

## 수처리용 PVDF 나노섬유 나권형 정밀여과 모듈에서 운전조건의 영향과 물 역세척 회복

경 규 명 · 박 진 용<sup>†</sup>

한림대학교 환경생명공학과  
(2015년 4월 12일 접수, 2015년 4월 26일 수정, 2015년 4월 27일 채택)

### Effect of Operating Conditions and Recovery of Water Back-washing in Spiral Wound Microfiltration Module Manufactured with PVDF Nanofibers for Water Treatment

Kyu Myung Kyung and Jin Yong Park<sup>†</sup>

Dept. of Environmental Sciences & Biotechnology, Hallym University, Gangwon 200-702, Korea  
(Received April 12, 2015, Revised April 26, 2015, Accepted April 27, 2015)

**요 약:** 강도가 강하고 내약품성, 무독성, 내연소성 등의 장점을 가지고 있는 PVDF (polyvinylidene fluoride) 나노섬유로 기공이 각각 0.3, 0.4  $\mu\text{m}$  평막을 제조한 후, 그 평막으로 나권형 모듈을 각각 제작하였다. 그중 0.3  $\mu\text{m}$  모듈은 제조 시 부직포를 포함하지 않았고, 기공이 0.4  $\mu\text{m}$  모듈은 제조 시 부직포를 포함하였다. 카올린과 휴믹산으로 조제한 모사용액과 순수물 대상으로 두 모듈의 투과속도와 제거율을 비교하였고, 물 역세척을 실시한 후 회복률과 여과저항을 계산하였다. 또한, 기공이 0.4  $\mu\text{m}$ 인 나권형 모듈을 사용하여 유량과 막간압력차가 처리율과 여과저항에 미치는 영향을 고찰하였다.

**Abstract:** PVDF (polyvinylidene fluoride) nanofiber has the advantages such as excellent strength, chemical resistance, nontoxic, non-combustibility. Flat membranes with 0.3 and 0.4  $\mu\text{m}$  pore size respectively, were manufactured by PVDF nanofiber, and then each spiral wound module was prepared with them. A woven paper was not included in preparing the module with 0.3  $\mu\text{m}$  pore size; however, it was included the module with 0.4  $\mu\text{m}$  pore size. The permeate fluxes and rejection rates of the two modules were compared using pure water and simulation solution including kaolin and humic acid. The recovery rate and filtration resistance were calculated after water back-washing. In addition, the effect of flow rate and trans-membrane pressure on treatment efficiency and filtration resistance were investigated for the spiral wound module with 0.4  $\mu\text{m}$  pore size.

**Keywords:** nanofiber, microfiltration, spiral wound, water treatment, water back-washing

#### 1. 서 론

오늘날 수질오염의 심화로 인하여 나날이 수자원의 관심이 증가하는 가운데 양질의 먹는 물을 생산하기 위해, 분리막을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 2010년 기준 물산업은 미래 녹색 친환경 성장동력으로 인식되었으며, 이와 더불어 물산업의 핵심소재인 분리막에 대한 관심이 지속적으로 증가되고 있다[1]. 그러나 분리막 공정에서 분리막의 오염 현상 등으로 인하

여 다각적인 활용에 제한을 받고 있어, 이를 개선하기 위한 여러 가지 방법이 지속적으로 연구되고 있다[1-5]. 그 예로 공급수의 간단한 유입 흐름을 정, 역 방향으로 가변시켜 분리막의 오염을 저감시킴과 동시에 분리막의 세정 효율을 향상시켜 그 수명을 연장하고, 모듈의 효율성을 향상시킬 수 있는, 나권형 분리막(spiral wound) 모듈이 개발되었다[6].

분리 기능에 따라 정밀여과막(microfiltration), 한외여과막(ultrafiltration), 나노여과막(nanofiltration), 역삼투

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [jypark@hallym.ac.kr](mailto:jypark@hallym.ac.kr), <http://orcid.org/0000-0002-7104-9659>)

막(reverse osmosis)으로 분리막을 분류하며, 활발히 연구되고 있다[7]. 이 중에서도 0.05~10  $\mu\text{m}$  크기의 기공을 가지고 있는 정밀여과막은 현재 식품공업, 생물화학공업 및 의료 분야 등에서 광범위하게 이용되고 있으며, 실험실 등 기타 아주 작은 규모의 시설에도 많이 활용되고 있다. 정밀여과막 공정은 여러 분리막 공정 중에서 가장 사용빈도가 높고 시장 규모도 가장 커서, 다른 분리막 공정을 다 합친 것보다 시장규모가 더 큰 것으로 나타나 있으며, 앞으로도 응용분야가 계속 확대됨으로써 지속적으로 발전할 것으로 기대되고 있다[8].

분리막 제조 방법 중에서 상전환법(phase inversion)은 다공성막을 제조하는 대표적인 방법이며, 이 방법이 정밀여과막을 사용하는데 널리 사용되고 있다. 최근에는 전기방사법을 이용하여 나노섬유로 분리막에 활용하는 연구가 진행되고 있다[8]. 전기방사법은 기존의 다른 방법들과는 다르게 다양한 재료로 나노 크기의 나노섬유를 비교적 쉽게 제조할 수 있다[9,10]. 또한, 다공성 나노 섬유를 생산하기 때문에 높은 비표면적을 가질 수 있고, 크기를 마이크로미터까지 조절이 가능하다[10]. 나노 소재는 여러 분야에서 많이 활용하여 의학, 생명공학에서 방위 및 보안, 에너지 생성에 이르기까지 다양한 분야에서 적용이 가능하다[11]. 또한, 벌크 상태의 다른 물질들과는 다르게 독특하고 우수한 성질을 가지고 있어서, 나노소재의 구조형성 기술 및 제조기술 등이 빠르게 발전하고 있으며, 환경 분야에서 나노 기술을 많이 응용하고 있는데, 그중에서도 분리막 분야에 나노 기술을 도입하는 것은 기존 기술을 향상시킬 수 있을 핵심 역할로 기대된다[12].

현재 상업적으로 사용되고 있는 정밀여과막의 재료로는 polysulfone (PSF), polyethersulfone (PES), polypropylene (PP), polyethylene (PE), polyvinylidene fluoride (PVDF) 등이 있다. 여러 유기 고분자 물질 중, PVDF는 우수한 열 안정성과 강도가 강하고 내약품성, 무독성, 내연소성 등의 장점을 가지고 있기 때문에 많이 사용되고 있다[13].

나권형 모듈은 공급된 원액은 공급 채널 공간재(feed channel spacer)를 통해 막을 빠른 속도로 흘러가면서, 고분자량 물질은 막에 의해 배제되어 농축되어 배출되고 저분자량 물질과 물은 막을 투과한 후 빠져 나간다. 나권형 모듈은 흐름 방향에 대하여 투과가 수직으로 이루어지는 십자흐름(cross-flow) 여과 방식으로 운전되기 때문에, 막 표면에 오염이 적게 일어나고 수투과도가

높고 안정된 투과선속(flux)을 유지할 수 있다[14]. 또한, 평막과 스페이서층을 감아 사용하기 때문에 면적/부피 비율을 높일 수 있어 경제적이지만, 막오염시 세척의 어려움은 있다[15]. 왕 등[16]은 PVDF와 산화그래핀(graphene oxide, GO)를 혼합하여 전기방사한 나노섬유로 제조한 기공 0.4  $\mu\text{m}$  정밀여과막으로 MBR (membrane bioreactor)을 대상으로 성능을 평가하는 연구를 보고하였다.

