

## 전오존이 세라믹 막의 차압에 미치는 영향

### Effect of Pre-ozonation on the Trans-membrane Pressure of Ceramic Membrane

배 병욱

Byung-Uk Bae

대전대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Daejeon University

(2011년 5월 9일 접수, 2011년 9월 28일 채택)

**Abstract :** The performance of a domestic ceramic membrane with pore size of 0.1  $\mu\text{m}$  was evaluated to produce drinking water. A pilot-scale ceramic membrane filtration plant with a capacity of 1  $\text{m}^3/\text{d}$  was operated at the filtration flux of 3.0  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$  to investigate the effect of both backwash interval and pre-ozonation on TMP (trans-membrane pressure) increasing rate. The TMP increased with increasing the backwash interval. However, the application of pre-ozonation reduced the TMP increasing rate remarkably. When 1 mg/L of ozone was dosed with contact time of 5 min, TMP increasing rate at the backwash interval of 1 hr was reduced by 30%. This result indicated that pre-ozonation was very effective in reducing membrane fouling. There was almost no change in TMP increasing rate when the ozone contact time was maintained in the range of 5 to 15 min. Increasing ozone concentration up to 3 mg/L showed beneficial effect on TMP increasing rate.

**Key Words :** Drinking Water, Ceramic Membrane, Trans Membrane Pressure (TMP), Pre-ozonation, Ozone Dose and Contact Time

**요약 :** 본 연구에서는 공경 0.1  $\mu\text{m}$ , 막여과 유속 3.0  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 의 국산 세라믹 막을 이용하여 음용수를 생산하는 기술에 대해 조사하였다. 세라믹 막의 성능 평가를 위해 1  $\text{m}^3/\text{d}$  규모의 pilot-scale 실험장치를 제작하였으며, 역세주기에 따른 차압변화와 전오존이 차압변화에 미치는 영향을 조사하였다. 차압상승률은 역세주기에 비례하여 증가하였으나, 전오존 주입을 통해 차압상승률을 낮출 수 있었다. 이 결과는 전오존이 파울링 감소에 효과가 있음을 의미한다. 1 mg/L의 전오존을 주입하고 5 min 간 접촉하였을 때, 역세주기 1시간에서 차압상승률은 약 30% 감소하였다. 전오존 접촉시간을 5~15 min으로 변경하면서 운전한 결과, 접촉시간에 따른 차압상승률에는 차이가 없었다. 그러나, 차압상승률은 오존 주입농도가 증가하면 감소하는 경향을 보였다.

주제어 : 음용수, 세라믹 막, 차압, 전오존, 오존 주입률 및 접촉시간

## 1. 서론

기존 정수공정보다 양질의 음용수를 생산할 수 있는 막여과 정수장이 전세계적으로 널리 보급되고 있고, 국내에서도 최근에 막여과 정수장에 대한 설치기준이 고시되었다.<sup>1)</sup> 또한, 환경부는 안전하고 효율적인 수돗물 공급체계 구축의 일환으로 막여과 정수방식을 2009년도부터 본격 도입한다고 밝힌 바 있다. 이와 같이 막분리 공정의 응용범위와 시장규모가 증가함에 따라 다양한 막의 개발 및 응용에 대한 연구가 진행되고 있고, 최근에는 내산성 및 내알카리성이 우수한 세라믹(ceramic) 막에 대한 관심이 증대되고 있다. 세라믹 막은 기존의 유기막으로는 기대할 수 없었던 내구성과 내화화성을 가지고 있어, 향후 분리막 분야에서 상당한 비중을 차지할 것으로 기대된다.<sup>2-5)</sup>

세라믹 막은 입경이 일정한 입자를 소결하여 막을 제조하므로 공칭분포가 균일하고 탁질 제거능이 우수하다. 또한, 회수율과 플럭스(flux)가 양호하여, 역세척 배출수 혹은 지표수의 직접적인 처리와 같은 다양한 수처리 분야에 적용할 수 있다.<sup>6)</sup> 세라믹 막은 수처리 뿐만 아니라 화학, 섬유, 식품 등 다양한 분야에서 응용되고 있으며, 향후 세라믹 막을

