

철염계 응집제를 사용한 전응집침전, 전염소처리와 PVDF 재질의 정밀여과 막을 조합한 막 여과 정수처리시스템 평가에 관한 연구

Performance Evaluation of MF Membrane Filtration Pilot System Associated with Pre Coagulation-Sedimentation with Iron-Based Coagulant and Chlorination Treatment

이상협^{1,*} · 장낙용² · 渡辺義公³ · 최용수¹

Lee, Sanghyup^{1,*} · Jang, Nakyong² · Yoshimasa, Watanabe³ · Choi, Yongsu¹

1 한국과학기술연구원 환경공정연구부 수질환경 및 복원연구센터

2 특허청 화학생명공학심사국 유전공학과

3 日本 國立北海道大學大學院 工學研究科 都市環境工學專攻 環境衛生工學講座

(2004년 3월 29일 접수; 2004년 9월 22일 최종수정논문 채택)

Abstract

In this research, we investigated the variation of transmembrane pressure and permeate water quality with pre coagulation and sedimentation with iron based coagulant and chlorination of feed water for PVDF (polyvinylidene fluoride) based MF membrane filtration. NaClO was fed to the membrane module with dosage of 0.5mg/L and maintained during filtration. To observe the effect of raw water, three types of raw and processed waters, including river surface water, coagulated water and coagulated-settled water, were applied. In case of river surface water, the transmembrane pressure increased drastically in 500 hours of operation. On the contrary, no significant increase in transmembrane pressure was observed for 1,200 hours of operation for coagulated water and coagulated-settled waters. The turbidity of permeate was lower than a detection limit of equipment for all raw waters. The removal efficiency of humic substances of coagulated water and coagulated-settled water was approximate ten times of that of surface river water. And, the removal efficiency of TOC and DOC was approximate two times of that of surface river water. From the results of plant operation, stable operation was maintained at 0.9m³/m² · day filtration flux through the combination of pre-coagulation and pre-chlorination. However, the water quality of permeate was the best when pre-coagulation-sedimentation process was combined with pre-chlorination.

Key words: Feed water chlorination, Pre-treatment, Iron-Silica based inorganic coagulant, PVDF MF membrane, Fouling reduction

주제어: 염소전처리, 전처리, 철-실리카계 무기고분자응집제, PVDF 정밀 여과막, 파울링 저감

*Corresponding author Tel: +82-2-958-6945, FAX : +82-2-958-5839, E-mail: Yisanghyup@kist.re.kr (Lee, S.)

1. 서 론

막 여과 공정은 미래의 수처리 기술로 주목을 받고 있다(渡辺義公, 2000; 渡辺義公, 2003). 그런데 막 여과 공정은 여과가 진행됨에 따라 여과 유속이 감소되는 파울링 문제가 막 여과 공정 확산에 가장 큰 걸림돌로 작용되고 있어 파울링 발생 억제를 위하여 다양한 연구가 진행되고 있다(Park Y. G., 2002; 張洛壩, 2001; Nilsson, 1990; Connel et al., 1999). 그 가운데 응집-침전 공정을 막 여과 전처리 공정으로 도입함으로써 막에 대한 유기물 특히 파울링 유발 물질로 알려져 있는 휴믹 성분 부하를 경감시킴으로써 파울링이 효과적으로 억제된다는 실험결과가 보고되어 있다(張洛壩, 2001). 또한 응집 공정만을 전처리로 적용하여 효과적으로 막 파울링이 억제되었다는 연구 결과도 보고되어 있다(Wiesner et al., 1989). 현재 일반적으로 사용되고 있는 막 모듈의 대부분은 고분자 재질로 만들어져 왔다. 막 모듈 재질 분야에 있어서도 연구 개발이 지속적으로 활발히 진행되어, 최근 고분자 재질의 막 모듈에 비하여 우수한 내산, 내알카리 특성과 반영구적 특성을 가진 세라믹 재질의 막 보급이 시도되고 있지만 아직 고분자 재질의 막 모듈만큼 일반화 되지는 않은 실정이다. 한편, 고분자 재질 막 모듈 개발에도 많은 발전이 진행되어 최근 산 및 알카리에 내성이 강한 PVDF(polyvinylidene fluoride) 재질의 막 모듈이 개발되었다. 이를 사용함으로써 지금까지 고분자 재질의 막 내구성에 치명적인 오존을 전처리 공정으로 도입하는 경우에도, 배오존 공정을 거치지 않고 막 모듈내 오존을 잔류시킨 상태에서 여과를 수행할 수 있는 공정이 개발되었다(Mori et al., 1998). 이로 인해 오존 및 염소와 같은 산화 공정의 전처리 공정 후, 잔류 오존 및 염소를 제거하기 위한 별도의 배오존, 배염소 공정이 필요 없게 되어 전처리 공정의 단순화가 더욱 용이하게 되어 막여과 공정이 보다 활발하게 보급될 수 있는 계기가 될 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 PVDF 재질은 내약품성은 강하지만 소수성으로 인해 표면에 유기물이 부착되기 쉬운 특성이 있다고 알려져 있다(前田勇氣, 2003). 그래서 오존 전처리에 의한 유기물 분해를 통한 막 오염 방지와 PVDF 소수성 특성에 의한 파울

