

유기염소화합물로 오염된 지하수를 처리하기 위한 PAC-막분리 공정의 적용

임중근* · 강민수** · 강임석†

*경남보건 환경연구원 · **효림산업(주) · 부경대학교 환경공학과

(2005년 4월 1일 접수, 2005년 8월 23일 채택)

Application of PAC-Membrane System for Treating Groundwater Contaminated with Chlorinated Organic Compounds

Lim, Joong Kun* · Kang, Min Su** · Kang, Lim Seok†

*Public Health & Environmental Research Institute, Gyeongsangnam-do · **Hyorim Industries Inc.

Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

ABSTRACT : Groundwater is naturally of excellent microbiological quality and generally of adequate quality for drinking water use. However, recently, the impact of urbanization and intensification of agricultural production have led to serious deterioration in groundwater quality. The representative SOCs used in this study were trichloroethylene (TCE) and tetrachloroethylene (PCE). Powdered activated carbon (PAC) is widely used for SOCs removal. The overall goal of this study was to demonstrate the feasibility of using a hybrid use of PAC-UF and PAC-MF processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE. The results show that the flux decline rate was lower for the PAC-UF or PAC-MF process than for UF or MF only process. Therefore, applying PAC before UF or MF membrane filtration showed not only enhancing the removal of TCE and PCE, but also reducing membrane fouling.

Key Words : TCE, PCE, PAC, PAC-Membrane System

요약 : 지하수는 지표수에 비하여 수질이 양호하며 외부로부터의 오염원이 적은 편이다. 하지만 현재 우리나라의 지하수도 산업화, 도시화에 의하여 많은 오염이 발생되고 있다. 그 중에서도 PCE와 TCE는 난분해성 염소계 유기화합물로서 그 처리에 신중을 기해야 한다. 본 연구에서는 PAC-막분리 공정을 적용하여 이들 물질을 보다 효과적이면서 컴팩트하게 처리할 수 있었다. 막의 재질에 따른 효율의 차이는 별로 없었으며, PAC가 투과 플럭스의 저하를 유발하지는 않았다. 따라서 PAC의 주입이 효과적으로 이루어진다면 막에서 발생하는 오염을 줄여줄 수가 있으며 보다 효율적인 운전이 이루어 질 수가 있다.

주제어 : TCE, PCE, 분말활성탄, 분말활성탄-막분리 공정

1. 서론

현재 우리나라의 수자원은 대부분 지표수에 의존하고 있는 실정이다. 하지만 지표수는 수온의 계절변화와 강우 등에 의한 탁도와 pH의 변화가 심하며 농약, 공장폐수, 가정하수의 혼입으로 인한 오염으로 인해 상대적으로 다른 수자원에 비해 많은 오염원에 노출되어 있다. 이로 인하여 지표수와 함께 사용할 다른 수자원의 필요성이 제기되고 있으며 그 중에서도 지하수에 대한 관심이 크게 높아지고 있다. 지하수의 이점으로는 수온의 변동이 적고, 심층수의 경우 일정한 온도를 가지며, 지표수에 비하여 매우 깨끗하며 미생물, 세균류가 극히 적으며 지상으로부터의 오염이 적다. 하지만 이런 이점에도 불구하고 국내에서는 기술적인 이유와 비용적인 이유로 인하여 지표수에 비해 지하수에 대한 관심은 상대

적으로 낮았으며 효율적인 관리와 활용이 거의 이루어지지 않고 있다. 이런 이유로 최근 우리나라 지하수 오염현황에 대한 조사에 의하면 공장이 밀집한 지역과 도시 지역의 지하수에서 심각한 오염이 일어나고 있는 것으로 밝혀지고 있다. 그 중에서도 지하수 오염을 유발하는 대표적인 물질로 PCE (tetrachloroethylene)와 TCE (trichloroethylene)가 있는데 이들 물질은 난분해성 염소계 유기화합물로서 지하수 오염을 유발하는 대표적인 물질이다. 이 물질들은 다른 유기용제 보다 값이 저렴하고 용해력과 세정력이 우수하며 인화성이 없으므로 일반용제나 화학공업의 추출용제 등으로 널리 이용되고 있다. 하지만 이들 물질은 일반 유독물과 달리 휘발성이 매우 강하여 취급 부주의에 의해서도 쉽게 누출되어 주변 환경과 취급자에게 위해를 미칠 우려가 있어 여타 유독 물질과는 달리 특별히 관리할 필요성이 제기되어 왔다. 이에 유해화학물질관리법에 근거하여 「테트라클로로에틸렌 및 트리클로로에틸렌에 대한 관리기준」을 제정하여 이들 물질 특성에 맞는 특별 관리기준을 마련하여 이들 물질에 대한 관리를 강화하기로 하였다.¹⁾ 그러나 이들 물질

† Corresponding author
E-mail: kangls@pknu.ac.kr
Tel: 051-620-6437

Fax: 051-621-8166

에 의해 오염이 된 지하수는 자연정화로는 처리가 어려운 실정이다. 따라서 TCE와 PCE의 처리를 위한 인공적인 제거방법으로는 생물학적 처리 방법, 오존 또는 AOP 등에 의한 산화 처리 방법 및 활성탄 흡착 방법 등이 이용되고 있다. 하지만 생물학적 처리 방법은 장시간의 처리시간이 요구되며, 산화에 의한 처리 방법은 산화 처리 후 발생하는 부산물 제거를 위하여 입상활성탄 공정을 추가하고 있는 실정이다. 따라서 TCE와 PCE의 경제적이고 효과적인 제거를 위하여서는 처리공정을 보다 단순화시키고 처리시간을 단축시킬 필요성이 제기되어 본 연구에서는 PCE와 TCE의 제거를 위하여 PAC를 UF(Ultrafiltration) 또는 MF(Microfiltration) 막분리 공정의 전처리 공정으로 적용하고자 한다. 본 연구에서는 PAC에 의한 PCE와 TCE에 대한 흡착특성과 흡착동역학을 파악하고자 하였으며, 또한 PCE와 TCE가 흡착된 PAC를 불과 분리하기 위하여 UF 또는 MF막을 사용할 때 PAC가 UF 또는 UF막의 fouling에 미치는 영향을 파악하고, PAC-UF와 PAC-MF 막분리 공정에 의한 PCE와 TCE의 제거특성을 파악하고자 하였다. 또한 PAC가 막에 미치는 영향을 조사하기 위하여 투과 플럭스의 산정을 통해 최적의 PAC-막분리 공정의 운전조건을 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 지하수의 특성

