

알루미늄 수화물 나노여과 막오염에 대한 공존염의 영향에 관한 연구

Influence of inorganic compounds on nanofiltration membrane fouling with Al hydrolysis products

최양훈 · 권지향*

Yang Hun Choi · Ji Hyang Kweon*

건국대학교 공과대학 환경공학과

(2011년 5월 23일 접수 ; 2011년 7월 11일 수정 , 2011년 7월 14일 채택)

Abstract

Nanofiltration was performed with polyaluminium chloride solutions at different pH conditions to understand effects of inorganic compounds on aluminum hydrolysis products, i.e., three distinctive groups of aluminum species: polymeric Al at low pH; $\text{Al}(\text{OH})_3$ at neutral pH; and $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ at high pH. The PACl solution was prepared to be approximately 4.0mM and adjusted to the designated pH. The influence of inorganic compounds on Al species fouling was investigated with 4.9mM CaCl_2 and 3.5mM MgSO_4 because Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} are the most common inorganics in the drinking water. NF membrane fouling was measured by flux decline rate. The impact of CaCl_2 was not significant on the individual Al hydrolysis products fouling. However, the flux decline rate was drastically changed in the presence of MgSO_4 . The concentration of particulate matters was considerably increased possibly due to interaction between Al species and SO_4^{2-} where MgSO_4 was introduced. The particulates were accumulated on the membrane and enhanced the hydraulic resistance of the cake layer. In addition, conductivity removal of the membrane was decreased when Al-hydroxide was dominant due to reduction of membrane surface charge. The rejection of Ca^{2+} and Mg^{2+} were considerably different, which implies that composition of inorganics play a role on conductivity removal.

Key words : Nanofiltration, Fouling, Al-species, CaCl_2 , MgSO_4 , salt rejection

주제어 : 나노여과, 막오염, 알루미늄 수화물, 염화칼슘, 황산마그네슘, 염제거

1. 서론

나노여과막(nanofiltration, NF) 공정은 상수원수에 존재하는 내분비계 장애물질(endocrine disrupting compounds, EDCs), 약학적 활성 물질(pharmaceutically active compounds, PhACs) 및 개인관리용품(personal care products, PCPs) 등과 같은 미량 유기물을 효과적으로

로 제거할 수 있다(Nghiem and Sch fer, 2005). 비록 언급된 미량 유기물 등이 미미한 농도로 수중에 존재하지만, 수 생태 및 인체 내에서 장기간 지속적으로 유지될 경우 유해인자로 작용할 가능성이 매우 높은 물질이기 때문에 미량 유기물의 제어에 대한 관심이 고조되고 있는 상황이다(Yoon 등, 2006). 국내의 주요 수계에서 검출된 미량 유기물이 나노여과막에 의해 효과적으로 제어된 결과가 보고된

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

바 있다(Kim 등, 2007a). 나노여과막은 다가 이온의 제거율이 높으며, 중고염수(하수처리수 및 해수 등) 재이용을 위한 공정에서도 역삼투막(reverse osmosis, RO)공정에 비하여 상대적으로 낮은 구동압력(저에너지) 및 높은 막투과유속을 확보할 수 있다(Kilduff 등, 2004, Lin 등, 2006, Tang 등, 2007, Wang 등, 2009). 따라서 최근 수처리 기술에서 관심이 주목되고 있는 미량 유기물 제어 및 물 재이용에 대한 수처리 대안공정으로서 나노여과막 시설의 활용빈도가 높아질 것으로 사료된다.

나노여과막 공정을 적용함에 있어서 원수에 존재하는 자연유기물(natural organic matter, NOM) 및 콜로이드물질(colloid matter) 등은 여과막 오염을 유발시키는 결정적인 인자로 작용한다. 이와 같은 오염물질을 제거하고, 나노여과막 공정의 운전성능의 안정성을 유지하기 위하여 적절한 전처리 공정의 배치는 필수적이라 할 수 있다. 응집 및 혼화공정은 자연유기물 및 콜로이드물질의 제거를 기대할 수 있고, 경제적이며, 신속하게 운전할 수 있기 때문에 막여과 공정의 전처리 시설로 활용이 가능하다. 다만, 응집 및 혼화공정에서 발생하는 플록이 여과막 시설로 직접 유입되는 것을 방지하기 위하여 침전 또는 사전여과 공정이 적용된다. 그러나 기존의 연구결과에 따르면 저압여과(정밀여과 및 한외여과) 공정의 전처리 시설로서 응집/혼화공정을 적용할 때 응집플록을 직접 유입시킨다 하더라도, 즉, 침전 및 사전여과 공정 배제, 여과막 성능이 급격히 저하되는 현상은 관찰되지 않았다(Lee 등, 2000, Jung 등, 2006, Kimura 등, 2008). 더욱이, 최근에는 나노여과막 시설에 대해서도 응집플록에 의한 막오염은 미미할 것이라고 추정하였으며, 응집플록의 크기가 나노여과막의 공극에 비하여 월등히 크기 때문에 공극막힘 등에 의한 막오염을 피할 수 있기 때문이라고 제안하였다(Listiarini 등, 2009).

응집/혼화 공정은 알럼 등과 같은 알루미늄(Al^{3+}) 기반의 응집제를 활용한다. 최근에는 고분자 계통의 알루미늄 응집제(polyaluminum chloride, PACl 등)가 기존의 알럼 응집제를 대체하여 단독으로 활용되고 있는 추세이다. 하지만 응집/혼화 공정에서 알루미늄이 적절하게 수화되지 못할 경우 용존성의 잔류 알루미늄은 나노여과막 시설로 유입될 수 있다. 더욱이 고분자 알루미늄 응집제의 경우 알럼에 비하여 용해도가 상대적으로 낮기 때문에 고분자 알루미늄 응집제를 활용한 응집/혼화 공정을 전처리로 하는 나노여과막 시설에 대한 잔류 알루미늄의 부정적인 영향이 발휘될 수 있는 상황이다.

