

D 댐수를 이용한 정밀여과 공정에서 막오염 특성 및 최적 화학세정방법 조사

Characterization of Membrane Fouling and It's Optimal Chemical Cleaning Method in MF Process using D dam water

김충환¹ · 임재림^{1,*} · 이병구¹ · 채선하¹ · 박민구² · 박상훈³

Chung H. Kim¹ · Jae L. Lim^{1,*} · Byung G. Lee¹ · Seon H. Chae¹ · Min G. Park² · Sang H. Park³

1 한국수자원공사 수자원연구원

2 금호건설 기술연구소

3 도레이인터내셔널코리아(주)

(2007 6월 22일 논문 접수: 2007년 10월 11일 최종 수정논문 채택)

Abstract

The purposes of this study were to find the main foulant of membrane and the optimal chemical cleaning method for MF(microfiltration) drinking water treatment system using D dam water as water source. The MF pilot plant which can treat maximum 500 m³/d consisted of 3 racks and was operated for 10 months under various operation conditions. After 10 months operation, 1st and 2nd rack of membrane pilot plant system were cleaned chemically and the degree of the restoration of the fouled membrane in terms of the pure water flux was determined. Inorganic compounds which contained in chemical cleaning waste was analyzed by Inductively Coupled Plasma (ICP). One membrane module for 3rd rack was disjuncted and membrane fouling materials, especially inorganic compounds were investigated by Electron Probe Microanalysis (EPMA) to elucidate the reason of TMP increase. And also, the various chemical reagents (1N HCl or H₂SO₄, oxalic acid as acid and 0.3% NaOCl as alkali) were tested by combination of acid and alkali to determine the optimal chemical cleaning method for the MF system using micro-modules manufactured using the disjuncted module. It was verified that the inside and outside of membrane module was colorized with black. As a result of the quantitative and semi-qualitative analysis of membrane foulant by ICP, most of inorganic foulant was manganese which is hard to remove by inorganic acid such as HCl. Especially, it was observed by EPMA that Mn was attached more seriously in inside surface of membrane than in outside surface of that. It was supposed that Mn fouling in inside surface of membrane might be caused by the oxidation of soluble manganese (Mn(II)) to insoluble manganese (MnO₂) by chlorine containing in backwashing water. The optimal cleaning method for the removal of manganese fouling was consecutive cleaning with the mixture of 1N HCl and 1% of oxalic acid, 0.3% NaOCl, and 1N HCl showing 91% of the restoration of the fouled membrane.

Key words: Microfiltration membrane, Fouling, CIP, Manganese

주제어: 정밀여과막, 막오염, 화학세정, 망간

*Corresponding author Tel: +82-42-870-7523, FAX: +82-42-870-7549, E-mail: jllim@kwater.or.kr (Lim, J.L.)

1. 서론

최근 상수원수의 수질악화 및 먹는물 수질기준의 강화 추세에 따라 기존의 정수처리 공정으로는 양질의 수돗물 공급이 어려워 새로운 정수처리 공정의 도입이 필요한 정수장이 증가 추세에 있으며, 효율적인 수도경영을 위하여 경제적인 운영이 가능한 정수기술의 개발이 요구되고 있는 실정이다. 그중 최근 부각되고 있는 막(Membrane)여과 기술은 내염소성 원생동물의 완벽한 제거, 시스템의 콤팩트화, 처리수질의 안정성 등의 측면에서 국내·외에서 많은 관심을 받고 있으며 국내에서는 현재 소규모 정수처리장을 중심으로 막여과공정이 도입되고 있는 실정이다 (Jacangelo et al., 1995).

그러나 막여과 공정에서 가장 큰 문제점은 막여과가 진행함에 따라 발생하는 fouling에 의한 차압의 상승이며, 이는 대상 원수의 특성에 따라 막표면에 오염물질이 강하게 결합, 축적되기 때문에 발생한다(김충환 등, 2006). 막오염을 일으키는 오염물질들은 유기물, 무기물, 미생물 등으로 나뉘며 원수 특성에 따라 다르기 때문에 막오염 물질이 무엇인지를 파악하는 것은 최적의 운전을 하는데 있어 중요한 요소가 된다(Kaiya et al., 1996; Crozes et al., 1997; Carroll et al., 2000; Howe et al., 2002).

한편 망간은 지하수와 Mn^{2+} 의 환원된 형태의 금속 이온 또는 NOM과 결합된 형태로 무산소 조건의 호소 바닥층의 물에 주로 함유되어 있다(Choo et al., 2005; Ellis et al., 2000). Mn^{2+} 이온은 염소, 과망간산 칼륨 또는 오존과 같은 산화제와 반응하여 MnO_2 형태의 산화고형물을 형성하며, 이를 제거하기 위하여 망간모래(Green sand) 여과공정이 일반적으로 도입되고 있다(Sommerfeld, 1999). 최근 미세한 고행망간의 제거율을 높이기 위하여 망간모래 대신 MF 또는 UF 막을 단독으로 이용하거나 망간모래 처리수를 MF 또는 UF로 재처리 하는 공정 개발에 관한 연구들이 진행되고 있다(Teng et al., 2001; Ellis et al., 2000; Baldwin et al., 2002). 그러나 고행성분의 망간 함유량이 높은 경우 파울링을 유발시켜 막여과 주기를 단축시키는 등 전반적인 막여과 공정에 영향을 미치는 것으로 알려졌다(Kaiya et al., 1996, Choo et al., 2005).

Choo(2005) 등에 의하면 UF(Ultrafiltration) 막을 이용한 철과 망간제거 실험에서 염소주입에 의해 형성된 망간 산화물에 NOM이 흡착되어 형성된 입자가 UF 막 표면에 침적되고 역세척에 의해 제거되기 때문에 유기물 제거율도 증가하고 막여과 투수성도 다소 증가 한다고 보고 하였다. 반면에 역세척에 의해 오히려 망간 파울링이 증가하였으며, 이는 염소에 의한 망간산화가 상대적으로 느리게 일어나 UF 막공경을 통과할 수 있을 정도의 작은 망간산화물이 생성되어 연속여과시 공경 내에서 성장하여 역세척시 공경을 막기 때문인 것으로 보고하고 있다. 특히 역세척시 미생물 제어를 위하여 염소를 주입할 경우 공경 내부에 존재하는 망간산화물의 성장을 가속화시킬 것이라고 보고하였다.

