

## 정밀여과에 의한 중금속수산화물의 처리

유근우\* · 서형준

장안대학 환경시스템과 · \*인하대학교 공과대학 환경공학과

### The Treatment of Heavy Metal Hydroxides by Crossflow-Microfiltration

Kun-Woo Yoo · Hyung-Joon Seo\*

Dep of Environmental System Jangan College

\* Dep of Environmental Eng. Inha University

#### 요 약

중금속( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ )을 함유한 폐수가 최적운전압력과 운전시간에서 침전-응집-정밀여과의 공정으로 처리되었을 때, pH 및 응집제의 영향 그리고 막 종류 및 세공크기에 따른 투과유속과 제거효율이 조사되었다.

구리폐수의 경우는 pH10.0~10.5에서  $0.45\mu\text{m}$ -polysulfone막과 PAC을, 아연폐수의 경우는 pH10.0~10.5에서  $0.1\mu\text{m}$ -PVDF막과 PAC을, 니켈의 경우는 pH11.0~11.5에서  $0.1\mu\text{m}$ -PVDF막과 응집제를, 크롬의 경우는 pH8.0~8.5에서  $0.2\mu\text{m}$ 막과 응집제를, 그리고 혼합폐수의 경우는 pH11.0~11.5에서  $0.2\sim 0.45\mu\text{m}$ 막과 응집제를 사용하여 처리하였을 때, 처리효율이 가장 높았다. 투과유속은 구리폐수를 제외하고는 대부분 응집제 사용으로 더 높게 향상시킬 수 있었다.

ABSTRACT : In the treatment of the wastewater containing metals( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) by using batch precipitation and flocculation followed by membrane filtration, permeate flux and removal efficiency were investigated according to by the effect of pH and coagulants, and the type of membranes used and pore size.

It was found that it is most effective to use  $0.45\mu\text{m}$ -polysulfone membrane and coagulant(PAC) at the conditions of the pH of 10.0~10.5 for the case of copper containing wastewater,  $0.1\mu\text{m}$ -PVDF membrane and coagulant(PAC) at the conditions of the pH of 10.0~10.5 for the case of zinc containing wastewater,  $0.1\mu\text{m}$ -PVDF membrane and coagulants at the conditions of the pH of 11.0~11.5 for the case of nickel containing wastewater,  $0.2\mu\text{m}$  membranes and coagulants at the conditions of the pH of 8.0~8.5 for the case of chromic containing wastewater, and  $0.2\mu\text{m}\sim 0.45\mu\text{m}$  membrane and coagulants at the conditions of the pH of 11.0~11.5 for the case of mixture wastewater. The permeate flux could higher as to be used coagulants except for the case of copper containing wastewater.

## 1. 서론

산업 용·폐수로부터 부유 중금속 그리고 용존 중금속을 제거하기 위하여 많은 처리공정<sup>1-7)</sup>이 개발되어 왔는데, 이들 공정들 중 가장 일반적인 처리법은 수산화물과 황화물로 만들어 침전시키는 공정이다. 그러나 수산화물 침전시에는 여러 가지 제한조건에 의해 플러이 불안정하게 되어 침강조에서 충분히 분리되지 않고 배출하여 허용기준치를 넘게된다. 그리고 생물학적폐수처리에 있어서 대부분의 중금속들은 생물학적 산화공정을 저해하기 때문에 총 금속 농도를 10 mg/L이하로 요구되고 있다.<sup>8-10)</sup>

이와 같은 문제를 해결하기 위해 막을 이용한 중금속처리 연구<sup>11,12)</sup>가 수행되어 왔다. 특히 침전-용집-crossflow 막여과에 의한 중금속 제거는 농축된 산에서 금속침전물의 재 용해가 이뤄진다면 완전한 금속회수를 이끌 수 있는 선택적 처리 공정이 될 수 있다. 이 공정에는 한외여과 막과 정밀여과 막이 쓰이고 있는데, 이 중 한외여과 막은 중금속수산화물의 제거율이 정밀여과막에 비해 다소 감소하는 것으로 보고되고 있다<sup>13)</sup>. 그러나 이들 막들은 역삼투막이나 극미세 여과막보다 저 압력에서 운전 할 수 있기 때문에 경제적으로도 유리한 장점이 있고, 또한 이 공정은 재래식 침강과 모래여과에 비해 작은 세공크기 때문에 보다 완전한 고액분리가 가능하다는 점과 고분자 용집제의 첨가 없이 불안정한 플러 혼탁액을 그대로 여과하는 것이 가능하기 때문에 모래여과 등의 다음단계 처리가 필요 없는 장점을 가지고 있다. 한편, 막 공정에 있어서 가장 중요한 문제점은 막오염(fouling)인데 이 현상을 최대한으로 억제시키기

위해 흐름방식을 dead-end여과 대신 crossflow여과(또는 tangential여과)방식<sup>14)</sup>이 사용되어 왔다. 이 crossflow여과는 여과기 매개체 위에 침착된 입자들이 crossflow속도 작용에 의해 씻겨져 나감으로써 케이크의 형성을 제한시키거나 아니면 어떤 조건하에서 부유물의 평행한 흐름으로 인해 여과표면에서의 막오염을 최대한으로 억제시키는 공정이다. Crossflow 막분리 공정은 점차적인 법적 제한 요구의 증가, 액상 폐기물 처리비용의 증가와 혁신적인 용수 공급원의 필요성 증가, 그리고 액상폐기물 감소와 가치 있는 생성물의 회수 때문에 많은 산업분야에서 명성을 얻고 있다.

본 연구의 목적은 중금속( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) 함유 폐수를 수산화물 침전-용집-CFMF 공정으로 처리하는 경우 막의 종류 및 세공 크기, pH, 용집제 종류 및 첨가유무, 운전압력, 운전시간 등 여러 가지 조건하에서 최적의 운전 조건을 조사하는데 있다.

## 2. 실험

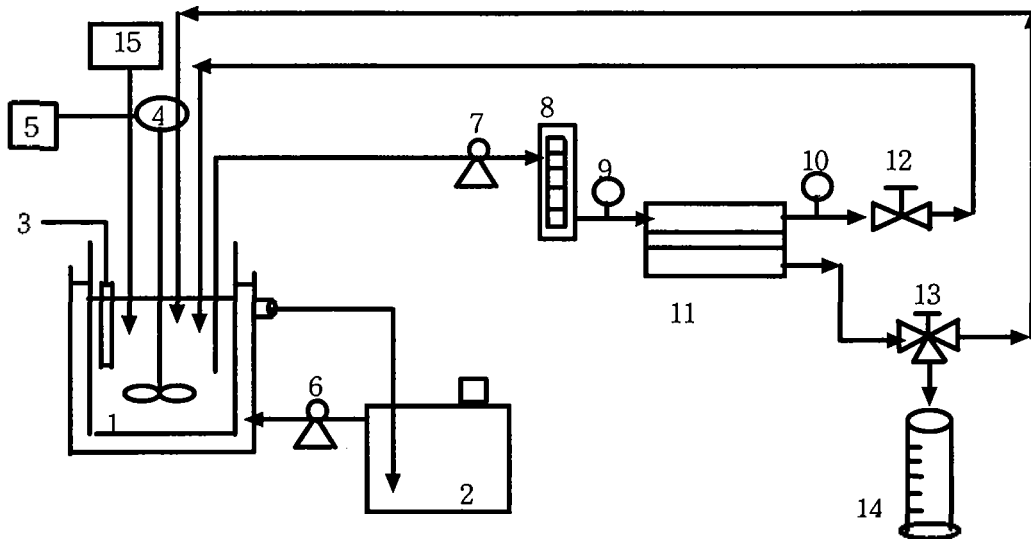
### 1. 실험조건

#### (1) MF막

본 실험에서 사용된 MF막은 재질이 Polysulfone 과 Polyvinylidene difluoride(PVDF)이고 세공크기는 각각 0.1, 0.2, 0.45, 0.8 $\mu m$ 와 0.1, 0.2, 0.45, 0.65 $\mu m$ 이다. Module(Minitan-S, Millipore)에 사용된 막의 투과면적은 30 cm<sup>2</sup>, 박층유로의 두께는 0.48 mm이다. 이들 평막의 투과유속 평가는 초순수를 이용하였으며, 주어진 일정한 압력하에서 MF막의 순수투과유속( 0.65

Table 1. Characteristic of MF membrane

Membrane	Pore size( $\mu m$ )	Permeate flux of pure water ( $m^3/m^2 \cdot day \cdot psi$ )	Manufacture company	Operating pH range
Polysulfone (Hydrophilic)	0.1	6.3~8.4	Gelman science	1<pH<14
	0.2	37.7~39.3		
	0.45	49.8~68.8		
PVDF (Hydrophilic)	0.1	5.1~5.9	Millipore	2<pH<14
	0.2	13.9~14.4		
	0.45	58.29~82.56		



1. Feed tank 2. Water bath 3. pH meter 4. Mixer 5. Mixer controller  
 6. Circulating pump 7. Peristaltic pump 8. Flow meter 9. Inlet pressure gauge  
 10. Outlet pressure gauge 11. MF module 12. Concentrate valve  
 13. Three way valve 14. Mass cylinder 15. Coagulant(Alum, PAC)

Fig. 1. Schematic diagram of the batch MF pilot unit

1.0 $\mu$ m과 0.8 $\mu$ m 막은 본 연구에서 사용된 모듈로는 측정  
 이 불가능하여 나타내지 않았음)은 표 1과 같다.

