

## 용존 철(II) 제거를 위한 미셀형성 세라믹 정밀여과: 계면활성제 농도 및 질소 역세척의 영향

강 성 규 · 박 진 용<sup>†</sup>

한림대학교 환경생명공학과  
(2009년 6월 9일 접수, 2009년 6월 20일 수정, 2009년 6월 20일 채택)

### Micellar Enhanced Ceramic Microfiltration for Removal of Aqueous Ferrous Ion: Effect of Surfactant Concentration and N<sub>2</sub>-back-flushing

Sung Gyu Kang and Jin Yong Park<sup>†</sup>

Department of Environmental Sciences & Biotechnology, Hallym University, Chuncheon, Gangwon 200-702, Korea  
(Received June 9, 2009, Revised June 20, 2009, Accepted June 20, 2009)

**요 약:** 본 연구에서는 공업용수 중에 미량 함유될 수 있는 철 이온 제거를 위해 철 용액에 음이온 계면활성제 SDS를 주입하여 미셀을 형성한 후, 미셀 표면에 철 이온의 흡착 또는 결합으로 형성된 응집체를 관형 세라믹 정밀여과막으로 제거하였다. 음이온 계면활성제의 영향을 살펴보기 위해 일정한 1 mM의 철 농도에서 음이온 계면활성제의 농도를 0~10 mM로 변화시켰다. 그 결과, 6 mM 일 때 가장 높은 철 제거율 88.97%를 보였다. SDS 농도에 따른 미셀 응집체의 입도 분포를 확인하기 위해 전기영동광산란분광광도계(Electrophoretic Light Scattering Spectrometer)를 사용하여 분석한 결과, 6 mM 일 때 큰 응집체의 분포도가 가장 높았다. 또한, 세라믹 분리막에 대하여 주기적 질소 역세척을 실시할 경우 역세척 주기의 영향을 조사하였다. 그 결과, NCMT-7231 (평균기공 0.10  $\mu\text{m}$ ) 분리막의 최적 역세척 시간(BT)는 20초이었다.

**Abstract:** In this study, sodium dedocyl sulfate (SDS), which was anionic surfactant, was added for forming micelles to remove ferrous ions that could be contained with a small amount in industrial water. Then aggregates were formed by adsorption or binding of ferrous ions on the surface of micelles, and then rejected by ceramic membranes to remove ferrous ions. Ferrous concentration was fixed at 1 mM and SDS was changed as 0~10 mM to investigate the effect of the anionic surfactant. As a result, rejection rate of ferrous was the highest to 88.97% at 6 mM. And we used ELS (Electrophoretic Light Scattering Spectrometer) to investigate particle size distribution of micellar aggregates depending on SDS concentration. Then distribution of large aggregates was the highest at 6 mM. And we investigated effects of N<sub>2</sub>-back-flushing time (BT) during periodic N<sub>2</sub>-back-flushing on ceramic membranes. Finally optimal N<sub>2</sub>-BT for NCMT-7231 (pore size 0.10  $\mu\text{m}$ ) membrane was 20 sec.

**Keywords:** micelle, ceramic membrane, ferrous, back-flushing, microfiltration

#### 1. 서 론

분리막 공정으로 수중의 다가 양이온을 제거하고자 할 때, 다가 양이온의 대부분은 MF 및 UF 분리막의 세공보다 작은 분자량을 가지고 있기 때문에, 주로 NF 및 RO 공정이 사용된다. 하지만, NF 및 RO 공정은 높은 압력에서 운전되기 때문에 에너지 소모가 많고 처리 용

량에도 한계가 있다. 따라서 NF 및 RO 공정에서 이러한 단점을 보완하기 위해 제안된 기술이 계면활성제를 이용한 미셀 한외여과(MEUF, micellar-enhanced ultrafiltration) 공정이다[1]. MEUF 공정은, 임계미셀농도(CMC) 보다 높은 농도의 음이온 계면활성제를 수중에 주입하면 미셀(micelles)을 형성한다. 이러한 미셀 표면은 높은 전하밀도(charge density)와 높은 절대 전기포텐셜(electrical potential)을 가진다. 따라서, 수중의 다가 양이온은 정전기적으로 미셀 표면에 흡착하거나 결합

<sup>†</sup>주저자(e-mail : jypark@hallym.ac.kr)

하여 거대분자를 형성한 후 미셀들이 다시 응집체 (aggregate)를 이루어, UF 공정에 의해 배제 될 수 있다고 보고되었다[2]. 이와 같은 MEUF 공정은 1~5 bar 정도의 낮은 압력에서 이루어지므로 에너지 소비가 낮으며, RO 및 NF 공정 정도의 높은 제거율을 얻을 수 있다. 그리고 RO 및 NF보다 단위 면적 당 투과량이 많기 때문에 처리 비용이 적게 든다[1]. 한편, 본 연구실에서 지하수 내 칼슘 이온을 제거하기 위해 SDS를 주입한 후 세라믹 분리막으로 제거한 연구 결과[3]를 발표한 바 있다.

한편, 분리막 공정의 여러 가지 장점에도 불구하고 아직까지 막오염 현상은 투과선속(permeate flux)을 감소시켜 효율적인 분리막 활용에 큰 장애가 되고 있다. 막오염을 일으키는 주요 원인으로는 막의 종류, 공급액의 성질, 운전조건 등을 들 수 있으며 이에 따른 투과 유속의 감소원인으로 막의 압밀화 및 입자의 침전, 흡착, 석출, 폐쇄와 같은 기공막힘(pore blocking)[4]과 케이크(cake) 층[5], 겔(gel) 층[6]과 같은 부착층으로 인한 오염, 농도분극[7] 현상 등으로 알려져 있다. 따라서 막오염을 제어하기 위하여 초음파 및 물 역세척, 역진동과 같은 기술들이 전 세계적으로 다양한 원수를 대상으로 연구되어 왔다[8-10]. 또한, 분리막 공정의 응용성은 분리막의 특성에 의하여 좌우될 수 있는데 현재 주로 사용되고 있는 유기질 막은 열적, 기계적, 화학 및 생물학적 안정성이 낮고 세척에 의한 재생성이 용이하지 않기 때문에 차후 이들을 대체하여 모든 조업조건 하에서 효율적으로 장기간 사용될 수 있는 세라믹 멤브레인의 개발이 요구되고 있는 실정이다[11,12]. 일반적으로 세라믹 분리막은 유기질 막에 비해 기계적 강도와 화학적 안정성이 우수하여 장시간 사용 가능하기 때문에, 비용 절감에 큰 효과가 있어 수처리 분야 적용에 꾸준히 연구되고 있다[13-15].

