

ORIGINAL ARTICLE

응집 플록 성장률 측정기를 이용한 멤브레인 공정의 전처리 응집공정 평가

손희종 · 김상구 · 김도환 · 강소원¹⁾ · 최영익^{2)*}

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소, ¹⁾프리드리히-알렉산더대학교 생명화학공학과, ²⁾동아대학교 환경공학과

Evaluations of Coagulation Process for Membrane Pre-treatment using Floc Growth Rate Analyzer

Hee-Jong Son, Sang-Goo Kim, Do-Hwan Kim, So-Won Kang¹⁾, Young-Ik Choi^{2)*}

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Gimhae 50804, Korea

¹⁾Department of Bio-chemical Engineering, Friedrich-Alexander University, Busan 46742, Korea

²⁾Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 49315, Korea

Abstract

In this study, we have investigated to find optimal pre-treatment flocculation condition by analyzing the floc growth rate with mixing conditions and the membrane permeation flux for pre-treatment step of the membrane process. The higher mixing intensity showed a constant floc size index (FSI) values, and lower mixing intensity increased the degree of dispersion of the FSI values. Results of comparing the distribution characteristics of the FSI value and the permeation flux were more effective in increasing flux when the FSI values were 0.2 or higher. The degree of dispersion of FSI was relatively large in 40 rpm mixing condition compared to 120 rpm. In 40 rpm mixing condition, it decreased the permeation flux compared to 120 rpm because various sizes of flocs were distributed. Coagulation-UF membrane process enhanced 30%~40% of the flux rate compare to UF alone process, and the coagulation-MF process increased up to 5% of the flux rate compare to MF alone process. Pre-treatment, that is, coagulation process, has been found to be less effects on relatively larger pore size for MF membrane. For UF membrane, the flux was a little bit same when applying only the rapid mixing process or rapid mixing with slow mixing processes together. In case of MF membrane, the flux was improved when rapid mixing process applied with slow mixing process together.

Key words : Membrane process, Coagulation, Flocculation intensity, Floc size index (FSI), Membrane pore size

1. 서론

멤브레인 공정은 점차 강화되는 수돗물 수질기준에 대처하기 위하여 현재 기존 정수공정의 보완 또는 대체 방안으로 많은 연구가 진행중이다(Chang et al., 2015; Yu and Graham, 2015). 멤브레인 공정은 기존 정수처

리공정과 결합이 용이하고, 소독공정에 있어 소독부산 물에 의한 인체 위해성을 배제하기 위한 대체공정으로서의 적용이 가능한 공정이다. 따라서 최근 수중의 용존성 유기물질과 병원성 미생물들의 제거에 효과적인 공정인 한외여과(ultrafiltration: UF) 공정에 대한 많은 연구가 진행중에 있으며, UF 공정과 분말활성탄(PAC)이나 응

Received 13 August, 2015; Revised 2 February, 2016;

Accepted 11 February, 2016

*Corresponding author : Young-Ik Choi, Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 49315, Korea
Phone : +82-51-200-7675
E-mail : youngik@dau.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

집공정을 조합함으로써 미량 유해물질 및 용존성 유기물질에 대한 제거효율을 높이는 연구도 진행 중에 있다 (Fan et al., 2008).

특히, 응집공정의 적용은 용존성 유기물질의 효과적인 제거와 플록에 의한 다공성 케이크 층의 형성으로 투과 flux에 많은 영향을 미치는 것으로 나타나고 있다(Jung et al., 2006). 하지만 전처리 응집공정을 적용함에 있어 응집조건에 따른 급속 교반과정 중에 형성되는 플록의 크기와 투과 flux와 상관관계에 대한 연구는 이루어지지 않고 있는 실정이다. 또한, 전처리 응집공정을 적용시 응집제를 투입한 후 급속교반과 완속교반을 거치면서 수중의 입자는 응집제와 반응하여 플록을 형성하게 되는데 이러한 수중에서 성장하는 플록은 구조적으로 상당히 복잡하며, 생성된 플록의 특성에 따라 멤브레인 공정의 투과 flux에 많은 영향을 미치게 된다(Jung et al., 2006). 따라서 기존의 입도분포나 탁도 측정을 통해서도 플록의 특성을 판단하는데 한계가 있다.

