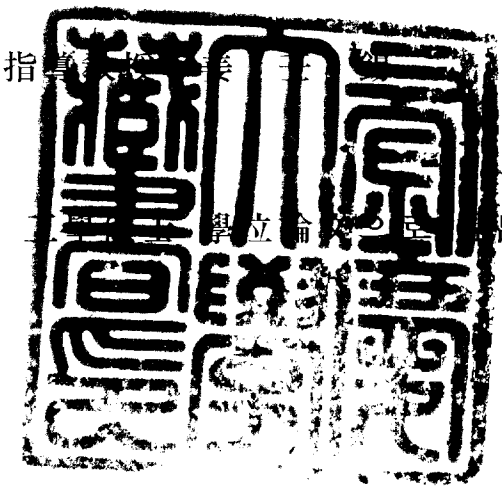
工學碩士 學位論文

응집조건이 응집-UF공정의 막오염에 미치는 영향



이 論文을 [illegible] 學位論文으로 提出함

2005年 2月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

金 秀 昡

金秀昡의 工學碩士 學位論文을 認准함

2004年 12月 21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 王 錫

< 목 차 >

제 1 장 서 론 ····· 1

제 2 장 문 헌 연 구 ····· 3

2.1 분리막에 의한 정수공정 ····· 3

2.1.1 막 공정의 특성과 종류 ····· 3

2.1.2 막의 재질과 막모듈 형태 ····· 4

2.1.3 UF막 및 MF막 공정의 원리 ····· 6

2.1.4 UF막 및 MF막 공정의 운전 ····· 7

2.1.5 압력구동형 막 공정에서의 flux 이론과 저항모델 ····· 8

2.1.6 막의 fouling을 유발하는 인자 ····· 10

2.1.7 응집-UF 정수처리 공정의 특징 ····· 14

2.1.8 막 공정의 경제성 ····· 15

2.2 전처리 응집공정 ····· 17

2.3.1 천연유기물질의 응집 mechanism ····· 17

2.3.2 Enhanced coagulation ····· 21

2.3.3 Humic substance 제거 인자 ····· 25

2.3 급속혼화 (Rapid mixing) ····· 29

2.3.1 In-line 정적혼화기 (static mixer)를 이용한 급속혼화 ····· 29

2.3.2 Backmixer를 이용한 급속혼화 ····· 31

제 3 장 재료 및 방법 ····· 32

3.1 상수원수의 수질특성 분석 ····· 32

3.2 원수의 유기물 성상별 분류 ····· 32

3.3 수질분석방법 ····· 34

3.4 실험장치 및 방법 ····· 36

3.4.1 Backmix 장치 ····· 36

3.4.2 In-line 정적혼화 장치 ····· 37

3.5 막분리 공정 ····· 39

3.5.1 회분식 막 장치 ····· 39

제 4 장 결과 및 고찰 ····· 40

4.1 In- line 정적혼화기를 이용한 응집-UF막 공정의 적용 ····· 40

4.1.1 정적혼화기에서 교반강도의 계산 ····· 40

4.1.2 In-line 정적혼화기와 backmixer의 응집효율 비교 ····· 42

4.1.3 In-line 정적혼화기 적용에 따른 UF막의 투과 flux의 변화 ····· 45

4.2 응집-UF 공정을 위한 전처리 응집조건의 영향 ····· 47

4.2.1 Backmixer와 in-line 정적혼화기에서 투과 flux의 영향 ····· 47

4.2.2 In-line 정적혼화기 적용에 따른 응집제별 투과 flux변화 ····· 51

4.2.3 응집제 주입량에 따른 UF막 공정의 적용 ····· 53

4.2.4 응집 pH 조건에 따른 응집제별 유기물 제거 효율과 투과 flux 비교 ····· 58

4.3 Delivered DOC에 따른 flux 변화 ····· 65

4.4 용존성 유기물에 의한 UF막 fouling mechanism ····· 68

4.4.1 연속식 막여과 실험 (Sequential Filtration Test) ····· 68

4.4.2 응집공정과 응집-UF 공정에 의한 용존성 유기물 제거 ····· 70

4.5 입자상물질이 UF막의 fouling에 미치는 영향 ····· 74

4.6 응집 전처리공정이 MF막과 UF막에 미치는 영향비교 ····· 78

제 5 장 결 론 ····· 83

감사의 글 ····· 85

Reference ····· 87

<List of Table>

Table 2.1 Technically relevant main membrane operation ····· 3
Table 2.2 Typical operation parameters for membrane process in water treatment ····· 16
Table 2.3 Comparison of alum coagulation dilute clay suspensions and humic substances ····· 18
Table 2.4 Required removal of TOC by enhanced coagulation requirements ····· 22
Table 2.5 Enhanced Coagulation minimum pH ····· 22
Table 2.6 Coagulants dose equivalents ····· 23
Table 3.1 Characteristics of raw water ····· 32
Table 3.2 Analytical method and instruments ····· 35
Table 3.3 Experimental conditions for three different types of processes ····· 37
Table 4.1 Measurement of head loss and calculation of velocity gradient under various flow rates and numbers of element ····· 41
Table 4.2.1 DOC and UV_{254} removal efficiency of different coagulants ····· 57
Table 4.2.2 DOC and UV_{254} removal efficiency of different coagulants ····· 63
Table 4.3 Flux decline for different coagulant based on targeted time and targeted delivered DOC ····· 67
Table 4.4.1 Coagulation of DOC and UV_{254} absorbance from sequential filtration test of Nakdong river ····· 69
Table 4.4.2 Organic fractions on DOC, UV_{254} and SUVA for organic fraction in raw water (concentrate) ····· 71
Table 4.4.3 Organic matter removal efficiency by coagulation process and coagulation-UF process (Unit: mg/L) ····· 73
Table 4.5.1 DOC and UV_{254} removal efficiency (UF alone) ····· 77
Table 4.5.2 DOC and UV_{254} removal efficiency (0.75 mM as Al) ····· 77

<List of Figures>

Fig. 2.1. Sketch of dead-end and cross-flow filtration. ····· 7
Fig. 2.2. Particle and Organic matters coagulation and removal. ····· 18
Fig. 2.3. Mechanisms for alum coagulation of humic substances. ····· 20
Fig. 2.4. Schematic of fluid stream at in-line static mixer. ····· 30
Fig. 3.1. Analytical procedure for natural organic matter fractionation. ····· 33
Fig. 3.2. Schematic diagram of jar and paddle used for 2L reactor test. ····· 36
Fig. 3.3. Schematics of in-line static mixer element. ····· 38
Fig. 3.4. Experimental setup of a static mixer for rapid mixing. ····· 38
Fig. 3.5. Schematics of batch type MF & UF membrane filtration assembly. ····· 39
Fig. 4.1.1. Velocity gradient as a function of flow rate. ····· 41
Fig. 4.1.2. Effect of the different coagulants and coagulation condition on the UV_{254} removal. ····· 43
Fig. 4.1.3. Effect of the different coagulants and coagulation condition on the DOC removal. ····· 44
Fig. 4.1.4. Changes in flux of UF membrane after rapid (in-line static) and slow mixing condition (MWCO: 100 kDa, dose: 0.05 mM as Al)). ····· 46
Fig. 4.1.5. Effect of the coagulation pretreatment condition on the removal DOC, UV_{254} and turbidity (Dose: 0.05 mM as Al). ····· 46
Fig. 4.2.1. Changes in flux of UF membrane after rapid mixing condition (MWCO: 100 kDa, dose: 0.05 mM as Al). ····· 48
Fig. 4.2.2. Effect of the coagulation pretreatment condition on the removal of DOC, UV_{254} and turbidity (Dose: 0.05 mM as Al). ····· 48
Fig. 4.2.3. Changes in flux of UF membrane after rapid mixing condition (MWCO: 100 kDa, dose: 0.05 mM as Fe). ····· 49
Fig. 4.2.4. Effect of the coagulation pretreatment condition on the removal of DOC, UV_{254} and turbidity (Dose: 0.05 mM as Fe). ····· 49
Fig. 4.2.5. Changes in flux of UF membrane after rapid mixing condition (MWCO: 100 kDa, dose: 0.05 mM as Al). ····· 50

Fig. 4.2.6. Effect of the coagulation pretreatment condition on the removal of DOC, UV_{254} and turbidity (Dose: 0.05 mM as Al). ····· 50
Fig. 4.2.7. Comparison of flux decline for different coagulants (In-line mixing, UF MWCO: 100 kDa, Dose: 0.05 mM). ····· 52
Fig. 4.2.8. Effect of the coagulation pretreatment condition on the removal of DOC, UV_{254} and turbidity (Dose: 0.05 mM). ····· 52
Fig. 4.2.9. Changes in flux of UF membrane under various coagulation doses (rapid mixing + UF, MWCO: 100 kDa). ····· 54
Fig. 4.2.10. Changes in particle size distribution under various coagulation doses (rapid mixing ($G=1,116s^{-1}$), MWCO: 100 kDa). ····· 54
Fig. 4.2.11. Changes in flux of UF membrane under various coagulation doses (rapid mixing + UF, MWCO: 100 kDa). ····· 55
Fig. 4.2.12. Changes in particle size distribution under various coagulation doses (rapid mixing ($G=1,116s^{-1}$), MWCO: 100 kDa). ····· 55
Fig. 4.2.13. Changes in flux of UF membrane under various coagulation doses (rapid mixing +UF, MWCO: 100 kDa). ····· 56
Fig. 4.2.14. Changes in particle size distribution under various coagulation doses (rapid mixing ($G=1,116s^{-1}$), MWCO: 100 kDa). ····· 56
Fig. 4.2.15. Impact of coagulation pH on DOC removal with alum. ····· 59
Fig. 4.2.16. Impact of coagulation pH on DOC removal with $FeCl_3$. ····· 59
Fig. 4.2.17. Impact of coagulation pH on DOC removal with PACl. ····· 60
Fig. 4.2.18. Comparison of flux decline for different coagulation pH condition (Dose; 0.075 mM as Al, UF MWCO: 100 kDa). ····· 62
Fig. 4.2.19. Comparison of flux decline for different coagulation pH condition (Dose; 0.075 mM as Fe, UF MWCO: 100 kDa). ····· 62
Fig. 4.2.20. Comparison of flux decline for different coagulation pH condition (Dose; 0.075 mM as Al, UF MWCO: 100 kDa). ····· 63
Fig. 4.2.21. Comparison of flux decline for different coagulants under adjusted pH condition (Dose: 0.075 mM, MWCO: 100 kDa). ····· 64
Fig. 4.2.22. Effect of adjusted pH on the removal of DOC, UV_{254} (Dose: 0.075 mM. MWCO: 100 kDa). ····· 64

Fig. 4.3.1.(a) Comparison of flux decline for different coagulants based on operation time (Rapid mixing, UF MWCO: 100 kDa, 0.05 mM as Al). ····· 66
Fig. 4.3.1.(b) Comparison of flux decline for different coagulants based on delivered DOC (Rapid mixing, UF MWCO: 100 kDa, 0.05 mM as Al). ····· 66
Fig. 4.4.1. Flux decline of Nakdong river through sequential hydrophilic membranes (Raw water and rapid mixing ($G=1,116s^{-1}$) + UF, dose; 0.1 mM as Al). ····· 69
Fig. 4.4.2. Distribution of organic fraction in raw waters (concentrate). ····· 71
Fig. 4.4.3. Changes in organic fraction after coagulation and UF process (Dose: 0.1 mM as Al, MWCO: 100 kDa). ····· 73
Fig. 4.5.1 Changes in TOC and UV_{254} as a function of coagulant dose for raw water (With particle, 7 NTU). ····· 75
Fig. 4.5.2 Changes in TOC and UV_{254} as a function of coagulant dose for raw water (Without particle, 1 NTU). ····· 75
Fig. 4.5.3. Effect of particle, in the changes in flux of UF membrane (UF alone, UF MWCO: 100 KDa). ····· 76
Fig. 4.5.4. Changes in particle size distribution with and without particle. ····· 76
Fig. 4.5.5. Changes in flux of UF membrane with and without particle under different raw water condition (MWCO: 100 KDa, dose; 0.075 mM as Al). · 77
Fig. 4.6.1. Comparison of flux decline for different membranes (With or without particle water, MF MWCO: 0.22 ㎛, UF MWCO: 100 kDa). ····· 80
Fig. 4.6.2. Changes in particle size distribution with and without particle for different membrane type. ····· 80
Fig. 4.6.3. Effect of different membrane type on the removal of DOC and UV_{254}. ···· 81
Fig. 4.6.4. Comparison of flux decline for different membranes (Dose: 0.075mM as Al, MF MWCO: 0.22 ㎛, UF MWCO: 100 kDa). ····· 81
Fig. 4.6.5. Changes in particle size distribution under different mixing conditions for different membrane type. ····· 82
Fig. 4.6.6. Effect of different membrane type on the removal of DOC and UV_{254}. ···· 82

Effect of coagulation condition on the fouling of coagulation-UF process

Su Hyun Kim

Department of Environmental Engineering, Graduate school,
Pukyong National University

Abstract

The pollution increased the environmental deterioration of the water sources and caused the worsening of the water quality. In the field of drinking water treatment, new regulations on filtration, disinfection, and disinfection by-products have generated considerable interest in the use of membrane process for particle removal, for the removal of organic materials that may be precursors to disinfection by-products, and for membrane disinfection.

Membrane process may offer solutions to some array of specific drinking water problems. However, these membranes are easily foulded by NOM than other membranes (Ultrafiltration and Microfiltration). The concentration and type of NOM presented in a raw water will influence the characteristics of the water for a particular membrane. Therefore, the goal of pretreatment is to decrease the amount of irreversible fouling and increase the permeate flux.

Since the membrane fouling characteristics depends on the nature and the quality of water source, it is very important to develop a membrane process suitable for the water resources in Korea. In this study, 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 alone. Also, rapid mixing using an in-line static mixer was more effective than using backmixer. And, the majority (80 %) of dissolved organic matter did not contribute to fouling, and the remaining 20 percent is the primary cause of fouling. The primary foulant of UF membrane is hydrophobic substance, that can easily be removed by coagulation. The primary foulant of UF membrane is hydrophobic substance, that can easily be removed by coagulation.

제 1 장 서 론

상수원은 산업화 및 도시화로의 진행으로 인해 오염이 가중되어 이용하고자 하는 수돗물에 대한 정수처리 공정에서의 중요성이 한층 높아지고 있다. 또한 최근 생활수준의 향상에 따라 삶의 질 향상과 더불어 먹는 물에 대한 질적 욕구가 점점 높아지고 있으나, 기존의 정수처리 공정으로선 이와 같은 먹는물의 질적 향상에 대한 질적 요구를 만족시키지 못하고 있는 실정이다. 이는 산업 발달 및 도시화로 인해 파생되는 미량의 각종 오염물질들에 의한 상수원의 오염이 증가되어 상수원수로서의 기능이 상실되고 있으며 또한 오염되고 있는 상수원수를 음용수로 이용될 경우 국민건강에 위협적인 요인으로 대두되고 있기 때문이다. 이에 따라 정수처리에 있어서 주처리 대상 오염물질인 천연유기물질에 대한 효과적인 처리를 위해 국내 각국에서는 기존의 정수공정외에 오존 처리공정과 활성탄 처리공정을 연계한 고도정수공정이 도입되고 있다. 하지만 고도정수처리공정의 경우 규모와 비용적인 측면에서 소규모 정수장에의 도입이 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

막분리 공정은 상수원수 중의 유기성 오염물질에 대한 효율적인 제거와 더불어 점차 강화되는 수돗물 수질기준과 사람들의 먹는물에 대한 질적 향상 요구를 만족시키기 위한 기존 정수공정의 대안으로서 최근 세계 여러 나라에서 많은 연구가 진행 되고 있는 수처리 방법이다. 이와 같은 막분리 공정에 대한 이용방안으로는 기존 상수처리공정과의 결합이 용이하고 간단한 전처리 공정과 함께 단일공정으로서의 적용이 가능하며 물소비량의 증대에 따라 시설 용량의 확충이 용이한 팩키지형의 시설구조를 지니는 장점을 유지하고 있다. 또한 막분리 공정을 정수공정에 도입할 경우에 있어서 운전 및 유지 관리가 용이하고 적은 소요부지 면적으로 건설비 및 정수처리에 따른 약품비의 절감을 기대할 수 있으며, 상의 변화가 없으므로 에너지 소비가 적게 드는 등의 장점을 가지고 있다 (Taylor, *et al*, 1989; Dykes and Conlon, 1989; Conlon *et al*, 1990). 그러나 막분리 공정은 유입수의 유기물 및 콜로이드 물질의 농도, 온도, pH 등의 원수수질 특성에 따라 운전에 제한되고 농축수에 대한 최종처리가 필요하며 초기시설 투자비가 많이 소요되며 장기 운전에 따른 막의 fouling에 의한 투과 flux의 저하 및 막수명의 감소 그리고 막의 교체비용 등의 관리상의 어려움이 다소 따른다 (Wiliam and Mcclellan, 1989; Taylor *et al.*, 1994). 이러한 이유로 UF 또는 MF막의 경우, 막의 공극크기가 NF 막이나 RO막에 비해 비교적 크기 때문에 수중에 존재하는

상당량의 용해성 성분에 대한 제거 능력이 미비하고, 막 공극과 비슷한 크기를 가진 입자 및 작은 입자에 의한 공극 폐쇄·흡착, 현탁성분에 의한 cake층 형성 등에 의해 안정된 막 공정이 곤란한 경우가 많다. 이에 따라 막분리 공정의 도입에 있어서 문제점을 해결하기 위해 막분리 공정에 대한 전처리로서 응집공정의 도입에 따른 필요성이 제시되고 있으며, 이에 대한 연구가 진행 중에 있다. 또한 막분리 공정에 앞서 전처리 응집공정을 도입하여 효율적인 운전을 위해서는 막오염에 대한 영향을 조사하여 각 인자들의 물리·화학적 상호관계를 이해하여 경제적이고 효율적인 운전조건이 제시될 필요성이 있다.

따라서 본 연구에서는 전처리로서 in-line 정적혼화장치를 이용한 응집공정에서의 응집 영향 인자를 파악하며, 후속공정인 막분리 공정에서의 정수 처리 효율을 증대시키고자 하였으며, 응집-막분리 공정에서의 유기물 특성에 따른 막의 fouling을 유발하는 영향인자를 분석하고, 해석함으로서 경제적이고, 효율적인 응집-막분리 공정을 통한 정수처리 효율을 증대시키고자 한다.

제 2 장 문헌연구

2.1. 분리막에 의한 정수공정

2.1.1 막 공정의 특성과 종류

수처리에서 압력구동형 (pressure-driven) 막분리 공정은 염분에서 미생물에 걸쳐 다양한 물질을 제거하는데 사용되는 분리 기술이다. 일반적으로 막공정은 처리목적에 따라 사용되는 막분리 공정의 영역이 제각기 달리 적용되고 있으며 적용압 (operated pressure), 막의 공극 (pore size), 분획 분자량 (MWCO)에 따라 분류될 수 있다.

현재 정수처리공정에 사용되는 분리막은 분획분자량에 따라, 역삼투 (Reverse Osmosis, RO), 나노여과 (Nanofiltration, NF), 한외여과 (Ultrafiltration, UF), 정밀여과 (Microfiltration, MF) 등으로 나눌 수 있다. Table 2.1은 주요한 막분리 공정의 구동압과 주요 mechanism, 막의 pore size를 구분하여 나타내고 있다. MF와 UF는 체거름 mechanism (sieve mechanism)에 의해, 전기투석법 (ED)은 이온교환에 의해 제거가 이루어지며, 구동압과 pore size는 Table 2.1에 나타난 바와 같다. Table 2.1에서 알 수 있듯이 막의 pore size가 감소할수록 구동압은 점차 증가함을 알 수 있다.

Table 2.1 Technically relevant main membrane operation

Membrane operation	Operating pressure (bar)	Mechanism of separation	Membrane structure	Pore size
Microfiltration	pressure (0.1-2.0)	Sieve	Macropores	0.01 ~ 10 ㎛
Ultrafiltraion	pressure (1.0-5.0)	Sieve	Mesopores	0.001~0.01㎛
Nanofiltration	pressure (5.0-20)	Sieve+diffusion +size exculsion	Micropores	10^{-3}㎛
Reverse osmosis	pressure (10-100)	Diffusion +size exculsion	Dense (Macromolecular chains)	$<10^{-3}$㎛

2.1.2 막의 재질과 막모듈 형태

1) 막의 재질에 따른 특성

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, 폴리술폰과 같은 합성중합체로 제조된다. 콜로이드성 물질이나 용존성 물질이 수중에 존재하는 경우 셀룰로오스와 같은 친수성 폴리머로 이루어진 막은 폴리술폰이나 폴리에테르술폰과 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 pH1~13까지 넓은 범위에서 사용이 가능하며 높은 온도에서 내열성이 강하다. 또한 산화제에 대한 저항성이 강하며 1-20nm의 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

20bar 정도이며 약 140℃ 정도의 고온에서도 내열성이 강하며 전 pH범위에서 운전이 가능하다.

2) 막모듈 형태에 따른 분류

분리막 모듈은 단위 부피당 큰 막면적을 유지하여 설치공간을 최소화 할 수 있도록 충진 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 쓰인다.

(1) 관형 (Tubular)와 중공사형 (Hollow-fiber)

이 모듈의 단점은 비표면적 (surface area/volume ratio)이 작고, 유량 부하량이 많을 때는 전력 소모량이 크며, 비용이 많이 들고 막 모듈의 충진 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 특징은 설치비가 적게 들지만 상대적으로 쉽게 공극의 막힘이 일어나는 단점이 있다. 일반적인 유입 공간 (feed spacer)은 0.25~0.50 ㎜이며, 유입수의 탁도는 1 NTU 이하이어야 한다 (Keily and Rogers, 1955).

(3) 평판형 (Plate and Frame)

UF 모듈의 충진 밀도는 약 100에서 400 ㎡/㎥정도이며, 일반적으로 유입수의 압력이 5~20 bar로 제한되어 있다.

2.1.3 UF막 및 MF 막 공정의 원리

일반적으로 MF막의 특성은 많이 연구되어 졌으며 막의 표면구조와 공극특성은 매우 다양하다 (Belfort *et al*, 1994; Ho 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 비대칭 구조의 막을 생산함으로 해결할 수 있었다 (Noble and Stern, 1995). 이에 따라 막의 구조적 특성을 살펴보면 MF의 경우 대칭구조를 가지고 있으나 UF의 경우 비대칭구조를 가지고 있다.

UF는 압력구동형 분리공정으로서 용액 속에 포함되어 있는 구성 물질이 특정 막에 의하여 제거되어진다. 이러한 물질들은 용존성 고분자 물질, 에멀젼 상태의 액상, 콜로이드 물질을 포함한다. UF는 극히 미세의 공극 (0.001~0.1 ㎛)을 가진 막을 이용한 여과공정으로 간주되어질 수 있으며 이러한 UF막의 구성은 얇은 표면층 (0.1~1 ㎛)에 다공성 구조의 하부지지층이 지지하고 있다. 분자들의 제거는 표면층에서 이루어지며 미세 다공성 지지층은 유체흐름에 수리학적 저항을 상대적으로 작게 하는 역할을 한다. UF막은 비대칭구조로서 일반적인 여과재와 차이가 있으며 이러한 막은 1 cm^2당 수백만 개의 기공을 가지고 있다. 이러한 비대칭구조의 UF에서는 용질이 표면층을 통과하면 막을 투과한다고 할 수 있으며 이는 공극의 부피를 일정하게 유지하여 flux을 높게 유지할 수 있다 (Blatt *et al*., 1970).

막의 크기는 분리층 공극 안쪽의 크기를 조정함으로서 다양한 MWCO (Molecular Weight Cutoff)을 지닌 UF막을 얻을 수가 있다. MWCO의 분류는 용존 되어있는 분자의 분자량이 특정 MWCO 이상의 막에서 배제되는 것으로 특정 지을 수가 있다. 공극의 크기에 따라서 용존성 유기물이 배제되고 용매와 저분자 유기물질은 통과한다. UF는 정수공정 중에서 탁도의 제거나 미생물의 제거를 주된 목적으로 한다. 또한 MWCO 10,000~100,000 dalton정도의 유기물에 대한 제거가 주목적이므로 이온이나 미량유기물의 제거는 불가능하고 고분자물질이나 바이러스, 박테리아 등 모든 종류의 미생물, 무기입자 등의 제거가 가능하다. UF막은 체거름 mechanism (sieving)에 의하여 10^{1} ~ 10^{2} ㎛의 크기의 물질을 제거하는데 이용되고 있다. 또한 탁도 제거를 위해서 UF공정은 탁도를 0.1 NTU 이하로 제거하는데 사용되는 것으로 보고되고 있다 (Laine *et al*, 1989; Jacangelo *et al*, 1989, 1991).

2.1.4 UF막 및 MF막 공정의 운전

UF공정의 운전은 크게 막힘형 (dead-end flow)과 십자형 (cross-flow)의 2 가지 형태로 나뉘어 질 수 있다. Fig. 2.1.에 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 막분리 공정에서는 막 자체에서 충분히 용질을 제거할 수 있다. 이에 따라 막에서 제거된 용질들에 의하여 여과저항을 증가시키고 막에 적용된 압력이 일정하게 유지된 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 일부분이 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).

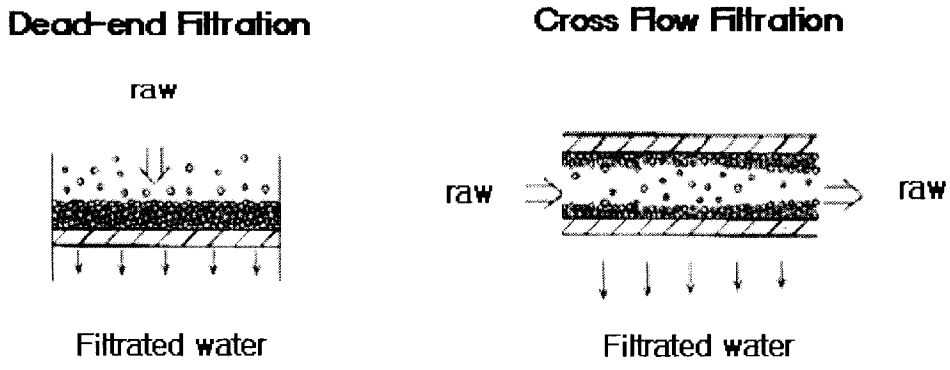


Fig. 2.1. Sketch of dead-end and cross-flow filtration (Manuel Mota *et al*, 2002).

2.1.5 압력구동형 막 공정에서의 flux 이론과 저항모델

Resistance-in-series model은 응집-UF 공정의 적용의 영향을 평가하는데 사용되어지는데, 그 model에 따르면 투과수 (permeat)의 flux는 다음 식과 같이 표현된다.

$$J=\frac{\triangle p}{\mu R_t}=\frac{\triangle p}{\mu R_m+R_c+R_f} \quad \text{----------(2-1)}$$

여기서, J = 투과 flux

△p = 막 통과시 압력강하 (N/m^2)

μ = 물의 점성계수 ($N \cdot s/m^2$)

R_m = 깨끗한 막의 수리학적인 저항 (1/m)

R_c = Cake의 저항 (1/m)

R_f = 비가역적인 흡착과 공극의 막힘에 의한 fouling 저항 (1/m)

cake 저항, R_c는 또한 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$R=\frac{\alpha M}{A_m}=\frac{\alpha V C_b}{A_m} \quad \text{----------(2-2)}$$

여기서, α = Cake의 비저항

M = 막 표면에 침적된 Cake의 양

A_m = 막의 면적

V = 축적된 투과수의 양

C_b = 입자의 벌크 농도

α는 단위 막 면적당 침적된 물질의 양에 표준화된 cake의 저항이며 이는 Carman-Kozeny 식 (식 (2-4))을 사용하여 식 (2-3)에 대입하여 실험적으로 구할 수 있다.

$$\frac{t}{V}=\frac{\mu R_m}{A\triangle EP}=\frac{\alpha\mu C_b}{2A_m^2\triangle P} \quad \text{----------(2-3)}$$

$$\alpha = \frac{180(1-\varepsilon)}{\varepsilon^2 \rho_P d_p^2} \quad \text{----------(2-4)}$$

여기서, ε = Cake의 porosity

ρ_p = 입자의 밀도

d_p = 입자의 직경

식(2-1), 식(2-2), 식(2-4)을 정리하면 아래 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\triangle P = \mu J \frac{180(1-\varepsilon)M}{d_p^2 \varepsilon^3 \rho_p A_m} \quad \text{----------(2-5)}$$

△P는 flux가 감소함에 따라, cake 층의 공극률이 증가함에 따라, particle의 직경이 클수록 감소한다는 것을 알 수 있다.