물리세정을 반복해도 제거할 수 없는 물질이 막 표면 또는 막 공경 내에 축적되어 차압이 일정 한도에 달하게 되면 약품세정을 실시하게 된다. 일반적으로 무기물질 파울링과 스케일을 제거하기 위해서 산이 이용되며, 유기물질은 알칼리, 미생물은 차아염소산 나트륨 등의 산화제가 이용된다. 특히, 무기물 중에서도 철·망간이 주요 파울링 물질인 경우 옥살산과 구연산 등의 유기산이 이용된다(김충환 등, 2003, 김충환 등, 2006, Kimura et al., 2004).

따라서 본 연구에서는 D램수를 이용하여 8개월 이상 장기간 운영한 MF 막여과 모형플랜트 장치에 사용된 모듈의 차압상승의 원인을 규명하고 최적의 약품세정방법을 확립하기 위해서, 모듈을 해체하여 무기물 정성/반정량 분석, EPMA(Electron Probe Micro Analysis) 분석과 미니모듈을 사용하여 약품세정조건 등을 검토하였다.

2. 실험방법 및 장치

2.1. 모형플랜트 설치 및 운전

본 모형플랜트는 충남중부권광역상수도 공주정수장이 당초 일반 정수처리공정으로 실시설계가 완료되었으나, 최종적으로 막여과 공정으로 변경됨에 따라 최적의 막여과 시설 선정에 위하여 막여과 모형플랜트를 설치하고 운전할 대상자를 선정하고자 막여과 시설 제안서를 제출받아 평가를 실시하였다. 막여과 시설 도입 제안서 평가를 통해 선정된 3개사(가압형

Table 1. 막여과 파일롯플랜트 공정 구성

항 목	공 정 구 성	
원 수	대청댐 방류수 (현도취수장 원수)	
공 정	전처리, 막여과장치, 제어/감시 시스템으로 구성	
계열	1계열	스트레이너 → 원수탱크 → (응집·혼화)막여과장치(배출수) → 생산수
	2계열	스트레이너 → 원수탱크 → (탁도) → (응집·혼화)막여과장치(배출수) → 생산수
	3계열	스트레이너 → 원수탱크 → (탁도) → (분말활성탄) → (응집·혼화)막여과장치(배출수) → 생산수

Table 2. 막여과장치 운전조건

구분	운전조건	실험내용
1계열	투과유속 1 m ³ /m ² ·d	자연수 주입
2계열	투과유속 1~2 m ³ /m ² ·d	Flux 1, 1.5, 2, 자연수, 탁질 15NTU 임의주입
3계열	투과유속 1-1.5 m ³ /m ² ·d	Flux 1, 1.5, 탁질 15, 70NTU, 분말활성탄 50 mg/L 주입

탁질 및 분말활성탄 Spiking 실험
 - 탁질: Kaolin(상용품), 하천저니토
 - 분말활성탄: 청주정수장 주입품(국내 삼천리사)

2개사, 흡입형 1개사)의 실증플랜트 운전 평가를 위하여 제안서에 제시한 동일한 종류의 막을 사용하여, 모형플랜트를 설치하였다. 막여과 장치는 3계열로 각 계열당 2모듈을 원격으로 하였으며, 설계 Flux는 1 m³/m²·d로 원격자동제어가 가능하도록 하였다.

막여과장치의 운전은 각 계열별로 투과유속변화, 탁도변화, 분말활성탄 주입 등의 운전조건을 변화시켰으며, 1계열은 자연수 주입 조건에서 Flux 1 m³/m²·d로 고정하여 운전하였고, 2계열은 투과유속과 탁도를 변화시켜 운전하였으며, 3계열은 투과유속변화, 탁도변화, 분말활성탄 주입 등의 조건으로 변화시켜 운전을 실시하였다(Table 1). 또한 각 계열별 운전조건 및 실험내용은 Table 2와 같다.

공주정수장 막여과공정 도입 제안서, 모형플랜트 설치 및 6개월간의 운전과 수처리 검증평가, 경제성 등의 종합적인 검증평가 결과 공주정수장 막여과공정에 가장 적합한 1개사의 막여과 장치가 선정되었다. 선정된 회사의 모형플랜트 중 1, 2계열은 2005년 3월부터 8월까지 평가가 끝난 이후 2007년 6월 현재까지 향후 공주정수장의 운영 및 유지관리를 위한 인자들을 평가를 위하여 운전되고 있으며, 3계열은 2005년 10월까지 운전 한 후 막모듈을 분리하여 막오염 특성 및 최적 화학세정 조건을 도출하기 위하여 활용되었다.

검증평가를 통하여 선정된 막여과 장치의 막모듈

Table 3. 선정된 막모듈의 특성 및 운전조건

항 목	내 용	
운전	막면적(m ²)/1개	72
특성	막모듈수	6개(2개/1계열)/총 3계열
	장치규모	432 m ³ /일
	여과방식	전량여과/Bleed
	통수 및 제어방식	외압식(가압식), 정유량
	안정성 시험방법	PDT(Pressure Decay Test)
막	막종류	MF(일본 Toray사)
모듈 특성	Fiber형태/치수(mm)	중공사/외경 1.5 × 내경 0.9
	모듈형상/치수(mm)	케이싱형/외경 216 × 2,160L
	Pore size/MWCO	0.05µm
	허용압력(kgf/cm ²)	3
	허용 pH	1~10
	막재질	PVDF(Poly Vinylidene Fluoride)
세정 방법	역세정	물(생산수) + 공기 세정시간 1분 25초(31분 25초/1회주기) 물사용량: 75L, 공기주입량: 200L
	약품세정	주기: 1회/년 사용약품: HCl, NaOCl, NaOH

은 일본 Toray사의 공경이 0.05µm인 PVDF 재질의 MF막으로 막면적이 72m²인 전량여과 방식의 케이싱형 중공사막이다. 막모듈의 특성 및 운전조건 Table 3과 같으며, 막여과장치의 구성도는 Fig. 1과 같다.