링 발생 가능성을 최소화하고 하기 위하여 막 모듈 내 유기 성분을 분해할 수 있는 오존을 잔류시킨 상태에서 고탁도 표류수에 대하여 여과 운전을 진행한 연구 결과가 보고되어 있다(Mori et al., 1998; 張洛壩, 2001; Lee S.H., 2003). 연구 결과에 따르면 잔류 오존에 의해 수중에 존재하는 파울링 유발 가능 유기 성분의 분해를 통하여 막표면에 대한 축적 및 막 세공 오염이 억제되어 $5\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 의 고유속 여과가 가능하다고 보고하고 있다. 그러나 막 모듈내에 오존을 잔류시킴으로써 막 운전성은 대폭적으로 향상되고 휴믹 성분 제거율도 증가되는 결과가 관찰되었으나 TOC 제거율이 감소하고 투과수내 배수관망내에서의 미생물 재증식 지표로 유럽 일부에서 사용되고 있는 AOC(Assimilable Organic Carbon)가 증가한다고 알려져 있다(張洛壩, 2001). 따라서 본 연구에서는 오존의 높은 산화력으로 인한 투과수내 반응 부산물 증가 문제를 최소화할 수 있는 대체 가능 잔류 산화제로써 현재 정수장에서 일반적으로 사용되고 있는 염소를 막 모듈 내 잔류시켜 잔류 염소에 의한 파울링 억제 가능성을 관찰해 보았다. 또한 염소 처리 전처리 공정으로 급속혼화공정과 응집-침전 공정을 조합하여 공정 조합에 따른 효과를 관찰하였다. 본 연구에서 사용한 응집제는 현재 정수장에서 일반적으로 사용되고 있는 알루미늄염계 응집제를 대신하여 철염계 응집제를 사용하였고, 응집-침전 공정으로 공간 절약 효과와 짧은 체류 시간 내, 고액분리 특성이 우수한 분류교반고액분리장치(Jet Mixed Separator: JMS)를 적용하고, 여과 공정으로 PVDF 재질의 정밀여과막을 사용한 정수시스템에 대한 운전성 평가 및 투과수 수질 변화를 관찰하였다. 즉, 철염계 응집제를 사용한 응집-침전 전처리 공정과 막 모듈내에 염소를 잔류시킨 가운데 여과를 수행하면서 막 운전성 및 투과수 수질 변화를 관찰하였다. 그리고 투과수 유속 변화에 따른 운전성 평가도 수행하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 대상 원수 및 분리막

원수 변화에 따른 운전성 평가를 위하여 강 표류수, 급속혼화처리수 그리고 응집-침전 처리수 세 가지 원수를 사용하였다. 본 연구에 사용된 일본의 E

Table 1. 실험 기간 중 원수 수질

	최소값	최대값	평균
탁도 (NTU)	3.7	37.0	14.3
UV 260 흡광도 (1/cm)	0.048	0.153	0.079
TOC (mg/L)	1.37	6.15	2.86
DOC (mg/L)	1.24	5.22	2.54
T-Fe (mg/L)	0.53	1.71	1.04
T-Al (mg/L)	0.033	0.252	0.095
T-Si (mg/L)	12.9	21.6	14.8

Table 2. 막 세부 사양

재 질	PVDF, 중공사막 (hollow fiber)
Pore Size	0.1 μ m
모듈당 유효면적	6.31m ² /module
모듈 전장	2.160mm
여과방식	외압식, 교차흐름방식(cross flow filtration)

정수장 표류수는 해당 지역에서 휴믹 성분 농도가 비교적 높은 것으로 알려져 있다. 실험 기간 동안 원수 수질을 Table 1에 나타내었다.

본 연구에 사용된 분리막은 염소에 강한 내구성을 가지며 현재 정수처리 공정에서 많이 사용되고 있는 PVDF 재질의 정밀 여과막(Microfiltration Membrane: MF Membrane)을 사용하였다. 사용된 분리막 사양은 Table 2와 같다.

2.2 철계 응집제 PSI(Poly Silicato Iron) 및 주입량 결정

현재 대부분의 정수장에서 사용되고 있는 알루미늄염계 응집제의 경우, 알쯔하이머 병 유발 가능성에 대하여 많은 연구에서 보고되고 있다(黑田洋一郎, 1998, 1999). 이에 대한 대안으로 철-실리카계 무기고분자 응집제인 PSI(Poly Silicato Iron: 水道機工(日本))를 적용해 보았다. PSI는 중합규산이 가교작용을, 철염이 하전중화작용을 발생한다고 보고하고 있다(海老江邦雄 등, 2001). 중합 규산의 한 가지 형태인 활성실리카는 효과적이고 무해한 응집보조제로서 오랫동안 광범위하게 수처리 공정에 사용되어 왔다. 이것을 안정한 형태의 200,000~500,000 정도 분자량의 고중합도 물질로 생산할 수 있는 방법이 개발되었고(Watanabe et al., 1998a), 이 물질에 하전중화작용을 위한 철염을 혼합한 형태의 응집제가 본 연구

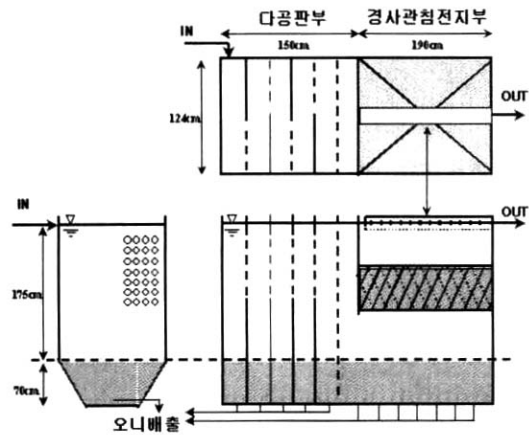


Fig. 1. 급속교반고액분리장치(Jet Mixed Separator: JMS).

