

아크릴 폐수의 전처리공정에 따른 UF(tubular)/RO(spiral wound) 공정의 성능변화

The efficiency variation of UF(tubular)/RO(spiral wound) process using acrylic wastewater treated by different pretreatment processes

이광현, 한성범, 최대웅

Kwang-Hyun Lee, Sung-Bum Han, Dae-Woong Choi

동의대학교 화학공학과

Department of Chemical Engineering, Dongeui University

Abstract

The efficiency variation of UF(tubular)/RO(spiral wound) process using acrylic wastewater treated by photo-catalyst pretreatment and coagulant-filter-neutralization pretreatment processes were discussed with the variation of applied pressure and temperature.

Ultrafiltration tubular module using acrylic wastewater treated by photo-catalyst pretreatment and coagulant-filter-neutralization pretreatment processes was shown that COD and T-N were not highly affected with the variation of applied pressure and temperature. It was shown that removal efficiency of COD and T-N was low.

Removal efficiency of TDS and turbidity with ultrafiltration tubular module was better with the acrylic wastewater by photo-catalyst pretreatment than acrylic wastewater by coagulant-filter-neutralization pretreatment. T-N and TDS were shown high removal efficiency in reverse osmosis membrane process.

Keywords : tubular ultrafiltration module, spiral wound reverse osmosis module, photo-catalyst, coagulant-filter-neutralization.

요약

본 연구는 TiO₂ 광촉매 및 응집-여과-중화공정을 거친 아크릴폐수를 UF(tubular)/RO(spiral wound)공정에 적용하여 적용압력과 온도변화에 따른 성능변화를 고찰하였다.

한외여과 관형모듈에서 광촉매 전처리수와 응집-여과-중화 전처리수의 COD, T-N은 온도 및 압력변화에 크게 영향을 받지 않고, 제거효율도 낮은 것으로 확인할 수 있었다.

TDS 및 turbidity의 경우 한외여과 관형 모듈에서 광촉매 전처리수가 응집-여과-중화공정의 처리수에 비해 처리효율이 우수함을 확인하였다. T-N, TDS는 역삼투막 공정에서 우수한 제거효율을 나타내었다.

1. 서론

우리가 살고 있는 지구에서 인간이 사용가능한 물은 극히 희박한 상태이다. 세계인구의 증가와

무절제한 산업활동, 수자원의 부적절한 관리 및 수자원의 오염 등으로 인하여 물의 공급이 악화되고 있는 실정이며, 그에 반해 맑은 물을 희망하는 수요자의 욕구는 날로 증가하고 있다. 그러나 상수원으로 사용되는 하천이나 지하수의 오염이 더욱 심각해지고, 오염물의 종류도 다양해져 기존의 정수처리 방법은 한계를 나타내고 있는 상황이다. 이런 문제점을 선진국에서는 막(membrane)을 이용한 정수처리공정에 대한 연구와 수요자에게 공급할 수 있는 규모로 건설하여 물 부족을 해결해 가고 있다. 막분리는 1960년대 해수의 담수화에 상업적으로 행하여 졌고 많은 문제점을 개선하여 현재는 기존 증류법을 대체해 가고 있는 실정이다.¹⁻³⁾

섬유산업에서 한외여과와 역삼투는 모(wool) 세척수 및 염색조업으로 부터의 유출수 처리 등에 적용가능하며 이 공정은 다량의 세척수를 필요로 한다.⁴⁾ 침강, 영김, 부유 및 흡착과 같은 전통적인 기계적-생물학적 공정들과 물리-화학적 공정들의 대체공정으로서 막공정들은 가능하다.⁵⁾ 그러나 증공사막은 형상면에서 체모나 섬유찌꺼기 등의 섬유성분에 의해 막오염이 되기 쉽기 때문에 전처리로 원인물질을 제거하는 것이 좋다.⁶⁾

U시에 위치하고 있는 섬유공장의 경우 최근의 아크릴섬유의 소비 증가로 아크릴페수의 양이 증가하고 있다. 아크릴페수는 COD와 BOD가 높고 시안이 함유되어 있어 생물학적처리에 독성영향을 미치는 등의 처리에 많은 어려움이 있다.