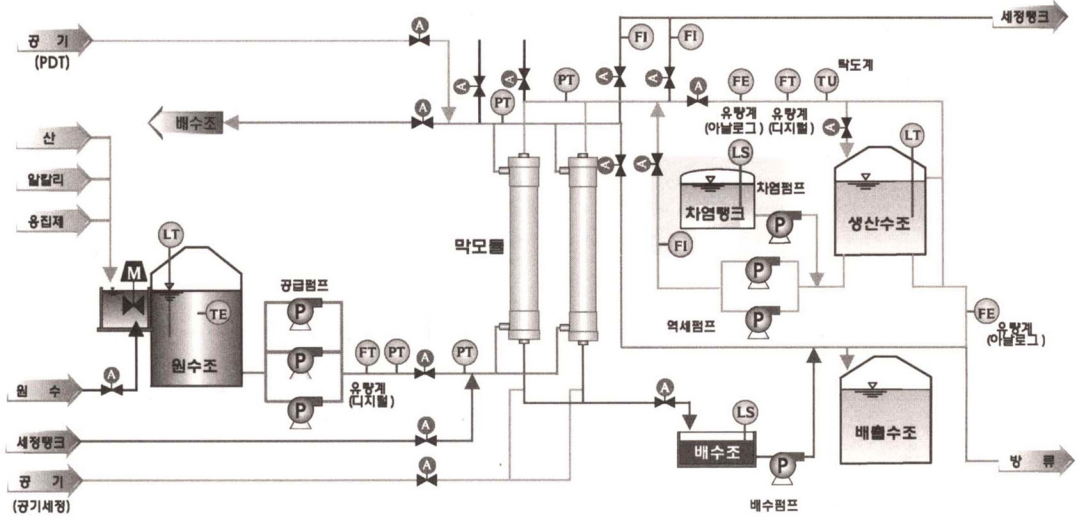


Fig. 1. 막여과장치의 구성도.

2.2. 막 오염물질 분석

D담수를 이용하여 2005년 3월부터 10월까지 운영한 모형플랜트에서 3계열의 막모듈 1본을 해체하였다. 사용된 막을 백금 도가니에 넣어 저울로 무게를 잰 후, 건조기로 105°C/4시간 건조 후, 전기로에서 550°C/6시간 가열하여 회화(灰化) 처리를 하였다. 회화 시료를 탄산나트륨과 붕산의 혼합 용제로 용해해 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) (Optima 4300DV, Perkin Elmer사)를 이용하여 발광 분석법으로 무기물의 정성/반정량 분석을 실시하였다.

또한, 사용된 막과 약품세정을 실시한 막에 대해서 EPMA 분석(EPMA-1610 Shimadzu, 측정조건: 가속 전압 15kV 조사전류 20nA)을 실시하여 비교평가 하였다. 약품세정은 2.3절의 약품세정 최적의 조건으로 나타난 '1N염산 + 1%옥살산 → 0.3%NaClO + NaOH, pH12 → 1N염산' 순으로 실시하였다.

2.3. 약품세정

2005년 3월 1일부터 약 10개월간 운전한 1, 2계열 막모듈에 대해 각각 2005년 12월 21일과 12월 16일에 약품세정을 실시하였다. 1계열은 앞서 실시한 2계열 막모듈의 약품세정 결과에 따라 1차 산세정 - 2차 알칼리세정 - 3차 산세정 순으로 진행되었으나 2계열은 1차 산세정 - 2차 알칼리세정 - 3차 산세정 - 4차

산세정 - 5차 알칼리세정 순으로 진행되었다. 각 세정 단계 종료 후 투과유속을 측정하여 세정 회복률을 측정하였으며, 원수 및 약품세정 폐액에 대한 수질분석을 실시하였다. 자세한 산세정 순서와 사용된 세정 약품은 Table 4와 같다.

$$\text{세정 회복률(\%)} = \frac{\text{약품 세정 후 표준조건 막여과 유속 or 유량}}{\text{막여과 초기 표준조건 막여과 유속 or 유량}} \quad (1)$$

1계열과 2계열의 약품세정 결과를 근거로 막오염 특성 및 최적 화학세정 조건을 도출하기 위하여 2005년 11월부터 운영을 중지한 3계열 막모듈을 해체하였다. 해체된 막모듈의 길이 방향으로 3부분(입구, 중앙, 출구), 단면방향의 2부분(외측, 중앙)으로 총 6부분의 막을 사용하여 미니모듈(막면적: 약 0.003m²)을 제작하였고, 산세정(첫번째) → 알칼리세정(0.3% NaClO + NaOH, pH12) → 산세정(두번째) 순으로 약품세정액을 25°C에서 모듈 내부에 3시간동안 침지시키는 방식으로 약품세정을 실시하였다. 첫 번째와 두 번째 산으로 다양한 농도의 염산, 황산, 옥살산, 염산 + 옥살산을 혼합하여 실험을 실시하였으며, 약품세정 전·후의 순수투과성능을 측정하였다.

Table 4. 1, 2계열 약품세정 방법

계열	세정순서	사용약품	사용농도	세정유속	세정시간
1	1차 산세정	염산(HCl)	1mole/L	순환: 0.2m ³ /m ² · 일	3시간
	2차 알칼리세정	차아염소산나트륨(NaOCl) 수산화나트륨(NaOH)	NaOCl 3,000ppm, NaOH(pH 12로 조정)	여과: 0.4m ³ /m ² · 일	
	3차 산세정	옥살산((COOH) ₂)	1%		
2	1차 산세정	염산(HCl)	1mole/L	순환: 0.2m ³ /m ² · 일	3시간
	2차 알칼리세정	차아염소산나트륨(NaOCl) 수산화나트륨(NaOH)	NaOCl 3,000ppm, NaOH(pH 12로 조정)	여과: 0.4m ³ /m ² · 일	
	3차 산세정	염산 (HCl)	1mole/L		
	4차 산세정	옥살산((COOH) ₂)	1%		
	5차 알칼리세정	차아염소산나트륨(NaOCl) 수산화나트륨(NaOH)	NaOCl 3,000ppm, NaOH(pH 12로 조정)		

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 막여과 모형플랜트 운전결과

막여과 모형플랜트는 D램의 발전 방류수를 취수하는 H취수장에 설치되었다. 램의 발전 방류수는 항상 심층수를 취수하기 때문에 조류유입이 상대적으로 낮다. 실험기간 동안 용존유기물의 농도는 1.2~2.3 mg/L이었으며, 탁도는 1.9~35NTU였다. pH는 6.8~7.5 범위로 유지되었으며, 총망간의 농도는 0.05~0.2mg/L였다.

