



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2007 년도 8 월

工學碩士學位論文

부상컬럼과 정밀여과막 분리공정을
이용한 염색폐수처리

朝鮮大學校 産業大學院

化學工學科

金 旭

부상컬럼과 정밀여과막 분리공정을
이용한 염색폐수처리

*Treatment of Dyestuff Wastewater Using Flotation
Column and Microfiltration Membrane Separation Processes*

2007년 8월 25일

朝鮮大學校 産業大學院

化學工學科

金 旭

부상컬럼과 정밀여과막 분리공정을
이용한 염색폐수처리

指導教授 金 瑄 日

이 論文을 工學 碩士學位 申請論文으로 提出함.

2007년 4월 일

朝鮮大學校 産業大學院

化學工學科

金 旭

金旭의 工學碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 朝鮮大學校 教授 車月石 印

審査委員 朝鮮大學校 助教授 李在郁 印

審査委員 朝鮮大學校 教授 金瑄日 印

2007 年 5 月 日

朝鮮大學校 産業大學院

목 차

<i>List of Tables</i>	IV
<i>List of Figures</i>	V
<i>ABSTRACT</i>	VI
제 I 장. 서 론	1
제 II 장. 이 론	4
II-1. 부상분리 공정	4
II-1-1. 부상분리 개념	4
II-1-2. 미세기포의 부상기작	5
II-2. 막분리 공정	7
II-2-1. 막분리 개념	7
II-2-2. 막분리 메커니즘	15
II-2-3. 막오염	19
II-2-4. 막분리 장치설계	23
II-2-5. 막분리 응용 분야	23
제 III 장. 실험 재료 및 방법	29
III-1. 실험 재료	29

III-1-1. 부상분리에 의한 색 제거	29
III-1-2. 부상컬럼과 정밀여과막 분리공정에 의한 색 제거	29
III-2. 실험 방법	34
III-2-1. 부상분리에 의한 색 제거	34
III-2-2. 부상컬럼과 정밀여과막 분리공정에 의한 색 제거	34
III-2-2-1. 부상컬럼 분리공정	34
III-2-2-2. 정밀여과막 분리공정	35
 제 IV 장. 결과 및 고찰	 36
IV-1. 부상분리에 의한 색 제거	36
IV-2. 부상컬럼과 정밀여과막 분리공정에 의한 색 제거	40
IV-2-1. 부상컬럼 분리공정	40
IV-2-1-1. 아민류 투여량 및 pH 변화에 따른 색 제거율	40
IV-2-1-2. 아민류 임계투여량 및 염료 몰비에 따른 색 제거율	41
IV-2-2. 정밀여과막 분리공정	48
IV-2-2-1. PAC 첨가에 따른 정밀여과막의 색 제거율	48
IV-2-2-2. 정밀여과막의 backflush에 따른	

투과플릭스 회복도	52
제 V 장. 결 론	53
참고 문헌	55

List of Tables

Table II-1. Comparisons between Membrane Processes 15

Table II-2. Application Hybrid Process in Membrane Separation
..... 28

Table III-1. Experimental Equipment for Microfiltration System
..... 33

Table IV-1. Removal Efficiency of Unit Process 49

Table IV-2. Degree of Recovery with Backflush Time 52

List of Figures

<i>Fig. II-1.</i> Schematic diagram of float (floc-bubble agglomerates) formation	6
<i>Fig. II-2.</i> Schematic diagram of osmosis and reverse osmosis	9
<i>Fig. II-3.</i> Membrane module	10
<i>Fig. II-4.</i> Membrane separation process	11
<i>Fig. II-5.</i> Useful range of various separation processes	12
<i>Fig. II-6.</i> Hydrogen model for water transfer in cellulose acetate membrane.	17
<i>Fig. II-7.</i> Schematic representation of preferential sorption-capillary flow mechanism for reverse osmosis separation of sodium chloride from aqueous solution	18
<i>Fig. II-8.</i> Concentration polarization phenomenon	20
<i>Fig. III-1.</i> Colours removed from solution by flotation separation: Basic Yellow 28 (C.I. 45048)	30
<i>Fig. III-2.</i> Colours removed from solution by flotation separation: Direct Orange 31 (C.I. 23655)	31
<i>Fig. III-3.</i> Colours removed from solution by flotation separation: Direct Red 81 (C.I. 28160)	32
<i>Fig. IV-1.</i> Colour (Basic Yellow 28) removal by flotation as a function of collector concentration [mg/L]. Collector; sodium lauryl sulfate (NaLS, pH 5-6), initial colour concentration; 50 mg/L (1.45×10^{-4} M), gas flow rate; 100 mL/min	37
<i>Fig. IV-2.</i> Colour (Basic Yellow 28) removal by flotation as a function of collector concentration [mg/L]. Collector; sodium oleate (NaOl, pH 9.0), initial colour concentration; 50 mg/L (1.45×10^{-4} M), gas flow rate; 100 mL/min	38
<i>Fig. IV-3.</i> Effect of collector : colour concentration ratio on colour	

(Basic Yellow 28) removal by flotation. Initial colour concentration; 50 mg/L (1.45×10^{-4} M)	39
Fig. IV-4. Colour (Direct Red 81) removal by flotation with various amines as collector (9 mg/L)	42
Fig. IV-5. Colour (Direct Red 81) removal by flotation with various amines as collector (14 mg/L)	43
Fig. IV-6. Colour (Direct Red 81) removal by flotation with dodecylamine (at pH 4)	44
Fig. IV-7. Colour (Direct Red 81) removal by flotation with dodecylamine (at pH 6)	45
Fig. IV-8. Effects of pH and a dosage of dodecylamine on colour (Direct Red 81) removal by flotation	46
Fig. IV-9. Effect of collector (dodecylamine) concentration on colour (Direct Red 81) removal by flotation.	47
Fig. IV-10. Effect of flow rates on permeate flux	50
Fig. IV-11. Effect of flow rates on rejection rate	51

ABSTRACT

Treatment of Dyestuff Wastewater Using Flotation Column and Microfiltration Membrane Separation Processes

Kim, Wook

Advisor : Prof. Kim, Sun-Il Ph.D.

Department of Chemical Engineering

Graduate School of Chosun University

This work focused on the treatment efficiency of dyestuff wastewater by hybrid processes of flotation and membrane. The removal efficiency was the highest when dodecylamine among three collectors (i.e., 1-hexadecylamine, dodecylamine, and octylamine) was employed for the removal of dyestuff. It was also found that the removal efficiency was dependent on the solution pH when the molar ratio of the collector amount to the dye concentration was less than 1.0, while the efficiency was independent when the molar ratio was greater than 1.0. On the other hand, the effect of the flow rate on the color removal efficiency was negligible under the condition of the least color removal efficiency of 30% in the flotation process, followed by microfiltration treatment. Interestingly, the addition of powdered activated carbon into the solution enhanced the color removal efficiency up to 96% because of the higher adsorption capacity of dyestuff onto microporous activated carbon.

제 I 장. 서 론

산업의 급속한 발전과 함께 물 사용량은 급격히 증가하고 있으나 제한된 물의 공급원은 그 오염도가 날로 심화됨에 따라 물의 고도처리 방법, 재이용 또는 재활용의 필요성이 절실히 요구되고 있다. 수질오염에 대한 관심도 또한 높아지고 이에 대응하기 위해 정부의 규제마저 강화되면서 기존 처리 기술보다 효율적일 뿐만 아니라 폐수 배출량을 최소화할 수 있는 수처리기술이 요구됨에 따라 분리막을 이용한 폐수처리 기술이 많은 주목을 받고 있다.

물의 착색은 자연광, 즉 백색광에서 특정한 파장의 빛이 수중으로 흡수되거나 또는 산란됨으로써 그 색을 육안으로 구별할 수 있는 것이다. 착색원인 물질로는 무기질, 유기질, 그리고 이들의 착화합물 등이 있는데 수중에서 콜로이드 또는 에멀전 입자가 현탁상태로 있는 착색물질을 제거하는 것은 대단히 어렵다. 착색이란 착색물질의 분자내에 있는 탄소-탄소, 탄소-산소, 탄소-질소, 질소-질소 등의 불포화 결합에 기인하는 현상으로 하수 처리수에서 식물계는 휴민질, 담즙 산화물인 스텔코비린, 유로빌린, 종이펄프 분야에서는 목재 중의 리그닌, 염색에 사용되는 합성염료, 식품에 사용되는 색소, 멜라노이딘이 그 중심을 이룬다^{1,2)}. 폐수 중 색의 존재는 심미적으로 바람직하지 않을 뿐만 아니라 대부분의 염료와 안료는 비활성이거나 난분해성 물질로서 폐수처리 공정에서 2차 오염에 영향을 미친다³⁾. 또한 이러한 염료의 일부는 바이오 축적, 동물과 인간의 건강에 관한 장기적인 영향에 대해서는 아직까지는 명확히 알려진 바가 없으며 특히 새로운 타입의 염료는 생분해성이 매우 낮다⁴⁾. 그러므로 염색 폐수를 배출하기 전에 폐수 중에 존재하는 착색 물질을 제거하는 것은 필수 불가결하다. 색 제거에 응용되는 기술로는 응집침전법, Fenton 산화법⁵⁾, Ozone 처리법⁶⁾, 전자빔에 의한 처리법⁷⁾, 활성탄 흡착에 의한 처리법⁸⁾, 막분리법^{9,10)}, 미생물 처리법¹¹⁾ 등이 있다. 일반적으로 생물학적 처리공정은 폐수중의 BOD와 부유물질을 감소시킬 수 있다하더라도 색을 제거시키는데는 비효과적이며, 콜로이드 플럭은 밀도가 매우 낮고 침전속도가 느려서 침전공정에는 오히려 비효과적이다.

산업계에서는 폐수처리 시설을 하여 방류수의 질을 높이거나 오염 물질의 양을

줄이는 것이 가장 현실적이며, 역삼투, 나노여과, 정밀여과 및 한외여과 막분리 기술은 이러한 기대에 부합되는 공정으로 인식되어 왔다. 분리막을 이용한 정수기술은 물이 적은 지역에서 특히 유용한데 그 이유는 양질의 물을 생산할 수 있기 때문이다. 생산되는 물의 질은 물의 회수량과 분리막의 고유한 걸름효과에 따라 결정된다. 분리막을 이용한 정수공정은 이온교환방법과 같은 화학처리 공정에 비해 화학약품을 전혀 쓰지 않고도 같은 효과를 얻을 수 있고 비교적 저에너지로서 저농도 처리액의 대량처리가 가능하다. 물의 처리에는 생활하수나 공업하수의 공급을 위한 지표수, 지하수 등의 처리와 생활하수나 공장폐수 등의 처리 두 종류가 있다. 공장폐수는 물, 화학물질 및 에너지 등의 혼합체로서, 보는 이의 관점에 따라 그 가치가 달라질 수 있다. 우리들의 공장폐수에 대한 고정관념이 되어버린 폐기물로 볼 때는 배출수중에 함유된 성분들은 단순히 폐기물로서 처리에 드는 비용은 가치를 전혀 창출하지 못하는 소비성 지출이 될 것이다. 반면 배출수에 함유된 성분들을 회수가치가 있는 유용물질로 볼 경우에는, 배출수는 자원이 되며 처리비용은 소비성에서 생산을 위한 지출로 둔갑이 될 수도 있다. 이상과 같은 공장폐수는 그 관리방법에 따라 크게 두 가지로 나누어지는데 분리막 공정은 전자 즉, 폐수처리라는 단순한 목적만으로 이용된다면 고가처리 방법일 수도 있다. 그러나 분리막 공정을 후자에 속하는 자원회수 또는 자원 재이용의 수단으로 사용한다면, 그 이용도가 가장 다양한 기술 분야가 될 것이다. 막분리 공정이 폐수처리의 사후처리에 사용될 경우, 대체로 고가처리 기술에 속함에도 불구하고 최근 들어 공장 폐수처리 분야에서 그 응용도가 급속도로 증가하고 있는 이유는 광범위한 분리능력, 제거효율 향상 및 유용물질 회수 가능성과 같은 특성에 기인한다 할 수 있다. 막분리 공정의 적절한 선택은 생산성, 결과수질, 운전난이도, 처리비용등을 종합평가한 후에만 가능하기 때문에 정밀여과공정, 한외여과공정, 나노막, 저압력 역삼투막 공정 중 어느 한 공정이 제일 낫다고 하기는 곤란하다. 최근에 와서는 막분리공정과 다른 화학적 처리방법을 병용함으로써 보다 발전된 처리방법 즉 혼성공정(hybrid process)이 많이 등장하고 있다. 이 개념(concept) 자체는 60년대부터 존재 했음에도 불구하고 활발한 연구가 진행되지 않았으나, 최근 들어 관심이 고조된 것은 그 동안 분리막 기술이 많은 발전을 이룩했으며, 유출수의 재이용이 점점 불가피해지고 있기 때문이다.

염색폐수의 처리는 한 가지 방법에 의해서는 해결하기 어렵기 때문에 오염원의

정확한 특성 파악 및 기존처리 시설과의 연계처리 문제, 경제성 등을 고려하여 신중하게 결정되어야 한다. 아직까지도 국내에서는 염색폐수의 색 제거에 대한 뚜렷한 처리방법이 제시되고 있지 않은 상태이므로 선정방법에 어려움을 겪고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 대부분의 염색공정에 사용되는 염료가 수용성이고, SS의 비중이 물과 거의 비슷하기 때문에 공기를 주입해 미세한 기포로 걸보기 비중을 작게 하여 착색물질을 제거하는 부상컬럼(flotation column)을 이용하여 염색폐수를 전처리한 후, 정밀여과(microfiltration; MF)막 분리공정에 도입하는 새로운 방법으로 색을 제거하고자 하였다. 먼저 선행연구로서 부상분리의 색 제거 효과를 파악하기 위하여 소수성 유도 음이온 계면활성제(surface-active agents)를 염료 수용액에 첨가하여 음이온 collectors 투여량 및 용액의 pH 변화에 따른 색 제거율을 조사하였다. 본 연구에서는 염색폐수의 처리효율을 향상시키고자 부상컬럼으로 전처리한 여액을 정밀여과막으로 후처리하였으며, 아민류 collector 임계투여량(critical dosage)과 염료 몰비에 따른 부상컬럼의 색 제거율 및 정밀여과막의 처리효율을 조사하였다. 또한 염색폐수의 막분리 실용화를 위하여 막 수명 연장 및 막 폐색 억제 문제를 해결하고자 관형막 모듈(tubular module) 정밀여과(microfiltration; MF)와 분말활성탄(powdered activated carbon; PAC)의 접합공정(MF-PAC)을 이용하여 PAC 첨가에 따른 색 제거율 및 backflush에 따른 막의 투과플럭스 회복도를 조사하였다.

제 II 장. 이 론

II-1. 부상분리 공정

II-1-1. 부상분리 개념

부상분리(flotation separation)는 분산매(dispersion medium) 중에 함유된 부유상(suspended phase)에 미소한 기포(bubble)를 부착시켜 분산매와 공기가 접하고 있는 한계면 까지 부상시켜 고액분리를 유도하는 것을 말하며 부유물질, 유분, 그리스 등을 물로부터 분리하여 폐수를 정화하고 슬러지(sludge)를 분리, 농축하는데 사용된다¹²⁾.

북유럽을 중심으로 널리 적용되고 있는 부상분리의 일종인 용존공기부상(dissolved air flotation, DAF) 공정은 정수처리 시스템에 최종 공정인 여과의 전처리 공정으로 기존의 침전공정을 대체할 수 있는 효과적인 대안으로 주목받고 있으며 특히 저탁도, 부식질(humic substances) 또는 자연적인 색도나 조류 등을 함유한 원수의 처리에 유용한 공정으로 알려져 있다¹³⁾. 아울러, 제지 및 식료폐수 등의 생물학적 폐수처리 시설에서뿐만 아니라 하수처리공정에 있어서도 플록의 부상분리와 슬러지 농축에 용존공기부상 공정이 적용되고 있다.

용존공기부상 공정을 생물학적 폐수처리시설에 도입하면 기존의 생물학적 하수처리공정에 많은 동력비와 유지관리상 어려움을 유발하고 있다는 다음과 같은 문제를 해소하고 여러 효과를 얻을 수 있다.

