

## 중수 재이용을 위한 오존 고도산화 및 세라믹 분리막 일체형 공정의 최적화 연구

이종훈<sup>1a</sup> · 노호정<sup>1b</sup> · 박광덕<sup>1c</sup> · 우윤철<sup>1d,2,†</sup>

<sup>1</sup>한국건설기술연구원 환경연구본부 · <sup>2</sup>과학기술연합대학원대학교 건설환경공학

### Optimization of an Advanced Oxidation with Ozone and Ceramic Membrane Integrated Process for Greywater Reuse

Jonghun Lee<sup>1a</sup> · Hojung Rho<sup>1b</sup> · Kwang Duck Park<sup>1c</sup> · Yun Chul Woo<sup>1d,2,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Research, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology (KICT)

<sup>2</sup>Department of Construction and Environmental Engineering, University of Science and Technology (UST)

(Received 31 August 2021, Revised 5 October 2021, Accepted 12 October 2021)

#### Abstract

The aim of this study was to optimize the ozonation and ceramic membrane integrated process for greywater reclamation. The integrated process is a repeated sequential process of filtration and backwash with the same ceramic membrane. Also, this study used ozone and oxygen gas for the backwashing process to compare backwashing efficiency. The study results revealed that the optimum filtration and backwash time for the process was 10 minutes each when comparing the filtrate flow and membrane recovery rate. The integrated process was operated at three different operating conditions with i) 10 minutes for filtration and 10 minutes for ozonation, ii) 10 minutes for filtration and 10 minute for oxygen aeration, and iii) continuous filtration without any aeration for synthetic greywater. The integrated process with ozone backwashing could produce 0.55 L/min of filtrate with an average of 18.42% permeability recovery, while the oxygen backwashing produced 0.47 L/min and 6.26%, respectively. And without any backwashing, the integrated process could produce 0.29 L/min. This shows that the ozone backwash process is capable of periodically recovering from membrane fouling. The resistance of the fouled membrane was approximately 34.4% for the process with ozone backwashing, whereas the resistance was restored by 10.8% for the process with oxygen backwashing. Despite the periodical ozone backwashing and chemical cleaning, irreversible fouling gradually increased approximately 3 to 4%. Approximately 97.6% and 15% turbidity and TOC were removed by ceramic membrane filtration, respectively. Therefore, the integrated process with ozonation and ceramic membrane filtration is a potential greywater treatment process.

**Key words** : Advanced oxidation process, Ceramic membrane, Greywater treatment, Ozonation, Water treatment process

<sup>1a</sup> 박사후연구원(Postdoctoral Researcher), [jonghunlee@kict.re.kr](mailto:jonghunlee@kict.re.kr), <https://orcid.org/0000-0002-3624-7668>

<sup>1b</sup> 수석연구원(Senior Researcher), [hojungrho@kict.re.kr](mailto:hojungrho@kict.re.kr), <https://orcid.org/0000-0002-4923-6677>

<sup>1c</sup> 전임연구원(Research Specialist), [kdpark@kict.re.kr](mailto:kdpark@kict.re.kr), <https://orcid.org/0000-0002-5029-8867>

<sup>1d,2</sup> Corresponding author, 수석연구원(Senior Researcher), 조교수(Assistant Professor), [yunchul84@kict.re.kr](mailto:yunchul84@kict.re.kr), <https://orcid.org/0000-0003-0847-3067>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. Introduction

지구 온난화로 인해 전 세계적으로 한쪽에서는 수해와 냉해, 다른 한쪽에서는 가뭄과 산불이 발생하는 등 극단적인 기상 이변이 발생하고 있다. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 기후변화 보고서에 따르면 지구 온난화가 지속될수록 지구의 평균 온도는 상승하고 지역별 강수량의 편차는 커져가며 사막화 또한 빠르게 진행 될 것이라고 보고하였다(IPCC, 2021). 이에 따라 전 세계적인 물 부족 현상은 더욱 악화될 것으로 예측되며 우리나라 또한 만성적인 물 부족에서 벗어날 수는 없을 것이다. 최근 우리나라의 강우량은 여름철에 대부분 몰려있고 겨울에는 눈이 내리지 않는 마른 겨울이 장기화되면서 봄철 심각한 가뭄을 겪고 있다. 정부는 빈번한 가뭄과 기후변화로 인한 수질오염으로 인해 사용가능한 수자원이 줄어드는 것에 대비해 2011년부터 ‘물 재이용 기본계획’을 수립하여 추진하였으며, 빗물이용시설의 보급 확대, 중수도 시설의 활성화, 하·폐수처리수의 재이용 확대 등의 물 재이용 정책을 추진하였다(ME, 2011). 그 중에서도 중수는 하·폐수처리수보다 수질이 깨끗해 재이용 처리에 비교적 적은 비용이 들어가고 꾸준한 수량을 확보할 수 있다는 점에서 이점이 있다. 또한 중수를 재이용한 물은 지하수 충수용수, 조경용수, 관개용수 등으로 이용 할 수 있어 음용 가능한 수자원의 절약을 유도할 수 있는 것으로 보고되었다(Al-jayyousi 2003).

중수를 재이용하는 기술 중에 대중적으로 많이 알려져 있는 기술은 응집/침전법, 연속회분식활성슬러지법(Sequencing Batch Reactor, SBR), 활성탄, 분리막 여과법 및 분리막을 이용한 생물반응법(Membrane BioReactor, MBR) 등이 있다. 응집/침전법은 입자성 물질이 많은 중수에서 사용되며 88~92%의 탁질물질 제거율을 보이지만 응집제 양과 pH에 따라 효율이 다르고 pH를 조정하기 위한 약품도 추가로 사용되는 단점을 가지고 있다(Ghaitidak and Yadav, 2015). SBR은 총 유기탄소(Total Organic Carbon, TOC), 화학적산소요구량(Chemical Oxygen Demand, COD), 색도 등의 생물학적으로 처리할 수 있는 물질들을 80~95% 가량 처리 가능하지만 수리학적 체류시간(Hydraulic Retention Time, HRT)이 긴 단점을 가지고 있다(Kamińska and Marzałek, 2020). 중수처리를 위하여 활성탄 공법도 사용이 되는데 입상활성탄으로 중수를 여과하여 활성탄 표면에 생물막을 형성 시킨 뒤 유기물을 제거하는 방법으로 약 70%의 COD 제거율을 보이나 활성탄이 파괴하기까지 시간이 걸린다는 단점이 있다(Kim et al., 2013; Sharaf and Liu, 2021). 분리막은 입자성물질을 대부분 제거 가능하고 TOC를 한외여과막에서 83%, 나노여과막에서는 93% 가량 제거가 가능하지만 분리막 단독으로 사용할 경우 분리막 표면과 기공의 막오염을 제거할 수 있는 화학적 세척과정이 필요하며, 막표면에 오염물의 부착을 방지하는 산기 공정 등과 같은 부가적인 시설도 필요하다(Ding et al., 2016; Li et al., 2009). 분리막 단독으로 처리하기 힘든 질산염, 인산염 등의 물질은 MBR을 통해 80~90% 제거가 가능하지만 폭기조와 기타시설의 추가로 비교적 넓은 공정 면적

을 필요로 한다(Ren et al., 2020).

