

대규모 나노여과 정수처리 시스템에서의 생물학적 안정성에 관한 연구

홍승관[†] · Isabel C. Escobar* · 조재원**

고려대학교 사회환경시스템공학과 · *University of Toledo, USA · **광주과학기술원 환경공학과

(2004년 10월 22일 접수, 2005년 2월 2일 채택)

Biostability Characterization in a Full-scale Nanofiltration Water Treatment System

Seungkwan Hong[†] · Isabel C. Escobar* · Jaeweon Cho**

Civil and Environmental Engineering Department, Korea University

*Civil and Environmental Engineering Department, University of Toledo, USA

**Environmental Engineering Department, Gwangju Institute of Science and Technology

ABSTRACT : The objective of this study was to assess the assimilable organic carbon (AOC) in processing water, a measurement of biostability, at several stages of a full-scale nanofiltration (NF) water treatment plant. The NF membrane plant investigated was a 45,400 m³/day (12 mgd) water softening facility at Plantation City in southern Florida, which utilized an organic rich groundwater (dissolved organic carbon (DOC) = 17.6 mg/L) originated from a surficial aquifer. The average AOC concentration of raw feed water was estimated at 158 g/L acetate-C. After pretreatment (acid and antiscalant addition), AOC levels increased by 12.7%, suggesting that pretreatment chemicals used to control scaling may deteriorate feed water biostability. The results also demonstrated that nanofiltration was capable of effectively removing 63.4% of AOC and 94.8% of DOC from the raw water. AOC rejection in stage 1 (≈ 68%) was slightly higher than that of stage 2 (≈ 58%) indicating that AOC was removed less at the solution environment (i.e. low pH, high ionic strength and high hardness), which was often created in the 2nd stage of full-scale membrane plants due to pretreatment (acid addition) and high recovery operation.

Key Words : Biostability, Assimilable Organic Carbon (AOC), Dissolved Organic Carbon (DOC), Nanofiltration

요약 : 이 연구에서는 대규모 나노여과 정수처리 시스템의 각 단계의 생물학적 안정성과 공정내의 AOC를 측정하고자 한다. 나노여과 정수처리 시스템은 미 플로리다 주 남부의 Plantation 시의 45,400 m³/day (12 mgd) 규모의 연수화 시설에서 연구하였으며, 표면 대수층의 유기물이 많은 지하수를 원수로 이용하였다. 유입원수의 평균 AOC 농도는 158 g/L acetate-C이다. 전처리(산과 스케일 방지제첨가) 후 AOC농도는 12.7% 가량 증가하였는데, 이는 전처리 과정에서 투입된 화학물들이 생물학적 안정성을 저감시킬 수 있음을 의미한다. 전체적으로 나노여과공정은 63.4%와 94.8%의 AOC 및 DOC 제거효율을 보였다. 특히 1단계에서의 AOC 제거율(68%)이 2단계에서의 제거율(58%)보다 다소 높았는데 이는 높은 회수율과 산 전처리과정이 있는 대규모 나노 공정 2단계에서 흔히 형성되는 낮은 pH, 높은 이온강도 및 경도 등의 화학적 환경에 기인한다고 사료된다.

주제어 : 생물학적 안정성, AOC, DOC, 나노여과

1. 서 론

정수처리 공정에서 처리된 처리수가 상수관망을 통해 급수되는 동안 관 내에서 박테리아의 성장으로 인해 수질이 악화될 수 있고, 상수관의 부식을 촉진시킬 수 있으며, 세균성질환이 발병할 가능성도 증가하게 된다.¹⁾ 상수관망시스템에서 미생물이 분해하여 성장 할 수 있는 생물학적으로 분해 가능한 용존유기물은 보통 AOC (assimilable organic carbon)와 BDOC (biodegradable dissolved organic carbon)로 측정 할 수 있다. 특히 AOC는 아세테이트와 같이 분자

량이 작은 유기 화합물로 되어있어 박테리아가 쉽게 이용할 수 있어 상수관망에서 박테리아의 성장과 밀접한 관계가 있다.^{2,3)} 따라서, AOC가 처리과정 중에 제거되지 않으면, 상수관망에서의 박테리아의 성장을 억제하기 위해 많은 양의 소독제를 투여하여야 한다. 그러나, 많은 양의 소독제를 투여하게 되면 특히, 염소소독을 하는 경우 발암성 물질인 소독부산물인 생성되는 문제를 일으키게 된다.⁴⁾