알럼을 활용하는 응집/혼화 전처리 공정이 적용된 NF/RO막 시설에서 수화되지 않은 잔류 Al^{3+} 에 의한 막여과 성능 저하가 일부 연구자들에 의해 보고된 바 있다

(Schrader 등, 2005, Gabelich 등, 2006, Kim 등, 2007b, Park 등, 2007, Ohno 등, 2010). Schrader 등 (2005)은 원수의 수소이온농도를 pH 8.0으로 유지하여 알럼 응집제에 의한 전처리를 수행한 나노여과막 공정에서 막표면에 침적된 침전물(즉, 응집플록)에 의하여 여과막 표면의 전하가 감소됨에 따라 이온제거율이 저하될 수 있음을 제안하였다. Gabelich 등 (2006)은 원수의 수소이온농도가 각각 pH 6.7 및 pH 7.9일 경우 막투과수량 및 염제거율이 감소됨을 관찰하였고, 이 때, 콜로이드성 물질에 의한 막오염과 더불어 알루미늄 실리케이트가 검출되었다. 나노여과막의 전처리 공정에서 응집제를 사용한 경우 잔류알루미늄이 주요 오염물질 중의 하나임을 밝혔고(Kim 등, 2007, Park 등, 2007), 비록 낮은 농도(약 $30\mu g/L$)로 유입된다 하더라도 막표면에서 과도하게 축적될 수 있음을 보였다(Ohno 등, 2010).

그러나 선행 연구자들이 보고한 결과에 따르면, 알루미늄 막오염의 경우 불명확한 점이 있다. Gabelich 등 (2006)이 보고한 알루미늄 실리케이트 막오염의 경우 알루미늄산염($Al(OH)_4^-$)이 지배적인 높은 pH에서 그 반응경로를 제안하였고, Schrader 등 (2005)은 알루미늄 수산화물($Al(OH)_3$)이 지배적인 중성의 pH 조건에서 여과막의 제거율이 저하됨을 보고하였다. 잔류 알루미늄에 의한 막오염은 수화학적 조건에 따라 상이한 결과를 유발할 수 있는 것으로 추정된다.

수중에 존재하는 알루미늄은 주위의 수소이온의 농도에 따라 단분자성, 고분자성 및 침전물성 등 각각 상이한 형태로 수화가 가능하다. 특별히, 여과막 표면에서는 수소(H^+) 또는 수산염이온(OH^-)의 거동이 활발하기 때문에 막표면에 흡착된 알루미늄은 다른 형태의 수화물로 전환될 가능성이 매우 높다. 각각의 수화물은 물리화학적으로도 상이한 특성을 가지고 있다. 예를 들어, 침전물 형태로 존재하는 경우 전하를 띄지않고 입자상으로 거동하기 때문에 Schrader 등 (2005)이 관찰한 바와 같이 여과막 표면에 침적될 경우 막표면 전하를 소실시킬 수 있으며, Listiarini 등 (2009)이 제안한 바와 같이 공극막힘 등의 막오염을 피할 수 있기 때문에 상대적으로 미미한 막투과수량 저감 효과를 기대할 수 있다.

원수 중의 유기물은 응집/혼화 전처리 공정을 통하여 어느정도 제거할 수 있지만, 이온성 물질은 제거가 거의 불가능하다. 후속공정인 나노여과막은 다가 이온(Ca^{2+} , Mg^{2+} 및 SO_4^{2-} 등)의 선택적 제거능력이 탁월하기 때문에 이온성 물질이 여과막 표면에서 알루미늄 수화물에 의한 막오염 원인을 증강시키는 인자가 될 수 있다는 것을 의미한다. 알루미늄 또는 고분자성의 알루미늄은 공존하는 SO_4^{2-} 와 반

응을 하여 $Al-SO_4$ 또는 $Al_{13}-SO_4^{2-}$ 와 같은 불용성의 침전물을 형성할 수 있다(Driscoll, 1989, Pernitsky and Edzwald, 2003).

따라서 본 연구에서는 응집/혼화 공정을 전처리 시설로 하는 나노여과막 공정에서 발생 가능한 알루미늄 수화물 막오염에 대한 공존염의 영향을 고찰하고자 하였다. 특별히, 염성분의 구성 특성에 대한 영향을 면밀히 관찰하기 위하여 $CaCl_2$ 및 $MgSO_4$ 두 가지 형태의 이온성 물질을 활용하였다. 막여과 성능은 막투과유속 및 제지율을 분석하여 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 배경원수 성상

현존하는 수처리 공정에서 응집-여과 처리된 물과 가장 유사한 성상의 배경원수를 확보하기 위하여 본 연구에서는 배경원수로서 수도수를 활용하였다. 입자상 물질과 유기물에 의한 영향을 배제할 수 있으며, 또한 약 40mg/L 정도의 알칼리도를 가지고 있기 때문에 PACl 주입 시 수소이온농도에 따른 알루미늄 수화종의 분리 및 막오염에 가하는 알루미늄 수화종의 영향력을 좀 더 명확하고 합리적으로 관찰할 수 있을 것으로 판단하였다. 또한 나노여과 실험 수행시 반응이 없는 전량배출 방식을 선택했기 때문에 많은 수량이 요구되었다. 본 연구에 활용된 수도수는 2008년 10월 서울시 구의정수장으로부터 송수된 것으로, 수도수 성상은 실험실에서 측정된 자료와 상수도사업본부 (2008)에서 분석한 자료를 이용하여 **Table 1**에 나타내었다.

