

## 세라믹 정밀여과 및 활성탄 흡착 혼성공정에 의한 고탁도 원수의 고도정수처리: 질소 역세척 시 유기물의 영향

박진용<sup>\*,\*\*,+</sup> · 박길용<sup>\*</sup>

\*한림대학교 환경생명공학과, \*\*한림대학교 에너지·환경연구소  
(2009년 8월 4일 접수, 2009년 9월 7일 수정, 2009년 9월 8일 채택)

### Advanced Water Treatment of High Turbidity Source by Hybrid Process of Ceramic Microfiltration and Activated Carbon Adsorption: Effect of Organic Materials in N<sub>2</sub>-back-flushing

Jin Yong Park<sup>\*,\*\*,+</sup> and Gil Yong Park<sup>\*</sup>

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

\*\*Institute of Energy & Environment, Hallym University, Kangwon 200-702, Korea

(Received August 4, 2009, Revised September 7, 2009, Accepted September 8, 2009)

**요약:** 본 연구에서는 고도정수처리를 위하여 모듈 내부와 관형 세라믹 정밀여과막 외부 사이의 공간에 입상 활성탄(GAC)을 충전한 혼성 모듈을 사용하였다. 정수 원수 중의 자연산 유기물(NOM)과 미세 무기 입자를 대체하기 위해, 휴믹산(humic acid)과 카올린(kaolin) 모사용액을 대상으로 하였다. 혼성공정에서 막오염을 최소화하고 투과선속(J)을 향상시키기 위하여 10분 주기로 10초 동안 질소 역세척을 시행하였다. 그 결과, 휴믹산의 농도가 10 mg/L부터 2 mg/L로 단계적으로 변화시킴에 따라 막오염에 의한 저항(R<sub>f</sub>)이 감소하고 J가 증가하여 2 mg/L에서 가장 높은 총여과부피(V<sub>T</sub>)를 얻을 수 있었다. 한편, 탁도 및 UV<sub>254</sub> 흡광도의 처리효율은 각각 99.36% 및 97.19% 이상으로 우수하였으나, 휴믹산의 농도 10 mg/L에서 활성탄 주입 없이 정밀여과 단독으로 UV<sub>254</sub> 흡광도의 처리효율은 90.84%로 다소 감소하였다.

**Abstract:** In this study, we used the hybrid module that was composed of granular activated carbons (GAC) packing between module inside and outside of tubular ceramic microfiltration membrane for advanced drinking water treatment. Instead of natural organic matters (NOM) and fine inorganic particles in natural water source, modified solution was prepared with humic acid and kaolin. N<sub>2</sub>-back-flushing of 10 sec was performed per every period of 10 min to minimize membrane fouling and to improve permeate flux (J). As a result, resistance of membrane fouling (R<sub>f</sub>) decreased and J increased as concentration of humic acid changed from 10 mg/L to 2 mg/L step by step, and finally the highest total permeate volume (V<sub>T</sub>) could be obtained at 2 mg/L. Then, treatment efficiencies of turbidity and UV<sub>254</sub> absorbance were excellent above 99.36% and 97.19%, respectively, but that of UV<sub>254</sub> absorbance for only microfiltration without GAC at 10 mg/L of humic acid was decreased a little as 90.84%.

**Keywords:** ceramic membrane, GAC, hybrid process, microfiltration, N<sub>2</sub>-back-flushing

#### 1. 서론

최근 들어 여름철 홍수기에 집중 유입되는 탁수의 정

도가 갈수록 심각해지고 있으며, 그 기간도 점점 더 길어지고 있다. 우리나라는 댐 저수지에 따라 정도의 차이는 있으나 대부분 고탁수가 발생되고 있다. 또한 댐 저수지의 경우에는 고탁수가 장기간 체류하면서 전도현상(turnover)이 겹쳐 쉽게 탁수가 사라지지 않고 오랜

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

기간 그 영향을 미치게 된다[1]. 특히 댐 저수지 및 하류에 정수장의 취수원이 있는 경우에는 정수처리에 있어서 고탁수 장애를 유발하며, 용수 이용에 대한 수처리 비용 증대 등의 경제적 손실도 가중시키게 된다[2,3]. 따라서 이러한 고탁수기에 대비하여 보다 적은 비용으로 안정적으로 탁수를 처리 할 수 있는 기술로서 탁질 제거가 우수한 막분리 기술 적용의 필요성은 증대되고 있다.

정수처리공정에 막 여과를 이용할 경우, 응집-침전-모래여과-소독 공정으로 구성된 종래의 정수처리 공정보다 많은 장점을 지닌다. 우선 기존의 모래여과를 대신하는 막여과 공정은 현탁 물질 및 입상상 물질, 그리고 미생물에 대하여 안정적이면서도 완벽한 분리성능을 나타낸다. 또한 간결한 공정의 구성이 가능하며, 침전 공정을 생략함으로써 설비를 간소화 할 수 있고, 물리적인 처리 방법이므로 대상 원수의 성질 상태의 변동 등에 따라서 처리수의 수질이 크게 좌우되지 않고 비교적 안정적이며 양호하다[4].

