대기공 정밀여과막의 수처리 응용 및 문제점

윤 창 한[†] · 김 정 학 · 이 강 원 · 박 성 호

(주)필로스

(2014년 4월 2일 접수, 2014년 4월 24일 수정, 2014년 4월 24일 채택)

Water Treatment Application of a Large Pore Micro-Filtration Membrane and Its Problems

Chang-Han Yun[†], Jeong-Hak Kim, Kang Won Lee, and Sung Ho Park

PHILOS Co., Ltd. B block #1210 Gwangmyeong Technopark, 1345 Soha-dong, Gwangmyeong-si, Gyeonggi-do 423-795, Korea (Received April 2, 2014, Revised April 24, 2014, Accepted April 24, 2014)

요 약: 본 연구의 목적은 대기공 정밀여과(Large Pore Micro-Filtration, LPMF)막의 수처리 응용을 위한 실험실 규모에서 의 성능을 평가한 것으로 이를 통해 문제점 및 해결방안을 제시하는 것이다. 본 연구에 사용된 평균 기공이 5 μm LPMF막은 PET Braid가 보강되어 있는 PVDF 재질의 외압형 중공사막으로 여과실험은 30 cm의 수두차 혹은 1.5 bar 이하의 압력차로 수행하였으며, 역세는 여과수에 압축공기로 약 4 bar의 압력을 가한 후 수초 내에 순간 역세하는 가압역세였다. 0.2 bar의 TMP (Trans Membrane Pressure)에서 0.05 μm UF로 전처리한 시수로 0.4 μm의 MF와 flux를 비교한 결과 UF에 비해 LPMF의 flux가 약 2배 정도 높았으며, 동일한 시수에 대해 15~30 cm의 수두차에 따른 flux를 측정한 결과 30 cm 수두차에 서 800 LMH 이상의 높은 flux를 확인하였다. 또한 여과수의 탁도 향상과 여과 flux의 안정적 유지를 위해 여러 가지 무기응 집제에 대한 5 μm 기공의 여지를 이용한 Time-To-Filter (TTF)를 통해 적정 응집제 및 그 주입량을 결정하였다. 고농도 무기 응집제 주입 및 30 cm 이상의 수두차로 LPMF를 중력식으로 운전하였을 때 flux는 80 LMH 이상이었고, 탁도 제거율은 93.5~99.5%이었다. 특히 약 4 bar의 압력의 순간 가압역세를 한 결과 막의 충진율이 19%인 경우 여과수의 회수율을 약 97% 로 유지하면서도 여과 flux가 안정적으로 유지되었으나, 막충진율을 약 43%인 경우 순간 가압역세만으로는 역세가 불안정하였던 관계로 여과압력이 지속적으로 상승하는 등의 여과공정이 불안정한 문제점을 보였다.

Abstract: The purpose of this study was to evaluate the performance of newly developed Large Pore Micro-Filtration (LPMF) membrane in Lab size for the application of water treatment, and to find its problems with solutions. The out-to-inside filtration hollow fiber LPMF membrane of which average pore size was 5 μ m was used at this study and its material was the PET braid reinforced PVDF. Filtration tests were done through gravity with 30 cm water head difference or pressure below 1.5 bar, and the backwash was done instantaneously with the filtrate after pressurizing it to about 4 bar. The water flux of the LPMF membrane with 0.2 bar TMP (Trans Membrane Pressure) was 2 times higher than 0.4 μ m MF membrane with 0.05 μ m UF filtrate of the tap water and it was measured also with 20~30 cm water head difference which showed over 800 LMH at 30 cm water head difference. And Time-To-Filter (TTF) was performed by using 5 μ m filter paper to optimize coagulants and dosage which enhanced filtrate's turbidity and stabilized filtration flux. When the LPMF was operated with 30 cm gravity with very high dose of inorganic coagulants, the flux was maintained over 80 LMH with 93.5~99.5% turbidity removal. Especially, the filtration was maintained stably in the flux and about 97% of the recovery rate by instantaneous pressurized backwash with about 4 bar of the filtrate when the packing density was about 19%. But there was instability in filtration, since the TMP was continuously going up by inefficient backwash when the packing density was 43%.