본 연구의 목적은 계명대 변홍식 교수 연구팀에서 전기방사 방법을 이용하여 PVDF 나노섬유로 제조한 평막으로, 나권형 모듈을 제작하고 양질의 물을 생산하는데 적합한지 성능을 평가하는 것이다. 카올린과 휴믹산으로 조제한 모사용액과 순수를 대상으로 0.3, 0.4  $\mu\text{m}$  기공을 갖는 두 모듈의 투과선속과 제거율을 비교하였고, 물 역세척을 실시한 후 회복률과 여과저항을 계산하였다. 또한, 기공이 0.4  $\mu\text{m}$ 인 나권형 모듈을 사용하여 유량과 막간압력차가 처리율과 여과저항에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 이 론

여과저항은 식 (1)을 이용하여, 여과 실험에서 측정된 차압과 여과유속으로부터 산정하였다[17]. 여과저항 증가율( $R_r$ ), 비가역적 여과저항 증가율( $R_{ir}$ ), 역세 회복률( $R_b$ )은 여과막의 오염도 및 오염도 회복특성을 평가하는 지표로 식 (2)~(4)를 이용하였다[18].

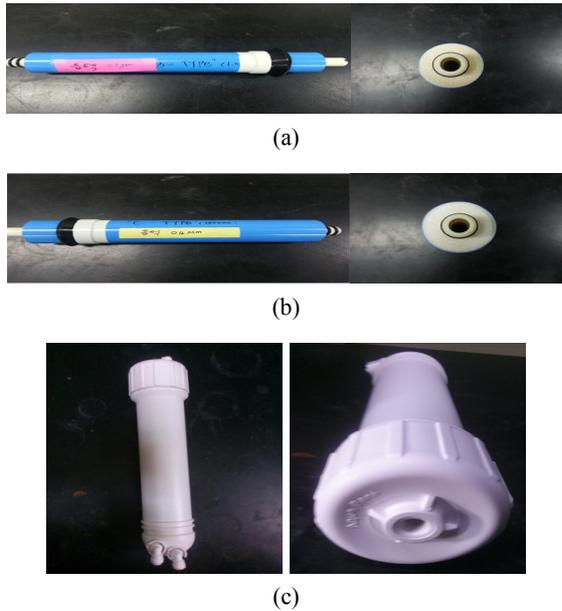
$$R = \frac{\Delta P}{\mu J} \quad (1)$$

여기서,  $R$ 은 여과저항(1/m),  $\Delta P$ 는 막간압력차(kPa),  $\mu$ 는 물의 점도( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )를 나타낸다.

$R_r$ 은 여과저항 증가율( $1/\text{m}^2$ )이며 식 (2)를 통해 구할 수 있다. 식 (1)을 이용하여 물 역세척 전 여과저항(1/m)인  $R_1$ 과 물 역세척 후 여과저항(1/m)  $R_2$ 를 구할 수 있고,  $V$ 는 막 단위 면적당 투과된 투과수량( $\text{m}^3/\text{m}^2$ )이다.

$$R_r = \frac{R_1 - R_2}{V} \quad (2)$$

$R_b$ 는 물 역세척 후 회복률(%)이고, 식 (3)을 사용하여 구할 수 있다.  $J_f$ 는 최종 물 역세척 후 여과유속



**Fig. 1.** (a) spiral wound microfiltration module (pore size 0.3  $\mu\text{m}$ ), (b) spiral wound microfiltration module (pore size 0.4  $\mu\text{m}$ ), (c) module case.

( $\text{m}^3/\text{m}^2\text{sec}$ )이고,  $J_0$  초기 여과유속( $\text{m}^3/\text{m}^2\text{sec}$ )이다.

$$R_b = \frac{J_F}{J_0} \times 100 \tag{3}$$

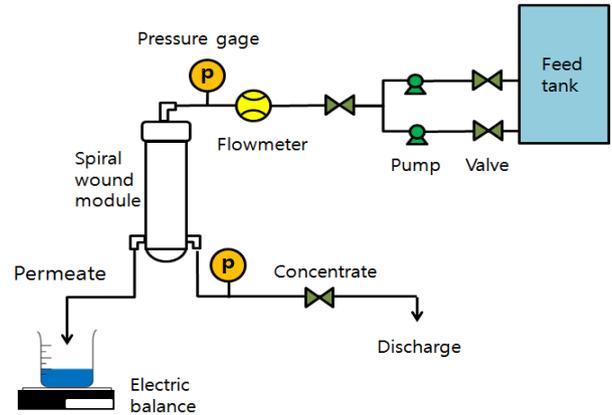
$R_{ir}$ 는 비가역적 여과저항 증가율( $1/\text{m}^2$ )이고, 식 (4)를 사용하여 구할 수 있다.  $R_0$ 는 여과 초기 여과저항( $1/\text{m}$ )이다.

$$R_{ir} = \frac{R_2 - R_0}{V} \tag{4}$$

### 3. 재료 및 방법

#### 3.1. 재료 및 장치

3.1.1. PVDF 나노섬유 나권형 정밀여과 모듈, 모사용액  
 본 연구에서 사용한 나권형 막은 계명대 연구팀에서 polyacrylonitrile (PAN) 나노섬유막을 제조한 방법과 동일하게[8], PVDF 나노섬유를 전기 방사하여 평막을 제조하였는데, 기공이 각각 0.3  $\mu\text{m}$ 와 0.4  $\mu\text{m}$ 인 정밀여과(microfiltration) 분리막이다. 이 나노섬유막으로 유효 막면적 0.53  $\text{m}^2$ , 길이 23.2 cm, 직경 3.5 cm인 나권형 모듈을 제작하여 여과 성능을 알아보았다. Fig. 1 (a),



**Fig. 2.** Apparatus of advanced water treatment system spiral wound microfiltration module manufactured with PVDF nanofibers.

(b)에 제시한 바와 같이, 각각 기공 0.3, 0.4  $\mu\text{m}$ 의 두 모듈을 제작하였는데, 두 모듈의 차이점은 기공이 0.4  $\mu\text{m}$  모듈은 제조 시 부직포가 첨가되었고, 0.3  $\mu\text{m}$  모듈은 그렇지 않다는 것이다. (c)는 모듈을 넣어 실험할 수 있는 모듈 케이스이다. 부직포는 나권형 모듈의 스페이서를 채우고, 기하학적인 변수로 인해 유동성 및 물질 전달에 큰 변화를 가져 오기 때문에, 공급수의 물질 전달을 증가시키는 것도 있지만, 유동 저항을 증가시키는 역할도 하고 있다. 또한 와류를 생성하기 때문에 막 표면의 농도분극 현상을 와해시키고, 느슨하게 부착된 오염물을 탈착시킬 수 있어 막오염을 억제할 것으로 생각된다[19].

