한국수처리학회지 (*KSWST Jour. Wat. Treat.*)
Vol.23, No.4, pp.87-100, August 2015
http://dx.doi.org/10.17640/KSWST.2015.23.4.87
ISSN 1225-7192(Print), 2289-0076(Online)

하수에서 응집제 주입률 자동제어 시스템(CAST)을 이용한 MF 분리막의 막 오염에 관한 응집 전처리 효과에 관한 연구

Study on the Effects of Coagulation Pretreatment on the Fouling of Microfiltration Membrane Using an Online Charge Analyzing System Titrator (CAST) in Municipal Wastewater

†김원경 · 성윤경 · 유흥성 · 박용진*
†Won Kyong Kim, Yun Kyong Sung, Hung Sung Yoo, Yong Jin Park*

삼보과학, * 한-유럽 환경에너지 전문가 포럼
*Sam Bo Scientific Co., Ltd., * Korea-Europe Environment Energy Expert Forum*

(Received June 30, 2015 / Revised August 20, 2015 / Accepted August 25, 2015)

Abstract : A combined system of coagulation and membrane processes was investigated in this study for coagulation pretreatment on the fouling of microfiltration membrane in treating municipal wastewater. Coagulant dosing is traditionally based on jar-tests or operator experience, resulting in either overdosing or insufficient dosing. For reliable purity and accuracy, on-line coagulant control instrumentation is necessary. In this study, we assess the feasibility of a new coagulant dose control instrument, the online charge-based automatic titration system, charge analyzing system with titrator (CAST), to control membrane fouling in microfiltration (MF) process. This paper presents a 100 m^3/d pilot for effect of coagulation pretreatment and organic matters (UV_{254}, PO_4-P) removal using a coagulation/MF process. To confirm the coagulation effect, the CAST unit was also compared with a control method where coagulants were applied at a constant rate using In-Line Mixer device. For the extension of filtration time required to reach TMP in MF process, the application of CAST unit by applying a CAST Factor can be more useful and effective for reducing CIP cycle time, and energy, water, and chemical consumption than a control unit due to the rapid and accuracy calculation of coagulant dosage.

Key Words : Coagulation, Microfiltration(MF), Charge analyzing system with titrator (CAST), Fouling

1. 서 론

기존 생물학적 처리공정의 최종 처리단계로 사용되는 침전조를 대신하여 분리막을 이용하는 분리막 생물반응조(Membrane Bioreactor, MBR)에 관한 연구가 30여 년 전부터 시작되었다. 이 방법은 양호한 처리수질의 확보, 반응장치의 소형화 및 자동화, 고도의 유기물 및 영양염류의 제거, 처리수의 재이용 등의 여러 가지 장점으로 인하여 최근에 많은 관심을 가져왔고, 여러 공정이 실용화되어 현장에 많이 적용되고 있다[1]. 그러나, MBR 시스템이 수

† Corresponding author email : sambosc@sambosc.com / Tel: +82-6968-5900

처리 분야에서 더욱 다양하게 적용되기 위해서는 운전 시 발생하는 파울링 문제를 해결하여야 한다. MBR 공정은 2차침전지 대신 정밀여과 막(MF, Microfiltration) 또는 한외여과 막(Ultrafiltration, UF)을 생물반응조에 침지시켜 사용하기 때문에 막 오염 문제가 발생하게 되며 이는 투과 플럭스(flux)를 감소시키는 동시에 막간 차압(Trans-Membrane Pressure, TMP)을 증가시켜 에너지 및 운전비용 증가 등을 야기하여 MBR 활용에 중요한 장애물로 작용하고 있다[2]. 또한 막 파울링 문제를 해결하기 위하여 약품 세정을 자주 실시하면 막 여과능력은 상당히 회복되지만, 잦은 세정으로 인한 운전 및 유지비용이 높아지는 단점이 있어 빈번한 약품 세정은 바람직하지 않다[3]. 용존성 유기물질을 제거하기 위한 방법 중 응집공정은 막여과 시 입자들의 결합으로 케익층의 투수성을 증가시키거나 세공 막힘을 예방하고, 플럭 내에 용존성 물질의 흡착특성에 의해 막여과의 파울링을 감소시킴으로서 막의 오염물질 부하를 감소시키는데 효과적이라고 보고되고 있다[4]. 분자량, 전하밀도, 소수성 등의 유기물질의 특성과 원수의 물리화학적 특성 그리고 약품종류, 약품주입율, 교반 조건 등과 같은 응집조건에 따라서 응집공정의 효율이 달라진다[5]. 특히 응집제 주입에 따른 막 파울링 저감과 투수성 증가에도 불구하고 응집제 과대 및 과소 투입에 따른 여러 가지 문제점과 어려움이 발생할 수 있는데 첫째 유입수질이 급격히 변화할 때 빠르게 응집제 주입량을 조절하는 문제, 둘째 막 파울링의 역효과, 셋째 과대 투입 시 다량의 고형물질 발생 등의 문제가 발생한다고 보고하고 있다[6].

최적의 응집조건 결정을 위해 활용하는 대표적인 방법인 Jar test는 간헐적인 시료의 측정과 시행착오 접근방법(trial and error)을 이용하기 때문에 시간이 많이 소요된다[7]. 응집제 과대 및 과소 투입을 예방하고 최적의 응집제 투입을 통해 막 파울링을 저감하기 위한 노력으로 유동흐름전위계(SCD: streaming current detector)를 이용한 자동응집제 주입률 제어 장치는 폭넓게 연구되고 있다[8, 9]. 자연 상태의 유기물질은 자연 상태의 용액 내의 pH의 범위에서 거의 음이온을 띠고 있고 양이온 첨가제, 특히 금속 응집제 및 양이온 고분자 전해질들과 활발하게 반응하여 상호작용을 한다. 즉 양이온 응집제에 의해 유기물질의 입자 전하는 전기적인 중성이 된다. 이런 응집효과 메커니즘의 구조를 현장에 구현한 방법으로 유동흐름전류계(SCD: Streaming Current Detector)를 기초로 하여 응집제 주입량을 결정하는 것이 이상적인 것으로 보고하고 있다[10]. 유동흐름전류계(SCD) 제어를 통해 UF 분리막의 응집제 전처리의 효과에 대한 연구를 보면 기존의 Jar test에 의해 조정된 응집제 제어방식과 달리 입자의 음이온 유동흐름전류값(SCD)을 영점 전하 포인트(Point of zero charge)로 조정하여 DOC와 UV 제거율이 개선된 현장 연구사례를 발표하였다[11]. 하지만 유동흐름전류계(SCD)를 이용한 응집제 주입량을 결정하는 방법은 수질 변동 폭이 큰 수처리에 부적합하고 다른 추가적인 모니터링 인자를 포함하여 구성해야 한다고 보고하고 있다[12].

