大韓環境工學會誌 · 논문 · pp. 581~589. 2005.

응집-정밀여과에 의한 도시하수의 처리

심주현 · 김대환 · 서형준† · 정상원*

인하대학교 환경공학과 · *아이앤아이 스틸

(2005년 2월 16일 접수, 2005년 5월 30일 채택)

The Treatment of Domestic Wastewater by Coagulation-Crossflow Microfiltration

Joo-Hyun Sim · Dae-Hwan Kim · Hyung-Joon Seo† · Sang-Won Chung*

*Department of Environmental Engineering, Inha University · *INI Steel Co.*

ABSTRACT : Recently, membrane processes have been replacing the conventional processes for waste water treatment to produce better quality of effluent and to meet more stringent regulations because of water shortage. However, using membrane processes for water treatment has confronted with fouling and difficulty in treating dissolved organic pollutants.

In this study, membrane process equipped with crossflow microfiltration is combined with coagulation process using alum and PAC to improve permeability and treatment efficiency.

The effects of coagulant dosage and optimum membrane operating conditions were investigated from measurement of permeate flow, cumulative volume, total resistance, particle size, dissolved organic pollutant, dissolved aluminium and quality of effluent.

Characteristic of PAC coagulation was compared with that of alum coagulation. PAC coagulation reduced membrane fouling because of forming larger particle size and increased permeate velocity and cumulative volume. Less dissolved organic pollutants and dissolved aluminum made decreasing-rate of permeate velocity being lowered.

At using 0.2 μm membrane, cake filtration observed. At using 0.45 μm membrane, there was floc breakage due to shear stress occurred born circulating operation. It made floc size smaller than membrane pore size, which subsequently to decrease permeate velocity and to increase total resistance.

The optimum coagulation dosage was 300±50 mg/L for both alum and PAC. PAC coagulation was more efficiently used with 0.2 μm membrane, and the highest permeate flux was in using 0.45 μm membrane. The greatest efficiency of treatment was as follows; turbidity 99.8%, SS 99.9%, BOD_5 94.4%, COD_{Cr} 95.4%, T-N 54.3%, T-P 99.8%.

Key Words : *Microfiltration, Coagulation, Domestic Wastewater, Fouling*

요약 : 최근, 하 · 폐수 처리에 있어서 처리수의 보다 나은 수질과 엄격한 기준의 만족을 위해 기존의 공정외에 덧붙여 막분리 공정이 이용되고 있다. 그러나, 수처리 과정에서 막분리 공정의 사용은 막의 막힘 현상과 용존 유기오염물 제거의 어려움 등의 문제점이 있다.

본 연구에서는 막분리 공정에 응집제 alum과 PAC을 이용한 응집공정을 첨가하여 막 투과유속과 처리효율을 증가시켰다. 그리고 응집제 주입효과와 최적운전조건은 투과유속, 누적부피, 막의 총저항, 입자크기, 용존성 유기오염물, 용존성 알루미늄, 처리수의 수질을 분석하여 연구하였다.

alum 응집에 비교해 PAC 응집은 큰 입자를 형성하여 여과 매체의 막힘현상을 줄이고 높은 투과유속과 누적 부피량을 보였다. 또한 PAC 응집에서 낮은 용존 유기오염물과 용존성 알루미늄은 투과유속 감소율을 낮추었다. 0.2 μm 막 사용시 케이크여과의 모습을 보였으며, 0.45 μm 막 사용시 순환운전으로 인한 플럭 깨짐 현상으로 공극보다 작은 플럭의 투과가 발생하여 투과유속이 계속 감소하고 막의 총저항이 증가하는 모습을 보였다.

PAC과 alum 모두 약 300±50 mg/L가 최적 응집주입량이었으며, PAC 응집과 0.2 μm 막 사용시 처리 효율이 가장 높고, 0.45 μm 막 사용시 투과수량이 가장 많았다. 처리 효율은 탁도 99.8%, SS 99.9%, BOD_5 94.4%, COD_{Cr} 95.4%, T-N 54.3%, T-P 99.8%이었다.

주제어 : 정밀여과, 응집, 도시하수, 막오염

1. 서 론

생활수준의 향상 및 산업발달로 인해 각종 용수의 사용량이 증가하고 이로 인해 하 · 폐수 발생량의 증가 및 지역적, 계절적으로는 용수의 부족현상이 발생하고 있다. 이러한 현실에 대처하기 위해서는 배출되는 하 · 폐수의 고도처리와 함께 새로운 수자원의 확보나 용수의 재이용이 필요한 실정이며, 이를 해결하기 위한 방법으로 최근에 도시하수를 막을 이용하여 처리하는 공정이 증가하고 있다. 이 방법은 기존의 처리공정에 비해 규모를 작게 할 수 있고 또한 처리수를 방류하지 않고 재이용할 수 있는 장점을 가지

† Corresponding author
E-mail: hjseo@inha.ac.kr
Tel: 032-860-7505 Fax: 032-865-1425

고 있으며, 여기에 사용되는 막은 역삼투(Reverse Osmosis, RO), 한외여과(Ultra Filtration, UF)막, 그리고 정밀여과(Micro Filtration, MF)막이 있다.

그러나 막분리 공정은 많은 장점에도 불구하고 막 표면의 오염으로 인해 투과유속 감소가 발생하는 단점이 있어 실제 정수처리에 막분리 공정을 적용하는데 어려움이 따르고 있다. 따라서 많은 연구자들은 다양한 전처리 공정을 막분리 공정과 결합하려는 시도와 운전 조건의 개선 등을 통해 투과유속의 감소를 줄이고, 처리 효율을 높이는 연구를 수행하고 있다.[1] 특히 막분리 공정에 응집공정을 결합하여 유기물의 제거 효율을 높이고 투과유속을 향상시키려고 하는 연구가 최근 빠르게 진행되고 있다.[2] 그러나 실제 원수를 대상으로 유기물 제거율과 투과유속의 향상을 위한 최적의 응집 조건의 도출에 관한 연구가 부족하고 응집공정이 막여과 성능에 영향을 미치는 메커니즘의 규명에 관한 연구도 부족한 실정이다.