- 원수중에 함유된 가벼운 물질의 용이한 고액분리와 더불어 미생물 플록의 비중을 CGS(conventional gravity sedimentation)에 비하여 보다 크게 증가시킬 필요가 없다.
- 기존 부유성장 폐수처리시스템의 가장 대표적인 문제인 슬러지벌킹(sludge bulking) 문제를 해소시키거나 용이하게 제어(control)할 수 있다.

- 활성슬러지 등의 생물학적 부유성장형태의 처리시설에서 유지관리에 부담스러운 슬러지 순환펌프를 본 장치로 전면 또는 부분적으로 대체함으로써 동력비와 유리관리상 문제를 해결할 수 있다.
- DAF 노즐에서 분사되는 미세한 기포로부터 용해되는 산소는 그 용해효율이 뛰어나 폭기조 미생물의 성장에 훨씬 유리하게 작용하게 된다.

II-1-2. 미세기포의 부상기작

기포의 입자는 약 10~120 μm 의 범위에 존재하며 이 기포는 자체의 부력에 의하여 상승력을 가진다. 기포가 플록입자에 결합하는 물질적 작용은 다음의 3가지 현상으로 정의할 수 있다^{14,15}.

- 플록입자에 기포의 부착(adhesion)
 - 기포와 입자와의 충돌(collision)
 - 기포에 입자의 침전(precipitation): 여기에는 기포의 핵형성과정(process of nucleation)이 포함된다.
- 형성된 플록에 의한 상승기포의 포집(trapping)
- 플록형성시 플록구조 내부에 기포의 흡수(absorption) 및 흡착(adsorption)

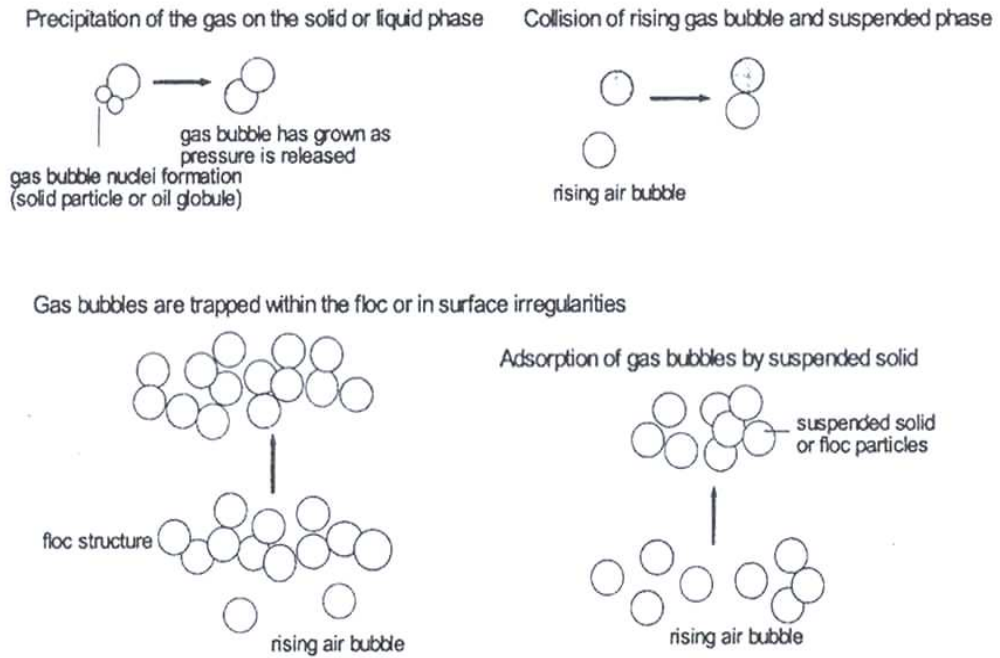


Fig. II-1. Schematic diagram of float (floc-bubble agglomerates) formation.

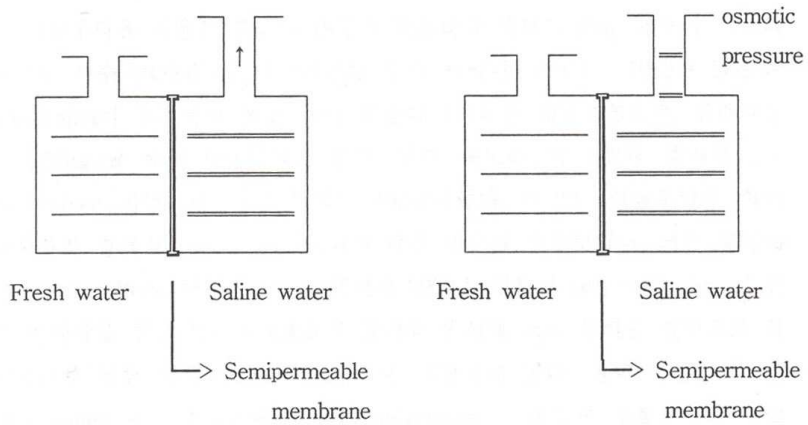
II-2. 막분리 공정

II-2-1. 막분리 개념

막분리 공정의 활용은 근래에 본격화되기 시작한 것으로 막(membrane)을 이용하여 분리 조작을 행한 것이다. 막분리 기술은 다른 분리기술에 비하여 산업화에 뒤늦은 감이 있다고 하겠으나, 20세기 후반 기능성 고분자의 개발 및 에너지 과동으로 인한 에너지 소모가 적은 분리공정의 필요성이 고조되어 급성장을 이루었다. 특히 1970년대 막분리 기술은 탈염, 정제 및 기체분리분야에서 기존의 타기술과 성능 및 경제적인 측면에서 필적할 수 있을 정도로 급속히 발전하였으며, 최근에는 막을 이용한 새로운 제반 산업이 대두되어 선진 산업 국가들은 막분리 기술에 대한 연구 개발에 박차를 가하게 되었다. 막의 제조 및 응용 기술은 첨단 화학 공업 분야이므로 선진국의 독점물이 되고 있으며, 분리용의 합성막 기술을 지배하는 나라가 앞으로의 화학공업을 선도하여 나갈 것이다. 그러므로 막의 기술개발과 발전은 우리나라 화학공업이 당면한 지상의 과제인 것이다. 막을 다루는 학문의 분야를 막학(membranology) 이라고도 부른다. 여기서 막이라고 부르는 것은 막(curtain)의 의미가 아니며, 단순한 박막 즉 thin film의 의미도 아니다. 막은 목적하는 성분을 투과시키거나 배제할 수 있는 기능을 가지고 있으며 프로세스 상의 하나의 공정을 형성하는 것이다. 이러한 기능을 수행하는 막을 기능성막(functional membrane)과 즉형막(in-situ formed membrane) 및 합성2중막(synthetic bilayer membrane)등으로 크게 나눌 수 있다. 그 중 고분자 합성막은 산업 폐기물의 처리, 식품, 화학, 재료, 신소재, 정밀화학 공업 및 의료공업 등에도 적용되므로, 기존공정의 대체와 새로운 막의 개발은 앞으로 microchip, carbon fiber 및 laser 등과 마찬가지로 첨단기술(high technology)이 될 것이다¹⁶⁾. 유리판(glass plate) 위에서 누구나 막을 만들 수 있으나 상업화와는 개별의 이야기가 되고 있는 것은 누구나 쉽게 접근될 수 없는 고도의 기술을 필요로 하기 때문이다. 막투과에서는 처리해야 할 액체에 압력을 가하는 것이지만, 처리하여야 할 액체 중 용질의 삼투압을 무시하여도 상관없는 경우를 한외여과막법이라 하고 삼투압을 무시할 수 없는 경우를 역삼투막법이라 부른다. 이상적인 반투과성막(용매는 통과하나 용질은 전혀 통과하지

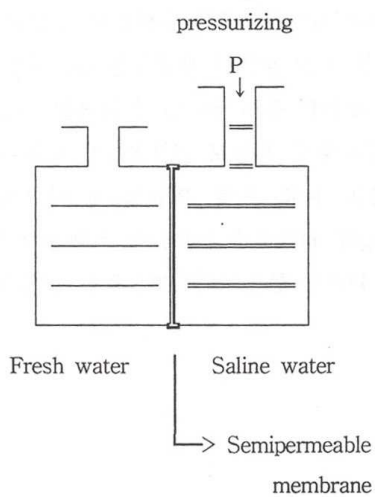
못하는 막)을 경계로 두 용액 즉, 순수한 용매와 염을 함유한 용액이 나누어 질 때 [Fig. II-2(a)] 순수한 용매가 막을 통과하여 염을 함유한 용액 쪽으로 평행에 도달할 때까지 이동한다. 이와 같은 chemical potential 차이로 인하여 용매가 용액 쪽으로 이동하는 것을 삼투(osmosis) 현상이라고 하며 용액 플럭스의 유동이 발생하지 않게 하기 위해 용액 쪽에 가한 압력을 삼투압이라고 한다 [Fig. II-2(b)]. 그러나 용액 쪽에 삼투압보다 높은 압력을 가하면 유동의 흐름이 반대 즉, 용액 쪽의 용매가 순수한 용매 쪽으로 이동하게 되는데 [Fig. II-2(c)] 이와 같이 삼투현상과 반대의 흐름이 발생하는 것을 역삼투라고 한다¹⁷⁾. 실제 막에서는 투과수(permeate) 쪽에 약간의 염이 존재하여 막 양쪽에서의 삼투압이 고려되어야 하므로 역삼투막에 있어서의 구동력은 막의 양쪽에 걸어준 압력차에서 삼투압을 뺀 값으로 정의될 수 있다. 한외여과막법에서는 1~10 kg/cm² gauge의 압력이 필요하나, 역삼투막법에서는 삼투압 이상의 압력이 필요하다. 막의 발견과 이용은 투석막이 맨 처음이며, 1860년 Pfeffer가 삼투 현상을 취급한 것이 시초인 셈이다. 1887년 Arrhenius의 전리설이 나왔으며, Nerst와 Planck 등이 염투과의 추진력을 공식화 하였다. 1911년 Donnan이 하전막 혹은 이온 교환막의 투과 메카니즘의 기본원칙을 확립하였다. 1940년 이후 막투과 이론의 해석 방법으로서, 비가역 열역학이 도입되고 있으며, Kinetic 및 열역학적 방법에 의한 접근은 막학을 이론화하는 데 있어서 큰 역할을 하고 있다. 20세기 초 Goethlin은 평판 현미경으로 nerve sheaths의 lipo protein의 배위 상태를 증명하였으며, Danielli와 Dawson은 이 결과를 이용하여 Bilayer model을 제시하였다. 자외선 현미경도 세포막의 연구에 큰 영향을 주었다.

역삼투막을 이용한 분리는 1953년 플로리다 대학의 Reid 교수가 미국의 내무부 해수국(OSW)에 제안하면서부터 시작된 것이다. 1960년 Loeb와 Sourirajan이 투과성이 높고 제염 효율이 큰 막을 개발하였으며, 염배제율이 100 kg/cm²에서 98.6%이고 물의 투과 속도는 약 100배 증가한 3×10^{-3} cm/sec 이었으며 막의 두께는 100 μ m이었다. 여기서 역삼투막에 의한 담수화가 경제적인 것으로 인정되어 많은 연구가 수행되었다¹⁸⁻¹⁹⁾. 최근 일본에서는 polysulfone 한외여과막의 표면에 3000 Å 정도의 polyvinyl alcohol 한외 여과막을 형성시켜 배제효율의 증가와 동시에 소요 동력을 절반으로 감소시키기 위한 일환으로써 역삼투막이 개발 중에 있다.



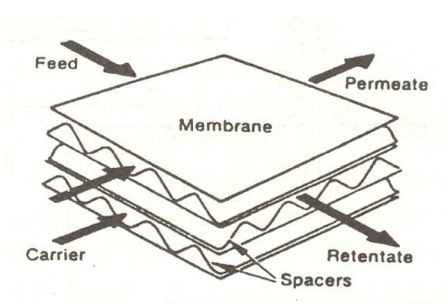
(a) Normal osmosis

(b) Osmotic equilibrium

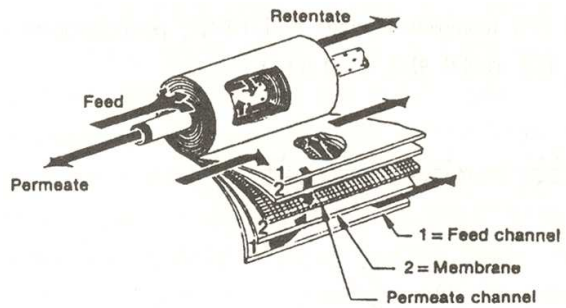


(c) Reverse osmosis

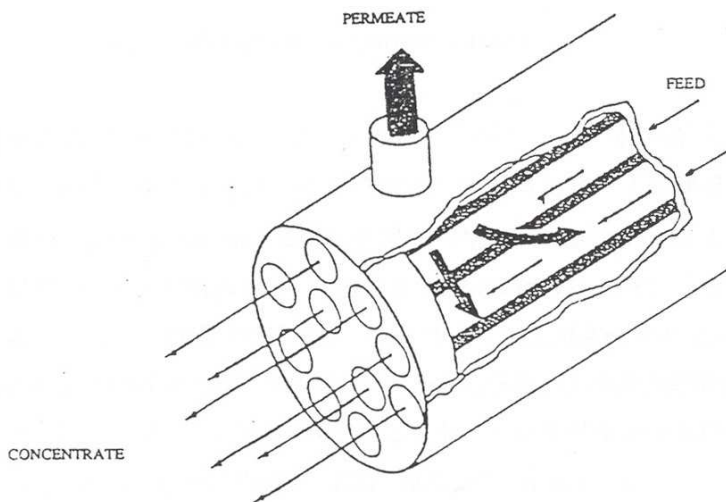
Fig. II-2. Schematic diagram of osmosis and reverse osmosis.



(a) Flat membrane module



(b) Spiral-wound membrane module



(c) Hollow fibre, capillary or tubular membrane module

Fig. II -3. Membrane module.

현재 역삼투막으로서는 cellulose acetate 외에 방향족 polyamide 등 비초산 셀룰로스막 계열도 개발되어 있으며, 평판형(plate and frame), 관형(tubular), 나선형(spiral wound) 및 중공사형(hollow fiber) 등의 모듈이 다방면의 분리공정에 이용되고 있다²⁰⁾. 중공사형은 압력용기에 세밀한 중공사를 내관으로부터 투과물이 빠져나오는 형태이다. 나선형은 공급액이 지나가는 막과 투과물이 빠져나오는 지지천의 구멍이난 관주위에 감겨져 있는 형태로서, 막 가장자리에 봉투와 같은 형태로 밀봉되어 있는데 이를 막편엽(membrane leaf)이라한다. 요즘 대형 나선형 모듈에서는 모듈의 투과액측의 압력강하를 최소로 하기 위하여 편엽길이를 가급적 짧게 하여 막을 여러 편(multiple leaves)으로 하는 방법이 현재 산업화의 추세이다. Fig. II-3에 실제 산업에서 가장 많이 쓰이는 평판형, 나선형 및 중공사형 장치의 각 특성을 비교하여 나타내었다.

압력차를 이용한 막분리 공정의 원리는 Fig. II-4와같이 간단하게 표현할 수 있다. 처리할 폐수가 압력하에서 반투막을 접했을 때 용매(보통 물)는 막을 통과하지만 용질이나 고형 부유물질은 반투막에 걸려서 농축된다.

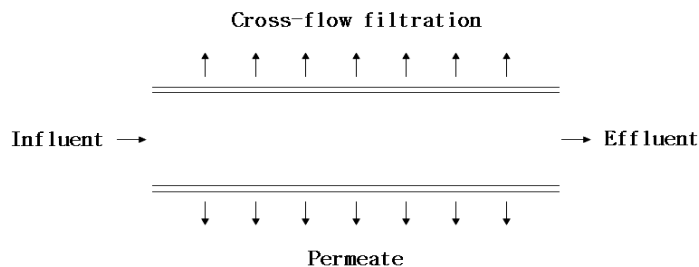


Fig. II-4. Membrane separation process.

