

휴믹산의 첨가가 Hematite 플록의 수처리 정밀여과 공정의 성능에 미치는 영향

이상윤*, A. G. Fane*, T. D. Waite**, R. Amal*

한국화학연구원 계면재료공정연구실

* School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, The University of New South Wales, Australia

** School of Civil and Environmental Engineering, The University of New South Wales, Australia

The Effect of the Addition of Humic Acid with Hematite Floccs on the Performance of Dead-end Microfiltration for Water Treatment

Sangyun A. Lee, A. G. Fane*, T. D. Waite**, R. Amal*

Interface Materials and Engineering Laboratory, KRICT

* School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, The University of New South Wales, Australia

** School of Civil and Environmental Engineering, The University of New South Wales, Australia

1. 서론

응집공정은 수처리를 위한 여러 가지 공정(settling^[1], filtration, floatation^[2], cyclone separation, dewatering^[3])의 전단계로서 폭넓게 이용되어 왔고 이론적, 실용적 관점에서의 많은 연구가 진행되어 왔다. 1990년대 초부터는 플록의 물리적 구조를 fractal geometry를 이용하여 정량적으로 표현하는 연구가 많이 진행되었고^{[4][5]} fractal 이론을 도입하여 flocc의 구조가 분리막 공정에 어떤 영향을 미치는지에 대해서는 최근의 연구로 조금씩 알려지고 있다^{[6][7]}. 특히 natural organic matter (NOM)가 콜로이드와 함께 (혹은 단독으로) 존재하는 경우 플록의 형성과 그 구조에 따른 여과 성능의 비교는 그 계의 복잡성으로 인해 이해하기 어려운 것이 현실이다.

이 연구에서는 콜로이드 입자가 물에 분산된 계에 NOM가 존재하는 경우 '응집-정밀여과' 공정에서 플록의 물리적 성질이 정밀여과 성능에 어떤 영향을 미치는지를 두 가지 관점에서 고찰하였다. 첫째로 휴믹산(HA)의 존재가 응집 공정속도

와 형성된 플록의 성상에 어떤 영향을 미치는지를 각기 다른 두 가지 응집 방법을 행하여 HA가 존재하지 않는 경우의 응집 실험 결과와 비교하였다. 둘째로 각기 다른 응집 방법을 통해 얻어진 플록들을 여과하였을 경우 HA의 유무가 specific cake resistance (α)와 cake compressibility (n)에 어떤 영향을 미치는지를 관찰, 분석하였다.

2. 이론

Dead-end 여과 실험 결과로부터 여과 시간과 filtration flux의 결과를 구하여 다음의 관계식을 이용하여 α_c 를 구하게 된다.

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu\alpha_c C}{2A^2\Delta P} V + \frac{R_m\mu}{A\Delta P} \quad (1)$$

여기서 V 는 permeate volume, t 는 시간, A 는 filter area, ΔP 는 막 사이의 압력 (TMP), μ 는 용매의 점도를 뜻한다. t/V 와 V 를 각기 y , x 축으로 plot을 그려 기울기로부터 α 를 구하게 된다.

이 실험에서는 α 를 구하는 또 하나의 방법이 이용되었다. 이 방법은 cake이 형성되는 동안의 α 의 변화를 측정하기 위한 것으로 여과가 시작되는 시점(time= 0)에서의 R_c 는 0 이므로 여과의 기본식(equation 3)은 다음과 같이 표현된다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} = J_0 \quad (2)$$

여기서 J_0 는 cake이 형성되기 전의 용매의 flux이다. Cake 형성이 시작되면 위 식은 다음과 같이 바뀌게 된다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)} = \frac{\Delta P}{\Delta P/J_0 + \mu R_c} \quad (3)$$

Equation 3을 R_c 와 α 에 대해 풀어쓰면 각각 다음과 같다.

$$R_c = \frac{1}{\mu} \left[\frac{\Delta P}{J} - \frac{\Delta P}{J_0} \right] \quad (4)$$

$$\alpha_c = \frac{A}{\mu m} \left[\frac{\Delta P}{J} - \frac{\Delta P}{J_0} \right] \quad (5)$$

Equation 8을 이용하여 cake이 형성되는 동안의 specific cake resistance를 실시간으로 구할 수 있다. 그러나 기술적으로는 증가하는 cake mass를 구하는 것이 어렵기 때문에 측정이 가능한 permeate volume (V)와 실험 전에 이미 확정되어

