

응집-UF 막 공정의 적용시 금속염 응집제가 막오염에 미치는 영향

정철우[†] · 심현술* · 손인식*

울산산업진흥테크노파크 전략산업기획단
683-804 울산시 북구 연암동 758-2 중소기업종합지원센터 5층
*부경대학교 건설환경공학부
608-804 부산시 남구 용당동 산100
(2007년 5월 17일 접수, 2007년 7월 3일 채택)

Effect of Metal Salt Coagulant on Membrane Fouling During Coagulation-UF Membrane Process

Chul-Woo Jung[†], Hyun-Sool Shim* and In-Shik Sohn*

Ulsan Regional Innovation Agency, Ulsan Industry Promotion Techno Park, 5F, 758-2 Ulsan Business Support Center, Yeonarm-dong, Buk-gu, Ulsan 683-804, Korea

*Division of Construction Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea
(Received 17 May 2007; accepted 3 July 2007)

요 약

본 연구에서는 막분리 공정의 전처리 공정으로 응집 공정을 적용할 경우 응집 공정의 적용 가능성을 평가하고자 하였으며 사용된 응집제 종류에 따라 발생하는 금속염이 막오염에 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 응집제 종류에 따른 투과 flux 실험결과 응집 공정을 전처리 공정으로 적용할 경우 막의 재질에 상관없이 응집효율이 우수한 PACI의 경우 투과 flux가 높게 나타났으며 전처리 응집 공정의 적용시 급속교반+UF 공정에 비하여 급속-완속교반+UF 공정의 경우 투과 flux 감소율이 낮게 나타났다. 급속교반 공정에 응집제를 첨가할 경우 다양한 형태의 가수분해종이 형성되어 있으며 급속염 응집제가 막오염에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 시간에 따른 투과 flux 실험결과 급속염 응집제에 의한 막오염이 발생하였으며 응집제 주입량이 증가할수록 침전물 형태의 금속염 가수분해종의 발생이 증가하여 투과 flux 감소가 크게 나타났다.

Abstract – The objectives of this research are to investigate the mechanism of coagulation affecting UF, find out the effect of metal salt coagulant on membrane fouling. Either rapid mixing + UF or slow mixing + UF process caused much less flux decline. For PACI coagulant, the rate of flux decline was reduced for both hydrophilic and hydrophobic membrane than alum due to higher formation of flocs. In addition, the rate of flux decline for the hydrophobic membrane was significantly greater than for the hydrophilic membrane, regardless of pretreatment conditions. In general, Coagulation pretreatment significantly reduced the fouling of the hydrophilic membrane, but did little decrease the flux reduction of the hydrophobic membrane. When an Al(III) salt is added to water, monomers, polymers, or solid precipitates may form. Different Al(III) coagulants (alum and PACI) show to have different Al species distribution over a rapid mixing condition. During the rapid mixing period, for alum, formation of dissolved Al(III) (monomer and polymer) increases, but for PACI, precipitates of Al(OH)_{3(s)} increases rapidly. This experimental results pointed out that precipitates of Al(OH)_{3(s)} rather than dissolved Al(III) formation is major factor affecting flux decline for the membrane.

Key words: Coagulation Pretreatment, Hydrophilic Membrane, Hydrophobic Membrane, Fouling, Al Hydrolysis, Species

1. 서 론

막분리 공정(membrane process)은 재래식 정수 공정 및 소규모 정수시설의 효율화 및 수질의 향상을 위하여 광범위한 연구가 진행되고 있으며 점차 강화되고 있는 수돗물 수질기준에 대처하기 위한

기존의 정수 공정에 대한 효과적인 대안으로 제안되고 있다. 이와 같은 막분리 공정은 기존 정수처리 공정과의 결합이 용이하고 간단한 전처리 공정에 의한 단일 공정으로서의 적용이 가능하며 물소비량의 증대에 따라 시설용량의 확충이 용이한 캡슐지형 구조를 지니고 있다. RO와 NF의 경우 가격이 비싸고 또한 높은 압력에서의 운전이 요구됨에 따라 다소 경제적인 측면에서 문제가 따르므로 현재는 낮은 압력으로 운전이 가능한 UF와 MF에 대한 연구가 광범위