압력분리에 이용되는 분리막에는 여러 종류가 있는데 이들은 역삼투막, 나노막, 한외여과막 등이다. 이들 공정은 일반적으로 분리물질의 크기와 모양에 따른 rated pore size 또는 분획분자량(molecular weight cut-off)의 차이가 있다. 역삼투막(reverse osmosis membrane)의 pore size 및 분획분자량은 0.1~1 nm (<200 분자량)이고 한외여과막(ultrafiltration membrane)은 5~50 nm (300~500 분자량), 정밀

여과는 50~1000 nm (>500,000 분자량)로 통용되고 있다. 한편, NF막은 다소 느슨한 역삼투막(loose-RO)으로 pore size가 >1 nm이며, 분획분자량은 200~500으로 알려져 있다²¹⁾. Fig. II-5는 오염물질의 종류와 크기에 따른 기존 분리방법과 분리막 기술의 이용범위를 비교하고 있는데, 분리막기술이 얼마나 광범위한 분리능력을 제공하는지 보여주고 있다. 큰 입자(>10 μm) 제거시는 기존 기술로도 충분하지만 입자의 크기가 작아짐에 따라 분리가 점점 어려워지기 때문에 분리막의 이용 가능성이 증가한다.

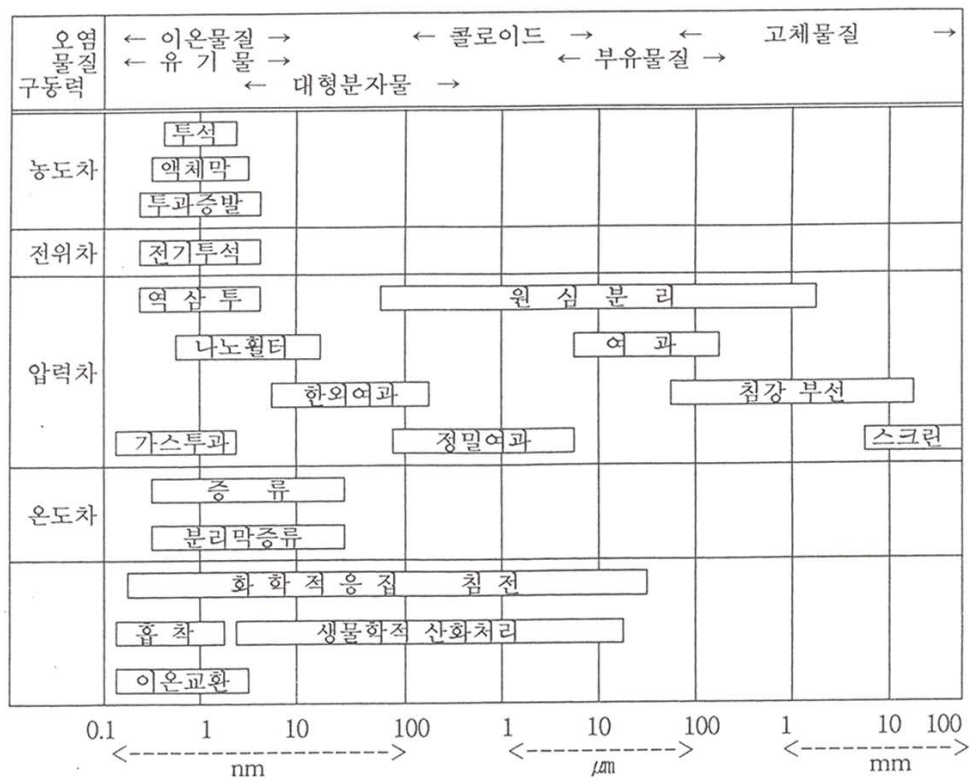


Fig. II-5. Useful range of various separation processes.

막의 재료로 사용하는 고분자 재료는 aromatic polyamide, polysulfones, polyethersulfones, substituted poly(vinylalcohols), poly(acrylonitrile) 그리고 poly(phenyleneoxide) 등²²⁻²⁹⁾이 있으며 이들은 10 bar의 압력에서 10~100 L/m²h의 플럭스를 가지며, 다양한 투과성을 갖는다. 이들 재료들은 두개의 반응기를 갖는 분자와 반응할 수 있다. 즉, 한쪽에는 산기나 염기를 갖고 다른 한쪽에는 공유결합을 할 수 있는 반응물을 이들 고분자 재료에 반응시켜 다이나믹 막으로 변형시켜 막의 표면에 전하를 띠게 하는 경우도 있다. 이에 알맞은 반응물에는 반응성 염료가 적당하다³⁰⁻³²⁾. Fane 등³³⁻³⁴⁾은 도금폐수의 처리에 나노여과를 적용하였다. 역삼투법을 이용하여 행굼조의 잉여액(rinse tank overflow)을 여과한 후 농축액은 도금조로 되돌려 보내고 여과액은 재활용하고자한 경우 오염물이 농축액내에 누적되는 문제점이 발생하였다. 그러나 역삼투 대신 나노여과를 사용한 경우는 필요한 성분들(CrO_4^{2-} , SO_4^{2-})만이 선택적으로 농축되고 불필요한 오염물들(Cu^{2+} , Zn^{2+} , Na^+ , Cl^-)은 통과되어 제거되므로 이 방법은 크롬을 함유한 도금 산업 폐액의 처리 및 재활용에 유용하였다. Fane 등³³⁾은 이 밖에도 오염된 지하수의 정화를 위하여 나노여과법을 사용하였다. 즉, 정밀여과(MF)와 나노여과(NF)와 역삼투법(RO)을 결합하여 황산이온에 의해 오염된 지하수를 정화하였다. 정밀여과막은 나노여과막의 오염을 방지하는 역할을 하며 나노여과막은 황산이온을 배제한다. 그러나 염소이온은 나노여과막을 통과하므로 역삼투법에 의해 제거되었다. Rautenbach 등³⁵⁾은 용매로 오염된 폐수(solvent-contaminated effluents)를 처리하는데 나노여과를 사용하였다. 즉, 나노여과를 이용한 농축에 의해 다성분계 혼합물의 성분을 2상영역(two phase region)으로 유도하여 상을 분리하였다.

NF막에서의 플럭스는 미세세공(micropore)에 의한 대류(convection)의 영향도 있으리라 생각되며 용매의 대류에 의한 플럭스는 용질의 제거율에 작용을 하는데 많은 문헌³⁶⁻³⁹⁾에서 보듯이 용매에 의한 대류가 발생할 경우 플럭스가 증가하며 이에 따라 염의 배제율(rejection efficiency) 역시 증가한다. 무기염을 침전시키는 방법에는 온도를 낮추는 방법⁴⁰⁾, 유기용제를 이용하는 방법⁴¹⁾, 응집제를 이용하는 방법⁴²⁾, 용해도곱(K_{sp})을 이용하는 방법⁴³⁾ 등이 있다. 온도를 낮추는 방법은 유기 용매 등의 화학약품을 사용하지 않는 장점이 있으나 온도를 낮추는데 필요한 설비와 에너지가 많이 들고, NaCl은 제거할 수 없으며, 높은 NaCl의 농도에서는 이 방법을 사

용할 수 없다는 단점을 갖고 있다. 그 밖의 상분리법, 이온교환법 등은 다량의 화학약품이 소비되고, 염의 제거과정이 복잡하거나 경우에 따라서 원하는 만큼의 염의 제거수준에 이르지 못하는 단점을 갖고 있다. 이에 비하여 막분리법은 공정의 수행이 용이하며, 용액속에 함유되어있는 무기염을 원하는 수준까지 확실하게 제거할 수 있는데 그중 전기투석(electrodialysis: ED)은 수용액에서 유기염을 분리해 내는데 알맞은 방법이다. 이것은 수용성 카르복실산, 아미노산, 고분자, 약품 또는 유기폐수용액 같은 유기 화합물로부터 유기이온을 선택적으로 완벽하게 분리하는데 적합하지 않다. 때때로 원하는 만큼 분리하기 위해서는 pH를 조절하는 등의 특별한 방법이 필요하다. 분자량의 차이가 큰 이온 사이의 분리는 아주 쉽게 수행될 수 있으나 아주 작은 이온들을 분리하는 것은 비록 가능하나 문제를 동반한다. 또한 RO와 UF의 중간범위에 속하는 나노여과법(anofiltration)은 가장 최근에 등장한 막분리 공정이며 원래 저분자량 유기물 및 염류의 분리방법으로 개발되었으나 이온성 혼합물질의 분리에도 이용이 가능하다.

현재 이온성 혼합물질의 분리에 사용되는 막분리에는 Table II-1과 같이 역삼투, 나노여과, 한외여과, 정밀여과 그리고 전위차를 이용한 전기투석 등이 있다⁴⁴⁻⁴⁶). 이 같은 NF법은 RO보다 낮은 압력에서 작동이 가능하기 때문에 RO보다 운영비가 적게 들며 원하는 수준의 무기염을 제거할 수 있는 장점을 갖고 있으나 설치비와 NF 분리막이 고가이며 유기물의 분자량에 따라 적합한 세공 크기를 지닌 막을 선택해야하는 단점을 갖고 있다. 또한 유기물분자에 의한 막의 오염(membrane fouling)을 발생하여 여과시간이 많이 걸리는 단점이 있다. 이와 같은 막의 오염은 용액 속에 존재하는 유기물의 분자나 콜로이드 입자 때문에 발생하며 막의 투과성을 현저히 감소시킨다.

Table II-1. Comparisons between Membrane Processes

Membrane	Micro and Ultrafiltration MF, UF	Nanofiltration NF	Reverse Osmosis RO	Electrodialysis ED
Rejection	Macromolecules colorinity, Turbidity and Virus	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ Multi-charged ion	Single charged ion	Single charged ion
Pore Size	> 수 nm	~nm	?	~nm
Operation Pressure	< 10 bar	< 30 bar	< 50 bar	
Application	Removal of turbidity and colorinity	Potable water	Potable water	Potable water
Etc.	<ul style="list-style-type: none"> * Removal of turbidity in groundwater * Most economic * Hard to remove low molecular weight organize * Combined with powdered activated carbon 	<ul style="list-style-type: none"> * More economic than RO * Hard to remove mono-valent ion * Removal of pesticides * Replace RO 	<ul style="list-style-type: none"> * Most popular * Potable water production with brackish water (TDS<10,000), seawater (TDS=35,000) * Ultrapure water production 	<ul style="list-style-type: none"> * Not economic when TDS is higher than 5,000 mg/l * Hard to remove trace organics

II-2-2. 막분리 메커니즘

막투과 이론의 분리 메커니즘에 관하여 많은 연구가 진행되어 왔으나 아직까지 규명되고 있지 않은 상태에 있다. MF나 UF에 주로 적용되는 분리 메커니즘으로는 sieve mechanism이 있다. 이 모델은 물과 입자의 분리가 물리적인 크기차이에서 비롯된다고 보는데 물 분자와 크기가 비슷한 나트륨이온이 RO나 NF에 의해 분리되는 현상을 설명할 수는 없다. 여과저항(resistance in series)모델⁴⁷⁾은 sieve mechanism을 기초로 하는 모델로서 플럭스 J는 막간압력차에 비례하고 막(R_m), 막오염층(R_f) 그리고 표면 케이크층(R_c) 저항의 총합과 용액점도(η)의 곱에 반비례한다.

$$J = \frac{\Delta P_r}{\eta(R_m + R_p + R_f)} \quad (\text{II-1})$$

또한 RO에 주로 적용되는 메카니즘에는 수소결합메카니즘(hydrogen bond mechanism), 선택흡착 모세관유동 메카니즘(preferential sorption-capillary flow mechanism) 그리고 용해-확산 메카니즘(solution-diffusion mechanism)이 있다. 수소결합 메카니즘(hydrogen bond mechanism)은 Reid와 Breto이 제시한 모델로서 물분자와 막사이의 수소결합을 가정한다. 막의 세공에 수소결합된 물분자는 이동에 관한 에너지 장벽이 낮아 세공 속을 쉽게 이동하여 막을 통과하며 이때 에너지 장벽이 높은 다른 이온들은 배제된다. 물분자 중의 수소가 막을 구성하는 산소와 수소결합을 형성하고, 외부에 가해진 추진력에 의해 구동수가 막의 미세공을 투과한다는 것이다. 이러한 형태의 물질 이동은 고단위로 조직되어진 구조를 갖는 cellulose acetate와 같은 고분자 물질에서만 가능하다. 왜냐하면 cellulose acetate 막에 있어서 carbonyl기의 산소 원자는 물분자의 수소원자와 수소결합을 하여 Fig. II-6과와 같이 구동수를 형성하기 때문이다. 선택흡착 모세관 유동 메카니즘(preferential sorption-capillary flow mechanism)은 막 투과 이론 중 가장 많이 알려진 Sourirajan의 이 모델은 물분자와 막사이의 인력에 의한 흡착을 전제로하며 형성된 수막은 압력차에 의해 세공을 통과한다고 본다. 막의 표면층이 미세공 구조를 지니고 있고, 불규칙하다는 가정하에서 출발한 것으로 역삼투 분리공정의 메카니즘은 막표면 현상과 모세관을 통한 가압하의 유체 이동에 의해 좌우 된다는 것이다. 그러므로 세공의 크기 및 수와 표면층의 화학적 성질은 분리메커니즘의 중요한 인자가 된다. 만일 용액과 접한 표면층의 화학적 성질이 특정용질에 대하여 선택적 흡착 혹은 반발성을 띄고 있다면 막의 표면에는 농도구배와 선택적으로 흡착된 유체층이 존재한다. 따라서 가압하에 순수층만 막의 모세관을 통하여 빠져나오게 된다. 그러므로 특정조건하에서 주어진 막은 최적의 분리효율을 나타내는 임계세공크기(critical pore size)를 갖게 된다. Fig. II-7과 같이 이 임계세공크기는 흡착된 순수층 두께의 2배가 되며, Glueckauf는 표면장력 자료를 사용하여 순수층의 두께가 약 3.5 Å 혹은 물분자 한층 정도의 두께인 것을 밝힌 바 있다.

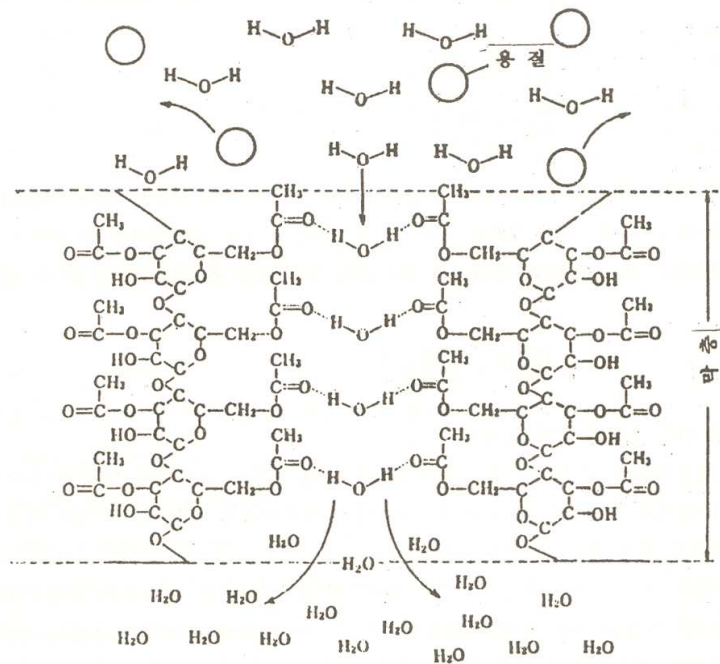


Fig. II-6. Hydrogen model for water transfer in cellulose acetate membrane.