정수처리의 대상이 되는 자연 유기물(natural organic matter, NOM)은 막 공정에서 결정적인 오염물로서 중요한 문제로 밝혀졌다. NOM은 지하수나 지표수에서 휴믹물질(humic substances)로 구성되어 있고, 그중 휴믹산(humic acid, HA)은 높은 오염 가능성을 가지고 있기 때문에 많은 연구에서 NOM의 모델 물질로 사용한다 [7,13]. 본 실험에서 자연 유기물 중 대부분을 차지하는 휴믹물질과 탁도(turbidity)를 유발하는 미세 무기 입자를 모사하기 위해, 증류수에 휴믹산(humic acid sodium salt, Aldrich), 카올린(kaloline, Sigma Aldrich) 일정한 농도로 모사용액을 준비 후, PVDF 나노섬유 분리막의 제거율을 살펴보았다[20,21].

#### 3.1.2. 실험장치

Fig. 2는 나권형 모듈의 성능을 측정한 실험 장치이며, 공급탱크에 실험 시 15 L의 모사용액으로 운전하였

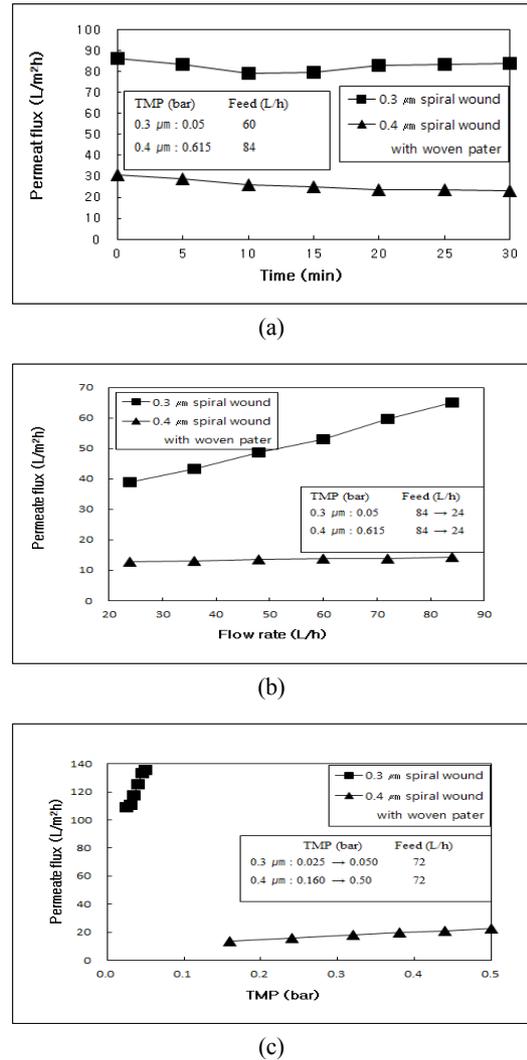
으며, 최대유량 1,400 mL/min과 최대압력 120 psi인 펌프(Aquatech Asia Co, No. 7009482) 2개를 병렬로 연결하여 사용하였다. 공급수 유입구와 농축수 배출구에 압력계를 각각 설치하였고, 고압 조건에서 압력계(WIKAI, 0~2.5 bar)를 사용하였고, 저압 조건에서 다른 압력계(YJN, 0~1.0 bar)를 사용하여 압력을 측정하였다. 유량계(170563-00, Dwyer)는 최대 3 L/min까지 측정 가능하고, 압력계 다음에 설치하였다. 공급수가 나권형 모듈의 유입구로 유입되어 투과수 배출구로 투과수가 배출되고, 농축수 배출구로 투과되지 못한 농축수가 농축되어 배출된다. 농축수 배출구 쪽의 볼 밸브를 설치하여 압력과 투과선속유량을 조절할 수 있다.

### 3.2. 실험방법

순수를 대상으로 나권형 모듈의 압력에 따른 유량변화 실험과 일정한 압력에서 시간에 따른 투과량 변화 실험을 하고, 모사용액으로 제거율을 측정하였다. 0.4  $\mu\text{m}$  기공을 가진 나권형 모듈을 대상으로 30분 동안 5분 간격으로 유량 84 L/h, 막간압력차(trans-membrane pressure, TMP) 0.615 bar 조건에서 시간에 따른 순수 투과선속을 측정하였고, 유량변화 실험에서는 TMP 0.615 bar 조건에서 유량을 84 L/h부터 24 L/h까지 12 L/h씩 낮추며 투과선속을 측정하였다. 또한, 압력변화 실험에서는 유량 72 L/h 조건에서 TMP를 0.16 bar부터 0.50 bar까지 변화시키며 투과선속을 측정하였다. 한편, 0.3  $\mu\text{m}$  기공의 나권형 모듈을 대상으로 유량 60 L/h, TMP 0.05 bar 조건에서 시간에 따른 투과량 변화를 30분 동안 5분 간격으로 측정하였고, 유량변화 실험에서는 TMP 0.09 bar 조건에서 유량을 84 L/h부터 24 L/h까지 12 L/h씩 낮추며 투과선속을 측정하였다. 압력변화 실험에서 유량 72 L/h 조건에서 TMP를 0.025 bar부터 0.050 bar까지 변화시키며 투과선속을 측정하였다.

TMP 0.9 bar, 유량 72 L/h의 조건에서 모사용액을 대상으로 0.4  $\mu\text{m}$  기공의 나권형 모듈의 제거율을 측정하였고, 후에 조건을 TMP 1.2 bar로 일정하게 실험하여 제거율을 측정했다. 0.3  $\mu\text{m}$  모듈은 TMP 1.2 bar, 유량 72 L/h조건에서 30분마다 원수와 처리수를 채취하여, 탁도를 측정하였고 용존유기물(dissolved organic matter)은 UV<sub>254</sub> 흡광도로 측정하였다.

0.4  $\mu\text{m}$  기공의 나권형 모듈로 TMP 1.2 bar, 유량 36 L/h부터 72 L/h까지 증가시키는 조건의 실험과, 유량은 48 L/h, TMP를 0.9 bar부터 2.1 bar까지 증가시키는 조



**Fig. 3.** Permeate flux change of spiral wound module manufactured PVDF nanofiber membranes (pore size : 0.3 and 0.4  $\mu\text{m}$ ) (a) effect of filtration time, (b) effect of flow rate, (c) effect of TMP.

건의 실험을 실시하였고, 30분마다 원수와 처리수를 채취해 UV<sub>254</sub> 흡광도와 탁도를 측정하였다. 또한, 일정 간격으로 투과선속을 측정하였다.