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

Parameters	Unit	Concentrations
Temperature	°C	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
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	$\mu S/cm$	156.5±4.0 ^a

^a Source: measured in this study

2.2 알루미늄 수화물 분리 및 공존염의 조제

고분자 응집제로 국내에서 제조되어 상용화된 17% polyaluminum chloride(PACl, Yun Hap Chemical Ind. Co., Ltd., Commercial grade, Korea)를 사용하였다. Al^{3+} 농도는 $106,194 \pm (7,969)mg/L$ 로 분석되었다. 또한, 제조사가 제시한 제품규격에 따르면 염기도는 약 45-60%, 황산이온(SO_4^{2-})의 함유율은 약 3.5% 이하인 것으로 확인되었다. 알루미늄 수화물 분리를 위한 수소이온 농도를 결정하기 위하여 알루미늄 수화실험을 실시하였다. 4mM Al 용액에 대하여 1M NaOH (SHOWA, Japan)를 주입한 후 pH가 안정화 될 때 주입된 NaOH의 농도와 pH를 기록하였다. 본 실험에서 도출된 결과를 바탕으로 $[OH^-]/[Al]$ 를 계산하여 목적으로 하는 알루미늄 수화물이 지배적인 조건에서의 pH를 결정할 수 있었다. 알루미늄 수화물 막오염에 대한 공존염의 영향을 관찰하기 위하여 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (SHOWA, Japan)와 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (SHOWA, Japan)를 활용하였다. 원수에 적용된 시약 및 양이온의 농도를 **Table 2**에 정리하였다. 양이온 분석 시에는 목적농도로 제조된 시료를 0.45 μm 필터(PP, Whatman, UK)로 여과하여 용존 이온을 분석하였다. 본 연구에 활용된 분석 장비 및 제조사는 **Table 3**과 같다.

2.3 나노여과막 실험

본 연구에 활용된 막은 polypiperazine-amide thin-film composite(TFC)으로서(NF, Dow-Filmtec, USA), 제조사로부터 샘플을 제공받아 190cm×140cm로 제단하여 사용하였다. 유효막면적은 0.014m²이다. NF막

Table 2. Concentration of chemicals applied to prepare feed water

Chemicals	Concentration	Target concentration in feed water
17% PACl	107.9mg/L	4.0mM as Al ³⁺
MgSO ₄ · 7H ₂ O	290g/L	3.5mM as Mg ²⁺
CaCl ₂ · 2H ₂ O	350g/L	4.9mM as Ca ²⁺

Table 3. Major instruments used 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

시스템은 Fig. 1에 도식화된 바와 같이 crossflow 모드로서, 농축수는 원수조로 반송하지 않고 전량 배출시키는 시스템이다. 평판형의 막모듈(Sepa-CF cell, Osmonics, USA)에 여과막과 스페이서를 삽입한 후 고압펌프(Wanner engineering, USA)를 이용하여 막간차압(Trans-membrane pressure, TMP)을 약 490kPa (약 490kPa)로 유지하여 여과하는 정압여과 방식이다. 막투과 수량은 전자저울 (AND, Cole-Parmer International, IL, USA)을 이용하여 실시간으로 측정하였으며, 막간차압의 경우 pressure transmitter (Cole-Parmer International, USA) 및 데이터수집 프로그램(Labview, National Instruments, USA)을 이용하여 자료를 확보하였다. NF막의 특성 및 여과시스템의 운전조건은 Table 4에 정리하여 제시하였다.

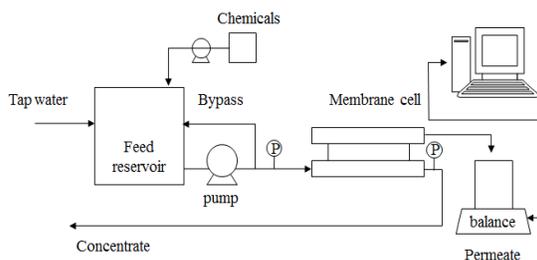


Figure 1. NF membrane system in this study

3. 결과 및 고찰

3.1 알루미늄 수화물 분리를 위한 pH 결정

알루미늄 수화물 막오염에 대한 공존염의 영향을 관찰하기 위하여 목적으로 하는 알루미늄 수화물이 지배적인 조건으로 원수를 조절하는 것이 중요하다. 서론에서 밝힌 바와 같이 알루미늄 수화물은 pH 조절에 의해 전환이 가능하며,

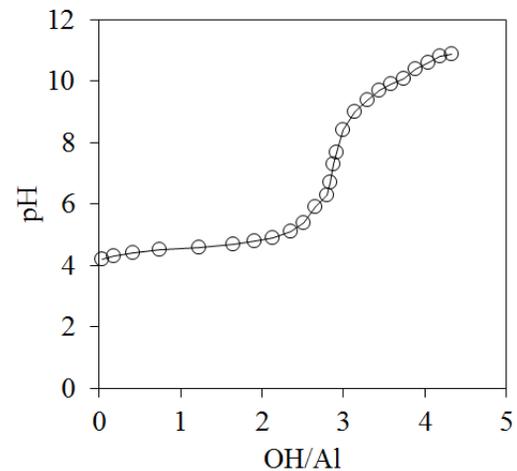


Figure 2. Variation of pH of 4mM Al solution with dosing 1 M NaOH

Table 4. NF membrane characteristics and operating conditions

NF membrane characteristics ^a		Operating conditions	
Materials	Polypiperazine amide TFC	Tap water flowrate	1L/min
Isoelectric point	Near pH 4.0	Chemical injection rate	3mL/min
Surface charge	about -25mV at pH 6.8	Feed water flowrate	500mL/min
Roughness	43.3nm	TMPs	490kPa
Contact angle	51.7°	Cross flow velocity	0.9m/s
Salt rejection	83.0% as NaCl,	Initial flux	28.75±3.8LMH

^a source: Vrijenhoek 등 (2001)

Table 5. Determination of pH of feed water to transform aluminum hydrolysis product

17% PACl concentration (mg/L)	pH	OH/Al	Dominant aluminum hydrolysis products
	4.3-6.0	0.3-2.7	polymeric Al
107.9	7.7-9.3	3.0-3.3	Al-hydroxide
	9.3-10.6	3.3-4.0	Aluminate ion

