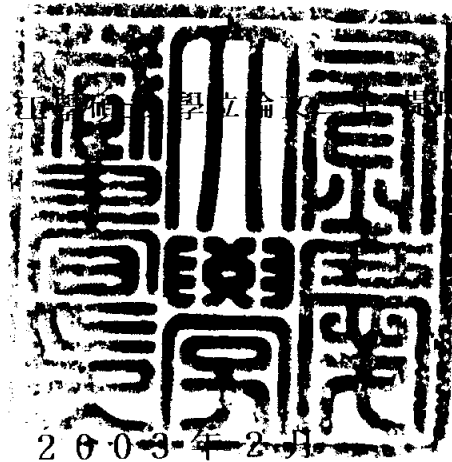


工學碩士 學位論文

막의 재질과 운전조건이 응집-한외여과(UF)
막분리 공정에 미치는 영향

指導教授 姜 壬 錫

이 論文을 釜慶大學校 大學院 環境工學科 李在正 氏에 提出함



釜慶大學校 大學院

環境工學科

李 在 正

工學碩士 學位論文

막의 재질과 운전조건이 응집-한외여과(UF)
막분리 공정에 미치는 영향

2003 年 2 月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

李 在 正

李 在 正의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002 年 12 月 14 日

主 審 工學博士 李 柄 憲



委 員 工學博士 李 錫 謨



委 員 工學博士 姜 壬 錫



< 제 목 차 례 >

제 1 장 서론	1
제 2 장 문헌연구	3
2.1 상수원수중 천연유기물질 (Natural Organic Matter, NOM)	3
2.1.1 천연유기물질의 분류	4
2.1.2 천연유기물질의 특성	6
2.2 응집공정	10
2.2.1 알루미늄 가수분해	10
2.2.2 천연유기물질의 응집 mechanism	14
2.3 한외여과 (UF)막 공정의 특성	16
2.3.1 한외여과 (UF)막 공정의 운전	17
2.3.2 막공정 모듈의 형태	19
2.3.3 압력구동형 막 공정에서의 flux 이론	22
2.3.4 콜로이드성 물질과 입자성 물질의 이동 메카니즘	25
2.3.5 막여과 메카니즘	26
2.3.6 막의 재질특성	29
제 3 장 재료 및 방법	31
3.1 상수원수의 수질특성 분석	31
3.1.1 유기물의 성상별 분류	32
3.2 응집전처리공정	34
3.3 한외여과 (UF)막 공정	36
3.3.1 막힘형 (Dead-end flow) 한외여과 장치	36
3.3.2 십자형 (Cross-flow) 한외여과 장치	36
3.3.2.1 적용압력 (Operating Pressure)	37
3.3.2.2 막면유속 (Cross flow velocity)	37
3.4 수질분석방법	39
제 4 장. 결과 및 고찰	41

4.1 상수원수내 유기물의 물리화학적 특성	41
4.1.1 계절별 원수의 유기물 특성분석	41
4.1.2 원수의 유기물 성분분석	41
4.2 막의 재질과 응집조건의 영향	44
4.3 막오염 메커니즘의 분석	49
4.4 Al(III)과 Fe(III)계 응집제 종류별 flux 변화	56
4.5 복류수의 flux변화와 유기물 제거효율	58
 제 5 장 결 론	 64

<List of Figures>

Fig. 2.1. Structure of humic acid	9
Fig. 2.2. Structure of fulvic acid	9
Fig. 2.3 Deprotonation of the aquo aluminum ion. Initial step in aluminum hydrolysis	11
Fig. 2.4 Solubility diagram for $\text{Al}(\text{OH})_3$, Monomeric and polymeric Al species in equilibrium with $\text{Al}(\text{OH})_3$	12
Fig. 2.5 Aluminum hydrolysis products	13
Fig. 2.6 Excluded species by Ultrafiltration	17
Fig. 2.7 Individual fiber filter flow pattern of dead-end flow and cross-flow filtration	18
Fig. 2.8 Schematic representation of the four principal membrane modules	21
Fig. 2.9 Molecular structures of main organic membrane materials	30
Fig. 3.1 Analytical procedure for natural organic matter fractionation	33
Fig. 3.2 Schematic diagram of Jar and paddle	35
Fig. 3.3 Schematics of batch type UF membrane filtration assembly	38
Fig. 3.4 Schematics of Cross flow type UF membrane filtration assembly	38
Fig. 4.1.1 Seasonal characteristics of organic fraction for Nakdong river water	42
Fig. 4.1.2 Distribution of organic fraction and SUVA in each raw water	43
Fig. 4.2.1 Changes in flux of UF membrane after coagulation pretreatment (MWCO: 100kDa, Alum dose: 0.05mM Al)	46
Fig. 4.2.2 Changes in flux of UF membrane after coagulation pretreatment condition (MWCO: 100kDa, Alum dose: 0.1mM as Al)	46
Fig. 4.2.3 Changes in flux of UF membrane on mixing conditions during coagulation process (MWCO: 100kDa, Alum dose: 0.05mM as Al)	48
Fig. 4.2.4 Change in particle size distribution under different coagulation conditions	48
Fig. 4.3.1 Standard blocking model as a function of coagulation conditions (Hydrophilic membrane)	51
Fig. 4.3.2 Standard blocking model as a function of coagulation conditions (Hydrophobic membrane)	51

Fig. 4.3.3 Intermediate blocking model as a function of coagulation conditions (Hydrophilic membrane)	52
Fig. 4.3.4 Intermediate blocking model as a function of coagulation conditions (Hydrophobic membrane)	52
Fig. 4.3.5 Cake filtration model as a function of coagulation conditions (Hydrophilic membrane)	53
Fig. 4.3.6 Cake filtration model as a function of coagulation conditions (Hydrophobic membrane)	53
Fig. 4.4.1 Comparison of UF membrane flux after coagulation pretreatment condition for each coagulant (MWCO: 30K, Dose: 0.05mM)	57
Fig. 4.5.1 Changes in flux of UF membrane with subsurface water after coagulation pretreatment condition (MWCO: 100kDa, Dose: 15mg/L)	60
Fig. 4.5.2 Changes in flux of UF membrane with subsurface water after coagulation pretreatment condition (MWCO: 30kDa, Dose: 15mg/L)	60
Fig. 4.5.3 Changes in flux of UF membrane in subsurface water after coagulation pretreatment condition (Dose: 0.05mM)	61
Fig. 4.5.4 Changes in resistance of UF membrane in subsurface water after coagulation pretreatment condition	61
Fig. 4.5.5 Effect of the coagulation preatment condition on the removal of DOC, UV254(MWCO: 30K, Dose: 0.05mM)	62

<List of Tables>

Table 2.1 Humic substances classification based on solubility	4
Table 2.2 Natural organic matter fractions and chemical groups	5
Table 2.3. Characterization of humic and fulvic acids	8
Table 2.4 Equilibrium constants of aluminum hydrolysis	11
Table 2.5 Formation time of aluminum hydrolysis species	14
Table 2.6 Comparison of alum coagulation dilute caly suspensions and humic substances	15
Table 3.1 Characteristics of raw water	31
Table 3.2 Experimental conditions for four different types of processes	35
Table 3.3 Analytical method and instruments	40
Table 4.1 Estimation of kinetic costant for each filtration models	54
Table 4.2 Estimation of kinetic costant for each filtration models	55
Table 4.2 Change of coliform and turbidity after each process	63

Influences of membrane properties and operation conditions on a coagulation-UF membrane process

Jae-Jung Lee

*Department of Environmental Engineering, Graduate school,
Pukyong National University*

Abstract

The objectives of this research are to (1) observe changes in particle size distribution due to formation of microflocs during coagulation process (2) identify the membrane fouling potential on cross flow system (3) investigate the mechanism of membrane fouling (4) evaluate the performance of a combined coagulation-UF process for NOM removal.

The experimental results for the characterization of NOM in Nakdong river water showed that hydrophilic, fulvic acid, and humic acid fraction were 44%, 35% and 21% of the total DOC, respectively. However, the NOM in subsurface water contained 28% of hydrophilic, 72% of hydrophobic, respectively.

The rate of flux decline for the hydrophobic membrane was significantly greater than for the hydrophilic membrane, regardless of pretreatment conditions. The pretreatment of the raw water significantly reduced the fouling of the UF membrane. Also, the rate of flux decline for the hydrophobic membrane was considerably greater than for the hydrophilic membrane. Applying coagulation process before membrane filtration showed not only reducing membrane fouling, but also improving the removal of dissolved organic materials that might otherwise not be removed by the membrane. That is, during the mixing period, substantial changes in particle size distribution occurred under rapid and slow mixing condition due to the simultaneous formation of microflocs and NOM precipitates. Therefore, combined pretreatment using coagulation (both rapid mixing and slow mixing) not only improved dissolved organics removal efficiency but also flux recovery efficiency.

제 1 장 서 론

현재 상수원수내의 각종 유기성 오염물질은 기존의 정수공정에서 효과적으로 제거되지 못하고 있는 실정에 있다. 이에 따라 효율적으로 제거되지 않은 유기물질은 염소소독 과정을 거치면서 트리할로메탄 (THMs)과 각종 할로젠 화합물과 같은 발암성 물질을 형성하며, 또한 수도관이나 물탱크에 잔류하여 세균번식의 원인이 되는 등 수도물의 안정성에 커다란 위협적인 요인이 되고 있다 (Schnoor, J. L., 1979; Laine J. M., 1989).

이에 따라 막분리 공정(membrane process)은 유기성 오염물질의 효율적인 제거와 점차 강화되는 수도물 수질기준에 대처하기 위하여 현재 기존 정수공정의 대안으로 최근 구미각국에서 많은 연구가 진행중이다. 이와 같은 막분리 공정은 수처리 공정에서 기존 상수처리공정과 결함이 용이하고 간단한 전처리 공정에 의한 단일공정으로서의 적용이 가능하며 물소비량의 증대에 따라 시설용량의 확충이 용이한 팩키지형 구조를 지니고 있다. 그리고 막분리 공정을 정수공정중에 도입함에 따라 운전 및 유지관리가 용이하고 적은 소요부지로 건설비 및 약품비의 절감을 기대 할 수 있으며 상(相)의 변화가 없으므로 에너지소비가 적게드는 등 유지관리비의 절감을 들 수 있다 (Taylor, et al, 1989; Dykes and Conlon, 1989; Conlon et al, 1990). 또한 소독 공정에 있어서 소독 부산물에 의한 인체 위해성을 배제하기 위한 대체공정으로의 사용이 가능하고 (Eisenberg and Middlebrooks, 1986) 기존 정수방법으로 제거가 불가능하였던 저분자량의 유기오염물까지 제거가 가능함에 따라 양질의 처리수를 얻을 수 있다는 장점이 있다 (Wiliam and McClellan, 1989; Taylor, et al, 1989). 하지만 막분리 공정은 유입수의 유기물 및 콜로이드 물질의 농도, 온도, pH 등의 수질특성에 따라 운전이 제한되고 농축수에 대한 최종처리가 필요하며 초기시설 투자비가 많이 드는 단점이 있다. 그리고 운전시 막의 fouling에 의한 flux의 감소, 세척 방법, 세척주기, 그리고 막의 교체시 교체비용 등의 관리상의 어려움이 다소 따른다(Wiliam and McClellan, 1989; Taylor, et al, 1989).

막분리 공정을 정수처리법에 적용할 경우 막의 종류 및 모듈의 선정이 중요시 되며 운전방법에 따라 분리막에서의 효율과 경제성에 커다란 차이가 나타날 수 있다. 따라서 원수특성에 적합한 막의 선택과 운전은 막분리 공정에서 중요한 요소라 할 수 있다. 따라서 상수원수에 함유된 유기물의 물리·화학적 특성을 파악하여 수질특성에 적합한 막의 재질과 종류를 선택하여 최상의 막분리 공정을 도입하여야 할 것이다. 또한 막분리 공정으로만 효과적인 유기물제거에 있어 운전상의 어려움에 따라 막분리

공정에 앞서 전처리 공정으로 응집공정을 도입하여 효율적인 운전을 유도하고 막오염 영향을 조사하여 각 인자들의 물리 화학적 상호관계를 이해하여 경제적이고 효율적인 운전조건이 제시될 필요성이 있다. 그리고 현재 전국 정수장에서 1일 생산량이 1만톤 이하의 소규모 정수장이 약 70%정도를 차지하고 있는데 이런 소규모 정수장의 운전이 제대로 이루어지지 않아 양질의 수돗물생산에 많은 문제점이 있는 실정이다. 그러므로 소규모 정수장에서는 다소 운전이 어려운 응집·침전·여과·소독의 재래식 정수공정 보다는 간단한 조작으로 운전이 용이한 막분리 공정을 기존정수장의 일부공정(즉, 응집-침전-여과)과 대체할 수 있는 방법의 모색이 필요하다. 이에 따라 각 상수원수의 유기물의 성상 분류를 통하여 적합한 전처리공정을 가미한 막분리 공정을 제시할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 낮은 압력에서 운전이 가능한 한외여과막을 이용하여 막의 재질에 따른 막오염 메커니즘을 규명하고자 하였으며 막오염 메커니즘의 규명을 통하여 원수성상에 적합하며 막오염을 최소화 할 수 있는 운전조건을 도출하고자 하였다. 또한 투과 flux에 미치는 각 운전인자간의 상관관계를 파악하여 전처리 응집공정과 운전인자간의 관계를 규명하여 효과적인 한외여과 공정을 개발하고자 하였다.

제 2 장 문헌연구

2.1 상수원수중 천연유기물질 (Natural Organic Matter, NOM)

천연유기물질은 주로 humic substance로서 이는 모든 토양과 수 환경내 존재하며 식물이나 동물 사체의 분해로부터 유래하는 매우 복잡한 구조를 가진 유기 화합물이다 (MacCarthy and Suffet, 1989). 또한 Humic Substances는 자연수에서 DOC의 50%를 차지하고 있으며 분자량 분포 범위는 500~10,000 dalton의 범위를 지니고 있다. Humic substance의 안정도는 산성작용기의 전하밀도에 의하여 좌우되며 수중에서 크게 안정화 되어 존재하므로 수처리공정에서 제거하기가 어려우며 수처리공정에서 염소와의 반응을 통하여 DBPs 형성을 유발하게 된다 (Krasner *et al.*, 1989).

Humic substance는 수체에서 pH 변화에 따른 용해도 특성에 따라 fulvic acid, humic acid와 humin으로 나뉜다. Fulvic acid는 모든 pH 조건에서 물에 용해성이고, humic acid는 산성영역 (<pH 2)이나 에틸 알콜에 불용성이다. Humin은 어떤 pH 조건에서도 물에 용해하지 않는다. Fulvic acid의 분자량은 전형적으로 500에서 2,000 dalton의 범위이고 humic acid는 2,000 dalton 이상의 큰 분자량을 가진다 (Thurman *et al.*, 1982). 일반적으로 humic substances의 80%는 fulvic acid로 분류되며 20%는 humic acid로 구성되어 있다. 하지만 이러한 유기물의 분포는 사용하는 원수의 수질 특성에 따라 다양하게 나타나고 있다.

Humic substance의 구성 성분은 그 특성에 따라 수처리분야에서 다양한 정보를 제공한다. 따라서 다양한 분석적 방법과 화학적 기술을 통해 humic substance의 특성 화학기 위하여 연구되고 있다. 이러한 humic substance 구조적 특성은 방향족 성분을 지니고 있으며 carboxylic acid, phenolic-OH, carbonyl, hydroxyl group을 지니고 있다 (Thurman, 1985). 또한 humic acid는 방향족 성분의 함유율이 높으며 phenol기가 더 많이 함유되어 있으며 fulvic acid는 carboxyl기를 더 많이 함유하고 있다. 따라서 humic acid의 경우 fulvic acid에 비하여 소수성 성향이 더 강하기 때문에 수중에서 용해성이 낮게 나타나므로 일반적인 지표수의 특성을 살펴보면 fulvic acid 성분이 humic acid 성분에 비하여 더 많이 존재하게된다.

2.1.1 천연유기물질의 분류

Humic substance는 다양한 pH 조건하에서 물에 대한 용해도에 기초해서 각각 다른 성분으로 나누어져 왔다. 수생 humic substance의 분류는 토양 humic substance의 분류로부터 유래되어 왔으며 Table 2.1는 용해도에 따른 humic substance의 분류를 나타내고 있다. 최근의 수용성 humic substance의 분류는 모든 pH 조건에서 용해성인 fulvic acid와 pH 2이하에서 불용성인 humic acid 그리고 불용성인 humin으로 나뉜다. Fulvic acid는 자연수 중에서 용질로써 존재하고, 그 분자들간의 상호작용은 수화학에 의해 제어된다 (Leenheer *et al.*, 1989). 물의 색도는 fulvic acid에 의해 유발되고 (Wilson, 1959), fulvic acid는 humic substance중 가장 수용성 성분이므로 대부분의 자연수 중에서 humic acid 보다 더 높은 농도로 존재한다. Fulvic acid는 대부분의 자연수 중에서 용존된 humic substance의 90%를 차지하고 나머지 10%는 humic acid를 구성한다 (Malcolm, 1985).

Table 2.1 Humic substances classification based on solubility (Swift, 1985)

Current designation	Solubility Characteristics
Humic acid	Soluble in alkali, precipitated by acid
Brown humic acid	Not coagulated from alkali solution in the presence of electrolyte
Gray humic acid	Coagulated in the presence of electrolyte
Fulvic acid	Soluble in alkali, not precipitated by acid
Hymatomelanic acid	Soluble in alkali, precipitated by acid, soluble in alcohol
Humin	Insoluble in alkali

수중의 유기물은 소수성을 띠는 humic substance (humic acid, fulvic acid)와 친수성을 띠는 nonhumic substance (아미노산, 단백질, 생분해 가능한 화학종)로 나눌 수 있다 (Douglas *et al.*, 1993; Edward *et al.*, 1995). 즉, 수중의 NOM은 humic substance와 nonhumic substance로 나눌 수 있는데, humic substance는 소수성이 더욱 강하여 흡착 또는 응집에 의해 제거가 잘 되는 반면 nonhumic substance는 친수성이 강하다. 이와 같이 유기물은 물에 대한 친화력에 따라 분류할 수 있고, 분자량 특성에 따라서도 나눌 수 있는데 이는 과당, 단백질류, 지질, 페놀 화합물과 같은 고분자 유기화합물과 아미노산, 설탕과 같은 저분자 유기화합물로 나눌 수 있으며, 또한 지방족 및 방향족 카르복실산, 알데히드 등의 산화부산물로도 분류 가능하다. 수중 유기물의 분류는 이온교환수지인 XAD-8과 XAD-4 수지를 이용하여 소수성과 친수성 물질을 분류할 수 있다. pH 2의 조건에서 소수성물질은 XAD-8 수지에 흡착이 일어나며 흡착된 유기물은 NaOH에 의하여 탈착되어진다. 탈착된 소수성 유기물중 humic acid와 fulvic acid의 분류는 다시 pH 2이하로 산성화 시켜 humic acid는 침전물로 형성시키며 fulvic acid는 용존성으로 존재하게 하여 분류한다 (Leenheer, 1981). 친수성물질은 XAD-8수지를 이용하여 소수성물질을 분류한 후 XAD-4 수지를 이용하여 pH 2에서 흡착에 의하여 분류한다 (Leenheer, 1996). Table 2.2는 NOM의 세분화된 분류와 각 성분에 해당하는 화학물질들을 나타내고 있다.

Table 2.2 Natural organic matter fractions and chemical groups (Leenheer *et al.*, 1982; Leenheer and Noyes, 1984; Reckhow *et al.*, 1992)

Fraction		Chemical Groups
Hydrophobic	Acids	humic · fulvic acids, aromatic acids, phenols ...
	Bases	proteins, aromatic amines ...
	Neutrals	hydrocarbons, aldehydes, ethers ...
Hydrophilic	Acids	sugars, sulfonics, hydroxyl acids ...
	Bases	amino acids, purines, pyrimidines ...
	Neutrals	polysaccharides, aldehydes, ketones ...

2.1.2 천연유기물질의 특성

Humic substance의 구조는 거의 밝혀지지 않았으나, carbonyl, phenolic, alcoholic, hydroxyl, carboxyl, methoxyl 작용기를 가진 방향족 화합물로 알려져 있다 (Edward *et al.*, 1995). 수중 humic substance의 주된 작용기는 carboxyl acid, phenolic, hydroxyl, carbonyl group으로 구성되고 있으며 (Thurman, 1985), 몇몇 연구자들은 sulphonic기의 존재도 설명하였다. Humic substances중 humic acid와 fulvic acid 분자는 복잡한 착화합물 구조를 가지고 있는 다분자 화합물이다. 이것의 분자구조는 방향족 고리 구조인 단일체가 여러 개 모인 고분자 형태이고, 대개 phenolic과 carboxyl 작용기를 지니고 있어 다음과 같이 pH에 따라서 protonation이나 deprotonation이 될 수도 있다.



따라서 대개 자연수 pH 조건에서는 위의 식 (2-1)과 (2-2)의 반응에 따라 deprotonation됨으로서 음이온성 형태를 띄고 있는 다가음이온(polyanions)으로 존재한다.