2.1.6 막의 fouling을 유발하는 인자

흡착에 영향을 주는 것들은 크게 분류해보면 DOM의 특성, bulk 용액, 막 표면 등이 있다. DOM의 특성에 의해 흡착에 영향을 주는 인자로는 hydrophobicity, charge density, molecular weight가 있으며, bulk 용액에 의한 영향인자로는 pH, 이온강도, 칼슘과 같은 다른 용질이 있으며 막의 특성에 의한 영향인자로는 hydrophobicity, 전하, 막 표면의 형태 등이 있다. 그 특징별로 살펴보면,

1. DOM hydrophobicity

용존성 유기물의 hydrophobicity는 XAD-8 이온교환 수지를 이용하여 측정할 수 있으며 소수성을 띠는 물질은 직접적으로 막의 표면의 흡착에 영향을 준다. Jucker와 Clark (1994)는 fulvic acid보다 humic acid가 보다 큰 흡착력을 가지며 Schäfer *et al.* (2000)은 fulvic acid보다 더 소수성을 띠는 humic acid가 막의 투과 flux를 감소시킨다고 하였다. Nilson과 DiGiano (1996)는 XAD-8 수지를 이용하여 소수성 DOM과 친수성 DOM으로 분류하여 각각 막분리한 결과, 소수성 DOM은 NF membrane의 투과 flux를 감소시킨다고 하였다.

그러나 Lin *et al.* (2000)는 DAX-8 수지로 친수성과 소수성을 분류한 후 polysulfone막을 이용하여 실험한 결과 소수성 부분보다 친수성 부분이 더 큰 flux 감소를 나타낸다고 하였다. 그러나 막의 fouling을 유발하는 정도는 DOM 제거와는 관계가 없다. 친수성 부분이 더 큰 fouling을 야기할지라도 친수성 부분의 rejection은 거의 없다고 하였다. AWWA (2002)에서는 낮은 SUVA값을 가지는 NOM이 보다 적은 flux 감소를 보이며 높은 SUVA에 관계하는 소수성 부분이 fouling을 더 유발한다고 하였다.

2. DOM molecular weight and size

Molecular weight은 solubility와 hydrophobicity에 영향을 끼친다. 큰 분자의 유기물은 비슷한 성질을 가진 작은 분자보다 용해도가 적다 (Clark, 1996). 그러므로 큰 분자는 더 큰 흡착과 flux 감소를 보인다. Lin *et al.* (1999, 2000)에서는 분자 크기와 fouling에 관한 연구를 한 결과 humic acid를 hydrophobicity에 의해 분류하면 분자 크기가 큰 것이 큰 flux 감소를 나타내었다고 하였다. Habarou *et al.* (2001)은 3,500 Dalton의 투석 장치로 분자 사이즈를 분류했을 때 투석 장치에 의해 분류된 물질은 통과된 물질보다 더 큰 fouling을 야기한다고 하였다. 그러나 Carroll (2000)은 막의

가장 큰 fouling은 작은 크기의 분자에 의해 야기된다고 하였다. 즉, 가장 작은 크기인 neutral hydrophilic 부분이 더 큰 fouling을 일으킨다고 하였다.

3. DOM Charge density

90 % 이상의 DOM은 유기산이며 (-)전하를 가진다 (Thurman 1985). MF와 UF막은 filtration동안 (-)전하를 가진다. 그러므로 유기물의 charge density가 증가하면 DOM과 막 사이의 반발력이 증가한다. 게다가 높은 charge density는 용해도를 증가시키고 표면에 흡착하려는 경향을 감소시킨다.

4. Solution pH

DOM과 막 표면은 자연수 상태에서는 (-)전하를 가진다. 각각의 charge density는 용액의 pH에 의해 영향을 받는다. Childress와 Elimelech (1996, 2000)은 여러 pH 조건하에서 NF와 RO의 electrokinetic charge의 특징을 실험하였다. 각각의 pH가 낮아질수록 음전하의 크기가 작아진다고 하였다.

DOM 분자의 전하는 Carboxylate와 phenolic hydroxide에 의한 것이며 높은 pH에서 더 큰 (-)전하를 가진다. (-)전하의 막과 (-)전하의 humic 물질간의 반발력은 흡착을 제한하는 한 인자로 사용된다. 즉, 낮은 pH에서 막과 humic 물질의 (-)전하가 감소할수록 반발력은 감소하고 흡착은 보다 더 잘 일어난다. Yoon *et al.* (1998)은 pH 4와 10사이에 NF막 표면의 수생 humic 산의 흡착에 대해 연구하였는데, 흡착은 매우 높기나 낮은 pH에서 가장 높게 나타나며 pH값 6과 7 사이에서 최소값을 나타내었다. 흡착은 낮은 pH에서는 정전기적 반발력의 감소로 인해 강화되며 높은 pH에서는 용액의 humic 산과 막 표면 사이의 가교작용을 하는 Ca^{2+} 이온으로 인해 강화된다.

5. Calcium Concentration

Ca^{2+}은 자연수 중에 흔한 구성 물질이며 여러 가지 mechanism을 통해 막 표면의 DOM 흡착에 영향이 미친다고 보고되고 있다. 먼저, Ca^{2+} 첨가에 의해 증가된 이온강도는 막 표면에 전기 이중층을 압축할 수 있으며 (-)전하의 분자가 막 표면에 도달하기 쉽게 된다. 두 번째는 (+)전하의 Ca^{2+} 이온이 DOM 분자의 (-)전하를 감싼다는 것이다. DOM의 (-) 이온성 감소는 그 용해도를 감소시키며 막 표면에 흡착하려는 경향을 증가시킨다. 세번째, Ca^{2+} 이온은 DOM 분자 사이에서 그 크기를 증가시키고 덜 용해하게 하면서 ionic bridge을 형성할 수 있게 한다. 마지막으로 Ca^{2+} 이온은 직접적

으로 표면의 흡착을 쉽게 하면서 막과 DOM의 (-)전하 사이에 ionic bridge를 형성하는 것이다.

Jucker and Clark (1994)는 polysulfone과 polyacrylonitrile 막공정 적용에 있어 수생의 humic 산과 fulvic 산의 용액에 0~179 mg/L로 Ca^{2+} 이온을 첨가하면서 막표면에의 흡착이 강화된다는 것을 알았으며 중요한 점은 막의 재질과 humic 물질에 의한 것으로 관찰되었다. 또한 이들은 Ca^{2+} 이온이 전기 이중층 압축과 막과 humic 물질사이의 가교작용으로 흡착이 증가된다고 하였다. Yoon *et al.* (1998)은 humic 산이 포함된 용액에 Ca^{2+} 농도를 0~80 mg/L로 변화시키면서 첨가한 결과 Ca^{2+} 이온은 NF 막에 흡착을 증가시킨다는 것을 알았다. 즉, 흡착은 pH 6, 8에서 약간 증가하고 pH 4, 10에서 급격히 증가한다는 것을 보였다. Yoon *et al.* (1998)은 humic 산의 흡착이 강화될 때 막의 flux가 감소된다고 하였다. 반대로 Cho *et al.* (2000)는 Ca^{2+} 첨가 후 여과하였을 때 높은 Ca^{2+} 농도로 인해 flux 감소가 증가하지 않는다고 하였으며 Hong과 Elimelech (1997)은 높은 Ca^{2+} 농도에서 막의 fouling이 증가한다고 하였다.

6. Ionic Strength

여러 연구에서 이온강도는 막의 표면에 DOM의 흡착을 결정짓는 인자라고 규명되었었다. 이온강도는 전기 이중층을 압축하고, DOM 분자가 막표면에 접촉하는 것을 쉽게하면서 흡착에 영향을 끼친다고 하였다. Kulovaara *et al.* (1999)는 증가된 이온강도가 DOM에 의한 비가역적인 fouling을 증가한다고 하였다. 또한 높은 염을 함유한 것은 막의 공극을 막음으로해서 humic 분자 주위의 hydration 이중층을 줄인다고 하였다. Hong 과 Elimelech (1997)과 Braghetta *et al.* (1998)은 높은 이온강도는 NF membrane의 fouling을 증가시킨다고 하였다.

7. Membrane Charge

막은 운전 상태에 따라서 전하를 띠게 되며 막의 전하는 막 표면에서 이온화된 기능기에 의해 증가된다. 예를 들어 carboxylic 산의 기능기를 가진 막 표면은 그 표면이 이온화될 때 (-)전하를 가지고 amine 기능기를 가진 막의 표면은 (+)전하를 가지게 되며 (Cheryan, 1998). 이온화되는 기능기가 없는 막의 표면 또한 운전하는 동안 전하를 띠게 되는데 막의 표면에서 이온화되는 기능기를 포함하지 않는 polyethersulfone 재질의 막은 (-)전하를 띄게 된다 (Causserand *et al.* 1994). 대부분의 용존성 유기물(DOM)은 (-)전하를 띠고 있으며 정전기적인 반발력으로 인해 강하

게 (-)전하를 띠는 막의 DOM의 흡착은 적어지고 막의 fouling이 적게 일어난다.

8. Membrane Hydrophobicity

막의 hydrophobicity는 유기물의 흡착과 막의 flux 감소에 있어 주요 영향인자로써 Laîné *et al.* (1989)는 polysulfone이나 polyacrylonitrile 막보다 친수성을 띠는 regenerated cellulose막을 사용 시 fouling이 적게 일어난다고 하였다. 정 (2002) 역시 소수성 재질의 막에 비하여 친수성 재질의 막이 투과 flux가 높게 유지 되었다고 하였다. 또한 Jucker와 Clark (1994)의 연구에서는 humic 산과 fulvic 산의 흡착은 polyacrylonitrile 막보다 polysulfone 막에서 더 크다고 하였다.

9. Membrane Surface Morphology

막 표면의 거칠기는 콜로이드와 막 표면 사이의 표면적과 접촉회수를 증가시키면서 콜로이드의 fouling율을 강화한다.

10. MF membrane fouling and flux decline

MF막의 flux 감소는 NF막 혹은 UF막에 비하여 대개의 경우 심각하게 발생하는 것이 보통이다. MF 막의 경우, 보통 입자제거를 위하여 사용하기 때문에 cake층에 의한 막오염이 일반적이지만, 단백질과 같은 고분자를 여과할 경우에는 gel 층 혹은 공극 막힘 (pore blocking)현상이 막의 fouling을 심각하게 발생시키기도 한다. MF 막의 fouling 혹은 flux 감소현상에 대한 이론은 NF, RO 막과는 달리 비교적 체계적으로 제시되어있다 (Belfort *et al.*, 1994). 비교적 큰 입자(대개 마이크론 입자)와 큰 분자량을 지닌 고분자물질이 MF 막의 분리 혹은 제거대상인데 이러한 물질이 각각 독립적으로 혹은 동시에 존재할 경우의 fouing 현상과 flux 감소현상에 대한 이론도 기존의 문헌에서 잘 정리되어 있다(Kuberkar and Davis, 2000; Ho and Zydney, 2000). Kuberkar and Davis(2000)의 연구에 의하면, 큰 입자(상수처리장의 경우, 탁도유발 입자물질)가 막 표면에 쌓여 cake층을 형성할 경우에는, 작은 입자(고분자 단백질물질)에 의한 공극 막힘 (pore blocking)현상을 오히려 줄여주는 효과를 기둘 수 있다고 하였으며 이러한 역할을 secondary membrane이라고 하였다. 즉, 상수처리장에서 MF 막이 적용될 경우, 탁도를 유발하는 큰 입자와 NOM이 동시에 존재할 때 공극 막힘에 의한 fouling 현상을 최소화하기 위하여 이러한 이론을 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

2.1.7 응집 UF 막분리 공정의 특징

응집을 막분리 전처리로 이용하는 방법은 두 가지 기본적인 관점에서 이루어진다. 먼저 기존의 침전지와 모래여과 대신 탁도를 제거하기 위해 사용하며 장치 면적을 줄이고 플록 형태의 침강성 등을 고려하지 않아도 사용할 수 있도록 하기 위해 막분리를 사용하는 경우가 있다.

다음은 응집으로 막분리 저항을 감소시키고 또 처리 수질 향상을 목적으로 하는 경우이다. 응집을 정밀여과 공정의 전 단계에 도입하면 원수의 입자 크기가 증가하여 막 표면에 쌓이는 오염층의 여과 저항을 감소시킬 수 있고 잠재적인 막 오염원인 용존 유기물을 플록 안에 고정화시킬 수 있으므로 막투과 속도를 증가시킬 수 있다. 또한 막분리 단독 운전의 경우에 비해서 용존 유기물 제거도 향상시킬 수 있어서 소독부산물 (DBPs)의 전구체인 humic 성분의 제거도 가능하다. 응집 전처리로 투과 플럭스를 향상시키는 경우, 그 원인으로는 다음의 세 가지를 들 수 있다 (Wiesner *et al.*, 1996).

첫째, 장기 운전시 비가역적 막오염을 일으키는 용존 유기물 (DOM)을 응집에 의해 막세공으로의 접근, 투과를 감소시키기 때문이다.

둘째, 크기가 큰 플록이 형성되어 막표면의 cake층의 비저항이 감소하기 때문이다. 그러나 입자의 크기 외에 케이크의 조밀성이 비저항에 영향을 줄 수 있는데 응집제 혹은 응집된 작은 플록이 입자간의 빈 공간을 채우게 되면, 조밀성이 증가해 오히려 비저항이 증가하게 된다. 케이크의 비저항과 조밀성은 응집조건, 응집제의 주입량, pH, 응집 보조제 등의 영향을 받는데, 휴민물질의 응집의 경우 전하중화에 의해 생기는 케이크가 가장 작은 비저항을 나타내며 금속 수산화물 침전에 의한 응집의 경우보다 케이크의 압축성이 작다.

셋째, 응집에 의하여 입자의 크기가 커져서 역전달 속도가 증가하므로, 막표면에 입자가 쌓이는 경향이 감소하기 때문이다. 설령 입자가 쌓이더라도 응집된 플록이므로 물리적 세척에 의해 쉽게 제거된다.

기존의 응집-침전-여과 공정에서는 크고 침강성이 좋은 플록을 얻어야 처리효율을 증대시킬 수 있는데 비해서 응집-정밀여과 공정에서는 이러한 조건이 처리효율 증가의 필수적인 조건은 아니므로 상대적으로 응집제 주입량을 감소시킬 수 있다. 또한 막분리 특성상 탁도를 유발하는 입자성 물질의 제거가 보장되므로 운전조건의 최적화를 용존 유기물 제거에 맞추면, 탁도와 유기물을 동시에 쉽게 제거할 수 있다 (Vickers *et al.*, 1995).

2.1.8 막 공정의 경제성

현재 막분리공정과 사용되는 막은 급격한 변화와 발달이 지속되고 있으며 적용하고자 하는 수원의 특성에 따라 막의 종류, 재질과 설치 용량 등이 달라지게 된다. 따라서 막분리공정의 경제성은 여러 가지 다양한 현상에 의하여 결정되게 된다. 이러한 막분리 공정의 경제성은 일반적으로 설치비용과 운전·유지비용 (O&M, Operation and Maintenance)으로 나누어진다. 각각의 비용에 대하여 세부적으로 살펴보면 설치비용에는 공사비, 설치부지, 막 제조비, 막 설치비가 포함되며 O&M은 노동력, 화학제, 에너지, 막 교체 비용, 농축수 처리비용, 기타부속품등이 포함되어 산정 되어진다 (Suratt, 1991). 따라서 경제성평가의 경우 설치되는 지역과 설치지역의 물가 등 많은 고려사항이 첨가되어야 정확한 경제성 평가가 이루어지게 된다.

Durham (1997)은 RO공정에서 전처리공정으로 MF공정의 적용 후 약 30~40 %의 비용이 절감됨을 보고하였다. Pickering와 Wiesner (1993)의 연구에서 비용은 막의 면적에 의하여 산출되는 투과 flux에 의하여 결정되었는데 2,000 m^3/day의 소규모 용량에서는 UF와 MF의 경우 재래식 정수공정에 비하여 경쟁력이 있었으나 20,000 m^3/day의 용량에서는 MF에 비하여 UF의 경우 경쟁력이 떨어진다고 보고하였다.

Jacangelo *et al.* (1992)은 1일 생산량이 400, 4,000, 20,000 m^3/day인 3 가지 용량의 UF공정과 다양한 재래식 처리공정과의 비용평가를 실시하였는데 동일한 용량을 생산하는 재래식 공정에 비하여 UF공정의 경우 보다 많은 비용이 든다고 보고하였다. 하지만 동일한 3 가지 용량을 이용하여 전처리공정으로 PAC (powdered activate carbon) 공정을 적용할 경우 재래식 공정에 비하여 4,000 m^3/day까지 경쟁력이 있다고 보고하였다 (Jacangelo *et al.*, 1994).

Wiesner *et al.* (1994)의 연구에서는 미국의 Delta강과 캐나다의 Ottawa강에 대하여 UF와 NF에 의한 처리비용을 분석하여 나타내었는데 18,900 톤/일 용량까지 기존의 정수공정에 비하여 경제적인 것으로 평가되어 보고되었다. 또한 비용평가 측면에서 입자상물질 크기의 중요성을 설명하였는데 평균 0.1 ㎛ 크기의 입자는 flux 향상을 유발하여 경쟁력 있는 공정을 얻을 수 있으나 용존성 유기물질과 같은 작은 입자들은 경제성이 있는 공정을 기대 할 수가 없었다.

따라서 막분리공정의 경제성 평가는 설치비용과 운전·유지비용, 원수 특성 등 다양한 변수에 의하여 결정되어짐을 알 수 있다. 이에 따라 여러 연구자들에 의하여 실시된 비용평가분석을 Table 2.2에 자세하게 나타내었다.

Table 2.2 Typical operation parameters for membrane process in water treatment (1. Cote (1995), 2. Jacangelo *et al.* (1999), 3. Wiesner *et al.* (1994), 4. Nystorm *et al.* (1995a), 5. Clair *et al.* (1997), 6. Ericsson *et al.* (1996), 7. Odegaard and Thorsen (1989), 8. Hagmeyer *et al.* (1996), 9. Pickering and Wiesner (1993), 10. Chellam *et al.* (1998), 11. Sethi and Wiesner (1995))

Process	Flux ($L/m^2/h$)	Operating pressure	Permeability ($L/m^2/h/bar$)	Recovery (%)	Total Cost (US$/$m^3$)	Capacity (m^3/d)
Convention[3]	2,000-10,000	-	-	-	0.15-0.85	380-17,000
Conventional + O_3 + GAC[3]	-	-	-	-	0.55-1.15	380-17,000
MF[3,6,10]	68-170 100-1000	0.30-2.1 0.20-2.0	60-250	90-98	0.10-0.11 0.21-0.49 0.03-0.27	8,700 4,800
UF[2,8,11]	68-170 50-200	0.5-2.1 1.0-5.0	60-250	90-98	0.20-0.45 0.10-0.20 0.04-0.14	380-17,000 2,880-55,200
NF[1,4]	25-34 20-50 10-100	5.2-8.6 5.0-20	5-10	75-95	0.30-0.85 0.34-0.96 0.16-0.53	380-17,000
Low pressure RO[1,7,9]	12-25 10-50	10.3-103 20-80	< 5	50-80	0.23-0.92	

2.2 전처리 응집공정

응집은 수중의 현탁고형물 입자를 응집제와 반응하여 표면전하를 중화하여 불안정화된 입자들을 서로 뭉치게 하거나 흡착 또는 침전물형성 (precipitation)에 의해 용존성 유기물질의 제거가 효과적으로 이루어지도록 하는데 사용되고 있다. 이러한 응집공정은 입자들을 불안정화 시키기 위한 급속혼화과정 (coagulation)과 floc의 크기를 증가시키기 위한 완속혼화과정 (flocculation)이 있다. 급속혼화의 목적은 응집제를 처리수 내에 단시간에 균고루 분산시키기 위한 것으로 응집제를 사용함에 있어 효과적인 급속혼화는 매우 중요한 단계이다. 이는 알루미늄계 응집제가 수중에 투입이 되면 알루미늄의 가수분해가 1 초 이내에 이루어져 각종 가수분해 생성물이 형성되고 형성된 가수분해 생성물은 콜로이드 입자에 흡착되어 전기적인 불안정화를 일으키기 때문이다. 따라서 Al(Ⅲ)에 의한 유기물질의 응집에 대한 mechanism은 Al(Ⅲ)의 가수분해와 폴리머의 형성, 그리고 최종산물로 $Al(OH)_{3(s)}$ 침전물 형성의 결과에 따라 좌우된다. 즉, 응집의 mechanism과 이에 작용되는 반응은 Al(Ⅲ)의 가수분해율 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 천연유기물질의 응집 mechanism

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. 이에 따라 입자상 물질과 천연유기물질의 응집의 차이점은 Table 2.3과 같이 요약할 수 있다. Fig 2.2는 콜로이드상 입자와 천연유기물질 응집의 관계를 나타내는데 여기서 나타난 바와 같이 천연유기물질의 응집은 상(相)의 변화과정을 거쳐 입자상 물질로 전환된 후 floc형성이 진행된다. 이러한 상태변화 즉, 천연유기물질의 응집은 수용액과 응집제의 화학적 특성에 의하여 크게 좌우 된다.

이러한 용존성 유기물질은 대부분의 자연수의 pH 조건에 있어서 음이온성을 띠고 있으며 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 유기물질 중 분자량이 작은

fulvic acid의 경우가 비교적 분자량이 큰 humic acid 보다 강한 음의 전하를 띠는 것으로 보고하였다.

Table 2.3 Comparison of alum coagulation dilute clay suspensions and humic substances

Dilute clay suspension
· Optimum coagulation pH 6.5-7.5
· Independence of pH on minimal residual turbidity
· Increase in clay concentration results in the decrease in coagulant dose
· Coagulant dosage, optimum pH depend on the presence of humic substance
Humic substances
· Optimum coagulation pH 5-6
· Dependence of pH on minimal residual TOC
· Increase in TOC results in the decrease in coagulant dose
· Coagulant dosage, optimum pH are independent on the presence of clay

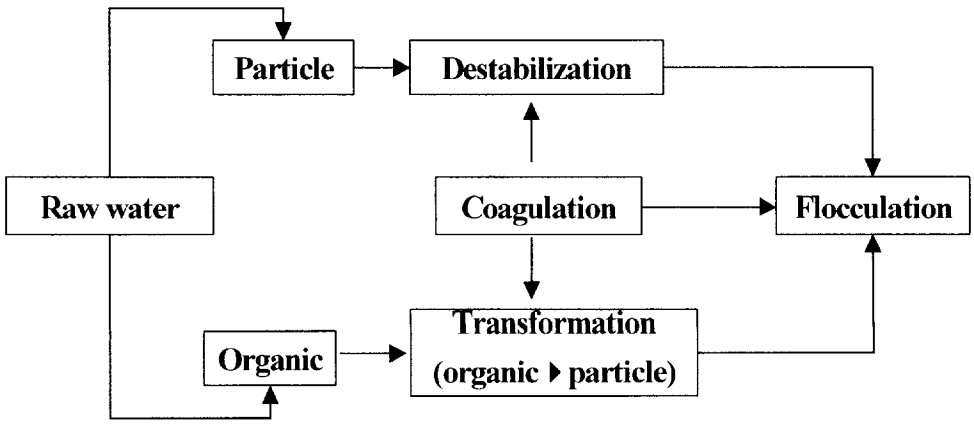


Fig. 2.2. Particle and Organic matters coagulation and removal.

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. 이러한 유기물의 제거에 관하여 2가지의 mechanism을 살펴보면 다음과 같다.

1) Precipitation of Metal-Humic Substance Complexes

"침전물 형성(Precipitation)"이란 용액상에서 분리가능한 입자상으로 존재하는 상태를 말한다. 즉, 천연유기물질의 응집에 있어서 침전물형성이란 응집에의 금속이온과 천연유기물질의 용존성 성분으로부터 고형물이 형성되는 것을 말한다. 음이온성 전하를 띠고 있는 유기 ligand는 양이온성 전하를 띠고 있는 Al 가수분해종과 강한 정전기적 반응에 의하여 착화합물(complexation)이 형성되어 음전하가 중성화될 때 침전물이 형성된다. 이러한 metal-humate 착화합물 형성에 의한 침전물 형성은 수산화고형물($Al(OH)_{3(s)}$)의 형성보다는 더 낮은 pH에서 이루어진다. Dempsey *et al.*(1984)에 의한 연구결과에 따르면 혼화공정 동안 일어나는 침전물 형성 반응에 의하여 생성된 입자는 크기가 작아 침전은 잘되지 않으나 여과에 의해 제거될 수 있다고 하였다. 이렇게 형성된 작은 입자는 일종의 콜로이드상 입자로서 수용액상에 함께 형성된 $Al(OH)_{3(s)}$와 함께 응집되어 침전 가능한 크기의 floc으로 형성된다.

2) Adsoption of humic Substances onto Solid Hydroxide Precipitates

pH가 높거나 사용된 응집제의 주입량이 많을 경우 $Al(OH)_{3(s)}$가 많이 생성되어 용존성 유기물질이나 [Al-humate] 착화합물이 $Al(OH)_{3(s)}$표면에 직접 흡착이 일어난다. Dempsey (1989)의 연구에서 $Al(OH)_{3(s)}$ 표면에서 fulvic acid의 흡착은 Al-fulvic acid 착화합물 형성의 반응보다 16배나 강하기 때문에 효과적인 유기물 제거를 위해서는 흡착에 의한 응집 메카니즘이 전 응집 pH 범위에서 가장 중요하게 작용한다고 하였다.

일반적으로 위에서 언급한 천연유기물질의 응집 메카니즘 중 Al-humate 침전물 형성은 pH 4~6범위, $Al(OH)_{3(S)}$ 표면에의 흡착은 pH>7.0인 조건에서 주로 일어나나 Fig. 2.3.과 같이 Al(Ⅲ)에 의한 유기물의 응집에 대하여 가수분해의 과정과 이에 따른 유기물과의 흡착이 이루어져 최종적으로는 비결정형의 고형물인 $Al(OH)_{3(s)}$ 침전물에 유기물의 흡착으로서 유기물의 응집이 이루어짐을 알 수 있다. 여기서 monomeric Al

(Ⅲ)종 또는 polymeric Al(Ⅲ)종과 유기물의 반응은 고형물인 $Al(OH)_{3(s)}$ 침전물보다는 빠르게 이루어지며 이에 따라 Al(Ⅲ)-유기물의 착화합물에 따른 침전물이 형성되며, 또한 이는 고형물인 $Al(OH)_{3(s)}$ 침전물상에 흡착이 이루어질 수 있다. 특히 저탁도 고 TOC의 상수원수의 경우에 형성되는 Al-humic 침전물은 침전에 의해 제거가 용이한 큰 floc으로 형성되기 어렵다. 이러한 경우 $Al(OH)_3(s)$에 의한 흡착 또는 sweep floc 응집에 의한 천연유기물질의 제거가 효율적일 것이다.

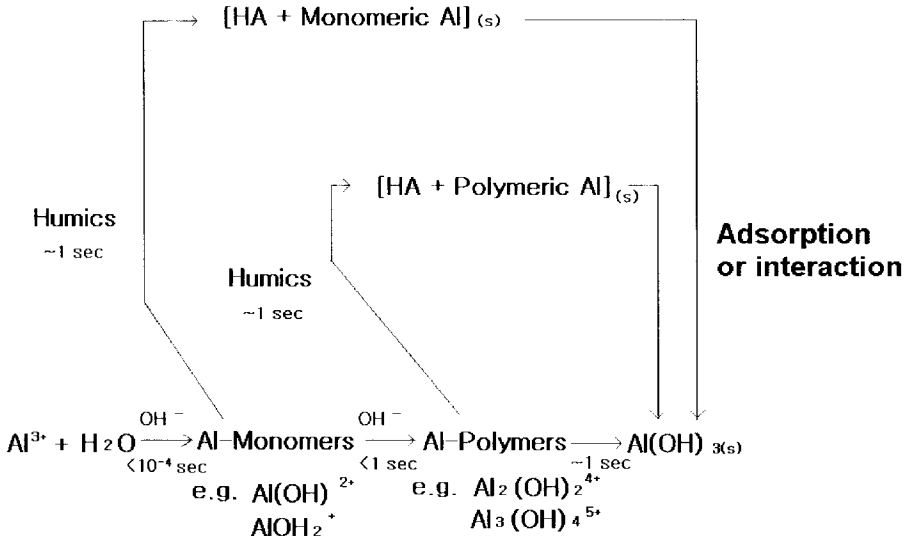


Fig. 2.3. Mechanisms for alum coagulation of humic substances (Dempsey, 1989)

Edzwald와 Van Benschoten (1990)의 연구결과에 따르면 천연유기물질 응집의 경우 colloid 입자상 물질의 응집보다 대체로 낮은 pH 범위에서 더 효율적으로 이루어지며 응집제로서 alum과 PACl을 사용할 경우 pH가 5.5 부근에서는 0.3 mg Al/mg DOC, pH가 7 부근에서는 1 mg Al/mg DOC가 소요된다고 하였다. 따라서 유기물의 제거를 위한 응집에 있어서의 mechanism은 전하중화 및 흡착 그리고 sweep coagulation에 의한 연속적인 단계에 의하여 이루어지며, 특히 유기물 제거는 pH에 의해 금속염과의 화학양론적으로 일어남을 알 수 있다.