Keywords: Water Treatment Membrane, Large Pore Micro Filtration, Micro Filtration, Pressurized Backwash, TTF

1. 서 론

일반적인 MF막은 수중의 부유물질(Suspended Solids, SS)를 포함한 현탁물질을 정밀하게 여과하기 위해 그 기공 크기는 1.0 µm 이하로 대단히 적어 경제적인 flux

[†]Corresponding author(e-mail: changhanyun@hanmail.net)

를 얻기 위해서는 가압하여 여과를 하여야 한다. 즉, 현 탁물질을 막을 사용하여 직접 제거하기 위해 적은 기공 크기를 갖는 막을 사용하여야 하고, 높은 flux를 얻기 위해 높은 압력을 사용하여야 하며, 높은 flux로 고수질 의 여과수로 여과한 다는 것은 동력 소모가 커지는 것 을 의미한다. 그러나 하수 3차처리 혹은 화학적 인산염 제거를 위한 여과의 경우 SS만 제거하면 되기 때문에 기존의 MF막과 같은 조밀한 기공을 가진 막을 사용하 게 되면 필요 이상의 동력을 소모하게 되어 그 경제성 이 낮아진다. 즉, SS만을 제거할 목적으로 막여과가 필

요한 경우 1.0 μm 이상의 대기공막이 더욱 효과적이다.

Ditter 등(2000)[1]과 Hajikano 등(2001)[2]은 1.0 µm 이상의 기공 크기를 갖는 LPMF막을 개발하여 특허를 등록하였고, 최영준 등(2010)[3]은 2.0 μm 기공 크기의 LPMF막을 개발하였다. 최영준 등(2010)[3]에 의하면 50~100 NTU의 UF 농축수를 5~10 ppm의 17% PACI 주입하여 0.05 bar의 압력으로 여과함으로서 60~100 LMH의 flux를 유지한 상태에서 50~100 NTU의 원수 를 약 250분 동안 0.3~0.5 NTU로 여과함으로서 정수 전처리로서는 충분한 탁도 및 녹조를 제거할 수 있다고 주장하였다. 그러나 막의 기공 크기가 커지게 되면 기공 내부에 현탁물질이 퇴적되어 기공을 폐색시키는 Plugging에 의한 막오염이 급속히 증가하기 때문에 이를 역세과정에서 제거하기 위해서는 역세 시 역세수가 기공 을 통과하면서 기공 내벽에 전단력을 줄 수 있는 고속의 물흐름이 필요한 관계로 기존의 막역세 압력보다 훨씬 높은 압력을 요구한다. 따라서 큰 기공을 갖는 막일수 록 고 압력의 역세를 적용하여야 하며, 이 경우 역세수 의 양이 많아져 막 여과수의 회수율을 유지하기 위해서 는 아주 짧은 역세를 수행하여야 한다.

한편 약간의 압축공기로 모듈 혹은 Manifold에 잔존 하는 여과수에 압력을 가해 역세하는 방법인 공기역세 는 역세수만 사용하는 물역세와 동일한 물역세이나, 압 축공기를 사용하는 까닭에 고압의 순간적인 역세가 가 능하다. 박진용 등(2013)[4]에 따르면 물 역세를 사용하 는 것보다 공기 역세가 막오염 제어에 더욱 효율적인 것으로 보고하고 있다. 또한 압축공기의 압력에 따라 여과수 회수율의 변화 없이 순간 역세의 압력을 높일 수 있는 장점이 있어 박진용(2005)[5]은 약 2 bar의 압 축공기를 5~40초 동안 사용하였고, 최영준 등(2010)[3] 은 비교적 낮은 30 kPa 공기를 30초 동안 사용하여 역 세하였다. 그러나 기공이 커지게 되면 막의 porosity가



(a) Cross section



(b) Surface

Fig. 1. SEM images of LPMF membrane.

높아져서 기계적 강도가 약해지기 때문에 LPMF의 안 정적 운전을 위해서는 높은 압력의 역세에도 견딜 수 있는 고강도 막이 필요하다.

본 연구에 사용된 LPMF은 김정학 등(2013)[6]이 개 발한 신규막으로 내부가 PET 재질의 Braid가 보강되어 있고 PVDF가 Braid 사이에 함침된 상태로 외벽을 이 루이고 있는 외압식 중공사막 형태이며, 평균 기공 크 기가 5.0 μm이다(Fig. 1a와 Fig. 1b). 이러한 구조로 인 하여 기존의 MF 중공사막보다 기계적 강도가 훨씬 우 수할 뿐 아니라, 역세수를 4 bar로 공급하여도 막이 파 열되거나 벗겨지는 현상이 없었다.