본 연구는 실생활하수를 응집-정밀여과 공정으로 처리할 경우 막성능을 저하하는 원인과 영향을 모색하고 특히 응집공정이 막오염에 미치는 영향을 살펴보고자 하였으며, 운전조건과 처리효율을 측정해 최적조건을 구하고자 하였다.

Table 1. Wastewater characteristics

Constituent	Range	Average
Turbidity(NTU)	55～95	75
pH	6.8～7.5	7.2
SS(mg/L)	25～150	76
COD_{Mn}(mg/L)	150～300	180
COD_{Cr}(mg/L)	315～550	460
BOD_5(mg/L)	70～210	170
T-N(mg/L)	15～40	35
T-P(mg/L)	2～5	3.1
Alkalinity(mg/L)	120～300	170

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료 및 장치

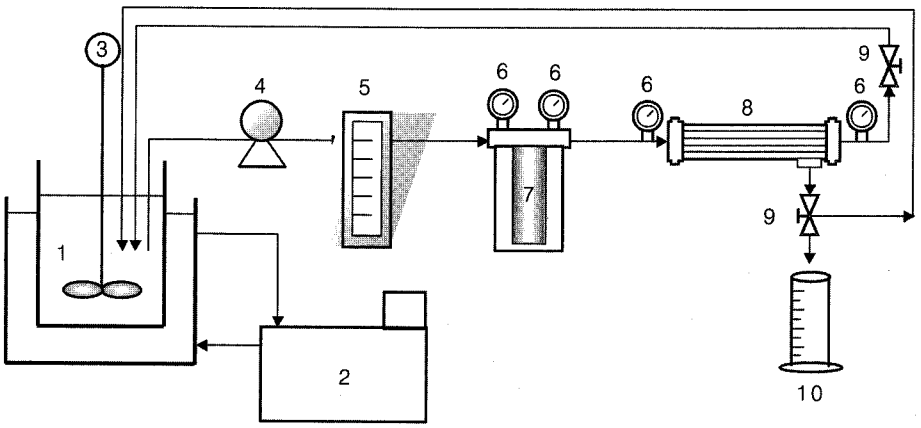
본 실험은 도시 하수를 직접 사용하여 그 처리정도의 실례를 연구하기 위해 인천광역시 남구에 위치한 A 아파트로부터 직접 유출되는 생활하수를 대상으로 하였다. 시간에 따른 수질의 변동이 매우 컸으며 실험 값의 범위를 줄이기 위해 동일한 시간에 시료를 채취하였다. 평균수질은 Table 1에 나타내었다.

본 실험에 사용한 막은 내압식 crossflow 형식으로 여과하는 hollow fiber 형태로서 A/G Technology 제품을 사용하였으며, 여과면적은 0.011 m^2, 모듈길이는 0.305 m, 막직경은 1 mm, 재질은 polysulfone이었다. 또한 큰 입자의 영향을 막기 위해 50 μm 섬유 prefilter를 사용하였다.

실험에 사용한 응집제는 aluminium sulfate(alum)과 poly aluminium chloride(PAC ; $Al(OH)_x(Cl)_y(3=x+y)$)이며, alum은 Al_2O_3 17%의 고상시약((株)이양화학)을 사용하였고, PAC은 Al_2O_3 10%, 염기도 45～50%((株)경기화학)의 약품을 초순수를 이용하여 각각 40,000 ppm으로 희석하여 사용하였다.

Jar-test에 사용된 Jar는 Gator's Jar[3]를 사용하였으며 규격은 2 L 용량의 11.5×11.5×21 cm 직육면체로, water level로부터 10 cm 하부에 sample tab을 부착하였다.

Fig. 1과 같은 Crossflow lab. module을 이용한 재순환 막분리 공정은 투과 쪽에 삼방 밸브를 설치하여 총 재순환 모드(total recycle mode, TRM)와 농축 모드(concentration mode, CM)를 겸하도록 하였으며, 이 회분식 방법은 폐수처리량이 작을 때 또는 폐수 특성이 자주 변하는 경우에 적합하며 연속식보다 완전하게 조작될 수 있다는 장점을 가진다[4]. Feed tank의 용량은 5 L이고, 온도는 항온수조(Bath circulator. RBC-20, JEIO TECH CO. LTD)에 의해서 25±0.5℃로 유지시켜 온도에 의한 영향을 줄였다. 유입유량은 펌프의 회전수에 따라 조절하며 700±50 mL/min으로 하였다.



1. Feed tank 2. Water bath 3. Mixer 4. Pump
5. Flow meter 6. Pressure gauge 7. Prefilter 8. MF module
9. Valve 10. Receiver

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup of cross flow microfiltration.

2.2. 실험방법

막 실험의 경우, 막 표면에 쌓인 오염물을 씻어내기 위해 40~50℃의 초순수로 세척하고, 0.1 N의 NaOH를 이용해 약 20~30분간 순환세척한 후 초순수를 이용해 막내에 존재하는 NaOH를 완전히 제거하였다. 이때 회복율이 낮거나 오염이 심한 경우 100 ppm NaOCl 순환세척을 해주었다.

응집실험의 경우, 응집제 alum과 PAC을 0~500 ppm의 다양한 농도로 주입하여 5분 동안의 급속 교반(200 rpm), 15분 동안의 완속 교반(50 rpm)을 통하여 플럭을 형성한 후 40분 동안 침전 과정을 거친 후 상등액을 여과장치의 feed tank에 주입하여 실험에 사용하였다.

최적운전압력조건은 회분식 실험을 통해 결정하였으며, 그 방법은 모듈의 사용방법에 따랐다. 즉, 시료액으로 투과시킬 경우 압력을 2~3단계로 증가시켜가며 투과량 및 압력을 측정하였다. 2분 후 다시 한 번 투과량과 압력을 측정하여 산술평균으로 각 값을 구한 후 투과량과 평균압력과의 관계를 도식화하여 투과량의 변화가 거의 없는 압력의 75~90% 사이를 최적운전압력으로 결정하였다.[5]

여과실험에서 막 투과유속을 운전 초기 30 분까지는 매분, 그 후는 1~5분 간격으로 측정하고 이때 오염농도를 각각 측정하여 시간에 따른 투과유속 및 오염농도의 변화를 살폈다.