이용한 분리기술은 지속적으로 성장할 것으로 예상된다. 현재 정수용 세라믹 막은 일본에서는 완전히 상용화되었으며,<sup>7)</sup> 미국과 유럽 등에서도 활발히 적용되고 있다.<sup>8)</sup> 국내에서도 일본 세라믹 막을 도입하여 정수장에 적용하는 시범사업이 진행되고 있다.<sup>9)</sup>

이상과 같은 배경에서, 본 연구에서는 (주)세라컴에서 개발한 공경 0.1  $\mu\text{m}$ , 막여과 유속(flux) 3.0  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 의 국산 세라믹 막을 이용하여 음용수를 생산하는 기술에 대해 조사하였다. 이를 위하여 1  $\text{m}^3/\text{d}$  규모의 pilot-scale 실험장치를 제작하여 세라믹 막의 성능을 평가하였으며, 역세주기에 따른 차압변화와 전오존 주입농도와 접촉시간이 차압변화에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법 및 재료

### 2.1. 실험장치

본 연구에서는 (주)세라컴에서 개발한 국산 세라믹 막의 성능평가 및 운영기술 개발을 위하여, Fig. 1과 같은 1  $\text{m}^3/\text{d}$  규모의 pilot-scale 실험장치를 제작하였다. 실험장치는 원수 →

† Corresponding author E-mail: baebu@dju.ac.kr Tel: 042-280-2535 Fax: 042-280-2530

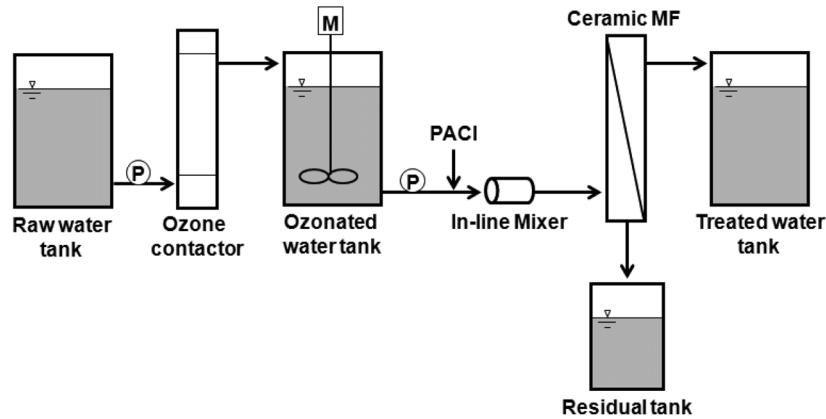


Fig. 1. Schematic system flow chart of the ceramic MF system.

전오존 → 혼화 → 세라믹 막여과로 구성하였으며, 대전광역시 송촌정수장에서 2009년 9월부터 약 3개월 동안 대청댐 원수를 처리하였다.

전오존 접촉조(직경 210 mm, 높이 1,200 mm)는 상향류식 산기관 방식으로 Wedeco사의 오존발생기(GSO-10)를 사용하였다. 원료가스로 산소(PSA)를 사용하여 오존의 흡수율을 높였으며, 오존 접촉조는 주입되는 오존의 관찰이 용이하도록 투시창을 설치하였다. 적정 오존주입량 산출을 위해 오존주입농도 범위를 0~3.0 mg/L로 조정이 가능하도록 구성하였으며, 접촉조 측벽에 수심별로 유출 포트를 설치하여 5~20 min 내외의 체류시간이 유지되도록 하였다. 전오존 저류조의 용량은 400 L이었다.

혼화공정은 in-line mixing 방식((주)히텍코리아)이었으며, 응집제는 송촌정수장에서 사용하고 있는 PACI (poly aluminium chloride) 3중( $Al_2O_3$  함량 16.8%, 염기도 41.0%)을 사용하였다. 응집제는 송촌정수장의 jar-test 결과에 준하여 투입하였으며, 세라믹 막 실험장치에 투입되는 응집제의 양이 작아 정확한 유량의 제어를 위하여 10배 희석하여 투입하였다.