2.실 험

2.1. 실험장치

Table 1에 정리되어 있는 바와 같이 본 연구에 사용 된 LPMF막 및 module은 실험실 규모이며, Lab-#1

 Table 1. Specifications of LPMF Membrane and Lab

 Module Used

Items	#1	#2
Module diameter (mm)	16	16
Effective membrane length (mm)	570	570
Hollow fiber membrane OD (mm)	2.1	2.1
Hollow fiber membrane ID (mm)	1.0	1.0
Number of hollow fiber membrane (ea)	11	24
Total effective membrane surface area (mm ²)	0.041	0.092
Packing density (%)	19	43

module은 막 충진율이 19%이었고, Lab-#2 module의 막 충진율이 43%이었다.

Figs. 2, 3은 본 연구에 사용된 중력식 및 가압식 Lab 장치의 흐름도를 도시한 것으로 중력식의 경우 유입조 의 수위와 여과수 배관 말단과의 높이차를 여과압으로 설정하였다. 약 4 bar의 가압역세 시 역세수 공급을 위 해 여과수는 LPMF 모듈과 동일한 부피의 manifold를 거쳐 여과수조에 보내지도록 하여 여과 종료 시 manifold에는 항상 여과수가 채워질 수 있도록 구성하였다. 역세는 4 bar의 압축공기로 모듈과 manifold를 가압을 한 후 순간적으로 배출 valve를 열어 수초 내에 시행함 으로서 역세 시 소모되는 수량이 일정하게 되도록 하였 다.

Fig. 4는 무기응접제의 종류 및 주입량 최적화를 위 해 본 연구에서 사용된 TTF[7] 실험 장치의 사진 및 이 를 도시한 그림이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 직경 이 90 mm이고, 여과공경이 약 5 μm인 ADVENTEC No 3 여지를 이용하였다. TTF 실험은 실험대상 원수에 0.2%로 희석된 무기응집제 주입하여 급속 및 완속 교 반 후 시료 60 mL를 중력여과할 때 30 mL의 여과할 때까지의 시간을 측정하였다.

2.2. 실험대상 원수 및 약품

본 연구에 사용된 LPMF의 water flux를 측정하기 위 해 시수를 0.05 μm 기공의 UF로 여과한 여과수를 사 용하였으며, 여과압력은 0.2 bar이었다. LPMF 유입수 의 응집을 위해 사용된 무기응집제는 무기응집제를 순 수에 0.2%로 희석하여 사용하였으며, CIP는 순수에



Fig. 2. PFD of lab apparatus when gravity was applied for filtration.



Fig. 3. PFD of lab apparatus when pump pressure was applied for filtration.

12% NaOCl을 100% NaOCl 기준 3,000 ppm으로 희석 한 후 LPMF module에 채워 1시간 동안 화학세정 하였 다. 실험에 사용된 유입수는 정밀화학 공장에서 발생된 산업폐수를 1차 응집 및 침전처리한 폐수이며, 탁도 10~80 NTU, COD_{Mn} 20~40 mg/L인 폐수를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Water Flux

Fig. 5는 시수를 0.05 μm UF로 여과한 여과수로 여 과차압이 0.2 bar에서 평균기공이 0.4 μm인 MF막과 본



Fig. 4. Photograph and schematic drawing of TTF test apparatus.

연구에서 사용된 평균기공이 5 µm인 LPMF막의 water flux를 측정한 결과를 비교한 것이다. 이 결과에 따르면 LPMF의 water flux는 약 5,500 LMH에서 여과 70분 후 약 3,000 LMH로 서서히 감소하는 경향을 보였으며, 0.4 µm인 MF막의 경우 여과초기에 약 370 LMH인 flux가 여과 70분 후 약 170 LMH로 감소하는 경향을 보여 안정된 시수 flux의 비교에 있어 LPMF막의 water flux가 MF막의 약 10배 이상인 것으로 확인되었다.

