

오일 함유 폐수 처리를 위한 전기정밀여과 공정 특성

최 왕 규[†] · 이 재 원 · 이 근 우

한국원자력연구소 핵화학연구팀, 대전시 유성구 사서함 105

(2002년 9월 6일 접수, 2002년 10월 11일 채택)

Characteristics of Crossflow Electro-microfiltration Process for Treatment of Oily Waste Water

Wang Kyu Choi[†], Jae Won Lee, and Kune Woo Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, P.O.Box 105, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

(Received September 6, 2002, Accepted October 11, 2002)

요 약 : 원자력 분야를 포함하는 다양한 산업에서 발생하고 있는 오일 함유 폐액의 처리에 있어서 전기여과 막 공정의 적용성을 평가할 목적으로 폴리프로필렌 정밀여과막을 사용한 모의 오일 에멀전 폐액의 막 여과 실험을 수행하였다. 이때 투과 플럭스에 대한 전기장의 효과 및 투과 플럭스에 영향을 주는 주요 인자들로써 막간 차압, 교차흐름 유속 및 오일 에멀전 농도의 영향을 고찰하였다. 전기장을 가해주는 전기정밀여과 공정은 기존의 전기장을 사용하지 않는 막 여과 공정에 비해서 막 오염 문제를 현저히 개선함으로써 투과 플럭스가 크게 향상되었으며 장기간의 조업시에도 상당한 투과 플럭스의 유지가 가능함을 보였다.

Abstract : Experimental study on the crossflow electro-microfiltration of simulated oil emulsion waste water was carried out with polypropylene microfiltration membrane to evaluate the applicability of electrofiltration process in the treatment of oily waste water generated from many industries including nuclear field. The effects of electric field strength, transmembrane pressure, crossflow velocity, and oil emulsion concentration on the permeate flux were investigated. In electro-microfiltration process using the external electric field, significant enhancement of permeate flux was achieved by diminishing membrane fouling and it was shown that considerable permeate flux can be maintained for long-term operation compared with conventional membrane filtration process without an electric field.

Keywords : electro-microfiltration, membrane fouling, external electric field, permeate flux, oil emulsion

1. 서 론

산업 폐기물로 발생되는 오일 에멀전 폐액은 처리하지 않고 방류할 경우 심각한 환경 오염을 초래하므로 법적으로 엄격히 규제하고 있다. 이 오일 함유 폐액은 다양한 방법으로 처리가 가능하지만, 장치가

비교적 간단하고 처리효율이 우수하며 에너지 소비가 작은 분리막 기술을 이용하는 공정이 폭넓게 응용되고 있다.

막 분리기술은 다양한 산업 분야에서 광범위하게 사용되고 있지만 막 오염 현상은 많은 분야에서 지속적으로 발생하는 문제로 대두되고 있다. 분리막으로 오일 폐액 등 미세한 입자를 포함하는 현탁액을 처리하는 경우 미세 입자 및 유기성 불순물 등에 의

[†]주저자(e-mail : nwkchoi@kaeri.re.kr)

한 막오염 및 농도 분극화 현상이 필연적으로 발생하여 투과유속의 감소와 막수명의 단축이라는 문제점을 동반하게 된다[1-3].

막 여과에 사용되는 폴리프로필렌(PP) 다공성 분리막의 경우 산, 알칼리에 대한 내화학성 및 기계적 성질이 우수하며 다른 고분자막에 비해 상대적으로 높은 열적 안정성을 지니고 있으나 막의 소수 특성 때문에 일부 영역에만 제한적으로 사용되고 있다. PP 정밀여과막을 오일 에멀전 폐수처리에 적용할 때 가장 큰 문제점은 오일이 여과막과의 상호 작용에 의해 순간적으로 막 기공 및 표면에 비가역적으로 흡착되어 막 기공의 크기가 감소하게되며, 이로 인해 용매 이동에 대한 저항으로 작용하여 막 투과 플럭스의 감소를 초래함으로써 공정의 성능을 감소시키는 것이다. 따라서 정밀여과막에 의한 오일 함유 폐액의 처리를 위해서는 막 오염 물질을 용이하게 제거할 수 있거나 막 오염을 감소시킬 수 있는 기술이 개발되어야 한다.

막 오염의 제어 및 농도분극 현상을 최소화시켜 막 분리 효율을 증가시키기 위한 방법으로써 처리 대상 공급액의 전처리, 여과막의 세척, 여과막 표면 개질 및 물질전달 향상 등의 다양한 분야 등에서 연구가 매우 활발히 진행되어 왔다. 이러한 몇 가지 분야 중에서 외부 전장을 가해줌에 의한 막 오염 제어 연구가 진행되고 있으며, 일부 연구 결과는 외부 전기장을 걸어줌에 의하여 현저한 막 투과 효과의 증가가 얻어졌음을 보고하고 있다[4-8].

교차흐름 전기여과 시 막 투과 플럭스에 영향을 주는 인자는 통상의 교차흐름 막 여과에서 영향을 주는 인자들과 동일하지만 이 경우에 있어서는 외부에서 가해진 전기장이 전기적 영향을 미치게 된다고 알려져 있다. 이들 영향 때문에 교차흐름 유속과 같은 일부 인자들은 통상의 교차흐름 막 여과와는 다르게 전기여과에 있어서의 막 투과 플럭스에 영향을 미칠 수 있다[9]. 입자들의 침적 특성은 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 격막 또는 케이크 층에 바로 근접한 입자에 미치는 힘의 평형으로 표현될 수 있으며 [10], 이들 힘의 평형은 투과 흐름의 방향으로 미치는 힘을 포함하고 있다. 이들 힘 중에서 막 투과 플럭스에 대한 전기장의 효과는 주로 전기 이동, 즉 인가된 외부 전기장의 영향하에서 이루어지는 입자의 이동에 기초를 두고 있다[5,11]. 전기장은 하전된 입자의 진행방향에 영향을 미침으로 인해 입자가 여과막으로 침적되는 것을 억제할 수 있다. 수용액 내에서 음으로 하전되어 음의 제타 전위를 갖게되는 입자는 음의 전기이동도를 띠게 되므로 양으로 하전된 전극으로 이동하게 되는 원리를 이용한 전기여과에 의하여 막 오염의 억제와 함께 증진된 막 투과 플럭스를 나타내면서 효과적으로 분리할 수 있다.

