

## 한외여과막의 모듈형태에 따른 하수처리장 방류수의 처리 효과

김 영 규  
용인대학교 환경보건학과

### A Study on the Removal Effect of Sewage Treatment Effluent by Ultrafilter Membrane Species

Young Gyu Kim  
Department of Environmental Health, Yongin University

#### ABSTRACT

This study has designed to investigate the removal effect of sewage treatment effluent by ultrafilter membrane species and then to analyze the change of pH, bacteria and E. coli, the concentration of chlorides. Ultra filtration process did not effective to remove chloride, Ca and Mg. Spiral type ultrafiltration process was more effective to remove chemical oxygen demand of sewage treatment effluent than Hollow type ultrafiltration process. The flux of spiral wound ultrafilter was higher than the hollow fiber ultrafilter.

**Keywords :** Ultra filtration, sewage treatment effluent, COD

#### I. 서 론

하수처리장의 건설등 환경투자는 증가하고 있으나 팔당호의 수질은 악화되고 있어 하수처리장 방류수의 질소, 인제거 등 방류수의 수질기준을 강화하고 처리 효율을 높일 필요성이 요구되고 있다.

경제발전과 용수의 사용증대로 다가오는 2,000년 대에는 현재건설중인 6개의 댐을 건설하더라도 전국적인 물 부족현상이 일어날 것으로 예측하고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 물부족의 대책중의 한 방법은 물을 적절히 처리하여 재사용하는 중수도를 실시하는 것이다. 건물의 수세식변소용수, 잡배수, 하수처리장의 방류수, 오염된 지하수 등을 처리한 이러한 중수도는 수세식 변소 용수, 조경용수 등으로 재이용할 수 있다.

이러한 중수도처리로는 활성슬러지법, 활성탄, 오존, 막처리공정등이 있으며 그중 막분리 공정은 소요부지면적이 적어 대도시등과 같이 지가가 높은 지역의 중·소규모 중수도 처리기술로서 적용가능성이 매우 크다.<sup>2-4)</sup> 그리고 막분리 기술은 염소소독을 하지 않으므로 trihalomethane 등의 발암성 물질과

부산물이 생성될 염려가 없고 자동화가 가능하여 상수 및 중수처리에 이용되고 있다.<sup>5,7)</sup>

한외여과막의 문제점은 미생물이나 유기물이 막의 기공을 막아 투과 유속이 저하되고 막의 수명이 단축되고 일부 오염물질이 용출되는 것이다. 한외여과막은 모듈의 형태에 따라 Spiral type과 Hollow fiber type의 한외여과막으로 나눌 수 있다. Spiral type 한외여과막은 막을 여러장 말아서 만든 것으로 각 장은 지지구조 윗부분에 분리막이 있고 Hollow fiber한외여과막은 중공사막을 여러다발 겹쳐 모듈 내에 충전한 것이다.

막분리기술의 문제점은 미생물에 의한 막의 수명이 단축되고 막이 오염되어 수압이 상승하거나 유속이 저하되어 소규모의 정수장에서도 수십개의 모듈이 필요하기 때문에 비용이 많이 든다는 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 하수처리장의 방류수를 이용하여 한외여과막의 모듈형태에 따른 미생물, 중금속의 제거능력과 flux를 파악하여 유기물을 포함한 물을 중수도처리하는데 적합한 한외여과막의 형태를 파악하고자 하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 시료수 및 분석방법

실험원수는 축산폐수와 인분을 1차 처리하고 생활하수를 표준 활성슬러지법으로 합병처리한 하수처리장의 방류수를 200 l의 통에 받아 실험원수로 사용하였고 처리수와 폐수를 원수조에 넣어 사용하였다. 농어촌에서 문제시 될 수 있는 수질항목을 중심으로 선정하였으며 처리공정과 시간에 따른 유량 변화, 원수와 처리수의 pH는 pH 메타(Orion 920), 일반세균은 평판배지법, 염소이온은 Mohr법, Ca, Mg등은 시료일정량을 취하여 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)로 측정하였다. Trihalomethane(THM)은 시료를 25 ml 취하여 Hexane 5 ml로 농축한후 ECD가 있는 Gas Chromatography(Hewlett Packard 5890 A)로 측정하였으며 화학적산소요구량(COD)은 공해공정시험법에 준하여 측정하였다.<sup>8)</sup>

