

다채널 세라믹 정밀여과 및 활성탄 흡착 혼성공정에 의한 고탁도 원수의 고도정수처리

이 혁 찬·박 진 용[†]

한림대학교 환경생명공학과

(2008년 12월 12일 접수, 2008년 12월 26일 수정, 2008년 12월 26일 채택)

Advanced Water Treatment of High Turbidity Source by Hybrid Process of Multi-channels Ceramic Microfiltration and Activated Carbon Adsorption

Hyuk Chan Lee and Jin Yong Park[†]

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

(Received December 12, 2008, Revised December 26, 2008, Accepted December 26, 2008)

요 약: 본 연구에서는 관형보다 단위시간당 투과량이 월등히 많은 다채널 세라믹 분리막을 사용하였으며, 고도정수처리 혼성공정은 모듈 내부와 다채널 정밀여과막 외부 사이의 공간에 입상활성탄(GAC)을 충전하여 구성하였다. 정수 원수 중의 자연산 유기물(NOM)과 미세 무기 입자를 대체하기 위해, 휴믹산(humic acid)과 카올린(kaolin) 모사용액을 사용하였다. 유기물질의 영향을 살펴보기 위해 일정한 30 mg/L의 카올린 농도에서 휴믹산(humic acid)의 농도를 2~10 mg/L로 변화시켰다. 그 결과, 막오염의 저항(R_f)과 투과선속(J)은 휴믹산의 농도에 따라 큰 영향을 받았다. 또한 역세척 주기(FT)의 영향을 살펴본 결과, 더 짧은 FT는 빈번한 역세척으로 막오염의 감소와 투과선속의 향상에 더 효과적이었다. 그러나 운전비용을 고려하면, 최적 FT조건은 8분이었다. 한편, 이 다채널 정밀여과막 및 GAC 혼성공정을 호소수에 적용한 결과, 평균 처리효율은 탁도 98.02%, UV₂₅₄ 흡광도 75.64%, 총용존고형물(TDS) 7.18%, 화학적산소요구량 84.73%이었다.

Abstract: In this study, we used multi-channels ceramic membrane having larger permeate volume per unit time rather than tubular membrane. The hybrid process for advanced drinking water treatment was composed of granular activated carbons (GAC) packing between module inside and outside of multi-channels microfiltration membrane. Instead of natural organic matters (NOM) and fine inorganic particles in natural water source, modified solution was prepared with humic acid and kaolin. Kaolin concentration was fixed at 30 mg/L and humic acid was changed as 2~10 mg/L to inspect effect of organic matters. As a result, both resistance of membrane fouling (R_f) and permeate flux (J) were highly influenced by concentration of humic acid. Also, in result of water-back-flushing period (FT) effect, the shorter FT was the more effective to reduce membrane fouling and to enhance permeate flux because of frequent water-back-flushing. However, the optimal FT condition was 8 min when operating costs were considered. Then, the hybrid process using multi-channels ceramic membrane and GAC was applied to lake water treatment. As a result, average treatment efficiencies in our experiment using the hybrid process were 98.02% for turbidity, 75.64% for UV₂₅₄ absorbance, 7.18% for TDS and 84.73% for COD_{Mn}.

Keywords: ceramic membrane, GAC, hybrid process, microfiltration, water treatment

1. 서 론

산업의 발전으로 인하여 각종 유기 및 무기 오염물질, 탁도 및 병원성 미생물에 의한 상수원의 오염이 심화되는 반면에 생활수준이 향상됨에 따라, 이를 효율적으로 제거하기 위한 고도정수처리 공정에 대한 관심과

적용이 증가하고 있다. 그 중에서도 막분리는 최근 정수처리 공정에 활발히 적용되고 있으며, 이에 대한 연구도 꾸준히 진행되고 있다[1-4]. 정수처리공정에 막분리를 이용할 경우, 종래의 정수처리 공정보다 우수한 처리수질을 얻을 수 있으며, 그 설비가 간소하여 설치면적에 대한 장애가 적고 물리적인 처리 방법이므로 대량 원수의 성질 상태의 변동 등에 따라서 처리수의 수

[†]주저자(e-mail : jypark@hallym.ac.kr)

질이 크게 좌우되지 않고 비교적 안정적이며 양호하다[5].

또한, 최근 정수처리 공정에서 소독부산물을 생성하는 전구물질로 알려져 있는 자연산 유기물(NOM, natural organic matters)을 효과적으로 제거하는 것이 주요한 현안으로 대두되고 있으며[6], 이러한 NOM과 같은 용존성 유기물은 정밀여과만으로는 제거하기 힘든 것으로 알려져 있다[7]. 따라서 막분리 이용한 고도정수처리시 MF나 UF막은 원수의 탁질을 제거하는 목적으로 주로 사용되며, 막여과 후단에는 활성탄 여과지를 두어, 막에 의해 배제되지 않는 NOM과 같은 용존 유기물을 제거하게 된다. 활성탄의 경우 분말활성탄(PAC, powdered activated carbon)이나 입상활성탄(GAC, granular activated carbon)이 막여과 전·후단에 선택적으로 사용되지만, 장기간 사용에 유용한 GAC가 막여과 후단에 주로 사용되고 있다. 본 연구에서는 이러한 막분리와 활성탄 흡착공정을 하나의 통합된 혼성모듈로 구성하였으며, 탁질 및 용존 유기물의 제거를 위해 세라믹 정밀여과막과 GAC를 사용하였다.

한편, 세라믹 분리막은 세라믹 특성상 고온에서도 막의 미세구조가 변하지 않아, 고온에서의 분리공정에 응용이 가능하다. 그리고 고압 하에서도 막이 수축되지 않으며, 기계적 강도가 커서 막이 파괴되지 않고, 미생물 및 세균에 의한 오염 및 막의 분해 등의 문제점을 방지할 수 있다. 또한, 화학적 안정성이 우수하여 물 이외의 유기용매나 산 및 알칼리 용액에 장시간 노출시켜도 막이 침식되거나 부식되지 않는다[8-10]. 따라서 넓은 pH 범위를 가지고 있기 때문에 강산 및 강알칼리를 이용한 분리막 세척이 용이하다. 이에 따라 세라믹 분리막은 장시간 사용 가능하기 때문에, 비용 절감에 큰 효과가 있어 식품[11] 및 균주의 농축[12], 정수[13] 및 폐수처리[14] 분야에서 널리 응용되어 왔고 현재에도 활발하게 연구되고 있다. 그리고 본 연구실에서도 다채널 및 관형 세라믹 정밀여과막을 이용한 정수처리에 관한 연구를 지속적으로 수행하여 왔다[15,16].

