



막여과 정수처리공정에서 망간에 의한 막오염 특성 및 화학세정효율 평가

Evaluation of membrane fouling characteristics due to manganese and chemical cleaning efficiency in microfiltration membrane process

강준석·박서경·송지영·정아영·이정준·김한승*

Joon-Seok Kang·Seogyong Park·Jiyong Song·Ahyoung Jeong·Jeong-Jun Lee·Han-Seung Kim*

명지대학교 환경에너지공학과

Department of Environmental Engineering and Energy, Myongji University

ABSTRACT

In water treatment process using microfiltration membranes, manganese is a substance that causes inorganic membrane fouling. As a result of analysis on the operation data taken from I WTP(Water Treatment Plant), it was confirmed that the increase of TMP was very severe during the period of manganese inflow. The membrane fouling fastened the increase of TMP and shortened the service time of filtration or the cleaning cycle. The TMP of the membrane increased to the maximum of 2.13 kgf/cm², but it was recovered to the initial level (0.17 kgf/cm²) by the 1st acid cleaning step. It was obvious that the main membrane fouling contaminants are due to inorganic substances. As a result of the analysis on the chemical waste, the concentrations of aluminum(146-164 mg/L) and manganese(110-126 mg/L) were very high. It is considered that aluminum was due to the residual unreacted during coagulation step as a pretreatment process. And manganese is thought to be due to the adsorption on the membrane surface as an adsorbate in feed water component during filtration step. For the efficient maintenance of the membrane filtration facilities, optimization of chemical concentration and CIP conditions is very important when finding the abnormal level of influent including foulants such as manganese.

Key words: CIP(Clean in place), Manganese, Membrane filtration, Membrane Fouling, Water Treatment Plant

주제어: 화학세정, 망간, 막여과, 막오염, 정수처리장

1. 서 론

정수처리 공정은 주로 현탁물질 제거를 위한 응집·침전·모래여과 공정을 이용한 급속모래여과 공정이 적용되어왔으나 최근에는 수질기준의 강화 및 생활수준의 향상에 따라 고도 정수처리의 도입이 확대되고 있다. 그 중 막 여과법(membrane filtration)은 기존의 급속모래여과 공정을 대신하여 장치의 단순화 및 운전의 자동화, 수질의 고품질화 등의 장점으로 점차 도입이 증가되는

추세이다(Lee et al., 2000). 국내 막여과 정수시설은 2004년 양평군 이동정수장의 도입을 시작으로 2009년 이후 급격하게 정수시설의 용량이 확대되었으며 2017년 기준 총 시설용량 442,080 m³/일(27개소)의 막여과 정수시설이 도입된 것으로 조사되었다(Ministry of Environment, 2014). 음용수 생산을 위한 막여과 공정의 도입에서 고려되어야 하는 가장 큰 부분은 제거대상물질의 제거율을 높이면서 분리막의 오염을 줄여 생산성을 증가시키는 것이다. 그러나 수중에 존재하는 입자상 물질과 용존 유기물이 막표면에 침적하여 물의 흐름을

Received 7 November 2017, revised 27 November 2017, accepted 28 November 2017

*Corresponding author: Han-Seung Kim (E-mail: kimhs210@mju.ac.kr)

pp. 481-490
pp. 491-499
pp. 501-510
pp. 511-519
pp. 521-527
pp. 529-537
pp. 539-549
pp. 551-566
pp. 567-575
pp. 577-586
pp. 587-597
pp. 599-609
pp. 611-618
pp. 619-628

방해함으로써 운전압력이 높아지거나 여과지속시간이 짧아지는 막오염 현상이 발생하게 된다(Lee et al., 2004). 막오염은 수중에 포함된 유기물 및 무기물, 미생물 등에 의해 발생하며 주요 막오염 원인 물질 규명을 통해 최적 운전조건을 도출하는 것이 중요하다. 무기물질 중 막오염을 일으키는 주요 원인 물질 중 하나인 망간은 수중에 존재하는 2가 이온일 때는 색을 띠지 않는 용존 상태로 존재하나, 자연적으로 혹은 정수 과정에서 산화되어 MnO₂를 형성하게 되면 주로 흑색의 색도를 갖게 된다(Kwak et al., 2016; Jung et al., 2001). 또한 맛·냄새를 유발하거나 산화 망간에 의한 관로의 막힘 현상 문제를 야기하기도 한다(Reveendran et al., 2001). 수중에 포함된 철과 망간은 염소소독 및 기타 산화반응이 일어나면서 NOM물질과 반응해 콜로이드성 입자를 형성하게 되며 막 표면에 착색되어 직접적인 막오염을 일으키는 막오염 원인물질로 작용하게 된다(Oh, 2007; Chang et al., 1998; Lee et al., 2002; Al-Malack and Anderson, 1996). 철과 망간은 용존상태로 안정적으로 존재하는 한 문제는 없으나, 수산화제2철 또는 수산화망간 등의 산화물 형태로 존재할 경우 불용성 콜로이드나 슬라임 상태로 변하게 되며 이때 막 표면에 침착하여 막여과 수량을 현저하게 감소시키는 것으로 알려져 있다(Lee, 2006). Kim et al.(2006)의 연구에 의하면 망간에 의해 오염된 막 표면은 흑색으로 착색이 되었으며 EPMA 분석 결과, 막의 내표면과 외표면에 망간이 집중적으로 부착된 것을 확인하였다. 이는 용해성 망간이 막여과 처리수에 존재하여 물리세척에 사용되는 차아염소산나트륨(NaOCl)에 의해 용해성 망간이 막의 내부면에서 석출하여 막의 내/외부에 막오염이 발생된 것으로 확인되었다. 따라서 망간에 오염된 분리막은 일반적인 물리세척 공정으로 막표면에서 제거가 되지 않기 때문에 약품을 이용한 세정을 수행해야 하는 문제점도 발생한다(Raffaele et al., 2001).

본 연구에서는 2014년 막여과 고도정수시설을 도입하여 현재까지 운영중인 I 정수장의 막간차압(Transmembrane Pressure, TMP)과 막여과 유속(Membrane Flux) 자료, 유입수질 자료 등의 분석을 통해 유입원수에 포함된 막오염 물질이 막여과 시설의 운영효율에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 발생된 막오염으로 저하된 막여과 시설의 효율을 회복하기 위해 수행한 관리세정(Cheical enhanced backwash) 및 약품세정(Clean in Place, CIP) 결과 검토를 통해 주요 막오염 원인 물질의 규명과 효율적인 유지관리 방안을 제시하고자 한다.