응집 플록 성장률 측정기는 Gregory와 Nelson에 의해 응집과정 중의 floc의 크기변화 양상을 관찰하기 위해 고안되었다(Gregory and Nelson 1986). 응집 플록 성장률 측정기 원리는 광학기술에 근거하여 투과된 빛이 입자에 의해 차단되어 감소하는 빛의 양을 측정하여 응집현상과 응집물의 특성을 분석하는 것으로 최근에는 응집 플록 성장률 측정기를 이용하여 응집공정을 재평가하려는 연구가 많이 진행중이다(Fitzpatrick et al., 2004; Gregory, 2004).

따라서 본 연구에서는 멤브레인 공정의 전처리 공정으로 응집공정을 적용시 응집 플록 성장률 측정기를 이용하여 교반조건에 따라 형성되는 플록의 물리적인 특성을 파악하여 생성된 플록과 투과 flux와의 상관관계를 파악하여 최적의 전처리 응집공정을 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료수 성상

본 실험에 사용된 시료수의 성상을 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용된 시료수는 낙동강 매리지역에서 채수한 원수를 사용하였으며, 탁도는 9.2 NTU, 수중의 용존 유기탄소(dissolved organic carbon, DOC) 농도는 3.23 mg/L로 나타났다.

Table 1. Characteristics of water samples used in this study

Item		Raw water
pH	(-)	7.93
Alkalinity	(mg/L)	77
Turbidity	(NTU)	9.2
DOC	(mg/L)	3.23
UV-254	(cm ⁻¹)	0.0469

2.2. 멤브레인 장치 및 실험

본 실험에 사용된 멤브레인 장치(Millipore, USA)는 막형형 형태(dead-end flow)로 Fig. 1에 간략하게 도식하였다. 멤브레인 실험은 5 L 용량의 스테인레스 저류조에 시료수를 주입 후, 고순도 질소가스를 이용하여 28 psi의 투과압력으로 300 mL 용량의 UF cell에 주입하여 멤브레인 여과를 하였으며, 멤브레인 실험시 UF cell에 부착된 교반장치는 사용하지 않고 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 멤브레인은 평판 disc 형태로 지름 76 mm, 공극 크기가 100 kDa인 친수성 재질(regenerated cellulose)의 UF 멤브레인(YM100, Millipore, USA)과 멤브레인 공극 크기가 0.22 μm인 친수성 재질(mixed cellulose ester)의 MF 멤브레인(GSWP, Millipore, USA)을 각각 사용하였다.

2.3. 응집실험

응집 실험은 2 L 용량의 자(jar)를 사용하여 자-테스터(Phipps & Bird, USA)로 실험하였다. 실험에 사용된 응집제는 PAC (polyaluminum chloride, Al₂O₃ 12%)를 사용하였으며 급속혼화 조건은 다양한 교반강도(rpm)에서 교반시간을 변화시키면서 실험을 수행하였다.

2.4. 응집 플록 크기 측정 (Son 등, 2014)

급속 및 완속 혼화공정에서의 응집 플록의 크기 측정은 응집 플록 성장률 측정기(PDA 2000, Rank Brothers, UK)를 이용하여 플록의 성장과정과 크기를 실시간으로 모니터링하였다. 자-테스트 중 혼화공정에서 크기가 성장한 플록은 응집 플록 성장률 측정기의 후단에 위치한 peristaltic 펌프에 의해 일정한 속도를 가진 안정적인 흐름에 의해 응집 플록 성장률 측정기로 이송되며, 측정이 끝난 시료는 폐기되어진다. 플록 크기 측정원리는 빛을

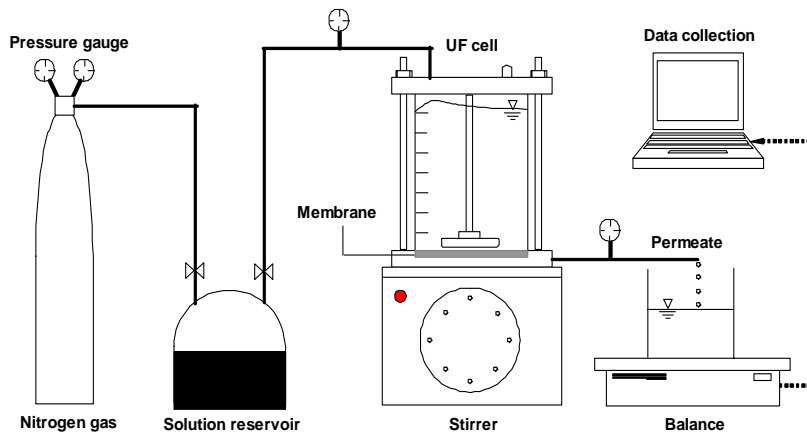


Fig. 1. Schematics of experimental setup for a batch cell (dead-end filtration).