한편, 최근에는 정수처리 공정에서 소독제와 반응하여 THMs (trihalomethanes)과 같은 소독부산물(DBPs, disinfection by-products)을 생성하는 전구물질로 알려져 있는 자연산유기물(NOM, natural organic matters)을 효과적으로 제거하는 것이 주요한 현안으로 대두되고 있다[5]. 자연산유기물은 매우 복잡한 유기화합물질로 모든 물에서 발견이 되며, 일반적으로 수변지역과 수환경 중에서의 생물학적 활동을 통해 만들어진 단백질, 다당류, 휴믹물질을 말한다. NOM 중 상당부분을 차지하는 휴믹물질(humic substance)은 서로 다른 유기화합물로 이루어진 복잡한 혼합물의 일종으로 주로 휴믹산과 펠빅산으로 구성되며, 이들은 동물과 식물의 생물분해에 의해서 생성되는 것으로 알려져 있다. 그리고 NOM은 고도정수처리공정으로 새로이 부각되고 있는 막분리 공정에서 막오염을 유발하는 주요 원인이며, NOM과 같은 용존성 유기물은 정밀여과만으로는 제거하기 힘든 것으로 알려져 있다[6]. 나노여과(NF, nanofiltration)나 역삼투(RO, reverse osmosis)를 이용하여 NOM의 제거가 가능하지만[7,8], NF 및 RO 공정은 높은 압력에서 운전되기 때문에 에너지 소모가 많고 운전비용이 높아 경제성이 떨어진다[9]. 그러므로 정밀여과(MF, microfiltration) 및 한외여과(UF, ultrafiltration)를 이용한 효과적인 NOM의 제거를 위하여 활성탄 처리, 오존 처리, 광촉매 등의 고도정수처리 공정과 조합한

공정구성이 필요하며, 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[10-13].

분리막을 이용한 수처리는 원수의 성상에 따른 막 재질 및 모듈의 선정이 중요하며 운전 방법에 따라 분리막의 효율성과 경제성에 커다란 차이가 난다. 본 연구 대상이 고탁수의 처리인 점을 감안 할 때 고분자 분리막에 비해 수명이 길고, 기계적 강도가 우수하며, 내마모성 및 내화학적성이 우수한 세라믹 분리막을 이용하는 것이 적합하다고 판단된다.

또한, 고탁수의 처리에 세라믹 분리막을 적용할 경우 해결해야 할 과제는 막오염이다. 막오염은 시간에 대한 투과선속(permeate flux)을 감소시키고 막의 수명을 저하시키는 등의 문제를 발생시킨다. 막 오염은 원수의 성상에 따라 차이는 있으나, 일반적으로 지표수를 이용한 정수처리의 경우 막오염은 칼슘( $Ca^{2+}$ ) 및 마그네슘 이온( $Mg^{2+}$ ), 철, 실리카, 부유물질(suspended solids)과 같은 무기물이나, 휴믹물질(humic substances), 폴리사카라이드(polysaccharides), 단백질, 미생물과 같은 유기물에 의해 일어난다고 알려져 있다[14-16]. 그리고 이것은 농도분극[17]이나 막 표면의 겔(gel)층[18] 및 케이크(cake)층의 형성[19], 막 기공 내에 흡착이나 기공 막힘[20]을 야기하여 투과선속을 감소시키게 된다. 따라서 막오염을 효과적으로 제어하기 위하여 물이나 질소를 이용한 역세척[21,22], 초음파[23,24], 역진동[25], 광산화[26]와 같은 기술들이 다양하게 연구되어져 왔다. 이중에 역세척을 이용한 방법은 막오염을 줄이고 투과선속을 증대시키는 기술 중 하나로 오늘날 많이 사용되며, 역세척은 침전물이 막벽에 완전히 형성되거나 압밀화 되기 전에 제거하여 줄 수 있다[4].

고도정수처리를 위해 탁질의 안정적인 제거를 위한 관형 세라믹 정밀여과막과 휴믹물질과 같은 용존성 유기물 제거를 위한 입상활성탄(GAC, granular activated carbon) 흡착공정을 하나의 모듈 형태로 혼성공정을 구성한 후, 주기적 불역세척을 수행하면서 입상 활성탄 충전율에 의한 영향, 물 역세척 시간과 주기의 영향, 유기물과 무기물의 영향에 대한 결과[27-29]를 발표한 바 있다.

본 연구에서는 기존에 사용한 세라믹 정밀여과막 및 입상활성탄의 혼성공정에서 주기적 질소 역세척을 실시하면서, 정수처리의 대상이 되는 자연산유기물 중 상당부분을 차지할 것이라 생각되는 휴믹산(humic acid)과 점토계 탁도 유발물질인 카올린(kaolin)으로 구성된

**Table 1.** Specification of Ceramic Membrane used in This Study[28]

Membrane	NCMT-7231
Pore size (μm)	0.1
No. of channels	1
Outer diameter (mm)	8
Inner diameter (mm)	6
Length (mm)	252
Surface area (cm <sup>2</sup> )	47.5
Material	α-alumina coating on α-alumina support
Company	Nano Pore Materials (Korea)

