

역삼투막의 전처리를 위한 정밀여과막의 평가

홍성호, 오석환, 전재홍*

승실대학교 환경·화학공학과

* (주)코레드 부설 연구소

Evaluation of Microfiltration Membrane as Prefilter for Reverse Osmosis membrane

Seongho hong, Seoukwan Oh, Jaehong Jeon*

Department of Chemical Environmental Engineering, Soongsil University

* KORED Co., Ltd., R&D Center

요 약

각종 전처리 필터로 사용되는 정밀여과막은 국내의 경우 대부분 수입에 의존하고 있다. 몇몇 회사에서 개발을 시도하고 있지만, 막에 대한 특성 파악이나 공극제어등과 같은 문제를 해결하는데 많은 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 A사에서 개발한 정밀여과막을 이용하여 한강원수와 시수에 대하여 RO 유입전 전처리 필터로서의 적합성을 판단하고자 본 연구를 수행하였다. 한강원수는 총 2회에 걸쳐서 실험을 실시하였다. 적정 공급수 압력은 0.2~0.4 기압이며 여과수의 탁도는 0.4 NTU를 나타냈다. 플럭스는 6,000~9,000 L/m²/hr 였다. 시수의 경우 회수율을 90%로 운전시 안정된 플럭스와 탁도를 나타내었다. 화학세정 후 TMP의 증가율은 감소를 하였으며, 탁도는 0.4 NTU에서 0.1 NTU로 개선되었다.

ABSTRACT : Some companies are trying to develop the microfiltration membranes because most of them used as a prefilter is imported in Korea. However, they are faced with much difficulty such as characterization of membrane and controlling of pore size on development. In this study, a microfiltration membrane developed by a company was evaluated for applicability to use as a prefilter before reverse osmosis membrane process in production of ultra pure water. The optimum feed pressure for the raw water was obtained at 0.2 to 0.4 atm. At that time, turbidity of the treated water was 0.4 NTU and flux was 6,000 to 9,000 L/m²/hr. In case of the conventionally treated water, it showed the very stable flux and turbidity at 90% of recovery rate. The chemical cleaning was helpful to reduce the TMP for treated water. The turbidity was improved from 0.3 NTU to 0.1 NTU after chemical cleaning.

1. 서 론

정밀여과막은 분리막중에서도 가장 오래된 분리막이며 현재 여러곳에서 다양한 용도로 사용되고 있다. 정밀여과막은 한외여과막, 나노여과막 그리고 역삼투압의 전처리 필터로서 널리 사용되고 있다.

1992년 H. Strathman이 발표한 각 분야에서의 필터 사용에 대한 조사를 보면, 수처리 분야에서 필터 사용에서 정밀여과막의 사용이 절반을 차지하고 있다. 도시에 있는 정수공정의 생산량으로 한정 시, 정밀여과막에 의해 생산되어지는 수돗물은 1994년 31,000m³/day에서 1996년에는 100,000m³/day로 증가하였으며 계속 증가추세에 있다[1].

일본의 경우 지표수 처리에 있어서 정밀여과막/나노여과막을 중심으로 한 음용수 수질의 향상을 목적으로 NEW MAC 21 프로젝트를 발표하였다 [3-4].

미국의 경우 California의 San Jose에 있는 정수장에서도 정수처리공정에 정밀여과공정을 도입하였고, 현재 3곳의 정수처리공정에 정밀여과공정의 도입을 추진하려 하고 있다.

특히, 정밀여과막은 수처리 분야에서 부유물질이나 박테리아, 조류등의 제거에 있어서 탁월한 능력을 보이는 것으로 알려져 있다.