본 실험에 사용된 원수는 현재 음용수로 사용되고 있는 지하수를 이용하여 TCE와 PCE를 적정량 주입하여 사용하였으며, 지하수에 함유된 유기물에 대한 영향을 최소화하기 위하여 유기물 농도는 1 mg/L (as TOC)이하의 지하수를 선정하여 사용하였다. Table 1에는 실험에 사용된 지하수의 세부적인 특성을 나타내었다.

2.2. PAC

본 실험에 사용된 PAC는 목탄계 활성탄으로서 그 특성은 Table 2와 같다. PAC를 사용하기 전에 미세 PAC 입자

와 불순물을 제거하기 위하여 증류수로 수회에 걸쳐 세척한 후 105℃ 건조기에서 24시간 건조시킨 후 데시케이터에서 1시간 이상 방냉한 후 사용하였다. 또한 PAC의 입자크기에 따른 흡착동역학 실험을 위해 PAC의 크기를 체를 이용하여 Table 3과 같이 나누었다.

2.3. 등온흡착과 흡착동역학 실험

등온흡착실험은 일반적인 bottle-point 등온흡착실험 방법을 이용하였으며, 등온흡착 상수들을 구하기 위하여 PCE와 TCE가 들어있는 시수에 PAC 주입량을 변화시켜 실험을 실시하였다. 250 mL 삼각플라스크에 5, 15, 25, 50, 100 mg/L의 PAC를 주입하여 5일 동안 20℃에서 등온흡착실험을 실시하였다. 이때 TCE나 PCE의 휘발을 최소화하기 위해 삼각플라스크의 전량을 채워서 실험을 하였다.

흡착동역학 실험은 2 L용량의 사각형 Jar와 2.54^W × 7.6^L cm 크기의 paddle(two-blade)식 임펠러를 사용하여 실시하였으며, PCE와 TCE의 초기농도는 약 500 µg/L 정도로 조정하여 실험을 하였고, PAC농도는 7.5-30 mg/L까지 단계적으로 증가하여 주입하였다. 이때 주입되는 PAC는 순수에 혼합된 slurry상태로 주입하였으며 혼합기간 동안 완전혼합상태를 유도하기 위하여 100 rpm의 교반속도를 유지해 주었다. 흡착실험동안에 교반조건은 교반속도(rpm)에 따른 평균속도경사 (G) 값을 이용한 예비실험을 통하여 결정하였으며 적용된 교반조건은 G = 150 sec⁻¹이며 교반 중 각 정해진 시간대 별로 채취한 시료는 즉시 0.45 µm membrane filter를 사용하여 여과 후 n-hexane을 이용하여 액-액 추출법으로 추출한 후 GC(ECD detector)를 사용하여 분석하였다.

2.4. 막분리 공정

본 실험에 사용된 batch type MF와 UF membrane 장치는 막형 (dead-end flow) 형태로 Fig. 1과 Table 4에 나타내었다. 사용된 막은 Millipore사에서 제조된 것으로서 평판 disc 형태의 막으로 지름은 76 mm, 막면적은 4.54 × 10⁻³ m²이며 상층부의 두께는 0.1~1.5 µm이며 지지층의 두께는 50~250 µm이다. MF막의 공극크기는 0.22 µm이며 UF막의 MWCO (Molecular Weight Cut-off)는 100 kDa이며 친수성과 소수성 재질의 2종류의 막을 사용하여 실험을 실시하였으며 압력적용(1 bar)은 질소가스를 이용하여 일정하게 MF 및 UF cell에 주입하였다. 투과 flux는 투과수를 전자저울과 연결된 컴퓨터를 이용하여 측정 후 산정하였다. 그리고 본 연구에서 막간압력차를 측정하기 위한 PAC-UF pilot system은 Fig. 2와 같은데 막표면적이 0.00283 m²인 hollow fiber membrane이다. 실험실 규모에서는 PAC를 주입하기 위하여 정량펌프를 사용하였다.

Table 1. Characteristics of groundwater

Analysis item	Unit	Value
Turbidity	NTU	0.2~0.7
UV-254	cm ⁻¹	0.003~0.005
TOC	mg/L	0.5~0.7
pH	-	7.5~8.0
Cl ⁻	mg/L	11.5
Total hardness	mg/L as CaCO ₃	80
Ca	mg/L	30.5
Mg	mg/L	0.5
Fe	mg/L	-
Mn	mg/L	0.017
Na	mg/L	15
K	mg/L	0.23

Table 2. Characteristics of PAC used in experiment

Iodine number-mg/g	moisture as packed (%)	Ash content-%	passing 200 mesh
1,090	4	1.7	96.8

