

Nanofiltration막의 fouling 및 retention

윤영재, 김선일
조선대학교 공과대학 화학공학과

Fouling and Retention of Nanofiltration Membrane

Young-Jae Yun, Sun-Il Kim
Department of Chemical Engineering, Chosun University

1. 서론

NF 분리막은 textile effluents, 염료, 안료[1-3], 단물화(water softening), 정제 [4-6], 발효스프 또는 유장(whey)[7, 8]으로 부터 유산제거[9], 제지 및 펄프 산업 [10-12]등에 이용되고 있다. 그러나 현재까지는 NF막의 보다 기초적인 연구 즉 이온, 착물 및 다른 모델물질들에 대한 retention의 유형에 관한 다수의 연구가 수행되었을뿐 NF 막오염에 관한 연구는 별로 광범위하게 이루어지지 못하고 있는 단계에 있다 하겠다. 막오염으로 인한 급격한 투과플럭스의 감소로 잦은 막 교체, 비용증가 및 막의 수명을 단축시키는 원인이 된다. NF 막분리 공정을 실용화할 경우, 막수명 연장을 위한 막오염 및 투과플럭스 향상을 위한 연구는 앞으로 해결해야할 중요한 과제이다. 따라서 본 연구에서는 염(salts), 유기물 및 이들의 혼합물을 사용하여 NF 막의 오염현상을 알아보기 위하여 이들 용액을 여과하기 전 후 증류수로 투과플럭스를 측정한 다음 이들 각각 용액의 retention 및 투과플럭스에 어떤 영향을 미치는가에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 기기 및 시약

이 실험에 사용한 증류수는 conductivity가 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하인 것을 사용하였으며 NaCl은 Jin Chemical Co.의 순도 99.5%, NH_4Cl 과 MgCl_2 는 Wako Pure Chemical Industry Co.의 순도가 각각 98.5%와 97%인 것을 사용하였고, MgSO_4 는 Shin Yo Pure Chemical Co.의 순도 99.5%를 사용하였다. Sucrose($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)는 Yakuri Pure Chemical Co.의 것을 그리고 potato 및 maize starch는 Junsei Chemical Co.의 것을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 모델 시료들은 펄프 및 제지 산업의 effluent와 circulation water에 함유된 것과 유사한 분자들의 시료를 실험실에서 제조하여 사용하였다. NF45 분리막은 유효면적이 0.018m^2 인 Dow Denmark Co.의 polyamide/polysulfone 계통의 복합소재막으로서 이론적인 투과율이 40~60%인 막을 사용하였다. 이 실험에서 사용한 기기로서 전도도미터는 TOA CM60, UV spectrophotometer는 Shimadzu, UV-2101PC의 것을 사용하였다.

2.2 NF membrane system

NF membrane system은 DDS사의 Lab-20 모델을 사용하였는데, 8L와 2L의 용액을 저장할 수 있는 저장탱크(feed tank), 8L/min의 유속으로 용액을 공급하

는 피스톤 펌프, 막모듈 입구에 부착되어 있는 열교환기(counter current heat exchanger), 평판형 모듈(plate and frame module), 모듈의 입구와 출구에 있는 압력계 그리고 모듈 출구쪽에서 역삼투막에 높은 압력을 제공하는 압력밸브(back pressure valve)로 구성되어 있다. 막에서의 농도분극 현상을 최소화하기 위한 디스크형의 spacer와 막을 지지해주는 투과수의 통로가 되는 지지판 그리고 분리막으로 구성되어 있으며, 모든 실험에서 NF45막 6장을 사용하여 실험을 행하였다.

2.3 NaCl 용액의 시간에 따른 투과수 플럭스 변화

0.5% NaCl 용액을 20°C, 30 bar에서 시간에 따른 투과수 플럭스 변화를 관찰하였다. 투과액과 농축액을 동시에 공급탱크에 되돌려 보내면서 실험을 수행하여 염이온에 대한 막오염도를 관찰하였다. 실험후 모듈은 증류수로 세척하였으며 다음 실험전에 증류수로 투과수 플럭스를 측정하였다.