최근 중수 처리뿐만 아니라 하·폐수처리 분야에서도 세라믹 분리막을 사용하는 곳이 증가하고 있는데, 세라믹 분리막은 내화특성과 반영구성, 기존보다 저렴해진 제작 단가 등의 이유로 고분자 분리막을 대신하고 있다. 또한 높은 친수성과 수투과도로 인해 기존 고분자분리막을 이용한 공정보다 같은 면적 대비 더 많은 양의 생산수량을 확보 할 수 있어 적은 부지를 필요로 하는 공정에서 각광을 받고 있다(Hög et al., 2015). 세라믹 분리막은 내화학적 특성이 우수하기 때문에 오존과 같이 산화성이 높은 기체와 같이 사용되는 데 대부분의 공정이 분리막 하부에 산기관을 두어 오존 기체를 산기하는 공정을 사용하고 있다(Zhang et al., 2020).

일반적인 오존을 분사하는 산기관은 오존의 산화특성 때문에 스테인리스 스틸이나 세라믹 재질로 되어있는 것들이 많다. 이에 착안하여 오존을 산기하는 세라믹 산기관을 여과용 세라믹 분리막에 도입하여 여과와 산기 역할을 동시에 부여한다면 산기에 필요한 부지를 줄일 수 있으며 분리막의 유지 관리 및 세척에 필요한 장비를 줄일 수 있어 초기 비용을 줄일 수 있을 것이라 판단하였다. 따라서 본 연구에서는 세라믹 분리막을 이용하여 여과 기능과 역세척 기능을 동시에 수행 할 수 있도록 설계하여 오존 고도산화와 세라믹 분리막 일체형 공정을 개발하였다. 이를 통해 기존의 세라믹 분리막을 이용한 공정과 비교하여 같은 생산량 대비 적은 부지면적을 달성하고 세라믹 막여과 공정의 여과 효율을 증가시키고자 하였다. 이러한 여과와 역세척 기능을 동시에 수행하는 공정은 연구가 된 적이 있으나 세라믹 분리막이 아닌 금속 분리막(SUS316L)을 사용하였고 합성폐수를 대상으로 연구가 진행되었다(Kim et al., 2007). 이후에 여과와 역세척 기능을 동시에 수행하는 공정에 대해서는 연구된 바가 없는 것으로 조사되어 개발한 일체형 공정에 대한 검증이 필요하다고 판단하였다.

본 연구에서는 여과 기능과 역세척 기능을 동시에 수행이 가능한 세라믹 분리막을 이용한 오존 고도산화와 세라믹 분리막 일체형 공정을 개발하였으며 이러한 효과들을 확인하기 위해 합성중수를 원수로 하여 오존 고도산화와 세라믹 분리막 일체형 공정의 최적화를 진행하였고, 오존, 산소 역세척 조건과 역세척 없는 연속운전 조건에서의 여과수 생산과 역세척으로 인한 세척효과 및 처리수질을 확인하여 개발한 공정의 효과를 검증하고자 하였다.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 여과/역세척 일체형 공정

본 실험에서는 세라믹 분리막으로 여과와 역세척 기능을 일정시간마다 번갈아 가며 수행하는 세라믹 막여과 공정을 도입하였다. 공정은 아래 Fig. 1과 같이 여과 단계(A)와 역세척 단계(B)로 나뉘며, 여과 단계에서는 감압펌프에 의한 흡입압으로 인해 원수와 접촉하고 있는 세라믹 막 표면에서 물과 오염물 간의 물리적인 분리가 일어나면서 여과수가 생산

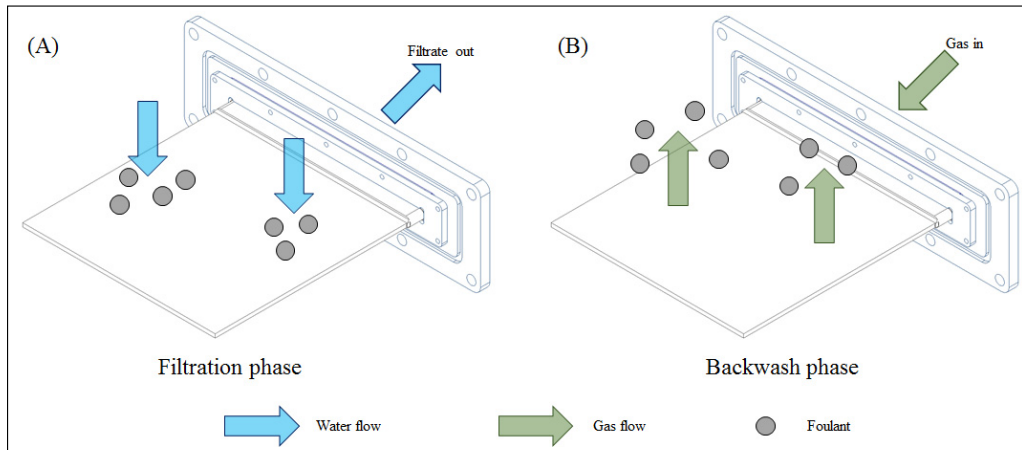


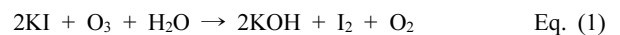
Fig. 1. Flow diagrams of integrated ozone and ceramic membrane process on ceramic membrane.

된다. 여과수가 생산된 이후에는 역세척 단계가 진행된다. 이 때 여과수 생산시간은 5분에서부터 60분까지 여과한 실험의 결과를 토대로 가장 많은 여과수량을 보이는 시간을 선택하였으며 역세척 시간은 5분에서 20분까지 역세척 후 가장 세척 효율이 좋은 시간을 선정하여 연속운전에 적용하였다. 역세척 단계에서는 여과수가 나오는 관을 통해 오존 또는 산소 기체가 주입되게 되고 이 기체는 세라믹 분리막의 공극을 통해 가스 상으로 방출 되고 세라믹 분리막 표면에 쌓여있던 유/무기성 오염물질을 떨어뜨려 세척하게 된다. 이 때 오존 역세척 공정에서는 오존 및 OH라디칼의 산화력으로 인해 분리막 표면의 유기성 오염물질과 원수 내 유기물을 산화시키는 작용을 한다. 일정시간 동안 산기가 진행된 뒤에는 다시 여과 단계가 진행되고 이 주기가 반복된다. 공정에 사용 된 세라믹 분리막은 고분자 소재 기반의 분리막보다 오존 및 화학약품에 내성이 있고 반영구적으로 사용할 수 있기 때문에 선택하였으며 최근에는 세라믹 분리막이 고분자 소재의 분리막과 비교하였을 때 가격경쟁력을 갖추고 있는 것으로 판단되어 세라믹 막을 선택하여 적용하였다.