## 2.2. 세라믹 막의 특성과 운전조건

본 연구에 사용된 세라믹 막은 멀티채널형 MF (micro-filtration)급 여과막(Pore Size: 0.1  $\mu m$ )을 이용하였다. Table 1에 요약된 바와 같이, 세라믹 막의 외경은 40 mm, 길이 1,020 mm, 채널수 19개, 채널경 6 mm, 막면적 0.365  $m^2$ /모듈로서, 재질은  $Al_2O_3$ 이었다. 막여과는 일정유량의 공급수를 전량 여과(dead-end)하는 방식으로 운전하였으며, 펌프와 인버터

의 연동을 통하여 25°C 보정 flux를 기준으로 정유량 제어하였다.

역세주기 및 역세방법에 따른 회수율 및 차압상승률을 비교하여 최적의 운전기법을 도출하고자, 막여과 유속 3.0  $m^3/m^2 \cdot d$ 에서 일정 시간(1~4시간) 여과한 후 역세하는 방식으로 운전하였다. 역세는 물리세정(backwash, BW)과 유지세정(chemical enhanced backwash, CEB)으로 구성되며, 먼저 원수를 사용하여 rinse를 실시한 다음 여과수를 사용하여 역세를 수행하였다. CEB는 NaOCl (200 mg/L)와  $H_2SO_4$  (4,000 mg/L)를 교대로 사용하여 1회/일 실시하였고, 약액을 막모듈 내에 5분간 침지시키는 것을 제외하면 일반 물리세정방법과 동일하게 진행하였다. 역세는 역세수를 이용하여 막 표면의 케익층을 분리한 후, 공기를 이용하여 분리된 케익을 짧은 시간에 외부로 배출하였다. 처리수조의 용량은 400 L이었다.

## 2.3. 분석방법

실험에 사용한 세라믹 막의 성능을 평가하기 위하여 탁도, DOC (dissolved organic carbon),  $UV_{254}$  흡광도, 그리고 입자수 등을 측정하였다. 탁도는 Turbidimeter (Hach 2100N)로 측정하였고, DOC와  $UV_{254}$  흡광도는 시료를 먼저 GF/C 여지와 0.45  $\mu m$  cellulose membrane (Millipore HA type)으로 여과한 후, 각각 TOC 분석기(VCPH, SHIMADZU)와 UV/Vis Spectrophotometer (Perkin Elmer)로 측정하였다. 입자수와 입경분포는 HCB-LD-50/50 AC 센서가 장착된 입경 분석기(PAMAS사 SBSS-S)를 이용하여 분석하였다.

Table 1. Characteristics of ceramic membrane module

Dimension		Cross-sectional view
Pore size	0.1 $\mu m$	
Diameter	40 mm	
Length	1,020 mm	
Channel diameter	6 mm	
Channel number	19	
Area	0.365 $m^2$ /module	
Raw Material	$Al_2O_3$	

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 세라믹 막여과수의 수질

Fig. 2는 연구기간 동안 원수와 막여과수의 탁도를 분석한 결과이다. 원수의 탁도는 3.6 NTU이었으며, 막여과수의 탁도는 0.07 NTU로 매우 양호한 결과를 보였다.

Table 2는 2009년 12월 7일과 14일에 걸쳐 2회 측정된 총 입자수 및 입경별 입자수 결과이다. 막여과수에 존재하는 총 입자수는 15~18 mL 수준이었으며, 10 μm 이상의 입자는 모두 세라믹 막 공정에서 제거되었다. 막여과수의 입자수 분포를 시중에서 판매되는 생수(S사 및 I사)의 입자수와 비교한 결과, 비슷한 결과를 보였다.

Fig. 3은 막여과 실험장치를 구성하는 각 공정에서 채취한 시료의 DOC를 분석한 결과이다. 원수의 DOC는 2.13 ±

0.19 mg/L이었으며, 막여과수는 1.29 ± 0.13 mg/L로 측정되었다. 혼화·응집을 통해 약 36.1%, 그리고 막여과를 통해 약 3.7% 감소하였다.