최근 정수처리공정에 적용되고 있는 막여과 공정 중에 나노여과는 높은 수질의 응용수를 생산하여 강화된 수질기준을 만족시킬 수 있다. 현재 대규모 나노여과 공정의 현장적용이 늘어나는데 비해 처리수의 생물학적 안정성에 대한 연구는 충분히 이루어지지 않은 상태이다. 특히 우리나라의 경우는 아직까지 나노여과 공정에 대한 중대규모 정수처리 시스템의 적용이 전무한 실정이다. Escobar와 Ran-

[†] Corresponding author

E-mail: skhong21@korea.ac.kr

Tel: 02-3290-3322

Fax: 02-928-7656

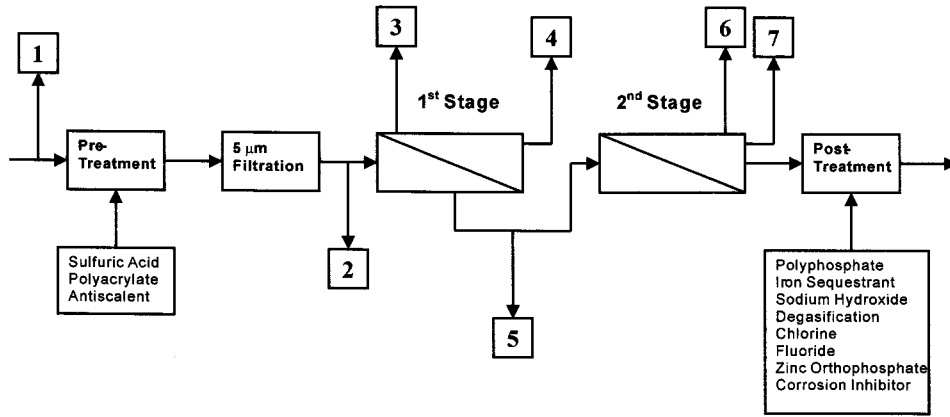


Fig. 1. Unit processes and sampling locations at the Plantation city NF membrane treatment plant.

dall의 연구⁵⁾에 의하면, 나노여과공정은 DOC와 BDOC를 효과적으로 제거 할 수 있지만, AOC의 경우는 유입수의 수질에 따라 효과적으로 제거가 되지 않는다고 보고하고 있다. 따라서 본 논문에서는 앞으로 대규모 나노여과공정이 도입될 경우 심각하게 고려되어야 할 생물학적 안정성인 미 플로리다 주 Plantation 시의 대규모 나노여과시설의 각 공정별 처리수를 채수하여 체계적으로 연구를 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 대규모 나노여과 처리시설

미국의 플로리다 주, Plantation 시의 막여과 공정은 45,400 m³/day (12 mgd)의 연수화 시설이다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 나노여과 공정 전에 화학약품을 첨가하여 전처리를 하였다. 전처리 과정에서 황산(140 mg/L)으로 pH 6.2까지 낮추고 스케일방지제인 Calgon EL-5600 (1.8 mg/L)을 첨가하여 막에 미네랄이 축적되는 것을 방지하였다. 화학적 전처리 다음, 수압을 241 kPa (35 psi)에서 965 kPa (140 psi)까지 증가시킨 뒤 5 μm polypropylene microfilters를 통과하게 된다.

화학적, 물리적 전처리를 통과하게 되면 나노여과공정에 유입된다. 이 공정은 85%의 회수율(Recovery), 26 LMH (15 gfd)의 투과유속(Flux), 965 kPa (140psi)의 유입압력으로 운전하였다. 총 4개의 트레인을 가지고 있으며, 각각 11,300 m³/day (3 mgd)를 처리, 생산하였다. 각 트레인은 2단으로 구성되어 있으며, 모든 막은 Koch-Fluid System (San Diego, CA)의 TPC-556 제품을 사용하였다.