에 사용된 PSI이다. 응집제 주입 농도 및 최적 pH 범위는 Jar Test를 수행하여 결정하였다. 그 결과, pH는 6.7 부근, 주입농도는 10mg/L의 조건에서 최적의 응집 조건이 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 본 연구에서는 실험 기간 동안 원수의 pH가 6.56~7.59 사이를 유지하여 원수의 pH 조정은 별도로 수행하지 않았다.

2.3 응집-침전 실험 장치(급속교반고액분리장치: JMS(Jet Mixed Separator))

전처리인 응집-침전 장치로는 급속교반고액분리장치(JMS: Jet Mixed Separator)를 사용하였다. 급속교반고액분리장치는 기존의 급속혼화, 플록형성 및 응집-침전 처리 공정에 비하여 공간 절약, 에너지 절약 차원에서 효과적으로 알려져 있다(Watanabe et al., 1998b). 본 실험에서는 체류시간 75분의 조건에서 운전을 행하였다. 급속교반고액분리장치의 개요를 Fig. 1에 나타내었다. 급속교반 후, 유입수가 다공판 부를 사류(蛇流) 형태로 흘러가면서 플록이 형성되고 경사관 침전지부에서 침전이 발생되어 처리된다.

2.4 Pilot 실험 장치 및 방법

기존 정수 시스템과 본 연구에 적용된 정수 시스템의 비교를 Fig. 2에 나타내었다.

수행한 운전조건을 Table 3에 정리하였고 공정 흐름도는 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 알 수 있듯이, 공정 1에서는 강 표류수

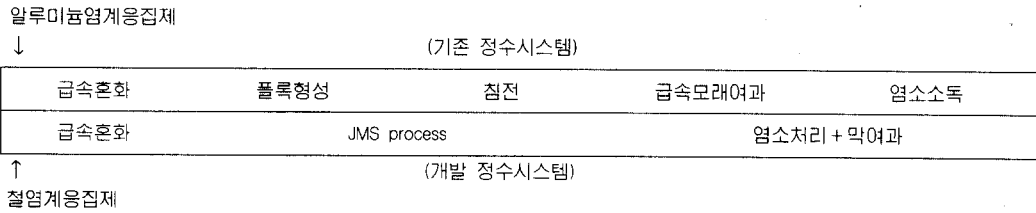


Fig. 2. 기존 정수 시스템과 본 연구에 적용된 정수 시스템의 비교.

Table 3. 공정별 운전 조건

공정	공정 1	공정 2	공정 3
막 공급 원수	강 표류수	급속혼화처리수(응집처리수)	응집침전처리수
응집제 주입 농도	10mg-Fe/L		
막 투과유속	0.9m ³ /m ² · day		
차아염소산나트륨주입	막 투과수내 잔류 농도 0.5mg/L 유지		
막 여과 운전	여과 방식 역세 조건	전유량전량여과, Cross flow filtration 역세 1분, 공기세정 1분, 역세압력 200kPa 역세간격 30분	역세간격 60분 (550시간 운전 후, 30분으로 변경)

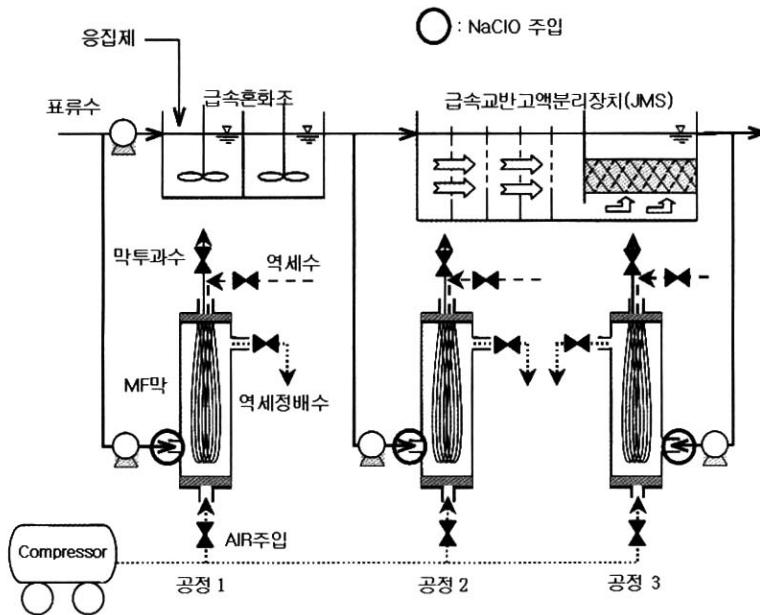


Fig. 3. pilot system 공정 흐름도.

를 막 모듈내 염소만을 잔류시킨 상태에서 막 여과를 행하였다. 공정 2에서는 급속혼화처리를 행한 후 막 여과를 행하였다. 공정 3에서는 급속혼화처리수를 급

속교반고액분리장치에서 응집-침전 처리를 거친 후, 막 여과를 행하였다. 공정 1, 공정 2 그리고 공정 3 모두 투과수내 잔류염소농도가 0.5mg/L가 유지되도

록 농도를 조절하여 막 모듈 유입구 직전에서 주입하였다. 공정 2와 공정 3에서는 여과 유속 증가에 따른 영향을 파악하기 위하여 여과 유속을 $0.9\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 에서 $1.8\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 그리고 $2.5\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 까지 증가시켜 운전을 행하였다.