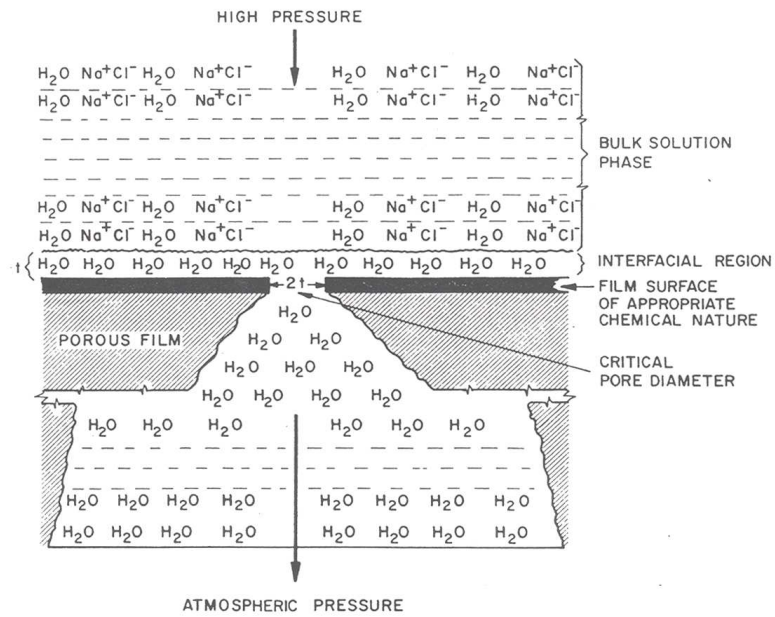


Fig. II-7. Schematic representation of preferential sorption-capillary flow mechanism for reverse osmosis separation of sodium chloride from aqueous solution.

용해-확산 메커니즘(solution-diffusion mechanism)은 Lonsdale, Riley 및 Merten 등이 제시한 모델로서, 용해 및 용질이 먼저 막으로 용해하고 다음에는 화학포텐셜 차이에 의해 막의 한편에서 다른 편으로 확산하여 가는 원리이다. 용질의 확산 계수는 용매(물분자)의 확산 계수보다 훨씬 작다. 즉, cellulose acetate막을 이용하여 공급수에 압력을 주어 막투과수의 양은 많아진다. 이는 막을 물분자에 압력을 주는 만큼 물분자는 막 내부로 급속하게 이동하고 또는 확산에 의하여 투과되는 용질의 양도 많아진다는 것이다. 완전히 균일한 막표면에 물을 비롯한 각 구성성분들이 각각 독립적으로 막에 용해된 다음 확산에 의해 막을 통과하는 것으로 본다. 삼투압 모델은 RO나 NF에 가장 일반적으로 적용되는 모델인데 물의 플럭스 J_w 는 다음과 같은 식으로 정의 된다.

$$J_w = A \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad (\text{II-2})$$

여기에서 J_w 는 플럭스, A 는 물질전달계수, ΔP 는 막간 압력차, $\Delta \pi$ 는 막간 삼투압차를 의미한다. 한편 물과 독립적으로 막을 통과하는 이온들의 플럭스 J_s 는 염전달 계수 B 와 막 양쪽의 염 농도차 ΔC 의 곱으로 정의 된다.

$$J_s = B \cdot \Delta C \quad (\text{II-3})$$

NF는 RO와 UF의 성격을 동시에 가지고 있는 특성이 있으므로 위에서 언급한 메커니즘을 동시에 적용할 수 있다. 즉 물속의 입자는 막세공과의 크기 차이와 막표면과의 정전기적 반발력 등에 의해 제거된다.

II-2-3. 막오염

막에서는 용질이 배제되고 용매만이 막을 통과하기 때문에 막면 부근의 용질농도는 원액보다 높아진다. 이러한 현상을 농도분극이라 하며 Fig. II-8과 같이 나타낼 수 있다.

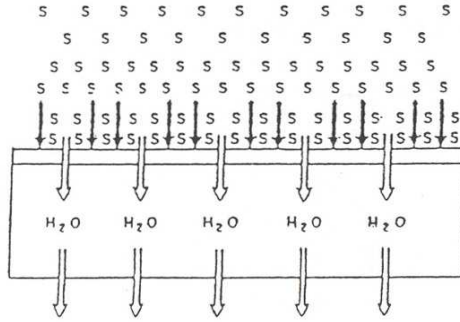


Fig. II-8. Concentration polarization phenomenon.

공급수의 농도를 C_f , 막면의 농도 C_a , 투과수의 농도 C_w , 막면의 물질전달계수 k_w 라고 하면 체적유량 J_v 는 다음 식으로 나타낸다.

$$J_v = k_w \ln \frac{C_a - C_w}{C_f - C_w} \quad (\text{II-4})$$

막의 순염 배제계수를 R_o , 걸보기 배제계수를 R_a 라고 하면 이들의 관계식은 다음과 같다.

$$R_o = \frac{C_a - C_w}{C_a} \quad (\text{II-5})$$

$$R_a = \frac{C_f - C_w}{C_f} \quad (\text{II-6})$$

이 식들을 식 (II-4)에 대입하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{1 - R_a}{R_a} = \frac{1 - R_o}{R_o} \exp(J_w / k_w) \quad (\text{II-7})$$

-7)

k_w 값은 Reynolds수에 영향을 받지만 다른 값이 일정하면 유속만의 함수로 표시된다.

$$k_w \propto U^n \quad (\text{II-8})$$

지수 n 의 값은 시스템에 따라 다르고 일반적으로 0.6~0.8 정도의 값이다.

식 (II-8)을 식 (II-7)에 대입하고 \log 를 취하면 식 (II-9)가 성립한다.

$$\log \frac{1-R_a}{R_a} = \log \frac{1-R_o}{R_o} + b \frac{J_v}{U^n} \quad (\text{II-9})$$

-9)

이 식에서 $\log 1-R_a/R_a$ 와 J_v/U^n 를 plot하면 $U \rightarrow \infty$ 일 때 R_o 의 값이 구해지고 임의의 U 에 대한 농도분극의 영향임을 알 수 있다. 이 현상이 발생하면 막면에서 농도의 증가가 일어나면 투과수의 염농도와 막면에서의 삼투압을 증가시켜 용매를 투과시키는 추진력이 되는 유효압력이 감소된다. 이 현상의 방지를 위해서는 막면을 흐르는 액의 유속을 빠르게 하고 난류 촉진기구를 설치하여 가능한 한 막면의 경막 두께를 얇게하여 경막의 용질농도를 저하시켜야 한다.

막 오염이 적으면 막의 성능에는 거의 영향이 없으나 심한 막오염은 막의 성능을 약화시켜 막의 수명에 큰 영향을 미친다. 수처리를 위한 막분리에 있어서 경제성을 좌우하는 가장 큰 요인은 막오염에 의한 플럭스 감소 정도이다. 이는 전처리로 어느 정도까지는 완화시킬 수 있으나 막의 면에서 용질분리가 일어나는 이상 막오염은 피할 수 없다. 막오염을 일으키는 경우는 주로 다음과 같다.

- ① 부유성 현탁물, 콜로이드성 물질등의 오염성물질이 막면에서 물의 투과와 동시에 부착하는 경우
- ② 탄산염, 황상염등이 석출하여 막면에 부착하는 경우
- ③ 농도분극현상에의해 i)과 ii)의 경우가 동시에 일어나는 경우
- ④ 수투과량이 많은 막과 용질투과량이 적은 막등 농도분극 현상이 잘 일어나는

경우

⑤ 막면을 흐르는 피처리의 유속이 지연되는 경우

입자와 막사이의 상호작용은 화학적, 물리적, 정전기적 상호작용으로 분류할 수 있다. 화학흡착은 전자가 흡착질(adsorbate)과 흡착제(adsorbent) 사이에 분포하여 흡착력이 높은 경우를 말한다. 반면 물리흡착은 분산력(dispersion force)에 의해 발생하며 원수중 유기물이 막이나 이전에 흡착한 흡착질과 약한 결합을 형성하는 경우를 말한다. 정전기적 상호작용은 입자와 막표면사이에 반발력이나 인력이 있어서 막표면이 친수성이면 친수성 물질이 막을 통과할 때 에너지 장벽이 낮으며, 반대로 소수성 물질이 통과할 때 극복해야 할 에너지 장벽이 높아 플럭스가 낮을 것이라는데 근거를 두고 있다. 그러나 친수성 입자와 친수성 막표면과의 상호작용에 의한 막오염 등 많은 변수가 있어 매우 복잡한 양상을 띠고 있다. 폴리술폰막은 다른 막보다 전하가 약해 상대적 소수성(hydrophilic)을 띠어 소수성을 띠는 흙산(humic acid) 등을 쉽게 흡착한다. 결과적으로 폴리술폰과 같은 소수성막은 친수성막 보다 쉽게 오염을 일으켜 플럭스가 저하된다. 실제로 용존 유기물 또는 막표면이 소수성을 띠는 조건에서는 플럭스가 감소함이 빈번히 보고 되고 있다. 따라서 원수 중에 pH를 적절히 조절하면 흙산의 관능기가 음전하를 띠게 되어 플럭스는 증가하게 된다. 막분리에 있어서 막오염의 억제와 적절한 시기의 막 세척은 경제성과 직결되는 플럭스의 유지뿐 아니라 처리수의 수질을 양호하게 유지하고 막의 수명을 연장하기 위해 매우 중요하다. 막오염 방지를 위해 전처리 설비는 반드시 필요하며 오염된 막을 세정할 때는 피처리액의 구성에 따라 막 오염물질의 성질 및 성분이 각기 다르므로 각각에 맞는 세정방법을 선택해야 한다. 막오염의 억제는 막유입수의 적절한 전처리 및 역세척, 운전 중단법, 루민 플러싱(lumen flushing), 맥동(pulsation)과 같은 물리적인 세척법을 병행하거나, 혹은 전기정밀여과(electromicrofiltration), 난류촉진제(turbulent promoter), 회전형평판막(rotating disk membrane)을 도입함으로써 달성될 수 있다. 물리적 세척법은 공정 중에 연속적으로 수행할 수 있으므로 완전한 운전중단을 피할 수 있어서 경제적이며 주로 MF나 UF에 효과적인 방법이다. 콜로이드나 미생물의 부착에 의해 발생하는 1차 막오염은 여과저항으로 작용할 뿐만 아니라 입자가 막 표면으로부터 역확산되는 것을 방해하여 더욱 심각한 2차 막 오염을 일으킬 수 있으므로 적절한 시기의 세척이 필요하다. 세척이 비교적 쉬운 1차 막오염을 일으키는 물질은 산화철과 같은 금속산화물이나 생물막(biofilm)인데 이 층의 아래쪽으로 칼슘과 황산이온이 침착되어 세척이 어려운 2차오염을

일으키는 것으로 알려져 있다. 따라서 화학적 세척은 막의 플럭스가 완전히 저하되기 전에 이루어지는 것이 보통이어서 초기 작동압력 10% 이상 증가한 상황에서 플럭스가 초기의 90% 이하로 떨어질 때 실시한다. 망간은 ED, EDR시스템의 전극에 스케일을 형성하며 철과 망간은 산화되어 유기물과 함께 막표면에 침전되는 경향이 있다. 이러한 스케일 제거에는 EDTA와 같은 킬레이팅 시약이나 1% 인산용액과 같은 산(acid)을 사용하거나 혹은 단백질을 분해하는 효소와 계면활성제를 사용하여 유기물을 용해시켜 제거하는 방법이 쓰이고 있다. 단백질과 다른 유기물들은 알칼리를 이용한 가수분해에 의해 제거하는 것이 일반적이다.

II-2-4. 막분리 장치설계

막분리 장치 설계의 목적은 막의 노후 현상과 화학적 변화방지, 농도분극현상의 최소화 및 막의 재생 등을 기하는데 있다. 막분리시 농도 분극현상과 오염 문제는 항상 수반되는 근본적인 문제이다. 막분리시 공급물의 일부만 막을 투과하고 나머지는 투과하지 못한다. 이 투과하지 못한 성분은 막 표면에서 공급물과의 교반상태가 양호하지 못한 관계로 농도구배 현상이 나타난다. RO, UF, MF 및 기체분리와 같은 공정에서 농도 분극율은 막 표면에서 투과되지 못한 성분의 농도(C_w)와 공급액의 농도(C_f)비로 정의 된다. 즉, 이 비율은 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\frac{C_w}{C_f} = \exp\left(-\frac{J}{K_m}\right) \quad (\text{II-10})$$

여기서, J: 투과 유체의 막투과 속도

K_m : 경계층에서의 물질전달계수

현재 사용되는 막은 일반적으로 투과속도가 빠르므로 경계층 두께를 가급적 최소화 시키므로서 농도 분극율을 작게하여 막분리 효과를 향상시킬 수 있다. 이 효과는 막표면을 지나는 공급 유체의 속도를 빠르게 하거나 난류 발생기를 사용하여 얻을 수 있다. 물론, 기체분리에서는 기체의 확산 계수가 매우 높기 때문에 상대적으로 농도 분극은 큰 문제가 되지 않는다.

II-2-5. 막분리 응용분야

막분리는 막의 물리화학적 특성, 분리대상 물질의 물리화학적 특성, 그리고 물질

의 이동현상을 조절하는 압력차, 농도차 및 전위차 등의 추진력, 이 세 가지 요소의 조합에 의해 행해진다.

1) 기체분리법(Gas separation)

막을 이용한 기체분리연구는 19세기 중반부터 착수되어 20세기 중반에 이르러 UF6 증기로부터 235UF6 증기를 분리 농축시켰던 미국의 Manhattan project를 효시로 산업화되기 시작한 이래, 최근에는 silicone 고무, teflon, cellulose acetate, polysulfone 및 polyolefine 등을 재료로한 비공성 초박막(유효층 두께: $\sim 0.1\mu\text{m}$)이 개발되어, 산소부하, 폐가스로부터 유효가스분리 등의 공업적 이용과 silicone 고무, silicone 고무와 polycarbonate와의 공중합체, polypropylene 막과의 복합막등 의료용 산소 부하막과 인공폐의 막으로 이용되기 시작하였다. 이들 유기고분자막에 의한 기체투과는 기체의 분압차, 각 기체의 막에 대한 용해도 및 막 내에서의 기체의 농도구배에 의해 이루어진다. 이때 막에 대한 각 기체의 용해도 차와 막 내에서의 확산계수의 차는 기체분리에 결정적인 요소로 작용한다. 유기고분자막 이외에도 팔라듐(Pd) 금속막을 이용한 수소분리, 액체막을 이용한 기체분리등 그 응용분야는 계속적인 증가추세를 보이고 있으며, 이는 폐가스의 재생, 공급기체의 조성조절 및 연소효율을 향상시키는 산소부하 등 산업에너지 절감에 상당한 기여를 할 것이다.

2) 정밀여과법(Microfiltration)

정밀여과란 용질의 크기가 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 정도의 용질을 분리하는 막분리 공정으로, 이때 사용되는 막의 공경은 약 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ 정도이고, 세공이 막 총 용적의 80% 정도 차지하는 것이 적합하다. 막의 재질로는 cellulose 계통이나 nylon, PVC, polytetrafluoroethylene(PTFE) 등 여러 고분자 물질들이 적합하다. 정밀여과 공정에서 추진력은 압력차로써 표시되는데, 이때 압력차는 일반적으로 $10\sim 100\text{ psig}$ 이다. 정밀여과는 물질크기에 의한 분리조작으로, 이 막의 분리효과는 근본적으로 막의 공경과 분리대상물질의 크기에 의하여 좌우된다. 분리대상물질의 크기가 공경에 비하여 작아도 전부 막을 통과되는 것은 아니며, 예로써 분리대상 물질이 막에 흡착되거나 세공부근에서 입체장해(steric hindrance)에 의해 투과되지 않을 수도 있다. 정밀여과 공정의 가장 큰 문제는 막 표면에서의 콜로이드 물질의 침착현상으로 세공을 막음으로써 정밀여과의 효과를 상대적으로 저하시키는데, 이는 막을 교체하거나 재생시켜 막 기능을 원상으로 회복시킬 수 있다.

