

## Y 정수장 세라믹막 여과공정 최적 운영인자 평가

유 상 준·안 효 원·박 성 한·임 재 림\*·홍 성 철\*\*·이 병 인\*\*,<sup>†</sup>

K-water 경남부산지역본부, \*K-water 연구원, \*\*부산대학교 바이오환경에너지학과  
(2014년 4월 9일 접수, 2014년 4월 21일 수정, 2014년 5월 29일 채택)

### The Study on Optimum Operation Conditions of Ceramic MF Membrane Process in Y Water Treatment Plant

Sang-Jun You, Hyo-won Ahn, Sung-Han Park, Jae-Lim Lim\*, Sung-Chul Hong\*\*, and Pyong-In Yi\*\*,<sup>†</sup>

Gyeongnam-Busan Regional Division, K-water, Changwon 641-180, Korea

\*Water Research Center, K-water Institute, Daejeon 305-730, Korea

\*\*Department of Bioenvironmental Energy, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

(Received April 9, 2014, Revised April 21, 2014, Accepted May 29, 2014)

**요 약:** 본 연구는 국내 최초로 도입된 Y 정수장의 세라믹막 고도정수처리를 위한 최적 운영 인자를 도출하기 위하여 수행되었다. 경제성과 수질조건을 만족하면서도 세라믹막 여과성능을 지속·유지할 수 있는 최적 운영조건을 도출한 결과, Y 정수장의 평상시 수질 조건에서 막역세척으로 인한 배출수 발생량을 최소화시키면서도 막여과성능을 유지할 수 있는 최적 여과지속시간(역세척 주기)은 시설용량(16,000 m<sup>3</sup>/일) 기준 시 4.0시간으로 조사되었다. 또한 화학세척(CIP)에 따른 막차압 회복력을 조사한 결과, 구연산을 이용한 산세정을 통하여 철, 망간, 알루미늄 등의 막 파울링을 일으키는 무기오염물질은 제거되지만 막 회복률은 낮았다. 반면 차아염소산나트륨을 사용한 알칼리 세정을 통해서 막 운영 초기 막차압으로 회복되는 것으로 나타났다. 막차압을 발생시키는 파울링 주요 원인물질은 친수성 고분자 유기오염물인 polysaccharides로 조사되었으며, 화학세척(CIP) 시 막성능 회복률은 세척약품 온도에 의한 영향이 매우 크며, 온도가 높을수록 막성능 회복률이 향상되는 것으로 조사되었다.

**Abstract:** This study was performed to discover the optimum operation conditions for the advanced water treatment using the ceramic membrane, introduced the first in the nation at the Y water treatment plant (WTP). The result of investigation to find the optimum operation conditions which can continue preserving the filtration performance as well as satisfying both the economics and the water quality is as follows. In the ordinary water quality condition of the Y WTP, the optimum filtration time(the backwash period), which can minimize the production of backwash waste and preserve the membrane performance was examined to be 4.0 hours on basis of institution capacity (16,000 m<sup>3</sup>/day). Examining the recovery rate of TMP from the chemical cleaning (CIP) discovered that the inorganic contaminants, which cause membrane fouling, such as iron, manganese, aluminum, were removed through the acidic cleaning using citric acid, whereas the membrane recovery rate was found to be low. But, on the other hand, the TMP was recovered to the initial value from the alkali cleaning using the NaOCl. Therefore, the main contaminant causing the fouling was determined to be hydrophilic organic compound(biopolymer). The membrane recovery rate is highly influenced by the temperature of the cleaning chemical. That is, the rate increased with increasing temperature.

**Keywords:** Ceramic membrane, TMP, CIP, CEB, filtration time

#### 1. 서 론

막여과 공정은 기존 여과에 비해 처리의 안전성, 공정의 콤팩트, 자동화의 용이성 등으로 많은 장점이 있으나, 기존공정에 비해 상대적으로 높은 초기투자비와 운영 및 유지관리 비용이 막여과 공정 도입의 가장 큰 걸림돌로

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: watec@pusan.ac.kr)

**Table 1.** Raw Water Qualities of Y Water Treatment Plant

Parameter	Raw Waters		
	Average	Maximum	Mimumum
pH	7.2	7.7	6.6
Temperature (°C)	20.8	32	8
Turbidity (NTU)	6.4	18.8	2.9
COD (mg/L)	3.8	4.4	3.2
DOC (mg/L)	2.10	2.79	1.40
UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0.0525	0.0673	0.0404
SUVA (L/mg · m)	2.7	3.5	1.7
Mn (mg/L)	0.046	0.100	0.012
Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	26.7	16.0	41.0

작용하고 있다. 최근 막생산 원가의 감소 등으로 초기 투자비는 낮아졌으나, 에너지와 정수약품 및 화학약품 등 막 운영 및 유지관리 비용은 여전히 높은 편이다.

막여과 유속(Flux)은 막여과 설비의 초기 설치비용, 운영비용 및 설치공간을 결정하는 가장 중요한 인자이며, 막차압(TMP) 변동에 따라 민감하게 변한다[1]. 막 유입측과 유출측의 압력차를 나타내는 막 차압(TMP)은 막시설 운영의 중요한 지표이다. 막여과가 진행됨에 따라 막에 축적된 부착물에 의해 막 세공 막힘 현상(파울링)이 발생되어, 여과성능이 감소하게 되며 막 차압은 증가된다[2].

따라서 파울링에 의해 감소된 여과성능을 회복하기 위해 일정 여과 후 주기적으로 역세척을 실시한다. 역세척이란 파울링이 발생된 막을 여과 반대 방향으로 물을 통과시켜 막표면을 씻어내는 물리적인 세척 과정이다. 따라서 원수 수질에 따라 역세척 간격을 적절히 조정하면 막여과성능을 유지할 수 있으나, 지나치게 잦은 역세척은 막 회수율을 저하시킬 뿐 아니라, 막 배출수 처리공정 부하를 가중시켜 정상적인 배출수 처리시설 운영을 어렵게 만든다.

따라서, 막여과 공정에서 막오염을 방지시켜 막차압이 상승되지 않게 하기 위한 방안으로 막여과 전처리로 막오염 물질을 효율적으로 제어하는 방법과, 역세척 공정으로 막에 축적된 막오염 물질을 제거하는 하는 방법을 사용한다. 먼저 막여과 전처리로는 막여과 저항을 감소시켜 차압증가율을 감소시키고, 처리 수질을 향상시키기 위해 응집공정이 일반적으로 도입된다. 즉 응집

을 정밀여과 공정 전 단계로 도입 시 플록의 크기가 증가하여 막 표면에 쌓이는 케이크층의 여과저항을 감소시킬 수 있고, 비가역적 오염물질인 용존 유기물을 플록 안에 고정화시킬 수 있어, 유기물에 의한 막오염을 감소시켜 막투과 속도를 증가시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다[3-6]. 하지만 NOM이나 철·망간과 같은 용존성 물질이 막 공극 내부에서 산화 석출되어 부착된 경우에는 물리세척만으로는 제거가 안 되기 때문에 막 차압을 상승시키는 요인이 된다[7,8]. 약품세척은 바로 이와 같이 물리세척으로 제거가 힘든 오염물질을 막으로부터 제거하기 위하여 수행된다.