내보낼 수 있는 광센서와 샘플이 순환하는 튜브를 통과하는 빛을 감지하는 광다이오드를 이용해서 투과된 빛의 양을 전류의 값으로 바꾸어 준다. 응집 플록 성장을 측정기를 통해서 측정된 이러한 전류의 값은 RMS, DC, ratio와 같은 값으로 나타나는데 그중에서 ratio값은 샘플내에 플록의 크기와 수에 따라 민감하게 반응하여 증가하므로 플록의 성장을 관찰하는 인자로 사용되며 플록의 크기에 따라 변화하므로 FSI (floc size index)로서 사용된다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 응집조건에 따른 플록의 변화특성

응집제 투입 후 교반강도와 교반시간에 따른 플록의 FSI 값의 변화특성에 대하여 응집제 투입량의 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 응집제 투입량은 각각 25 mg/L와 50 mg/L에서 교반강도 40 rpm, 120 rpm, 240 rpm으로 운전하였으며, 교반시간은 600초까지 실시하였다. 교반강도에 따른 영향을 살펴보면 교반강도가 증가할수록 FSI 값의 분산도가 작게 나타나고 있음을 알 수 있으며, 교반강도가 증가할수록 짧은 시간에 일정한 FSI 값을 나타내고 있다. 또한, 교반시간에 대한 영향을 살펴보면 교반강도가 증가할수록 교반시간의 영향이 거의 없는 것으로 나타나고 있다. 이는 교반강도가 증가할수록 생성된 플록이 깨어져 일정한 크기의 플록으로 유지되기 때문으로 평가되었다.

응집제 투입량에 대한 영향을 살펴보면 응집제 투입량이 증가할수록 FSI 값의 분산도가 작게 나타나고 있으며, 응집제 투입량이 25 mg/L인 경우에 비하여 50 mg/L의 경우 빠른 플록의 성장과 교반시간에 따라 일정한 FSI 값을 보이고 있다.

완속교반에 대한 영향을 알아보기 위해 응집제 투입량을 50 mg/L로 하여 급속교반 120 rpm, 완속교반 40 rpm의 조건에서 교반시간의 증가에 따른 응집 플록의 FSI 값의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 급속교반으로만 운전한 경우 급속+완속으로 운전한 경우에 비하여 낮은 FSI 분산도를 보이고 있으며 완속교반을 적용한 경우 급속교반 운전시간에 상관없이 유사한 FSI 값 분포와 분산도를 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 완속교반 조건이 적용됨에 따라 완속교반시 입자의 성장과 깨어짐이 반복됨에 따라 입자의 크기가 불규칙적으로 형성되기 때문이며 급속교반만이 적용된 경우 강한 교반에 의하여 상대적으로 일정한 크기의 플록이 형성되기 때문이다. 이상의 응집조건에 따른 FSI 값의 측정결과와 교반강도가 클수록 일정한 FSI 값을 보이고 있으며 교반강도가 낮을수록 교반시간이 증가할수록 FSI 값의 분산도가 크게 나타나고 있음을 알 수 있었다.

3.2. 응집조건에 따라 형성된 플록과 멤브레인 투과 flux 변화

UF 공정의 전처리 공정으로 응집공정을 적용시 응집 조건 변화에 따른 UF 멤브레인의 투과 flux 변화를 Fig.

