

폴리설폰 중공사막에 의한 부식산 제거공정의 최적화

송근호 · 이광래 · 이찬기*

강원대학교 화학공학과
*강원대학교 환경공학과

(2000년 2월 11일 접수, 2000년 4월 17일 채택)

The Optimization of Removal Process of Humic Acid by Polysulfone Hollow-fiber Membrane

Kun-Ho Song · Kwang-Rae Lee · Chan-Ki Lee*

Dept. of Chemical Engineering, Kangwon National University
**Dept. of Environmental Engineering, Kangwon National University*

ABSTRACT

In this study, ultrafiltration was performed to remove humic acid from aqueous solution. Since the effects of system variables on the ultrafiltration were tangled with non-linearly, Response Surface Methodology(RSM) was used to know optimum conditions of ultrafiltration process, relations among system variables, and the effects of system variables such as pressure difference across the membrane, concentration of humic acid, and feed flow rates. As concentrations of humic acid were 10ppm, 40ppm, and 70ppm in feed stream, permeation fluxes were 2.56, 2.27, and 2.10($\times 10^{-2}$ cc/cm² · min) respectively ; in other words, permeation fluxes of 10ppm, 40ppm and 70ppm feed concentration decreased by 17.7%, 26.7% and 32.2% of pure water permeation flux respectively. Concentration of humic acid in permeate side were 0.5ppm, 1.2 ppm, and 2.1ppm respectively. When pressure difference(ΔP) increased from 1atm to 2atm and 3atm, permeation fluxes of 40ppm feed concentration increased by 66% and 152% of permeation rate at 1atm respectively. However, concentrations of humic acid in permeate side increased from 0.5ppm to 1.5ppm and 3.5ppm.

RSM showed that the optimum condition of system variables is 38.5~40ppm of humic acid concentration in feed stream, 30~30.7cc/min of feed flow rate, and 2atm of pressure difference.

Key Words : Ultrafiltration Membrane, Response Surface Methodology, Permeation Resistance, Humic Acid, Permeation Flux

요약문

본 연구에서는 한외여과막을 이용하여 수중에 함유되어 있는 부식산의 제거실험을 수행하였다. 한외여과성능에 미치는 공정변수들의 영향이 비선형적으로 서로 얽혀 있기 때문에, 응답표면분석법(RSM)을 이용하여 분리막 공정의 최적화와 각 변수간의 상호관계 및 투과성능에 영향을 미치는 공정변수(압력, 농도, 유량 등)들이 분리성능에 미치는 영향을 분석하였다. 부식산 용액의 공정변수에 대한 투과량의 변화는 유입용액의 부식산의 농도가 10ppm, 40ppm, 70ppm으로 증가함에 따라 2.56, 2.27, 2.10($\times 10^{-2} \text{cc/cm}^2 \cdot \text{min}$)으로 감소하였다. 즉, 순수한 물의 투과량에 비해 각각 17.7%, 26.7%, 32.2%만큼 감소하였으며, 투과부에서의 부식산 농도는 0.5, 1.2ppm, 2.1ppm으로 증가하였다. 막내에서의 압력차를 1atm, 2atm, 3atm으로 변화하였을 때, 1atm에서의 투과량보다 각각 66%, 152%로 증가하였으며, 투과부에서의 부식산의 농도도 각각 0.5ppm, 1.5ppm, 3.5ppm으로 증가하였다. 응답표면분석(RSM)에 의하면 공정변수의 최적운전조건은 유입부식산농도 38.5~40ppm, 유입유량 30~30.7cc/min, 압력차는 2atm이었다.

주제어 : 한외여과막, 응답표면분석, 투과저항, 부식산, 투과플럭스

1. 서론

부식질(humic substance, HS)은 수중에 녹아 있는 유기물중 많은 관심의 대상이 되고 있는 물질 중의 하나로서 동식물의 생화학적 분해과정에서 생성되어 하천, 토양, 바다 및 수중에 넓게 분포하고 있다. 또한, 생물, 특히 식물이 죽어서 분해될 때 형성된 고분자로 분자구조가 정확히 밝혀지지 않은 상태이다. 부식질은 분자량이 수천에서 수십만의 분포를 가진 다양한 크기의 물질로 구성되어 있을 뿐 아니라, 극성 또는 친수성 작용기를 가지고 있으며 그 종류가 다양하다. 부식질(HS)중에서 부식산(HA)은 유기 오염물질과 결합하여 착화합물을 형성하며, 부식산(HA)과 결합한 오염물질은 수서 생물체가 섭취할 수 없게되어 생물이용성이 줄어든다.^{1,2)} 최근에는 정수장의 수처리과정중 발암물질인 트리할로메탄(trihalomethanes, THMs) 형성의 전구체임이 밝혀졌고, 폐수나 용수의 처리시 중금속과의 착물을 형성하여 유해물질 처리에 어려움을 주고 있다. 또한 부식산(HA)은 원수 주위의 환경에 따라 그 조성이나 분자량 등이 다르고, 트리할로메탄(THMs)의 생성량도 다르다. 더욱이 부식산(HA)으로부터 트리할로메탄이 생성되는 반응기구도 밝혀져 있지 않

다. 이와 같이, 부식질이 인체에 유해한 물질 생성의 원인물질임이 확인되었고 트리할로메탄(THMs)의 주요 전구물질인 부식산을 염소처리 이전에 미리 효율적으로 제거하기 위하여 활성탄에 의한 흡착법³⁾과 명반⁴⁾에 의한 응집법 등의 연구가 수행된 바 있다. 그러나 명반을 이용하여 부식산을 처리하는 경우 AI계의 2차오염물질이 생성되는 문제점을 가지고 있다.⁵⁾ 이러한 부식질을 분리하기 위한 다른 기법^{6~8)}으로 냉동농축법, 냉동건조법, 액체추출법, 음이온 교환법, 흡착 등의 방법이 있으나, 농축계수가 낮고, 운전비가 고비용이라는 단점이 있다. 한편 분리막을 이용한 수처리는 분리공정이 간단하고 에너지 소모가 작은 장점을 가지고 있어 수중의 부식산 제거를 위한 분리막공정의 응용에 대한 연구가 진행되고 있다.