탁월한 입자제거 성능 때문에 정밀여과막의 수요는 해마다 증가하고 있는 실정이다. 하지만, 국내의 경우 사용되고 있는 대부분의 필터들은 수입에 의존되고 있으나, 가격 또한 매우 고가이다. 국내의 경우 몇몇 지역에서 중수도 시스템에 필터를 사용하고 있으며 가장 많이 사용되어지는 분야는 초순수 제조공정이다. 각 업체에서 사용되어지고 있는 초순수 사용량이나 생산량은 대부분 회사가 비공개로 운영하고 있어 정확한 생산량이나 공정의 조사는 매우 어렵다. 그러나 산업이 고도로 발달하고 최첨단 산업으로 성장하는 만큼 초순수의 사용량은 해마다 증가되고 있으며, 그에 따라 필터의 수요도 증가되리라 예상된다.

초순수 생산에 있어서 전처리 시스템에는 응집/침전, 여과, 흡착, 살균등이 적용되고 있으며 여과 시스템에 분리막을 적용할 수 있으나 국내에서는 특

별한 경우를 제외하고 대부분 전처리 여과 시스템에 Media filter를 사용하고 있다[6].

응집 침전의 경우 colloidal 물질만 제거될뿐 미생물의 제거에 있어서 매우 취약한 문제점이 있다. 하지만 정밀여과막의 경우 colloidal, 입자성 물질 그리고 미생물의 제거가 가능하다[5].

본 연구에서는 초순수 제조공정에 있어서 전처리 필터로서의 적합성을 판단하고자 A사에서 개발한 정밀여과막을 이용하여 한강원수와 수돗물을 대상으로 처리수의 탁도 그리고 flux의 변화에 대하여 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1 여과막의 성능 및 pilot-plant 제작

본 연구에 사용된 정밀여과막은 A사에서 제조된 정밀여과막을 사용하였다. 정밀여과막의 모듈은 Tubular 형태이며, HDPE(High Density Polyethylene)를 원료로 제작되었다. 정밀여과막에 대한 형태와 특성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Polyethylene tubular type microfiltration membrane

Size	Module size (OD×L)	Φ50×580mm
	Membrane diameter (ID/OD)	Φ2.28cm/Φ1.66cm
	Number of membrane in module	7
	Effective membrane area	0.109 m ²
Operating conditions	Maximum pressure	5 atm
	Maximum temperature	60 ℃
	Available pH range	1~14
Materials	Membrane	Polyethylene
	Module Casing	Polyvinylchloride
	Adhesives	Epoxy

OD: outer diameter, ID: inner diameter, L: length

2.2 원수의 선정 및 분석방법

본 연구에 사용된 원수는 한강 원수와 일반 가정에 공급되어지는 수도물을 사용하였다. 초순수 제조에 사용되어지는 물은 일반 하천수를 처리하여 이용하기도 하지만 하천수를 사용하지 못하는 곳의 경우 정수장에서 공급되어지는 수도물을 사용한다.

따라서, 본 연구에서는 수도물과 한강원수에 대하여 전처리 필터로서의 기능을 판별하고자 여과수의 탁도와 플럭스를 중심으로 연구를 수행하였다.

한강원수의 채수는 한강대교 밑에서 총 2회에 걸쳐서 실시하였다. 1차는 10월 그리고 2차는 4월에 채수를 실시하였다. 수도물은 실험실에 공급되어지는 수도물을 사용하였다. 이에 대한 기본적인 물성치는 Table 2에 나타내었다.

탁도 분석은 Turbidimeter (2100A, HACH)를 사용하였다. 전기전도도와 pH는 U-10(Horiba)을 사용하였고, SS는 여과법(수질오염공정시험법)을 이용하여 분석하였다.

Table 2. The characteristic of raw water

'Raw water	Turbidity (NTU)	pH	SS (mg/L)	Conductivity (mS/cm ²)
Han river (first)	2.0	7.46	7	0.200
Han river (second)	1.6	7.3	7.86	0.260
Drinking water	0.18~0.96	6.8	-	0.120

2.3 정밀여과막에 의한 원수 처리 방법

Fig. 1에 본 연구에 사용된 정밀여과막 pilot-plant의 개략도를 나타내었다. 한강원수를 이용한 실험은 공급수 압력변화에 의한 cross-flow 형태와 dead-end 조건에서 여과수의 플럭스 변화와 탁도 변화를 관찰하였다. 시료의 온도는 25~30℃로 유지하였고, 여과수와 농축수를 다시 재순환 시키면서 실험을 하였다.

