

## 석회-소다회를 주입한 십자흐름 세라믹 한외여과공정을 이용한 경도 이온 제거

박 보 림 · 박 진 용<sup>†</sup>

한림대학교 환경생명공학과  
(2007년 9월 4일 접수, 2007년 9월 13일 채택)

### Removal of Hardness Ions by Crossflow Ceramic Ultrafiltration Process with Adding Lime-soda Ash

Bo Reum Park and Jin Yong Park<sup>†</sup>

Department of Environmental Sciences & Biotechnology, Hallym University, Chuncheon, Kangwon 200-702, KOREA

(Received September 4, 2007, Accepted September 13, 2007)

**요 약:** 본 연구에서는 경도 이온의 화학적 침전을 위하여 지하수에 과량의 Lime-Soda ash를 주입하여 플락(floc)을 형성한 다음, 침전과정을 십자흐름(Crossflow) 방식의 관형 세라믹 분리막을 이용한 한외여과(UF) 공정으로 대체하였다. 그 결과, 두유 포장팩 세척수로 사용하고 있는 지하수의 총경도를 10 mg/L as CaCO<sub>3</sub> 이하로 감소시킬 수 있었다. 한편, TMP (Trans-membrane pressure) 및 유량 변화 실험에서 투과선속(Permeate flux, J) 및 무차원한 투과선속(J/J<sub>0</sub>) 변화를 조사하여, TMP 및 유량이 무기물로 형성된 응집 플락에 의한 막오염에 미치는 영향을 알아보았다. 그 결과, 본 실험 범위에서 TMP 및 유량 변화가 막오염과 총경도 제거율에 미치는 영향은 거의 없었다.

**Abstract:** In the study, excess of lime-soda ash (L-S) was added to groundwater for chemical precipitation of hardness ions. After formation of the coagulated flocs, sedimentation step was replaced with crossflow ultrafiltration (UF) process using tubular ceramic membrane. As results, our treated water was below total hardness (TH) 10 mg/L as CaCO<sub>3</sub> from groundwater using washing water in a soymilk factory. Then, we investigated the change of permeate flux (J) and dimensionless permeate flux (J/J<sub>0</sub>) during experiments for variations of TMP (Trans-membrane pressure) or flow rate, to see effect of TMP or flow rate on membrane fouling by the coagulated inorganic flocs. In the result, membrane fouling and rejection rate of total hardness were not affected by TMP and flow rate variations in the range of our experiments.

**Keywords:** softening, ceramic membrane, ultrafiltration, coagulation, hardness

#### 1. 서 론

총경도는 수중에 존재하는 Ca<sup>2+</sup> 및 Mg<sup>2+</sup>의 총량을 이에 대응하는 CaCO<sub>3</sub>의 양(mg/L)으로 표시한 것을 말한다. 경도는 간단하게 끓임으로써 제거 가능한 일시경도와 끓여서도 제거될 수 없는 영구경도로 구분된다. 영구경도는 산 이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)과 결합하여, 열교환장치 배관 부위에 스케일(Scale)을 형성시켜 열전도율을 감소시키거나 관로의 통수저항을 증가시킨다[1]. 이러한 원수에 함유된 경도 유발 이온을 제거하는 연수

화 방법으로는 Lime-Soda ash (L-S)나 Caustic-Soda (C-S)를 경수에 투입하는 화학적 침전[2], 전기투석[3], 나노여과[4] 및 역삼투[5]를 이용한 분리막 기술 등 다양한 방법들이 있다.

