Journal of Korean Society of Water and Wastewater
Vol.25, No.2, pp.231-240, April, 2011

상하수도학회지, 논문
25권 2호, pp.231-240, 4월, 2011

PACl 및 Alum 응집제 특성이 정밀여과막 투과수량 및 막오염에 미치는 영향

Impact of Characteristics of Polymeric Al Coagulants PACl and Alum on Membrane Flux and Fouling of Microfiltration

진용철 · 최양훈 · 권지향*

Yong Chul Jin · Yang Hun Choi · Ji Hyang Kweon*

건국대학교 공과대학 환경공학과

(2011년 1월 4일 접수 ; 2011년 4월 8일 수정 ; 2011년 4월 12일 채택)

Abstract

The objectives of this research are to investigate coagulation efficiencies of two coagulants I.e., alum and polyaluminum chloride and to understand effects of the coagulants on membrane fouling in microfiltration. The turbidity of supernatant from alum coagulation was increased with increasing doses whereas the turbidity from PACl coagulation was maintained at the low values. The observed injection volume of PACl for the same removal was approximately 30 percent less than alum, which produced a low sludge volume. The settling velocity of PACl flocs was greater than alum flocs. The results corresponded well with floc size measurements. Flux decline from alum coagulation was significant due in part to small sizes of flocs. At the low dose, alum floc had less specific cake resistance than PACl floc. However, as the dosage was increased, the increases in specific cake resistances of alum was substantial. Alum coagulation pretreatment needs careful operation to reduce membrane fouling by flocs. In general, PACl coagulants were more effective than alum coagulants for pretreatment of membrane processes because PACl showed the better performance in coagulation and membrane fouling.

Key words : Alum, PACl, Microfiltration, Membrane fouling, Permeate flux

주제어 : 알럼, PACl, 정밀여과, 막오염, 투과수량

1. 서 론

최근 정수공정에서 발생하는 소독 부산물인 디브로모아세틱에시드를 수돗물 수질기준에 포함하는 등 최근 강화되고 있는 수질기준에 부합하고 기존 수 처리시설의 효율성 향상을 위하여 수 처리시설의 고도화가 활발히 진행되고 있다(환경부, 2010). 막여과 공정은 병원성 미생물 제거에 효과적인 고도화 기술로 알려져 있다. 특히, 정수처리공정에서는 상대적으로 낮은 투과압력을 이용하는 한외여과(ultrafiltration, UF)와 정밀여과(microfiltration, MF)가 광범위 하게 적용되고 있다(정 등, 2007). 정밀여과(MF)는 Cryptosporidium와 Giardia 같은 병원성 미생물 그리고 탁도 제거에 주로 사용되어진다. 하지만, 정밀여과막에서 Natural organic matter(NOM)과 같은 용존성 오염물의 제거율은 높지 않다. NOM은 원수에 색도를 유발하고 잠재적으로 Trihalomethanes 과 Haloacetic acids 같은

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

소독 부산물을 형성하여 인체에 유해한 영향이 있다고 잘 알려져 있다(Carroll et al., 2000). 또한, NOM은 콜로이드성 및 입자상 물질과 함께 막표면 오염을 발생시켜 막여과 시설의 효율을 저감시킨다(Fan et al,. 2001). 응집제를 이용한 기존의 응집/혼화 침전공정은 막여과 공정의 전처리로 활용 되어 막여과 전에 막오염물질을 제거하여 막여과 시설의 효율을 증가시키고 공정성능을 향상시킨다.

응집공정에 적용되는 응집제는 Alum 및 고분자 응집제인 polyaluminium chloride(PACl)등과 같은 Al계통 응집제의 활용빈도가 높다. 특히, PACl은 기존 Alum응집제에 비하여 염기도와 고분자 알루미늄종의 비율이 높기 때문에 알칼리 소모가 적고 플록 형성률이 빠르다(Pernitsky et al., 2003). 응집제를 사용한 NOM 제거는 원수의 pH와 알칼리도 그리고 NOM 특성 또는 응집제 종류 및 교반조건 등 조건에 따라 응집효율이 변화하여 지속적으로 최적 조건을 유지하기 어렵다(Chrisopher et al., 2009). 주입시설 및 주입량이 최적화 되어 운전되지 않을 경우는 막여과 공정에 부정적인 영향을 나타 낼 수도 있다(Song et al., 2001). 알루미늄 가수분해 종 특성에 따른 막오염에 관한 연구결과를 보면 폴리머성 함량이 높은 PACl 응집제가 단분자종인 Alum 응집제보다 flux감소율이 낮게 나타났지만 주입량 증가와 함께 금속염 가수분해종의 발생이 증가하여 투과 flux감소가 큰 것으로 나타났다(정 등, 2007). 또한 침전을 생략한 응집/혼화 전처리 시설에서 유입되는 응집플록은 막 투과수량이 증가함에 따라 막 표면에 축적되어 케익층을 형성함으로써 막의 투과능력을 저하시키는 막오염물질로 작용할 수 있다.

이에 본 연구에서는 Alum 과 PACl을 이용하여 다양한 응집제 농도 조건에서 응집효율 및 응집플록 특성이 막여과 공정에 미치는 영향을 투과 플럭스 저감 및 케익 저항으로 비교하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험원수 및 응집제

실험에 사용된 원수는 서울시 G정수장의 취수장에서 채수하였으며 염소처리로 인하여 생성되는 소독부산물 및 유기물 변화 영향을 최소화하기 위하여 전 염소처리를 하지 않은 한강원수를 사용하였다. 채수한 원수의 수질특성은 Table 1과 같다.

본 연구에 사용된 응집제는 Alum($Al_2(SO_4)_3$ $18H_2O$)과 PACl(Polyaluminum Chloride)이다. Al(III) 화학종의 종 분획은 Ferron method를 이용하여 분석 하였다(최 등, 2004). 페론법은 알루미늄 종 분획법 중 신뢰도가 높아 대표적인 방법으로 알려져 있다. 염기도 등의 여타 응집제 특성은 제조사에서 제공받아 Table 2에 함께 정리하였다.