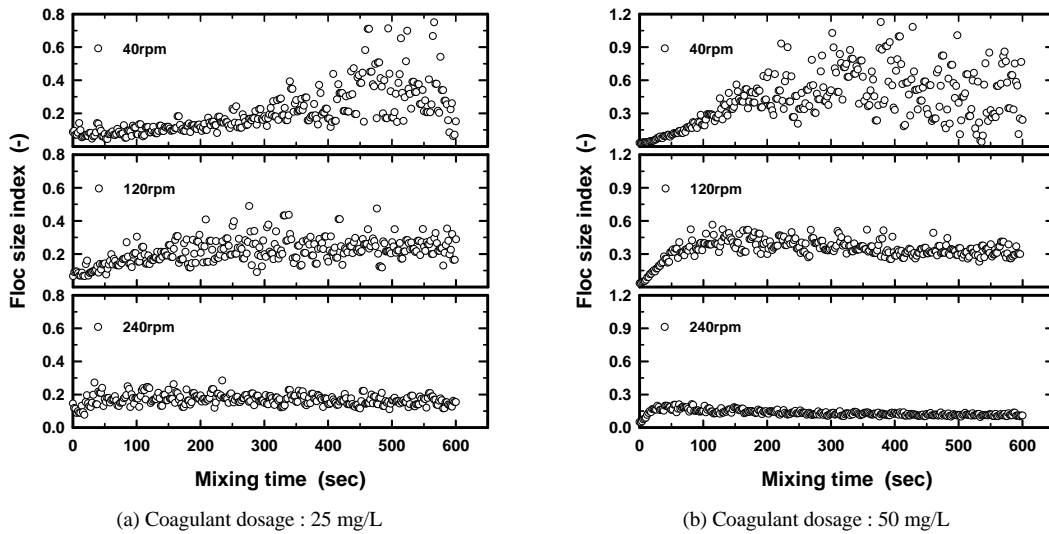


Fig. 2. Effect of coagulant dosages and mixing intensity on floc formation and growth.

4에 나타내었다. 응집공정은 앞서 실시한 응집 플록의 FSI 값 변화특성과 동일한 실험조건에서 수행하였으며 응집 플록의 FSI 값의 변화특성에 따른 멤브레인 투과 flux와의 상관관계를 알아보았다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 원수를 직접 여과한 UF 단독 공정에 비하여 응집공정을 전처리 공정으로 적용한 경우 투과 flux 감소율이 낮게 나타나고 있다. 이는 응집공정을 적용함에 따라 원수에 존재하는 미세입자들이 응집제 첨가에 의하여 플록으로 전환되어 입자크기를 증가시켜 막의 표면에서 다공성이 큰 cake층이 형성되었기 때문에 미세 입자만 존재하는 원수에 비하여 응집공정을 전처리 공정으로 적용한 경우 투과 flux 감소율이 낮게 나타난다고 판단된다. Kwon 등의 연구결과(2000)에서도 MF를 이용하여 입자상 물질의 거동을 살펴본 결과 입자상 물질의 크기가 클수록 flux 감소율이 낮게 나타나고 있음을 보고하였다. 그러나 교반강도와 교반시간의 영향은 크게 받지 않고 거의 유사한 경향을 보이고 있음을 알 수 있으나 미세하게나마 교반강도가 증가할수록 투과 flux 감소율이 낮게 나타나고 있다. 이는 응집공정 중에 일정한 크기의 플록이 형성되어지면 멤브레인의 표면에서 형성되는 케이크층의 영향은 거의 유사하기 때문이다.

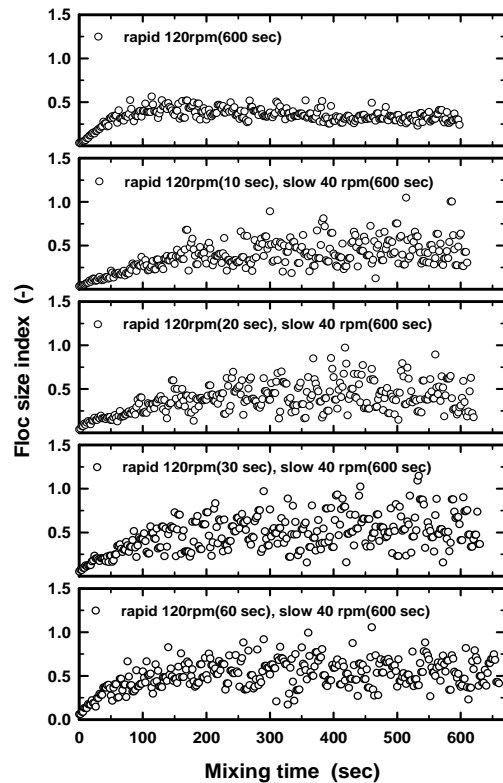


Fig. 3. Effect of mixing intensity on floc formation and growth (coagulant dosage: 50 mg/L).