최근 하수처리장을 대상으로 유동흐름전류계(SCD)의 단점을 극복하고 변화하는 수질과 유량에 빠르게 대응하기 위하여 실시간으로 입자의 음 전하(charge)값을 측정하고 적정부(Titrator) 모듈에서 반대 이온의 응집제 주입량을 측정 및 결정하는 CAST(charge analyzer system titrator)를 하수에 적용하여 대조군 Jar Test에 의한 방법 대비 5~10%의 총인 수질 개선과 6.5~23.5%의 응집제 절감 사례를 보고하였다[13]. 본 연구는 100m^3/일 규모 Pilot MF 분리막에 응집제 주입률 자동제어 시스템(CAST)을 연동시켜 막 오염 저감와 분리막 전처리 응집효과에 대한 평가를 현지의 방법과 비교 평가하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 대상시료 및 시약

본 연구에서는 J 하수처리장의 생물반응조 시료를 원수로 사용하였으며 하수처리장 유입수와 방류수의 성상은 Table 1과 같다. 응집공정에 사용되는 응집제로는 표면적이 상대적으로 넓고 흡착효율이 뛰어난 흡착제인 Alum 계열이 주로 사용되어 왔으며 PAC(Poly aluminum chloride)도 일반적으로 많이 사용되어 왔다. 본 연구에 사용된 응집제는 염기도가 높고 반응성이 크고 알칼리도 강하율이 낮아 응집제 주입으로 인한 pH 영향이 적은 PAHCs($Al_{13}(OH)_{28}Cl_9SO_4$)를 사용하였다[4, 14]. 사용된 응집제의 주요 특성은 AlO_2O_3의 함량이 12.5%, 염기도(Basicity)는 70% 이상, 20℃에서 비중(Specific Gravity)이 1.3이다.

2.2. 멤브레인 사양 및 조건

본 연구에서는 G사의 침지형 중공사막 형태의 정밀여과 멤브레인을 사용하였다. 멤브레인 공극 크기는 0.5 ㎛이며, 재질은 Poly-vinylidene fluoride(PVDF)이다. 실험에 사용된 멤브레인의 제원은 Table 2에 나타내었다.

2.3. 응집제 주입률 자동 제어장치(CAST)

CAST(On-Line Charge Analysing System Titrator) 시스템은 응집제 주입량을 실시간 자동 제어하는 장치로서 하수, 정수 혹은 슬러지에 대한 응집제 과소 및 과대 투입을 방지하고 최적의 플럭 혹은 탈수효과를 위해 개발된 장치이다. 이 시스템의 특징은 수질 농도변화에 따른 응집제 주입 과정을 실시간으로 모니터링하고 응집제 주입량을 결정하여 제어하기 위한 목적으로 개발되었고 현재 국내 20개 이

Table 1. Characteristics of influent and final effluent (Unit: mg/L, 개/mL)

Items	pH	BOD	COD	SS	TN	TP	Total E. coli
Influent	7.02	144.4	135.2	166.7	31.1	6.06	163,644
Effluent [a]	6.94	3.9	10	4.3	11.13	0.289	365

[a] The feed samples (Activated sludge Influent) for MF Pilot test

Table 2. Characteristics of the submerged MF membrane module

Items	Specification	
Module type	Hollow fiber membrane (outside-in)	
Pore size ㎛	0.5	
Material	PVDF (Polyvinylidene fluoride)	
Module	3	
Area/module (m^2)	21.4	
Initial Flux(LMH) (kgf/cm^2)	30	
Dimensions	735(W)×60×1,890(L)	

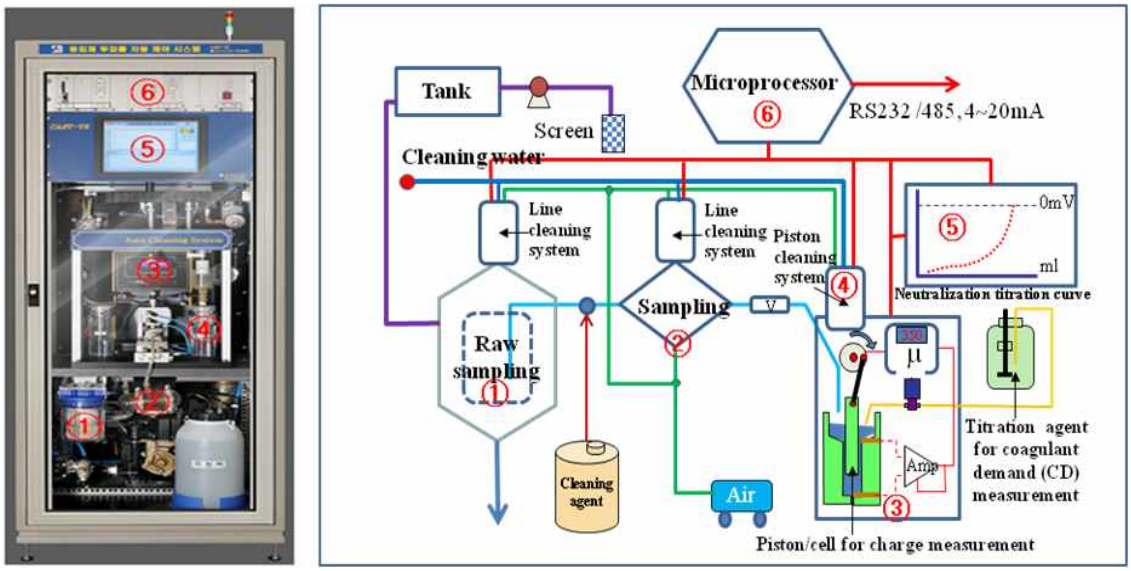


Fig. 1. Sam Bo Scientific's CAST(Charge Analyzing System with Titrator) system : 1) Auto sampling device, 2) Sample transfer device, 3) Measurement and charge neutralization titrator, 4) Auto cleaning unit, 5) Display, 6) Control unit.

상의 정수장과 4개 이상의 하수처리장에서 운전되고 있다. CAST 시스템은 Fig. 1과 같이 크게 6부분으로 구성되어 있는데, 1) In line 자동 샘플링 장치, 2) 샘플 자동 이송 장치, 3) 샘플 측정 및 적정 시스템, 4) 자동 측정셀 세정장치, 5) display와 6) 전체 시스템의 제어 장치로 구성되어 있다.