1계열 막여과장치의 경우는 2005년 3~12월까지 약 10개월간 Flux를 1m³/m² · d로 고정시키고 전처리 없이 운전하였다. 2005년 3월 장치 가동 후 막차압은 초기 0.26kgf/cm²에서 원수 수온의 변화에 따라 약간의 변화를 보였지만, 대체로 0.2~0.3kgf/cm² 부근에서 안정적인 경향을 보이다가 9월말부터 급격히 상승하기 시작하여 2005년 12월에 한계차압인 1.8 kgf/cm²까지 도달하였다.

2계열 막여과장치의 경우는 2005년 2월에 설치되어 실제 막시설의 고장과 수리로 인한 가동중지시 생산량 증가에 대비하여 Flux를 1, 1.5, 2m³/m² · d로 조정하여 운전하였다. 2005년 3월 1일부터 2005년 3월 14일까지 14일간 초기 Flux 1m³/m² · d로 운전하였으며, 이때 막간차압은 초기 0.25kgf/cm²부터 시작하여 0.28kgf/cm²에서 안정화되었다. 이후 2005년 3월 15일부터 4월 11일까지 Flux를 1.5m³/m² · d 상승시켜 운전을 실시하였으며, 이때 막차압은 Flux를 1.5m³/m² · d로 상승시킴과 동시에 0.28에서 0.43kgf/cm²로

상승되었으며, 약 1달 동안 차압이 0.52kgf/cm²까지 상승하였다. 2005년 4월 12일에서 4월 19일까지 약 7일간 Flux를 2m³/m² · d로 상승시켜 운전을 한 결과 차압은 0.52kgf/cm²에서 급상승하여 0.74에서 0.85 kgf/cm²까지 상승하였다. Flux를 다시 1.5m³/m² · d로 감소하였더니 차압은 0.6kgf/cm²로 감소하였고 Flux 1.5로 약 1달간 운전한 결과 차압은 0.81kgf/cm²까지 증가하였다. 2005년 5월 30일 Flux를 1m³/m² · d로 다시 감소시켜 운전함에 따라 차압은 0.11kgf/cm²로 감소하였으며, 2005년 7월 24일까지 약 2달간 차압은 0.26kgf/cm²로 안정화되었다. 2005년 7월 25일 Flux를 1.5m³/m² · d로 상승시킨 결과, 차압은 0.26에서 0.44kgf/cm²로 증가하여 8월 23일까지 약 1달 동안 큰 변동 없이 안정화되어 운전되었다. 2005년 8월 23일 Flux를 2m³/m² · d로 다시 상승시켰을 때 차압은 0.45에서 0.51kgf/cm²로 상승하였으며, 8월 30일까지 약 7일간 차압이 0.7kgf/cm² 정도로 상승하여 안정화되었다. 2005년 9월 1일 Flux를 1로 감소하여 운전한 결과, 차압은 0.7에서 0.35kgf/cm²로 감소되었으며, 이후 한계차압인 1.8kgf/cm²에 도달하기까지 약 4개월 정도가 소요되었다. 2005년 5월 19일 Flux 1.5m³/m² · d에서 탁도물질을 투입하여 실험을 실시하였다. 이때 탁도물질은 Kaolin과 취수원 주변의 부식토를 첨가하여 탁도를 약 15NTU로 조정하였다. 탁도물질 투입결과, 차압은 0.58kgf/cm² 부근에서 탁도에 의한 영향 없이 일정하게 운전되었다.

3계열 막여과 장치의 경우 실제 막시설의 고장과 수리로 인한 가동중지시 생산량 증가에 대비하여 Flux를 1m³/m² · d와 1.5m³/m² · d로 조정하였고, 전

처리로서 분말활성탄, 응집제를 적용하였으며, 인위적으로 탁도성분을 15NTU와 70NTU로 각각 주입하여 운전하였다. 2005년 3월 1일부터 2005년 5월 19일까지 약 80일간 초기 Flux $1\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 로 운전하였다. 막간차압은 초기 $0.28\text{kgf}/\text{cm}^2$ 부터 시작하여 $0.35\text{kgf}/\text{cm}^2$ 로 안정화되어 운전되었다. 이후 2005년 5월 19일부터 5월 30일까지 Flux를 $1.5\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 로 상승시켜 운전을 실시하였다. Flux를 $1.5\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 로 상승시킴과 동시에 막차압이 0.35에서 $0.54\text{kgf}/\text{cm}^2$ 로 상승되었으며, 약 10일간 차압이 $0.73\text{kgf}/\text{cm}^2$ 까지 상승하였다. 2005년 5월 31일 Flux를 $1\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 로 감소시킨 결과 차압은 $0.73\text{kgf}/\text{cm}^2$ 에서 $0.49\text{kgf}/\text{cm}^2$ 로 감소하여 운전되기 시작하였으며, 2005년 8월 25일까지 0.44 부근에서 큰 변화 없이 안정적으로 운전되었다. 8월 25일부터 8월 30일까지 약 5일간 Flux를 다시 $1.5\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 로 상승시켰을 때 차압이 $0.61\text{kgf}/\text{cm}^2$ 로 급상승하여 운전되기 시작하여 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 2005년 8월 30일 Flux를 $1\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 로 다시 감소시켜 운전함에 따라 차압은 $0.43\text{kgf}/\text{cm}^2$ 로 감소하였으며, 2005년 10월 운전종료 시점까지 차압은 $0.43\text{kgf}/\text{cm}^2$ 부근에서 서서히 증가하는 경향을 보였다. 2005년 5월 4일 Flux $1\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 에서 Kaolin과 취수원주변의 부식도를 첨가하여 탁도를 15NTU, 70NTU로 조정하여 각각 투입하여 실험을 실시하였다. Flux $1\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 인 조건하에서 2005년 5월 6일부터 5월 12일까지 약 6일간 15NTU, 2005년 5월 13일부터 5월 18일까지 약 5일간 70NTU의 탁도물질을 주입시켜 운전한 결과 막차압은 $0.35\text{kgf}/\text{cm}^2$ 부근에서 큰 변동 없이 안정적으로 운전되었다. Flux $1\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 의 조건하에서 2005년 3월 17일부터 4월 4일까지 약 13일간, 7월 25일부터 8월 1일까지 약 5일간 분말활성탄(Powdered Activated Carbon)을 50ppm 주입한 결과 차압은 각각 $0.31 \sim 0.4\text{kgf}/\text{cm}^2$ 부근에서 큰 변화 없이 운전되었다. Flux $1.5\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 의 조건에서는 2005년 5월 19일부터 5월 30일까지 약 11일간 분말활성탄을 50ppm 주입한 결과, 차압은 0.56에서 $0.73\text{kgf}/\text{cm}^2$ 으로 크게 증가하는 경향을 보였으며, 8월 25일부터 8월 30일까지 약 5일간 분말활성탄 50ppm을 주입 시에도 차압은 0.44에서 $0.61\text{kgf}/\text{cm}^2$ 로 증가하는 경향을 나타냈다. 분말활성탄 주입시 응집제의 영향을 살펴보기 위해 2005년 4

