

## 고 플럭스 MF막의 정수처리 실용화에 관한 연구

황상용\*

동남보건대학 환경보건과

### Application of water control by high flux MF membrane

Hwang-Sang Yong\*

*Department of environmental health, Dongnam health college*

#### Abstract

All over the world, the existing process of water purification needs more flocculants and chlorine due to a gradual decline in the quality of source water. Therefore, the problem of the remaining aluminium and DBPs in purified water is on the rise. To solve this problem, the process of membrane filter has recently come into the spotlight. This study reaches the following conclusions concerning TMP variation in order to solve the dropping of flux through a membrane filter when operating a membrane filter system in the process of water purification.

1. In case that a cohesion-precipitation process was introduced to pre-treatment of a membrane filter, initial TMP was very satisfactory(0.27kg/cm) in producing the constantly safe quality of water, 0.04~0.1(mean 0.05) NTU by pouring 2mg/l of PACI(10%  $Al_2O_3$ ) used for the existing process of water purification in high-density turbidity at a dry or flood season and at occurrence of high algae.
2. As flux increased at 0.5m/day.m, TMP increased 0.05 kgf/cm.
3. As filtering, operation mode of PVDF MF membrane filtering was 48 minutes and 1 cycle of back washing was 42 minutes, flux was increased 1.5m/day.m and TMP increased 0.25~0.27kgf/cm. Without back washing, TMP increased 0.03 kgf/cm per a cycle.

**Key words** : water purification, PVDF MF membrane filtering, TMP, flux, cohesion-precipitation process.

---

\* Corresponding author E-mail : hwang@dongnam.ac.kr

## I. 서론

세계인구의 1/3정도는 평생 동안 물을 풍족하게 사용하고, 또 1/3정도는 부족하게 사용하며, 나머지 1/3정도는 수질 및 수량 측면에서 고통을 받고 살아간다고 한다.

생활수준의 향상, 산업의 고도화, 도시화 등의 요인으로 물수요량이 확대되고, 용도별로 수질이 제한되면서 물이 자유재가 아닌 고가의 자원으로 변모하고 있다.

또한 몇 차례의 대형 상수원 오염사고, 이화학적 분석기기의 개발에 따른 미량오염물질의 측정, 병원성 미생물의 분리·동정기술의 발달에 의한 새로운 저농도 세균의 검출 및 위해성관련 보건통계의 확립 등 다양한 요인으로 국민의 먹는 물에 대한 불신이 증폭되고 반면 수질요구수준이 높아지면서 먹는 물의 위생학적 안전성이 강조되고 있다.<sup>1)</sup>

국내 정수처리시설은 일부 완속여과법이 행해지는 곳이 있으나, 대부분 응집-침전-여과-소독공정을 거치는 표준정수처리 공정인데 상당수가 노후화되어 국민의 기대에 부응하지 못하고 있다.

정부에서는 먹는 물을 국민에게 보다 위생적으로 안전하고 안정적으로 공급하기 위해서 표준 정수처리공정에 오존처리, 활성탄흡착, 막분리 공정 등 고도정수처리 공정까지 조합하여 처리하고 있는 실정이다.<sup>1,2)</sup>

산업화에 따른 각종 유해물질의 상수원 유입과 갈수기 남조류에 의한 맛, 냄새물질(2-MIB와 Geosmin), 소독부산물(THMS와 HAAS), 및 원생동물(Cryptosporidium 와 Giardia) 등의 제어에 표준정수처리 공정은 한계가 있으므로, 이를 극복할 수 있는 정수기술이 모색되어 왔으며, 그 대안의 하나가 분리막을 이용하는 막분리공법이다.<sup>1,3,4)</sup>

특히 수도사업자들은 정부의 먹는물 수

질기준이 엄격해짐에 따라 양질의 물을 안정적으로 생산하기 위해 분리막을 이용한 정수처리공정 개발에 많은 인력과 자원을 투자하고 있다.

막분리공법은 지금까지 개발되어 적용된 기존 정수처리공정에 비해 처리수질의 신뢰성이 높을 뿐만 아니라 무인자동운전이 가능하고 에너지 소비량이 적으며, 약품소비량이 적다.

이에 따라서 정부에서는 2009년부터 전국의 정수시설에 막분리공법을 도입할 수 있도록 입법예고하였다.