한편, L-S를 이용한 연수화는 CaCO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>의 용해도로 인하여 경도를 완전히 제거할 수 없는 것으로 알려져 있다. 이러한 용해도는 대상원수와 L-S와의 혼합, 접촉, 충분한 반응시간 부족 등 물리적 제한으로 최소한의 농도 즉, 칼슘 경도 약 30 mg/L as CaCO<sub>3</sub>, 마그네슘 경도 약 10 mg/L as CaCO<sub>3</sub>으로 보고되었다[6]. 하지만 Kweon 등[7]은 알칼리도가 높은 원수에 과량의 Lime을 주입하여 경도 이온들을 침전 후, 상등액을 한

<sup>†</sup>주저자(e-mail : jypark@hallym.ac.kr)

외여과 공정에 적용한 결과, 칼슘 정도 11.00 mg/L as CaCO<sub>3</sub>, 마그네슘 정도 2.06 mg/L as CaCO<sub>3</sub>로 고도 연수화 결과를 제시하였다.

두유 포장팩 세척수로 사용하고 있는 지하수가 포장팩 세척 후 얼룩을 발생시키는 것을 해결하기 위하여, 지하수의 고도 연수화를 통하여 총경도를 10 mg/L as CaCO<sub>3</sub> 이하로 감소시키는 것이 본 연구의 목적이었다. 이러한 과정은 비교적 낮은 정도 이온을 함유하는 지하수에 과량의 L-S를 주입하여 플락을 형성한 다음, 침전 과정을 관형 세라믹 분리막을 이용한 십자흐름 방식의 한외여과 공정으로 대체하여, 지하수의 정도 이온들을 제거하고자 하였다. 일반적으로 세라믹 분리막은 유기질 막에 비해 기계적 강도와 화학적 안정성이 우수하여 장기간 사용 가능하기 때문에, 식품 및 폐수처리 분야에 널리 응용되어 왔고 현재에도 활발히 연구되고 있다 [8-10]. 또한 본 연구실에서도 다채널 세라믹 정밀여과막을 사용하여 호소수를 처리한 연구결과를 최근 발표한 바 있다 [11]. 따라서 본 연구에서는 사용기간이 반영구적인 관형 세라믹 한외여과막을 사용하였다. 한편, TMP 및 유량 변화 실험에서 투과선속(J) 및 무차원한 투과선속(J/J<sub>0</sub>) 변화를 조사하여, 무기물로 형성된 플락이 막오염(R<sub>f</sub>)과 총경도 제거율에 미치는 영향을 알아보았다.

## 2. 이 론

잘 알려진 직렬 여과저항 모델(Resistance-in-series model) [12]을 사용하여, 실험 결과로부터 압력차를 추진력으로 하는 막분리 공정에서 발생하는 여과저항과 투과선속(J)을 계산하였다.

$$J = \frac{\Delta P}{R_m + R_b + R_f} \quad (1)$$

여기서,  $\Delta P$ 는 막간압력차,  $R_m$ 은 막 자체의 고유저항,  $R_b$ 는 경계층에 의한 저항,  $R_f$ 는 막오염에 의한 저항이다.

한편, 분리막의 특정용질 제거율 [13]을 알아보기 위해 식 (2)을 이용하여 구하였다.

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_F} \times 100 \quad (2)$$

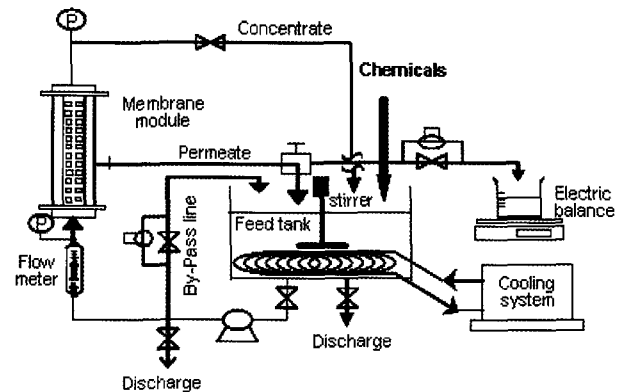


Fig. 1. Ultrafiltration system for removal of hardness ions.

여기서, R은 제거율(Rejection rate, %), C<sub>F</sub>는 유입수의 농도(mg/L), C<sub>P</sub>는 유출수의 농도(mg/L)이다.

