

고선택성 유수분리막 적용성 향상을 위한 유수분리장치 성능 개선 연구

최광순 · 이동훈 · 엄성현[†]

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
(2018년 10월 30일 접수, 2018년 11월 6일 심사, 2018년 11월 7일 채택)

Development of Oil-water Separator for the Effective Application of Highly Selective Membranes

Kwang-Soon Choi, Donghun Lee, and Sunghyun Uhm[†]

Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Korea
(Received October 30, 2018; Revised November 6, 2018; Accepted November 7, 2018)

초 록

본 연구에서는 PET 상용 소재를 기반으로 제작된 유수분리막을 오일 폐수 처리에 효과적으로 적용하기 위하여 유수 분리장치 성능 향상 및 적절한 소재 선정에 대하여 검토하였다. PET 섬유 소재의 방수 능력과 선택성을 유지할 수 있는 최적 조건을 탐색하였으며, 밀도 60 g/m² 이상의 PET 소재를 2겹 이상으로 사용하여야 분리 효율을 유지하면서 본 연구에서 설계한 단위 셀에 적합한 수준의 방수 능력을 보여주었다. 유수분리장치는 회전하는 다공 원통 구조로 설계되고, 외부에 유수분리막이 감싸는 구조로 장착되어 연속적인 흡착제거가 가능하며, 내부에 부유형 방해판을 설치하여 오일 성분을 강제적으로 유수분리막 방향으로 유도하여 제거 효율과 안정성을 극대화하였다.

Abstract

We report on the design of oil-water separators and the selection of materials for the effective application of highly selective membranes fabricated by commercial PET (polyester) fabrics. The waterproof ability of PET fabrics was optimized to improve the separation selectivity. The density of individual PET fabrics should be over 60 g/m², and the multi-layered structure is more favorable for the waterproof ability together with maintaining the removal efficiency. For the continuous adsorption and removal process, the rotating perforated cylinder was selected, and covered with membranes. Furthermore, more improved and stable removal efficiency was obtained by installing floating baffles which forces the oil content to move toward membranes.

Keywords: Oil-water separation, Highly selective membrane, Rotating cylinder type, Floating baffle, Polydimethylsiloxane coating

1. 서 론

지구온난화 및 기상이변에 따른 수자원 고갈과 지역별 편차 심화, 도시화에 따른 포장도로 증가로 물 순환 기능 저하 및 석유산업의 지속적 성장에 따른 누출사고 증가 등으로 인해 물 재이용에 의한 수자원 확보 및 이를 위한 보급형 신기술 개발이 요구되고 있다[1-7].

물 재이용을 위한 오일폐수 처리 기술은 일반적으로 물과 오일을 분리하고자 하는 유수분리장치를 이용하는데, 디스크나 필터를 이용하여 점성이 있는 오일 성분을 흡착/제거하는 방식과, 물과 오일의 비중 차이를 이용하여 물의 상부에 떠오른 오일을 선별적으로 제거하는 비중분리방식 등이 주로 사용되고 있다. 비중분리방식은 기계적 작동 부분이 적고 구조가 간단하여 유지비용이 상대적으로 저렴하며 대용

량 처리가 가능하다는 장점이 있으나 분리 배출된 오일에 비교적 많은 물이 섞여 있게 되어 분리효율이 높지 않다는 문제점이 있다. 흡착/제거 방식도 필터의 작은 교체 및 폐기물 처리 등의 문제점들이 발생하기 때문에, 최근 다양한 표면개질 방법을 이용하여 기능성이 향상된 유수분리막을 기반으로 유수분리장치를 구현하고자 하는 연구개발이 지속적으로 이어지고 있다[3-9].

