

해수담수화 전처리 공정으로써 잔류 알루미늄 농도를 고려한 응집-UF 공정 연구 Evaluation of Coagulation-UF Process Considering Residual Aluminium Concentration as Seawater Desalination Pretreatment

손동민 · 강임석[†]
Dong-Min Son · Lim-Seok Kang[†]

부경대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

(2013년 5월 10일 접수, 2013년 7월 10일 채택)

Abstract : This work was performed to investigate proper condition of coagulation treatment as UF process pretreatment that consider UF permeate flux and residual Al concentration. The coagulant used an alum as $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ and PACI ($r = 1.5$) made this study. The experiment was tested in adjusting conditions such as alum dose, flocculation time and coagulation pH of seawater. Consequently, higher coagulant dose lead to elevation of UF permeate flux while residual aluminium also increased in condition of pH 8.0. The most suitable condition which has a good permeate flux and low residual aluminium, in this works, was coagulant dose of 0.7 mg/L (as Al, alum) and 1.2 mg/L (as Al, PACI) and coagulation pH 6.5. In addition, applying the flocculation time with 1.2 mg/L of PACI reduced. The flocculation time reduced UF permeate flux in using alum.

Key Words : Residual Aluminium, Coagulation, Ultra Filtration, Seawater, Pretreatment

요약 : 본 연구는 UF공정의 전처리로써 Al(III)계 응집제인 alum과 PACI를 사용한 응집공정 적용 시 두 응집제의 효율 비교 및 잔류 알루미늄 농도를 고려한 최적 운전 조건을 알아보기 위해 응집제 주입농도, 완속교반의 적용 그리고 해수 원수의 pH를 변화하여 UF막 flux 및 잔류 알루미늄 이온 농도를 조사했다. 그 결과 pH 8.0 조건에서 alum의 주입농도가 증가할수록 flux 또한 증가하였으며 완속교반은 UF막 flux를 오히려 감소시킨 것으로 조사된 반면 PACI의 경우 주입농도가 증가할수록 flux는 일부 감소하는 경향을 보였으며 alum과는 반대로 완속교반 적용시 flux 또한 증가하였다. 반면에 pH 6.5 조건에서 alum 주입량이 0.7 mg/L (as Al)일 때 UF막 flux의 효율이 가장 좋았고 잔류 알루미늄 농도는 0.05 mg/L (as Al) 이하로 측정되었다. PACI의 경우 UF막 flux 측면에서는 최적 조건은 pH 8.0, 주입농도 1.2 mg/L (as Al) 그리고 완속교반 시간을 적용하였을 때였으며 잔류 알루미늄 농도를 고려한 최적 주입조건은 pH 6.5 조건에서 주입농도를 1.2 mg/L (as Al)일 때로 조사되었다.

주제어 : 잔류 알루미늄, 응집, 한외여과, 해수, 전처리

1. 서론

RO 공정 전처리로써 사용되는 재래식 전처리 공정중 하나인 여과 공정(Media Filtration)은 많은 RO 담수화 시설에서 사용하고 있다.¹⁻³⁾ 그러나 이러한 재래식 전처리 공정은 수질 변화에 쉽게 대응하기 어려우며 RO 공급수의 수질 지표인 SDI (Silt Density Index) 값이 4(SDI₁₅) 이상으로 높은 편이다. 그 대안으로 최근 낮은 SDI 값을 가지면서도 RO 공급수의 수질을 안정적으로 운영할 수 있는 UF (Ultra Filtration)막 공정을 해수담수화 전처리 공정으로써 연구 및 파일럿 플랜트에 가장 많이 활용하고 있다.⁴⁻⁶⁾ 이러한 UF막 공정의 flux를 증가시키기 위해 응집공정이 매우 효과적인 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 적절한 응집공정은 원수의 입자 크기를 증가시켜 막 표면에 쌓이는 오염 층의 여과 저항을 감소시킬 수 있고 잠재적인 막 오염원인 용존 유기물을 플록 안에 고정화시킬 수 있으므로 막 투과 속도를 증가시킬 수 있다.⁸⁾ 일반적으로 해수 응집공정에 사용되는 무기 응집제는 Fe(III)염과 Al(III)염이며,⁹⁾ 잔류 Al(III)염의 경우 RO (Reverse Osmosis)막 표면에 침착 되어 막 오염을 유발시킬 수

있으므로 많이 사용되지 않고 있다.^{5,10)} 그러나 RO막에 오염을 일으키는 잔류 Al을 제어한다면 해수담수화 전처리 공정인 응집-UF 공정에 충분히 활용될 수 있다고 판단된다. 특히 현재 국내에서는 정수용 Fe(III)계 응집제의 생산이 거의 이루어지지 않으므로 Al(III)계 응집제의 해수에의 최적 적용 방안에 대해서 고려해볼만 하다. Al(III)계 응집제를 이용한 해수의 응집-UF 공정 적용 시 UF 여과막 flux 및 여과수 내의 잔류 알루미늄 두 측면을 고려한 조건이 필요하다. 그 이유는 응집제의 높은 주입량에 의한 가장 높은 flux의 유지가 UF막 여과수의 잔류 알루미늄 측면에선 부정적일 수 있기 때문이다. 잔류 알루미늄을 최소화하기 위해 응집제 주입량과 해수 원수의 응집 pH 그리고 적합한 교반조건을 고려해야 한다. 특히 응집 pH는 응집 효율과 알루미늄의 용해도와 관련 있기 때문에 중요하다. pH와 관련된 중요한 응집 메커니즘은 charge neutralization과 sweep flocculation이며 각각의 발생 pH 범위는 4~6 및 6~8 범위로 알려져 있다.¹¹⁾ 따라서 본 연구는 UF공정의 전처리로써 Al(III)계 응집제를 사용한 응집공정의 적용 시 응집제 주입농도, 완속교반 시간 그리고 해수 원수의 응집 pH 같은 조건을 변화하여 UF

[†] Corresponding author E-mail: kangls@pknu.ac.kr Tel: 051-629-6527 Fax: 051-629-6523

막 flux 및 여과수의 잔류 알루미늄 이온 농도를 조사했으며 해수에 대해 Al(III)계 응집제를 응집-UF 공정 적용 시 적합한 운전 조건을 검토하고자 했다. 또한 본 연구는 RO 전처리 공정으로써 응집-UF 공정 운영 시 응집제의 선택성을 넓히는데 의의가 크다고 판단된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 유입수 성상

본 연구에 사용된 해수 원수는 부산시 기장군 앞바다의 수심 5 m 지점의 해수를 채취하여 사용하였으며 그 특성을 Table 1에 나타내었다. 본 실험에 사용된 해수는 여름에는 수온이 23°C 까지 상승하며 겨울에는 5°C까지 낮아진다. pH는 8.0~8.2로 일정하며, 평상시의 탁도는 2 NTU 이하로 낮은 편이다. 본 실험에 사용된 해수 채수 지점은 2013년 준공 예정인 45,000 m³/day 규모의 해수담수화 플랜트에 근접하여 위치해있다.

