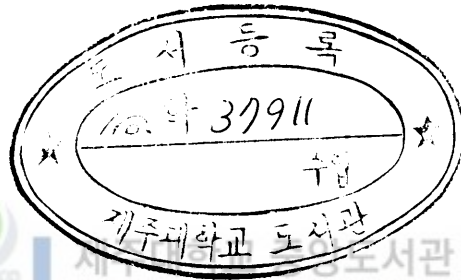


17
E3P.3
7811B

碩士學位論文

막분리 공정을 이용한 분뇨처리장
방류수의 고도처리



濟州大學校 大學院

環境工學科

金 承 建

1998年 12月

막분리 공정을 이용한 분뇨처리장 방류수의 고도처리

指導教授 許 木

金 承 建

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

1998년 12月



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

金承建의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 이 용 두 (印)

委 員 허 목 (印)

委 員 이 호 원 (印)

濟州大學校 大學院

1998년 12月

Advanced Treatment of Effluents
from the Night Soil Treatment
Using Membrane Separation Processes

Seung-Gun Kim

(Supervised by Professor Mock Huh)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1998. 12.

목 차

Summary	1
I. 서론	3
II. 이론	6
1. 분노처리공정	6
2. 막분리 공정	8
3. 농도 분극과 막오염 현상	13
4. 막오염의 제어	17
5. 모듈	19
III. 실험 장치 및 방법	22
1. 역삼투 공정과 나노여과 공정에 의한 고도처리	22
2. 한외여과와 활성탄 흡착의 혼성공정에 의한 고도처리	24
3. SDI 테스트	27
4. 재료 및 분석 방법	29
IV. 결과 및 고찰	30
1. 순수 투과선속	30
2. 나노여과 공정과 역삼투 공정	32
1) 처리효과	32
2) 운전조건에 따른 성능평가	40
3. 한외여과와 흡착의 혼성공정	45
1) 한외여과의 투과선속과 세정효과	45
2) 처리효과	47
3) 혼성공정과 나노여과, 역삼투 공정과의 비교	54
V. 결론	56
VI. 참고문헌	58

Summary

Nanofiltration(NF), reverse osmosis(RO), and hybrid system, which was coupling ultrafiltration with adsorption, were demonstrated to treat effects from the night soil treatment to high quality product.

The product water treated by NF, RO, and hybrid system respectively could be within the reinforced basis of effluent qualities. Especially RO system assured the production of quality water suitable for recycling in the process feed-water supply.

The same night soil, the removal efficiencies of the hybrid system for T-N, COD, and T-P except SS was low compare to these of NF and RO. But it is expected that hybrid system is more economical in the view of installation and operating cost.

The removal efficiencies for COD, T-N, T-P, SS, Cl^- , and turbidity were 71.5%, 53.2%, 96.0%, 100%, 53.6%, and 89.3% by NF, and 95.1%, 96.9%, 99.5%, 100%, 98.8%, and 92.4% by RO, respectively. The removal efficiencies of COD, T-N, T-P, Cl^- and turbidity and the permeate flux were almost constant during 5~6 days.

The removal efficiencies of COD, SS, T-N, T-P, TOC, and turbidity by UF were 13.3%, 100%, 18.5%, 18.0%, 21.3%, and 80.7% by ultrafiltration, and 37.3%, 100%, 35.8%, 37.0%, 81.3%, and 84.9% by hybrid system.

The permeate fluxes of NF and RO membranes under the transmembrane pressure difference of 1.57MPa were $29\text{L}/\text{m}^2/\text{hr} \sim 54\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}$ and $18\text{L}/\text{m}^2/\text{hr} \sim 20\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}$, respectively. The use of pretreatment process increased the permeate flux.

The permeate flux of UF membrane at the transmembrane pressure difference of 0.2MPa was 59.8L/m²/hr at initial operation, and decreased to 26.2L/m²/hr after 7 days. But it was restored to 99% of initial flux by chemical cleaning of organic foulants.

The average value of SDI of the night soil was 4.67.



I. 서론

양이 무한하고 언제든지 마실 수 있는 것이라고 생각되었던 물이 거대한 도시와 다양한 산업이 배출하는 하수나 폐수로 오염되어 가고 있으며, 대량소비가 물 부족사태가 예견되는 지경에 이르고 있다. 10억의 세계 인구가 물 문제에 접해있으며, 또한 우리 나라도 이미 90년대부터 물 부족국가로 분류되고, 오는 2050년에는 물 기근국가로 전락할 위험이 있다.

1994년도 우리 나라의 연간 물 수요량은 299억 ton인데 반해 최대 공급 능력은 322.2억 ton으로서 약 7% 정도의 여유가 있었으나 일부 지역에서는 물 부족 현상이 발생하였다. 앞으로 10년 뒤인 2006년의 최대 수요 예상량은 349.9억 ton으로 추정되고 있으며, 제한 급수 등의 심각한 사회 문제가 야기될 것으로 예상된다(최원석, 1996). 이와 같은 수자원 부족현상을 해결하기 위해 우선 저수지나 댐과 같은 사회 간접자본에 대한 지속적인 투자와 효율적인 관리가 선행되어야 한다. 또한 산업형태에 따라 차별적인 수질 요구와 함께 수자원의 오염문제 역시 산업의 팽창과 국민의식 수준의 향상에 따라 필연적으로 대두되는 것으로, 이를 해결하기 위해서는 새롭고 보다 효과적인 수처리 기술의 개발이 시급한 실정이다.

특히, 제주도의 경우 수자원은 거의 지하수에 의존하고 있고, 인구 증가와 관광 개발 및 생수 시판에 따른 물 수요 증가로 인해 무절제한 지하수 개발이 이루어짐에 따라 수자원 부족 현상이 일어나고 있다. 제주도에서 배출되는 총 오폐수의 발생량은 1996년도 말 현재 약 160,000m³/day로서 이 가운데 약 80%가 생활하수인 것으로 파악되고 있으며, 도내 6개 분뇨위생처리 시설에서는 1일 수거 분뇨 및 정화조 오니 발생량의 70% 정도에 해당하는 약 395.8m³/day가 처리되고 있다(제주도, 1997). 이들 분뇨처리 시설 중 4개소의 총 125m³/day는 액상부식법으로 처리되고 있다.

액상부식법은 기존의 분뇨 및 축산폐수 시설에 사용하고 있는 1차 처리 시설인 호기성 소화 공법의 변법으로 기본적인 원리는 동일한 공법이다. 이 공법은 고농도 유기성 폐수에 적용가능, 완속퇴비의 생산, 무희석, 잉

여 슬러지의 탈수성 양호, 부하변동에 강함, 운전 관리 및 유지 관리비 저렴 등의 장점으로 인해 최근 들어 많이 사용되고 있다. 그러나 분뇨처리 방류수의 수질은 액상부식법의 도입으로 다소 개선되었으나, 1999년 1월 1일부터 수질환경 보전법에 의해 시행될 예정인 분뇨처리 방류수 수질기준 (총질소: 60mg/ℓ이하, 총인 : 6mg/ℓ이하, 생물화학적산소요구량 : 30mg/ℓ이하, 화학적산소요구량 : 50mg/ℓ이하, 부유물질 : 30mg/ℓ이하)과는 다소 차이가 있으며, 특히 수용하천이 발달하지 않은 제주도의 지형적인 특성에 의해 분뇨처리 방류수가 제주도의 유일한 상수원인 지하수로 침투되고 있는 현실적 문제점을 가지고 있어, 방류수의 고도처리가 이루어져야 한다.

압력차를 추진력으로 하는 막분리 공정 중 역삼투(reverse osmosis, RO) 공정은 일반적으로 10Å이내의 세공크기를 갖는 반투막을 사용하여 10~60atm의 조작 압력하에서 주로 수중의 염을 포함한 이온이나 저분자물질을 분리하는 방법이다. 역삼투 공정은 일반적인 폐수처리 공정으로는 제거하기 어려운 폐수 중의 무기 및 유기 성분의 제거가 가능하여 적용범위가 점차 확대되고 있으며, 식품, 화학, 섬유 등의 폐수처리 뿐만 아니라 하수 및 매립장 침출수에 이용도 시도되고 있다. 나노여과(nanofiltration, NF) 공정은 저압에서도 높은 투과선속을 얻기 위해 최근에 개발되기 시작한 공정으로서 분리 기구는 역삼투와 같다. 나노여과는 역삼투와 한외여과의 중간 처리범위인 수백에서 수천의 분자량을 갖는 물질에 주로 적용되며, 앞으로 이 공정의 응용분야는 급속히 확대될 전망이다. 한외여과(ultrafiltration, UF)는 주 처리대상 물질이 고분자 물질이므로 역삼투와 나노여과와는 달리 용액의 삼투압이 거의 무시할 수 있어 상대적으로 낮은 압력에서 운전이 가능하고, 한외여과막이 갖고 있는 큰 세공으로 인해 투과선속이 상대적으로 크다. 따라서 한외여과 공정은 역삼투와 나노여과 공정에 비해 운전비와 초기 투자비가 적어 하수처리장 방류수의 재활용, 전착도료의 회수 등 다양한 응용이 기대되고 있다. 그러나 한외여과를 단일 공정만으로 폐수를 처리할 때, 폐수 중에 존재하는 대부분의 저분자 물질은 막에 의해 배제되지 않고, 막의 세공을 통해 투과되는 문제점을 갖고

있다. 따라서 최근에는 한외여과에 의해 배제되지 않은 폐수 중의 저분자 물질의 처리를 위하여 한외여과(또는 정밀여과)와 흡착 또는 이온교환 공정을 조합한 소위 혼성공정(hybrid process)에 대한 관심이 고조되고 있으며, 이에 대한 매우 기초적인 연구가 진행되고 있다(Lee 등, 1997).

따라서 본 연구에서는 분뇨처리 방류수를 재활용하기 위한 고도처리 시스템 개발 연구의 일환으로서 액상부식법을 적용한 분뇨처리 방류수를 처리 대상으로 하여 나노여과 공정, 역삼투 공정 및 한외여과와 활성탄 흡착의 혼성공정의 운전조건에 따라 처리효율과 최적의 고도처리 시스템 개발의 기초 연구를 수행하였다.



II. 이 론

1. 분뇨처리공정

분뇨처리공정으로는 일반적으로 장기폭기법, 접촉산화법, 살수여상법, 표준활성슬러지법, 회전원판법, 및 액상부식법 등이 있으며, 액상부식법이 최근에 분뇨처리장에서 가장 많이 이용되고 있다.

액상부식법은 원수에 함유된 고농도의 유기물을 호기성 미생물을 이용하여 산화 분해시키며 그 과정에서 발생된 슬러지를 화학적 응집을 하여 탈수 처리하는 공법으로서 기존의 처리시설과 달리 2차 생물학적 처리를 하지 않고 탈수액을 중화, 여과 후 방류하는 공정으로 구성되어 있다(Fig. 1). 액상 부식조내에서의 정화작용은 조 내에 이미 조성된 부식액중의 BOD 산화균에 의해 투입분뇨의 유기물이 미생물의 영양원으로 섭취되고 그 일부가 생화학적으로 산화되어 CO_2 와 H_2O 로 분해되는 과정(산화과정)과 이때 얻어지는 에너지를 이용하여, 미생물이 증식되는 과정(동화과정)으로 이루어진다. 한편 미생물의 동화과정에서의 대사산물도 관여하여 가용성 유기물의 흡착, 중합, 축합 등의 복잡한 과정을 거쳐 분자의 거대화가 이루어져 일부 가용성 유기물의 고형화로 인한 정화작용도 이루어진다.

그러나 액상부식법은 2차 생물학적 처리시설이 없기 때문에 액상부식조의 운전조건(유기물 부하, DO 조절 등)이 부적절하였을 때 용존성 유기물의 처리효율이 급격히 저하되며, 액상부식법에서는 슬러지의 반송이 없기 때문에 액상부식조내의 최적 MLSS농도(약 20,000mg/L)의 유지에의 문제가 있으며, 또한 응집 과정에서 $FeCl_3$ 같은 무기 응집제에 의해 pH를 4~4.5로 유지시키기 위하여 과량의 약품이 소요되며 이를 다시 중화를 시키기 위한 약품이 과량으로 소요되는 문제가 있으며, 흡착 공정 역시 액상부식조의 효율이 저하될 경우 용존성 유기물의 농도가 높아 흡착탑의 수명이 급속히 떨어져 흡착제의 수명이 단축될 수 있다는 공정상, 운전상의 각종 문제점이 발생될 수 있음도 지적되고 있다.

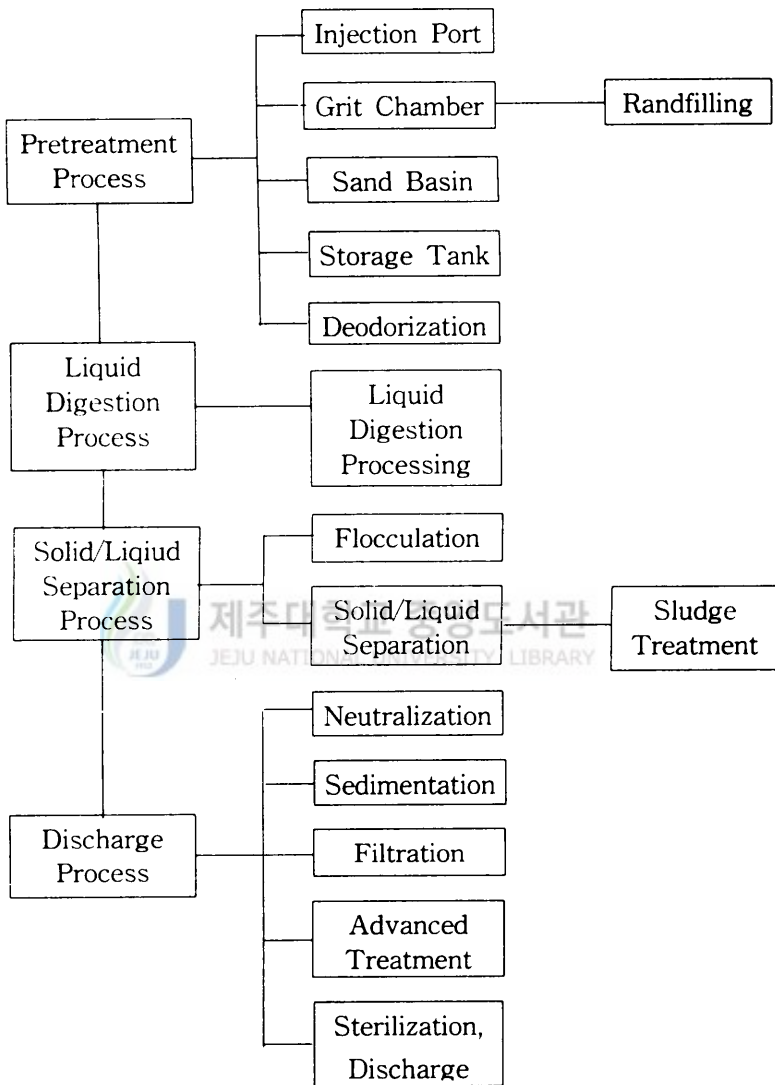


Fig. 1. Flow sheet of liquid digestion method.

2. 막분리 공정

막은 물리화학적 성질에 의해 물질 및 에너지의 교환속도를 좌우하고 두 개의 삼차원 균일상을 분리하는 제 3의 상으로서 정의되며, 막을 이용한 분리공정 중 압력차를 추진력으로 하는 분리기법은 Table 1과 같이 사용되는 다공성 막의 세공 크기에 따라 정밀여과, 한외여과, 나노여과, 역삼투로 구분된다(Prabhakar 등, 1996).

정밀여과는 2atm이하의 조작 압력하에서 500Å이상의 세공크기를 갖는 다공성 막을 사용하여, 주로 콜로이드 입자, 효모, 곰팡이 등의 분리에 이용된다. 이 막의 분리효과는 근본적으로 막의 공경과 분리 대상물질의 크기에 의하여 좌우된다. 정밀 여과의 가장 큰 문제는 막 표면에서의 콜로이드 물질의 퇴적현상에 의해 세공을 막음으로써 정밀여과의 효과를 상대적으로 저하시키는 데, 이는 막을 교체하거나 재생시켜 원상으로 회복시킬 수 있다(Cakl, 1995 ; Chang, 1995).

한외여과는 10atm 이하의 조작압력 하에서 10Å~500Å 정도의 세공크기를 갖는 다공성 막을 사용하여 분자량 300~300,000 정도의 중분자 및 고분자 물질의 분리에 이용되고 있다. 역삼투법과 정밀여과법의 중간으로 미세공 입구에서 입체장애(steric hindrance)와 세공 내에서 용질과 세공 벽간의 마찰저항에 의하여 분리효과가 나타난다. 한외여과 공정이 적용되고 있는 분야는 공장폐수, 오일 에멀전 폐수 등 여러 분야에서 응용되고 있다(Yeh, 1993 ; 양현수, 1996).

나노여과는 역삼투와 한외여과의 처리범위의 중간범위인 분자량이 수백에서 수천인 물질을 처리하는 공정으로서 분리기구는 역삼투와 같다. 나노여과는 저압에서 높은 투과선속을 얻을 수 있어 이에 대한 폭넓은 연구가 진행되고 있다(Tsuru, 1994 ; Wang, 1995).

