

## 論 文

## 정수처리용 최적분리막 선정을 위한 수질 비교

## Comparison of Filtrate Quality to Select the Optimum Membrane for the Water Purification Process

박세호\* · 최상일\* · 김형수\*\* · 황용우\*\*\*

Se-Ho Park\* · Sang-il Choi\* · Hyung-Soo Kim\*\* · Yong-Woo Hwang\*\*\*

## Abstract

This study was conducted to investigate how the pore sizes of MF and UF membranes affected the removal efficiencies. The experimental results were compared with those obtained from the existing sand filter to select the optimum membrane. Turbidity of the raw water was adjusted to 10, 30, 50, 100, and 200NTU. The removal efficiencies of the turbidity and SS were nearly 100% for all membranes applied. Not much differences in the removal efficiencies of dissolved organics were also found. Thus, MF membrane with pore size  $0.1\mu\text{m}$  was selected to obtain satisfactory removal efficiencies of turbidity and bacteria. Permeable flux was also considered.

The  $0.1\mu\text{m}$  MF membrane system was operated in the treatment plant to compare the results with those obtained from the existing sand filter. Turbidity, SS,  $\text{KMnO}_4$  consumption, and number of coliform were chosen to be compared. Because there were not much differences in the quality of the treated water, the existing coagulation-sedimentation-filtration process might be replaced and upgraded by simpler membrane process.

## 1. 서 론

이미 차세대 수처리 기법으로 그 가능성을 인정 받고 있는 막분리 방식은 단순한 고액분리 기능의 차원을 넘어 수중의 용존 유기물,

미량 유해 물질, 그리고 이온성 물질의 제거까지 가능한 기능을 갖추고 있다. 특히, 정수 처리용 공정으로의 막분리 방식은 그동안 여러 연구자들에 의해, 약품을 주입하지 않거나 소량의 응집제만을 사용하더라도 운전이 가능하며, 갑작스런 유입수의 수질 변동에도 불구하고 탁도와 같은 미립자, 대장균 등의 높은 제거 성능을 나타낼 수 있다는 것이 검증되어 왔다. 1), 2), 3), 4)

그러나 분리막의 공경이 작아지면 동시에 제

\* 광운대학교 환경공학과

\*\* 성균관대학교 토목공학과

\*\*\*인하대학교 환경공학과

거 가능한 대상 물질의 수도 많아지고 제거 효율도 상승하지만 상대적으로 투과량이 적어지는 특성때문에 단일 막분리 시스템만으로는 처리는 아직도 기술적으로나 경제적으로 무리인 상태이다. 따라서 최적의 막분리 시스템과 후속의 고도처리 공정과의 조합은 필수적이고, 따라서 분리막에 따른 투과량과 투과 수질을 검토함으로써 최적의 투과량과 제거능을 유지하기 위하여 전체 목표 수질중 막분리 시스템에서 제거되는 부분과 후속의 고도처리 공정에서 제거되는 부분을 명확히 하지 않으면 안된다.

본 연구는 국내의 원수를 대상으로한 경우에 이와 같은 문제를 해결하기 위한 기초적인 자료를 구하기 위하여, 여러 가지 공경의 막을 선별하여 분리막의 공경별로 제거 효율을 알아보고 기존의 모래여과를 거친 처리수와 비교하여 봄으로써 가장 적합한 분리막을 선정하는 실험을 행하였다. 또한, 제탁만을 위한 시스템으로 유망한 0.1 $\mu\text{m}$  정밀여과막 시스템을 실제 정수장에서 운전하여 그 투과수와 모래여과수와의 수질을 비교하여 보았다.

## 2. 실험 방법 및 장치

### 2.1 공경별 투과 실험

실험에 사용한 원수는 팔당 원수를 사용하는 정수장의 착수정에서 탁도 3NTU, SS 4mg/l인 원수를 막분리 시스템으로 장기간 농축하여 탁도 10, 30, 50, 100, 200(NTU)으로 조정후 사용하였다. 분리막은 분획 분자량 5만, 10만, 30만, 100만의 한외여과막과 pore size 0.05 $\mu\text{m}$ , 0.1 $\mu\text{m}$ , 0.22 $\mu\text{m}$ 의 정밀여과막을 사

용하였다. 표 1은 실험에 사용한 분리막의 공경과 재질을 나타낸 것이다.