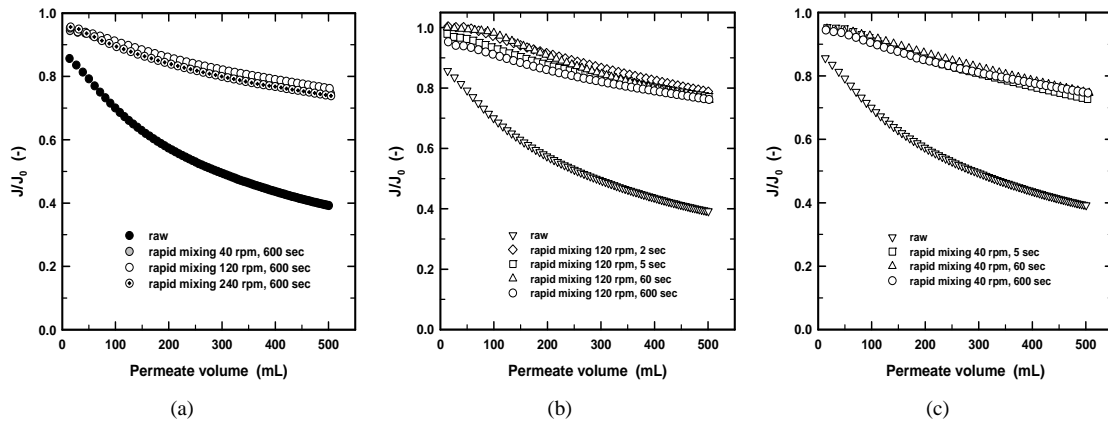


Fig. 4. Changes of permeate flux of UF membrane as a function of various rapid mixing intensity.

Fig. 2에 나타난 응집 플록의 FSI 값의 분포특성과 비교한 결과, 응집공정을 멤브레인 공정의 전처리 공정으로 적용시에 응집 플록의 FSI 값이 0.2 이상이면 투과 flux 향상에 효과적으로 작용하고 있음을 알 수 있다. 혼화공정의 교반강도별 응집 플록의 FSI 값을 비교하여보면 혼화강도가 40 rpm일 때가 혼화강도 120 rpm에 비하여 상대적으로 응집 플록의 FSI 값의 분산도가 크게 나타나고 있다. 따라서 혼화강도 40 rpm의 경우 다양한 크기의 입자들이 120 rpm에 비하여 상대적으로 분포되어있기 때문에 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있다.

Fig. 4의 실험조건과 동일한 조건에서 MF 멤브레인을 이용하여 투과 flux 변화를 살펴본 것을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 UF 공정과 마찬가지로 모든 응집조건에서 MF 단독공정의 경우 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있다. 그러나 UF 공정에서는 응집공정을 적용한 경우 투과 flux가 30~40% 정도 향상되었지만 MF 공정에서 응집공정을 적용한 경우 전반적으로 약 5% 정도 투과 flux 향상을 보이고 있다. 이는 MF 공정의 경우 UF 공정에 비하여 멤브레인의 공극 크기가 상대적으로 크기 때문에 전처리 응집공정에 의하여 형성된 플록의 영향이 작게 나타나기 때문이다. 응집공정의 의하여 형성된 플록은 막 표면에서 다공성 케이크 층을 형성하여 멤브레인의 투과 flux 감소를 막아주는데 UF 공정에 비하여 상대적으로 공극의 크기가 큰 MF 멤브레인의 경우 전처리 응집공정의 영향이 상대적으로 작게 나타나게 된다. 이는 Jung and Kang의 연구(2003)에서