2.2.2 Enhanced coagulation

미국 EPA는 1979년 음용수에서 THMs의 수질기준치를 0.1 mg/L로 정하였으며, 2000 년까지에는 0.08 mg/L, 2002년에는 0.04 mg/L로 강화되었다. 그러나 미국 EPA 는 THMs 뿐만 아니라 HAA_5 (Haloacetic Acid) [monobromoacetic acid, dibromoacetic acid, monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid]에 대해서도 2000 년에는 0.06 mg/L, 2002년에는 0.03 mg/L로 강화되었다 (USEPA, 2002). 현재 우리나라에서도 THMs에 대한 기준치를 만족하는데 어려움이 없는 실정이다. 그러나 THMs 이외의 HAA_5나 TOX등에 관한 소독부산물의 생성에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 미국 EPA는 THMs과 HAA_5에 대한 기준치를 만들기 전에 재래식공정, enhanced coagulation, 오존, GAC, 막을 대상으로 TOC, THMs, HAA_5에 대한 연구를 수행하였으며, enhanced coagulation을 이러한 소독부산물질 (DBPs)의 최대허용치를 충족시킬 수 있는 가장 우수한 기술 (BAT, Best Available Technology)로 선정하였다. 이에 따라 1998년 USEPA는 stage 1, Disinfection By-Products Rule (DBPR)을 통하여 재래식 정수장에 대하여 DBPs 생성을 제어하기 위한 방법으로 enhanced coagulation 사용을 통하여 NOM의 제거 전략을 세우도록 요구하고 있다. 이 공정의 주요 특성은 금속염 응집제가 수처리에서 탁도 제거에 주로 사용되어 왔으나 일부 응집조건의 조정을 통하여 소독부산물의 전구물질인 NOM 제거에 이용될 수 있도록 한 것이다 (USEPA, 1994).

Enhanced coagulation의 목표는 DBP의 전구물질을 제거하는 것이고 TOC는 이러한 전구물질을 나타내는 지표로 사용되어진다. Enhanced coagulation의 개념은 NOM의 제거를 증가시키면서 효과적인 탁도 제거를 유지시키는 것이다. 이러한 두 가지의 목적을 달성하기 위하여 ①응집제의 형태, ②응집제 주입량, ③응집 pH를 변형하는 방안을 사용하며, enhanced coagulation의 적용은 2 단계로 결정한다. Step 1은 현재의 공정에서 사용되는 원수의 알칼리도와 TOC값을 이용하여 Table 2.4에서 제거해야 하는 TOC 농도의 목표값을 결정한다. 그리고 step 2는 만일 step 1에 의한 목표치만큼의 TOC을 제거하기가 어려운 상수원수의 경우에 적용된다. 즉 jar test를 통하여 alum이나 철염 응집제를 사용하여 원수의 알칼리도에 따른 목표 pH값 (Table 2.5) 만큼 pH을 낮추기 위하여 alum 10 mg/L (철 응집제의 경우 같은 당량의 값, Table 2.6)씩 응집제를 증가 주입한다. 이러한 응집 pH를 minimum pH라고 하는데 이는 유입수의 알칼리도에 따라 다르다. 그리하여 TOC 제거 효율에 대한 결과를 토대로 하여 10 mg 응집제 주입량당 0.3 mg TOC이상을 제거하지 못할 때까지 최대로 주입된

응집제량을 해당 정수장에서는 직접 응집제량으로 결정한다. 즉 residual TOC 대 alum dosage의 그래프를 그렸을 때 curve slope ≤(TOC 0.3 mg/L)/ (10 mgL alum)이 되는 점에서의 응집제 주입량을 최적응집제 주입량으로 결정한 것이다. 이 점을 Point of Diminishing Returns(PODR)이라 하고, 이때 제거된 TOC가 step 1에서 제시한 TOC 제거 기준에 만족해야 한다.

Table 2.4 Required removal of TOC by enhanced coagulation requirements

TOC mg/L	TOC removal-percent		
	Source water alkalinity		
	0~60 mg/L	>60~120 mg/L	>120 mg/L
≤2.0	No action	No action	No action
>2.0~4.0	40	30	20
>4.0~8.0	45	35	25
>8.0	50	40	30

Table 2.5 Enhanced Coagulation minimum pH

Alkalinity (mg/L as $CaCO_3$)	Minimum pH
0-60	5.5
>60-120	6.3
>120-240	7.0
>240	7.5

Table 2.6 Coagulants dose equivalents

Coagulant	Molecular weight g/mol	Coagulant dose equivalents mg/L	Point of diminishing returns mg/mg
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	594.36	10.0	0.030
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666.42	11.2	0.027
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270.30	9.1	0.033
$FeCl_3$	162.21	5.5	0.055

만일 step 2에 의하여서도 최적 응집제 주입량을 결정하지 못하였을 경우 해당 정수장은 enhanced coagulation의 의무적 적용을 면제받게 된다. 그러나 stage 1 DBPR은 다음과 같은 6 가지 기준을 설정하여 그 기준을 충족한 경우 enhanced coagulation이외의 방법을 사용할 수 있도록 하였다. 즉,

1. 원수의 TOC가 2.0 mg C/L이하
2. 정수의 TOC가 2.0 mg C/L이하
3. 원수의 TOC가 4.0 mg C/L이하이고, 알칼리도가 60 mg/L as $CaCO_3$이상이며, 정수의 TTHM과 HAA_5의 농도가 각각 40 ㎍/L와 30 ㎍/L이하일 때
4. 정수의 TTHM과 HAA_5의 농도가 각각 40 ㎍/L와 30 ㎍/L이하이고, 염소가 주 소독제와 급수 계통에 잔류물로 사용될 때
5. 처리전의 원수의 SUVA 값이 2.0 L/mg · m^{-1} 이하일 때
6. 정수의 SUVA 값이 2.0 L/mg · m^{-1} 이하일 때

이상과 같은 enhanced coagulation에 의한 TOC 제거방법의 권장에 대한 배경을 요약하면 다음과 같다.

1. NOM의 농도는 TOC 값으로 가장 잘 표시되며, TOC는 THMs과 HAAs 같은 건강 위해성 소독부산물을 생성한다.
2. NOM은 Al(Ⅲ)또는 Fe(Ⅲ)응집제에 의하여 제거가 용이하다.
3. NOM 응집의 효율은 응집 pH에 의해 크게 좌우된다.
4. 최적 응집 pH는 원수의 알칼리도에 크게 좌우된다.
5. TOC 농도가 증가할수록 TOC(%) 제거가 보다 더 용이하다.
6. SUVA값이 클수록 TOC(%)제거가 보다 더 용이하다.

2.2.3 Humic substance 제거 영향 인자

응집공정에 의한 humic substance 제거에 영향을 미치는 인자로는 유기물 성상, 응집제 종류, 응집 pH, 교반조건 및 수질조건 등이 있다

1. 유기물의 성상

humic acid과 fulvic acid의 분자량과 전하밀도의 차이에 의해 적정 응집제 주입량이 각각 달라진다. 동등한 농도의 fulvic acid과 humic acid의 응집실험에 있어 Babcock 와Singer (1977)의 보고에 의하면 제거율 80 %에 도달하기 위한 fulvic acid의 응집제 주입량은 humic acid와 같은 제거율에 도달하는데 응집제 주입량의 2배 정도 요구되어 진다고 하였다.

2. 응집제 종류

일반적으로 응집제는 물속에 존재하는 오염물질을 불안정화 시켜 제거하는 양전하성 화학종들로 구성되어진 화학약품이다. 지표수의 경우, 응집제와 반응하는 오염물질은 대표적으로 탁도를 유발시키는 입자와 humic acid, fulvic acid와 같은 천연유기물질 (NOM)로 나누어진다. 따라서 응집은 음전하를 띠고 있는 오염물질들을 양전하의 응집제와 화학적으로 상호 반응을 시켜 서로 뭉치게 하여 제거하는 액상-고상 제거 방식이다. 현재 정수 처리장에서 사용 중인 응집제의 종류로는 기능상 중합 유무에 따라 일반적으로 단분자 응집제(monomeric coagulant)와 무기고분자 응집제(polymeric coagulant)로 나뉜다. 단분자 응집제의 종류로는 알루미늄계 응집제인 황산알루미늄 (aluminium sulfate, $Al_2(SO_4)_3 \cdot XH_2O$)과 철염계 응집제인 염화제이철 (ferric chloride, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$), 염화제일철(ferrous chloride, $FeCl_2$), 황산제이철 (ferric sulfate, $Fe_2(SO_4)_3$), 황산제일철 (ferrous sulfate, $FeSO_4$)등이 있다. 반면에 고분자 응집제로는 알루미늄계 응집제인 폴리염화알루미늄 (polyaluminum chloride, PACl), 폴리황산알루미늄 (PAS, polyaluminum sulfate)과 철염계 응집제인 폴리염화철 (PFC, polyferric chloride)등이 있다. 전 세계적으로 황산알루미늄과 염화제이철이 가장 폭 넓게 사용되어지고 있다.

응집제는 유기물 제거에 영향을 주는 인자 중 어떠한 것보다 주어진 원수의 유기물에 영향을 미친다. 탁도를 제거하기 위해 수처리에 사용되어 지는 모든 응집제는 NOM을 제거하는데도 사용되어진다. 탁도를 제거하는데 있어 비슷한 능력을 지니고 있는 응집제들이라 할지라도 NOM을 제거하는 능력에 있어서는 다소 차이를 보인다.

즉, 탁도 제거 효율은 비슷하나 금속염 응집제는 상대적으로 저분자 유기물질을 제거하는데 있어서는 양이온성 폴리머보다 더 뛰어난 유기물 제거능력을 지니고 있다.

탁도와 유기물 제거 측면에서 기존의 응집제와 제거 효율 측면에서 비교한 연구가 활발히 행해져 왔다. Dempsey *et al,* (1984, 1985)은 일정한 pH영역에서, 특히 pH가 5.5이하에서 혹은 pH가 7이상에서 PACl이 alum보다 더 효율이 뛰어나다고 결론을 내렸다. Leprince *et al.* (1984)은 pH 5-8에서 PACl과 $FeCl_3$과의 비교에 있어 어떠한 차이점도 발견하지 못했다고 했다. 두 응집제 모두 더 낮은 pH에서도 유기물질의 제거가 우수했다고 또한 결론을 내렸다. 응집제간 비교에 있어 영향을 주는 요소는 pH의 조절 여부, 금속이온에 첨가되어 지는 음전하 이온, 처리될 물에 존재하는 무기성 이온, 응집제의 표준용액 (stock solution)의 농도 등이 있다.

3. pH 영향

천연 유기물질 제거에 있어 최적 pH는 일반적으로 5-6범위 내에 있으며 또는, 철염일 경우 더 낮을 가능성도 있다. 일부 연구에 의하면 같은 제거율을 보이면서 가장 낮은 응집제 주입량을 보이는 pH는 5에서 6사이다. Albert (1975)에 의하면 alum을 사용한 humic acid의 응집의 결과에 있어 역시 적정 pH 범위는 5-6이다. 이들 결과를 보면 응집에 의해 humic acid의 약 15 %가 제거 되어지지 않았다. 이 실험에 사용되어진 humic substance은 분자량이 1000-3000 MW이고 제거 되어지지 않은 humic acid의 분자량은 거의 1000 MW의 범위에 있었다. 철염 응집제의 경우 적정 pH범위는 3-5인데 이것이 나타내는 것은 철염 응집제가 더욱 더 산성을 띄고 있다는 사실이다 (Black *et al,* 1963). pH의 영향은 다음의 두 가지 경우에 있어 서로 경쟁적으로 작용하게 된다.

첫 번째는 유기물질의 리간드에 대해 금속염 가수분해 종들과 수소이온사이의 반응이고 두 번째는 금속 가수분해 종들에 대해 유기물질의 음전하와 히드록시기 이온과의 반응이다. 금속염과 유기물과의 반응에 의한 침전물 생성은 높은 응집제량을 요구하며, 그 결과로 수소이온을 내어 놓게 된다. pH가 너무 낮은 경우 수소이온은 금속염 가수분해 종들보다 상대적으로 경쟁력을 갖추게 되어 침전물 생성을 방해하게 되며 따라서 유기물 제거 효율측면에 있어 좋지 않다. 만약 pH가 높아짐에 따라 히드록실이온은 성공적으로 NOM보다 경쟁력을 갖추게 되어 활성을 띠는 금속이온이 생성된다. 그리고 pH가 좀 더 높아짐에 따라 금속 수산화물이 발생하게 되며 이때, 전하 중합에 의한 메카니즘보다 금속 수산화물에 의한 메카니즘으로 변화되어 진다. pH

가 더 높아짐에 따라 NOM을 더욱 더 음전하를 띠게 되며 응집제의 가수분해 종들은 덜 양전하를 띠게 되고 따라서 흡착반응이 약해지고 더욱 더 많은 응집제 요구량을 필요로 하게 된다.

4. Mixing 영향

급속교반 및 완속교반 둘 다 NOM 제거에 영향을 끼친다. 입자에 흡착되어 있는 입자상 유기물질 제거에 영향을 주는 교반은 급속교반으로서 특히 전하중합 메카니즘일 경우 그러하다. 금속 수산화물에 의한 메카니즘이 지배적일 경우 용존성 NOM 제거는 급속교반에 영향을 받는데, 급속교반은 금속 가수분해종들의 형성과 전하밀도에 영향을 주기 때문이다. 완속 교반 역시 유기물질 제거에 영향을 끼치는 것으로 보여지나 일반적으로 정확하게 증명되어진 연구는 없다. 유기물질이 낮은 pH영역에서 침전물을 형성할 때 침전되는 입자는 상당한 시간이 걸려 형성되어 지는데 침전이 아닌 여과에 의해 유기물 제거가 가능하다 (Bowie *et al.* 1977).

5. 수질 조건

탁도, 목적으로 하고 있는 유기물질 외의 다른 유기물질, 2가 양이온, sulfate, 알칼리도 등은 계절적으로나 일시적으로 변화하는데 이러한 것들은 유기물질의 응집제거에 영향을 끼친다. 비록 많은 연구가 NOM은 탁도 제거에 요구되어 지는 적정 pH조건과 응집제 주입량에 일반적으로 영향을 끼친다고 보고하고 있다. 탁도는 일반적으로 NOM의 제거에 큰 영향을 끼치지는 않으나 약간의 응집제 요구량을 증가시킨다는 연구 결과가 있다 (Edwaeds and Amirtharajah, 1985). 2가 양이온은 유기물의 특정 작용기와 결합함으로써 NOM의 제거에 요구되어지는 응집제 주입량을 감소시킨다 (Randtke and Jepsen, 1981). 일반적으로 2가 양이온은 제거에 효과적인 pH범위를 넓히고 요구되어지는 응집제 주입량을 낮추기도 한다. 그 이유는 아마도 금속 가수분해 종들과 착화합물을 형성할 유기물의 작용기가 2가 양이온과 착화합물을 형성하기 때문이다. Bernhardt *et al,* (1986) 에 의하면 조류로부터 분리되어져 나온 유기물질과 탁도의 응집에 있어 칼슘은 매우 중요한 역할을 한다고 한다. Sulfate는 탁도의 응집에 있어 영향을 끼치고 또한 적정 pH범위를 넓힌다고 알려져 있다. 알칼리도 역시 유기물질의 제거에 매우 중요한 역할을 한다. 응집제의 종류와 주입량과 함께 알칼리도는 산이나 염기를 사용하지 않고 pH를 조절 가능하다.

그렇게 되면 응집제 증가와 슬러지 생산의 증가, 여과공정을 거친 후 pH조절을 위

해 화학약품의 소비의 증가로 인해 경제적 부담을 안게 된다. 알카리도와 관련지어, 더욱 융통성 있는 방법은 산이나 염기를 주입함으로써 응집 pH를 조정하는 것이다. 원수중의 알칼리도 너무 낮은 경우 염기를 주입하여 유기물의 적정 응집제 양을 주입하더라도 적정 pH를 유지할 수 있다. 알칼리도가 너무 높으면 산과 응집제를 적절히 조절하여 적정 pH를 맞춘다. 이러한 경우 산을 주입함으로써 적정 응집제 주입량은 적정 pH에서 만족할 만한 유기물 제거에 필요한 응집제의 양을 기준으로 선택되어 질 수 있다. Joseph (1986)의 연구결과에 의하면 추가적인 산의 주입시 주어진 TOC 농도에 이르는데 요구되어지는 응집제량을 감소시킬 수 있다. 그러나 황산이온이 있는 산의 주입시 응집제량은 감소시키더라도 TOC제거율은 감소시키는 경우가 있다. 이는 황산이온이 경제적으로는 응집제보다 경쟁력을 갖추고 있다고 하더라도 수산화침전물의 생성을 가속화시키기 때문이다. 그러나 산의 주입에 따른 TOC 제거율뿐만 아니라 응집제로 인해 발생하는 슬러지량, 최종수의 탁도, 망간 농도, 처리수의 황산이온 농도, 관 부식 등 수많은 연구의 필요성이 여전히 관심거리로 남아 있다 (Randtke *et al*, 1994).

6. 온도

온도는 직접적으로 유기물제거에 영향을 주지는 않지만 응집제 주입량과 응집제 선정과 금속 가수분해종들의 분배와 적정pH등에 영향을 준다. 따뜻한 계절인 경우 유기물 제거에 도움이 되고 겨울인 경우 운전상 문제점을 야기 시킨다. 따뜻한 계절인 경우 많은 지표수를 처리하는 수 처리장은 NOM의 높은 농도와 조류의 급격한 형성이·취미 문제, 탁도 문제 등의 문제를 겪게 된다. 이러한 문제는 물 수요량이 증가할 때이고 높은 온도에서 THM의 높은 반응율과 염소의 주입량의 증가로 인해 THM 농도가 기준치 이상으로 증가할 때 발생하게 된다. 유기물질 제거를 증가 시키려는 노력은 이때 집중되어진다. 많은 수처리장은 온도가 영하로 내려갈 때 많은 운전상의 어려움을 겪게 된다. 비록 THM 형성이 가장 낮은 온도에서 가장 낮다고 하더라도 TOC 제거에 있어 온도의 영향은 그리 심각하지 않다.

2.3 급속혼화 (Rapid mixing)

Rapid mixing 또는 flash mixing은 flocculation 공정이전에 응집제를 처리하고자 하는 원수 내에 빠르고 균일하게 분산시켜 줌으로써 입자들을 결합시켜 불안정화하는데 사용되어지는 높은 강도의 mixing이다. 금속염을 가수분해 하는데 있어서 rapid mixing의 주요 목적은 Al precipitate가 형성되기 이전에 수중의 입자들과 용존성 Al 가수분해 생성물 사이의 접촉이 일어나도록 유도하기 위해서 금속염 응집제를 빠르고 균일하게 확산시키는 것이다. Precipitation 이전의 Al(Ⅲ) 가수분해종의 빠른 분산은 수중의 입자들 사이에 응집제가 고르게 분산되어지도록 한다. Rapid mixing 공정은 금속염 응집제의 농도, 응집제 주입량, 입자성물질의 농도, 입자 크기 분포, 온도, 용액의 이온성 성분, turbulent flow condition과 같은 factor에 의하여 영향을 받는다.

Rapid mixing은 또한 flocculation 과정의 시작이다. 응집제를 첨가하면서 입자들은 불안정화되어지고 높은 강도의 mixing은 빠른 aggregation을 초래한다. 입자의 disaggregation은 aggregate가 자람에 따라 더욱 중요해진다. 비교적 작은 aggregate의 steady-state size distribution은 rapid mixing 공정을 마친 후 형성된 suspension을 특성화 시킨다고 한다 (AWWA Research Foundation, 1991). 더욱이 너무 오랫동안 높은 강도에서 mixing을 하는 것은 다음 공정의 운전효과에 장애를 줄 수 있다고 한다. 왜냐하면 파괴된 aggregate는 표면의 화학적, 물리적 성질이 변하여 시간이 지남에 따라 다시 재결합할 가능성이 감소하기 때문이다.

2.3.1 In-line 정적혼화기(static mixer)를 이용한 급속혼화

In-line 정적혼화장치는 전하중화에 의한 불안정화를 일으키는 가수분해 종이 콜로이드와 0.01~0.1 초 이내에 반응이 이루어진다는 사실에 기초를 두고 고안된 장치이다 (O'Melia, 1972). In-line 정적혼화기는 난류흐름을 유도하면서 응집제의 신속하고 균일한 혼합을 유도하고자 할 경우 주로 사용하는 장치이다. 본 연구에서 이용한 in-line 정적혼화기 (static mixer)는 급속혼화공정 전후의 적절한 수두차가 제공되면 무동력 방식으로 이용할 수 있다는 가장 큰 장점이 있으나 일부 단점도 제기되고 있다. In-line 혼화기의 경우 관 내부에 난류 발생 장치가 있는 경우 관의 축방향과 원주 방향으로의 균일한 흐름으로 인하여 완전 혼합과 plug-flow 특성을 모두 다 유지

할 수 있다. 따라서 backmixer 혼화기 내부에서의 유체 성분의 체류 시간보다 더 짧고 균일하며 혼합율도 훨씬 크게 된다. 정적혼화기는 관과 관 내부의 유체의 흐름방향 끝 부분에 설치된 고정된 혼화저류판 (element)으로 구성되어 있다. 각 element는 고정된 구조물로 구성되어 있으며 관에서 유체의 흐름이 발생할 때 element는 유체의 흐름을 분할하고 다시 재결합시키는 역할을 한다. 관 내부의 element에서 발생하는 유체의 흐름 상태를 Fig. 2.4.2에 자세히 나타내었다.

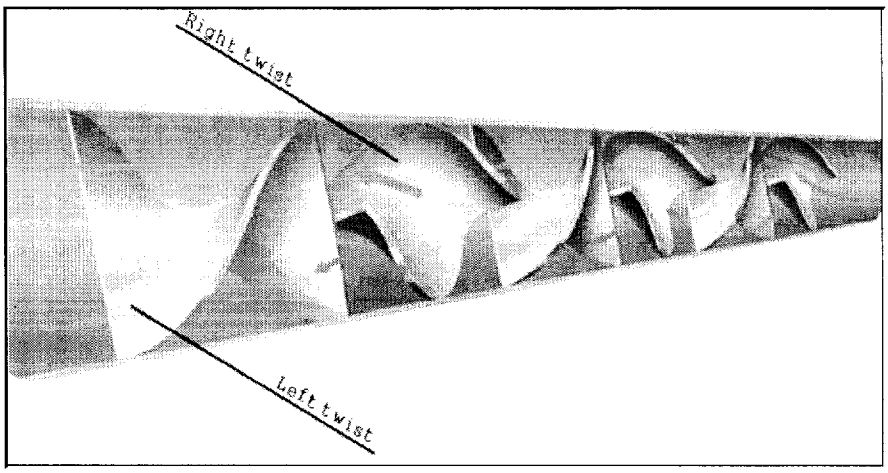


Fig. 2.4. Schematic of fluid stream at in-line static mixer.

정적혼화기 내에서 유체는 element의 축방향으로 흐르면서 보다 균일한 상태(homogeneous)로 되어진다(Mutsakis와 Rader, 1986). 이러한 정적혼화기의 element는 radial 혼합을 가속화시킬 뿐만 아니라 난류 에너지 분산율을 보다 크고 균일하게 일으킴에 따라 micromixing을 증진시키게 된다(Bourne와 Marie, 1991). 이러한 micromixing은 응집제의 혼화 시 Al(Ⅲ)의 가수분해 반응에 큰 영향을 미친다. Al(Ⅲ) 가수분해 반응은 혼합 또는 확산시간 범위보다는 빨리 일어난다. 따라서 전형적인 backmixer에서의 반응은 "transport limitation"이 되어 가수분해 반응에 부적절하다고 생각된다. 따라서 빠른 교반시간과 micromixing 환경을 조성하는 데에는 in-line 정적혼화기가 Al(Ⅲ) 가수분해 반응에 보다 적합하다고 할 수가 있다.

2.3.2 Backmixer를 이용한 급속혼화

수처리공정에서 사용되어지고 있는 급속혼화 장치로는 (1) backmixer reactor (2) in-line blender (3) hydraulic mixing (4) diffuser와 injector device (5) motionless static mixer 등이 있다. 수처리공정에서 급속혼화 장치의 가장 보편적인 형태는 backmixer 반응조이다.

현재 가장 일반적으로 사용되는 교반조건을 수치화 한 속도경사 혹은 Camp와 Stein (1943)의 속도경사인 G-value의 개념은 교반에 필요한 기계적인 동력을 결정하는데 사용되어져 왔다. 속도경사, G는 각 지점에 따라 값이 변하므로 반응조 내의 전체적인 혼화의 영향을 설명하기는 어렵다. 그래서 Camp와 Stein (1943)은 평균 G값을 사용할 것을 제안했다. 그들은 속도경사 값이 시스템 내로 유입되는 에너지 유입과 관련이 있다고 하여 속도경사, G를 다음과 같이 유도하였다.

$$G = \frac{du}{dz} = \left(\frac{P}{\mu V}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{----------(2-6)}$$

여기서, G = 평균속도경사 (sec^{-1})

P = 동력 ($N \cdot m \cdot s^{-1}$)

V = 부피 (m^3)

μ = 유체의 점성 ($N \cdot s \cdot m^{-2}$)

제 3 장 재료 및 방법

3.1 상수원수의 수질특성 분석

본 실험에 사용된 원수는 일반적으로 유기물 농도가 높은 낙동강원수와 역삼투막(RO, Hydronautics, ESNA-2540)을 이용하여 낙동강원수를 농축한 농축수를 이용하였다. Table 3.1은 실험에 사용된 2가지 종류의 원수의 수질 특성을 나타내고 있다. 낙동강 원수는 용존성 유기물질의 거동을 조사하기 위하여 입자상물질의 영향을 최소화하기 위하여 시수 채취 후 1.2㎛ filter을 이용하여 입자상물질을 제거한 후 실험을 실시하였다.

Table 3.1 Characteristics of raw water

Item	Unit		Nakdong river water	Concentrated water
Temp.	℃		13~22	18~20
pH	-		7.4~7.8	7.2
Turbidity	NTU	Before filter	4.5~13	5
		After filter	1.3~1.8	1.2
UV_{254}	cm^{-1}		0.041~0.072	0.12
TOC	mg/L		2.5~3.4	4.5
SUVA	m^{-1}/mg/L		1.64~2.1	2.7
Alkalinity	mg/L as $CaCO_3$		35~45	45~50

3.2 원수의 유기물 성상별 분류

본 실험에서는 천연유기물질 (NOM)을 소수성 물질인 humic substance와 친수성 물질인 nonhumic substance로 분리하기 위하여 Amberlite XAD-8과 XAD-4 수지를 이용하였다. 0.1 N HCl, NaOH, 순수로 Cleaning 과정를 거친 칼럼에 시수를 통과시킨다. 시수를 0.45 ㎛ membrane filter paper로 여과시킨 후 시수를 pH 2로 산성화시킨 다음 Amberlite XAD-8에 통과시킨다. Amberlite XAD-8 수지에 흡착된 물질은 0.1

N NaOH 250 mL로 탈착시켜, 그 유출수를 0.1 N HCl으로 pH 1로 산성화 시켜 2 시간 방치한 후 0.45 ㎛ membrane filter로 여과하여 그 여액을 fulvic acid라고 분류하였고, 여과지 위에 남은 잔류물은 0.1 N NaOH 250 mL로 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 4 mL/min으로 유지하였다. 이상과 같은 유기물 분류 과정을 Fig. 3.1에 간략히 도식화 하였다.