2.5 분석방법

주기적으로 시료를 채취하여 시료 분석을 행하였다. 분석은 standard methods 공정 시험법에 의하여 수행하였다. 온도와 pH는 pH meter(TOA HM-14P), 탁도는 탁도계(Mitsubishi chemical SEP-PT-706D), UV260 Abs.는 spectrophotometer(Hitachi U-2000A), TOC와 DOC는 TOC analyzer(Shimadzu TOC-5000A) 그리고 무기성분(Fe, Al, Si)은 spectrophotometer(Shimadzu ICPS-7500)를 사용하여 기기분석을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 막간차압의 변화 결과

공정 변화에 따른 막 운전성 변화 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4로부터 공정 1의 경우, 500시간이 경과하면서 70시간 동안 급격하게 압력이 증가하였다. 이는 해당 시기에 태풍의 영향으로 시설 설치 지역에 강우가 지속되어 평균 30NTU 이상의 고탁도의 강 표류수가 유입된 것이 가장 큰 원인으로 생각된다. 이로 인해 여과가 진행되면서 막 표면에 축적되는 막 오염 유발물질의 양이 물리 세정에 의해 박리될 수 있는 막 표면상의 케이크 층의 양을 크게 상회한 것과 함께 막 모듈내 잔류 염소 효과가 나타나지 않아 막 오염이 급격히 진행되어 압력이 급격하게 상승한 것으로 사료된다. 반면, 운전 중, 강 표류수 탁도가 급격하게 증가하였음에도 불구하고 공정 1과는 달리 공정 2와 공정 3, 두 경우 모두 1,200시간 이상 안정된 운전이 가능한 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 300시간 경과한 시점에서 압력의 급격한 상승과 상승, 하강이 반복되는 현상이 관찰되었으며 그 후, 공정 2와 공정 3과의 압력 값이 뒤바뀌는 현상이 관찰되었다. 이는 운전 중 발생한 강 표류수의 급격한 탁도 증가와 운전상의 오류가 원인인 것으로 생각된다. 운전 중, 발생한 오류는 300시간 경과 시점에서

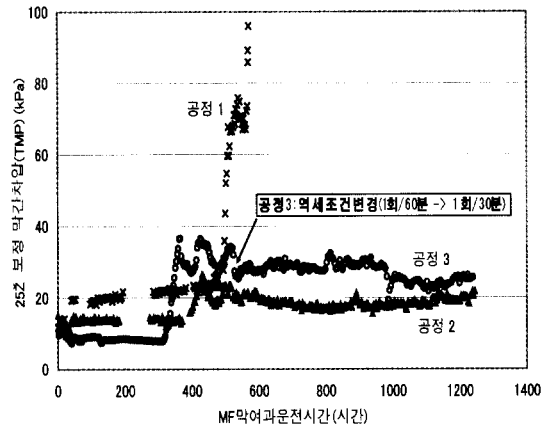


Fig. 4. 공정 1, 공정 2, 공정 3에서의 막간차압 변화.

응집제 주입펌프의 문제로 응집제 주입이 1일간 중단되었다. 또한 해당 시기까지 공정 3은 역세 주기가 공정 2보다 30분 길게 운전되고 있었다. 이로 인해 공정 3이 공정 2보다 많은 양의 막 파울링 유발 물질들이 막 표면에 축적되는 것과 함께 미세입자에 의한 막 세공 오염도 보다 심하여 막 폐색이 보다 빠르게 진행된 것으로 생각된다. 그리고 압력 상승, 하강의 반복은 해당 시기에 강 표류수의 탁도가 급격하게 증가한 것이 주 원인으로 생각된다. 실험 재료 및 방법에서 언급했듯이 응집제 주입량을 강 표류수 수질에 관계없이 10mg/L 농도로 일정하게 주입하였다. 따라서 강 표류수 탁도 증가에 따라 급속혼화처리수, 응집-침전 처리수의 수질도 탁도가 낮은 시기보다는 높은 값이 관찰되었다. 압력의 상승, 하강 변화 폭에 있어서도 역세 주기 차이에 의한 경향을 관찰할 수 있었다. 즉, 공정 3의 변화폭이 공정 2에 비하여 큰 것을 알 수 있었다. 이 후, 공정 3에서도 550시간 경과 후, 역세 간격을 30분으로 조정하였지만 전 단계에서의 막 세공 막힘 영향으로 인해 막간차압의 회복은 이루어지지 않았다. 이로 인해, 막 운전을 정지한 1,200시간까지 공정 2와 공정 3의 압력 역전 현상은 계속되었다. 막 여과 전처리 공정으로 응집 공정 도입에 따라 다음의 두 가지 장점이 있다고 알려져 있다(Wiesner et al., 1989). 하나는 응집에 의해 뭉쳐진 입자가 막 세공으로 침투하지 않음으로 인해 막 오염이 감소되는 것이고 다른 하나는 작은 입자들이 응집에 의해 뭉쳐져서 입경이 커진 하나의 입자처럼 행동

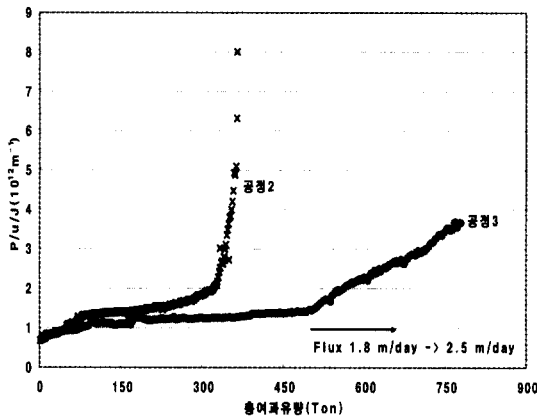


Fig. 5. 공정 2, 3에서의 여과 유속 증가($0.9\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ $1.8\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)에 따른 총여과 유량과 막여과저항값 변화.