2.2. 응집 및 UF 여과

2.2.1. 응집

본 연구에 사용된 Al(III)계 응집제로 alum as Al₂(SO₄)₃ · 16H₂O (Fluka, Swiss)과 PACI를 사용하였으며 alum 응집제는 실험에 사용하기 전 0.25 M Stock solution (as alum)을 제조 후, 실험 하루 전 초순수를 사용하여 10 g/L (as alum) 로 희석한 dosing solution을 사용하였다. Dosing solution 제조 시 희석에 의한 alum 성상변화에 따른 오차를 최소화하기 위하여 alum dosing solution을 실온에서 하루 방치하여 안정화시킨 후 사용하였다. 하루 사용 후 쓰고 남은 dosing solution은 모두 버리고, 실험할 때마다 다시 제조하여 사용하였다. PACI 응집제는 AlCl₃ · 6H₂O (Sigma, USA)를 사용하여 제조하였으며 AlCl₃ · 6H₂O를 완전히 용해하기 위해 하루 전에 제조하여 상온에 방치하여 사용하였다. Al(III)종 가수분해종 특성 분석은 ferron 분석법을 이용하였으며^{12,13)} 두 응집제의 가수분해 종함량 특성을 Table 2에 나타내었다. 가수 분해종은 모노머성(monomeric Al), 폴리머성(polymeric Al) 그리고 침전물 형태(precipitate Al)로 구분하였으며 각각

Table 1. Characteristics of seawater quality taken at Kijang area, Busan, Korea

Parameters	Unit	Range
Temperature	°C	5~23
pH	-	7.9~8.3
Turbidity	NTU	1.07~5.84
TOC	mg/L	0.8~1.2
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0.008~0.012
Alkalinity	mg/L as CaCO ₃	109.7~136.8
Conductivity	µs/cm at 25°C	40,469~46,486
TDS	mg/L	27,114~31,146

Table 2. Characteristics of aluminum fraction in alum and PACI

	monomeric Al (%)	polymeric Al (%)	precipitate Al (%)
Alum	92	3	5
PACI (r=1.5)	28.5	67.7	3.8

* r: [OH]/[Al]

성분의 페론과의 반응 특성은 다음과 같은 이론에 기초로 하였다. 모노머성 Al(III) 가수분해종은 페론과 빠르게 반응하여 흡광도가 즉시 일정하게 되며 폴리머성 Al(III)은 페론과 일정시간 동안 일정속도로 반응하여 평형에 도달하면 흡광도가 일정하게 되고 침전물 형태의 Al(III) 가수분해종은 페론과 반응하지 않는다.¹⁴⁾

실험에 사용될 응집제 주입농도를 결정하기 위해 Jar test를 이용한 예비 응집실험을 실시하였고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에 사용된 해수 원수의 pH와 알칼리도가 각각 8~8.2 및 98~102 mg/L (as CaCO₃)로 높기 때문에 charge neutralization 조건에서의 실험은 배제했다. 그 이유는 pH 조절을 위해 다량의 황산이 필요하기 때문이다. 그리고 황산은 sulfate 침전물(CaSO₄, BaSO₄ 등)을 생성시켜 2차 오염을 발생시킨다고 알려져 있다.¹⁵⁾ 응집 pH 범위는 sweep coagulation 응집 pH 범위에서 pH 6.5와 pH 8.0 두 조건을 선택하였고 pH 조절은 실험 전 산정된 염산 및 NaOH를 먼저 주입하고 응집제를 주입하여 최종 pH 조건을 맞추었다. 그 결과 응집제 주입농도 0.7 mg/L (as Al) 이상에서 pH 6.5 조건과 pH 8.0 조건의 잔류 탁도는 1.3 NTU 이하였다. 본 연구에 사용될 응집제 주입농도는 탁도의 변화폭이 큰 0.3 mg/L (as Al)과 안정화가 시작되는 부분인 0.7 mg/L (as Al) 그리고 alum 주입농도가 높을 때의 잔류 알루미늄 농도를 살펴보기 위해 alum 주입량이 비교적 높은 1.2 mg/L (as Al)를 각각 선정하였다.

예비실험(Fig. 1)에 사용한 Jar test 실험기기는 6개의 교반장치를 갖춘 것으로 Phipps and birds사의 Jar tester를 사용하였으며, 임펠러는 paddle (two-blade) 형식으로서 크기는 75 mm^W × 25 mm^L이다. 응집실험에서 사용된 Jar는 115 mm^W ×

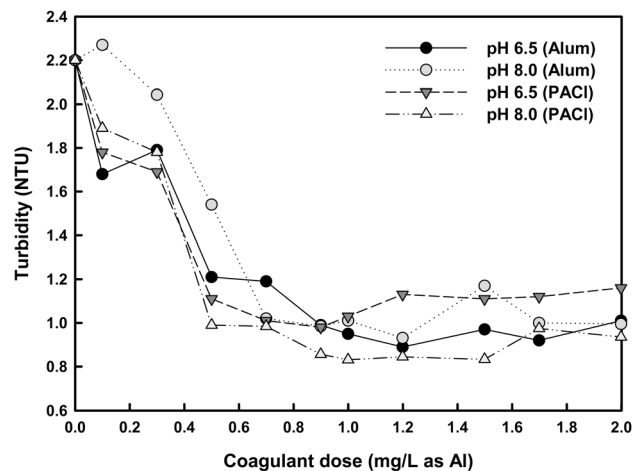


Fig. 1. Result of jar test: effect of coagulant dose on residual turbidity (20°C).