대체로 전기장이 가해지지 않은 계에서와 비교해 볼 때 전기여과에 있어서 막 투과 플럭스의 증진은 입자 및 격막의 제타전위, 전기장의 강도 및 인가된 압력에 의존하며, 이들의 영향은 여과 막 및 처리 대상 용액의 특성에 따라 차이가 있다. 외부 전기장은

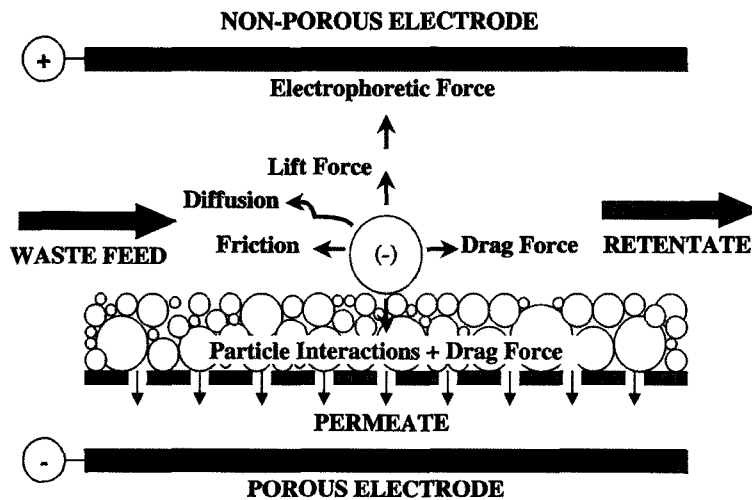


Fig. 1. Concept of crossflow electrofiltration.

폐액의 막 여과 시에 비교적 흔히 적용될 수 있으나 아직까지도 폐액의 막 여과에 있어서 막 투과 플럭스에 미치는 전기장의 효과에 관한 연구는 비교적 광범위하게 이루어지지 않고 있으며, 특히 오일 에멀전과 같은 오일 함유 폐액의 정화에 대한 전기장의 효과는 극히 일부에서만 연구가 수행되고 있을 뿐이다[4,11].

본 연구에서는 실제 원자력 산업에서 발생하고 있는 오일 함유 방사성 폐액의 처리에 있어서 전기여과막 공정의 적용성을 평가할 목적으로 PP 정밀여과막을 사용한 모의 오일 에멀전 폐액의 전기여과 거동을 조사하였다. 이때 투과 플럭스에 대한 전기장의 효과 및 플럭스의 영향을 주는 주요 인자들로서 막간차압, 교차흐름 유속 및 오일 에멀전 농도의 영향을 고찰하였고, 외부 전기장을 가하지 않은 기존의 막 여과 공정에서의 막 투과 플럭스를 비교하여 본 전기화학적 막 여과 공정의 성능을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

오일 에멀전 폐액의 막 분리를 위해 평균 기공 크기가 $0.1 \mu\text{m}$ 이고 두께가 $87 \mu\text{m}$ 인 평판형 PP 정밀여과막 (AKZO NOBEL Co.)을 사용하였다. 오일 에멀

전 제조에는 n-dodecane (Fluka)을 사용하였고, 투과액 중의 n-dodecane 함유량을 측정하기 위해서 추출제로 dichloromethane (Junsei Chemical Co.)을 사용하였다.

2.2. 오일 에멀전 제조

본 실험에서 사용한 오일 에멀전은 n-dodecane을 한외여과막으로 처리한 2 리터의 초순수 (Milli-Q로 제조된 순수)를 다시 한외여과막으로 처리에 원하는 오일 에멀전의 농도가 되도록 일정량을 희석한 후 magnetic drive pump를 통해 약 10분 동안 순환시켜 비교적 균일한 일차 오일 에멀전 (부피 평균 입경 $10.5 \mu\text{m}$)을 제조하고, 250 cc 용량의 비이커에 분취한 다음 초음파 유화기 (Ultrasonic Homogenizer 4710 Series, Cole Parmer)를 사용하여 부피 평균 입경이 $1.7 \sim 2 \mu\text{m}$ 인 오일 에멀전을 제조하였다. 오일 에멀전의 크기는 입도분석기(Coulter Multisizer, V.C.U. VWII, Coulter Electronics Ltd.)를 사용하여 측정하였다. 제조된 오일 에멀전 용액의 pH는 6이고, 제타 전위(Zeta Plus, Brookhaven Instrument Corporation)는 -53 mV 이었다. 오일 에멀전은 실험 기간동안 안정함을 보였다.