Table 1. Characteristics of raw water in this study

Parameter (unit)	Feed water
Turbidity (NTU)	4.6-5.4
pH	7.0-7.5
UV_{254} (cm^{-1})	0.027-0.036
DOC (mg/L)	1.40-1.85
SUVA (L/mg·m)	1.87-2.57
Temperature (℃)	10-15

Table 2. Characteristics of the coagulants used in this study

		PACl	Alum
Al_2O_3 (%)		11.5	8
염기도 (%)		70	-
pH (1%)		4.5	-
비중 (20℃)		1.29	1.31
종 분포도 (%)	고분자	54	85
	단분자	36	-
	침전물	10	15

상하수도학회지, 논문
25권 2호, pp.231-240, 4월, 2011

2.2 응집효율 분석

응집제의 응집효율 파악을 위해 쟈테스트를 실시하였다. 표준 Jar-Test 운전조건에 따라 6개의 2L 반응조에 Al^{3+} 농도로 각 0, 1, 2, 3, 4, 5mg/L를 주입하여 수질 결과를 비교 분석하였다. 급속혼화는 200rpm에서 30초, 완속혼화는 30rpm에서 30분 동안 이뤄졌으며, 침전은 30분간 이었다. 상징수와 플록 함유수를 채수하여 수질분석과 막여과 실험을 하였다. 생성된 플록의 시료채취는 응집/혼화 과정을 마친 후 부유하는 플록을 채취하여 측정하였다. 수질인자로 pH(Orion 410A+, Thermo, USA), 탁도(2100N Turbidimeter, Hach, USA), DOC(5310C, Sievers, USA), UV_{254}(UV-1601, Shimadzu, Japan)와 SUVA (L/mg · m) 등을 분석하였다.

생성된 플록은 이미지 분석법을 이용하여 플록크기를 분석하였다. 플록 이미지는 Digital microscope(MIC-D, Olympus, Japan)을 이용하여 촬영하였고, 촬영된 영상은 이미지 처리 프로그램(Image Pro-Plus v4.5, Media Cybernetics, USA)을 사용하여 분석 되었다. 각 조건에서 약 20여개 플록을 채취하여 최대직경을 구하여 평균값을 산출하였다. 침강속도는 1L 메스실린더에서 30분간 플록의 이동을 카메라 촬영하여 구하였다. 주어진 수치는 실험결과의 재현성 확보를 위하여 각 시료에 대해 임의의 플록을 채취한 후 10회 이상 측정한 침강속도를 평균하여 구하였다.

ICP를 이용하여 상징수와 플록함유수 내 잔류하는 알루미늄 이온을 분석하였다. 사용된 샘플의 농도는 2mg $[Al^{3+}]$/L 그리고 5mg $[Al^{3+}]$/L이다. 채수한 상징수와 플록함유수는 0.45㎛ 막을 이용하여 여과한 후 알루미늄 이온 농도를 비교하였다. 분석기기는 ICP-PES (730-OES, Varian, USA)이고, 분석조건은 다음 **Table 3**에 나타내었다.

2.3 막여과 실험

실험에 사용된 정밀여과 시스템은 Millipore사(Series 8000, USA)에서 제조되었으며, 5L의 시료를 전량여과 하도록 구축되었다. 본 실험에서는 질소가스를 추진체로 하여 저류조 압력을 1psi로 유지하였다. 자세한 bench-scale의 MF 막여과 공정도는 **Fig. 1**과 같다.

사용된 막은 Millipore사에서 제작된 PVDF 계열 친수성 여과막인 GVWP09050 이였다. 사용된 정밀 여과막의 특성은 제조사에서 제공받아 **Table 4**에 정리하였다.

2.4 막투과수량 및 케익저항분석

막공정내 투과수량(J)은 막저항(R_M), 케익저항(R_C), 점성계수(μ) 그리고 적용 압력(⊿P)을 기반으로 식(1)과 같이 유속저항으로 표현된다. 막오염에 미치는 영향을 파악하기 위해 케익 비저항 계수를 구하였다. 케익비저항 α_C는 케익비저항으로서 케익을 생성한 오염물의 단위질량이 만드는 수류저항을 의미한다. 본 연구에서는 아래와 같은 식(2)를 이용하여 케익 저항을 구하였다.(Lee et al., 2005).

$$J = \frac{\triangle P}{\mu R_t} = \frac{\triangle P}{\mu (R_m + R_c)} \quad (1)$$

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

Table 3. Operating conditions for ICP-OES

Descriptions	Conditions
R.F.Generator	27.12MHz 0.05%(ISM band)
R.F.Power	1.2kW
Plasma torch	3 concentric, fassel type
Nebulizer	Conical Type
Gas flow rate	Plasma 15.0 L/min
	Auxiliary 1.50 L/min
	MFC 7.0 L/min
Observation hight	15mm above load coil
Wavelength	167.019㎚
Silt width	Entrance: 20㎛
	Exit: 30㎛
Torch unit	Cyclonic chamber
Number of grooves	3600/㎚ for 160~458㎚
	1800/㎚ for 458~850㎚

