

분리막을 이용한 중수도 시스템에서의 막오염 제어

이 호 원*

Fouling Control in Membrane-based Wastewater Reclamation System

Ho-Won Lee*

Abstract

This paper describes the membrane fouling phenomena and its control in a membrane-based wastewater reclamation system. Because of versatility and complexity of the causes of fouling, the pertinent methods for reducing fouling can only be selected according to the characteristics of separation material. More economical system requires not only the quantitative analysis of fouling phenomena but the developments of membrane and module capable of reducing fouling. It is expected that the hybrid process coupling adsorption with membrane filtration will be applied to practical process. Mathematical model for the hybrid system can be used in designing a membrane-based wastewater reclamation system.

*제주대학교 공과대학 화학공학과

I. 서론

우리 나라는 지난 30여 년 간 경제성장 위주의 정책을 수행하여 오면서 산업 전반에 걸쳐 괄목할 만한 성장을 이루어 왔다. 그러나 한편으로는 이러한 고도성장에 따른 부산물로서, 경제 및 산업 발전에 따른 생활 수준의 향상과 대도시로의 인구 집중 현상의 가속화로 인하여 물 수요의 급격한 증가를 초래하였다. 1994년도 우리 나라의 연간 물 수요량은 299억 ton인데 반해 최대 공급 능력은 322.1억 ton으로서 약 7%정도의 여유가 있었으나 일부 지역에서는 물 부족 현상이 발생하였고, 10년 뒤인 2006년의 최대 공급 예상량은 345.4억 ton인데 반해 수요 예상량은 349.9억 ton으로 추정되고 있어 제한 급수 등의 심각한 사회 문제가 야기될 것으로 예상된다¹⁾. 특히 제주도의 경우 수자원은 거의 지하수에 의존하고 있는데, 인구 증가와 관광 개발 및 생수 시판에 따른 물 수요 증가로 인해 무절제한 지하수 개발이 이루어지고 있으며, 이에 따라 지하층 공동화로 인한 해수 침투와 지하수 오염 문제가 큰 사회 문제로 되어 있다. 이러한 상황에서 지하수 개발과 댐 개발에만 의존한 수자원 공급은 심각한 환경 오염을 초래할 뿐만 아니라 댐 건설 지역의 감소, 건설비의 급등, 댐 건설로 인한 수몰 지역 주민의 생활 재건 대책 마련 등의 여러 요인들로 인하여 그 한계에 달하고 있다.

따라서 심각한 환경 오염 문제를 효과적으로 해결하고, 앞으로 늘어날 물 수요에 적극적으로 대처하기 위해서는 폐수를 순환 처리하여 재 이용하는 중수도의 도입이 절실히 요구된다. 중수도란 수도에 의해서 급수되고 있는 용도 중 반드시 음료수와 같은 정도의 청정을 요구하지 않는 용도(예를 들면, 도시 생활용수, 농업용수 및 공업용수 등)에 적합한 수질의 물을 공급하는 시설을 총칭한다. 이때 재 이용에 이용되는 원수는 하수 처리장의 1차 또는 2차 처리 유출수나 빌딩 등에서 배출되는 세면수 등의 잡배수, BOD가 높은 주방 배수와 오수 등의 생활 배수가 주로 이용된다.

중수도는 18세기 유럽에서 오수를 관개 용수로 이용하면서 시작되어 지금은 주로 미국, 호주, 일본 등을 비롯한 선진국에서 이용되고 있으며, 중수도 기술 및 중수도 제도에 대한 정책 개발 등 여러 분야에서 이에 대한 연구가 진행되고 있다. 미국의 경우 하수처리장 처리수를 고도 처리한 후 지하수로 재 부하하여 이를 음용수로 이용(Water Factory 21 Direct Injection Project)하는 특이한 형식의 재 이용이 이루어지고 있으며, Colorado주, Florida주 및 California주에서는 폐수를 고도 처리하여 이를 음용수로 이용하는 방법에 대해 연구하고 있다. 특히 일본은 대도시의 인구 집중 현상이 심각한 관계로 대도시 큰 건물에서 중수를 자체 생산하여 생활 용수로 이용하는 중수도 기술이 개발되고 있다. 도시 인구 과밀 현상이 유사한 우리나라에서도 서울을 비롯한 대도시에서의 물 사용량이 급격하게 증가함으로써 큰 건물에서의 처리수 재 이용에 대한 관심이 고조되고 있다. 현재 우리 나라에서 설치되어 운영되고 있는 중수도 시설로는 잠실 롯데월드(최대 처

리 용량: 2,000ton/day)와 용인 자연농원(최대 처리 용량: 3,000ton/day)과 같은 개별 순환 방식과 군포 산본신도시(처리 용량: 263ton/day)에 시범적으로 도입한 지역 순환 방식의 중수도 시설이 있다. 이중 롯데월드와 자연농원의 중수도 시스템은 활성슬러지법을 이용하고 있고, 산본신도시에서는 물리화학적 처리법을 이용한 종래의 수처리법을 이용하고 있으며, 분리막을 이용한 고도처리로 중수도 시설을 준비하는 곳으로는 POSCO 서울경영정보센터가 있다. 제도적으로는 중수도 시설의 설치 및 운영을 국가적으로 권장하고 지원하는 법적 기반으로서 1991년 12월 14일에 수도법이 개정(법률 제4429호)되어 그 발전을 촉진하고 있다²⁾.