## 3. 실험 재료 및 방법

본 실험에서 사용된 원수는 굴착 깊이 100 m, 양수 능력 35 m<sup>3</sup>/day로써 공업용수로 이용되고 있는 지하수를 대상으로 실험하였다. 십자흐름 방식의 UF 공정 장치도는 Fig. 1과 같으며, 공급탱크에 8 L의 원수를 채우고 플락을 형성시키기 위해 과량의 L-S를 주입하였다. 약품주입 후 교반기를 이용하여 30 min, 150 rpm으로 교반하였다. 교반 후, 침전 없이 펌프에 의해 공급탱크로부터 막 모듈 안으로 원수를 이송하였다. 한편, L-S 주입에 따른 UF 공정의 정도 제거를 알아보기 위해, L-S 주입 전·후 UF 공정의 처리수질을 각각 분석하였다. 또한, 총 3시간 운전시간에 TMP 변화 및 유량 변화 실험을 통하여 무기물로 형성된 플락이 막오염과 총경도 제거율에 미치는 영향을 알아보았다. TMP 변화 실험에서는 일정한 유량을 1.0 L/min로 유지하면서, TMP를 0.6, 1.0, 1.4, 1.8 bar로 각각 변화시켜 실험하였다. 또한, 유량 변화 실험에서는 TMP를 1.8 bar로 일정하게 유지하면서, 유량을 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 L/min로 각각 변화시키면서 투과선속의 변화를 알아보았다.

본 연구에서 사용한 관형 세라믹 분리막은  $\alpha$ -alumina 지지층에 Titanium dioxide로 코팅한 것으로 막의 기공 크기는 0.05  $\mu$ m이다. 또한 막 표면적은 62.83 cm<sup>2</sup>이며, 나노기공소재(주)에서 구입하였다. 한편, 수질분석은 pH, 알칼리도, 총경도, 칼슘정도, 총용존고형물, 전기전도도를 수질오염공정시험법 [14] 및 Standard Method [15]에 의하여 분석하였다.

**Table 1.** Groundwater Quality Used in this Study

Items	Water quality
pH	6.36
Alkalinity* (mg/L)	23.3
Total hardness* (mg/L)	27.3
Calcium hardness* (mg/L)	20.3
Magnesium hardness* (mg/L)	7.0
TDS (mg/L)	55.7
Conductivity (µs/cm)	104.7

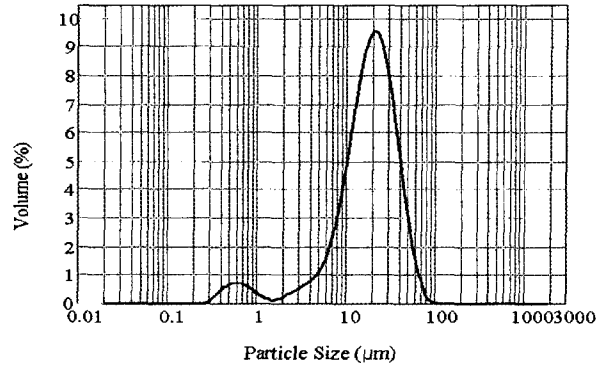
\* : as CaCO<sub>3</sub>

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1. 처리효율

본 연구에서 사용된 원수의 수질을 Table 1에 정리하였다. Table 1에서 보는 바와 같이, 알칼리도는 23.3 mg/L as CaCO<sub>3</sub>, 총경도 27.3 mg/L as CaCO<sub>3</sub>, 칼슘경도 20.3 mg/L as CaCO<sub>3</sub>로, 경도는 주로 칼슘과 마그네슘의 탄산경도로 유발되는 것으로 나타났다. 한편, 지하수에 비교적 낮은 농도로 존재하는 경도 이온들의 고도 연수화를 위하여, 약품주입량은 Lime 112 mg/L, Soda ash 240 mg/L로 과량을 주입하였다. 또한, L-S 주입 후 형성된 플럭의 입도분포와 크기를 알아보기 위해 Laser particle size analyzer (Mastersizer 2000, Malvern)로 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과, 입도분포는 균일하고 안정한 정규분포를 보이며, 평균 입자크기는 19.25 µm이었다.