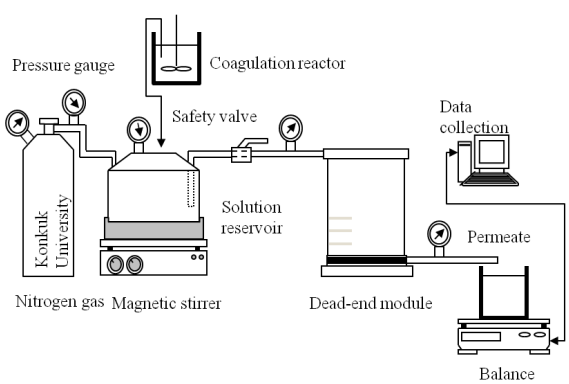

Fig. 1. Schematic diagram for the dead end filtration system

3.결과 및 고찰

3.1 응집제별 응집특성

Alum 응집제와 고분자응집제인 PACl의 응집특성 및 효율을 파악하기 위하여 자테스트를 실시하였다. 응집/혼화 및 침전이 적용된 상징수와 침전이 생략된 플록함유수의 잔류탁도 농도 및 pH 분석결과를 **Fig. 2**에 나타낸다. 원수의 탁도 농도는 4.6-5.4NTU이지만 Alum과 PACl을 1mg $[Al^{3+}]$/L 주입하면 상징수의 탁도는 두 경우 모두 0.7NTU로 낮아지며 이는 약 83% 탁도 제거율에 해당한다. Alum 응집제의 경우 1mg $[Al^{3+}]$/L 주입이후 주입량의 증가에 따라 잔류 탁도 농도가 증가하는 추세를 보였다. 반면, PACl은 1mg $[Al^{3+}]$/L 주입이후 주입량의 증가에도 큰 변화를 보이지 않으며 낮은 잔류 탁도를 유지하였다. 수소이온농도 분석결과에 따르면, PACl 응집제 활용 시 응집제 주입량이 증가함에 따라 수소이온농도의 저하율이 Alum에 비하여 상대적으로 낮은 것으로 확인되었다. 이는 70%의 높은 염기도 함량을 가지는 고분자 응집제가 Alum 응집제 보다 수소이온농도 및 알칼리도 저하가 적다는 이론적 배경과 일치한다(이 등, 2005). 수소이온농도에 따른 응집기작에 따르면 약 pH 4.2-5.2에서는 전하중화(charge neutralization)에 의한 응집이 지배적이며, 약 pH 7.5에서는 sweep coagulation에 의한 응집이 일어난다(Amirtharajah et al., 1982). 이를 본 연구결과에 적용하면 Alum은 주입량의 증가와 함께 수반되는 수소이온 농도 저감으로 인하여 적정응집 pH 범위인 pH 6.5-7.5를 벗어나서 sweep floc구역을 지나 전하중화 기작이 주요한 응집조건으로 변화되지만, PACl은 최대 주입농도 5mg $[Al^{3+}]$/L에서도 pH 6.6으로 sweep coagulation 반응이 어느 정도는 유지됨에 따라 Alum 보다 큰 sweep 플록이 생성된 것으로 판단된다. 상대적으로 큰 플록은 침전공정에서 보다 쉽게 제거될 수 있으며 큰 플록 생성으로 인하여 탁도 제거율 또한 높게 나타났을 것이다. 상징수의 탁도 수질을 검토해 보았을 때 안정적인 응집/혼화 반응 적용범위는 Alum 응집제의 경우 1mg $[Al^{3+}]$/L에서 최적조건을 보였으며, PACl의 경우 주입량의 모든 범위에서 안정적인 수질을 나타내었다. PACl을 응집제로 활용할 경우 Alum에 비하여 상대적으로 높은 효율과 운영상의 융통성이 높아 질 것으로 사료되는 바이다.

플록함유수의 응집특성을 보면 1mg $[Al^{3+}]$/L 주입농도 이후 Alum 과 PACl 모두 원수와 상징수보다 높은 탁도를 나타낸다. 특히 Alum응집제는 4mg $[Al^{3+}]$/L 주입농도에서 탁도가 7.7NTU로 크게 증가함을 알 수 있었다. 수소이온농도 변화는 상징수와 비교하여 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 3은 Al^{3+}로 표현되는 응집제 사용량을 이용하여 상징수의 수질을 비교하여 나타내었다. 반응조 내의 알루미늄 농도를 1mg $[Al^{3+}]$/L 주입하기 위한 응집제의 사용량은 Alum은 0.036ml 그리고 PACl은 0.025ml으로서 PACl 응

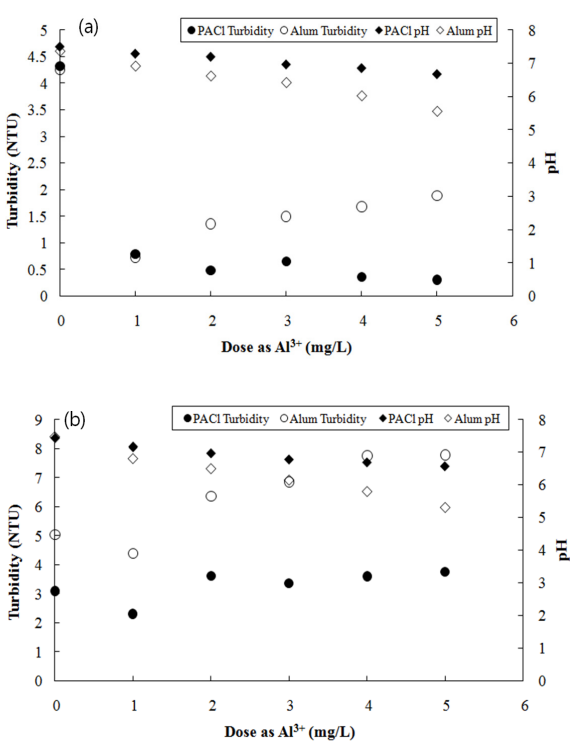

Fig. 2. Effects of coagulation on water qualities (a) supernatant (b) unsettled water with flocs

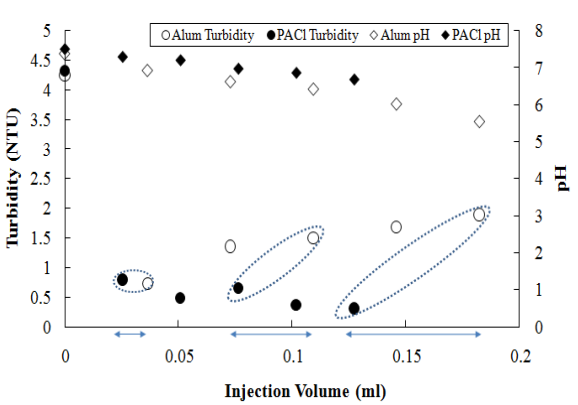

Fig. 3. Comparison of injection volume of Alum and PACl coagulants

상하수도학회지, 논문
25권 2호, pp.231-240, 4월, 2011

집제가 Alum 응집제 보다 약 30% 정도 적게 주입되었다. Aguilar et al., (2002)의 연구결과에 따르면 응집혼화 공정에서 슬러지의 생성 및 특성은 응집제의 사용과 운전조건에 따라 다르다고 밝혔다. 이와 같은 응집제 사용량의 저감은 약품소모량 및 후속 공정에서의 슬러지 발생량을 저감시킬 수 있다고 사료된다.