본 연구에서는 수산염과 알루미늄의 비(OH/Al)를 근거로 하여 목적으로 하는 알루미늄 수화물이 지배적인 pH범위를 도출하여 활용하였다. 수중의 알루미늄은 OH/Al로 0.3-2.7의 범위에서 고분자성의 알루미늄(polymeric Al)이 형성되고, 3.0-3.3 범위에서 알루미늄 수산화물(Al-hydroxide)이 형성된다(Zelazny and Jardine, 1989). 알루미늄산염(aluminate ion)에 대해서는 언급되지 않았으나, 알루미늄산염이 Al(OH)₄⁻로 구성되어 있는 것으로 미루어볼 때 OH/Al로 약 3.3-4.0 부근에서 지배적인 수화물로 존재할 것이다. 본 연구에서 활용된 PACl에 1.0 M NaOH를 0.1mL로 적가하여 산출된 OH/Al의 결과를 Fig. 2에 나타내었으며, 알루미늄 수화물 형성을 위한 원수의 pH 조건을 Table 5에 제시하였다.

3.2 나노여과막 원수성상

나노여과 실험에 활용된 원수의 성상을 분석을 하여 Table 6에 제시하였다. 원수성상 분석을 통하여 본 연구에서 목적으로 하는 알루미늄 수화물이 지배적인 조건으로 유도되었는지 확인하고자 하였다. 원수의 pH를 각각 7.0 및 10.0 부근으로 조정하기 위하여 NaOH 81.8±15.8g/L 및 140.5±29.2g/L를 3mL/min의 유량으로 여과시스템의 원수조로 주입하였다.

여과막으로 유입되는 원수의 pH를 분석한 결과, 앞서 제시한 각각의 알루미늄 수화물 분리를 위해 결정된 pH 범위 안에서 조정되었음을 확인하였다. 본 연구에서 관찰하고자 하는 각각의 알루미늄 수화물이 지배적인 조건에서 실험이 수행되었음을 나타내는 바이다.

고분자성 알루미늄이 지배적인 조건에서 CaCl₂이 주입된 경우 탁질의 농도는 0.23NTU로 분석되었으며, MgSO₄가 주입되었을 때 탁질의 농도가 156NTU로 급증함을 보였다. 고분자성 알루미늄의 종을 명확히 구분하기에는 한계가 있지만, Pernitsky 및 Edzwald (2003)이 제시한 결과와 견주어 보았을 때, MgSO₄를 주입한 경우 본 연구에서도 고분자성 알루미늄과 SO₄²⁻와의 반응으로 불용성의 침전물이 형성되어진 것으로 판단된다.

알루미늄 수산화물 및 알루미늄산염이 지배적인 조건에서도 CaCl₂이 주입된 경우와 비교했을 때 MgSO₄가 주입된 경우 탁질의 농도가 각각 1.6배(33.0NTU) 및 2.8배(33.2NTU) 증가된 것으로 관찰되었다. 일반적으로, 알루미늄 수화물 중에서 알루미늄 수산화물을 제외한 고분자성 알루미늄 및 알루미늄산염은 수중에 용존되어 이온형태로 존재한다. 하지만 CaCl₂ 및 MgSO₄이 존재할 경우 상호간의 반응을 통하여 입자상 물질의 출현이 가능함을 보여주는 것이다.

Table 6. Characteristics of feed water used in NF membrane experiments

Target ion	Al ^a	Ca ^b	Al	Mg ^c	Al ^a	Ca ^b	Al	Mg ^c	Al ^a	Ca ^b	Al	Mg ^c
Concentration (mM)	4.0	4.9	3.5	3.5	4.0	4.9	3.5	3.5	4.0	4.9	3.5	3.5
Dominant Al species	polymeric Al				Al-hydroxide				aluminate ion			
pH	4.5		4.8		7.5		7.5		9.5		9.3	
Temperature (°C)	18.2		18.0		17.7		17.8		17.1		18.0	
Turbidity (NTU)	0.23		156.0		20.1		33.0		12.0		33.2	
Conductivity (μS/cm)	1620.5		869.0		1581.0		1017.0		1779.0		931.0	

^a: as 17% polyaluminum chloride, ^b: as CaCl₂ · 2H₂O, ^c: MgSO₄ · 7H₂O

3.3 알루미늄 수화물과 공존염의 반응특성

알루미늄 수화물이 어떤 이온과 반응하여 침전물을 형성하였는지 알기 위해 수화물이 지배적인 조건에서 원수의 탁질 및 양이온의 농도변화를 분석하였다. CaCl₂가 공존하는 경우의 농도결과(Fig.3a)에서 보면, 최초 목적으로 하였던 알루미늄의 농도가 3.97mM에서 1.81mM 및 2.49mM로 변화하였다. 이는 일반적으로 고분자성 알루미늄이 알루미늄 수산화물 및 알루미늄산염으로 전환될 때 나타나는 현상이다. 그러나 기존의 연구결과에서 알루미늄 수산화물이 지배적인 중성 pH 조건에서 공존염이 존재하지 않는 경우 알루미늄의 농도가 0.02mM로 분석되었다(최양훈 및 권지향, 2010). 본 연구에서 도출된 결과와 비교해 볼 때 공존염이 존재할 경우 알루미늄 수산화물로 전환이 불완전 했던 것으로 판단된다. 또한, Ca²⁺의 농도가 목적농도와 거의 유사했던 것으로 보아 Ca²⁺은 알루미늄 수산화물의 형성에 영향을 가하는 인자가 아닌 것으로 판단된다.

알루미늄산염이 지배적인 조건에서 알루미늄의 농도는 2.49mM로서 목적으로 했던 알루미늄 농도에 비하여 낮게 분석되었으며, 이때 Ca²⁺의 농도가 약 1.14mM 저감되었으며, 12.0NTU의 탁질이 발생하였다. CaCl₂ 존재 시 알루미늄 수산화물이 알루미늄산염으로 불완전하게 전환됨에 따라 알루미늄 농도가 낮게 분석되고 알루미늄 수산화물 형태의 침전물이 잔류한 것으로 판단된다.

