

완속모래여과 공정에서 세라믹 MF 막의 적용

Application of Ceramic MF Membrane at the Slow Sand Filtration Process

최광훈* · 박종율** · 김수한*** · 김정숙**** · 강임석†

Kwang-Hun Choi* · Jong-Yul Park** · Su-Han Kim*** · Jeong-sook Kim**** · Lim-Seok Kang†

부경대학교 환경공학과 · *두산중공업 · **메타워터

부경대학교 토목공학과 · *동서대학교 에너지환경공학과

Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

*Doosan Co. · **Metawater Co. · ***Department of Civil Engineering, Pukyong National University

****Department of Energy&Environmental Engineering, Dongseo University

(2012년 8월 13일 접수, 2013년 11월 19일 채택)

Abstract : The application of ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes has been increased for drinking water purification. The advantages of UF/MF membrane process compared to conventional treatment processes are stable operation under varying feed water quality, smaller construction area, and automatic operation. Most membrane treatment plants are designed with polymeric membranes. Recently, some studies suggested that the process of treating surface water with ceramic membranes is competitive to the application of polymeric membranes. Higher water flux, less frequent cleaning, and much longer lifetime are the advantages of ceramic membrane comparing to polymeric membrane. Therefore, this research focused on the application of ceramic MF membrane pilot plant at the slow sand filtration plant. The ceramic membrane pilot plant has three trains that used raw water and sand filtered water as a feed water, respectively. For optimizing the pilot plant process, the coagulation with PACl coagulant was used as a pretreatment of ceramic membrane process. In addition, CEB (Chemical Enhanced Backwash) process using H₂SO₄ and NaOCl was used for 1.5 days, respectively. The experimental results showed that applying the optimum coagulant dose before membrane filtration showed enhancing membrane fluxes for both raw water and sand filtered water. Also, when using raw water as a feed of membrane, minimum fouling rate was 2.173 kPa/cycle with 25 mg/L of PACl and when using sand filtered water, the minimum fouling rate was 0.301 kPa/cycle with 5 mg/L of PACl.

Key Words : Ceramic Membrane, Microfiltration, Membrane Fouling, Coagulation, Slow Sand Filtration

요약 : 최근 음용수를 위한 UF, MF 막의 적용이 증가하고 있다. UF/MF 막은 재래식 수처리 공정에 비하여 원수 수질 변화에도 안정적인 운전이 가능하고 부지 면적이 작으며 자동화 운전이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 현재 대부분의 UF/MF 막 시설은 고분자 막을 사용하고 있다. 최근 세라믹 막은 고분자막에 비하여 경쟁력이 있다고 알려지고 있다. 세라믹 막은 높은 투과유량과 약품세정 빈도가 작으며 막의 수명 또한 길어 최근 적용 사례가 증가하고 있다. 따라서 본 연구는 MF 세라믹 막 pilot plant를 완속모래여과 정수장에 적용하였다. 본 연구에 사용된 세라믹 Pilot plant는 3개의 계열이 있으며, 각 계열별로 원수와 모래 여과수를 막의 유입수로 각각 사용하였다. 또한 세라믹 막 공정의 최적화를 위하여 전처리 응집공정으로서 PACl 응집제를 사용하였다. 그리고 화학세정(Chemical Enhanced Backwashing, CEB)은 황산 (500 mg/L)과 차아염소산 (200 mg/L)을 1.5일에 1번씩 모든 계열에 주입하여 이루어졌다. 본 연구 결과 세라믹 막 공정의 전처리 응집공정에서 최적의 응집제 사용은 막의 유입수로 원수와 모래 여과수에 대한 막의 flux를 크게 증가시켰다. 또한 본 연구에서 사용된 최적 응집제 주입량에서 차압상승률은 원수(25 mg/L)의 경우 2.173 kPa/cycle이며, 모래 여과수(5 mg/L)의 경우 0.301 kPa/cycle으로 나타났다.

