

정밀여과법 하수재이용 공정에서 오존의 전처리 효과에 관한 연구

Effect of Ozonation in Microfiltration Membrane for Wastewater Reuse

문성용¹ · 안세혁^{1,2} · 이상협¹ · 박종훈^{1,3} · 홍석원¹ · 최용수^{1,*}

Seong-Yong Moon¹ · Se-Hyuk Ahn^{1,2} · Sang-Hyup Lee¹ · Jong-Hoon Park^{1,2} ·
Suk -Won Hong¹ · Yong-Su Choi^{1,*}

1 한국과학기술연구원 수질환경 및 복원연구센터

2 고려대학교 사회환경시스템공학과

3 광운대학교 환경공학과

(2006년 2월 14일 논문 접수; 2006년 8월 10일 최종 수정논문 채택)

Abstract

The Ozone oxidation process was applied to increase the efficiency of reuse process when treating the secondary effluent by the membrane system. This paper focus on decreasing efficiency of membrane fouling, because of membrane fouling reduction by ozone and evaluation of application of the ozone oxidation. The feed water was secondary effluent from BNR process. The result shows that the ozone pretreatment can reduce membrane fouling effectively. Also, the improvement of treated water quality was obvious. The reduction of the membrane fouling led decrease of following pollutant and increase of Inner adsorptive ability of hydrophilic organic matter and decrease of molecular weight. MF membrane process alone can meet the domestic reuse water standards. And ozone pretreatment process also can increase the removal rates of turbidity, COD, nitrogen, and color.

Key words: Ozone, Microfiltration membrane, Wastewater reuse, Membrane fouling

주제어: 오존, 분리막, 하수재이용, 막오염

1. 서론

하수처리수 재이용은 수자원 보존과 친환경적 관점에서 주목 받고 있는 기술이며, 산업화와 도시화로 인한 물부족 문제의 대안으로 제시되고 있다. 현재까지

의 재이용 기술에는 모래여과, 응집, 침전, 활성탄 흡착 및 막여과 공정 등이 있으며(강, 1995; 김, 2003, 이, 2004, Bergna 등, 1999; Shon 등, 2004), 용도와 경제성 및 현장조건에 의해 공정이 결정된다. 이들 중 막여과 기술은 수처리 분야에 폭넓게 적용되고 있으며, 제거의 선택성, 수질의 안정성, 자동화 및 공간 확

*Corresponding author Tel: +82-2-958-5834, FAX: +82-2-958-5839, E-mail: yschoi@kist.re.kr (Choi, Y.S.)

보의 용이성 등과 같은 장점을 가지고 있다. 반면, 운전과정에서 오염물에 의한 막오염으로 처리효율이 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 따라서 막여과 공정의 효과적인 적용을 위해서는 막오염 물질에 대한 제어가 매우 중요하다. 일반적으로 막오염 물질의 제어를 위해 전처리 공정을 적용하거나 세척을 강화하는 방법이 있다. 전처리 공정에는 약품응집, 활성탄흡착, 고도산화법 등이 있으며, 이들은 막오염 물질을 사전에 제거하여 막표면에 유입되는 오염 부하를 감소시키는 역할을 한다. 또한 간접적으로 세척효율 향상에 의한 효과도 발표된 바 있다. 본 연구에서는 막오염 저감과 처리수 수질 확보를 위해 최근 많이 적용되고 있는 오존 산화를 전처리 공정으로 선택하였다.

수처리에서 오존 산화 공정은 소독 이외의 역할로 폭 넓게 이용되고 있으며, 제시된 기능에는 탈색 및 탈취, 유·무기물 산화, 생물분해능 향상 등이 보고되고 있다(윤 등, 2005, Mori 등, 1998). 이 같은 기능들 중에서 유기물 산화나 소독은 막오염 저감에 직접적인 영향을 끼칠 것으로 예상되며, 하수처리수의 재이용에서 문제시 되는 수질 항목인 색도와 냄새의 제거에도 매우 효과적인 기능을 할 것으로 판단된다.

본 연구는 막여과 기술을 이용한 하수처리수 재이용 공정 개발을 위한 것으로, 공정의 효율 향상을 위해 적용된 오존 전처리 공정의 효과 및 적용성 검토를 목적으로 한다. 오존·막여과 혼합 공정의 운전을 통해 막오염 변화와 처리수 수질 특성을 조사하여 막여과 공정에 미치는 오존의 효과를 다각도로 도출하고자 하였다. 본 연구의 내용은 크게 두 부분으로 구성 된다. 첫째, 오존 전처리에 의한 막오염 저감 효과 및 원리 조사, 둘째, 재이용수 수질 기준 적용을 통해 오존·막여과 혼합 공정의 적용성 평가이다.

