

역확산에 의한 염료폐수의 효율적 처리

백제석 · 이정학* · 정윤진**

동서산업주식회사 신소재연구소

*서울대학교 공업화학과

**아주대학교 환경공학과

(1991년 11월 5일 접수, 1992년 1월 3일 채택)

Application of Counter Diffusion to Effective Treatment of Dye-Wastes

Je Suck Paik, Chung Hak Lee* and Yoon Jin Chung**

Fine Ceramics Laboratory, Dong Su Industrial Co., Ltd.

**Department of Chemical Technology, College of Engineering, Seoul National University*

***Department of Environmental Engineering, College of Engineering, Ajou University*

(Received 5 November 1991; accepted 3 January 1992)

요 약

고농도의 염을 함유한 염료폐수의 생물학적 처리시 염의 농도가 미생물 성장에 미치는 영향과 막분리 기술을 도입한 새로운 처리공정의 개발을 연구하였다. 회분식 활성 슬러지법으로 각각의 염농도에 대해서 적응과정을 거치기 전후에 염의 충격부하를 가했을 때, 서로 다른 염농도에서 미생물의 성장을 반응시간에 따른 용존 COD 및 MLSS의 변화로 관찰하였다. 생물학적 처리의 전처리 공정으로서 역확산(counter diffusion)법을 도입하여 염료폐수에서 염만을 선택적으로 제거시키는 실험을 하였다. 운영조건에 따라 염 제거율은 1회 통과에 20-40 %였고 분리계수는 1,200-2,300이었다. 탈거수에 손실된 염료의 농도는 0.2 mg/l로서 2차 오염을 일으키지 않았다. 분리기능이 저하된 막을 재처리하였을 경우 분리계수가 향상되어 막의 재사용이 가능했다. 모델식으로부터 염과 염료의 막에 대한 물질전달계수($U_{M, NaCl}$, $U_{M, dy}$)는 각각 9.4와 2.1 l/m²/hr였고 표면처리한 막이 염의 선택적 제거에 효율적임을 보여 주었다.

Abstract—The effect of salt concentration on cell growth was investigated in biological treatment of dye-wastes with high salinity. Prior to or after the acclimation of activated sludge to various salt contents, the change of soluble COD and MLSS was observed with respect to the reaction time in different salt environments. Counter diffusion technology was introduced as a pretreatment process to reduce the salt contents of dye-wastes prior to the secondary activated sludge process. The salt removal was 20-40% with one path and the separation factor was 1,200-2,300. As the loss of dye molecules was less than 0.2 mg/l, no secondary pollution problem occurred on the stripping water side. After re-immobilization of used membrane, the separation factor was increased, on the contrary, compared with the first immobilized one. Membrane permeabilities for sodium chloride($U_{M, NaCl}$) and dye molecules($U_{M, dy}$) were found to be 9.4 and 2.1 l/m²/hr, respectively.

1. 서 론

소량의 무기염류(Na^+ , K^+ , Cl^- 등)는 미생물의 성장에 반드시 필요하지만 폐수 내의 염농도가 너무 높으면 미생물의 정상적인 성장경로에 변화를 일으켜서 [1] 생물학적 폐수처리를 하는데 여러 가지 문제점을 야기시키게 된다. 미생물의 세포막은 반투과성 막으로서 외부용액의 농도에 의한 삼투압에 대하여 평형상태를 유지하고 있으며, 삼투압이 크게 변할 경우 이에 대응하여 물분자의 이동이 일어나서 세포수축(plasmolysis) 혹은 세포팽창(plasmolysis)으로 신진대사에 영향을 주기 때문이다.

산업폐수 중 고농도의 염으로 문제가 되는 경우는 염료(dye)제조, 피혁가공, 방직 및 염색공정과 치즈 생산공장, 야채류 및 어패류 등의 식품 공업에서의 절염(pickling) 폐수가 대표적이며, 생활하수 중에서는 수산물 시장의 하수와 해안도시의 생활하수 등을 들 수 있다[2-4]. 이러한 폐수들은 생물학적 처리시 고농도의 염 때문에 활성슬러지 또는 살수여상 공정에서 BOD 제거효율의 감소[5, 6], 세포 내부와 외부의 염 농도 차이에서 오는 삼투압 효과에 의한 세포의 파괴[7, 8], 기질의 제거속도 감소[9-11], 질산화 효율의 감소, 플락(floc)을 형성하는 미생물 군의 변화에 의한 플락형성의 어려움 때문에 방류수의 부유물질과 탁도의 증가[12-15], 혐기성 소화시에 가스 생성물의 감소[7, 16-18], 미생물의 합성에 대한 호흡비의 증가[19, 20] 그리고 처리시설의 탱크나 파이프 등의 부식[21-23]과 같은 문제점을 나타내고 있다.

특히 국내에서 염료제조공정에서 고농도의 염이 발생되는 염료폐수의 경우 기존의 활성슬러지와 같은 생물학적 처리가 원활하지 못한 실정이다.

미생물은 종류에 따라 높은 염도하에서만 성장하는 halophiles가 있으나 폐수처리에 이용되는 대부분의 미생물은 낮은 염도에서 신진대사가 활발한 nonhalophiles라 할 수 있다. 이러한 미생물들의 활성을 안정한 상태로 유지하기 위해서는 전처리공정으로서 고염폐수의 염농도를 미생물이 성장할 수 있는 적정 농도까지 낮출 필요가 있다[7, 19].

지금까지 개발된 무기염의 제거기술로는 침전법, 상분리법, 이온교환법, 전기투석법, Nanofiltration법 등이 있다[24-30]. 그러나 이들 방법은 공정이 복잡하고 다량의 화학약품이 소비되며 설치비나 운영비가 비싼 단점이 있다. 또한 전형적인 막분리 기술인 한외여과와 역삼투는 저분자량의 유기물과 무기염류가 공존하는 염료폐수와 같은 산업폐액에서 염을 효과적으로 분리시킬 수 없다.

따라서 본 연구에서는 보다 효율적인 염 제거 방법으로 생각되는 역확산(counter diffusion)기술을 도입하여 고농도의 염을 함유한 염료폐수의 효율적 처리를 위한 새로운 공정을 확립하고자 하였다.

