

# Crossflow 방식 응집-정밀여과 공정의 케이크층 저감 메카니즘

## Cake Reduction Mechanism in Coagulation-Crossflow Microfiltration Process

김수한 · 박희경\*

Kim, Suhan · Park, Heekyung\*

한국과학기술원 건설 및 환경공학과

(2003년 4월 22일 접수, 2003년 7월 1일 최종수정논문 채택)

### Abstract

Cake layer in crossflow microfiltration (CFMF) can be reduced by coagulation, enhancing membrane flux. This is because enlarging particle size by coagulation increases shear-induced diffusivity and the back-transport of rejected particles. However it is known that the enlarged particles are disaggregated by the shear force of the pump while passing through it. This study is to look at the disaggregation in relation with cake layer reduction. Kaolin and polysulfon hollow fiber microfilter are used for experiment. The reduction of cake resistance by coagulation is observed in a range of 17% to 53% at the various coagulation conditions. The particle size analysis results of the experiments show that aggregated particles in feed are completely disaggregated by pump but re-aggregation of particles occurs in membrane. This suggests that the re-aggregation of particles is critical to cake reduction and flux enhancement, since the aggregated particles are completely broken. The mechanisms for re-aggregation in membrane are the same with those for coagulation in feed tank. Charge neutralization is better for CCFMF than sweep flocculation although it has two drawbacks in operation.

**Key words:** cake layer, coagulation-crossflow microfiltration, re-aggregation, charge neutralization, sweep flocculation

**주제어:** 케이크층, 응집-정밀여과, 재응집, charge neutralization, sweep flocculation

### 1. 서론

정밀여과는 일반적으로 0.01-1 $\mu$ m 범위의 세공을 가지는 고분자막을 이용하여 고분자물질이나 바이러스, 콜로이드 등의 용질을 입자의 크기와 막의 세공

의 크기 차이에 의해서 용매와 분리하는 공정이다. 정밀여과는 의약품 공정, 반도체 제조 프로세스에 있어서의 케미칼 여과, 나노 여과나 역삼투막 여과의 전처리, 멸균 소독 여과, 정수 및 폐수 처리에 응용될 수 있다. 정밀여과는 막 세공의 크기에 의해 선택적

\*Corresponding author Tel: +82-42-869-3620, Fax: +82-42-869-3610, E-mail: hkpark@kaist.ac.kr (Park, H.K.)

인 처리가 가능하고, 기존의 수처리 공정에 비해 슬러지 발생과 응집제, 소독제 등의 약품 소모가 적으며, 기존의 수처리 공정의 단점으로 지목되었던  $10\mu\text{m}$  이하의 작은 입자의 제거가 용이한 장점이 있는 반면, 막의 단가 및 운전 비용이 기존의 수처리 공정에 비해 비싸고, 막에 의해 배제된 물질들로 인해 플럭스가 감소하는 현상이 발생한다. 막 공정에서 이 물질에 의해 플럭스가 감소되는 현상을 파울링(fouling) 현상이라고 명명한다.

Crossflow 방식 정밀여과에서의 파울링 현상은 막에 의해 배제되는 물질의 크기에 따라 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 하나는 막 세공보다 크기가 큰 입자들이 막 표면에 모여서 층을 형성함으로써 플럭스를 저감시키는 케이크 형성(cake formation)이고, 다른 하나는 막 세공과 크기가 비슷하거나 작은 입자들은 세공의 내부에 끼여서 막 자체를 오염시키는 막 오염(membrane fouling)이다(Belfort et al., 1994).

응집-정밀 막여과 공정은 이와 같은 파울링 현상에 대해서 두 가지 장점을 가지고 있다(Wiesner et al., 1989; Takata et al., 1998; Lee et al., 2000). 하나는 응집에 의해 뭉쳐진 입자가 막 세공으로 침투하지 않음으로 인해 막 오염을 감소시키는 것이고, 다른 하나는 작은 입자들이 응집에 의해 뭉쳐져서 입경이 커진 하나의 입자처럼 행동하면서 가로흐름유속에 의해 쉽게 막표면으로부터 제거됨으로 인해 케이크 형성을 감소시키는 것이다. 본 연구는 후자의 경우를 중심으로 응집-정밀 막여과 공정에서 발생하는 파울링 저감현상을 분석하고, 본 공정의 개선방향을 제시하고자 한다.

## 2. 이론

원수 내의 입자들이 막 내에 유입되면 막투과 플럭스에 의해 막 표면으로 이동하게 되고, 이들이 모여서 케이크 층을 형성한다. 이 케이크 층은 막투과 플럭스를 감소시키게 되는데, 이는 막공정의 주요 문제이기도 하다. 케이크 형성에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 입자들의 역확산 메카니즘인데, 역확산 메카니즘에는 브라운 확산(Brownian diffusion), 전단유발 확산(Shear-induced diffusion), 난류이동(Turbulent transport), inertial-lift, 입자간 상호작용(Particle-par-

ticle interaction) 등이 있다. 주로  $0.1\mu\text{m}$  이상의 입자를 다루는 정밀여과에서 가장 주요한 역확산 메카니즘은 전단유발확산이다(Wiesner et al., 1989).