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cwjung@uria.or.kr

하게 이루어지고 있다[1]. 하지만 UF 공정을 주처리 공정으로 사용하고자 할 경우 UF의 공극크기와 MWCO(molecular weight cut off) 특성에 의하여 전처리 공정 없이 UF 단독 공정으로는 효과적인 유기물 제거를 기대할 수가 없다. 따라서 UF 공정에 앞서 전처리 공정을 적용하여야 효과적인 유기물 제거를 기대할 수 있으며 현재 UF 공정의 전처리 공정으로서 응집 공정을 적용하여 많은 연구가 실시되고 있다[2-4]. 하지만 응집 공정을 적용함에 있어 교반조건과 응집제 투입량, 응집제 종류 등 응집조건에 따라 발생하는 투과 flux 변화특성, 막의 재질특성에 따른 막오염 현상과 금속염 응집제가 막오염에 미치는 영향에 대해서는 현재 명확하게 이루어지지 않고 있는 실정에 있다. 또한 응집 공정중 급속교반 공정에서 응집제 조건과 교반조건에 따라 다양한 알루미늄 가수분해종이 형성되며[5] 이들 가수분해종을 형성하는 금속염이 막오염에 많은 영향을 미친다고 보고하였다[6]. 따라서 본 연구에서는 낮은 압력에서 경제적으로 운전이 가능한 한외여과(UF)막을 이용하여 효과적인 유기물 제거와 투과 flux 향상을 위하여 응집조건에 따른 전처리 응집 공정의 적용가능성을 평가하여 최적의 전처리 응집조건을 도출하고자 하였으며 전처리 응집 공정에서 사용되는 금속염 응집제가 막오염 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 원수특성

본 실험에 사용된 원수의 수질 특성을 Table 1에 나타내었다. 사용된 원수는 유기물 농도가 비교적 높은 낙동강 원수를 이용하였으며 시수 채취 후 1.2 μm filter를 이용하여 입자상물질을 제거한 후 실험을 실시하였다. 수질 특성 분석결과 높은 TOC 값에 비하여 낮은 UV_{254} 값을 나타내고 있다.

2-2. 막분리 장치

본 연구에 사용된 UF 막은 Millipore사의 평판 disc 형태의 막으로 지름은 76 mm, 막면적은 0.00454 m^2 이며 상층부의 두께는 0.1~1.5 μm 이며 지지층의 두께는 50~250 μm 이다. Molecular weight cutoff(MWCO)는 100,000(100 K), 30,000(30 K) dalton이며 친수성(셀룰로오스 아세테이트)과 소수성 재질(폴리술폰)의 막을 각각 사용하여 실험을 실시하였으며 압력 적용은 질소가스를 이용하여 일정하게 UF cell에 투입하였다. 본 실험에 사용된 장치를 Fig. 1에 간략하게 도식하였다.

2-3. 응집전처리 공정

응집의 교반조건은 교반속도(rpm)에 따른 평균속도경사(G) 값을

Table 1. Characteristics of raw water

Item	Unit	Nakdong river water
Temp.	$^{\circ}\text{C}$	13~22
pH	-	7.4~7.8
Turbidity	NTU	1.3~1.7
UV_{254}	cm^{-1}	0.047~0.055
TOC	mg/L	3.75~4.67
SUVA	$\text{m}^{-1}/\text{mg/L}$	1.21~1.25
Alkalinity	mg/L as CaCO_3	45~50
Conductivity	$\mu\text{mho}/\text{cm}$	194

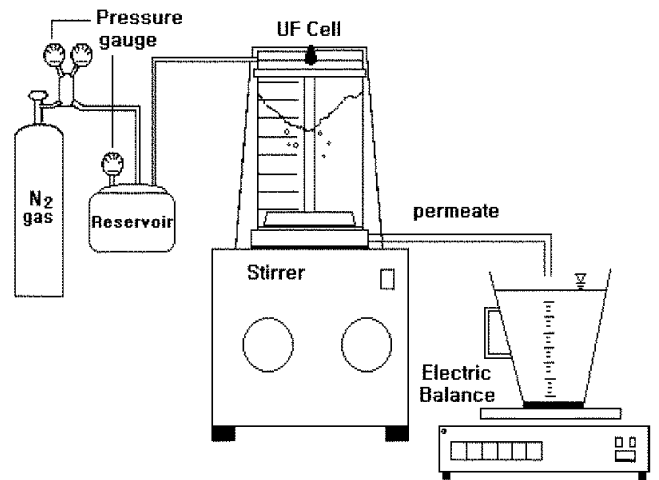


Fig. 1. Schematics of membrane filtration assembly.

Table 2. Experimental conditions for four different types of processes

Process	Conditions
UF alone	Only UF process.
Rapid mixing+UF	Applying UF process after rapid mixing (1 min)
Slow mixing+UF	Applying UF process after rapid (1 min) and slow mixing (30 min)

이용하여 예비실험을 통하여 결정하였다. 예비실험 결과 도출된 최적 G 값은 급속 및 완속의 교반조건에서 각각 250 rpm($G=550 \text{ sec}^{-1}$ at 20°C)과 30 rpm($G=22 \text{ sec}^{-1}$ at 20°C)이었다. UF 공정과의 결합을 위한 전처리 공정으로서 응집 공정은 급속교반만 실시한 시료를 UF에 적용하였거나(rapid mixing+UF) 급속-완속교반을 거친 후의 시료를 침전과정없이 UF에 적용하였다(slow mixing+UF). 자세한 운전조건은 Table 2에 나타내었다.