핵심 소재의 성능 개선과 더불어 실질적인 현장 적용 및 상업화를 위해서는 소재 원재료 가격 및 대량생산 가능성을 비롯한 경제적인 측면과 유수분리장치에 효과적으로 접목 가능하도록 할 수 있는 소재의 가공 유연성이 주요 고려되어야 한다. 분리 선택성, 내구성 및 가공 유연성 향상을 위한 일련의 선행연구를 통해 섬유소재 및 분말소재를 비롯한 다양한 지지체(substrates) 위에 polydimethylsiloxane (PDMS) 고분자를 화학기상증착법(chemical vapor deposition)을 응용한 코팅공정을 활용하여 미세 코팅이 가능한 건식코팅법을 개발하였으며[10,11], 대용량 연속 처리공정이 가능한 유수분리장치에 효과적으로 적용하기 위한 대면적 유수분리막 제조를 위해서는 Polyester (PET) 지지체에 고선택성 초발수 실리카 분말을 코팅하기 위하여 습식 침지공정

[†] Corresponding Author: Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Korea
Tel: +82-31-330-7494 e-mail: elektrik@iae.re.kr

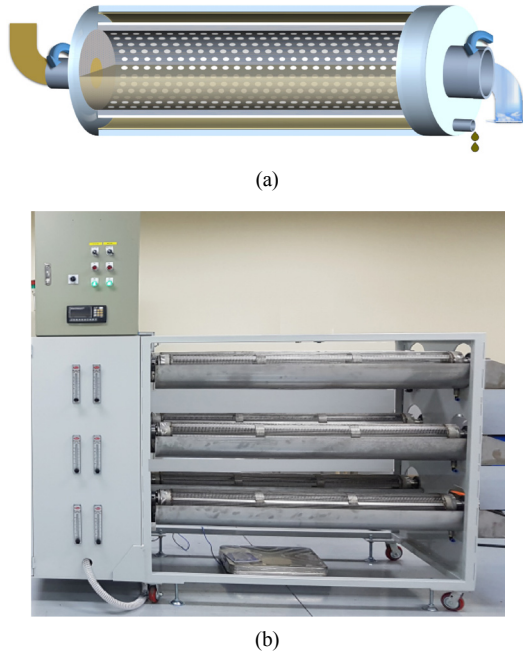


Figure 1. Schematic illustration of unit cell (a) and the photo of 50 m³/day scale oil-water separator, respectively.

(dip-coating)을 접목하였다[7-9].

본 연구에서는 상용 PET 섬유 지지체를 이용하여 연속 습식공정으로 제작된 몰타입 유수분리막을 적용하기 위하여 Figure 1과 같이 회전원통형 유수분리장치를 고안하였다. 유수분리장치 처리효율 및 최적 구동조건은 유수분리막 소재의 물성 및 제조 조건과의 상호의존적 관계를 고려하여 최적화하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 유수분리막은 상용 PET 섬유를 사용하였으며, 선행연구에서[8] 시도한 바와 같이 밀도가 다른 대면적 PET 섬유(25, 40, 60, 80 g/m²)에 초발수 실리카 분말을 연속식 습식 코팅공정을 이용하여 제조한 후 회전 원통형 유수분리장치에 적용하였다. 전자 주사 현미경(High-resolution Scanning Electron Microscope, HRSEM, Nova Nano 200, USA)을 사용하여 초발수 코팅 후 PET 섬유의 표면 구조를 확인하였으며, 회전원통형 유수분리장치에 최적 조건의 유수분리막을 선택하기 위하여 여러 밀도의 PET 섬유를 조합하여 방수압(Waterproof)과 오일 폐수의 제거율을 확인하였다. 방수압은 ISO-811 표준 시험방법에 따라 직경 8 mm 투명 유리관을 사용하여 소재에 물이 투과되는 높이를 측정하였다[8,11].