주제어 : 세라믹 막, 정밀여과, 막 오염, 응집, 완속모래여과

1. 서론

최근 UF (Ultrafiltration)와 MF (Microfiltration) 같은 저압력, 고투과 막여과 공정은 가장 전망 있는 정수 공정으로 고려되어 많은 관련 연구가 진행되어 왔다. 막공정 기술을 이용한 높은 수질의 수돗물 생산은 전통적인 수 처리 기술의 좋은 대체 방안으로서 많은 정수장에 새로이 설치되거나 기존 정수설비를 부분적으로 대체해 오고 있다.¹⁾ 현재 가동되고 있는 UF/MF 막 공정에는 고분자 유기막이 주로 사용되고 있다. 이는 유기막의 보편화로 가격 경쟁에 있어서 무기막에 비해 월등히 유리하고, 제조가 더 쉬우며 오랫동안 다

양하게 적용되어 왔기 때문이다. 그러나 세라믹 막은 특히 고온, 극한 화학약품을 사용하는 환경에서의 공정에 적합하다.²⁾ 이 때문에 세라믹 막은 석유화학, 전기 산업, 가스 분리 뿐만 아니라 식품, 음료, 생명공학과 제약계 등 다양한 분야에서 많이 적용시키고 있다. 최근 들어 수 처리 분야에서는 유기막 보다 생산단가가 높음에도 불구하고, 높은 막 투과율과 기계적, 화학적, 열적 충격에 대한 높은 저항력 등 많은 장점을 가진 무기막, 특히 세라믹 막에 대한 관심이 높아지면서 수 처리 부문에서 그 적용 범위가 커지고 있으며 이에 대한 연구 결과도 증가하는 추세이다. 세라믹 막은 일반 유기막 보다 초기투자 비용이 크지만, 높은 투과 성능과 막

† Corresponding author E-mail: kangls@pknu.ac.kr Tel: 051-629-6527 Fax: 051-629-6523

의 긴 수명 그리고 다년간의 낮은 운전비용으로 높은 투자비용을 상쇄할 수 있다.^{3,4)} 국내에서도 무기막에 대한 연구들이 일부 진행 중이지만 아직까지 정수 처리 분야에서의 세라믹 막에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

현재 우리나라 정수장 약 600여개 중 완속여과를 사용하고 있는 정수장은 약 200여개가 있는데, 그 중 부산의 B 정수장은 약 8000 m³/day 규모의 완속여과 정수장이다.⁵⁾ 완속여과는 응집공정과 역세척 공정이 없는 등 운전이 간단하지만, 일시적인 고탁도나 조류의 대량 유입 시 여과 장애 및 각종 수질 변화에 취약점이 있다.⁶⁾ 따라서 본 연구에서는 완속여과 공정의 대체를 검토하고 있는 B 정수장에 막여과 공정으로서 세라믹 막의 적용성을 검토하고자 하였다. 특히 본 연구에서는 세라믹 막 공정의 도입 시 기존의 완속여과공정의 전면 대체 또는 기존 완속여과 공정의 개선이라는 2가지 조건의 전제하에 막의 유입수로 상수원수와 완속 모래여과수를 각각 적용하여 비교 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 세라믹 막 유입수의 성상

본 실험에 사용된 세라믹 막 유입수는 부산의 B 정수장의 상수원수로 사용되고 있는 경남 양산시 소재 법기수원지의 원수와 B 정수장의 완속여과 시설의 여과수를 각각 사용하였다. Table 1은 실험에 사용된 2가지 종류의 막 유입수 수질 특성을 나타내고 있다. 법기수원지의 원수는 부산시 대부

Table 1. Water quality of B water treatment plant

	Turbidity (NTU)	UV254 (cm ⁻¹)	DOC (mg/L)	Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	pH
Raw water	2.5-4.5	0.031-0.055	1.9-2.5	8-10	7.2-6.5
Sand filtered water	0.15-0.25	0.016-0.018	0.58-0.62	8-10	6.8-6.4

분의 정수장 상수원수인 낙동강 지표수에 비해 탁도와 DOC가 낮고, 알칼리도와 경도가 특히 낮은 특징을 가지고 있다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 회분식 세라믹 막 장치