있는 particle concentration (C)를 이용하여 다음과 같이 구한다.

$$\alpha_c = \frac{A}{\mu CV} \left[\frac{\Delta P}{J} - \frac{\Delta P}{J_0} \right] \quad (6)$$

Cake의 compressibility (n)는 각기 다른 constant TMP에서 이루어진 수차례의 filtration 실험을 통해 구해진 specific cake resistance를 다음의 식에 대입하여 구한다. [8]

$$\alpha_c = \alpha_0 \Delta P_c^n \quad (7)$$

3. 실험

Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)는 FeCl_3 의 hydrolysis 반응에 의해 제조되었다.[9] Hematite의 생성이 성공적으로 이루어진 경우 용액의 색깔은 불투명하고 짙은 적갈색을 띠는 것을 확인할 수 있다. 완성된 hematite 용액은 잔여 반응물과 오염물질 등을 제거한 후 사용하였다. 완성된 hematite 입자의 크기와 형태는 TEM을 통해 관찰하였고 농도는 atomic absorption spectrometry를 이용하여 확정하였다.

이 연구에 이용된 HA는 IHSS (International Humic Substances Society, USA)로부터 구입한 Suwannee river HA reference를 더 이상의 분리 정제 과정 없이 사용하였다. 이 물질은 상온 암소에서 보관되었으며 실험 전 일정량을 stock 용액으로 제조하여 사용되었다.

Hematite의 응집을 위해 세 가지 방법의 응집 공정이 시도되었다. 그 중 SPO와 OPS로 명명된 두 가지 방법은 Schaefer[10]에 의해 정의된 것으로 각기 다른 물질 투입 순서에 따라 구분된다. 각각의 개념도가 Figure 1에 요약되어 있다.

SPO (salt-particle-organic) 공정은 일차적으로 KCl 용액에 hematite 입자를 투입하여 응집을 유도한다. 플록 형성이 일어난 것을 확인한 후 HA를 투입하여 플록 표면의 흡착을 유도한다(응집-흡착-여과). OPS (organic-particle-salt)는 이와는 반대로 우선적으로 HA와 hematite 입자의 접촉을 통해 HA의 흡착을 일으킨 후, KCl 용액을 투입하여 응집을 유도하는 과정이다(흡착-응집-여과). 한편 HA의 효과를 확인하기 위해 동일한 응집 조건하에서 HA를 투입하지 않은 hematite의 응집을 실시하였고 이를 SP 응집이라 명명하였다.

응집이 완료된 후 각각의 결과로서의 HA의 흡착량은 플록들을 원심분리기로 침전, 분리(2000 rpm, 20분)한 후 UV/Vis spectrophotometry (Varian CARY 1E)를 이용하여 측정하였다.

Hematite 플록의 형성 시 플록의 크기와 구조(fractal dimension)의 변화는 Malvern Mastersizer/E (Malvern Instruments, UK)를 이용하여 측정하였다.

α 와 n 측정을 위한 모든 여과 실험은 GVWP (pore size $\sim 0.22 \mu\text{m}$, Millipore) 분리막을 Swinnex 13 membrane housing (0.8 cm^2 , Millipore)에 장착한 dead-end 정밀여과로 이루어졌다. 실험 시 분리막 모듈 내부에서는 교반을 행하지 않았다.

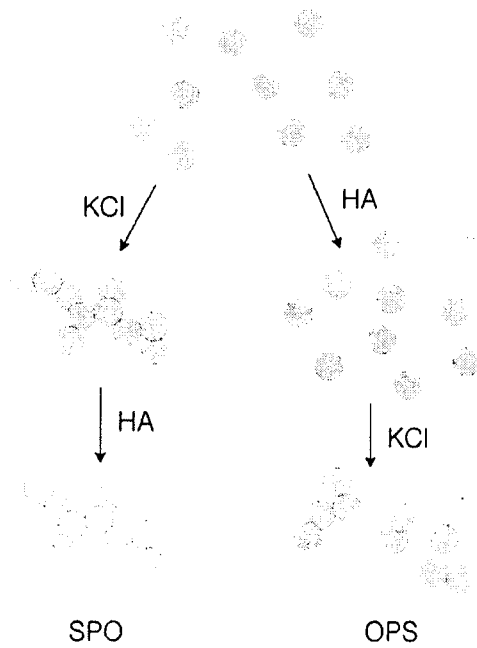


Figure 1. Representation of the two different flocculation protocols, SPO and OPS (Large spheres represent hematite particles, small amorphous bodies represent HA molecules and/or assemblages)