2.3. 실험 장치 및 방법

본 연구에서 사용한 실험장치는 Fig. 2에 수록하였다. 전기여과 모듈의 몸체는 고밀도 폴리에틸렌

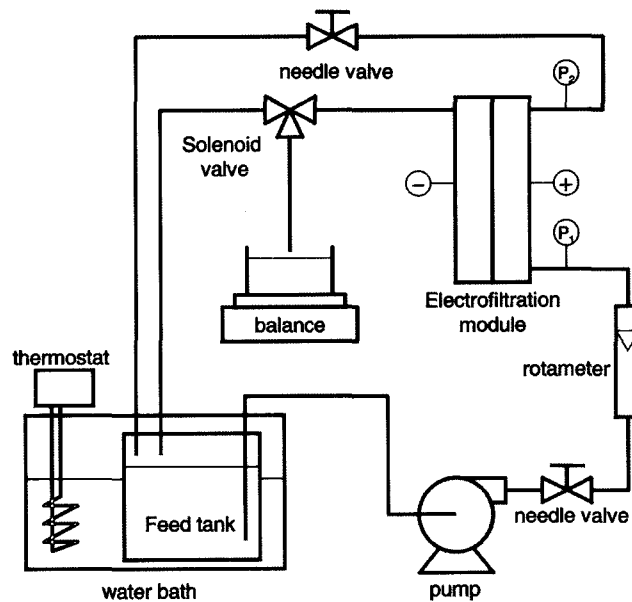


Fig. 2. Schematic diagram of the crossflow electrofiltration equipment.

(HDPE)으로 제작하였고 전해 반응으로 생성되는 기체를 배출할 수 있는 구조를 갖도록 하였다. 한쪽 전극은 백금판으로써 HDPE 몸체와의 기밀을 유지하기 위해 백금판과 HDPE 몸체 사이에 유연성이 있는 Viton 시트를 사용하였다. 상대 전극으로는 stainless steel mesh를 사용하였으며, PP 정밀여과막 (유효 투과면적 : 24 cm²)은 이 mesh 전극 위에 위치시켜 용액의 투과에 영향을 미치지 않도록 하였다.

오일 에멀전의 전기여과 실험은 오일 에멀전 폐액의 온도가 25℃로 일정하게 유지되는 조건 하에서 외부에서 가해주는 전기장의 세기, PP 막을 통해서 생기는 막간 차압, 교차흐름 유속 및 오일의 농도를 변화시켜가며 수행하였다. 이때 전기장의 세기는 직류전원 공급장치(Digital Regulated DC Power Supply, 대도 전자)에 의해 150 V/cm (교차 흐름 간극이 2 mm인 전기여과 모듈에 30 V의 전압을 가해준 것에 해당) 까지 변화시켰으며, 막간 차압은 30 psi, 교차흐름 유속은 약 0.7 m/s, 그리고 오일의 농도는 1000 ppm까지 변화시켰다. 막 여과에 사용한 PP 막은 여과실험 전에 메탄올을 함침시킨 후 사용하였다.

투과 용액의 플럭스는 일정시간 간격으로 전자저울을 사용하여 측정함과 동시에 투과액 중의 n-dodecane의 함유량을 측정하기 위해서 일정량을 채취하였고, 나머지 투과액은 곧바로 공급조로 재 투입하여 공급조 내에서 에멀전의 농도변화가 최소화 되도록 하였다.

투과액 중의 n-dodecane의 함유량은 시료 5 ml에 dichloromethane 5 ml를 넣은 다음 충분히 혼합 후 정치시켜 유기층에 용해된 n-dodecane을 기체크로마토그래피 (GC-14A, Shimazu)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 순수의 막여과 거동

중앙에서 공급되는 탈염수를 초순수 제조 장치 (Milli-Q, Millipore)를 사용하여 Milli-Q 순수 (18.2 MΩ·cm)를 제조하였으며, 이 Milli-Q 순수의 여과막 투과 거동을 PP 여과막을 사용하여 살펴보았다. 이때 공급 용액의 온도는 25℃로 유지하였으며, 유속은 0.58 m/sec, 막간 차압은 20 psi가 되도록 하였다.

외부 전기장을 인가해 주었을 때와 그렇지 않았을 때 Milli-Q 순수에 대한 막여과 거동은 Fig. 3에 수록하였다.

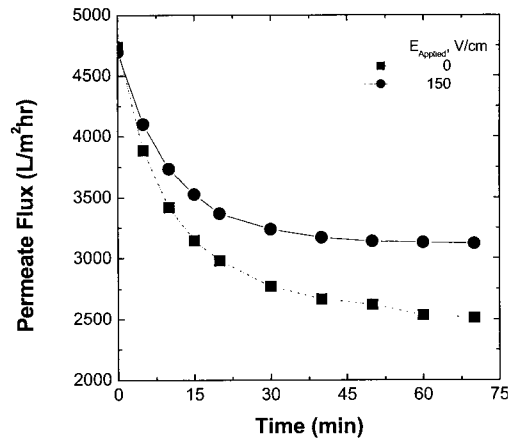


Fig. 3. The effect of electric field on the decay of permeate flux for Milli-Q water.

Milli-Q 순수에 대한 막 여과 시 외부전기장의 유무를 막론하고 투과 플럭스는 급격히 감소된다. 외부 전기장을 가해준 경우와 그렇지 않은 경우의 투과 플럭스 차이는 그다지 크지는 않지만 외부 전기장을 가해 주는 경우가 가해 주지 않는 경우에 비해 초기 투과 플럭스의 감소율이 작음을 보여준다. 또한 외부 전기장을 가해 주는 경우에는 약 60분이 지난 후에 약 3,100 l/m²h의 정상상태의 투과 플럭스를 유지한 반면에 전기장을 가해 주지 않은 경우에는 투과 플럭스의 감소 속도는 시간이 지남에 따라 점점 감소되고 있기는 하지만 지속적으로 감소되는 경향을 나타내고 있고, 60분 후의 투과 플럭스는 약 2,500 l/m²h를 나타내고 있다. 이러한 결과로부터 실험실에서 초순수를 사용한다 할지라도 눈에 보이지 않는 미세한 입자로 인하여 막 여과 시 점진적인 막의 오염은 피할 수 없으며, 막 여과의 단점이 여기에 있음을 알 수 있다.