전단유발 확산은 1977년에 Ecstein 등에 의해 주장된 개념인데, 입자의 확산 정도는 유체의 전단유속(shear rate)과, 입자의 제곱에 비례한다는 개념이다(식 1 참조).

$$D_s = 0.03\gamma\alpha^2 \quad (1)$$

식 1에서  $D_s$ 는 전단유발확산계수(shear induced diffusion coefficient),  $\gamma$ 는 전단유속(shear rate),  $\alpha$ 는 입자의 반경을 나타낸다. 지금까지 이루어진 확산모델에 관한 연구 결과에 의하면 입자 크기가 작을수록 브라운 확산 모델에 더 적합하고, 입자 크기가 클수록 전단유발 확산 모델에 더 적합하다는 것으로 나타났다. 두 확산 모델 중에서 어느 모델이 적합한 지를 결정하는 인자는 입자의 크기이다. 이때, 기준이 되는 크기는 연구자들에 따라 의견이 분분하지만 주로  $0.1\mu\text{m}$  부근에서 의견을 통일하고 있다. Fig. 1은 브라운 확산과 전단유발 확산에 의한 입자의 확산계수를 나타내고 있다.

전단유발확산에 의하면, 입자들의 크기가 증가하면 역확산의 정도가 커져서 막 표면에 쌓이는 입자의

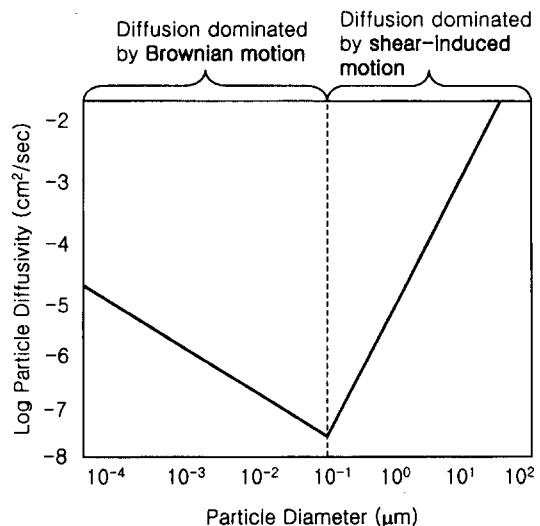


Fig. 1. Brownian and Shear-induced diffusivity as a function of particle size (Wiesner et al., 1989).

수가 적어지게 되고, 이로 인해 케이크 저항이 감소하며 플럭스가 향상되게 된다. 즉, 응집은 막 공정에서 케이크층을 저감시켜 플럭스를 향상시키는 역할을 한다.

응집은 일반적으로 음전하를 띠고 있는 콜로이드에 양전하를 띠는 응집제를 첨가하여 전극을 중화시켜 입자들간의 뭉침을 유발하는 화학적 정수처리 방법의 하나이다. 응집 기작에는 여러 가지가 있는데, charge neutralization과 sweep flocculation이 콜로이드성 입자에 대해 보편화되어 있는 기작이다. 전자는 말 그대로 음으로 치우쳐 있는 콜로이드 입자의 전하를 양이온의 투여에 의해 중화시키는 것이고, 후자는 알루미늄계 응집제를 사용했을 때 생성되는 침전성 물질인 Al(OH)<sub>3</sub>가 콜로이드 입자와 결합하여 더 큰 플록을 형성하는 것을 뜻한다. Fig. 2는 알루미늄계 응집제 중 하나인 알럼이 수화되었을 때, charge neutralization을 일으키는 양이온을 형성하는 과정과 sweep flocculation을 일으키는 Al(OH)<sub>3</sub>를 형성하는 과정을 나타낸다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 charge neutralization은 상대적으로 낮은 pH에서, sweep flocculation은 높은 pH에서 우세하다.

응집-정밀여과 공정에 관한 기존의 많은 연구들이 응집을 통한 정밀여과 공정 효율의 향상을 언급하고 있다. 미세 입자를 제거 대상으로 하는 정밀여과는 막 자체만으로도 거의 100%의 제거율을 보이기 때문에 응집에 의한 추가적인 수질의 향상은 존재하지 않고, 단지 투과 플럭스 향상 효과를 얻기 위해 응집 공정이 첨가된다. 거의 대부분의 연구가 응집에 의해서 플럭스가 향상된다는 결과를 보이고 있고, 응집 조건이 플럭스의 향상에 미치는 영향에 관해서 분석하였다. 기존의 연구들을 정리하면 다음과 같은 세 가지로 요약될 수 있다(Peuchot and Aim, 1992; Wiesner et al., 1989; Soffer et al., 2000; Lee et al., 2000; Kim et al., 2001b).

(1) 예외 없이 모든 선행 연구에서 응집에 의한 파울링의 제거, 즉 플럭스의 향상을 확인하였다.

(2) 플럭스를 최대로 향상시키는 응집 조건은 batch 조건에서의 최적응집 조건(예를 들어 Jar test의 최적 조건이나 입자의 제타 포텐셜이 0이 되는 조건, 혹은 플록의 평균 입경이 가장 큰 조건)에서 나타났다.

(3) Charge neutralization 조건이 sweep flocculation 조건보다 플럭스 향상에 더 유리한 조건이다.

그러나, 이러한 연구들은 모두 펌프에 의한 플록의 깨짐 현상을 고려하지 않은 것들이다. 실제로 여러 연구에서 원수조에서 형성된 플록이 펌프를 거쳐 막에 유입되는 과정에서 깨진다는 사실을 입증하였다(Jaap et al., 2000; 조성호 등, 2001; Kim et al., 2002). 막에 유입되기 전에 플록이 깨짐에도 불구하고, 모든 선행연구에서는 응집에 의한 플럭스의 향상을 확인하였다. 본 연구에서는 이러한 플럭스 향상의 원인이 될 수 있는 두 가지 가설을 세우고 그 가설의 검증을 통해 응집-정밀여과에서의 케이크층 저감 메커니즘을 밝히고자 한다. 두 가지 가설을 다음과 같다.

(1) 플록이 깨어지되, 완전히 깨어지지 않는다. 즉, 응집에 의해서 원수를 구성하는 입자의 크기가 커진 상태로 막에 유입되므로 케이크층이 저감된다.

(2) 플록이 완전히 깨어지지만, 흩어진 입자들이 막 내에서 다시 재응집된다. 이로 인해, 케이크층이 저감된다.

### 3. 실험 재료 및 방법

#### 3.1. 실험재료

본 연구에 사용된 정밀여과막은 SK케미컬의 SKM-103 모델이고, 공극이 0.01-0.1μm, 투과 면적이 0.06m<sup>2</sup>인 polysulfone 재질의 중공사형 모듈이다. 원수를 만들기 위해서 깨끗한 수도물을 사용하였고,

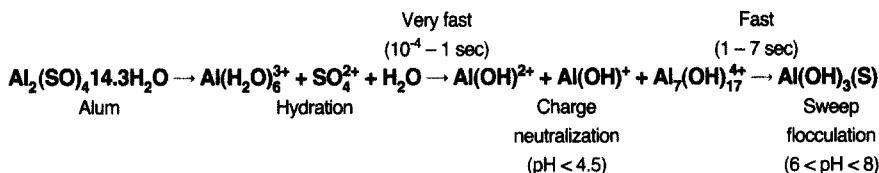


Fig. 2. Charge neutralization and sweep flocculation.

막 표면에 케이크 층을 형성하기 위한 물질로 Junsei Chemical의 카울린을 이용하였다. 본 연구에 사용된 카울린은 입자의 크기가 모두 1 $\mu\text{m}$  이상으로 정밀 막의 세공보다 훨씬 크기 때문에, 막을 투과하거나 막 세공에 끼이지 않는다. 따라서, 이들은 정밀 여과에서 케이크에 의한 플럭스 저하 현상을 연구하기 위한 물질로 적합하다고 할 수 있겠다. 응집제로는 Junsei Chemical의 Alum[Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 14-18H<sub>2</sub>O]이 사용되었다.

### 3.2. 실험방법

Fig. 3은 본 실험에 사용된 막여과장치에 대한 개략도이다. 원수는 70L 용량의 원수조로부터 펌프에 의해 막으로 유입된다. 막의 길이는 36cm이며 지름은 0.8mm이다. 막투과 압력과 가로흐름유속은 밸브를 이용하여 조절하였다. 원수의 성상을 유지하기 위하여 농축수(retentate)와 투과수(permeate)는 순환시키지 않는다. 본 연구의 목적은 응집에 의한 케이크 저감 메카니즘을 밝히는 것이므로, 응집 조건 외의 다른 운전 조건을 통일하였다.

초기 플럭스 조건을 약 300LMH(L/m<sup>2</sup>h)로 유지하기 위해서 막투과압력(Transmembrane Pressure)은 1.15kgf/cm<sup>2</sup>(약 1.15×10<sup>5</sup>Pa)으로 고정하였고, 가로흐름유속은 0.66m/s, 원수의 농도는 100mg/L 범위에서 실험하였다. 그리고, 막투과 플럭스는 운전이 지속되어도 플럭스 저하가 발생하지 않는 정상상태(Steady state)에서 막을 투과한 유량의 부피로부터 측정하였다. 케이크 저항은 식 2를 이용하여 구한다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)} \quad (2)$$

식 2에서,  $J$ 는 막투과 플럭스,  $\Delta P$ 는 막투과압력,  $\mu$ 는 원수의 점성(0.009N · s/m<sup>2</sup> at 20°C),  $R_m$ 은 막 자체가 갖는 저항으로 순수한 물의 플럭스를 측정함으로써 구할 수 있는 값이며,  $R_c$ 는 케이크 저항을 각각 나타낸다. 케이크 저항을 측정하기 위해서는 케이크 형성이 진행된 상태의 플럭스를 측정하여 식 2의  $J$ 에 대입해서  $R_c$ 값을 구하게 된다. 앞서 언급된 바와 같이 카울린 입자는 본 연구에 사용된 막의 세공 크기에 비해 매우 크므로 막 오염을 발생시키지 않게 된다. 따라서, 식 2에서 막 오염에 의한 저항값은 본 연구에서 무시될 수 있다.

입자분포는 Fig. 3에 나타난 것과 같이 다음 네 지점에서 독일 PAMAS사의 PAMAS-2120을 통해 분석하였다.