2.2 실험구성

여과/역세척 일체형 공정의 검증을 위해 본 연구에서 사용된 구성은 아래 Fig. 2와 같다. 세라믹 분리막은 알루미늄으로 가공된 분리막 홀더에 연결되어 40 L 용량(30 cm × 35 cm × 40 cm)의 분리막 탱크의 측면 하단에 결합되고 여과 시에는 분리막 홀더에서 자흡식 펌프(PA-75, Hanil Electric, Seoul, Korea)에 연결된 관을 연결하여 여과수를 생산하고 생산된 여과수의 무게를 전자식 저울(GF-6002A, A&D Company Ltd, Tokyo, Japan)로 측정하며 일정시간마다 데이터로거(AD-1688, A&D Company Limited, Tokyo, Japan)에 기록하여 나온 결과로 생산수의 양을 측정하였으며 아날로그 압력계(Wooshin Inc., Seoul, Korea)에 표시되는 압력을 바탕으로 수두과도를 계산하였다. 여과시 분리막에는 -0.9 bar에서 -0.925 bar 사이로 압력이 가해져 여과수가 생산되었으며 원수의 공급방향은 세라믹 분리막과 수직방향으로 흐르게 하여 원수 전량을 여과시키는 전량여과방식을 택했다. 원수의 보충은 분리막 탱크

하단의 70 L 용량의 원수탱크에서 50 L의 원수를 만들어 둔 뒤 펌프를 통해 지속적으로 원수를 주입하였다. 역세척 시에는 오존발생기(Lab-II, OzoneTech, Daejeon, Korea)의 오존출력부에 연결된 라인을 분리막 홀더에 연결시켜 오존 및 산소를 주입하였으며, 이 때 오존발생기에 주입되는 기체는 고순도 산소를 주입하였다. 세라믹 분리막을 통해 오존 역세척 할 때 발생하는 배오존은 4%의 요오드화칼륨 용액에 통과시켜 아래 Eq.(1)과 같은 산화환원반응 뒤 산소로 방출하였다. 오존발생기는 1 bar의 압력으로 분 당 3 L의 오존을 생산하여 역세척 단계에서 공급하였으며 이 때 이론적 오존 발생량은 4.36 g/hr이며 오존 가스 농도 2,163 ppm의 오존이 생성된다. 실험 당시의 실험실 내부 온도는 34.4도로 산소는 오존의 주입량과 같이 1 bar의 압력으로 분 당 3 L의 산소를 공급하였다.



실험에 사용된 세라믹 분리막(Ceramic membrane, Materials and Membranes Corporation, Inc., Gangneung, Korea)은 가로 세로 200 mm × 200 mm 크기에 두께가 4 mm인 평막으로

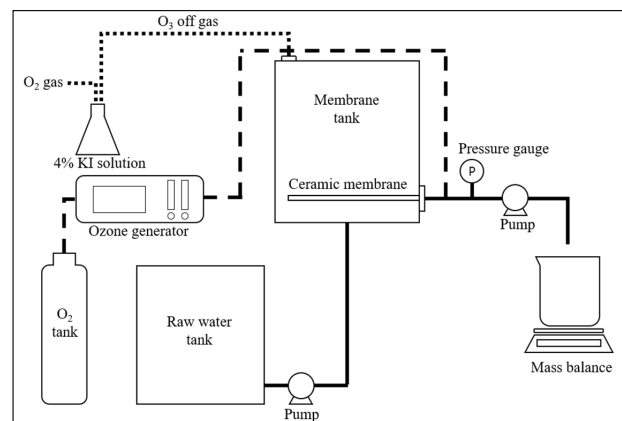


Fig. 2. Schematic diagram of integrated ozone and ceramic membrane process.

**Table 1.** Specification of a ceramic membrane

Contents	
Membrane constituent	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>
Membrane size	200 mm × 200 mm × 4 mm
Effective membrane area	0.08 m <sup>2</sup>
Mean pore size	50 nm
Porosity	51.58%
Operating pressure	-0.9~-0.925 bar
Pure water permeability	1,654 LMH/bar
Filtration type	Dead-end filtration

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 구조로 되어있으며 1,050°C에서 5일간 소성하여 하나의 세라믹 평막으로 제조한 뒤 친수코팅 과정을 거쳐 완성하였다. 분리막의 유효 막면적은 0.08 m<sup>2</sup>이고, 평균 공극 크기는 50 nm이며, 공극률은 51.58%인 것으로 나타났다. 분리막을 20°C의 초순수로 여과하여 순수투과도를 측정 한 결과 1,654 LMH/bar로 측정되었다(Table 1).

**2.3 합성 중수 제조**

이번 실험에 사용된 중수는 합성중수를 이용한 실험을 한 Hourlier et al. (2010)과 Buse et al. (2015)이 제안한 합성 중수 제조 방법을 이용하여 제작하였다(Buse et al., 2015; Hourlier et al., 2010). Hourlier et al. (2010)은 합성폐수 제작 시 분변성 대장균을 모사하기 위해 정화조에서 채수한 폐수를 첨가하였지만 Buse et al. (2015)은 특수한 세균의 합성 중수 내에서의 영향을 분석하기 위해 제외하였다. 이번 실험에서는 분변성 대장균이 발생하는 변기물 제외한 나머지 중수를 대상으로 하고 있기 때문에 정화조에서 채수한 하수 성분은 제외하고 그 외 성분으로만 구성하였다. 실험에 사용된 합성 중수의 성분은 Table 2와 같다. 합성 중수에 사용된 성분은 피지, 각질 등 인체에서 발생하는 분비물, 샴푸, 바디워시, 비누, 면도크림 등 세안 및 세정용품, 화장품 등의 성분을 모사하였다(Hourlier et al., 2010).

위의 방법으로 만들어진 합성 중수의 pH, 탁도, TOC의 수질은 Table 3과 같다. 탁도는 합성 중수가 실제 중수보다 약 50% 낮게 측정되며, TOC는 합성 중수가 약 30% 더 많이 측정되는 것으로 나타났다.