모든 단계를 거친 투과수에 polyphosphate iron sequestrant (0.4-0.5 mg/L), 수산화나트륨 (12-14 mg/L)을 첨가하였다. 이산화탄소와 황화수소는 탈기화 장치에 의해 제거된다. 염소기체 (3-4 mg/L)로 소독한 뒤 플로오르화물(0.6-0.7 mg/L)과 zinc orthophosphate 부식방지제(1.5-2.0 mg/L)를 마지막으로 첨가하였다. 이러한 공정을 바탕으로 Plantation 시의 NF연수화 시설은 1991년부터 운영되어 왔는데 2000년까지의 운영기록을 분석해 볼 때 specific flux가 평균적으로 1.2~1.3×10⁻⁴ LMH/kPa/일 정도 감소함을 보였다.

2.2. 시료채취

시료는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 7곳에서 채취하였다. 1) 유입수, 2) 황산과 polyacrylate antiscalant를 주입한 후, 3) 1단계 막의 첫번째 부분 투과수, 4) 1단계 막의 모든 부분을 투과하여 조합된 여과수, 5) 2단계 유입수 (즉, 1단계에서 농축된), 6) 2단계의 마지막 부분을 통과한 여과수, 7) 2단계의 모든 부분을 투과하여 조합된 여과수를 채취하였다. 시료는 70℃에서 한시간 동안 저온살균하고, 분석할 때까지 4℃에서 보관하였다.

2.3. 원수의 유기물 분석

유입수중의 용존 유기물질의 분자량 분포, 구조, 및 전하도를 분석하였다. 분자량 분포는 Protein-pak 컬럼 (Waters, Milford)을 사용하는 HPSEC (High performance liquid chromatography-size exclusion chromatography)와 UV 흡광측정기 (Waters96, Milford)에 의해 분석하였다. NOM (natural organic matter)의 구조는 XAD-8과 XAD-4 resins을 이용하여 소수성, 반친수성, 친수성으로 분류하였다. NOM의 전하 밀도는 자동적정기를 사용하여 potentiometric micro-titration을 통해 결정하였다.

2.4. DOC 측정

0.45 μm filter의 30 mL glass syringe를 사용하여 DOC 샘플을 채취한 뒤 Phoenix 8000 TOC 분석기 (Tekmar-Dohrmann, Cincinnati, OH)를 사용하여 시료를 분석하였다.

2.5. AOC 측정

AOC는 Escobar와 Randall⁵⁾이 설명한 것과 같이 ATP fluorescence 보다 박테리아를 계수하는 평판배양법(plate count)을 사용하여 LeChevallier^{3,6)} 등이 제안한 방법으로 측정하였다. AOC의 생물학적 정량을 위해 *Pseudomonas fluorescens* P17 균주와 *Spirillum colutans* NOX 균주를 사용했다. AOC계산은 평균 P17과 NOX를 측정된 뒤 식 (1)을 사용하여 계산한다. 문헌에 따르면 P17의 산출값은 4.1×10⁶ CFU/μg AOC, NOX 산출값은 1.2×10⁷ CFUC/μg AOC로 제시하고 있다.⁶⁾

$$\mu\text{g/L AOC} = \left[\frac{(\text{average } P_{17} \text{ cfu/mL})}{4.1 \times 10^6} + \frac{(\text{average NOX cfu/mL})}{1.2 \times 10^7} \right] \times 1000 \text{ mL/L} \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 원수의 특성

미 남부 Florida의 Biscayne Aquifer으로부터 얻어진 유기물이 풍부한 지하수를 원수로 사용하였다. 원수의 특성은 Table 1과 같다.

Plantation 시의 원수 중 NOM 분자량 분포는 Fig. 2(a)에 나타내었다. 유기물질의 많은 부분은 1000 g/mol 이상의

Table 1. Raw Water Characteristics

Water Quality Parameter	Raw Water
pH	7.2
TDS (Total dissolved solids)	369 mg/L
Hardness	307 mg/L as CaCO ₃
Alkalinity	276 mg/L as CaCO ₃
Iron	1.5 mg/L
TOC (Total organic carbon)	22 mg/L
Temp.	25 °C (77 °F)

