

전오존과 증공사형 한외여과막을 이용한 간이정수처리시스템에 관한 연구

김민국 · 전양근[†]

환경시설관리공사

A Study on the Potable Water Purification System with Pre-Ozone and Ultra Filtration Membrane of Hollow Fiber Type

Min-Kuk Kim · Yang-Kun Chun[†]

Environmental Facilities Management Corporation

(Received 17 December 2004, Accepted 17 January 2005)

Abstract

The objective of this study is to evaluate the possibility to apply pre-ozone and membrane system for drinking water. This system is improved in fouling control by pre-ozone system. It is composed of ultrafiltration hollow fiber type membrane and ozone reactor. The result of this study is that the flux is increased about 10.7% and decreased in TMP by the pre-ozone. Also, backwashing pressure decreased about 18%. The optimum concentration of residual ozone is 0.3~0.5 ppm. During the period, the recovery ratio of this system was turned out to be 90% as the flowrate of effluent is 67.1 m³/day. When the TMP and backwashing pressure was 0.85 kg/cm² and 1.10 kg/cm², this system was stable without sudden fouling. Finally, the quality of effluent is satisfied the guidelines for potable water quality such as turbidity, color, *E.coli*, Mn, Al, Fe and so on.

keywords : UF membrane, Ozone, Potable water, Membrane fouling, Flux

1. 서론

현재 국내 산재한 간이정수처리시설의 경우 상당수가 노후화 되었으며, 수질기준 강화 등으로 시설 개·보수 및 공정변경이 필요한 실정이다. 또한 간이정수처리시설이 보급된 지역에서 수도물의 수질을 강화하기 위해서 무엇보다도 시설의 운영과 관리가 용이하고, 경제적이며 안정적인 수질을 확보할 수 있는 기술의 도입이 절실하다.

한편 2002년 상반기까지의 국내 간이상수도에 대한 법정 수질검사 결과에 따르면, 수질기준 초과율이 1998년도 2.2%, 1999년도 2.1%, 2000년도 1.5%, 2001년도 1.7%, 2002년도 상반기에 1.9%로, 일반 정수장의 수질기준 초과율 0.1%와 비교하면 20배 정도 높은 수치로, 간이상수도의 운영관리 미비 및 소독미흡이 기준초과의 주요 원인으로 밝혀졌다(환경부, 2003). 따라서 아직까지 고도처리 및 급속·완속여과 등의 체계적인 정수처리공정을 거치지 않은 간이상수도, 소규모급수시설, 전용상수도, 우물 및 샘 등에서 생활용수를 공급 받고 있는 우리나라 전체인구의 약 13%(약 620만 여명)에 달하는 주민들이 안정된 급수량과 물리적·화학적·생물학적으로 안전한 정수를 공급받기 위해서는 낙후되고 노후된 기존 간이정수처리시설을 대체할 수 있으며 다양한 원수공급량과 원수수질에 대응할 수 있

는 간이정수처리시스템의 개발이 절실하다고 할 수 있다. 이러한 현실에서 최근 자동운전이 용이하고, 소독부산물과 슬러지 등 부산물 발생이 없거나 적으며 안정된 수질을 얻을 수 있는 막분리 정수처리 공정이 미국, 유럽, 일본 등을 중심으로 중·소규모를 비롯하여 대규모 시설에 도입이 증가하는 추세이다.

막분리 기술은 1960년대 해수담수화를 목적으로 역삼투막 공정이 도입되면서부터 미국, 일본을 비롯한 구미 각국에서 활발한 연구가 진행되어 왔으며, 현재는 공정의 많은 개선을 통하여 해수의 담수화뿐만 아니라 액체 식품의 농축, 의약 및 식품산업에서의 단백질 분리와 농축, 하·폐수 처리 등 많은 산업분야에서 널리 사용되고 있고(송, 2003), 정수처리에 있어서는 1990년대에 들어서면서부터 보다 효율적이고 실용적인 막분리기술의 개발이 추진되기 시작했다고 할 수 있다.

일본의 경우 후생성 주관으로 1991년부터 1997년까지 한외여과(UF)와 정밀여과(MF)에 의한 막분리기술을 이용한 정수처리기술의 개발을 목적으로 「막이용형 신정수시스템 개발연구(MAC21, Membrane aqua century 21)」와 「막이용형 신고도정수기술 개발연구(고도처리 MAC21)」를 수행하였고, 1997년부터 2001년까지 「고효율 정수기술 개발연구(ACT21)」를 수행하는 등 실용화에 박차를 가하고 있으며, 2001년 6월 현재 235개 시설에 처리용량 113,748 m³/day에 달하고 있다. 그 외 미국, 영국, 프랑스 등 구미 각국에서는 이미 일 정수처리 용량 10만톤 이상의 시설이 다수

[†] To whom correspondence should be addressed.
chunskyk@hanmail.net

가동되고 있는 실정이다.

우리나라의 경우 막분리를 이용한 정수처리 실용화 기술에 대한 활발한 연구 활동에도 불구하고 아직까지는 실제로 현장에 적용한 사례는 미미한 실정이나, 최근 정부의 간이상수도 개선대책과 더불어 간이상수도 규모를 중심으로 막분리 정수처리기술이 적용되기 시작하였고, 장기적으로 점차 중·대규모 정수장 적용이 기대되고 있다.

한편 막분리 공정은 정수처리에 적용시 다양한 단위고도 정수처리공정과 조합하여 처리성을 향상시키는 것이 일반적이는데, 특히 오존처리 공정이 많은 장점이 있는 것으로 판단된다. 오존은 조류 제거(Glaze, 1987), 맛·냄새 유발물질 등 유기물제거 및 살균효과가 뛰어나고(오, 1998), 색도 유발물질인 철·망간 등 무기물을 산화제거 하여 이온성 오염물질을 제거할 수 없는 후속 막분리 공정을 보완하고, 일부 난분해성 유해오염물질과 잔류 중금속을 산화제거 할 수 있으며, 기존의 염소 소독시 문제가 되었던 원수중 부식질과 fulvic acid와 같은 THM 전구물질과 염소의 결합에 의한 THMs의 발생우려가 없다. 또한 최종처리수의 후속오염 방지를 위한 후염소처리를 추가 하더라도 오존과 THM 전구물질의 반응으로 THMFP를 감소시켜 THMs의 생성억제 효과가 있는 것으로 보고되고 있다(Amy et al., 1991; Prengle, 1983; Killops, 1986).