4. 결과 및 토론

UV/Vis spectrophotometry를 이용한 HA의 흡착 실험의 결과는 Figure 2에 나타나 있다. 이 결과를 보면 [HA]가 1 ppm 이하에서는 두 경우(SPO와 OPS) 모두 높은 수치의 흡착비율을 보인다. 한편 그 이상의 [HA]에서는 hematite 입자에 흡착하지 못한 HA 분자들이 용액 속에 용해되어 있는 것을 볼 수 있는데 OPS floc의 경우가 더 높은 흡착량을 보임을 알 수 있다. 이는 SPO floc과 OPS floc의 총 표면적의 차이에서 기인하는 것으로 여겨진다 (Figure 1 참조). SPO floc의 경우 흡착이 가능한 hematite 입자의 표면은 이미 형성된 floc의 외피 표

면만 유효하지만 OPS의 경우 개개 입자들의 표면적의 총합이 흡착 가능한 범위에 속하므로 SPO의 흡착 가능 표면적보다 넓게 되고 결과적으로 더 많은 HA 분자가 흡착되었을 것으로 생각된다.

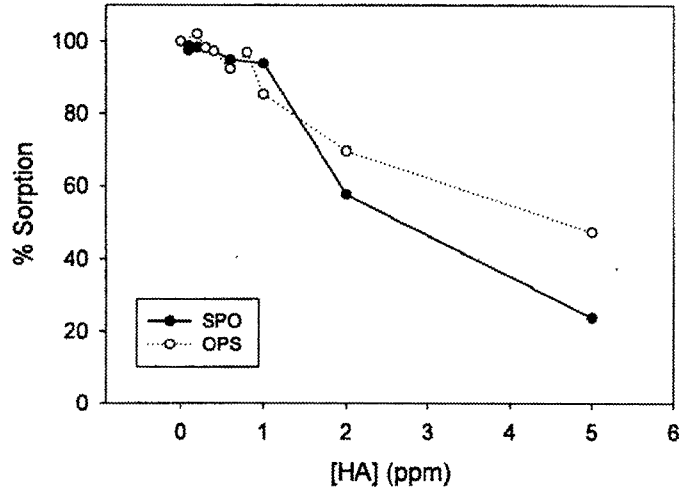


Figure 2. Percentage adsorption of IHSS-HA onto hematite particles (pH 4, [KCl] = 100 mM)

각기 다른 응집 공정을 통해 얻어진 플록들의 여과 실험 결과는 Figure 3에 요약되어 있다. 이 실험에서의 SPO와 OPS filtration들은 모두 [HA] = 0.1 ppm에서 이루어진 것으로 이 농도에서는 모든 HA들이 hematite의 입자 표면에 흡착하여 전량 소비된 것으로 간주되었다. 따라서 HA분자들과 분리막 물질의 상호작용 그리고 독립적으로 부유하는 HA의 영향은 고려되지 않았다.

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 대부분의 SP 플록과 SPO 플록들은 모든 TMP 영역 대에서 비슷한 α 의 증가 경향을 보였다. 반면 OPS 플록들은 상대적으로 큰 α 값을 보였다. 이 현상은 높은 TMP에서 (> 50 kPa) 더 두드러지게 드러났다. Figure 3에 표시된 결과는 대체로 이전에 발표된 "floc size/structure versus specific cake resistance" 관계를 따르고 있다^[11]. 한편 OPS 플록의 경우는 이 관계를 따르지 않는데 이를 설명하기 위해서는 다음의 가설을 고려할 수 있다.

OPS floc이 cake을 형성하는 "동안" cake compression이 일어나는 경우 equation 4에 의해 구해진 α 는 compression이 일어나지 않는 경우보다 큰 값을 보일 수 있다.