역삼투는 10atm 이상의 조작 압력하에서 10Å내외의 세공크기를 갖는 다공성 막을 사용하여 수중의 염 등 주로 저분자 물질을 분리하는 방법이다. 삼투(osmosis) 현상이란 반투막을 사이에 두고 저농도 용액의 용매가 고농

Table 1. Separation molecules, mechanism and major applications for MF, UF and RO

Microfiltration (MF)	Membrane Structure and Pore Size	Symmetric Structure (not always) / $\geq 500\text{A}$
	Applied Pressure	2 atm
	Separation Principles	Sieving
	Major Applications in Environmental Problem	<ul style="list-style-type: none"> · Heavy Metal(Pb, Zn, Ni, Cr, etc.) Hydroxides Cleanup of Ground Water · Manure Cleanup in the Agricultural Industry(in Combination with RO) · Removal of Lignine Compounds in the Paper and Pulp Industry (with RO) · Heavy Metal Removal from Laundry Waters in the Plating Industry (with RO) · Treatment of Phenol Containing Wastewater in Combination with a Biomass Reactor · Oil-Water Separations of Cutting or Grinding Fluids
Ultrafiltration (UF)	Membrane Structure and Pore Size	Asymmetric Structure / $10\text{A}-500\text{A}$
	Applied Pressure	2-10 atm
	Separation Principles	Sieving
	Major Applications in Environmental Problem	<ul style="list-style-type: none"> · Automotive Industry, Electrophoretic Paint Recycling · Latex Recovery · PVA, Dyestuff and Sizing Agents Recovery in the Textile Industry · Oil-Water Separations of Grinding and Lubricating Water
Reverse Osmosis (RO)	Membrane Structure and Pore Size	Asymmetric Structure/ $\leq 10\text{A}$
	Applied Pressure	10-60 atm
	Separation Principles	Differences in Solubility and Diffusivity
	Major Applications in Environmental Problem	<ul style="list-style-type: none"> · Concentration of Laundry and Cleaning Waters · Pulp and Paper Industry, White and Black Liquor · Plating Industry, Recovery of Polyvalent Metal Ions, Purification of Plating Baths · Sewage Treatment, Percolation and Seepage Water · Wastewater from Agricultural and Industrial Effluents

도의 용액으로 이동하는 현상으로 막 양측 용매의 화학 포텐셜이 같아지게 되면, 용매의 이동은 정지되고 수두차 만큼의 삼투압차가 발생한다. 이때 고농도 용액 측에 삼투압차 이상의 압력을 가하게 되면 삼투현상과는 반대로 고농도 용액 측의 용매가 저농도의 용액 측으로 역류하는데 이를 역삼투(reverse osmosis) 현상이라 한다(Fig. 2). 역삼투막은 용존염을 분리 제거할 뿐만 아니라 분자량이 적은 유기물 및 aromatic hydrocarbon 등의 분리에도 그 이용 가능성이 높다(Xu, 1996).

이와 같은 분리막을 사용한 수처리 공정은 에너지 절약형으로서 장치 및 조작이 간단하고 특정 물질을 단시간 내에 효율적으로 분리시킬 수 있는 장점이 있어 Table 1과 같은 여러 폐수 처리 공정에 이용이 시도되고 있으며, 분리막을 이용한 수처리 공정의 장단점을 다른 방법과 비교하여 Table 2 에 나타내었다.



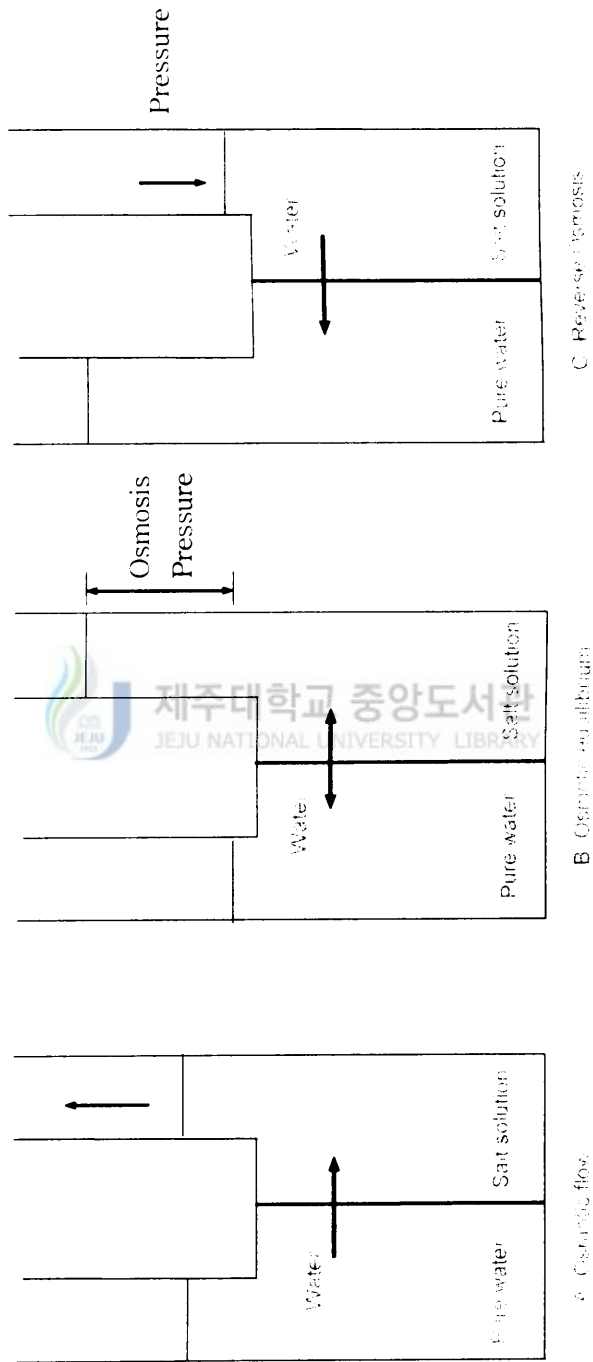


Fig. 2. Diagram of osmosis and reverse osmosis phenomena.

Table 2. Comparisons of waste water treatment process

Item	Treatment Method		Biological Treatment	Coagulation etc.	Membrane Separation
Removal Effect	BOD	high	high	low	high
	SS	medium	medium	high	very high
	Color	low	low	medium	high
	Odor	medium	medium	medium	high
	Chloride Ion	low	low	difficult	high
Operation	Load Change	possible	possible	possible	possible
	Long Shutdown	a little	a little	possible	possible
	Continuous Operation	stable	stable	stable	stable
	Maintenance	easy	easy	la little difficult	easy
Equipment	Required Area	large	large	medium	small
	Odor	poor	poor	no	no
	Appearance	good	good	good	excellent
Sludge Treatment	Sludge Type	organic sludge	organic sludge	inorganic sludge	no production
	Dewatering Dewatered Cake Moisture	good 80-85%	good 80-85%	good 80-85%	- -
Cost	Initial Cost	1	1	1-1.5	1.2-2.0
	Operating Cost	1	1	1.5	1.5
Other	Removal of pathogeny	impossible	impossible	impossible	excellent

3. 농도 분극과 막오염 현상

막분리에 있어 투과선속(permeate flux)이 감소하는 원인은 농도분극(concentration polarization)과 막오염(fouling)이다 (Pradanos 등, 1993). Fig. 3과 같이 막에 의해 용질이 배제되면 용질이 막표면에 쌓이게 되면 물질전달을 방해하는 이른바 농도분극 현상이 생기고, 용액 중의 현탁물질 또는 흡착물질 등이 막에 침적되어 미세공(pore)을 차단시키거나 저분자 유기 물질이 유로를 밀폐시켜 버리는 현상이 일어난다. 이러한 현상을 막오염이라 한다. 이러한 막오염에 영향을 미치는 가장 중요한 성질은 용질의 용해도이다(Yeh 등, 1993). 용해도에 영향을 주는 인자로는 용액의 농도, 온도, pH 및 이온세기이다. 또한 막오염은 오염물질과 막 사이의 물리화학적 상호작용에 의해서도 일어난다(Sedath 등, 1993).

나노여과, 한외여과 및 역삼투와 같이 압력차를 추진력으로 하는 막분리 공정에서 농도분극과 막오염이 형성되었을 때, 투과선속, J_v 는 식 (1)과 같이 나타낼 수 있으며, 여기서 막오염에 의한 저항, R_f 는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{cp} + R_f)} \quad (1)$$

$$R_f = R_p + R_a + R_c + R_s + R_g \quad (2)$$

여기서, ΔP : 막 양단의 압력차

μ : 용액의 점도

R_m : 막자체의 순수 저항

R_{cp} : 농도 분극 저항

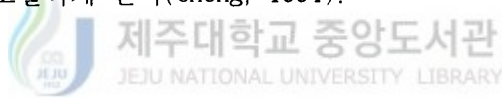
R_p : 세공막힘에 의한 저항

R_a : 흡착층에 의한 저항

- R_c : cake에 의한 저항
- R_s : scale에 의한 저항
- R_g : gel 층에 의한 저항

Fig. 4는 투과선속과 여러 가지 작동인자들 사이의 관계를 나타내는 것으로 여러 가지 저항이 관여하는 것을 알 수 있다(노용우, 1989). 일정 유량하에서 압력차를 저압에서 고압으로 변화시키면서 투과선속을 측정하면 일정한 값까지는 직선적으로 증가하지만, 어느 압력이상에서는 더 이상 압력을 증가하여도 투과선속은 증가하지 않는다.

특히 막과의 물리화학적 결합력이 강한 용액이 조작 압력을 증가시키면 농도분극이 더욱 심화되어 막투과량의 감소가 급격히 일어나고, 막표면의 용질 침지나 고형화에 의한 막오염이 초래되어 조작 압력을 증가 시켜도 더 이상 막투과량이 증가하지 않는 한계 투과량(limiting permeate flux) 상태에 도달하게 된다(Cheng, 1994).



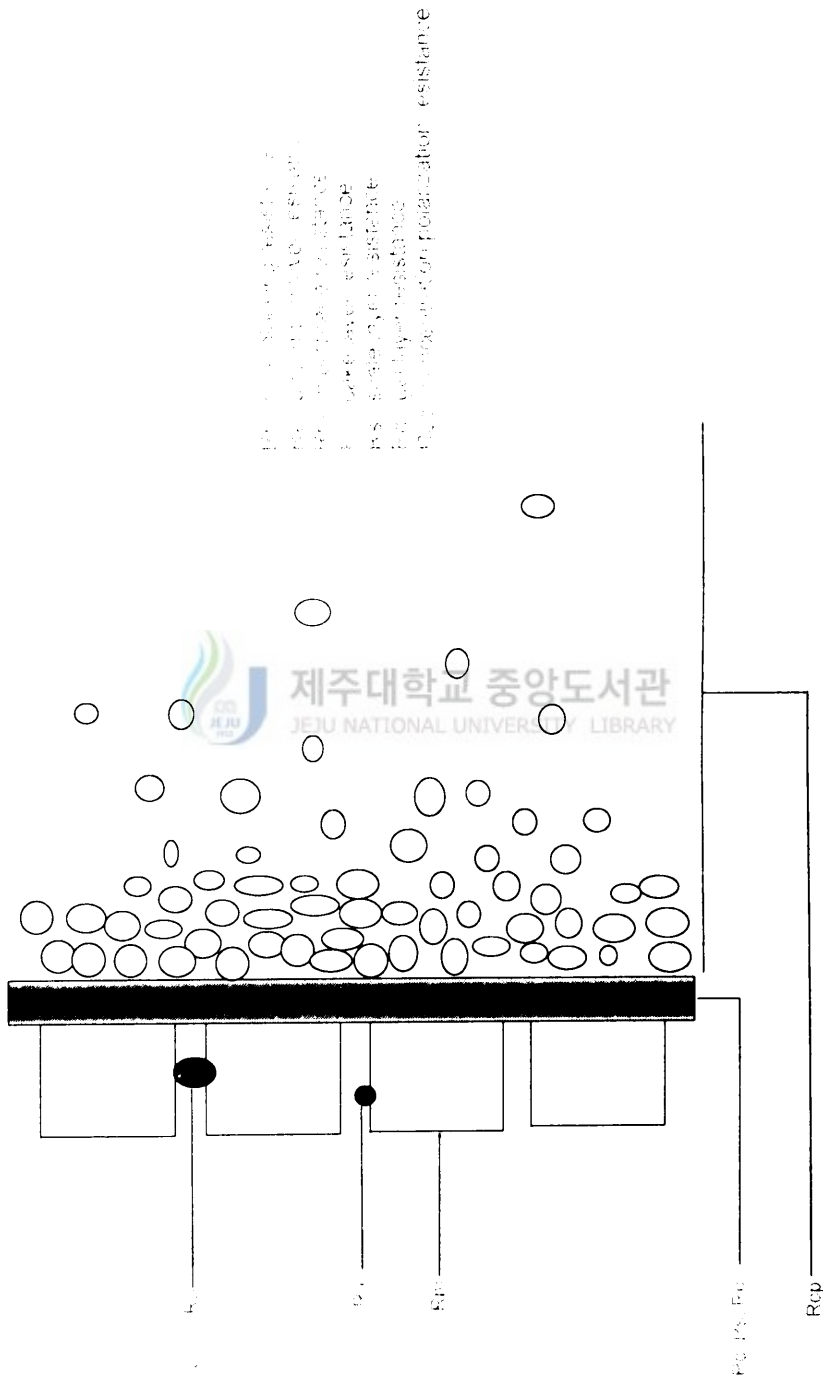


Fig. 3. Various types of resistance of mass transfer.



Fig. 4. Generalized correlations between operating parameters and flux.

4. 막오염의 제어

막오염은 투과선속을 감소시키고 막의 수명을 단축시킨다. 분리 물질과 막 간의 상호작용, 분리물질의 침적, 흡착, 세공 막힘 등으로 나타나는 막오염은 유발 요인이 다양하고 복잡하여, 처리 대상 물질의 특성에 따라 적절한 제어 방법을 선정하여야 한다.

일반적인 막오염 제어 방법은 다음과 같다.

1) 전처리

원액이 막모듈 내로 들어가지 전에 막오염 물질을 미리 제거하는 방법으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, FeCl_3 및 고분자 응집제 등을 이용한 응집 침전, pH 조정, 열처리, 염소화, 활성탄 등에 의한 흡착, 모래 및 규조토 여과 등이 사용될 수 있으며, 막오염 물질의 종류에 따라 적절한 제어 방법을 선정한다.

2) 막의 성질

막의 물질화학적 성질을 변화시켜 막오염을 제어할 수 있다. 정밀여과 또는 한외여과용 막과 같은 다공성 막(porous membrane)은 역삼투용 및 투과 증발용 막보다 막오염이 보다 심각하게 일어나며, 세공 크기 분포가 좁은 막을 사용할수록 막오염을 보다 더 줄일 수 있다. 일반적으로 수처리 공정에서는 소수성막(hydrophobic membrane)보다는 친수성막(hydrophilic membrane)을 사용하는 것이 유리하며(윤성훈 등, 1995), 전하를 띤 콜로이드성 물질의 분리에는 전하막의 사용이 막오염 제어에 도움을 줄 수 있다.

3) 막모듈 및 조업시간

막오염은 막 표면 위에 형성된 농도분극을 감소시킴으로써 줄일 수 있는데, 공급 원액을 높은 유속으로 모듈 내로 보내주어 물질전달 계수를 크게 하거나 낮은 초기 플럭스(flux)를 갖는 막을 사용하면 농도분극을 감소시킬 수 있다. 또한 모듈의 치수나 형태를 적절히 디자인함으로써 효과를 얻

을 수 있다.

4) 세척

시스템의 운전이 끝난 후나 운전 중에 막표면 및 세공 내에 형성된 오염물질을 수력학적, 기계적 또는 화학적으로 세척하는 방법이다(Mulder, 1991). 앞에서 언급된 막오염 제어 방법과 병행하여 사용될 수 있다.

(1) 수력학적 세척

수력학적 방법에 의해 오염물질을 세척하는 방법으로는 역류세척법, 역방향 압력 맥동법, 맥동류 흐름법 등이 제시되어 있다.

(2) 기계적 세척

Oversized sponge ball을 이용하여 막 표면 위에 형성된 오염물질을 세척하는 방법이다. 이 방법은 나관형 모듈이나 실관형 모듈에는 적용될 수 없고, 관상형 모듈에만 적용이 가능하다.

(3) 화학적 세척

강산, 약산, 알칼리, 세제, 착화제 및 세균처리제 등과 같은 화학약품을 단독으로 또는 배합하여 사용된다. 이 방법에서는 화학약품에 대한 막의 내구성뿐만 아니라 약품의 농도 및 세척시간이 매우 중요하다.

5. 모듈(module)

역삼투막의 두께는 보통 수십 μm 정도로 매우 얇으므로, 이 막만으로는 역삼투 공정에 적용되는 고압에서는 견딜 수 없다. 따라서 분리 공정에 막을 이용할 수 있도록 장치화할 필요가 있으며 이렇게 막을 삽입하여 장치화한 설비를 모듈(module)이라 한다. 분리막 공정에 사용되고 있는 모듈은 판틀형(plate-and-frame type), 관형(tubular type), 나권형 (spiral wound type), 및 중공사형(hollow fine fiber type)등의 4가지 형태가 있으며, Table 3에 각 모듈의 특성을 비교하여 나타내었다(Bhattacharyya 등). 이들 4가지 형태의 모듈 중 나권형과 중공사형 모듈이 단위 부피당 막 면적이 넓어 경제성 면에서 우수하므로 담수화 플랜트 등의 실제 공정에 주로 사용되고 있다.

나권형 모듈은 평판형 모듈이 지니는 장점을 유지하면서 평판형의 큰 단점인 단위부피당 분리막 면적을 크게 향상시킨 것으로 가장 널리 사용되는 형태이다. 이 모듈은 sheet 형태로 제작된 막 사이에 투과수가 흐를 수 있는 다공성 물질을 삽입하여 가장자리를 접착시키고 공급수가 흐르는 spacer와 함께 중심 파이프에 말아서 실린더 형태의 element로 만든 것으로서 막과 막 사이에 있는 spacer로 공급수가 흐르며, spacer에 의해 난류가 촉진되어 농도 분극이 적고 막면의 유속을 균일하게 유지할 수 있는 구조이다. 나권형 모듈은 2~6개의 element를 원통형의 압력 용기 내에 조립하여 사용하며 단위 부피당 막 면적이 크고 모듈내의 오염이 비교적 적게 일어나기 때문에 1966년에 상업화가 된 이후 담수화 공정과 폐수 처리공정에 폭넓게 사용되고 있다.

