

하수재이용 막여과 공정에서 약품 역세에서의 물리세정 영향 비교 평가

Comparison of physical cleaning applied to chemical backwashing of wastewater reuse membrane system

이창하¹ · 김영훈² · 전민정¹ · 이용수¹ · 장암¹ · 김형수^{1*}

Lee, Chang Ha¹ · Kim, Young Hoon² · Jeon, Min Jung¹ · Lee, Yong Soo¹ · Jang, Am¹
Kim Hyung Sool^{1*}

1 성균관대학교 건설환경시스템공학과, 2 대우건설 기술연구원 환경에너지연구팀
(2011년 11월7일 접수; 2011년 12월13일 수정; 2011년 12월15일 채택)

Abstract

Biologically treated water contains a large quantity of organic matters and microorganisms which can cause various problems to membrane. The membrane fouling occurred by these reasons is hard to control by single physical cleaning. This study analyzes the efficiency of aeration with chemical backwashing and foulants removal during chemical backwashing. The cleaning efficiency improves when the chemical concentration is high and the contact time of chemical is long. Chemical backwashing with aeration shows exceptional cleaning efficiency which leads the physical cleaning is required during chemical backwashing since it forms flow inside the membrane submerged tank. From the foulants removal analysis, the particles such as turbidity and TOC removal rate increase when the aeration is applied. Dissolved matter of DOC and UV254 removal is dependent on higher chemical concentration. According to FT-IR analysis, one of major foulants, the polysaccharide is controlled by the chemical backwashing with aeration condition.

Key words : wastewater reuse, PTFE microfiltration, organic fouling, chemical backwashing, FT-IR

주제어 : 하수재이용, PTFE 정밀여과막, 유기 막오염, 화학역세정, FT-IR

1. 서론

현대사회는 급속한 산업 발전과 인구 증가로 인한 수자원의 급격한 수요증가를 초래하고 있고 이로 인한 하·폐수의 증가는 수질의 오염도를 날로 악화시키고 있어 효율적인 수처리 및 재활용 기술의 개발이 절실히 요구되고 있다. 하수 처리수의 재이용은 미국을 비롯하여 영국, 일본 등의 많은 나라에서는 이미 오래전부터 시행되고 있으며, 미국의 경우에는 각 주(state)마다 물 재이용에 따른 가이드라인 까지 설정되어 이용되고 있다(EPA, 1992). 특히 미국의 캘리포니아주 오렌지카운티에서는 1970년 후반부터 하수처

리장 방류수를 고도처리시스템(Water Factory 21)을 사용하여 농업용수 및 지하수 함양용수로 재이용하고 있다(Asano, 1998). 최근 들어서는 하·폐수의 수처리 공정에 MF(Microfiltration) 또는 UF(Ultrafiltration) 등의 분리막 기술적용이 증가하고 있는 실정이다(Sadr Ghayeni, 1998). 수처리용 분리막 처리 공정은 이러한 여러 가지 장점에도 불구하고 수처리 공정상 불가피하게 막오염이라는 문제가 발생한다. 이러한 막오염 및 농도분극화 현상은 투과유속의 저하와 수처리용 분리막여과 공정의 경제성을 크게 저하시키므로 막오염을 최소화 할 수 있는 여러 가지 방법도 연구되고 있다(Cho et al., 2006; 현 등, 2005). 생물학

* Corresponding author Tel:+82-31-290-7542, Fax:+82-31-290-7549, E-mail: sookim@skku.edu(Kim, H. S.)

