



망간과 휴믹산에 의한 세라믹 막 오염의 제어를 위한약품 스팀세정의 적용

Chemically enhanced steam cleaning for the control of ceramic membrane fouling caused by manganese and humic acid

안선아·박철규·이진산·김한승*

Sun-A An·Cheol-Gyu Park·Jin-San Lee·Han-Seung Kim*

명지대학교 환경에너지공학과

Department of Environmental Engineering and Energy, Myongji University

pp. 379-387

pp. 389-403

pp. 405-415

pp. 417-424

pp. 425-436

pp. 437-454

pp. 455-463

pp. 465-476

pp. 477-487

pp. 489-496

pp. 497-505

pp. 507-516

pp. 517-531

pp. 533-544

ABSTRACT

In this study, chemically enhanced steam cleaning(CESC) was applied as a novel and efficient method for the control of organic and inorganic fouling in ceramic membrane filtration. The constant filtration regression model and the resistance in series model(RISM) were used to investigate the membrane fouling mechanisms. For total filtration, the coefficient of determination(R^2) with an approximate value of 1 was obtained in the intermediate blocking model which is considered as the dominant contamination mechanism. In addition, most of the coefficient values showed similar values and this means that the complex fouling was formed during the filtration period. In the RISM, R_c/R_f increased about 4.37 times in chemically enhanced steam cleaning compared to physical backwashing, which implies that the internal fouling resistance was converted to cake layer resistance, so that the membrane fouling hardly to be removed by physical backwashing could be efficiently removed by chemically enhanced steam cleaning. The results of flux recovery rate showed that high-temperature steam may loosen the structure of the membrane cake layer due to the increase in diffusivity and solubility of chemicals and finally enhance the cleaning effect. As a consequence, it is expected that chemically enhanced

Received 5 November 2021, revised 23 November 2021, accepted 26 November 2021.

*Corresponding author: Han-Seung Kim (E-mail: kimhs210@mju.ac.kr)

- 안선아 (박사과정) / Sun-A An (Ph.D. Student)
경기도 용인시 처인구 명지로 116, 17058
116, Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17058, Republic of Korea
- 박철규 (석사과정) / Cheol-Gyu Park (Master Student)
경기도 용인시 처인구 명지로 116, 17058
116, Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17058, Republic of Korea
- 이진산 (석사과정) / Jin-San Lee (Master Student)
경기도 용인시 처인구 명지로 116, 17058
116, Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17058, Republic of Korea
- 김한승 (교수) / Han-Seung Kim (Professor)
경기도 용인시 처인구 명지로 116, 17058
116, Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17058, Republic of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

steam cleaning can drastically improve the efficiency of membrane filtration process when the characteristics of the foulant are identified.

Key words: Ceramic membrane, Constant filtration regression model, Resistance in series model(RISM), Chemically enhanced steam cleaning(CESC), Flux recovery rate

주제어: 세라믹 막, 정압여과 회귀모델, 직렬여과 저항모델, 약품 스팀세정, 세정 회복률

1. 서 론

막 여과는 단순한 장치, 운전 자동화, 낮은 소요부지 및 우수한 수질로 해당 연구의 중요성이 대두되고 있다 (Okampo and Nwulu, 2021). 막 여과 공정에서 고려해야 하는 부분은 제거대상물질의 제거율을 높이면서 동시에 막의 오염을 최소화하는 것이다. 그러나 정수장으로 망간이 포함된 원수가 유입될 때, 역세척 단계에서 주입되는 염소와 반응하여 망간산화물을 발생시키고 막 표면의 누적을 통해 심각한 막 오염이 발생한다고 보고되었다 (Lee, 2018). 이 과정에서 산화된 망간으로 인해 흑색의 색도를 나타낸다. 또 다른 주요 막 오염 유발물질로 고려되는 유기물질은 자연유기물질(Natural Organic Matter, NOM)의 70% 이상이 용존 유기물(Dissolved Organic Matter, DOC)로 구성되어 있고 수중 DOC는 주로 humic acid와 fulvic acid로 구성되어 있다 (Abbt-Braun et al., 1989; Gaffney et al., 1996). Humic acid는 30,000~50,000 dalton의 크기 범위를 가지며 염소와의 반응으로 TMH(Trihalomethane)의 전구체로 작용하기도 한다. 또한 humic acid는 carboxylic(-COOH) 작용기와 phenolic(-OH) 작용기를 포함하기 때문에 지방족, 방향족 산성기, 아미노산 및 금속이온과 반응하여 착화합물을 생성하는 것으로 알려져 있다 (Rebhun and Lurie, 1993; Wang and Mulligan, 2006).

현재 상용되고 있는 분리막은 유기막과 무기막으로 분류될 수 있다. 무기계 막 중 하나인 세라믹 막은 고분자 유기막과 비교하여 내약품성, 내열성, 내구성 등이 우수하다. PVDF(Polyvinylidene fluoride), PP(Polypropylene), PE(Polyethylene) 등 대부분의 고분자 유기막은 소수성과 낮은 내화학성을 가지므로 막 성능의 회복을 위한 세정 시 약품의 농도나 pH, 압력, 온도 등에 한계가 존재한다 (Cha and Chi, 2011). 그에 반해 세라믹 막은 고강도의 세정을 진행할 수 있으며 높은 막 여과 유속의 운전조건에서 안정적인 운전이

가능하다. 또한 화학세정을 통해 반영구적으로 사용이 가능하므로 폐막 처리에 관한 환경적인 문제도 야기하지 않는다 (Kang, 2019).

막 여과 공정에서는 저하된 여과성능을 회복시키기 위해 막 세정이 이루어진다. 보편적으로 사용되는 세라믹 막 세정은 물리세척과 화학세정(Cleaning in place, CIP) 등이 있다. 물리세척은 높은 압력의 물과 공기를 짧은 시간 내 막 표면에 통과시키는 간헐적인 세정방법이다. CIP는 고농도의 화학약품을 사용하고 세정에 긴 시간을 요구하는 세정방법으로 잦은 CIP의 수행은 공정비용 증가와 생산수량 감소에 영향을 미친다. 높은 열적 안정성을 갖는 세라믹 막의 CIP 주기를 늘리기 위한 방법으로 스팀세정의 적용 가능성이 선행되었다. 스팀세정은 높은 온도의 증기를 막에 통과시켜 막과 흡착된 오염물질 사이의 결합력을 떨어뜨려 막 성능의 회복을 향상시켰다 (Park et al., 2018).

물리세척을 보완할 세정방법 중 하나로 고안된 스팀세정은 약품의 추가로 회복 정도를 향상시킬 수 있다고 예상된다. 세정약품이 높은 온도로 막에 전달되어 막 표면에 흡착되어 있는 오염물질과 반응속도를 높이고 그 결과 회복율에 긍정적인 영향을 미칠 수 있다. 스팀에 가해지는 약품의 농도는 CIP에 사용되는 약품의 농도와 비교해 현저히 낮고 회복율은 기존 스팀세정보다 발전될 것으로 예측된다. 이로 인해 CIP의 빈도가 감소함에 따라 약품사용과 그에 따른 폐액 처리비용이 감소하여 막 여과의 운영유지비(operation and maintenance cost)를 줄이는데 효과가 있다고 볼 수 있다.

본 연구에서는 세라믹 막 여과에서 오염을 야기하는 여러 인자들 가운데 유기물의 대표물질인 humic acid와 무기물인 망간에 의한 복합적인 막 오염 특성을 확인하고자 하였다. 또한, 저농도의 약품을 포함한 스팀을 오염된 막에 적용시켜 약품 스팀세정의 적용 가능성을 평가하였다.