모사용액을 대상으로 고도정수처리를 수행하였다. 이러한 모사용액에서 카올린의 농도를 일정하게 고정 한 후, 휴믹산의 농도를 변화시켜 가면서 고도정수처리 시 여과인자와 처리효율에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한, 활성탄이 없이 정밀여과 단독으로 고도정수처리할 경우 여과인자와 처리효율의 변화도 고찰하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료 및 장치

2.1.1. 세라믹 분리막

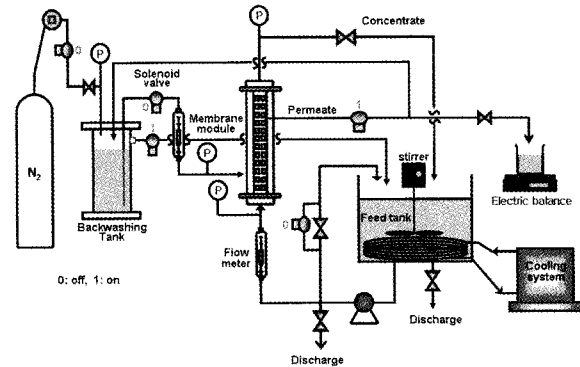
본 연구에서 사용한 관형 세라믹 정밀여과막(NCMT-7231)은 선행 연구결과[27-29]에서 사용한 분리막과 동일하다. 관형(tubular type)으로 α-alumina 지지층에 같은 재질인 α-alumina로 코팅한 것이며, 나노기공소재(주)에서 구입하였다. 분리막의 평균기공크기는 0.1 μm 이고, 유효막면적은 47.5 cm<sup>2</sup>이다. Table 1에는 본 연구에서 사용한 관형 세라믹 정밀여과막의 제원을 정리하였다.

2.1.2. 입상활성탄(GAC)

입상활성탄(GAC)은 선행 연구결과[27-29]와 동일한 수처리용 야자계 활성탄(Bravo Green Co., Malaysia)을 구입하여 사용하였으며, Table 2에는 GAC의 규격을 나타내었다. 실험에 앞서 구입한 GAC를 일정한 입도로 선별하기 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 헹군 다음, 105°C에서 2시

**Table 2.** Specification of GAC Employed in This Study[27]

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



**Fig. 1.** Apparatus of advanced water treatment system using hybrid module of ceramic microfiltration and GAC adsorption with periodic N<sub>2</sub>-back-flushing[30].

간 동안 건조시킨 후 사용하였다[27].

2.1.3. 모사용액

정수처리의 대상이 되는 자연산유기물 중 상당 부분을 차지하는 휴믹물질과 탁도를 유발하는 점토성 무기물과 같은 미세 무기 입자를 모사하기 위하여 카올린과 휴믹산을 사용하였다[27]. 모사용액은 카올린(Kaolin, Sigma-Aldrich)과 휴믹산(Humic acid sodium salt, Aldrich) 일정량을 증류수에 녹여, 카올린의 농도를 30 mg/L로 고정하고 휴믹산의 농도를 2, 4, 6, 8, 10 mg/L로 각각 제조하여 사용하였다.

2.1.4. 실험장치

Fig. 1[30]에는 본 연구에 사용한 십자흐름(cross-flow) 여과방식의 처리수로 질소 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 형태로 구성하였다. 또한 세라믹 분리막을 먼저 통과한 후 GAC에 의해 흡착된 처리수를 GAC의 입자보다 훨씬 작은 공경을 갖는 100 mesh (0.150 mm) 크기의 망을 통과

하여 처리수 관로로 이동되도록 하여, 막 모듈 안의 GAC가 처리수의 관로로 유실되는 것을 방지하였다[27].

실험 장치에 일정량의 GAC를 충전한 막 모듈을 설치한 다음, 공급탱크에 10 L의 모사용액을 채우고, 항온순환기(Model 1146, VWR, U.S.A.)를 이용하여 공급수의 온도를 일정하게 유지하였다. 또한 공급탱크에는 교반기를 설치하여 연속적으로 교반시켜, 공급수가 균질한 상태를 유지할 수 있도록 하였다. 공급수는 펌프(Procon, Standex Co., U.S.A.)에 의해 공급탱크로부터 막 모듈 안으로 유입되며, 유입유량은 유량계(NP-127, Tokyo Keiso, Japan)를 이용하여 측정하였다. 막 모듈에서의 유량과 압력은 펌프 우회관과 농축수 라인의 밸브를 조절하여 일정하게 하였다. 또한, 세라믹 막과 GAC에 의해 처리된 투과수의 부피는 전자저울(Ohaus, U.S.A.)로 무게를 측정하여 투과선속을 계산하였다[27].

한편, 여과 시간 및 질소 역세척 시간 조절을 위하여 투과액 배출구와 질소 투입구에 각각 솔레노이드 밸브(solenoid valve)를 설치하였고, 막 투과압력에 관계없이 역세척 동안 막의 내부 압력을 일정하게 유지시키기 위하여 막의 우회관에 솔레노이드 밸브를 장착하였다. 이들 세 개의 솔레노이드 밸브는 모두 하나의 시간 제어기(Twin timer: Omron, Japan)에 연결 부착되어 밸브의 개·폐가 동시에 일어난다. 솔레노이드 밸브는 전원이 차단된 경우는 닫힘 상태이므로, 투과액 배출구에 부착된 밸브에 우회관을 설치하여 역세척을 하지 않을 때에는 투과액이 배출 될 수 있도록 하였다. Fig. 1과 같이 역세척 시 투입되는 질소 기체는 막 모듈의 상단부에 연결되어 있고 투과액 배출구는 막 모듈의 하단부에 설치하여 막투과가 일어나도록 하였다[30].

