

정수처리에 있어서 한외여과막의 Fouling에 관한 연구

영남대학교 환경공학과
Post-Doc. 김충환

1. 서론

막분리에 의한 정수처리에서는 재래식의 응집, 침전, 여과공정을 대신하는 고액분리공정으로서 이용되고 있다. 이러한 막분리를 이용한 정수처리에는 한외여과막 및 정밀여막이 주로 이용되고 있으며, 이러한 막을 이용함으로써 원수중의 고분자성 유기물질, 콜로이드물질 등을 제거할 수 있다. 그러나 미량유기물질과 같은 저분자성물질은 한외여과 및 정밀여과같은 정도의 배제크기를 가지는 막으로는 분리할 수 없다. 따라서 한외여과막 및 정밀여과막으로 분리할 수 없는 물질들은 역삼투막을 이용하고 있다.

이러한 막을 이용함으로써 응집제의 절약, 부지면적의 절감, 무인운전 및 응집제를 이용하지 않으므로써 알루미늄에 의해 기인하는 치매병을 방지할 수 있는 등 여러 가지의 장점이 있다. 특히 분리막을 이용한 정수처리는 프랑스, 미국, 일본 등을 중심으로 연구 개발되었다.

일본에서는 1991에서 1993까지 3년 동안 MAC(Membrane Aqua Century) 21계획에 의하여 연구 개발되었으며, 이러한 연구에서는 특히 고액분리를 위하여 한외여과막 및 정밀여과막을 도입하였다. 이 기간 동안의 연구에서는 탁도성분 및 대장균의 제거를 주목적으로 하였으며, 따라서 이러한 물질만을 제거하여 음용수로 이용할 수 있는 원수를 대상으로 하였다. 그러나 정수처리에 막분리기술을 실용화 하기 위해서는 안정성, 신뢰성, 막투과수량 및 막오염물질의 해명 등 해결하여야 할 몇 가지의 문제점이 제기되고 있는 실정이다. 특히 정수처리에 막기술을 이용할 경우 해결하여야 할 과제중의 하나가 막투과 Flux의 저하이며, 막의 오염(Fouling)이 이러한 막투과 Flux의 저하원인들 중의 하나로 지적되고 있다. 정수처리에서는 유기물질, 점토성물질 및 조류가 주로 제거대상이 되며 이러한 물질이 포함된 정수원수를 한외여과할 경우 공존이 막의 투과 Flux에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

막모듈은 교반셀을 이용하였으며, 막은 Polysulfone 재질의 분획분자량 10,000, 50,000, 200,000을 이용하였다. 막오염의 포센샬을 가지는 물질로는 단백질, 다당 및 부식물질을 이용하였다. 또한 조류는 정수처리공정에서 응집에 장애를 일으키는 남조류의 *Microcystis aeruginosa* 및 여과지의 폐쇄를 일으키는 규조류의 *Melosira granulata*, 녹조류의 *Chlorella pyreniodosa*의 3종류를 순수 배양하여 이용하였다.

미생물의 분해에 이용된 조류세포는 호수에서 직접 채집하였으며, 이러한 조류세포는 호기 및 혐기조건에서 미생물에 의해 분해되었다. 조류의 대사산물 및 분해산물은 배양액을 입경 $0.45 \mu\text{m}$ 의 여지로 여과하여 여액중의 유기물질의 농도를 측정하여 이용하였다. 점토성물질은 카울린을 이용하였으며 농도는 SS로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유기물질과 점토성물질의 공존

Fig.1에 나타낸것과 같이 단백질(BSA)용액은Kaolin과의 공존에의해 막투과Flux의 감소가 작았으며, Kaolin의 농도가 10mg/l보다 30mg/l과 공존할경우가 막투과 Flux의 감소가 작았다. 그러나 단백질(α -lactalbumin)용액의 막투과Flux는 Kaolin의 농도에 관계없이 일정하였다. 부식산은 단백질과는 다르게 Kaolin 과 공존할경우 부식산만의 막투과Flux보다 감소가 더 컸다. 이러한 유기물질의 분자량과 막의 분획분자량의 관계를 Fig.2에 나타내었다. 여기서 $MW/MWCO > 1$ 는 분자량이 막의분획분자량보다 큰것을, $MW/MWCO < 1$ 는 분자량이 막의 분획분자량보다 작은것을 나타낸다.