막분리 공정의 전처리 공정으로 응집공정을 적용하여 교반조건에 따른 멤브레인 투과 flux의 영향을 살펴본 결과, 응집공정을 적용함에 따라 생성된 플록에 의하여 멤브레인 표면에서 다공성 케이크 층이 형성되어 UF 단독공정에 비하여 멤브레인 투과 flux가 향상되었다고 보고하였다. Aoustin 등의 연구(2001)에서도 멤브레인의 공극 크기에 따라 멤브레인 투과 flux의 변화가 발생하였으며, 멤브레인 공극 크기가 10 kDa인 멤브레인에 비하여 100 kDa 멤브레인의 flux 감소가 더 크다고 보고하였으며, Son 등의 연구(2005)에서도 멤브레인 공극 크기가 100 kDa UF 멤브레인과 0.22 μm MF 멤브레인을 사용하여 다양한 전처리 공정의 적용에 따른 투과 flux의 변화를 조사한 결과, UF 멤브레인 보다는 MF 멤브레인에서의 flux 감소가 더 크게 나타나는 것으로 보고하였다.

MF와 UF 멤브레인 공정의 전처리 공정으로 응집공정을 적용시 급속 혼화공정만 적용한 경우와 급속 혼화 후 완속 혼화 공정을 추가 적용한 경우에 대해 MF와 UF 멤브레인을 이용하여 투과 flux 변화를 살펴본 것을 Fig. 6에 나타내었다. 급속 혼화 후의 완속 혼화 공정을 거치면서 응집 플록의 크기변화를 측정된 Fig. 2에서와 같이 완속 혼화공정을 거치면서 응집 플록의 조대화(coarsening)로 인해 플록의 크기가 증대된다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 완속 혼화공정을 거치면서 FSI 값은 0.5 부근으로 나타나며, 급속 혼화 공정의 0.25에 비해 두 배 정도 증가된 플록의 크기를 나타내었다.

Fig. 6 (a)에 나타난 UF 멤브레인 공정의 경우, 급속

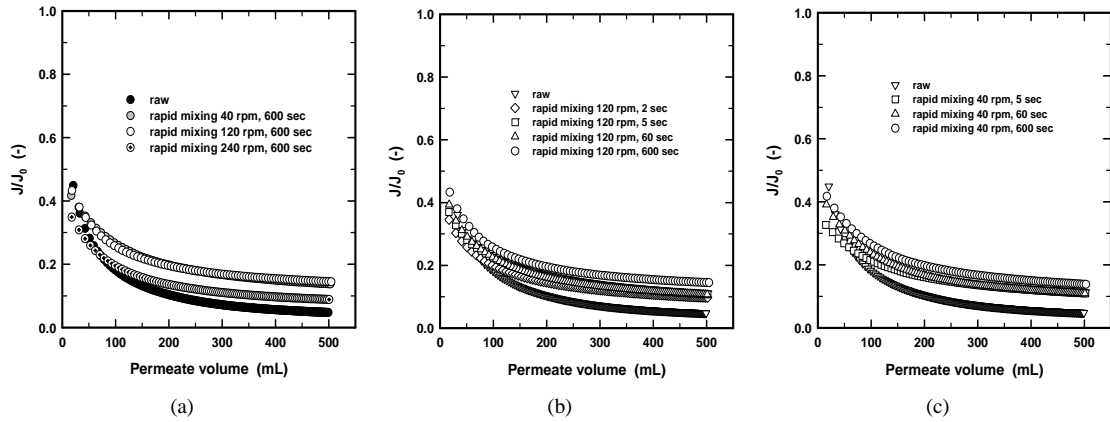


Fig. 5. Changes of permeate flux of MF membrane as a function of various rapid mixing intensity.

혼화공정만 채택한 조건과 급속 및 완속 혼화공정을 채택한 조건의 UF 멤브레인의 투과 flux에는 거의 차이를 나타내지 않았으며, Fig. 6 (b)에 나타난 MF 멤브레인 공정의 경우는 급속 혼화공정만 채택한 조건에 비해 급속 및 완속 혼화공정을 채택한 조건에서 MF 멤브레인 투과 flux의 감소가 덜 유발되었다.

