멤브레인(Membrane Journal)
Vol.12, No.1, March, 2002, 8-20

탄소계 세라믹 한외 및 정밀 여과막으로 제지폐수 처리시 주기적 질소 역세척의 효과

황 현 정 · 박 진 용†

한림대학교 생명과학부 환경시스템공학 전공
(2001년 12월 21일 접수, 2002년 3월 11일 채택)

Effect of Periodic N_2-back-flushing in Paper Wastewater Treatment using Carbon Ceramic Ultrafiltration and Microfiltration Membranes

Hyun Jeong Hwang and Jin Yong Park†

Division of Life Science, Hallym University, 1 Okchon, Chunchon, Korea 200-702
(Recieved December 21, 2001, Accepted March 11, 2002)

요 약 : 본 연구에서는 분리막의 일반적 역세척 방법이 아닌 질소 역세척을 하면서, 4종의 탄소계 관형 세라믹 한외여과막으로 제지공장의 방류수를 처리하였을 때 역세척 주기 및 막간압력차 (TMP), 유량의 영향과 최적운전조건을 규명하였다. 역세척시간 (BT)을 40초로 고정하였고, 정상운전시간 (FT)은 4~32분, TMP는 1.0~3.0 kg_f/cm^2, 유속은 0.53~1.09 cm/s로 변화시켰다. 또한, 최적조건은 무차원 투과선속 (J/J_0) 및 총여과부피 (V_T), 막오염에 의한 저항 (R_f)의 측면에서 고찰하였다. 그 결과 최적 역세척주기는 BT/FT=0.083 (FT=8분)으로, 가장 빈번한 역세척 BT/FT=0.167 (FT=4분)보다 오히려 많은 총여과부피를 얻을 수 있었다. 한편, TMP가 증가할수록 구동력의 증가로 보다 많은 V_T를 얻을 수 있었고, 유량이 증가할수록 발생한 난류의 영향으로 막오염은 감소되고 투과유속은 증가하여 많은 V_T를 얻을 수 있었다. 오염물질 제거율은 탁도 95% 이상, 화학적산소요구량 (COD_{Cr}) 45~83%로 높았으나, 총용존고형물 (TDS)의 경우 10% 이하로 낮았다.

Abstract : In this study using N_2-back-flushing, which was not the general back-flushing method of membranes, the discharged wastewater from a paper plant was filtrated by 4 kinds of tubular carbon ceramic ultrafiltration membranes. We could investigate effects of N_2-back-flushing period, transmembrane pressure (TMP) and flow rate, and find optimal operating conditions. The N_2-back-flushing time (BT) was fixed at 40 sec, filtration times (FT) were changed in 4~32 min, TMP in 1.0~3.0 kg_f/cm^2, the flow velocities in 0.53~1.09 cm/s. The optimal conditions were discussed in the viewpoints of dimensionless permeate flux (J/J_0), total permeate volume (V_T) and resistance of membrane fouling (R_f). Optimal back-flushing period was BT/FT=0.167 (FT=8 min), in which more V_T was obtained than that in BT/FT=0.083 (FT=4 min) which was the most frequent back-flushing condition. Then, rising TMP should increase the driving force, and more V_T could be accumulated. And rising flow rate should decrease membrane fouling, increase permeate flux, and more V_T could be produced. Average rejection rates of pollutants were higher than 95% for turbidity and 45~83% for COD_{Cr}, but rejection rates of total dissolved solid (TDS) were lower than 10%.

Keywords *: nitrogen-back-flushing, paper wastewater, ceramic membrane, ultrafiltration*

†주저자(e-mail : jypark@hallym.ac.kr)

1. 서 론

경제 발전과 더불어 수질오염과 수자원의 부족을 해결하기 위하여 산업폐수의 재활용율을 높이고 중수 시설을 확충하여야 한다. 이러한 요구를 만족시키기 위하여 다양한 고도정수처리 기술이 발전되고 있으며 그 중 대표적으로 고액분리 기술인 막분리 기술이 주목받고 실용화되고 있다. 수처리 분야에 분리막 공정을 적용할 경우 그 설비가 간소하여 설치 면적에 대한 장애가 적고 물리적인 처리 방법이므로, 폐수의 수질 및 상태 변동에 따라 처리 수질이 크게 좌우되지 않고 비교적 안정적이고 양호하다[1]. 또한, 기존의 처리방법에 비해 슬러지 발생량을 최소화할 수 있으며, 에너지 소비가 적어 경제적인 비용 면에서도 많은 이익을 가져다 주므로 많은 학자들에 의해 연구되고 있다.

G. Tchobanoglous 등[2]은 한외여과막을 이용하여 도시의 폐수를 고도처리 하였고, M. Cheryan[3]은 전통적인 화학처리 방법과 분리막을 결합하여 오일-물 에멀젼(emulsion)의 처리 효율과 경제적인 측면을 알아보았다. 그리고 J.H. Roorda와 J.H. vander Groaf [4]는 2곳의 폐수처리 공장 유출수를 한외여과하여 폐수의 여과 특성과 회복성을 비교 조사하였다. 이밖에 S.L. Li 등[5]은 *Escherichia coli*가 포함된 배양액으로부터 세포들을 분리하기 위하여 세라믹 정밀여과막을 사용하였고, F.F. Nazzal과 M.R. Wiesner[6]은 정밀여과막을 이용한 수처리시 물의 pH와 이온 세기가 미치는 영향에 대하여 살펴보았다.

이와 같이 막분리 공정의 폭넓은 산업적 응용에도 불구하고 아직까지 막기공을 막는 막오염 현상은 막의 효율적인 이용에 장애가 되고 있다. 이러한 막오염을 일으키는 주요 원인은 막의 종류, 공급액의 성질, 한외여과 반응기의 운전조건 등을 들 수 있으며 이에 따른 투과유속의 감소원인으로 막의 압밀화 및 입자의 침전, 흡착, 석출, 폐쇄와 같은 기공막힘(pore blocking)과 케이크(cake)층[7-9], 겔(gel)층[10,11], 스케일(scale)층과 같은 부착층으로 인한 오염, 농도분극[12,13] 등이 있다. S. Bhattacharya와 S.T. Hwang[14]은 농도분극이 거의 모든 막분리 공정에 영향을 미치고 분리인자와 투과유속 감소의 실질적인 원인이 된다고 하였다. M.Z. Sulaiman 등[15]은 농도분극과 겔층 모델을 사용하여 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol) 용액을 한외여과하는 동안 투과유속의 변화와 다른 매개변수에 대하여 조사하였다.

십자흐름에 의한 전단력이 투과에 기인한 항력보다 적으면 케익의 두께는 항력에 의해 제한된다고 R. Rantenbach[16]는 보고하였고, H.K. Vyas[17]은 정밀여과막을 이용하여 미세 입자의 분리할 경우 막오염을 감소시키기 위해 운전조건에 관한 매개변수를 알아보고 투과유속 변화와 막오염의 저항을 알아보기 위하여 Darcy's law와 직렬여과저항 모델식을 이용하여 나타내었다. 이와 같이 분리막 공정시 가장 큰 문제점인 막오염으로 인한 투과유속의 감소를 줄이기 위해 막세정법은 한외여과의 실제 응용시 널리 사용되고 있으며, 물리적인 방법 및 화학적인 방법, 수리학적 방법 등이 있는데 그 중 물리적인 방법 중에 하나인 역세척 방법이 실제 공정에서 수행되고 있으며 또한 꾸준히 연구되고 있다.