II. 분리막을 이용한 중수도 시스템

막(membrane)은 물리화학적 성질에 의해 물질 및 에너지의 교환속도를 좌우하고 두 개의 삼차원 균일상을 분리하는 제 3의 상으로서 정의되며, 막을 이용한 분리공정 중 압력차를 추진력으로 하는 분리기법은 Table 1.과 같이 사용되는 다공성 막의 세공크기에 따라 정밀여과(microfiltration), 한외여과(ultrafiltration), 역삼투(reverse osmosis)로 구분된다. 이 중 정밀여과는 2atm 이하의 조작 압력 하에서 200Å 이상의 세공크기를 갖는 다공성 막을 사용하여, 주로 콜로이드 입자, 효모, 곰팡이 등의 분리에 이용되며, 한외여과는 10atm 이하의 조작 압력 하에서 10Å-200Å 정도의 세공크기를 갖는 다공성 막을 사용하여 분자량 300-300,000 정도의 중분자 및

Table 1. Comparison of various pressure driven membrane processes.

Microfiltration (MF)	Memb. Structure and Pore Size	Symmetric Structure (not always) / $\geq 0.1 \sim 10 \mu\text{m}$
	Applied Pressure	$\leq 2\text{atm}$
	Separation Principles	Sieving
	Major Applications in Environmental Problem	<ul style="list-style-type: none"> * Heavy Metal(Pb, Zn, Ni, Cr etc.) Hydroxides Cleanup of Ground Water * Manure Cleanup in the Agricultural Industry (in Combination with RO) * Removal of Lignine Compounds in the Paper and Pulp Industry (with RO) * Heavy Metal Removal from Laundry Waters in the Plating Industry (with UF) * Treatment of Phenol Containing Wastewater in Combination with a Biomass Reactor * Oil-Water Separations of Cutting or Grinding Fluids

Ultrafiltration (UF)	Memb. Structure and Pore Size	Asymmetric Structure / 20 Å - 1,000 Å
	Applied Pressure	2-10atm
	Separation Principles	Sieving
	Major Applications in Environmental Problem	<ul style="list-style-type: none"> * Automotive Industry, Electrophoretic Paint Recycling * Latex Recovery * PVA, Dyestuff and Sizing Agents Recovery in the Textile Industry * Oil-Water Separations of <u>Co</u>-inding and Lubricating Water
Reverse Osmosis (RO)	Memb. Structure and Pore Size	Asymmetric Structure / ≤ 20 Å
	Applied Pressure	10-60atm
	Separation Principles	Differences in Solubility and Diffusivity
	Major Applications in Environmental Problem	<ul style="list-style-type: none"> * Concentration of Laundry and Cleaning Waters * Pulp and Paper Industry, White and Black Liquor * Plating Industry, Recovery of Polyvalent Metal Ions, Purification of Plating Baths * Sewage Treatment, Percolation and Seepage water * Wastewater from Agricultural and Industrial Effluents

고분자 물질의 분리에 이용되고 있다. 또한 역삼투는 10atm 이상의 조작 압력 하에서 10Å 이하의 세공크기를 갖는 다공성 막을 사용하여 수 중의 염 등 주로 저분자 물질을 분리하는 방법이다. 이러한 분리막을 이용한 수처리 공정은 에너지 절약형으로서 장치 및 조작이 간단하고 특정 물질을 단시간 내에 효율적으로 분리시킬 수 있는 장점^{3,4)}이 있어 Table 1.과 같은 여러 폐수 처리 공정에의 이용이 시도되고 있으며^{5,6)}, 분리막을 이용한 중수도 시스템의 장점을 열거하면 다음과 같다²⁾.

첫째, 수질이 양호하고 안정적이다.

기존의 수처리와는 다르게 분리막 공정은 막의 세공에 의해 이루어지므로 처리 수질이 안정적이다. 중수도의 경우 주요 처리 대상 물질로는 단백질 등의 고분자 물질, 바이러스, 박테리아 등을 들 수 있는데, 이들은 분획 분자량(molecular cut off)이 20,000 전후로서, 10Å-200Å 정도의 세공 크기를 갖는 막을 이용하여 효과적으로 제거할 수 있으므로 매우 양호한 수질을 얻을 수 있다.

둘째, 작은 공간에도 설치가 가능하다.

기존의 수처리법에서는 중력 침전에 기초한 침전조에서 고-액 분리가 일어나지만 막 분리의 경우에는 막 모듈(membrane module) 자체가 그 역할을 하게되므로 고-액 분리에 필요한 설치 공간이 크게 감소한다. 뿐만 아니라 침전조 대신 막 모듈을 사용하면 생물 처리조에서의 고 부하화 및 고 농도화가 가능케 되어 폭기조 역시 기존 방법에 비해 그 크기가 감소한다.

셋째, 부하 변동에 대한 대응성이 강하다.