2. 재료 및 실험방법

2.1 실험방법

2.1.1 세라믹 막 여과 공정

실험은 전량여과(Dead-end filtration)로 진행되었고 운전압력은 200 kPa로 고정하였다. 단위 시간당, 단위 막 면적에 투과되는 유량을 나타내는 막 여과 유속 (Flux, J)은 전자저울을 사용하여 10초동안 증가된 중량을 컴퓨터 프로그램에서 전환하여 기록하였다. 막이 회복된 정도를 표현하기 위해 아래의 식(1)을 이용하였다.

$$Flux\ recovery\ rate = \frac{J_2 - J_1}{J_0 - J_1} \times 100 \quad (1)$$

여기서, J_0 은 원수를 여과하기 전, DI(Deionized water)를 여과시켜 약 1분간 막 여과 유속이 유지되는 값이고 J_1 은 원수가 여과 중단 시 막 여과 유속이다. 세정이 이루어진 뒤 DI를 여과시켜 약 1분간 막 여과 유속이 유지되는 값을 J_2 로 지정하였다. 막 여과 유속 감소율이 동일할 때의 세정 회복율을 비교하기 위해 감소율이 약 90%에 도달했을 때 여과를 중단하였다. Fig. 1을 통해 전체적인 lab-scale에서의 공정 개략도를 나타냈다.

본 연구는 무기 막인 세라믹 막을 사용하여 진행되었다. 세라믹 막은 Al_2O_3 로 제조된 모노리스 타입으로 막 표면적이 0.035 m^2 인 막 모듈을 사용하였다. 세부적인 세라믹 막의 특성은 Table 1에 나타났다.

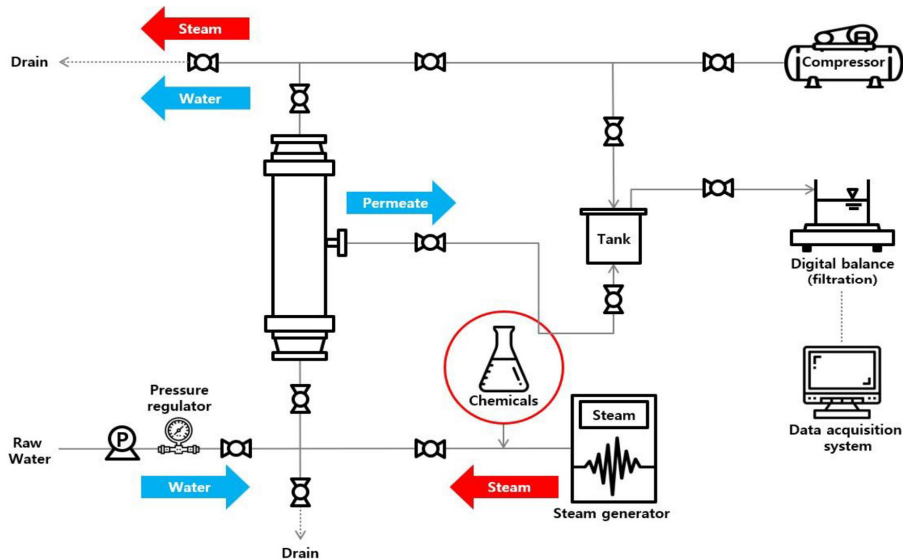


Fig. 1. Schematic diagram of low concentration chemical-steam cleaning.

Table 1. Characteristics of ceramic membrane module

| Ceramic membrane type | Contents | Membrane module |
|-------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| Material | Ceramic (Al_2O_3) | |
| Type | Inner-pressured type monolith | |
| Nominal pore size | 0.1 μm | |
| Dimension | (Φ) 30mm \times 100 mm (L) | |
| Size of channel | f 2.0 mm | |
| Number of channels | 55 | |
| Membrane surface area | 0.035 m^2 | |
| pH range of acceptable | 1~14 | |
| Max. operating pressure | 1,961 kPa | |
| Manufactory | Metawater | |

pp. 379-387
pp. 389-403
pp. 405-415
pp. 417-424
pp. 425-436
pp. 437-454
pp. 455-463
pp. 465-476
pp. 477-487
pp. 489-496
pp. 497-505
pp. 507-516
pp. 517-531
pp. 533-544

2.1.2 인공원수 특성 및 분석방법

수계 유기물과 망간의 농도를 모사하기 위해 humic acid와 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 이 사용되었다. Humic acid(SIGMA ALDRICH)는 1,000 ppm으로 48시간 이상 교반한 뒤 1.2 μm glass microfiber(GF/C 0.47, Whatman)로 여과하였다. 여과된 여액을 사용하여 DOC의 농도를 2.5 ppm과 8.0 ppm으로 조절하였다. 이는 서울시 정수장의 2009년부터 2015년까지의 평균 DOC 농도인 2.5 ppm을 기준으로 설정한 값이다 (Seoul Water Research Institute, 2015, 2017). 망간의 농도는 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 를 사용하여 0.7 ppm과 2.0 ppm으로 조절하였다. 이는 I 정수장에 유입되는 망간의 평균농도(0.145 ppm)가 본 실험의 여과공정으로 유입된다고 가정했을 때, 각각 30 일, 90일동안 막 표면에 누적되는 manganese oxide의 양이다 (Kang et al., 2018; Lee, 2018). 또한 막 오염의 주요 원인이 되는 망간산화물을 생성시키기 위해 망간의 5배에 해당하는 NaOCl을 교반 직후 여과하였다. 모든 원수의 탁도는 kaolin을 사용하여 10 NTU로 고정하였다.

세라믹 MF막의 오염물 제거능을 확인하기 위해 유입수와 유출수의 수질 분석을 시행하였다. 측정항목은 탁도, DOC, UV_{254} , 온도, pH 및 flux이다. DOC를 측정할 때 시료는 0.45 μm pp Syringe filter(GD/X Syringe Filter, Whatman)로 여과시킨 후 측정하였다. 측정항목과 그에 따른 분석 장치는 아래 Table 2에 묘사하였다.

2.2 막 오염 분석방법

2.2.1 정압여과회귀모델

여과 시간과(t) 투과 부피(V)의 상관관계를 나타내는 Hermia의 정압막힘 여과모델은 세공의 크기가 균일하다는 가정 하에 유도되었다. 여과 시간과 투과 부피

사이의 관계식은 다음과 같다.

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k\left(\frac{dt}{dV}\right)^n \quad (2)$$

이 식에서 t와 V는 여과 시간과 투과부피를 의미하고 k와 n은 실험적으로 결정되는 모델 파라미터이다. 정압막힘 여과모델의 오염형태는 네 가지로 분류된다. 해당 메커니즘은 주어진 방정식의 n의 값을 기반으로 정의된다. n=2.0은 용질 입자 크기와 세공의 크기가 같아 세공을 완전히 막지만 입자들 사이의 축적은 이루어지지 않는다고 가정하는 완전 세공 막힘 모델(Complete blocking)을 나타낸다. n=1.5는 용질입자의 크기가 막의 세공 크기보다 상당히 작아 입자들이 막 내부 세공의 직경을 감소시킨다고 가정하는 표준 세공 막힘 모델(Standard blocking)을 나타낸다. 중간 세공 막힘 모델(Intermediate blocking)은 n=1에 의해 정의된 오염 메커니즘으로 완전 세공 막힘 모델과 케익 여과 모델의 중간형태로 용질이 세공에 축적되어 밀봉한다고 가정한다. 케익 여과 모델은 n=0으로 나타낸 모델로 용질의 입자가 막의 세공 크기보다 커서 막 표면에 누적된 막 오염이 케익 층을 형성한다고 가정한다. 각 막오염에 대한 상대적인 정량적 평가를 위한 정압여과 회귀모델의 4가지 유형의 선형관계를 Table 3에 나타냈다 (Hermia, 1982; Koltuniewicz et al., 1995; Nam and Han, 2005).