- (1) 원수조(F): 원수조에서 일어나는 응집의 정도를 관찰하기 위해서 선정
- (2) 막 유입 전(B): 펌프에 의해 플록이 깨지는 정도를 관찰하기 위해서 선정
- (3) 막 표면(C): 케이크 층의 입자 구성을 관찰하기 위해서 선정. 시료 채취는 역세척수에 포함된 입자에 의해 이루어짐
- (4) 농축수 라인(R): 농축수 내의 입자 구성을 관찰하기 위해서 선정

응집된 플록의 입도 분석에서 한가지 고려하고 넘어가야 할 점은 분석 과정 중에서 플록이 어느 정도

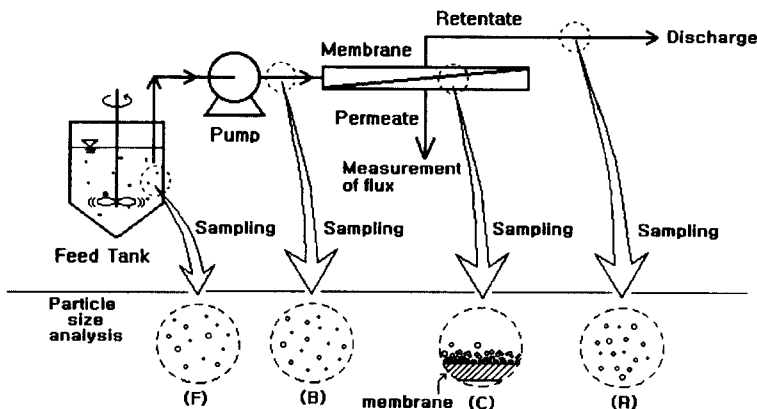


Fig. 3. Schematic of experimental setup.

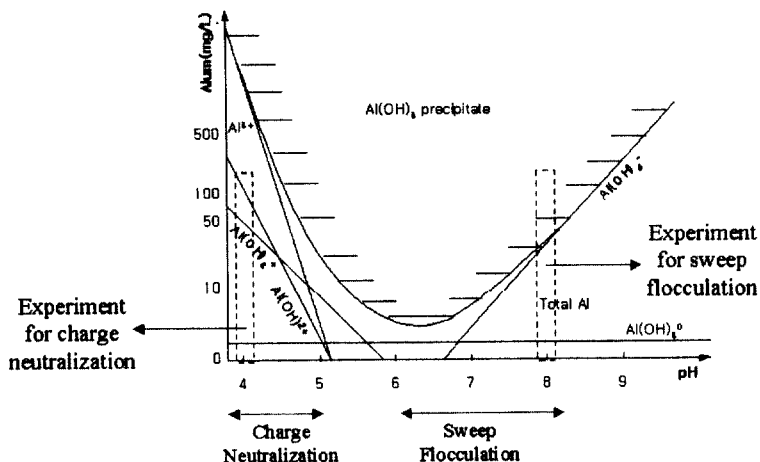


Fig. 4. Aluminum solubility diagram (Dentel and Gosset, 1988).

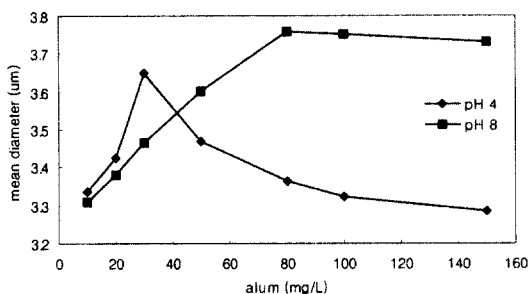


Fig. 5. Mean diameters of aggregated particles in various coagulation conditions.

깨지게 된다는 점이다. 따라서, PAMAS-2120과 같은 Particle size analyzer나 Particle counter를 이용해 측정된 플록의 크기는 실제 플록의 크기보다 어느 정도 작은 상태가 된다. 그럼에도 불구하고, 이렇게 측정된 결과는 상대적인 응집 정도를 비교하는 데 사용될 수 있다. 그 증거로서, PAMAS-2120을 이용한 입도 분석에서 가장 큰 크기를 가진 응집 조건이 Jar test의 최적 응집 조건과 일치한 연구 사례가 있다(조성호 등, 2001).

본 연구에서 가장 중요한 제어 요소는 응집 조건인데, Fig. 5에 나타낸 바와 같이 pH 4와 8, 각각에서 알룸 농도 10, 20, 30, 50, 80, 100, 150mg/L의 조건에서 실험이 이루어졌다. 여기에서 각각의 pH는 원수의 pH가 아닌, 알룸 주입 후의 pH를 의미한다. Fig. 4의 알룸 용해도 곡선에서 알 수 있듯이, pH 4

에서는 charge neutralization에 대한 응집이 일어나고, pH 8에서는 sweep flocculation에 대한 응집이 주로 일어나게 된다. 응집제의 주입 및 교반은 원수조에서 이루어지는데, 교반 속도는 120rpm으로 고정하였다. 각 응집조건에서 입자의 하전 중화도와 응집의 관계를 알아보기 위해 원수조에서의 제타포텐셜을 측정하였다. 측정 장비로는 미국 Brookshaven사의 Zeta Plus를 사용하였다.