시스템 내부에 내장된 샘플측정부는 왕복 운동하는 피스톤(Piston)과 실린더(Cylinder)형 샘플 셀로 이루어지는데 피스톤과 셀 사이에 일정 간격이 존재한다. 수직으로 왕복 운동하는 피스톤에 의해 액체흐름이 발생하고, 이동하는 매질 내에 전하 운반체를 보유하기 위해서 하전된 입자가 실린더와 피스톤의 표면에 선택적으로 흡착하게 되어있다. 피스톤의 운동방향에 따라 전하구름(charge cloud)이 상하방향으로 변하면서 측정 장치의 상하에 배치된 전극에서 유동흐름전위(Streaming charge, SC)를 측정하게 된다[13]. 또한 채취된 원수 시료는 CAST의 측정부로 15 mL 이송되고 실린더 내의 피스톤 왕복운동에 의해 발생된 입자의 유동흐름전위(SC)를 측정하고 적정부(Titrator) 모듈에서 반대 이온의 응집제를 일정시간 간격으로 10 ㎕씩 주입하여 등전점 0 mV까지 적정한다. 이 때 중화적정에 필요한 응집제 요구량(Cationic Demand, CD)을 측정하게 된다. 이 시스템은 샘플링 조건은 최소 샘플링 부피가 15mL, 샘플링의 최대 전기전도도가 11 mS/cm이며 SC측정범위는 -2,000 ~ +2,000 mV, Anionic/Cationic 응집제 주입량 범위는 0~25 mL의 이며, 적정장치 주입부피 분해능은 10 ㎕, 응집제 전방 제어용 processor board의 연산식 입력은 사용자 설정이 가능하다[13].

2.4. CAST 운전 및 제어

CAST 시스템은 마이크로프로세서 컨트롤러(Microprocessor controller)에 의해 Fig. 2에 도식한 것과 같이 내부 알고리즘에 따라 응집제를 이용하여 전하 중화를 위해 시료의 유동

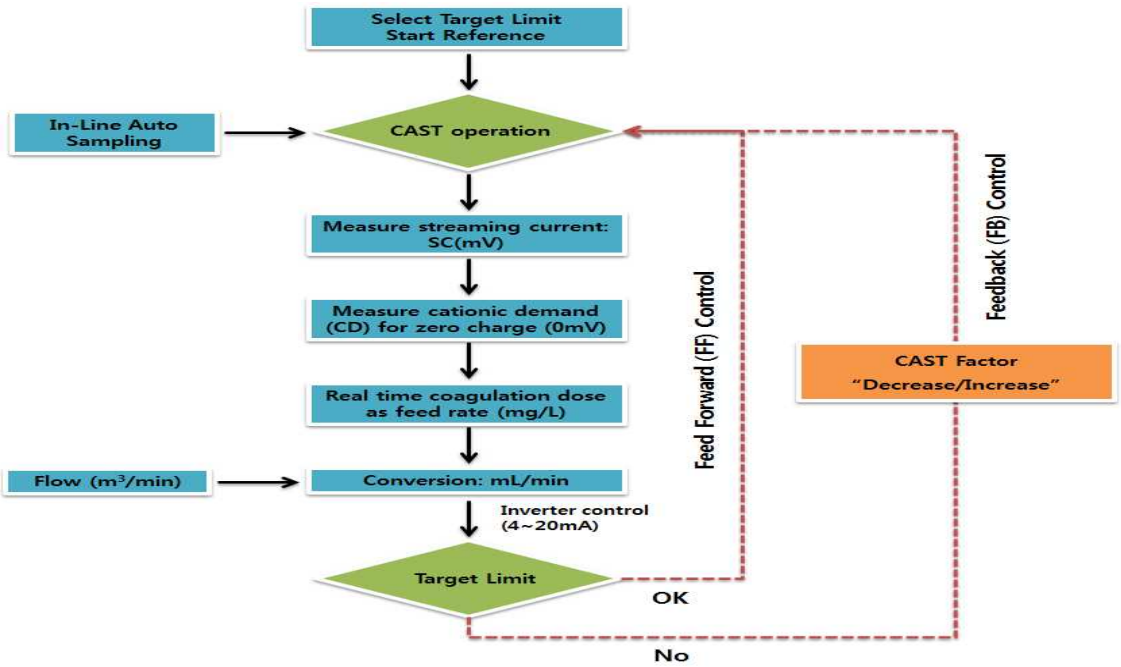


Fig. 2. Logic diagram for controlling coagulant dosage in the CAST system [13].

흐름전위(SC)와 응집제 요구량(CD)을 기초로 하여 목표 응집제 주입률을 계산하게 된다. 응집제 주입률의 변환(conversion)을 고려하여, 벌크 용액에서 음전하 분포는 적정 비율에 기초하여 해석될 수 있다. 식 (1)에 나타낸 바와 같이 SC와 CD의 적정비율(Titration ratio)에 따라 계산될 수 있다[12, 13].

$$K_{amp} = i_M/i \quad (1)$$

여기서 K_{amp}는 응집제 주입률 상수, i는 이미 알려진 샘플에 대한 응집제 농도(mg/L)인 일반적인 Reference 주입량(예, Jar test에서 결정된 응집제 주입률)이며, i_M은 알려지지 않는 샘플에서 0 mV가 될 때까지의 중화적정에 의한 반대 이온의 소비량 혹은 요구량(예, 양이온 응집제 소비량)이다.

$$K_{amp} = i_M/i \quad (2)$$

식 (2)에 따라 샘플 농도로부터 응집제 주입량은 유입유량과 연동하여 최종적인 응집제 주입량이 식 (3)에 의해 결정하게 된다.

응집제 주입량(mL/min, L/h) =
처리수량(㎥/일) × 응집제 주입률(ppm, ㎎/ℓ) (3)

입자의 전하(charge)는 유입 수질에 따라 실시간으로 변화한다. CAST 시스템의 특징은 우선 설정된 초기 목표치(Target limit)와 CAST Factor에 따라 CAST 시스템이 실시간 전방향 제어(Forward feed control)하여 주입하다가 목표값을 벗어나거나 목표치를 만족하지만 응집제가 과대 주입되면 CAST 계수(Factor)을 조정하여 Feedback 제어하여 최적의 응집제 주입조건을 유지시키도록 하였다. 이 때 CAST Factor 값은 증가/감소 조정이 가능하며 현장 특수성에 따라 초기 조정 후 며칠 혹은 몇 달 이내에 조정하게 된다. 즉 응집

제 주입량의 결정은 설정된 CAST 계수(Factor) 조건에서 실시간 전방향 제어(Forward Feed Control)하는 동시에 목표치 가감이 필요할 때마다 CAST 계수(Factor)를 재조정하는 방식으로 운영하도록 하였다.