중공사형 모듈은 막을 모세관 형태로 제작한 다음 이것을 수십만 개까지 묶어 압력용기 내에 넣어 조립한 것으로서, 가압된 공급수가 feed tube를 통하여 모세관 외부로 유입되면, 막을 투과한 투과수는 내부 기공으로 들어가 한 곳으로 모아지고 농축수는 fiber bundle 외부와 shell 내부에 있는 공간을 통하여 외부로 흐르게 된다. 이 모듈의 특징은 단위 면적당 막

면적 비율이 다른 모듈에 비해 가장 크기 때문에 compact한 장치를 만들 수 있는 장점은 있으나, 막오염이 비교적 일어나기 쉽기 때문에 수처리 분야에 적용할 경우 원수 중에 함유되어 있는 부유물을 제거해 주는 전처리 과정이 복잡하게 되는 단점을 갖고 있다.

관형 모듈은 다공성 지지관의 외면 또는 내면에 막을 설치한 후 파이프 내에 관 형태의 막을 장착한 구조를 가지며, 회수율을 높이기 위하여 몇 개의 모듈을 직렬로 연결하여 운전하는 것이 일반적이다. 관의 직경이 10mm 정도로 크기 때문에 공급수가 흐를 수 있는 유로가 넓고 과도한 압력 손실이 없는 상태에서 난류를 촉진하므로 막 오염이 적고 세정이 용이한 장점이 있다. 그러나 이 모듈은 관내부로 상대적으로 많은 유량이 흐르므로 에너지 비용이 많이 소요되고 단위 부피당의 막면적이 작기 때문에 투자비가 많이 드는 단점이 있으며, 주로 수처리보다는 낙농업 등의 식품산업에 사용되고 있다.

판틀형 모듈은 제작이 비교적 용이하므로 분리막 산업의 초기부터 이용한 형태이다. 지지판 양면에 sheet 형태의 막을 부착하여 spacer와 교대로 쌓아 놓은 것으로, 비교적 간단한 구조로 되어 있어 유지 보수가 용이하다. 그러나 단위 부피당 막 면적이 작기 때문에 모듈 비용이 많이 드는 단점이 있으며, 소규모 음용수 제조용이나 막 오염이 예상되는 폐수 등의 처리에 주로 사용되고 있다.

Table 3. General characteristics of membrane module

Characteristics	Module Type			
	Spiral Wound	Hollow Fiber	Tubular	Plate & Frame
Membrane Area per Vol. (m^2/m^3)	800	6,000	70	500
Membrane Fouling Potential	Moderate	High	Low	Moderate
Ease of Cleaning Typical Required	Poor to good	Poor	Excellent	Good
Pretreatment	Coagulation Filtration	Coagulation Filtration	Strainer	Filtration
Space Requirement	Low	Very low	High	High
Relative Expense	Low	Low	High	High

III. 실험 장치 및 방법

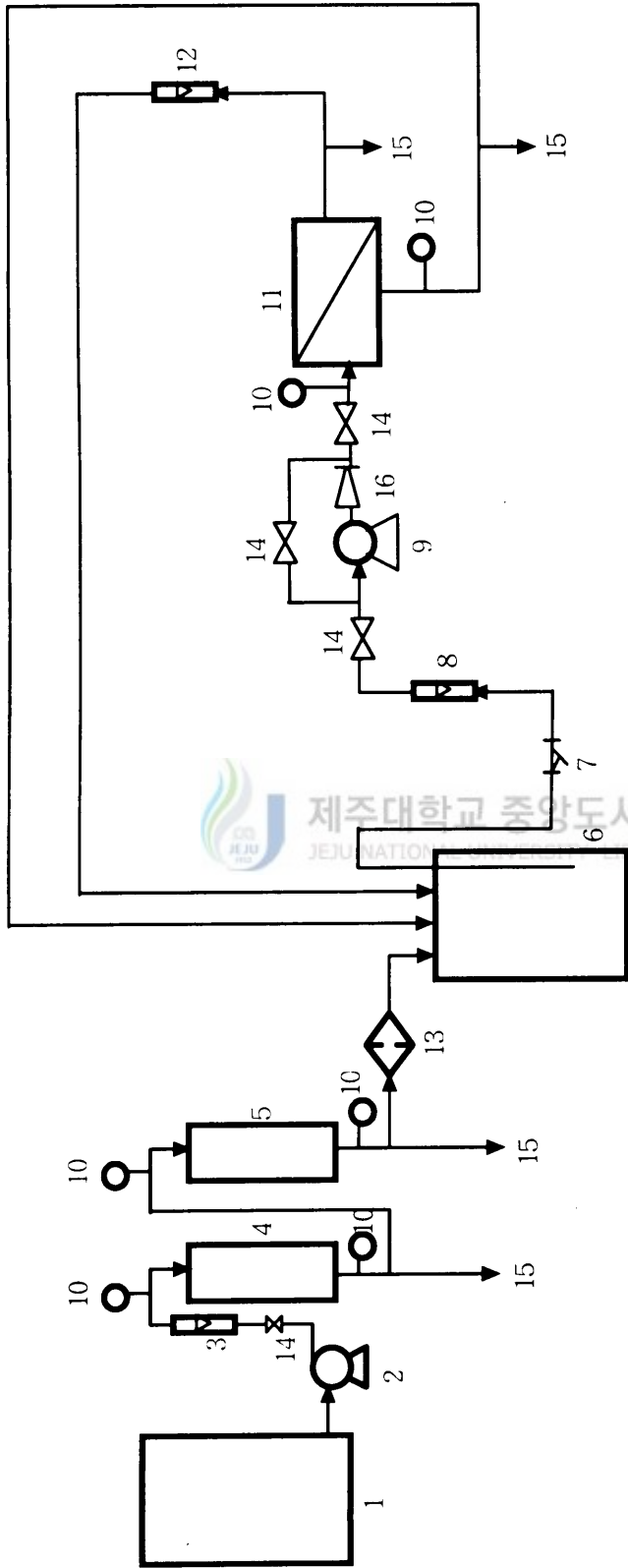
1. 역삼투 공정과 나노여과 공정에 의한 고도처리

역삼투 공정과 나노여과 공정에 의한 분뇨처리 방류수의 처리를 위하여 사용한 실험장치를 Fig. 5에 나타내었으며, 장치는 크게 전처리 공정과 막 분리 공정의 2 단계로 구성하였다.

전처리 공정은 처리하고자 하는 대상폐수의 특성 및 경제적 여건에 따라 다양한 방법이 있으나, 본 연구에서 채택한 전처리 공정은 막의 성능을 저하시킬 수 있는 폐수 중의 부유물질, 유기 및 무기 물질 등에 의한 막의 오염을 최소화하기 위하여 multi-media filter 및 activated carbon filter로 구성되어 있다. 여기에 사용된 multi-media filter는 anthracite (0.42mm x 0.8mm x 40cmH), 모래(0.6mm x 1.8mm x 20cmH, 0.8mm x 1.7mm x 10cmH, 1.7mm x 3.3mm x 10cmH)와 자갈(13mm x 25mm x 15cmH, 25mm x 38mm x 10cmH) 층으로 구성되어 있다. 전처리 공정에 처리 유량은 3L/min으로 고정하여 실시하였다.

제 2 단계는 막에 의한 처리 공정이다. 막에서의 처리 효율과 투과수량을 구하기 위하여 원수, 투과수 및 농축수의 유량을 측정할 수 있는 유량계와 sampling tap를 설치하였다. 막 모듈을 통과한 투과수와 농축수는 샘플링을 하는 것을 제외하고는 모두 2차 저장조로 환류시켜서 일정한 농도를 유지하였다. 나노여과 및 역삼투 모듈의 압력차와 유량은 두 모듈의 제거효율을 비교하기 위하여 각각 1.57MPa(16Kg_f/cm²) 및 7L/min으로 고정하여 실시하였으며, 실험은 상온(23±2℃)에서 실시하였다.

본 연구에 사용된 역삼투막은 polyamide 복합막인 FT30 membrane (Film Tech사, BW-2514 module)로서 제조회사에서 제시된 이 막모듈의 유효 막면적은 0.78m²이다. 나노여과막은 TRISEP사의 TS14TM으로 유효 막면적은 역삼투막과 동일하며, 사용된 막모듈은 모두 나권형 모듈이다.



- 1. Feed Storage Tank
- 2. Feed Pump
- 3. Flow Meter
- 4. Multi-media Filter
- 5. Activated Carbon Filter
- 6. Storage Tank
- 7. Strainer
- 8. Flow Meter
- 9. High Pressure Pump
- 10. Pressure Gauge
- 11. Membrane Module
- 12. Permeate Flow Meter
- 13. Prefilter
- 14. Valve
- 15. Sampling Tap
- 16. Check Valve

Fig. 5. Schematic diagram of NF(RO) system.

2. 한외여과와 활성탄 흡착의 혼성공정에 의한 고도처리

한외여과와 활성탄 흡착으로 구성된 혼성공정에 의한 고도처리 실험장치는 Fig. 6과 같으며, 크게 2단계로 구성하였다.

제 1 단계는 한외여과막에 의한 처리 공정이다. 원수는 feed 탱크에서 원심 펌프에 의해서 막모듈로 이동시키며, 농축수는 다시 feed 탱크로 순환된다. 원수의 부유물질을 제거하기 위한 전처리 공정은 한외여과 막의 오염을 방지하기 위하여 5 μ m의 기공을 갖고 있는 cartridge micro-filter 를 사용하였다. 투과수는 저장조에 저장된 후, 제 2단계 처리 공정인 활성탄 흡착탑으로 일정한 유속으로 이동되고, 나머지는 feed 탱크로 다시 재순환된다. 한외여과 모듈에서의 압력차와 유량은 각각 0.2MPa(2.0Kgf/cm²) 및 4.6L/min으로 고정하여 운전하였다. 본 연구에 사용된 막은 polysulfone 재질의 분획분자량 50,000인 한외여과막(TriSep Co, U. S. A)이며, 막모듈은 나선형(spiral wound type)으로서 제조회사에서 제시된 막의 유효 막면적은 0.78m²이다.

제 2 단계는 활성탄에 의한 흡착처리 공정이다. 막을 통과한 용액은 저장조에서 자유낙하에 의해서 일정한 유속으로 활성탄 흡착탑에 공급되고, 흡착탑을 통과한 처리수는 계 밖으로 연속적으로 배출하였다. 활성탄 흡착탑은 아크릴 재질의 원통관을 이용하여 내부 원통은 내경 4cm, 두께 4mm, 높이 80cm를, 외부 원통은 외경 10cm, 두께 4mm, 높이 80cm로 이루어진 이중관의 형태를 취해서 일정한 온도를 유지할 수 있도록 하였다. 본 실험에 사용된 활성탄은 입상 활성탄으로서 14x30 mesh의 활성탄(BLW, 동양탄소산업)을 다시 표준 체를 사용하여 14x30 mesh의 일정한 크기의 것만을 취한 후, 이를 건조하여 사용하였다.

원수는 6시간마다 보충을 하였고, 본 실험은 상온(25 \pm 1 $^{\circ}$ C)에서 실시하였으며, 또한 막투과수는 저장조에서 흡착탑으로 50mL/min의 속도를 일정하게 공급하였다.

막분리 장치에는 적절한 재질의 막을 선택하여 최적의 운전 조건으로 운

전하여도 장시간 사용하게 되면 오염물의 부착에 의해 투과율이 저하될 수
가 있다. 따라서 이러한 경우에는 막세정에 의해 그 오염물을 제거할 필요
가 있다. 세정방법은 투과율의 감소정도, 오염상태, 원액중의 오염물질,
모듈의 형태 등을 고려하여 선택하여야 한다.

본 연구에서는 분뇨처리장 방류수 중에 존재하는 오염물질, 투과율의
감소 정도 및 모듈의 형태 등을 고려하여 유기물 세정제(Posung Plant
Co., FCS-201, Korea)에 의한 화학적 세정을 하였으며, 그 절차는 다음과
같다. 1) 총 보유수량에 대하여 2vol%가 되도록 세정조 내에 주입한다. 이
때, 세정액의 온도를 35℃로 유지시킨다. 2) 세정액을 30분 동안 순환시
킨 후, 13시간동안 정치시킨다. 3) 다시 30분 동안 재순환 시킨 후, 초순
수를 사용하여 충분히 수세한다. 4) 초순수에 대한 투과선속을 측정하여
막오염 물질의 세정 여부를 파악한다.



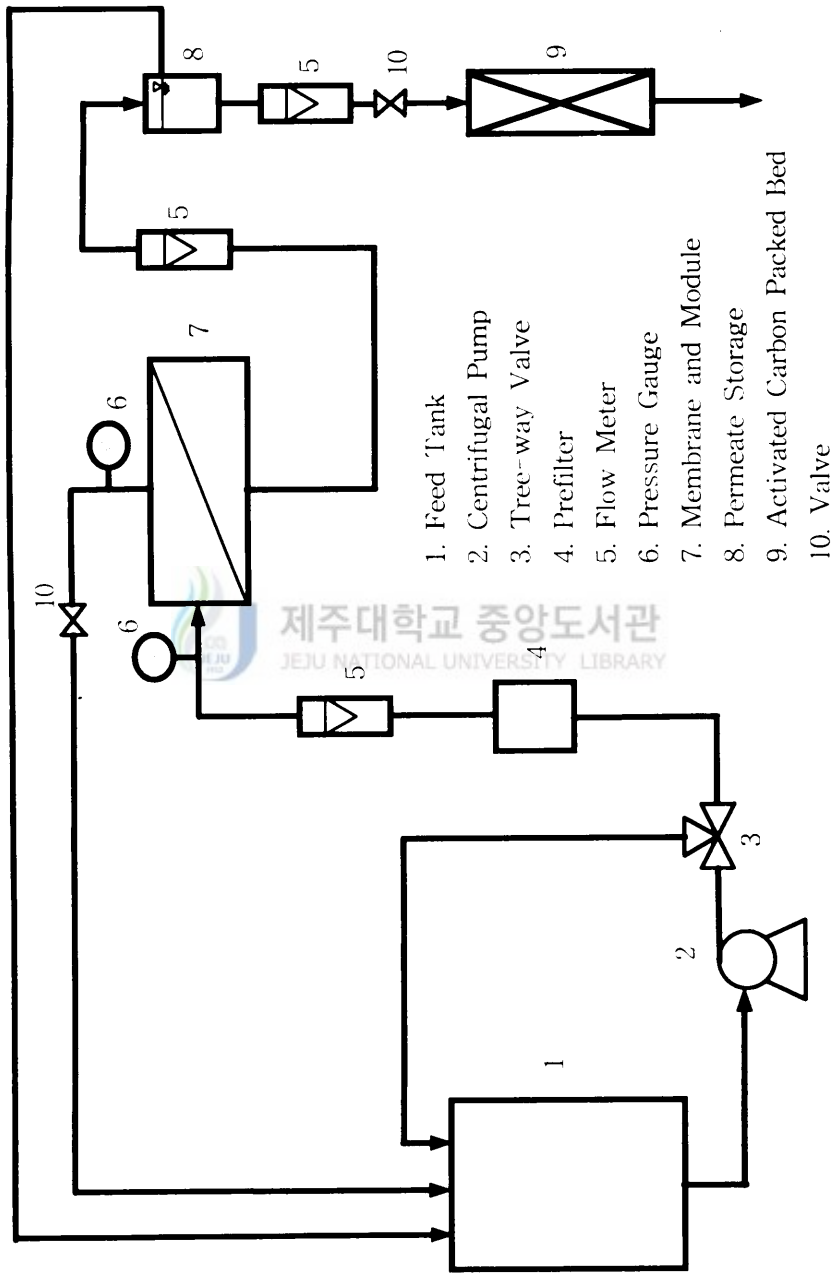


Fig. 6. Schematic diagram of ultrafiltration and adsorption system.

3. SDI 테스트

콜로이드성 물질은 0.5~1 μ m의 크기를 갖는 입자로 각 입자마다 음전하를 띠고 있어 서로 응집하지 않고 안정된 상태로 용액 중에 부유하여 존재하지만, 모듈 내에 유입되어 농축된 이온들과 접촉하게 되면 각 입자의 전하층에 영향을 주어 서로 응집이 일어나 막오염을 일으키게 된다. 따라서 콜로이드 농도가 높은 용액은 전처리 과정에서 무기응집제나 고분자 전해질 등의 응집제를 넣어서 콜로이드를 일정 크기 이상으로 응집시킨 다음, 침전조나 다층 여과기 등을 통과시켜 응집된 입자를 제거해 주어야 한다.

콜로이드에 의한 막의 오염 가능성을 예측하는 방법으로는 탁도와 silt density index (SDI)값을 측정하는 방법이 있는데, 이 중 SDI 값이 막이 오염을 예측하는 지수로 보편화되어 있으며, ASTM D4189에 측정방법이 표준화되어 있다. 즉, SDI는 0.45 μ m의 세공크기를 갖는 membrane filter에 시험수를 206.8kPa(30psig)의 일정 압력에서 통과시킬 때의 막의 오염 정도를 나타내는 지수로써, 본 연구에서 SDI의 측정을 위해 장치는 Fig. 7과 같다.