2. 역확산 이론

2-1. 역확산 장치에 의한 염과 유기물질의 분리 메카니즘

역확산의 원리에 의한 염과 유기물의 분리 메카니즘은 다음과 같이 설명될 수 있다. 첫째, Fig. 1에서 보듯이 표면처리된[31-33] 막을 경계로 하여 막 내부로는 고농도의 염(C_1^F)과 유기물(C_2^F)이 공존하는 염료폐수를 통과시키고 동시에 막 외부에 탈거수(stripping water)를 역방향(counter current flow)으로 흘려줄 때 막 내부의 공급액 속에 존재하는 염과 유기물의 확산계수의 차이에 기인한다($D_1 > D_2$). 둘째, 막의 양쪽 표면에서의 염과 유기물의 각각의 농도차로 인하여 삼투현상(osmosis phenomenon)이 일어나 막 외부의 탈거수 일부가 막 내부로 들어오기 때문에 각 물질의 확산 속도가 감소되지만 본래 낮은 속도를 갖는 유기물질(염료)의 경우가 비례적으로 더 많이 감소되어 높은 선택도(selectivity)를 제공한다. 셋째, 이러한 두 물질이 막표면의 무기결정층에 용해되는 용해도의 차이에 기인한다[34]. 따라서 이러한 3가지 분리 메카니즘을 통하여 염과 유기물질의 상대적 분리비(separation factor)를 증가시켜서 두 물질이 공존하는 염료폐수에서 유기물에 대한 염의 선택적 제거가 가능하다.

2-2. 역확산의 수학적 모델

염과 염료의 상대적 분리비에 영향을 미치는 인자로 예상되는 것은 각 물질의 확산계수, 공급되는 염료폐수와 탈거수에서 각 물질의 농도차, 삼투압에 의한 탈거수의 유속, 막 표면 양쪽에서의 전단속도(shear rate), 그리고 무기결정층에 따른 각 물질의 분배계수(partition coefficient) 등인데[35], 염과 염료의 상대적 투과도는 다음의 수학적 모델식을 통하여 두 물질의 총괄물질전달계수(U_o : overall mass transfer coefficient)로 비교될 수 있다[34].

$$N_A = U_o \times C_{Aim} + V \times C_{ave} \quad (1)$$

$$U_o = \frac{N_A - V \times C_{ave}}{C_{Aim}} \quad (2)$$

식 (1)에서 물질 A가 막 외부로 투과될 수 있는 총 플럭스(total permeable flux)는 벌크용액(bulk solu-

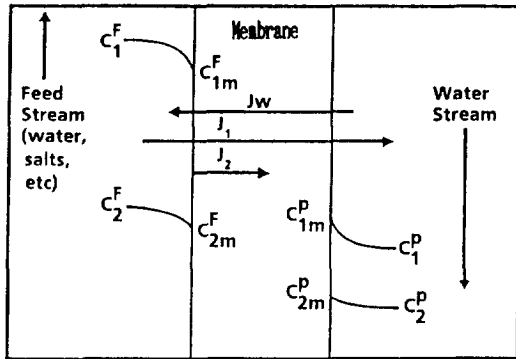


Fig. 1. Principle of transfer.

Note: C_1 and C_2 are the concentrations of two species in the feed(F) and water(P) streams. The subscript m refers to the membrane-solution interface. J_1 and J_2 are the net fluxes of species 1 and 2.

tion) 내의 물질 A가 막 외부로 투과되는 플럭스와 막을 경계로 한 농도차% 삼투압에 의해 막 외부에서 탈거수가 흘러 들어오는 플럭스(V)의 합으로 정의될 수 있다. 이 때, 탈거수가 삼투압에 의해 역방향으로 흘러 들어오는 관계로 V는 음의 값을 갖는다(Fig. 1 참조). 전단력이 낮은 경우에는 막 벽에서의 A농도가 벌크용액에서의 A농도와 현저한 차이를 나타낼 수 있지만 전단력이 높을수록 두 농도의 차이는 감소된다.

총괄물질전달계수는 막 안쪽과 바깥쪽의 액막(liquid film)에서의 물질전달계수(U_{L1} , U_{L2})와 물질 A에 대한 막의 투과도(permeability: U_M)로 관련되는데, 다음의 식 (3)으로 표현할 수 있다. 여기에서 막의 투과도, U_M 은 고분자막과 무기결정층에 의한 투과도를 구분하지 않고 합한 값이다.

$$\frac{1}{U_o} = \frac{1}{U_{L1}} + \frac{1}{U_M} + \frac{1}{U_{L2}} \quad (3)$$

중공사막 내부의 염료폐수의 유속과 외부의 탈거수의 유속을 증가시키면, U_{L1} 과 U_{L2} 는 증가하지만, 반면에 U_M 은 이러한 유속의 변화에 대하여 영향을 받지 않는다. 결과적으로, U_{L1} 과 U_{L2} 이 U_M 보다 훨씬 큰 값을 갖게 되어 식 (3)에서의 $1/U_{L1}$ 과 $1/U_{L2}$ 의 항이 소거되므로 식 (2), (3)에서 무기염 처리된 중공사막의 U_M 을 구할 수 있다.

2-3. 역확산을 이용한 염료폐수에서의 염제거

고농도의 염을 함유한 난분해성 유기폐수로서 우선적으로 염료 제조공정에서 발생하는 폐수를 선정하였다.

Table 1. Composition of synthetic dye waste

| Substrate constituents | Concentration (mg/l) |
|---|----------------------|
| Direct sky blue 5B : $C_{34}H_{24}O_{16}N_6S_4Na_4$ | 270 |
| Ammonium sulfate : $(NH_4)_2SO_4$ | 70.75 |
| Magnesium sulfate : $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 32.52 |
| Ferric chloride : $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ | 0.03 |
| Manganese sulfate : $MnSO_4 \cdot H_2O$ | 2.27 |
| Potassium phosphate : KH_2PO_4 (monobasic) | 6.59 |
| Potassium phosphate : K_2HPO_4 (dibasic) | 8.43 |
| Calcium chloride : $CaCl_2$ | 2.12 |
| Sodium chloride : $NaCl$ | 2,000, 6,300, 10,000 |

이 역확산장치는 경제성과 효율성을 고려하였다. 즉, 공장 내의 모든 폐수가 폐수처리장에 유입되어 성분이 다른 여러 종류의 폐수가 혼합되기 이전에 염료 제조공정 내의 발생원에 설치할 것을 염두에 두었다. 본 연구에서는 역확산에 의한 염제거 공정에서 가장 경제적이고 효율적인 작동인자를 실험과 수학적 모델을 통해 구하고자 하였다.

3. 실험

3-1. 활성슬러지 실험

3-1-1. 염료폐수의 조성

기질(substrate)은 직접염료인 direct sky blue 5B ($C_{34}H_{24}O_{16}N_6S_4Na_4$, MW=992.63)를 유일한 외부 탄소원으로 하여 미생물 성장에 필요한 유기물과 무기물의 구성이 일정한 염료폐수를 사용하였고, 그 조성은 Table 1과 같다. 염료폐수의 염농도를 2,000, 6,300, 그리고 10,000 mg NaCl/l로 각각 다르게 하였다. 이는 3조의 반응조 내에 각각 이종될 슬러지를 해당 염농도에 적응(acclimation)시키기 위함이다. 실험에 사용한 인공 폐수는 미생물에 의한 변질을 방지하기 위하여 냉장고에 4℃ 이하로 보관하였다.