본 연구에서는 상수원이 오염되어 응집제와 염소주입량이 증가함으로써 정수의 잔류 알루미늄과 소독부산물(DBPs) 문제가 대두되는 사회문제를 해결하기 위하여 최근 도입되기 시작한 막분리공정에 대한 것으로, 정수공정의 막분리시스템 도입에 따른 운영상의 문제점인 막오염(fouling)에 의한 막여과유속(flux) 감소를 해소하기 위한 TMP 변화를 조사하였다.

## II. 본론

### 1. 이론적 배경

막분리 기술은 1854년 Graham이 용액에서 성분들을 분리하기 위해 투석(dialysis)막으로 피지를 이용한 것이 시초이다. 1860년 Peffer가 삼투현상을 연구하고, 1968년 Lob과 Sourirajan이 두께 5 $\mu$ m의 셀룰로오스아세테이트(CA) 재질의 비대칭 역삼투막(RO)을 사용하여 해수의 담수화 실용화에 성공하였다.<sup>2,5~7)</sup>

그 후 한외여과(UF)막 등이 Amicon회사에 의해 상업화되고, 미국(137개소), 영국(86개소), 일본(23개소) 등 선진국들이 1980년 후반부터 정수분야에 본격적으로 도입하면서 실용화되었다.<sup>3)</sup>

우리나라는 2002년에 공업용수 생산목적으로 경기도 기흥의 삼성전자공장에 5만

m<sup>3</sup>/day규모의 UF막 공정을 도입한 이후, 먹는물 처리시설로서 김천 지례정수장에 300m<sup>3</sup>/day, 서울시 구의 정수장에 2,500 m<sup>3</sup>/day, 2004년 시흥정수장에 3,600m<sup>3</sup>/day 등이 도입되고, 장차 소규모 정수장뿐만 아니라 중대규모 시설에 도입될 것으로 예상된다. 3,8~10)

또한 막분리 공정은 기존의 다단계 정수 처리공정을 단순화시켜 양질의 안전한 물을 생산할 수 있어 새로운 정수처리방법으로 대두되고 있다. 4)

## 2. 막 모듈의 종류

일반적으로 멤브레인 공정은 화이버의 재질 및 형태, 모듈의 여과방식에 따라 현탁성고형물, 콜로이드성 물질, 미생물, 효소, 단백질, 염 등을 분리할 수 있다. 4)

### 2.1. 멤브레인의 구조 및 재질에 의한 분류

인공 멤브레인은 생체 멤브레인과 합성 멤브레인으로 구분되며, 생체 멤브레인을 제외한 모든 멤브레인을 합성 멤브레인이라고 할 수 있다. 1,11,12)

또 다공질과 비다공질 멤브레인으로 구분되는데, 다공질 멤브레인은 미세한 공경(10nm이상)이 균일하게 많이 분포되어 고형물 분리능이 매우 우수하다. 2,5,) 반면 비다공질멤브레인은 기체분자와 무기이온 등의 저분자물질 투과에 주로 이용되며 1nm이하의 미세한 공경을 가지고 있다. 3,9,10)

이외에도 나일론, 초산셀룰로오스 등 유기물로 합성된 유기멤브레인과 규소, 알루미늄 등세라믹 및 금속으로 제조된 무기성 멤브레인이 있는데, 무기성 멤브레인은 내열성과 내산화성이 유기멤브레인보다 우수하지만 겨울철에 쉽게 균열되는 단점이 있다. 1,5)

또 멤브레인의 표면구조에 따라 친수성

재질로 제조한 친수성 멤브레인(초산 셀룰로오스, 폴리염화비닐, 폴리아크로틸로나이트릴 등)과 소수성 멤브레인으로 제조한 소수성 멤브레인(폴리술폰, 테프론, 폴리프로틸렌, 폴리에틸렌 등)이 있는데, 최근에는 표면을 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 글리세린 등 화학적으로 처리하여 친수제막하는 기술이 개발되고 있다. 4,11,12)

### 2.2. 분리대상 범위에 의한 분류

지금까지 개발된 멤브레인에는 정밀여과(MF)막, 한외여과(UF)막, 나노여과(NF)막, 역삼투여과막(RO)과 기체분리(GS)막 등이 있다.

이 중에서 하천수 정수에는 공경 0.04 ~ 0.15 μm(평균 0.07 μm) 범위의 MF(micro filtration)막이 주로 사용되는데, 다른 멤브레인보다 공경이 커서 생산량이 많고 제균 및 제탁율이 높다. 그러나 멤브레인의 공극에 크기 0.01 ~ 0.02 μm인 콜로이드성 물질이 달라붙어 폐색 등을 일으킨다.