### 3.3. 막세척 및 수질분석

탁질 및 용존유기물의 제거율을 알아보기 위해 탁도는 탁도계(turbidity meter, 2100N, Hash, U.S.A)를 사용하여 측정하였다. 휴믹산과 같은 용존유기물의 지표로 사용되는 UV<sub>254</sub> 흡광도는 UV 흡광광도계(UV spectrophotometer, GENESYS 10 UV, Thermo, U.S.A)를 이용하여 측정하였다[7]. 막세척은 모듈의 처리수 출구

에 순수를 투입하고 유입구로 세척수가 나오는 방식으로, 20분간 유량 32 L/h에서 0.4  $\mu\text{m}$  모듈은 TMP 0.145 bar, 0.3  $\mu\text{m}$  모듈은 TMP 0.235 bar 조건에서 여과 실험 전후로 실시하였다.

#### 4. 결과 및 토의

##### 4.1. 순수를 대상으로 한 여과실험

Fig. 3 (a)는 유량 84 L/h, TMP 0.615 bar 조건에서 0.4  $\mu\text{m}$  기공을 가진 PVDF 나노섬유 정밀여과막의 나권형 모듈과, 유량 60 L/h, TMP 0.05 bar 조건에서 0.3  $\mu\text{m}$  기공을 가진 PVDF 나노섬유 정밀여과막의 나권형 모듈을 대상으로 각각 30분 동안 5분 간격으로 시간에 따른 순수 투과선속을 측정한 결과를 나타내었다. 그 결과, 0.4  $\mu\text{m}$  기공의 모듈은 초기 투과선속 30.8 L/m<sup>2</sup>hr에서 30분 후 22.9 L/m<sup>2</sup>hr로 비교적 크게 감소하였다. 한편, 0.3  $\mu\text{m}$  기공의 모듈은 초기 투과선속이 86.1 L/m<sup>2</sup>hr에서 30분 후 83.8 L/m<sup>2</sup>hr로 그 감소가 미약하였다. 이러한 결과는 기공 0.4  $\mu\text{m}$  모듈 안에 포함된 부직포의 존재로 모듈 내부에 저항이 생겨서 투과선속이 감소한 것으로 판단한다.

Fig. 3 (b)는 TMP 0.615 bar 조건에서 유량을 24 L/h 부터 84 L/h까지 12 L/h씩 높였을 때 0.4  $\mu\text{m}$  기공을 가진 PVDF 나노섬유 정밀여과막의 나권형 모듈과, TMP 0.09 bar 조건에서 유량을 24 L/h부터 84 L/h까지 12 L/h씩 높였을 때 0.3  $\mu\text{m}$  기공을 가진 PVDF 나노섬유 정밀여과막의 나권형 모듈을 대상으로 각각 유량이 순수 투과선속에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 투과선속을 30분 동안 5분 간격으로 측정한 결과, 기공 0.4  $\mu\text{m}$  모듈은 투과선속이 12.1 L/m<sup>2</sup>hr에서 13.9 L/m<sup>2</sup>hr로 소폭 증가하였다. 반면에, 기공 0.3  $\mu\text{m}$  모듈은 투과선속이 초기 38.9 L/m<sup>2</sup>hr에서 30분 후 65.2 L/m<sup>2</sup>hr로 대폭 증가하였다. 이러한 결과는 기공 0.4  $\mu\text{m}$  모듈 안에 포함된 부직포의 존재로 모듈 내부에 저항이 생기고, 그 저항 때문에 유량이 증가해도 투과선속이 크게 증가하지 않는다고 판단한다.

Fig. 3 (c)는 유량 72 L/h 조건에서 TMP를 0.16 bar 부터 0.50 bar까지 변화시킨 조건에서 0.4  $\mu\text{m}$  기공을 가진 PVDF 나노섬유 정밀여과막의 나권형 모듈과, 유량 72 L/h 조건에서 TMP를 0.025 bar부터 0.050 bar까지 변화시킨 조건에서 0.3  $\mu\text{m}$  기공을 가진 PVDF 나노섬유 정밀여과막의 나권형 모듈을 대상으로 TMP가 순

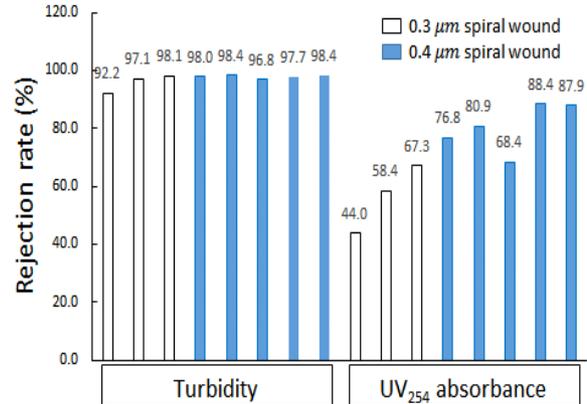


Fig. 4. Treatment efficiency of turbidity and UV<sub>254</sub> absorbance for the spiral wound microfiltration module manufactured with PVDF nanofibers.

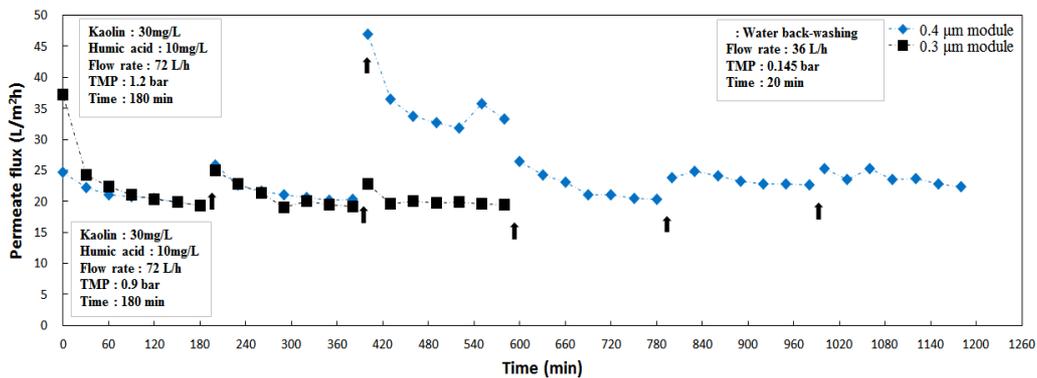
수 투과선속에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 투과선속을 30분 동안 5분 간격으로 측정한 결과, 기공 0.4  $\mu\text{m}$  모듈의 투과선속은 13.7 L/m<sup>2</sup>hr에서 22.3 L/m<sup>2</sup>hr로 소폭 증가하였다. 반면에, 기공 0.3  $\mu\text{m}$  모듈의 투과선속이 109.3 L/m<sup>2</sup>hr에서 135.7 L/m<sup>2</sup>hr로 급격한 증가를 보여주었다. 이러한 결과는 기공 0.4  $\mu\text{m}$  모듈 안에 포함된 부직포로 생성되는 모듈 내부의 저항이 압력 증가로 인한 투과선속의 증가를 억제한 것으로 판단된다.