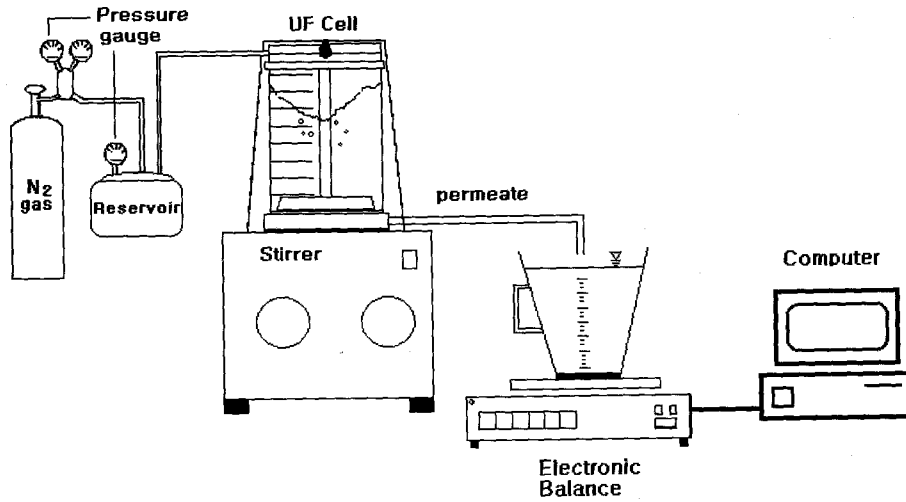


Fig. 1. Schematics of batch type UF membrane filtration assembly.

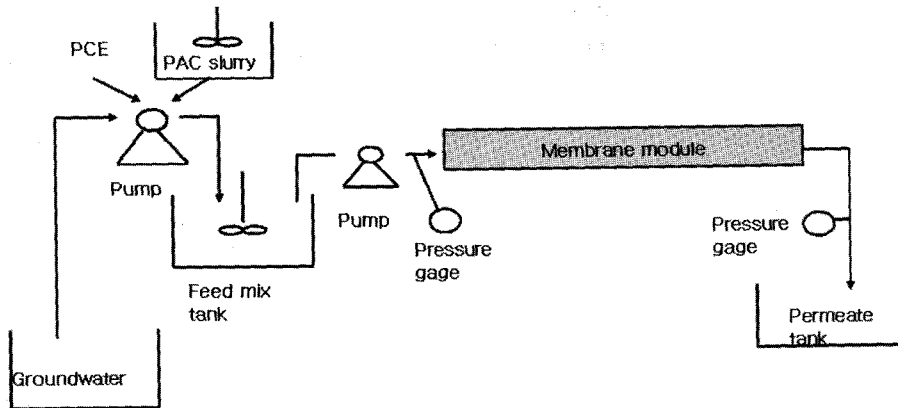


Fig. 2. Schematic diagram of the PAC-UF pilot system.

Table 3. Different size fractions of PAC used in experiment

PAC distribution	PAC particle size
composite	3~76 μm
small	15~20 μm
medium	20~45 μm
large	45~76 μm

Table 4. Dimension of batch type UF membrane

batch type UF	Dimension
N ₂ gas	Pressure gauge: 10 bar max
Reservoir	Volume: 5 L (millipore) Material: stainless steel
UF cell	Amicon Stirred Cell model 8400 (millipore) Max. Process Volume: 400 mL Min. Process Volume: 10.0 mL Materials: Cap and tube fitting assembly: nylon Cylinder and membrane holder: polysulfone Stirring assembly: acetal, polysulfone
Membrane	Diameter: 76 mm
Stirrer	Corning co.

Table 5. Analytical condition of GC/ECD

Item	Condition
Injector Temp.	230°C
Detector Temp.	250°C
Initial Temp.	45°C
Final Temp.	45°C
Total Flow	12.24 mL/min
Column Flow	0.61 mL/min
Gas	N ₂
Detector	ECD
Column	5MS(Crosslinked 5% PHME Siloxane, 30 m×0.25 mm×0.25 μm)

2.5. 분석방법

본 연구에서 PCE와 TCE 정량분석을 위하여 사용된 gas chromatography의 실험조건은 Table 5와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 등온흡착실험과 흡착동역학 실험

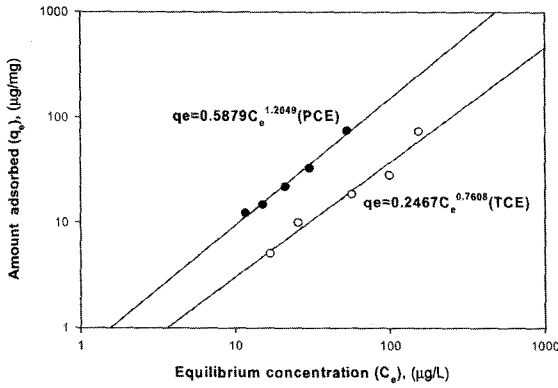


Fig. 3. PCE and TCE adsorption equilibrium.

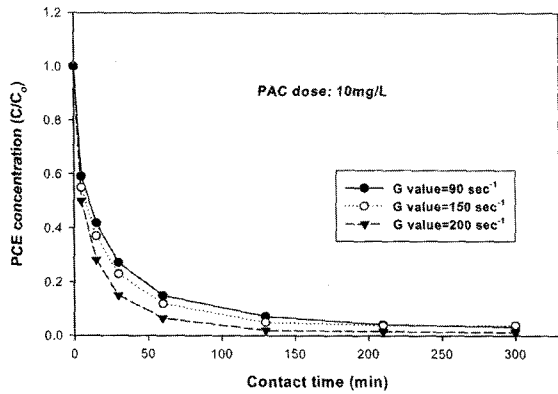


Fig. 4. Kinetics of PCE adsorption by PAC under different mixing intensity.

TCE와 PCE에 대한 등온흡착실험 결과를 Freundlich 등온흡착모델을 사용하여 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 TCE와 PCE를 각각 지하수에 주입한 후 흡착실험을 하였다. 그림에서 알 수 있듯이 TCE보다 PCE의 흡착능이 큰 것을 알 수 있는데 이는 PCE가 TCE보다 소수성이 더 크고, 무극성 물질이기 때문이기 때문이다.