중공사막의 재질은 PE, PP, PVA, PVDF 등이 많이 사용되었으나 최근에는 PS, PAN, CA 등이 사용되고 있다. 3)

UF(ultra filtration)막은 공경이 0.002 ~ 0.1 μm으로서 콜로이드성 물질까지 제거할 수 있으나 fouling이 심해 MF보다 정수 생산량이 적다.

### 2.3. 분리막 공정에 의한 분류

분리막공정에 적용되는 막모듈은 크게 평판형(flat type)과 튜블라형(tubular type)으로 구분되고, 평판형은 디스크형(disc type)과 나선형(spiral wound type), 튜블라형은 관형, 모세관형 및 중공사형(hollow fiber type) 등으로 분류된다. 3,7,8)

특히 PVDF 중공사막은 pH 적용범위가 1~10으로 넓고, 40 °C이하의 높은 온도까지 적용할 수 있으며, 내염소성이 높은 유입수에도 적용할 수 있다. 또 저압 운전할

경우에도 콜로이드성 물질과 병원성 미생물 등 (4,9,11) 등의 제거율이 높고 많은 생성수를 얻을 수

Table 1. Membrane process for target pollutants.

Application	Conventional technologies	Membrane alternative
Water Treatment Industrial application (car washing etc.) Wastewater treatment Biological refining of protein	Chemical tretment Oil/ water separation Evaporation dewatering	(MF) (UF)
Desalination Wasterwater treatment : Potable reuse Irrigation Industrial appalication : Semiconductor Manufactor of medicines Dairy	Evaporation Centrifugation Crystallization	(UF) (RO)
Metals recovery	Ion exchange	UF, MF
Water softening Water treatment Wastewater treatment	Electric dialysis Lime Ion exchange	(NF)
Salt water	Ion exchange	RO
Desalination	Evaporation Crystallization	RO

### Ⅲ. 실험 방법

#### 1. MF막의 물성분석

정수용 막제조에는 천연물질과 합성물질이 사용되는데, 천연물질막은 주로 생물학적인 물질로서 지방질구조이지만 합성막은 고분자물질이다. (1,8,10)

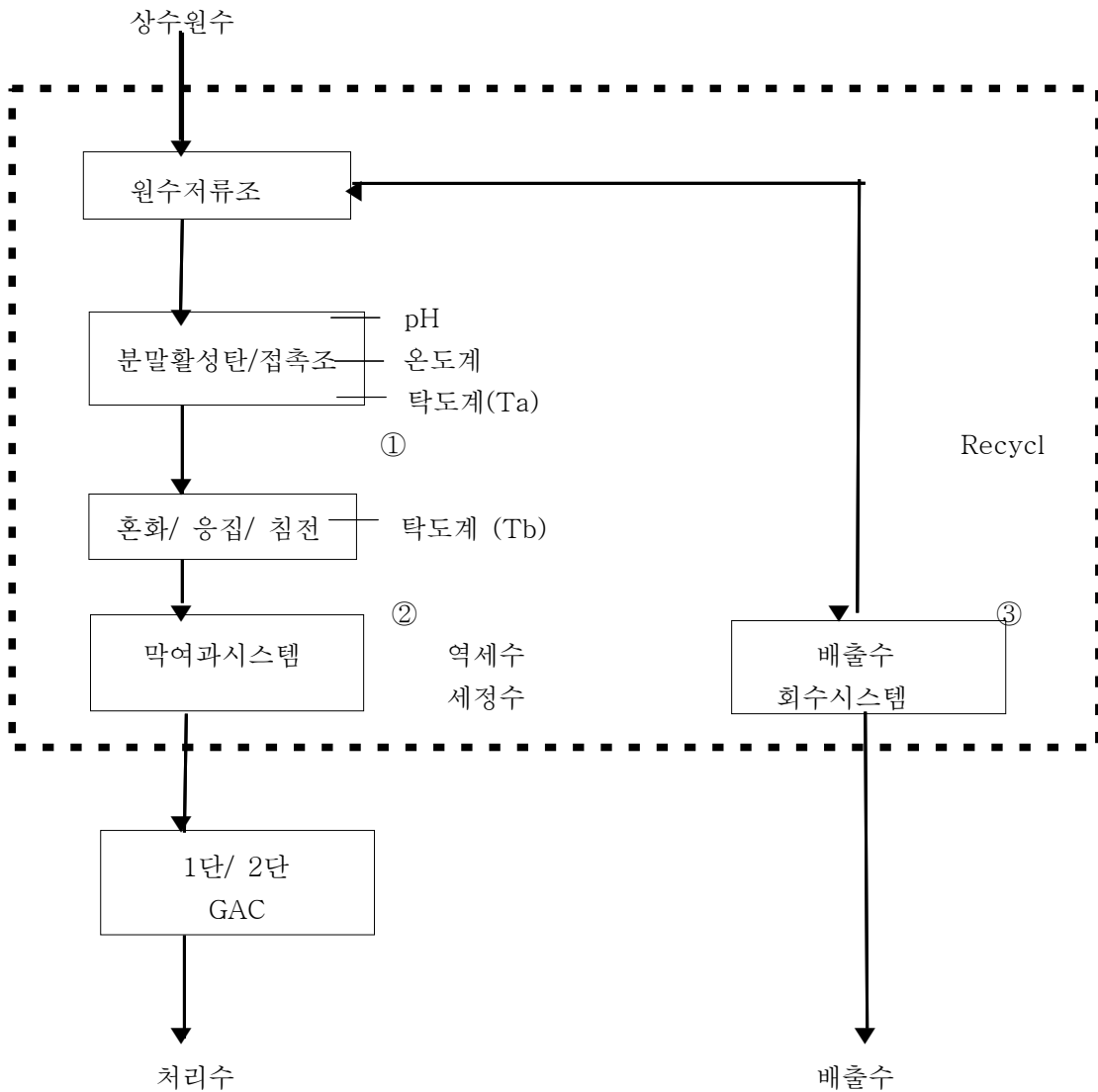
천연물질막은 cellulose acetate(CA) membrane, 합성물질막은 poly sulfone(PS) membrane 이 대표적이다. (2,4,5)