J. Cakl 등[18]은 정밀여과막을 이용하여 오일 에멀젼 (emulsion)을 처리하는 동안 투과유속의 감소를 줄이기 위하여 역세척 조건에 대한 영향을 알아보았고, 이와 비슷한 실험으로 P. Srijaroonrat[19]도 분리막으로 오일-물 에멀젼을 여과할 때 막오염을 제어하기 위해 역세척을 수행하여 최적 운전조건을 알아보았다. V. Kuberkar[20]는 박테리아 부유물을 십자형 정밀여과막으로 분리하는 동안 막오염의 감소를 줄이기 위해 역세척을 수행한 결과, 최적 역세척 조건에서 실제 투과유속이 대략 10배 정도 증가하였다. 또한, 경제적인 비용 면에서도 원심분리기 (centrifugation) 및 진공회전여과 (rotary vacuum filtration), 역세척 없을 때의 십자형 정밀여과막 보다 비용이 적었다고 보고하였다.

본 연구에서는 내화학성 및 열충격 저항성 등이 우수하고 수명이 길기 때문에 경제적인 세라믹 한외여과막을 사용하여, B제지 공장에서 배출되는 방류수를 여과하였다. 또한, 한외여과 처리수를 방류수 기준에 만족시키는데 그치지 않고, 공정 중에 재활용하거나 관개 용수 및 화장실 용수로 사용할 수 있도록 하는 것이 본 연구의 궁극적인 목적이다. 따라서, 원수 및 처리수의 수질을 평가하기 위하여 총용존고형물 (TDS)과 화학적산소요구량 (COD_{cr}), 탁도 (Turbidity)를 측정하였다. 한편, 제지폐수를 한외여과 처리시 분리막 표면에서 발생하는 막오염 현상을 최소화하기 위하여 질소 기체로 주기적 역세척을 수행하였다. 역세척 주기 및 막간압력차(TMP), 공급유량을 변화시켜 얻은 실험결과를 직렬여과저항식을 사용하여 분석하였으며, 무차원 투과유속 및 막오염 저항, 총여과부피 측면에서 최적 운전조건을 조사하였다.

2. 이 론

2.1. 투과유속 모델

분리막을 이용하여 연구할 때, 막을 투과한 투과수

와 공급수의 수질분석을 하였고, 막을 통과하기 전후의 특정용질의 제거율[21]을 알기 위해 식(1)을 이용하여 구하였다.

$$R=\frac{C_F-C_P}{C_F}\times 100 \quad (1)$$

여기서, R은 제거율(Rejection rate, %), C_F는 유입수의 농도(mg/ℓ), C_P는 유출수의 농도(mg/ℓ)이다.

분리막을 이용하여 운전시 추진력으로 막간 압력차(Transmembrane pressure, TMP) △P[22]를 구하기 위하여 막 유입부와 유출부에 걸리는 압력을 합하여 평균을 계산하였다. 식(2)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\triangle P=\frac{(P_i+P_o)}{2} \quad (2)$$

여기서, P_i는 유입압력(kg_f/cm^2), P_o는 유출압력(kg_f/cm^2)이다.

여과시간에 따른 막투과유속[23]을 구하기 위해 식(2)을 이용하여 단위면적당 단위시간당 막표면을 투과하는 투과수의 부피로 나타내었다.

$$J=\frac{F}{A\times T} \quad (3)$$

여기서, J는 투과유속(Permeate flux, $\ell/m^2\cdot hr$), F는 투과량 (Permeate. ℓ), A는 막표면적 (Membrane area, m^2), T는 시간(time, hr)이다.

운전조건 중에 하나인 유량을 Reynolds수 (Re)[24]로 환산하여 나타내기 위해 식(4)을 이용하여 계산하였다.

$$Re=\frac{\rho\cdot\nu\cdot d}{\mu} \quad (4)$$

여기서, ρ는 밀도, ν은 유속, d는 길이, μ는 점도이다. 폐수중의 오염물질이 점도와 밀도에 미치는 영향이 작기 때문에 Reynolds 수 계산에 운전조건인 20℃ 물의 밀도와 점도를 사용하였다.

한외여과막을 이용하여 운전시간 동안 총여과부피를 나타내기 위해 식(5)을 이용하여 계산하였다.

$$V_T=\sum_{i=0}^{n}A\times(t_{i+1}-t_i-BT_i)\times\left(\frac{J_{i+1}-J_i}{2}\right) \quad (5)$$

여기서, V_T는 총여과부피(m^3), A는 막표면적(m^2), BT_i는 $t_i\sim t_{i+1}$ 동안 총역세척시간(sec), J_i는 t_i에서 투과유속($\ell/m^2\cdot hr$), t_i는 투과유속의 측정시점이다.

2.2. 직렬여과 저항 모델에 의한 여과저항 계산

H. Carrene[25]는 막자체의 저항과 bacterial cell의 cake저항, 흡착저항, 용액의 농도 분극저항을 직렬여과저항식을 이용하여 나타내었다. 압력차를 추진력으로 하는 막분리 공정에서 발생하는 여과저항과 투과유속 (Permeate flux, J)은 일반적으로 잘 알려진 직렬여과저항 모델(Resistance-in-series model)[26]에 의해서 식(6)과 같이 표현될 수 있다.

$$J=\frac{\Delta P}{R_m+R_b+R_f} \quad (6)$$

여기서, ⊿P는 막간압력차, R_m은 막자체의 고유저항, R_b는 경계층에 의한 저항, R_f는 막오염에 의한 저항이다. 따라서 막을 통한 물질의 투과에 미치는 전체저항 (R_{tot})은 R_m 및 R_b, R_f의 합으로 식(7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$J=\frac{\Delta P}{R_{tot}} \quad (7)$$

순수(Pure water)를 대상으로 한 분리막의 경우에는 R_b와 R_f는 존재하지 않으므로 식(8)과 같이 나타낼 수 있다.

$$J=\frac{\Delta P}{R_m} \quad (8)$$

순수의 투과유속 J값을 식 (8)에 대입하여 R_m을 구하였다. 또한 R_b+R_f에 대해 식(6)을 정리하면 식(9)과 같다.

$$R_b+R_f=\frac{\Delta P}{J}-R_m \quad (9)$$

식(9)을 이용하여 구한 R_b+R_f 값을 시간에 대하여 도시한 후, 여과초기에 시간에 대하여 그 값이 선형적으로 증가하는 구간에서 최적 직선식을 구하였다. 구한 직선식을 연장하여 t=0 (R_f=0)에서의 값이 R_b가 된다. 이렇게 구한 R_b를 R_b+R_f 에서 빼주면 시간변화에 따른 R_f를 구할 수 있었다.

3. 실 험

3.1. 세라믹 한외여과막의 제막 및 재료

본 연구에 사용한 세라믹 한외여과막은 Rhone-Poulenc계열사인 Tech-Sep회사 제품(카본 지지층에 이산화질리코니늄 코팅막)과 Koch사 제품(카본 섬유로 제작된 막)으로서 무기물 비대칭성으로 합성된 탄소막이다. 이 막은 화학적 세정이 가능하고 내열성 기계적 강도가 매우 우수하여 장시간 사용 가능하기 때문에 비용 절감에 큰 효과를 가지고 있다. 본 연구에서 사용한 4종류에 대한 막의 재원과 특성을 Table 1에 제시하였다.

3.2. 대상 원수

막분리 공정에 있어서 처리대상 물질인 폐수의 선상은 분리효율 및 특성에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 본 연구에 사용한 원수로 제지폐수로서 우유팩과 쥬스 종이 용기를 재생하여 화장지를 생산하는 B제지공장의 방류수를 사용하였다. B제지 회사의 경우 폐우유팩을 재활용하고 있으므로, 폐수의 상태가 팩에 남아있는 우유찌꺼기와 글씨의 색소 등으로 인해 매우 혼탁하였으며 냄새도 좋지 않았다. 본 연구에서 사용한 폐수에 대한 수질을 조사하여 Table 2에 제시하였다.