분리막 공정중 한외여과는 압력차(ΔP)를 추진력으로 하는 막분리법으로서 막세공과 용질의 크기 차에 의해 특정물질을 분리하는 조작이며 분자크기가 0.005~0.5 μm 정도의 범위를 처리하는데 이용되고 있다. 따라서 수용액상의 부식산(HA)은 2~50nm 이고, 2,000~100,000의 분자량 분포를 가지므로 한외여과에 의하여 부식산을 분리, 제거할 수 있다. 한외여과 공정은 투과도가 크고 저압공정이 가능하

며, 에너지 소모량이 적고, 간단한 시스템 설계 및 사용목적에 따른 장치의 변경이 쉬워 다른 분리공정(중류, 침강, 응집침전, 흡착)들에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 분리막 공정중 한외여과막을 이용하여 수중에 함유되어 있는 부식산의 제거실험을 수행하였다. 부식산의 복잡한 특성과 광범위한 분자량 분포로 인해 분리막에서 발생하는 오염현상과 막의 투과성능 및 분리 성능에 미치는 압력, 농도, 유량 등의 공정변수들의 영향에 대한 실험을 수행하였다. 또한, 막분리 성능에 미치는 공정변수들(압력, 농도, 유량)의 영향이 비선형(non-linear)적으로 서로 얽혀있기 때문에 실험결과만으로는 각각의 공정변수들이 미치는 영향의 크기와 최적운전조건을 알기가 어렵다. 따라서, SAS의 응답표면분석법(Response surface methodology, RSM)을 이용하여 각각의 공정변수들이 분리성능에 미치는 상대적인 크기와 각 변수들간의 상호관계를 규명하였으며 이것을 토대로 한외여과막을 이용한 부식산 분리공정의 최적운전조건을 구하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 한외여과막의 투과플럭스

분리막을 투과하는 투과플럭스(permeate flux)는 막 투과의 추진력인 압력차에 비례하고, 막에 미치는 투과저항에 반비례하는 Darcy의 법칙으로 표현된다.⁹⁾

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu R_{tot}} \quad (1)$$

한외여과공정에서 분리하고자 하는 물질은 분자량이 크기 때문에 확산속도가 작아서 막표면에 쌓이게 되므로 막 표면의 농도는 공급용액의 농도보다 크게 되는 농도분극 현상이 나타난다. 이러한 농도분극 현상으로 인하여 막표면에 투과저항(R_p)이 생기게 된다. 배제된 용질은 시간이 경과함에 따라 막과의 상호작용에 의하여 비가역적 침지현상인 오염

(fouling) 현상이 생기게 된다. 이러한 막오염(fouling) 현상에 의하여 투과저항(R_t)이 생기게 된다. 따라서 물질 투과에 미치는 전체 저항(R_{tot})은 $R_m + R_f + R_p$ 로 나타낼 수 있으며, 식(1)은 다음과 같이 표현된다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_f + R_p)} \quad (2)$$

여기서, R_m 은 막 자체의 고유막저항이며 순수한 물의 투과실험을 통하여 얻어질 수 있다. 농도분극 현상에 의한 투과저항(R_p)과 비가역적 침지현상으로 인해 생기는 막오염(fouling)에 의한 투과저항(R_f)은 실험에 의해서 측정할 수 있다. 즉 실험에 사용한 막을 순수한 물로 세척한 후 순수한 물의 투과량을 측정한다. 식(3)에 의하여 막의 저항($R_m + R_f$)을 구할 수 있으므로 고유막저항을 빼주면 오염에 의한 막저항 R_f 를 구할 수 있다. 전체저항 R_{tot} 로부터 ($R_m + R_f$)를 빼면 농도분극현상에 의한 저항 R_p 가 된다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_f)} \quad (3)$$

투과플럭스는 압력차(ΔP), fouling(막 오염), 막저항에 영향을 받으며, 이중 fouling과 막저항은 공정변수인 유입농도, 유량의 영향을 받는다. 따라서 각각의 공정변수가 미치는 영향의 정도와 함수관계 및 최적공정조건을 구하기 위해 선형회귀모형을 이용하였다.

2.2. 최적공정조건 모델링

한외여과공정의 최적화와 영향인자 해석을 위하여 대표적인 통계프로그램중에 한 가지인 응답표면분석(response surface analysis)을 이용하였다. 응답표면분석은 여러 개의 공정변수(압력, 유량, 농도, pH, 온도 등)가 복합적으로 응답변수(투과량, 투과저항, 막의 오염)에 영향을 주고 있을 때, 응답의 변화가 이루는 응답표면에 대한 통계적인 분석방법이다. 여기서 공정변수는 응답에 영향을 주는 독립변수 또는 인자이며, 응답변수는 공정변수의 영향

을 받아서 어떤 반응을 나타내는 종속변수이다.

독립변수(X_1, X_2 : 공정변수)의 변화에 따라 종속변수(Y : 막의 성능)가 어떤 응답표면(response surface)을 나타내면 이 반응표면을 통계적 모형으로 만들어 Y 와 X_1, X_2 간의 방정식으로 표현하여 주고자 하는 것이 응답표면분석이다. 실제로 통계적인 접근방법은 공정변수들(X_1, X_2)에 대한 적절한 실험계획법을 통하여 Y 에 관한 측정치 Y_1, Y_2, Y_3 등을 얻고, 이들을 분석함으로써 함수관계를 찾아낸다.

응답표면의 형태는 일반적으로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k) \quad (4)$$

여기서, f 는 미지의 함수(unknown function)이고, X_1, X_2, \dots, X_k 들은 k 개의 공정변수, Y 는 응답변수이다.

응답표면분석의 일차적인 목표는 함수(f)의 형태를 추정하는 것이다. 일반적으로 식(4)에서 미지의 함수(f)는 요인변수들에 대한 저차의 다항식으로 근사하는 것이 상례로서, 가장 간단한 형태의 반응모형은 다음에 주어진 일차모형(first order model), 즉 선형회귀모형이다.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \epsilon \quad (5)$$

또한 요인변수간의 영향이 예상될 경우에는 2차 모형으로 나타낼 수 있다.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \epsilon \quad (6)$$

여기서, k 는 독립변수의 수, Y 는 종속변수, X_i 는 독립변수, $\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}$ 는 각각 중심점에서의 회귀계수, 선형계수 및 2차의 상호작용(interaction) 계수이다.