(2) 인공합성폐수

구리함유 폐수는 SHINYO Pure Chemicals Co. LTD 제품의  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 를, 아연함유 폐수는 昭  
 化化學(株)제품의  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 를, 니켈함유 폐수는 純正化學(株)제품의  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 그리고 크롬  
 함유 폐수는 Hayashi Pure Chem. Industries LTD제  
 품의  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 사용하였으며, 시료액의 농도는  
 각각  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  그리고  $Cr^{3+}$ 이온으로서 100  
 mg/l의 용액으로 조제하였다. 그리고 혼합폐수의  
 농도는  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  그리고  $Cr^{3+}$ 의 각각의 농도  
 가 50 mg/l 되게 조제하였다. 또한 시료액은 실제  
 폐수의 경우를 고려하여 10% KCl 수용액을 가해서  
 전기 전도도를 약 1000  $\mu S/cm$ 로 하였다.

(3) 응집제

무기응집제는 昭化化學(株)제품의 황산반토(Alum,  
 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ )를 초순수로 용해시켜 10,000 mg/l  
 으로 조제하여 사용하였다. 무기성 고분자 응집제는

중원산업(주) 제품의 폴리염화알루미늄(Poly Aluminum  
 Chloride, PAC,  $Al_2O_3$ 함유량 10%)을 초순수로 희석해  
 서 1%로 조제하여 사용하였다.

2. CFMF 실험장치

본 실험에서 사용한 회분식 실험 장치의 구조는  
 그림 1과 같으며 투과 쪽에 삼방 밸브를 설치하여  
 총 재순환 모드(total recycle mode, TRM)와 농축 모  
 드(concentration mode, CM)를 겸하도록 하였다. 여  
 과방식은 batch type을 이용하였는데, 이 방법은 폐  
 수처리량이 작을 때 또는 폐수 특성이 자주 변하는  
 경우에 적합하며, 연속식보다 완전하게 조작될 수 있  
 다는 장점이 있다<sup>15)</sup>.

각 단일 및 혼합폐수에 대해 초기 기본조건인  
 운전압력과 운전시간을 결정하기 위해서 여과방식을  
 TRM으로 실행하였다. 응집조의 용량은 3 l 이고, 응  
 집조 내 온도는 항온수조에 의해서  $25 \pm 0.5^\circ C$ 로 유지  
 시켰다.

화학적 전처리는 이 응집조에서 실행되었고, 교  
 반은 큰 플러이 형성되도록 하기 위해 초기 2 분 동

안은 150 rpm의 급속교반으로, 이 후에는 50 rpm의 완속교반으로 30 분간 운전하였다. 펌프의 회전수는 모듈의 사용방법에 따라 허용될 수 있는 최대값인 480 rpm으로 하였고, 이에 따른 유입량은 850±50 ml/min이 되었다. 압력은 펌프의 회전수를 고정시킨 상태에서 농축밸브를 사용하여 조절하였으며, 순수의 경우 압력측정은 입구 압력과 출구 압력의 산술평균으로 하여 결정하였고, 시료액에 대해서는 모듈의 사용 방법에 따라 초기 입구압력과 출구압력을 측정하고, 2 분 후 재 측정해서 산술평균으로 하여 결정하였다. 순수투과유속은 초순수(E-pure, Barnstead)를 사용하여 측정하였으며, 사용된 모든 막에 대해서 막 저항을 구하였다. 실험 중에 투과유속의 저하가 있을 경우에는 막 표면을 1% HNO<sub>3</sub>로 세정한 후 초순수로 재 세정하였으며, 이때 초순수의 순수투과유속 측정값이 새 막의 순수투과유속의 90%이상 되었을 때 재 사용하였다.

### 3. 실험방법

#### (1) 실험조건

모든 실험조건은 표 2와 같으며, pH의 범위는 각 중금속 이온의 최소 용해도와 서 등<sup>13)</sup>과 長<sup>16)</sup>의 실험 결과에 준하여 정하였다. 또한 각 중금속 이온에 대한 응집제(Alum, PAC)의 최적주입량은 Jar-tester를 사용하여 조사하였는데, 그 결과 또한 표 2에 나타내었다.

#### (2) 금속수산화물의 CFMF

각 단일폐수는 반응조(응집조)에서 표 2의 실험 조건에서 주어진 각 pH 범위로 제어한 후 초기 2 분간은 150 rpm의 급속교반을 실시하고 30 분간은 50 rpm의 완속교반을 하여 플러를 형성시킨다. 형성된 플러를 부유된 상태로 유지하면서 주어진 최적은 전압력과 운전시간에서 정밀여과를 실시하였다. 투과액량은 메스실린더(100 ml)에 1분 동안 일정량을 받아서 ml/min의 단위로 측정하였고 또한 pH 변화에 따라 형성된 수산화물 혼합액 중의 중금속 이온이 정밀여과에 의해 어느 정도 제거되었는가를 조사하

였다. 혼합폐수도 표 2의 실험조건에서 주어진 pH 범위로 제어한 후 제어범위가 주어진 조건(운전압력, 운전시간)에 의해 안정되었을 때 정밀여과를 실시하고, 단일폐수의 경우와 같은 방법으로 투과량과 각 중금속 이온의 농도를 원자흡광도계(Atomic Absorption Spectrophotometry, A. A., Varian, Spectr AA-200)로 분석하였다.

Table 2. Experimental conditions.

Contents	Batch type
Heavy Metals	Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>
Temperature(°C)	25±0.5
Membrane type and Pore size (μm)	PVDF, hydrophilic: 0.1, 0.2, 0.45, 0.65 PVDF, hydrophobic: 0.2, 0.45 Polysulfone, hydrophilic: 0.1, 0.2, 0.45, 0.8
Concentrations (mg/ℓ)	Single : 100 Mixture : 50 as ion respectively
Coagulants	Alum, PAC
Transmembrane Pressure(psi)	2.5~18
pH Range	Cu <sup>2+</sup> : 7.0~7.5, 8.0~8.5, 9.0~9.5, 10.0~10.5, 11.0~11.5 Zn <sup>2+</sup> : 9.0~9.5, 10.0~10.5, 11.0~11.5 Ni <sup>2+</sup> : 10.0~10.5, 11.0~11.5, 12.0~12.5 Cr <sup>3+</sup> : 6.0~6.5, 7.0~7.5, 8.0~8.5, 9.0~9.5, 10.0~10.5 Mixture : 8.0-8.5, 9.0-9.5, 10.0-10.5, 11.0-11.5, 12.0-12.5
Optimum dosage of coagulants (mg/ℓ)	Alum : 30 for Mixture 40 for Cu, Zn, Ni 80 for Cr PAC : 30 for Cu, Mixture 40 for Zn, Ni 80 for Cr

#### (3) 무기응집제에 의한 CFMF

각 단독 및 혼합폐수에 대해 Jar-Tester에 의해 결정된 Alum과 PAC의 최적 주입량을 고려하여

적정 pH 범위에서 응집제를 주입하고, 약 2분 동안 급속 혼합 후 (2)의 방법과 동일하게 실험을 진행시켰다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 1. 최적운전압력과 운전시간 결정

본 연구에서 사용한 crossflow 정밀여과 공정은 압력을 추진력으로 하는 막 공정이기 때문에 운전압력 결정이 무엇보다 중요하다. 최적운전압력조건 결정은 모듈의 사용방법대로 실시하였으며 이때 운전압력은 입구 압력과 출구 압력의 평균압력으로 하였다.