**Table 2.** Constitution of synthetic greywater

Chemicals	Cas no.	Concentration (mg/L)	Target
Lactic acid	50-21-5	100	Acid materials from human skin
Cellulose	9004-34-6	100	Suspended solids
Sodium dodecyl sulfate	151-21-3	50	Anionic Surfactant
Glycerine	56-81-5	200	Moisturizer, Solvent
Sodium hydrogen carbonate	144-55-8	70	Ph buffer
Sodium sulfate	7757-82-6	50	Viscosity control material

**Table 3.** The quality of synthetic and real greywater

Contents	Unit	Synthetic greywater (This experiment)	Synthetic greywater (Hourlier, 2015)	Real greywater (Hourlier, 2015)
pH		6.1	6.76	7.28
Turbidity	NTU	24.13±0.57	24	53
TOC	mg/L	133.6±0.23	132	103

**2.4 수투과도 및 회복률 계산**

세라믹 분리막의 여과 성능 변화를 확인하기 위하여 투과 유속과 수투과도를 계산하였으며 투과유속은 달시의 법칙(Darcy's law)을 이용하여 아래 Eq. (2)와 같이 나타낼 수 있으며 Eq. (3)으로 온도에 따른 투과유속을 보정하였다(WEF, 2006). 그 후 20°C로 보정된 투과유속을 압력으로 나누어 주어 수투과도를 계산하였다. 분리막에 걸리는 저항은 직렬저항 모델을 이용하여 각각의 분리막 상태에 따른 저항을 계산하였으며, 직렬저항 모델은 미세한 구형의 공극관을 흐르는 유체의 유속에 관한 푸아죄유의 법칙(Hagen-Poiseuille law)에서 유도하여 나타낼 수 있다(Cheryan, 1998).

$$J = \frac{\epsilon_s D_p^2 \Delta p}{32 \mu \Delta x} = \frac{\Delta p}{\mu R_t} = \frac{\Delta p}{\mu(R_{im} + R_{if} + R_{org} \dots)} \tag{Eq. (2)}$$

$$J_{20} = J \times e^{-0.032 \times (T-20)} \tag{Eq. (3)}$$

$$\text{Permeability at } 20^\circ\text{C} = \frac{J_{20}}{p} \tag{Eq. (4)}$$

이 때, J는 투과유속(LMH), ε<sub>s</sub>는 표면 공극률, D<sub>p</sub>는 분리막 세공의 지름, Δx는 분리막 표면층의 두께, p는 막간차압(bar), μ는 온도에 따른 물의 점도(bar · hr), R<sub>t</sub>는 세라믹 막에 걸리는 총 저항(1/m), R<sub>im</sub>은 세라믹 분리막의 고유저항(Intrinsic membrane resistance, 1/m), R<sub>if</sub>는 회복 불가능한 막저항(Irreversible fouling resistance, 1/m), R<sub>org</sub>는 유기물질에 의한 막저항(Organic materials resistance, 1/m), J<sub>20</sub>은 20도에서의 투과유속, T는 수온(°C)이다.

본 실험에서 수투과도의 회복에 대한 평가를 위해 회복률(Recovery ratio)이라는 개념을 도입하였고 아래 식과 같이 회복률을 정의하여 산기로 인한 수투과도의 회복을 평가하였다.

$$\text{Recovery ratio} = \frac{P_{ac} - P_{bc}}{P_i} \times 100 \quad (\text{Eqn. 5.})$$

$P_{ac}$ 는 산기 또는 세척 후의 수투과도이며(Permeability after cleaning),  $P_{bc}$ 는 산기 또는 세척 전의 수투과도(Permeability before cleaning)이고,  $P_i$ 는 여과 초기의 수투과도(Initial permeability)이다.

### 2.5 화학적 세척 방법

여과 실험 후 세라믹 분리막의 회복 불가능한 저항을 확인하기 위하여 화학적 세척을 진행하였고, 원수의 특성상 오염물질이 대부분 유기물이기 때문에 유기오염을 제거하는 화학세척을 진행하였다. 화학 세척은 500 mg/L의 차아염소산나트륨 용액(NaOCl)을 제조하여 12시간 동안 침지시킨 후 흐르는 물로 1분간 표면을 세척하였다. 이후 초순수를 이용하여 순수 투과도를 측정하여 회복 불가능한 저항을 계산하였다.

### 2.6 수질 분석 방법

본 실험에서 사용된 원수, 처리수의 pH는 Mettler-Toledo사의 SevenEasy pH (S20 Seven Easy™pH, Mettler-Toledo, Greifensee, Switzerland)를 사용하였고, 탁도를 측정하기 위하여 Hach사(USA)의 Turbidimeter 2100Q (Turbidimeter 2100Q, Hach Company, Loveland, Colorado, USA)를 사용하였으며, TOC를 측정하기 위해 Shimadzu사의 TOC-V CPH/CPN (TOC-V CPH/CPN, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan)를 사용하여 수질을 분석하였다.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 실험 조건 최적화

본 실험을 진행하기에 앞서 최적 여과 및 역세척 조건을 도출하는 실험을 먼저 진행하였다. 여과의 경우 5, 10, 20, 30, 60분을 여과하고 1분 동안 오존으로 역세척하는 방식을 통해 어느 조건에서 가장 많은 생산수량을 도출할 수 있는지 확인하였다. 각 실험은 여과 및 역세척을 하나의 세트로 하여 세 번씩 반복하였으며 실험에서 나온 유량 및 회복률의 평균값을 이용하여 평가하였다. 각 여과시간별 생산수량을 일별로 계산한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 일별 생산수량을 확인한 결과 10분 여과 1분 역세척이 일 당 326.6 L를 생산하며 가장 높은 효율을 보였으며 10분 이후로 점점 감소하여 60분 여과 1분 역세척 시에는 일당 314.3 L를 생산하는 것으로 나타났다. 반면 5분 여과 1분 역세척 시에는 일 당 276.5 L를 생산할 수 있는 것으로 나타났다. 이는 5분 여과 1분 역세척 조건에서 잦은 산기로 인해 10분 여과 1분 역세척 조건보다 약 9.2% 가량 여과시간이 부족하여 생산수량이 부족한 것으로 나타났으며 여과수관, 역세척관 교체 시 여과 초반에 발생하는 압력강하 및 생산수량 손실로 인해 일 당 생산수량이 적게 나오는 것으로 판단된다. 20분 여과 조건 이후부터는 유기물 질로 인한 분리막의 파울링으로 인해 생산수량이 감소하여 일 당 생산수량이 점차 감소하는 것으로 나타났다.

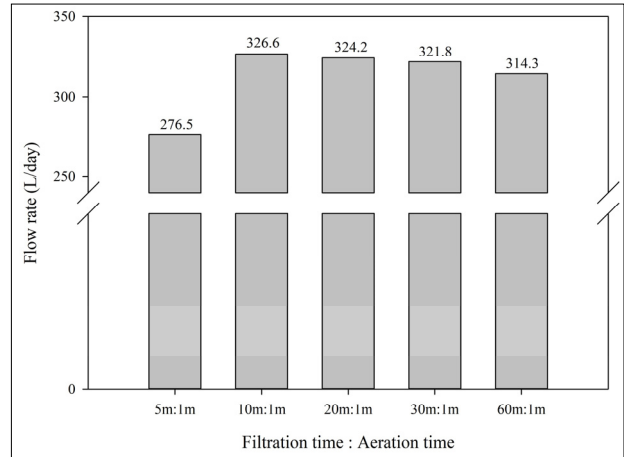


Fig. 3. A comparison of daily flow rate and each filtration/aeration time condition with synthetic greywater

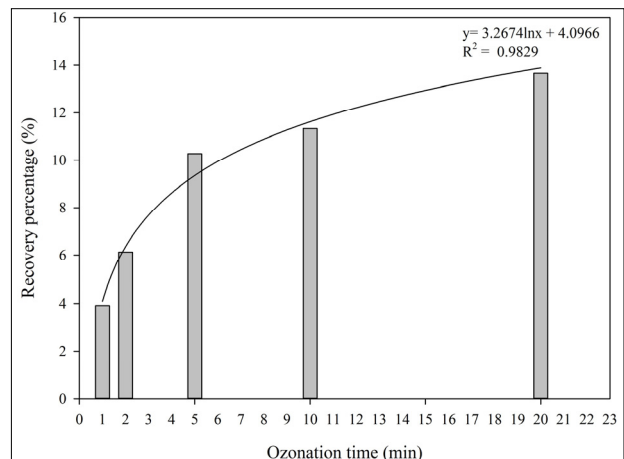


Fig. 4. Variation of permeability recovery according to ozonation time.