Fig. 4는 PAC에 의한 PCE의 흡착동역학 실험결과를 나타내고 있으며, 또한 적정 교반강도를 결정하기 위하여 각각의 교반강도에 따른 흡착동역학 결과를 보여주고 있다. 본 실험을 위하여 원수의 pH는 별도로 조정하지 않았으며 (pH = 7.5~8.0), PAC 농도는 1000 mg/L의 슬러리 상태로 만들어 시료에 주입하였다. Fig. 4에서 교반강도가 증가함에 따라 흡착에 의한 제거가 다소 높아짐을 알 수 있다. 하지만 교반강도(G)가 200 sec⁻¹ 이상에서는 흡착 효율에 비해 과도한 동력이 소모됨에 따라 적합하지 않다고 판단하여 PAC가 반응조내에서 침전이 일어나지 않으며, 비교적 흡착효율이 높은 G = 150 sec⁻¹를 최적 교반강도로 선정하였다.

3.2. PAC-막분리 공정에서의 PCE와 TCE 제거효율

지하수에 함유된 PCE와 TCE의 제거효율을 알아보기 위하여 PAC 흡착과 PAC-막분리 공정을 각각 수행하였다. 이때 사용된 막은 친수성과 소수성재질의 UF막을 각각 사용하였으며 UF막의 공극크기는 100 kDa이었다. PAC의 주입

량은 10 mg/L으로 하였으며 접촉시간은 15분으로 하였다. 그리고 PCE와 TCE의 초기농도는 약 500 µg/L로 조정하였다. Fig. 5에서 나타난 바와 같이 UF 단독공정의 경우 30~40% 정도의 낮은 제거율을 얻는 반면에 PAC 단독공정의 적용시 약 70%의 제거율을 얻을 보이고 있다. 이는 PCE의 경우 수중에서 염소계 저분자 유기화합물로서 존재하므로 100 kDa 정도의 UF막을 사용할 경우 효과적인 제거가 이루어지지 않는 반면에 PAC 공정을 적용할 경우에는 활성탄 공극내의 흡착으로 인하여 PCE의 제거가 보다 효과적으로 일어난다. 그러나 UF 단독공정에서의 PCE의 제거는 막에 의한 흡착뿐만 아니라 휘발에 의한 영향도 함께 나타났다고 판단된다. PAC-UF 공정의 경우 약 90% 정도의 높은 제거율을 보이고 있다.

Fig. 6은 TCE에 대한 제거효율을 나타내고 있는데 PAC 주입량은 20 mg/L, 접촉시간은 15분 이었다. PCE와 마찬가지로 PAC-UF 공정의 경우 PAC 단독공정과 UF 단독공정에 비하여 높은 제거 효율을 얻을 수 있었다. 그리고 Fig. 5와 6을 비교해 보면 PCE의 경우가 TCE 보다 높은 제거효율을 보이는데 이는 PCE가 TCE 보다 더 소수성이고 무극성 물질이기 때문에 PAC에 의한 흡착이 보다 크게 나타난다. 또한 PCE와 TCE의 제거에 막의 재질이 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타났다.

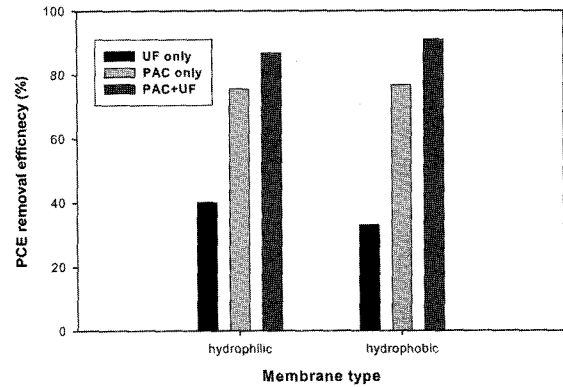


Fig. 5. Effect of the PAC pretreatment condition on the removal of PCE.

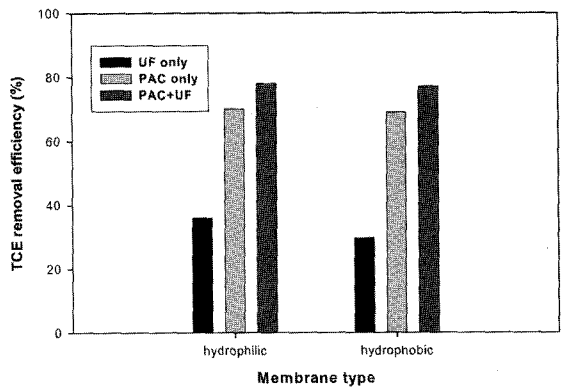


Fig. 6. Effect of the PAC pretreatment condition on the removal of TCE.

Fig. 7은 PAC의 주입량에 따른 제거 효율을 알아보기 위한 실험이다. 실제로 PCE에 의해 지하수가 오염될 수 있는 농도인 약 100 µg/L 정도로 초기 농도를 낮추어서 실험을 하였다. PAC의 주입량은 5, 10, 15 mg/L로 하였고, 접촉 시간은 15분으로 하였다. PAC 주입량에 따른 실험결과 주입량이 많을수록 흡착에 의한 제거가 많이 일어나며 결과적으로 높은 제거효율을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 또한 초기 농도가 100 µg/L 정도일 때 음용수 허용기준인 10 µg/L에 맞는 처리 효율을 얻으려면 PAC의 양을 10mg/L 이상을 주입하거나, 15분 이상의 접촉시간이 필요하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 PAC 단독 공정과 MF 단독 공정, 그리고 PAC-MF 공정을 각각 적용했을 때 PCE에 대한 제거를 나타내었다. PCE 초기농도는 100 µg/L로 유지하였으며 분말활성탄 주입량은 15 mg/L이며 접촉시간은 15분이었으며 사용된 막은 0.22 µm의 친수성과 소수성재질의 막을 사용하였다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 MF 단독공정의 경우 약 20%의 낮은 제거율을 보이고 있다. 이는 막의 크기배제에 의한 제거효율이 아니라 막의 표면과 공극에서의 PCE의 흡착이나 휘발에 의한 제거가 발생하였다고 판단된다. 또한 PAC 단독공정에 비하여 PAC-MF 공정의 경우 제거효율이 다소 높게 나타나고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 PAC-MF공정의