2차 회귀모형의 계수를 추정하기 위하여 회귀분석에서와 같이 최소제곱법을 사용한다. 3차 회귀모형도 고려될 수 있으나, 실제적으로는 거의 사용되고 있지 않다. 회귀계수의 추정을 위한 자료는 응답표면분석을 위한 계획된 실험에서 수집하는 것이 효

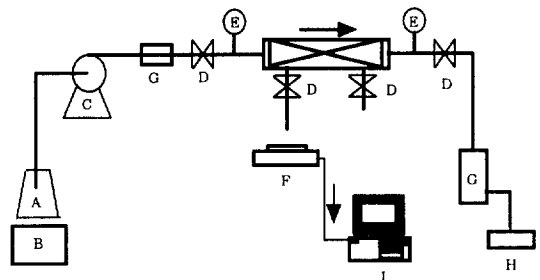
과적이며 이때에 사용되는 실험계획법을 응답표면 실험계획법이라고 한다.

3. 실험장치 및 방법

Aldrich 부식산(Humic Acid, HA) 1g을 순수한 물(3차 증류수) 1ℓ에 녹인 후 24시간 교반시켰다. 교반시킨 용액을 원심 분리기(Brushless D.C Motor Centrifuge Vs-5000)에서 2,000rpm으로 10분간 원심 분리한 후 상층액을 필요한 농도로 희석하여 용액을 제조하였다. 원심 분리하기전 부식산(HA)의 pH는 7.5였으나 원심분리 후 pH는 6.4로 낮아졌다. 실험에 사용된 모든 시료는 동일한 pH와 온도($22 \pm 2^\circ\text{C}$)에서 제조하였다.

본 연구에 사용된 한외여과막은 분획분자량(MWCO)이 10,000인 폴리설폰(polysulfone) 재질의 중공사형(SKC)막을 사용하였으며, 유효 막면적은 171.91cm^2 이다. 한외여과 실험장치에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

한외여과막 양단에 압력계(0~100psi)를 설치하고, 막내의 압력은 막양단의 압력조절밸브로 조절하였다. 모든 배관은 스테인레스관(sus tube)을 사용하였으며, 교반기가 부착된 저장탱크의 공급용액은 120rpm의 속도로 교반시켰다. 공급 유량을 일정하게 유지하기 위해 미량정량 펌프(metering pump,



- (A) feed solution
- (B) magnetic stirrer
- (C) metering pump
- (D) valve
- (E) digital pressure gauge
- (F) liquid volume, measurement(balance)
- (G) liquid flow meter
- (H) recorder
- (I) computer

Fig. 1. Schematic diagram of permeate and reject rate measuring apparatus.

QSY, FMI)를 사용하였다. 막의 출구부분은 액체유량계(Liquid flow meter, FLO-SENSORS 101T, McMillan Co.)와 기록계를 설치하여 유량을 측정하고, 투과부는 저울(Balance, HF-2000G, AND)을 사용하여 저울에서 출력된 신호를 컴퓨터로 수신하여 측정하였다.

본 연구에서는 부식산 분리에 대한 한외여과막 공정에서의 공정변수의 영향과 최적운전조건을 구하기 위해 모든 실험은 응답표면분석법에 의하여 수행하였다. 분리막의 성능에 영향을 미치는 공정변수는 유량, 압력차(ΔP), 농도, pH, 온도 등이 있으나 본 실험에서는 기존의 연구를 고찰한 결과 유기고분자물질과 막의 오염에 영향이 큰 유입유량, 압력차(ΔP), 유입농도로 선정하였다.^{10,11)} 투과부에서의 부식산의 농도와 배제부에서의 부식산의 농도는 일정시간 간격으로 샘플을 채취하여 분석하였다. 유입유량, 압력차, 유입농도를 증가시키면서 막의 성능 변화를 살펴보았다.

영향인자 해석과 최적운전조건을 구하기 위해 Table 3과 같이 중심합성계획법(central composite design)을 이용하여 공정변수인 유입유량, 압

력차, 유입농도에 따른 투과량, 투과부에서의 부식산의 농도, 투과저항을 측정하였다. 각 공정변수의 실험영역은 Table 1에 나타낸 바와 같이 유입유량은 20~40cc/min, 압력차(ΔP)는 1~3atm, 유입부식산의 농도는 10~70ppm으로 변화하여 각 조건에 따른 막의 성능 변화를 측정하여 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 폴리설피론 한외여과막의 고유막저항 (R_m) 및 투과계수

한외여과막에 의한 물질의 투과량은 막의 고유한 성질(기공의 크기, 구조, 재질 등)과 분리물질의 특성(농도, 입자의 크기, 전하 등)에 의하여 결정된다. 수처리공정중 대부분 물을 함유하고 있으므로 물에 대한 분리막 자체의 특성인 고유막저항(R_m)을 조사하였다. 순수한 물로 막에서의 투과도를 측정함으로써 분리막 자체의 특성에 의한 막의 투과저항을 알 수 있다.

본 실험에서 사용된 폴리설피론(polysulfone)막의 고유막저항(R_m)을 구하기 위해 한외여과막의 구동력(driving force)인 압력차(ΔP)의 변화에 따른 순수한 물의 투과량(flux)을 측정하였다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 순수한 물의 투과량(flux)은 압력차(ΔP)의 증가에 따라 직선적으로 증가하였다. 고유막저항(R_m)은 순수한 물의 투과량으로부터 식(3)에 의해 구하였으며, 삼투압 차는 무시하였다. 폴리설피

Table 1. The central composite design by RSM for the optimization of humic acid ultrafiltration

Treat No.	Conc. of HA (ppm) : X_1		Feed flow rate (cc/min) : X_2		Pressure difference (atm) : X_3	
	coded	uncoded	coded	uncoded	coded	uncoded
1	-1	10	-1	20	-1	1
2	-1	10	-1	20	1	3
3	-1	10	1	40	-1	1
4	-1	10	1	40	1	3
5	1	70	-1	20	-1	1
6	1	70	-1	20	1	3
7	1	70	1	40	-1	1
8	1	70	1	40	1	3
9	-1	10	0	30	0	2
10	1	70	0	30	0	2
11	0	40	-1	10	0	2
12	0	40	1	40	0	2
13	0	40	0	30	-1	1
14	0	40	0	30	1	3
15	0	40	0	30	0	2
16	0	40	0	30	0	2