따라서 본 연구에서는 국내 낙후된 간이상수도시설을 대체하여 양질의 상수를 국민들에게 공급하고, 아울러 국내 막분리를 이용한 정수처리기술의 대외 경쟁력 확보를 위해 사전에 막분리 공정과 다양한 단위 고도정수처리기술의 조합 가능성에 대해서 분석한 결과를 바탕으로 전오존과 막분리 공정을 주 공정으로 하는 간이정수처리시스템을 개발하였고, 간이정수처리시스템의 연속가동에 따른 운전특성 및 처리효율을 조사하여 국내 현실에 적합한 막분리 공정 기술 확립에 기여하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 전여과-전오존-분리막의 3단계 공정으로 구성된 K시의 I정수장 내에 설치되어 가동 중인 처리용량 50 m³/day(정수생산량 기준)의 간이정수처리시스템을 이용하였다.

전여과 장치는 원수 유입유량 60~100 m³/day의 설계기준으로 전여과조 내에 마이크로필터(규격: Ø65 mm × L508 mm, 공칭공경 5µm, nominal type) 6개를 장착하였다. 오존처리공정의 경우 산소발생기(max. 0.31 Nm³/hr O₂), 오존발생기(max. 8 g/hr O₃), 오존접촉조(가압식 diffuser type) 및 오존수 반응조(규격: Ø1400 mm × H1500 mm, 유효 설계용량: 2 m³)로 구성하였으며, 유입된 원수와 오존이 이젝터와 오존접촉조에서 1차 기/액 접촉에 의해 오존수의 형태로 된 후 순환펌프에 의해 오존수 반응조로 순환되어 다시 유입원수와 2차 액/액 접촉을 하도록 설계하여 오존장치의 저용량 고효율 운전이 가능하도록 설계하

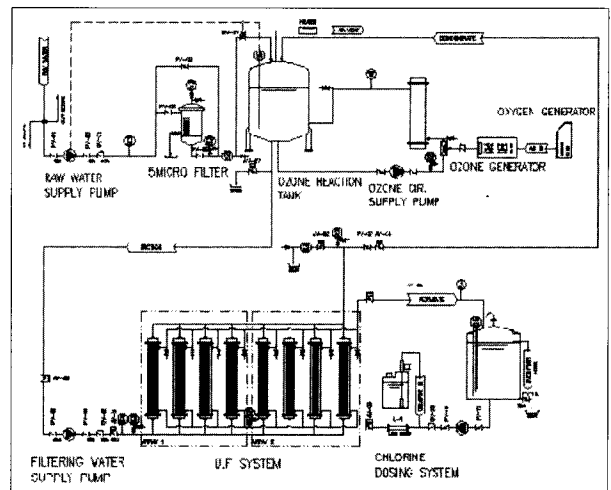


Fig. 1. Flow-sheet of potable water purification system.

였다. 막분리 공정은 가압펌프, 막모듈, 역세펌프 및 처리수 저장탱크로 구성되어 있으며, 분리막은 국내 C사가 제조한 중공사형 한외여과막(분획분자량 100,000)을 이용하였고, 내압식 cross-flow type(십자류 여과방식)의 운전모드를 채택하였으며, 막모듈(Ø890 mm × L1139 mm)은 정수생산유량 50 m³/day를 기준으로 8개를 장착하였다. 그리고 정상운전시 분리막의 역세용수는 처리수를 이용하였고, 약품은 12% NaOCl 용액을 이용하였다.

2.1.1. 실험장치의 단위 공정별 특성

전여과 공정은 유입원수가 지표수와 같이 비교적 탁도가 높고 혐잡물 등 불순물이 많을 경우 선택적으로 적용하는 공정으로, 유입된 원수 중에 포함되어 있는 부유물질 또는 불순물 등 거대입자를 제거함으로써 후단의 오존처리공정에서의 오존소모량을 감소시키고, 막분리 공정의 분리막 손상을 최소화하여 분리막의 수명연장 및 처리효율을 증대하고자 적용하였다.

전오존처리 공정은 전술한 오존의 다양한 장점 외에도 분리막 공급수 중의 잔류오존에 의한 후속 막분리 공정의 생물학적 막오염 방지효과로 분리막의 막투과유속(flux)을 장시간 안정되게 유지함에 따라 화학세정 주기를 연장하여 화학세정시 발생하는 세정폐수의 발생량을 감소시킴과 동시에 분리막의 내구연한을 증대에 효과가 있고, 아울러 분리막 처리수의 수질 안전성을 증대시켰다.

오존처리공정과 함께 주 처리공정인 막분리 공정은 전오존을 거친 막유입수 중의 모든 입자성 오염물질과 대장균, 일반세균 및 *Cryptosporidium*, *Giardia* 등과 같은 수인성 병원균을 제거하여 최종적으로 안전한 정수를 생산하는 공정이다. 또한 본 공정의 운전방식은 전술한 바와 같이 내압식 Cross-flow type(십자류여과방식)의 여과방식으로 중공사막 안쪽으로 전오존을 거친 막공급수를 공급하여 여과수는 수직방향으로 배출하고 나머지는 중공사막 내부로 계속 순환시킴으로써 중공사막 표면에 오염물질이 쌓이지 않아 장시간 안정적인 정수유량을 유지시킬 수 있는 여과방식으로 순환수는 다시 오존반응조로 순환되도록 하여 처리효율

을 극대화하였다. 이는 Dead-end type(전여과방식)에 비해 상대적으로 급격한 막오염 현상이 적어 장시간 안정적인 정수유량을 유지시킬 수 있는 여과방식으로 판단된다. 한편 여과방향과는 반대방향으로 정수를 주기적으로 흘려보내는 물리적인 역세정에도 오염물질이 잘 제거되지 않을 시에는 화학세정에 의해 유·무기오염물질을 제거함으로써 안정적인 여과기능을 유지하도록 하였다.

2.1.2. 분리막의 물리화학적 특성

본 연구에 이용된 분리막은 친수성 PAN계 재질로 막투과 유속이 양호하고, 유효공경 크기가 0.01~0.04 μm 의 범위를 보이는 중공사형 한외여과막으로, 막모듈 내 1800 가닥의 분리막이 충전 되어 모듈당 막면적은 4.3 m^2/module 로 설계되었고, 이때 flux는 초기 순수를 기준으로 공급압력 2 kg/cm^2 , 온도 25°C 조건에서 2.7 $\text{m}^3/\text{hr} \cdot \text{module}$ 로 나타났다. 분리막의 물리화학적 특성을 조사한 결과 Table 1에서 보는 바와 같이 폭넓은 pH 범위에서 사용이 가능하고, 평균 파단강도가 약 56 kg/cm^2 로 나타나 내화학성 및 내구성이 양호한 것으로 판단되었다. 또한 중공사막의 내/외표면 모두 치밀한 표면구조로 미세공이 균일하게 분포되어 있는 편평하고 매끄러운 표면구조를 가지고 있어 내오염성이 뛰어나며 오염세정 복원력이 우수하며 높은 투과성능을 나타낼 수 있는 구조로 되어 있다.

