

고농도 휴믹성분이 포함된 강 원수에서 응집-침전 및 오존 공정을 전처리로 적용한 오존 내성막 pilot plant에서의 운전성 및 투과수 수질변화에 관한 연구

Pre-Coagulation and Pre-Ozonation for Ozone Resisting Microfiltration Membrane Filtration System of a High Humic Contained Surface Water

이상협^{1,*} · 渡辺義公² · 이석현¹ · 안규홍¹

Sanghyup Lee^{1,*} · Watanabe Yoshimasa² · Seockheun Lee¹ · Kyuhong Ahn¹

1 한국과학기술연구원 환경공정연구부 수질환경 및 복원연구센터

2 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 5월 24일 논문 접수: 2004년 10월 6일 최종 수정논문 채택)

Abstract

In this study, the effects of two pre-treatment processes were observed prior to membrane filtration: pre-coagulation and pre-ozonation. To compare the effect of two above-mentioned pre-treatments, we adopted the four schemes: first one is direct membrane filtration of river surface water, second one is membrane filtration after pre-coagulation, third one is membrane filtration after pre-ozonation and fourth one is membrane filtration after pre-coagulation and pre-ozonation. There are two exceptional characteristics in applied processes. One is the usage of the MF membrane which has high ozone resisting characteristic. Therefore, ozone resides in membrane module during filtration. The other is adoption of Jet Mixed Separator (JMS) as coagulation-sedimentation process. The change in transmembrane pressure and permeate water quality were also examined. As a result, considering the filtration performance efficiency and permeate water quality, the process composed of filtration with combination of both pre-coagulation and pre-ozonation was proved most effective. The improved efficiency was due to the reduction of loading rate of fouling inducing materials to membrane module by coagulation process as well as variable reactions, such as degradation, particle destabilization and coagulation, occurred by residual ozone in membrane module. The additional effect of pre-coagulation before pre-ozonation is suppression of AOC, one of the by-products induced by ozonation. Therefore, combination of pre-coagulation and pre-ozonation is the effective process to overcome the major de-merit of ozonation i.e. by-products formation.

Key words: Pretreatment, Coagulation, Ozonation, Ozone resisting MF membrane.

주제어: 전응집 침전처리, 전오존처리, PVDF 정밀여과막, 파울링저감

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

1. 서론

막 여과 공정은 높은 신뢰성의 고액 분리 특성, 장치의 컴팩트화로 인한 필요 공간의 절약, 공정 자동화의 용이함, 응집제 사용량의 절감 그리고 건설 공기의 단축 등의 다양한 장점으로 정수 및 하수처리 분야에서 미래의 수처리 기술로 주목 받는 기술이다(吉田降, 2000; 渡辺義公, 2000; 渡辺義公, 2003). 그러나 막 여과 공정의 확산 및 보급에 가장 큰 걸림돌로 작용하고 있는 것이 여과가 진행됨에 따라 막 여과층 막힘으로 인한 투과수 유속 감소라는 막 파울링 문제이다. 이와 같은 막 파울링 억제를 위하여 기존 공정과의 혼성화(Hybrid)를 통한 공정 개발 및 막 재질과 관련된 연구가 활발히 진행되어 왔다(Park, 2002; Nilsson, 1990; Connel et al., 1999).

다양한 전처리 공정 가운데 응집 작용에 의해 뭉쳐진 입자가 막 세공으로 침투하지 않음으로 인해 비가역 저항이 감소된다는 장점과 작은 입자들이 응집에 의해 입자 크기가 증가되어 가로흐름(cross flow)유속에 의해 막 표면으로부터 쉽게 박리되어 막 표면에서 케이크 형성을 감소시킨다는 장점으로 가장 많이 도입되고 있는 전처리 공정이 응집-침전 공정이다. 응집-침전 공정으로 급속교반고액분리장치(JMS; Jet Mixed Separator)를 사용하여 막에 대한 파울링 유발물질 부하를 감소시켜 파울링을 효과적으로 억제할 수 있다는 연구결과가 보고되어 있다(張洛壩, 2001).

또한, 오존산화공정도 막 파울링 억제를 위하여 효과적인 전처리 방법의 하나로 알려져 있다(澤田繁樹, 2000). 그러나 현재, 막 재질로 가장 일반적으로 사용되고 있는 유기 고분자 재질은 오존과 접촉하게 되면 막 재질의 손상 및 파손을 유발하기 쉽다. 이로 인해 막 여과 공정의 전처리로 오존 공정을 사용하면, 반응 후 오존 처리수내 잔류 오존 제거를 위한 공정이 필요하게 되어 공정이 복잡하게 되는 단점이 있다. 그러나 최근 오존에 강한 내성을 가진 고분자 재료를 사용한 오존 내성 정밀 여과막이 개발되었다. 이를 통하여 전오존 처리 후, 별도의 잔류 오존 제거 공정을 거치지 않고 오존을 잔류시킨 상태에서 여과를 수행할 수 있는 공정이 개발되어 효과적으로 파울링이 저감될 수 있다고 보고하고 있다(Mori et al., 1998).