주입된 알루미늄이 응집에 효과적으로 사용되었는지 파악하기 위해 잔류알루미늄 농도를 최적응집조건과 과량응집조건에서 측정하였다. 본 연구에서는 PACl 상징수의 수질을 고려하여 최적주입농도를 2mg [Al^{3+}]/L로 결정하였다. 이 때 상징수에 존재하는 잔류 알루미늄 농도는 0.016~0.027mg/L로서 대부분의 알루미늄이 응집혼화 공정에서 용해된 것으로 판단된다. Alum 및 PACl의 최저 용해도 특성을 비교한 Pernitsky 와 Edzwald (2003)는 Alum의 경우 0.016mg/L로 분석되었고, PACl의 경우 그 특성에 따라 0.028~0.052mg/L로 분석된 결과를 제시하였다. 본 연구에서도 각각의 응집제에 대한 최저용해도는 거의 유사한 결과를 보였다. 5mg [Al^{3+}]/L 주입농도에서는 Alum 과 PACl 응집제는 큰 차이를 나타내었다. 고분자 응집제인 PACl은 과량의 주입농도에서도 안정적인 반응으로 낮은 잔류 알루미늄 농도를 보이고 있지만, Alum 응집제의 경우 0.178mg/L로 급격히 높아지는 결과를 보였다. 또한, Alum과 PACl 주입에 의해 형성된 플록함유수의 알루미늄농도는 대체적으로 증가하는 경향을 보였다. 더욱이, Alum의 경우 5mg [Al^{3+}]/L 농도에서 플록을 함유하고 있는 샘플에서의 잔류하는 알루미늄 농도는 0.33mg/L로 크게 증가하여 나타났다. 이는 다른 주입농도에 비해 낮은 pH 5.3과 잔류탁도가 7.78NTU 로 높아 불완전한 반응을 하였음을 알 수 있었다. pH 조건에 따른 잔류 알루미늄 농도변화를 살펴본 결과 pH 5일 때 실험 시료들 중 가장 높은 잔류 알루미늄 농도를 내었다는 선행연구의 실험결과와 일치한다(Christopher et al., 2009). 막여과 등과 같은 후속공정

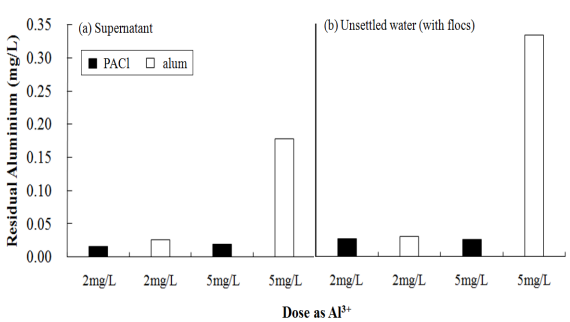

Fig. 4. Residual aluminium concentration after coagulation (a)supernatant (b)unsettled water with flocs

에서 Alum을 활용한 응집/혼화 전처리공정의 부적절한 응집제 주입량에 따른 잔류알루미늄에 의한 영향이 우려되는 결과이다.

3.2 생성 플록의 침강속도 및 직경

침강속도는 응집/혼화의 후속공정인 침전 및 막여과에서 운전효율과 직접적인 관계를 가진다. 특히 플록의 크기, 입자의 형태는 생성된 플록의 움직임 및 충돌효율 그리고 침전효율에 영향을 미친다(Chakraborti et al., 2000). 또한, 플록이 막여과에 미치는 영향에 관한 최 등(2006)의 연구에 의하면 초기 막투과유속의 50%가 감소되는 동안 자연입자에 의해 형성된 플록함유수는 약 333mL 그리고 인공입자에 의해 형성된 플록함유수는 약 740mL의 투과량을 보였다고 한다. 이와 같은 결과를 보면 플록의 특성이 막오염에 차이를 보임을 알 수 있다. **Fig. 4** 는 Alum과 PACl 응집제의 주입량에 따른 플록의 침강속도 변화를 나타내었다. Alum 응집제는 1mg [Al^{3+}]/L 과 5mg [Al^{3+}]/L를 주입 시 침강속도가 각각 3.22cm/min 그리고 3.55cm/min로서 증가하기는 하나 뚜렷한 차이를 보이지는 않았다. PACl의 경우 동일 응집제 농도에서 각각 3.96cm/min 그리고 5.64cm/min로 분석되었으며 Alum 의해 형성된 플록 보다 빠르게 침전했음을 알 수 있다. PACl을 활용하는 것이 침전 시 공정시간을 단축시킬 수 있음을 나타낸다. 또한, 앞서 제시된 결과에서처럼 과량의 응집제 주입 조건에서도 상징수의 잔류탁도가 낮게 분석된 원인 중의 하나로 사료되는 바이다.

형성된 플록을 이미지 분석하여 플록 사이즈를 측정 하였다(**Fig.6**). Alum 응집제로 형성된 플록은 초기 최적 주입농도범위 1-2mg [Al^{3+}]/L에서 PACl과 비슷한 약 300㎛ 크기를 형성하였다. 최적 주입농도 범위를 초과하였을 때 Alum 플록의 크기는 약 200-250㎛로서 다소 줄어들었으며 반응조내 원수는 가라앉지 않는 침전물로 인하여 백화현상을 나타내었다. 응집제 주입농도 4-5mg [Al^{3+}]/L에서는 수소이온농도가 pH 5.3-6.0로 sweep floc을 형성하기 어려운 조건이어서 Al이온이 입자와 제대로 반응하지 못하여 일어난 현상으로 판단된다.

PACl에 의해 형성된 플록 크기는 앞서 제시한 침강속도 분석 결과와 유사한 경향을 보였다. 플록의 크기 변화에서도 고분자응집제인 PACl은 주입농도가 증가함에 따라 플록크기가 증가하였으며, Alum에 비해 더 큰 플록이 형성되었다. Alum 및 PACl 응집제로 형성된 플록의 물리적 특성을 분석한 결과를 정리해 보면, PACl로 형성된 플록이 Alum 응집제로 형성된 플록 보다 크고, 밀도 높은 특성을 가진다는 것을 알 수 있다. PACl 응집제를 활용 할 경우