약품세척으로 사용되는 약품은 크게 산, 알칼리, 산화제, 계면활성제 등이 있으며, 산은 다시 유기산과 무기산으로 나뉘어진다. 무기산은 철, 망간, 알루미늄, 실리카 등의 금속과 경도성분 제거를 목적으로 하는 반면, 유기산은 환원능력이 뛰어나므로, 3, 4가의 철, 망간을 2가 이온으로 만들어 제거할 수 있으며 무기산 이상으로 세정효과가 높다. 하지만 약품단가가 비싸고 COD 값이 높아 폐액처리가 어려운 단점이 있다. 알칼리제나 산화제는 미생물 켈층 및 휴민질과 같은 유기물 제거에 효과적인 것으로 알려졌다[9].

거제시 연초면에 위치한 Y 정수장(시설용량 : 16천 m<sup>3</sup>/일)은 국내 최초로 수돗물 생산공정에 세라믹막여과 고도정수시스템을 도입하였으며 2013년 2월부터 일 평균 14천 m<sup>3</sup>의 수돗물을 거제시 옥포 지역에 공급하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 막여과 운영비용을 최소화하면서도 세라믹막 여과성능을 지속·유지할 수 있는 최적 운영인자를 도출하기 위하여 수행되었다. 즉, 역세척으로 인한 배출수 발생량을 최소화시키면서도 막여과성능을 유지할 수 있는 최적 역세척 주기와 약품세척에 따른 막차압 변화 특성을 조사하여 최적의 약품세척 운영조건을 구하고자 하였다. 또한, CIP 시행에 따른 막 성능 회복률을 조사함으로써, Y 정수장의 최적 CIP 방법과 주기를 도출하고자 하였다.

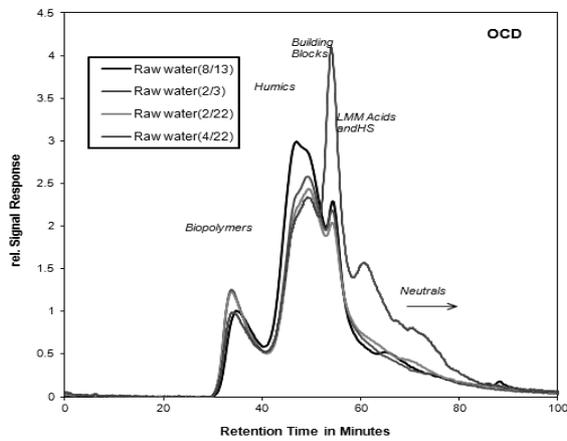
## 2. 재료 및 연구방법

### 2.1. 원수 특성 및 세라믹막

2013년도 2월에서 11월까지 Y 정수장 원수 수질 항목별 특성은 Table 1과 같으며, 연평균 COD 농도는 3.8 mg/L로 상수원수 II등급 수질을 나타내고 있다.

**Table 2.** NOM Characterization of Raw Water by LC-OCD

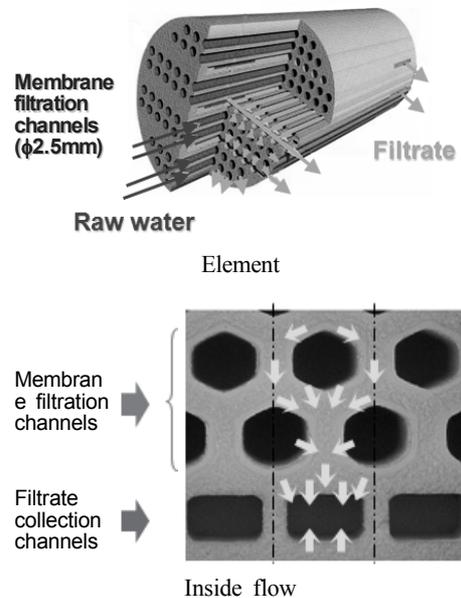
Category	Approx. Molecular Weights/mol :											
	>>20,000					~1000		300-500		<350		<350
	TOC (total OC)	DOC (dissol ved)	POC (particul)	HOC (hydro phob)	CDOC (hydro phil)	Bio-Poly mers	Humic Subst. (HS)			Building blocks	Neutrals	acids
	ppb-C	ppb-C	ppb-C	ppb-C	ppb-C	ppb-C	ppb-C	L/(mg*m)	g/mol	ppb-C	ppb-C	ppb-C
2009/08/13	2173	2138	35	123	2015	258	886	5.00	705	427	438	6
2010/02/03	2042	2033	8	1	2032	344	753	2.50	685	493	442	0
2010/02/22	2231	2218	13	359	1859	311	629	3.86	685	428	491	0
2010/04/22	2743	2691	52	258	2432	258	639	3.62	695	484	895	157
Aver.	2297	2270	27	185	2085	293	727	3.7	693	458	567	41
Ratio (%)	-	-	-	8	92	14	35	-	-	22	27	2



**Fig. 1.** LC-OCD chromatogram of NOM of raw water.

2009년~2010년도 4차례에 걸쳐 Y 정수장 원수에 대한 NOM 특성을 분석한 결과는 Table 2 및 Fig. 1과 같다. 자연수중의 용존유기물은 물에 대한 친화도에 따라 친수성물질과 소수성물질로 구분하는데, Y 정수장 원수 NOM 특성 분석결과 소독부산물 전구물질로 알려진 소수성물질인 휴믹물질(Humics)이 35%를 차지하고 있으며 친수성물질이 65%이며, 친수성물질 중 조류와 박테리아 등 미생물로 인해 기인하는 Polysaccharides 성분이 14%로 매우 높은 것으로 조사되었다.

Y 정수장에 설치된 세라믹막은 일본 METAWATER 사의 공경 0.1 μm의 정밀여과막으로, 총 4계열 320 element로 구성되어 있으며, 전량여과방식으로 운전된다. 막 flux는 1.5~2 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·일로 운영되며, 4~5시간 여과 후 물-공기 병행 역세척을 실시한다. 막형태는 내압 단일체형(Monolith)으로 막 공급수는 막여과 채널로 공급



**Fig. 2.** Water path of ceramic membrane element in a module.

되며, Fig. 2와 같이 채널 내부벽에 구성되어 있는 분리층에 의하여 여과가 이루어진 후 여과된 물은 집수셀을 통하여 빠져나간다.