적 처리공정을 거친 하수 처리수는 미생물을 포함한 입자성분 및 유기물이 다량 포함되어 있어 막의 막힘에 의한 급격한 투과플럭스 감소와 잦은 화학 세정으로 인한 수명 단축 등의 문제를 지니고 있다(안 등, 1998). 실제로 유기 MF막을 사용하여 하수 처리수를 재이용 할 경우 종종 급격한 막오염 현상이 발생 된다는 연구도 보고되었다(Roord et al., 2005). 막오염 현상은 일반적으로 저항(Resistance)값으로 표시되며 저항은 크게 가역적(Reversible) 저항과 비가역적(Irreversible) 저항으로 구분된다(신 등, 2008). 일반적으로 분리막의 미세 기공이 막히는 현상은 비가역적이고, 시간 경과에 따라 막 표면에 형성되는 케이크 층(Cake layer)의 퇴적으로 인한 저항은 가역적인 것으로 알려져 있다(Lee et al., 2001). 막오염에서 대부분을 차지하는 가역적 저항의 제어를 위해 사용되는 전형적인 방법은 분리막 표면으로 과잉의 공기를 공급하여 발생한 전단력(shear force)으로 막 표면에 침적된 물질들을 탈리되도록 하는 것이다(Pierre, 2003). 그러나 하수 처리수의 경우에는 0.1 μm ~ 0.45 μm 크기의 콜로이드 물질이나 Extracellular polymeric substances(EPS)가 주를 이루는 0.01 μm ~ 0.1 μm 의 고분자 유기물이 저압막의 막오염에 큰 영향을 미친다고 보고되었다(Te Poele et al., 2005; Laabs et al., 2006). 이러한 막오염은 폭기에 의한 물리세정만으로 제거가 어렵기 때문에 본 연구에서는 PTFE(Polytetrafluoro ethylene) 정밀여과용 평막여과 공정에서 막 세정시 주로 사용되는 세정약품인 NaOCl을 사용하여 약품 역세에서의 물리세정 방법에 정치와 폭기에 따른 세정효율을 비교 평가하고 약품 역세시 막면에서 제거되는 오염물질을 분석하였다.

2. 실험방법 및 장치

2.1 분리막 및 대상원수

실험에 사용된 분리막의 막 면적은 0.3 m^2 이며 공경크기 0.1 μm 인 퓨어 엔비텍사의 정밀여과용 침지형 평막이다. 약품 역세를 적용하는 운전에서는 저농도이지만 약품과 자주 접촉하는 것을 고려하여 내화학성이 우수한 PTFE 재질의 분리막을 사용하였다. S대학교 하수처리장에서 처리된 2차 침전지 상등수를 원수로 사용하여 분리막으로 여과시켜 일정 한계에도

달할 때까지 막을 오염시켜 분리막의 여과저항을 측정하고 약품 역세 후 시간 경과에 따른 정치, 폭기의 여과저항을 측정하여 세정효율을 평가하였다. 대상원수의 수질은 Table 1과 같다.

Fig. 1 Lap-scale 실험장치의 개략도

Parameters	Secondary effluent
Turbidity(NTU)	2.8~4.6
SS(mg/L)	6~8
CODcr(mg/L)	5~40
SCODcr(mg/L)	0~8
T-N(mg/L)	15~20
T-P(mg/L)	2~3.5
NO3-N(mg/L)	15~20
NH3-N(mg/L)	0~2

2.2 실험장치 및 운전조건

본 연구에 사용된 실험 장치는 그림 Fig. 1과 같다. 실험장치는 유효용적이 32 L인 분리막 침지조 및 여과 역세 장치로 구성되었다. 여과장치는 회전수를 제어할 수 있는 연동펌프(Peristaltic pump, Cole-Parmer, USA)와 흡입압력을 측정할 수 있는 전자 압력계로 구성되었다. 불순물을 함유하지 않은 pure water용매와 하수 처리수에 오염된 막을 침지조안에 넣고 침지 하였으며 약품 역세 시 평판형 막의 경우 압력을 가할 경우 막 면이 부풀어 손상될 위험이 있으므로 약품 역세수 1 L를 자연유하로 막내에 주입하였다. 약품 역세수의 농도는 NaOCl 300, 600, 1,200 ppm으로 조건을 달리 하여 실험하였다. 약품 역세 직후의 약품 접촉시간은 30, 60, 90, 120 min 으로 약품 접촉시간 동안 물리세정 방법에 따른 세정효율을 평가를 위하여 정치와 폭기를 각각 적용하였다. 정치는 조안에 물리적인 반응 없이 정지해 있는 상태이며 폭기 적용시의 공급 유량은 30 L/min의 공기를 반응조 바닥에 설치된 산기관으로 공급하였다. 세정 실험의 시작 전후의 여과저항을 측정을 위해 연동펌프를 이용하여 여과를 실행하여 전자 압력계로 여과압력, 메스실린더로 투과플럭스를 측정하였다. 운전조건은 Table 2와 같다.