Humic과 fulvic acid의 산성 작용기 구조의 측정은 수처리 공정 적용의 방향을 제시할 수 있다. 예를 들어, 높은 전하밀도 ($10\text{--}15\mu\text{eq/mgC}$ at pH 8.0)를 가진 fulvic acid는 낮은 전하밀도 ($5\text{--}10\mu\text{eq/mgC}$ at pH 8.0)를 가진 humic acid 보다 전하중화에 의한 화학적 응집이 더 어렵다. 특히 hydrophilic acid의 경우 pH 8 에서 $45\mu\text{eq/mgC}$ 의 높은 음전하를 띄고 있어 응집에 의한 제거가 가장 어려운 물질이다. 지금까지의 연구대상은 거의 humic substance에 집중되어 있지만 수중에 존재하는 DOC는 humic과 nonhumic substance로 이루어져 있으며 humic substance 부분이 더 소수성이고 흡착이나 응집에 의한 제거가 더 용이하다. Nonhumic substance 부분 (ex, hydrophilic acids, proteins, amino acids, carbohydrates)은 더 친수성이고, 지금까지 상수처리나 원수의 수질에 대한 연구에서 크게 문제시되지 않았다 (Douglas *et al.*, 1993). 그러나, 최근 nonhumic 부분도 humic 부분 보다 적은 양 이더라도 상당한 DBP_s를 형성할 수 있다고 보고되고 있다. 그리고 nonhumic 부분은 생분해성이 강하여 BDOC (Biodegradable dissolved organic carbon)의 부분에 큰 비중을 차지한다고

보고되고 있다. 따라서 nonhumic 물질은 급수시설의 박테리아 재성장 측면에서 연구의 대상이 되고 있다. 그러므로 humic 부분뿐만 아니라 nonhumic 부분의 분류 또한 중요한 의미를 가진다 (Leenheer, 1985).

상수원수 중의 NOM의 발생은 유기물질의 합성과 작용기 분포에 크게 영향을 미친다. 담수 원수 내의 유기물 발생 중의 하나는 조류와 시안화 박테리아의 생체내에서 용출되는 양이며, 주로 지방족으로 lignin을 거의 함유하지 않고 방향족 화합물의 구성 성분은 작다. 반대로 토양으로부터 용출된 유기물질은 농경지에서 유래된 것이며 이들은 lignin 함량이 크다. 이 때의 lignin은 방향족 화합물의 조성을 많이 함유하고 있다. 따라서, 토양에서 용출된 NOM은 수중의 NOM 보다 방향족 화합물을 많이 함유하고 있다 (Edward *et al.*, 1995).

Table 2.3은 humic acid와 fulvic acid의 특성을 나타내었다. Table 2.3에 나타난 작용기의 특성에 따른 humic substance의 원소 성분에 관한 자료는 많은 연구자들에게 이런 화합물들의 구조를 더 잘 이해하는데 도움을 주었다.

MacCarthy와 Suffet (1989)는 humic substance의 산소 성분이 관능기의 양에 비례한다고 밝혔다. 산소 성분의 함량이 더 높은 humic substance는 친수성의 특성을 가지며 금속과의 결합능력이 커지게 된다. Humic과 fulvic acid의 질소 성분의 함량은 상대적으로 낮다. Humic acid는 단위 분자당 두 개나 세 개의 질소 원자를 함유하고, fulvic acid는 단위 분자당 질소 성분이 없거나 한 개의 질소를 함유한다 (Malcolm, 1985). 원소 분석과 평균 분자량 실험으로 fulvic acid의 평균적인 분자식이 $C_{50}H_{55}O_{35}N$ (mol wt = 1,230)이라는 것을 제안된바 있으며 (Abbt-Braun *et al.*, 1989), 미국의 Suwannee River의 fulvic acid의 분자식이 $C_{74}H_{72}O_{46}N_{0.7}$ (mol wt $\cong$ 1,700)이라는 것이 제안된바 있다 (Thurman and Malcolm, 1983). Hydrophilic acid는 fulvic acid에 비해 sugar와 amino sugar가 차지하는 비중이 높으며 fulvic acid는 humic acid 보다 높은 전하밀도를 가지고 있으며 분자량이 작으며 carboxyl기의 함량이 높아 응집제와 반응하여 불안정화 되기가 어렵다. Humic acid는 fulvic acid 보다 분자의 크기가 크며 방향성이 높다. Humic acid의 구성 원자는 C, H, O, N, S, P이고, 탄소 함량이 50% 이상이며, fulvic acid는 산소를 많이 함유하고 있다. O, N, S 형태의 기는 금속염 (철염, 알루미늄염 등)과 함께 수처리시 ligand로 작용한다. 이러한 fulvic acid와 humic acid의 기본구조를 Fig. 2.1과 Fig. 2.2에 나타내었다.

Table 2.3. Characterization of humic and fulvic acids (Ronald, 1981)

Composition		Humic acid	Fulvic acid
Elemental analysis (%)	C	55.94	54.56
	H	4.13	4.97
	O	36.52	38.20
	N	1.27	0.87
	S	0.93	0.74
	P	0.25	0.62
	ash	1.13	0.86
Carbon distribution CPMAS ¹³ C NMR (%)	0~55 ppm (C-C)	23	36
	55~65 ppm (C-C)	8	8
	65~95 ppm (C'-C)	12	16
	95~110 ppm (anomeric)	4	3
	110~145 ppm (C=C)	21	12
	145~160 ppm (f-O)	9	5
	160~195 ppm (COOH)	16	16
	195~225 ppm (C=O)	7	4
Carbon (%)	Aliphatic carbon (0 - 110)	47	63
	Aromatic carbon (110 - 160)	30	17
Functional groups	COOH (titration)	4.7	6.4
	COOH (¹³ C NMR)	6.8	6.8
	Carboxyl (¹³ C NMR)	3.0	1.7
	Methoxyl (¹³ C NMR)	3.4	3.4
	Alcoholic OH (¹³ C NMR)	4.3	5.1
	Phenolic OH (titration)	1.9	1.6
	Phenolic OH (¹³ C NMR)	3.9	2.1
Molecular weight (radius of gyration)		2000~3000 (~10Å)	650~950 (~6Å)
Carbohydrate (%)		10 이하	5 이하
Total nitrogen (as amino acids) (%)		25 이하	20 이하

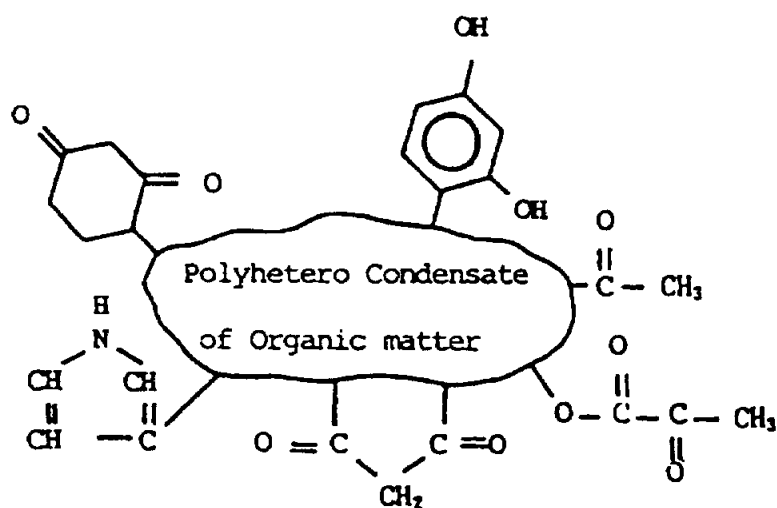


Fig. 2.1. Structure of humic acid.

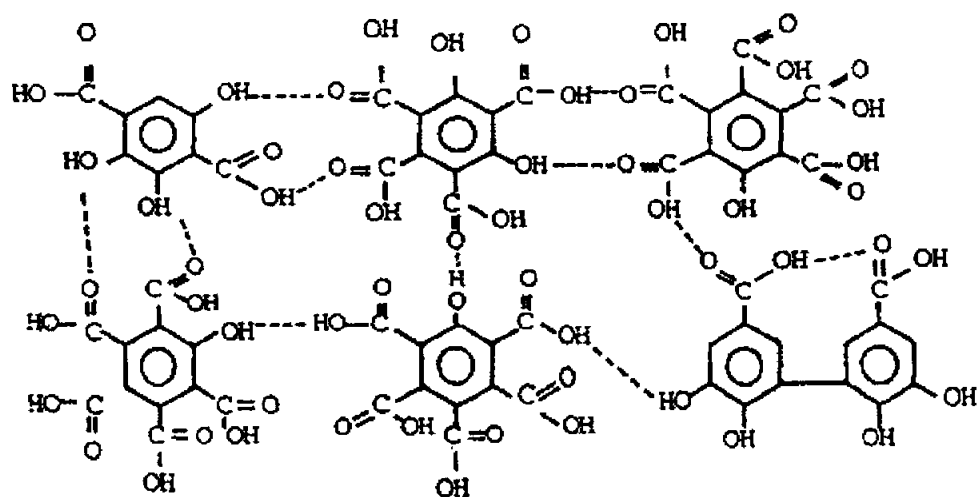


Fig. 2.2. Structure of fulvic acid.

2.2 응집공정

응집은 수중의 현탁고형물 입자에 대하여 응집제와의 접촉으로 불안정화시켜 입자의 표면전하를 중화하여 불안정화된 입자들을 서로 뭉치게 하는 공정으로서 흡착 또는 침전물 형성에 의해 용존성 유기물질의 제거가 효과적으로 이루어지도록 사용되고 있다. 이러한 응집공정은 응집의 효율을 증가시키기 위한 급속혼화 과정과 입자의 크기를 증가시키기 위한 완속혼화 공정이 있다. 이러한 급속혼화의 목적은 응집제를 처리수내에 단시간내에 골고루 확산시키기 위한 것으로 응집제를 사용함에 있어 효과적인 급속혼화는 더욱 중요시 여겨진다. 이는 응집제가 수중에 투입이 되면 가수분해가 1초 이내에 이루어져 가수분해 생성물이 형성되고 형성된 가수분해 생성물은 콜로이드 입자에 흡착되어 전기적인 불안정화를 일으키기 때문이다. 따라서 $Al(III)$ 에 의한 유기물질의 응집에 대한 메카니즘은 $Al(III)$ 의 가수분해와 폴리머의 형성, 그리고 최종 산물로 $Al(OH)_{3(s)}$ 침전물의 형성의 결과에 기인한다. 즉, 응집의 메카니즘과 이에 작용되는 반응은 $Al(III)$ 의 가수분해를 및 kinetics에 의해 주로 좌우된다. 그러므로 먼저 알루미늄계 응집제를 중심으로 하여 $Al(III)$ 의 가수분해와 $Al(III)$ 의 화학적 특성과 유기물 응집특성에 대하여 고찰하였다.

2.2.1 알루미늄 가수분해

Fig. 2.3과 같이 수용액에서 알루미늄은 여섯 개의 물분자로 둘러싸여 물분자의 산소와 강하게 결합된 상태로 존재한다. 그러나 이러한 물분자의 산소와 수소의 결합은 약해져서 수소분자가 용액상으로 해리될려는 경향을 갖는다. 이를 가수분해(hydrolysis)라하고 이때 생성된 물질을 가수분해산물(hydrolysis products)라 한다. 즉 가수분해는 산에서 물로 양자(H^+)가 전달되는 반응이라 정의할 수 있다. 이처럼 수용액에서 알루미늄은 가수분해하려는 강한 경향이 있으며, 가수분해의 산물로는 monomeric species, polymeric species, precipitate ($Al(OH)_{3(s)}$)가 있다. Monomeric species은 하나의 중심이온을 갖는 착화합물(ex, $AlOH^{2+}$)이며, 하나 이상의 중심이온을 가질 경우 polymeric species(ex, $Al_3(OH)_4^{5+}$)라 한다. Table 2.4는 각 알루미늄 가수분해 반응과 평형상수를 나타낸 것으로 Table 2.4의 상수들을 이용하여 알루미늄 수산화물의 용해도를 Fig. 2.4와 같이 나타내었다. Table 2.4에 나타낸 반응에서 급속 수산화 착화합물이 형성될 때 수소이온들이 유리됨을 알 수 있다. 따라서 용액의 pH에 따라 생성되는 가수분해종들과 그에 따른 알루미늄의 용해도 관계를 알 수 있다.

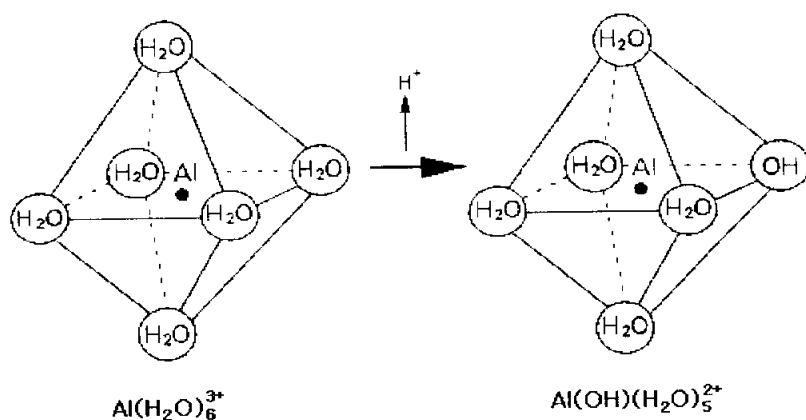


Fig. 2.3 Deprotonation of the aquo aluminum ion. Initial step in aluminum hydrolysis (Letterman, 1991).

Table 2.4 Equilibrium constants of aluminum hydrolysis

Reaction	log K (25°C)
(1) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	log $K_{11} = -4.97$
(2) $\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	log $K_{12} = -9.3$
(3) $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	log $K_{13} = -15.0$
(4) $\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	log $K_{14} = -23.0$
(5) $2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	log $K_{22} = -7.7$
(6) $3\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	log $K_{34} = -13.94$
(7) $13\text{Al}^{3+} + 28\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7-} + 32\text{H}^+$	log $K_{13, 32} = -98.73$
(8) $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{am})} = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	log $K_{\text{am}} = -31.5^*$
(9) $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	log $K_{\text{so}} = -33.5^*$

* From Dempsey (1984) ; others from Baes and Mesmer (1976).

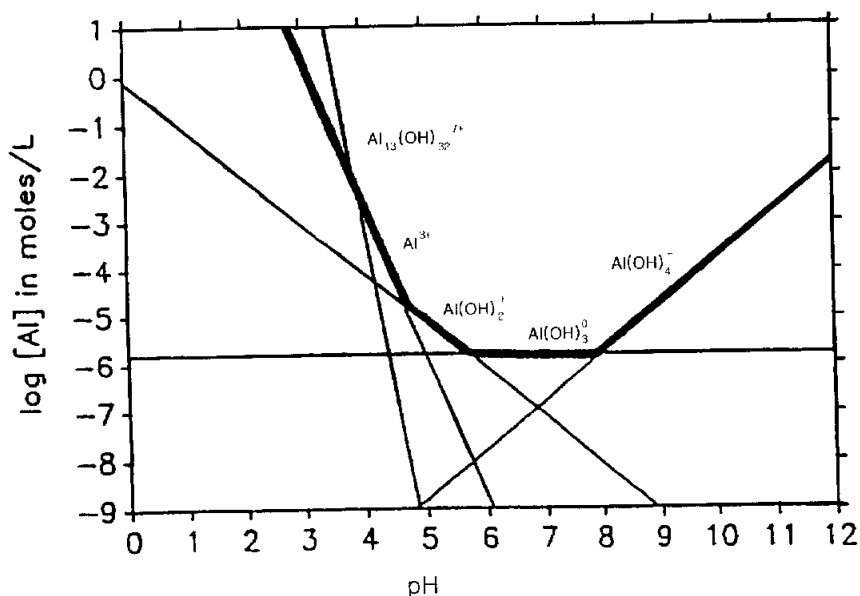


Fig. 2.4 Solubility diagram for $Al(OH)_3$, Monomeric and polymeric Al species in equilibrium with $Al(OH)_3$. (From Dempsey, 1989).

Fig. 2.4에 나타난 바와 같이 수용액 상에서의 알루미늄 화학종의 분포는 pH에 따라 다르게 나타난다. 알루미늄의 일반적인 특성은 pH 4.5 이하와 pH 8 이상에서는 monomer 종이 주종을 이루고 있다. 즉 pH 4.5 이하에서 $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$, $Al(OH)_2(H_2O)_4^+$ 가 주 종을 이루며 이는 Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ 로 표현되기도 하며 pH 8 이상의 경우 $Al(OH)_4^-$ 가 주된 종으로 존재한다 (Baes and Mesmer, 1976). 또한 pH 6.0 이하에서 용해도는 급격히 감소하여 $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$ 과 같은 양이온성 polymer 종이 우세하게 나타난다. 이와 같이 각 pH에서의 알루미늄 반응은 가수분해 반응역학에 의해서 좌우된다. 즉, polymer 상태의 Al 종은 실제 평형상태에서 생성된 종이 아니라 평형상태로 진행되는 과정에서 생성되는 화학종으로서 침전물상태의 $Al(OH)_3$ 상태로 전이하는 과정에서 생기는 중간 생성물질이다.

Fig. 2.5는 이러한 가수분해의 경로와 가수분해 생성물을 나타낸 것으로 수용액상에 $Al(III)$ 가 충분할 때 간단한 구조의 mononuclear 종은 polymer 형성과정을 거쳐 최종 가수분해산물인 $Al(OH)_3(s)$ 성분으로 전이된다. 이와같이 $Al(III)$ 의 가수분해 및 침전물 형성(precipitation)의 메커니즘에 관한 이해는 응집제의 특성과 응집효과의 분야에서 중요한 요인이다. 특히 $Al(III)$ 계 응집제의 특성에 있어서 가수분해 반응이 중

요성을 갖는 이유는 가수분해가 진행되는 동안 형성되는 각종 Al(III)의 가수분해 종이 각기 다른 응집특성을 나타내기 때문이다. 예로서 가수분해 종 중에서 폴리머 상태의 Al(III)은 높은 양전하를 띠고 있고 흡착성이 높아 대부분 음전하를 띠고 있는 수종의 입자상 물질의 전하 변이에 가장 효율적인 가수분해 종으로 알려져 있다 (Pouillot and Suty, 1992).

Fig. 2.5에 보여진 가수분해 경로를 통하여 polymeric Al(III)나 $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ precipitate가 형성되는 반응 속도 또한 응집에 있어 중요한 고려사항이다. 왜냐하면 응집제 주입직후 가수분해 속도에 따라서 응집에 작용하는 Al(III)종의 분포가 다르기 때문이다. Table 2.5는 각 알루미늄 가수분해종의 형성시간을 나타낸 것으로 가수분해는 불과 수초내에 진행되며 $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ precipitate가 형성되는 시간이 polymeric Al(III)종이 형성되는 시간보다 상당히 느리다는 것을 알 수 있다.

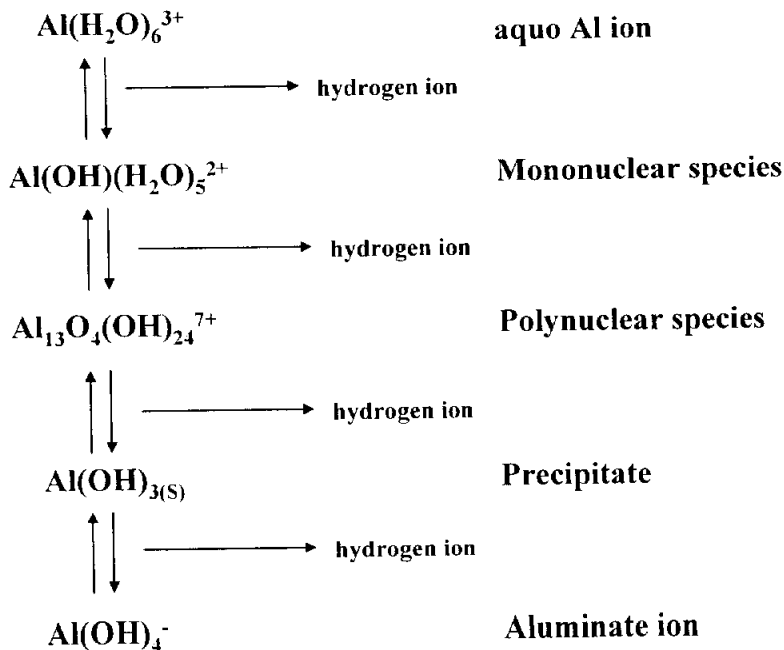


Fig. 2.5 Aluminum hydrolysis products (Letterman, 1991).

Table 2.5 Formation time of aluminum hydrolysis species (Amirtharajah, 1987)

Hydrolysis species	Time scale (sec)
Al(III) monomers	< 0.1
Al(III) polymers	0.1 to 1
Aluminum hydroxide precipitates	1 to 7

2.2.2 천연유기물질의 응집 메카니즘

일반적으로 응집공정 및 메카니즘은 수중에 존재하는 콜로이드상 물질을 제거하는데 중점을 두어 연구되어 왔다. 그러나 천연유기물질의 90%이상을 차지하는 부분은 용존상(DOC)으로서 입자상인 콜로이드의 응집과는 상당한 차이가 있다. 이에따라 입자상 물질과 천연유기물질의 응집의 차이점은 천연유기물질의 응집은 상(相)의 변화 과정을 거쳐 입자상 물질로 전환된 후 flocc형성이 진행된다. 이러한 상태변화 즉, 천연유기물질의 응집은 수용액과 응집제의 화학적특성에 의하여 크게 좌우된다.

이러한 용존성 유기물질은 대부분의 자연수의 pH 조건에 있어서 음이온성을 띠고 있으며 식 (2-1)과 (2-2)에 나타난바와 같이 음이온의 전하는 주로 carboxyl과 phenolic와 같은 작용기를 가지고 있고 pH에 따라 이러한 작용기의 전하가 이동된다. 따라서 수중에서 pH가 증가함에 따라 작용기의 재용해로 인하여 더욱 안정한 상태로 있으며 음으로의 전하가 증가하는 것으로 나타난다. 이와 관련하여 Narkis와 Rebhun (1977)은 유기물질중 분자량이 작은 fulvic acid의 경우가 비교적 분자량이 큰 humic acid 보다 강한 음의 전하를 띠는 것으로 보고하였다.