지하수에 L-S만을 주입한 방법, L-S 주입 전·후 UF 공정 방법들의 처리수질과 평균제거율을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이, 침전과정 및 UF 공정 없이 지하수에 L-S만을 주입한 방법에서 총경도 제거율은 54.6%로 높게 나타났다. 이러한 결과는, Lime의 과량 주입으로 인해 pH 11 이상으로 증가하여, 용존성 경도 이온들(Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)의 용해도가 감소함으로써 경도 이온들이 석출되었기 때문인 것으로 판단된다. 또한, L-S를 주입하지 않고 UF 막 자체에 의한 경도 이온들의 제거율은 낮았으며, 이는 UF 막 공극(0.05 µm)이 경도 이온들보다 크기 때문에 대부분 제거되지 않고 UF 막을 통과한 결과이다. 하지만 지하수에 L-S 주입 후 UF 막으로 여과시켰을 때, Lime에 의한 높은 pH 조건에서 경도 이온들의 용해도 감소와 Soda ash에 의한 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 공급으로, 칼슘이온은 CaCO<sub>3</sub> 플럭을 형



**Fig. 2.** Size distribution of groundwater adding lime-soda ash.

**Table 2.** Quality of Treated Water and Average Rejection Rates

Treatment method	Items	Water quality (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	Average rejection rate (%)
Untreated groundwater	Total hardness	27.3	-
	Ca-hardness	20.3	-
After adding lime-soda ash	Total hardness	12.4	54.6
	Ca-hardness	10.7	47.3
UF process without lime-soda ash	Total hardness	22.8	16.5
	Ca-hardness	17.8	21.9
UF process with lime-soda ash	Total hardness	9.7	64.7
	Ca-hardness	6.4	68.6

성하고 마그네슘은 Mg(OH)<sub>2</sub> 플럭을 형성하였다. 따라서 이렇게 형성된 플럭들은 UF 막에 배제되어, 처리수질의 총경도를 10 mg/L as CaCO<sub>3</sub> 이하로 감소시킬 수 있었다.

##### 4.2. 막여과 특성

L-S 주입 후 UF 막으로 여과 운전 시 TMP 및 유량 변화가 막오염 (R<sub>f</sub>)에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, TMP 및 유량 변화 조건에서 L-S 주입으로 형성된 플럭들에 의한 R<sub>f</sub>가 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 Fig. 4에서 나타낸 운전시간에 따른 J/J<sub>0</sub> 값의 변화 역시 TMP 및 유량 변화에도 불구하고 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. 이는 L-S 주입으로 인하여 형성된 CaCO<sub>3</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>의 플럭들이 본 연구에서 사용한 세라믹 분리막(0.05 µm)의 기공보다 충분히 크기 때문에, 기공 막힘 및 흡