세라믹막의 화학적 특성은 친수성이며 유기막에 비해 98% 이상의 높은 회수율을 가지는 장점을 가지고 있다. 또한 Fig. 3의 사진과 같이 저항이 적은 큰 공극을 가지고 있는 견고한 지지층을 기반으로 중간층 및 가장 작은 세공을 가지는 표면층을 포함한 총 3개층 구성된 비대칭 구조 특성으로 인해, 여과 플럭스가 2.0, 4.0 m/일로 유기막에 비해 2~3배 이상으로 높다.

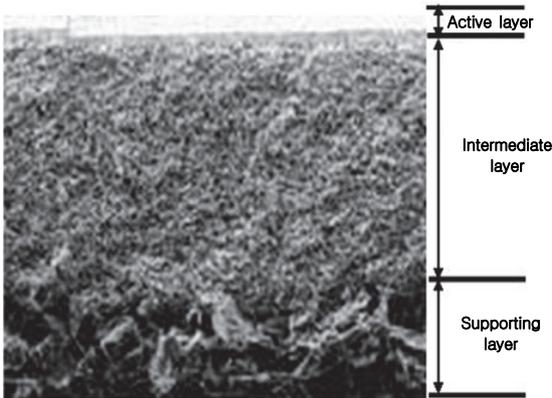


Fig. 3. SEM image of ceramic membrane.

2.2. 연구 방법

2.2.1. 막여과지속시간에 따른 막 차압 변화 조사

세라믹막은 국내 최초로 도입된 시설로서 운영 경험이 전무한 상태였으며, 실제 수돗물 공급에 차질이 없는 범위 내에서 운영해야 하므로 정수장 실공정에서의 계절별 원수특성에 적합한 최적 막여과지속시간을 도출하기 위한 조사방법은 소규모의 과일롯 플랜트와 달리 운영인자 변화에 상당히 제한적이며 위험부담이 많았다. 따라서 운영 초기에는 막제조사(Metawater)에서 보장한 막여과지속시간인 2시간으로 설정하였다. 이후 15일에서 30일 간격으로 막여과지속시간을 30분 또는 1시간 간격으로 점차 증가시켜가면서, 여과지속시간에 따른 막차압(Trans-membrane Pressure, TMP) 변화와 물리역세척 및 유지세척(CEB) 이후 막차압 변화를 보정차압을 이용하여 구하였다. 막여과 전처리 공정은 원수 수질변화에 따라 오존 또는 차아염소산나트륨을 0.8 ~ 2.5 mg/L의 범위에서 주입하였으며, 응집제(A-PAC : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10%)는 수질에 따라 2.0, 2.5 mg/L(as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로 차등 주입하였다.

정유량여과에서 보정차압이란 온도 25°C에서의 막차압을 의미하나, 이 방법은 여과유속을 반영하지 않고 막간차압만을 가지고 계산한 방법으로 여과유속이 감소하여 막간차압이 감소할 경우 보정차압 계산에 심각한 오류를 나타낼 수 있다. 또한 여과지속시간에 따른 정확한 막차압 데이터 도출을 위해서는 막여과유속을 일정하게 유지하여야 하나, 실공정에서는 계절별 및 시간대별로 수돗물 사용량에 따라 생산량을 조절해야 하며, 역세척 또는 CEB 공정 운영 중에는 타계열의 여과

속도 상승 등 잦은 Flux 변화가 발생될 수밖에 없다. 따라서 이번 연구에서는 막여과속도(Flux)에 따른 막차압 영향을 보정하고자, 보정차압을 다음의 식 (1)을 이용하여 25°C를 기준으로 보정할 뿐 아니라, 여과유속을 설계 Flux (2.5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · d)로 환산하여 막차압(TMP)을 보정하여 산출하였다.

$$\text{보정 TMP}(25^\circ\text{C}) = \text{TMP} \times N_{25} / N_T$$

(여과유속 2.5m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · d로 보정) (1)

여기서 N : 온도보정 또는 점성보정계수

$$= \frac{1}{0.00010343 \times X^2 + 0.0174737 \times X + 0.49851788}$$

X : 수온(°C)

2.2.2. 약품세척(유지, 회복)에 따른 세라믹막 여과성능 회복률

Y 정수장에서 시행하는 약품세척은 유지세척(CHEMICAL ENHANCED BACKWASH, CEB)과 화학세척(CLEAN IN PLACE, CIP)으로 구분할 수 있다. 유지세척은 평상시에 물리 역세척으로 제거가 어려운 오염물질에 의한 막차압 상승을 미연에 방지하고, 역세척 효율을 제고하기 위해 1주 3회 이상 수행하며, 세척약품으로는 무기산인 황산과 산화제인 차아염소산나트륨을 사용한다. CIP는 CEB를 실시하여도 TMP가 회복되지 않고 TMP가 1.5 kgf/cm<sup>2</sup> 까지 증가할 경우 시행하며, 막여과 운영 조건에 따라 1년에 1, 2회 실시한다. CIP 순서는 알칼리 세척시 높은 pH로 인하여 금속이온이 침전물 형태로 전환되어 막에 축적되는 것을 막기 위하여 1단계 산 세척(구연산 1%) 후에 2단계로 알칼리 세척(0.3% 차아염소산나트륨)을 실시한다.

수돗물을 공급하고 있는 실공정에서 CEB 효과를 분석하기 위하여, CEB 전후의 막차압 변화를 조사하여 여과성능 회복률을 평가하였다. 세척 약품으로는 막에 부착된 철, 망간, 알루미늄 제거에 효과적인 황산(3,000 mg/L)과 미생물 겔층 및 휴민질과 같은 유기물 제거에 효과적인 차아염소산나트륨(200 mg/L)을 사용하였으며, 계절별 원수 수질변화에 따른 최적 CEB 조건을 도출하고자, 약품별로 CEB 주기를 변화시키면서 막차압 회복률 변화를 조사하였다. CEB의 효과에 영향을 미치

**Table 3.** Variations of TMP According to Filter Run Time (2013.02.15~06.15)

Filter run time		TMP (kPa)	Normalized TMP (kPa)	Average operation flux (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · d)
2.5 h	Maximum	0.319	0.412	1.3 (2/15~3/20)
	Minimum	0.050	0.065	
	Average	0.148	0.192	
3.0 h	Maximum	0.222	0.275	1.4 (3/21~4/10)
	Minimum	0.050	0.062	
	Average	0.122	0.150	
3.5 h	Maximum	0.225	0.278	1.5 (4/11~4/30)
	Minimum	0.050	0.062	
	Average	0.118	0.145	
4.0 h	Maximum	0.292	0.399	1.5 (5/1~5/14)
	Minimum	0.050	0.050	
	Average	0.123	0.139	
5.0 h	Maximum	0.533	0.663	1.6 (5/15~6/9)
	Minimum	0.050	0.051	
	Average	0.143	0.176	
6.0 h (Train 3, 4)	Maximum	0.612	0.704	1.7 (6/10~6/15)
	Minimum	0.061	0.068	
	Average	0.192	0.241	

※ Normalized TMP (at 25°C and flux 2.5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · d)

는 조건은 약품 종류와 농도 및 반응시간이다. 하지만 약품 농도에 따른 효과분석은 배출수 처리공정 등 다른 공정에 문제점을 야기할 위험성이 높아 실공정에서 적용이 곤란하여 설계 시 제시된 농도를 사용하였다.