본 연구에서 개발된 회전원통형 유수분리장치는 50 m³/day 용량으로 제작되었으며, 유입되는 오일 폐수는 본 연구에 사용되는 유수분리막의 방수압을 고려하여 병렬 구조인 6개의 유수분리 셀(Cell)을 통해 분산하여 처리한다. 유수분리 셀은 타공망 형태로 제작된 원통(직경 114 mm, 길이 1,400 mm)과 이를 감싸고 있는 유수분리막으로 구성되어 있으며, 유입된 오일 폐수는 유수분리막에 균일하게 접촉하면서 유분을 분리한다. 유수분리 셀은 흡착된 오일 성분을 외부로 배출시키고 유수분리막의 전체 면적을 활용할 수 있도록 일정 속도로 회전한다. 회전원통형 유수분리장치의 타공망은 고정형 방해판(fixed

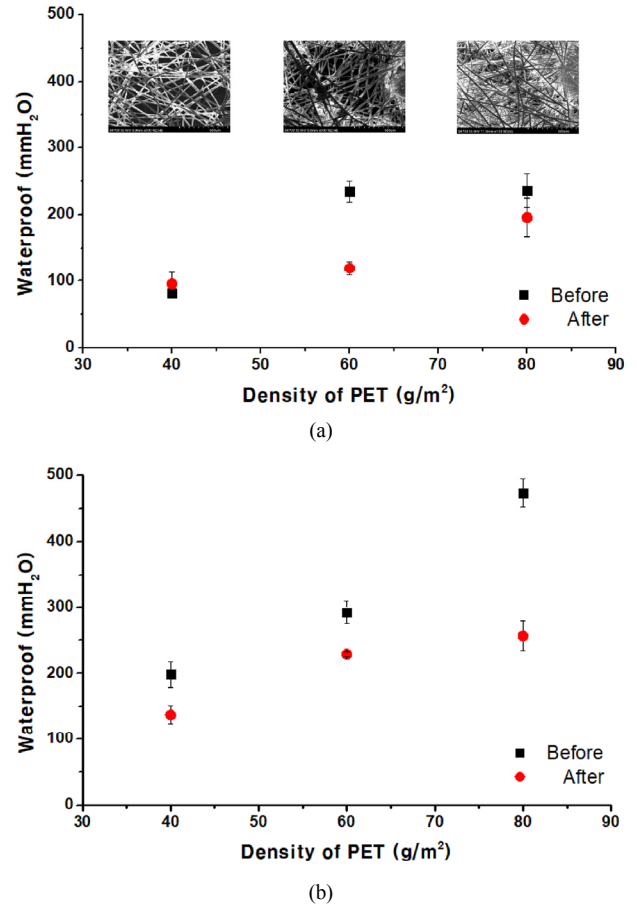


Figure 2. Waterproof ability of PET samples with different density. (a) single and (b) double-layered PET, respectively.

baffles)과 부유형 방해판(floating baffles)을 설치하여 내부 유체 유동을 제어할 수 있다.

회전원통형 유수분리장치의 성능 평가를 위한 오일 폐수는 경유를 이용하여 제조한 모사 폐수를 사용하였다. 유입 오일 폐수는 4 L/min의 유속으로 공급하였으며, 경유의 경우 정량펌프(peristaltic Pump, EMS Tech. EMP-2000W, Korea)를 이용하여 4 g/L 속도로 유입구에 일정하게 공급하여 1,000 mg/L 농도를 유지하였다. 유수분리장치의 타공망 회전속도는 15 rpm으로 설정하여 운전하였다. 유입수와 처리수의 오일 함량을 확인하기 위해 운전 시작 후 20 min마다 100 mL의 처리수를 샘플링하였으며, 수분 내 오일측정기(Oil-in-water Analyzer, Turner Designs Hydrocarbon Instruments, TD500D, USA)를 이용하여 형광분석법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

유수분리막의 물성, 특히 두께 및 밀도는 방수 능력, 오일 분리 효율 및 선택성과 밀접한 연관성이 있다. 선행 연구에서도 유수분리막의 방수 능력은 PET 원소재의 기공 구조와 두께에 큰 영향을 받는다는 것을 확인하였다[8,11]. PET 두께는 방수 능력을 확보하는 측면에서 두꺼울수록 유리하지만, 유수분리장치에 장착되어 연속적으로 오일 성분을 흡착/배출해야 하는 속도론적 관점에서 고려하면 최적화된 두께 조절이 필요하다. Figure 1에서와 같이 유수분리막은 타공망 형