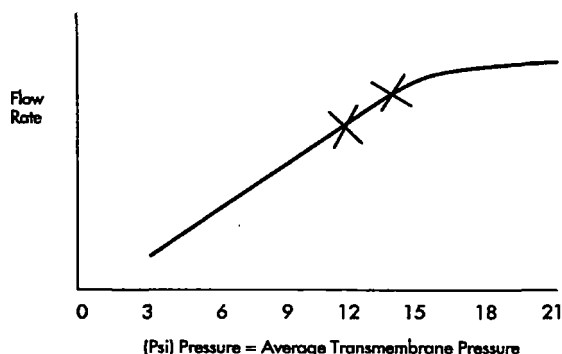


Fig. 2. Determination of running a pressure excursion curve

그런 후 투과량과 평균압력과의 관계를 그림 2와 같이 플롯하여 투과량의 변화가 거의 없는 최대 압력에서 75~90%의 사이를 최적운전압력으로 결정하였다. 운전압력을 결정하기 위해 사용된 시료액은 응집제를 첨가시키지 않은 단일 및 혼합폐수이고, 시료액의 농도는 각각 100 mg/ℓ과 200 mg/ℓ이다. 운전 pH 범위와 사용된 막의 종류는 표 2와 같다.

한편, 운전시간은 각 시료액을 최적운전압력 하에서 시간 증가에 따른 투과량을 조사한 후 시간이 경과하여도 투과량의 감소율이 적을 때 즉, 안정화되기 시작할 때 그리고 제거율의 변화가 거의 없을 때를 최적운전시간으로 결정하였는데 그 최종 결과는 표 3과 같다.

#### 2. 수산화물 침전-응집-CFMF

구리·아연, 니켈 그리고 크롬 단독 및 혼합폐수의 시료액을 최적운전압력과 운전시간에서 침전-응집-CFMF로 처리하는데 있어서 pH 및 응집제의 영향 그리고 세공크기에 따른 제거율의 변화가 조사되었고, 그 결과에 따른 최적의 정밀여과 운전조건이 결정되었다.

##### 1) pH의 영향

중금속은 산성에서 잘 용해하나 용액의 pH를

Table 3. Condition of optimum operating pressure & time in CFMF.

Metal	Concentration (mg/ℓ)	Factor (psi/min)	Polysulfone membrane (μm)				PVDF membrane (hydrophilic, μm)			
			0.1	0.2	0.45	0.8	0.1	0.2	0.45	0.65
Cu <sup>2+</sup>	100	Pressure	7	2.5	2.5	2.5	10.5	5.5	2.5	2.5
		Time	25	35	35	35	20	30	30	30
Zn <sup>2+</sup>	100	Pressure	17	4	4	4	14	12	4	2.5
		Time	45	45	60	60	35	55	55	55
Ni <sup>2+</sup>	100	Pressure	13	8.5	8.5	8.5	15	9	5.5	5.5
		Time	15	30	30	30	25	20	20	20
Cr <sup>3+</sup>	100	Pressure	4	2.5	2.5	/	7.5	2.5	2.5	/
		Time	15	15	15	/	15	15	15	/
Mix	200	Pressure	9	4	2.5	/	11.5	7	2.5	/
		Time	30	30	30	/	20	20	20	/

증가시키면 불용성인 수산화물을 형성하게 된다. 이 수산화물은 중금속 종류에 따라 형성되는 pH의 범위가 다르다. 長<sup>16)</sup>은 이러한 중금속수산화물을 막으로 여과하였을 때, 제거율이 가장 좋은 pH 범위가 이론적인 pH 범위보다 다소 높게 나타났다고 하였다.

따라서 본 연구에서도 중금속의 단일폐수를 침전-응집-정밀여과의 공정으로 운전하였을 경우 pH 변화에 따라 제거율과 투과유속이 어떻게 변화하는지 또는 가장 제거율이 좋은 pH 범위가 이론적인 pH 범위와 일치하는지 아니면 다른지를 알아보기 위해 조사하였다. 또한 응집제 첨가에 따른 pH의 영향도 함께 조사되었다. pH 범위는 이론적으로 최소 용해도를 나타내는 pH 값을 중심으로 해서 정하였는데 그 범위는 표 2에 제시되었다. 사용된 막은 0.1, 0.2  $\mu\text{m}$ 의 polysulfone 막과 0.1  $\mu\text{m}$ 의 PVDF막이며, 표 2와 같은 조건으로 실험한 결과를 그림 3~11에 나타내었다.

구리의 경우 그림 3~5에서 보는 바와 같이 주어진 각 pH의 범위에서 0.1과 0.2  $\mu\text{m}$  polysulfone막으로 여과한 투과액 중의 최소농도를 나타낸 pH 범위는 10.0~10.5이며, 그때의 제거율은 99.99~100%로 나타났다. 그러나 0.2  $\mu\text{m}$ 막에서 응집제를 사용하지 않은 경우는 99.96%로 낮게 나타났다. 응집제 종류에 따른 제거율의 차이는 거의 없었으나 응집제를 첨가시키지 않은 경우보다는 높게 나타났다. 0.1  $\mu\text{m}$  PVDF막의 경우는 pH 9.0~10.5에서 99.99~100%의 제거율을 나타냈으며, 응집제 종류 및 첨가유무에 따른 제거율의 차이는 크지 않았다. 따라서 구리의 최적 pH 범위는 대체로 10.0~10.5임을 알 수가 있었는데 이것은 서 동<sup>13)</sup>과 長<sup>16)</sup>의 결과와 일치하는 것이다. 이처럼 이론적 pH 범위보다 높은 범위에서 제거율이 높은 현상은 실질적으로 구리수산화물이 pH 9.0~9.5에서보다 pH 10.0~10.5에서 더 작은 크기로 생성되어 막 표면에 균일하게 침착되면서 아주 미세한 수산화물이나 완전하게 형성되지 못한 수산화물까지도 제거가 가능했기 때문인 것으로 판단될 수 있다. 한편 투과유속은 pH가 증가함에 따라 수산화물의 입자 크기 감소 내지 생성증가로 감소할 것으로 생각되었으나 그림에서 보는 바와 같이 어떤 일관성 있는 결과는 나타나지 않았다.

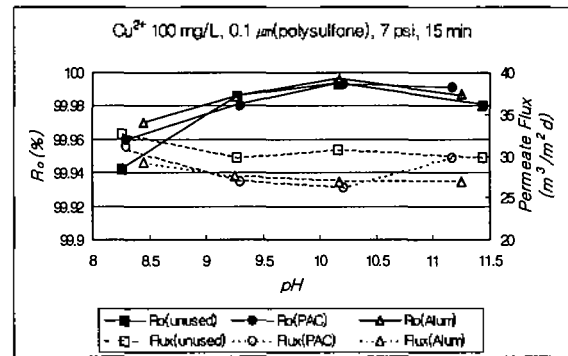


Fig. 3. Observed rejection of  $\text{Cu}^{2+}$  100 mg/  $\ell$  and permeate flux variation according to pH and the type of coagulant using 0.1  $\mu\text{m}$  polysulfone membrane.

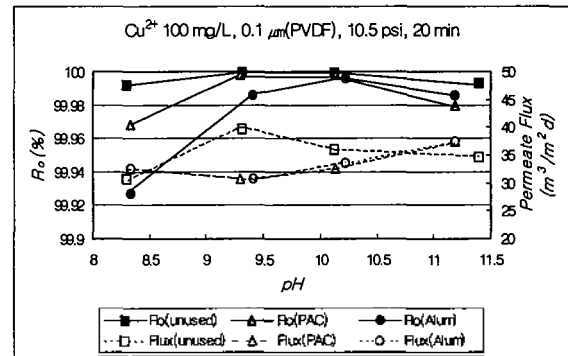


Fig. 4. Observed rejection of  $\text{Cu}^{2+}$  100 mg/  $\ell$  and permeate flux variation according to pH and the type of coagulant using 0.1  $\mu\text{m}$  PVDF membrane.

그러나 대체로 pH가 증가할수록 투과유속은 감소하는 경향이 있다. 한편 두 막 모두 pH 9.0~10.5에서는 오히려 응집제를 첨가하지 않은 경우의 투과유속이 높게 나타났는데 이 원인은 정확히 알 수는 없었으나 구리수산화물 입자 크기에 관계하는 것으로 판단된다. 실질적으로 응집제를 사용한 경우의 입자 크기는 평균적으로 7.52~7.75 $\mu\text{m}$ 이었으나 응집제를 첨가시키지 않았을 때의 입자크기는 평균적으로 14.08 $\mu\text{m}$ 로서 약 2배정도 큰 것으로 나타났기 때문이다. 그러나 응집제 첨가로 인해 제거율은 향상된 것으로 나타났다. 그리고 세공 크기가 다른 막의 경우에서도 동일한 현상을 나타냈다.