아크릴 원페수는 용존 고형물등을 많이 함유하고 있어서 한외여과막 및 역삼투막에 심각한 막오염을 유발하므로 막오염 물질을 제거할 필요가 있다. 분리막에 의한 수처리는 한종류의 막으로 하는 단독처리와 다른 막의 조합에 의한 다단 처리로 구분할 수 있다.⁷⁾ 또한 처리공정에 따라 막에만 의존하는 직접 여과 처리와 생물학적 처리 및 화학적 처리, 물리적 처리와 연계한 조합 시스템에 의한 처리로 구분하기도 한다.^{8,9)} 이번 실험에서는 아크릴페수에 TiO_2 광촉매를 사용하여 전처리한 처리수와 '용집-여과-중화'의 전처리공정을 거친 처리수를 UF/RO공정에 적용하였다.

광촉매는 일반적으로 광여기(photo-excitation)를 받아서 촉매 작용을 나타내는 물질을 총칭한다. 난분해성 유기 또는 무기물의 분해가 용이하며, 광촉매로 수처리시 온도, pH, 오염물의 농도

들의 영향이 비교적 작아 처리조건에 있어 제약이 거의없다.¹⁰⁾

용집공정에서는 CaO를 용집제로 사용하여 침전물을 제외한 상등액만을 사용하였다. 물리적 처리로 모래여과기를 사용하여 고형물을 제거하고, CaO용집에 의한 pH상승에 따라 H_2SO_4 를 사용한 중화공정을 도입하였다. 모래여과기는 공극이 있는 매질층을 통하여 물을 통과시켜서 부유물을 제거하는 특징이 있다. 중화공정에 사용되는 중화제로 일반적으로 많은 무기물과 유기물을 녹이는 성질이 있는 H_2SO_4 을 선택하여 사용하였다.

본 실험은 TiO_2 광촉매 처리수 및 용집-여과-중화로 전처리된 아크릴페수를 UF(tubular)/RO(spiral wound)공정에 각각 적용하여 적용압력과 온도변화에 따른 한외여과 관형 모듈 및 역삼투 나권형 모듈에서의 분리특성을 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

U시의 섬유공장 아크릴페수를 대상으로 아크릴페수의 높은 COD 및 막오염 유발물질을 감소시키기 위해 TiO_2 광촉매 전처리공정 및 용집-여과-중화 전처리공정을 도입하였다.

TiO_2 광촉매 처리수는 RRC-IETI(한국과학재단 지정 환경기술·산업개발연구센터)와 연계한 B대 연구실에서 처리된 전처리수를 사용하였다. 용집-여과-중화 전처리공정은 아크릴 페수에 CaO를 1000ppm으로 조절 주입하여 용집후 침전시키고, 슬러지 발생을 최소화하기 위해 상등액만 채취하여 모래여과장치에 투입하였다. TiO_2 광촉매를 'I', 용집-여과-중화를 'II'로 나타내기로 한다.

TiO_2 광촉매 처리수와 용집-여과-중화 처리수의 TDS는 5% 이내로 유사한 것을 적용하였다. 모래여과의 효과를 증대시키기 위해 층 사이에 활성탄을 넣었다. CaO 용집공정에 의한 처리수는 pH가 12이상으로 강 염기성(원페수 pH 8.8)을 나타내어 중화공정이 필요함을 확인하였다. 염화물을 형성하는 염산과 총질소량을 증가시키는 질산을 제외하고 H_2SO_4 를 중화제로 사용하여 pH를 중성에 맞추어 실험하였다. 아크릴페수를 TiO_2 광촉매로 전처리한 처리수를 한외여과 관형 모듈과 역삼투 나권형 모듈공정에 적용하여 압력과 온도변화에 대한 실험을 하였다. CaO용집, 모래여과 및 중화의 단계로 이루어진 전처리공정에서 처리한 아크