2.3 분석방법

약품 역세 시 약품 농도 및 접촉시간에 따른 정치 및 폭기에 따른 세정효율을 파악하기 위하여 오염된 막의 초기 여과저항(총 여과저항(R_t))을 측정하였고 이후 일정 시간이 경과 할 때 마다 여과저항을 측정하여 세정효율을 산출하였다. 세정효율은 다음 식(1)에

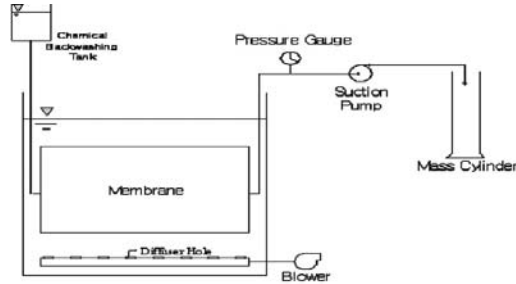


Table 1 대상원수 성상

따라 계산하였다. 또한 일정 시간 간격으로 막 침지조 내의 시료를 채취하여 시간이 경과함에 따라 막 면에서 제거되는 오염물질을 분석하였다. 분석 항목으로는 TOC(Total Organic Carbons), DOC(Dissolved Organic Carbons), UV₂₅₄, 탁도 등을 측정하였다. 실험 종료 후에는 막 표면 오염물질의 정량적인 파악을 위해 Fourier Transformed Infrared Spectroscopy(FT-IR)을 측정하여 약품 농도에 따른 물리세정방법별 막 오염물질의 성분 및 상대적인 감소량을 파악하였다

$$\text{세정효율(\%)} = \text{Cleaning efficiency(\%)} = \frac{(R_t - R_T)}{(R_t - R_m)} \times 100(\%)$$

- 여기서, R_t : 총 여과저항 (1/m)
- R_T : 일정시간 경과 시의 여과저항 (1/m)
- R_m : 분리막 고유저항 (1/m)

3. 실험결과

3.1 물리세정 방법에 따른 세정 효율 평가

약품 역세를 행한 직후 일정시간 정치 시켰을 때와 폭기를 행하였을 때 물리세정 방법별 세정효율을 평가하기 위해 하수 처리수로 오염된 막의 여과저항을 측정하고 약품 역세 시 약품농도와 접촉시간에 따라 여과저항 측정으로 세정 효율을 평가하였다. Fig. 2에 정치 시 약품 역세 농도에 따른 세정효율을 도시하였

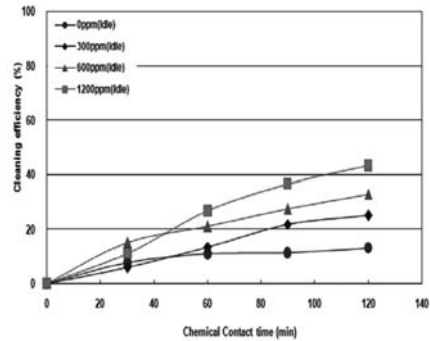


Fig. 2 약품 역세 농도에 따른 세정효율(Idle)

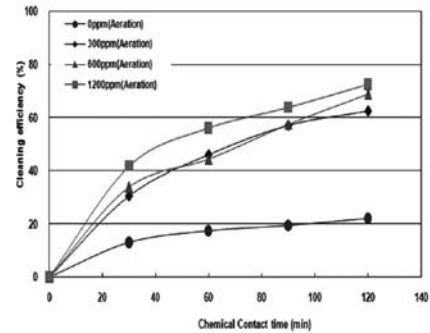


Fig. 3 약품 역세 농도에 따른 세정효율(Aeration)