2. 실험 방법 및 시스템

하수처리수 재이용 공정에서 막여과에 미치는 오존의 영향을 조사하기 위해 연속식 오존·막여과 혼합 공정을 제작하고, 오존 전처리에 의한 막오염 및 수질 특성을 조사하였다. 수질 분석은 막공정의 주요 오염물질로 알려진 미생물, 유기물 및 현탁성 물질의 특성을 파악하기 위해 대장균, TOC, UV₂₅₄, 탁도 및 SS를 측정하였다. 또한 재이용 수질 기준의 평가를 위해 T-P, T-N, SS, BOD, COD_{cr} 등을 측정하였다. 추가적으로 막오염의 원인 파악을 위해 유기물 성분분석, 입자크기 측정, SEM 촬영 등을 실시하였다.

2.1. 원수 수질

본 실험에서 사용된 원수는 고도하수처리 공법의 하나인 BNR 공정의 2차 처리수이다. BNR은 처리용량 50L/일의 실험실 규모의 연속식 공정으로 교차 포기방식을 적용하고 있으며, 오염원으로는 조제수를 이용하였다. 4개월 이상 연속운전을 실시하여 처리수 수질이 안정적인 상태에서 처리수를 채수하여 오존·막여과 혼합 공정의 원수로 적용하였다. 조제수 제조에는 탈지분유, 글루코스, 탄산나트륨, NH₄Cl, K₂HPO₄를 사용되었다. 조제수와 처리수의 수질을 **Table 1**에 제시하였다. 실험에 사용된 원수는 **Table 1**에서 처리수이다.

Table 1에서 조제수의 유입농도는 COD_{cr}, SS, TN 및 TP의 순으로 각각 평균 246.0, 72.0, 54.3 및 3.0 mg/L 였다. 본 연구에 적용된 원수인 처리수는 대체로 낮은 오염농도를 유지하였다. 막오염의 주요 원인 물질로 알려진 유기물 특성을 표현하는 COD_{cr},

Table 1. Characteristics of water quality in BNR

	Units	Feed	Treated*
pH	-	7.1	7.3(± 0.3)
BOD	mg/L	160.0	8.0
COD _{cr}	mg/L	246.0	15.0
SS	mg/L	72.0	8.0
T-N	mg/L	54.3	1.6
T-P	mg/L	3.0	1.4
TOC	mg/L	88.1(± 5.0)	4.0(± 0.3)

* is source water at membrane system in this study.

BOD 및 TOC 값은 각각 15.0, 8.0 및 4.3mg/L로 조사되었고, UV₂₅₄는 0.061cm⁻¹인 것으로 나타났다. 현탁 물질 농도를 나타내는 SS 농도는 평균 8.0mg/L로 매우 안정적이었다.

2.2. 분석방법

NOM fraction

천연유기물(natural organic matter, NOM)의 성분비는 원수를 0.45μm 여과지로 여과하여 입자성유기물(particle organic matter, POM)을 제거한 후, 용해성유기물(dissolved organic matter, DOM)이 함유된 시료를 XAD-8과 XAD-4 수지(Supelco, Bellefonte, PA, USA)로 분리하고, 질량평형을 이용하여 계산한다. 이때 XAD-8 수지에 흡착된 부분은 소수성 성분(hydrophobic)으로 XAD-4 수지에 흡착된 부분을 반친수성(transphilic), 나머지 모두 통과한 부분을 친수성(hydrophilic)으로 분류한다.

MWCO

분자량의 분획은 HPLC를 이용한 SEC(size exclusion chromatograph)를 사용하였고, Water Protein-pak column(Model 125, Waters, MA)을 이용하여 측정하였다. 검출기로서 photodiode array detector(Model 996, Waters, MA)를 사용하였고, 표준분자는 polystyrene sulfonates(분자량 210, 1,800, 4,600, 8,000, 18,000 daltons)를 사용하였다. 이동상 물질은 phosphate 완충액(pH 6.8)이며, NaCl을 이용하여 이온강도 0.1M로 조절하여 적용하였다.

Particle size

막오염은 입자의 크기에 의해 영향을 받기 때문에 수중 입자의 크기를 측정하였다. 입자측정은 Malvern사의 Master sizer 모델로 레이즈 산란방식이다. 측정 범위는 2~100μm이다.

2.3. 막여과 시스템

본 실험에서는 막힘형(dead-end flow) 방식으로 실험실 규모의 stirred cell(Model 8200, Amicon Corp., USA)을 사용하였다. 별도의 오존 접촉 과정을 거친 뒤, 질소 가스의 압력으로 운전이 실시되었고, 적용 압력은 6 ± 1psi 범위이다. 투과된 처리수는 전자저울을 통해 PC에 자동 기록되도록 하였다. Fig. 1에 실험 장치의 개략도를 제시하였다.

2.3.1. 분리막

분리막은 평판형 정밀여과막으로 Durapore사의 GVWP 모델이며, 평균 공극 크기는 0.22μm이고, 재질은 PVDF(polyvinylidene fluoride)이다. PVDF 소재는 염소에 강한 특징을 가지고 있어서, 오존 전처리 공정에 의한 막의 손상을 줄이기 위해 선택하였다.

