

하수처리수 재이용을 위한 직접접촉식 막증발법 적용 가능성 연구

최 용 준 · 최 지 혁 · 신 용 현 · 조 형 락 · 손 진 식 · 이 상 호[†]

국민대학교 건설시스템공학부
(2016년 1월 5일 접수, 2016년 2월 22일 수정, 2016년 2월 27일 채택)

A Feasibility Study on Sewage Discharge Water Treatment for Water Reuse by Direct Contact Membrane Distillation

Yongjun Choi, Jihyuck Choi, Yonghyun Shin, Hyeonrak Cho, Jinsik Sohn, and Sangho Lee[†]

School of Civil and Environmental Engineering, Kookmin University, Jeongneung-Dong, Seongbuk-Gu, Seoul, 02707, Republic of Korea

(Received January 5, 2016, Revised February 22, 2016, Accepted February 27, 2016)

요 약: 본 연구에서는 하수처리수를 원수로 사용하여 직접 접촉식 막증발법을 적용하여 원수 온도와 원수 유량 변화에 따른 하수처리수의 COD, TN, TP, TOC의 제거율 변화와 여과플럭스의 변화를 측정하였다. 또한 하수처리수에 의한 분리막의 오염 가역성을 평가하기 위해 1차 증류수만을 사용하여 물리세정을 수행한 후 플럭스의 회복율을 측정하였다. 실험결과 원수의 온도 및 유량에 관계없이 원수가 3배 농축될 때까지 여과를 진행하였음에도 불구하고 하수처리수의 주요 오염물질인 COD, TN, TP, TOC에 대한 제거율이 92% 이상으로 높게 나타났다. 또한 비교적 낮은 온도인 50°C와 60°C에서 원수의 유량에 따라 최소 13.8 LMH에서 20.3 LMH로 높은 여과플럭스를 나타냈다. 그리고 높은 농축계수까지 여과 실험을 진행했음에도 불구하고 낮은 여과플럭스의 감소를 나타냈으며 1차 증류수를 이용한 짧은 시간 동안의 물리세정만으로 최소 90% 이상의 높은 여과플럭스 회복율을 나타냈다. 따라서 하수처리수 재이용을 위한 공정으로 막증발법의 적용이 충분히 가능할 것으로 판단된다.

Abstract: The reuse of wastewater is being diffused to manage and develop the water resources. Generally, the treated wastewater is discharged to the river after being treated to meet the effluent quality standard or reused for diverse uses through the reprocessing. And recently, as the reuse of the treated wastewater is activated, the technologies to utilize for the high quality water resources such as industrial water by reusing the wastewater with Membrane Distillation (MD) are under development. In this study, the direct contact membrane distillation (DCMD) process has been applied to treat sewage discharge water for water reuse. The laboratory scale experiment was performed by using a hydrophobic PVDF membrane with the pore size of 0.22 μm . The influence of operating parameters, such as feed temperature, feed flow rate, feed concentration, on the permeate flux and rejection has been investigated. All filtration tests were conducted till the feed volume reached a concentration factor of 3.0. Thus, the operating period ranged between 19 hr and 49 hr depending on filtration performance. The results showed that above 92% of TN, TP, COD and TOC in the feed could be rejected regardless of an operating condition. The water flux was ranged from 13.8 to 20.3 LMH. The lowest flux was obtained at the operating condition with the feed temperature of 50°C and feed flow velocity of 500 mL/min while the highest one was measured with 60°C and 900 mL/min. When the concentration factor reached 3.0, water flux declined by approximately ranged from 14.5% to 33.3%. But the fouling in MD is almost fully reversible, with more than 90% recovery of permeate water flux following a DI water rinse without the addition of chemical cleaning reagents.