3-1-2. 실험장치 및 방법

실험에 사용된 장치는 Fig. 2에 표시한 바와 같이 3조의 회분식 반응조로 구성되었다. 반응조는 투명한 아크릴 수지관으로 제작하였고, 반응조 부피는 3.5l였으며, 반응조의 하부에는 압축 공기를 산기할 수 있는 산기관을 설치하였다. 공기 유량을 2.0 l/min로 유지할 경우, 반응조 내의 용존 산소가 6.0 mg/l 이상으로 유지되고, 혼합액의 혼합이 원활하여서 이 수준을 계속 유지하였다. 유입되는 염료폐수의 화학적 산소 요구량(Chemical Oxygen Demand : COD)은 평균 300 mg/l 이고, 알칼리도는 $CaCO_3$ 로 환산하여 150-200 mg/l 가

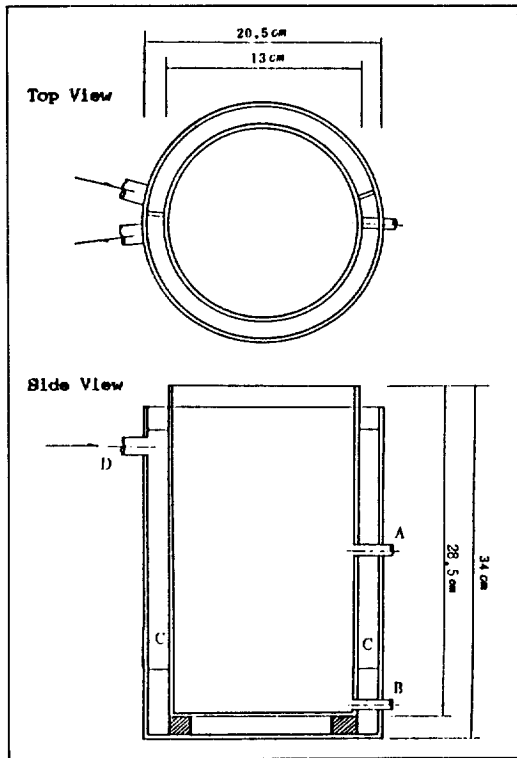


Fig. 2. The details of batch reactor unit.

- A : Sampling port
- B : Drain port
- C : Baffle

량이며, pH는 7.5를 유지하였다. 또한, 항온수조를 이용하여 반응조 내의 온도를 25°C로 유지시켰다. 사용된 슬러지는 염료 공장의 폐수 처리장 내에 설치된 포기조 안에서 채취했으며, 실험에 앞서 200 mesh 체로 큰 입자들을 제거하고 난 후, 3조의 반응조에 각각 이종시켰다. 실험 초기 1주일에는 1일 1시간 동안 슬러지를 침전시킨 다음 상등수 500 ml를 시료채취관(sampling port)을 통하여 제거하고 염료폐수 500 ml를 취하여 반응조에 주입시켜 충격부하로 인한 영향을 최소화하였다. 슬러지의 안정한 상태를 현미경 관찰을 통하여 확인하였다. 실험 20일이 지난 후에는 1개월에 걸쳐 1일 상등수 제거량과 염료폐수 주입량을 1/로 증가시켜서 반응조 내의 슬러지에 2,000, 6,300, 10,000 mg NaCl/l의 농도로 적응시켰다.

각각의 염농도에 적응된 슬러지를 침전시켜서 침전된 슬러지는 원심 분리기 2,000 rpm을 2분 30초 동안 작동시켜 남은 여액을 제거시킨 다음, 인공 폐수와 함께 혼합된 실험 초기의 MLSS(Mixed Liquor Suspended Solids)의 농도를 평균 3,000 mg/l로 하였고, 실험에

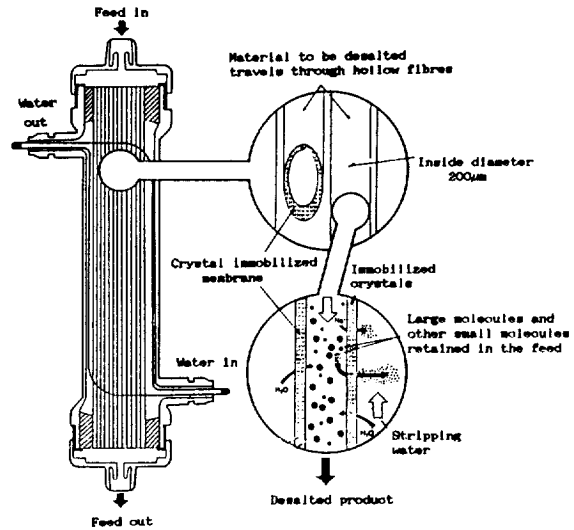


Fig. 3. Flow arrangement inside a desalting tube using counter diffusion.

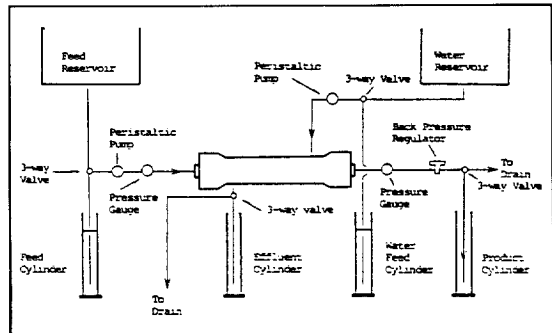


Fig. 4. Laboratory desalting unit.

사용된 반응조의 부피는 2.5l가 되도록 하였다.

3-2. 역확산에 의한 염제거

3-2-1. 역확산 모듈

역확산은 Fig. 3에 표시된 바와 같이 막두께가 8 µm, 안지름이 200 µm이고, 막유표면적이 0.9 m²인 Cuprophane 재질을 갖는 중공사막(hollow fibre)의 내부(lumen side)에 높은 삼투압을 지닌 염료폐수를 하향 통과시키고, 동시에 중공사막 바깥쪽으로 탈거수를 상향으로 흐르게 하여 염의 선택적 제거실험을 하였다. 기존의 중공사막에 염에 대한 선택적 투과성을 높이기 위해 중공사막에 불용성 무기염을 흡착시켜 무기결정막을 형성시켰다.

3-2-2. 역확산을 이용한 염료폐수에서의 염제거

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 4에 표시한 바와 같이 표면처리된 중공사막, 막 내부와 외부에 유입될 염료폐수와 탈거수(stripping water)를 담은 저장탱크 및 이러한 물질들을 일정한 유속으로 흘러 줄 수 있는 연동펌프(peristaltic pump)와 이 때 유입 및 유출 압력의 측정이 가능한 압력계로 구성되었다. 또한 유입 및 유출되는 염료폐수와 탈거수의 압력을 조절하기 위하여 각각의 부분에 밸브(needle valve)를 설치하였고, 유량측정기구를 설치하였다. 실험에 사용된 시료는 염료의 농도를 1,400-1,800 mg/l, 염농도를 약 23,000 mg/l로 하여 총 20l의 합성폐수를 제조하였다.