Table 1. Physical and chemical properties of membrane

Item	Unit	Values
Material	-	Polyacrylonitrile
Diameter	mm	0.8/1.4(In./Out.)
Type	-	Hollow fiber
Operating temperature	°C	under 50
Operating pressure	kg/cm^2	under 5
Thickness	μm	280~300
Porosity	%	30~40
Pore size	μm	0.01~0.05
Breaking strength	kg/cm^2	56.0 (mean value)
Operating pH	-	2~13

2.1.3. 운전절차

본 간이정수처리시스템은 PLC를 기반으로 한 무인 자동운전을 바탕으로 하며, 자동모드로 설정하였을 경우 주기적으로 여과 → 역세 과정을 설정된 시간에 따라 자동밸브가 개폐되면서 반복 운전되며, 여과시간, 역세시간 및 반복횟수를 원수수질에 따라 임의로 설정할 수 있도록 하였는데, 본 연구에서는 막투과유속의 감소율, 역세후 막투과압력 및 막투과유속의 회복율, 처리수의 회수율 등을 고려하여 여과 1 hr, 역세 2 min 및 반복횟수 6회로 설정하였다. 설정된 반복횟수만큼 여과와 역세정이 끝난 후 오존반응조의 농축수가 자동으로 배출되며, 농축수 배출이 완료된 후 다시 오존반응조로 원수가 유입되어 여과와 역세정 과정이 반복되게 되는데, 이 때 최초 여과 시작 전 전오존 접촉시간을

일정 시간 설정하여 막공급수 중의 잔류오존 농도를 일정하게 유지하도록 하였다.

2.2. 실험방법

본 연구는 1정수장의 착수정으로 유입되는 지표수를 원수로 하여 2003년 7월 19일부터 2003년 11월 20일까지 4개월에 걸쳐 간이정수처리시스템을 연속가동하면서, 운전특성 및 원수중 오염물질의 제거효율을 분석하였는데, 운전특성 실험의 경우 사전에 전오존 처리여부 및 막공급수 중 잔류오존 농도에 따른 분리막의 운전 및 처리특성 실험을 통해 도출된 결과를 적용하여 4개월간 실험장치를 연속가동하면서 막투과 압력(TMP), 역세압력, 분리막 공급 및 처리 순간유량, 유입유량, 생산유량 및 막투과유속(flux)을 실험장치에 단위 공정별로 설치된 압력계, 순간 및 적산유량계를 이용하여 조사하였고, 약 1개월간 추가 가동후 0.1 M NaOH 용액을 이용하여 분리막의 화학세정을 통한 세정 전·후의 분리막 성능회복율을 실험하였다.

전오존 처리여부에 따른 분리막의 운전 및 처리특성은 유입수 온도 13~14°C, 탁도 12 NTU 전후, 막공급수 중 잔류오존 농도 0.5~0.6 ppm으로 거의 동일한 조건에서 농축배수의 배출 없이 여과-역세(1 hr 여과, 2 min 역세)를 각각 23회 반복 가동하면서 매 시간마다 막투과압력, 역세압력 및 막투과유속을 측정하여 비교하였고, 막공급수 중 잔류오존에 따른 분리막의 운전 및 처리특성은 오존공급량 및 전오존 접촉시간을 조절하여 막공급수 중의 잔류오존농도를 0.1~0.2 ppm, 0.3~0.5 ppm, 0.6~0.8 ppm 및 0.8~1.0 ppm의 4가지 범위로 조절하면서 여과-역세(1 hr 여과, 2 min 역세)를 각각 12회 반복 가동하여 막투과압력, 역세압력 및 막투과유속의 평균값을 비교하였다. 이때 막공급수 중 잔류오존 농도분석은 Indigo법에 따라 분광광도계(DR2000, HACH, USA)를 이용하여 현장에서 채수와 동시에 분석하였다. 일반세균 및 총대장균군을 비롯한 오염물질 제거효율 실험은 Standard Methods(1998) 및 먹는물수질공정시험방법(환경부, 2002)에 준하여 분석하였다. Fe, Mn 및 Al의 중금속 항목은 ICP발광광도계(IRIS Interpid II XDL, Thermo Electron Corp.)를 이용하여 측정하였고, F 및 $\text{NO}_3\text{-N}$ 는 IC(DX500, Dionex)를 이용하여 측정하였다. 탁도의 경우 휴대용 탁도계(HACH 2100P, HACH)를 이용하여 현장에서 수시로 측정하여 일평균값으로 나타내었으며, 색도 및 $\text{NH}_4\text{-N}$ 는 분광광도계(DR2000, HACH, USA)를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 전오존처리 여부에 따른 분리막의 운전 및 처리특성

전오존처리 여부에 따른 분리막의 막투과유속(flux) 향상 및 막오염저감 효과를 확인하기 위하여 전오존처리 여부에 따른 분리막의 flux, TMP 및 역세압력의 변화를 비교한 결과 Fig. 2~4에 나타낸 바와 같이, Flux의 경우 전오존처리

를 하지 않았을 경우 평균 89.6 LMH 였으나, 전오존처리를 하였을 경우 평균 99.1 LMH로 약 10.7%의 증가효과가 나타남과 동시에 급격한 flux의 감소 없이 대체로 안정된 flux를 유지하였다. TMP 및 역세압력의 경우 오존처리를 하지 않았을 경우 TMP는 0.65 kg/cm²에서 0.95 kg/cm²로, 역세압력은 1.06 kg/cm²에서 1.32 kg/cm²로 높은 증가를 보였으나, 오존처리를 하였을 경우 TMP는 0.64 kg/cm²에서 0.74 kg/cm²로, 역세압력은 1.04 kg/cm²에서 1.09 kg/cm²로 증가폭이 둔화 되어 오존처리를 하지 않았을 경우보다 상당한 막오염 저감효과를 확인할 수 있었다.