115 mm^L × 210 mm^H인 정방향 2 L 사각 Jar를 사용하였다. Jar test에서의 급속교반(R.M.)과 완속교반(S.M.)의 교반강도를 각각 250 rpm (G = 550 sec⁻¹ at 20°C)과 50 rpm (G = 60 sec⁻¹ at 20°C)으로 모든 실험에서 동일하게 하였으며 급속교반 및 완속교반 시간은 각각 1 min과 10 min으로 예비 실험을 실시하였다. 이때 급속교반 및 완속교반의 Gt 값은 각각 33,000과 39,600이었다.

2.2.2. Batch type UF 막

본 연구에서 사용된 batch type UF membrane 장치(Millipore, USA)는 dead-end 형태로 Fig. 2와 같다. 실험에 사용된 UF 막의 면적은 4.54 × 10⁻³ m²이며 분획분자량이 100 kDa의 친수성 재질의 Regenerated cellulose 막을 사용하여 실험을 실시하였으며 압력은 질소가스를 이용하여 1 bar로 일정하게 주입하였다. 막의 물리적 세척은 막 분리 압력의 2배인 2 bar 압력 하에서 초순수를 이용하여 막 분리와는 역방향으로 세척하였으며 화학적 세척은 막에 흡착된 비가역적인 foulant의 제거를 위하여 0.1 N NaOH 용액에 2시간 동안 보존한 후 초순수를 사용하여 깨끗이 세척하였다.

본 연구에서 UF막 flux 감소현상을 분석하기 위해 dead-end 조건에서 일반적으로 사용되는 kinetic 메커니즘을 적용하였고¹⁶⁾ 관련 메커니즘은 아래 식에 나타내었다.

- Intermediate blocking model

$$\ln J_v = -k_i V + \ln J_{v,0} \tag{1}$$

여기서, J_v는 시간에 따른 투과 flux, J_{v,0}는 초기 flux, k_i는 intermediate blocking 상수이며, V는 투과수 부피를 나타내며 막 공극에 도달한 입자가 막 공극의 막힘 현상을 유발하여 이미 침전된 입자위에 다른 입자가 다시 침착하여 공극을 차단할 때 나타나는 현상이다.

- Standard blocking model

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

여기서, k_s는 standard blocking 상수를 나타내며 공극의 크기보다 작은 입자들이 공극의 벽에 흡착되어 점차적으로 공극 안쪽의 지름이 줄어들 때 나타나는 현상이다.

- Cake filtration model

$$\frac{t}{V} = \frac{1}{J_{v,0}} + \left(\frac{k_c A_o^2}{2}\right) V \tag{3}$$

여기서, k_c는 cake filtration 상수를 나타내며 공극의 크기보다 큰 입자들에 의하여 막의 표면에 입자가 이미 침전되어 cake 층이 형성하여 공극을 차단할 때 나타나는 현상이다.

2.2.3. UF막 여과수의 SDI 측정

SDI 측정 방법은 ASTM 표준 방법에따라 실험하였으며, 0.2 MPa 압력으로 공극 크기 0.45 μm 필터의 오염되는 속도로부터 결정되고 그 식은 다음과 같다.¹⁷⁾

$$SDI = \frac{100\% \times \left(1 - \frac{t_1}{t_2}\right)}{t} \tag{1}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 응집제 주입농도와 완속교반 적용에 따른 UF막 flux

응집제 주입농도별 완속교반 시간을 pH 8.0 조건에서 각각 0분 5분 및 10분으로 조절 후 UF막 flux 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 응집제의 주입량이 0.3 mg/L 일 때 완속교반 시간을 조절 후 UF막 flux 결과인 Fig. 3(a)를 살펴보면 alum의 경우 완속교반 시간이 증가할수록 alum을 주입하지 않은 해수원수의 flux보다 증가율이 각각 15.8%, 2.7% 및 2.7%로 나타나 완속교반 없이 급속교반만 하였을 경우 flux가 가장 높게 나타났으며 PACl의 경우 해수 원수의 flux보다 증가율이 각각 46.1%, 40.6% 및 43.8%로 나타나 급속교반만 하였을 때 flux가 가장 좋았고 완속교반 시간을 증가시켜도

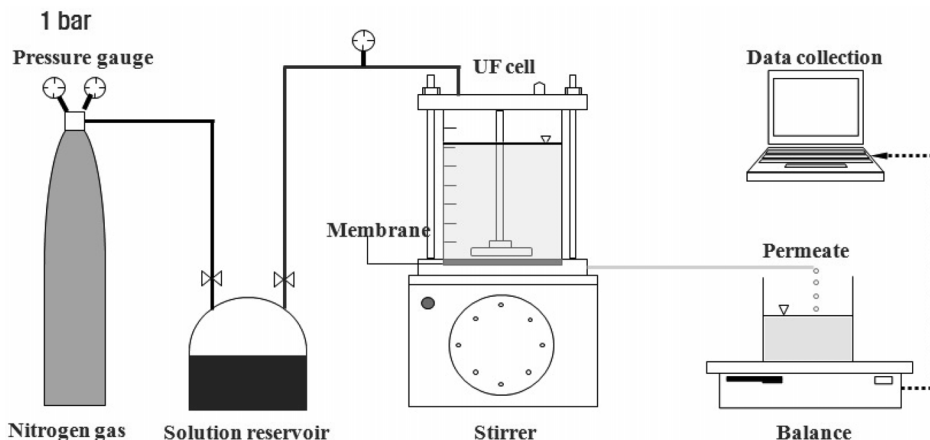


Fig. 2. Schematics of batch type UF membrane filtration assembly.