Keywords: Membrane distillation (MD), Water reuse, Direct Contact Membrane Distillation, Rejection, Physical cleaning

[†]Corresponding author(e-mail: sanghlee@kookmin.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-0572-7714>)

1. 서 론

UN의 세계 수자원 개발 보고서(2003년)에서 물 수요는 1950년~1990년 사이에 3배 증가하였으며, 향후 35년 이내 현재 수요의 2배가 증가할 것으로 예상되었다. 또한 2025년에 세계 인구의 40%인 약 27억 명이 담수 부족에 직면할 것이고, 전 세계 국가의 1/5 가량이 심각한 물 부족 사태를 겪을 것이라고 전망했다. 이는 공급의 감소와 수요의 폭발적 증대가 결합된 결과이다. 최근에 이러한 물부족 현상을 해결하고자 하수처리장 방류수의 재사용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 [1-3] 현재는 하수처리장 방류수의 직접적인 재사용은 불가능하고 사용목적 및 방류수 수질에 따라 별도의 하수처리장 방류수 재처리 시설을 설치하여야만 재사용이 가능하다. 그러나 재처리시설의 설치비용 및 운영비용의 부담으로 인하여 2011년 기준 전체 하수처리장 방류수의 11% 정도만 재이용되고 있으며 또한 처리수질의 신뢰성 문제로 인하여 재이용수의 대부분이 하수처리장의 청소용수, 냉각용수, 희석용수 등으로 사용되고 있다[4]. 따라서 본 연구에서는 하수처리수 재이용률 향상과 처리수 수질개선을 위하여 직접 접촉식 막증발법(Membrane Distillation; MD)의 적용 가능성을 평가하였다. 막증발법은 소수성 표면을 가지는 다공성의 분리막을 이용하여 원수로부터 순수한 증기상태로 물을 분리하는 공정이다. 막증발법에 의해 처리되는 원수는 분리막의 한쪽 면과 접촉하게 되지만 분리막 표면의 높은 소수성 때문에 발생된 표면장력으로 인해 원수가 분리막의 기공안으로 투과되지 않기 때문에 물은 투과하지 못하고 증기만 분리막을 통과하게 된다[5,6]. 막증발 공정에서 물질전달이 발생하는 이유는 분리막을 경계로 높은 온도의 원수와 낮은 온도의 여과수 사이에 형성되는 온도차이 때문이며, 이러한 온도차이로 인해 형성되는 물의 증기압 차이는 액체상태의 물이 수증기 상태로 전환되면서 원수로부터 여과수쪽으로 이동하게 만드는 구동력이 된다[6]. 막증발법은 구동력인 증기압 구배를 발생시키기 위해 여과수 측면에 적용하는 방법에 따라 직접 접촉식 막증발법(Direct Contact Membrane Distillation; DCMD), 공기 간극형 막증발법(Air Gap Membrane Distillation; AGMD), 스위프가스 흐름형 막증발법(Sweep Gas Membrane Distillation; SGMD), 진공 막증발법(Vacuum Membrane Distillation; VMD) 4가지

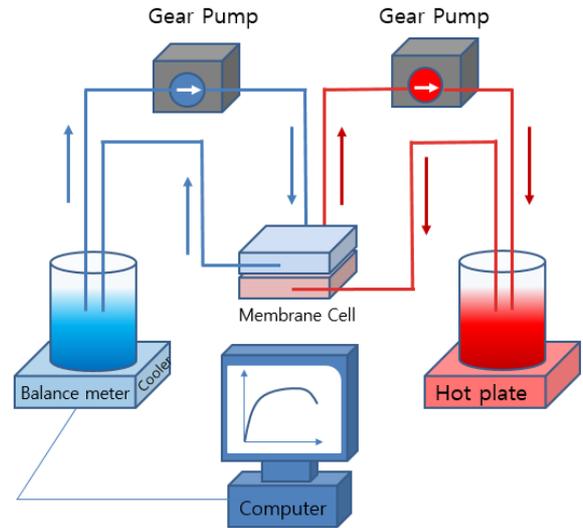


Fig. 1. DCMD process schematic diagram.