건물내의 물 사용량은 시간에 따라 크게 변화한다. 휴일의 물 수요는 거의 없고 평일이나 식사 시간을 전후한 때에는 수요량이 증가할 뿐만 아니라 그 수질 역시 극도로 나빠진다. 분리막을 이용한 중수도 시스템의 경우에는 수질 변화에 따른 성능 변화는 거의 없으며, 수요량 변화에 따른 영향도 원수 조정조의 용량과 막 모듈의 투과 속도를 조절함으로써 양적인 부하 변동을 쉽게 흡수 할 수 있다.

넷째, 운전의 자동화 및 무인화가 가능하여 인건비가 절약된다.

분리막을 이용한 중수도 시스템은 공정이 간단하고 수질 관리가 용이하므로 자동화 및 무인화가 가능하며, 이에 따른 인건비를 절약할 수 있다.

다섯째, 쾌적한 주위 환경을 유지할 수 있다.

분리막을 이용한 중수도 시스템은 밀폐화할 수 있어 악취의 누출을 방지할 수 있다. 특히 생물 처리와 복합시킨 시스템의 경우는 활성오니에 의해서도 탈취가 이루어지므로 높은 악취 제거 효과를 볼 수 있다.

여섯째, 경제적이다.

분리막을 이용한 중수도 시스템에서 중수도 비용은 공간 임대료와 감가 상각비, 시설 보수비 등으로 구성된 고정비와 막 교체비, 전력비등으로 구성된 변동비로서 이루어진다. 이중 건설 관련비 및 공간 임대비와 같은 고정비가 전체 비용의 대부분을 차지하므로 작은 공간이 요구되는 분리막을 이용하는 방법이 보다 경제적이다.

III. 막오염(membrane fouling) 및 제어

III-1. 막오염 현상

분리막을 이용한 중수도 시스템을 실용화하는데 있어서 최대의 문제점은 Fig. 1과 같이 용액중의 현탁물질 또는 흡착물질 등이 막에 침적되어 미세공(pore)을 차단시키거나 유로를 밀폐시켜 버리는 fouling 현상이 일어난다는 점이다.

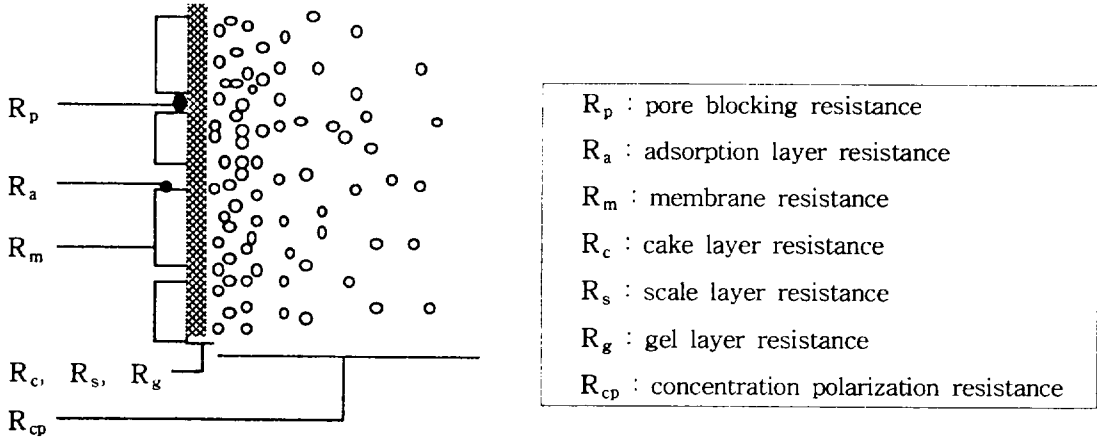


Fig. 1. Overview of various types of resistance towards mass transport across a membrane.

정밀여과, 한외여과 및 역삼투와 같이 압력차를 추진력으로 하는 막분리 공정에서 농도분극 층과 fouling이 형성되었을 때 투과선속(permeate flux), J_v 는 일반적으로 다음 관계식과 같이 표현된다⁷⁾.

$$\begin{aligned}
 J_v &= \frac{\Delta P}{\mu R_{tot}} \\
 &= \frac{\Delta P}{\mu (R_m + R_{cp} + R_f)} \\
 &= \frac{\Delta P}{\mu (R_m + R_{cp} + R_p + R_a + R_c + R_s + R_g)}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

단, ΔP 는 막 양단의 압력차, η 은 용액의 점도, R_{tot} 는 총 여과저항, R_m 은 막 자체의 순수 저항(membrane resistance), R_{cp} 는 농도분극 저항, R_p 는 세공 막힘(pore plugging; 막의 세공 내의 용질의 흡착 또는 침적 등에 의해 세공이 밀폐되는 현상)에 의한 저항, R_a 는 흡착 층(원액 중의 흡착성 물질이 세공 또는 막 표면에 흡착되어 형성하는 층)에 의한 저항, R_c 는 cake 층(원액 중의 현탁물질이 막 표면에 축적되어 형성하는 층)에 의한 저항, R_s 는 scale층(농축에 의해 난 용해성 물질이 용해도를 초과하여 막 표면에 석출하여 형성하는 층)에 의한 저항, R_g 는 gel층(농축에 의해 용해성 고분자 등이 막 표면에 형성하는 비유동성 층)에 의한 저항을 각각 나타낸다.