2.5. 분리막 전처리 운전

Fig. 3은 MBR 분리막 공정의 전처리를 위한 실험군인 CAST 시스템(Fig. 3(a))과 대조군인 In −Line Mixer에 의한 고정 응집제 주입시스템(Fig. 3(b))을 나타낸 것이다. CAST 시스템은 유입펌프, 정량펌프, 혼화·응집 탱크로 구성되고, In−Line Mixer에 의한 방법은 별도의 혼화·응집조 없이 응집제 주입과 함께 MBR 공정에 투입되었다. In−Line Mixer (Walker Process Equipment사)는 직경 32 mm, 길이 1,000 mm로 구성되어 있으며, 응집제의 주입은 In−Line Mixer 앞 직선 형태의 유입관에서 정량펌프를 이용하여 직접 주입하였다. MBR 공정의 처리 용량은 100 m^3/d 규모이며 전처리 혼화응집조의 탱크는 각각 50 m^3/d 규모로 설치되었다. 실험기간은 2012년 5월부터 2012년 7월 15일까지 수행되었다. CAST 시스템에 의해 응집제를 주입한 후 혼화·응집 조건은 급속교반 5분(140 rpm), 완속교반 20분(70 rpm), 침전 60분순으로 편성하여 상등액을 채취하여 분석하였다.

2.6. 분석시약 및 방법

본 실험장치의 시료채취는 유입원수, 응집·침전 상등수, MBR 처리수에서 실시하였으며, 채취한 시료에 대해서 UV_{254}와 PO_4−P 등으로 전처리 효과를 분석하였다. 시료를 먼저 GF/C 여지와 0.45 μm cellulose membrane

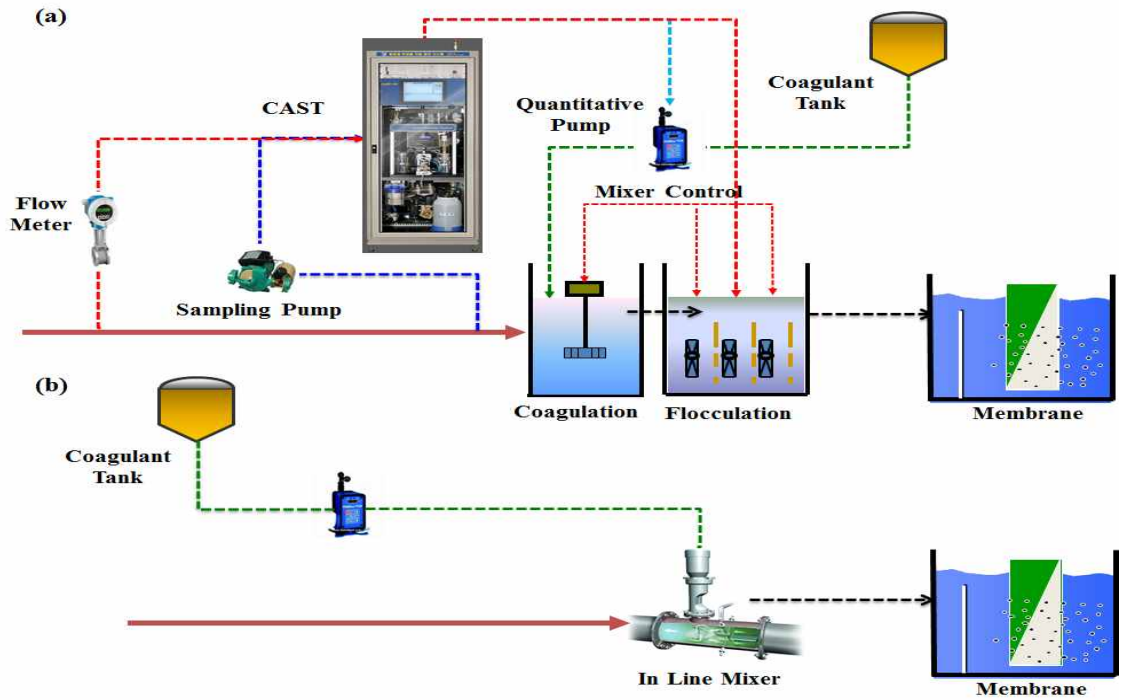


Fig. 3. Schematic diagram of the (a) CAST-based and (b) In-Line Mixer-based chemical coagulation/flocculation process in MBR process.

(Millipore HA type)으로 여과한 후, UV_{254}는 자외선 복사조도계(UV meter, HACH사)로 측정되었고 PO_4-P는 수질오염공정시험법에 의거하여 분석하였다[15]. 시료는 별도의 pH 조정 없이 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 최적의 응집조건을 위한 실시간 응집제 요구량(CD) 측정

하수처리장의 수질은 주·야간 및 오전·오후에 따라 변화하기 때문에 정확하고 빠르게 대응하여 응집제 주입량을 제어할 필요가 있다. 즉 최적의 응집반응을 통해 안정적인 플럭 형성을 위해서는 하수 중의 정확한 음전하(negative charge)값과 등전점(point of zero charge)에 도달할 때까지의 양이온의 응집제 요구량(Cationic coagulant demand)을 측정해야 한다. 유입시료로부터 CAST 시스템의 유동흐름전위(SC)와 SC의 등전점 0 mV까지 필요한 양이온 응집제 요구량(CD)을 측정한 결과는 Fig. 4(a)에 나타내었다. CAST 시스템에 내장된 측정 셀로부터 시료 중의 유동흐름전위(SC)는 -298±28.2 mV(−364 ~ −190 mV)로 나타났고 적정부(Titrator)로부터 SC에 상응하는 0 mV가 될 때까지의 양이온 응집제 요구량(CD)은 0.87±0.12 mL(0.68 ~ 1.28 mL)로 나타났다. 이 때 시료의 유동흐름전위(SC)와 이에 상응하는 양이온 응집제 요구량(CD) 간의 연관성을 분석 한 결과 상관계수(R^2)는 0.78로 나타났다(Fig. 4(b)).