3.3. 실험장치

질소에 의한 역세척 한외여과막의 실험장치를 Figure 1에 나타내었다. 공급탱크는 스테인레스강 316

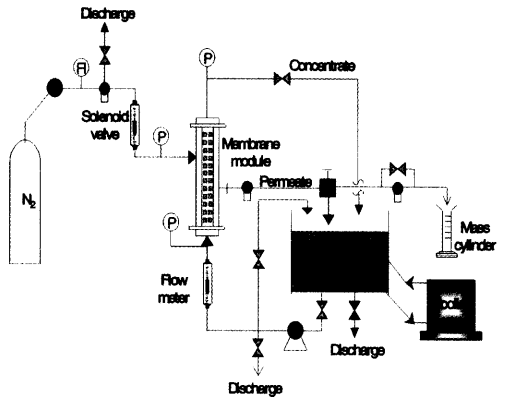


Fig. 1. Apparatus of ultrafiltration with periodic N_2-back-flushing system.

으로 25 ℓ의 용량을 가지며 공급탱크 내에는 냉각수가 순환하는 항온순환기(동관코일)와 연결하여 온도를 20℃로 일정하게 유지하였다. 펌프에 의해 공급탱크로부터 막 모듈 안으로 폐수가 이송되었고 펌프 우회관을 설치하여 막에서의 유량과 압력을 조절할 수 있도록 하였다. 막에 유입되는 유량은 유량계로 측정하였고 입구와 출구부에 각각 5 kg_f/cm^2까지 측정할 수 있는 압력계를 설치하여 막 내에서 압력차를 측정하였다. 본 역세척 한외여과 장치는 위쪽 지지체를 조정이 가능하게 설치하여 막모듈의 크기가 다른 경우에도 쉽게 장착하여 실험할 수 있도록 하였다.

역세척 효과에 대한 실험을 위하여 투과액 배출구와 질소 투입구에 각각 솔레노이드 밸브 (solenoid valve ; CKD. Japan)를 설치하였고, 막 투과압력에

Table 1. Specification of tubular carbon ceramic membranes used in this study.

Module	M8	M9	C005	C010
MWCO (Daltons)	50,000	300,000	0.05 μm	0.1 μm
Outer diameter (mm)	10	10	8	8
Inner diameter (mm)	6	6	6	6
Length (mm)	250	250	244	244
Surface area (cm^2)	47.1	47.1	46.0	46.0
Company	Tech-Sep		Koch	
Material	Active layer: Zirconium dioxide Support layer: Carbon		Carbon fiber	

Table 2. The quality of wastewater used in this study.

Membrane	TDS (mg/ℓ)		COD (mg/ℓ)		탁도 (NTU)	
	Range	Average	Range	Average	Range	Average
M8	4451~5781	5265	65~205	142	3.0~15.5	8.1
M9	337~5181	2435	60~149	92	2.4~16.6	5.8
C005	5391~6091	5767	69~152	93	1.9~5.0	3.4
C010	4531~5661	5134	117~200	155	4.3~15.5	8.4

관계없이 역세척 동안 막의 내부 압력을 일정하게 유지시키기 위하여 막의 우회관에 솔레노이드 밸브를 장착하였다. 이들 세 개의 솔레노이드 밸브는 모두 하나의 시간 제어계 (Twin timer ; Omron, Japan)에 연결 부착되어 밸브의 개·폐가 동시에 일어난다. 솔레노이드 밸브는 전원이 차단된 경우는 닫힘 상태이므로 투과액 배출구에 부착된 밸브에는 우회관을 설치하여 역세척을 하지 않을 때에는 투과액이 배출될 수 있도록 하였다. Figure 1과 같이 역세척시 투입되는 질소 기체는 막 모듈의 상단부에 연결되어 있고 투과액 배출구는 막 모듈의 하단부에 설치하여 막투과가 일어나도록 하였다.

3.4. 실험운전방법

실험은 공급탱크에 5 ℓ의 원수를 채우고 역세척 주기의 영향을 살펴보기 위하여 각각 역세척 시간을 40초로 일정하게 설정하고, 막투과 압력인 TMP는 1.59 kg_f/cm^2로, 역세척시 공기의 압력과 유량은 2.00 kg_f/cm^2, 2 ℓ/min으로 모든 조건에서 일정하게 유지시켰다. 이들 각각의 경우에 대해서 정상 운전시간을 4분, 8분, 16분, 32분으로 변화시키면서 전체 운전시간에 따른 투과유속의 변화 거동을 관찰하였다. 최적의 압력 조건을 찾기 위해 TMP를 1.01, 1.59, 2.02, 3.02 kg_f/cm^2로 각각 변화시켰고, 역세척 시간은 40초, 정상운전시간은 8분(BT/FT=0.083), 유량은 2.0 ℓ/min으로 일정히 유지시켜 그 결과를 관찰하였다. 최적 역세척 주기조건과 최적 TMP조건을 찾은 후, 유량 변화에 따른 투과유속을 알아보기 위해 유량을 1.5 ℓ/min, 2.0 ℓ/min, 2.5 ℓ/min, 3.0 ℓ/min으로 변화시켜가면서 실험하였다.

3.5. 막세척 및 전처리, 수질분석

각각 실험이 종료된 후 폐수를 배수한 후, 1차 증류수를 이용하여 막을 세척하였다. 그 다음 모듈에서 세라믹 한외여과막을 탈착하여, 막기공내에 부착되었던 오염물질이 용해되어 나오도록 질산 수용액에 충분히 담가 두었다.

새로운 운전 조건에서 실험하기 전에 막을 모듈에 설치한 후 1차 증류수를 공급탱크 안에 채운 후, 정상 운전하면서 투과량을 측정하여 막성능의 회복여부를 확인한다. 본 실험에 사용한 제지폐수는 매우 혼탁하고 부유물질이 많아 막의 세공에서 막힘현상(plugging)을 일으킬 수 있으므로 전처리에 의해 입자크기를 줄여서 분리막 공정의 안정적인 운영을 진행하였다. 전처리 방법으로 백필터(bag filter)를 이용하여 제지폐수를 여과한 후 공급탱크 안에 채운 다음 한외여과 실험을 수행하였다.

실험전 후 증류수를 이용하여 분리막을 가동시 운전조건은 정상 운전시간을 4분, 역세척 시간을 40초, TMP는 2.02 kg_f/cm^2, 역세압력은 2.00 kg_f/cm^2로 모든 실험에서 항상 일정하게 해주었다.

막을 통한 오염물질의 제거율을 알아보기 위해 전체 운전시간에 따른 공급수와 투과액의 수질을 가지고 농도를 분석하였다. 이 때 분석 항목으로서는 총용존고형물(TDS), 탁도(Turbidity), 화학적 산소요구량(COD_{cr})을 측정하였으며, 분석방법은 Table 3에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

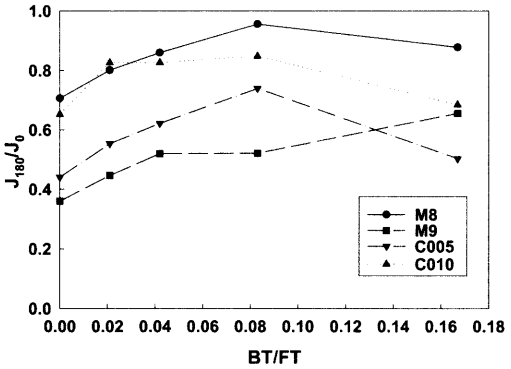
4.1 역세척 주기의 영향

제지공장의 방류수를 세라믹 한외여과할 경우 막오염으로 인한 투과유속의 감소를 줄이기 위해 질소 기체로 역세척을 하면서, 역세척 주기의 영향에 따른 최적운전 조건을 알아보았다. Figure 2(a)는 막의 세공크기가 다른 4종류의 막을 사용한 결과로, 역세척 주기 변화에 따른 초기투과유속 (J_0)에 대한 180분일 때의 투과유속 (J_{180})을 보여준 것이다. 그 결과, M8, C005, C010 막은 BT/FT=0.083일 때, M9막은 역세척 주기가 가장 짧은 BT/FT=0.167일 때 가장 큰 J_{180}/J_0 값을 얻을 수 있었다. Figure 2(b)에 역세척 주기 변화에 따른 막오염에 의한 최종 저항값 ($R_{f,180}$)을 나타내었다. M8, C005, C010 막은 BT/FT=0.083

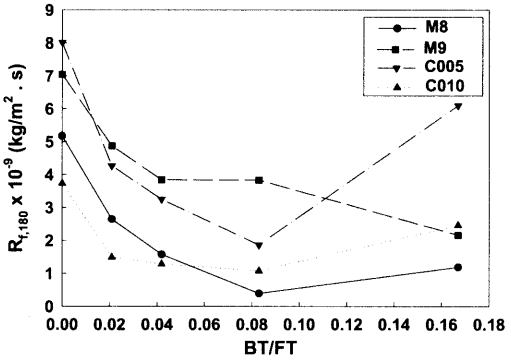
Table 3. Analytical methods of water quality.