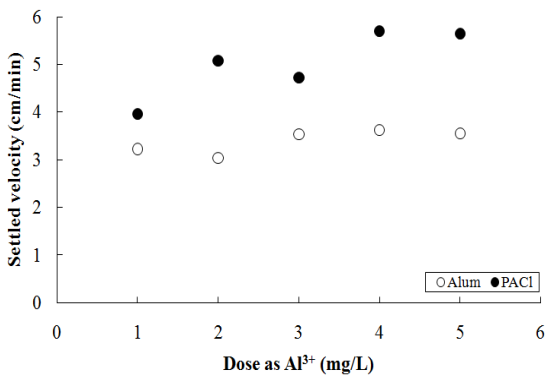

Fig. 5. Settling velocity of Alum and PACl flocs

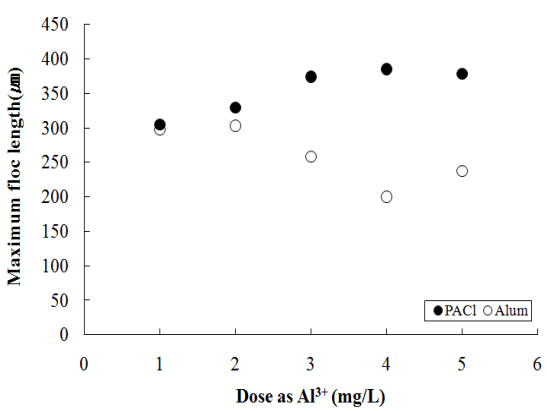

Fig. 6. Maximum length of Alum and PACl floc at different concentration

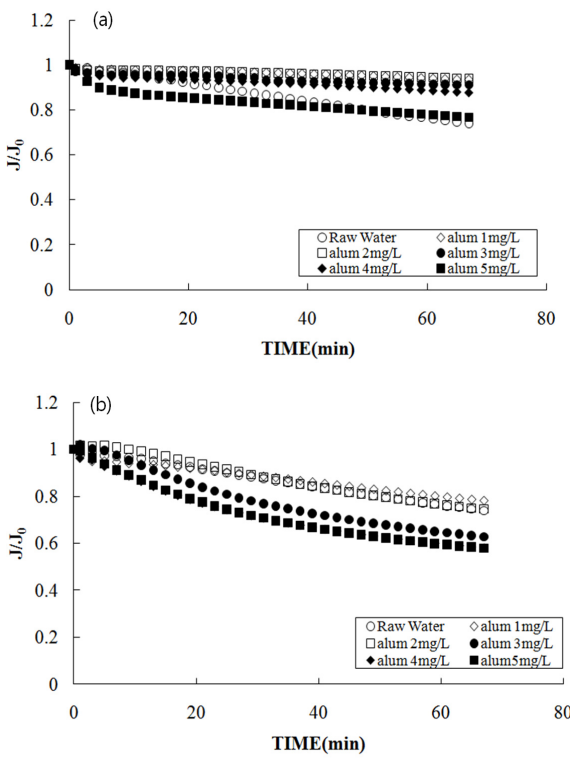

Fig. 7. Permeate flux decline of Alum coagulation (a) supernatant (b) unsettled water with flocs

침전효율의 증가가 기대되는 결과이다. 또한, 크기가 작고 밀도가 낮은 Alum 플록이 막표면에 축적되었을 때에는 막표면에 가해지는 압력 즉, 막간차압으로 인해 형성된 플록 케익층의 저항이 더욱 높게 발휘 될 것으로 판단된다.

3.3 정밀여과 막오염

3.3.1 주입농도에 따른 막 투과수량 변화

응집조건의 특성에 따라 처리수가 막공정에 가하는 영향이 상이하므로 다양한 농도별로 상징수와 플록함유수의 막투과수량 변화를 관찰하였다. Alum응집제 결과는 **Fig. 7**, 그리고 PACl응집제 결과는 **Fig. 8**에 나타내었다. Alum으로 처리된 응집 상징수는 1-4mg $[Al^{3+}]$/L 주입농도에서 원수보다 높은 투과수량으로 막오염 현상을 거의 보이지 않고 있으나 5mg $[Al^{3+}]$/L에서 초기 투과수량 저감으로 오히려 응집제를 주입하지 않은 원수보다 막오염이 빠르게 일어났다(**Fig. 7(a)**).

플록 함유수의 경우 플럭스 저감현상은 더욱 뚜렷하게 나타나는데 비교적 최적 범위로 판단되는 1-2mg $[Al^{3+}]$/L에서는 원수보다 높은 투과수량을 보이나, 3mg $[Al^{3+}]$/L 이상의 주입농도에서는 투과수량이 크게 줄어들었다(**Fig. 7(b)**). 이때의 잔류 탁도는 7.7NTU로 응집제를 주입하지 않은 원수의 탁도 5.0NTU 보다 높게 나타났으며, 수소이온농도는 pH 5.3이었다. Gao et al., (2002)에 의하면 최대 탁도 제거율이 나타나는 pH가 7-9이라고 보고하고 있으며 이는 본 실험결과보다 높은 pH이다. 응집효율이 크게 떨어지는 비 최적 조건에서는 후속 공정에 미치는 영향 또한 크게 증가함을 알 수 있었다. **Fig. 8**에 나타나듯이 PACl 응집제의 경우 모든 주입농도에서 원수와 비교하여 높은 투과수량을 나타내고 있으며 상징수 탁도는 0.3-0.7NTU로 전체적으로 매우 낮다. PACl 응집제를 주입한 상징수와 플록함유수 모든 농도에서 플럭스 저감현상은 아주 완만하게 나타나고 있다. 플록함유수에 의한 막투과수량 저감을 비교해 보면, 대체적으로 PACl을 활용했던 원수가 Alum 원수에 비해 높은 투과수량을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 정 등(2007)은 폴리머성 Al(III)종이 착화합물을 형성하여 용존성 유기물질을 입자상 물질로 전화시켜 보다 큰 floc을 형성하기 때문에 막표면에 형성된 케익층의 투과능이

상하수도학회지, 논문
25권 2호, pp.231-240, 4월, 2011

Alum에 의해 형성된 플록 보다 향상될 수 있다고 보고하였다. 결과적으로, 침전이 생략된 응집/혼화 공정은 막여과 전처리 공정으로서 긍정적인 역할을 할 것으로 판단된다. 다만, 과량의 Alum이 주입된 비최적 조건에서의 경우 막투과수량이 급격히 저감할 수 있기 때문에 전처리 공정의 최적화가 막여과 시설의 안정성을 확보할 수 있는 주요한 인자임을 밝히는 바이다.