3) 역삼투법(Reverse osmosis)

이온 및 분자크기가 10 Å 이내인 용질을 분리하는 막분리 공정으로, 1970년대 해수담수화 및 폐수처리에서 성공적으로 산업화되기 시작하였다. 막의 재질은 지지층 위에 분리효과를 위한 분리층(활성층)으로 형성된 비대칭형 cellulose acetate나 aromatic polyamide를 위시하여 최근에는 용존염 99%까지 제거시킬 수 있는 복합막이 개발되었다. 이 복합막은 지지층 위에 염제거 효과가 큰 고분자박막을 형성시킨 것으로, 지지막은 기계적 강도가 크고 내약품성이 큰 polysulfone이 주로 사용되며, 분리층은 cellulose-triacetate, crosslinked polyether등이 주로 사용된다. 역삼투막은 공경이 10 Å 내외이고, 세공이 거의 존재하지 않으므로, 일반적으로 미세공성막이라고 할 수 있으며, 이는 유기고분자가 micelle을 형성하고 있는 micelle간의 간격을 통하여 물질 투과가 행해진다. 역삼투법에서는 유기고분자의 dielectric 계수가 낮기 때문에 용존염이 이 막에 잘 흡수되지 않을 뿐만 아니라 고압(800~1000 psig)에서는 용매인 물이 유효압력차 ($\Delta p - \Delta \pi$)에 비례하여 투과되므로 물이 용존염에 비하여 상대적으로 잘 투과되기 때문에 분리효과가 상승된다. 역삼투막법은 분자크기에 따른 분리조작이 아니므로 정밀여과나 한외여과에서와 같은 유기물질의 침전현상이 적으며, 결과적으로 막의 수명도 길어진다. 역삼투막은 용존염을 분리 제거 할뿐만 아니라 분자량이 적은 유기물 및 aromatic hydrocarbon 등의 분리조작에도 그 이용가능성이 고조되고 있는 실정이다.

4) 한외여과법(Ultrafiltration)

한외여과란 분자크기가 10~1000 Å에 달하는 micromolecule이나 콜로이드 입자를 분리하는 막분리 공정으로 막의 공경은 20~500 Å 범위이다. 이 법은 역삼투압법과 유사한 분리조작법으로 압력차를 분리 추진력으로 사용한다. 한외여과에서 사용하는 압력차는 대개 10~100 psig 범위인데, 이는 분자량이 큰 입자는 상대적으로 삼투압이 낮기 때문에 삼투압 이상의 압력을 가하는데 고압을 요하지 않기 때문이다. 한외여과는 수학적 모델링(modeling)이 역삼투압과 같으나, 근본적으로 역삼투압법과 분리조작이 상이하다. 역삼투법의 분리조작은 막과 용존염과의 상관성에 의해 주로 지배되는 반면, 한외여과법은 용질 및 공경의 크기에 의해 거의 지배된다. 즉, 한외여과는 미세공 입구에서 입체장애(steric hindrance)와 세공 내에서 용질과 세공벽간의 마찰저항에 의해 분리효과가 나타난다. 한외여과는 분리대상물의 크기 면에서 볼 때 역삼투압법과 정밀여과법의 중간으로 산업 이용분야가 광범위하고, 막 재질은 친수성이 있어야 한다는 측면에서 볼 때 역삼투압막의 재질과 같으나, 단지 세공의 크기가 클 뿐이다.

5) 확산투석법(Diffused dialysis)

확산투석법에는 공업용과 인공신장 등에 이용되는 의료용이 있다. 의료용 투석막은 혈액 등의 체액 중에서 대사노폐물을 분리시키므로 생체적합성이 좋을 뿐 아니라 응혈현상도 없어야 한다. Cellulose acetate, cellophane, cellulose 계열의 고분자 등이 인공 신장막으로 주로 사용되고 있으며, 이온교환막이 공업용 확산 투석막으로 사용된다.

6) 전해투석법(Electrolytic dialysis)

전해투석법은 전기투석법과 같이 이온교환막을 사용하고, 추진력으로 전위차를 이용한다. 양극과 음극사이에 양이온 교환막을 넣고 양극에 NaCl용액을 공급하면, Na^+ 는 음극으로 끌려 양이온 교환막을 투과하여 음극실로 들어간다. 이 Na^+ 는 음극실에서 물의 전해에 의해 생성된 OH^- 와 결합하여 NaOH가 생성된다. 한편 Cl^- 는 양이온 교환막을 투과할 수 없으므로, 양극실에 남게 되고 음극에서는 음전하를 상실하여 Cl_2 가스로 된다. 이 경우 양이온 교환막은 Cl^- 가 음극실로 확산되어, 이미 생성된 NaOH와 반응하여 NaCl이 생성되는 것을 방지하는 역할을 한다. 따라서 전해투석은 석면 등의 격막을 사용하는 경우에 비해 가성소다의 제품순도는 높고 또한 전력 소비량도 적다는 잇점이 있다. 이온교환막을 이용하는 전해법은 염료의 전해뿐만 아니라 전해 이온 치환, 전해 산화 환원 및 제반 전해 유기합성에도 이용되고 있다.

7) 전기투석법(Electrodialysis)

전기투석에서 추진력은 전위차이며, 막의 전하가 분리대상 이온을 선택적으로 투과시킨다. 전기투석에서는 전력소비량을 가급적 줄이는 것이 중요하다. 이를 위하여 전기저항이 적은 막을 사용, 막 간 거리를 축소시키거나, 막 간의 액흐름을 빠르게하여 난류로 만들어 막 면의 농도분극을 작게 하는 것, 또한 액체의 온도를 상승시켜 전기저항을 감소시키는 등의 연구가 진행되고 있다.

8) 이온교환막 연료전지법(Ionexchange membrane fuel cell)

양이온 교환막의 양측을 다공성 금속막을 전극으로 하여 압착시켜 연료 전극의 수소, 산소전극에 산소 또는 공기를 공급하면 연료전극에서는 H_2 가 H^+ 와 전자로 분리되어 H^+ 는 양이온 교환막을 투과하여 산소전극에 도달한다. 산소전극에서는 H^+ 가 공급되어 $1/2 \text{O}_2$ 와 전자를 받아 H_2O 를 생성한다. 이때 기전력(E^0)의 이론치

는 1.23V이다. 이온교환막 연료전지에서는 막 중의 H^+ 는 추진력인 전기화학반응에 의해서 확산되고, 이 확산된 수소이온은 산소전극에서 화학반응을 일으킨다. 이 연료전지의 원형은 1964년 미국의 제미니 계획에 처음으로 채택되었으며, 현재는 이에 대한 개량연구가 수행되어 그 성능 및 경제성이 한층 향상되었으므로 장차 오염이나 소음이 없는 직접발전방식으로서의 응용이 기대되고 있다.

9) 액막 분리법(Separation in liquid membrane)

액막법은 추출과 역추출을 단일 장치로 동시에 행할 수 있는 분리조작으로, 여기서 액막이란 유기용액이나 수용액으로 구성된 얇은 층을 말하며, 이 막 속에 분리대상 물질에 대한 추출용매를 함유하고 있거나 혹은 막 자체가 분리대상물질에 대해 선택적 용해도를 가지고 있는 것을 말한다. 액막에는 다공성 지지막을 가진 지지액막(supported liquid membrane)과 계면활성제에 의해 유제(emulsion)나 얇은 평막 형태로 된 계면활성액막(liquid surfactant membrane)으로 대별되며 분리대상 물질이나 목적에 따라 여러 가지로 응용될 수 있다. 이 액막법은 탄화수소 혼합물의 분리, 기체 혼합물의 분리, 폐수처리, 금속이온의 분리에 응용되고 있으며, 용매의 소모량이 적고 담체를 이용하여 특정 분리 대상 물질에 대한 선택성을 높일 수 있어 그 응용범위가 확대되고 있다.

10) 투과증발법(Pervaporation)

투과증발법은 막으로의 액체 혼합물의 흡착, 막을 통한 선택적인 확산이나 흐름 그리고 증기상으로서의 탈착으로 이루어진다. 이법은 1955년 Hagerbaumer에 의하여 공비조성물과 같은 유기 액체 혼합물을 분리하기 위한 미세공 유리 막과 막 간의 압력강하 차에 의하여 행하여진 이래 효율이 높고 조작이 단순할 뿐 아니라, 단일상 선택도가 우수하고 증류나 추출과 같은 기존의 평형 분리조작보다 그 성능이 우수한 것을 판명되었다. 위에서와 같은 잇점에도 불구하고, 본법은 장치비가 고가이고 장치조립이 복잡할 뿐만 아니라 조작비가 비싸며 막의 안정성 때문에 아직까지 산업화 되지 못한 실정이다. 합성 고분자막의 비약적인 발전 측면에 볼 때 특히 액체 투과 조작은 탄화수소 혼합물이나 공비 혼합물, 비점과 용해도가 유사한 혼합물 및 수질 오염혼합물을 분리하기 위한 공정으로 유망하다.

막분리의 적절한 선택은 생산성, 처리수질, 운전난이도, 처리비용 등을 종합 평가한 후에만 가능하기 때문에 상기의 공정 중 어느 하나가 제일 낫다고 하기

는 곤란하다. 최근에는 막분리 공정과 다른 물리화학적 처리방법을 병용함으로써 보다 발전된 혼성공정(hybrid process)이 많이 등장하고 있다. Table II-2에 액체폐기물 중 각종 오염물질과 이를 처리하기에 적합한 막분리 혼성공정을 나타내었다.

Table II-2. Application Hybrid Process in Membrane Separation

오염물질의 형태	이용가능 막분리 공정	하이브리드 공정
염화물, 산 등과 같은 이온성 물질	Bipolar, 투석, 전기투석, 액체막, 삼투막	화학적처리 + MF/UF
용존가스 (예: 유화수소)	Membrane contactor(MC)	
생물학적 분해가능 유기물	막증류, 삼투막	Bioreactor + MF/UF
휘발성 유기물	액체막, MC, 투과증발	Absorbent + MF/UF
중분자량의 유기물	막증류, 나노휠터, 삼투막, 한외여과	Bioreactor + MF/UF
고분자량의 유기물 (예: 단백질)	한외여과	Bioreactor + MF/UF
콜로이드 (무기성, 유기성, 유지)	정밀여과, 한외여과	Chemical + MF
입자 (10 μm 까지)	정밀여과	Chemical + MF

제Ⅲ장. 실험 재료 및 방법

Ⅲ-1. 실험 재료

Ⅲ-1-1. 부상분리에 의한 색 제거

부상분리(flotation separation) 실험은 내경 3.0 cm, 높이 30 cm인 column을 실험실 규모의 크기로 제작하여 사용하였으며, 세공크기가 10 μm 인 원통형 세라믹 기체분출기(gas diffuser)로 공기를 주입하였다. Column에 분사시킨 공기 주입량은 모든 실험에서 기체 유량계(gas flow meter)로 조절하여 100 mL/min으로 유지하였다. Sodium dodecyl sulfate (NaLS: 순도 90%)는 Junsei Chemical사 및 sodium oleate (NaOl: 순도 98%)는 Aldrich Chemical사의 제품을 collector로 사용하였다.

착색 수용액을 제조하기 위하여 Sigma 사의 염기성 염료인 Basic Yellow 28 (BY) 및 직접염료인 Direct Orange 31 (DO)을 사용하였으며, 이들의 구조식은 Fig. Ⅲ-1, 2에 나타내었다. 염료의 농도를 결정하기 위하여 Shimadzu사의 UV spectrophotometer를 사용하여 최대흡광도(λ_{max})에서 표준검량선을 작성한 후 결정하였으며, 각 색의 최대흡광도는 440 nm (BY) 및 427.2 nm (DO)이다.

Ⅲ-1-2. 부상컬럼과 정밀여과막 분리공정에 의한 색 제거

부상컬럼(flotation column) 내부에 주입한 공기량은 100 mL/min으로 일정하게 유지하였으며, collector로 Aldrich Chemical 사의 1-hexadecylamine(순도 99%), dodecylamine(순도 99%) 및 octylamine(순도 99%)을 사용하였다. 착색 수용액을 제조하기 위하여 Sigma 사의 반응성 염료인 Direct Red 81 (Fig. Ⅲ-3을 사용하였으며, 염료의 농도 측정은 Shimadzu 사의 UV spectrophotometer를 사용하여 최대흡광도(λ_{max}) 508 nm (DR)에서 표준검량선을 작성한 후 측정하였다.

정밀여과(MF) 막분리공정에 사용한 막은 pore size 0.20 μm , 유효표면적 4,667 mm^2 인 관형막이며 부분별 특성을 Table Ⅲ-1에 나타내었다. 막분리 공정에 유입한 폐수는 원폐수(O/W), 부상공정에 의해 전처리된 수용액에 분말활성탄을 주입한 시료(W/PAC)와 주입하지 않은 시료(WO/PAC)를 사용하였다.

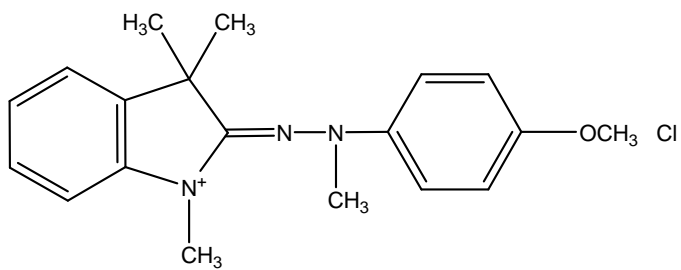


Fig. III-1. Colours removed from solution by flotation separation:
Basic Yellow 28 (C.I. 45048).

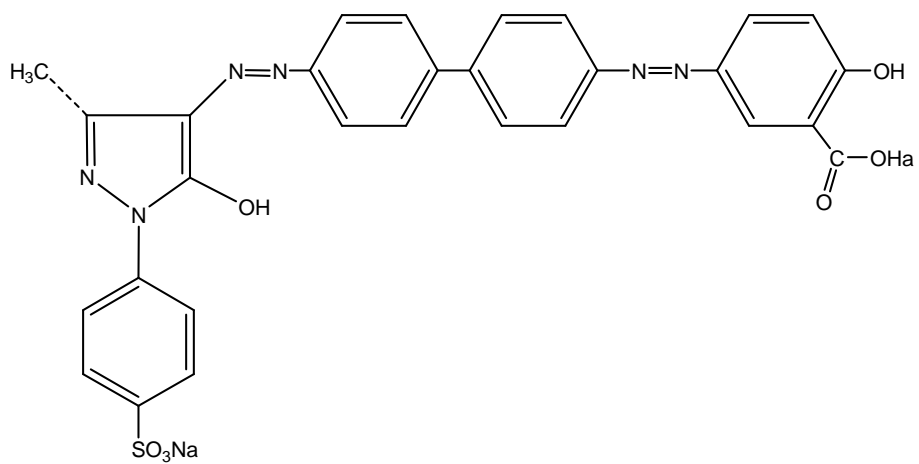


Fig. III-2. Colours removed from solution by flotation separation:
Direct Orange 31 (C.I. 23655)

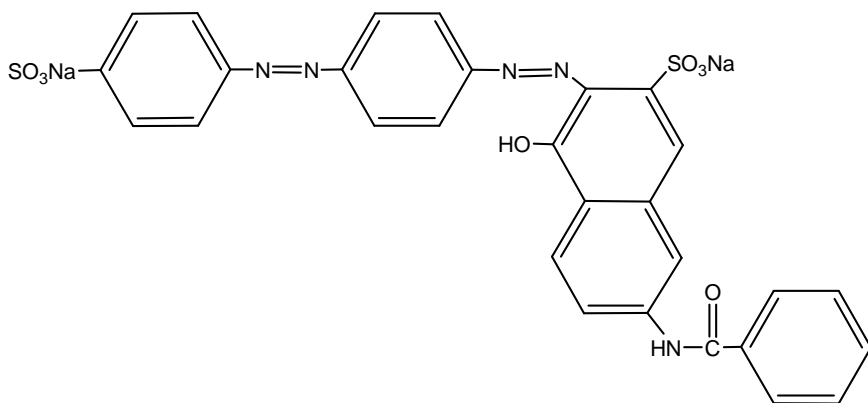


Fig. III-3. Colours removed from solution by flotation separation:
Direct Red 81 (C.I. 28160)

Table III-1. Experimental Equipment for Microfiltration System

Equipment	Material / Model	Size / Range	Manufacture
Feed pump	SUS 316	1 HP	Procon Co.
Membrane	Ceramic	0.2 μm Channel : Monolith OD $\Phi 9.02 \text{ mm} \times 229 \text{ mm}$	Dow Danmark Co.
Housing	Stainless steel / T-70	OD $\Phi 15 \text{ mm} \times 269 \text{ mm}$	Dow Danmark Co.
Pressure gauge	-	0~6 kg_t/cm^2	한국과학기술

III-2. 실험 방법

III-2-1. 부상분리에 의한 색 제거

염기성 염료인 Basic Yellow 28의 색 제거율을 알아보기 위하여 양으로 하전된 무기입자(mineral particle)를 선별하는데 주로 이용되는 음이온 collector인 sodium dodecyl sulfate (NaLS)와 sodium oleate (NaOl)를 사용하였다. 각각의 용액에 collector를 주입하여 10분 동안 200 rpm으로 교반한 후 각각 300 mL씩 취하여 회분식 반응기인 column에 주입하고 column의 밑부분에서 공기를 불어넣어 색 제거 실험을 수행하였다. 염료용액은 1000 mg/L로 매일 stock solution을 제조한 후 희석하여 실험에 사용하였다. 초기 색 농도를 50 mg/L로 하였으며, collector의 농도에 따른 색 제거율에 미치는 영향을 조사하기 위해 collector의 농도를 염료 용액에 대하여 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L 및 50 mg/L로 변화시켜 실험하였으며, collector와 색 농도의 몰비를 0.2~1.8까지 변화시켜 실험을 진행하여 가장 효율적인 몰비를 조사하였다. 또한 NaLS를 용액에 첨가하였을 때 pH가 5~6인 약산성을 띄고, NaOl은 pH가 9.0으로 알칼리성을 띄기 때문에 용액의 pH에 따른 제거율을 조사하였다.