Fig. 6은 시수를 0.05 μm UF막으로 여과한 물로 수 위차 15~30 cm에서 LPMF막의 flux를 1분 간격으로 10분간 측정한 결과이다. 이 결과에 따르면 약 5 cm의 수위차에 따라 water flux는 약 167 LMH의 변화가 예 상되고, 이 결과로 보아 30 cm의 수위차로 LPMF막을 중력식 운전하여도 water flux가 수백 LMH 이상인 것 으로 유추하여 보면 LPMF막을 중력식으로 운전할 수 있는 가능성은 충분한 것으로 판단되어졌다.

3.2. 실제 폐수에 대한 TTF

Figs. 7, 8은 본 연구에서 사용된 미생물 처리가 안된 산업폐수를 대상으로 응집 후 여과실험을 수행하기 전 에 무기응집제의 종류 및 주입량 최적 주입농도를 결정 하기 위해 시행한 무기응집제에 대한 TTF 실험 결과이 다. 사용된 무기응집제는 FeSO4, Alum, PACSII이었으 며, 무기응집제 주입농도는 100% 무기응집제 기준 0~40 ppm이었다. 이 결과에 의하면 FeSO4보다는 Alum 혹은 PACSII가 TTF가 2~3배 정도 짧아 여과 시 막오염이 덜 일어날 것으로 예상되며, 여과수 탁도 또



Fig. 5. Comparison of water flux test results between LPMF and 0.4 μm MF.



Fig. 6. Water flux variation of 5 μ m LPMF according to water head difference when feed water was tab water (city water).

한 FeSO4보다는 Alum 혹은 PACSII를 주입한 경우가 훨씬 낮아 Fe계 응집제보다는 Al계의 무기응집제가 실 험 대상 폐수에 대해서는 우수하였다. Alum 혹은 PACSII의 비교에 있어서는 10 ppm 이하의 주입에 있 어서는 PACSII가 Alum보다 유리하였지만 20 ppm 이 상의 고농도를 주입할 경우는 Alum 유리하였으며, 최 적 주입 농도는 15~20 ppm으로 예측되었다.

3.3. 실제 폐수에 대한 LPMF 여과성능

Fig. 9는 1차 응집침전된 정밀화학 폐수를 대상으로 막충진율이 19%인 module #1의 중력식 여과를 약 5시 간 동안 시행한 실험한 결과이다. 실험조건은 유입수의 탁도 23.9 NTU, Alum 주입농도 10 ppm (100% 기준), 여과 수두차 30 cm, 여과주기 60분이었으며, flux 측정 간격은 10분, 여과수 탁도 측정은 1개의 여과주기에 대 해 2~5분 간격으로 해당 주기에 여과수조에 모인 즉, 여과주기 내에서 누적된 여과수의 탁도를 측정하였다. 이 결과에 의하면 여과주기 당 유입수조의 수두 변동



Fig. 7. TTF time comparison among inorganic coagulants according to their dose.



Fig. 8. Filtrate turbidity comparison among inorganic coagulants according to their dose by TTF test.

이 약간 있어 flux의 변동이 57~179 LMH이었지만 평 균 flux는 30cm의 중력식임에도 불구하고 101 LMH로 대단히 높았으며, 역세 전 flux도 안정적이었다. 그러나 4 bar의 순간 가압역세 후 여과초기에는 flux가 수백 LMH로 높은 반면 여과 10분 후부터는 flux가 100 LMH 이하로 낮아져 여과초기와 여과 후기 간에 flux 변동의 차이가 크게 나는 현상을 보였다. 이는 4 bar의 순간 가 압역세에 의한 막오염물질이 충분히 제거되고 있음을 의 미하는 것으로 사료된다.

한편 여과주기 내에서 누적 여과수 탁도변화를 살펴 보면 여과초기에 약 1.4 NTU이었던 탁도가 여과가 진 행되면서 급격히 낮아져 여과후기에는 0.5 NTU까지 낮아짐을 볼 수 있다. 이를 flux의 변화와 연관하여 보 면 역세 후 여과초기에 flux가 높고, 여과수의 탁도제거 율이 낮은 것은 기공의 크기가 일반적인 MF보다도 10 배 이상 큰 LPMF이기 때문이고, 고농도의 무기응집제 가 주입된 까닭에 여과가 진행됨에 따라 막오염이 급격 히 일어나 flux가 급격히 낮아지게 되면서 막표면에 쌓



Fig. 9. Variations in turbidity of accumulated filtrate and flux of module #1 with 10 ppm of 100% alum dose (feed water : precipitated industrial waste water after coagulation).