### 2. 실험방법

한외여과막의 spiral과 hollow type의 모듈 형태에 따른 수처리 효과를 보기 위해 분자분획이 30,000 MWCO의 한외여과막을 사용하였다. Hollow type의 한외여과막의 재질은 polysulfon, 분자분획은 30,000 MWCO이며 제거율이 90%, 표면적(Surface area)이 0.2 m<sup>2</sup> 이다. Spiral type의 한외여과막 재질은 po-

lylsulfon, 분자분획은 35,000MWCO이며 제거율이 80%, 표면적(Surface area)이 0.292 m<sup>2</sup> 이다. 활성탄은 아자겝질활성탄으로 길이는 19.2 cm, 부피는 395 ml이다. 공정 S는 여과필터, 활성탄, hollow fiber 한외여과막, 공정 T는 여과필터, 활성탄, spiral type 한외여과막을 사용하였으며 1.0 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 측정하였다. 막의 처리수와 crossflow유량은 유량계를 부착하여 측정하였고 실제 유량을 메스실린더로 측정하였으며 막 모듈의 유입구에 압력계를 부착하여 초기의 투과압력을 조절하고 실험중 투과압력의 변화를 측정하였다. 유입부는 1.0 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 30일간 측정하였으며 초기를 제외하고는 1주일에 1번씩 샘플을 채취하여 flux변화와 수처리효율을 조사하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 수소이온 농도

원수(U)의 pH는 Fig. 2와 같이 초기에 7.92이었으나 한외여과막의 사용으로 30일후에는 5.50으로 감소하고 86일 후에는 6.9로 증가하는 것으로 나타났다. Spiral type(T)이나 Hollow type(S)의 한외여과막을 사용한 공정은 원수의 pH와 비슷하게 나타나 한외여과막이 원수의 pH를 감소시켰다가 보다는 수온과 알칼리도유발물질의 조건에 따라 pH가 다르게 나타난 것으로 보인다.

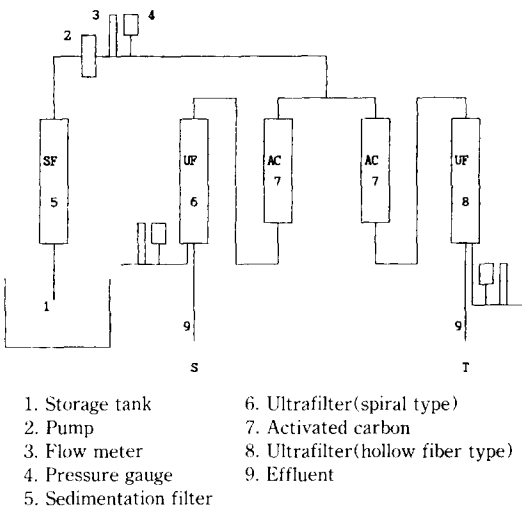


Fig. 1. Schematic diagram of activated carbon and ultrafiltration system.

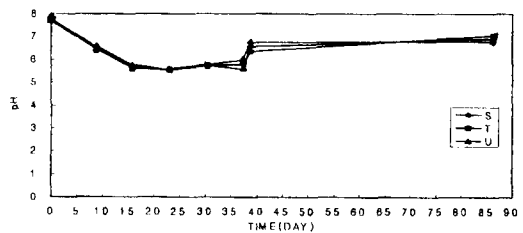


Fig. 2. Variation of pH in each process.

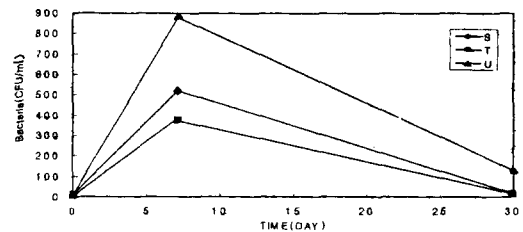


Fig. 3. Variation of bacteria in each process.

**2. 일반세균의 시간적 변화**

원수의 일반세균은 Fig. 3와 같이 초기에 0 CFU/ml이었으나 7일후에는 880 CFU/ml, 30일후에는 130 CFU/ml로 나타났다. Spiral 한외여과막을 사용한 T공정은 초기에 0 CFU/ml이었으나 7일후에는 380 CFU/ml, 30일후에는 10 CFU/ml로 92.3%의 제거효율을, hollow 한외여과막을 사용한 S공정은 초기에 0 CFU/ml이었으며 7일후에는 530 CFU/ml, 30일 후에는 불검출을 나타냈다. 활성탄과 멤브란을 사용한 모든 공정에서 시간이 지남에 따라 활성탄에 담지되어 있던 미생물이 용출되는 것으로 나타났다. 이론상으로는 미생물을 모두 제거할 수 있는 한외여과막과 역삼투막도 재질의 수명과 수압에 의해 재질이 손상되거나 미생물이 기공에 오염되었다 높은 압력으로 용출될 수 있는 가능성을 내포하고 있다고 보는 연구<sup>9,10)</sup>와 비슷하게 나타났다.