본 실험에서는 세라믹 MF 막 pilot plant의 운전조건을 선정하기 위하여 먼저 lab scale의 회분식 세라믹 막 실험을 수행하였다. 회분식 세라믹 막(Metawater社, Japan)은 전량 여과(dead-end filtration) 방식으로 Fig. 1에 실험 장치를 나타내었다. 응집처리한 원수와 완속여과 처리수를 8 L 용량의 저류조에 넣은 후, 질소가스를 이용하여 일정한 투과압력으로 세라믹 막 여과를 실시하였다. Lab scale 장치는 정압 방식으로 운전을 하였으며 적용압력은 세라믹 막의 투과성을 고려하여 0.3 bar로 고정하여 실험하였다. 막 여과에 사용된 세라믹 막의 공경은 0.1 μm로서 상세한 막의 특성은 Table 2에 나타내었다.

실험을 위하여 막의 초기 투과 flux는 초순수를 이용하여 약 30분 정도의 여과를 통하여 flux를 안정화시킨 후, 다음 10분에서의 순수 flux 값을 사용하였다. 막 투과 flux는 전자저울을 이용하여 투과수의 무게를 측정하여 부피로 환산하였다. 시료 수에 대한 막 여과 실험은 전자저울의 한계측정치(6 kg)를 고려하여 5 L를 투과하는 시점까지 운전하였다. 막의 세정은 1회 실험 실시 후 화학적 세정을 실시하였다. CEB는 순수로 막을 세정 한 후 0.1 N H₂SO₄ 용액에 3시간 동안

Table 2. Specification of ceramic membrane module

Classification	Batch type	Pilot type
Manufacturer	Metawater, Japan	
Configuration	Dead end, inside out	
Nominal pore size	0.1 μm	
Diameter	0.03 m	
Channels per module	55	
Length	0.1 m	1 m
Module area	0.043 m ²	0.43 m ²

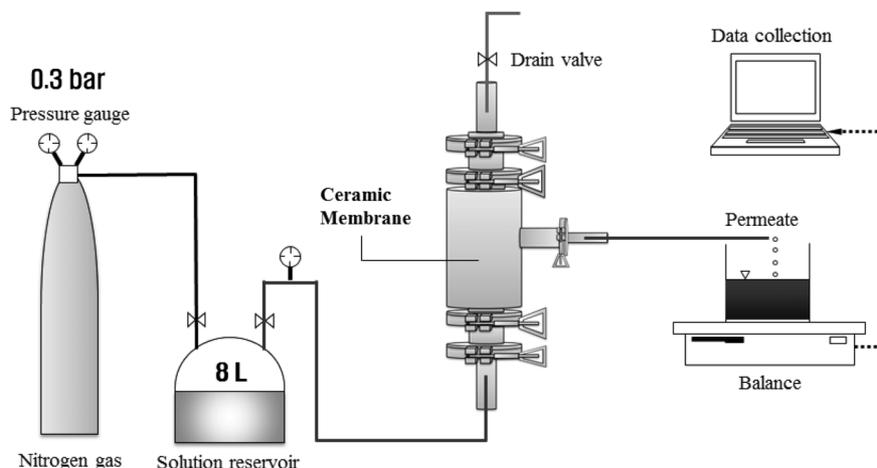


Fig. 1. Flow diagram of the lab-scale ceramic membrane filtration unit.

침지시킨 후 꺼내어 순수로 막을 세척하고 차아염소산(300 mg/L)용액에 3시간 동안 침지시켜 주었다. 세정 후 막은 순수에 보관하거나 건조 보관하였다.

2.2.2. Pilot plant 장치

본 실험에 사용된 pilot plant는 부산의 B 완속 여과 정수장에 설치하여 운전하였고, 사용한 세라믹 MF 막여과 장치의 pilot plant는 Fig. 2에 나타내었다. 또한 앞선 lab scale 회분식 세라믹 막 실험을 통해 나타난 응집제 최적 주입범위를 바탕으로 pilot plant 실험을 진행하였다.