정수용막으로 사용되는 PVDF 중공사막의 물성을 파악하기 위해서 FT-IR(Thermo

nicolet, nexus, usa)로 분석하고, 내외부 표면을 SEM(scanning electron microscopy, Stereoscan 440, Leica, U.K)으로 촬영하였다

#### 2. 수질분석 및 최적운영조건

멤브레인 공정은 상수원수의 특성을 고려하여 설계하였다. 생성수의 수질은 먹는 물 공정시험방법에 의해 측정 분석하였다. 실험결과 안전한 양질의 먹는물 생산을 위한 멤브레인 공정의 운전 조건을 Table 1. 과 같이 도출하였다.



- (범례) ① R-M 모드 (Raw water to Membrane : 상수원수 이용)  
 ② F-M 모드 (Flocculation to Membrane : 1차 응집 침전수 이용)  
 ③ 공정 : 막분리 배출수 재이용 공정

Fig 1. Pressure device PVDF mode.

Table 2. Control condition of R-M mode and F-M mode.

Item	Turbidity (NTU)	Temp (°C)	Algae (cells/mL)	pH
R-M mode	≤20	≥10	<10,000	≤5.6
F-M mode	≥10	<10	≥10,000	≥8.6

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 멤브레인 분리막의 재질

연구에 사용된 분리막의 재질을 파악하기 위해 FT-IR분석을 수행하였으며 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 위로부터 두 번째는 PS이고, 나머지는 모두 PVDF이다. 모두 파장 1,500~ 800/cm에서 흡수율을 나타내었고, peak curve에 따라 재질별 특성을 알 수 있다.

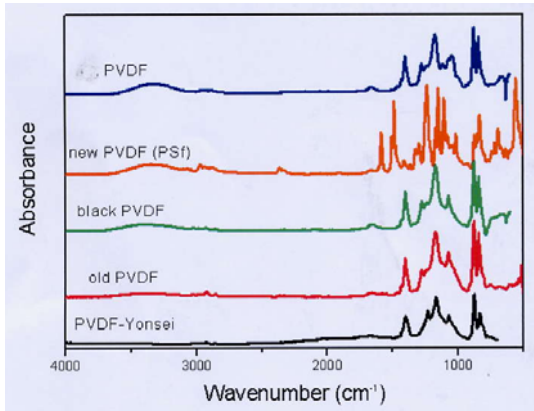


Fig 2. The result of FT-IR analysis.