하면서 막 모듈내의 전단 유속에 의해 쉽게 막표면으로부터 제거됨으로 인해 케이크 형성을 감소시키는 것이다. 또한 응집 처리에 의해 cross-flow 여과가 진행됨에 따라 막 표면에서 'floc re-aggregation' 현상이 발생한다는 연구 결과도 보고되고 있다(Yonegawa et al., 2003). 따라서 급속혼화처리수에서도 응집-침전 처리수와 마찬가지로 1,200시간까지 안정된 운전이 가능한 이유로 cross-flow 방식으로 막여과가 진행되면서 막 모듈내와 막표면에서 급속혼화처리수의 응집 작용이 진행되어 입자 크기가 증가되어 막 세공 오염이 감소되고 전단 유속에 의한 막 표면으로부터 보다 쉬운 제거 효과로 인한 것으로 생각된다. 공정별 처리수 탁도 측정 결과 급속혼화처리수의 탁도가 표류수보다 높은 결과가 측정되었음에도 불구하고 막간차압이 효과적으로 억제될 수 있는 것은 막 모듈까지 공급되는 배관 내, 막 모듈내 그리고 막표면에서 응집 반응이 발생하여 전단력에 의한 막 표면으로부터의 효과적인 제거 그리고 입자 크기 증가로 인한 막 세공 오염 억제 효과 및 이로 인한 효과적인 역세가 진행되었기 때문으로 생각된다.

급속혼화처리수와 응집-침전 처리수의 경우, $0.9\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 의 유속에서 안정적인 운전이 가능한 것이 관찰되어 처리수 유속을 $1.8\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 로 상승시켜 운전을 행하였다. 총 여과 유량에 따른 여과 저항 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이, 공정 2에 비하여 공정 3의 여과 저항 증가 경

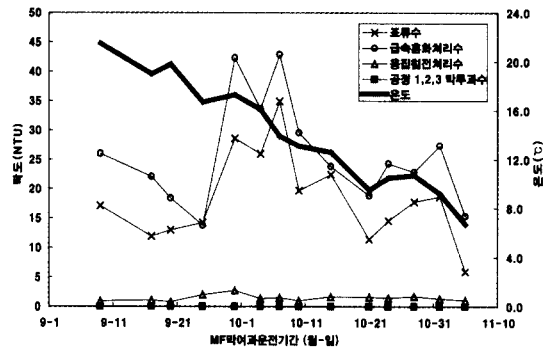


Fig. 6. 공정 1, 2, 3에서의 시료 탁도 및 강표류수 온도 변화.

향이 완만함을 관찰할 수 있었다. 이는 공정 3의 경우, 침전 공정에서 많은 양의 입자 및 유기 성분들이 제거되어 공정 2에 비하여 막 모듈에 대한 저항 유발 가능 물질 유입량이 감소되었기 때문인 것으로 생각된다. 이로 인해, 여과저항 유발 인자가 대폭적으로 감소되어 유속을 증가하여도 여과 저항이 급격하게 증가하지 않는 것으로 생각된다. 또 하나의 요인으로 공정 2의 경우, 유입된 저항 유발 물질들이 유속 증가에 따라 막 표면의 케이크층의 압밀 효과도 증가될 것으로 생각된다.

3.2 각 공정에서의 막 투과수 수질 비교

3.2.1 탁도

운전 기간 중, 강표류수, 급속혼화수, 응집-침전 처리수 그리고 공정 1, 2, 3의 막 투과수의 탁도 및 강 표류수 수온 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 막 투과수의 탁도는 공정 1, 2, 3 모두에서 탁도계 검출한도인 0.1 NTU 이하를 나타내었다.

강 표류수의 평균 탁도는 14.3 NTU를 나타내었으며 시기에 따라 탁도는 큰 변화를 나타내었다. 특히 강우시에는 37 NTU까지 상승하였다. 급속혼화처리수의 탁도는 강 원수의 탁도 변화와 같은 현상을 보였으나 강 원수에 비하여 10 NTU 이상 높은 값이 측정되었다. 이것은 탁도 성분으로는 측정되지 않는 용해성 무기성분 및 유기성분이 응집제에 의하여 현탁 성분으로 되어 탁도 유발 물질로 작용하여 발생한 것으로 생각된다. 응집-침전 처리수의 탁도는 표류수 탁도에 영향을 받지 않고 평균 1.41 NTU를 나타내

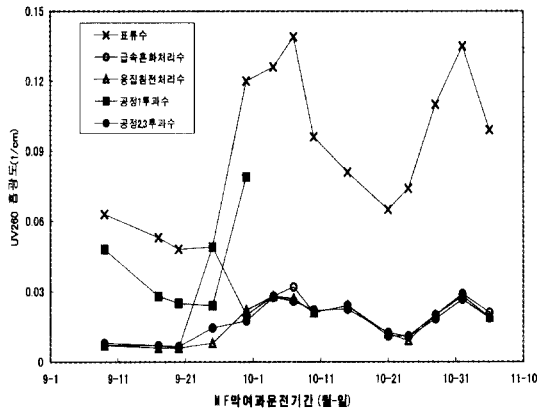


Fig. 7. 공정 1, 2, 3에서의 공정 단계별 UV260 흡광도.