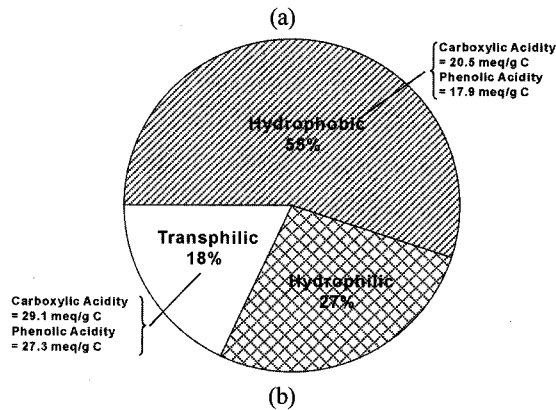
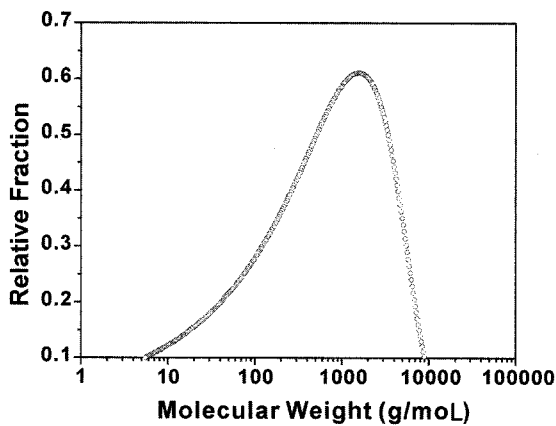


Fig. 2. Raw natural organic matter (NOM) characteristics: (a) size distribution and (b) structure and functionality.

높은 분자량을 갖는다. 이 결과 Fig. 2(b)에 보여진 것처럼 XAD 8/4 분류법으로부터 자연유기물질의 대부분은 소수성 (hydrophobic, 54.9%)이었으며, 27%만이 친수성 (hydrophilic)을 나타내었다. 소수성 NOM은 방향성 때문에 쉽게 생물학적 분해가 이루어지지 않는 휴믹물질로 이루어져 있는 반면, 친수성과 반친수성 NOM 구성물질은 대부분 polysaccharides와 같은 친수성 중성 (hydrophilic neutrals), 낮은 분자량의 sugar acid와 같은 친수성산 (hydrophilic acids)으로 이루어져 있기 때문에 높은 생물학적 분해도를 나타낸다.

3.2. AOC와 DOC 농도변화

NF공정의 단계별 AOC와 DOC 농도 변화를 Table 2에 나타내었다. 유입수의 AOC 농도는 158 μg/L acetate-C, DOC 농도는 17.6 mg/L로 측정되었다. 산과 antiscalant 첨가의 전처리 과정 중 AOC 농도는 12.7% (0.02 mg/L as acetate-C) 증가하였는데, 이것은 산과 antiscalants 등의 전처리 화학물질이 생물학적 안정성을 저해할 수 있다는 것을 의미한다. 한편 DOC 농도는 화학적 전처리 후에 4% (0.7 mg-C/L) 정도 감소되는 것을 보여 주었는데 일부 유기물질이 AOC로 전환된 것으로 사료된다. 전처리 화학물질의 유입이 AOC에 미치는 영향에 대해 이전의 연구에서도 비슷한 결과가 도출되었다.⁵⁾

화학적 전처리 후 높은 AOC 농도는 막여과 시스템에서 생물학적 막 오염을 일으킬 수 있다. 아세테이트와 아미노산과 같은 낮은 분자량의 AOC 화합물은 유입수 내에 박테리아가 성장할 수 있는 영양공급원 역할을 하기 때문에 막 표면에서 박테리아가 번식할 수 있는 원인이 된다. 막여과 공정 내에서 생물학적 활성도를 측정하기 위해, 1단계 막의 mass balance를 계산하였는데 AOC mass flow는 상당한 감소를 보였다. 특히 미생물을 제어하는 전처리 과정이 없기 때문에 생물학적 막 오염의 가능성이 클 것으로 사료된다.