### 2. 멤브레인의 SEM 촬영

멤브레인의 Lumen과 내외부 표면을 관찰하기 위해서 주사전자현미경(SEM)으로 촬영하기 위해 시료를 액체질소를 이용하여 막단면을 절단하여 백금(Pt)으로 코팅한 후 10,000배율로 촬영하였다. 멤브레인의 활성층 두께는 1~2 μm이고, 평균 공경은 0.07 ~ 0.1 μm이며, porous spherulite 구조를 형성하고 있다.

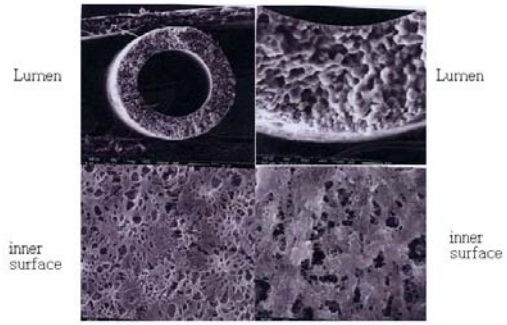


Fig. 3. Photograph of membrane at SEM.

### 3. 멤브레인의 운전 및 수질 분석

운전 시 멤브레인의 공극(pore)과 막표면에 염(salt), 미생물, 콜로이드성 물질, 거대분자(macromolecular), 탁질(turbidity), 금속 등이 달라붙으면 오염(fouling)되어 여과성능이 저하한다.

일반적으로 막분리공정은 자동 PLC 프로그램으로 여과·역세척하며 운전되는데, 여과유속은 보통 1.5 m<sup>3</sup>/day ·m<sup>2</sup>이고, 홍수에 의한 고탁도(50~700 NTU)와 조류번식으로 인한 여과성능저하를 방지하기 위하여 응집침전공정이 전처리로 도입된다. 이때 응집제는 PACI(10 % as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 2~ 5 mg/L를 주입하며 처리수질은 0.1 NTU 이하로 유지된다.

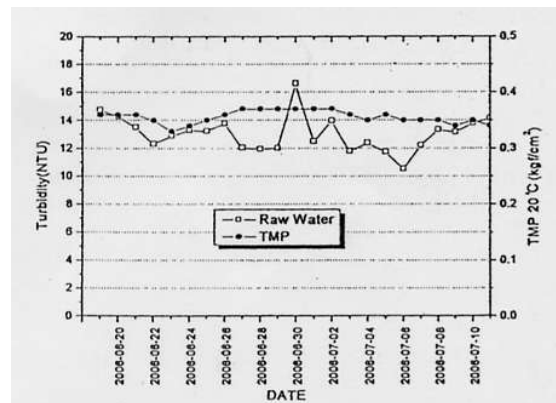


Fig. 4. Low turbidity of direct filtration a case TMP change.

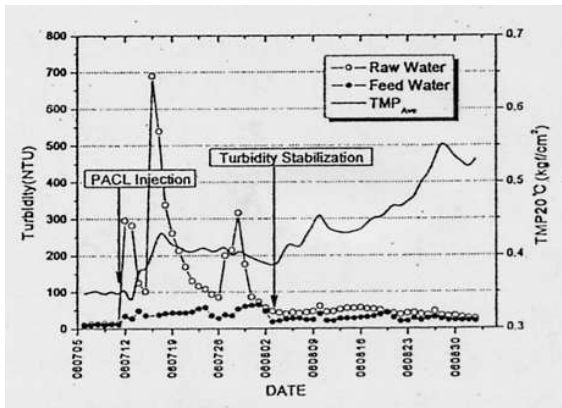


Fig. 5. High turbidity of filtration a case TMP change.

Fig 4,5는 막간차압인 TMP(trans membrane pressure)변화를 나타낸 것으로, 상수원수의 탁도가 낮거나 높을 경우 (10 ~ 700 NTU)에도 처리수질은 0.05 NTU로 유지되었다.

본 실험에서 flux별 TMP변화는 flux가  $0.5 \text{ m}^3/\text{day} \cdot \text{m}^2$  씩 증가함에 따라 차압이  $0.05 \text{ kgf}/\text{cm}^2$  씩 증가하고, 정수생산량은  $0.6 \text{ m}^3/\text{day} \cdot \text{m}^2$  씩 감소하였다.