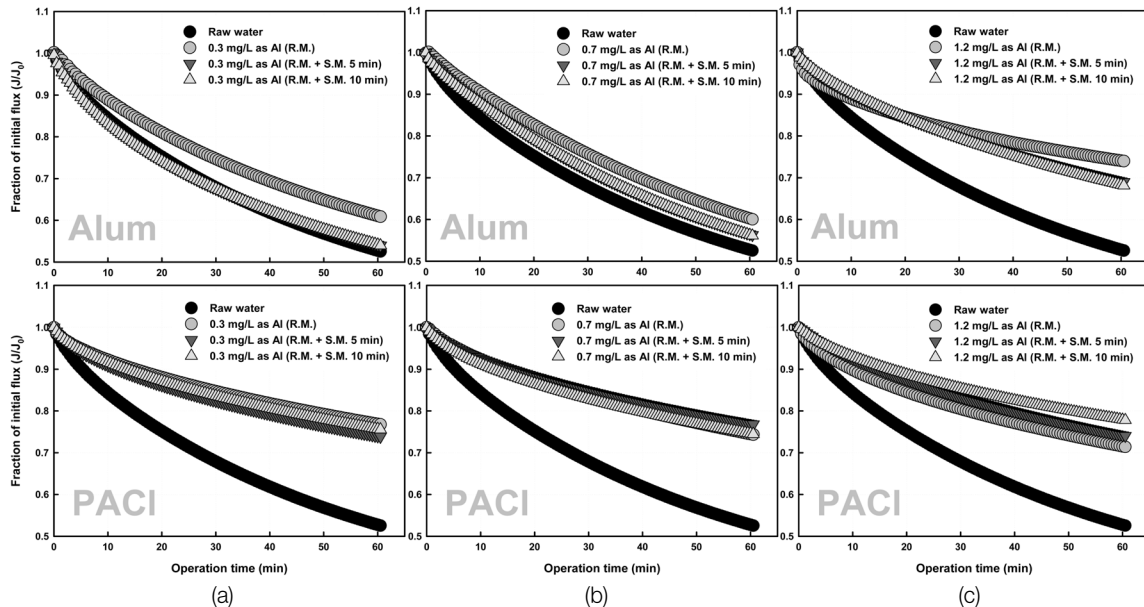


Fig. 3. Change in flux of UF membrane filtration under various flocculation mixing times and coagulant doses (pH 8.0, 20°C), alum and PACI dose: (a) 0.3 mg/L, (b) 0.7 mg/L, (c) 1.2 mg/L.

flux 증가율은 40% 이상으로 나타났다. 마찬가지로 Fig. 3(b) 및 (c)을 살펴보면 alum의 경우 주입농도가 0.7 및 1.2 mg/L 일 때 flux는 해수원수의 flux보다 증가율이 각각 14.2%, 7.1%, 6.8% 및 40.8%, 31.2%, 29.6%로써 모든 실험에서 완속교반은 flux를 증가시키는데 부정적인 영향을 미친 것으로 조사되었다. 반면 PACI의 경우 주입농도가 0.7 및 1.2 mg/L 일 때 flux는 해수 원수의 flux 보다 증가율이 각각 41.5%, 46.1%, 41.7% 및 35.9% 40.9%, 48.1%로 나타났다. PACI의 결과에서 특이할 만한 점은 완속교반을 배제한 실험에서 응집제 주입농도를 증가시킬수록 flux 증가율이 감소하는 결과를 나타내었고 PACI 주입농도가 0.7 mg/L 이하에서는 완속교반은 큰 영향을 미치지 못했으나 주입농도가 높은 1.2 mg/L일 경우 완속교반 시간이 증가할수록 flux 증가율 또한 뚜렷하게 증가한 것으로 나타나 alum의 경우와는 반대의 경향을 보였다. Lahoussine-Turcaud 등¹⁸⁾은 응집제 주입농도

를 증가시킬수록 flocc의 크기가 증가하여 막의 저항이 낮게 나타나 UF막의 flux를 증가시킨다고 하였고 급속교반 조건에서 alum 응집제를 사용하였을 경우 본 연구와 일치하였다. 그러나 PACI 응집제를 사용했을 경우 alum과는 반대로 주입량이 증가할수록 flux 증가 효율은 감소되었다. 또한 완속교반 시간을 실험 변수로 사용했을 때에도 두 응집제는 서로 다른 결과를 나타내었다. Alum 응집제를 사용하였을 경우 완속교반 시간은 오히려 UF막의 flux를 감소시키는 역할을 한 것으로 조사되었고 PACI 응집제를 사용하였을 경우 주입농도가 1.2 mg/L 그리고 완속교반 시간이 10분의 조건에서 flux가 48.1%로써 가장 높았다. 이러한 완속교반이 UF막 flux에 미치는 영향을 살펴보기 위해 dead-end 조건에서 유효하게 적용되는 kinetic 모델들을 적용하였고¹⁶⁾ 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Alum 주입농도가 0.3 및 0.7 mg/L에서 급속교반과 완속교반의 Ks (Standard Blocking number)

Table 3. Estimation of kinetic constants for each filtration model

Coagulant dose (mg/L as Al)	Operating conditions	Alum			PACI		
		Standard blocking number	Cake filtration number	Intermediate blocking number	Standard blocking number	Cake filtration number	Intermediate blocking number
		Ks (m ⁻³)	Kc (min/m ⁸)	Ki (m ⁻¹)	Ks (m ⁻³)	Kc (min/m ⁸)	Ki (m ⁻¹)
0.3	R.M, only	0,023	0,058	1,65	0,007	0,012	0,49
	R.M,+S.M, 5 min	0,024	0,056	1,81	0,007	0,012	0,53
	R.M,+S.M, 10 min	0,025	0,065	1,94	0,007	0,011	0,49
0.7	R.M, only	0,024	0,062	1,77	0,008	0,014	0,59
	R.M,+S.M, 5 min	0,026	0,063	1,9	0,008	0,015	0,55
	R.M,+S.M, 10 min	0,025	0,06	1,85	0,007	0,012	0,52
1.2	R.M, only	0,008	0,016	0,59	0,009	0,017	0,67
	R.M,+S.M, 5 min	0,013	0,027	0,92	0,009	0,015	0,62
	R.M,+S.M, 10 min	0,013	0,028	0,96	0,007	0,014	0,53