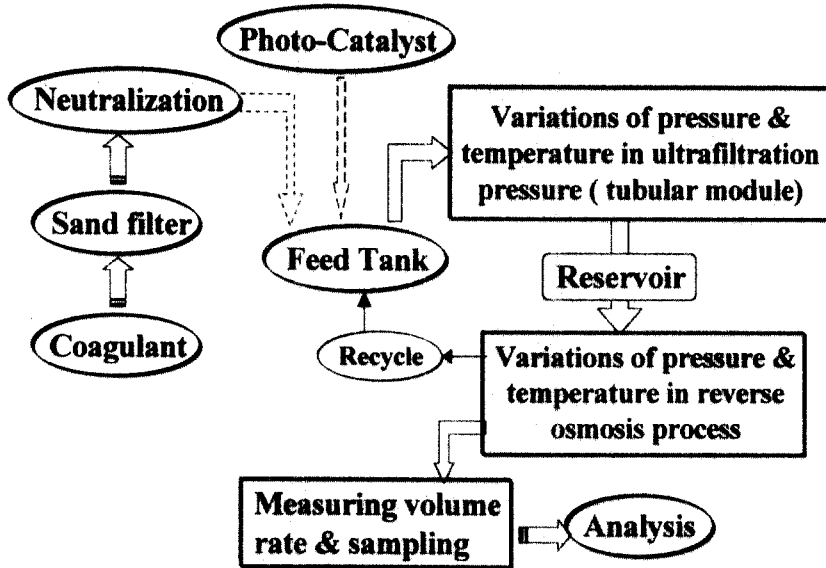


Fig. 1. Flow diagram of pretreatment and membrane separation system.

릴페수를 동일한 UF/RO공정에 적용하여 압력과 온도의 변화에 대한 실험을 하였다. 실험의 흐름도는 Fig. 1에 나타내었다. 공급액의 온도를 일정하게 유지하고, UF막의 압력을 일정하게 고정 한 후 RO막의 적용압력을 4단계로 변화시키면서 실험을 행하였다. 공급수의 농도를 일정하게 유지하기 위하여 UF/RO공정의 모든 투과수와 배제액을

feed tank로 순환시켰다. 한외여과 막 및 역삼투막의 투과액은 reservoir 및 feed tank 연결관으로부터 직접 수작업으로 유량측정을 하였고, 배제액의 유량은 배제액 관과 배제액 우회관으로부터 각각 수작업으로 측정 한 후 합산하여 구하였다. 원수의 농도변화는 5% 이내로 일정하였다.

UF/RO공정에 적용하는 실험조건은 Table 1에 나타내었으며 UF/RO공정도는 Fig. 2에 나타내었다.

본 연구 단계에서 한외여과 모듈은 'K'사의 KCF-1205를 사용하였고, 역삼투 모듈은 'S'사의 RO W-60을 사용하였다. 이 모듈들의 특성은 Table 2에 나타내었다.

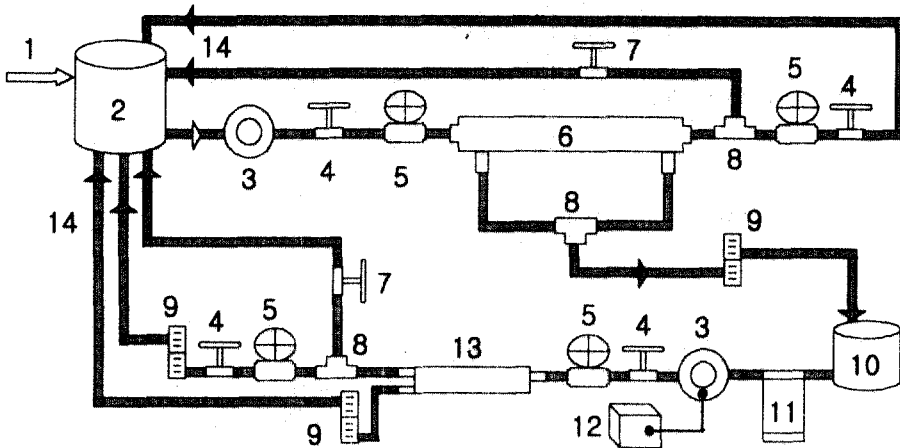
TiO₂ 광촉매 처리수와 응집-여과-중화로 높은 COD의 제거 및 막오염을 최소화한 처리수를 한외여과 관형 모듈 및 역삼투 나선형 모듈에 적용하였다. 아크릴페수의 성상을 Table 3에 나타내었다.