본 연구에서는 공업용수 중에 미량 함유될 수 있는 철 이온 제거를 위해 철 용액에 음이온 계면활성제 SDS를 주입하여 미셀을 형성한 후, 미셀과 철 이온이 결합된 응집체를 관형 세라믹 정밀여과막으로 배제하여 철 이온을 제거하였다. 이 때, 음이온 계면활성제 SDS의 농도에 따른 Fe 제거율을 알아보았다. 또한, 분리막에서 발생하는 막오염 현상을 최소화하기 위하여 질소 기체로 주기적 역세척을 수행하였다. 역세척 수행 시, 역세척 시간(back-flushing time, BT)의 변화에 따른 투과량을 측정된 실험결과를 직렬여과저항식을 사용하여

**Table 1.** Specification of Tubular Ceramic Membranes Used in This Study

Membranes	NCMT-7231
Pore size (μm)	0.10
Material	α-alumina on α-alumina support
Outer diameter (mm)	8
Inner diameter (mm)	6
Length (mm)	252
Surface area (cm <sup>2</sup> )	47.5
Company	Nano Pore Materials (Korea)

**Table 2.** Characterization Data for Surfactants Used Here

Surfactant	Type	Formula	MW (g/mol)	CMC (mM)	Supplier
SDS	Anionic	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	288.38	8.00	Sigma, solid

여 해석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료 및 장치

#### 2.1.1. 세라믹 분리막

본 연구에서 사용한 분리막은 국내 나노기공소재(주)의 제품으로서 관형세라믹 분리막이다. 이러한 세라믹 분리막의 특성으로는 유기질 막에 비해 기계적 강도와 화학적 안정성이 우수하여 장시간 사용이 가능하다. 본 연구에서 사용한 분리막의 제원은 Table 1에 제시하였다.

#### 2.1.2. 대상 시료

##### 2.1.2.1. 합성용액

분리막 공정에서 철 제거를 위하여 사용한 음이온 계면활성제는 sodium dodecyl sulfate (SDS)로써, 물리적 특성을 Table 2에 나타내었다. 한편, 철 용액 제조는 iron (II) ammonium sulfate (FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 양리 화학)를 사용하여, 1 mM 농도로 준비하였다. 또한 SDS의 농도를 0, 2, 4, 6, 8, 10 mM로 제조하여 사용하였다.

##### 2.1.3. 실험 장치

Fig. 1과 같은 질소역세척이 가능한 분리막 성능 실험장치는 공급탱크가 스테인레스강 316으로 25 L의 용량을 가지며, 항온 순환기(CDRC8, Daihan Co.)와 연결

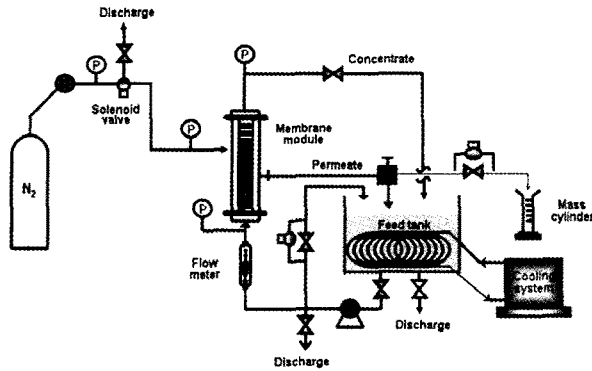


Fig. 1. Schematic diagram of the micellar enhanced ceramic microfiltration system with periodic N<sub>2</sub>-back-flushing[15].

하여 온도를 20°C로 일정하게 유지하였다. 펌프(Procon, Standex Co.)에 의해 공급탱크로부터 분리막 모듈 안으로 원수가 유입되고, 펌프 우회관을 설치하여 분리막에서의 유량과 압력을 조절할 수 있도록 하였다. 분리막에 유입되는 유량은 유량계(RMB-85D, Dwyer)로 측정하고, 입구와 출구부에 각각 6 bar까지 측정할 수 있는 압력계를 설치하여 막 내에서 압력차를 측정하였다. 본 여과장치는 위쪽 지지체를 조정이 가능하게 설치하여, 막모듈의 크기가 다른 경우에도 쉽게 장착하여 실험할 수 있도록 하였다[15].

역세척 효과에 대한 실험을 위하여 투과액 배출구와 질소 투입구에 각각 솔레노이드 밸브(solenoid valve: CKD, Japan)를 설치하였고, 막 투과압력에 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. Fig. 1과 같이 역세척시 투입되는 질소는 막 모듈의 상단부에 연결되어 있고 투과액 배출구는 막 모듈의 하단부에 설치하여 막투과가 일어나도록 하였다[15].

2.2. 운전 조건

25 L의 용량을 가지는 공급탱크에 준비된 1 mM 철 용액 2.0 L를 채우고, SDS 농도 변화에 따른 철 제거율을 알아보기 위하여 2, 4, 6, 8, 10 mM 농도가 되도록 SDS를 주입하였다. SDS의 완전한 용해를 위해 교

반기를 이용하여 30 min, 200 rpm으로 교반한 후, 막 모듈 안으로 용액을 이송하였다. 전자저울(Ohaus, GT series, USA)로 무게를 측정하여 플럭스를 계산하였다. 또한, 모든 실험은 실온(20 ± 1°C)에서 수행하였으며, 180 min 운전 후 분석을 위해 공급탱크와 투과수에서 시료를 채취하였고, 막간압력차(TMP)는 1.8 kg/cm<sup>2</sup>, 유량은 1 L/min으로 일정하게 유지시켰다. 한편, 각각의 실험이 끝난 뒤에는 분리막을 회복시키기 위하여 모듈에서 분리막을 탈착하여, 550°C에서 20분간 강열하고, 수산화나트륨 및 질산수용액으로 화학세정한 뒤 다음 실험을 진행하였다.