Table 2. Permeation flux of water at various pressure difference(ΔP)

Pressure difference(ΔP) [atm]	Permeation flux (cc · atm · cm ⁻² · min ⁻¹)	Slope (cc · atm · cm ⁻² · min ⁻¹)	Permeation resistance(R_m) (cm ⁻¹)
0.5	0.016	0.031	2.187×10 ¹¹
1.0	0.031		
1.5	0.048		
2.0	0.063		

* viscosity of water : μ (at 25°C) = 0.8937×10⁻³ (kg/m · s)

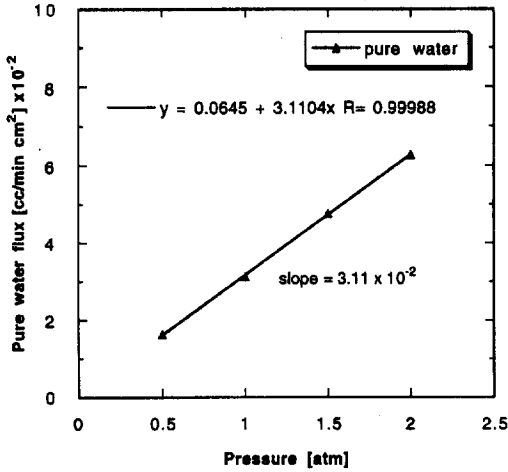


Fig. 2. Permeation flux of water at various pressure difference(ΔP) across the membrane.

폰막의 순수한 물의 투과계수는 $3.1 \times 10^{-2}(\text{cc} \cdot \text{atm}/\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ 이고, 고유 막저항(R_m)은 $2.187 \times 10^{11} \text{cm}^{-1}$ 이었다.

4.2. 부식산 용액의 공정변수에 대한 영향

한외여과막은 막세공과 분리대상 물질간의 크기차와 압력차에 의해서 물질을 분리한다. 투과실험중 용질이 흡착 또는 침지되는 막오염 현상이 일어나면 막 세공의 일부 또는 전체가 막히거나 세공의 크기가 줄어들어 투과량이 감소하게 된다. 따라서 공정변수에 대한 투과량의 변화와 투과부에서의 부식산의 농도를 측정하여 각 변수들의 영향을 나타내었다.

4.2.1. 유입용액의 부식산 농도에 따른 투과량의 변화

한외여과막내의 압력차($\Delta P=2\text{atm}$)와 공급유량(30cc/min)을 일정하게 유지시킨 후, 부식산 용액의 농도를 변화시켜 시간에 따른 투과량 변화와 부식산의 투과 농도를 측정하였다(Fig. 3, 4). 유입 부식산의 농도가 10, 40, 70ppm으로 증가되었을 경우, 투과플럭스는 각각 2.56, 2.27, 2.10($\times 10^{-2} \text{cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$)로써 순수한 물의 투과플럭스에 비해 각각 17.7%, 26.7%, 32.2% 감소하였다. 따라서, 부식산의 농도가 증가할수록 투과플럭스가 감소

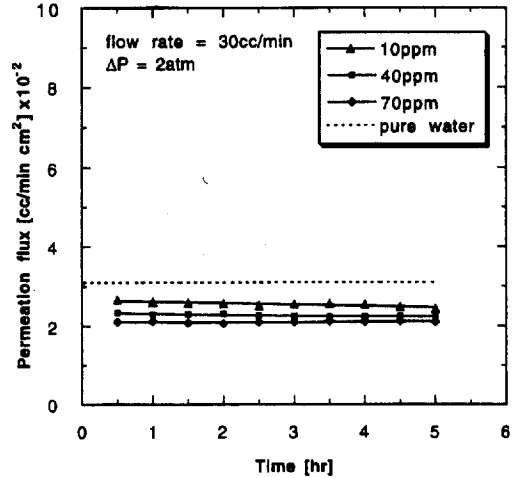


Fig. 3. Permeation flux with operating time at various feed concentration of humic acid.

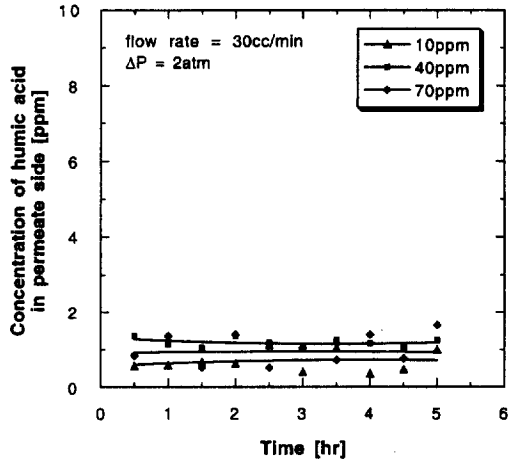


Fig. 4. Concentration of humic acid in permeate side at various feed concentration of humic acid.

함을 알 수 있다. 이러한 부식산의 농도 증가에 따른 투과플럭스의 감소는 부식산의 농도가 낮을 경우 작은 분자량의 부식산 입자들에 의한 막과의 상호작용에 의해 막의 기공막힘(blocking)이 지배적으로 나타나고, 농도가 높을 경우 큰 분자량의 부식산 입자가 막표면에 케이크층(cake layer)을 형성하는 막의 오염(fouling)으로 인하여 투과량이 감소하는 것으로 알려져 있다.¹²⁾

4.2.2. 압력차(ΔP)에 따른 투과량과 투과농도의 변화

유입용액의 부식산의 농도(40ppm)와 공급유량(30cc/min)을 일정하게 유지한 후 압력차(ΔP)의 변화에 따른 투과량의 변화와 투과부에서의 부식산의 농도를 측정하여 Fig. 5, 6에 나타내었다. 압력차(ΔP)가 1, 2, 3atm으로 증가할수록 투과량은 각각 1.37, 2.27, 3.45($\times 10^{-2} \text{cc/cm}^2 \cdot \text{min}$)로써 1atm일 때보다 66%, 152% 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 투과부에서의 부식산의 농도는 1atm

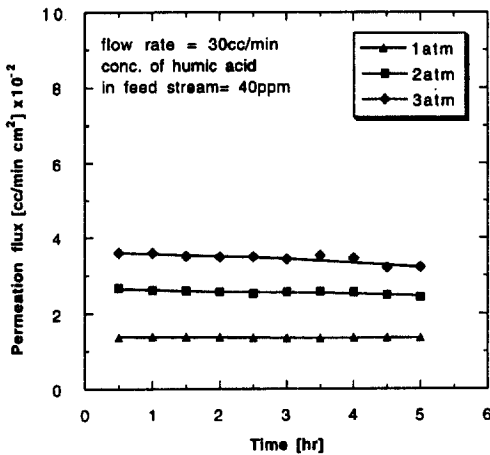


Fig. 5. Permeation flux with operating time at various pressure difference(ΔP).