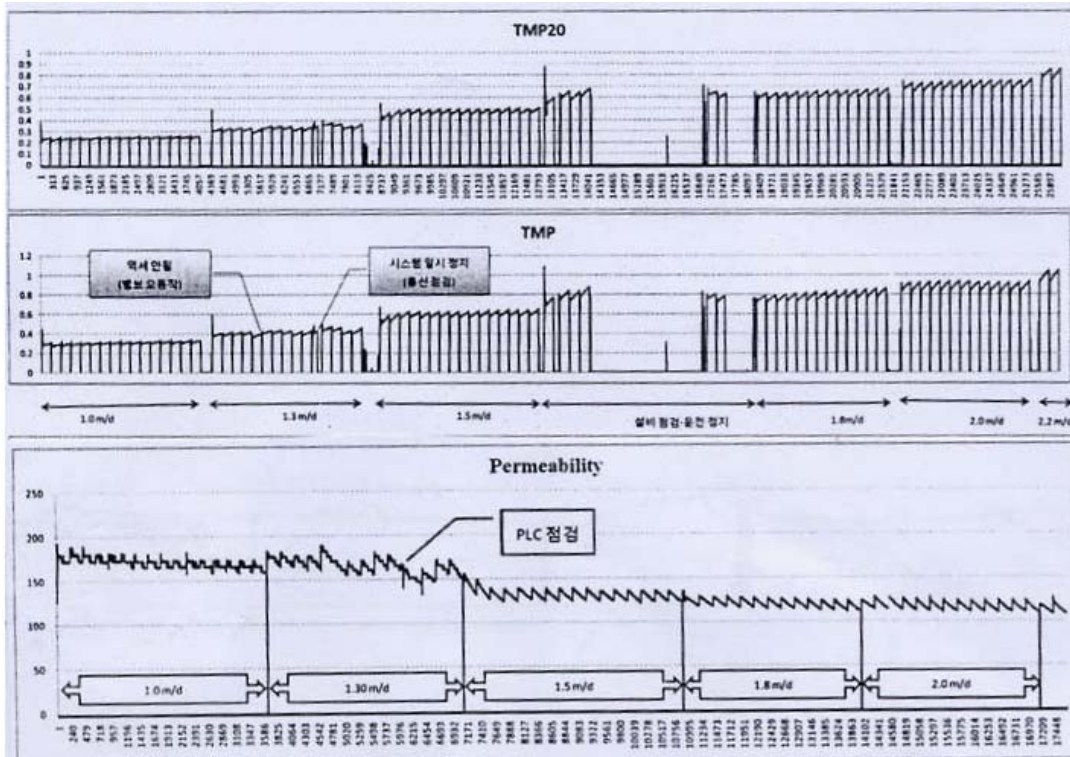


Fig 6 Flux an increase of TMP and permeability change.

막모듈 운영모드는 flux  $1.5 \text{ m}^3/\text{day} \cdot \text{m}^2$ 에서 30초 동안 공급하고 40분 동안 여과한 후 공기세정(AS)과 역수세(BW)를 60초 동안 진행한 후 30초 동안 배출(drain)하는 1 cycle 에( 운전 1 cycle 당 ) 총 42분이 소요된다.

Fig.4-6은 flux  $1.5-3 \text{ m}^3/\text{day} \cdot \text{m}^2$ 에서 차압이  $0.25-0.27 \text{ kgf}/\text{cm}^2$  이었는데 역세시간 2분을 진행하지 않고 지속적으로 450분 동안 운전할 때 TMP가  $0.03 \text{ kg}/\text{cm}^2$  정도 증가하였다.

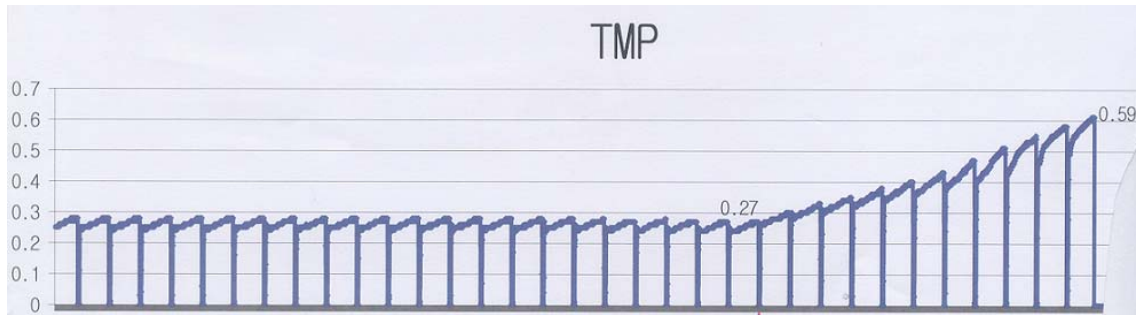


Fig. 6. 1cycle in particular TMP change and noback washing case TMP increase rate