본 연구에서는 0.45 μ m의 세공크기를 갖는 membrane(HVLP, Milipore)를 설치한 다음 시험수를 206.8kPa(30psig)의 일정 압력에서 통과시킬 때, 초기에 500mL의 시험수가 여과되는데 소요되는 시간 T_i 와 일정시간(15분) 경과 후 500mL를 여과하는데 소요되는 시간을 T_f 를 구한 후, 다음 식으로 계산하였다.

$$SDI = \frac{PI_{30}}{T_t} \quad (\%)$$

$$= \frac{\left(1 - \frac{T_i}{T_f}\right)}{T_t} \times 100 \quad (3)$$

여기서, PI_{30} 은 206.8kPa(30psig)에서의 세공막힘, T_t 는 테스트 시간(분), T_i 는 처음 500mL의 투과수를 얻는데 필요한 시간, T_f 는 T_i 경과 후 500mL의 투과수를 얻는데 필요한 시간이다.

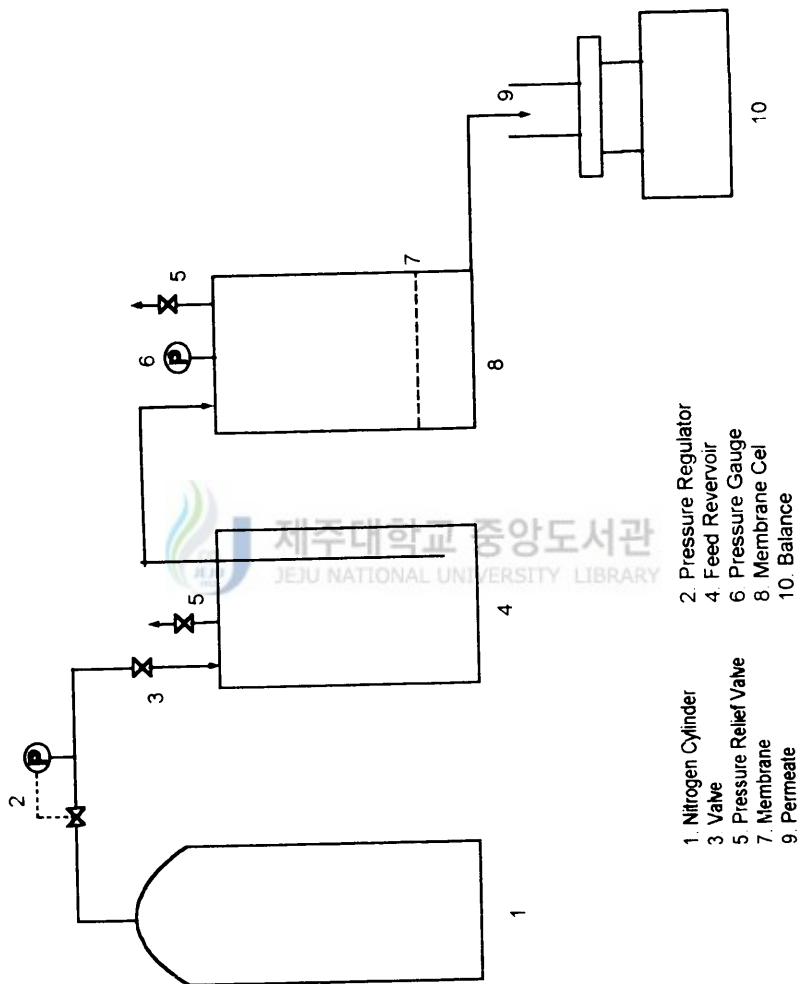


Fig. 7. Schematic diagram of a silt density index (SDI) apparatus.

4. 재료 및 분석 방법

본 연구에는 액상부식법에 의해 분뇨를 처리하여 방류하는 방류수를 처리 대상으로 하였으며, 극한 상황에서의 적용가능성을 검토하기 위하여 분뇨처리장 방류수 중 수질의 악화된 상태의 것을 주 대상으로 하였다.

분뇨처리장의 방류수와 분리막에 의한 제거 특성을 파악하기 위하여 분석항목을 화학적산소요구량(COD), 부유물질(SS), 총질소(T-N), 총인(T-P), 염소이온(Cl^-)농도, 전도도, pH, 총유기탄소(TOC) 및 탁도 등으로 정하였다. 본 연구에서의 수질 분석방법은 공정시험법에 의거하였다(김종택, 1996). 특히 COD_{in} 값은 $100^{\circ}C$ 에서 과망간산칼륨을 사용하는 산성법으로, T-N과 T-P는 각각 자외선 흡광도법 및 아스코르빈산 환원법을 이용하여 UV(HP, 8452A, U. S. A)로 측정하였으며, 염소 이온과 pH는 각각 Cl^- 전극(Orion, 9617BN, U. S. A)과 pH 전극(Orion, Model 8102, U. S. A)을 사용하여 ion meter(Orion, 920A, U. S. A)로 측정하였다. 또한 총유기탄소, 탁도 및 전도도는 각각 Total Organic Carbon Analyzer(Rosemount Inc, DC-180, Germany), 탁도계(HF Scientific, inc., DRT 100B, U. S. A) 및 전기전도율계(TOA Electronics Ltd, CM-14P, Japan)를 사용하여 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 순수 투과선속(permeate flux)

압력차 변화에 따른 한외여과막, 나노여과막 및 역삼투막의 순수 투과선속을 측정하여 이를 Fig. 8에 각각 나타내었으며, 압력차 변화에 대하여 순수 투과선속은 직선적으로 증가하였다. 순수(pure water)를 대상으로 막저항을 측정하는 경우에는 농도분극에 의한 저항과 막오염에 의한 저항은 무시되므로 식(1)을 다시 정리하면 식(4)와 같이 나타낼 수 있다(Caridis 등, 1997).


$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (4)$$

제주대학교중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

식 (4)과 Fig. 8의 직선의 기울기로부터 구한 한외여과막, 나노여과막 및 역삼투막의 막저항은 각각 $1.53 \times 10^{13} \text{m}^{-1}$, $6.07 \times 10^{13} \text{m}^{-1}$ 및 $2.08 \times 10^{14} \text{m}^{-1}$ 로서 막 저항은 역삼투막 > 나노여과막 > 한외여과막 순으로 역삼투막의 막저항은 나노여과막의 막저항에 비해 3.4배 크고, 한외여과막의 막저항보다는 13.6배 큰 것으로 나타났다. 이는 세공의 크기순으로 나열하면 한외여과막 > 나노여과막 > 역삼투막 순으로써 막세공의 크기와 관련됨을 알 수 있다.

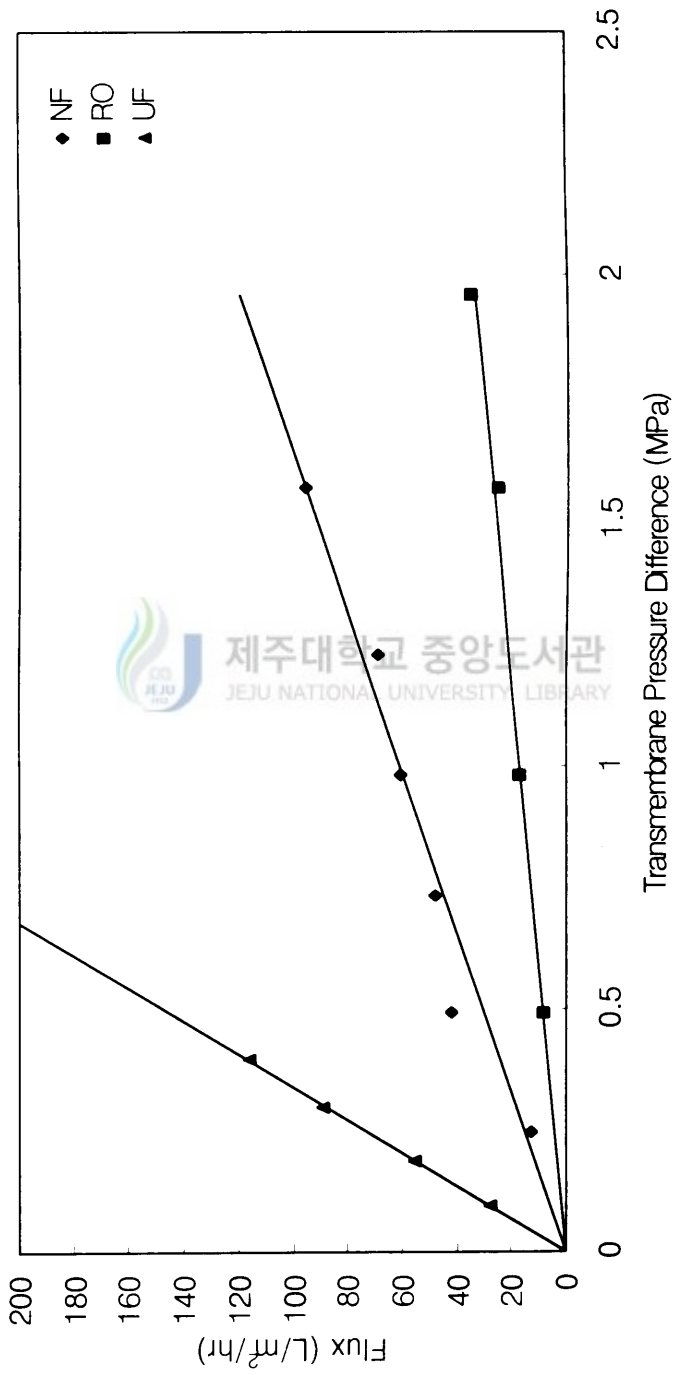


Fig. 8. Pure water fluxes of ultrafiltration(UF), nanofiltration(NF) and reverse osmosis(RO) membrane as a function of transmembrane pressure difference.

2. 나노여과 공정과 역삼투 공정

1) 처리 효과

(1) 화학적 산소요구량, 총질소 및 총인

Multi-media filter(MMF)와 activated carbon filter(ACF)의 전처리 공정을 거친 후, 이를 나노여과 공정과 역삼투 공정으로 각각 처리하였을 때의 화학적 산소요구량(COD), 총질소(T-N) 및 총인(T-P)의 처리효과를 Fig. 9에 나타내었다.

COD는 수질의 오염 정도를 나타내는 대표적인 수치로서, 폐수 중의 피산 화성 물질, 주로 유기물의 산화에 의해 소비되는 산소량을 나타낸 값이다. 나노여과 공정의 경우, 원수(분뇨처리장 방류수)의 COD는 평균 71.2mg/ℓ 이었으며, multi-media filter와 activated carbon filter를 차례로 거치면서 67.2mg/ℓ (제거효율 5.7%) 및 54.9mg/ℓ (제거효율 18.4%)로 서서히 감소되었고, 나노여과 공정을 거친 후에는 조작조건에 따라 다소 차이는 있으나 평균 15.7mg/ℓ로서 71.6%의 제거효율을 나타내었다. 역삼투 공정의 경우에는, 원수의 COD 80.9mg/ℓ에서 전처리 공정을 거친 후의 COD는 53.0mg/ℓ로 서서히 감소하였으나, 역삼투 공정을 거친 후의 COD는 평균 2.6mg/ℓ로서 95.1%의 제거효율을 나타내었다. 이는 전 공정에 의한 제거 효율로 계산했을 때 원수 중의 96.8%의 COD성분이 제거됨을 알 수 있다. 분리막 공정에서 COD의 제거 정도는 COD 값으로 나타낼 수 있는 성분의 입자크기, 성질 및 용해 정도에 따라 제거 유무와 효율이 결정되는 것으로 알려져 있는데, 본 실험으로부터 얻은 71.6%(나노여과 공정) 및 95.1%(역삼투 공정)라는 COD 제거효율 결과로부터 나머지 COD성분은 분리막을 통과하는 저분자 유기물질로 판단된다.

T-N의 경우에는 multi-media filter 와 activated carbon filter에서는 거의 제거되지 않으며, T-P의 경우에도 activated carbon filter에서 소량 제거되는 것을 제외하고는 전처리 공정에서는 거의 제거되지 않으나, 나노

여과 공정 및 역삼투 공정에 의해 각각 처리된 후의 T-N 평균값은 각각 38.5mg/ℓ (제거효율 53.2%) 및 3.9mg/ℓ (제거효율 96.9%)이었고, T-P 평균값은 각각 0.14mg/ℓ (제거효율 96.0%) 및 0.01mg/ℓ (제거효율 99.5%)로서 1999년 1월 1일부터 적용되는 분뇨처리 방류수 기준치인 T-N, 60mg/ℓ 과 T-P, 8mg/ℓ 이하로서 수질 기준에 부합되는 수질로 처리됨을 알 수 있다. 한편, Awadalla 등(1994)은 현재 상업화된 역삼투막과 나노여과막을 사용하여 암모늄이온과 암모늄 착염의 제거에 대한 연구결과를 발표한 바 있다. 이들의 결과에 의하면 순수한 암모늄이온에 대한 역삼투막과 나노여과막의 제거효율은 각각 19.7~32.9%, 0.0~25.0%로서 매우 낮았으나, 암모늄 착염에 대한 역삼투와 나노여과의 제거효율은 각각 78.4~97.7%, 75.9~94.7%로서 암모늄이온보다 매우 높게 나타났다. 따라서 역삼투 공정과 나노여과 공정의 T-N 제거효율이 각각 96.9% 과 53.2%라는 실험결과로부터 본 실험대상 분뇨처리장 방류수 중의 질소 성분은 거의 대부분이 착염이거나 착염보다 분자량이 큰 유기질소의 형태로 존재함을 유추할 수 있다.



(2) 탁도, 부유물질 및 염소이온

MMF, ACF 및 막분리 공정을 차례로 거치면서 탁도, 부유물질(SS) 및 염소이온(Cl^-) 농도에 대한 제거효과를 Fig. 10에 나타내었다.

분뇨처리장 방류수의 부유물질은 분뇨 중의 무기 및 유기성 부유물과 분뇨처리 과정에서 발생하는 무기 및 유기성 부유물 등으로 구성되는데, 이러한 부유물질의 상당량이 전처리 공정에서 제거되며, 분리막에 의해 완전 제거됨을 알 수 있다.

Cl^- 이온은 공정설비를 빠른 속도로 부식시키므로 처리수를 공정 용수로 재이용하는 경우에는 Cl^- 이온의 제거는 필수적으로 요구된다. 실험 결과에 의하면 Cl^- 이온은 전처리 공정에서는 거의 제거되지 않으며, 나노여과 공정에 의한 제거효율도 평균적으로 53.4% 내외인 것으로 나타났으나, 역삼투 공정을 거친 Cl^- 이온의 제거효율은 98.9%로서 Cl^- 이온을 함유한 폐수를 고도처리하는데 있어서 역삼투 공정이 매우 효과적임을 알 수 있다. 한편, 전처리 공정에서 COD, T-N, T-P 및 Cl^- 이온이 부분적으로 증가한 이유는 본 실험에서 각 실험조건에 따른 실험개시시 전처리 공정에서의 사

용된 filter를 tap water로 역세공정을 수행하였으며, 이 때에 이들을 완전 배제시키지 못한 것과 각 단위 공정에서의 실험기간 동안에 분리된 오염물질의 부분적 탈착에 의한 영향이 다소 있었던 것으로 사려되나, 이는 분석상 오차범위내에 해당되므로 이의 결과에 대한 비교 고찰은 무시하여도 가능할 것으로 판단된다.

탁도의 경우는 multi-media filter 및 activated carbon filter의 전처리 공정을 차례로 거치면서 서서히 감소하였으며, 나노여과 및 역삼투 공정에 의한 제거효율이 각각 89.3% 및 92.4%로 매우 높은 효율을 나타내었다.

(3) pH 및 전도도

전처리 공정 및 역삼투 공정을 차례로 거치면서 pH 및 전도도 (conductivity)의 변화를 Fig. 11에 나타내었으며, 각 공정을 거치면서 pH는 큰 변화가 없었다. 전도도는 폐수 중의 이온성분을 나타내는 값으로서 각 공정에 따른 전도도의 변화특성은 Cl^- 이온의 제거특성과 매우 유사함을 알 수 있으며, 이는 정유공장 폐수를 대상으로 한 황종식 등의 연구 결과와 비슷한 결과가 보이고 있다. 따라서 Cl^- 이온을 포함한 이온성 물질을 함유한 폐수를 고도 처리하는데 있어서 나노여과 공정보다는 역삼투 공정이 매우 효과적임을 알 수 있다.

(4) 제거효율

나노여과 공정과 역삼투 공정만의 제거효율을 비교하기 위하여 앞의 실험 결과를 토대로 이를 Fig. 12에 나타내었다. 나노여과 및 역삼투 공정에 의한 SS와 T-P의 제거효율은 모두 완전분리에 가까운 제거효율을 나타내었으나, 이들을 제외한 나머지 수질분석 항목에 대해서는 수질 자체만을 고려할 때 역삼투 공정이 보다 효과적임을 알 수 있으며, 특히 T-N과 Cl^- 이온에 대한 제거효율의 차는 크게 나타났다.

이상의 결과들을 종합하여 볼 때, 나노여과 공정 및 역삼투 공정에 의한 최종처리수질은 모두 1999년 1월 1일부터 시행될 예정인 분뇨처리장 방류수 기준을 만족하는 매우 양호한 수질로 처리되며, 특히 COD, T-N, T-P,

SS 및 Cl^- 은 역삼투 공정 자체만으로도 95%이상의 제거효과가 있어, 역삼투 공정을 이용하여 분뇨처리장 방류수를 처리할 경우, 공업 용수로서 재이용될 수 있을 정도의 양호한 수질로 고도처리될 수 있음을 알 수 있다.