Fig. 10. Flux and turbidity variations of module #1 with 10 ppm of 100% Alum dose (feed water : precipitated industrial waste water after coagulation).

인 floc들에 의한 심층여과 즉, cake filtration으로 인해 탁도제거율이 급격히 높아지는 것으로 사료된다. 그러 나 4 bar의 순간 가압역세에 의해 약 97%의 여과수 회 수율에서도 전체적인 여과 flux의 감소 없이 여과가 진 행되어 역세의 문제점은 없었다.

Fig. 10은 1차 응집침전된 정밀화학 폐수의 탁도가 55 NTU 정도로 대단히 높은 유입수를 대상으로 막충 진율이 19%인 module #1의 중력식 여과를 약 6시간 동안 시행한 실험한 결과이다. 실험조건은 Alum 주입 농도 10 ppm (100% 기준), 여과 수두차 35~40 cm, 여 과주기 60분이었으며, flux 및 여과수 탁도의 측정 간격 은 10분이었다. 이 결과에 의하면 역세 후 여과 flux가 지속적으로 감소함을 알 수 있고, 역세 후 여과초기 여 과수 탁도는 역시 2~3 NTU로 탁도제거율이 낮았으나, 20분 이내로 0.3 NTU 이하로 낮아짐을 알 수 있다. 이 는 높은 유입수의 탁도와 여과수두차를 높여 100 LMH



Fig. 11. Flux and TMP variations of module #2 (feed water : precipitated industrial waste water after coagulation).

이상의 높은 flux로 여과를 시행한 관계로 막외벽에 형 성된 cake이 과다하게 포집된 까닭에 본 연구에서 시도 한 4 bar의 순간 가압역세가 불충분하였음을 보여주고 있다. 즉, 4 bar의 순간 가압역세의 경우 막외벽에 과다한 cake 형성이 될 경우 역세가 불가능함을 예고하고 있다. Figs. 11, 12는 1차 응집침전된 정밀화학 폐수에 포함 된 조대입자를 제거하기 위해 25 µm Stainless 여과망

으로 전처리한 원수를 대상으로 막충진율이 약 43%인 module #2로 약 5시간 동안 가압식 정유량 여과실험을 시행한 결과이다. 실험조건은 유입수 탁도 15.7 NTU, PACSII 주입농도 15 ppm (100% 기준), 여과 flux 약 137 LMH, 여과주기 60분이었으며, flux 및 여과수 탁 도 측정은 10분 간격이었다. 이 결과에 의하면 여과가 진행됨에 따라 정유량 여과실험을 한 까닭에 Flux의 저 하는 미미하였으나, 여과차압이 4 bar에서 0.6 bar 이상 으로 지속적으로 증가하고 있어 역세가 불충분함을 나 타내고 있고, 역세 후 여과초기 탁도 뿐 아니라 대부분 의 여과수 탁도가 module #1에 대한 실험결과보다 낮 은 0.1 NTU 이하를 거의 유지하고 있어 cake 여과가 확연하게 일어나고 있음을 보여주고 있다. 이는 비록 유입수의 탁도가 15.7 NTU로 낮았으나, 여과 flux와 무 기응집제 주입농도가 이전의 실험보다 높게 유지 되어 막외벽에 cake가 더욱 과다하게 포집될 여지가 있는 상 황에서 막의 충진율이 약 43%인 까닭에 본 연구에서 시도한 4 bar의 순간 가압역세만으로는 막외벽에 형성 된 cake가 모듈 내에 조밀히 충진된 중공사막에 배출유 로가 방해를 받음으로서 모듈 외부로 충분히 배출되지 않고 있음을 보여주고 있다. 즉, 4 bar의 순간 가압역세 의 경우 막외벽에 과다한 cake 형성이 될 경우 역세가 불가능할 뿐 아니라 막충진율 또한 역세에 지대한 영향



Fig. 12. Filtrate turbidity variation of module #2 (feed water : precipitated industrial waste water after coagulation).

을 미치고 있다고 사료된다.