대부분의 하전된 입자는 전기여과 시 외부 전기장을 걸어주게 되면 막 표면에서 쫓겨나게 되어 막의 오염이 억제될 수 있다. 그러나 Fig. 4에서 보듯이 Milli-Q 순수의 막 여과 시 외부 전기장을 걸어 주는 경우에 있어서도 투과 플럭스는 어느 정도까지 감소되고 있다. 이는 전기장에 의해서도 전혀 영향을 받지 않는 중성 입자들 또는 전기장에 의해서 영향을 받는 하전된 입자들이 격막을 통해 다공성 전극 쪽으로 이동될 때 완전히 빠져나가지 못하고 기공 내에 갇히게 됨에 따라 막 기공이 막히는 연유에 의한 것으로 생각된다. 따라서 상업화 규모의 설비와 같

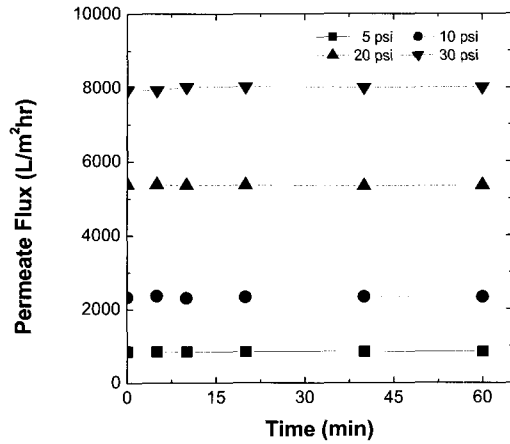


Fig. 4. The permeate flux for ultrapure water treated by ultrafiltration of Milli-Q water in crossflow electro-microfiltration.

이 펌프 및 배관 계통으로 구성된 대 용량 여과장비에 있어서는 공급액이 아무리 깨끗하다 할지라도 회전 및 막걸 부위를 통한 이물질의 생성 등으로 인하여 막 기공의 막힘은 피할 수 없다고 보아야 한다. 본 실험에서와 같이 회전 부위 등이 소규모로 존재하는 실험실적 규모의 장치에서는 이러한 기공 막힘 현상은 피할 수도 있다. 결국, 여기에 제시된 결과는 교차 흐름 여과에 있어서 전기장의 명확한 이점뿐만 아니라 무한히 희석된 계일지라도 농도분극에 의해서 여과 용량이 손실되는 미세 기공 막의 민감성을 잘 설명하고 있음을 알 수 있다.

본 연구에서는 오일 에멀전 폐액의 전기여과 시 기저 용액으로 사용하는 초순수에 포함된 미세 입자들의 영향을 최소화할 수 있는 방안을 찾기 위하여 Milli-Q 순수를 한외여과막을 사용하여 이차 처리한 초순수에 대하여 전기여과 실험을 수행하였다. 이때 공급 용액의 온도는 25°C, 유속은 0.58 m/sec로 유지한 상태에서 막간 차압에 따른 막 투과 플럭스의 거동을 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 4에 수록하였다. 한외여과막으로 처리한 초순수의 전기여과 시 투과 플럭스의 감소는 전혀 없으며, 막간 차압의 증가에 따라 투과 플럭스가 선형적으로 증가함으로써 전형적인 압력 구동에 의한 막분리 거동을 잘 나타냄을 알 수 있다. 따라서 한외여과막으로 처리한 순수에는 막의 오염을 야기시키는 미세 입자가 거의 존재하지 않음을 알 수 있고, 이후 한외여과막으로 처리한 순수를 사용하여 제조한 모의 오일 에멀전 폐액

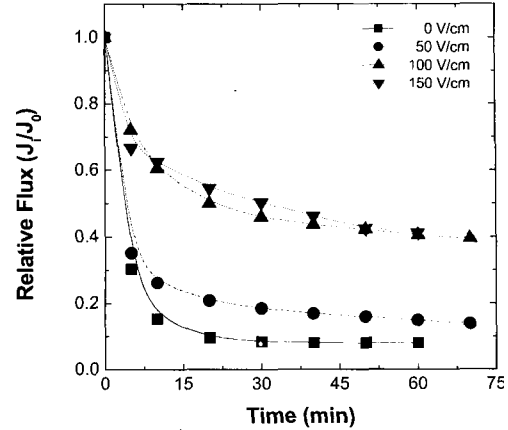


Fig. 5. The effect of electric field on the decay of relative permeate flux in electro-microfiltration of simulated oil emulsion waste water with oil emulsion concentration of 250 ppm, transmembrane pressure of 30 psi and crossflow velocity of 0.69 m/s.

의 막여과 시 이들 입자에 의한 영향은 거의 무시할 수 있다.

3.2. 오일 에멀전 폐액의 막여과 거동

PP 정밀여과막을 사용하여 오일 에멀전 폐액의 전기여과 거동을 조사하였으며, 이를 위하여 모의 오일 에멀전 용액을 대상으로 외부에서 가해진 전기장의 세기, 교차흐름 유속, 막간 차압 및 오일 에멀전의 농도 등 몇 가지 운전인자가 오일 에멀전 용액의 전기여과에 미치는 영향을 각 실험 조건에서 투과 플럭스의 측정 및 투과액 품질의 분석을 통해 조사하였다.

3.2.1 전기장의 영향

오일 에멀전의 농도가 250 ppm인 모의 폐액의 전기여과 시 외부 전기장 세기가 투과 플럭스에 미치는 영향을 조사하였다. 이때 막간 차압은 20 psi이고 유속이 0.69 m/s인 조건에서 전기장의 세기를 50, 100, 150 V/cm로 변화시켜가며 투과 플럭스를 측정하였으며, 이 결과를 외부 전기장을 걸어 주지 않은 경우와 비교하여 Fig. 5에 수록하였다.