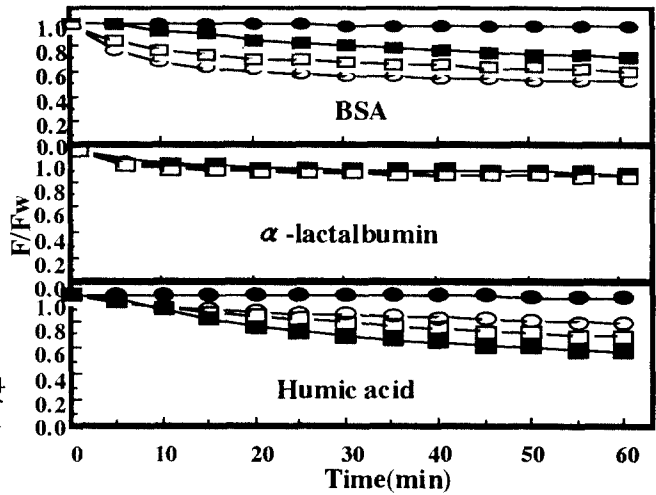


Fig.1 Effect of kaolin on the F/Fw of protein and humic acid solution in ultrafiltration using the membrane of MWCO 50,000

($0.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ + Kaolin $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ solutions)

● K30 ■ 0.25+K30
○ 0.25 □ 0.25+K10

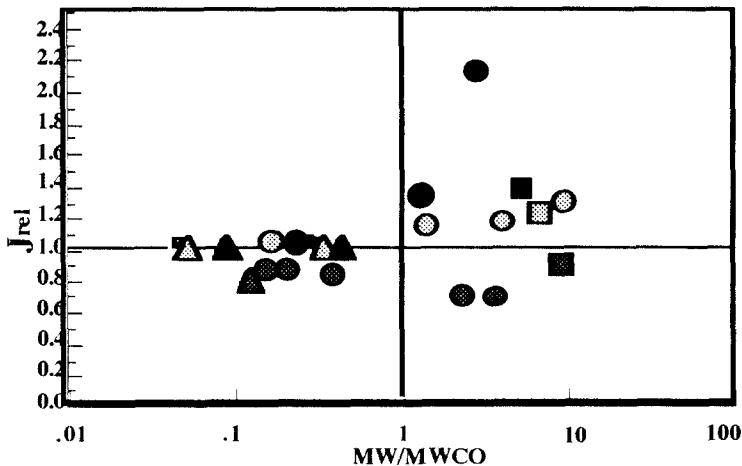


Fig. 2 Relationship between relative flux of protein, polysaccharide, humic substances and MW/MWCO ratio in ultrafiltration

($0.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ + Kaolin $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ solutions) (MWCO of UF)
 ■ ● ▲ Protein □ MWCO 10,000
 ▣ ○ △ Polysaccharide ○ MWCO 50,000
 ■ ● ▲ Humic substances △ MWCO 200,000

또한 Jrel(상대Flux)이 1보다큰것은 Kaolin의공존에 의해 막투과Flux가 증가하는것을, 1보다 작은것은 Kaolin의 공존에 의해 막투과 Flux가 감소하는 것을 나타낸다.

단백질의 상대Flux는 분자량과 분획분자량의 비에 의해 변화하였으며, 특히 분자량과 분획 분자량의 비가 1보다 큰경우는 상대 Flux가 1보다 작은 경향을 나타내었으며, 분자량과 분획분자량의비가 1보다 작은 경우는 상대Flux가 1로서 Kaolin의 공존은 막투과Flux에 영향을 미치지 않았다. 그러나 부식산은 분자량과 분획분자량의 비에 관계없이 상대Flux가 1보다 작은 경향을 나타내었다. 이와 같이 막의 분획분자량과 분자량의 관계에 의해 점토성물질의 공존의 영향이 다른것은 막에 축적되는 유기물질의 양과 점토성물질의 하전의 특성에 의해 Cake층의 저항이 다르기 때문인것으로 추측되었다.

3.2 조류가생산하는 유기물질과 점토성물질의 공존

조류의대산산물 및 분해산물이 점토성물질과 공존할 경우 막투과 Flux의 감소율은, 유기물질만의 막투과 Flux의 감소율보다 컸으며, 또한 점토성물질의 농도가 10mg/l에서 30mg/l로 증가할 경우가 막투과 Flux의 감소율이 컸다. 점토성물질의 공존에 의한 막투과 Flux의 감소는 조류의 종류, 분자량의 분포에 관계없이 감소가 크게 나타났다. 이러한 결과는 Fig.3에 나타내었다. 이와 같이 점토성물질의 공존에 의해 막투과 Flux가 감소하는 현상은 유기물질이 점토성물질의 하전특성에 영향을 미쳐 막면위에 축적하여 Cake층을 형성하는 점토성물질에 의한 Cake저항이 증가했기 때문인 것으로 추측되었다.