실험은 중공사 다발의 내부에 염료폐수를 통과시키고, 외부로는 탈거수를 공급한다. 이 때 유입되는 탈거수의 유속이 증가되면 유입압력도 증가하므로 본 실험에서는 사용한 막의 한계압력을 100 kPa를 초과하지 않는 범위에서 실험하였다. 또한 단위시간당 막모듈로 유입되는 각 물질의 양과 모듈밖으로 유출되는 양의 물질수지식을 세워 이 두 값의 차이가 5% 이내일 경우에만 실험치를 취하였다.

그리고, 모든 실험은 23-25℃의 실내온도에서 실시하였고, 이미 사용된 막은 미생물에 의한 오염을 방지하기 위하여 막 표면에 묻은 폐수를 세척하고, 증류수로 모듈 내부를 완전히 채운 다음 냉장고에 4℃ 이하로 보관하였다.

3-3. 분석방법

용존산소의 측정은 DO meter(51B, YSI)를 사용하여 포기량을 조절하였다. 염소이온 농도는 mercuric nitrate 적정법을 사용하였고, 이밖의 모든 분석은 문헌[36]의 분석기술을 따랐다. COD 분석에서 염소이온의 방해물 억제하기 위하여 염소이온 1 mg에 대하여 10 mg의 HgSO_4 를 첨가하여 사용하였으며[37, 38] 실험은 일정한 반응 시간에 따라 반응조 내의 혼합액 20 ml를 취하고, GF/C Whatman glass microfibre filter(지름=4.7 cm)를 사용하여 각각의 염농도에 대하여 MLSS의 농도 및 용존 COD의 변화를 측정하였다.

실험에 사용된 염료(direct sky blue 5B)의 농도는 최대흡수파장이 635 nm에서 UV-Spectro Photometer(UV-120-02, Shimadze)로 측정하였다[39]. 또한 염농도는 원자 흡광 광도계(Atomic Absorption Spectrophotometer, 2380, Perkin-Elmer)를 이용하여 Na를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 염농도가 염료폐수의 생물학적 처리에 미치는

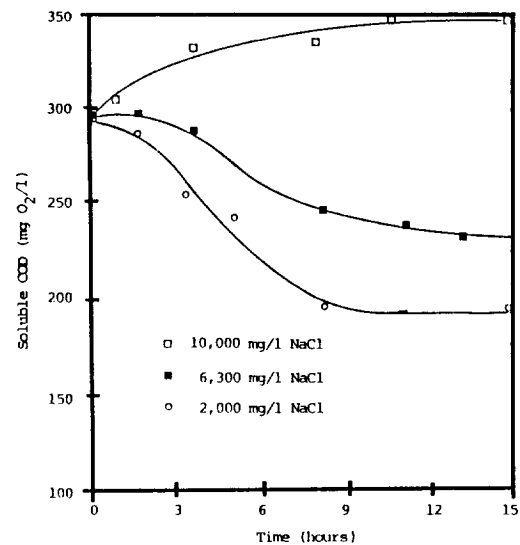


Fig. 5. The results of batch test before acclimation period.

영향

미생물이 염농도에 적응되기 전에 염에 의한 충격영향(salt shock)을 보기 위하여 2,000, 6,300, 10,000 mg/l의 염농도를 지닌 염료폐수의 COD를 산출하였다. Fig. 5에 의하면 12시간 후 2,000, 6,300 mg/l의 염농도에서 COD 제거율은 각각 35%, 24%로 나타났으며, 실험 초기에 미생물이 염농도에 적응하기 위하여 필요한 2-3 시간 정도의 지연기가 나타났다. 그러나 10,000 mg/l를 넣었을 때는 삼투압에 의한 세포파괴로 인하여 오히려 유출수의 COD증가가 나타났다.

염료폐수의 원활한 생물학적 처리가 가능한 한계 염농도를 보기 위하여 각각의 회분식 반응조에 2,000, 6,300, 그리고 10,000 mg/l의 염농도를 갖는 염료폐수를 주입시켜 미생물에게 한달반의 적응기간을 주었다. 적응기간을 거친 후 시간에 따른 용존 COD의 변화를 Fig. 6에 표시하였다. 실험 초기의 용존 COD를 평균 300 mg/l로 하였을 때 염 농도가 2,000 mg NaCl/l인 저염 환경에서는, 실험 3.5시간 만에 60%의 COD 감소를 나타내어, 비교적 활발한 미생물의 분해 과정을 찾아볼 수 있었으나, 비교적 고염의 환경인 6,300 mg NaCl/l의 경우는 실험 9시간이 경과해서야 약 35%의 COD 감소를 나타냈다. 또한 이보다 높은 10,000 mg NaCl/l의 염농도에서는 실험 10시간이 지나도 약 22%의 COD 감소밖에 나타내지 못하고 있었다. 그리고, 반응조 내 슬러지를 각각의 염도에 약 한달반 동안 적응 기간을 주었음에도 불구하고 고염분 환경(6,300, 10,000 mg NaCl/l)에서 아직까지도 실험 초기에 지연기가 발생하고 있었

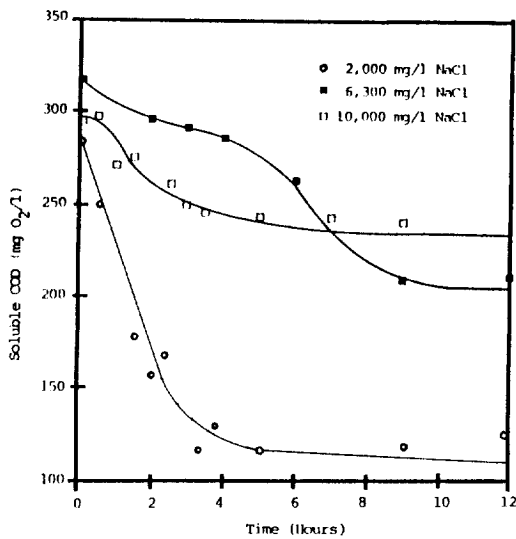


Fig. 6. The COD reduction of batch test using sludge grown in 2,000, 6,300 and 10,000 mg NaCl/l for 1.5 months.