## 2.2. 운전 조건

본 연구에서는 관형 세라믹 정밀여과막(NCMT-7231) 및 GAC 혼성공정에서 유기물질이 막오염에 끼치는 영향을 살펴보기 위해, 카올린 농도를 30 mg/L로 일정하게 하고 휴믹산의 농도를 10, 8, 6, 4, 2 mg/L로 변화시켰다. 그리고 GAC는 60 g을 충전하여 충전율 22.05%로 일정하게 하였다. GAC 충전율은 수중에서 일정량의 GAC가 차지하는 부피를 측정하여, 세라믹 분리막과 모듈 사이의 빈 공간의 부피에 대한 GAC 부피의 비로 계산하였다. 위 조건에서 180분 여과하는 동안 전체 운전시간에 따른 막오염에 대한 저항( $R_f$ ) 및 투과선속( $J$ ), 무차원화한 투과선속( $J/J_0$ ), 총여과부피( $V_T$ )의 변

화를 관찰하였다. 모든 실험에서 다른 운전 변수인 막간압력차(TMP)는 1.77 bar, 질소 역세척 압력은 2.50 bar, 유입유량은 1.0 L/min, 공급수의 온도는  $20 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 로 일정하게 하였으며, 이것은 선행 연구결과[27-29]와 동일한 조건이다. 또한, 막오염을 최소화하기 위하여, 질소 역세척을 10분 주기마다 10초 동안 실시하였다.

## 2.3. 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 관형 세라믹 정밀여과막을  $550^\circ\text{C}$ 에서 30분간 강열한 다음, 15% 질산 수용액과 0.25 N 수산화나트륨 수용액에 각각 1일 및 3시간 동안 화학세정을 실시하였다. 새로운 조건에서 운전하기 전에 세정을 실시한 막 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 분석 하였다. 탁도(Turbidity)는 Turbidity meter (2100 N, Hach, U.S.A.)를 사용하여 직접 측정하였다. 휴믹산과 같은 용존 유기물의 지표로 사용되는  $\text{UV}_{254}$  흡광도는 UV Spectrophotometer (Genesys 10 UV, Thermo, U.S.A.)를 이용하여 측정하였다. 일반적으로 상수원수에 존재하는 용존 유기물의 양을 표시하는 방법 중의 하나로 많이 사용되는 방법은  $\text{UV}_{254}$  흡광물질의 양으로 표시하는 방법이다.  $\text{UV}_{254}$  흡광도는 자외선(ultra-violet) 파장 200~400 nm 사이에서 검출되는 물질로 방향족 물질(aromatic substance), 불포화지방족 물질(unsaturated aliphatic compound), 포화지방족 물질(saturated aliphatic compound)과 천연유기물인 휴믹 물질(humic substance) 등이 주를 이룬다. 이것들은 모두 탄소의 이중결합 구조가 있는 물질들로 잔류염소와 반응하여 THM 등의 발암성 물질이 되거나 미생물의 영양원이 되는 문제를 발생시키는 물질들이다. 따라서 여러 가지 형태로 존재하는 용존 유기물은 환경에 영향을 주기 때문에,  $\text{UV}_{254}$  흡광도의 양으로 표시하는 방법이 고분자 유기물질의 변화 상태를 측정하는데 이용되고 있다. 특히  $\text{UV}_{254}$  흡광도는 휴믹 물질을 함유한 물의 DOC 측정 대용으로 사용하기에 효과적이고 간단한 측정법이다[31,32].

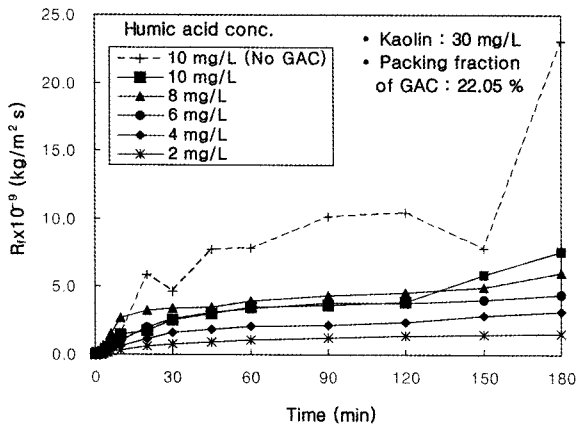


Fig. 2. Effect of humic acid concentration on resistance of membrane fouling for NCMT-7231 with periodic N<sub>2</sub>-back-flushing.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 유기물 농도의 영향

관형 세라믹 정밀여과막과 활성탄 흡착의 혼성공정에서 유기물질의 농도가 미치는 영향을 살펴보기 위하여, 모사용액의 카올린 농도를 30 mg/L로 일정하게 유지하고 휴믹산의 농도를 2~10 mg/L로 변화시켰다. 또한, 혼성공정에서 발생하는 막오염을 최소화하고 투과선속을 향상시키기 위하여, 질소 역세척을 주기 10분마다 역세척 시간 10초 동안 주기적으로 실시하였다. 그리고 휴믹산의 농도가 여과인자 즉, 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)[33]을 이용하여 선행 연구 결과[27]의 방법으로 계산하였다.