2-4. Al(III) 가수분해종 특성실험(feron method)

Al(III) 가수분해종을 분석하는 다양한 방법중 착화합체와 반응속도에 기초한 방법으로는 8-quinolinol chloroform 추출방법, 페론(feron; 8-hydroxy-7-iodoquinoline-5-sulfonic acid) 방법, aluminon 방법 등이 있으며 기기분석방법으로는 Al NMR과 FT-IR 분석방법 등이 있다. 이 중에서 페론 방법은 간단하고 정확하여 많은 연구자들에 의하여 사용되고 있으며 페론 분석법에 의하여 분류된 Al(III) 가수분해종은 Al NMR과 FT-IR 분석방법에 의하여 최근 재검증된 방법으로서 신뢰성이 입증된 바 있다[7-9]. 따라서 본 연구에서는 Al(III) 가수분해종의 분포특성을 파악하기 위하여 페론 분석법을 이용하였다. 페론과 Al(III) 가수분해종과의 상호반응은 (1) 모노머성 Al(III) 가수분해종은 페론과 빠르게 반응하여 흡광도가 즉시 일정하게 되며 (2) 폴리머성 Al(III)은 페론과 일정시간동안 일정속도로 반응하여 평형에 이르면 흡광도가 일정하게 되며 (3) 침전물 형태의 Al(III) 가수분해종은 페론과 반응하지 않는다는 사실을 기초로 하였다. 가수분해종 특성실험에 사용된 페론시약 제조는 다음과 같다. 페론 혼합시약[(feron= $2.85 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ + 1-10, o-phenanthroline = $2.52 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 500 mL를 초산나트륨(4.3 mol/L) 200 mL와 염산히드록실아민시약($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 100g + 농염산 40 mL)/L) 200 mL가 혼합된 시약에 순수를 가하여 1 L로 하였다. 이 때 페론 시약의 농도는 $1.45 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 이며, 조제한 발색시약의 안정을 위해 조제

Table 3. Chemical characteristics of Alum and PACl

	Conc.(mol/L)	Al _a	Al _b	Al _c
Alum	0.25	92%	3%	5%
PACl (r=2.2)	0.1	15%	83.2%	1.8%

Al_a: monmeric Al, Al_b: polymeric Al, Al_c: precipitate Al

후 5~7일 동안 숙성하여 사용하였다. 가수분해중 분석을 위한 특성 실험 절차는 시료를 주입하기 전에 발색시약 10 mL를 순수에 첨가하고 적정량의 시료를 첨가하여 흔들어 준 이후에 1 cm 석영 cell을 사용하여 370 nm에서 흡광도를 측정하였다. Al(III) 가수분해중 분석을 위한 Al(III) 표준용액은 모노머성 Al(III) 성분만을 포함하게 만들어 시료의 적정 농도범위에 맞게 희석하여 사용하였다. 이때 Al과 페론사이의 반응관계는 아래와 같이 나타낼 수 있다[10].

$$Al_t = Al_a + Al_{b,0} (1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

여기서, Al_a = 모노머성 Al 농도

Al_{b,0} = 0 시간에 용액내에 존재하는 폴리머성 Al 농도

Al_t = t 시간에 페론과 반응한 Al 농도

k = Al_b 중의 1차 반응속도 상수

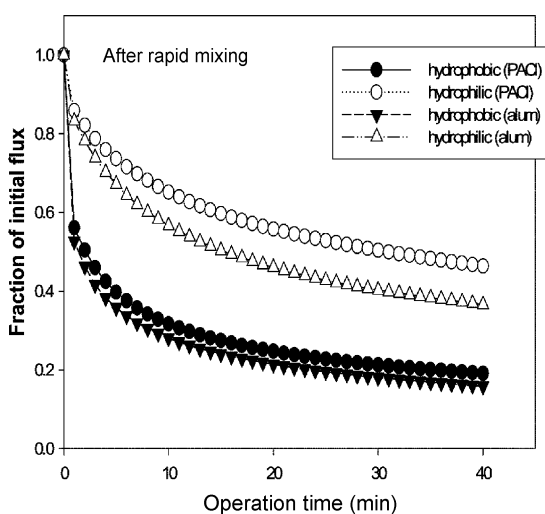
Table 3은 본 연구에 사용된 Al(III) 계 응집제의 페론 분석방법에 의한 가수분해 중합량 특성에 대하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