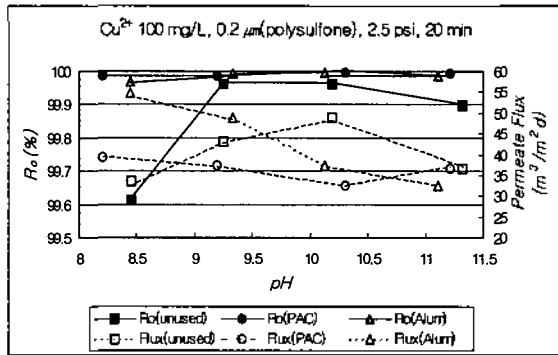


Fig. 5. Observed rejection of  $\text{Cu}^{2+}$  100 mg/ℓ and permeate flux variation according to pH and the type of coagulant using 0.2  $\mu\text{m}$  polysulfone membrane.

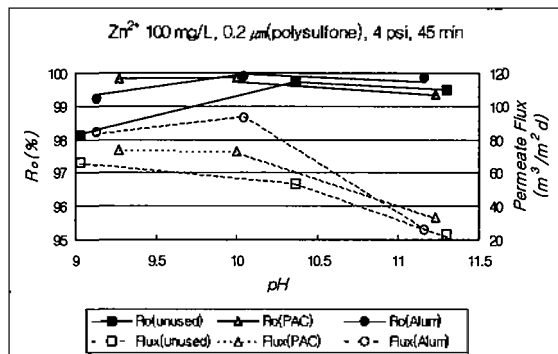


Fig. 6. Observed rejection of  $\text{Zn}^{2+}$  100 mg/ℓ and permeate flux variation according to pH and the type of coagulant using 0.2  $\mu\text{m}$  polysulfone membrane.

그림 6은 아연의 경우를 나타내고 있다. 최소농도를 나타내는 pH의 범위는 이론적 pH의 범위와 동일한 pH 10.0~10.5이며, 이때의 제거율은 99.7~99.9%로 나타났다. 또한 응집제를 첨가한 경우의 제거율이 99.8~99.9%로서 응집제를 첨가하지 않은 경우의 99.7%보다 높게 나타났으며, 응집제 종류에 따른 제거율의 차이는 크지 않았으나 대체로 Alum이 다소 높게 나타났다. 한편 투과유속은 구리와 마찬가지로 응집제 종류 및 첨가 유무에 관계없이 pH 증가와 함께 투과유속이 감소하였다. 이것은 pH 증가와 함께 더욱더 미세하게 형성된 아연수산화물로 인해 막 표면에서 빠르게 침착되어 케이크층을 형성하기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 최적 pH 범위인 10.0~10.5에서는 응집제 Alum을 첨가한 경우의 투

과유속이 PAC의 경우보다 1.3배정도 높게 나타났다. 다른 막의 경우도 이와 유사한 경향을 나타내었다.

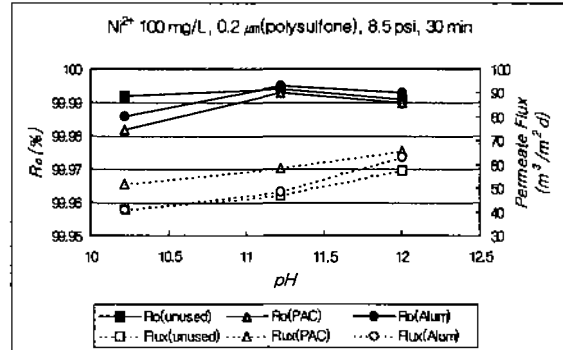


Fig. 7. Observed rejection of  $\text{Ni}^{2+}$  100 mg/ℓ and permeate flux variation according to pH and the type of coagulant using 0.2  $\mu\text{m}$  polysulfone membrane.

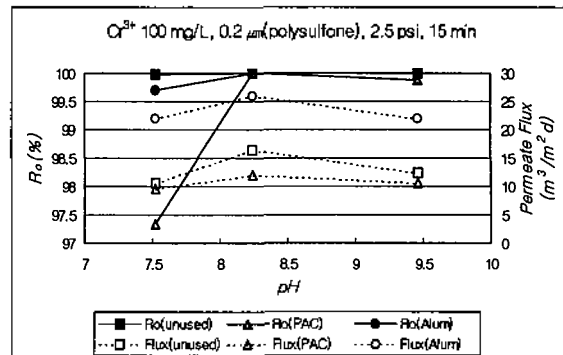


Fig. 8. Observed rejection of  $\text{Cr}^{3+}$  100 mg/ℓ and permeate flux variation according to pH and the type of coagulant using 0.2  $\mu\text{m}$  polysulfone membrane.

그림 7은 니켈의 경우를 나타내고 있다. 그림에서 보는바와 같이 최소농도를 나타내는 pH의 범위는 아연과 마찬가지로 이론적 pH 범위와 동일한 pH 11.0~11.5이며 이때의 제거율은 99.99~100%로 나타났다. 응집제 종류 및 첨가 유무에 따른 제거율의 차이는 거의 없었다. 한편 투과유속은 아연과 반대로 pH가 증가할수록 높게 나타났는데, 이것은 pH 증가와 함께 수산화물 형성이 증대하여 구리와 아연과는 달리 막 표면에서 침착된 수산화물이 crossflow 속도에 의해 많이 씻겨나가기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 pH 12이상부터는 중화제인 NaOH의 주

입량이 너무 과다하게 주입되기 때문에 고려할 만한 사항이 못되었다. 그리고 응집제를 사용한 경우가 사용하지 않은 경우보다 투과유속이 더 높게 나타났는데, pH 11.0~11.5의 범위에서는 PAC이 13~24% 정도 더 높게 나타났다. 다른 막의 경우도 이와 유사한 결과를 나타냈다.

그림 8은 크롬의 경우를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 최소농도를 나타내는 pH 범위는 8.0~8.5로 이론상의 최소농도를 나타내는 pH범위와 동일하였으며, 이때의 제거율은 100%로 나타났다. 응집제 종류 및 첨가유무에 따른 제거율의 차이는 없었다. 한편 투과유속은 pH 8.0~8.5에서 투과유속이 가장 높았고 특히 Alum을 사용한 경우가 응집제를 사용하지 않은 경우보다 약 60%정도 높게 나타났다. 크롬은 특히 최소농도를 나타내는 pH 범위에서만 투과유속이 높게 나타났는데, 이러한 현상은 아연과 마찬가지로 최소농도를 나타내는 pH 범위 이외에서의 크롬수산화물의 형성이 잘 이뤄지지 않거나 아니면 너무 미세한 발생으로 인한 케이크층 형성으로 막 투과능력이 상대적으로 감소되어서 나타난 현상으로 판단될 수 있다. 다른 막의 경우도 유사한 경향을 나타내었다.

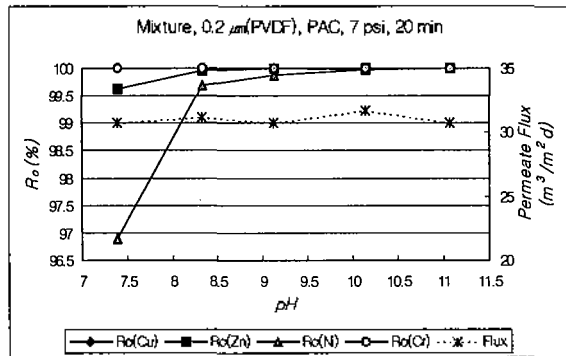


Fig. 9. Observed rejection and permeate flux variation according to pH using 0.2 μm PVDF membrane and PAC of mixture 200 mg/ℓ.