방식으로 구분할 수 있다[6-8]. 본 연구에서는 분리막의 여과측면에 낮은 온도의 냉각수를 직접 유입시켜 증기를 발생시키고 모듈 내부에서 증기를 응축하여 여과수를 얻는 직접 접촉식 막증발법을 실험에 적용하였다. 직접 접촉식 막증발법은 장치구성이 간단하며, 운전이 용이한 장점이 있다[7,8]. 본 연구에서는 하수처리수를 원수로 하여 직접 접촉식 막증발법을 적용하여 주요 운전조건인 원수 온도와 원수 유량 변화에 따른 COD, TN, TP, TOC의 제거율 변화와 여과시간 증가에 따른 플럭스의 변화를 측정하였다. 또한 하수처리수에 의한 분리막의 오염 가역성을 평가하기 위해 1차 증류수만을 사용하여 물리세정을 수행한 후 플럭스의 회복률을 측정하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험장치

Fig. 1은 실험실 규모의 직접접촉식 막증발 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 여과실험 수행을 위해 평판형 타입의 모듈을 적용하였으며, 분리막 양단에 0.3 mm 높이로 흐름채널을 형성하여 원수와 여과수가 분리막 양단에 흐를 수 있도록 하였다. 실험에 사용한 막증발 분리막은 PVDF (polyvinylidene fluoride) 재질의 0.22 μm의 기공크기를 갖는 소수성막(Merckmillipore, USA)으로 크기는 가로 6 cm, 세로 2 cm로 유효면적은 12 cm²이다. 원수와 여과수는 각각 정량펌프(Cole-parmer

Table 1. Water Quality Characteristics of Sewage Effluents (G Sewage Treatment Plant)

TN (mg/L)	TP (mg/L)	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
19.3	0.4	16.5	15.74

Table 2. Operating Condition of DCMD

Feed Temperature	Feed flow rate (F)	Permeate flow rate (P)
50°C	500 mL/min	500 mL/min
	700 mL/min	500 mL/min
	900 mL/min	500 mL/min
60°C	500 mL/min	500 mL/min
	700 mL/min	500 mL/min
	900 mL/min	500 mL/min

gear pump)를 통해 분리막의 전, 후단에 일정한 유속으로 유입되며, 이때 흐름방향은 서로 반대가 되도록 설정하였다. 그리고 실험 중 일정한 온도로 원수 및 여과수를 막모듈로 유입시키기 위해 원수는 항온수조(Scilab SB-11)를 통해 일정한 온도로 가열하였으며, 여과수는 열교환기와 냉각수 순환장치(Scilab SCR-P12)를 통해 일정한 온도로 냉각하였다. 온도 및 유량 측정을 위해 원수 및 냉각수의 유입 배관에 각각 온도계와 유량계를 설치하였다. 직접 접촉식 막증발 장치에서는 원수와 여과수의 온도 차이에 의해 물의 증기압 차이가 발생하게 되고 이로 인해 원수에서 증발이 발생하여 수증기 상태로 막을 통해 여과수측으로 이동하게 된다. 이렇게 이동한 수증기는 여과수의 낮은 온도로 인하여 응축되고, 최종적으로 여과수조의 무게가 증가하게 된다. 여과플럭스는 컴퓨터와 연결된 전자저울(Ohaus, Explorer Pro)을 사용하여 매시간 자동으로 증가된 여과수조의 무게를 측정하여 산출하였다.

2.2. 실험조건 및 시료분석

실험에 사용한 원수인 하수처리수는 국내 G하수처리장의 처리수를 직접 채수하여 사용하였으며, 수질분석 결과는 Table 1에 나타난 바와 같다. 우리나라에서는 하수처리수 방류 구역의 수질을 개선하고 물 부족국가로서 신규 수자원을 확보하기 위해 2012년부터 강화된 수질 기준을 적용하여 하수처리수의 총질소에 대해서는 20 mg/L 이하, 총인에 대해서는 0.5 mg/L 이하의

기준을 적용하고 있다. 막증발 공정에서 원수의 온도 변화가 하수처리수의 COD, TN, TP, TOC 제거율에 미치는 영향을 분석하기 위해 원수의 온도를 50°C와 60°C로 설정하였으며, 여과수의 온도는 모든 실험에 있어서 20°C로 일정하게 유지하였다. 따라서 원수와 여과수의 온도차이가 각각 30°C와 40°C가 되도록 원수의 온도를 설정하였다. 그리고 각각의 원수 온도에 있어서 모듈 내부를 흐르는 원수의 유량은 500, 700, 900 mL/min로 설정하였으며, 여과수의 유량은 500 mL/min로 고정하였다. 따라서 Table 2에 나타난 바와 같이 총 6가지 운전 조건에 대해 COD, TN, TP, TOC 제거율과 여과플럭스의 변화 및 물리적 세정에 의한 회복률을 측정하였다. 여과실험은 원수의 농축계수가 3.0이 될 때까지 수행하였고 COD, TN, TP, TOC 제거율은 농축계수별로 3회 측정하였으며, 여과플럭스의 변화는 1시간 단위로 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 운전조건에 따른 TN, TP, COD, TOC 제거율