본 연구에서는 다채널 세라믹 정밀여과막을 사용하였는데, 다채널 분리막은 관형 분리막에 비해 단위시간당 투과량이 더 많기 때문에 공정의 효율성이 높다. 또한, 관형 분리막은 기계적 강도는 높으나, 얇은 막의 두께로 취성에 약하기 때문에 깨지기 쉬운 단점을 갖는다. 반면에 다채널 분리막은 구조상 취성에도 강하여 쉽게 깨지지 않는 장점을 갖고 있다. 따라서 본 연구에서는 다채널 세라믹 정밀여과막과 GAC를 이용하여 혼

성공정을 구성하였다. 그리고 카올린(kaolin)과 휴믹산(humic acid)을 이용하여 제조한 모사용액을 대상으로, 용존 유기물인 휴믹산 농도 및 역세척 주기의 변화가 막오염과 투과선속에 끼치는 영향을 살펴보았으며, 탁질 및 용존 유기물의 처리 효율을 조사 하였다. 또한, 다채널 정밀여과막 및 GAC 혼성공정을 실제 호소수에 적용하였다.

2. 이 론 [17]

압력차를 추진력으로 하는 막분리 공정에서 발생하는 여과저항과 투과선속은 일반적으로 잘 알려진 직렬 여과 저항 모델에 의해서 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다[18].

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

여기서, J는 투과선속이고, ΔP 는 막간압력차(TMP, Trans-membrane pressure), R_m 은 막자체에 의한 저항, R_b 는 경계층에 의한 저항, R_f 는 막오염에 의한 저항이다.

순수(Pure water)를 대상으로 한 분리막의 경우에는 R_b 와 R_f 는 존재하지 않으므로, 식 (1)은 식 (2)와 같이 간단히 나타낼 수 있다.

$$J = \frac{\Delta P}{R_m} \quad (2)$$

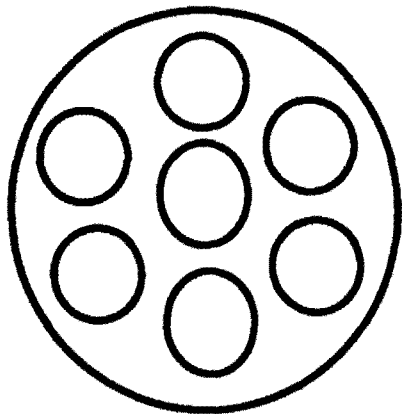
순수의 투과유속 J값을 식 (2)에 대입하여 R_m 을 구하였다. 또한 식 (2)를 R_b+R_f 에 대해 정리하면 식 (3)과 같다.

$$R_b + R_f = \frac{\Delta P}{J} - R_m \quad (3)$$

식 (3)을 이용하여 구한 R_b+R_f 값을 시간에 대하여 도시한 후, 여과초기에 시간에 대하여 그 값이 선형적으로 증가하는 구간에서 최적 직선식을 구하였다. 구한 직선식을 연장하여 $t=0$ ($R_f=0$)에서의 값이 R_b 가 된다. 이렇게 구한 R_b 를 R_b+R_f 에서 빼주면 시간변화에 따른 R_f 를 구할 수 있었다.

Table 1. Specification of Multi-channels Ceramic Membrane Used in This Study

Membrane	HC04
Pore size (μm)	0.4
No. of channels	7
Outer diameter (mm)	20
Inner diameter (mm)	4
Length (mm)	245
Surface area (cm^2)	215.5
Material	alumina coating on alumina support
Company	Dongseo Inc. (Korea)

**Fig. 1.** Shape of multi-channels ceramic membrane.

3. 실험

3.1. 실험 재료 및 장치

3.1.1. 다채널 세라믹 분리막

본 연구에서 사용한 다채널 세라믹 정밀여과막(HC04)은 alumina 지지층에 alumina로 코팅 한 것으로 국내 동서세라믹(주)의 제품으로서 7개의 채널을 갖고 있는 다채널 분리막이다. 이러한 분리막의 특성으로는 기계적 강도가 높고, 높은 내화학적 안정성을 가지고 있으며, 넓은 pH범위를 가지고 있기 때문에 분리막 세척 시 강산 및 강알칼리에 제약을 받지 않아 장시간 사용 가능하다. 본 연구에서 사용한 다채널 세라믹 정밀여과막의 제형과 형상은 Table 1과 Fig. 1에 제시하였다.

3.1.2. 입상활성탄(GAC)

입상활성탄(GAC)은 수처리용 야자계 활성탄을 구입하여 사용하였으며, Table 2에는 GAC의 규격을 나타내었다. 실험에 앞서 구입한 GAC를 일정한 입도로 선별

Table 2. Specification of GAC Employed in This Study [17]

Parameter	Average value
Mesh size	8×30 mesh
Moisture	2.8%
Iodine number	1,058 mg/g
Hardness	95.8%
Bulk Density	0.48 g/mL

하기 위하여, 9 mesh (2 mm)와 16 mesh (1 mm) 크기의 체로 분리하였다. 또한 체분리를 통하여 얻어진 일정한 1~2 mm 크기의 GAC는 미세한 입자를 제거하기 위하여 증류수로 3~4번 행군 다음, 105°C에서 2시간 동안 건조시킨 후 사용하였다[17].

3.1.3. 대상 시료

3.1.3.1. 모사용액

정수처리의 대상이 되는 자연산유기물 중 상당 부분을 차지하는 휴믹물질과 탁도를 유발하는 점토성 무기물과 같은 미세 무기 입자를 모사하기 위하여 카올린과 휴믹산을 사용하였다[17]. 모사용액은 카올린(Kaolin, Sigma-Aldrich)과 휴믹산(Humic acid sodium salt, Aldrich)을 증류수에 녹여, 일정한 농도로 제조하여 사용하였다.

3.1.3.2. 호소수

실험에 사용한 호소수는 강원도 춘천시에 위치한 북한강 수계 상류지역인 의암호의 한 지류인 공지천수를 대상 원수로 하였으며, 2008년 11월 20일에 채수하여 사용하였다. 2008년 11월 현재 비탁수기인 점을 고려하여, 비교적 탁도가 높고 유기물이 다량 포함되어 있으리라 예상되는 공지천수를 대상 원수로 선정한 것이다.

3.1.4. 실험장치

Fig. 2에는 본 연구에 사용한 십자흐름(cross-flow) 여과방식의 처리수로 역세척이 가능한 정밀여과 장치를 나타내었다. 탁질 및 용존 유기물 제거를 위하여, 세라믹 분리막과 모듈 사이의 공간에 일정한 1~2 mm의 입자크기를 갖는 GAC로 채워 하나의 막 모듈(6) 형태로 구성하였다. 또한 세라믹 분리막을 먼저 통과한 후 GAC에 의해 흡착된 처리수를 GAC의 입자보다 훨씬 작은 공경을 갖는 100 mesh (0.150 mm) 크기의 망(8)을 통과하여 처리수 관로로 이동되도록 하여, 막 모듈 안의 GAC가 처리수의 관로로 유실되는 것을 방지하였다[17].