Randtke(1988) 및 Reckhow 등(1986)은 NOM(Natural Organic Matter) 등의 수중에 존재하는 유기물질 들은 대부

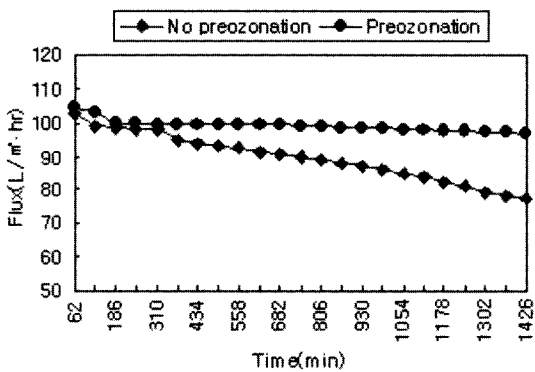


Fig. 2. Variation of flux according to preozonation or not.

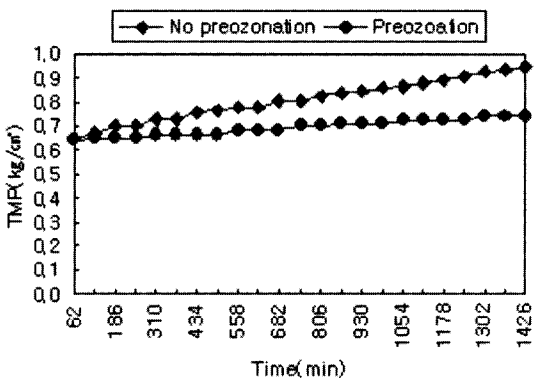


Fig. 3. Variation of TMP according to preozonation or not.

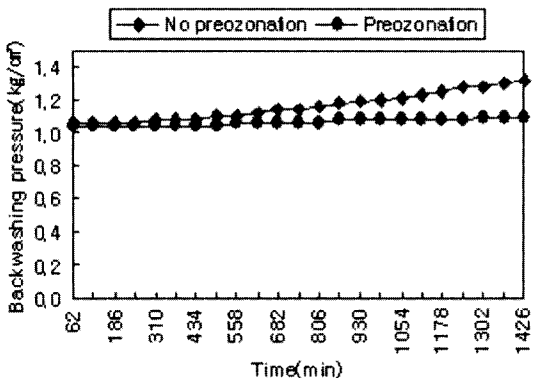


Fig. 4. Variation of backwashing pressure according to preozonation or not.

분 무기 콜로이드 표면에 흡착되어 존재하며, 그 자체가 음전하를 띠어 콜로이드를 안정화 시키는 역할을 하는데, 여기에 오존을 주입할 경우 전하가 중성화되어 불안정화된 입자들에 의해 응집효과가 생긴다고 보고하였다. 이러한 응집효과로 수중 오염물질의 입자들은 그 크기가 증가하게 되고, 입자크기의 증가는 막의 케이크 저항을 감소시켜 막 투과유속이 향상되게 된다(형, 1999).

3.2. 분리막 공급수 중 잔류오존 농도에 따른 처리 특성

분리막 공급수 중 잔류오존 농도변화에 따른 분리막의 flux, TMP 및 역세압력의 변화를 조사한 결과 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타낸 바와 같이, 잔류오존 농도가 0.3~0.5 ppm 일 때 잔류오존 농도가 0.1~0.2 ppm 일때 보다 Flux는 약 6.6% 정도 증가 하여 잔류오존 농도변화폭에 따른 flux 증가율이 가장 높았고, 잔류오존 농도 증가에 따른 TMP 및 역세압력의 감소 역시 각각 8.2% 및 3.8%가 감소하여 감소폭이 가장 높았다. 잔류오존 농도 0.6 ppm 이상에서는 농도증가에 따라 미미한 flux 증가와 TMP 및 역세압력의 감소를 확인할 수 있었다. 따라서 급격한 막오염 방지 및 오존의 산화력에 의한 분리막의 손상을 최소화하기 위해

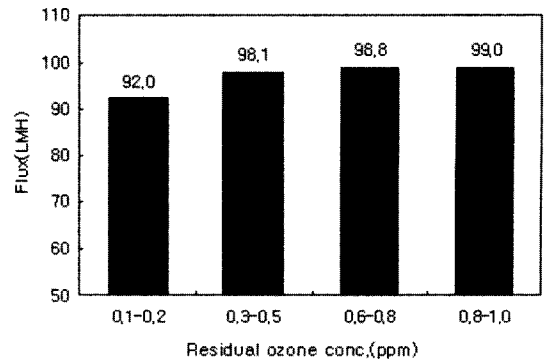


Fig. 5. Variation of flux according to concentration of residual ozone.

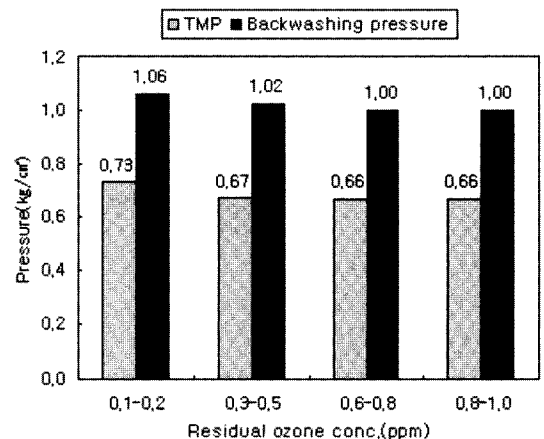


Fig. 6. Variation of TMP and backwashing pressure according to residual ozone concentration.

서는 막공급수 중의 잔류오존 농도를 0.3~0.5 ppm의 범위로 운전하는 것이 바람직 할 것으로 판단된다.

3.3. 간이정수처리시스템의 운전 및 처리특성

실험기간 중 유입수의 수온은 12.4~25.8°C, pH는 6.5~7.5 범위로 유입되었고, 유입원수의 수질은 Table 2에 나타난 바와 같이, Fe을 제외하고는 간이상수도수질기준을 대체로 만족하는 양호한 수질로 조사되었다. 그러나 일반세균과 총대장균군의 경우 각각 평균 2.5×10^3 CFU/mL, 7975 MPN/100 mL로 간이상수도수질기준(일반세균 : 100 CFU/mL, 총대장균군 : 불검출)을 초과하였고, 색도는 평균 28도, 탁도는 평균 21.6 NTU로 역시 간이상수도수질기준(색도 : 5도, 탁도 : 0.5 NTU)을 초과하여 유입되었다.

