

TiO₂로 전처리한 아크릴 폐수의 Membrane Hybrid System에의 적용

이 광 현[†] · 강 병 철 · 이 중 백 · 이 강 춘

동의대학교 화학공학과
(2009년 6월 10일 접수, 2009년 7월 2일 수정, 2009년 7월 20일 채택)

Application in Membrane Hybrid System with Acrylic Wastewater Pretreated by TiO₂

Kwang Hyun Lee[†], Byung Chul Kang, Jong Baek Lee, and Gang Choon Lee

Department of Chemical Engineering, Donggeui University, Busan, Korea
(Received June 10, 2009, Revised July 2, 2009, Accepted July 20, 2009)

요 약: 아크릴폐수를 광촉매로 전처리하여 막오염인자를 최소화 한 후 막조합공정에 적용하였다. 한외여과막과 정밀여과막을 역삼투막과 조합을 이루어 막조합공정을 구성하였으며 광촉매 처리수를 온도 및 압력변화에 따라 막조합공정에 적용하여 분리특성을 확인하였다. 정밀여과막 모듈 혹은 한외여과막 모듈의 투과수는 역삼투모듈로 보내지며 역삼투 모듈의 최종적인 투과량은 모듈 set 2 (MWCO 200,000 UF+RO)의 역삼투 모듈이 우수하였다. UF 및 MF 모듈에서 TDS, T-N 및 COD의 제거효율은 온도 및 압력변화에 영향을 받지 않고 제거효율 또한 낮음을 알 수 있었다. 그러한 결과로 RO 모듈에서 TDS, T-N 및 COD가 우수한 제거효율을 보였다. UF 및 MF모듈에서의 탁도 제거효율은 우수한 경향(제거효율 99% 이상)을 보였다. 막조합공정에서 처리된 광촉매처리수는 배출 허용기준치를 충족하고, 재활용이 가능하였다.

Abstract: After membrane fouling factors in acrylic wastewater were minimized by pretreatment process accompanied with TiO₂, it was utilized in MF/UF/RO process. After composing of ultrafiltration/reverse osmosis or microfiltration/reverse osmosis module set according to types and kinds of membrane, the separation characteristics were examined with the variation temperature and pressure using pretreated acrylic wastewater by membrane module sets. The permeate of ultrafiltration or microfiltration module was sent to reverse osmosis module. It was found that final permeate flux of reverse osmosis module in module set 2 (MWCO 200,000 UF+RO) was excellent. It was shown that the removal efficiency of TDS, T-N and COD was very low and was not dependent on the variation of temperature and pressure in UF and MF modules. From the above result, the removal efficiency of TDS, T-N and COD was very excellent in RO module. The removal efficiency of turbidity in UF and MF module was very high (> 99% removal efficiency). Final water quality of acrylic wastewater treated by the membrane module set was satisfied with effluent allowances limit and membrane module sets were ascertained to reuse wastewater.

Keywords: acrylic wastewater, pretreatment process, removal efficiency, microfiltration/ultrafiltration, reverse osmosis

1. 서 론

아크릴섬유의 소비증가는 난분해성 폐수를 대량으로 배출하고 있다. 한국의 'T' 섬유공장의 경우 전체 방출되는 섬유폐수의 28%를 아크릴섬유 폐수가 차지하고 있다. 일반적으로 당국의 법률에 만족하는 배출 허용기준을 충족시키기 위하여 섬유폐수는 화학-물리적 처리

혹은 일반적인 생물적 처리로 처리된다. 그러나 섬유폐수에 존재하는 난분해성 오염물질 및 고형물질이 기존의 정수처리에서 많은 어려움을 주고 있는 실정이다. 이런 난분해성 물질인 아크릴폐수의 효과적인 처리 및 재사용을 위해 막조합공정에 적용하였다.