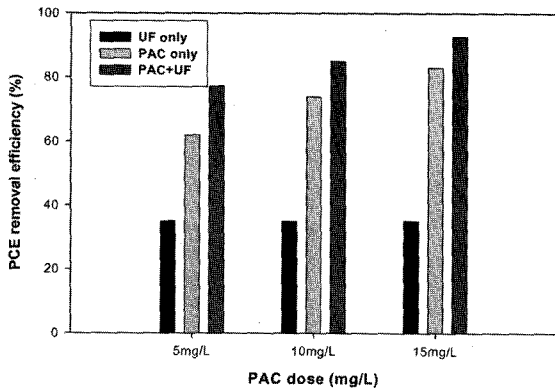


Fig. 7. PCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment.

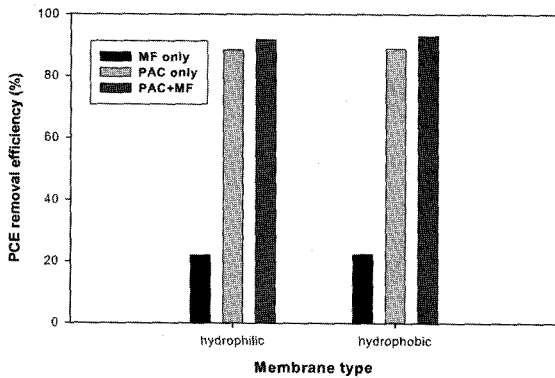


Fig. 8. PCE removal efficiency for microfiltration of groundwater with and without PAC pretreatment.

경우 PAC 공정에서 완전히 제거되지 않은 PCE가 막표면에서 형성된 PAC 케이크 층을 통과하면서 추가적인 흡착이 일어남에 따라 PAC 단독공정에 비하여 높은 제거효율이 나타난다고 생각된다. Fig. 7과 Fig. 8에서 PAC 주입량이 15 mg/L에서 제거효율에 약간의 차이가 발생하였는데 이는 초기농도를 맞추는 과정에서 약간의 차이가 발생하였기 때문이다.

3.3. PAC-막분리 공정에서의 투과 flux 변화 및 막 저항

Fig. 9는 PCE를 지하수에 첨가한 후 PAC 공정을 적용할 경우 막의 재질에 따른 투과 flux의 변화를 나타내었다. 이 때 PAC의 주입량은 10 mg/L, 접촉시간은 15분이었으며 교반강도는 150 sec⁻¹으로 하였다. 막의 재질에 따라 flux 변화율을 살펴보면 친수성재질의 막에 비하여 소수성재질의 막의 경우 flux 감소율이 더 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 PAC 공정을 전처리 공정으로 적용할 경우 UF 단독공정에 비하여 투과 flux 감소율이 낮게 나타나고 있다. 이는 PAC가 막의 fouling을 유발시키는 물질로 작용하지 않고 있음을 알 수 있으며 PAC의 적용이 막오염을 감소시키는 것으로 나타났다. 이전 연구에 따르면 PAC의 첨가로 인하여 막 운전시간이 10~20% 감소한다고 보고하였는데,²⁾ 본 연구에서는 PAC 공정을 적용한 경우 UF 단독공정에 비하여 flux 감소율이 작음을 알 수 있었다. 이와 유사한 연구에서도 PAC 공정을 UF공정의 전처리 공정으로 적용하여도 막오염에 영향을 미치지 않는다고 보고하였다.³⁾ 이는 막분리공정의 전처리 공정으로 PAC 공정의 적용시 주입된 PAC에 의하여 용존성 유기물질의 제거에 의하여 젤층의 두께를 감소시키며 PAC에 의하여 형성된 케이크층에 의하여 유체의 침투도는 증가하기 때문이다.⁴⁾

Fig. 10은 Fig. 9의 flux 실험이 종료된 후 투과 flux 감소의 원인을 규명하기 위하여 막의 재질과 전처리 PAC 공정 적용에 따른 막오염에 의하여 막에서 발생하는 저항값을 산정하여 나타내었다. 그림에서 나타난 것처럼 막자체의 수리학적 저항은 전체저항의 약 15% 정도를 차지하며, 케이크 저항과 비가역 저항의 합이 약 85% 정도를 보이고 있다. 막의 재질에 따라 발생하는 저항값을 살펴보면 막 자체의 고유저항은 막의 재질 특성상 친수성 재질의 막의 경우 소수성 재질의 막에 비하여 수리학적 저항이 크게 나타났다. PAC를 첨가한 경우 UF 단독공정에 비하여 다소 낮은 저항값을 보이고 있는데 이는 PAC가 UF 공정의 투과 flux 감소에 영향을 미치지 않으며 PAC가 막오염을 유발하는 원인 물질로 작용하지 않고 있음을 알 수 있다.

Fig. 11은 일정한 농도의 PCE를 지하수에 첨가하여 MF 공정의 전처리 공정으로 PAC 공정을 적용할 경우 막의 재질에 따른 투과 flux의 변화를 나타내었다. 사용된 막의 재질은 MWCO 0.22 µm의 친수성과 소수성재질의 막을 사용하였으며 UF공정의 적용과 마찬가지로 MF 공정에서도 MF 단독공정과 PAC-MF공정으로 각각 운전을 실시하였다. PAC의 주입량은 15 mg/L로 주입하였으며, 교반강도는 G = 150