또 다른 오존의 단점으로, 오존의 높은 산화력으로 인한 반응 부산물 생성을 들 수 있다. 오존 처리에 의해 배수 관망내에서의 미생물 재증식 지표로 사용되고 있는 생물동화가능유기탄소(AOC: Assimilable Organic Carbon)가 급격하게 증가한다고 보고되고 있다(張洛壩, 2001, Orlandini et al., 1997). 국내 정수장에서는 소독 공정으로 염소를 사용하고 법적으로 최종 처리수내에 잔류 염소 농도를 0.2mg/L로 규정하고 있기 때문에 아직까지 관망내에서의 미생물 재증식과 관련하여 심각한 문제가 발생하고 있지 않다. 이로 인해 유럽 일부 국가에서 배수관망 내에서의 미생물 재증식 지표로 사용되고 있는 생물동화가능유기탄소에 대한 관심이 그다지 높지 않은 것이 현실이다.

그러나 잔류 염소에 의한 발암물질 생성이라는 문제로 염소 대체 소독제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히 유럽 지역에서는 대체 소독제로 오존에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이로 인해 오존 산화에 의한 AOC 증가라는 문제로 인해 배수관망 내에서의 오존 산화 처리수의 생물동화가능유기탄소 저감 방안에 대한 연구도 관심이 매우 높은 연구 분야 가운데 하나이다(Isabel, 2001).

따라서 본 연구에서는 최근 개발된 오존에 대하여 강한 내성을 가진 PVDF 재질의 오존 내성 정밀 여과막이 장착된 파이롯트 실험 장치를 사용하여 정수장 취수원으로 사용되는 강 표류수를 사용하여 오존의 산화력에 의하여 막 파울링을 저감함과 동시에 오존 산화력으로 인한 발생하는 투과수내 AOC 증가 억제를 위한 전처리로써 응집-침전 공정을 오존 산화 공정과 병행 사용하여 막 운전성 및 투과수 수질을 비교 관찰하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 대상 원수 및 분리 막

원수 변화에 따른 운전성 평가를 위하여 강 표류수, 응집-침전 처리수, 오존 처리수 그리고 응집-침전 처리 후 오존 처리를 행한 네 가지 종류의 원수를 사용하였다. 본 연구에 사용된 강 표류수는 해당 지역에서는 휴믹 성분 농도가 비교적 높은 특성을 나타내고 있는 원수이다. 실험 기간 동안 사용된 4가지

Table 1. 원수별 주요 수질 특성

원수	탁도			UV260 흡광도			DOC			TOC		
	최소	평균	최대	최소	평균	최대	최소	평균	최대	최소	평균	최대
표류수	3.7	15.4	56.0	0.048	0.089	0.153	1.24	2.13	5.22	1.37	2.65	6.15
응집-침전처리수	0.8	0.3	1.3	0.012	0.014	0.018	1.13	1.24	1.48	1.37	1.46	1.61
오존 처리수	7.8	16.6	30.9	0.031	0.042	0.071	2.64	3.44	5.26	2.46	3.56	5.46
응집/침전-오존 처리수	1.2	1.8	2.6	0.004	0.021	0.043	1.05	1.43	1.68	1.09	1.34	1.69

Table 2. 전처리 공정별 원수 기준 평균 제거율

공정	수질항목	탁도 (%)	UV260 흡광도 (%)	DOC (%)	TOC (%)
응집-침전 처리수		93.5	84.3	41.8	44.9
오존 처리수		-7.9	52.8	-61.5	-34.3
응집/침전-오존 처리수		88.3	76.4	32.9	49.4

Table 3. 사용된 막 사양

재 질	PVDF
Pore Size	0.1 μ m
모듈당 유효막면적	3.51 m ² /module
모듈 전장	1,160mm
여과방식	외압식, Dead end flow filtration

원수의 수질을 Table 1에 정리하였고 각 전처리 공정 처리수 / 강 표류수 수질항목별 제거율을 Table 2에 정리하였다.

본 연구에 사용된 분리막은 염소에 강한 내구성을 가지며 현재 정수처리 공정에서 많이 사용되고 있는 정밀 여과막 (Microfiltration Membrane: MF Membrane)을 사용하였다. 사용된 분리막의 사양은 Table 3과 같다.

2.2 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., 1998; Watanabe et al., 1998). 본 실험에서는 체류시간 75분의 조건에서 운전을 행하였다. 급속교반고액분리장치의 개요를 Fig. 1에 평면도, 측면도 그리고 정면도로 나누어 나타내었다. 급속교반 후, 유입수가

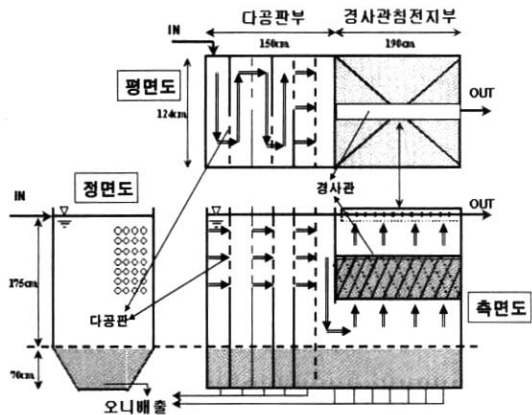


Fig. 1. 급속교반고액분리장치(Jet Mixed Separator: JMS).

다공판 부를 사류(蛇流) 형태로 흘러가면서 플록이 형성되고 경사관 침전지부에서 침전이 발생되어 처리된다.