2.3. 분석

대상하수, 응집실험 후 상등수 및 여과실험 후 투과수의 pH, SS, BOD_5, COD_{Cr}, T-N, T-P, 탁도, 알칼리도 등 오염농도를 각각 Standard Methods[6]와 공정시험법[7]에 따라 측정하였다. 응집된 플럭의 크기는 Coulter® Multisizer(Coulter Electronics Ltd.)를 사용하여 측정하였고, 수중의 용존성 알루미늄은 Seiko SPS 7000A Plasma Spectrometer(ICP)로 측정하였으며, 유량측정은 TOKYO KEISO(Japan)와 Gilmont(Germany) 유량계로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 압력과 온도에 따른 막투과 특성

실험에 사용된 막의 투과 특성을 파악하기 위해 25±0.5℃, 유입유량(Q) 700±50 mL, 유입속도(V) 1.20±0.1 m/sec의 조건하에서 초순수를 이용하여 압력변화에 따른 투과유속의 변화 실험을 수행하였다. 실험결과, 운전 후 10~15분 동안 투과유속의 감소를 나타내다가 그 이후로는 안정된 값을 나타내는 것을 볼 수 있었으며 0.2 μm 막의 경우 8~12%, 0.45 μm 막의 경우 10~18%가 감소되는 것을 알 수 있었다. 또한, 압력이 높을수록 막 자체의 변화율이 크게 나타났다.

최적운전압력을 결정하기 위해 시료액을 투과하며 압력을 증가시켜 투과량을 측정하고 모듈의 입구와 출구의 압력을 읽은 후, 막간차압(Transmembrane Pressure, TMP)을 구하였다.[8] 투과유속의 변화가 거의 없는(이 시점부터는 농도분극이 발생함) 최대압력의 75~90% 사이를 최적운전압력으로 결정하였다.[5] 그 결과 본 실험의 운전압력을 0.2 μm 막에서는 10 TMP, 0.45 μm 막에서는 5 TMP로 결정하였다.

위 실험에서 결정된 조건을 고정하고 온도를 15~45℃로 변화시키며 투과유속을 측정하였다. 그 결과 온도의 증가와 더불어 투과유속이 선형적으로 증가함을 보였다. 0.2 μm 막은 15℃에서 1,750 LMH(L/m^2 · hr)가 45℃에서는 2,100 LMH로 20% 증가하였고, 0.45 μm 막은 15℃에서 2,200 LMH가 45℃에서는 2,602 LMH로 18.3% 증가함을 보였다. 이는 여과층에서의 공극을 통한 유속이 점도에 반비례하고 물의 점도는 온도에 반비례하기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 온도에 의한 투과유속의 영향을 고려하여 본 실험에서는 항온조를 사용하였다.

3.2. 응집실험

3.2.1. 응집제 주입에 따른 상등수 오염농도의 변화

응집제 alum과 PAC의 주입량이 각각의 오염농도 저감에 미치는 영향을 알아보기 위해 Jar-test를 수행하였다. 각각 응집제의 주입량을 0~500 ppm으로 달리하면서 급속 · 완속교반, 침전과정을 거친 후 상등수를 채취하여 분석하였다.

탁도, SS, BOD_5, COD_{Cr}, T-P의 농도는 응집제 주입량의 증가와 더불어 급격히 감소하였고 alum, PAC 모두 300 ppm 전후의 최적 주입량에서 가장 낮은 농도 값을 보였다. 최적 주입량 이상에서는 응집에 큰 영향을 미치는 pH 및 알칼리도의 저하로 인해 작은 플럭을 형성하고 이에 따른 침잔성이 저하되어 상등수의 오염농도가 다시 상승함을 보였다.

반면, T-N의 농도는 응집제 주입에 따른 감소율이 낮았다. 이는 유입수의 T-N 성분 중 입자성 보다는 용존성 오염물질의 성분이 더 많아 응집으로 처리되지 못한 것으로 사료된다. 이러한 용존성 오염물질은 응집과정을 통해 비교적 낮은 처리 효율을 보이며, 이러한 용존성 오염물질은 막 투과유속과 막힘 현상에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다.[9]

최적 PAC 응집조건에서 상등수의 탁도는 5 NTU, SS 4 mg/L, BOD_5 21 mg/L, COD_{Cr} 75 mg/L, T-P 0.28 mg/L, T-N 27 mg/L이며 최적 alum 응집조건에서는 탁도 6 NTU, SS 6 mg/L, BOD_5 45 mg/L, COD_{Cr} 109 mg/L, T-P 0.32 mg/L, T-N 30 mg/L로 오염농도가 다소 높은 것으로 분석되어 이전 문헌과 같은 결과를 보였다.[10,11] 또한, PAC 응집시 응집제 주입량에 따라 pH 감소율이 alum 응집에 비해 완만하게 나타났다.

3.2.2. 응집제 주입에 따른 상등수 입자 크기의 변화

Crossflow filtration에서 유입수내 존재하는 입자의 크기는 막으로의 침전현상과 그에 따른 세공막힘 현상과 크게 관련한다. 그러므로 응집제 주입에 따른 입자크기 분포를 살펴보았다.