그림 9와 10은 혼합폐수의 경우를 나타내고 있다. 그림 9에서 보는 바와 같이 응집제 PAC을 첨가하고 0.2 μm의 PVDF막으로 처리하였을 때 구리와 크롬의 제거율은 모든 pH 범위에서 100%로 나타났

으나, 아연과 니켈은 pH가 증가할수록 높게 나타났으며 pH 11.0~11.5에서 100%에 이르렀다. 그리고 투과유속은 모든 pH 범위에서 30~33 m³/m²·day로 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 한편 0.2 μm의 polysulfone막으로 응집제 종류 및 첨가 유무에 따른 제거율과 투과유속을 조사하였는데, 그림 10에서 보는 바와 같이 PAC을 사용한 경우가 모든 이온의 제거율이 가장 좋은 것으로 나타났으며, 투과유속은 Alum의 경우만 다소 작게 나타났으나 42~46 m³/m²·day로 큰 차이는 보이지 않았다. 이것으로 보아 응집제 첨가가 처리율을 다소 높일 수는 있으나 투과유속을 높이는 데는 거의 영향이 없는 것으로 생각된다.

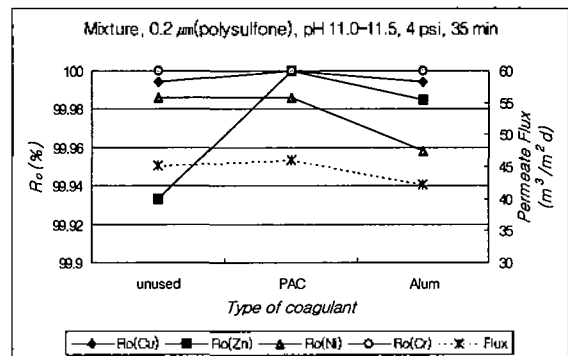


Fig. 10. Variation of observed rejection according to type of coagulant using 0.2 μm Polysulfone membrane at pH 11.0-11.5 of mixture 200 mg/ℓ.

일반적으로 시료중의 현탁입자가 응집제에 의해 플러클을 형성하는 경우 PAC과 Alum의 적정 pH 범위는 통상 5~9라고 말하고 있다<sup>17)</sup>.

이 범위에 있어서 PAC과 Alum은 다핵착이온을 형성하게되며 pH 증가와 함께 이량체, 삼량체를 형성하게 된다. 또한 Al(OH)<sub>3</sub>의 최소용해도 값인 10<sup>-5</sup> M를 나타내는 pH는 5.0~9.8정도의 범위이고 pH 10이상부터 용해해서 AlO<sub>2</sub>로 되는 것으로 알려져 있다. 그러나 PAC과 Alum은 다핵착이온을 형성하고 있으며 pH 11의 경우에 형성되는 이온 종을 추정할 수는 없지만, 함유폐수에 대해 pH 11.0에서 PAC을 첨가하여 응집시켰다는 보고가 있다<sup>18)</sup>.

한편 금속수산화물의 용해도도 pH에 크게 의존



하는데 구리와 크롬의 최소용해도는 각각  $10^8$ 과  $10^6$  M으로서  $10^5$  M을 나타내는 pH의 범위는 각각 7.5~12.5와 6.5~9.5이다 그리고 아연과 니켈의 최소용해도는 fresh한 경우 각각  $10^{4.5}$ 와  $10^4$ , aged된 경우 각각  $10^{5.8}$ 과  $10^{6.5}$  M이지만,  $10^5$  M을 나타내는 pH의 범위는 aged된 상태에서 각각 8~12와 8~13이다. 이때  $10^5$  M이 되는 구리, 아연, 니켈 그리고 크롬의 농도는 각각 0.64, 0.65, 0.52 그리고 0.59 mg/ℓ이 된다. 또한 아연과 크롬은 양성물질로서 pH가 너무 높게 되면 재 용해하게 되는데, 아연은 pH 14에서  $ZnO_2$ 로 되고 크롬은 pH 12.5에서  $CrO_2$ 로 된다<sup>19,20</sup>.

따라서 본 연구에서도 응집제 첨가 이전과 이후의 투과액의 금속이온 농도값을  $10^5$  M과 pH 11.0~11.5범위에 대해서도 검토해 보았는데, 그 결과를 표 4에 나타내었다. 표에서 보는바와 같이 투과액에서의 모든 금속이온 농도는 아연의 PAC을 첨가시킨 경우를 제외하고는 사용된 모든 pH범위에서  $10^5$ M보다 작게 나타났으며, 또한 pH11.0부근에서도 응집제의 효과가 있다는 것을 알 수 있었다.

2) 응집제의 영향

CFMF에서 응집제의 사용 목적은 침출하는 콜로이드 입자에 의해 막의 내부 막힘을 줄이거나 없애기 위한 것이고, 보다 높은 투과속도를 얻도록 촉진시키기 위해 충분히 많은 덩어리가 형성하도록

도와주기 위한 것이다. Vigneswaran과 Chilung<sup>21)</sup>는 응결을 CFMF와 직렬로 배열하여 결합함으로써 CFMF의 투과속도를 크게 증가시킬 수 있다는 것을 알았다. Ben Aim<sup>22)</sup>도 in-line flocculation-CFMF를 조사하였는데 그들은 이러한 배열로 투과속도가 크게 향상되었다고 보고하였고 향상의 정도가 응집제 투입량, 응결시간 그리고 crossflow속도에 관계함을 알았다. Peuchot와 Ben Aim<sup>23)</sup>은 응결로 CFMF 성능의 향상을 조사하였는데 응결과 CFMF의 결합 배열은 입자크기를 증가시켜 퇴적물 저항의 증가를 제한시키는 경향이 있고 최적의 응집제 주입량에서 투과속도가 매우 높았음을 알았다.

따라서 본 연구에서도 Jar-tester에서 결정된 최적의 응집제 주입량으로 구리, 아연, 니켈, 크롬의 각 단일폐수에 대해 이론적으로 최소 용해도 값을 나타내는 pH 범위에서 응집제를 첨가시켜 정밀여과 하였을 경우 응집제에 의한 투과유속과 제거율에 미치는 영향을 알아보기 위해 0.1 μm polysulfone막으로 응집제 종류 및 첨가 유무에 따른 투과유속과 제거율의 경시변화를 조사하였다. 그 결과는 그림 11~16과 같다.

먼저 구리의 경우를 보면 그림 11에서 보는 바와 같이 초기 10 분까지는 응집제를 첨가시킨 경우의 투과속도가 다소 높았으나 10 분 이후부터는 오히려 응집제를 첨가시키지 않은 쪽이 약 8~23% 정

Table 4. Metal ions concentration of permeate solution.

pH	Cu <sup>2+</sup> (mg/ℓ)			Zn <sup>2+</sup> (mg/ℓ)			Ni <sup>2+</sup> (mg/ℓ)			Cr <sup>3+</sup> (mg/ℓ)		
	Un-used	PAC	Alum	Un-used	PAC	Alum	Un-used	PAC	Alum	Un-used	PAC	Alum
7~7.5	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0	0.53	0.345
8~8.5	0.057	0.033	0.024	/	/	/	/	/	/	0.027	0	0
9~9.5	0.014	0.016	0.013	1.972	0.193	1.006	/	/	/	0	0.109	0
10~10.5	0.007	0.006	0.004	0.187	0.036	0.097	0.012	0.195	0.005	/	/	/
11~11.5	0.019	0.008	0.012	0.528	0.815	0.153	0.008	0.007	0.005	/	/	/
12~12.5	/	/	/	/	/	/	0.008	0.01	0.006	/	/	/

\* Bulk concentration of Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> are 90.9~97.5, 105.8~129.7, 84.3~106.3 and 95.3~111.9 mg/ℓ respectively, and membranes used 0.1 μm polysulfone for Cu<sup>2+</sup> and used 0.2 μm polysulfone for Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup>.

도 더 높게 나타났다. 그러나 그 차이는 크지가 않았으며 또한 응집제 종류에 따른 투과속도의 차이는 거의 없는 것으로 나타났다. 한편 제거율은 10분 이후부터 세 가지 경우 모두 100%로 나타났다. 따라서 구리에 있어서는 응집제의 첨가에 따른 투과속도의 증가와 제거율에 차이가 없는 것으로 보아 응집제의 첨가는 큰 의미가 없는 것으로 고려된다.

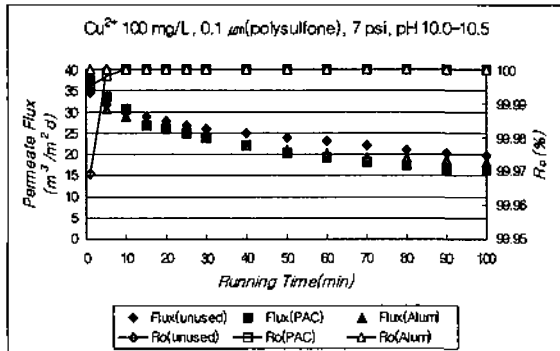


Fig. 11. Effect of the type of coagulant on observed rejection and permeate flux with running time of  $\text{Cu}^{2+}$  100 mg/ℓ at 0.1  $\mu\text{m}$  polysulfone membrane.

