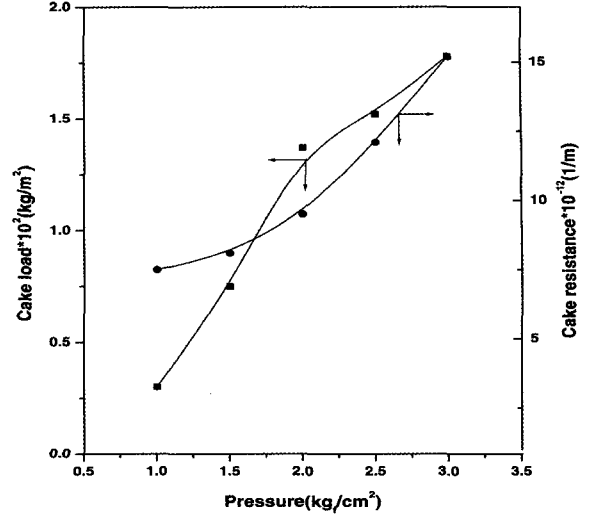


Fig. 9. Effect of pressure on the cake resistance and cake load after 180 min.

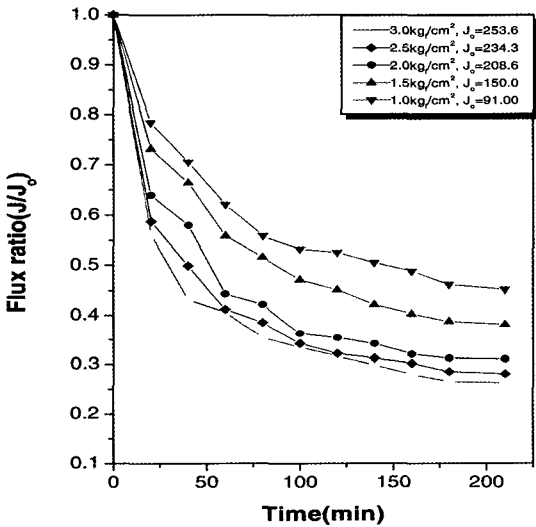


Fig. 8. Effect of pressure variation on the flux decline.

가져오며 120분 경과후의  $R_c$ 값의 완만한 증가는 막 모듈이 정상상태(steady state)로 접근하고 있음을 나타낸다. 따라서 비저항값 또한 운전개시 초반에 급격하게 증가하였다가 75분 이후로는 완만하게 증가하는 결과를 나타내었다.

4.4. 압력 변화에 의한 모델식의 적용

압력에 변화에 의한 flux 감소경향을 Figure 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 초기 플럭스에 대한 일정시간 경과후의 flux 감소율은 압력이 증가함에 따라 커짐을 알 수 있었다. 압력이 증가함에 따라 초

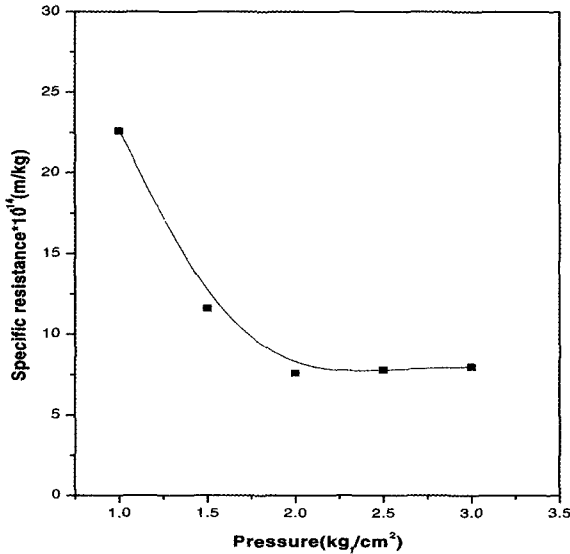
기 투과 flux는 증가하였으나 시간이 경과함에 따라 flux의 차이가 줄어들고 있음을 보여주고 있다. 일반적으로 거대분자 용액의 경우 flux는 막면에 층이 형성되기 전에는 압력이 증가함에 따라 비선형적으로 커지게 된다. 그러나 그 이상의 압력에서는 농도분극이 한계점에 도달하게 되어 flux의 증가에 영향을 미치지 않으며 막 표면의 물질전달이 flux를 좌우한다. 따라서 flux의 증가를 가져오는 한계점 이상의 압력에서는 일시적인 초기 flux의 증가를 가져 올 수 있지만 막 표면에서의 fouling이 형성됨에 따라 fouling layer의 압밀 현상이 일어나게 되어 flux가 감소하게 된다고 알려져 있다. 이는 막내의 비저항값의 측정으로 설명이 가능하다[21].