sec⁻¹이며 접촉시간은 15분으로 운전하였다. Fig. 11에 나타난 바와 같이 MF 단독공정의 경우 PAC-UF 공정에 비하여 투과 flux 감소율이 거의 유사하거나 크게 나타나고 있다. 이는 전처리공정으로 PAC를 사용할 경우 PAC가 MF 공정의 투과 flux 감소에 영향을 미치지 않으며 PAC가 막오염을 일으키는 원인 물질로 작용하지 않고 있고 있음을 알 수 있다. 이는 사용된 PAC가 막의 표면에서 균일한 케이크층을 형성하여 MF 단독공정에 비하여 cake filtration 작용에 의해 투과 flux 감소가 낮게 나타내고 있다고 여겨진다. 그러나 PAC-UF 공정과 비교했을 경우 PAC-MF 공정이 투과 flux 감소율이 약간 크게 나타나고 있다. 이는 UF 공정에 비하여 MF공정의 경우 공극의 크기가 다소 크기 때문에 입경크기가 작은 PAC가 MF 공정의 공극을 막는 공극 막힘현상을 유발하거나 공극 속으로 침투하여 흡착됨에 따라 막표면에서 케이크층의 형성이 UF공정에 비하여 다소 효과적으로 발생하지 않은 것으로 판단된다. 이전 연구에서도 막의 공극크기보다 작은 물질들이 막의 공극 속으로 침투하여 막의 공극감소를 유발하여 투과 flux 감소를 유발한다고 보고하였다.⁵⁾

막의 재질에 따라 투과 flux 변화를 살펴보면 UF 막의 경우와 동일하게 친수성재질의 막에 비하여 소수성재질의 막의 경우 flux 감소율이 더 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 소수성재질의 막의 경우 막의 특성상 친수성재질의 막에 비하여 높은 단백질 결합력을 가지고 있으므로 유기물 흡착력이 뛰어나기 때문에 지하수에 존재하는 유기물의 흡착으로 인하여 초기 투과 flux 감소가 크게 나타나고 있으며 PAC의 영향은 크게 작용하지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 12는 Fig. 11의 flux 실험이 종료된 후 투과 flux 감소의 원인을 규명하기 위하여 막의 재질과 전처리 PAC 공정 적용에 따른 막오염에 의하여 막에서 발생하는 저항값을 산정하여 나타내었다. UF 막에 비하여 막자체의 고유저항이 적음을 알 수 있으며 PAC를 첨가한 경우 MF 단독공정에 비하여 낮은 저항값을 보이고 있는데 이는 앞선 UF 막에 대한 결과와 유사하게 PAC가 MF 공정의 투과 flux 감소에 영향을 미치지 않으며 PAC가 막오염을 유발하는 원인 물질로 작용하지 않고 있음을 알 수 있다.

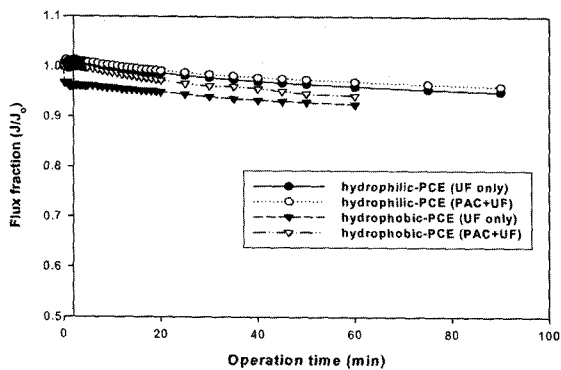


Fig. 9. Specific flux variation during ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment.

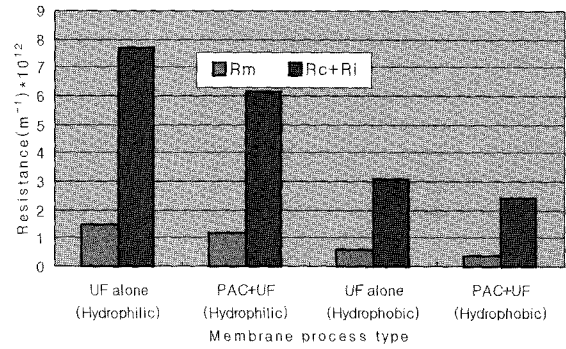


Fig. 10. Changes in resistance of UF membrane under varied pretreatment conditions (R_m: membrane resistance, R_c: cake layer resistance, R_i: irreversible resistance).

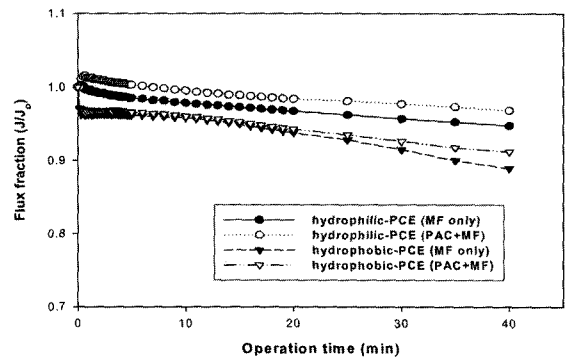


Fig. 11. Specific flux variation during microfiltration of groundwater with and without PAC pretreatment.

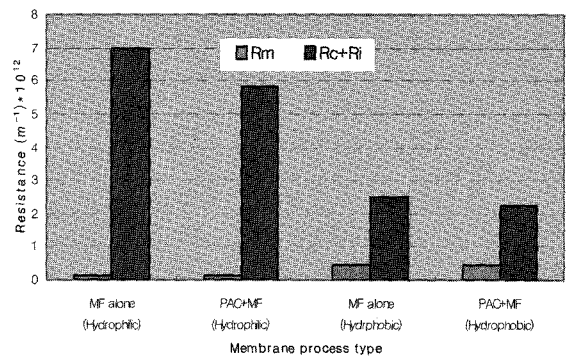


Fig. 12. Changes in resistance of MF membrane under varied pretreatment condition (R_m: membrane resistance, R_c: cake layer resistance, R_i: irreversible resistance).