혼화 및 응집-침전 공정에 사용된 응집제로서는 철염계 응집제인 PSI(Poly Silicato Iron: 水道機工(日本))를 사용하였다. 응집제 주입 농도는 Jar test 결과, pH 6.5-8.0 범위에서 10mg-Fe/L에서 최적 응집 조건을 관찰하여 실험 기간 동안 10mg-Fe/L 농도로 일정량 주입하였다. 실험 기간 동안 강 표류수의 평균 pH가 7.21를 유지하여 별도의 원수 pH 조정은 행하지 않으면서 10mg-Fe/L의 일정 농도로 주입하였다. pH 조절을 행하지 않고 일정량의 응집제를 주입한 결과, 실험이 진행되는 동안 급속교반고액분리장치

Table 4. 공정 구성

공정 \	단위공정	강표류수	응집-침전공정(JMS)	오존산화공정	정밀여과공정
공정 1		√			√
공정 2		√	√		√
공정 3		√		√	√
공정 4		√	√	√	√

Table 5. 공정별 운전 조건

공정	공정 1	공정 2	공정 3	공정 4
막공급 원수	강표류수	응집처리수	오존처리수	응집-오존처리수
응집제 주입 농도		10 mg-Fe/L, pH = 평균 7.21		10 mg-Fe/L, pH = 평균 7.21
막투과유속	3.5 m/day			
오존주입농도 (O ₃ -mg/L-H ₂ O)	0.0	0.0	65	1.4
			투과수내 잔류오존 농도가 0.1 mg/L 이상 유지되도록 발생 농도 조절	
막여과 운전	여과 방식 역세 조건	전유량 전량 여과, Dead end flow 역세 1분, 공기+역세 세정 1분, 역세압력 200kPa, 여과시간 30분		

처리수 탁도는 Table 1에서 알 수 있는 것처럼 평균 0.3NTU가 유지되었다.

2.3 Pilot 실험 장치 및 방법

본 연구의 각 공정의 공정 구성도 내역을 Table 4에 정리하였고 수행한 운전 조건을 Table 5에 정리하였다.

Table 4에서 알 수 있듯이, 공정 1에서는 강 표류수를 직접 막 여과를 수행하였고 공정 2에서는 급속 교반고액분리장치에서 응집-침전 처리 후, 막 여과를 행하였다. 공정 3에서는 오존 처리를 행한 후, 막 여과를 행하였다. 그리고 공정 4에서는 전응집-침전 처리를 행한 후, 오존 처리를 행한 후 막 여과를 행하였다. 공정 3과 4에 있어 지금까지의 오존 전처리 후 막 여과 공정을 행한 공정과의 차이점은 막 재질의 강한 오존 내성으로 인해 오존 처리 후, 잔류 오존의 배오존 공정을 행하지 않고 오존이 잔류된 상태에서 막 모듈로 유입하여 여과를 행한 점이다. 따라서 막 모듈내에 오존이 잔류 한 상태이므로 여과가 진행되는 동안에도 오존에 의한 다양한 반응이 계속 진행되는 것이 본 공정의 주요 특징이라 할 수 있다. 전오존 산화 공정 구성도를 Fig. 2에 나타내었다. 막 여과 유속, 여과 방식 및 역세 조건은 Table 5에 나타난 바와

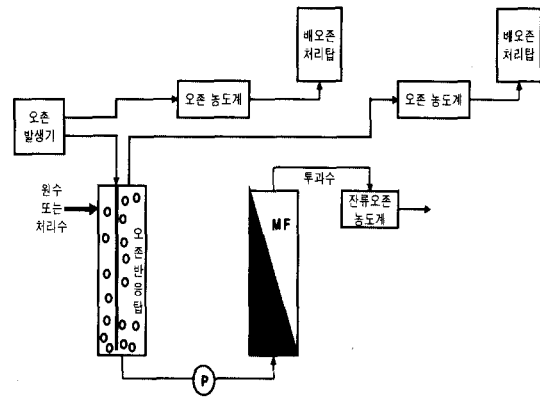


Fig. 2. 전오존산화처리 공정 흐름도.

같이 모두 동일한 조건에서 운전을 행하였다. 오존 발생 장치는 (富士電氣, FXW-15)장치를 사용하였으며 공기의 코로나 방전에 의한 오존 발생 방식의 장치이다. 오존 주입 농도 결정은 오존 반응탑으로 공급되는 강 원수 공급유량과 발생 오존 농도, 배 오존 농도 및 오존을 혼입한 기체 주입 유량에 의해 조절하였다. 공정 3과 4의 오존 주입 농도는 막 투과수내에서 잔류 오존 농도가 0.1mg/L가 유지될 수 있도록 원수에 따라 Table 5에 나타난 바와 같이 주입농도를 조정하여 주입하였다. 오존 반응탑에서의 수리학적

체류시간은 공정 3, 공정 4에서 모두 3.92분으로 설정하였다.