**3. Trihalomethan(THM)의 시간적 변화**

원수의 THM은 Fig. 4와 같이 초기에 0.209 ppm이었으나 7일후에는 0.184 ppm, 30일후에는 0.133 ppm으로 나타났으며 Spiral type한외여과막을 사용한 T공정은 초기에 0.201 ppm, 7일후에는 0.177 ppm, 30일후에는 0.119 ppm로 나타났으며 원수에 비해 10.5%의 제거효율을 나타냈다. hollow fiber한외여과막을 사용한 S공정은 초기에 0.207 ppm, 7일후에는 0.174 ppm, 30일후에는 0.120 ppm으로 나타

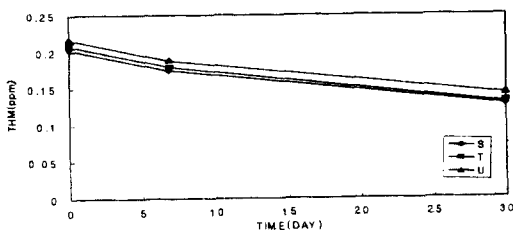


Fig. 4. Variation of THM in each process.

났으며 원수에 비해 9.8%의 제거효율을 나타냈다. THM의 농도가 감소한 것은 시간에 따라 공정중에 휘발하였기 때문으로 사료된다.

**4. 칼슘농도의 시간적 변화**

원수의 Ca농도는 Fig. 5와 같이 초기에 37.5 ppm이었으나 7일후에는 38.2 ppm, 30일후에는 70.2 ppm으로 약 32.7 ppm이 증가하였다. Spiral type한외여과막을 사용한 T공정은 초기에 36.3 ppm이었으나 7일후에는 38.5 ppm, 30일후에는 67.8 ppm이었으며 Hollow fiber한외여과막을 사용한 S공정은 초기에 36.2 ppm이었으나 7일후에는 38.4 ppm, 30일후에는 70.3 ppm으로 나타나 한외여과막에 의한 칼슘의 제거효율을 나타내지 못해 김 등<sup>11)</sup>이 연구한 내용과 비슷한 결과를 나타냈다.

**5. 마그네슘농도의 시간적변화**

원수의 Mg농도는 Fig. 6과 같이 초기에 11.9 ppm이었으나 7일후에는 12.4 ppm, 30일후에는 14.9 ppm으로 약 3 ppm이 공정중의 재질에 의해 증가된 것으로 나타났다. Spiral type한외여과막을 사용한 T공정은 초기에 11.5 ppm이었으나 7일후에는 12.5 ppm, 30일후에는 14.1 ppm으로 나타났으며 Hollow fiber한외여과막을 사용한 S공정은 초기에 11.6 ppm이었으나 7일후에는 12.4 ppm, 30일 후에는 14.8 ppm으로 한외여과막은 마그네슘의 제거효율을 나타내지 못했다.

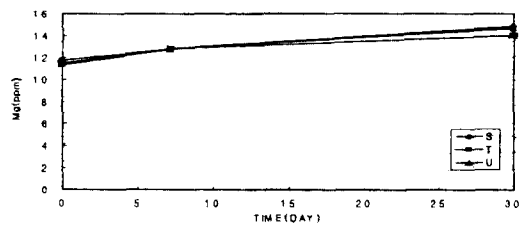


Fig. 6. Variation of Mg in each process.

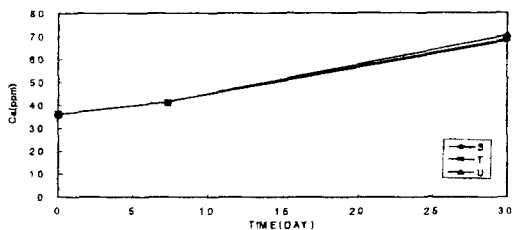


Fig. 5. Variation of Ca in each process.

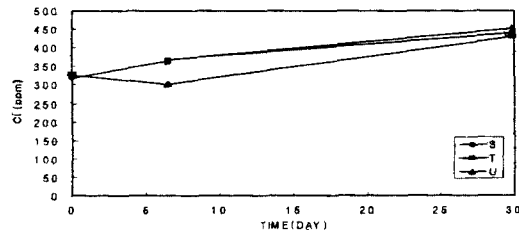


Fig. 7. Variation of Cl- in each process.