다. 정치 시 약품 역세 이후 접촉시간 60분, 120분에 따라 회복되는 세정효율은 NaOCl 0 ppm에서 10.8, 13.1 %였으며, NaOCl 300 ppm에서는 13.5, 25.0 %이었고, NaOCl 600 ppm에서 21.0, 32.9%, NaOCl 1,200 ppm에서는 26.8, 43.2 %의 세정효율을 나타냈다. Fig. 2의 결과를 보면, 정치적용 시 30분간의 접촉시간을 제외하고는 약품 농도가 높을수록 세정효율이 증가한 것을 확인할 수 있었다. Fig. 3에는 NaOCl 농도별 약품 역세 시 폭기를 행한 경우의 세정효율을 도시하였다. 폭기 시 약품 역세 이후 접촉시간 60분, 120분에 따라 회복되는 세정효율은 NaOCl 0 ppm에서 17.4, 22.1 %, NaOCl 300 ppm에서 45.8, 62.3 %, NaOCl 600 ppm에서 44.1, 68.7 %이었으며 NaOCl 1,200 ppm에서는 55.9, 72.5 %의 세정효율을 나타냈

Table 2. Operation Condition

Parameters	Operating Conditions			
NaOCl Concentration (mg/L)	300	600	1,200	
Physical methods	Idle		Aeration	
Chemical Contact Time (min)	30	60	90	120

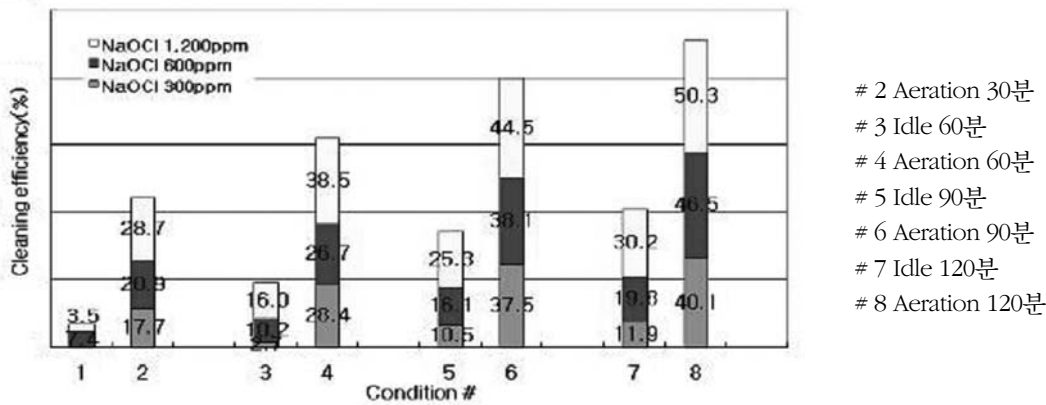


Fig. 4 약품 역세 농도별 세정효율

다. 폭기 시 NaOCl 약품 역세를 행한 결과, NaOCl를 주입하지 않은 경우와 비교하여 모든 접촉시간에서 2 배 이상 세정효율이 향상됨을 확인할 수가 있었다. 또한 NaOCl의 농도가 높을수록 접촉시간이 길수록 세정효율은 좋았으나, NaOCl 300 ppm과 600 ppm의 세정효율 차는 그리 크지 않음을 확인할 수가 있었다. Fig. 4는 농도별 약품 역세 적용 실험의 세정 효율에서 물리세정만을 적용했을 경우의 세정효율을 제거한 결과 그래프이다 결과를 살펴보면 앞서 서술한 바와 마찬가지로 정치 30분만을 제외하고는 모든 결과에서 약품 농도가 높을수록, 약품 접촉시간이 길수록 세정효율은 좋아지는 것을 확인할 수가 있었다.