2.4 분석방법

주기적으로 시료를 채취하여 시료 분석을 행하였다. 분석은 standard methods 공정 시험법에 의하여 수행하였다. 탁도는 탁도계(Mitsubishi chemical SEP-PT-706D)로 측정하였다. 수중의 휴믹 성분 농도 지표는 260nm 또는 254nm 파장대의 UV 흡광도로 나타내었다. 본 실험에서는 260nm UV에 대한 흡광도를 측정하였으며 UV spectrophotometer(Hitachi U-2000A)를 사용하여 측정하였다. TOC와 DOC는 TOC analyzer(Shimadzu TOC-5000A)를 사용하여 측정하였다. 투과수내 잔류 오존 농도는 TOA ozone meter(TOA OZ-20)를 사용하여 측정하였다. AOC 측정 방법은 KIWA(네덜란드 수도시험연구소: Van der kooij et al., 1995)에 의한 AOC 측정법에 따라 측정하였다. KIWA 측정법에 따라 AOC 변화 지표로써 *Pseudomonas fluorescens strain P17*균주와 *Spirillum species* NOX 균주를 동시에 시료에 식종 후, 배양하여 최대 증식 개체수를 측정하였다. 개체수 측정치에 수율계수를 곱하여 아세트산(CH₃COOH)당량으로 환산하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 막 운전성 비교 실험

여과가 진행됨에 따른 막간 차압 변화 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 가장 특징적인 현상은 전처리에 따라 막간 차압 변화 특성이 상이한 것을 관찰할 수 있다는 점이다. 즉, 응집-침전 공정을 전처리로 적용한 공정 2의 경우 운전 초기부터 막간 차압이 서서히 증가하는 반면 오존 산화 공정을 전처리로 적용한 공정 3의 경우에는 운전 초기에는 상당히 안정적인 운전이 가능하였으나 300시간이 경과되면서 순간적으로 압력이 급격하게 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 공정 3에서 운전 초기, 압력이 증가된 후 감소되는 현상은 오존 발생기의 문제로 인해 발생한 것이다. 전처리를 행하지 않은 공정 1의 경우, 운전 개시와 함께 압력이 급격하게 증가하여 6시간 운전 후 압력 이상 상승으로 실험 장치가 정지되었다. 응

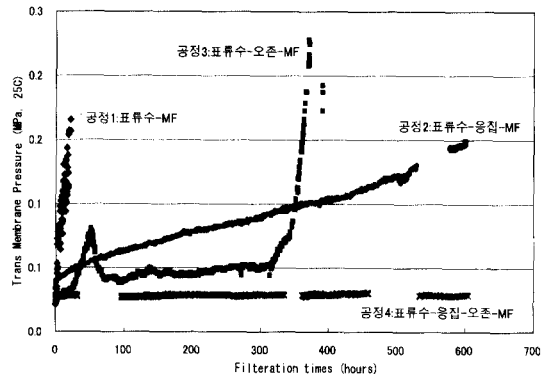


Fig. 3. 시간경과에 따른 공정별 막간 차압 변화 결과.

집-침전 공정과 오존 산화 공정을 병행 처리한 공정 4의 경우에는 600시간이 경과하여도 막간 차압이 전혀 증가하지 않는 것을 관찰할 수 있었다.

전오존 처리 공정이 전응집-침전 공정에 비하여 운전 초기, 보다 안정된 운전이 가능한 원인의 하나로 기존의 오존 전처리 공정과는 달리 오존 처리 후, 처리수가 막 모듈로 유입되기 전, 잔류 오존의 배오존 처리 과정 없이 막 모듈 내에 잔류 오존을 그대로 잔류시킨 상태에서 여과를 진행한 것이 주요 원인의 하나라고 생각된다. 즉 여과가 진행되는 동안 막 모듈 내부에서 막 표면에 축적된 케이크층(cake layer)과 막 모듈 내부에 존재하는 유기성분에 대하여 오존의 영향이 지속적으로 미칠 수 있을 것으로 생각된다.

오존에 의한 막 파울링 억제에는 유기물 분해에 의한 효과, 입자 불안정화에 의한 응집 보조제 효과 그리고 미생물 사멸에 의한 bio-fouling 억제 효과 등에 의한 것으로 보고되고 있다(Jekel, 1994; Paode, 1995; Takizawa, 1996; YOON et al., 1998; Nystrom, 1996). 즉, 오존에 의해 고분자 물질이 저분자 물질로 의 분해 반응, 표면 전하 변화에 의한 ozone-induced particle destabilization 반응 그리고 미생물 사멸 반응 등이 막 모듈 내부에서 잔류 오존에 의하여 복합적으로 발생할 것으로 생각된다. 이로 인해 막 파울링이 효과적으로 억제될 수 있을 것으로 생각된다.

상대적으로 응집-침전 공정을 전처리로 적용한 공정 2에서는 응집-침전 공정에서 많은 양의 현탁 성분, 휴믹 성분 그리고 TOC 성분이 각각 98%, 84% 그리고 45% 제거되어 낮은 농도의 현탁 성분 및 유

기성분의 유입수가 유입되어 막간차압의 급격한 증가는 효과적으로 억제되었다. 그러나 응집-침전공정에서 제거되지 않은 미세 현탁 성분 및 유기 성분이 그대로 막 세공 내부에 끼여서 막 오염이 발생하는 것으로 생각된다. 이로 인해 오존에 의해 막 세공 오염 물질이 분해되어 투과수로 유출되는 것에 비하여 동일 역세 조건에서 공정 3에 비해서 효율적인 역세가 이루어지지 않아 운전 초기부터 압력이 지속적으로 증가되는 것으로 생각된다.