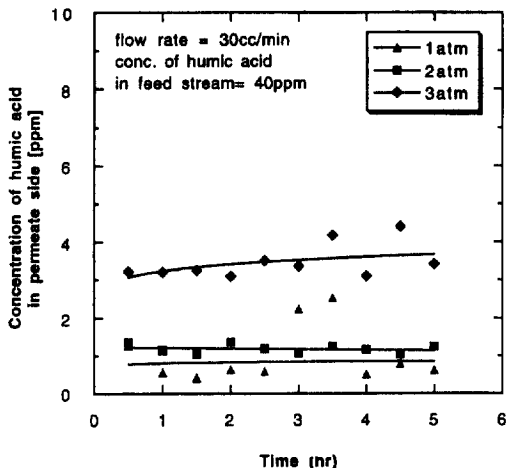


Fig. 6. Concentration of humic acid in permeate side at various pressure difference(ΔP).

과 2atm의 경우 각각 약 0.5ppm과 1.5ppm이었으나, 3atm의 경우 약 3.5ppm으로 높은 농도를 나타내었다. 이것은 높은 압력차에 의해 막의 표면에 쌓여있던 유기고분자 물질인 부식산 분자들 중에서 작은 분자들이 압력의 영향으로 더 많이 통과하는 것으로 판단된다.

4.2.3. 유입유량과 압력차(ΔP)의 변화에 따른 투과량의 변화

(1) 유입용액의 부식산 농도가 비교적 낮은 경우 (10ppm)

유입유량을 20cc/min과 40cc/min으로 일정하게 유지시키고, 압력차(ΔP)를 1atm과 3atm으로 하였을 때의 운전시간에 따른 투과량의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 유입유량이 20cc/min이고, 압력차(ΔP)가 1atm일 경우의 투과량은 약 $1.36 \times 10^{-2} \text{cc/cm}^2 \cdot \text{min}$ 이었으며, 압력차(ΔP)가 3atm일 경우의 투과량은 약 $4.03 \times 10^{-2} \text{cc/cm}^2 \cdot \text{min}$ 로서 약 3배이었다. 유입유량이 40cc/min이고, 압력차(ΔP)가 1atm일 경우의 투과량은 약 $2.93 \times 10^{-2} \text{cc/cm}^2 \cdot \text{min}$ 였으며, 압력차(ΔP)가 3atm일 경우의 투과량은 약 $4.37 \times 10^{-2} \text{cc/cm}^2 \cdot \text{min}$ 로서 약 1.5배였다. 압력차(ΔP)가 1atm일 때, 유입유량이 40cc/min일 경우가 20cc/min일 경우보다 투과량이 약 2.2배

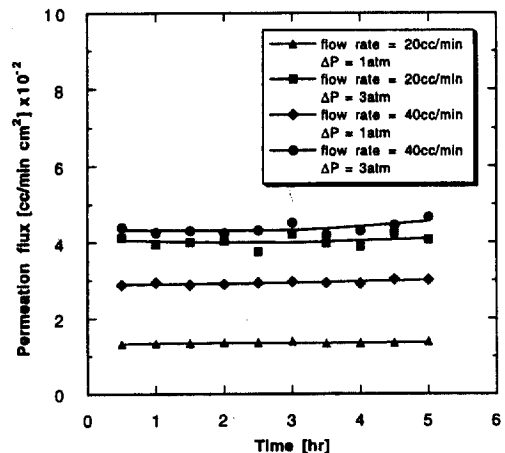


Fig. 7. Permeation flux with operating time at various feed flow rate and pressure difference(ΔP) for humic acid conc. of 10ppm in feed stream.

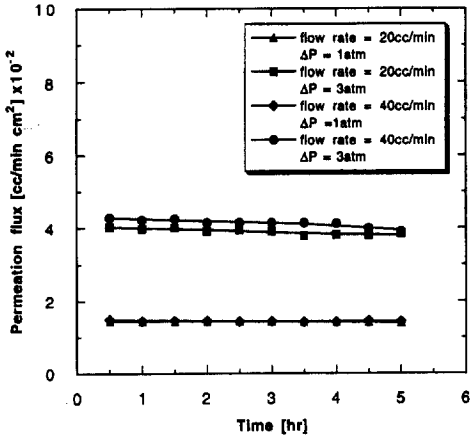


Fig. 8. Permeation flux with operating time at various feed flow rate and pressure difference(ΔP) for humic acid conc. of 70ppm in feed stream.

이었다. 그러나, 압력차(ΔP)가 3atm일 때, 유입유량이 40cc/min일 경우가 20cc/min일 경우보다 약 8% 크게 나타났다. 그러므로 압력차가 비교적 낮을 경우에는 유입유량의 증가가 투과량의 증가에 미치는 영향이 크지만, 압력차가 비교적 클 경우에는 유입유량의 증가가 투과량의 증가에 미치는 영향이 비교적 적은 것을 알 수 있다. 이는 막에서의 오염인 기공막힘과 막표면에서의 흡착때문으로 유입유량이 증가하면 막표면에서의 부식산이 제거되어 투과량이 증가한다고 판단된다.