알루미늄 수화물 형성에 대한 공존염의 영향은 MgSO₄ 주입 시 더욱 극명하게 나타났다(Fig.3b). 최초 알루미늄 농도를 3.5mM로 조정했던 고분자성 알루미늄이 지배적인 조건에서 MgSO₄ 주입 시 알루미늄의 농도는 0.92mM로 저감되었다. 이 때 Mg²⁺의 농도가 최초 목적으로 했던 농도와 유사한 3.43mM로 분석된 결과로 보았을 때 고분자성 알루미늄이 SO₄²⁻와 반응을 하여 156NTU의 고농도 탁질

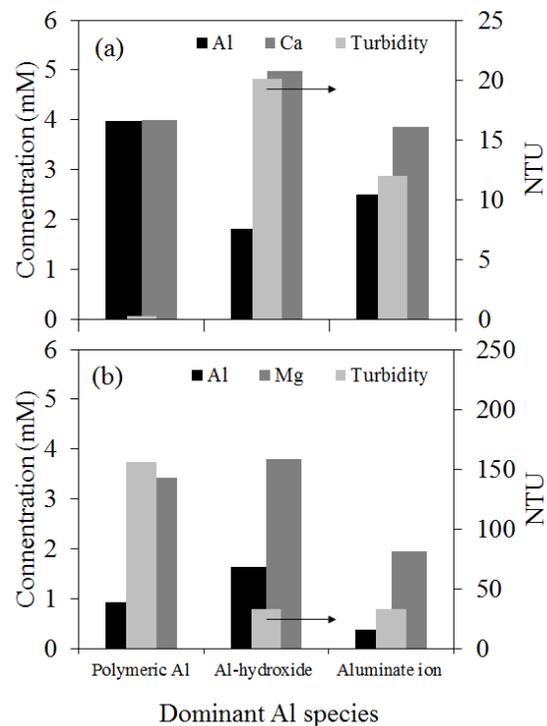


Figure 3. Variation in dissolved cation and particulate matter concentration at different aluminum hydrolysis product conditions

을 형성한 것으로 판단된다. 알루미늄 수산화물이 지배적인 경우에서도 Mg²⁺의 농도는 큰 변화를 보이지 않았다. 알루미늄 및 탁질의 농도가 각각 1.63mM 및 33NTU로서 CaCl₂를 주입했던 결과와 유사하였고, 알루미늄 농도가 다소 높았던 것은 SO₄²⁻의 영향인 것으로 추정된다. 특별히, 알루미늄산염이 지배적인 경우 알루미늄의 농도가 0.37mM

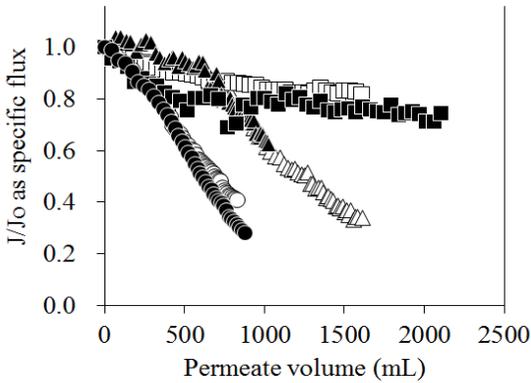


Figure 4. Membrane flux decline of aluminum hydrolysis product with and without CaCl_2 , (Δ)polymeric Al and (\blacktriangle)polymeric Al+ CaCl_2 ; (\square)Al-hydroxide and (\blacksquare)Al-hydroxide+ CaCl_2 ; (\circ)aluminate ion and (\bullet)aluminate ion+ CaCl_2

로 분석되었으며, 알루미늄산염으로의 전환이 매우 어려운 상황을 확인하였다. 이 때 Mg의 농도가 1.94mM로 저감된 것으로 보았을 때 주입된 MgSO_4 가 알루미늄산염의 형성을 억제하는 인자임을 알 수 있다.

3.4 나노여과 막오염

3.4.1 여과막 투과수량

공존염이 존재할 경우 알루미늄 수화물에 의한 막오염을 관찰하기 위하여 막투과수량을 분석하였다. 원수의 pH를 각각 4.5 ± 0.3 , 7.1 ± 0.6 및 9.5 ± 0.2 로 조정하여 고분자성 알루미늄, 알루미늄 수산화물 및 알루미늄산염이 지배적인 조건에서 실험이 수행된 결과를 제시하였다. 먼저, CaCl_2 를 주입했던 결과에서 보면 (Fig. 4), 알루미늄 수화물에 의한 막투과수량 저감곡선은 거의 변화하지 않았다. CaCl_2 는 알루미늄 수화물에 의한 막투과수량 저감의 증감인자가 아니라는 것을 의미한다. 또한, 앞 절에서 살펴본 바와 같이, CaCl_2 는 알루미늄 수산화물 및 알루미늄산염의 형성을 불완전하게 하는 요소로 작용했지만, 이와 같은 반응현상도 나노여과 막오염의 영향에 대해 미미했던 것으로 판단된다.