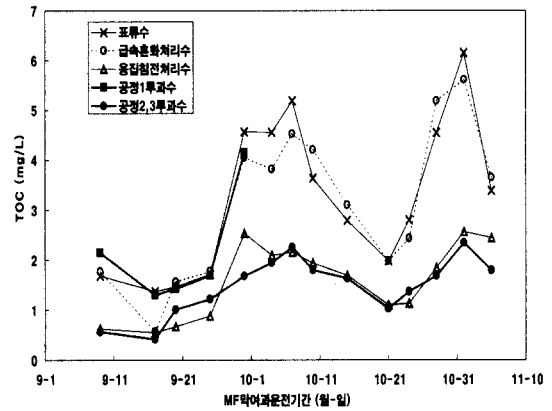


Fig. 8. 공정 1, 2, 3에서의 공정 단계별 TOC 농도 변화.

었다.

3.2.2 휴믹 성분 농도 변화(UV260 흡광도)

최근 막 파울링의 주요 원인 물질로 자연계로부터 생성되는 휴믹 성분이라는 연구결과가 많이 보고되고 있다(Nysrom et al., 1996; Bian et al., 1999; Odegaard H and Thorson T., 1989). 휴믹 성분은 자연계에 존재하는 다양한 유기물질이 물리 화학적 변화에 비교적 안정한 물질 가운데 단백질, 아미노산, 탄수화물 등 명확하게 구별되지 않는 유기 물질의 총칭이다. 휴믹 성분은 260nm 파장대의 광 흡광도으로써 정량적인 표시를 한다. 실험 기간 중, 각 시료의 농도 변화 및 제거율 변화를 Fig. 7 및 Table 4에 나타내었다.

강 표류수에 막 모듈내 염소만을 잔류시킨 상태에서 막여과를 수행한, 공정 1에서도 40%의 제거율이 관찰되었다. 반면 급속혼화처리수 그리고 응집-침전 처리수를 원수로 사용한 공정 2, 3의 경우, 평균 80%

이상의 제거율이 관찰되었으나 대부분의 제거는 급속 혼화공정과 응집-침전공정에서 이루어지는 것이 관찰되었다. 사용된 막이 0.1 μ m의 정밀여과 막이었음에도 불구하고 원수를 직접 여과한 공정 1에서 40%의 높은 제거율이 관찰된 것은 막 모듈 내 잔류 염소에 의해 휴믹 성분의 이중 결합 일부가 분해되었기 때문에 발생한 것으로 생각된다. 본 결과로부터 막 모듈 내 염소를 잔류시킨 정밀여과 막 시스템을 정수 처리 공정에 적용하는 경우, 막 파울링 유발 물질로 알려져 있는 휴믹 성분의 효과적인 제거를 위해서는 응집-침전 공정의 조합은 효과적인 방법의 하나로 생각된다.

3.2.3 총유기탄소성분(Total Organic Carbon: TOC)

공정 별, 유기성분 제거 효과를 확인하기 위하여 TOC 농도를 측정하였다. 실험 기간 중, 시료의

Table 4. 각 공정별 E260nm 흡광도, TOC 및 DOC 제거율(%)

항목	공정	급속혼화처리	응집-침전	막여과	총제거율
E260흡광도	공정 1			40	40
TOC				5	5
DOC				1	1
E260흡광도	공정 2	78		2	80
TOC		54		3	57
DOC		43		4	47
E260흡광도	공정 3		79	3	81
TOC			54	4	58
DOC			47	2	49

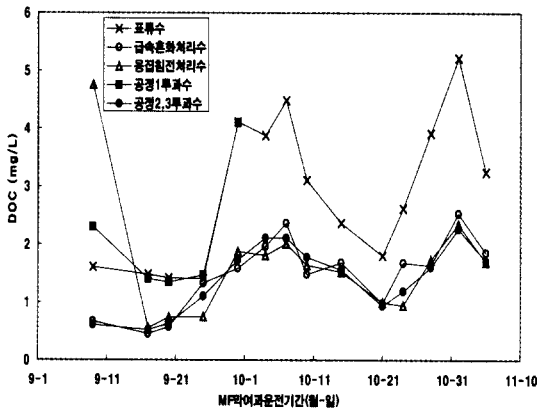


Fig. 9. 공정 1, 2, 3에서의 공정 단계별 DOC 농도 변화.

TOC 변화 및 공정별 제거율을 Fig. 8 및 Table 4에 나타내었다. 공정 1의 투과수 내 TOC 농도는 원수와 거의 동일한 수준을 나타내었으며 제거율은 약 5%의 낮은 값이 관찰되었다. 이에 반해, 공정 2와 3에서는 약 50% 이상의 높은 제거율이 관찰되었다. 고탁도 원수에서는 전염소 처리와 정밀여과 공정이 조합된 시스템에서 전처리로 응집-침전 공정을 도입함으로써 유기성분 제거율을 10배 이상 향상시킬 수 있음을 관찰 할 수 있었다.

3.2.4 용해유기탄소성분(Dissolved Organic Carbon: DOC)

용해성 유기성분의 제거 특성을 관찰하기 위하여 공정별 막 투과수내 용해성 유기탄소 성분 농도 변화를 관찰하고 제거율 결과를 Fig. 9 및 Table 4에 나타내었다. 실험 결과로부터 알 수 있듯이 염소 전처리만을 조합한 공정 1의 경우, 막 투과수내 농도는 강 표류수와 동일한 농도가 측정되었으며 약 1%의 낮은 제거율이 관찰되었다. 이에 비해 공정 2와 3의 경우에는 TOC와 마찬가지로 약 50%의 제거율을 관찰할 수 있었다.