수돗물의 경우 여과수를 순환하지 않고 지속적으로 공급수를 공급하면서 실험을 하였다. 시료의 온도는 20℃를 유지하였다. 회수율의 변화에 따른

TMP (Transmembrane Pressure)변화와 여과수의 탁도 변화에 대하여 실험을 수행하였다.

두 실험 모두 역세척은 고압 질소 가스를 사용하여 약 2분간 실시하였다.

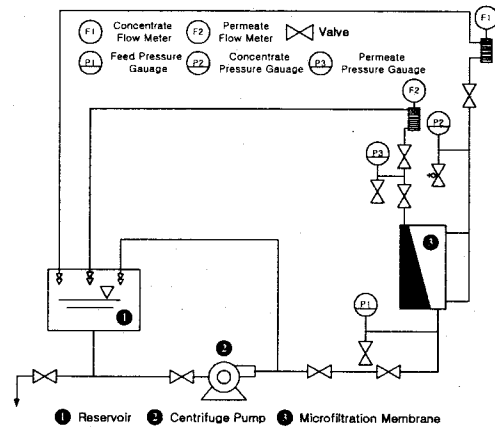


Fig. 1. Schematic diagram of microfiltration pilot-system.

3. 결과 및 고찰

3.1 한강원수에 대한 실험 결과

한강원수에 대한 정밀여과막의 실험은 총 2회에 걸쳐 실시하였다. 1차 한강 원수에 대한 cross-flow 방식의 실험 결과는 Fig. 2 와 3에 나타내었다. Fig. 2는 운전시간에 따른 플럭스의 변화 그리고 Fig. 3은 여과수 탁도 결과이다. 0.8기압으로 운전시 플럭스는 초기 1,700 L/m²/hr였고, 30분 후 1,100 L/m²/hr 그리고 1시간 이후부터는 550 L/m²/hr를 유지하였다. 농축수의 유량은 운전 초기부터 20L/min을 유지하였다. 농축수 압력은 0.6기압에서, 운전 1시간 이후부터는 0.7기압을 나타내었다. 여과수 탁도는 0.2~0.4 NTU를 나타내었다. 1기압의 조건에서는 2회에 걸쳐 실험을 실시하였다. 1차 실험의 경우 운전 1시간까지 플럭스는 급격한 감소를 나타내었고, 그 이후 플럭스는 550 L/m²/hr를 나타내었다. 여과수 탁도는 운전 30분 후 0.5 NTU 그리고 1시간 이후 부터는 0.1 NTU이하의 탁도를 나타내었다. 2차 실험의 경우 운전 초기부터 550 L/m²/hr의 플럭스를 나타내었고, 운전 2시간 30분 후부터는 500 L/m²/hr의 플럭스 감

소를 나타내었다. 농축수의 유량은 18 L/min이었으며, 농축수 압력은 0.9기압을 나타내었다.

재현성에 대한 실험을 알아보기 위하여 공급수 압력을 1기압에 대한 실험을 총 2회에 걸쳐 실시하였다. 1차와 2차 실험을 통하여 운전 후 30분에 나타난 플럭스를 제외하고는 안정적인 500~550 L/m²/hr의 플럭스를 나타내어 재현성에 우수함을 나타내었다. 0.8기압에서 운전시 1기압에서 운전조건보다 처리수의 탁도가 0.2NTU 정도 높게 나타났다.