염료용액으로부터 색의 제거율(R(%))은 초기농도(C_{init})와 t시간 후의 농도(C_t)를 구하여 다음 식에 의해 결정하였다.

$$R(\%) = \frac{C_{init} - C_t}{C_{init}} \times 100 \quad (\text{III-1})$$

III-2-2. 부상컬럼과 정밀여과막 분리공정에 의한 색 제거

III-2-2-1. 부상컬럼 분리공정

전처리과정인 부상공정에서는 Direct Red 81의 색 제거에 사용된 아민류 collector들은 1-hexadecylamine, dodecylamine 및 octylamine이다. 염료용액은

1,000 mg/L로 매일 stock solution을 제조한 후 희석하여 실험에 사용하였다. 초기 색 농도를 50 mg/L로 하였고, 아민류들은 수용액에 불용성이므로 염료용액에 대하여 0.1%(v/v)의 에탄올에 용해시켜 주입하였다. Collector를 첨가한 용액은 10분 동안 교반한 후 300 mL를 취하여 column에 넣고 색 제거 실험을 행하였다. Collector들의 투여량이 색 제거율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 pH를 4.0으로 동일하게 유지시키고 투여량을 0~20 mg/L로 다양하게 변화시키면서 실험을 수행하였다. 또한 수용액의 pH가 색 제거율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 pH를 4.0~8.0으로 변화시키면서 dodecylamine의 투여량을 0~20 mg/L까지 증가시켜 pH에 따른 최대 제거율의 변화를 관찰하였다.

III-2-2-2. 정밀여과막 분리공정

MF공정에서는 원폐수(O/W) 및 전처리된 시료에 분말활성탄을 주입하였을 경우 (W/PAC)와 주입하지 않았을 경우(WO/PAC)에 따른 막분리 실험을 수행하였다. 유량을 12~14 L/min으로 변화시켰으며, 압력은 $2.5 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$, 시료의 온도는 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하고 막의 pore size는 $0.20 \mu\text{m}$ 를 사용하여 유량에 따른 투과플럭스에 미치는 영향을 조사하였다. 막의 세척을 위하여 backflush 장치를 설치하여 솔로네이드 밸브를 개폐하면서 실험을 수행하였다. 막분리 조작 10, 20 및 40 min 마다 backflush를 5, 10 및 20 sec 동안 실시하였으며, backflush에 사용된 질소가스의 압력 $2.5 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 에서 실험을 수행하여 backflush의 주기 및 기간에 따른 막의 회복도를 조사하였다.

제 IV 장. 결과 및 고찰

IV-1. 부상분리에 의한 색 제거

NaLS의 투여량과 시간에 따른 색 제거율을 조사한 결과 Fig. IV-1에 나타나있듯이 첨가량이 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L 및 50 mg/L일 때 최대 제거율은 각각 40%, 80%, 96% 및 99%로 NaLS의 투여량이 많을수록 색 제거가 잘 되었으며, 투여한 뒤 8분 이내에 색 제거율이 최대를 나타내었다. Fig. IV-2에서 볼 수 있듯이 NaOI을 주입하여 색을 제거할 경우에도 첨가량이 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L 및 50 mg/L일 경우 최대 제거율은 각각 42%, 60%, 85% 및 93%로 투여량이 증가할수록 제거율이 증가하였고, 거의 8분 이내에 최대 제거율에 도달하였다. Collector를 첨가하지 않은 부상실험에서는 최대 제거율이 8%정도로 매우 낮게 나타났으며, NaOI 보다 NaLS를 첨가하였을 경우가 더 효율적으로 색이 잘 제거되었으며, NaLS와 NaOI은 용액에 10~50 mg/L로 첨가할 때 약산성과 알카리성을 띄었으며, 각각 collector들의 색 제거율은 40~99% 및 42~93%로 유사하게 나타났다. 그러므로 색을 제거하기 위한 부상실험에서 collector 농도는 크게 영향을 미친 반면 pH는 별로 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다. Fig. IV-3에 나타내었듯이 NaLS는 두 인자의 몰비가 0.6에서 96%, 1.0에서 최대 99%까지 제거된 반면, NaOI은 0.6에서 70%, 1.0에서 최대 제거율은 90%로 NaLS가 NaOI보다 색을 완전히 제거하는데 더 효율적이었다. NaLS는 두 인자의 몰비가 0.6~0.7 정도, 즉 색 농도가 50 mg/L일 때 NaLS 투여량은 20~30 mg/L에서 효율적이라는 것을 알았다. 위의 실험결과로부터 수용성인 염료 입자를 소수성으로 유도하기 위해 사용된 음이온 collector를 주입할 경우 column의 상부에서 응집된 침전물이 발생하여 색이 제거된 것으로 보인다.

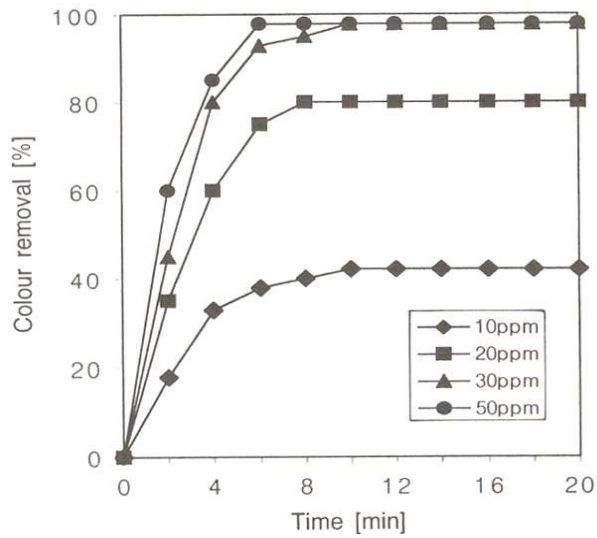


Fig. IV-1. Colour (Basic Yellow 28) removal by flotation as a function of collector concentration [mg/L]. Collector; sodium lauryl sulfate (NaLS, pH 5-6), initial colour concentration; 50 mg/L (1.45×10^{-4} M), gas flow rate; 100 mL/min.

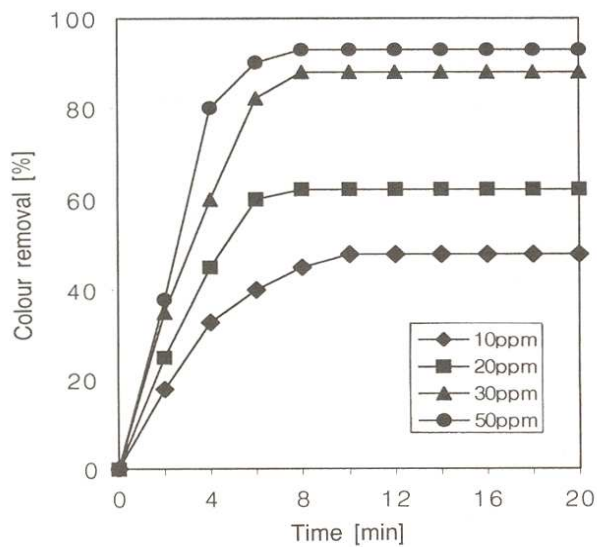


Fig. IV-2. Colour (Basic Yellow 28) removal by flotation as a function of collector concentration [mg/L]. Collector; sodium oleate (NaOl, pH 9.0), initial colour concentration: 50 mg/L (1.45×10^{-4} M), gas flow rate; 100 mL/min.

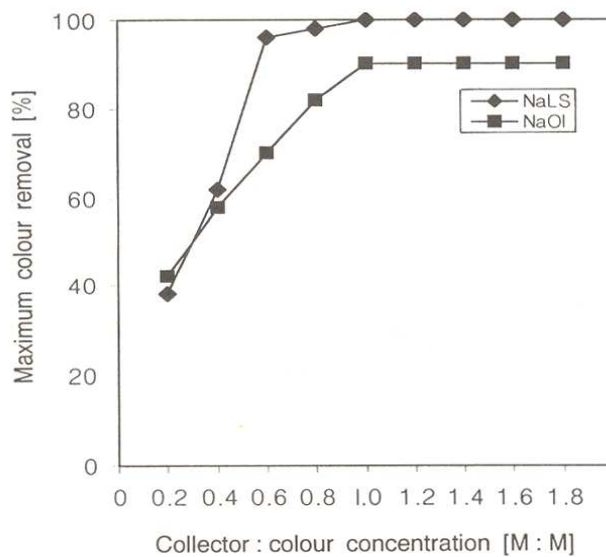


Fig. IV-3. Effect of collector : colour concentration ratio on colour (Basic Yellow 28) removal by flotation. Initial colour concentration; 50 mg/L (1.45×10^{-4} M).

IV-2. 부상컬럼과 정밀여과막 분리공정에 의한 색 제거

IV-2-1. 부상컬럼 분리공정

IV-2-1-1. 아민류 투여량 및 pH 변화에 따른 색 제거율

Fig. IV-4에서와 같이 pH 4.0의 수용액에 9 mg/L의 collector를 첨가한 색 제거 실험에서 octylamine과 dodecylamine을 첨가하였을 때 8분 이내에 최대 제거율은 각각 60% 및 65%로 나타난 반면, 1-hexadecylamine을 첨가한 경우 최대 제거율은 30% 정도로 매우 낮게 나타났다. Fig. IV-5에 나타난바와 같이 동일한 pH 4.0의 수용액에 아민류의 투여량을 9 mg/L에서 14 mg/L로 증가시킨 실험에서 색 제거율을 비교하면, octylamine은 60%에서 97%로, dodecylamine은 65%에서 99%로 증가한 반면, 아민류 중 가장 긴 사슬을 가진 1-hexadecylamine을 투여할 때의 제거율은 30%에서 63%로 증가하였다. Fig. IV-4, 5의 실험결과에 의하면 아민류 중 가장 색 제거 효율이 좋은 것은 dodecylamine임을 알 수 있었다. 아민류의 첨가량에 따른 색 제거에 미치는 영향을 보다 세밀히 관찰하기 위해 pH를 4.0으로 일정하게 유지시키고, 색 제거 효율이 가장 우수한 dodecylamine의 투여량을 변화시켜 실험한 결과를 Fig. IV-6에 나타내었다. 투여량이 2 mg/L, 5 mg/L 및 9 mg/L일 때 최대 제거율은 각각 35%, 50% 및 65%로 투여량이 증가할수록 증가하였으며, 14~20 mg/L 이상의 많은 양을 첨가할 경우에 최대 제거율이 모두 99%로 아주 높게 나타나 투여량이 색 제거율에 커다란 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한 pH 6.0의 용액에서 collector 투여량을 변화시켜 실험한 결과를 Fig. IV-7에 나타내었다. Dodecylamine의 투여량이 2 mg/L, 5 mg/L 및 9 mg/L로 증가할수록 최대 제거율은 각각 28%, 35% 및 60%로 증가하였으며, dodecylamine의 투여량이 14~20 mg/L일 때 최대 제거율은 99%로 나타났다. Dodecylamine의 투여량이 2 mg/L, 5 mg/L 및 9 mg/L이고, 용액의 pH가 4와 6일 때 각각의 제거율 변화는 35%에서 28%, 50%에서 35% 및 65%에서 60%로 pH가 증가할수록 제거율이 감소하였으며, 14 mg/L 이상을 첨가하였을 경우에는 제거율이 pH에 관계없이 모두 99%로 나타났다. Fig. IV-8에 나타난바와 같이 2 mg/L를 첨가하였을 때는 pH가 4에서 8로 증

가함에 따라 최대 제거율은 35%에서 20%로, 5 mg/L를 첨가하였을 경우에 50%에서 27%로, 9 mg/L를 첨가할 때는 65%에서 53%로 감소하여 투여량이 2~9 mg/L에서는 색 제거율이 pH에 의존하는 것으로 나타났고, 14 mg/L이상을 첨가하였을 때에는 pH에 의존하지 않고 pH 4~8 범위에서 모두 99%의 제거율을 나타내었다.

IV-2-1-2. 아민류 임계투여량 및 염료 몰비에 따른 색 제거율

Fig. IV-6~8의 결과로 보아 색 제거에 있어서 dodecylamine의 임계투여량(critical dosage)은 14 mg/L라는 것을 알 수 있었고, 임계투여량 이하에서는 색 제거율이 pH에 의존한 반면, 그 이상에서는 pH에 의존하지 않는다는 것을 알 수 있었다⁴⁸⁾. 임계투여량인 14 mg/L는 collector와 색농도의 몰비가 거의 1.0에 해당하므로 Direct Red 81 (DR)과 아민류가 $DR + RNH_2 \rightarrow DR-RNH_2$ 의 형태로 반응하여 응집되어 색이 제거되는 것으로 생각할 수 있다⁴⁹⁾. Fig. IV-9에 나타낸바와 같이 두 물질의 몰비가 거의 1.0이상일 때 모든 pH범위에서 가장 높은 색 제거율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

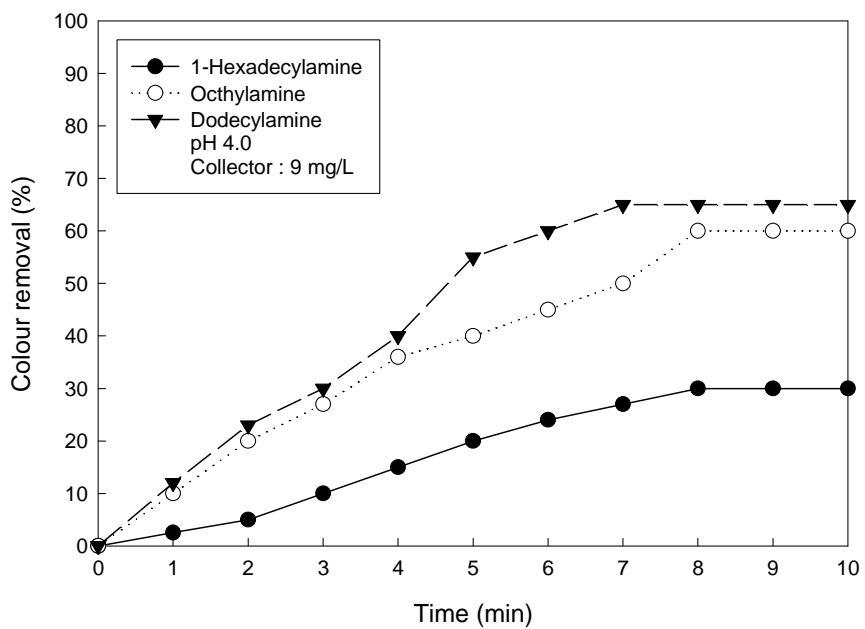


Fig. IV-4. Colour (Direct Red 81) removal by flotation with various amines as collector (9 mg/L).