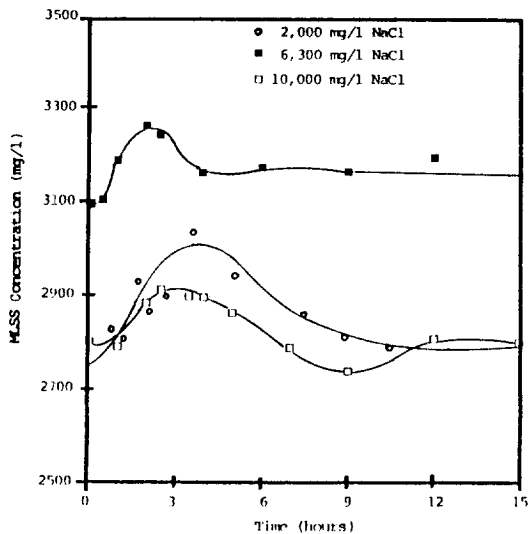


Fig. 7. The variation of MLSS to batch test using sludge grown in 2,000, 6,300 and 10,000 mg NaCl/l.

다. 이러한 현상은 저염도에서 고염도로 갈수록 더욱 두드러지게 나타났다.

한편, 반응 시간에 따른 MLSS의 변화를 Fig. 7에 기술하였는데, 실험 초기의 MLSS농도를 평균 3,000 mg/l로 하였을 때 염농도가 2,000 mg NaCl/l인 저염 환경에서는, 실험 3.5시간 만에 285 mg/l의 MLSS 증가를 보여, 비교적 활발한 미생물의 성장을 나타냈다. 그러나,

Table 2. The effect of stripping water flow rates on dye loss and NaCl removal ($Q_{F,i} = 100$ ml/min, feed concentration : dye = 1,430 mg/l, NaCl = 23,200 mg/l)

| $Q_{w,i}$ ml/min | Dye loss ^a % | NaCl rem. eff. ^b % | Sep. eac. ^c | V^d l/m ² /hr |
|---------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| 110 | 0.01 | 24.3 | 2314 | -1.7 |
| 200 | 0.02 | 29.8 | 1529 | -2.2 |
| 303 | 0.02 | 32.4 | 1429 | -2.5 |
| 412 | 0.03 | 37.4 | 1396 | -2.8 |
| 473 | 0.03 | 35.9 | 1158 | -2.9 |
| 566 | 0.03 | 39.5 | 1178 | -2.9 |

$$^a \text{Dye loss (\%)} = \frac{C_{w,o}(\text{mg/min})}{C_{F,i}(\text{mg/min})} \times 100$$

$$^b \text{NaCl removal efficiency \%} = \frac{(C'_{w,o} - C'_{w,i})(\text{mg/min})}{C'_{F,i}(\text{mg/min})} \times 100$$

^c Separation factor : the ratio of NaCl removal efficiency to dye loss.

^d V : Osmotic water flux

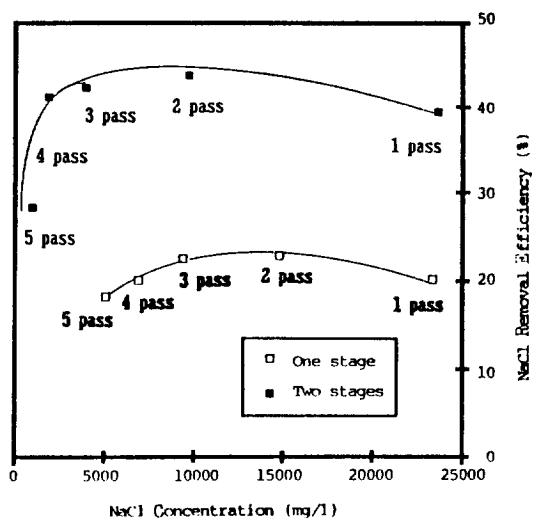
고염의 환경인 6,300 mg NaCl/l에서는 실험 2.5시간 동안 170 mg/l의 MLSS 증가만이 측정되었다. 그리고, 10,000 mg NaCl/l에서는 같은 실험 시간이 경과하였어도 110 mg/l의 증가 밖에 볼 수 없었으며, 그 이후로 실험을 계속 진행해 본 결과 미생물의 비정상적인 성장을 관찰할 수 있었다.

이상의 결과를 보면 세포들이 쉽게 에너지원으로 사용할 수 있는 탄수화물이나 생활 하수 등을 넣어 준 연구 보고[40, 41]와는 커다란 차이를 볼 수 있었으며, 실제 폐수를 구성하고 있는 염료와 같은 합성 유기물질들을 분해하는데는 폐수의 염농도를 훨씬 더 낮출 필요성이 있음을 시사하고 있는 것이다[42].

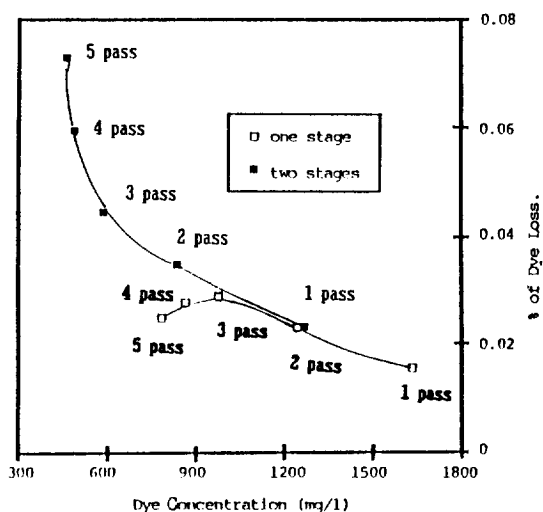
4-2. 역확산에 의한 염제거

4-2-1. 탈거수의 유속변화

역확산법으로 염을 제거할 경우에는 기존의 막분리 공정과는 달리 비교적 많은 양의 탈거수를 필요로 한다. 따라서 가능한한 적은 양의 물(탈거수)을 사용하면서 높은 수준으로 염을 제거할 수 있는 조건을 찾아내기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다. 막내부로 유입되는 염료폐수의 유속($Q_{F,i}$)은 100 ml/min으로 고정시키고 탈거수의 유속($Q_{w,i}$)을 100 ml/min에서 600 ml/min으로 단계적으로 증가시켰다. 막모듈에서 염료폐수의 체류시간은 약 5-30초였다. 이 때의 결과를 Table 2에 나타냈다. 탈거수의 유속을 단계별로 증가시킬수록 막의 양쪽 표면에서 각각의 물질에 대한 농도차가 극대화되기 때문에 염의 제거는 24.3에서 39.5%로 증가



a) Salt removal



b) Dye loss

Fig. 8. % of NaCl removal and dye loss vs. feed concentration with one or two stages.

하였으나 염료의 손실도 0.01에서 0.03%로 증가하였다. 염과 염료의 상대적 분리비는 2,314에서 1,178로 감소하였지만 탈거수로 유출되는 염료의 농도는 0.1-0.2 mg/l로 이를 화학적 산소 요구량(COD)으로 환산하게 되면 약 0.2 mg/l 미만이었다. 따라서 사용된 탈거수를 방류시켜도 수질오염 규제치에는 아무런 지장을 주지 않고 염 제거효율을 증가시키게 된다.