J_0 와 J는 각각 여과초기와 측정시간에서 막을 통과하는 단위 면적당 막 여과 유속을 의미하고, k_{cb} , k_i , k_s , k_c 는 추세선의 기울기를 통해 결정되는 매개변수이다. 추세선의 정확도를 나타내는 결정계수(R^2)의 값을 비교함으로써 막오염에 적합한 모델을 판단하였다. 본 연구에서는 망간과 humic acid의 단독여과 및 혼합여과에서 오염구간을 3구간(Section I: 초기오염구간, 전체 여과 구간의 0~30%, Section II: 추가오염구간,

Table 2. Analytical instruments and methods

| Categories | Analyzers | Etc. |
|-------------|--------------------------|------------------------------------|
| Turbidity | 2100N Turbidimeter, HACH | NTU(Nephelometric Turbidity Unit) |
| DOC | TOC-VCPH, Shimadzu | NPOC(Non-purgeable organic carbon) |
| UV_{254} | UV-1800, Shimadzu | Ultraviolet photometer |
| Temperature | Orion 3star, Thermo | pH meter |
| pH | Orion 3star, Thermo | pH meter |
| Flux | FG-60KAL-H, A&D Company | Weighing machine |



Table 3. Constant pressure filtration regression model

| Mechanism | Equation | Regression form |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Complete blocking | $J/J_0 = \exp(-k_{cb}t)$ | $-\ln(J/J_0) = k_{cb}t$ |
| Intermediate blocking | $J/J_0 = (1 + k_i t)^{-1}$ | $J/J_0 - 1 = k_i t$ |
| Standard blocking | $J/J_0 = (1 + 2k_s t)^{-2}$ | $(J/J_0^{-0.5} - 1)/2 = k_s t$ |
| Cake filtration | $J/J_0 = (1 + 2k_c t)^{-0.5}$ | $(J/J_0^{-2} - 1)/2 = k_c t$ |

전체 여과 구간의 30~70%, Section III: 누적오염구간, 전체 여과 구간의 70~100%)으로 분류하여 막 오염 메커니즘의 변화를 측정하였다. 또한 결정계수 값의 유의성 검사를 위해 two-sided T-test를 통해 p-value를 산출하였다.

2.2.2 직렬여과저항모델

막 여과 중 정밀 여과는 압력을 구동력으로 하며 Darcy의 방정식으로 식(3)과 같이 표현할 수 있다. 막 여과 유속(Flux)은 막간차압(TMP, Trans-membrane pressure)에 비례하고 저항(Resistance, R)과 점도(Viscosity, μ)에 반비례한다. 총저항(R_T)은 각 저항이 독립적으로 작용한다는 가정 하에 막 고유저항(Membrane resistance, R_m), 케익 저항(Cake layer resistance, R_c) 및 세공 막힘 저항(Internal fouling resistance, R_f)으로 구분될 수 있다 (식(4)). 막 고유저항은 원수에 의해 오염되지 않은 상태의 막 자체가 가지는 저항을 의미한다. 케익 저항은 막 기공 보다 큰 오염물질이 분리막 표면을 덮어 쌓인 케익 층이 형성하는 저항이다. 세공 막힘 저항은 막 기공 내에서 흡착 또는 부착되면서 형성되는 저항이다. 원수 내 오염물질이 형성하는 저항은 케익 저항과 세공 막힘 저항의 합으로 나타내며 이를 막 오염 저항으로 정의한다. 케익 저항은 오염물질의 질량과 비례하는 반면, 세공 막힘 저항은 비례하지 않는다는 연구가 선행되었다 (Chang et al., 2009; Field et al., 1995; Jiratananon et al., 1997). 막 오염 현상은 직렬 여과저항모델에 의해 정량적인 분석이 가능하다. 본 연구에서 수행된 여러 막 세정방법을 통해 제거가 가능한, 즉 가역적 오염으로 구분되는 케익 저항 R_c 와 막 기공에 흡착되어 유발된 비가역적 오염 R_f 의 비교를 통해 정량적으로 해석할 수 있다 (식(5)).

$$J = \frac{\text{Driving force}}{\sum \text{Resistance}} = \frac{\text{TMP}}{\mu \cdot R_T} \quad (3)$$

$$R_T = R_m + R_c + R_f \quad (4)$$

$$J = \frac{\text{TMP}}{\mu \cdot (R_m + R_c + R_f)} \quad (5)$$

2.3 세라믹 막 세정방법

원수에 의해 오염된 세라믹 막은 4가지 다른 방법을 통해 막 세정을 수행하였다. 세정은 물리세척(physical backwashing), 스팀세정(steam cleaning), 약품 스팀세정(chemically enhanced steam cleaning)으로 이루어졌다. 약품 스팀세정은 약품의 종류를 산 세정제인 citric acid를 포함한 스팀세정과 산화제인 NaOCl을 포함한 스팀세정으로 분류하였다. 스팀의 유속이 50 ml/min인 것을 고려했을 때, 막에 접촉하는 citric acid와 NaOCl의 농도는 각각 33 ppm, 10 ppm으로 설정하였다. 이는 CIP에 사용되는 화학약품 농도의 1/300에 대응하는 농도이다. 물리세척은 공기와 DI를 500 kPa의 압력으로 세정하여 오염물질을 제거하는 세정방식이다. 물리세척의 세정시간은 약 1분이다. 스팀이 포함된 세정방식은 시간에 따른 세정 회복율의 변화를 비교하기 위해 1분에서 5분까지 1분 간격으로 막 여과 유속을 측정하였다. 스팀세정은 스팀발생장치를 통해 약 120°C의 DI가 관을 통해 막으로 유입된다. 세정이 종료되면 막과 오염물 사이의 결합력이 저하되고 오염물 탈착을 용이하게 하기 위해 물리세척을 실행하였다. 모든 세정이 종료된 막은 막의 성능을 초기화하기 위해 CIP를 진행시켰다. 10,000 ppm의 citric acid와 3,000 ppm의 NaOCl에 각각 6시간 이상 담지를 진행했고 CIP가 완료된 막은 DI에 보관하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 정압여과 실험결과

원수는 유기물의 농도와 망간의 농도로 분류되었고 탁도와 운전압력은 각각 10 NTU와 200 kPa로 고정하여 실험을 진행하였다. 정압여과 실험의 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 여과 종료는 막 여과 유속이 90% 이상 감소한 시점으로 결정하였고 투과량은 유기물의 농도에 의해 크게 좌우되었다. 높은 유기물을 함유한 원수에서 평균적으로 3.2 L의 투과량을 보이며 여과 종료까지 10분 이내의 시간이 소요되었다. 그에 비해 낮은 유기물을

pp. 379-387
pp. 389-403
pp. 405-415
pp. 417-424
pp. 425-436
pp. 437-454
pp. 455-463
pp. 465-476
pp. 477-487
pp. 489-496
pp. 497-505
pp. 507-516
pp. 517-531
pp. 533-544

함유한 원수에서는 약 26~ 63분의 여과 시간을 나타냈다. Humic acid와 kaolin으로 제조된 인공원수를 여과한 연구에서는 humic acid가 무기입자인 kaolin보다 더 심각한 막 오염을 야기하고 J/J_0 감소에 더 큰 영향을 미친다는 연구 결과가 보고되었다 (Lee, 2008).

