



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2021년 8월
석사학위 논문

폐수 내 중금속과
부유물질 제거를 위한
기능성 세라믹 분리막
시스템 적용

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

김민성

폐수 내 중금속과
부유물질 제거를 위한
기능성 세라믹 분리막
시스템 적용

**Application of functional ceramic membrane system for
removal of heavy metal and suspended solid in wastewater**

2021년 8월 27일

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

김민성

폐수 내 중금속과
부유물질 제거를 위한
기능성 세라믹 분리막
시스템 적용

지도교수 박 철 현

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2021년 4월

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

김 민 성

김민성의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 고진석 (인)

위 원 조선대학교 교 수 정경훈 (인)

위 원 조선대학교 교 수 박철현 (인)

2021년 5월

조선대학교 대학원

<목 차>

List of tables	III
List of figures	IV
Abstract	VI
제1장 서론	1
제2장 이론적 배경	3
제1절 폐수처리 방법	3
1. 화학적 침전	3
2. 흡착	6
3. 응결 및 응집	10
4. 이온교환	13
5. 막 여과	17
제2절 세라믹 분리막	22
제3장 연구 방법	27
제1절 시료	27
제2절 실험 방법	27
1. 세라믹 분리막에 의한 As(V), Zn(II)와 부유물질 제거 특성 ...	27
2. 이온교환섬유에 의한 As(V) 제거 특성	28
3. 기능성 세라믹 분리막 시스템에 의한 As(V), Zn(II)와 부유물 질 제거 특성	29

4. 분석 방법 31
 제4장 결과 및 고찰 32
 제1절 세라믹 분리막에 의한 As(V), Zn(II)와 부유물질 제거
 특성 32
 제2절 이온교환섬유에 의한 As(V) 제거 특성 36
 제3절 기능성 세라믹 분리막 시스템에 의한 As(V), Zn(II)와
 부유물질 제거 특성 44
 제5장 결론 58
 참고문헌 60

List of tables

Table 2.1. Classification of conventional adsorbents and non-conventional adsorbents. ...	9
Table 2.2. Classification of the major ion exchanger.	15
Table 2.3. Characteristics of different membrane types.	18
Table 2.4. Comparison of advantages and disadvantages among wastewater treatment methods.	21
Table 2.5. Comparison between polymeric membranes and ceramic membranes.	22
Table 2.6. Comparison of characteristic among five ceramic membrane materials.	25
Table 3.1. Summary of experimental conditions in this study.	31
Table 4.1. Calculated saturation index of As(V) and Zn(II) according to solution pH using Visual Minteq 3.1.	33
Table 4.2. Pseudo first order, pseudo second order kinetic parameters of As(V) for the ion exchange fiber.	38
Table 4.3. Langmuir, Freundlich parameters of As(V) for the ion exchange fiber.	39
Table 4.4. Comparison of the equilibrium adsorption capacity of the commercial fibrous ion exchangers and the novel ion exchange fabric(IEF) for As(V).	41
Table 4.5. Comparison of As(V), Zn(II) removal rate by ceramic membrane and functional ceramic membrane from As+Zn+Kaolin solution.	57

List of figures

Figure 2.1. Interparticle forces as a function of interparticle distance. 11
 Figure 2.2. Operating pH range for ionization of active groups in weak (W-) and strong (S-) anionic (-AR) and cationic (-CR) resins. 14
 Figure 2.3. SEM image of cross section of ceramic membrane. 24
 Figure 3.1. Image of (a) ion exchange fiber and (b) ceramic membrane. 29
 Figure 3.1. Schematic diagram of (a) experimental setup and image of (b) experimental setup and (c) functional ceramic membrane module. 30
 Figure 4.1. Removal rate of (a) As(V) and (b) Zn(II) according to solution pH by the ceramic membrane. 32
 Figure 4.2. Comparison of (a) As(V) and (b) Zn(II) removal fractions from the As+Zn+Kaolin solution according to solution pH. 33
 Figure 4.3. Influence of initial solution pH on the adsorption of As(V)(Dose = 2g/L, initial concentration = 10mg/L, reaction time = 6h). 37
 Figure 4.4. The fraction of As(V) species as a function of pH. 38
 Figure 4.5. Influence of the contact time(Dose = 2g/L, initial concentration = 10mg/L). ... 39
 Figure 4.6. Influence of the As(V) initial concentration(Dose = 2g/L, reaction time = 6h). 41
 Figure 4.7. Comparison of regeneration efficiency between various regenerant during 3 reuse cycles(Reaction time = 6h, regenerant concentration = 0.1M, regeneration time = 3h). 43
 Figure 4.8. Flow rate and Zn(II) removal rate from Zn+Kaolin solution (pH 4) during the functional ceramic membrane process. 45
 Figure 4.9. Flow rate and Zn(II) removal rate from Zn+Kaolin solution (pH 6) during the functional ceramic membrane process. 46
 Figure 4.10. Flow rate and Zn(II) removal rate from Zn+Kaolin solution (pH 8) during the functional ceramic membrane process. 47

Figure 4.11. Flow rate and Zn(II) removal rate from Zn+Kaolin solution (pH 10) during the functional ceramic membrane process. 48
Figure 4.12. Flow rate and As(V) removal rate from As+Kaolin solution (pH 4) during the functional ceramic membrane process. 49
Figure 4.13. Flow rate and As(V) removal rate from As+Kaolin solution (pH 6) during the functional ceramic membrane process. 50
Figure 4.14. Flow rate and As(V) removal rate from As+Kaolin solution (pH 8) during the functional ceramic membrane process. 51
Figure 4.15. Flow rate and As(V) removal rate from As+Kaolin solution (pH 10) during the functional ceramic membrane process. 52
Figure 4.16. Flow rate and As(V), Zn(II) removal rate from As+Zn+Kaolin solution (pH 4) during the functional ceramic membrane process. 53
Figure 4.17. Flow rate and As(V), Zn(II) removal rate from As+Zn+Kaolin solution (pH 6) during the functional ceramic membrane process. 54
Figure 4.18. Flow rate and As(V), Zn(II) removal rate from As+Zn+Kaolin solution (pH 8) during the functional ceramic membrane process. 55
Figure 4.19. Flow rate and As(V), Zn(II) removal rate from As+Zn+Kaolin solution (pH 10) during the functional ceramic membrane process. 56

Abstract

Application of functional ceramic membrane system for removal of heavy metal and suspended solid in wastewater

Kim, Min-Seong

Advisor : Prof. Park, Chul-Hyun

Dept. of Energy & Resource Engineering

Graduate School of Chosun University

Ceramic membrane is one of various physical methods that remove heavy metals from wastewater and has been widely used to purification, desalination, fuel cell and etc. This study aims at evaluating the performance of a ceramic membrane system combined of an ion exchange fabric and the removal efficiency of both heavy metals and suspended solids in wastewater. The removal rate of As(V) and Zn(II) by the functional ceramic membrane system has been compared with a ceramic membrane. The removal rate of As(V) and Zn(II) by the ceramic membrane increased with solution pH, while turbidity was completely removed regardless of the solution pH. The main removal mechanisms of As(V) were adsorption at solution pH 6 and precipitation at solution pH 8. The dominant mechanism of the Zn(II) removal was the phase change at both solution pH values. The removal efficiency of the ion exchange fabric was influenced by the solution pH, and the maximum removal rate of As(V) occurs at solution pH 4. The As(V) adsorption capacity of the ion exchange fabric reached equilibrium within 120 minutes. The ion exchange ability of the ion exchange fabric was compared with commercial ion exchange fibers. The regeneration efficiency of the ion exchange fabric using 0.1M NaCl solution was slightly decreased as the regeneration cycle increased, and it above 89% of the initial value after three regeneration cycles. The functional ceramic membrane system has removal rate of As(V) and Zn(II) more than 80% at solution pH 6 steadily. The reduced flow rate and removal capacity of functional ceramic membrane system during continuous processing were recovered through a backwash process.

제1장 서론

중금속 이온은 채광, 금속표면처리, 도금, 유리, 섬유, 세라믹, 반도체와 전지 등 다양한 산업에서 배출된다. 중금속 이온에 의한 수질오염은 유기체에 대한 유해성과 생물농축에 의해 인간과 수생 생물에 악영향을 미치기 때문에 문제가 발생할 수 있다. 따라서 인간과 수생태계를 보호하기 위해 다량의 중금속 이온으로 오염된 산업 폐수를 정화해야한다(Godwin et al., 2019). 산업 폐수 내 중금속 이온을 제거하기 위해 사용되는 물리화학적 처리 방법은 부상, 침전, 산화, 용매 추출, 증발, 흡착, 전기화학, 생분해, 이온교환 및 막 여과가 있다(Crini and Lichtfouse, 2019). 그 중 막 여과에 사용되는 고분자 분리막과 세라믹 분리막 중 세라믹 분리막은 고분자 분리막에 비해 우수한 열적, 화학적 안정성으로 인해 주목받고 있다(Lee et al., 2020). 세라믹 분리막의 표면은 친수성이기 때문에 내구성이 높고 막 오염이 적어 유지관리가 용이하다(Chang et al., 2020). 또한, 폐수처리 시설의 소형화가 가능하고 고압 운전으로 콜로이드 입자와 부유물질을 효과적으로 제거하기 때문에 산업 폐수처리에 있어 적합하다(Ahmad et al., 2018). 그러나 고압 운전이 가능한 분리막은 막의 기공 크기가 중금속 이온과 같은 이온성 오염물질보다 크기 때문에 이온성 오염물질 제거에 효과적이지 않은 단점을 가지고 있다(Yin et al. 2016). 세라믹 분리막 공정을 적용하여 폐수 내 이온성 오염물질의 제거율을 높이기 위해서 오존이나 이온교환 공정과 결합하거나(Jiang et al., 2013; Park et al., 2011; Stylianou et al. 2015), 세라믹 분리막의 표면에 산화철과 이산화지르코늄 같은 나노 크기의 무기물을 부착시키는 방법(Dzyazko et al., 2014; Sabbatini et al., 2010; Sklari et al., 2015)과 세라믹 분리막 지지체의 표면에 키토산, 셀룰로오스 아세테이트와 같은 고분자를 코팅하는 방법(Jana et al., 2011; Nandi et al., 2009) 등 기능성을 부여하는 방법이 연구되고 있다. 하지만, 부착된 나노 무기물은 지지체와 분리되어 2차 오염 발생 가능성이 존재하고(Kim et al. 2010), 고분자는 내화학적, 내열성이 낮기 때문에 다양한 폐수에 적용하기 어렵다(Barroso et al., 2019).

또한, 폐수 내 이온성 오염물질 처리가 용이하며, 세라믹 분리막 공정에 결합 가능한 섬유형태의 이온교환 공정은 이온교환수지보다 관능기까지의 이온의 확산 거

리가 짧고 섬유를 따라 존재하는 다량의 관능기로 인해 높은 흡/탈착 속도와 우수한 흡착능을 보인다(Aung et al., 2017; Lee et al., 2017; Lee et al., 2017; Lee et al., 2018). 또한, 모듈의 소형화가 가능하기 때문에 제작이 간편하고 비교적 손실수두가 적다. 대부분의 이온교환섬유 모듈은 고정상 컬럼 형태 혹은 카트리지 형태로 사용한다(Fard et al., 2018; He et al., 2019; Pendergast et al., 2011).

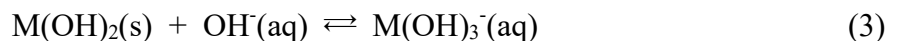
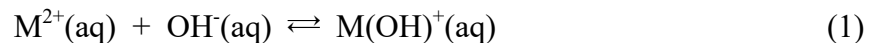
본 연구에서는 폐수 내 중금속 이온과 부유물질을 동시에 제거하기 위해 세라믹 분리막과 부직포 형태의 이온교환섬유를 각각의 공정으로 분리하지 않고 세라믹 분리막과 이온교환섬유를 결합한 기능성 세라믹 시스템을 구축하였다. 다양한 pH 조건에서 세라믹 분리막과 이온교환섬유의 중금속 이온 제거 특성을 파악하였고, 중금속 이온의 제거 기작은 지화학 모델링 소프트웨어를 이용해 추정하였다. 기능성 세라믹 분리막 시스템에 의한 중금속 이온 As(V), Zn(II) 및 부유물질의 제거효율은 역세척 및 재생 공정을 포함하여 구축한 분리막 시스템에서 평가하였다.

제2장 이론적 배경

제1절 폐수처리 방법

1. 화학적 침전

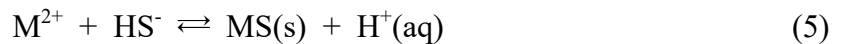
화학적 침전은 다양한 온도에서 사용될 수 있고, 낮은 운영비 때문에 폐수처리 방법 중 가장 일반적으로 사용되는 방법이다(Chen et al., 2018). 화학적 침전에 사용되는 침전제는 중금속 이온과 반응하여 수산화물, 황화물 및 탄산염과 같은 불용성 침전물로 형성이 되고, 침전물은 침전, 부상 또는 여과와 같은 물리적인 방법을 통해 처리된다. 화학적 침전에 사용되는 침전제는 주로 석회(Ca(OH)₂), 가성소다(NaOH), 황화나트륨(Na₂S), 황화수소나트륨(NaHS), 소다회(Na₂CO₃)와 탄산수소나트륨(Na(HCO₃)₂) 등이 있다. 화학적 침전 중 가장 일반적으로 사용되는 방법은 수산화물 침전(Hydroxide precipitation)으로, 중금속 이온의 수산화물 침전 반응은 다음과 같다(Feng et al, 2000).



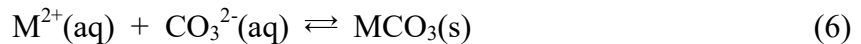
수산화물 침전은 저렴한 비용과 간편성 때문에 가장 일반적으로 사용되는 방법이지만, 상대적으로 낮은 밀도의 슬러지를 대량으로 생성하기 때문에 탈수 및 폐기물 처리에 어려움이 있다(Jerroumi et al., 2020). 일부 수산화물은 양쪽성(Amphoterics)이기 때문에(Baltpurvins et al., 1997) 폐수 내 다양한 중금속이 존재하는 경우, 특정 중금속에 대한 선택성이 감소한다.

황화물 침전(Sulphide precipitation)은 수산화물 침전에 비해 넓은 pH 범위에서 적용이 가능하고, 수산화물 침전물보다 농축 및 탈수가 용이하나, 중금속과 황화물

침전물은 용액의 pH가 산성일 경우, H₂S 가스를 발생시키기 때문에 중성 또는 염기성의 폐수에서 제한적으로 사용되며, 콜로이드를 생성하기 때문에 침전 또는 여과 공정을 통한 처리에 어려움이 있다(Feng et al., 2000). 중금속 이온의 황화물 침전 반응은 다음과 같다(Lewis, 2010).



탄산염 침전(Carbonate precipitation)은 수산화물 침전보다 낮은 pH에서 사용할 수 있으며, 형성된 탄산염 침전물은 고밀도이기 때문에 쉽게 고액 분리가 되어 침전물 처리에 용이하다는 장점이 있지만(Patterson et al., 1977), 다른 화학적 침전과 동일하게 낮은 중금속 제거율, 높은 에너지 요구량과 유해 슬러지 발생 같은 단점이 있다(Fu et al., 2011). 중금속 이온의 탄산염 침전 반응은 다음과 같다.



화학적 침전에 의한 수용액상 중금속 이온의 침전 가능성은 포화 지수(Saturation index, SI)를 통해 파악할 수 있으며, 포화 지수는 Visual Minteq, Phreeqc와 같은 수용액상 존재하는 이온들의 용해도(Solubility), 화학종(Chemical speciation), 평형 농도(Equilibrium concentration) 등을 계산하는데 사용하는 지화학 모델링 소프트웨어를 이용해 계산할 수 있다. 지화학 모델링 소프트웨어는 다음 식을 통해 포화 지수를 계산한다.

$$SI = \log\left(\frac{IAP}{K_{sp}}\right) \quad (8)$$

여기서, IAP(Ionic activity products)는 수용액상 중금속 이온의 활동도곱이며, K_{sp}(Solubility product)는 용해도곱이다. SI < 0일 때, 중금속 이온은 불포화상태

(Undersaturation)로 중금속 이온은 용존성으로 존재하여, 침전이 발생하지 않으며, $SI = 0$ 일 때는 중금속 이온은 평형상태로 포화상태(Saturation)이다. 또한, $SI > 0$ 일 때는 중금속 이온은 과포화상태(Supersaturation)로 침전이 발생한다.

화학적 침전을 이용한 폐수 내 오염물질 제거율을 높이기 위해 다른 공정과 결합한 물리화학적 방법들이 연구되고 있다. Gonezalez-Munoz et al. (2006)은 중금속을 회수하기 위해 황화물 침전과 나노여과를 사용하였으며, Ghosh et al. (2011)은 Rayon 산업 폐수 내 COD(2400mg/L)와 Zn(II)(32mg/L)를 제거하기 위해 화학적 침전과 전기펜톤산화를 결합하였다. 그 결과, 전기펜톤산화를 통해 90%의 COD를 제거하였으며, 소석회 침전을 통해 pH 9-10 범위에서 Zn(II)를 99%이상 제거하였다. Papadopoulos et al. (2004)는 알루미늄 세척 공정에서 발생하는 폐수 내 Ni(II)를 제거하기 위해 화학적 침전과 이온교환 공정을 각각 또는 결합하여 사용하였다. 그 결과, 이온교환 공정만을 적용하였을 때, Ni(II)의 제거율은 74.8%인 반면 화학적 침전법과 이온교환 공정을 결합한 공정은 제거율이 94.2-98.3%로 증가하였다. 또한, Feng et al. (2000)은 수산화물, 황화물 침전법과 이온교환 공정을 결합하여 산성광산배수 내 중금속을 제거하였다.

2. 흡착

일반적으로 흡착(Adsorption)은 기체-고체, 액체-고체와 같은 두 개의 상의 계면에서 물질(Adsorbate)이 물리적, 화학적 상호작용에 의해 결합되는 물질 전달 과정(Mass transfer process)이다(Gisi et al., 2016). 몇몇 흡착제(Adsorbent)는 탈착(Desorption)을 수반하며, 흡착제에서 탈착되는 물질의 양에 따라 흡착의 가역성(Reversibility)을 판단할 수 있고, 탈착되는 물질의 양이 많을수록 흡착은 가역적이라고 할 수 있다. 물리적 흡착은 반데르발스 힘(Van der Waals' forces)으로 인한 흡착제 표면과 오염물질 사이의 결합으로, 가역적이지만 낮은 선택성을 가지고 있다. 반면, 화학적 흡착은 화학 반응에 의한 이온 결합 또는 공유 결합을 형성하며, 비가역적이고 물리적 흡착보다 높은 선택성을 가지고 있다(Burakov et al., 2018). 흡착제의 효율은 온도, pH, 반응 시간, 초기 농도 및 교반 속도 등에 영향을 받으며, 일반적으로 온도, 반응 시간, 초기 농도 및 교반 속도가 증가함에 따라 흡착제의 효율은 증가한다(Sahu et al., 2009).

중금속 이온의 흡착은 일반적으로 Langmuir 모델, Freundlich 모델과 같은 평형 흡착 모델(Equilibrium adsorption model)과 유사 1차 모델(Pseudo first order kinetic model), 유사 2차 모델(Pseudo second order kinetic model)과 같은 비평형 흡착 모델(Kinetic adsorption model)을 통해 설명할 수 있다. 평형흡착 모델은 중금속 이온과 흡착제 간의 상호작용을 설명하며, 흡착 공정을 설계하는데 중요하다. Langmuir 모델은 다음 4가지의 가정으로 이루어져 있다. 1. 흡착제 표면의 흡착점(Adsorption site)은 유사한 흡착 에너지를 가지며, 그 수가 동일하다.; 2. 흡착점에 흡착된 분자 사이에 상호작용이 없다. 3. 흡착 표면에 흡착된 분자는 단층(Monolayer)로 형성된다.; 4. 흡착 표면에서의 흡착 속도와 탈착 속도는 동일하다. Langmuir 식은 다음과 같다.

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

여기서, q_e 는 흡착제의 평형 흡착량(mg/g)이며, C_e 는 용액의 평형농도(mg/L)이다. Langmuir 모델의 상수인 q_{max} 와 K_L 은 각각 흡착제의 최대 흡착량(mg/g)과 흡착 에너지와 관련된 흡착계수(L/mg)다. 반면, Freundlich 모델은 경험식으로, 흡착 에너지가 불균질한(Heterogeneous) 흡착점에서 발생하는 다층(Multilayer) 흡착을 가정하며, 그 식은 다음과 같다.

$$q_e = K_f(C_e)^{1/n} \quad (10)$$

여기서, q_e 는 흡착제의 평형 흡착량(mg/g)이며, C_e 는 용액의 평형농도(mg/L)이다. Freundlich 모델의 상수인 n 과 K_f 은 각각 흡착제의 흡착 강도와 최대 흡착량(mg/g)을 나타낸다.

비평형 흡착 모델은 흡착제의 흡착 속도를 설명하며, 흡착 효율에 있어 가장 중요한 특성 중 하나이다. 유사 1차 모델과 유사 2차 모델은 흡착 속도를 예측하기 위해 적용되어왔으며, 그 식은 다음과 같다.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (11)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (12)$$

여기서, q_t 는 t시간에서의 흡착량(mg/g)이며, q_e 는 평형상태에서의 흡착량(mg/g)이다. k_1 은 유사 1차 반응 속도 상수(1/min)이며, k_2 는 유사 2차 반응 속도 상수(g/mg·min)이다.

흡착제는 활성탄, 금속산화물, 고분자 수지, 생물 흡착제 및 산업 폐기물 등 매우 다양하며, 자세한 분류는 다음 표와 같다(Table 2.1.). 그 중 활성탄은 다공성 구조, 높은 비표면적과 다양한 표면 작용기로 인해 중금속 흡착능이 높기 때문에 폐수처리에서 가장 일반적으로 사용되는 흡착제이다(Burakov et al., 2018). 석탄기반 활성탄은 높은 가격에 의해 사용이 제한적이기 때문에 최근 톱밥, 목재, 코코넛 껍질과 야자 껍질 등 다양한 천연 재료 및 농업 폐기물을 이용한 저렴한 활성탄 제조에

관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 생물흡착제는 쌀겨, 조개껍질, 씨앗 등과 같은 농업 폐기물과 미세조류, 박테리아 등과 같은 미생물이 있으며, 미량의 중금속을 흡착하는데 효과적이다. 생물흡착제는 운영비가 다른 흡착제에 비해 낮은 장점이 있다. 특히, 곰팡이, 박테리아와 같은 미생물은 저렴하며, 중금속에 대해 높은 흡착능을 보이기 때문에 화학물질을 주입할 필요가 없고 유해한 부산물이 발생하지 않는다(Shamim, 2018). 금속산화물은 우수한 흡착능, 표면개질과 재생의 용이성, 낮은 비용과 대량 생산이 가능하기 때문에 유망한 흡착제 중 하나이다. 특히, γ -Fe₂O₃, TiO₂, MnO₂와 γ -Al₂O₃와 같은 나노 크기의 금속산화물은 비표면적이 넓고, 반응성이 높으며, 양쪽성이기 때문에 중금속에 대해 높은 흡착능과 선택성을 보인다(Wang et al., 2012). 그러나 입자 크기가 마이크로 크기에서 나노 크기로 감소함에 따라 표면에너지가 증가하여 안정성이 떨어지며, 반데르발스 힘 혹은 다른 상호작용에 의해 응집되기 쉽기 때문에 높은 흡착능과 선택성은 감소할 수 있다(Persson, 2010).

Bhattacharya et al. (2011)은 생활폐수 내 COD(800mg/L), BOD(196mg/L)와 부유물질(235mg/L)을 동시에 제거하기 위해 정밀여과와 생물 흡착제(*Eichhorina crassipes roots*)를 사용하였다. 그 결과, 정밀여과는 COD와 BOD를 각각 70%, 73% 제거하였으며, 정밀여과/생물 흡착제는 각각 93%와 94%로 생물 흡착제를 사용함으로써 COD와 BOD의 제거율이 증가하였으며, 모든 조건에서 부유물질은 100% 제거하였다. Ghurye et al. (2004)는 수산화철(Fe(OH)₃)과 정밀여과를 이용하여 지하수 내 As(V)를 10 μ g/L에서 2 μ g/L 이하로 처리하였으며, 수산화철 입자 크기를 조절함으로써 분리막의 투과플럭스를 안정적으로 유지하였다. 또한, Nguyen et al. (2009)는 As(III)(500mg/L)와 As(V)(500mg/L)를 제거하기 위해 나노 크기 영가철과 분리막 공정을 결합한 복합 공정을 개발하였으며, 분리막 종류에 따른 비소의 제거율을 평가하였다. 그 결과, 나노여과를 사용하였을 경우, As(III)의 57%와 As(V)의 81%를 제거할 수 있는 반면 정밀여과는 As(III) 및 As(V)를 각각 37%, 40% 제거하였다. 정밀여과 혹은 나노여과와 나노크기 영가철을 사용하였을 경우, As(III)와 As(V)의 제거율은 90% 이상으로, 나노크기 영가철을 통해 As(III), As(V)의 제거율을 증가시킬 수 있었다.

Table 2.1. Classification of conventional adsorbents and non-conventional adsorbents (Crini et al., 2019).

Conventional adsorbents		
Commercial activated carbon	Inorganic materials	Ion-exchange resins
Wood; peat; coconut shells; coals	Activated alumina; silica gel; zeolites; molecular sieves	Polymeric organic resins; non-porous resins; porous crosslinked polymers
Non-conventional adsorbents		
Natural materials	Agricultural wastes	Industrial by-products
Inorganic materials; siliceous materials; clays	Sawdust; bark; solid wastes	Fly ash; red mud; sludge; metal hydroxide sludge
Activated carbons from solid wastes	Biosorbents	Miscellaneous adsorbents
Agricultural solid wastes; industrial byproducts	biomass; peat; chitin/chitosan; other polysaccharides and their derivatives	Cotton waste; cucurbituril; calixarenes; hydrogels

3. 응결 및 응집

응결(Coagulation) 및 응집(Flocculation)은 폐수 내 존재하는 부유물질, 용존 고형물, 콜로이드 및 유기물을 제거하기 위해 사용되는 방법 중 하나이다(Bratby, 2006).

응결/응집은 용존 고형물, 콜로이드와 같은 오염물질의 물리적 특성을 변화시키는 화학 약품을 주입하여 오염물질이 침전, 부상 또는 여과 등의 물리적인 방법을 통해 제거가 용이하게 한다. 응결/응집 특성 평가는 DLVO(Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) 이론을 통해 정량적으로 수행할 수 있다. DLVO 이론은 입자의 안정성에 관한 이론이다. 이 이론은 입자 사이에 반데르발스 힘(V_A)에 의한 인력과 전기 이중층 중첩(Overlapping of electrical double layers, V_R)에 의한 반발력에 의해 발생하는 상호 에너지(Interaction energy, V_T)에 관한 것으로, 상호 에너지는 인력과 반발력의 합이 된다.

$$V_A + V_R = V_T \quad (13)$$

서로 다른 입자가 응결/응집이 되기 위해서는 상호 에너지가 인력과 반발력의 차이인 에너지 장벽(Energy barrier)의 에너지 이상이 되어야 한다(Teh et al., 2016).

입자는 전기 이중층의 압축, 표면 전하의 중화, 콜로이드의 포획(Entrapment)과 입자 사이 가교(Bridge) 형성에 의해 불안정하게 된다. 일반적으로, 응결은 응결제(Coagulant)가 폐수 내 부유물질, 용존 고형물, 콜로이드 등의 표면 전하를 중화시켜 입자들을 불안정하게 만들어 플록(Floc)을 형성하는 방법이고, 응집은 응집제(Flocculation)가 플록 사이에 가교(Bridge)를 형성함으로써 거대한 플록을 형성하는 방법으로 설명이 된다. 응결제로는 황산알루미늄, 황산제일철과 염화제이철 같은 무기물이 사용되며, 응집제로는 Polyaluminium chloride(PAC), Polyacrylic acid(PAA), Polyferric sulfate(PFS)와 Polyacrylamide(PAM) 같은 고분자 화합물이 주로 사용된다(Fu et al., 2004). 그 중 응고 및 응집은 폐수 내 중금속을 완전히 제거하는 것이 어렵기 때문에 추가적인 공정을 통한 중금속 제거가 필요하다(Chang et al., 2007). 그러나 응결제는 저온에서 작은 크기의 플록 혹은 물리적인 힘에 의해 쉽게 깨지

는 플록을 형성하기 때문에 추가적인 공정을 통해 개선이 필요하다. 응집은 응결보다 거대한 플록을 형성하기 때문에 여과, 침전 또는 부상을 통해 제거하거나 분리하기 용이하다. 일반적으로 폐수처리에 있어 응집제를 주로 사용하며, 응결제는 선택적으로 사용한다(Lee et al., 2014).

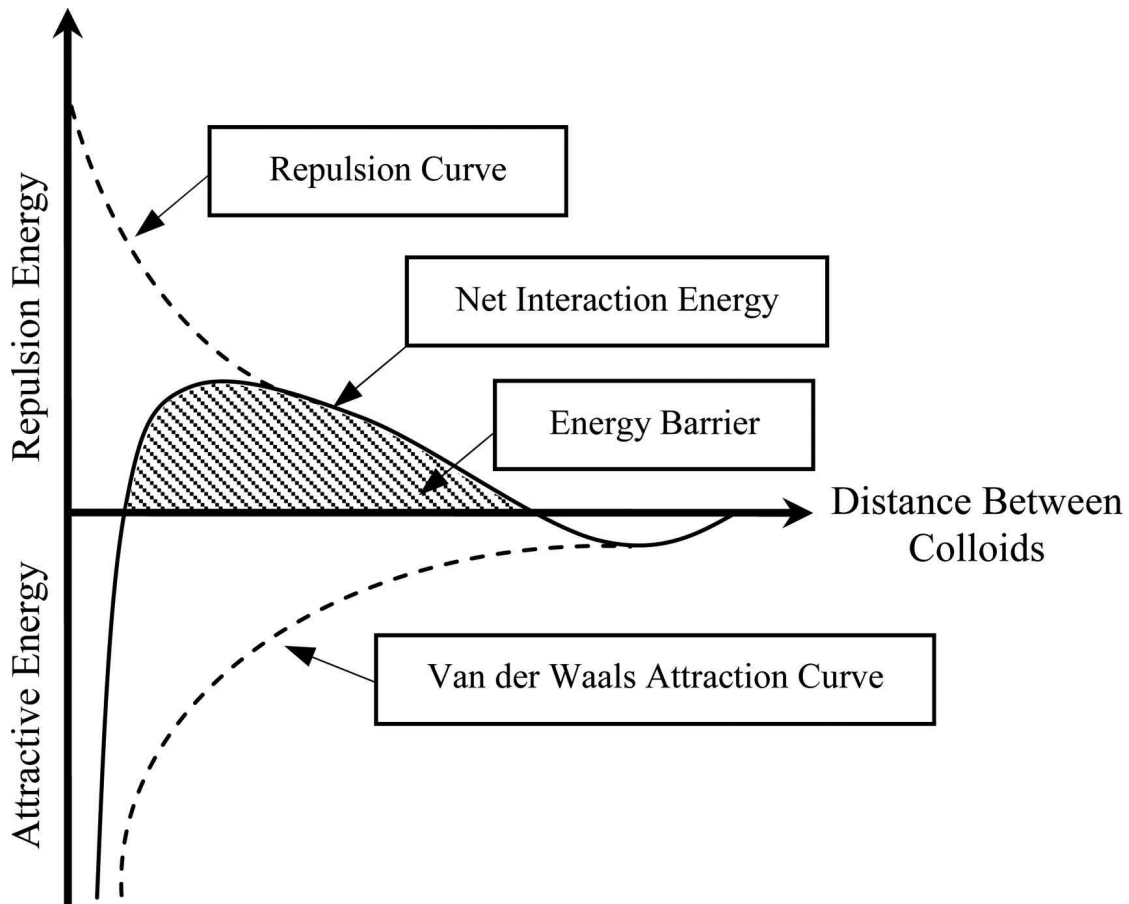


Figure 2.1. Interparticle forces as a function of interparticle distance(Teh et al., 2016).

Han et al. (2002)는 음용수 내 As를 제거하기 위해 응집/침전 또는 응집/정밀여과를 사용하였으며, 응집제로 염화제이철과 황산제이철을 사용하였다. 그 결과, As와

철 착화합물 사이에 흡착이 발생하였으며, 침전 또는 정밀여과에 의한 철 착화합물의 제거에 따라 As가 제거되었다. 이에 따라 처리수의 탁도가 낮을수록 As의 제거율은 증가하였다. 정밀여과를 이용한 처리수의 탁도는 최소 0.08NTU이었으며, 침전을 이용하였을 경우, 처리수의 탁도는 최소 1.16NTU이었다. As 제거율은 각각 98%, 24%로 정밀여과를 이용하였을 때, As 제거율이 더 높은 것을 확인하였다. Zouboulis et al. (2010)은 정밀여과와 응결 또는 응집을 함께 사용하여 Kaolin/Humic acid/Cu(II) 인공폐수를 처리하였다. 응결제로 황산제이철을 사용하였으며, 응집제로 PFS-PAA를 사용하였다. 그 결과, 정밀여과를 사용할 때보다 정밀여과/응결, 응집 복합 공정이 더 효율적으로 합성폐수를 처리하였으며, Cu(II) 제거에 있어 정밀여과/응결 복합 공정보다 정밀여과/응집 복합 공정이 더 효율적인 것을 알 수 있었다.

4. 이온교환

이온교환은 이온교환체(Ion exchanger)의 고정 이온(Fixed ion)과 용액 중에 같은 전기적 전하(Electric charge)를 띠는 이동 이온(Mobile ion) 사이에 발생하는 가역적인 교환이다. 이온교환체는 폐수에서 고정 이온을 중금속과 교환함으로써 중금속을 제거한다. 이온교환의 성능은 이온교환체 표면의 관능기(Functional group)와 관능기에 양자화(Protoned)된 고정 이온의 종류, 해리 특성, 이온화 강도, 선택성과 가교도 등의 물리화학적 특성에 따라 달라지며, 특히, pH에 크게 영향을 받는다. 이온교환은 양자화된 고정 이온의 전하에 따라 양이온교환과 음이온교환으로 구분된다. 양이온교환에 사용되는 관능기는 술폰기(-SO₃)와 카르복실기(-COO⁻)가 있으며, 산도에 따라 구분된다. 음이온교환에 사용되는 관능기는 아민기(-NH₃⁺), 4차 암모늄기(-N⁺(CH₃)₃)가 있으며, 염기도에 따라 구분된다.

강산 양이온 관능기와 강염기 음이온 관능기는 모든 pH 범위에서 해리될 수 있으며, 각각 술폰기와 4차 암모늄기가 이에 해당된다. 약산 양이온 관능기는 이온교환체의 pKa보다 높은 용액의 pH에서 이온화되며, 약염기 음이온 관능기는 이온교환체의 pKa보다 낮은 용액의 pH에서 이온화된다. 약산 양이온 관능기와 약염기 음이온 관능기는 각각 카르복실기와 아민기가 있다. 카르복실기의 경우, 일반적으로 4보다 높은 pH의 용액에서 반응을 하며, 아민기의 경우, 11보다 낮은 pH의 용액에서 반응을 한다(Silva et al., 2018).

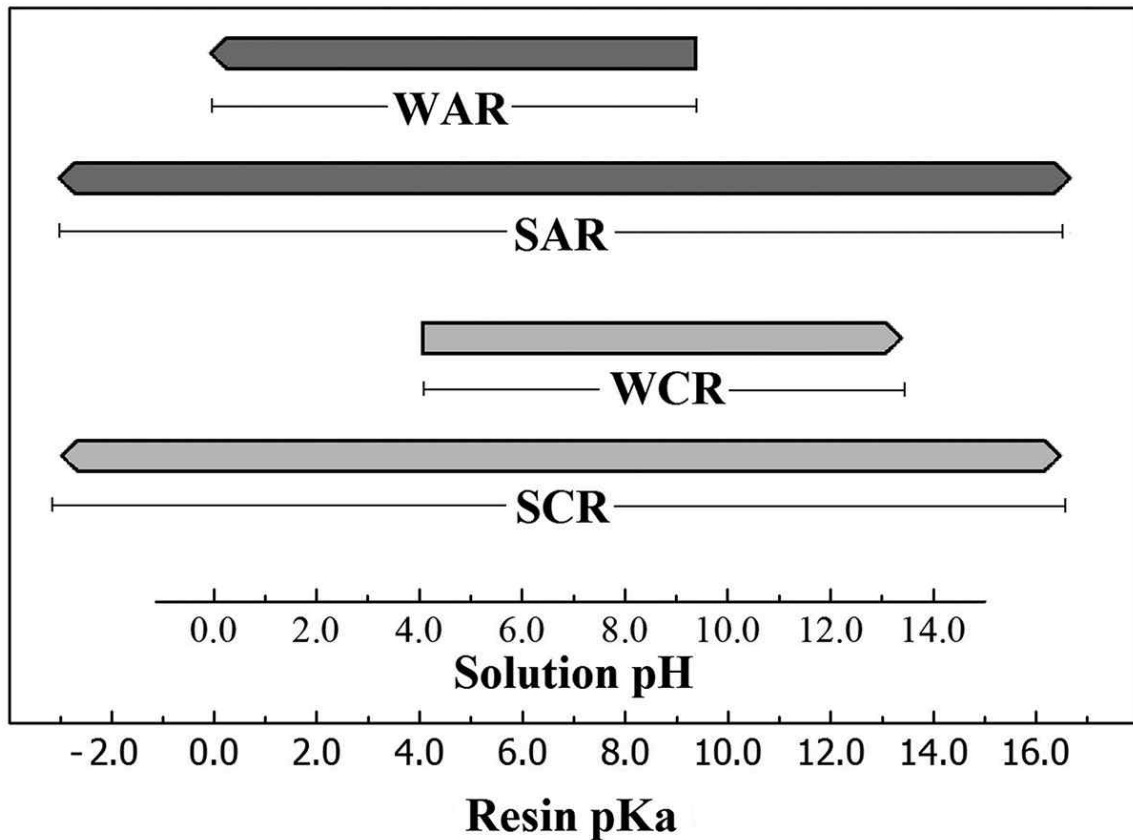
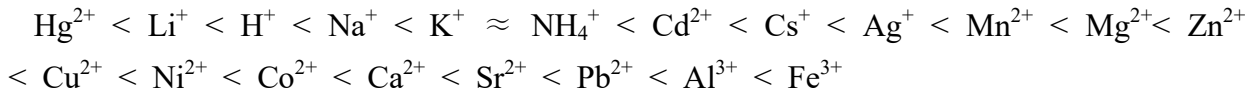


Figure 2.2. Operating pH range for ionization of active groups in weak (W-) and strong (S-) anionic (-AR) and cationic (-CR) resins(Silva et al., 2018).

이온교환체의 관능기에 대한 이온의 친화도(Affinity)는 이온의 수화반경에 따라 상이하다. 전하가 큰 이온의 경우 수화반경이 더 작기 때문에 상대적인 친화도는 1가 이온 < 2가 이온 < 3가 이온 < 다가 이온으로 전하 또는 원자수에 따라 달라진다. 이와 같은 상대적인 이온의 친화도를 이용하여 Na^+ 혹은 H^+ 와 같은 1가 이온으로 이온교환체를 양자화시켜 Ca(II) , Mg(II) 또는 Fe(III) 와 같은 이온을 교환할 수 있다. 특정 이온에 대해 큰 친화도를 가진 이온교환체가 가장 적합한 선택이 될 수 있지만 강한 결합이 될수록 이온교환체를 재사용하기 위한 재생이 어려워질 수 있기 때문에 특정 이온의 특성을 고려하여 적합한 이온교환체를 선택하는 것이 중요

하다. 친화도는 이온 크기와 전하에 따라 다르며, 일반적으로 높은 원자가를 가진 이온이 친화도가 높다. 술폰산에 대한 이온의 친화도 순서는 다음과 같다.



아민기에 대한 이온의 친화도 순서는 다음과 같다(Silva et al., 2018).

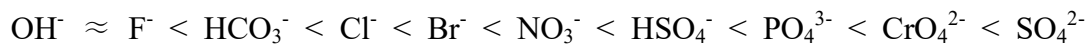

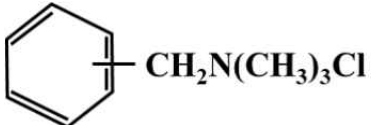
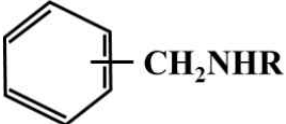
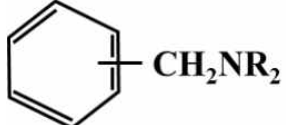


Table 2.2. Classification of the major ion exchanger(Wachinski, 2016).

Type	Active group	Typical configuration
Cation exchanger		
Strong acid	Sulfonic acid	
Weak acid	Carboxylic acid	$\text{—CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{—}$
Anion exchanger		
Strong base	Quaternary ammonium	
Weak base	Secondary amine	
	Tertiary amine	

폐수처리에 사용되는 일반적인 이온교환체는 입자 형태의 이온교환수지(Ion exchange resin)와 섬유 형태의 이온교환섬유(Ion exchange fiber)가 있다. 이온교환수지와 이온교환섬유는 모두 Polyethylene, Polypropylene 및 Viscose와 같은 고분자 사슬(Polymer chain)로 구성된 불용성 구조와 산성 또는 염기성 관능기로 구성되어있다(Hänninen et al., 2003). 이온교환수지와 이온교환섬유 모두 폐수 내 중금속 이온에 대해 높은 제거능을 보이지만, 이온교환수지의 경우 고정상 컬럼 형태로 사용하였을 때, 손실수두가 크기 때문에 대규모 폐수처리에 사용하기 적합하지 않다(Varshney et al., 1998). 반면, 이온교환섬유는 이온교환수지와 다르게 멀티필라멘트사(Multifilament yarn), 실(Thread), 직물(Fabric), 부직포(Non-woven fabric) 및 낱사(Knop yarn) 등 다양한 형태와 밀도로 제작할 수 있기 때문에(Grachek et al., 2009) 고정상 컬럼 내 밀도를 자유롭게 조절할 수 있어, 섬유의 직경이 매우 작아도 대규모 폐수처리에 있어 손실수두 없이 사용할 수 있다(Nam et al., 2018). 또한, 이온교환섬유는 관능기까지의 이온의 짧은 확산 거리, 높은 비표면적과 그에 따른 많은 양의 관능기에 의해 중금속 이온에 대해 높은 흡착/탈착 속도와 흡착량을 가지고 있다(Dai et al., 2015).

5. 막 여과

분리막(Membrane)은 여러 물질들이 혼합된 용액에서 특정 물질을 선택적으로 분리하는 장벽 역할을 한다. 분리막은 기공의 크기, 모양 및 물리화학적 특성에 따라 다양한 입자와 유기물과 이온들을 제거할 수 있다. 분리막은 작은 용질부터 거대분자 또는 부유물질 등 다양한 크기의 오염물질을 제거할 수 있다. 막 여과에 의한 제거 기작은 간단하며, 일반적으로 크기 배제(Size exclusion) 또는 입체 장애(Steric hindrance), 도난 배제(Donnan exclusion) 효과 및 특정 오염 물질에 대한 흡착 등이 있다. 분리막은 물리적 장벽 역할을 하기 때문에 크기 배제는 막 여과에서 가장 중요한 오염물질 제거 기작이다. 크기 배제는 막의 기공 크기와 오염물질의 크기에 영향을 받는다. 분리막의 기공 크기는 다공성 측정 및 분획 분자량(Molecular weight cut-off)을 통해 알 수 있으며, 분리막의 기공 크기를 확인함으로써 분리막이 제거할 수 있는 오염물질의 종류를 결정할 수 있다(Abdullah et al., 2019). 분리막은 기공 크기, 용도 혹은 운전방식에 따라 구분된다. 분리막의 기공 크기가 >50nm인 경우, 매크로다공성(Macroporous)이라 하며, 기공 크기가 2-50nm인 경우, 메조다공성(Mesoporous)이라 한다. 0.2-2nm의 기공 크기인 경우, 마이크로다공성(Microporous)이라 한다. 분리막은 기공 크기에 따라 분류되며, 정밀여과(Microfiltration, MF, 0.1-10 μ m), 한외여과(Ultrafiltration, UF, 10-100nm), 나노여과(Nanofiltration, NF, 1-10nm)와 역삼투(Reverse osmosis, RO, \leq 1nm)로 구분된다.

Table 2.3. Characteristics of different membrane types(Bruggen et al., 2004).

Candidate	Microfiltration (MF)	Ultrafiltration (UF)	Nanofiltration (NF)	Reverse Osmosis (RO)
Permeability (L/h.m ² ·bar)	> 1,000	10-1,000	1.5-30	0.05-1.5
Pressure (bar)	0.1-2	0.1-5	3-20	5-120
Pore size (nm)	100-10,000	10-100	1-10	<1
Retention				
• Monovalent ions	-	-	-	+
• Multivalent ions	-	-/+	+	+
• Small organic compounds	-	-	-/+	+
• Macromolecules	-	+	+	+
• Particles	+	+	+	+
Separation mechanism	Sieving	Sieving	Sieving Charge effect	Solution - Diffusion
Applications	Clarification; pretreatment; removal of bacteria	Removal of macromolecules, bacteria, viruses	Removal of (multivalent) ions and relatively small organics	Ultrapure water; desalination

정밀여과, 한외여과, 나노여과 및 역삼투의 운전 방식은 압력 구동 방식(Pressure-driven)으로, 분리막 사이에 압력을 걸어 분리막의 내부와 외부의 압력 차이에 의한 원동력으로 하여 여러 물질이 혼합된 용액에서 용액은 분리막을 통해 운반되고, 다른 물질을 분리하는 방식이다(He et al., 2019).

압력 구동 방식 분리막의 투과 플럭스(Permeate flux)는 분리막에 적용되는 압력(막간차압, Trans membrane pressure, TMP)이 증가함에 따라 증가하며, Darcy's law를 이용해 설명할 수 있다.

$$J = \frac{Q}{A} = \frac{\Delta P}{\mu R_T} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_f)} \quad (14)$$

여기서, J = 투과 플럭스(L/m²/h); Q = 분리막의 유량(L/h); A = 분리막의 유효면적(m²); ΔP = 막간차압(mbar); μ = 유체의 동점성계수(mbar·s); R_T = 총 수리학적 저항(1/m); R_m = 증류수에서의 분리막의 수리학적 저항(1/m); R_f = 막 오염(Membrane fouling) 층 저항(1/m)이다.

R_f 는 막 오염 층의 두께(L_f , m)에 비례하며, 막 오염 층의 투과 플럭스(K_f , m²)에 반비례한다.

$$R_f = \frac{L_f}{K_f} \quad (15)$$

$L_f = 0$ 일 때, $R_f = 0$ 이므로, $R_T = R_m$ 이다. 그러므로 초기 분리막의 투과 플럭스(J_0)는 다음과 같다(Martin et al., 2014).

$$J_0 = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (16)$$

분리막의 투과 플럭스는 콜로이드, 부유물질, 박테리아 및 유·무기물 등 다양한 오염물질에 의해 분리막 표면에 발생하는 오염에 의해 감소한다. 막 오염 기작은

가역 및 비가역으로 분류되고, 가역적 막 오염은 농도 분극(Concentration polarization) 과 겔 층(Gel layer) 형성 등이 있으며, 비가역적 막 오염은 케이크 층(Cake layer) 형성, 기공 흡착(Adsorption)과 기공 폐색(Pore blocking)이 있다.

막 여과에 의해 제거되는 오염물질은 분리막의 종류에 따라 구분될 수 있다. 정밀여과는 부유물질, 원생동물과 박테리아 제거할 수 있고, 한외여과는 바이러스와 콜로이드 물질을 제거할 수 있다. 나노여과는 경도물질, 중금속 이온과 용존 유기물을 제거하고, 역삼투는 담수화, 용수 재이용과 초순수 생산에 사용된다(Pendergast et al., 2011). 나노여과와 역삼투가 중금속 이온을 제거할 수 있는 것은 분리막 구조 위에 치밀한 표면층(Skin layer)이 존재하기 때문이다. 치밀한 표면층은 밀도가 높아 기공이 존재하지 않거나 중금속 이온은 통과하지 못하는 매우 작은 크기의 기공만이 존재하기 때문에 물 분자만 확산되고 통과할 수 있다(Barakat, 2011). 반면, 매크로다공성 크기의 분리막(정밀여과, 한외여과)은 중금속을 제거하는데 효과적이지 않다(Barakat et al., 2010). 이는 수용액상 중금속은 이온-쌍극자 결합(Ion-dipole bond)을 통해 중금속에 결합하는 물 분자와의 상호작용에 의해 수화이온으로 존재하며, 그 크기는 매크로다공성 분리막에 의해 제거되지 않기 때문이다(Abdullah et al., 2019). 하지만, 정밀여과와 한외여과는 저압 운전 방식으로 고압 운전 방식인 나노여과, 역삼투에 비해 펌프 동력소모량이 적다는 장점이 있다.

Table 2.4. Comparison of advantages and disadvantages among wastewater treatment methods(Abdullah et al., 2019).

Method	Advantages	Disadvantages
Precipitation	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Simple method and high degree of selectivity ▪ Precipitants are relatively inexpensive 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ineffective to treat water containing high concentration of heavy metals ▪ Requires large amount of precipitate agents ▪ Production of large quantity of toxic sludge ▪ Chemical stabilization and proper precipitant disposal are needed. ▪ Slow metal precipitation and sedimentation
Coagulation-flocculation	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Relatively economic as alum is an inexpensive coagulant ▪ Simple operation 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Incomplete heavy metals removal ▪ Often needs to be coupled with precipitation method to ensure effective removal ▪ Production of sludge
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Wide selection of adsorbents ▪ Relatively inexpensive ▪ Simple operation 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tedious post treatment process ▪ Nanosized adsorbents are unable to give promising results due to very strong Van der Waal's forces ▪ Certain adsorbents need to be hybridized for maximum binding capacity
Ion exchange	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fast kinetic ▪ Convenient process ▪ Economic process as its uses low-cost materials and resin can be re-generated 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fouling of metal ions on ion exchange media ▪ Only suitable for low concentration of metals ▪ Highly sensitive to pH ▪ Presence of free acids may result in low binding affinity
Membrane filtration	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Small footprint, low pressure, high separation selectivity 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ High operational cost due to membrane fouling

제2절 세라믹 분리막

고분자, 무기물 분리막에 비해 세라믹 분리막(Ceramic membrane)은 높은 내화학적, 내열성과 기계적, 물리적 안정성을 가지고 있기 때문에, 다양한 pH에서 사용이 가능하고 높은 압력에서 운전이 가능하기 때문에 투과 플럭스가 높다. 또한, 알칼리, 염소, 과산화수소, 오존, 강산 그리고 스팀 멸균 등을 이용한 고온, 화학적 세척과 역세척이 가능하다. 또한, 공정 운전비용이 저렴하다는 장점이 있다. 하지만, 세라믹 분리막은 고가의 원료를 사용하고, 복잡한 제조 공정으로 인해 제조비용이 높다는 단점이 있지만, 세라믹 분리막은 고분자 분리막에 비해 장기간 사용이 가능하다(Sabbatini et al., 2010). 또한, 제조비용을 절감하기 위해 카올린, 파이로필라이트, 돌로마이트와 같은 천연 광물과 비산재, 위생도기 폐기물, 동물 뼈, 달걀껍질, 쌀겨 등의 폐기물 등을 이용한 세라믹 분리막 제조 연구가 활발히 진행되고 있다(Amin et al., 2016).

Table 2.5. Comparison between polymeric membranes and ceramic membranes(Fard et al., 2018).

Properties	Polymeric Membranes	Ceramic Membranes
Materials	Rubbery or glassy type membranes based on the operating temperature	Alumina, Zirconia, Silica,
Characteristic	Rigid in glassy form and flexible in rubbery state	Chemically and thermally stable, mechanically robust, operational under harsh feed condition
Advantages	Cost-effectiveness, good selectivity, easy processability	Withstand harsh chemical cleaning, ability to be sterilized and autoclaved, high temperature (up to 500°C) and wear resistance, well-defined and stable pore structure, high chemical stability, long life time
Disadvantages	Fouling, chemically nonresistant, limited operating temperature and pressure, short life time	Fragile, rigid

세라믹 분리막은 일반적으로 2층 혹은 3층의 서로 다른 다공성 층으로 구성된 비대칭(Asymmetric) 구조를 가지고 있다. 다공성 층은 지지층(Support), 중간층(Intermediate layer), 분리막층(Membrane layer)로 분류된다. 매크로다공성 지지층의 기공 크기는 1-10 μm 이며, 세라믹 분리막의 기계적 강도를 제공한다. 메조다공성 중간층의 기공 크기는 50-500nm이다. 분리막층의 기공 크기는 2-50nm이고, 분리막의 선택성과 여과 성능을 제공한다. 일반적으로 세라믹 분리막의 형태는 평판형(Flat), 원통형(Tubular)으로 나뉘며, 두 형태 모두 다중채널형(Multichannel)으로 사용이 가능하다. 세라믹 분리막의 제조는 크게 1. 세라믹 분말을 이용한 반죽 혹은 현탁액 제조; 2. 반죽과 현탁액을 원하는 형태(평판형 혹은 원통형)로 성형; 3. 소결과 소성을 통한 열처리; 총 3단계를 거치며, 세라믹 분리막의 성능 향상을 위한 기공 크기 제어와 추가적인 층의 적층을 위한 열처리가 추가될 수 있다(Fard et al., 2018).

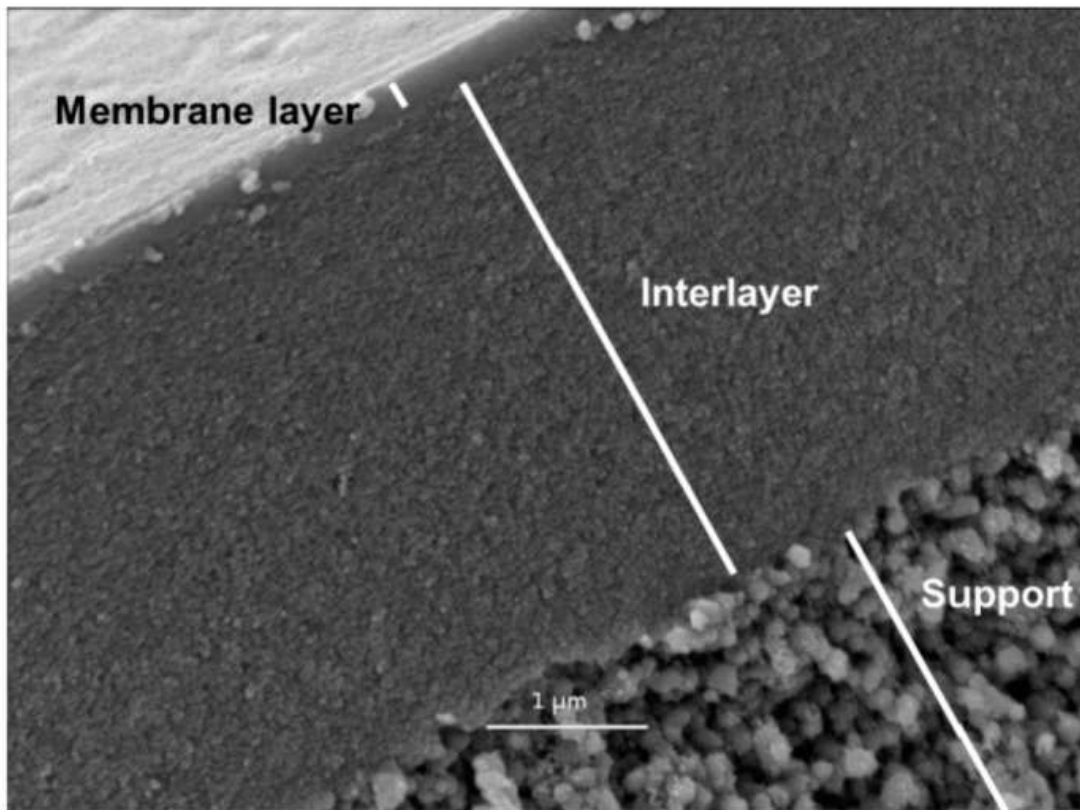


Figure 2.3. SEM image of cross section of ceramic membrane(Fard et al., 2018).

세라믹 분리막에 사용되는 재료는 분리막의 기능과 성능을 결정하는데 중요한 역할을 한다. 세라믹 분리막의 재료를 결정하기 위해 친수성, 미세구조(공극률과 기공 크기), 내화학적, 내열성, 강도 등과 같은 물리적, 화학적 특성과 경제성 등을 고려해야 한다. 일반적으로 폐수처리용 세라믹 분리막에 사용되는 재료는 Al_2O_3 (Alumina), ZrO_2 (Zirconia), TiO_2 (Titania), SiO_2 (Silica) 및 제올라이트(Zeolite) 등이 있다. Al_2O_3 는 가장 일반적인 세라믹 분리막의 재료로, 특히, $\alpha-Al_2O_3$ 와 $\gamma-Al_2O_3$ 는 열역학적으로 안정적이기 때문에 폐수처리용 세라믹 분리막에 주로 사용된다. Al_2O_3 는 가공이 쉽고 고강도이며, 우수한 내화학적, 내열성을 가져 지지층, 중간층, 분리막층에 사용될 수 있다. ZrO_2 의 가장 큰 장점은 높은 친수성과 내열성으로, 일반적으로 높은 친수성은 높은 투과플럭스와 오염물질 제거효율을 제공하며, 높은 내열성은 다양한 폐수 조건에서 사용할 수 있도록 한다. ZrO_2 는 주로 분리막층에 사용된다. TiO_2 는 우수한 내화학을 지녔으며, 광촉매 반응을 하기 때문에 UV와 함께 사용할 경우, 여과와 광촉매 산화를 동시에 수행할 수 있다. TiO_2 지지층, 중간층과 분리막층에 사용한다. SiO_2 세라믹 분리막은 기공의 크기를 물분자와 Cl^- 이온 사이의 크기인 3-5 Å으로 제어할 수 있기 때문에 담수화에 사용할 수 있다. 제올라이트 세라믹 분리막은 젖음성과 표면전하와 같은 특성이 제올라이트의 Si/Al 비에 의해 결정된다. 제올라이트 세라믹 분리막은 균일한 나노 크기의 기공과 내부 결정 간 형성된 일정한 마이크로 크기 기공으로 이루어진 독특한 기공 구조를 가지고 있다. 제올라이트 세라믹 분리막은 정밀여과, 한외여과, 역삼투 및 투과증발(Pervaporation) 공정을 통해 폐수처리 및 담수화에 사용할 수 있다(He et al., 2019).

세라믹 분리막의 형태는 충전밀도에 따라 원통형(중공사 및 다중채널)과 평판형으로 나눌 수 있다. 다양한 세라믹 분리막의 형태 중에 원통형 세라믹 분리막과 중공사형 세라믹 분리막은 폐수처리에 적합하다. 원통형, 중공사형 세라믹 분리막의 모듈이 기계적 강도와 충전밀도가 높고, 높은 교차흐름속도를 제어할 수 있기 때문이다. 반면, 세라믹 분리막 모듈이 침지방식으로 사용될 경우, 공기 주입을 통한 세라믹 분리막 세척과 세라믹 분리막 모듈의 교체가 용이한 평판형 세라믹 분리막을 주로 사용한다(Asif et al., 2021).

Table 2.6. Comparison of characteristic among five ceramic membrane materials(He et al., 2019).

Candidate	Alumina	Zirconia	Titania	Silica	Zeolite
Microstructure (porosity and pore size)	MF, UF, NF	MF, UF, NF	UF, NF	NF, RO	MF, UF, RO
Mechanical robustness	Used as support due to high strength	Used as support due to high fracture toughness	Used as support occasionally due to intermediate mechanical properties	Not used as support generally	Not used as support generally
Hydrophilicity	Alumina < Titania < Silica < Zeolite < Zirconia				
Chemical resistances	Zeolite < Silica < Alumina < Zirconia < Titania				
thermal resistances	Zeolite < Silica < Titania < Alumina < Zirconia				
Other beneficial feature	-	-	Unique function of photocatalytic oxidation	-	Unique pore structure of sub-nano zeolitic pores and inter-crystal micropores

세라믹 분리막을 이용하여 폐수 내 중금속을 제거하기 위해 다양한 방법들이 제안되어 왔다. Pagana et al. (2008)은 As(V)(1mg/L)와 Cr(III)(0.5mg/L)을 제거하기 위해 γ -Al₂O₃로 제조된 UF 세라믹 분리막과 흡착제 Fe₂O₃를 이용한 복합 공정을 개발하였다. 그 결과, As(V)와 Cr(II)의 제거율은 각각 97.8%, 99.6%이었다. Sklari et

al. (2015)는 오존/세라믹 분리막 복합 공정을 통해 As(V)를 제거하였다. 오존은 세라믹 분리막의 기공을 통해 균질하게 확산이 되고, 이를 통해, As(V)를 As(III)로 산화시켰으며, Fe₃O₄가 부착된 세라믹 분리막을 통해 As(III)를 제거하였다. 오존/세라믹 복합 공정은 70µg/L As(V) 용액을 총 22L 처리할 수 있었다. Ghosh et al. (2013)은 점토 기반 저비용 세라믹 분리막을 제조하였으며, 제조된 세라믹 분리막은 F⁻(10mg/L)를 제거하기 위해 전기응집 후 사용하였다. 용액 내 F⁻ 농도는 전기응집 35분 후 1mg/L 이하로 감소하였으며, 대부분의 F⁻ 침전물 입자 크기는 10µm범위에 존재하였다. 전기응집에 의해 발생한 침전물은 세라믹 분리막을 이용해 처리하였으며, 처리수의 F⁻ 농도는 1mg/L 이하였다.

기존 연구에서 중금속 이온을 제거하기 위해 막 여과 공정 적용 시, 나노여과 혹은 역삼투와 같은 작은 기공 크기의 분리막 혹은 표면개질된 분리막을 사용하거나 이러한 방법은 제조 단가가 높고 제조 공정이 복잡하다. 그렇기 때문에 기존 연구에서는 정밀여과 혹은 한외여과 분리막을 이용한 막 여과 공정을 화학적 침전, 흡착제, 응결/응집, 오존, 전기응집 등과 같은 공정과 결합하였다. 특히, 흡착제를 이용한 복합 공정은 중금속 이온 제거에 있어 우수하나, 흡착제의 회수 및 재이용에 있어 어려움이 발생한다. 따라서 폐수 내 중금속 이온 및 부유물질 제거를 효율적으로 제거하고, 흡착제의 회수 및 재이용이 용이한 공정의 개발이 필요하다.

제3장 연구 방법

제1절 시료

인공 폐수를 제조하기 위해 Sodium arsenate dibasic heptahydrate($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Wako, Japan, 99%), Zinc sulfate heptahydrate($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Duksan Chemicals, Korea, 99%)와 Kaolin(Daejung Chemicals, Korea)을 사용하였으며, 용액의 pH를 조절하기 위해 NaOH(Duksan Chemicals, Korea, 93%)와 HCl(Duksan Chemical, Korea, 35-37%)을 사용하였다, NaCl(Duksan Chemicals, Korea, 99%)을 사용하여 재생 용액을 제조하였으며, 모든 용액의 제조는 3차 증류수(EXL5 U Analysis, Vivagen, Korea)를 사용하였다.

제2절 실험 방법

1. 세라믹 분리막에 의한 As(V), Zn(II)와 부유물질 제거 특성

실험에 사용된 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 세라믹 분리막은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 코팅된 평판형으로, 기공의 크기는 $0.1\mu\text{m}$ 이며, 유효면적은 94.7cm^2 으로, 가로 7cm, 세로 6cm, 두께 0.4cm이다. 세라믹 분리막에 의한 중금속 이온 As(V), Zn(II)와 부유물질 제거 특성을 파악하기 위해 실험에 사용된 폐수는 중금속 이온 As(V)와 Zn(II)의 초기 농도가 50mg/L이 되도록 제조하였으며, 폐수의 부유물질은 2g/L의 Kaolin을 사용하여 모사하였다. 폐수의 pH는 0.1M HCl과 NaOH를 사용하여 2, 4, 6, 8로 조절하였다. 실험에 사용된 세라믹 분리막의 여과방식은 전량여과 방식이며, 연동 펌프(BT100-2J, Longer, China)를 사용하였다, 실험은 10mL/min의 유량으로 30분간 수행되었으며, 세라믹 분리막을 통과한 처리수를 채취, 분석하여 부유물질과 중금속의 농도 변화를 파악하였다.

2. 이온교환섬유에 의한 As(V) 제거 특성

이온교환섬유(Kanecaron™, KC31, SA1와 SA2)는 Kaneka Co.에서 제조한 것이다. 이온교환섬유는 이온교환섬유 중 SA1과 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 50:50의 비율로 결합하여 제조하였다. 이온교환섬유의 As(V) 제거 특성을 파악하기 위해 pH, 반응 시간, 초기 농도에 따른 As(V) 제거 실험을 수행하였다. pH에 따른 As(V) 제거 특성을 파악하기 위해 0.1M HCl과 NaOH를 사용하여 용액의 pH를 2, 4, 6, 8, 10, 12로 조절하였다. 용액의 As(V)의 초기 농도는 10mg/L이며, 0.1g의 이온교환섬유와 50mL의 용액을 50mL Conical tube에서 150rpm, 25°C 조건으로 향온교반기(HS330, MTOPS, Korea)를 이용하여 6시간 동안 반응시켰다. 반응 후 용액을 0.45µm Syringe filter를 이용해 여과시켰으며, 여과된 용액의 잔류 As(V) 농도를 측정하였다. 반응 시간에 의한 제거 특성을 파악하기 위해 동일한 조건에서 반응 시간을 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 360분으로 하여 반응시켰으며, As(V)의 초기 농도를 10, 50, 100, 200, 500mg/L로 하여 6시간 동안 반응시켜 초기 농도에 의한 제거 특성을 파악하였다. 초기 농도 500mg/L일 때의 결과를 바탕으로 다른 이온교환섬유와 흡착량을 비교하였다. 이온교환섬유의 재생 실험은 As(V) 초기 농도 10mg/L의 용액으로 6시간 동안 제거 실험을 수행한 후 재생용액(0.1M NaCl, 0.1M NaOH, 0.1M HCl)을 이용하여 3시간 동안 수행하였다.

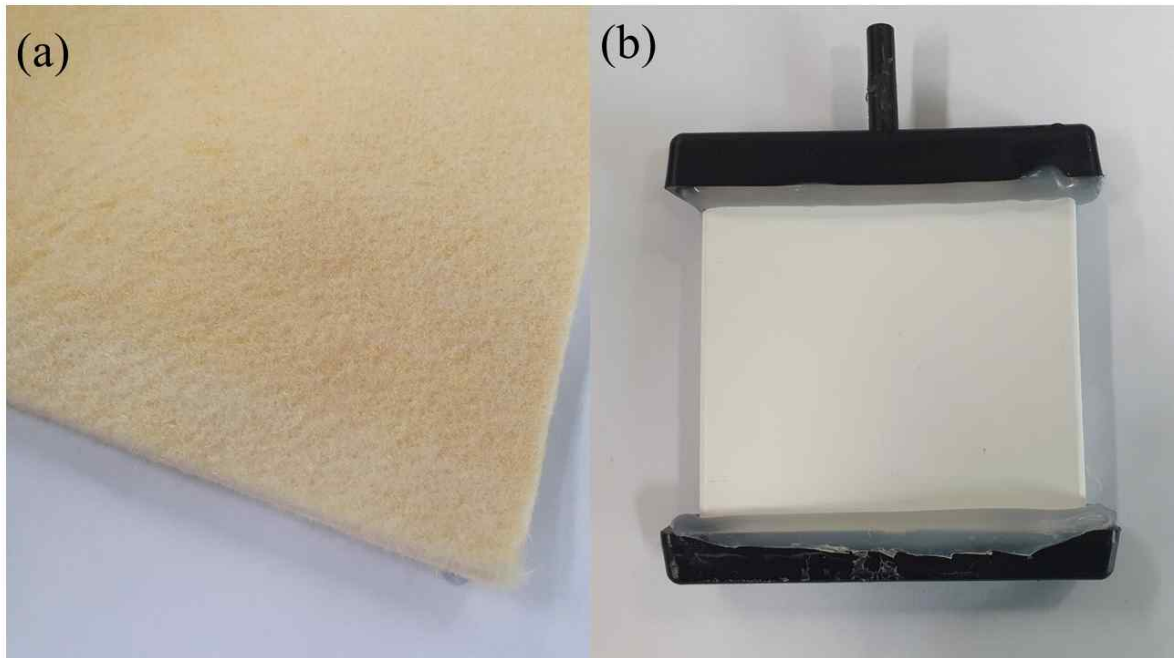


Figure 3.1. Image of (a) ion exchange fiber and (b) ceramic membrane.

3. 기능성 세라믹 분리막 시스템에 의한 As(V), Zn(II)와 부유물질 제거 특성

기능성 세라믹 분리막 시스템을 구축하기 위해 10g의 이온교환섬유를 세라믹 분리막에 부착하여 사용하였다. 실험에 사용된 기능성 세라믹 분리막의 여과방식은 전량여과 방식이며, 연동 펌프를 사용하였다. 기능성 세라믹 분리막 시스템의 pH에 따른 중금속 이온 As(V), Zn(II)과 부유물질의 제거 특성을 파악하기 위해 실험에 사용된 폐수는 중금속 이온 As(V)와 Zn(II)의 초기 농도가 각각 50mg/L가 되도록 제조하였으며, 10g/L의 Kaolin을 사용하여 부유물질을 모사하였다. 폐수의 pH는 1M HCl과 NaOH를 사용하여 4, 6, 8, 10으로 조절하였다. 기능성 세라믹 분리막 시스템은 150분간 운전하였으며, 유량은 연동 펌프를 사용하여 60mL/min으로 조절하였다. 처리수는 10분 간격으로 채취하여 유량, As(V), Zn(II)와 부유물질을 측정하였다. 역

세척은 30분 간격으로 연동펌프를 사용하여 77mL/min의 유량으로 3분간 수행하였으며, 용액은 0.1M NaCl을 사용하였다. 역세척은 기능성 세라믹 분리막 시스템이 운전되는 동안 총 3회 수행하였다.

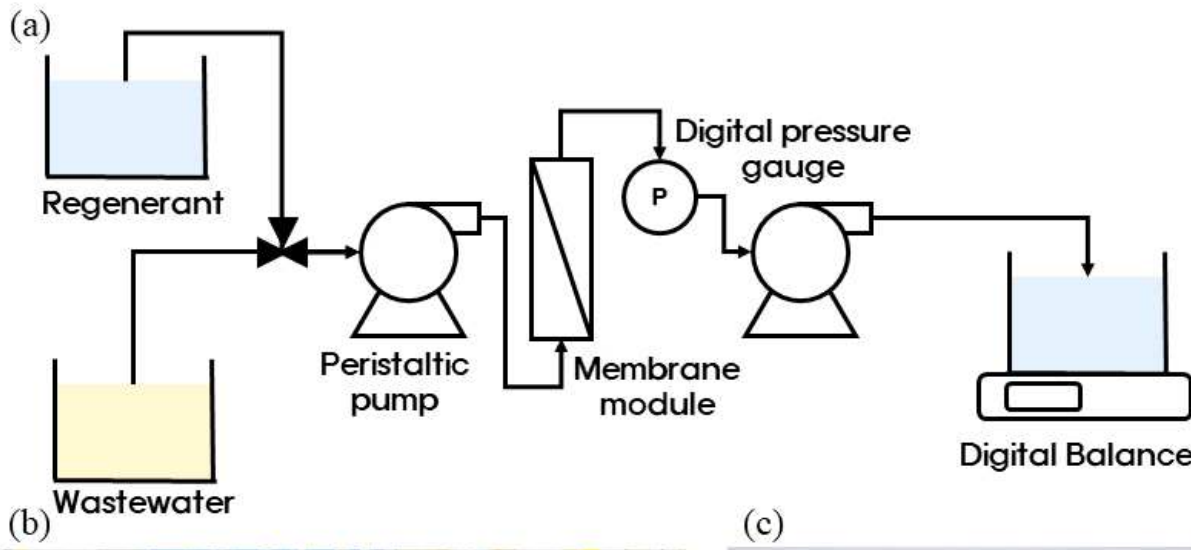


Figure 3.2. Schematic diagram of (a) experimental setup and image of (b) experimental setup and (c) functional ceramic membrane module.

4. 분석 방법

제조된 폐수의 pH를 측정하기 위해 pH 미터기(D-51, Horiba, Japan)를 사용하였으며, 폐수와 처리수의 중금속 이온 As(V), Zn(II)과 부유물질 농도를 분석하기 위해 각각 ICP-OES(Optima 5300DV, Perkin Elmer, USA)와 탁도계(HL93707, Hanna Instruments, Portugal)를 사용하였다. 또한, 기능성 세라믹 분리막 시스템의 막간차압은 압력센서(PX409-015GUSBH, Omega Engineering Inc., Stamford, CT, USA)를 사용하여 측정하였으며, 막간차압은 모든 조건에서 1bar 미만이었다.

Table 3.1. Summary of experimental conditions in this study.

Experiment	Flow rate (mL/min)	As(V) concentration (mg/L)	Zn(II) concentration (mg/L)	Suspended solid (g/L)	pH
세라믹 분리막에 의한 As(V), Zn(II)와 부유물질 제거 특성	10	50	50	2	2, 4, 6, 8
기능성 세라믹 분리막 시스템에 의한 As(V), Zn(II)와 부유물질 제거 특성	60	50	50	10	4, 6, 8, 10

Experiment	Contact time (min)	As(V) concentration (mg/L)	Regenerant	pH
이온교환섬유에 의한 As(V) 제거 특성	5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 360	10, 50, 100, 200, 500	0.1M NaCl 0.1M NaOH 0.1M HCl	2, 4, 6, 8, 10, 12

제4장 결과 및 고찰

제1절 세라믹 분리막에 의한 As(V), Zn(II)와 부유물질 제거 특성

세라믹 분리막을 이용한 다양한 pH 조건에서의 As(V)와 Zn(II)의 제거율은 다음과 같다(Figure 4.1.). 폐수 내 As(V)만 존재하는 경우, 폐수의 pH가 2, 4, 6일 때, 세라믹 분리막에 의한 As(V)의 제거는 거의 발생하지 않았으나, pH가 8일 때, As(V)의 제거율은 7%로 확인되었다. 반면, 폐수 내 As(V)가 Zn(II)와 함께 존재하는 경우, 폐수의 pH가 8일 때, As(V)의 제거율이 50%로 증가하였다. 이는 As(V)와 Zn(II)의 침전 혹은 Zn(II)의 침전으로 인해 발생한 Zinc hydroxide carbonate에 As(V)가 흡착에 의한 것으로 판단된다(Carabante et al., 2012; Kader et al., 2017).

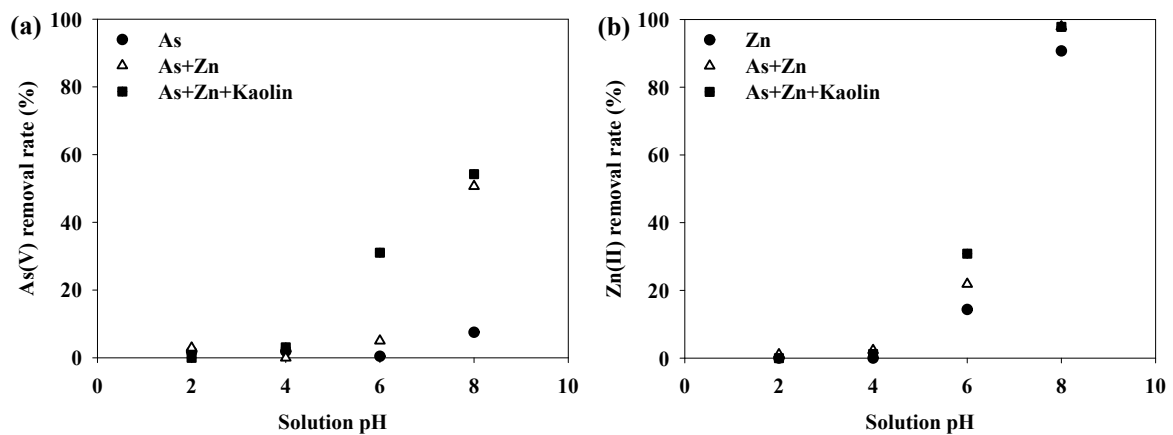


Figure 4.1. Removal rate of (a) As(V) and (b) Zn(II) according to solution pH by the ceramic membrane.

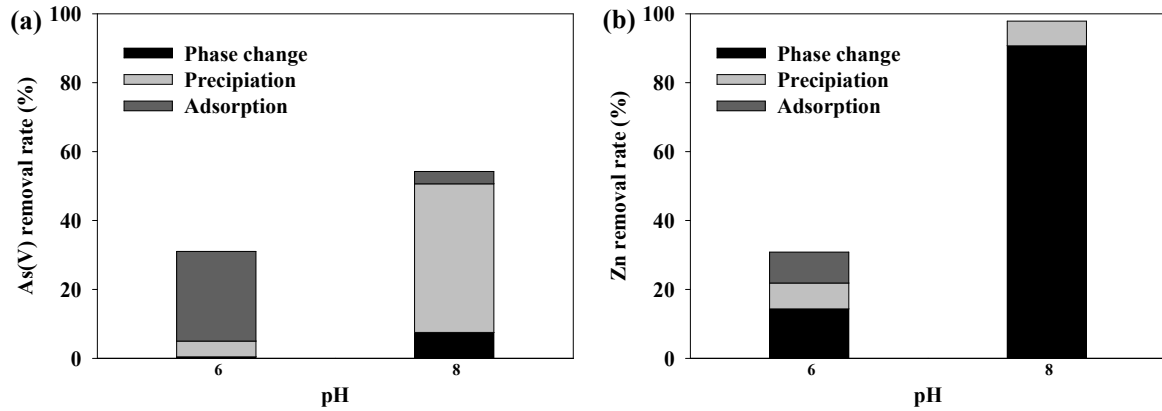


Figure 4.2. Comparison of (a) As(V) and (b) Zn(II) removal fractions from the As+Zn+Kaolin solution according to solution pH.

폐수 내 부유물질과 중금속이 모두 존재하는 경우(As+Zn+Kaolin), 폐수의 pH가 6일 때, As(V)의 제거율은 31%이며, pH 8일 때, As(V)의 제거율은 54%로 증가한다. Visual Minteq 3.1을 이용한 지화학 모델링 결과, 세라믹 분리막을 이용한 As(V)의 제거 기작은 pH 6일 때, Zinc hydroxide carbonate에 의한 흡착이 주 제거 기작이며, pH 8일 때, 침전이 주 제거 기작인 것을 알 수 있었다. Visual Minteq 3.1을 이용해 포화 지수를 확인한 결과, $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 2.5H_2O(s)$ 가 pH 8에서 발생하는 As(V)와 Zn(II)의 침전물인 것을 알 수 있었다. 포화 지수가 양수인 경우, 특정 산물의 형성에 의한 과포화 상태가 됐음을 나타낸다(Table 4.1.)(Chaudhary et al., 2012; Lee et al., 2020).

Table 4.1. Calculated saturation index of As(V) and Zn(II) according to solution pH using Visual Minteq 3.1.

	pH			
	8	6	4	2
As ₂ O ₅ (s)	-27.57	-21.40	-17.31	-14.22
Bianchite	-4.85	-4.77	-4.77	-5.08
Goslarite	-4.60	-4.53	-4.53	-4.83
Mirabilite	-8.57	-8.57	-8.57	-8.87
Thenardite	-10.01	-10.00	-10.00	-10.30
Zincite	1.43	-2.50	-6.50	-10.53
Zincosite	-10.54	-10.47	-10.47	-10.77
Zn metal	-36.53	-36.05	-38.87	n.a.
Zn(OH) ₂ (α)	0.18	-3.74	-7.74	-11.78
Zn(OH) ₂ (β)	0.90	-3.02	-7.02	-11.06
Zn(OH) ₂ (δ)	0.81	-3.11	-7.11	-11.15
Zn(OH) ₂ (ε)	1.12	-2.80	-6.80	-10.84
Zn(OH) ₂ (γ)	0.92	-3.00	-7.00	-11.04
Zn ₂ (OH) ₂ SO ₄ (s)	-1.46	-5.31	-9.30	-13.64
Zn ₃ (AsO ₄) ₂ ·2.5H ₂ O(s)	3.21	-2.39	-10.30	-19.32
Zn ₃ O(SO ₄) ₂ (s)	-19.48	-23.26	-27.26	-31.90
Zn ₄ (OH) ₆ SO ₄ (s)	2.96	-8.74	-20.74	-33.15
ZnSO ₄ ·1H ₂ O(s)	-5.98	-5.90	-5.90	-6.20

n.a. = not available.

폐수 내 Zn(II)만 존재하는 경우, 폐수의 pH가 2, 4일 때, 세라믹 분리막은 Zn(II)를 제거하지 못했지만, pH가 6, 8일 때, 각각 14%, 90% 제거하였다(Figure 4.1.(b)). 또한, As+Zn 폐수에서 Zn(II)의 제거율은 pH가 6, 8일 때, 각각 21%와 97%이었으며, As+Zn+Kaolin 폐수에서 각각 31%와 98%로 제거율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. As+Zn+Kaolin 폐수의 pH가 6일 때, Zn(II)의 제거 기작은 상변화 14%, 침전 8% 그리고 흡착이 9%인 것으로 확인되었으며, pH가 8일 때, 상변화 91%, 침전 7%로 확인되었고 흡착은 발생하지 않았다(Figure 4.2.(b)). 포화 지수를 통해 pH가 8일 때, Zn(II)는 주로 $Zn(OH)_2(\alpha, \beta, \delta, \epsilon, \gamma)$ 로 상변화가 발생하는 것을 확인하였다(Table 4.1.). Kaolin을 이용하여 모사한 부유물질은 모든 pH 조건에서 완전히 제거되었다.

제2절 이온교환섬유에 의한 As(V) 제거 특성

본 실험에서는 이온교환섬유의 As(V) 제거능을 평가하였다. 용액의 pH에 따른 As(V)의 제거능 변화를 확인하였고, 이온교환섬유의 As(V) 제거능은 pH에 영향을 받는 것을 확인하였다(Figure 4.3.). 용액의 pH가 2일 때, As(V)의 흡착량은 0.68mg/g 였지만, pH가 4로 증가함에 따라 As(V)의 흡착량은 3.24mg/g으로 최대 흡착량에 도달하였다. pH가 4에서 12로 증가함에 따라 흡착량은 감소하였으며, pH 12일 때, As(V)의 흡착량은 0.44mg/g이 되었다. 이러한 이온교환섬유의 As(V) 흡착량이 pH에 의존적인 것은 음이온교환에 사용되는 양자화된 관능기의 수에 의한 것으로, 낮은 pH에서 이온교환섬유 표면의 아민기는 양자화되어 NH_4^+ 를 형성하고, pH가 낮아질수록 양자화되는 아민기가 증가하기 때문이다(Aung et al., 2020; Lee et al., 2017). 하지만, pH 2에서 As(V)는 해리되지 않은 형태인 H_3AsO_4 로 존재하기 때문에 이온교환섬유는 낮은 As(V) 흡착량을 관찰할 수 있었다(Figure 4.4.)(Lee et al., 2017). 반면, pH 4에서 가장 높은 As(V)의 흡착량을 보이는 것은 As(V)가 pH 4에서 (H_2AsO_4^-)의 음이온 형태로 존재하고 이온교환섬유의 표면에 다량의 양자화된 아민기가 존재하기 때문이다. pH가 증가함에 따라 양자화된 아민기의 양이 감소하여 As(V)의 흡착량이 감소하고, pH 12에서 As(V)의 제거가 거의 발생하지 않는 것을 확인할 수 있다.

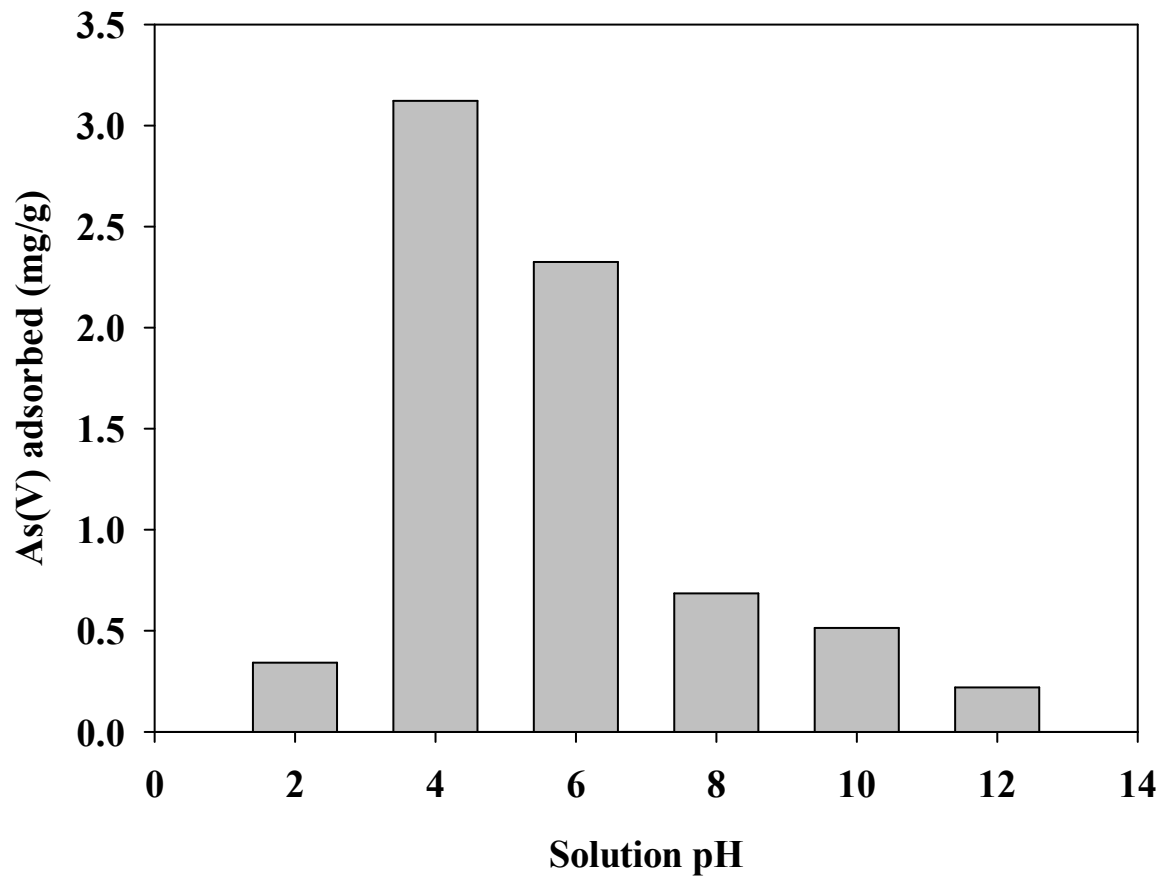


Figure 4.3. Influence of initial solution pH on the adsorption of As(V)(Dose = 2g/L, initial concentration = 10mg/L, reaction time = 6h).

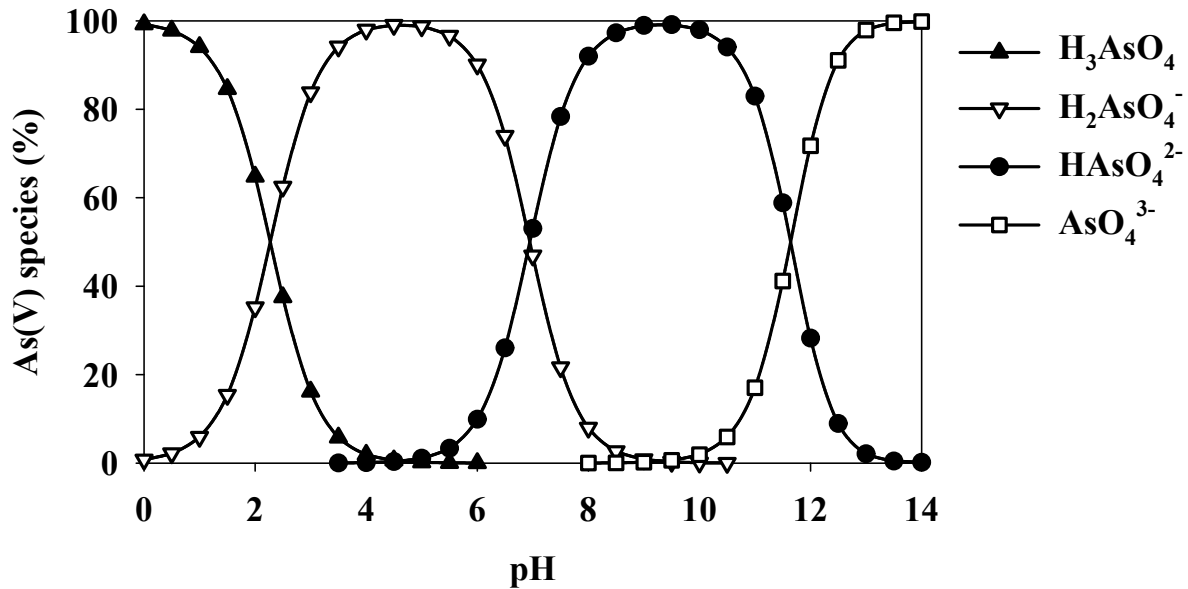


Figure 4.4. The fraction of As(V) species as a function of pH.

반응 시간에 따른 이온교환섬유의 As(V) 제거능을 평가하였다(Figure 4.5.). 이온교환섬유의 As(V)의 흡착량은 빠르게 증가하여 120분 이내에 평형에 도달하였다. 이러한 As(V)의 빠른 흡착은 쉽게 접근이 가능한 섬유 표면의 특성 때문이다(He et al., 2019). 또한, 120분 이상의 반응 시간의 증가는 As(V)의 제거능에 영향이 거의 없는 것을 알 수 있다. 유사 1차 모델과 유사 2차 모델을 통해 실험 결과를 분석하였으며, 구득된 변수는 다음 Table 4.2.과 같다. 구득된 유사 1차 모델과 유사 2차 모델의 상관계수(R^2)에 따라 이온교환섬유의 As(V)의 흡착은 유사 2차 모델이 부합한 것을 알 수 있었다. 이는 As(V) 흡착의 속도 제한 단계(Rate-limiting rate)는 화학적 흡착에 의한 것으로 해석된다(Ho and McKay, 2000; Zhang et al., 2017).

Table 4.2. Pseudo first order, pseudo second order kinetic parameters of As(V) for the ion exchange fiber.

As(V)	Pseudo first order			Pseudo second order		
	k_1 (1/min)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg·min)	q_e (mg/g)	R^2
	0.0196	4.0208	0.8999	0.005	4.564	0.9089

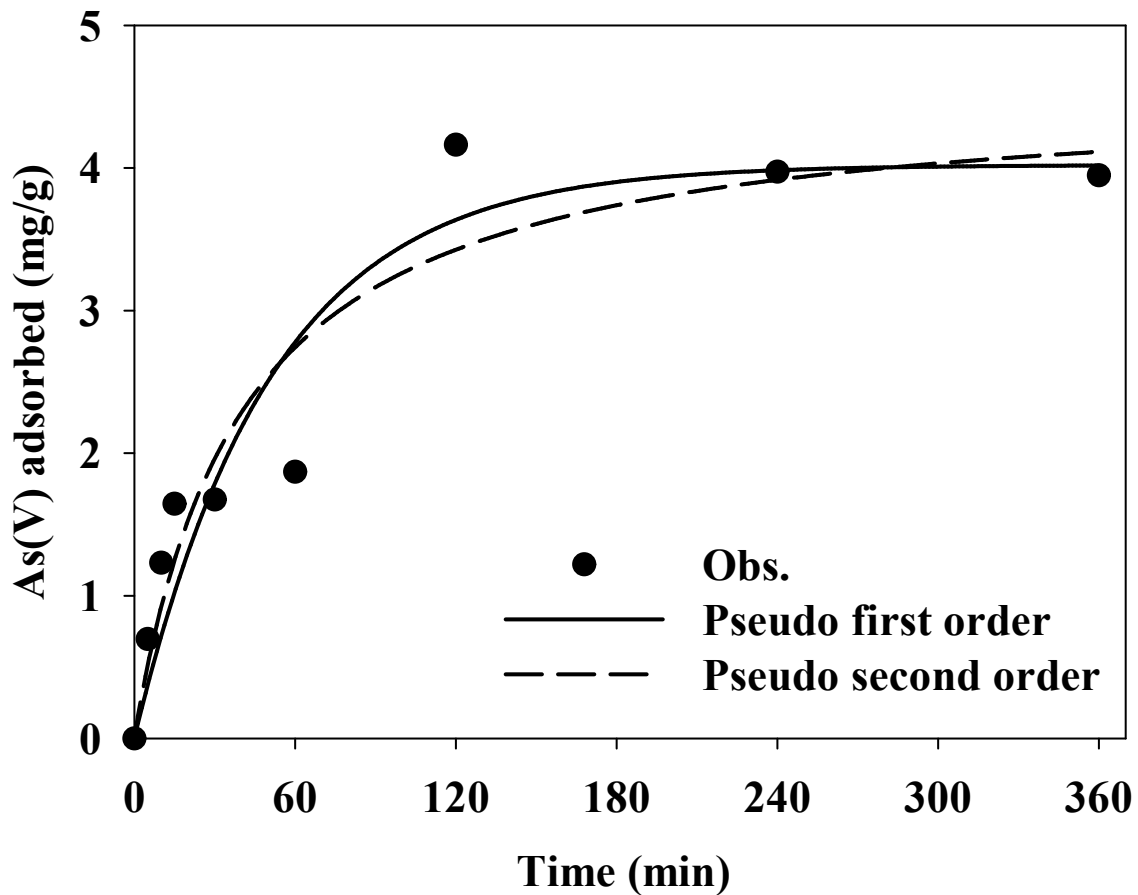


Figure 4.5. Influence of the contact time(Dose = 2g/L, initial concentration = 10mg/L).

초기 As(V)의 농도에 의한 이온교환섬유의 As(V) 제거능을 평가하기 위해 As(V)의 초기 농도를 10mg/L에서 500mg/L로 증가시켰다(Figure 4.6.). 그 결과, 이온교환섬유의 As(V) 흡착량은 As(V)의 초기 농도가 증가함에 따라 증가하였으며, As(V)의 초기 농도가 200mg/L일 때, 흡착량은 12.22mg/g으로 증가하였고, As(V)의 초기 농도가 500mg/L로 증가함에 따라 흡착량은 13.29mg/g으로 증가하였다. 이와 같이 초기 농도가 증가함에 따라 흡착량이 증가한 것은 높은 초기 농도에서 용액과 이온교환섬유의 관능기 사이의 물질 전달 구동력(Mass transfer driving force)이 더 높아지기 때문이다(Lee et al., 2016).

Langmuir 모델과 Freundlich 모델을 통해 실험 결과를 분석하였으며, 구득된 변수는 다음 Table 4.3.과 같다. 구득된 Langmuir 모델과 Freundlich 모델의 상관계수(R^2)에 따라 이온교환섬유의 As(V)의 흡착은 Freundlich 모델이 부합한 것을 알 수 있었다. 이는 As(V)는 이온교환섬유의 표면에 다층 흡착으로 이루어지며, 그 표면이 불균질한 것으로 해석이 된다. 또한, n 은 3.26으로, 1보다 큰 값으로 확인되었는데, 이를 통해, 이온교환섬유가 As(V)의 제거에 적합한 흡착제인 것을 알 수 있다(Rathi et al., 2021). 이온교환섬유의 단층 최대 흡착량(q_{max})은 14.4678mg/g으로 확인되었다.

초기 농도 500mg/L 조건에서의 흡착량을 바탕으로 Kaneka co.의 이온교환섬유와 흡착량을 비교하였으며(Table 4.4.), Kaneka co.의 이온교환섬유의 흡착량은 기존 문헌을 참고하였다(Lee et al., 2017; Lee et al., 2018). 본 연구에서 사용한 부직포 형태의 이온교환섬유는 폴리에틸렌/폴리프로필렌과 SA1 이온교환섬유를 결합하여 제작한 것으로, 흡착능은 SA1의 1/3 수준이었다.

Table 4.3. Langmuir, Freundlich parameters of As(V) for the ion exchange fiber.

As(V)	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_f (L/g)	$1/n$	R^2
	14.4678	0.0171	0.9433	2.0069	0.3069	0.9885

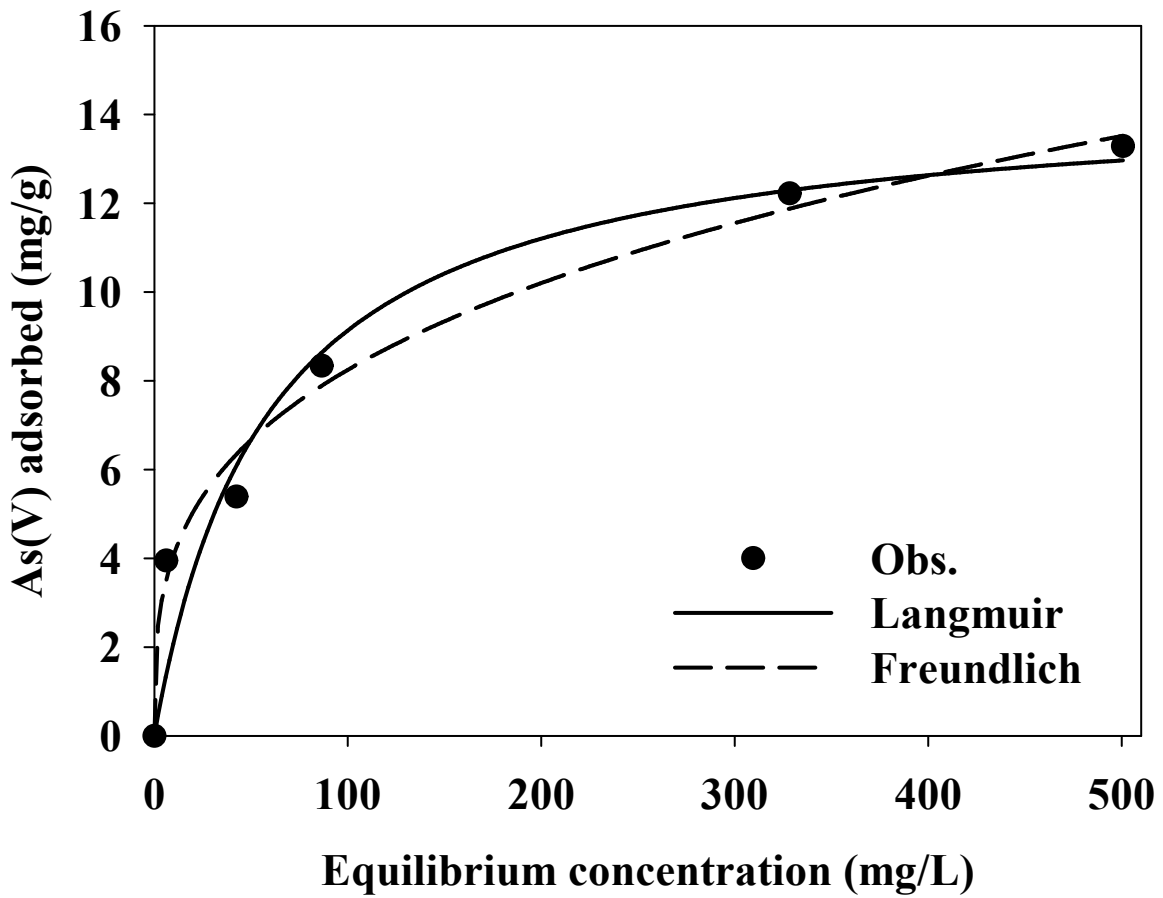


Figure 4.6. Influence of the As(V) initial concentration(Dose = 2g/L, reaction time = 6h).

Table 4.4. Comparison of the equilibrium adsorption capacity of the commercial fibrous ion exchangers and the novel ion exchange fabric(IEF) for As(V).

Adsorbent	Conditions			q_e^* (mg/g)
	Initial concentration (mg/L)	pH	Contact time (min)	
KC31	500	8.6	360	47.16
SA1	500	8.6	360	47.19
SA2	500	8.6	360	38.05
IEF	500	8.63	360	13.29

q_e , equilibrium adsorption capacity.

이온교환섬유의 As(V) 제거능의 재생 속도와 재생률은 재생 용액의 조건과 이온교환기의 특성에 따라 다르며, 재생 용액으로는 NaCl, NaOH와 HCl 등을 사용할 수 있다(Lee et al., 2016). 본 연구에서는 이온교환섬유의 재생용액으로 0.1M의 NaCl, NaOH, HCl을 사용하였으며, 실험 결과는 Figure 4.7.에 나타내었다. 0.1M NaCl을 이용한 이온교환섬유의 재생률은 약 95%였으며, 재생 횟수가 증가함에 따라 재생률은 감소하였다. 0.1M HCl을 이용한 재생률은 94%로 첫 재생주기에서 0.1M NaCl의 재생률과 유사하였지만, 재생 횟수가 증가함에 따라 0.1M NaCl에 비해 재생률이 크게 감소하였다. 반면, 0.1M NaOH는 이온교환섬유의 As(V) 제거능을 재생시키지 못했다.

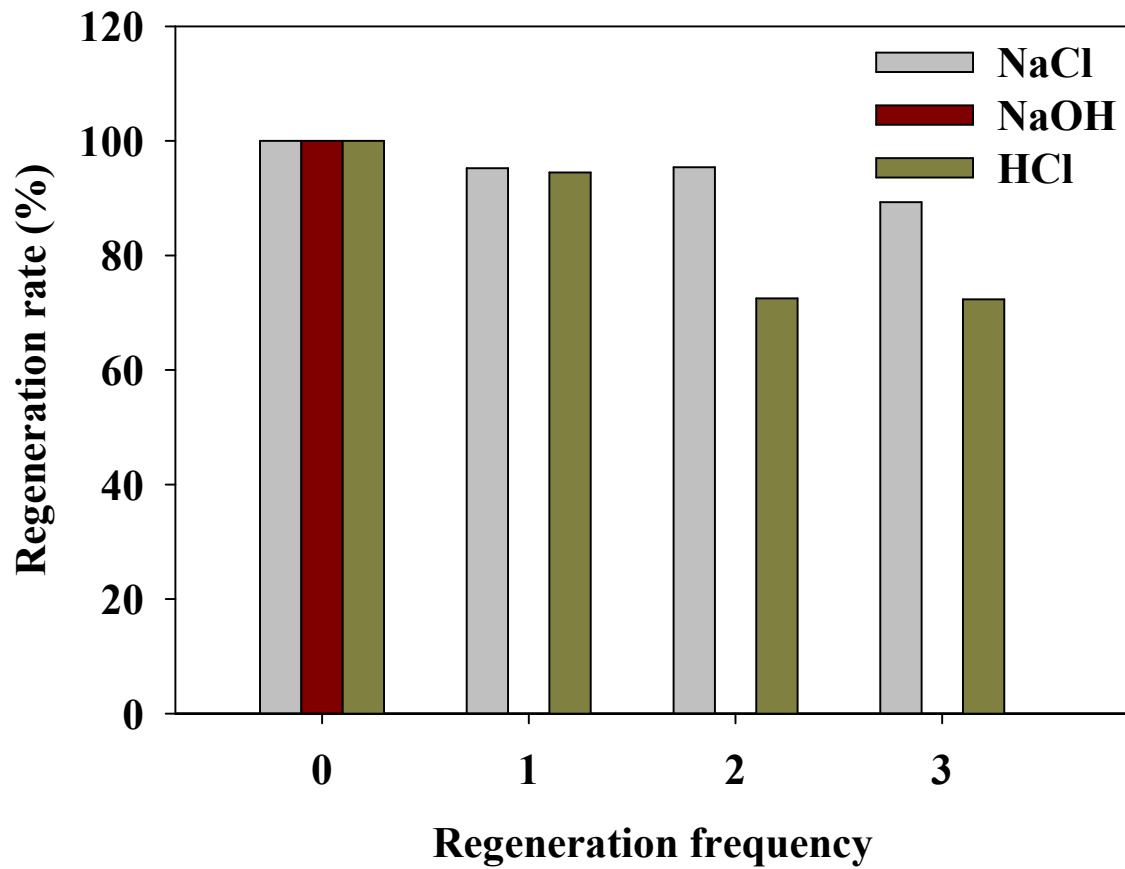


Figure 4.7. Comparison of regeneration efficiency between various regenerant during 3 reuse cycles(Reaction time = 6h, regenerant concentration = 0.1M, regeneration time = 3h).

제3절 기능성 세라믹 분리막 시스템에 의한 As(V), Zn(II)와 부유물질 제거 특성

본 실험에서는 기능성 세라믹 분리막 시스템의 부유물질과 중금속 As(V), Zn(II) 제거 특성을 파악하였다. Zn+Kaolin 폐수에서 pH에 따른 Zn(II)의 제거율은 다음 Figure 4.8.-11.과 같다. 세라믹 분리막과 달리, 기능성 세라믹 분리막 시스템은 폐수의 pH가 4와 6일 때, Zn(II)를 제거할 수 있었다. 기능성 세라믹 분리막 시스템이 Zn(II)를 제거할 수 있는 것은 Zn(II)가 pH 4와 6에서 이온교환섬유 표면의 아민기와 화학적 결합이 가능하기 때문이다(Shin et al., 2004). 하지만, pH 4, 6에서 Zn(II)는 안정적으로 제거되지 않았다. 폐수의 pH가 8, 10으로 증가했을 경우, Zn(II)는 완벽히 제거되었다. pH 8, 10에서 Zn(II)의 제거는 세라믹 분리막에 의한 것이며, 기능성 세라믹 분리막 시스템의 유량은 pH 8에서 안정적으로 유지되었지만, pH 10에서 큰 변동이 발생하였다. 이를 통해, pH는 막 표면과 막 오염물에 영향을 주어 세라믹 분리막의 성능에 영향을 끼치는 것을 알 수 있다(Barredo-Damas et al., 2012; Zhang et al., 2012). 또한, 기능성 세라믹 분리막 시스템은 모든 조건에서 역세척을 통해 감소한 유량을 회복시킬 수 있다는 것을 확인하였다.

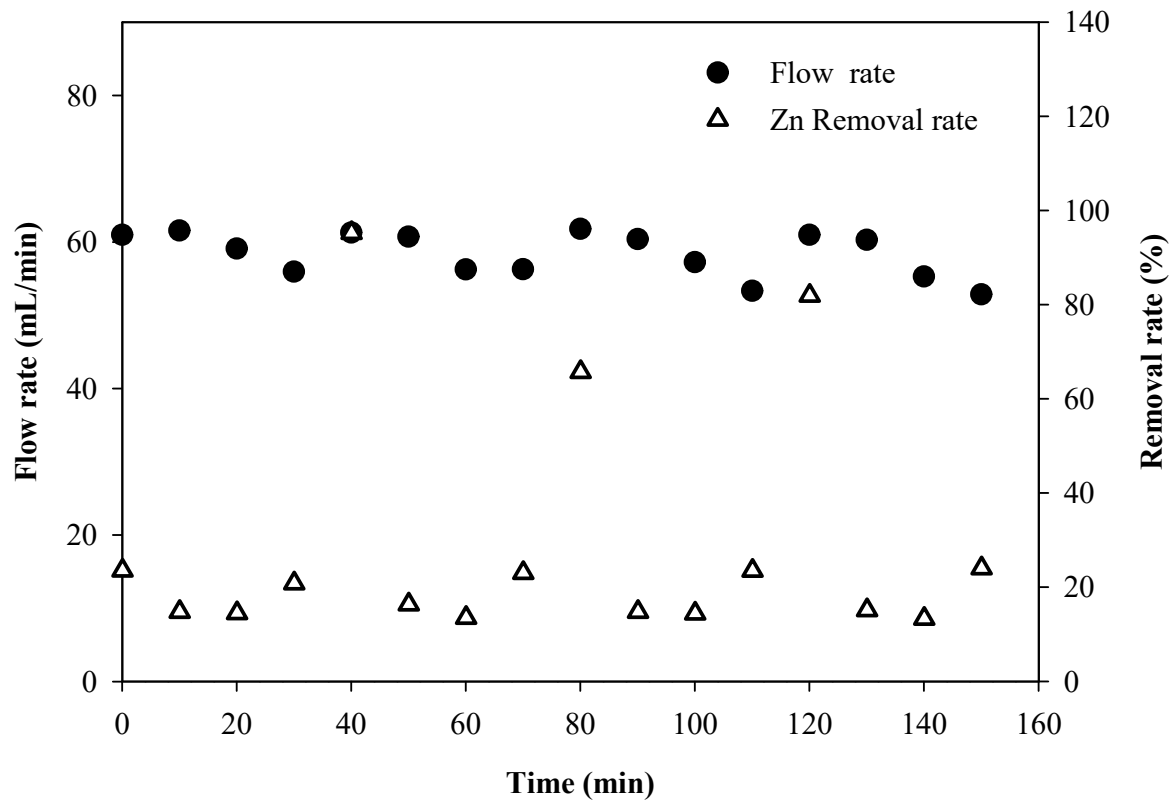


Figure 4.8. Flow rate and Zn(II) removal rate from Zn+Kaolin solution (pH 4) during the functional ceramic membrane process.

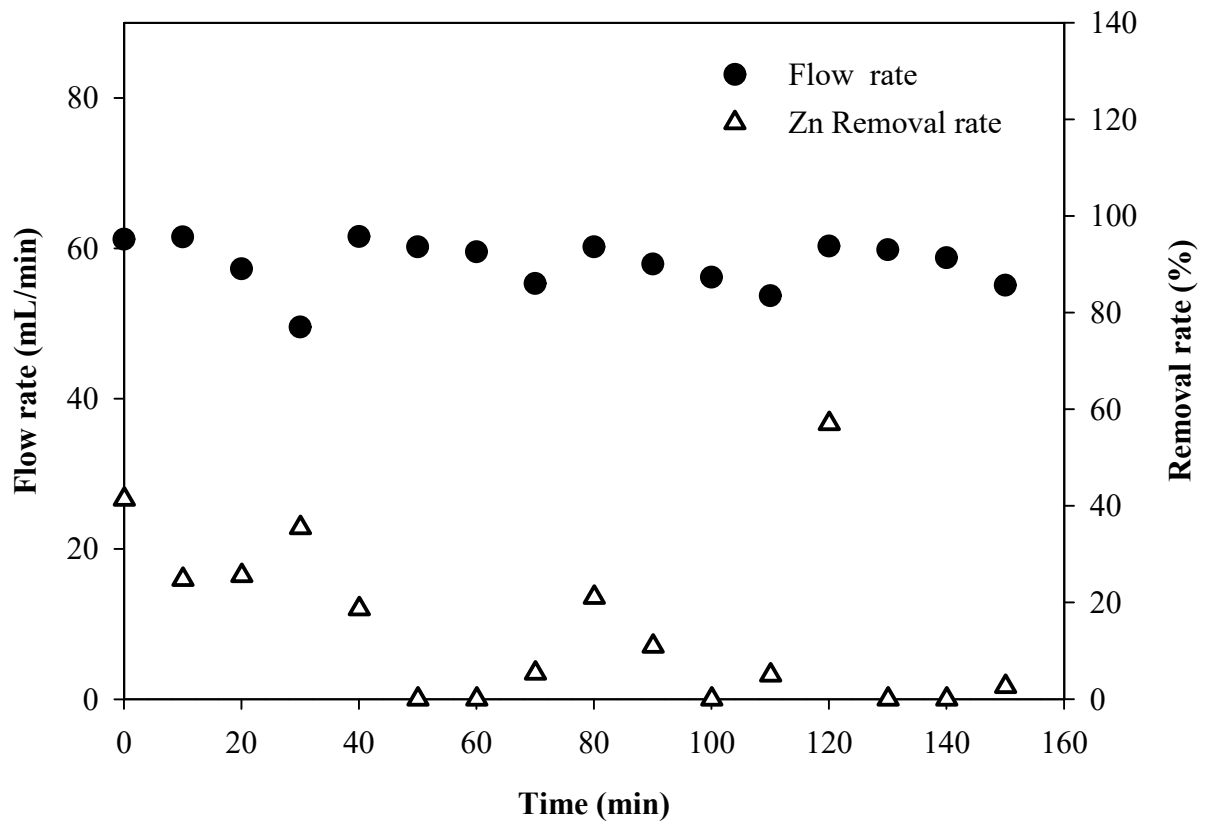


Figure 4.9. Flow rate and Zn(II) removal rate from Zn+Kaolin solution (pH 6) during the functional ceramic membrane process.

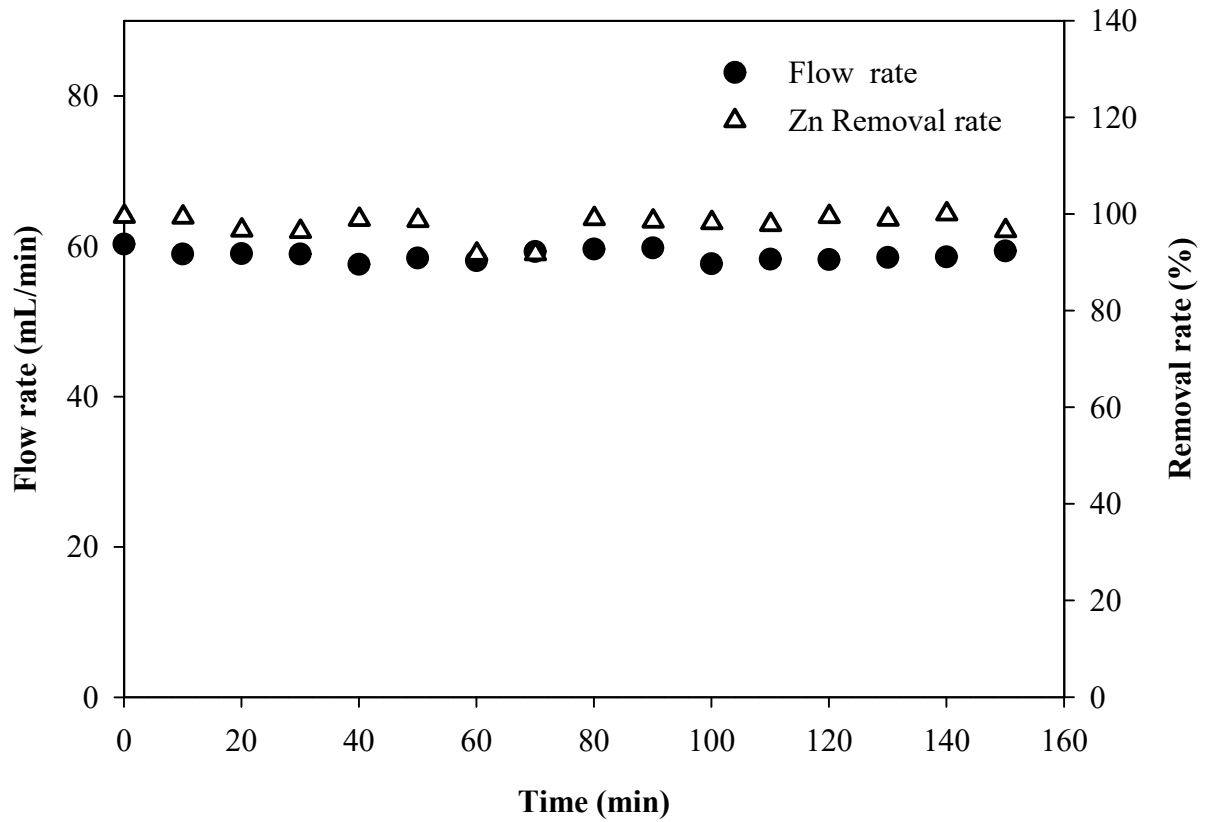


Figure 4.10. Flow rate and Zn(II) removal rate from Zn+Kaolin solution (pH 8) during the functional ceramic membrane process.

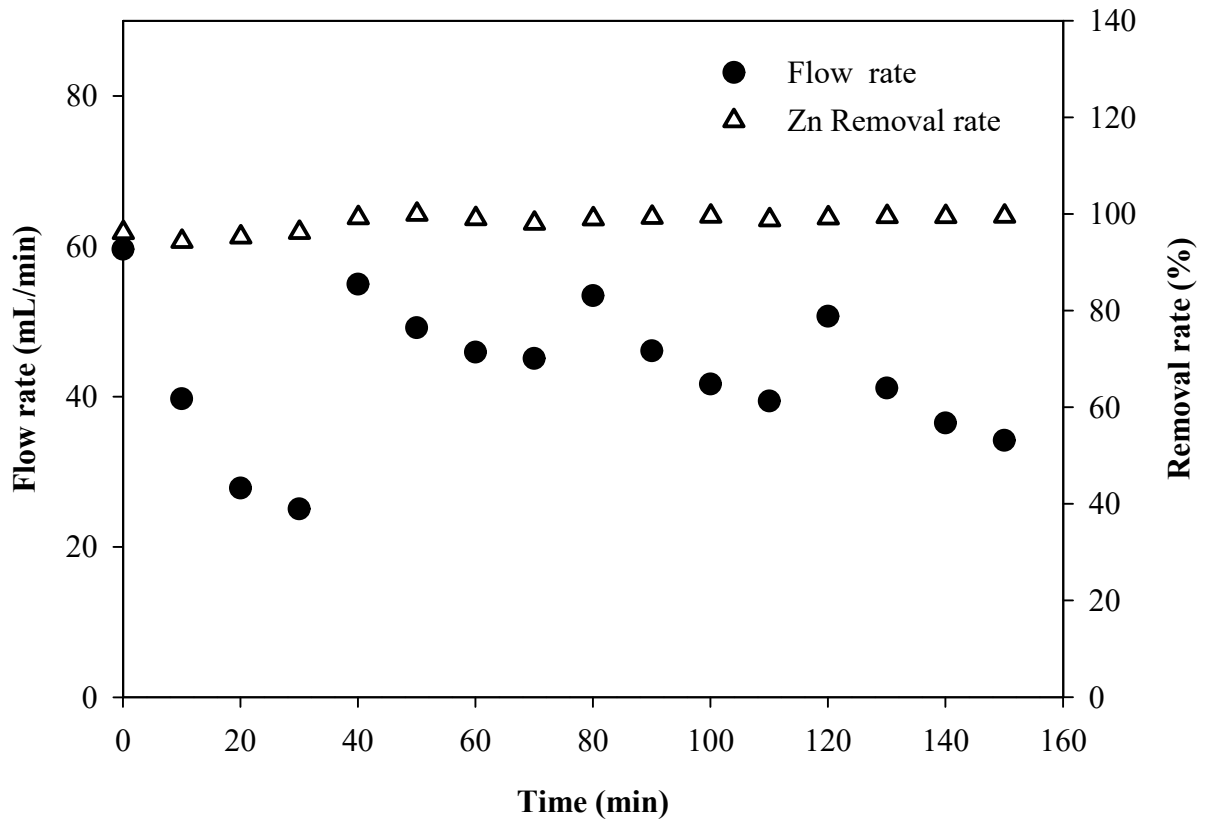


Figure 4.11. Flow rate and Zn(II) removal rate from Zn+Kaolin solution (pH 10) during the functional ceramic membrane process.

As+Kaolin 폐수에서 pH에 따른 As(V) 제거율과 유량 변화를 파악한 결과는 다음 Figure 4.12.-15.과 같다. 기능성 세라믹 분리막 시스템에 의한 As(V)의 제거율은 세라믹 분리막만을 사용하였을 경우보다 높은 것을 확인할 수 있었다. 시스템에 의한 As(V) 제거율은 폐수의 pH가 4일 때, 가장 높았으며, 폐수의 pH가 증가함에 따라 As(V)의 제거율은 감소하였다. 이는 이전에 수행한 이온교환섬유를 이용한 As(V)의 제거 실험과 일치하는 결과이다. 특히, pH 8, 10에서 As(V)의 제거율은 크게 감소하였으며, 시스템의 유량 또한, Zn+Kaolin 폐수와 비교하였을 때, 더 크게 감소하는

것을 확인할 수 있다. 이는 주어진 pH 조건에서 As(V)의 침전물이 세라믹 분리막의 기공을 막았기 때문이다. 기능성 세라믹 분리막 시스템의 유량과 As(V) 제거능은 0.1M NaCl을 이용한 역세척을 통해 재생이 되는 것을 알 수 있었다.

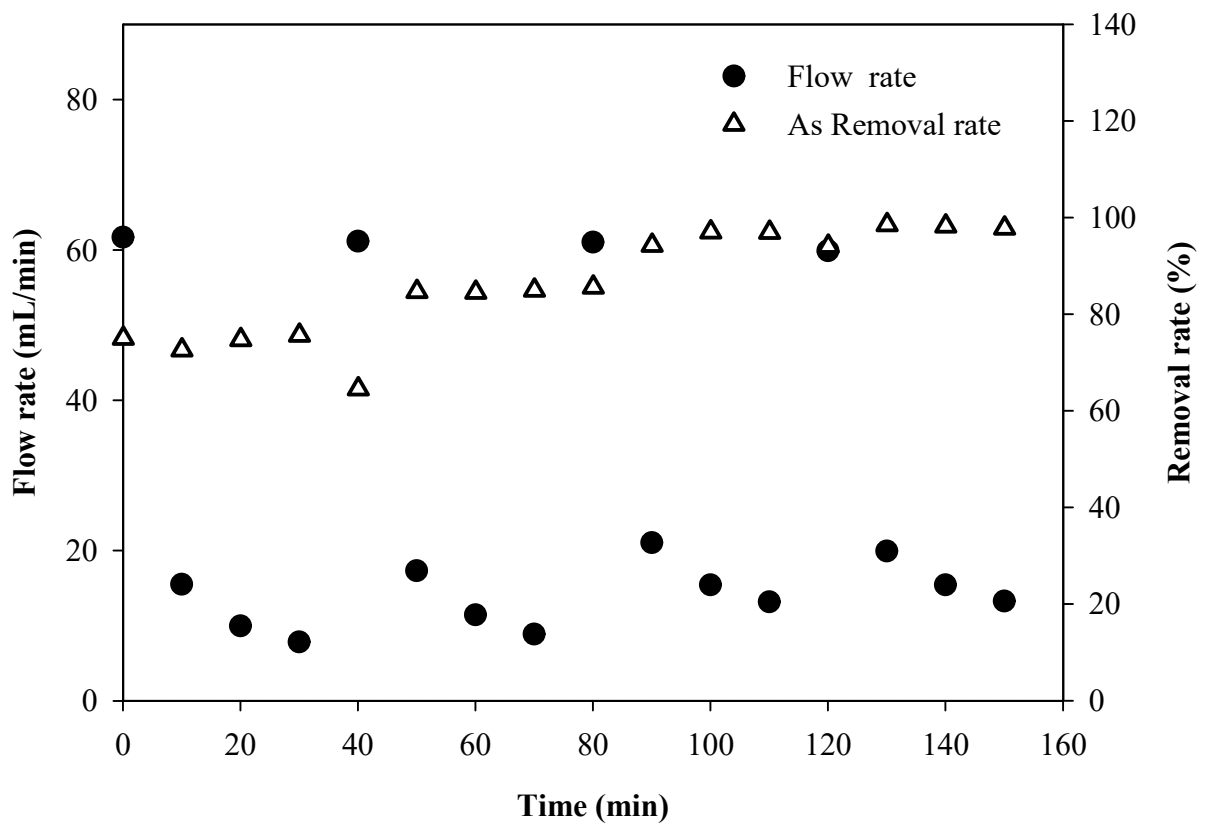


Figure 4.12. Flow rate and As(V) removal rate from As+Kaolin solution (pH 4) during the functional ceramic membrane process.

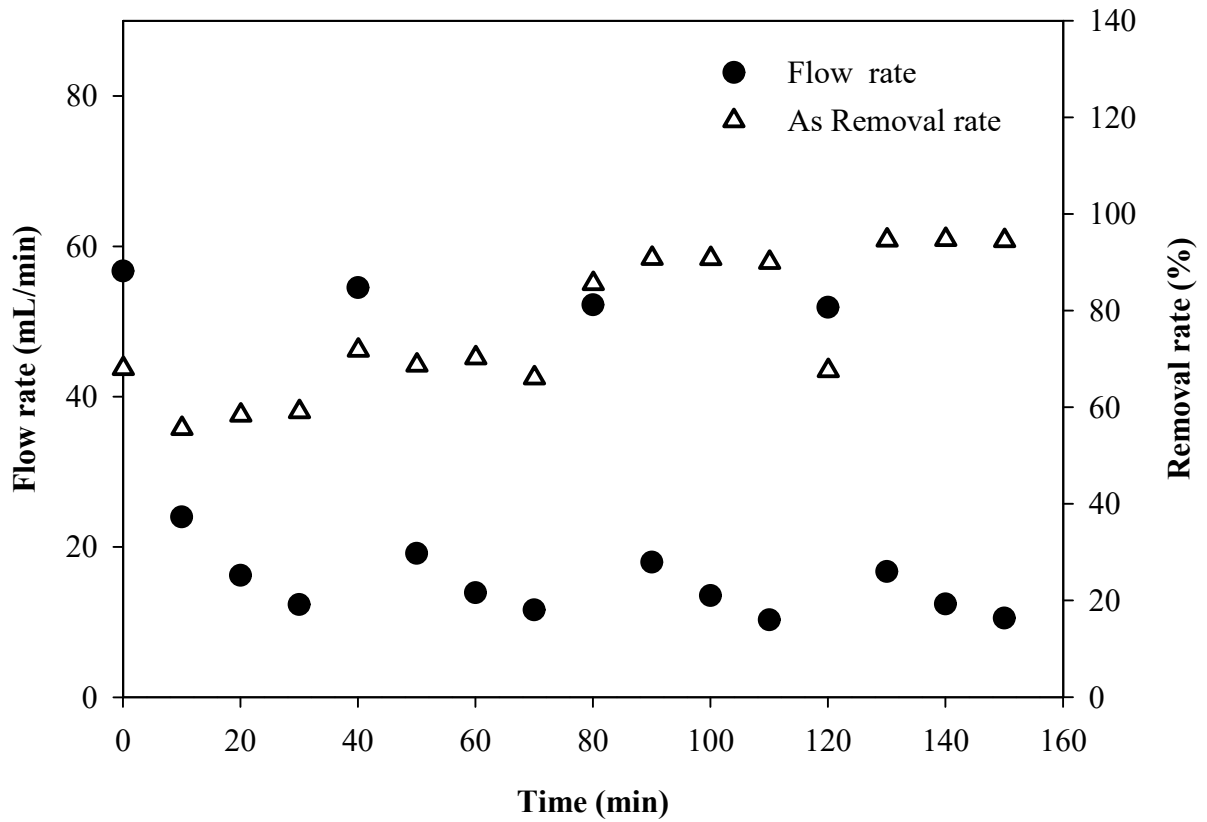


Figure 4.13. Flow rate and As(V) removal rate from As+Kaolin solution (pH 6) during the functional ceramic membrane process.

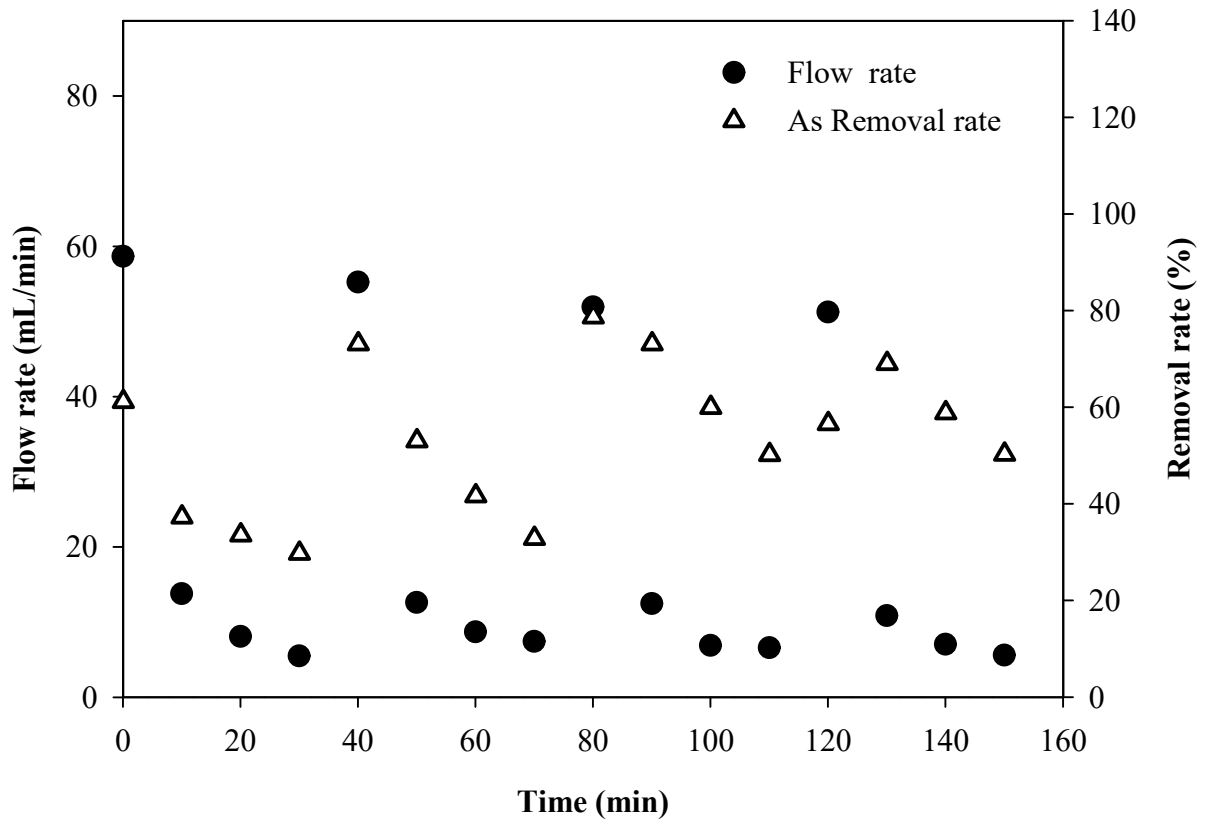


Figure 4.14. Flow rate and As(V) removal rate from As+Kaolin solution (pH 8) during the functional ceramic membrane process.

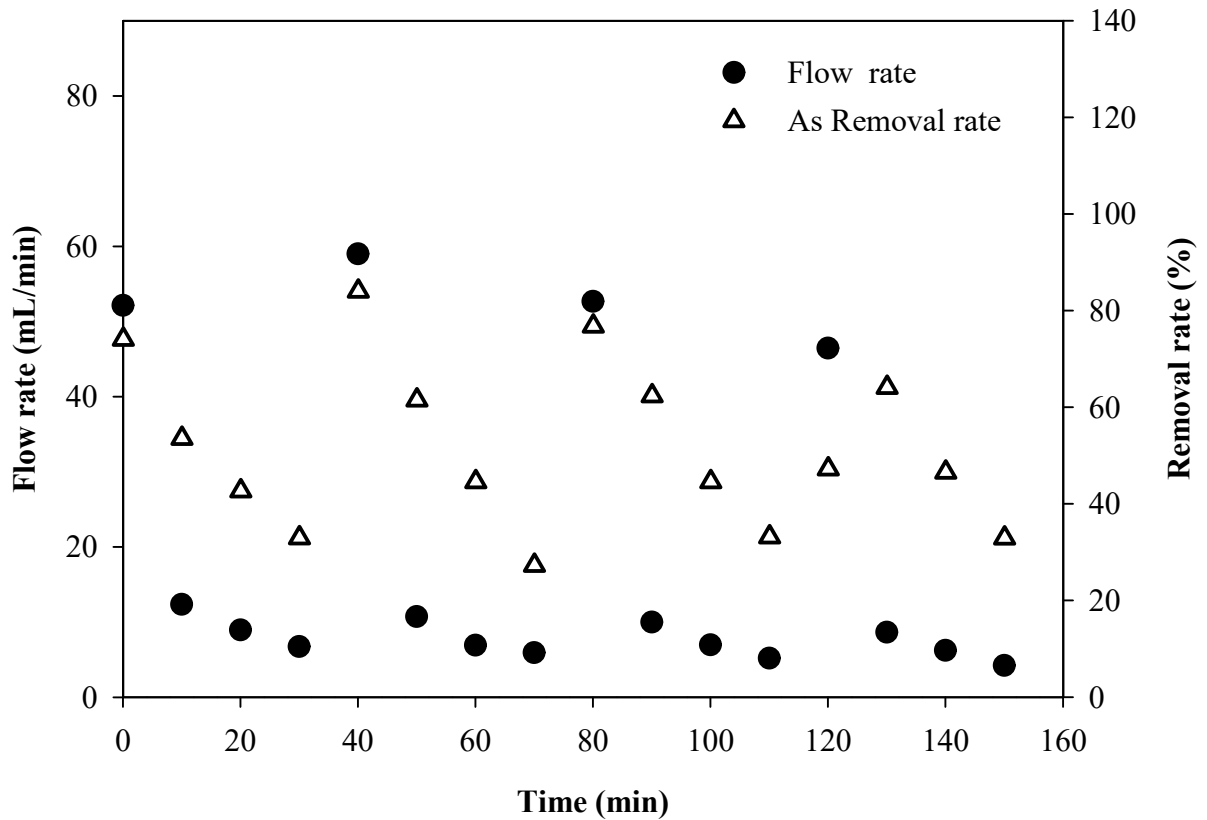


Figure 4.15. Flow rate and As(V) removal rate from As+Kaolin solution (pH 10) during the functional ceramic membrane process.

마지막으로, As+Zn+Kaolin 폐수에서 pH에 따른 부유물질과 중금속 제거능을 파악하였다. 시스템을 통해 Zn(II)는 pH 8, 10에서 완벽히 제거되는 반면 As(V)의 제거율은 급격히 감소하였다. 이는 앞서 Figure 4.2.과 Table 4.1.에서 언급한 바와 같이 Zn(II)는 상변화에 의한 제거가 우세하기 때문이다. 한편, 시스템은 pH 6에서 As(V)와 Zn(II)을 약 90%이상 안정적으로 제거하였으며, 모든 pH 조건 중 가장 높은 As(V)의 제거율을 보였다. pH 4에서 유량의 감소율은 가장 낮았지만, As(V)와 Zn(II)의 제거율은 가장 낮은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 시스템을 통해

As+Zn+Kaolin 폐수를 처리하는 동안 감소된 유량과 As(V)의 제거능은 역세척을 통해 재생이 가능한 것을 알 수 있었다.

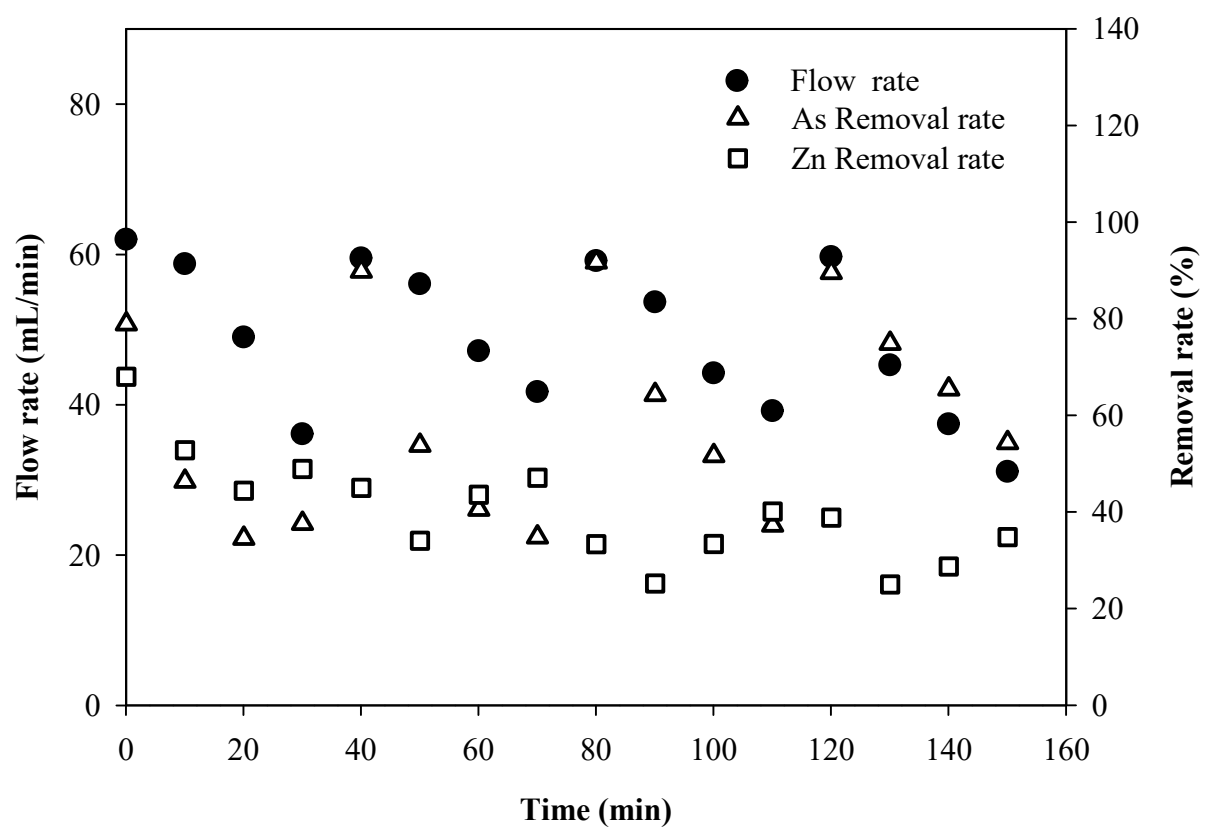


Figure 4.16. Flow rate and As(V), Zn(II) removal rate from As+Zn+Kaolin solution (pH 4) during the functional ceramic membrane process.

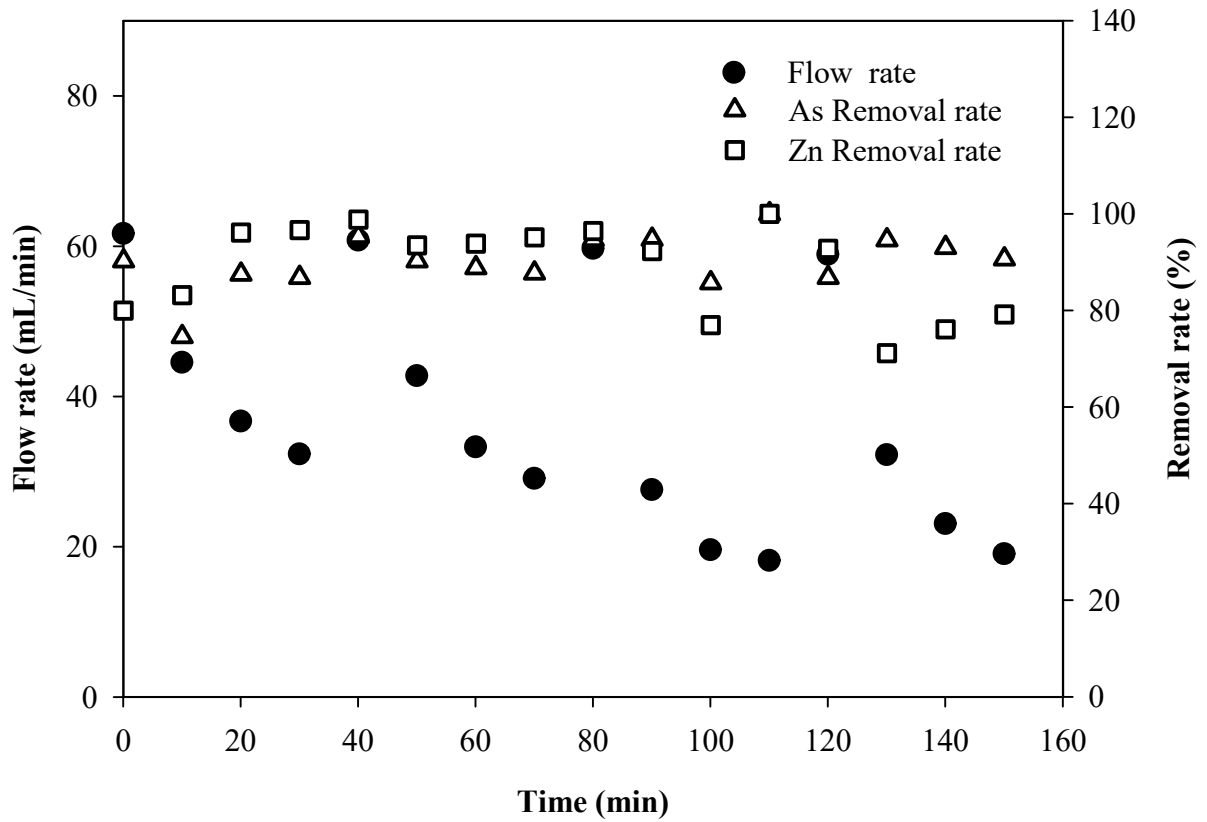


Figure 4.17. Flow rate and As(V), Zn(II) removal rate from As+Zn+Kaolin solution (pH 6) during the functional ceramic membrane process.

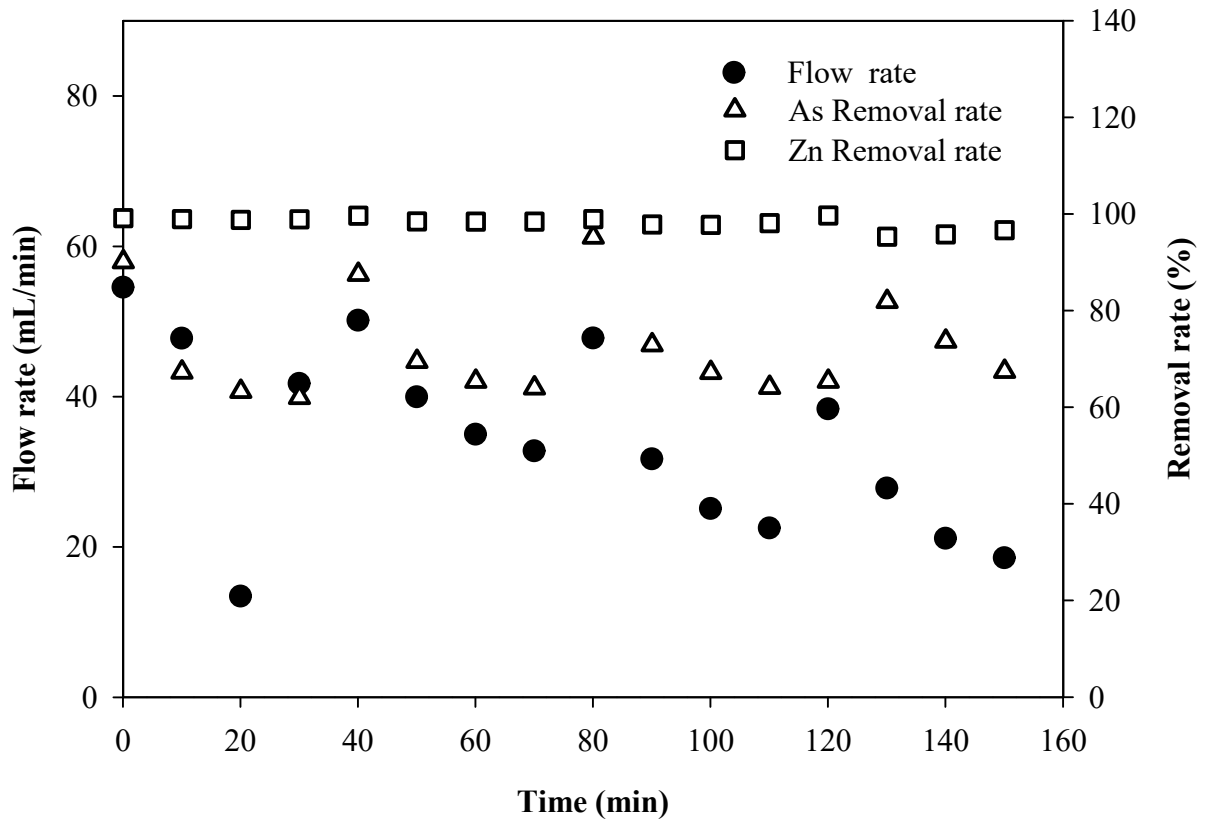


Figure 4.18. Flow rate and As(V), Zn(II) removal rate from As+Zn+Kaolin solution (pH 8) during the functional ceramic membrane process.

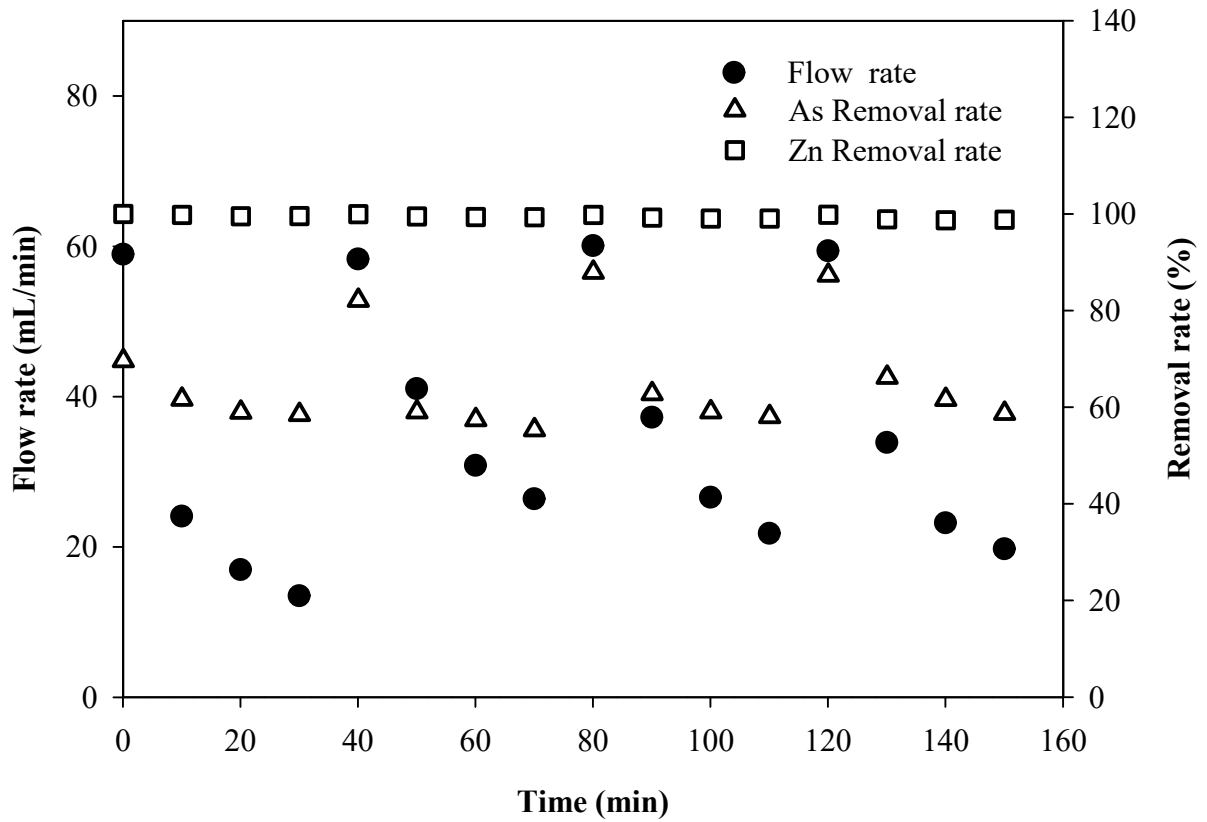


Figure 4.19. Flow rate and As(V), Zn(II) removal rate from As+Zn+Kaolin solution (pH 10) during the functional ceramic membrane process.

Table 4.5. Comparison of As(V), Zn(II) removal rate by ceramic membrane and functional ceramic membrane from As+Zn+Kaolin solution.

	Solution pH	As(V) removal rate (%)	Zn(II) removal rate (%)
Ceramic membrane	2	0.00	0.00
	4	3.09	1.19
	6	31.03	30.83
	8	54.22	97.82
Functional ceramic membrane*	4	59.07	40.19
	6	90.07	88.87
	8	83.64	98.16
	10	65.25	99.40

* Average removal rate during the functional ceramic membrane process.

As+Zn+Kaolin 폐수를 이용한 실험 결과를 바탕으로 세라믹 분리막과 기능성 세라믹 분리막 시스템의 As(V)와 Zn(II) 제거율을 비교한 결과, 세라믹 분리막의 As(V) 제거율은 최대 54.22%(pH 8)에 불과한 반면, 기능성 세라믹 분리막 시스템은 최대 90%(pH 6)로 증가한 것을 확인할 수 있었다. 기능성 세라믹 분리막 시스템의 경우, 세라믹 분리막과 달리 pH 6에서 가장 높은 As(V) 제거율이 관찰되었는데, 이는 낮은 pH 범위에서 높은 제거능을 보이는 이온교환섬유의 특성에 의한 것이다. pH 8일 때, Zn(II)는 세라믹 분리막, 기능성 세라믹 분리막 시스템을 통해 각각 97.82%, 98.16%를 제거할 수 있었다. 세라믹 분리막은 pH 6일 때, Zn(II) 제거율이 30.83%에 불과했으나, 기능성 세라믹 분리막 시스템은 88.87%로 제거율이 증가했음을 알 수 있었다. 이를 통해, 폐수 내 양이온성, 음이온성 중금속 이온이 함께 존재하는 경우, pH 6에서 기능성 세라믹 분리막 시스템을 통해 중금속 이온을 제거하는 것이 가장 효율적일 것으로 사료된다.

제5장 결론

본 연구에서는 폐수 내 중금속 이온 및 부유물질을 동시에 제거하기 위해 부직포 형태의 이온교환섬유를 이용하여 기능성 세라믹 분리막 시스템을 구축하였으며, 세라믹 분리막, 이온교환섬유와 기능성 세라믹 분리막 시스템의 중금속 이온과 부유물질 제거 특성을 파악하였고, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 세라믹 분리막 사용 시, As(V)의 제거율은 폐수 내에 pH가 2에서 8로 증가할수록 그리고 폐수 내 다양한 오염물질이 존재할수록 우수하였다. Visual Minteq 3.1을 이용한 지화학 모델링 결과, pH 6, 8에서 세라믹 분리막에 의한 As(V)의 제거 기작은 각각 흡착과 침전이다. Zn(II)의 제거 기작은 pH에 관계없이 모두 상변화이다.

2. 이온교환섬유의 As(V) 흡착량은 pH에 영향을 받으며, 최대 흡착량은 pH 4에서 보인다. As(V) 흡착량은 pH가 4에서 12로 증가할수록 점차 감소한다. 이온교환섬유의 As(V)의 흡착량은 반응 시간이 증가함에 따라 증가하였고, 120분 이내에 평형에 도달한다. 유사 1차 모델과 유사 2차 모델을 적용한 결과, 유사 2차 모델이 부합한 것을 확인하였다. As(V)의 초기 농도 증가함에 따라 이온교환섬유의 As(V) 흡착량은 증가하였다. Langmuir 모델과 Freundlich 모델을 적용한 결과, Freundlich 모델이 부합한 것을 확인하였다. 이온교환섬유의 재생용액으로 0.1M의 NaCl, NaOH 및 HCl을 비교한 결과, 0.1M NaCl에 의한 재생률이 가장 높았으며, 재생 횟수가 증가함에 따라 재생률은 감소하였다.

3. Zn+Kaolin 폐수의 pH가 8, 10일 때, 기능성 세라믹 분리막 시스템은 Zn(II)를 완벽히 제거하였다. 기능성 세라믹 분리막 시스템의 유량은 pH 8에서 가장 안정적으로 유지되었으며, pH 10에서 큰 변동이 관찰되었다. As+Kaolin 폐수에서 기능성 세라믹 분리막 시스템의 As(V) 제거율은 pH가 4일 때 가장 높았으며, pH가 4에서 10으로 증가할수록 감소하였다. As+Zn+Kaolin 폐수의 pH가 8, 10일 때, 기능성 세

라믹 분리막 시스템은 Zn(II)를 완벽히 제거하였으나, As(V)의 제거율은 시스템이 운전되는 동안 약 80%에서 60%로 크게 감소하였다. 폐수의 pH가 6일 때, 기능성 세라믹 분리막 시스템은 As(V)와 Zn(II)를 안정적으로 80% 이상 제거할 수 있었다. 기능성 세라믹 분리막 시스템이 운전하는 동안 감소된 유량과 As(V) 제거능은 0.1M NaCl을 이용한 역세척을 통해 회복되었다.

참고문헌

Abdullah, N.; Yusof, N.; Lau, W.J.; Jaafar, J.; Ismail, A. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2019, 76, 17-38.

Ahmad R.; Aslam, M.; Park, E.; Chang, S.; Kwon, D.; Kim, J. Submerged low-cost pyrophyllite ceramic membrane filtration combined with GAC as fluidized particles for industrial wastewater treatment. *Chemosphere* 2018, 206, 784-792.

Amin, Sh. K.; Abdallah, H. A. M.; Roushdy, M. H.; El-Sherbiny, S. A. An overview of production and development of ceramic membranes. *International Journal of Applied Engineering Research* 2016, 11, 7708-7721.

Aung, K.; Hong, S.; Park, S.; Lee, C. Removal of Cu(II) from Aqueous Solutions Using Amine-Doped Polyacrylonitrile Fibers. *Applied Sciences* 2020, 10, 1738.

Asif, M. B.; Zhang, Z. Ceramic membrane technology for water and wastewater treatment: A critical review of performance, full-scale applications, membrane fouling and prospects. *Chemical Engineering Journal* 2021, 478, 129481

Balpurvins, K. A.; Burns, R. C.; Lawrance, G. A.; Stuart, A. D. Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime. *Water Research* 1997, 31, 973-980.

Barakat, M.; Schmidt, E. Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater. *Desalination* 2010, 256, 90-93.

Barakat, M. New Trends in Removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* 2011, 4, 361-377.

Barredo-Damas, S.; Alcaina-Miranda, M. I.; Iborra-Clar, M. I.; Mendoza-Roca, J. A. Application of tubular ceramic ultrafiltration membranes for the treatment of integrated textile wastewaters. *Chemical Engineering Journal* 2012, 192, 211-218.

Barroso, G.; Li, Q.; Bordia, R. K. and Motz, G. Polymeric and ceramic silicon-based coatings - a review. *Journal of Materials Chemistry A* 2019, 7, 1936-1963.

Bratby, J. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. 2nd ed. 2006, IWA Publishing, London.

Bruggen, B. V. D.; Vandecasteele, C.; Gestel, T. V.; Doyen, W. and Leysen, R. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environmental Pollution* 2010, 158, 2335-2349.

Burakov, A. E.; Burakova I. V. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2018, 148, 702-712.

Chang, Q.; Wang, G. Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals. *Chemical Engineering Science* 2007, 62, 4636-4643.

Chang, S.; Ahmad, R.; Kwon, D.; Kim, J. Hybrid ceramic membrane reactor combined with fluidized adsorbents and scouring agents for hazardous metal-plating wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials* 2020, 388, 121777.

Chaudhary, M.; Maiti, A. Defluoridation by highly efficient calcium hydroxide nanorods from synthetic and industrial wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2019, 561, 79-88.

Chen, Q.; Yao, Y.; Li, X.; Lu, J.; Zhou, J.; Huang, Z. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. *Journal of Water Process Engineering* 2018, 26, 289-300.

Crini, G.; Lichtfouse, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letter* 2019, 17, 145-155.

Crini, G.; Lichtfouse, E.; Willson, L. D.; Morin-Crini, N. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters* 2019, 17, 195-213.

Dai, L.; