

## On-line streaming potential 측정에 의한 in-line 약품응집/정밀여과 공정의 최적화

### Optimization of In-line Coagulation/MF Process Using On-line Streaming Potential Measurement

오정익 · 이석현\*

Oh, Jeong-Ik · Lee, Seockheon\*

한국과학기술연구원 수질환경및복원연구센터

(2004년 6월 29일 접수; 2004년 8월 1일 최종수정논문채택)

#### Abstract

Microfiltration with in-line rapid coagulation for drinking water production was examined. The in-line rapid coagulation was conducted using newly developed mixing device instantaneous flash mixer. The flux decline during membrane filtration was monitored with coagulant dosage varied. Flux decline was minimized at 1.1mg/L of coagulant dosage, where streaming potential of coagulated water was near zero. The optimum dosage for the process control was explained by dimensionless distance ( $\kappa \times a$ ) of particle pairs, obtained from electrophoresis parameter describing electrostatic repulsion relative to Van der Waals energy between particle pairs in the pre-coagulated water.

**Key words:** in-line coagulation, streaming potential, membrane filtration, optimization

**주제어:** 인 라인 응집장치, 스트리밍포텐셜, 막여과, 최적화

#### 1. 서 론

생활수준의 향상에 따라 양질의 먹는 물에 대한 요구가 점점 증가하고 있는 반면, 산업화 및 도시화의 확대로 상수원의 오염은 심화되고 있어, 이에 대응할 수 있는 정수처리기술에 대한 중요성이 한층 높아지고 있다(Calderon, 2000; Margni 등, 2002; Duarte 등, 2002; Duncanson 등, 2000). 정수처리에 막여

과의 적용이 주목되고 있는데, 이것은 막 여과를 새로운 수처리 기술로 이용함으로써 안전한 물을 안정적으로 생산하는 것은 물론 처리시설의 자동화 및 부지감소와 같은 이점이 있기 때문이다(Monthon 등, 2001; Lebeau 등, 1998). 한편, 최근 정수처리시스템을 구성하는 중요한 단위공정인 혼화-응집을 인 라인 응집(in-line coagulation) 방식으로 전환함과 동시에, 종래의 침전 및 사여과를 고려하지 않고도 막 여과 공정을 바로 적용시키는 방식이 주목을 받고 있으며,

\*Corresponding author Tel: +82-2-958-5829 FAX: +82-2-958-6854, E-mail: seocklee@kistre.kr (Lee, S.H.)

주로 사용되는 막의 종류는 정밀여과 및 한외여과 막이다(Guigni 등, 2002; Judd 등, 2001).

막여과의 적용에는 막의 막힘(fouling)을 적절히 제어하는 것이 중요하다. 즉, 실제의 정수처리시스템에 막여과를 도입할 경우, 운전지속시간의 증가에 따른 막 막힘을 유발하는 인자를 파악하고 이를 방지하거나 최대한 지연시키기 위한 방법을 개발하는 것은 매우 중요한 과제이다.

일반적으로 정수장에서 원수에 응집제를 투입하여 부유성 입자를 응집시켜 침강분리하여 제거하기 위해서는 적절한 응집제 투입량을 결정하는 것이 일상적인 주요 업무중의 하나가 되고 있는데, 이것은 또한 일종의 모의 실험인 자-테스트(jar test)에 의해서 이루어지고 있다(Carroll 등, 2000; Kothari 등, 1998, Al-Malack 등, 1996). 한편, 막여과 공정을 응집공정 후단에 직접 결합시킬 경우, 막의 막힘을 최소화 시키는 응집제 주입량이 이러한 정수장에서 행해지고 있는 자-테스트에 의해 결정된 주입량과 동일한 지는 의문이고, 막의 막힘 현상에 미치는 응집제 주입량의 영향 또한 명확하게 알려져 있지 않다.