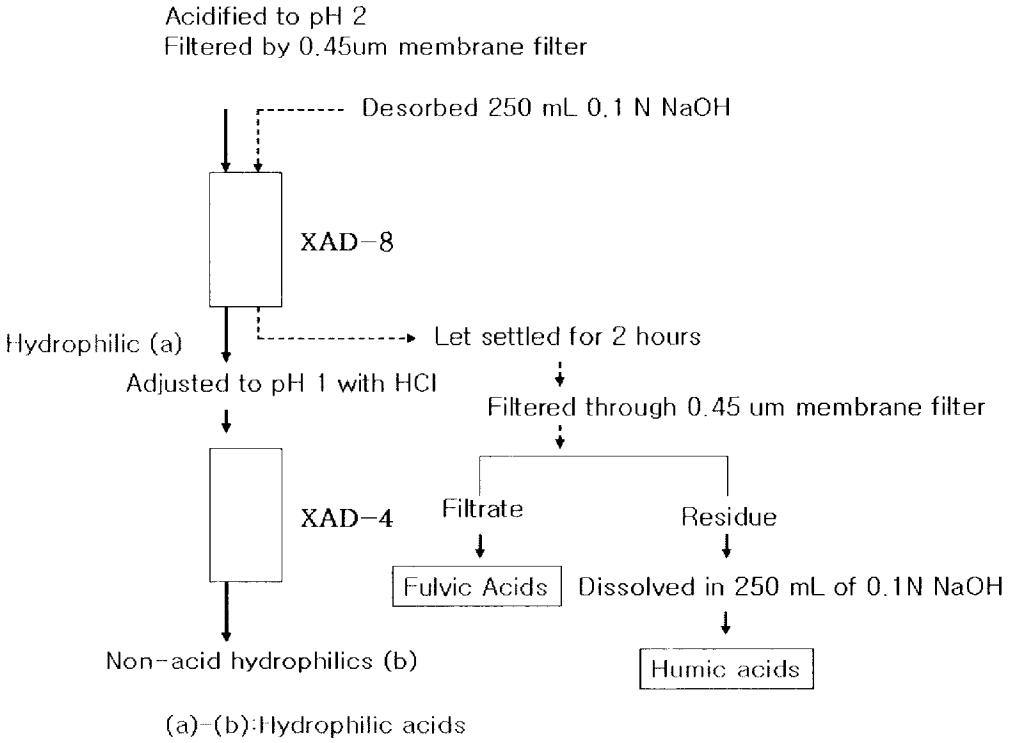


Fig. 3.1. Analytical procedure for natural organic matter fractionation.

3.3 수질분석방법

본 실험의 모든 분석은 Standard methods (APHA, AWWA, WPCF, 1998)에 따랐으며 분석에 사용되는 수질분석 항목 및 방법과 분석기기는 Table 3.2와 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)를 표준용액으로 사용하여 각각 TC와 IC의 검량선을 적정범위로 작성한 후 분석을 실시하였다. 시료 분석은 즉시 실시하였으며 그렇지 못할 경우 빛과 대기에 노출되지 않도록 하여 4℃의 냉암소에서 보관하였다.

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

여러 유기탄소화합물들이 수중에서 lignin, tannin, humic 물질 등의 형태로 존재한다. 이러한 유기탄소화합물질은 200~400 nm의 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 이상의 결합을 하고 있는 물질들이 빛을 흡수하는 것에 근거한다. 이러한 이유 때문에 UV-254 nm가 UV흡광도 값을 결정하는데 유기물질의 변화 상태를 간접적으로 측정하는데 많이 이용되고 있다. 시료는 Type A/E Glass Fiber Filter (Gelman Science)를 사용하여 여과한 후 1-cm 석영 cell을 사용하여 파장 254 nm에서 spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

(3) Specific UV Absorbance (SUVA: UV_{254}/DOC ratio)

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

변화 및 제거정도를 나타내는 유용한 지표로 사용되고 있다.

(4) 탁도 및 Particle count

탁도는 HACH, 2100P 탁도계를 사용하여 0~4000 NTU의 표준용액으로 검량선을 작성하였고 2차 표준액으로 확인 후 측정하였다. 탁도는 cell 내의 기포생성에 주의하며 cell을 흔들어 준 이후 탁도를 측정하였다. Particle count는 Vivendi, USfilter를 사용하였으며 이는 1㎛까지 particle size를 측정할 수 있으며 보다 정확한 측정을 위해 샘플 채취 직후 바로 측정하였다.

(4) Alkalinity

시수를 50 mL 취한 다음 0.02 N H_2SO_4로 적정하여 최종 pH가 4.5에 도달하기까지 주입된 H_2SO_4의 부피를 이용하여 측정하였다.

Table 3.2 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)
UV_{254}	cm^{-1}	UV-Spectrophotometer (UV-1201, SHIMADZU)
Alkalinity	mg/L as $CaCO_3$	Standard Method (Titration Method)
Particle counter	-	Portable water particle counter (USfilter, Vivendi)

3.4 실험장치 및 방법

3.4.1 backmix 장치

응집의 교반조건은 교반속도 (rpm)에 따른 평균속도경사 (G) 값을 이용하여 예비실험을 통하여 결정하였다. 응집 실험에 사용된 jar-tester는 Fig. 3.2에서와 같이 2 L 용량의 사각형 jar로 $2.54^{W} \times 7.6^{L}$ cm 크기의 paddle (two-blade)식 임펠러를 사용하였다. 응집실험에 사용된 응집제는 알루미늄계 응집제인 Alum ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$)과 Fe(Ⅲ)계 응집제로서 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 그리고 D 정수장에서 사용되고 있는 PACl(Poly aluminum chloride)을 사용하였다. PACl의 경우 Al_2O_3의 함량이 11 %인 특성을 가지고 있으며 실험을 행함에 있어 희석에 의해 변화되는 응집특성을 막기 위해 원액을 직접 사용하였다. 응집제 주입을 위한 응집제 농도는$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$의 경우 0.25 M stock solution을 제조하여, 실험 중 응집제의 급격한 성상변화에 의한 영향을 최소화하기 위해서 24 시간 전에 10 g/L dosing solution을 제조하여 사용하였다. UF 공정과의 결합을 위한 전처리공정으로서 응집공정은 급속교반만 실시한 시료를 UF에 적용하였다. Table 3.3에 각각의 실험조건을 세부적으로 나타내었다.

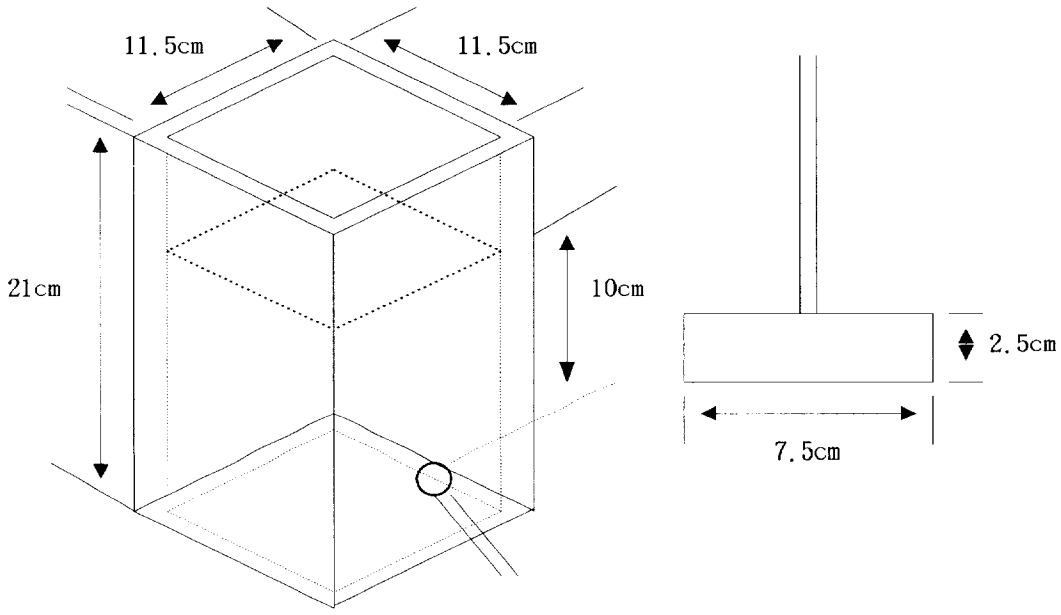


Fig. 3.2. Schematic diagram of jar and paddle used for 2L reactor test.

Table 3.3 Experimental conditions for three different types of processes

Process	Conditions
UF alone	UF process alone
Rapid mixing+UF	Applying UF process after rapid mixing
Rapid mixing+MF	Applying MF process after rapid mixing

3.4.2. In-line 정적혼화 장치

실험에 사용된 정적혼화기는 관 내부에 2~5 개의 혼화 저류판 (elements)를 부착할 수 있도록 설계되었으며 정적혼화기가 설치되는 관은 아크릴재질을 이용하였으며 element의 재질은 304 스테인레스 스틸로 제작하였다. 정적혼화기 관의 내경은 0.91 cm, 관의 길이는 10 cm 이었으며, Fig. 3.3.에는 element의 형상과 제원을 나타내었다. 정적혼화기로의 응집제 주입은 정량주입식 (peristaltic) 펌프를 이용하여 관의 유입부 중앙에 주입되도록 하였으며 관내의 수두 손실은 차압계 (differential pressure transducer)를 이용하여 압력손실 (ΔP)을 측정하였다. 정적혼화기를 거친 후 응결 (flocculation)을 위하여 jar-test 실험에서 사용한 2 L용량의 사각형 jar를 사용하였으며 정적혼화장치를 이용한 실험 장치를 Fig. 3.4에 자세히 나타내었다.

일반적으로 응집혼화기의 설계시 속도경사, G 또는 속도경사와 교반시간을 함께 고려한 GT값을 기준으로 하고 있다. backmixer에서의 G는 식 (3-1), in-line static mixer에서의 G는 식 (3-2)를 사용하여 계산하였다.

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \quad \text{----------(3-1)}$$

여기서, P = 혼화조로의 유입동력 ($kg \cdot m^2/sec^3$)

V = 혼화조의 부피 (m^3)

μ = 유체의 점성 ($kg/m \cdot sec$)

$$G = \sqrt{\frac{g\ u\ h_L}{L\ \upsilon}} \qquad \text{----------(3-2)}$$

여기서, υ= 동점성계수 (m^2/sec)

u= 유속(m/sec)

h_L = 손실수두 (m)3

g = 가속도 (m/s^2)

L = 관의 길이 (m)

식 (3-2)에 나타난 바와 같이 정적혼화기 내의 유속 또는 유량에 따라 변화하는 수두손실 (h_L)을 차압계로 측정하여 교반강도를 속도경사 (G)로 나타낼 수가 있다. 식 (3-2)을 이용하여 속도경사, G를 측정하기 위하여 다양한 유입 유량과 관 내부의 element 수에 따라 정적혼화기에서 발생하는 수두손실을 차압계를 이용하여 측정하였다.

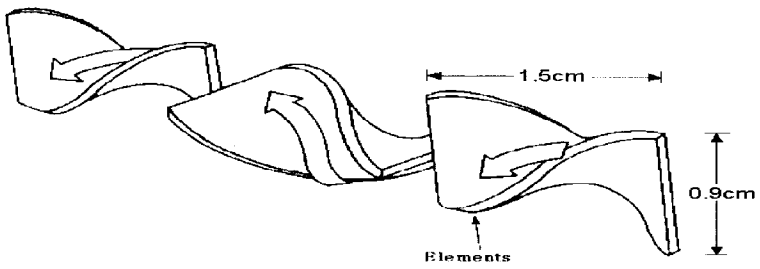


Fig. 3.3. Schematics of in-line static mixer element.

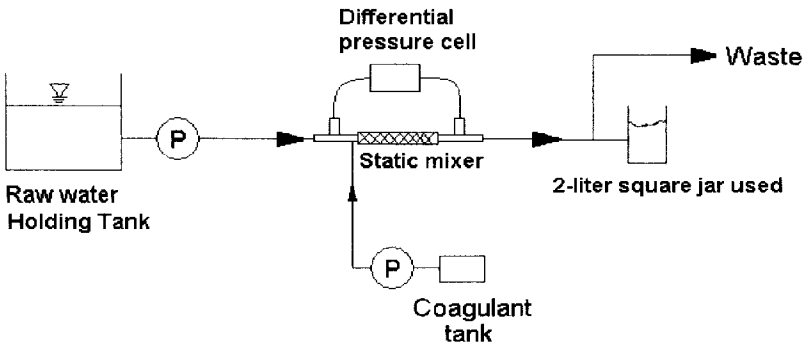


Fig. 3.4. Experimental setup of a static mixer for rapid mixing.

3.5 막분리 공정

3.5.1 회분식 막 장치

본 실험에 사용된 batch type UF membrane 장치는 막힘형 형태로 Fig. 3.5와 같다. 사용된 막은 Millipore사에서 제조된 것으로서 평판 disc 형태의 막으로 지름은 76 mm, 막면적은 4.54×10^{-3} m^2이며 상층부의 두께는 0.1~1.5 ㎛이며 지지층의 두께는 50~250 ㎛이다. MF막의 공극크기는 0.22 ㎛이며 UF막은 100 kDa의 막 오염이 적은 친수성 재질의 Regenerational cellulose 막을 사용하여 실험을 실시하였다. 압력적용은 질소가스를 이용하여 1 bar로 일정하게 UF cell에 주입하였고, MF의 경우 0.8 bar로 일정하게 주입하였다. 투과 flux는 투과수를 전자저울을 이용하여 측정한 후 비중을 1.0으로 가정하여 산정하였다.

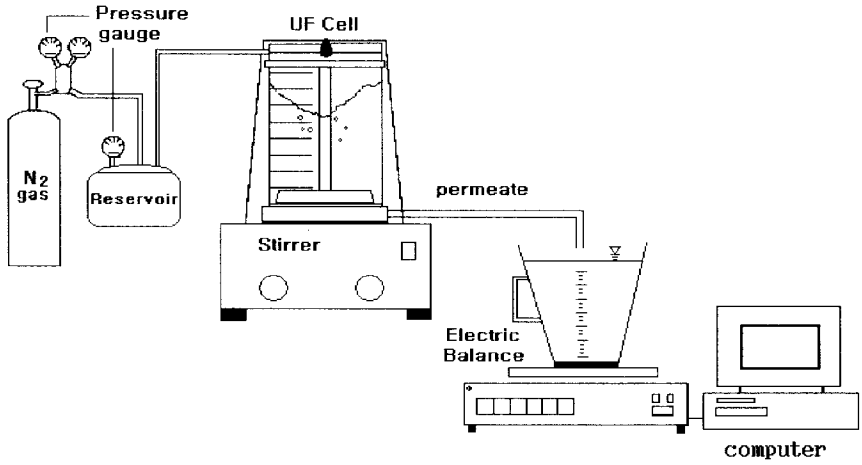


Fig. 3.5. Schematics of batch type MF & UF membrane filtration assembly.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 In- line 정적혼화기를 이용한 응집-UF막 공정의 적용

4.1.1 정적혼화기에서 교반강도의 계산

정적혼화기로의 유입유량의 변화와 관의 내부에 장착된 element의 개수에 따른 수두손실과 속도경사, G 값을 Table 4.1과 Fig. 4.1.1에 나타내었다. 정적혼화기에서의 속도경사, G는 각 조건에서 수두손실 (h_L)을 측정하여 식 (3-1)을 이용하여 계산하였다. 식 (3-2)을 이용하여 속도경사, G를 측정하기 위하여 element의 수가 0 (empty pipe)에서 5 개까지가 설치된 정적혼화기의 관 길이는 10 cm 이었으며 (3+2) element가 설치된 혼화기의 관 길이는 30 cm로, 입구부위에 3 개의 element를 설치하고 유출부위에 2 개의 element를 각각 설치하였다. Table 4.1과 Fig. 4.1.1에서 살펴보면 유량이 증가함에 따라, element의 수가 증가함에 따라 수두손실과 속도경사, G 값이 지속적으로 증가함을 나타내고 있다. 이는 식 (3-2)에서 나타난 바와 같이 유량과 element 수가 증가함에 따라 관 내부에서의 난류발생이 증가함에 따라 유입부와 유출부 사이의 수두손실의 증가를 유발함으로서 속도경사를 지속적으로 증가시킴을 알 수 있었다. 5 elements 와 (3+2) element의 경우 총 element의 수는 같으나 관의 길이차로 인하여 (3+2) element의 경우에 수두손실이 다소 높게 나타났다. 또한 Fig. 4.1.1의 유입유량과 element의 개수에 따른 속도경사, G 값의 결과에서 알 수 있듯이 전반적인 G 값이 1,000~4,000 sec^{-1} 로 매우 높게 유지할 수가 있어서 일반적인 backmixer와 비교할 때 정적혼화기의 경우 응집제 순간혼화를 위한 효과적인 교반장치로의 사용이 가능하리라 판단된다.

Table 4.1 Measurement of head loss and calculation of velocity gradient under various flow rates and numbers of element

Flow rate	1 L/min		2 L/min		3 L/min		4 L/min	
h_L & G / No. of Element	h_L (m)	G (sec^{-1})	h_L (m)	G (sec^{-1})	h_L (m)	G (sec^{-1})	h_L (m)	G (sec^{-1})
Empty	0.004	288	0.012	815	0.020	1,116	0.040	1,822
2 elements	0.045	966	0.055	1,511	0.070	2,087	0.130	3,284
3 elements	0.050	1,018	0.065	1,642	0.110	2,616	0.150	3,528
5 elements	0.060	1,116	0.095	1,985	0.170	3,253	0.210	4,173
(3+2) element	0.060	644	0.095	1,116	0.190	1,985	0.230	2,522

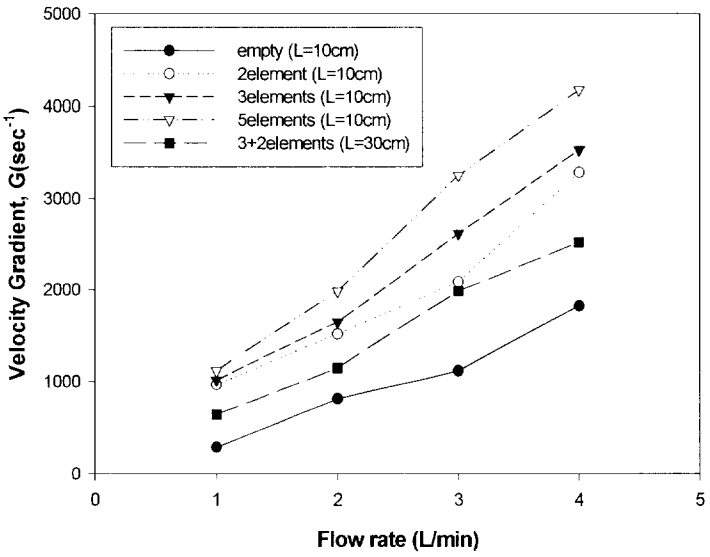


Fig. 4.1.1. Velocity gradient as a function of flow rate.

4.1.2 In line 정적혼화기와 backmixer의 응집효율 비교

Fig. 4.1.2 와 4.1.3은 응집제 주입량에 대한 정혼화기와 backmixer에 의한 유기물 제거효율을 나타내었으며 응집 pH는 조정은 하지 않았다. 정적혼화기에 의한 유기물 제거 효율은 유량을 2 L/min으로 고정하여 G값이 (3+2) element = 1,116 sec^{-1}로 유지하고 backmixer의 경우 최적혼화조건인 G=550 sec^{-1}로 유지하여 응집제 주입량에 대한 급속혼화 후 응집 효율을 비교하였다. 유기물 제거 효율에 대한 실험 결과 전반적으로 응집제 주입량이 증가할수록 유기물 제거효율은 증가하는 경향을 보이고 있으며 과량주입에 의한 유기물 제거효율의 저하는 나타나지 않았다. 또한, $FeCl_3$ 응집제를 사용하였을 경우 alum 이나 PACl을 보다 응집효율이 다소 높게 나타났다.

bacmixer의 경우 낮은 교반강도와 상대적으로 1분이라는 긴 체류시간을 가지고 있으나 정적혼화기의 경우 1초 이하의 짧은 체류시간에 강한 교반강도에 의한 응집제의 빠르고 고른 분산으로 인하여 응집효율이 향상되었다고 판단되어진다. 즉 교반강도가 클수록 응집제의 빠른 혼합과 분산으로 인하여 응집효율을 향상시킨다는 것을 알 수 있다. 또한 정적혼화기의 경우 backmixer보다는 주입된 응집제가 유입원수에 더 균일하게 혼합됨으로서 응집의 효율이 더 높아 진다고 판단된다. Latimer (1998)의 연구에서도 정적혼화기의 사용 시 적정한 G 값을 1,000~4,000sec^{-1}에서 효과적인 운전이 된다고 보고 하였으며, 정수장에서 적용된 정적혼화기의 교반강도는 1,500~2,500 sec^{-1}에서 효과적인 응집효율을 보였다고 보고하였다.

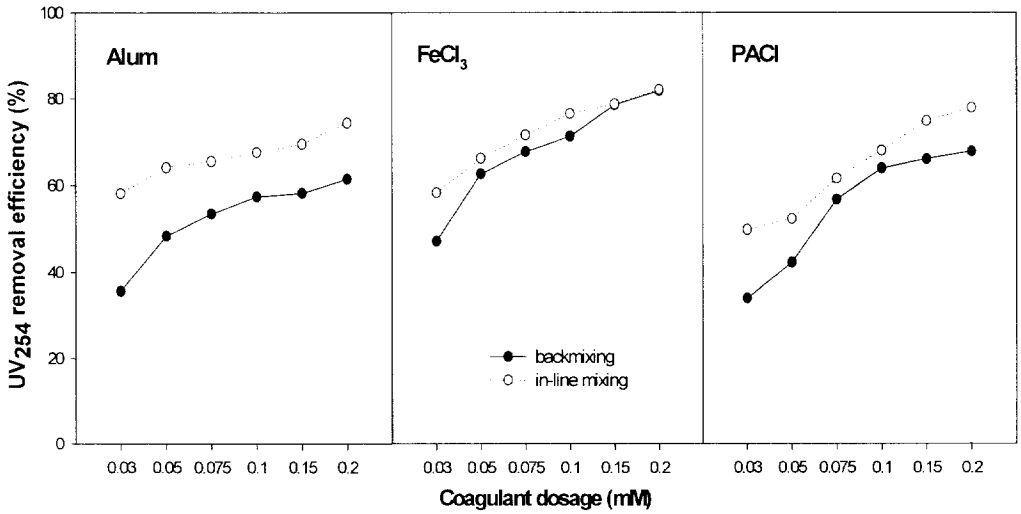


Fig. 4.1.2. Effect of the different coagulants and coagulation condition on the UV_{254} removal.

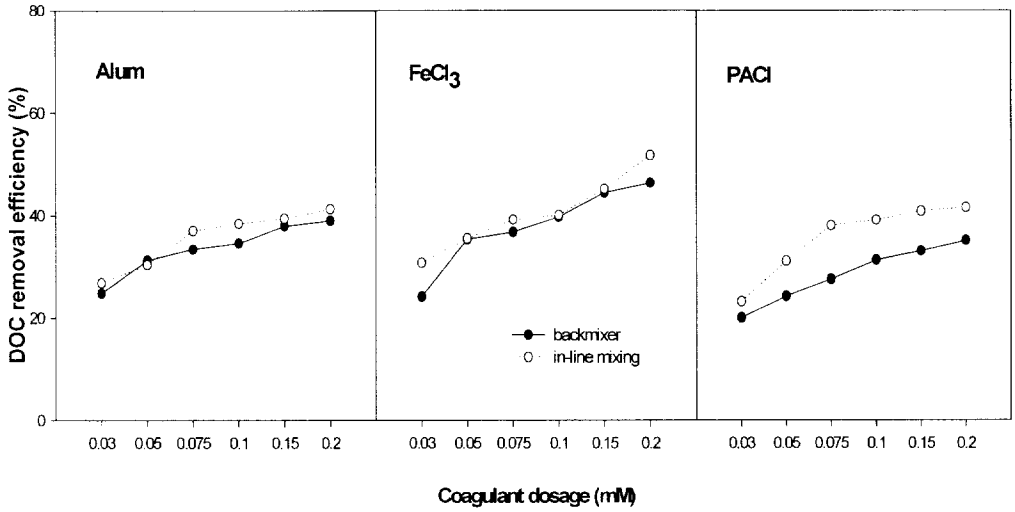


Fig. 4.1.3. Effect of the different coagulants and coagulation condition on the DOC removal.

4.1.3 In-line 정적혼화기 적용에 따른 UF막의 투과 flux변화

Fig. 4.1.4는 선행 실험 결과로부터 도출된 in-line 혼화기의 최적 급속혼화조건인 (3+2) element, G=1,116 sec^{-1}의 혼화강도 (Q=2 L/min)에서 응집 전처리 (급속혼화 (G=1,116 sec^{-1}, 1min), 급속+완속혼화 (G=30 sec^{-1}, 5min)) 후 100 kDa의 hydrophilic 막으로 막분리를 실시한 실험결과이다. 응집제 주입량은 alum 0.05 mM as Al의 응집제량에서 실험을 실시하였다. 그림에서와 같이 UF 단독 공정의 경우 flux 감소가 크게 나타났지만, in-line static mixer를 이용하여 급속혼화만 실시한 경우와 급속혼화 + 완속혼화의 응집 전처리를 실시한 후 막분리시 투과 flux의 감소율은 비슷하게 나타남을 알 수 있다. 즉, in-line static mixer를 이용하여 100 kDa의 UF막으로 막분리시에는 급속혼화만으로 투과 flux의 영향을 위한 충분한 응집 효과를 얻을 수 있다는 것이다. Mhaisalkar *et al* (1991)은 급속혼화 중 교반조건에 따른 입도분포의 변화에 대한 실험결과를 통하여 급속혼화의 강도와 시간에 따라 급속혼화 중 microfloc의 크기분포가 다양하게 나타나며 이러한 영향이 응집효율에도 크게 영향을 미친다고 하였다. 그러므로 응집 전처리 공정시 급속혼화만으로도 동일한 효과를 볼 수 있다.

Fig. 4.1.5는 UF 단독 공정의 경우 UV_{254}, DOC 21.2 %와 11.4 %로 유기물 제거효율이 낮은 반면, 급속혼화 공정 후 막분리한 투과수와 급속+완속혼화 후 막분리 한 투과수의 UV_{254}, DOC의 제거효율은 각각 53.3 %, 40 %로 비슷하게 나타나고 있으며 탁도 제거율은 99 % 이상의 높은 제거율을 나타내고 있다.

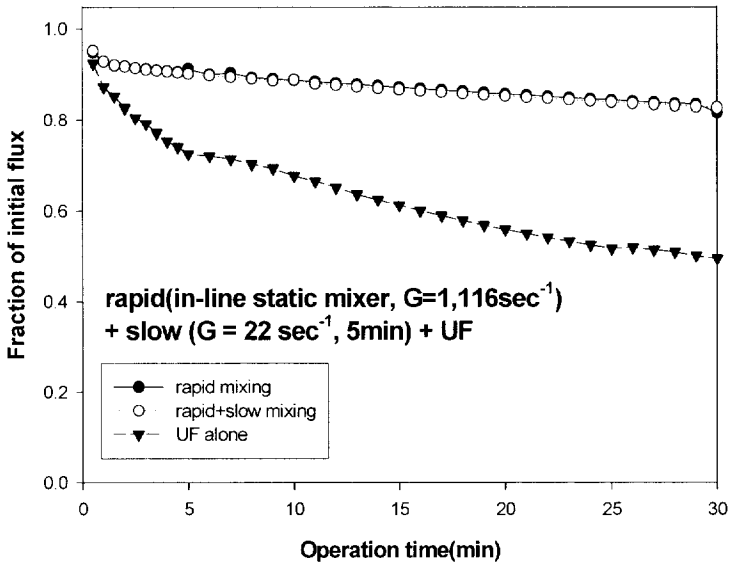


Fig. 4.1.4. Changes in flux of UF membrane after rapid (in-line static) and slow mixing condition (MWCO: 100 kDa, dose: 0.05 mM as Al)).

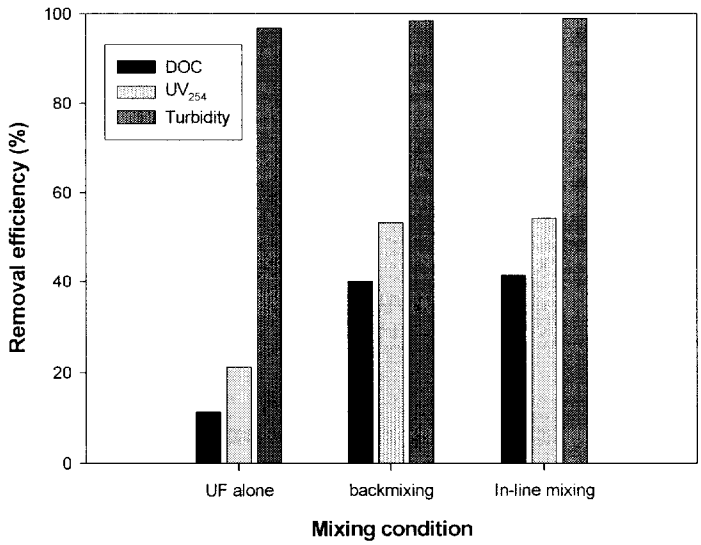


Fig. 4.1.5. Effect of the coagulation pretreatment condition on the removal DOC, UV_{254}, and turbidity (Dose: 0.05 mM as Al).