Table 1. Experimental conditions for ultrafiltration membrane & reverse osmosis membrane module

Item		Value	Unit
Pressure	UF	1.6, 2.0, 2.4, 2.8	Kg _f /cm ²
	RO	4, 5, 6, 7	
Temperature	UF	15, 25, 35	℃
	RO		

Table 2. Specifications of ultrafiltration & reverse osmosis membrane

	Model	Type	Membrane material	Area of membrane	MWCO
UF	KCF-1205	Tubular	PVDF	1.18m ²	200,000
RO	RO W-60	Spiral wound	Polyamide	0.6m ²	



1. Pretreatment wastewater, 2. Feed Tank, 3.Pump, 4. Gate valve, 5. Pressure gauge, 6. UF module, 7. Bypass valve, 8. T-type unit, 9. Flower meter, 10. Reservoir, 11. Filter housing, 12. Controller, 13. RO module, 14. Sampling collection,

Fig. 2. Schematic diagram of membrane separation system.

Table 3. Condition of acrylic wastewater

Item	COD [ppm]	T-N [ppm]	Turbidity [NTU]	TDS [ppm]	pH
acrylic wastewater	≥ 980	≈ 79	≈ 15	≈ 2070	≈ 8.8

3. 결 과

3.1 순수 및 폐수 투과 플럭스

중류수를 UF/RO공정에 적용한 결과 온도 및 적용압력이 증가함에 따라 한외여과막 모듈의 순수 투과 플럭스는 선형적으로 증가하였고, 온도변화에 따라 약 20% 이상의 투과 플럭스 증가를 보였다(Fig. 3).

역삼투 나권형 모듈에서는 온도 및 적용압력이 증가함에 따라 순수 투과 플럭스는 선형적으로 증가하여 누수나 막힘이 없는 실험 가능한 상태를 확인 할 수 있었다(Fig. 4). 이로부터 막모듈 조합의 상태가 실험가능한 상태를 확인하였다.

광촉매 처리수의 폐수 투과 플럭스는 25℃일 때 순수 투과 플럭스 보다 약 40% 감소하는 경향을 보였다. 응집-여과-중화 전처리수의 폐수 투과 플럭스

는 온도가 높아짐에 따라 순수 투과 플럭스에 비해 감소하는 폭이 증가하는 경향을 보였다(Fig. 5).

역삼투 나권형 모듈의 폐수 투과 플럭스는 순수 투과 플럭스에 비해 약 30% 이상 감소하는 경향을 보였다(Fig. 6).

3.2 TDS

일정한 공급유량 하에서 광촉매 전처리 및 응집-여과-중화 전처리공정의 아크릴폐수를 한외여과 및 역삼투 공정에 적용한 결과 응집-여과-중화 전처리공정의 처리수는 압력이 증가할수록 제거효율이 감소하는 경향을 나타내었고, 광촉매 전처리의 처리수는 응집-여과-중화공정의 처리수에 비해 73% 이상 제거효율이 높게 나타났다. 역삼투 나권형 모듈에서 제거효율은 94% 이상의 높은 값을 유지하였다(Fig. 7).

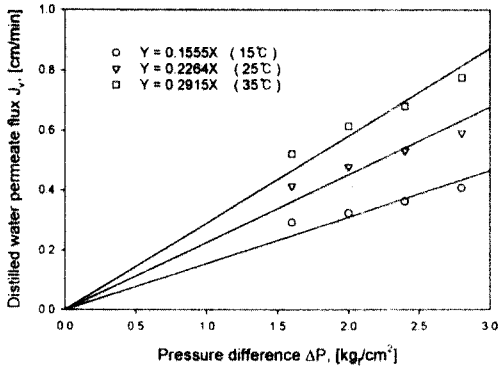


Fig. 3. Distilled water permeate flux versus pressure difference for ultrafiltration tubular module.

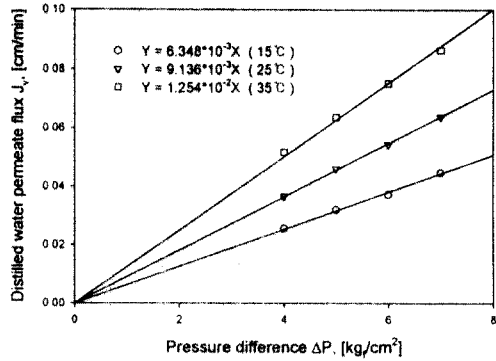


Fig. 4. Distilled water flux versus pressure difference for reverse osmosis spiral wound module.