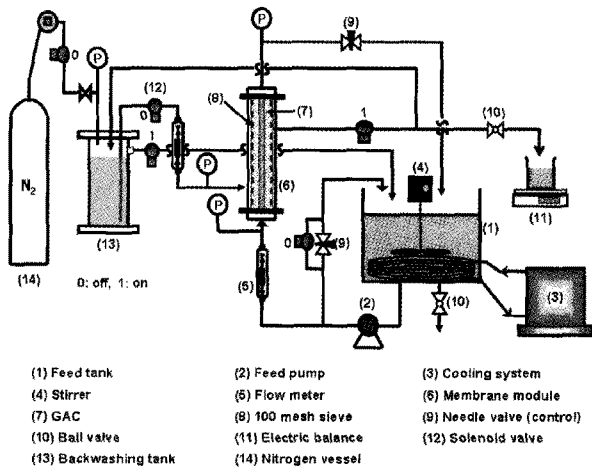


Fig. 2. Apparatus of advanced water treatment system using hybrid module of ceramic microfiltration and GAC adsorption with periodic water-back-flushing[17].

실험 장치에 일정량의 GAC(7)를 충전한 막 모듈(6)을 설치한 다음, 공급탱크(1)에 10 L의 모사용액을 채우고, 항온순환기(3) (Model 1146, VWR, U.S.A)를 이용하여 공급수의 온도를 일정하게 유지하였다. 또한 공급탱크에는 교반기(4)를 설치하여 연속적으로 교반시켜, 공급수가 균질한 상태를 유지할 수 있도록 하였다. 공급수는 펌프(2) (Procon, Standex Co., U.S.A)에 의해 공급탱크로부터 막 모듈 안으로 유입되며, 유입유량은 유량계(5) (NP-127, Tokyo keiso, Japan)를 이용하여 측정 하였다. 막 모듈에서의 유량과 압력은 펌프 우회관과 농축수라인의 밸브(9)를 조절하여 일정하게 하였다. 또한, 세라믹 막과 GAC에 의해 처리된 투과수의 부피는 전자저울(11) (Ohaus, U.S.A.)로 무게를 측정하여 플럭스를 계산하였다. 투과 플럭스를 측정 하지 않을 때에는, 처리수가 역세척조(13)로 이동 되어지도록 하였으며, 역세척조에 일정량 이상의 처리수가 모아지면 다시 공급탱크로 순환되어 실험하는 동안 공급수의 수질을 일정하게 유지하도록 하였다[17].

한편, 여과 시간 및 역세척 시간 조절을 위하여 투과액 배출구와 역세척조의 처리수 배출구, 그리고 질소 투입구 및 역세척수의 모듈 내 투입구에 각각 솔레노이드 밸브(12) (Solenoid valve: CKD, JPN)를 설치하였다. 또한, 원활한 역세척이 이루어질 수 있도록 역세척 동안 막 내부의 압력을 낮추기 위하여 막 모듈의 우회관에 솔레노이드 밸브를 장착하여, 역세척시 공급수는 막 모듈 내로 공급되지 않고 우회관을 통해 공급탱크로

순환되게 하였다. 이들 다섯 개의 솔레노이드 밸브는 모두 하나의 시간 제어제(Twin timer: OMRON, JPN)에 연결 부착되어 밸브의 개·폐가 동시에 일어나며, 역세척시 처리수는 질소탱크의 압력에 의해 막 모듈의 하단부를 통하여 역세척이 수행된다.

3.2. 운전 조건

본 연구에서는 관형보다 단위시간당 투과량이 월등히 많은 다채널 세라믹 정밀여과막인 HC04 분리막과 입상활성탄(GAC)을 이용하여 혼성공정을 구성하였다. 그리고 다채널 정밀여과막 및 GAC 흡착 혼성공정에서, 용존 유기물질이 막오염에 끼치는 영향을 살펴보기 위해, 모사용액을 일정한 30 mg/L의 카올린 농도에서 휴믹산의 농도를 2, 4, 6, 8, 10 mg/L로 변화시키면서 이에 따른 영향을 살펴보았다. 또한, 혼성공정에서 발생하는 막오염을 최소화하기 위하여, 카올린과 휴믹산의 농도가 각각 30 mg/L와 2 mg/L인 모사용액을 대상으로, 역세척 주기인 여과 시간(FT, Filtration time)을 변화시켰다. 역세척 주기(FT) 변화 실험에서는 역세척 시간(BT)을 10초로 일정하게 설정하고, FT를 2, 4, 6, 8, 10 분으로 변화시켰으며, 역세척이 없는 조건(NBF)에서도 실험하였다. 그리고 전체 운전시간에 따른 막오염에 대한 저항(R_t) 및 투과선속(J), 무차원적인 투과선속(J/J_0), 총여과부피(V_T)의 변화를 관찰하였다. 한편, 다채널 정밀여과막 혼성공정에서 운전 압력인 막간압력차(TMP)와 역세척 압력은 선행 연구[17]인 관형 정밀여과막을 이용한 실험보다 훨씬 낮은 TMP는 0.80 bar, 역세척 압력은 1.00 bar로 하였다. 이는 다채널 분리막이 관형 분리막에 비해 단위시간당 투과량이 크기 때문에 낮은 TMP에서 운전하여도 더 많은 투과량을 얻을 수 있기 때문이다. 그리고 모든 실험에서 유입유량은 1.0 L/min, 공급수의 온도는 $20 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 로 일정하게 하였으며, GAC의 충전율은 최대 충전율인 25.87%로 하였다.

3.3. 막세척 및 수질분석

각각의 실험이 종료된 후 공급수로 사용한 모사용액을 배수한 다음, 15분 동안 수돗물을 순환시키면서 실험장치 및 분리막을 세척하였다. 그 다음 혼성모듈에서 GAC를 분리한 후, 세라믹 분리막을 탈착하였다. 탈착 후 다채널 세라믹 정밀여과막을 0.25 N 수산화나트륨 수용액으로 3시간 동안 세정 후 15% 질산 수용액으로 1일 동안 세정하였으며, 이를 2회 반복하면서 분리막을

회복시켰다. 새로운 조건에서 운전하기 전에 세정을 실시한 막을 모듈에 설치한 후, 1차 증류수로 정상 운전하면서 투과량을 측정하여 막의 성능 회복여부를 확인하였다.