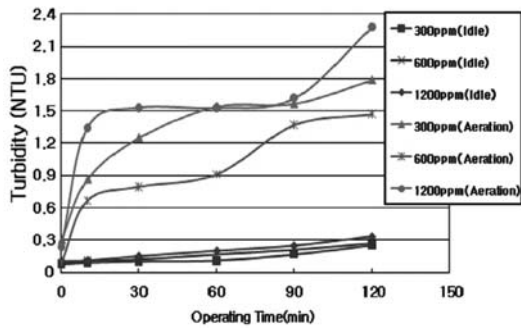
3.2 약품 역세 적용 시 물리세정 별 막오염원 제거특성 평가

본 실험에서는 300, 600, 1200 ppm의 NaOCl로 약품 역세를 행한 후 약품접촉시간 10, 30, 60, 90, 120 min 동안 물리세정 방법별 조 내 유출되는 유기물을 접촉시간 간격으로 시료를 채취해 분석한 결과이다. Fig. 5 에서와 같이 정치 시 입자성 물질을 나타내는 탁도 예서는 다른 오염원에 비해 유기물 유출량은 소량임을 확인할 수가 있었다. 반면에 TOC와 용존성 물질 DOC, UV254등 농도가 높을수록 시간이 증가할수록 유출량은 증가하였다. 조 내에 유기물 유출량은 정치보다 폭기를 적용했을 경우 TOC, DOC 및 UV254의 시간에 따른 증가 폭이 커지는 것을 확인할 수가 있었다. 이러한 원인은 분리막 하부의 산기장치에서 발생된 상향류의 기포가 분리막 표면에 침적된 물질들에 전단력을 가하여 막 표면으로부터 탈리된 것으로

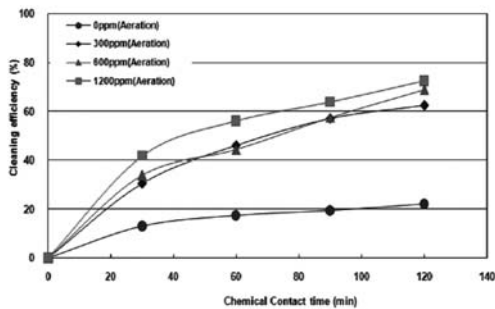
보인다(김, 2011). 따라서 기포의 유속 및 흐름조건이 fouling을 제어 하는데 중요한 역할을 하므로 막여과 공정에 있어서 약품 역세와 폭기를 통해 세공을 막고 있는 오염물질을 제거함으로써 여과저항을 저감 시킬 수 있다.

3.3 약품 역세 시 물리세정에 따른 막면 오염물 FT-IR 분석

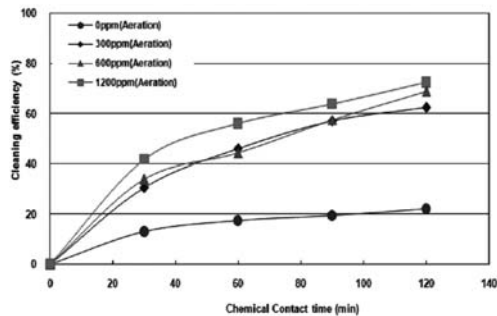
FT-IR 분석 결과 오염막과 물리세정을 적용한 막에 동일한 피크의 파장을 나타냄을 확인할 수가 있었다. 오염막의 스펙트럼에서 3286cm⁻¹의 피크를 기준으로 3600~3600cm⁻¹의 광범위한 피크는 hydroxyl functional groups의 O-H 밴드의 stretching에 의한 영향이며, 2924cm⁻¹ 피크는 C-H 밴드의 stretching에 의한 영향이다(Kumar et al., 2006; Wang et al., 2008). 1636cm⁻¹과 1541cm⁻¹의 두 피크는 amides I과 amides II로 불리는 protein의 이중 구조이다(Maruyama et al., 2001). 이 protein은 결합 EPS의 주요 물질 중 하나이다(Wang et al., 2009). 1374cm⁻¹의 피크는 carboxylate 또는 무기 이온을 나타낸다(Ivnitsky et al., 2005). 1052cm⁻¹의 강한 피크는 protein과 더불어 결합 EPS 물질의 주요물질인 polysaccharide를 나타낸다(Ivnitsky et al., 2005; Wang et al., 2009). FT-IR 분석 결과로부터 막면의 biofilm의 의한 protein과 polysaccharide의 EPS 물질이 주요 막오염 물질로 판단된다. Inbar 등(1989)의 연구에 따르면 주요 피크의 강도에 따른 비율을 계산함으로써 유기물질의 FT-IR 스펙트럼의 변화를 관찰할 수가 있다. 다시 말해서 시료별 주요 피크의 강도 비를 비교하여 오염물의 농도변화를 상대적으로 판단할 수가 있다. 따라서 본 연구에서는 3286, 2924, 2363,