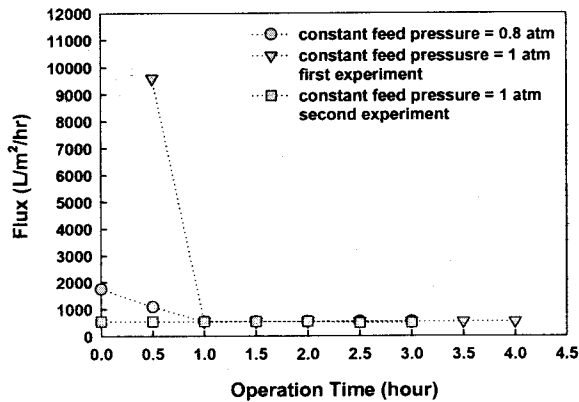


Fig. 2. The variation of flux as the feed pressure at the cross-flow.

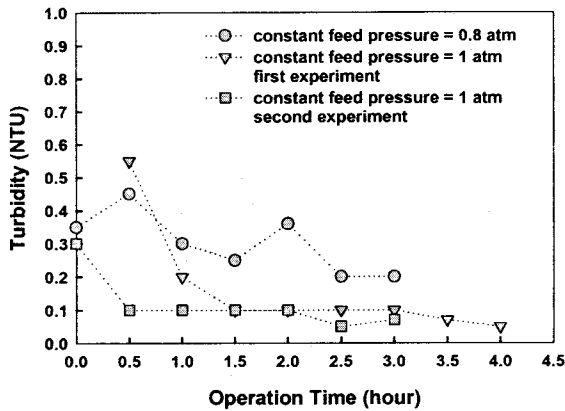


Fig. 3. The variation of permeate turbidity as the feed pressure at the cross-flow.

보다 정량적인 값을 알아보고자 2차 한강원수에 대하여 새로운 막을 사용하여 추가적인 실험을 실시하였다. 이에 대한 결과는 Fig. 4 와 5에 나타내었다. 2차 실험은 1차 실험에 비해 많은 차이를 나타내었다.

1차 실험보다 낮은 공급수 압력에도 불구하고 높은 플럭스 변화를 보이고 있으며 급격한 플럭스 변화는 보이지 않은 것으로 나타났다. 여과수 탁도의 경우 1차 실험시 최소 0.1 NTU의 탁도를 나타내었지만 2차 실험시 최소 0.4 NTU의 탁도를 나타내었다. 이는 미세한 공극의 증가가 탁도에는 부정적인 영향을 미치고 플럭스에는 긍정적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

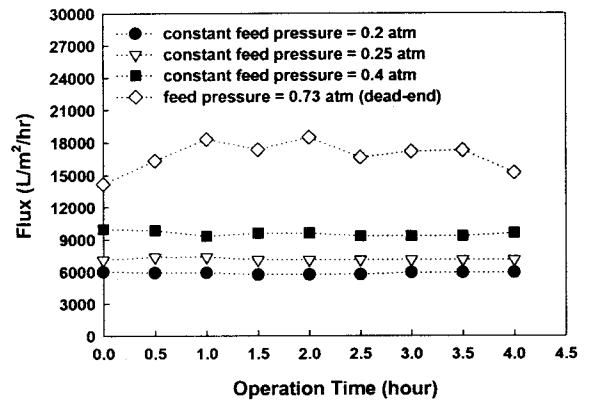


Fig. 4. The variation of flux as the feed pressure at the cross-flow.

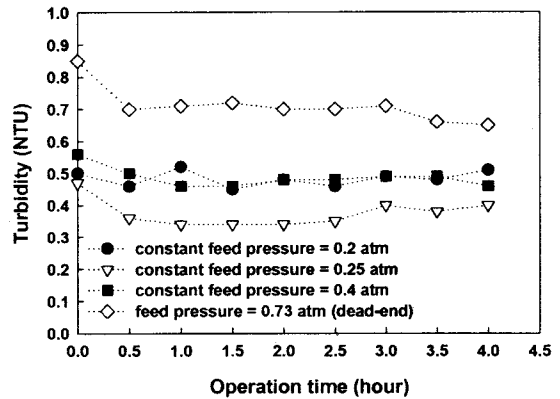


Fig. 5. The variation of permeate turbidity as the feed pressure at the cross-flow.