위의 조건에 따라서 각각의 탁도별로 Sterlizing Stainless 90mm Filter Holder에 분리막을 넣고, Dispensing Pressure Vessels에는 해당하는 원수를 채워 넣은 후, 현탁 물질의 침전이 최소화되도록 혼합하여 주고 질소 가스로 압력을 2~4kgf/cm<sup>2</sup>로 유지하면서 단시간에 여과하였다. 원수의 탁도를 저탁도에서 고탁도로 조정하면서 실험을 행하였다.

### 2.2 정수장에서의 실험 장치

실험 장치는 무인자동화운전이 가능하도록 설치하였다. 착수정으로부터 막처리 수조로의 유입수 공급은 유입펌프와 연결된 level sensor를 장착하여 일정한 수위가 되도록 하였다. 운전은 분리막과 연결된 흡입펌프에 의하여 일정량의 투과수를 흡입해내는 방식으로 운전되며, 흡입과 정지를 반복적으로 수행할 수 있도록 PLC제어를 하였다. 특히, 정지시 분리막 내부를 대기압과 같은 상태로 만들어주기 위해서 Solenoid valve를 막과 흡입펌프 사이에 설치하고 처리수로 하여금 충수를 실시하였다. 막세정방식은 공기포요동세정으로 하였으며, 여과

표 2. 분리막의 사양

항 목	특 징
막 재질	폴리에틸렌
막 형태	외압식 중공사막
pore size	0.1 $\mu\text{m}$
유효 막면적	0.5m <sup>2</sup>
내경	280 $\mu\text{m}$
외경	350 $\mu\text{m}$

표 1. 분리막의 공경과 재질

MF (materials)	UF (materials)
0.22 $\mu\text{m}$ (Mixed Cellulose Acetate and Nitrate)	1MDalton(Regenerated Cellulose)
0.10 $\mu\text{m}$ (Mixed Cellulose Acetate and Nitrate)	300KDalton(Regenerated Cellulose)
0.05 $\mu\text{m}$ (Mixed Cellulose Acetate and Nitrate)	100KDalton(Regenerated Cellulose)
	50KDalton(Poly Sulfone)

표 3. 수질 분석 방법

측정 항목	비고	단위	측정 방법
탁도		NTU	기기분석법
SS		mg/l	유리섬유여지법
TOC		mg/l	기기분석법
과망간산칼륨소비량(KMnO <sub>4</sub> )		mg/l	적정법
대장균		개/l	평판배양법

방식은 에너지면에서 높은 효율을 가지는 Dead-End Filtration 방식을 사용하였다. 또한, 일정 시간 가동 후에 흡입 압력이 한계(-60kPa)에 도달하면 flux가 감소되므로 약품 세정을 실시하였다. 표 2에 제탁용으로 사용된 분리막의 사양을 나타내었다.

### 2.3 수질 측정 방법

본 연구에서는 팔당호수를 사용하는 정수장의 착수정 원수와 급속모래여과지의 유출수, 그리고 막투과수를 대상으로 하였다. 막투과수와 급속모래여과지의 유출수는 동일한 시기에 채수하였다. 특히, 막시스템은 10분 여과, 2분 정지(세정 포함)의 조건으로 운전되기 때문에 막투과수는 정지시간 2분 동안 유출되지 않으므로 세정직후 5분 간격으로 채수구를 통하여 채수하였다. 표 3에 본 연구에서 사용한 수질 분석 방법을 나타내었다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 공경별 투과 실험

사용한 MF, UF막을 비교 검토한 결과, 모두 탁도 및 SS의 제거율이 100% 가까이 나타났다. 그러나, 용존유기물의 경우에는 투과수의 TOC를 이용한 분석에 의하면 유기물 제거 측면에서 예상과는 달리 한외여과막과 정밀여과막 간에 큰 차이를 나타내지는 않았다. 한외여과막은 콜로이드와 고분자 유기물이 주제거 대상이기 때문에 실험에 사용한 한외여과막의 분획분자량을 고려하면 정밀여과막 보다는 훨