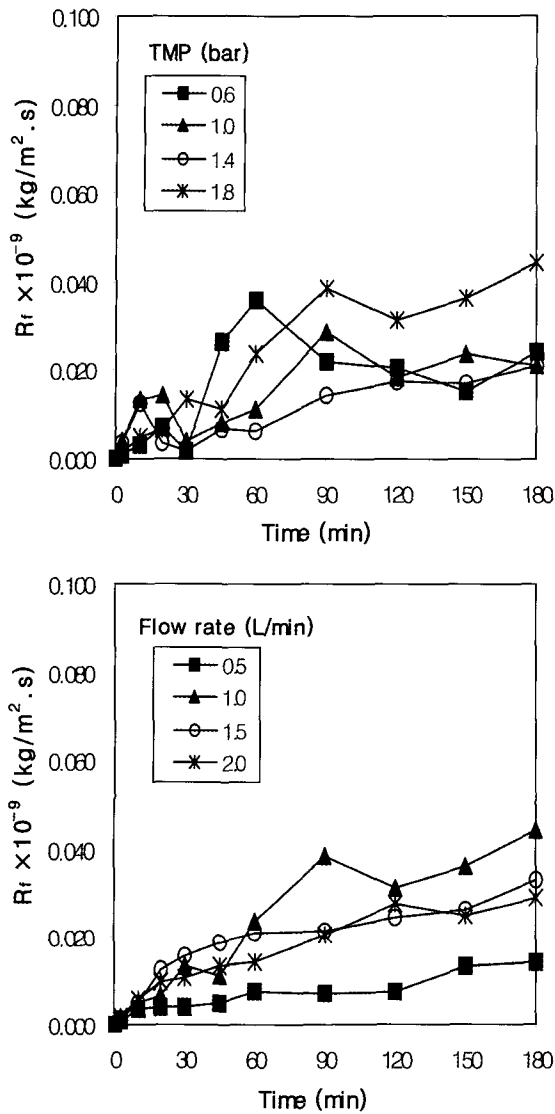


Fig. 3. Effect of flow rate and TMP on resistance of membrane fouling in ultrafiltration process with adding lime-soda ash.

착에 의한 내부 막오염을 발생시키지 않은 것으로 판단된다. 또한, 형성된 플러들은 단단한 결정체[16]를 가지고 있어서, 분리막 표면에 압밀화가 되기 전 유속에 의한 전단력으로 제거되어 R<sub>r</sub>를 감소시킨 것으로 판단된다. 따라서 본 실험조건에서 무기물 플러에 의한 막오염은 미미한 것으로 나타났다.

L-S 주입 후 UF 막으로 여과 운전 시, TMP 및 유량 변화가 투과선속(J)에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. TMP 변화가 J에 미치는 영향을 알아 본 결과, TMP가 증가하면 식 (1)에서 보는 바와 같이 구동력 증가로

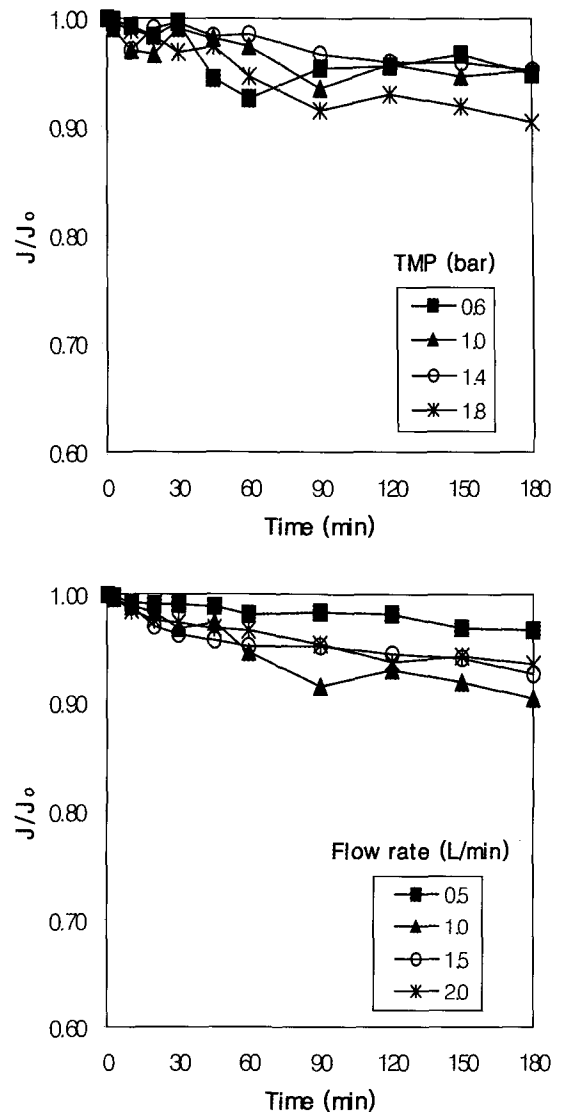


Fig. 4. Effect of flow rate and TMP on dimensionless permeate flux in ultrafiltration process with adding lime-soda ash.