Dead-end 운전시 초기 0.7 기압에서 운전 30분 후 0.73 기압에서 일정한 공급수 압력을 나타내었다. Dead-end 운전 방식의 경우 다른 조건에 비하여 불규칙한 플럭스 변화를 보이고 있다. 다른 조건에 비해 공급수 압력의 증가로 막표면에 가해지는 상대적인 압력증가에 따른 필터 자체의 약간의 swelling에 의하여 공극크기에 불규칙한 변화를 유도하여 여과

수의 유량에 변화가 일어 난 것으로 판단된다. 따라서, 다른 운전 조건에 비하여 가장 낮은 탁도 제거율을 나타낸 것으로 판단된다.

3.2 수돗물에 대한 실험 결과

Fig. 6과 9는 수돗물에 대하여 1~2차에 대한 TMP 변화와 탁도의 결과를 나타내었다. 1차 실험과 2차 실험은 플럭스에서 큰 차이를 보이고 있는 것으로 나타났다. 1차 실험시 dead-end 방식(플럭스는 10,415 L/m²/hr)에 대한 TMP 변화는 6시간 운전 후 0.13기압 상승하였다. 여과수 탁도는 0.1 NTU를 나타내었다. 공급수의 회수율을 90% (플럭스: 13,500~14,000 L/m²/hr) 조정하여 운전시 TMP는 6 시간 운전 후 0.15기압 상승하였다. 여과수의 탁도는 0.1 NTU를 나타내었다. 이때 수돗물의 초기탁도는 0.24 NTU 였다.

2차 실험은 dead-end (플럭스: 4,400 L/m²/hr)방식으로 운전시 TMP가 0.4기압 상승하였다. 1차 실험 결과에 비해 60%가 낮은 플럭스에서 운전시 다소 높은 TMP 변화를 보였다. 수돗물의 초기탁도는 0.18 NTU 였고 여과수의 탁도는 0.1 NTU를 나타내었다. 공급수의 회수율을 90%(플럭스: 8,200 L/m²/hr)로 운전시 TMP는 0.8기압 상승하였다.

2차 실험은 1차 실험보다 60% 낮은 플럭스 운전에도 불구하고 다소 높은 TMP 변화를 보였다. 수돗물의 초기탁도는 0.92 NTU였고 여과수의 탁도는 0.2~0.3 NTU를 나타내었다.

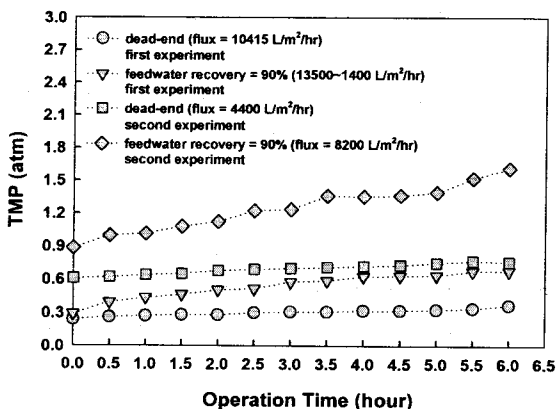


Fig. 6. The variation of TMP as the recovery for drinking water.

1차와 2차 실험 결과 여과수의 탁도는 수돗물의 초기 탁도에 따라 다소 영향을 받는 것으로 나타났다. 1차 실험에 비해 2차 실험에서 다소 높은 TMP 변화를 보였다. 이는 수돗물에 존재하는 총 Fe의 농도가 0.097~0.142 mg/L였고, 여과수의 Fe의 농도는 0.065 mg/L로 나타나 막표면에 용존되어 있지 않은 Fe가 필터 표면에 존재하여 TMP가 상승한 것으로 판단된다.