* R.M.: Rapid Mixing, S.M.: Slow Mixing

및 Kc (Cake Filtration number) 값은 큰 차이가 없었으나 Ki (Intermediate Blocking number) 값은 완속교반 시간이 증가할수록 1.65에서 1.94로 증가하여 뚜렷한 변화를 보였다. Alum 주입농도가 1.2 mg/L에서는 0.3 및 0.7 mg/L와 비교해서 전체적인 오염 메커니즘 상수들의 값이 크게 낮은 것으로 조사되었고 완속교반 시간(10 min)이 높을수록 급속교반 조건과 비교했을 때 Ks, Kc 및 Ki 값은 각각 0.005, 0.012 및 0.37의 차이를 보였다. 이러한 결과를 살펴볼 때 UF막 flux 감소 경향 측면에서 막의 공극에 침전된 입자위에 다른 입자가 다시 침적하여 공극을 막아버리는 현상인 Intermediate blocking 모델이 주요 메커니즘으로 작용하였고 완속교반 시간은 Intermediate blocking 상수를 증가시켜 flux 개선에 부정적인 영향을 미치는 것을 확인했다. 특히 alum 주입농도가 1.2 mg/L에서 완속교반 시간의 증가는 모든 오염 메커니즘에 영향을 미친 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 pH 8.0 조건에서 완속교반 시간에 의해 성장한 floc의 크기가 UF막 공극에 쌓여 직접적으로 폐쇄하기 쉬운 크기를 가지기 때문이라고 판단된다. Lee¹⁹⁾는 Sweep flocculation에 의해 형성된 Al(OH)_{3(s)}가 dead-end UF막 조건에서 막 표면에 쌓여 flux를 저하하는 작용을 한다고 하였다. 또한 Soffer²⁰⁾은 dead-end 조건에서 sweep flocculation보다 charge neutralization 조건에서 UF의 flux가 더 향상된 것을 관찰하였다. 따라서 alum 응집제를 사용할 때 sweep flocculation 조건에서 완속교반 시간은 UF막의 fouling을 더 유발시키는 것으로 나타났다. Kim²¹⁾은 해수를 이용한 응집-UF 실험에서 완속교반 시간과 교반강도를 변화시킨 결과 완속교반 시간과 강도는 UF막의 flux의 변화에 거의 영향을 미치지 않는다고 하였다.

반면에 PACI 응집제를 사용했을 때는 완속교반 시간이 증가할수록 Ks, Kc 및 Ki 상수 값들이 감소한 것으로 나타났고 주입농도가 1.2 mg/L에서 상수 값의 변화가 뚜렷하게 관찰된다. Alum과 마찬가지로 intermediate blocking 모델이 주요 오염 메커니즘으로 작용하였고 본 연구 결과에선 완속교반 시간이 flux 효율 개선에 긍정적인 영향을 미친 것으로 조사되었다. 이처럼 PACI 응집제를 사용했을 때 완속교반 시간의 영향이 alum과 다르게 나타난 이유는 PACI이 가지는 특성에 기인한 것으로 판단된다. PACI 응집제는 폴리머성 Al(III)의 분포도가 높다. 이러한 폴리머성 상태의 Al(III)은 수중의 유기물들과 빠르게 반응하여 precipitate 상태의 유기물과 Al(III)종의 합성물질을 형성하게 되며 이러한 물질들은 다시 Al(OH)_{3(s)} 표면에 흡착하여 침전이 용이한 크기의 floc을 형성한다.²²⁾ 뿐만 아니라 Kang²³⁾은 응집제별 제타 포텐셜을 측정하였는데 PACI이 입자의 전하중화에 더 효과적으로 작용하여 floc 형성이 용이하다고 보고하였다. 따라서 PACI은 완속교반 시간이 주어졌을 때 floc의 성장을 사용했을 때보다 더 크다고 예상할 수 있으며 Table 3에 나타내었듯이 완속교반 시간이 증가할수록 Ki 상수 값도 감소하는 것으로 보아 완속교반에 의해 성장한 더 큰 크기의 floc에 의해 UF막 표면에 다공성 케이크층을 형성하여 flux 감소를 억제한 것으로 판단된다.

UF막 여과수의 수질 측면에서 SDI₁₅ 값은 모든 조건에서 1.98~2.36 범위로 나타나 매우 양호한 것으로 조사되었다.

3.2. 응집제 주입농도와 pH 조건에 따른 UF막 flux

해수 원수의 pH를 8.0 및 6.5로 조절한 후 급속교반만 실험

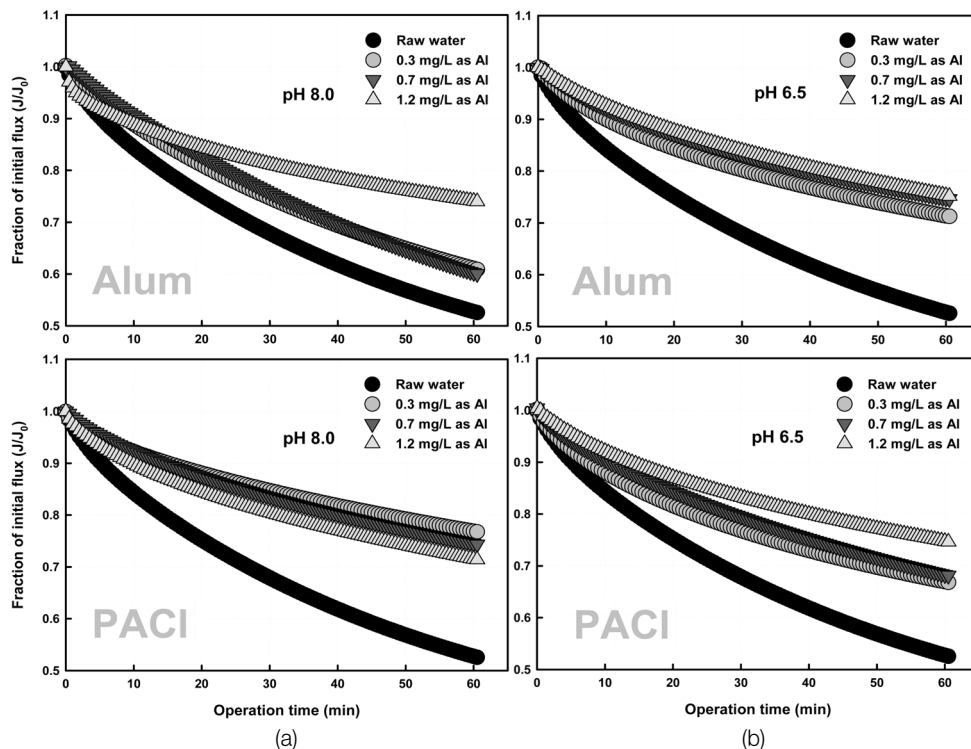


Fig. 4. Comparison of UF flux under different coagulation pH conditions (R.M. alone, 20 °C), coagulation pH: (a) pH 8.0, (b) pH 6.5.