2. Methods

2.1. 시설현황

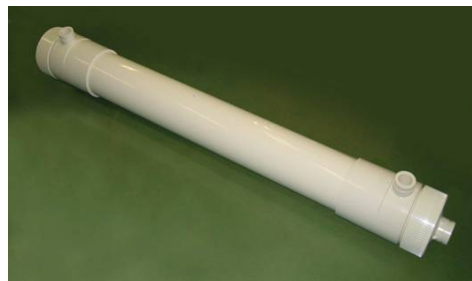
I 정수장은 모래여과 공정을 기본 여과공정으로 적용하여 운영되었으나 2014년 안정적 수질확보를 통한 장래 수질기준 강화에 대한 대비를 위해 기존 설치된 모래여과 시설에 비해 컴팩트한 시설의 구축을 위해 막여과 시설을 신설하였다. 막여과 시설의 설비는 Fig.1에 나타낸 바와 같이 기존 응집/침전 공정을 거친 침전수가 막여과로 유입되고 기존 모래여과 공정은 비상시를 대비하여 병행 운영되고 있다. I 정수장의 막여과 시설의 용량은 7,000 m³/일이며 총 3계열로 구성되어 있다. 계열당 막모듈 수는 26모듈, 총 78개의 모듈로 구성되어 있으며 운전조건은 3계열 운전시(평상시)

Table 1. Operating condition of I WTP

Operating cycle	Filled(40sec) → Filtration(35min) → Backwashing(40sec) → Drain(50sec)	
Membrane Flux	1.4 m ³ /m ² ·d(Max 2.0 m ³ /m ² ·d)	
Module	78 Modules(3 Unit × 26 Module)	
Mode	Filtration	Dead-end
	Type	Pressured

Table 2. Characteristics of MF membrane installed in I WTP

Manufacturer	Toray
Model	HFU-2020
Membrane Type	MF
Operation Type	Pressured
Module size	∅216mm × 2160mm
Materials	PVDF
Pore size / MWCO	0.01 μm
Effective Surface Area (m ²)	72 m ²
pH Range	2~12
Max. Pressure (kgf/cm ²)	1.5~2 kgf/cm ²



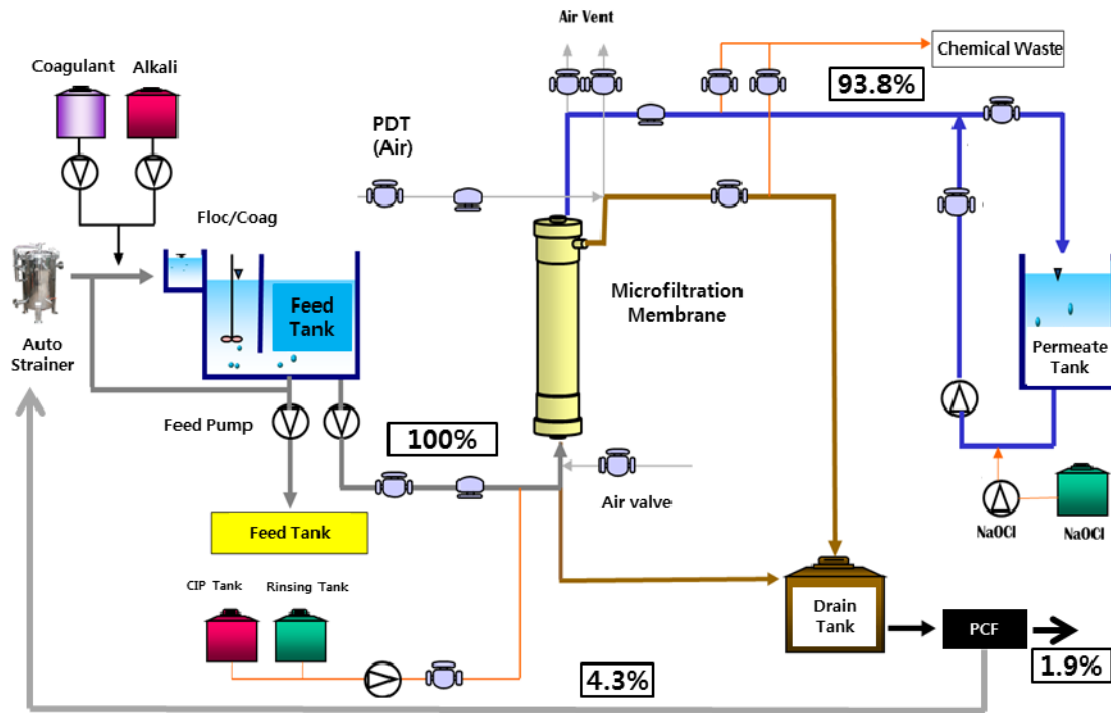


Fig. 1. Schematic and Mass-balance of I WTP.

막여과유속 $1.4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{일}$ 의 조건으로 운전하며 비상시(1계열 중단)에는 2계열의 막여과유속을 $2.0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{일}$ 의 조건으로 운전하고 있다. 공정은 급수-여과-역세-배수 공정으로 구성되어 있으며 세부적인 운전조건은 아래의 Table 1과 같다. I 정수장에 적용된 분리막의 제원은 Table 2에 나타내었다.

2.2 막여과시설 운영현황

I 정수장의 막여과시설은 $7,000 \text{ m}^3/\text{일}$ 의 용량으로 설계되었으며 계획취수량은 $7,383 \text{ m}^3/\text{일}$ 로 회수율 93.8%로 설계되었다. 2014년 8월부터 2016년 12월까지의 운영자료를 분석한 결과, 평균 취수량은 $7,543 \text{ m}^3/\text{일}$ 이며 평균 생산량은 $7,073 \text{ m}^3/\text{일}$ 로 생산량 기준 막여과공정 평균 가동율은 101%, 최대 가동율은 148.5%로 운전되었다. 회수율은 평균 93.8%로 설계기준치를 만족하며 공정에서 배출된 물리세척 배출수는 PCF로 처리되어 착수정으로 회수하였으며 이때의 평균 회수율은 98.1%이다. 막여과시설의 여과수 목표수질은 0.05 NTU 이하로 연속 측정식 탁도계로 측정된 실측값을 분석한 결과 3계열의 여과수 평균 탁도는 0.025 NTU 이하로 목표수질을 만족하였다.