추가적인 압력 상승을 방지하고자 3N HCl을 이용하여 화학적 세정을 실시하였다. 세정을 하기전과 세정을 한 후의 TMP 변화를 보기 위하여 공급수 회수율을 70%로 조정하여 운전한 결과를 Fig. 8 과 9에 나타난 바와 같이 세정 후 TMP의 증가율과 탁도가 감소하였다.

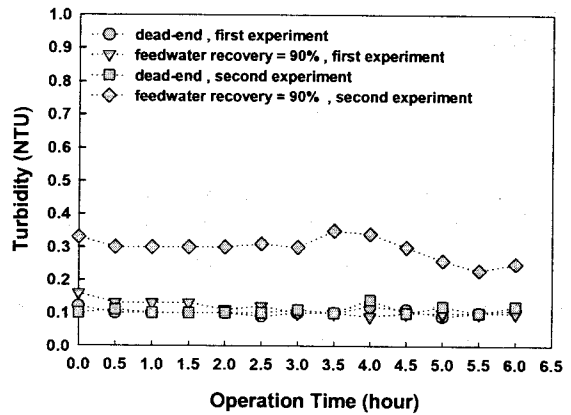


Fig. 7. The variation of turbidity as the recovery for drinking water.

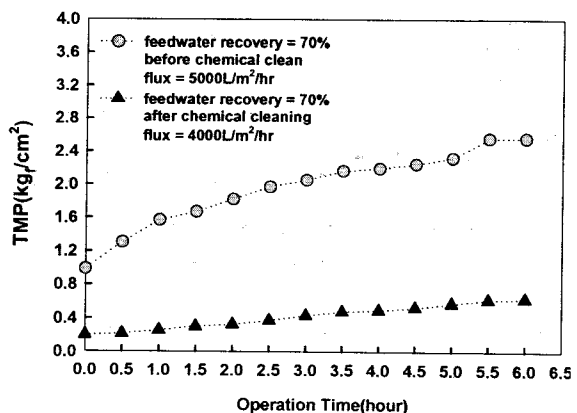


Fig. 8. The variation of TMP as the recovery for drinking water.

화학세정을 하기 전 회수율을 70 %로 운전시 TMP가 1.6기압이나 상승을 하였다. 플럭스는 5,000 L/m²/hr에서 운전하였다. 탁도의 경우 운전중에 유입되는 수돗물의 탁도가 0.96 NTU로 상승하여 여과수의 탁도가 0.6 NTU까지 상승을 하였고, 이후에는 0.4 NTU를 나타내었다. 화학적 세정을 실시 후 회수율을 70 % 그리고 플럭스를 4,000 L/m²/hr로 운전한 결과 TMP는 0.4 기압 상승하였다. 수돗물의 초기 탁도는 0.2 NTU였고, 여과수의 탁도는 0.1 NTU이하를 나타내었다.

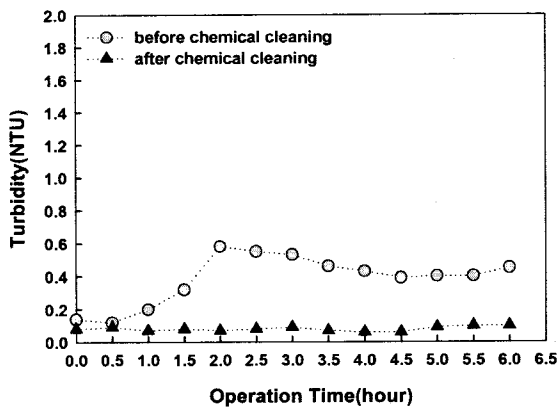


Fig. 9. The variation of turbidity as the recovery for drinking water.