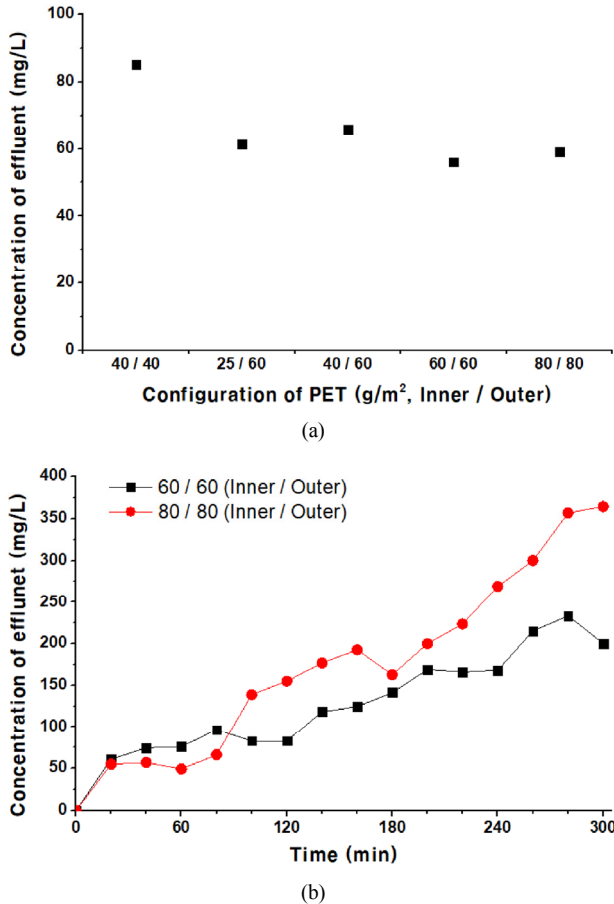


Figure 3. (a) Concentration of effluent with different configuration of PET after 1 h in unit-cell operation. (b) Concentration of effluent as a function of time with two promising configuration of PET. Operating conditions are 15 rpm and 4 L/min, and initial concentration of oil is 1,000 ppm in both cases.

대로 제작된 원통을 감싸고 있으며, 전체 면적을 활용할 수 있도록 일정 속도로 회전도 하기 때문에 방수 능력이 매우 중요하다. 본 연구에서 제작된 유수분리장치는 50 m³/day 급으로 6개의 타공 원통을 병렬로 연결하여 제작하였다. 이때 개별 원통에서 상시 채워져 있는 폐수의 양은 대략 4.5 L인데, 섬유 소재인 유수분리막이 견딜 수 있을 수압을 적절히 계산해야만 방수 압력이 유지될 수 있다. Figure 2에는 유수분리막의 방수 능력을 PET 소재의 구성 및 오일 성분 흡착 유무에 따라 ISO-811 규정에 의거 평가한 결과를 제시하였다. 결과에서 볼 수 있듯이 경우에 상관없이 단일 층(a)과 이중 층(b) 모두에서 밀도(혹은 두께)가 커질수록 방수 능력은 증가하게 된다. 다만, 오일 폐수 처리 환경에 적용이 되는 경우를 모사하여 오일 성분을 흡착시킨 후 동일한 실험을 실시하였을 경우 그렇지 않은 경우 보다 방수 능력이 저하되는 것을 볼 수 있다. 특히, 단일 층(a)의 경우는 모든 경우에서 200 mmH₂O 이하의 수치를 보였으며, 이중 층(b) 경우에는 60 g/m² 이상의 경우에서 200 mmH₂O 이상의 안정적인 수치를 보인다. Figure 2(a) SEM 사진에서 볼 수 있듯이 밀도에 따라 섬유 소재의 기공 구조에 차이가 있는데 오일 성분 흡착/배출이 진행되면서 섬유 조직의 유연해짐 차이에 따라 방수 능력이 달라질 수 있다는 것으로 유추할 수 있다. 이것은 발수 코팅의 균일성 및 코팅량과 밀접한 연관성이 있으