세라믹 분리막 공정에서 막오염으로 인한 투과유속의 감소를 줄이기 위해 질소 기체로 역세척을 하면서, BT의 영향에 따른 최적인 운전 조건을 알아보았다. 실험은 준비된 1 mM의 철 용액에 미셀을 형성시키기 위해 6 mM 농도가 되도록 SDS를 주입하였다. 또한 역세척 주기를 15분, TMP는 1.8 bar, 역세척 시 질소의 압력 2.0 bar으로 일정하게 유지하면서, BT 조건을 역세척 없을 때(NBF), 5초, 10초, 15초, 20초로 변화시키면서 이에 따른 영향을 살펴보았다.

2.3. 분석 방법

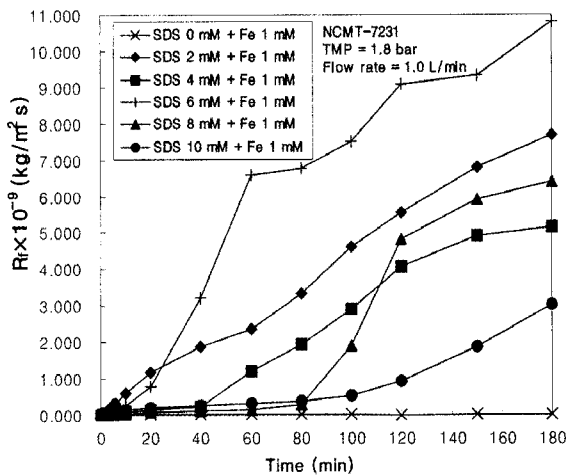
공급수 및 처리수의 수질을 분석하기 위하여 철은 오페넌트로닌법을 Spectrophotometer (HARK DR/2010, USA)로 측정하였고, 탁도는 Turbidimeter (2100N, HACH, USA)로, pH, 전기전도도 및 총용존고형물은 Multi-parameter Analyzer (C861, CONSORT, GER)를 사용하여 측정하였다.

음이온 계면활성제 SDS의 농도는 COD kit (HACK, USA)를 이용하여 측정하였다. COD kit에 시료를 2 mL 주입하여 2시간 동안 150°C에서 가열한 후 상온까지 식힌 다음 분광광도계를 이용하여 COD 농도를 측정하였다. 한편, COD 실험을 통한 SDS 분석은 공급수에 계면활성제를 제외한 유기물은 거의 없으며, 용액에 존재하는 철은 COD 값에 거의 영향을 미치지 않아서 SDS의 농도와 COD 값이 서로 상관관계를 보였다. 따라서 SDS의 표준용액으로 COD를 측정하여 검량선을 구한 것이 식 (1)이다. 식 (1)을 이용하여 막분리 공정의 공급수와 처리수의 SDS 농도를 계산하였다[3].

$$SDS(mM) = \frac{COD(mg/L) + 96.5}{615.1} \tag{1}$$

**Table 3.** Effect of SDS Concentration on Average Removal Rate of Pollutants

SDS Concentration (mM)	TDS (%)	Turbidity (%)	SDS (%)	Fe (%)
0	1.24	89.99	-	2.74
2	11.96	76.88	10.39	32.04
4	7.88	80.18	19.31	24.77
6	25.02	94.29	54.29	88.97
8	21.21	77.36	61.50	86.87
10	9.14	83.14	33.44	53.19



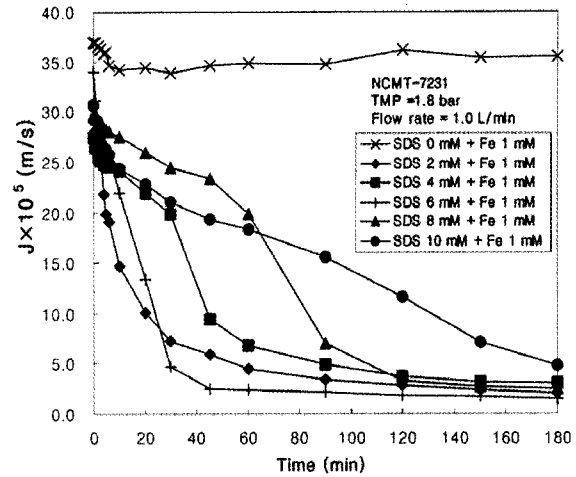
**Fig. 2.** Effect of SDS concentration on resistance of membrane fouling.

입도분석은 전기영동광산란분광광도계(ELS, Electrophoretic Light Scattering Spectrometer, ELS-8000, Otsuka, Japan)를 사용하여 SDS 농도에 따른 입도분포를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. SDS 농도의 영향

SDS의 농도에 따른 철 제거율을 알아보기 위하여, NCMT-7231 (0.1 μm)의 세라믹 분리막에 대하여 철의 농도가 1 mM인 합성용액을 대상으로, SDS의 농도 증가에 따른 철 및 SDS, 탁도, 총용존고형물(TDS)의 평균 제거율을 나타낸 것이 Table 3이다. Fig. 2는 SDS 농도가 막오염에 의한 저항  $R_f$ 에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 또한, Fig. 3은 SDS농도가 투과선속에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Table 3에서 보듯이, 철의 제거율은 6 mM에서 가장 높은 88.97%를 나타내었다. SDS



**Fig. 3.** Effect of SDS concentration on permeate flux.

의 임계미셀농도(CMC)인 8 mM 조건의 Fe 제거율 86.87%보다 제거율이 약 2% 높았다. 그 이유는 Fig. 2에서 나타난 것처럼 SDS가 6 mM일 때 막표면의 케이크 층형성에 의한 최종 막오염의 저항값( $R_{f,180}$ )  $10.80 \times 10^9 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ 이 8 mM일 때의  $R_{f,180}$ 값  $6.40 \times 10^9 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ 보다 컸기 때문으로 판단된다. 또한,  $R_f$ 값에 따라 Fig. 3에 나타난 투과선속  $J$  값도 같은 경향을 보였다.  $R_{f,180}$  값이 가장 높았던 6 mM 일 때 최종투과선속  $J_{180}$  값은 가장 낮은  $1.52 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ 를 나타내었다.