2.3 유입수질 특성

I 정수장의 유입수질은 망간을 제외한 항목의 2014년 8월부터 2016년 11월까지의 자료를 검토하였으며 망간은 2016년 9월부터 2016년 11월까지의 자료를 검토하였다. 원수 pH는 5.2~9.1(평균 7.0)이며 탁도는 0.3~110.5 NTU(평균 4.0 NTU)로 여름철 강우에 의해 높게 나타났다. 전기전도도는 $78 \sim 214.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ (평균 $139.5 \mu\text{S}/\text{cm}$)로 봄철부터 여름철까지 상승한 후 동절기에 감소, 암모니아성 질소는 봄철과 여름철에 일시적으로 높게 나타나며 $0.00 \sim 0.04 \text{ mg}/\text{L}$ (평균 $0.02 \text{ mg}/\text{L}$)로 먹는물 수질기준 $0.5 \text{ mg}/\text{L}$ 이하로 유입되었다. 망간의 경우, 운영초기에는 감시항목이 아니었으나 2016년 막여과 시설의 효율저하 원인을 유입수 내의 망간으로 판단하여 감시항목에 포함하였으며 급격하게 막간차압이 상승한 해당기간 동안의 원수 내 총망간 농도는 $0.009 \sim 0.453 \text{ mg}/\text{L}$ (평균 $0.145 \text{ mg}/\text{L}$)로 검출되었다

2.4 세정 조건

막여과시설의 운영 및 원수 내 망간유입에 따른 막오염의 발생과 막간차압 상승으로 계열별 목표처리수

Table 3. Chemical cleaning conditions of CEB & CIP

Process	Step	Chemical	Dosage of chemical concentration	Chemical contact time (hr)
CEB	Acid 1	HCl	0.08 N (2,500 mg/L)	Permeate 1.5 hr Circulation 1.5 hr
		Citric acid	0.5 % (5,000 mg/L)	
	Alkali 1	NaOCl	500 mg/L	Permeate 1.5 hr Circulation 1.5 hr
	Acid 2	HCl	0.08 N (2,500 mg/L)	Permeate 1.5 hr Circulation 1.5 hr
CIP	Acid 1	HCl	0.5 N (15,000 mg/L)	Permeate 1.5 hr Circulation 1.5 hr
		Citric acid	3.0 % (30,000 mg/L)	
	Alkali 1	NaOCl	3,000 mg/L	Permeate 1.5 hr Circulation 1.5 hr
	Acid 2	HCl	0.5 N (15,000 mg/L)	Permeate 1.5 hr Circulation 1.5 hr

량을 만족하지 못할 경우, 각 계열별 순차적으로 약품 세정을 진행하였다. 약품세정은 해당계열의 운전을 정지하여 3-5회의 물리세척을 실시한 후, 산과 염기를 이용하여 단계별로 세정을 진행하였다. 물리세척은 역세(60초)와 배수(60초)를 1cycle로 막여과유속의 1.5 배(평시 1.4 m³/m²·일, 물리세척 유속 2.1 m³/m²·일)의 유속으로 물리세척을 실시하였다. 약품세정은 염산(HCl, 15,000 mg/L) 또는 구연산(Citric acid, 30,000 mg/L)을 이용해 1차 산세정을 실시하며 투과 및 순환을 각 1.5시간씩 실시하였다. 알칼리세정은 차아염소산 나트륨(NaOCl, 3,000 mg/L)을 이용해 1차 산세정과 동일한 시간조건으로 투과 및 순환 공정을 수행한 후, 염산(HCl, 15,000 mg/L)을 이용한 2차 산세정을 실시하였다. 약품세정을 종료한 후에는 수세공정을 통해 막모듈 및 배관에 남아있는 약품을 세정하였으며 수세정 배출수의 pH가 5.8~8.5 이내 일 경우 수세정을 종료하였다. 운영기간 중 적용된 관리세정은 약품세정에 적용된 약품의 종류 및 세정조건은 동일하게 수행되었으나 약품 농도를 약품세정 대비 1/6로 희석하여 관리세정에 적용하였다. 약품세정 및 관리세정의 조건은 Table 3에 나타내었다.

3. Results and Discussion

3.1 계열별 막간차압 변화 추이

I 정수장의 2014년 8월부터 2016년 12월까지의 운전자료를 Fig. 2에 나타내었다. 막여과 시설의 취수량 및

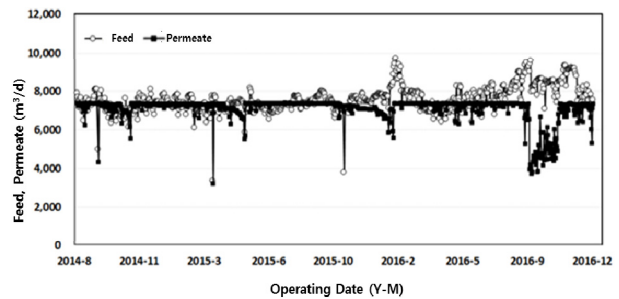


Fig. 2. Daily average intake water and treated water quantity.

여과수의 일일 평균자료를 검토한 결과 16년 2월과 9월에 생산효율의 감소를 확인하였다. 16년 2월은 막여과 시설의 계열별로 약품세정을 수행함에 따라 생산효율이 감소하였으나 약품세정을 통해 회복되어 약 7개월간 안정적으로 운전되었으나 16년 9월, 갑작스러운 막간차압의 상승으로 인해 시설의 효율이 저하되어 관리세정을 반복적으로 수행한 것을 확인하였으며 계열별 막여과유속과 차압 변화를 Fig. 3-4에 나타내었다. Fig. 4의 계열별 일일 막간차압 자료에서 16년 9월경 급격한 차압상승으로 인해 관리세정을 수행하였으나 관리세정 이후에도 단기간에 막간차압이 재상승하여 관리세정을 반복적으로 수행한 것으로 확인되었다.

급격한 막간차압 상승의 원인 확인을 위해 해당기간의 탁도 및 응집제 주입량을 Fig. 5에 나타내었다. 16년 9월부터 11월까지 약 80일간의 해당기간 중에 유입탁도는 10NTU 이하로 안정적이었으나 3차례에 걸쳐 탁도변화와 관계없이 응집제가 과다 주입된 것을

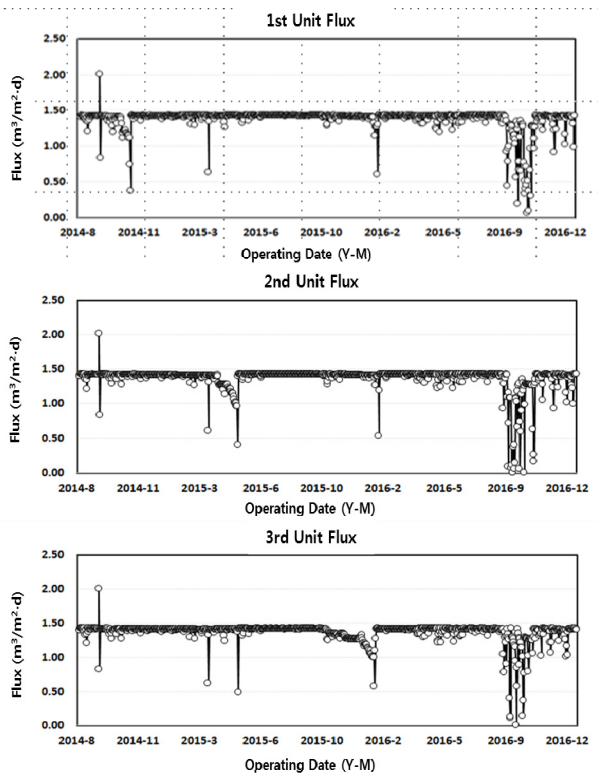


Fig. 3. Membrane flux of each unit.