유기물질의 표면전하는 용액의 pH에 따라 변하게 되는데 pH가 증가함에 따라 2.1.2절의 식 (2-1)과 (2-2)의 반응은 오른쪽으로 진행되며 음전하의 세기가 점점 증가하게 된다. 유기물질이 이온화되는 경향이 클수록 극성을 띠고 있는 물분자와의 친화력이 더욱 증가하고 이에 따라 더 수중에 안정한 성질을 띠게 된다. 또한 유기물질 중 휴믹 물질은 그 표면에 띠고 있는 극성을 가진 기능기, 즉 carboxyl, phenolic, hydroxyl, keton의 특성에 따라 수용액상에서 휴믹 물질의 특성이 결정된다. 휴믹 물질에 있는 이러한 기능기들은 유기물 표면에 극성과 전하특성을 띠게 만들며 이에 따라 휴믹 물질의 용해도를 증가시킨다. 유기물질의 용해도가 증가할수록 친수성은 증가하고 이에 따라 수중에 더욱 안정한 상태로 존재하게 된다.

이러한 유기물의 제거에 대한 mechanism은 정수처리의 운전조건을 결정함에 있어

중요하다. 실제 정수처리에 있어서 유기물의 제거에 관한 운전조건에서는 여러 가지의 제거 mechanism이 작용하며 어떤 경우의 유기물 제거에 있어서는 유기물 제거 mechanism이 서로 중복되기도 한다.

Table 2.6 Comparison of alum coagulation of dilute clay suspensions and humic substances

Dilute clay suspension

- 최적응집 pH 6.5-7.5
- 최소 잔류 탁도는 pH의 의존성이 적다.
- 소량의 clay 농도의 증가는 응집제 주입량의 감소를 유발
- 응집제 주입량과 최적응집 pH는 humic substances가 존재함에 따라 변한다.

Humic substances

- 최적 응집 pH 5-6
 - 최소잔류 TOC는 pH의 의존성이 크다
 - TOC의 증가는 소요응집제 주입량의 증가를 유발
 - 응집제 주입량과 최적응집 pH는 clay의 존재유·무에 상관이 없다.
-

2.3 한외여과 (UF)막 공정의 특성

일반적으로 MF (Microfiltration) 막의 특성은 많이 연구 되어졌으며 막의 표면구조와 공극특성은 매우 다양하다 (Belfort *et al.*, 1994; Ito and Sirkar, 1992). 대부분의 막은 자연수에서 음전하를 띄는 콜로이드 성분을 제어하기 위해서 음전하를 지니고 있으며 막의 공극의 크기가 감소됨에 따라 저항이 증가하므로 표면층 두께의 감소가 필요하였다. 이러한 문제의 해결은 막의 지지층에 비하여 얇은 표면층을 지닌 비대칭구조의 막을 생산함으로써 해결할 수 있었다 (Noble and Stern, 1995). 이에 따라 막의 구조적 특성을 살펴보면 MF의 경우 대칭구조를 가지고 있으나 UF (Ultrafiltration)의 경우 비대칭구조를 가지고 있다.

UF는 압력구동형 분리공정으로서 용액 속에 포함되어있는 구성물질이 특정 막에 의하여 제거되어진다. 이러한 물질들은 용존성 고분자물질, 에멀전상태의 액상, 콜로이드 물질을 포함한다. UF는 극히 미세의 공극 ($0.001\sim0.1\mu\text{m}$)을 가진 막을 이용한 여과공정으로 간주되어질 수 있으며 이러한 UF막의 구성은 얇은 표면층 ($0.1\sim1\mu\text{m}$)에 다공성 구조의 하부지지층이 지지하고 있다. 분자들의 제거는 표면층에서 이루어지며 미세 다공성 지지층은 유체흐름에 수리학적 저항을 상대적으로 작게하는 역할을 한다. UF막은 비대칭구조로서 일반적인 여과재와 차이가 있으며 이러한 막은 1cm^2 당 수백만개의 기공을 가지고 있다. 이러한 비대칭구조의 UF에서는 용질이 표면층을 통과하면 막을 투과한다고 할 수 있으며 이는 공극의 부피를 일정하게 유지하여 flux를 높게 유지할 수 있다 (Blatt *et al.*, 1970).

막의 크기는 분리층 공극 안쪽의 크기를 조정함으로써 다양한 MWCO (Molecular Weight Cutoff)을 지닌 UF막을 얻을 수가 있다. MWCO의 분류는 용존되어있는 분자의 분자량이 특정 MWCO이상의 막에서 배제되는 것으로 특징지을 수가 있다. 공극의 강도에 따라서 용존성유기물이 배제되고 용매와 저분자 유기물질은 통과한다. UF는 정수공정 중에서 탁도의 제거나 미생물의 제거를 주된 목적으로 한다. 또한 MWCO $10,000\sim100,000$ dalton 정도의 유기물에 대한 제거를 주목적으로 하므로 이온이나 미량유기물의 제거는 불가능하고 Fig. 2.6에 나타난 바와 같이 고분자물질이나 바이러스, 박테리아 등 모든 종류의 미생물, 무기입자 등의 제거가 가능하다. UF막은 체거름 메카니즘 (sieving)에 의하여 $10^{-1}\sim10^{-2}\mu\text{m}$ 의 크기의 물질을 제거하는데 이용되고 있다. 또한 탁도제거를 위해서 UF공정은 탁도를 0.1NTU이하로 제거하는데 사용되는 것으로 보고되고 있다 (Laine *et al.*, 1989; Jacangelo *et al.*, 1989, 1991).

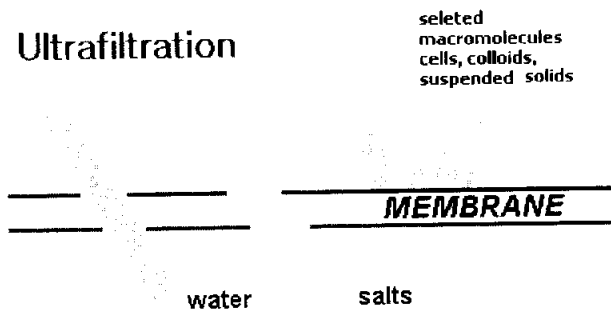
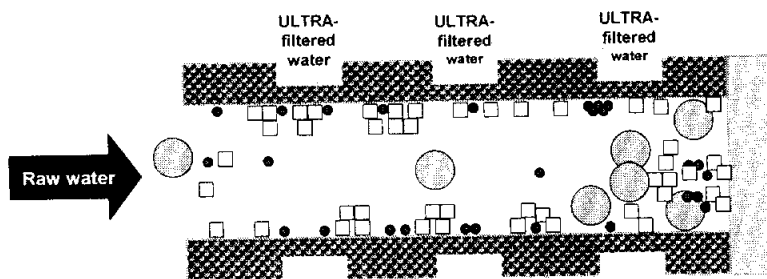


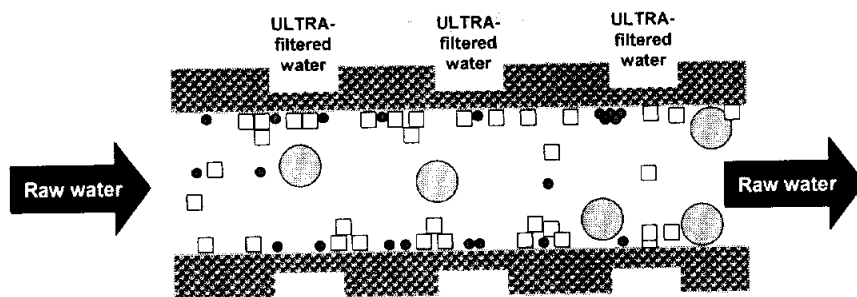
Fig. 2.6 Excluded species by Ultrafiltration.

2.3.1 한외여과 (UF)막 공정의 운전

UF공정의 운전은 크게 막힘형 (dead-end flow)과 십자형 (cross-flow)의 2가지 형태로 나뉘어 질 수 있다. Fig. 2.7에 막힘형과 십자형 형태를 각각 나타내었다. 막힘형 형태는 유체의 흐름이 막의 표면에 수직으로 흐르며 막의 표면에서 모든 입자들이 제거되어 축적이 일어나게 된다. 이렇게 제거되어 축적된 입자들은 시간이 지남에 따라 케이크 층을 형성하게 되며 다른 입자들은 형성된 케이크층에서 제거되기도 한다. 그러나 막분리공정에서는 막 자체에서 충분히 용질을 제거할 수 있다. 이에 따라 막에서 제거된 용질들에 의하여 여과저항을 증가시키고 막에 적용된 압력이 일정하게 유지될 경우 투과 flux 감소를 유발하게 되며, 투과 flux가 일정하게 유지될 경우 적용압력이 증가하게 된다. 그 결과로서 막힘형 형태로 운전할 경우 막에서 형성된 입자들을 제거하기 위해서 주기적으로 운전을 중지시켜야 하는 단점이 있다 (Vigneswaran *et al.*, 1991). 이러한 문제를 극복하기 위해서 십자형 형태가 고안되었다. 십자형 흐름 형태는 막힘형 형태와 달리 유체의 흐름은 막의 표면에 수평으로 흐르면서 유체의 일부 분은 막을 통과하게 된다. 또한 막의 표면에서 유체가 흐를 때 일정한 속도를 유지하므로 막에 의하여 제거된 물질들은 막의 표면에서 휩쓸려 나가게 되므로 상대적으로 얇은 케이크층이 형성되게 된다. 따라서 막의 표면에서 막힘형 흐름과 같이 제거된 물질의 축적이 크게 일어나지 않으며 보다 높은 flux를 유지할 수 있다. 이러한 십자형 형태는 막에 의하여 제거된 물질이 적용된 막의 전체에서 골고루 분포되어질 때 최대의 효과를 유지할 수 있다 (Noble and Stern, 1995).



<Dead-end filtration>



<Cross-flow filtration>

Fig. 2.7 Individual fiber filter flow pattern of dead-end flow and cross-flow filtration.

2.3.2 막공정 모듈의 형태

분리막 모듈은 단위 부피당 큰 막면적을 유지하여 설치공간을 최소화 할 수 있도록 충전 밀도가 높아야 하고 분리 공정시 불가피하게 발생하는 막표면에서의 농도분극과 막오염을 최소화 할 수 있어야 한다. 또한 유체의 흐름에 따른 압력손실을 최소화할 수 있도록 모듈 내의 용액의 흐름을 최적화하여 장시간동안 일정한 투과성능을 유지할 수 있어야 한다. 막분리에 사용되는 모듈의 형태는 크게 평판형(Plate and Frame), 관형(Tubular), 중공사막(Hollow-fiber), 그리고 나선형(Spiral Wound) 등으로 나눌 수 있는데, 정수공정에서는 단위부피당 막면적이 큰 나선형이나 중공사막이 많이 쓰이며 Fig. 2.8은 각 모듈에 대한 구조적 특징을 나타내고 있는 것이다.

(1) 관형(Tubular)와 중공사형(Hollow-fiber)

실린더 구조의 막의 입경은 유입공간에 따라 달라지며, 유입공간의 크기범위는 다음과 같다.

- ① Hollow fibers, 0.5~2.5mm
- ② Narrow-bore tubes, 3~8mm
- ③ Wide-bore tubes, 10~25mm

중공사막 기술은 Cabasso(1980)에 의해 처음 고안되었으며 pore size는 유입되는 원수중의 가장 큰 입자성 물질의 크기에 의해 결정되며, 관의 내경은 적어도 입자성 물질의 입경의 10배는 되어야 한다. 관형막은 내벽에 다공성의 지지층을 형성하는 가장 간단한 형태의 모듈이며, 관형 모듈은 직경이 6~25mm이며, 수처리에 통상적으로 사용되는 입경 범위는 13mm 정도이다. 이 모듈의 단점은 비표면적(surface area/volume ratio)이 작고, 유량 부하량이 많을 때는 전력 소모량이 크며, 비용이 많이 들고 막 모듈의 충전 밀도가 낮은 점을 들 수 있다. 장점으로는 다른 형태의 모듈에 비해서 부유 물질의 고농도 부하량에도 견딜 수 있으며 세척이 용이하고 막힘에 대한 저항력이 있어 이러한 단점을 극복할 수 있다.

(2) 나선형(Spiral wound)

이 모듈의 형태는 처음 역삼투막을 위해 개발되었으나 현재는 한외여과막의 분야에도 사용되어지고 있다. 이 모듈의 특징은 설치비가 적게 들지만 상대적으로 쉽게

공극의 막힘이 일어나는 단점이 있다. 일반적인 유입 공간(feed spacer)은 0.25~0.50 mm이며, 유입수의 탁도는 1 NTU이하이어야 한다 (Keily and Rogers, 1955).

(3) 평판형(Plate and Frame)

평막은 평판형 모듈에 사용되는 것으로, 평판형 모듈은 Madsen(1977)에 의해 광범위하게 논의되어 왔다. UF 모듈의 충전밀도는 약 100에서 400m²/m³정도이며, 일반적으로 유입수의 압력이 5~20bar로 제한되어 있다. Fig. 2.8는 막공정에 이용되고 있는 4가지 기본적인 모듈의 형태를 나타내고 있는 것이다.

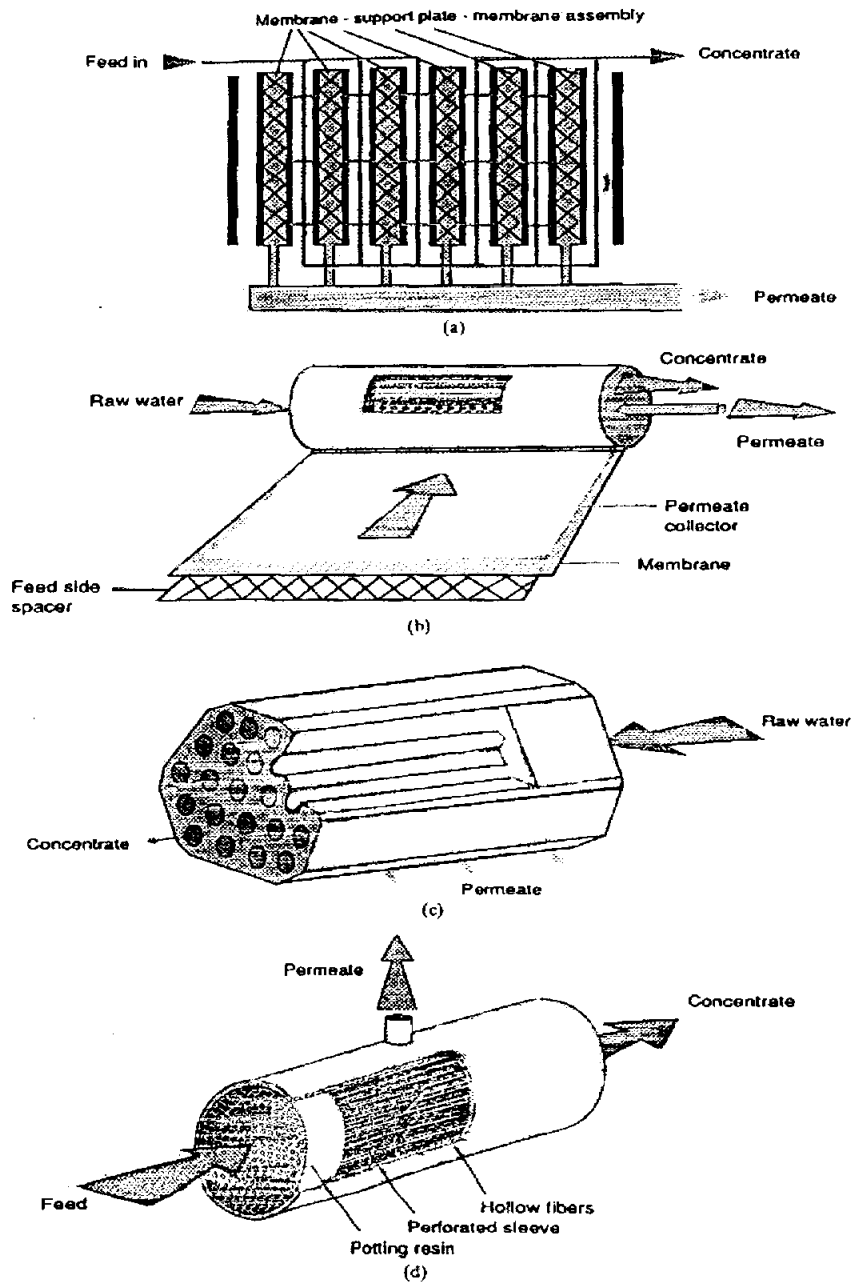


Fig. 2.8 Schematic representation of the four principal membrane modules :
 (a) plate and frame; (b) spiral module; (c) tubular module; (d) hollow fiber.

2.3.3 압력구동형 막 공정에서의 flux 이론

MF나 UF와 같은 압력구동형 막의 형태에서 막을 통과하는 flux는 Darcy eq.에 의해 막을 투과하는 flux를 다음과 같은 형태의 식으로 나타낼 수 있다.

$$J = \frac{\Delta p}{\mu R_m} \text{ -----(2-3)}$$

Δp = 막 통과시 압력강하(transmembrane pressure drop, TMP) [N/m²]

μ = 물의 절대점성계수 [N · s/m²]

R_m = 깨끗한 막의 수리학적인 저항(hydraulic resistance) [1/m]

삼투압의 효과로 투과 플럭스 J가 용질의 플럭스인 J_s보다 매우 크면 총 투과압력 강하의 감소는 다음과 같이 수정된다.

$$J = \frac{(\Delta p - \sigma_k \Delta \Pi)}{\mu R_m} \text{ -----(2-4)}$$

where, σ_k : 실험상수

$\Delta \Pi$: 삼투압 [N/m²]

막을 통한 삼투압력의 변화, $\Delta \Pi$, 은 막에 의해 배제되는 물질에 의해 영향을 받고 배제되는 물질의 분자량이 작을수록 증가하게 된다. 그러나, 일반적으로 UF나 MF에 의해 대부분 배제되는 물질은 거대 고분자 물질이나 콜로이드성 물질, 입자성 물질로서 분자량이 크기 때문에 삼투압에 대한 영향을 거의 받지 않으므로 이를 무시할 수 있다. 투과용액이 막의 공극을 통해 역으로 이동된다면 UF와 MF에서처럼 깨끗한 막을 통한 투과 플럭스는 평행으로 배치된 수많은 공극들을 통과하여 Poiseuille 흐름(Laminar flow)처럼 모델화 될 수 있다. UF와 MF의 경우는 유효공극, r_{pore} ,의 막을 통과하는 투과 플럭스를 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$J = \frac{f r_{pore}^2 \Delta P}{8\mu\theta \delta_m} \text{-----}(2-5)$$

where, f : 막표면의 개공(open pore) 면적분율

θ : 공극 곡률인자(pore tortuosity factor)

δ_m : 막의 유효두께 [m]

식(2-5)에서 막의 두께가 감소하면 투과플럭스가 향상됨을 알 수 있다. 또한 투과 플럭스는 투과압력에 비례하나 용액속에 용존물질이나 콜로이드물질이 존재할 때는 막위에 축적됨으로서 상기의 순수 투과플럭스 거동과는 약간의 편차를 갖게 된다. 뿐만 아니라 투과플럭스는 막의 유효공극이 클수록 즉 분획분자량(MWCO)이 클수록 증가하나, 막의 유효공극이 작을 경우, 개공면적분율 f 가 증가하고 막의 유효두께 δ_m 는 감소하게 되므로 부분적으로는 투과플럭스는 보완될 수 있다.

직렬여과저항모델(Resistance in series model)은 Sieve mechanism에 기초하는 모델로서 앞의 두 모델이 압력에 의존하거나 압력에 무관한 영역 등 한정된 적용 영역을 가짐에 비해 적용영역의 제한이 적다. 이 모델에서는 막투과유속(J)은 막간의 압력차(ΔP)에 비례하고, 막의 고유저항(R_m)과 흡착등의 막오염에 의한 저항(R_f), 막표면의 케이크층에 의한 저항(R_c)의 총합과 점도(μ)의 곱에 반비례한다 (Cheryan, 1998). 그리고, 여기서 δ_c 는 cake(or gel)층의 두께이고, k 는 농도분극층을 이루는 물질의 물질전달계수(mass transfort coefficient)이다.

$$J = \frac{(\Delta p - \sigma_k \Delta \Pi)}{\mu(R_m(t) + R_c(\delta_c(t), \dots) + R_{cp}(k, J))} \text{-----}(2-6)$$

케이크 층에 의한 저항 R_c 은 케이크층의 두께 δ_c 와 케이크를 형성하는 물질에 대한 specific resistance로 표현된다. Kozeny equation에 의해서 균등한 입자로 구성된 specific resistance는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_c = \frac{180 (1 - \varepsilon_c)^2}{d_p^2 \cdot \varepsilon_c^3} \text{-----}(2-7)$$

where, ε_c = cake의 porosity.

d_p = 축적된 입자의 입경.

식(2-7)에서 보면 케이크층을 구성하는 입자의 크기가 작아짐에 따라 축적된 케이크층에 의한 투과수에 대한 저항이 커짐을 예상할 수 있다. RO나 NF막에 의한 저항은 축적된 콜로이드성 물질이나 케이크층에 의한 저항에 비해 매우 크게 생성된다. 여기서, 고분자 물질에 의한 겔 층(gel layer)의 형성은 심각한 막의 저항을 유발할 수 있으나 케이크 층(cake layer)에 의한 저항은 만약 케이크층을 형성하는 입자(particle)가 막의 유효 입경보다 클 경우에는 UF나 MF에서의 저항과 비교할 때 그 저항이 매우 작다.

