

침지식 정밀여과막을 이용한 수처리  
공정에서 전처리 조건과 폭기 및 역세척  
방법에 따른 막오염 연구

延世大學校 大學院

環境教育學

崔 炳 補

침지식 정밀여과막을 이용한 수처리  
공정에서 전처리 조건과 폭기 및  
역세척 방법에 따른 막오염 연구

지도 강 준 원 교수

이 論文을 碩士 學位論文으로 제출함

2007年 6月 日

延世大學校 大學院

環境教育學

崔 炳 補

崔炳補의 碩士學位論文을 認准함

심사위원 \_\_\_\_\_ 인

심사위원 \_\_\_\_\_ 인

심사위원 \_\_\_\_\_ 인

延世大學校 教育學大學院

2007年 6月 日

## *List of Contents*

List of Contents .....	I
List of Tables .....	III
List of Figures .....	IV
I. 서론 .....	1
II. 문헌연구 .....	3
1. 분리막 특성 .....	3
1-1. 정밀여과 분리막 .....	4
1-2. 정밀여과를 이용한 수처리 공정 .....	8
1-3. 막모듈 형태 및 특성 .....	10
1-4. 운전방식 .....	12
1-5. 적용현황 .....	15
1-6. 경제성 .....	20
1-7. 정밀여과막의 막오염 형성 .....	22
2. 막이론 .....	24
2-1. Darcy's law & Poiseuille's law .....	24
2-2. 막오염 메커니즘 .....	26
2-3. 막오염지수 .....	46
2-4. 막오염 종류 .....	49
3. 응집이론 .....	55
3-1. 응집 메카니즘 .....	56
3-2. 응집의 물리화학적 영향인자 .....	58
4. 응집과 막오염 .....	61
4-1. 입자의 모양 .....	62
4-2. 플럭 밀도 .....	63
4-3. 플럭 강도 .....	64
5. 폭기강도와 막오염 .....	64
III. 실험장치 및 방법 .....	70
1. 실험장치 및 재료 .....	70
1-1. Pilot Plant 실험장치 .....	71

1-2. Batch scale 실험장치 .....	75
2. 실험방법 및 조건 .....	76
2-1. 전처리 공정별 막오염 특성 .....	76
2-2. 전처리 방식별 막오염 특성 .....	77
2-3. 응집제 주입농도별 막오염 특성 .....	78
2-4. 공기세정 방식 및 폭기강도 와 운전 방식별 막오염 특성 .....	79
IV. 결과 및 고찰 .....	81
1. 전처리 공정별 막오염 특성 .....	81
2. 전처리 방식별 막오염 특성 .....	83
3. 응집제 주입농도별 막오염 특성 .....	88
4. 공기세정 방식 및 운전 방식에 따른 막오염 특성 .....	93
5. 폭기 강도에 따른 막오염 특성 .....	96
6. 에너지 효율 분석 .....	101
6-1. 전처리 방식별 에너지 효율 .....	101
6-2. 폭기방식별 에너지 효율분석 .....	106
V. 결론 .....	108
VI. 참고문헌 .....	111

## *List of Tables*

Table 2-2 Property of membrane materials .....	6
Table 2-3 Taste-and-odor results for MF and UF membrane systems without coagulant[8]. .....	7
Table 2-4 DOC and DBP precursor results for MF and UF membrane systems without coagulant/adsorbent[8]. .....	7
Table 2-5. Classification of membrane module .....	12
Table 2-6 Classification of membrane system type .....	13
Table 2-7 Classification of membrane filtration type .....	13
Table 2-8 Classification of membrane operating type .....	14
Table 2-9 Integrated membrane systems and target water quality contaminants .....	17
Table 2-10 Examples of Integrated membrane filtration plants[11] .....	18
Table 2-11 Typical water quality characteristics of Sandhurst Reservoir .....	19
Table 2-12 Design characteristics of MF plant .....	20
Table 2-13 The computation sherwood number [20]. .....	34
Table 2-14 The factors of affecting membrane fouling[37] .....	50
Table 2-15 A analysis for characteristic of NOM classified the region[40] .....	54
Table 2-16 The flux recovery according to cleaning agents[40] .....	55
Table 3-1 Membrane specification using the test. ....	71
Table 3-2 Plant design spec(G WTP) .....	73
Table 3-3 Plant design spec(I WTP) .....	74
Table 3-4 Plant design spec(I WTP) .....	76
Table 3-6 Condition of the experimentation .....	78
Table 3-7 Condition of the experimentation .....	79
Table 3-8 Condition of the experimentation .....	80
Table 4-1 Delta resistance by coagulant dose .....	91

## *List of Figures*

Figure 2-1. Chemical structure for membrane materials .....	6
Figure 2-2. Simplified process flow schematic for low-pressure membrane system according to the raw water condition on WTP .....	9
Figure 2-3. Flow schematic for Sandhurst WTP .....	18
Figure 2-5. Schematic representation of the forces acting on a particle in the boundary and at the membrane surface. ....	29
Figure 2-6. Concentration polarization and mass transfer at the membrane surface area by filtration pressure .....	31
Figure 2-7. The suitable membrane cleaning reagents according to various membrane fouling[40] .....	55
Figure 2-8. Effects of agitation rate on maximum floc diameter depending on pH[46] .....	64
Figure 2-9. The floc size(d) at tree coagulation mechanism under different G value[48] .....	67
Figure 2-10. Expanded cake filtration by interaction of gas and membrane surface .....	68
Figure 2-11. Influence of gas velocity on cake porosity and specific resistance [49] .....	68
Figure 2-12. Example of the output from the constant flow rate mode of through-put testing[50] .....	69
Figure 3-1. Flow chart of pilot plant(G WTP) .....	71
Figure 3-2. Schematic diagram of Pilot Plant(G WTP) .....	72
Figure 3-3. Flow chart of pilot plant(I WTP) .....	73
Figure 3-4. Schematic diagram of Pilot Plant(I WTP) .....	74
Figure 3-5. Schematic diagram of batch .....	75
Figure 4-1. Comparison of the membrane fouling index(Kc) according to the pretreatment process .....	82
Figure 4-2. Comparison of the membrane fouling index(Kc) according to turbidity variation at the low turbidity .....	82

Figure 4-3. The Correlation of the membrane fouling index(Kc) and turbidity variation at the high turbidity .....	83
Figure 4-4. Comparison of the flux according to coagulation methods .....	85
Figure 4-5. Comparison of the flux according to coagulation methods .....	85
Figure 4-6. Comparison of the flux according to pretreatment process .....	86
Figure 4-7. Comparison of the flux according to pretreatment process .....	86
Figure 4-8. Comparison of the flux according to pretreatment process .....	87
Figure 4-9. Comparison of the flux according to G value variation .....	87
Figure 4-10. The result of feed turbidity and DOC by coagulant dose .....	89
Figure 4-11. The result of jar-test by coagulant dose .....	89
Figure 4-12. Resistance curve by coagulant dose .....	90
Figure 4-13. Comparison of membrane fouling index(Kc) according to coagulant dose .....	92
Figure 4-14. Comparison of floc size index(FSI) according to coagulant dose .....	92
Figure 4-15. Comparison of the resistance according to aeration methods .....	94
Figure 4-16. Comparison of the membrane fouling index(Kc) according to aeration ineterval on PAF .....	94
Figure 4-17. Comparison of the membrane fouling index(Kc) according to the turbidity on the NAF .....	95
Figure 4-18. Comparison of the membrane fouling index(Kc) according to the turbidity on the CAF .....	95
Figure 4-19. The influence of resistance according to the aeration intensity in the rainy season .....	97
Figure 4-20. The influence of resistance according to the aeration intensity .....	97



Figure 4-21. Comparison of membrane fouling index(Kc) according to aeration intensity on the CAF .....	98
Figure 4-22. Particle counts for particle size by the process .....	100
Figure 4-23. Particle counts for particle size according to aeration intensity .....	100
Figure 4-24. Comparison of turbidity according to pretreatment process on coagulation using the mechanical mixer .....	102
Figure 4-25. Comparison of turbidity according to pretreatment process on coagulation using the flash mixer .....	102
Figure 4-26. Comparison of removal of turbidity according to coagulation methods .....	104
Figure 4-27. Comparison of total coagulant according to coagulation methods .....	105
Figure 4-28. Comparison of sludge production potential according to coagulation methods .....	105
Figure 4-29. Energy consumption curve by aeration volume .....	107
Figure 4-30. Comparison of the energy efficiency by aeration methods .....	107

## I. 서론

오늘날 물질 문명의 발달과 더불어 환경오염이 급속히 진행되면서 먹물물에 대한 관심이 높아지고 있다. 우리가 살고있는 지구는 90 % 이상이 물로 되어 있으며, 인간의 몸 또한 대부분 물로 구성되어 있다. 물은 인간의 건강과 밀접한 관계를 가지고 있으며, 물의 오염은 인류생존과 직결된 중요한 문제이다. 인간은 보다 나은 물을 섭취하기 위해 오래전부터 정수시설을 도입하여 정화된 깨끗한 물을 이용하였다. 하지만, 최근들어 심각한 수질 환경오염으로 상수원수에서의 유해물질 검출로 인한 기존 정수공정의 처리효율에 대한 회의적 반응이 높아지면서, 국민들의 먹물물에 대한 신뢰성이 크게 떨어지고 있다. 이러한 상황에서 미국을 비롯한 선진국에서는 보다 양질의 물을 생산하기위한 많은 연구가 진행 중이며, 새로운 정수처리 기술의 대안으로 분리막을 이용한 고도정수처리기술이 크게 부각되고 있다. 최근 들어 우리나라에서도 보다 양질의 음용수를 공급하기위해 정수처리시설의 노후와 및 수질기준의 강화등에 대처할 수 있는 기술로 처리수질의 신뢰성이 높고, 정수처리 공정의 단순화 및 자동화가 용이한 막분리 정수처리 시설의 도입을 검토 중이다. 특히, 침지식 정밀 여과막(Submerged micro filtration membrane)은 저압 여과 방식으로 에너지 손실이 적고 투과도(Permeability)가 높을 뿐만 아니라, 모래 여과에 비해 처리수질이 비교적 양호하며, 전처리 및 부대설비의 간소함을 가져올 수 있는 장점을 가지고 있어, 향후 정수처리 공정 도입에 있어 주목받는 여과공정 중 하나다. 하지만, 분리막 여과는 여과과정에 있어 막오염(Membrane fouling)을 수반하며, 이러한 막오염은 여과효율을 저하시킬 뿐만 아니라, 제거를 위한 적절한 유지관리가 필요하다. 특히, 원수 탁도, 조류, 유기물 및 무기물에 의한 막오염은 다양한 형태로 발생되고 분리막에 심각한 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 막간차압(Transmembrane pressure), 여과수온, 막 여과유속(Flux)등을 측정하여 막오염지수(Membrane fouling index)을 산출하였으며, 막오염 지수를 이용한 전처리 조건, 폭기강도 및 역세척 방법에 따른 막오염 특성을 연구하였다.

특히, 전처리 조건에 대한 막오염 특성에 관한 연구는 막분리 공정에서 효율적인 전처리공정 운영으로 막표면(Membrane surface)에 형성되는 막오염(Fouling)을 최소화하여 막수명 연장 및 역세척(Backwash), 화학세정(Chemical enhanced backwash) 횟수를 감소하는 등 막분리공정 있어 운영비 절감효과를 기대할 수 있다. 또한, 다변화하는 원수 수질조건에서 분리막 특성에 맞는 최적 응집제 주입량은 전처리 방식과 더불어 보다 안정된 막 유입수질을 만족시켜 줄 수 있다. 그리고 폭기방식 및 강도에 따른 막오염 특성연구는 막분리 공정의 효율적이고 경제적인 막오염 제거 방안을 위해 공기세정 방식을 연구한 것으로 원수 수질변화에 따라 폭기 방식 및 강도가 변화될 필요성이 있다고 판단된다.

## II. 문헌연구

### 1. 분리막 특성

막은 물질의 물리, 화학적 특성 차이를 이용하여 다른 공정에 비해 선택적 화학물질의 배제(Removal)가 쉬우며, 압력차에 의해 막유입수(Feed)는 입자의 크기 및 화학적 성질에 따라 여과수(Permeate)와 잔류물(Retentate)로 분리된다[1].

막은 공극 크기와 분리 메커니즘에 따라 정밀여과(Microfiltration), 한외여과(Ultrafiltration), 나노여과(Nanofiltration) 및 역삼투여과(Reverse Osmosis)로 분류된다[2]. 정밀여과와 한외여과는 입자 크기에 의해 분리가 일어나며, 나노여과와 역삼투여과는 용매 확산에 의해 분리가 일어난다[3]. (Table 2-1

또한, 막재질(Membrane material)은 유기막(Organic membrane)과 무기막(Inorganic membrane)으로 구분되며, 유기막은 Cellulose Acetate(CA), Polyamide(PA), Polysulfone(PSf) 재질의 막이 개발되어 있다[2, 4]. Cellulose Acetate(CA)는 친수성 막으로 값이 싸고, 흡착에 대해 낮은 경향을 보이고 있어, 광범위하게 사용되고 있다. 산 또는 염기에 막이 가수분해 되고 온도에 민감하며, 생물학적 분해가 일어나는 데도 불구하고, CA 막은 염소와 같은 화학적 소독물질에 강한 내성을 가지고 있어 해수담수화와 염수화 공정 등에 사용되고 있다[5]. Polyamide(PA)는 CA막 보다 온도, 화학물질, 가수분해에 대하여 안정성을 가지고 있어 일부 해수담수화에 사용되고는 있으나, 아미드 그룹(-CO-NH-)에 의해 산화 분해가 일어나 미량의 염소에도 막이 손상된다.

무기막(Inorganic membrane)은 일반적으로 유기막 재질보다 온도, 화학적으로 안정하나, 인장강도가 약하고 건조상태(Dry)에서 파손(Break)되기 쉬우며, 값이 비싼 단점을 가지고 있다. 따라서, 내열, 화학성을 필요로 하는 화학약품, 제약회사 및

정유공장 등에서 주로 사용되고 있다. Ceramic 막은 대표적인 무기막으로서 Alumina 또는 Titanium과 같은 금속 산화물, 질산화물, 탄수화물로 이루어져 있다 [6,7].

현재까지 수처리분야에 적용된 분리막 개발은 고분자의 재질에 따라 Polyolefine(PE, PP)계열, Polysulfone(PES, PSF)계열, Polyacrylonitric(PAN, PVA) 계열 등으로 나눌 수 있으며, 물과 막표면과의 접촉각(Contact angle)에 따라 접촉각이 0°에 가까우면 친수성(Hydrophilicity), 90°에 가까우면 소수성(Hydrophobic)막으로 분류한다(Table 2-2). 고분자 분리막은 친수성일 때 수처리공정에서 초기여과(Initial filtration)시 압력손실이 적고, 투과도(Permeability)를 높일 수 있는 장점을 지닌다. 따라서, Chemical modification, Surface polymerization 및 Polymer coating 등의 분리막 표면처리 기법을 이용하여 소수성 막을 친수화 시키는 연구가 꾸준히 진행 중이다. 최근 정밀여과막 재질로 소수성 막을 친수화한 내열성 및 내화성이 뛰어난 PVDF(Polyvinylidene fluoride)를 많이 사용하고 있다.

본 연구에서는 정밀여과에 대한 일반적인 특성을 살펴보고 정밀여과를 이용한 수처리 공정 일반에 대하여 다루고자 한다. 특히, 수처리 공정에서 전처리 조건 및 방식에 따른 막오염 특성이나, 폭기 및 역세척 방식에 따른 막오염 현상에 관련된 연구는 다음 장에서 자세히 고찰할 것이다.

### 1-1. 정밀여과 분리막

정밀여과막(Microfiltration membrane)은 불용성 콜로이드(Colloid)크기 이상의 입자를 분리하는 공정이며 이때 사용되는 분리막을 정밀여과막이라고 한다. 정밀여과막의 기공 크기(Pore size)는 0.05~10  $\mu\text{m}$  정도의 기공 크기를 갖는다. 정밀여과막은 현재 식품공업, 생화학공업, 의료 및 수처리 분야 등에서 광범위하게 이용되고 있으며 실험실 등 기타 아주 작은 규모의 응용에도 많이 이용되고 있다. 이러한 정밀여과막은 여러 분리막 중에서 사용빈도가 높고 시장규모가 커서 향후 분

리막 개발 및 적용에 큰 기대를 가지고 있다. 특히, 1990년대 이후 저압식 중고사 정밀여과막(Low-pressure hollow Micro-membrane)은 수처리 분야에서 급속한 성장을 하였고, 탁도(Turbidity)제거와 지아디아(*Giardia*) 및 크립토스포리듐(*Cryptosporidium*) 등과 같은 내약품성 병원성 미생물(Disinfectant-tolerant microorganism) 제거에 큰 효율이 있는 것으로 알려져 있으며, 저압 여과로 운전에 소요되는 에너지 손실이 작은 장점을 가지고 있다(Table 2-1). 반면에 박테리아(Bacteria), 조류(Algae), 무기물(Inorganic matters) 및 유기물(Organic matters)등에 의한 막오염(Membrane fouling)이 기존 모래여과(Sand filter)에 비해 빠르게 진행되며 막오염 억제를 위한 적절한 유지관리 세정(Maintenance cleaning)이 필요하다. 뿐만 아니라 정밀여과막을 수처리 분야에 보다 효율적으로 적용하기 위해서는 오염물질(Contaminants)에 의한 여과 플럭스(Flux) 감소를 보다 적극적으로 해결해야 할 필요성이 있고, 정밀여과막을 이용한 단독처리로는 맛냄새 물질(Taste & Odor) 및 전구물질(DBP precursor)등의 제거율이 낮기 때문에 적절한 전, 후처리 공정을 필요로 할 수 있다(Table 2-1, 2-2).

Table 2-1 Classification of membrane separation processes

<b>Distribution</b>	<b>Pore Size (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Driving force (bar)</b>	<b>Permeability (LMH)</b>	<b>Recovery (%)</b>	<b>Transport mechanism</b>
<b>MF</b>	0.05~10	1~2	50~500	> 90	Sieving
<b>UF</b>	0.001~0.05	2~5	3~200	> 90	Sieving
<b>NF</b>	< 2.0nm	5~15	20~80	75~90	Preferential sorption-capillary flow
<b>RO</b>	< 1.0nm	15~100	5~40	50~80	Preferential sorption-capillary flow

Table 2-2 Property of membrane materials

Polymers	Contact angle ( $\theta_{water}$ )	Property
Cellulose Acetate (CA)	59±3	Hydrophilic, Chlorine resistance, Dechlorinization
Polyacrylonitrile (PAN)	57±3	Hydrophilic
Polycarbonate (PC)	78±1	Hydrophobic, Chemical and Thermal resistance
Polypropylene (PP)	83±2	easily affected by Chlorine resistance
Polysulfone (PSf)	82±2	Hydrophilic, Strongly Absorption
Polyethersulfone (PES)	92±2	Chemical and Thermal resistance
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	117±2	Hydrophobic, Chemical and Thermal resistance
Polyvinylidene fluoride (PVDF)	66±3	Hydrophobic, Chemical and Thermal resistance

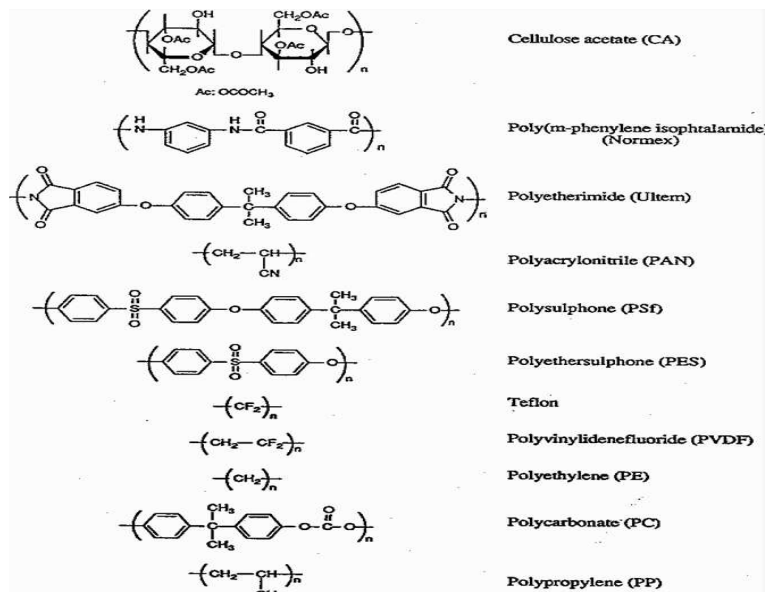


Figure 2-1. Chemical structure for membrane materials

Table 2-3 Taste-and-odor results for MF and UF membrane systems without coagulant[8].

<b>Water</b>	<b>Reported Membrane Type</b>	<b>Influent (ng/L)</b>	<b>T&amp;O Removal (%)</b>	<b>Reference</b>
<b>Lincoln Pond</b>	Memcor CMF	3.2 TON	49	Sorgini and Ashe 2001
<b>Delta River</b>	UF	9 TON	44	Laine et al. 1999
<b>Hillsborough River</b>	ZeeWeed 500 UF	<1 M	-	Reiss et al. 1999
	Memcor CMF	18 M	21M	

\* M = Methylisoborneol

\* TON = Threshold odor number

Table 2-4 DOC and DBP precursor results for MF and UF membrane systems without coagulant/adsorbent[8].

<b>Water</b>	<b>Reported Membrane Type</b>	<b>Removal (%)</b>			<b>Reference</b>
		<b>DOC/TOC</b>	<b>THM Precursor</b>	<b>HAA Precursor</b>	
<b>Cadron Creek</b>	ZeeWeed 500 UF	10	NR	NR	Neemann et, al. 2001
<b>Settled Lake</b>	Aquasourc UF	8	NR	NR	Roquebert et, al. 2001
<b>Salt River Project</b>	Memcor CMF	11	NR	NR	Huey, et, al. 1999
<b>Hillsborough River</b>	ZeeWeed 500 UF	14	23	19	Reiss et, al. 1999
	Memcor CMF	11	6	39	
<b>Kansas River</b>		10	NR	NR	Clair et, al. 1997
<b>Cheyenne, Wyo</b>	Memcor CMF	6.5	NR	NR	Scanlan et, al. 1997
<b>Virginia R/reservoir</b>		17	5	NR	Vickers et, al. 1997
<b>Mokelumne River</b>		13	<1	7TOX	Jacangelo et, al. 1995
<b>Delta River</b>	Aquasource UF	13	<1	<1TOX	
<b>Ottawa River</b>		14	5	<1TOX	
<b>Seine River</b>		5~27	0~34	NR	Anselme et, al. 1991

\* NR = Not Reprted

\* TOX = Total Organic Halides precursor



## 1-2. 정밀여과를 이용한 수처리 공정

분리막을 이용한 수처리 공정은 성능이 우수한 분리막 개발과 더불어 전후 처리 공정의 조합으로 전체 시스템을 구성하는 설계기술이 매우 중요하다. 일반적으로 분리막 시스템 구성만 개선하더라도 전체적인 분리막 여과 효율이 크게 향상될 수 있다[9].

분리막을 이용한 수처리 시스템은 매우 다양한 처리 공정들이 혼합되어 막오염 최소화 및 처리수의 안전성을 도모할 수 있도록 원수 수질조건, 대상 공급수에 대한 플럭스, 회수율 및 운전압 등을 고려하여 분리막 형태 및 운전방식 등이 결정된다. 일반적으로 정밀 여과막을 이용한 정수처리 공정(Water treatment process)은 원수 조건에 따라 (Figure 2-2)와 같이 구성될 수 있다[10].

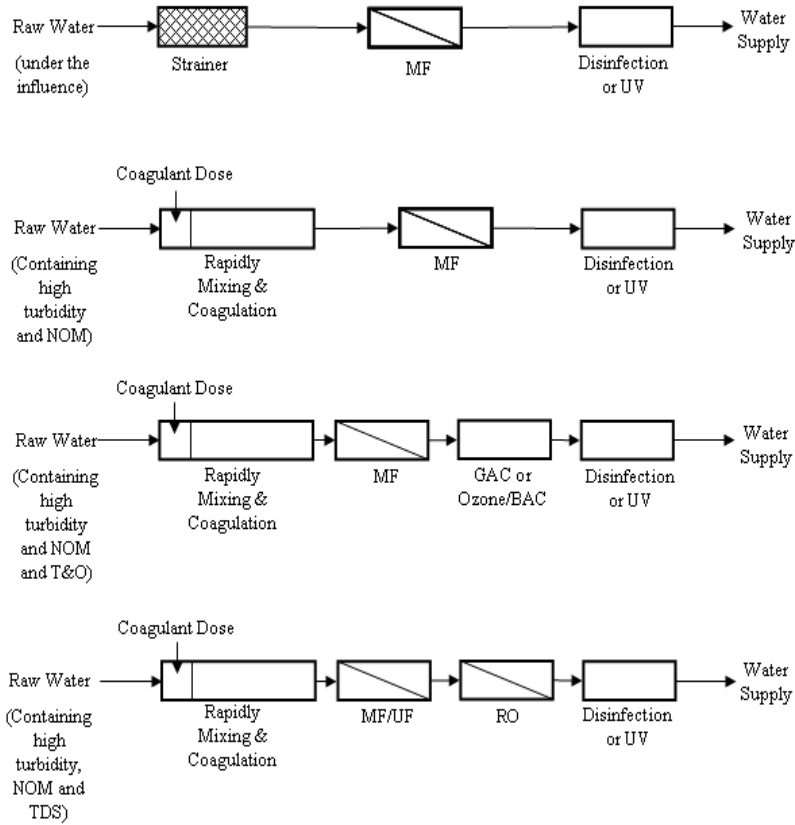


Figure 2-2. Simplified process flow schematic for low-pressure membrane system according to the raw water condition on WTP

### 1-3. 막모듈 형태 및 특성

단위막의 두께는 매우 얇고 막 면적(Surface area)이 작기 때문에 하나의 단위막을 수처리에 적용하기에는 불합리하다. 따라서 일정 막면적을 형성할 수 있도록 구성할 필요가 있으며, 실 플랜트(Plant) 및 수처리 공정에 사용할 수 있도록 장치화 하는것을 모듈(Module)이라 한다. 실제 플랜트에서 몇 개의 모듈을 펌프 구동방식 및 운전제어 방식에 따라 여과에 사용하고 있으며, 현재 실용화되고 있는 모듈로는 나권형(Spiral wound type), 관형(Tubular type), 중고사형(Hollow fiber type) 및 평판형(Plate and frame type)등으로 이들 중 MF막으로 가장 많이 활용되고 있는 모듈형태는 중고사형 막이다(Table 2-5).

#### 가. 나권형 모듈

NF 및 RO에 많이 쓰이는 대표적인 모듈형태로서, 지지망과 막을 겹쳐 말아놓은 형태로 막 면적을 늘릴 수 있는 장점이 있으나 유입수와 유출수의 압력강하가 심하고 적절한 전처리가 수반되지 않으면 막오염(Fouling)이 심하게 발생하는 단점을 가지고 있다. 막 형태는 사각형 평막을 트리코트 직물과 같은 직포로 된 여과운반설비(Permeate carrier)를 사이에 두고 막의 활성층 표면이 서로 반대가 되게 샌드위치 식으로 쌓여져 있는 형태를 갖는다.