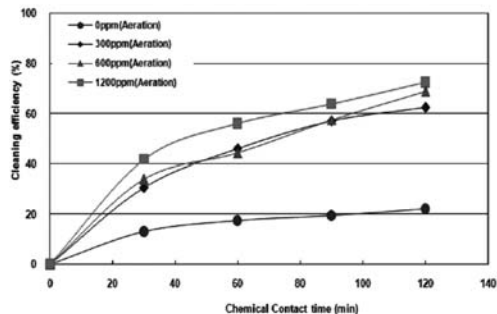
탁도



UV254



TOC

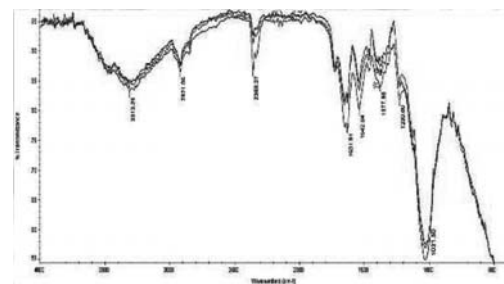


DOC

Fig. 5 시간경과에 따른 오염물 유출량

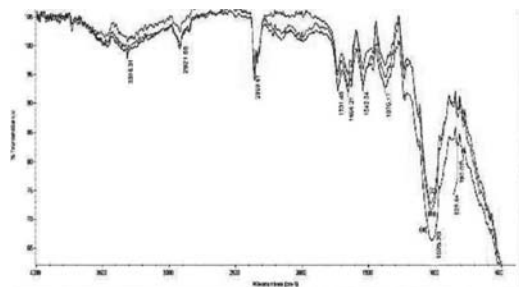
1636, 1541, 1374, 1052 cm-1의 주 피크의 비율을 가지고 물리세정 방법에 따른 막면 오염물의 제거 특성을 평가하고자 하였다.

Fig. 6~7은 접촉시간 120 min 경과 후 약품 역세 농도별 물리세정에 적용한 막의 막면 오염물에 대한 FT-IR 분석 결과이다. 오염물의 성분은 3600~3600 cm-1의 광범위한 피크의 hydroxyl functional groups의 O-H 밴드, 2921 cm-1 피크의 C-H 밴드, 1377 cm-1의 피크의 carboxylate 또는 무기 이온, 1631 cm-1과 1542 cm-1 피크의 amides I과 amides II의 Protein과 1031 cm-1 피크의 polysaccharide이었으며, 정치, 폭기를 적용한 모든 막에서 약품 농도 변화와 관계없이 거의 유사한 피크를 나타내었다. Fig. 8에서 막 오염물의 FT-IR의 주요 스펙트럼 피크 비 분석을 통한 오염물질의 상대적인 비교 분석 결과를 살펴보면 약품 농도에 따른 정치, 폭기 의 상대적인 피크 비는 약품 농도가 증가함에 따라 증가하였으나 그 차이는 크지 않았다. 그러나 물리 세정 방법별 상대적 피크 비는 확연한 차이를 나타내었다. 모든 항목에서 세정효율이 가장 낮았던 정치에서의 피크 비가 가장 낮았으며, 폭기는 상대적 피크 비가 높음을 알 수 있었다. 또한 polysaccharide의 피크 비에서