응집공정을 멤브레인 공정의 전처리 공정으로 적용시 멤브레인 표면에서의 다공성 케이크 층의 형성으로 인하여 낮은 flux 감소를 보이며 cake에 의한 저항과 비가역적인 오염에 의한 저항이 감소하게 된다. Fig. 7에 나타

난 멤브레인의 공극 크기에 따른 비교에서 MF 멤브레인 (0.2 μm)은 UF 멤브레인(100 kDa)에 비하여 멤브레인 공극의 크기가 크기 때문에 Fig. 7 (a)에서와 같이 급속 혼화공정만 적용한 경우에는 플록의 크기가 작아서 MF 멤브레인의 공극을 막아서 pore blocking에 의한 멤브레인의 투과 flux 감소가 유발되지만, UF 멤브레인에서는 플록의 크기가 멤브레인의 공극 크기 보다도 크기 때문에 pore blocking 현상은 발생하지 않고, 표면에 다공성 케이크 층만이 형성되어 MF 멤브레인에서와 같이 급격한 flux의 감소는 나타나지 않는다. 또한, 급속과 완속혼

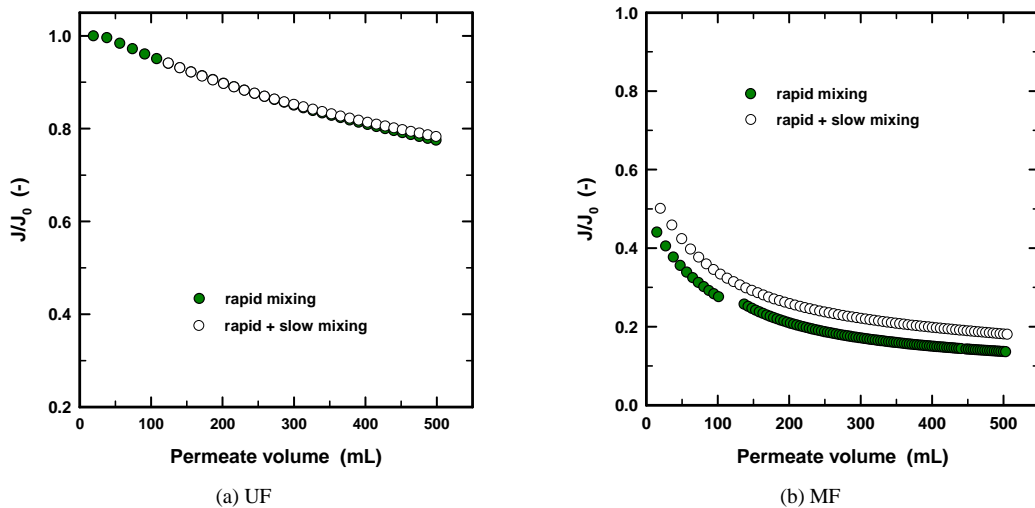


Fig. 6. Changes of permeate flux of UF and MF membrane as a function of with and without slow mixing process.

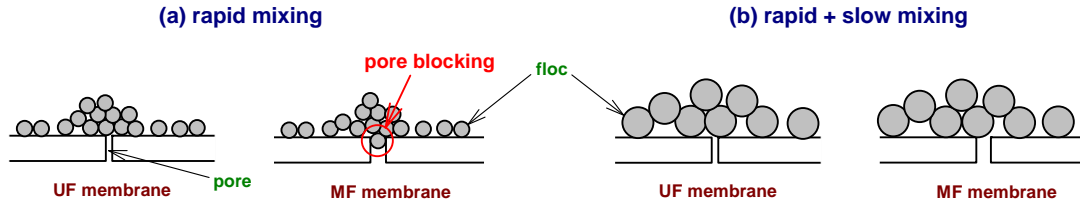


Fig. 7. Effect of membrane pore size for floc formed at membrane surface.

화 공정을 동시에 적용한 경우에는 급속 혼화공정만을 적용한 경우에 비해 응집 플록의 조대화로 인해 플록의 크기가 증대된다. 따라서 MF 멤브레인 공정의 경우, pore blocking 현상은 유발되지 않기 때문에 급속 혼화공정만을 적용한 경우 보다 투과 flux는 향상된다(Jung and Son, 2008).