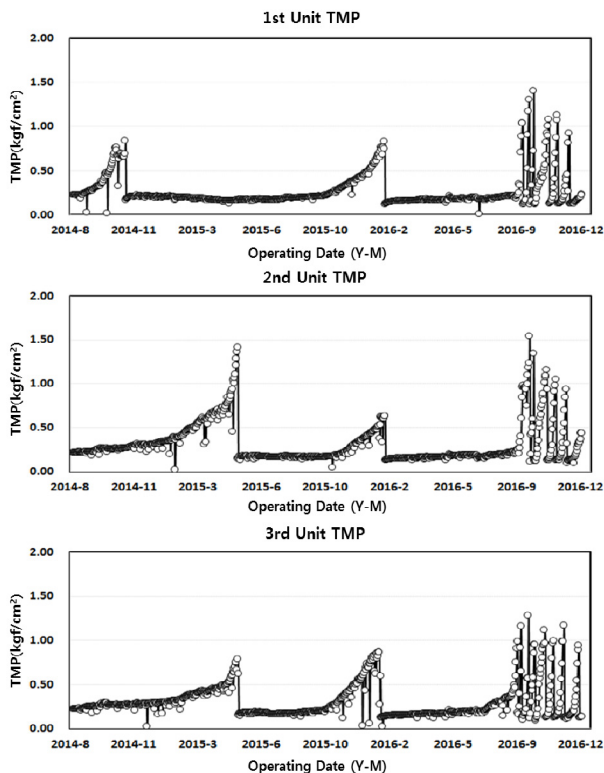


Fig. 4. Trans-membrane pressure(TMP) of each unit.

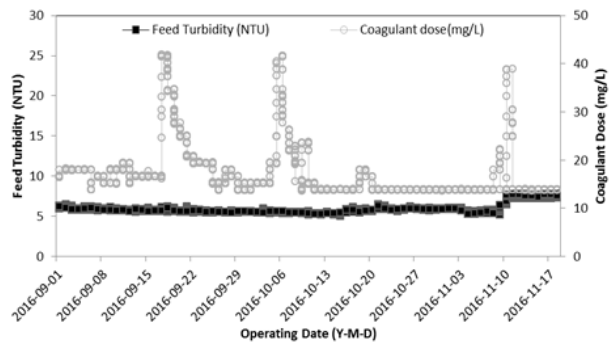


Fig. 5. Variation of coagulant dose by feed water turbidity change.

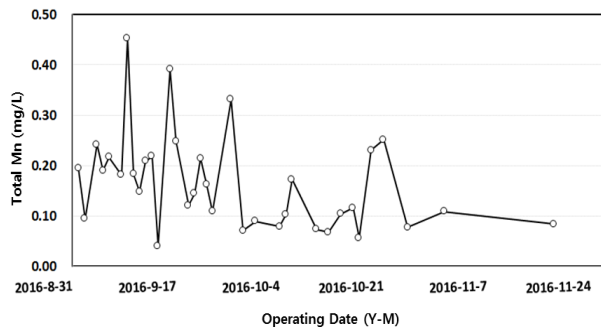


Fig. 6. Status of total manganese concentration variance in raw water.

확인하였다. 이는 자동주입 장치의 오작동 등에 의해 일시적으로 발생한 현상으로 판단되며 정상시에는 약 10 ~ 20 mg/L의 응집제가 주입되었으나 해당시기에 약 40 mg/L의 응집제가 주입된 것으로 확인되었다.

다음으로는 해당기간 동안의 유입원수의 망간농도를 분석하였으며 Fig. 6에 나타내었다. 해당기간동안 유입수의 평균 망간 농도는 0.145 mg/L이며 최대 0.453 mg/L 농도의 망간이 유입되는 것으로 확인되었다. Lee et al.(2000)의 연구에서 유입수에 철(3.0 mg/L)과 망간(0.3 mg/L)을 주입하여 유기물 및 염소와의 상관관계에 따른 막간차압 변화를 관찰한 결과에서 막간차압의 증가 원인은 주로 막표면에 부착하여 제거되는 철과 망간에 의한 오염이라고 제시하였다. 또한 망간 제거율이 상승할수록 막간차압이 상승하는 경향을 확인하였으며 막간차압이 급격하게 상승하는 시기에 막 표면에 부착한 산화철에 기인한 적자색의 막표면이 점차 흑색으로 변색하는 것을 확인하여 주요 막오염 원인은 원수중의 2가 용존성 망간이온(Mn^{2+})이 염소에 의해 산화되어 생성된 수산화이산화망간

pp. 481-490
pp. 491-499
pp. 501-510
pp. 511-519
pp. 521-527
pp. 529-537
pp. 539-549
pp. 551-566
pp. 567-576
pp. 577-586
pp. 587-597
pp. 599-609
pp. 611-618
pp. 619-628

($MnO_2 \cdot H_2O$)이 원수에 잔존하는 용해성 망간이온의 촉매로 작용하여 산화반응을 일으켜 막 표면에 화학적으로 결합되므로 제거율이 상승한 것으로 제시하고 있다. 막오염을 발생하는 주요 원인물질을 확인하기