한편, 혼성모듈을 통한 탁질 및 용존 유기물질의 처리효율을 알아보기 위하여 공급수 및 처리수의 수질을 분석하였다. 탁도(Turbidity)는 Turbidity meter (2100N, Hach, U.S.A.)를 사용하여 직접 측정하였다. 휴믹산과 같은 용존 유기물의 지표로 사용되는 UV₂₅₄ 흡광도는 UV Spectrophotometer (GENESYS 10 UV, Thermo, U.S.A)를 이용하여 측정하였다. 또한, 총 용존 고형물(TDS)은 Conductivity meter (Model 162, ATI ORION, U.S.A.)로 측정하였다. TDS는 일반적인 정밀여과공정에서는 거의 제거되지 않는다. 그러나 본 연구에서는 GAC를 충전한 혼성모듈을 사용하였기에, GAC에 의한 용존 고형물의 흡착처리도 가능할 것으로 판단된다. 그리고 화학적 산소요구량(COD_{Mn})은 수질오염 공정시험방법[19]에 의하여 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 휴믹산 농도의 영향

다채널 정밀여과막을 이용한 혼성모듈에서 유기물질에 따른 영향을 살펴보기 위하여, 모사용액의 카올린 농도를 30 mg/L로 일정하게 유지하고 휴믹산의 농도를 2~10 mg/L로 변화시켰다. 그리고 휴믹산 농도의 변화가 막오염에 의한 저항(R_f), 투과선속(J) 및 무차원화한 투과선속(J/J_0)에 미치는 영향을 알아보았다. 이러한 여과인자들은 직렬 여과저항 모델식(Resistance-in-series model)[18]을 이용하여 선행 연구 결과[17]의 방법으로 계산하였다. Fig. 3에는 모사용액의 휴믹산 농도변화가 J/J_0 에 미치는 영향을 운전시간에 따라 나타낸 것이다. 그 결과, 휴믹산 농도가 낮아짐에 따라 운전시간에 따른 J/J_0 의 감소는 상당히 둔화되어, 더 높은 J/J_0 를 유지하였다. 그리고 J/J_0 는 휴믹산 농도가 2 mg/L일 때 가장 높았으며, 180분 운전 후 J/J_0 값은 10 mg/L의 값보다 약 2.2배 높았다.

Fig. 4에는 모사용액 중 휴믹산 농도에 따른 운전시간에 대한 R_f 의 변화를 나타내었다. 그 결과, Fig. 4에서 보는 바와 같이 휴믹산의 농도가 10 mg/L에서 2 mg/L로 낮아질수록, 운전시간에 따른 R_f 가 급격하게 감소하였다. 그리고 180분 운전 후 휴믹산 농도가 10

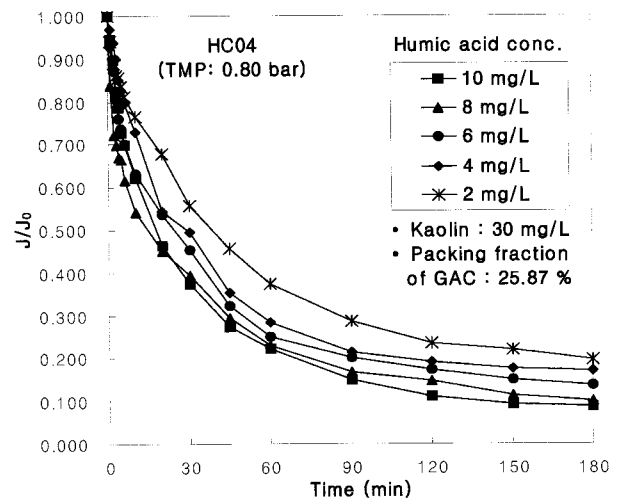


Fig. 3. Effect of humic acid concentration on dimensionless permeate flux for HC04.

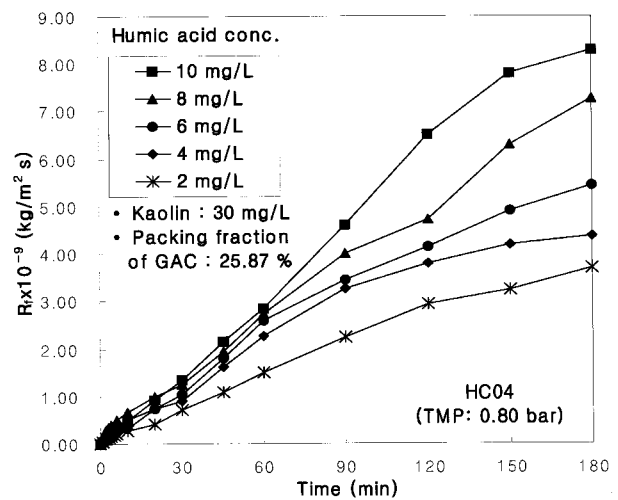


Fig. 4. Effect of humic acid concentration on resistance of membrane fouling for HC04.

mg/L일 때의 R_f 값에 비해 8, 6, 4, 2 mg/L의 농도에서 R_f 는 각각 12.1, 34.1, 47.0, 67.4%가 감소하였다. 또한 운전 초기보다는 운전시간이 지남에 따라, 모사용액의 휴믹산의 농도에 따른 R_f 는 더욱 큰 차이를 보였으며, 휴믹산 농도가 2 mg/L일 경우에는 다른 조건에서보다 운전시간 60분 이내에 발생하는 R_f 는 훨씬 낮았다. 이러한 결과로부터 휴믹산의 농도가 높아질수록, 농도분극 현상 및 막오염이 상당히 증가하는 것을 알 수 있었다. 한편, 모든 조건에서 운전 초기의 막오염은 서서히 진행되었으며, 운전시간이 경과함에 따라 R_f 는 계속적으로 증가하는 경향을 나타냈다. 이것은 다채널 정밀여과막을 이용한 실험에서 운전압력인 TMP는 0.80 bar로

Table 3. Effect of Humic Acid Concentration on Filtration Factors for Hybrid Module of HC04 and GAC

Experimental condition		Filtration factors					
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m ² · s)	$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m ² · s)	J_0 (L/m ² · h)	J_{180} (L/m ² · h)	J_{180}/J_0	V_T (L)
30	2	0.47	2.69	321.33	62.98	0.196	7.53
	4	0.47	4.38	325.20	54.90	0.169	6.35
	6	0.47	5.44	335.17	45.88	0.137	5.91
	8	0.48	7.26	359.81	35.89	0.100	5.41
	10	0.48	8.26	359.33	31.82	0.089	5.21

Table 4. Water Quality and Rejection Rate of Turbidity in the Experiments Using Hybrid Module of HC04 and GAC for Effect of Humic Acid Concentration

Experimental condition		Turbidity (NTU)				Average Treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
30	2	34.80~36.60	35.80	0.22~0.65	0.45	98.75
	4	35.00~36.20	35.80	0.26~0.64	0.45	98.76
	6	34.90~36.60	35.80	0.28~0.54	0.39	98.90
	8	34.60~35.70	35.40	0.38~0.53	0.44	98.75
	10	34.40~36.40	35.70	0.17~0.72	0.35	99.03

비교적 낮았기 때문에, 카올린 입자 및 휴믹물질에 의한 막오염이 운전시간 동안 서서히 진행되었던 것으로 판단된다.