#### 4. 실험결과 및 분석

##### 4.1. 원수조 내에서의 응집

Fig. 5는 원수조 내에서의 입자분포를 측정된 결과를 평균 입경으로 나타낸 것이다. 모두 한 물질(카올린)에 대해서 측정된 결과이므로, 평균 입경이 클수록 응집이 잘 이루어졌다고 말할 수 있다. 평균입경의 크기를 이용해 결정한 최적의 알룸 농도는 pH 4에서 30mg/L, pH 8에서 80mg/L였다. 알룸이 최적 농도를 넘어서면 평균입경의 크기가 감소하는데, 이러한 경향은 pH 4에서 두드러졌다. pH 4에서는 과량의 알루미늄 이온이 입자에 구속됨에 따라 하전이 0에 가깝게 중화된 입자가 다시 양이온으로 대전되어서 서로 반발하는 반면, pH 8의 알룸농도 80mg/L 이상의 범위에서는 Al(OH)<sub>3</sub> 침전물에 의해 응집이 발생하므로 이런 경향이 나타났다고 사료된다. 이러한 이론을 입증할 수 있는 실험으로서, 본 연구에서는 원수

의 제타포텐셜 측정을 시도하였고, 측정 결과는 Fig. 6과 같다. Fig. 6에서 pH 4의 최적 알럼 농도인 30mg/L에서의 제타포텐셜은 다른 조건보다 0에 훨씬 가까운 음의 값을 가지고 있다. Fig. 6에서 오차 막대를 보면 알 수 있듯이, pH 8인 조건에서는 pH 4인 경우와 비교하여 오차가 큼을 알 수 있다. 그 이유는 pH 8인 조건에서 생성된  $Al(OH)_3$  침전물 때문인 것으로 사료된다.  $Al(OH)_3$  침전물만의 제타포텐셜은 약 15mV인데, 표준편차가 19mV 이상이므로 매우 불안정한 측정값을 나타냄을 알 수 있다. 이 때문에  $Al(OH)_3$  침전물이 포함된 경우의 제타포텐셜 측정값은 순수하게 카울린 입자의 제타포텐셜이라고 볼 수가 없다. 즉, Fig. 6의 pH 8인 경우의 제타포텐셜 측정치는 신뢰할 수 없는 값이다. 또,  $Al(OH)_3$  침전물은 pH 8, 알럼 농도 50mg/L 이상에서 생성된다. 실제로 Fig. 6의 pH 8인 조건의 제타 포텐셜 곡선을 살펴보면, 알럼 농도가 50mg/L 이상이 될 때 오차가 크게 증가하기 시작함을 알 수 있다. Fig. 5의 평균입경 및 Fig. 6의 제타포텐셜 결과에 따르면, pH 4, 알럼 농도 30mg/L는 charge neutralization에 의한 최적응집조건이라 할 수 있고, pH 8, 알럼 농도 80mg/L는 sweep flocculation에 의한 최적응집조건이라 할 수 있다.

#### 4. 2. 각 응집 조건에서의 케이크 저항값

Fig. 7은 각 응집조건에서의 케이크 저항값을 나타낸 것이다. 케이크 저항은 앞서 설명되었듯이 정상 상태에서의 막투과 플럭스를 측정된 후 식 2에 의해 환산하였다. 응집에 의해 케이크 저항은 17%에서

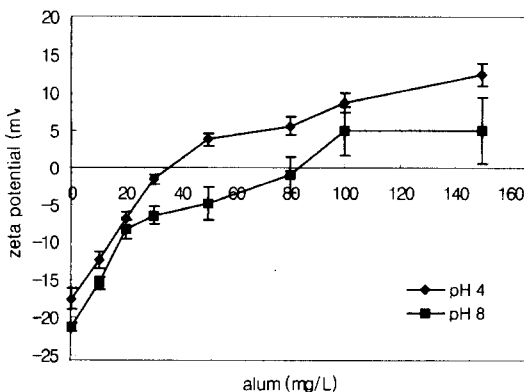


Fig. 6. Zeta Potentials of aggregated particles in various coagulation conditions.

53%까지 제거되었다. pH 4에서 케이크 저항이 최소인 응집 조건은 알럼 농도 30mg/L이고, pH 8에서는 80mg/L이다. 두 조건은 원수조 내에서의 최적의 응집조건과 일치한다(Fig. 5 참조). 이 결과로부터 케이크층의 감소는 원수조의 응집조건에 큰 영향을 받는다는 사실을 알 수 있다. 이 결과는 응집-정밀여과를 다룬 기존의 연구 결과와 일치한다. 그리고, pH 4에서 형성된 케이크 저항의 최소값은 pH 8에서 형성된 것보다 크다. 이 결과 역시 charge neutralization 조건이 sweep flocculation 조건에 비해서 케이크층이 많이 저감된다는 기존의 연구 결과와 일치한다. 따라서, 원수조 내에서 응집된 플록이 펌프에 의해 깨지더라도 케이크층의 저감 효과가 있고, 원수조 내에서 응집이 잘 이루어질수록 케이크층의 저감효과가 증가한다고 결론내릴 수 있다. 그런데, 만약 원수조 내에서 응집이 잘 일어나더라도 막 내에 유입되기 전에 플록이 완전히 깨진다면 원수조 내의 응집조건과 케이크층의 저감효과는 전혀 관계가 없는 것이 아닌가 하는 의문을 가질 수도 있다. 기존의 연구 결과들은 플록의 깨짐 현상을 전혀 고려하지 않고 그들의 실험 결과를 설명하고 있고, 그들의 설명으로는 이 의문을 해결할 수가 없다. 이 의문은 다음 4.3절에서 설명해 보고자 한다.