SDS 농도 변화에 따라 음이온 계면활성제 SDS와 양이온의 철 이온이 정전기적인 결합과 흡착으로 형성한 응집체의 입도분포와 평균크기를 전기영동광산란분광광도계로 분석하였다. 1 mM의 철 용액에 SDS를 2, 4, 6, 8 및 10 mM로 각각 주입하여 분석한 결과, Fig. 4에서 보는 바와 같이 평균입자크기는 각각 916.6, 933.0, 884.4, 851.1, 898.3 nm로 나타났다. 평균입자크기는 4 mM일 때 최대이고, SDS의 임계미셀농도(CMC)인 8 mM에서 최소값을 보였다. 그러나 입도분포를 살펴보면, 최대 철 이온 제거율을 보인 SDS 6 mM일 때 큰 응집체의 분포도가 가장 많이 나타나고 CMC 농도인 8 mM에서 390 nm 부근의 입자가 형성되고 10 mM에서는 2,420 nm 부근으로 입자크기가 다시 커지는 것을 알 수 있다. Fig. 2에서 보듯이 SDS 6 mM일 때 형성된 큰 응집체에 의해 막오염이 가장 심화되어  $R_f$ 의 값이 커지게 되며, 응집체에 의해 형성된 2차 분리막에 의해 철 제거율이 상승하게 되었다고 판단된다. 이는 임계미셀농도(CMC)인 SDS의 농도가 8 mM 이상일 때, 양이온의 철 이온이 음으로 하전된 미셀 표면에 결

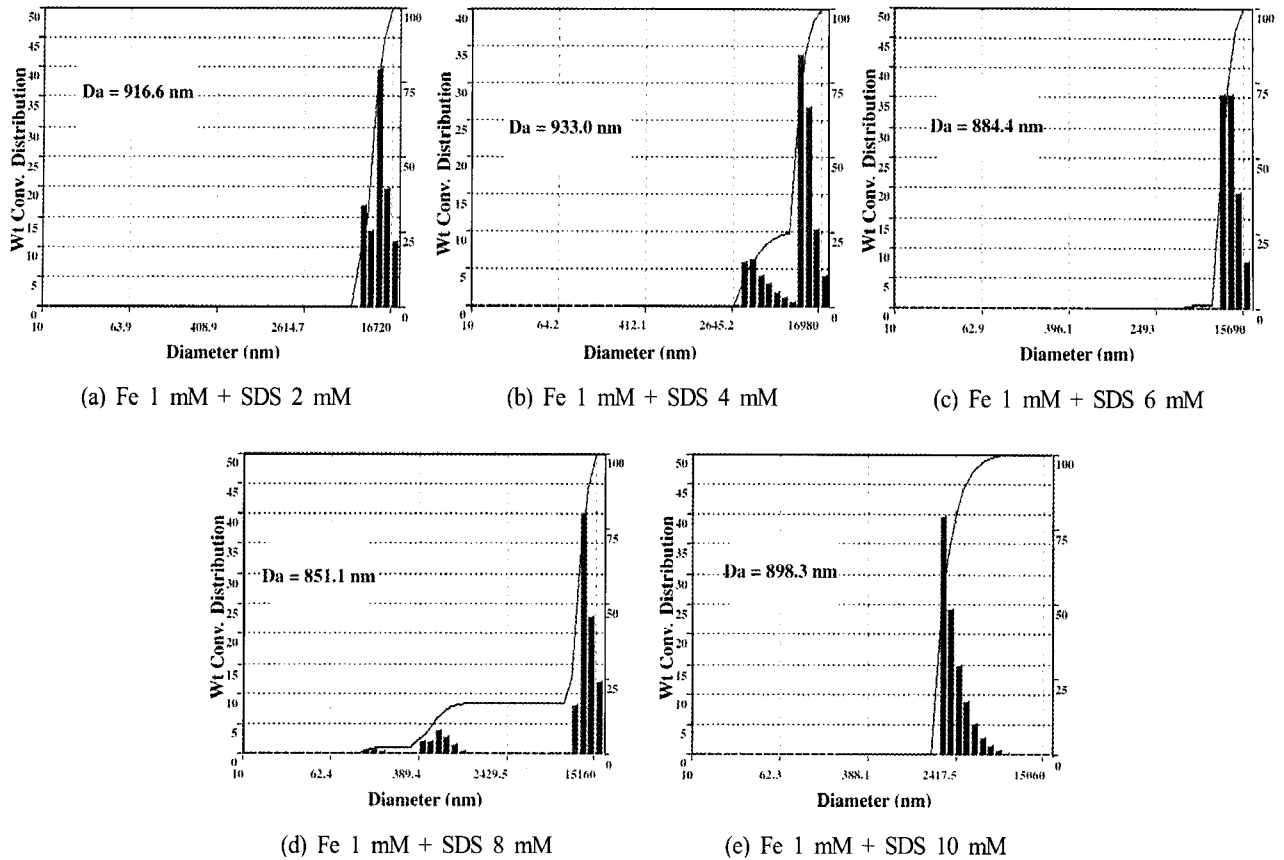


Fig. 4. Size distributions of 1 mM ferrous solution adding SDS ( $D_a$  ; Average particle diameter).