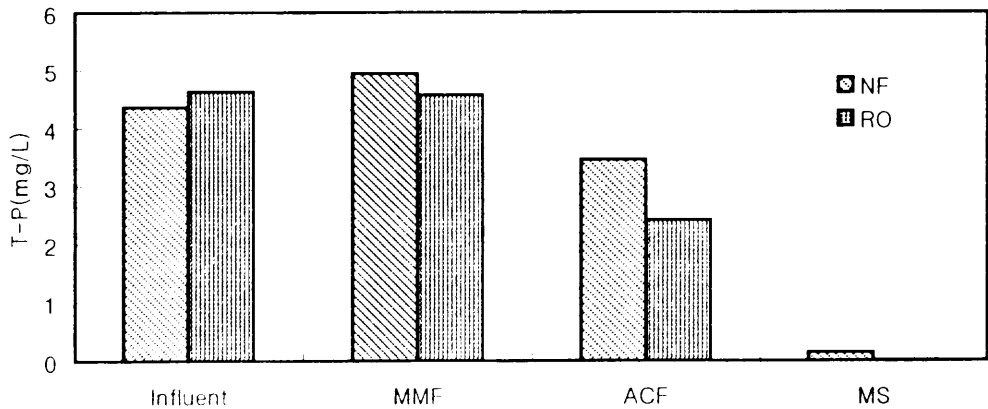
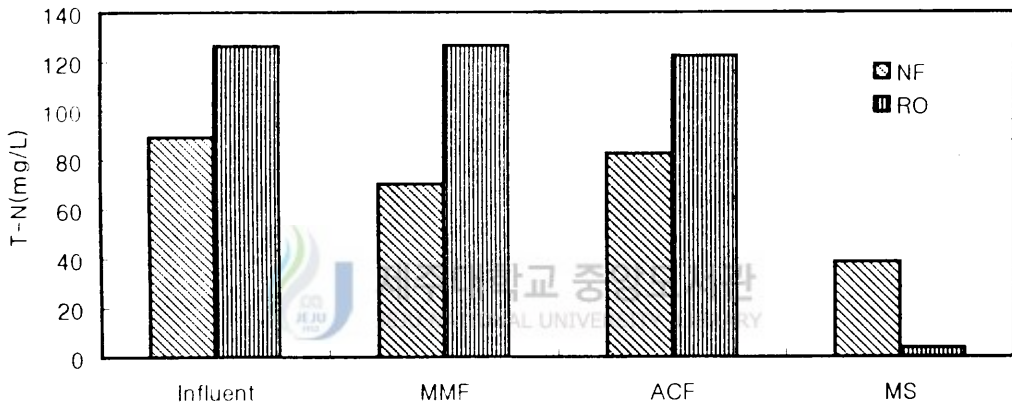
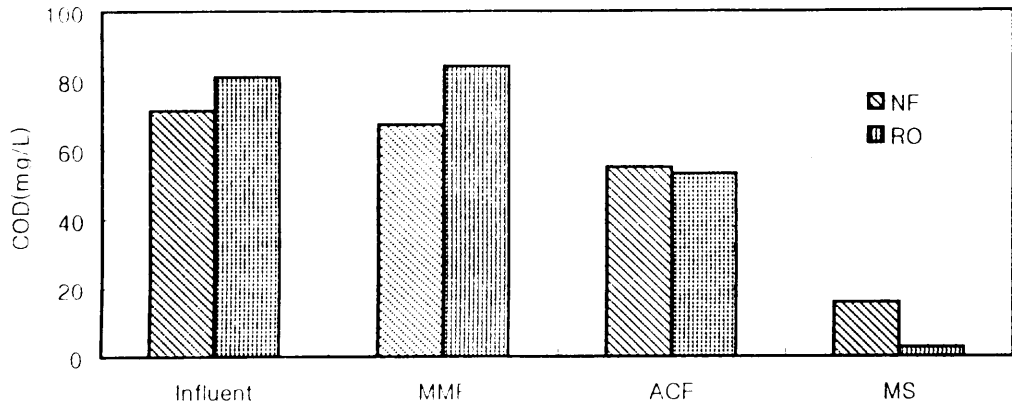


Fig. 9. Removal effects of COD, T-N and T-P by multi-media filter(MMF), activated carbon filter(ACF) and membrane separation(MS).

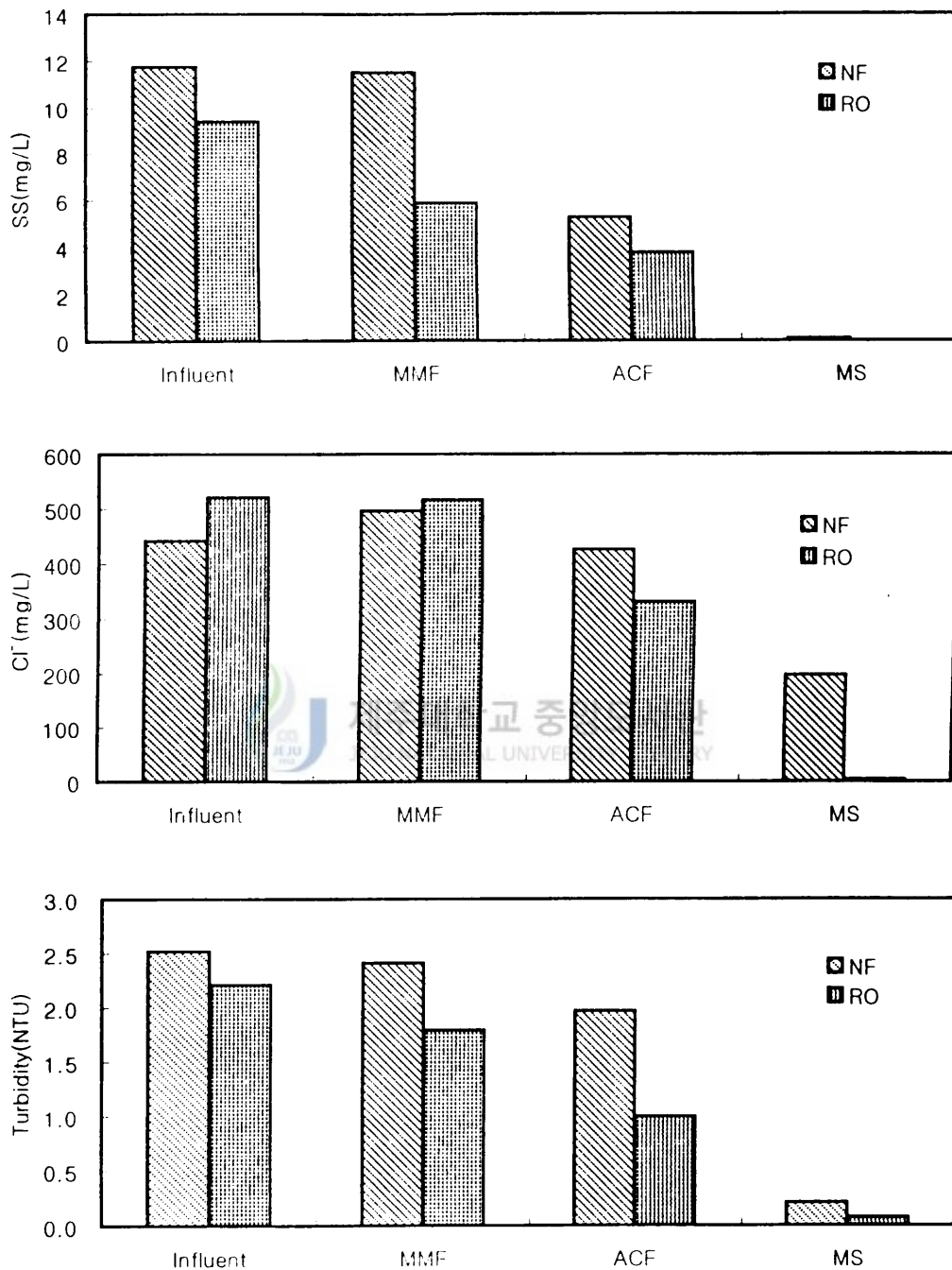


Fig. 10. Removal effects of SS, Cl⁻ and turbidity by multi-media filter(MMF), activated carbon filter(ACF) and membrane separation(MS).

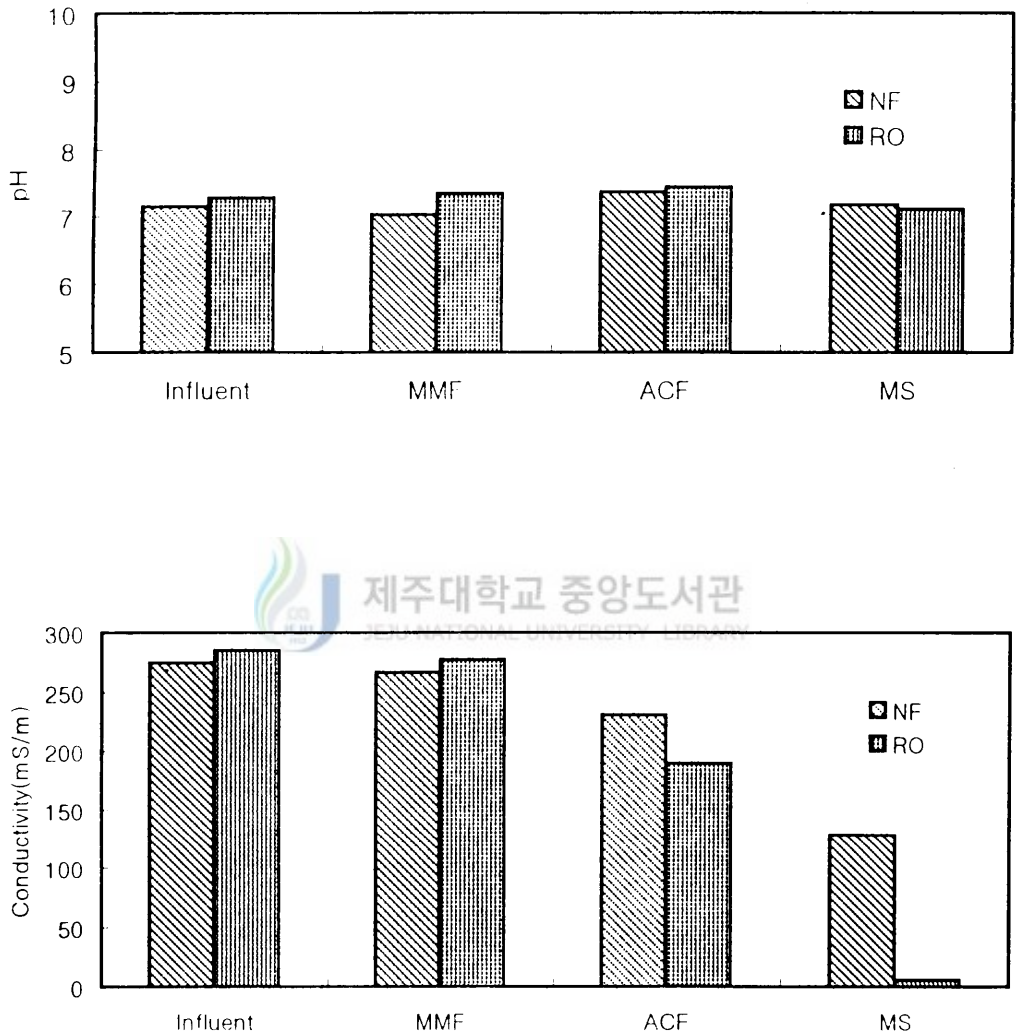


Fig. 11. Variations of pH and conductivity by multi-media filter(MMF), activated carbon filter(ACF) and membrane separation(MS).

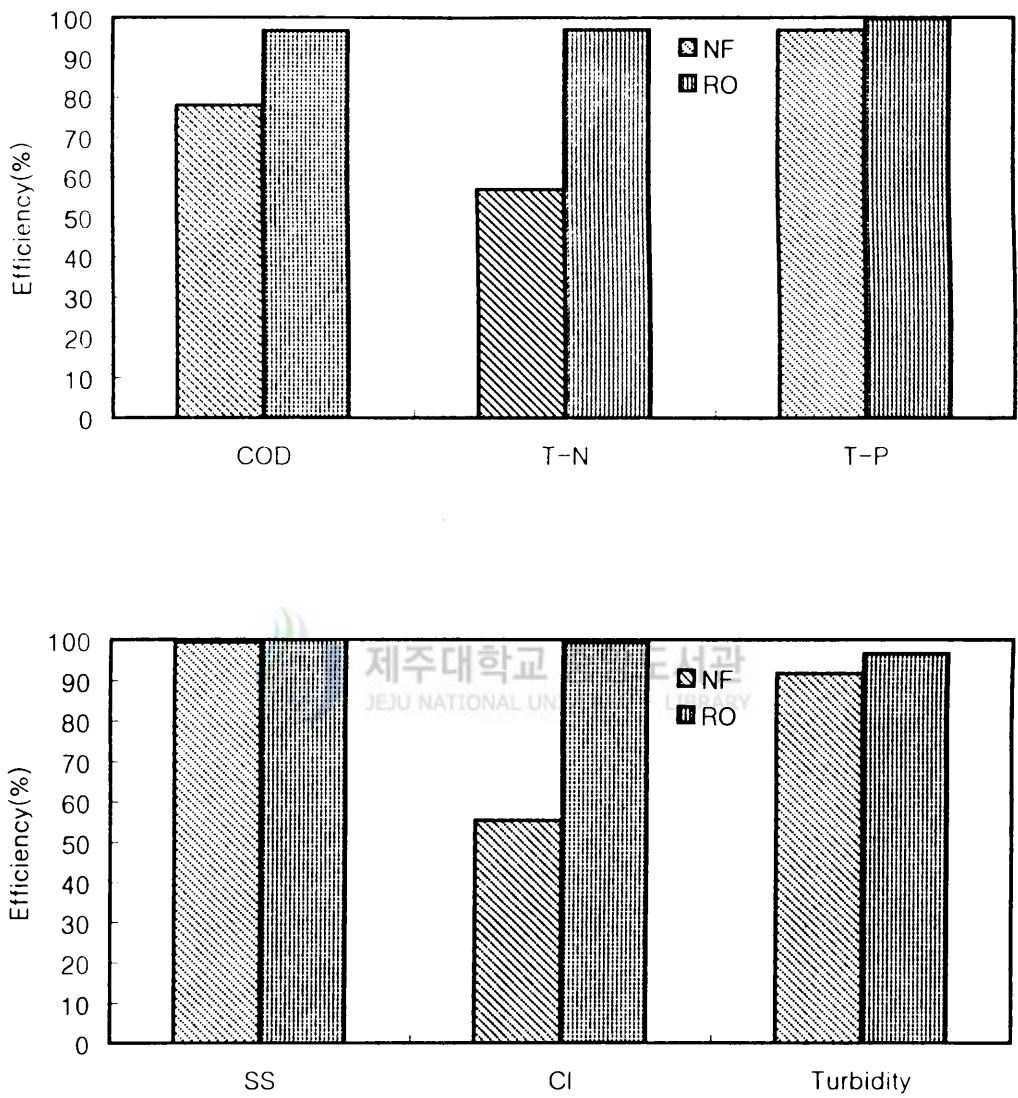


Fig. 12. Comparisons of removal efficiencies between nanofiltration and reverse osmosis.

2) 운전조건에 따른 성능평가

막분리 공정에 유입되는 원수가 분뇨처리장 방류수일 경우에는 여기에 함유되어 있는 성분의 정확한 분석이 현실적으로 어려우므로 미확인 유기물 또는 무기물들이 분리막과 반응하여 야기될 수 있는 성능저하 유무를 장시간의 운전을 통하여 확인하는 것이 필요하다.

전처리를 적용한 경우 및 전처리를 적용하지 않은 경우에 대하여 나노여과 공정 및 역삼투 공정에 의한 운전시간 변화에 따른 COD, T-N, T-P, Cl^- 및 탁도의 제거효율 변화를 각각 Fig. 13 및 Fig. 14에 나타내었다. 두 경우 모두 전처리의 유무에 관계없이 운전시간 진행에 따른 제거효율의 변화는 거의 나타나지 않았다. 이는 Clark(1991)와 Veranique(1990)에 의해 비가역적인 막오염은 전처리의 유무보다는 막재질과 원수의 성질에 의한 것으로 판단된다.

본 실험의 운전기간 내에서는 막의 물리화학적 변형이 거의 일어나지 않으며, 막오염은 매우 서서히 진행됨을 알 수 있다. 또한 전반적으로 전처리를 적용한 경우가 적용하지 않은 경우에 비해 제거효율은 증가하나, 큰 차이가 나지 않음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 전체의 처리공정 중에서 전처리 공정의 역할이 상대적으로 매우 낮음을 나타내며, 분리막을 사용하여 본 분뇨처리장 방류수를 처리할 경우 전처리 공정의 필요성 여부를 신중히 검토할 필요가 있다.

원수 또는 전처리 공정을 통과한 여과수가 분리막의 유입수 조건에 적합한가를 판단하는 기준은 일반적으로 SDI 값을 사용한다. 분리막 시스템에 유입되는 공급수의 SDI 값에 대한 요구치는 사용되는 막의 재질과 모듈의 형태에 따라 서로 다른데, 보통 나선형 모듈(spiral wound module)의 경우 SDI는 5이하가 되어야 하며, 중공사형 모듈은 3이하이다. 문헌상으로 보고된 지표수의 SDI는 10에서 175의 범위로 비교적 높은 편이며, 이러한 지표수는 막모듈의 기준 내로 SDI 값을 갖도록 전처리설비를 설계하는 것이 바람직하다. 본 연구의 처리대상 방류수를 대상으로 하여 5회의 반복 측정 결과 SDI 측정치는 평균 4.67로서, 본 연구에서 사용한 나선형 모듈의 허

용치인 5이하의 범위 내이었다.