공업에 적용하기 위한 다양한 막공정의 중요성은 종래의 정수처리공정보다 우수한 처리수질을 얻을 수 있고, 다른 대안 시스템보다 더 많은 기술적 혁신이 증가하고 있다. 또한 막여과는 상수원수 중에 존재하는 다

[†]주저자(e-mail : khlee@deu.ac.kr)

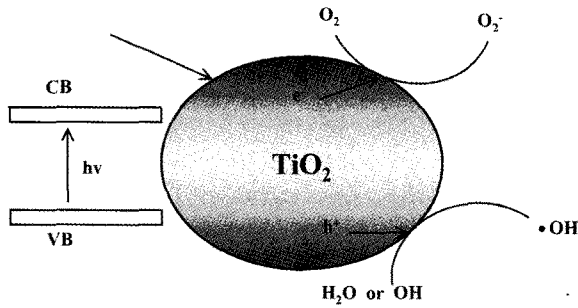


Fig. 1. Simplified mechanism for the photocatalysis of TiO₂.

양한 오염물질을 동시에 제거할 수 있으며, 처리수의 수질을 지속적으로 양호하게 유지할 수 있다. 막의 종류에는 입자와 분자량이 따라 microfiltration, ultrafiltration, reverse osmosis 등으로 나눌 수 있다[1-3]. 막은 합성유기물과 자연적인 고체 혹은 액체일 수 있고, 여러 가지 물질로 만들어 진다. 이런 물질들을 무기(세라믹) 혹은 유기(중합체) 물질로 만들 수 있는데, 섬유폐수 적용을 위한 큰 장래성을 보이고 있다[4,5].

정밀여과와 한외여과는 매우 밀접하게 관련된 공정들로서 역삼투공정과 함께 압력구동 막공정이다. 그러나 많은 용존고형물을 포함한 폐수를 전처리없이 막분리 공정에 적용시 막 오염으로 인한 저항이 커져서 막투과 흐름이 감소한다[6-10].

이런 투과 흐름 감소를 없애기 위하여 광촉매로 아크릴폐수를 전처리하였다. 광촉매(photo-catalyst)란 빛을 흡수하여 다양한 화학반응이 일어나도록 해주는 물질을 말한다. 광촉매로는 금속산화물과 황화물 등이 알려져 있는데 이들 중 TiO₂는 높은 광촉매 활성, 화학적 안정성, 넓은 적용범위 등의 이유로 가장 활발하게 상용화되고 있다. TiO₂ 광촉매는 반도체 물질로 에너지대 (band-gap energy : ~3.0 eV) 이상의 빛(380 nm 이하)을 조사해주면 광산화(photo-oxidation), 광환원(photo-reduction) 및 친수화반응(Hydrophilic reaction)을 일으킨다. 이러한 광촉매 반응은 환경친화적 정화기술로서 광촉매의 강력한 산화력은 기존의 연소산화법, 오존산화법, 펜톤산화법 등의 방법으로 처리가 어려운 유기오염물질을 분해하여 무해화 하는데 적합하다. 그리고 악취 등의 제거에도 활용이 가능하다[11-13]. 또한 환경호르몬 분해 제거, 수용액 중의 중금속 제거, 대기 중의 NO_x, SO_x 제거, 향균 및 살균, 탈취 등의 환경부분과 김서림방지, 방오기능 및 자정작용(self-cleaning) 등 기

능성부분에 활용되고 있다.

본 연구는 난분해성 물질 및 용존 고형물로 인한 막오염을 최소화하기 위해 광촉매로 아크릴폐수를 전처리하였고, 전처리된 처리수를 온도 및 압력변화에 따라 막조합공정에 적용하여 막의 형태 및 종류에 따른 아크릴폐수의 분리특성을 고찰하였다. 또한 재사용의 가능성을 보여주고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 광촉매 전처리