#### 4. 3. 재응집에 의한 케이크층 저감효과

본 연구에서는 응집된 플록이 펌프에 의해 깨짐에도 불구하고 케이크층이 저감된다는 사실을 설명하기 위해서 다음 두 가지 가설을 세웠다.

(1) 플록이 깨지되, 완전히 깨지지 않는다. 즉, 응

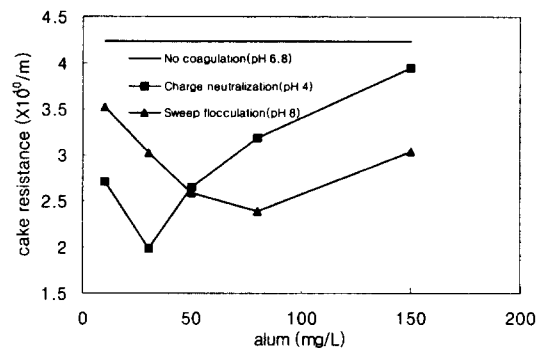


Fig. 7. Cake resistances at steady state in various coagulation conditions.

집에 의해서 원수를 구성하는 입자의 크기가 커진 상태로 막에 유입되므로 케이크층이 저감된다.

(2) 플록이 완전히 깨지지만, 흩어진 입자들이 막 내에서 다시 재응집된다. 이로 인해, 케이크층이 저감된다.

위의 두 가설을 검증하기 위해서 실험 방법에서 언급되었듯이, 4개의 지점에서 입도분석을 실시하였다. 그 결과는 Fig. 8에 나타나 있다. 입도분석 결과, 농축수 내의 입자들은 원수조 내의 입자에 비해 크기가 큰 편이고, 케이크층을 구성하는 입자들은 크기가 작다. 이는 전단유발확산에 의해 설명할 수 있다. 큰 입자는 작은 입자에 비해 더 큰 전단유발확산 영향력을

받게 되므로 막 표면보다는 원수의 흐름 내에 있게 된다. 따라서, 농축수 내에는 상대적으로 큰 입자가 포함되게 되고, 케이크층 내에는 상대적으로 작은 입자가 존재하게 된다. Fig. 8의 (b)와 (e)에 의하면, 원수조에서 응집된 플록이 모두 완전히 깨졌음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 pH에 관계없이 나타났다. 이 결과는 앞의 가설 (1)이 본 연구의 경우에는 틀린 가설이라는 것을 입증한다. 물론 펌프의 전단력의 세기나 플록을 구성하는 입자의 크기에 따라 플록의 응집력이 달라지기 때문에 가설 (1)이 모든 경우에 틀린 가설은 아닐 것이다.

Fig. 7에서 알 수 있듯이 플록이 완전히 깨졌음에도 불구하고 케이크층 저감 효과를 관찰할 수 있었다. 이 경우에는 가설 (2) 외에는 이 효과를 설명할 방법이 없다. 본 연구에서는 가설 (2)를 좀더 논리적으로 입증하기 위해서 케이크층을 구성하는 입자와 농축수에 포함되어 있는 입자의 크기 분포를 분석하

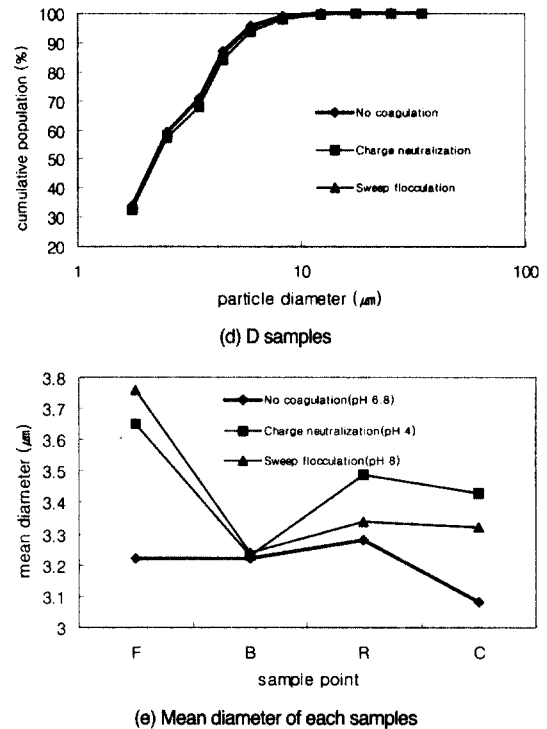
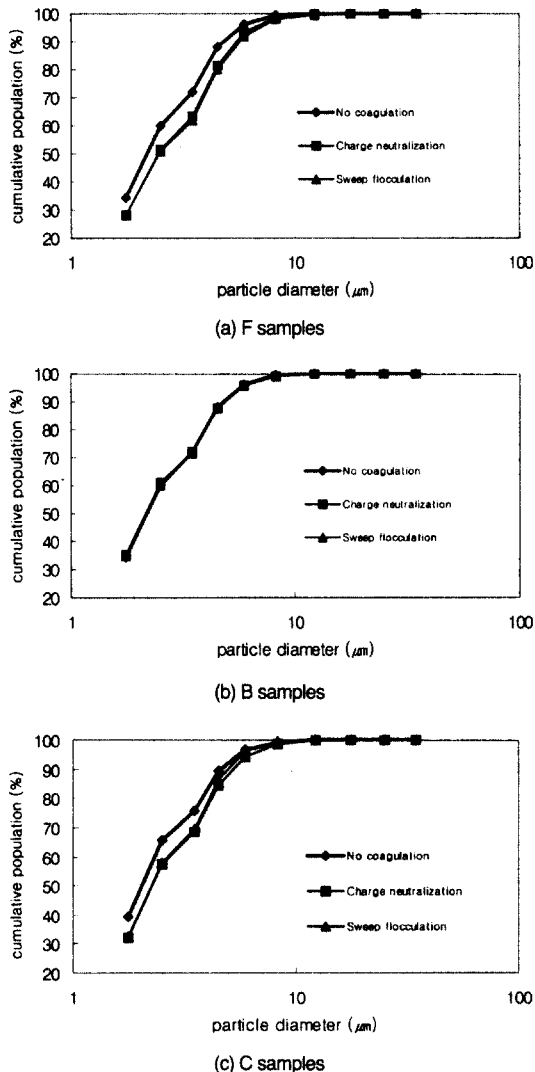