4.2 응집-UF 공정을 위한 전처리 응집조건의 영향

4.2.1 Backmixer와 in-line 정적혼화기에서 투과 flux의 영향

급속혼화 공정 중 backmixer와 in-line static mixer를 이용했을 때의 투과 flux 변화를 알아보기 보기 위한 실험으로 급속공정 후 100 kDa의 hydrophilic membrane으로 막분리를 실시하였다. Fig. 4.2.1은 alum 응집제, Fig. 4.2.3은 $FeCl_3$ 응집제와 Fig. 4.2.4는 PACl 응집제를 사용하였다. 그림에서와 같이 각각의 응집제를 사용하여 backmixer로 운전했을 경우와 in-line static mixer로 운전했을 경우 투과 flux 감소율이 비슷함을 알 수 있으며, 실험 후 투과수의 유기물, 탁도 제거율을 측정한 결과 in-line static mixer 사용시 효과적인 급속혼화로 인해 DOC 제거율이 backmixer보다 10 %이상 큰 것을 알 수 있다.

원수를 막공정 단독으로 운전했을 때와 응집 전처리 공정을 적용했을 때의 효과를 알기 쉽게 표현하기 위해 AWWARF (2002)에서는 (4-1)의 식을 사용하여 표현하였다.

$$\Phi = \frac{(J_C - J_R)}{(100 - J_R)} \times 100 \quad \text{----------(4-3)}$$

여기서, Φ = Reduction in fouling potential (percent)

J_R = Final flux with raw water (percent of initial permeability)

J_C = Final flux with coagulated water (percent of initial permeability)

즉, Fig. 4.2.1, 4.2.3, 4.2.5에서 응집-UF에서 mixing 조건에 따라 (backmixing, in-line mixing) alum의 경우 44.3 %, 49.2 %, $FeCl_3$의 경우 55.6 %, 57.3 %, PACl의 경우 47.2 %, 57%로 UF 단독공정에 비해 적게 fouling된다는 것을 알 수 있다. 또한, Φ 이 클수록 flux 감소율은 적은 것이고 Φ 적을수록 flux 감소율이 크다는 것을 의미한다. 안 (2004)의 연구에 의하면 micromixing을 유발하는 in-line static mixer를 사용한 경우가 1~2 ㎛ 크기의 입자수가 많아 투과 flux감소율은 비슷하나 유기물 제거 측면에서는 in-line static mixer를 사용할 경우 backmixer 보다 효과적이라 하였다. 그러므로 막공정 적용시의 in-line static 공정으로 운전했을 경우 앞서 언급한 바와 같이 동력비·부지면적감소·효과적인 유기물제거 등의 여러 가지 장점이 있을 것이라 판단된다.

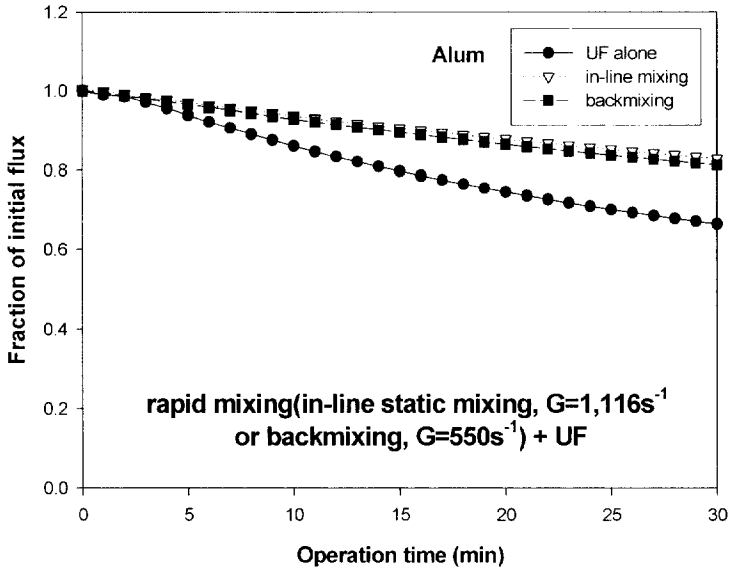


Fig. 4.2.1. Changes in flux of UF membrane after rapid mixing condition (MWCO: 100 kDa, dose: 0.05 mM as Al).

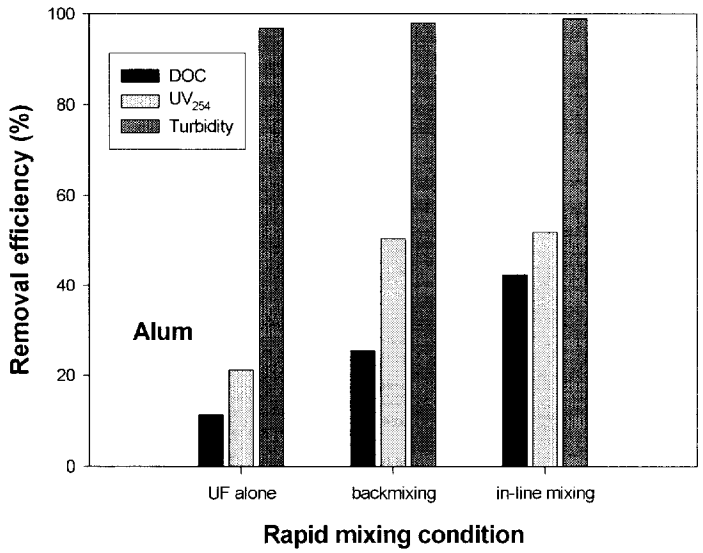


Fig. 4.2.2. Effect of the coagulation pretreatment condition on the removal of DOC, UV_{254} and turbidity (Dose: 0.05 mM as Al).

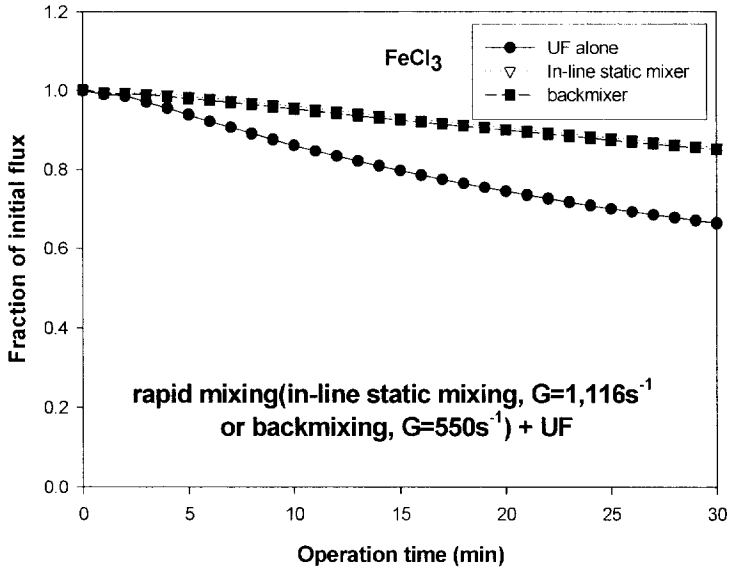


Fig. 4.2.3. Changes in flux of UF membrane after rapid mixing condition (MWCO: 100 kDa, dose: 0.05 mM as Fe).

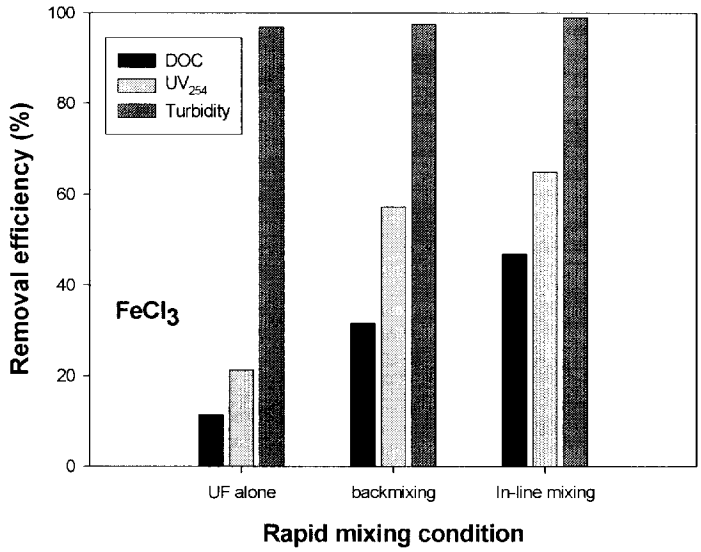


Fig. 4.2.4. Effect of the coagulation pretreatment condition on the removal of DOC, UV_{254} and turbidity (Dose: 0.05 mM as Fe).

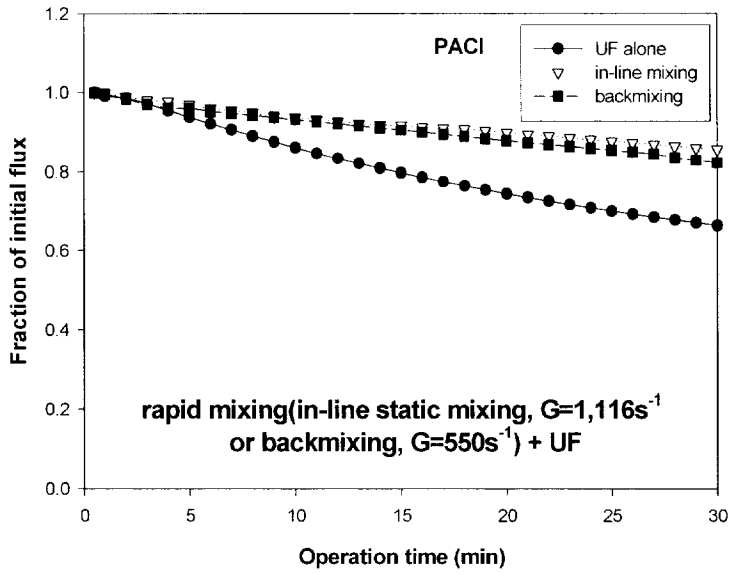


Fig. 4.2.5. Changes in flux of UF membrane after rapid mixing condition (MWCO: 100 kDa, dose: 0.05 mM as Al).

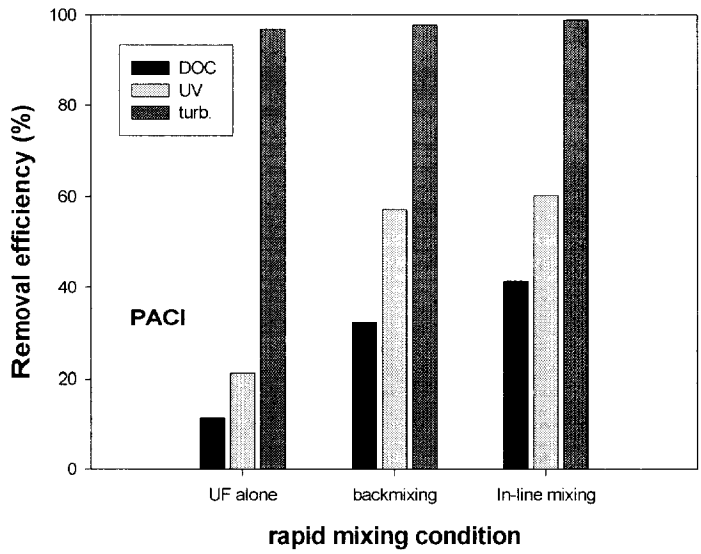


Fig. 4.2.6. Effect of the coagulation pretreatment condition on the removal of DOC, UV_{254} and turbidity (Dose: 0.05 mM as Al).

4.2.2 In-line 정적혼화기 적용에 따른 응집제별 투과 flux변화

Fig. 4.2.7은 in-line static mixer를 이용했을 경우 응집제 종류에 따른 동일한 응집제 주입량의 투과 flux 변화를 알아보기 위한 실험으로 급속혼화 공정 후 100kDa의 hydrophilic membrane으로 막분리를 실시하였다. 각각의 응집제 주입량은 0.05mM이며, 급속혼화 후 100kDa 막을 사용하여 투과 flux를 나타내었다. Fig. 4.2.7에 나타난 바와 같이 응집제에 따른 투과 flux 감소가 크게 차이가 나지는 않았지만, Fig. 4.2.8의 alum, $FeCl_3$, PACl 각각의 유기물 제거 효율은 UV_{254}는 52.1 %, 65.5 %, 60.3 %, DOC는 42.5 %, 46.9 %, 43.2 %로 alum 이나 PACl에 비하여 $FeCl_3$의 유기물 제거율이 더 좋은 것으로 나타났다. $FeCl_3$의 경우 alum 이나 PACl에 비해 더 큰 floc을 형성하여 보다 높은 유기물 제거효율을 보이는 것으로 판단된다. 또한, 응집공정에서 $FeCl_3$의 사용할 경우 보다 효과적으로 용존성 물질이 입자상 물질로 전환되어 UF 공정에서 용존상 물질이 제거되었을 것으로 판단된다. 황보(1998)의 연구에서도 UV_{254}와 DOC 제거율이 $FeCl_3$ 응집제가 높은 유기물제거 효과를 나타내었으며, Fe(Ⅲ)계 응집제가 탁도 및 유기물 제거에 Al(Ⅲ)계 응집제에 비하여 탁월한 응집효과를 나타내었다. 김(2000)의 연구에서 $FeCl_3$을 사용할 경우 Alum에 비해 미세 particle과 같은 입자상 물질로의 전환이 상대적으로 더 많이 이루어져 UF 공정을 적용 했을 때 이에 대한 제거효과를 가져온다 하였다

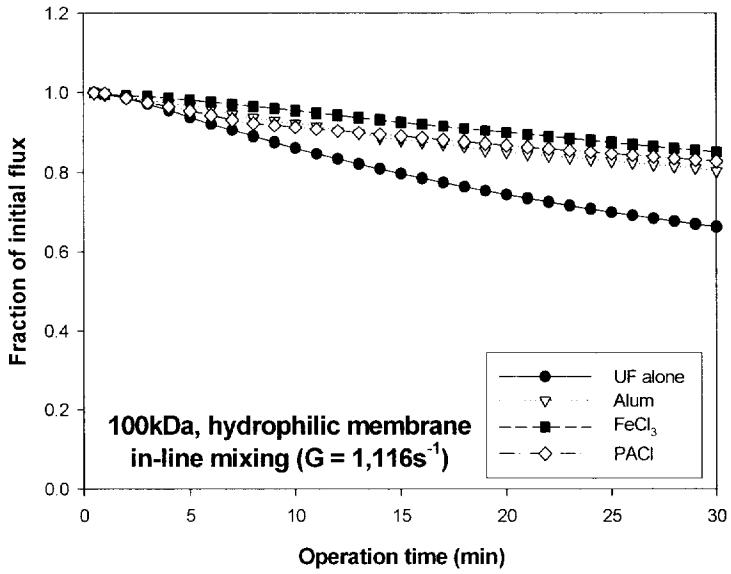


Fig. 4.2.7. Comparison of flux decline for different coagulants (In-line mixing, UF MWCO: 100 kDa, Dose: 0.05 mM).

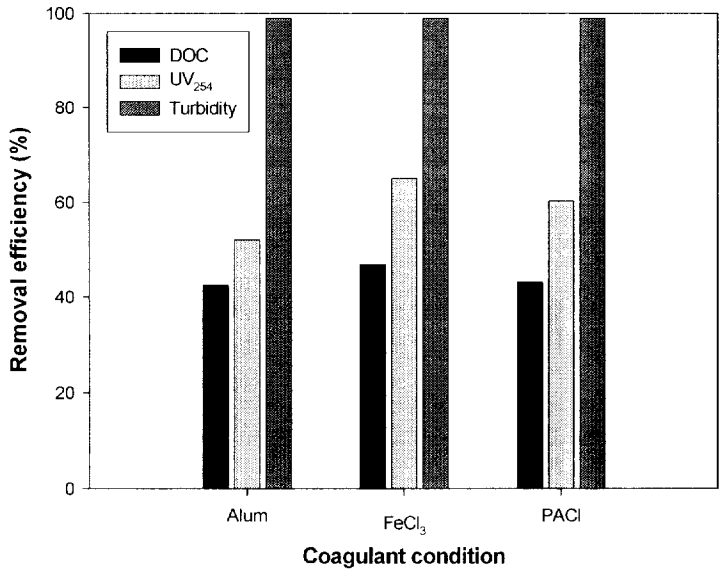


Fig. 4.2.8. Effect of the coagulation pretreatment condition on the removal of DOC, UV_{254} and turbidity (Dose: 0.05 mM).

4.2.3 응집제 주입량에 따른 UF막 공정의 적용

각각의 응집제를 사용하여 응집제 주입량에 따른 투과 flux 감소에 대해 알아보고자 급속혼화강도 G=1,116 sec^{-1}, 혼화시간 60 sec의 조건에서 급속혼화 후 막분리를 실시하였다. 응집제 주입량을 0.03 mM, 0.05 mM, 0.15 mM로 증가시키면서 투과 flux 변화를 알아본 결과 Fig. 4.2.9, 4.2.11, 4.2.13에 나타난바와 같이 0.03 mM과 0.05 mM에서는 주입량이 증가함에 따라 투과 flux가 향상되다가 0.15 mM 주입량에서는 투과 flux의 향상이 가장 적어짐을 알 수 있다. 이는 과량의 응집제 주입시 막의 fouling을 야기하는 precipitate의 과다 형성으로 인한 것으로 생각되어지며, 정 (2002)은 순수에서 응집제량이 증가할수록 용존성 Al(Ⅲ)보다는 precipitate 형태의 Al(Ⅲ)종이 더 많이 존재하게 되어 이는 막분리시 더 큰 flux 감소를 보인다고 한 바가 있다. 또한, 응집제 주입량별 jar test를 실시한 결과 최적 응집제 주입량이 0.1 mM이였지만 투과 flux는 최적의 응집제 주입량보다 적은 주입량에서 flux 감소율이 가장 적은 것으로 나타났다. 이는 과량의 응집제 주입시 형성된 precipitate에 의한 것이라 볼 수 있겠다. Bian *et al.* (1999)의 연구에서도 UV_{254}의 제거에 있어 최적의 응집제 주입량보다 적은 응집제 주입량에서 flux 감소율이 적으며 이보다 높은 응집제 주입량에서는 점착성의 cake 층을 형성하여 막표면에 달라붙는 aluminum micro floc을 형성하여 flux 감소율이 커진다고 하였다.

또한 응집제 별로 볼 때 Al(Ⅲ)계 응집제 보다 $FeCl_3$의 제거율이 더 좋은 것으로 나타났다. 김 (2002)의 연구에서도 $FeCl_3$의 경우 저주입 농도에서도 alum에 비해 더 큰 floc을 형성하여 응집단독 공정에서도 침전 효율이 좋게 나타났으며, UF 공정을 적용하여도 alum에 비해 다소 높은 유기물 제거 효율을 나타낸다 하였다.

Fig.4.2.10, 4.2.12, 4.2.14는 급속혼화 G=1,116 sec^{-1}, 1 min의 조건에서 0.03 mM, 0.05 mM, 0.15 mM,의 주입량에 따른 입도 분포를 살펴본 것으로 응집제량이 증가함으로써 유기물의 응집이 많이 일어나면서 입도수가 보다 증가하는 것을 알 수 있다. 김 (2001)의 연구결과에 의하면 급속혼화과정에서도 미세 floc의 형성 및 파괴로 인한 입도분포의 변화가 혼화조건에 따라 다양하게 나타났으며, 특히 용존성 유기물이 precipitation 과정 등의 相변화로 인한 입자성 물질로의 전환이 크게 일어난다하였다. Table 4.2.1은 막분리 실험 후 응집 효율에 대해 살펴보았다. UV_{254}와 DOC 제거율을 보면 응집제 주입량이 증가함에 따라 유기물의 제거율이 증가함을 알 수 있었으나, 탁도 제거율은 응집제 주입량에 관계없이 일정하게 90 % 이상의 높은 제거율을 나타내고 있다.

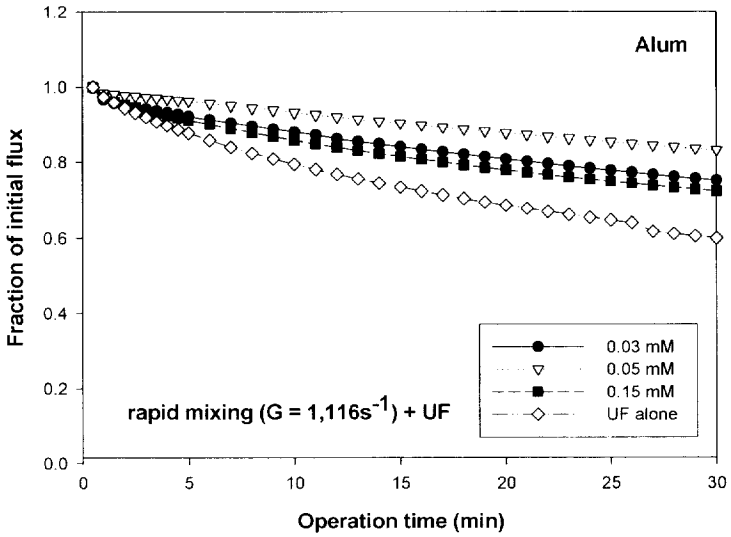


Fig. 4.2.9. Changes in flux of UF membrane under various coagulation doses (rapid mixing + UF, MWCO: 100 kDa).

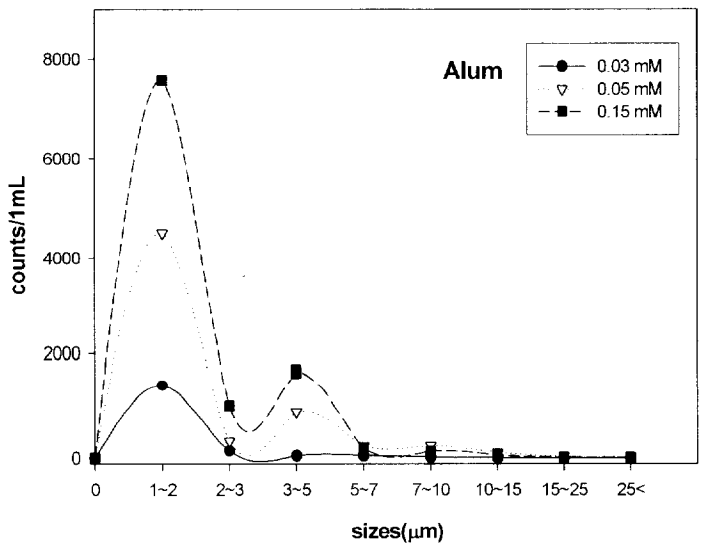


Fig. 4.2.10. Changes in particle size distribution under various coagulation doses (rapid mixing (G=1,116s $^{-1}$), MWCO: 100 kDa).

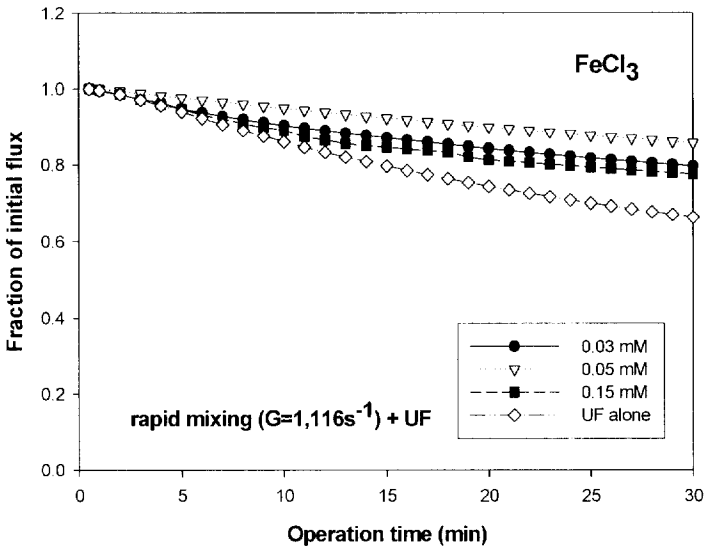


Fig. 4.2.11. Changes in flux of UF membrane under various coagulation doses (rapid mixing + UF, MWCO: 100 kDa).

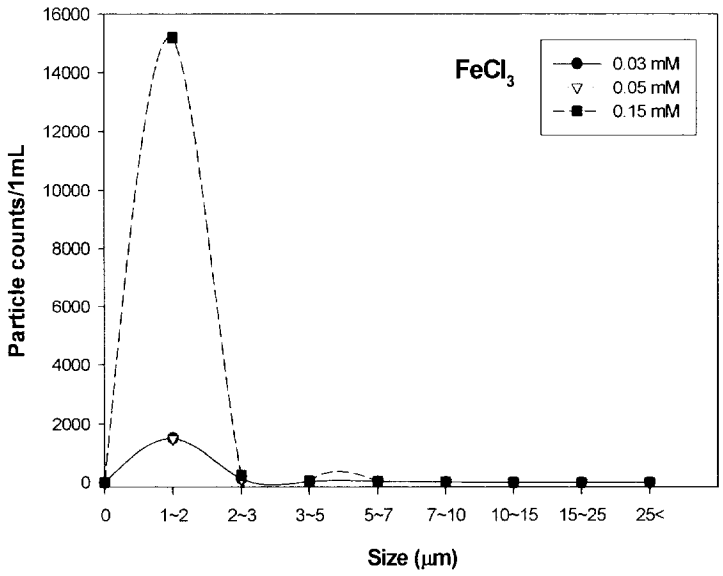


Fig. 4.2.12. Changes in particle size distribution under various coagulation doses (rapid mixing (G=1,116s $^{-1}$), MWCO: 100 kDa).

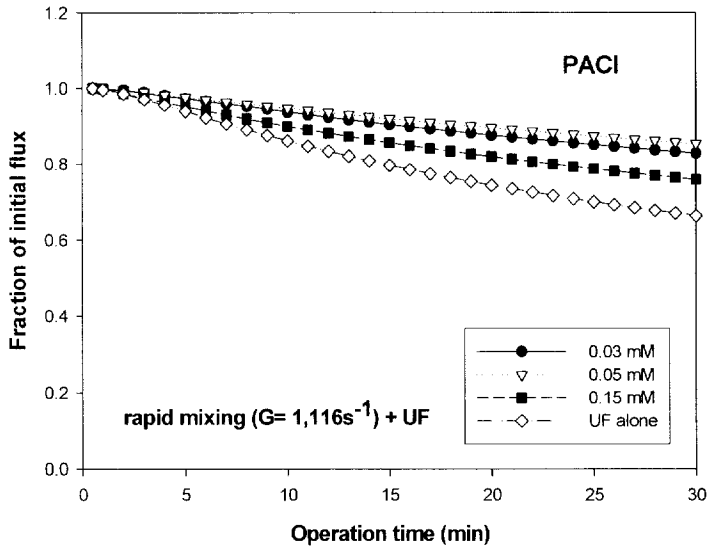


Fig. 4.2.13. Changes in flux of UF membrane under various coagulation doses (rapid mixing +UF, MWCO: 100 kDa).

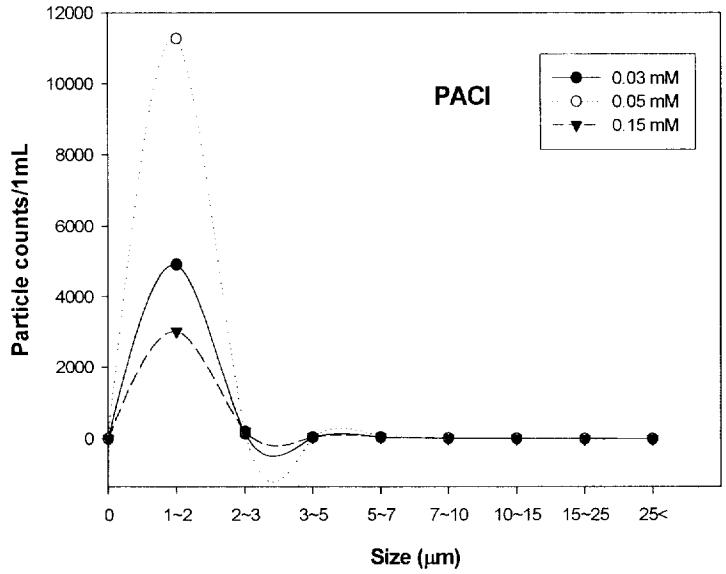


Fig. 4.2.14. Changes in particle size distribution under various coagulation doses (rapid mixing (G=1,116s $^{-1}$), MWCO: 100 kDa).