원수 성상 가운데 DOC 2.5 ppm 중 망간이 함유된

Fig. 2(c)와 Fig. 2(d)는 여과 특성에 차이를 보였다. 2.0 ppm의 망간을 함유한 경우에 0.7 ppm의 망간을 함유한 경우와 비교하여 여과 중후반에 급격한 막 여과 유속 감소가 관찰되었다. 이는 원수 내 humic acid과 망간의 착화합 반응으로 망간의 농도가 높아짐에 따라 막 오염에 크게 작용했다고 판단된다 (Eom et al., 2015).

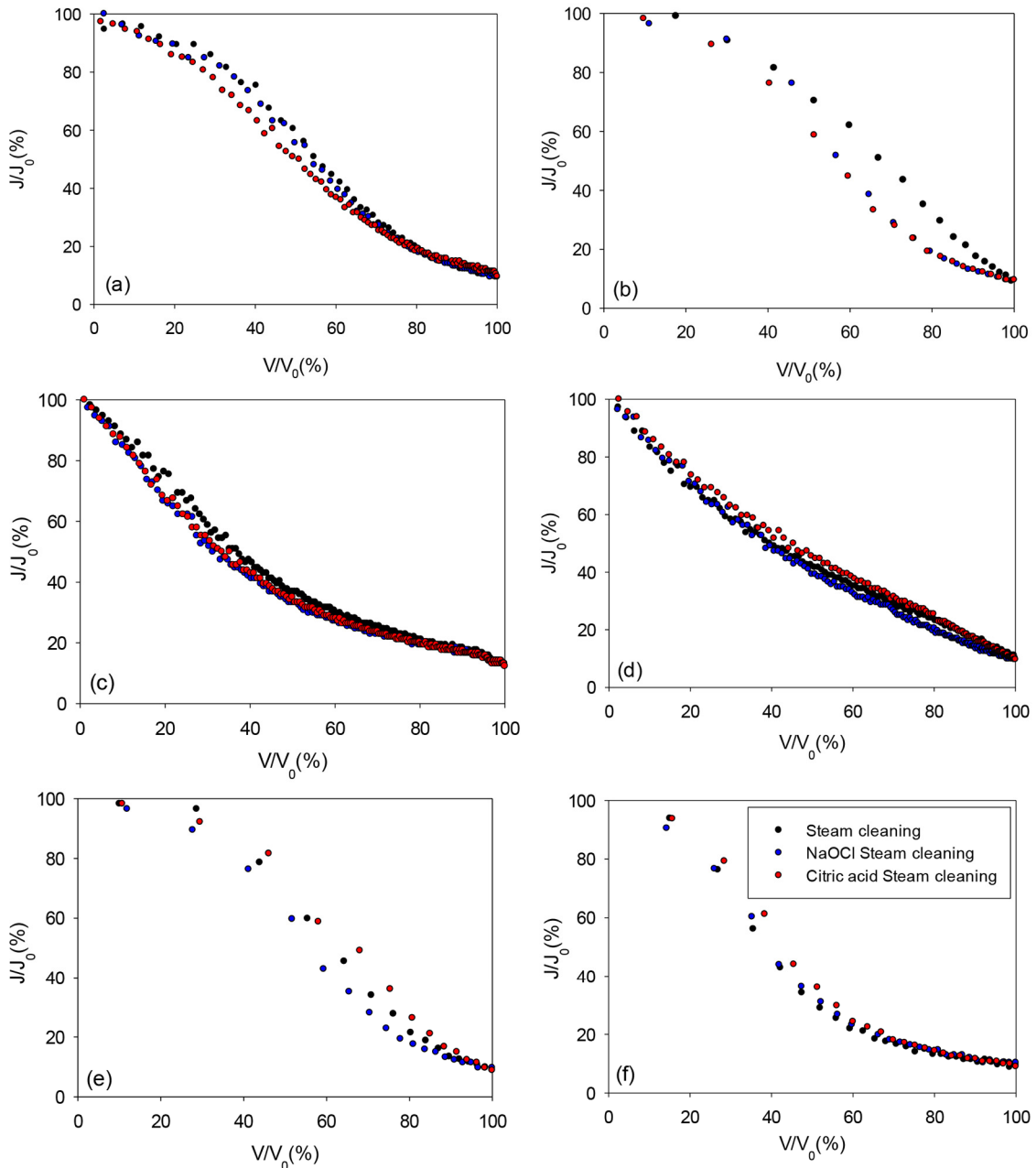


Fig. 2. Comparison of flux as a function of raw water: (a) DOC 2.5 ppm, Mn 0 ppm, (b) DOC 8.0 ppm, Mn 0 ppm, (c) DOC 2.5 ppm, Mn 0.7 ppm, (d) DOC 2.5 ppm, Mn 2.0 ppm, (e) DOC 8.0 ppm, Mn 0.7 ppm, (f) DOC 8.0 ppm, Mn 2.0 ppm.



모든 원수에는 탁도 유발물질인 kaolin이 10 NTU의 농도로 포함되었다. 무기입자인 kaolin은 humic acid와 synergistic fouling effect를 나타낸다고 보고되었다. 일반적으로 kaolin은 막 표면에 큰 다공성을 갖는 케익층을 형성한다. 하지만 kaolin과 humic acid가 혼입될 경우 humic acid가 kaolin에 흡착하여 입자가 안정한 상태를 유지하게 되고 agglomerate size를 축소시키며 표면 이질성을 부드럽게 변화시킨다. 그 결과, 오염층의 다공성을 상당히 감소시킨다 (Jermann et al., 2008). 유기물이 고농도로 포함된 Fig. 2의 (b), (c), (f)는 kaolin과 humic acid의 상호작용으로 인해 조밀한 케익층을 형성하여 막 내 흡착이 심화된 것으로 판단된다.

3.2 정압여과회귀모델을 통한 막 오염 메커니즘 분석

정압여과회귀모델은 hermia의 정압막힘여과모델을 Table 3에 나타낸 것과 같이 여과 시간과 비 막 여과 유속의 관계로 표현하여 분리막의 오염형태를 평가하는 모델이다. 회귀 직선의 기울기로 산출되는 속도상수 (k)의 정량적 비교를 통해 적합한 모델을 선정할 수 있다.

각 메커니즘의 결정계수 R^2 값을 Table 4에서 비교한 결과, 유기물의 단독여과(DOC 2.5 ppm, 8.0 ppm)에서 전체 여과 구간에 대해 중간 세공 막힘 메커니즘에 0.99 이상의 값을 보이며 가장 선형적인 결과를 나타냈다. 구간에 따라서는 저농도의 유기물을 함유한 원수에서 여과가 진행됨에 따라 완전 세공 막힘 모델, 중간 세공 막힘 모델, 케익 여과 모델로 메커니즘이 변화하였다. 여과 초기에 유기물이 기공에 흡착되며 막 오염이 이루어지기 시작하고 여과 중반 오염물질이 막 표면에 축적되며 복합적인 오염양상이 나타나며 지속적인 압력에 의해 압밀되며 케익 여과 모델의 상관성이 증가했다고 판단된다.

저농도의 유기물(DOC 2.5 ppm)과 망간의 혼입 여

과에 있어서 0.7 ppm의 망간이 포함된 경우에 전체 여과 구간에 대해 중간 세공 막힘이 0.9928의 R^2 값으로 가장 1과 근접한 값을 나타냈다. 시간에 따라 결정계수는 중간 세공 막힘에서 완전 세공 막힘 모델로 변화하였고 이는 고농도의 망간에서도 동일하게 산출되었다. 특히, DOC 2.5 ppm, 망간 2.0 ppm의 원수에서 추가오염구간, 누적오염구간에서 완전 세공 막힘 모델의 결정계수가 0.99 이상을 나타냈다. 이는 여과가 진행됨에 따라 막의 세공을 완전히 막는 오염양상이 증가하고 비가역적 오염을 향상시킨다는 것을 암시했다.