Fig. 2는 100 mg/L, 300 mg/L 농도의 alum과 PAC을 각각 사용하여 응집한 후 상등수의 입자분포를 살펴본 것이다. 각각 300 mg/L의 최적조건에서 큰 입자크기의 분포를 보였으며, alum 응집은 PAC 응집과 비교해 상등수 평균 입자크기가 다소 작게 나타나고, 특히 막여과 실험에 영향

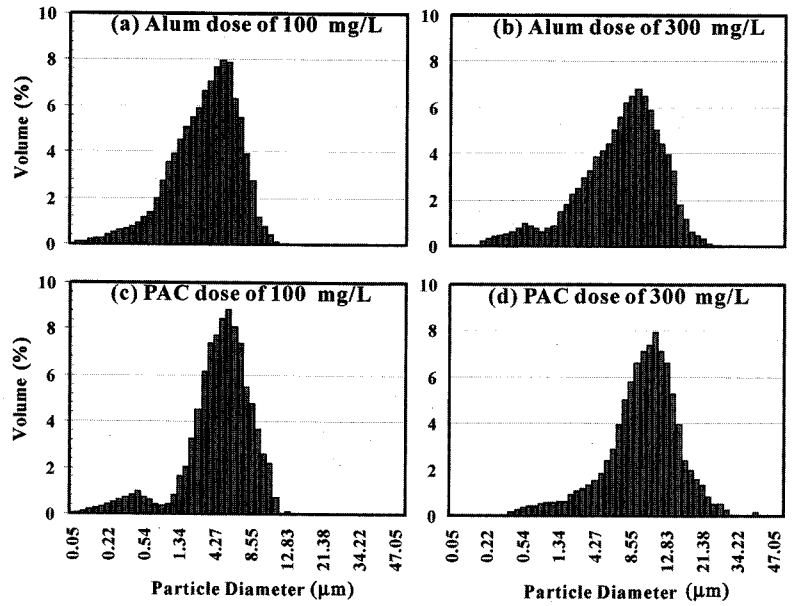


Fig. 2. Particle size distribution for suspension with coagulants.

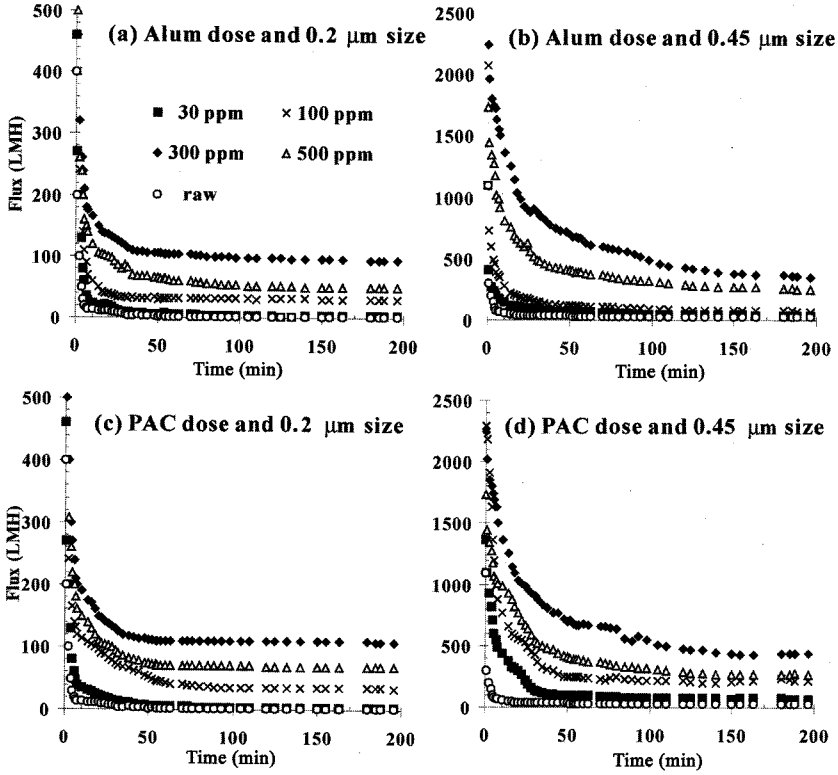


Fig. 3. Permeate flux according to coagulants dose and pore size.

을 줄 것으로 예상되는 즉, 역전달속도가 작은 것으로 알려진 0.1~1.0 μm의 입자의 분포가 PAC 응집에 비해 alum 응집에서 많았다. 그러므로 막오염 현상이 alum 응집에서 높게 일어날 것으로 예상할 수 있다.

3.3. 여과실험

3.3.1. 응집제 주입에 따른 투과유속의 변화

3.2 절에서 응집제의 주입량에 따라 상등수의 수질이 다름을 알 수 있었다. 여기서 구한 상등수를 5 L 용량의 유입수조에 넣고, 25±0.5℃를 유지하며 막 여과실험을 시행하였다. 세공크기에 따라 10 TMP(psi), 5 TMP의 일정압력을 유지하게 하고 투과유속을 매분마다 측정하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

여과실험 시작과 동시에 투과유속은 급격히 감소하기 시작했다. 0.2 μm 막 사용시에는 10~40분 이내에 감소하여 그 이후에는 일정한 유속 즉, 안정된 유속을 갖게 되었다.

그러나 0.45 μm 막 사용시에는 30~50분 후에 안정된 값을 갖게 되었다. 이런 초기 투과유속 감소는 세공크기보다 작은 입자들로 인한 세공막힘 현상과 막표면 침전 현상이 발생하기 때문이며, 세공이 큰 0.45 μm 막보다는 0.2 μm 막에서 좀 더 빨리 진행된 것으로 사료된다.

응집제 종류에 따른 투과유속의 변화를 살펴보면, alum 사용시 최적응집조건에서 운전 200분 후 투과유속은 세공크기에 따라 각각 93 LMH, 354.6 LMH를 나타내는데 비해 PAC 사용시에는 110 LMH, 436.4 LMH를 나타내어 최고 24.7~30.2% 높은 투과유속을 보였다. 이는 기존 문헌의 상수를 이용한 연구에서 PAC 사용시 투과유속이 높아진다는 결과[12]가 하수 처리시에도 일치함을 보여준다.