Fig. 2에는 모사용액 중 휴믹산 농도에 따른 운전시간에 대한  $R_f$ 의 변화를 나타내었다. 그 결과, Fig. 2에서 보는 바와 같이 휴믹산의 농도가 10 mg/L에서 2 mg/L로 낮아질수록, 운전시간에 따른  $R_f$ 가 감소하였다. 또한, 180분 운전 후 휴믹산 농도 10 mg/L일 때의  $R_f$ 값에 비해 휴믹산 농도가 낮아질수록  $R_f$ 는 감소하였다. 또한 운전 초기보다는 120분 이후부터, 모사용액의 휴믹산의 농도에 따른  $R_f$ 는 더욱 큰 차이를 보였으며, 휴믹산 농도가 2 mg/L일 경우에는 다른 조건에서보다 운전초기부터 모든 시간 동안  $R_f$ 가 가장 낮았다. 이러한 결과로부터 휴믹산의 농도가 높아질수록, 농도분극 현상 및 막오염이 상당히 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 주기적 물 역세척을 실시하면서 세라믹

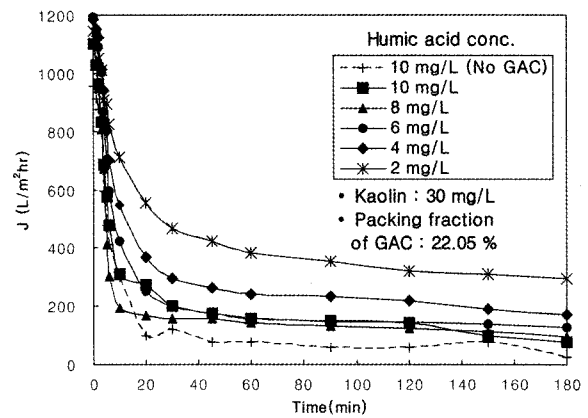


Fig. 3. Effect of humic acid concentration on permeate flux for NCMT-7231 with periodic N<sub>2</sub>-back-flushing.

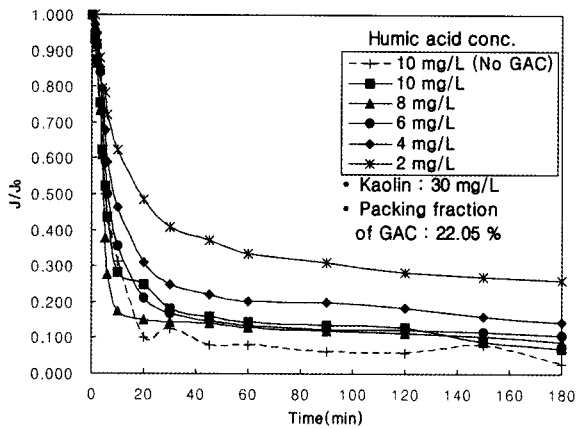
정밀여과와 활성탄 혼성공정으로 수행한 선행 연구결과[29]와 일치하는 것이다. 한편, 모든 조건에서 운전 초기의 막오염은 급격하게 진행되었으며, 운전시간이 경과함에 따라  $R_f$ 는 60분 이후부터 거의 일정하게 유지되는 경향을 나타냈다. 또한, 휴믹산의 농도가 10 mg/L일 때 활성탄을 주입한 경우와 그렇지 않은 경우를 비교하여 보면, 활성탄을 주입하였을 때 휴믹산의 상당한 부분이 활성탄에 의한 제거됨에 따라 막오염의 저항이 현저히 완만하게 증가함을 알 수 있었다. 특히, 활성탄을 주입하지 않은 경우 150분 이후 급격하게 막오염이 증가하는 현상을 보였다.

휴믹산 농도 변화에 따른 투과선속을 Fig. 3에 나타내었다. 휴믹산의 농도가 10 mg/L에서 2 mg/L로 감소함에 따라, 막오염이 서서히 진행되어 투과선속이 완만하게 감소하고 180분 운전 후 투과선속이 증가하였다. 결국, 막오염에 의한 저항이 가장 낮은 휴믹산의 농도 2 mg/L일 때 가장 높은 투과선속을 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한, 휴믹산의 농도가 10 mg/L일 때 활성탄을 주입하지 않은 경우, 휴믹산이 충분히 제거되지 못함에 따라 막오염이 급격하게 진행되어 가장 낮은 투과선속을 보였다.