3.3.2 최적·비최적 조건에서 응집제 효율 비교

응집제가 막오염에 나타내는 영향을 최적 조건과 비최적 조건에서 비교 · 분석하였다. 상징수의 경우 2mg $[Al^{3+}]$/L 주입농도에서 Alum 응집제 처리시에는 일정한 투과수량을 보이며 PACl로 처리한 경우보다 투과수량 감소가 적다. 이때 Alum처리 시 잔류탁도는 1.3NTU, PACl은 0.4NTU로서 Alum응집제 처리수가 3배 이상 높으며 잔류 알루미늄 농도 역시 Alum 처리 시 0.026mg/L로 PACl응집제 보다 높아 응집효율에서는 전반적으로 좋지 못하다. 하지만 플럭스 저감은 PACl보다 근소하지만 적게 나타나고 있다. 최적 조건에서 PACl의 응집효율이 상대적으로 더 우수하지만 Alum 응집제 또한 유사한 응집효율을 보여 주었기 때문인 것으로 판단된다. 하지만 비최적 조건에 해당되는 5mg $[Al^{3+}]$/L의 Alum 응집처리수는 초기에 막오염이 빠르게 일어나 전체적으로 PACl보다 낮은 투과수량을 내었다. Alum이 과량 주입된 조건에서 입자의 재 안정화에 따른 탁질 증가 및 잔류알루미늄 증가가 주요한 원인이라고 판단된다. 반면에, PACl 응집처리수는 과량 주입조건 5mg $[Al^{3+}]$/L에서도 지속적으로 일정한 플럭스를 나타내고 있었다. 이는 주입량의 증가에도 낮은 탁도와 잔류 알루미늄 농도, 적은 pH저감을 나타내었던 수질 분석내용과 상응한다. 응집/혼화 및 침전을 전처리로 하는 막여과 시설의 경우 전처리 시설의 최적화(저 탁질 및 저 알루미늄 농도 조건)가 주요하며, 최적조건에서의 응집제 종류에 따른 영향력은 미미한 것으로 사료된다.

플록함유수의 경우 투과수량 감소는 더욱 더 명확하게 나타난다(**Fig. 10**). 최적 범위임에도 불구하고, Alum 응집제의 플록 함유수는 PACl 플록 함유수에 비해 막투과수량이 급격하게 저감됨을 알 수 있다. 플록의 물리적 특성이 막오염에 가하는 영향을 명확하게 나타내는 결과이다. 막여과 전처리로 활용되는 응집/혼화 공정에는 크고 무거운 플록을 형성하는 PACl 응집제가 적합한 것으로 판단된다. 비최적

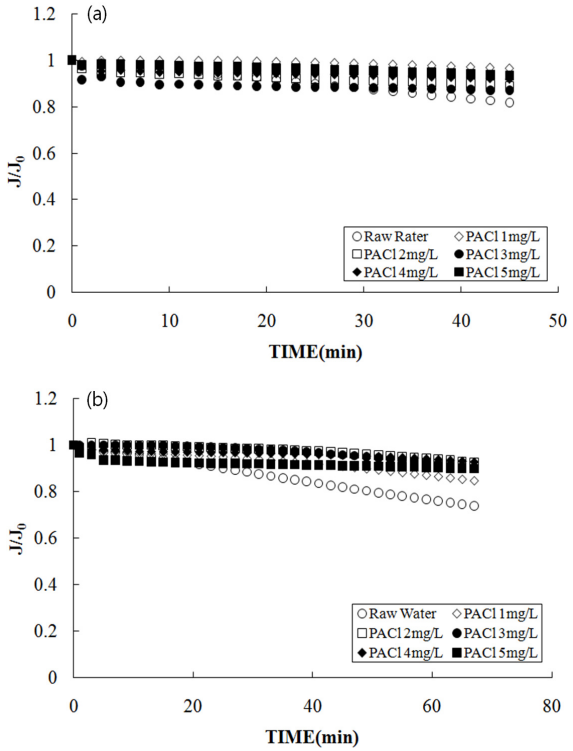

Fig. 8. Permeate flux decline of PACl coagulation (a) supernatant (b) unsettled water with flocs

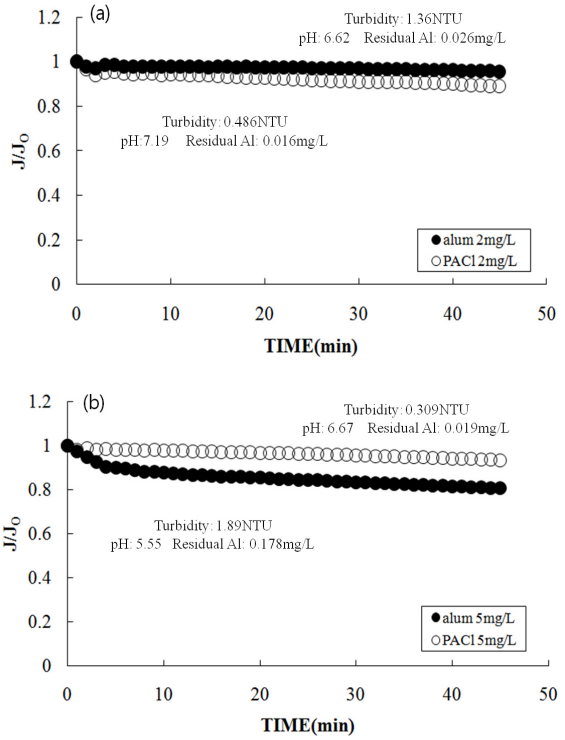

Fig. 9. Membrane flux decline behaviors of supernatant (a) 2mg $[Al^{3+}]$/L (b) 5mg $[Al^{3+}]$/L

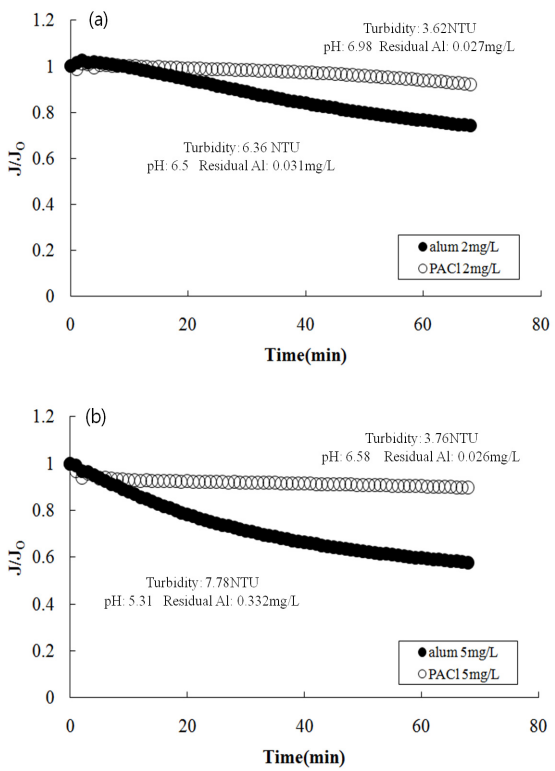

Fig. 10. Membrane flux decline behaviors of unsettled waters (with flocs) (a) 2mg [Al^{3+}]/L (b) 5mg [Al^{3+}]/L