Fig. 8. Results of the Particle size analysis (Charge neutralization: alum 30mg/L and pH 4 Sweep flocculation: alum 80mg/L and pH 8. F: sample from feed, B: before the membrane inlet, C: cake, R: retentate).

였다. Fig. 8의 (c), (d), (e)의 분석 결과에 의하면 케이크층을 구성하는 입자와 농축수에 포함된 입자 모두 응집을 하지 않은 경우에 비해서 큰 입자들이 많이 포함되었음을 알 수 있다. 펌프를 지나서 막에 유입되기 전의 플록은 완전히 깨졌음을 고려했을 때, 케이크층과 농축수에 포함된 입자의 크기 증가는 재응집에 의한 것임을 확인할 수 있다. 또한, 응집조건 외에는 다른 운전조건을 동일시하여 실험을 실시하였으므로 본 연구의 실험결과로부터 재응집이 케이크층을 저감시키는 주요원인이라는 결론을 내릴 수 있다. 이로서 가설 (2)는 입증되었다.

앞서서, 원수조 내의 최적의 응집조건과 케이크 저항이 최소로 되는 조건이 일치함을 Fig. 5와 7에서 보였다. 이미 입증된 가설 (2)에 의하면 케이크 저항이 최소로 되는 조건은 재응집이 최대로 되는 조건과 일치한다고 할 수 있다. 따라서, 원수조 내의 최적의 응집조건은 막 내에서의 최적의 재응집 조건과 일치한다는 추론을 통해서 재응집의 메커니즘도 charge neutralization과 sweep flocculation 등의 응집 메커니즘과 다르지 않을 것이라는 결론을 끌어낼 수 있다.

본 절의 마지막으로 4.2절에서 제시했던 의문에 대한 답변을 지금까지 전개해온 논리로 설명해보고자 한다. 앞서 언급했듯이 본 연구의 범위보다 넓은 일반적인 조건에서는 가설 (1)과 가설 (2)의 논리가 공존할 수 있다. 이 경우에는 응집-정밀여과의 케이크층 저감은 원수조에서 형성된 플록이 완전히 깨지지 않고, 또, 막 내에서 재응집이 일어나기 때문에 일어난다고 할 수 있다. 플록이 깨짐이 크지 않고 재응집이 잘 일어나려면 원수조 내에서 응집이 잘 일어나야 한다. 따라서, 플록의 깨짐 현상을 고려했을 때, 원수조 내의 최적응집 조건에서 파울링이 가장 작게 발생한다는 기존 연구결과를 이와 같은 논리로 설명할 수 있다.

#### 4.4. Charge neutralization and sweep flocculation

Fig. 8의 (e)에 의하면, charge neutralization 조건이 sweep flocculation 조건보다 케이크층과 농축수를 구성하는 입자의 크기가 큰 것을 알 수 있다. 이는 charge neutralization 조건에서 재응집이 더 잘 일어난다는 말과 일맥상통한다. Fig. 7에서 각각의 케이크층

저감 최대조건에서 charge neutralization 조건이 케이크층 저감이 더 큰 이유는 이와 같이 재응집이 sweep flocculation 조건보다 더 잘 이루어지는 것으로 설명할 수 있다. 이 외에도 sweep flocculation 조건에서만 존재하는  $Al(OH)_3$  침전물이 케이크의 양을 늘릴 수 있고, 케이크 층의 구성 입자가 charge neutralization 조건에서 더 크기 때문에 케이크의 공극을 면에서도 charge neutralization 조건이 더 유리하다는 설명을 추가할 수 있다.