아크릴폐수는 막조합공정 적용전에 TiO₂ 광촉매로 전처리되었다. 전처리수는 'B' 대학의 연구실에서 처리된 아크릴폐수이다. 광촉매 반응 기구(mechanism)는 아직 확실하게 정립되어 있지 않지만 보편적인 기구는 Fig. 1과 같이 제시되고 있다. 광촉매에 의하여 일어나는 산화·환원 반응의 기구(mechanism)는 광조사에 의해 VB (valence band)와 CB (conduction band)에 각각 정공(h⁺)과 여기전자(e⁻)가 형성되고 이들과 대기 중의 물과 산소가 반응하여 수산화라디칼(OH·)과 활성산소(O₂·)를 형성하고 이들의 높은 반응성에 의해 수산화라디칼은 강력한 산화반응을 일으키며, 활성산소는 환원반응을 일으키는 것으로 제시되고 있다. 광조사에 의한 표면 친수화 반응(hydrophilic reaction)의 기구는 광조사에 의해 생성되는 산소결핍(oxygen vacancy) 자리나, 흡착된 유기물이 광산화분해하여 제거된 표면에 수분이 흡착되어 친수성이 나타나는 것으로 제시되고 있다[14,15].

2.2. 막

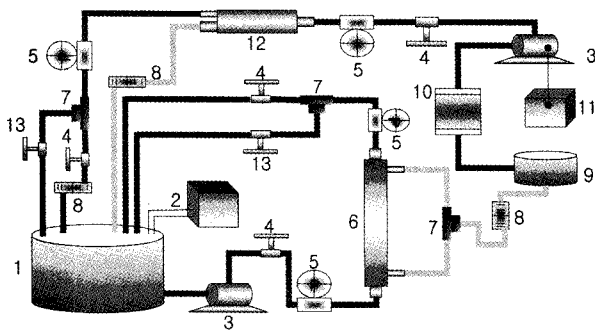
여러 모듈의 막재질이 서로 다른 한외여과막은 (주)퓨어엔비텍의 GUF 2050-0950과 (주)코레드의 KCF-1205이며 고온에서의 변형이나 열충격 저항성이 우수한 세라믹재질인 (주)세라컴의 UIH3-02-C이다. 또한 세라믹 재질의 정밀여과막인 (주)세라컴의 M1H3-10-C를 사용하였다. 위의 각각의 모듈들은 RO모듈 공정 전에 적용하였다. 역삼투막은 웅진케미칼(주)의 RO W-60과 RO NO-50을 각각 적용하였다. 각 모듈의 특성을 Table 1에 나타내었다.

2.3. 실험방법

광촉매로 처리된 아크릴폐수를 막조합공정의 feed

Table 1. Specifications of ultrafiltration, microfiltration and reverse osmosis membrane

	Model	Membrane material	Type	Area of membrane (m ²)	MWCO (daltons)	Module set No.
UF	GUF 2050-0950	Polysulfone	Hollow fiber	2.2	50,000	1
RO	W-50	Polyamide	Spiral wound	0.5	-	
UF	KCF-1205	PVDF	Tubular	1.18	200,000	2
RO	W-60	Polyamide	Spiral wound	0.5	-	
UF	UIH3-02-C	Al ₂ O ₃	Multi-channel	0.24	0.02 μm	3
RO	NO-50	Polyamide	Spiral wound	0.5	-	
MF	MIH3-10-C	Al ₂ O ₃	Multi-channel	0.24	1.0 μm	4
RO	NO-50	Polyamide	Spiral wound	0.5	-	



Legend : 1. Feed Tank, 2. Thermocontroller, 3. Pump, 4. Gate valve, 5. Pressure gauge, 6. UF & MF module, 7. T-type unit, 8. Flow meter, 9. Reservoir, 10. Filter housing, 11. Controller, 12. RO module, 13. Bypass valve

Fig. 2. Schematic diagram of membrane separation system.