합 및 흡착됨으로써 미셀의 양이온 전하가 커져서 미셀 간의 반발력으로 미셀응집체의 크기가 감소하는 것으로 판단된다[16]. 반면에 미셀 형성 조건 8 mM보다 낮은 SDS 농도에서도 상당히 큰 응집체를 형성하는 것을 볼 수 있었는데, 이러한 결과는 본 연구에서 사용된 SDS가 철 이온과의 높은 친화도(affinity)로 인하여[17], 철 이온이 미셀을 형성하지 못한 단량체(monomer) 간에 가교(inter-particle bridge) 역할을 하여 비교적 큰 응집체를 형성한 것으로 판단된다.

한편, Table 3에 정리한 바와 같이 SDS 농도를 측정하여 SDS의 제거율을 계산한 결과, 가장 높은 철 제거율을 보인 6 mM 조건에서 54.29%이었고 CMC인 8 mM일 때는 다소 증가한 61.50%의 최대 SDS 제거율을 나타냈다. 한편, 2 mM과 4 mM에서는 20% 이하의 낮은 SDS 제거율을 보였고, CMC 이상인 10 mM에서는 33.44%로 SDS 제거율이 8 mM일 때보다 감소하였다. 이러한 결과를 보인 것은 CMC인 8 mM에서 미셀이 형성된 수가 최대로 거의 모든 SDS가 미셀을 형성하여 제거된 것이고, SDS 2 mM과 4 mM에서는 SDS 농도

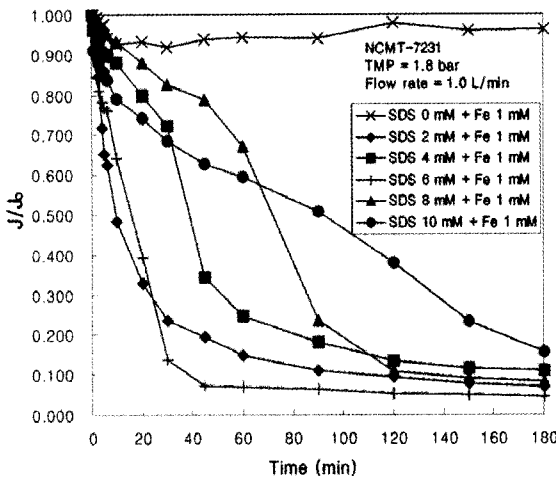
가 낮아서 미셀 응집체가 충분한 크기로 형성되지 않은 것이 정밀여과막을 통과한 것으로 보인다. 또한, SDS 10 mM에서는 SDS 농도가 높아서 철의 몰 수 당 정전기적으로 SDS가 철과 결합 할 수 있는 확률이 낮아지기 때문에, 철 이온과 결합하지 못한 SDS가 분리막을 통과한 것으로 판단된다[18].

또한, 본 연구에서 사용한 세라믹 분리막에 대하여 가장 높은 철 배제율을 보인 SDS 8.00 mM 조건에서 SDS 제거율은, 칼슘 이온 제거 결과[3]인 41.55%와 44.62%보다 다소 높은 제거율 61.50%를 보였다. 하지만 본 연구에서 사용된 SDS는 화학 합성된 계면활성제로서, 생분해되는 시간이 장시간 필요하므로 이로 인한 2차 오염이 유발 될 수 있다. 이에 따라 Hong 등[19]은 화학 계면활성제 대신 생분해도가 높은 생계면활성제를 사용하는 방식을 보고하는 등, 다양한 방법[20,21]으로 2차 오염문제를 해결하기 위해 꾸준한 연구가 진행되고 있는 실정이다.

1 mM의 철 용액에 농도별로 SDS 주입 후, 세라믹 분리막으로 여과운전 시 SDS 농도 변화가 여과인자

**Table 4.** Effect of SDS Concentration on Filtration Factors at Fe 1.0 mM

SDS Concentration (mM)	0	2	4	6	8	10
$J_0 \times 10^5$ (m/s)	36.91	30.44	27.36	34.02	29.54	30.72
$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> · s)	0.48	0.53	0.54	0.51	0.51	0.52
$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> · s)	0.02	7.69	5.17	10.80	6.40	3.05
$J_{180} \times 10^5$ (m/s)	35.52	2.13	3.03	1.56	2.52	4.87
$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> · s)	0.00	0.05	0.10	0.01	0.09	0.05
$V_T \times 10^4$ (m <sup>3</sup> )	178.15	29.23	49.43	24.24	62.45	77.92



**Fig. 5.** Effect of SDS concentration on dimensionless permeate flux.

즉, 총여과부피( $V_T$ ) 및 180분 후 최종 막오염의 저항( $R_{f,180}$ ), 초기투과선속( $J_0$ ), 180분 후 최종투과선속( $J_{180}$ ), 막 자체의 저항( $R_m$ )에 미치는 영향을 알아보았다. 이러한 여과인자들은 직렬여과저항 모델식(resistance-in series model)[22]을 이용하여 선행 연구 결과[15]의 방법으로 계산하였고, 그 결과를 정리한 것이 Table 4이다.

Table 3에 제시한 바와 같이 SDS 2 mM의 Fe 제거율이 4 mM 보다 큰 이유는, SDS 6 mM과 8 mM의 경우를 비교한 것과 마찬가지로 Table 4에 정리한  $R_{f,180}$  값이 4 mM보다 2 mM일 때 크기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, SDS농도가 0 mM일 때는  $R_f$ 값이 거의 없다가, SDS농도가 증가함에 따라  $R_f$ 가 증가하여 6 mM일 때 최대값을 보이다가 10 mM에서 최소값을 나타내었다. 이는 SDS농도가 CMC에 가까워지면, 형성된 미셀 표면에 철 이온이 흡착 및 결합되어 비교적 큰 응집체가 다수 형성됨으로써 정밀여과로 운전 시, 분리막 표면에 배제되어 상대적으로 두꺼운 케이크층을 형성하여 높은  $R_f$ 를 나타낸 것으로 판단된다.