##### 4.2. 모사용액을 대상으로 나권형 모듈의 제거율과 막 회복률

Fig. 4는 TMP 1.2 bar, 유량 72 L/h의 조건에서 카올린과 휴믹산으로 조제한 모사용액을 대상으로 각각 기공 0.3, 0.4  $\mu\text{m}$  PVDF 나노섬유 정밀여과막의 나권형 모듈의 탁도 제거율과 UV<sub>254</sub> 흡광도 제거율을 나타낸 것이다. 기공 0.4  $\mu\text{m}$  모듈은 5회 반복하여 실험한 결과, 탁도 제거율은 거의 일정한 제거율을 나타냈고, 최대 98.4%의 제거율이 나왔다. UV<sub>254</sub> 흡광도 제거율은 처음 3회 동안 불규칙한 결과를 보였지만, 4회와 5회부터 일정한 제거율을 보여주며, 최대 88.4%의 제거율을 나타냈다. 한편, 기공 0.3  $\mu\text{m}$  나권형 모듈로 3회 반복한 결과, 탁도 제거율은 조금씩 증가하는 경향을 보이며, 최대 98.1%를 나타냈다. UV<sub>254</sub> 흡광도 제거율은 회를 거듭할수록 크게 증가하는 경향을 보였으며, 최대 67.3% 나왔다. 결론적으로 UV<sub>254</sub> 흡광도의 제거율은 기공이 큰 0.4  $\mu\text{m}$  나권형 모듈이 더 높았는데, 그 이유는 모듈 제작 시 포함된 부직포 때문인 것으로 판단된다. F. Li 등[19]이 발표한 바와 같이, 부직포는 나권형

**Table 1.** Effect of Flow Rate on Treatment Efficiency, Filtration Resistances, and Recovery Ratio of Spiral Wound Microfiltration Module Manufactured with PVDF Nanofibers (Pore Size 0.4 μm)

Flow rate (L/h)	Treatment efficiency (%)		Filtration resistances			Recovery ratio R <sub>b</sub> (%)
	Turbidity	UV <sub>254</sub> absorbance	R <sub>0</sub> × 10 <sup>-9</sup> (1/m <sup>2</sup> )	R <sub>1</sub> × 10 <sup>-9</sup> (1/m)	R <sub>2</sub> × 10 <sup>-9</sup> (1/m)	
72	98.0	83.7	1.468	2.137	1.780	82.0
60	97.0	78.7	1.890	2.189	2.295	82.2
60	97.2	82.6	2.107	1.770	1.813	98.2
48	96.9	85.5	2.190	2.095	2.225	88.0
48	97.7	81.1	2.152	1.923	1.954	99.4
48	97.3	85.8	2.378	2.261	2.393	96.7
36	97.3	83.6	2.091	2.448	2.221	93.2



**Fig. 5.** Permeate flux change of the spiral wound microfiltration module manufactured with PVDF nanofibers, and effect of water back-washing.

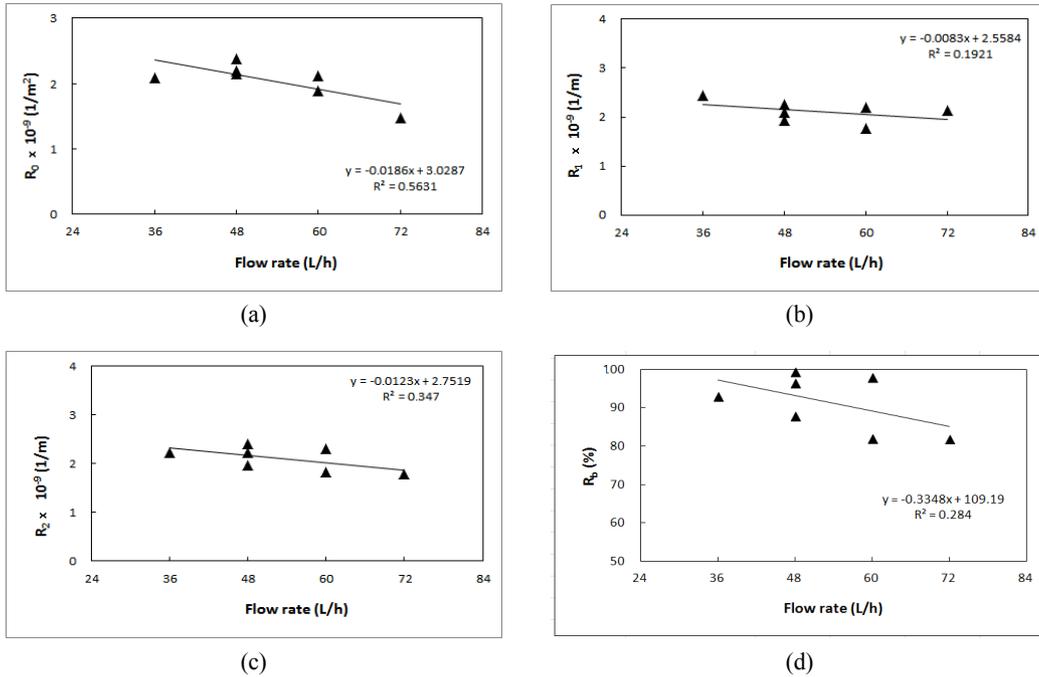
모듈의 스페이서를 채우고, 공급수의 물질 전달을 증가시키는 것도 있지만, 유동 저항을 증가시키는 역할도 하고 있다. 따라서 부직포가 와류를 생성하기 때문에, 막 표면의 농도분극 현상을 완화시키고 부착된 오염물을 탈착시킬 수 있어 막오염을 억제하여 거의 일정한 UV<sub>254</sub> 흡광도의 제거율을 보인 것으로 판단된다. 반면에, 부직포가 포함되어 있지 않은 0.3 μm 나권형 모듈의 경우, 실험이 반복될수록 막오염이 증가하여 UV<sub>254</sub> 흡광도 제거율이 크게 증가한 것이다.

Fig. 5는 20분간 유량 32 L/h에서 0.4 μm 모듈은 TMP 0.145 bar, 0.3 μm 모듈은 TMP 0.235 bar 조건에서 여과 실험 전후로 실시한 물 역세척으로 막의 회복률을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 검은색 화살표 구간마다 물 역세척을 실시하였다. 기공 0.3 μm 모듈은 여과 초기에 투과선속이 급격하게 감소하는 것을 보여준다. 이러한 결과는 여과실험을 하면서 오염물질로 막오염이 발생하여, 투과선속이 급격히 감소한 것으로 판단된