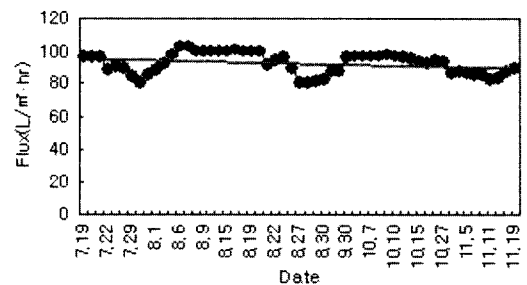
Table 2. Characteristics of raw water

Item	Minimum	Maximum	Average
HPC (CFU/mL)	5.5×10^2	9.0×10^3	2495
<i>E.coli</i> (MPN/100 mL)	2.4×10^2	3.3×10^4	7975
F (mg/L)	0.06	0.15	0.10
NH ₃ -N (mg/L)	0.01	1.94	0.21
NO ₃ -N (mg/L)	1.21	2.48	1.81
Color (degree)	12	82	28
Turbidity (NTU)	3.61	140	21.6
Fe (mg/L)	0.263	2.783	0.582
Mn (mg/L)	0.015	0.124	0.052
Al (mg/L)	0.016	0.035	0.023

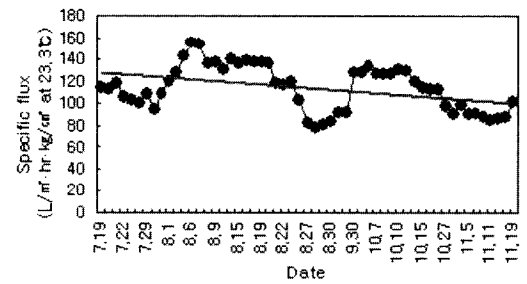
Fig. 7은 실험기간 중 유입유량 및 정수생산량의 변화를 나타낸 것인데, 유입유량은 58.2~73.0 m³/day의 범위로 평균 67.1 m³/day가 처리되었으며, 이 중 정수생산량은 51.8~67.4 m³/day의 범위로 평균 60.3 m³/day가 생산되어 약 89.9%의 회수율을 보였다. 한편 본 실험장치의 경우 정수생산수 중 약 5~7% 정도를 역세용수로 이용하기 때문에 실제 정수생산량은 앞서 조사된 정수생산량 보다 약 5~7% 정도 많다고 할 수 있다.

실험기간 중 실제 측정 및 산정된 분리막의 flux, TMP 및 역세압력의 변화를 살펴보면 Fig. 8(a) 및 Fig. 9에 나타난 바와 같이, flux의 경우 79.9~102.4 LMH(평균 91.9

LMH) 범위로 운전되었으며, 4개월 가동후 flux 감소율은 약 6.3%로 나타났고, TMP는 0.64~1.13 kg/cm²(평균 0.85 kg/cm²), 역세압력은 0.80~1.20 kg/cm²(1.01 kg/cm²) 범위로 운전되어, 급격한 막오염 없이 장시간 안정된 처리성능을 나타내었다. 특히 실험기간 중 7월 29일 및 8월 28일 전후의 flux, TMP 및 역세압력이 다소 급격한 변화를 보인 것은 실험 당시 장마와 태풍의 영향으로 유입원수의 탁도가 급격히 증가한 것에 원인이 있는 것으로 판단되며, 다시 유입수질이 정상상태로 돌아왔을 경우 처리성능도 양호하게 회복되는 것을 알 수 있었다. 이는 비가 내릴 경우 특히 토사 등 탁질 유발 물질들의 다량 유입으로 단기간 탁도는 급격히 증가하고 flux는 감소하지만, 이들 입자성 물질들에 의한 단기적인 막오염은 미미한 것으로 판단되며, 막분리 공정의 여과-역세주기, 역세압력, 역세유량 및 농축폐수 배출주기 등 운전조건을 적절하게 설정하는 것만으로도 우기시 고탁도 원수유입에 충분한 대응이 가능할 것으로 판단된다.



(a) Actual flux



(b) Specific flux

Fig. 8. Variation of flux.

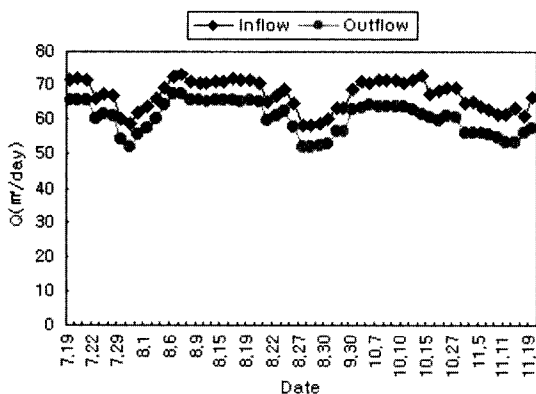


Fig. 7. Variation of inflow and outflow.

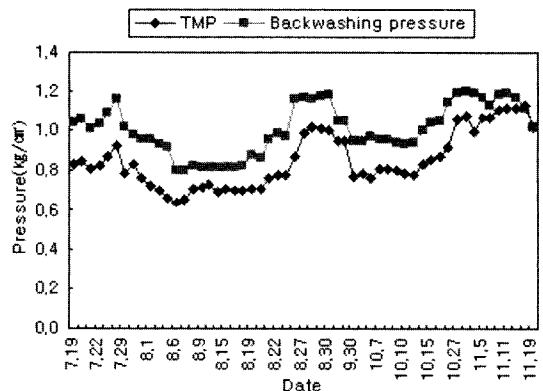


Fig. 9. Variation of TMP and backwashing pressure.