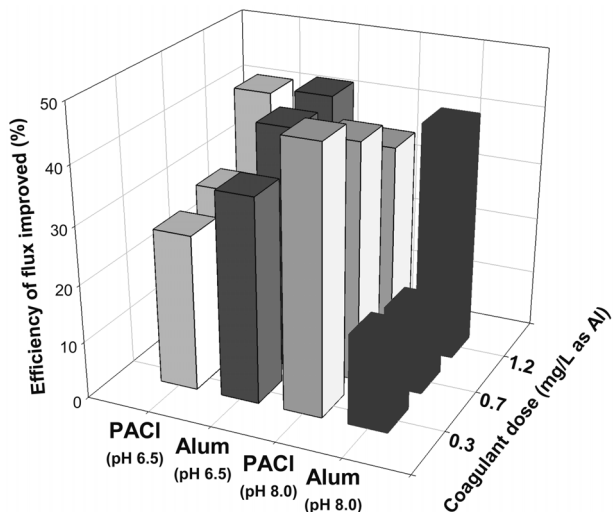


Fig. 5. Comparison of UF flux efficiency under different pH and coagulant dose (R.M. only, 20°C).

시한 조건에서 응집제 주입농도에 따른 UF막 flux 경향을 Fig. 4에 나타내었다. pH 8.0 조건에서의 결과인 Fig. 4(a)를 살펴보면 alum 및 PACI의 주입농도가 증가할수록 응집제를 주입하지 않은 해수 원수의 flux에 비해 각각 15.8%, 14.2%, 40.8% 및 46.1%, 41.5%, 35.9%의 증가율을 보였고 pH 6.5 조건인 Fig. 4(b)를 살펴보면 alum 및 PACI 주입농도가 증가할수록 해수 원수의 flux에 비해 flux 증가율이 각각 35.6%, 42.0%, 43.0% 및 27.1%, 29.6%, 42.0%로 조사되었으며 이러한 UF막 flux 효율의 명확한 비교를 위해 각 조건별 flux 개선 효율을 Fig. 5에 나타내었다. 우선 alum의 경우 pH 6.5 조건에서의 flux 개선 효율은 pH 8.0 조건에서의 alum 주입농도 0.3 mg/L, 0.7 mg/L 및 1.2 mg/L (as Al)과 비교하면 각각 17.0%, 24.3% 및 15.9% 높은 것으로 조사되었다. 그리고 pH 6.5 조건에서 alum 주입농도를 0.7 mg/L에서 1.2 mg/L (as Al)로 증가시켰을 경우 flux는 1% 정도만 증가했다. 따라서 UF막 flux가 alum 주입량 대비 가장 적합한 응집 조건은 급속교반 및 pH 6.5 조건에서 alum 주입농도가 0.7 mg/L (as Al)일 때로 조사되었고 이 조건에서 해수 원수의 UF막 flux에 비해 42.0% 개선되었다. Amirtharajah¹¹⁾는 콜로이드 입자의 alum 응집 메커니즘 다이어그램을 제시했는데 pH 6~7 범위가 최적의 sweep 조건이라고 하였다. 또한 pH는 막의 표면에 유기물들의 흡착에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며,²⁴⁾ 유기물 제거 측면에서 White²⁵⁾은 6~8의 높은 pH 범위보다 낮은 pH 범위인 5~6에서 더 많은 유기물을 제거할 수 있다고 하였다. 이러한 연구결과들은 charge neutralization 조건이 sweep coagulation 조건보다 입자의 응집 효율 측면에서 우수하다는 점과^{26,27)} 유사하다고 판단된다. 마찬가지로 본 연구에서도 실험조건인 pH 6.5 및 8.0은 sweep coagulation 범위에 있지만 더 낮은 pH 조건에서 좋은 flux를 얻었다. 이러한 이유는 주입된 alum의 가수분해가 물의 pH에 따라 달라지기 때문인데, 일반적으로 pH가 더 낮은 조건에서 고분자의 알루미늄 가수분해 중(Polymeric species)이

생성될 기회가 더 크며 이는 입자상 물질들에 대한 전하 중하의 기여도가 더 크기 때문인 것으로 판단된다.

다음으로 PACI의 응집 조건별 투과 flux 효율을 살펴보면 pH 8.0 조건에서 alum과 PACI은 반대의 경향을 보이는데 응집제 주입 농도가 0.3 mg/L에서 1.2 mg/L로 증가할수록 flux 개선효율은 46.1%에서 35.9%로 감소한 것으로 나타났다. 이러한 이유는 본 연구에서 제조한 PACI의 폴리머성(polymeric) Al 성분이 71.5%로 높아 가수분해 과정에서 생성되는 precipitate의 양이 alum에 비해 상대적으로 많고 급속여과만 실시한 결과 flocc을 충분히 성장시키지 못해 UF막 공극을 폐쇄하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Table 3에서 알 수 있듯이 PACI의 주입농도가 증가할수록 Ki 값이 두드러지게 증가한 것으로 설명될 수 있다. Kang²³⁾은 응집제 조제시 염기도를 증가시킬 경우 precipitate성 Al 성분이 급격히 증가했다고 보고하였으며 폴리머성 Al 함량이 높은 PACI 응집제를 사용할 경우 수중에 존재하는 OH⁻와 HCO₃⁻ 등의 염기에 의하여 폴리머종의 일부가 precipitate Al 성분으로 전환된다고 보고하였다. pH 6.5 조건에서 PACI은 alum과 유사한 경향을 보이거나 주입농도가 0.3 mg/L 및 0.7 mg/L에서 alum에 비해 flux 효율이 각각 8.5% 및 12.4% 낮게 나타났다. 전하중하에 더 효율적이라고 알려진 PACI을 사용했음에도 불구하고 pH 6.5 조건에서 alum 보다 낮은 flux 효율을 나타낸 이유는 PACI의 높은 폴리머성 Al 성분이 가지는 특징 때문이라고 판단된다. 이러한 현상은 낮은 pH에서 PACI보다 alum의 응집효율이 더 우수하다는 것으로 설명할 수 있다. Alum의 경우 높은 모노머성(monomeric) Al 성분을 가지고 있는데 이러한 모노머성 Al종은 수중에서 대단히 불안정하여 매우 빠르게 폴리머성 Al 그리고 colloidal/precipitate성 Al로 수화되는 반면 PACI의 이미 전환된 폴리머성 Al종은 상대적으로 안정하다고 알려져 있다.²⁸⁾ 이 과정에서 주로 모노머 종으로 구성된 alum은 폴리머성 Al로 전환되고 이 양은 PACI의 이미 안정화된 폴리머성 Al의 양보다 많다. 그리고 PACI의 폴리머성 Al은 높은 양전하로 인해 중성에서 Al종들이 가장 효과적이다. pH가 증가할수록, alum에서 변환된 폴리머성 Al은 precipitate성 Al로 전환되고 반면 PACI의 폴리머성 Al은 pH 변화 동안 안정하므로 PACI보다 Alum의 응집 효율이 더 낮아지게 된다.²⁹⁾ 이와 같은 이유로 낮은 pH에서 PACI의 응집 효율은 alum 보다 낮다고 판단된다. UF막 여과수의 수질 측면에서 pH 6.5 조건에서도 SDI₁₅ 값은 1.77~2.01 범위로 나타나 pH 8.0 조건과 동일했다.