전기장을 가해주지 않은 상태에서는 여과가 시작됨과 동시에 오일 에멀전에 의해서 여과막이 급속하게 오염됨으로 인해 투과 용액의 투과 플럭스가 급격하게 감소되는 경향을 나타내었으며, 여과가 진행

됨에 따라 투과 플럭스는 점진적으로 감소하여 초기 투과 플럭스의 약 8% 정도까지 감소함을 보여주고 있다. 반면에 외부 전기장을 가해 주는 경우, 초기 투과 플럭스의 감소율은 전기장을 가해 주지 않았을 경우와 비교해서 현저히 줄어들고 있다. 전기장의 세기가 증가함에 따라 투과 플럭스의 감소율은 점점 줄어들며, 전기장의 세기가 100 V/cm 이상에서 투과 용액의 플럭스 거동은 더 이상 큰 차이가 없었으며 70분간의 조업 후에도 초기 플럭스의 약 40%를 유지함으로써 전기장을 걸어 주지 않았을 때보다 여과 성능이 월등하게 향상되는 것으로 나타났다.

외부 전기장이 걸리는 경우 격막을 통하여 두 전극 사이에 흐르는 전류는 Ohm의 법칙에 따라 처리 대상 용액의 전기전도도에 비례한다. 본 실험에서 사용한 오일 에멀전 용액의 전기전도도는 1.45 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이며, 전기여과 시 흐르는 전류는 전기장의 세기에 무관하게 약 20 mA로 나타났다. Huotari 등[4]에 따르면 전기전도도가 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하에서 수배의 투과 플럭스 증진효과를 얻을 수 있다고 보고하였으며, 본 실험 조건은 이를 만족함을 알 수 있다. 그러나 실제 오일 함유 폐액은 다양한 유기물 및 무기 염 등이 포함되어 용액의 전기전도도가 크게 다를 수 있으므로 이러한 조건에서의 심도 있는 연구가 더 필요하다.

3.2.2 막간 차압의 영향

막간 차압이 오일 에멀전 폐액의 전기 여과에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 오일 에멀전의 농도 250 ppm, 전기장의 세기 150 V/cm, 그리고 교차흐름 유속이 0.1, 0.31 및 0.69 m/s로 일정하게 유지된 조건에서 막간 차압을 10 psi에서 30 psi까지 변화시켜가며 투과 플럭스를 측정하였고, 이 결과는 Fig. 6에 수록하였다.

일정한 교차흐름 유속 조건하에서 막 여과 초기의 투과 플럭스는 막간 차압이 증가할수록 급격히 증가하였다. 이와 동시에 여과 초기에 막오염 속도도 막간 차압의 증가에 따라 급격히 증가되는 경향을 보여주고 있다. 막간 차압이 10 psi 에서는 90분간의 조업기간을 통해서도 거의 막 오염이 없이 초기 상태의 투과 플럭스를 거의 유지하는 반면에 20 psi 이상에서는 여과가 시작됨과 동시에 막 오염이 급격히 발생함으로써 투과 플럭스도 급격히 감소되어 30~40분 경과 후에는 막간 차압이 클수록 투과 플럭스가 작아지는 결과를 보여주고 있다. 또한 막간 차압

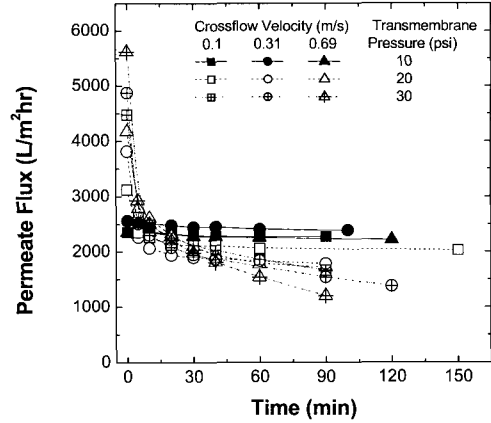


Fig. 6. The effect of transmembrane pressure on the decay of permeate flux in electro-microfiltration of simulated oil emulsion waste water with variation of crossflow velocity.

이 20 psi 이하에서는 일정 시간 후에 정상상태의 플럭스에 도달하는 반면에 30 psi에서는 지속적으로 투과 플럭스가 감소하고 있음을 볼 때, 본 PP 막에 의한 오일 에멀전의 분리 시 20 psi 이하에서의 조업이 효과적임을 알 수 있다. 막간 차압이 증가할수록 궁극적인 투과 플럭스가 감소되고 막 오염이 증가되는 현상은 압력이 높을수록 표면에 침적되는 오염물질이 압밀화되면서 농도분극 현상이 심화되는 것으로 볼 수 있다[12].

3.2.3. 교차흐름 유속의 영향

교차흐름 유속의 영향을 파악하기 위해서 막간 차압이 20 psi로 일정하게 유지되는 조건 하에서 오일 에멀전의 농도가 500 ppm이고, 전기장의 세기가 150 V/cm로 인가되었을 때 교차흐름 유속의 변화가 투과 용액의 플럭스에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위하여 교차흐름 유속을 0.1, 0.31 및 0.69 m/s로 변화시켜가며 이때의 투과 플럭스를 측정하였으며, 이 결과를 외부 전기장이 가해지지 않은 조건의 교차흐름 유속이 0.69 m/s에서 측정된 결과와 비교하여 Fig. 7에 수록하였다.