알루미늄 수화물 막오염에 대한 공존염의 영향은 MgSO_4 를 주입했을 때 더욱 극명하게 나타난 것을 확인할 수 있었다. Fig. 5의 결과에서 보면, 고분자성 알루미늄에 의한 막투과수량은 운전초기에 다소 완만한 저감률을 보이다가, 여과량이 약 560mL이 되는 시점부터 급격히 저감됨을 보였다. 그러나 MgSO_4 를 주입했을 경우 운전초기부터 급격하게 막투과수량이 저감되었고, 여과수량이 약 560mL이 되는 시점에서 이미 초기 막투과수량의 약 45%가 저감됨을

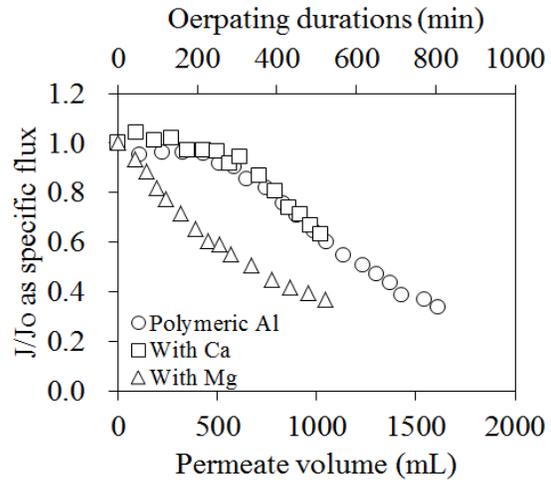


Figure 5. Comparison of normalized specific flux decline by the polymeric Al in presence of CaCl_2 and MgSO_4

보였다. 운전초기의 막투과수량 저감현상과는 달리, 두 원수에 의한 막투과수량 저감은 여과수량이 약 1,500mL이 되는 시점부터 거의 발생하지 않는 것으로 보여진다. 고분자성 알루미늄에 의한 막오염이 충분히 발생한 경우(한계 플럭스)에 한해서는 MgSO_4 의 영향이 미미한 것이다. 고분자성 알루미늄이 지배적인 조건에서 MgSO_4 주입 시 입자상 물질의 농도가 156NTU까지 급격히 증가됨을 보였다. 또 다른 실험에서는 MgSO_4 를 대신하여 CaSO_4 를 주입했을 경우에도 원수의 탁질이 201NTU까지 급증함을 확인하였다. 하지만 CaCl_2 를 주입했던 경우에서처럼 막투과수량 저감률에는 큰 영향을 가하지 않았다. 따라서, 고분자성 알루미늄과 SO_4^{2-} 의 반응으로 형성되어 막표면에 축적된 입자상 물질이 발휘하는 수류저항은 Mg^{2+} 이 존재할 경우 더욱 증가된 것으로 판단된다.

알루미늄 수산화물에 의한 막투과수량의 저감률은 다른 알루미늄 수화물에 비하여 상대적으로 낮은 것으로 분석되었다 (Fig. 6). 약 1,700mL의 여과수량이 투과될 때까지 약 20% 정도의 막투과유속 저감률을 보였으며, 동일한 조건에서 다른 수화물과 비교해 볼 때 약 40% 가량 낮은 값이다. Schrader 등 (2005)의 연구결과에 따르면, 막표면에 축적된 알루미늄 수산화물층에 의해 막공극이 보호되어 상대적으로 높은 막투과수량을 유지했던 것으로 제안하였다. 또한, Listiarini 등 (2009)은 응집플록(즉, 알루미늄 수산화물)이 나노여과막 오염에 미미한 영향을 가할 것으로 판단하여, 응집-나노여과 형태의 하이브리드 시스템을 제안한 바 있다. 다만, 기존의 고압여과막 시스템에서 주로 활용되고 있는 가압식 여과 조건에서는 펌프 등과 같은 공정의

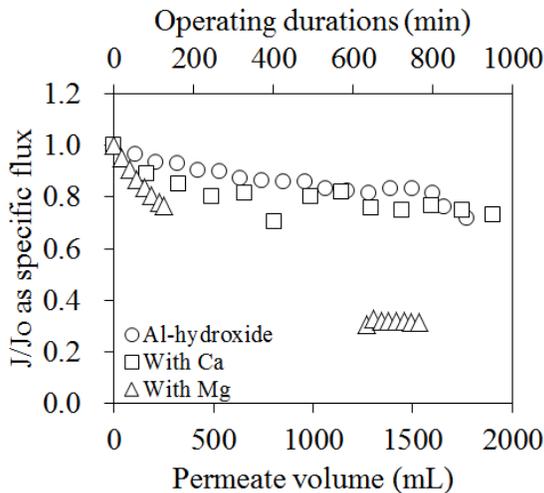


Figure 6. Comparison of normalized specific flux decline by the Al-hydroxide in presence of Ca and Mg

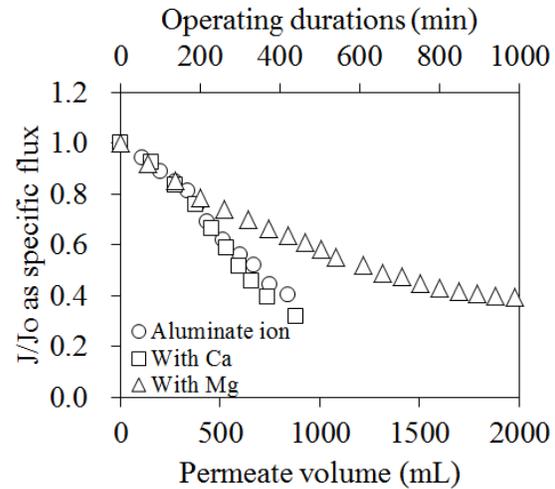


Figure 7. Comparison of normalized specific flux decline by the aluminate ion in presence of Ca and Mg

부대시설에 대해 입상 물질의 부정적인 영향이 발생할 수 있기 때문에 침지식 모듈로 제작된 나노여과 시스템에서 흡입식 여과 조건이 형성되어야 본 연구에서 도출된 결과가 유효하게 활용될 것으로 사료되는 바이다.

더욱이, 나노여과 막투과성능에 대한 알루미늄 수산화물의 긍정적인 영향은 $MgSO_4$ 주입 시 기대할 수 없다는 결과를 확인하였다. Fig. 6에서 보면, $MgSO_4$ 주입 시 막투과유속은 운전초기에서부터 급격하게 저감되는 현상을 보였으며, 막투과수량이 약 1,200mL이 되는 시점에서 여과공정의 한계플럭스를 유지하는 것으로 관찰되었다. 동일한 조건에서 $MgSO_4$ 를 주입하지 않은 경우와 비교해 보면 약 50% 정도의 막투과유속이 저감된 것이다. $MgSO_4$ 가 막표면의 케익층을 압착시키는 인자로 작용하여 케익층의 저항이 증가되었을 가능성이 있다.