3.4. MF 공정에서 PAC 주입량과 PAC 입경 크기에 따른 투과 flux 변화

PAC 주입량에 따라 투과 flux 변화와 막오염 현상을 파악하기 위하여 PAC 주입량에 따른 투과 flux 변화를 살펴 보았다. 막의 재질에 따른 실험결과 친수성재질의 막에 비하여 소수성재질의 막의 경우 투과 flux 감소율이 크게 나타났다. 따라서 PAC 주입량에 따른 투과 flux 변화에 대한 실험은 소수성재질의 막을 사용하여 실시하였다. PAC의 주입량은 5, 10, 15, 25 mg/L로 단계적으로 증가 시켰으며 PAC 접촉시간은 15분이며 교반강도는 G = 150 sec⁻¹로 유

지하였다. Fig. 13은 PAC의 주입량에 대한 PAC-MF공정의 시간에 따른 투과 flux 변화를 나타내었다. Fig. 13에 나타난바와 같이 MF 단독공정의 경우 PAC-MF 공정에 비하여 초기 투과 flux 감소율은 유사하게 나타나고 있으나 운전시간이 길어짐에 따라 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 PAC 공정을 MF공정의 전처리 공정으로 적용할 경우 PAC 자체가 막오염을 유발하는 물질로 작용하지 않고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 PAC 첨가에 의하여 투과 flux 향상은 사용된 PAC가 막의 표면에서 케이크층을 형성하여 MF 단독공정에 비하여 투과 flux 감소를 낮게 나타내고 있으며 또한 PAC 주입으로 인하여 PAC에 의해 형성된 케이크층 두께의 증가로 인하여 수중에 존재하는 용존성 유기물질의 흡착으로 인하여 막공극에서 발생할 수 있는 공극 막힘현상과 막표면에서 유발되는 경계층의 두께의 감소를 유발하여 투과 flux가 향상된다고 판단된다. 또한 PAC 주입량이 5 mg/L에서 25 mg/L로 증가함에 따라 투과 flux도 감소하였다. 이는 PAC 주입량이 과다하게 주입될 경우 용존성 유기물질과 미세 콜로이드성 물질의 흡착능이 증가하게 되어 막표면에서 상호 축적됨에 따라 투과 flux의 감소를 유발하게 되거나, 케이크층의 두께가 증가함으로써 케이크층을 통한 수리학적 저항이 증가하기 때문이라 판단된다. 따라서 PAC 공정을 MF막의 전처리 공정으로 적용할 경우 최적의 PAC 주입량의 결정이 후속공정인 막분리 공정을 효율적으로 운전하는데 많은 영향을 미친다고 판단된다.

Fig. 14는 PAC의 입자크기에 따른 투과 flux의 변화를 나타내었다. 사용된 막의 재질은 MWCO 0.22 μm의 친수성 재질의 MF막을 사용하였으며 PAC 입자크기는 45~76 μm, 20~45 μm와 15~20 μm의 입자크기 그리고 입자크기를 분리하지 않은 PAC(composite PAC)를 사용하여 실험을 실시하였다. PAC의 주입량은 15 mg/L로 주입하였으며, 교반강도는 $G = 150 \text{ sec}^{-1}$ 이며 접촉시간은 15분으로 운전하였다. Fig. 14에 나타난 바와 같이 PAC의 크기가 15~20 μm인 경우를 제외하고는 PAC-MF 공정의 투과 flux 감소율이 MF 단독과 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 그러나 PAC의 입자 크기가 15~20 μm인 경우 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 입자크기가 작은 PAC의 경우 막의 표면에서 케이크층의 형성과 막의 공극에서 막힘 현상이 동시에 발생하여 투과 flux 감소를 유발한다고 판단된다. 이는 아래와 같은 Kozeny equation에 의해서 설명될 수 있다.

$$R_c = \frac{180(1-\epsilon_c)^2}{d_p^2 \cdot \epsilon_c} \quad (1)$$

여기서, R_c = cake 층에 의한 저항
 ϵ_c = cake의 공극율
 d_p = 축적된 입자의 입경

식 (1)에 따라서 케이크층을 구성하는 입자의 크기가 작아짐에 따라 축적된 케이크층에서의 공극크기의 감소와 케이크

층의 두께가 증가함에 따라 투과수에 대한 저항이 커짐을 예상할 수 있다. 따라서 막표면에 축적된 케이크층의 입자의 크기가 클수록 케이크층의 저항이 감소하여 투과 flux가 커지게 된다.

3.4. 연속식 운전에서 다른 flux 변화 및 막간 압력차 변화

PAC-막분리 공정의 장시간 운전시 PAC가 막오염에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Fig 15와 Fig. 16과 같은 장시간에 대한 연속식 실험을 실시하였다. Fig. 15는 PAC의 주입량을 15 mg/L로 하고, 교반시간을 15분으로 하여 batch 형태의 dead-end flow로 실험을 한 것인데 역세척 없이 PAC가 막에 미치는 영향을 알아보려고 하였다. Fig. 16은 막간 압력차를 관찰하기 위하여 pilot 형태로 운전을 하였는데 PAC의 주입량은 15 mg/L이며, 사용된 막면적은 0.00283 m²이며, 투과 flux는 424 L/hr/m²이었다. 먼저 Fig. 15에서 보면 운전시간이 20시간이 지난 뒤에도 flux 감소율이 약 15%로 밖에 발생하지 않은 것을 알 수가 있었는데, 이는 앞서서의 실험 결과에서와 같이 PAC가 flux 감소에 별다른 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 또한, Fig. 16은 운전시간에 따른 막간 압력차를 나타낸 결과인데, 10시간이 지난 뒤에도 압력 증가가 40% 밖에 되지 않음을 알 수가 있다. 따라서 일반적인 막분리 공정의 역세척 시간이 30분 정도 입을 감안하면 장시간 운전시에도 PAC 자체가 막오염을 일으키는 물질로 작용하지 않는 것으로 판단된다.

