



PAC 전처리 시 수소이온 농도에 따라 발생 가능한 알루미늄 종에 의한 나노여과막 성능 연구

Effects of polymeric Al and hydrolysis products of PAC at different pH on performance of nanofiltration with PAC coagulation pretreatment

최양훈 · 권지향*

Yang Hun Choi · Ji Hyang Kweon*

건국대학교 공과대학 환경공학과

(2009년 7월 29일 접수, 2009년 11월 5일 수정, 2010년 1월 27일 채택)

Abstract

Coagulation can be used for pretreatment of NF membrane filtration. Foulants such as organic matter and particulate can be removed effectively with the process while high flux recovery is maintained. Recently various types of polyaluminium coagulants including polyaluminium chloride(PAC) are commercially available for water treatment. This study examines effects of polymeric Al and hydrolysis products of PAC on nanofiltration membrane performance. Dominant hydrolysis products were polymeric Al, $\text{Al}(\text{OH})_3$, and $\text{Al}(\text{OH})_4^{-1}$ at acidic, neutral, and alkaline pH conditions, respectively. Under acidic pH condition, flux decline was increased with increasing PAC concentrations, possibly due to polymeric Al adsorption on membrane pore and/or surfaces. For neutral and alkaline pH conditions, little flux decline was observed with increasing PAC concentrations except the highest $\text{Al}(\text{OH})_4^{-1}$ concentration, with which rapid flux decline was shown. Removal of ionic matters was also varied with pH conditions in this study. Especially, conductivity removal was substantially low and Ca^{2+} concentration in the permeate was quite high at neutral pH condition.

Key words : Nanofiltration, PAC, Al-species, Fouling, Permeate

주제어 : 나노여과, 고분자 알루미늄 응집제, 알루미늄 수화 종, 막오염, 여과수질

1. 서 론

엄격해져 가는 수질기준과 수자원 확보를 위한 물 재이용에 대응하여 한외여과막(ultrafiltration, UF) 과 역삼투막(reverse osmosis, RO) 중간단계의 성격을 가지는 나노여과막(nanofiltration, NF)의 적용이 활발해 지고 있다(Kilduff 등, 2004, Lin 등, 2006, Wang 등, 2009). NF는 RO 보다 상대적으로 높은 막 투과유속을 유지할 수 있고(Tang 등, 2007), UF 보다 작은 분자량 크기를 갖는 물질

(내분비계 장애물질 및 의약품질 등)의 제거에 용이한 장점이 있다. 또한 일부 연구자들에 의하여 미량 유기물 및 무기물 오염원에 대한 NF 제거능이 연구된 바 있다(Steinle-Darling 등, 2008, Wu 등, 2005). 이와 같이 NF가 가지는 장점들로 인하여 최근 수처리 및 물 재이용 시설에 NF 적용이 가속화 되고 있는 실정이다. 그러나, 수중에 존재하는 유기물, 다량의 용존염, 콜로이드 및 입자상 물질에 의한 NF 막오염은 여전히 선결되어야 할 과제이다.

Natural organic matter(NOM) 또는 입자상 물질 등과

* Corresponding author Tel:+82-2-450-4053, Fax:+82-2-454-4056, E-mail: jhkweon@konkuk.ac.kr(Kweon, J.H.)

같은 오염물질에 의한 막오염을 사전에 저감시키고, 막여과 성능을 향상시키기 위한 전처리로서 표준공정인 응집/혼화 후 침전공정이 제안될 수 있다. 정밀여과(microfiltration, MF) 및 UF와 같은 저압여과막 시설의 경우 침전공정이 생략된 응집/혼화 후 막여과 공정이 다수 적용되어 왔다(Lee 등, 2000, Jung 등, 2006, Kimura 등, 2008). 침전공정이 생략된 응집/혼화를 전처리로 하는 NF막 공정이 최근에 제안되었다. NF막에서의 공극폐쇄 (pore blocking)현상이 무시될 수 있기 때문이었다(Listiarini 등, 2009).

기존 응집 보조제로 활용되어 왔던 고분자 계통의 알루미늄 응집제(Polyaluminium chloride, PAC)가 alum 응집제를 대체하여 단독으로 활용되고 있는 추세이다. PAC는 수소이온농도에 따른 용해특성이 alum과 다르다. alum의 경우 pH 6.0(20°C)에서 용존성의 알루미늄(Al)의 농도로 16 g/L에서 최저용해도를 나타내는 반면, PAC의 경우 염기도(basicity)가 증가 할수록 pH 및 Al^{3+} 의 최저용해도가 증가하는 경향을 보였다(Pernitsky 등, 2003). 다시 말해서, 염기도가 높은 PAC를 활용할 경우 잔류 Al이 상대적으로 증가할 수 있다. Alum 수화물과 달리 Al_{13}^{7+} 등과 같은 다양한 polymeric Al(polynuclear aluminium species)이 존재할 수 있으며 수화된 PAC의 주요 알루미늄 종은 Al_{13}^{7+} ($Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$), $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_3$ 및 $Al(OH)_4^-$ 이다. 하지만 증가된 잔류 Al은 막여과에 부정적인 영향을 미칠 수 있다.

Alum을 활용하는 응집/혼화 전처리 공정이 적용된 RO막 시설에서 수화되지 않은 잔류 Al 및 알루미늄 실리케이트(aluminum silicates)에 의한 막 여과 성능 저하가 보고된 바도 있다(Gabelich 등, 2002, Gabelich 등, 2005). PAC가 적용된 응집/혼화 공정을 전처리로 하는 RO막 시설에서 Al에 의한 막 오염에 관한 연구 역시 일부 연구자들에 의해 수행되었다. Rodriguez 등 (2008)은 유입수의 수소이온농도와 농축계수(concentration factor)를 이용하여 농축수의 수소이온농도를 조사하였으며 유입수의 수온이 5°C 및 20°C일 때 유입수의 수소이온농도를 각각 pH 6.5 및 pH 7.2 이상으로 조절한다면 RO막 표면에서의 Al에 의한 스케일을 방지할 수 있다고 제안하였다. Gabelich 등 (2006)은 PAC 전처리를 통하여 콜로이드성 물질에 의한 RO막 오염이 저감됨을 보였으나, 원수의 수소이온농도가 각각 pH 6.7 및 pH 7.9일 경우 막 투과량 및 염 투과율이 증가함을 관찰하였다. 특별히, $Al(OH)_3$ 형성시에는 약 1-200nm 크기를 갖는 microcrystalline particle의 발생 가능성이 제시된 바 있다(Pernitsky 등, 2003). 이와 같은 미세입자가 존재할 경우 공극폐쇄 등에 의한 막오염이 발생가능하다.

수 처리 공정에서 원수의 수소이온농도는 약품주입 전략에 따라 상시 변화할 수 있다. 또한 앞서 언급한 바와 같이 Al 종은 수소이온농도에 따라 상이한 형태로 전환이 가능하다. 따라서 응집/혼화 후 여과막 시설로 유입되는 원수 중에는 잔류 polymeric Al 및 다양한 수화 종이 존재할 가능성이 높다. 더욱이 NF막의 경우 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 등과 같은 경도유발물질의 제거율이 상당히 높기 때문에 알루미늄 수화 종 및 2가 양이온에 의한 막 오염이 동시에 고찰되어야 할 필요성이 있다. 따라서 본 연구에서는 수소이온농도에 따라 발생 가능한 polymeric Al 및 Al 수화 종에 의한 NF막 성능을 연구하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 배경원수 성상 및 유입원수 제조

2.1.1 수도수의 성상

본 연구에서는 배경원수로서 수도수를 활용하였다. 수도수를 활용할 경우 입자상 물질과 유기물에 의한 영향을 배제할 수 있으며, 또한 약 40mg/L 정도의 알칼리도를 가지고 있기 때문에 자연원수에 존재하는 용존성 이온에 대한 고려가 어느 정도 가능하다. 연구에 활용된 NF 시스템은 전량순환 방식이 아닌 전량배출 방식으로서 항상 동일한 원수성상을 유지할 수 있으나 많은 수량이 필요하였다. 본 연구에서 요구되는 수량과 수질을 충족하기 위해 수도수를 배경원수로 선택하였다. 활용된 수도수는 2008년 10월 서울시 구의정수장으로부터 송수된 것으로, 수도수 성상은 실험실에서 측정된 자료와 상수도사업본부 (2008)에서 분석한 자료를 이용하여 Table 1에 나타내었다.

2.1.2 PAC 수화 실험

본 연구에 활용된 PAC는 국내에서 제조되어 상용화된 11% PAC로서 비중과 Al 농도는 각각 1.18 및 $106,195 \pm (7,969)mg/L$ 로 분석되었다. 또한, 제조사가 제시한 제품규격에 따르면 염기도는 약 45-60%, 황산이온(SO_4)의 함유율은 약 3.5% 이하 인 것으로 확인되었다. NF막 여과실험을 수행함에 있어서는 희석되지 않은 11% PAC 원액을 주입하여 알루미늄의 농도를 조절하였으며, 목적농도가 가장 낮았던 1mM Al 용액의 수소이온농도는 약 4.8로 분석되었다. 수소이온농도를 증가시키고자 할 때에는 93% NaOH(SHOWA, Japan)을 활용하였다. PAC의 용해도 특성 관찰 및 Al 수화 종 분리를 위한 수소이온농도를 결정하기 위하여 Al 수화실험을 실시하였으며, 이 실험에 활용된 PAC는 17% PAC이다.

Table 1. Tap water quality of the laboratory in Konkuk University

| Parameters | Unit | Concentrations |
|-------------------|---------------------------|------------------------|
| Temperature | ℃ | 22.3±0.7 ^a |
| Turbidity | NTU | 0.049 |
| pH | - | 7.26 |
| Alkalinity | mg/L as CaCO ₃ | 40.0±1.0 ^a |
| Hardness | mg/L as CaCO ₃ | 54.5 |
| Residual chlorine | mg/L | 0.64 |
| Ca ²⁺ | mg/L | 14.0±0.5 ^a |
| Mg ²⁺ | mg/L | 3.7±0.5 ^a |
| Al ³⁺ | mg/L | 0.035 |
| TDS | mg/L | 110.3 |
| Conductivity | μS/cm | 156.5±4.0 ^a |

Source: ^a measured in this study,

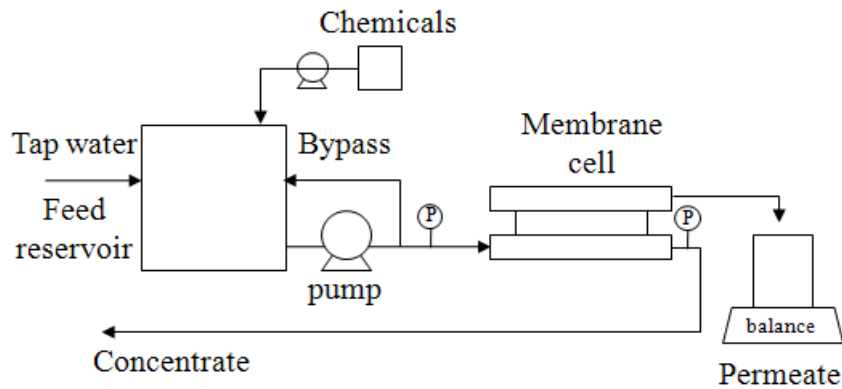


Fig 1. NF membrane system in this study

2.2. NF 실험

본 연구에 활용된 NF막(Film Tec, Dow, USA)은 poly-piperazine 재질로서, 제조사로부터 샘플을 제공받아 190cm×140cm로 제단하여 사용하였다. 유효막 면적은 0.014m²이다. NF막 시스템은 Fig. 1에 도식화된 바와 같이 cross flow 모드로서, 농축수와 여과수는 원수조로 반송하지 않고 전량 배출시키는 시스템이다. 평판형의 막모듈(Sepa-CF cell, Osmonics, USA)에 막과 스페이서를 삽입한 후 고압펌프(Wanner engineering, USA)를 이용하여 막간차압(Trans-membrane pressure, TMP)을 약 490kPa(약 70 psig)로 유지하여 여과하는 정압여과 방식이다. 막 투과수량은 전자저울(AND, USA)을 이용하여 실시간으로 측정하였으며, 막간차압의 경우 pressure transmitter(Cole-Parmer

International, USA) 및 데이터수집 프로그램(National Instruments, USA)을 이용하여 자료를 확보하였다.

막의 특성은 막 오염 및 제거율을 평가함에 있어서 중요한 자료로 활용될 수 있다. 본 연구에서는 제조사로부터 제공된 막 특성 자료와 직접 분석된 막 표면 전하 특성을 NF 여과시스템의 운전조건과 함께 Table 2에 정리하여 제시하였다.

막표면의 전하 및 침적된 오염물의 원소를 관찰하기 위하여 Electrophoretic Light Scattering Spectrometer(ELS-8000, Otsuka Eelectronics Co, Ltd., Japan)와 Eelctron Dispersion Spectrophotometer(INCA X/act, JEOL Ltd, Japan)가 장착된 Scanning Electron Microscope(JSM-6380, JEOL Ltd., Japan)분석을 수행하였다. 분석에

Table 2. NF membrane characteristics and operating conditions

| NF membrane characteristics | | Operating conditions | |
|-----------------------------|---|-------------------------|----------------------------|
| Materials | Polypiperazine amide thin-film composite ^a | Tap water flowrate | 1 L/min |
| Isoelectric point | Near pH 4.2 ^b | Chemical injection rate | 3 mL/min |
| Surface charge | -2.7mV at pH 7.0 ^b | Feed water flowrate | 500 mL/min |
| Operating pH | 3-10 ^a | TMPs | 490 kPa |
| Operating temperature | 45°C ^a | Cross flow velocity | 0.9 m/s |
| Salt rejection | 98% as MgSO ₄ ^a | Initial flux | 28.75±3.8 LMH ^b |

^a: obtained from the manufacturer

^b: measured in this study

Table 3. Major instruments for water analysis in the experiments

| Parameters | Instruments/Manufacturer |
|--------------|--|
| pH | 410 ⁺ A pH meter/Thermo Electron Corporation, USA |
| Turbidity | 2100N turbidimeter/Hach, USA |
| Conductivity | 3100 Conductivity Instruments/YSI Incorporated, USA |
| Cation | Atomic Absorption Spectrometer/AA6501F, Shimadzu, Japan |

활용된 막은 실리카 겔이 들어있는 데시케이터에서 최소 24 시간 이상 건조시켜 침적물을 함유한 상태에서 분석되었다. 또한 원수 및 여과수 분석을 위해 활용된 장비 및 제조사는 Table 3과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PAC의 수화특성 및 알루미늄 수화 종의 분리

PAC의 수화실험 결과를 이론적으로 계산된 수화곡선과 함께 Fig. 2에 나타내었다. 최저 용해도는 약 0.6mg/L로 확인되었으며, 수소이온농도에 따라 주요 Al 수화 종이 각각 다름을 명확하게 알 수 있었다. 따라서 pH를 적절히 조절한다면 구별된 Al 수화종에 의한 영향을 파악할 수 있을 것으로 판단된다. 탁도 결과로 보았을 때 수소이온농도가 pH 6.4 부근에서 약 15NTU로 분석되었으며, 주입된 PAC 중의 polymeric Al이 Al(OH)₃을 형성하기 시작했음을 알 수 있다. 또한 pH 9.8 이상에서는 약 3NTU로 분석되었으며, 존재했던 Al(OH)₃가 Al(OH)₄⁻로 전환된 것이다. 그러나 용존성의 Al³⁺과 Al₁₃⁷⁺의 거동특성은 Al(OH)₃ 침전에만 근거한 이론과는 다소 다른 양상을 보였다. 특별히 polymeric Al이 Al(OH)₃로 전환되기 시작했던 pH 6.4에서도 용존성

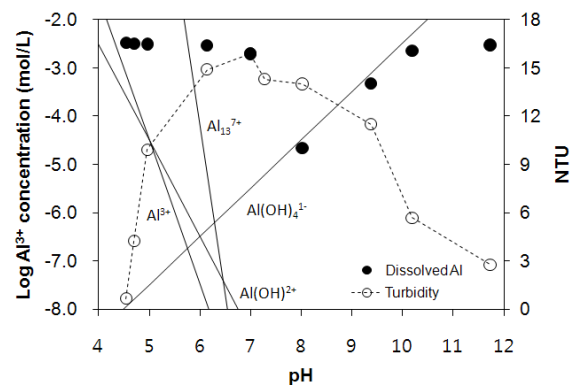


Fig 2. Experimental solubility data at 25°C for dissolved aluminium in solution of PAC (PAC added at log[Al]=-2.49). Theoretical solubility for Al species in equilibrium with Al(OH)₃ indicated by solid lines.

의 Al은 높은 농도로 유지되었음을 확인하였다. 이것은 기존의 alum과 달리 높은 염기도를 가지고 있는 PAC의 고유한 특성으로부터 기인되는 결과이다. Al(OH)₄⁻종의 형성은 어느 정도 이론적인 값과 일치하는 것으로 확인되었다.

다양한 응집제를 이용하여 수화현상을 관찰한 Pernitsky

(2003) 등의 실험결과와 본 실험에서 얻어진 결과를 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 대체적으로 염기도가 증가할수록 용해도가 Al(OH)₃ 침전에 근거한 직선의 오른쪽 방향으로 이동해 가는 것을 알 수 있다. 본 연구 결과는 83%의 염기도를 갖는 24% aluminium chlorohydrate의 수화실험과 유사한 결과를 보였다. Pernitsky (2003) 등은 이론적 결과와 일치하지 않는 이유로는 Al(OH)₃ 이외의 Al 수화 종의 출현 또는 계산에 적용된 용해도 상수(pK)의 차이를 제안하였다. 그리고 이와 같은 수화반응에서 침전이 불가능한 겔 상태의 미세한 Al 수화 종의 출현 가능성도 제시하였다.

3.2 실험원수의 성상 및 Al 수화 종 분리 특성

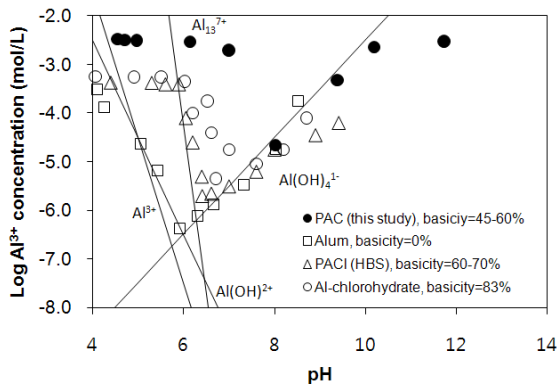


Fig 3. Comparisons of solubility data for dissolved aluminium in solutions of different coagulants. Alum, high basicity sulfated PAC, and aluminium chlorohydrate data are adapted from Pernitsky, et al. (2003)

NF막 시스템의 회수율을 증가시키거나, 과량 주입된 PAC로 인하여 막 표면에 흡착되는 Al의 농도가 증가될 수 있다. 또한, 수소이온농도에 따라 발생된 Al 수화 종이 NF막 오염 가하는 영향력은 상이할 수 있다. 정 등 (2007)은 원수의 수소이온농도를 pH 7로 조정하였을 때 음전하를 띄는 RO막 표면과 alum 응집제의 침전물 상호간의 전기적 반발력이 감소되어 침전물의 흡착량이 증가함을 보였고, 반면에 pH 4에서는 양전하를 띄는 RO막과 Al 등과 같은 양이온이 전기적으로 반발하여 흡착이 거의 발생하지 않는다고 보고하였다. 본 연구에서는 Al 수화 종에 의한 NF 막 오염 실험을 위하여 PAC 주입량 및 수소이온농도를 조절하여 실험을 수행하였다. 본 연구에서 활용된 NF막 시스템으로 유입되는 목적원수의 성상은 다음 Table 4에 나타내었다. 수도수를 배경으로 한 유입원수는 Al의 목적농도에 따라 Feed I, Feed II, 및 Feed III로 구분하였고, 수소이온의 목적농도에 따라 acidic, neutral, 및 alkaline으로 구분하여 연구를 수행하였다. Feed I, II, 및 III의 알루미늄 농도는 각각 0.8±0.06mM, 1.4±0.11mM 및 4.7±1.67mM로 조정되었다. acidic, neutral, 및 alkaline 조건에서의 수소이온농도는 각각 pH 4.5±0.29, pH 6.4±0.21, 및 pH 9.8±0.17로 조정되었다.

앞서 제시한 PAC 응집제의 용해도 곡선을 바탕으로 Feed I, Feed II, 및 Feed III에서의 수소이온농도에 따른 Al 수화 종을 지배적인 것과 공존 가능성이 높은 수화 종으로 분류하여 분석하였으며, 그 결과를 Table 5에 정리하였다. 각각의 원수에 대한 지배적인 Al 수화 종은 pH 4.5±0.29로 조정된 경우 polymeric Al이며, pH 6.4±0.21로 조정된 경우 Al(OH)₃, 그리고 pH 9.8±0.17

Table 4. Feed water characteristics with different pH

| Parameters | Feed I | | | Feed II | | | Feed III | | |
|----------------------|--------|---------|----------|---------|---------|----------|----------|---------|----------|
| | Acidic | Neutral | Alkaline | Acidic | Neutral | Alkaline | Acidic | Neutral | Alkaline |
| Temperature (°C) | 25.5 | 21.9 | 20.6 | 24.1 | 21.6 | 21.5 | 23.3 | 20.7 | 21.0 |
| pH | 4.8 | 6.7 | 10.0 | 4.5 | 6.2 | 9.6 | 4.3 | 6.4 | 9.7 |
| Total Al (mM) | 0.8 | 0.7 | 0.7 | 1.5 | 1.3 | 1.3 | N/A | 3.6 | 5.9 |
| Conductivity (µS/cm) | 239 | 334 | 446 | 351 | 462 | 666 | 597 | 832 | 1016 |
| Turbidity (NTU) | 0.23 | 34.5 | 2.18 | 0.23 | 45.8 | 3.72 | 0.26 | 57.7 | 5.89 |

N/A: Not available

Table 5. Suggested Al-species under different pH conditions

| Feed waters | pH | Aluminium species | |
|---------------------|----------|-----------------------------------|---|
| | | Dominant | Possible minor |
| | 4.5±0.29 | polymeric Al | - |
| Feed I, II, and III | 6.4±0.21 | Al(OH) ₃ | residual polymeric Al, microcrystalline particles |
| | 9.8±0.17 | Al(OH) ₄ ⁻¹ | residual fine particles |

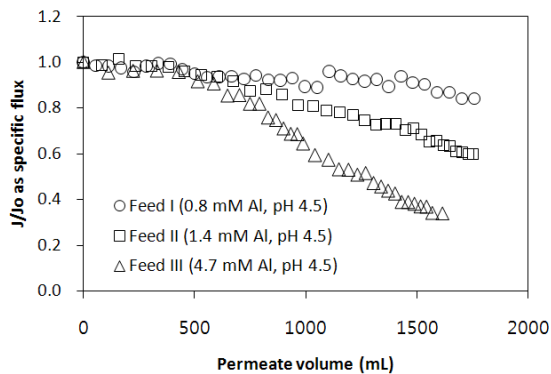


Fig. 4. Flux decline with increasing Al concentrations under acidic pH condition (Feed I: 0.8±0.06 mM Al, Feed II: 1.4±0.11 mM Al, Feed III: 4.7±1.67 mM Al, pH 4.5±0.29)

로 조정된 경우 $Al(OH)_4^{-1}$ 인 것으로 판단된다. 수소이온농도가 neutral 조건인 경우, 원수 탁도는 $Al(OH)_3$ 의 형성으로 인하여 다른 pH 조건에 비해 가장 높았으며, Al 주입량 증가에 따라 탁질 농도 또한 증가하는 경향을 보였다. acidic 조건의 경우 가장 낮은 탁질의 농도를 보였으나, 배경원수의 탁도에 비하여 증가된 결과를 보였다. $Al(OH)_3$ 는 OH^- 가 증가함에 따라 $Al(OH)_4^{-1}$ 로 전환되면서 분해되기 때문에 alkaline pH 조건에서의 탁질 농도는 낮은 값이었다. $Al(OH)_4^{-1}$ 는 사실상 입자상 물질이 아님에도 불구하고 탁도를 나타낸 결과로 미루어 볼 때 일부 $Al(OH)_3$ 가 불완전하게 전환되어 미세입자로 존재했을 가능성을 나타냈다.

3.3 NF 막오염

3.3.1 polymeric Al에 의한 NF 막오염

polymeric Al이 지배적인 acidic pH 조건에서 알루미늄 농도가 상이한 Feed I, Feed II, 및 Feed III에 대한 NF막 오염을 관찰하기 위하여 막 투과수량을 비교하였다. 막 투과수량은 약 17시간 운전하는 동안 얻어진 막 투과수량을 막간 차압(TMPs)으로 나눈 비 투과수량(specific flux)으로 계

산하였고, 초기 비 투과수량 값으로 나누어 normalization 된 값을 Fig. 4에 제시하였다. 적용된 모든 원수는 500.5±1.0mL의 투과수량을 확보할 때 까지는 안정적인 투과유속(0.060±0.011L/m²·hr·kPa)을 보였다. 그 이후에도 Feed I의 경우는 상대적으로 저조한 막 투과수량 저감을 보였으며, 실험종료 시 비 투과수량은 0.053L/m²·hr·kPa로 계산되었다. 그러나 Feed II 및 Feed III은 비 투과수량의 저감이 관찰 되었으며, polymeric Al의 농도가 가장 높았던 Feed III이 가장 심한 막 오염 현상을 보였다. 본 연구에 활용된 막 표면의 전하는 Table 2에 나열한 바와 같이 약 pH 7에서 -2.7mV를 나타내며, 등전위점은 pH 4.2 부근이다. 따라서 유입원수의 pH가 4.5±0.29인 것을 감안하면 원수에 지배적으로 존재하는 양이온의 polymeric Al이 음전하를 가지는 막 표면에 흡착됨에 따라 막 공극이 협소해짐으로서 수류의 흐름에 저항이 발생한 것으로 판단된다. 막 표면에서 polymeric Al의 흡착 여부를 확인하기 위하여 Energy dispersive spectroscopy(EDS) 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 결과에서 보듯이 Al이 막 표면에서 검출 되었으며, PAC의 주입농도가 증가 할수록 Al의 검출강도 또한 증가함을 보였다. 즉, 막 표면에 흡착된 polymeric Al의 양이 증가된 것을 의미하는 것이다. 결과적으로, polymeric Al이 지배적인 acidic pH 조건에서는 polymeric Al의 농도와 막 표면 전하특성이 막 오염을 제어할 수 있는 주요한 인자가 될 수 있음을 인지하였다.

3.3.2 중성 및 알카리성 조건에서의 Al 수화 종에 의한 NF막 오염

$Al(OH)_3$ 및 $Al(OH)_4^{-1}$ 에 의한 NF 막 오염을 관찰하기 위하여 Feed I, Feed II, 및 Feed III의 수소이온농도를 조정 한 후 막 여과를 실시하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Polymeric Al에 의한 막 투과수량 저감 결과(Fig. 4)와 비교해 보았을 때 $Al(OH)_3$ 가 지배적으로 존재하는 neutral pH 조건에서는 34.5-57.7NTU의 탁질이 존재함에도 불구하고 막 투과수량의 저감이 완만하게 나타났다. 막 오염에 가하는 Al 농도의 영향력이 미미한 것으로 관찰 되었다.

Bertsch 등 (1989)은 알루미늄 응집초기에 polyneuclear

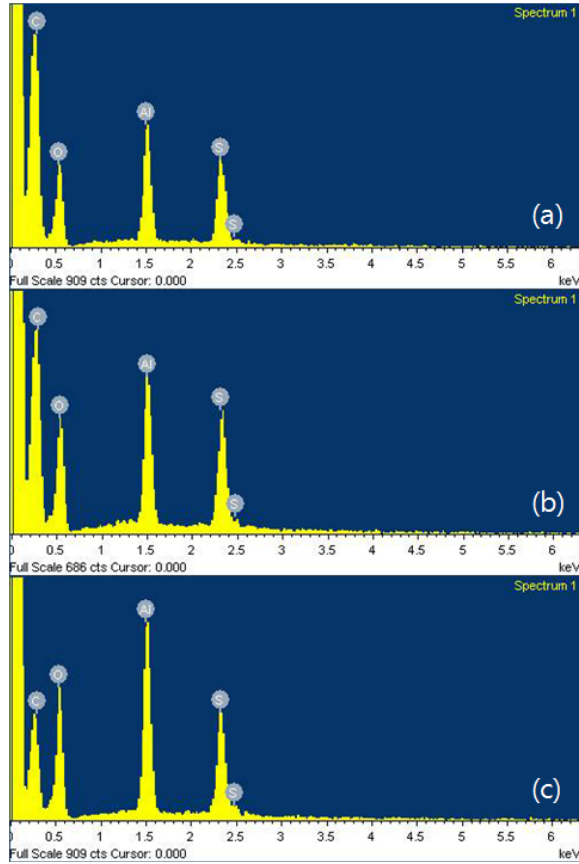


Fig. 5. EDS results of NF membrane surfaces exposed to different Al concentrations under acidic pH condition.. (a) 0.8 mM Al, pH 5.1; (b) 1.8 mM Al, pH 4.6; (c) 3.9 mM Al, pH 4.3

또는 colloidal solid와 같은 매우 미세한 입자상 물질이 형성될 수 있다고 하였으며, Pernitsky 등 (2003)은 PAC를 활용하여 Al 침전물을 형성시킬 때 약 1 - 200 nm 크기의 microcrystalline particles이 형성될 수 있다고 보고한 바 있다. 따라서 Al(OH)₃와 함께 NF막 오염을 악화시킬 수 있는 요인으로 작용할 수 있다고 우려되었다. 하지만 neutral pH 조건에서 우려했던 막 오염 대한 잔류 Al 또는 microcrystalline particles에 의한 영향력은 어느 정도는 배제할 만 하였다. Neutral pH 조건에서 발생된 Al(OH)₃는 정전기적으로 안정화된 침전물로서 음의 전하를 나타내는 막 표면에서 정전기적 반응에 의한 흡착 등의 막 오염은 발생하지 않았으며, 대부분 농축수로 배출되었다. 이는 neutral pH 조건에서 Feed III을 적용한 NF막 시스템에서 발생하는 농축수의 탁도가 유입원수의 탁도와 거의 유사한 값을 나타낸 것으로 파악할 수 있었다.

침전공정이 생략된 응집/혼화를 전처리로 하는 MF 공정

에서는 막 오염에 가하는 응집플록의 영향이 미미하다는 사

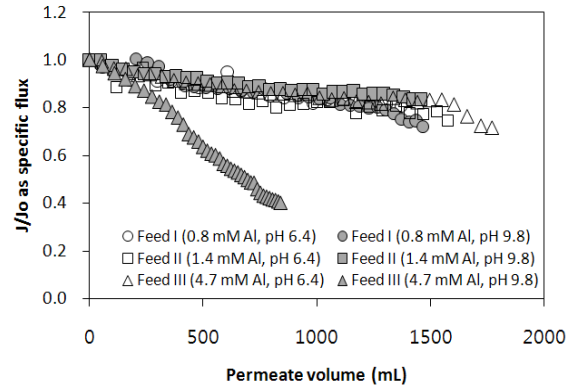


Fig. 6. Flux decline for different feed waters (Feed I: 0.8±0.06 mM Al, Feed II: 1.4±0.11 mM Al, Feed III: 4.7±1.67 mM Al, neutral conditions: pH 6.4±0.21, alkaline conditions: pH 9.8±0.17)

실이 이미 다수의 연구자들에 의하여 밝혀진바 있다(Lee 등, 2000, 이 등, 2004, Lee 등, 2006). 본 연구결과를 통하여 NF막 또한 응집플록의 영향을 거의 받지 않는 것으로 확인되었으며, 침전공정이 생략된 응집/혼화를 전처리로 하는 NF막 공정의 적용 가능성을 확인하였다. 다만, 펌프 등과 같이 NF공정에 필수적인 부품에 응집플록 또는 탁질 등이 미치는 영향은 추가적으로 고려할 필요가 있다.

Al(OH)₄⁻가 지배적으로 존재하는 alkaline pH 조건에서 Feed I 및 II는 플럭스 저감이 neutral조건과 비슷하였다. Al(OH)₄⁻는 정전기적으로 음의 전하를 나타내기 때문에 음전하의 막 표면에 흡착될 가능성이 매우 낮기 때문이다. 그러나 Feed III의 경우 급격한 막 투과수량 저감을 보였다. 음이온의 Al(OH)₄⁻가 지배적인 alkaline pH 조건이기는 하지만, 막 표면과의 정전기적 반발력 이외의 기작에 의한 막 오염이나 막오염 물질이 존재할 수 있음을 나타낸다.

3.4 여과수질 평가

3.4.1 Al 및 용존성 이온물질의 제거 특성

Al 중에 의한 NF막의 이온 물질의 제거특성을 관찰하기 위하여 유입수 및 유출수의 Al 및 전기전도도를 분석하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Al(OH)₃ 및 Al(OH)₄⁻ 중 이 지배적인 neutral 및 alkaline pH 조건에서 Al은 유입수 중의 Al 농도와 무관하게 약 99.81±0.004% 이상의 높은 제거율을 보였다 (Fig. 7(a)). 반면에, polymeric Al이 지배적인 acidic pH 조건에서는 Al 제거율이 미미하게 저감되었으며, 원수 중의 polymeric Al 농도가 증가 할수록 다소 저감되는 경향을 보였다. 분석오류로 인하여 acidic pH 조건에서

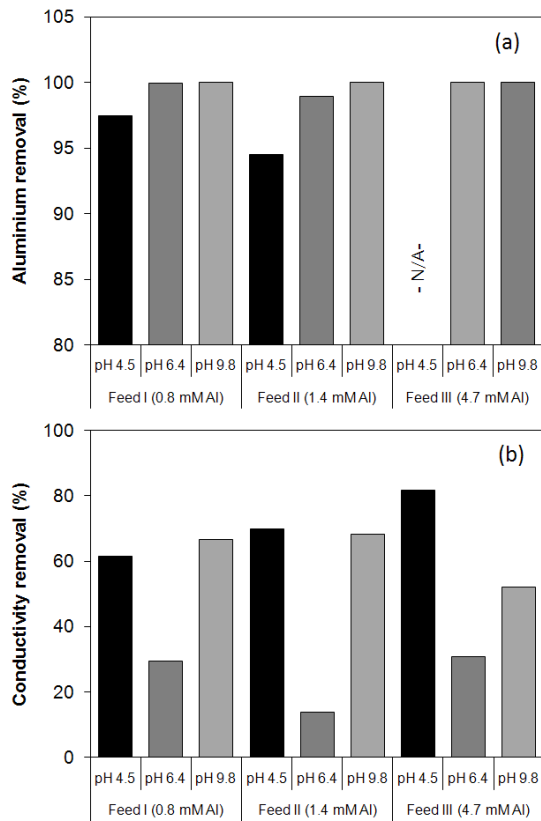


Fig. 7. Comparison of ion removal at different feed waters and pH: (a) aluminium removal and (b) conductivity removal (Feed I: 0.8 ± 0.06 mM Al, Feed II: 1.4 ± 0.11 mM Al, Feed III: 4.7 ± 1.67 mM Al, acidic conditions: pH 4.5 ± 0.29 , neutral conditions: pH 6.4 ± 0.21 , alkaline conditions: pH 9.8 ± 0.17 , N/A: not available)

Feed III의 Al 제거율을 제시하지는 못하였지만, Feed I 및 Feed II의 결과로 미루어 볼 때 가장 낮은 Al 제거율을 나타냈을 것으로 추정된다. Ozaki 등 (2002)의 결과에 따르면, 유입수의 수소이온농도가 막 표면의 등전위점 보다 낮은 경

우 양이온으로 전환된 막 표면과의 반발력에 의해 금속이온의 제거율이 증가함을 보였고, 또한 등전위점 보다 높은 경우에서도 금속이온의 제거율이 향상됨을 보였는데, 이는 불용성의 수화물이 형성되었기 때문이라고 하였다.

총 용존성 이온물질의 제거특성을 고찰하기 위하여 원수 및 여과수의 전기전도도를 분석한 후 제거율을 계산하여 Fig. 7(b)에 나타내었다. $Al(OH)_3$ 종이 지배적인 neutral pH 조건에서 Feed I, Feed II, 및 Feed III의 전기전도도는 각각 29.5%, 13.7%, 및 30.9%로 상대적으로 저조한 제거율을 나타내었다. 정전기적으로 중화된 $Al(OH)_3$ 가 막표면에 축적되어 막 표면의 음전하특성을 소실시킴으로써 용존염 제거율의 저하가 발생한 것으로 판단된다. Ca^{2+} 과 같은 양이온은 막 표면에 축적되어 막 표면과 양이온 사이의 도난반발력을 감소시킴으로써 총 용존염의 제거율을 저하시킨다고 하였다(Seidel 등, 2002). $Al(OH)_4^-$ 종이 지배적인 alkaline pH 조건의 경우 평균 $62.3 \pm 0.09\%$ 의 제거율을 보였으며, Feed III에서 52.1%로 저감되는 양상을 보였다. 그러나 양이온의 polymeric Al이 지배적인 acidic pH 조건에서 전기전도도의 제거율은 오히려 polymeric Al이 증가할수록(Feed I, II, 및 III) 각각 61.5%, 69.9%, 및 81.6%로서 증가하는 경향을 보였다. 도난반발력의 감소와 같은 정전기적 특성만으로 해석하기에는 한계가 있음을 확인하였다.

3.4.3 Al 수화 종의 존재 시 Ca^{2+} 제거 특성

Al 수화 종이 존재 할 경우 NF막의 Ca^{2+} 제거 특성을 관찰하기 위하여 유입수 및 유출수의 Ca^{2+} 를 분석하였고, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 또한, 각각의 유입수 및 여과수의 Ca^{2+} 제거율을 계산하여 Table 6에 정리하였다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 배경원수로 활용된 수도수 중의 Ca^{2+} 농도는 14.0 ± 0.5 mg/L 이다. 그러나 막 시스템의 유입수인 Feed I, II, 및 III 중의 Ca^{2+} 는 Fig. 8에 나타난 바와 같이 acidic 및 neutral pH 조건에서 저감된 결과를 확인할 수 있다. PAC공정에서 각각 수소이온농도조건에서

Table 6. Comparison of Ca^{2+} removal by PAC or NF

| Ca^{2+} removal (%) ^a | Feed I (0.8 mM Al) | | | Feed II (1.4 mM Al) | | | Feed III (4.7 mM Al) | | |
|------------------------------------|--------------------|--------|--------|---------------------|--------|--------|----------------------|--------|--------|
| | pH 4.5 | pH 6.4 | pH 9.8 | pH 4.5 | pH 6.4 | pH 9.8 | pH 4.5 | pH 6.4 | pH 9.8 |
| PAC | 22.5 | 52.8 | N/A | 83.1 | 28.9 | 98.4 | 50.0 | 58.8 | N/A |
| PAC+NF | 83.3 | 15.3 | 90.6 | 97.8 | -34.3 | 94.1 | N/A | 1.1 | 85.6 |

^a: Ca^{2+} removal from the tap water with 14.0 ± 0.5 mg/L as Ca^{2+}
acidic conditions: pH 4.5 ± 0.29 , neutral conditions: pH 6.4 ± 0.21 , alkaline conditions: pH 9.8 ± 0.17
N/A: not available

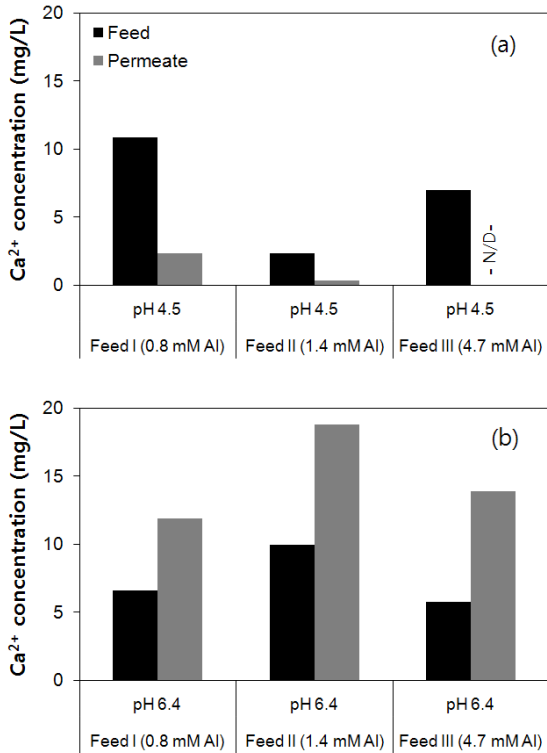


Fig. 8. Variations of Ca²⁺ concentrations at acidic(a) and neutral (b) pH conditions (Feed I: 0.8±0.06 mM Al, Feed II: 1.4±0.11 mM Al, Feed III: 4.7±1.67 mM Al, acidic conditions: pH 4.5±0.29, neutral conditions: pH 6.4±0.21, N/D: not detected)

발생된 수화 종과의 반응에 의해 제거된 것으로 예상된다. acidic pH 조건에서 PAC로 응집한 후 NF처리한 Feed I 및 II의 경우 Ca²⁺의 제거율은 수도수 대비 각각 83.3% 및 97.8%로 분석되었다. 양이온의 polymeric Al이 지배적인 조건임에도 불구하고 도난반발력 감소에 의한 양이온 제거율의 저하는 관찰되지 않았다. 막이 나타내는 정전기적 특성 외에 polymeric Al 특성에 기인하는 양이온 제거가 기대된다. alkaline pH 조건에서 Feed I, II, 및 III의 경우 각각 90.6%, 94.1%, 및 85.6%의 제거율을 보였다. 그러나 neutral pH 조건에서 Ca²⁺ 제거율은 수도수 대비 각각 15.3%, -34.3%, 및 1.1%의 상당히 낮은 제거율을 보였으며, 이 때 여과수 중의 Ca²⁺의 농도는 각각 11.9mg/L, 18.9mg/L, 및 13.9mg/L로서 수도수 중의 Ca²⁺의 농도와 유사한 결과를 보였다. 앞서 제시한 바와 같이 정전기적으로 중화된 Al(OH)₃가 막 표면에 축적되어 막 표면의 음전하특성이 소실된 결과로 이해할 수 있다.

4. 결 론

최근 기존의 alum 응집제를 대체하여 고분자응집제 활용이 증가되고 있는 가운데, 고분자응집제 중의 Al에 의한 NF 막 오염 연구가 미미한 상태이다. 고분자응집제는 수소이온 농도에 따라 각각 다른 수화종으로 존재함으로써 pH별 주요 Al 종에 의한 막 오염 및 여과수질을 관찰하였다.

고분자응집제로서 PAC를 주입한 원수의 수소이온농도를 각각 pH 4.5±0.29, pH 6.4±0.21, 및 pH 9.8±0.17로 조정함으로써 polymeric Al, Al(OH)₃, 및 Al(OH)₄⁻¹와 같은 Al 수화 종을 분리할 수 있었다.

polymeric Al에 의한 막 오염은 PAC 주입농도가 증가함에 따라 악화되는 결과를 보였다. 34.5-57.7NTU의 탁질을 형성했던 Al(OH)₃의 경우 막 투과수량의 저감이 거의 발생하지 않았으며, 또한 PAC의 주입농도에 따른 영향력도 미미함을 확인하였다. Al(OH)₄⁻¹의 경우에도 Al 농도로서 1.4±0.11mM의 PAC를 주입할 때까지는 막 오염이 거의 발생하지 않았으나, 4.7±1.67mM 주입 시 막 투과수량이 급격히 저감됨을 보였다. 기존 수 처리 시설에서 유지되는 수소이온농도가 거의 중성 부근이라는 점을 감안할 때 응집 및 NF 혼합공정의 가능성을 더욱 높여준 결과이다. 하지만 과다 응집제 주입에 의한 pH 저하 등의 현상이 생겼을 때 Al종에 의한 막오염이 가능함을 나타낸다. 이는 NF전처리로서 응집공정 적용시 운전관리가 중요함을 시사한다.

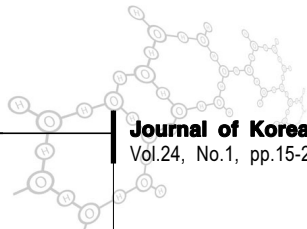
본 연구에서는 또한 알루미늄에 의한 막 오염이 여과수질에 심각한 영향을 가한다는 것을 확인 하였으며, 수소이온의 농도 및 이온에 따라 그 차이가 다르다는 것을 확인하였다. 산성의 수소이온농도 조건의 경우 전기전도도, Al 및 Ca²⁺의 제거율은 각각 87.7%, 99.7% 및 98.3%로 높은 제거율을 보였다. 그러나 중성의 수소이온농도로 조정된 경우 Al를 제외한 전기전도도 및 Ca²⁺의 제거율이 급격히 저하됨을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 한국학술진흥재단의 우수여성과학자연구(D00011)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

상수도사업본부. (2008) 2008년 10월 원정수 범정수질검사항황, 서울시상수도연구원, http://water.seoul.go.kr/sudohome/user/wcondition/index.php?menu_chk=4&ser_item=wa



- 이석현, 권지향, 최양훈, 안규홍, (2004) 전처리로 응집공정을 이용한 정밀여과 공정에서 응집 플록 특성에 따른 막오염 연구, *상하수도학회지*, 18, pp. 785-793.
- 정영미, 박찬혁, 이상협, 권지향, (2007) 응집제 종류에 따른 RO막 표면 흡착 특성, *상하수도학회지*, 21, pp. 477-483.
- Bertsh, P.M. (1989) Aqueous polynuclear aluminium species. In: Sposito, G. (Ed.), *The environmental chemistry of aluminum*. CRC, Florida.
- Gabelich, C.J., Y, T.I., Coffey, B.M., and "Mel" Suffet, I.H., (2002) Effects of aluminium sulfate and ferric chloride coagulant residuals on polyamide membrane performance, *Desalination*, 150, pp. 15-30.
- Gabelich, C.J., Chen, W.R., Yun, T.I., Coffey, B.M., and "Mel" Suffet, I.H., (2005) The role of dissolved aluminum in silica chemistry for membrane processes, *Desalination*, 180, pp. 307-319
- Gabelich, C.J., Ishida, K.P., Geringer, F.W., Evangelista, R., Kalyan, M., and "Mel" Suffet, I.H. (2006) Control of residual aluminum from conventional treatment to improve reverse osmosis performance, *Desalination*, 190, pp. 147-160.
- Jung, C.W., Son, H.J., and Kang, L.S. (2006) Effects of membrane material and pretreatment coagulation on membrane fouling: Fouling mechanism and NOM removal, *Desalination*, 197, pp. 154-164.
- Kilduff, J.E., Mattaraj, S., and Belfort, G. (2004) Flux decline during nanofiltration of naturally-occurring dissolved organic matter: effects of osmotic pressure, membrane permeability, and cake formation, *Journal of Membrane Science*, 239, pp. 39-53.
- Kimura, K., Maeda, T., Yamamura, H., and Watanabe, Y. (2008) Irreversible membrane fouling in microfiltration membranes filtering coagulated surface water, *Journal of Membrane Science*, 320, pp. 356-362.
- Lee, J.D., Lee, S.H., Jo, M.H., Park, P.K., Lee, C.H., and Kwak, J.W. (2000) Effect of coagulation conditions on membrane filtration characteristics in coagulation-microfiltration process for water treatment, *Environmental Science and Technology*, 34, pp. 3780-3788.
- Lee, S., Kim, H.C., and J.H., Hong. (2006) Fouling of microfiltration membranes by natural organic matter after coagulation treatment: a comparison of different initial mixing conditions, *Journal of Membrane Science*, 283, pp. 266-272.
- Lin, C.J., Shirazi, S., Rao, P., and Agarwal, S. (2006) Effects of operational parameters on cake formation of CaSO₄ in nanofiltration, *Water Research*, 40, pp. 806-816.
- Listiarini, K., Sun, D.D., and Leckie, J.O. (2009) Organic fouling of nanofiltration membranes: Evaluating the effect of humic acid, calcium, alum coagulant and their combinations on the specific cake resistance, *Journal of Membrane Science*, doi: 10.1016/j.memsci. 2009.0 1.037
- Ozaki, H., Sharma, K., and Saktaywin, W. (2002) Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters, *Desalination*, 144, pp. 287-294.
- Pernitsky, D.J., and Edzard, J.K. (2003) Solubility of polyaluminium coagulants, *Journal of Water Supply: AQUA*, 52, pp. 395-406.
- Salinas Rodriguez, S.G., Kennedy, M.D., Prummel, H., Diepeveen, A., and Schipper, J.C. (2008) PACI: A simulation of the change in Al concentration and Al solubility in RO, *Desalination*, 220, pp. 305-312.
- Seidel, A., and Elimelech, M. (2002) Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control, *Journal of Membrane Science*, 203, pp. 245-255.
- Steinle-Darling, E., and Reinhard, Martin. (2008) Nanofiltration for trace organic contaminant removal: Structure, solution, and membrane fouling effects on the rejection of perfluorochemicals, *Environmental Science and Technology*, 42, pp. 5292-5297.
- Tang, C.Y., Kwon, Y.-N., and Leckie, J.O. (2007) Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid-effects of solutionacidposition and hydrodynamic conditions, *Journal of Membrane Science*, 290, pp. 86-94.
- Wang, X.L., Shang, W.J., Wang, D.X., Wu, L., and Tu, C.H. (2009) Characterization and applications of nanofiltration membranes: State of the art, *Desalination*, 236, pp. 316-326.
- Wu, M., and Sun, D.D. (2005) Characterization and reduction of membrane fouling during nanofiltration of semiconductor indium phosphide (InP) wastewater, *Journal of Membrane Science*, 259, pp. 135-144.