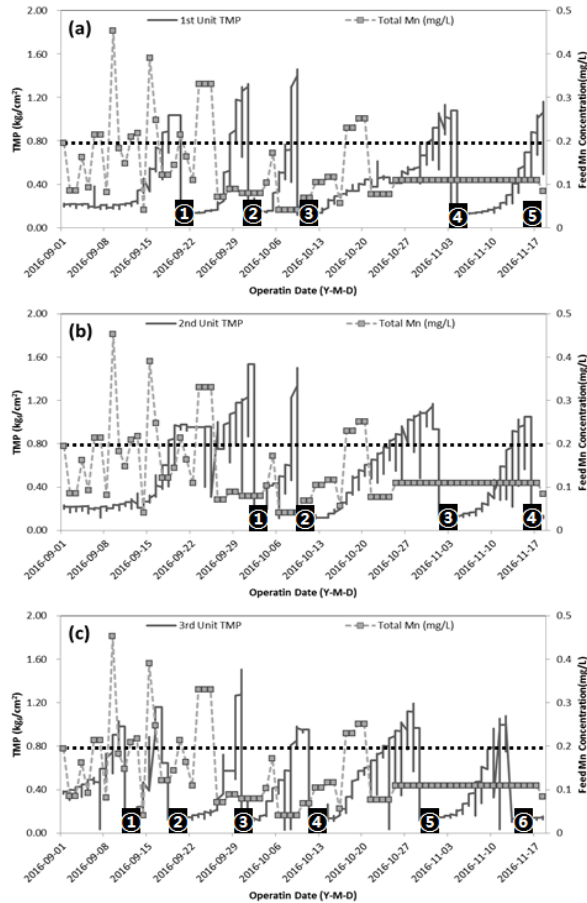


Fig. 7. TMP variation of each membrane unit when manganese influent.

위해 원수 내 망간의 유입과 응집제 과다주입 시기의 차압변화를 Fig. 7-8에 나타내었다. 해당기간 동안 수행된 관리세정은 1계열 5회, 2계열 4회, 3계열 6회로 확인되었다. 그중 원수의 망간 농도가 0.25 mg/L 이상 유입된 이후 수행된 관리세정은 1계열 3회(1, 2, 4회차), 2계열 2회(1, 3회차), 3계열 4회(1, 2, 3, 4회차)로 확인되었으며 3계열의 관리세정을 가장 먼저 실시하였으나 약 1주일 만에 차압이 재상승하여 관리세정을 재실시 한 것으로 확인되었다. Fig. 8의 응집제가 과다 주입 된 시기의 차압변화를 관찰한 결과, 3회의 과다 주입 이후 관리세정을 수행하였다. 그러나 응집제가 고농도로 주입된 16년 9월에는 이미 망간유입에 의해

이미 차압이 상승한 것으로 확인되며 3계열의 경우, 9월 2회차 관리세정 이후에 고농도의 응집제가 주입되었으나 약 1주일간 안정적으로 운전되었으며 이후 약 0.33 mg/L의 망간이 유입된 이후에 차압이 급격하게

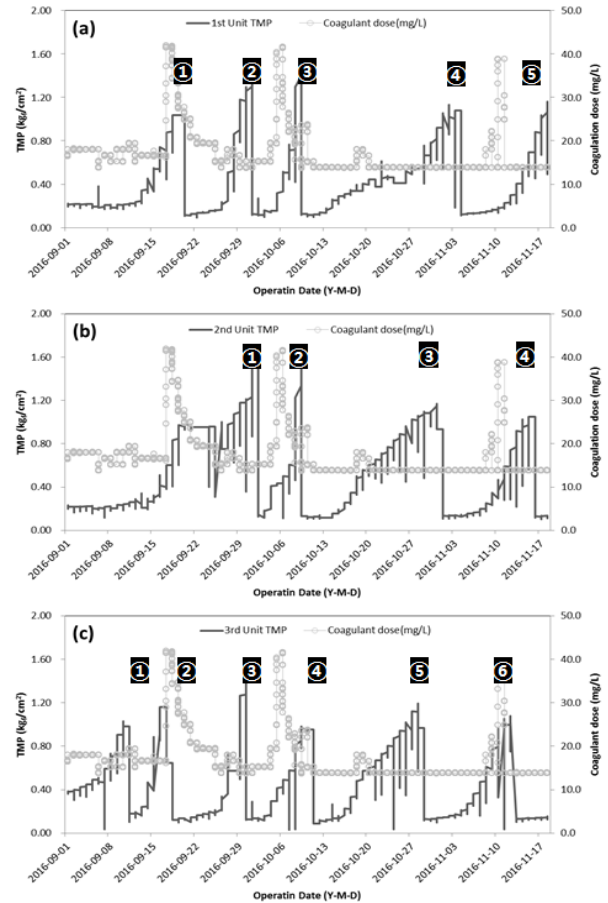


Fig. 8. TMP variation of each membrane unit when coagulant overdose.

상승하였다. 16년 10월과 11월에는 유입 망간농도가 약 0.17, 0.1 mg/L이었으나 응집제 과다주입 이후, 급격하게 막간차압이 상승하여 관리세정을 실시 하였다. 응집제가 과다로 주입된 시기부터 2일간 상승된 막간 차압을 Table 4에 나타냈다. 1회차의 경우, 9월 1일부터 응집제의 과다투입 시기까지 2차례에 걸쳐 약 0.4 mg/L의 Mn이 유입되어 계열별로 0.19 ~ 0.79 kgf/cm²의 차압이 상승하였으나 응집제의 과다 투입시기부터 막간차압의 상승이 더욱 가속화 된 것으로 확인되었다. 2회차는 관리세정 직후에 응집제가 과다 주입되었으며 이후 계열별 막간차압이 약 1 kgf/cm²을 초과하여 관리세정 이후 1주일만에 관리세정을 재수행 하였다.

**Table 4.** TMP variation of each membrane unit by coagulant overdose

		1 st Unit (kgf/cm ²)	2 nd Unit (kgf/cm ²)	3 rd Unit (kgf/cm ²)
1 st time	2016-09-17	0.71	0.40	1.16
	After 2 days	1.03	0.87	0.12 (After CEB)
2 nd time	2016-10-15	0.25	0.17	0.14
	After 2 days	0.31	0.29	0.27
3 rd time	2016-11-10	0.18	0.42	0.90
	After 2 days	0.28	0.74	1.02

Table 5. Water quality of each process

	Turbidity (NTU)	Conductivity (μs/cm)	UV ₂₅₄ (1/cm)	TOC (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Al (mg/L)
Feed	10.6	135.1	0.102	1.851	0.072	0.141	0.033
Influent	0.84	153.0	0.083	1.534	0.062	0.021	0.044
Permeate	0.07	153.3	0.082	1.269	0.004	0.019	0.020
Backwash water	1.37	164.9	0.82	1.679	0.143	0.022	0.462
PCF treated water	0.79	167.7	0.084	1.543	0.080	N.D	0.164

관리세정 이후 0.1 ~ 0.25 mg/L 농도의 Mn이 유입되어 전계열의 막간차압이 약 1.2 kgf/cm²로 상승되어 약 3주 만에 관리세정을 수행하였으며 이후 발생한 3회차의 응집제 과다투입으로 인해 전계열 막간차압이 1 kgf/cm²을 초과하여 관리세정을 수행하였다. 2016년 11월 이후 시점으로 약품세정은 수행하지 않았으며 관리세정으로 회복된 막간차압 조건에서 급번 약품세정을 수행한 2017년 4월까지 약 5개월간 연속적으로 운전되었다.