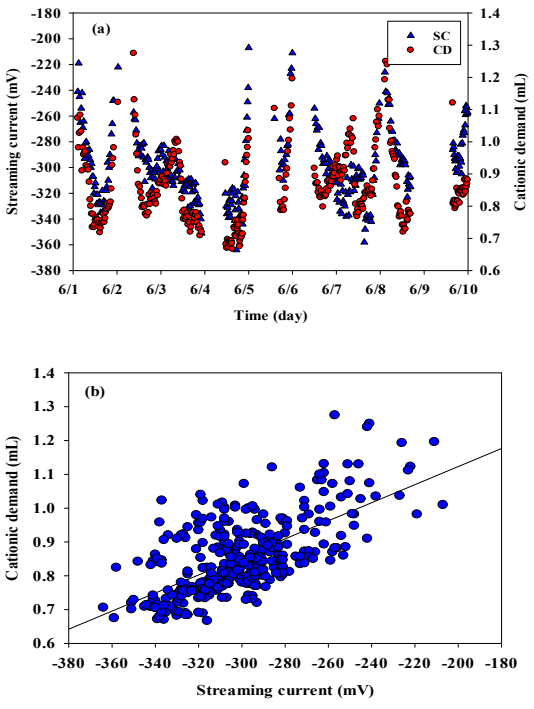


Fig. 4. Variation of streaming current (SC) and cationic coagulant demand (CD) from Jun 1 to Jun 9.

응집반응은 보통 응집제 종류에 따라 pH와 알칼리도에 따라 민감하게 반응하는데 산성조건(pH=5, 6)에서는 응집제가 과소 주입되고 반대로 염기성조건(pH=8, 9)에서는 과대 주입된다고 보고하고 있다[16]. 알루미늄계 응집제인 PAHCS 혹은 PAC가 산성, 중성, 염기성 조건별로 각각 $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_3$, $Al(OH)_4$. 의 형태로 각각 다른 종으로 존재하게 된다. 따라서 음전하를 띠는 하수의 입자와의 전기적인 결합에 있어 산성에서는 비교적 적은 주입량으로도 쉽게 전기적 중성에 도달되나, $Al(OH)^{2+}$의 형태인 양이온으로의 하전이 많은 경우 전기적으로 반발하고 특히 염기성에서는 음이온이 대부분 차지하여 상호 반발력이 커져서 더 많은 주입량이 소모된다[13, 16]. 응집과정에서는 $Al(OH)_3$의 형성을 통해 Van der Waals force로 입자간의 응집이 주된 기작이 되므로 응집을 촉진시키기 위해서는 SC를 0 mV 부근(등전점)으로 만들어주는 것이 우선 중요하다. 특히 pH 변화에 따라 SC값이 달라질 수도 있고 이는 SC값이 동일하더라도 CD값이 달라질 수 있어 SC와 CD간의 상관계수가 반드시 비례하지 않으며 또한 1에 가까워질 수 있지 1이 될 수가 없다[16, 17, 18]. 이런 이유는 SC값이 동일하거나 유사하더라도

하수 중의 pH, 알칼리도, 수온 및 입자의 전하 밀도(Charge density) 등 다양한 조건들이 달라지기 때문에 이는 전하 적정 값인 CD값이 달라질 수밖에 없다. 이런 SC값 변화에 민감하게 실시간 CD값을 결정하여 최적의 응집제를 주입하는 것이 무엇보다 중요하다고 판단된다.

3.2. 분리막 응집 전처리 효율 평가

3.2.1. CAST에 의한 UV_{254} 및 PO_4-P 제거

CAST(Charge Analyzing System with Titrator)에 의한 UV_{254}와 PO_4-P에 대한 제거 효과를 평가를 위해 100 m^3/d 규모의 MBR Pilot 실험운전을 수행한 결과는 Fig. 5와 Table 3 및 4에 나타내었다. CAST를 적용한 연구는 8일(6/1~6/9)간 초기 Reference 값(CAST Factor=10)을 10 mg/L으로 설정하여 응집제 주입률 자동제어(CAST)에 의해 응집 침전조로부터 고액분리 후 상등수와 MF 분리막을 거친 처리수에 대하여 수질을 분석하였다. 하수처리장 1차 처리수인 유입수질, 응집제 주입 후 혼화응집 상등수와 MF 분리막 처

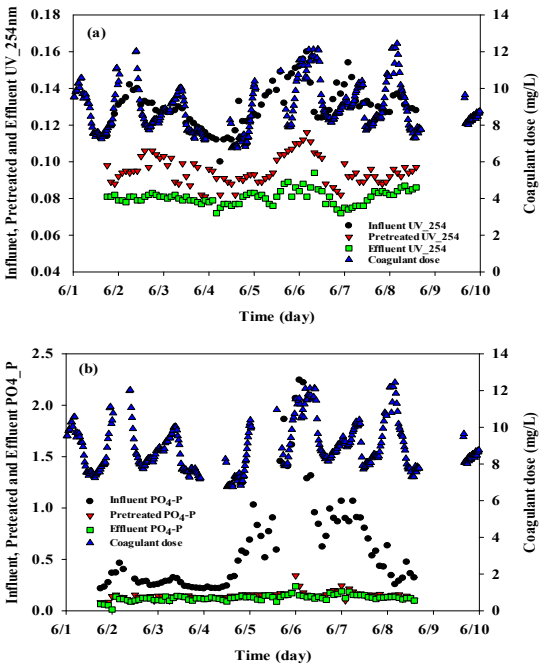


Fig. 5. Variation of influent, treated and effluent UV_{254} (a) and PO_4-P (b) concentration by controlling PAHCS dose using CAST system in 100 m^3/d MF pilot.