일반적으로 전기장이 가해지지 않은 경우의 막 여과에 있어서는 교차흐름 유속이 증가함에 따라 전단력이 증가되고, 이 전단력에 기인한 수력학적 확산이 증진됨으로써 막 오염에 의한 저항이 감소되어 투과 플럭스가 증가된다[12-14]. 그러나 본 실험에서의 전기장이 가해지는 경우에는 전기장이 없는 경우

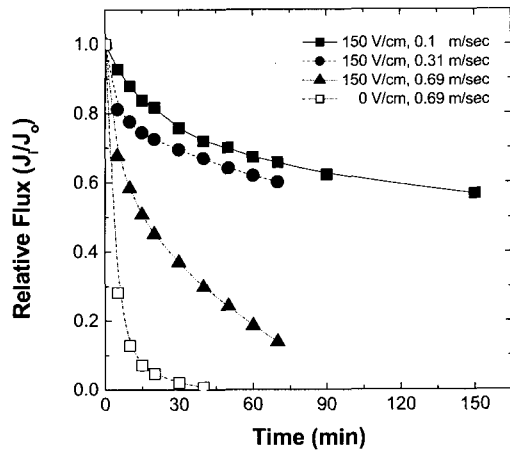


Fig. 7. The effect of crossflow velocity on the decay of relative permeate flux in electro-microfiltration of simulated oil emulsion waste water with oil emulsion concentration of 500 ppm and trans-membrane pressure of 20 psi.

와는 반대로 교차흐름 유속이 감소함에 따라 투과 플럭스의 감소율이 낮아져서 막 투과 성능이 크게 향상됨을 보여주고 있다. Fig. 5의 결과로부터 고찰한 바와 같이 전기장이 가해지는 경우의 투과 플럭스 감소율은 전기장이 가해지지 않은 경우에 비해 낮아지며 상당한 수준의 투과 플럭스가 유지되어 막 여과 성능이 개선되었음을 보여주고 있지만 오일 농도 조건이 2배로 증가되어 500 ppm의 오일 에멀전을 함유하는 용액에 대한 막 여과의 경우 교차흐름 유속이 0.69 m/sec에서 전기장의 세기를 150 V/cm로 가해 주더라도 투과 플럭스 감소 추세로 볼 때 약 2시간 이후에는 투과 플럭스가 거의 0에 근접할 것으로 보인다. 그러나 동일한 전기장 세기에서 교차흐름 유속이 0.31 m/sec 이하로 감소됨에 따라 투과 플럭스의 감소율은 현저하게 낮아졌으며 초기 투과 플럭스의 50% 이상을 유지하면서 장기간 조업이 가능할 것으로 보여진다.

전기장 하에서 투과 플럭스의 증진은 오일 에멀전 입자가 하전된 전극으로 대부분 끌려오게 되어 막 오염이 억제됨에 기인한다. Huotari 등[4]에 따르면 전기장의 세기가 임계값 이상일 때 입자들은 전극으로 끌려오게 되어 전극 부근에서의 입자의 농도가 높아지게 되며, 이런 상황에서 유속이 증가함에 따라 여과막 쪽으로 입자의 확산 이동이 증가되어 투과 플럭스가 낮아지는 결과를 초래할 수 있다고

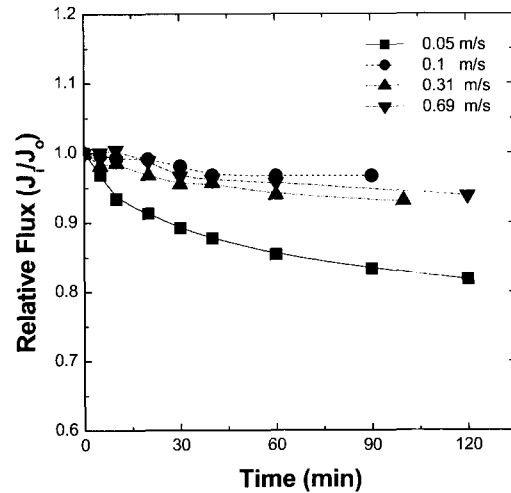


Fig. 8. The effect of crossflow velocity on the decay of relative permeate flux in electro-microfiltration of simulated oil emulsion waste water with oil emulsion concentration of 250 ppm and trans-membrane pressure of 10 psi.

하였다.

오일 에멀전의 농도가 250 ppm이고 전기장 세기가 150 V/cm 이며, 막간 차압이 10~30 psi로 일정하게 유지되는 조건하에서 교차흐름 유속의 영향을 Fig. 6의 결과를 통해 다시 고찰하였다. 오일 에멀전 용액의 투과 플럭스 거동은 막간 차압에 따라 상이한 거동을 나타내었다. 막간 차압이 20 psi 이상인 조건에서 교차흐름 유속이 증가할수록 막 여과 초기의 투과 플럭스는 증가하였으나 30~40분 경과 후에는 반대의 현상을 보여주었다. 막간 차압이 10 psi인 경우에 있어서 오일 에멀전 폐액의 전기여과 시 투과 플럭스는 여과 초기의 플럭스가 비교적 장시간의 조업 기간 동안에도 그대로 유지되면서 비교적 유속과는 무관한 경향을 보여주고 있다. 그러나 Fig. 8에 수록한 바와 같이 교차흐름 유속이 0.1 m/s (부피 유속 0.5 ℓ/min에 해당) 보다 작게되면 오히려 투과 플럭스가 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 교차흐름 유속이 0.05 m/s (부피 유속 0.25 ℓ/min에 해당)인 조건에서 전기여과 실험을 수행하는 경우 막을 통한 투과액의 유속이 약 0.125 ℓ/min으로써 공급측의 국부적인 오일 에멀전 농도가 입구에서의 초기 농도의 약 2배로 증가하게 되고 이는 Fig. 7의 결과를 통해서 고찰했던 바와 같이 초기 오일 에멀전의 농도가 500 ppm 이었을 때의 막 여과 시 막의 오염속도가

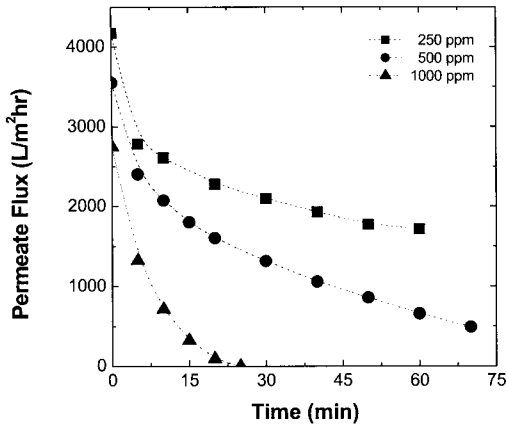


Fig. 9. The effect of oil concentration on the decay of permeate flux in electro-microfiltration of simulated oil emulsion waste water with transmembrane pressure of 20 psi and crossflow velocity of 0.69 m/s.