J값 역시 증가하는 경향을 보였다. 그러나 앞서 언급한 대로, 막오염의 진행이 거의 없어 일정한 투과선속을 계속 유지하였다. 또한, 일정한 TMP에서 유량 변화가 J에 미치는 영향을 알아 본 결과, TMP 변화 실험과 유사하게 유량 변화에 따른 J의 변화는 거의 없었다. 이러한 결과는 본 연구에서 사용한 세라믹 분리막의 기공보다 충분히 큰 플러들에 의해서 내부 막오염이 거의 발생하지 않아, TMP 및 유량 변화에도 불구하고 투과선속이 일정하게 유지된 것이다. 한편 유량 및 TMP 변화에 따른 총경도 제거율을 Table 3에 정리하였다. 그

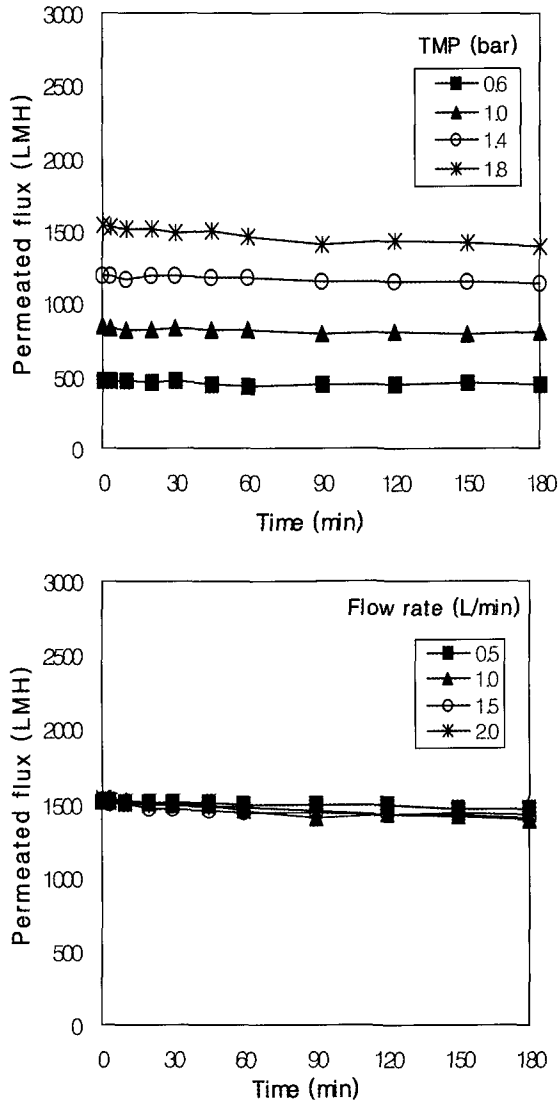


Fig. 5. Effect of flow rate and TMP on permeate flux in ultrafiltration process with adding lime-soda ash.

결과 총경도 제거율은 61.5~68.1%로 거의 일정한 값을 보였다.

5. 결 론

두유 포장팩 세척수로 사용하고 있는 지하수가 세척 후 얼룩을 발생시키는 것을 해결하기 위하여, 세척수로 사용하고 있는 지하수의 고도 연수화를 수행하였다. 이를 위해 과량의 L-S를 주입하여 플러를 형성시킨 후 UF 막으로 여과한 결과, 지하수의 총경도를 10 mg/L as CaCO<sub>3</sub> 이하로 감소시킬 수 있었다. 한편, TMP 및

Table 3. Treated Water Quality and Average Rejection Rates for Variations of TMP and Flow Rate

Experimental conditions	Total hardness		Calcium hardness	
	Treated water (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	Rejection rate (%)	Treated water (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	Rejection rate (%)
TMP (bar)	0.6	9.2	66.5	67.8
	1.0	9.4	65.4	68.0
	1.4	9.6	64.8	69.2
	1.8	10.5	61.5	69.7
Flow rate (L/min)	0.5	10.0	63.4	68.0
	1.0	10.5	61.5	68.0
	1.5	8.7	68.1	69.0
	2.0	9.4	65.6	69.5