(2) 유입용액의 부식산 농도가 비교적 높을 경우 (70ppm)

유입유량을 20cc/min와 40cc/min로 일정하게 유지시키고, 압력차(ΔP)를 1atm과 3atm으로 하였을 때의 운전시간에 따른 투과량의 변화를 Fig. 8에 나타냈다. 유입유량이 20cc/min이고, 압력차(ΔP)가 1atm일 경우의 투과량은 약 $1.44 \times 10^{-2} \text{cc/cm}^2 \cdot \text{min}$ 이었으며, 압력차(ΔP)가 3atm일 경우의 투과량은 약 $3.92 \times 10^{-2} \text{cc/cm}^2 \cdot \text{min}$ 로서 약 2.7배이었다. 유입유량이 40cc/min이고, 압력차(ΔP)가 1atm일 경우의 투과량은 약 $1.46 \times 10^{-2} \text{cc/cm}^2 \cdot \text{min}$ 이었으며, 압력차(ΔP)가 3atm일 경우의 투과량은 약 $4.14 \times 10^{-2} \text{cc/cm}^2 \cdot \text{min}$ 로서 약 2.8배로 나타났다. 즉, 압력차(ΔP)가 1atm일때 유입유량이 40cc/min

일 경우나 20cc/min일 경우 투과량이 거의 비슷하였다(약 1.2% 증가). 즉, 유입유량의 변화가 투과량에 미치는 영향이 크지 않음을 알 수 있다. 압력차(ΔP)가 3atm이고, 유입유량이 40cc/min일 경우가 20cc/min일 경우보다 투과량이 약 5.6% 정도 크게 나타났다. 따라서, 부식산 농도가 비교적 높을 경우(70ppm), 유입유량의 증가가 투과량에 미치는 영향이 작다는 것을 알 수 있다. 이는 유입용액의 부식산의 농도가 높아지면 유입유량의 증가에 의한 막 표면에서의 오염 감소 효과가 작기 때문인 것으로 판단된다.

4.2.4. 유입용액의 부식산 농도와 유입유량의 변화에 따른 투과량의 변화

유입용액의 부식산의 농도가 비교적 낮을 경우 (10ppm)에는 압력차와 유입유량이 투과량에 미치는 영향이 크다. 그러나, 부식산의 농도가 비교적 높을 경우(70ppm)에는 압력차(ΔP)의 변화가 투과량에 미치는 영향은 크지만 유입유량의 영향은 작다는 것을 알 수 있다.

4.3. 응답표면분석법에 의한 영향인자 해석

부식산의 한외여과막 투과실험 결과로부터 각각의 공정변수의 영향의 상대적인 크기와 최적운전조건을 구하기 위하여 중심합성계획법에 의해 실험을 수행하였으며, 실험결과를 Table 3에 나타내었다. 이러한 실험결과를 응답표면분석(RSM)을 이용하여 해석한 결과인 공정변수와 막 성능과의 관계를 식(7), (8), (9)에 나타내었다.

$$\begin{aligned} \text{투과량(Flux)} (R^2=0.9548, F=14.09) \\ = 22.986 - 1.910X_1 + 2.050X_2 + 11.340X_3 \\ - 2.100X_2X_1 + 1.325X_3X_1 - 1.300X_3X_2 \\ + 0.171X_1^2 + 3.671X_2^2 + 2.421X_3^2 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{Resistance} (R^2 : 0.7437, F=11.9) \\ = 84.435 + 0.942X_1 - 1.288X_2 + 2.654X_3 \\ + 0.785X_2X_1 + 1.190X_3X_1 - 0.427X_3X_2 \\ + 4.077X_1^2 - 8.663X_2^2 - 7.613X_3^2 \end{aligned} \quad (8)$$

Table 3. Experimental results of three dependent variables

No.	X ₁	X ₂	X ₃	Dependent variables		
				Flux × 10 ⁻² (cc/cm ² · min)	Resistance (R _{tot}) (atm · min · cm ² /cc)	Conc. of HA in permeate side (ppm)
1	-1	-1	-1	1.36	73.53	1.31
2	-1	-1	1	4.03	74.44	0.70
3	-1	1	-1	1.47	68.03	0.73
4	-1	1	1	4.37	68.65	0.88
5	1	-1	-1	1.44	69.44	1.15
6	1	-1	1	3.92	76.53	2.96
7	1	1	-1	1.46	68.50	0.85
8	1	1	1	4.14	72.46	1.14
9	-1	0	0	2.27	88.10	0.65
10	1	0	0	2.10	95.24	1.04
11	0	-1	0	2.59	77.22	1.48
12	0	1	0	2.48	80.64	0.96
13	0	0	-1	1.37	73.00	1.02
14	0	0	1	3.45	86.96	3.48
15	0	0	0	2.56	78.12	1.19
16	0	0	0	2.54	78.15	1.19

* Flux(J) = $\frac{\Delta P}{R_{tot}}$, R_{tot} = μR

Permeate conc. of HA (R²=0.9653, F=18.56)

$$= 1.120 + 0.259X_1 - 0.278X_2 + 0.305X_3 - 0.183X_2X_1 + 0.134X_3X_1 - 0.215X_3X_2 - 0.239X_1^2 + 0.130X_2^2 + 0.162X_3^2 \quad (9)$$

여기서, X₁ : (Conc. of HA - 40)/30
 X₂ : (Feed flow rate - 30)/10
 X₃ : (Pressure difference - 2)/1
 R² : 모형의 결정계수 값

4.3.1. 투과량에 대한 공정변수들의 영향

식(7)의 2차회귀모형에서 1차항의 회귀계수는 유입농도 -1.91, 유입유량 2.05, 압력차(ΔP) 11.34로 압력차(ΔP)에 대한 회귀계수의 절대값이 제일 크며 농도와 유량은 거의 비슷하게 나타났다. 따라서, 압력차(ΔP)가 투과량에 미치는 영향이 제일 크며 농도와 유입유량의 영향은 거의 같다. 영향인자들의 2차항의 계수는 유입유량이 3.671로 투과량에

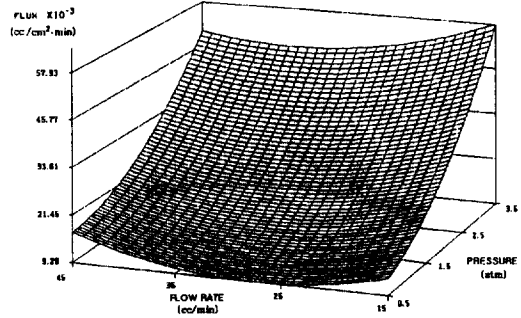


Fig. 9. Response surface of permeate flux with flow rate and pressure difference(ΔP).