또한, 이러한 실험을 이행하면서 탈거수 일부가 삼투압에 의해 막 안쪽으로 흘러 들어오기 때문에 기존의

Table 3. Variation of water flux with various membrane types

| Membrane type | Pressure | | Water flux (l/m ² /hr) |
|--------------------------|------------|-------------|--------------------------------------|
| | Inlet(kPa) | Outlet(kPa) | |
| Unmodified membrane | 40 | 38 | 0.99-1.02 |
| 1st immobilized membrane | 40 | 38 | 0.27-0.32 |
| After experiment | 40 | 38 | 0.43-0.46 |
| Re-immobilized membrane | 40 | 38 | 0.19-0.23 |

막분리 공정에서 문제되고 있는 농도분극현상(concentration polarization)을 감소시키므로 막오염(membrane fouling)을 극소화시킬 수 있었다.

4-2-2. 역확산의 재순환(recirculation)

앞에서 언급한 실험결과에 의하면 염료폐수가 증공사막의 내부를 1회(체류시간 : 30초 이하) 통과할 때 약 20%의 높은 염제거 효율을 보였지만 염의 제거량을 증가시키기 위하여 염료폐수의 재순환과 2개의 막을 직렬로 연결하여 염제거를 향상시켜 보았다. 먼저, 증공사막 2개를 직렬로 연결시켜 실험한 경우(two stages)는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 염료폐수를 역확산장치로 다섯번 처리(5 pass)했을 때 매회마다 약 40%의 염제거율을 나타내고 있었다[Fig. 8(a) 참조]. 이는 한 개의 모듈을 사용한 경우(one stage)의 20% 보다 훨씬 향상되었다. 2개의 모듈로 재순환(5 pass)후 염료폐수 내의 염농도는 990 mg NaCl/l로 감소하였다. 다만 최종 재순환시 염제거 효율이 저하(30%)된 이유는 염료폐수 내 함유된 염의 농도가 저하되었고, 또한 막의 안쪽으로 삼투압에 의해 탈거수가 유입되어 염료폐수가 희석되어 막 안쪽과 바깥쪽의 염의 농도구배(concentration difference)가 감소하였기 때문으로 사료된다. 따라서, 이러한 시스템을 실제 공정에 적용시, 2개 이상의 막모듈을 직렬로 연결하여 사용하면 보다 향상된 염제거 효율을 나타낼 것으로 기대된다.

탈거수로 유출되는 염료의 손실율은 0.023%에서 0.073%로 증가하였지만[Fig. 8(b) 참조], 이 때의 염료의 농도는 0.4-0.5 mg/l로서 극미량이 막 외부로 빠져나오고 있기 때문에 탈거수에 의한 2차오염(secondary pollution)이 발생되지 않는다.

4-2-3. 막의 수명

역확산장치에 사용된 표면처리한 막의 효율성은 실험이 진행되는 동안 경계층의 손상으로 인하여 분리비가 저하된다. 이러한 막을 사용할 때 일정압력에 의한 플럭스 측정(pressure test)을 통하여 이용 시간에 따른

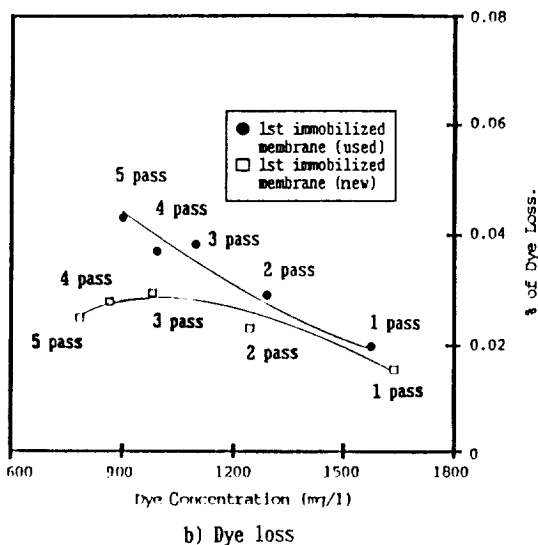
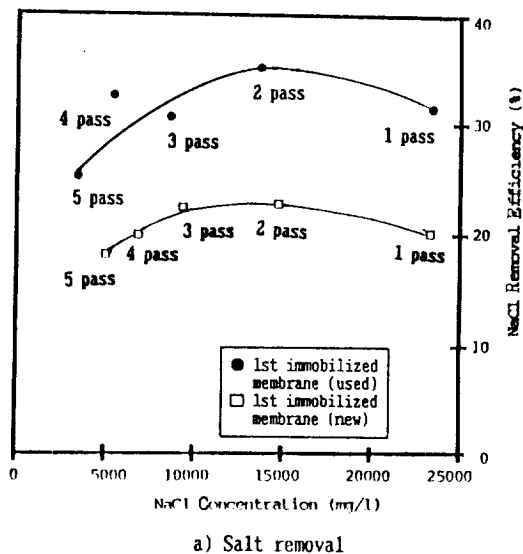


Fig. 9. The efficiencies of used and new membranes.

막의 효능 저하를 간접적으로 측정할 수 있다. 즉, 막 내부로 증류수를 200 ml/min의 유속으로 하향 공급하고 하향측면에 밸브를 설치하여 막 내부의 압력(back pressure)을 40 kPa로 조절한 다음에 막 외부로 유출되는 물의 플럭스를 측정하는데 그 결과를 Table 3에 기술하였다. 기존의 막에 표면처리를 하지 않은 경우(unmodified)는 0.99-1.02 l/m²/hr가 유출되어 비교적 많은 양이 막외부로 빠져 나왔다. 이에 반하여 표면 처리된 경우(1st immobilized membrane)는 0.27-0.32 l/m²/hr로 감소하였는데, 표면 처리된 막의 경계층에 의하여 막에

Table 4. The separation factors obtained with re-immobilized membrane($Q_{F,i} = 100$ ml/min, feed concentration : dye = 1,380 mg/l, NaCl = 23,700 mg/l)

| $Q_{W,i}$ ml/min | Dye loss ^a % | NaCl rem. eff. ^b % | Sep. fac. ^c |
|---------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------------|
| 105 | 0.006 | 16.2 | 2,698 |
| 193 | 0.01 | 24.2 | 2,240 |
| 309 | 0.02 | 25.4 | 1,696 |
| 409 | 0.02 | 28.2 | 1,740 |
| 495 | 0.02 | 31.5 | 1,802 |
| 589 | 0.02 | 31.5 | 1,866 |
| 685 | 0.02 | 34.2 | 1,651 |

$$^a \text{Dye loss}(\%) = \frac{C_{W,o}(\text{mg/min})}{C_{F,i}(\text{mg/min})} \times 100$$

$$^b \text{NaCl removal efficiency} \% = \frac{(C'_{W,o} - C'_{W,i})(\text{mg/min})}{C'_{F,i}(\text{mg/min})} \times 100$$

^c Separation factor : the ratio of NaCl removal efficiency to dye loss.