#### 나. 관형 모듈

관형 모듈은 내경이 3~25 mm 정도의 관형태 막을 내압 지관내 적재한 것으로 내압식 운전에 많이 사용된다. 관내 유속이 일정속도 이상으로 유지되면서 막 표면 오염물질을 제거하기 때문에 농도가 높은 현탁물질을 제거하기에 비교적 유리하다. 또한, 전처리가 단순하며, 막표면 Scale 형성이 작고 에너지 소모가 적은

장점을 가지고 있으나, 막 모듈 충전밀도(Packing density)가 낮고 상대적으로 시설비가 높으며, 대용량을 처리하기 어려운 단점을 가지고 있다.

#### 다. 중공사형 모듈

중공사형 모듈은 보통 수백 Å에서 1 mm 정도의 외경을 갖는 중공사막을 모아 충전한 것으로 모듈 양단을 접착제를 이용하여 밀폐한다. 중공사막 모듈은 충전 밀도가 커서 단위 모듈 부피당 막면적이 가장 넓은 장점을 가지고 있어 대용량 처리 시스템에 적용하기에 적합한 모듈 형태이다. 하지만, 다른 모듈에 비해 막오염이 빨리 진행되며, 막 모듈이 상대적으로 잘 파손(Break)되는 단점을 가지고 있다. 최근에 중대형 정수처리 공정에서 가장 많이 사용하고 있는 모듈형태이며, 타 모듈에 비해 상대적으로 저렴하다.

#### 라. 평판형 모듈

평판형 모듈은 대부분 지지대(Element)를 이용하여 여러장의 막을 겹쳐 사용하며 일반적인 판 형태의 분리막을 사용하는 모듈이다. 이 모듈은 막을 장 단위로 교체하기 쉽고 물리적 직접세척(Brush cleaning)이 가능하기 때문에 막오염이 비교적 적게 발생하고 고형물 농도가 높은 수질에 대한 처리가 유리한 장점을 가지고 있다. 하지만, 대용량 장치의 경우 설계가 복잡해지고 상대적으로 가격이 비싼 단점을 가지고 있기 때문에 주로 실험실에서나 막 성능 테스트용으로 많이 사용된다.


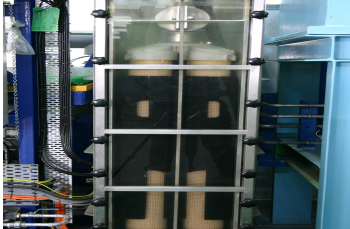
Table 2-5. Classification of membrane module

<b>Module Type</b>	<b>Cost</b>	<b>Fouling Tendency</b>	<b>Surface Area per Volume of Module</b>	<b>Application</b>
<b>Spiral-wound</b>	Low	Middle	High	RO, NF, UF
<b>Tubular</b>	High	Low	Low	RO, UF, NF
<b>Hollow fiber</b>	Low	High	Very High	RO, UF, MF
<b>Plate and Frame</b>	High	Low	Low	RO, NF, UF

#### 1-4. 운전방식

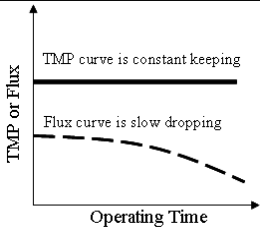
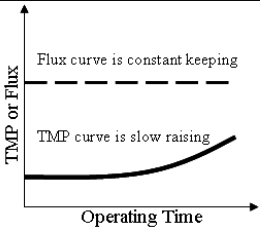
일반적으로 원수 수질조건, 경제성 및 처리 효율성을 가지고 막 시스템 구동 방식을 결정하게 되는데 MF막을 이용한 정수처리 시설에서 가압식(Casing type) 또는 침지식(Submerged type) 구동방식을 주로 사용한다. 가압식은 밀폐된 케이싱 내부에 막모듈이 구성되어 있는 형태로 유입수 공급펌프 압력과 막 공극(Pore) 사이에 압력차에 의해 여과가 진행되는 방식이다. 이방식은 미관상 깨끗한 이미지와 협소한 실내공간 배치가 용이하여 부지면적을 크게 줄이고 고티플럭스(High flux) 운전이 가능한 장점을 가지고 있으나, 고압운전으로 침지식에 비해 펌프 동력소모량이 크고 고탁도의 경우 응집, 침전등 전처리가 필요한 단점을 가지고 있다. 반면에, 침지식은 가압식에 비해 저압운전이 가능하며 펌프 동력소모가 작고 전처리가 원수 수질변화에 큰 영향을 받지 않는 장점을 가지고 있다. 하지만 단위 플럭스 대비 소요부지가 가압식에 비해 크며, 약품세정시 대기와 노출되어 있기 때문에 실내에 설치할 경우 환풍 시설이 필요한 단점을 가지고 있다. 일반적으로 분리막을 이용한 정수처리 시설은 대부분 가압식 형태로, 중수도 및 하수처리 시설은 침지식 형태로 설계 되었는데 최근 들어 침지식 분리막을 이용한 정수처리 시설이 급격히 증가하고 있는 실정이다(Table 2-6).

Table 2-6 Classification of membrane system type

System Type	<i>Casing Type</i>	<i>Submerged Type</i>
Appearance		
Manufacture Company	Aquasource, Degremont, X-Flow, Vivendi, Toray, Asahi Kasei, SK	Zenon, US Filter Memcor

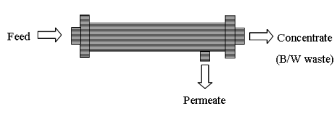
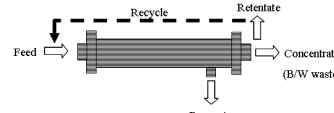
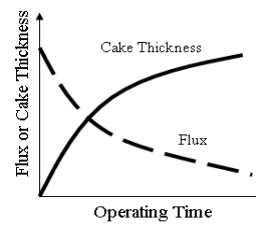
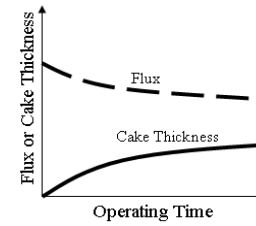
운전제어 방식으로는 정압여과(Constant pressure filtration)와 정유량여과(Constant flow filtration)을 사용하며, 일반적으로 실제 정수시설에서는 정유량 방식을 대부분 사용하고 있는 반면 실험실에서는 운전제어가 비교적 쉬운 정압여과 방식을 사용하는 경우가 많다(Table 2-7).

Table 2-7 Classification of membrane filtration type

Filtration Type	<i>Constant pressure filtration</i>	<i>Constant flow filtration</i>
Expression of Graph		
Using Place	Lab scale plant	Demonstration Plant, WTP

운전형식(Operating type)은 크게 전량여과(Dead-end)방식과 십자류여과(Cross-flow)방식으로 나눌 수 있는데 전량여과방식은 농축액을 순환시키지 않고 공급수를 막 모듈에 한번만 통과시키는 운전방식이다, 이 방식은 대용량 처리에 특히 경제적이므로 주로 수처리나 대규모 분리막 설비에 많이 채택되고 있다. 하지만, 주기적 세척이 강화되어야 하며 십자류여과에 비해 상대적으로 막오염 발생이 빨리 진행되는 단점을 가지고 있다. 십자류여과는 농축액을 계속 순환시키는 방식으로 공급액의 유량에 관계없이 플럭스를 높게 유지시켜 줄 수 있는 장점이 있기 때문에 주로 소규모 분리막 장치에 이용되며 처리량이 작고 막오염 경향이 높은 공급수에 효과적인 운전방식이다. 하지만, 고용량 순환펌프가 필요하기 때문에 설비 비용과 에너지 소요가 큰 단점을 가지고 있다. 침지식에서 이 방식을 Feed and bleed 방식이라고도 한다(Table 2-8).

Table 2-8 Classification of membrane operating type

Operating Type	<i>Cross-flow filtration</i>	
	<i>Deadend filtration</i>	<i>(Feed and bleed)</i>
Appearance		
Expression of Graph		
Feed condition	Low turbidity, large volume influent	High turbidity, Small volume influent

분리막 여과 방식으로는 Inside-out과 Outside-in 방식으로 구분된다. 또한, 분리막 여과방식은 분리막 재질과 제막회사의 막모듈 구성 형태에 따라 대부분 결정된다. Inside-out 방식은 비교적 섬유막(Fiber)내경이 큰 분리막에 사용되며 투과도나 세정효율이 큰 장점을 가지고 있으나, 적용 대상 막 유입수(Feed)의 고형물에 대한 비교적 까다로운 전처리 시스템이 필요하다. 반면 Outside-in 방식은 섬유막 내경과 관계없이 사용 가능하고 적용 대상 유입수 수질이 상대적으로 넓은 범위에서 사용이 가능한 여과방식이다. 최근동향은 대부분 Outside-in 방식을 선택하고 있으나, 유럽에서는 Inside-out 방식의 분리막이 많이 보급되어 있다.

#### 1-5. 적용현황

최초의 MF막을 이용한 정수처리 시설은 1990년대 초 북미의 도서벽지에 급수시설을 도입하기위한 목적으로 200 톤/일 미만의 소규모 플랜트가 설치되었다. 그후 1994년에 Saraoga에서 중대규모 저압식 정압방식의 MF막에 대한 처리성능 및 가격 경쟁력등을 SWTR(Surface water treatment rule)의 요구조건을 만족시킴으로서 그 성능을 인정받게 되었다. 이후 1999년까지 미국에서는 MF 및 UF을 이용한 정수처리 시설이 급속하게 증가하였고, 최고 74 만톤/일 규모를 포함하여 3 만톤/일이상 플랜트 54개소가 설치 운영되고 있으며[51], 이때, 설치된 플랜트는 몇몇을 제외하고 대부분 탁도 및 미생물 제거를 위한 원수 직접여과 시스템을 갖추고 있다.

그와 반대로, 유럽에서는 석회암층으로 이루어진 지하수에 석회질(Karstic)을 제거하기위해 1988년에 프랑스 Amoncourt와 Douchy에 UF막을 이용한 정압여과 방식의 플랜트를 설치하였다. 그후 MF및 UF막을 이용하여 지표수처리를 위한 플랜트를 여러 곳에 설치하였으며, 주요처리 대상물질은 탁도 및 병원성 미생물이다

초기, MF막을 이용한 정수처리 플랜트는 탁도와 병원성 미생물에 대한 탁월한



제거능을 바탕으로 Prescreen-MF-소독 공정만으로 구성된 단순한 시스템으로 설계되었다. 하지만, 2000년대에 들어오면서 MF의 막오염 문제 및 처리수의 안정성 문제가 대두되면서 원수 수질조건(Address water quality) 및 처리대상물질(Target contaminant)에 따라 처리공정이 다양화 되었으며, 복잡해 졌다. 분리막을 이용한 통합 시스템(Integrated membrane systems)에서 MF의 역할에 따라 전처리 시스템(Preliminary membrane treatment system), 중간처리 시스템(Intermediate membrane treatment system), 최종처리 시스템(Final membrane treatment system)으로 구분한다[10]. (Table 2-9)

전처리 시스템에서 MF의 역할은 자연에서 발생하는 미립자(Particulate) 및 미생물(Microbial)을 제거하는 것이고, 중간처리 및 최종처리 시스템에서는 미립자나 미생물뿐만 아니라, 처리과정 동안 입자들의 화학결합에 의해 흡착(Adsorb)되거나 변형된 용해성 오염물질(Dissolved contaminants)을 제거하는 것이다.

Table 2-9 Integrated membrane systems and target water quality contaminants

<b>Distribution</b>	<b>Integrated Membrane System</b>	<b>Target Contaminant</b>
<b>Preliminary membrane treatment system</b>	MF - Ozone - biological filtration	T&O compounds, NOM(including color)
	MF - GAC(Granular activated carbon)	T&O compounds, NOM(including color)
	MF - NF	NOM, hardness, Total dissolved solids(TDS)
<b>Intermediate membrane treatment system</b>	Direct MF - RO	NOM, hardness, TDS
	Conventional pretreatment - MF - RO	Elevated or variable turbidity, NOM, hardness, TDS
	Lime softening - MF - RO	Elevated turbidity, NOM, hardness, TDS
	Preoxidation - MF	Iron and manganese, T&O compounds
	Adsorption - MF	NOM
	Inline Coagulation - MF	NOM, arsenic
	Direct MF	NOM
<b>Final membrane treatment system</b>	Conventional pretreatment - MF	NOM, elevated turbidity
	Lime softening - GAC - MF	Hardness, elevated turbidity, T&O compounds
	Lime softening - Conventional pretreatment - MF	Hardness, elevated turbidity, NOM, iron and manganese, T&O compounds
	Ozonation - contact flocculation - PAC - MF	Elevated turbidity, NOM, T&O compounds, synthetic organic compounds(pesticides)
	Conventional treatment - MF	Membranes used for enhanced particulate removal(effluent polishing)

MF막을 이용한 정수처리공정 도입은 1990년대부터 세계 여러 나라에서 크게 활성화되고 있으며, 특히 침지식 막분리(Submerged membrane) 공정에 대한 선진 해외에 적용된 정수처리 시설들은 다음과 같다(Table 2-10).

Table 2-10 Examples of Integrated membrane filtration plants[11]

Processes Employed	Plant	Capacity (ton/day)	Source Raw water
Prescreen - MF - Disinfection	라 니브 (프)	5000	Surface water
	엘신 (미국)	75700	
	Collingwood (캐나다)	36000	Lakes
Conventional pretreatment - MF -Disinfection	西空知 (일본)	64000	Surface water
	산 패트리시오 (미국)	29500	
Conventional pretreatment - Sandfilter - MF -Disinfection	大満 (일본)	4000	Undergroundflow
	피츠버그 (미국)	75700	Surface water
Conventional pretreatment - MF -GAC/BAC - Disinfection	Sandhurst (호주)	120000	Lakes
	뷰슈우세느 (프랑스)	55000	Surface water

이중에서도 세계 최대규모의 동력식 침지식 MF 시스템 시설이 있는 호주 Sandhurst정수장에 대한 세밀한 조사를 하였으며, Sandhurst 정수장 정수처리 시설개요는 아래와 같다(Figure 2-3).

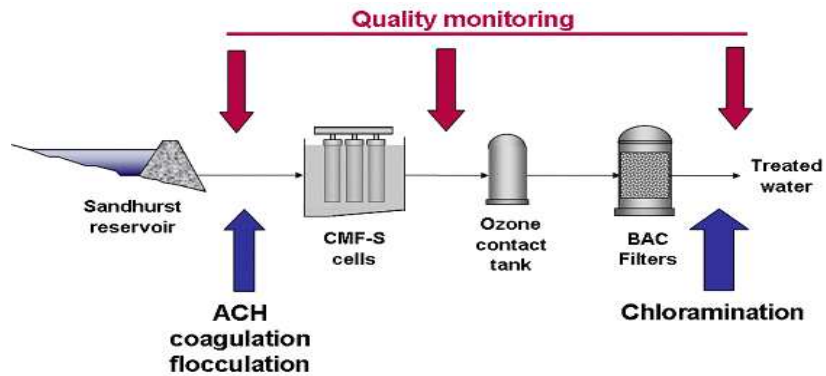


Figure 2-3. Flow schematic for Sandhurst WTP

2002년에 설치된 Sandhurst 정수장은 호소수를 취수원으로 사용하고 있으며, 전처리 시스템으로 ACH를 이용한 Coagulation tank와 후처리로 Ozone과 BAC, 소독조로 구성되어있는 고도정수 처리 시스템이다. 하루 처리용량은 120,000 m<sup>3</sup>이며, 무인 자동운전이 가능하고 수질 모니터링 시스템이 설비되어있다. Sandhurst정수장 원수 및 설치된 분리막 특성은 아래(Table 2-11, 2-12)와 같다.

원수 수질은 탁도가 연중 변동폭이 거의 없고, 매우 낮은 반면, 용존성 유기물 농도(DOC)는 평균 7.6 이상의 높은 값을 유지하고 있다. 또한, 알칼리도의 농도가 연평균 57로 높기 때문에 응집제를 이용한 혼화, 응집이 전처리로 효과가 있으며, 고탁도가 유입되지 않기 때문에 침전지가 필요치 않은 반면, 막 처리수의 DOC 제거율이 높지 않기 때문에 후처리 공정에 오존, 활성탄 공정을 도입함으로써 보다 안정적인 처리수질을 유지하도록 설계되어 있다.

Table 2-11 Typical water quality characteristics of Sandhurst Reservoir

<i>Parameter</i>	<i>Value</i>
Turbidity(NTU)	2.25
pH	7.97
Dissolved organic carbon(DOC) (mg/L)	7.63
Algae cell counts(cells/mL)	298
Aluminum(mg/L)	0.01
Iron(mg/L)	0.161
Manganese(mg/L)	0.016
Alkalinity(mg as CaCO <sub>3</sub> /L)	57
Color(Unit)	14.85

Table 2-12 Design characteristics of MF plant

<i>Characteristic</i>	<i>Value</i>
Module type	Hollow fiber, MF (CMFs)
Materials	PVDF
Surface area per unit module	25.3 m <sup>2</sup>
Number of module	4608 EA
Maximum pressure	120 kPa
Module	32 Module/Unit x 18 Unit x 8 Array
Operating type	Dead End
Filtration type	Constant flow filtration
Backwash frequency/duration (min)	25/2.5
Backwash Mode	Reverse filtrate flow with feed side air scour
Flux (gpd/ft <sup>2</sup> )	21.57
Operating TMP rage (psi)	3~12

#### 1-6. 경제성

정밀여과막을 이용한 정수처리에서 비용 산출은 유입수 수질, 처리용량, 플럭스, 막분리 시스템 선택 및 처리목적과 깊은 관련이 있으며, 설계에 있어 가장 기본적으로 고려되어야 할 결정요소이다. 하지만, 정밀여과막을 이용한 정수처리에서 분리막에 대한 비용분석을 정량적으로 비교하기는 매우 어려운 일이다. 왜냐하면, 분리막마다 각각의 고유한 특성을 가지고 있으며, 이러한 특성에 맞는 장치와 운전방식, 공정선택, 시스템 구성이 모두 달라지기 때문이다. 결과적으로 분리막을 이용한 정수처리 시설에 대한 비용 산출은 플랜트 설치 후 분리막 교체시기까지 운영을 하면서 산출하는 것이 가장 현실적이고 정확한 비용분석 방법이라 할 수 있다.

분리막을 이용한 정수처리공정의 설계반영에 고려되어야 할 중요한 요소로서 설치장소 및 소요 부지면적(Foot print), 막 수명(Life time of membrane), 모듈비용 (Module cost), 여과 플럭스(Operating flux), 막분리 시스템 운영자재 비용

(Membrane system capital cost), 운전 및 유지관리 비용(Operations and maintenance costs)등을 들 수 있다. 이러한 모든 변수들을 감안할 때 가장 경제적인 플랜트 설계는 전, 후처리 공정의 최소화로 부지면적, 운영자재 비용을 최소화하고 최적 막수명을 고려한 운전 및 유지관리 비용을 최소화 하며 여과플렉스를 최대화 하는 것이다. 하지만, 이러한 조건은 원수 수질 및 최종처리수의 만족성 등과 복잡한 함수관계에 있을 뿐만 아니라, 각각의 변수들 또한 복잡하게 얽혀있어 고효율 저에너지 플랜트 구성 및 최적설계 인자 도출은 매우 어려움이 많은게 현실이다. 하지만, 최종 처리수 단위처리유량에 대한 설치비는 일반적인 화학공정과 마찬가지로 규모가 커질수록 작아진다. 또한, 최근에는 막 모듈 생산 공정의 표준화 및 대형화로 인하여 건설 비용이 현저히 감소하고 있는 추세이다. 1989년에서 1997년 사이에 막이용 플랜트 설비비용을 살펴보면 플랜트의 대형화 및 최적 설계로 인하여 건설비용이 1/2.5 수준으로 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 처리수 단위부피를 생산하기 위한 운전비용은 운전에 필요한 노동력, 전처리 및 세정에 사용되는 약품, 작동 에너지 등이 있으며, 분리막 장치의 경우 대부분 자동화되어 있기 때문에 전체 운전비용중 노동력이 차지하는 비용은 작은 편이다. 반면 가압 및 흡입여과에 소요되는 펌프 동력과 유지세정장치의 동력이 전체 운전비용의 30% 이상을 차지하는 것으로 알려져 있다[12].

정밀여과 분리막 시스템에서 펌프가 비압축성 유체를 밀어내는 일률(P)은 유량(v)과 압력( $\Delta P_t$ )의 곱으로 표현될 수 있다. 일반적인 경우에 유량과 압력이 시간에 따라 달라지므로 운전으로 얻은 총 처리수의 양은 플렉스(F)를 총운전 시간(t)의 구간에서 적분하여 얻을 수 있다. 따라서 단위 처리수를 얻기 위하여 펌프가 한 일의 양(W)은 다음 식과 같다(식. 2-2).

$$E = Q_i P_i - Q_p P_p = Q_i (P_i - P_p) \dots\dots\dots(\text{식. 2-1})$$

$$F(W) = Q_i (m^3/sec) \times \Delta P_i (kPa)$$

$$W(J/m^3) = \frac{\int_0^t Q_i(t) \times \Delta P_t(t) dt}{\int_0^t Q_p(t) dt} \dots\dots\dots(\text{식. 2-2})$$

E : 펌프힘, F : 힘에너지(kgm/sec<sup>2</sup>), Qi, Qc 및 Qp : 유입수 유량, 농축수

유량 및 여과수 유량(m<sup>3</sup>/hr), Pi, Pc 및 Pp : 유입수 라인 압력, 농축수 라인 압력 및 여과수 라인 압력(kPa), x : 여과수 유량대 농축수 유량비, ΔP : TMP(Transmembrane Pressure), W : 단위여과 생산량에 소요된 에너지(J/m<sup>3</sup>)이다. 식(2-2)에 의해 계산된 값은 펌프가 한 일의 양이므로 펌프에 공급해 주어야 하는 에너지의 양을 계산하기 위해서는 펌프의 에너지 효율로 나누어야 한다. 일반적인 펌프의 에너지 효율은 0.3 정도이며[13], 이 값으로 나누어 주면 최종적인 펌프가 사용한 에너지가 나오게 된다.

정밀여과를 이용한 정수공정에서는 여과 펌프이외 큰 비중을 차지하는 동력으로 공기세정량(Air scouring volume)이다. 특히, 침지식 분리막(Summerged membrane system)을 이용한 정수처리에서 공기세정량에 의한 동력소모량은 매우 큰 에너지 손실을 가져오며, 에너지 저감을 위한 연구가 계속 진행되고 있는 현실이다. 분명한 것은 기존정수처리 공정(Conventional process)보다 분리막을 이용한 정수처리가 절대적으로 에너지 손실이 크게 사실이다. 하지만, 처리수질의 안정성 유지, 부지면적 절감 및 자동제어 시스템에 의한 노동력 절감등의 상대적 비교가치가 감안된다면 결코 경제성이 떨어지는 기술은 아니라고 본다.

### 1-7. 정밀여과막의 막오염 형성

MF 및 UF 멤브레인에서 물질이동현상은 근본적으로 NF 및 RO 멤브레인 과 큰 차이가 있다. NF와 RO 멤브레인에서는 물질현상이 용질의 분포형태 (Partitioning), 흡착(Sorption) 및 (Diffusion)에 의해 좌우되지만, MF와 UF 멤브레

인에서는 용매와 용질이 이동할 수 있는 특정한 경로(Pore)에 의해 입자의 크기 및 특성에 따라 분리되는 체거름(Sieving) 현상을 말한다. 그러므로, NF와 RO 멤브레인을 비다공성 멤브레인(Nonporous membrane)이라고 부르는 반면, UF와 MF 멤브레인을 다공성 멤브레인(Porous membrane)이라고 부른다.

MF 및 UF에서 막오염은 다양한 크기와 특성을 지닌 입자들에 의해 형성되며 (Figure 2-4), 막오염 형성은 농도분극(Concentration polarization), 막공 흡착(Pore adsorption), 막공 폐색(Pore blocking), 케이크층 형성(Cake layer)등으로 나뉜다 [14].










<b>A</b>	<b>Pore versus surface fouling</b>
	<b>Pore adsorption</b> ( $d_{\text{colloid}} \ll d_{\text{pore}}$ ): Colloids or solutes adsorb on the membrane walls, effective pore size is restricted and flux declines
	<b>Pore plugging</b> ( $d_{\text{colloid}} \approx d_{\text{pore}}$ ): Colloids or solutes of a similar size to pore diameter block pores completely, reduction in membrane porosity and severe flux decline
	<b>Cake formation</b> ( $d_{\text{colloid}} \gg d_{\text{pore}}$ ): Colloids or solutes larger than the pores are retained due to sieving effects and form a cake on the membrane surface, depending on pore to particle size ratio flux decline occurs (permeability of the cake layer as well as the cake thickness are important)
<b>B</b>	<b>Impact of colloid or solute stability</b>
	<b>Stable colloids</b> smaller than the pore size are not retained by membrane, unless adsorbed by the membrane material
	<b>Tight aggregates</b> are formed by slow coagulation, are retained and form a cake on the membrane. The aggregate structure may collapse depending on forces on the aggregate and the aggregate stability. Flux through the tight aggregates is usually low unless the aggregates deposit as a porous cake of large particles
	<b>Loose aggregates</b> are formed by rapid coagulation and are also retained. Such aggregates form a cake on the membrane. The aggregate structure may collapse depending on forces on the aggregate and the stability of the aggregate. Flux through the open aggregates is high if the structure is maintained during filtration
<b>C</b>	<b>Solute-solute interaction</b>
	<b>Colloids &lt; pores and stabilised with organics (for example)</b> are not retained by the membrane, unless adsorbed by the membrane material or destabilised with high salt concentrations.
	<b>Aggregates with organics adsorbed after aggregation (for example)</b> are fully retained by the membrane, but may penetrate into the upper layer of the membrane. This could also be organics destabilised with multivalent cations.
	<b>Colloids which are partially aggregated and destabilised</b> such as a variety of solutes that interact with each other in heterogeneous ways in the presence of salts, colloids and dissolved organics, form small and diverse aggregates which may block pores.

Figure 2-4. Colloidal-organic matter complex membrane fouling mechanism [14].

농도분극현상은 압력에 의하여 막여과가 일어나는 경우 막표면(Membrane surface)근처에서 농도가 증가하게 되는데 이 현상을 농도분극이라고 한다.

막공 흡착은 막공보다 작은 입자가 막공내부 벽에 물리 화학적 성질에 의해 흡착 되는 현상을 말한다.



막공 폐색은 막공과 비슷한 입자가 막공 입구를 막으면서 일어나는 현상을 말한다. 케이크 형성은 막공보다 비교적 큰 입자가 막표면에 여과케이크(Cake filtration)을 형성하는 것을 말한다.

이러한 막오염 현상은 막 유입수(Feed) 수질에 따라 크게 달라지며, 특히 MF막에 큰영향을 미치는 대표적인 막오염 물질은 고농도 고형물질(High concentration solids), 조류(Alga), 유기물(Organic matter)등이 있다.

## 2. 막이론

### 2-1. Darcy's law & Poiseuille's law

멤브레인은 수질영향에 의해 막오염이 형성되지만, 멤브레인 자체가 가지고 있는 여과 저항(Resistance)값이 막 종류, 제질 및 제조 회사별로 큰 차이를 가지고 있다. 이러한 막여과 저항값은 순수한(Pure water)물의 여과에 있어서 Darcy's law[15] 식으로 표현할 수 있다.

$$J = \frac{Q_{total}}{A} = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \dots\dots\dots(\text{식. 2-3})$$

J: Permeate Flux(m/sec)

Q<sub>total</sub>: Volumetric flow rate of pure water(m<sup>3</sup>/sec)

A: Surface area of clean membrane(m<sup>2</sup>)

ΔP: Transmembrane pressure(Pa)

μ: Viscosity(Pa · S)

R<sub>m</sub>: Hydraulic Resistance of the clean membrane(m<sup>-1</sup>)

즉, 단위 막표면적당 흐르는 여과유량은 여과 압력차(TMP)과 비례하고, 용매의 점성(Viscosity)과 막의 여과저항(Hydraulic resistance)에 반비례한다.