4. 결론

1. 응집조건에 따른 응집 플록의 FSI 값의 측정결과에서 혼화공정의 교반강도가 클수록 일정한 FSI 값을 나타내었으며, 교반강도가 낮을수록 그리고 교반시간이 증가할수록 FSI 값의 분산도가 크게 나타났다.
2. 멤브레인 투과 flux와 응집 플록의 FSI 값의 분포 특성을 비교한 결과, 응집 플록의 FSI 값이 0.2 이상이면 응집공정을 멤브레인 공정의 전처리 공정으로 적용시 투과 flux 향상에 효과적이었다.
3. 혼화공정의 교반강도별 응집 플록의 FSI 값을 비교하여보면 혼화강도 120 rpm에 비하여 40 rpm의 조건에서 상대적으로 FSI 값의 분산도가 크게 나타났고, 혼화강도 40 rpm의 조건은 120 rpm에 비해 다양한 크기의 응집 플록들이 상대적으로 많이 분포하기 때문에 투과 flux 감소율이 크게 나타났다.
4. 응집-UF 공정의 경우 UF 단독공정에 비해 멤브레인의 투과 flux가 30~40% 정도 향상되었지만 응집-MF 공정의 경우는 MF 단독공정에 비해 전반적으로 약 5% 정도 투과 flux가 향상 되어 UF 멤브레인에 비해 상대적으로 공극의 크기가 큰 MF 멤브레인의 경우 전처리 응집공정의 영향이 상대적으로 작은 것으로 나타났다.
5. UF 멤브레인 공정의 경우 급속 혼화공정만 적용한 경우와 급속과 완속 혼화공정 함께 적용한 경우에 투과 flux에는 차이가 없었으나, MF 멤브레인 공정의 경우는

급속 혼화공정만 적용한 경우에 비하여 급속과 완속 혼화공정 함께 적용한 경우에 투과 flux는 향상 되었다.

감사의 글

본 연구는 동아대학교 교내연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

Aoustin, E., Schafer, A. I., Fane, A. G., Waite, T. D., 2001, Ultrafiltration of natural organic matter, Sep. Purif. Technol., 22(23), 63-78.

Chang, H., Qu, F., Liu, B., Yu, H., Li, K., Shao, S., Li, G., Liang, H., 2015, Hydraulic irreversibility of ultrafiltration membrane fouling by humic acid: effects of membrane properties and backwash water composition, J. Membr. Sci., 493, 723-733.

Fan, L. H., Nguyen, T., Roddick, F. A., Harris, J. L., 2008, Low-pressure membrane filtration of secondary effluent in water reuse: pre-treatment for fouling reduction, J. Membr. Sci., 320, 135-142.

Fitzpatrick, C. S. B., Fradin, E., Gregory, J., 2004, Temperature effects on flocculation, using different coagulants, Water Sci. Technol., 50(12), 171-175.

Gregory, J., 2004, Monitoring floc formation and breakage, Water Sci. Technol., 50(12), 163-170.

Gregory, J., Nelson, D. W., 1986, Monitoring of aggregates in flowing suspensions, Colloids Surf., 18, 175-188.

Jung, C. W., Son, H. J., 2008, The evaluation of fouling mechanism on cross flow pre-coagulation-UF process, Kor. Chem. Eng. Res., 46(3), 639-645.

Jung, C. W., Son, H. J., Kang, L. S., 2006, Effects of membrane material and pretreatment coagulation on

- membrane fouling: fouling mechanism and NOM removal, *Desalination*, 197, 154-164.
- Jung, C. W., Kang, L. S., 2003, Application of combined coagulation-ultrafiltration membrane process for water treatment, *Kor. J. Chem. Eng.*, 20(5), 855-866.
- Kwon, D. Y., Vigneswaran, S., Fane, A. G., Bem Aim, R., 2000, Experimental determination of critical flux in cross-flow microfiltration, *Sep. Purif. Technol.*, 19, 169-181.
- Son, H. J., Hwang, Y. D., Roh, J. S., Ji, K. W., Sin, P. S., Jung, C. W., Kang, L. S., 2005, Application of MIEX[®] pre-treatment for ultrafiltration membrane process for NOM removal and fouling reduction, *Water Sci. Technol.: Water Suppl.*, 5(5), 15-24.
- Son, H. J., Yoom, H. S., Kim, S. G., Seo, C. D., Hwang, Y. D., 2014, Evaluation of coagulation characteristics of Fe(III) and Al(III) coagulant using on-line monitoring technique, *J. Environ. Sci. Intl.*, 23(4), 715-722.
- Yu, W., Graham, N. J. D., 2015, Performance of an intergrated granular media - ultrafiltration membrane process for drinking water treatment, *J. Membr. Sci.*, 492, 164-172.