두 번째로 여과시간을 10분으로 고정하고 오존 역세척 시간을 다르게 하여 수투과도 회복을 확인하였다. 이 실험도 위와 마찬가지로 실험의 정확성을 위해 세 번씩 반복하여 나온 회복률의 평균값을 사용하였다. Fig. 4와 같이 역세척 시간을 1, 2, 5, 10, 20분으로 두었을 때 1분에서는 초기 수투과도 대비 약 4%의 회복률을 보였으며, 2분 동안 역세척 시 약 6%의 회복률을 보였다. 그 후 5분까지 10%의 회복률을 보이며 시간에 따라 수투과도가 급격하게 회복되었으나 5분 이후부터는 10분에서 약 11%, 20분에서 약 13%의 회복률을 보이며 완만한 회복세를 보였다. 분리막의 오염물질은 5분간의 오존 역세척을 통해 세라믹 막 겉 표면에 쌓인 유기물질과 쉽게 제거 가능한 오염물질을 제거할 수 있는 것으로 판단되며 5분 이후부터는 오존산화를 통해 분리막 기공 안에 있는 유기물의 산화를 통한 제거나 표면에 쌓인 물질 중 일부가 추가로 제거되었을 것으로 추정된다. 이를 추세선으로 확인해보았을 때 로그 형태( $y = 3.2974 \ln x + 4.0966$ ,  $R^2 = 0.9829$ )로 회복률이 증가하는 경향을 보였다.

두 실험을 종합하였을 때 수투과도의 회복률에 있어서 10분



여과 5분 오존 역세척하는 방법이 효과적인 것으로 나타났다. 하지만 여과에서 역세척으로 변환 시 여과관과 역세척관 교체로 인해 발생하는 압력감소와 생산수량 손실로 인해 5분 오존 역세척하는 방법에는 10분 오존 역세척만큼 생산수량을 달성할 수 없을 것으로 판단하였으며 공정 콘셉트 상 한쪽 분리막에서 여과가 진행된다면 다른 쪽 분리막에서는 오존 역세척이 발생해야 원수 내 유기물질을 산화시키면서 운전할 수 있기 때문에 여과와 역세척 시간이 1:1로 되는 10분 여과 10분 역세척이 가장 효율적인 공정 운영 방법이라고 판단하였고 이를 적용하여 아래 3.2와 같이 연속 운전을 진행하였다. 하지만 이러한 최적화 방법에도 한계점이 있는데, 본 실험에서는 여과량이 가장 많은 10분 여과 1분 역세척을 기준으로 최적화를 진행하였지만 Fig. 3에서 제시한 바와 같이 20분 여과 1분 역세척, 30분 여과 1분 역세척의 생산유량이 10분 여과 1분 역세척과 비교하여 차이가 적었다. 따라서 20, 30분 여과 후 5분에서부터 30분 역세척을 진행한 조건에서도 앞서 제시한 10분 여과 10분 역세척보다 더 높은 생산수량을 확보할 수 있는 조건이 있을 수도 있을 것이다. 향후 실험에서는 많은 생산수량 확보가 가능하면서 높은 회복률을 보이는 여과 역세척 조건을 찾아야 된다고 판단하였다.

### 3.2 여과/역세척 연속 운전

앞서 3.1에서 최적화된 공정 운영조건을 바탕으로 오존 역세척 조건, 산소 역세척 조건, 연속여과 조건에서 실험을 진행하고 수투과도의 변화를 비교하였다. Fig. 5는 10분 여과 10분 오존, 산소 역세 및 연속여과 실험에서의 수투과도 변화를 나타내었다. 오존과 산소 역세척 조건에서는 10분 여과 후에 역세척을 진행하였으며 역세척 후의 첫 수투과도는 검은 색 심벌로 표현하여 다른 수투과도와 비교하였다. 오존 역세척은 산소 역세척 조건과 비교하였을 때 전체적으로 역세척에 의한 수투과도 회복이 눈에 띄게 나타났다. 오존 역세척 조건은 초기 수투과도(time=0) 대비 평균 18.42%의 회복률을 보였으며 3.45%에서 43.3%의 회복률 범위를 보였다. 반면 산소 역세척 조건은 비교적 적은 수투과도의 회복을 보였는데 초기 수투과도 대비 평균 6.26%, 1.41%에서 23.0%의 회복률을 보이며 수투과도가 회복되었다. 오존 역세척 조건에서 일정 배치 후 높은 수투과도 회복을 보인 지점이 있는데(Fig. 5의 화살표(↓)) 이는 일정시간 이상 여과를 중지한 뒤에 다시 여과하였을 때 발생하는 수투과도의 회복으로 보이며(Wu et al., 2008), 이 부분을 배제한다 하더라도 일정 횟수 이상 역세척을 진행할 경우 산소 역세척보다 더 높은 수투과도 회복을 보이며 여과수를 생산할 수 있는 것으로 나타났다. 여과 중 오존 역세척 조건의 수투과도가 산소 역세척보다 낮게 측정된 지점들이 발견되었는데 이는 오존이 원수 내 유기물을 산화시켜 저분자물질을 형성하여 막오염을 가속화시킨 것으로 판단된다. 유기물이 존재하는 물에서 오존을 분사하게 되면 소수성의 특성을 지닌 유기물 성분이 산화되어 DOC가 감소하게 되며 친수성의 특성을 가진 유기물은 여과시 분리막을 통과한다. 특히 이러한 유기물이 산화하게 되면서 저분자 물질로 분해되는데 이는 분리막 공극 내 흡착 또는 끼임 현상을

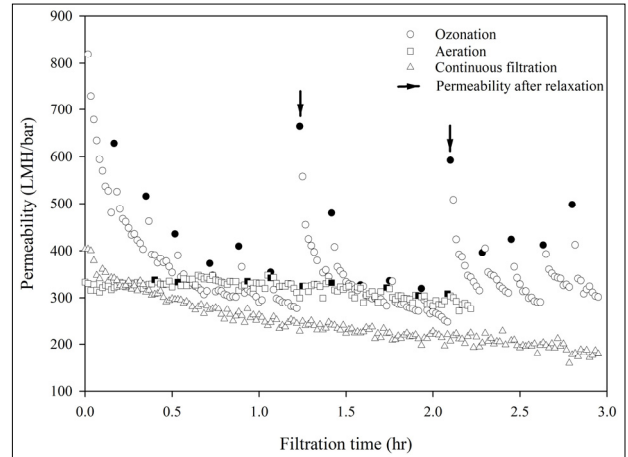


Fig. 5. A comparison of the permeability during ozonation (white circle), aeration (white square), and continuous filtration (white triangle).