2.3.2. 오존 전처리

오존주입은 별도의 오존 반응기에서 이루어졌고, 오존 발생기(model DXO-20, Daehwa eng., Korea)를 사용하였다. 2L 용기의 반응기를 제작하고, 12mg/L 농도의 오존을 8분간 접촉시켰다. 오존 주입방식은 산기관식이며, 순산소를 이용하였다. 막여과 공정에 도달하는 잔류오존량은 유입수 수질과 기온에 따라 변화가 있었으며, 1~3mg/L를 유지하였다. 즉, 오존이 잔

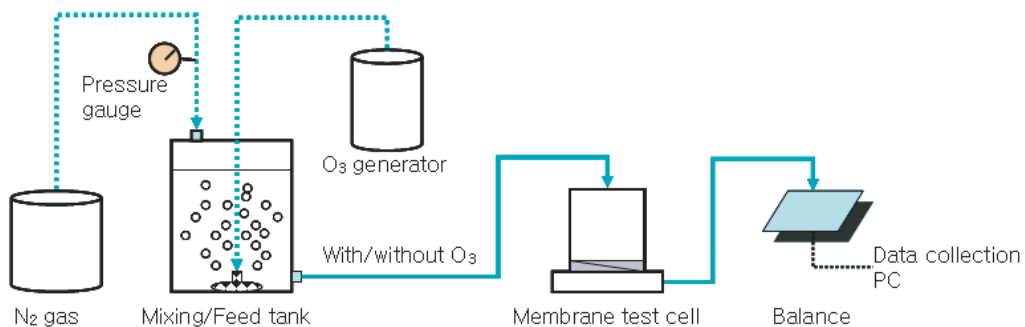


Fig. 1. Schematic diagram of the dead-end microfiltration set-up.

Table 2. Water quality standard for water reclamation

Item	Korea	Japan	USA
E-coli., #/mL	ND	ND / <10	ND
Residual chlorine, mg/L	> 0.2	> 0.4	> 1.0
Turbidity, NTU	< 2	< 2 / -	< 2
BOD ₅ , mg/L	< 10	< 10 / < 20	< 10
pH	5.8~8.5	5.8~8.6	6.0~9.0
Color	< 20	-	-
COD	< 20	< 30 / -	-
Smell, appearance		No uncomfortable feeling	-

류한 상태에서 분리막을 직접투과하게 되며, 이로 인한 분리막 자체의 산화가 예상된다.

3. 재이용수 수질 기준

국내의 경우 재이용수 수질 기준이 일부 마련되어 있지만 아직 구체적인 제시가 되어 있지 않은 실정이다. 법령에 제시된 중수도 수질기준은 주로 살수, 조경, 세차와 같은 도시용수에 관한 기준들이다. 반면, 일본과 중국의 경우는 용도별로 구체적인 수질 기준이 마련되어 있으며, 미국의 경우는 처리공법과 수질기준 등이 제시되어 있다. 한국을 중수도 수질기준 항목을 중심으로 국외의 도시용수 수질 기준을 비교하여 **Table 2**에 제시하였다.

Table 2에서 한국과 일본은 비슷한 수질 항목을 적용하고 있으며, 미국은 색도, COD_{cr}, 맛, 냄새 등에 관한 기준이 포함되어 있지 않고, 규제 농도는 거의 유사하다. 본 연구에서는 이러한 수질 기준을 적용하여 막여과에 의한 하수처리수 재이용 가능성을 파악하고자 하였다.

4. 결과 및 고찰

하수처리수의 재이용을 목적으로 정밀여과 공정을 적용하고, 전처리 공정으로 오존 산화를 추가하였다. 실험은 실험실 규모로 진행되었으며, 오존 주입 조건에 따른 막오염 특성 변화와 처리수 수질을 측정하여 오존 전처리 공정이 막여과에 미치는 영향을 포괄적으로 조사하였다. 또한 재이용수 수질 기준을 적용하여 막여과 공정의 적용 가능성을 파악하였다.

4. 1. 막오염 저감 효과

오존 전처리에 의한 막오염 저감 효과에는 소독과 수중 천연유기물의 분해 및 미세응집 등이 소개되고 있다. 특히, 막오염에 중요한 원인 물질인 유기물의 친수성화와 저분자화로 인해 막과의 흡착능이 감소하게 되어 막오염 저감 및 투과수량 증가 효과가 알려져 있다. 이외에도 소독과 미세 응집효과로 인하여 막오염이 현저하게 감소할 것을 예상할 수 있다. 따라서 오존 접촉에 의한 막오염 감소 효과가 뚜렷하게 나타날 것으로 판단된다.

BNR 공정의 2차 처리수를 원수로 하고, 투과 실험을 통해서 오존 접촉에 의한 투과수량 변화를 관찰하였다. 운전 방식은 정압여과로서 운전 시간 경과에 따라 투과수량이 감소하게 된다. 막오염 특성을 투과수량과 초기투과수량의 비(J/J_0)로 나타내었다. **Fig. 2**에 막오염 변화를 제시하였다.