### 6. 염소이온의 시간적 변화

염소이온의 농도는 Fig. 7과 같이 초기에 328 ppm이었으나 7일후에는 300 ppm, 30일후에는 438 ppm으로 약 110 ppm이 염소화 화합물의 분해에 의해 증가한 것으로 생각된다. Spiral type한외여과막을 사용한 T공정은 초기에 325 ppm이었으나 7일후에는 361 ppm, 30일후에는 451 ppm으로 나타났으며 Hollow fiber한외여과막을 사용한 S공정은 초기에 328 ppm이었으나 7일후에는 364 ppm, 30일후에는 442 ppm으로 염소이온의 제거효율은 나타나지 않았다.

### 7. COD의 시간적 변화

원수의 COD는 Fig. 8과 같이 초기에 3.2 ppm이었으며 Hollow fiber한외여과막은 2.4 ppm, Spiral type 한외여과막은 2.6 ppm을 나타냈다. 37일이 경과한 후의 원수는 5.9 ppm이었으며, Hollow type 한외여과막은 2.3 ppm으로 61%의 제거효율을, Spiral type 한외여과막은 3.0 ppm으로 49%의 제거효율을 나타냈다. 86일이 경과한 후에는 원수의 COD는 1.9 ppm일 때 Hollow fiber한외여과막은 3.6 ppm으로 원수의 농도보다 높게 나타나고 수량도 크게 떨어져 있었으나 Spiral type한외여과막은 1.0 ppm으로 52.6%의 제거효율을 나타냈고 유량도 크게 감소하지 않아 유기물이 적은 하수의 고도처리에는 Spiral type 한외여과막이 효과적인 것으로 나타났다. Hollow type의 한외여과막이 Spiral type의 한외여과막보다

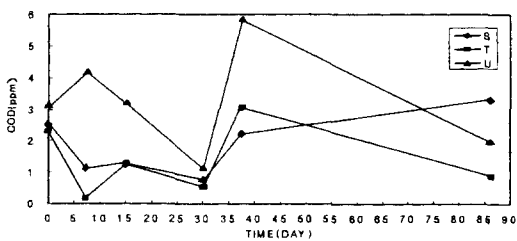


Fig. 8. Variation of COD in each process.

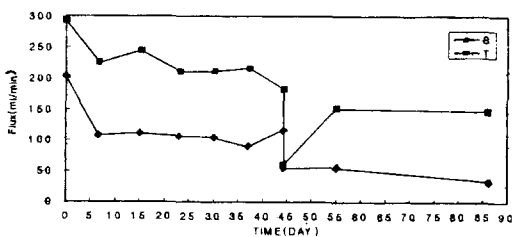


Fig. 9. Variation of flux in each process.

처리능력이 떨어지는 것은 막의 오염에 의한 막힘현상으로 유량이 감소하고 막표면에 부착되어 있는 오염물질이 제거되지 못하고 높은 압력으로 농축된 오염물질이 투과되기 때문인 것으로 보인다. 과학기술원의 안 등<sup>12)</sup>이 연구한 입상활성탄과 한외여과막을 이용한 공정에서 COD의 제거효율은 75.5%라고 한 바 있다. 한외여과막으로 하수를 고도처리할 경우에는 1.0 kgf/cm<sup>2</sup>의 운전조건으로 Spiral type의 한외여과막을 선택하는 것이 좋을 것으로 보인다. 김의 연구<sup>13)</sup>에 의하면 친수성한외여과막은 유입수가 4.4 ppm일 때 처리수는 2 ppm으로 54.6%의 제거효율을 나타냈다.

### 8. 유량의 시간적 변화

Spiral type한외여과막을 사용한 T공정의 유속은 Fig. 9과 같이 초기에 295 ml/min이었으나 37일째는 222.5 ml/min, 44일후에는 68.7 ml/min으로 감소하고, 0.3% NaOCl로 소독한 후에는 180 ml/min으로 증가하였으며, 86일후는 148.3 ml/min으로 49.8%가 감소한 것으로 나타났다. Hollow fiber한외여과막을 사용한 S공정의 유속은 초기에 202.7 ml/min이었으나 37일째는 87 ml/min, 44일후에는 117.5 ml/min로 나타났고, 0.3% NaOCl로 소독한 후에는 오히려 66 ml/min로 감소하였으며, 86일후에는 31.7 ml/min으로 84.3%가 감소한 것으로 나타났다. 이는 단순한 미생물이 부착하기 보다는 유기물등이 침적되어 세공을 막아 NaOCl의 소독에 의해서도 유량이 증가하지 않은 것으로 보인다. Lahoussine-Turcaud 등<sup>14)</sup>의 연구에 의하면 hollow fiber한외여과막으로 10 mg/l의 용존유기탄소를 5시간 처리하면 Flux가 55% 감소했다고 하였다. 또 서 등<sup>15)</sup>의 연구에 의하면 슬러지 부착인 경우는 Flux가 서서히 감소하나 막힘현상일 경우는 Flux가 급격히 감소한다고 하였다. 본 연구에 의하면 유기물을 함유한 물은 Hollow fiber한외여과막보다 Spiral type의 한외여과막으로 처리할 경우 Flux의 감소율이 적은 것으로 나타났다.