이러한 fouling을 유발하는 오염원은 Ca^{+2} , Mg^{+2} , CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , Fe^{-2} , Silica 등의 무기물, 단백질, 지방, 박테리아, 바이러스, 페놀, 농약 등의 유기물과 콜로이드성 고형물을 들 수 있으며, 이러한 오염원에 의해 야기되는 fouling 현상은 분리막을 이용한 수처리 공정에 있어서 다음과 같은 문제점을 야기시키는 것으로 알려져 있다⁸⁾.

1) 막 표면에 용질에 의한 cake 층, gel 층, scale 층 등이 형성되어 수력학적 저항이 증가된다.

2) 막의 미세공을 차단시키게 되므로 막 고유의 용질 배제 성능이 저하된다.

3) 장시간에 걸쳐 서서히 진행되므로 안정된 조업조건 설정을 어렵게 한다.

4) 분리대상 물질과 막과의 상호 작용으로 막 재질의 조성을 변화시킬 가능성이 있다.

분리막을 이용한 수처리 공정에 있어서 이와 같은 fouling 현상이 발생할 경우 막 투과량은 순수 투과량의 약 2-10% 정도에 지나지 않게 된다. 따라서 수처리를 위한 막 분리 효율의 향상을 위해서는 fouling 현상에 대한 정량적 해석 및 fouling의 적절한 제어 방법이 요구된다.

III-2. 막오염의 제어

분리물질과 막 간의 상호작용, 분리물질의 침적, 흡착, 세공 막힘 등으로 나타나는 fouling은 유발 요인이 다양하고 복잡하여, 처리대상 물질의 특성에 따라 적절한 제어 방법을 선정하여야 한다. 일반적인 fouling 제어 방법은 다음과 같다.

1) 전처리(pretreatment)

원액이 막모듈(membrane module) 내로 들어가기 전에 fouling 물질을 미리 제거하는 방법으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, FeCl_3 및 고분자 응집제 등을 이용한 응집 침전, pH 조정, 열처리, 염소화, 황성탄 등에 의한 흡착, 모래 및 규조토 여과, 정밀여과 또는 한외여과 등이 사용될 수 있으며, fouling 물질의 종류에 따라 적절한 제어 방법을 선정한다. 한 예로서 단백질의 분리에서는 pH 조정이 매우 중요하다. 즉, 단백질의 등전점(isoelectric point; 단백질이 전기적으로 중성인 점)에서 fouling이 최소가 되므로 분리막을 이용한 단백질의 분리에서는 공급 원액의 pH를 등전점 부근으로 조절할 필요가 있다.

전처리 공정을 무시하고 상당한 시간과 노력을 막 세척에 소비하는 경우가 있는데, fouling 제어의 시작은 각 처리공정에 적합한 전처리 방법을 선정하는데 있으며, 전처리 방법이 fouling 제어의 가장 능동적인 방법이라는 것을 간과해서는 안된다.

2) 막의 성질(membrane property)

막의 물리화학적 성질을 변화시켜 fouling을 제어할 수 있다. 정밀여과 또는 한외여과용 막과 같은 다공성 막(porous membrane)은 역삼투용 및 투과증발용 막보다 fouling이 보다 심각하게 일어나며, 세공 크기 분포가 좁은 막을 사용할수록 fouling을 보다 더 줄일 수 있다. 또한 일반적으로 수처리 공정에서는 소수성 막(hydrophobic membrane) 보다는 친수성 막(hydrophilic membrane)을 사용하는 것이 유리하며, 전하를 띤 콜로이드성 물질의 분리에는 하전막(charged membrane)의 사용이 fouling 제어에 도움을 줄 수 있다.

3) 막 모듈 및 조업 조건

Fouling은 막 표면 위에 형성된 농도분극을 감소시킴으로써 줄일 수 있는데, 공급 원액을 높은 유속으로 모듈 내로 보내주어 물질전달 계수를 크게 하거나 낮은 초기 flux를 갖는 막을 사용하면 농도분극을 감소시킬 수 있다. 또한 모듈의 치수나 형태를 적절히 디자인함으로써 효과를 얻을 수 있는데, 이러한 방법으로서 막 층 유로에 의한 난류 흐름 형성법⁹⁾, 난류 촉진물의 유로내 설치법¹⁰⁾, 동심 이중원관의 회전에 의한 Taylor 난류 형성법¹¹⁾ 등이 제시되어 있으나, 큰 scale의 실제 공정으로의 적용에는 경제성 등으로 인해 어려움이 있다.

4) 세척(cleaning)

시스템의 운전이 끝난 후나 운전 중에 막 표면 및 세공 내에 형성된 오염물질을 수력학적, 기계적 또는 화학적으로 세척하는 방법이다. 이 방법은 앞에서 언급된 fouling 제어 방법과 병행하여 사용될 수 있는데, 모듈의 형태, 막의 물리화학적 내구성 및 오염물질의 종류에 따라 적절한 방법을 선정하여야 하며, 적절한 세척 시간 및 빈도수는 공정 최적화로부터 계산될 수 있다.

i) 수력학적 세척(hydraulic cleaning)

수력학적인 방법에 의해 오염물질을 세척하는 방법으로서는 Fane 등⁸⁾ 및 Bayer 등¹²⁾이 제시한 역류세척법(backflushing), Rodger 등¹³⁾이 제시한 역방향 압력 맥동법(negative pressure pulsing), Bauser 등¹⁴⁾ 및 Nikolov¹⁵⁾가 제시한 맥동류 흐름법(pulsatile flow)등이 제시되어 왔다.