tank에 저장하였다. 아크릴페수 전처리수에 온도 및 압력변화를 주어 막조합에 순환시켜 실험하였으며 공정 흐름을 Fig. 2에 나타내었다. 공급수의 농도를 일정하게 유지하기 위하여 UF/RO공정의 모든 투과수와 배제액을 feed tank로 재순환시켰으며 공급액의 온도(15°C, 25°C, 35°C)를 일정하게 유지하기 위해 순환항온조를 사용하였다. UF 및 MF막의 압력을 일정하게 고정된 후 RO막의 적용압력을 4단계로 변화시키면서 실험을 행하였다. 이때 RO막의 압력을 변화시키면 UF막 및 MF막의 일정압력에 대한 영향이 있으므로 이 영향을 배제하기 위하여 UF 및 MF 투과액이 주입되는 저류조를 설치하였다. 막조합공정에 적용하는 실험조건은 Table 2에 나타내었으며, 막조합공정 장치는 Fig. 2에 나타내었다. 한외여과 막의 투과액은 정상상태에 도달한 이후에 역삼투막 공급용 저장조로 연결되는 관으로부터 직접 유량을 측정하였으며 배제액의 유량은 배제액 관과 배제액 우회관으로부터 각각 측정한 후 합산하여 구하

Table 2. Experimental conditions for ultrafiltration, microfiltration and reverse osmosis membrane module

Item	Unit	Value
Pressure (kg/cm ²)	UF & MF	1.6, 2.0, 2.4, 2.8
	RO	4, 5, 6, 7
Temperature (°C)		15, 25, 35

였다. 페수 분석을 위한 시료채취는 유량 측정과 동시에 수행하였다.

3. 결 과

3.1. 투과플럭스

증류수를 막조합공정에 적용하여 막모듈 조합의 상태가 누수나 막힘이 없는 실험 가능한 상태임을 확인하여 실험에 임하였다.

광촉매 전처리수의 페수 투과 플럭스는 한외여과막 모듈중에서 모듈 set 3의 세라믹 한외여과막의 투과량이 66% 이상 많이 배출되었다. 세라믹 정밀여과의 경우 다른 한외여과막보다 투과량이 4배 이상 배출되었다(Fig. 3). 여과막의 기공 크기에 따른 결과로 해석된다.

한외여과막 및 정밀여과막의 투과액을 역삼투 나권형 모듈에 적용한 페수 투과 플럭스는 모듈 set 3보다 모듈 set 2의 투과량이 31% 이상 많음을 확인하였다(Fig. 4).

3.2. Turbidity

광촉매 전처리수를 일정한 공급 용액 유량 하에서 한외여과 공정에 적용하였을 경우 온도 및 압력 변화에 따른 탁도 제거효율은 모듈 set 1의 UF모듈을 제외한 나머지 UF 및 MF모듈(제거효율 99% 이상)에서 우수한 경향을 보였다(Fig. 5). 역삼투 모듈에서의 제거효율

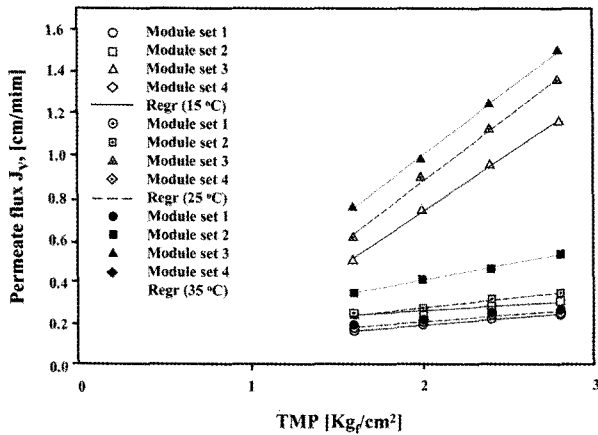


Fig. 3. Permeate flux versus pressure difference for ultrafiltration and microfiltration modulus.