Item	Method/Instrument	Standard method No.[27]
Total Dissolved Solid (TDS)	Conductivity meter (MODEL 162, ATI ORION, U.S.A.)	-
Turbidity	Turbiditimeter (DRT-15CE, HF Scientific Inc., U.S.A.)	-
Chemical Oxygen Demand (COD_{cr})	Oxidation with dichromate / COD reactor (DR/2010, Hach, U.S.A.)	5220 D.

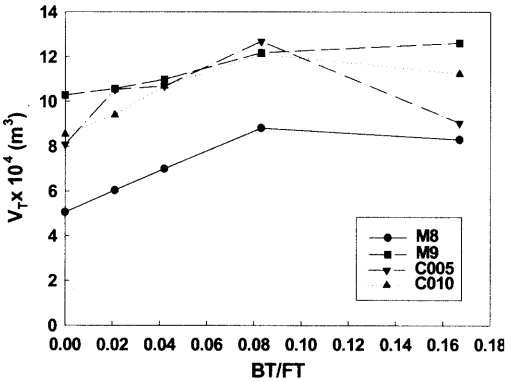
일 때, M9막은 BT/FT=0.167일 때 $R_{f,180}$이 최소값을 보였다. Figure 2(c)에서 보는 바와 같이 총여과부피



(a) Effect of the N_2-back-flushing period on the dimensionless permeate flux.



(b) Effect of the N_2-back-flushing period on the resistance of membrane fouling.



(c) Effect of the N_2-back-flushing period on the total filtration volume.

Fig. 2. Optimal filtration conditions of the N_2-back-flushing period after 3 hrs' operation (TMP= 1.5 kgf/cm^2, Flow rate = 2 ℓ/min).

(V_T) 측면에서 최적운전조건을 알아본 결과, J/J_0와 $R_{f,180}$ 측면에서 얻은 결과와 동일하게 M8, C005, C010 막은 BT/FT=0.083, M9는 BT/FT=0.167일 때 V_T가 가장 높았다. 따라서, 질소 역세척으로 막표면에 부착된 오염물질을 탈착시키고 투과유속을 증가시킴으로써, 폐수를 효율적으로 처리할 수 있음을 확인하였다.

Figure 3은 4종류의 분리막에 대하여 운전시간에 따른 무차원화한 투과유속 (J/J_0)의 변화를 나타낸 것이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 시간에 따라 투과유속이 감소하는 경향을 보였으며, M9막을 제외한 3종류의 막 모두 BT/FT=0.083일 때 투과유속의 감

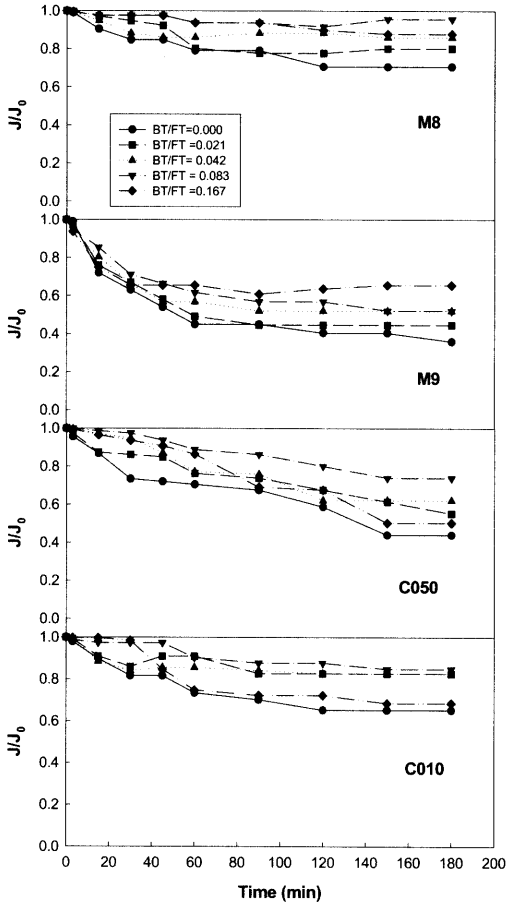


Fig. 3. Effect of the N_2-back-flushing period on the dimensionless permeate flux for the various tubular ceramic membranes (TMP= 1.5 kgf/cm^2, Flow rate = 2 ℓ/min, ●: BT/FT= 0.000, ■: BT/ FT= 0.021, ▲: BT/FT= 0.042, ▼: BT/FT= 0.083, ◆: BT/FT= 0.167).

소가 둔화되는 경향을 보였다.

Figure 4는 운전시간에 따른 막오염에 의한 저항 변화(R_f)를 나타낸 것이다. 그 결과 역세척을 수행하지 않았을 때 막오염의 진행이 가장 크고, M8, C005, C010 막은 BT/FT가 0.083일 때 막오염에 의한 저항값이 가장 감소하였다. 한편, C005 분리막의 경우 다른 분리막과 비교하여 역세척 주기의 변화가 상대적으로 가장 크게 막오염에 의한 저항값에 영향을 주고 있다.

4.2 막간압력차 (TMP)의 영향

최적 TMP 조건을 알아 본 결과, Figure 5(a)와

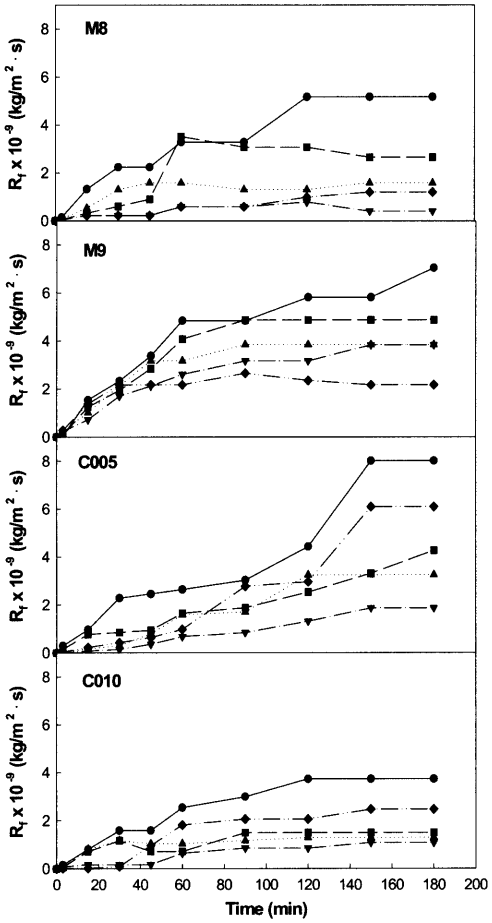
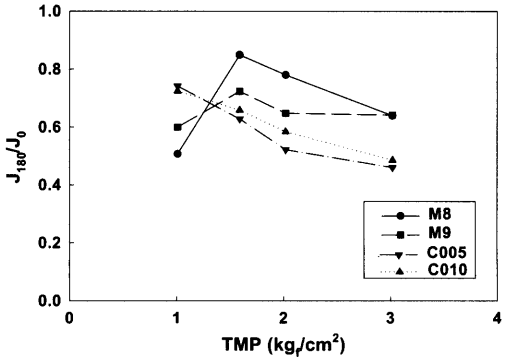
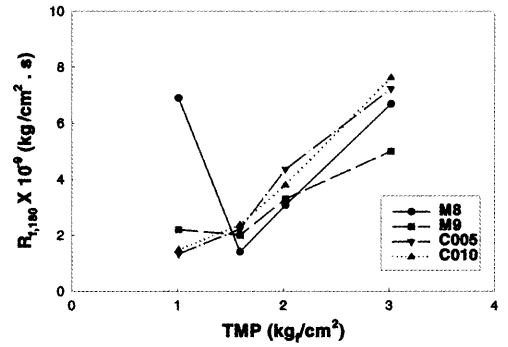


Fig. 4. Effect of the N_2-back-flushing period on the resistance of membrane fouling for the various tubular ceramic membranes (TMP= 1.5 kgf/cm^2, Flow rate= 2 ℓ/min, ●: BT/FT= 0.000, ■: BT/FT= 0.021, ▲: BT/FT= 0.042, ▼: BT/FT= 0.083, ◆: BT/FT= 0.167).