알루미늄산염이 지배적인 조건에서는 $MgSO_4$ 의 주입이 막투과 유속을 향상시키는 인자로 작용하였다(Fig. 7). 막투과수량이 약 300mL 될 때까지 두 시료는 거의 유사한 막투과유속을 보였지만, 그 이후 $MgSO_4$ 를 주입한 경우에 한해서 막투과유속 저감률이 감소됨을 보였다. 앞서 제시한 결과에서, $MgSO_4$ 주입 시 알루미늄산염 형성이 억제되었음을 확인하였다. 알루미늄산염에 의한 막투과유속 저감률이 완화될 수 있었던 원인으로 제안할 수 있다.

3.4.2 여과막 제거율 특성

공존염 존재 시 알루미늄 수화물 막오염에 대한 막성능을 평가하기 위하여 여과막에 의한 이온 제거율을 분석하였다. Fig. 8은 각각의 알루미늄 수화물이 지배적인 조건에서 공

존염이 존재 할 경우 오염막에 의한 전기전도도 제거율을 나타내었다. $CaCl_2$ 및 $MgSO_4$ 를 주입했을 때 전기전도도의 제거율이 다소 다르게 나타났지만, 대체적으로 알루미늄 수산화물 및 알루미늄산염이 지배적인 조건에서 제거율이 급격히 저하됨을 보였다.

나노여과막은 막표면이 떠는 전하와의 반발력에 의해 이온을 제거하는 것이 일반적으로 알려진 기작이다. 알루미늄 수산화물의 경우 정전기적으로 전하를 거의 띄고 있지 않기 때문에 막표면에 축적되면서 막이 스스로 떠는 전하를 소실시킬 수 있으며, 이 때 이온과의 반발력이 저하되어 전기전도도의 제거율이 저하될 수 있다.

$CaCl_2$ 와 $MgSO_4$ 를 주입한 경우를 비교해 보면 $CaCl_2$ 을 주입했을 때 전기전도도의 제거율이 약 16% 정도 더 저감됨을 보였으며, 알루미늄 수산화물에 의해 저하된 제거율에 비해서도 낮은 상황이다. 막표면의 전하 중화와 더불어 나노여과막으로 제거가 난해한 1가 음이온, 즉 Cl^- 과 Ca^{2+} 의 투과에 의한 것으로 판단된다. Fig. 9에서 보듯이 Ca^{2+} 의 제거율이 37.8%로서 주입된 Ca^{2+} 의 62.2%가 투과된 것으로 확인되었다. 반면에 상대적으로 제거가 용이한 2가 음이온, 즉 SO_4^{2-} 와 쌍을 이룬 Mg^{2+} 의 경우 Ca^{2+} 보다 약 43% 높은 76%의 제거율을 보였다. 알루미늄 수산화물에 의해 오염된 막에 한해서 $MgSO_4$ 보다는 $CaCl_2$ 이 염 제거율을 더욱 저하시킬 수 있는 인자인 것으로 사료된다.

알루미늄산염이 지배적인 경우 원수 중의 수산염의 농도가 높기 때문에 이온제거율의 증가가 기대되는 조건이다. 그러나 $CaCl_2$ 및 $MgSO_4$ 가 존재할 경우 전기전도도의 제거율은 각각 39.1% 및 44.9%로 낮은 상황이다(Fig. 8). 알루미늄산

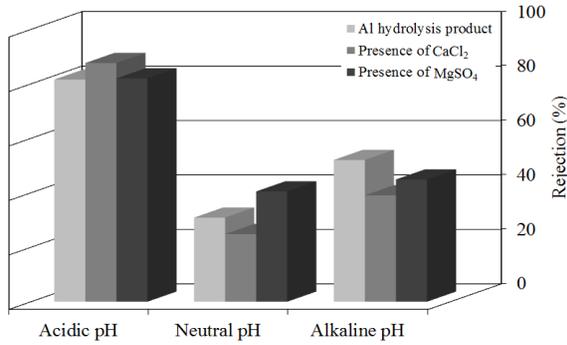


Figure 8. Comparison of conductivity removal of fouled membrane by aluminum hydrolysis product in presence of CaCl₂ and MgSO₄

염이 지배적인 조건에서 CaCl₂ 및 MgSO₄는 알루미늄산염의 형성을 억제하고 침전물을 형성 시키는 것으로 확인되었다. 알루미늄 수산화물이 지배적인 경우에서처럼 막표면의 전하가 소실되었을 가능성이 있다. 특별히, MgSO₄를 주입한 경우 Mg²⁺의 제거율은 92.1%로서 Ca²⁺에 비하여 월등히 높은 수준이다. 하지만, 앞서 제시한 결과에서 보면 Mg²⁺은 알루미늄산염과의 반응으로 각각의 농도가 급격히 저감됨을 확인하였다. 다시 말해서, Mg는 알루미늄산염과의 반응으로 침전물의 형태로 전환되어 막표면에서 제지됨에 따라 그 농도가 저감된 것이다. 이 때 알루미늄산염의 형성이 불완전하게 일어남에 따라 막표면에서의 음전하가 충분히 발휘되지 않은 것으로 사료된다.

4. 결 론

응집/혼화를 전처리 공정으로 하는 고압여과막 시설에서 잔류알루미늄에 의한 막오염이 발생 가능하다. 더욱이 알루미늄은 원수의 pH에 따라 상이한 수화물로 전환이 가능하고, 공존염에 대한 영향이 있을 수 있다. 알루미늄에 의한 나노여과막 공정의 성능을 저하시키는 요소를 도출하기 위하여 알루미늄 수화물 나노여과막 오염 및 공존염에 대한 영향을 연구하였다.