고농도의 유기물(DOC 8.0 ppm)과 망간의 혼입 여과에서 0.7 ppm의 망간이 함유된 원수는 전체 여과 구간에 대해 중간 세공 막힘이 0.9937로 주요 막 오염 메커니즘으로 나타났다. 여과 초기에는 완전 세공 막힘이 상관성이 가장 높았으나, 여과가 진행됨에 따라 여과 후반에는 모든 막 오염 모델이 0.9898~0.9948의 R^2 값을 나타내며 복합적인 막 오염이 형성되었다. 고농도의 망간이 포함된 원수에서는 전체 여과 구간에서 0.98 이상의 값으로 중간 세공 막힘 모델과 케익 여과 모델이 다른 모델들과 비교하여 높은 상관성을 나타냈다. 여과 초반에는 표준 세공 막힘 모델이 주요 막 오염 메커니즘으로 막 내부에 기공보다 작은 오염물질이 흡착되며 막 오염이 진행되었고 여과 후반 0.9608~0.963의 유사한 값을 보이며 복합적인 막 오염이 형성되었음을 암시했다. 결정계수의 유의도 검사를 위해 수행된 p-value는 0.05 이하로 산출되었고 이는 통계적으로 유의미한 결과를 보였다.

속도상수 k value의 관점으로 막 오염 메커니즘을 비교했을 때, 전체적으로 k_c 가 가장 높은 비율을 차지하며 케익 여과 모델이 지배적인 막 오염 메커니즘으로 작용하였다. 모든 경우 여과 초반 속도상수의 비율은 케익 여과 모델, 중간 세공 막힘 모델, 완전 세공 막힘 모델, 표준 세공 막힘 모델의 순으로 크게 나타

Table 4. Comparison of R^2 according to total filtration: R_{cb}^2 is R^2 of complete blocking, R_s^2 is R^2 of standard blocking, R_i^2 is R^2 of intermediate blocking, R_c^2 is R^2 of cake filtration

| Components | R_{cb}^2 | R_s^2 | R_i^2 | R_c^2 |
|-------------------------|------------|---------|---------|---------|
| DOC 2.5 ppm, Mn 0 ppm | 0.9496 | 0.9876 | 0.9907 | 0.9288 |
| DOC 8.0 ppm, Mn 0 ppm | 0.9342 | 0.9796 | 0.9909 | 0.9447 |
| DOC 2.5 ppm, Mn 0.7 ppm | 0.9166 | 0.9716 | 0.9928 | 0.9551 |
| DOC 2.5 ppm, Mn 2.0 ppm | 0.9961 | 0.9873 | 0.9423 | 0.8049 |
| DOC 8.0 ppm, Mn 0.7 ppm | 0.9399 | 0.9859 | 0.9937 | 0.9354 |
| DOC 8.0 ppm, Mn 2.0 ppm | 0.8629 | 0.9445 | 0.9871 | 0.9836 |

pp. 379-387
pp. 389-403
pp. 405-415
pp. 417-424
pp. 425-436
pp. 437-454
pp. 455-463
pp. 465-476
pp. 477-487
pp. 489-496
pp. 497-505
pp. 507-516
pp. 517-531
pp. 533-544

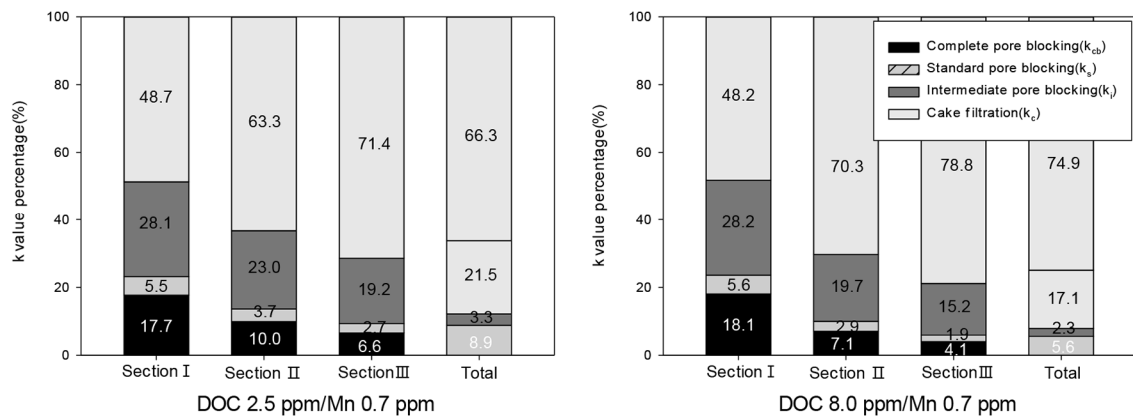


Fig. 3. Change of k value with the filtration sections.

났다. Fig. 3에 유기물과 망간이 혼입되었을 때 여과구간에 따른 속도상수를 나타냈다. 0~30%의 초기 오염 구간에서 각 속도상수의 값은 매우 유사했다. 여과가 진행됨에 따라 고농도 유기물의 농도가 높은 경우 cake filtration의 속도상수 비율이 약 7%p 증가하였다. 이는 원수에 포함된 고농도의 DOC 유발물질인 humic acid가 막 표면에 cake layer를 형성하여 막 오염이 미치는 영향이 여과 중반부터 심화되었다는 것을 의미하며 이는 상관계수를 통한 주요 막 오염 메커니즘 결과와 유사한 결과를 보였다. 모든 원수에서 전체 여과 구간에 대하여 속도상수 비율을 비교하였을 때, 케익 여과 모델과 중간 세공 막힘 모델의 합이 80% 이상을 차지하고 여과가 진행됨에 따라 90% 이상을 차지한다. 이는 여과 초반, 유기물과 망간에 의해 복합적인 막 오염이 형성되고 여과가 진행될수록 막 표면에 cake 층이 생겨 압밀이 형성되었음을 암시한다.

3.3 직렬여과저항모델을 통한 막 오염 메커니즘 분석

원수 성상 및 세정방법에 따른 저항값의 변화를 평가하기 위해 직렬여과저항모델을 사용하였다. Table 5에는 원수 성상에 따른 각 저항의 평균값을 나타냈다.

오염되지 않은 막 자체의 상태일 때의 저항인 막 고유 저항은 원수 성상에 관계없이 2.53~2.7010¹¹ m⁻¹의 유사한 값을 나타냈다. 또한, 90%의 막 여과 유속 감소율에서 여과를 중단했기 때문에 막 오염 저항은 평균적으로 2.3110¹² m⁻¹의 유사한 값을 기록했다.

여과 전후, 세정 전후 측정된 막 여과 유속을 사용하여 세정방법에 따른 저항 값을 Fig. 4에 비교하였다. Cake layer resistance 측면에서 저항값은 세정 후 제거된 막 표면의 케익 층을 의미한다. DOC 2.5 ppm, Mn 0 ppm의 원수에서 NaOCl과 혼합한 약품 스팀세정에서 물리세척 대비 약 1.2배의 케익 저항이 증가했다. 이는 NaOCl을 혼합한 약품 스팀세정을 통한 케익 제거 효율이 물리세척과 비교하여 1.2배 높다는 것을 암시한다. 또한 DOC 2.5 ppm과 Mn 2.0 ppm이 혼입된 원수에서 물리세척으로 제거할 수 없는 세공 막힘 저항이 1.6110¹² m⁻¹으로 이는 고농도의 유기물이 함유된 DOC 8.0 ppm과 Mn 2.0 ppm가 혼입된 원수보다 약 2.47배 높은 값을 기록했다. 이 경우, 고농도의 유기물이 망간이 막 기공에 부착 및 흡착되는데 부정적인 영향을 미친 것으로 예상된다. 고농도의 망간 및 유기물로 인해 심각한 막 오염이 형성된 경우, 약품이 포함된