발생시켜 분리막의 오염을 가속화 시킨다(Zhang et al., 2013). 하지만 오존 역세척시 오존 가스의 산화력으로 분리막에 흡착된 유기물질이나 공극을 막고 있는 유기물을 산화시켜 막오염을 저감할 수 있다(Zhu et al., 2014). 그러나 산소 역세척의 경우 산화력을 가지고 있지 않기 때문에 분리막 표면에 쌓여있는 막오염을 떨어트려내는 기능밖에 하지 못하므로 오존 역세척에 비해 세척력이 적은 것으로 판단된다(Kim et al., 2007). 오존이나 산소의 산기 없이 연속으로 여과한 실험의 경우 수투과도는 초기 400 LMH/bar에서부터 시작하여 4,000초까지는 지속적으로 감소하는 것으로 나타났으며 그 후에는 천천히 수투과도가 감소하여 약 200 LMH/bar에서 수투과도가 유지되는 것을 확인하였다. 연속운전의 수투과도는 산소 역세척과 비교하여 초기 수투과도는 산소 역세척 조건이 더 낮게 나왔으나 여과 800초 이후부터는 지속적인 분리막의 파울링으로 인해 산소 역세척 조건보다 수투과도가 낮게 측정되었고 이를 통해 오존 및 산소 역세척에 대한 세척 효과를 확인할 수 있었다.

각 운전 조건에 따른 생산수량을 확인하기 위해 각 조건에서 발생한 생산수의 분당 생산수량을 Fig. 6에 나타내었다. 오존 역세척 조건의 평균 분당 생산 수량은 0.55 L이며 0.42 L에서 1 L 범위로 생산하는 것으로 나타났다. 산소 역세척 조건에서는 분당 평균 0.45 L를 생산할 수 있으며 0.39 L에서 0.50 L 범위로 생산하는 것으로 나타났으며, 오존 역세척 조건은 앞서 설명한 일정시간 여과 중지로 인한 수투과도의 회복이 있다 하더라도 최소 생산 수량이 산소 역세척 조건의 평균보다 더 많이 생산할 수 있는 것으로 나타났다. 연속운전 조건에서는 분당 평균 0.29 L를 생산할 수 있는 것으로 나타났으며 0.17 L에서 0.44 L 범위로 생산 가능한 것으로 나타났다. 수투과도의 평균값으로 계산하였을 때 연속운전 조건에서는 오존 역세척 조건의 약 절반 수준의 생산수량을 확보할 수 있는 것으로 나타났으며 여과가 지속되어 수투과도가 안정화되는 4,000초 이후의 조건에서는 평균 분당 생산수량이 0.18 L로 오존 역세척 조건의 약 36%의 생산수량을 확보할 수 있는

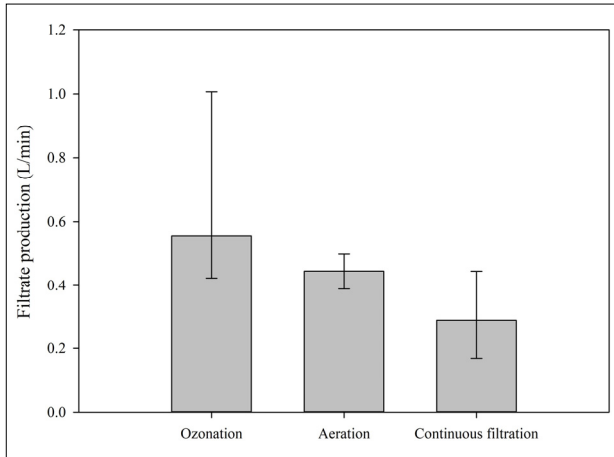


Fig. 6. A comparison of filtration production of each operating condition.

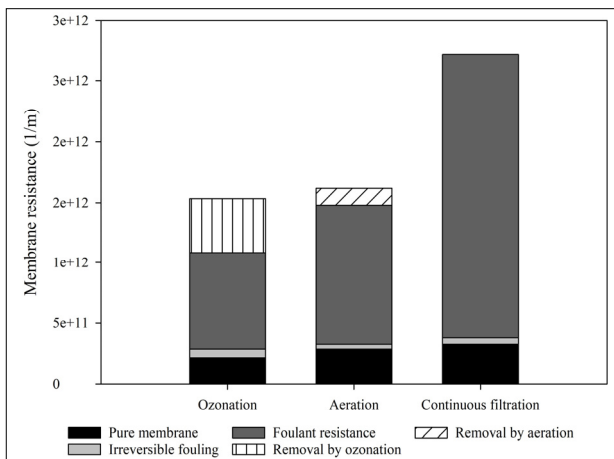


Fig. 7. The total resistance of each experimental condition.

것으로 나타났다. 앞서 계산된 분당 생산수량을 바탕으로 막 하나당 하루에 생산할 수 있는 물의 양을 계산했을 때 오존 역세척, 산소 역세척, 연속여과 조건 각각 399, 320, 284 L를 생산할 수 있는 것으로 계산되었다.

화학적 세척을 포함한 각 세척 방법을 통한 분리막의 영향을 확인하고자 분리막의 저항값을 계산한 결과는 Fig. 7에 나타났다. 오존 역세척 조건에서 오존 역세척을 통한 회복 저항값( $R_{t-O3}-R_{Ozonation}$ )은 오존 역세척 조건의 막오염 저항( $R_{t-O3}-R_{im}$ ) 대비 34.4% 가량 회복되었으며 화학적 세척( $R_{t-O3}-R_{NaOCl-O3}$ )을 통해 94.7%까지 회복되었다. 회복 불가능한 오염의 저항은 약 5.3% 가량 되었으며 이후 산소 역세척 실험의 초기 분리막 저항( $R_{im}+R_{if-O3}$ )으로 적용되었다. 산소 역세척을 통한 회복 저항 값( $R_{t-O2}-R_{Aeration}$ )은 산소 역세척의 막오염 저항( $R_{t-O2}-R_{im}+R_{if-O3}$ ) 대비 10.8% 가량 회복되었으며 화학적 세척( $R_{t-O2}-R_{NaOCl-O2}$ )을 통해 96.9% 가량 회복되었다. 오존 역세척 조건보다 더 많은 저항 값이 회복된 것으로 나타났지만 오존 역세척 조건에서 1차적으로 비가역적인 막오염이 발생하여 산소 역세척 조건에서는 비가역적인 오염을 일으킬 요소가 적었기에 산소 역세척 조건에서 더 많은 양이 회복된 것으로 판단된다.