2.3.4 콜로이드성 물질과 입자성 물질의 이동 메카니즘

유기물질의 확산성은 투과 플럭스를 결정하는데 중요한 역할을 하지만 Brownian diffusion 만으로 막표면에서의 입자성 물질이나 콜로이드성 물질의 이동을 모두 설명하기에는 한계가 있다. MF나 UF와 같은 시스템에서는 콜로이드성 물질이나 입자성 물질의 이동은 매우 중요한 영향을 미치며, 이러한 물질을 제거하도록 설계된 것이다. Brownian diffusion은 용존성 유기물질이나 저분자 유기물질에 중요한 메카니즘이며, Shear-induced diffusion은 이보다 큰 입자성 물질을 제거하는데 중요한 메카니즘으로 작용한다. 그리고 확산계수, D는 Brownian diffusion 과 Shear-induced diffusion의 합으로 나타내며 이는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다 (Sethi and Wiesner, 1997).

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu_0 r_p} + \frac{\tau_{wall}}{\mu_0\eta(\phi)} r_p^2 D_{sh}(\phi) \quad \text{-----}(2-6)$$

여기서, τ_{wall} = 막의 표면에서의 전단 응력(shear stress)

μ_0 = 절대 점성계수

$\eta(\phi)$ = 부피비에 따라 변하는 상대 점성계수

Brownian과 Shear-induced diffusivity에 있어서 수십 μm 의 입경을 가진 particle의 back transport가 최소가 되는 시점과 투과 flux가 최소가 시점이 일치하였다. Fig. 2.6은 나선형과 중공사형 모듈에 있어서 전형적인 흐름 상태일 때 Brownian diffusion 과 Shear-induced diffusion의 합으로 나타내는 확산계수, D가 $10^{-1} \mu m$ 의 size를 가진 입자성 물질에서 최소로 됨을 나타내고 있는 그림이다. 즉, 이러한 입자크기를 가진 종들의 물질이동계수가 상대적으로 작아져서 투과 플럭스가 최소화된다. 반면에 이러한 중간크기의 입경범위보다 더 작거나 큰 입경범위를 가지는 물질의 경우 더 높은 투과 플럭스를 생성한다 (Fane, 1984; Wiesner et al., 1989; Lahoussine et al., 1990).

2.3.5 막여과 메카니즘

UF공정에서의 투과 flux는 겔 분극층과 막의 고유저항에 의한 수리학적 저항에 의하여 제어되어진다고 알려져 왔다 (Nakao *et al.*, 1979). 그러나 최근에는 식 (2-7)와같이 몇가지 요인들이 추가되어 설명되어지고 있다 (Fane, 1984; Nilsson and Hallstrom, 1991).

$$J_v = \frac{\Delta p}{\mu [R_m + \sum R_i]} \text{-----}(2-7)$$

여기서, R_i 는 시간의 함수로 고려되어지는 용질의 저항으로 표현된다. 많은 연구에서는 R_i 는 농도분극화, 겔층형성, 침적, 흡착등의 현상과 관계되어진다고 설명하고 있다 (Chudacek and Fane, 1984; Zeman, 1983; Hanemaaijer *et al.*, 1988). 그러나 이러한 첨가된 저항, R_i 는 막의 구조, 용액속 용질의 구조와 그들의 물리, 화학적인 상호반응에 의하여 결정되어진다. 이러한 현상들은 flux감소가 발생하는 일반적인 시스템에서 적용되어지는 4가지 이론적인 kinetic 모델에 의하여 설명되어질 수 있다 (Hermia, 1982; McCabe *et al.*, 1985). Hermia (1982)는 막오염 현상을 해석하기 위하여 여과메카니즘을 적용하였는데 그 모델들은 무교반 dead-end 여과방식에서 유효하게 적용되었다. 이러한 4가지 이론적인 kinetic 모델을 살펴보면 다음과 같다.

Complete blocking model은 공극의 크기와 유사한 크기의 입자들에 있어서 유효하게 적용되어진다. 하나의 입자가 막에 도달하여 다른 입자의 침적없이 공극을 막아버리는 현상으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln J_v = -k_b t + \ln J_{v,0} \text{-----}(2-8)$$

여기서, k_b 는 Complete blocking 상수로서 $k_b = \sigma J_{v,0}$ 로 표현되며 σ 는 막을 투과한 총부피의 단위당 입자에 의하여 막힌 막의 면적으로 나타내며 J_v 는 시간에 따른 투과 flux, $J_{v,0}$ 는 초기 flux, t 는 시간을 나타낸다.

Intermediate blocking model은 장시간 흡착에 의하여 나타난다. 공극에 도달한 입자는 공극의 막힘 현상을 유발하며 입자들은 이미 침전된 입자위에 다른 입자가 다시

침적하여 공극을 막아버리는 현상으로 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{J_{v,0}}{J_v} = (1 + kt) \text{-----} (2-9)$$

여기서, $k = k_i J_{v,0} = \sigma J_{v,0}$ 이며 적분하여 나타내면 다음과 같다.

$$\ln J_v = -k_i V + \ln J_{v,0} \text{-----} (2-10)$$

여기서, k_i 는 intermediate blocking 상수이며, V 는 투과수 부피를 나타낸다.

Standard blocking model은 공극의 크기보다 작은 입자들이 공극의 벽에 흡착되어 점차적으로 공극 안쪽의 지름이 줄어드는 현상으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{J_{v,0}}{J_v} = (1 + kt)^2 \text{-----} (2-11)$$

여기서, $k = \frac{1}{2} A_0 J_{v,0} k_s$ 이며 A_0 는 막면적, $k_s = \frac{2C}{LA_0}$ 이며 C 는 막을 통하여 투과된 총부피의 단위당 침전된 입자의 부피이며 L 은 공극의 길이로 표현되며 적분하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_v^{1/2} = J_{v,0}^{1/2} - \left(\frac{k_s}{2} \right) \times J_{v,0}^{1/2} \times A_0 \times V \text{-----} (2-12)$$

여기서, k_s 는 standard blocking 상수를 나타낸다.

Cake filtration model은 공극의 크기보다 큰 입자들에 의하여 막의 표면위에 입자가 이미 침전되어 cake층이 형성되어 공극을 막고 있으며 직접적으로 공극을 막을 부분이 없는 현상으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{J_{v,0}}{J_v} = (1 + kt)^{(1/2)} \text{-----} (2-13)$$

여기서, $k = 2A_0^2 J_{v,0}^2 k_c$ 이며 적분하면 다음과 같다.

$$\frac{t}{V} = \frac{1}{J_{v,0}} + \left(-\frac{k_c A_0^2}{2} \right) V \text{-----} (2-14)$$

여기서, k_c 는 cake filtration 상수를 나타낸다.

2.3.6 막의 재질특성

최적의 막분리공정을 적용하기 위하여 합성고분자 물질과 자연고분자물질에 의한 막의 재질의 개발은 중요한 요소라 할 수 있다. 막분리공정에 있어서 막의 선택도, 투과도, 구조적인 안정도, 화학적인 저항, 열역학적인 안정도는 막의 재질에 따라 크게 의존된다. 소수성(hydrophobic) 재질의 막은 친수성(hydrophilic) 재질의 막에 비해 구조적인 안정도와 열역학적 안정성이 뛰어나다. UF 막의 재질은 셀룰로오스 아세테이트나 아크릴레이트, 폴리스ulfon과 같은 합성중합체로 제조된다. 콜로이드성 물질이나 용존성 물질이 수중에 존재하는 경우 셀룰로오스와 같은 친수성 폴리머로 이루어진 막은 폴리스ulfon이나 폴리에테르sulfon과 같은 재질의 소수성 막에 비해 막오염이 덜 일어나는 경향이 있다. 이에 따라 막의 재질에 따른 특성을 살펴보면 다음과 같다.

(1) Polysulphone

가장 일반적으로 사용되는 막의 재질로서 pH 1~13까지 넓은 범위에서 사용이 가능하며 높은 온도에서도 내열성이 강하다. 또한 산화제에 대한 저항성이 강하며 1-20 nm의 비교적 넓은 범위의 공극을 가지고 있으며, 현재 상용화되고 있는 분획 분자량 범위는 1,000~500,000 dalton의 분포를 가지고 있다.

(2) Polyamide

막의 재질적인 특성은 소수성(hydrophobic) 특성을 갖고 있으며, 유기물질 배제능이 뛰어나다. 또한 산이나 염기 압력에 대한 저항성이 강하며 염분에 민감하다. 다른 재질의 막에 비하여 flux 생산율이 높으며 넓은 온도 범위에서 운전이 가능하다.

(3) Cellulose acetate

친수성(hydrophilic)의 특성을 지니고 있고, 염소에 대한 저항력이 있으며, 표면이 윤이 나고 매끄럽다. 그러나 운전 pH는 4~7의 범위로 제한되어 있으며, 건조된 상태로 두어서는 안되며, 적정 온도는 제한되어 있으며 제조비가 적게 든다.

(4) Ceramic

합성중합체의 재질로 조제된 막과 비교할 때 세라믹 막은 반영구적이라는 장점을 지니고 있으며 다량의 flux 생산율을 얻을 수 있다. 또한 압력에 대한 한계범위는 20bar정도이며 약 140℃ 정도의 고온에서도 내열성이 강하며 전 pH범위에서 운전이

가능하다.

Fig. 2.9는 유기성 막에 사용되는 유기물질의 분자구조를 나타내는 것으로 거의 모든 고분자물질이 사용되고 있음을 알 수 있고, 가장 일반적으로 사용되고 있는 막의 재질은 셀룰로오스 재질을 들수있다. 이러한 친수성계 재질은 재료비가 저렴하며, 흡착경향이 약하고, 모든 압력구동 공정에 적용 가능하다. 수처리에 있어서 셀룰로오스 에테르재질의 막은 염소에 대한 상대적인 저항력이 있으나, 온도와 산이나 알칼리 수화물에 대해 민감한 단점이 있다.

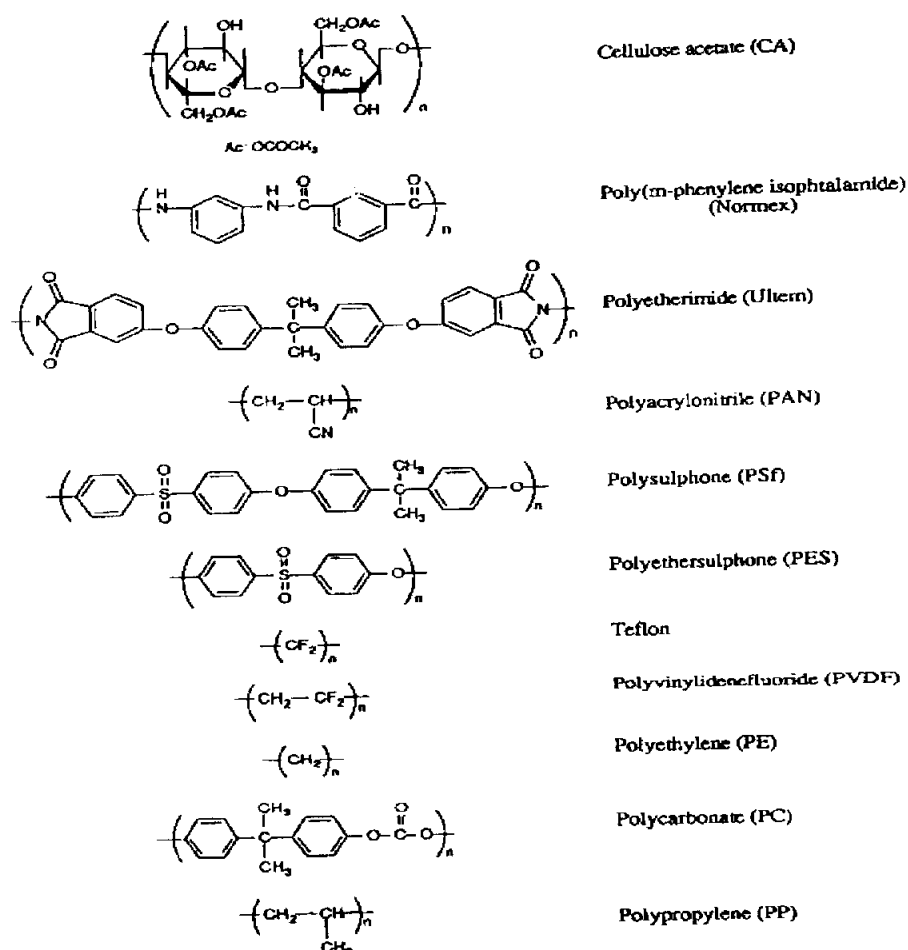


Fig. 2.9 Molecular structures of main organic membrane materials.

제 3 장 재료 및 방법

3.1 상수원수의 수질특성 분석

본 실험에 사용된 원수의 수질 특성을 Table 3.1에 나타내었다. 본 실험에 사용된 상수원수로서는 비교적 유기물 농도가 높은 낙동강원수와 소규모 정수장에서 주로 사용하고 있는 하천복류수를 이용하였다.

Table 3.1은 실험에 사용된 2가지 종류의 원수의 수질 특성을 나타내고 있다. 낙동강 원수는 용존성 유기물질의 기동을 조사하기 위하여 입자상물질의 영향을 최소화하기 위하여 시수 채취 후 1.2 μ m filter를 이용하여 입자상물질을 제거한 후 실험을 실시하였다. 낙동강원수의 경우 수질 특성 분석결과, 높은 TOC값에 비하여 낮은 UV₂₅₄ 값을 나타내고 있다. UV₂₅₄의 값은 방향족 화합물질과 지방족 화합물질이 UV빛을 흡수하는데 근거하여 유기물 측정의 간접적인 지표로 사용되어진다. 이에 따라 낙동강원수의 SUVA (specific ultraviolet absorbance=DOC/UV₂₅₄)값의 측정결과 평균 1.23으로 낮은 값을 보이고 있음을 알 수 있다.

Table 3.1 Characteristics of raw water

Item	Unit	Nakdong river water	Subsurface water
Temperature	℃	13~22	13~22
pH	-	7.4~7.8	7.6
Turbidity	NTU	1.5	3.62
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0.051	0.062
TOC	mg/L	4.21	1.66
SUVA	m ¹ /mg/L	1.21	3.73
Alkalinity	mg/L as CaCO ₃	45~50	72
Conductivity	μ mho/cm	198	274

3.1.1 유기물의 성상별 분류

본 실험에서는 천연유기물질(NOM)을 소수성 물질인 humic substance와 친수성 물질인 nonhumic substance로 분리하기 위하여 Amberlite XAD-8과 XAD-4 수지를 이용하였다. 각 수지를 사용하기전의 수지 자체의 DOC가 매우 높기 때문에(약 1,000 mg/L), 먼저 수지의 전처리 과정을 거쳐야 한다. 본 실험에 사용된 수지의 cleaning 과정은 다음과 같다.

- ① 수지를 0.1N NaOH 용액에 24시간 이상 담가 둔다.
- ② Soxhlet 추출장치를 이용해서 헥산, 메탄올, 아세트니트릴, 디에틸에테르, 메탄올순으로 각 용매를 24시간 동안 Soxhlet 추출하며 총 5일 동안 실시한다.
- ③ 추출시킨 수지를 메탄올 또는 0.1N NaOH 용액에 보관한다.
- ④ 칼럼에 전처리된 수지를 충전한다.
- ⑤ 순수, 0.1N NaOH, 0.1N HCl의 순으로 칼럼 유출수의 DOC가 1 mg/L 이하로 될 때까지 산과 염기를 통과시킨다 (Thurman *et al.*, 1981; Leenheer, 1981). 이때 칼럼에 충전된 수지를 건조된 상태로 두어서는 안되기 때문에 실험하는 동안 적어도 bed 부분에 대해 1 bed volume 정도는 축축히 유지한다. 그리고 수지가 충전된 칼럼으로의 시수의 통과속도는 4mL/min으로 일정하게 유지시킨다.

Cleaning 과정을 거친 칼럼에 시수를 통과시킨다. 통과시키기전 시수를 0.45 μ m membrane filter paper로 여과시킨후 시수를 pH 2로 산성화시킨 다음 Amberlite XAD-8에 통과시킨다. Amberlite XAD-8 수지에 흡착된 물질은 0.1N NaOH 250mL로 탈착시켜, 그 유출수를 0.1N HCl으로 pH 1로 산성화 시켜 2시간 방치한 후 0.45 μ m membrane filter로 여과하여 그 여액을 fulvic acid라고 분류하였고, 여과지 위에 남은 잔류물은 0.1N NaOH 250mL로 용해시켜서 그 용액을 humic acid라고 분류하였다 (Yeh *et al.*, 1993). 그리고 Amberlite XAD-4 수지를 통과한 유출수를 non-acid hydrophilics라고 분류하였고, Amberlite XAD-8과 XAD-4 수지를 통과한 유출수 간의 차이를 hydrophilic acid라고 분류하였다 (Croue *et al.*, 1993). 모든 수지 통과시 유속은 4mL/min으로 유지하였다. 이상과 같은 유기물 분류 과정을 Fig. 3.1에 간략히 도식화 하였다.

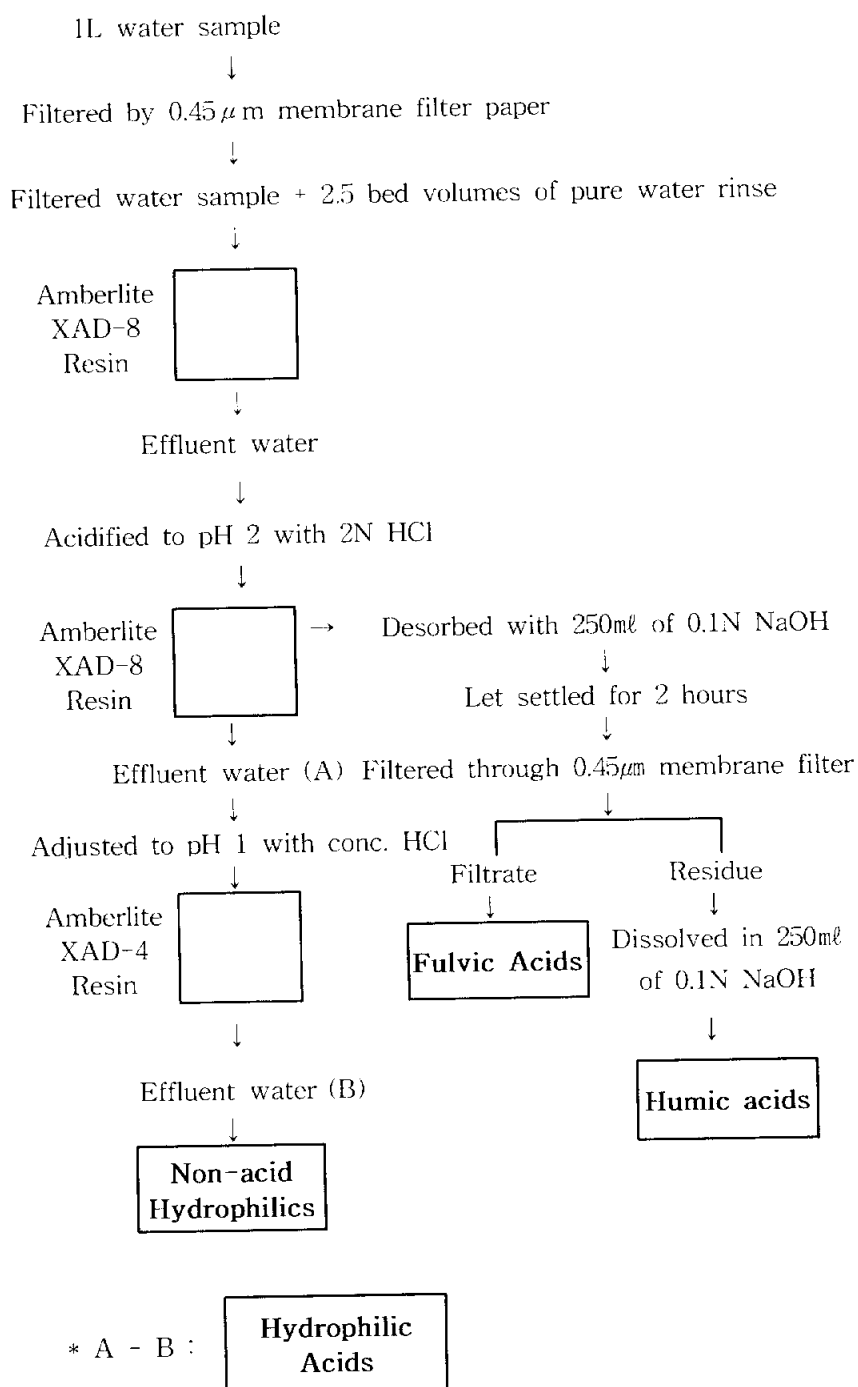


Fig. 3.1 Analytical procedure for natural organic matter fractionation

3.2 응집전처리공정

응집의 교반조건은 교반속도 (rpm)에 따른 평균속도경사 (G) 값을 이용하여 예비 실험을 통하여 결정하였다. 응집 실험에 사용된 Jar-tester는 2L용량의 사각형 Jar로 $2.54^w \times 7.6^l$ cm 크기의 paddle(two-blade)식 임펠러를 사용하였으며, 응집공정에서 교반조나 임펠러의 scale이 바뀌면서 유체의 교반현상에 많은 차이가 발생하게 되므로 보다 현장 조건에 접근하고, 혼화조건이 응집효율에 미치는 영향을 좀 더 자세하게 관찰하고자 scale-up 하여 18L reactor로 동일 실험을 수행하였다. Fig. 3.2에서 18L reactor의 임펠러의 형상과 치수를 나타내었다. 응집실험에 사용된 응집제는 알루미늄계 응집제인 $\text{Alum}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O})$ 과 실험실에서 조제한 염기도 2.2, polymeric aluminum 함량이 82%인 PACl을 사용하였다 (Kang *et al.*, 2001). 응집제 주입을 위한 응집제 농도는 제조된 응집제(PACl)의 경우는 희석하는 동안의 Al 화학종의 변화를 막기 위해서 $\text{Al}_t = 0.1\text{M}$ 의 원액을 그대로 사용하였으며, alum의 경우는 0.25M stock solution을 제조 하여, 실험중 응집제의 급격한 성상변화에 의한 영향을 최소화하기 위해서 24시간 전에 10g/L dosing solution을 제조하여 사용하였다. 응집 실험에 사용된 교반조건은 예비실험 결과 도출되었으며 최적 G 값은 급속 및 완속의 교반조건에서 각각 250rpm ($G=550\text{sec}^{-1}$ at 20°C)과 30rpm ($G=22\text{sec}^{-1}$ at 20°C)이었다.