Pilot plant 실험에 쓰인 세라믹 막의 특성은 Table 2에 나타내었으며, 막 여과 장치는 3개의 계열로 되어 있으며 전량 여과와 inside-out 정유량 방식으로 운전하였다. 막 장치 중 2개 계열(A, B)은 원수, 1개 계열(C)은 모래 여과수를 유입수로 각각 사용하였다. 막 여과장치 1계열 당 처리용량은 약 1 m³/day/train 이었다. 막 세정의 경우 180분 여과 후 막 여과 처리수를 사용하여 역세척(backwash)을 실시하고, CEB의 경우 500 mg/L H₂SO₄와 200 mg/L NaOCl을 각각 사용하

여 1.5일에 한번 씩 유지세정을 실시하였다. 막여과 공정과 전처리로서 응집공정은 급속(150 rpm) 혼화와 완속 혼합(50 rpm) 공정을 갖춘 응집조를 사용하였으며 응집제는 10.9% PACl을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 회분식 세라믹 막 실험

세라믹 MF 막 공정의 전처리 공정으로 응집공정을 적용했을 때 응집제 주입량에 따른 막의 투과 flux 변화를 살펴 보기 위해 다양한 응집제 주입량(0.01 mM~0.06 mM as Al)에서의 원수와 모래 여과수의 flux 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 응집제 주입량 0.01 mM은 10.9% PACl로 5 mg/L에 해당된다. 여기서 flux는 단위시간당 막 면적당 투과 수량을 나타낸 것이고, specific flux는 단위 압력당 flux를 나타낸 것으로서 순수 flux (J₀)를 기준으로 하여 J/J₀를 나타내었다. 여기서 J는 t시간의 막 여과 경과 후의 flux이다. Fig. 3에서

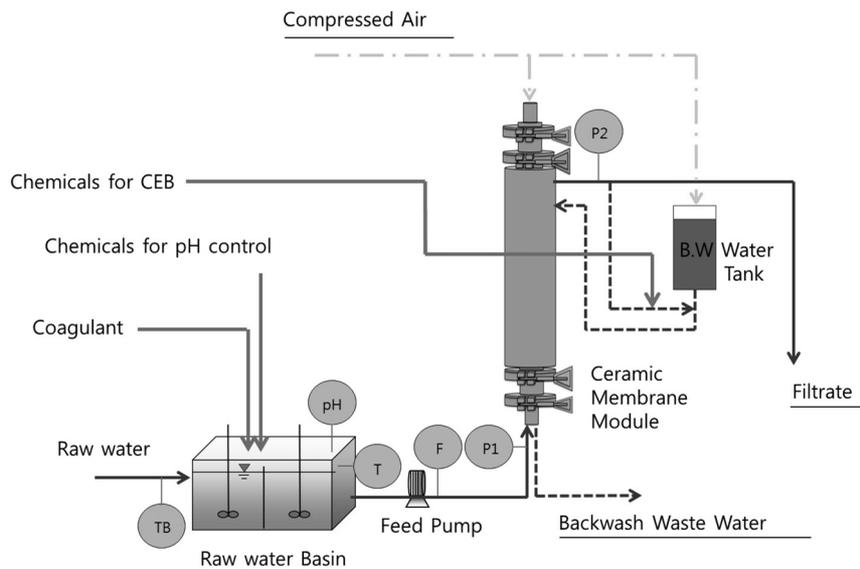


Fig. 2. Flow diagram of one train of the membrane filtration pilot plant.