(a) NaOCl 300 ppm, (b) NaOCl 600 ppm, (c) NaOCl 1,200 ppm

Fig. 6 정치 적용 막 오염물 FT-IR 비교 분석



(a) NaOCl 300 ppm, (b) NaOCl 600 ppm, (c) NaOCl 1,200 ppm

Fig. 7 폭기 적용 막 오염물 FT-IR 비교 분석

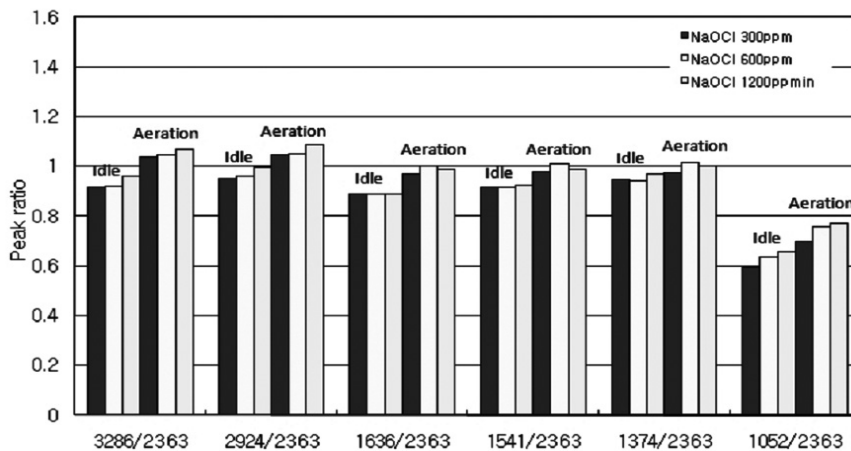


Fig. 8 물리세정별 막오염물 FT-IR 스펙트럼 피크 비 분석

약품 농도가 증가할수록 그리고 세정효율이 높은 폭기 피크 비가 높은 것을 확인할 수 있었다. 이것으로부터 세정효율과 polysaccharide는 매우 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서 하수재이용 막여과 공정에서 막오염 제어를 위한 약품 역세를 적용하여 물리 세정 방법에 따른 세정 효율과 막오염원 제거 특성을 비교 평가하였다.

물리세정별 약품 역세 적용에 따른 세정효율은 약품 농도가 높을수록, 약품 접촉시간이 길수록 세정효율은 좋아지는 것을 확인할 수 있었으며, 정치보다는 폭기의 세정효율이 월등한 것으로 보아 약품 역세를 진행할 경우 접촉시간 동안 수류 형성이 가능한 물리세정 등이 반드시 필요하다는 것을 알 수 있었다. 약품 접촉 시간 동안 행한 폭기의 세정효율에서는 약품 농도 및 약품 접촉 시간 등 모든 조건에서 세정효율이 우수하였다.

약품 역세를 통해 제거되는 오염원 분석 결과, 폭기를 적용한 실험에서 탁도와 TOC 등의 입자성 물질이 높게 검출되었으며, DOC, UV254 등의 용존성 물질 또한 폭기 적용 시 농도가 높을수록 시간이 증가할수록 유출량은 증가하였다. 이는 분리막 표면에 침적된 입자성 오염물질들은 폭기에 의해 가해진 전단력에 의해 막 표면으로부터 탈리된 것으로 보인다. 오염물

의 FT-IR 상대 피크 비의 분석 결과 약품 농도가 증가할수록 상대 피크 비의 증가가 관찰되었으나 그 차이는 크지 않았다. 그러나 물리세정 별의 피크 비 차이는 확인하였는데, 특히 세정효율이 높은 폭기에서 Polysaccharide의 피크 비가 높은 것으로 나타났으며, 결론적으로 세정효율과 Polysaccharide는 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다.