또 하나의 요인으로 본 장치의 운전 방식을 dead-end 방식에서 운전을 행한 점도 공정 3이 공정2보다 막간 차압 증가를 보다 효과적으로 억제할 수 있었던 하나의 요인으로 생각된다. 즉, cross-flow로 인한 전단력에 의한 세정효과가 없기 때문에 막 모듈내의 잔류 오존에 의해 막 세공 막힘 물질이 분해되어 막 세공 막힘이 보다 효과적으로 억제될 수 있었던 것으로 생각된다.

잔류 오존의 효과는 Fig. 4(a), (b), (c)에 나타난 E260, TOC 그리고 DOC에 대한 투과수/강 표류수 제거율 결과에서도 유추할 수 있다. E260 성분의 경우, 응집-침전공정에서 오존 공정 보다 높은 제거율이 관찰되지만 최종적인 투과수/강 표류수 제거율은 공정 3에서 4% 정도 높은 값이 관찰되었다. 이는 막 모듈 내부의 잔류 오존에 의하여 막 표면에 축적된 케이크층 내와 막 모듈내부의 휴믹 성분의 이중 결합이 끊어져 분해되어 투과수내로 유출되기 때문으로 생각된다. TOC, DOC 성분의 투과수/강 표류수 제거율 계산 결과에서도 각각 0.6% 및 -2.2%의 매우 낮은 결과가 관찰되었다. 이는 TOC, DOC 성분이 오존 반응조와 막 모듈내부의 잔류 오존에 의하여 분해되어 투과수로 유출되기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같이 E260, TOC 그리고 DOC에 대한 투과수/강 표류수 제거율 계산 결과로부터 막 모듈 내부의 잔류 오존에 의한 유기 성분의 높은 분해 효과를 확인할 수 있었다. 응집-침전 공정 후 오존 산화 공정을 조합하여 전처리를 행한 공정 4에서 가장 안정적인 운전이 가능한 원인으로 응집-침전 공정에서 다량의 유기물 및 현탁 성분이 제거되어 막 파울링 유발 물질의 막 모듈로의 유입이 최소화됨과 동시에 막 모듈 내에서의 잔류 오존에 의해 앞서 언급한 다양한 반응에 의하여 막 표면에 축적된 케이크층 생성이 효과적

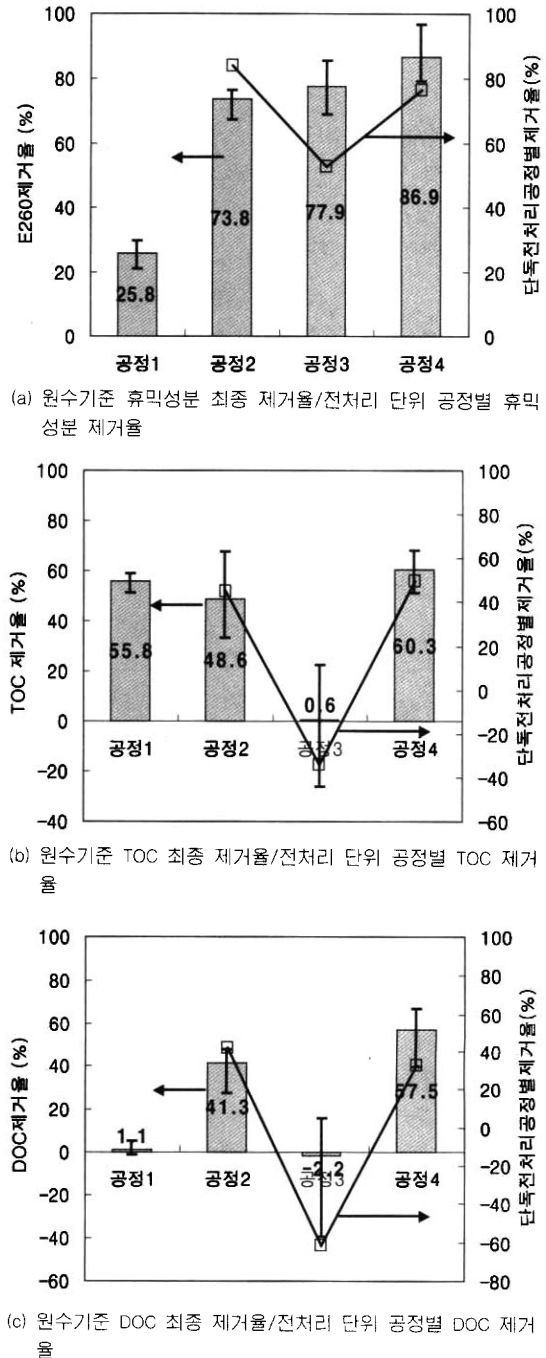


Fig. 4. 각 공정별 처리수 대비 투과수 수질 항목 제거율

으로 억제되기 때문인 것으로 생각된다. 300시간 경과 후, 압력의 급격한 증가는 오존의 분해 반응으로 인해 생성된 다양한 분자 범위의 물질들이 막 세공의

막힘에 의한 비가역적 저항의 발생으로 인한 것으로 생각된다.

3.2 투과수 수질 비교

각 공정별 투과수 수질을 측정하여 강 표류수 대비 각 공정별 평균 제거율을 Fig. 4에 정리하였으며 그에 대한 고찰은 다음과 같다.