또한, 관내 Re(Reynolds)값이 1보다 클 때, 즉 유체흐름이 난류(Laminar)이며, 막공이 원통형(Cylindrical)이라고 가정하면, 하나의 막공에서의 유량(Volumetric flow rate)은 Poiseuille's law식으로 표현할 수 있다.

$$Q_{1Pore} = \frac{\pi r^4}{8\mu} \frac{\Delta P}{\Delta z} \dots\dots\dots(\text{식. 2-4})$$

$Q_{1pore}$ : Volumetric flow rate of water single cylindrical pore( $m^3/hr$ )

$\pi$ : Pi(3.14)

r: Radius(m)

$\mu$ : Viscosity(Pa · S)

$\Delta P$ : Pressure gradient(Pa)

$\Delta z$ : Pore length(m), Thickness

여기서,  $\Delta P/\Delta z$ 는 막공두께(Pore Thickness)에 따른 압력기울기(Pressure gradient)값이 된다. 실제로 사용되는 막공은 완전한 원통형을 이루고 있지 않기 때문에 막공 비틀림 인자(Tortuosity factor,  $\tau$ )를 식(2-4)에 나눠주면 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$Q_{1Pore} = \frac{\pi r^4}{8\mu\tau} \frac{\Delta P}{\Delta z} \dots\dots\dots(\text{식. 2-5})$$

전체 막공의 유량은 총 막면적(A) × 막 공극률( $\rho_{pore}$ )이 되며, 이 값은 다음식과 같다.

$$\frac{Q_{total}}{A} = \frac{\pi r^4}{8\mu\tau} \frac{\Delta P}{\Delta z} = \rho_{pore} \dots\dots\dots(\text{식. 2-6})$$

위 식을 Darcy's law(식. 2-2-1)으로부터 막 저항(Membrane resistance)값을 구할 수 있다.

$$\frac{\Delta P}{\mu R_m} = \frac{\pi r^4}{8\mu\tau} \frac{\Delta P}{\Delta z} = \rho_{pore} \text{에 의해}$$

$$R_m = \frac{8\tau\Delta z}{\pi r^4 \rho_{pore}} \dots\dots\dots(\text{식. 2-7})$$

결론적으로, 순수한 물에서 막여과 저항값은 막공의 비틀림 및 두께가 클수록 증가하며, 막공지름 및 공극률이 커질수록 작아진다. 특히, 위 식(2-7)에서 알 수 있듯이 막저항값에 가장 큰영향을 미치는 인자는 막공지름이 된다. 즉, 막공크기를 조금만 늘려도 여과 저항값은 크게 작아지고 여과 플럭스는 크게 증가하게 된다.

## 2-2. 막오염 메커니즘

분리막에서 막오염 메커니즘은 용질 및 입자의 작용압력에 의한 농도분극(Concentration polarization), 케이크층 형성(Cake layer), 막공 폐쇄(Pore blocking) 및 막공 흡착(Pore adsorption)등으로 나뉜다. 여기서 막공흡착은 분리막의 비가역적(Irreversible) 오염으로 주로 용존성 유기물에 의한 오염을 말하며, 나머지는 가역적 막오염(Reversible) 메커니즘으로 입자크기가 막공보다 비교적 큰 입자들에 의한 오염이다.

### 가. 임계플럭스

막분리에 의한 여과과정에서 용액 중에 존재하는 입자가 막 표면에 침착되는지 여부는 막 표면으로의 작용압력에 의한 입자의 침강속도와 입자의 역전달 (Back transport) 속도의 크기에 의해 결정된다. 이론적으로 입자의 역전달 속도가 침강속도보다 큰 경우 입자가 막표면에 침강하지 않으므로 막오염이 더 이상 일어나지 않아 일정한 플럭스를 얻을 수 있다.

임계 플럭스는 이와 같이 입자의 침강속도와 역전달 속도가 균형을 이룰때의 플럭스를 의미하며 이는 막오염이 일어나지 않고 얻을 수 있는 최대 플럭스가 된다.

역전달 속도와 임계플럭스 개념을 일반적인 막분리 공정에 적용시켰을 경우 막여과 과정은 다음과 같이 해석할 수 있다. 플러스가 임계 플럭스 이상인 경우, 입자의 실제 침강속도가 0보다 크게 되므로 시간이 경과함에 따라 막 표면에 입자가 침착된다. 이와같은 입자의 침착은 막 표면에 케이크층을 형성하게 되고 추가적인 여과저항으로 작용하여 결과적으로는 플럭스가 감소하게 된다. 또한 플럭스 감소에 따라 여과항력에 의한 입자의 막표면 접근속도도 감소하게 된다. 이러한 과정은 최종적으로 입자의 막표면 접근속도와 역전달 속도가 동일하게 되는 시점까지 반복되며, 이 두 속도가 일치하는 시점에서 입자는 더 이상 막 표면에 쌓이지 않게 된다. 이때의 플럭스를 정상상태 플럭스(Steady state flux)라고 하며 일종의 임계플럭스로 볼 수 있다.

최근 연구에서는 임계 플럭스에도 여러 가지 종류가 있다고 보고하고 있다. 즉 유체역학적으로는 입자가 막 표면으로 접근할 수 있는 조건이지만 실제로 막오염이 일어나지 않을 수 있는데 이 경우에는 역전달과 같은 거시적인 힘 이외에도 입자와 입자간의 반데르발스 힘이나 정전기적 인력 및 반발력이 중요한 역할을 하기 때문에 해석할 수 있다. 이는 입자와 입자가 근접함에 따라 주로 근거리에서 작용하는 상호작용들의 효과가 커지는 것에 기인한다.

실험적으로 임계플럭스를 결정하는 방법에는 여러 가지가 있으나 그 중에서 가장

널리 사용되는 방법은 막간차압을 주기적으로 증가시키는 방법이다. 막오염이 진행되는 경우에는 막간차압을 증가시킬 때 발생한 막오염으로 막간차압을 감소시켜도 막오염이 제거되지 않음으로써 플럭스가 원 상태로 돌아오지 않는 이력손실이 발생하게 되나 막오염이 진행되지 않는 조건, 즉 임계 플럭스 이하에서 막간차압은 플럭스와 가역적인 관계에 있다. 따라서 이를 이용하여 임계플럭스를 결정할 수 있다. 또 다른 임계플럭스의 결정방법은 막 표면에 광학적인 장치를 설치하여 직접 관찰하는 방법이 있다. 이 경우 막 표면으로 입자가 이동하는지 여부를 직접 조사함으로써 실험조건이 임계플럭스 조건인지 아닌지를 확인할 수 있다[16].

임계플럭스 이하에서 막분리 공정을 운전하게 되면 막오염이 진행되지 않으므로 플럭스 감소를 원천적으로 막을 수 있으며 효율적인 에너지 이용이 가능하게 된다. 그러나 대부분의 경우 임계플럭스는 일반적인 분리막의 운전조건에서의 플럭스보다 매우 낮은 영역에서 존재하기 때문에 실제 현장에서는 적용하기 어려운 점이 있다[17].

#### 나. 물질이동

입자에 작용하는 물질이동 메커니즘을 해석하는 방법에는 Lagrangian 방법과 Eulerian 방법 두 가지가 있으며, 다수 입자에 대한 불규칙한 운동을 해석하기 편리한 Eulerian 방법에 의거하여 막분리 여과의 입자 물질이동 현상을 해석하기로 한다.

(Figure 2-5)는 입자에 작용하는 여러 가지 물질전달 메커니즘을 나타낸 것으로, 입자가 가지고 있는 속도요소(Velocity component)를 살펴보면 막 모듈로의 유체 공급에 의한 막면유속, 여과작용압에 의한 플럭스, 입자의 브라운 운동(Brownian diffusion), 관성부상(Inertial lift), 입자간 충돌에 의한 전단유도확산(Shear induced diffusion), Van der Waals attraction, Tangential Shear, 전기적 반발력(Charge

repulsion) 등이 있다.

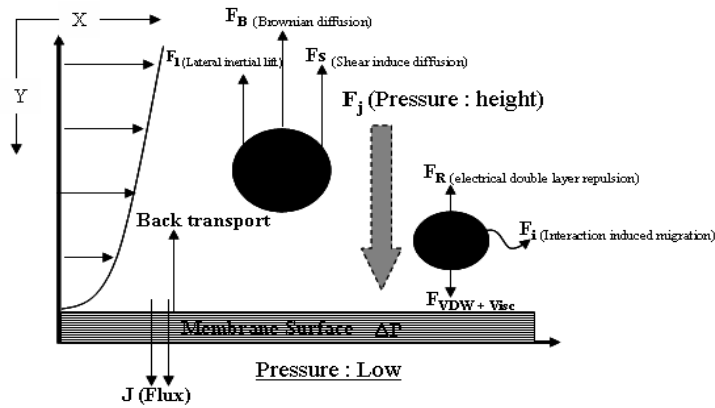


Figure 2-5. Schematic representation of the forces acting on a particle in the boundary and at the membrane surface.

즉, 물질이동(Mass transport) 메카니즘에 의한 입자간 힘의 균형은 다음식으로 나타낼 수 있다[18].

$$F = \frac{\pi d_p^3 \rho_p}{6} \times \frac{dV_p}{dt} = (F_R - F_V) + (F_B + F_S + F_I) - F_J \dots \dots \dots (\text{식. 2-8})$$

여기서,  $d_p$ 는 입자의 직경,  $\rho_p$ 는 입자의 밀도가 되며  $V_p$ 는 입자이동속도를 나타낸다.

위 식을  $3\pi\eta d_p$ 로 나눠주면 입자속도에 대한 식으로 변형할 수 있으며, 식은 다음과 같다.

$$V = \frac{1}{18} \frac{d_P^2 \rho_P}{\eta} \times \frac{dV_P}{dt} = (V_R - V_V) + (V_B + V_S + V_I) - J \dots \dots \dots (\text{식. 2-9})$$

여기서,  $\eta$ 는 유체점성,  $V_R$ 은 전기이중층에 반발에 의한 속도,  $V_V$ 는 Van der Waals 인력에 의한 속도,  $V_B$ 는 Brownian 확산속도,  $V_S$ 는 입자간 충돌에 의한 전다유도확산 속도를 나타내며,  $V_I$ 는 횡방향 이동에 의한 부상속도 그리고  $J$ 는 투과 플럭스를 나타낸다.

위식을  $dV_P/dt$ 가 0일 때 즉, 안정된 상태(Steady state)에서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J = (V_R - V_V) + (V_B + V_S + V_I) \dots \dots \dots (\text{식. 2-10})$$

(1) 농도분극에 의한 역전달

압력에 의하여 막여과가 일어나는 경우 막 표면근처에서 농도가 증가하게 되는데 이 현상을 농도분극이라 한다. 농도분극현상을 이론적으로 나타내는 것에는 크게 두 가지 방법이 있다. 그 중 하나가 케이크여과(Cake filtration theory)이며, 다른 하나가 필름이론(Film theory)이다.

일반적으로 Posieuille 식은 순수한 용매에 대해서만 적용되는데 용질과 입자가 막에 적용될 경우 식은 조금 달라지게 된다. 이때 가장 큰 변형이라고 할 수 있는 것은 플럭스가 작용압력( $\Delta P$ )에 덜 영향을 받는다는 것이다. 즉, 최대 플럭스(Critical flux)에 접근할수록 작용압력의 영향이 줄어들다가 최대 플럭스에 도달하게 되면 더 이상의 작용압력을 상승시켜도 플럭스는 증가하지 않는다. 이러한 플럭스와 압력과의 부분적인 독립양상은 막 표면에서의 물질이동 현상의 결과로 해석될 수 있다. 막분리 공정에서 용질(Solute)과 입자(Particle)는 막표면으로 작용하는 압력에 의하여 막공으로 부터 선택적으로 투과하게 되는데, 이때 막표면 근처에 가

까워질수록 용질의 농도는 커지게 된다. 또한, 막표면에 용질과 입자는 축적되게 되는데, 그 결과 막표면으로부터 비교적 멀리 떨어져 있는 용해(Bulk solution) 사이에 농도차(Concentration gradient)가 생기게 된다. 이러한 막 표면 근처에서의 농도상승현상을 농도분극 현상이라고 한다. 반면에 농도분극현상은 다시 막표면으로부터 일반용해물 지역(Bulk solution)으로 용질과 입자가 확산되어 돌아가려는 현상을 유발시키게 되는데 이것을 역확산(Back transport) 현상이라고 한다. 농도분극과 역확산 현상은 수리학적으로도 작용압력에 반하는 저항을 발생시키게 되는데, 이러한 현상들을 정리하면 작용압력( $\Delta P$ )에 의해 생긴 용매플럭스( $J(C_p/d_t)$ )는 농도분극에 의한 역확산 현상으로 발생하는 플럭스( $-D(dC/dt)$ )의 합에 의해 용질플럭스( $J(dC/dt)$ )의 질량 이동균형을 이루게 된다(Figure 2-6).

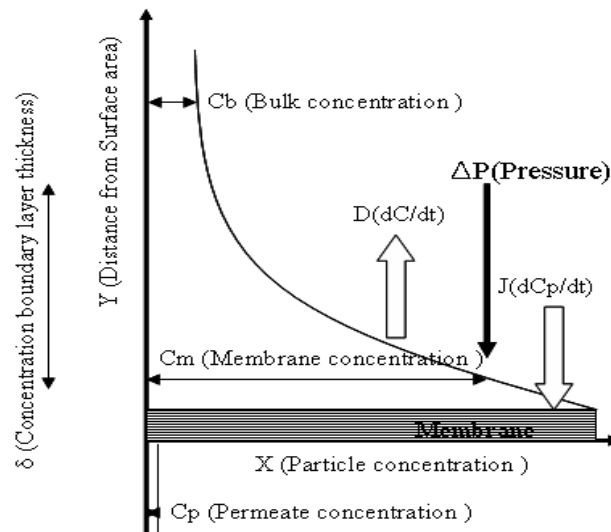


Figure 2-6. Concentration polarization and mass transfer at the membrane surface area by filtration pressure



$$J_C = -D \frac{dC}{dy} + J \frac{dC_p}{dy} \dots\dots\dots (\text{식. 2-11})$$

여기서, J는 플러스, C는 용질농도, D는 용질의 확산계수, y는 막 유입부분을 기준으로 막 표면으로 멀어지는 방향의 거리, C<sub>p</sub>는 막 처리수 농도를 나타낸다.

여기서 y가 0에 가까울수록 C = C<sub>m</sub>이 되고, δ에 가까울수록 C = C<sub>b</sub>가 된다. C<sub>m</sub>은 막표면에서의 용질농도를 C<sub>b</sub>는 일반 용해물 지역에서의 용질농도를 각각 나타낸다.

$$J_D = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \dots\dots\dots (\text{식. 2-12})$$

여기에서, 0.2~0.4 μm 크기의 용질이 완벽하게 제거된다고 가정할때 C<sub>p</sub>는 0이 되고, D/δ를 물질이동계수(Mass transfer coefficient) k라고 한다면 농도분극에 의한 플럭스 값은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_D = k \ln \frac{C_m}{C_b} \dots\dots\dots (\text{식. 2-13})$$

농도분극현상을 개념적으로 설명한 식 (2-13)을 보면, 작용압력과는 무관하다는 것을 알 수 있다. 또한, 플럭스 값은 궁극적으로 제거되어 막 표면으로부터 떨어져 일반용해물 지역으로 돌아가려는 용질의 현상에 제한을 받음을 알 수 있다. 일반적으로 C<sub>b</sub>와 C<sub>m</sub>은 멤브레인 유입수 조건으로부터 확정되기 때문에, k값이 유일하게 플럭스를 향상시킬 수 있는 제어인자가 된다. 즉, k값이 커질수록 막 표면로부터 일반 용해물질 지역으로 돌아가려는 용질이 늘어나며, 플럭스를 최대한 늘리기 위해서는 케이크 경계층(δ)의 두께를 가능한 줄이는 것이 효과적이다. 막 케이크 경계층은 수리학적 속도경계층과 농도확산경계층으로 나눌 수 있는데 이들에 대한

경험식은 다음과 같다[19].

속도경계층 두께는 다음식과 같다.

$$\delta = \sqrt{\frac{12\nu x}{v_{\infty}}} \dots\dots\dots(\text{식. 2-14})$$

그리고, 농도확산 경계층의 두께는 다음식과 같다.

$$\delta_c = \frac{\delta}{Sc^{1/3}} \dots\dots\dots(\text{식. 2-15})$$

여기서,  $\nu$ 는 동점성계수(Kinematic viscosity;cm/sec<sup>2</sup>),  $x$ 는 멤브레인 길이방향으로 거리(cm),  $v_{\infty}$ 는 막표면과 평행한 유속(cm/sec),  $Sc$ 는 Schmidt number(=  $\nu/D$ ,  $D$ 는 확산계수)를 나타낸다.

$$Re = \frac{v_{\infty} d}{\nu} \dots\dots\dots(\text{식. 2-16})$$

레이놀드(Reynolds)수를 식 (2-14)에 대입하면 다음식과 같다.

$$\delta = \sqrt{\frac{12dx}{Re}} \dots\dots\dots(\text{식. 2-17})$$

여기서,  $d$ 는 관내의 직경(cm)이고,  $Re$ 는 레이놀드 값이 된다.

즉, 막 케이크경계층( $\delta$ )는  $Re$  값과 반비례 관계로 레이놀드 값이 크면 케이크경계층은 작아진다. 결론적으로 막표면 케이크경계층을 작게 하기 위해서는 레이놀드 값을 증가시키는 것이 유리하다. 즉, 동일한 유체에 대해서 대류력(Intertial force ;

$u \propto d$ )를 증가시키는 것이 플럭스를 증가시킬 수 있는 방법이 된다.

막 농도분극 현상을 정량적으로 알아보기 위해서는 막 표면에서 용질농도, 즉  $C_m$ 을 계산하는 것이 필요한데, 이를 위해서는 물질이동계수( $k$ )를 먼저 산정해야 한다. 계산식에 의하여  $k$ 값을 Sherwood number( $sh$ )를 이용한 경험식으로도 이를 구할 수 있다.

$$Sh = \frac{k d_h}{D} = A (Re)^\alpha (Sc)^\beta \dots\dots\dots (\text{식. 2-18})$$

여기서,  $d_h$ 는 동수반경,  $A$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ 는 경험적인 상수를 각각 나타낸다. (Table 2-13)는 Sherwood number 식을 여러 가지 흐름 형태에 대해 요약한 것이다.

Table 2-13 The computation sherwood number [20].

<i>Distribution</i>	<i>Laminar Flow</i>	<i>Turbulent Flow</i>
<b>Tube</b>	<b>Sh = 1.62(Re · Sc · <math>d_h</math> / L)<sup>0.33</sup></b>	<b>Sh = 0.04Re<sup>0.75</sup> · Sc<sup>0.33</sup></b>
<b>Channel</b>	<b>Sh = 1.85(Re · Sc · <math>d_h</math> / L)<sup>0.33</sup></b>	<b>Sh = 0.04Re<sup>0.75</sup> · Sc<sup>0.33</sup></b>

$L$  = 얇은 수로 층류(Laminar flow)에 대해서는

$$k = 1.62 \left( \frac{UD^2}{d_h L} \right)^{0.33} \dots\dots\dots (\text{식. 2-19})$$

여기서,  $d_h = 2h$ ,  $h$  = channel height

또한, 평평한 사각 수로의 층류에 대해서는 다음 식에 의해 물질이동계수를 산정

할 수 있다.

$$k = 0.816 \left( \frac{6QD^2}{b^2 WL} \right)^{0.33} \dots\dots\dots (\text{식. 2-20})$$

여기서, Q는 유량을, W는 수로폭을 의미한다.

난류(Turbulent flow)가 흐르는 평평한 사각 수로에 대해서는

$$k = 0.023 \frac{U^{0.8} D^{0.67}}{d_h^{0.2} \nu^{0.47}} \dots\dots\dots (\text{식. 2-21})$$

으로 나타낼 수 있다. UF/MF 막에 의하여 제거되는 비교적 크기가 큰 용질, 입자에 대한 확산계수(D)는 매우 작은 반면, 여과 플럭스는 크기 때문에, 농도분극과 질량이동은 보통 RO/NF막 보다는 UF/MF에 적용된다. 이러한 상황에서 막 표면으로 이송된 용질은 막공을 통과하지 못하고 물리적으로 제거되어 막표면에 침적되고, 막 표면으로 멀어지려는 역확산 이동에 비해 침적속도가 빠르게 진행된다. 이런 이유로 막 표면에 용질의 침적이 증가하게 되고 케이크층을 형성하게 되면서 여과 플럭스를 방해하게 되는 것이다.

용액중에 존재하는 모든 입자는 확산(Diffusion)에 의해 농도가 높은 곳에서 낮은 곳으로 이동하게 된다.

용질의 물질이동, 특히 확산(Diffusion)에 의하여 일어나는 것은 정확한 확산계수 값이 없이는 예측하기 힘들다. 확산계수 값은 물질이동의 확산항을 계산할 때와 물질 이동계수의 산정시 사용되게 된다. 앞에서 제안된 방법들에 의한 물질이동계수를 실험적으로 산정할 수 있을 뿐만 아니라, 경험식을 사용하여 계산될 수 있는데 이러한 확산계수는 열에너지에 의한 브라운 운동에 기인하기 때문에 온도가 높고 입자의 크기가 작을수록 크게 된다. 입자가 가지는 확산계수  $D_b$ 는 Stoke-Einstein

식에 의해 계산할 수 있다.

$$D_b = \frac{k_b T}{3\pi\mu d_p} \dots\dots\dots(\text{식. 2-22})$$

여기서,  $k_b$ 는 Boltzmann 상수,  $T$ 는 절대온도,  $d_p$ 는 입자의 반경이다.  
 또한, 실험 방법에 의하여 확산계수를 산정하기 위하여 필요한 장비는 확산 셀 (Cell)인데, 좌측 셀에는 해당 용질을 함유하는 용액을 담고, 우측 셀에는 초순수를 담는다. 각 셀의 아래쪽에는 용질이 충분히 혼합될 수 있도록 자석교반기 (Magnetic stirrer)를 설치한다.

확산계수를 산정하기 위해서 Fick's first law을 사용하며, 식은 다음과 같다.

$$J = \frac{D\epsilon}{L}(C_l - C_r) \dots\dots\dots(\text{식. 2-23})$$

여기서,  $D$ 는 확산계수,  $\epsilon$ 는 막 공극률(Porosity),  $L$ 은 막 두께,  $C$ 는 각각의 용질의 농도를 의미한다.

확산 셀 실험은 준 정상상태로 가정하며, 막 부피에 비해 셀 내의 용액 부피가 크기 때문에, 용질이 막을 통과하는 시간( $t$ )은 전체 실험시간에 비해 매우 작다고 할수 있다. 양쪽 셀에서 물질균형은 다음과 같다.

$$V_r \frac{dC_r}{dt} = -JA, V_t \frac{dC_l}{dt} = JA \dots\dots\dots(\text{식. 2-24})$$

여기서,  $V$ ,  $A$ 는 각 셀의 용액 부피 및 막 면적을 의미한다.  
 위의 식을 정리하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\ln\left(\frac{C_i - C_r}{C_l - C_r}\right) = D\beta t \dots\dots\dots (\text{식. 2-25})$$

여기서,  $\beta$ 는 매개변수로 셀고유 상수값이 되며, 이값은 셀모양, 셀 내부 용액부피, 막 공극율 및 막 표면적, 두께 등의 영향을 받는다.

$$\beta = \frac{A\epsilon}{L} \left( \frac{1}{V_r} + \frac{1}{V_l} \right) \dots\dots\dots (\text{식. 2-26})$$

위 식 (2-26)을 이용하여 확산계수를 측정하는 방법은 이미 확산계수(D)를 알고 있는 물질을 이용하여  $\beta$ 값을 구한 후, D를 구하고자 하는 물질을 셀에 주입하여  $\ln(C_l - C_r)/(C_l - C_r)$  와  $\beta t$ 에 대한 지선 기울기를 구하면 된다. 확산계수 값은 온도 및 이온강도에 따라 변화하기 때문에 같은 조건을 만들어 주어야 정확한 값을 산정할 수 있다. 즉, D값을 알고 있는 물질을 이용하여 셀 상수값을 구할 때와 실제 확산계수 산정시 같은 온도와 이온강도를 상용하여 실험값을 유도해야 한다.

따라서 정상상태(Steady state)에서 유체가 막을 투과하면서 발생하는 투과항력에 의한 입자의 침강속도는 농도 분극층에 의한 입자의 역확산 속도와 평형을 이루게 된다. 이때 얻어지는 입자의 역전달 속도  $V_b$ 는 농도분극에 의한 확산 속도식으로 다음과 같다.

$$V_b = k \ln\left(\frac{C_m}{C_b}\right) \dots\dots\dots (\text{식. 2-27})$$

(2) 횡방향 이동(Lateral inertial lift)에 의한 입자부상

층류전단흐름(Laminar shear flow)에서 평면위를 지나가는 입자는 위쪽과 아래쪽에 작용하는 항력이 다르므로 회전하게 된다. 그리고 회전력은 표면에서 멀

어짐에 따라 작아진다. 이에따라 입자는 평면에서 멀어지려는 힘을 받는다. 이러한 입자 전달 현상을 횡방향 이동이라고 하고 이것은 입자의 관성력에서 기인한다.

횡방향 이동에 관하여는 여러 가지 모델식이 개발되었는데, Belfort 등[21] 횡방향 이동을 설명하기 위하여 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$V_l = \frac{9\rho v^2 d_p^3}{128\mu h} \left(1 - \frac{vL}{2vh}\right) f(\beta) \dots\dots\dots (\text{식. 2-28})$$

여기서  $f(\beta)$ 는 횡방향의 위치함수인데 입자가 막 표면에 접근하게 되면 그 값은 1.532139가 된다. 또한, 일반적인 교차흐름식 막 여과에서 막면 유속이 여과속도에 비하여 충분히 크기 때문에 위의 식은 다음과 같이 정리된다.

$$V_l \approx \frac{13.8\rho v^2 d_p^3}{128\mu h} \dots\dots\dots (\text{식. 2-29})$$

위식이 가지고 있는 한계점은 레이놀즈수가 매우 낮은 영역에서만 적용된다는 점이다. 따라서 Draw 등[22]은 이 식을 확장하여 모든 범위의 층류영역에서 입자의 횡방향 이동에 의한 입자 의 역전달 속도는 다음과 같이 정의하였다.

$$V_l = 0.577 \frac{U_m^2 r_p^3}{\nu l^2} \dots\dots\dots (\text{식. 2-30})$$

여기서,  $l$ 은 채널의 높이,  $U_m$ 은 채널입구에서 유체의 최대속도이며,  $\nu$ 는 유체의 동점성계수(Kinematic viscosity)이다.

(3) 전단유도확산에 의한 입자부상(Shear-induced diffusion)

흐르는 유체내부의 입자에 전단력이 가해지는 경우 서로간의 충돌에 의하여 서로 멀어지려는 경향을 보이게 된다. 특히 막 표면의 농도 분극층과 같은 농도 및 속도구배가 있는 곳에 존재하는 입자의 경우 농도가 높은 쪽이 낮은 쪽에 비해 입자간의 충돌에 의한 상호작용을 크게 받게 된다. 이러한 충돌은 농도가 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 입자의 이동을 더욱 촉진시키게 되며, 이러한 현상을 전단유도 입자확산이라고 한다.