Table 4.2.1 DOC and UV_{254} removal efficiency of different coagulants

Coagulants	Dosage	DOC	UV_{254}
Alum	0.03 mM	35.4 %	42.8 %
	0.05 mM	42.5 %	52.1 %
	0.15 mM	49.1 %	64.6 %
$FeCl_3$	0.03 mM	37.9 %	48.2 %
	0.05 mM	45.9 %	65.0 %
	0.15 mM	55.0 %	73.4 %
PACl	0.03 mM	36.3 %	45.8 %
	0.05 mM	43.1 %	64.1 %
	0.15 mM	52.6 %	72.0 %

4.2.4 응집 pH 조건에 따른 응집제별 유기물 제거 효율과 투과 flux 비교

본 실험은 alum, $FeCl_3$, PACl 응집제를 사용하여 응집 pH에 따른 투과 flux와 유기물 제거효율을 비교하고자 실시하였다. 응집 pH 조건으로는 각각의 응집제 주입량으로만 응집 pH를 조정한 것과 (ambient pH), 미리 산을 첨가한 후 응집제를 주입한 것 (adjusted pH), 그리고 응집 pH를 중성 범위에 존재하도록 조절한 것 (neutural pH)로 구분하여 실험하였다. 이중 adjusted pH는 응집 pH 조절에 따른 예비실험 결과 도출된 최적 pH 조건으로서 alum, PACl 의 경우의 응집 pH는 5.5 ± 1.0, $FeCl_3$의 경우는 응집 pH를 5.0 ± 1.0로 하였다. 또한 adjusted pH조건을 맞추기 위해 0.1N HCl과 0.1N NaOH를 사용하여 응집 pH를 조절 하였다.

Fig. 4.2.15, 4.2.16, 4.2.17은 ambient pH 조건과 adjusted pH 조건에서의 유기물 제거정도를 알아보기 위한 실험으로서, 그림에서 ambient pH 조건에서의 숫자는 pH를 조절하지 않은 원수에 각각의 응집제 주입량에 따라 나타난 응집 pH를 나타낸다. Fig. 4.2.15, 4.2.16은 alum과 $FeCl_3$ 응집제를 사용 했을 경우 응집제 주입량에 따른 DOC 잔류율을 나타낸 것이다. 전체적인 경향을 보면 ambient pH조건에서보다 adjusted pH조건에서의 유기물 제거율이 우수한 것으로 나타났다. 특히, 0.075 mM의 응집제 주입량에서는 유기물 제거 정도가 크게 나타났으며 응집제 주입량이 증가 할수록 제거 정도의 차이가 작게 나타났다. Kang (1994)의 연구결과에 의하면 낮은 응집제 주입량에서 응집 pH를 제외한 동일한 조건에서의 제거율의 차이를 보이는 것은 응집 pH에 따른 유기물의 특성변화와 형성된 가수분해종 들의 양전하 밀도 차이로 인해 낮은 응집 pH에서 유기물 효율이 우수하다 하였다.

Fig.4.2.17은 Fig. 4.2.15과 동일한 실험 조건에서 PACl 응집제를 사용하였을 경우 응집제 주입량에 따른 DOC 잔류율을 나타낸 것이다. PACl의 경우, 미리 가수분해 되어진 고분자 응집제의 특성에 의해 알칼리도를 적게 소모시키는 경향으로 인해 주입량에 따른 pH 감소폭이 작게 나타난 것으로 판단된다. 그 결과 0.2 mM의 주입량에서 응집 pH의 영향으로 인해 유기물 제거 효율이 40 % 이상 나타난 반면, 응집 pH를 5.5로 조정한 경우 0.1 mM이상의 응집제 주입량에서 40 %이상의 DOC 제거율이 나타났다. 따라서 응집 pH를 조정 하였을 경우 50 %이상의 DOC를 제거 할 수 있을 것으로 판단된다.

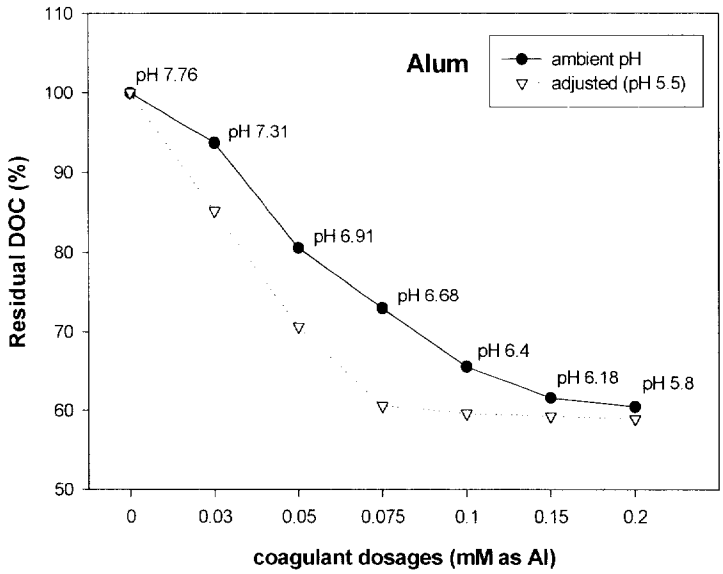


Fig. 4.2.15. Impact of coagulation pH on DOC removal with alum.

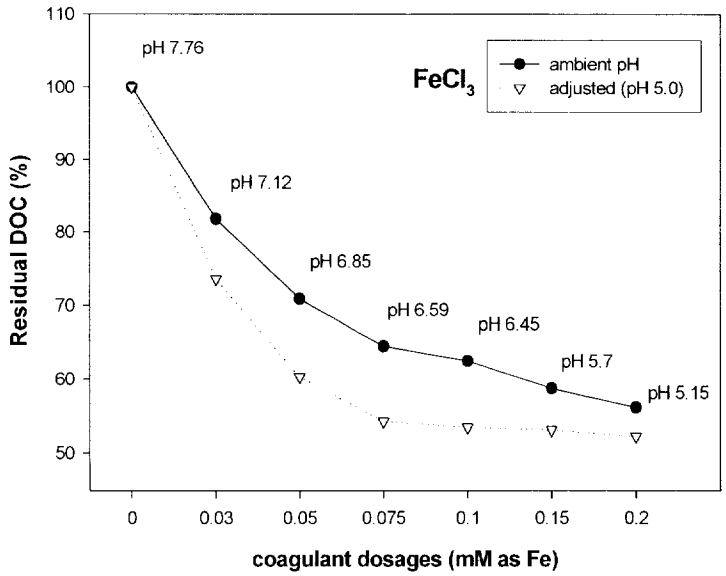


Fig. 4.2.16. Impact of coagulation pH on DOC removal with $FeCl_3$.

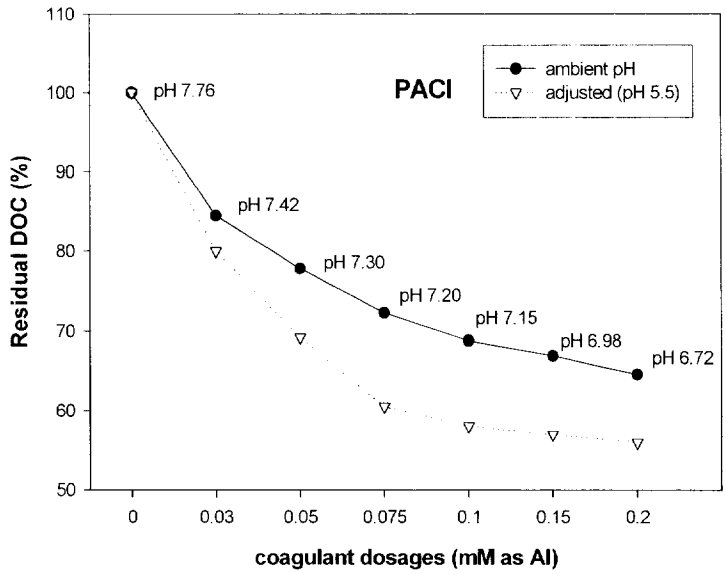


Fig. 4.2.17. Impact of coagulation pH on DOC removal with PACl.

pH는 수처리 공정에서 매우 중요한 인자로서 막분리에서 pH는 막의 표면에 천연 유기물질 (NOM)의 흡착에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (Jucker and Clark, 1994; Yoon *et al*, 1998). 본 실험은 앞선 실험에서 도출된 adjusted pH 조건과 ambient pH 그리고 중성 범위에 존재하도록 조절한 neutural pH에서 각각 응집 후 막분리를 실시하였다. 이때 사용한 응집제는 alum이며, 주입량은 0.075 mM(as Al)로 하였다. Fig 4.2.18, 4.2.19, 4.2.20은 응집 pH에 따른 투과 flux를 나타내었다. 전체적으로 flux 감소 정도는 비슷하게 나타났으며, adjusted pH의 경우 flux의 감소가 적게 나타났다. 이는 pH가 fouling을 유발하는 인자에 민감함을 알 수 있다. 즉, pH를 조절할 경우 DOM 제거효율을 늘리고, 막의 fouling을 유발하는 유기물을 더 많이 제거함에 따라 flux 감소가 더 작게 일어난다고 판단된다.

Table 4.2.2 에 나타난 바와 같이 각각의 응집제의 유기물 제거측면에서도 pH가 낮을수록 유기물 제거효율이 높게 나타났다. Fig. 4.2.21는 pH 조절에 따른 응집제 종류별 투과 flux를 나타낸 것이다. $FeCl_3$의 경우 다소 flux 감소율이 적게 나타났으며, 유기물 제거 효율 역시 Fig. 4.2.22에서 나타낸 바와 같이 UV $_{254}$ 68.8 %, DOC 45.7 %로 alum 이나 PACl에 비하여 높게 나타났다. 철은 알루미늄보다 고분자량이고 또한 철염의 가수분해 종들은 알루미늄염의 그것보다 2배 정도의 양전하를 띠고 있어 (G, Crozes *et al.*, 1995) $FeCl_3$의 유기물 제거 효율이 alum과 PACl 보다 더 우수한 것으로 나타났다. Ambient pH보다 DOM의 제거는 adjusted pH 조건에서 더욱 효과적이었으며, 이에 따라 DOC 50 % 정도의 높은 제거율을 보였다.

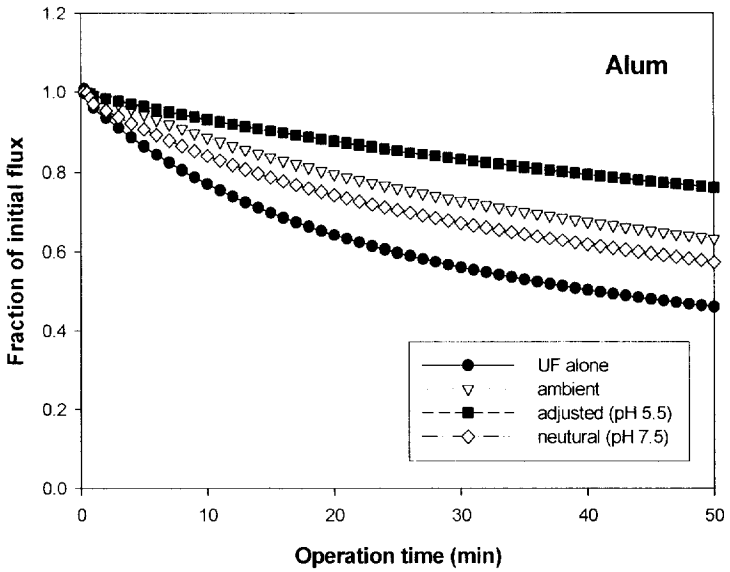


Fig. 4.2.18. Comparison of flux decline for different coagulation pH condition (Dose; 0.075 mM as Al, UF MWCO: 100 kDa).

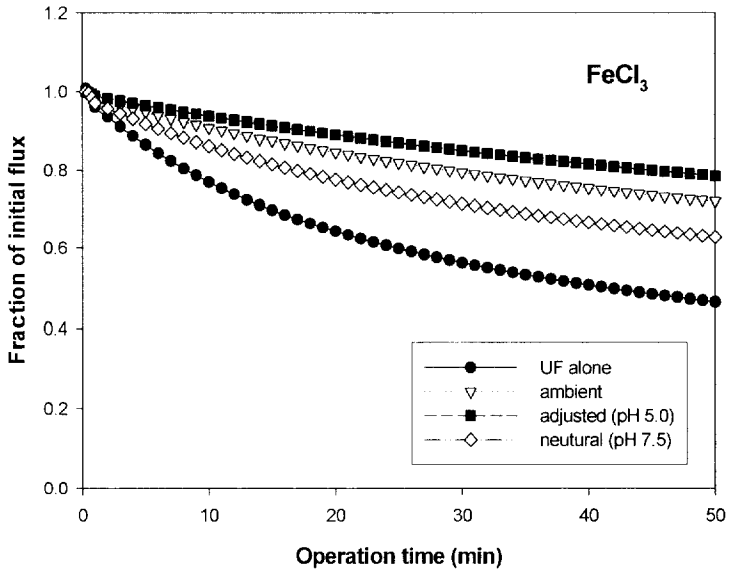


Fig. 4.2.19. Comparison of flux decline for different coagulation pH condition (Dose; 0.075 mM as Fe, UF MWCO: 100 kDa).

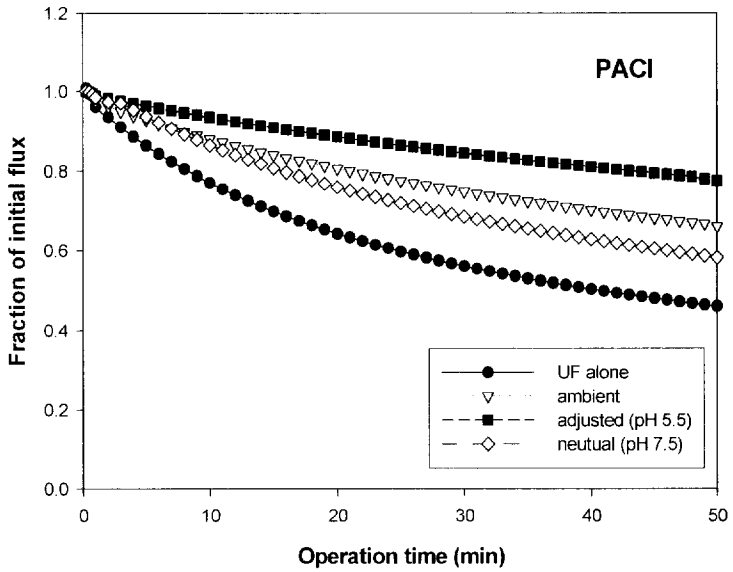


Fig. 4.2.20. Comparison of flux decline for different coagulation pH condition (Dose; 0.075 mM as Al, UF MWCO: 100 kDa).

Table 4.2.2 DOC and UV_{254} removal efficiency of different coagulants

Coagulants	pH condition	UV_{254}	DOC
Alum	ambient pH	50.1 %	34.3 %
	adjusted pH (5.5)	57.7 %	39.4 %
	neutural pH (7.5)	43.3 %	20.8 %
$FeCl_3$	ambient pH	53.0 %	35.5 %
	adjusted pH (5.0)	68.8 %	45.7 %
	neutural pH (7.5)	40.8 %	30.8 %
PACl	ambient pH	50.4 %	32.9 %
	adjusted pH (5.5)	63.2 %	39.5 %
	neutural pH (7.5)	48.4 %	29.9 %

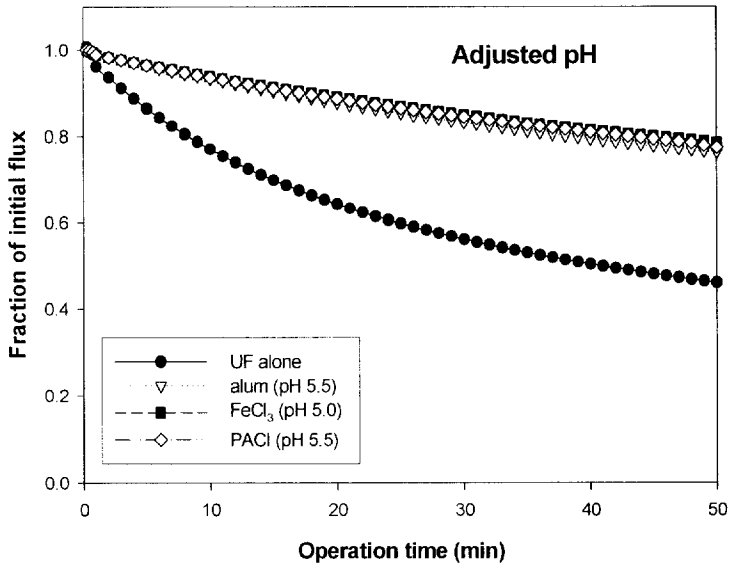


Fig. 4.2.21. Comparison of flux decline for different coagulants under adjusted pH condition (Dose: 0.075 mM, MWCO: 100 kDa).

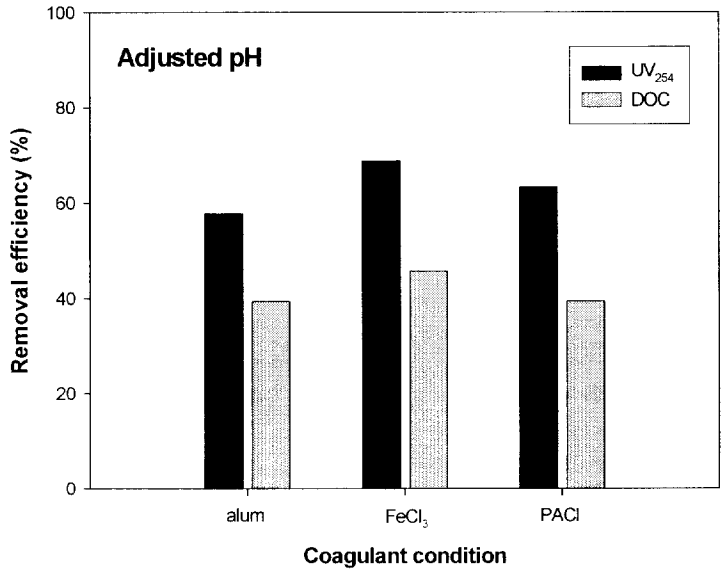


Fig. 4.2.22. Effect of adjusted pH on the removal of DOC, UV_{254} (Dose: 0.075 mM, MWCO: 100 kDa).

4.3 Delivered DOC에 따른 flux 변화

각각의 응집제를 사용하여 응집 공정 후 UF막의 표면으로 통과한 DOC (delivered DOC)에 따른 flux 변화 경향을 알아보기 위해 각각 0.05 mM의 alum, $FeCl_3$, PACl 응집제를 사용하여 응집 전처리(급속혼화 G=1,116 sec^{-1}, 1min)후 100 kDa, hydrophilic membrane을 이용하여 막분리를 실시하였다. Fig. 4.3.1(a)은 운전시간에 따른 응집제별 flux 변화를 나타낸 것이며, Fig 4.3.1(b)는 delivered DOC에 따른 flux 변화를 응집제별로 나타낸 것이다.

Delivered DOC의 값을 구하기 위해 NoHwa *et al.*(2004)의 연구에서는 (4-1)의 식을 이용하여 값을 구하였다.

$$Delivered\ DOC = \frac{Feed\ water\ DOC\,(mg/L) \times Cumulative\ Volum(L)}{Membrane\ surface(m^2)} \quad \text{--- (4-1)}$$

여기서, Delivered DOC = cumulative feed water DOC mass per unit area of membrane surface(mg/ m^2)

Fig. 4.3.1(a)에 나타난 바와 같이 UF 단독공정보다 응집 전처리를 하였을 경우 50분 운전 후 flux 감소는 적게 나타났으며, $FeCl_3$ 의 경우 flux 감소가 다소 적게 나타남을 알 수 있다. Fig. 4.3.1(b)는 50분 운전 후 delivered DOC에 따른 flux 변화를 나타낸 것이며, Fig. 4.3.1(a)와 동일하게 응집 전처리를 했을 경우 원수에 비하여 flux 감소가 적게 나타났는데 이는 막오염을 주로 일으키는 부분은 hydrophobic이며 이는 응집에 의하여 선택적으로 제거됨으로서 flux가 덜 감소된 것으로 판단된다.

Table 4.3은 총 50분 운전시간과 약 500 mg/m^2 의 delivered DOC 퍼센트 flux 감소의 양을 나타낸 것이다. 50분 동안 원수 flux는 41.1% 감소했으며, alum, PACl, $FeCl_3$ 는 각각 24 %, 23.3 %, 21.7 % 의 감소율을 보였다. Delivered DOC 500 mg/m^2까지의 flux는 $FeCl_3$의 경우 20분 동안 9.6% 감소로 다른 응집제에 비해 다소 좋은 효율을 나타내고 있다. 이는 전술한 바와 같이 UF 단독 공정에 비해 응집 후 막공정을 적용하였을 경우 미세입자와 용존성 유기물이 미세 floc으로 형성되어 막 표면에 cake 층을 형성함에 따라 응집 공정에서 $FeCl_3$의 사용할 때 보다 효과적으로 용존성 유기물질이 입자상으로 전환되어 UF공정에서 용존상 유기물 제거효과를 가져오는 것으로 판단된다.

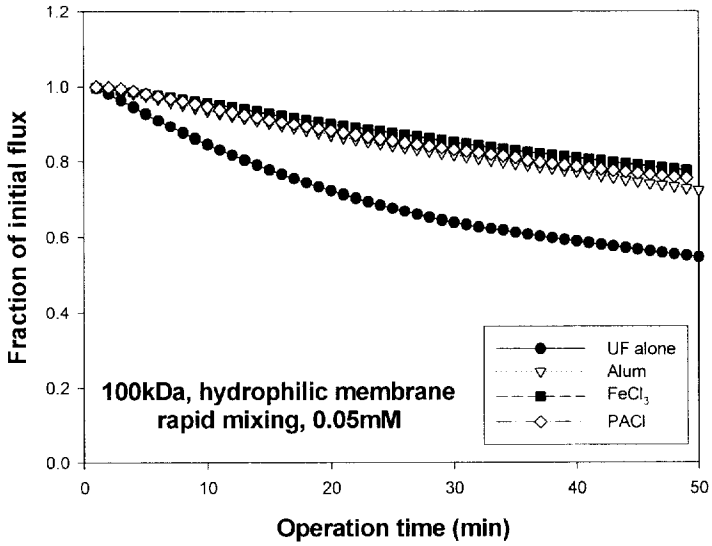


Fig. 4.3.1.(a) Comparison of flux decline for different coagulants based on operation time (Rapid mixing, UF MWCO: 100 kDa, 0.05 mM as Al).

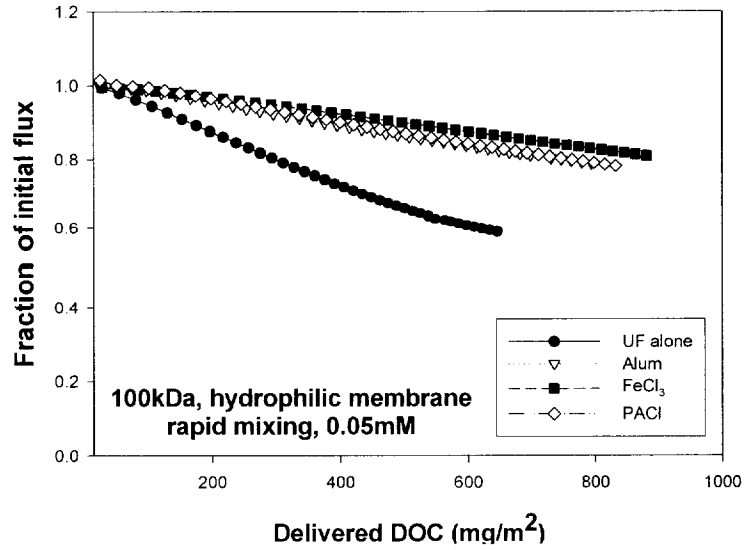


Fig. 4.3.1.(b) Comparison of flux decline for different coagulants based on delivered DOC (Rapid mixing, UF MWCO: 100 kDa, 0.05 mM as Al)..

Table 4.3 Flux decline for different coagulant based on targeted time and targeted delivered DOC

Condition		Flux decline
Raw	Time (50 min)	41.1% (≈ 645 mg/m^2)
	Delivered DOC (≈ 500 mg/m^2)	33.6% (27 min)
Alum	Time (50 min)	24% (≈ 794 mg/m^2)
	Delivered DOC (≈ 500 mg/m^2)	13.9% (24 min)
$FeCl_3$	Time (50 min)	21.7% (≈ 881 mg/m^2)
	Delivered DOC (≈ 500 mg/m^2)	9.6% (20 min)
PACl	Time (50 min)	23.3% (≈ 832 mg/m^2)
	Delivered DOC (≈ 500 mg/m^2)	13.1% (22 min)

( )=Delivered DOC or time at indicated % flux decline.

4.4 용존성 유기물에 의한 UF막 fouling mechanism

4.4.1 연속식 막여과 실험 (Sequential Filtration Test)

막의 fouling에 영향을 주는 용존성 유기물의 특성을 규정하기 위하여 동일한 막을 사용하여 sequential filtration test를 실시하였다. Fig. 4.4.1은 낙동강 원수를 농축하여 초기 DOC농도를 5 mg/L로 조정하고, 0.1 mM (as Al)의 응집제량에서 응집 전처리 (급속혼화 G=1,160 sec^{-1}, 1min) 후 100 kDa, hydrophilic membrane을 이용하여 막분리를 실시하였다. 여과된 막의 투과수 (1st permeate = 2nd feed water)은 다시 동일한 pore size의 막을 사용하여 막분리를 실시하였으며, 원수 역시 동일한 방법으로 100 kDa의 hydrophilic membrane을 사용하여 sequential filtration test를 실시하였다.

UF 단독으로 적용한 경우, 2nd membrane의 flux 감소가 1st membrane의 flux 감소보다 다소 작게 나타내는데, 이는 막의 fouling을 유발하는 유기물이 1st membrane에서 대부분 제거되어 2nd membrane으로 유입되는 유기물은 fouling에 거의 기여하지 않는 것을 알 수 있다. 응집을 했을 경우 막의 투과 flux 감소에 기여하는 용존상 유기물질 중 일부는 floc 형성이 증가되어 막표면과 공극에서 흡착이나 막힘 현상을 줄어들게 하였고, 또한, 막의 표면에서 cake 층을 형성, 투과 flux의 감소를 줄인 것으로 판단되어 진다. 즉, 응집-UF 공정 적용시 제거되어진 유기물을 제외한 일부 용존성 유기물 또한 막의 fouling을 일으킨다는 것을 알 수 있다. 이는 Table 4.4.1과 같이 응집-UF에서 1st membrane feed, 1st membrane permeate, 2nd permeate의 DOC 값이 각각 3.68 mg/L, 3.55 mg/L, 3.55 mg/L로 DOC의 80 % 이상이 막의 fouling을 일으키지 않는다는 것을 알 수 있다. AWWARF (2002)에서도 DOM의 대부분인 85~95 %가 막의 fouling을 일으키지 않으며, 그 나머지 일부인 5~15 %가 막의 fouling을 일으킨다고 보고한 바가 있다. Laîne (1989)의 연구에서도 적절한 전처리 없이 UF공정을 단독으로 적용할 경우 효과적으로 유기물 제거를 할 수 없다고 하였다. 이상의 실험 결과를 종합하면 전체 DOC중 막의 fouling에 기여하는 약 20% 정도에 불과하며, 응집 전처리를 하였을 때 이러한 20% DOC 중 일부는 응집이 되고 나머지 일부는 막표면과 공극에 흡착 등을 통하여 fouling을 유발함을 알 수 있다.

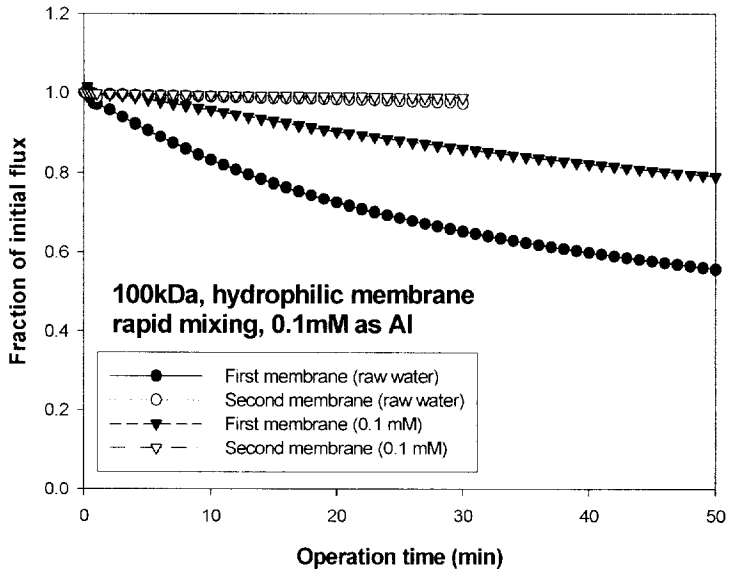


Fig. 4.4.1. Flux decline of Nakdong river through sequential hydrophilic membranes (Raw water and rapid mixing ($G=1,116s^{-1}$) + UF, dose; 0.1mM as Al).