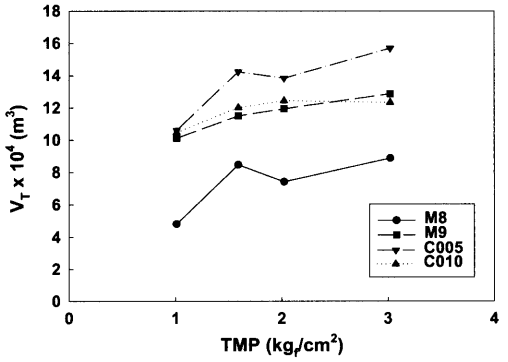
Figure 5(b)에서 보는 바와 같이 M8과 M9막의 경우 TMP=1.59 kgf/cm^{2}일 때 J_{180}/J_0가 최대값을 나타냈고 $R_{f,180}$이 최소값을 보였다. 그러나, 상대적으로 막의 기공이 큰 C005와 C010막의 경우 TMP=1.01 kgf/cm^2 일 때 J_{180}/J_0가 가장 높았고, $R_{f,180}$이 가장 낮았다. 따



(a) Effect of TMP on the dimensionless permeate flux.



(b) Effect of the TMP on the resistance of membrane fouling.



(c) Effect of the TMP on the total filtration volume.

Fig. 5. Optimal filtration conditions of TMP after 3 hrs' operation (BT/FT= 0.083, Flow rate= 2 ℓ/min).

라서, 4종류의 막 모두 대체적으로 낮은 압력에서 투과유속이 높게 유지하고 막오염에 의한 저항값이 감소하였다. 이러한 현상은 압력이 높을수록 표면에 쌓인 오염물질이 높은 압력에 의해 압밀화되면서 농도분극 현상이 심화되어 막오염이 급격히 발생한 것으로 볼 수 있다. 그리고 낮은 TMP에서는 역세압력(2.00 kg_f/cm^2)이 유입압력(1.01~1.59 kg_f/cm^2)보다 크기 때문에 막표면에 부착되었던 오염물질이 쉽게 떨어져 J_{180}/J_0가 가장 높은 것으로 생각된다. 한편, J_{180}/J_0 및 $R_{f,180}$ 측면에서 분획분자량이 작은 C005와 C010의 최적 TMP이 M8과 M9의 최적 조건과 다른 것은 막의 기공의 차이일 것으로 생각된다. Fig. 5(c)에서 4종류의 탄소막에 대하여 V_T 측면에서 최적 TMP 조건을 알아보았다. 그 결과, 4종류의 막 모두 TMP가 증가할수록 많은 V_T를 얻을 수 있었다. 이러한 현상을 보이는 이유는 TMP가 증가함에 따라 구동력의 증가로 농도분극이나 막오염이 발생되기 전인 초기투과유속이 상승하여 V_T가 증가한 것으로 판단된다.

Figure 6은 4종류의 막에 대하여 운전시간에 따른 J/J_0의 변화를 나타낸 것이다. 분획분자량이 상대적으로 작은 M8과 M9막의 경우 TMP=1.59 kg_f/cm^2에서 J/J_0이 높게 유지되었으나, C005와 C010막의 경우 가장 낮은 TMP 조건에서 J/J_0이 가장 높게 진행되는 경향을 보이고 있다.

Figure 7은 4종류의 막에 대하여 운전시간에 따른 R_f의 변화를 나타낸 것이다. TMP가 낮을수록 R_f가

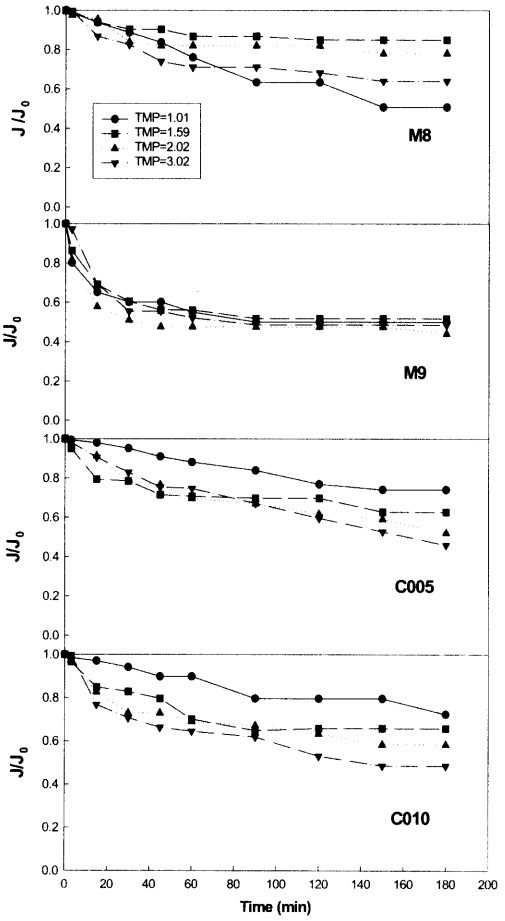


Fig. 6. Effect of TMP on the dimensionless permeate flux for the various tubular ceramic membranes (BT/FT= 0.083, Flow rate = 2 ℓ/min, ●: TMP = 1.01, ■: TMP = 1.59, ▲: TMP = 2.02, ▼: TMP = 3.02).

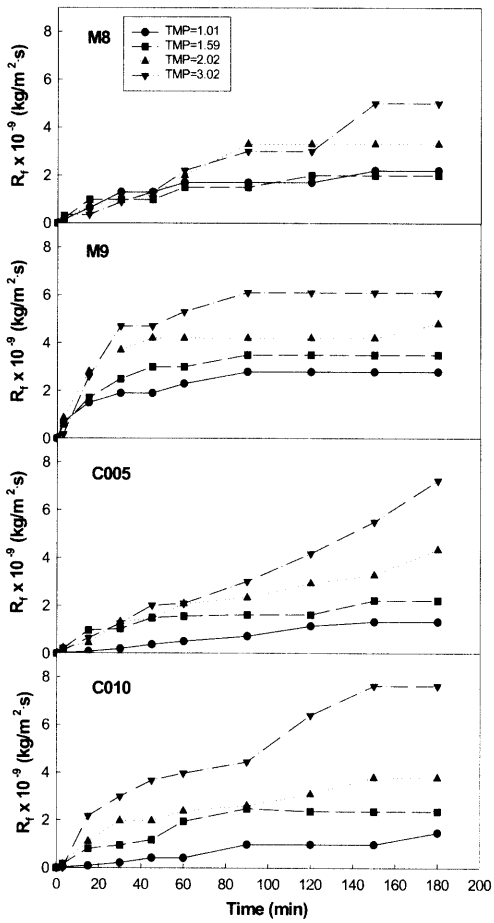
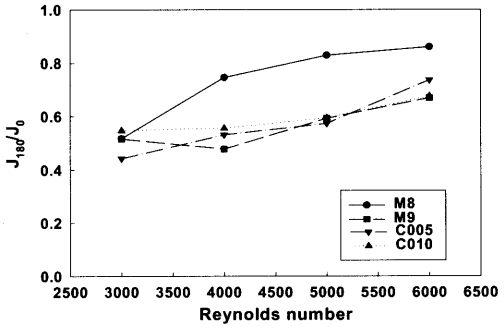
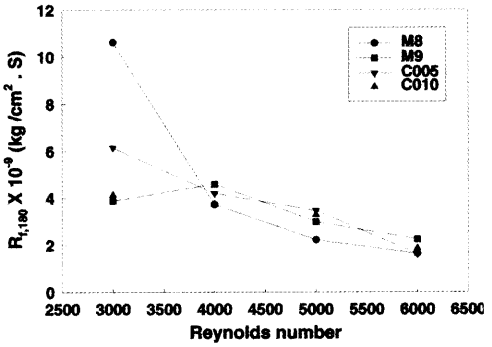