Fig. 2에서 막오염에 의해 J/J_0 값은 시간 경과에 따라 점차 감소하고 있다. 정압여과 조건에서 (6 psi) 오존 전처리를 적용할 경우가 투과수량 비의 감소율이 완만한 것을 확인할 수 있다. 투과수량비가 70% 까지

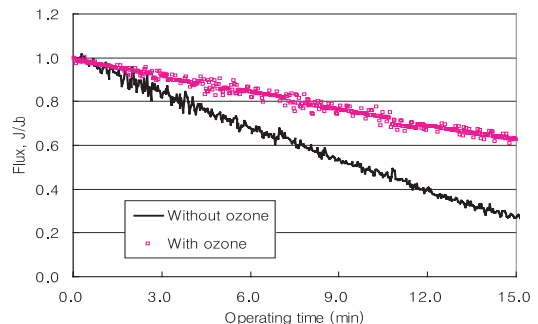


Fig. 2. Variation of filtration flux with and without pre-ozone oxidation treatment.

감소하는데 소요된 시간이 오존 주입의 경우 11.3분, 그렇지 않은 경우 6.0분이었다. 즉, 오존 주입에 의해 2배 이상의 막오염 저감 효과가 나타났다. 이 결과에서 오존에 의한 막오염 저감 효과가 뚜렷한 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 Lee 등의 하수처리장 유입 원수를 이용한 연구에서도 동일한 결과가 제시되었다 (Lee, 2004). 이러한 막오염 감소 효과는 오존 접촉 공정이 막오염 원인 물질의 변화 또는 막 자체를 변화시켰기 때문인 것으로 판단된다. 대표적인 막오염 물질 변화는 미생물과 유기물의 산화 및 응집효과 등이 될 수 있는데, 이들은 모두 오존의 산화력에 의해 영향을 받을 수 있는 물질이기 때문이다. 막 자체 변화는 막표면과 내부의 구성이나 형태의 변화를 의미 하는데, 대부분의 수처리용 분리막이 유기고분자로 이루어졌기 때문이다. 막오염 저감 효과를 나타낼 수 있는 원인들에 대한 세부적인 요인을 확인해 보았다.

4.2. 막오염 저감의 원인

4.2.1. 소독에 의한 효과

오존의 소독 기능은 이미 일반화된 사실로 소독 효과를 확인하기 위해 대장균을 조사하였다. 미생물의 소독효과가 확인될 경우 미생물에 의한 막오염은 크게 감소할 수 있기 때문에 매우 중요한 전처리 효과라고 할 수 있다. 대장균군 조사 결과를 Fig. 3에 제시하였다. 이 실험은 소독기능 확인을 위해 J하수처리장 유입수를 대상으로 진행하였다.

Fig. 3에서 원수에는 62CFV/mL의 대장균이 존재하였지만, 오존 주입에 의해 완전히 사멸한 것으로 나타났다. 즉, 오존 전처리를 적용할 경우 미생물에 의한 막오염을 크게 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다. 특히, 이 결과는 실험실 규모에서 보다는 실제 규모에서 장시간 연속운전이 실시될 경우 매우 중요한 인자

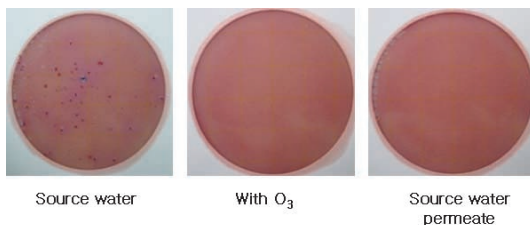


Fig. 3. *E. Coli* colony measurement.

로 작용할 것이라고 예상된다. 투과수(source water permeate) 오존 전처리 없이 직접 막여과를 실시한 경우이며, 이 경우에도 마찬가지로 대장균이 완전히 제거되었는데, 이것은 막여과 단독공정으로도 재이용수의 수질 항목인 대장균군의 제거에 매우 효과적임을 확인할 수 있었다. 그렇지만 수중에 존재하는 미생물에 의해 막오염이 가속화될 것으로 판단된다.

4.2.2. 천연유기물 친수성

막오염에 있어서 천연유기물질은 매우 중요한 인자로 알려져 있으며 (Mallevalle 등, 1996), 특히, 소수성의 humic 물질은 막내부 및 막표면 흡착에 의한 오염을 유발하는 것으로 알려져 있다(강 등, 2002; Fan 등, 2001). 따라서 막여과 공정에서는 이들의 제거가 매우 중요하며, 응집 공정이나 활성탄 흡착과 같은 전처리 공정이 활발하게 적용되고 있다. 최근 연구에서 오존에 의한 NOM의 성상 변화가 막오염에 영향을 미치는 것으로 밝혀지고 있으며, 친수성도 증가와 분자량 감소에 의해 막오염이 저감하는 것으로 설명하고 있다 (Lee, 2004). 그렇지만 대상 원수가 하수처리수인 경우의 NOM 변화 특성을 연구한 사례가 많지 않다. 하수처리수내에는 상수 원수에 비해 유기물 농도가 상대적으로 높아, 오존에 의한 유기물의 친수성도 증가는 막오염 저감에 효과적일 것으로 예상된다. Fig. 4에 오존처리 전후의 NOM 성상 분석 결과를 제시하였다.