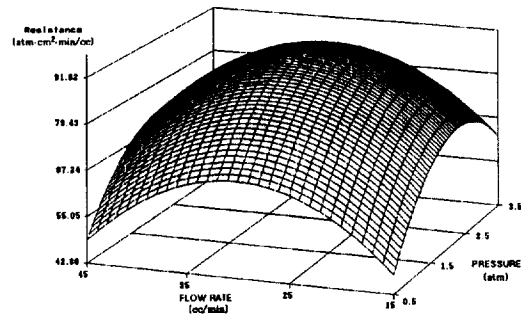


Fig. 10. Response surface of resistance with flow rate and pressure difference (ΔP).

미치는 기여도가 가장 크고, 농도는 0.171로 영향이 적은 것으로 나타났다. 또한, 인자들간의 상호작용은 각각 -2.1, 1.325, -1.3으로 절대값이 1보다 크므로 각각의 영향인자들이 독립적이지 않고 서로 영향을 미치는 것을 알 수 있다(Fig. 9).

4.3.2. 투과저항(resistances)에 대한 공정변수들의 영향

공정변수인 유입농도, 유입유량, 압력차(ΔP)의 인자들이 나타내는 1차항의 계수(식 (8))가 각각 0.942, -1.288, 2.654로 투과량(flux)과 마찬가지로 압력차의 영향이 제일 크고 농도와 유량은 비슷하게 나타났다. 2차항의 계수는 각각 4.077, -8.663, -7.613으로 절대값은 유입유량이 가장 크고 압력차, 유입농도 순으로 나타났고, 인자들간의 상호작용은 0.785, 1.19, 0.427로 유입농도와 압력차(ΔP)

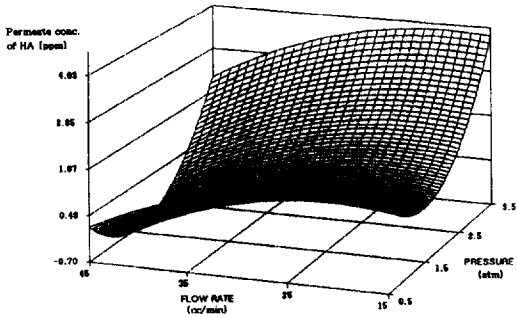


Fig. 11. Response surface of permeate conc. of HA with flow rate and pressure difference(ΔP).

간의 영향이 크다는 것을 알 수 있다(Fig. 10).

4.3.3. 투과부에서의 부식산의 농도에 대한 공정변수들의 영향

유입농도, 유입유량, 압력차 인자들의 1차항 계수가 각각 0.259, -0.278, 0.305로 절대값의 크기가 서로 비슷하게 나타났다. 그러므로, 투과부에서의 부식산의 농도는 각각의 공정변수가 공통적으로 영향을 미치는 것을 의미한다. 2차항의 계수는 -0.239, 0.130, -0.162로 일차항의 계수와 비슷한 경향이 며, 인자들의 상호관계에 대한 기여도는 -0.183, 0.134, -0.215로 상호영향이 비슷하게 나타났다. 따라서 농도가 낮고, 유입유량이 크고, 압력차(ΔP)가 낮을수록 투과부에서의 부식산의 농도는 낮아진다(Fig. 11).

4.4. 최적운전 조건

응답표면분석 결과에 의해서 투과량(flux)의 경우는 최대가 되는 영역을 기준으로 하고, 저항과 투과농도의 경우는 최소가 되는 영역을 기준으로 하여 능선분석(ridge analysis)을 실시하였다. 또한, 막성능을 최적화시킬 수 있는 운전조건을 제시하기 위해 응답표면분석결과를 SAS의 contour plot을 통하여 등투과율 곡선의 형태로 나타내었다.

투과플럭스에 대한 등고선을 Fig. 12에 나타내었다. 동일농도에서 유량과 압력이 증가함에 따라 투과량(flux)도 증가하였으며 최적운전조건은 유입농

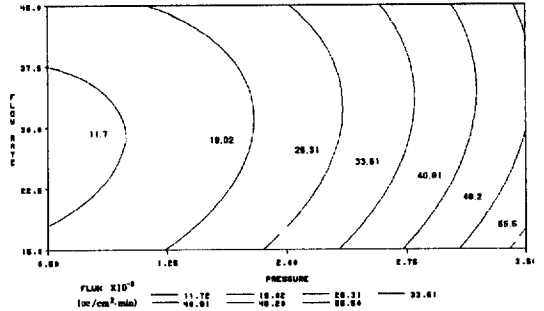


Fig. 12. Contour plot of permeate flux with flow rate and pressure difference (ΔP).

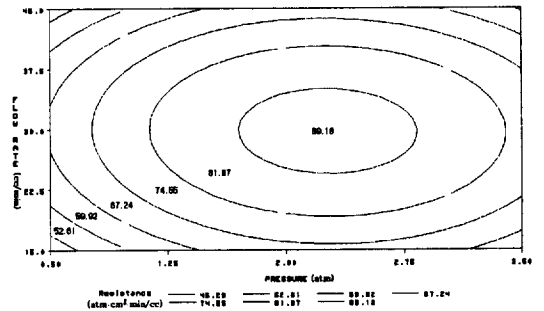


Fig. 13. Contour plot of resistance with flow rate and pressure difference(ΔP).

도 38.5~40ppm, 유입유량 30~30.7cc/min, 압력차 2~3atm일 때 투과량은 23~36.8($\times 10^{-2} \text{cc/cm}^2 \cdot \text{min}$)을 나타내었다. 따라서 투과량의 경우 유입농도는 낮고, 유입유량과 압력차(ΔP)는 증가할 경우 최대값을 나타낸다.

투과저항에 대한 등투과 저항곡선을 Fig. 13에 나타내었다. 동일농도에서 압력차와 유입유량 변화에 따라 투과저항의 크기의 변화가 심하다는 것을 알 수 있다. 비교적 낮은 압력에서는 유량이 증가함에 따라 투과저항이 줄어드는 것을 볼 수 있고, 유량 30cc/min, 압력 2atm일 때 투과저항이 최대가 되는 것을 볼 수 있다. 투과저항에 대한 최적운전조건은 유입농도 38.5~40ppm, 유입유량 30~37.5cc/min, 압력차 1.33~2atm일 때 투과저항은 73.7~84.4 ($\text{atm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min/cc}$)을 나타내었다. 따라서 투과저항의 경우 유입농도와 압력차는 작게 하고 유입유량은 크게 할 경우 투과저항이 최소를 나타낸다.