Table 3에는 휴믹산 농도 변화에 따른 막저항의 저항 (R_m), 180분 운전 후 막오염의 저항($R_{f,180}$), 180분 운전 후 투과선속(J_{180}), 초기투과선속(J_0), 초기투과선속에 대한 180분 운전 후 투과선속의 비(J_{180}/J_0), 그리고 총여과부피(V_T)에 대한 결과를 정리하였다. Table 3에서 보는 바와 같이, 휴믹산의 농도가 가장 낮은 2 mg/L 용액을 사용하였을 경우에 $R_{f,180}$ 은 2.69×10^{-9} kg/m² · s로 가장 낮았으며, J_{180} 은 62.98 L/m² · h로 가장 높게 나타나, 가장 많은 V_T 인 5.73 L를 얻을 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때, 휴믹산과 같은 자연산 유기물이 세라믹 분리막을 이용한 정수처리시 막오염을 일으키는 중요한 요인이라는 것을 알 수 있었다.

한편, Table 4와 Table 5에는 모사용액의 휴믹산의 농도에 따른 탁도 및 UV₂₅₄ 흡광도의 공급수와 처리수의 수질, 그리고 평균 처리효율을 나타내었다. Table 4에서 알 수 있듯이, 각각의 조건에서 공급수의 평균 탁도는 35.40~35.80 NTU로 비교적 일정하였으며, 처리수의 평균 탁도는 0.35~0.45 NTU 범위로 측정되어,

탁도의 평균 처리효율은 98.75% 이상으로 매우 높았다. 따라서 본 연구에서 사용한 다채널 세라믹 정밀여과막은 탁도 제거가 우수함을 알 수 있었다. UV₂₅₄ 흡광도는 Table 5에 나타난 바와 같이, 모사용액의 휴믹산의 농도가 높아짐에 따라 공급수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도 0.039 cm⁻¹에서 0.212 cm⁻¹로 점차 증가하였다. 또한 처리수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.005~0.104 cm⁻¹로 공급수의 휴믹산 농도의 증가에 따라 처리수의 UV₂₅₄ 흡광도는 증가하여, 평균 처리효율은 2 mg/L의 조건에서 86.68%로 비교적 높았으나, 10 mg/L에서는 51.82%까지 감소하였다. 이것은 다채널 정밀여과막의 기공크기가 0.4 μm로 비교적 크기 때문에, 공급액의 휴믹산 농도의 증가에 따라 다채널 정밀여과막에 의해 배제되지 못한 휴믹물질의 양이 증가하였기 때문이다. 그리고 이로 인해 GAC와 접촉하는 휴믹물질의 양이 증가하여, GAC에 의한 처리효율이 감소하였기 때문으로 판단된다.

4.2. 역세척 주기(FT)의 영향

관형 세라믹 정밀여과막 및 GAC 혼성공정[20]에서 역세척 시간(BT)과 역세척 주기(FT)변화 실험을 수행한 결과, 막오염 및 투과선속은 BT보다 FT 변화에 의

Table 5. Water Quality and Rejection Rate of UV₂₅₄ Absorbance in the Experiments Using Hybrid Module of HC04 and GAC for Effect of Humic Acid Concentration

Experimental condition		UV ₂₅₄ absorbance (cm ⁻¹)				Average Treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
30	2	0.030~0.052	0.039	0.004~0.006	0.005	86.68
	4	0.064~0.092	0.076	0.019~0.024	0.021	71.99
	6	0.099~0.144	0.119	0.031~0.072	0.049	59.51
	8	0.152~0.198	0.176	0.057~0.110	0.081	54.74
	10	0.191~0.238	0.212	0.062~0.153	0.104	51.82

Table 6. Effect of Water-back-flushing Period on Filtration Factors for HC04

Experimental condition		Filtration factors					
FT (min)	BT (sec)	R _m ×10 ⁻⁹ (kg/m ² ·s)	R _{f,180} ×10 ⁻⁹ (kg/m ² ·s)	J ₀ (L/m ² ·h)	J ₁₈₀ (L/m ² ·h)	J ₁₈₀ /J ₀	V _T (L)
NBF ^a		0.47	4.32	300.06	54.77	0.183	7.13
10	10	0.47	3.69	321.33	62.98	0.196	7.53
8		0.48	2.85	374.46	79.94	0.213	9.00
6		0.48	2.64	364.92	84.25	0.231	8.97
4		0.48	2.50	400.22	89.76	0.224	9.17
2		0.47	2.09	342.53	98.56	0.288	9.33

a : No back-flushing.

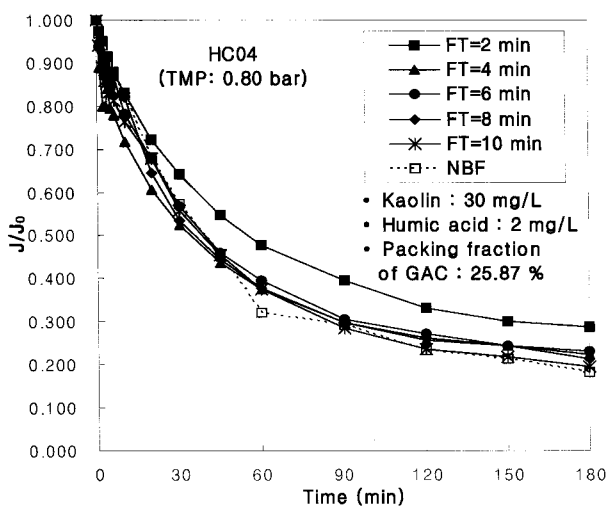


Fig. 5. Effect of water-back-flushing period on dimensionless permeate flux for HC04.

한 영향이 더 큰 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 다채널 세라믹 정밀여과막 및 GAC 혼성공정을 이용하여, BT가 10초인 조건에서 FT를 2~10분으로 변화시키면서 이에 따른 영향을 살펴보았다. Fig. 5에는

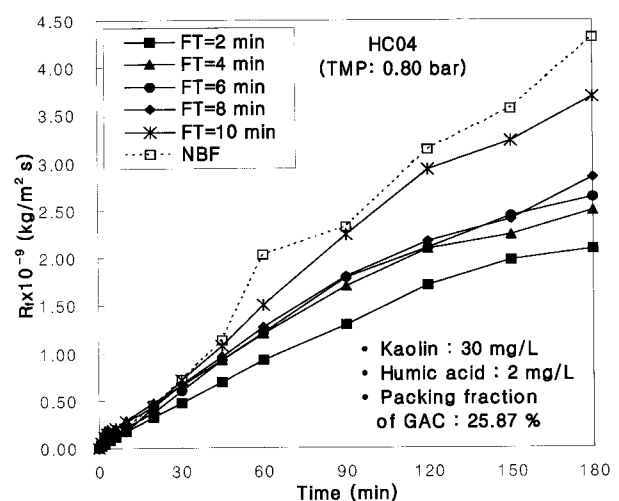


Fig. 6. Effect of water-back-flushing period on resistance of membrane fouling for HC04.