전단유도확산의 세기는 입자의 반경의 제곱과 전단력에 비례하게 된다. 따라서 미분화된 형태로 전단유도확산계수를 표현하면 다음과 같다.

$$D_s = \frac{D_s^* d_p^2}{4} \frac{\partial u}{\partial y} \dots\dots\dots(\text{식. 2-31})$$

Eckstein 등[23]은 이러한 현상을 실험적으로 관찰하였으며 이때 입자의 확산계수는 체적분율(Volume fraction)이 0.2까지는 증가하였으며, 그 이후에는 대체로 일정했는데 전단유도 입자확산계수(Shear induced particle diffusivity)는 다음과 같이 표현된다.

$$D_s = \frac{0.045 d_p^2 u}{h} \dots\dots\dots(\text{식. 2-32})$$

결과적으로 전단유도 확산계수식은 다음과 같은 식을 얻을 수 있다[24].

$$V_s = 0.078 \left( \frac{v_m^2 d_p^4}{16L} \right)^{1/3} \left( \frac{6u}{h} \right) \ln \left( \frac{C_m}{C_b} \right) \dots\dots\dots(\text{식. 2-33})$$



(4) 입자간 상호작용에 의한 유도이동

입자가 막표면에 침착하기 위해서는 필연적으로 입자와 입자간 혹은 입자와 표면간의 인력(Attractive interaction)과 척력(Repulsive interaction)에 의해 영향을 받는다. 콜로이드 입자사이의 상호작용은 DLVO이론에 의해 기술된다. 이 이론의 핵심은 전하를 띤 콜로이드 입자 사이에 존재하는 상호작용은 전하에 의한 반발력과 런던분산력(London dispersion force)에 의한 인력의 합으로서 나타낼 수 있다는 것이다. 이때 반발력은 다음과 같은 식으로 주어진다[25].

$$V_R = 64\pi\epsilon r_p \left(\frac{k_b T}{ze}\right)^2 \left(\tanh \frac{ze\Psi_0}{4k_b T}\right)^2 \exp(-kd) \dots\dots\dots (\text{식. 2-34})$$

$$k^2 = \frac{2e^2 n_0 z^2}{\epsilon k_b T} \dots\dots\dots (\text{식. 2-35})$$

여기서  $\epsilon$ 은 유체의 유전상수(Permittivity constant),  $z$ 는 전해질의 전하수(Charge number of electrolyte),  $e$ 는 전자의 전하,  $\Psi_0$ 은 입자의 제타전위(Zeta-potential),  $d$ 는 입자와 표면간 거리(Sphere distance), 그리고  $n_0$ 는 입자농도이다. 한편 인력항은 다음과 같이 주어진다[26].

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[ \frac{r_p}{d} + \frac{r_p}{d+dr_p} + \ln\left(\frac{d}{d+2r_p}\right) \right] \dots\dots\dots (\text{식. 2-36})$$

이때  $A$ 는 물 속에서 입자간의 런던힘(London force)에 관한 계수인 Hamaker 상수이다.

콜로이드 입자 사이에 작용하는 전체 상호작용은 위의 두 효과의 합으로 기술할 수 있으며 다음과 같다.

$$V_{Total} = V_R + V_A \dots \dots \dots (\text{식. 2-37})$$

전체 상호작용은 입자간 거리에 따른 포텐셜 에너지를 나타낸다.

Bacchin 등[27,28]은 입자와 막표면간의 정전기적 상호작용을 고려한 콜로이드 입자의 막표면에서 침착을 기수하는 이론적 모델을 제시하였다. 이 모델에서는 시스템의 유체역학적 상태(hydrodynamic condition)만을 고려하던 기존 모델과 달리 포텐셜 에너지 장벽 등을 포함하는 입자의 물리화학적 특성을 고려한 입자의 침착속도(Deposition rate)가 계산되었다. 이 모델에 의하면 비교적 큰 입자의 정밀 한외여과에서 다음과 같은 식으로 표현되는 임계플럭스가 존재하며 이것은 막표면에서 정전기적 상호작용에 의한 입자의 역전달 속도,  $V_i$ 에 해당한다.

$$V_i = \frac{D_b}{\delta} \ln\left(\frac{V_B}{\delta}\right) \dots \dots \dots (\text{식. 2-38})$$

$$V_B = \int_0^\infty \left(e^{\frac{V_{Total}}{kT}} - 1\right) dd \dots \dots \dots (\text{식. 2-39})$$

(5) 들뜸효과(Scouring effect)에 의한 역전달

입자를 포함한 용액의 십자흐름여과(Cross-flow filtration)에서는 용액중에 포함된 입자와 막표면에 쌓인 케이크층과의 충돌에 의해 케이크층 일부가 제거되어 플럭스가 향상되는 들뜸 효과가 존재한다. 이러한 들뜸 효과는 특히 유속이 빠른 난류영역에 적용하기 적당한 모델이다. Altman 등[29]은 Rubin[30]이 제안한 들뜸효과에 의한 전단면(Shear plane)에서 입자 부상속도에 관한 식과 Tam 등[31]이 제안한 고농도 입자 용액에서 Stokes식의 보정항(Correction factor)을 고려하여 입자의 부상속도를 계산할 수 있다.

$$V_l(d_p) = 0.087 \frac{r_w^{1.5} \rho^{0.5}}{\mu^2} \frac{d_p^2}{\lambda(d_p, C_b)} \dots\dots\dots (\text{식. 2-40})$$

여기서,  $v_w$ 는 막표면에서 전단속도,  $\rho$ 는 유체의 밀도,  $\mu$ 는 점도,  $\lambda$ 는 입자농도에 따른 보정항인데 입자의 직경  $d_p$  및 입자부피분율  $C_b$ 의 함수이다.

#### 다. 물질이동 메카니즘에 대한 이해

물질이동 메카니즘의 속도를 결정하는 대표적인 요소는 입자의 크기이다.

입자의 크기에 따른 물질이동 메카니즘을 비교한 자료에 따르면, 입자 크기가 0.2  $\mu\text{m}$  이하인 경우에는 주로 브라운확산에 의해 물질이동이 일어나며, 0.2  $\mu\text{m}$  이상의 입자에 대하여는 전단유도확산과 들뜸효과가 주도적인 역전달 메카니즘으로 작용하는 것을 알 수 있다.

입자간 상호작용에 의한 물질이동의 경우 입자의 크기 뿐 아니라 입자가 가지고 있는 고유한 전하가 중요한 역할을 하게 된다. 즉 입자의 표면전하에 따라서 정전기적 반발력의 세기가 달라지고, 이에 따라서 물질이동 속도가 달라지게 된다. 입자의 제타전위의 절대값이 -30 mV 이상인 경우에는 입자간 상호작용에 의한 물질이동이 다른 물질이동 속도에 비해 큰 것으로 알려져 있다. 그러나 입자의 제타전위가 -20 mV인 경우, 상호작용에 의한 물질이동은 전단유도확산에 의한 물질이동과 거의 비슷하며, -10 mV 이하인 경우에는 정전기적 반발력보다 입자간 인력이 강하게 작용하여 물질이동 효과는 거의 나타나지 않는다고 알려져 있다. 따라서, 제타전위가 최소 -10 mV의 절대값보다 커야 입자의 표면전하에 의한 정전기적 반발력에 의한 물질이동이 가능하다. 하지만, 자연계의 원수 중에 존재하는 대부분의 입자들은 제타전위가 -10 mV 내외로 입자들의 정전기적 상호작용에 의한 물질이동은 거의 무시할 정도로 작을 것으로 판단된다.

라. 케이크 여과(Cake filtration)

케이크 여과 메카니즘에서는 막 표면에 형성되는 케이크 층에 의하여 막오염이 진행되는 것을 말한다. 특히, 정압여과조건에서 케이크여과의 용매 플럭스(J)는 다음과 같은 저항 모델로 표시될 수 있다.

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)} \dots\dots\dots(\text{식. 2-41})$$

여기서,  $R_m$ 은 막 자체저항,  $R_c(\delta \cdot a)$ 는 농도경계층에 대한 저항을 의미한다. 케이크경계층두께는 다음과 같이 막 표면 근처에서 물질평형을 이룬다.

$$\delta = \frac{(C_b - C_p)V}{C_m A} \dots\dots\dots(\text{식. 2-42})$$

여기서,  $V$ 는 여과수의 총부피를,  $A$ 는 막 면적을 나타낸다. 위 식 (2-41)을  $R_c$ 로 다시 풀어쓰면 다음식과 같다 [15].

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_m}{A \Delta P} + \frac{\mu \alpha C_o V}{2A^2 \Delta P} \dots\dots\dots(\text{식. 2-43})$$

정압여과조건 및 Dead end방식에 의한 실험결과를 통하여 구한 플럭스를 이용하여  $t/V$ 값을  $V$ 값에 대하여 그래프로 표시하였을 때, 직선을 얻게 되는 경우 그 기울기를 MFI(Modified filtration index)로 정의한다[32]. 또한, 대부분 특정저항(Specific resistance)를 얻기 위해 일반적으로 누적된 케이크 저항값(Cake resistance)에서 건조된 케이크덩어리(Dry cake mass)를 적용한다. 그러므로, 다른 물리적 성질들을 미리 알고 있을 경우,  $t/V$ 과  $V$ 값으로 나타낸 그래프의 기울기 값

을 특정저항( $\alpha$ )값으로 볼 수 있다.

또한, 일반적으로 큰 입자들이 막 여과표면을 덮음으로서 여과압력은 증가하게 되고 투과도(Permeability) 및 공극률(Porosity)은 떨어지게 된다. 이것은 막여과 표면에 입자들이 작용압력에 의하여 압축케이크(Compressibility cake)을 형성하기 때문이다. 이렇게 형성된 압축케이크에 대한 케이크 저항값은 여과기간 동안 계속 변화하는 압력증가에 따라 변하게 되며, 다음식과 같이 표현될 수 있다.

$$\alpha = \alpha_0 \Delta P^n \dots\dots\dots(\text{식. 2-44})$$

여기서,  $\alpha_0$ 는 여과 압력이 0일 때 특정 저항값이고,  $n$ 은 압축지수(Compressibility index)이다.

#### 마. 막공폐색

막 공폐색은 막공칭(Pore)보다 용질 및 입자가 작거나 비슷한 크기를 가질 때 형성되는 것을 말하며, 여과 공극률(Porosity)과 투과 플럭스(Permeability)와의 함수관계로 표현할 수 있다.

막 폐색에 대한 모델은 막투과계수( $K_s$ )를 결정하기 위하여 다음과 같은 식을 사용할 수 있다. 즉, 시간에 따른 플럭스의 감소는 막오염 물질이 막 표면에 침적됨으로서 막의 공극률을 감소시키기 때문으로 볼 수 있다. 이때 막의 투과계수  $K_s$ 와 막의 공극률  $\epsilon$  간에 Carman-Kozeny식에 의하여 다음과 같은 식이 성립한다.

$$K_s \propto \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \dots\dots\dots(\text{식. 2-45})$$

막오염이 진행되면 막의 공극률이 감소되므로 막오염 물질에 의하여 감소된 공극

률을  $\sigma$ 라고 하면 다음과 같은 식이 설립한다.

$$K_s = \frac{K_0(\epsilon_0 - \sigma)^3}{(1 - \epsilon_0 + \sigma)^2} \dots\dots\dots(\text{식. 2-46})$$

이때  $\sigma$ 의 시간에 따른 증가속도는 투과속도에 비례하므로 다음과 같이 가정할 수 있다.

$$\frac{d\sigma}{dt} = \gamma u^2 \left(1 - \frac{\sigma}{\epsilon_0}\right) \dots\dots\dots(\text{식. 2-47})$$

여기서  $\gamma$ 는 막폐색계수로 정의하며, 막의 성질, 원수특성 및 세정조건 등의 함수가 되고 막오염의 진행속도를 표시하는 계수가 된다. 위 막폐색 계수의 모델식은 이론적 근거가 미약하여 막오염 메카니즘을 구분하여 설명하기 어려운 단점을 가지고 있다. 따라서 막 폐색에 대한 여과정향 모델[33]을 도입하여 막오염 메카니즘에 따른 막간차압의 증가를 해석하고자 한다.

막폐색에 대한 여과저항모델을 완전 세공막힘(Complete blocking)이라고 가정할 때 폐색에 의한 막면적은 다음과 같이 구할 수 있다.

완전세공막힘은 입자에 의해 막의 플럭스가 감소하는 원인을 입자에 의한 세공막힘으로 설명한다. 이때 세공을 막는 입자의 크기는 막의 세공보다 충분히 크기 때문에 막힌 세공으로는 여과수가 통과하지 못한다고 가정한다. 이 경우 시간에 다른 플럭스 감소 또는 막간 차압의 증가는 다음 식과 같이 막의 유효면적 감소로 해석할 수 있다.

$$A_{eff} = A_t - K_{cb} V \dots\dots\dots(\text{식. 2-48})$$

여기서  $A_{eff}$ 는 완전 세공막힘으로 인한 막의 유효면적,  $A_t$ 는 막 폐색전 면적,  $V$ 는 여과수 총부피,  $K_{cb}$ 는 완전세공막힘 속도계수이다. 이때 플럭스와 막간 차입과의 관계는 다음과 같다.

$$J_m = \frac{Q}{A_t} = \frac{\Delta P}{\mu R_m}, J_b = \frac{Q}{A_{eff}} = \frac{\Delta P}{\mu R_b} \dots\dots\dots(\text{식. 2-49})$$

여기서, 용매에 들어있는 용질이 완전세공막힘을 현상을 가진다고 가정할 때,  $R_m$ 은 막자체가 가지고 있는 여과저항을 나타내고,  $R_{cb}$ 는 완전세공막힘에 의한 여과저항값을 나타낸다.

$$R_b - R_m = R_{cb} \dots\dots\dots(\text{식. 2-50})$$

즉, 완전세공 막힘에 의한 유효막면적을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$A_{eff} = \frac{Q\mu(R_{cb} - R_m)}{\Delta P} \dots\dots\dots(\text{식. 2-51})$$

또한, 폐색된 막면적  $A_{cp}$ 는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$A_{cp} = A_t - A_{eff} \dots\dots\dots(\text{식. 2-52})$$

### 2-3. 막오염지수

막분리 여과에 있어 가장 널리 사용되고 있는 막오염지수(Membrane fouling index)는 SDI(Silt density index)이다. SDI는 원수 중에 존재하는 부유성 고형물에 의한 분리막의 오염을 평가하기 위한 방법으로 0.45  $\mu\text{m}$  필터에 측정하고자 하는 원

수를 연속적으로 통과시키며 초기 여과속도와 막오염 진행후(일정 시간 후) 여과속도를 시간의 함수로 표기한 것으로 식은 다음과 같다.

$$SDI = \frac{100(1 - \frac{t_i}{t_f})}{T} \dots\dots\dots(\text{식. 2-53})$$

$t_i$  : Time to collect initial 500 mL of sample(sec)

$t_f$  : Time to collect final 500 mL of sample(sec)

$T$  : Total running time of the test(sec)

그러나 SDI는 초기와 후기의 여과저항 변화만을 가지고 측정하기 때문에 저항값이 변하는 속도를 정확하게 예견하기 어렵고 민감도가 떨어지는 단점을 가지고 있다 [34]. 또한 SDI와 막오염물의 침적 간의 관계는 선형적이지 않기 때문에 SDI로서 막오염을 예측하는 것이 조금은 무리가 있다. 이러한 단점 때문에 막오염 척도로서 MFI(Modified fouling index)가 사용되며 다음 식으로 유도가 가능하다.

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_m}{A \Delta P} + \frac{\mu \alpha C_o V}{2A^2 \Delta P} \dots\dots\dots(\text{식. 2-54})$$

$$MFI = \frac{\mu V k_c}{2A^2 \Delta P} \dots\dots\dots(\text{식. 2-55})$$

여기서, MFI는 다음과 같이 정의 할 수 있다(2-55). 또한,  $K_c$ 는 막오염 정도를 표시하는 척도로서  $\alpha \times C_o$  가 된다. 위 방법은 정압여과 방식에서 작용압력이 일정할 때 V값에 대한 t/V값의 그래프로 특정저항(Specific resistance)값을 구할 수 있으며, 이 값으로 막오염 정도를 정량적으로 표현할 수 있다. 또한, 정유량 방식에서는 일정량의 유량을 생산하기 위하여 작용압력을 변화 시키게 되는데, 이때 유입수



의 변화에 따라 작용압력은 달라지게 된다. 즉, 오염물질에 의한 케이크층 형성이 케이크저항값을 증가시키게 되고 이렇게 증가된 저항값 만큼 여과 압력은 높게 작용한다. 본 연구는  $K_c$ 값 [35]을 이용하여 가역적 막오염지수(Reversible fouling Index)를 판단하였으며  $K_c$ 값은 다음과 같이 식이 유도된다.

위 식에서  $Q_i$ 는 초기여과 유량(Initial Permeate flow)값으로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{\mu R_m}{A \Delta P} = \frac{1}{Q_i} \dots\dots\dots(\text{식. 2-56})$$

위 식(2-54)을  $K_c$ 식으로 다시 표현하면 다음과 같다.

$$k_c = \frac{[(\frac{\Delta P A}{\mu} \frac{1}{Q_f}) - (\frac{\Delta P A}{\mu} \frac{1}{Q_i})] \times A}{V} \dots\dots\dots(\text{식. 2-57})$$

$$k_c = \frac{(R_f - R_i) \times A}{V} \dots\dots\dots(\text{식. 2-58})$$

여기서,  $R_i$ 은 막 자체의 여과 저항값(최기여과 저항값)을 나타내며,  $R_f$ 는 막오염 물질에 의한 여과 저항값(역세전 여과 저항값)을 나타낸다.

또한, 특정 저항값을 분석하기 위해서는 유입수의 수질농도를 나눠주면 되는데, 이 값은 가역적 막오염 지수값으로 SS(Suspended solid)에 대한  $\alpha$ 은  $\frac{\Delta R \times A}{V \times TSS}$ 로 표현 가능하다.

비가역적 막오염지수(Irreversible fouling index)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$(R_{n+1} - R_n) - (R_{n+1} - (R_n + \Delta R_n)) = \sum_{R=n}^{R=n+\infty} R_n = \sum_{n=1}^{n=\infty} \Delta R_n \dots\dots\dots(\text{식. 2-59})$$

여기서  $R_n$ 은 여과동안에  $R_{-initial}$  를 의미하고,  $R_{n+1}$ 은  $R_{-final}$ 를 의미하며,  $\Delta R_n$ 은 역세주기 동안 비가역적 막오염 정도를 의미한다. 다시 말해, 비가역적 막오염지수는 역세주기(Physical backwash interval)에 대한 함수로 표현할 수 있으며, 다음식으로 나타낼 수 있다[36].

$$n\Delta R_n = R_n - R_i \dots\dots\dots(\text{식. 2-60})$$

$$n = \frac{t}{\tau + \Delta\tau} \dots\dots\dots(\text{식. 2-61})$$

여기서,  $t$ 는 시간(s),  $\tau$ 는 여과시간(sec),  $\Delta\tau$ 는 물리적 역세척 시간(s)을 의미하고,  $n$ 은 여과 주기를 나타낸다.

#### 2-4. 막오염 종류

막분리 여과에 있어 막오염은 용액중 입자 및 용질의 농도 및 여과시간에 대한 함수관계로 운전조건에 따라 막성능을 최적화 시킬수 있다. 막 성능이 시간에 따라 저하되는 원인은 크게 막의 열화 와 Fouling으로 구분하게 되는데, 막의 열화는 막 자체의 압밀화나 손상 등의 물리적 열화, 가수분해 및 산화 등의 화학적 열화와 미생물에 의한 막재질이 변화되는 생물학적 열화로 나뉘게 된다. 막의 열화에 의한 막 성능저하는 회복이 불가능하기 때문에 이러한 열화조건에서 운전을 하지 않는 것이 바람직하다.

Fouling은 막 자체의 본질적 변화가 아니기 때문에 원인에 따라 물리 화학적 세정에 의해 회복이 가능하다. 하지만, Fouling 또한 여과시간을 길게 가면 물리, 화학적 세정으로도 더 이상 회복이 되지 않게 되는데, 이것은 아무리 운전 최적화를 시키더라도 결국 Fouling 뿐만 아니라, 막 자체 열화도 동시에 진행되는 것으로 해석할 수 있다. 이러한 막오염은 막 수명과 관련이 있기 때문에 최대한 막오염에 영

향을 미치는 요인을 사전에 분석하고 제거하는 것이 바람직하다.

(Table 2-14)는 막오염 영향 인자에 대한 것으로 Fouling 메커니즘은 여러 인자가 동시에 관련되어 있어 쉽게 해석하기는 힘들지만 일반적으로 막과 용질간 상호작용이 중요한 영향을 미치게 되며 막표면 전하, 막재질 특성, 표면 거칠기 및 막두께 등이 막의 속성과 크게 관련되어 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 농도분극에 의한 젤층, 케이크층 형성 및 세공 막힘등은 용질의 특성 및 운전방식과 큰 관련이 있다.

Table 2-14 The factors of affecting membrane fouling[37]

<i>Distribution</i>	<i>Category</i>	<i>Factors of affecting fouling</i>
Membrane	Membrane Characteristics	Pore Size, Pore Distribution Materials(Hydrophobicity) Electrokinetic(Charge), Properties Surface Roughness
	Membrane Hydrodynamics	Flux Cross Flow Velocity Turbulence Promoter Module Type
Foulants	Foulants Characteristics	Particle Size and Distribution Concentration Electrokinetic(Charge) Structure, Hydrophobicity
	Feed Soutution Chemistry	pH Ionic Stength Divalent Cations

이렇게 발생한 막오염을 억제하기 위해서는 적절한 전처리 시스템 도입, 막모듈 선정의 최적화 및 최적 운전조건 적용 등으로 막오염 속도를 줄일 수 있다.

#### 가. 콜로이드에 의한 막오염

콜로이드 성분은 용액중 탁질물질과 함께 MF나 UF에서 중요한 막오염 물질로 작용하며 물리적 세정에 의한 제거가 어렵기 때문에 막 전처리 시스템에서 약품에 의한 응집(Coagulation)으로 플럭화시켜주는 것이 좋다.

원수중 콜로이드 물질이동은 입자를 막 표면쪽으로 이동시키는 전단력(van der Waals attraction energy)과 역전달 힘의 크기의 차이에 의해 결정되며, 입자의 크기와 정전기적 특성에 따라 이동속도가 결정된다.

대부분 콜로이드 입자는 음전하로 하전되어 있기 때문에 음전하를 띄고 있는 막 표면과 정전기적 반발력을 가지게 되는데 수온이 저하되면 제타전위가 감소되어 막 표면과 입자간의 반발력을 감소시키기 때문에 침착하기 용이한 상태로 전환되어 막오염을 발생시키기도 한다[38].

#### 나. 유기물에 의한 막오염

원수중 자연유기물(Natural Organic Matter)은 대표적인 유기물에 의한 막오염 물질로서 막 공칭에 흡착되거나 막표면에 누적되어 물리적 세정으로 제거가 어려운 특성을 가진다. 특히, 자연계 유기물질은 대부분 음전하(Negative charge)를 띄고 있고, 용존성 형태로 존재하기 때문에 MF나 UF에서는 아주 작은 제거율을 보인다. 대표적인 NOM물질로는 산과 알칼리에서 녹는 Fulvic acid와 알칼리에서만 녹는 Humic acid, 어떤 용액에서도 녹지 않는 Humic으로 구분된다. 원수의 NOM은 발생원에 따라 pH, 이온강도, 친수성 및 소수성, 분자의 크기 및 음전하 등의 서로 다른 물리적 특성을 가지고 있다. 이러한 특성은 막재질과 물리 화학적 반응을 일으키며 막오염에 큰 영향을 미치는 주요 인자가 된다.

#### 다. 무기물에 의한 막오염

막 오염을 일으키기 쉬운 용해성 무기물은  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , 및 Silica 등이 있다. 이 물질들은 대부분  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCO}_3$  등의 형태로 Silica와 함께 막표면에 스케일층(Scale layer)을 형성함으로써 막오염을 발생시킨다. 이러한 용해성 무기물에 의한 막오염은 pH를 조절함으로써 억제할 수 있고, 특히 황산과 같은 약품을 사용하여 제거가 가능하다. 하지만, Silica의 경우 수중에서 대개 용융 형태이거나 콜로이드 물질로 존재하여 주입원료 내에서 오염원을 제거하기 어려울 뿐만 아니라, 막표면 침착에 대한 메커니즘은 잘 알려져 있지 않은 게 현실이다. 또한, 비결정성(Amorphous) Silica는 수중에서 크리스탈 형태로 존재하는데 결정성 보다 약 10배 이상의 용해도를 가지고 있으며, pH 및 이온성에 매우 민감하게 반응하기 때문에 막오염에 큰 영향을 미칠 수 있다[39].

#### 라. 미생물에 의한 막오염

미생물에 의한 막오염은 막의 투수율을 급격하게 줄이고 막 수명을 현저히 줄일 수 있다. 또한 막오염 속도가 매우 느리게 나타나며 다른 막오염과 더불어 나타나기 때문에 발견하기가 쉽지 않다. 미생물에 의해 막오염이 형성되면 막의 단면 감소, 막의 거칠기 증가 및 점성력 등이 증가하여 투수율을 감소시키며 막간차압을 점진적으로 상승시켜 용존성 물질의 배제율을 감소시킨다. 특히 막에 침적된 무기물과 결합할 경우 비가역적 막오염으로 전환되어 제거가 어려워지기도 한다.

#### 마. 막오염 억제 및 세척

막오염은 크게 가역적 막오염과 비가역적 막오염으로 구분되는데 가역적 막오염은 물리적 세정에 의해 제거가 가능하지만, 비가역 막오염은 화학약품에 의한 세정이 이루어져야 제거가 가능하다. 또한, 막오염물질에 따라 화학약품의 선택이

달라지게 되는데 보통 원수 특성과 막의 특성을 고려하여 결정한다. 화학세정의 경우 유지세정(Chemical enhanced backwash)과 회복세정(Clean in space)으로 구분하는데 최근 들어 유지세정에 대한 중요성이 보다 강조되고 있는 실정이다. 왜냐하면, 주기적인 세정으로 플럭스를 향상시킬 뿐만 아니라 막의 열화 속도를 줄여주고 막 수명을 연장 하는 기대효과를 가질수 있기 때문이다. 실질적으로 막분리 여과에 있어서 막오염 정도와 성상이 매순간 다르게 나타나기 때문에 세정주기 및 약품사용농도 또한 변화되어야 한다. 하지만, 대부분 막분리 정수처리 시설에서는 약품세정 주기와 농도를 고정시켜 운영하고 있는게 현실이다.

지금까지의 문헌에 따르면 무기물에 의한 막오염은 산화제가 강한 황산(Sulfuric acid)이나 구연산(Citric acid)등이 효과적인 세정효율을 보이며, 유기물에 의한 막오염은 단백질 가수분해를 촉진시키고 부식성이 강한 수산화나트륨(Sodium hydroxide)이나 염소에 의한 살균력이 강한 차염소산나트륨(Sodium hypochlorite)이 효과적인 것으로 보고 되어있다. 또한 유기물질중 소수성 혹은 친수성 NOM 모두 막오염 물질로 작용될 수 있으며, 소수성이 강한 NOM은 대부분 산 물질이고, 친수성이 강한 NOM은 중성물질인 것을 감안하면 약품세정전략을 세울 때 반드시 고려해야 할 사항으로 알려져 있다.