사사

본 연구는 환경부의 차세대 핵심기술개발사업 중 빗물 및 하수재이용 합류식 유량조정 도시 물 순환형 고효율 막여과 시스템 개발의 과제 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

김영훈 (2011) 하수재이용 막여과 공정에서 미세기포의 물리 화학적 세정 영향 평가, 성균관대학교
 신동환, 백병도, 장인성 (2008) 침지형 생물 반응기 공정에서 플럭스 향상을 위한 공기 세척 효과에 관한 연구, 대한환경공학회지, 30(9), pp.948-954.
 안규홍, 송경근 (1998) 하수 재이용(중수도)을 위한 한외여과 공정에서 역세적 운전인자의 특성, 한국수처리기술연구회, 6(1), pp.25-32.
 현승훈, 김응도, 홍승관, 안원영, 임성균, 김건태 (2005) 침지형 MF 중공사막을 이용한 하수 2차 처리수의 재이용 연구, 상하수도학회지, 19(1), pp.47-52.

- Asano, T. (1998) Wastewater reclamation and reuse, CRC press, USA, Technomic publishing company.
- Cho, Y. S., Kim, J. P. and Chung, K. Y. (2006) Permeation characteristics of the submerged membrane module using the rotating disks, *Membrane Journal*, 16(1), p.51
- EPA (1992) Manual-guidelline for water reuse, EPA/625/R-92/004, U.S. environmental protection agency and U.S. agency for international development, washington, DC.
- Inbar, Y., Chen, Y. and Hadar, Y. (1989) Solid stat carbon-13 nuclear magnetic resonance infrared spectroscopy of composted organic matter, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, pp.1695-1701.
- Ivnitsky, H., Kats, I., Minz, D., Shimoni, E., Chen, Y., Tarchitzky, J., Semiat R. and Dosoretz, C. G. (2005) Characterization of membrane biofouling in nanofiltration processes of wastewater treatment, *Desalination*, 185, pp.255-268.
- Kumar, M., Adham, S. S. and Pearce, W. R. (2006) Investigation of seawater reverse osmosis fouling and its relationship to pretreatment type, *Environ. Sci. & Tech.*, 40(6), pp.2037-2044.
- Laabs, C., Amy, G. L. and Jekel, M. (2006) Understanding the size and character of fouling-causing substances from effluent organic matter(EfOM) in low-pressure membrane filtration, *Environ. Sci. & Tech.*, 40(14), pp.4495-4499.
- Lee, J. C., Ahn, W. Y. and Lee, C. H. (2001) Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged membrane bioreactor, *Wat. Res.*, 35, pp.2435-2445.
- Maruyama, T., Katoh, S., Nakajima, M., Nabetani, H., Abbott, T. P., Shono, A. and Satoh, K. (2001), FT-IR analysis of BSA fouled on ultrafiltration and microfiltration membranes, *J. of Mem. Sci.*, 192(1-2), pp.201-207.
- Pierre, L. C., Jefferson, B., Chang, I. S. and Judd, S. J. (2003) Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor, *J. of Mem. Sci.*, 227(1-2), pp.81-93.
- Roorda, J. H., Wortel, N. C. and Dalen, R. (2005) New process for treatment of organically fouled water; experiences with WWTP effluent, *Desalination*, 178, pp.141-148.
- Sadr Ghayeni, S. B., Beatson, P. J., Schneider, R. P. and Fane, A. G. (1998) Water reclamation from municipal wastewater using combined microfiltration-reverse osmosis(ME-RO):Preliminary performance data and microbiological aspects of system operaton, *Desalination*, 116(1), pp.65-80.
- Te Poele, S. T. and Van Der Graaf, J. (2005) Enzymatic cleaning in ultrafiltration of wastewater treatment plant effluent, *Desalination*, 179(1-3), pp.73-81.
- Wang, Z. W., Wu, Z. C., Ying, X. and Tian, L. M. (2008) Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (MBR) under sub-critical flux operation; Membrane foulant and gel layer characterization, *J. of Mem. Sci.*, 325(1), pp.238-244.
- Wang, Z. W., Wu, Z. C. and Tang, S. J. (2009) Extracellular polymeric substances(EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor, *Wat. Res.*, 43, pp.2504-2512.