4. 결 론

일반적으로 막오염이 심하여 막 여과공정이 적용되 기 어려운 것으로 알려진 미생물처리가 안 된 1차처리 정밀화학 폐수에 LPMF를 적용한 전설한 실험결과에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다. 본 연구에서 사용한 평균 기공이 5 µm인 LPMF막과 평균 기공이 약 0.4 µm인 MF막의 Water flux를 0.2 bar의 여과차압에서 측 정한 결과 LPMF의 water flux는 3,000 LMH 이상으로 MF보다 10배 이상 높아 기공 크기에 따른 water flux 차이가 확연하였다. 막 충진율이 19%인 LPMF막으로 약 20 NTU인 1차 응집침전 처리된 산업폐수에 고농도 의 무기응집제를 주입하여 여과함으로써 기존의 MF와 유사한 탁질 제거성능을 보이면서 평균 약 100 LMH의 높은 flux가 안정적으로 유지할 수 있음을 확인하였다.

또한 막 내부에 braid가 보강된 중공사막인 까닭에 4 bar의 높은 압력으로 여과수의 일부를 가압하여 수초 내에 순간 가압역세를 함으로서 97%의 여과수 회수율 을 안정되게 유지할 수 있었다. 그러나 19%의 낮은 막 충진율을 갖는 모듈일 지라도 고탁도의 원수 유입 혹은 고농도의 응집제 주입에 의해 유입수에 포함된 탁도가 높을 경우 여과 시 막외벽에 형성된 cake가 과다하게 형성됨으로서 본 연구에서 적용한 4 bar의 순간 가압역 세가 불충분하여 여과 및 역세가 반복될 경우 flux가 지속적으로 감소하거나 여과차압이 지속적으로 상승하 였다. 또한 약 43%의 높은 막충진율을 갖는 모듈의 경 우 순간 가압역세 시 역세농축수의 배출 유로가 모듈 내에 조밀하게 충진된 중공사막에 의해 방해를 받음으 로서 순간 가압역세가 불충분하였다.

즉, LPMF의 적용에 있어서 1차적으로 막의 충진율 을 낮추어야 하며, 2차적으로 고탁도 유입원수 혹은 고 농도 무기응집제의 주입하여야 하는 여과 상황에서는 적용에 신중을 기하여야 할 것으로 사료된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 물 투과성이 극히 높은 고분자 물질인 Hydrogel을 LPMF 기공에 채워 고착화시킨 개 질화된 LPMF막의 개발이 필요하다. 이러한 개질화된 LPMF막을 사용함으로서 여과 flux는 일반 MF의 두배 이상인 LPMF 수준을 유지하는 장점을 유지하면서 여 과수질은 일반 MF 수준을 유지할 수 있을 것이다.

감 사

본 연구는 환경부 "글로벌 탑 환경기술개발사업"에 지원한 국책과제로 수행되었음 알려드립니다(과제번호 : GT-11B-02-004-1).

Reference

 J. Ditter, R. A. Morris, and R. Zepf, "Large Pore Synthetic Polymer Membrane", US Patent 6110369 (2000).

- A. Hajikano, K. Murase, and J. Kamo, "Polysulfone Porous Membrane and a Method of Manufacturing the Same", US Patent 6284137 B1 (2001).
- Y. Choi, H. Oh, S. Lee, Y. Choi, T. Hwang, and G. Baek & Y. Choung, "Large-Pore Membrane Filtration with Coagulation as an MF/UF Pretreatment Process", *Desalin. Water Treat.*, 15, 149 (2010).
- J. Y. Park, S. W. Park, and H. Byun, "Hybrid Water Treatment of Tubular Ceramic MF and Photocatalyst Loaded Polyethersulfone Beads : Effect of Water Back-flushing Period and Time", *Membrane Journal*, 23, 267 (2013).
- J. Y. Park, "Effect of N2-backflushing time in Carbon Ceramic UF & MF System for Paper Wastewater Treatment", *Korean Membrane Journal*, 7, 34 (2005).
- J. Kim, K. W. Lee, S. D. Lee, and Y. M. Kim, "Micro-filter, Manufacturing Method and Manufacturing Apparatus Thereof", Korea Patent 10-2013-0061870 (2013).
- 7. American Public Heath Association, "Time-to-Filter", www.standardmethods.org (1992).