미국의 사례에 따르면 친수성 NOM을 많이 함유하고 있는 A지역과, 소수성 NOM물질이 많이 함유된 B지역의 실험결과 막오염 후 A지역에서 접촉각(Contact angle)이 감소한 반면 B지역에서는 상대적으로 증가한 것으로 나타났다 [40].(Table 2-15)

Table 2-15 A analysis for characteristic of NOM classified the region[40]

<i>Region</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
Desorbed NOM (mg Doc/cm <sup>2</sup> )	0.021	0.037
Hydrophilic NOM(%)	64.9(0.9)	20.3(1.3)
Hydrophobic NOM(%)	27.3(3.7)	74.9(4.0)
Transphilic NOM(%)	7.8(1.0)	4.8(1.2)
Contact angle	55.1° → 45.5°	55.1° → 62.5°

\* SUVA value are indicated in parentheses

\* Using membrane : Material = Sulfonated PES, MWCO = 20,000

\* Contact angle of clean membrane = 55.1

(Table 2-16)는 각 세척제별로 친수성 및 소수성 NOM으로 오염된 막의 여과플럭스 회복율을 비교한 것으로, 친수성이 강한 NOM이 막오염에 영향을 미친 경우 산업기 세척제가 큰 효과를 가지지 못한 반면, 소수성이 강한 NOM이 막오염에 영향을 미친 경우에는 산업기 세척제 모두 효과가 좋은 것으로 나타났다. 또한, 소수성 NOM으로 오염된 막이 친수성 NOM으로 오염된 막에 비해 전체적으로 세척제에 의한 플럭스 회복율이 높게 나타났다. 하지만, 엄밀히 분석해보면 소수성 NOM이 친수성 NOM에 비해 막오염 속도가 빠르게 진행 되며, 투과율(Permeability)의 차이가 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 즉, 막오염이 어느 정도 진행된 후 약품세정 전 투과도(Final permeate)를 보면 소수성 NOM이 친수성 NOM에 비해 크게 떨어지는 것을 알 수 있다.

Table 2-16 The flux recovery according to cleaning agents[40]

Cleaning Agents	Flux Recovery(%)	
	A	B
Citric acid	24.8	49.7
NaOH	18.9	64.8
SDS	16.1	29.3
NaCl	43.4	55.0

세정제 주입 평행류 유속과 세정시간에 대한 영향은 세정시간을 늘리는 것보다 세정 평행류 유속을 높이는 것이 세정효율을 높이는 것으로 알려져 있다[40].

국내외 막오염 물질에 의한 약품세정 결과 막오염 물질에 따라 최적 약품세정제를 도출할 수 있다(Figure 2-7).

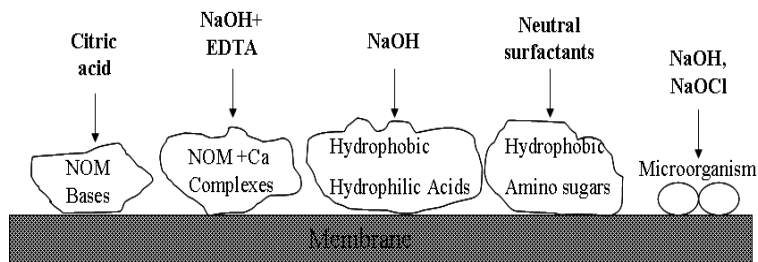


Figure 2-7. The suitable membrane cleaning reagents according to various membrane fouling[40]

### 3. 응집이론

자연계 물은 대부분 음전하(Negative charge) 띄게 되는데, 물속에 잔존하는 입자상 물질이나 용해성 물질들이 대부분 음전하를 띄고 있기 때문이다. 이러한 물질



들은 입자간 표면에너지에 의해 균형을 이루게 되며 안정성(Stability)을 유지하게 된다. 하지만, 양전하(Positive charge)성질이 강한 응집제(Coagulant)를 주입할 경우 물속 힘에 균형은 깨지게 되고 불안정(Destabilization)한 상태로 전환하게 된다. 즉, 응집은 안정한 입자를 불안정하게 해주어 입자들간 성장을 유도하는 현상을 말한다.

### 3-1. 응집 메카니즘

응집제가 입자상의 물질을 불안정화 시켜 플럭(Floc)을 형성 하도록 하는 방법은 응집 메커니즘에 의해 형성되며, 수처리에서 응집 메커니즘은 전기 이중층 압축(Double layer compression), 흡착에 의한 전하 중화(Adsorption to produce charge neutralization), 체거름 응집(Sweeping), 흡착에 의한 입자간 가교(Adsorption to permit interparticle bridging)로 분류된다[41].

#### 가. 전기 이중층 압축

이온을 포함하고 있는 용액속에서 입자의 표면은 전기 이중층으로 형성되어 있으며, 같은 전하를 가진 입자는 서로 반발 하게 되고 반대 전하를 가진 입자들은 서로 끌리게 된다. 이때 반대 전하를 가진 이온에 의한 불안정화는 입자를 둘러싸고 있는 전기 이중층 압축(Double layer compression)에 의해 발생하게 되는데, 용액 중의 전해질 농도가 높으면 전기 확산층의 반대 전하이온 양이 증가되고, 입자를 정전기적으로 중화시키기 위한 확산층 두께가 감소하게 된다. 또한, 이때 입자의 표면 포텐셜이 0에 도달하게 되면 입자끼리의 반발력은 감소하게 되고 반데르 발스(Van der Waals) 인력이 우세하게 되어 입자들끼리 엉겨 붙는 응집이 일어나게 된다.

#### 나. 흡착에 의한 전하중화

전위차가 100 mV인 두 입자의 경우 정전기적인 에너지는 9.6 kJ/mol 정도인데 반해, 공유결합에너지는 200~400 kJ/mol이고, 수소결합의 결합에너지는 20 kJ/mol 정도가 된다. 이는 응집제를 사용할 경우, 응집제와 콜로이드 입자간의 상호 작용에서 정전기적인 영향뿐만 아니라 화학적 에너지가 큰 영향을 미치는 것을 알수있다. 이러한 화학적 흡착에 의한 결합으로 형성된 입자는 중성 전하를 띄게 되는데 이것을 흡착에 의한 전하중화라 한다.

일반적인 수처리 공정에서 사용되는 수산화알루미늄 이온과 양이온 고분자 전해질(Cationic polyelectrolyte)사이 에 특정한 흡착이 일어나는데, 이 결합이 입자간 화학에너지에 의한 흡착으로 볼 수 있다.

#### 다. 체거름 응집

과량의  $Al^{3+}$  혹은  $Fe^{3+}$ 가 물속에서  $Al(OH)_3(s)$ ,  $Fe(OH)_3(s)$ 을 형성하면 부유 입자와 생성된  $Al(OH)_3(s)$ ,  $Fe(OH)_3(s)$ 입자간 상호인력이 작용하여 응집이 형성되는데 이것을 체거름 응집이라고 한다. 불안정화와 수송(Transport) 단계가 결합된 이런 과정은 급속 교반, 응집, 침전, 여과 시설을 거치는 정수 공정에서 탁도와 용존 유기 탄소를 제거하는데 주로 이용된다. 하지만, 급속혼화에 있어 속도경사(Velocity gradient)가 작을 경우 국부적인 과산화반응이 일어나 응집효과를 떨어뜨리게 될 수도 있다. 이렇게 국부적으로 생성된 수산화알루미늄( $Al(OH)_3$ ) 입자는 콜로이드 입자를 효율적으로 침전시키지 못할 뿐만 아니라, 플럭강도가 약해서 잘 깨지기 쉽다.

#### 라. 흡착과 입자간 가교

가교에 의한 입자의 불안정화는 고분자 사슬의 여러 부분이 하나 이상의 입자에 흡착하여 이들 입자들을 서로 연결시킬 때 발생한다. 고분자 응집제가 콜로이드 입자의 표면에 닿게 되면 고분자의 반응성이 있는 부분은 입자의 표면에 흡착되고 다른 부분은 용액 중으로 길게 늘어지게 된다. 만약 다른 입자가 용액 중으로 늘어진 고분자 응집제의 부분과 접촉하여 부착이 가능해지면 입자간의 가교가 이루어지게 된다. 입자-고분자-입자의 집합체(Aggregate)는 고분자가 가교 역할을 할 때 형성되는 것으로, 효과적인 가교가 이루어지기 위해서는 흡착된 고분자가 충분히 용액 중으로 늘어져서 다른 콜로이드 입자와 만나야 하고, 흡착에 필요한 표면이 남아 있어야 한다.

### 3-2. 응집의 물리화학적 영향인자

#### 가. pH

응집공정에 있어서 수중의 pH의 변화는 가수분해 반응과 응집제의 화학성질을 변화시킴으로 응집-응결 조건이 변화되고, 금속수산화물의 생성특성을 크게 변화시킨다[42]. 알루미늄 이온은 pH에 따라 초기에는 활성화가 진행되지만 수산화 알루미늄 형태로 되면서 비활성화가 일어난다. pH가 증가할 경우 비활성화 속도는 증가하게 되는데 경계점(pH 5~7.5)에서 알루미늄의 표면중화능력이 0이 되고, 그 이상의 pH 조건에서 체거름 현상이 두드러지게 나타나게 된다.

알루미늄계 응집제가 pH 5~7.5 부근에서 현탁물질의 플럭형성과 제거가 가장 잘 진행되는 것은 pH 5~7.5에서 전하가 중성화됨과 동시에 중성 부근의 불용화된 알루미늄에 의해 가교가 잘 이루어지기 때문이다. pH 5이하에서는 알루미늄에 의한 양의 하전이 많아서 서로 반발하게 되고 재안정화 상태로 되기 때문에 응집효율은

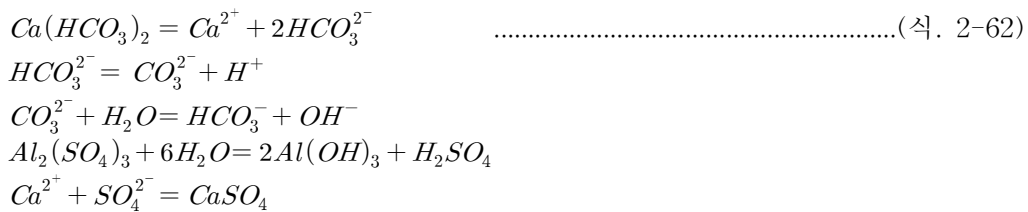
떨어지게 된다. 또한 pH 9 이상에서는 음의 하전이 많아지고 입자는 전기적으로 반발하여 양호한 플럭 생성이 어렵게 된다.

나. 수온

수온이 응집반응에 미치는 영향은 유기물이나 탁도물질 등의 수질조건에 따라 다소 차이가 있으나, 일반적으로 수온이 높아지면 물의 점도가 저하되어 이온 확산속도가 빨라지므로 응집제의 화학반응이 촉진되고 응집효과도 좋아진다. 한편 수온이 낮으면 플럭형성에 필요한 시간이 길어지고, 응집제 사용량도 많아진다[43].

다. 알칼리도

물의 알칼리도는 응집반응에서 상당히 중요한 변수로 작용한다. 알칼리도는 물속 3가지 염기( $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $OH^-$ )의 형태로 함유되어 있는 알카리성을 이에 대응하는  $CaCO_3$ 로 환산하여 나타낸 것으로 물속에서 산을 중화시키는데 필요한 능력의 척도가 된다. 일반적으로 응집반응에서 일어나는 알칼리도를 나타내는 화학식은 다음과 같다.



위 식에서 보면 응집반응에서 생성된 수소이온을 적절히 제거해주지 못하면 응집 효율이 떨어지게 되는데, 별도의 알칼리제를 사용하여 수소이온을 제거해준다. 주로 사용하는 알카리제로 소석회나, NaOH등이 있다 원수 속에 들어 있는 알칼리도

는 응집제에 대한 대응이 빠르다. 즉, 알칼리도가 낮을 경우 응집효율이 떨어지게 되고, 너무 높을 경우 적절한 응집범위로 pH를 낮추기 위해서 응집제 소모량이 상대적으로 증가하는 경향을 나타낸다.

#### 라. 혼화강도

응집공정의 시작단계인 급속혼화공정은 응집제를 공정수 내에 빠르고 균일하게 분산시킴으로써 입자의 불안정화를 유도하는 공정으로 후속공정의 효율에 직접적인 영향을 미치는 중요한 단계이다. 특히 Alum이나 철염과 같은 금속염 응집제를 사용하는 경우 가수분해가 순식간에 일어나고, 이러한 가수분해 생성물이 콜로이드 입자에 흡착되는 반응이 빠르게 일어나기 때문에 더욱 중요시 여겨진다 [44]. 즉, 입자간 충돌 회수를 높여주고 Van der Waals 인력에 의한 입자간 결합력을 높여주기 위해서 필요한 에너지가 혼화강도(Velocity gradient)이다.

물속 두 입자간 충돌 회수( $N_{ij}$ )는 다음 식으로 나타낸다.

$$N_{ij} = (1/6)n_i \times n_j (D_i + D_j)^3 \frac{dv}{dz} \dots\dots\dots(\text{식. 2-63})$$

여기서,  $n_i$ ,  $n_j$ 는 용액중 입자수를 나타내고,  $D_i$ ,  $D_j$ 는 입자의 직경을 나타내며,  $dv/dz$ 는 속도경사가 된다. 속도경사 값은 입자에 가한 에너지를 의미하기 때문에 외부 에너지를 크게 가하면 이 값은 증가한다. 즉, 입자의 충돌수는 입자의 개수, 직경 및 외부에너지에 대한 함수관계로 입자의 개수나 직경은 인위적으로 변경이 가능하지 않기 때문에 충돌수를 높이기 위해서는 속도경사 값을 높여주는 방법이 유일하다. 원수에 넣어 준 응집제가 원수와 혼화(Mixing)가 일어나려면 물층(Water layer)간의 속도가 서로 달라져야 하고 이 속도를 결정하는 변수는 속도경사 값이 된다.

이 속도경사 값은 단위 부피의 물에 가해진 에너지 비로 나타낼 수 있으며, 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{P}{V} = \mu \left( \frac{dv}{dz} \right)^2 = \mu G^2 \dots\dots\dots (\text{식. 2-64})$$

여기서,  $P(\text{kg} \cdot \text{m}/\text{sec}^2)$ 는 물에 가해진 에너지이고,  $V$ 는 물의 부피가 되며,  $G(\text{Sec}^{-1})$ 값은 속도 경사값을 나타낸다.

#### 4. 응집과 막오염

Alum이나 철염 이온으로부터 생성된 금속산화물은 비교적 균일한 반면 실제 물속에서 생성된 플럭(Floc)은 구조적으로 상당히 복잡하다. 플럭의 특성은 다공성(Porosity), 밀도(Density), 강도(Intensity), 정전기적 힘 및 입자 크기(Diameter)에 따라 외부 에너지로부터 플럭이 성장할 수도 있는 반면 파괴 될 수도 있다.

정밀여과의 막오염은 입자크기 및 특성에 따라 달라지므로 응집에 의한 플럭형성은 막오염과 큰 연관성을 가지고 있다. 특히, 혼화/응집에 의해 잘 형성된 플럭은 적정 pH조건에서 중성전하를 가지며, 플럭의 크기가 막 공칭보다 크게 형성되기 때문에 막오염을 저감시켜주는 역할을 한다. 하지만, 과도한 응집제 사용이나, 적절한 속도경사로 생성된 플럭은 크기가 균일하지 못하고 강도가 약하여 깨어지기 쉬우며, 전기반발력에 의한 재안정화(Restabilization)가 발생시켜 막오염을 증가시킬 수 있기 때문에 주의해야 한다.

#### 4-1. 입자의 모양

응집에 의해 생성된 입자의 모양은 구형이 아니므로 직경을 다음과 같은 방법으로 산출 가능하다.

① 투영면적에 의한 직경(Projected area diameter 혹은 Heywood)으로 플럭을 투영했을 때 생기는 면적과 상응하는 원의 직경을 플럭의 직경으로 계산한 방법으로 주로 불규칙한 플럭 직경을 산출하는데 유용하다.

② Feret에 의한 직경으로 가장자리를 기준으로 평행선을 긋고 수직 길이를 플럭의 직경으로 정의하는 방법이다.

③ Martin에 의한 직경으로 플럭의 투영면적의 반을 나누는 길이를 플럭의 직경으로 정의하는 방법이다.

이러한 방법에 따라 Feret>Heywood>Martin 순으로 플럭 직경크기에 있어서 차이가 발생한다.

입자의 크기는 보통 직경으로 나타낸다. 입자의 모양은 플럭의 투영된 외선의 길이와 면적을 통하여 나타낼 수 있는데, 가장 일반적으로 많이 사용하는 방법은 3차원적 방법으로 Wadell 구형도( $\Psi_c$ )이며. 다음과 같이 정의한다.

$$\Psi_c = \frac{S_V}{S_P} \dots\dots\dots(\text{식. 2-65})$$

여기서,  $S_V$ 는 입자와 동일한 부피를 갖는 원의 면적이 되고,  $S_P$ 는 입자의 실제 표면적이 된다.

또한, 2차원적 방법으로 나타낼 수 있는데 원상도( $\Psi_c$ )는 다음과 같이 정의한다.

$$\Psi_c = \frac{d_a}{d_l} \dots\dots\dots(\text{식. 2-66})$$

여기서,  $d_a$ 는 입자의 투영된 면적의 직경을 의미하고,  $d_i$ 은 입자의 투영된 면적의 외선 길이를 의미한다. 즉, 원상도( $\Psi_c$ )값이 0에 가까울수록 비원형에 가깝고,  $1/\pi$  (0.31847)에 가까울수록 원형이 될 것이다.

입자의 면적과 둘레의 관계식은 다음과 같다.

$$A_p \propto L^{\frac{1}{D}} \dots\dots\dots(\text{식. 2-67})$$

여기서,  $A_p$ 는 입자의 투영면적을 의미하고,  $L$ 은 입자의 둘레,  $D$ 는 무차원 상수 (Fractal dimension)로  $\log$  값을 취하면 투영면적과 입자 둘레의 비가 되며, 구형일 경우 1이 되고 보통 플럭의 경우 1.2~1.8의 값을 갖는 것으로 알려져 있다.

#### 4-2. 플럭 밀도

Tambo와 Wanatabe[45]는 카울린 응집실험(수산화알루미늄플럭)에서 플럭의 밀도( $\rho_e$ )에 대한 식을 다음과 같이 유도하였다.

$$\rho_e = \frac{a}{(d_f/1)^{k_p}} \dots\dots\dots(\text{식. 2-68})$$

여기서  $a$ 와  $k_p$ 는 상수로 입자농도와 AI 농도비(ALT)의 함수이며,  $d_f$ 는 플럭직경을 나타낸다. 플럭입자의 밀도는 플럭크기와 반비례 관계로 거의 선형곡선을 그리게 된다.



### 4-3. 플럭 강도

플럭은 어떤 물리적 조건에서 성장하느냐에 따라 달라진다. (Figure 4-1)은 pH 별로 교반 속도에 따라 플럭크기를 나타낸 것이다. pH 6.5에서 상대적으로 플럭 직경이 작은 것을 알 수 있고, ALT 값이 클수록 플럭 크기가 감소하는 것으로 나타났다. 나머지 pH 영역에서는 ALT 값에 영향을 받지 않고 거의 입자크기가 유사함을 볼 수 있다. 결론적으로 플럭 크기는 교반속도가 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있다(Figure 2-8).

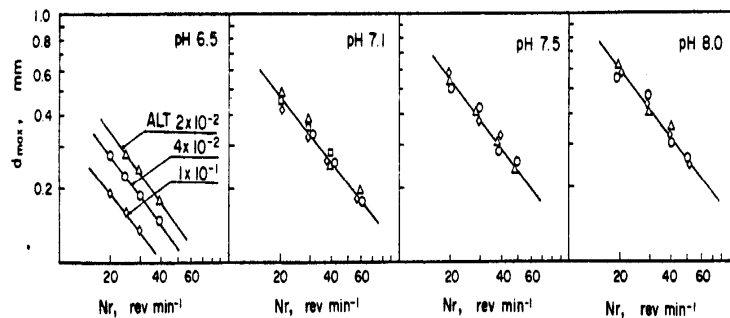


Figure 2-8. Effects of agitation rate on maximum floc diameter depending on pH[46]

## 5. 폭기강도와 막오염

침지식 MF막을 이용한 정수처리에서 막표면 오염물에 의한 침척을 방해하기 위해 여과가 진행 중인 상태에서 막표면에 공기를 접촉시켜 주는 공기세정(Air scouring)방식을 많이 사용한다. 이 방식은 부상하는 공기압력에 의해 막표면 진동을 증가시켜 좁으로서 여과 케이크층을 팽창시키고 침척되는 오염물을 감소시킴으로서 투과도를 높이는 장점을 가지고 있는 반면, 별도의 에너지 비용이 증가하는

단점을 가지고 있을 뿐만 아니라, 실시간 변하는 원수에 대한 최적 폭기강도를 찾기 어려운 문제를 가지고 있다.

일반적으로 침지식 막여과 시스템의 전처리공정은 침전지를 뺀 기존 혼화/응집공정을 많이 사용하고 있으며, 응집제를 주입함으로써 콜로이드 입자의 제거와 함께 미세 플럭을 성장시켜 막여과 효율을 향상시키는 역할을 한다.

앞 장에서 설명한 바와 같이 분리막여과 효율을 향상시키기 위해서는 플럭크기를 크고 균일하게 하고, 전기적 중화를 만들어 입자와 막 표면간 인력을 최소화 시켜 주는 것이 중요하다. 하지만, 침지식 막분리 여과시스템에서는 공기세정을 하기 때문에 전처리공정에서 형성된 플럭이 파괴될 수도 있다.

플럭크기는 강한 에너지를 받게 되면 깨지게 되는데 다음 식으로 나타낼 수 있다 [47].

$$\log d = \log C - \gamma \log G \dots\dots\dots(\text{식. 2-69})$$

여기서  $d$ 는 입자크기,  $C$ 는 입자크기 측정으로 얻은 플럭강도계수(Floc strength constant),  $G$ 는 속도경사(Velocity gradient),  $\gamma$ 은 플럭강도 지수(Floc strength Index)가 된다. 이 식을  $\gamma$ 값으로 표현하면 다음식과 같다.

$$\gamma = \frac{\log C - \log d}{\log G} \dots\dots\dots(\text{식. 2-70})$$

즉,  $\gamma$ 은 속도경사와 플럭크기의 기울기가 되며, 기울기 값이 클수록 플럭강도는 작고 플럭이 깨지기 쉽다. 즉, 입자크기가 일정하다고 가정할 때 속도경사가 클수록  $\gamma$ 은 작아진다. 또한, 문헌자료의 폭기강도에 따른 분리막 여과 특성을 보면[49], 폭기강도가 커지면 막공극률(Porosity)은 증가하고, 특정 저항값(Specific resistanc)은 떨어지는 것을 볼수 있다. 또한, 일정크기 이상의 폭기강도에서는 역으로 막공

극물은 다시 떨어지게 되고 특정 저항값은 올라가는 것을 볼 수 있다(Figure 2-10, 2-11).

침지식 MF조에서 폭기에 의한 속도경사 값은 다음 식으로 유도할 수 있다.

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \dots\dots\dots(\text{식. 2-71})$$

여기서,  $P(\text{kg} \cdot \text{m}/\text{sec}^2)$ 는 물에 가해진 에너지이고,  $V$ 는 물의 부피가 되며,  $G(\text{Sec}^{-1})$ 값은 속도경사 값을 나타낸다.

또한, 정지한 상태 또는 기포의 위치를 고정시킨 상태에서는 기포에 대한 유체흐름은 기포의 부상속도와 같으며, 기포의 부상속도( $v_b$ )는 아래의 Stoke's flow conditions에 의해 설명되어진다.

$$v_b = \frac{gd_b^2}{18\nu} \dots\dots\dots(\text{식. 2-72})$$

여기서,  $g$ 는 중력가속도,  $d_b$ 는 기포의 크기,  $\nu$ 는 동점성계수가 된다. 위 식에서 기포의 부상속도는 기포의 크기에 가장 큰 영향을 받으며, 유체의 온도에도 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

$P$ 는 부상공기량( $Q_b$ )과 부상속도( $v_b$ )의 함수로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P = Q_b v_b L \dots\dots\dots(\text{식. 2-73})$$

여기서,  $L$ 은 기포 부상거리가 된다. 즉, 침지식 막여과조에서 공기세정(Air scouring)에 의한 속도경사( $G$ )는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G = \sqrt{\frac{Q_b g d^2 L}{18 \mu \nu V}} \dots\dots\dots(\text{식. 2-74})$$

여기서,  $Q_b$ 는 공기유량(kg/sec),  $g$ 는 중력가속도( $m/sec^2$ ),  $d$ 는 기포지름(m),  $L$ 은 기포부상거리(m),  $\mu$ 는 유체 점성계수( $kg/m \cdot sec$ ),  $\nu$ 는 유체 동점성계수( $m^2/sec$ ),  $V$ 는 유체부피( $m^3$ )이 된다.

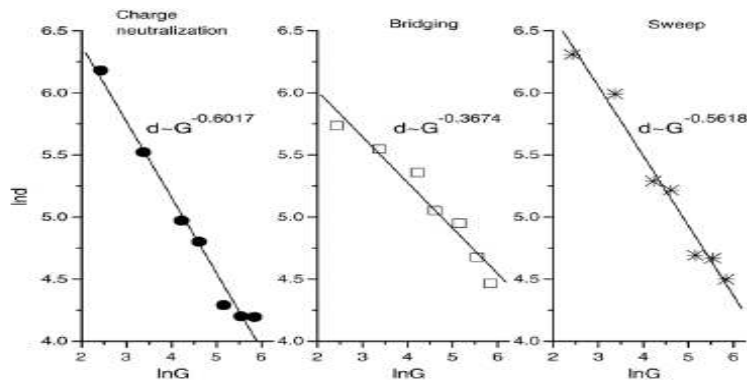


Figure 2-9. The floc size(d) at tree coagulation mechanism under different G value[48]

침지식 MF막에서 폭기강도는 농도분극에 의한 막표면 여과 케이크층을 팽창시켜 여과효율을 증대시켜주며(Fig 2-10), 혼화/응집에 의해 생성된 플러입자이 엉킴 현상을 촉진시키기도 한다. 하지만, 폭기강도가 너무 증가하면 막오염은 상대적으로 증가할 수 있으며, 최적의 폭기강도를 유지할 때 막오염을 최소화 시킬수 있다. 결론적으로 MF/UF막에서 가장 큰 막오염 인자는 입자 크기로 결정된다(Figure 2-12). 즉, 혼화/응집에 의해 입자의 성장을 균일하고 크게 만들어 막표면에 케이크층을 형성하게 하고 적절한 폭기강도에 의해 케이크층 두께를 최소화함으로써 막오염을 최소화 하고, 여과효율을 높일 뿐만 아니라, 전처리에 의해 형성된 플러이 너

무 강한 폭기강도에 의해 깨지지 않도록 폭기량을 정량화시키며, 에너지 효율을 높이는 것이 본 연구의 최종 목표이다.