또한, Y 정수장 세라믹막 차압이 운영 10개월이 넘어서면서 CEB를 실시하여도 막차압 회복률이 낮아지고, 운영 중 막차압(TMP)이 화학세척을 실시해야 하는 조건인 1.5 kgf/cm<sup>2</sup>까지 증가됨에 따라, CIP 조건에 따른 막성능 회복률을 조사하였다.

보정여과유속은 다음의 식 (1)과 같이 약품세척 완료 후 여과유량, 막차압, 수온을 고려하여 구하였으며, 약품세척 회복률은 다음의 식 (2)와 같이 보정여과유속을 초기 운전 보정여과유속과 비교하여 계산하였다.

보정여과유속(25°C)

$$= \text{여과유속} \times \frac{1\text{kgf/cm}^2}{\text{막차압(TMP)}} \times \text{온도보정계수} \quad (1)$$

$$\text{성능회복율} = \frac{\text{세정후보정여과유속}}{\text{초기 운전보정여과유속}} \times 100 \quad (2)$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 막여과지속시간에 따른 막 차압 변화 조사

2013년도 2월부터 6월까지 5개월 동안 막여과지속시간 증가에 따른 보정차압 변화를 조사한 결과는 Table 3 및 Fig. 4와 같다. 막 제조사(Metawater)에서 보장한 여과시간인 2시간을 기준으로 20일에서 30일 간격으로 30분 또는 1시간씩 최대 6시간까지 증가시켜 운영한 결과, 4시간까지는 유량 변화(1.5~3.0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · d)에도 막차압의 큰 상승 없이 0.15~0.30 kgf/cm<sup>2</sup> 범위 내에서 안정적으로 유지되었다. 여과시간을 5시간으로 증가시켜 운영한 이후부터 막차압이 서서히 상승되면서 유량 변화에 따른 차압 변동이 발생하기 시작하였다. 그러나 막여과지속시간을 5시간으로 증가시켜 운영 시에도 보정차압(온도 25°C, 여과유속 2.5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · d)을 조사한 결과, 여과시간 종료시점에는 차압이 상승하였으나, 주기적인 유지세척(CEB)을 통하여 차압이 여과초기 값으로 회복되어 점진적인 막차압 증가는 없는 것으로 조사되었다.

그러나, 막여과지속시간을 6시간으로 증가시켜 운영한 이후부터는 여과차압 상승 뿐 아니라, 유지세척(CEB) 후

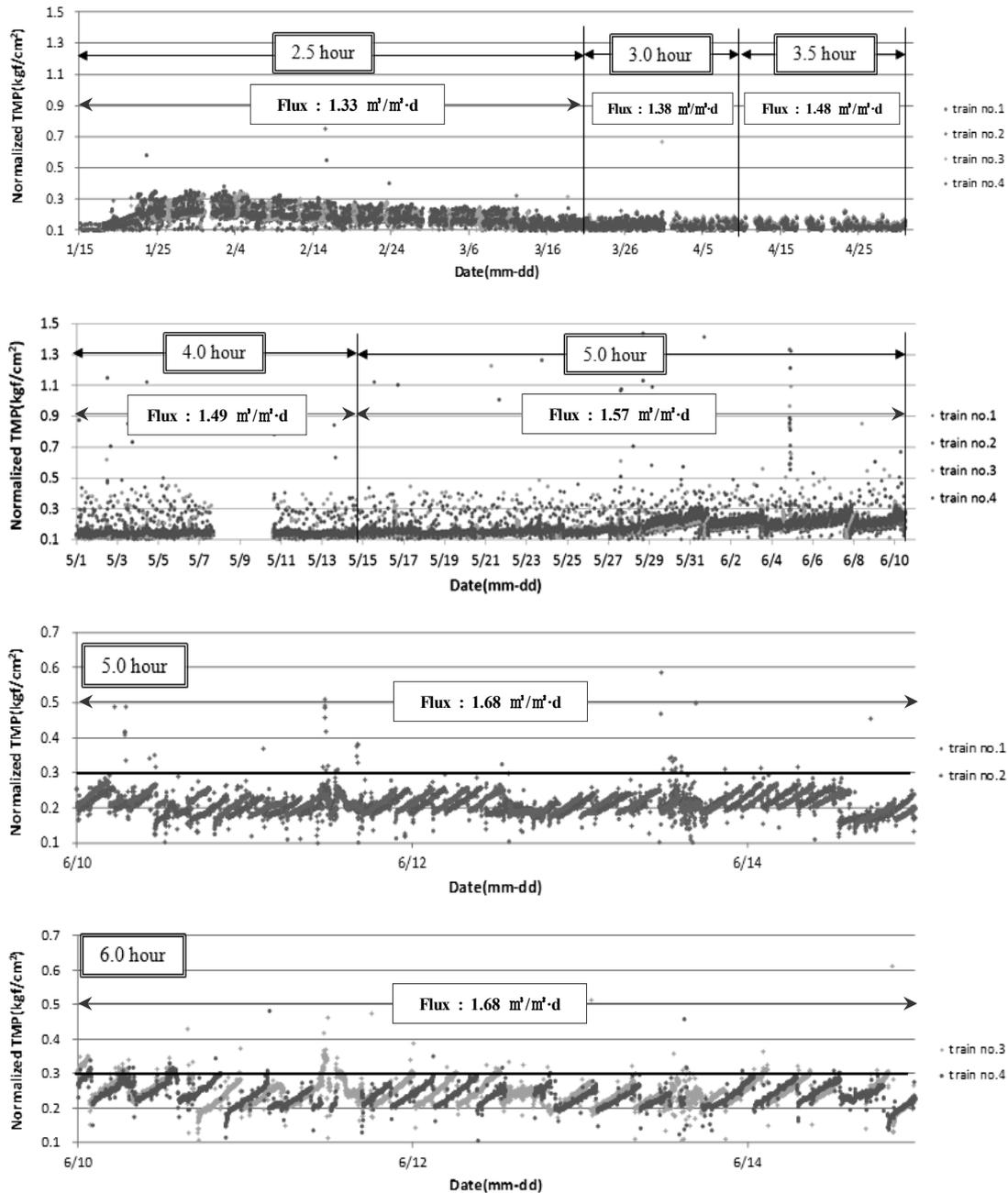


Fig. 4. Variations of Normalized TMP according to filter run time.