알루미늄에 의한 막오염이 우려되는 경우 원수의 pH를 중성으로 유지하여 알루미늄 수산화물이 지배적인 조건에서 운전하는 것이 막투과수량저감에 유리하였으나, 침전물의 축적에 따른 막표면의 전하중화로 인하여 염제거율이 급격히 저하될 수 있음을 확인하였다.

알루미늄 수화물에 의한 막투과유속 저감에 대한 공존염의 영향을 살펴본 결과, CaCl₂에 비하여 MgSO₄의 영향이 더욱 큰 것으로 관찰되었다. MgSO₄ 주입 시 고분자성 알루미늄 및 알루미늄 수산화물에 의한 막투과수량 저감률이 급격히

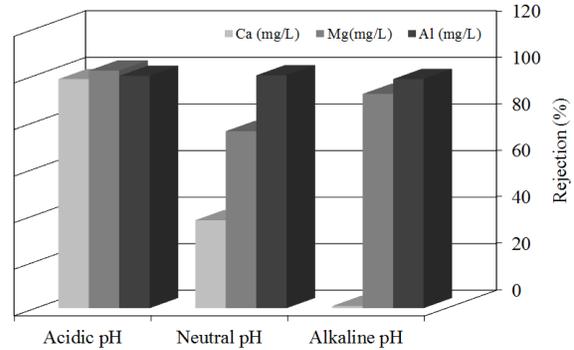


Figure 9. Comparison of cation removal of fouled membrane by aluminum hydrolysis product

상승함을 보였다. 고분자성 알루미늄의 경우 공존하는 SO₄²⁻와 반응하여 고농도의 입자상물질을 형성하였으며, 이 때 Mg는 막표면에 형성된 케익층의 저항을 증가시켜 막오염을 가속화 시킨 것으로 판단하였다. 반면에 알루미늄산염이 지배적인 조건에서는 MgSO₄의 주입이 알루미늄산염에 의한 막투과수량 저감률을 완화시키는 역할을 하였다. Mg²⁺은 알루미늄산염의 형성을 억제하는 인자로 작용하였고, 상대적으로 막에 가해지는 알루미늄산염의 영향이 저하되었기 때문이다.

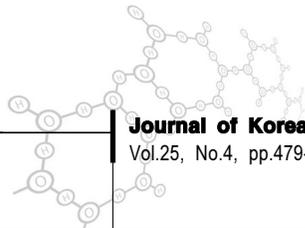
알루미늄 수화물에 의한 염제거율 특성에 대한 공존염의 영향을 살펴본 결과, CaCl₂는 알루미늄 수산화물에 의해 저하된 염제거율을 더욱 저하시키는 역할을 하였다. 막표면의 전하반발력이 더욱 감소될 수 있다는 것을 의미한 것이다. MgSO₄의 경우 염제거율을 어느정도는 회복시키는 것으로 분석되었지만, 제거율로만 보면 여전히 낮은 상황이다. 다만 원수에 존재하는 이온의 구성특성이 염제거율에 영향을 가할 수 있다는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2006년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것이다 (531-2006-1-D00011).

참고문헌

상수도사업본부. (2008) 2008년 10월 원정수 법정수질검사현황, 서울시상수도연구원, http://water.seoul.go.kr/sudohome/user/wcondition/index.php?menu_chk=4&ser_item=wa
 최양훈, 권지향 (2010) PAC 전처리 시 수소이온 농도에 따라 발생 가능한 알루미늄 종에 의한 나노여과막 성능 연구, 상하수도학회지, 24(1), pp. 15-24.



- Driscoll, C.T. (1989). The chemistry of Aluminum in surface water, In the environmental chemistry of aluminum, Spogito, G. (ed.), CRC, Florida.
- 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(1-3), pp.307-319
- 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.
- Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., Snyder, S.A., (2007a) Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Koreans surface, drinking, and waste waters, *Water Research*, 41, pp.1013-1021.
- Kim, H.A., Choi, J.H. and Takizawa, S. (2007b). Comparison of initial filtration resistance by pretreatment processes in the nanofiltration for drinking water treatment, *Separation and Purification Technology*, 56, pp.354-362.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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*, 332, pp.56-62.
- Nghiem, L.D. and Sch fer, A.I. (2005) Trace contaminant removal with nanofiltration. In: Sch fer, A.I., Fane, A.G. and Waite, T.D. Editors, *Nanofiltration—Principles and Applications*, pp. 479-520., Elsevier Advanced Technology, Oxford, UK.
- Ohno, K., Matsui, Y., Itoh, M., Oguchi, Y., Kondo, T., Konno, Y., Matsushita, T. and Magara, Y. (2010). NF membrane fouling by aluminum and iron coagulant residuals after coagulation-MF pretreatment, *Desalination*, 254, pp.17-22.
- Park, N., Lee, S., Yoon, S.R., Kim, Y.H. and Cho, J. (2007). Foulant analyses for NF membranes with different feed waters: coagulation/sedimentation and sand filtration treated waters, *Desalination*, 202(1-3), pp.231-238.
- Pernitsky, D.J. and Edzwald, J.K. (2003). Solubility of polyaluminum coagulants. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 52(6), pp.395-406.
- Schrader, G.A., Zwijnenburg, A. and Wessling, M. (2005). The effect of WWTP effluent zeta-potential on direct nanofiltration performance, *Journal of Membrane Science*, 266(1-2), pp.80-93.
- Tang, C.Y., Kwon, Y.-N., and Leckie, J.O. (2007) Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid-effects of solution composition and hydrodynamic conditions, *Journal of Membrane Science*, 290, pp.86-94.
- Vrijenhoek, E.M., Hong, S., and Elimelech, M. (2001) Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 188, pp. 115-128.
- 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.
- Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A., Wert, E.C. (2006) Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products, *Journal of Membrane Science*, 270, pp.88-100.
- Zelazny, L.W. and Jardine, P.M. (1989). Surface reactions of aqueous aluminum species, In: Sposito, G. (Ed.), *The environmental chemistry of aluminum*, CRC, Florida. pp.148-155.