Table 3. Influent, pretreated and treated UV_{254} and PO_4-P concentrations in CAST unit

Variables	Test order	N	Mean±S.D	Min, Max
UV_{254} (/cm)	Influent	83	0.13±0.011	0.1, 0.16
	Pretreated	83	0.095±0.01	0.08, 0.11
	Effluent	83	0.081±0.004	0.072, 0.094
PO_4-P (mg/L)	Influent	83	0.63±0.48	0.217, 2.246
	Pretreated	83	0.148±0.04	0.077, 0.342
	Effluent	83	0.125±0.03	0.0012, 0.124
PAHCS dose (mg/L)		–	8.81±1.3	6.76, 12.45

Note: Date: 6/1/2013 ~ 6/9/2013 (8days)

Table 4. The % of UV_{254} and PO_4-P removals in CAST unit

Variables	Removal	N	Mean±S.D	Min, Max
UV_{254} (cm^{-1})	%	83	37.8±6	25, 52
PO_4-P (mg/L)	%	83	71±15	41, 96

Note: Removal % = [(Initial concentration - MF effluent concentration/Initial concentration)]×100

리수를 분석한 결과 UV_{254}는 0.13±0.011/ cm, 0.095±0.01/cm 및 0.081±0.004/cm으로 나타났으며 PO_4-P는 0.63±0.48 mg/L, 0.148±0.04 mg/L 및 0.125±0.03 mg/L로 나타났다. 또한 CAST 시스템에 의해 수질변화에 따른 연속적인 PAHCS 응집제 주입량은 실시간 제어하여 결정된 농도는 8.81±1.3 mg/L (6.72~12.45 mg/L)으로 나타냈다. 초기 유입수 대비 MF 분리막의 처리수로 계산된 UV_{254}와 PO_4-P의 제거율은 각각 37.8±6% (25~52%)와 71±15% (41~96%)으로 나타냈다. 이와 같은 실시간 최적의 응집제 투입량 유지는 여과공정의 추가적인 단계가 존재할 경우, 유입부하를 감소시켜 여과막(membrane)의 막힘(fouling) 주기를 연장시키고 좀 더 안정적인 수질을 유지할 수 있는 여건을 보장한다[19, 20].

3.2.2. In-Line Mixer에 의한 UV_{254} 및 PO_4-P 제거

In-Line Mixer에 의한 초기 PAHCS 농도를 7.7 mg/L로 고정한 후에 5일(6/9~6/14)간 일정하게 주입하여 MBR 분리막의 처리수 제거 효과를 평가한 결과는 Fig. 6과 Table 5 및 6

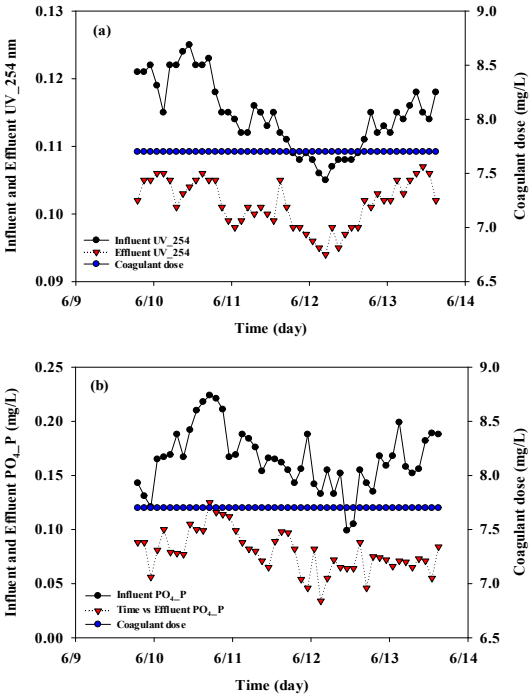


Fig. 6. Variation of influent, treated and effluent UV_{254nm} (a) and PO_4-P (b) concentration by fixed PAHCS dose with In-line Mixer in 100 m^3/d MF pilot.

Table 5. Influent, pretreated and treated UV_{254} and PO_4-P concentrations in control unit

Variables	Test order	N	Mean±S.D	Min, Max
UV_{254} (/cm)	Influent	47	0.115±0.005	0.105, 0.125
	Pretreated	–	–	–
	Effluent	47	0.102±0.004	0.094, 0.107
PO_4-P (mg/L)	Influent	47	0.165±0.03	0.099, 0.224
	Pretreated	–	–	–
	Effluent	47	0.079±0.02	0.034, 0.125
PAHCS dose (mg/L)		–	7.7	–

Note: Date: 6/9/2013 ~ 6/14/2013 (5days)

Table 6. The % of UV_{254} and PO_4-P removals in control unit

Variables	Removal	N	Mean±S.D	Min, Max
UV_{254} (cm^{-1})	%	47	11±3	63, 17.2
PO_4-P (mg/L)	%	47	52±11	32.8, 75.5

Note: Removal % = [(Initial concentration - MF effluent concentration/Initial concentration)]×100

에 나타냈다. 초기 PAHCS 농도는 하수처리장의 총인 제거를 위해 투입된 현지에서 결정된 설정값을 참고하였다. 1차 처리수 유입수와 MF 분리막을 거친 처리수의 UV_{254}는 각각 0.115±0.005 mg/L와 0.102±0.004 mL로 나타났으며 PO_4-P 농도는 0.165±0.03 mg/L와 0.079±0.02 mg/l으로 나타났다. 또한 초기 유입수 대비 MF 분리막의 처리수를 대상으로 한 UV_{254}와 PO_4-P의 제거율은 각각 11±3% (17.2~62%)와 52±11% (32.8~75.5%)로 나타났다.

3.2.3. 응집제 주입방법에 따른 UV_{254} 및 PO_4-P 제거효율 비교 평가

3.2.1과 3.2.2의 결과로부터 응집제 주입방법에 따른 처리효과를 비교한 결과 실시간 응집제 주입률 제어시스템(CAST)이 In-Line Mixer와 연계한 응집제 고정 주입 방법보다 UV_{254}와 용존성 PO_4-P의 제거효율에서 평균 각각 26.7%와 20% 높았다. 이는 CAST 시스템이 MF를 거친 최종방류수질 측면에서도 매우 안정적으로 처리하고 있음을 확인하는 것이다. 하지만 CAST가 In-Line Mixer를 이용하여 응집제를 고정 주입한 경우와 비교 할 경우 응집처리 효과를 객관적으로 평가하기에 무리가 있다. 그 이유는 대상 분리막 조건은 동일하나 응집조건이 동일하지 않기 때문이다. 다만 하수처리장 생물반응조의 시료를 대상으로 동일한 운전조건(혼화·응집조) 상에서 CAST가 응집제 고정주입 방법보다 PO_4-P의 제거율 5~10%와 응집제 절감율 20% 이상의 효과가 있다고 보고하였다[13].