Table 4.4.1 Coagulation of DOC and UV_{254} absorbance from sequential filtration test of Nakdong river

	Sample	UV_{254} (cm^{-1})	DOC (mg/L)	SUVA (m^{-1}/mg/L)
Raw water (concentrate)	1st membrane feed	0.12	4.34	2.8
	1st membrane permeate	0.093	3.95	2.3
	2nd membrane permeate	0.092	3.94	2.3
Coagulation (0.1 mM)	1st membrane feed	0.081	3.68	2.2
	1st membrane permeate	0.077	3.55	2.1
	2nd membrane permeate	0.076	3.55	2.1

4.4.2 응집공정과 응집 UF 공정에 의한 용존성 유기물 제거

앞선 sequential filtration test 결과로부터 응집-UF 공정 적용시 막의 fouling을 유발하는 유기물이 1st membrane에서 대부분 제거되어 2nd membrane으로 유입되는 유기물은 fouling에 거의 기여하지 않는다는 것을 알 수 있었다. 본 실험은 원수의 DOM 성분과 응집을 한 후 DOM 성분의 특성을 비교 하기 위해 낙동강 원수와 낙동강 원수를 농축하여 초기 DOC농도를 5 mg/L로 조정하고 fraction을 실시하였고, alum 0.1 mM (as Al)로 응집 전처리 (급속혼화 G=1,116 sec^{-1}, 1min) 후 fraction 하였다.

Table 4.4.2와 Fig. 4.4.2는 낙동강 원수의 유기물 성상분석과 각각의 SUVA 값을 나타내고 있다. 원수의 경우 hydrophilic 성분이 44 %, hydrophobic 성분은 fulvic acid 35 %, humic acid 21 %를 차지하고 있다. Table 4.4.2에 나타난 SUVA 측정결과 낙동강 원수의 경우 SUVA값이 2.4로 나타났으며 각 유기물성상별 SUVA 값의 측정 결과 hydrophilic 성분이 1.36, humic acid 성분이 3.19, fulvic acid 성분이 3.84로 나타났다. 따라서 방향족성분의 특성이 강한 소수성 유기물질인 fulvic acid와 humic acid 성분이 더 높은 SUVA값을 보이고 있다. 또한 낙동강 원수의 SUVA값에서 살펴보면 방향족 성분보다는 비방향족 성분이 많은 부분을 차지함을 알 수 있다.

Edzwald와 Van Benschoten (1990)은 SUVA값의 범위에 따른 유기물질의 제반특성을 나타내었는데 3 이상의 SUVA 값에서는 상대적으로 소수성 방향족 물질과 고분자량 유기물 성분을 많이 함유하고 있으며 3이하의 SUVA 값에서는 대체로 nonhumic 물질로 이루어져 있으며 친수성 물질과 저분자량 성분을 많이 함유하고 있다고 보고하였다.

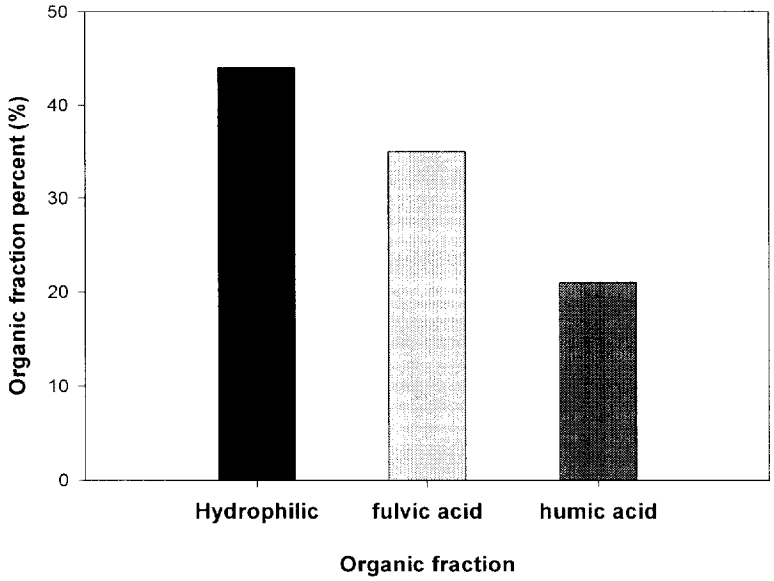


Fig. 4.4.2. Distribution of organic fraction in raw waters (concentrate).

Table 4.4.2 Organic fractions on DOC, UV $_{254}$ and SUVA for organic fraction in raw water (concentrate)

Fraction	DOC (mg/L)	UV $_{254}$(cm $^{-1}$)	SUVA (m $^{-1}$/(mg/L))
Raw water	5.00	0.12	2.4
Hydrophilic	2.41	0.033	1.36
Fulvic acid	1.94	0.062	3.19
Humic acid	0.65	0.025	3.84

Table. 4.4.3은 응집 공정과 응집-UF 공정 적용 시 유기물질의 제거 효율을 각각 나타낸 것이다. 응집제 주입 농도는 alum 0.1 mM(as Al)의 농도로 하여 실험 하였다. Table 4.4.3에서 알 수 있듯이 응집 단독 공정에 비하여 응집 -UF 공정을 적용 하였을 때 humic 성분이 다소 높은 제거 효율이 나타났다. 응집 단독 공정과 응집-UF 공정을 적용 하였을 때 hydrophilic은 각각 20.7 %, 24.5 %의 제거율을 나타내며 fulvic은 각각 30.9 %, 33.5 %, humic 성분은 각각 33.8 %, 41.5 %의 제거율을 보이고 있다. 이는, 다른 유기물 성분에 비해 humic acid 성분이 응집에 의해 높게 제기 되는 것을 알 수 있으며, 분자량이 다소 큰 humic 성분이 다른 성분에 비하여 선택적으로 용이하게 제거가 된다고 판단되어진다. 앞서 실험한 sequential filtration test에서 응집 후 1st membrane에 비해 2nd membrane 의 투과 flux 감소 대부분이 용존상 hydrophobic 물질이 응집에 의해 일부 제거가 되며 형성된 floc이 cake층을 형성하여 막 표면과 공극에서의 흡착과 막힘 현상을 줄여 투과 flux가 감소된다 할 수 있다. 김(2002)의 연구에 의하면 Al(Ⅲ)계 응집제와 Fe(Ⅲ)계 응집제의 경우, 다른 유기물 성분에 비해 분자량이 크고, 전자 밀도가 낮으며, 소수성의 성향이 강한 humic acid 성분이 비교적 높은 제거율을 나타내며, 이는 분자량이 다소 큰 humic 성분이 다른 성분에 비하여 선택적으로 더 용이하게 제거된다 하였다.

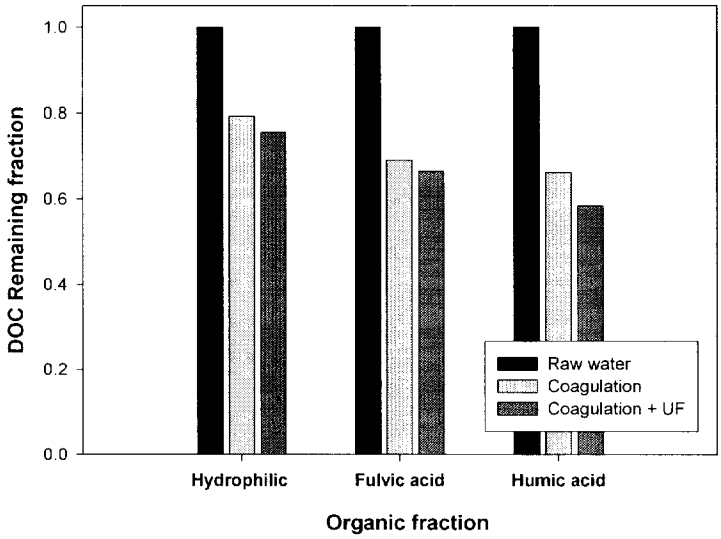


Fig. 4.4.3. Changes in organic fraction after coagulation and UF process (Dose: 0.1 mM as Al, MWCO: 100 kDa).

Table 4.4.3 Organic matter removal efficiency by coagulation process and coagulation-UF process (Unit: mg/L)

	Humic acid	Fulvic acid	Hydrophilic	Total
Raw water	0.65	1.94	2.41	5
After coagulation	0.43 (33.8%)	1.34 (30.9%)	1.91(20.7%)	3.68
Coagulation + UF	0.38 (41.5%)	1.29 (33.5%)	1.82 (24.5%)	3.49

4.5 입자상물질이 UF막의 fouling에 미치는 영향

막에 유입되는 원수에 입자상물질이 존재할 때 막분리에 끼치는 영향을 알아보기 위해 원수를 1.2㎛ filter로 여과한 탁도 1 NTU의 원수와 여과하지 않은 7 NTU의 원수를 이용하여 막분리를 하였다. 먼저 입자상물질 존재 할 경우 최적의 응집제 주입량을 결정하기 위해 jar test를 하여 Fig. 4.5.1에 실험결과를 나타내었으며, Fig 4.5.2는1.2㎛ filter로 여과한 후 jar test를 한 실험결과이다. 원수를 그대로 적용하였을 경우 UV_{254}제거율과 TOC의 제거율을 비교해 보았을 경우 0.075 mM (as Al)의 응집제량에서 최적의 응집효율을 얻을 수 있었으며 1.2㎛ filter로 여과한 후 역시 0.075 mM (as Al)의 응집제량에서 최적의 응집효율을 얻을 수 있었다.

Fig. 4.5.3은 입자상 물질에 의한 영향을 살펴보기 위해 prefilter한 원수 (용존성 물질 존재)와 prefilter하지 않은 원수 (입자상물질 존재)를 UF 막공정에 적용한 것이다. Fig. 4.5.4에서와 같이 prefilter한 원수와 prefilter하지 않은 원수간의 입자수의 차이가 크게 나났으며 prefilter을 하였을 경우 flux 감소율이 적은 것을 알 수 있다. 하지만 Table 4.5.1에 의하면 입자상 물질이 있을 때와 용존성 물질만 존재시의 유기물 제거율을 보게 되면 UV_{254} 제거율이 25.3 %, 19 %, DOC 제거율이 17.3 %, 11.4 %로 입자상 물질이 존재시 유기물 제거율이 높게 나타나는데 이것은 입자상 물질이 막표면에 침적되면서 용존성 유기물을 제거하는 역할을 한다고 판단되어 진다. AWWARF (2002)에서도 막표면에 형성된 입자상물질에 의한 cake 층은 막의 fouling을 유발하는 용존성 물질을 제거한다고 보았다.

Fig. 4.5.5는 입자상물질이 존재하는 원수를 jar test시 최적응집제 주입량으로 결정된 0.075 mM as Al에서 응집 후 막분리를 실시한 것으로 입자상물질의 유무에 상관없이 flux 감소가 비슷하다는 것을 알 수 있었다. 그에 따른 유기물 제거율을 살펴보면(Table 4.5.2) 입자상 물질이 있을 때와 용존성 물질만 존재시의 UV_{254} 제거율이 52.5 %, 52.1 %, DOC 제거율은 30.4 %, 29.1 %로 입자상물질 존재시 적은 차이로 제거율이 높음을 알 수 있다. AWWARF (2002)에서도 cellulose acetate membrane (100 kDa, hydrophilic)과 polyethersulfone membrane (20 kDa, hydrophobic)의 UF 막으로 실험을 실시했을 경우 막유입 직전의 feed water의 탁도 값이 15 NTU, 1 NTU일 때의 flux 변화가 3 % 이내라고 보고한 바가 있다. 또한 원수의 입자상물질 존재 여부는 pore size가 다소 큰 MF 막에서 그 영향이 뚜렷하다고 하였다.

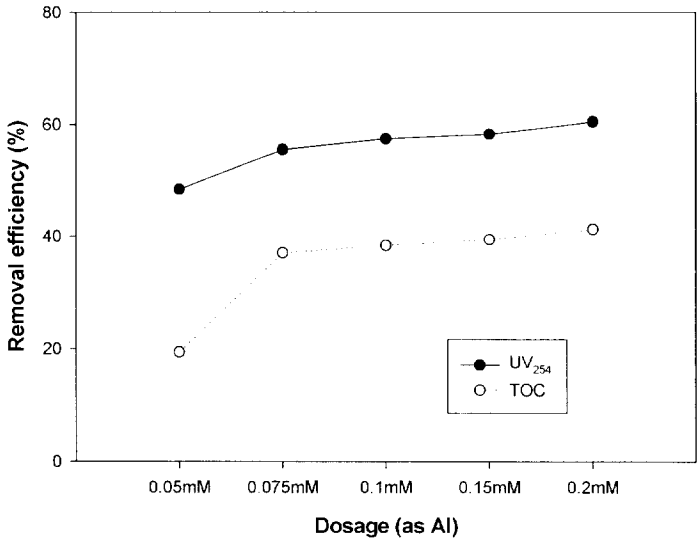


Fig. 4.5.1 Changes in TOC and UV_{254} as a function of coagulant dose for raw water (With particle, 7 NTU).

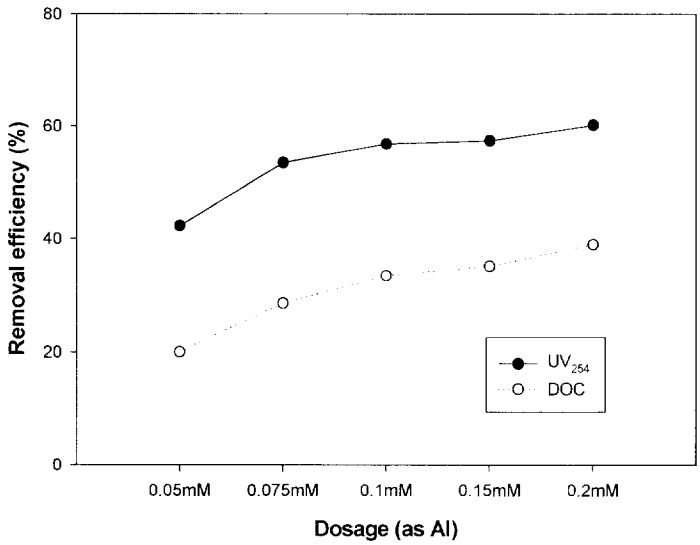


Fig. 4.5.2 Changes in TOC and UV_{254} as a function of coagulant dose for raw water (Without particle, 1 NTU).

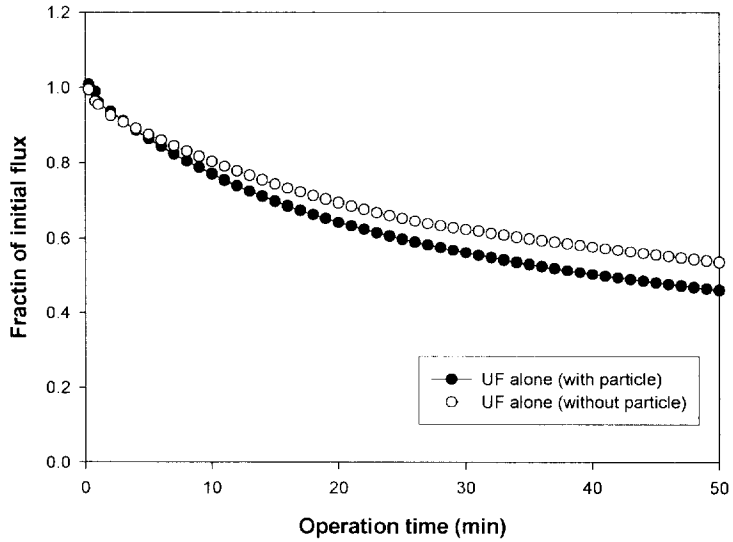


Fig. 4.5.3. Effect of particle, in the changes in flux of UF membrane (UF alone, UF MWCO: 100 KDa).

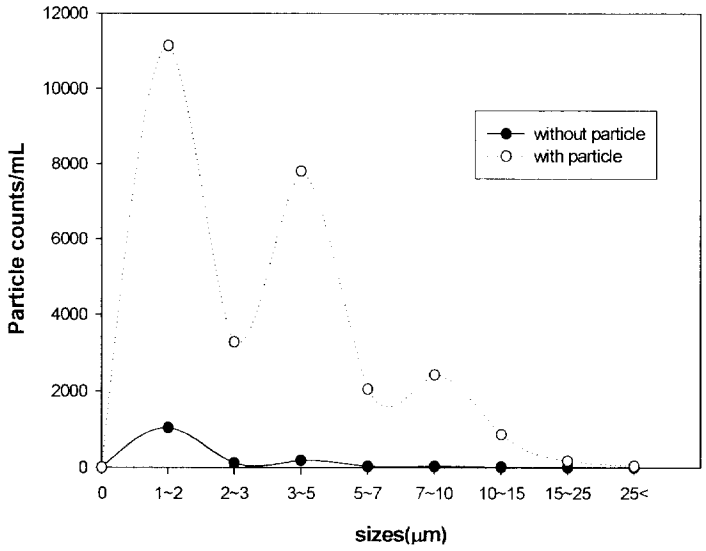


Fig. 4.5.4. Changes in particle size distribution with and without particle.

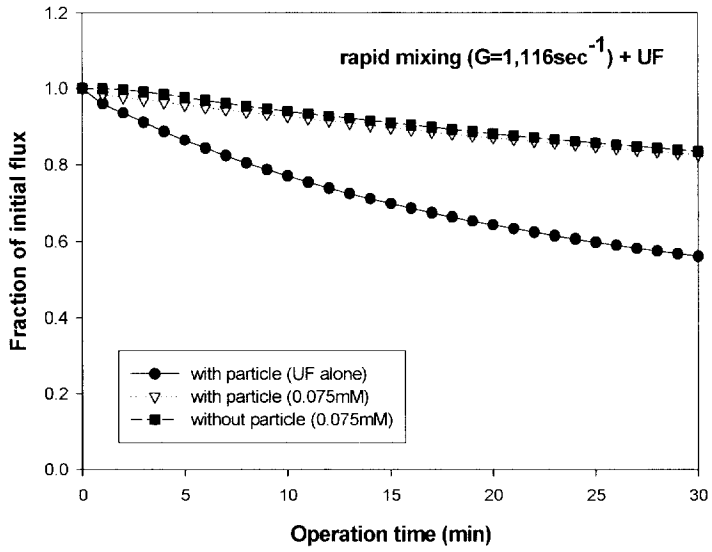


Fig. 4.5.5. Changes in flux of UF membrane with and without particle under different raw water condition (MWCO: 100 KDa, dose; 0.075 mM as Al).

Table 4.5.1 DOC and UV_{254} removal efficiency (UF alone)

	Sample	UV_{254}	DOC
Raw water	With particle	25.3 %	17.3 %
	Without particle	19.0 %	11.4 %

Table 4.5.2 DOC and UV_{254} removal efficiency (0.75 mM as Al)

	Sample	UV_{254}	DOC
Coagulation + UF	With particle	52.5 %	30.4 %
	Without particle	52.1 %	29.1 %

4.6 응집 전처리공정이 MF막과 UF막에 미치는 영향비교

응집 전처리가 막의 공극 크기가 서로 다른 MF막과 UF막에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 MF막과 UF막을 각각 이용하여 입자상 물질과 용존성 물질의 영향과 응집 후 투과 flux를 알아보기 위해 실험을 실시하였다. 사용된 MF막의 공극크기는 0.22 ㎛의 친수성 막을 사용했으며, UF막은 100kDa 친수성 막을 사용하였다. 압력적용은 질소가스를 이용하여 MF 막은 0.8 bar, UF 막은 1 bar로 일정하게 주입하였다.

Fig. 4.6.1은 prefilter한 원수 (용존성 물질 존재)와 prefilter하지 않은 원수 (입자상 물질 존재)를 MF와 UF 막공정에 적용한 것이다. UF 막의 경우 앞선 prefilter한 원수와 prefilter하지 않은 원수의 flux의 차이가 크게 나타났으며, prefilter을 하였을 경우 flux 감소율이 작게 나타났다. 반면, MF의 경우 입자상물질이 있을 경우와 용존성 물질이 존재할 경우 UF 단독 공정 보다 flux 감소율이 작게 나타났다. 이것은 Fig. 4.6.2의 입자 분포에서 나타난 바와 같이 MF 막이 UF 막에 비해 막의 공극크기가 크기 때문에 공극 사이로 콜로이드 성분이 통과하여 투과 flux에 크게 영향을 미치지 않았지만, prefilter를 하지 않은 경우 시간이 지날수록 큰 분자 또는 유기성 콜로이드가 공극 폐쇄했기 때문이라 판단된다. Kuberkar and Davis (2000)는 큰 입자가 막 표면에 쌓여 cake층을 형성할 경우에는 작은 입자에 의한 공극 폐쇄 현상을 오히려 줄여주는 효과를 얻는다 하였으며, 정(2002)의 연구에 의하면 flux 감소는 공극의 막힘 현상과 공극내부에 미세입자의 침투·흡착 그리고 시간에 따른 cake 층의 형성 등 복잡한 메카니즘에 의하여 flux가 감소한다 하였다.

Fig.4.6.3은 유기물 제거효율을 나타내었으며, UF 막을 사용 했을 경우 입자상물질의 유무에 관계없이 MF막 보다 유기물 제거율이 높게 나타났다. UF 공정은 MF에 비하여 막의 공극크기가 작기 때문에 콜로이드 성분의 유기물 제거가 효과적으로 이루어지기 때문이라 판단된다. MF와 UF 공정 모두 입자상 물질 존재시 유기물 제거율이 높게 나타났는데, 이것은 입자상 물질이 막표면에 침적되면서 용존성 유기물을 제거하는 역할을 한다고 판단되어 진다.

Fig. 4.6.4는 jar test시 최적응집제 주입량으로 결정된 0.075 mM의 주입량을 alum을 이용하여 응집 후 막분리를 실시한 것으로 응집 조건을 급속혼화 ($G=1,116sec^{-1}$, 1min)만 적용 후 막분리 공정을 적용한 경우와 급속+완속혼화 ($G=60sec^{-1}$, 5min)를 통해 floc을 크게 만든 후 막분리 공정을 적용하여 투과 flux를 나타내었다. Fig. 4.6.5에서 나타난 바와 같이 응집전처리에서 형성된 floc에 의해 particle이 대부분 제거가

되었으며, UF막의 경우 응집전처리가 flux를 향상하였지만, MF의 경우 그 반대로 투과 flux가 크게 나타났는데, MF의 경우 응집에 의해 형성된 floc이 비교적 큰 막의 공극을 막아 전체적인 공극을 줄여 투과 flux의 감소 크게 나타난 것으로 판단된다. 하지만, 제거율은 Fig.4.6.6에 나타난 바와 같이 급속+완속혼화를 적용한 후 막분리를 했을 때 유기물 제거율이 UV_{254} 21.4 %, DOC 39.8 % 로 급속혼화만 한 경우 보다 높게 나타났다. 이는 막표면에 floc이 침적되면서 형성된 cake 층에 의해 fouling을 유발하는 용존성 유기물을 제거하는 역할을 한다고 판단되어 진다

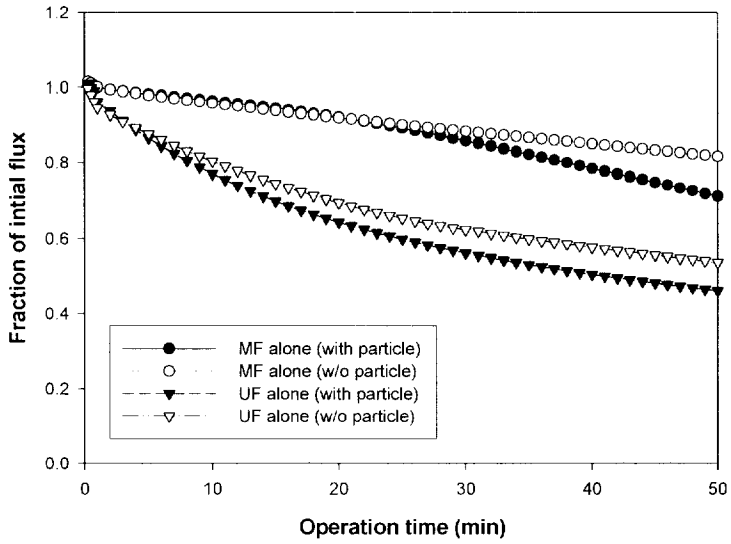


Fig. 4.6.1. Comparison of flux decline for different membranes (With or without particle water, MF MWCO: 0.22 ㎛, UF MWCO: 100 kDa).

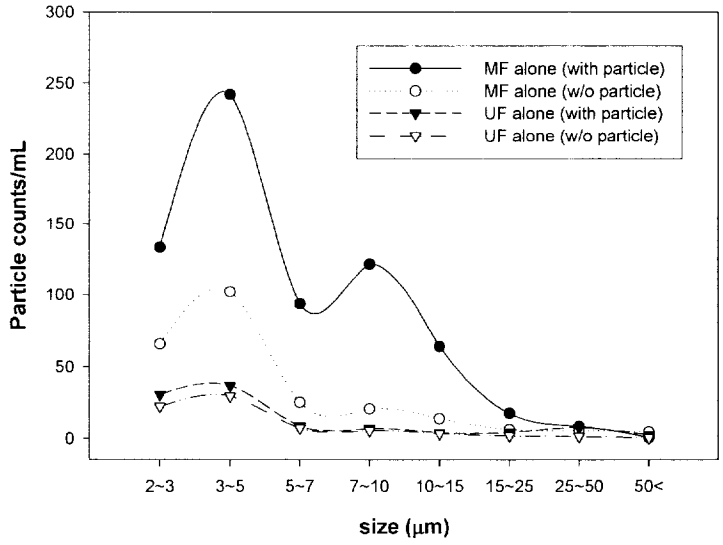


Fig. 4.6.2. Changes in particle size distribution with and without particle for different membrane type.

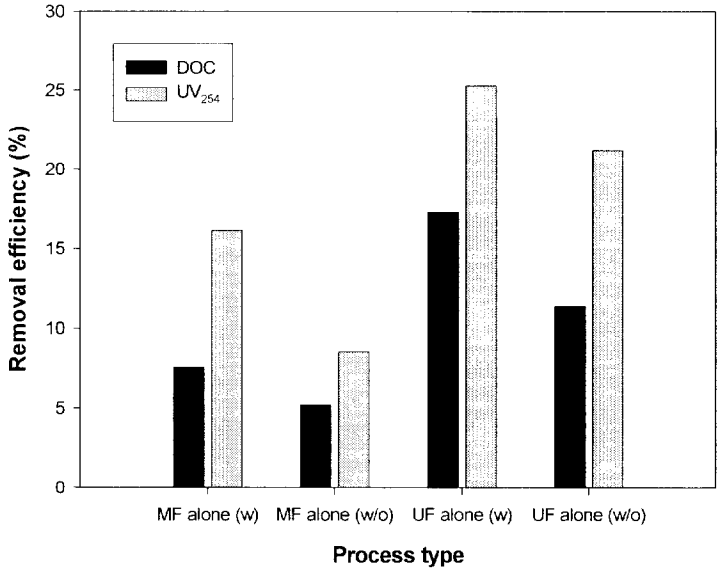


Fig. 4.6.3. Effect of different membrane type on the removal of DOC and UV_{254}.

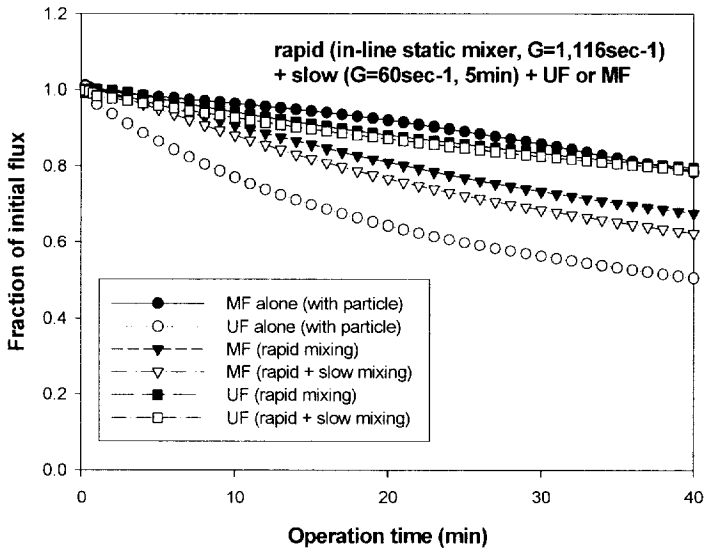


Fig. 4.6.4. Comparison of flux decline for different membranes (Dose: 0.075mM as Al, MF MWCO: 0.22 ㎛, UF MWCO: 100 kDa).