Table 5. Average values of Resistance at difference raw water

| DOC(ppm) | Mn(ppm) | R _r (m ⁻¹) | R _m (m ⁻¹) | R _{c+f} (m ⁻¹) |
|----------|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 2.5 | 0 | 2.811012 | 2.691011 | 2.541012 |
| 8.0 | 0 | 2.551012 | 2.511011 | 2.301012 |
| 2.5 | 0.7 | 2.201012 | 2.701011 | 1.931012 |
| 2.5 | 2.0 | 2.651012 | 2.651011 | 2.391012 |
| 8.0 | 0.7 | 2.691012 | 2.561011 | 2.431012 |
| 8.0 | 2.0 | 2.541012 | 2.531011 | 2.291012 |

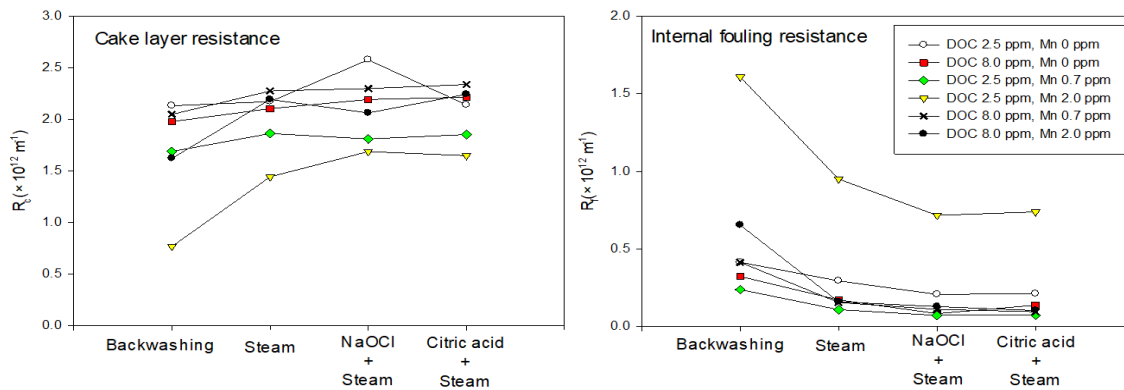


Fig. 4. Resistance values as a function of cleaning method.

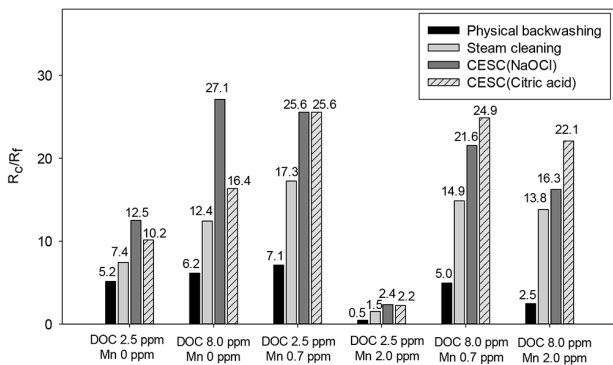


Fig. 5. A ratio of cake resistance and internal fouling resistance.

스팀세정이 물리세척 또는 기존 스팀세정과 비교하여 세정으로 제거하기 어려운 세공 막힘 저항을 감소시키는 세정방법으로 적합하다고 판단된다.

세정방법에 따른 케익 저항과 세공 막힘 저항의 비율 변화는 물리세척으로 여과성능이 회복되기 어려운 비가역적 막 오염이 가역적 막 오염으로 전환됨을 나타낸다. 케익 저항(R_c)과 세정 막힘 저항(R_f)의 비율을 비교한 Fig.5에서 유기물로만 구성된 원수의 경우 NaOCl이 포함된 약품 스팀세정이 높은 R_c/R_f 비율의 변화를 보였다. 이는 물리세척과 비교하여 DOC 2.5 ppm의 경우 약 2.40배, DOC 8.0 ppm의 경우 약 4.37배 증가하였다. 특히 고농도의 유기물을 함유한 경우 NaOCl의 효과가 두드러지는 것으로 나타났다. 고농도의 유기물이 망간과 함께 혼입되는 경우 Mn 0.7 ppm과 2.0 ppm에 대해 각각 약 20.3%, 39.9%가 감소하며 NaOCl의 영향이 감소했다. 반면, citric acid를 포함한 약품 스팀세정의 R_c/R_f 비율이 증가한 것을 통해 망간이 포함된 원수에서는 citric acid가 효율적으로 복합적인 막 오염을 제거한 것으로 판단된다.

3.4 세정방법 및 세정시간에 따른 회복률 비교

유기물 및 망간으로 오염된 분리막은 다양한 세정 방법(물리세척, 스팀세정, 약품 스팀세정) 이후에 막 여과 유속을 비교하여 여과 성능에 대한 회복률을 비교하였다. 물리세척은 약 1분간 수행되었으며 스팀세정 및 약품이 포함된 스팀세정의 경우 세정시간에 따른 회복률을 비교하기 위해 1분에서 5분까지 1분 단위로 나누어 비교하였다. 약품 스팀세정은 원수 특성을 고려하여 NaOCl과 citric acid를 약품으로 선정하였고 화학세정 조건의 1/300 정도의 농도로 설정하였다.

전체적으로 스팀세정 및 약품 스팀세정은 물리세척에 비하여 높은 세정 회복률을 보인다. 유기물로만 이루어진 원수에서 NaOCl을 사용한 약품스팀세정은 다른 세정방법과 비교해 높은 세정 회복률을 나타냈다. 이 경우 약품의 활성염소종이 막 기공으로 확산되며 오염물질과의 상호작용으로 막 오염이 제거됨으로써 세정 회복률이

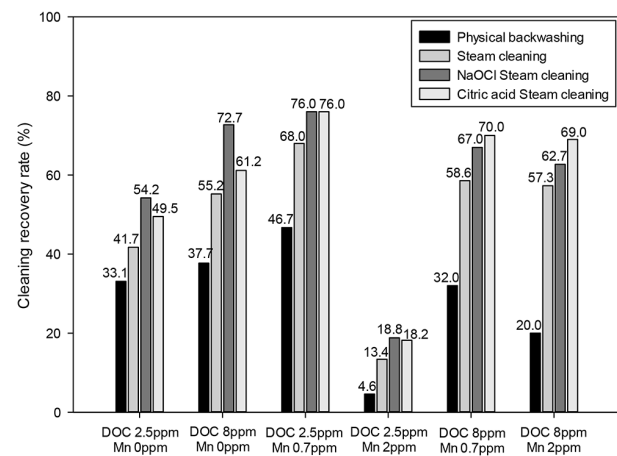


Fig. 6. Cleaning recovery rate according to cleaning methods.

pp. 379-387
pp. 389-403
pp. 405-415
pp. 417-424
pp. 425-436
pp. 437-454
pp. 455-463
pp. 465-476
pp. 477-487
pp. 489-496
pp. 497-505
pp. 507-516
pp. 517-531
pp. 533-544

향상된 것으로 판단된다. 일반적으로 OCl^- 가 막 내 mass transfer를 향상시키고 막 오염층의 매트릭스 구조를 느슨하게 한다 (Wang et al., 2018). 반면, 수온에 따라 증가의 이온화 상수는 증가하며 이에 따라 pH는 감소하는데 pH 7 이하에서는 HOCl 의 비율이 대부분을 차지하게 된다 (Feng et al., 2007; Tanger IV and Pitzer, 1989). 또한

온도는 반응의 평형상수, 반응 동역학 및 용해도를 변화시키며 막 오염 층의 구조적 약화를 일으킨다 (Ang et al., 2006; Madaeni and Samieirad, 2010). 따라서 본 연구에서는 120°C 의 스팀이 NaOCl 의 막 내 확산을 용이하게 하였고 OCl^- 보다는 HOCl 에 의해 효과적인 세정이 이루어진 것으로 판단된다.