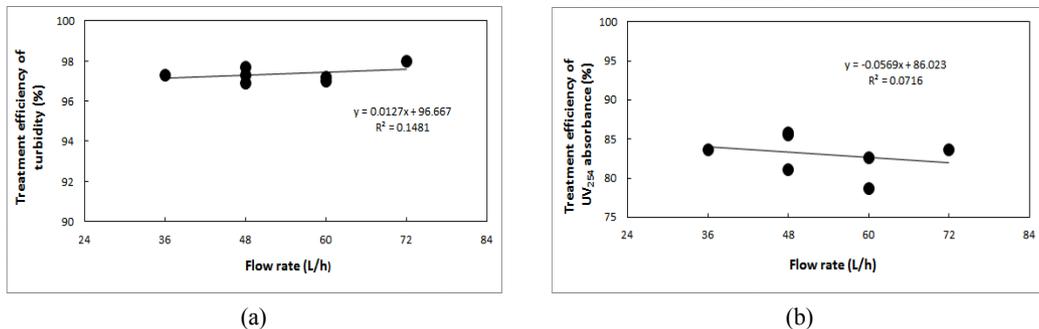
다. 반대로 0.4 μm 공극의 모듈의 경우 여과 초기에 투과선속이 비교적 적게 감소하는데, 그 이유는 부직포의 저항으로 초기 투과선속이 적었고, 부직포 때문에 생기는 와류가 모듈 내부의 오염을 완화시키기 때문이라고 판단된다. 0.4 μm 공극의 모듈의 경우 420분에서 투과선속이 월등히 높은데, 그 이유는 나권형 모듈 제조 시 막혀있던 채널이 막의 세척으로 인해 회복되었을 것으로 추정된다. 또한, 부직포가 없는 0.3 μm 모듈의 물 역세척 시 압력이 더 높은데도 0.4 μm 모듈의 회복률보다 다소 떨어지는 것은, 부직포에 의해 발생한 와류가 물 역세척에 의한 모듈 회복에도 도움이 된 것으로 판단된다.

4.3. 모사용액을 대상으로 기공 0.4 μm 모듈의 TMP와 유량 변화실험

Table 1은 모사용액을 대상으로 TMP 1.2 bar, 유량 36 L/h부터 72 L/h로 증가시키는 조건에서 0.4 μm 나



**Fig. 6.** Effect of flow rate on filtration resistances and recovery rate of spiral wound microfiltration module manufactured with PVDF nanofibers (pore size 0.4  $\mu\text{m}$ ) (a) initial filtration resistance, (b) filtration resistance before water back-washing, (c) filtration resistance after water back-washing, (d) recovery rate of water back-washing.



**Fig. 7.** Effect of flow rate on treatment efficiency and  $\text{UV}_{254}$  absorbance for the spiral wound microfiltration module manufactured with PVDF nanofibers (pore size 0.4  $\mu\text{m}$ ) (a) treatment efficiency of turbidity, (b) treatment efficiency of  $\text{UV}_{254}$  absorbance.

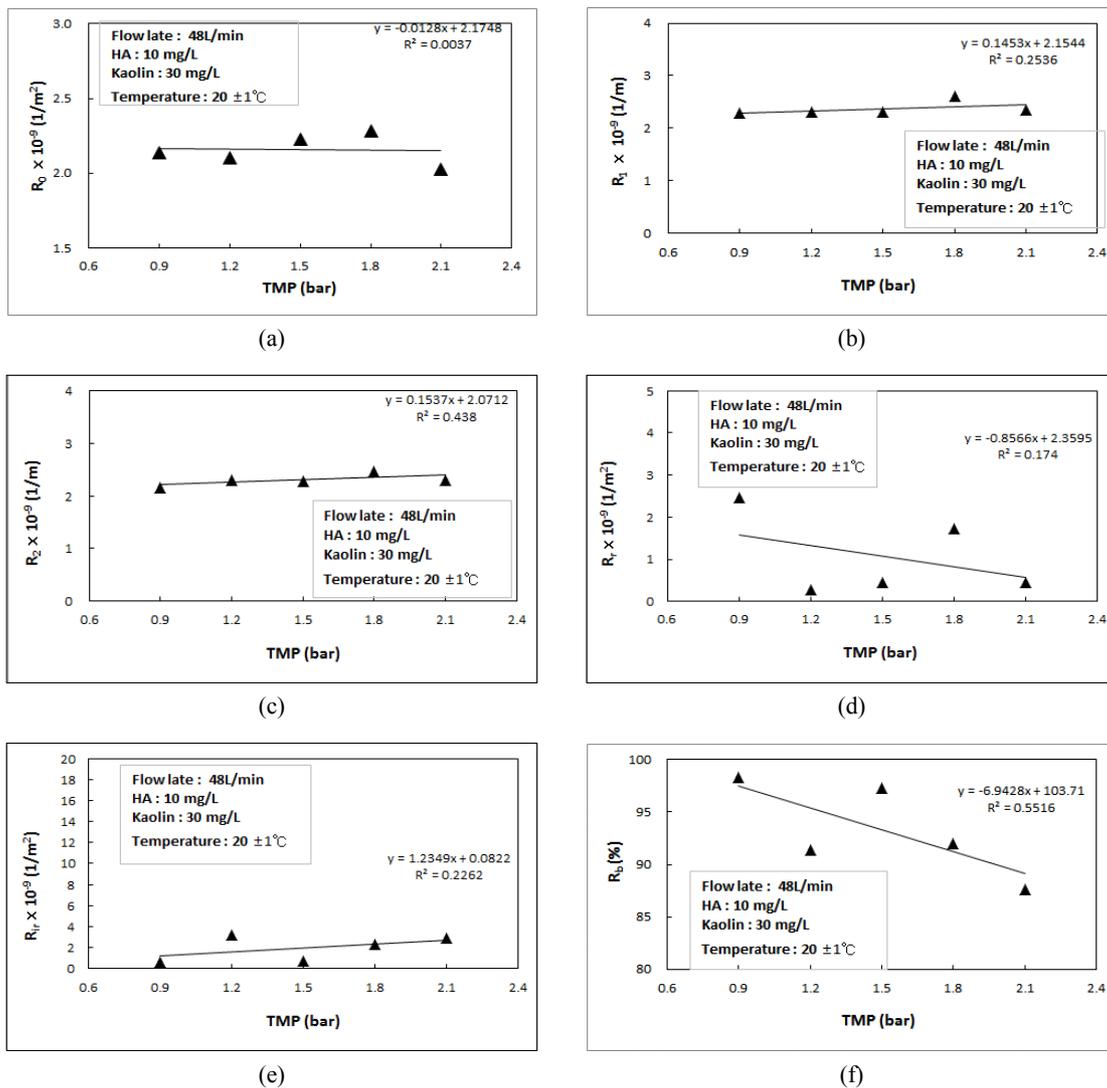
권형 모듈의  $\text{UV}_{254}$  흡광도와 탁도 제거율은 식 (1)~(4)를 이용하여 계산한 여과저항과 물 역세척 후 회복률 ( $R_b$ )을 정리한 것이다. Table 1에서 보는 바와 같이, 유량 72 L/h에서 탁도 제거율이 98%로 가장 높았고, 유량 48 L/h에서  $\text{UV}_{254}$  흡광도 제거율이 85.8%로 가장 높은 제거율을 나타냈다. 유량 48 L/h에서 여과 초기 여과저항( $R_0$ )과 물 역세척 후 여과저항( $R_2$ )이 가장 높은 수치를 나타냈고, 최소 유량 36 L/h에서 물 역세척 전 여과저항( $R_1$ )이 가장 높은 수치를 나타냈다. 막의 회복률  $R_b$ 는 99.4%로 유량 48 L/h에서 가장 높았다. Fig.