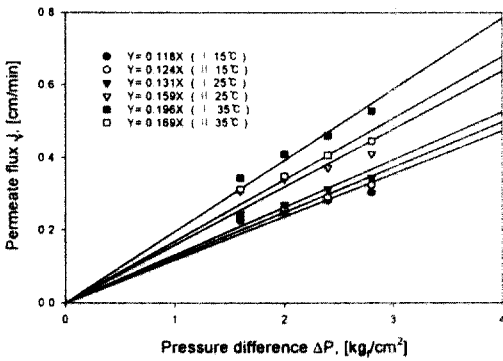


Fig. 5. Permeate flux versus pressure difference for ultrafiltration tubular module.

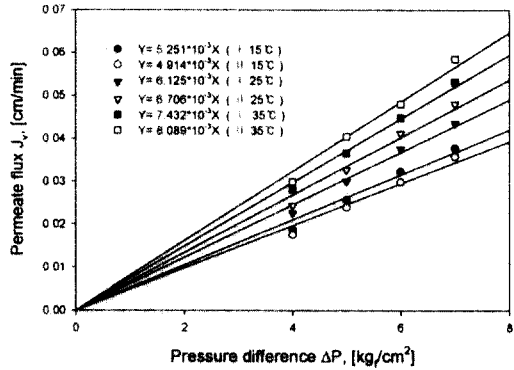


Fig. 6. Permeate flux versus pressure difference for reverse osmosis spiral wound module.

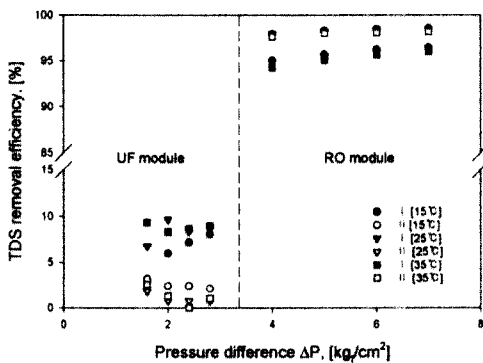


Fig. 7. TDS removal efficiency versus pressure difference for ultrafiltration tubular and reverse osmosis spiral wound module.

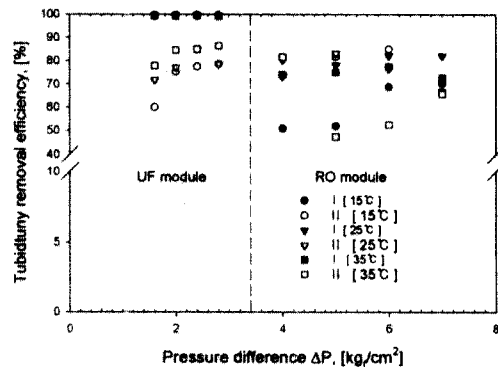


Fig. 8. Turbidity removal efficiency versus pressure difference for ultrafiltration tubular and reverse osmosis spiral wound module.

3.3 Turbidity

광촉매 전처리 및 응집-여과-중화 전처리공정의 아크릴페수를 일정한 공급 용액 유량 하에서 한외여과 및 역삼투 공정에 적용하였을 경우 온도 및 압력 변화에 따라 탁도 제거효율이 증가하는 경향을 보였다. 15°C에서 광촉매 처리수는 응집-여과-중화 처리수보다 제거효율이 약 22% 이상 우수하였다. 한외여과막의 투과액을 역삼투 나권형 모듈에 적용하였을 경우 탁도 제거효율이 평균 50% 이상임을 확인하였다(Fig. 8).

3.4 T-N

광촉매 전처리 및 응집-여과-중화 전처리공정의 다른 아크릴페수를 한외여과 및 역삼투공정에 적

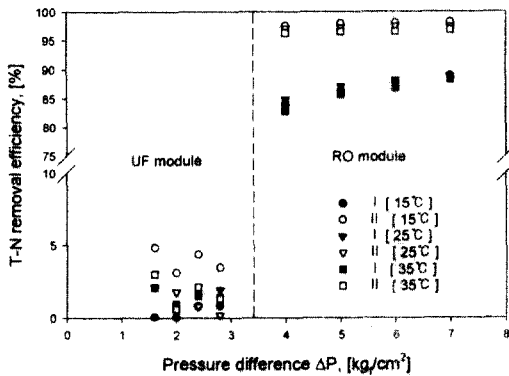


Fig. 9. T-N removal efficiency versus pressure difference for ultrafiltration tubular and reverse osmosis spiral wound module.