2.4 NaCl 농도와 압력에 따른 retention과 투과수 플럭스의 영향

NaCl의 농도는 0.1%, 1%, 5% 및 20%로 하였으며, 부피는 6L로 하여 저장탱크에 넣고 부피농축비(volume concentration ratio)가 2일때 까지 농축하였다. 각각의 농도에 대한 압력을 10~40bar로 변화시키면서 실험을 수행하였고, 각 NaCl 용액의 여과 전후에 증류수를 이용하여 투과수 플럭스의 변화를 관찰하여 NaCl 농도에 따른 염이온의 막오염현상을 관찰하였다.

2.5 Sucrose와 NaCl 혼합용액에 따른 염 retention과 투과수 플럭스의 영향

온도 20°C에서 압력을 10~40bar로 변화시키면서 0.1% sucrose와 0.1% NaCl을 혼합한 용액과 sucrose를 함유하지 않았을때의 염 retention과 플럭스를 관찰하였으며, 또한 0.1% MgCl₂의 retention도 함께 조사하여 0.1% NaCl의 retention과 비교하여 보았다.

2.6 NH₄Cl 용액의 pH에 따른 retention과 투과수 플럭스의 영향

0.1% NH₄Cl 용액에 각각 pH를 3.0, 5.7, 10으로 하여 pH변화에 따른 투과수 플럭스와 retention을 비교하였으며 0.1% NaCl pH5.7 용액과도 비교하여 보았다. 실험조건은 위(2.3)와 동일하게 하였다.

2.7 Starch에 대한 retention과 투과수 플럭스 영향

0.1% Potato starch 용액과 0.01% maize starch를 30bar, 20°C에서 투과수 플럭스와 retention을 관찰하였다. 이들 용액을 투과수 부피에 따른 투과수 플럭스를 관찰하여 membrane의 오염도를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 NaCl 용액의 시간에 따른 투과수 플럭스 변화

NF막의 초기 투과수 플럭스 값과 4hr후의 플럭스가 104 L/m²hr 정도로 거의 일정하게 유지되어 모든 실험에 사용하기에 적합하였다.

3.2 NaCl농도와 압력에 따른 retention과 투과수 플럭스의 영향

NaCl의 농도가 높아짐에 따라서 투과수 플럭스가 현저히 낮아졌음을 알 수 있었다. 이것은 용액의 삼투압때문이며 막오염에 기인한 것은 아니다. 왜냐하면 NaCl용액의 각 농도에서 여과전 후의 증류수에 대한 투과수 플럭스를 비교한 결과 여과전 후의 증류수 플럭스는 거의 변화가 없는 것으로 나타났기 때문이다. 염 농도가 높을수록 점성도가 높아 투과수 플럭스가 떨어지게 된 이유라 할 수 있겠다. 압력이 높아짐에 따라 retention이 다소 증가함을 알 수 있었으며, 가장 높은 20% NaCl 용액에서 retention이 매우 낮게 나타났다.

3.3 NaCl, sucrose를 함유한 NaCl용액 및 MgCl₂ 용액의 염 retention과 투과수 플럭스의 영향

NaCl 용액에 sucrose를 동일한 농도로 첨가하였을때나 첨가하지 않았을 때의 투과수 플럭스는 변화가 거의 일어나지 않았으며, 이들과 MgCl₂의 투과수 플럭스와 비교 하였을때 MgCl₂의 투과수 플럭스가 상당히 높은 것으로 나타났다. 0.1% NaCl용액만 여과하였을 때의 retention은 0.1% sucrose를 함유한 NaCl용액의 염 retention과 유사하게 나타났다. 그리고 0.1% MgCl₂ retention은 NaCl의 retention보다 다소 높게 나타났다. 이것은 Mg의 hydrated ion size가 Na이온의 size보다 더 크기 때문에 NF막에 의해 더 많이 배제되었으리라 생각된다.

3.4 NH₄Cl의 pH에 따른 투과수 플럭스와 retention의 영향

투과수 플럭스는 pH 3.0, 5.7 및 10인 0.1% NH₄Cl과 pH 5.7인 0.1% NaCl이 유사하게 나타났으나, retention에 있어서는 상당한 차이가 있는 것으로 관찰되었다. pH 10에서 retention이 현저하게 증가한 것은 NH₄⁺ 이온의 일부가 가스로 사라진 것으로 추측된다. 왜냐하면 이것은 이 NH₄⁺의 이온이 암모늄의 pK (9.25) 보다 높기 때문이다. 또한 pH 3에서 retention이 낮은 것은 H⁺ 이온이 전도도 측정시 장애를 초래하기 때문이라고 생각된다.