Fig. 4에 의하면 원수의 유기물 구성은 친수성 성분이 64.8%, 반친수성이 10.3% 그리고 소수성이 35.2%이지만, 오존 접촉 공정을 거치면서 소수성과 반친수성 성분은 감소하고 친수성 성분이 매우 높은 87.9%를 차지하였다. 이처럼 막오염에 더 큰 영향을

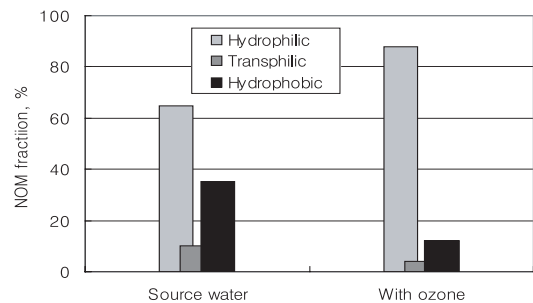


Fig. 4. NOM fraction data.

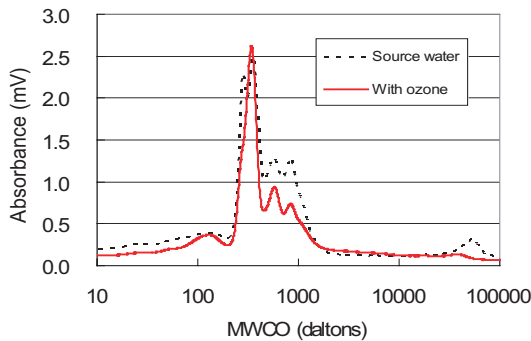


Fig. 5. MW distribution.

미치는 소수성 성분이 감소하는 반면, 친수성 성분이 증가함으로써 흡착에 의한 막오염이 감소되는 것으로 판단된다. 특히, 실험실 규모의 실험 조건에서 이 같은 유기물의 성상 변화에 의한 효과가 매우 중요하게 작용한 것으로 판단된다.

4.2.3. 천연유기물 분자량 변화(MWCO)

유기물 분자량 크기에 의한 막오염 영향은 막공극 크기와 표면 전하에 따라 다르게 나타날 수 있다. 오존 산화에 의해 수중 유기물은 완전산화에 의해 제거되거나 고분자 물질의 경우 파괴로 인해 크기가 감소하는 것으로 알려져 있다. 이렇게 크기가 감소된 유기물의 경우 막의 공극보다 작기 때문에 막을 쉽게 통과할 수 있다. 특히, 본 연구에서처럼 정밀여과막을 적용할 경우 이러한 현상은 뚜렷하게 나타난다. Fig. 5에 오존 주입 전후의 분자량 분포를 제시하였다.

Fig. 5에서 분자량 분포는 매우 복잡한 형태로 조사되었다. 1500dalton 이하의 저분자 유기물은 오존 주입에 의해 5~35% 감소한 것으로 나타났으며, 이것은 일부 저분자 유기물이 오존에 의해 완전산화 분해되어 감소된 결과라고 할 수 있다. 반면 30k dalton 이상인 고분자 유기물은 오존에 의해 파괴되면서 분자량이 감소한 결과라고 할 수 있으며, 감소된 유기물은 2k~10k dalton 범위의 크기로 전환된 것을 확인할 수 있다. 이상에서 오존에 의한 유기물 크기 변화는 저분자 유기물의 경우 완전산화의 방식으로 일부 감소하고, 고분자의 경우 오존에 의한 파괴로 인해 저분자화된 것으로 판단된다. 이상에서 수중 유기물의 분자량 감소와 완전산화에 의한 제거로 막오염 저감 효과가 가능할 것으로 판단된다.

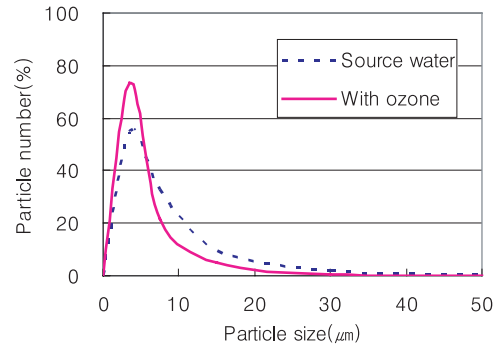


Fig. 6. Particle size.

4.2.4. 수중 입자 크기 변화

입자 크기는 현탁 물질의 특성을 나타내는 중요한 인자이다. 특히, 대부분 공극크기 이상이기 때문에 내부 흡착에 의한 오염보다는 막표면에 케이크 층을 형성하면서 막오염을 유발하게 된다. Fig. 6에 입자 크기 변화를 제시하였다.