Fig. 2는 원수의 온도 및 유량 변화에 따른 TN, TP, COD, TOC의 제거율을 농축계수별로 나타난 것이다. 원수로 사용된 G하수처리장의 수질특성은 Table 1에 나타난 바와 같고, 원수 및 여과수 수조의 초기 용량을 1 L로 설정하고 원수의 농축계수가 3.0에 도달할 때까지 여과실험을 진행하였으며, 농축계수가 1.30, 1.85, 3.00이 되었을 때 각각 TN, TP, COD, TOC 분석을 수행하였다. TN 제거율은 원수 온도 및 유량 변화에 관계없이 최소 96.3%에서 99.1%로 측정되었다. 또한 원수의 TN 농도가 3배로 증가하더라도 거의 일정한 제거율을 나타내었다.

TP 제거율은 모든 실험조건에서 최소 92.0%에서 99.2%로 측정되었으며, COD와 TOC의 제거율은 각각 92.0%에서 93.3, 92.0%에서 94.3%로 측정되었다. 직접 접촉식 막증발 공정에서는 운전조건 및 원수의 농도변화에 관계없이 하수처리수의 주요 오염물질의 제거율이 최소 92.0% 이상으로 매우 높은 제거율을 나타내었다.

막증발법에서는 이론적으로 비휘발성 물질에 대한 제거율이 100%이지만 TN, TP, COD, TOC에 대한 제거율이 100%가 되지 못하는 이유는 평균 기공보다 큰 기공이 여과 실험 중 부분적으로 wetting되어 매우 적은 양의 원수가 직접 여과수측으로 막을 통과하여 흘러