Fig. 4는 공정별 UV<sub>254</sub> 흡광도를 측정결과이다. 원수의 UV<sub>254</sub> 흡광도는 0.041 ± 0.004이었으며, 막여과수의 UV<sub>254</sub> 흡광도는 0.015 ± 0.002이었다. 한편, 막여과수의 소독부산물 생성능을 확인하기 위하여 대전광역시 수도기술연구소의 도움을 받아 원수와 세라믹 막여과수의 THMFP (trihalomethane formation potential)와 HAAFP (haloacetic acid formation potential)를 측정하였다. 2009년 12월에 총 2회 측정된 결과에 의하면, 원수의 THMFP는 평균 0.074 mg/L, 그리고 막여과수는 0.053 mg/L로 측정되었다. HAAFP는 원수에서 평균 0.029 mg/L로 검출되었고 막여과수에서는 평균 0.014 mg/L로 측정되었다.

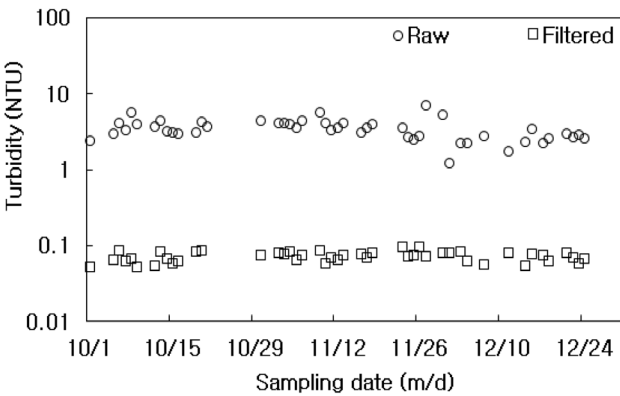


Fig. 2. Turbidity of raw and filtered water.

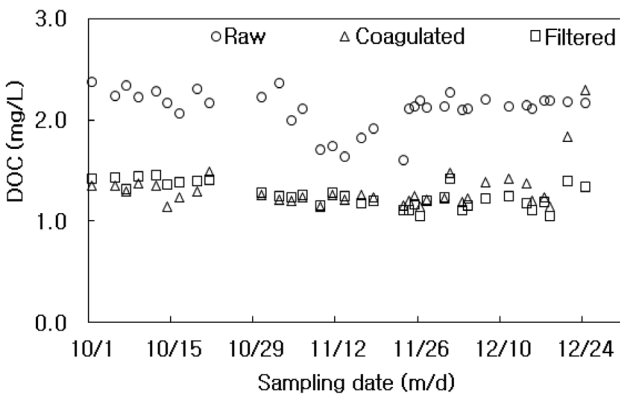


Fig. 3. DOC concentration of raw, coagulated, and filtered water.

#### 3.2. 역세주기에 따른 차압변화

Fig. 5는 Flux 3.0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d에서 역세주기에 따른 차압(trans membrane pressure, TMP) 변화를 측정된 결과이다. 측정 결과를 수온 25℃에서의 차압변화로 보정하였으며,<sup>10)</sup> Table 3에 역세주기에 따른 차압상승률과 회수율을 정리하였다. 역세주기를 1시간에서 4시간으로 증가시킬 때 차압상승률이 0.25 psi/d에서 0.75 psi/d로 증가하였으며, 회수율도 96.0%에서 98.7%로 증가하였다. 세라믹 막여과 공정의 최대 운전압력을 1.5 기압(22 psi)으로 설정하는 경우, 역세주기 1시간에서는 최대 운전압력까지 도달하는데 걸리는 시간은 약 80일로 예상된다.<sup>11)</sup>

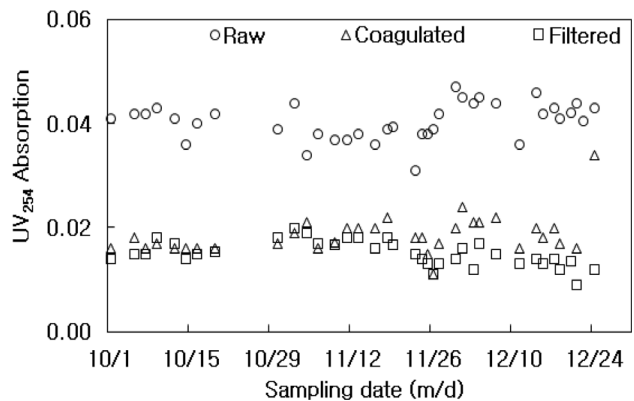


Fig. 4. UV<sub>254</sub> absorption of raw, coagulated, and filtered water.