6는 유량 변화에 따른 Table 1의  $R_0$  및  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_b$  경향을 비교하여 나타낸 것이다. 유량이 증가할수록  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_b$  값은 감소하는 경향을 알 수 있다. 특히  $R_0$  값과  $R_b$  값이 비교적 크게 감소하는 경향을 보여주었다. 이러한 결과는 유량이 증가할수록 투과 수량이 증가하여, 배제된 오염물이 많기 때문에 막의 회복률이 감소된다. 물 역세척으로 제거되는 오염물의 양이 같기 때문에, 오염물이 상대적으로 많이 축적되는 높은 유량 조건에서 모듈의 회복률이 낮은 것으로 판단된다.

Fig. 7은 유량 변화가 탁도와  $\text{UV}_{254}$  흡광도에 미치는

**Table 2.** Effect of TMP on Treatment Efficiency, Filtration Resistances, and Recovery Ratio of Spiral Wound Microfiltration Module Manufactured with PVDF Nanofibers (Pore Size 0.4  $\mu\text{m}$ )

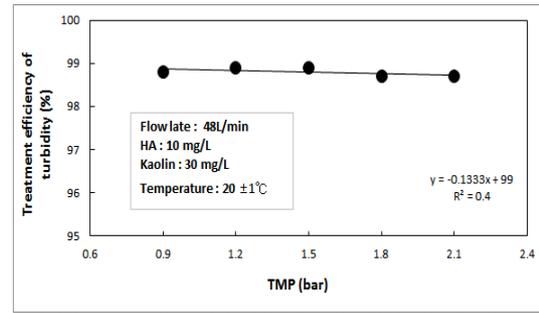
TMP	Treatment efficiency (%)		Filtration resistances					Recovery ratio
	Turbidity	UV <sub>254</sub> absorbance	$R_0 \times 10^{-9}$ (1/m <sup>2</sup> )	$R_1 \times 10^{-9}$ (1/m)	$R_2 \times 10^{-9}$ (1/m)	$R_r \times 10^{-9}$ (1/m <sup>2</sup> )	$R_{ir} \times 10^{-9}$ (1/m <sup>2</sup> )	$R_b$ (%)
0.9	98.8	85.7	2.136	2.282	2.163	2.463	0.570	98.3
1.2	98.9	87.0	2.106	2.308	2.293	0.268	3.221	91.4
1.5	98.9	85.3	2.225	2.310	2.277	0.460	0.702	97.3
1.8	98.7	88.1	2.283	2.614	2.471	1.738	2.295	92.0
2.1	98.7	79.0	2.028	2.347	2.305	0.443	2.885	87.6

**Fig. 8.** Effect of TMP on filtration resistances and recovery rate of spiral wound microfiltration module manufactured with PVDF nanofibers (pore size 0.4  $\mu\text{m}$ ) (a) initial filtration resistance, (b) filtration resistance before water back-washing, (c) filtration resistance after water back-washing, (d) increase rate of filtration resistance, (e) irreversible filtration resistance, (f) recovery rate of water back-washing.

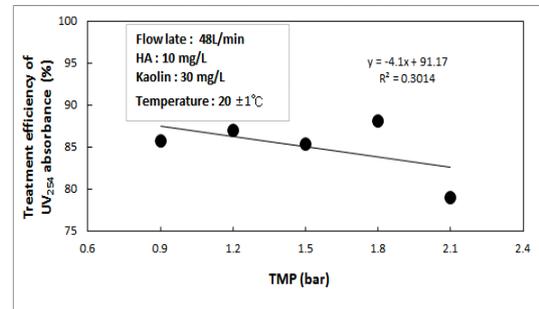
영향을 비교한 것이다. Fig. 7을 보면, 유량이 증가하여도 탁도 제거율은 거의 일정하지만, UV<sub>254</sub> 흡광도 제거율은 크게 감소하는 경향을 보여주는 상반되는 결과를 보여준다. 결과적으로 유량이 증가할수록 막오염은 감소하지만, 탁도 제거율은 막오염과 유량의 변화와는 상관없이 정밀여과막으로 제거되는 것을 알 수 있었다. 그러나 유량이 증가할수록 UV<sub>254</sub> 흡광도 제거율은 급격하게 감소하는 것은 막오염이 억제되어 2차로 형성된 막의 여과와 흡착에 의한 제거가 감소하기 때문이다.

Table 2는 0.4  $\mu\text{m}$  나권형 모듈을 대상으로 모사용액을 가지고 유량 48 L/h, TMP를 0.9 bar부터 2.1 bar까지 증가시키는 조건에서 탁도와 UV<sub>254</sub> 흡광도 제거율은 식 (1)~(4)를 이용하여 계산한 여과저항 및 물 역세척 후 회복률, 여과저항 증가율( $R_r$ ), 비가역적 여과저항 증가율( $R_{ir}$ )을 정리한 것이다. 탁도 제거율은 TMP에 상관없이 비슷한 제거율을 보여주고, UV<sub>254</sub> 흡광도 제거율은 TMP 1.8 bar에서 88.1%로 가장 높은 수치를 나타냈다.  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  값은 TMP 1.8 bar일 때 가장 높았고,  $R_r$  값은 TMP 0.9 bar에서 가장 높았다.  $R_{ir}$  값은 TMP 1.2 bar에서 98.3%의 회복률로 가장 높았다. Fig. 8은 TMP 변화에 따른 Table 2의  $R_0$  및  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_b$ ,  $R_r$ ,  $R_{ir}$  경향을 비교한 것이다.  $R_0$ 는 거의 일정한 값을 나타내고,  $R_1$ ,  $R_2$  값과  $R_{ir}$  값은 다소 증가하는 경향을 보여주었다. 반면에  $R_r$ 과  $R_b$  값은 크게 감소하는 경향을 보여주었다. 물 역세척 전, 후 여과저항  $R_1$ ,  $R_2$ 가 다소 증가하는 이유는, TMP가 증가하면서 막 오염물질이 막의 표면에 압밀화 되기 때문이다. 또한, TMP가 증가할수록 물 역세척으로 압밀화 된 오염물질이 쉽게 제거되지 않아서,  $R_{ir}$ 이 증가하기 때문에 막 회복률  $R_b$ 도 감소된 것으로 판단된다.

Fig. 9는 TMP 변화가 탁도와 UV<sub>254</sub> 흡광도에 미치는 영향을 비교한 것이다. Fig. 9을 보면 TMP값이 증가할수록 탁도 제거율은 변화가 거의 없지만, UV<sub>254</sub> 흡광도 제거율은 비교적 미미하게 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 탁도 제거율은 TMP의 변화에 따른 여과저항의 증가 감소와 무관하게 정밀여과막만으로 제거되는 것을 확인했다. UV<sub>254</sub> 흡광도 제거율은 TMP 2.1 bar의 결과를 제외하면, TMP가 증가할수록 오염물질이 막 표면에 압밀화 되어서 UV<sub>254</sub> 흡광도 제거율이 증가하는 것으로 판단된다.



(a)



(b)

Fig. 9. Effect of TMP on treatment efficiency of turbidity and UV<sub>254</sub> absorbance for the spiral wound microfiltration module manufactured with PVDF nanofibers (pore size 0.4  $\mu\text{m}$ ).