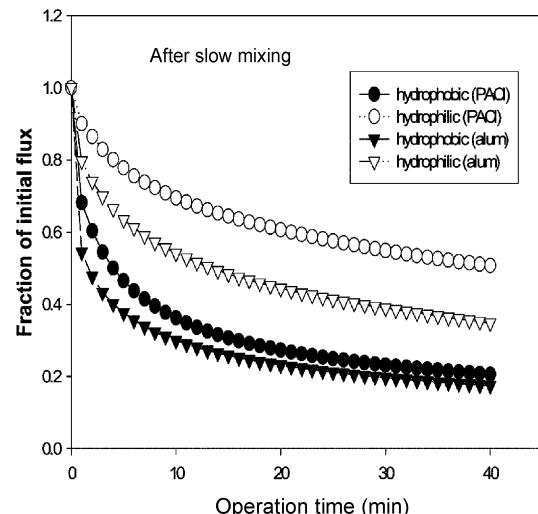
Fig. 2는 막의 재질과 응집제 종류에 따라 투과 flux의 변화를 나타내었다. 사용된 응집제는 실험실에서 제조한 폴리머성 알루미늄 함량이 80% 이상 함유된 PACl(r(OH/Al)=2.2) 응집제와 기존 정수장에 일반적으로 사용되고 있는 alum 응집제를 이용하였다. Fig. 2(a)는 전처리 응집 공정을 적용시 급속교반 후 UF 공정을 적용하였다. 막의 재질에 상관없이 PACl의 경우 투과 flux가 높게 나타나고 있다. 친수성 재질의 막의 경우 2가지 응집제 모두 초기 flux 감소는 동일하게 나타나고 있으나 운전이 진행되는 동안 alum은 flux 감소

율이 크게 나타나고 있으며 PACl의 경우 flux 감소율이 낮게 나타나고 있다. 이는 PACl(r=2.2)의 경우 폴리머성 Al(III) 함량이 80% 이상으로 함유되어 있으므로 폴리머성 Al(III) 종이 유기물질과 빠르게 반응하여 용존성 유기물질과 폴리머성 Al(III) 종이 착화합물을 형성하여 용존성 유기물질을 입자상 물질로 전환시켜 보다 큰 floc을 많이 형성시키기 때문이다. 따라서 형성된 플럭에 의하여 막 표면에서 다공성 케이크층을 형성하여 투과 flux 감소가 낮게 나타나고 있다. Rebhun과 Lurie(1993)의 연구결과에 따르면 폴리머성 상태의 Al(III)은 수중의 유기물과 가장 빠르게 반응하여 침전물 상태의 유기물과 Al(III) 종의 합성물질을 만들게 되며 이러한 물질은 또한 Al(OH)_{3(s)} 표면에 흡착하여 침전 가능한 플럭으로 형성된다고 하였다[11]. Fig. 2(b)는 급속-완속교반후 UF 공정에 적용하여 시간에 따른 투과 flux의 변화를 나타내었다. Fig. 2(a)의 결과와 동일하게 막의 재질에 상관없이 PACl 응집제를 사용한 경우 투과 flux 감소가 낮게 나타나고 있으며 Fig. 2(a)의 급속교반+UF 공정에 비하여 응집제별 초기 투과 flux가 차이가 나고 있으며 alum에 비하여 PACl의 경우 더 큰 투과 flux를 보이고 있다. 이는 교반이 진행됨에 따라 생성된 floc이 커지게 되므로 막의 표면에서 다공성이 큰 cake 층이 형성되어 투과 flux의 향상을 일으키며 PACl의 경우 alum에 비하여 보다 많은 착화합물을 형성하고 보다 큰 플럭을 많이 형성시키기 때문이다.

Fig. 3은 Fig. 2와 동일한 실험조건에서 막의 크기가 MWCO 30 kDa인 막을 사용하여 투과 flux 변화를 나타내었다. 전반적으로 MWCO 100 kDa의 경우와 유사하게 친수성 재질의 막이 소수성 재질의 막에 비하여 투과 flux 감소가 낮게 나타나고 있다. Alum의 경우 약 30분의 운전이 실시된 후의 투과 flux 변화결과 친수성 재질의 막은 급속교반+UF 경우 35%, 급속-완속교반+UF 경우 21%의 flux 감소를 보이고 있었으며 소수성 재질의 막은 급속교반+UF와 급속-완속교반+UF의 경우 모두 75%의 높은 flux 감소를 나타내었는데 친수성 재질의 막의 경우 교반조건에 많은 영향을 받았다. 이는 교반이 진행됨에 따라 floc의 크기가 크게 형성되어 막의 표면에서 다공성이 큰 케이크층이 형성되므로 급속-완속교반후 투과 flux가 크게 유지되고 있음을 알 수 있었다. 또한 PACl의 경우 30분의



(a) Rapid mixing+UF



(b) Rapid mixing-Slow mixing+UF

Fig. 2. Changes in flux of UF membrane with Nakdong river water after rapid mixing condition (MWCO: 100 kDa, Dose: 0.05 mM as Al).