Fig. 6에 의하면 오존 산화 이후 입자의 크기가 작아지는 것으로 나타났다. 측정된 입자의 크기 범위가 2 μ m 이상이기 때문에 측정된 입자들은 거의 대부분 0.1 μ m 크기의 공극을 통과하지 못하고, 막표면에 부착되는 형태로 막오염을 유발될 것으로 예상된다. 따라서 막오염은 입자의 크기 보다는 입자의 양과 형태가 더 중요하다고 판단되며, 특히, 막형형 여과방식에서 입자의 크기는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. 즉, 오존 산화를 통해 수 μ m 범위에서 입자의 크기가 감소되지만 직접적으로 막오염에 미치는 영향은 크지 않을 것으로 판단된다.

4.2.5. 오염물 부하량 감소에 의한 효과

막오염 특성을 오염물 부하량으로 평가하였다. 오염물 부하는 유기물과 현탁성 물질을 중심으로 조사하였다. Fig. 7에 오존 처리에 따른 오염물 변화량을 제시하였다.

Fig. 7에 의하면 유기물 농도를 나타내는 TOC와 UV₂₅₄ 측정결과 TOC는 거의 일정한 값을 보였고, UV₂₅₄는 33% 감소하였다. UV₂₅₄의 경우 이중결합이 파괴되면서 흡광도가 감소하기 때문이며, TOC의 경우 저분자 유기물의 산화에 의한 감소현상과 입자성 물질에 흡착되어 있던 유기물이 오존 접촉 과정에서 탈착되고, 일부 난분해성 물질이 분해성으로 전환되

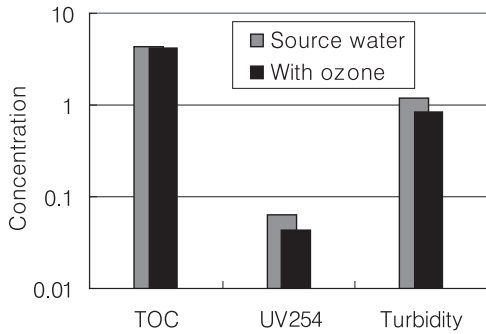


Fig. 7. Water quality as before and after ozone process.

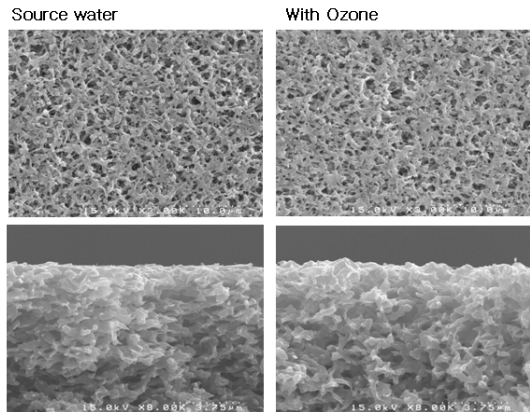


Fig. 9. Membrane surface and internal.

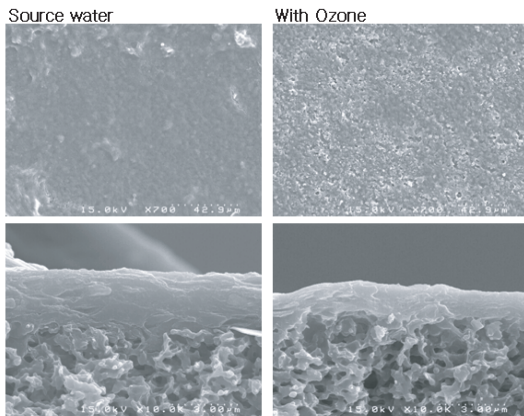


Fig. 8. Foulant in membrane surface.

면서 증감이 발생한 결과이다. 오존 전처리 는 유기물 의 특성을 변화시키긴 하지만 양적인 변화에는 크게 관여하지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 탁 도의 경우 예상과 다르게 뚜렷한 감소를 나타내었다. 이것은 수중 유기물의 산화와 거대입자의 파괴현상 등 으로 판단된다. 이상에서 오존 주입에 의해 유기물의 변화는 크지 않았으며, 현탁성 물질의 감소가 뚜렷하 였다. 따라서 현탁성 물질에 의한 케이크층 형성 과정 에서 케이크층의 두께 감소로 인한 막오염 저감 효과 가 예상된다. 이것을 막표면 촬영을 통해 검증하였다. Fig. 8에 막표면 케이크 층의 형태를 제시하였다.

Fig. 8에서 오존 접촉의 경우에서 두 배 가량 얇은 케이크 층이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 현탁물질의 감소 때문이며, 이 결과 막오염이 크게 감 소되었다고 할 수 있다.

4.2.6 막 자체 특성 변화에 의한 효과

본 연구에 사용된 막은 염소에 강한 특성을 가지는 PVDF 재질의 막이다. 그렇지만 오존 산화는 염소의 산화력보다 월등히 뛰어나기 때문에 막표면과 조직의 파괴로 인하여 막오염에 영향을 미칠 수 있다는 것을 예상할 수 있다. SEM 촬영을 통해 막 표면과 내부 조직의 형태를 조사하였다. Fig. 9에 SEM 촬영결과를 제시하였다.