Table 2. Total particle count and particle size distribution of raw and filtered water

Date	Sample	Total count (/mL)	Range		
			1~3(μm)	4~10(μm)	> 10(μm)
Dec 7, 2009	Raw water	14634	13780	760	94
	Filtered water	18	17	1	0
Dec 14, 2009	Raw water	14431	13375	832	224
	Filtered water	15	15	0	0
Bottled water	S	24	19	5	0
	I	13	13	0	0

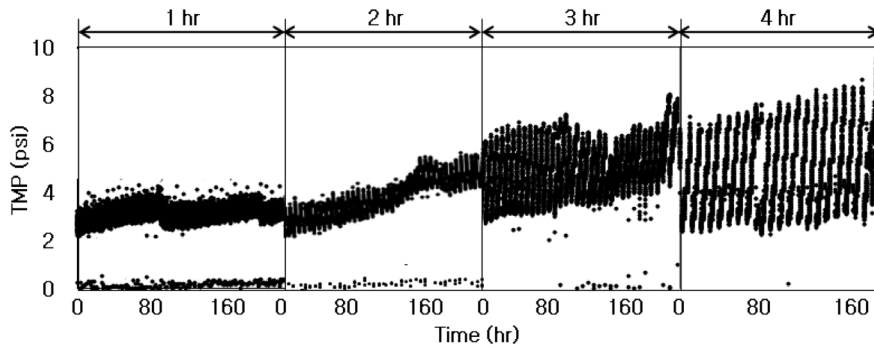


Fig. 5. TMP as a function of backwash interval.

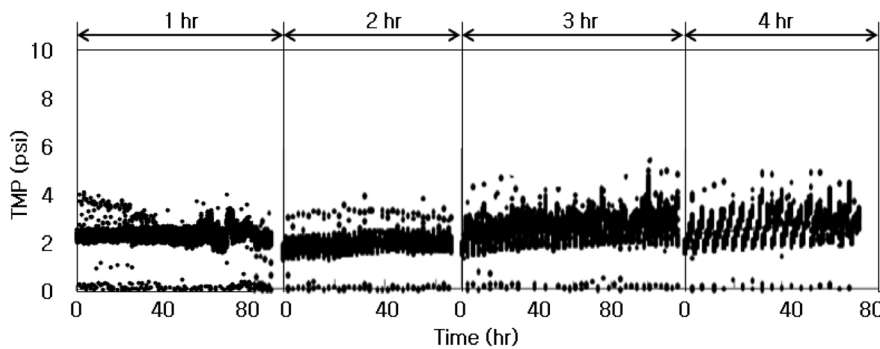


Fig. 6. TMP as a function of backwash interval with 1 mg/L of pre-ozonation at 5 min of contact time.

### 3.3. 전오존이 차압변화에 미치는 영향

전오존을 주입할 때 역세주기에 따른 차압변화를 조사하고 자 동일한 운전 Flux에서 전오존을 1 mg/L 주입하고 5 min 간 접촉시켰다. 이때 역세주기(1~4시간)에 따른 차압 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 역세주기 1시간에서 차압상승률은 0.17 psi/d이었는데, 이 결과를 전오존을 주입하지 않은 Fig. 5와 비교하면 차압상승률이 0.25 psi/d에서 약 30% 감소하였음을 알 수 있다. 이 결과는 전오존이 막 파울링(fouling)을 저감하는데 효과가 있음을 의미한다. Karnik 등도 오존 + 세라믹 막 공정에서 오존이 파울링 저감에 효과가 있고, 오존 주입농도 5 mg/L까지는 파울링 저감효과가 오존 주입농도에 비례한다고 보고한 바 있다.<sup>12)</sup> 참고로 Table 3에 전오존 여부에 따른 차압상승률과 예상 CIP 주기를 비교하였다. 전오존을 투입하는 경우 CIP 주기도 늘어남을 알 수 있다.

Fig. 7은 전오존 접촉시간이 차압변화에 미치는 영향을 조사한 결과이다. 즉, 역세주기 1시간에서 전오존 주입농도를 1 mg/L로 고정하고, 전오존 접촉시간을 5~15 min으로 변경하면서 차압변화를 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이, 차압상승률은 접촉시간에 상관없이 0.17 psi/d 정도로 거의 변화가 없었다.