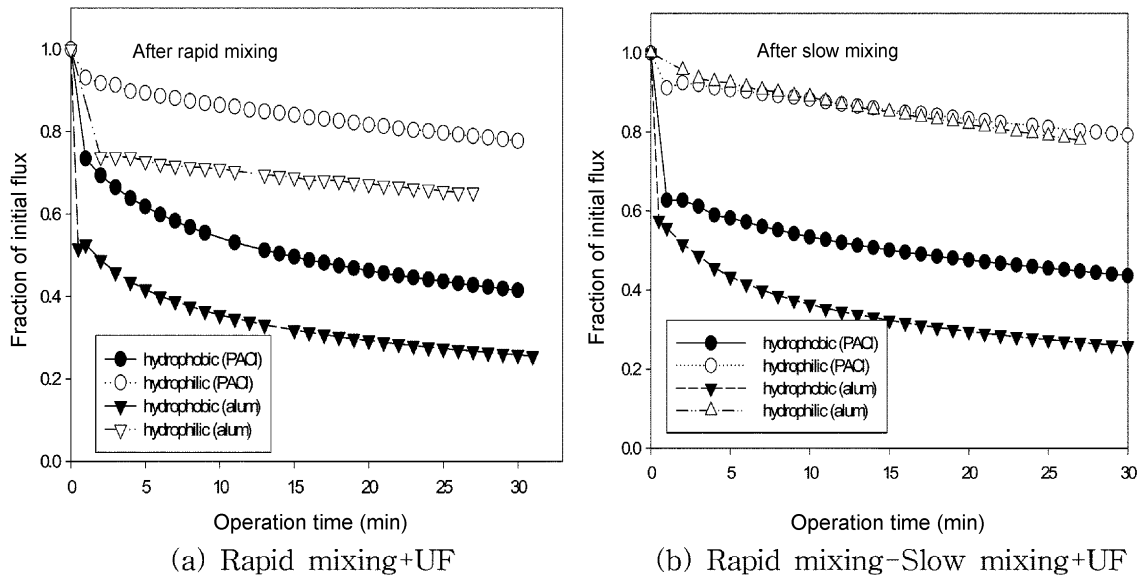


Fig. 3. Changes in flux of UF membrane with Nakdong river water after rapid mixing condition (MWCO: 30 kDa, Dose: 0.05 mM as Al).

운전이 실시된 후의 flux 변화는 친수성 재질의 막은 급속교반+UF 경우와 급속-완속교반+UF 경우 각각 23%, 21%의 감소를 보였으며 소수성 재질의 막은 급속교반+UF 경우와 급속-완속교반+UF 경우 약 60%로 PACI의 경우 교반조건에 따른 flux 변화는 거의 나타나지 않았다. 이는 PACI 응집제의 특성상 응집효율이 뛰어나 급속교반중에서도 효과적인 floc이 형성되었다고 판단된다. Kang *et al.*(2001)의 연구에서 응집제별 제타포텐셜 측정결과 PACI의 경우 alum에 비하여 더 큰 제타포텐셜 값을 보이며 PACI가 입자의 전하중화에 더 효과적으로 작용하여 floc 형성이 용이하다고 보고하였다[12]. 급속-완속교반 후 친수성 재질의 막은 응집제 종류에 상관없이 유사한 flux 변화를 보이고 있는데 이는 완속교반 후 형성된 floc의 크기 분포가 유사하므로 공극의 크기가 작은 MWCO 30kDa의 막에서는 투과 flux가 유사하게 나타난다. 또한 Fig. 2와 Fig. 3에서 막의 크기에 대한 투과 flux 변화결과 막의 공극 크기가 작은 MWCO 30 kDa에서 초기 투과 flux 감소가 크게 일어나고 있다. 이는 공극 크기가 작아짐에 따라 막의 표면에서 다공성이 큰 케이크층이 형성되기 보다는 공극을 막아 버리는 공극막힘 현상이 더 크게 작용하기 때문이라 판단된다.

이상의 응집 공정을 전처리 공정으로 적용한 경우 응집조건에 따라 막의 투과 flux가 향상됨을 살펴보았다. 그러나 UF 막의 경우 일반적으로 NF와 RO 막과 달리 용존성 염의 제거가 효과적으로 이루어지지 않으나 금속염이 용해도 보다 과포화 상태로 존재하게 되면 금속염 침전물(ex, $Al(OH)_3(s)$)을 형성하여 UF 막을 이용한 공정에서 막오염 유발물질로서 작용하게 된다. 따라서 전처리 공정으로 응집 공정을 적용할 경우 사용되는 응집제 자체가 막오염 유발 물질로서 작용할 수가 있다. 이에따라 금속염 응집제의 막오염 잠재성을 알아보기 위하여 유기물이 존재하지 않는 순수에 응집제를 주입하여 금속염 응집제의 거동을 파악하고자 하였다. 투과 flux 감소에 미치는 응집제의 영향을 살펴보기 위하여 유기물이 존재하지 않는 순수에 응집제를 주입하여 투과 flux를 산정하였다. 순수 제조는 응집제 주입에 따른 응집조건 영향을 고려하여 $NaHCO_3$ 를 이용하여 이온강도를 0.1 N으로 조정하였으며 알칼리도는 45 mg/L(as $CaCO_3$)로 고정하였으며 초기 pH는 7.8이었다.