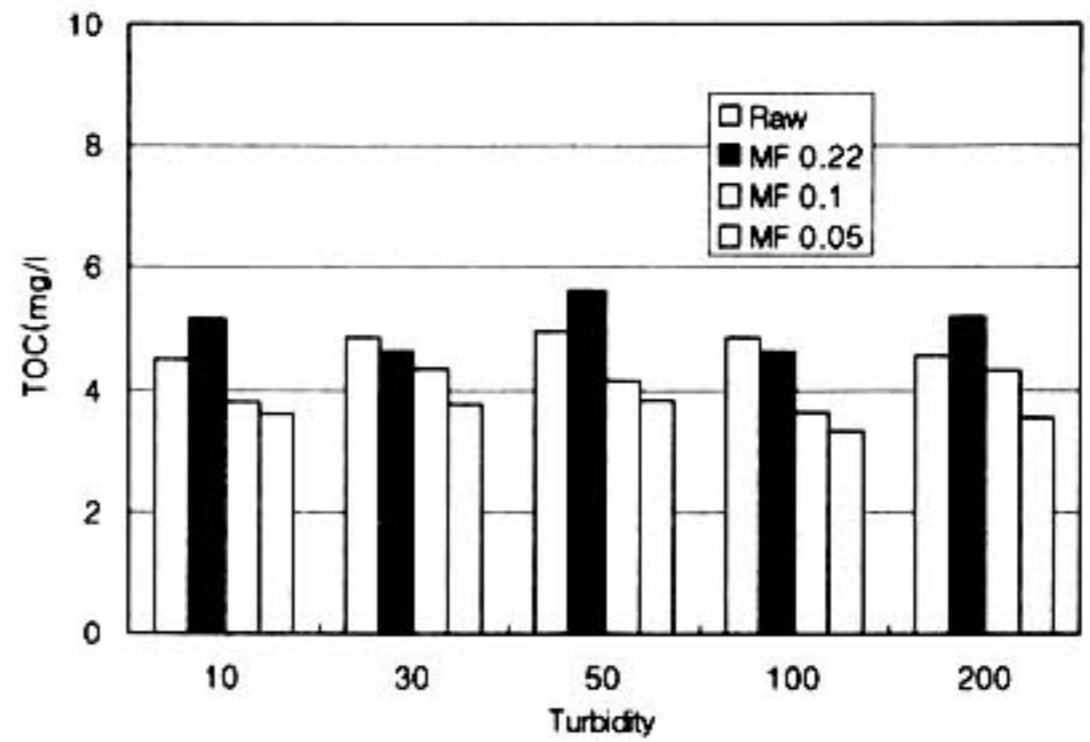


그림 1. MF막의 공경별 TOC 제거

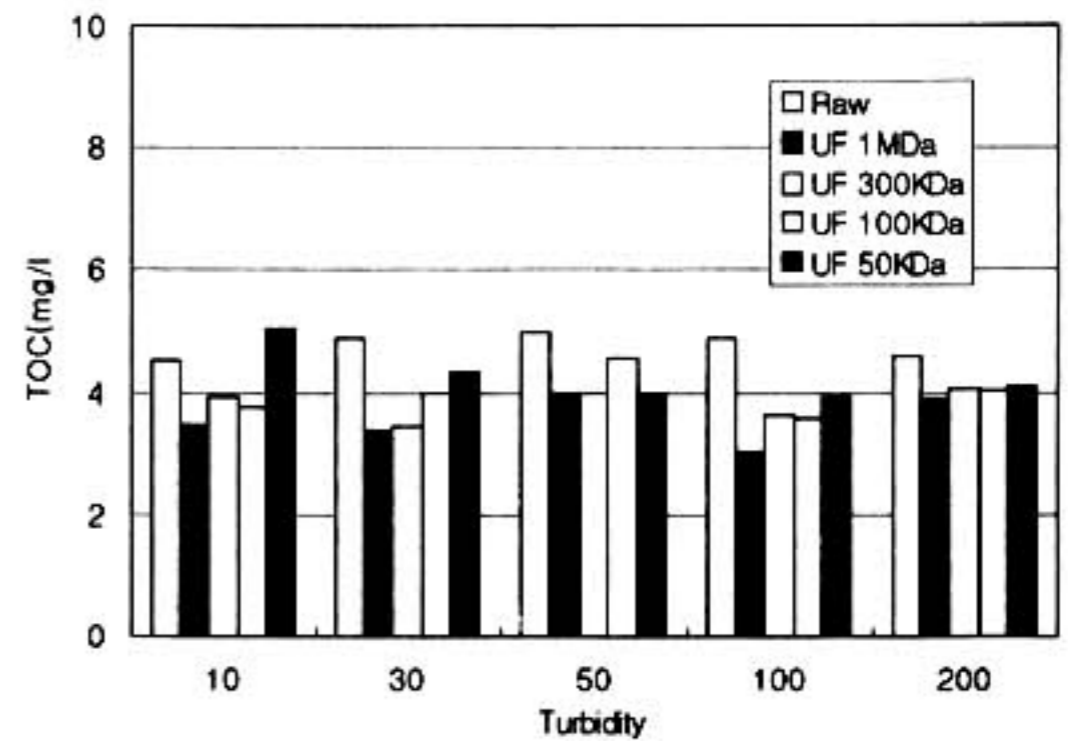


그림 2. UF막의 공경별 TOC 제거

씬 좋은 유기물 제거능을 나타낼 것이라고 예상하였지만 큰차이는 나타나지 않았다. 정밀여과막은 콜로이드, 부유물질은 물론 세균도 제거시킬 수 있으며, 철과 망간도 불용성으로 되면 제거할 수 있으므로 주된 연구 목적인 현탁물질의 제거와 높은 투과flux의 확보를 목표로 하는 지표수를 이용한 상수처리용 막분리 시스템은 완벽한 현탁물질의 제거와 동시에 가능한 많은 투과수를 얻을 수 있는 정밀여과막을 이용하는 것이 타당하다고 판단되었다. 따라서 현탁물질의 제거, 일반세균의 안전한 제거, 그리고 충분한 투과flux의 확보를 고려하여 pore size 0.1 $\mu$ m의 정밀여과막을 선정하였다. 또한, 대용량을 콤팩트한 설비로 처리하기 위한 시스템의 개발에 적합한 가장 큰 단위부피당 유효막면적을 가지고 있는 중공사(Hollowfiber) 모

들을 선정하였다. 그림 1과 2는 MF막과 UF막의 공경별 실험에 의한 TOC 제거에 대한 결과를 나타낸 것이다.

### 3.2 탁도와 SS의 제거

원수(착수정)의 수온은 17~20°C로서 거의 변하지 않았으며, pH는 7.5~7.8을 유지하였다. 탁도와 SS를 현탁 물질의 제거능 지표로서 측정하였다.