한편 상기에서 언급한 flux의 경우 유입수의 수온감소 및 TMP 증가를 고려하지 않고 실제 계측된 막투과유량값 만으로 산정되었기 때문에, 유입수의 오염물질에 의한 분리막의 순수한 막오염 경향을 밝히기에는 다소 무리가 있기 때문에, flux를 TMP로 나누어 정압운전 개념으로 산정하고, 유입수의 수온을 가동초기의 수온 23.3°C를 기준으로 보정한 specific flux로 산정하였다. 그 결과 Fig. 8(b)에 나타낸 바와 같이 specific flux의 경우 78.3~155.7 LMH(평균 114.0 LMH)의 범위로 나타났으며, 이를 가동초기와 비교하면 4개월 가동후 막오염에 의한 flux의 감소율은 약 21.2%로 나타났다. 따라서 앞서 언급한 실제 flux 감소율 6.3%와 비교하면 약 3배 정도 높은 감소율임을 알 수 있었다. 실제 flux 감소율이 낮은 이유는 첫째로, 국내 지표수의 특성상 대체적으로 여름철에는 수온이 높고 탁도가 높으며, 겨울철로 접어들수록 수온이 낮고 탁도가 낮기 때문에 수온과 유입수의 수질이 상호 보완적으로 작용하였고, 둘째로, TMP의 증가를 고려하지 않았기 때문임을 알 수 있었다. 따라서 흡입식 전여과방식에 비해 상대적으로 TMP가 고압이고, 가동중 flux 및 TMP 변화폭이 높은 가압식 십자류여과방식의 막분리 시스템인 경우에는 실제 간이상수도에 적용시 정압 또는 정유량 운전만을 고려하여 분리막의 화학세정 빈도를 높이기보다는, 목표 생산수량 및 막의 물리적 특성을 고려한 한계차압을 상호보완적으로 적용하여

화학세정주기를 길게 함으로써 분리막의 손상을 최소화 할 필요가 있을 것으로 판단된다.

이상의 운전특성 실험결과 실험기간 중 본 간이정수처리시스템의 단위 공정별 최적 운전조건은 Table 3과 같이 나타났다.

3.4. 오염물질 제거효율

실험기간 중 유입원수의 수온 12.4~25.8°C, pH 6.5~7.5, 막공급수 중의 잔류오존농도 0.3~0.5 ppm의 범위에서 TMP, 역세압력 및 flux를 각각 평균 0.85 kg/cm², 1.01 kg/cm² 및 91.9 LMH로 운전하였을 때 오염물질 제거효율은 Table 4와 같았고, 항목별 제거효율은 Fig. 10~12와 같았다. Table 4에 나타낸 바와 같이 간이상수도 수질기준 항목중 F와 NO₃-N를 제외 하고는 대체로 양호한 처리효율을 볼 수 있었고, 특히 일반세균과 총대장균군의 경우 기존의 염소처리를 하지 않더라도 오존과 분리막에 의해 100% 제거됨을 알 수 있었다.

Fig. 10~11에서 보는 바와 같이 탁도의 경우 유입수는 3.61~140 NTU(평균 21.6 NTU)로 유입되었는데, 높은 강우량을 보인 날의 경우 100 NTU 이상의 고탁도가 유입되어, 비교적 유입수 탁도변화의 폭이 10 NTU 이하에서부터 100 NTU 이상까지 폭넓은 범위로 유입되었고, 이때 처리수의 탁도는 평균 0.07 NTU로 제거율이 평균 99.3%로

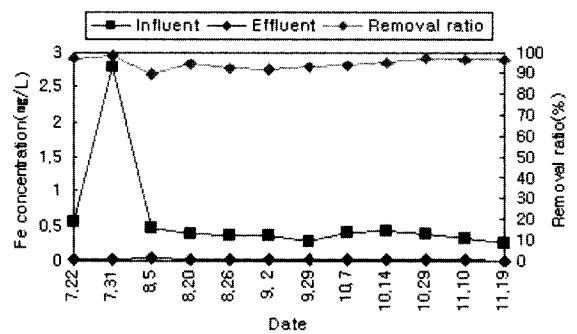
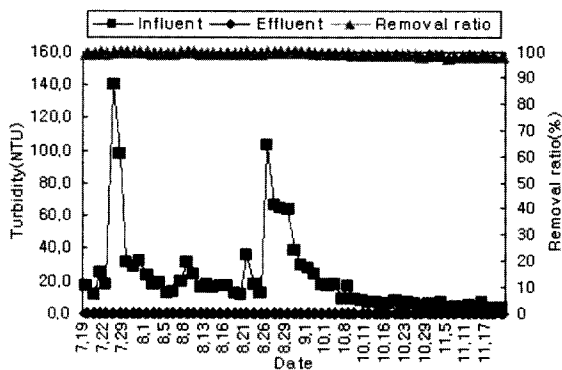
Table 3. Optimum operation condition of PWPS

Process	Operating item		Operating condition	
Inflow	Turbidity		Under 150 NTU	
	Temperature		15~25°C	
	pH		6~9 at 25°C	
	Inflow		2.5 ~ 3.5 m ³ /hr	
Pre-filter	Micro-filter replace period		once/2 month	
	Filtration pressure		1.5~3.0 kg/cm ²	
Ozone treatment	Oxygen generator	Flow	0.16~0.21 m ³ /hr	
		Concentration	95±5%	
	Ozone generator	Flow	7~8 g/hr	
		Concentration	22~29 g/m ³	
	Residual ozone concentration in membrane inflow water			0.3~0.5 ppm
	Recirculation flow			4~6 m ³ /hr
	Recirculation pressure			1.2~1.6 kg/cm ²
	Concentration waste water drain period			After filtration-backwashing 6 time
	Concentration waste water drain quantity			1.2~1.5 m ³ /once
Membrane filtration	Membrane inflow		20~25 m ³ /hr	
	Membrane outflow		2.5~3.0 m ³ /hr	
	Flux		70~100 L/m ² ·hr	
	TMP		0.6~1.2 kg/cm ²	
	Backwashing period			2 minute backwashing after 1hour filtration
	Backwashing pressure			0.8~1.5 kg/cm ²
	Backwashing water flux			75~100 L/min
	Concentration of NaOCl for backwashing			10~15 ppm
	Chemical cleaning period			once/5~6 month
	Concentration of NaOH for chemical cleaning			0.05~0.1 M

Table 4. Removal efficiency of contaminants

(Unit : mg/L)

Item	Inflow		Effluent		Efficiency(%)	
	Range	Aver.	Range	Aver.	Range	Aver.
HPC (CFU/mL)	545 ~ 9000	2495	0	0	100	100
<i>E.coli</i> (MPN/100 mL)	$2.4 \times 10^2 \sim 3.3 \times 10^4$	8650	0	0	100	100
F (mg/L)	0.06 ~ 0.15	0.10	0.07 ~ 0.15	0.11	-	-
NH ₃ -N (mg/L)	0.01 ~ 1.94	0.213	0 ~ 0.05	0.029	0 ~ 100	51.3
NO ₃ -N (mg/L)	1.21 ~ 2.48	1.809	1.2 ~ 2.11	1.768	-	-
Color (degree)	12 ~ 82	28	1 ~ 3	2	84.6 ~ 96.3	93.3
Turbidity (NTU)	3.61 ~ 140	21.6	0.05 ~ 0.09	0.07	97.9 ~ 100	99.3
Fe (mg/L)	0.263 ~ 2.783	0.582	0.01 ~ 0.05	0.023	89.3 ~ 98.9	94.6
Mn (mg/L)	0.015 ~ 0.124	0.052	0.001 ~ 0.008	0.004	80.0 ~ 97.9	91.7
Al (mg/L)	0.016 ~ 0.035	0.023	0 ~ 0.002	0.001	90 ~ 100	98.5



(a)

Fig. 10. Variation of turbidity removal efficiency of influent and effluent.