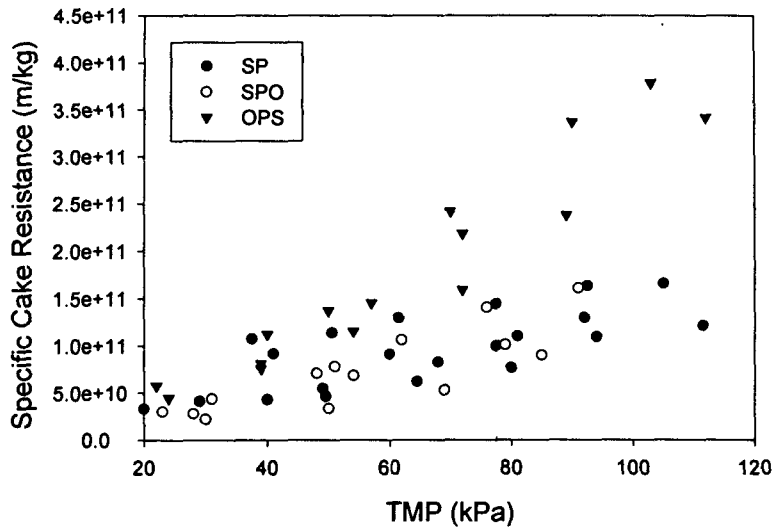


Figure 3. Specific cake resistance of SP, SPO and OPS flocs under the wide range of TMPs. ([HA] = 0.1 ppm)

기존의 "floc size/structure versus specific cake resistance" 관계를 따르지 않은 이러한 현상은 다음과 같은 이유로 생각할 수 있다. SP와 SPO floc의 경우 각각의 hematite 입자들을 연결하는 에너지는 KCl로부터 비롯된다. HA의 흡착은 대부분 이미 형성된 플록의 표면에서만 일어나기 때문에 플록의 골격구조에는 미미한 영향을 미칠 것으로 생각된다. 한편 OPS 플록의 경우 HA의 흡착부위와 hematite 입자간의 접합부위가 일치하므로 플록의 골격구조에 HA분자들이 더 직접적으로 관여하게 된다. 따라서 OPS 플록을 구성하는 hematite 입자간의 결합에너지는 SP나 SPO 플록들과는 다른 경향성을 보일 것으로 생각된다. 결론적으로 HA가 존재하는 경우의 fractal 플록의 정밀여과에 있어서 기존 이론으로서 플록의 크기 효과를 보여주는 Carman-Kozeny relationship (equation 3)과 구조 효과를 반영하는 새로운 식(equation 12)에 덧붙여 플록의 응집에너지를 포함하는 물리화학적 물성을 함께 고려해야 한다는 결론을 얻을 수 있다. 다시 말해 동일한 화학적 조성을 포함한 응집 공정, 동일한 크기, 동일한 구조를 갖는 플록이라 하더라도 응집 과정의 차이(SPO 혹은 OPS)에 따라 그 여과 성능이 달라질 수 있다는 뜻이다. 이 가설은 cake compression 현상을 자세히 다룬 실험 결과에 의해 뒷받침된다.

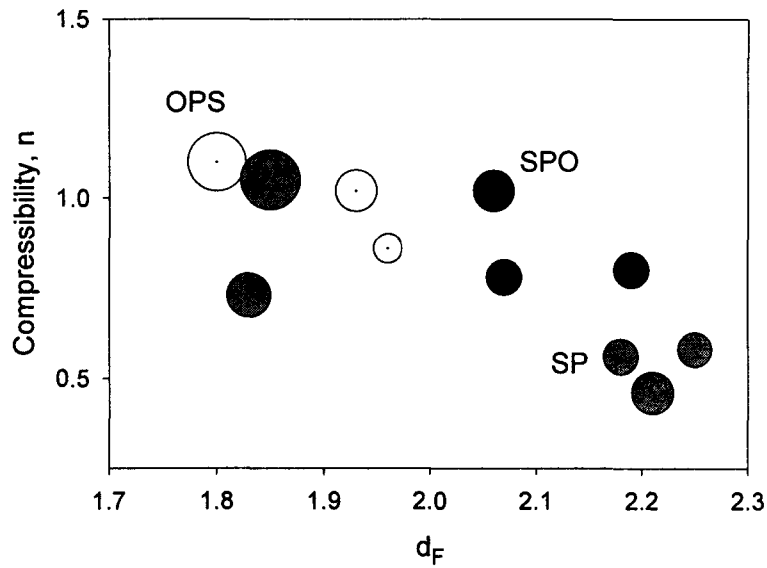


Figure 4. Cake compressibility (n) values for SP, SPO and OPS flocs. [HA] of SPO and OPS was 0.1 ppm, [KCl] = 100 mM for all case. Circle size represents floc size (d_{50} = 8.05~13.89 mm (SP), 8.45~9.71 mm (SPO), 6.78~13.61 mm (OPS))