## V. 결론

기존 정수처리공정의 경우 상수원수의 수질악화로 응집제와 염소주입량이 증가함에 따라 정수의 잔류 알루미늄과 소독부산물(DBPs) 문제가 대두되고 있다. 이와 같은 사회 문제를 해결하기 위하여 최근 막분리공정이 크게 각광을 받고 있다.

본 연구에서는 정수처리공정의 막분리시스템 도입에 따른 막오염(fouling)에 의한 막여과유속(flux)의 저하를 해소하기 위하여 TMP 변화를 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MF막의 전처리로서 응집침전공정을 도입하여 갈수기나 홍수기에 탁도가 높아지거나 조류번식이 왕성할 때 PACI(10%  $Al_2O_3$ )을 2mg/L 주입함으로써 탁도 0.04~0.1(평균 0.05) NTU의 안전한 처리수질을 확보하였으며, 초기 TMP는  $0.27 \text{ kgf/cm}^2$ 이었다.
2. Flux가 높아짐에 따라 TMP가 증가하였는데, flux가  $0.5 \text{ m}^3/\text{day.m}^2$  높아짐에 따라 TMP는  $0.05 \text{ kgf/cm}^2$ 씩 증가하였다.
3. 정수용 PVDF MF막분리 공정의 운전모드인 여과 40분과 역세 2분의 1cycle 소요시간은 42분이며, Flux  $1.5 \text{ m}^3/\text{day.m}^2$ 에서 TMP는  $0.25 \sim 0.27 \text{ kgf/cm}^2$  이고, 역세하지 않으면 1 cycle 당  $0.03 \text{ kgf/cm}^2$ 씩 증가하였다.

## 참고 문헌

1. 이규성, 정수용 PVDF 정밀여과막 및 모듈개발, 한국막학회 pp 112~115(2007)
2. A·Bottino, G, Novel porous PVDF membranes for membrane distillation, Desalination, pp375~387(2005)
3. 박명준, PVDF 막의 물리·화학적 특성평가 및 개질화, 석사학위논문 991~2 (2008)
4. 환경부, 중대형막분리 고도정수처리시스템 개발 및 상용화, 수처리선진화사업단 pp 135~ 143 (2007)
5. 한국막학회 · 2007년도 추계총회 및 학술발표 · 사단법인한국막학회 (2007)
6. S. G. Ehrenberg, and G. E. Wnek, "Water~ and ion-conducting membranes and uses thereof" U.S Pat. No. 6,383,391, May 7 (2002)
7. D.S. kim, G.P. Robertson, M.D. Guiver, Y.M. Lee, "Synthesis of highly fluorinated poly (arylene ether)s copolymers for proton exchange membrane materials", J. Member. Sci, 281, 111 (2006)
8. A.Z. Weber and J. Newman, "transport in polymer-electrolyte membranes. I. Physical model", J. Electrochem. Soc. 150, a1008 (2003)
9. J. Sun, D.R. MacFarlane and M. Forsyth, "Novel alkaline polymer electrolytes based on tetramethyl



ammonium hydroxide", *Electrochim Acta*, 48, 1971 (2003)

10. W. ogihara, H. Kosukegawa and H. Ohno, "Proton- conducting ionic liquids based upon multivalent anions and alkyimidazolium cations", *Chem. Commun*, 3637 (2006)

11. Z. Zhou, S. Li, Y. Zhang, M. Liu and W. Li, "Promotion of proton conduction in polymer electrolyte membranes by 1H-1,2,3- triazole", *J.*

*Am. Chem. Soc.*, 127, 10824 (2005)

12. Yasushi Yoshino, Takehiro Suzuki, "Development of tubular substrates, silica based membranes and membrane modules for hydrogen separation at high temperature", *J. of membrane science*, (2005)

\* 본 연구는 2007년도 동남보건대학(산업 기술)연구소 학술지원 사업에 의해 수행된 것임.