3.2.5 무기성분

투과수내 무기성분 변화를 관찰하고 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 먼저 철 이온의 경우, 실험 기간 내 강 표류수의 농도는 0.53~1.71mg/L 범위였으며 평균 1.04mg/L가 측정되었다. 응집제로서 철염계 응집제인 PSI를 사용하였기 때문에 급속혼화처리수내의 철 이온 농도는 10mg/L 이상의 농도가 측정되었다. 반면, 응집-침전 공정에서는 1.23mg/L로 표류수보다 약간 높은 농도가 측정되었다. 한편 막 투과수내 철 이온 농도는 공정에 따라 큰 차이가 발견되지 않았으며 평균 0.24mg/L의 농도가 측정되었다. 공정 2의 투과수내 철 이온 농도와 공정 2의 막간차압 억제 결과로부터 급속혼화처리수내의 철 염계 응집에 의해 막 모듈 내부 및 막 표면에서 효과적인 응집 작용이 발생하는 것으로 생각된다. 즉, 공정 2에서 막 모듈 내에서 급속혼화처리수가 여과가 진행되면서 응집 작용이 발생하여 유기성분과 함께 플록을 형성하며 이렇게 형성된 플록은 역세 시, 막 표면으로부터 효과적으로 박리되면서 철 이온도 동시에 제거된 것으로 생각된다. 응집-침전 처리수의 경우에는 응집-침전 공정에서 생성된 플록 성분과 함께 대부분의 철 이온이 제거된다. 따라서 급속혼화처리수의 응집에 의한 철 이온 제거와 침전 공정에서의 철 이온 제거로 급속혼화처리수와 응집-침전처리수내의 철 이온 농도가 약 10배 이상의 차이가 있음에도 불구하고 투과수내의 철 이온 농도는 동일한 수준이 측정된 것으로 생각된다.

본 실험에서 사용한 응집제는 철 이온 이외의 실리카가 주성분으로 구성되어 있기 때문에 실리카 이온의 사용된 막 파울링에 대한 영향을 파악하기 위하여 농도를 측정해 보았다. 강 표류수내의 실리카 이온 평균 농도는 약 14.8mg/L이었다. 급속혼화처리수내의 농도는 약간 증가하였으나 응집-침전 처리수와 막 투과수내의 모두 실리카 이온 농도는 강 표류수 농도와 거의 비슷한 값이 관찰되었다.

Table 5. 무기성분 농도 변화

항목 \ 시료	표류수	급속혼화처리수	응집-침전처리수	막투과수(공정 1, 2, 3)
Al	0.095mg/l	0.113mg/l	0.036mg/l	0.035mg/l
Si	14.80mg/l	18.30mg/l	14.20mg/l	13.70mg/l
Fe	1.04mg/l	10.08mg/l	1.23mg/l	0.24mg/l

알루미늄 이온은 알츠하이머 병 유발 물질로서 알려지면서 현재 국내에서는 0.2mg/L로 규정되어 있는 먹는 물 수질기준의 강화 움직임이 있으며 일본 역시 수도법 기준에 현재 0.2mg/L로 설정되어 있으나 향후 기준 강화가 예상되는 항목의 하나로 예상되고 있다. 이로 인해 알루미늄염계 응집제 사용 억제 및 대체 물질로의 전환 문제가 언급되고 있는 현실이다. 본 실험에 사용한 강 표류수 내 알루미늄 이온 농도는 0.033~0.252mg/L 범위였으며 평균 0.095mg/L 이었다. 공정 1, 공정 2 그리고 공정 3의 막 투과수내 평균 농도는 모두 0.035mg/L로 기준 이하의 농도가 관찰되었다. 급속혼화처리수내 알루미늄 농도가 증가하였으나 투과수내에서는 다른 공정과 동일한 농도가 측정되었다.

4. 결 론

막 모듈 내에 염소를 잔류시킨 상태에서 유입 원수 종류를 변화시키면서 막 운전성 및 투과수내 수질 변화를 관찰하였다.

1. 강 표류수의 막여과에 대한 전처리 공정으로 염소 처리 공정만을 도입한 공정 1의 경우, 운전 중 탁도의 급격한 상승과 함께 압력의 급격한 상승이 관찰되었다. 반면 급속혼화 공정, 응집-침전 공정을 전염소처리 공정의 전처리로 도입함으로써 탁도가 급격히 상승하더라도 공정 1과는 달리 $0.9\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 의 투과 유속에서 1,200시간 이상 안정된 운전이 가능하였다. 이로부터 고탁도 원수가 유입되는 경우, 급속혼화공정과 응집-침전 공정이 도입됨으로써 공정 운전시, 탁도가 급격히 증가하더라도 막 파울링이 효과적으로 억제될 수 있었다.

2. 투과수 유속을 $0.9\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 에서 $1.8\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 로 증가시킴에 따른 막간차압력 변화 관찰 결과, 급속혼화처리-염소처리-막여과 공정은 초기부터 압력이 상승하여 300시간 경과 후, 운전이 불가능하였다. 반면 응집-침전-염소처리-막여과 공정의 경우에는 500시간까지 막간 차압의 급격한 상승은 관찰되지 않았다. 그래서 투과수 유속을 $2.5\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 까지 증가시킨 결과, 급격한 막간차압 상승이 관찰되었다.