## IV. 결 론

하수처리장의 방류수를 이용하여 spiral과 hollow type의 한외여과막의 모듈형태에 따른 미생물, 중금속의 제거능력과 flux를 파악하여 유기물을 포함한 물을 중수도처리하는데 적합한 한외여과막의 형태를 파악하고자 수행한 실험에서 다음과 결론을 얻었다.

1. 활성탄과 멤브레인을 사용한 모든 공정에서 시간이 지남에 따라 활성탄에 담지되어 있던 일반세균이 용출되는 것으로 나타났다.

2. 한외여과막은 염소이온, 칼슘과 마그네슘의 제거효율이 나타나지 않았으며 Trihalomethan은 30일 후에는 약 10% 제거되는 것으로 나타났다.

3. COD의 제거효율은 37일이 경과한 후 Hollow fiber한외여과막은 61%의 제거효율을, Spiral type 한외여과막은 49%의 제거효율을 나타냈다. 86일이 경과한 후에는 Hollow fiber한외여과막은 제거효과가 없었으나 Spiral type한외여과막은 52.6%의 제거효율을 나타냈고 유량도 크게 감소하지 않아 유기물이 적은 하수의 고도처리에는 Spiral type의 한외여과막이 효과적인 것으로 나타났다. Hollow fiber한외여과막이 Spiral type한외여과막보다 처리능력이 떨어지는 것은 막의 오염에 의한 막힘현상으로 유량이 감소하고 막표면에 부착되어 있는 오염물질이 제거되지 못하고 높은 압력으로 농축된 오염물질이 투과되기 때문인 것으로 보인다.

### 참고문헌

- 1) 이희승: 한국 수자원의 현황 및 대책, 한국육수학회 심포지움, 1-8, 1996.
- 2) Anselme, C. *et al.*: Optimum use of membrane processes in drinking water treatment, Proceedings of the IWSA conference, Budapest, Special subject No.2, membrane technology, 1- 11, 1993.
- 3) Thebault, P. *et al.*: Ultrafiltration in drinking water treatment, Proceedings of the Conference Eurromembrane, Paris, **6**(21), 127-132, 1992.
- 4) Pickering K.D., Wiesner M.R.: Cost model for low-pressure membranes filtration, J. of Environmental Engineering, **119**(5), 772-797, 1993.
- 5) Wiliam, W.J., Maclellan, S.A.: Membrane softening, J. AWWA, **81**(11), 47-51, 1989.
- 6) Talor, J.S., Mulford, A., Duranceau, S. J., and Barrentt, W. M.: Cost and performance of a membrane pilot plant, J. AWWA, **81**(11), 52-60, 1989.
- 7) 안규홍, 권지향: 막분리를 이용한 중수도 기술, **11**(6), 32-37, 1993.
- 8) 환경부: 환경오염 공정시험법, 동화기술, 62-104, 1996.
- 9) Jacangelo, K.G., *et al.*: Low pressure membrane filtration for removing giardia and microbial indication, J. AWWA, **83**(9), 97-106, 1991.
- 10) Ridgway, H.F. ET Al.: Bacterial adhesion and fouling of reverse osmosis membranes, J. of AWWA, 97-106, 1985.
- 11) 김영규: 하수처리장 방류수로 회석한 물의 중수도 처리에 관한 연구, 용인대학교 자연과학연구소 논문집, **2**(1), 153-160, 1996.
- 12) 과학기술원: 처리수 재이용 시스템 기술개발, 137-140, 1996.
- 13) 김대일: UF막법을 이용한 오수 고도처리시 조작인자의 영향에 관한 연구, 국민대학교 석사학위논문, 40-42, 1995.
- 14) Lahoussine-Turcaud, V.: Fouling in tangential flow ultrafiltration, J. Membrane Sci., **52**, 173-174, 1990.
- 15) 서정범외 5인: 활성슬러지와 UF막의 조합공법에 의한 폐수처리, 한국수질보전학회지, **10**(2), 90-95, 1994.