본 연구에서는, 인 라인 응집-정밀여과 공정을 정수처리에 적용할 목적으로 응집제 투입 및 막여과 공정의 막힘현상을 동시에 제어할 수 있는 방법을 개발

하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 인 라인 응집 장치

Fig. 1은 인 라인 응집-막 여과 공정을 설명하기 위한 도면이다. 인 라인 응집에는 순간혼화장치를 이용하였다. 순간혼화장치와 막여과 사이에는 혼화수의 대한 스트리밍포텐셜(streaming potential)을 측정하는 검출기를 설치하였다. 원수는 착수정으로부터 펌프에 의해 고가수조로 이동한 후, 수두차에 의해 순간혼화장치로 유입되었다. 유량은 순간혼화장치의 전단에 설치한 유량계로 측정하고 조절밸브로 조절하였으며, 유입수의 탁도를 실시간 모니터링 할 수 있도록 하였다.

유입된 원수는 순간혼화기를 거치면서 응집제와 급속하고 균일한 혼화가 이루어지도록 설계되었으며, Fig. 2는 그 원리를 모식적으로 설명하고 있다. 즉, 혼화는 유입수의 유속대비 수배의 유속을 가지는 보충수가 응집제와 함께 충돌판에 분사되어 순간적으로 이루어지도록 고안되어 있다. 보충수의 유속은 보충수 관에 설치된 유량계로 측정하고, 그 크기는 보충수 펌프에 의해 조절하였다. 본 실험에는 장치가 설

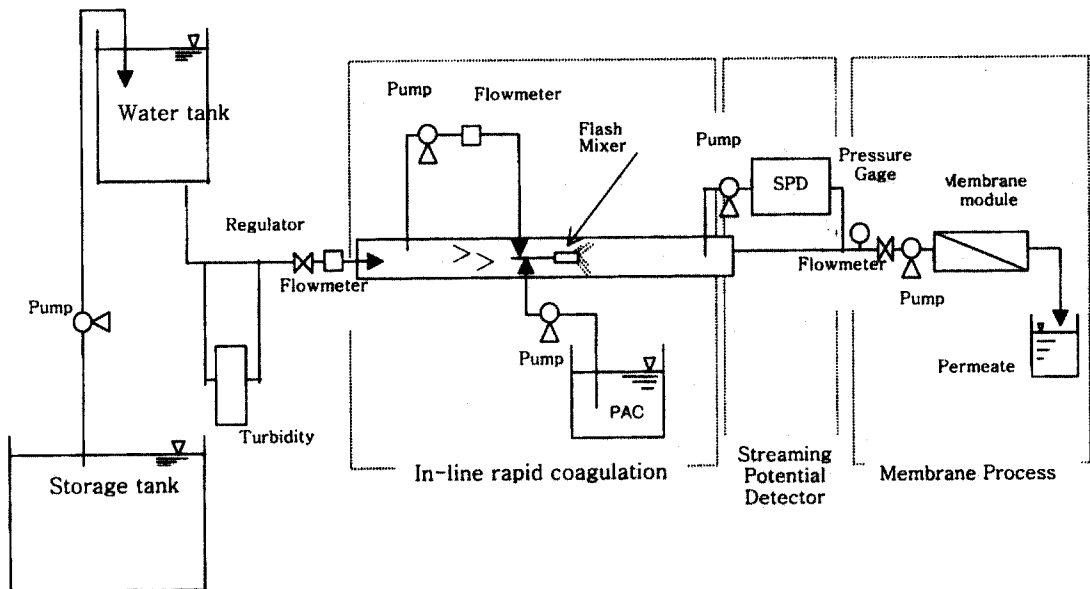


Fig. 1. Representation of the in-line rapid coagulation with microfiltration process.

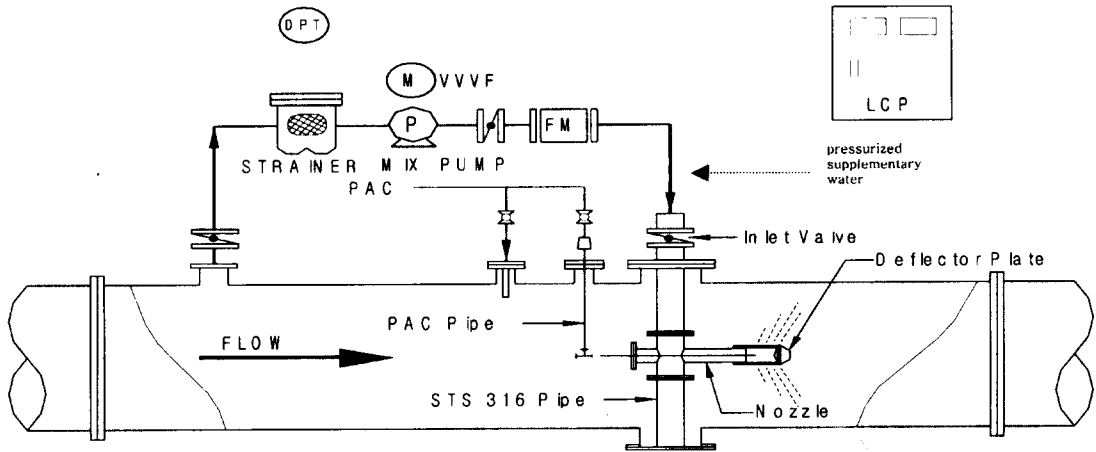


Fig. 2. Representation of the in-line rapid coagulation with microfiltration process.

치된 정수장에서 사용하고 있는 것과 동일한 응집제인 PAC(Polyaluminiumchloride,  $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ , 17%  $Al_2O_3$ , 비중: 1.3)를 사용하였다.

## 2.2. 정밀여과

원수는 순간 환화기에서 응집제와 혼합된 후 막여과 공정에 직접 유입되었으며, 막여과 장치의 여과방식은 dead-end 방식을 택하였다. 막여과 장치에 유입되는 혼화수의 압력은 막여과 장치 전단의 압력계에 의해 측정되며 그 유량은 펌프와 조절밸브에 의해 조정되었다. 즉, 일정유량의 여과수가 투과되도록 운전하면서 운전지속 시간의 경과에 따른 차압의 변화를 모니터링하였다.

사용한 정밀여과막은 친수성 폴리에틸렌 막(Hydrophilic polyethylene membrane)을 사용하였으며, 정밀여과막의 공칭공경은  $0.1\mu m$ 였다. 막 모듈(membrane module)은 C10T test cell(Nittodenko Co.)을 사용하였으며, 막의 표면적은  $60cm^2$ 였다.

응집제 투입량에 따른 막 투과량비의 변화를 조사하였다. 이 때 응집제를 주입하지 않은 경우와 응집제를  $0.9mg/L$ ,  $1.1mg/L$ ,  $1.3mg/L$  그리고  $2.2mg/L$ 를 주입한 경우로 나누어 실험하였다. 막의 초기 투과량( $J_0$ )은  $0.01MPa$ 의 운전 압력으로  $1.5m^3/m^2/day$ 였으며, 총 실험 시간은 50분으로 하였다. 투과량 비는 막의 초기 투과량( $J_0$ )에 대하여 시간경과에 따라 감소하는 막의 투과량( $J$ )의 비로 환산하여 나타내었다.

원수는 한강에서 취하였으며, 원수의 수질은

Table 1. Water quality of feed water for microfiltration with in-line rapid pre-coagulation

Contents	Water Quality
Turbidity	4 - 6 NTU
Dissolved organic carbon	2.0mg C/L
Temperature	5°C
Streaming potential	-0.4
pH	6 - 8

Table. 1에 나타난 바와 같이, 탁도가 약 4~6NTU이고, 용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC)은 약 2.0mg C/L였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 응집제 주입량에 따른 막의 투과량 변화

Fig. 3은 응집제 주입량에 따른 정밀여과막의 투과량 비의 변화를 나타내고 있다. 응집제를 주입하지 않은 경우와 응집제를  $0.9mg/L$ ,  $1.1mg/L$ ,  $1.3mg/L$  그리고  $2.2mg/L$ 를 각각 주입한 경우, 막 투과량 비의 감소는 현저한 차이를 보였다. 즉, 응집제를 주입하지 않은 경우, 투과량이 응집제를 주입한 경우들과 비교하여 매우 빠르게 감소하는 경향을 보였다. 한편, 응집제를 주입하였을 때에는  $1.1mg/L$ 를 주입한 경우가 막의 투과량의 감소가 가장 적은 것으로 나타났다. 이보다 많은 양의 응집제인  $2.2mg/L$ 를 주입한 경우,  $1.1mg/L$ 를 주입한 경우에 비해 막의 투과량은 오히려 더 빨리 줄어드는 결과를 보였다. 이것은 응