Cake compressibility는 형성된 플록을 분리막 표면에 저압에서 cake으로 형성시킨 후 단계적 가압을 행하여 변화하는 flux의 변화를 관찰한 후 계산하였다. 그 결과가 figure 4에 요약되었다. Figure 내의 원의 크기는 플록의 상대적 크기를 표현한 것이다. SP 응집 공정(HA가 존재하지 않는 상태에서의 응집)의 경우 넓은 영역대의 fractal dimension 값을 갖는 플록들을 얻을 수 있었고 그 여과 결과는 플록의 구조에 따라 각기 다른 n 을 보여준다 (구조가 치밀한 플록들로 이루어진 cake의 경우 n 이 작고 다공성 플록들로 이루어진 cake의 경우 n 이 두 배 가까이 큰 값을 보인다. 한편 SPO 플록과 OPS 플록의 경우는 일반적으로 SP 플록들로 형성된 cake들과 비슷한 영역대의 n 값을 보인다. SPO와 OPS 플록들의 구조는 동일 조건([HA] = 0.1 ppm, 동일 shear rate)에서 확연히 구분되는 fractal dimension 결과를 나타내므로 앞서 언급한 가설 즉, 크기/구조 이외에 hematite 입자들의 결합 에너지의 차이에서 기인하는 α 의 비이상적 현상을 직접적으로 증명할 증거는 드러나지 않는다.

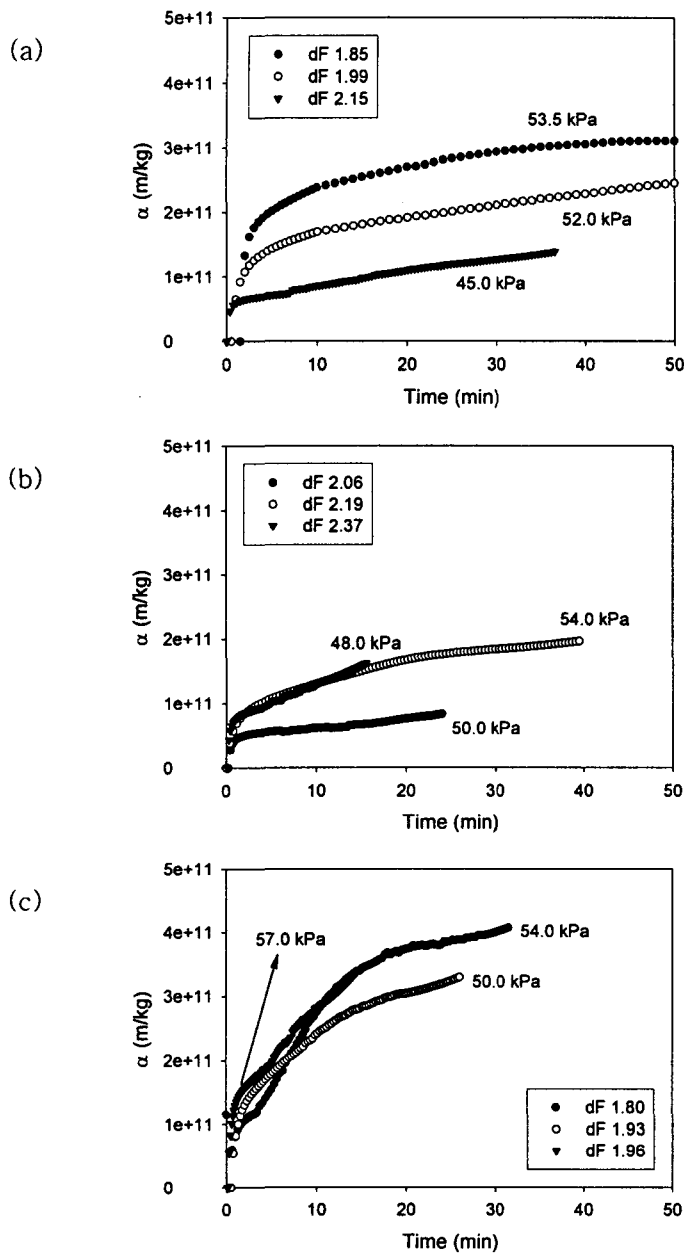


Figure 5. The evolution of specific cake resistance. (a) SP floccs, (b) SPO floccs and (c) OPS floccs.