Figure 9는 온도 20°C, 선속도 0.92 m/sec에서 압력을 달리 해 주었을 때 운전 개시 후 180분 후의 압력에 대한 cake 저항과 cake load에 대한 값이다. 그 결과 압력이 증가함에 따라 cake load의 값은 1.0~2.0 kg/cm<sup>2</sup>에서 급속히 증가하다가 2.0 kg/cm<sup>2</sup> 이후로는 증가폭이 줄어들었다. 이는 압력이 증가함에 따라 막 표면의 한계농도 이상에서 cake층을 형성하므로 cake의 저항에 영향을 미칠것으로 생각되어진다. Cake 저항은 각각의 압력에서의 막 고유저항을 구한 다음에 윗식에 의해 180분 경과 후의 값을 얻었다. 압력이 증가함에 따라 cake 저항 또한 증가하였는데 전체 저항에 대한 cake 저항의 비는 Table 1과 같다.

압력이 증가할수록 3.0 kg/cm<sup>2</sup>을 제외하고는 cake

**Table 1.** Membrane resistance at the various pressure

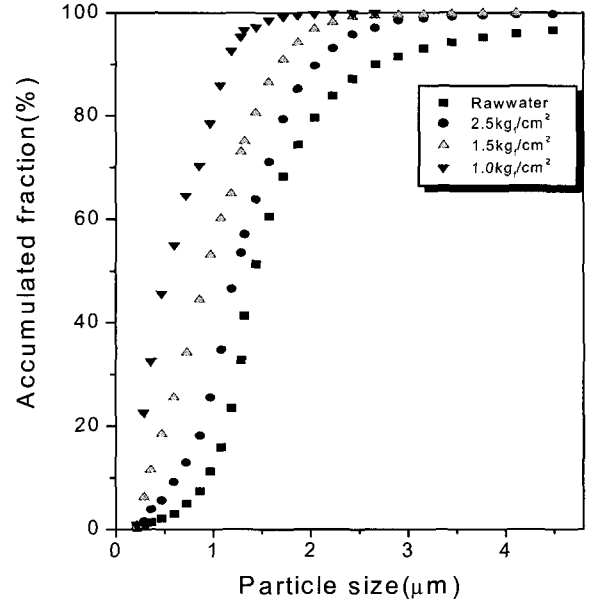
$R \times 10^{12} (1/m)$	P (kg/cm <sup>2</sup> )	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Rm(%)		1.97 (21.0)	1.63 (15.9)	1.48 (13.0)	1.63 (11.8)	2.36 (13.5)
Rc(%)		7.41 (79.0)	8.55 (84.1)	9.82 (87.0)	12.21 (88.2)	15.11 (86.5)
Rt(%)		9.38(100.0)	10.18(100.0)	11.30(100.0)	13.84(100.0)	17.47(100.0)



**Fig. 10.** Effect of pressure on the specific resistance after 180 min.

저항이 차지하는 비율이 높아짐을 알 수 있었다. 이는 높은 압력에서의 cake 저항에 의한 flux의 감소가 커짐을 알 수 있는 것으로서 높은 압력에서 운전시 cake에 의한 저항을 줄일 수 있도록 전처리 공정을 도입하는 것이 바람직하다고 판단된다. 또한 온도와 선속도를 고정했을 때의 압력에 의한 비저항의 변화를 측정 한 결과를 Figure 10에 나타내었다. 그 결과 2.0 kg/cm<sup>2</sup>의 압력이 비저항의 값이 최소가 되는 임계압력임을 확인할 수 있었으며 임계 압력인 2.0 kg/cm<sup>2</sup> 이하에서 비저항값이 급속히 증가하였다. Rc 값이 작음에도 불구하고 비저항값이 큰 것으로 미루어 낮은 압력에서 cake 양이 작음을 알 수 있다. 2.0 kg/cm<sup>2</sup> 이상의 압력에서도 비저항값의 증가가 나타났다. 이러한 비저항값의 증가로 flux 감소율이 증가하였으며 장시간의 cake layer에 의한 비저항값을 줄이면서 안정적인 투과수를 내는 2.0~2.2 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 조작하는 것이 바람직하다고 보인다.