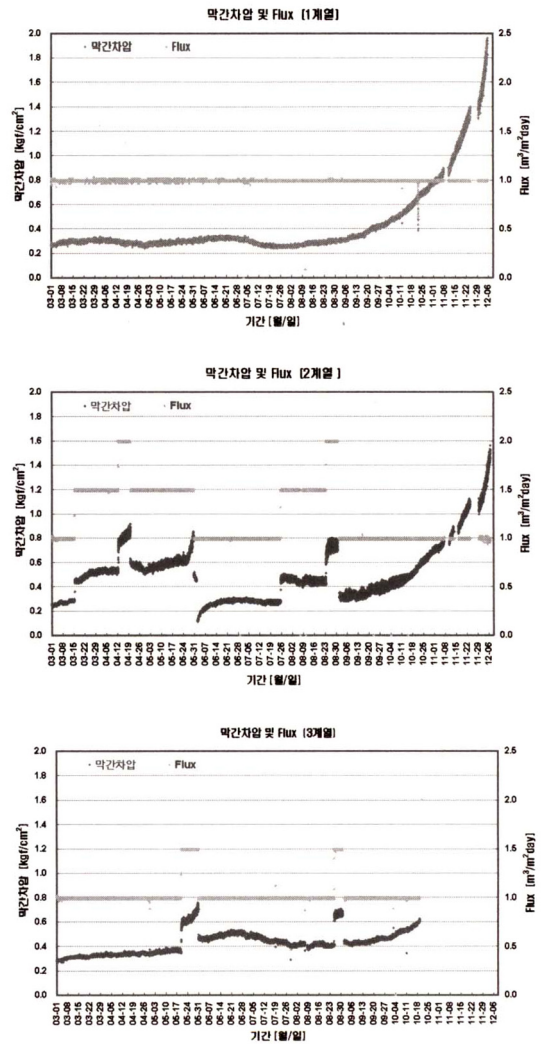


Fig. 2. 막여과 모형플랜트 장치 검증평가 기간 동안 막차압 변화.

월 12일부터 18일까지 약 6일간 Flux $1\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 의 조건하에서 분말활성탄 주입시 응집제 1ppm (as Al_2O_3)을 같이 주입한 결과 막차압에는 영향을 나타내지 않았다.

3.2. 약품세정 효과

2005년 3월부터 약 10개월 동안 운전하여 한계차압에 더 빨리 도달한 2개월 막오염의 화학세정을 우선적으로 실시하였다. 당초 막여과 시설 제안서에 언급되었던 세정 방법인 1차 산세정(HCl) - 2차 알칼

Table 5. 1, 2계열 약품세정 회복률

계열	약품세정방법	차압(kgf/cm)	보정유량(m ³ /hr)	회복률(%)	Δ 회복률(%)
1	초기 운전 시	0.17	58.9	-	-
	약품세정 전	2.13	4.1	7.0	-
	1차 산세정 후	1.19	7.5	12.7	5.8
	2차 알칼리세정 후	0.68	14.0	23.8	11.0
	3차 산세정 후	0.16	57.7	98.0	74.2
2	초기 운전 시	0.12	84.0	-	-
	약품세정 전	1.08	8.1	9.6	-
	1차 산세정 후	0.60	13.0	15.5	5.8
	2차 알칼리세정 후	0.48	16.3	19.4	3.9
	3차 산세정 후	0.43	20.5	24.4	5.0
	4차 산세정 후	0.18	53.1	63.2	38.8
5차 알칼리세정 후	0.13	70.9	84.4	21.2	

Table 6. 약품세정 폐액의 수질

계열	약품세정방법	총(용존성 + 비용존성), mg/L			용존성, mg/L		
		Fe	Mn	Al	Fe	Mn	Al
1	1차 산세정	22.4	275	15.1	21	267	14.5
	2차 알칼리세정	1.61	3.16	5.72	0.34	0.61	0.76
	3차 산세정	25.7	428	1.56	25	401	4.5
	총 농도	49.7	706.2	22.4	46.3	668.6	19.8
2	1차 산세정	16.3	144	14.7	15	142	14.1
	2차 알칼리세정	1.81	3.57	5.18	0.04	0.42	1.94
	3차 산세정	10.2	69	4.68	9.39	66.8	4.3
	4차 산세정	13.9	345	2.01	14	321	1.73
	5차 알칼리세정	2.4	14.7	1.78	0.11	14.8	0.08
	총 농도	44.6	576.3	28.4	38.5	545.2	22.2