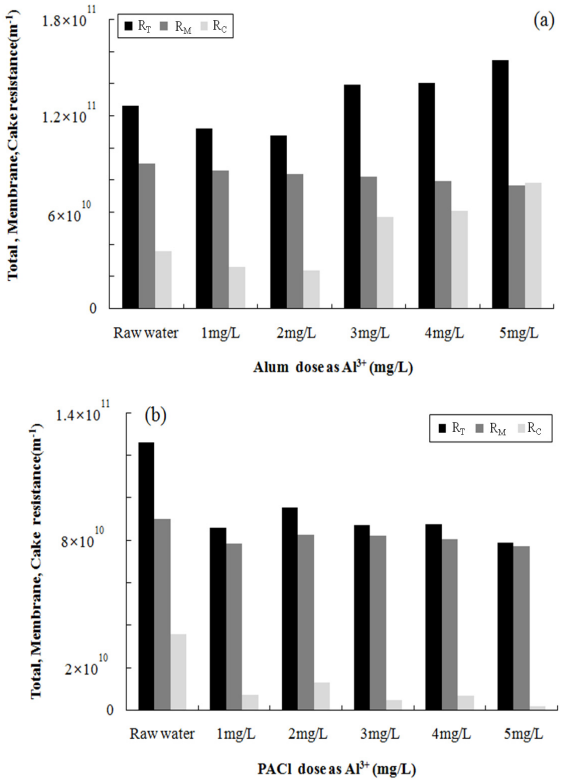

Fig. 11. Total membrane, cake, and resistances from unsettled waters with flocs (a) Alum (b) PACl

조건인 5mg [Al^{3+}]/L 주입농도에서 플럭스 저감 현상은 최적조건보다 약 2배 빠르게 일어난다. 잔류 탁도 농도도 최적 혹은 비최적 조건 모두 Alum 응집제를 사용한 샘플에서는 6-7NTU 범위로 높은 수치를 나타내었다. 특히 5mg [Al^{3+}]/L에서 Alum 플록함유수의 잔류 알루미늄 농도는 0.332mg/L로 상당히 높았다. Alum 플록의 물리적인 특성과 함께 잔류알루미늄에 의해 복합적인 막오염이 발생함에 따라 비최적 조건에서 가장 심한 막투과수량 저하가 발생한 것으로 추측된다.

3.3.5 플럭에 의한 케익 저항 및 비저항

막오염은 다음 네 가지 기작 complete blocking, standard blocking, intermediate blocking, 그리고 cake filtration으로 나타낸다(Bowen et al., 1995). 물이 막을 통과할 때 수류저항을 느끼는데 막이 오염되면 수류저항은 크게 표면케익에 의한 저항과 막자체 공극에 의한 저항 두가지 경우로 발생된다(Carroll et al., 1999). 응집공정에서 형성된 플록의 크기가 수 백 ㎛이고, 본 연구에 활용된 정밀여과막의 공극이 0.22 ㎛임을 감안했을 때, cake filtration 기작에 의해 발생하는 케익저항이 주요한 막오염 현상이 될 것으로 판단된다.

앞 절에서 살펴보았듯이 응집제별로 생성된 플록의 물리적 특성이 상이하므로 막표면에서 생성되어지는 케익층은 형태학적 특성의 변화가 있을 것이다. Hwang et al., (2007)의 연구내용에서도 운전조건의 변화에 따라 생성되는 케익은 두께, 공극률, 저항 값의 차이를 보였다. 이러한 플록의 상의한 특성으로 생성된 케익층이 막여과에 미치는 영향을 각 저항계수 변화를 이용하여 평가하였다(**Fig. 11**). Alum 응집제의 경우 최적조건 범위인 1-2mg [Al^{3+}]/L 주입농도에서 원수보다 낮은 저항계수를 보이나 주입농도가 증가하면서 총저항과 케익저항은 비례하여 증가하는 추세를 나타내고 있다. PACl 응집제의 총저항은 주입농도에 따른 큰 변화를 보이지 않고 있으며 케익저항은 대부분 낮은 수치를 나타내어 총 저항의 대부분이 막 자체 저항으로서 PACl응집제 플록으로 생성된 케익이 막오염에 미치는 영향은 미미하였다.

Alum에 의해 형성된 플록이 막표면에 축적되었을 경우 PACl로 형성된 플록층에 비해 수류이동이 어려웠던 것이

상하수도학회지, 논문
25권 2호, pp.231-240, 4월, 2011

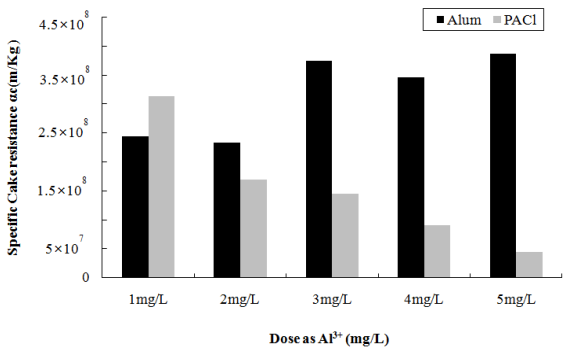

Fig. 12. Specific cake resistances from unsettled waters with flocs of Alum and PACl

다. Alum 플록에 의한 압축능이 크고, 밀도 짙은 케익층의 형성이 주요한 원인으로 판단된다. Alum 응집에 대한 선행 연구를 보면 과도한 주입량에서 슬러지 케익의 저항이 커지면서 플럭스 감소 현상이 나타났다. 따라서 막오염을 저감시키기 위해서는 최적 주입량으로 최대한의 제거율을 유지하여 슬러지 케익의 저항을 감소 시켜야 한다고 밝혔다(Wang et al., 2008). 본 결과에서도 Alum 응집제의 경우 응집제 주입량의 증가와 함께 케익의 저항이 커지는 동일한 결과를 보이고 있지만 PACl 응집제는 약 $1.0x10^{10}$ m^{-1}의 현저히 낮은 저항을 유지하는 것으로 분석되었다. 이는 막오염에 긍정적인 PACl 플록의 물리적 특성과 최적주입량 조건에서 막오염이 상대적으로 크게 완화된 것으로 판단된다.