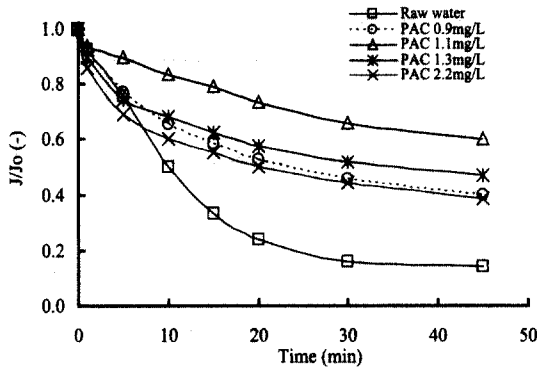


Fig. 3. Investigation of microfiltration membrane resistance with different concentration of coagulant dosage by the instantaneous flash mixer.

집제 주입량의 증가와 함께 막의 투과량이 감소하는 속도가 일정하게 줄어들지 않는 것을 의미하며, 최적 주입량이 존재하는 것으로 생각되었다. 본 연구에 사용한 장치와 수질조건에서는 응집제 주입량 1.1mg/L 이 최적 응집제 주입량이었다.

3.2. 응집제 주입량과 혼화수의 스트리밍포텐셜

순간혼화와 정밀여과 사이에서 측정된 혼화수의 스트리밍포텐셜의 응집제 주입량에 따른 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 응집제 주입량이 0일 때 스트리밍포텐셜은 약 -0.4부근이며, 응집제 주입량이 증가할수록, 혼화수의 스트리밍포텐셜은 증가하는 것을 알 수 있다. 응집제의 주입량이 1.1mg/L일 때 혼화수의 스트리밍포텐셜이 0에 가까운 값을 나타내었으며, 전술한 막의 투과량이 가장 천천히 감소하는 주입량과도 일치하는 것이었다. 이 결과로부터 인 라인 순간혼화/정밀여과 공정에서, 혼화수의 스트리밍 포텐셜이 0 이 되는 응집제의 주입량이 막의 막힘이 가장 최소하게 일어나도록 하는 최적 응집제 주입량이 된다고 생각되었다.

3.3. 혼화수의 스트리밍포텐셜과 막여과 저항과의 관계

인 라인 방식의 순간혼화장치를 이용한 응집제의 주입을 전 처리로 한 정밀여과 공정에서, 혼화수의 스트리밍포텐셜과 시간에 따른 막여과 저항의 변화와의 관계를 조사하였다.

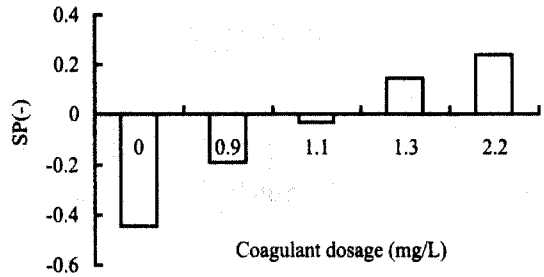


Fig. 4. Variation of streaming potential (SP) for the pre-coagulated water with different coagulant dosage by the instantaneous flash mixer.

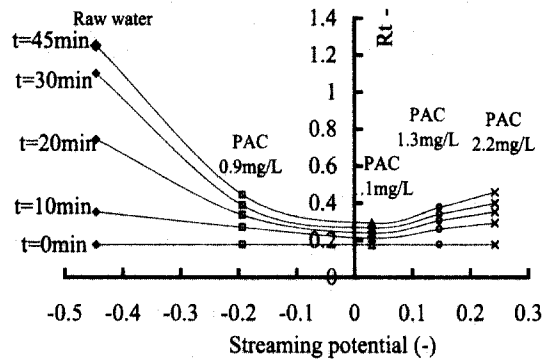


Fig. 5. Relationship between variation of membrane resistance (Rt) for filtration time and streaming potential of pre-coagulated water with 0.0, 0.9, 1.1, 1.3 and 2.2mg/L of coagulant dosage.

막 여과 저항은 Eq.[1]로부터 계산하였으며, 시간에 따른 막 여과 저항의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

$$R_t = \Delta P / (\mu \times \bar{j}_t) \tag{1}$$

여기서,  $R_t$ 는  $t$  여과시간에서의 정밀 여과막의 여과 저항이다.  $\Delta P$ 와  $\bar{j}_t$ 는 막의 운전 압력 및 용적 투과량을,  $\mu$ 는 물의 점도를 각각 나타낸다.

혼화수의 스트리밍포텐셜이 0에 가까울수록 막여과 저항의 증가비가 다른 주입량의 경우에 비해서 낮은 것을 알 수 있었다. 일반적으로, 막의 여과 저항의 증가비가 낮을수록, 막의 막힘 현상이 낮다고 볼 수 있다.

3.4. 고찰

막여과 저항의 변화와 혼화수의 스트리밍포텐셜과

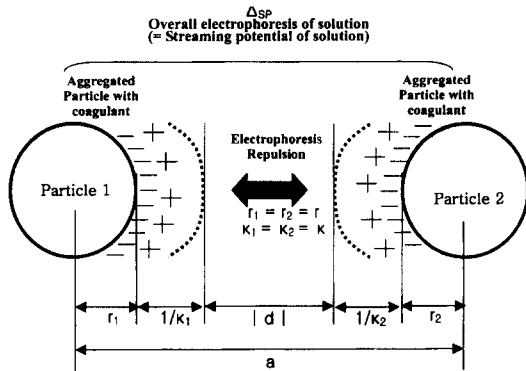


Fig. 6. Simulation of electrophoretic interaction between aggregated particles with coagulants, assuming the same size and electrophoretic repulsion of the aggregated particle with coagulant.

의 관계를 다음에 이론적으로 고찰하고자 하였다.

막의 공경보다 작은 입자들은 여과 중에 공경의 내부에 부착되어서, 역세정과 같은 물리적인 방법에 의해서는 제거되지 않는 이른바 비가역적인 막 막힘 현상(irreversible fouling)을 일으키는 원인이 된다. 한편, 이들 작은 입자들은 막의 표면에 형성된 케이크층과 상호작용하고 이 케이크층에 부착되어 제거되는 현상이 지배적일 경우, 이러한 비가역적인 막 막힘을 제어할 수 있다. 이때 혼화수중의 입자들과 막 표면의 케이크층의 전기화학적 상태가 막 막힘의 진행 속도와 관련되어 있다고 할 수 있다.

일반적으로 여과 막을 통과하는 혼화수의 전기화학적 상태는 응집제의 주입농도, 케이크층의 미세구조, 여과를 지배하는 수리학적 특징, 그리고 입자와 막 혹은 막 표면에 쌓인 입자간의 물리 화학적 상호작용 등에 영향을 받는다. 또, 서로 다른 표면하전과 포텐셜을 가진 입자의 전기이동학적 속도는, 혼화수의 안정도에 의존하고, 입자의 전기적 이동 등은 두 개의 독립된 입자의 속도의 중간 속도로 접근하여 엉김(aggregation)을 일으킨다(Nichols 등, 1995).

응집제와 혼화되어 막의 표면에 이동되어 엉긴 상태의 입자가 동일한 전기적 이동도, 하전, 크기를 갖는다고 가정할 때, 엉긴 입자와 콜로이드성 미세입자간의 전기화학적 상호작용을 Fig. 6에서 나타내었다. 입자의 전기화학적 세기가 크면, 서로 간의 전기적 반발력 때문에 입자간의 거리는 멀어지게 된다. 반

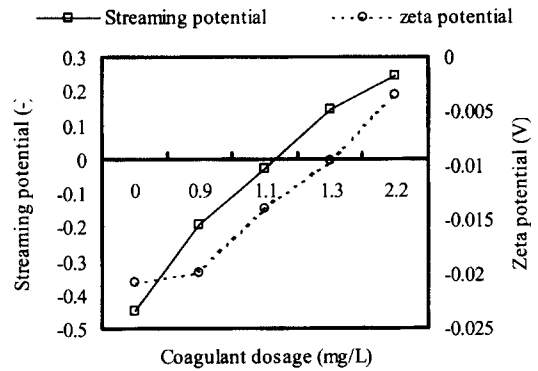


Fig. 7. Relationship between streaming potential and zeta potential.

면, 입자간의 약한 전기화학적 반발력 하에서는 입자간의 거리가 가까워지고 쉽게 엉기게 된다.