역류세척법은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 투과부로부터 용액부로 주기적으로 공기를 불어넣어 막 세공내 또는 막 표면에 형성된 오염 층을 제거하는 방식으로, 역류세척법을 적용하였을 때의 ~~시간변화에~~ 따른 flux 변화를 적용하지 않았을 때와 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에 나타낸

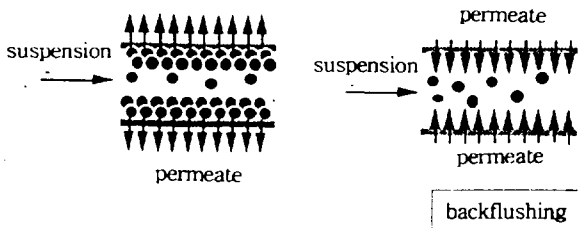


Fig. 2. The principle of backflushing.

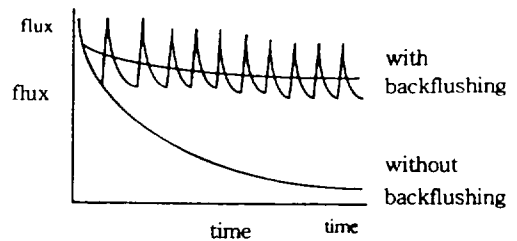


Fig. 3. Schematic drawing of the flux versus time behaviour in a given microfiltration process with and without backflushing.

바와 같이 역류세척법은 비교적 효과적인 방법으로 보고되어 있으나, 정밀여과막 또는 한외여과막과 같이 비교적 큰 세공 크기를 갖는 막에만 적용될 수 있다.

ii) 기계적 세척(mechanical cleaning)

Oversized sponge ball을 이용하여 막 표면 위에 형성된 오염물질을 세척하는 방법이다. 나권형 모듈(spiral wound module)이나 실관형 모듈(hollow fiber module)에는 적용될 수 없고, 관상형 모듈(tubular module)에만 적용이 가능하다.

iii) 화학적 세척(chemical cleaning)

이 방법은 실제 공정에서 사용되고 있는 방법으로서, 강산(인산 등), 약산(구연산 등), 알칼리(수산화나트륨 등), 세제(detergents), 착화제(EDTA) 및 세균처리제 등과 같은 화학약품이 단독으로 또는 배합되어 사용된다. 이 방법에서는 화학약품에 대한 막의 내구성 뿐만 아니라 약품의 농도 및 세척시간이 매우 중요하다.

IV. 혼성 공정(hybrid process)

역삼투 공정에 의해 폐놀과 같은 저분자 물질들을 분리할 때 배제(rejection)율이 저하될 뿐만 아니라 폐놀에 의한 막 오염(membrane fouling)이 일어나게 되고, 이로 인한 투과 flux의 급격한 감소 및 막의 수명 단축 등으로 실제 공정으로의 적용에는 어려움이 있다¹⁶⁾. 따라서 막분리 공정 만으로는 제거 효율이 좋지 않은 용존성 유기물의 효율적 제거와 투과 flux의 증진을 위하여 분리 막 공정에 흡착 또는 이온교환을 조합시키는 새로운 기술이 시도되고 있다¹⁷⁻¹⁹⁾.

IV-1. 모델링(modeling)¹⁹⁾

혼성 공정에 대한 수학적 모델(mathematical model)을 제시하기 위하여 설정한 가정은 다음과 같다:

- i) continuous flow stirred cell membrane system,
- ii) spherical activated carbon of uniform size,
- iii) film type resistance in external mass transfer,
- iv) surface diffusion as the predominant intraparticle mass transfer,
- v) surface diffusivity is concentration independent, and
- vi) local equilibrium adjacent to the activated carbon surface.

위의 가정 하에서 과도 응답(transient response)은 식 (2) - 식 (4)의 연립 편 미분방정식을 수치 해석함으로써 얻을 수 있다.

유동상에서의 물질수지(mobil phase mass balance):

$$\varepsilon V_{\text{holdup}} \frac{\partial C}{\partial t} = UC_0 - UC - \rho_p V_{\text{holdup}} (1 - \varepsilon) \left(\frac{3}{R} \right) \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (2)$$

입자내 확산(intraparticle diffusion):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left(\frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} + \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} \right) \quad (3)$$

흡착 등온식(adsorption isotherm):

$$C_e = f(q_e) \quad (4)$$

초기 조건(initial condition):

$$C=0 \quad \text{at } t=0 \quad (5)$$

$$q=0 \quad \text{at } t=0, 0 \leq r \leq R \quad (6)$$

경계 조건(boundary condition):

$$\frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r=0 \quad (7)$$

$$k_f(C - C_s) = \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (8)$$

여기서, 난류 유체 중에 부유된 구형 입자로의 경막 물질전달 계수, k_f 는 식 (9)와 같은 Sherwood law로서 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} Sh_p &= \frac{d_p k_f}{D_m} \\ &= A + B Re_p^m Sc^n \\ &= A + B \left(\frac{u_r d_p}{\nu} \right)^m \left(\frac{\nu}{D_m} \right)^n \end{aligned} \quad (9)$$