에도 차압이 완전하게 회복되지 않아 점진적인 차압 증가가 발생하는 것으로 조사되었다. 따라서 평상시 수질 조건하에서는 역세척으로 인한 배출수 발생량을 최소화시키면서 막여과성능을 유지할 수 있는 최적 여과지속시간(역세척 주기)은 5시간인 것으로 조사되었다.

그러나, 조사기간(2013. 5.15~6.15)의 평균 여과유속은 1.6 m³/m²·d로 설계 여과유속(2.5 m³/m²·d) 대

비 약 65% 수준으로 운영되었으며, 여과유속이 증가될수록 막차압은 증가되며 여과지속시간은 감소된다. 따라서 실공정 운영에서 수돗물 일생산량에 따른 여과 운영 속도를 반영하여 최적 막여과지속시간을 보정하여 구한 결과, Y 정수장 시설용량(16,000 m³/일) 생산 기준 시(2.0 m³/m²·d) 여과지속시간은 4.0시간으로 나타났다.

**Table 4.** pH of Membrane Modules in Sulfuric Acid CEB

Module NO.	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	1.76	1.82	1.82	1.78	1.76	1.74	1.69	1.71

**Table 5.** CEB Conditions

Parameter	Concentration (mg/L)	reaction time (min)	CEB cycle (times/week)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,000	15	2~3
NaOCl	200	15	1~3

### 3.2. 약품세척(유지, 화학)에 따른 세라믹막 여과성능 회복률

#### 3.2.1. CEB 조건에 따른 차압 변화

Y 정수장의 평상시 응집제(A-PAC) 주입량은 2.0~2.5 mg/L(as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로 댐저수지를 상수원으로 사용하는 타 정수장과 비교 시 상대적으로 과량으로 주입되고 있어, 응집 미반응 잔류 알루미늄에 의한 막오염이 발생될 수 있다. Gabelich 등(2005)은 Alum을 활용하는 응집/혼화 전처리 공정이 적용된 NF/RO막 시설에서 수화되지 않은 잔류 알루미늄 및 알루미늄 실리케이트에 의한 막여과 성능 저하가 발생된다고 보고하였다[10]. 하지만 MF막에서의 잔류 알루미늄에 의한 막오염은 보고된 바가 적으며, 수중에 존재하는 알루미늄은 주위 pH에 따라 단분자성, 고분자성 및 침전물성 등 각각 상이한 형태로 수화가 가능하므로 실공정에서 알루미늄에 의한 막오염 발생정도 파악이 필요하다. 또한 연중 원수중 조류 농도가 높게 검출되고 있어, 미생물 슬라임(Biopolymer)에 의한 막오염 발생도 우려된다[11,12].

세라믹막 제조업체(일본 Metawater사)의 제안에 따르면 알루미늄 성분의 막오염 물질을 효율적으로 제거하기 위해서는 산을 이용한 유지세척(CEB) 용액의 pH가 2 정도이어야 한다. 실험실 또는 이론적으로 pH 2를 맞추기 위한 황산 주입농도는 900 mg/L이나, 실공정에서는 회석 및 반응에 의한 소모를 고려하여 모든 막 모듈 내의 pH를 2 이하로 안정적으로 유지하기 위하여 훨씬 높은 농도인 황산 3,000 mg/L을 주입한 후 모듈별로 pH를 측정한 결과 모듈별로 다소 차이가 있으나, 모든 모듈이 pH 1.8 이하인 것으로 확인되었다(Table 4).

5월 중순 이후 물리 역세척은 5시간 간격으로 실시하였으며, CEB는 황산 3,000 mg/L로 주 2회, 차아염소산

나트륨 200 mg/L로 주 1회 실시하였다. 그럼에도 불구하고 세라믹막 제조업체에서 제시한 CIP 도래 주기인 6개월이 지난 7월 이후에도 운영 막차압은 크게 증가되지는 않는 것으로 나타나 막 전처리 조건 및 CEB 운영이 제대로 이루어진다면, 주 3회만 황산 및 차아염소산 나트륨 CEB가 진행되더라도 6개월 이상 세라믹막 여과성능은 유지할 수 있는 것으로 조사되었다.

7월 이후 하절기 수돗물 수요량 증가로 인해 막 Flux가 증가됨에 따라 막차압이 증가되었으나, 7월 1일부터 8월 26일까지는 여과지속시간에 따라 막차압은 증가되어도 CEB 이후 여과초기 값으로 회복되는 것으로 나타났다. 하지만 9월 이후 원수 중 조류 개체수가 3배 이상 증가(최대 9,486개/mL, 평균 8,829개/mL)하기 시작하면서, CEB 회복률이 저하되어 차압이 서서히 상승하는 것으로 나타났다. 이는 조류개체수 증가로 인해 콜로이드성 유기물 및 미생물의 상호작용 등에 의해 결합된 고분자 유기물질인 polysaccharides 성분이 증가됨에 따라 막 파울링이 발생되어 막차압이 증가된 것으로 판단된다[13]. Alazmi도 polysaccharides와 단백질과 같은 고분자 화합물의 경우 막 오염을 더 많이 유발시키며 이들 물질이 혼합되어 존재할 경우 막 오염이 더욱 증가한다고 하였다[14].

따라서 조류 개체수 증가에 따른 막차압 증가를 막기 위하여 물리역세척 주기를 기존 5시간에서 4시간으로 줄여 운영하였으며, 최적 CEB 운영조건 도출을 위해 Table 5와 같이 CEB 반응시간 및 빈도 증가에 따른 막차압 회복 효과를 분석하였다. 2013년 7월부터 11월까지 CEB에 따른 막계열별 보정차압 변화를 조사한 결과는 Fig. 5와 같다.

우선 약품 침지시간을 기존 15분에서 30분으로 증가시켜 막차압 회복률을 조사한 결과, 침지시간 15분 이상에서는 침지시간 증가에 따른 효과가 크지 않은 것으로 나타났다. 따라서 막오염의 주요 원인으로 판단되는