원수의 탁도는 저탁도일 때 4.0~4.8NTU, 고탁도일때는 80NTU 이상을 나타내었으며, 응집·침전·여과수의 탁도는 < 0.1NTU, 막투과수의 탁도는 < 0.2NTU로서 각각 98.7~98.9%, 97.5~99.9%의 제거효율을 보였는데, 고탁도일때에도 평상시와 마찬가지로 높은 제거효율을 유지하는 것이 특징이라고 볼 수 있다. SS는 원수에서 일반적으로 6.5~25mg/L였으나, 응집·침전·여과수와 막투과수에서 모두 제거 되었다.

따라서, 0.1µm 중공사막을 가진 흡입여과시스템은 응집제를 첨가하지 않더라도 높은 제거성능을 보였음이 판명되었다.

### 3.3 KMnO4 소비량

표 4는 KMnO4 소비량의 결과를 나타낸 것이다. 이 결과에서 보면, 막투과수에서의 처리

효율이 응집·침전·여과수에서의 처리 효율보다 오히려 낮게 나왔으나, 막투과수에서의 KMnO4 소비량은 응집처리 없이 0.1µm 중공사막을 가진 단일 막여과만으로도 비교적 만족할만한 결과를 보였다는 것을 알 수 있다. 막투과수의 평균 제거율은 초기 68%에서 점차적으로 증가하여 30일 후에는 81.5%까지 상승하였는데, 이러한 결과를 나타내는 것은 분리막이 어느 정도의 오염을 일으킨 상태가 되어 오염 유발 물질들에 의한 얇은 층이 형성되어 0.1µm의 분획공경으로는 처리하기 어려운 KMnO4 소비량의 유발 물질이 제거되었기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.4 대장균의 제거

일반적으로 본 실험에서 사용한 0.1µm의 막을 사용하면 이론적으로는 대장균을 모두 제거할 수 있는 것으로 볼 수 있는데, 막처리후 투과측의 관로에서 미생물이 발생할 수도 있으며, 공칭분획경은 보통 90% 분획값을 가지므로 공칭분획경보다 큰 입자도 다소 투과수에 나타날 수 있다는 것을 염두에 두어야 한다.