유량 변화 실험에서 투과선속(J) 및 무차원화 투과선속(J/J<sub>0</sub>)를 조사하여, TMP 및 유량 변화가 응집 플러에 의한 막오염(R<sub>f</sub>)에 미치는 영향을 살펴보았다. 그 결과, 본 실험 범위에서 TMP 및 유량 변화가 막오염과 총경도 제거율에 미치는 영향은 거의 없었다. 또한, 총경도 제거율은 61.5~68.1%로 TMP 및 유량 변화에 상관없이 거의 일정한 값을 보였다.

감 사

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2006-511-D00217/2R060101-057-S0001000).

참 고 문 헌

1. C. Gabrielli, G. Maurin, H. F. Chausson, P. Thery, T. T. M. Tran, and M. Tlili, "Electrochemical water softening : principle and application", *Desalination*, **201**, 150 (2006).
2. E. Yildiz, A. Nuhoglu, B. Keskinler, G. Akay, and B. Farizoglu, "Water softening in a crossflow membrane reactor", *Desalination*, **159**, 139 (2003).
3. N. Kabay, M. Demircioglu, E. Ersiiz, and I. Kurucaovali, "Removal of calcium and magnesium hardness by electrodialysis", *Desalination*, **149**, 343 (2002).

4. J. Schaep, B. V. Bruggen, S. Uytterhoeven, R. Croux, C. Vandecasteele, D. Wilms, E. V. Houtte, and F. Vanlerbergh, "Removal of hardness from groundwater by nanofiltration", *Desalination*, **119**, 295 (1998).
5. P. Cuda, P. Pospisil, and J. Tenglerova, "Reverse osmosis in water treatment for boilers", *Desalination*, **198**, 41 (2006).
6. Davis and Cornwell, "Environmental Engineering", 3rd Ed., pp. 178-194, McGraw-Hill, Singapore (1998).
7. 권지향, 테스몬드 롤러, "알칼리도가 높은 원수의 연수화 공정에 따른 한외여과 막오염 특성", *대한환경공학회*, **25**(6), 778 (2003)
8. J. Y. Park, S. J. Choi, and B. R. Park, "Effect of N<sub>2</sub>-back-flushing in multichannels ceramic micro-filtration system for paper wastewater treatment", *Desalination*, **202**, 207 (2007).
9. M. Li, Y. Zhao, S. Zhoua, W. Xing, and F. Wong, "Resistance analysis for ceramic membrane micro-filtration of raw soy sauce", *J. Membrane Sci.*, **299**, 122 (2007).
10. Q. Gan, J. A. Howell, R. W. Field, R. England, M. R. Bird, and M. T. McKechnie, "Synergetic cleaning procedure for a ceramic membrane fouled by beer microfiltration", *J. Membrane Sci.*, **155**, 277 (1999).
11. 박보름, 박진용, "다채널 세라믹 정밀여과막으로 호소수 처리시 질소 역세척 시간 및 막간 압력차의 영향", *멤브레인*, **17**(2), 124 (2007).
12. M. Cheryan, "Ultrafiltration Handbook", pp. 89-93, Technomic Pub. Co., Lancaster, PA (1984).
13. A. K. Zander and N. K. Curry, "Membrane and solution effects on solute rejection and productivity", *Water research*, **35**(18), 4426 (2001).
14. 동화기술편집부, "수질오염공정시험법", pp. 122-124, 동화기술 (2002).
15. A. D. Eaton, L. S. Clesceri, and A. E. Greenberg, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 19th Ed., pp. 35-38, APHA, Washington, DC (1995).
16. C. Tzotzi, T. Pahiadaki, S. G. Yiantsios, A. J. Karabelas, and N. Andritsos, "A study of CaCO<sub>3</sub> scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes", *J. Membrane Sci.*, **296**, 171 (2007).