3.2.1 탁도

투과수 탁도 측정 결과, 모든 공정에서 기기 검출 한계인 0.1NTU 이하의 측정값이 관찰되었다. 각 공정별 평균 제거율은 모든 공정에서 99% 이상의 값이 관찰되었다.

3.2.2 UV260 흡광도: 휴믹 성분

휴믹 성분은 표류수에서 유기물의 대부분을 구성하는 물질인 동시에 막 여과 공정에 있어 주요 파울링 유발 물질로 알려져 있다(Nystrom et al., 1996). 휴믹 성분은 리그닌, 탄수화물 그리고 단백질 등의 분해 부산물로부터 유래 된다고 알려져 있으며 나권형(coiled), 고분자(long-chained) 구조를 형성하며 이로 인해 가교결합형태의 특성을 갖고 있는 것으로 알려져 있다(Nystrom et al., 1996). 또한, 약한(-)의 표면 전하로 인해 분자 사이에 정전기적 반발 특성을 나타내며 이로 인해 나권형 형태의 구조가 퍼지는 특성을 갖고 있다(Stevenson, 1982). 나노 여과막을 이용한 여과공정에서 휴믹 성분이 칼슘 이온과 공존하는 경우, pH가 8 이하에서는 휴믹 성분 자체의 표면 전하에 의한 정전기적 반발력 특성으로 막 표면에 생성된 농도 분극층 내의 휴믹 성분 축적이 감소되지만 pH 8 이상으로 증가하면 공존하는 칼슘 이온과 가교작용으로 인해 농도 분극층 내의 휴믹 성분은 빠른 속도로 축적되어 파울링 발생이 용이하다고 보고하고 있다(Yoon et al., 1998). 이와 같이 휴믹 성분은 수중에 존재하는 유기 성분의 대부분을 구성하고 있으면서 동시에 복잡하고 다양한 특성으로 인해 막 파울링 주요 유발 물질로 작용한다. 따라서 막 파울링과 휴믹 성분과의 관계에 대하여 다양한 연구가 진행되고 있다(Nystrom et al., 1996; Yoon et al., 1998).

따라서 본 연구에서도 투과수내 휴믹 성분 농도를 측정하여 각 공정에서의 원수 기준 휴믹 성분 제거율

을 관찰하고 본 결과를 전처리 단독 공정별 제거율(Table 2)과 관련지어 각 공정에서 막 파울링 유발 가능성과 휴믹 성분과의 관계에 대하여 고찰해 보았다.

공정별 제거율 계산 결과로부터 응집 공정이 오존 공정보다 약 30% 높은 제거율이 관찰되었다. 그럼에도 불구하고 그림 4의 결과에서 알 수 있듯이 최종 제거율이 비슷한 이유는 막 모듈 내 잔류 오존에 의해 260nm 파장의 흡광 특성을 나타내는 휴믹 성분의 2중 결합이 지속적으로 파괴되어 저분자 물질로 변화되어 투과수로 유출되기 때문인 것으로 생각된다. 이는 공정 4의 최종 제거율 결과로 확인할 수 있다. 즉, 전처리 단계에서 응집공정보다 약 10% 정도 낮은 제거율이 관찰됐음에도 공정 4의 최종 제거율은 10% 정도 높은 결과가 관찰 되었다. 이는 잔류 오존에 의한 막 모듈 내에서의 경우에는 응집 공정에서 많은 양의 휴믹 성분이 제거된 후, 막 모듈내에서 잔류오존에 의해 이중 결합이 끊어진 저분자 물질로 분해되어 최종적으로 공정 2보다 높은 제거율이 관찰되는 것으로 생각된다.

3.2.3 총 유기탄소성분(Total Organic Carbon: TOC)

투과수내 총 유기탄소 성분 농도는 공정 4에서 가장 높은 제거율이 관찰되었다. 그러나 Fig. 4로부터 알 수 있듯이 공정 1, 2, 그리고 4 사이에 큰 차이는 관찰되지 않았다. 가장 특이한 사항은 오존은 전처리로 사용한 공정 3에서 평균 0.6% 낮은 제거율이 관찰 되었다는 사실과 반응 초기에는 (+)의 제거율이 관찰되었으나 반응이 진행됨에 따라 (-) 제거율이 관찰되었다는 점이다. 이로부터 여과가 진행됨에 따라 막 표면에 축적된 케이크층 내의 다양한 유기 성분들이 오존에 의해 분해되는 것을 확인할 수 있고 이로 인해 여과 초기에 전응집 적용 공정보다 보다 안정된 운전이 가능한 것을 유출할 수 있다. 따라서 TOC 결과와 응집 공정이 오존 공정보다 약 30% 높은 제거율을 보였음에도 불구하고 두 공정의 최종 제거율이 비슷한 휴믹 성분의 결과로부터 오존에 의한 유기물 분해 효과를 확인할 수 있었다.