Figure 11은 여러 가지의 투과압력에 대한 cake 층의 입자 크기분포도에 대한 값으로서 선속도 0.92 m/sec,



**Fig. 11.** Particle size distribution diagram of cake layer for various pressure.

온도 20°C에서 측정하였다. 그림에서 보듯이 여러 압력에서 측정된 cake 층의 입자 크기가 원수보다 작았으며 특히 낮은 압력에서 입자의 크기가 더 작았다. 즉 낮은 압력일수록 작은 크기의 cake가 형성되기 쉬우며 이러한 작은 크기의 입자가 비저항값의 증가를 가져오는 것을 알 수 있었다. 각 압력에 따른 유량에 대한 비저항의 값을 Figure 12에 나타내었다. 그 결과 2.0 kg/cm<sup>2</sup>에서 비저항값이 가장 작았으며 처리수량에 따라 비저항값이 커짐을 알 수 있었다. 이는 시간에 따른 비저항값을 측정한 Figure 7과 180분 경과 후의 압력에 대한 비저항값인 Figure 10의 결과를 뒷받침하는 것으로 판단된다.

4.5. 선속도의 변화에 의한 모델식의 적용

분리막 모듈에서 선속도에 의한 높은 전단율은 막 표면에 퇴적하는 물질을 제거하기 때문에 flux의 향상이나 fouling의 제어에 중요한 역할을 한다[19].

Figure 13에서 보는 바와 같이 선속도가 증가함에

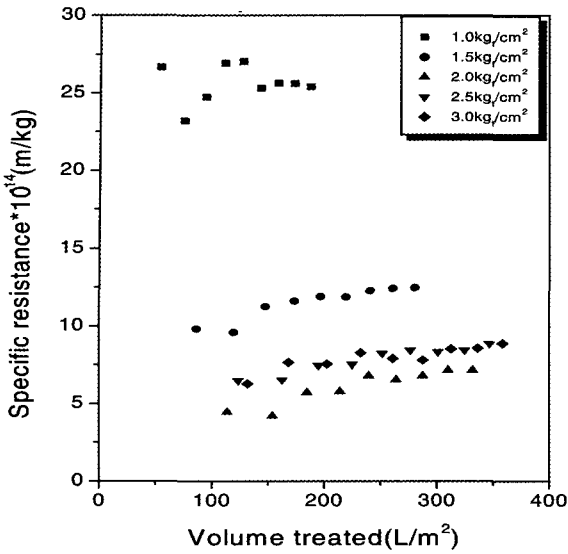


Fig. 12. The value of specific resistance by the pressure for the flow rate.

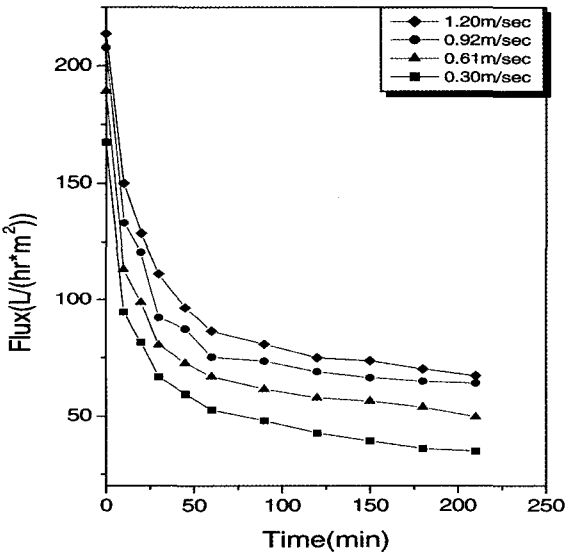


Fig. 13. Effect of linear velocity on the flux variation.

따라 초기 투과 flux는 그리 큰 차이는 없었지만 시간이 경과함에 따라 flux의 차이가 커지게 된다. 이는 선속도가 증가함에 따라 막표면 내에서의 높은 전단율로 용질의 퇴적이 상쇄되어 flux의 저하율이 줄어들게 되기 때문이다. 이러한 결과는 선속도 별 cake load를 통해서 확인되어질 수 있다.