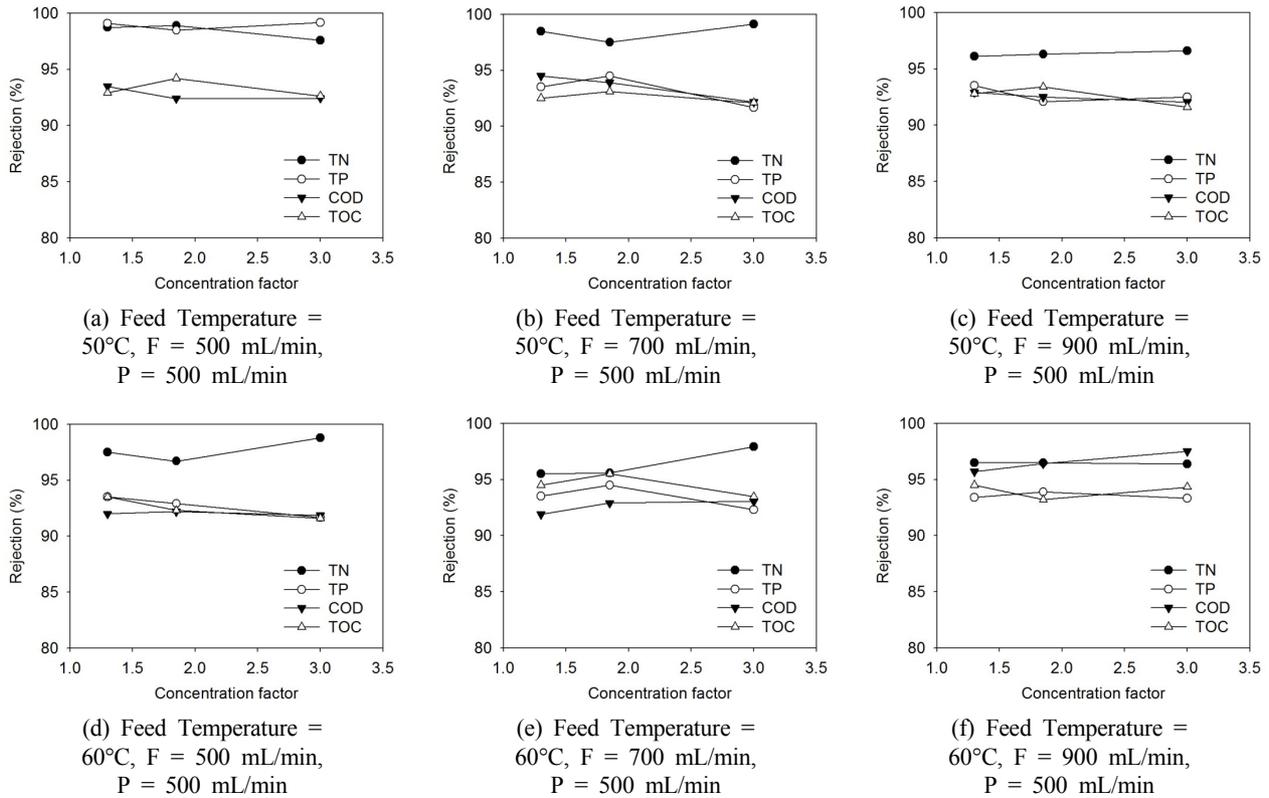


Fig. 2. Rejection of TN, TP, COD, TOC by operation condition.

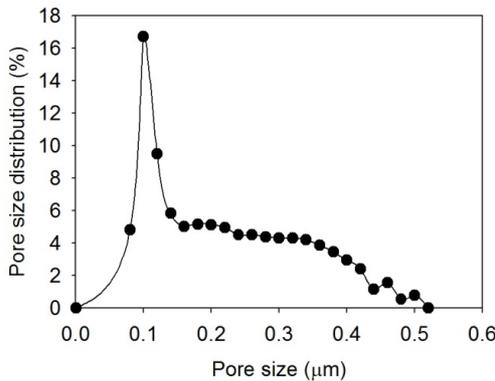


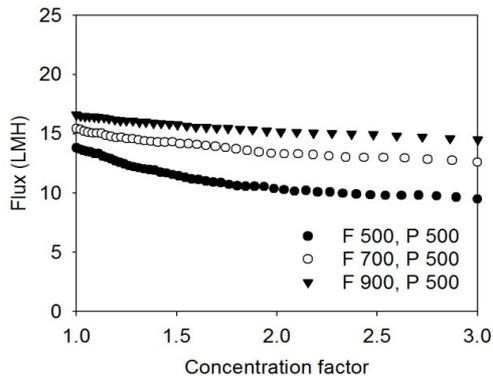
Fig. 3. Pore size distribution of MD membrane.

들어왔기 때문으로 판단된다. 또한 이러한 부분 wetting 은 여과 실험이 시작 후에 빠르게 발생하는 것을 농축 계수별로 수행한 수질분석결과를 통해 확인할 수 있었다. 평균 기공보다 큰 기공의 존재여부를 확인하기 위해 Fig. 3에 나타난 바와 같이 Capillary flow porometer 를 사용하여 기공 크기 분석을 수행하였다. 기공의 크기 분포는 0.1 μm에서 0.5 μm로 측정되었으나, 공칭공 경보다 큰 기공의 비율이 42.9%으로 매우 높게 측정되

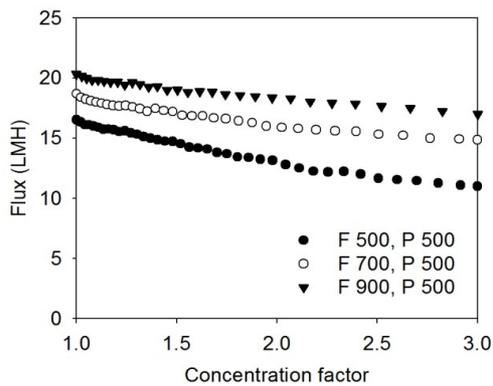
었으며 공칭공경의 크기보다 2배 이상인 기공의 비율이 2.9%인 것으로 분석되었다. 실험에 사용한 분리막은 최적화된 막증발 분리막이 아니기 때문에 넓은 범위의 기공분포를 가지며 공칭공경의 크기보다 2배 이상인 기공의 분포 비율도 비교적 높게 나타났다. 따라서 이러한 큰 기공이 여과시작 후 빠른 시간 내에 wetting되었기 때문에 주요 오염물질의 제거율이 100% 이하로 나타난 것으로 판단된다.