Table 2. AOC and DOC concentration at different locations of a NF water treatment plant in Plantation City, Florida

Sample Location	AOC _{Avg} (μg/L acetate-C)	AOC _{St. Dev.} (μg/L acetate-C)	DOC _{Avg} (mg/L)	DOC _{St. Dev.} (mg/L)
Raw	158	15.8	17.6	0.82
After pretreatment (acid and antiscalant)	178	3.6	16.9	1.09
First stage permeate (first element)	23	15.5	1.6	0.79
First stage permeate (combined)	57	13.5	0.4	0.36
Second stage feed	143	34.5	41.9	1.43
Second stage permeate (last element*)	62	55.3	0.9	0.77
Second stage permeate (combined)	60	4.2	2.2	0.0

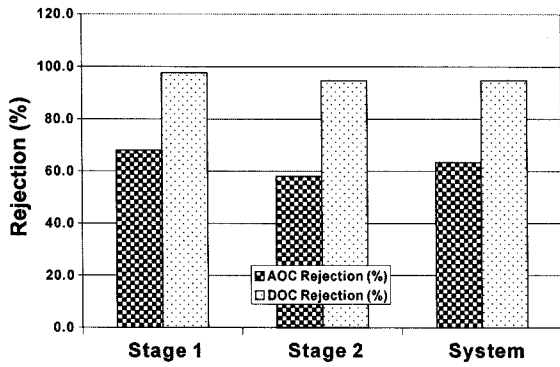


Fig. 3. AOC and DOC rejection by the entire system and individual stages of a NF treatment process.

3.3. 유기물 제거

전체 시스템과 NF 막여과 공정의 각 단계별 AOC와 DOC 제거율을 Fig. 3에 나타내었다.

유입수의 AOC 63.4%는 나노여과 공정에 의해 제거되었으며, 투과수층의 잔존 AOC 농도는 57.8 $\mu\text{g/L}$ 이었다. AOC의 제거와는 달리 DOC 제거는 1단계에서 97.6%, 2단계에서 94.7%, 전체 공정을 통틀어 94.8%의 제거율을 보이고 있다. 이것은 AOC 화합물이 아세테이트와 같이 작은 유기탄소로 이루어진 반면, 휴믹산 또는 펠빅산으로 이루어져 있는 DOC가 나노여과 공정에 의해 높은 제거율을 갖는 것은 그다지 놀라운 사실은 아니다.

AOC 제거율은 1단계 ($\approx 68\%$) 보다 2단계 ($\approx 58\%$)에서 약간 낮게 나타나고 있는데 이는 유입수의 화학적 환경의 차이에 기인한다고 사료된다. Escobar⁷⁾ 등에 의해 앞서 연구된 자료에 의하면 나노여과 막에 의한 AOC 제거는 전하 반발이 주요 기작이라고 설명하고 있다. Fig. 4를 보면 경도와 이온강도가 증가함에 따라 AOC의 제거율은 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 게다가 AOC의 제거율은 pH 5.5일 때 보다 pH 7.5일 때 약간 높게 나타나고 있다. 이러한 현상은 유기 화합물과 막 사이의 정전기적 상호작용이 나노여과에 의한 AOC의 제거에서 중요한 역할을 하고 있음을 알려 준다. 정전기적 반발 상호작용은 낮은 pH, 높

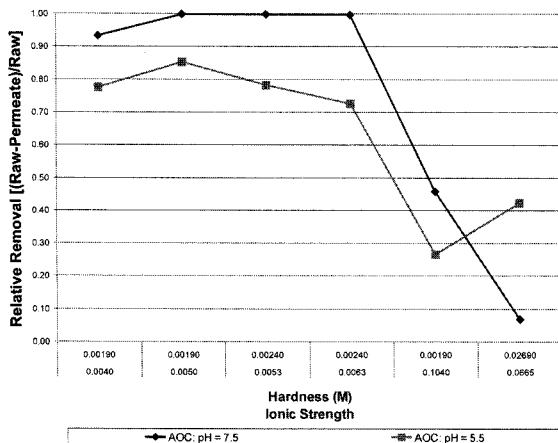


Fig. 4. AOC Removal as a Function of Solution Chemistry

은 이온강도, 높은 경도에서 감소하여 AOC 제거율이 낮게 된다. 이러한 막 유입수의 화학적 환경은 전처리 (산 첨가)와 높은 회수율로 운전되는 전형적인 대규모 나노 막여과 시스템 (특히 2단계)에서 쉽게 일어난다.