식 (9)에서 u_r 은 활성탄 입자와 주위 유체(surrounding fluid)의 상대 속도이다. Ranz와 Marshall²⁰⁾은 이에 대한 실험으로부터 다음과 같은 상관 관계식을 제시하였다.

$$Sh_p = 2 + 0.60 Re_p^{1/2} Sc^{1/3} \quad (10)$$

Kolmogoroff의 이론²¹⁾에 의하면 Re_p 는 식 (11)로 표현되는 에디 크기(eddy size), η 와 입자 크기의 대소에 따라 식 (12) 및 식 (13)으로 각각 정의되며, 에너지 소산 속도(energy dissipation rate), E_D 는 식 (14)의 관계식으로부터 구할 수 있다.

$$\eta = \left(\frac{\nu^3}{E_D} \right)^{1/4} \quad (11)$$

$\eta \ll d_p$ 인 경우,

$$Re_p = \left(\frac{E_D d_p^4}{\nu^3} \right)^{1/3} \quad (12)$$

$\eta \gg d_p$ 인 경우,

$$\text{Re}_p = \left(\frac{E_D d_p^4}{\nu^3} \right)^{1/2} \quad (13)$$

$$E_D = \frac{P}{W} = \frac{N_p \rho_L N^3 d_I^5}{W} \quad (14)$$

IV-2. 페놀에 대한 파과곡선(breakthrough curve)의 예측

서로 다른 분말활성탄 양에 대해서 시간 경과에 따른 파과 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 시간

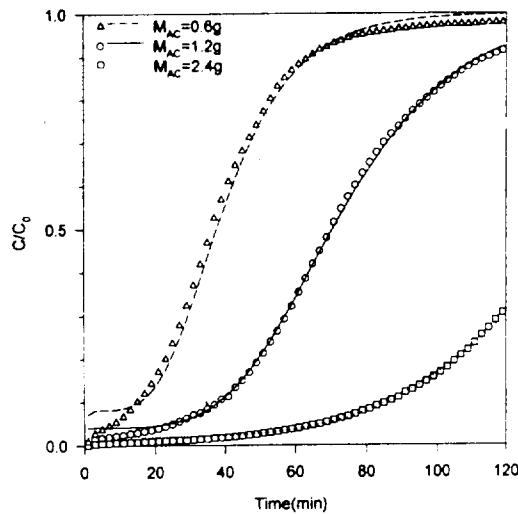


Fig. 4. Breakthrough curves for different amounts of activated carbon. The symbols represent experimental data and the lines represent predicted profiles.
($C_0=0.2\text{mg/mL}$, $V=0.19\text{mL/s}$, $V_{\text{holdup}}=70\text{mL}$, $N=600\text{rpm}$, $d_p=114.64\mu\text{m}$)

경과에 따라 도입 페놀 농도에 대한 투과 농도의 비(C/C_0)는 증가하며, 실제 조업시 C/C_0 가 한계허용치인 $0.1^{(22)}$ 에 도달하면 흡착제를 재생하여 사용하는 것이 일반적인 바, 이 지점을 단절점(break point)이라 한다. 활성탄 양이 많을수록 단절점에 도달하는 시간은 길어지고, 투과액의 페놀 농도는 보다 낮은 값을 나타내고 있는 바, 이는 흡착 가능한 표면적의 차이에 기인한다. 또한 활성탄 양에 관계없이 단절점 이내에서도 시간 경과에 따라 투과액의 페놀 농도는 증가하고, 이러한 증가율은 활성탄 양이 적을수록 높음을 보여주고 있다. 이러한 결과들로부터 흡착 속도는 분말활성탄의 페놀 부하 정도에 크게 의존함을 알 수 있다.

앞에서 제시한 모델의 수치모사 결과를 실험결과와 비교하여 나타내었는 바, one parameter

search에 의해 추정된 표면확산계수는 $3.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이었으며, 수치모사 결과와 실험치는 잘 일치하였다. 파과가 일어나기 전의 계산치는 실험치 보다 약간 높게 나타남은 볼 수 있는데, 이는 막 표면 위에 미량의 활성탄이 매우 얇은 케이크 층을 형성하여 투과액의 페놀 농도를 감소시키기 때문으로 판단된다.

시간 경과에 따른 파과 거동에 대한 교반속도의 영향을 Fig. 5에 나타내었는 바, 교반속도는 파과 거동에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있으며, 이로부터 본 시스템에서의 율속단계(rate limiting step)는 입자내 확산임을 예측할 수 있다. 앞에서 추정한 표면확산계수 값을 사용하여 수치모사한