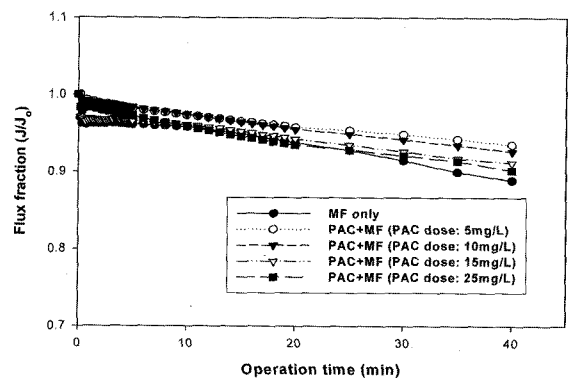


Fig. 13. Effect of PAC dose on the MF flux (contact time: 15 min).

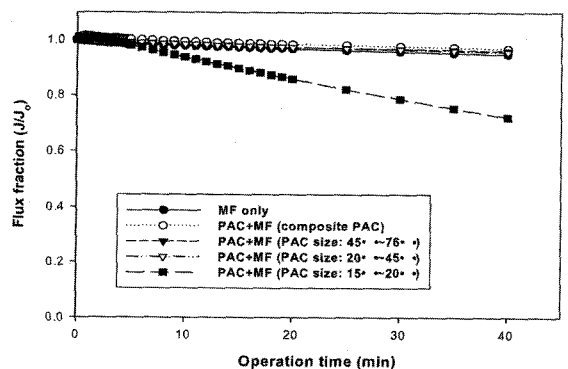


Fig. 14. Effect of PAC size on the MF flux (PAC dose: 15 mg/L, contact time: 15 min).

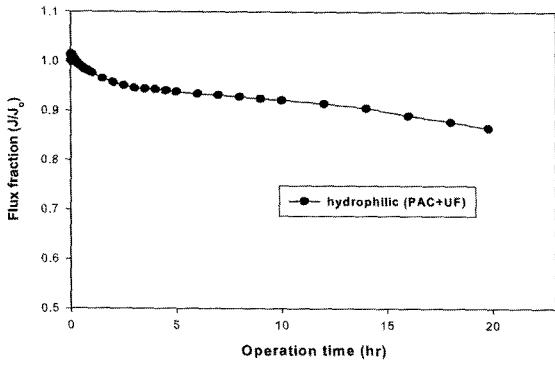


Fig. 15. Specific flux variation during ultrafiltration of groundwater with PAC pretreatment (constant trans-membrane pressure: 1 bar).

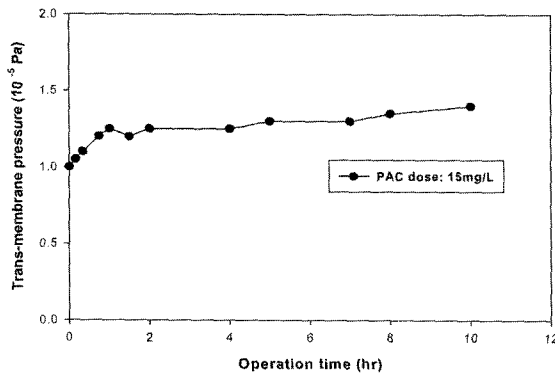


Fig. 16. Changes of trans-membrane pressure during ultrafiltration with PAC pretreatment (constant permeate flux: 424 L/hr/m²).

4. 고찰 및 결론

TCE와 PCE로 오염된 지하수를 처리하기 위한 PAC-막분리공정을 적용하기 위하여 PAC에 의한 TCE와 PCE의 흡착특성, PAC가 막의 fouling에 미치는 영향, PAC-막분리공정에 의한 TCE와 PCE의 제거특성 등을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1) 지하수에 함유된 TCE와 PCE의 등온흡착실험 결과 Freundlich 흡착상수값이 TCE와 PCE 각각에 대하여 K값은

각각 0.25와 0.59(μg/mg)(L/μg)^{1/n}, 1/n 값은 1.09와 1.21로 나타나 PCE가 TCE보다 흡착능과 흡착속도가 큰 것으로 나타났다.

2) TCE와 PCE의 흡착동역학 실험 결과 최적교반강도와 접촉시간은 각각 G = 150 s⁻¹과 15분으로 나타났다.

3) PAC-UF 또는 PAC-MF를 이용한 TCE와 PCE의 제거시 PAC 투입량 15 mg/L와 접촉시간 15분에서 85~90% 이상의 높은 제거율을 얻을 수 있었다.

4) PAC 투입에 따른 투과 flux 변화 실험결과 친수성과 소수성 재질의 막에서 PAC 자체가 막오염을 유발하는 물질로서는 작용하지 않았다.

5) PAC 입자크기에 따른 투과 flux 변화 실험결과 PAC 입자크기가 작은 경우(15~20 μm) 투과 flux의 감소를 유발 하였다.

6) PAC-막분리 공정은 지하수내 TCE와 PCE의 효율적인 제거에 적합한 공정이라 판단된다.

참고문헌

1. 환경부, 테트라클로로에틸렌 및 트리클로로에틸렌에 대한 관리기준, 환경부 고시 2000-63호(2000).
2. Sontheimer, H., Kölle, H., and Spindler, P. Rohöl und Trinkwasser, Veröff, desereichs für Wasserchemie. Univ. Karlsruhe, FRG(1967).
3. Carroll, T., King, S., Gray, S. R., Bolto, B. A., Booker, N. A., "The fouling of microfiltration membranes by nom after coagulation treatment," *Water Res.*, **34**(11), pp. 2861~2868(2000).
4. Van, G. G., Development of a combined ultrafiltration and carbon adsorption system for wastewater reuse and priority pollutant removal, *Environmental progress*, **5**(3), 167~170 (1986).
5. Lindau, J., Jonsson, A. S., and Wimmerstedt, R., "The influence of a low-molecular hydrophobic solute on the flux of polysulphone ultrafiltration membranes with different cut-off," *J. membrane Sci.*, **106**, 9~16(1995).