리세정(NaOCl + NaOH) - 3차 산세정(HCl)순으로 실시하였다. 그러나 염산을 이용한 1차 산세정에서의 회복률은 5.8%, 차아염소산나트륨을 이용한 2차 알칼리세정에서의 회복률은 3.9%, 염산을 이용한 3차 산세정에서는 회복률이 5.0%로 3차 산세정까지 실시 후 총 세정 회복률이 24.4%로 낮게 나타났다. 따라서 무기물에 의한 막오염을 고려하여 1% 옥살산을 이용한 4차 산세정 및 5차 알칼리세정(NaOCl + NaOH)을 실시하였다. 추가로 실시한 4차 산세정에서 38.3%의 높은 회복율을 나타내어 최종 회복률(보정유량 계산값)은 84.4%로 나타났다(Table 5). 즉, 막 오염물질 중 유기물을 제거하기 위한 알칼리세정시의 회복률이 낮은 것으로 볼 때, 막 오염의 주요 원인이 유기물보다는 무기물에 의한 것임을 알 수 있었다.

2계열 약품세정 폐액의 수질분석결과(Table 6), 망간의 농도가 철이나 알루미늄보다 훨씬 높게 나타났다. 특히, 추가로 실시한 옥살산을 이용한 4차 산세정액의 총망간은 345mg/L, 용존성 망간은 321mg/L로 앞선 3차 산세정까지의 망간농도보다 훨씬 높은 농도를 나타냄에 따라 일반적으로 막모듈의 약품세정에 사용되는 염산만을 사용한 산세정이 망간 제거에 효과적이지 못하다는 것을 알 수가 있었다. 아울러 3차 산세정 후의 회복률이 낮은 원인도 망간이 효과적으로 제거되지 않기 때문인 것으로 막오염의 주원인 물질이 무기물 중에서도 망간임을 알 수 있었다.

1계열의 약품세정은 2계열의 약품세정결과를 참조하여 3차 산세정을 염산대신 1% 옥살산으로 수행하였다. 염산을 이용한 1차 산세정 결과 회복률은

5.8%, 차아염소산나트륨을 이용한 2차 알칼리 세정 결과 막 오염 회복률은 11.0%로 낮게 나타났으나, 옥살산을 이용한 3차 산세정에서는 막 오염 회복률이 74.2%로 높게 나타나는 것으로 미루어 볼 때 1계열 역시 망간이 주요 막오염 원인임을 알 수 있었다 (Table 5).

1계열 약품세정 폐액의 수질을 분석한 결과 (Table 6), 2계열과 마찬가지로 망간의 농도가 철과 알루미늄보다 훨씬 높게 나타난 것으로 볼 때, 막 오염의 주요 원인이 망간임을 재확인할 수 있었다.

3.3. 차압상승의 원인물질 규명

2005년 3월부터 10월까지 약 8개월간 사용된 3계열 막모듈을 해체하여 육안으로 관찰한 결과 공급수 입구, 막여과수 출구단면, 중공사막 표면을 비롯하여 전체적으로 흑색으로 착색되어 있었다. 또한 순수투과성능은 제조시에 비하여 8%로 저하되어 있었으며, 막의 신도(伸度) 및 강도(強度)의 측정결과 강도는 제조시의 값을 유지하였고, 신도는 제조시의 86%로 뚜렷한 저하는 없었다.

Table 7은 사용된 막의 부착물질을 ICP를 이용하여 정성(定性)/반정량(半定量)분석한 결과를 보여주고 있다. 앞선 육안관찰에서도 짐작할 수 있듯이 부착물질의 대부분이 Mn이었고, 다음으로 많은 것은 Ca이었다.

Fig. 3은 해체된 막의 중앙부분을 사용하여 미니모

Table 7. 막 부착물질의 정성/반정량 분석결과

항목	부착물질 농도, mg/Kg	비고
Mn	16,000	▶수치는 반정량 값이므로 상대오차로 $\pm 20\%$ (최저값으로는 $\pm 50\%$)를 고려할 필요가 있음.
Fe	800	
Al	350	▶결과는 건조 기준 값으로 표시
Ca	2,000	
SiO ₂ *	< 10	

듈을 제작하여 3.4장에서 논의될 최적 세정약품 선정 실험시 약품세정 전후 EPMA 관찰결과를 나타내고 있다. Mn의 부착부위는 막 외표면과 내표면에 집중되어 있으며, 특이하게 외표면보다 내표면에서의 부착이 더 현저하게 일어났음을 알 수 있다. Ca의 경우 Mn과는 달리 막 전체에 부착되어 있으며, 특히 내표면보다는 외표면에 더 고농도로 존재하고 있음을 알 수 있다. 이는 D댐수 내에 존재하는 망간의 형태가 주로 용존성 Mn으로서 Choo 등(2005)이 제시한 바와 같이 역세척에 의해 막 내표면에 파울링을 유발한 것으로 판단된다. 즉, 용존성 Mn이 막여과수에 존재하여 역세척시 주입되는 차아염소산나트륨에 의해 산화되어 불용성 이산화망간(MnO₂)을 형성하여 막의 내표면에 부착된 것으로 판단된다.

Sommerfeld(1999)에 의하면 원래 염소와 용존성 망간(Mn²⁺)과의 반응이 느리게 일어나지만 일단 MnO₂가 형성되어 매체의 표면에 부착되면 수화된 MnO₂ · H₂O의 촉매작용에 의해 Mn²⁺이 염소와 빠

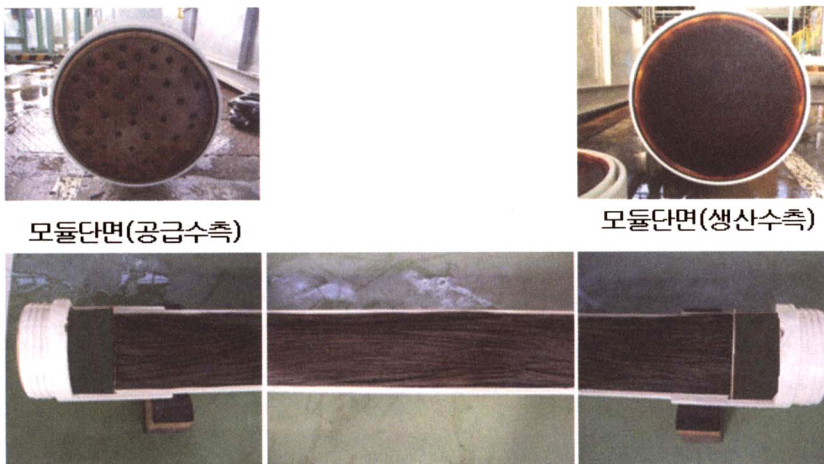


Fig. 3. 3계열에 사용된 막의 약품세정 전·후 EPMA 분석.