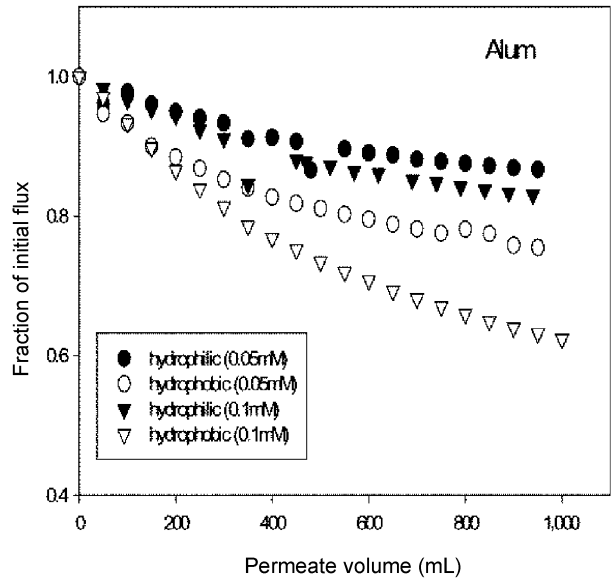


Fig. 4 Flux fraction over permeate volume of the UF membrane as a function of alum dosage (MWCO: 30kDa, w/o organic).

Fig. 4는 막의 재질과 응집제 주입량에 따른 투과 flux의 변화를 살펴보았다. MWCO 30 kDa의 친수성과 소수성 재질의 막을 사용하였으며 사용된 응집제는 alum이었으며 응집제 주입량은 0.05 mM과 0.1 mM에서 실시하였으며 각 응집제 주입량에 따른 응집 pH는 6.6와 6.1 이었다. 시간에 따른 투과 flux 변화를 살펴보면 모든 조건에서 투과 flux 감소가 나타나고 있으며 응집제 주입량에 따른 투과 flux 변화를 살펴보면 응집제 주입량이 증가할수록 투과 flux 감소가 크게 나타나고 있다. 이는 응집제를 주입함에 따라 침전물 형태의 Al(III) 종이 형성되어 투과 flux 감소를 유발하며 응집제 주입량이 증가할수록 용존성 Al(III)보다는 침전물 Al(III) 형태가 더 많이 존재하기 때문이다. Dempsey(1989)의 연구결과에 의하면 pH 6~8 사이의 범위에서 Al(III)의 형태는 침전물 형태의 Al(III)이 우

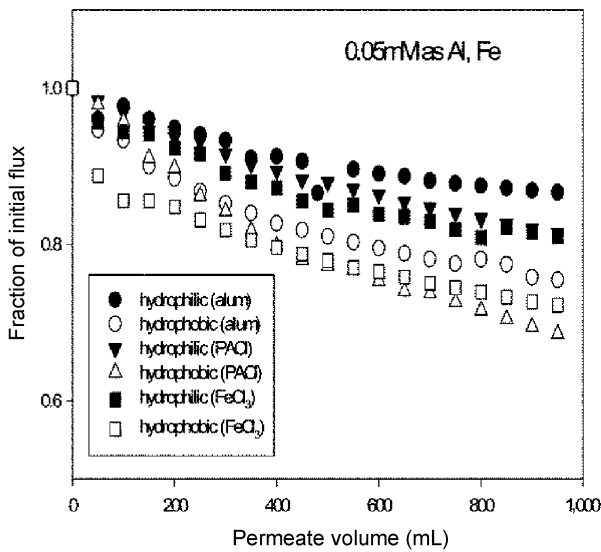


Fig. 5 Flux fraction over permeate volume of the UF membrane as a function of coagulant type (MWCO: 30 kDa, w/o organic).