다채널 정밀여과막을 이용한 실험에서 FT의 변화에 따른 J/J₀의 변화를 운전시간에 따라 나타내었다. 그 결과, J/J₀는 FT가 2분일 때, 빈번한 역세적으로 인하여 다른 조건들과 비교적 큰 차이를 보이며 가장 높았다. 그러

Table 7. Average Water Quality and Treatment Efficiency in the Experiments using Hybrid Module of HC04 and GAC for Effect of Water-back-flushing Period

Experimental condition		Turbidity (NTU)			UV ₂₅₄ absorbance (cm ⁻¹)		
FT (min)	BT (sec)	Feed water	Treated water	Treatment efficiency (%)	Feed water	Treated water	Treatment efficiency (%)
NBF ^a		33.00	0.24	99.28	0.046	0.004	90.65
10		35.80	0.45	98.75	0.039	0.005	86.68
8	10	26.10	0.37	98.54	0.030	0.003	88.87
6		35.30	0.23	99.36	0.035	0.003	92.27
4		38.30	0.48	98.75	0.037	0.003	90.83
2		37.40	0.55	98.52	0.036	0.006	80.55

a : No back-flushing.

나 FT가 4~10분인 조건들에서는 거의 비슷하게 나타났다. 이것은 Table 6에서 정리한 바와 같이 순수 투과량을 이용하여 측정된 R_m 은 거의 일정하였던 반면, 직렬 여과저항 모델식[18]을 이용하여 TMP, R_m 및 R_b 로 계산된 운전 직후($t=0$)의 투과선속인 J_0 가 다소 차이를 보였기 때문이다.

Fig. 6에는 FT의 변화에 따른 R_f 의 변화를 나타내었다. 그 결과, FT가 짧아질수록 R_f 는 더욱 감소하였으며, FT가 2분일 때 가장 낮은 R_f 값을 보였으며, 운전 초기의 저항도 가장 작은 값을 보였다. 그리고 FT가 4, 6, 8분의 경우에는 운전시간 120분까지는 큰 차이를 보이지 않았으며, 150분 경과 후 약간의 차이를 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때, 다채널 정밀여과막의 경우, FT가 짧을수록 잦은 역세척으로 인하여 막오염이 둔화되는 것을 알 수 있었다.

Table 6에는 다채널 정밀여과막을 이용한 실험에서 FT 변화에 따른 R_m 및 $R_{f,180}$, J_0 , J_{180} , J_{180}/J_0 , V_T 를 나타내었다. Table 6에서 보는 바와 같이, FT가 짧아질수록 $R_{f,180}$ 은 감소하며, J_{180} 과 J_{180}/J_0 그리고 V_T 는 증가하는 것을 알 수 있었으며, FT가 가장 짧은 FT가 2분일 때, $R_{f,180}$ 은 $2.09 \times 10^{-9} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ 로 가장 낮았으며, 낮은 여과저항으로 인하여 J_{180} 은 $98.56 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ 로 가장 높아 가장 많은 V_T 인 9.33 L를 얻을 수 있었다. 따라서 $R_{f,180}$, J_{180} , J_{180}/J_0 , V_T 측면에서 볼 때, 다채널 정밀여과막을 이용한 실험에서 역세척을 자주 수행하는 것이 효과적임을 알 수 있었다. 한편 FT가 8분 일 때 V_T 는 9.00 L로, FT가 10분 일 때의 7.53 L 보다 상당한 증가를 보였으며, FT 4분과 FT 6분 일 때의 V_T 는 각각 8.97 L

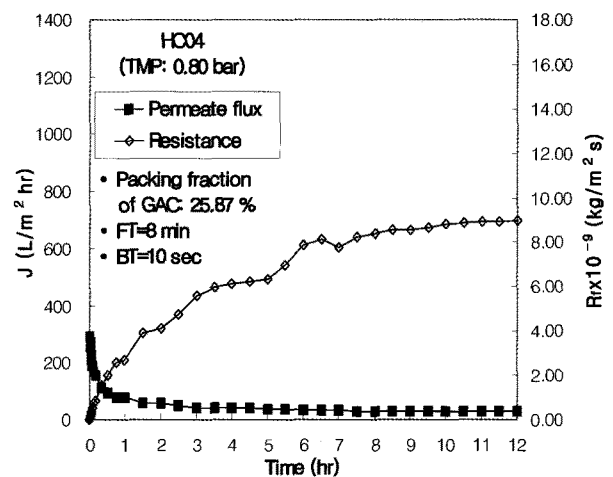


Fig. 7. Resistance of membrane fouling and permeate flux during 12 h operation in lake water treatment by hybrid module of multi-channels membrane and GAC.

와 9.17 L로 FT 8분과 비교적 비슷한 값을 나타내었다. 따라서 경제적 측면에서 운전비용을 고려할 때 최적 FT 조건은 8분으로 판단하였으며, 호소수에 대한 실증 실험에서 최적 FT조건은 8분으로 설정 하였다.

Table 7에는 FT 변화에 따른 공급수와 처리수의 평균 수질 및 평균 처리효율을 정리하였다. 공급수의 평균 탁도는 26.10~38.30 NTU이었으며, 처리수의 탁도는 0.23~0.55 NTU로 평균 탁도 처리효율은 98.52% 이상으로 우수하였다. UV₂₅₄ 흡광도의 경우, 공급수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.030~0.039 cm⁻¹의 범위였으며, 처리수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.003~0.006 cm⁻¹로 나타나 평균 처리효율은 80.55~92.27%이었다.

4.3. 호소수에 대한 실증 실험결과

다채널 세라믹 정밀여과막 및 GAC 혼성공정을 이용하여, FT 변화 실험의 최적 운전조건인 FT 8분과 BT 10초에서, 실제 호소수인 공지천수를 대상으로 12시간 동안 실험을 수행하였다. 그 결과, Fig. 9에는 운전시간 동안 R_f 와 J 의 변화를 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이, 다채널 정밀여과막 혼성공정에서 막오염은 운전 초기에 비교적 빠르게 진행되어, 운전 후 2시간 동안은 급격한 R_f 의 증가를 나타냈으며, 2시간 이후부터는 비교적 완만한 R_f 의 증가를 보였고, 8시간 운전 후에는 거의 일정한 R_f 를 나타냈다. 또한, 운전시간이 7시간 일 때 R_f 가 일시적으로 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 투과선속 측정 전의 역세척으로 인하여 일시적으로 R_f 가 감소한 것으로 판단된다. 그리고 J 의 경우, 운전 초기 1시간 동안 R_f 의 급격한 증가로 인하여 빠르게 감소하였으며, 6시간 운전 이후에는 비교적 일정하게 나타났다. 한편, 호소수를 대상으로 12시간 동안 운전한 결과, 총여과부피(V_T)는 10.98 L를 얻을 수 있었다. 이것은 관형 세라믹 정밀여과막 및 GAC 혼성공정[20]에서의 V_T 인 3.71 L보다 약 3배가량 높은 값이다.