3.3. 응집 조건별 잔류 알루미늄 농도

응집제의 잔류 금속 농도는 RO막에 침착되어 막의 fouling을 가속화 시킨다고 알려져 있으며 Gabelich³⁰⁾에 의하면 RO막의 오염을 방지하기 위해서는 알루미늄 농도가 0.05 mg/L 이하로 해야 한다고 보고하였다. 본 연구에서 조사된 응집제 주입 농도, 교반 시간 및 pH 조건에 따른 UF막 여과수의 잔류 알루미늄 농도를 Fig. 6에 나타내었다. pH 8.0 조건에

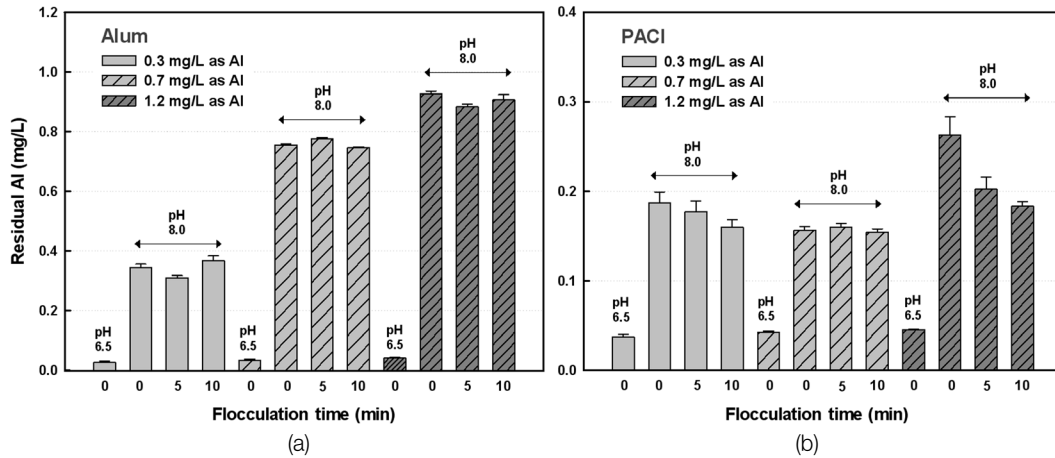


Fig. 6. Residual Al concentration in UF membrane permeate under different coagulant doses (20°C): (a) Alum, (b) PACI.

서 잔류 알루미늄 농도를 살펴보았을 때 alum 및 PACI 주입 농도가 증가할수록 UF막 여과 수의 잔류 알루미늄 농도는 각각 0.32 및 0.15 이상이 검출되었다. Alum 주입농도가 증가할수록 잔류 알루미늄 농도는 뚜렷하게 증가하는 반면 완속교반 시간은 큰 영향을 미치지 못한 것으로 나타나 pH 8.0 조건에서는 완속교반 시간 보다 alum 주입농도가 잔류 알루미늄 농도에 더 지배적인 영향을 나타내었다. PACI의 경우 주입농도 1.2 mg/L에서 완속교반 시간이 증가할수록 잔류 알루미늄 농도는 0.26 mg/L (as Al)에서 0.18 mg/L (as Al)로 감소하였으나 여전히 0.05 mg/L (as Al) 이상으로 나타났다. 그러나 pH 6.5 조건에서는 alum 및 PACI 주입농도에 관계없이 잔류 알루미늄 농도는 0.04 mg/L 이하로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 잔류알루미늄 농도를 줄일 수 있는 조건은 완속교반 및 응집제의 주입농도 보다 응집 pH 에 더 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 pH 6.5 에서 알루미늄의 용해도가 가장 낮기 때문에 대부분의 알루미늄이 $Al(OH)_3(s)$ 의 고형물 형태로 막에 침적되어 제거되기 때문이다.

4. 결론

1) 잔류 알루미늄 농도를 고려한 UF 여과막 flux 효율이 가장 좋은 조건은 alum의 주입농도가 0.7 mg/L as Al 그리고 응집 pH 6.5 조건이었다. PACI의 경우 UF여과 막 flux 효율이 가장 좋은 조건은 pH 8.0, 주입농도 1.2 mg/L as Al 그리고 완속교반 시간 10 min이었으나 잔류 알루미늄 농도를 고려했을 경우 pH를 6.5로 조절해야 잔류 알루미늄 농도를 0.05 mg/L 이하로 달성할 수 있었다. 따라서 alum 및 PACI 응집제를 해수담수화 전처리 공정으로써 응집-UF 공정에 적용 시 응집 pH 6.5 조건에서 운전이 수행된다면 Al(III)계통의 응집제도 충분히 활용될 수 있다고 판단된다.

2) 모든 응집 조건에서 UF막 여과수의 수질은 1.77~2.36 사이의 SDI_{15} 값을 나타내 매우 양호한 수질인 것으로 조사 되었다.

3) 본 연구에서 완속교반은 응집제에 따라 UF막 flux 효율에 미치는 영향이 달랐으며 alum 응집제를 사용할 경우 급속교반 조건만을 고려할 필요가 있고 PACI 응집제를 사용할 경우 완속교반 적용의 긍정적인 검토가 필요하다고 판단된다.