UF공정과의 결합을 위한 전처리공정으로서 응집공정은 급속교반만 실시한 시료를 UF에 적용하였거나 (Rapid mixing+UF), 급속-완속교반을 거친 후의 시료를 침전과 정없이 UF에 적용하였다 (Slow mixing+UF). 또한 응집-침전공정을 거친후 UF공정에 적용하였다 (Sedi.+UF). 비교실험으로 응집단독공정으로 운전할 경우 급속-완속교반후 침전과정을 거쳤으며 침전시간은 30분으로 하였으며, 침전 후 상정액을 수표면 밑 17cm 지점에서 채취하였다. Table 3.2에 각각의 실험조건을 세부적으로 나타내었다.

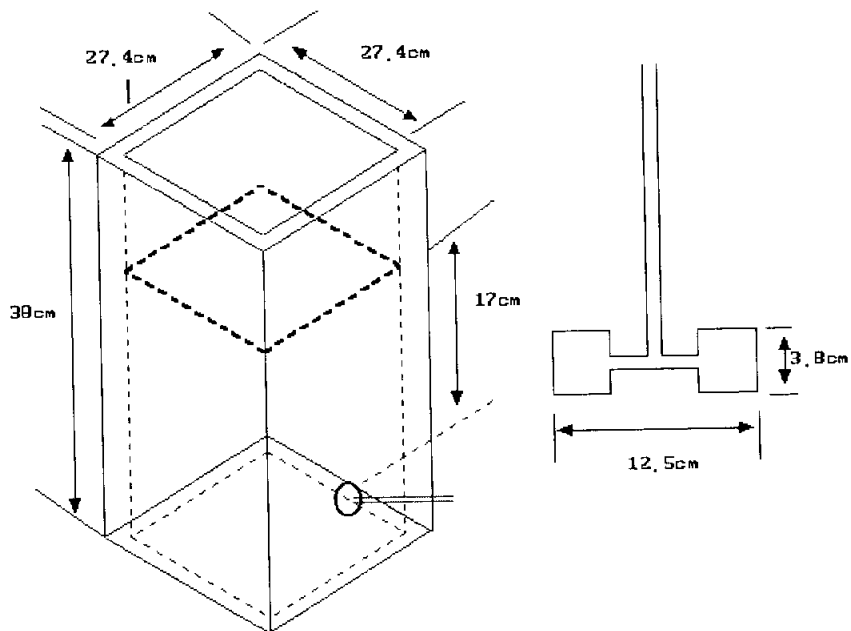


Fig. 3.2 Schematic diagram of Jar and paddle.

Table 3.2 Experimental conditions for four different types of processes.

Process	Conditions
UF alone	UF process alone
Rapid mixing+UF	Applying UF process after rapid mixing (1min)
Slow mixing+UF	Applying UF process after rapid and slow mixing (30min)
Sedimentation+UF	Applying UF process after rapid mixing, slow mixing, and sedimentation (30min)

3.3 한외여과 (UF)막 공정

3.3.1 막힘형 (Dead-end flow) 한외여과 장치

본 실험에 사용된 batch type UF membrane 장치는 막힘형 형태로 Fig. 3.3과 같다. 사용된 막은 Millipore사에서 제조된 것으로서 평판 disc 형태의 막으로 지름은 76mm, 막면적은 $4.54 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 이며 상층부의 두께는 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 이며 지지층의 두께는 $50 \sim 250 \mu\text{m}$ 이다. UF막은 100kDa, 30kDa이며 친수성과 소수성 재질의 막을 사용하여 실험을 실시하였으며 압력적용은 질소가스를 이용하여 일정하게 UF cell에 주입하였다. 투과 flux는 투과수를 전자저울을 이용하여 측정한 후 산정하였다.

3.3.2 십자형 (Cross-flow) 한외여과 장치

본 실험에 사용한 cross flow UF장치는 Fig. 3.4에 나타내었다. 십자형 UF장치는 적용압력, 막면유속 (cross-flow velocity)을 고려하여 설계하였으며 membrane cell, 유입펌프, 압력게이지, 유량계로 구성되었다. Membrane cell은 아랫부분과 윗부분으로 2개의 아크릴로 구성되어 있으며 평판형 막은 cell 본체의 아랫부분과 윗부분의 중간에 위치하게 된다. 시수의 유입은 cell 본체의 아랫부분으로 유입되어 막표면을 가로질러 통과하게 되며 투과수는 막을 통과한 후 cell 윗부분으로 투과된다. 사용된 막의 형태는 평판형으로 막의 크기는 가로 10cm, 세로 5cm 이며 유효 막 면적은 $2.62 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 이다. 유입유량이 통과하는 흐름면적 (cross-section area)은 $3.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ 이며 높이는 0.1cm이다. 유입 펌프는 시료의 유입시 입자의 변형을 방지하기 위하여 peristaltic 펌프를 이용하여 pulse 발생을 최대한으로 줄였다.

십자형 장치에서의 운전인자의 설정은 막오염을 줄이기 위하여 중요하다고 할 수 있으며 이러한 운전인자에는 온도, 투과 flux, 압력, 막면유속등이 있다. 온도에 대한 영향을 없애기 위하여 모든 실험은 항온항습실에서 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 를 유지하며 실시하였다. 투과 flux는 유량계를 이용하여 측정하였으나 보다 정확한 값을 얻기 위해서 전자저울을 이용하여 시간에 따른 투과수의 무게를 측정하여 투과 flux를 산정하였으며 운전압력과 막면유속의 측정은 다음과 같다.

3.3.2.1 적용압력 (Operating Pressure)

막에 적용되는 압력은 막에서 순수하게 적용되는 압력을 측정하기 위하여 membrane cell의 유입부, 유출부, 여과부의 압력을 압력 게이지를 이용하여 각각 측정하였으며 UF막 공정에서 십자형 형태로 운전될 때 적용되는 압력은 식(3-4)에 의하여 결정된다.

$$\Delta P = \frac{(P_1 + P_2)}{2} - P_3 \text{-----} (3-4)$$

ΔP 는 Transmembrane 압력이며, P_1 은 유입압력, P_2 는 유출압력, P_3 는 투과수 압력으로 나타낸다.

3.3.2.2 막면유속 (Cross flow velocity)

막면유속은 막에서 발생하는 막오염을 통제하기 위한 중요한 변수로서 작용한다. 막면유속은 유입되는 유량을 막의 흐름면적으로 나누어 산정되며 식 (3-5)에 의하여 계산되어진다.

$$CFV = \frac{Q_i}{T \times w_{cell}} \text{-----} (3-5)$$

CFV 는 막면유속이며, Q_i 는 유입되는 유량, T 는 cell과 막사이의 두께, w_{cell} 은 cell에서 실질적인 막의 넓이를 나타낸다.

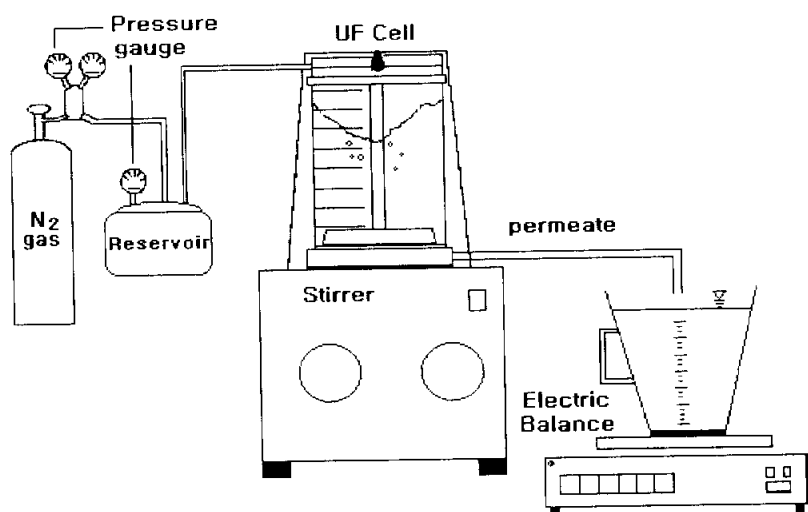


Fig. 3.3 Schematics of batch type UF membrane filtration assembly.

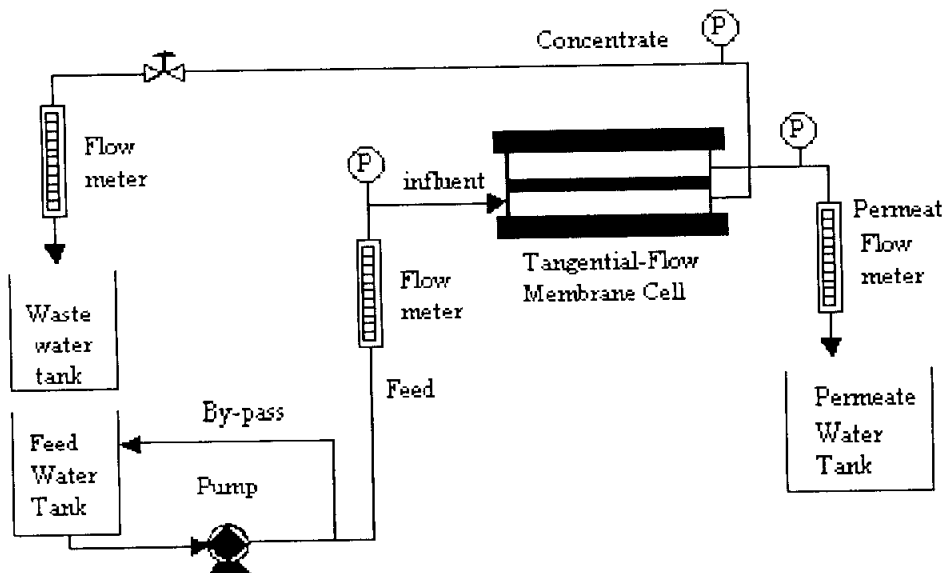


Fig. 3.4 Schematics of cross flow type UF membrane filtration assembly.

3.4 수질분석방법

본 실험의 모든 분석은 Standard methods(APHA, AWWA, WPCF, 1998)에 따랐으며 분석에 사용되는 수질분석 항목 및 방법과 분석 기기는 Table 3.3과 같다.

(1) TOC/DOC (Total Organic Carbon/Dissolved Organic Carbon)

수중에 존재하는 유기물의 농도를 정량화하기 위해 측정하였으며, 정확한 측정을 위하여 TOC vial은 크롬산 세척액으로 잔존 유기물 성분을 모두 세척한 다음 증류수로 재세척하여 사용하였다. 분석은 $C_8H_5KO_4$ (anhydrous potassium biphthalate)와 Na_2CO_3 (anhydrous sodium carbonate), $NaHCO_3$ (anhydrous sodium bicarbonate)을 표준용액으로 사용하여 각각 TC와 IC의 검량선을 적정범위로 작성한 후 분석을 실시하였다. 시료 분석은 즉시 실시 하였으며 그렇지 못할 경우 빛과 대기에 노출되지 않도록 하여 4℃의 냉암소에서 보관하였다.

(2) UV₂₅₄ (UV 254nm absorbance, cm^{-1})

여러 유기탄소 화합물들이 수중에서 lignin, tannin, humic 물질 등의 형태로 존재한다. 이러한 유기탄소 화합물질은 200~400nm의 근자외선 영역에서 최대 흡광도를 나타낸다. 이러한 사실은 방향족 화합물질(aromatic substances), 불포화지방족 화합물질(unsaturated aliphatic compounds), 포화지방족 화합물(saturated aliphatic compounds)등 탄소 고리가 이중결합 이상을 하고있는 물질들이 빛을 흡수하는 것에 근거한다. 이러한 이유때문에 UV-254nm가 UV 흡광도치를 결정하는데 유기물질의 변화상태를 간접적으로 측정하는데 많이 이용되고 있다. 시료는 Type A/E Glass Fiber Filter (Gelman Science)를 사용하여 여과한 후 1-cm 석영 cell을 사용하여 파장 254nm에서 spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

(3) Specific UV Absorbance (SUVA: UV₂₅₄/DOC ratio)

분자구조상 방향족 성분이나 복합이중결합 (conjugated double bond)구조를 가지는 유기화합물은 자외선 (UV)빛을 흡수하는 성질을 가지고 있다. 따라서 254nm의 파장에서의 UV흡광도는 humic substances를 함유한 시수의 DOC측정 대신 사용하기에 효과적이고 간단한 측정방법이다. 이에따라 UV흡광도 비 (specific UV absorbance, SUVA)는 UV흡광도 (m^{-1})/mg DOC를 나타내는 값으로서 유기물의 특성변화 및 제거정도를 나타내는 유용한 지표로 사용되고 있다.

Table 3.3 Analytical method and instruments

Item	Unit	Analytical method and instruments
Jar-test	-	Jar tester (Phipps & Bird, Model 7790-500)
pH	-	pH meter (METTLER DELTA 345)
Turbidity	NTU	Turbidimeter (HACH, 2100P)
TOC (DOC)	mg/L	Combustion/non-dispersive infrared gas analysis method (TOC Analyzer, Model TOC-5000, SHIMADZU)
TOXFP	µg/L	Organic halide analyzer (Dohrmann, DX-2000)
THMFP	µg/L	Gas Chromatography (Model HP 5890)
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	UV-Spectrophotometer (UV-1201, SHIMADZU)
Particle counter	-	Particle sizing system (Model 770 Accusizer)

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 상수원수내 유기물의 물리화학적 특성

4.1.1 계절별 원수의 유기물 특성분석

Fig. 4.1.1은 낙동강원수의 계절별 유기물 특성분석을 실시하였다. 계절별 유기물 특성분석결과 대체로 계절별 특성분포는 유사한 경향을 보이고 있다. 그러나 겨울과 봄에 비하여 여름과 가을에 fulvic acid 성분이 많은 부분을 차지하고 있음을 알 수 있었다. 이는 원수채수 시점이 여름의 경우 6월부터 8월말까지를 기준으로 남조류가 대량 발생하였을 경우에 채수하였으며 가을의 경우 9월부터 11월까지를 기준으로 하여 9월중에 남조류가 번식하였을 때 채수하여 유기물 특성분석을 실시하였다. 따라서 여름과 가을의 경우 남조류의 대량 발생으로 인하여 원수의 유기물 특성이 다소 다르게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 남조류에서 발생하는 분비물질 중에서 fulvic acid성분이 많은 부분을 차지하고 있으므로 남조류가 대량 발생하였을 경우 원수의 유기물 특성분석 결과 fulvic acid 성분이 많이 차지하고 있었다.

4.1.2 원수의 유기물 정상분석

Fig. 4.1.2는 M취수장에서 채수한 낙동강 원수와 소규모 정수장에서 사용하는 하천 복류수의 유기물 정상분석과 Specific UV Absorbance (SUVA)값을 나타내었다. 낙동강 원수의 유기물 정상분석 결과 친수성 성분이 44%, fulvic 성분이 35%, humic 성분이 21%로 나타나고 있으나 하천 복류수의 경우 친수성 성분이 28%, 소수성 성분이 72%로 소수성 성분의 유기물질이 높게 나타나고 있는 것을 알 수 있었으며, SUVA값에서도 하천복류수의 경우 낙동강원수에 비하여 높은 값을 나타내고 있다.

Edzwald와 Van Benschoten(1990)은 다양한 수원의 SUVA값을 측정하여 SUVA값의 범위에 따른 유기물질의 제반특성을 나타내었는데 3이상의 SUVA값에서는 상대적으로 소수성 성분의 방향족 물질과 고분자 유기물질 성분을 많이 함유하고 있으며 3 이하의 SUVA값에서는 nonhumic 물질로 이루어져있으며 친수성 물질과 저분자량 성분을 많이 함유하고 있다고 보고하였다. 따라서 하천복류수의 경우 낙동강원수에 비하여 하수유입등의 인위적인 오염보다는 자연부식질에 의한 자연적인 오염이 높은 것으로 판단된다.

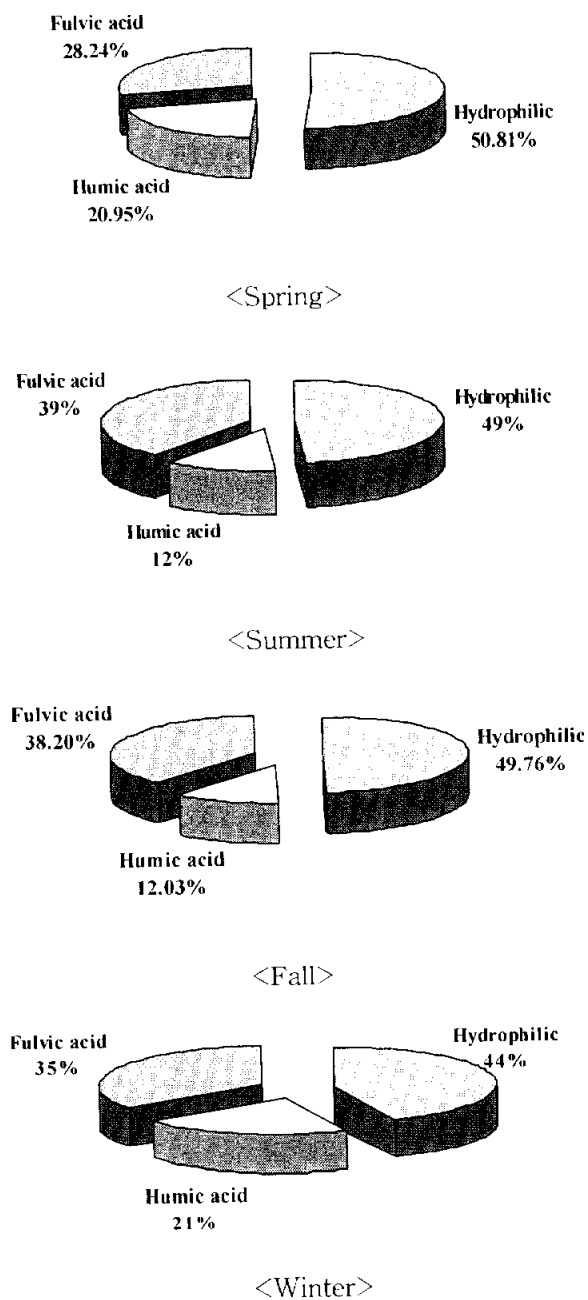
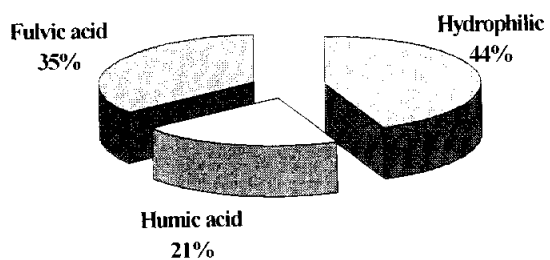
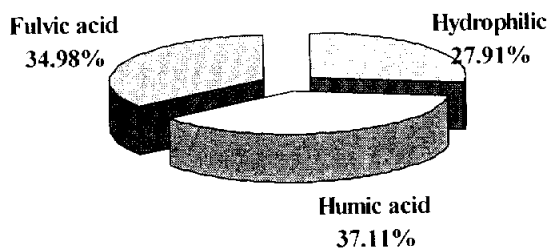


Fig. 4.1.1 Seasonal characteristics of organic fraction for Nakdong river water.



<Nakdong river water>



<Subsurface water>

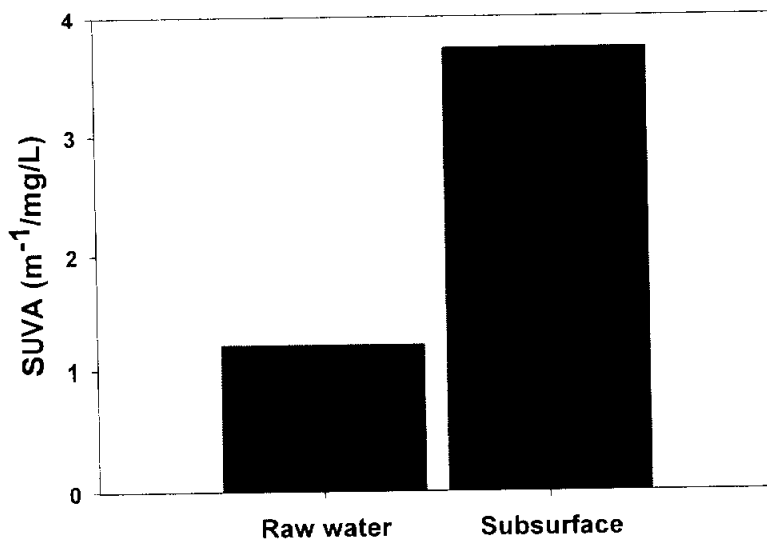


Fig. 4.1.2 Distribution of organic fraction and SUVA in each raw water.