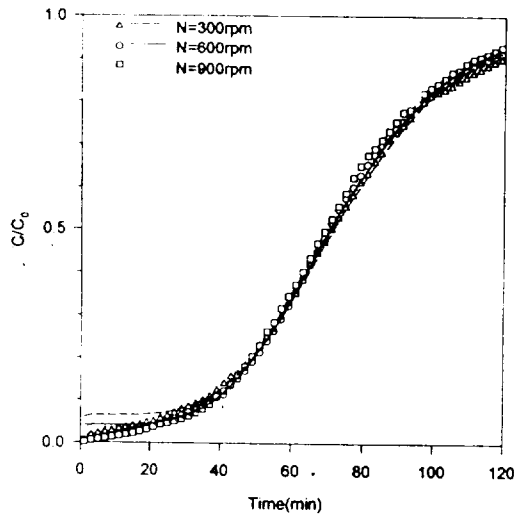


Fig 5. Breakthrough curves for varying stirring speed. The symbols represent experimental data and the lines represent predicted profiles. ($C_0=0.2 \text{ mg/mL}$, $V=0.19 \text{ mL}$, $M_{AC}=1.2 \text{ g}$, $V_{\text{holdup}}=70 \text{ mL}$, $d_p=114.64 \mu\text{m}$)

결과는 실험치와 잘 일치함을 알 수 있으나, 파과가 일어나기 전의 계산치와 실험치는 교반 속도가 낮을수록 차이가 큼을 볼 수 있는데, 이는 교반 속도가 낮을수록 막 표면 위에 형성되는 활성탄의 양이 증가함으로써 생기는 결과로 판단된다.

파과 거동에 대한 도입 농도 변화 및 도입 유속 변화의 영향을 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타내었다. 도입 농도가 높고 도입 유속이 빠를수록 파과 거동은 빠르고 급격하게 일어남을 보여주고 있다. 특히, 동일한 페놀 도입량(UC_0)에 대해서 파과 거동을 비교해 보면은 도입농도의 변화보다

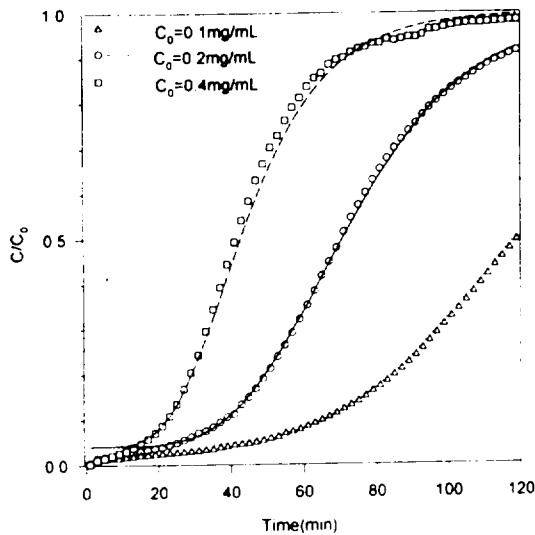


Fig 6 Breakthrough curves for different feed(phenol) concentrations
 The symbols represent experimental data and the lines represent predicted profiles
 ($V=0.19\text{mL/s}$, $M_{AC}=1.2\text{g}$, $V_{holdup}=70\text{mL}$, $N=600\text{rpm}$, $d_p=114.64\mu\text{m}$)

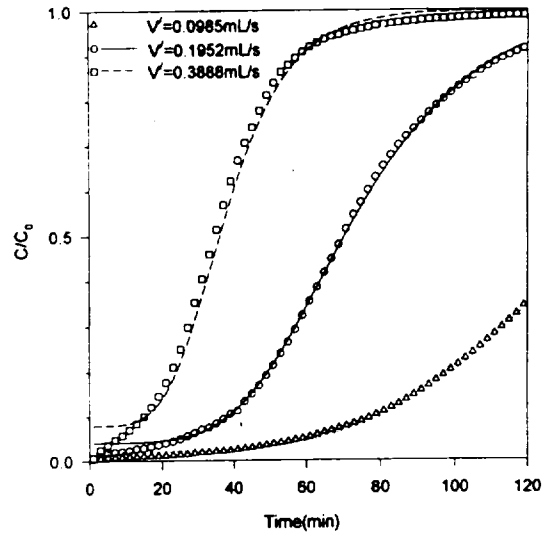


Fig 7. Breakthrough curves for different flow rates. The symbols represent experimental data and the lines represent predicted profiles
 ($C_0=0.2\text{mg/mL}$, $M_{AC}=1.2\text{g}$, $V_{holdup}=70\text{mL}$, $N=600\text{rpm}$, $d_p=114.64\mu\text{m}$)

도입유속 변화에 보다 민감하게 변함을 알 수 있다. 즉, 체류시간은 본 시스템의 설계 및 조작에 있어서 중요한 설계 인자임을 알 수 있다.

V. 결론

수자원의 효율적인 확보를 위하여 하수를 비롯한 산업폐수 및 농축산 폐수를 고도 처리하여 이를 재활용하려는 중수도 시스템의 필요성이 절실히 요구되고 있다. 분리막을 이용한 중수도 기술은 이러한 목적에 매우 적합한 공정으로 판단되어, 앞으로 이에 대한 수요가 급증할 것으로 예측된다.