표 5는 운전 시간에 따른 대장균 제거 효율의 결과를 나타낸 것으로, 막투과수에서의 제거 효율이 약간 높게 나타났다. 이러한 실험 결과로 보면 막투과수에서는 일정한 제거효율

표 4. 원수(착수정), 응집·침전·여과수, 막투과수의 KMnO4 소비량

측정 대상수	여과시간(분)	가동시간 10일	가동시간 20일	가동시간 30일
원수 (착수정)	0분	5.7	6.0	6.7
	5분	6.1	6.5	7.0
	10분	6.3	6.3	7.2
	15분	6.0	6.3	6.9
막투과수	0분	1.8	1.7	1.4
	5분	1.5	1.5	1.3
	10분	1.5	1.3	1.3
	15분	1.6	1.5	1.1
	평균제거효율	72.4%	75.9%	81.5%
비고		응집·침전·여과수의 수질: 0.05~0.3mg/L 응집·침전·여과수의 제거효율: 95~99%		

표 5. 원수(착수정), 응집·침전·여과수, 막투과수의 대장균수(가동 10, 20, 30일)

가동시간(일) \ 비고	여과시간(분)	원수 대장균 농도(개/mL)	투과수 대장균 농도(개/mL)	제거효율(%)
10	0	460	2	99.5
	5	480	1	99.7
	10	500	0	100
	15	480	0	100
20	0	530	1	99.8
	5	523	1	99.8
	10	546	0	100
	15	502	0	100
30	0	745	0	100
	5	753	0	100
	10	722	0	100
	15	733	0	100
비 고		응집·침전·여과수의 제거효율과 대장균수 99.5~99.7%(2~4개/mL)		

을 가지므로, 막여과의 대장균 제거에 대한 높은 안전성은 보장되었다고 생각할 수 있다. 따라서 실제 공정에 도입시 대장균이 완전 제거되지는 않으나, 일반적으로 염소 소독이 후처리에 따르므로, 전체 공정면으로 보면 크게 기여할 것으로 보인다. 또한 10일 간격으로 측정된 결과, 처리 효율이 약간씩 상승한 것에서  $KMnO_4$  소비량과 마찬가지로 막표면에 얇은 층의 형성이 대장균수의 제거에 영향을 미쳤음을 알 수 있었다.

### 3.5 여과 저항의 분포

$KMnO_4$  소비량과 대장균의 제거율이 장기간 운전을 계속함에 따라 조금씩 상승하는 것을 알 수 있었다. 이것은 막면이나 막내부에서 오염물질들이 축적됨에 따라 흡착되거나 공경이 작아지기 때문이라고 생각되어졌다. 따라서 막에서 여과저항을 유발하는 물질에 대한 분석을 실시하였다. 그 결과 그림 3과 같이 66%가 cake층이었으며 gel층, 유기물, 금속류의 순서로 여과 저항이 분포하고 있음을 알 수 있었다.

측정 방법은 전체의 여과 저항(막간 차압으

로 측정되었음)에서 ① 깨끗한 물로 씻고 나서, ② 스폰지로 막면을 깨끗이 닦고, ③ 차아염소산나트륨으로 약품 세정을 한 후, 마지막으로 ④ EDTA로 약품 세정을 하여 각각의 세정을 마칠 때마다 여과 저항을 측정하여 맨 값을 각각 cake층에 의한 여과 저항, gel층에 의한 여과 저항, 내부 폐색 중 유기물에 의한 여과 저항, 그리고 금속 성분에 의한 여과 저항이라고 간주하였다. 그러나 각각의 물질에 대한 정성분석 및 정량 분석은 실시하지 못하였고 다만 전체 여과 저항중에서 차지하는 비율