Table 8. 세정약품의 종류에 따른 세정효과(Flux 회복율)

세정방법	회복율 (%)				
	세정 전	첫 번째 산	알칼리*	두 번째 산	Total
1N 염산 → 알칼리 → 1N 염산	4	7	0	9	20
1N 황산 → 알칼리 → 1N 황산	4	7	0	8	19
1N 염산 → 알칼리 → 1% 옥살산	4	4	1	55	64
1% 옥살산 → 알칼리 → 1% 옥살산	6	25	35	15	81
1% 옥살산 → 알칼리 → 1N 염산	4	29	33	15	81
0.3% 옥살산 → 알칼리 → 1N 염산	4	11	9	17	41
1N 염산 + 0.1% 옥살산 → 알칼리 → 1N 염산	4	10	3	15	32
1N 염산 + 0.3% 옥살산 → 알칼리 → 1N 염산	4	29	23	30	86
1N 염산 + 1% 옥살산 → 알칼리 → 1N 염산	4	32	23	32	91

*알칼리 조건: 0.3% NaClO + NaOH, pH 12

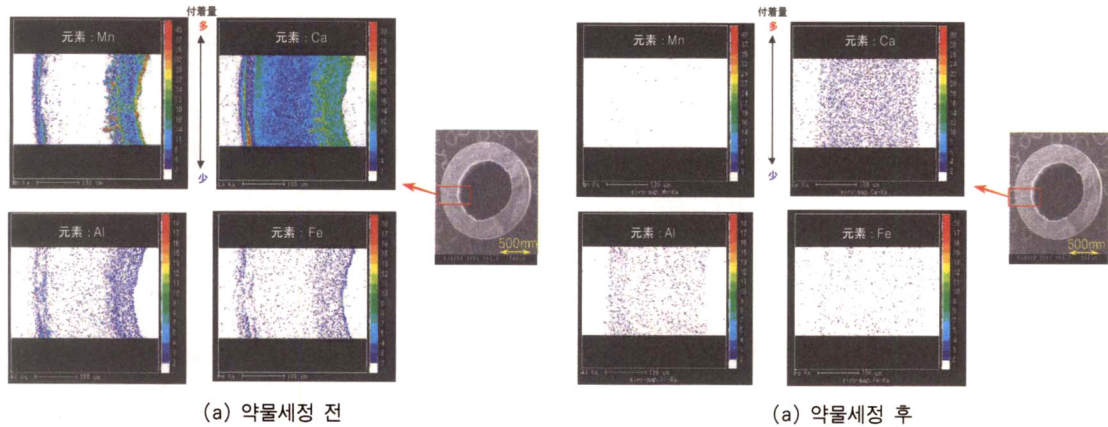


Fig. 4. 3계열에 사용된 막의 약물세정 전·후 EPMA 분석

르게 산화되어 $MnO_2 \cdot H_2O$ 가 되고 기존 $MnO_2 \cdot H_2O$ 표면에 단단하게 결합한다고 보고하였다. 따라서 막여과 공정에서 역세척 시간이 수십 초에 불과하므로 역세척 동안 불용성 망간이 형성되어 부착되기 보다는 여과시간 동안 역세척 파이프 내에 잔류한 염소와 용존성 Mn이 반응하여 불용성 Mn을 형성하고 다시 역세척시 막 내부로 유입되어 표면에 부착된 다음 촉매반응에 의해 막 내표면에 불용성 Mn 형성이 가속화 된 것으로 사료된다.

결론적으로 막모듈의 물리화학적 특성을 조사한 결과 차압상승의 주요 원인물질이 Mn이며 이는 주로 역세척 과정에서 막 내표면에 형성된 불용성 Mn에서 기인된 것으로 볼 수 있다.

3.4. 최적 약물세정 조건

미니모듈(막면적: 약 $0.003m^2$)을 제작하여 세정약품 별로 $25^\circ C$, 3시간 침지시킨 후, 순수투과성능을 측정하여 회복률을 비교평가한 결과를 **Table 8**에 나타내었다.

첫 번째와 두 번째 산 모두 무기산을 사용한 경우 무기산의 종류(염산, 황산)에 관계없이 20% 정도의 회복을 보였다. 그때 알칼리는 거의 효과를 나타내지 않았으며, 유기산인 옥살산을 일부 또는 모두 사용한 경우 회복률은 60% 이상을 나타내었다. 첫 번째 산으로 유기산인 옥살산을 사용한 경우, 회복률은 80% 이상을 보였으며, 이때, 두 번째 산이 무기산/유기산 임에 관계없이 동일한 회복률을 보였다. 유기산인 옥살산 단독보다 무기산인 염산을 브랜드한 경우, 회복률이 높았다. 특히, 첫 번째 산이 옥살산 농도로 1%,

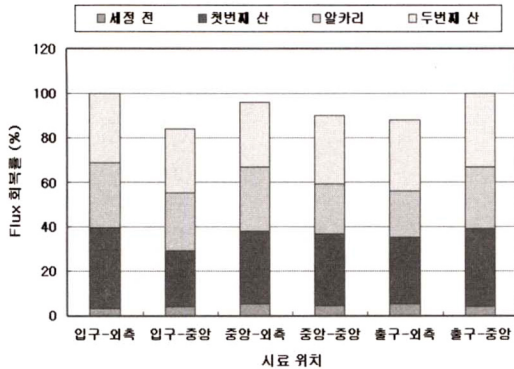
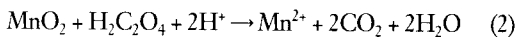


Fig. 5. 막모듈 부위별 세정 전·후 Flux 회복률.