아연의 경우는 그림 12에서 보는 바와 같이 Alum을 응집제로 사용한 경우의 투과속도가 응집제를 사용하지 않은 경우보다 약 30~55% 정도 높았으며, 응집제를 첨가하지 않은 경우와 PAC을 응집제로 사용한 경우의 투과속도는 큰 차이 없이 유사하게 나타났다. 그러나 제거율은 응집제를 첨가한 경우 99.9% 이상으로 나타났는데, 이 중 PAC의 경우가 10분 이후 99.94~99.98%로 99.91~99.97%의 Alum보다 다소 높게 나타났고 응집제를 첨가하지 않은 경우는 99.9% 이하로 낮게 나타났다. 따라서 아연의 경우는 구리와 달리 응집제의 첨가로 인해 투과속도와 제거율이 향상되었다.

니켈의 경우도 그림 13에서 보는 바와 같이 아연의 경우와 마찬가지로 응집제를 첨가시킨 경우의 투과속도가 약 8~21% 정도 높았으며 제거율 또한 높았다. 투과속도에 있어서는 Alum보다 PAC을 사용하였을 때가 6~15% 높게 나타났고 제거율에 있어서는 Alum을 사용하였을 때 99.97~99.99%로 99.94~99.98%의 PAC보다 더 좋은 결과를 나타냈다.

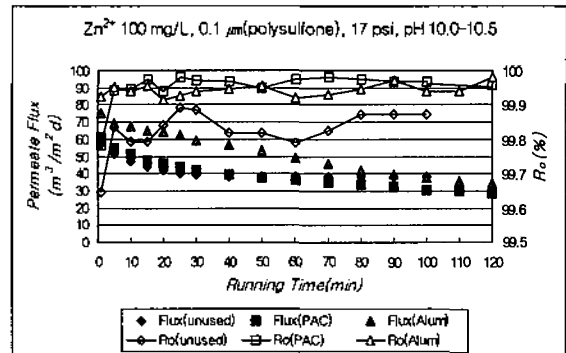


Fig. 12. Effect of the type of coagulant on observed rejection and permeate flux with running time of  $\text{Zn}^{2+}$  100 mg/ℓ at 0.1  $\mu\text{m}$  polysulfone membrane.

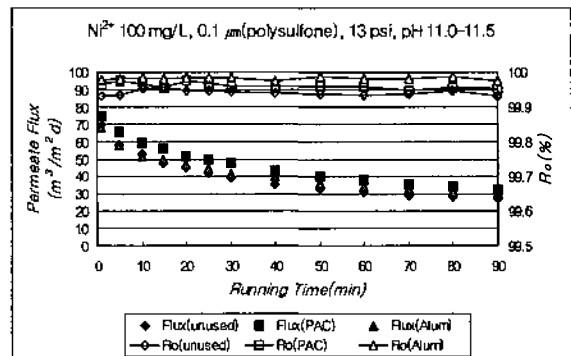


Fig. 13. Effect of the type of coagulant on observed rejection and permeate flux with running time of  $\text{Ni}^{2+}$  100 mg/ℓ at 0.1  $\mu\text{m}$  polysulfone membrane.

크롬의 경우는 그림 14에서 보는 바와 같이 Alum을 응집제로 사용한 경우의 투과속도가 약 35~71% 정도 향상되었으나 PAC의 경우는 응집제를 사용하지 않은 경우와 큰 차이를 보이지 않았다. 한편 제거율에 있어서는 대체로 응집제를 사용한 경우가 10분 이후 100%로서 높게 나타났다.

혼합폐수의 경우 그림 15와 16에서 보는 바와 같이 응집제의 첨가에 따른 투과속도의 향상은 없었으나 다만 제거율에 있어서 PAC을 사용한 경우가 다소 높게 나타났다. 따라서 혼합폐수의 경우 응집제의 사용은 투과속도에 거의 영향을 주지 못하였으며 제거율만 다소 향상시키는 것으로 판단된다.

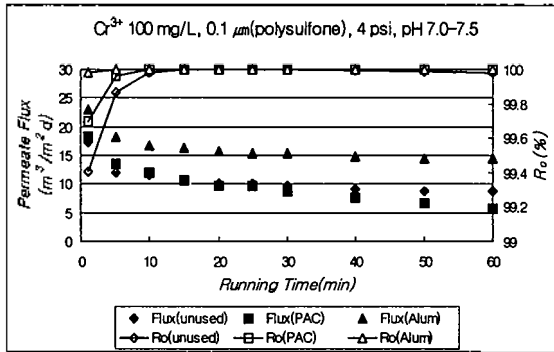


Fig. 14. Effect of the type of coagulant on observed rejection and permeate flux with running time of Cr<sup>3+</sup> 100 mg/ℓ at 0.1 μm polysulfone membrane.

이상과 같이 각 단일 및 혼합폐수에 대해 응집제를 첨가시킨 이유는 앞서서도 밝혔듯이 각 최종 용해도 pH 값에서 이미 형성된 금속수산화물 플러이 응집제에 의해 더욱더 뭉쳐서 보다 큰 플러이로 형성되면, crossflow 속도에 의해 쉽게 씻겨나갈 수 있기 때문에 퇴적속도가 감소되어 투과속도가 증가하게 될 것으로 생각을 하였기 때문이다.

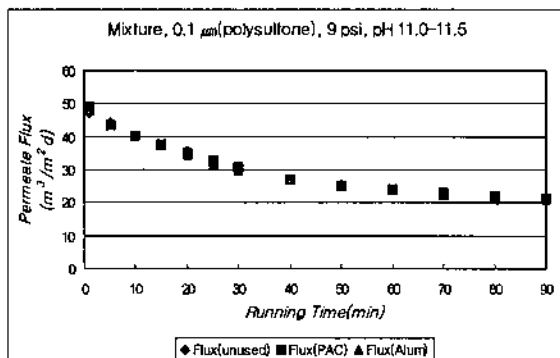


Fig. 15. Effect of the type of coagulant on permeate flux with running time of mixture 200 mg/ℓ at 0.1 μm polysulfone membrane.

실제적으로 Vigneswaran과 Chilung<sup>21)</sup>, Ben Aim<sup>22)</sup> 그리고 Al-Malack와 Anderson<sup>24)</sup>은 하수를 CFMF로 처리하는데 있어서 응집제인 Alum의 사용으로 투과속도가 향상되었다고 보고하였다.

각 폐수에 있어서 증가율의 차이는 있지만 구리의 경우를 제외하고는 대부분 이러한 효과를 얻은

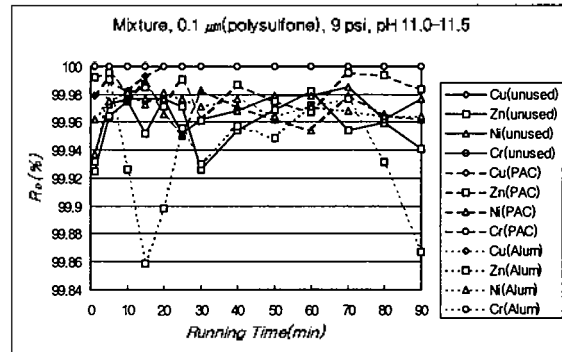


Fig. 16. Effect of the type of coagulant on observed rejection with running time of mixture 200 mg/ℓ at 0.1 μm polysulfone membrane.

것으로 생각된다. 그러나 구리는 투과속도에서 응집제 종류 및 첨가유무에 관계없이 큰 차이를 보이고 있지 않고 오히려 응집제를 첨가시키지 않은 경우가 다소 높게 나타났는데, 이 원인은 구리수산화물이 응집제에 의해 크기에는 변화가 없는 대신 더욱더 압밀해져서 막 표면에서의 퇴적속도가 응집제를 첨가하지 않은 경우에 비해 크기 때문에 일어난 현상으로 판단된다. 실제적으로 구리의 경우 응집제를 첨가시켰을 때 입자크기가 크게 변화된 것은 확인할 수가 없었으나 침강성은 응집제 첨가 이전보다 훨씬 좋게 나타났다.