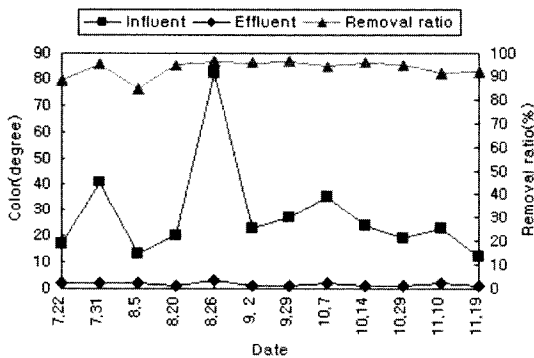
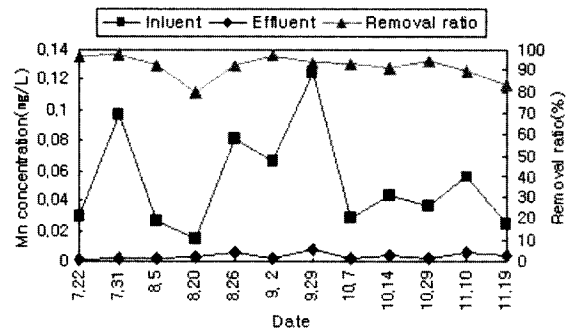


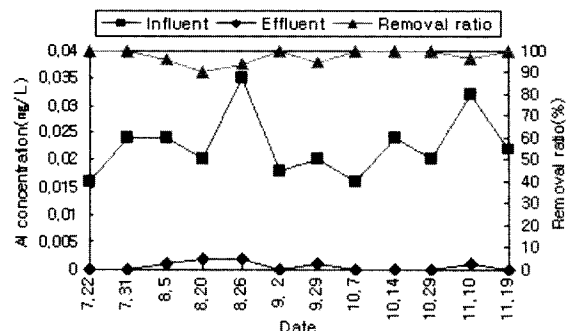
Fig. 11. Variation of color removal efficiency.

나타나 안정된 제거효율을 나타내었다. 색도의 경우 유입수는 12~82 도(평균 28 도)로 유입되었는데, 처리수에서는 1~3 도(평균 2 도)로 평균 93.3%가 제거되어 오존과 분리막에 의한 높은 색도 제거효율을 확인할 수 있었다.

분리막 만으로는 제거가 되지 않는 Fe, Mn 및 Al과 같은 중금속 무기이온의 경우 역시 Fig. 12에 나타낸 바와 같이 제거효율이 각각 평균 94.6%, 91.7% 및 98.5%로 일정범위에 있어 유입수 농도와는 상관없이 안정된 제거효율을 보였다. 특히 Fe, Mn의 경우 수중에서 Fe(HCO₃)₂, Mn(HCO₃)₂, 착염상, 콜로이드상 및 규산암모니아 등과 공존하는 형태로 존재하게 되는데, 오존처리에는 이들의 산화에



(b)

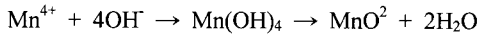
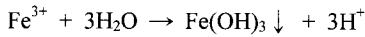
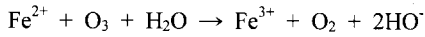


(c)

Fig. 12. Variation of Fe, Mn and Al removal efficiency.

효과적임을 확인할 수 있었다. 철의 제거 메커니즘을 살펴보면 아래의 식과 같은데, 이때 이론적인 오존 소비량은

철 1 ppm에 오존 0.43 ppm이고, 망간은 아래의 식과 같은 반응에 의해 불용성 이산화망간이 생성되며 이때의 이론적 오존 소비량은 망간 1 ppm에 오존 0.88 ppm이다.



한편 상기의 중금속 무기오염물질에 대해 시스템의 단위 공정별로 구분하여 오존반응탱크의 농축폐수 배출 바로 전에 유입수, 오존반응조 내 농축폐수, 역세폐수 및 막처리수를 채수하여 Fe, Mn 및 Al의 농도를 분석하여 일일 배출량에 따른 물질수지를 산정하여 전오존처리에 의한 중금속의 제거 효율을 조사하였는데, Table 5에서 보는 바와 같이 Fe, Mn 및 Al의 경우 농축폐수로 배출되는 양이 유입원수 대비 각각 75.8%, 63.6% 및 42.9%이고, 역세폐수로 배출되는 양이 각각 18.9%, 18.2% 및 50.0%로 오존산화에 의해서 상당량 처리되어 제거됨을 알 수 있었다.

Table 5. Mass balance of Fe, Mn and Al

(Unit : g/day)

Item	Raw water	Concentration waste water	Membrane treatment water	Backwashing waste water
Fe (%)	26.5 (100)	20.1 (75.8)	1.4 (5.3)	5.0 (18.9)
Mn (%)	1.1 (100)	0.7 (63.6)	0.2 (18.2)	0.2 (18.2)
Al (%)	1.4 (100)	0.6 (42.9)	0.1 (7.1)	0.7 (50.0)

3.5. 분리막의 화학세정

막분리 공정의 경우 일정기간 연속가동 후에는 막투과압력(TMP)이 증가하게 되고, 아울러 막투과유속(Flux)이 감소하게 된다. 따라서 안정된 처리성능을 유지하기 위해서는 연속가동 중 역세공정과는 별도로 주기적인 화학세정을 실시하여야 한다.

본 연구에서는 실험장치를 약 5개월 정도 연속 가동 후 막투과압력이 1.15 kg/cm², 막투과유속은 71.6 LMH일 때 화학세정을 실시하였다. 화학세정은 0.05~0.1 M의 NaOH 수용액을 오존반응탱크에 0.5 m³ 이상 채우고 처리수 라인의 자동밸브를 닫은 후 정수처리공정과 동일한 운전방법으로 NaOH 수용액을 순환시켜 세정하는 온라인 세정방법을 적용하였다. 이때 순환압력은 0.8~0.9 kg/cm², 세정시간은 30분으로 하였다.