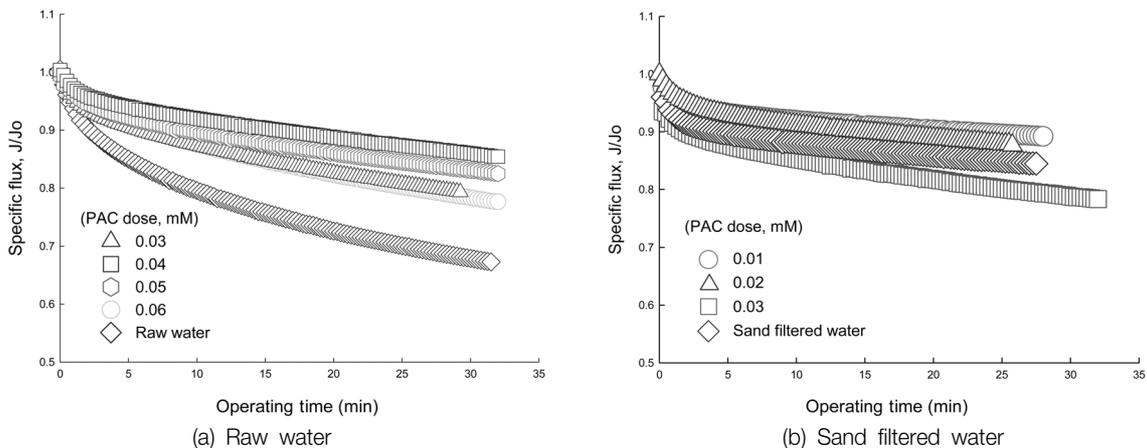


Fig. 3. Comparison of specific flux under various coagulant doses (lab-scale membrane).

나타난 바와 같이 응집 전처리 공정을 거치지 않은 원수의 flux 감소율이 가장 크게 나타났으며, 응집 전처리에 의하여 flux가 크게 개선되는 것으로 나타났다. 또한 모래 여과수를 막 유입수로 사용할 경우에도 응집 전처리에 의하여 flux가 개선이 되었으나 원수의 경우에 비하여 flux 개선 정도가 다소 작은 것으로 나타났다. Lahoussineturcaud⁷⁾는 막여과 공정의 전처리로 응집제를 주입했을 때 막여과 단독공정보다 막 오염이 완화되는 경향을 보인다고 하였다. 이는 막 세공에 부착할 수 있는 용존 유기물질의 입자화와 형성된 플록(floc)에 의한 cake층의 생성으로 발생하는 비저항의 감소에 의한 것으로 보고하였다. 최적 응집제 주입량 선정에 있어서 원수의 경우 0.04 mM (20 mg/L), 모래 여과수의 경우 0.01 mM (5 mg/L)에서 가장 높은 flux를 보였다. 즉, 최적 응집제 주입량 보다 작거나 많은 응집제 주입량에서는 막의 flux가 감소하는 것으로 나타났다. 왕⁸⁾의 연구 결과에 의하면 본 연구와 동일한 원수를 사용하여 UF 유기막을 사용하였으며, 응집제 주입량이 적정 주입량보다 작거나 많을 때 UF막의 flux의 증감 경향이 본 연구 결과와 유사하게 나타났다.

3.2. Pilot plant 실험

Pilot scale 세라믹 막 실험에서는 원수와 모래 여과수의 응집제 주입량 변화와 정유량 여과방식에 따른 막간 차압(Transmembrane pressure, TMP)을 사용하여 실험 결과를 나타내었다. Pilot plant의 막여과 공정 중 역세척은 3시간에 한 번씩 실시하며 이를 1 cycle로 정하고 실험을 진행하였다. 응집제 주입량의 변화에 따른 운전 기간 동안의 TMP 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타난 운전기간 동안의 TMP 변화는 1분 단위로 기록된 TMP 값을 연결한 그래프이며, 운전기간 동안 응집제 주입량을 원수의 경우 20 mg/L~35 mg/L, 모래 여과수의 경우 5 mg/L~20 mg/L의 범위에서 변화시켰다. Fig. 4의 TMP 변화 곡선에 나타난 바와 같이 세라믹 막의 TMP는 응집제 주입량의 변화에 따라 민감하게 변화하였다. 따라서 응집 전처리의 효과는 막의 fouling에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 Fig. 4에서 나타난 운전시간에 따른 TMP 변화 값