이러한 결과로부터, 다채널 정밀여과막 혼성공정의 경우에 낮은 TMP로 인하여 막오염은 감소하였지만, 막오염의 발생은 운전초기에 매우 빠르게 진행되며, 이로 인해 투과선속이 급격하게 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것으로 보아, 역세척 만으로는 제거할 수 없는 비가역적인 막오염이 운전시간이 경과함에 따라 상당히 증가함을 알 수 있었다. 따라서 이러한 비가역적인 막오염을 줄이기 위해서는 주기적인 역세척과 더불어, 막여과 전에 적절한 전처리 공정의 연계가 필요할 것으로 판단된다.

한편, 다채널 정밀여과막 및 GAC 혼성공정을 실제 호소수에 적용하였을 경우의 처리효율을 알아보고자 수질분석을 수행하였다. 탁도와 UV₂₅₄ 흡광도, 총 용존 고형물(TDS)은 실험 시작 후 30분 간격으로, 화학적 산소요구량(COD_{Mn})은 1시간 간격으로 수질분석을 수행하였다. 또한 다채널 정밀여과막 단독공정의 처리효율을 확인하기 위하여, GAC를 충전하지 않고 단독공정으로 3시간 동안 실험을 수행하면서 같은 방법으로 수질분석을 하였다.

Table 8에는 다채널 정밀여과막 및 GAC 혼성공정과 GAC를 충전하지 않은 다채널 정밀여과막 단독공정의

Table 8. Average Water Quality and Treatment Efficiency in Lake Water Treatment using Hybrid Module of Multi-channel Membrane and GAC

Items	Hybrid module			Multi-channels membrane		
	Feed water	Treated water	Treatment efficiency (%)	Feed water	Treated water	Rejection rate (%)
TDS (mg/L)	56	52	7.18	56	54	3.27
Turbidity (NTU)	12.20	0.24	98.02	11.30	0.27	97.59
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.076	0.018	75.64	0.068	0.037	45.01
COD _{Mn} (mg/L)	9.34	1.43	84.73	9.20	2.85	69.02

공급수 및 처리수의 평균 수질 및 평균 처리효율을 나타내었다. Table 8에서 보는 바와 같이, 공급수의 탁도와 UV₂₅₄ 흡광도의 경우 혼성공정 실험에서는 각각 12.20 NTU와 0.076 cm⁻¹이고, 단독공정에서는 11.30 NTU와 0.068 cm⁻¹로 약간의 차이를 나타내었다. 이것은 실제 호소수를 대상으로 실험하는 동안 처리수를 공급탱크로 순환시키지 않았기 때문에, 3시간 동안 운전한 단독공정에 비해 12시간 동안 운전한 혼성공정에서 오염물질이 더 농축되어진 결과로 판단된다. TDS의 평균 처리효율은 혼성공정에서 7.18%로, 단독공정에서는 3.27%로 나타나 비교적 낮은 처리효율을 보였다. 그리고 탁도의 경우 두 공정 모두에서 평균 처리효율은 각각 98.02%와 97.59%로 약간의 차이를 보였지만 우수한 처리효율을 나타내었다. 처리수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 혼성공정의 경우 0.018 cm⁻¹이고, 단독 공정의 경우 0.037 cm⁻¹로 나타나, 평균 처리효율은 각각 75.64%와 45.01%로 차이를 보였다. 또한, COD의 경우 혼성공정에서의 평균 처리효율은 84.73%로 비교적 높았던 반면, 단독공정에서는 69.02%로 평균 처리효율이 낮았다. 이러한 결과로부터, 다채널 정밀여과막의 경우에도 혼성공정으로 처리시 정밀여과막만으로는 충분히 제거되지 않는 용존 유기물이 GAC의 흡착으로 인하여 비교적 효과적으로 제거가 가능함을 확인할 수 있었다.

한편 다채널 정밀여과막 혼성공정은 관형 정밀여과막 혼성공정[20]의 결과와 비교하여 볼 때, 탁도와 COD는 비교적 비슷한 처리효율을 나타내었다. 반면에 TDS의 평균 처리효율은 관형 정밀여과막 혼성공정에서의 경우 30.05%인 것에 비해, 다채널 정밀여과막 혼성공

정에서는 7.18%로 더 낮았다. 또한 UV₂₅₄ 흡광도의 평균 처리효율은 관형 정밀여과막 혼성공정에서의 경우 91.40%인 것에 비해 다채널 정밀여과막 혼성공정에서는 75.64%로 낮았다. 이렇듯 다채널 정밀여과막 혼성공정에서 용존 고형물을 나타내는 TDS와 용존 유기물의 지표인 UV₂₅₄ 흡광도의 처리효율이 더 낮게 나타난 이유는, 관형 및 다채널 정밀여과막 혼성공정에서 비교적 투과선속이 일정한 운전시작 후 6~12시간 동안의 GAC에서의 평균 체류시간이 관형 정밀여과막 혼성공정에서 37.7분이었던 반면, 다채널 정밀여과막 혼성공정에서는 5.9분으로 차이를 나타내었기 때문이다. 즉, 다채널 정밀여과막이 관형 정밀여과막에 비해 단위 시간당 투과량이 더 크기 때문에 GAC와의 접촉 시간이 더 짧아 처리효율이 감소한 것으로 판단된다. 따라서 이를 보완하기 위해서는 다채널 정밀여과막의 단위 시간당 투과량이 더 높았던 만큼, 막 모듈의 외경을 크게 하여 GAC의 충전량을 늘린다면 더 높은 처리효율을 기대할 수 있으리라 사료된다.

5. 결 론

본 연구에서는 단위시간당 투과량이 관형보다 월등히 많은 다채널 세라믹 정밀여과막을 이용한 혼성공정에서 용존 유기물질이 막오염에 끼치는 영향 및 역세척 주기의 최적운전 조건에 대하여 살펴본 후, 실제 호소수를 대상으로 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

모사용액의 휴믹산 농도에 따른 영향을 알아 본 결과, 휴믹산 농도가 낮아짐에 따라 R_f는 감소하였으며, J와 J/J₀는 향상되어, 휴믹산의 농도가 가장 낮은 2 mg/L에서 R_{f,180}은 2.69×10⁻⁹ kg/m²·s로 가장 낮았으며, J₁₈₀은 62.98 L/m²·h로 가장 높게 나타나, 가장 많은 V_T인 5.73 L를 얻을 수 있었다. 이러한 결과로부터, 휴믹산과 같은 자연산 유기물이 세라믹 분리막을 이용한 정수처리시 막오염을 일으키는 중요한 요인이라는 것을 알 수 있었다. 한편, 탁도의 경우 평균 처리효율은 98.75~99.03%로 높아 탁도 제거가 우수함을 알 수 있었다. 용존 유기물을 나타내는 UV₂₅₄ 흡광도는 공급수의 휴믹산의 농도가 높아짐에 따라 처리수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 큰 변화를 보여, 평균 처리효율은 86.68%에서 51.82%까지 감소하였다.