Fig. 4는 모사용액의 휴믹산 농도변화가 무차원화한 투과선속  $J/J_0$ 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. 또한, 휴믹산 농도가 4 mg/L에서 2 mg/L로 변화시켰을 때  $J/J_0$ 는 가장 큰 증가폭을 보였고, 2 mg/L일 때 180분 운전 후 최종  $J/J_0$ 는 가장 높았다. 한편, 180분 운전 후 휴믹산 10 mg/L 모사용액을 대상

**Table 3.** Effect of Humic Acid Concentration on Filtration Factors for NCMT-7231

Humic acid concentration (mg/L)	10 (No GAC)	10	8	6	4	2
$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> · s)	0.565	0.520	0.522	0.483	0.525	0.532
$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> · s)	0.100	0.056	0.057	0.050	0.011	0.023
$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> · s)	23.05	7.59	6.03	4.44	3.14	<b>1.58</b>
$J_0$ (L/m <sup>2</sup> · hr)	955.1	1102.1	1096.1	1192.8	1185.4	1144.6
$J_{180}$ (L/m <sup>2</sup> · hr)	26.8	77.8	96.1	127.8	172.7	<b>297.0</b>
$J_{180}/J_0$	0.028	0.071	0.088	0.107	0.146	<b>0.259</b>
$V_T$ (L)	1.45	2.51	2.19	2.80	3.87	<b>5.68</b>



**Fig. 4.** Effect of humic acid concentration on dimensionless permeate flux for NCMT-7231 with periodic N<sub>2</sub>-back-flushing.

으로 입상활성탄을 주입한 경우와 주입하지 않은 경우를 비교한 결과, 입상활성탄을 주입했을 때  $J/J_0$ 가 주입하지 않았을 때보다 2.53배 높았다.

한편, 휴믹산의 농도 변화에 따른 막 자체의 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 Table 3에 정리하였다. Table 3에서 보는 바와 같이, 휴믹산의 농도가 가장 낮은 2 mg/L 용액을 사용하였을 경우에  $R_{f,180}$ 은  $1.58 \times 10^9$  kg/m<sup>2</sup> · s로 가장 낮았으며,  $J_{180}$ 은 297.0 L/m<sup>2</sup> · hr로 가장 높게 나타나, 가장 많은  $V_T$ 인 5.68 L를 얻을 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때, 휴믹산과 같은 자연산 유기물이 세라믹 정밀여과와 활성탄 혼성공정을 이용한 정수처리 시 막오염을 일으키는 중요한 요인이라는 것을 알 수 있었다. 또한, 동일한 휴믹산 10 mg/L의 조건에서 입상활성탄을 주입하지 않았을 때  $R_{f,180}$ 은 주입하지 했을 때보다 3.04배 증가하고  $J_{180}$ 은 0.344배 감소하여 가장 적

은  $V_T$ 인 1.45 L만을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 활성탄이 상당한 양의 휴믹산을 흡착하여 세라믹 정밀여과막의 오염의 진행을 억제한다는 것을 보여준 것이다.

3.2. 세라믹 정밀여과와 활성탄 혼성공정의 오염물질 제거율 및 처리수 수질

Table 4에는 휴믹산의 농도 변화 실험에서 공급수와 처리수의 수질 및 처리효율을 정리하였다. 공급수의 탁도는 35.28~38.64 NTU이었으며, 처리수의 탁도는 0.12~0.24 NTU로 탁도의 평균 처리효율은 99.36% 이상으로 우수한 제거율을 나타냈다. 한편, 공급수의 UV<sub>254</sub> 흡광도는 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 이에 비례하여 0.054 cm<sup>-1</sup>부터 0.254 cm<sup>-1</sup>로 증가하였고, 활성탄을 주입하지 않은 경우를 제외하고 처리수의 UV<sub>254</sub> 흡광도도 역시 공급수의 휴믹산 농도의 영향을 받아 0.001 cm<sup>-1</sup>부터 0.007 cm<sup>-1</sup>로 증가하였으나 처리효율은 96.89% 이상으로 나타났다. Fig. 2~Fig. 4에서 막오염에 의한 저항과 투과선속으로 살펴 본 바와 같이, 입상활성탄을 주입하지 않은 경우 세라믹 정밀여과막만으로 휴믹산이 충분히 제거되지 못하여 처리수의 UV<sub>254</sub> 흡광도는 0.021 cm<sup>-1</sup>로 90.84%의 처리효율을 보였다. 휴믹산은 용존물질로 전혀 오염되지 않은 새 정밀여과막에 의해 제거될 수 없으나, 막오염이 진행됨에 따라 막 표면에 형성된 케이크 층에 의하여 휴믹산이 제거될 수 있었던 것으로 판단된다. 하지만, 활성탄을 주입하지 않은 경우에도 카올린에 의하여 주로 유발된 탁도는 세라믹 정밀여과막으로 99.36% 제거되어, 활성탄을 주입한 경우와 유사한 처리효율을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 고탁도 원수의 고도정수처리를 위하

**Table 4.** Quality of Feed and Treated Water, and Treatment Efficiency in the Experiments for Effect of Humic Acid Concentration Using Hybrid Module of NCMT-7231

Experimental condition		Turbidity (NTU)			UV <sub>254</sub> absorbance (cm <sup>-1</sup> )		
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	Feed water	Treated water	Treatment efficiency (%)	Feed water	Treated water	Treatment efficiency (%)
30	10 No GAC	36.02	0.23	99.36	0.224	0.021	90.84
	10	38.64	0.24	99.38	0.254	0.007	97.19
	8	37.56	0.19	99.51	0.202	0.005	97.63
	6	37.50	0.16	99.57	0.143	0.004	97.56
	4	37.22	0.13	99.65	0.095	0.003	96.89
	2	35.28	0.12	99.65	0.054	0.001	98.51