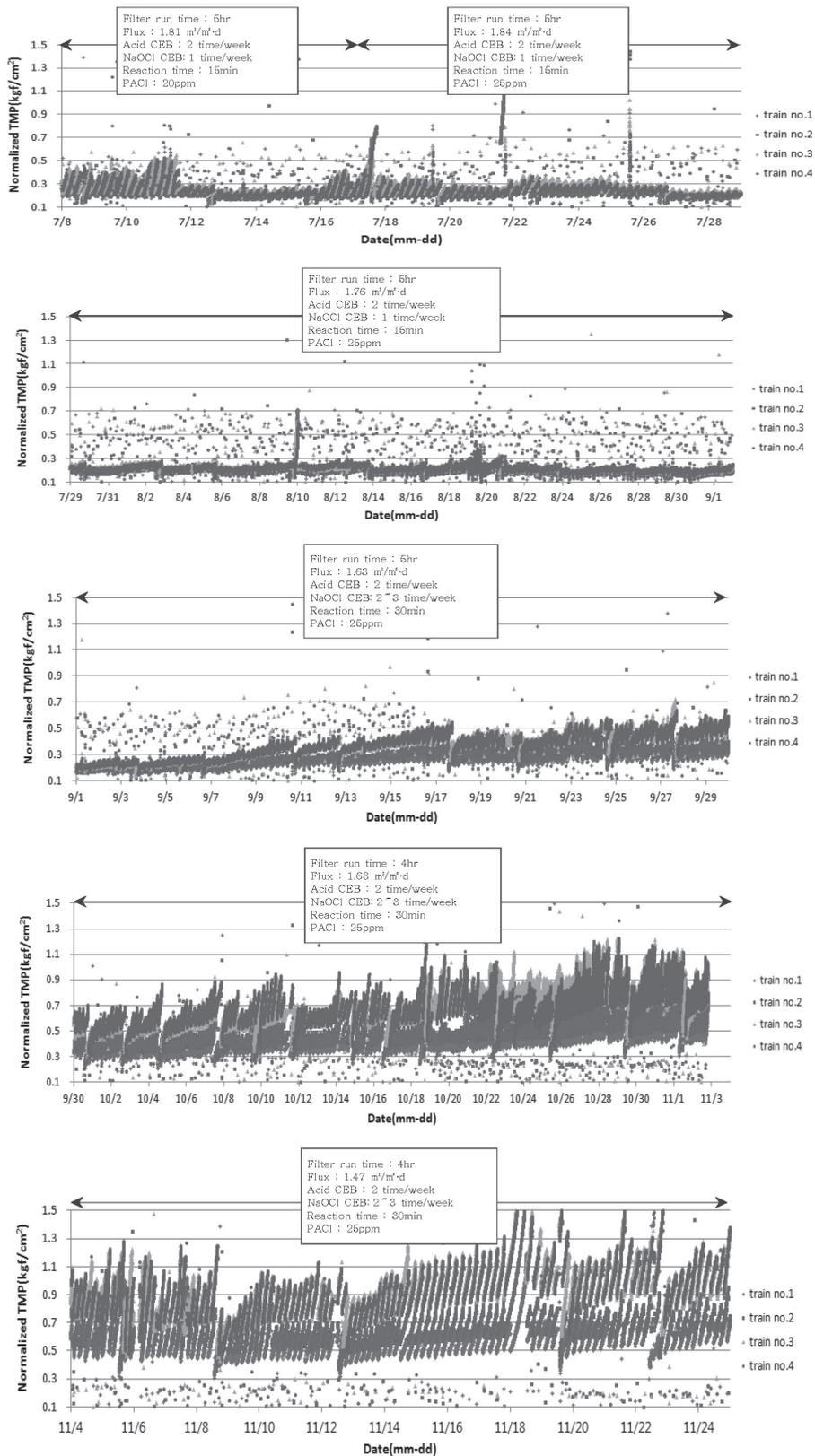


Fig. 5. Variations of Normalized TMP according to CEB conditions.

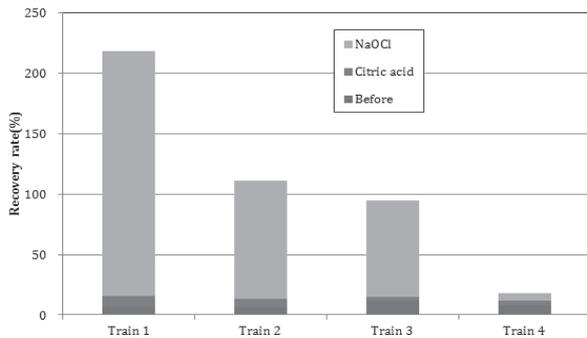


Fig. 6. Flux recovery by CIP.

조류를 제거하기 위해 차아염소산나트륨 CEB 횟수를 기존 주 1회에서 주 2회로 증가시켜 운영한 결과, 차압 증가율이 다소 감소되었다. 그러나 CEB 횟수를 증가시킬수록 차압증가율은 감소되나 막차압이 초기값으로 회복되지 않는 것으로 조사되었다. 특히 막여과 시설을 운영한지 9개월이 지난 2013년 10월 이후에는 황산 CEB를 2회/주 및 차아염소산나트륨 CEB를 2~3회/주 실시하여도 전체적인 차압은 지속적으로 증가되었으며, CEB 실시후에도 보정 막차압이  $0.3 \text{ kgf/cm}^2$  이하로 회복이 되지 않는 것으로 나타났다.

2013년 9월 이후 1, 2계열에 비해 3, 4계열의 막차압 증가율이 높은 것으로 조사되었는데 이는 3, 4계열의 경우 최적여과시간 선정 테스트를 위해 6월 10일부터 6월 15일까지 여과지속시간을 6시간으로 과도하게 운전함에 따라, 막파울링이 발생하였을 가능성이 있다. 또한 1, 2계열의 경우 원수 중 조류개체수 증가와 더불어 막차압이 상승하기 시작한 9월초에 3, 4계열에 비해 먼저 차아염소산나트륨 CEB 횟수를 늘려 운영하였기 때문에 polysaccharides에 의한 막파울링이 감소되어 차압상승률이 상대적으로 낮은 것으로 판단된다. 따라서 하절기 조류 농도 상승시에는 차아염소산나트륨 CEB 횟수를 증가시켜 운영함이 막차압 관리에 효과적이라 판단되며, 향후 조류 농도 상승 초기 차아염소산나트륨 CEB 강화에 따른 효과분석을 수행할 계획이다.

결론적으로 CEB를 수행 시 역세척으로 제거되지 않는 비가역적 파울링 물질이 제거되어 차압증가속도를 낮출 수 있으나, 화학세척(CIP)과는 달리 파울링 물질을 완전하게 제거하여 차압을 초기값으로 회복시킬수 없기 때문에 서서히 차압이 증가하는 것으로 조사되었다. 아울러 CEB 실시 후에도 보정 막차압이  $0.3 \text{ kgf/cm}^2$

이하로 회복이 되지 않는 시점부터는 빠른 막차압 증가가 예상되므로 CIP를 실시할 준비를 해야 할 시점인 것으로 판단된다.

### 3.2.2. CIP 조건에 따른 차압 변화

2013년 11월 중순이후 유지세척(CEB)을 실시하여도 막차압 회복률이 낮아지고 운영중 막차압(TMP)이  $1.5 \text{ kgf/cm}^2$ 까지 증가됨에 따라, 막성능 회복을 위해 4계열에 대해 화학세척(CIP)을 실시하였다. 랩 테스트에서는 일반적으로 초기 운전 보정여과유속으로 막제조사에서 제시한 순수여과유속을 사용하지만, 실공정에서는 순수를 사용한 여과가 불가능하므로 정수장 막여과 시설 가동 초기의 보정여과유속을 초기 보정여과유속으로 설정하였다.