한편, 나노여과 공정과 역삼투 공정의 성능을 평가하기 위해서는 투과수의 질(quality)뿐만 아니라 투과수의 양(quantity)이 중요한 기준이 된다. Fig. 15에는 전처리를 적용하지 않은 경우, activated carbon filter의 전처리만을 적용한 경우와 multi-media filter와 activated carbon filter의 전처리를 모두 적용한 경우 각각에 대하여 5~6일간의 운전시간에 따른 투과선속의 변화를 나타내었다. 나노여과막의 투과선속은 $29\text{L}/\text{m}^2/\text{hr} \sim 54\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}$ 이었고, 역삼투막의 투과선속은 $18\text{L}/\text{m}^2/\text{hr} \sim 20\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}$ 이었다. Multi-media filter와 activated carbon filter의 전처리를 모두 적용한 경우, activated carbon filter의 전처리만을 적용한 경우, 전처리를 적용하지 않은 경우의 순서로 투과선속은 감소하였으며, 이러한 차이는 나노여과 공정에 비해 역삼투 공정에서 작게 나타났다. 또한 전처리를 모두 적용하여 방류수를 처리한 경우의 투과선속은 Fig. 7에 나타낸 순수의 투과선속과 비교할 때, 동일 압력에서 44%~51%(나노여과막) 및 20%~22%(역삼투막)가 감소하였다. 이러한 투과선속의 감소 현상은 막오염과 도입용액 중에 함유된 물질(주로 이온성분)에 의한 삼투압의 증가에 기인한 것으로 판단되며, 나노여과막이 역삼투막보다 막오염이 잘 일어남을 알 수 있다. 그러나 두 공정 모두 운전시간 경과에 따른 투과선속의 변화는 거의 없는 것으로 나타나, 본 실험 조건하에서 막오염은 운전초기에 급격히 일어나고 그 후에는 매우 서서히 진행되는 것으로 판단된다.

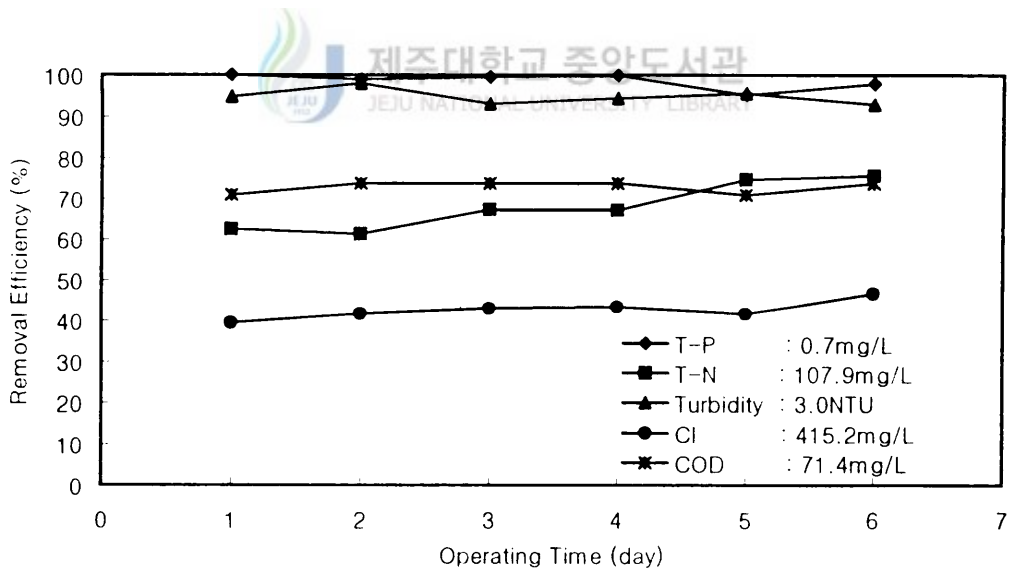
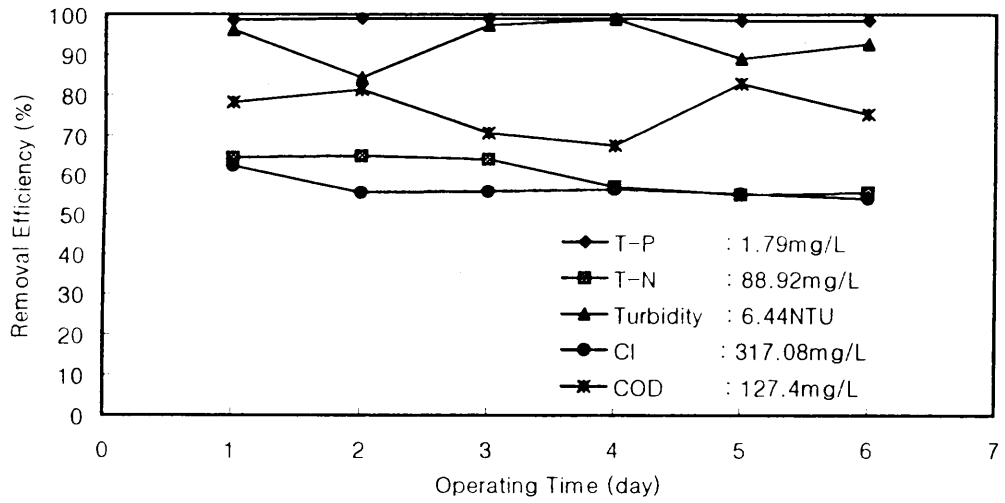


Fig. 13. Removal efficiency variations by nanofiltration process during a continuous operation (up : with pretreatment, down : without pretreatment).

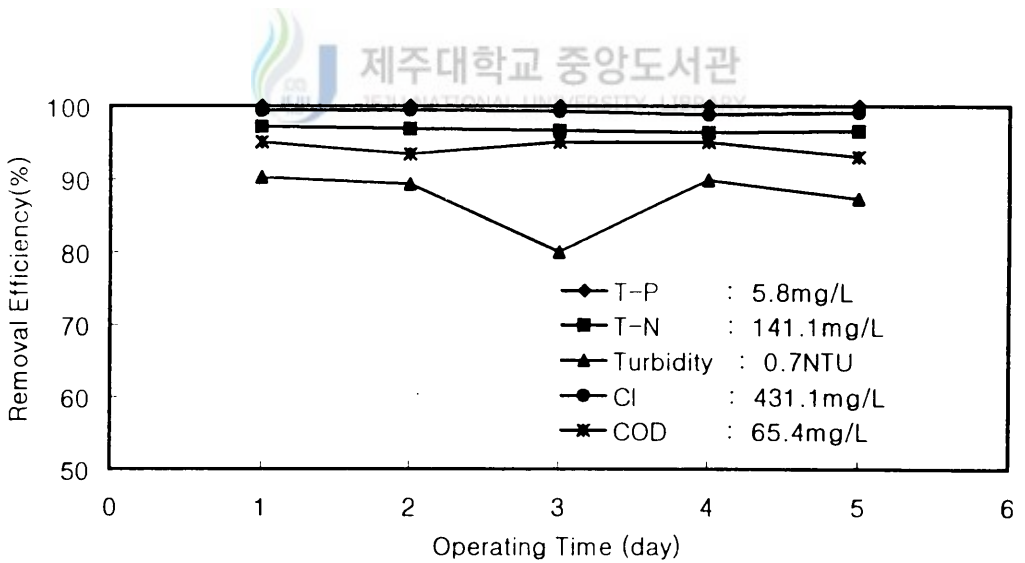
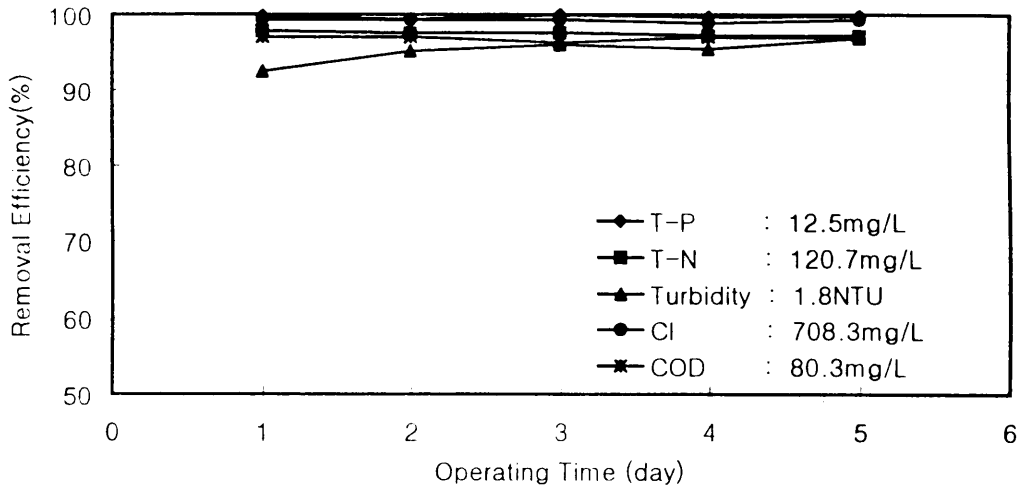


Fig. 14. Removal efficiency variations by reverse osmosis process during a continuous operation (up : with pretreatment, down : without pretreatment).

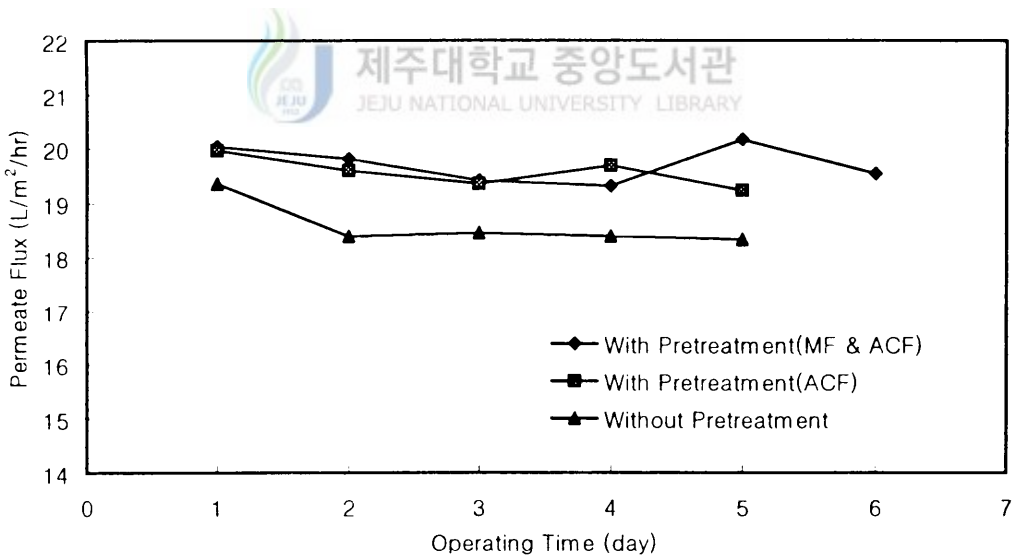
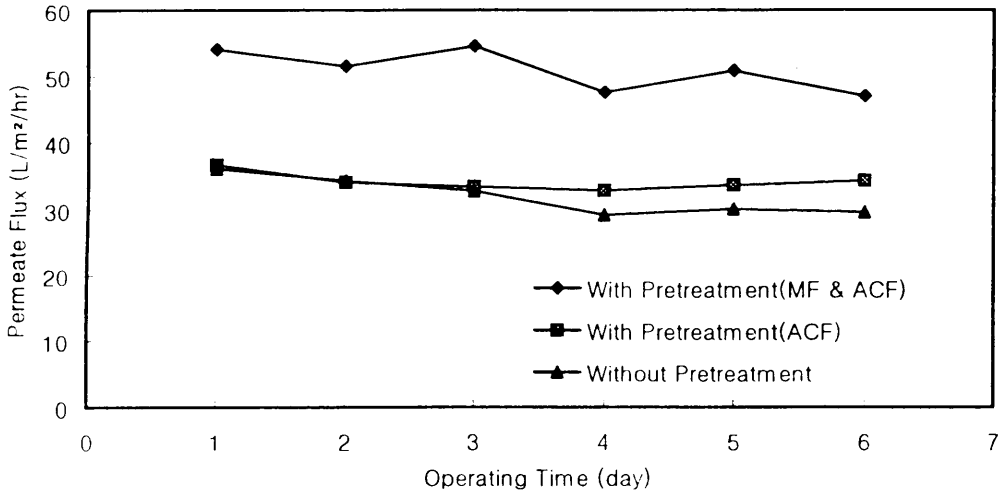


Fig. 15. Permeate flux variations during a continuous operation (up : nanofiltration, down : reverse osmosis).

3. 한외여과와 흡착의 혼성공정

1) 한외여과막의 투과선속과 세정효과

분뇨처리장 방류수를 대상으로 하여 운전시간에 따라 측정된 한외여과막의 투과선속과 이를 저항으로 환산한 값을 Fig. 16에 나타내었다. 초기의 투과선속 값은 $49.8\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}$ 로서 같은 압력 및 온도의 운전조건하에서의 순수 투과선속은 $50.8\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}$ 에 거의 접근하는 양을 나타내었으나, 운전이 진행됨에 따라 투과선속은 급격히 감소함을 알 수 있다. 그러나 운전 1일 경과 후부터는 투과선속의 감소율은 둔화되고, 운전 3일 경과 후부터는 투과선속의 감소율이 현저히 감소됨을 알 수 있다. 이러한 운전시간에 따른 투과선속의 감소는 막오염과 농도분극의 형성에 의한 것으로 판단된다. 또한 그림에 나타난 운전시간에 따른 투과선속의 감소 경향을 종합적으로 고려해 볼 때 농도분극은 운전초기에 형성되고, 막의 오염도 주로 운전초기에 일어나 일정 시간 후에는 매우 서서히 진행되는 것으로 판단된다.

한편, 막 세정제의 세정 효과를 살펴보기 위하여 운전 7일 경과 후에 실험방법에 나타난 세정방법에 따라 세정한 후, 투과선속을 측정하였으며, 그 결과 거의 99%에 가까운 투과선속을 회복하였다. 본 실험에 사용한 세정제는 EDTA(Ethylenediamine tetraacetic acid)와 stabilizer가 함유된 pH 11의 유기물용 세정제로서, 이 세정제에 의해 투과선속이 거의 99%에 가깝게 회복되는 것으로 보아 본 실험에서의 막오염은 주로 분뇨처리장 방류수 내에 존재하는 유기물에 의해 야기되는 것임을 간접적으로 판단할 수 있다.

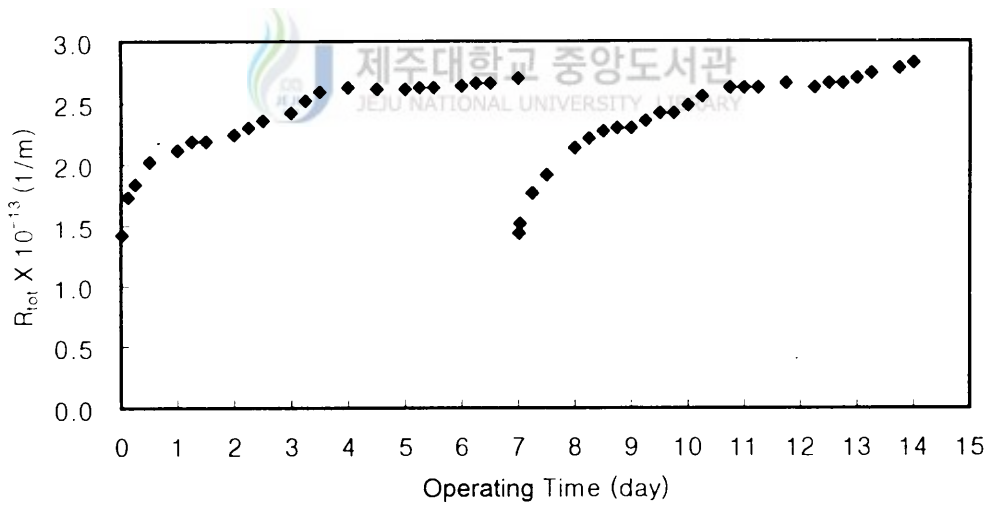
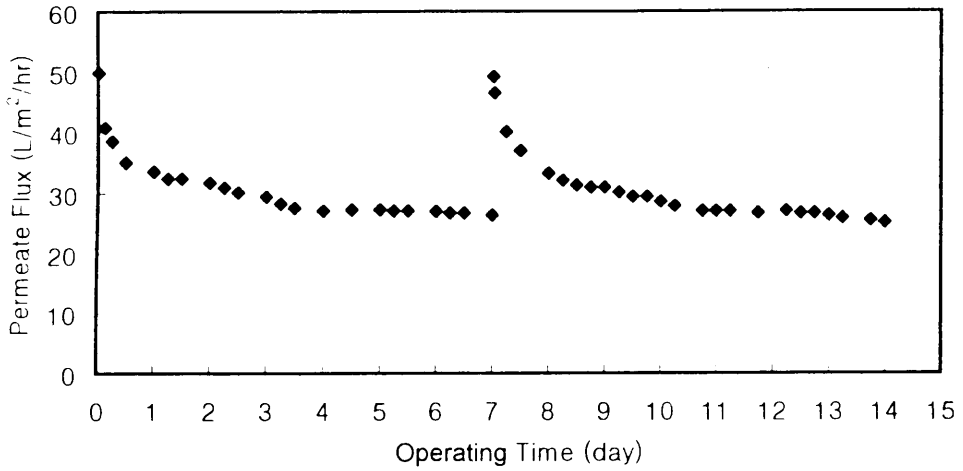


Fig. 16. Variations of permeate flux and total resistance on operating time.