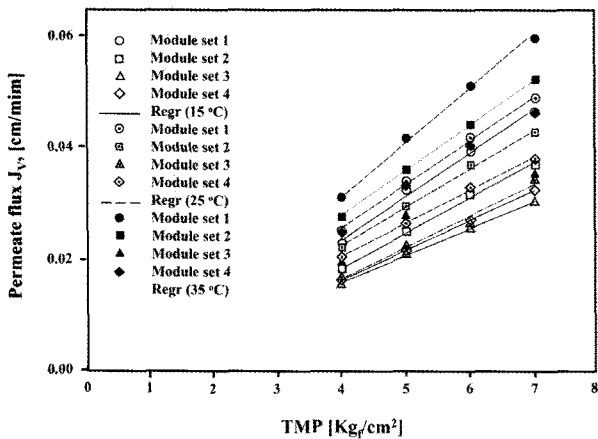


Fig. 4. Permeate flux versus pressure difference for reverse osmosis spiral wound modules next UF and MF modules.

은 UF 모듈의 탁도 제거효율에 영향을 받는 것으로 나타났다.

3.3. TDS

막조합공정에 적용된 광촉매 전처리수의 제거효율은 온도 및 압력변화에 대해 모든 모듈 set에서 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 한외여과막의 투과액을 역삼투 공정에 적용한 결과 모든 모듈 set에서 역삼투 나관형 모듈의 제거효율은 90% 이상의 높은 값을 유지하였다(Fig. 6).

3.4. COD

모든 막모듈 set에 광촉매 처리수를 적용한 결과 COD 는 온도 및 압력변화에 영향을 받지 않는 것으로 나타

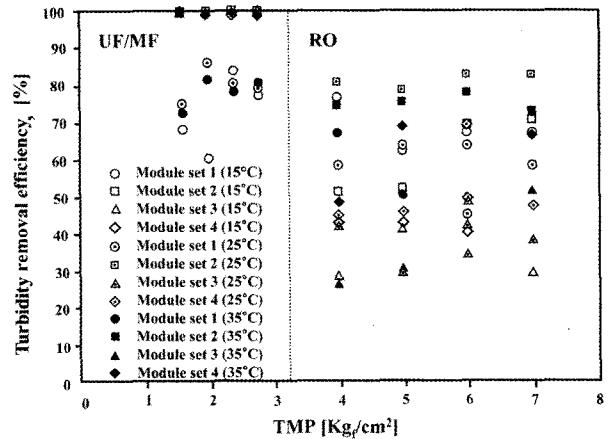


Fig. 5. Turbidity removal efficiency versus pressure difference for ultrafiltration, microfiltration and reverse osmosis module set.

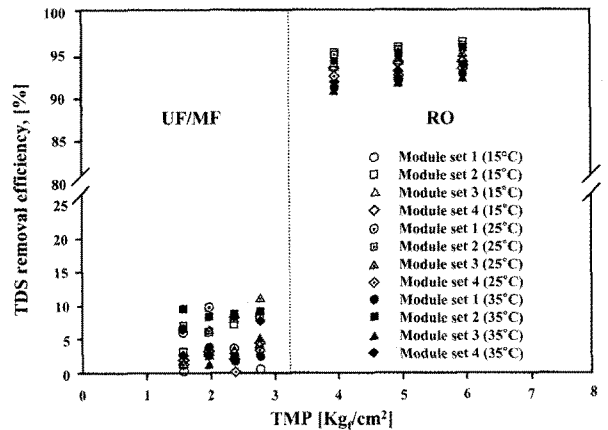


Fig. 6. TDS removal efficiency versus pressure difference for ultrafiltration, microfiltration and reverse osmosis modules set.

났으며 약 6% 이내의 제거효율을 보였다. 한외여과막의 투과액을 역삼투 나관형 모듈에 적용하여 본 결과 모듈 set 1, 2의 역삼투 모듈보다 모듈 set 3, 4의 역삼투 모듈이 평균 20% 이상의 제거효율이 우수함을 나타내었다(Fig. 7).