Fig. 9에서 오존 주입 공정 이후에도 막표면과 내부 는 거의 동일한 구조를 가지는 것으로 나타났다. 즉, PVDF 소재의 막의 경우 오존에 의한 내성이 강하다 는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 예상되었던 막손상에 의한 막오염 감소 현상은 SEM 측정 결과 미약한 것으 로 평가되었다. 이상에서 오존 전처리에 의한 막오염 감소 효과는 미세응집에 의한 오염 부하 감소, 내부 흡착능이 낮은 친수성 유기물의 증가 및 유기물 분자량 감소에 의한 것으로 판단된다. 그리고 오존에 의한 막 자체 변화에 의한 영향은 관찰되지 않았다.

4.3 재이용 공정의 적용성 평가 및 수질 특성

Table 2에 제시된 국내의 수질 기준을 중심으로 막 여과 공정을 이용한 재이용수의 수질을 조사하였다. 오존 전처리 공정에 의한 막오염 저감 효과는 매우 높 은 수준인 것으로 알려져 있지만, 수질측면에서는 효 과가 없거나 오히려 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려 져 있다. 특히, 유기물 농도는 오존에 의한 분해로 막 을 쉽게 통과하기 때문에 오히려 농도가 높아진다고 보고되나 있다. 반면, 오존의 주요 기능인 색도와 냄새

새 성분의 제거능은 매우 우수한 것으로 보고되고 있다. 우선 BNR 공정의 유출수 수질과 재이용수 수질 기준을 비교하여 기준 만족에 문제가 될 수 있는 항목을 선정하고, 대상 수질 항목을 중점적으로 관찰하였다. 재이용수 수질 기준은 도시용수에 국한하였으며, 일본과 중국 및 국내의 수질 기준 농도가 유사하였기 때문에 국내 수질 기준을 적용하였다. 추가적으로 일반적인 수질 항목인 질소와 인 그리고 TOC에 대한 조사를 실시하였다. **Table 3**에 수질 기준과 공정별 처리수 수질을 제시하였다.

국내의 재이용수 수질 기준을 하수 처리수와 각 공정 처리수에 적용한 결과 정밀여과만으로 대부분의 수질 기준을 만족시킬 수 있었고, 오존 산화에 의한 처리수 수질이 향상되었다. 탁도와 COD_{cr}의 경우 오존 산화만으로 각각 36%와 25%가 감소되는 것으로 조사되었으며, 오존 전처리와 막여과를 결합한 경우 막여과 단독 공정보다 높은 제거율을 확보할 수 있었다. 특히, 2차처리수의 문제로 제시되고 있는 색도의 경우 오존 산화에 의해 높은 제거율을 나타내고 있다. 색도 제거율은 막여과 공정에서 54%가 제거 되었으며, 오존 공정에의 해서는 83% 이상의 높은 효율을 나타내었다. 이처럼 오존 산화공정의 적용이 막여과 공정의 효율 향상에 효과적임을 확인할 수 있었다.

수질 기준 이외의 수질 항목의 경우 다양한 양상을 나타내었다. 오존 전처리를 통해 질소(TKN)는 약 17% 감소하였지만, TOC와 인(T-P)은 동일한 값을 나타내었다. 또한 막여과 공정의 제거율을 평가하면, TKN의 경우 오존 전처리에 의해 막여과수 수질이 향상되었지만 TOC 농도는 오히려 높게 나타났다. 즉,

오존 전처리는 TOC 제거율에는 오히려 불리한 공정임을 확인할 수 있었다. 이상에서 오존 전처리는 재이용수 수질 항목의 제거율 향상에 매우 효과적이었으나, TOC와 수중 인 성분의 경우 효과가 나타나지 않거나 오히려 불리한 것으로 조사되었다.

5. 결론

본 연구는 막분리 공정을 이용한 하수처리수 재이용 공정에서 오존 전처리 공정의 효율 평가를 목적으로 진행되었다. 하수처리수 공정의 하나인 BNR 공정의 2차처리수를 이용하여 오존 전처리 전후의 수질과 막오염 변화를 관찰하고, 이 결과를 바탕으로 오존 전처리에 의한 막오염 저감 효과와 막오염 원리의 일부를 파악하였다. 본 연구를 통해 도출된 결론은 다음과 같다.

- 1) 오존 전처리 공정은 막오염 저감에 매우 효과적이었다. 반면 처리수 수질 향상 측면에서 보면 COD_{cr}와 질소 성분의 제거율은 향상된 반면 TOC와 인의 제거에는 효과적이지 못하였다.
- 2) 오존 전처리에 의한 막오염 감소 효과의 원인은 오염 부하 감소 및 유기물의 친수성도 증가와 유기물의 분자량 감소가 주요 원인인이며, 오존 산화에 의한 막 자체 특성 변화는 크지 않았다.
- 3) 막여과 단독 공정만으로 국내의 재이용수 수질 기준을 만족시킬 수 있었으며, 오존 전처리는 탁도, COD_{cr} 및 질소와 같은 재이용수 수질 항목의 추가적이 제거가 가능했고, 특히, 색도 제거에는 매우 효과