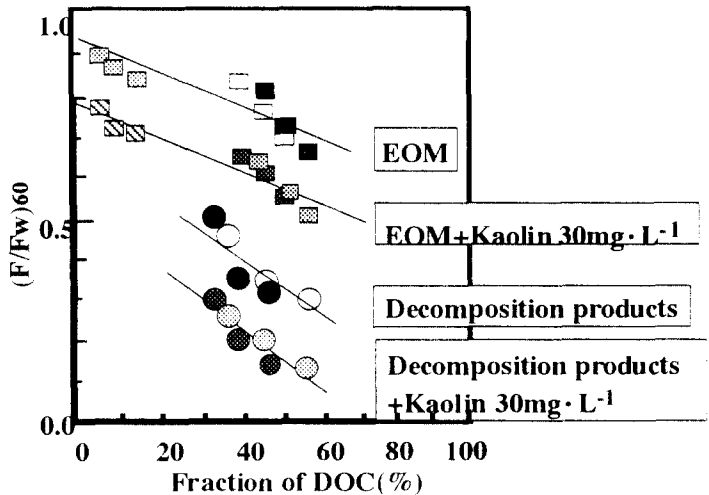


Fig. 3 Relationship between $(F/F_w)60$ and DOC fraction of molecular weight larger than MWCO 50,000 in molecular weight(MW) of EOM and algal decomposition products

0.25DOCmg·L⁻¹

□ *M. aeruginosa*

■ *C. pyrenoidosa*

▣ *M. granulata*

2.5DOCmg·L⁻¹

● Anaerobic decomposition

○ Aerobic decomposition

with Kaolin 30mg·L⁻¹

■ *M. aeruginosa*

▣ *C. pyrenoidosa*

▣ *M. granulata*

● Anaerobic decomposition

○ Aerobic decomposition

3.3 막투과 Flux 거동의 파악

3.2절과 3.2절에서 유기물질에 의한 막투과 Flux의 감소에 있어서 Kaolin의 공존에 의한 막투과 Flux의 변화의 패턴을 검토하였다($J_{rel} > 1$, $J_{rel} < 1$, $J_{rel} = 1$).

Kaolin의 농도가 일정할 경우 유기물질의 농도 변화에 의한 J_{rel} 의 변화, 유기물질의 농도가 일정할 경우 Kaolin의 농도 변화에 의한 J_{rel} 의 변화, 막투과 압력에 의한 J_{rel} 의 변화 등을 조사하여 Kaolin에 의한 Cake층의 변화가 막투과 Flux에 영향을 미치는 것으로 생각되어 Kaolin의 하전 특성을 조사하였다.

Kaolin의 하전 특성은 Kaolin의 크기 분포로 측정하였으며, 유기물질과 Kaolin 혼합액 중의 Kaolin의 크기 분포 및 순수 중의 Kaolin의 크기 분포와 막투과 Flux와의 관계를 조사 비교 하였다. 이러한 실험에 의하여 순수 중의 Kaolin보다 크기 분포가 큰 경우는 Kaolin에 의한 Cake층에 의해 저항이 발생하지 않았으며, 순수 중의 Kaolin보다 크기 분포가 보다 작은 경우에는 Kaolin의 Cake층에 의한 저항이 발생하여 Kaolin의 공존에 의해 막투과 Flux가 감소하는 것을 알았다.

4. 결론

유기물질과 점토성 물질이 공존한 원수를 정수처리를 위하여 한외여과막을 이용할 경우 이러한 물질이 막투과 Flux에 미치는 영향을 검토하였다.

유기물질에 의한 막의 오염에 있어서 점토성 물질의 영향은 유기물질의 분자량, 물질의 하전 특성, 막의 분획 분자량 및 막여과 압력 등과 큰 관계가 있다는 것을 알았다. 따라서 막의 오염을 방지하기 위해서는 원수의 특성에 맞는 막의 분획 분자량 및 여과 압력의 선정이 주요인자가 될 것으로 생각된다.

(참고논문)

1. Effects of coexistence of clay on the fouling of ultrafiltration membrane due to organic substances in water treatment processes (동경농공대 공학부 화학공학과 박사학위논문, 1995년)
2. 金 忠煥 外, (1994) 限外ろ過膜の有機物質によるファウリングに及ぼす粘土性物質共存物質の影響、水環境学会誌、17(9), 587-595
3. 金 忠煥 外, (1995) 藻類が生産する有機物質による限外ろ過膜のファウリング、水環境学会、18(5), 315-323
4. C.H Kim et al, (1994) Effects of clay on the fouling by organic substances in potable water treatment by ultrafiltration, *Water Science and Technology*, 30(9), 158-169
5. 金 忠煥 外, 有機物-粘土共存系の限外ろ過における膜透過フラックスに及ぼす分子量と分画分子量の影響、水環境学会 (투고중)
6. C.H Kim et al, Characteristics of fouling due to clay-organic substance in potable water treatment by ultrafiltration, *Water Science and Technology* (투고중)

*영남대학교 공업화학과 1988년

일본 동경농공대학교 화학공학과 공학박사 1995년