각각의 최적 조건에서 비교한 결과, 케이크층 저감에 대해서는 분명히 charge neutralization 조건이 더 유리하다. 그러나, charge neutralization 조건은 두 가지 운전상의 단점을 가지고 있다. 첫째, Fig. 4의 알람 용해도 곡선에서 알 수 있듯이, 낮은 pH 범위에서의 곡선의 기울기는 매우 크다. 즉, 낮은 pH 범위에서는 pH가 조금만 변해도 알람의 용해도가 크게 변하기 때문에 낮은 pH 범위인 charge neutralization의 최적 조건을 유지하기 어렵다. 둘째, 최적 조건 부근에서의 응집 및 재응집 정도가 민감하게 변한다. Fig. 7의 결과에 의하면 sweep flocculation 조건에 비해 최적조건 부근에서의 케이크 저항의 변화가 더 크다. 이는 앞서도 설명되었듯이, 하전이 양으로 역전되었기 때문에 발생하는 현상이다. 최적 조건이 유지될 수 있다면, charge neutralization 조건이 케이크층 제거에 유리하지만 이러한 두 가지 단점 때문에 charge neutralization 조건의 케이크층 제거 효과가 저하될 수도 있다.

#### 5. 결론

(1) 응집-정밀여과 공정에서 원수가 막 내에 유입될 때, 펌프에 의해서 플록이 깨질 수 있다. 플록이 깨지는 정도는 펌프의 전단력과 플록을 구성하는 입자의 응집력에 따라 달라질 수 있으나, 본 연구의 경우에는 완전히 깨졌다.

(2) 플록이 완전히 깨진 상태로 막 내에 유입되어도 막 내에서 재응집이 일어나므로 케이크층은 저감된다.

(3) 일반적으로 응집-정밀여과의 케이크층 저감은 원수조에서 형성된 플록이 완전히 깨지지 않고, 또, 막 내에서 재응집이 일어나기 때문에 일어난다고 할



수 있다. 플록이 잘 깨지지 않고 재응집이 잘 일어나려면 원수조 내에서 응집이 잘 일어나야 한다. 따라서, 원수조 내의 최적응집 조건에서 파울링이 가장 작게 발생하게 된다.

(4) 각각의 최적 조건으로 비교했을 때, charge neutralization은 sweep flocculation보다 재응집이 잘 일어나고, 케이크층을 구성하는 입자도 크므로 케이크층 저감 및 플럭스 향상에 유리한 조건임을 알 수 있다. 그러나, 운전상의 어려움으로 인해 charge neutralization의 케이크층 저감 효과는 감소할 수도 있다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2000-2-30900-004-3)에 의하여 지원되었습니다.

### 참고문헌

- 조성호, 김수한, 박회경 (2001) 입도분석을 이용한 Coagulation-microfiltration process의 해석, *상수도학회지*, **15**(5), pp. 385-397.
- Bacchin P., Aimar P., and Sanchez V. (1996), Influence of Surface Interaction on Transfer during Colloid Ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, **115**, pp. 49-63.
- Dentel S. and Gossett J. M. (1988), Mechanisms of Coagulation with Aluminum Salts., *Journal of America Water Works Association*, **80**(4), pp. 187-198.
- Eckstein E. C., Bailey D. G., and Shapiro A. H. (1977), Self-diffusion of Particles in Shear Flow of a Suspension, *J. Fluid Mech.*, **79**, pp. 191-208.
- Jaap H. J. M., Graaf V. D., Koning D. K., and Tang J. (2000), Particle Size Analysis as a Tool for Performance Measurements in High Rate Effluent Filtration, *Proceeding of 1st World Water Congress of the International Water Association (IWA)*, Paris, France, pp. 245-252.
- Kim S., Cho S. H., and Park H. (2001a), Effects of Particle Size Distribution on the Cake Formation in Crossflow Microfiltration, *Proceeding of 2nd World Water Congress (IWA)*, Berlin, Germany, p. 169.
- Kim S., Cho S. H., and Park H. (2002), Reduction of Cake Layer by Re-aggregation in Coagulation-Crossflow Microfiltration Process, *Proceeding of IWA 3rd World Water Congress*, p. 318, Melbourne, Australia, 2002. 4.
- Kim S., Cho S. H., and Park H. (2002), Reduction of Cake Layer by Re-aggregation in Coagulation-Crossflow Microfiltration Process, *Water Science and Technology: Water Supply*, **2**(5-6), pp. 329-336.
- Kim J. S., Akeprathumchai S., and Wickramasinghe S. R. (2001b), Flocculation to Enhance Microfiltration, *Journal of Membrane Science*, **182**, pp. 161-172.
- Lee J.-D., Lee S.-H., Jo M.-H., Park P.-K., Lee J.-H. and Kwak J.-W. (2000), Effect of Coagulation Conditions on Membrane Filtration Characteristics in Coagulation-Microfiltration Process for Water Treatment, *Environmental Science and Technology*, **34**, pp. 3780-3788.
- Peuchot M. M. and Aim B. R. (1992), Improvement of Cross-flow Microfiltration Performances with Flocculation, *Journal of Membrane Science*, **68**, pp. 241-248.
- Soffer Y., Ben A. R., Adin A. (2000). Membrane for water reuse: effect of pre-coagulation on fouling and selectivity, *Water Science and Technology*, **42**(1-2), pp. 367-372.
- Wiesner M. R., Clark M. M. and Mallevalle. J. (1989), Membrane Filtration of Coagulated Suspensions, *Journal of Environmental Engineering*, **115**(1), pp. 20-40.