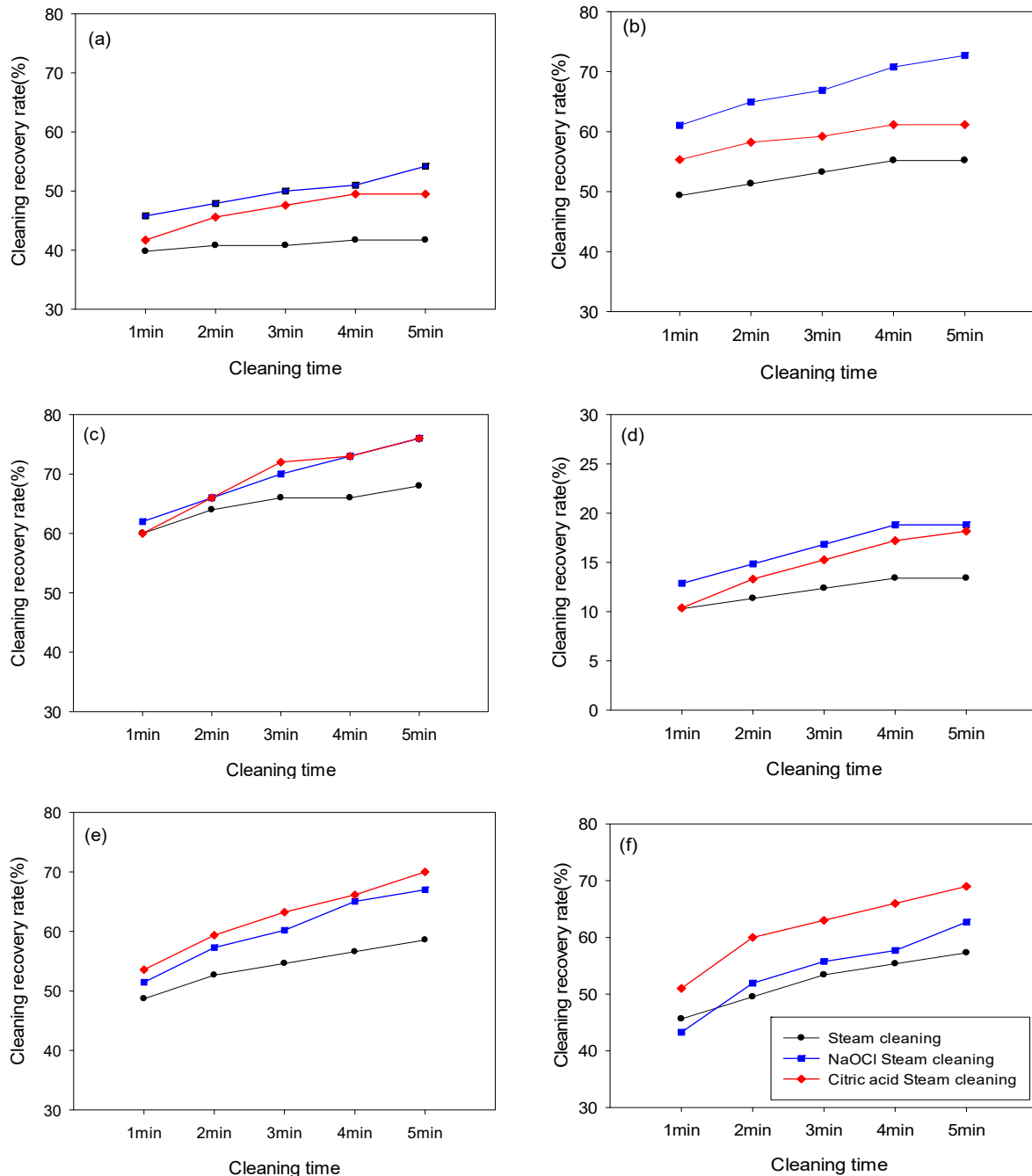


Fig. 7. Cleaning recovery rate according to cleaning time.



고농도의 유기물과 고농도의 망간이 혼합된 경우 물리세척으로 약 20%의 막 여과 유속이 회복된 것에 비해 스팀이 포함된 세정에서는 57~69%의 회복률을 나타냈다. 또한, 유기물과 망간의 chelate 결합이 심화된 것으로 추정되는 DOC 2.5 ppm과 망간 0.7 ppm의 원수에서 물리세척 대비 약품 스팀세정에서 약 4배 정도 높은 회복률을 기록했다. 이처럼 망간에 의해 복합적으로 형성된 막 오염에 대해 유기산인 citric acid가 스팀과 혼입되면서 산화 망간을 효과적으로 용해시켜 세정 회복률이 높게 나타난 것으로 판단된다. 각 원수성상에 대해 수행한 세정방법에 따른 세정 회복률을 Fig. 6에 비교하였다.

스팀이 포함된 세정방법(스팀세정 및 약품 스팀세정)은 세정시간에 따른 세정 회복률의 변화를 비교하기 위해 1분에서 5분까지의 세정 회복률을 측정하였다 (Fig. 7). 전반적으로 약품 스팀세정이 스팀세정에 비해 높은 세정 회복률을 나타냈고 유기물이 함유된 원수에 대해서는 NaOCl이, 망간이 함유된 원수에 대해서는 citric acid가 포함된 약품 스팀세정의 세정 회복률이 우세한 값을 기록했다. 스팀세정과 약품세정의 세정 회복률을 비교한 한 연구에 따르면, 스팀세정 3분의 세정 회복률이 약품세정 30분의 세정 회복률과 비슷한 결과를 나타냈다 (Park, 2019). 본 연구에서 적용한 약품 스팀세정은 스팀세정과 약품세정이 결합된 형태로 약품세정보다 낮은 농도로 스팀세정보다 높은 세정 회복률을 보였다. 고농도의 유기물을 함유한 원수에 대해(Fig. 7.(b)) 세정시간 1분 대비 5분의 세정 회복률 증가에 있어서 스팀세정과 citric acid가 함유된 스팀세정은 약 10% 내외의 증가를 보이는데 반해 NaOCl이 함유된 스팀세정은 약 19.2%의 증가율을 보이며 약 2배의 세정 회복률 증가를 보였다. 고농도의 유기물과 망간이 혼입된 경우(Fig. 7.(f)) 세정시간 1분에서 스팀세정 대비 citric acid가 함유된 약품 스팀세정의 세정 회복률은 약 10.7% 증가했으며 세정시간 5분에 대해 약 19.2%의 세정 회복률이 증가했다. 이를 통해 동일한 세정 시간에 대해 약품 스팀세정이 스팀세정보다 높은 세정 회복률을 보일 뿐만 아니라 세정 시간이 길어짐에 따라 높은 증가율을 나타내며 스팀세정이 제거할 수 있는 오염 정도의 한계를 극복할 수 있음을 암시하였다. 막 오염 특성을 파악하여 선정된 약품과 스팀세정을 결합하여 적정농도 및 세정 시간을 조절함으로써 막 공정에 약품 스팀세정의 적용이 가능할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 유기물 및 무기물이 함유된 원수에서 세라믹 막 여과 결과 형성된 막 오염의 형태를 정압여과 회귀모델과 직렬여과 저항모델을 통해 정량적으로 해석하고 저농도의 약품을 스팀과 혼입한 약품 스팀세정을 도입하여 여과효율을 증가시키고자 하였다. 막 여과 결과, 고농도의 유기물은 원수에 포함된 kaolin과 상호작용을 통해 막 오염층의 다공성을 감소시켜 오염이 심화되었고 고농도의 망간은 유기물과 착화합물을 형성하여 막 오염이 심화되었다. 정압여과 회귀모델에서 결정계수를 비교했을 때 유기물은 중간 세공 막힘 메커니즘이 주요 막 오염 메커니즘으로 나타났고 망간은 완전 세공 막힘 모델의 결정계수 값이 1에 가장 근접하며 막의 세공을 완전히 막는 형태의 막 오염이 발생했다고 예상된다. 속도상수 값의 비율을 통해 모든 원수에서 케익 여과 모델이 가장 지배적인 오염 메커니즘으로 나타났다. 고농도의 유기물 원수의 경우 여과 구간에 따라 케익 여과 모델의 비중이 증가하였는데 이는 정압여과 회귀모델의 결과와 유사한 결과를 보이며 여과 중반부터 막 표면에 케익 층이 압밀되어 오염이 심화되었음을 의미한다. 새롭게 도입된 약품 스팀세정은 물리세척과 스팀세정과 비교하여 우수한 세정 효과를 보였는데 이는 120°C의 스팀이 약품과 오염물질 간의 용해도를 증가시켰고 이에 의해 조밀하게 막 기공에 흡착된 오염물과 케익층에 압밀된 오염물이 구조적으로 약화되어 효과적으로 제거된 것으로 보인다. 약품 스팀세정은 세정 시간에 따라 점진적인 세정 회복률 증가를 기록했다. 이는 막에 접촉하는 약품의 종류와 농도 및 접촉 시간을 조절하여 여과 성능을 회복시킬 수 있다는 것을 암시한다. 따라서 세라믹 막 여과 공정에서 막 오염 특성 및 원수 특성을 고려하여 선정된 세정제를 사용하여 약품 스팀세정을 적용함으로써 여과 효율 및 운영 효율 향상이 가능할 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 한국환경산업기술원 “수열 활용확대 기술 및 환경적합성 기술개발사업(G232020120072)”의 지원으로 수행되었습니다.