Fig. 7. Effect of TMP on the resistance of membrane fouling for the various tubular ceramic membranes (BT/FT = 0.083, Flow rate = 2 ℓ/min, ●: TMP = 1.01, ■: TMP = 1.59, ▲: TMP = 2.02, ▼: TMP = 3.02).

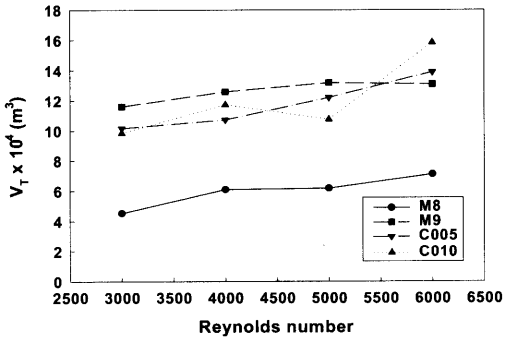
낮게 유지됨을 볼 수 있었다. 따라서 낮은 압력에서 운전하면 막오염이 덜 발생됨을 확인하였다. 한편, 정밀여과막에 해당되는 C010 막의 경우 다른 분리막과 비교하여 TMP의 변화가 상대적으로 가장 크게 R_f에 영향을 주고 있다. 이와 같은 결과는 분리막의 기공이 커질수록 압력 조건이 막오염에 크게 영향을 끼치는 것으로 볼 수 있다.



(a) Effect of Reynolds number on the dimensionless permeate flux.



(b) Effect of Reynolds number on the resistance of membrane fouling.



(c) Effect of Reynolds number on the total filtration volume.

Fig. 8. Optimal filtration conditions of Reynolds number after 3 hrs' operation (BT/FT= 0.083, TMP=1.5 kg_f/cm^2).

4.3. 유량변화의 영향

유량을 Reynolds 수로 환산하여 초기 투과유속(J)에 대한 최종 투과유속(J_0)측면에서 4종의 세라믹 한외여과막의 최적 운전조건을 Figure 8(a)에서 알아보았다. 그 결과 Reynolds 수가 증가할수록 J_{180}/J_0이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 원인은 높은 유량으로 발생한 난류가 막표면에 부착되었던 오염물질들을 탈착시켜, 막오염이 감소되고 투과유속이 증가된 것으로 생각된다. Figure 8(b)는 유량변화에 따른 $R_{f,180}$을

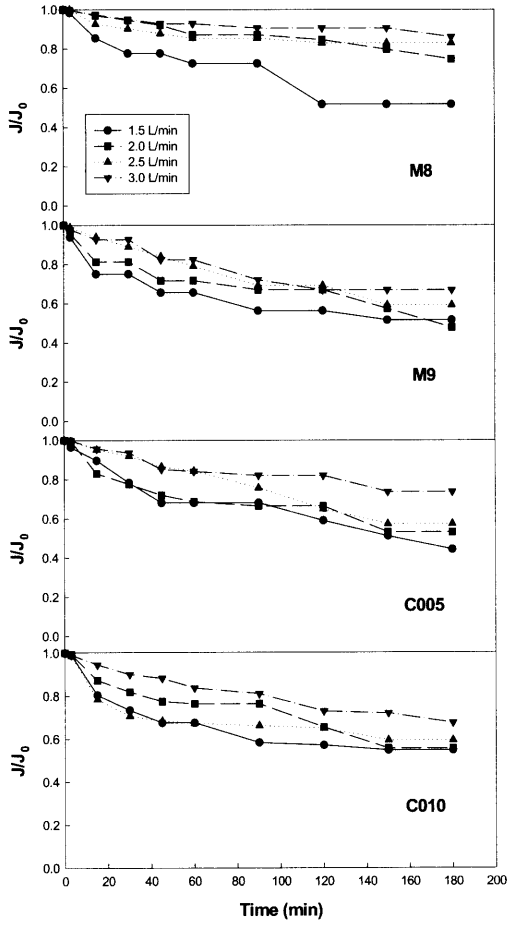


Fig. 9. Effect of flow rate on the dimensionless permeate flux for the various tubular ceramic membranes (BT/FT= 0.083, TMP= 1.5 kg_f/cm^2, ●: flow rate= 1.5 ℓ/min, ■: flow rate= 2.0 ℓ/min, ▲: flow rate= 2.5 ℓ/min, ▼: flow rate= 3.0 ℓ/min).

나타내었다. Reynolds 수가 증가될수록 $R_{f(180)}$이 감소되었다. 이와 같은 현상은 Reynolds 수가 증가할수록 막표면에서 유체의 속도가 증가하여 막표면으로 이동하는 용질이 전단력 등에 의한 역확산 현상으로 막오염에 의한 저항이 감소했기 때문이다. Figure 8(c)에서는 유량변화에 따른 V_T를 알아보았다. 그 결과, 분획분자량에 따라 다소 차이는 보이지만 4종류의 막 모두 Reynolds 수가 증가할수록 V_T 또한 증가하였다. 이와 같이 유량변화에 따른 최적운전조건을 알아본 결과, 유량이 증가할수록 $R_{f(180)}$이 감소하였으며 J/J_0와 V_T가 증가하는 경향을 보였다.

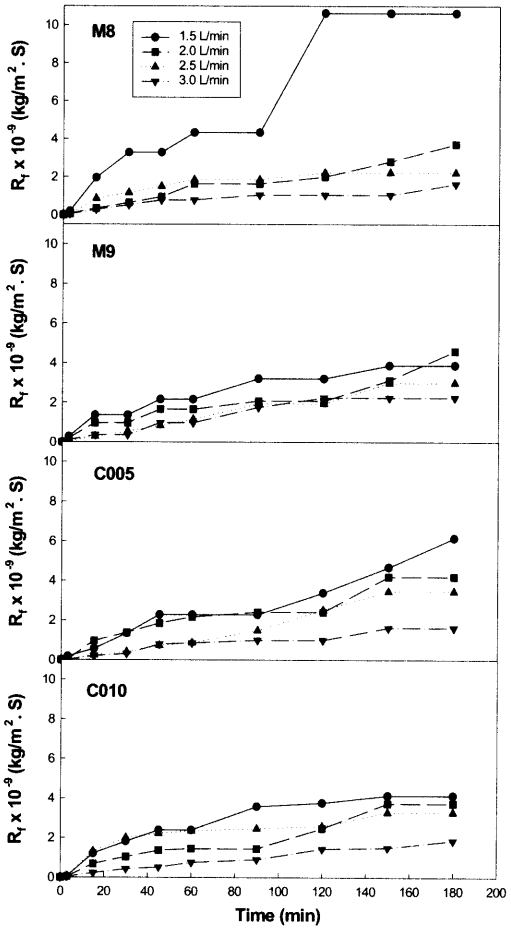


Fig. 10. Effect of flow rate on the resistance of membrane fouling for the various tubular ceramic membranes (BT/FT= 0.083, TMP= 1.5 kg_f/cm^2, ●: flow rate = 1.5 ℓ/min, ■: flow rate= 2.0 ℓ/min, ▲: flow rate= 2.5 ℓ/min, ▼: flow rate= 3.0 ℓ/min).