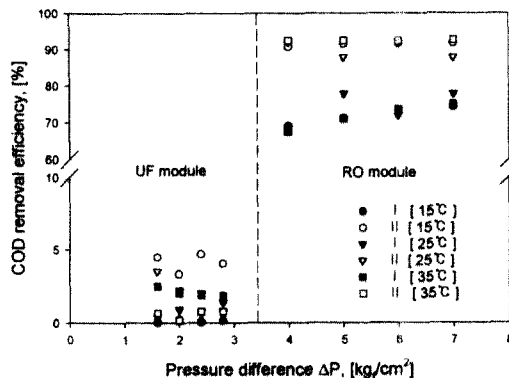


Fig. 10. COD removal efficiency versus pressure difference for ultrafiltration tubular and reverse osmosis spiral wound module.

용하여 총질소를 측정 한 결과 한외여과막에서는 5% 이내의 제거효율을 나타내었고, 온도 및 압력 변화에 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 광촉매 전처리 처리수의 투과액을 역삼투 나권형 모듈에 적용한 결과 83% 이상의 제거효율을 보였고, 응집-여과-중화의 처리수는 96% 이상의 높은 제거효율을 유지하였다(Fig. 9). 이는 광촉매 처리가 응집-여과-중화 처리공정보다 T-N의 제거효율이 우수하기 때문으로 사료된다.

3.5 COD

한외여과 및 역삼투공정에 광촉매 전처리 및 응집-여과-중화 전처리공정의 아크릴페수를 적용한 결과 COD는 온도 및 압력변화에 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며 5% 이내의 제거효율을 보였다. 한외여과막의 투과액을 역삼투 나권형 모듈에 적용하여 응집-여과-중화 전처리공정의 처리수 투과액이 광촉매 전처리 투과액 보다 28% 이상의 제거효율이 우수함을 확인하였다(Fig. 10).

3.6 pH

광촉매 전처리수 (pH는 약 4) 및 응집-여과-중화 전처리수(pH는 약 12)를 한외여과 및 역삼투공정에 적용하였다. 응집-여과-중화 전처리수를 약 pH 7로 조절하여 UF/RO공정에 적용하였다. 광촉매 전처리수의 pH가 낮은 이유는 폐수중에 광촉매를 사용하여 분해시 산성을 나타내는 물질이 생성된 것으로 사료된다. 한외여과 막의 투과액을 역삼투막에 적용하였을 경우 pH는 압력변화에 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었다(Fig. 11).

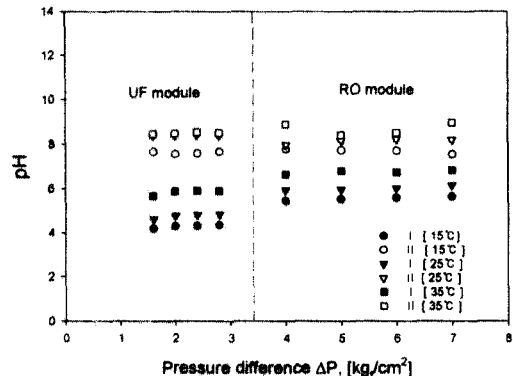


Fig. 11. pH versus pressure difference for ultrafiltration tubular and reverse osmosis spiral wound module.

4. 결 론

TiO₂ 광촉매 및 응집-여과-중화공정을 거친 아크릴페수를 UF(tubular)/RO(spiral wound) 공정에 적용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

광촉매 전처리 및 응집-여과-중화 공정의 전처리된 아크릴페수를 한외여과 관형모듈에 적용하였을 경우 증류수에 비해 온도가 상승할수록 플릭스의 감소폭이 증가하였다.

한외여과 관형 모듈에서 TDS 및 turbidity의 경우 광촉매 전처리수는 응집-여과-중화의 처리수에 비해 73% 이상 제거효율이 우수함을 확인하였다. 또한 응집-여과-중화 전처리 처리수의 turbidity 제거효율은 온도 및 압력 변화에 따라 탁도 제거효율이 증가하는 경향을 보였다.

한외여과 관형모듈에서 광촉매 전처리수와 응집-여과-중화 전처리수의 COD, T-N은 UF공정에서 온도 및 압력변화에 크게 영향을 받지 않고, 제거효율도 낮은 것으로 확인할 수 있었다.