망간과 잔류 응집제로 인해 막오염이 발생되며 이로 인해 막간차압이 상승하고 막여과 시설의 효율을 저하시킴을 하였다. 하지만 실제 운영중인 정수시설의 여건상 막오염을 유발하는 망간 및 잔류응집제 농도에 대한 정확한 기준을 제시하기는 어려우나 망간 및 잔류 응집제가 단독으로 존재할 경우 막오염을 발생하는 원인물질로 작용하게 됨을 확인하였으며 복합적인 요소에 따라 저농도에서도 막오염을 가중시킬 수 있음을 확인하였다. 따라서 실제 정수시설에서는 망간 산화물의 생성을 제어할 수 있도록 대상 시설의 수질특성에 따라 적정량의 염소 주입량을 산정해야 하며 적정 응집제 주입량 산정을 통해 막여과 시설의 효율성 확보방안 마련이 필요하다.

3.2 대상시설의 수질특성

약품세정 수행시점인 2017년 4월의 공정별 수질 특

성 조사를 위해 탁도 및 전기전도도, UV₂₅₄, TOC, Fe, Mn, Al에 대한 수질분석을 실시하였으며 수질분석 결과를 Table 5에 나타내었다. PAHCS를 응집제로 사용하여 혼화/응집-침전 공정 처리수가 막여과 공정의 유입수로 적용되며 원수부터 막여과 공정까지의 항목별 처리수질을 확인하였다. 기본 감시항목인 탁도는 처리수가 0.07NTU로 매우 안정적이며 전 항목에서 수질기준을 만족하는 것으로 확인되었으나 응집제 주입의 영향으로 막유입수의 Al 및 전기전도도의 농도가 원수보다 높게 나타났다. 막유입수에 존재하는 Al은 침전공정 후 존재하는 미세 플록에 부착 형태로 남아 막 표면에서 플록과 함께 대부분 제거되며 이로 인해 약품세정 공정 후 배출 오염물질의 성상 분석 결과에서 알루미늄 검출량이 가장 높은 것으로 사료된다. 망간은 유입농도가 0.141 mg/L이며 막여과 유입수의 망간 농도는 0.021 mg/L로 확인되었다. 처리수의 망간 농도는 0.019 mg/L로 막여과 공정에 의한 제거율은 매우 낮은 것으로 확인되었으나 제거된 망간은 전처리 공정에서 조류제어 용으로 주입된 염소에 의해 산화된 수산화망간의 형태로 막 표면에 흡착되어 제거되었을 것으로 사료된다. 철은 유입농도가 0.072 mg/L로 매우 낮으며 막여과 처리수는 0.04 mg/L로 나타났다. 철과 망간의 경우, 역세배출수를 재이용하는 섬유사여과기(Pore control fiber filter, PCF)에서 제거효율이 높은 것으로 확인되었으며, 이는 역세척수에 잔류한

pp. 481-490
pp. 491-499
pp. 501-510
pp. 511-519
pp. 521-527
pp. 529-537
pp. 539-549
pp. 551-566
pp. 567-575
pp. 577-586
pp. 587-597
pp. 599-609
pp. 611-618
pp. 619-628

염소의 영향으로 산화된 철과 망간이 섬유사에 부착되어 제거되기 때문에 사료된다.

3.3 약품세정 후 회복을 검토

2017년 4월 수행된 약품세정의 회복을 검토를 위해 이전 수행된 약품세정(2016년 2월) 후 가동시점 초기의 운전조건 및 약품세정 전, 각 단계별 약품세정 후의 막간차압 및 회복율을 Table 6에 제시하였다. 3계열로 구성된 막여과 시설의 약품세정은 현장여과를 고려하여 계열별 순차적으로 실시하였다. 각 계열은 동일한 기간동안 운전되었으나 계열별 막간차압은 상이하며 3계열이 1.69 kgf/cm²으로 가장 높은 막간차압을 보였다. 계열별 약품세정을 통한 회복을 검토 결과는 다음과 같다. 1계열 및 2계열은 약품세정 당시 막간차압이 0.24, 0.70 kgf/cm²로 오염이 크게 발생하지 않은 상태에서 수행되었으며 1차 산세정에서 회복율은 약 140%와 107%로 초기조건 상태로 충분히 회복됨을 확인하였다. 막오염에 의해 막간차압이 가장 높은 3계열(1.68 kgf/cm²)에서도 1차 산세정에서 회복율이 약 102%로 나타났으며 초기조건 상태(0.16 kgf/cm²)에 가깝게 회복된 것으로 확인되었다. 3계열의 약품세정 회복율이 100%를 초과하는 것은 이전 수행된

약품세정에서 완벽한 세정이 이루어지지 않아 여과 개시후의 초기 막간차압이 상대적으로 높게 측정된 것으로 사료된다.

3.4 약품세정 폐액 분석을 통한 막오염 물질 규명

대상 시설의 막오염 원인물질 규명을 위해 2017년 4월 수행된 약품세정에서 계열별로 발생한 폐액의 유기성 및 무기성 물질 분석 결과를 Fig. 9~11에 제시하였다. 계열별 무기성 막오염 물질 분석결과, 망간과 알루미늄 농도가 높게 측정되었으며 알루미늄은 응집 전처리 공정에 형성된 응집 플록과 잔류 응집제에 의한 것으로 판단된다. 망간의 경우 원수에서 유입되는 망간이 전처리 공정에서 주입된 염소와 산화반응에 의해 형성된 산화물이 막 표면에 축적되어 막간차압을 상승시키는 원인물질로 작용한 것으로 판단된다. Fig. 12는 실제 I 정수장에 설치되어 사용된 막모듈의 개봉사진으로 약 3년간 운영된 막모듈의 상태를 확인하고자 설치되어 운영된 막 모듈을 탈착하여 막을 개봉하였다. 해당 막모듈은 약품세정을 실시하지 않은 상태에서 개봉하였으며 중공사막 표면은 전체적으로 흑색으로 착색되어 있는 전형적인 망간에 의한 오염형태를 나타내었다. 칼슘은 염기세정 및 2차 산세정에서도 높은 농도로 검출된 것으로 보아 칼슘이 단독으로 막오염 물질로 작용하기 보다는 유기물질과의 가교작용으로 인해 막오염을 일으키는 것으로 판단된다. Kimura et al., (2004)의 연구에 따르면 무기물 중 철과 망간에 의한 막오염은 산세정시 높은 회복율을 보이지만 알루미늄과 칼슘은 EDTA, NaOCl을 이용한 염기세정에서도 산세정과 비슷한 회복율을 보이는 것으로 확인하였다. 13) 약품세정에서 세정 단계별 무기성 막오염 물질을 분석한 결과는 다음과 같다. 전계열의 무기성 막오염에 대한 약품세정 폐액 분석결과는 유사한 경향을 보였으며 1차 산세정에서 대부분의 망간과 알루미늄이 추출되는 것으로 확인되었다. 칼슘은 전체 약품세정 단계에서 유사한 농도로 검출되었으며 유기물질과 결합되어 있는 칼슘이 알칼리 세정에 의해 용해되면서 추출되고 2차 산세정에서 잔류 칼슘이 추출되는 것으로 확인되었다. Si는 주로 수원에서 기인하는 것으로 고탁도 일 때 탁도로부터 기인하거나 규조류 유입시 규조류 구성체에 의해 기인하는 막오염 물질이나 본 정수장에서는