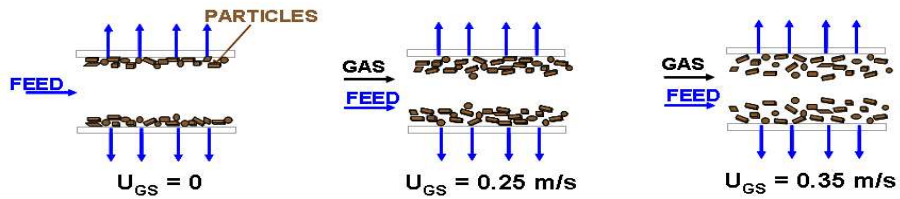


Figure 2-10. Expanded cake filtration by interaction of gas and membrane surface

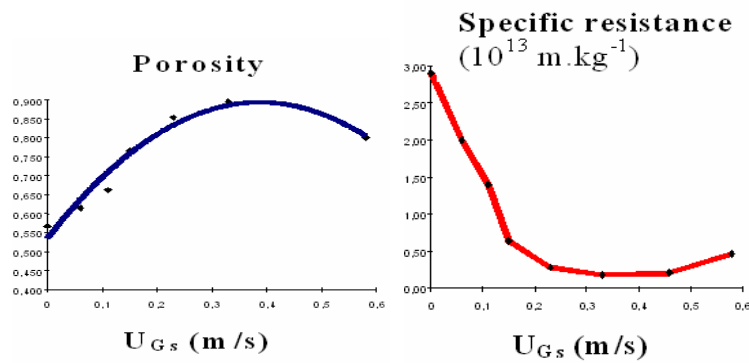


Figure 2-11. Influence of gas velocity on cake porosity and specific resistance

[49]

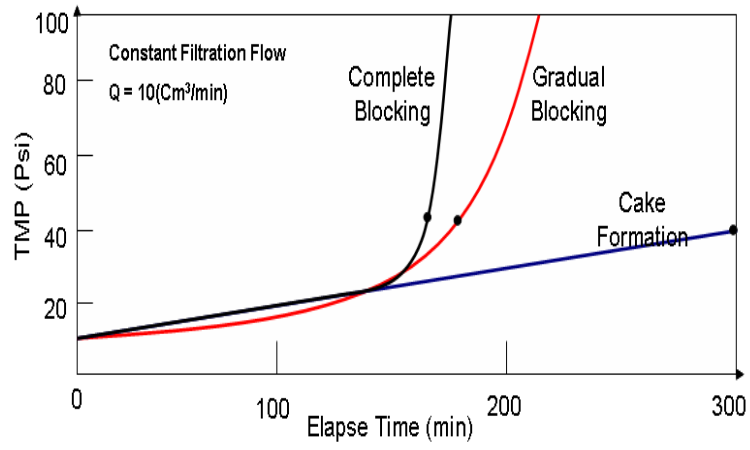


Figure 2-12. Example of the output from the constant flow rate mode of through-put testing[50]

### Ⅲ. 실험장치 및 방법

본 연구는 서울시 구의 취수장 및 팔당 취수원의 원수를 사용하였으며, 사용된 실험장치는 서울시 G정수장에 500 m<sup>3</sup>/day 규모, 경기도 I정수장에 50 m<sup>3</sup>/day 규모의 침지형 MF막을 이용한 실증 파일럿 플랜트와 Lab scale용 Stirred cell를 사용하였다

본 연구는 각각 실험목적에 따라 실험장치를 선택적으로 이용하였으며, 전처리 공정별 막오염 특성 및 응집제 주입농도에 따른 막오염 특성 연구는 G 정수장 파일럿 플랜트를 이용하여 실험하였고, 폭기강도 및 역세척 방식에 따른 막오염 특성 연구는 I 정수장 파일럿 플랜트를 이용하였으며, 전처리 방식별 막오염 특성 연구는 Stirred cell을 이용하여 실험을 실시하였다.

#### 1. 실험장치 및 재료

본 연구에 사용된 분리막은 G정수장 플랜트에 호주 Memcor社의 CMF-S를 사용하였으며, I 정수장은 한국 Kolon社의 Cleanfil-S20이 사용되었다.

먼저 CMF-S는 PVDF막으로 운전방식은 Batch operating without aeration 방식으로 전량여과(Dead end)이고, 0.1 μm의 공칭크기를 가지며 막면적은 모듈당 25.3 m<sup>2</sup>으로 실험에서 운전된 최대 플럭스 60.4 LMH이다.

Cleanfil-S20은 PVDF 보강막으로 운전방식은 Continuous operating with aeration 방식이고 Feed and Bleed로 운전된다. 공칭크기는 0.1 μm이며, 막면적은 막모듈당 20 m<sup>2</sup>으로 실험에서 운전된 최대 플럭스는 52 LMH이다.

Stirred cell은 정압방식으로 20 kPa의 압력에 의해 여과되고 막면적 0.0045 m<sup>2</sup>이며, 0.2 μm의 막면적을 갖는다(Table 3-1).

Table 3-1 Membrane specification using the test.

구분	회수율 (%)	막재질	여과 방식	막면적	Pore Size	B/W 주기	운전압 (kPa)	운전모 들수	최대 플럭스
CMF-S	92~95	PVDF	Dead End	25.3m <sup>2</sup>	0.1 $\mu$ m	30	20~80	16	60.4
Cleanfil-S20	90~95	PVDF 보강막	Feed & Bleed	20m <sup>2</sup>	0.1 $\mu$ m	15	10~50	3	52
Stirred Cell	100	PVDF	Dead End	0.0045 m <sup>2</sup>	0.2 $\mu$ m	-	20	1Cell	-

### 1-1. Pilot Plant 실험장치

#### 가. G 정수장 파일럿 플랜트

G 정수장 파일럿 플랜트는 구의 취수원에서 원수를 공급하며 전염소 처리된 원수를 사용한다. 본 실험장치는 원수 직접여과, 혼화/응집 후 여과 및 혼화/응집/침전 후 여과를 비교 실험할 수 있도록 설계되어 있다(Fig 3-1).

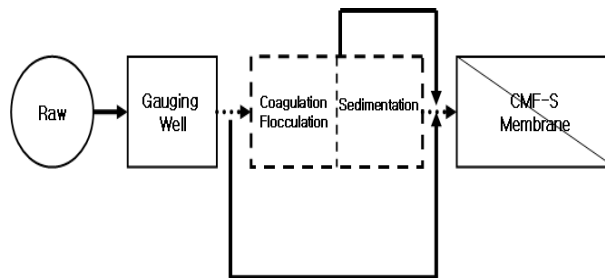


Figure 3-1. Flow chart of pilot plant(G WTP)



또한, 본 실험 장치는 응집제 주입펌프 구동에 의한 응집제 주입량을 임의로 변경가능 하도록 설계되어 있으며, 온라인 계측장비에 의해 수집된 데이터들은 컴퓨터 연산을 통해 TMP, Resistance,  $K_c$ 값 등으로 PLC에 자동 저장되도록 시스템이 구성되어 있다(Figure 3-2).

본 실험에서는 총 24개의 모듈 중 16개의 막모듈을 사용하였으며, 운전 플럭스는 60.4 LMH로 실험을 실시하였다(Table 3-2).

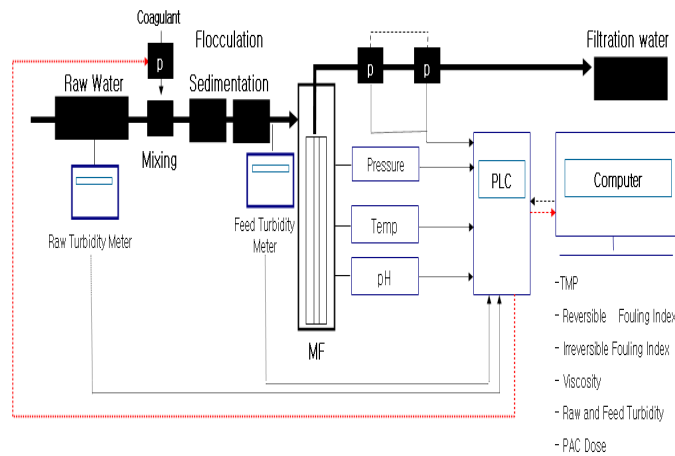


Figure 3-2. Schematic diagram of Pilot Plant(G WTP)

Table 3-2 Plant design spec(G WTP)

<i>Distribution</i>	<i>Size(mB×mL×mH)</i>	<i>Volume(m<sup>3</sup>)</i>	<i>Reference</i>
Gauging Well	0.7×1.5×0.7	0.74	HRT: 2.1min
Coagulation/ Flocculation	2.2×2.2×1.9	9.2	HRT: 26.3min
Sedimentation	2.2×6.8×1.9	28.4	HRT: 1.35hr
CMF-s	1m <sup>3</sup>	24(16) module	Pore : 0.1 $\mu$ m

나. I 정수장 파일럿 플랜트

I 정수장 파일럿 플랜트는 팔당 취수원에서 원수를 공급하며 전염소 처리된 원수를 사용한다. 본 실험장치는 인라인 혼화 와 기계식 혼화를 비교 실험할 수 있도록 설계되어 있다(Figure 3-3).

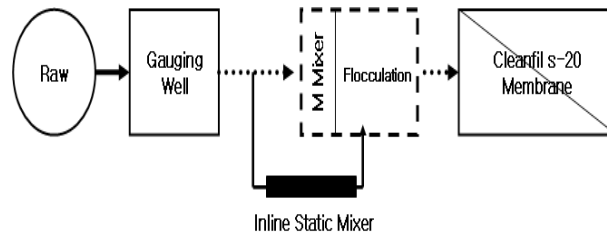


Figure 3-3. Flow chart of pilot plant(I WTP)

또한, 본 실험 장치는 인버터 조절용 블로워 장치를 구성하여 폭기강도를 임의로 조절 할 수 있도록 설계 하였으며, 분리막 운전방식에 있어서 Batch operating without aeration 과 Continuous operating with aeration을 비교실험 할수 있도록 시스템이 구성되어 있다(Figure 3-4).

본 실험에서는 총 4개의 모듈 중 3개의 막 모듈을 사용하였으며, 운전 플럭스는

42 LMH로 실험을 실시하였다(Table 3-3).

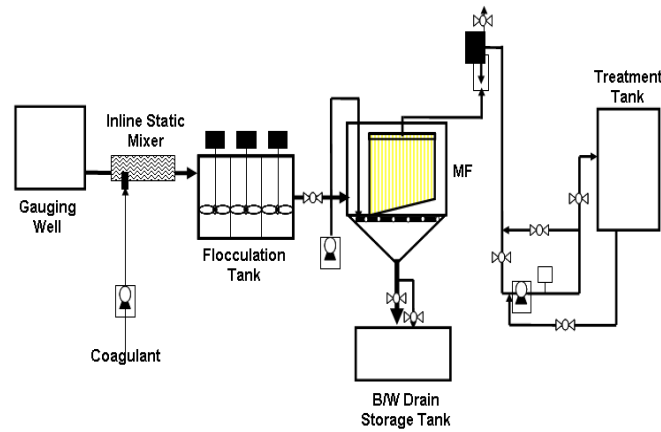


Figure 3-4. Schematic diagram of Pilot Plant(I WTP)

Table 3-3 Plant design spec(I WTP)

<i>Distribution</i>	<i>Size(mB×mL×mH)</i>	<i>Volume(m<sup>3</sup>)</i>	<i>Reference</i>
Gauging Well	1.5×1.5×1.5	3.37	HRT: 48min
Mechanical Mixer	0.7×0.5×0.7	0.24	HRT: 4.6min
Inline Static Mixer	Length : 400mm, Φ: 40mm	-	HRT: 0.5sec
Flocculation	1×1.5×1	1.5	HRT: 27n
Cleanfil S-20	1.6m <sup>3</sup>	4(3)module	Pore : 0.1μm

### 1-2. Batch scale 실험장치

본 실험장치는 전처리 방식별 여과특성 분석비교에 사용한 것으로 막면적 0.0045 m<sup>2</sup>의 Cell를 사용한 0.2 bar의 정압여과 방식으로 Stirred cell 케이스에 시료를 집어넣어 압력차에 의한 여과가 진행되며, 여과량을 일정시간 단위로 측정하여 각각의 시료에 대한 여과특성을 비교할 수 있는 장치이다(Figure 3-5).

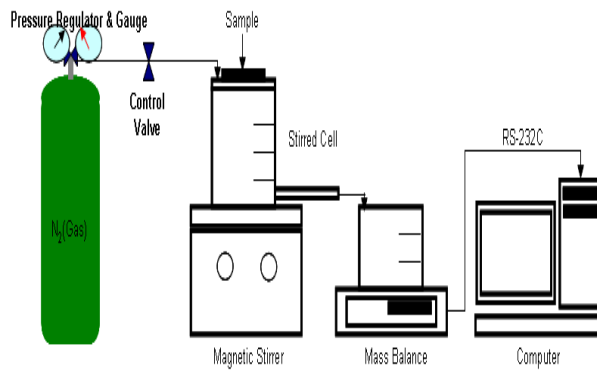


Figure 3-5. Schematic diagram of batch

본 연구에 사용한 Stirred cell은 PVDF막으로 0.2 μm의 막 공칭을 가지며, 운전  
에 사용된 시료량은 350 mL이다. 또한, 여과량은 5초 단위로 측정되고 DB로 저장  
되도록 되어있다(Table 3-4).

Table 3-4 Plant design spec(I WTP)

	<i>Distribution</i>	<i>Content</i>
	Filtration Type	Constant Pressure Filtration (0.2bar)
Operating Condition	Filtration Flow per Unit Cell (ml)	350
	Mass check interval (sec)	5
	Pore Size ( $\mu\text{m}$ )	0.2
Membrane Spec	Material	PVDF
	Surface Area ( $\text{m}^2$ )	0.0045

## 2. 실험방법 및 조건

### 2-1. 전처리 공정별 막오염 특성

기존 모래여과 공정에서 가장 널리 사용된 전처리 공정은 혼화/응집/침전 공정으로, 최적응집제 주입과 혼화강도 조절 등으로 고형물 및 유기물의 플럭 성장을 유도한 후 침전 제거를 최대화시킴으로서 모래여과의 여과저항을 최소화하고, 최종 처리수의 수질을 안정화시키기 위해 사용된 시스템이다. 하지만, 침지형 MF막은 비교적 고농도의 고형물에 대한 처리가 유용한 시스템으로, 침전지의 필요성이 상대적으로 떨어진다. 하지만, 전처리 공정별 처리수의 수질안정화 및 막오염 증가속도에 대한 특성이 달라지기 때문에 전처리 공정에 따른 막오염 특성을 분석하여 최적 조건을 제시해 주는 것이 중요하다고 판단된다.

본 연구는 전처리 공정에 따른 막오염 메커니즘을 해석하기 위한 것으로 혼화/응집 및 침전에 의한 플럭형성이 침지형 MF막에서 어떠한 영향을 미치는지 실험하였다. 또한, 전처리 공정별 막오염 특성에 대한 실험은 원수 직접여과방식, 혼화/응집 후 여과, 혼화/응집/침전 후 여과에 대한 막오염정도를 비교한 것으로 원수, 막유입수의 수질 및 실험 조건은 다음과 같다(Table 3-5). 본 실험에서 응집제 주입농

도는 자-테스트에 의해 결정되었고, 막여과 플럭스는 60.4 LMH, 역세척 주기는 30분으로 물과 공기에 의해 실시하였다.

Table 3-5 Condition of the experimentation

구분	원수 평균탁도/ TOC	막유입수 평균탁도/ TOC	응집제 주입농도 (mg/L)	운전플럭스 (LMH)	역세척 주기 (min)
원수 직접여과	3.8/2.1	3.8/2.1	0		
실험조건	혼화+응집후 여과	19.4/3.66	13/1.8	4.25	60.4
	혼화+응집+침 전후 막여과	64/2.48	9.5/2	2.7	30
막 운전	Batch operating without aeration system, 500 m <sup>3</sup> /day (Non-aeration filtration, B/W waste drain out of membrane tank)				

## 2-2. 전처리 방식별 막오염 특성

본 연구는 전처리 방식에 따른 막오염 특성을 연구한 것으로 특히, 다양한 급속혼화 방식에 따른 막오염 형성을 비교한 실험이다.

급속혼화 방식별 막오염 특성에 대한 실험은 기계식 혼화, 인라인 혼화, 펌프 확산식 혼화에 의한 전처리 방식에 따른 막오염정도를 비교한 것으로 원수 수질 및 실험 조건은 다음과 같다(Table 3-6). 본실험 에서 응집제 주입농도는 자-테스트에 의해 결정되었고, 속도경사(G)는 기계식 혼화가 310, 인라인 혼화가 600, 펌프확산식 혼화가 1100으로 실험하였다.

Table 3-6 Condition of the experimentation

구분	원수 평균탁도	처리용량 ( $m^3/day$ )	응집제 주입농도 ( $mg/L$ )	속도경사 ( $sec^{-1}$ )	탁오염 테스트	
기계식 혼화	18	50	5	310		
실험조건	인라인 혼화	18	50	5	600	Lab Scale (Stirred Cell)
	펌프확산식 혼화	14	15000	4	1100	
막 운전	Batch testing, Constant pressure flow					

### 2-3. 응집제 주입농도별 탁오염 특성

기존 정수처리 공정에서 응집제 주입농도는 대부분 침전효율의 최적을 목표로 자-테스에 의해 결정하였다. 하지만, 본 연구는 침지형 MF막을 이용한 정수처리에서 혼화/응집에 의한 최적 응집제 주입량을 탁오염 지수값( $K_c$ )을 이용하여 비교하였다.

전처리 공정에서 응집제 주입량은 막 유입수 표면전하(Zeta potential)를 결정하고 플럭성장 및 균일화에 영향을 끼치는 요소로서, 응집제 주입농도와 탁오염과는 상당히 밀접한 관계를 가지고 있다. 응집제 주입농도별 탁오염 특성에 대한 실험은 각각의 7가지 주입농도에 대한 탁오염 정도를 비교한 것으로 원수, 막유입수의 수질 및 실험 조건은 다음과 같다(Table 3-7). 또한, 혼화/응집조건에서 응집제 주입농도별로 FSI(Floc size index)값을  $\mu$ PDA장치를 이용하여 측정하여 응집제 주입농도별 플럭성장 및 크기를 비교하였다.

Table 3-7 Condition of the experimentation

구분	응집제 주입농도 (mg/L)	원수 탁도/TOC	Feed 탁도/TOC	전처리	속도 경사	역세척 주기 (min)
실험 조건	0	4.2/2.7	4.2/2.7			
	0.43	2.6/2.7	3.1/2.6			
	0.63	3/2.8	3.6/2.7			
	0.93	2.5/2.6	3.9/2.5	혼화/ 응집	270/95	30
	1.3	2.9/3.1	4.3/2.8			
	1.75	3.1/3.0	4.0/2.7			
	2.6	3.1/2.6	5.1/2.3			
막운전	Batch operating without aeration system, 500 m <sup>3</sup> /day (Non-aeration filtration, B/W waste drain out of membrane tank)					

#### 2-4. 공기세정 방식 및 폭기강도 와 운전 방식별 막오염 특성

침지식 MF막을 이용한 정수처리 시스템은 고농도의 고형물에 대한 처리가 유용하다. 하지만, 고농도 플러이 막표면에 여과 케익층을 형성하고, 이렇게 형성된 여과 케익은 심각한 막오염 현상을 일으킬 수 있다. 일반적으로 이러한 문제를 극복하기 위해 공기세정(Air scouring)을 실시하게 되는데, 본 연구는 여러 가지 공기세정 방식에 대한 막오염 특성을 비교 분석하였으며, 폭기 강도 및 운전 방식에 대한 막오염 특성을 비교 분석하였다(Table 3-8).

본 연구에서는 총 3가지 공기세정방식에 대한 막오염 특성을 비교하였는데, NAF 방식은 여과 중 공기세정을 하지 않고 역세척시 물과 공기에 의한 세정을 실시하며, 역세척수는 전량 배출하는 방식으로 호주 M社의 CMF-S가 대표적인 NAF 방식을 사용한다. PAF 및 CAF 방식은 여과 중 간헐적 및 연속적인 공기세정을 실시하고 역세척시 물과 공기에 의한 세정을 실시하며, 역세척수는 막여과조에 그대로 남아 있으며, 일정량의 농축수를 분리시켜 주는 방식으로 Z社의 Zeweed가 대표적인 PAF 및 CAF 방식이다.

본 실험은 NAF, PAF 및 CAF에 대한 막오염 특성을 비교하였고, CAF 방식에서



폭기강도에 따른 막오염 특성을 비교실험 하였으며, M社 및 Z社 방식의 운전방식에 대한 막오염 특성을 비교하였다.

Table 3-8 Condition of the experimentation

구분	NAF	PAF	CAF			
			A	B	C	D
실험조건	폭기량 (N · m <sup>3</sup> /hr · m <sup>2</sup> )	1.3	0.23	0.48	0.9	1.3
	역세척 Interval/Duration (min/sec)	15/30	15/30	15/30		
	폭기간격 Interval/Duration (min/min)	0/0	(1-5)/1		0/15	
막 운전	NAF or PAF or CAF system, 50 m <sup>3</sup> /day (B/W waste drain out or retain of membrane tank)					
	- NAF					
	Air Scouring : Non-Aeration Filtration					
	Operating Methods: Batch operating without aeration, Dead End, Backwash waste drain					
	Air Intensity : Fixed at the backwashing					
	- PAF					
	Air Scouring : Periodic Aeration Filtration					
세부내용	Operating Methods: Continuance operating with periodic aeration, Feed and Bleed, Backwash waste retain					
	Air Intensity : Changing at the filtration and backwashing					
	- CAF					
	Air Scouring : Continuance Aeration Filtration					
	Operating Methods: Continuance operating with aeration, Feed and Bleed, Backwash waste retain					
	Air Intensity : Changing at the filtration and backwashing					

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 전처리 공정별 막오염 특성

침지형 MF 막을 이용한 정수처리 공정에서 최적 전처리는 처리수질의 안정성을 확보하는 동시에 에너지 손실이 작고 유지관리가 용이하며 막오염을 최소화 시키는 시스템을 말한다. 본 연구에서는 혼화/응집/침전에 대한 전처리 공정별 분리막 여과 및 막오염 특성을 연구한 것으로 다음 같은 결과를 도출하였다(Figure 4-1).

전처리 공정별 막오염 특성을 보면 직접여과 보다는 응집 및 침전에 의한 전처리가 막오염을 적게 미치는 것으로 분석되었다. 이것은 혼화/응집에 의해 플러크 성장함으로서 용존성 유기물 및 콜로이드성 입자의 농도가 작아지고,  $Al^{3+}$ 에 의해 대부분 음전하를 띄고 있는 수질의 표면전하를 0에 가깝게 함으로서 막표면 내에서 전기적 반응을 최소화 시키는 것으로 예측된다. 또한, 15NTU이하 저 탁도에서 탁도와 막오염과의 상관성은 거의 없는 것으로 나타났다(Figure 4-2). 하지만, 15NTU이상 고농도에서는 탁도와 막오염과의 상관성이 크게 나타났다(Figure 4-3). 그리고 저탁도 기간에 막오염은 혼화/응집이나 침전에 의한 전처리가 큰 차이가 없었지만, 고탁도 기간에는 혼화/응집과 침전이 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있다(Figure 4-2, 4-3). 즉, 막오염은 입자의 크기 뿐만 아니라, 입자의 농도에 보다 큰 영향을 미치는 것으로 판단되며, 막오염을 최소화 하기 위해서는 혼화/응집에 의해 플러크를 성장시키고, 침전에 의해 고농도의 플러크를 제거하는 것이 가장 바람직하다. 하지만, 침지식 막여과에서 침전지의 사용여부는 경제성 및 효율성 여부를 판단한 후 결정하는 것이 바람직하다고 생각된다.

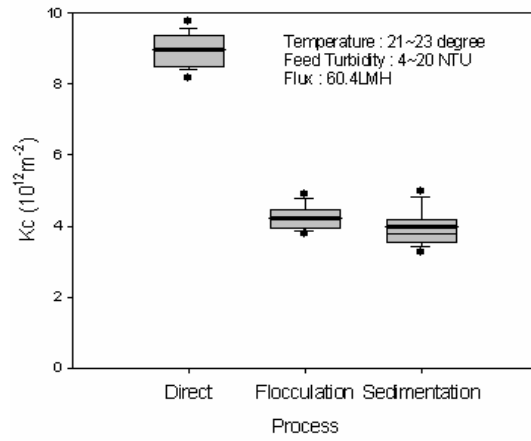


Figure 4-1. Comparison of the membrane fouling index( $K_c$ ) according to the pretreatment process

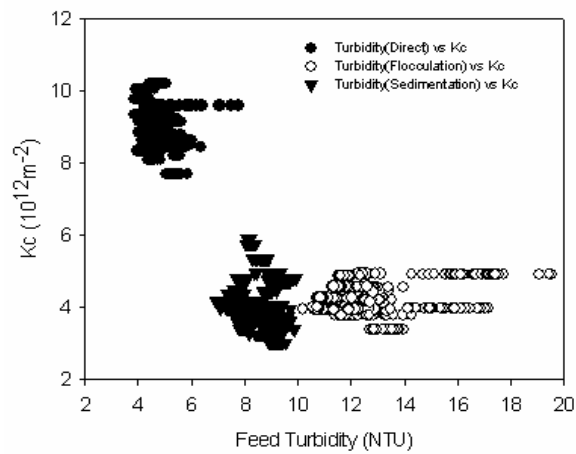


Figure 4-2. Comparison of the membrane fouling index( $K_c$ ) according to turbidity variation at the low turbidity

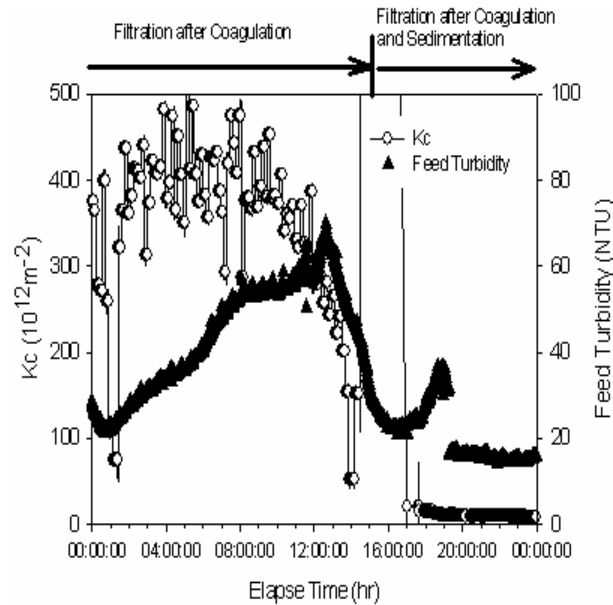


Figure 4-3. The Correlation of the membrane fouling index( $K_c$ ) and turbidity variation at the high turbidity

## 2. 전처리 방식별 막오염 특성

본 실험은 3가지 혼화방식에 대한 막 투과도를 비교함과 동시에 전처리 공정별 시료를 채수하여 막 투과도 테스트를 실시하였다. (Figure 4-4)는 급속혼화 방식에 따른 막분리 여과 플럭스(Flux)를 비교한 것으로 기계식 혼화, 인라인 혼화 및 순간 혼화 방식 모두 비슷한 막 투과도를 보였다. 또한, (Figure 4-5)는 혼화/응집조건에서 각각의 혼화 방식에 따른 막여과 플럭스를 비교한 것으로 기계식 혼화에 비해 인라인 혼화조건이 보다 안정된 막 투과도를 보였으며, 순간혼화 방식이 가장 좋은 막 투과도를 나타냈다.

결과적으로, 급속혼화 후 막 투과도는 혼화방식에 따라 큰 영향을 받지 않았으나, 급속혼화 와 완속 혼화를 병행 했을 경우 혼화방식에 따라 막 투과도는 기계식

혼화 보다는 인라인 혼화가 인라인 혼화보다는 펌프확산식 혼화가 보다 안정적인 플럭스 효율을 나타냈다. 즉, 초기 혼화강도의 차이에 따라 응집조에서 플럭스 성장이 달라 것으로 생각된다.