### 3) 세공크기에 따른 제거율 변화

중금속의 단일 및 혼합폐수에 대해 막의 종류(polysulfone, PVDF) 및 세공 크기(0.1, 0.2, 0.45, 0.65, 0.8 μm)에 따른 제거율을 조사하였다.

제거율에 있어서 막의 종류와 세공크기에 따라 운전압력과 운전시간은 표 2와 같이 동일하지 않기 때문에 비교하는데 있어서 다소 어려움이 있지만 각각의 최적조건하에서 실행하였기 때문에 여기서는 최적조건을 토대로 비교하여 나타내었다. 그 결과는 그림 17~21과 같다.

먼저 구리의 경우 그림 17에서 보는 바와 같이 대부분 99.99%이상의 제거율을 나타냈으며 polysulfone과 PVDF 모두 세공크기가 큰 쪽이 대체로 제거율이 높게 나타났다. 또한 PVDF막의 경우 응집제를 첨가시킨 경우가 대부분 제거율이 향상되었으나, polysulfone

막의 경우에는 뚜렷한 현상이 나타나지 않았다.

우에서도 마찬가지였다.

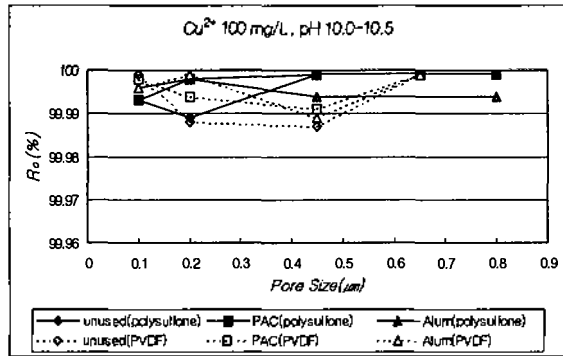


Fig. 17. Observed rejection according to the type of membrane and pore size difference of  $\text{Cu}^{2+}$  100 mg/ℓ.

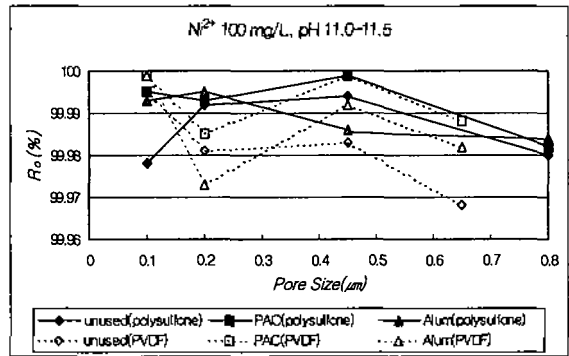


Fig. 19. Observed rejection according to the type of membrane and pore size difference of  $\text{Ni}^{2+}$  100 mg/ℓ.

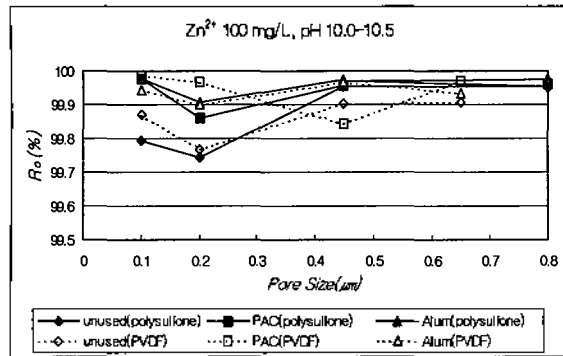


Fig. 18. Observed rejection according to the type of membrane and pore size difference of  $\text{Zn}^{2+}$  100 mg/ℓ.

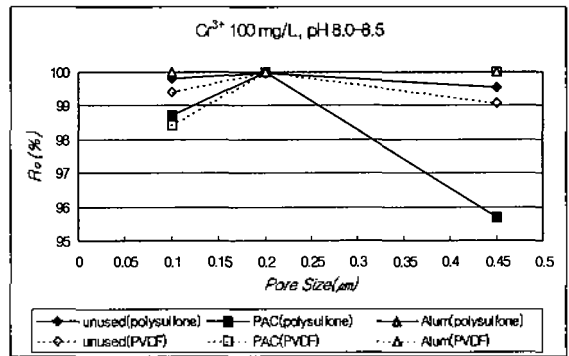


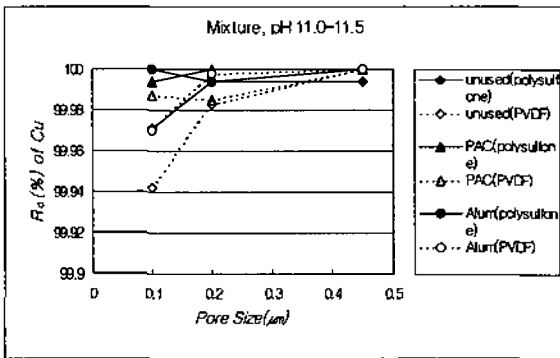
Fig. 20. Observed rejection according to the type of membrane and pore size difference of  $\text{Cr}^{3+}$  100 mg/ℓ.

아연의 경우는 그림 18에서 보는 바와 같이 막 종류 및 세공크기에 따른 차이는 뚜렷한 현상을 보이고 있지 않으나 동일한 운전압력조건일 때 즉, 0.2, 0.45 그리고 0.8  $\mu\text{m}$  polysulfone막의 경우 0.2  $\mu\text{m}$ 보다는 0.45와 0.8  $\mu\text{m}$ 쪽이 0.03~0.2%정도 높게 나타났으며 0.45  $\mu\text{m}$ 와 0.8  $\mu\text{m}$ 은 큰 차이가 없었다. 그리고 응집제를 첨가시킨 경우가 대부분 제거율이 높게 나타났다.

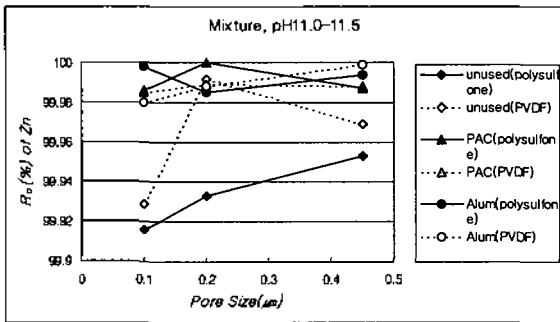
니켈의 경우도 그림 19에서 보는 바와 같이 응집제를 첨가시킨 경우가 99.93~99.9%로서 제거율이 더 높게 나타났으며 막의 종류 및 세공크기에 따른 차이는 일관성이 없었다. 또한 동일한 운전압력조건일 때 즉 0.2, 0.45 그리고 0.8  $\mu\text{m}$  polysulfone막의 경

크롬의 경우는 그림 20에서 보는 바와 같이 polysulfone과 PVDF 모두 0.2  $\mu\text{m}$ 막이 거의 100%에 이르는 가장 높은 제거율을 보였으며 대체로 응집제를 첨가한 경우가 더 높게 나타났는데, 특히 Alum을 사용한 경우가 가장 좋게 나타났다.

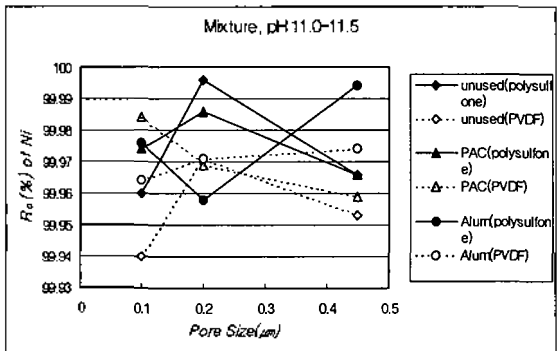
한편 그림 21에서 보는 바와 같이 혼합폐수에 있어서 구리의 경우는 막 종류에 관계없이 세공크기가 큰 쪽이 그리고 응집제를 첨가한 경우가 제거율이 높게 나타났고, 아연과 니켈의 경우는 막의 종류 및 세공크기별로는 어떤 일관성을 보이고 있지 않으나 응집제를 첨가한 경우가 제거율이 대체로 높은 것으로 나타났다. 그리고 크롬의 경우는 그림으로 나타내지 않았지만 모든 경우에서 100%의 제거율을 나타냈다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 21. Observed rejection according to the type of membrane and pore size difference of mixture 200 mg/l; (a) Ro of Cu (b) Ro of Zn (c) Ro of Ni.