3.5. T-N

광촉매 처리수를 막조합공정에 적용한 결과 온도 및 압력변화에 대한 T-N제거효율은 한외여과 및 정밀여과에서 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 8% 이내의 낮은 제거율로 보인 광촉매 처리수는 RO 모듈로 보내진다. 역삼투 공장에서 고분자 재질의 한외여과 투과액이 82~90%의 제거효율을 보인 반면 세라믹 재질

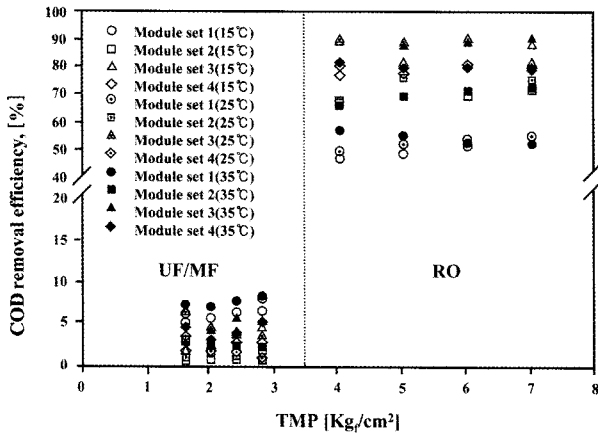


Fig. 7. COD removal efficiency versus pressure difference for ultrafiltration, microfiltration and reverse osmosis module set.

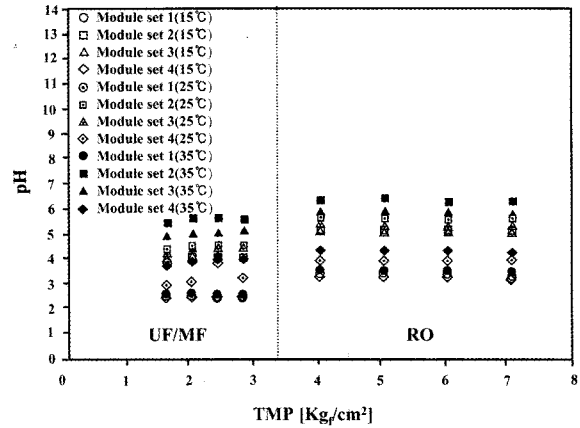


Fig. 9. pH versus pressure difference for ultrafiltration, microfiltration and reverse osmosis module set.

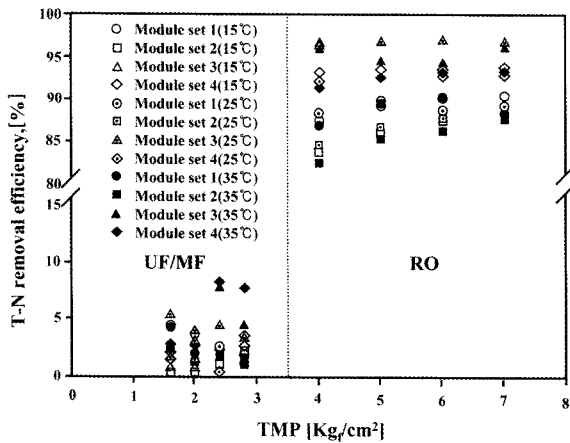


Fig. 8. T-N removal efficiency versus pressure difference for ultrafiltration, microfiltration and reverse osmosis module set.

의 UF 및 MF의 투과액에 대한 제거효율은 93~97%로 높은 값을 보였다(Fig. 8). T-N의 경우 RO 모듈에서 대부분 제거됨을 알 수 있었다.

3.6. pH

광촉매 처리수의 낮은 pH는 아크릴페수의 유기물과 광촉매가 반응하여 유기물 분해시 산을 형성하는 물질이 함유된 결과로 보인다. 모든 모듈 set의 경우 pH는 온도가 높아짐에 따라 상승하는 경향을 보였다(Fig. 9).