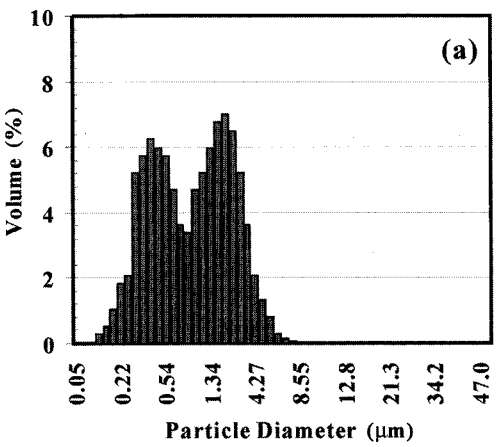
Dead-end 여과방식에 비해 crossflow 여과방식에서는 막표면의 횡방향으로 유체가 이동하므로 입자의 역전달 현상이 투과속도 변화에 중요하게 작용하는 것으로 알려졌다. 역전달 현상으로는 brownian diffusion, shear-induced diffusion, lateral migration을 들 수 있는데 역전달계수의 총합을 보면, 0.1~1 μm 정도의 입자가 가장 작은 값을 보인다. 즉 이러한 크기의 입자들은 쉽게 막 표면에 쌓여서 투과저항의 주원인으로 작용하므로 crossflow micro filtration의 투과속도의 경향을 지배하는 인자가 되는 것이다. 그러므로 Fig. 2에서 보인 바와 같이 PAC 응집에 비해 alum 응집의 경우, 작은 입자가 더 많이 존재하므로 투과유속이 낮아지는 이유를 설명할 수 있다.

3.3.2. 입자크기가 투과유속에 미치는 영향

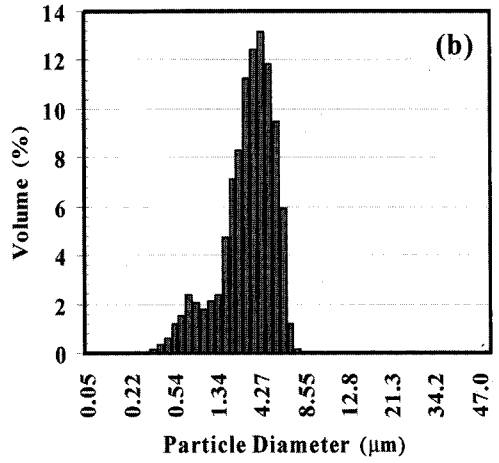
막여과에서 주요한 막 오염원으로 생각되는 작은 입자의 영향을 살펴보기 위해서 8 μm 전처리여과를 통하여 crossflow filtration에 영향을 미치는 큰 입자를 제거하고 작은 입자의 영향으로 인한 투과유속의 변화를 살펴보았다. 동일한 원수를 각각 alum 100 mg/L로 응집을 한 경우와 응집을 하지 않은 경우를 8 μm 전처리 여과를 한 후 0.45 μm 막의 투과 유속을 비교해 보았다. 응집을 하지 않은 경우에는 투과유속의 변화가 특별히 나타나지 않았으나 응집을 한 경우는 투과유속이 월등히 증가함을 보였다. 이는 3.2.2 절에서 나타난 바와 같이 응집으로 인한 입자크기의 증가와 그로 인한 작은 입자제거가 투과속도에 큰 영향을 주는 것으로 예상할 수 있다.

작은 입자의 영향을 보다 구체적으로 살펴보기 위해 Fig. 4에 응집하지 않고 8 μm 전처리여과를 한 경우와 alum으로 응집 후 8 μm 전처리여과를 한 경우의 운전 중 반응조 내의 입자 크기 분포를 각각 나타내었다. 막 오염에 영향을 주는 0.1~1.0 μm 크기의 입자가 응집 전에 많이 존재하는데 비해서 응집을 한 경우 이러한 크기의 입자가 상당량 제거되는 것을 볼 수 있다.

따라서 응집하지 않은 원수를 8 μm 전처리여과를 해도 투과유속의 변화가 없는 것은 역전달 현상이 가장 작아서 투과유속 경향에 영향을 주는 0.1~1 μm 전후 크기의 입자가 제거되지 않았기 때문이다.



(a) without coagulation



(b) with coagulation

Fig. 4. Particle size distribution of 8 μm prefiltered water.

3.3.3. 막의 총저항

실제 원수의 막 여과시, MF막은 세공 막힘(R_p)을 일으키며, 막 면에 엷은 케이크층(R_c)가 생긴다. 막자체 저항을 R_m이라 하면, 막여과의 총 저항 $R_t = R_p + R_c + R_m$으로 나타낼 수 있다.[13] 따라서 압력변화(ΔP)와 점도(η)에 있어서 막 투과유속(J)는 아래 식 (1)과 같은 관계로 나타낼 수 있다.

$$J = \frac{\Delta P}{\eta R_t} = \frac{\Delta P}{\eta (R_p + R_c + R_m)} \quad (1)$$

본 실험에 사용된 hollow fiber를 통한 여과시의 케이크 측정과 그에 따른 R_c을 구하는데 어려움이 있어 R_m과 R_t 측정으로 각 경우를 비교하였다. 막을 초순수로 투과하여 0.2 μm, 0.45 μm 막의 R_m을 각각 구하였으며, 그 값은 2.311×10^{11} m^{-1}과 6.169×10^{10} m^{-1}이었다.

유입시료의 여과실험시 운전압력과 투과유속 그리고 점도(η, 운전온도 25℃에서의 점도 0.8949 cp.)를 식 (1)에 적용하여 R_t를 구하였으며 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다.

저항의 증가는 투과유속의 변화정도와 같이 운전 초기에 급증함을 보이며 응집제 주입량, 응집제 종류, 막 공극의 크기에 따라 차이가 있었다.