Table 6에 나타낸 바와 같이 화학세정 후 막투과압력은 0.85 kg/cm²로 세정전보다 약 26% 감소하였고, 막투과유속은 83.2 LMH로 약 16.2% 증가하였다. 간이정수처리시스템

의 최초 가동시와 비교하면 막투과압력은 최초 0.81 kg/cm²에서 0.85 kg/cm²로 약 95% 정도 회복하였고, 막투과유속은 최초 96.5 LMH에서 83.2 LMH로 약 86% 정도가 회복되었다. 그리고 실험기간 중 평균 막투과압력 및 막투과유속이 각각 0.85 kg/cm² 및 91.9 LMH인 것과 비교할 경우 모두 90% 이상 양호한 회복율을 보였다.

한편 화학세정 시기가 12월경으로 유입수온이 10°C 미만인 것에 비해 실험기간 중 평균 기온은 21.4°C로 온도가 낮을 경우 막투과유속이 많게는 20% 이상 감소하는 분리막의 특성에 비춰 볼 때 실제 온도 등 운전조건이 유사할 경우 막투과 압력과 유속이 모두 거의 가동 초기 수준으로 회복이 가능할 것으로 판단된다.

Table 6. Variation of TMP and flux according to chemical cleaning

Item	Operation early stage	Before chemical cleaning	After chemical cleaning
TMP(kg/cm ²)	0.83	1.15	0.85
Flux(L/m ² · hr)	96.5	71.6	83.2

4. 결론

전오존과 중공사형 한외여과막을 이용한 간이정수처리시스템의 운전특성 및 처리효율을 실험해 본 결과 다음과 같았다.

1. 전오존 처리여부에 따른 분리막의 운전 및 처리특성은 flux의 경우 전오존처리를 하였을 경우가 하지 않았을 경우 보다 약 10.7%의 증가효과가 나타났고, TMP 및 역세압력의 경우 전오존처리를 하지 않았을 경우 TMP는 0.65 kg/cm²에서 0.95 kg/cm²로, 역세압력은 1.06 kg/cm²에서 1.32 kg/cm²로 높은 증가를 보였으나, 전오존처리를 하였을 경우 TMP는 0.64 kg/cm²에서 0.74 kg/cm²로, 역세압력은 1.04 kg/cm²에서 1.09 kg/cm²로 증가폭이 둔화 되어 오존처리를 하지 않았을 경우보다 상당한 막오염 저감효과를 확인할 수 있었다.
2. 급격한 막오염을 방지하면서 오존의 산화력에 의한 분리막의 손상을 최소화하기 위한 막공급수 중의 잔류오존 농도는 0.3~0.5 ppm의 범위가 가장 적절한 것으로 나타났다.
3. 운전기간 중 유입유량은 평균 67.1 m³/day가 처리되었으며, 이 중 정수생산량은 평균 60.3 m³/day가 생산되어 약 89.9%의 회수율을 보였고, 이때 분리막의 flux, TMP 및 역세압력은, 각각 평균 91.9 LMH, 0.85 kg/cm² 및 1.01 kg/cm²로 급격한 막오염 없이 장시간 안정된 처리성능을 나타내었다.
4. 최종 처리수의 탁도는 0.1 NTU 미만을 상시 만족하였고, 색도, Fe, Mn 및 Al은 각각 평균 93.3%, 94.6%, 91.7% 및 98.5%가 제거되어 높은 처리효율을 나타내었고, 특히 일반세균과 대장균의 경우 기존의 염소처리를 하지 않더라도 오존과 분리막에 의해 100% 제거됨을

알 수 있었다.

5. 분리막의 화학세정 결과 막투과압력은 세정전보다 약 26% 감소하였고, 막투과유속은 약 16.2% 증가하여, 최초 가동시와 비교하면 막투과압력은 95%, 막투과유속은 86% 정도가 회복되었고, 실험기간 중 평균 막투과압력 및 막투과유속과 비교할 경우 모두 90% 이상 양호한 회복율을 보였다.

이상의 결과에서 보듯이 전오존과 막분리공정을 조합한 간이정수처리시스템은 안정되고 안전한 처리성능을 달성할 수 있는 고도정수처리공정으로서 낙후된 간이상수도 시설을 보완하고, 국내 막분리 공정기술 발전에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 차세대 핵심환경기술개발사업의 '정수용 첨단막과 이를 이용한 간이정수처리시스템 개발' 과제(과제번호: 022-031-004) 연구성과의 일부 내용입니다. 연구 개발비를 지원한 환경부에 감사드립니다.

참고문헌

- 송양식, 고도정수처리를 위한 막여과 공법의 적용에 관한 연구, 전남대학교 박사학위논문 (2003).
오현제, 우리나라 실정에 적합한 고도정수처리기술의 개발과 활용, 한국건설기술연구원, p. 19 (1998).

형훈, 한의여과를 이용한 정수처리 공정에서 전오존처리가 막투과유속과 처리수 수질에 미치는 영향에 관한 연구, 서울대학교 석사학위논문 (1999).

환경부, 먹는물수질공정시험방법 (2002).

환경부, 현대화된 소규모 정수 시스템 개발·보급, 환경부 보도자료 (2003).

Amy, G. L., Tan, L., Davis, M. K., The Effects of Ozonation and Activated Carbon Adsorption on Trihalomethane Speciation, *Wat. Res.*, **25**, p. 191 (1991).

APHA, AWWA and WEF., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, Washington D.C., USA (1998).

Glaze, W. H., Drinking Water Treatment with Ozone, *Environ. Sci. Tech.*, **21**, p. 838 (1987).

Ishizaki, K., Miura, K., Shnsiki, N., Effect of Ozone on Plasmid DNA of Escherichia coli. in Situ., *Wat. Res.*, **21**, p. 823 (1987).

Prengle, H. W., Experimental Rate Constants and Reactor Considerations for the Destruction of Micropollutants and Trihalomethane Precursors by ozone with Ultraviolet Radiation, *Environ. Sci. Tech.*, **17**, p. 743 (1983).

Killops, G. D., Volatile Ozonization Products of Aqueous Humic Material, *Wat. Res.*, **20**, p. 153 (1986).

Randtke, S. J., Organic Contaminant Removal by Coagulation and Related Process Combinations, *J. AWWA*, **5**, p. 40 (1988).

Reckhow, D. A., Legube, B., Singer, P. C., The Ozonation Effects of Organic Halide Precursors: Effect of Bicarbonate, *Wat. Res.*, **20**, p. 987 (1986).