여, 탁질 제거를 위한 관형 세라믹 정밀여과와 용존 유기물 제거를 위한 입상활성탄 흡착공정을 하나의 모듈로 구성하였다. 이러한 혼성공정에서 발생하는 막오염을 최소화하기 위하여, 카올린과 휴믹산으로 구성된 모사용액을 대상으로 10분 주기로 질소 역세척을 10초씩 실시하였으며, 용존 유기물을 대체한 휴믹산 농도의 변화 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

휴믹산의 농도가 10 mg/L에서 2 mg/L로 낮아질수록, 운전시간에 따른 막오염의 저항 R<sub>f</sub>가 급격하게 감소하여, 180분 운전 후 최종 R<sub>f</sub>는 휴믹산 2 mg/L에서 최소값을 보였다. 따라서, 휴믹산의 농도가 높아질수록 농도분극 현상 및 막오염이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, 휴믹산의 농도가 낮아질수록, 막오염이 서서히 진행되어 투과선속 J가 완만하게 감소하여 180분 운전 후 J가 증가하였다. 결국, R<sub>f</sub>가 가장 낮은 휴믹산의 농도 2 mg/L일 때 가장 높은 J를 나타냈다. 또한, 무차원화한 투과선속 J/J<sub>0</sub>도 역시 휴믹산 농도가 2 mg/L일 때 가장 높았으며, 휴믹산 10 mg/L에서 활성탄을 주입했을 때 180분 운전 후 J/J<sub>0</sub>가 주입하지 않았을 때보다 2.53배 높았다. 휴믹산의 농도가 가장 낮은 2 mg/L 용액에서 R<sub>f,180</sub>은 가장 낮고 J<sub>180</sub>은 가장 높게 나타나, 가장 많은 V<sub>T</sub>인 5.68 L를 얻을 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때, 휴믹산과 같은 유기물이 세라믹 정밀여과와 활성탄 혼성공정을 이용한 정수처리 시 막오염을 일으키는 중요한 요인이라는 것을 알 수 있었다. 또한, 동일한 휴믹산 10 mg/L의 조건에서 활성탄을 주입하지 않았을 때 주입하지 했을 때 보다 R<sub>f,180</sub>은 3.04배 증가하여 가장 적은 V<sub>T</sub>를 얻을 수 있었는데, 활성탄이 상당한 양의 휴믹산을 흡착하여 세라믹 정밀여과막의 오염의 진행을 억제했기 때문이다.

공급수의 탁도는 35.28~38.64 NTU이고, 처리수의 탁도는 0.12~0.24 NTU로 탁도의 평균 처리효율은 99.36% 이상으로 나타났다. 또한, 공급수의 UV<sub>254</sub> 흡광도는 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 비례하여 증가하였고, 활성탄을 주입하지 않은 경우를 제외하고 처리수의 UV<sub>254</sub> 흡광도도 역시 공급수의 휴믹산 농도의 영향을 받아 다소 증가하였으나 처리효율은 96.89% 이상으로 나타났다. 활성탄을 주입하지 않은 경우 세라믹 정밀여과만으로 휴믹산이 충분히 제거되지 못하여 UV<sub>254</sub> 흡광도는 90.84%의 처리효율을 보였으나, 탁도의 처리효율은 유사한 값을 보였다.

#### 참 고 문 헌

1. J. C. Park, J. W. Park, J. K. Shin, and H. M. Lee, "Dynamics of high turbid water caused by heavy rain of monsoon and typhoon in a large Korean reservoir (Andong reservoir)", *Korean J. Limnol*, **38(1)**, 105 (2005).
2. S. J. G., .K. C. Geun, and H. S. Jin, "Daily variations of water turbidity and particle distribution of high turbid-water in paltang reservoir, Korea", *Korean J. Limnol*, **36(3)**, 257 (2003).
3. J. K. Shin, J. Hur, H. S. Lee, J. C. Park, and S. J. Hwang, "Spatial interpretation of Monsoon turbid-water wnvironment in a reservoir (Yongdam) discharging surface water, Korea", *J. Korean Society of Water Quality*, **22(5)**, 933 (2006).
4. J. Y. Park, "Effect of water-back-flushing time on recovery efficiency in ceramic filtration system for