의한 저항이 증가되었음을 보여주고 있다. 약 8-9시간의 실험을 이행한 후 플럭스는 0.43-0.46 l/m²/hr로 증가하였는데 이는 역확산이 진행됨에 따라 경계층이 손상되었음을 나타낸다. 그러나 이미 사용한 막을 재처리(re-immobilization)하였을 때에는 0.19-0.23 l/m²/hr로서 처음 처리한 경우보다 오히려 플럭스가 감소하였는데 이는 이미 표면처리된 경계층이 seed 역할을 하여 표면처리가 강화되었음을 의미한다.

막의 수명을 측정하기 위하여 40시간 정도 역확산 실험을 한 후의 염 및 염료의 제거율 변화를 Fig. 9에 표시하였다. 5회의 재순환에서 약 25-32%의 염제거율을 나타내고 있으나[Fig. 9(a) 참조], 염료에 대한 손실율은 0.02-0.04%로 초기보다 높은 손실율을 나타내고 있었다[Fig. 9(b) 참조]. 그러나 Table 4에 기술한 바와 같이 재처리한 막의 경우는 1회 통과시 16.2-34.2%의 염제거율과 0.006-0.02%의 염료손실율을 보였다. 이는 앞서 언급한 1회 표면처리한 결과(Table 2 참조)와 비교하여 보면 다소 저하된 값을 보였지만, 분리계수는 1,700-2,700으로 오히려 향상되었다. 이것은 재처리할 경우 무기결정층이 보다 견고히 형성되어 1차 표면처리 때보다 막의 세공크기가 더 감소되므로 염이나 염료 모두 투과도가 저하되기 때문이다. 또한 제 2절에서 논의한 역확산의 분리메카니즘 중 용해도의 차이에 의한 효과가 보다 견고한 무기결정층에 의하여 더욱 커지므로 분리계수가 향상되었음을 알 수 있다. 결국 탈거수로 유출되는 염료의 농도와 방류수 기준치를 고려하여 막에 대한 재표면처리 시기를 결정해야만 한다.

Table 5. The variation of U_o with change of feed and stripping water flowrates($Q_{F,i}=X$ ml/min, $Q_{W,i}=2X$ ml/min)

| $Q_{F,i}$ ml/min | $U_{o,dye}$ l/m ² /hr | $U_{o,NaCl}$ |
|---------------------|-------------------------------------|----------------------|
| 100 | 0.9 | 4.4 |
| 200 | 1.6 | 7.2 |
| 300 | 1.9 | 8.5 |
| 400 | 2.0 | 9.0 |
| extrapolation | 2.1 ($U_{M,dye}$) | 9.4 ($U_{M,NaCl}$) |

4-2-4. 수학적 모델을 이용한 염과 염료의 막투과 계수(U_M)의 계산

유입되는 염료폐수의 유속을 탈거수의 유속의 2배로 하여, 표면처리한 막의 한계 압력(100 kPa)이 초과되지 않는 범위까지 허용하였다. Table 5는 실험을 이행하여 얻은 염과 염료에 대한 여러 가지 매개변수들로서, 이미 앞에서 언급한 모델식 (1)과 (3)을 이들에 적용시켜 각각의 매개변수들을 단계별 유속의 증가에 따라 구하였다. 유속이 증가할수록 염과 염료의 총괄물질전달 계수(U_o)는 염의 경우 4.4 l/m²/hr에서 9.0 l/m²/hr, 그리고 염료는 0.9 l/m²/hr에서 2.0 l/m²/hr로 각각 증가하였다. 각 단계별 유속의 증가에 대한 총괄물질전달 계수의 증가폭은 점점 둔화되었는데, 염료의 경우 증가폭이 더욱 적음을 알 수 있었다. 이것은 유속을 증가 시킴으로써 전단력(shear rate)이 높아져 막 양쪽 표면의 경계층의 두께가 더욱 얇아지기 때문에, 막 양쪽과 바깥쪽 표면의 경계층에서 염과 염료에 대한 U_{L1} 과 U_{L2} 가 극대화 되었음을 의미한다.

따라서 앞에서 언급한 식 (3)을 통하여 $1/U_{L1}$ 과 $1/U_{L2}$ 를 소거시킬 수 있었으며, 이와 같은 유속의 증가에 대하여 염과 염료에 대한 막 투과도는 아무런 영향을 받지 않기 때문에 각 물질에 대한 U_M 값을 구할 수 있었다. 그러나, 막의 한계압력 내에서 실험을 했기 때문에 염과 염료의 한계치에 도달할 수 없었으므로 곡선을 외연장하여 $U_{M,dye}$ 와 $U_{M,NaCl}$ 을 구하였다. 염료에 대한 막 투과도는 2.1 l/m²/hr이고, 염의 경우는 9.4 l/m²/hr로서 염료에 대한 염의 막 투과도에 대한 분리비($U_{M,NaCl}/U_{M,dye}$)가 4.5로 앞서 실험을 토대로 구한 분리 계수(separation factor)가 1,200-2,300의 큰 수치를 보이는 점과 비교하여도 기존의 증공사막을 표면처리하여 생긴 경계층은 염과 염료에 대한 상대적 분리율이 크다는 것을 알 수 있었다.

5. 결 론

지금까지 기술한 바와 같이 역확산을 이용한 고농도

의 염을 함유한 염료폐수의 전처리에서 얻은 연구결과는 다음과 같다.

(1) 적응과정을 거치기 전에 염의 충격부하(2,000, 6,300, 10,000 mg NaCl/l)를 가한 회분식 활성 슬러지 실험에서는 실험초기 지연기가 발생되었으며 특히 10,000 mg NaCl/l 농도에서는 세포파괴가 일어나 오히려 용존 COD의 증가현상이 일어났다.

(2) 적응과정을 거친 후 저염의 환경(2,000 mg NaCl/l)에서는 60%의 COD 감소와 285 mg/l의 MLSS 증가를 보여 비교적 안정된 기질분해와 미생물의 성장 과정을 나타냈다. 그러나 고염의 환경(6,300, 10,000 mg NaCl/l)에서는 실험초기에 아직도 지연기가 존재하는 등 COD 제거 측면에서도 각각 35%, 22% 밖에 나타내지 못하였으므로 염료폐수의 생물학적 처리효율에 염의 농도가 중요한 영향을 미침을 알 수 있었다.

(3) 역확산에 의한 염제거는 짧은 체류시간(30초 이하)에도 1회에 20%의 염제거율을 보였다. 분리계수는 작동조건에 따라 1,200-2,300으로 염의 선택적 제거가 높았으며, 염료 손실율은 0.01-0.03%로 방류수 수질기준 이하였다.