세라믹막 CIP 시 1단계 산세척 약품으로는 1% 구연산을, 2단계 알칼리 세척 약품으로는 0.3% 차아염소산나트륨을 사용하였으며[15], 충분한 세척을 위해 약품별 세척시간은 15시간 이상 확보하였다. 또한 화학세척시 화학 반응 효율을 증대시키기 위해 Heater를 이용하여 약품 온도를  $30^\circ\text{C}$  이상 유지시켰으나, 한 계열에 대해서는 화학약품 온도에 따른 막성능 회복률 차이 여부를 파악하기 위하여 가열하지 않고 화학세척을 실시하였다. 세라믹막 4계열에 대해 화학세척(CIP) 단계별로 막성능 회복률을 조사한 결과는 Table 6 및 Fig. 6과 같다.

1단계인 1% 구연산을 이용한 산세척 단계에서 평균 막성능 회복률은 약 8.3%로 조사되었으며 비교적 낮은 회복률을 나타내었다. 하지만 1단계 구연산 세정을 통해 세라믹막에 부착된 알루미늄을 포함한 대부분의 무기오염물들이 제거된 것으로 판단되며, 세정폐액 내 무기오염물질 농도 분석결과는 Table 7과 같다. 특히 세정폐액 중의 망간농도는  $306 \text{ mg/L}$ 로 매우 높은 농도로 검출되었으며, 구연산 세정폐액 중의 망간농도를 폐액량을 곱하여 양으로 환산하면  $4.6 \text{ kg}$ 으로 막 1계열 여과면적이  $2,000 \text{ m}^2$ 임을 고려할 때, 막여과 면적( $\text{m}^2$ )당  $2.3 \text{ g}$ 의 망간이 산화 흡착되어 막 파울링을 일으킨 것으로 조사되었다. 반면에 세정폐액 내 우려되었던 알루미늄 농도는  $82 \text{ mg/L}$ 로 높지 않아 잔류 알루미늄에 의한 파울링은 크게 발생되지 않는 것으로 나타났다.

2단계 0.3% 차아염소산나트륨을 사용한 알칼리 세척 결과, 구연산 세정에 비해 무기오염물 제거 효과는 크지 않으나, 막성능 회복률은 4계열로 제외하면 평균 100% 이상으로 구연산 세정에 비해 높은 것으로 매우

**Table 6.** Ceramic Membrane Flux Recovery by CIP Process Step

Parameter	TMP (kg/cm <sup>2</sup> )	Flux (m/d)	Nor. TMP (kg/cm <sup>2</sup> )	Water Tem.	Tem. coef.	Nor. Flux (m/d)	Rec rate (%)	Chemical Tem.	
Before	1.45	1.68	1.24	4.4	1.73	2.01	7.2		
Train 1	Citric acid	0.4	1.11	0.58	8	1.55	4.29	15.5	
	NaOCl	0.03	1.19	0.04	8.3	1.54	60.74	218.6	
Before	1.68	1.68	1.44	4.4	1.73	1.73	6.2		
Train 2	Citric acid	0.51	1.18	0.68	7	1.60	3.70	13.3	30°C
	NaOCl	0.06	1.21	0.08	8.3	1.54	30.95	111.4	
Before	0.87	1.68	0.75	4.4	1.73	3.35	12.1		
Train 3	Citric acid	0.43	1.18	0.61	9	1.51	4.13	14.9	
	NaOCl	0.07	1.20	0.09	8.3	1.54	26.40	95.0	
Before	1.34	1.68	1.15	4.4	1.73	2.17	7.8		
Train 4	Citric acid	0.51	1.10	0.79	10	1.46	3.17	11.4	10°C
	NaOCl	0.35	1.18	0.49	9	1.51	5.06	18.2	

※ The beginning ceramic membrane normalized flux :  $27.78(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d})$

**Table 7.** Concentration of Inorganic Cation in Cleaning Chemicals (Train 1)

Parameter	Concentration (mg/L)	
	1st (Citric acid)	2nd (NaOCl)
Al	82.1	8.8
Mn	306	0.112
Fe	7.8	6.6
Cu	0.09	0.004
Zn	0.16	0.015

조사되어 막차압 상승 원인이 무기물보다 유기물에 의한 파울링 영향이 더 높음을 알 수 있었다. 일반적으로는 원수중 휴믹물질이 NOM (Natural Organic Matters) 이 상당 부분을 차지하고 소수성 유기물질에 의한 막파울링이 발생된다고 알려져 있지만[16-18], Y 정수장 경우에는 원수의 NOM (Natural Organic Matters) 특성을 LC-OCD를 이용하여 분석한 결과, 소수성물질인 휴믹물질(Humics)이 35%, 친수성유기물질이 65%로 나타났다. 특히 조류에서 기인하는 친수성 고분자 유기물질인

Polysaccharides 성분이 14%로 타 상수원에 비해 높아 친수성 유기물질에 의한 막 파울링에 미치는 영향이 더 큰 것으로 추측된다. 이는 UF 공정에서 polysaccharides 물질이 주된 막 오염 유발물질로 작용한다라고 보고한 Amy와 Cho의 연구내용과도 같다[19]. 따라서 친수성 유기오염물질 제거에 효과적인 차아염소산나트륨을 이용한 CIP에 의해 막성능 회복률이 높았던 것으로 판단되며, 이는 차아염소산나트륨이 무기성 또는 소수성 유기오염물질 제거보다는 친수성 유기오염물 제거에는 산 또는 수산화나트륨보다 효과적이라는 Strugholtz의 연구내용과도 일치한다[20].

또한 CIP 시행 시 세척화학약품 온도에 의한 막성능 회복률에 미치는 영향을 파악하기 위하여, 1계열에서 3계열까지는 Heater를 이용하여 온도를 30~35°C로 유지시킨 반면, 4계열 경우 Heating 없이 10°C에서 화학약품 온도를 달리하여 CIP 시행 후 막성능 회복률을 비교하였다. Table 6에서 볼 수 있듯이 화학약품 온도를 30~35°C로 유지시킨 1~3계열의 막성능 회복률은 평균 100% 이상인데 반해, 화학약품 온도가 10°C였던 4계열의 막성능 회복률은 18.2%로 조사되어, CIP 시행

시 세척화학약품 온도가 막성능 회복률에 미치는 영향은 매우 크며, 세척화학약품 온도가 높을수록 막성능 회복률이 증가되는 것으로 조사되었다. 1계열의 경우 CIP에 의한 막성능 회복률이 200% 이상인 것으로 나타났는데, 이는 막제조업체 문의 결과 CIP 직후 여과초기 저압구간(0.03~0.06 kg/cm<sup>2</sup>)에서의 미세한 압력계 오차로 인해 회복률에는 큰 차이가 발생된 것으로 추정된다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 국내 최초로 도입된 세라믹막 고도처리 정수장 운영을 통하여 운영비용을 최소화하면서도 세라믹막 여과성능을 지속·유지할 수 있는 세라믹막 여과공정 최적 운영조건에 대하여 다각도로 연구하였으며 아래과 같이 결론을 도출하였다.