2) 처리 효과

(1) 화학적 산소요구량 및 부유물질

한외여과와 활성탄 흡착의 혼성공정에 의해 분뇨처리장 방류수를 처리하였을 때 운전시간에 따른 화학적 산소요구량(COD)과 부유물질(SS)의 변화를 Fig. 17에 나타내었다. 한외여과 모듈에 도입되는 원수(분뇨처리장 방류수)의 COD는 60.1~83.7mg/ℓ로서 평균 71.3mg/ℓ이었으며, 한외여과에 의한 투과수의 COD는 48.2~78.3mg/ℓ(평균 61.9mg/ℓ)로 평균 13.3%의 제거율을 나타내었다. 한외여과에 의한 COD의 제거 정도는 COD 값으로 나타낼 수 있는 성분의 입자크기, 성질 및 용해 정도에 따라 제거 유무와 효율이 결정되는 것으로 알려져 있는데, 본 실험으로부터 얻은 13.3%라는 COD 제거효율 결과로부터 나머지 86.7%에 해당하는 COD성분은 한외여과막을 통과하는 수용성 유기물질로 판단된다. 한편, 활성탄 충전층을 통과한 최종 처리수의 COD 농도는 34.6~58.2mg/ℓ(평균 44.8mg/ℓ)로 활성탄 흡착에 의한 제거율은 평균 27.7%이었고, 전체 혼성공정에 의한 제거율은 평균치로 37.3%이었다. 본 실험 조건 및 운전시간 하에서 운전 시간에 따른 한외여과 및 활성탄 충전층 흡착에서의 제거율 변화는 도입 COD 농도에 관계없이 거의 일정하게 나타났다.

분뇨처리장 방류수의 부유물질은 분뇨 중의 무기 및 유기성 부유물과 분뇨처리 과정에서 발생하는 무기 및 유기성 부유물 등으로 구성되어 있는데, 이러한 부유물질은 도입되는 부유물질의 농도에 관계없이 한외여과에서 100% 제거되었다. 한외여과에 의한 분리의 기본 메커니즘은 막의 세공과 용질간의 크기 차에 의한 체(sieve) 효과이므로 본 실험에 사용된 막은 매우 양호한 세공 크기 분포를 갖는 막임을 간접적으로 판단할 수 있다.

(2) 총질소 및 총인

혼성공정에 의해 분뇨처리장 방류수를 처리하였을 때 운전시간에 따른 총질소(T-N) 및 총인(T-P)의 처리효과를 Fig. 18에 나타내었다. 모듈에 도입되는 원수의 총질소 농도는 79.2~91.3mg/ℓ(평균 85.4mg/ℓ)이었고, 한

외여과에 의한 투과수의 총질소 농도는 63.6~76.9mg/ℓ (평균 69.9mg/ℓ)로 평균 18.5%의 제거율을 나타내었다. 나노여과 공정과 역삼투 공정의 실험 결과를 토대로 본 실험 대상 원수의 질소 성분은 거의 대부분이 착염이나 착염보다 분자량이 큰 유기질소의 형태로 존재함을 확인하였다. 이러한 착염이나 유기질소들은 대부분이 분자량 수 백 dalton 이하의 물질들로서 본 연구에서 사용한 분획분자량 50,000의 한외여과막에 의한 제거율이 18.5%로 낮게 나타난 것은 예상되는 결과이다. 한편, 활성탄 충전층을 통과한 최종 처리수의 총질소 농도는 49.4~60.3mg/ℓ (평균 54.8mg/ℓ)로서 전체 혼성공정에 의한 제거율은 평균치로 35.8%이었으며, 본 실험 조건하에서 운전 시간에 따른 한외여과 및 활성탄 흡착에서 제거율의 변화는 도입되는 총질소 농도에 관계없이 거의 일정하게 나타났다.

총인의 제거효과는 Fig. 18에 나타난 바와 같이 총질소의 경향과 유사한 경향을 내었고, 혼성공정에 의한 최종처리수의 총인 농도는 1.0~1.6mg/ℓ (평균 1.4mg/ℓ)이었으며, 혼성공정에 의한 최종처리수의 총질소 및 총인 농도는 모두 1999년 1월 1일부터 강화되어 시행될 예정인 분뇨처리장 방류수 수질기준인 총질소의 농도 60mg/ℓ 이하, 총인의 농도 8mg/ℓ 이하이었다.

(3) 총유기탄소 및 흡광도

혼성공정에 의해 분뇨처리장 방류수를 처리하였을 때 운전시간에 따른 도입 원수, 투과수 및 최종처리수의 총유기탄소(TOC) 및 흡광도의 변화를 Fig. 19에 나타내었다. 원수의 총유기탄소의 농도는 26.9~41.5mg/ℓ (평균 33.1mg/ℓ)이었고, 한외여과에 의한 투과수의 총유기탄소 농도는 22.7~32.6mg/ℓ (평균 26.0mg/ℓ)로서 평균 21.3%의 제거율을 나타내었으나, 활성탄 충전층을 통과한 최종 처리수의 총유기탄소 농도는 1.4~13.3mg/ℓ (평균 6.3mg/ℓ)로서 전체 혼성공정에 의한 제거율은 평균치로 81.3%로 나타나 총유기탄소에 대한 혼성공정의 처리효과는 비교적 우수함을 알 수 있었다. 유기물을 측정할 수 있는 측정지표 상호간의 상관관계는 폐수의 성질과 그 발생원에 따라 다르나, TOC에 대한 BOD₅의 비는 1.0에서 1.6사이

의 값을 갖는 것으로 보고되어 있다(Tchobanoglous and Burton, 1993). 따라서 TOC에 대한 BOD₅의 비를 평균값으로 1.3을 적용하여 TOC를 BOD₅로 환산했을 때, 최종처리수의 BOD₅는 평균 8.2mg/ℓ로 혼성공정에 의해 양호하게 처리됨을 알 수 있다. 또한 투과수와 최종처리수의 총유기탄소 농도는 도입 농도가 증가함에 따라 증가하였으며, 운전 후 9일 이후부터 최종처리수의 총유기탄소 농도는 증가하였으며, 이는 총유기탄소에 대한 활성탄의 흡착용량이 감소됨에 따라 흡착속도가 감소하기 때문으로 판단된다.

한편, 254nm에서 측정된 UV 흡광도는 수중에 존재하는 난분해성 유기화합물의 총량적 기준을 나타내는 대체 지표이다(김연, 1998). UV 흡광도는 TOC와 거의 유사한 경향을 나타내었으며, 혼성공정에 의한 최종처리수의 UV 흡광도는 0.06에서 0.23사이이었다.

(4) 탁도 및 전도도

Fig. 20에는 혼성공정에 의해 분뇨처리장 방류수를 처리하였을 때 운전 시간에 따른 탁도(turbidity)와 전도도(conductivity)의 변화를 나타내었다. 도입 원수의 탁도는 0.4~2.3NTU(평균 1.23NTU)로 비교적 변화 폭이 컸으나, 한외여과막을 투과한 투과수의 탁도는 원수 탁도의 고저에 관계없이 0.08~0.34NTU(평균 0.16NTU)로서 매우 효과적으로 처리됨을 알 수 있었다. 이러한 결과와 앞에서 고찰한 부유물질에 대한 처리 경향을 비교하여 볼 때, 탁도를 나타내는 물질의 대부분은 부유물질의 분석에서 검출되는 물질임을 알 수 있다.

전도도는 수중의 이온성분의 양을 나타내는 값으로서 도입 원수, 투과수 및 최종처리수의 전도도 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 또한, Cl⁻ 이온을 측정한 결과 도입원수에는 평균 478mg/ℓ의 Cl⁻ 이온이 함유되어 있었으며, 투과수 및 최종처리수의 Cl⁻ 이온 농도는 원수의 Cl⁻ 이온 농도와 거의 차이가 없었다. 따라서 Cl⁻ 이온을 포함한 도입 원수 중의 이온성물질의 처리에는 한외여과와 활성탄 흡착법은 부적합함을 알 수 있다.

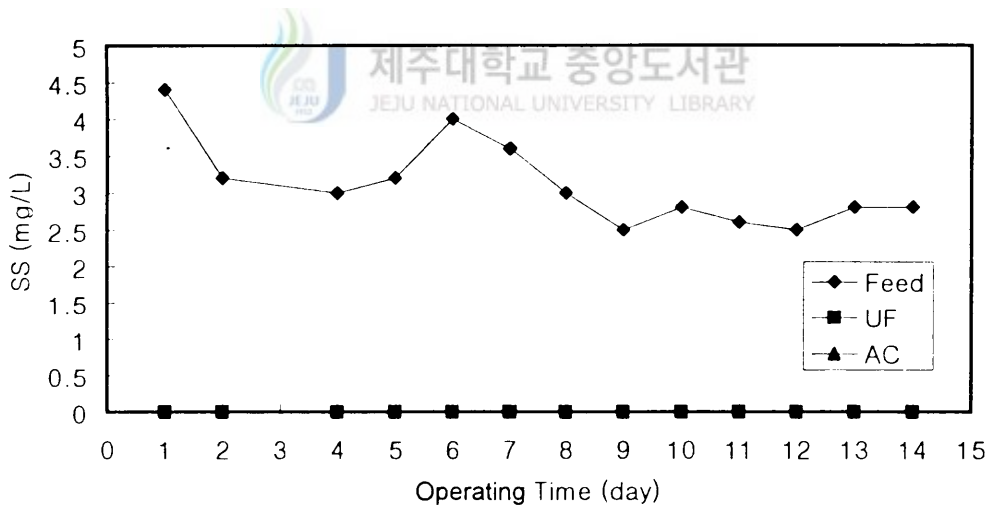
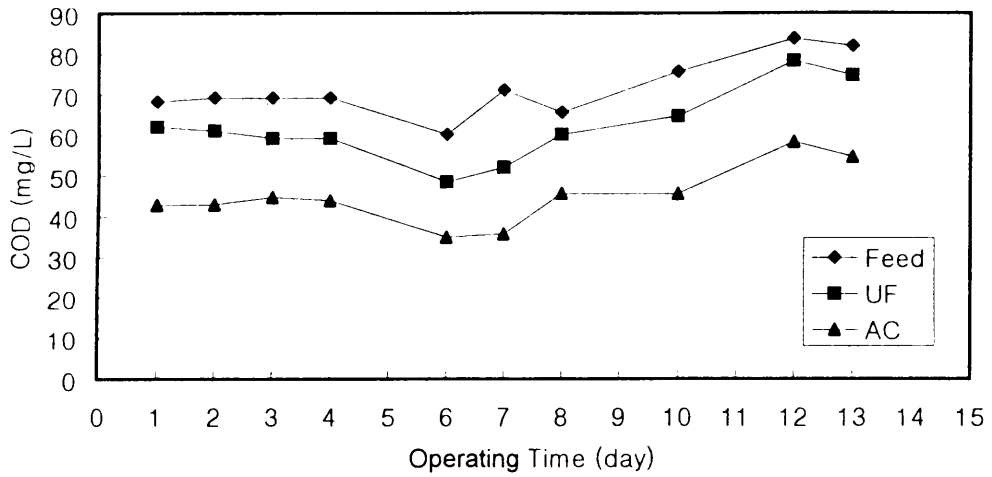


Fig. 17. Removal effects of COD and SS by ultrafiltration(UF) and adsorption(AC) during a continuous operation.

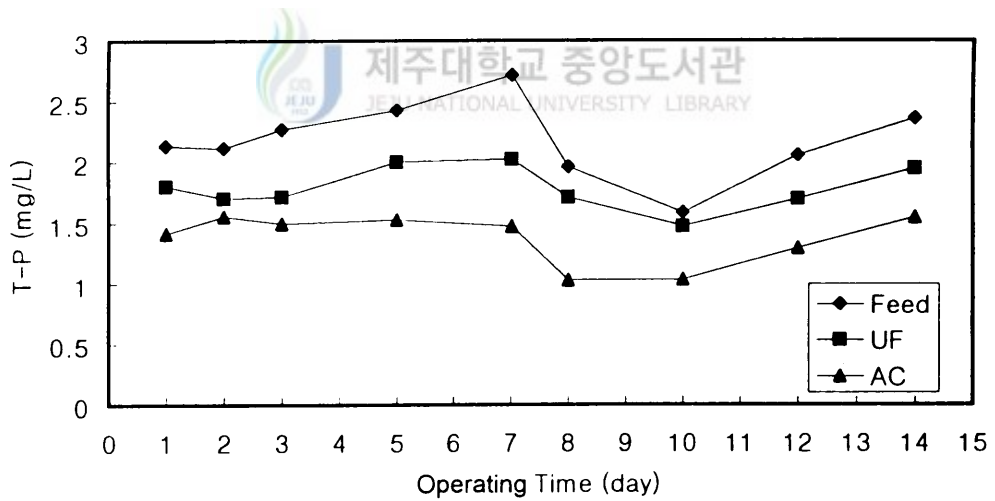
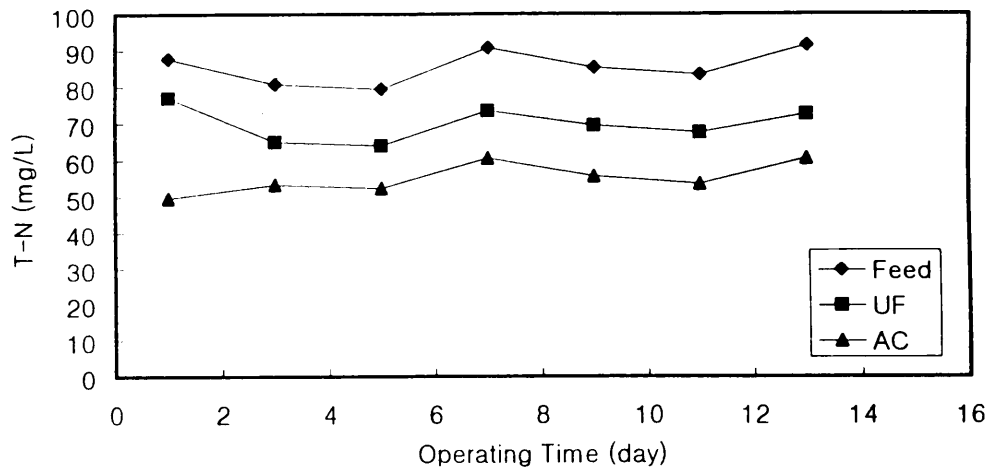


Fig. 18. Removal effects of T-N and T-P by ultrafiltration(UF) and adsorption(AC) during a continuous operation.

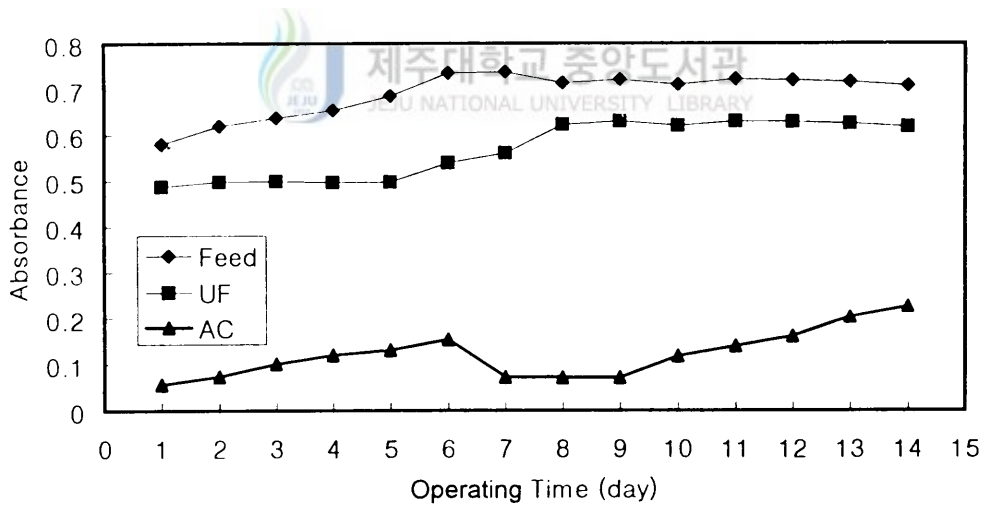
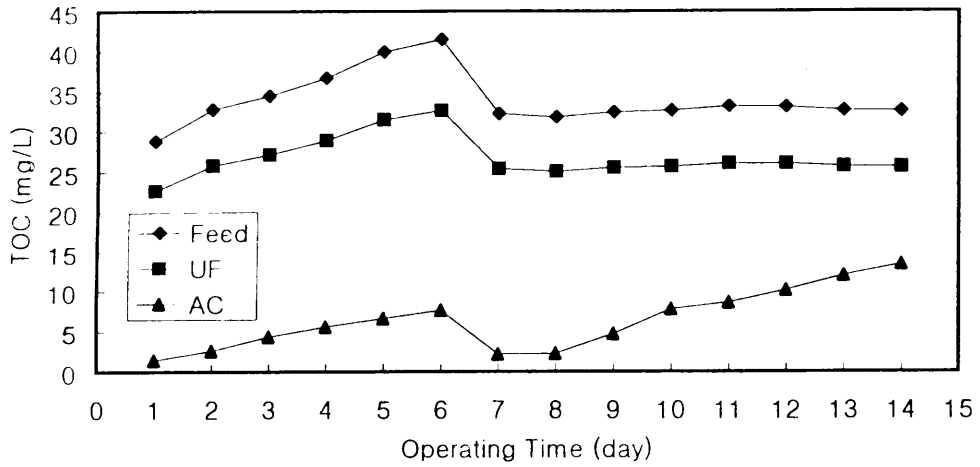


Fig. 19. Removal effects of TOC, and variations of absorbance by ultrafiltration(UF) and adsorption(AC) during a continuous operation.