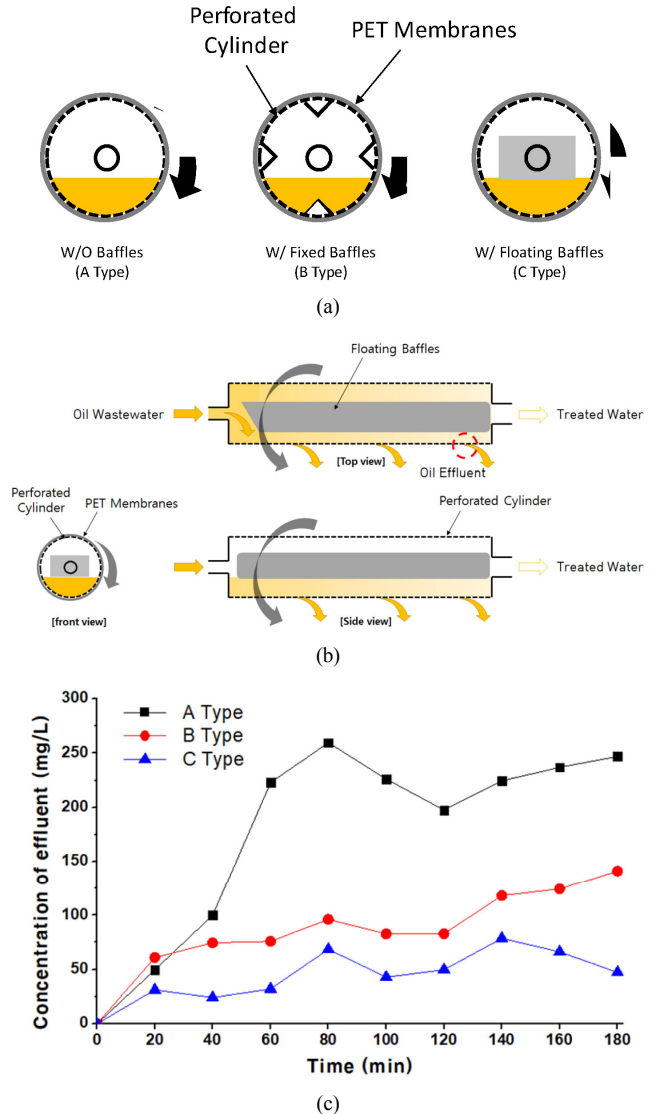


Figure 4. Schematic illustration of the internal structure of unit cell (a) and detailed design of unit cell with floating baffles (b). Concentration of effluent as a function of time with different types of unit cells. Operating conditions are 15 rpm and 4 L/min, and initial concentration of oil is 1,000 ppm.

며 향후 추가적인 실험이 진행되어야 한다. 결과적으로 유수분리장치에 유수분리막을 적용하기 위해서는 단일 층으로는 부족하며, 이중 층 이상의 복수의 유수분리막으로 구성하여야 한다.