이는 compression 거동을 표현하는 compressibility, 'n'값의 불완전성에서 기인

하는 것이다. 만약 cake이 형성되는 동안 cake의 compression이 동시에 일어나는 경우 그 α 값이 cake 형성 도중 변화하게 되는데 결과적으로 cake 형성시의 동적인 compression에 관한 정보는 α 와 n 에 반영되지 않는다. 만약 플록이 모든 TMP 영역에서(심지어 아주 낮은 TMP에서도) cake 형성 도중 compression이 일어난다면 그 n 값은 cake compression 현상을 제대로 설명하지 못하게 된다.

Figure 5는 cake이 형성되는 동안의 α 의 변화를 equation 5를 이용하여 얻은 결과이다. 모든 실험은 50 kPa 부근의 TMP에서 측정되었고 SPO와 OPS 플록들의 응집 조건에서의 [HA]는 0.1 ppm 이었다. Figure 5의 SP 플록과 SPO 플록의 여과 실험 결과는 초기의 급속한 α 의 증가분이 시간이 흐름에 따라 감소함을 보여준다. 이는 일반적인 미응집 입자의 여과 결과와 비슷한 경향이며 cake의 질량이 증가함에 따라 다소간의 cake compression이 일어남을 알 수 있다. 반면 OPS의 경우는 더 급격하고 지속적인 α 의 증가 양상을 보인다. Cake이 형성되는 동안의 이 α 의 지속적인 증가는 cake의 심각하고 지속적인 compression을 의미하는 것이다. 이 figure에 나타난 결과를 통해서 기존의 compressibility 측정 방법으로는 알 수 없었던 OPS 플록의 동적 compression 현상을 구체적으로 관찰할 수 있었다. 이 결과를 통해 OPS 플록으로 만들어진 cake이 SP나 SPO 플록들의 cake과는 사뭇 다른 거동을 보임을 확인할 수 있었다.

4. 결론

Hematite와 HA가 공존하는 상태에서 SPO 와 OPS의 두 가지 방법의 응집을 시도한 결과 다음과 같은 결과를 얻게 되었다.

낮은 [HA] 조건에서 SPO와 OPS 모두 빠른 플록의 성장을 관찰할 수 있었으며 HA의 농도가 높아질수록 OPS 플록의 경우가 SPO 플록들보다 20 ~ 30% 큰 adsorption 효과를 보였다.

플록들의 dead-end 정밀여과 결과로부터는 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다. 동일한 교반 조건과 [HA]에서 얻어진 SPO 플록들이 OPS 플록보다 비교적 작은 α 값을 보여주었으며 이 경향은 큰 TMP일수록 두드러진다. 한편 SPO 플록들은 cake 형성 시 SP 플록과 비슷한 cake compression 현상을 보이고 OPS 플록이 형성한 cake은 확실히 구별되는 심각한 cake compression 현상을 보였다.

결론적으로 전체적인 여과 성능을 비교하여보면 SPO 응집이 더 빠르고 안정적인 플록을 형성하므로 OPS 응집보다 유리한 조건을 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

5. 참고문헌

- [1] Odegaard H, Grutle S, Ratnaweera H, Chemical water and wastewater treatment II, Proceeding of the 5th Gothenburg symposium 1992, Nice, France 97-133 (1992)
- [2] Edzwald JK, Bunker Jr. DQ, Dahlquist J, Gillberg L, Hedberg T, Chemical water and wastewater treatment III, Proceeding of the 6th Gothenburg symposium 1994, Nice, France 3-18 (1994)
- [3] Lee CH, Liu JC, Advances in environmental research, **5**, 129-136 (2001)
- [4] Amal R, Raper JA, Waite TD, Journal of colloid and interface science, **140**, 158-168 (1990)
- [5] Bushell GC, Yan YD, Woodfield D, Raper J, Amal R, Advances in Colloid and Interface Science, **95**, 1-50, (2002)
- [6] Waite TD, Colloids and surfaces A, **151**, 27-41, (1999)
- [7] Guan J, Amal R, Waite TD, Water Science and Technology, **44**(10), 215-220 (2001)
- [8] Palica M, Chemical engineering and processing, **35**, 333-342 (1996)
- [9] Matijevic, E. and Scheiner, P, J. Colloid Interface Sci., **63**, 509-524 (1978)
- [10] Schaefer, AI, Schwinker, U, Fischer, MM, Fane, AG, Waite, TD, Journal of membrane science, **171**, 151-172 (2000)
- [11] Lee SA, Waite TD, Fane AG, Amal R, Water Science and Technology: Water Supply, **2**(5-6), 337-343 (2003)