Table 3. Water quality standard for water reclamation and quality in processes

Items	Standard in Korea	BNR secondary effluent	SW*+O3	SW permeate	SW+O ₃ permeate
E-coil., #/mL	ND	62	ND	ND	ND
pH	5.8~8.5	7.3	7.6	7.2	7.5
Turbidity, NTU	< 2	2.5	1.6	0.3	0.2
BOD, mg/L	< 10	11.6	-	1.6	1.5
COD _{cr} , mg/L	< 20	14.8	11.1	8.4	6.5
Color, Pt-co	< 20	24	4	11	2
TKN, mg/L	-	10.3	8.6	5.9	4.5
T-P, mg/L	-	1.3	1.3	1.2	1.3
TOC, mg/L	-	4.3	4.2	3.4	4.1

* SW is source water.

적인 공정으로 평가되었다.

감사의 글

본 연구는 차세대 환경기술개발사업의 지원에 의해 이루어 졌습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 강용태, 김정현(1995) 하수처리수 재이용을 위한 최적 시스템의 구상, *대한수처리기술연구회지*, **3**(1), pp. 3-14.
2. 강임석, 정철우, 한승우(2002) 막의 재질에 따른 유기물질 성장별 흡착 특성, *대한환경공학회*, **24**(8), pp. 1339-1348.
3. 김영철, 장인성, 이동률(2003) 하수처리장 2차 처리수 재이용을 위한 처리시설의 기초 설계인자 및 구상, *대한환경공학회지*, **25**(8), pp. 946-954.
4. 박용훈, 배석진, 조영관, 이정전(2003) 정수처리공정에서 자연유기물질(NOM)의 특성 변화, *한국폐기물학회 추계학술연구회 발표 논문집*, pp. 90-93.
5. 윤태경, 이강춘, 노병일(2005) 고도정수처리공정에서 오존의 유기물 분해능, *한국환경과학회지*, **14**(3), pp. 327-333.
6. 이경재, 이철우, 강임석(2004) PAC-막분리 공정을 이용한 자연유기물질(NOM)의 제거특성, *대한환경공학회지 춘계학술연구발표회 논문집*, pp. 627-631.
7. 이성우, 이현동, 한명호, 광동희, 김충환(2004) 고도상수처리, 동화기술.
8. 이철우, 한승우, 손정기, 손인석, 강임석(2004) 하수 2차 처리수 재이용을 위한 직접여과 공정의 적용, *대한환경공학회지*, **26**(6), pp. 713-718.
9. Afcharian, A., Levi, Y. Kiene, L. and Scribe, P. (1997) Fractionation of dissolved organic matter from surface waters using macroporous resins, *Water Research*, **31**(12), pp. 2989-2996.
10. Belin, C., Crou, J. P., Lamotte, M., Deguin, A. and Legue, B. (1996) Characterization of natural organic matter using fluorescence spectroscopy, *Proceedings of the Natural Organic Matter workshop*, 18-19 September Poitiers, France, 9.1-9.5.
11. Bergna, G., Bianchi, R. and Malpei, F. (1999) GAC Adsorption of Ozonated Secondary Textile Effluents for Industrial Water Reuse, *Water Science and Technology*, **40**, pp. 435-442.
12. Edward, M. and Benjamin, M. (1991) A mechanic study of ozone-induced particle destabilization. *J. AWWA*, **83**.
13. Fan, L., Harris, J.L., Roddick, F.A. and Brooker, N.C. (2001) Influence of the Characteristics of Natural Organic Matter on the Fouling of Microfiltration Membrane, *Water Research*, **35**(18), pp. 4455-4463.
14. Guo, W.S., Vigneswaran, S., Ngo, H.H. and Chapman, H. (2004) Experimental investigation of adsorption-flocculation-microfiltration hybrid system in wastewater reuse. *Journal of Membrane Science*, **242**, pp. 27-35.
15. Leenheer, J.A., Crou, J.P., Benjamin, M., Korshin, G.V., Hwang, C.J., Bruchet, A., and Aiken, G.R. (2000) Comprehensive isolation of natural organic matter from water for spectral characterizations and reactivity testing, In: Barrett, S. E., Krasner, S. W. and Amy, G. L.,(Eds) *ACS symposium series 761*, American Chemical Society, Washington D.C.
16. Lee, S.Y. (2005) Transport characteristics and sherwood correlation of natural organic matter in nanofiltration and ultrafiltration membranes, GIST, Korea.
17. Mallevialle, J., Odendaal, P.E. and Wiesner, M.R. (1996) *Water Treatment Membrane Processes*, McGraw-Hill.
18. Mori, Y., Oota, T., Hashimoto, M., Takamura, M. and Fujii, Y. (1998) Ozone-microfiltration system, *Desalination*, **177**, pp. 211-218.
19. Shon, H.K, Vigneswaran, S., Kim, I.S., Cho, J. and Ngo, H.H. (2004) Effect of pretreatment on the fouling of membranes: application in biologically treated sewage effluent, *Journal of membrane science*, **234**, pp. 111-120.