유수분리막 구성에 대한 유수분리 효율 평가는 Figure 3에 나타내었다. 선행연구[8]를 통해 확인된 유수분리막으로써의 기능을 대용량 연속 공정이 가능한 유수분리장치에서 확인할 수 있도록 Figure 1에 제시한 장치의 6개 중에 하나의 회전 원통형 단위셀을 사용하였다. 유입수 농도 1,000 ppm 오일 폐수를 15 rpm 회전속도 및 4 L/min 유속으로 처리할 경우 유수분리막 이중 층 두께의 합이 커질수록 배출수 농도가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 상대적으로 두꺼운 두 종류의 섬유 소재를 사용할 경우 안정적인 배출수 농도를 확인하여, 시간에 따른 농도 변화를 Figure 3(b)에 제시하였다. 초기 1 h 정도까지의 농도 변화는 Figure 3(a)에서와 유사하게 진행되었으며 오히려 80/80 조합이

60/60 조합의 유수분리장치 보다 낮은 배출수 농도를 보여주고 있다. 하지만, 2 h 이후에는 역전되어 80/80 조합의 유수분리장치 배출수 농도가 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 선행 연구를 통해서 이미 보고한 바와 같이 밀도(두께)가 높아지면 유수분리막 포화 시간이 오래 걸리기 때문에 더 많은 체류 시간이 필요하게 된다[8]. 회전 원통형 유수분리장치에서 80/80 조합의 경우 오일 성분의 흡착 속도가 느리기 때문에 일정 시간 후 유수분리막이 포화되는 시점 이후에는 더 많은 체류 시간이 필요하게 되어 배출수 농도가 급격히 증가하게 됨을 알 수 있다.

Figure 3(b) 60/60 분리막 조합의 유수분리장치 배출수 농도는 5 h 후 200 ppm으로 광유류 배출허용기준 5 ppm과는 상당한 차이가 있다. 더구나 시간에 따라 계속해서 증가하는 추세를 보이기 때문에 이에 대한 개선이 반드시 필요하다. 본 연구에서는 타공 원통 내부 구조를 효과적으로 개조함으로써 배출수 농도를 낮추는 동시에 시간에 따른 처리 효율 내구성을 확보하였다. Figure 4(a)에서와 같이 고정형 방해판(fixed baffles)과 부유형 방해판(floating baffles)을 장착하여 처리 효율을 평가하였다. 방해판은 오일 폐수 내의 오일 성분이 원통 바깥 유수분리막쪽으로 강제적으로 원활히 이동할 수 있도록 고안되었다. 특히, 부유형 방해판 장착 유수분리장치는 Figure 4(b)와 같이 내부에 부유할 수 있는 구조물 형태로 경로 유도체를 설치하였다. Figure 4(c)에서 알 수 있듯이 배출수 농도는 확연한 차이를 보인다. 고정형 방해판을 설치한 경우에도 배출수 농도 감소 효과가 있으나, 이 경우 오일 성분 경로 유도의 효과보다는 방해판을 타고 올라간 폐수가 수면 위로 떨어지면서 결집된 유막을 파괴하는 현상을 유발하여 긍정적인 효과가 반감하게 된다. 반면에 부유형 방해판을 설치한 경우에는 이러한 문제가 최소화되고 유수분리막이 장착된 바깥 부분으로 효과적인 경로 유도를 함으로써 오일 성분을 흡착/제거함으로써 배출수 농도를 낮고 안정적으로 유지하게 된다. 다만, 배출허용기준을 만족시키기 위해서는 유량 및 속도(회전 속도 포함) 등 공정 변수를 조율하는 최적화 단계가 추가적으로 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 PET 상용 소재를 기반으로 제작된 유수분리막을 오일 폐수 처리에 효과적으로 적용하기 위하여 유수분리장치 성능 향상을 위한 구조 설계 측면과 방수 능력 유지를 위한 소재 선정 및 적절한 조합 측면에서 검토하였다. PET는 섬유 소재의 특성상 방수 능력이 탁월할 수 없기 때문에 장치의 용량 및 구조에 따라 적합한 조건을 탐색하여야 한다. PET 밀도(두께), 다층 구조 및 조합에 따라 방수 능력과 흡착/제거 속도를 제어할 수 있는데, 밀도 60 g/m² 이상의 PET 소재를 2겹 이상으로 사용하여야 본 연구에서 설계한 단위 셀에 적합한 수준의 방수 능력을 보여주었으며 연속 운전에서도 안정적인 제거 효율을 발휘하기 위해서는 80 g/m² 이상의 고밀도 소재는 부적합하다는 것을 알 수 있었다. 유수분리장치는 회전하는 타공 원통 구조로 설계되고, 외부에 유수분리막이 감싸는 구조로 장착되어 연속적인 흡착 제거가 가능하였으며, 추가적으로 내부에 부유형 방해판을 설치하여 오일 성분을 강제적으로 유수분리막 방향으로 강제 유도함으로써 제거 효율을 향상시킴과 동시에 안정적으로 배출 농도를 유지하였다.