4.2 막의 재질과 응집조건의 영향

Fig. 4.2.1과 Fig. 4.2.2는 막의 재질과 응집제 주입량에 따른 투과 flux변화를 나타내었다. 응집전처리공정의 적용은 급속교반후와 침전후 각각 UF공정에 적용하였으며 사용된 응집제는 alum이었으며 응집제 주입량은 0.05mM과 0.1mM에서 실시하였다. 압력은 1 bar에서 막면유속은 0.1m/s로 일정하게 유지하며 실시하였다. 사용된 원수는 낙동강원수를 농축하여 사용하였으며 초기 DOC 4.6mg/L이며 탁도는 0.1NTU 이하였다.

Fig. 4.2.1에 나타난바와 같이 막의 재질에 있어서는 친수성 재질의 막의 경우 소수성 재질의 막에 비하여 투과 flux 감소가 낮게 나타나고 있다. 소수성 재질의 막의 경우 친수성 재질의 막에 비하여 막의 공극에서 흡착에 의한 막오염이 주 메카니즘으로 작용하기 때문이다. Jonsson (1991)의 연구에서도 소수성 재질의 막이 막오염 유발물질과 흡착성이 크게 작용하여 flux감소가 크다고 보고하였다. 응집전처리공정을 적용할 경우 친수성 재질의 막의 경우 투과 flux 향상에 큰 영향을 미치지 못하였으나 소수성 재질의 막은 UF단독공정에 비하여 투과 flux가 향상되고 있었다. 앞선 실시한 막힘형 형태의 실험결과에서는 소수성 재질의 막의 경우 응집공정의 적용에 따른 투과 flux 향상이 크게 나타나지 않았는데 십자형흐름 형태의 실험결과에서는 투과 flux 향상이 다소 크게 나타나고 있다. 이는 십자형흐름 형태의 운전시 막면유속의 영향이 작용하여 막면유속에 따른 유기물 흡착율의 감소하기 때문이라 판단된다. Wakeman(1994)의 연구에서도 막면유속의 증가에 의하여 막표면에서 침적층의 감소를 유발하며 막표면에서 침적층의 감소에 의하여 투과 flux의 증가를 보여주었다. 또한 응집조건에 따른 영향을 살펴보면 급속교반후와 침전후 UF공정의 적용결과 투과 flux의 변화는 크게 나타나지 않았다. 따라서 UF막의 막오염 억제 측면에서는 응집전처리공정으로서 1분간의 짧은 급속혼화만으로도 충분한 것으로 판단된다.

Fig. 4.2.2는 위와 동일한 실험조건하에서 응집제 주입량을 0.1mM로 증가하였을 때의 실험결과를 나타내고 있다. 막의 재질에 따라서는 Fig. 4.2.1과 유사하게 소수성 재질의 막이 투과 flux의 감소가 크게 나타나고 있다. 그러나 응집공정을 적용한 경우 소수성 재질의 막은 급속교반후에 비하여 침전후 UF공정에 적용시 높은 투과 flux를 유지하고 있었다. 이는 응집제 주입량이 증가함에 따라 응집-침전공정을 거침에 따라 유기물 제거가 효과적으로 일어나며 그에따른 유기물 부하가 감소하므로 막에서 유기물 흡착이 일어나는 부분이 감소되기 때문이다.

Fig. 4.2.1과 Fig. 4.2.2에서 응집제 주입량에 따른 투과 flux변화를 살펴보면 응집

제 주입량을 0.05mM에서 0.1mM로 증가시켰을 경우 막의 재질에 따라 투과 flux가 향상됨을 알 수있다. 이는 응집제 주입량이 증가함에 따라 유기물의 제거가 크게 일어나 유기물 부하의 감소와 floc의 크기가 증가함에 따라 막의 표면에서 역확산이 크게 일어나거나 다공성 케이크층의 형성에 따른 저항의 감소로 인하여 투과 flux가 향상된다고 볼 수 있다. Turcaud *et. al.* (1989)의 연구에서 응집에 의하여 보다 큰 입자의 형성은 막의 투과 flux를 향상시킨다고 보고하였다.

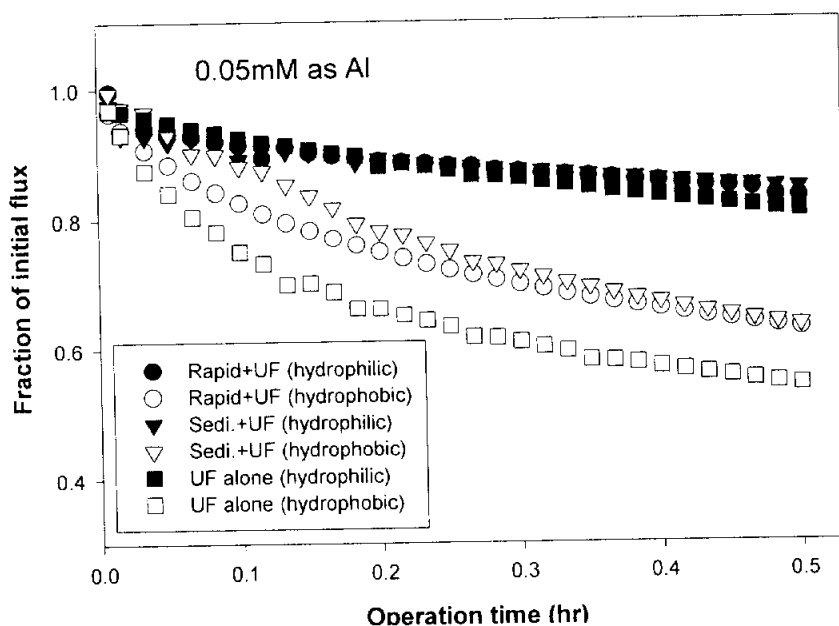


Fig. 4.2.1 Changes in flux of UF membrane after coagulation pretreatment (MWCO: 100kDa, Alum dose: 0.05mM Al).

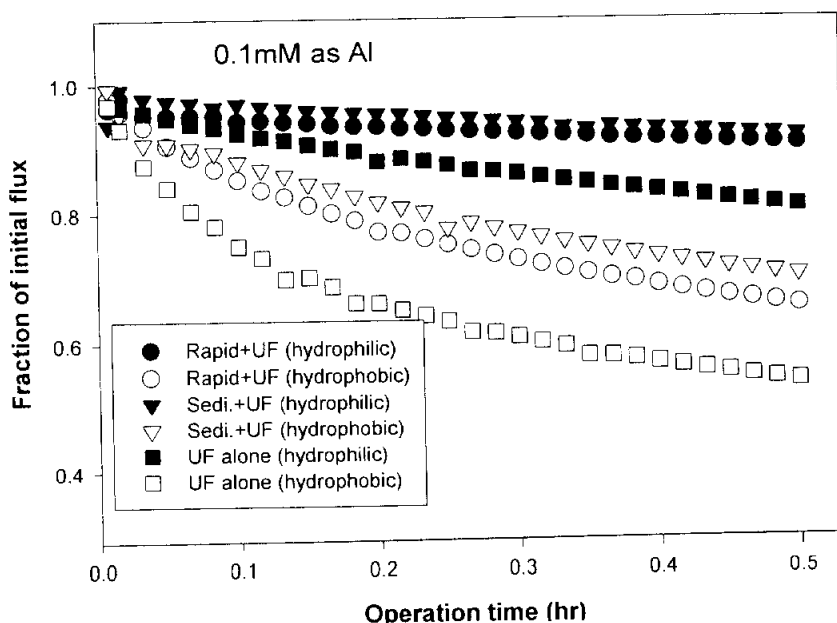


Fig. 4.2.2 Changes in flux of UF membrane after coagulation pretreatment (MWCO: 100kDa, Alum dose: 0.1mM as Al).

응집공정과 급속교반강도에 따른 투과 flux 변화를 살펴보기 위하여 낙동강 원수에 대하여 응집공정중에 교반강도에 따른 투과 flux 변화를 Fig. 4.2.3에 나타내었다. 낙동강원수는 채수후 1 μ m filterfh 여과후 실험을 실시하였으며 응집제는 alum 응집제를 사용하였으며 응집제 주입량은 0.05mM (as Al)로 주입하였다. 또한 사용된 막은 친수성 재질의 MWCO 100kDa을 사용하였다. Fig. 4.2.3에서 나타난바와 같이 앞서 농축수를 이용한 실험결과에서와 같이 응집공정의 적용에 따른 투과 flux 변화결과 UF단독공정의 경우 응집공정을 적용한 경우에 비하여 투과 flux 감소가 크게 나타나고 있다. 약 30분의 운전이 실시된 후의 투과 flux 변화결과 급속교반+UF경우 20%, 급속-완속-침전+UF경우 18%의 flux 감소를 보이고 있었으나 UF 단독공정의 경우 약 50%의 투과 flux 감소를 보이고 있다. 이는 급속교반이 진행됨에 따라 flocc의 형성이 이루어짐에 따라 막의 표면에서 다공성이 큰 케이크층이 형성되므로 투과 flux가 크게 유지되고 있으며 응집-침전공정을 거침에 따라 유기물 부하 감소에 따른 막오염 감소에 따른 투과 flux가 높게 유지됨을 알 수 있다. 그러나 Fig. 4.2.1의 농축수에 비하여 UF단독공정의 경우 더 큰 투과 flux 감소를 보이고 있다. 이는 낙동강원수의 경우 미세입자가 농축수에 비하여 상대적으로 많이 존재하기 때문이라 판단된다.

또한 급속교반중에 발생하는 교반강도에 따른 투과 flux 변화를 조사하기 위하여 교반강도를 $G=550\text{sec}^{-1}$, 150sec^{-1} 로 변화시키며 실시하였으며 이때 적용된 GT 값은 33,000으로 동일한 조건에서 실시하였다. Fig. 4.2.3에서 알 수 있듯이 교반강도와 교반시간에 따른 투과 flux의 변화는 크게 나타나지 않았으며 교반강도에 따른 영향은 나타나지 않았다. 이는 교반강도에 따라 형성되는 flocc의 크기가 거의 유사하게 형성되어지기 때문이라 판단되어지며 이러한 결과를 확인하기 위하여 각 공정에서 발생하는 입도분포를 측정하여 Fig. 4.2.4에 나타내었다.

Fig. 4.2.4에 나타난 바와같이 원수에 비하여 응집공정을 적용한 경우 입도분포가 증가하여 나타나고 있는데 이는 용존성 유기물질이 입자상으로 전환되어 형성되어짐을 나타내며 교반강도에 의한 영향은 크게 나타나지 않았다. 그러나 급속교반후에 비하여 침전공정후에 입도분포가 감소함을 보여 주고 있는데 이는 침전하는동안에 형성된 flocc이 침전하기 때문이라 판단되어진다.

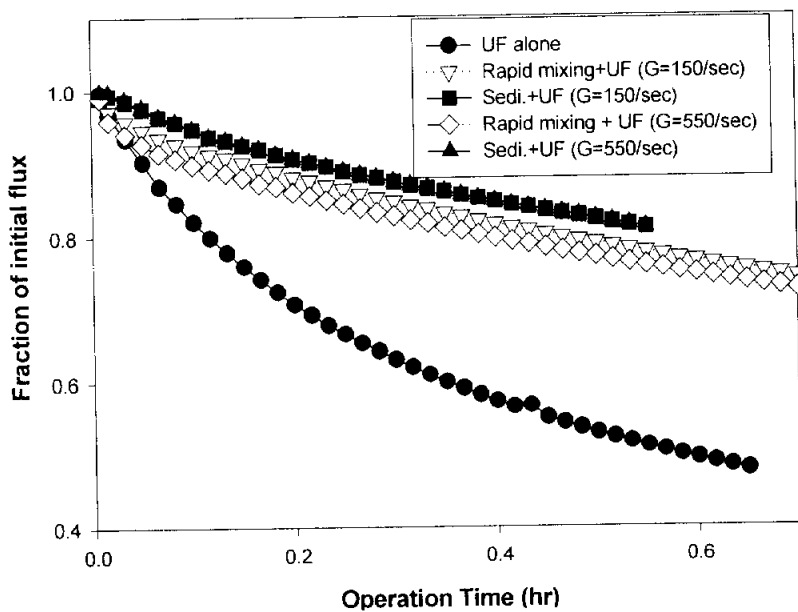


Fig. 4.2.3 Changes in flux of UF membrane on mixing conditions during coagulation process (MWCO: 100kDa, Alum dose: 0.05mM as Al).

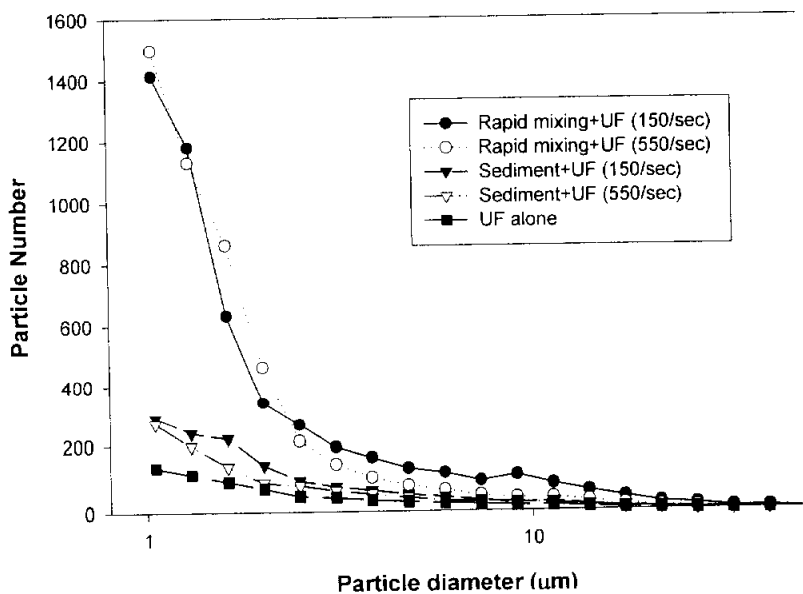


Fig. 4.2.4 Change in particle size distribution under different coagulation conditions.

4.3 막오염 메카니즘의 분석

앞선 투과 flux 변화에 대한 실험결과에서 막의 재질에 따른 flux 감소의 원인을 세부적으로 알아보기 위하여 막오염 메카니즘의 분석을 실시하여 Fig. 4.3.1~Fig. 4.3.6에 나타내었으며 각 실험 조건별 막오염 동역학 상수를 구하여 Table 4.1에 나타내었다. 여과 메카니즘에 대한 설명은 앞선 2.2.5절에 자세하게 나타내었다. 각 실험조건은 4.2절의 투과 flux 변화 실험조건과 동일하게 실시하였다. MWCO 100kDa의 친수성과 소수성 재질의 막을 사용하였으며 사용된 응집제는 alum 이었으며 응집제 주입량은 0.05mM와 0.1mM (as Al)이었다. 각 여과메카니즘의 model은 여과시간에 따른 투과되는 여과수 부피와 투과 flux (J)를 나타내고 있다.

Fig. 4.3.1과 Fig. 4.3.2는 막의 재질과 응집제 주입량에 따른 standard blocking model을 적용한 결과를 나타내었으며 Table 4.1에 동역학 상수를 구하여 나타내었다. Standard blocking model은 입자가 공극의 내부 벽에 직접적으로 침적·흡착하여 공극의 크기가 감소하는 현상을 나타낸다. 막의 재질에 따라 여과 메카니즘 분석결과 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 더 큰 standard blocking 상수 (K_s) 값을 나타내고 있었다. 이는 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 공극속에서의 미세입자의 흡착으로 인한 공극크기 감소로 인하여 투과 flux가 감소하는 standard blocking 메카니즘이 크게 작용하는 것으로 판단된다. 또한 응집 전처리공정을 적용할 경우에 비하여 UF단독공정의 경우 미세입자의 침투와 용존성 유기물의 흡착으로 인하여 standard blocking model이 주된 메카니즘으로 작용된다. 이는 소수성 재질의 막의 경우 친수성 재질에 비하여 흡착강도가 크기 때문에 공극속에서 입자의 흡착율이 더 크게 나타나 공극의 크기를 감소시켜 투과 flux감소를 가져온다. 응집제 주입량에 따라서는 응집제 주입량이 증가할수록 낮은 standard blocking model 상수를 보이고 있었다. Fig. 4.3.3과 4.3.4는 intermediate blocking model을 적용하였으며 Table 4.1에 동역학 상수를 구하여 나타내었다. Intermediate blocking은 입자들이 서로 축적되어 공극을 막는 현상으로 장기간의 운전시 입자들의 축적으로 인하여 발생하게 된다. 전반적으로 standard blocking model과 유사한 경향을 보이고 있다. Fig. 4.3.5와 4.3.6은 cake filtration model을 적용하여 나타내었으며 Table 4.1 동역학 상수를 추정하여 나타내었다. UF 단독공정의 경우 응집+UF공정에 비하여 cake filtration 상수가 크게 나타나고 있다. 이는 UF 단독공정의 경우 미세입자에 의한 비다공성 cake형성으로 인한 저항의 증가로 인하여 flux 감소율이 크게 나타나며 응집공정을 적용할 경우 floc 형성으로 인한 입자크기의 증가로 인하여 flux 감소가 낮게 나타나

고 있다.

이상의 여과메카니즘 분석결과 flux 감소는 공극의 막힘현상과 공극내부에 미세입자의 침투·흡착 그리고 시간에 따른 cake 층의 형성등 복잡한 메카니즘에 의하여 flux 감소가 발생하게 된다. 그러나 여과메카니즘 분석결과 막의 재질에 따라서는 소수성 재질의 막의 경우 막의 공극속으로 입자의 침투가 발생하여 침적·흡착되는 현상과 막의 표면에서 형성되는 cake층에 의한 flux 감소가 주원인이 됨을 알 수 있었다. 또한 응집공정을 전처리공정으로 적용시 UF단독공정에 비하여 flux 감소율이 낮게 나타나고 있는데 이는 응집공정을 적용함에 따라 입자크기의 증가와 용존성 유기물의 부하가 감소함에 따라 나타난다고 볼 수 있다.

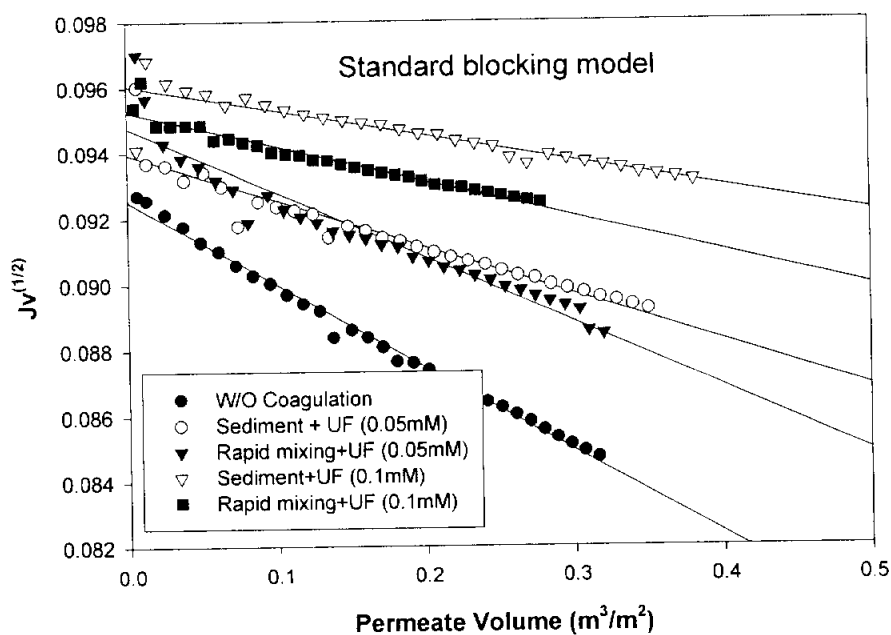


Fig. 4.3.1 Standard blocking model as a function of coagulation conditions (Hydrophilic membrane).

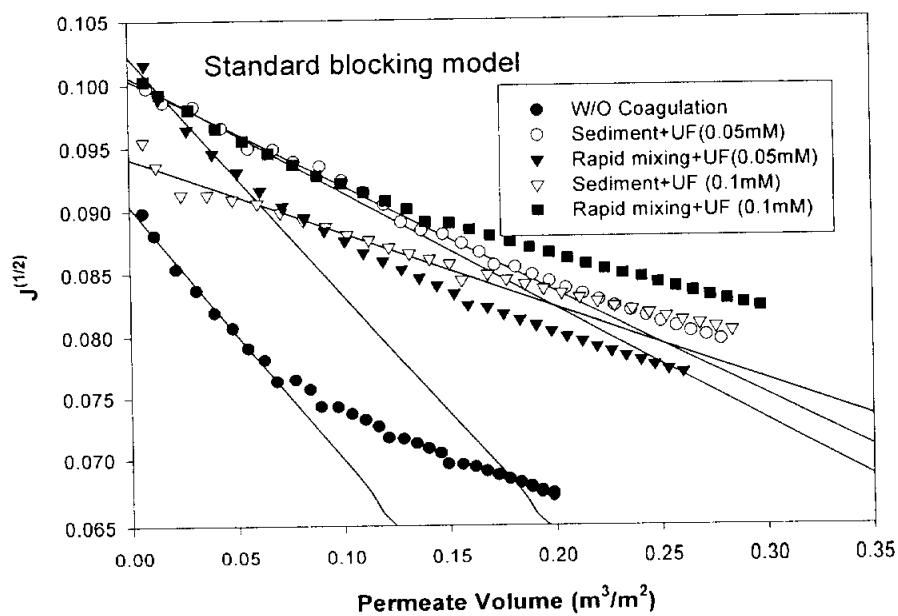


Fig. 4.3.2 Standard blocking model as a function of coagulation conditions (Hydrophobic membrane).