막오염은 분리막을 이용한 중수도 시스템을 설계하는데 있어서 매우 중요한 인자이며, 막오염 현상과 막오염 제어 방법을 고찰하였다. 막오염 유발 요인은 다양하고 복잡하므로 처리 대상 물질의 특성에 따라 적절한 제어 방법을 선정하여야 한다. 또한 분리막을 이용한 중수도 시스템의 실용화를 위해서는 막오염 형성의 정량적인 해석과 함께 저가이면서 고 효율인 막의 개발, 막오염을 최소화할 수 있는 막모듈의 개발, 효과적인 막오염 세정제의 개발 등이 이루어져야 할 것이다. 특히, 흡착과 막분리가 결합된 혼성공정은 막오염을 최소화할 수 있는 공정으로 판단되어 실제 공정으로의 적용이 기대되며, 혼성공정에 대한 모델식은 혼성공정을 이용한 중수도 시스템의 설계에 기초 자료로서 활용될 있을 것이다.

기호 설명

A, B : constant [-]

C : concentration in bulk liquid [mg/mL]

C_e : concentration in liquid phase at equilibrium [mg/mL]

C_0 : feed concentration [mg/mL]

C_s : concentration in liquid outer surface of particle [mg/mL]

d_I : impeller diameter [cm]

d_p : average particle diameter [cm]

D_m : molecular diffusivity [cm^2/s]

D_s : surface diffusivity [cm^2/s]

E_D : energy dissipation rate in slurry per unit mass of particle-free liquid [ergs/mL]

k_f : film mass transfer coefficient [cm/s]

M_{AC} : amount of activated carbon in suspension [g]

N : stirring speed of impeller [rpm]

N_p : power number [-]

P : power consumption of the slurry due to agitation [ergs/s]

ΔP : pressure difference [Pa]

q : solute concentration in solid phase [mg/g]

q_e : solid phase concentration in equilibrium with C_e [mg/g]

r : radial distance from center of spherical particle [cm]

R : particle radius [cm]

R_a : adsorption layer resistance [cm^{-1}]

R_c : cake layer resistance [cm^{-1}]

R_{cp} : concentration polarization resistance [cm^{-1}]

R_f : fouling resistance [cm^{-1}]
 R_a : adsorption layer resistance [cm^{-1}]
 R_g : gel layer resistance [cm^{-1}]
 R_m : membrane resistance [cm^{-1}]
 R_p : pore blocking resistance [cm^{-1}]
 R_s : scale layer resistance [cm^{-1}]
 R_{tot} : total filtration resistance [cm^{-1}]
 Re_p : Reynolds number, defined by eq.(12) or (13) [-]
 Sc : Schmidt number [-]
 Sh_p : Sherwood number [-]
 u_r : relative velocity between particle and fluid [cm/s]
 U : feed flow rate [mL/s]
 V_{holdup} : holdup volume of slurry in stirred cell [mL]
 V' : permeate rate [mL/s]
 W : mass of particle-free liquid in stirred cell [g]

그리스 문자

ϵ : volume fraction of liquid [-]
 ν : kinematic viscosity [cm^2/s]
 η : eddy size, defined by eq. (11) [cm]
 ρ_L : density of particle-free liquid [g/mL]
 ρ_p : true density of activated carbon particle [g/mL]
 μ : viscosity [g/cm/s]

참고 문헌

1. 최원석: 조선일보, 1, 1996. 8. 13.
2. 안규홍, 권지향: *화학공업과 기술*, 11(6), 32(1993).
3. Schweitzer, D. A.: "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers", McGraw-Hill, NY(1973).
4. 김우식, 염경호, 이호원, 이충수: *화학공학*, 25(6), 593(1987).
5. Blume, I. and Smolders, C. A. : *Membrane J.*, 2(1), 1(1992).
6. Sourirajan, S. and Matsuura, T. : "Reverse Osmosis and Ultrafiltration Process Principles", National Research Council, Ottawa(1985.)
7. Mulder, M. : "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Boston(1991).
8. Fane, A. G. and Fell, C. J. D. : *Desalination*, 62, 117(1987).
9. Murkes, J. : " Filtration & Separation", Nov./Dec., 364(1986).
10. Flemmer, R. L. C, Buckley, C. A. and Groves, G. R.: *Desalination*, 41, 25(1982).
11. Kroner, K. H. and Nissinen, V.: *J. of Memb. Sci.*, 36, 85(1988).
12. Baeyer, K. H. et. al.: *Trans. ASAIO*, 29, 739(1983).
13. Rodgers, V. G. J. and Sparks, R. E.: *AIChE J.*, 37, 207(1984).
14. Bauser, H. et. al.: *J. of Memb. Sci.*, 27, 196(1986).
15. Nikolov, N. D. et. al.: *J. of Memb. Sci.*, 83,, 167(1993).
16. Fane, A. G. and Fell, C. J. D.: *Desalination*, 62, 117(1987).
17. Eichstadt, O.: Diplomarbeit Thesis, Univ. of New South Wales, Sydney(1992).
18. Lee, H. W., Kim, K. J. and Fane, A. G.: *Membrane J.*, 6(2), 109(1996).
19. Lee, H. W., Kim, K. J. and Fane, A. G.: *Sep. Sci. Tech.*, submitted(1996).
20. Ranz, W. E. and Marshall, W. R.: *Chem. Eng. Prog.*, 48, 141(1952).
21. Shinnar, R. and Church, J. M.: *Ind. Eng. Chem.*, 52(3), 253(1960).
22. McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriot, P.: "Unit Operations of Chemical Engineering", 5th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1993).