Figure 9는 4종류의 세라믹 분리막을 대상으로 시간에 따른 J/J_0의 변화를 나타낸 것이다. 4종류의 막 모든 경우에서 유량이 클수록 J/J_0이 높게 유지되는 현상이 나타났다. M8 분리막의 경우 다른 막과 비교하여 J/J_0이 유량 조건에 대한 영향을 가장 크게 받는 것을 알 수 있었다.

Figure 10은 운전시간에 따른 R_f를 나타낸 것이다. 그 결과, 유량이 증가할수록 막오염이 감소하여 막오염에 의한 저항이 감소하는 경향을 보였다. 한편, 본 연구에서 사용한 분리막 중 기공의 크기가 가장 작은 M8의 경우 유량의 변화가 상대적으로 가장 크게 R_f에 영향을 주고 있다. 이는 TMP의 변화 실험과는 정반대의 결과로, 기공이 작을수록 유량 조건이 막오염에 크게 영향을 끼치는 것으로 볼 수 있다.

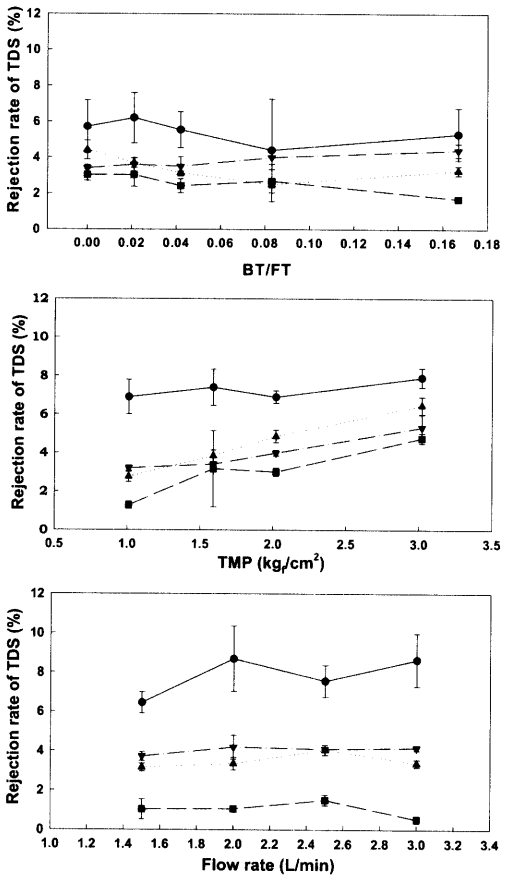


Fig. 11. Change of rejection rates of TDS as variation of N_2-back-flushing period, TMP, flow rate during operation for paper wastewater (●: M8, ■: M9, ▼: C005, ▲: C010, I: standard deviation).

4.4 세라믹 한외여과막의 오염물질 제거율

B제지회사의 방류수를 대상으로 막 종류에 따른 TDS의 제거율에 대한 역세척 주기 및 막간압력차, 유량의 영향을 Figure 11에 나타내었다. 세공의 크기가 다른 4종류의 탄소막 모두 총용존고형물이 10%이하의 낮은 제거율을 보였으며, 세라믹 분리막의 분획분자량에 따라 약간의 차이를 보였다. 한편, Figure 12에서 보는 바와 같이 역세척 주기 및 막간압력차, 유량이 탁도의 제거율에 미치는 영향을 살펴 본 결과, 운전조건이 다름에도 불구하고 모두 95% 이상의 높은 제거율을 보였다. 또한, 역세척 주기, 막간압력차, 유량이 화학적 산소요구량(COD_{cr})에 미치는 영향을 알아본 결과, Figure 13에서 보는 바와 같이 운전조건과 관계없이 분리막의 분획분자량에 따라 제거율의 차이가 확연하게 보였다. 분획분자량이 가장 작은 M8막이 모든 조건에서 평균 83% 이상의 높은 제거율을 보였으나, M9, C005, C010막은 평균 45%의 제거율을 보였다.

따라서, 본 연구에서 세라믹 한외여과막을 대상으로 제지폐수에 포함된 오염물질의 제거율을 조사해 본 결과, 역세척 주기 및 막간압력차, 유량과 같은 운전변수에 따라 제거율이 변하는 것이 아니라, 세라믹 분리막의 세공 크기가 제거율에 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다.

5. 결 론

분획분자량이 다른 4종의 탄소계 관형 세라믹 한외여과막으로 제지폐수 처리시 막오염을 제어하기 위하여, 운전 변수인 질소 역세척 주기(BT/FT) 및 막간

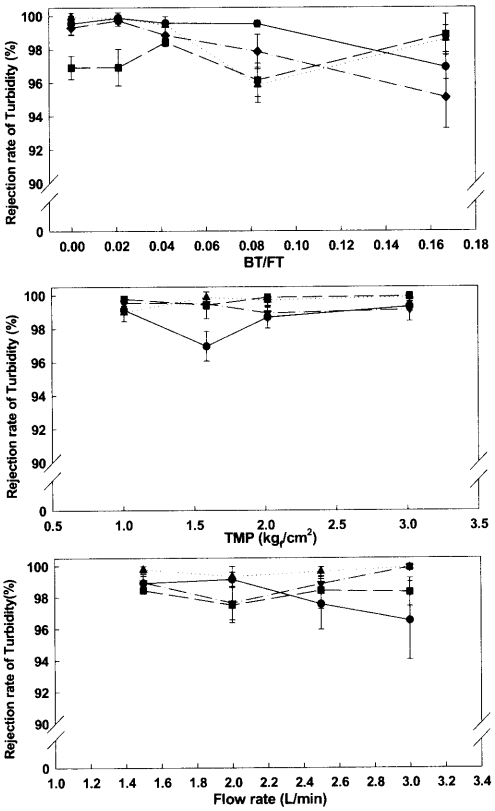


Fig. 12. Change of rejection rate of Turbidity as variation of N_2-back-flushing period, TMP, flow rate during operation for paper wastewater (●: M8, ■: M9, ▼: C005, ▲: C010, I: standard deviation).

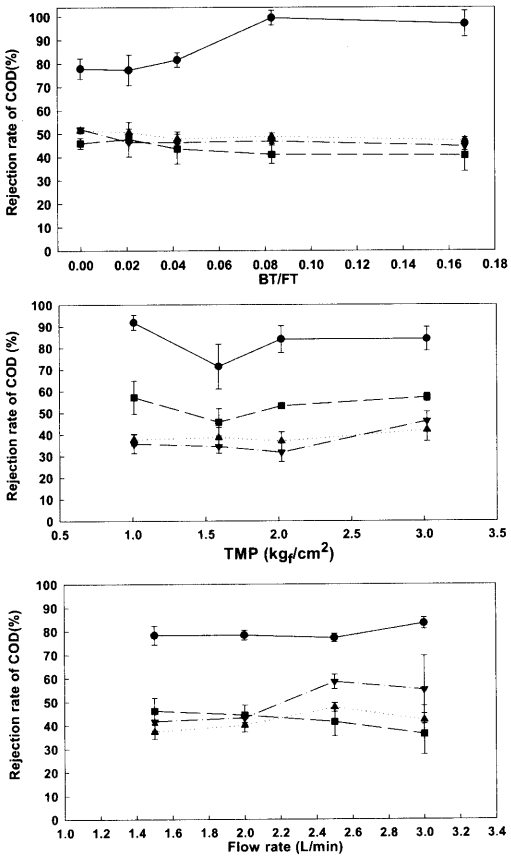


Fig. 13. Change of rejection rates of COD as variation of N_2-back-flushing period, TMP, flow rate during operation for paper wastewater (●: M8, ■: M9, ▼: C005, ▲: C010, I: standard deviation).