## 5. 결론

본 연구에서는 전기방사법을 이용하여 강도가 강하고 내약품성, 무독성, 내연소성 등의 장점을 가지고 있는 PVDF로 기공 0.3, 0.4  $\mu\text{m}$ 의 PVDF 나노섬유 평막을 제조하였다. 입수한 평막으로 나권형 모듈을 제작하였는데, 0.4  $\mu\text{m}$  기공의 모듈에는 부직포가 첨가되었고, 0.3  $\mu\text{m}$  기공의 모듈은 첨가하지 않았다. 순수과 모사용액으로 이 두 가지 모듈의 성능을 평가하였고, 물 역세척에 의한 회복률을 고찰하였다.

1. 일정한 압력과 유량조건에서 기공 0.3  $\mu\text{m}$  모듈의 경우 순수의 투과선속은 시간에 따라 변화가 거의 없었으나, 기공 0.4  $\mu\text{m}$  모듈의 경우 순수의 투과선속은 조금 감소하였다. 또한, 부직포가 없는 기공 0.3  $\mu\text{m}$  모듈의 경우 낮은 압력과 유량의 변화에서 순수의 투과선속이 더 민감한 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 부직포로 인해 생기는 저항에 의하여, 부직포가 포함된 기공 0.4  $\mu\text{m}$  모듈이 압력과 유량의 변화에 더 안정성을 갖는 것을 알 수 있었다.

2. 기공 0.4  $\mu\text{m}$  나권형 모듈 보다 기공 0.3  $\mu\text{m}$  모듈

의 경우 탁도와 UV<sub>254</sub> 흡광도의 최대 제거율은 낮았다. 기공 0.3 μm 모듈은 여과실험 3회 동안 제거율은 증가하였는데, 막 역세척으로 제거되지 않은 오염 물질의 축적으로 기공이 더 축소되어 처리율이 증가하는 것이라 판단된다. 결국 부직포의 유무가 탁도 제거율에는 영향이 없지만, UV<sub>254</sub> 흡광도 제거에는 부직포가 포함된 나권형 모듈이 더 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 부직포의 존재가 막 오염을 줄여주기 때문에 막 역세척 시 낮은 압력에도 막 회복률이 탁월한 것을 알 수 있었다. 또한, 여과 초기에 부직포가 막오염을 완화하고, 투과선속의 안정성을 가져오는 것으로 판단된다.

3. 모사용액을 대상으로 기공 0.4 μm 모듈의 실험 결과, 유량이 증가할수록 여과저항들은 감소하였고, 특히 막의 회복률은 크게 감소하였다. 그 이유는 유량이 증가할수록 투과 수량이 증가하여, 비가역적 오염이 증가하기 때문이다. 탁도 제거율은 유량이 증가해도 거의 영향을 받지 않으며, UV<sub>254</sub> 흡광도 제거율은 비교적 크게 증가하는 경향을 보여준다. 한편, 여과저항들이 TMP가 증가하면서 다소 증가하는 것을 확인했다. 그 이유는 압력이 강할수록 막 오염물질의 압밀화가 발생하여 막 역세척으로는 쉽게 탈착되지 않는 비가역적 여과저항이 증가하기 때문이다.

## References

1. J. T. Kim, H. Y. Hwang, B. P. Hong, and H. S. Byun, "The background and direction of R&D project for advanced technology of wastewater treatment and reuse", *Membr. J.*, **21**, 277 (2011).
2. G. Owen, M. Bandi, J. A. Howell, and S. J. Churchouse, "Economic assessment of membrane processes for water and waste water treatment", *J. Membr. Sci.*, **102**, 77 (1995).
3. T. Oe, H. Koide, H. Hirokawa, and K. Okukawa, "Performance of membrane filtration system used for water treatment", *Desalination*, **106**, 107 (1996).
4. R. J. Wakeman and C. J. Williams, "Additional techniques to improve microfiltration", *Sep. Purif. Technol.*, **26**, 3 (2002).
5. H. Huang, K. Schwab, and J. G. Jacangelo, "Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review", *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 9 (2009).
6. Research Institute of Industrial Science & Technology, and Kyoungil Co., "A spiral wound membrane module", Korea Patent 2003-0042730, June 02 (2003).
7. S. T. Hong and J. Y. Park, "Hybrid water treatment of tubular ceramic MF and photocatalyst loaded polyethersulfone beads : effect of organic matters, adsorption and photo-oxidation at nitrogen back-flushing", *Membr. J.*, **23**, 61 (2013).
8. H. Ahn, W. Jang, T. Tak, and H. Byun, "Preparation of porous polyacrylonitrile nanofibers membrane for the MF application", *Membr. J.*, **23**, 112 (2013).
9. L. S. Chronakis, "Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process-a review", *J. Mater. Process. Technol.*, **167**, 283 (2005).
10. N. Daels, S. D. Vrieze, I. Sampers, B. Decostere, P. Westbroek, A. Dumoulin, P. Dejans, K. D. Clerck, and S. W. H. Van Hulle, "Potential of a functionalised nanofibre microfiltration membrane as an antibacterial water filter", *Desalination*, **275**, 285 (2011).
11. S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Teo, T. Yong, Z. Ma, and R. Ramaseshan, "Electronpun nanofibers: solving global issues", *Mater. Today*, **9**, 3 (2006).
12. H. D. Lee, Y. H. Cho, and H. B. Park, "Current research trends in water treatment membranes based on nano materials and nano technologies", *Membr. J.*, **23**, 101 (2013).
13. H. Songa, J. Shaoa, Y. He, B. Liu, and X. Zhong, "Natural organic matter removal and flux decline with PEG - TiO<sub>2</sub>-doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis", *J. Membr. Sci.*, **405-406**, 48 (2012).
14. <http://blog.naver.com/kwaksng/90096294024>, March 5 (2015).
15. <http://blog.daum.net/tsc99/18321784>, July 21 (2011).

16. I. H. Won, W. G. Jang, K. Y. Chung, and H. S. Byun, "Preparation of PVdF/GO composite nanifibrous flat membrane and its permeation characteristics in activater sludge", *Membr. J.*, **25**, 67 (2015).
17. J. D. Kim, K. W. Park, and C. H. Park, "Application of water treatment with membrane in Seomjin river", *Membr. J.*, **23**, 12 (2013).
18. H. N. Jang, "Advanced water treatment of river water by coagulation-membrane filtration process", Ph. D. Dissertation, Univ. of Kyunghee, Seoul, Korea (2009).
19. F. Li, W. Meindersma, A. B. de Haan, and T. Reith, "Optimization of commercial net spacers in spiral wound membrane modules", *J. Membr. Sci.*, **208**, 290 (2002).
20. J. Y. Park, S. J. Choi, and B. R. Park, "Effect of N<sub>2</sub>-back-flushing in multichannels ceramic microfiltration system for paper wastewater treatment", *Desalin.*, **202**, 207 (2007).
21. J. Y. Park and S. H. Lee, "Effect of water-back-flushing in advanced water treatment system by tubular alumina ceramic ultrafiltration membrane", *Membr. J.*, **19**, 194 (2009).