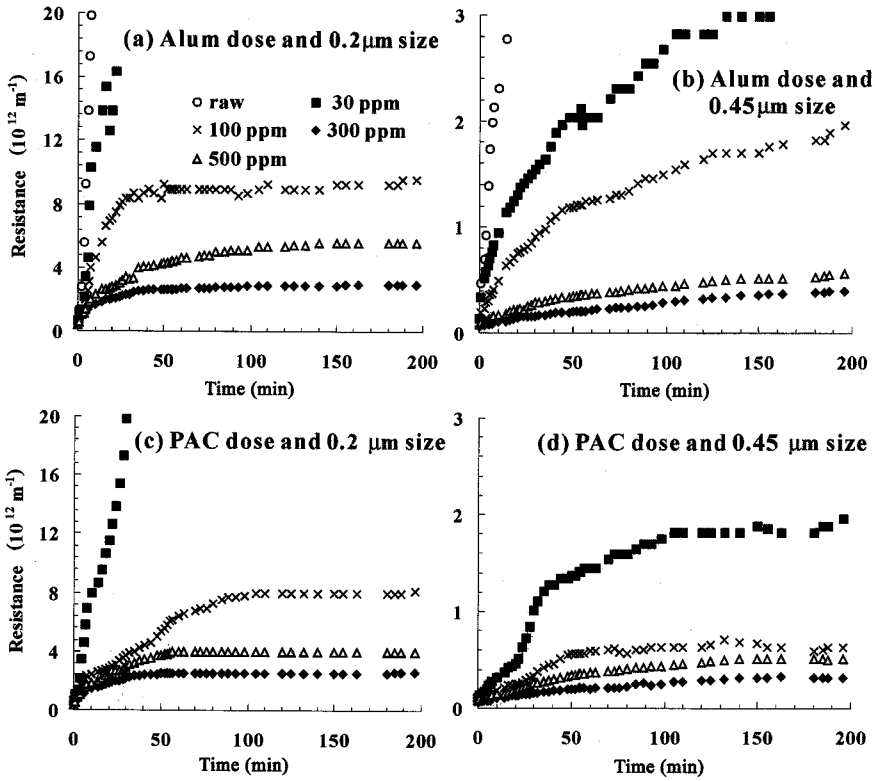


Fig. 5. Total resistance according to coagulants dose and pore size.

공극의 크기에 따른 차이를 살펴보면, 0.2 μm 막 사용시 일정시간 동안 막의 총저항이 급증한 후 일정한 저항을 나타내는 케이크여과형태의 모습을 보였다. 반면, 0.45 μm 막 사용시 막의 총저항이 운전 초기 급증한 후에 계속해서 조금씩 증가되는 모습을 보였다. 이는 순환식 운전에서 초기 형성된 플럭이 다소 깨어져서 0.2 μm 막에서는 입자가 주로 케이크를 형성하는 반면, 0.45 μm 막에서는 세공안으로 침투해 여과막힘현상을 가져와 막의 총저항을 증가시킨다. 이는 Fig. 3의 0.2 μm 여과에서 일정한 투과유속을 나타내는 것에 비해 0.45 μm 막 운전시 계속해서 감소하는 것으로도 설명이 가능하다.

응집제에 따른 차이를 살펴보면, 각각 최적조건에서의 안정된 값은 0.45 μm 막의 경우, alum 사용시 3.971×10^{11} m^{-1}, PAC 사용시 3.177×10^{11} m^{-1}이였고, 0.2 μm 막의 경우, alum 사용시 2.982×10^{12} m^{-1}, PAC 사용시 2.521×10^{12} m^{-1}이였다. 따라서, alum을 응집제로 사용시 상등수의 투과 총저항은 PAC을 응집제로 사용한 것에 비해 평균 각각 17.0~25.0 %, 18.3~30.2% 높았다.

3.3.4. 누적부피

막투과 누적부피를 Fig. 6에 나타내었다.

3.3.2, 3.3.3 절의 투과유속, 총저항의 변화율과 같이 운전 초기 그 증가율이 급증한 후 일정한 속도로 증가되고 있음을 보이고 있다. 운전 200분 후 최적응집조건에서의 단위면적 m^2에서 누적부피를 살펴보면 0.2 μm 막에서 alum 사용시 0.3701 m^3, PAC 사용시 0.4158 m^3이며, 0.45 μm 막에서 alum 사용시 2.0233 m^3, PAC 사용시 2.1765 m^3이다. 이는 응집제로 PAC을 사용함으로 alum을 사용하는 것에 비해 0.2 μm 막에서는 12.3%, 0.45 μm 막에서는 7.6% 높은 누적 투과량을 보였다. 이상의 투과유속, 막의 총저항, 누적부피를 살펴본 결과, 응집제로 alum에 비해 PAC 사용시 막의 성능을 향상시키는 것으로 나타났다. 특히 이러한 성향은 0.45 μm 막보다 0.2 μm 막에서 두드러지게 나타남을 보였다.

3.3.5. 용존성 오염물질의 영향

최근 많은 문헌과 연구에서는 막여과시 발생하는 막의 막힘 현상의 원인으로 입자성 오염물질과 더불어 용존성 오염물질을 제시하고 이들의 제거문제를 연구하고 있다. 이러한 용존성 오염물질이 막의 투과유속에 어떠한 영향을 미치는지 살펴보기 위해 각각 오염농도가 다른 생활하수를 채취해 응집제를 첨가하지 않은 상태에서 8 μm 막, 0.45 μm 막, 0.1 μm 막을 차례로 걸쳐 입자성 오염물질을 제거한 후 탁도, 용존성 COD와 용존성 BOD를 측정하고 각각의 시료를 0.2 μm 막을 이용한 여과실험을 실시하여 운전 30 분 후의 안정된 투과유속을 측정하여 각각의 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2의 결과로 볼 때, 용존성 오염물질농도가 높을수록 투과속도가 낮음을 알 수 있었으며, 이러한 결과를 토대로 응집제 alum과 PAC의 용존성 오염물질 제거 정도와 투과유속의 관계를 살펴보았다.