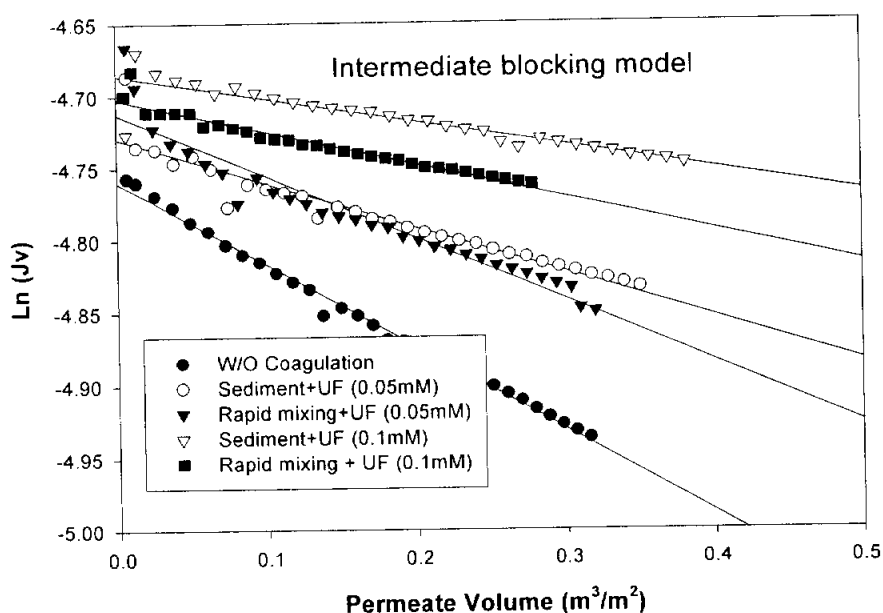


Fig. 4.3.3 Intermediate blocking model as a function of coagulation conditions (Hydrophilic membrane).

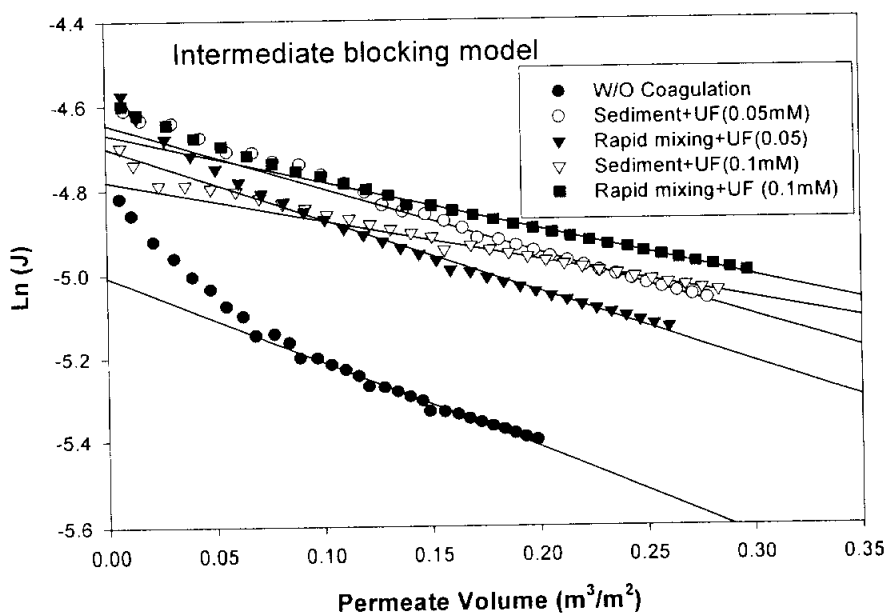


Fig. 4.3.4 Intermediate blocking model as a function of coagulation conditions (Hydrophobic membrane).

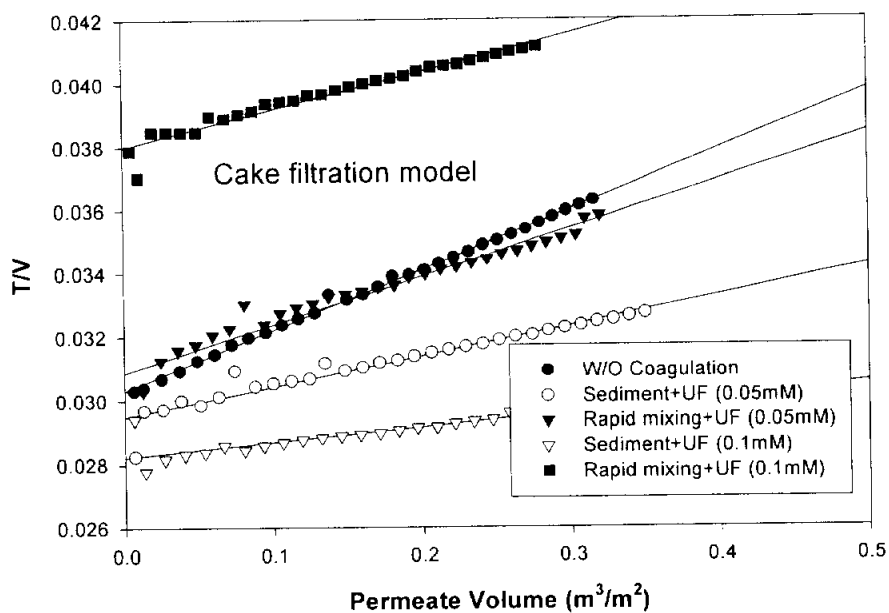


Fig. 4.3.5 Cake filtration model as a function of coagulation conditions (Hydrophilic membrane).

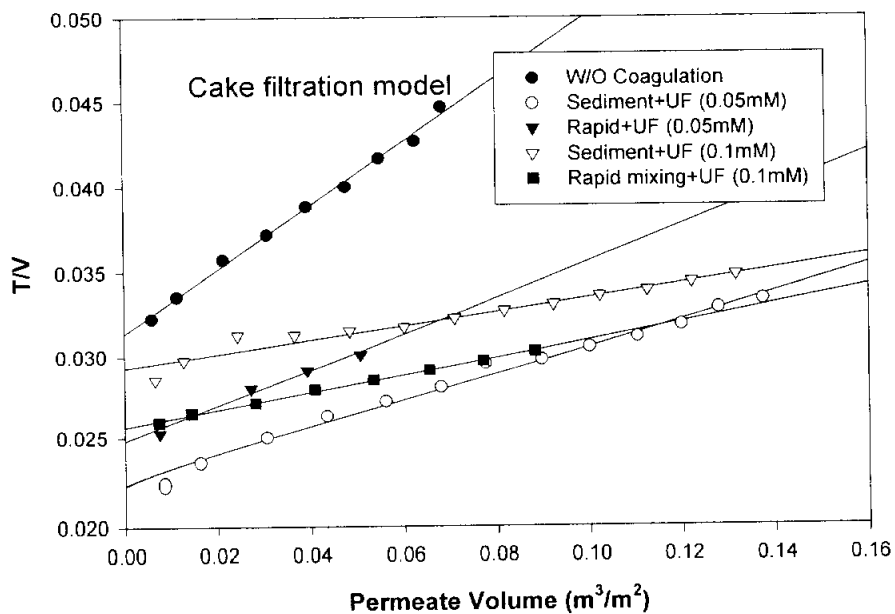


Fig. 4.3.6 Cake filtration model as a function of coagulation conditions (Hydrophobic membrane).

Table 4.1 Estimation of kinetic constant for each filtration model

$K_s \text{ (m}^{-4}\text{)}$						
Coagulant (Dose: mM as Al)	hydrophilic membrane			hydrophobic membrane		
	UF alone	Rapid+UF	Sedi.+UF	UF alone	Rapid+UF	Sedi.+UF
Alum (0.05mM as Al)	0.025	0.020	0.014	0.205	0.189	0.084
Alum (0.1mM as Al)	0.025	0.011	7.65×10^{-3}	0.205	0.059	0.092
$K_i \text{ (m}^{-1}\text{)}$						
Coagulant (Dose: mM as Al)	hydrophilic membrane			hydrophobic membrane		
	UF alone	Rapid+UF	Sedi.+UF	UF alone	Rapid+UF	Sedi.+UF
Alum (0.05mM as Al)	0.571	0.428	0.308	2.051	1.714	1.527
Alum (0.1mM as Al)	0.571	0.226	0.162	2.051	1.132	0.936
$K_c \text{ (min/m}^8\text{)}$						
Coagulant (Dose: mM as Al)	hydrophilic membrane			hydrophobic membrane		
	UF alone	Rapid+UF	Sedi.+UF	UF alone	Rapid+UF	Sedi.+UF
Alum (0.05mM as Al)	0.019	0.015	9.55×10^{-3}	0.188	0.108	0.081
Alum (0.1mM as Al)	0.019	0.012	4.70×10^{-3}	0.188	0.053	0.042

Table 4.2는 교반조건에 따른 막오염 메카니즘 분석을 실시하여 각 실험 조건별 막오염 동역학 상수를 구하여 나타내었다. 사용된 막은 친수성 재질의 막을 사용하였으며 응집제는 alum을 사용하였으며 응집제 주입량은 0.05mM (as Al)로 주입하였다. Table 4.2에서 알 수 있듯이 막오염 발생시 여러 복합적인 현상이 상호작용하여 투과 flux감소가 나타나고 있는 것을 알 수있다. 응집공정을 적용한 경우 UF 단독공정에 비하여 막오염 상수가 낮게 나타나고 있었으며 급속교반후와 침전후의 값의 차이는 크게 나타나지 않았다. 또한 교반강도에 따른 영향을 살펴본 결과 $G=550\text{sec}^{-1}$, 150sec^{-1} 에서 유사한 경향을 보이고 있으며 교반강도에 따른 영향은 크게 나타나지 않고 있었다.

Table 4.2 Estimation of kinetic constant for each filtration model

$K_s \text{ (m}^{-3}\text{)}$			
Mixing Condition	hydrophilic membrane		
	UF alone	Rapid mixing+UF	Sediment+UF
$G=150 \text{ sec}^{-1}$	0.085	0.020	0.019
$G=550 \text{ sec}^{-1}$	0.085	0.021	0.019
$K_i \text{ (m}^{-1}\text{)}$			
Mixing Condition	hydrophilic membrane		
	UF alone	Rapid mixing+UF	Sediment+UF
$G=150 \text{ sec}^{-1}$	0.54	0.103	0.113
$G=550 \text{ sec}^{-1}$	0.54	0.104	0.115
$K_c \text{ (min/m}^8\text{)}$			
Mixing Condition	hydrophilic membrane		
	UF alone	Rapid mixing+UF	Sediment+UF
$G=150 \text{ sec}^{-1}$	0.193	0.027	0.031
$G=550 \text{ sec}^{-1}$	0.193	0.028	0.031

4.4 Al(III)과 Fe(III)계 응집제 종류별 flux 변화

Fig. 4.4.1은 본 연구실에서 제조한 폴리머함량이 80%이상 함유된 PACl ($r=2.2$) 응집제, 기존 정수장에 일반적으로 사용되고 있는 alum 응집제와 Fe(III)계 응집제인 $FeCl_3$ 응집제를 이용하여 응집+UF공정에서 flux 변화를 살펴보았다. 사용된 막의 종류는 MWCO 30K의 친수성 재질이며 응집제 주입량은 0.05mM (as Al)이었으며 응집 공정후 시료를 채취하여 UF공정에서 25분간의 운전후에 flux를 산정하였다. 전체적으로 alum응집제와 $FeCl_3$ 응집제의 경우 유사한 경향을 보이고 있으나 PACl 응집제의 경우 flux 감소가 다소 낮게 나타나고 있으며 flux회복율도 크게 나타나고 있다. 특히 급속교반+UF공정의 운전에서 PACl($r=2.2$) 응집제를 사용하였을 때 초기 flux감소는 20%이하로 나타났으며 물리적인 역세척을 실시하였을 경우 약 90%이상의 회복율을 보였으나 alum의 경우 초기 flux 감소는 약 40%정도로 나타났으며 물리적인 역세척 후에 10%미만의 회복율을 보이고 있다. 그러나 $FeCl_3$ 의 경우 물리적인 역세척후에 alum에 비하여 높은 flux 회복율을 보이고 있다. 또한 완속교반+UF공정에서도 마찬가지로 PACl($r=2.2$)의 경우 초기 flux감소율이 낮게 나타나고 있으며 물리적인 역세척 후에도 90%이상의 회복율을 보이고 있다. 이는 PACl ($r=2.2$)의 경우 폴리머함량이 80%이상으로 함유되어 있으므로 폴리머 Al종이 유기물질과 빠르게 반응하여 입자상 물질로 전환시켜 큰 floc을 많이 형성시키는 것이라 여겨진다. Rebhum과 Lurie (1993)의 연구결과에 따르면 폴리머 상태의 Al은 수중의 유기물과 가장 빠르게 반응하여 침전물 상태의 유기물과 Al 종의 합성물질을 만들게 되며 이러한 물질은 또한 $Al(OH)_3(3)$ 표면에 흡착하여 침전 가능한 floc으로 형성된다고 하였다.

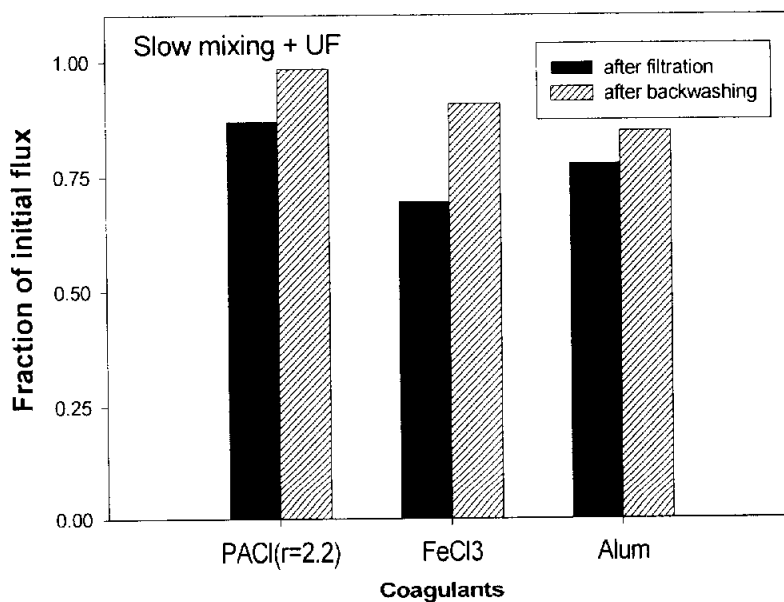
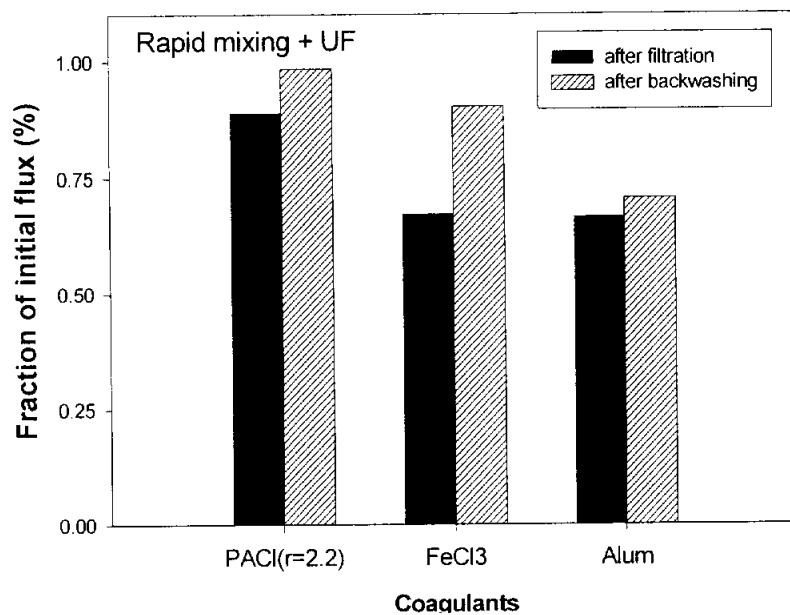


Fig. 4.4.1 Comparison of UF membrane flux after coagulation pretreatment by each coagulant (MWCO: 30K, Dose: 0.05mM).

4.5 복류수의 flux변화와 유기물 제거효율

소규모 정수장에서 주로 사용하는 하천 복류수를 이용하여 UF공정과 응집+UF공정의 적용시 flux변화와 유기물 제거효율에 대하여 관찰하였다. 앞의 Fig. 11에서 타난바와 같이 하천 복류수의 경우 유기물의 성상별 특성분석에서 친수성성분이 약 28%, 소수성 성분이 약 72%로 나타났다. 이를 낙동강 원수와 비교할 때 친수성성분은 낮으며 소수성 성분은 높게 나타났다. SUVA값에서도 낙동강원수는 $1.24(\text{m}^1/\text{mg}/\text{L})$ 이며 하천 복류수는 $3.73(\text{m}^1/\text{mg}/\text{L})$ 으로 하천복류수의 경우 유기물 특성상 소수성 성분이 많이 차지하고 있음을 알 수 있었다. 이상과 같은 특성을 지닌 하천 복류수를 이용하여 친수성재질의 MWCO 30K, 100K을 사용하여 응집공정의 적용시 flux변화와 유기물제거효율을 살펴보았다.

Fig. 4.5.1과 4.5.2는 응집제는 alum을 사용하였으며 응집제 주입량은 $15\text{mg}/\text{L}$ 이었으며 교반상태와 막의 공극크기에 따라 flux 변화를 나타내었다. Fig. 4.5.1은 친수성 재질의 MWCO 100kDa의 막을 사용하였다. 그림에서 알 수 있듯이 교반조건에 따라 flux감소율은 급속교반후에 더 크게 나타나고 있다. 이는 급속교반후의 floc 크기에 비하여 급속+완속교반후의 floc 크기가 급속교반후의 floc 크기에 비하여 더 크게 형성되어지기 때문이다. Fig. 4.5.2는 친수성 재질의 MWCO 30kDa의 막을 사용하였다. 초기 flux 감소가 크게 나타나지 않고 이는 복류수의 원수특성상 소수성 물질이 다량 함유되어 있으므로 낙동강원수에 비하여 보다 효과적으로 응집되어 floc이 형성되었으리라 판단된다.

Fig. 4.5.3은 응집제 주입량 $0.05\text{mM}(\text{as Al})$ 로 주입하여 운전이 끝나는 지점에서 순수투과 flux를 산정하고 물리적 역세척후에 순수의 투과 flux를 산정하여 교반상태와 막의 공극크기에 따라 flux 변화를 나타내었다. 30K막의 경우 급속+UF공정과 완속+UF공정에서 투과 flux를 비교하여 보면 급속+UF공정에서 완속+UF공정에 비하여 투과 flux가 낮게 나타났다. 이는 완속교반후의 floc 크기가 급속교반후의 floc크기에 비하여 크기 때문이라 여겨진다.

Fig. 4.5.4는 하천 복류수를 이용하여 응집+UF공정의 적용시 교반상태와 막의 공극크기에 따른 막자체의 수리학적 저항(R_m)과 cake층 형성으로 인한 저항(R_c)값을 산정하여 비교한 결과이다. 30K와 100K 막의 경우 수리학적 막의 저항보다는 cake층 형성에 의한 막의 저항이 보다 높게 차지하고 있다. 100K막의 경우 30K에 비하여 막 자체의 수리학적 저항이 cake층 형성에 의한 저항이 보다 많은 부분을 차지하고 있다. 이는 Fig 4.5.3의 flux 변화 결과에서 30K막에 비하여 상대적으로 큰 공극크기를

가지고 있는 100K막에서는 형성된 flocc이 표면에서도 제거되지만 공극속으로 침투, 흡착되어 공극의 막힘현상으로 인하여 낮은 투과 flux을 나타내었다.

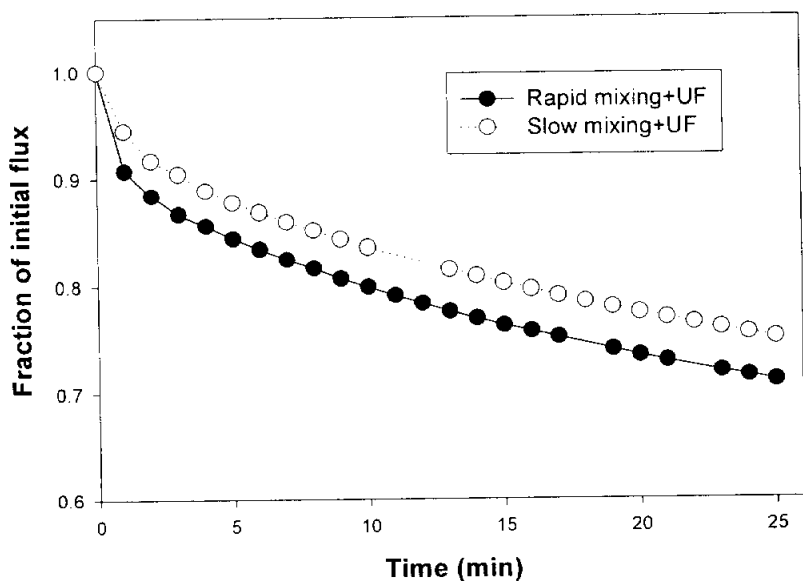


Fig. 4.5.1 Changes in flux of UF membrane for subsurface water after coagulation pretreatment (MWCO: 100kDa, Dose: 0.05mM as Al).