또한, 혼성공정에서 발생하는 막오염을 최소화하기

위하여, FT 변화에 따른 영향을 살펴본 결과, FT가 짧아질수록 R_f는 감소하였으며, R_f의 감소에 따라 J와 J/J₀ 그리고 V_T는 증가하였다. FT가 2분일 때, R_{f,180}은 2.09×10⁻⁹ kg/m²·s로 최소였고, J₁₈₀은 98.56 L/m²·h로 가장 높아 가장 많은 V_T인 9.33 L를 얻을 수 있었다. 따라서 R_{f,180}, J₁₈₀, J₁₈₀/J₀, V_T 측면에서 볼 때, 역세척을 자주 수행하는 것이 효과적임을 알 수 있었다. 그러나 FT 8분에서 V_T는 9.00 L로 FT 2분과 큰 차이가 없었기 때문에, 경제적 측면에서 운전비용을 고려하여 최적 FT 조건은 8분으로 판단하였다.

모사용액을 이용한 FT 변화 실험의 최적 운전조건으로 실제 호소수에 적용하여 실험한 결과, 막오염은 운전 초기에 비교적 빠르게 진행 되어 급격한 R_f의 증가를 나타냈으며, 8시간 운전 후에 거의 일정한 R_f를 나타냈다. 또한 운전 초기에 J는 빠르게 감소하였고, 6시간 이후에 비교적 일정하였다. 이러한 결과로부터, 역세척만으로 제거하기 어려운 비가역적인 막오염을 줄이기 위해서는, 주기적인 역세척과 더불어 막여과 전에 적절한 전처리 공정이 필요할 것으로 판단된다. 한편, 다채널 정밀여과막 혼성공정에서 처리효율은 TDS가 7.18%, 탁도는 98.02%, UV₂₅₄ 흡광도는 75.64%, 그리고 COD는 84.73%로 GAC를 충전하지 않은 단독공정보다 높은 처리효율을 나타내어, 단독공정으로 제거되지 않는 용존 유기물의 경우 GAC의 흡착으로 비교적 효과적인 제거가 가능하였다. 그러나 관형 정밀여과막 혼성공정[20]과 비교하여 볼 때, TDS와 UV₂₅₄ 흡광도의 처리효율이 더 낮았으며, 이것은 다채널 정밀여과막 혼성공정에서 GAC와의 접촉 시간이 더 짧았기 때문이다. 따라서 이를 보완하기 위해서는 다채널 정밀여과막의 막 모듈의 외경을 크게 제작하여 GAC의 충전량을 늘리면 더 높은 처리효율을 기대할 수 있으리라 사료된다.

감 사

이 논문은 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2007-511-D00137).

참 고 문 헌

1. 이용택, 오중교, “분리막을 이용한 정수처리 System에서 처리공정 및 운전조건의 최적화에 관한 연구”,

- 멤브레인, **9(4)**, 193 (1999).
2. J. I. Oha and S. H. Lee, "Influence of streaming potential on flux decline of microfiltration with in-line rapid pre-coagulation process for drinking water production", *J. Membr. Sci.*, **254**, 39 (2005).
 3. L. Fiksdal and T. O. Leiknes, "The effect of coagulation with MF/UF membrane filtration for removal of virus in drinking water", *J. Membr. Sci.*, **279**, 364 (2006).
 4. A. R. Costa and M. N. Pinho, "Performance and cost estimation of nanofiltration for surface water treatment in drinking water production", *Desalination*, **196**, 55 (2006).
 5. 김미희, 박진용, "제지폐수 재활용을 위한 관형 탄소계 세라믹 한외여과장치에서 물 역세척의 막오염 제어 효과", *멤브레인*, **11(4)**, 190 (2001).
 6. 박지혜, 이상운, 박홍석, "개질 Clay를 첨가한 응집 공정에서의 자연유기물 제거", *상하수도학회지*, **21(1)**, 37 (2007).
 7. M. H. Cho, C. H. Lee, and S. H. Lee, "Effect of flocculation conditions on membrane permeability in coagulation-microfiltration", *Desalination*, **191**, 386 (2006).
 8. 현상훈, "세라믹 멤브레인의 현황과 제법", *멤브레인*, **3(1)**, 1 (1993).
 9. 김은옥, "세라믹 분리막의 응용", *멤브레인*, **3(1)**, 12 (1993).
 10. 강상규, 김경호, 이호신, 배동식, "수처리용 세라믹 분리막의 기술개발 현황과 정보분석", *공업화학 전망*, **7(3)**, 83 (2004).
 11. M. Li, Y. Zhao, S. Zhoua, W. Xing, and F. Wong, "Resistance analysis for ceramic membrane micro-filtration of raw soy sauce", *J. Membr. Sci.*, **299**, 122 (2007).
 12. 이용택, 송민호, "세라믹막을 이용한 *Lactobacillus* cell의 농축 공정의 특성", *멤브레인*, **14(3)**, 192 (2004).
 13. K. Konieczny, M. Bodzek, and M. Rajca, "A coagulation-MF system for water treatment using ceramic membranes", *Desalination*, **198**, 92 (2006).
 14. J. Y. Park, S. J. Choi, and B. R. Park, "Effect of N₂-back-flushing in multichannels ceramic micro-filtration system for paper wastewater treatment", *Desalination*, **202**, 207 (2007).
 15. 박보름, 박진용, "다채널 세라믹 정밀여과막으로 호소수 처리시 질소 역세척 시간 및 막간 압력차의 영향", *멤브레인*, **17(2)**, 124 (2007).
 16. H. C. Lee and J. Y. Park, "Water Treatment of High Turbid Source by Tubular Ceramic Microfiltration with Periodic Water-back-flushing System", *Korean Membrane J.*, **9(1)**, 12 (2007).
 17. 이혁찬, 박진용, "세라믹 정밀여과 및 활성탄 흡착 혼성공정에 의한 고탁도 원수의 고도정수처리: 입상 활성탄 충전율에 의한 영향", *멤브레인*, **18(3)**, 191 (2008).
 18. M. Cheryan, "Ultrafiltration Handbook", Technomic Pub. Co., Lancaster, PA, pp.89-93 (1984).
 19. 동화기술편집부, "수질오염 공정시험방법", 동화기술, pp.129-130 (1996).
 20. 이혁찬, 박진용, "세라믹 정밀여과 및 활성탄 흡착 혼성공정에 의한 고탁도 원수의 고도정수처리: 물 역세척 시간 및 주기의 영향", *멤브레인*, 투고 (2008).