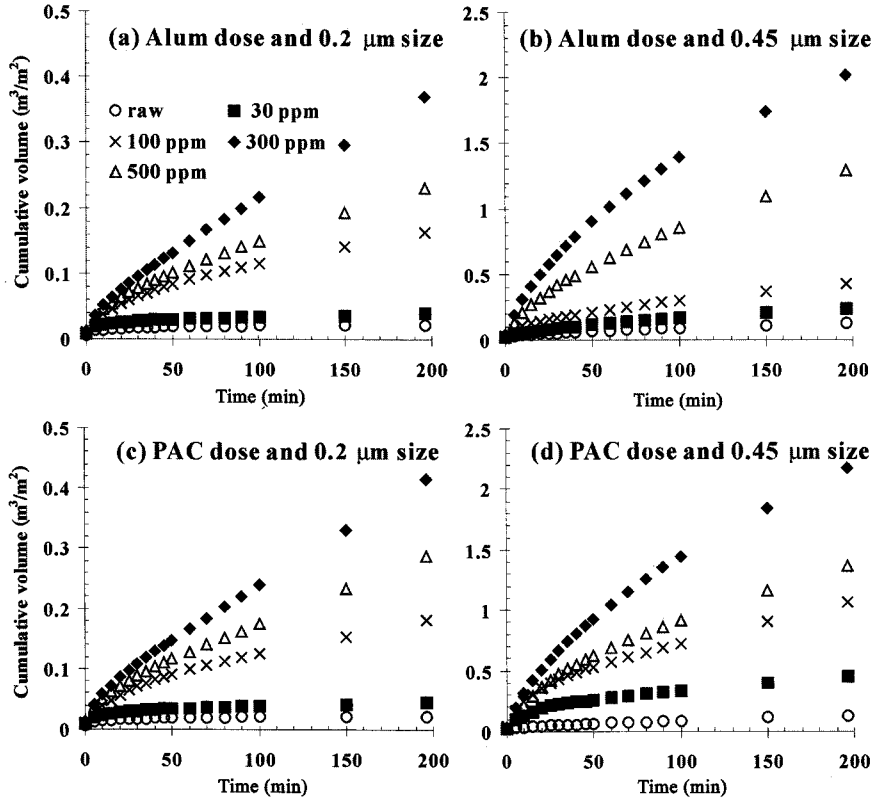


Fig. 6. Cumulative volume according to coagulants dose and pore size.

Table 2. Variation of permeate according to concentration of soluble COD and soluble BOD

Sample	Turbidity (NTU)	SBOD (mg/L)	SCOD (mg/L)	Flux (LMH)
I	0.12	21	35	245.2
II	0.09	14	30	257.5
III	0.09	26	36	263.1
IV	0.18	34	49	239
V	0.21	36	50	226
VI	0.15	40	67	220.3

Table 3. Concentrations of soluble BOD and soluble COD after coagulation

Sample	Raw water		After coagulation			
			alum		PAC	
	SBOD	SCOD	SBOD	SCOD	SBOD	SCOD
I	27	49	13	30	9	22
II	33	47	10	19	10	20
III	21	30	11	19	7	13
IV	51	80	16	27	10	21
N	60	99	38	50	34	43

(unit : mg/L)

우선 여러 생활시료의 용존성 오염물질농도를 앞에서와 같은 방법으로 각각 구한 후, 응집제 alum과 PAC을 이용하여 Jat test를 통해서 최적 주입량을 구하고 이때의 상등수를 0.45 μm 막과 0.1 μm 막을 이용해 입자성 오염물질을 제거하고 용존성 오염물질농도를 측정해 응집을 통해 제거되는 용존성 오염물질의 양을 측정하고 Table 3에 나타내었다.

위 결과에서 나타난 것처럼 용존성 오염물질을 제거하는데 응집제 PAC이 alum에 비해 효율이 높은 것으로 나타났으며 이를 3.3.1 절의 결과와 연관지워 보면 응집 후 상등수의 용존성 오염물질이 투과유속에 영향을 미침을 예상할 수 있다.

3.3.6. 용존성 알루미늄의 영향

막여과시 수중에 알루미늄계통이 존재하면 aluminium hydroxide로 침전하여 급격한 저항 증가를 야기하고 투과속도를 떨어뜨리는 것으로 알려져 있다.[9,14] 그러므로 여과실험 유입원수로 사용한, 응집침전 후의 상등수 내에 존재하는 용존성 알루미늄의 양을 측정하고 그 영향을 예측해보았다.

우선, 응집 처리 후 상등수의 용존성 오염물질농도 및 기타의 특성을 측정하여 그 값은 비슷하나 용존성 알루미늄의 농도가 서로 다른 시료를 0.2 μm 막을 이용해 여과 실험을 수행하여 그 투과유속을 측정하였다. 그 결과는 Table 4에 나타내었다.

그 결과에서 상등수 내 용존성 알루미늄의 농도가 증가할수록 투과유속이 감소함을 알 수 있었다. 따라서 응집제 alum과 PAC을 이용한 응집실험 상등수의 용존성 알루미늄의 농도가 투과유속에 영향을 준다고 판단하고 alum과 PAC을 이용한 응집실험의 상등수 내 용존성 알루미늄의

Table 4. Permeate according to dissolved aluminium concentrations

Sample	Dissolved aluminium (mg/L)	Permeate (LMH)
I	0.05	260.3
II	0.13	255.9
III	0.31	251.6
IV	0.67	250.1
V	1.17	239.0
VI	1.15	243.5

농도를 특정한 결과, alum 응집에 비해 PAC 응집의 상등수에서 보다 낮은 용존성 알루미늄의 농도가 측정되었으며, 이는 3.3.1 절의 투과유속 경향과 비교해 볼 때 응집 후 여과 실험시 투과유속 차의 원인이 됨을 알 수 있었다.