(4) 막모듈 하나의 염제거율이 20%인 것에 비하여 막 2개를 직렬로 연결한 경우 염제거율은 40%로서 역확산장치의 실제에서 여러 개의 막 모듈을 직렬로 연결하는 것이 보다 경제적이었다.

(5) 분리기능이 저하된 막을 재처리하였을 경우 오히려 분리비가 작동조건에 따라 1,700-2,700으로서 분리비가 향상되어 막의 재이용이 가능했다.

(6) 수학적 모델을 이용한 이론식으로부터 계산된 염에 대한 막의 물질전달계수는 9.4 l/m²/hr이고, 염료는 2.1 l/m²/hr이었다.

NOMENCLATURE

- $C_{A/m}$: log mean concentration difference [g/l]
- C_{avg} : mean concentration of species A on both sides of the membrane [mg/l]
- C : concentration of dye [mg/l]
- C' : concentration of NaCl [mg/l]
- D : diffusivity [cm²/sec]
- J_1, J_2 : fluxes of species 1 and 2 [g/m²/hr]
- N_A : flux of solute A passing through the membrane [g/m²/hr]
- Q : flow rate [ml/min]
- U_{L1} : liquid film mass transfer coefficient inside the membrane [l/m²/hr]
- U_{L2} : liquid film mass transfer coefficient outside the membrane [l/m²/hr]

U_M : membrane permeability [$l/m^2/hr$]
 U_o : overall mass transfer coefficient [$l/m^2/hr$]
 V : osmotic water flux [$l/m^2/hr$]

Subscripts

F : feed
 i : in
 o : out
 W : water

REFERENCES

- Gaudy, A. and Gaudy, E.: "Microbiology for Environmental Scientists and Engineers", McGraw Hill, New York, NY(1980).
- Shaul, G. M., Barnett, M. W. and Dostal, K. A.: Proceedings of the 37th Industrial Waste Conference, Purdue Univ., Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc., 677(1983).
- Porter, J. J. and Snider, E. H.: *J. WPCF*, **48**(9), 2198(1976).
- Kashiwaya, M. and Yoshimoto, K.: *J. WPCF*, **52**(5), 999(1980).
- Lawton, G. M. and Eggert, C. V.: *Sew. and Ind. Wastes*, **29**(11), 1228(1957).
- Mills, E. V. and Wheatland, A. B.: *Wat. and Waste Trt.*, **9**(4), 170(1962).
- Ludzack, F. J. and Noran, D. K.: *J. WPCF*, **37**(10), 1404(1965).
- Gotaas, H. B.: *Sew. Works J.*, **21**(9), 818(1949).
- Stewart, M. J., Ludwig, H. F. and Kearns, W. H.: *J. WPCF*, **34**(11), 1161(1962).
- Doudoroff, M.: *J. Gen. Physiol.*, **23**, 585(1940).
- Burnett, W. E.: *Wat. and Sew. Works*, **Mar.**, 69(1974).
- Poon, C. P. C. and Mikuki, W. J.: *Wat. and Sew. Works*, **Feb.**, 62(1978).
- Poon, C. P. C. and Mikuki, W. J.: *J. WPCF*, **51**(3), 601(1979).
- Kinner, N. E. and Bishop, P. L.: *J. Env. Eng. Div., Proceedings of the ASCE*, **108**(EE4), 650(1982).
- Klemetson, S. L. and Lang, M. E.: *J. WPCF*, **56**(12), 1254(1984).
- McCarty, P. L. and McKinney, R. E.: *J. WPCF*, **33**(4), 399(1961).
- McCarty, P. L. and McKinney, R. E.: *J. WPCF*, **33**(3), 223(1961).
- Kugelman, I. J. and McCarty, P. L.: *J. WPCF*, **37**(1), 97(1965).
- Kincannon, D. F. and Gaudy, Jr., A. F.: *J. WPCF*, **38**(7), 1148(1966).
- Kincannon, D. F. and Gaudy, Jr., A. F.: *Biotech. and Bioeng.*, **X**, 383(1968).
- Servizi, J. A. and Bogan, R. H.: *J. WPCF*, **36**, 607(1964).
- Kessick, M. A. and Manchen, K. L.: *J. WPCF*, **48**(9), 2131(1976).
- Hockenbury, M. R., Burstein, D. and Jamro, E. S.: Proceedings of 32nd Industrial Waste Conference, Purdue Univ., West Lafayette, Indiana, **May**, 56(1977).
- Ward, D. W. and Brock, T. D.: *Appl. and Environm. Microbiol.*, **Feb.**, 353(1978).
- Lee, C. H., Johnson, R. A. and Lefevre, M. S.: The Symposium on Polymer Membrane Technology, KAIST, Korea, **Mar.**(1989).
- Goodworth, F. H. and CO. PTY LTD: Desaltec Division of Ravel Investments Pty. LTD., Sydney, Australia(1982).
- Johnson, R. A., Ness, J. N., Hsu, D., Sloane, G. E. and Maritsugu, T.: Mill Technology Division, **Apr.**(1984).
- Scott, D.: Proceedings of the International Technology Symposium, Sydney, Australia, **Oct.**(1985).
- Sangkanparan, H., Linaya, C. and Mahmud: The 3rd ASEAN Workshop on Membrane Technology, Singapore, **Apr.**(1986).
- Lefebvre, M. S. M. and Robins, R. G.: CIM 15th Annual Hydrometallurgical Meeting, Vancouver, Canada, **Aug.**(1985).
- Van-Oss, C. J. and Hirsch-Ayalon, P.: *Sci.*, **20**, 93(1984).
- Ayalon, A.: *J. Memb. Scien.*, **129**, 1365(1959).
- Ortmann, R. and Woermann, D.: *React. Polym.*, **2**, 133(1984).
- Lim, S. L., Fane, A. G. and Fell, C. J. D.: The 7th World Congress of Food Science and Technology Symposium on Membrane Technology in Food Processing, Singapore, **Sep.**(1987).
- Lau, S. L. J., Johnson, R. A. and Lefebvre, M. S.: IMTEC'88, H34-38, Sydney, Australia, **Sep.**(1988).
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th Ed., American Public Health Association(1985).
- Cripps, J. M. and Jenkins, D.: *J. WPCF*, **36**(10), 1240(1964).

38. Burns, E. R. and Marshall, C.: *J. WPCF*, **37**(12), 1716(1965).
39. 염료편람, 유기합성화학협회편, 동경, 354(1970).
40. Lee, H. B.: 인하대학교 대학원 토목공학과 석사학위논문, Feb.(1983).
41. Chung, T. H. and Lee, J. B.: *Seoul Nat. Univ. Eng. Rep.*, **16**(1), 55(1984).
42. Kwon, H. H. and Lee, C. H.: *J. Eng. Res.*, **23**(1), 57(1991).