(Figure 4-6, 4-7, 4-8)은 각각의 혼화 방식에 따른 공정별 막 여과 플럭스를 비교한 것으로 혼화, 응집, 침전단계로 갈수록 막 여과 플럭스는 비교적 높고 안정된 값을 가지는 것을 볼 수 있다. 특히, (Figure 4-8)은 펌프 확산식 혼화에 대한 막 투과도를 공정별로 비교한 것으로 막 투과도가 응집과 침전에서 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 즉, 저탁도에서는 막여과 효율에 있어서 응집과 침전이 큰 차이를 가지지 않는 것으로 판단된다.

(Figure 4-9)는 인라인 혼화방식에서 G값 변화에 따른 막 여과 플럭스를 비교한 것으로 G값에 따라 혼화 효율이 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다. 즉, 최적 G값을 유지하기 위해서는 착수정에서 응집조까지 일정높이 이상 수두차가 있어야 하며, 그러지 못할 경우, 별도로 펌프를 설치하여 관내 유속을 높이거나, 관내 손실수두를 높게 설계해야 한다. 인라인 혼화에서 G값 계산은 다음과 같으며 G값은 수두손실과 관내유속에 비례하며, 관 길이에 반비례한다.

$$G = (g \times h_L \times u / v \times L)^{1/2} \dots \dots \dots (\text{식. 4-1})$$

여기서, G는 교반강도 ( $\text{sec}^{-1}$ ), g는 중력가속도 ( $\text{m}/\text{sec}^2$ ), hl 는 관내 수두손실 (m), u 는 관내유속 ( $\text{m}/\text{sec}$ ), v는 유체의 동점성계수 ( $\text{m}^2/\text{sec}$ )를 나타내며 L은 관의 길이(m)를 나타낸다.

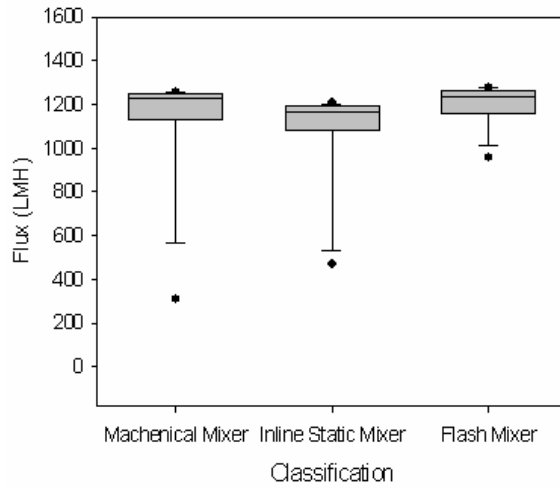


Figure 4-4. Comparison of the flux according to coagulation methods

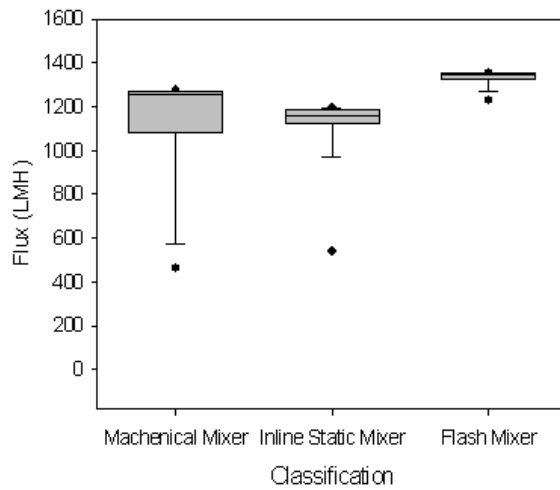


Figure 4-5. Comparison of the flux according to coagulation methods

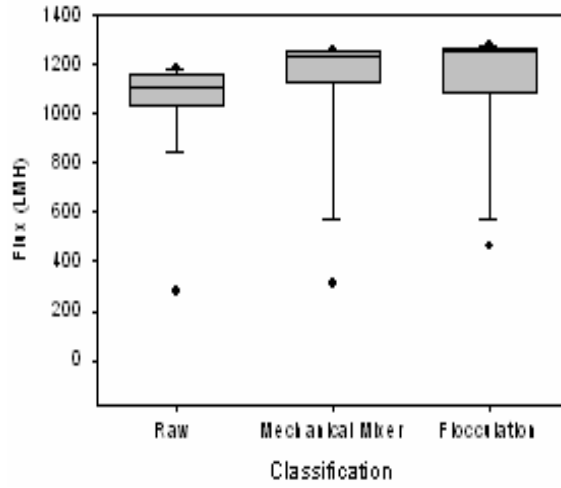


Figure 4-6. Comparison of the flux according to pretreatment process

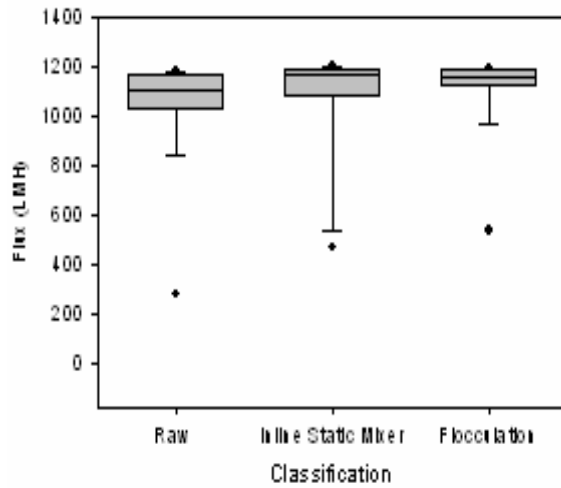


Figure 4-7. Comparison of the flux according to pretreatment process

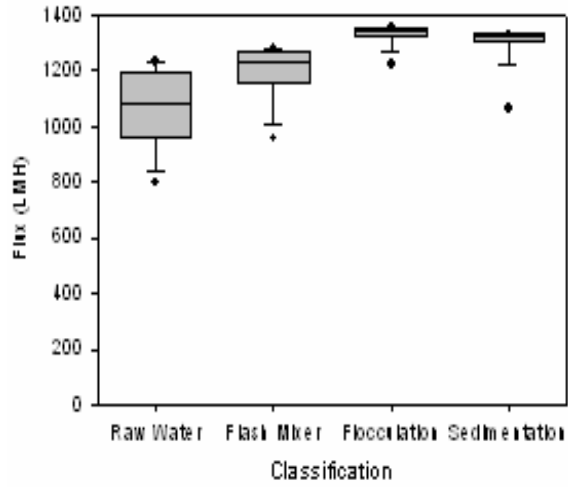


Figure 4-8. Comparison of the flux according to pretreatment process

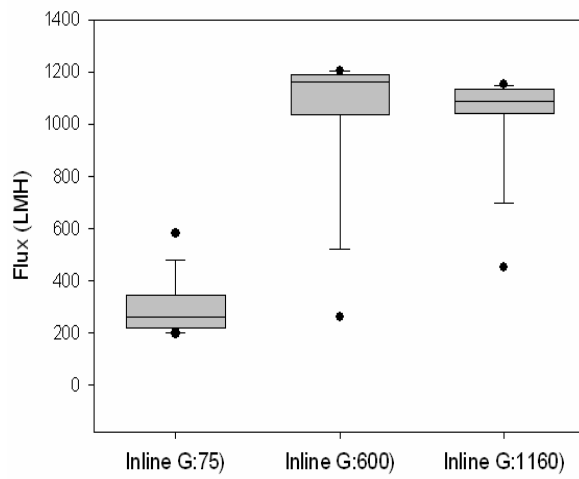


Figure 4-9. Comparison of the flux according to G value variation



### 3. 응집제 주입농도별 막오염 특성

본 실험은 분리막의 여과효율을 증가시키고, 막 오염을 최소화 하기위해 최적 응집제 주입량을 결정하는데 목적이 있다. 단지 응집제 주입량 변화에 따른 분리막 여과효율을 분석하기위해 혼화, 응집조의 교반강도는 G 값을 각각 270 및  $95 \text{ sec}^{-1}$  로 실험기간 동안 일정하게 유지하였으며, 원수 수질변화 폭이 작은 겨울철에 본 실험을 실시하였다.

실험을 실시하기에 앞서 자-테스트를 실시하여 초기 응집제 주입량을 결정하였으며, 하루간격으로 응집제 주입량을 임의로 변경하여 막 운전인자인 R(Resistance), Kc(Membrane Fouling Index) 및 FSI(Floc Size Index)등을 분석함으로써 최적 응집제 주입량을 찾고자 하였다. 또한, 원수(Raw), 막유입수(Feed)에 대한 시료를 하루 3 회 채수하여 수질분석을 하였으며, 분석항목은 탁도, pH, UV<sub>254</sub>, TOC 및 DOC 등으로 수질오염 공정시험법 또는 Standard Method 방법에 의해 분석하였다. 수질분석 결과 원수 탁도 2.5~4.2 NTU, UV<sub>254</sub> 0.036~0.094 abs./cm, TOC 2.6~3.1 mg/L 및 DOC 1.6~2.0 mg/L 범위로 나타났다(Figure 4-10). 응집제 주입량은 0, 0.43, 0.63, 0.93, 1.3, 1.75 및 2.6 mg/L 순으로 변경하여 실험을 실시하였으며, 응집보조제는 주입하지 않았다. 또한, 응집제 주입농도별 막오염 특성과 비교하기위해 자-테스트를 실시하였다(Figure 4-11).

(Figure 4-12)는 응집제 주입농도에 따른 막여과 저항값을 비교한 것으로, 실험 결과 응집제 주입농도에 따라 막 저항값(Resistance)곡선이 큰 차이가 있는 것으로 나타났다.

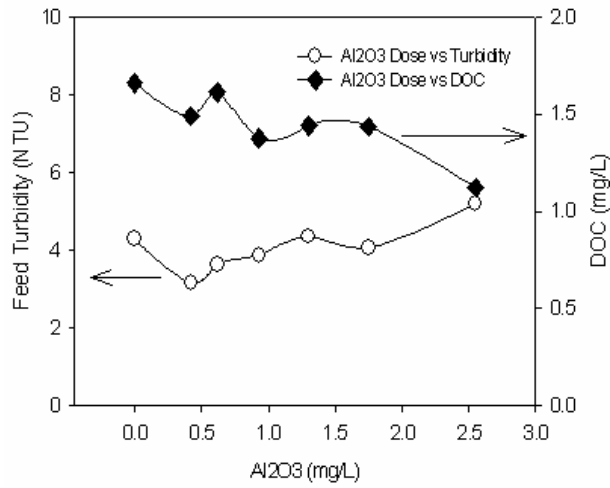


Figure 4-10. The result of feed turbidity and DOC by coagulant dose

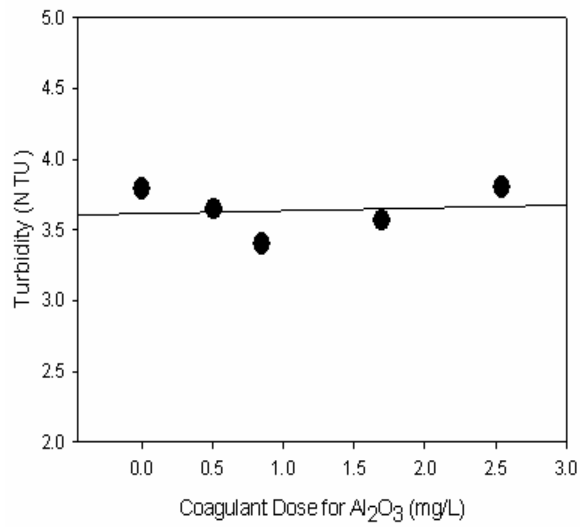


Figure 4-11. The result of jar-test by coagulant dose

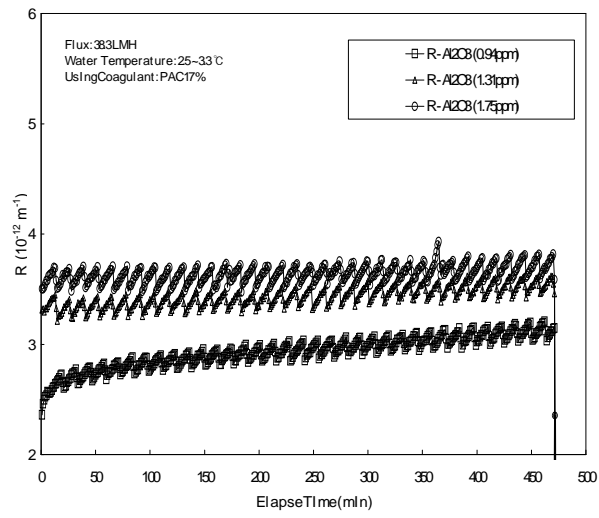
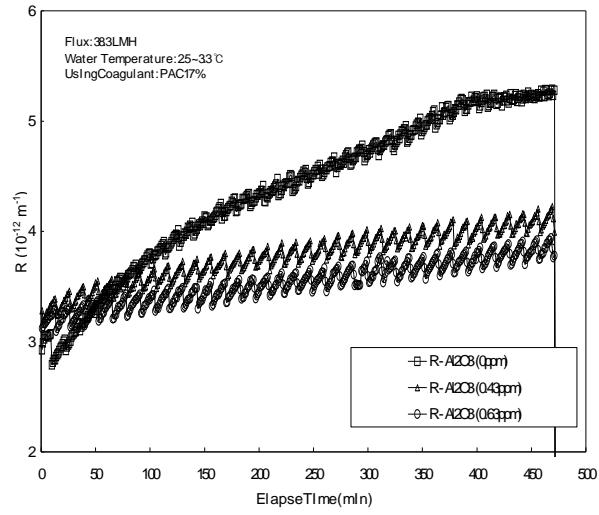


Figure 4-12. Resistance curve by coagulant dose

응집제를 주입하지 않았을 경우 막 저항증가 속도는 가장 높게 나타났으며, 응집제 주입농도별 막 저항 증가속도는 0.43, 0.63, 1.75 mg/L에서 비슷한 결과가 나타났으며, 0.93 mg/L와 1.75 mg/L에서 가장 낮은 값을 나타냈다(Table 4-1).

응집제 주입량에 따른 막오염( $K_c$ )은 0.93 mg/L에서 가장 낮고 안정적으로 나타났으며(Figure 4-13), 자-테스트 결과와 유사하게 나타났다. 또한, 0.93 mg/L의 응집 조건에서 가장 큰 FSI 값을 나타냈으며(Figure 4-14), 응집제 주입량이 작거나 높을 경우 플럭의 크기는 상대적으로 작게 나타났다. 즉, 본 실험결과 막오염지수( $K_c$ )값은 플럭의 크기와 밀접한 관계가 있는 것으로 생각되며, 막오염을 최소화하기 위한 최적 응집제 주입농도는 필요하다고 판단된다.

Table 4-1 Delta resistance by coagulant dose

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Dose (mg/L)	0	0.43	0.63	0.93	1.3	1.75
$\Delta R$ (10 <sup>-12</sup> m <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.2504	0.0852	0.0683	0.0730	0.0146	0.0089

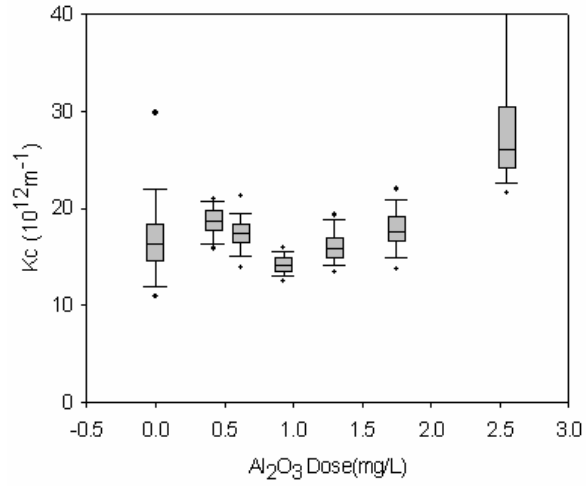


Figure 4-13. Comparison of membrane fouling index( $K_c$ ) according to coagulant dose

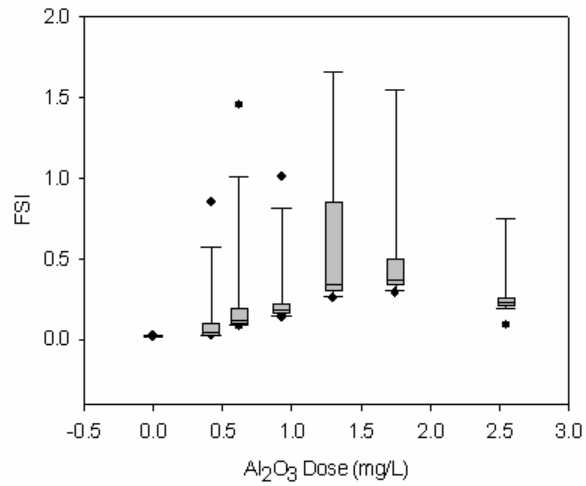


Figure 4-14. Comparison of floc size index(FSI) according to coagulant dose

#### 4. 공기세정 방식 및 운전 방식에 따른 막오염 특성

막오염에 영향을 미치는 요소는 원수수질, 막 재질, 막 운전방법 등 매우 다양한 변수가 있으나, 본 연구는 계절별 다변화 하는 원수에 대한 분리막의 최적 운전 조건 및 방법을 제시함으로써 여과효율을 극대화하고 운영손실 에너지를 최소화 하는 고효율 저에너지 세정방법에 대한 실험을 실시하였다. 특히, 침지형 MF막에서 침전지를 배제할 경우 공기세정 방식 및 운전 방식에 따른 막여과 특성을 비교 분석 함으로서 막오염 억제를 위한 가장 효율적인 운전 방식을 제시하고자 하였다. (Figure 4-15)는 저탁도 기간에 실험한 값으로 다양한 세정방법에 대한 막저항 값을 비교하였으며, NAF, CAF 및 PAF에서 막저항 값 변화는 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 또한, PAF에서 폭기 주기를 변화시키면서 막오염 지수를 측정한 결과 1~5분내의 폭기주기 변화에서는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다 (Figure 4-16). 결론적으로 저탁도 기간에는 폭기방식의 차이가 막오염에 큰 영향을 미치지 않으며, 경제성을 고려할 경우 CAF 보다 NAF나 PAF 방식을 고려하는 것이 바람직하다고 판단된다.

하지만, 고탁도 기간 중 NAF로 운전경우 막오염지수가 크게 상승하는 것으로 나타났다(Figure 4-17). 즉, NAF는 저 탁도 기간에 여과 및 에너지 절감효율이 크지만, 고탁도 기간에는 여과효율이 크게 떨어지는 것으로 분석되었다.

이와 반대로 CAF 방식은 NAF 방식에 비해 상대적으로 막오염이 작게 나타났다(Figure 4-18). 결론적으로, NAF 나 PAF는 저탁도 기간에 보다 경제적인 막운영 방식이며, CAF는 고탁도 기간에 효율적인 막운영 방식이 될 것으로 판단된다.

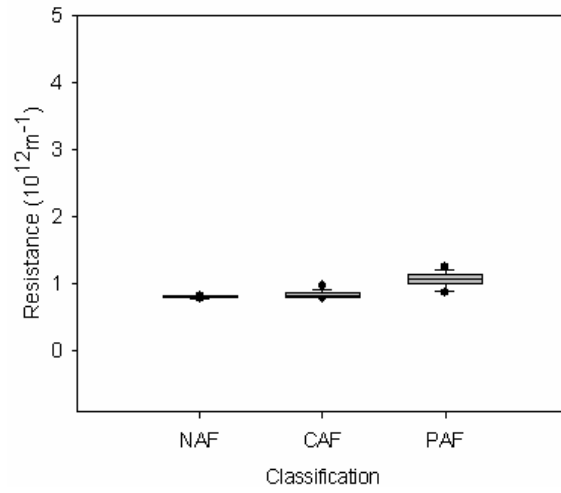


Figure 4-15. Comparison of the resistance according to aeration methods

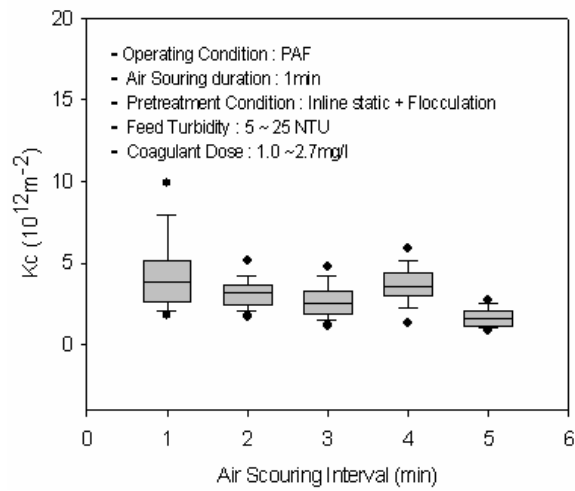


Figure 4-16. Comparison of the membrane fouling index( $K_c$ ) according to aeration interval on PAF

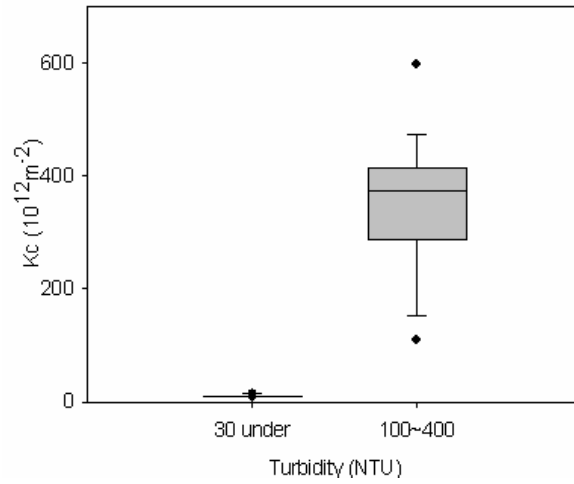


Figure 4-17. Comparison of the membrane fouling index( $K_c$ ) according to the turbidity on the NAF

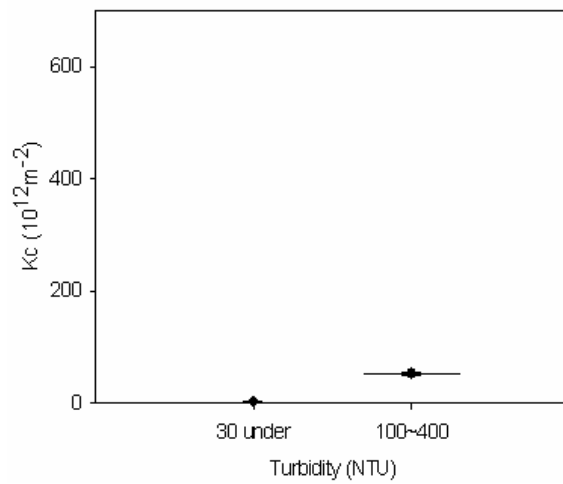


Figure 4-18. Comparison of the membrane fouling index( $K_c$ ) according to the turbidity on the CAF



## 5. 폭기 강도에 따른 막오염 특성

본 연구는 폭기강도에 따라 막여과 특성을 나타낸 것으로 CAF 방식에서 원수 탁도100~200 NTU 범위의 고탁도 기간에 폭기 강도(Aeration intensity)에 따른 막 저항 값을 비교한 것으로 폭기 강도를 0.35에서 0.65로 증가함에 따라 막저항 값이 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다(Figure 4-19). 또한, 저탁도 기간에서도 폭기 강도변화에 따라 막 투과도 및 막 오염지수 값이 크게 변화하는 것으로 분석되었다(Figure 4-20). 즉, 침지형 MF막에서 막오염을 최소화 하기위한 폭기강도 조절이 필요하다고 생각된다.

또한, (Figure 4-21)는 CAF조건에서 다양한 폭기 강도에 따라 막 오염지수를 비교한 것으로 폭기 강도가 막 오염에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 폭기 강도가 커짐에 따라 막 오염은 감소하지만,  $0.9\text{N m}^3/\text{hr} \cdot \text{m}^2$  이상에서 오히려 증가하는 것으로 분석되었다.

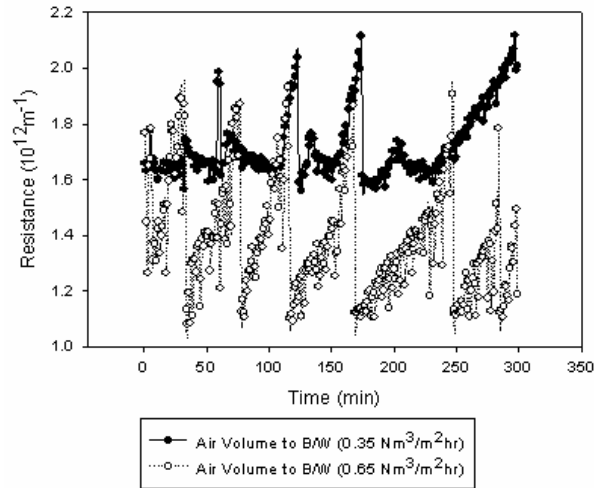


Figure 4-19. The influence of resistance according to the aeration intensity in the rainy season

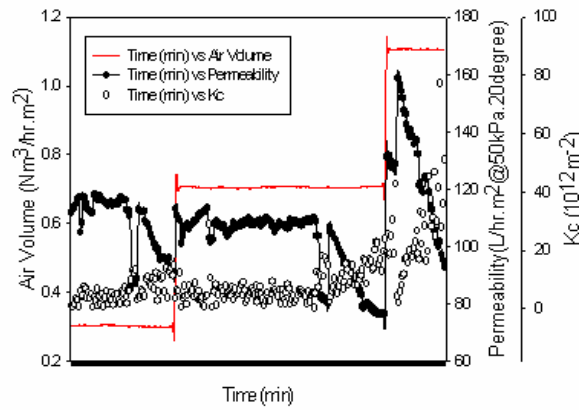


Figure 4-20. The influence of resistance according to the aeration intensity

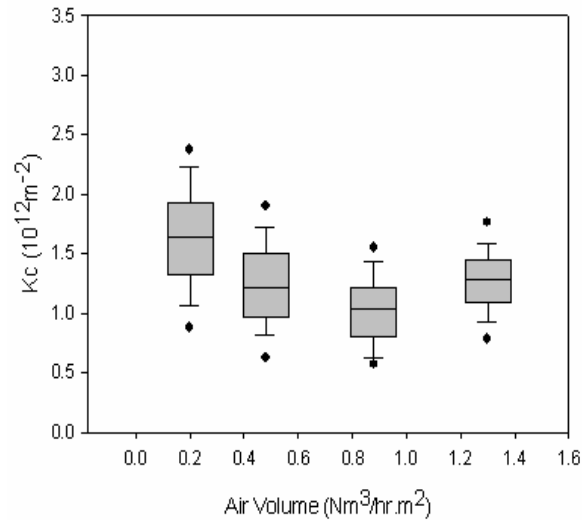


Figure 4-21. Comparison of membrane fouling index( $K_c$ ) according to aeration intensity on the CAF

앞서 설명한 바와 같이 폭기강도와 막오염은 큰 상관관계를 갖는다. 즉, 폭기강도가 커지면 막오염은 줄어들는데, 이것은 폭기강도가 클수록 막표면의 들뜸효과를 높여줌으로서 막표면 여과 케이크층 형성속도를 저감시켜 주기 때문에 막오염이 감소하는 것으로 생각된다. 하지만, 폭기강도가 너무 클 경우 농축조에서 영김현상에 의해 형성된 플러크가 깨지는 것으로 생각된다.

(Figure 4-22)는 2~15  $\mu\text{m}$ 범위의 입자수를 공정별로 분석한 결과로서 농축수의 8  $\mu\text{m}$ 이하의 플러크 수는 원수와 막유입수에 비해 상대적으로 작으며, 8  $\mu\text{m}$ 이상의 입자수는 큰 것으로 분석되었다. 즉, 혼화/응집에 의해 형성된 플러크는 농축조로 유입되면서 농축현상이 발생하게 되는데, 이때 플러크간 상호작용에 의해 영김 현상이 발생하기 때문에 농축조의 플러크는 상대적으로 커지게 된다.