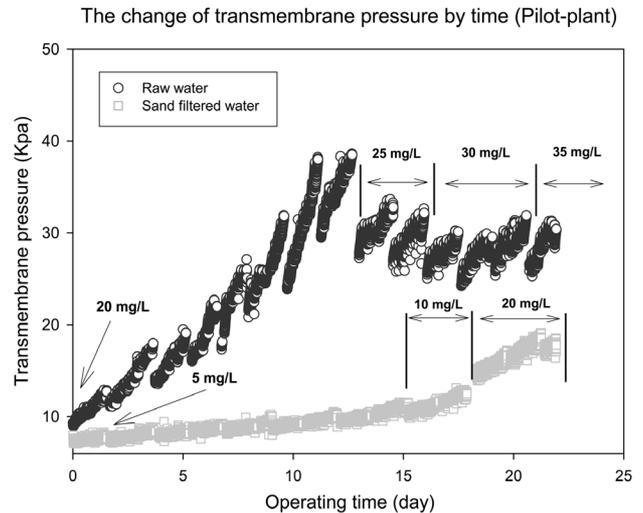
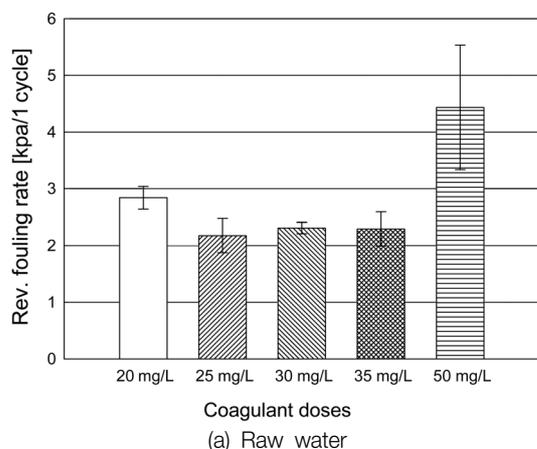


Fig. 4. Changes in transmembrane pressure under various coagulant doses.

을 이용하여 세라믹 막의 가역적 fouling 값을 계산하여 나타내었다. 여기서 CEB까지의 주기는 1.5일이며 1.5일의 기간 동안 총 12번의 역세척이 진행되었다. 가역적 막 fouling rate는 역세척 전후의 차압 차이를 1 cycle로 나눈 값을 의미하며 총 12번의 역세척 동안 얻을 수 있는 가역적 막 fouling rate를 모두 합산하여 평균한 값을 실험 자료로 사용하였다.⁹⁾ 막 유입수로 원수를 사용한 세라믹 막 계열의 경우 25 mg/L의 응집제 주입량에서 최소 fouling rate인 2.173 kPa/cycle을 나타내었다. 모래 여과수의 경우 5 mg/L의 응집제 주입량에서 0.301 kPa/cycle의 fouling rate를 나타내었다. 본 실험 결과 원수와 모래여과수 모두 응집제 주입량이 증가할수록 fouling rate는 증가하는 경향을 보였다. 이는 응집반응에 사용되지 않은 잔류성 알루미늄이 막의 fouling을 일으키는 원인 물질로 작용하였기 때문인 것으로 판단된다.¹⁰⁾

3.3. 화학세정(CEB) 유·무에 따른 막간차압 변화

세라믹 막을 운전 시 CEB의 영향을 살펴보기 위하여 1.5일에 1번씩 실시하는 CEB 공정의 유·무에 따른 막간차압

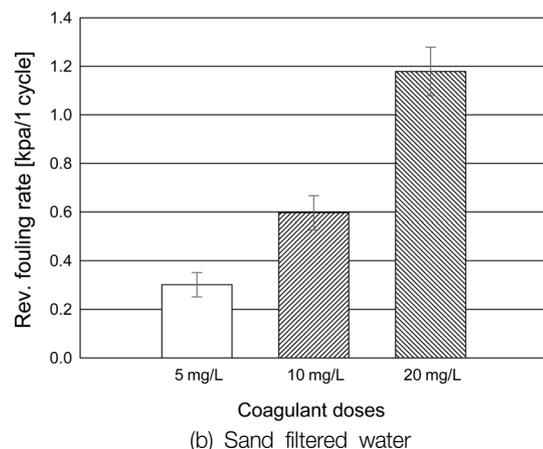


Fig. 5. Effect of coagulant dosage on reversible fouling rate for MF ceramic membrane.