압력차 (TMP), 유량을 변화시키면서 투과유속을 측정하여 최적 운전조건을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

주기적인 질소 역세척을 수행하면서 역세척 주기의 영향을 살펴 본 결과, M8, C005, C010막은 BT/FT= 0.083일 때 최종 막오염에 의한 저항값 ($R_{f,180}$)이 최소였고, 초기투과유속으로 무차원화한 투과유속 (J/J_0)와 총여과부피 (V_T)가 가장 높았으므로 본 실험 범위 내에서 최적 질소 역세척 주기로 볼 수 있다. 그러나, M9막은 역세척 주기가 가장 짧은 BT/FT가 0.167일 때 $R_{f,180}$이 최소이었고, J/J_0와 V_T가 가장 높았다. TMP에 의한 영향에서 M8과 M9막의 경우 TMP= 1.59 kg_f/cm^2일 때, C005와 C010막은 TMP=1.01 kg_f/cm^2일 때 $R_{f,180}$이 최소였고, J/J_0가 가장 높게 유지하였다. V_T 측면에서 TMP의 영향을 살펴 본 결과, TMP가 증가할수록 V_T가 증가 하였다. 막오염 측면과 V_T 측면에서 공급 유량의 영향을 알아본 결과 M8, M9, C005, C010막 모든 경우에서 유량이 증가할수록 J/J_0와 V_T가 증가하고, $R_{f,180}$은 감소하는 경향을 보였다.

세라믹 분리막의 투과수와 원수의 수질을 조사하여 오염물질 제거율을 알아본 결과, 총용존고형물은 10%의 낮은 평균 제거율을 보였으나, 탁도는 95% 이상의 높은 제거율을 보였다. 한편, 화학적 산소요구량 (COD_{Cr})의 경우 분획분자량이 가장 작은 M8막이 모든 조건에서 평균 83% 이상의 높은 제거율을 보였으나, M9, C005, C010막은 평균 45%의 제거율을 보였다. 따라서, 본 연구에서 처리수의 탁도가 낮기 때문에 제지공정에 재이용이 가능할 것이며, M8의 경우 COD_{Cr}가 낮은 처리수를 얻을 수 있으므로 관개용수 및 화장실 용수로도 재이용이 가능할 것으로 판단된다.

감 사

본 논문은 1998년 한림대학교 지원 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. 안규홍, 권지향, "막분리를 이용한 중수도 기술", *화학공업과 기술*, **11(6)**, 32~37 (1993).
2. G. Tchobanoglous, J. Darby, K. Bourgeous, J. McArdle, P. Genest and M. Tylla, "Ultrafiltration as an advanced tertiary treatment process for municipal wastewater", *Desalination*, **119**, 315~322 (1998).
3. M. Cheryan and N. Rajagopalan, "Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction", *J. Membrane Sci.*, **151**, 13~28 (1998).
4. J. H. Roorda and J. H. J. M. van der Graaf, "Understanding membrane fouling in ultrafiltration of WWTP-effluent", *Water Science and Technology*, **41**(10-11), 345~353 (2000).
5. S. L. Li, K. S. Chou, J. Y. Lin, H. W. Yen and I. M. Chu, "Study on the microfiltration of Escherichia coli-containing fermentation broth by a ceramic membrane filter", *J. Membrane Sci.*, **110**, 203~210 (1996).
6. F. F. Nazzal and M. R. Wiesner, "pH and ionic strength effects on the performance of ceramic membranes in water filtration", *J. Membrane Sci.*, **93**, 91~103 (1994).
7. J. Altmann and S. Ripperger, "Particle deposition and layer formation at the crossflow microfiltration", *J. Membrane Sci.*, **124**, 119~128 (1997).
8. H, K. Vyas, A. J. Mawson, R. J. Bennett and A. D. Marshall, "A new method for estimating cake height and porosity during crossflow filtration of particulate suspensions", *J. Membrane Sci.*, **176**, 113~119 (2000).
9. W. Xi and S. U. Geissen, "Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration", *Water Research*, **35**(5), 1256~1262 (2001).
10. S. K. Karode, "Unsteady state flux response: a method to determine the nature of the solute and gel layer in membrane filtration", *J. Membrane Sci.*, **188**, 9~20 (2001).
11. U. Richter, W. Kohler, C. Cabassud and F. Sutter, M. Bouaifi, "Feed Cycling in Dead End Filtration", *Chemical Engineering & Technology*, **22**, 1029~1033 (1999).
12. T.W. Cheng, "Influence of inclination on gas-sparged cross-flow ultrafiltration through an inorganic tubular membrane", *J. Membrane Sci.*, **196**, 103~110 (2002).
13. W. Zhang and C. R. Ethier, "Direct pressure measurements in a hyaluronan ultrafiltration

concentration polarization layer", *Colloids and Surfaces A*, **180**, 363~73 (2001).
14. S. Bhattacharya and S. T. Hwang, "Concentration polarization, separation factor, and Peclet number in membrane processes", *J. Membrane Sci.*, **132**, 73~90 (1997).
15. M. Z. Sulaiman, N. M. Sulaiman and B. Abdellah, "Prediction of dynamic permeate flux during cross-flow ultrafiltration of polyethylene glycol using concentration polarization-gel layer model", *J. Membrane Sci.*, **189**, 151~165 (2001).
16. R. Rautenbach, G. Schock, "Ultrafiltration of macromolecular solutions and cross-flow microfiltration of colloidal suspensions. A contribution to permeate flux calculations", *J. Membrane Sci.*, **36**, 231~242 (1995).
17. H. K. Vyas, R. J. Bennett and A. D. "Marshall, Influence of operating conditions on membrane fouling in crossflow microfiltration of particulate suspensions", *International Dairy Jounal*, **10**, 477~487 (2000).
18. J. Cakl, I. Bauer, P. Doleek and P. Mikulasek, "Effects of backflushing conditions on permeate flux in membrane crossflow microfiltration of oil emulsion", *Desalination*, **127**, 189~198 (2000).
19. P. Srijaroonrat, E. Julien and Y. Aurelle, "Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by backflushing", *J. Membrane Sci.*, **159**, 11~20 (1999).
20. V. Kuberkar, P. Czekaj and R. Davis, "Flux enhancement for membrane filtration of bacterial suspensions using high-frequency backpulsing", *Biotechnology and Bioengineering*, **60(1)**, 77~87 (1998).
21. A. K. Zander and N. K. Curry, "Membrane and solution effects on solute rejection and productivity", *Water Research*, **35(18)**, 4426~4434 (2001).
22. D. A. Masciola, R. C. ViaderoJr. and B. E. Reed, "Tubular ultrafiltration flux prediction for oil-in-water emulsions: analysis of series resistances", *J. Membrane Sci.*, **184**, 197~208 (2001).
23. S. Vigneswaran, S. Boonthanon and H. Prasanthi, "Filter backwash water recycling using cross-flow microfiltration", *Desalination*, **106**, 31~38 (1996).
24. G. Gesan-Guiziou, E. Boyaval and G. Daufin, "Critical stability conditions in crossflow microfiltration of skimmed milk: transition to irreversible deposition", *J. Membrane Sci.*, **158**, 211~222 (1999).
25. H. Carrere, F. Blaszkow and H.R. de Balmann, "Modelling the clarification of lactic acid fermentation broths by cross-flow microfiltration", *J. Membrane Sci.*, **186**, 219~230 (2001).
26. M. Cheryan, "Ultrafiltration handbook" , Technomic Publishing Co., Lancaster, Pennsylvania (1986).
27. A. D. Eaton, L. S. Clesceri, and A. E. Greenberg, "Standard method for the examination of water and wastewater, 9th Ed" , APHA, NW Washington, DC (1995).