3.3. 응집제 주입방법에 따른 CIP 주기 평가

수질변화에 따라 응집제 주입률을 제어하여 최적 응집반응으로 막의 운전시간을 연장하고 파울링을 감소시키는 문제는 중요하다. 본 연구에서 MF 멤브레인의 임계 투과 플럭스(Flux)는 30 LMH와 MLSS 농도 3,500 mg/L

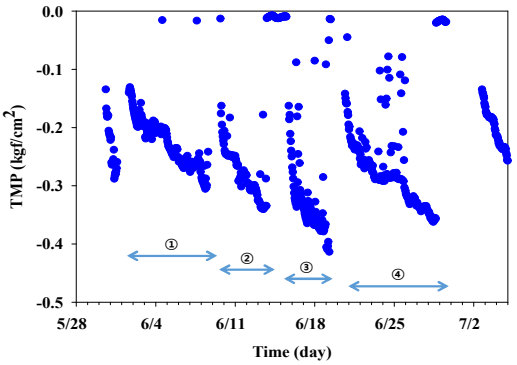


Fig. 7. Variation of TMP of the MF pilot plant by dosing PAHCS chemical with CAST and In-Line Mixer (Flux: 30LHM).

로 운전하여 응집제 주입방법에 따른 MF 분리막의 차압 특성에 따른 CIP 주기를 평가한 결과를 Fig. 7과 Table 7에 나타냈다. 임계 플럭스는 선행 연구된 한계압력인 0.32 bar까지 운전하도록 한 후 시간을 측정하였다. Fig. 7과 Table 7은 응집제 주입방법에 따라 분리막 공정의 막 투과 유속은 Trans Membrane Pressure(TMP)에 도달하는데 걸리는 시간의 결과이다. CAST 시스템으로 초기 CAST Factor=10으로 응집제 PAHCS를 자동으로 주입률을 결정하여 운전한 경우 CIP(Cleaning In Place) 주기가 총 168시간(7일) 측정되었고 In- line Mixer에 의한 PAHCS를 고정 주입한 방법은 CIP 주기가 총 96시간(4일)이었다. 그 이후에 응집제를 주입하지 않고 운전한 경우 CIP 주기는 총 86시간(3.6일)이었다. CAST Factor=10에서 Factor=7.5로 하향조정하여 운전한 결과 초기 CAST Factor=10보다 CIP 주기가 27시간(1.13일)이 증가된 총 195시간(8.125일)이었다. 따라서 CAST Factor=7.5에서 CAST 운전은 대조군 In-Line Mixer에 의한 고정주입 방법보다 분리막의 파울링 감소에 효과적으로 대응하는 것을 확인하였다. CAST Factor=7.5에서 CAST의 운전은 응집제 주입량 측면에서 평균 PAHCS 주입률 7.2

Table 7. Filtration time required to reach TMP in Control and CAST system

No	Chemical dosing unit in MF	CIP Duration (hr)	PAHCS dose (mg/L)	CAST Factor[1)]
①	CAST + MF	168	8.81±1.3	10
②	In-Line Mixer + MF	96	7.7	-
③	MF (No chemical)	86	-	-
④	CAST + MF	195	7.2±2.1	7.5

[1)] If the value is above the required limit or need to change the target limit under the CAST's controlled factor, the CAST controller recalculates the coagulant dosage to meet the target limit by an FB "CAST Factor" control as described in Fig. 2.

mg/L으로 나타났으며 이는 대조군 In-Line Mixer에 의한 고정주입률 7.7 mg/L과 비교 시 약 6.5% 절감되었고 또한 CAST Factor=10에서 운전한 조건과 비교 시 약 18% 절감된 것이다.

Fig. 7과 Table 7의 결과로부터 CAST에 의한 방법이 기존의 In-Line Mixer와 연동된 고정주입 방법보다 응집제 주입량을 절감하고 CIP 주기가 약 2배 증가되는 것을 알 수 있으며 이는 MF 침지식 분리막의 파울링(fouling)을 저감하는데 효과가 있음을 의미한다. 또한 Fig. 7의 결과를 통해 CAST 시스템의 응집제 주입방법은 앞서 설명한 Table 3과 4의 결과로부터 UV_{254}와 용존성 PO_4-P 등을 효과적으로 감소시킴으로써 파울링(fouling) 유발물질을 사전에 차단하는 효과를 거두어 파울링(fouling)을 억제시키고 플럭스 증대를 가져올 수 있을 것으로 판단된다. 또한 여과 성능의 향상은 수산화알루미늄, $Al(OH)_3$이 생성되어 막 표면에 부착되면서 오염물질이 쌓이게 되는 것을 방지하는 역할로 작용하였기 때문인 것으로 판단된다[21]. 결국 교반이 진행됨에 따라 유기물질을 제거하고 함께 생성된 플록이 커지게 되므로 막의 표면에 다공성이 큰 케익층이 형성되어 투과 플럭스의 향상을 일으킨 것으로 판단된다. 따라서 파울링(fouling) 물질을 사전에 차단해 주는 것이 가장 중요하기 때문에 효과적인 응집제 투입방법과 최적의 주입률 제어가 처리수질에 영향을 주는 것을 확인하였다. 현재 분리막 공정은 경제적으로도 처리공정의 소형화 및 자동화를 이루어, 운전 및 건설비용의 절감 등에 대한 관심이 크다. 특히 분리막의 역세주기 연장과 같은 유지관리의 효율성 향상은 CIP 운전에 필요한 용수, 에너지 소모량 및 약품(Chemical) 사용량이 절감된다는 측면에서 의미가 크다고 볼 수 있다.

4. 결 론

하수처리장의 생물반응조 시료를 이용하여 100 m^3/d Pilot 규모로 응집제 주입방법에 따른 분리막 전처리 효율과 막 성능을 평가한 결과는 다음과 같다.

1. 생물반응조 시료로부터 유동흐름전위(SC)와 이에 상응하는 등전점(0mV)까지 필요한 양이온 응집제 요구량(CD)을 측정한 결과 pH 6.8±0.3 (6.2~7.8)에서 SC(Streaming current)는 -298±28.2 mV (-364 ~ -190 mV)와 CD(Cationic coagulant Demand)는 0.87±0.12 mL(0.68 ~ 1.28 mL)로 나타났다.

2. CAST 시스템으로 초기 CAST Factor를 10 mg/L로 설정하여 실시간 응집제를 주입한 결과 PAHCS의 주입률은 8.81±1.3 mg/L (6.72~12.45 mg/L)로 나타났고 UV_{254}와

PO_4-P의 제거율은 각각 37.8±6%(25~52%)와 71±15%(41~96%)로 나타났다.