의 변화를 비교하였다. Pilot plant에서 막의 유입수로 원수를 사용한 A, B계열에서 A계열은 CEB 공정을 첨가하고 B계열은 CEB 공정 없이 막여과를 진행하였다. 또한 모래 여과수를 막의 유입수로 사용한 C계열은 우수한 수질과 적은 응집제 투입량을 고려하여 CEB 공정 없이 운전을 하였다. 앞서 최적투입량으로 결정한 25 mg/L의 PACl를 A, B 계열에 적용하였으며, 모래 여과수는 5 mg/L PACl를 C계열에 사용하였다. 각 계열별 CEB 유·무에 따른 TMP의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 원수의 탁도가 3.0 NTU에서 25 NTU로 급격히 증가하였을 때 CEB 공정을 적용한 A계열은 급격한 차압상승 시 CEB를 통한 높은 차압 회복률을 보였지만, CEB 공정이 적용되지 않은 B계열의 경우 고탁도로 인하여 차압이 급격히 상승하였으며 약 4일 후에는 차압이 200 kPa까지 도달하였다. 막 유입수로 모래 여과수를 사용한 경우(C계열)에는 완속모래여과 공정을 통해 일정한 수질을 얻기 때문에 고탁도의 유입에 따른 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 또한 원수와 모래 여과수 모두 역세척 이후 차압 회복률이 낮기 때문에 CEB 공정을 A, B, C 계열 모두에 적용시켜야 할 것이라 판단된다.

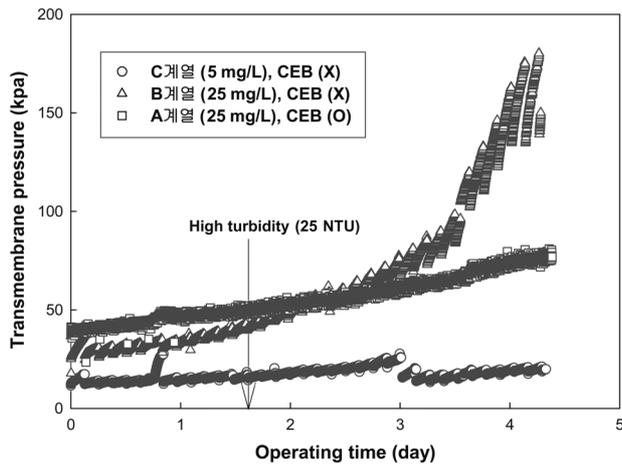


Fig. 6. Effect of CEB process on the changes in transmembrane pressure.

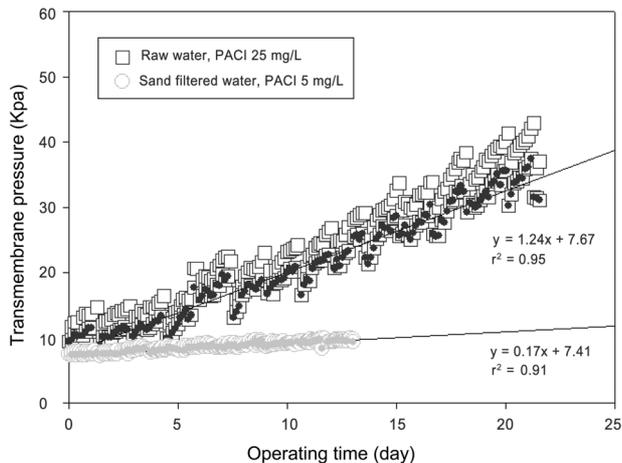


Fig. 7. Comparison of fouling rates for raw water and sand filtered water as influent of the MF ceramic membrane.

3.4. 원수와 모래여과수의 차압 상승률 비교

Fig. 7은 앞서 실험한 pilot plant 최적 응집제 투입량 조건인 원수 25 mg/L와 모래여과수 5 mg/L를 사용하여 세라믹 막의 정치세정(Clean in place, CIP)까지의 주기를 산정한 결과이다. 본 실험에서는 막 제조사의 권고에 따라 세라믹 막의 정치세정을 위한 막의 한계차압은 100 kPa로 정하였다. 이는 막간차압이 높으면 높을수록 세라믹 막 내의 fouling 물질들의 압밀도가 증가하여 물리세정, 화학세정, 정치세정공정을 진행함에 있어 fouling 물질의 제거 효율이 감소하는 것을 방지하기 위함이다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 실험 결과를 이용하여 선형 회귀분석을 실시한 결과 막의 유입 원수의 경우 $y = 1.24x + 7.67$ 의 식을 구할 수 있었고, 유입 모래여과수의 경우는 $y = 0.17x + 7.41$ 의 식을 구할 수 있었다. 여기서 y는 한계차압, x는 막의 정치세정까지의 도달기간을 나타내고 있다. 실험에서 구해진 회귀식을 사용할 경우, 원수는 정치세정까지의 도달기간이 72일, 모래여과수는 544일로 나타나 막 유입수로 모래여과수를 사용할 경우 원수에 비해 약 7배 더 긴 막의 정치세정 도달일수를 구할 수 있었다.