Table 6. Recovery rate of CIP on each unit (Flux = 1.4 m³/m²·d)

	Unit	TMP at 20°C (kgf/cm ²)	Recovery Rate (%)
1	Initial	0.157	-
	Before CIP	0.241	-
	Acid 1	0.123	140.5 %
	Alkali 1	0.107	159.5 %
	Acid 2	0.107	159.5 %
2	Initial	0.169	-
	Before CIP	0.705	-
	Acid 1	0.134	106.5 %
	Alkali 1	0.127	107.8 %
	Acid 2	0.123	108.6 %
3	Initial	0.155	-
	Before CIP	1.688	-
	Acid 1	0.130	101.6 %
	Alkali 1	0.123	102.1 %
	Acid 2	0.121	102.2 %

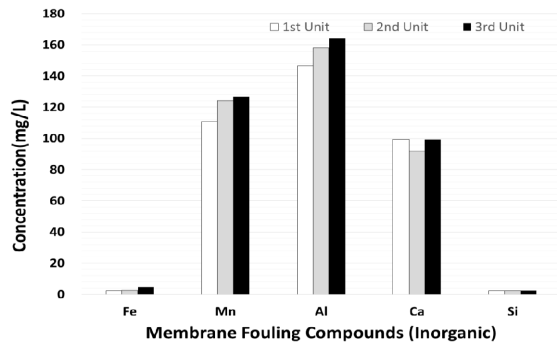


Fig. 9. Total concentration of inorganic membrane fouling compounds.

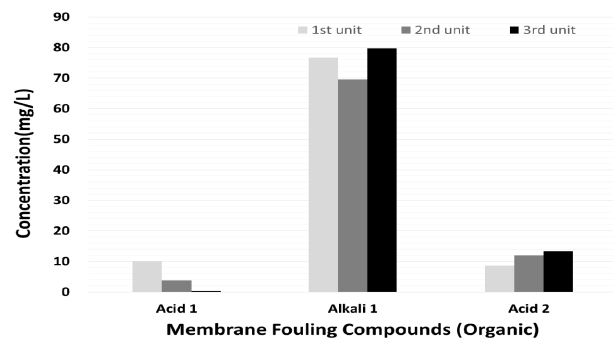


Fig. 11. Total concentration of organic membrane fouling compounds.

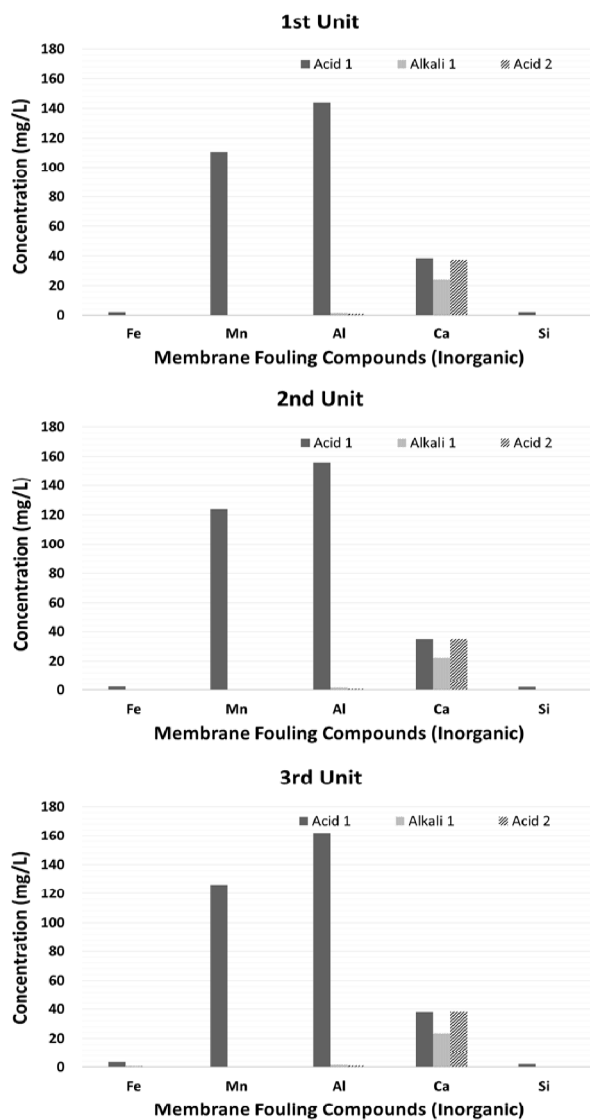


Fig. 10. Analysis results of inorganic membrane fouling compounds by phased chemical cleaning.



Fig. 12. Membrane module of contaminated by Manganese.

규소에 의한 막오염의 영향은 낮았다. 유기성 막오염물질 분석 결과는 알칼리 세정 단계에서 유기성 물질의 검출 농도가 가장 높은 것으로 확인되었다.

각 계열별로 수행된 약품세정의 폐액 분석 결과, 무기오염물질은 응집제에 의한 영향으로 알루미늄 배출량이 가장 높게 검출되었으며, 다음으로 망간, 칼슘, 철, 규소 순으로 배출량이 높은 것으로 분석되었다. 유기오염물질의 지표인 TOC는 각 계열에서 유사하게 나타나 오염의 편중은 크게 발생하지 않는 것으로 판단된다.