한외여과 관형모듈의 투과액을 역삼투공정에 적용하였을 경우 T-N과 TDS 제거 효율은 응집-여과-중화 처리수가 96% 이상으로 광촉매 처리수 투과액보다 높은 것으로 나타났다.

전처리공정(광촉매 전처리 및 응집-여과-중화)의 처리수를 UF(tubular)/RO(spiral wound)공정에 적용하였을 경우 COD, T-N 및 turbidity가 배출허용 기준치 이하로 제거되어 재활용의 가능성을 확인하였다.

사 사

본 논문은 2001년도 한국과학재단 지정 환경기술·산업개발 연구센터(RRC-IETI)의 지원(과제번호 : 99-10-02-03-A-3)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

1. Jeong-Hak Kim, State of art of membrane presses for water re-use, *Membrane J.*, Vol. 10. No.4, 175-185 (1995).
2. Seong-Hoon Yoon, et al., Membrane filtration in drinking water treatment, *J. of KSEE.*, Vol 17. No.4, 307-321(1995).

3. Youn-Tae Seo, et al., Cost estimate of membrane precesses for drinking water supply, *J. KSWQ May.*, Vol 17. No.3, 283-297(2001).
4. M. Cheryan, *Ultrafiltration Handbook*, Technomic Publishing Co, Illinois, 388-390 (1986).
5. K. Scott., *Handbook of Industrial Membranes*, 2nd Ed., E.A.T, UK, 643-651(1998).
6. 환경관리연구소, 최근의 막분리 이용기술(7), *첨단환경기술*, 69-73(2002).
7. 박진용외4명, 산업용수 처리용 나권형 역삼투분리막의 오염해석, *한국수질보전학회지*, 제13권, 제 3호, 235-244(1997).
8. Lee, J. H, et al., Characteristics of permeation and fouling of UF/MF hollow fiber membranes for drinking water treatment" *Membrane J*, Vol 10, No 2, 75-82(2000).
9. Lee, Y. T., Oh, J. K., "A study on the opimization of pressure and operation condition for membrane system in water treatment" *Membrane J*, Vol 9, No4, 193-201 (1999).
10. Matthew, R.W., "Photooxidation of organic material in aqueous of TiO₂", *Wat. Res.*, 20, 569-578(1986).
11. Lee, H. I., Lee, S. K., Choi, K. S., Lee, H. G., and Kim, C. W., "Removal of solid particle using continuous-backwash upflow sand filter," *J. of KSEE*, Vol 21, No 4, 617-625(1999).
12. 이해일, 부경민, 최경민, 김창원, "침적형 호기성 생물막 반응기와 모래여과지를 이용한 하폐수 처리," *한국수질보전학회지*, 제 14권 제 1호, 57-64(1998).
13. Park, J. Y., "Lake Water Treatment Using a Ultrafiltration Membrane Process of Hollow Fiber Type," *Membrane J*, Vol 7, No 1, 39-47(1997).
14. B. S. Parekh, "Reverse Osmosis Technology : Applications for High Purity Water Production," *Marcel Dekker Inc.*, N.Y, 23-34 (1988).
15. Shimokubo, R. M., "Continuous sand

- filtration : an innovative approach to sand filtration," *Filtr. Sep.*, 20, 376 (1983).
16. 강신경, 전인수, 이철, "역삼투 장치를 이용한 제철폐수 재이용 pilot scale test", *대한환경공학회, 96 추계 학술연구발표회*, 534-537(1996).
 17. W. B. Suratt, "Pretreatment for membrane processes," AWWA Proceedings : Membrane Technology Conference, Baltimore, MD., 9-21(1993).
 18. P. A. Schweitzer, "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers," McGraw-Hill, Inc., N.Y. (1973).
 19. Zahid Amjad, *Reverse Osmosis*, Chapman & Hall, NY, 275(1993).
 20. Taylor, J. S., Mulford, A., Duranceau, S. J., and Barrent, W. M., "Cost and performance of a membrane pilot plant," *J. AWWA*, Vol. 81, No 11, 52(1989).
 21. Y. Osada, and T. Nakagawa, *Membrane Science and Technology*, Marcel Dekker, Inc., 333(1992).
 22. Lee, K. H., Design and Application of Membrane Separation Processes, *Membrane J.*, Vol 3, No 2, 41-50(1993).