1) 막 전처리공정 운영 시 평상시 수질 조건에서 막역세적으로 인한 배출수 발생량을 최소화시키면서도, 막여과성능을 유지할 수 있는 최적 여과지속시간(역세척 주기)은, Y 정수장 시설용량(16,000 m<sup>3</sup>) 기준 시 최적 여과지속시간은 4.0시간으로 나타났다.

2) 유지세척(CEB)을 통해 역세적으로 제거되지 않는 비가역적 파울링 물질을 제거하여 차압증가속도를 낮출 수 있으나, 화학세척(CIP)과 같이 파울링 물질을 완전하게 제거하여 차압을 초기차압으로 회복할 수 없기 때문에 서서히 차압이 증가하는 것으로 조사되었다. 원수중 조류 개체수 증가 시에는 biofouling에 의한 막차압 상승을 억제하기 위하여 차아염소산나트륨 CEB 횟수를 증가시켜 운영하여야 하며, CEB 실시 후에도 보정 막차압이 0.3 kgf/cm<sup>2</sup> 이하로 회복이 되지 않는 시점부터는 빠른 막차압 증가가 예상되므로 CIP를 실시할 준비를 해야 하는 것으로 나타났다.

3) 막 파울링 발생 원인물질은 원수 수질특성에 따라 달라지며, 일반적으로 소수성 유기물질에 의한 막파울링 더 많이 발생된다고 알려져 있지만, Y 정수장 원수와 같이 연중 조류농도가 높아 polysaccharides 농도가 높은 경우 친수성 유기물질에 의해 막파울링 많이 발생하는 것으로 나타났다.

4) 화학세척(CIP)에 따른 막성능 회복률은 구연산을 사용할 경우 막성능 회복률은 13.7%로 낮은 반면, 무기오염물질 특히 망간이 효과적으로 제거하는 것으로 나타났으며, 차아염소산나트륨을 사용한 경우 유기성 막

오염물질을 효과적으로 제거시킬 수 있는 것으로 나타났다. 또한 화학세척(CIP) 시 화학약품 온도에 따른 막성능 회복률 차이를 조사한 결과, 약품 온도가 막성능 회복률에 미치는 영향이 매우 크며 약품 온도가 높을수록 막성능 회복률이 향상되는 것으로 조사되었다.

#### Reference

1. Y. T. Lee and M. H. Song, "Characteristics of the Concentration Process of *Lactobacillus* Cell Using a Ceramic Membrane", *Membrane Journal*, **14**, 192 (2004).
2. A. Grenier, M. Meireles, P. Aimar, and P. Carvin, "Analysing flux decline in dead-end filtration", *Chem. Eng. Res. des.*, **86**, 1281 (2008).
3. J. H. Kweon, Y. H. Choi, S. H. Lee, and K. H. Ahn, "Coagulation Characteristics of a Natural Water and the Effects on Microfiltration", *Proceedings of the Autumn Co-Conference of the Korean Society on Water Environment and Korean Society of Water and Wastewater*, 41 (2004).
4. K. J. Howe and M. M. Clark, "Coagulation pretreatment for membrane filtration", *AWWARF*, Denver, USA (2002).
5. Kerry J. Howe and Mark M. Clark, "Effect of coagulation pretreatment on membrane filtration performance", *Journal AWWA*, 133 (2006).
6. H. Yonekawa, Y. Tomita, and Y. Watanabe, "Behavior of Micro-particles in Monolith Ceramic Membrane Filtration with Pre-coagulation", *Water Sci. Technol.*, **50**, 317 (2004).
7. 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**, 7 (2009).
8. K. H. Choo, H. B. Lee, and S. J. Choi "Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment", *J. Membr. Sci.*, **267**, 18 (2005).
9. C. Liu, S. Cathien, J. Hayes, T. Caothuy, T.

- Otoyo, and T. Ogawa, "Membrane chemical cleaning: from art to science", *Proc. AWWA Membrane Technology Conference*, San Antonio, USA (2001).
10. C. J. Gabelich, K. P. Ishida, and F. W. Gerringer, "Control of residual aluminum from conventional treatment to improve reverse osmosis performance", *Desalination*, **190**, 147 (2006).
  11. S. T. Kelly and A. L. Zydney, "Mechanisms for BSA fouling during microfiltration", *J. Membr. Sci.*, **107**, 115 (1995).
  12. X. Zheng, M. Ernst, P. M. Huck, and M. Jekel, "Biopolymer fouling in dead-end ultrafiltration of treated domestic wastewater", *Water Res.*, **44**, 5212 (2010).
  13. B. G. Lee, H. J. Son, J. S. Roh, Y. D. Hwang, C. W. Jung, and L. S. Kang, "Effect of Fractionated Organic Matter on Membrane Fouling", *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **27**, 1321 (2005).
  14. R. Alazmi, V. Nassehi, and R. Wakeman, "Calcium cation interactions with polysaccharides and proteins in wastewater UF membrane fouling", *Membrane Technology*, **2010**, 6 (2010).
  15. J. L. Lim, K. H. Lee, Y. J. Lee, and J. Y. Park, "Optimum Chemical Cleaning Conditions for Ceramic Microfiltration Membrane Process" *Membrane Journal*, **22**, 461 (2012).
  16. Y. Bessiere, P. Bacchin, and B. Jefferson, "Dead End Filtration Of Natural Organic Matter: Experimental Evidence of Critical Conditions," *Desalination*, **175**, 29 (2005).
  17. C. W. Jung and H. J. Son, "Effects of Membrane Size and Organic Matter on Membrane Fouling", *J. Korean Soc. of Environ. Eng.*, **28**, 1046 (2006).
  18. K. Katsoufidou, S. G. Yiantsios, and A. J. Karabelas, "An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions: the effect of backwashing on flux recovery", *Desalination*, **220**, 214 (2008).
  19. G. Amy and J. Cho, "Interactions between natural organic matter (NOM) and membranes : rejection and fouling", *Water Sci. Technol.*, **40**, 131 (1999).
  20. S. Strugholtz, K. Sundaramoorthy, S. Panglisch, A. Lerch, A. Brugger, and R. Gimbel, "Evaluation of the performance of different chemicals for cleaning capillary membranes", *Desalination*, **179**, 191 (2005).