한편, SDS의 농도가 10 mM일 때 가장 낮은  $R_f$ 를 보인 결과는, 양현수 등[23]이 미셀 형성을 이용한 한외여과막에서 Co와 Mg 이온을 대상으로 실험한 결과와 동일한 결과이다. 그들이 언급한 바와 같이, 계면활성제의 농도가 증가하면서 미셀의 모양이 타원형에서 막대모양으로 변화하여[23], 미셀이 쉽게 분리막을 통과하여 케이크 형성이 활발하게 이루어지지 않아, 상대적으로 낮은  $R_f$ 를 보인 것으로 판단된다.  $R_f$ 가 가장 작은 값을 보인 SDS 10 mM인 조건에서 최종 투과선속  $J_{180}$ 이 가장 큰 값을 나타내었다. 이러한 결과는 미셀의 변형으로 막오염이 감소함에 따라 투과선속이 높게 유지되고, Table 4에 정리한 바와 같이 결국 가장 높은 총여과부피  $V_T$ 를 얻을 수 있었던 것이다.

초기 투과선속  $J_0$ 에 대한 각 시간 대의 투과선속  $J$ 인 무차원 투과선속  $J/J_0$ 에 SDS가 미치는 영향을 운전시간에 따라 도시한 것이 Fig. 5이다. 그 결과를 보면, SDS 농도가 6 mM일 때 가장 낮은 최종  $J/J_0$  값을 보였다. 또한, SDS 농도가 10 mM일 때 막오염이 서서히 진행되어 가장 높은 최종  $J/J_0$  값을 나타내었다. CMC 8 mM일 때 막오염이 가장 완만하게 진행되어  $J/J_0$ 가 서서히 감소하다가, 50분과 90분 사이에 급격하게 막오염이 진행되어  $J/J_0$ 가 급격하게 감소한 후 90분 이후에는 2 mM의 곡선에 근접한 값을 보였다. 이러한 결과는 90분 이후에는 막모듈 내의 십자흐름 유속에 의해 케이크층의 형성이 억제되어 다시 제한적으로 서서히 발달한 것이다. 이것은 본 연구실의 선행 연구와 유사한 결과이다[18].

### 3.2. 역세척 시간(BT)의 영향

세라믹 분리막 공정에서 막오염으로 인한 투과유속의 감소를 줄이기 위해 질소 기체로 역세척을 하면서, BT의 영향에 따른 최적운전 조건을 알아보았다. 직렬여과저항 모델식을 사용하여 측정된 투과유속으로부터

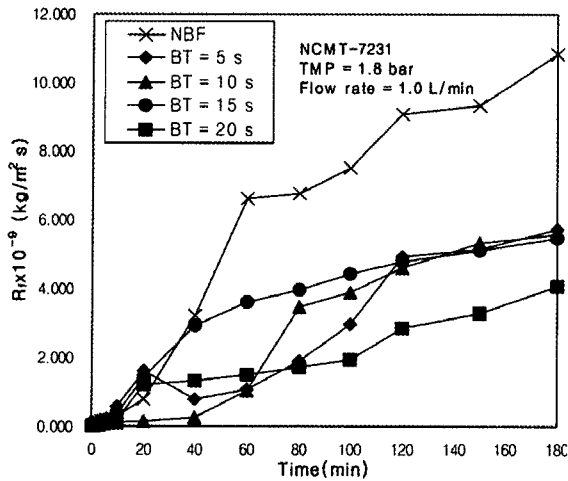


Fig. 6. Effect of N<sub>2</sub>-back-flushing time on resistance of membrane fouling.

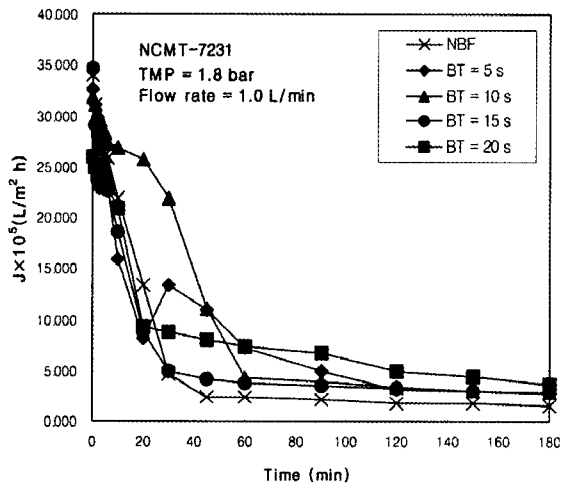


Fig. 7. Effect of N<sub>2</sub>-back-flushing time on permeate flux.

구한 막오염의 저항  $R_f$ 의 변화를 운전시간에 따라 Fig. 6에 도시하였다. 그 결과, 역세척이 없을 때(NBF)에 비하여 역세척을 수행하였을 경우  $R_f$ 이 뚜렷하게 감소하였다. BT가 5, 10, 15초의 경우 100분까지는 다소 차이를 보이다가 120분 경과 후 거의 중첩되었으나, BT 20초일 때 100분 이후부터 가장 낮은 값을 보이다가 최종적으로 최소  $R_{f,180}$ 값을 보였다. 이러한 결과로 볼 때, 세라믹 분리막의 경우, BT가 길수록 긴 시간의 역세척으로 인하여 막오염이 둔화되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7에는 BT 변화에 따른 투과선속  $J$ 의 변화를 나타내었다. Fig. 6에서 알 수 있듯이, BT가 가장 길은 20초일 경우에 긴 시간의 역세척으로 인하여  $R_f$ 가 감소하였기 때문에 가장 높은 최종  $J$ 값을 나타내었다. BT 10초일 때 20분과 40분 사이에 가장 높은  $J$ 값을 보였으

Table 5. Effect of N<sub>2</sub>-back-flushing Time on Filtration Factors at SDS 6 mM and Fe 1 mM