염산농도로 1N이 되도록 옥살산과 염산을 브랜드한 경우 90% 이상의 회복률을 보였다.

일반적으로 Mn을 제거하기 위해서는 무기산보다는 옥살산과 같은 유기산이 효과적이다. 즉, 옥살산은 HCl과 같은 무기산과는 달리 MnO_2 를 산성조건에서 다음과 같이 반응하여 Mn^{2+} 로 환원시킬 수 있기 때문에 막에 부착되어 있는 불용성 망간을 제거할 수 있다(Perez-Benito et al., 1996).



최적의 약품세정조건의 효과를 확인하기 위해 해체 막모듈의 길이 방향으로 3부분(입구, 중앙, 출구), 단면방향으로 2부분(외측, 중앙)으로 총 6부분의 막을 사용하여 약품세정 전·후의 Flux 회복률을 조사하였다. 세정방법은 세정효과실험에서 가장 효과가 높았던 1N 염산 + 1% 옥살산 \rightarrow 알카리(0.3% NaOCl + NaOH, pH 12) \rightarrow 1N 염산으로 하였다. Fig. 4에 볼 수 있듯이 막모듈 6지점에서의 Flux 회복률이 모두 85% 이상의 높은 값을 나타내어 선정된 약품세정조건이 D램수를 대상으로 하는 막모듈의 효과적인 약품세정방법임이 입증되었다.

약품세정 메커니즘으로는 첫 번째 옥살산 + 염산 혼합액에 의해 막 내·외표면에 부착되어 있던 대부분의 Mn이 제거되고, 그 후, 알카리세정에 의해서 세공내부의 Ca과 착체를 형성하여 부착된 유기물이 제거된다. 마지막으로 세 번째 산인 염산에 의해 Ca 등의 잔존하는 무기물이 제거되는 것으로 추측된다.

4. 결 론

1) D램수를 이용하여 11개월 이상 장기간 운영한 MF 막여과 모형플랜트 장치의 1, 2계열의 약품세정 결과, 해체된 막모듈이 육안관찰 결과와 EPMA 분석 결과로부터 차압상승의 원인물질이 주로 Mn임이 확인되었다. 특히, 역세척수에 포함된 용존성 망간과 차아염소산이 반응하여 막 내표면에 심각한 Mn 파울링을 유발하므로 이런 현상을 최소화 할 수 있는 막여과 시설의 운영방법이 강구되어야 한다.

2) 약품세정시 첫 번째 산으로 옥살산을 사용하면 두 번째 산으로 유기산이 불필요하다. 또한 COD를 유발하여 약품세정 폐액 처리시 처리비용 상승을 유발하는 옥살산의 농도를 감소시키기 위해서는 COD 성분을 발생하지 않는 염산과의 혼합액을 사용하는 것이 효과적이다. 특히, 첫 번째 산에 옥살산 농도로 1%, 염산농도로 1N이 되도록 옥살산과 염산을 브랜드할 경우, 막세공 내의 무기물을 거의 완전히 제거할 수 있으며, 모듈 내 전부위에서 85% 이상의 회복률을 얻을 수 있다. 따라서 D램수를 대상으로 운영되는 막여과 장치의 최적의 약품세정조건은 "1N 염산 + 1% 옥살산 \rightarrow 0.3% NaOCl + NaOH, pH 12 \rightarrow 1N 염산"이다.

참고문헌

- Baldwin, B. and Stadnycky, M. (2002) Canadian ultrafiltration membranes treat iron and manganese, <http://www.esemag.com/0102/seekonk.html>
- Carroll, T., King, S., Gray, S.R., Bolto, B.A. and Booker, N. A. (2000) The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment, *Water Research*, **34**(11), pp. 2861-2868
- Crozes, G.F., Jacangelo, J.G., Anselme C. and La n, J.M. (1997) Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling, *J. Membrane Sci.*, **124**(1), pp. 63-76
- Choo, K.H., Lee, H. and Choi, S.J. (2005) Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment, *J. Membrane Sci.* **267**, pp. 18-26.
- Ellis, D., Bouchard, C. and Lantagne, G. (2000) Removal of

- iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration, *Desalination*, **130**, pp. 255-264.
6. Howe, K.J. and Clark, M.M. (2002) Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters, *Environ Sci Technol.* **36**(16), pp. 3571-3576.
 7. Jacangelo, J.G., Adham, S.S., and Laine, J.M. (1995) Mechanism of Cryptosporidium, Giardia, and MS2 Virus Removal by MF and UF, *J. AWWA*, **87**(9), pp. 107-121.
 8. Jimbo, Y. and Koto, K. (2001). Iron and manganese removal by a membrane filtration system. *Water Science and Technology: Water Supply*, **1**(5-6), pp. 357-364.
 9. Kaiya, Y., Itoch, Y., Fujita, K., and Takizawa, S. (1996) Study on fouling materials in the membrane treatment process for potable water, *Desalination*, **106**, pp. 71-77.
 10. Kimura, K., Hane, Y., Watanabe, Y., Amy, G. and Ohkuma, N. (2004) Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water, *Water Research*, **38**, pp. 3431-3441.
 11. Liikanen, R., Yli-Kuivila, J. and Laukkanen, R. (2002) Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water. *Journal of Membrane Science*, **195**, pp. 265-276.
 12. Sommerfeld, E.O. (1999) Iron and manganese removal handbook, Published by AWWA.
 13. Teng, S., Huang, J.Y., Fujita, K., and Takizawa, S. (2001) Manganese removal by hollow fiber microfilter membrane separation for drinking water, *Desalination*, **139**, pp. 411-418.
 14. 김충환, 김한승, 김범수, 김형수 공역 (2006) 정수막, 동화기술.
 15. 김충환, 김학철, 김한승 (2003) 막여과 정수처리공정의 설계 및 유지관리 가이드라인 수립(1차년도). 한국수자원공사.