또한, 폭기 강도에 따른 농축조의 입자크기별 개수를 분석한 결과 (Figure4-23)와 같이 나타났다. A 구간은 2~8  $\mu\text{m}$  범위의 입자가 농축조에서 폭기 강도가 증가함

에 따라 증가하는 것으로 나타났으며, B 구간은 10~15  $\mu\text{m}$  범위의 입자가 적절한 폭기 강도에 의해 성장하는 곡선이고, C 구간은 10~15  $\mu\text{m}$  범위의 입자가 강한 폭기 강도에 의해 감소하는 곡선으로 나타났다. 즉, 침지형 MF막의 농축조 내에서 폭기는 막표면 케이크층 두께를 감소시킴으로서 분리막 여과의 효율을 증가 시키지만, 강한 폭기는 플럭의 성장을 억제시키고, 깨지게 함으로써 오히려 막오염을 증가시키는 원인이 된다.

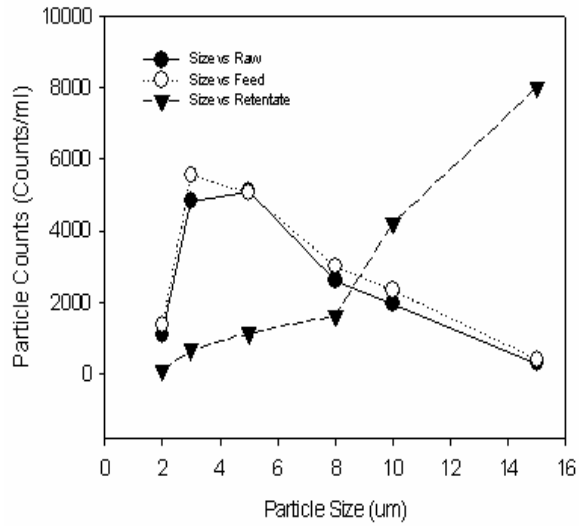


Figure 4-22. Particle counts for particle size by the process

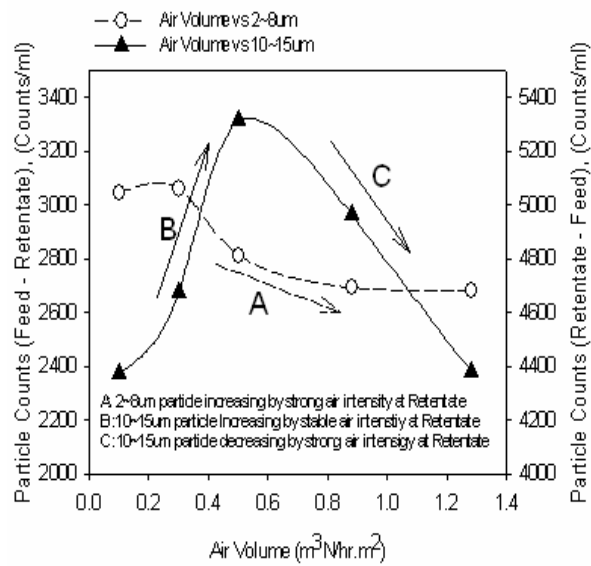


Figure 4-23. Particle counts for particle size according to aeration intensity

## 6. 에너지 효율 분석

본 연구는 전처리 방식에서 기계식 혼화와 펌프 확산식 혼화에 대한 에너지 효율분석과 폭기 방식에 따라 에너지 효율을 분석하였다.

### 6-1. 전처리 방식별 에너지 효율

(Figure 4-24, 4-25)는 기계식 혼화와 펌프 확산식 혼화에 의한 공정별 탁도 변화 비교를 나타낸 것으로 경기도 H 정수장 자료를 참고한 것이다. H 정수장은 2005년 3월 기계식 혼화에서 펌프 확산식 혼화로 전처리 혼화 방식을 바꾸었기 때문에 두 혼화 방식에 대한 비교분석이 가능하다. 결과적으로 기계식 혼화에 비해 펌프 확산식 혼화 방식이 원수변화 폭이 크지만, 전처리 공정별 탁도가 안정적임을 알 수 있다.

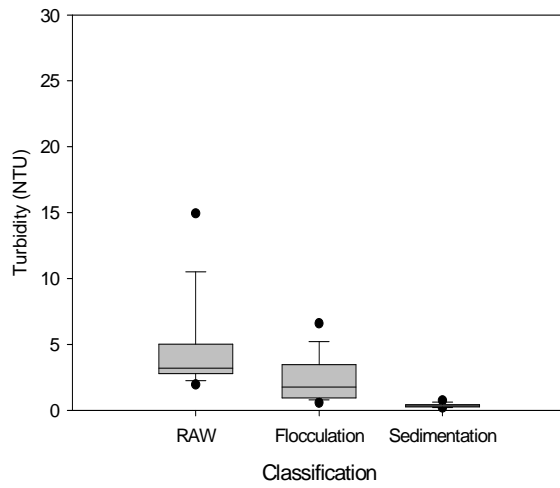


Figure 4-24. Comparison of turbidity according to pretreatment process on coagulation using the mechanical mixer

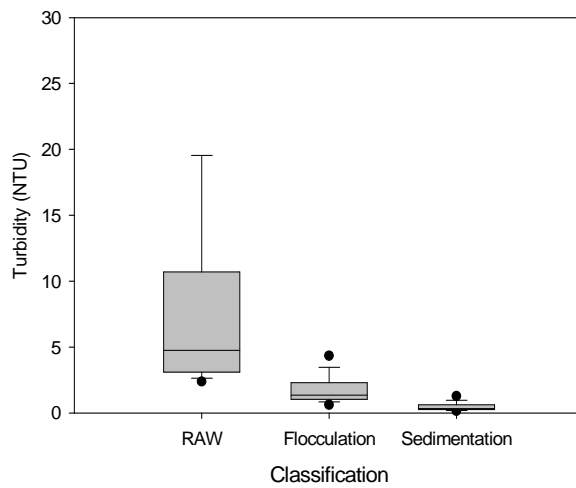


Figure 4-25. Comparison of turbidity according to pretreatment process on coagulation using the flash mixer

(Figure 4-26)은 두 혼화방식에 대한 침전후 탁도 제거율을 비교한 것으로 기계식 혼화에 비해 펌프 확산식 혼화가 비교적 높은 것으로 분석되었다. 또한, (Figure 4-27)은 두 혼화 방식에 대한 응집제 사용량을 비교한 것으로 펌프 확산식 혼화 방식이 기계식 혼화에 비해 약 20 %이상 응집제 절감효과가 있는 것으로 분석되었다.

(Figure 4-28)은 두 혼화 방식에 대한 슬러지 발생 잠재력(Potential for sludge product)을 공정별로 비교한 것으로 상수도 시설기준 배출수 처리 시설의 슬러지 발생량 계산을 참고한 것이다 슬러지 발생량은 다음식과 같다.

$$SS = A \times T + B \times P \dots\dots\dots(\text{식. 5-1})$$

$$TSS = Q \times SS \times 10^{-6}$$

여기서, A는 SS와 Turbidity 비(1적용), T는 Turbidity(NTU), Q는 유입유량 (m<sup>3</sup>/day), B는 PAC의 슬러지 생성비(0.153 적용), P는 PAC Dose(mg/L), SS는 Suspended Solids(mg/L), TS는 Total Solids(ton/day)를 나타낸다.

결과적으로 펌프 확산식 혼화 방식이 기계식 혼화에 비해 슬러지 발생 저감효율도 보다 큰 것으로 분석되었다.

H 정수장 운영결과를 종합해보면 펌프 확산식 혼화 방식이 기계식 혼화에 비해 침전지 탁도 제거율은 낮고, 응집제 주입량 및 슬러지 발생 잠재력은 낮은 것으로 나타났다. 동시에, 부지면적 및 동력비 절감 등 순간혼화 방식이 기계식 혼화에 비해 고효율 저에너지 전처리 방식인 것으로 생각된다.

본 연구는 국산 침지형 분리막 여과의 최적 전처리 방식 및 공정을 도출하는 것으로 3가지 전처리 방식에 대한 비교 실험을 하였다. 실험결과 전처리 공정에 있어 혼화 보다는 혼화/응집 처리에서 막 여과 투과도가 보다 높게 나타났으며, 혼화 방식에 있어서는 기계식 혼화가 부지면적 및 동력소요를 증대시킬 뿐만 아니라, 응집 효율이 떨어지는 것으로 분석되었다. 따라서, 분리막을 이용한 전처리 공정에서 인



라인 혼화나 펌프 확산식 혼화방식이 기계식 혼화방식 보다 효율적이고 경제적인 방식이라고 판단된다.

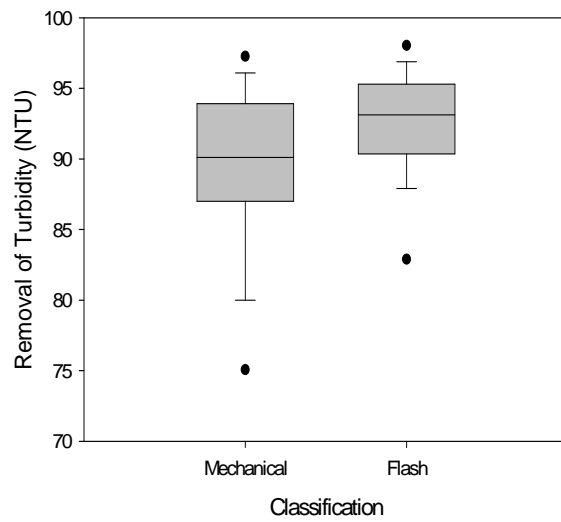


Figure 4-26. Comparison of removal of turbidity according to coagulation methods

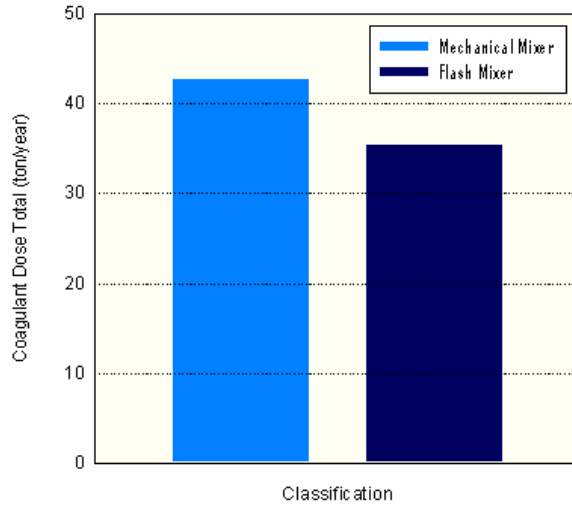


Figure 4-27. Comparison of total coagulant according to coagulation methods

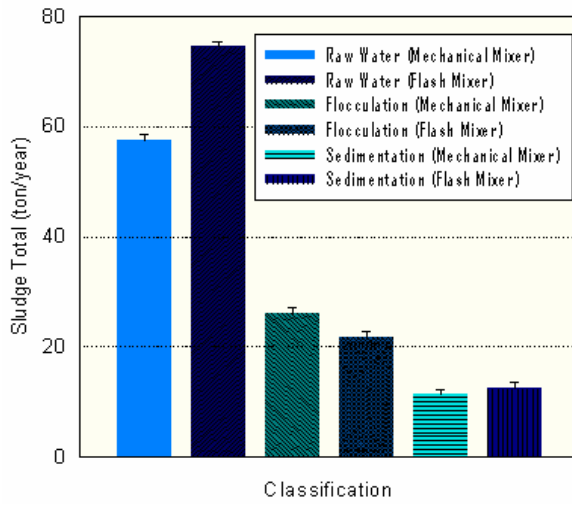


Figure 4-28. Comparison of sludge production potential according to coagulation methods

## 6-2. 폭기방식별 에너지 효율분석

(Figure 5)는 50 m<sup>3</sup>/day 규모의 플랜트에서 산기장치에 의한 폭기량에 따른 에너지 소비량을 실측한 그래프로서 폭기량이 증가하면 에너지 소비량 또한 증가하는 것으로 나타났다. 또한, (Figure4-29)의 자료를 바탕으로 NAF, PAF 및 CAF에 대한 에너지 효율을 비교하였다(Figure 4-30).

NAF는 역세척시 폭기를 병행하는 시스템으로 여과중에는 폭기를 하지 않는다. 또한, PAF는 폭기 주기를 5분으로 1분 동안 폭기하는 것으로 계산하였으며, CAF는 연속폭기 방식으로 폭기강도별 총 여과시간의 곱으로 계산하였다. 본 분석은 폭기방식별 여과 유량과 펌프압력 변화는 무시한 것으로 단지 산기장치에 대한 에너지 소모율을 비교하였다.

(Figure 4-30)은 세정방법에 따른 에너지 효율을 분석한 것으로 NAF가 CAF에 비해 80 %, PAF가 70 %이상 산기장치에 의한 에너지 저감 효율이 있는 것으로 분석되었다.

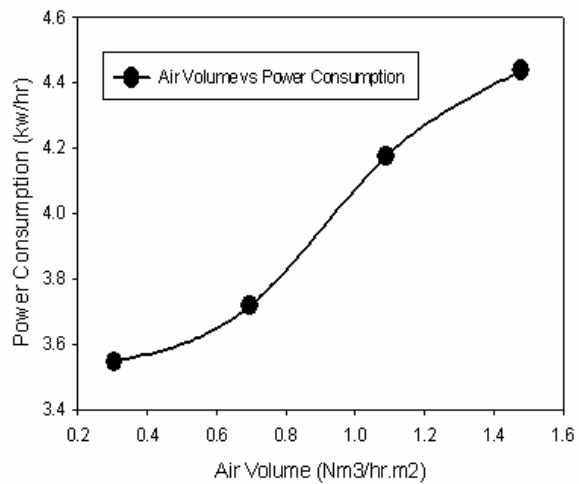


Figure 4-29. Energy consumption curve by aeration volume

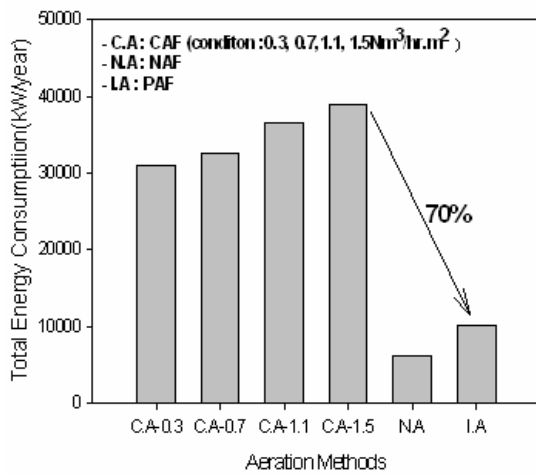


Figure 4-30. Comparison of the energy efficiency by aeration methods

## V. 결론

침지식 MF막은 저압식 여과방식으로 에너지 효율이 크며, 전처리 설비로 침전지를 배제할 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만, 적절한 전처리 방법과 막 운전 조건이 결정되지 않으면 막오염이 가속화 될 수 있으며, 막 수명 또한 짧아질 수 있다.

본 연구는 침지식 MF막을 이용한 전처리 조건과 폭기 및 역세척 방법에 따른 막오염 연구로서 전처리 조건으로 전처리 공정 및 방식별 막오염 특성과 응집제 주입농도에 따른 막오염 특성에 대한 연구를 수행 하였으며, 폭기 및 역세척 방법에 관한 막오염 연구로는 폭기방법 및 역세척 방법에 관한 막오염 특성과 폭기강도에 따른 막오염 특성에 대한 연구를 진행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 전처리 공정별 막오염 특성연구에서 저탁도 기간에 막오염은 혼화/응집 이나 침전에 의한 전처리가 큰 차이가 없지만, 고탁도 기간에는 혼화/응집과 침전이 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다. 즉, 막오염은 입자의 크기 뿐만 아니라, 입자의 농도에 보다 큰 영향을 미치는 것으로 판단되며, 막오염을 최소화 하기 위해서는 혼화/응집에 의해 플럭스를 성장시키고, 침전에 의해 고농도의 플럭스를 제거하는 것이 바람직하다. 하지만, 침지식 막여과에서 침전지의 사용여부는 경제성 및 효율성 판단한 후 결정하는 것이 바람직하다고 생각된다.

(2) 전처리 방식별 막오염 특성연구에서 급속혼화 후 막 투과도는 혼화방식에 따라 큰 영향을 받지 않으나, 급속혼화 와 완속 혼화를 병행 했을 경우 혼화방식에 따라 막 투과도는 기계식 혼화 보다는 인라인 혼화가 인라인 혼화보다는 펌프 확산식 혼화가 보다 안정적인 플럭스 효율을 나타냈다. 즉, 초기 혼화강도의 차이에 따라 응집조에서 플럭스성장이 달라질 것으로 생각된다. 또한, 펌프 확산식 혼화에

대한 막투과도를 공정별로 비교 했을 때 막 투과도가 응집과 침전에서 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 즉, 저탁도 서는 응집과 침전공정이 막 여과 효율면에 있어서 큰 차이를 가지지 않는 것으로 생각된다.

(3) 응집제 주입량에 따른 막여과 특성연구에서 응집제를 주입하지 않았을 경우 막 저항증가 속도는 가장 높게 나타났으며, 응집제 주입농도별 막 저항 증가속도는 0.43, 0.63, 1.75 mg/L의 응집제 주입농도에서 비슷한 결과가 나타났으며, 0.93 mg/L와 1.75 mg/L의 응집제 주입농도에서 가장 낮은 값을 나타냈다. 응집제 주입량에 따른 막오염지수( $K_c$ )는 0.93 mg/L의 응집제 주입농도에서 가장 낮고 안정적으로 나타났으며, 자-테스트 결과와 유사하게 나타났다. 또한, 0.93 mg/L의 응집조건에서 가장 큰 FSI 값을 나타냈으며, 응집제 주입량이 작거나 높을 경우 플럭의 크기는 상대적으로 작게 나타났다. 즉, 본 실험결과 막오염지수( $K_c$ )값은 플럭의 크기와 밀접한 관계가 있는 것으로 생각되며, 막오염을 최소화 하기위한 최적 응집제 주입농도가 필요하다고 생각된다.

(4) 폭기방식 및 운전 방식에 따른 막오염 특성연구에서 저탁도 기간에는 폭기방식의 차이가 막오염에 큰 영향을 미치지 않았으며, 경제성을 고려할 경우 CAF 보다는 NAF나 PAF방식을 고려하는 것이 바람직하다고 판단된다. 하지만, 고탁도 기간 중 NAF로 운전할 경우 막오염지수가 크게 상승하는 것으로 나타났다. 즉, NAF는 저 탁도 기간에 여과 및 에너지 절감효율이 크지만, 고탁도 기간에는 여과 효율이 크게 떨어지는 것으로 분석되었다. 이와 반대로 CAF 방식은 NAF 방식에 비해 고탁도 기간에 상대적으로 막오염이 작게 나타났다. 결론적으로, NAF 나 PAF는 저탁도 기간에 보다 경제적인 막운영 방식이며, CAF는 고탁도 기간에 효율적인 막운영 방식으로 생각된다.

(5) 폭기강도에 따른 막오염 특성연구에서 폭기 강도가 실질적으로 막 오염에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 폭기 강도가 커짐에 따라 막 오염은 감소하지만, 최적 폭기강도 이상에서 오히려 막오염이 증가하는 것으로 나타났다. 즉, 침지형 MF 막의 농축조 내에서 공기세정은 막표면 케이크층 두께를 감소시킴으로써

분리막 여과의 효율을 증가시키지만, 강한 폭기는 플럭의 성장을 억제시키고 깨지게 함으로써, 오히려 막오염을 증가시키는 원인이 되는 것으로 생각된다.

## VI. 참고문헌

1. Mulder, M. (1992) *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands.
2. Lonsdale, H. K. (1982) The growth of membrane technology, *Journal of Membrane Science*, 10, 81-181.
3. Soltanieh, M. and Gill, W. N. (1981) Review of reverse osmosis membrane and transport models, *Chemical Engineering Communications*, 12, 279-363.
4. Cheryan, M. (1986) *Ultrafiltration Handbook*, Technomic Publishing Co., Lancaster, PA.
5. Glater, J., Zachariah, M. R., McCray, S. B. and McCutchan, J. W. (1983) Reverse Osmosis membrane sensitivity to ozone and halogen disinfectants, *Desalination*, 48, 1-16.
6. Hsieh, H. P., Bhave, R. R. and Fleming, H. L. (1988) Microporous alumina membranes, *Journal of Membrane Science*, 39, 221-241.
7. Doyen, W., Adriansens, W., Molenberghs, B. and Leysen, R. (1996) A Comparison between polysulfone, zirconia and organo-mineral membranes for use in ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 113, 247-258.
8. Tomas, F., Speth, C., Reiss R., Miltner, R., Dugan N. (2005) Water quality, microfiltration and ultrafiltration membrane for drinking water, *AWWA*, pp. 7-34.



9. 박영규(1997) 인공함량과-고도처리공정에 의한 안전한 먹는 물의 생산, *Environmental Research*, 16:2, pp. 91-106.
10. James, C. L., Schaefer, J. K., Alspach, B. and Freeman, S. (2001) Membrane applications, microfiltration and ultrafiltration membranes for drinking water, *AWWA*, pp. 101-111.
11. *Eco Star Project Istep Report*(2005) 환경부.
12. 國包章一 外(1997) 高度處理 MAC21 の 成果と展望(上), 造水技術, 23:3, pp. 3-16.
13. Yasumoto, M., Shoichi, K. and Masaki, Itoh(1998) Advanced membrane technology for application to water treatment, *Wat. Sci. Tech.*, 37:10, pp. 91-99.
14. Rajindar, S. (2006) *Hybrid membrane systems for water purification, water and membrane treatment*, USFilter PWS, Inc., Colorado Springs, USA, pp. 90.
15. Chellam, S. Zander, A. (2001) Membrane science and theory, microfiltration and ultrafiltration membranes for drinking water, *AWWA*, pp. 35-49.
16. Hodgson, P. H., Pilay, V. L. and Fane, A. G. (1993) *Visual studies of crossflow microfiltration with inorganic membrane : resistance of biomass and pariculate cakes*, 6th World Filtration Congress, Nagoya, 607~610 in Field.
17. 추광호(1996) 막렬합형 혐기성소화 시스템에서 분리막의 여과특성 연구, 서울대학교 공학박사 학위논문.

18. 이상호, 이정학(2006) *Separation Science and Technology*, 41:1-23.
19. Peskin *et al.* (1991) *J. Membrane Science*, Vol. 60, pp. 195~206.
20. Mulder Porter, M. C. (1996) *Ind. Eng. Chem, Prod. Res. Develop.*, Kluwer Academic Publisher, vol. 11(3), 1972, pp. 234~248.
21. Belfort, G. (1989) Fluid dynamics in membrane filtration : recent developments, *J. Membrane Sci.*, 40, 123-147.
22. Drew, D. A., Schonberg, J. A. and Belfort, G.( 1991) Lateral inertial migration of a small sphere in fast laminar flow through a membrane duct, *Chem. Eng. Sci.* 46, pp. 3219-3224.
23. Eckstein, E. C., Bailey, D. G. and Shapiro, A. H. (1974) Self-diffusion of particles in shear flow of a suspension, *J. Fluid Mech* 79, pp. 191-208.
24. Zydney, A. L. and Colton, C. K. (1986) A Concentration polarization model for the filtrate in cross-flow microfiltration of particulate suspensions, *Chem. Eng. Commu.*, 47, 1-21.
25. Gregory, J. (1975) Interaction of unequal double layers at constant charge, *J. Colloid Interface Sci.*, 51, pp. 44-51.
26. Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X. and Williams, R. A. (1995) *Particle deposition and aggregation. Measurement, Modelling and Simulation*, Butterworth Heinemann.
27. Bacchin, P., Aimar, P. and Sanchez, V. (1995) Model for colloidal fouling of membranes, *AIChE J.*, 41, pp. 368-376.

28. Bacchin, P., Aimar, P. and Sanchez, V. (1995) Colloidal fouling : *A comparison between Yeasts and Clays Ultrafiltration*, Proceedings of Euromembrane, Bath, UK, 1, pp. 41-46.
29. Altman, J. and Ripperger, S. (1997) Particle deposition and layer formation at the crossflow micorfiltration, *J. Membrane Sci.*, 124, pp. 119-128.
30. Rubin, G. (1977) Widerstands-und auftriebsbeiwerte von ruhenden kugelformigen partikeln in stationaren, wandnahen laminaren Grenzsichten, Dissertatin, TH Karlsruhe in Altmann, 1197.
31. Tam, C. (1969) The Drag on a Cloud of Spherical Particles in Low Reynolds Number Flow, *J. Fluid Mech.* 38(3), pp. 537-546.
32. Schippers and Verdow(1980).
33. Bowen, W. R., Calvo, J. I. and Hernandez, A. (1995) Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration, *Journal of Membrane Science*, 101, pp. 153-165.
34. Kaakinen, J. W. and Moody, C. (1997) *Determining particulate fouling characteristics of water*, Proceedings of AWWA Membrane Technology Conference, pp. 17~27, February 23~26, 1997, New Orleans, LA, USA.
35. Bian, R., Jang, N. Y., Watanabe, Y. and Tambo, N. (2000). Fouling mechanism of ultrafiltration membrane for river water treatment. *Journal of Japan Water Works Association*, 69(2), 12-23.

36. Bian, R., Watanabe, Y., Tambo, N. and Ozawa, G. (2001). Cake layer formation on ultrafiltration membrane surface for river water treatment, *Journal of Japan Water Works Association*, 70(1), 2-16.
37. 정수 막여과 국제 세미나(2003) 환경부, pp. 21~35.
38. Khatib, K., Roje J., Barres O., Stone W., Bottero J. Y., Anselman C. (1997) Physico-chemical study of fouling mechanism of ultrafiltration on Biwa lake, *J. Mem, Sci.*, vol. 30, pp. 53~62.
39. 박영규, 이영무, 분리막공정에서 막오염, 멤브레인학회지(1996) Vol. 6, No. 1, pp. 1~9.
40. 조재현, 멤브레인공학, 신광문화사(2004) pp. 169~181.
41. Amirtharajah, *et al.* (1990) *Enhanced coagulation and enhanced precipitative softening guidance manual.*
42. Mattock and Elibeck(1987) Metabolism and toxicity of anacrotine, a pyrrolizidine alkaloid, in rats, *Chemico-biological interactions*, Volume 63, Issue 1, pp. 91-104.
43. Morris, J. K. and Knocke, W. R. (1984) Temperature effects on the use of metal ion coagulants for water treatment, *J. AWWA*.
44. Letterman, *et al.* (1999) 16Haas, *Disinfection*, pp. 14.1-14.60.
45. Tambo an Wanatabe(1967, 1979)
46. Tambo, N. and Hozumi, H. (1978) Physical characteristics of floc-II. strength of floc, *Water Research*, Vol. 13. pp. 421-427.
47. jarvis, P. and Jefferson, B. (1998) Particles under stress, *Water Science and Technology*, 37. pp. 9-29.

48. Li, T., *et al.* (2006) Characterization of floc size, strength and structure under various coagulation mechanism, *ScienceDirect*.
49. Cabassud, *et al.* (2001) Influence of gas velocity on cake porosity, specific resistance and thickness.
50. Zeman, L. J. and Zydney, A. L. (1996) Microfiltration and ultrafiltration: principles and applications/Leos, pp. 222~229.