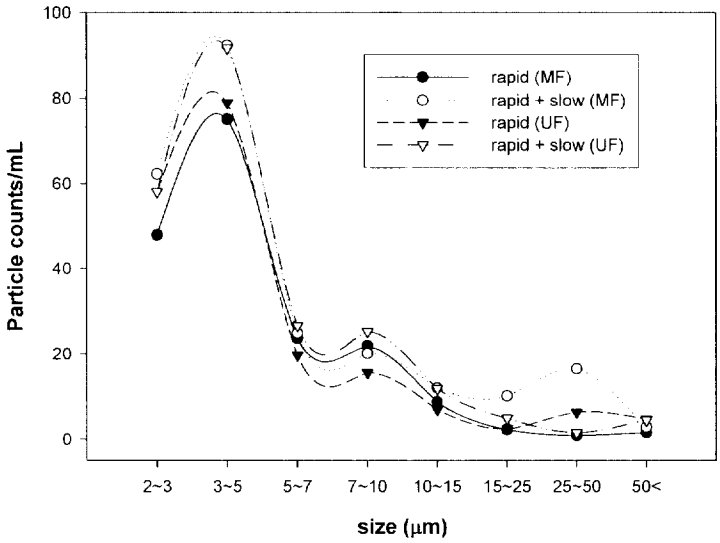


Fig. 4.6.5. Changes in particle size distribution under different mixing conditions for different membrane type.

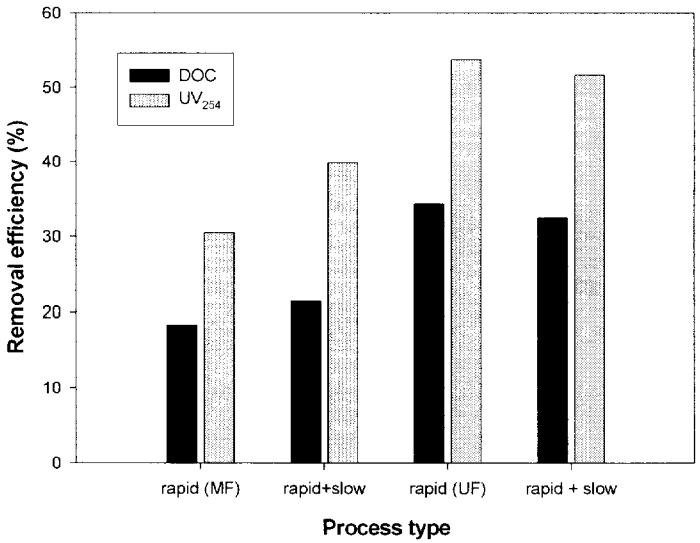


Fig. 4.6.6. Effect of different membrane type on the removal of DOC and UV_{254}.

제 5 장 결 론

응집조건이 응집-UF공정의 막오염에 미치는 영향에 대한 본 연구에서는 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 응집실험 결과 in-line 정적혼화기가 backmixer에 비하여 응집효과가 우수하였으며, 응집제 주입량이 증가할수록 유기물 제거효율은 증가하였고, 과량주입에 의한 유기물제거효율의 저하는 나타나지 않았다. 이는 빠르고 균일한 응집제의 분산이 필요한 흡착과 전하중화의 특성상 backmixer 장치보다는 정적혼화기가 보다 적합한 장치라고 판단된다.

2. 막분리 공정의 전처리로서의 응집공정 적용시 1분의 급속혼화($G=1,116\ sec^{-1}$) 시간만으로도 급속 + 완속혼화와 동일한 투과 flux 향상을 기대할 수 있었다.

3. In-line 정적혼화기 적용에 따른 응집제별 막분리 실험결과 투과 flux 감소의 차이는 크게 나지 않았지만 유기물 제거 측면에서는 alum 이나 PACl에 비하여 $FeCl_3$의 제거율이 더 좋은 것으로 나타났다.

4. 전처리 응집공정에서 0.05mM의 주입량에서 backmixing (G=550sec-1)과 in-line static mixing ($G= 1,116sec^{-1}$)으로 급속혼화시 유사한 UV_{254} 제거율과 투과 flux 감소를 보였지만 DOC 제거율은 빠른 교반시간과 micromixing을 조성하는 in-line 정적혼화기의 특성상 10 % 정도 나은 제거율을 보였다.

5. 모든 응집제에서 ambient pH 조건에서 보다 adjusted pH 조건에서의 투과 flux 감소가 적게 나타났으며, 유기물 제거효율 역시 우수하게 나타났다. Adjusted pH 조건에서 응집제별 비교에 있어 철염계 응집제인 $FeCl_3$가 알루미늄 응집제 (alum, PACl) 보다 flux 감소나 유기물 제거에 더욱 효과적이었다.

6. Delivered DOC에 따른 flux 감소 경향은 UF 단독공정의 경우 보다 응집제를 사용하였을 경우 50분 운전 후 flux 감소는 적게 나타났으며, FeCl3 응집제를 사용 하였을

때 보다 효과적인 유기물 제거효과를 가져왔다.

7. Sequential filtration test 결과, 막의 fouling을 유발하는 물질은 일부의 용존성 유기물질임을 알 수 있었으며, 이는 응집 전처리시 제거가 용이한 hydrophobic 물질(humic>fulvic)로 응집 전처리를 적용함으로써 투과 flux 감소를 적게 할 수 있으며, hydrophilic 물질은 막의 투과 flux 감소에 미치는 영향이 적다는 것을 알 수 있었다.

8. 정수공정에 따른 유기물 성상별 분류시, 응집공정 후 유기물 성상별 분류 결과 humic acid 성분이 다른 물질에 비해 높은 제거율을 나타냈으며, UF 공정의 적용에 따른 유기물성상분류에 따른 결과는 응집단독 공정에 비하여 전반적으로 높은 제거율을 나타냈다.

9. Prefilter한 원수와 prefilter하지 않은 원수를 UF 막공정에 적용하였을 경우 입자수의 차이가 크게 나더라도 입자상 물질이 존재할 경우 용존상 물질 존재할 경우에 비해 flux 감소율이 적은 것을 알 수 있다. 이는 막표면에 형성된 입자상물질에 의한 cake 층은 막의 fouling을 유발하는 용존성 물질을 제거한다는 것을 알 수 있었다.

10. UF와 MF 공정의 전처리 공정으로 응집공정의 적용 에 따른 투과 flux의 변화 결과, 형성된 floc이 cake층을 형성하여 막 표면과 공극에서의 흡착과 막힘 현상을 줄여 투과 flux가 감소에 미치는 영향이 적어 UF와 MF 단독 공정에 비하여 투과 flux 감소가 낮게 나타났다.

감사의 글

2년이라는 길지만 짧았던 나의 대학원 생활에 관심과 사랑을 보여준 모든 분들께 감사의 말씀을 전하고 싶습니다.

부족하지만 논문이 세상에 나와 기지개를 켤 수 있도록 항상 관심과 사랑으로 지도해 주시고 학문은 물론 일에 있어서의 냉철함과 사회생활하는 면에 있어 많은 가르침을 주신 강임석 교수님께 이 지면을 빌려 감사의 마음을 전해 드립니다. 그리고 진정한 학자의 모습을 보여주신 박청길 교수님과 이제근 교수님, 실험에 관심을 보여주신 이병헌 교수님과 여석준 교수님, 언제나 웃음 가득한 미소로 격려해주신 이석모 교수님, 자상한 모습의 김일규 교수님께도 감사의 글을 올립니다.

힘들다고 투정부리는 후배 다독거리며 끝까지 마칠 수 있도록 도와준 이철우 선배, 고생 많으셨어요! 실험에 많은 도움을 주신 손희종 선배, 아들 이름과 같다며 많이 챙겨주신 황영도 선배, 옆자리에서 막실험에 관해 많은 도움을 준 3층 얼짱 민수 선배, 늘 늦은 시간까지 고생하는 만갑이 형님 경재 선배, 논문 실험으로 고생 많이 한 경훔 선배, 멀리서도 친언니처럼 이것저것 많이 챙겨준, 정신적 지주 수경언니, 보고 싶어요.(^^) 실험실에 많은 웃음을 준 팔방미인 날쌤 철승 선배, 후배 응석 다 받아주고 친오빠 이상으로 마음 넓은 백옥피부 병구 선배, 바보가 된 내 컴퓨터를 살려준 광안리 청년 종률 선배, 실험실 막내가 되어 버린 한 깔끔 형욱 선배, 모두들 감사드립니다. 다들 멋진 논문 쓰세요. 아자!아자! 화이팅~!!!

바쁘신 와중에도 따뜻한 관심과 조언을 해주신, 어릴적 산타할아버지 같은 한승우 선배님, 그날의 백숙은 정말 잊을 수 없습니다. 처음 실험실에 들어와 낯설어하는 나를 편하게 대해준 정철우 선배, 논문 발표날 바쁜 일 제쳐두고 달려오신 황보봉형 선배, 미국에서 고생하고 계신 안병렬 선배와 이승룡 선배, 항상 걱정해주는 은주언니와 정은언니, 그리고 바쁜 직장생활 중에서도 늘 관심을 가져주신 최시환 선배님, 임용승 선배님, 임중근 선배님, 이재정 선배님께도 감사의 마음을 전합니다.

환경공학을 전공하는 나에게 자부심과 긍지를 심어주신 동의공업대학 환경과학연구소 김철 교수님, 언제나 좋은 말씀으로 격려해주신 이헌모 교수님, 철없는 저에게 많은 가르침을 주시고 넓은 세상을 보게 해주신 천미희 선생님, 늘 웃는 모습으로 반겨주신 문종익 박사님께도 감사의 말씀드립니다. 아무것도 모르는 나에게 실험을 가르쳐준 영원한 맏이 아저씨 이정만 선생님, 갑작스런 실험 부탁에도 선 듯 해준 훈선

선배, 미소가 아름다운 성은 선배, 결혼 축하드립니다! 연구소의 절대권력을 자랑하는 재욱 선배, luxury한 외모만큼 성격 좋은 성균 선배, 언제나 밝은 모습의 진경선배, 행복하세요! 슬퍼스타 회장님이며 정이 많은 재건동이 영섭오빠, 한잔해야지~!! 나의 넋두리를 많이 들어준 버팔로 사장님 상만오빠, 개구쟁이 같은 은석오빠, 늦은 시간까지 일한다고 고생 많은 정배오빠, 그리고 실험에 관한 무궁무진한 지식을 겸비하신 동의대학교 이창원 선생님, 늘 걱정해주시고 논문에 관심을 보여주신 동하오라버니, 소주한잔 기울이며 많은 이야기를 한 창봉오빠, 동의대 로맨티스트 요한오빠.... 모두들 감사드립니다.

친정 같은 생태공학 실험실 안방마님 진만선배, 논문이 마무리 되어갈 무렵 알게 모르게 같이 밤을 샌 용수 선배, 표정이 살아있는 순수남 영륜 선배, 다들 멋진 논문 쓰세요. 지쳐있는 나에게 많은 격려와 희망을 준 윤미 언니, 그리고 철만선배, 정혁선배, 형, 이쁜 동생들 혜옥이, 정숙이, 하나, 힘든 2년차 생활에 활력소가 되어준 광섭이와 종명이... 같이 생활하면서 즐거웠습니다. 커피 한잔을 목 놓아 부르짖었던 분석방 성호선배, 세주, 영근, 민수, 경찬, 지혜, 따죠 혜현이, 아줌마 같은 야시 영지, 논문에 많은 관심을 가져준 위생방 은주언니, 항상 병구선배를 찾던 명환선배, 눈이 맑은 유경이, 짓궂은 장난에도 웃어준 대기방 성호선배, 확산방 용숙이, 부경대 최고 얼짱 조교쌤 배영환 선생님, 그리고 3층의 모든 분들께 감사드립니다.

학부 1학년부터 6년이란 긴 시간동안 같은 곳을 보고 같은 길을 걸어오며 함께 고생한, 나 때문에 많이 울고 웃었던 정신이, 내가 외로울까봐 같이 밤을 샌 은지, 학번은 선배지만 친구같은 정국선배, 모두들 앞날에 좋은 일만 가득하길 바랍니다.

내가 미쳐 생각하지 못한 부분을 발견해주는, 벌써 10년이나 사귄(?) 둘도 없는 죽마고우 수남이... 정말 괜찮은 친구 종욱, 세일, 대웅, 수용이, 소주 한잔의 추억 정빈이, 보고싶다며 창원에서 부산까지 한걸음에 달려온 은숙이, 늘 제자 걱정이 앞서는 이학석 선생님, 늘 고마운 광희선배, 혜진이, 은주!!! 마음의 후원자 희정언니, 서울에서 고생 많은 형주, 영화, 봉준오빠, 언제든지 반겁게 맞아주는 친구들....사랑한다!!!!

대학원 생활하느라 얼굴도 제대로 못 봤지만 못된 성질 다 받아주고 묵묵히 지켜봐준 호상이 오빠... 너무 고마워~!!!

마지막으로 인천에서 하나뿐인 동생 후원해 주는 오빠, 늘 모자란 딸 걱정하시며 밤잠 못 주무신 엄마...정작 당신은 건강하시지 못하시면서 건강 해칠까봐 이것저것 챙겨주시는 아버지...단 한번도 말 하지 못했지만 세상에서 가장 사랑한다는거 아시죠? 부모님 사랑합니다.

항상 저에게 따뜻한 관심과 조언을 해주신 모든분들께 감사의 마음을 전하며 이 논문을 바칩니다.

Reference

Albert, G., Elimination organischer substanzen durch flockung heft9, Engler-Bunte-Inst. of the Univ. of Karlsruhe. (1975).

Amirtharajah, A., Rapid mixing and the coagulation process, *Presented at the AWWA Annual Conference*, Kansas (1987).

AWWARF, Mixing in Coagulation and Flocculation, *AWWA research foundation*, Denver (1991).

AWWARF Coagulation pretreatment for membrane filtration. *AWWA report foundation* (2002).

Babcock, D. B., Singer. P. C., Chlorination and coagulation of humic and fulvic acid, *Presented at the AWWA Annual Conference*, (1977).

Belfort, G., Davis, R. H. and Zydney, A. L., The behaviour of suspensions and macromolecular solutions in cross-flow microfiltration, *J. Membrane. Sci.*, 96, 1-58 (1994).

Berngaardt, H., Lusse, B., Hoyer, O., The addition of calcium to reduce impair of flocculation by algogenic organic matter, Z. *Wasser-Abwasser-Forsch*, 19:219 (1986).

Bian, R., Watanabe, Y., Ozawa, G. and Tambo, N. Removal of humic substances by UF and NF membrane systems., *Wat. Sci. Tech.*, 40(9), 121-129 (1999)

Black, A. P., *et al*, Stoichiometry of the coagulation of color-causing organic compounds with ferric sulfate, *J. AWWA*, 50(10), 1347 (1963).

Blatt, W. F., Membrane Science and Technology. Plenum Press, New York (1970).

Bourne, J. R. and Maire. H., Micromixing and Fast Chemical Reactions in Static Mixers. *Chemical Engineering and Processing*, 30(1), 23-30 (1991).

Bowie, J. E. JR., Bond, M. T., Chemical precipitation-coagulation for organic color removal from ground water, *Water Resource*, 13(6), 1259 (1977).

Brghetta, A., F. A. DiGiano, and W. P. Ball., NOM Accumulation at NF Membrane Surface: Impact of Chemistry and shear. *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 124(11):1087-1097, (1998).

Camp, T. R. and Stein, P. C., Velocity Gradients and Internal Work in Fluid Motion. *J. Boston Soc. Civil Eng.*, 30(10). 217 (1943).

Carroll, T., S. King, S. R Gray, B. A. Bolto, and N. A. Booker., The Fouling of Microfiltration Membranes by NOM after Coagulation Treatment. *Water Research*, 34(11):2861-2868, (2000).

Causserand, C., M. Nyström, and P. Aimar., Study of Streaming Potentials of Clean and Fouled Ultrafiltration Membranes. *J. Membrane. Sci.*, 88:211-222, (1994).

Chellam S., Serra C. A. and Wiesner M. R., Estimating costs for integrated membrane systems, *J. AWWA*, 90, 11, 96-104, (1998).

Cheryan, M., Ultrafilration and microfiltraion handbook, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster (1998).

Childress, A. E. and M. Elimelech., Effect of Solution Chemistry on the Surface Charge of Polymeric Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes. *J. Membrane Sci.*, 119:253-268, (1996).

Clark M. M. Transport Modeling for Environmental Engineers and Scientists. New york: John Wiley and Sons, (1996).

Clair D. H., Adams P. V., Shreve S., Microfiltration of a high-turbidity surface water with post-treatment by nanofiltration and reverse osmosis, *Proc. AWWA Membrane Technology Conference*, New Orleans, 233-268, (1997).

Conlon, W. J., Hornburg, C. D., Waston, B. M. and Kedfer, C. A., Membrane sofenting: The concept and its application to muncipal water supply,

Desalination, 78, 157-175, (1990).

Cote, P., State-of-the-art techniques in reverse osmosis, nanofiltration and electrodialysis in drinking-water supply, *20th International Water Supply Congress & Exhibition IWSA*, Durban, South Africa, 1-13, (1995).

Dempsey, B. A., Reaction between fulvic acids and aluminum, In *Aquatic Humic Substances*; Influence on the fate and treatment of pollutant, ACS (1989).

Dempsey, B. A., ganho, R. M., and Stumm, W., The coagulation of humic substances by means of aluminum salts, *J. AWWA*, 76(4), 141, (1984).

Dempsey, B. A., *et al.*, Polyaluminum Chloride and alum coagulation of clay-fulvic acid suspensions, *J. AWWA*, 77(3), 74, (1985).

Dousma, J., den Ottrlander, D., and de Bruyn, P.L., The influence of sulfate ions on the formation of iron(Ⅲ) oxides, *Jour. Inorg. Nucl. Chem.*, 41: 1565-1568 (1979).

Dousma, J. and de Bruyn, P.L., Precipitation studies of iron solutions Ⅱ. Model for hydrolysis and precipitation from Fe(Ⅲ) nitrate solution, *J. Colloidal and Interface Sci.*, 56, 527-538 (1976).

Dykes, G. M., and Conlon, W. J., Use of membrane technology in FLORIDA, *J. AWWA*, 81(11), 43-46, (1989).

Jacangelo, J. G., et al, Selected processes for removing NOM: an overview, *J. AWWA*, 87(1), 64-77, (1989).

John E. Van Benschoten and James K. Edzwald., Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-Ⅱ. coagulation of fulvic acid using alum and polyaluminum chloride, *Water Research*, 24(12), 1527-1535, (1990).

Edzwald, G. A., Amirtharajah, A., Removing color caused by humic acid, *J. AWWA*, 50, 57, (1985).

Ericsson B., Tragardh G., Treatment of surface water rich in humus-Membrane

filtration vs. conventional treatment, *Desalination*, 108, 117-128, (1996).

Flynn, C.M., 1984, Hydrolysis of inorganic iron(Ⅲ) salts, *Chemical review*, 84, 31-41.

G. Crozes, Patrick W., Matthew M., Enhanced coagulation : Its effect on NOM removal and chemical costs, *J. AWWA*, 87:1:78, (1995).

Haburou, H., G. Makdissy, J-P Croue, G. Amy, H Buisson and C. Machinal., Toward an Understanding of NOM fouling of UF Membranes., *In Proc. of the 2001 AWWA Membrane Technology Conference*, Denver, CO: AWWA., (2001).

Hagmeyer G., Panglisch S. and Gimbel R., Ultrafiltration for drinking water treatment of reservoir water, *Proc. of WaterTECH, AWWA*, Sydney, May, 621-627, (1996).

Hahn, H.H. and Stumm, W., 1968, Coagulation by Al(Ⅲ): The role of adsorption of hydrolyzed aluminum in *the kinetcis of coagulation, in Adsorption from aqueous solution.*(Weber, W.J. and Matijevic, E. eds.) American Chemical Society Publishers, Washington, D.C.

Hall, F. S., Packham, R. F., Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants, *J. AWWA*, 77(3), 50, (1985).

Ho, C.-C., Zydney, A. L., A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration, *J. of Colloid and Interface Science*, 232, 389-399 (2000).

Hong, S. and M. Elimelech., Chemical and Physical Aspects of Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Nanofiltration Membranes., *J. Membrane Sci.*, 132(23):159-181 (1997).

Jacangelo J. G., Patania N. L., Lan J. M., Montgomery J. M., Booe W. and Mallevialle J., Low pressure membrane filtration for particle removal, *AWWA Research Foundation and America Water Works Association,*

(1992).

Jacangelo J. G., Aieta, E. M., Carns, K. E., Cummings, E. W. and Mallevialle, 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).

Jones, K. L. and O'Melia, C. R., Ultrafiltration of protein and humic substance: effect of solution chemistry on fouling and flux decline, *J. of Membrane Science.* 193, 163-173 (2001)

Jucker, C. and M. M. Clark., Adsorption of Aquatic Humic Substances on hydrophobic Ultrafiltration Membranes., *Journal of Membrane Science*, 97:37-52 (1994).

Kang, L. S. Flocculation kinetics using Fe(Ⅲ) coagulant in water treatment ; the effect of sulfate and temperate, Ph. D. Dissertation, Library, Iowa State Univ., Ames, Iowa

Knight, R.J. and Sylva, R.N., 1974, Precipitation in hydrolyzed iron(Ⅲ) solutions, *Jour. Inorg. Nucl. Chem.*, 36: 591-597.

Kuberkar, V. T., Davis, R. H., Modeling of fouling reduction by secondary membranes, *J. of Membrane Science*, 168, 243-258 (2000).

Kulovaara, M. S., Metsämuuronen and M. Nyström., Effect of Aquatic Humic Substances on a Hydrophobic Ultrafiltration Membrane., *Chemosphere*, 38(15): 3485-3496 (1999).

Latimer, R. J., (1998), Pilot Scale Comparison of Static Mixers and Backmix Reactors for Coagulation, Master's Special Research Problem, *Georgia Institute of Technology*. Atlanta, Ga.

Laine, J. M., Hagstrom, J. P., Clark, M . M. and Mallevialle, J., Effects of

ultrafiltration membrane composition, *J. AWWA.*, 81(11), 60-67, (1989).

Laîné, J-M, M. M. Clark, and J. Mallevialle., Ultrafiltration of Lake Water: Effect of Pretreatment on the Partitioning of Organics, THM Formation Potential, and Flux., *Journal AWWA.*, 82(12): 82-87 (1990).

Letterman, R. D., Filtration strategies to meet the surface water treatment rule, Denver, CO; *American Water Works Association* (1991).

Lin, C-F., Y-J. Huang, and O. J. Hao., Effects of Humic Substance Characteristics on UF Performance., *Water Research*, 34(4):1097-1106 (2000).

Lin, C-F., Y-J. Huang, and O. J. Hao., UF Processes for Removing Humic Substances: Effect of Molecular Weight Fractions and PAC Treatment., *Water Research*, 33:1252-1264 (1999).

Manuel Mota, Jose A. Teixeira, Alexander Yelshin, Influence of gell-shape on the cake resistance in dead-end and cross-flow filtrations., *Separation Purification Tech.*, 137-144 (2002).

Mhaisalkar, V. A., Paramasivam, R., and Bhole, A. G., Optimizing physical parameters of rapid mixing design for coagulation-flocculation of turbid waters., *Water Research*, 25(1), 43-52 (1991).

Mutsakis M. and Rader, R., Static Mixers Bring Benefits to Water/Wastewater Operations., *Water Engineering and Management*. 133(11), 30-34 (1986).

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).

NoHwa Lee., Gary Amy., Jean-Philippe Croué and Herve Buisson., Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM),. *Water Research*, 38(20):4511-4523 (2004).

Nystorm M., Kaipia L. and Luque S., Fouling and retention of nanofiltration membranes, *J. Membrane Sci.*, 98, 249-262. (1995a).

Odegaard H. and Thorson T., Removal of humic substances by membrane processes, 42, Aquatic Humic Substances, Influence on Fate and Treatment of Pollutants, American Chemical Society, 769-782. (1989).

O'Melia, C. R., Coagulation & Flocculation, in W. J. Weber, Jr.(ed.), Physicochemical Processes for Water Quality Control., *Wiley-Inter. sci.* (1972).

Pickering K. D., Wiesner M. R., Cost model for low-pressure membrane filtration., *J. Env Eng*, 119, 5, 772-797 (1993).

Pouillot, M. and Stuy, H., High basicity polymeric aluminum salts for drinking water production., *Water Supply*, 10(4), 133-153 (1992).

Randtke, S. J., Jepsen, C. P., Chemical pretreatment for activated carbon adsorption, *J. AWWA.*, 73(8), 411 (1981).

Randtke, S. J., et al, A comprehensive assessment of DBP precursor removal by Enhanced coagulation and softening, *Proc. AWWA Ann. Conf.*, New York (1994).

Schäfer, A. I., U. Schwicker, M. M. Fischer, A. G. Fane, and T. D. Waite. Microfiltration of Colloids and Natural Organic Matter., *Journal of Membrane Science*, 171:151-172 (2000).

Sethi S., Wiesner M. R., Performance and cost modeling of ultrafiltration, *J. Env. Eng.* 12, 874-883,(1995).

Snoeyink, V.J. and Jenkins, D., 1980, *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, NY.

Stumm, W. and O'Melia C.R., 1968, Stoichiometry of coagulation, *J. AWWA.*, 60:5:514-539.

Sylva, R.N., 1972, The hydrolysis of iron(III), *Reviews of Pure and Applied Chem.*,

22: 115-132.

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., *Organic Geochemistry of Natural water.* Boston, MA: Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers. (1985).

T. Lebeau., C. Lelievere., H. Buisson., D. Cleret., L.W. Van de Venter., P. Cot., Immersed membrane filtration for the production of drinking water: combination with PAC for NOM and SOCs removal, *Desalination,* 117, 219-231 (1998)

T. Monthon., J.I. OH., K. Yamamoto and T. Urase., Comparision between rejection characteristics of natural organic matter and in organic salts in ultra low pressure nanofiltration for drinking water production, *Water Science and Technology: Water Supply.,* 1(5/6), 77-90 (2001).

United states environmental protection agency. guidance manual for enhanced coagulation and enhanced precipitative softening. Preliminary draft prepared by Malcolm Pirnie, Inc., White Plains, N.Y. for the USEPA. Regulation Mananement Branch, Washing ton, D.C., (1994).

Van der Woude, J.H.A. and de Bruyn, P.L., Formation of colloidal dispersions from supersaturated iron(Ⅲ) nitrate solution. Part Ⅰ: Precipitation of amorphous iron hydroxide, *Colloides and Surfaces*, 8: 55-78 (1983).

Vickers, J. C., Thompson, M. A. and Kelkar, U. G., The use of membrane filtration in conjunction with coagulation processes for improved NOM removal., *Desalination,* 102, 57-61 (1995).

Vigneswarararan, S., Ben Aim, R. and Vigneswaran, V., Environmental sanitation reviews, 31 (1991).

Wiesner. M. R., Clark. M. M. and Mallevialle. J., Membrane filtration of coagulated suspensions., *Jour. Env. Eng.*, 115(1), 20-40 (1989).

Wiesner M. R., Hackney J., Sethi S., Jacangelo J. G., Laine J. -M., Cost estimates for membrane filtration and conventional treatment, *J. AWWA*, 94, 33-41,(1994).

Wiesner, M. and J-M. Laîné, Coagulation and membrane separation in water treatment membrane processes., New York, NY:McGraw-Hill (1996).

White, W.J. *Physicochemical Processes for Water Quality Control.* New York: John wiley and Sons. (1997).

Wiliam, W. J., and Mcclellan, S. A., Membrane softening : A treatment process comes of age, *J. AWWA*, 81(11), 47-51, (1989).

Yoon, S-H., Lee, K-J. Kim and A. G. Fane, Effect of calcium ion on the fouling of nanofilter by humic acid in drinking water production., *Wat. Res.*, 32(7):2180-2186 (1998)

김은주, 정철우, 최시환, 강임석., 정수공정시 급속혼화조건이 응집효율에 미치는 영향, 대한환경공학회지, 23(4), 631~640(2001).

서보인, pH조건이 유기물 제거에 미치는 영향, 부경대학교 환경공학과 석사 학위 논문 (2000).

안수경, 응집-UF 정수 공정을 위한 최적 응집 조건의 결정, 부경대학교 환경공학과 석사 학위 논문 (2004).

정철우, 정수공정에서 유기물질의 제거를 위한 응집-한외여과 (UF) 막분리 공정의 적용, 부경대학교 환경공학과 박사 학위 논문 (2002).

최시환, 정수공정 개선을 위한 급속혼화조건에 대한 연구, 부경대학교 환경공학과 박사학위논문 (2003).

한승우, 정철우, 강임석., 상수처리용 합성 무기고분자 Al(Ⅲ)계 응집제의 화학적 특성, 한국환경과학회지, 8(6), 711~716(1999).

황정은, 정수공정에 의한 유기물의 특성변화. 부경대학교 대학원 환경공학과 석사 학위논문, (1999).