또한, 혼화수의 전기화학적 상태를 입자의 Debye 거리( $\kappa$ )를 이용하여 평가하고자 하였다. 순간혼화기를 거친 혼화수의 입자간의 거리를 Eq. [2]에 의해 나타내었고, 입자간의 Debye 거리는 Eq. [3]에 의해 계산되었다.

$$a = |d| + (r_1 + 1/\kappa_1) + (r_2 + 1/\kappa_2) \quad [2]$$

$$\kappa = \{8 \times \eta \times \epsilon_0^2 \times n \times z^2 / (\epsilon \times k \times T)\} \quad [3]$$

여기서,  $|d|$ 는 용액의 전기이동학적 세기에 의해 결정되는 입자간의 거리를 나타내며, 용액에서의 Van der Waals 인력에 상응되는 전기역학적인 반발의 세기를 나타내며, 무차원 전기이동 인자인,  $\Delta_{sp}$ 로부터 Eq. [4]에 의해서 계산된다.

$$|d| = A \times \Delta_{sp} / (\epsilon \times \zeta^2) \quad [4]$$

무차원 전기이동 인자  $\Delta_{sp}$ 를 입자의 하전표면과 유체 사이에서의 상대적 전기적 움직임에 의해 발생되는 스트리밍포텐셜과 일치한다고 가정하였다.

본 실험에서 측정된 응집제 주입량에 따른 혼화수의 제타포텐셜과 스트리밍포텐셜과의 상관관계를 Fig. 7에 나타내었다. 원수의 경우, 제타포텐셜은 -0.02V의 범위에 있었다. 응집제 주입량이 증가할수록 혼화수의 제타포텐셜도 증가하였다. 이 실험결과에 기초하여, 혼화수의 스트리밍포텐셜과 제타포텐셜

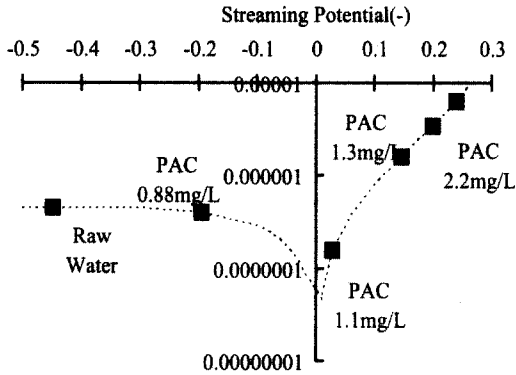


Fig. 8. Simulated relationship between stability and streaming potential of pre-coagulated water in the in-line rapid coagulation with microfiltration process.

의 상관관계를 Eq. [5]의 실험식을 사용하여 나타낼 수 있었다.

$$\zeta = 0.0268\Delta_p - 0.0114 \quad [5]$$

최종적으로 혼화수의 스트리밍포텐셜을 알면 용액의 전기화학적 안정도를 나타내는 입자간의 무차원 거리( $\kappa \times a$ )가 Eq[2] - [5]로부터 얻어질 수 있다.

인 라인 응집을 전 처리로 한 정밀여과에서의 혼화수의 입자간의 전기화학적 무차원 거리( $\kappa \times a$ )와 스트리밍포텐셜과의 관계를 Fig. 8에 도시하였으며, 혼화수의 스트리밍포텐셜이 0에 가까울수록, 혼화수의 입자간의 전기화학적 무차원 거리( $\kappa \times a$ )가 줄어드는 경향을 보였다. 혼화수의 스트리밍포텐셜 값이 음의 범위에서는, 혼화수의 입자간의 전기화학적 무차원 거리( $\kappa \times a$ )가 혼화수의 스트리밍포텐셜이 양의 범위에서의 경우에 비해 작다. 혼화수의 입자간의 전기화학적 무차원 거리( $\kappa \times a$ )가 최소인 지점은 스트리밍포텐셜이 0인 지점에서 나타났다. 즉, 혼화수의 스트리밍포텐셜이 0인 지점에서 입자들은 서로 가깝게 존재하므로, 서로 엉기기 쉬운 상태가 된다고 생각된다. 이 때의 혼화수의 입자들로 구성된 막 표면의 케이크층에 의해서 비가역적인 막 막힘을 일으키는 막 공경보다 작은 콜로이드성 입자들이 케이크층에 부착되어 제거되기 때문에, 실험결과에서와 같이 막 여과 저항은 최소가 되었다고 생각된다.