3. 투과수 수질에서는 탁도 성분의 경우, 사용된 정밀여과막에 의하여 세 공정 모두 사용된 기기 검출

한계인 0.1 NTU 이하까지 제거되었다. 휴믹 성분의 경우에는 공정 1에서 원수 대비 40%의 최종 제거율이 관찰되었고 TOC, DOC의 경우는 강 표류수와 동일한 수준의 농도가 측정되었다. 이는 막 모듈내 잔류 염소에 의해 막 모듈내에서 휴믹 성분의 이중 결합 분해와 같은 반응은 발생되나 활발한 유기 성분 분해 현상은 발생되지 않는 것으로 생각된다. 잔류 염소 처리 공정의 전처리 공정으로 응집-침전 공정을 도입함으로써 총 제거율이 휴믹 성분의 경우 2배 이상, TOC 그리고 DOC의 경우 10배 이상 증가되었다. 즉, 급속혼화공정과 응집-침전 공정을 조합함으로써 두 전처리 공정에 의해 휴믹 성분, TOC 그리고 DOC의 많은 양이 제거되는 것을 관찰할 수 있었다.

지금까지의 연구 결과로부터, 막에 대한 공급수에 급속혼화공정과 염소 산화 공정을 전처리 공정으로 도입함으로써 침전 공정의 적용을 하지 않더라도 $0.9\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 의 운전 조건에서 안정된 운전이 가능한 것을 관찰할 수 있었다. 그렇지만 투과수 수질 측면에서는 응집-침전 공정과 염소 산화 공정을 전처리로 적용한 공정에서 가장 양호한 투과수 수질을 관찰할 수 있었다.

참고문헌

- 渡辺義公 (2003) 水道における膜ろ過技術の展望—日本の経験から, 水環境 공학회 막분리분과 2차 세미나 자료집-膜: 정수처리의 새로운 전환, 2003. 6. 20(서울, COEX), pp. 3-10.
- 渡辺義公 (2000) 膜を用いた浄水システム—特徴と現状, 水道協會雜誌, 第69卷, 第9号, pp. 2-9.
- 張洛壙 (2001) MF膜, UF膜ろ過の効果的な前処理法と物理洗淨法に關する研究, 北海道大學博士論文, pp. 13-52.
- 黒田洋一郎 (1998) アルツハイマー病, pp. 92-102. 岩波新書, 東京.
- 黒田洋一郎 (1999) ボケの原因を探る, pp. 147-162. 岩波新書, 東京.
- 海老江邦雄, 山木暁, 東義洋, 淺香博則, 萩下降 (2001) : 濁度, フミン質の凝集沈殿處理におけるシリカ系高分子凝集劑の效果, 第52回全國水道研究發表會講演集, pp. 94-95.
- 前田勇氣 (2003) PSIを凝集劑とした前凝集沈殿とMF膜を組み合わせた浄水システムの評価, 北海道大學卒業論文, pp. 5-13.
- Bian, R. Watanatbe, Y. Tambo, N and Ozawa G (1999)

- Removal of humic substances by UF and NF membrane systems. *Water Sci. & Tech.*, **40**(9) pp. 121-129.
- Connel. H., Zhu. J. and Bassi (1999) A Effect of particle shape on crossflow filtration flux, *J. of Membrane Sci.*, **153**, pp. 121-139.
- Lee. S. H., Jang. N. Y. and Watanabe Yoshimasa (2003) Effect of residual ozone on membrane fouling reduction in ozone resisting microfiltration (MF) membrane system. *IWA conference: Nano and Microparticles in water and wastewater treatment*, 22-24. sep. 2003. poster presentation, pp. 418-426.
- Mori. Y., Oota. T., Hashino. M., Takamura. M. and Fujii. Y (1998) Ozone-microfiltration system. *Desalination*, **117**, pp. 211-218.
- Nilsson. J. L (1990). Protein foulant of UF membrane: cause and consequences., *J. of Membrane Sci.*, **52**, pp. 121-141.
- Nystrom M. Ruohomaki K and Kaipia L (1996). Humic acid as a fouling agent in filtration. *Desalination*, **106**, pp. 79-87.
- Odegaard H and Thorsen T (1989) Removal of humic substances by membrane processes. *American Chemical Society*, **46**, pp. 769-781.
- Park. Y-G (2002) Effect of Ozonation for reducing membrane-fouling in the UF membrane, *Desalination*, **147**, pp. 43-48.
- Watanabe Y. Hashimoto K. Hasegawa. T. Kameda. S and Suzuki H (1998a) Application of Poly silicato-Iron to Coagulation of Algae and Municipal Wastewater, *Chemicalwater and Wastewater Treatment V*, pp. 3-13.
- Watanabe Y. Kasahara S. Iwasaki. Y (1998b). Enhanced Flocculation/Sedimentation Process by a Jet Mixed Separator, *Wat. Sci. Tech.*, **37**(10), pp. 55-67.
- Wiesner M. R., Clark M. M and Mallevalle J. (1989) Membrane filtration of Coagulated Suspensions, *Journal of Environmental Engineering*, **115**(1), pp. 20-40.
- Yonegawa H. Tomita. Y and Watanabe Y. (2003) Behavior of micro-particle in monolithic ceramic membrane filtration with pre-coagulation. *Conference proceedings of Nano and micro particles in water and wastewater treatment*, pp. 305-313.