Figure 14는 운전 개시 후 180분이 경과했을 때 선속도에 따른 flux와 cake load의 값에 대한 것이다. 선속도가 증가함에 따라 높은 전단율에 의해 cake load

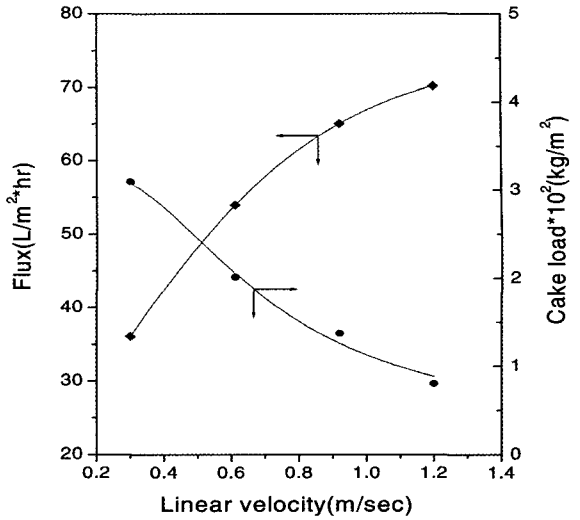


Fig. 14. Effect of linear velocity on the flux and cake load after 180 min.

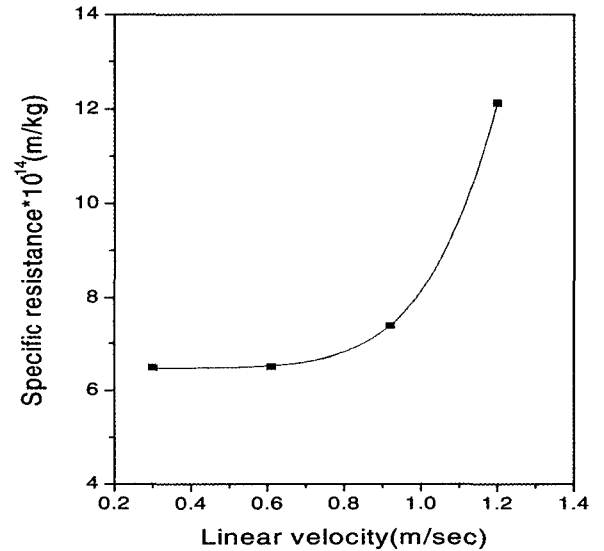


Fig. 15. Effect of linear velocity on the specific resistance after 180 min.

는 줄어들었다. 그러나 이러한 cake load의 감소에도 불구하고 선속도에 의한 flux의 증가율이 1.2 m/sec에서는 다소 줄어들었는데, 즉 막모dul 유입에 대한 처리 수로의 전환량(conversion)이 줄었는데 이것은 막내 비저항값으로 해석할 수 있다.

Figure 15는 선속도에 의한 비저항값으로서 그림에서 보는 것처럼 0.92 m/sec까지는 비저항의 값의 상승이 완만하였다. 따라서 flux의 값 또한 전단율에 의한 효과가 나타났다. 그러나 0.92 m/sec부터는 급격한 비



저항값의 증가가 나타났는데 이에 의해 flux 증가율이 둔화된 것으로 여겨진다. 장기간의 운전시에는 전환량의 값을 최대로 하여 운전비를 가장 이상화할 수 있는 0.92 m/sec 정도의 선속도로 시스템을 운전하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

## 5. 결론

Humic acid와 kaolin을 모사 용액으로 제조하여 막내 비저항값을 최소화하면서 flux의 안정된 경향을 나타내는 최적의 운전 조건을 검토하여 본 결과는 다음과 같다.

(1) pH 값이 알칼리 범위에서 작은 flux 감소율과 낮은 제거율을 나타낸 반면에 pH 값이 산성 범위에서 큰 flux 감소율과 높은 제거율을 나타냈다. 또한 시간이 경과함에 TOC 제거율이 증가하였다.

(2) Humic acid의 농도를 10, 20 ppm으로 증가시켰을 때 flux 감소율의 차이가 거의 없었으나 kaolin의 농도를 10, 20 ppm으로 주입했을 때는 flux 감소율이 커졌다. 이는 유기물질과 kaolin이 공존함으로써 막면의 유속의 차가 막투과 flux에 영향을 미친다는 것이 확인되었다.

(3) 압력이 증가함에 따라 비저항이 작아졌는데 낮은 비저항값에서 효율적인 분리막을 운전할 수 있으므로 2.0 kg/cm<sup>2</sup>의 압력에서 flux의 향상과 효율을 높일 수 있다고 판단된다.

(4) 선속도가 증가함에 따라 높은 전단율에 의해 cake load는 줄어들었으며 이에 따라 비저항값과 flux는 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 막내 비저항값을 최소화하면서 flux의 안정된 경향을 나타내는 최적의 운전 조건은 압력 2.0 kg/cm<sup>2</sup>, 선속도 0.9 m/sec으로 알 수 있었다.