3.4. 여과수의 생물학적 안정성

AOC는 관 망의 박테리아 재성장에 밀접한 관계가 있고 DOC는 염소 요구량이나 소독부산물 형성을 감소시키는데 관련이 있다.^{6,8)} Van der Kooij³⁾는 염소가 없는 상태에서 AOC 농도가 10 $\mu\text{g/L}$ 이하 일 때 박테리아가 증가하지 않는 것을 보여주었다. LeChevallier⁸⁾ 등은 잔류염소가 3~6 mg/L를 유지되고, AOC 농도가 50~100 $\mu\text{g/L}$ 이하 일 때 coliform의 재성장을 막을 수 있다고 하였다. 본 나노여과 공정 여과수의 평균 AOC가 57.8 $\mu\text{g/L}$ 이므로 관망 내에서 박테리아의 성장을 최소화하기 위해 잔류염소의 유지는 필요하다고 사료된다.

4. 결론

미국 플로리다 주의 Plantation 시의 연수화 시설 (45,000 m^3/day)을 이용하여 대규모 나노여과 정수 시스템에서의 생물학적 안정성의 공정 단계별 변화를 연구하였다. 화학적 전처리 후 AOC의 농도는 12.7% 가량 증가하였으며, DOC는 4% 정도 감소하고 있다. 이것은 화학적 전처리를 통해 일부 유기물질이 AOC로 전환하고 있음을 의미한다. 또한 전처리에 사용되는 스케일 방지제 자체가 AOC의 농도를 증가시킬 수도 있음을 알려준다. 본 연구의 나노여과 공정은 AOC의 63.4%, DOC의 94.8%를 제거하였다. DOC의 경우 휴믹산과 펠빅산 같은 유기고분자로 이루어져 있으므로, 아세테이트와 같이 작은 유기탄소로 이루어진 AOC보다 높은 제거율을 갖는다. AOC의 제거율은 단계별로 감소하는 것을 나타내었는데 이는 높은 회수율과 산 전처리과정이 있는 대규모 나노 공정 후 단계에서 흔히 형성되는 낮은 pH, 높은 이온강도 및 경도등의 화학적 환경에 기인한다고 사료된다.

사 사

본 연구는 고려대학교 특별연구비와 21세기 프론티어연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발사업단의 지원 (과제번호 4-1-1)을 받는 광주과학기술원 물 재이용 기술센터 연구비에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. LeChevallie, M. W., Lowry, C. D., Lee, R. G., and Gibbon, D. L., "Examining the Relationship between Iron Corrosion and the Disinfection of Biofilm Bacteria," *Journal American Water Works Association*, **85**(7) 111

- ~123(1993).
2. Escobar, I. Randall, A., and Taylor, J., "Bacterial Growth in Distribution Systems: Effect of Assimilable Organic Carbon (AOC) and Biodegradable Organic Carbon (BDOC)," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(17), 3442~3447(2001).
 3. Van der Kooij, D., "Assimilable Organic Carbon as an Indicator of Bacterial Regrowth," *Journal American Water Works Association*, **84**, 57~65(1992).
 4. Taylor, J. and Hong, S., "Potable Water Quality and Membrane Technology," *Journal of Laboratory Medicine*, **31**(10), 563~568(2000).
 5. Escobar, I. and Randall, A., "Influence of Nanofiltration on Distribution System Biostability," *Journal American Water Works Association*, **91**, 76~89(1999).
 6. LeChevallier, M., Shaw, N., Kaplan, L., and Bott, T., "Development of a Rapid Assimilable Organic Carbon Method for Water," *Appl. Environ. Microbiol.*, **59**, 1526~1531(1993).
 7. Escobar, I., Hong, S., and Randall, A., "Removal of Assimilable Organic Carbon (AOC) and Biodegradable Dissolved Organic Carbon (BDOC) by Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes," *J. Membr. Sci.*, **175**, 1~17(2000).
 8. LeChevallier, M. W., Badcock, T. M., and Lee, R. G., "Examination and Characterization of Distribution System Biofilms," *Appl. Environ. Microbiol.*, **53**, 2714~2724(1987).