3. In-Line Mixer에서 초기에 PAHCS를 7.7 mg/L로 일정하게 주입한 결과 UV_{254}와 PO_4-P의 제거율은 각각 11±3%(17.2~62%)와 52±11%(32.8~75.5%)로 나타났다.

4. 응집제 주입방법에 따른 UV_{254}와 PO_4-P의 처리효과를 비교한 결과 실시간 응집제 주입률 자동제어시스템(CAST)이 In-line Mixer와 연계한 응집제 고정 주입 방법보다 UV_{254}와 용존성 PO_4-P의 제거효율에서 평균 각각 26.7%와 20% 높았다. 하지만 CAST와 In-Line Mixer의 응집반응 조건들이 상이하여 객관적인 비교가 어려움에 따라 향후 동일한 조건으로 응집효과에 대한 평가가 필요할 것으로 판단된다.

5. 응집제 PAHCS를 응집제 주입률 자동제어 시스템(CAST)을 이용하여 주입한 방법은 In-Line Mixer와 연동하여 고정주입한 방법과 응집제를 주입하지 않고 운전한 경우와 비교하여 분리막의 CIP 주기가 2배 증가했고 파울링에 대한 대응능력이 높은 것으로 확인되었다. 특히 CAST Factor를 10에서 7.5로 하향 조정한 경우 PAHCS 주입량이 18% 더 감소하면서 CIP 주기가 1.13일만큼 증가하였다.

6. 따라서 CAST 시스템은 In-Line Mixer와 연동하여 고정주입한 방법과 비교할 경우 최적의 응집제 주입량과 적절한 혼화응집 반응으로 UV_{254}와 PO_4-P를 효과적으로 감소시킴으로서 파울링(fouling) 유발물질을 사전에 차단하여 파울링(fouling)을 감소시킨 것으로 판단된다. 특히 분리막의 역세주기 증가와 같은 유지관리의 효율성 향상 측면에서 CIP에 운전에 필요한 용수, 에너지 소모량과 약품(Chemical) 사용량이 감소될 것으로 판단된다.

사 사

본 논문은 글로벌탑 환경기술개발사업 중 하·폐수고도처리사업(Project No.: GT-13-B-02-001-3)의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

References

[1] Anja, D. (2010), Membrane fouling in membrane bioreactors - Characterization contradictions, cause and cures, *J. Membr. Sci*., 363. pp.1-28.

[2] Choi, J.H., and Kim, H.S. (2008), Influence of Membrane Material and Structure on Fouling of a Submerged Membrane Bioreactor, *J. of Korea Society Environmental Engineering*, 30(1), pp.31-36.

[3] Meng, F., Chae, S.R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.S., and Yang.F. (2009). Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material, *Wat. Res*., 43, pp.1489-1512.

[4] Park, S.H., Hong, J.H., Yu, M.J., and Koo, J.Y. (2010). A study on the fouling characteristics of low-pressure membranes and NOM with coagulation pretreatment, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, 24(2), pp.237-246.

[5] Letterman, R.D., Amirtharajah, A. and O'Melia, C.R. (1999), *Coagulation and Flocculation in Water Quality and Treatment,* 5th edn., McGraw-Hill, New York.

[6] Huang, H, Schwab, K., and Jacangelo, J.G. (2009). Pretreatment for Low Pressure Membranes in Water Treatment: A Review, *Environ. Sci. Technol.*, 43(9), pp.3011-3019.

[7] Wu, G.D., and Lo, S.L. (2010). Effects of data normalization and inherent-factor on decision of optimal coagulant dosage in water treatment by artificial neural network. *Expert Syst Appl*, 37(7), pp.4974-4983.

[8] Bryant, R. (1996). Optimizing coagulation with the Streaming Current Monitor, *J. N. England Water Works Assoc*, 110, pp.268–271.

[9] Dentel, S.K, Thomas, A.V, Kingery, K.M. (1989). Evaluation of the streaming current detector－I. *Use in jar tests*, 23(4), pp.413-421.

[10] Zong D., Zhang X., and Zhang G. (2008), Variation of streaming current along water treatment process. *Environ Sci Technol*, 11, 86-88.

[11] Xia, S., Li, X., Zhang, Q., Xu, B.,and Li, G. (2007). Ultrafiltration of surface water with coagulation pretreatment by streaming current control, *Desalination*, 204(1-3), pp.351–358.

[12] Nam, S.W, Jo, B.I, Kim, M.K, and Zoh. K.D. (2013), Streaming current titration for coagulation of high turbidity water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 419(20), pp.133–139.

[13] Kim, W.K, Sung, Y.K, Yoo, H.S, Kim, J.T. (2015). Optimization of coagulation/ flocculation for phosphorus removal from activated sludge effluent discharge using an online charge analyzing system titrator (CAST), *J. Ind. Eng. Chem,* 21, pp.269-277.

[14] Park, K.Y., Choi, Y.H., Jin, Y.C., Kang, S.K., and Kweon, J.H. (2013). Removal of natural organic matter and trihalomethane formation potential by four different coagulants during coagulation-microfiltration processes, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, 27(1), pp.101-112.

[15] APHA, AWWA and WEF (2005), *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st ed., AHPA Pub., Washington DC.

[16] Nam, S.W, Jo, B.I, Kim, M.K, and Zoh. K.D. (2012), Coagulation Control of High Turbid Water Samples Using a Streaming Current Control System. *J Environ Health Sci,* 38(2) pp.128-135.

[17] St. John, M.R. and Gallagher, T.M. (1992), Evaluation of the Charge State of Papermachine Systems Using the Charge Titration Method," *Proceedings, 1992 Papermakers Conference*, April 5-8, 1992, Nashville, TN, TAPPI PRESS, Atlanta, GA, pp.479-502.

[18] Tucker, B.J., and Good, M.S. (2005), Evaluation and Development of a Prototype Electrokinetic Sonic Amplitude (ESA) System for On-Line Measurement of Charge in Papermaking Process Streams, *National Laboratory Field Work Proposal Final Progress Report*(40114; ED-18-01-00-0), Pacific Northwest National Laboratory Richland, WA 99352, pp.1-21.

[19] Kim, S., and Kang, L.S. (2015), Effect of Coagulation Condition on the Membrane Fouling of Coagulation-UF Process, *Korea Society of Water Science and Technology*, 23(1), pp.45-54.

[20] Lee, B.B., Choo K.H., Chang, D., and Choi, S.J. (2009). Optimizing the coagulant dose to control membrane fouling in combined coagulation/ultrafiltration systems for textile wastewater reclamation. *Chem. Eng. J*, 155(1-2), pp.101-107.

[21] Shin, K.H., Lee, J. M., and Lee, K. (2010).

Residual Aluminum Concentration Change by pH, Settling Time, and Water Temperature after Coagulant Dose, *Korea Society of Water Science and Technology*, 18(2), pp.17-25.