4. Conclusions

1) I 정수장의 유입원수에 함유된 망간 성분은 염소에 의해 산화되어 막오염을 일으키는 수산화망간 형태로 막표면에 흡착되어 막오염을 일으키는 물질로 망간이 고농도로 유입된 2016년 9월부터 11월 시기에

pp. 481-490
pp. 491-499
pp. 501-510
pp. 511-519
pp. 521-527
pp. 529-537
pp. 539-549
pp. 551-566
pp. 567-575
pp. 577-586
pp. 587-597
pp. 599-609
pp. 611-618
pp. 619-628

급격하게 막오염을 일으켜 막여과 시설의 운영효율 저하를 일으킨 것으로 확인되었다. 일반적인 관리세정으로 일시적 막의 여과성능 회복은 가능하나 급격한 재오염의 발생으로 인해 장기적으로는 막여과 시설의 성능 저하를 초래하는 것으로 확인되었으며 실제 운영에 사용된 막모듈의 내부는 흑색으로 착색된 전형적인 망간에 의한 막오염 형태임을 확인하였다.

2) 응집제의 과다주입 또는 응집 효율 저하로 인해 막유입수에 잔류응집제가 존재할 경우, 응집제 내의 알루미늄 또한 막오염을 일으키는 물질로 적용될 수 있다. 2016년 급격하게 상승한 막간차압의 원인은 고농도로 유입된 망간과 응집제에 의한 오염으로 사료되며 해당 물질은 단독적으로 막표면에서 막오염을 일으키지만 복합적으로 유입될 경우에는 막오염을 가속화 시킬 수 있다. 따라서 원수수질 및 공정조건을 반영하여 약품의 선정 및 주입농도, 운전조건 등의 최적화 방안을 마련하는 것이 중요하다.

3) 산-염기-산을 이용한 약품세정을 실시한 결과, 1차 산 세정에서 가장 큰 회복율을 보였으며 막의 초기 상태까지의 회복이 가능한 것으로 확인되었다. 막간차압이 2.13 kgf/cm^2 으로 상승한 3계열에서도 1차 산세정에서 초기조건 상태(0.17 kgf/cm^2)로 회복되었으며 이후에 진행된 염기세정은 5~12%, 2차 산세정은 5% 미만의 회복율을 보이는 것으로 나타나, I 정수장의 주요 막오염원은 무기물질에 의해 발생함을 확인하였다.

3) 약품세정 폐액 분석 결과, 무기오염물질은 알루미늄, 망간, 칼슘 등의 순으로 배출량이 높은 것으로 분석되었으며 I 정수장에서 사용한 막모듈의 내부는 흑색으로 착색된 전형적인 망간에 의한 오염형태를 보였다. 문헌조사 결과, 검출된 무기오염물질 중 알루미늄과 칼슘은 비가역적 막오염(Irreversible fouling)을 일으키는 직접적인 원인 물질이 아닌 것으로 확인되었으나 알루미늄이 높게 검출된 것은 전처리 공정에서 과량으로 주입된 응집제가 막에 흡착된 것으로, 이는 전처리 공정에서 최적 응집제 주입량 산정을 통해 약품 주입량을 조절해야 함을 시사하고 있다.

4) 막여과시설의 안정적인 운영을 위해서는 유입수질의 지속적인 모니터링과 아울러 이를 제어할 수 있는 효율적인 운영방안 마련이 필요하다. 유입수질에 포함된 주요 오염원을 파악하고 원수 및 시설에 최적

화된 약품세정 방안과 적정 주기에 대한 검토를 통해 정수시설의 운영 안정성 및 효율성 확보가 필요할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 국토교통부 물관리연구사업의 연구비 지원(과제번호 : 16AWMP-B113766-01)에 의해 수행되었습니다.

References

- Al-Malack, M.H., Anderson, G.K. (1996). Formation of dynamic membranes with crossflow microfiltration, *J. Membr. Sci.*, 112, 287-296.
- Chang, Y. J., Choo, K.H., Benjamin, M.M., Reiber, S. (1998). Combined adsorption/UF process increases TOC removal, *J. AWWA*, 90 (5), 90-102.
- Choo, K. H., Lee, H. B., Choi, S. J. (2005). Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with perchlorination for drinking water treatment, *J. Membr. Sci.*, 267, 18-26.
- Jung, S. W., Lee, J. P., Kim, H. S. (2001). Removal of Manganese by Oxidation and Filtration in Water Treatment, *J. KSEE*, 23(4), 661-669.
- Kim, C. H., Lee, B. G., Kim, S. S., Park, S. H. (2006). "Investigation of manganese fouling in MF Process", *Proceeding of Korean Society of Water Quality*, 15-16 November, 2006, Daegu, Korea
- Kimura, K., Hane, Y., Watanabe, Y., Amy, G., Ohkuma, N.(2004). Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water, *Water Res.*, 38, 3431-3441.
- Kwak, H. E. and Park, J. W., Min, S. J., Lim, J. W., Kim, K. H., Park, Y. M., Park, P. K.(2016). Combined Oxidation Coupled with Membrane Filtration for Effective Manganese Removal in Water Treatment, *KSWQ*, Vol.2016, 121-122.
- Lee, B. H. and Kim, J. G., Lee, K. H. (2000). Membrane Fouling by Iron and Manganese in Hollow-fiber Microfiltration, *J. KSCE*, 7, 591-597.
- Lee, E. S. (2006). Reduction Membrane Fouling by Iron and Manganese, *Masters's Thesis*, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea
- Lee, K.W., Choo, K.H., Choi, S.J., Yamamoto, K. (2002). Development of an integrated iron oxide



- adsorption/membrane separation system for water treatment, *Water Sci. Technol. Water Sup.*, 2, 293-300.
- Lee, S. H. and Kweon, J. H., Choi, Y. H., Ahn, K. H.(2004). Effects of characteristics of Flocculent Aggregates on Membrane Fouling in Microfiltration with Coagulation Pretreatment, *J. KSWW*, 18(6), 785-793.
- Ministry of Environment (2014). The study for applicability evaluation and the developmental direction of membrane water treatment facilities.
- Oh, I. T. (2007). Evaluation of UF Membrane Fouling Characteristics for Iron and Manganese in Bank-filtered Water. Master's Thesis, Chungbuk University, Cheongju, Korea
- Raffaele, M., Pietro A., Leonardo R.(2001). Studies on interactions between membranes(RO and NF) and pollutants (SiO₂, NO₃⁻, Mn²⁺ and humic acid) in water”,*Desalination* 138, 271-281.
- Raveendran, R., Ashworth, B., and Chatelier, B. (2001). ”Manganese Removal in Drinking Water Systems”, *Proceedings of 64th Annual Water Industry Engineers and Operators’ Conference*, 92-100

pp. 481-490
pp. 491-499
pp. 501-510
pp. 511-519
pp. 521-527
pp. 529-537
pp. 539-549
pp. 551-566
pp. 567-575
pp. 577-586
pp. 587-597
pp. 599-609
pp. 611-618
pp. 619-628