pp. 379-387

pp. 389-403

pp. 405-415

pp. 417-424

pp. 425-436

pp. 437-454

pp. 455-463

pp. 465-476

pp. 477-487

pp. 489-496

pp. 497-505

pp. 507-516

pp. 517-531

pp. 533-544

References

- Abbt-Braun, G., Frimmel, F.H. and Schulten, H. (1989). Structural Investigations of Aquatic Humic Substances by Pyrolysis-Field Ionization Mass Spectrometry and Pyrolysis-Gas chromatography/mass Spectrometry, *Water Res.*, 23(12), 1579-1591.
- Ang, W.S., Lee, S. and Elimelech, M. (2006). Chemical and Physical Aspects of Cleaning of Organic-Fouled Reverse Osmosis Membranes, *J. Membr. Sci.*, 272(1-2), 198-210.
- Cha, B. and Chi, S. (2011). Recent Trends and Prospect in Microfiltration Membrane, *Korean Ind. Chem. News*, 14(6), 29-37.
- Chang, I., Field, R. and Cui, Z. (2009). Limitations of Resistance-in-Series Model for Fouling Analysis in Membrane Bioreactors: A Cautionary Note, *Desalination Water Treat.*, 8(1-3), 31-36.
- Eom, W.S., Kim, S.H. and Shin, H.S. (2015). Oxidative Transformation of Tetracycline in Aqueous Solution by Birnessite, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 37(2), 73-80.
- Feng, Y., Smith, D.W. and Bolton, J.R. (2007). Photolysis of Aqueous Free Chlorine Species (HOCl and OCl) with 254 Nm Ultraviolet Light, *J. Environ. Eng. Sci.*, 6(3), 277-284.
- Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A. and Gupta, B.B. (1995). Critical Flux Concept for Microfiltration Fouling, *J. Membr. Sci.*, 100(3), 259-272.
- Gaffney, J.S., Marley, N.A. and Clark, S.B. (1996). Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure, and Environmental Role, *J. Am. Chem. Soc.*, 2-16.
- Hermia, J. (1982). Constant pressure blocking filtration laws-Application to power law non-Newtonian fluids, *Trans IChemE.*, 60, 183.
- Jermann, D., Pronk, W., Kägi, R., Halbeisen, M. and Boller, M. (2008). Influence of interactions between NOM and particles on UF fouling mechanisms, *Water Res.*, 42 3870-3878.
- Jiratananon, R., Uttapap, D. and Tangamornsuksun, C. (1997). Self-Forming Dynamic Membrane for Ultrafiltration of Pineapple Juice, *J. Membr. Sci.*, 129(1), 135-143.
- Kang, J.S., Park, S., Song, J., Jeong, A., Lee, J.J. and Kim, H.S. (2018). Evaluation of membrane fouling characteristics due to manganese and chemical cleaning efficiency in microfiltration membrane process, *Korean Soc. Water Wastewater*, 31(6), 539-549.
- Kang, J.S. (2019). Analysis on Behavior of Membrane Fouling according to the Application of Steam Cleaning and Pretreatment Process in Ceramic Membrane Filtration System, Dissertation, Myongji University.
- Koltuniewicz, A.B., Field, R. and Arnot, T. (1995). Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Experimental study and analysis of flux decline, *J. Membr. Sci.*, 102, 193-207.
- Lee, C.H. (2018). Evaluation of fouling caused by manganese and salt cleaning efficiency in membrane based water treatment process, Dissertation, Sungkyunkwan University.
- Lee, H.C. (2008). Hybrid Process Development of Ceramic Microfiltration and Activated Carbon Adsorption for Advanced Water Treatment of High Turbidity Source, Master's Thesis, Hallym University.
- Madaeni, S. and Samieirad, S. (2010). Chemical cleaning of reverse osmosis membrane fouled by wastewater, *Desalination*, 257(1-3), 80-86.
- Nam, S.T. and Han, M.J. (2005). Flux decline behavior in cross-flow microfiltration of inorganic colloidal suspensions, *Membr. J.*, 15(4), 338-348.
- Okampo, E.J. and Nwulu, N. (2021). Optimisation of renewable energy powered reverse osmosis desalination systems: A state-of-the-art review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 140, 110712.
- Park, S., Kang, J.S., Lee, J.J., Vo, T. and Kim, H.S. (2018). Application of physical and chemical enhanced backwashing to reduce membrane fouling in the water treatment process using ceramic membranes, *Membr.*, 8(4), 110.
- Park, S. (2019). Application of Steam Washing for Enhancing the Cleaning Efficiency in Ceramic Membrane, Master's Thesis, Myongji University.
- Rebhun, M. and Lurie, M. (1993). Control of organic matter by coagulation and floc separation, *Water Sci. Technol.*, 27(11), 1-20.
- Seoul Water Research Institute. (2015). Seoul Water 2015-II, Seoul Water Research Institute, Seoul, Korea, 291-332.
- Seoul Water Research Institute. (2017). Seoul Water 2017, Seoul Water Research Institute, Seoul, Korea, 8-40.
- Tanger IV, J.C. and Pitzer, K.S. (1989). Calculation of the Ionization Constant of H₂O to 2,273 K and 500 MPa, *AIChE J.*, 35(10), 1631-1638.
- Wang, S. and Mulligan, C.N. (2006). Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater, *Environ. Geochem. Health*, 28(3), 197-214.
- Wang, X., Ma, J., Wang, Z., Chen, H., Liu, M. and Wu, Z. (2018). Reinvestigation of membrane cleaning mechanisms using NaOCl: role of reagent diffusion, *J. Membr. Sci.*, 550, 278-285.