본 실험에서 검토한 공정의 경우, 침전지가 없이

응집공정 후단에 바로 막여과 공정이 연결되므로, 응집제 주입 후에 입자들 사이에 영김현상이 일어나는 것은 막의 표면일 가능성이 크다. 그러므로, 입자간의 영김현상이 입자가 존재하는 용액의 전기화학적 안정도에 영향을 받는 점을 고려할 때, 막 표면에서 생성되는 케이크 층의 전기화학적 안정도에 따라 막의 여과 저항이 변화한다고 볼 수 있으며, 케이크 층의 전기화학적 안정도는 실제로 장치가 운전되는 동안에 혼화수의 스트리밍포텐셜로 예측 할 수 있다.

#### 4. 결 론

인 라인 응집-정밀여과 공정에서 응집제의 투여 및 막 여과 공정의 최적 제어인자에 관해 조사하여 다음의 결론을 정리하였다. 즉, 혼화수의 스트리밍포텐셜을 측정함으로써, 그 측정값이 0에 가까워 지도록 응집제의 주입량을 조절함으로써 막의 막힘을 최소화하는 것이 가능함을 실제 원수에 대해 실험적으로 확인하였다. 이러한 현상은 막의 표면에 형성된 케이크층의 전기화학적인 상태와 공경보다 작은 콜로이드성 입자의 상호작용에 의해 설명할 수 있었다. 이것은, 일체형 인 라인 응집/막여과 처리시설의 안정적인 자동운전을 위한 인자로서 스트리밍포텐셜의 실시간 측정이 가지는 실용적인 가능성을 확인한 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

A1-Malack, M.H., Anderson, G.K. (1996) Coagulation-crossflow microfiltration of domestic wastewater, *Journal of Membrane Science*, **121**, pp. 59-70.  
 Carroll, T., King, S., Gray, S.R., Bloto, B.A., Booker, A. (2000) The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment, *Water Research*, **34**(11), pp. 2861-2868  
 Calderon, R. L. (2000) The epidemiology of chemical contaminants of drinking water, *Food and Chemical Toxicology*, **38**, pp. 13-20  
 Duarte, R., Sanchez-Choliz, J., Bielsa, J. (2002) Water use in the Spanish economy: an input-output approach, *Ecological Economics*, **43**, pp. 71-85  
 Duncanson, M., Russell, N., Weinstein, P., Baker, M., Skelly, C., Hearnden, M., Woodward, A. (2000) Rates of notified

- cryptosporidiosis and quality of drinking water supplies in Aotearoa, New Zealand, *Water Research*, **34**(15), pp 3804-3812.
- Guigui, C., Rouch, J.C., Durand-Bourlier, L., Bonnelye, V., Aptel, P. (2002) Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production, *Desalination*, **147**, pp. 95-100.
- Judd, S.J., Hillis, P. (2001) Optimisation of combined coagulation and microfiltration for water treatment, *Water research*, **35**(12), pp. 2895-2904.
- Kothari, N., Taylor, J.S. (1998) Pilot scale microfiltration at Manitowoc, *Desalination*, **119**, pp. 93-102.
- Lebeau, T., Lelievre, C., Buisson, H., Cleret, D., Van de Venter, L.W., Cote, P. (1998) Immersed membrane filtration for the production of drinking water: combination with PAC for NOM and SOCs removal, *Desalination*, **117**, pp. 219-231
- Monthon, T., Oh, J.I., Yamamoto, K., Urase, T. (2001) Comparison between rejection characteristics of natural organic matter and inorganic salts in ultra low pressure nanofiltration for drinking water production, *Water Science and Technology: Water Supply*, **1**(5/6), pp. 77-90.
- Margni, M., Rossier, D., Crettaz, P., Jolliet, O. (2002) Life cycle impact assessment of pesticides on human health and ecosystems, *Ecosystems & Environment*, **93**(1-3), pp. 379-392.
- Nichols, S.C., Loewenberg, M., Davis, R.H. (1995) Electrophoretic particle aggregation, *Journal of colloid and interface science*, **176**, pp. 342-351.