3.2. 운전조건에 따른 여과플럭스 변화

Fig. 4는 원수의 온도 및 유량 변화에 따른 여과플럭스의 변화를 농축계수별로 나타낸 것이다. 원수의 온도가 50°C인 조건에서 원수의 유량을 500, 700, 900 mL/min으로 증가시킬 경우 초기 여과플럭스는 각각 13.8, 15.4, 16.6 LMH로 증가하였다. 원수의 유량이 증가할수록 여과플럭스가 증가하는 이유는 온도분극 및 농도분극이 감소하여 유효 증기압차가 증가했기 때문이다. 원수의 온도가 60°C인 조건에서 원수의 유량을 500, 700, 900 mL/min으로 증가시켰을 경우에도 마찬가지로



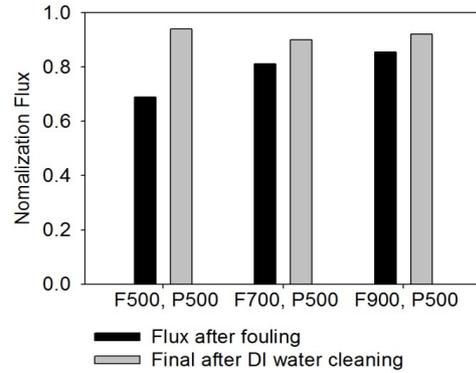
(a) Feed temperature 50°C



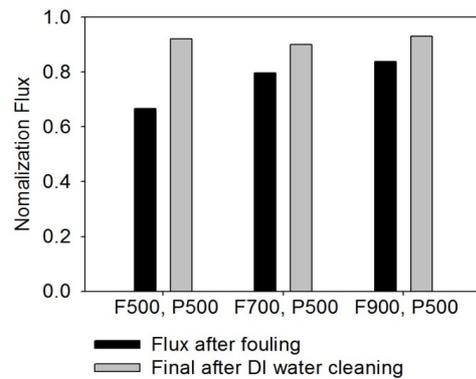
(b) Feed temperature 60°C

Fig. 4. Water flux by feed temperature and flow rate.

가지로 초기 여과플럭스가 각각 16.5, 18.7, 20.3 LMH로 증가하였다. 원수의 유량이 동일한 경우 원수의 온도가 10°C 증가함에 따라 유속에 관계없이 거의 동일하게 여과플럭스가 약 23.3% 증가하였다. 이는 원수 온도증가에 따른 원수와 여과수의 증기압차가 증가했기 때문이다. 또한 하수처리수가 분리막의 막오염에 미치는 영향을 분석하기 위해 농축계수가 3.0에 도달할 때까지 여과실험을 진행하였다. 전체 실험시간은 각각의 운전조건에서의 여과플럭스에 따라 다른데 최소 29시간에서 최대 49시간의 범위로 측정되었다. 원수의 온도가 50°C인 경우 농축계수가 3.0에 도달하였을 때 원수의 유량이 증가함에 따라 여과플럭스가 각각 31.1, 18.8, 14.4%씩 감소하였다. 원수의 온도가 60°C일 경우에도 원수의 유량이 증가함에 따라 여과플럭스의 감소폭이 줄어들었는데 각각 33.3, 20.3, 16.3%로 온도가 50°C인 경우와 거의 동일한 것으로 나타났다.



a) Feed temperature 50°C



b) Feed temperature 60°C

Fig. 5. Flux recovery by physical cleaning according to feed temperature and flow rate.