세하게 존재한다고 보고하였다[13]. Lo and Waite(1998)의 FeCl₃를 이용한 연구에서 pH 3~7의 범위에서 철 수산화물의 생성을 보였으며 생성된 ferric hydroxide의 크기는 10 nm로 측정되었다[14]. 따라서 형성된 침전물 형태의 Al(III)과 잔류하는 용존성 Al(III)이 막의 표면과 공극에서 흡착에 의하여 투과 flux의 감소를 유발하며 응집제 주입량이 증가 할수록 침전물 형태의 Al(III)이 우세하게 존재하므로 더 큰 flux 감소를 보인다고 여겨진다. 또한 막의 재질에 따른 flux 변화를 살펴보면 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 더 큰 flux 감소를 보이고 있다. 이는 앞선 유기물 흡착특성과 유사하게 소수성 재질의 막의 경우 금속염의 흡착이 크게 작용하여 투과 flux 감소가 크게 나타난다고 여겨진다.

Fig. 5는 Fig. 4와 동일한 실험조건에서 응집제 종류에 따른 투과 flux의 변화를 살펴보았다. 사용된 응집제는 Al(III) 계 응집제인 alum, PACl과 Fe(III) 계 응집제인 FeCl₃를 사용하였으며 주입량은 0.05 mM (as Al)로 주입하였다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 alum 응집제의 경우 PACl과 FeCl₃ 응집제에 비하여 투과 flux 감소율이 낮게 나타나고 있다. 이는 alum 응집제의 경우 PACl 응집제에 비하여 가수분해 과정에서 생성되는 침전물 형태의 금속염의 양이 작게 형성되기 때문이라 판단된다. 또한 alum 응집제의 경우 FeCl₃ 응집제에 비하여 용해도 범위가 좁기 때문에 FeCl₃ 응집제에 비하여 침전물형태의 금속염 형성이 상대적으로 작게 형성되기 때문이다. 이러한 현상을 해석하기 위하여 급속교반중에 발생하는 Al(III) 가수분해 종의 분포를 조사하였다. 이에따라 Ferron 분석법에 의하여 급속교반중에 형성된 Al(III) 가수분해종의 분포를 Table 3에 나타내었다. Alum의 경우 용존성 Al(III)의 함량이 약 90% 이상 나타나고 있었으며 침전물 Al(III)의 함량은 10% 미만으로 나타나고 있었다. 하지만, PACl의 경우 용존성 Al(III)의 함량이 약 40%, 침전물 Al(III)의 함량이 약 60%로 나타나고 있다. 따라서 alum에 비하여 PACl의 경우 상대적으로 침전물 Al(III) 종으로의 변화가 빨리 일어나 침전물 Al(III) 종이 더 많이 분포하고 있음을 알 수 있다. Letterman(1991)의 연구에서 Al(III) 농도가 충분할 때 간단한 구조의 모노머종은 폴리머종 형성과정을 거쳐 최종 가수분해산물인 Al(OH)_{3(s)} 성분으로 전이된

Table 4. Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species after rapid mixing (Coagulant dose: 0.05 mM as Al)

	Dissolved Al		Precipitate
	Monomeric Al (%)	Polymeric Al (%)	Al (%)
Alum (w/o organic)	30.6	64.6	4.8
*PACl (w/o organic)	27.8	12.4	59.8
Alum (with organic)	29.0	65.5	5.5
PACl (with organic)	27.7	62.6	9.7

*r(OH/Al) = 2.2

다고 보고하였다[15]. 따라서 본 연구에서 사용되어진 PACl의 경우 폴리머성 Al(III)의 함량이 80% 이상 존재하므로 PACl 응집제를 주입할 경우 수중에 존재하는 OH⁻와 HCO₃⁻ 등의 염기에 의하여 폴리머종의 일부가 침전물 Al(III)성분으로 전환되어진다고 판단된다. Kang et al.(2001)의 연구에서 응집제 제조공정에서 염기도를 2.2 이상으로 증가시킬 경우 급격한 침전물 Al(III) 성분이 증가함을 보여 주었다[12]. 따라서 PACl 응집제의 경우 alum에 비하여 침전물 Al(III) 종의 분포가 많이 형성됨에 따라 Al(III) 수산화물에 의한 막오염에 의하여 투과 flux 감소가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.

하지만 응집제별 투과 flux 실험결과 PACl의 경우 투과 flux 감소가 낮게 나타나고 있었다. 따라서 동일한 실험조건에서 유기물이 존재할 경우 급속교반중에 형성된 Al(III) 가수분해종의 분포를 Table 4에 나타내었다. 유기물이 존재하지 않는 순수에서 발생하는 Al(III) 가수분해 결과와 다소 상이한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 유기물이 존재할 경우 alum과 PACl의 경우 용존성 Al(III)의 함량이 90% 이상 차지하고 있으며 침전물 Al(III)의 경우 10% 미만으로 나타나고 있다. 이는 유기물이 존재할 경우 유기물과 용존성 Al(III)이 반응에 의하여 침전물 Al(III) 형성을 억제시켜 주기 때문이라 판단된다. 따라서 원수에 응집공정을 적용하여 투과 flux를 산정한 실험결과에서 PACl의 경우 Al(III) 수산화물에 의한 막오염 영향은 나타나지 않으며 응집에 의한 floc 크기의 증가로 인한 다공성 cake 층형성에 의한 투과 flux 감소가 낮게 나타나고 있다고 판단된다.