KSEE

참고문헌

- Bonnelye, V., Sanz, M. A., Durand, J. -P., Plasse, L., Gueguen, F. and Mazounie, P., "Reverse osmosis on open intake seawater: pre-treatment strategy," *Desalination*, **167**, 191~200 (2004).
- Bu-Rashid, K. A. and Czolkoss, W., "Pilot tests of multibore UF membrane at Addur SWRO desalination plant," *Bahrain. Desalination*, **203**, 229~242(2007).
- Chua, K. T., Hawlader, M. N. A. and Malek, A., "Pretreatment of seawater: results of pilot trials in Singapore," *Desalination*, **159**, 225~243(2003).
- Vedavyasan, C. V., "Pretreatment trends-and overview," *Desalination*, **203**, 296~299(2007).
- Wilf, M. and Bartels, C., "Integrated membrane desalination systems-current status and projected development," Hydranautics Available from: <http://www.membranes.com/docs/papers/New%20Folder/Abstract%20for%20Tianjin%20-%20Hydranautics.pdf>(2006).
- Xu, J., Ruan, G., Chu, X., Yao, Y., Su, B. and Gao, C., "A pilot study of UF pretreatment without any chemicals for SWRO desalination in China," *Desalination*, **207**, 216~226 (2007).
- Brehant, A., Bonnelye, V. and Perez, M., "Assessment of ultrafiltration as a pretreatment of reverse osmosis membranes for surface seawater desalination," *Water Sci. Technol.: Water Supply*, **3**(5~6), 437~445(2003).
- Wiesner, M. and J-M. Laine., "Coagulation and membrane separation in water treatent membrane processes," New York, NY: McGraw-Hill(1996).
- Sweetwater Technologies., "Potable Organic Polymers-Types

- and Applications,” Government Engineering. Available from: [http://www.govengr.com/ArticlesNov06/potable.pdf\(2006\)](http://www.govengr.com/ArticlesNov06/potable.pdf(2006)).
10. Gabelich, C., Williams, M. D., Rahardianto, A., Franklin, J. C. and Cohen, Y., “High-recovery reverse osmosis desalination using intermediate chemical demineralization,” *J. Membr. Sci.*, **301**, 131~141(2007).
 11. Amirtharajah, A. and Mills, K. M., “Rapid-Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation,” *J. AWWA*, **74**(4), 210~216(1982).
 12. Bersillon, J. L., Hsu, P. H. and Fiessinger, F., “Characterization of hydroxy-aluminum solutions,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**, 825~828(1988).
 13. Smith, R. M., “Relation among equilibrium and nonequilibrium aqueous species of aluminum hydroxy complexes,” Nonequilibrium systems in natural water chemistry (Gould, R.F. eds.), A.C.S. Advances in Chemistry Series No. 106, Washington, D.C., pp. 250~279(1971).
 14. Han, S. W., “Production and application of polymeric inorganic coagulants for water treatment,” Ph.D thesis, Dept. of Envir. Engineering, University of Pukyung National, Busan, Korea(2000).
 15. Hydranautics., “Chemical Pretreatment for RO and NF,” Technical Application Bulletin No. 111, Rev. B Available from: Available from: [http://www.membranes.com/docs/tab/TAB111.pdf\(2003\)](http://www.membranes.com/docs/tab/TAB111.pdf(2003)).
 16. Hermia, J., “Constant pressure blocking filtration laws: application to power-law non-Newtonian fluids,” *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **60**, 183(1982).
 17. Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of water, D 4189-95 ASTM.
 18. Lahoussine-Turcaud, V., Wiesner, M., Bottero, J. Y. and Mellevalle, J., “Coagulation pretreatment for ultra-Filtration of a surface water,” *J. AWWA*, **81**(12), 76~81(1990).
 19. Lee, J. D., Lee, S. H., Jo, M. H., Park, P. K., Lee, J. H. and Kwak, J. W., “Effect of Coagulation Conditions on Membrane Filtration Characteristics in Coagulation-Microfiltration Process for Water Treatment,” *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3780~3788(2000).
 20. Soffer, Y., Ben, A. R. and Adin, A., “Membrane for water reuse: effect of pre-coagulation on fouling,” *Eng. Sci.*, **45**(1), 13~25(2000).
 21. Kim, S., Lee, I. S., Kim, K. J., Shon, D. M. and Kang, L. S., “Dual media filtration and ultrafiltration as pretreatment options of low-turbidity seawater reverse osmosis processes,” *Desalination Water Treat.*, **33**, 329~336(2011).
 22. Rebhun, M. and Lulie, M., “Control of Organic Matter by Coagulation and floc Separation,” *Water Sci. Technol.*, **27**(11), 1~20(1993).
 23. Kang, L. S., Han, S. W. and Jung, C. W., “Synthesis and Characterization of Polymeric Inorganic Coagulants for Water Treatment,” *Kor. J. Chem. Eng.*, **18**(6), 965~970(2001).
 24. Yoon, S. H., Lee, C. H. and Fane, A. G., “Effect of calcium ion on the fouling of nanofilter by humic acid in drinking water production,” *Water Res.*, **32**(7), 2180~2186(1998).
 25. White, M. C. Thompson, J. D., Harrington, G. W. and Singer, P. C., “Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance,” *J. AWWA*, **89**(5), 64~77(1997).
 26. Wiesner, M. R., Clark, M. M. and Mallevalle, J., “Membrane filtration of coagulated suspensions,” *J. Environ. Eng. ASCE*, **115**(1), 20~40(1989).
 27. Peuchot M. M. and Ben, A. R., “A cross-flow microfiltration model based on intergaration of the mass transport equation,” *J. Membr. Sci.*, **108**, 57~70(1992).
 28. Zouboulis, A. I. and Traskas, G., “Comparable evaluation of various commercially available aluminum-based coagulants for the treatment of surface water and for the post-treatment of urban wastewater,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **80**, 1136~1147(2005).
 29. Thuy, K. T., “Application of Aluminum based coagulants for the Treatment of Turbidity and Natural organic matter in Surface water and the Treatment of Phosphorus in Sewage effluent,” Ph.D thesis, Dept. Environ. Eng., University of Pukyung National, Busan, Korea(2012).
 30. Gabelich, C. J., Ishida, K. P., Geringer, F. W., Evangelista, R., Kalyan, M. and Suffet, I. H. “Control of residual aluminum from conventional treatment to improve reverse osmosis performance,” Available from: [http://escholarship.org/uc/item/7q66f96m#page-1\(2006\)](http://escholarship.org/uc/item/7q66f96m#page-1(2006)).