250 ppm 이었을 때와 비교해서 훨씬 증가했던 결과를 상기해볼 때 이는 국부적인 오일 에멀전 농도의 증가로 인해 투과 플럭스가 오히려 감소하는 것으로 판단된다. 따라서 전기여과 시 막 오염이 최대한 억제될 수 있도록 공급액의 유속과 투과 플럭스와의 관계를 고려해야 하며, 다른 한편으로 막 여과에 있어서 매우 낮은 교차흐름 유속의 사용은 축 방향 압력강하를 감소시킴으로써 상업 규모로의 적용에 있어서는 문제가 될 수 있으므로[4,9] 처리 규모에 따른 적절한 조업 조건의 설정이 요구된다.

3.2.3. 오일 에멀전 농도의 영향

전기장 세기가 150 V/cm이고, 막간 차압이 20 psi, 유속이 0.69 m/s로 일정하게 유지되는 조건 하에서 오일 에멀전의 농도가 투과 용액의 플럭스에 미치는 영향을 조사하였으며, 이 결과는 Fig. 9에 수록하였다.

오일 에멀전의 농도가 증가함에 따라 투과 용액의 플럭스가 급격하게 감소하는 경향을 보여주고 있다. 오일 에멀전의 농도가 250 ppm인 경우에 있어서 투과 용액의 플럭스는 일정 시간이 경과함에 따라 어느 정도 정상 상태의 투과 플럭스에 도달하는 경향을 보여주고 있으나 500 ppm 이상에서는 투과 플럭스가 계속적으로 감소하여 궁극적으로는 일정 시간 경과 후에는 막 오염으로 인하여 용액의 투과가 거의 일어나지 않을 것으로 보이며, 1000 ppm인 경우는 여과를 시작한 지 30분 이전에 이미 투과가 일어

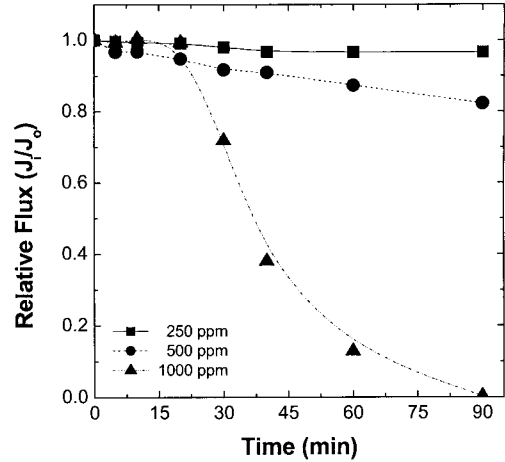


Fig. 10. The effect of oil concentration on the decay of relative permeate flux in electro-microfiltration of simulated oil emulsion waste water with transmembrane pressure of 10 psi and crossflow velocity of 0.1 m/s.

나지 않는 결과를 보여주고 있다.

이전 결과를 통해서 이미 고찰했던 바와 같이 본 연구에서 사용한 전기여과막 모듈 내에서 오일 에멀전의 여과 시에는 막간 차압이 10 psi, 교차 유속 0.1 m/s에서 비교적 최적 조건을 나타내었으므로, 전기장 세기가 150 V/cm이고, 막간 차압이 10 psi, 유속이 0.1 m/s로 일정하게 유지되는 조건 하에서 오일 에멀전의 농도가 투과 용액의 플럭스에 미치는 영향을 다시 조사하여, 이 결과를 Fig. 10에 수록하였다.

본 실험 조건에서의 막여과 효율은 Fig. 9의 결과와 비해서 매우 증진되었음을 볼 수 있다. 오일의 농도가 500 ppm인 경우에 있어서도 90분간의 조업기간 동안 20% 정도의 투과 플럭스 감소 (Fig. 9의 결과에서는 70분간의 조업으로 약 85%의 플럭스 감소와 비교)만이 발생하였으나 지속적인 투과 플럭스의 감소가 예상된다. 또한 1000 ppm의 경우에서도 초기 20분 동안은 여과 초기의 플럭스를 그대로 유지하였다가 이후 급격하게 막 오염이 진행되면서 플럭스가 급격히 감소되어 약 90분 후에는 거의 투과가 일어나지 않음(Fig. 9의 결과에서는 약 25분 후에 용액의 투과가 일어나지 않음과 비교)을 보여주었다.

결론적으로, 전기장이 가해지는 조건하에서 PP 정밀여과막을 사용한 오일 에멀전의 여과 시 투과 플럭스는 본 실험의 오일 에멀전 농도 범위인 250~1000 ppm 내에서 오일 에멀전의 농도에 크게 영향을

받으며, 오일의 농도가 증가함에 따라 막의 오염 및 농도 분극 현상이 심화되어 투과 플럭스의 감소율이 현저하게 증가되는 것으로 볼 수 있다.

3.2.4. 오일의 제거효율

전기장이 인가되지 않은 경우나 인가된 경우에 있어서 PP 정밀여과막을 사용한 모의 오일 에멀전 폐액의 막 여과 시 여러 가지 조업조건, 즉 막간 차압, 교차흐름 유속 및 오일 에멀전 농도의 변화 등에 무관하게 오일(n-dodecane)의 제거율은 99.5% 이상으로 나타났으며, 이는 제조한 모의 오일 에멀전 입자의 크기에 비해 사용한 PP 정밀여과막의 세공크기가 훨씬 작음으로써 거의 완전하게 오일을 배제함에 기인한다고 볼 수 있다.