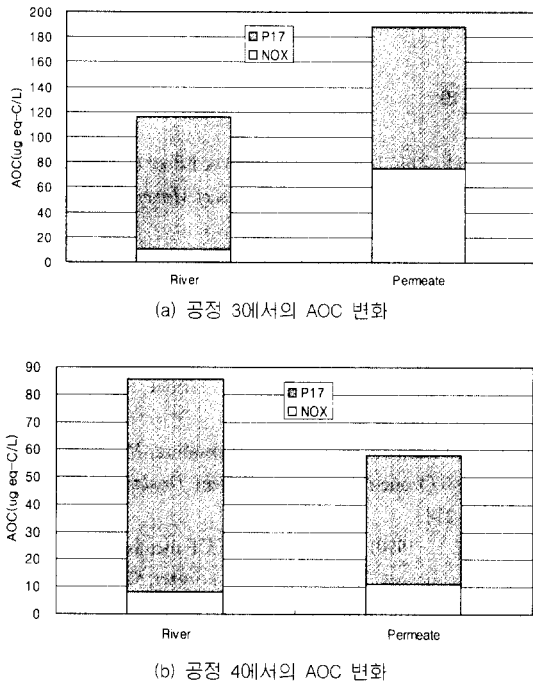


Fig. 5. 공정 3, 공정 4에서의 투과수내 AOC 변화.

3.2.4 용존성 유기탄소 성분 (Dissolved Organic Carbon: DOC)

용존성 유기탄소 성분 농도는 공정 4에서 가장 높은 결과가 관찰되었고 공정 2에서도 약 41%의 제거율이 관찰되었다. 공정 1에서는 거의 제거되지 않는 것을 관찰할 수 있었고 전오존 처리만을 적용한 공정 3에서는 (-)의 제거율이 관찰되었다.

3.3 전응집-전오존 공정 조합을 통한 투과수내 AOC 감소 효과

오존에 의한 반응 부산물 생성 문제를 최소화하기 위하여 오존 공정 전처리 공정으로 응집 공정을 조합하여 투과수내 AOC 저감 효과를 관찰하고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5로부터 알 수 있듯이 오존 처리 전처리 공정으로 응집 공정을 조합함으로써 전오존 단독 공정만을 적용한 경우와는 달리 투과수내 AOC 농도 증가 현상은 관찰되지 않았다.

4. 결 론

막 파울링 억제를 위하여 적용되고 있는 다양한 전처리 공정 가운데 응집-침전 공정과 오존 산화 공정을 단독 및 병행 적용하여 막 운전성 및 투과수 수질 변화를 관찰 하였다. 특히, 본 공정은 기존 공정과는 다음과 같은 차별성을 지니고 있다. 첫째, 응집 공정으로 체류시간 단축 및 소요 공간의 절약 등을 포함한 다양한 효과가 보고되어 있는 급속교반고액분리장치 (Jet Mixed Separator: JMS)를 사용한 점이고 둘째, 일반적으로 전처리로 오존 산화 공정을 적용하는 경우, 고분자 막 재질에 치명적인 잔류 오존 제거를 위한 배오존 공정이 필수적이다. 그러나 본 실험에서는 오존 내성 정밀 여과막을 사용하여 오존 처리 후, 잔류 오존의 제거 없이 여과를 진행하여 막 모듈 내부에서도 잔류 오존이 존재함으로써 오존에 의한 다양한 효과를 여과가 진행되는 동안에도 지속적으로 유지할 수 있다는 점을 들 수 있다. 이와 같은 특성의 공정을 사용하여 다음과 같은 주요 결과를 도출할 수 있었다.

막 운전성에 있어서는

1. 응집 공정과 오존 산화 공정을 병행한 공정 4가 가장 효과적인 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 응집 공정에 의해 막 모듈에 대한 유기물 및 파울링 유발 물질의 부하 저감 효과와 함께 막 표면에 생성된 케이크층 내의 파울링 유발 물질들이 막 모듈 내에 존재하는 잔류 오존의 산화, 분해 및 입자 불안정화 반응 등의 다양한 효과에 의해 제거되기 때문인 것으로 생각된다.

2. 응집-침전 공정과 오존 산화 공정을 단독 전처리로 적용한 경우, 전처리 공정에 따라 특이한 압력 증가를 관찰 할 수 있었다. 응집-침전 전처리 공정의 경우, 운전 시작과 함께 압력이 서서히 증가하였으나 오존 전처리의 경우 응집 공정에 비하여 운전 초기에는 매우 안정된 운전이 가능하였으나 300시간 경과 후, 급격하게 압력이 증가하였다. 운전 초기의 막간 차압의 안정성은 막 모듈내부에서 잔류 오존에 의한 산화, 분해 그리고 응집 반응에 의한 효과로 인해 케이크층의 두께가 감소되거나 파울링 유발 물질의 막 표면에서의 축적되는 속도가 감소되기 때문인 것으로

생각된다. 300시간 경과 후, 압력의 급격한 증가는 오존의 분해 반응으로 인해 생성된 다양한 분자 범위의 물질들이 막 공정의 막힘에 의한 비가역적 저항의 발생으로 인한 것으로 생각된다. 전응집-침전 공정의 지속적인 막간 차압 상승은 본 공정에서 적용한 3.5m/day의 고유속 운전 조건도 전처리에 따라 상이한 막간 차압 변화가 나타난 주요 원인의 하나로 생각된다.

투과수 수질 측면에서는

1. 투과수 수질 측면에서도 공정 4에서 가장 안정적 인 수질을 관찰 할 수 있었다.