	NBF <sup>a</sup>	5	10	15	20
$J_0 \times 10^5$ (m/s)	34.02	32.56	31.89	34.65	26.02
$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> · s)	0.51	0.51	0.53	0.51	0.53
$R_{f,180} \times 10^9$ (kg/m <sup>2</sup> · s)	10.80	5.72	5.58	5.47	4.07
$J_{180} \times 10^5$ (m/s)	1.56	2.82	2.88	2.92	3.72
$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> · s)	0.01	0.03	0.03	0.08	0.15
$V_T \times 10^4$ (m <sup>3</sup> )	24.44	36.42	44.16	27.23	37.87

a: No back-flushing

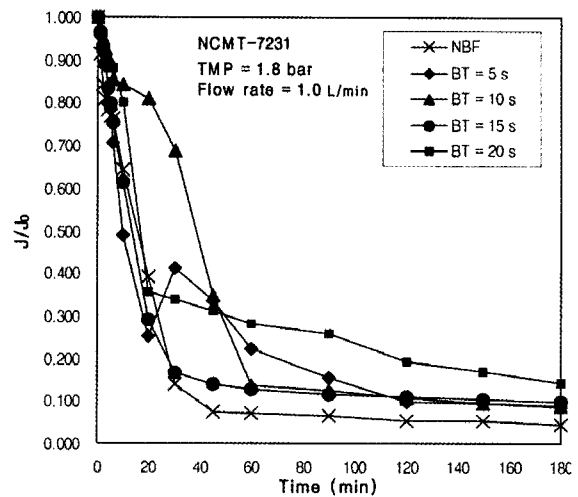


Fig. 8. Effect of N<sub>2</sub>-back-flushing time on dimensionless permeate flux.

나, 60분 이후에는 BT 5초 및 15초의  $J$ 값과 거의 일치하였다. 반면에 BT 20초의 경우 90분 이후부터 가장 높은  $J$ 값을 유지하였다.

또한, Fig. 8에는 운전시간에 따른 무차원 투과선속  $J/J_0$ 의 변화 나타냈다. 그 결과,  $J/J_0$ 는 BT가 20초일 때, 다른 역세척 시간 조건들과 비교적 큰 차이를 보이며 60분 이후부터 가장 높게 유지되었다. 그리고 BT가 5~15초인 경우에는 50분까지 다소 차이를 보이다가 60분 이후 거의 비슷한 곡선을 나타냈다.

미셀 형성 관형 세라믹 정밀여과 실험에서 BT 변화에 따른 총여과부피( $V_T$ ) 및 180분 후 막오염의 저항 ( $R_{f,180}$ ), 초기투과선속( $J_0$ ), 180분 후 투과선속( $J_{180}$ ), 막 자체의 저항( $R_m$ )을 Table 5에 정리하였다. Table 5에서 보는 바와 같이, BT가 길어질수록  $R_{f,180}$ 은 감소하고,  $J_{180}$ 은 증가하는 것을 알 수 있었으며, BT가 가장 긴 20초일 때,  $R_{f,180}$ 은  $4.07 \times 10^9$  kg/m<sup>2</sup> · s로 가장 낮았으며, 낮은 여과저항으로 인하여  $J_{180}$ 은  $3.72 \times 10^{-5}$  m/s로 가

**Table 6.** Effect of N<sub>2</sub>-back-flushing Time on Average Removal Rate of Pollutant at SDS 6 mM and Fe 1 mM

BT (s)	NBF <sup>a</sup>	5	10	15	20	
Average removal rate (%)	TDS	25.02	8.44	12.11	8.97	3.82
	Turbidity	94.29	87.61	84.05	87.81	87.95
	Fe	88.75	44.31	70.07	39.13	24.91
	SDS	56.11	16.09	40.73	12.55	18.51

a : No back-flushing

장 높았다. 하지만 V<sub>T</sub>값은 20초일 때 2번째로 높았고, 10초일 때  $44.16 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 으로 가장 높았다. 그 이유는 운전 초기 0~30분 사이에 막오염이 서서히 진행되어 J값이 높았기 때문으로 판단된다. 따라서 R<sub>f,180</sub>, J<sub>180</sub>, J/J<sub>0</sub> 측면에서 볼 때, 세라믹 분리막을 이용한 실험에서 역세척을 길게 수행하는 것이 효과적임을 알 수 있었다.

Table 6에는 BT 변화에 따른 오염물질의 평균 제거율을 정리하였다. 공급수의 탁도는 2.640~45.80 NTU 이고, 처리수의 탁도는 0.341~2.830 NTU 범위로 탁도의 제거율은 84.05~87.95%로 높은 값을 보였다. 그러나 본 실험에서는 정밀여과막을 사용하였기 때문에 총용존고형물(TDS)의 제거율은 3.82~12.11%로 극히 낮았다. 한편, 본 연구의 목표인 철 이온의 제거율은 역세척을 하지 않을 경우(NBF) 막오염이 가장 심화되면서 가장 높은 88.75%이었고, 역세척을 가장 길게 해 준 BT 20초에서 막오염이 가장 둔화되어서 가장 낮은 24.91%를 나타내었다. 또한, SDS의 제거율 역시 NBF에서 가장 높은 56.11%이었고, BT 15초에서 가장 낮은 12.55%를 보였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 공업용수 중에 미량 함유될 수 있는 철 이온 제거를 위해 철 용액에 음이온 계면활성제 SDS를 주입하여 미셀을 형성한 후, 미셀과 철 이온이 결합된 응집체를 관형 세라믹 정밀여과막으로 배제하여 철 이온을 제거하였다. SDS 농도 및 역세척 시간(BT)에 따라 용존 2가 철과 SDS의 제거율의 영향을 알아보고, 직렬 여과저항 모델식을 사용하여 투과량 측정값으로부터 계산한 막오염에 의한 저항(R<sub>f</sub>) 및 무차원한 투과선속(J/J<sub>0</sub>), 투과선속(J), 총여과부피(V<sub>T</sub>)를 비교한 결과, 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1) 철의 제거율은 SDS의 농도가 6 mM일 때, 가장

높은 88.97%를 나타내었다. CMC인 SDS 8 mM에서의 철 제거율 86.87%보다 약 2% 큰 이유는 입도분포 분석결과에서 확인한 바와 같이 세라믹 분리막의 기공 크기보다 큰 응집체의 분포가 더 많이 형성됐기 때문에, 막표면에 케이크 층의 형성으로 막오염이 심화되었기 때문이다.