다음 **Fig. 12**에서는 Alum응집제와 PACl응집제의 케익비저항 계수를 비교하여 보았다. Alum의 케익비저항은 최적범위로 판단되는 1-2mg $[Al^{3+}]$/L범위에서 낮은 수치를 나타낸다. 특히 1mg $[Al^{3+}]$/L에서는 낮은 케익비저항 값을 나타내어 최적조건으로 운전되는 Alum 플록은 막에 미치는 영향이 PACl 보다 적다. 하지만 3mg $[Al^{3+}]$/L 주입량부터는 크게 높아지며 5mg $[Al^{3+}]$/L 농도에서는 PACl 케익비저항 보다 약 10배 정도 차이를 보인다. PACl은 전체적인 농도 범위에서 낮은 수치를 나타내어 막공정에 미치는 영향은 미미하다. 이 같은 결과를 보았을 때 생성된 플록은 투과수량 저감에 큰 영향을 미치며 막공정 효율증대를 위한 응집혼화 전처리활용 시 Alum 응집제는 최적범위 운전조건을 유지하여야만 전처리로서 활용가치가 있다고 판단된다.

4.결 론

막분리 공정의 전처리로서 사용 되어지는 응집제의 응집특성에 따라 정밀여과막 플럭스 저감에 미치는 영향을 파악하여 보았다. Alum 응집제와 고분자응집제인 PACl을 비교분석 하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 동일한 Al농도에서 PACl응집제가 Alum 응집제보다 더 높은 탁도 제거효율을 가지며, 동일한 제거율을 나타내는 주입량은 적다. 높은 효율과 넓은 pH 적용범위를 보이는 PACl이 경제적이며 운영상의 편리성을 띄고 있음을 알 수 있었다.

(2) PACl 응집제는 Alum 응집제 보다 큰 플록을 형성하여 침전 시 제거효율이 높고 침강속도가 뛰어나 막여과 공정의 전처리인 응집/혼화공정에서 더 효율성이 높다고 판단된다.

(3) 최적 조건에 해당하는 주입농도에서 PACl은 Alum에 비해 높은 투과수량을 나타내었다. Alum의 최적 pH범위가 좁아서 소량의 주입량 증가에도 비최적 조건이 되나 PACl은 비교적 적정운전이 유지된다. Alum 응집제의 경우 응집 후 잔류하는 Al 역시 크게 증가하였다. Alum 플록 함유수의 경우 탁도와 비례한 막오염 현상이 일어나지만 PACl의 경우 주입량에 따라 탁도의 증가가 있지만 막오염에 미치는 영향은 미미하다.

(4) 케익의 저항은 Alum, PACl 모두 투과플럭스 변화와 상관관계를 가져 응집제로 인하여 생성된 응집플록 특성이 막오염에 영향을 주었음을 알 수 있다. PACl의 저항값은 대부분 막자체 저항으로 응집플록에 의한 저항은 비최적 조건에서도 미미하였으나 Alum의 경우 상대적으로 크게 증가하였다.

사 사

본 연구는 2009년 한국연구재단의 여성과학자지원사업(2009-0069563)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Nomenclature

J	permeate flux ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
A	membrane area (m^2)
V	permeate volume (m^3)
t	filtration time (sec)
	fluid viscosity ($kg/m \cdot s$)
K"	empirical Kozeny constant
ΔP	membrane pressure (kPa)
C	cake mass per unit volume of filtrate ($kg \cdot m^{-3}$)
α_C	specific resistance ($m \cdot kg^{-1}$)
R_m	membrane resistance (m^{-1})
R_c	cake resistance (m^{-1})
R_t	total resistance (m^{-1})

참고문헌

이상화, 이만호, 이진희, 김영범, (2005) 한강원수의 Al계 무기고분자 응집제의 응집효과. 대한환경공학회, 28(4.3), pp1113-1120

정철우, 심현술, 손인식 (2007) 응집-UF 막 공정의 적용시 금속염 응집제가 막오염에 미치는 영향. Korean Chem. Eng. Res, 45(5), pp.523-528

최양훈, 권지향 (2006) 응집플록의 특성분석을 통하여 관찰된 정밀여과 막오염 현상에 관한 연구. 대한환경공학회, 28(3), pp. 337-344

최충호, 김영호, 김철규 (2004) Ferron timed spectrophotometry를 이용한 PAC의 최적 합성 조건 및 특성 연구. 대한환경공학회, 26(3), pp. 291-298

환경부 공고 (2010) 제 2010-130호

Amirtharajah, A., Mills, K.M. (1982) Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. Jour. AWWA, 74(4), pp. 210-216

Aguilar, M. I., Saez, J., Liorens, M., Soler, A., Ortuno, F. (2002) Nutrient removal and sludge production in the coagulation-flocculation process. Water Research, 36, pp. 2910-2919

Bowen, W.R., Calvoo, J.I., Hernandez, A. (1995) Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration. Journal of Membrane Science, 101, pp. 153-165

Carroll, T., King, S., Gray, S.R., Bolto, B.A., Booker, N.A. (2000) The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment. Water Research, 34(11), pp. 2861-2868

Christopher W.K., Chow, J.A., Van Leeuwen, R.F, Drikas, M. (2009) Optimised coagulation using aluminium sulfate for the removal of dissolved organic carbon. Desalination, 245, pp. 120-134

Chakraborti, R.K., Atkinson, J.F., Van Benschoten, J.E. (2000) Characterization of Alum Floc by Image Analysis. Environ. sci. Technol, 34, pp. 3969-3976

Fan, L., Harris, J.L., Roddick, F.A. (2001) Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes. Water Research, 35(18), pp.4455-4463

Gao, B.Y., Hahn, H.H., Hoffmann, E. (2002) Evaluation of aluminum silicate polymer composite as a coagulant for water treatment. Water Research, 36, pp. 3573-3581

Hwang, B. K., Lee, W. N., Park, P. K. (2007) Effect of membrane fouling reducer on cake structure and membrane permeability in membrane bioreactor. Journal of Membrane Science, 288, pp. 149-156

Lee, S.A., Fane, A.G., Waite, T.D. (2005) Impact of natural organic matter on floc size and structure effects in membrane filtration. Environ. Sci. Technol., 39, pp. 6477-6486

Pernitsky D.J., Edzwald J.K. (2003) Solubility of polyaluminuium coagulants. J. Water Supply: AQUA, 52(6), pp. 395-406

Song, Y.K., Jung, C.W., Hwangbo, B.H., Shon, I.S. (2001) Characteristics of Al(lll) Hydrolysis Species Distribution on Coagulation Process. Korean Chem. Eng. Res, 44(5), pp. 547-554

Wang, J., Guan, J., Santiwong, S.R., Waite T.D. (2008) Characterization of floc size and structure under different monomer and polymer coagulants on microfiltration. Membrane fouling Journal of Membrane Science, 321 pp. 132-138