4. 결 론

다양한 산업에서 발생하고 있는 오일 함유 폐액의 처리에 있어서 기존의 상용화된 막여과의 단점인 막 오염 문제를 해결하기 위한 방법으로 외부 전기장을 가해주는 전기 정밀여과막 모듈을 사용한 모의 오일 에멀전 폐액의 분리 실험을 통해 전기 정밀여과 공정의 적용성을 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

전기장을 가해주지 않은 상태에서는 여과가 시작됨과 동시에 용액의 투과 플럭스는 오일 에멀전에 의한 여과막의 오염으로 인해 급격하게 감소되는 경향을 나타낸 반면에 전기장을 가해주는 경우, 막 오염 문제가 현저히 개선되어 투과 플럭스가 크게 향상되었으며, 장기간의 조업시에도 상당한 투과 플럭스의 유지가 가능함을 보임으로써 오일 함유 폐액의 처리에 충분히 적용성이 있음을 확인하였다.

막 여과 초기의 투과 플럭스는 막간 차압이 증가할수록 증가하였으나, 이와 동시에 막 오염물질의 압밀화에 의한 농도분극의 심화로 인해 투과 플럭스 감소율이 증가함으로써 일정 시간 후의 투과 플럭스는 막간 차압이 감소할수록 증가되었다. 또한 막간 차압이 20 psi 이하에서는 일정 조업 시간 후에 정상상태의 플럭스에 도달하였고 이 조건에서의 막 여과가 효과적임을 알 수 있었다.

막간차압이 20 psi 이상에서는 교차흐름 유속이 증가할수록 초기 투과 플럭스는 증가하지만 동시에 오염속도의 증가도 커짐으로써 정상상태의 투과 플럭

스는 반대로 감소되었으며, 10 psi의 조건에서의 투과 플럭스는 비교적 유속과는 무관하게 일정한 값을 나타내었으나 일정 유속 이하로 더 감소되면 용액이 투과되면서 국부적인 오일의 농도가 증가하여 막 오염이 증진됨으로써 여과 효율이 다시 감소하였다.

오일 에멀전 농도의 증가에 따라 전기장에 의한 투과 플럭스의 증진효과가 감소되었으며, 투과 플럭스의 거동으로 볼 때 500 ppm 이하의 오일 에멀전 폐액에 효과적으로 적용할 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 실제 오일 함유 폐액은 다양한 유기물 및 무기 염 등이 포함되어 용액의 점도 및 전기전도도 등 물리화학적 특성이 다를 수 있으므로 이러한 조건에서의 연구가 더 요구된다.

감 사

본 연구는 원자력 중장기 연구개발 기금으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. W. R. Bowen, "Electrochemical aspects of microfiltration and ultrafiltration", in *Membranes in Bioprocessing*, Ed. J. A. Howell, V. Sanchez and R. W. Field, Chapman & Hall, Cambridge (1993).
2. D. Elzo, I. H. Huisman, E. Middlelink, and V. Gekas, "Charge effects on inorganic membrane performance in a crossflow microfiltration process", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **138**, 145 (1998).
3. I. H. Huisman, D. Elzo, E. Middlelink, and C. Tragardh, "Properties of the cake layer formed during crossflow microfiltration process", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **138**, 265 (1998).
4. H. M. Huotari, I. H. Huisman, and G. Tragardh, "Electrically enhanced crossflow membrane filtration of oily waste water using the membrane as a cathode", *J. Membrane Sci.*, **156**, 49 (1999).
5. G. M. Rios, H. Rakotorisoa, and B. Tarodo de la Fuente, "Basic transport mechanism of ultrafil-

- ration in the presence of an electric field", *J. Membrane Sci.*, **38**, 147 (1988).
6. J. M. Radovich, B. Behnam, and C. Mullon, "Steady-state modeling of electroultrafiltration at constant concentration", *Sep. Sci. Technol.*, **20**(4), 315 (1985).
 7. J. M. Radovich and I. M. Chao, "Electroultrafiltration of a cationic electrodeposition paint", *J. Coating technol.*, **54**, 33 (1982).
 8. G. Akay and R. J. Wakeman, "Electric field enhanced crossflow microfiltration of hydrophobically modified water soluble polymers", *J. Membrane Sci.*, **131**, 229 (1997).
 9. H. M. Huotari, G. Tragardh, and I. H. Huisman, "Crossflow Membrane Filtration Enhanced by an External DC Electric Field : A Review", *Trans IChemE*, **77**, Part A, 461 (1999).
 10. J. Altmann and S. Ripperger, "Particle deposition and layer formation at the crossflow microfiltration", *J. Membrane Sci.*, **124**, 119 (1997).
 11. J. D. Henry, L. F. Lawler, and C. H. A. Kuo, "A solid/liquid separation process based on cross flow and electrofiltration", *AIChE J.*, **23**(6), 851 (1977).
 12. H. J. Hwang and J. Y. Park, "Effect of Periodic N₂-back-flushing in paper wastewater treatment using carbon ceramic ultrafiltration and microfiltration membranes," *Membrane J. (Korea)*, **12**(1), March, 8 (2002).
 13. Y. Lee and M. M. Clark, "Modeling of flux decline during crossflow ultrafiltration of colloidal suspensions", *J. Membrane Sci.*, **149**, 181 (1998).
 14. P. Mikulasek, R. J. Wakeman, and J. Q. Marchant, "Crossflow microfiltration of shear-thinning aqueous titanium dioxide dispersions", *Chem. Eng. J.*, **69**, 53 (1998).