4. 결 론

(1) 응집제 종류에 따른 투과 flux 실험결과 응집 공정을 전처리 공정으로 적용할 경우 막의 재질에 상관없이 응집효율이 우수한 PACl의 경우 투과 flux가 높게 나타나고 있으며 급속교반+UF 공정에 비하여 급속-완속교반+UF 공정의 경우 투과 flux 감소율이 낮게 나타났다.

(2) 막의 재질에 따른 투과 flux 실험결과 셀룰로오스계 친수성재질의 막의 경우 폴리술폰계 소수성재질의 막에 비하여 투과 flux 감소율이 낮게 나타났다.

(3) 금속염 응집제가 막오염에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 시간에 따른 투과 flux 실험결과 금속염 응집제에 의한 막오염이 발생하였으며 응집제 주입량이 증가할수록 침전물 형태의 금속염 가수분해종의 발생이 증가하여 투과 flux 감소가 크게 나타나고 있다.

(4) 금속염 응집제가 막오염에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 응집제 종류별 시간에 따른 투과 flux 실험결과 alum 응집제의 경우 PACl과 FeCl₃ 응집제에 비하여 투과 flux 감소율이 낮게 나타나고 있다.

참고문헌

1. Fan, L., Harris, J. L., Roddick, F. A. and Brooker, N. C., "Influence of the Characteristics of Natural Organic Matter on the Fouling of Microfiltration Membranes," *Wat. Res.* **35**(18), 4455-4463(2001).
2. Laine, J. M., Clark, M. M. and Mallevialle, J., "Ultrafiltration of Lake Water: Effect of Pretreatment on the Partitioning of Organics," THMPF, and flux, *J. AWWA*, **90**, 82-87(1990).
3. Turcaud, L. V., Wiesner, M. R. and Bottero, J. Y., "Fouling in Tangential flow Ultrafiltration: The effect of Colloid Size and Coagulation Pretreatment," *J. Membrane Sci.*, **52**(2), 173-190(1990).
4. Fu, L. F. and Dempsey, B. A., Effects of Charge and Coagulant Dose on NOM Removal and Membrane Fouling Mechanisms," *Proc. AWWA Membrane Technology Conference*, New Orleans, 1043-1058(1997).
5. Song, Y. K., Jung, C. W., Hwangbo, B. H. and Shon, I. S., "Characteristic of Al(III) Hydrolysis Specie Distribution on Coagulation Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(5), 547-554(2001).
6. Nyström, M., Kaipia, L. and Luque, S., "Fouling and Retention of Nanofiltration Membranes," *J. Membrane Sci.*, **98**(3), 249-262(1995a).
7. Wang, S. L., Wang, M. K. and Tzou, Y. M., "Effect of Temperature on Formation and Transformation of Hydrolytic Aluminum in Aqueous Solution," *Colloids and Surfaces, A*, **231**(1), 143-157(2003).
8. Parker, D. R. and Bertsch, P. M., "Formation of the Al Tridecameric Polycation Under Diverse Synthesis Condition," *Environ. Sci. & Tech.*, **26**(5), 914-921(1992).
9. Akitt, J. W., Greenwood, N. N., Khandelwal, B. L. and Lester, G. D., "²⁷Al Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Hydrolysis and Polymerisation of the Hexa-aquo Aluminum(III) Cation," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 604-610(1972).
10. Smith, R. M. and Robert, F., in: Gould (Ed.), Relation Among Equilibrium and Nonequilibrium Aqueous Species of Aluminum Hydroxy Complexes in Nonequilibrium Systems: Natural Water Chemistry, ACS Advances in Chemistry Series, 106, American Chemical Society, Washington, DC, 250-279, (1971).
11. Rebhun, M. and Lulie, M., "Control of Organic Matter by Coagulation and floc Separation," *Wat. Sci. Tech.*, **27**(11), 1-20(1993).
12. Kang, L. S., Han, S. W. and Jung, C. W., "Synthesis and Characterization of Polymeric Inorganic Coagulants for Water Treatment," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(6), 965-970(2001).
13. Dempsey, B. A., Reaction Between Fulvic Acids and Aluminum, In *Aquatic Humic Substances*; Influence on the Fate and Treatment of Pollutant, ACS. (1989).
14. Lo, B. and Waite, T. D., Structure of Ferric Oxyhydroxide Aggregates-a Light Scattering Study, Chemeca '98 Conference, Port Douglas, September, CD Rom(1998).
15. Letterman, R. D., Filtration Strategies to Meet the Surface Water Treatment Rule, Denver, CO; *American Water Works Association*, (1991).