이상의 결과에 의하면 보면 모든 경우에서 막의 종류나 세공크기의 선택은 성분에 따라 차이가 나기 때문에 일관성이 없었으나 대체로 동일한 조건일 때 세공크기가 큰 쪽이 다소 제거율이 높게 나타나는 경향이 있다. 그러나 0.45 μm 이상부터는 큰 차이가 나지 않기 때문에 세공크기가 0.45 μm 이상인 막의 사용은 큰 의미가 없는 것으로 판단된다. 이처럼 세공

크기가 큰 쪽이 제거율이 높게 나타나는 현상은 막의 세공크기가 클수록 흡착에 의한 막 내부막힘이 세공크기가 작은 경우보다 상대적으로 크기 때문에 세공이 보다 협소해져 매우 미세한 입자까지도 제거가 가능하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 장시간 동안 운전하는 경우 0.45 μm 막 이상에서는 투과유속이 급격하게 감소하기 때문에 0.1과 0.2 μm 막에 비해 세정주기가 짧을 것으로 여겨진다. 따라서 가장 알맞은 막의 종류와 세공크기의 선택은 단순히 제거율만 가지고 선택할 것이 아니라 운전압력과 운전시간의 변화에 따른 투과유속을 함께 비교하여 농도분극이 적게 일어나면서 지속적으로 일정한 투과유속을 얻을 수 있는 막을 선택하여야 할 것이다.

#### 4. 결 론

중금속( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ )을 함유한 단일 및 혼합폐수를 침전-응집-crossflow 정밀여과의 공정으로 처리할 때, 막 종류 및 세공크기, 응집제 첨가 유무에 따른 투과유속과 처리효율을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 구리폐수의 경우 각 막의 최적운전압력과 pH 10.0~10.5에서 polysulfone과 친수성 PVDF막 모두 세공크기가 0.45 μm 이상에서 응집제 첨가 유무에 관계없이 제거율이 99.99% 이상으로서 가장 좋은 결과를 나타냈으며, 응집제는 PAC을 사용한 경우가 거의 100%로서 Alum보다 다소 높게 나타났다. 그러나 투과유속은 응집제를 사용하지 않은 경우가 높았다.

2) 아연폐수의 경우 각 막의 최적운전압력과 pH 10.0~10.5에서 polysulfone막과 친수성 PVDF막 모두 0.1 μm 막에서 그리고 응집제를 사용하였을 때 99.97% 이상으로 가장 좋은 결과를 나타냈다. 그리고 투과유속은 응집제를 사용한 경우가 높은 경향을 나타냈다.

3) 니켈폐수의 경우 각 막의 최적운전압력과 pH 11.0~11.5에서 polysulfone막의 경우는 0.2, 0.45 μm 막을, 친수성 PVDF막의 경우는 0.1 μm 막을 그리고 응집제를 사용하였을 때 99.9~100%로 가장 좋은 결과를 나타냈다. 그리고 투과유속은 응집제를 사용한

경우가 높은 경향을 나타냈다.

4) 크롬페수의 경우 각 막의 최적운전압력과 pH 8.0~8.5에서 polysulfone막과 친수성 PVDF막 모두 0.2  $\mu\text{m}$ 막과 응집제를 사용하였을 때 거의 100%로서 가장 좋은 결과를 나타냈다. 그리고 투과유속은 응집제 Alum을 사용하였을 때가 가장 높게 나타났다.

5) 혼합페수의 경우 각 막의 최적운전압력과 pH 11.0~11.5에서 polysulfone막과 친수성 PVDF막 모두 0.2, 0.45  $\mu\text{m}$ 막과 응집제 PAC을 사용하였을 때 99.99% 이상으로서 가장 좋은 결과를 나타냈다. 그리고 투과유속은 응집제 PAC을 사용하였을 때가 가장 높게 나타났다.

### 참 고 문 헌

- Patterson, J. W. and Minear, R. A., "Physical-Chemical Methods of Heavy Metals Removal", in Heavy Metals in the Aquatic Environment, Krenkel P. A. ed., Pergamon Press, Oxford, England, pp. 261~276(1975)
- Dean, J. G., Bosqui, F. F. and Lanouette, K. H., "Removing heavy metals from waste water", Environ. Sci. Tech., 6(6), pp. 518~522(1972)
- Knocke, W. R., Clevenger, T., Ghosh, M. M. and Novak, J. T., "Recovery of metals from electroplating wastes", Proc. 33rd Purdue Industrial Waste Conf., 33, pp. 415~426(1978)
- Lanouette, K. H., "Heavy metals removal", Chem. Eng., 84(21), pp. 73~80(1977)
- Maruyama, T., Hannah, S. A. and Cohen, J. M., "Metal removal by physical and chemical treatment processes", J. Water Pollut. Control Fed., 47(5), pp. 962~975(1975)
- Peters, R. W., Bhattacharyya, D. and Ku, Y., "Evaluation of recent treatment techniques for removal of heavy metals from Industrial wastewaters", paper presented at the summer National AIChE Meeting, Philadelphia, PA, August, pp. 19~22(1984)
- Peters, R. W., Ku, Y. and Chang, T. K., "Heavy metal crystallization kinetics in an MSMPR Crystallizer employing sulfide precipitation", American Institute of Chemical Engineers Sympos. Series, Advances in Crystallization from Solutions, 80(240), pp. 55~75(1984)
- Perters, R. W., Ku, Y. and Eriksen, E., "Current technology for removal of heavy metals from plating operations", paper presented at the Michigan Industrial Hazardous Waste Conference, Hillcrest Center, Mt. Clemens, MI, 5, pp. 13~15(1985)
- Bower, A. F., Chin, G. and Huang, C. P., "Predicting the performance of a lime neutralization/precipitation process for the treatment of some heavy metal-laden industrial wastewaters", Proc.13th Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, 13, pp. 51~62(1981)
- Callander, I. J. and Barford, J. P., "Precipitation, chelation and the availability of metals as nutrients in anaerobic digestion, II. Applications Biotech, Bioeng., 25, pp. 1959~1972(1983)
- Bhattacharyya, D., Jumawan, A. B. Jr., and Grieves, R. B., "Charged membrane UF of heavy metals from nonferrous metal" J. of WPCF, 51, pp. 176~186(1979)
- Christensen, E. R. and Delwiche, J. T., "Removal of heavy metals from electroplating rinsewaters by precipitation, flocculation and UF", Water Res., 16, pp. 729~737(1982)
- 서형준, 김낙주, 유근우, 중금속 함유페수의 침전-응집-막여과에 의한 처리, 대한환경공학회지, Vol. 17, No. 8, pp. 775~785(1995)
- Murkes, J. and Carlsson, C. G., Crossflow filtration. Theory and practice, JOHN WILEY SONS, pp 1~36(1988)
- Lanoette, K. H., Heavy metals removal, Chem. Eng., 84(21), pp. 73~80(1977)
- 長小春, 重金屬有の水酸化物-凝集-限外濾過を用いる處理法, 水處理技術, 32(3), pp. 117~126(1991)

17. 大明化學工業(株), 工業用水, 187, pp. 9~12(1974)
18. Al-Malack, M. H. and Anderson, G. K., Coagulation-crossflow microfiltration of domestic wastewater, *J. Membrane Sci.*, 121, pp. 59~70(1996)
19. Benefield, L. D., Judkins, J. H. and Weand, B. L., *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*", Prentice-Hall, Inc., London, pp. 108~140(1982)
20. Christensen, E. R. and Delwiche, J. T., Removal of heavy metals from electroplating rinsewaters by precipitation, flocculation and ultrafiltration, *Water Res.*, Vol. 16, pp. 729~737(1982)
21. Vigneswaran, S. and Chilung, C., Application of crossflow microfiltration in sewage treatment, in Vigneswaran S. and Ben Aim R.(Eds), *Water, Wastewater and Sludge Filtration*, CRC Press, Boca Raton, FL., USA(1989)
22. Ben Aim, R., Peuchot, M. M., Vigneswaran, S., Yamamoto, K. and Boonthanon, S., A new process for water reuse; in-line flocculation-crossflow filtration, in Panswad, T., Polprasert, C. and Yamamoto, K.(Eds.), *Water Pollution Control in ASIA*, Bangkok, Thailand(1988)
23. Peuchot, M. M. and Ben Aim, R., Improvement of crossflow microfiltration performance with flocculation, *J. Membrane Sci.*, 68, pp. 241~248(1992)
24. Al-Malack, M. H. and Anderson, G. K., Formation of dynamic membrane with crossflow microfiltration, *J. Membrane Sci.*, 112, pp. 287~296(1996)