3.4. 응집-정밀여과를 이용한 처리수

응집과 정밀여과를 이용한 처리수의 수질은 응집에서 가장 높은 효율을 보인 상등수에서 가장 높은 막 여과 처리수 수질을 나타내었다. 응집제 alum과 PAC 모두 평균 주입량 300 mg/L에서 높은 효율을 보였으며 이때 최적주입량은 원수의 상태에 따라 ±50 mg/L의 차이가 있었다. 처리수 수질의 경우 응집제는 PAC, 막은 0.2 μm을 사용하였을 때 가장 좋은 효율을 보였다. 이는 3.3.4 절에서 나타난 바와 같이 순환식 운전으로 인한 플럭의 깨짐으로 0.45 μm 막에서는 이들 오염물 유출로 인해 다소 높은 오염농도를 나타낸 것으로 예상할 수 있다. 각 막과 응집제 사용에서 최적응집조건의 값을 다음 Table 5에 나타내었다. 모든 항목의 처리 효율이 85.3～99.8%의 높은 처리 효율을 보이고 있으나 T-N은 34.3～54.3% 처리 효율로 다소 떨어짐을 보였다. 이는 본 연구에 사용된 유입수의 T-N 성분 중 NO_2^-, NO_3^- 등의 용존성 오염물질농도가 높기 때문으로 여겨진다. 따라서 실제 처리시 T-N의 제거 문제를 고려해야 할 것이다.

Table 5. Pollutants concentration after treatment by coagulant and filtration

Coagulant	Pore size	Turbidity	SS	BOD_5	COD_{Cr}	T-N	T-P
Raw water		75	76	170	460	35	3.1
alum	0.2	<0.1	<0.1	16	27	18	<0.01
	0.45	0.26	<0.1	25	45	23	0.05
PAC	0.2	<0.1	<0.1	10	21	16	<0.01
	0.45	0.24	<0.1	15	35	20	0.03

(unit - Turbidity: NTU, SS, BOD_5, COD_{Cr}, T-N, T-P: mg/L)

4. 결 론

도시하수를 alum과 PAC을 이용해 응집처리한 후 0.2 μm, 0.45 μm 크기의 막을 사용한 정밀여과를 이용하여 처리하였으며, 각각의 투과유속, 누적부피, 막의 총저항, 처리수의 수질 등을 분석하여 최적의 운전 조건을 구해보았다.

1) 응집실험시 alum, PAC의 최적 주입량은 300±50 mg/L 이었으며, alum 응집에 비해 PAC 응집이 응집효율이 높고, 그에 따른 상등수의 오염농도, 큰 입자 형성, 막의 투과유속, 막의 총저항 등에 있어서 유리하였다.

2) 응집실험 후 상등수를 이용한 막 운전시, 상등수 수질 차이에 의한 여과저항, 투과유속, 누적부피 등의 막 운전에 미치는 영향은 0.45 μm 막에 비해 0.2 μm 막 운전시에 더 큰 영향을 미쳤다.

3) 순환식 여과 실험을 통한 투과 유속 및 막 총저항의 측정 결과, 0.2 μm 막 운전시 케이크여과의 특성이 나타났으며, 0.45 μm 막 운전시 플럭의 깨짐으로 인한 공극보다 작은 입자의 투과로 계속해서 투과유속이 감소하고 막의 총저항이 증가함을 보였다.

4) 막의 성능을 저하시키는 원인으로 0.1～1 μm의 작은 입자의 존재, 용존성 오염물질 그리고 용존성 알루미늄을 들 수 있으며, PAC 응집시 alum 응집에 비해 상대적으로 작은 입자의 제거율이 높고, 용존성 오염물질 제거효율이 높으며, 용존성 알루미늄의 농도가 낮아, 이에 따른 막의 성능을 오랜 기간 유지시키는 것으로 나타났다.

5) 응집제 PAC 사용과 0.2 μm 막 운전에서 가장 높은 처리 효율을 보였으며, 탁도 99.8%, SS 99.9%, BOD_5 94.4%, COD_{Cr} 95.4%, T-N 54.3%, T-P 99.8%의 효율을 나타내었다.

사 사

본 연구는 산업자원부가 지원하는 인하대학교 서해연안환경연구센터의 2004년도 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. Song, W. H., Ravindran, V., Koel, B. E., and Pirbazari, M., "Nanofiltration of natural organic matter with H_2O_2/UV pretreatment: fouling mitigation and membrane surface characterization," *J. Membr. Sci.*, **24**(1), 143～160(2004).
2. Hilal, N., Busca, G., Federico, T. A., and Atkin, B. P., "Treatment of waste coolants by coagulation and membrane filtration," *Chemical Engineering and Processing*, **43**(7), 811～821(2004).
3. Herbert, E. and Hudson, Jr., "Water clarification processes practical design and evaluation," *Chairman, Water and Air Research. Inc.*, 45～49(1981).
4. Lanoette, K. H., "Heavy metals removal," *Chem. Eng.*, **84**(21), 73～80(1997).
5. 유근우, "정밀여과에 의한 중금속수산화물 부유물질의 처리와 거동," 인하대학교 환경공학과 박사학위논문(2001).
6. APHA, AWWA and WEF, Standard Methods for the

Examination of Water and Wasterwater, 20th ed., Washington DC. USA(1998).
7. 환경부 고시 제 96-32호, 수질환경공정시험법(1996).
8. Jaffrin, M. Y., Ding, L. H., Akoum, O., and Brou, A., "A hydrodynamic comparison between rotating disk and vibratory dynamic filtration systems," *J. Membr. Sci.*, **242**(1,2), 155～167(2004).
9. Carroll, T., King, S., Gray, S. R., Bolto, B. A., and Booker, N. A., "The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment," *Water Res.*, **34**(11), 2861～2868(2000).
10. Matsui, Y., Yuasa, A., Furuya, Y., and Kamei, T., "Dynamic analysis of coagulation with PAC : a case study," *J.-Am. Water Works Assoc.*, **90**(10), 88～95(1998).
11. Wiesner, M. R. and Laine, J., "Coagulation and membrane separation," *Water Treatment Membrane Processes*, Mallevialle, J., Odendaal, P. E. and Wiesner, M. R. (eds.)(1996).
12. Dempsey, B. A., Sheu, H., Ahemd, T. M. T., and Mentink, J., "Poly aluminum chloride and alum coagulation of clay-fulvic acid suspension," *J. Am. Water Works Assoc.*, **77**(3), 74～80(1985).
13. 조봉연, 막여과 이론과 실제, 1판, 양서각, 서울, pp. 25 (1999).
14. Marcel Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers(1991).