감 사

본 연구는 환경부 “글로벌탈 환경기술개발사업”으로 지원받은 과제임(과제번호: 2016002210004).

References

1. M. Ebrahimi, D. Willershausen, K. S. Ashaghi, L. Engel, L. Placido, P. Mund, P. Bolduan, and P. Czermak, Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment, *Desalination*, **30**, 991-996 (2010).
2. M. Jin, J. Wang, X. Yao, M. Lian, Y. Zhao, and L. Jiang, Underwater oil capture by a three-dimensional network architecture organosilane surface, *Adv. Mater.*, **23**, 2861-2864 (2011).
3. Y. S. You, S. Kang, R. Mauchauffem and S. Y. Moon, Rapid and selective surface functionalization of the membrane for high efficiency oil-water separation via an atmospheric pressure plasma process, *Sci. Rep.*, **7**, 15345 (2017).
4. T. Kim, J. S. Lee, G. Lee, D. K. Seo, Y. Baek, J. Yoon, S. M. Oh, T. J. Kang, H. H. Lee, and Y. H. Kim, Autonomous graphene vessel for suctioning and storing liquid body of spilled oil, *Sci. Rep.*, **6**, 22339 (2016).
5. J. Bong, T. Lim, K. Seo, C.-A. Kwon, J. H. Park, S. K. Kwak, and S. Ju, Dynamic graphene filters for selective gas-water-oil separation, *Sci. Rep.*, **5**, 14321 (2015).
6. J. H. Lee, D. H. Kim, S. W. Han, B. R. Kim, E. J. Park, M.-G. Jeong, J. H. Kim, and Y. D. Kim, Fabrication of superhydrophobic fibre and its application to selective oil spill removal, *Chem. Eng. J.*, **289**, 1-6 (2016).
7. S. W. Han, E. J. Park, M.-G. Jeong, I. H. Kim, H. O. Seo, J. H. Kim, K.-D. Kim, and Y. D. Kim, Fabrication of recyclable superhydrophobic cotton fabrics, *Appl. Surf. Sci.*, **400**, 405-412 (2017).
8. S. W. Han, K.-D. Kim, H. O. Seo, I. H. Kim, C. S. Jeon, J. E. An, J. H. Kim, S. Uhm, and Y. D. Kim, Oil-water separation using superhydrophobic PET membranes fabricated via simple dip-coating of PDMS-SiO₂ nanoparticles, *Macromol. Mater. Eng.*, **302**, 1700218 (2017).
9. S. W. Han, H. J. Kim, T. G. Woo, J. H. Jeong, B. J. Cha, and Y. D. Kim, Superhydrophobic fabric resistant to an aqueous surfactant solution as well as pure water for the selective removal of spill oil, *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**(9), 5158-5168 (2018).
10. S. W. Han, K.-D. Kim, J. H. Kim, S. Uhm, and Y. D. Kim, Hydrophobic polydimethylsiloxane thin films prepared by chemical vapor deposition: Application in water purification, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 1-7 (2017).
11. E. J. Park, B. R. Kim, D. K. Park, S. W. Han, D. H. Kim, W. S. Yun, and Y. D. Kim, Fabrication of superhydrophobic thin films on various substrates using SiO₂ nanoparticles coated with polydimethylsiloxane: towards the development of shielding layers for gas sensors, *RSC Adv.*, **5**, 40595-40602 (2015).