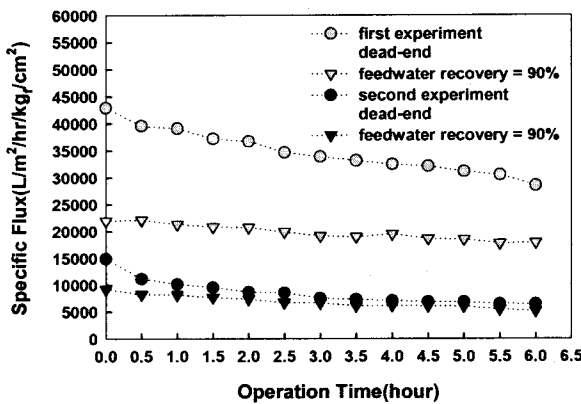


Fig. 10. The variation of specific flux at the operating condition.

Fig. 10은 dead-end 그리고 회수율을 90 %로 운

전시 1 차와 2 차에 대한 실험 결과를 조정하여 specific flux로 나타낸 것이다. 1차 실험결과 dead-end로 운전 시 다른조건에 비해 상대적으로 높은 플럭스를 보였지만, specific flux의 경우 상대적으로 감소를 보이고 있다. 2차 실험의 경우도 5,000 L/m²/hr/atm/cm²의 감소를 보였다. 그러나 회수율 90 %로 운전시 specific flux의 변화는 거의 나타나지 않았다. 이는 dead-end로 운전시 막표면에 형성되는 scale을 충분히 제거하지 못하여 생기는 결과로 판단된다.

4. 결 론

한강원수와 수돗물을 이용하여 역삼투막의 전처리용으로 평가하기 위한 정밀여과막의 실험 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1차 한강 원수에 대한 실험 결과 공급수 압력변화에 따른 플럭스 변화는 운전 1시간 이후 큰 변화를 보이지 않음을 알 수 있었다.
- 1차 한강원수에 대한 여과수 탁도 수질결과 1기압 조건에서 0.8기압 조건에 비해 높은 탁도 제거율을 보임을 알 수 있었다.
- 2차 한강원수에 대한 실험결과 1차 실험과는 달리 운전조건에 따른 플럭스 변화를 관찰할 수 있었다. 탁도제거율에 있어서는 0.25기압에서 다른조건보다 가장 높은 탁도제거율을 나타내었다.
- 수돗물의 경우 회수율을 90%로 운전하는 것이 플럭스 그리고 TMP면에 있어서 다른 조건에 비해 좋은 결과를 얻을 수 있었다.
- 화학세정 후 TMP의 증가율을 감소를 하였고 탁도도 0.4 NTU에서 0.1 NTU로 개선됨을 알 수 있었다.

본 연구 결과 A사의 정밀여과막은 초순수 제조 공정에 사용되어지는 RO 유입수 전처리 필터로의 사용 가능성을 확인하였고, 지표수의 응집, 침전 그리고 여과공정을 대신하여 음용수 수질기준인 0.5 NTU 이하를 만족하는 것으로 나타났다.

참고 문헌

1. V. P. Olivieri, et al., : "Continous Microfiltration of secondary wastewater effluent", Proceedings of the Membrane Technologies in the Water Industry, Orlando, Fla.(1991).
2. J. G. Jacangelo and C. A. Buckley, : Microfiltration in Water Treatment Membrane Process, J. Mallevialle, P. E. Odendaal and M. R. Wiesner, Editors., McGraw-Hill, New York, pp 11.1(1996).
3. 國包章一 外, : "高度處理 MAC21 の 成果と展望 (上)", 造水技術, 23:3, pp. 3~16(1997).
4. 國包章一 外, : "高度處理 MAC21 の 成果と展望 (下)", 造水技術, 23:3, pp. 3~16(1997).
5. Kohmoto Hiromi, : "초순수 생산설비 운영", 한국막학회 심포지움 시리즈 98-1, pp 87~118(1998).
6. 이창소, : "초순수 제조공정 현황", Jr. Membrane, Vol.6, pp 127~140(1996).
7. A. R. Gere, : "Microfiltration operating costs", Jr. AWWA, Vol(89), pp 40~49(1997).
8. A. Braghetta et al, : "DAF Pretreatment ; It's Effect on MF Performance", Jr. AWWA, Vol(89), pp 90~101(1997).