2. 막 파울링 주요 유발 물질의 하나이며 동시에 처리수내의 색 문제를 야기하는 휴믹 성분 제거에 있어서는 공정 2와 공정 3 사이에서 특이한 결과를 관찰 할 수 있었다. 원수 기준 제거율에 있어서는 공정 2와 공정 3에서 유사한 제거율이 관찰 되었다. 이는 오존 산화 공정의 경우는 반응조와 막 모듈내에서 휴믹 성분이 여과가 진행되는 동안에도 지속적으로 분해되기 때문이며, 응집-침전 공정의 경우에는 응집-침전에 의해 많은 양의 휴믹 성분이 제거되었기 때문이다. 그러나 Table 2의 공정별 제거율 결과를 보면 응집-침전 단독 공정이 가장 효과적이었다.

3. TOC의 경우에는 공정 3을 제외하고 50% 이상의 제거율이 관찰 되었다. 전오존 단독 공정의 공정 3의 경우에는 오존의 분해 반응에 의해 유기성분이 사용된 막 세공보다 작은 저분자 물질로 분해되어 투과수로 유출되기 때문이다.

3. 막 파울링 억제를 위한 전오존 처리공정의 전처리로 전응집-침전 공정을 적용함으로써 오존에 의한 AOC 증가를 효과적으로 억제할 수 있음을 관찰 할 수 있었다. 따라서 전오존 처리 후의 반응 부산물 문제를 최소화하기 위하여 많이 적용되고 있는 오존 처리 후, 활성탄 처리의 또 다른 대안으로 전응집-침전 공정도 효과적인 방법으로 생각된다.

이와 같이 본 연구에 사용된 원수 특성과 운전 조건에서는 막 운전성 측면 및 수질 안정성 측면에서 모두 전응집-침전 공정과 전오존 산화 공정이 병행된 공정이 가장 효과적인 것을 알 수 있었다. 그러나 단독 전처리만을 적용해야 하는 조건에서는, 막 파울링 억제 측면에서는 전 오존 공정 적용이 효과적이었으나 수질 측면에서는 전응집 공정을 적용하는 것이 보

다 바람직 한 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- Connel, H., Zhu, J. and Bassi. (1999) A Effect of particle shape on crossflow filtration flux, *Journal of Membrane Science*, **153**, pp. 121-139.
- Isabel, C. E. and Andrew, A. R. (2001) Assimilable organic carbon (AOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC): complementary measurements, *Water Research*, **35**(18), pp. 4444-4454.
- Jekel, M. R. (1994) Flocculation effects of ozone, *Ozone science and engineering*, **16**, pp. 55-66.
- 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 fouling of UF membrane: cause and consequences, *Journal of Membrane Science*, **52**, pp. 121-141.
- Nystrom, M., Ruhonaki, K. and Kaipia, L. (1996) Humic acid as a fouling agent in filtration, *Desalination*, **106**, pp. 79-87.
- Orlandini, E. J., Kruihof, C., van der Hoek, J. P., Siebel, M. A. and Schippers, J. C. (1997) Impact of ozonation on disinfection and formation of biodegradable matter and bromate, *Journal Water SRT-Aqua*, **46**, pp. 20-30.
- Park, Y. G. (2002) Effect of Ozonation for reducing membrane-fouling in the UF membrane, *Desalination*, **147**, pp. 43-48.
- Paode, R. D., Chandrakanth, M. S. and Amy, G. L. (1995) Ozone versus ozone/peroxide induced particle destabilization and aggregation: A pilot study, *Ozone science and engineering*, **17**, pp. 25-51.
- Stevenson, F. J. (1983) Geochemistry of soil humic substances, *In Aquatic and Terrestrial Humic Materials*, eds. Christman, R. F. and Gjessing, E. T. pp. 13-51. Ann Arbor Science. Ann Arbor, MI.
- Takizawa, S., Fujita, K., Kim, H. S. (1996) Membrane fouling decrease by microfiltration with ozone scrubbing, *Desalination*, **106**, pp. 423-426.
- Van der kooij, D. and Veenendaal, H. R. (1995) Determination of the concentration of easily assimilable organic carbon (AOC) in drinking water growth measurements using pure bacterial cultures, *KIWA AOC MANUAL*, pp. 1-76.
- Watanabe, Y., Kasahara, S., Iwasaki, Y. (1998) Enhanced Flocculation/Sedimentation Process by a Jet Mixed Separator, *Water Science and Technology*, **37**(10), pp. 55-67.
- Watanabe, Y., Hashimoto, K., Hasegawa, T., Kameda, S., Suzuki, H. (1998) Application of Poly silicato-Iron to Coagulation of Algae and Municipal Wastewater, *Chemical Water and Wastewater Treatment V*, pp. 3-13.

- Yoon, S. H., Lee, C. H., Kim, K. j. and Fane, A. G. (1998) Effect of calcium ion on the fouling of nanofilter by humic acid in drinking water production, *Water Research*, 32(7), pp. 2180-2186.
- 吉田 降 (2000) 膜を利用した新しい水処理, 株式会社エス, デイ-エス, pp. 263-285.
- 渡辺義公 (2003) 水道における膜ろ過技術の展望-日本の験から, *물환경공학회 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巻, 第9號, pp. 2-9.
- 張洛壩 (2001) MF膜, UF膜ろ過の効果的な前処理法と物理洗淨法に関する研究, 北海道大學博士論文, pp. 53-83.
- 澤田繁樹, 住田一郎, 松本幹治 (2000) オゾンと共存させたMF膜ろ過におけるフアウリング抑制, *水道協會雜誌*, 第69巻, 第7號, pp. 12-21.