Fig. 8은 전오존 주입농도가 차압변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 역세주기 1시간과 전오존 접촉시간 5 min에서 오존 주입농도를 1~3 mg/L로 증가시킬 때 차압상승률을 측정된 결과이다. 오존 주입농도가 1 mg/L일 때 차압 상승률은 0.17 psi/d이었으나, 오존 주입농도를 2 및 3 mg/L로 증가시켰을 때 차압상승률은 각각 0.10 및 0.08 psi/d로 감소하였다. 이 결과는 오존 주입농도가 증가하면 차압상승률이 감소함을 의미한다. 그러나, 오존 주입농도가 증가하면 잔류오존 농도도 증가하기 때문에 적정 오존 주입농도는 신중

Table 3. TMP increasing rate as a function of backwash interval with and without pre-ozonation

Backwash interval (/cycle)	Initial TMP (psi)	Final TMP (psi)	TMP increasing rate (psi/d)	Recovery (%)	CIP cycle (/days)	Remark
1 hr	2.0	4.5	0.25	96.0	80	Without pre-ozonation
2 hr	2.0	5.8	0.38	97.8	53	
3 hr	2.0	7.6	0.56	98.4	36	
4 hr	1.6	9.1	0.75	98.7	27	
1 hr	2.0	2.5	0.17	96.0	120	With pre-ozonation
2 hr	1.8	2.4	0.20	97.8	101	
3 hr	2.0	4.3	0.46	98.4	44	
4 hr	2.0	3.8	0.60	98.7	33	

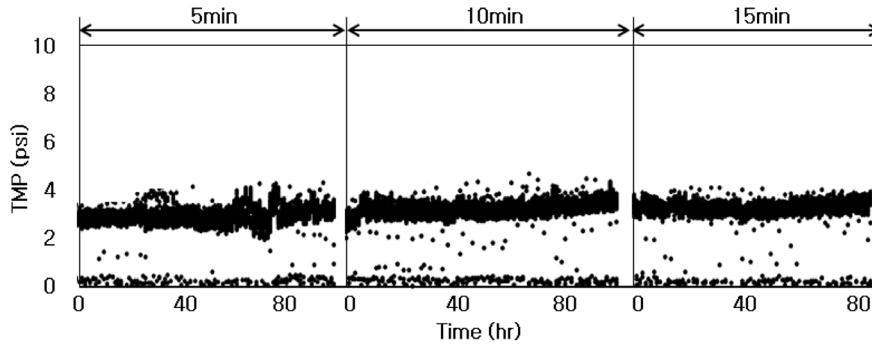


Fig. 7. Effect of ozone contact time on TMP with 1 mg/L of pre-ozone dosage and 1 hr of backwash interval.

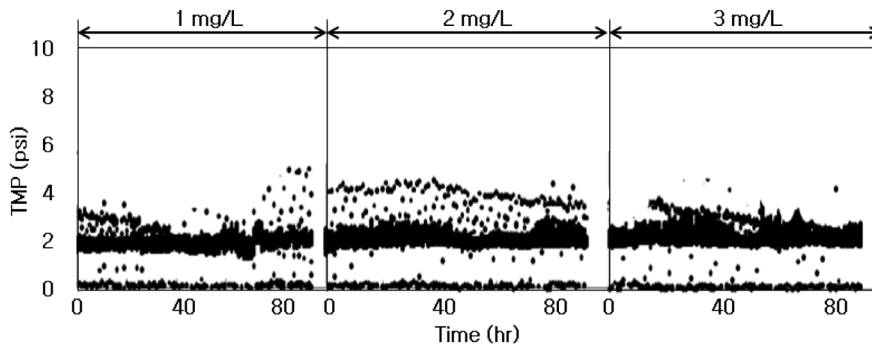


Fig. 8. Effect of ozone dosage on TMP at 5 min of ozone contact time and 1 hr of backwash interval.

하게 결정되어야 한다. 송촌정수장 원수의 경우, 전오존 주입농도가 1, 2, 그리고 3 mg/L일 때 잔류오존 농도는 각각 0.02, 0.15, 그리고 0.27 mg/L이었다.