다. 산소 역세척 후 화학적 세척을 한 막 저항( $R_{im}+R_{if-O3}+R_{if-O2}$ )은 이후 연속여과 조건의 초기 막여과 저항으로 적용되었다. 연속여과 조건의 경우 회복이 없는 상태에서 분리막의 오염이 지속되었기 때문에 앞선 두 실험보다 약 1.7배 많은 양의 저항( $R_{t-cont.}$ )이 발생하였고 화학적 세척 후( $R_{t-cont.}-R_{NaOCl-cont.}$ )에는 산소 역세척 조건과 비슷한 97.6%가 회복되었다. 화학적 세척 실험 결과 침지와 표면 세척을 통해서는 매년 3~4%의 비가역적인 막오염이 발생하며 이는 초순수를 이용한 역세척이나 차아염소산나트륨 용액을 이용한 역세척 등 다양한 방법의 역세척 방법을 도입하여 분리막 기공 사이의 오염물질을 제거하여 해결해야 하는 것으로 판단된다.

수질은 합성 중수 원수와 여과수의 pH, 탁도, TOC 변화를 확인하였다. 원수의 pH는 6.1이었고 여과수의 pH는 6.24로 측정되었다. Hourlier et al. (2010) 이 제시한 원수 pH는 6.76으로 큰 차이를 보이지 않았으며, 중수의 용도별 수질기준 중 pH 기준인 5.8에서 8.5 사이를 만족하는 것으로 나타났다. 여과수의 탁도는 24.13±0.57 NTU로 측정되었으며 여과수의 탁도는 0.57±0.01 NTU로 측정되어 탁도 기준 2 NTU 이하를 만족하는 것으로 나타났다. TOC는 원수에서 133.7±2.3 mg/L이 측정되었고 여과수에서는 112.7±1.27 mg/L로 측정되어 원수 대비 15%의 TOC를 세라믹 분리막을 통해 제거 가능한 것으로 나타났다.

### 3.3 여과/역세척 일체형 공정의 적용

본 실험은 여과와 역세척의 역할이 동시에 수행이 가능한 세라믹 분리막을 이용하여 여과와 역세척을 교대로 수행하는 공정을 개발하고 세척 시간을 최적화 하고 연속운전으로 공정의 효과를 검증하였다. 본 실험에서는 단일 막을 이용하여 여과와 역세척을 반복 수행하였는데 초기에 설계한 공정의 콘셉트는 Fig. 8과 같다. 세라믹 분리막이 여러 장 장착된 세라믹 막 세트를 각각 수조의 측면에 한 세트씩 장착한 뒤 한쪽 세라믹 분리막 세트에서는 오존을 주입하고 반대쪽 세라믹 막 세트에는 감압펌프를 이용하여 분리막 조 내부의 원수를 여과한다. 일정 시간 뒤 각각의 세라믹 막 세트의 역할을 바꿔 오존을 주입하던 세라믹 막 세트는 오존주입부 밸브를 닫고 감압펌프에 연결된 밸브를 열어 여과수를 생산하고, 반대로 여과수를 생산하는 세라믹 막 세트는 오존주입부 밸브를 열어 오존을 주입함으로써 서로의 역할을 교대해 가며 분리막을 오존 가스로 역세척 함과 동시에 오존을 주입하여 분리막 조의 유기물을 산화시키고 물을 여과하는 역할을 고안했다.

이번 실험에서 적용한 것 같이 세라믹 분리막을 지면과 수평하게 둔 시스템을 Fig. 8에서와 같이 세로로 세운 형태로 바꾸게 된다면 오존 산기 및 오염물의 축적에 있어 세라믹 분리막에 영향이 다르게 미칠 것이다. 세라믹 분리막을 수평하게 둔 조건에서는 오존이 수직방향으로만 분사되어 지면을 향하고 있는 면은 오존 역세척의 영향을 받지 못하기 때문에 오염원이 제거되지 않고 지속적으로 분리막에 쌓일 수 있다. 여과시에는 지면을 향하고 있는 분리막은 원수 내 부유하고 있는 오염물질에 대하여 분리막 오염이 진행되지만 반대쪽은

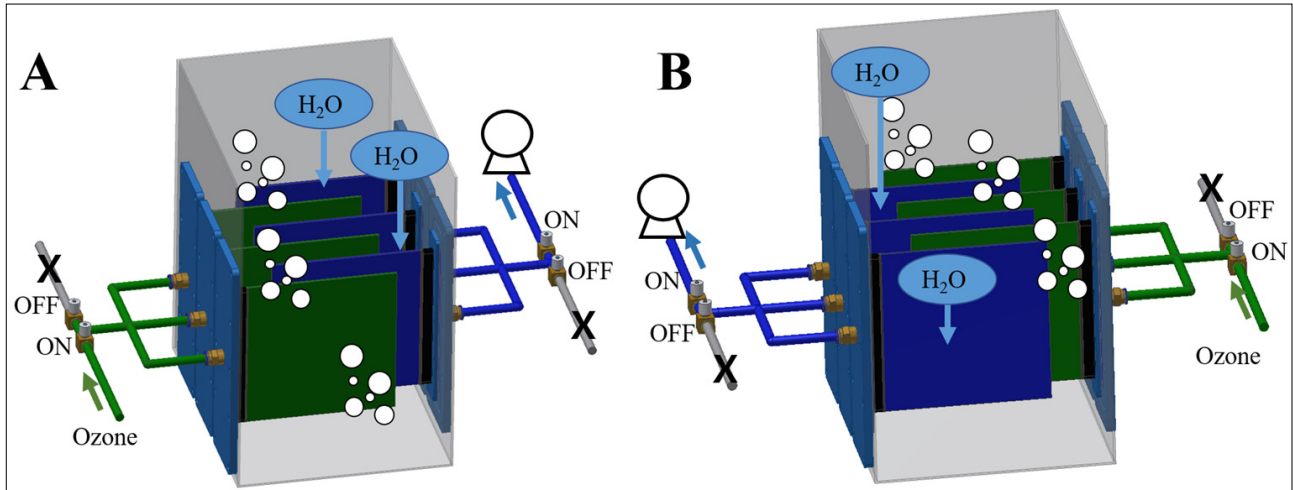


Fig. 8. Schematic diagrams of ozone and ceramic membrane integrated process of pilot scale.

중력으로 인한 입자성물질 침강과 원수 내 부유물질 등 여러 조건에 의해 상대적으로 더 많은 오염이 발생할 가능성이 있다. 반면 Fig. 8과 같이 수직으로 분리막을 설치하여 여과하게 될 경우 입자성 물질의 침강과 같은 외력에 의한 오염이 발생하지 않아 두 면이 서로 비슷하게 오염될 가능성이 높다. 그러나 오존 산기 시 수압이 적은 쪽으로 오존이 분사되기 때문에 수면과 가까운 쪽의 막 표면의 오염물질이 더 많이 제거될 가능성이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 내부 유로를 조절하여 오존 가스가 골고루 분사될 수 있도록 해야 한다. 또한 더 많은 양의 유기물질을 산화하기 위해서는 오존 가스 단독 역세척보다  $H_2O_2$ 의 주입과 오존 역세척같이 오존과 반응하여 OH라디칼의 형성을 돕는 약품을 추가로 투입해야 더 많은 양의 유기물질을 분해할 수 있을 것으로 보이며 이를 통해 친수용수 수질을 달성할 수 있을 것으로 판단된다 (Hassanshahi and Karimi-Jashni, 2018).