2) CMC인 8 mM에서 미셀이 형성된 수가 최대로 거의 모든 SDS가 미셀을 형성하여 SDS의 제거율이 8 mM일 때 가장 높았다. SDS 2 mM과 4 mM에서는 SDS 농도가 낮아서 미셀 응집체가 충분한 크기로 형성되지 않았고, SDS 10 mM에서는 SDS 농도가 높아서 철의 몰 수 당 정전기적으로 SDS가 철과 결합 할 수 있는 확률이 낮아지기 때문에, 철 이온과 결합하지 못한 SDS가 분리막을 통과하여 낮은 SDS 제거율을 보였다.

3) 질소 역세척 시간(BT)의 영향을 살펴 본 결과, BT가 20초일 때 최종 막오염에 의한 저항값(R<sub>f,180</sub>)이  $4.07 \times 10^9 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ 로 최소였고, 총여과부피(V<sub>T</sub>)는  $39.87 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 으로 2번째로 높았다. 가장 높은 V<sub>T</sub> 값을 보인 BT는 10초이었는데, BT 20초일 때보다 큰 V<sub>T</sub> 값을 보인 이유는 운전 초기 0~30분 사이에 막오염이 서서히 진행되어 J값이 높았기 때문으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. 백기태, 양지원, “미셀 한외여과를 이용한 지하환경 복원”, *공업화학전망*, **7(2)**, 153 (2003).
2. E. Fernandez, J. M. Benito, C. Pazos, and J. Coca, “Ceramic membrane ultrafiltration of anionic and nonionic surfactant solutions”, *J. Membr. Sci.*, **246**, 1 (2005).
3. 박보름, 박진용, “계면활성제를 첨가한 미셀 형성 세라믹 한외여과막에 의한 칼슘이온 제거시 운전조건에의 영향”, *멤브레인*, **18(1)**, 7 (2008).
4. P. Rai, C. Rai, G. C. Majumdar, S. DasGupta, and S. De, “Resistance in series model for ultrafiltration of mosambi (Citrus sinensis (L.) Osbeck) juice in a stirred continuous mode”, *J. Membr. Sci.*, **283**, 116 (2006).
5. H. K. Vyas, A. J. Mawson, R. J. Bennett, and A. D. Marshall, “A new method for for estimating cake height and porosity during filtration of particulate suspensions”, *J. Membr. Sci.*, **176**, 113



- (2000).
6. S. K. Karode, "Unsteady state flux response: a method to determine the nature of the solute and gel layer in membrane filtration", *J. Membr. Sci.*, **188**, 9 (2001).
  7. M. Heran and S. Elmaleh, "Microfiltration through an inorganic tubular membrane with high frequency retrofiltration", *J. Membr. Sci.*, **188**, 181 (2001).
  8. J. Cakl, I. Bauer, P. Dolecek, and P. Mikulasek, "Effect of backflushing conditions on permeate flux in membrane crossflow microfiltration of oil emulsion", *Desalination*, **127**, 189 (2000).
  9. F. Meacle, A. Aunins, R. Thornton, and A. Lee, "Optimization of the membrane purification of a polysaccharide-protein conjugate vaccine using backpulsing", *J. Membr. Sci.*, **161**, 171 (1999).
  10. K. Katsoufidou, S. G. Yiantsios, and A. J. Karabelas, "A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling", *J. Membr. Sci.*, **266**, 40 (2005).
  11. 현상훈, "세라믹 멤브레인의 현황과 제법", *멤브레인*, **3(1)**, 1 (1993).
  12. 김은옥, "세라믹 분리막의 응용", *멤브레인*, **3(1)**, 12 (1993).
  13. Q. Gan, J. A. Howell, R. W. Field, R. England, M. R. Bird, and M. T. McKechnie, "Synergetic cleaning procedure for a ceramic membrane fouled by beer microfiltration", *J. Membr. Sci.*, **155**, 277 (1999).
  14. N. Laitinen, D. Michaud, C. Piquet, N. Teillera, A. Luonsi, E. Levanen, and M. Nystrom, "Effect of filtration conditions and backflushing on ceramic membrane ultrafiltration of board industry wastewaters", *Sep. Purifi. Techno.*, **24**, 319 (2001).
  15. J. Y. Park, S. J. Choi, and B. R. Park, "Effect of N<sub>2</sub>-back-flushing in multichannels ceramic microfiltration system for paper wastewater treatment", *Desalination*, **202**, 207 (2007).
  16. Z. Sadaoui, C. Azoung, G. Charbit, and F. Charbit, "Surfactants for separation processes : enhanced ultrafiltration", *J. Environ. Eng.-ASCE*, 695 (1998).
  17. M. J. Rosen, "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd Ed., pp. 112-115, Wiley Inter. Pub., USA (1989).
  18. 박진용, 유병권, "계면활성제를 첨가한 미셀 형성 세라믹 정밀여과에 의한 용존 철 이온 제거", *화학공학*, **47(2)**, 190 (2009).
  19. J. J. Hong, S. M. Yang, C. H. Lee, Y. K. Choi, and T. Kajiuichi, "Ultrafiltration of divalent metal cations from aqueous solution using polycarboxylic acid type biosurfactant", *J. Colloid and Interface Sci.*, **202**, 63 (1998).
  20. 백기태, 양지원, "계면활성제 미셀과 한외여과를 이용한 지하환경복원", *공업화학*, **15(2)**, 153 (2004).
  21. 노상일, 이상봉, 조계민, 이영무, 심진기, "한외여과 공정에서 양쪽성 고분자 나노파티클을 이용한 오염물 제거", *멤브레인*, **16(1)**, 59 (2006).
  22. M. Cheryan, "Ultrafiltration Handbook", pp. 89-93, Technomic Pub. Co., Pennsylvania (1984).
  23. 양현수, 한광희, 강덕원, 송명재, 김영호 "미셀 형성을 이용한 한외여과막에서의 코발트(Co), 마그네슘(Mg) 이온 제거", *화학공학*, **34(4)**, 482 (1996).