## 사 용 기 호

$c_b$  = concentration of the bulk ( $\frac{kg}{m^3}$ )

$c_c$  = concentration of the cake ( $\frac{kg}{m^3}$ )

$V$  = cumulative volume ( $m^3$ )

$A$  = membrane area ( $m^2$ )

$r_c$  = specific resistance ( $m/kg$ )

$\eta$  = viscosity ( $g/cm \text{ sec}$ )

$M$  = cake mass per unit membrane area ( $kg/m^2$ )

$\alpha$  = specific resistance ( $m/kg$ )

$U_{av}$  = average fluid velocity

$d_h$  = hydraulic diameter of the hollow fiber

$Q$  = flow rate

$\gamma$  = radius of the hollow fiber

## 참 고 문 헌

1. J. H. Lee, J. H. Kim, and Y. T. Lee, "Characteristics of permeation and Fouling of UF/MF Hollow Fiber Membrane for Drinking Water Treatment" *Membrane J.*, **10**(2), 75 (2000).
2. Y. T. Lee and J. K. Oh, "A study on the optimization of process and operation condition for membrane system in tap water treatment", *Membrane J.*, **9**(4), 193(1999).
3. A. G. Fane, "Ultrafiltration of suspensions", *J of Membrane Science*, **20**(3), 249 (1984).
4. S. Kunikane, Y. Magara, and M. Itoh, "Water supply and membrane technology", *膜(Membrane)*, **20**(1), 39 (1995).
5. Jean M. Laine, James P. Hagstrom, and Mark M. Clark, "Effects of ultrafiltration membrane composition", *J. Am. Water Works Assoc.*, **81**(2), 61 (1989).
6. R. J. Baker and A. G. Fane, "Factors affecting flux in crossflow filtration", *Desalination*, **53**, 81 (1985).
7. J. M. Laine, M. M. Clark, and J. Mallevalle, "Ultrafiltration of lake water : Effect of pretreatment on the partitioning of organics, THMFP and flux", *J. Am. Water Works Assoc.*, **82**(12), 82 (1990).
8. Francis A. AiGiano, "Fouling of nanofiltration membranes by natural organic matter", *Water and Wastewater Treatment*, **60**, 320 (1994).
9. G. L. Amy, R. A. Sierka, J. Bedessem, D. Price, and L. Tan., "Molecular size distributions of dissolved organic matter", in proceedings of the AWWA Membrane Technology Conference, 67 (1992).

10. A. G. Fane and C. J. D. Fell, "A review of fouling and fouling control in ultrafiltration", *Desalination*, **62**, 117 (1987).
11. Y. T. Lee, "Studies on preparation and ion exchange characteristics of humic acid membranes" *Membrane J.*, **7**(3), 136 (1997).
12. W. Agui and S. Tamura, "Removal of dissolved humic substances from water with a reverse osmosis membrane", *The Science of the Total Environment*, **117**, 543 (1992).
13. W. Yuan, A. Kocic, and Andrew L. Zydney, "Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage - cake filtration model", *J. of Membrane Science*, **198**(31), 51 (2002).
14. S. Prabhakar and M. P. S. Ramani, "A new concept of mass transfer coefficient in reverse osmosis" *J. of Membrane Science*, **86**, 145 (1994).
15. Lynn E. Applegte and Carl W. Erkenbrecher, "New chlorine process to control after growth and biofouling in permaseer B-10 RO surface seawater plants" *Desalination* **74**, 51 (1989).
16. Wei-Ming Lu and Shang-Chuang Ju, "Selective particle deposition in crossflow filtration" *Sep. Sci. & Tech.*, **24**(7), 517 (1989).
17. H. P. Grace, "Resistance and compressibility of filter cakes", *Chem. Eng. Progress*, **49**(6), 303 (1953).
18. F. A. Kottwitz and D. R. Boylan, "Prediction of resistance in constant pressure cake filtration", *AIChE. Journal*, **4**(2), 175 (1956).
19. M. Cheryan "Ultrafiltration Handbook" published by technomic publishing company (1986).
20. Véronique Lahoussine-Turcaud, Mark R. Wiesner, and Jean-Yves Bottero, "Fouling in tangential-flow ultrafiltration: The effect of colloid size and coagulation pretreatment" *J. of Membrane Science*, **52** (2), 173 (1990).
21. Siobhan F. E. Boerlage, Maria D. Kennedy, Paul A.C. Bonne, G. Galjaard, and Jan C. Schippers, "Prediction of flux decline in membrane systems due to particulate fouling" *Desalination* **113**, 231 (1997).