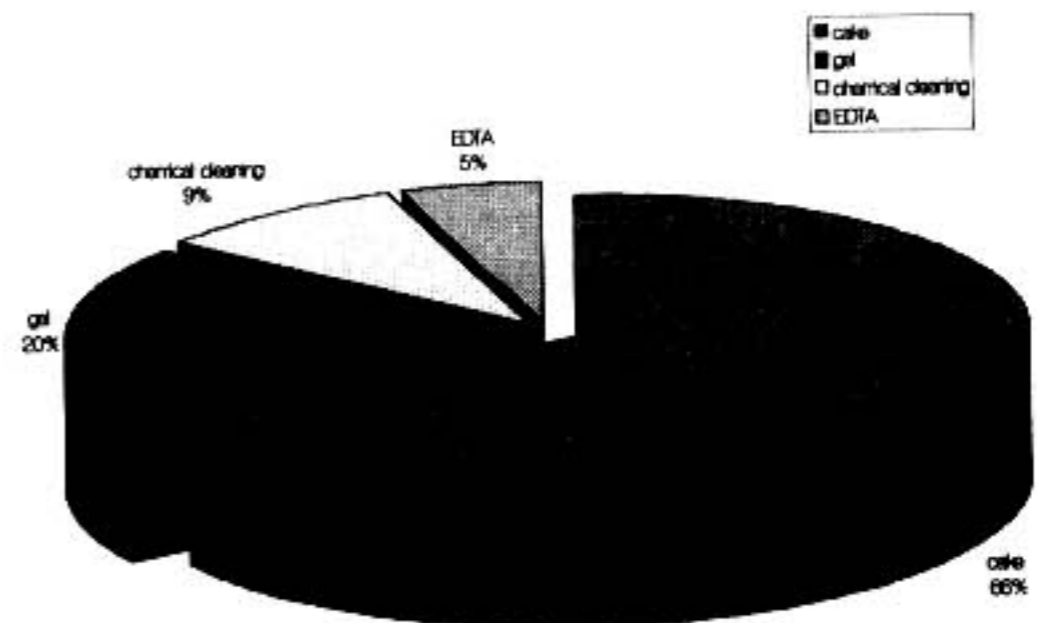


그림 3. 여과 저항 분포도

만을 나타낸 것이므로  $KMnO_4$  소비량과 대장균의 제거율이 장기간 운전을 계속함에 따라 조금씩 상승하는 이유가 어느 부분의 여과 저항에 의한 것인지는 분명하지 않으나 cake층에 의한 여과 저항의 비율이 상대적으로 높으므로 가장 큰 영향을 미쳤을 것이라고 사료된다.

#### 4. 결 론

1) 분획분자량 5만, 10만, 30만, 100만의 한외여과막과 pore size  $0.05\mu m$ ,  $0.1\mu m$ ,  $0.22\mu m$ 의 정밀여과막을 비교 검토한 결과, 모두 탁도 및 SS의 제거율이 거의 100%에 가까운 탁월한 제탁성능을 나타냈다.

2) 용존유기물의 경우에는 투과수의 TOC를 이용한 분석에 의하면 유기물 제거 측면에서 한외여과막과 정밀여과막간에 큰 차이를 나타내지는 않았다.

3) 탁도와 SS의 제거 효율은 응집처리 없이 단독 막여과 시스템만으로도 높은 제거 성능을 보였다.

4)  $KMnO_4$  소비량의 제거 효율은 응집·침전·여과 시스템보다 낮으나, 정밀여과막만의 제거 효율인 점과 운전 기간이 경과하면서 제거 효율이 상승되고 있는 점을 고려하면, 적절한 후속 공정의 도입으로 만족할 만한 수질을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

5) 대장균의 제거 효율도 99.8~100%로서 막여과에서의 대장균에 대한 높은 안전성이 인정되었고, 막면의 얇은 층의 형성으로 인하여 막투과수에서 약간의 제거 효율의 상승이 나타

남을 알 수 있었다.

6) 여과 저항의 분포를 검토한 결과, cake층에 의한 여과 저항이 약 66%로 가장 높았으며 gel층, 유기물, 금속류의 순서로 여과 저항이 분포하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 장기간 운전 후에 제거율이 상승하는 것은 cake층에 의한 영향이 가장 클 것이라고 사료된다.

#### 참고문헌

1. 藤田賢二, 渡輝海, 金子榮廣: "精密濾過膜 及び限外濾過膜による濁度, 大腸菌, ウィルス及びフミンの除去", 水道協會雜誌, Vol. 60, No. 3, pp.13-18 (1991. 3)
2. 趙奉衍, 藤田賢二: "膜分離 淨水處理에 있어서膜형상과 操作因子", 한국상하수도학회 지, 제4호, pp.16-22 (1993. 9)
3. Chudacek M.W. and Fane A.G.(1983): "The dynamics of polarization in unstirred and stirred ultrafiltration", J. of Membrane Science, 21, pp.145~160.
4. 岡崎 稔: "淨水處理への膜處理技術の導入と課題", 水道, Vol.37, No.1, pp.4~14.
5. Massoud Pirbazari et al.: "MF-PAC for Treating Waters Contaminated with Natural and Synthetic Organics", J.AWWA, Dec., 1992, pp.95~103.
6. 藤田賢二: "膜ろ過技術と上水處理", 工業用水, No.389, pp.6~16.
7. 松本幹治: "微生物の膜分離特性", 水質汚濁研究, Vol.13, No.2, pp.2~7.
8. 藤田賢二: "膜ろ過技術による淨水場の試設計", 水道協會雜誌, 第59巻第4號, pp.10-18.
9. 金炯秀: "膜分離淨水處理における膜閉塞抑制方法に関する研究", 1944, 東京大學博士學位論文.