투과부에서의 부식산 농도를 Fig. 14에 나타내었

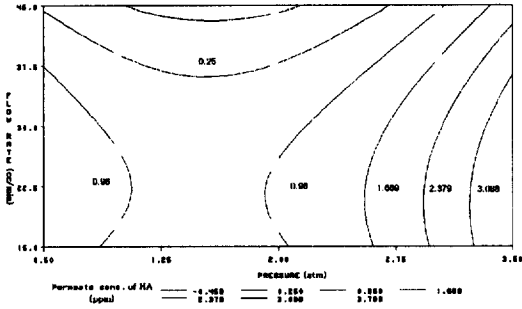


Fig. 14. Contour plot of humic acid concentration in permeate side with flow rate and pressure difference(ΔP).

다. 유입농도가 낮을수록 유입유량이 빠를수록 막의 투과부에서의 부식산의 농도는 낮아지는 것을 알 수 있다. 최적 투과농도는 유입농도 10.4~40ppm, 유입유량 30~30.7cc/min, 압력차 1.85~2atm일 때 투과농도는 0.6~1.1ppm을 나타내었다.

위의 3가지 조건을 만족하는 영역이 한외여과막에 의한 부식산 분리공정의 최적운전조건을 나타낸다. 본 실험에서의 최적운전조건은 유입농도 38.5~40ppm, 유입유량 30~30.7cc/min, 압력차 2atm일 때 최적조건을 나타낸다. 최적운전조건으로부터 종합적으로 보면 투과플럭스는 압력의 영향이 크고, 투과저항은 유량과 압력의 영향이 크며, 투과농도는 유입농도의 영향이 큰 것을 알 수 있다.

5. 결 론

- 1) 일정한 압력차($\Delta P=2atm$)와 공급유량(30cc/min)에서 투과량의 변화는 유입용액의 부식산의 농도가 10ppm, 40ppm, 70ppm으로 증가함에 따라 순수한 물의 투과량에 비해 각각 17.7%, 26.7% 32.2% 감소하였다.
- 2) 압력차(ΔP)를 1atm, 2atm, 3atm으로 증가하였을 경우 1atm에서의 투과량보다 각각 66%, 152%만큼 증가하였고, 투과부에서의 부식산의 농도는 각각 0.5ppm, 1.5ppm, 3.5ppm으로 압력차가 증가함에 따라 증가하였다. 또한 유입유량이 20cc/min에서 40cc/min으로 증가함에 따라 투과량은 약 2배 증가하였다.

- 3) 2차회귀모형의 결과로부터 투과플럭스의 경우 압력차에 의한 영향이 가장 크며 최적운전조건은 유입 부식산의 농도 38.5~40ppm, 유입유량 30~30.7cc/min, 압력차 2~3atm일 때 투과량은 23~36.8($\times 10^{-2}cc/cm^2 \cdot min$)을 나타내었다.
- 4) 투과저항의 경우 유입유량과 압력차에 의한 영향이 크며 최적운전조건은 유입 부식산의 농도 38.5~40ppm, 유입유량 30~37.5cc/min, 압력차 1.33~2atm일 때 투과저항은 73.7~84.4 ($atm \cdot cm^2 \cdot min/cc$)을 나타내었다.
- 5) 투과부에서의 부식산 농도는 유입농도가 낮아질수록, 유입유량이 증가할수록 투과부에서의 부식산의 농도가 낮아졌다. 최적운전조건은 유입 부식산의 농도 10.4~40ppm, 유입유량 30~30.7cc/min, 압력차 1.85~2atm일 때 부식산의 농도는 0.6~1.1ppm을 나타내었다.
- 6) 위의 3가지 경우를 동시에 만족하는 최적운전조건은 부식산의 농도가 38.5~40ppm, 유량 30~30.7cc/min, 압력 2atm의 범위로 나타났다. 본 실험에 사용된 폴리설폰막의 부식산 분리의 경우 각 영향인자들의 영향이 독립적이기보다는 상호관계를 가지고 있다는 것을 회귀모형의 2차항의 계수의 절대값으로 알 수 있었고, 각 인자들이 미치는 영향의 상대적인 크기를 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 "1998년도 한국학술진흥재단 대학부설 연구소과제"의 "분리막에 의한 부식산의 분리제거에 관한 연구" 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

사 용 기 호

- J_v : permeation flux [$cc/cm^2 \cdot min$]
- P : pressure [atm]
- R_{tot} : total resistance [cm^{-1}]
- R_m : resistance of membrane itself [cm^{-1}]
- R_f : resistance by fouling [cm^{-1}]

R_p : resistance by concentration polarization
 (cm^{-1})
 X : independent variable
 Y : dependent variable
 F : sum of mean square over mean square errors

참 고 문 헌

1. 김용화, Kettrup, A., Development of environmental toxicological methods for the assessment of chemical compounds(VI), 91 국책연구개발사업(1993).
2. Vik, Eikebrokk, "Removal of HS from drinking water," *ACS.*, 386~408(1989).
3. 신성교, 김종구, 박청길, "Humic acid 제거를 위한 국산입상활성탄의 흡착성능평가에 관한 연구," *한국환경과학회지*, 2(1), 73~81(1993).
4. 이문득, Chlorination of humic acid and its coagulation, 한국과학재단(1987).
5. 김수연, A Study on the coagulation of aquatic humic acid and reducing residual aluminum, 서울대학교 석사학위논문(1998).
6. Seki, H., Suzuki, A., "A new method for the removal of toxic metal ions from acid-sensitive biomaterial," *J. Colloid and Interface Sci.*, 190(1), 206~211(1997).
7. Hintelmann, H., Welbourn, P. M., and Evans, R. D., "Measurement of complexation of methylmercury(II) compounds by freshwater humic substances using equilibrium dialysis," *Environ. Sci. Technol.*, 31(2), 489~495(1997).
8. Zuyi, T., Wenning, D., "Use of the anion exchange method for determination of stability constants of metal-humic complexes," *Radiochimica Acta.*, 73, 1~3(1996).
9. Kim, S. M., Assessing effectiveness of backwashing in hollow-fiber ultrafiltration systems, M. S. Thesis(1998).
10. Cheryan, M., Ultrafiltration handbook, Technomic Pub., pp. 1~13(1986).