4. 결론

아크릴페수의 광촉매 처리수를 막조합공정의 모듈

set에 적용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

투과 플럭스는 한외여과막 모듈중에서 모듈 set 3 (0.02 μm UF + RO)의 세라믹 한외여과막이 좋은 투과량을 보였지만, 최종적인 투과량은 모듈 set 2 (MWCO 200,000 UF + RO)의 역삼투 모듈이 우수하였다.

UF 및 MF 모듈에서 TDS, T-N 및 COD의 제거 효율은 온도 및 압력변화에 영향을 받지 않고 제거효율 또한 낮음을 알 수 있었다. 그러한 결과로 RO 모듈에서 TDS, T-N 및 COD가 우수한 제거효율을 보였다.

UF 및 MF모듈에서의 탁도 제거효율은 모듈 set 1 (MWCO 50,000 UF + RO)의 UF모듈을 제외한 나머지 모듈(제거효율 99% 이상)에서 우수한 경향을 보였다. pH는 온도가 높아짐에 따라 증가하는 경향을 보였다.

막조합공정에서 처리된 광촉매처리수의 최종적인 분석결과로부터 배출 허용기준치의 충족 및 재활용 가능성을 확인하여 아크릴페수의 처리에 막투과의 우수성을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 2008학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(2008AA186).

참 고 문 헌

1. J. Mallevalle, P. E. Odendaal, and M. R. Wiesner, "Water Treatment Membrane Processes", pp. 3.16-3.21, McGraw-Hill (1996).

2. S. P. Nunes and K. V. Peinemann, "Membrane Technology in the Chemical Industry", pp. 12-29, Wiley-VCH (2001).
3. P. Hillis, "Membrane Technology in Water and Wastewater Treatment", pp. 268-269, RS · C, UK (2000).
4. G. Ciardelli, L. Corsi, and M. Maruccci, "Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry", *Resources, Conservation and Recycling*, **31**, 189 (2000).
5. J. M. Yang, C. H. Park, J. K. Cho, and S. Y. Kim, "Recovery of Caustic Soda in Textile Mercerization by Combined Membrane Filtration", *J. of KSSE*, **30**, 1273 (2008).
6. J. H. Lee, J. H. Kim, and Y. T. Lee, "Characteristics of permeation and fouling of UF/MF hollow fiber membranes for drinking water treatment", *Membrane Journal*, **10**, 75 (2000).
7. D. H. Kim, H. W. Ahn, and J. W. Cho, "The Effect of pH of Tight UF and NF Membranes and Natural Organic Matter on Removal Efficiency and Membrane Fouling", *J. of KSEE*, **26**, 953 (2004).
8. Y. T. Lee and J. K. Oh, "A study on the optimization of press and operation condition for membrane system in water treatment", *Membrane Journal*, **9**, 193 (1999).
9. J. H. Chung, K. H. Choo, and H. S. Park, "Low Pressure Hybrid Membrane Processes for Drinking Water Treatment", *Membrane Journal*, **17**, 161 (2007).
10. B. R. Park and J. Y. Park, "Effect of N₂-back-flushing Time and TMP in Lake Water Treatment using Multichannel Ceramic Microfiltration Membranes", *Membrane Journal*, **17**, 124 (2007).
11. R. W. Matthew, "Photooxidation of organic material in aqueous of TiO₂", *Wat. Res.*, **20**, 569 (1986).
12. J. M. Hermann, C. Guillquadan, and P. Pichat, "Heterogeneous photocatalysis : An emerging technology for water treatment", *Catal. Today*, **17**, 7 (1997).
13. C. S. Turch and D. F. Ollis, "Photocatalytic degradation of organic water contaminates : Mechanisms involving hydroxy radical attack", *J. Catalysis*, **122**, 178 (1990).
14. 이성우 외 4인 공저, 고도상수처리, pp. 604-614, 동화기술 (2006).
15. H. S. Han, "Treatment of Acrylic Wastewater and Pretreated Water using Membrane Separation Process", Thesis, Univ. of Dong-eui, Busan (2003).