3.5 Starch에 대한 retention과 투과수 플럭스의 영향

Potato starch 보다 maize starch를 10배 더 희석시켰을때 동일한 플럭스를 나타내었고, 이들 starch는 막실험하는 동안 막오염은 없는 것으로 관찰되었다. 그 이유는 막에 의해 99% 이상 배제되었기 때문이다.

4. 결 론

- 1) NaCl의 농도가 높아짐에 따라서 투과수 플럭스가 현저히 낮았으며, 압력이 높아짐에 따라 retention이 다소 증가하였고, 가장 높은 20% NaCl 용액에서 retention이 매우 낮게 나타났다.
- 2) NaCl 용액에 sucrose를 동일한 농도로 첨가하였을때나 첨가하지 않았을 때의 투과수 플럭스는 변화가 거의 일어나지 않았으며, 0.1% MgCl₂ retention은 NaCl의 retention보다 다소 높게 나타났다.
- 3) pH 3.0, 5.7 및 10인 0.1% NH₄Cl과 pH 5.7인 0.1% NaCl의 투과수플럭스는

유사하게 나타났으나, retention에 있어서는 상당한 차이를 보였다.

4) Potato starch 보다 maize starch를 10배 정도 더 희석시켰을때 동일한 플럭스를 나타내었고, 이들 starch들은 막실험하는 동안 막오염은 없는 것으로 관찰되었다.

참고 문헌

1. Erswell, A., Brouckaert, C.J. and Buckley, C.A., The reuse of reactive dye liquors using charged ultrafiltration membrane technology, Proc. IMTEC'88, Sydney, November 15-17(1988).
2. Perry, M. and Linder, C., Intermediate reverse osmosis ultrafiltration (RO UF) membranes for concentration and desalting of low molecular weight organic solutes, *Desalination*, **71**, 233(1989).
3. Schirg, P and Widmer, F., Characterization of nanofiltration membranes for the separation of aqueous dye-salt solutions, *Desalination*, **89**, 90(1992)
4. Comstock, D.L., Desal-5 membrane for water softening, *Desalination*, **76**, 61(1989).
5. Tanghe, N., Kopp, V., Dard S. and Faivre, M., Application of nanofiltration to obtain drinking water. *Rec. Progr. Genie Proc.*, **6**(21), 67(1992).
6. De Wine, J.P., The use of nanofiltration membranes in the production of potable water, *Rec. Progr. Genie Proc.*, **6**(21), 61(1992).
7. Pepper, D., RO-Fractionation membranes, *Desalination*, **70**, 89(1988).
8. Van der Horst, H.C., Robbertsen, T. and Teerink, S., The use of nanofiltration for the concentration and demineralization in the dairy industry, Proc. Engineering of Membrane Processes, Garmish-Partenkirchen, May 13-15(1992).
9. Timmer, J.M.K., Van der Horst, H.C. and Robbertsen, T., Lactic acid separation from fermentation broths by reverse osmosis and nanofiltration. A quantitative model, Abstracts Oral Presentations, ICOM'93, Heidelberg, August 30-September 3(1993).
10. Nuortila-Jokinen, J., Luque, S., Kaipia, L. and Nystom, M., Ultra- and nanofiltration of paper machine circulation waters, Proc. 4th IAWQ Symp. Forest Industry Wastewaters, Tampere, June 8-11, (1993).
11. Nystrom, M., Kaipia, L., Luque, S. and Nuortila-Jokinen, J., Fouling and retention of model substances in nanofiltration, Abstracts Oral Presentations, ICOM'93, Heidelberg, August 30-september 3(1993).
12. Bindof, A., Davies, C.J., Kerr, C.A. and Buckley, C.A., The nanofiltration and reuse of effluent from the caustic extraction stage of wood pulping, *Desalination*, **67**, 455(1987).