#### 4. Conclusion

본 연구에서는 지속가능한 수자원을 확보하기 중수를 처리하여 재사용하는 오존 고도산화와 세라믹 분리막 일체형 공정을 개발하였다. 이 공정은 여과와 역세척의 기능을 수행 가능한 세라믹 분리막을 이용하여 여과와 역세척을 일정시간마다 교대로 운전하는 방식을 취하고 있다. 본 연구에서는 합성중수를 이용하여 공정 최적화를 진행하였고 이를 이용하여 오존, 산소 역세척 조건과 연속여과 조건에서 합성중수 여과를 진행하였으며 다음과 같은 결론과 향후 연구방향에 대한 방향을 기술하였다.

1. 합성중수를 이용했을 때 최적 운전조건은 10분 여과 10분 오존 역세척인 것으로 나타났으며 5분간의 역세척도 투입 시간 대비 비교적 높은 세척효율을 보이지만 여과수가 다른 조건들보다 적게 생산되었기에 10분 여과 10분 역세척을 최적 조건으로 선정하였다.

2. 오존 역세척 방법은 산소 역세척 방법과 비교하였을 때 평균 12.2%의 수투과도 회복이 더 발생한 것으로 나타났

며, 이로 인해 분당 평균 0.1 L를 더 생산할 수 있는 것으로 나타났으며 세라믹 분리막 한 장 당 하루에 약 80 L의 생산수량 차이를 보이는 것을 확인하여 오존 역세척 방법이 분리막 오염으로부터 주기적으로 회복이 가능한 것으로 나타났다. 그러나 지속적인 여과로 비가역적인 오염이 점차 상승하는 것을 확인하였으므로 향후 연구에서는 이를 방지할 수 있는 주기적인 화학적 세척방법이나 효율적인 오존 역세척 방법을 도출해야 할 것으로 판단된다.

3. 향후 연구에서는 여과/역세척 일체형 공정의 파일럿화를 통한 검증과 장기운영 최적화 및 모듈 구조의 최적화를 통해 좀 더 높은 수준의 수질과 긴 여과주기를 가질 수 있도록 연구를 진행해야 된다고 판단된다.

#### Acknowledgement

본 연구는 한국건설기술연구원 기관고유임무형사업의 연구비지원에 의해 수행되었습니다((20210156-001) (21주요-대1-임무)스마트시티 분산형 물재생 시스템 개발(3/3)).

#### References

- Al-Jayyousi, O. R. (2003). Greywater reuse: Towards sustainable water management, *Desalination*, 156, 181-192.
- Buse, H. Y., Lu, J., and Ashbolt, N. J. (2015). Exposure to synthetic gray water inhibits amoeba encystation and alters expression of *Legionella pneumophila* virulence genes, *Applied and Environmental Microbiology*, 81(2), 630-639.
- Cheryan, M. (1998). *Ultrafiltration and microfiltration handbook*, 9780429179112, CRC Press, Boca Raton, USA.
- Ding, A., Liang, H., Li, G., Derlon, N., Szivak, I., Morgenroth, E., and Pronk, W. (2016). Impact of aeration shear stress on permeate flux and fouling layer properties in a low pressure membrane bioreactor for the treatment of grey water, *Journal of Membrane Science*, 510, 382-390.



- Ghaididak, D. M. and Yadav, K. D. (2015). Effect of coagulant in greywater treatment for reuse: selection of optimal coagulation condition using analytic hierarchy process, *Desalination Water Treatment*, 55(4), 913-925.
- Hassanshahi, N. and Karimi-Jashni, A. (2018). Comparison of photo-Fenton, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and photocatalytic processes for the treatment of gray water, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 161, 683-690.
- Hög, A., Ludwig, J., and Beery, M. (2015). The use of integrated flotation and ceramic membrane filtration for surface water treatment with high loads of suspended and dissolved organic matter, *Journal of Water Process Engineering*, 6, 129-135.
- Hourlier, F., Masse, A., Jaouen, P., Lake, A., Gerente, C., Faur, C., and Le Cloire, P. (2010). Formulation of synthetic greywater as an evaluation tool for wastewater recycling technologies, *Environmental Technology*, 31(2), 215-223.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2021). *Climate change 2021 the physical science basis*, WMO, Geneva, Swiss, UNEP, Nairobi, Kenya.
- Kamińska, G. and Marzałek, A. (2020). Advanced treatment of real grey water by SBR followed by ultrafiltration-performance and fouling behavior, *Water*, 12(1), 154.
- Kim, C., Hwang, S., Kim, H. S., Kim, H., and Noh, S. H. (2013). Biological degradation of dissolved organic carbons and ammonia oxidation by biological activated carbon in PAC and membrane applied process, *Desalination and Water Treatment*, 51, 5204-5212.
- Kim, J. O., Jung, J. T., Yeom, I. T., and Aoh, G. H. (2007). Effect of fouling reduction by ozone backwashing in a microfiltration system with advanced new membrane material, *Desalination*, 202(1-3), 361-368.
- Li, F., Wichmann, K., and Otterpohl, R. (2009). Review of the technological approaches for grey water treatment and reuses, *Science of the Total Environment*, 407, 3439-3449.
- Ministry of Environment (ME). (2011). *Water reuse master plan*, <https://www.korea.kr/archive/expDocView.do?docId=29901> (accessed August 2021).
- Ren, X., Zhang, Y., and Chen, H. (2020). Graywater treatment technologies and reuse of reclaimed water for toilet flushing, *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 34653-34663.
- Sharaf, A. and Liu, Y. (2021). Mechanisms and kinetics of greywater treatment using biologically active granular activated carbon, *Chemosphere*, 263, 128113.
- Water Environment Federation (WEF). (2005). *Membrane systems for wastewater treatment*, 9780071589246, McGraw Hill, New York, USA.
- Wu, J., Le-Clech, P., Stuetz, R. M., Fane, A. G., and Chen V. (2008). Effects of relaxation and backwashing conditions on fouling in membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, 324, 26-32.
- Zhang, K., Zhang, Z., Wang, H., Wang, X., Zhang, X., and Xie, Y. F. (2020). Synergistic effects of combining ozonation, ceramic membrane filtration and biologically active carbon filtration for wastewater reclamation, *Journal of Hazardous Materials*, 382, 121091.
- Zhang, X., Guo, J., Wang, L., Hu, J., and Zhu, J. (2013). In situ ozonation to control ceramic membrane fouling in drinking water treatment, *Desalination*, 328, 1-7.
- Zhu, J., Fan, X. J., Tao, Y., Wei, D. Q., and Zhang X. H. (2014). Study on an integrated process combining ozonation with ceramic ultra-filtration for decentralized supply of drinking water, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 49, 1296-1303.