나, 차압상승률은 오존 주입농도가 증가하면 감소하는 경향을 보였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 정수용 국산 세라믹 막의 성능평가를 위해 용량 1 m<sup>3</sup>/d 규모의 막여과 공정을 운전하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 멀티채널형 MF급 세라믹 여과막(Pore Size : 0.1 μm)으로 대청호 원수를 취수하는 송촌정수장 원수를 처리한 결과, 원수의 탁도가 평균 3.6 NTU일 때 막여과수의 탁도는 0.07 NTU로 매우 양호한 결과를 보였다. 막여과수에 존재하는 총 입자수는 15~18 mL 수준이었으며, 10 μm 이상의 입자는 모두 제거되었다.
- 2) 세라믹 막을 플럭스 3.0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · d로 운전하면서 역세주기를 1시간에서 4시간으로 증가하면 차압상승률은 0.25 psi/d에서 0.75 psi/d로 증가하였다.
- 3) 전오존은 차압상승률은 낮추는데 효과가 있었다. 동일한 운전조건에서 1 mg/L의 전오존을 주입하고 5 min간 접촉하였을 때, 역세주기 1시간에서 차압상승률은 약 30% 감소하였다.
- 4) 전오존 접촉시간을 5~15 min으로 변경하면서 운전한 결과, 접촉시간에 따른 차압상승률에는 차이가 없었다. 그러

#### 사사

본 연구는 환경부 차세대 핵심환경기술개발사업에 의해 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

**KSEE**

#### 참고문헌

1. 환경부, “막여과 정수시설의 설치기준, 환경부고시(제2008-198호),”(2008).
2. Hof, B., Ogier, J., Vries, D., Beerendonk, E. F. and Cornelissen, E. R., “Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water,” *Sep. Purification Technol.*, **79**(3), 365~374(2011).
3. Harman, B. I., Koseoglu, H., Yigit, N. O., Sayilhan, E., Beyhan, M. and Kitis, M., “The removal of disinfection by-product precursors from water with ceramic membranes,” *Water. Sci. Technol.*, **62**(3), 547~555(2010).
4. Lerch, A., Panglisch, S., Buchta, P., Tomita, Y., Yonekawa, H., Hattori, K. and Gimbel, R., “Direct river water treatment using coagulation/ceramic membrane microfiltration,” *Desalination*, **179**, 41~50(2005).
5. Muhammad, N., Sinha, R., Krishnan, R. and Patterson, C.

- L., "Ceramic Filter for Small System Drinking Water Treatment: Evaluation of Membrane Pore Size and Importance of Integrity Monitoring," *J. Environ. Eng.*, **135**(11), 1181~1191 (2009).
6. Kim, J. and Van der Bruggen, B., "The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment," *Environ. Pollut.*, **158**(7), 2335~2349(2010).
  7. Yonekawa, H., Tomita, Y. and Watanabe, Y., "Behavior of microparticles in monolith ceramic membrane filtration with pre-coagulation," *Water Sci. Technol.*, **50**(12), 317~325(2004).
  8. Lehman, S. G. and Liu, L., "Application of ceramic membranes with pre-ozonation for treatment of secondary wastewater effluent," *Water Res.*, **43**, 2020~2028(2009).
  9. 배병욱, 신성해, "세라믹 막 정수공정에서 발생하는 배출수의 농축특성," *한국물환경학회지*, **25**(5), 764~767(2009).
  10. Weiyang, L., Yuasa, A., Bingzhi, D., Huiping, D. and Naiyun, G., "Study on backwash wastewater from rapid sand-filter by monolith ceramic membrane," *Desalination*, **250**, 712~715(2010).
  11. Baars, E. T., Heijman, S. G. J. and Bosklopper, Th. G. J., "Red alert on transmembrane pressure (TMP)" *Desalination*, **179**, 125~130(2005).
  12. Karnik, B. S., Davies, S., Chen, K. C., Jaglowski, D. R., Baumann, M. J. and Masten, S. J., "Effects of ozonation on the permeate flux of nanocrystalline ceramic membranes," *Water Res.*, **39**, 728~734(2005).