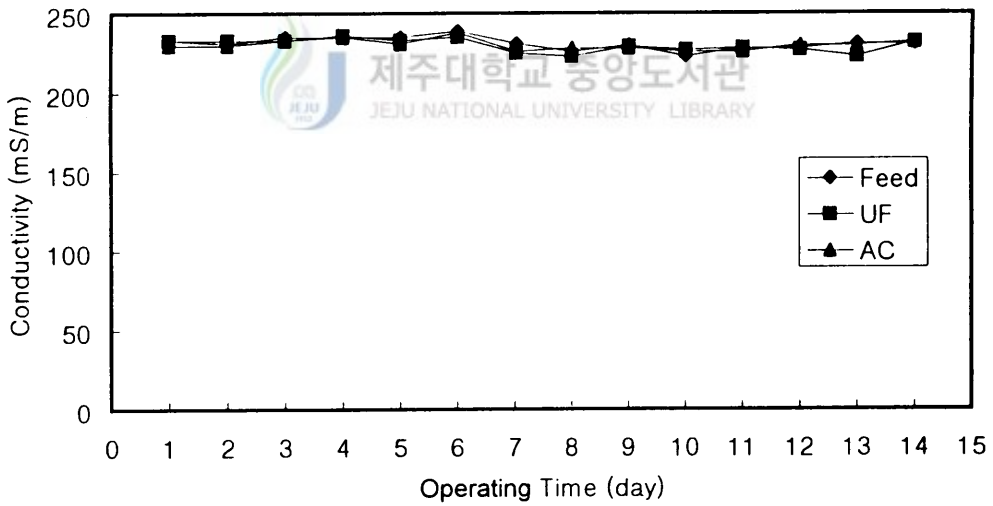
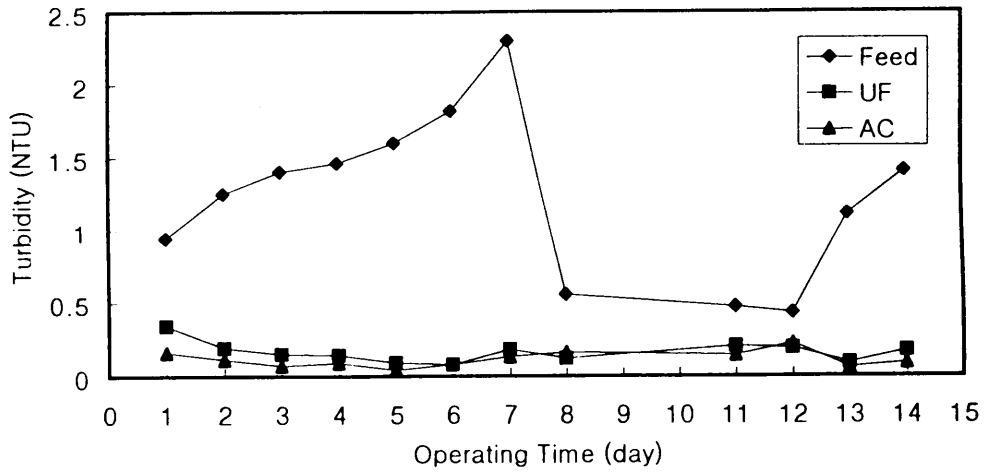


Fig. 20. Variation of turbidity and conductivity by ultrafiltration(UF) and adsorption(AC) during a continuous operation.

3) 혼성공정과 나노여과, 역삼투 공정과의 비교

한외여과와 활성탄 흡착의 혼성공정에 의한 처리수질 및 제거율을 동일한 분뇨처리장 방류수를 대상으로 하여 나노여과와 역삼투공정에 의해 처리된 처리수의 수질 및 제거율과 비교하여 Table 4에 나타내었다. 혼성공정에 의한 부유물질의 제거율은 나노여과나 역삼투공정과 같이 100%로서 부유물질에 대한 처리효과는 매우 좋으나, 총질소, 화학적 산소요구량, 총인에 대한 제거율은 나노여과나 역삼투공정에 비해 상대적으로 낮게 나타났다. 특히, 염소이온을 포함한 이온성 물질의 제거율에서는 혼성공정, 나노여과공정 및 역삼투공정과 현격한 차이가 있었다. 따라서 본 분뇨처리장 방류수를 자체 분뇨처리공정에서 희석수로의 재이용 목적이나 작물재배용 관개용수(BOD 8mg/ℓ 이하, SS 100mg/ℓ 이하, Cl⁻이온 250mg/ℓ 이하)로서의 이용목적에 맞추기 위해서 이온성 물질의 효과적 제거가 가능한 나노여과나 역삼투 공정을 적용하는 것이 타당할 것이다.

그러나 혼성공정에 의한 최종처리수질은 모두 1999년 1월 1일부터 시행될 예정인 분뇨처리장 방류수 기준(총질소 60mg/ℓ 이하, 총인 8mg/ℓ 이하, 화학적 산소요구량 50mg/ℓ 이하, 부유물질: 30mg/ℓ 이하)을 만족하는 양호한 수질로 처리된다. 따라서 분뇨처리장 방류수의 고도처리에 역삼투나 나노여과공정을 적용할 경우에는 고압 운전과 전처리공정 설비가 필수적으로 요구되는 점을 고려하였을 때 혼성공정에 의한 처리방법도 운전비와 시설비의 관점에서 경제적으로 비교 판단하여야 할 필요가 있음을 확인할 수 있었다.

Table 4. Treatment water quality and removal efficiencies by ultrafiltration and hybrid system

Items	Influent	Hybrid						NF		RO	
		UF		UF+Adsorption		Quality	Removal Efficiency (%)	Quality	Removal Efficiency (%)	Quality	Removal Efficiency (%)
		Quality	Removal Efficiency (%)	Quality	Removal Efficiency (%)						
COD(mg/L)	60.1-83.7	61.9	13.3	44.8	37.3	15.7	71.4	2.6	95.1		
SS(mg/L)	0-4.4	0	100	0	100	0.0	100.0	0.0	100.0		
T-N(mg/L)	79.2-91.3	69.6	18.5	54.8	35.8	38.5	53.2	3.9	96.9		
T-P(mg/L)	1.6-2.7	1.8	18.0	1.4	37.0	0.14	96.0	0.01	99.5		
TOC(mg/L)	26.9-41.5	26.0	21.3	6.3	81.3	-	-	-	-		
Absorbance	0.6-0.7	0.6	17.7	0.1	82.5	-	-	-	-		
Turbidity (NTU)	0.4-2.3	0.16	80.7	0.11	84.9	0.21	83.3	0.08	92.4		
Conductivity (mS/m)	226-239	230.5	-	230.2	-	127.7	44.6	5.7	97.0		
Cl (mg/L)	475.2-504.3	478.3	2.7	472.1	3.9	197.5	53.6	3.4	99.0		
pH	5.5-6.4	6.3	-	7.2	-	7.2	-	7.1	-		

V. 결론

본 연구는 나노여과 공정, 역삼투 공정 및 한외여과와 활성탄 흡착으로 구성된 혼성공정을 이용하여 액상부식법에 의한 분뇨처리장 방류수를 고도처리함으로써 분뇨처리 방류수의 수질 강화에 대비하고, 처리수를 재이용하기 위한 기초 연구로서 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 나노여과공정에 의한 COD, T-N, T-P, SS, Cl^- 및 탁도의 제거효율은 평균값으로 각각 71.5%, 53.2%, 96.0%, 100%, 53.6%, 및 89.3%이었고, 역삼투 공정에 의한 제거효율은 각각 95.1%, 96.9%, 99.5%, 100%, 98.9% 및 92.4%이었다. 5~6일간의 운전시간 경과에 따른 COD, T-N, T-P, Cl^- 및 탁도의 제거효율과 투과선속의 변화는 거의 없었다.

2. 막모듈의 압력차 1.57MPa에서 나노여과막의 투과선속은 $29L/m^2/hr \sim 54L/m^2/hr$ 이었고, 역삼투막의 투과선속은 $18L/m^2/hr \sim 20L/m^2/hr$ 이었으며, 전처리를 모두 적용한 경우, activated carbon filter의 전처리만을 적용한 경우, 전처리를 모두 적용하지 않은 경우의 순서로 투과선속은 감소하였다.

3. 분뇨처리장 방류수의 SDI 측정치는 평균 4.67이었다.

4. 한외여과막은 막모듈의 압력차 0.2MPa에서 초기의 투과선속 값은 $49.8L/m^2/hr$ 이었고, 운전 7일 후에는 $26.2L/m^2/hr$ 로 감소하였으나, 유기물 세정제를 사용하여 세정한 결과 초기 투과선속 값의 99%에 가까운 투과선속을 회복하였다.

5. 한외여과에 의한 COD, SS, T-N, T-P, TOC 및 탁도의 제거효율은 평균값으로 각각 13.3%, 100%, 18.5%, 18.0%, 21.3%, 및 80.7%이었고, 한외여

과와 활성탄 흡착의 혼성공정에 의한 제거효율은 각각 37.3%, 100%, 35.8%, 37.0%, 81.3% 및 84.9%이었다.

6. 액상부식법에 의한 분뇨처리장 방류수를 나노여과 공정, 역삼투 공정 및 혼성공정에 의하여 처리된 최종처리수질은 모두 1999년 1월 1일부터 시행될 예정인 분뇨처리장 방류수 수질기준을 모두 만족할 수 있었다.

7. 자체 분뇨처리공정에서의 희석수나 작물재배용 관개용수로의 재이용을 목적으로 한 고도처리 공정으로는 나노여과 또는 역삼투 공정의 적용이 타당함을 확인하였다. 또한 강화되는 분뇨처리장 방류수 수질기준에의 적합을 위한 목적만으로 한 고도처리 공정으로는 한외여과와 활성탄 흡착으로 구성된 혼성공정으로도 적용 가능함을 확인하였다.



VI. 참고문헌

- Ann-Sofi Jönsson, 1995, Concentration Polarization and Fouling during Ultrafiltration of Colloidal Suspension and Hydrophobic Solutes, *Sep. Sci. Technol.*, 30(2), pp. 301-312.
- 최원석, 1996. 8. 13., *조선일보*, pp. 1.
- Awadalla, F. T., C. Striez and K. Lamb, 1994, Removal of Ammonium and Nitrate Ions from Mine Effluents by Membrane Technology, *Sep. Sci. Tech.*, 29(4), 483-495.
- Caridis K. A. and T. D. Papathanasion, 1997, Effective Permeability of Multi-Channel Cross-Flow Filtration Membranes from Permeate Flux Measurements Using the Boundary Integral Method, *J. Chem. Eng. Japan*, 30(5), pp. 839-845.
- Cark, M. M. and Henegham, K. S., 1991, Ultrafiltration of lake water for potable water production, *Desalination*, 80, pp. 243-249.
- Cheng T. W., H. M. Yeh, and C. T. Gau, 1997, Resistance Analyses for Ultrafiltration in Tubular Membrane Module, *Sep. Sci. Technol.*, 32(16), pp. 2623-2640.
- Dong-Jang Chang and Shyh-Jye Hwang, 1994, Unsteady-State Permeate Flux of Crossflow Microfiltration, *Sep. Sci. Technol.*, 29(12), pp. 1593-1609.
- Dong-Jang Chang and Shyh-Jye Hwang, 1995, Unsteady-State Permeate Flux of Crossflow Microfiltration : Effect of Particle Size Distribution, *Sep. Sci. Technol.*, 30(14), pp. 2917-2931.
- Eiji Iritani, Masaki Kudo, and Toshiro Murase, 1997, Periodic Ultrafiltration by Single-Pass Flow Using Hollow Fiber Membrane Module, *Sep. Sci. Technol.*, 32(13), pp. 2221-2227.
- Gaubert E., H. Barnier, A. Maurel, and J. Foos, 1997, Selective

- Strontium Removal from a Sodium Nitrate Aqueous Medium by Nanofiltration-Complexation, *Sep. Sci. Technol.*, 32(1-4), pp. 585-597.
- 한국막학회편, 1996, 막분리 : 기초, 자유아카데미, 639pp.
- 한국막학회편, 1996, 막분리 : 응용, 자유아카데미, 523pp.
- 황종식, 상병인, 유제강, 이규현, 민병렬, 김병식, 1994, 역삼투막을 이용한 정유산업 폐수 재활용 연구, *Membrane Journal*, 4(4), pp. 213-220.
- Ho-Ming Yeh and Tung-Wen Cheng, 1994, Concentration Polarization Model for Hollow-Fiber Membrane Ultrafiltration, *Sep. Sci. Technol.*, 29(4), pp. 497-512.
- Hyun S. Yang, Kwang H. Han, Duck W. Kang, and Young Ho Kim, 1996, Removal of Metals Ions by Ultrafiltration of a micellar Solution Containing Anionic Surfactant, *Korean J. of Chem. Eng.*, 13(5), pp. 448-452.
- Jeong-Jin Hong, Seung-Man Yang, and Choul-Ho Lee, 1994, Continuous Separation of Phenol from an Aqueous Stream Using Micellar-Enhanced Ultrafiltration (MEUF), *J. Chem. Eng. Japan*, 27(3), pp. 314-320.
- Jian-Hun Xu, Horishi Echizen, Xin-Hui Xing, Shinjiro Yamamoto and Hajime Unno, 1996, Characteristic of Separation of Carnitine and Metal Ions in Cheese Whey Model Solution by Loose Reverse Osmosis Membrane, *J. Chem. Eng. Japan*, 29(2).
- Jian-Hua Xu, Xin-Hui Xing, Shinjiro Yamamoto, Yasunori Tanji, and Hajime Unno, 1997, Effect of Ion Adsorption on its Permeation through a Nanofiltration Membrane, *J. Chem. Eng. Japan*, 30(5), pp. 806-812.
- 김종택, 1997, 수질오염공정시험방법해설, 신광출판사, 825pp.
- 김태열, 김건태, 최광호, 1993, 분리막을 이용한 폐수 재활용, *화학공업과*

- 기술, 제11권, 제6호, pp. 449-456.
- 김연, 최승일, 1998, 분획분자량이 큰 Nano-membrane에 의한 유기물 제거 특성에 관한 연구, 한국수처리기술연구회, 제6권 제 1호, pp. 55-62.
- 이호원, 1996, 분리막을 이용한 중수도 시스템에서의 막오염제어, 환경연구소논문집, 제4권 제1호, pp. 83-98.
- Lee, H. W., K. J. Kim and A. G. Fane, 1997, Removal of Phenol by Adsorption on Powder Activated Carbon in Continuous Flow Stirred Cell Membrane System, Sep. Sci. Technol., 32(11), pp.1835-1849.
- 노영우, 김화용, 박원희, 1989, 한외여과 투과속도에 대한 유분점도의 영향, HWAHAK KONGHAK, Vol.27, No.4, pp. 446-450.
- Prabhakar S., C. Balasunramaniyan, M. S. Hanra, and B. M. Misra, 1996, Performance Evaluation of Reverse Osmosis (RO) and Nanofiltration (NF) Membrane for the Decontamination of Ammonium Diuranate Effluents, Sep. Sci. Techno., 31(4), pp. 533-544.
- Pradnos P., J. I. Arribas, and A. Hernandez, 1993, Flux Limiting Factors in Cross-Flow Ultrafiltration of Invertase through an Asymmetric Inorganic Membrane, Sep. Sci. Technol., 28(10), pp. 1899-1911.
- Sedath R. H., D. R. Taylor, and N. N. Li, 1993, Reduced Fouling of Ultrafiltration Membrane via Surface Fluorination, Sep. Sci. Technol., 28(1-3), pp. 25-269.
- Toshinori Tsuru, Takatoshi Shutou, Shin-Ichi Nakao, and Shoji Kimura, 1994, Peptide and Hollow-Fiber Membrane Ultrafiltration, Sep. Sci. Techno., 29(8), pp. 971-984.
- Veronique L. T., Wiesner, M. R., Bottero, J. Y., and Mallevalle, J., 1990, Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water, J. AWWA., 82(12), pp. 76-81.
- Winston W. S. and Kamalesh K. Sirkar, 1992, Membrane Handbook, PP. 288-311.

- Xiao-Lin Wang, Toshinor Tsuru, Masanori Togoh, shin-Ichi Nakao, and Shoji Kimura, 1995, Evaluation of Pore Structure and Electrical Properties of Nanofiltration Membranes, J. Che. Eng. Japan, 28(2), pp. 186-192.
- 양현수, 한광희, 강덕현, 송명재, 김영호, 1996, 미셀형성을 이용한 한외 여과막에서의 코발트(Co), 마그네슘(Mg) 이온 제거, HWAHAK KONGHAK, Vol.34, No.4, pp. 482-488.
- Yen H. M. and T. W. Cheng, 1993, Resistance-In-Series for Membrand Ultrafiltration in Hollow Fibers of Tube-and-Shell Arrangement, Sep. Sci. Technol., 28(6), pp. 1341-1355.
- Yi-Chu Huang, B. Barchelor, and S. S. Koseoglu, 1994, Crossflow Surfactant-Based Ultrafiltration of Heavy Metals from Waste Streams, Sep. Sci. Techno., 29(15), pp. 1979-1998.
- 윤성훈, 김재신, 이정학, 1995, 막분리 공정에 의한 정수처리, J. of KSEE., Vol. 17, No. 4, pp. 307-321.

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 따뜻한 조언과 부족함이 많은 저를 끊임없는 사랑으로 지도해주신 허목 교수님과 이호원 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 아울러 심사를 위하여 면밀한 검토로 부족한 부분을 지도해 주신 이용두 교수님께 감사를 드립니다. 또한, 항상 걱정해주시고 많은 이해와 관심을 갖고 지켜봐 주신 오윤근 교수님, 허철구 교수님, 감상규 교수님, 이기호 교수님, 조은일 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

계속되는 실험에도 묵묵히 참아내고 함께 해준 강진영, 오경미를 비롯한 폐기물공학실험실 후배들과 허용석, 김명성을 비롯한 물질전달실험실 후배에게 고마운 마음을 전하며, 항상 위로와 격려를 해주던 임진숙, 고인범, 송영철 선배에게 고마움을 전합니다. 그리고 여러모로 도움과 관심을 보여준 김경훈, 오희부, 한지용, 김현희, 고민철, 이명훈, 유성필, 안이선 학형에게도 고마움을 전합니다.

오늘이 있기까지 자식의 미래를 위해 말없이 온갖 고생을 견뎌오신 어머니님과 온갖 허물을 덮어주시고 격려해주신 형님과 동생내외에게 이 조그마한 결실을 바칩니다.