- paper wastewater treatment”, *Membrane Journal*, **14(4)**, 329 (2004).
5. J. H. Park, S. Y. Lee, and H. S. Park, “Removal of NOM in a coagulation process enhanced by modified clay”, *J. Korean Society of Water & Wastewater*, **21(1)**, 37 (2007).
  6. M. H. Cho, C. H. Lee, and S. H. Lee, “Effect of flocculation conditions on membrane permeability in coagulation-microfiltration”, *Desalination*, **191**, 386 (2006).
  7. Y. Yoon and R. M. Lueptow, “Removal of organic contaminants by RO and NF membranes”, *J. Membr. Sci.*, **261**, 76 (2005).
  8. M. R. Teixeira and M. J. Rosa, “The impact of the water background inorganic matrix on the natural organic matter removal by nanofiltration”, *J. Membr. Sci.*, **279**, 513 (2006).
  9. J. H. Chung, K. H. Choo, and H. S. Park, “Low pressure hybrid membrane processes for drinking water treatment”, *Membrane Journal*, **17(3)**, 161 (2007).
  10. H. S. Kim, S. Takizawa, and S. Ohgaki, “Application of microfiltration systems coupled with powdered activated carbon to river treatment”, *Desalination*, **202**, 271 (2007).
  11. S. Mozia and M. Tomaszewska, “Treatment of surface water using hybrid processes-adsorption on PAC and ultrafiltration”, *Desalination*, **162**, 23 (2004).
  12. R. H. S. Jansen, J. W. de Rijk, A. Zwijnenburg, M. H. V. Mulder, and M. Wessling, “Hollow fiber membrane contactors-A means to study the reaction kinetics of humic substance ozonation”, *J. Membr. Sci.*, **257**, 48 (2005).
  13. K. W. Park, K. H. Choo, and M. H. Kim, “Use of a combined photocatalysis/microfiltration system for natural organic matter removal”, *Membrane Journal*, **14(2)**, 149 (2004).
  14. Y. T. Lee and J. K. Oh, “Membrane fouling effect with organic-inorganic materials using the membrane separation in drinking water treatment process”, *Membrane Journal*, **13(4)**, 219 (2003).
  15. W. Yuan, A. Kocic, and A. L. Zydney, “Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage-cake filtration model”, *J. Membr. Sci.*, **198**, 51 (2002).
  16. D. B. Mosqueda-Jimenez and P. M. Huck, “Characterization of membrane foulants in drinking water treatment”, *Desalination*, **198**, 173 (2006).
  17. M. Heran and S. Elmaleh, “Microfiltration through an inorganic tubular membrane with high frequency retrofiltration”, *J. Membr. Sci.*, **188**, 181 (2001).
  18. S. K. Karode, “Unsteady state flux response: a method to determine the nature of the solute and gel layer in membrane filtration”, *J. Membr. Sci.*, **188**, 9 (2001).
  19. H. K. Vyas, A. J. Mawson, R. J. Bennett, and A. D. Marshall, “A new method for estimating cake height and porosity during filtration of particulate suspensions”, *J. Membr. Sci.*, **176**, 113 (2000).
  20. P. Rai, C. Rai, G. C. Majumdara, S. D. Gupta, and S. De, “Resistance in series model for ultrafiltration of mosambi (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) juice in a stirred continuous mode”, *J. Membr. Sci.*, **283**, 116 (2006).
  21. K. Katsoufidou, S. G. Yiantsios, and A. J. Karabelas, “A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling”, *J. Membr. Sci.*, **266**, 40 (2005).
  22. J. Y. Park, S. J. Choi, and B. R. Park, “Effect of N<sub>2</sub>-back-flushing in multichannels ceramic microfiltration system for paper wastewater treatment”, *Desalination*, **202**, 207 (2007).
  23. D. Chen, L. K. Weavers, and H. W. Walker, “Ultrasonic control of ceramic membrane fouling: Effect of particle characteristics”, *Water research*, **40**, 840 (2006).
  24. Y. J. Yuk and K. H. Youm, “Enhancement of ultrafiltration performance using ultrasound”, *Korean Membr. J.*, **13(4)**, 283 (2003).
  25. W. F. Jones, R. L. Valentine, and V. G. J. Rodgers, “Removal of suspended clay from water using



- transmembrane pressure pulsed microfiltration”, *J. Membr. Sci.*, **157**, 199 (1999).
26. F. Malek, J. L. Harris, and F. A. Roddick, “Inter-relationship of photooxidation and microfiltration in drinking water treatment”, *J. Membr. Sci.*, **281**, 541 (2006).
  27. H. C. Lee and J. Y. Park, “Advanced Water Treatment of high turbidity source by hybrid process of ceramic microfiltration and activated carbon adsorption: Effect of GAC packing fraction”, **18(3)**, 191 (2008).
  28. H. C. Lee and J. Y. Park, “Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of ceramic microfiltration and activated carbon adsorption: Effect of water-back-flushing time and period”, *Membrane Journal*, **19(1)**, 7 (2009).
  29. H. C. Lee, J. Y. Park, and D. Y. Yoon, “Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid module of ceramic microfiltration and activated carbon adsorption: Effect of organic/inorganic materials”, *Korean J. Chem. Eng.*, **26(3)**, 697 (2009).
  30. J. Y. Park, S. J. Park, and G. S. Kim, “Tubular alumina microfiltration membrane system with periodic N<sub>2</sub>-back-flushing for water treatment”, *Korean Membr. J.*, **10(1)**, 26 (2008).
  31. Y. K. Yoon, “Removal characteristics of NOM by particle activated carbon and ozon/PAC in Han-river”, Master Dissertation, U. of Seoul, Seoul, Korea (2007).
  32. J. Y. Jung, K. Y. Kang, D. H. Youn, Y. S. Kim, K. H. Suh, and J. H. Lim, “A study on the adsorption of natural organic matter by activated carbon from drinking water”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14(8)**, 1127 (2003).
  33. M. Cheryan, “Ultrafiltration Handbook”, pp.89-93, Technomic Pub. Co., Lancaster, PA (1984).