3.3. 물리세정에 의한 여과플럭스 회복

본 연구에서는 하수처리수에 의한 분리막의 막오염 가역성을 평가하기 위해 물리세정을 수행하였다. 물리세정은 원수와 여과수 모두를 1차 증류수로 바꾸고 30분 동안 동일한 유량인 1.5 L/min으로 순환시키며 수행하였다. 원수 및 여과수의 온도는 동일하게 25°C로 설정하였다. Fig. 4는 막오염 발생 후의 여과플럭스와 물리세정후의 여과플럭스를 초기 1시간 동안의 여과플럭스를 기준으로 정규화하여 나타낸 것이다. 앞서 설명한 바와 같이 하수처리수에 의해 여과플럭스는 최소 14.4%에서 최대 33.3%까지 감소하였다. 물리세정 후 1시간 동안 다시 여과플럭스를 측정된 결과 원수의 온도 및 유량에 관계없이 최소 90% 이상 회복되는 것으로 나타났다. 따라서 직접 접촉식 막증발법을 적용하여 하수처리수를 재처리할 경우 막오염 현상이 발생하여 여과시간이 증가함에 따라 여과플럭스의 감소가 발생하지만 최대 33%로 매우 심각하지는 않으며 또한 1차 증류수

를 이용한 30분 동안의 물리 세정만으로도 90% 이상의 여과플럭스가 회복되기 때문에 하수처리수 재이용을 위한 방법으로 막증발법의 적용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 하수처리수를 원수로 사용하여 직접 접촉식 막증발법을 적용하여 원수 온도와 원수 유량 변화에 따른 하수처리수의 COD, TN, TP, TOC의 제거율 변화와 여과시간 증가에 따른 여과플럭스의 변화를 측정하였다. 또한 하수처리수에 의한 분리막의 오염 가역성을 평가하기 위해 1차 증류수만을 사용하여 물리세정을 수행한 후 플럭스의 회복률을 측정하였다. 위와 같은 실험을 통해 하수재이용을 위한 공정으로써 막증발법의 적용성을 평가하였다. 실험결과 원수의 온도 및 유량에 관계없이 원수가 3배 농축될 때까지 여과를 진행하였음에도 불구하고 하수처리수의 주요 오염물질인 COD, TN, TP, TOC에 대한 제거율이 92% 이상으로 높게 나타났다. 또한 비교적 낮은 온도인 50°C와 60°C에서 유량에 따라 최소 13.8 LMH에서 20.3 LMH로 높은 여과플럭스를 나타냈으며 높은 농축계수까지 여과 실험을 진행했음에도 불구하고 낮은 여과플럭스의 감소를 나타냈다. 그리고 1차 증류수를 이용한 짧은 시간 동안의 물리세정만으로 최소 90% 이상의 높은 여과플럭스 회복율을 나타냈다. 따라서 하수처리수 재이용을 위한 공정으로 막증발법의 적용이 충분히 가능할 것으로 판단된다.

감 사

This subject is supported by Korea Ministry of Environment as Global Top Project (Project No. : GT-14-B-01-003-0).

Reference

1. D. Bixioa, C. Thoeyea, J. De Koningb, D. Joksimovich, D. Savicc, T. Wintgensd, and T. Melind, "Wastewater reuse in Europe", *Desalination*, **187**, 89 (2006).
2. A. K. Kivaisi, "The potential for constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries: a review", *Ecol. Eng.*, **16**, 545 (2001).
3. T. Asano and A. D. Levine, "Wastewater reclamation, recycling and reuse: past, present, and future", *Water Sci. Technol.*, **33**, 1 (1996).
4. G. Lee, "Investigation of wastewater reuse", *Collection dissertations of Gyeongnam Development Institute*, **130**, 74 (2014).
5. A. Alkhudhiri, N. Darwish, and N. Hial, "Membrane distillation: a comprehensive review", *Desalination*, **287**, 2 (2012).
6. K. W. Lawson and D. R. Lloyd, "Membrane distillation", *J. Membr. Sci.*, **124**, 1 (1997).
7. Y. Fujii, S. Kigoshi, H. Iwataniand, and M. Aoyama, "Selectivity and characteristics of direct contact membrane distillation type experiments. I. Permeability and selectivity through dried hydrophobic fine porous membranes", *J. Membr. Sci.*, **72**, 53 (1992).
8. M. S. El-Bourawi, Z. Ding, R. Ma, and M. Khayet, "A framework for better understanding membrane distillation separation process", *J. Membr. Sci.*, **285**, 4 (2006).