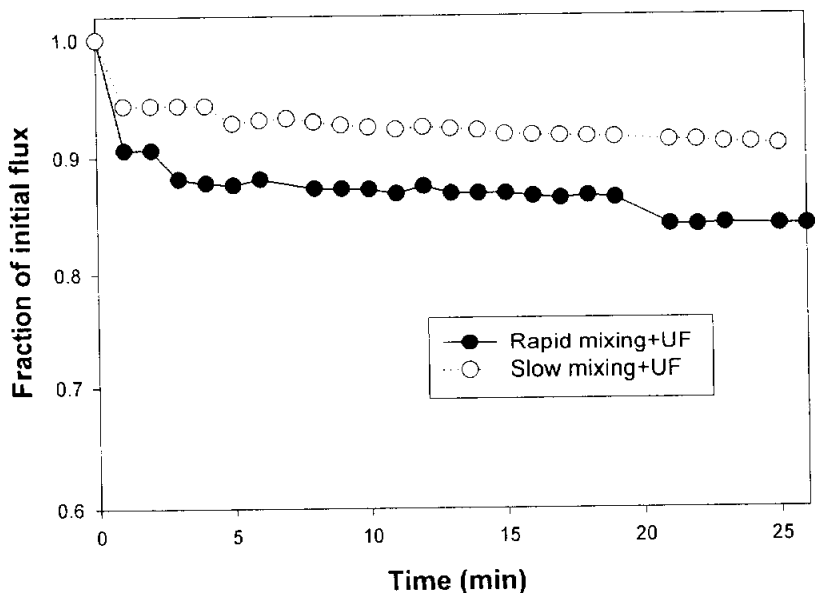


Fig. 4.5.2 Changes in flux of UF membrane for subsurface water after coagulation pretreatment (MWCO: 30kDa, Dose: 0.05mM as Al).

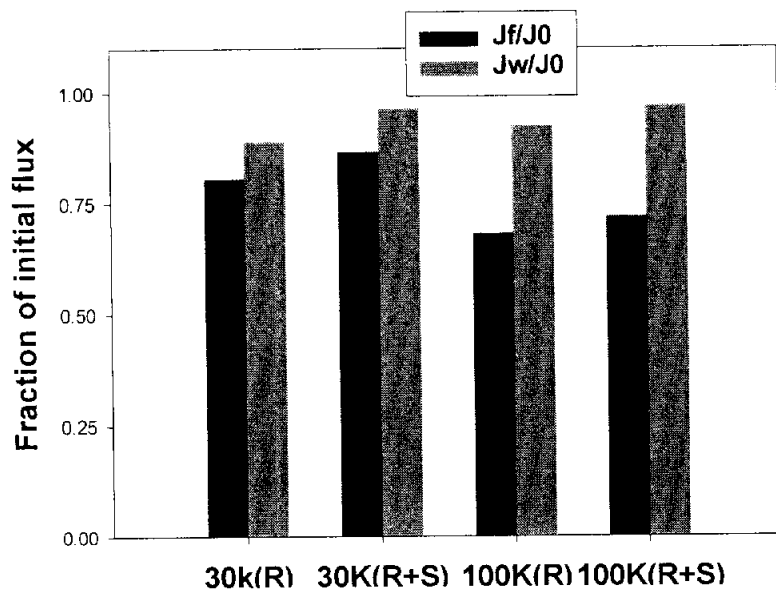


Fig. 4.5.3 Changes in flux of UF membrane for subsurface water after coagulation pretreatment (Dose: 0.05mM).

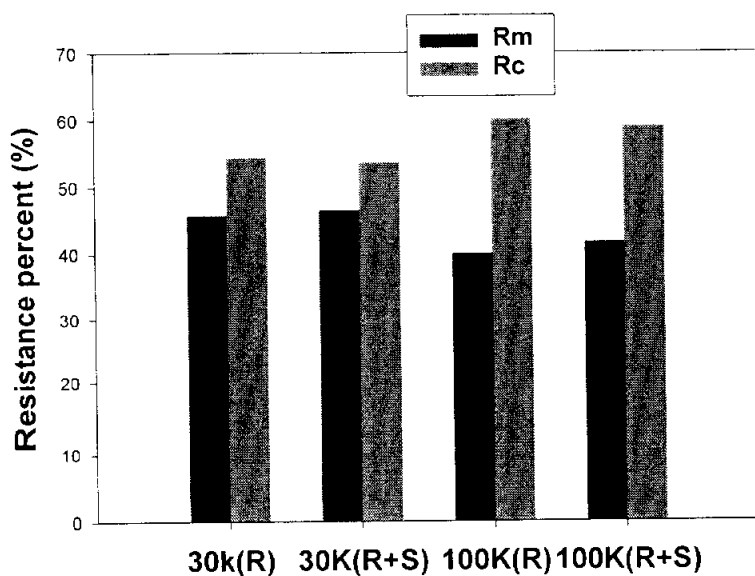


Fig. 4.5.4 Changes in resistance of UF membrane for subsurface water after coagulation pretreatment.

Fig. 4.5.5는 하천 복류수를 이용하여 응집공정, 응집+UF공정과 UF 단독공정의 적용시 유기물질 제거효율을 나타내었다. 응집제 주입량은 0.05mM (as Al)로 저주입량을 주입하였으며 UF막은 천수성재질의 MWCO 100K, 30K를 사용하였다. 유기물 제거면에서 TOC의 경우 응집단독에서는 29%의 제거율을 보이나 응집+UF공정에서는 교반상태에 상관없이 100K, 30K막에 있어서 70%정도의 제거율을 보이고 있다. 특히 낙동강 원수에 비하여 0.05mM(as Al)의 저주입량에서도 유기물질 제거효율이 높게 나타났는데 이는 하천 복류수의 원수특성상 소수성물질이 다량 함유되어 있으므로 저주입량에서도 효과적인 유기물 제거를 기대할 수 있었고 또한 응집+UF의 경우 70% 정도의 유기물질 제거를 보이고 있다. 또한 막의 공극 크기에 따라 유기물 제거효율을 비교하여 보면 응집공정을 적용시 TOC, UV₂₅₄의 경우 각각 약70%, 50%의 유사한 제거효율을 보이고 있다.

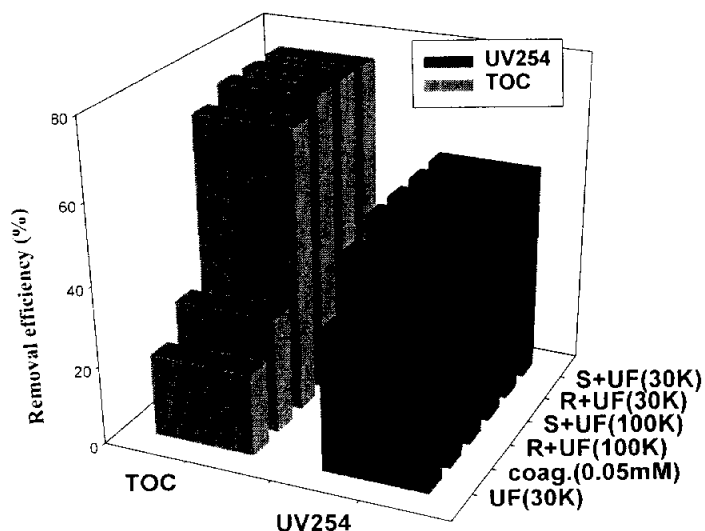


Fig. 4.5.5 Effect of the coagulation pretreatment conditions on the removal of DOC and UV₂₅₄ (MWCO: 30K, Dose: 0.05mM).

Table 4.2는 하천복류수의 UF공정의 적용에 따른 대장균군과 탁도결과를 나타내었다. 대장균군은 병원성 미생물의 지표로서 나타낼 수 있으며 UF 공정의 전처리공정으로 응집공정을 적용시 모든 조건에서 불검출로 나타났다. 탁도의 경우도 모든 조건에서 0.1NTU이하로 거의 검출되지 않았다. 따라서 효과적인 UF의 공정의 적용은 소독공정의 대체나 소독공정의 적용시 염소주입량을 절감할 수 있으리라 판단된다. 또한 최근 중·소규모 정수장에서의 바이러스 검출이 사회적인 문제가 되고 있는바 정수된 물의 탁도는 각종 미생물 오염의 간접적인 지표로 사용되고 있는 점을 감안할 때 효과적인 UF공정의 적용을 이러한 병원성 미생물의 제거 측면에서도 반드시 고려되어야 할 공정이라 생각된다.

Table 4.2 Changes in coliform and turbidity after each process

	양성시험관수	MPN/100mL	Turbidity (NTU)
Raw water	5-3-1	110	3.62
Rapid mixing+UF (100kDa)	0-0-0	(-)	< 0.1
Slow mixing+UF (100kDa)	0-0-0	(-)	< 0.1
Rapid mixing+UF (30kDa)	0-0-0	(-)	< 0.1
Slow mixing+UF (30kDa)	0-0-0	(-)	< 0.1

제 5 장 결 론

1. 낙동강 원수의 유기물 성상분석 결과 친수성 성분이 44%, fulvic 성분이 35%, humic 성분이 21%로 나타나고 있으나 하천 복류수의 경우 친수성 성분이 28%, 소수성 성분이 72%로 소수성 성분의 유기물질이 높게 나타나고 있는 것을 알 수 있었으며, SUVA값에서도 하천복류수의 경우 낙동강원수에 비하여 높은 값을 나타내고 있다.
2. 여과메카니즘 분석결과 flux 감소는 공극의 막힘현상과 공극내부에 미세입자의 침투·흡착 그리고 시간에 따른 cake 층의 형성등 복잡한 메카니즘에 의하여 flux 감소가 발생하게 된다.
3. 응집 전처리공정의 적용시 짧은 급속교반에 의하여 용존성 유기물이 입자상으로 전환 되어짐을 알 수 있었다. 응집+UF 공정의 적용시 UF 단독공정에 비하여 flux감소율이 낮게 나타나고 있으며 응집+UF 공정의 적용시 교반조건과 침전공정에 대한 영향은 크게 나타나지 않았다.
4. 하천 복류수를 이용하여 응집+UF공정의 적용시 교반상태와 막의 공극크기에 따른 막자체의 수리학적 저항(R_m)과 cake층 형성으로 인한 저항(R_c)값을 산정하여 비교한 결과, 30K와 100K 막의 경우 수리학적 막의 저항보다는 cake층 형성에 의한 막의 저항이 보다 높게 차지하고 있다.
5. 하천 복류수의 원수특성상 소수성물질이 다량 함유되어 있으므로 저주입량에서도 효과적인 유기물 제거를 기대할 수 있었고 또한 응집+UF의 경우 70%정도의 유기물질 제거를 보였다. 또한 막의 공극 크기에 따라 유기물 제거효율을 비교하여 보면 응집공정을 적용시 TOC, UV_{254} 의 경우 막의 크기에 상관없이 유사한 제거효율을 보이고 있다.
6. 하천복류수의 UF공정의 적용에 따른 대장균군과 탁도에 대한 실험결과 UF 공정의 전처리공정으로 응집공정을 적용시 모든 조건에서 불검출로 나타났다. 탁도의 경우도 모든 조건에서 0.1NTU이하로 거의 검출되지 않았다.

감사의 글

본 논문이 나오기까지 부족한 저에게 지속적인 관심과 지도 편달로 끊임없는 노고와 사랑으로 지도해 주신 강임석 교수님의 은혜에 먼저 머리숙여 감사드립니다. 학위 과정 동안에 많은 지식적 도움 뿐만아니라 환경의 본질에 대한 철학도 가르쳐 주신 박청길 교수님, 심사과정에 면밀한 검토와 조언을 아끼지 않고 지도해주신 이병헌 교수님, 이석모 교수님께 감사를 드립니다. 끝내 논문이 나오기 전에 건강상 사임하셨지만 언제나 제 마음의 스승이신 양병수 교수님에게도 감사드리고 언제나 옆에서 늘 지켜봐 주시면서 항상 저를 격려해주신 이제근 교수님, 여석준 교수님께도 감사를 드립니다.

무엇보다 논문이 나오기까지 수한 밤을 새워가며 실험과 분석을 이끌어주고 많은 자료를 찾는데 도움을 준 정철우 박사에게 감사를 드립니다. 아울러 이 논문의 바탕이 되는 많은 실험을 도와준 실험실 후배 이철우, 민수, 경재 그리고 효진이 진숙이 수정이에게도 고마움을 전합니다. 그리고 멀리 미국에 나가서 공부하고 있는 성기, 승룡이 그리고 마침내 3전 4기로유학에 성공한 병렬이에게 고마움과 기쁨을 전합니다.

그리고 막에 대한 관심을 일깨워주고 끝까지 논문이 나올 수 있도록 도와 주신 저희 회사 ONDEO Degremont 한국 지사장 Mr. Christophe COMTE와 같은 동료 최승용 과장, 김호 과장에게도 고마움을 전합니다.

저를 오늘 이 자리에 있기까지 수많은 어려움 속에서도 기도와 격려를 통하여 정신적인 스승인 되어주신 강재근 목사님과 사모님 그리고 상락교회 교우 여러분들에게 감사드립니다.

오늘의 제가 있기에 앞서 저를 환경공학과를 선택하게 하고 이 학교에 들어와 우수한 교수님들에게 사사를 받고 혈육같이 끈끈한 정을 느끼는 동문을 간게 해 주신 외삼촌과 외숙모에게도 감사를 드립니다.

무엇으로도 감사를 대신 할 수 없어서 사랑합니다라는 말뿐이 전해 드릴 수 없는 부모님과 동생 재민, 재은에게도 감사를 드립니다.

마지막으로 이제 곧 태어날 둘째아이와 첫째 가연이를 열심히 끼우며 못난 남편을 뒷바라지 해온 아내에게 이 기쁨을 모두 주고 싶습니다.

이 논문이 앞으로 국내의 막을 이용한 고도정수처리사업에 조그마한 도움이 되기를 바라며 도움주신 모든 분들에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Amirtharajah, A., Rapid mixing and the coagulation process, *Presented at the AWWA Annual Conference*, Kansas, (1987).
- APHA-AWWA-WEF, *Standard methods for the examination of water and wastewater 20th eds.* APHA AWWA WEF, (1998).
- Baes, C. F. and Mesmer, R. E., The hydrolysis of cations, John Wiley and Sons, New York, (1976).
- Belfort, G., Davis, R. H. and Zydney, A. L., The behaviour of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *J. Membrane Sci.*, 96, 1-58, (1994).
- Chudacek, M. W. and Fane, A. G., The dynamics of polarization in unstirred and stirred ultrafiltration, *J. Membrane Sci.*, 21, 145-160, (1984).
- Dempsey, B.A., Reaction between fulvic acids and aluminum, In *Aquatic Humic Substances*; Influence on the fate and treatment of pollutant, ACS., (1989).
- Douglas M. Owen, Gary L. Amy, and Zaid K. Chwdhury (1993) Characterization of natural organic matter and its relationship to treatability. *AWWA Research Foundation and American Water Works Association*.
- Edward, J. B., Goel, S. and Hozalski, R. M., Removal of natural organic matter in Biofilters. *AWWA Research Foundation and American Water Works Association*. (1995).
- Fane, A. G., Ultrafiltration of suspensions, *J. Membrane Sci.*, (20) 249-260, (1984).
- Hermia, J., Constant pressure blocking filtration laws: application to power-law non-Newtonian fluids, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 60, 183, (1982).
- Ho, W. S. W. and Sirkar K. K., *Membrane Handbook*, van Nostrand Reinhold, New York, (1992).
- Jacangelo J. G., Aieta, E. M., Carns, K. E., Cummings, E. W. and Mallevalle, J., Assessing hollow-fiber ultrafiltration for particulate Removal. *J. AWWA*, 81, 68-75, (1989).

- Jacangelo J. G., Laine, J. M., Carns, K. E., Cummings, E. W. and Mallevialle, J., Low-pressure membrane filtration for removing *Giardia* and microbial Indicators. *J. AWWA.*, 83, 97-106, (1991).
- Jardine, P. M. and Zelazny L. W., Mononuclear and polynuclear aluminum speciation through differential reactions with ferron, *J. Soil Sci. Am.*, 50 895-900, (1986).
- Jonsson. A. S. and Jonsson. B., The influence of nonionic and ionic surfactants on hydrophobic and hydrophilic ultrafiltration membranes. *J. membrane Sci.*, 56, 49-76, (1991).
- 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).
- Keily H. J. and L. B. Rogers (1955) Instrumental variability of a model 7 Coleman Photonephelometer. *Analytical Chemis.* 27, 459-461.
- Krasner S., Mcguire M. J., Jacangelo J. G., Patania N. L., Reagan K. M. and Aieta E. M., The occurrence of disinfection by-products in drinking water in a nationwide survey. *Proceedings, AWWA Annual Conference*. Los Angeles, Calif. Denver, Colo.: AWWA, (1989).
- Laine, J. M., Hagstrom, J. P., Clark, M. M. and Mallevialle, J., Effects of ultrafiltration membrane composition, *J. AWWA.*, 81(11), 60-67, (1989).
- Lahoussine T., M. R. Wiesner and J. Y. Bottero (1990) Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water. *J. Am. Water Works. Assoc.* 82, 76-81.
- Leenheer, J. A., Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Envi. Sci. & Tech.*, 15(5), 578-587, (1981).
- Leenheer, J. A., Fractionation techniques for aquatic humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*. Edited by G. Aiken. New York: Wiley-Interscience, (1985).
- Leenheer, J. A., Brown, P. A. and Noyes, T. L., Implications of mixture characteristics on humic-substance chemistry. In *Aquatic Humic Substances:*

- Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Edited by I. H. Suffet and P. MacCarthy. Washington, D. C.: American Chemical Society, (1989).
- Leenheer, J. A. and Noyes, T. I., A filtration and column-adsorption system for onsite concentration and fractionation of organic substances from large volume of water. U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2230, U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C., (1984).
- Leenheer, J. A., Noyes, T. I. and Stuber, H. A., Determination of polar organic solutes in oil-shale retort water. *Envi. Sci. & Technol.* 16(10), 714-723, (1982).
- Letterman, R.D., Filtration strategies to meet the surface water treatment rule, Denver, CO; *American Water Works Association*, (1991).
- Lo B. and Waite T.D., Structure of ferric oxyhydroxide aggregates-a light scattering study, Chemeca' 98 Conference, Port Douglas, September, CD Rom, (1998).
- MacCarthy, P. and Suffet, I. H., Introduction: Aquatic humic substances and their influence on the fate and treatment of pollutants. In *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Edited by I. H. Suffet and P. MacCarthy. Washington, D. C.: American Chemical Society, (1989).
- Malcolm, R. L., Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. Edited by G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Sierka, F. and G. Amy (1985) Catalytic effects of ultraviolet light and/or ultrasound on the ozone oxidation of humic and trihalomethane precursors. *Ozone Sci. Eng.*, 7: 47-55, (1985).
- Mallevalle, J., Odendaal, P. E. and Wiesner, M. R., Water treatment process, McGraw-Hill, (1996).
- McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriott, P., Unit Operation of Chemical Engineering, McGraw-Hill, New York, USA, (1985).
- Nakao, S., Nomura, T. and Kimura, S., Characteristics of macromolecular gel-layer formed on ultrafiltration tubular membrane, *J. AIChE.*, 25, 615, (1979).
- Nilson J. A. and DiGiano F. A., Influence of NOM composition on nanofiltration, *J.*

- AWWA, 53-66. (1996).
- Noble, R. D. and Stern, S. A., Membrane Separation Technology, Principles and Applications. Elsevier, (1995).
- Olivieri V. P., Parker, D. Y., Willingham, G. A. and Vickers, J. C., Continuous Microfiltration of Surface Water. In *proc. of the American Water Works Association Membrane Technology in the water Industry Conference*. Denver, Colo.: AWWA, (1991).
- Parker, D. R. and Bertsch, P. M., Formation of the Al_{13} tridecameric polycation under diverse synthesis condition, *Envir. Sci., & Tech.*, 26 914~921(1992).
- Rebhun, M. and Lulie, M., Control of organic matter by coagulation and floc separation, *Wat. Sci. Tech*, 27(11), 1~20, (1993).
- Reckhow, D. A., Bose, P., Bezbarua, B., Hesse, E. M., and Mcknight, A. P., Transformations of natural organic material during preozonation. EPA Report, U.S. Environmental Protection Agency, Drinking Water Research Division, Cincinnati, Ohio, (1992).
- Sethi, S. and M. R. Wiesner (1997) Modeling the transient permeate flux in crossflow membrane filtration incorporating multiple transport mechanism. *J. Membrane Sci.* 136, 191-205.
- Taylor, J. S., Mulford, A., Duranceau, S. J., and Barrentt, W. M., Cost and performance of a membrane pilot plant, *J. AWWA*, 81(11), 52-60, (1989).
- Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., Preparative isolation of aquatic humic substances. *Envir. Sci. Tech*, 15(4): 463-466, (1981).
- Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., Structural Study of Humic Substances: New Approaches and Methods. In *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*. Edited by R. F. Christman and E. T. Gjessing. Ann Arbor, Mich.: Ann Arbor Science, (1983).
- Thurman, E. M., Organic Geochemistry of Natural Waters. Dordrecht, Netherlands: Nijhoff/Junk Publishers, (1985).
- Wakeman, R. J., visualization of cake formation in crossflow microfiltration, Wang, Yuanzhen., Water treatment by membrane filtration, Master's Thesis, 1995, AIT,

(1994).

Wilson, A. L., Determination of fulvic acids in water. *Jour. Appl. Chem.*, 9(10), 501-510, (1959).

Zeman, L. J., Adsorption effects in rejection of macromolecules by ultrafiltration, *J. Membrane Sci.*, 15, 213, (1983).