4. 결론

본 연구는 기존의 완속모래여과 공정에 세라믹 MF 막여과 공정의 적용성을 검토하기 위하여 1.0 m³/day/train 규모의 세라믹 막 pilot plant를 운전하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 회분식 세라믹 막 장치의 경우 응집제 최적 투입량은 원수와 모래 여과수 각각 20 mg/L PACl (0.04 mM as Al), 5 mg/L PACl (0.01 mM as Al)로 나타났다. 또한 pilot plant의 경우 응집제 최적 투입량은 원수와 모래 여과수 각각 25 mg/L, 5 mg/L로 나타났다.
- 2) 원수의 경우 25 mg/L에서 최소 fouling rate인 2.173 kPa/cycle을 나타내었다. 모래 여과수의 경우 5 mg/L에서 0.301 kPa/cycle의 fouling rate를 가지며 응집제 투입량이 증가할수록 fouling rate는 증가하는 경향을 보였다.
- 3) B 정수장의 상수원수와 모래여과수를 사용하여 pilot plant의 세라믹 막여과를 운전할 경우 역세척 공정만으로는 막간차압의 높은 회복률을 기대하기 어렵기 때문에 역세척 공정 외에 CEB 공정이 적용되어야 할 것으로 판단된다.
- 4) 세라믹 막의 유입수로 상수원수를 사용할 때보다 모래여과수를 사용할 경우 막간 차압의 상승률이 약 7배 차이가 나타났으며, 이에 따라 모래여과 유입수를 사용할 경우 막의 정치세정까지의 도달기간이 약 7배 긴 것으로 나타났다.

KSEE

참고문헌

1. Cabassud, C., Anselme, C., Bersillon, J. L. and Aptel, P.,

- “Ultrafiltration as a nonpolluting alternative to traditional clarification in water treatment,” *Filtrat. Sep.*, **28**(3), 194~198(1991).
2. Niina, L., “Development of a ceramic membrane filtration equipment and its applicability for different wastewaters,” Lappeenranta University of Technology, Finland, pp. 1~126 (2002).
 3. Garmash, E. P., Kryuchkov, Y. N. and Pavlikov, V. N., “Ceramic membranes for ultra and microfiltration,” *Glass Ceramics.*, **52**(6), 150~152(1995).
 4. Meyn, T. and Leiknes, T. O., “Comparison of optional process configurations and operating conditions for ceramic membrane MF coupled with coagulation/flocculation pretreatment for the removal of NOM in drinking water production,” *Water Supply, Res. Technol. Aqua.*, **59**(2), 81~91(2010).
 5. Water Management Information System, <http://www.wamis.go.kr>(2013).
 6. Joslin, W. R., “Slow Sand Filtration: A Case Study in the Adoption and Diffusion of a New Technology,” *Water Works Assoc., J. New England*, pp. 294~303(1997).
 7. Lahoussineturcaud, V., Weisner, M. R., Bottero, J. Y. and Mallevalle, J., “Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water,” *Am. Water Works Ass.*, **82**(12), 76~81 (1990).
 8. Wang, S. H., “Application of UF membrane to slow sand filtration process,” Master's Thesis, Pukyong National University, Korea(2008).
 9. Meyn, T., Altmann, J. and Leiknes, T. O., “Direct surface water treatment with coagulation/ceramic microfiltration Minimization of flocculation pretreatment,” *Desalination Water Treatment*(2010).
 10. Wiesner, M. R., Clark, M. M. and Mallevalle, J., “Membrane Filtration of Coagulated Suspensions,” *J. Environ. Eng., ASCE*, **115**, 20~40(1989).