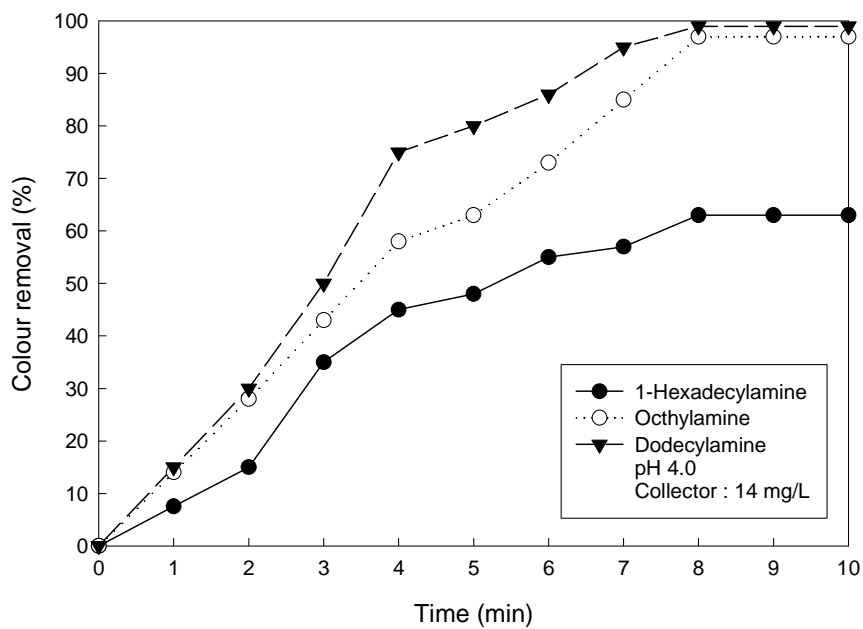


Fig. IV-5. Colour (Direct Red 81) removal by flotation with various amines as collector (14 mg/L).

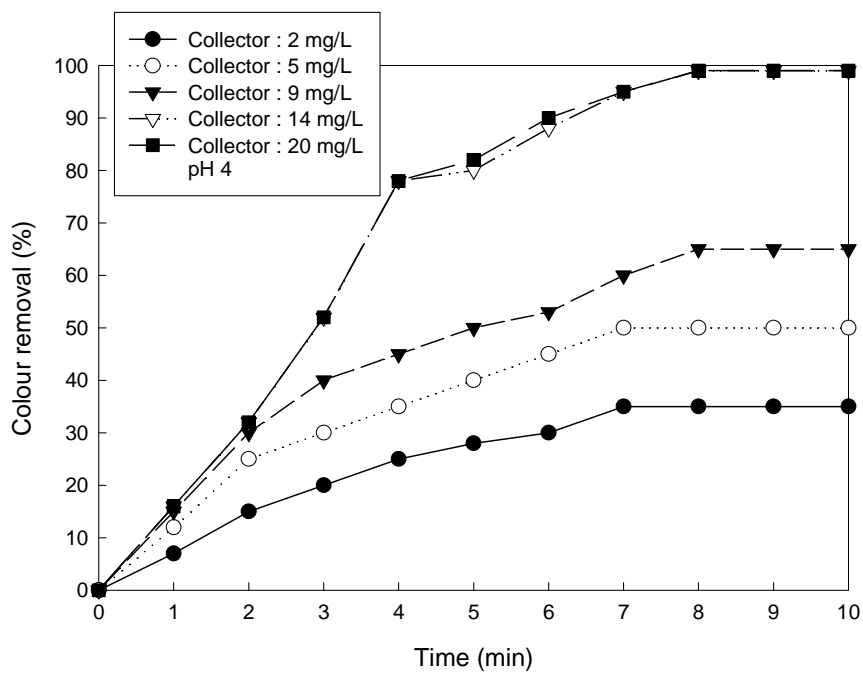


Fig. IV-6. Colour (Direct Red 81) removal by flotation with dodecylamine (at pH 4).

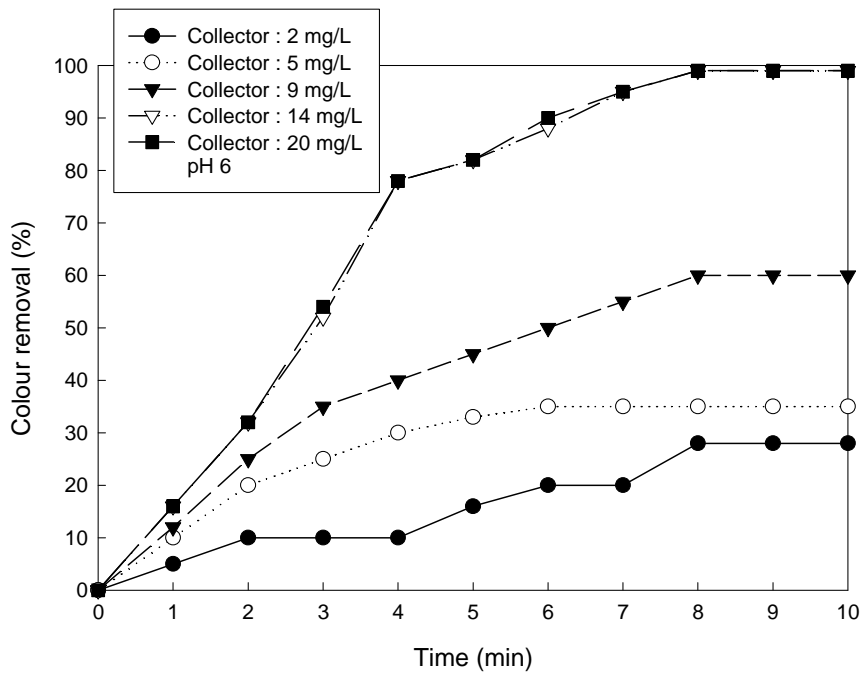


Fig. IV-7. Colour (Direct Red 81) removal by flotation with dodecylamine (at pH 6).

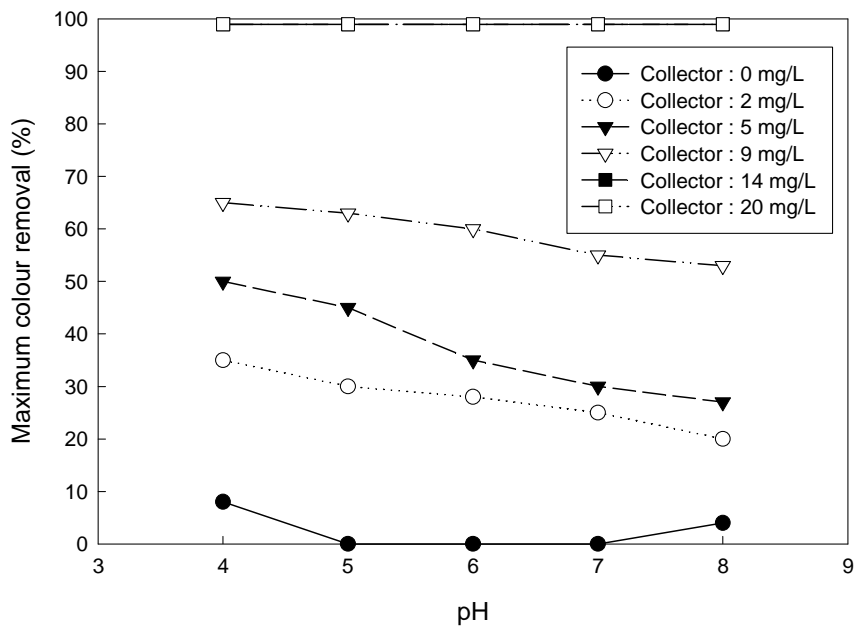


Fig. IV-8. Effects of pH and a dosage of dodecylamine on colour (Direct Red 81) removal by flotation.

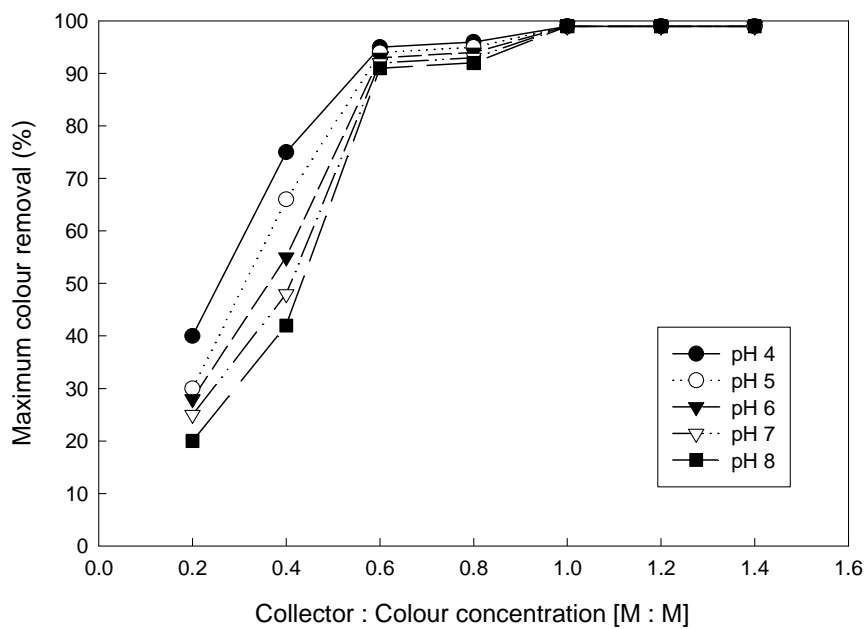


Fig. IV-9. Effect of collector (dodecylamine) concentration on colour (Direct Red 81) removal by flotation.

IV-2-2. 정밀여과막 분리공정

IV-2-2-1. PAC 첨가에 따른 정밀여과막의 색 제거율

부상컬럼 분리공정에 사용한 collector 중 색 제거율이 가장 낮게 나타난 1-hexadecylamine으로 전처리한 수용액을 MF공정에 유입시켜 후처리한 결과를 Table IV-1과 Fig. IV-10, 11에 나타내었다. Fig. IV-10에 나타낸바와 같이 일정한 온도와 압력하에서 유량을 12, 13 및 14 L/min으로 증가시킬수록 운전시간 1분 경과 후 원폐수(O/W)의 투과플럭스 및 전처리한 시료에 분말활성탄을 첨가하지 않은 경우(WO/PAC)와 첨가한 경우(W/PAC)의 투과플럭스는 각각 1.51, 1.72, 1.83×10^3 L/m²·h 및 2.02, 2.21, 2.42×10^3 L/m²·h 와 1.73, 1.82, 1.91×10^3 L/m²·h로 증가하였다. 원폐수의 경우는 고농도의 COD 및 부유물을 함유하고 있어 초기의 투과플럭스 값이 다른 경우 보다 낮았으며, 분말활성탄을 첨가한 경우는 첨가하지 않은 경우보다 투과플럭스가 더욱 더 낮게 나타났는데 이것은 분말활성탄이 막오염을 일으키는 원인이 되기 때문으로 생각된다. 막분리시 유량이 색 제거율에 미치는 영향을 Fig. IV-11에 나타내었다. 원폐수의 경우(O/W)는 유량이 12, 13 및 14 L/min일 때 1분 경과 후 색 제거율은 각각 13, 10 및 10%로 유량의 변화에 따른 제거율의 영향은 별로 차이가 나지 않는 것으로 관찰되었다. 유량을 12 L/min으로 일정하게 유지시킨 경우 1, 40 및 100 min의 시간이 경과한 후의 제거율은 각각 13, 16 및 23%로 증가하였다. 전처리한 폐수에 분말활성탄을 첨가하지 않은 경우(WO/PAC)에는 유량이 12, 13 및 14 L/min일 때 1분 경과 후 색 제거율은 각각 22%, 22% 및 24%로 유량의 변화에 따른 제거율의 영향은 관찰되지 않았다. 유량이 12 L/min일 때 1, 40 및 100 min의 시간이 경과한 후의 제거율은 각각 22, 38 및 44%로 나타나 일정한 유량에 대해서 시간이 경과할수록 제거율이 증가함을 알 수 있었다. 전처리한 폐수에 분말활성탄을 첨가한 경우(W/PAC)에 있어서는 유량이 12, 13 및 14 L/min일 때 1분 경과 후 색 제거율은 각각 85%, 90% 및 87%로 유량의 변화에 따른 제거율에 미치는 영향은 별로 관찰되지 않았다. 유량이 12 L/min일 때 1, 40 및 100 min의 시간이 경과한 후의 제거율은 각각 85%, 90% 및 96%로 높게 나타났으며, 이것은 분말활성탄을 주입한 경우 유기물이 분말활성탄에 흡착되어 높은 제거율을 보인 것으로 사료된다.

Table IV-1. Removal Efficiency of Unit Process

Process Item	Concentration (Original wastewater)	Pre treatment		Post treatment	
		Flotation with 1-hexadecylamine (9 mg/L)		MF-PAC	
		Final concentration	Removal(%)	Final concentration	Removal(%)
pH	7.6	7.3	-	7.2	-
Colour (Direct Red 81)	50 mg/L	35 mg/L	30	1.4 mg/L	96
SS	804 mg/L	515 mg/L	36	10 mg/L	98

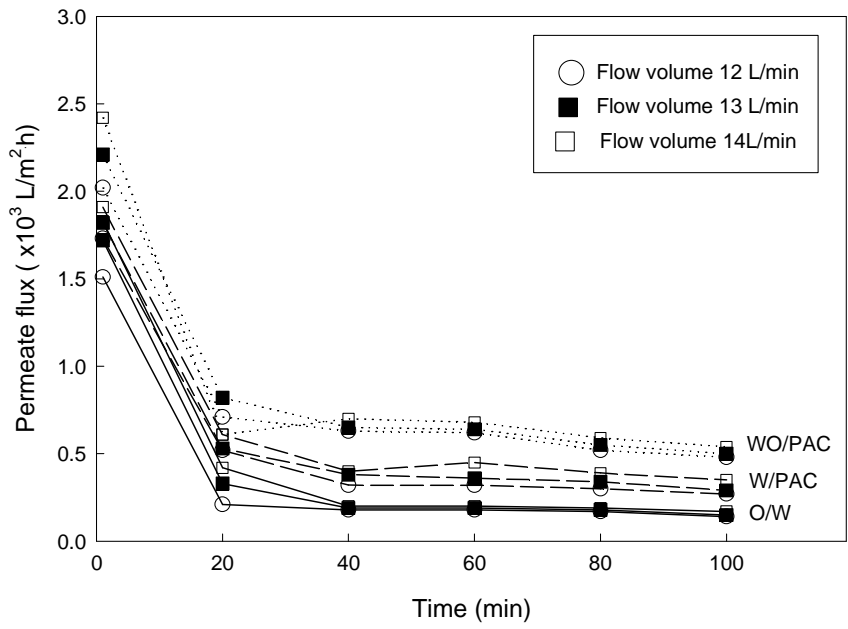


Fig. IV-10. Effect of flow rates on permeate flux.

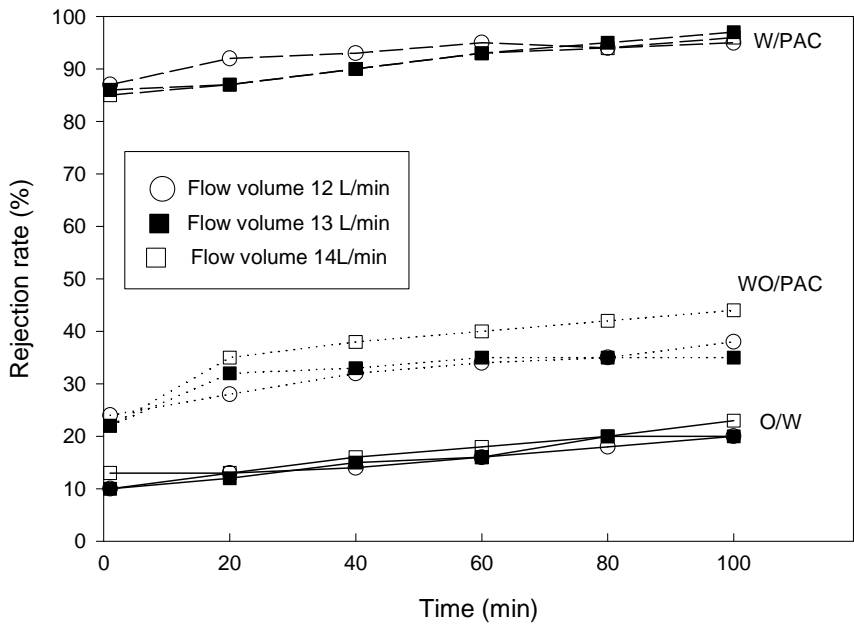


Fig. IV-11. Effect of flow rates on rejection rate.

IV-2-2-2. 정밀여과막의 *backflush*에 따른 투과플럭스 회복도

Table IV-2에 *backflush* 주기 및 기간에 따른 투과플럭스의 회복도를 나타내었으며, 10분 동안 막 운전 후 *backflush*를 5, 10, 20초간 실시하였을 때 원폐수(O/W)와 전처리한 시료에 분말활성탄을 첨가하지 않은 경우(WO/PAC) 및 첨가한 경우(W/PAC)의 투과플럭스 회복도는 각각 60.6, 61.5, 63.3%와 65.1, 66.5, 67.9% 및 82.1, 83.9, 89.7%로 시간이 길수록 막 세척효과가 우수하게 나타났다. 또한 10분 동안 막 운전 후 *backflush*를 5초로 동일하게 실시하였을 때 원폐수(O/W)와 전처리한 시료에 분말활성탄을 첨가하지 않은 경우(WO/PAC) 및 첨가한 경우(W/PAC)의 투과플럭스 회복도는 각각 60.6%와 65.1% 및 82.1%로 분말활성탄을 주입한 경우 막을 오염시키는 유기물이 흡착되어 회복도가 가장 높게 나타났다⁵⁰⁾. 20분 동안 막 운전 후 *backflush*를 5, 10, 20초간 실시하였을 때 원폐수(O/W)와 전처리한 시료에 분말활성탄을 첨가하지 않은 경우(WO/PAC) 및 첨가한 경우(W/PAC)의 투과플럭스 회복도는 각각 58.7, 60.1, 62.4%와 58.7, 61.9, 65.6% 및 77.5, 79.3, 87.4%로 나타나 *backflush* 기간이 길수록 막 세척 효과가 우수함을 알 수 있었다.

Table IV-2. Degree of Recovery with Backflush Time

Initial flux (Pure water permeate flux)		$2.8 \times 10^3 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$								
Operating times (min)		10			20			40		
Backflush duration (sec)		5	10	20	5	10	20	5	10	20
Degree of recovery (%)	O/W	60.6	61.5	63.3	58.7	60.1	62.4	50.0	54.1	56.0
	WO/PAC	65.1	66.5	67.9	58.7	61.9	65.6	53.7	56.0	58.7
	W/PAC	82.1	83.9	89.7	77.5	79.3	87.4	74.7	77.9	79.2

제 V 장. 결 론

부상컬럼과 정밀여과막 분리공정에 의한 염색폐수처리 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 부상분리 공정의 색 제거 효과를 파악하기 위하여 음이온 계면활성제인 NaLS를 첨가하여 Basic Yellow 28의 색을 제거할 경우에는 collector 투입량을 10~50 mg/L로 증가시키면 따라 제거율은 각각 40%~98%로 나타나 collector의 농도에 크게 의존함을 알 수 있었으며, pH의 변화에 따른 영향은 거의 나타나지 않았다. NaLS를 첨가하였을 때 색 제거율은 collector 투입량과 색 농도의 몰비가 0.6에서 96%, 1.0에서 99%로 나타났으며, NaOI를 첨가하였을 때는 0.6에서 70%, 1.0에서 90%로 나타났다. NaOI 보다 NaLS를 주입한 경우 색 제거효율이 더 우수하였다.
- (2) 염색폐수의 처리효율을 향상시키고자 부상컬럼 분리공정으로 전처리한 여액을 정밀여과막 분리공정으로 후처리하였다. 부상컬럼 분리공정에 3종의 아민류 collector를 첨가하여 Direct Red 81 (DR) 색 제거를 위한 실험에서 dodecylamine으로 처리한 경우 색 제거율(99%)이 가장 우수하게 나타났으며, collector 투입량과 색 농도의 몰비가 1.0미만에서는 pH에 의존하였으나 그 이상인 경우에는 pH에 의존하지 않음을 알 수 있었다. Dodecylamine과 색 농도의 몰비 1.0, 즉 임계투여량인 14 mg/L에서 가장 효율적으로 색이 제거되었으며, 이것은 Direct Red 81 (DR)과 아민류가 $DO + RNH_2 \rightarrow DO-RNH_2$ 의 형태로 반응하여 색이 제거되는 것으로 사료된다.
- (3) 부상컬럼 분리공정에 사용한 collector 중 색 제거율 (30%)이 가장 낮게 나타난 1-hexadecylamine으로 처리한 수용액을 정밀여과막 분리공정에 유입시켰을 경우 유량의 변화에 따른 색 제거율은 별다른 영향을 나타내지 않았으나 이 수용액에 분말활성탄을 첨가한 경우에는 높은 제거율 (96%)을 나타내었다.

- (4) 정밀여과막 분리공정에서 Backflush 주기 및 기간에 따른 막의 투과플럭스 회복도는 분말활성탄을 첨가한 경우 높게 나타났으며, 막분리 운전시간이 짧을수록 backflush 기간이 길수록 높은 회복도를 나타내어 세척효과가 우수함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Clarkin, C. M., Digiano, F. A., Maerker, M. J. and Charles, M. J., "Characterization of aquatic toxicity in an effluent from a dye manufacturing industry", ACS Meeting, Atlanta, 1991.
2. Anliker, R., "Colour chemistry and the environment", *Rev. Prog. Coloration*, **8**:60-72, 1977.
3. Laing, I. G., "The impact of effluent regulations on the dyeing industry", *Rev. Prog. Coloration*, **21**:56-71, 1991.
4. Hatton, W. and Simpson, A. M., "Enhanced colour removal from sewage effluents using chemical flocculants", *Environ. Technol. Letts.*, **7**:413-424, 1986.
5. Kuo, W. G., "Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent", *Water Research*, **26**:881-886, 1992.
6. Shinder, E. H. and Porter, J. J., "Ozone treatment of dye waste", *J. WPCF*, **46**:884, 1974.
7. Poon, C. P. C. and Vittimberga, B. M., "UV Photodecomposition of color in dyeing wastewater", Proceedings 13th Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, ed. by C. P. Huang, Ann Arbor, MI, 427, 1981.
8. Nicolet, L. and Rott, U., "Recirculation of powdered activated carbon for the adsorption of dyes in municipal wastewater treatment plants", *Water Science and Technol.*, **40**:191-198, 1999.

9. Katarzyna, M. N., Malgorzata, K. K. and Tomasz, W., "Capillary membranes for separation of dye particles", *Desalination*, **105**:91-103, 1996.
10. Malgorzata, K. K. and Tomasz, W., "Application of modified polysulfone membranes to the treatment of water solutions containing humic substances and metal ions", *Desalination*, **105**:41-49, 1996.
11. Albuquerque, M. G. E. *et al.*, "Biological sulphate reduction and redox mediator effects on azo dye decolourisation in anaerobic-aerobic sequencing batch reactors", *Enzyme and Microbial Technol.*, **36**:790-799, 2005.
12. Kalinske, A. A. and Evans, R. R., "Comparison of flotation and sedimentation in treatment of industrial wastes, Proceeding of Industrial Waste Conference 8th, 1953, pp. 64-71.
13. Zabel, T., "The advantages of dissolved-air flotation for water treatment", *J. of AWWA*, **77**:42-45, 1985.
14. Packham, R. F. and Richards, W. N., "Water clarification by flotation-1", *Water Research Association*, November, (1972)
15. Tambo, N. and Fukushi, K., "A kinetic study of dissolved air flotation", *J. of JWWA*, **606**:22-30, 1985.
16. Chuang, S. H., Chang, T. C., You, S. J. and Ouyang, C. F., "Evaluation of wastewater reclamation processes in a high-tech industrial park", *Desalination*, **175**:143-152, 2005.
17. Parekh, B. S., "Reverse osmosis technology", Marcel Dekker, Inc., New York,

- 1988, pp. 1-23.
18. Song, L. and Tay, K. G., "Performance prediction of a long crossflow reverse osmosis membrane channel", *J. Membrane Science*, **281**:163-169, 2006.
 19. Bartels, C. *et al.*, "The effect of feed ionic strength on salt passage through reverse osmosis membranes", *Desalination*, **184**:185-195, 2005.
 20. Ariza, M. J., Cañas, A., Malfeito, J. and Benavente, J., "Effect of pH on electrokinetic and electrochemical parameters of both sub-layers of composite polyamide/polysulfone membranes", *Desalination*, **148**:377-382, 2002.
 21. Wahab Mohammad, A. and Ali, A., "Understanding the steric and charge contributions in NF membranes using increasing MWCO polyamide membranes", *Desalination*, **147**:205-212, 2002.
 22. Petersen, R. J., *J. Membrane Science.*, **83**:81, 1993.
 23. Eriksson, P., *J. Membrane Science.*, **39**:297, 1988.
 24. Eriksson, P. K., "Nanofiltration-What it is and its applications", 6th Annu. Conf. Technology/Planning Conf., Cambridge, November, 1988.
 25. Pepper, D., "RO-fractionation membrane", Pro. IMTEC'88, Sydney, November pp. 15-17, 1988
 26. Cadotte, J. *et al.*, "Nanofiltration membranes broaden the use of membrane separation technology", Proc. IMTEC'88, Sydney, November pp. 15-17,

1988.

27. Cadotte, J. *et al.*, *Desalination*, **70**:77, 1988.
28. Becker, M., Eisold, Ch., Hicke, H. G. and Buschatz, H., "Nanofiltration with modified polyarylonitrile ultrafiltration membranes", Abstracts Polsters, ICOM'93, Heildeberg, August 30–September, 1993.
29. Hamza, A., Chowdhury, G., Matsuura, T. and Sourirajan, S., "Characterization membrane", ICOM' 93, Heidelberg, August 20–September, 1993.
30. Hugelshofer, P., Bruttel, B., Pfenninger, H. and Lacroix, R., "Process for the preparation of concentrated fluid dye compounds", U.S. Patent, 4,500,321, 1985.
31. Erzinger, P., "Process for the preparation of metal complex dye formulations using membrane separation", U.S. Patent, 4,452,608, 1984.
32. Fortsch, B., Rabassa, A. and Bruttel, B., "Process for the preparation of formulations of water-soluble organic dyes by two-stage membrane separation of crude dye suspension", U.S. Patent, 4,689,048, 1984.
33. Fane, A. G., "Advanced treatment of wastewater by membranes", Korea–Australia joint seminar on the recent trends in technology development for water quality conversation, June, 1993.

34. Fane, A. G. *et al.*, "Applications of field emission scanning electron microscopy to polymer membrane research", *Micron and Microscopica Acta*, **23**:259-271, 1992.
35. Rautenbach, R. and Gröschl, A., "Separation potential of nanofiltration membranes", *Desalination*, **77**:73-84, 1990.
36. Veríssimo, V., Peinemann, K.-V. and Bordado, J., "New composite hollow fiber membrane for nanofiltration", *Desalination*, **184**:1-11, 2005.
37. Teixeira, M. R., Rosa, M. J. and Nyström, M., "The role of membrane charge on nanofiltration performance," *J. Membrane Science*, **265**:160-166, 2005.
38. Akred, A. R., Fane, A. G. and Friend, J. P., "Negative rejections of cation in the ultrafiltration of gelatin and salts solutions", Proceedings, A.C.S. Symposium on Ultrafiltration Membranes and Applications, pp. 1-19, 1979.
39. Kim, I. C. and Lee, K. H., "Dyeing process wastewater treatment using fouling resistant nanofiltration and reverse osmosis membranes", *Desalination*, **192**:246-251, 2006.
40. OPitz, K. *et al.*, "Process for preparing liquid low-salt aqueous reactive dyestuff compositions", U.S. Patent, 4,581,036, 1986.
41. Tsuyoshi, E., Makoto, S. and Masatsune, K., "Method for purification of dye", European Patent, 181,226, 1986.
42. Haruta, M., "Recording method", U.S. Patent, 4,677,445, 1987.

43. Xu, Y. Z. et al., "Ca²⁺ clustering and crystallization of CaCl₂ at concentrations below the K_{sp} in a mucin gel", *Gastroenterology*, **120**:A202, 2001.
44. Missimer, T. M., "Water supply Development for Membrane water treatment facilities", Lewis Publishers, 1994.
45. Poter, M. C., Hamdbook of Industrial Membrane Technol., Noyes Publications, 1990.
46. Cheryan, M., Ultrafiltration Handbook, Technomic Publishing Co., 1986.
47. Bitter, J. G. A., *Transport Mechanical in Membrane Separation Process*, New York: Plunum Pressure, 1991.
48. Ananthpadmanabhan, K., Somasundaran, P. and Healy, T. W., *Trans. Soc. Min. Engrs.*, **266**:2003, 1979.
49. Mavros, P., Danilidou, A. C., Lazaridis, N. K. and Stergiou, L. *Environ. Technol.*, **15**:601, 1994.
50. Ericsson, B. and Hallmans, B., "Membrane filtration as a pre-treatment method", *Desalination*, **82**:246-247, 1991.

감사의 글

2년 6개월이라는 시간이 흘러 드디어 그 결실의 산물인 논문이 완성되었습니다. 과연 내가 군생활을 하면서 대학원 공부를 병행할 수 있을까라는 막연한 두려움으로 대학원 면접을 보던 기억이 엇그제 같은데 어느덧 졸업의 영광을 누리게 된 것 같습니다. 항상 느끼는 것이지만 공부하고 연구하는 것이 가장 어려운 일 중에 하나가 아닐까하는 생각이 듭니다.

군인의 신분으로 대학원 공부를 병행한다는 것이 쉬운 일이 아니었지만, 나라를 지키는 국방의 의무와 학생신분으로서 배움의 권리를 병행할 수 있도록 관심어린 지도와 배려로 이끌어주신 김선일 지도교수님께 고개 숙여 깊이 감사드립니다. 바쁘신 와중에도 세심하게 논문을 지도해주시고 심사하여 주신 차월석 교수님, 이재욱 교수님께 깊이 감사드립니다. 학위과정동안 주말에도 시간을 할애하시어 못난 제자를 열정으로 가르쳐 주신 화학공학과 교수님들께 감사드립니다. 그리고 항상 격려해주시고 논문 작성에 많은 도움을 주신 노성희 박사님께 진심으로 감사드립니다.

끝으로 저를 낳아주시고 항상 자식만을 생각하며 물심양면으로 뒷바라지 해주신 존경하는 부모님과 언제나 곁에서 든든한 힘이 되어준 사랑하는 아내에게도 감사의 마음을 전합니다.

2007 년 6 월

김 욱

저작물 이용 허락서

본인이 저작한 학위논문에 대하여 다음과 같은 방법 및 조건하에 대학교에 저작권을 위임할 것을 서약합니다.

1. 인터넷 및 온라인 서비스와 아카이빙을 위하여 저작물의 내용을 변경하지 않는 편집상 혹은 포맷상의 변경을 통한 복제를 허락함
2. 저작물의 DB 구축과 인터넷을 포함한 정보통신망에 공개하여 논문 일부 또는 전부의 복제·배포 및 전송을 허락함
3. 저작물에 대한 이용 기간은 3년으로 하고 계약 종료 2개월 이내에 별도의 의사표시가 없는 경우 기간을 계속 연장함
4. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판 허락을 하였을 경우 1개월 이내에 소속 대학에 통보함
5. 배포, 전송된 학위논문은 이용자가 다시 복제 및 전송할 수 없으며 이용자가 연구 목적이 아닌 상업적 용도로 사용하는 것을 금함
6. 소속대학은 학위논문 위임 서약 이후 해당 저작물로 인한 타인의 권리 침해에 관하여 일체의 법적 책임을 지지 않을 것을 확인함
7. 소속대학의 협약기관 및 한국교육학술정보원에 논문 제공을 허락함

동의여부 : 동의(○) 조건부 동의() 반대()

※ 조건부 동의 및 반대인 경우 사유 및 조건을 기재하여 주시기 바랍니다.

사유 :

조건 :

저작자 성명 : 김 욱

주소 : 강원도 속초시 교동 삼환아파트 105동 1003호 (연락처 : 010-5084-1944)

2007 년 6 월 일

이름 : 김 욱 (인)

조선대학교 총장 귀하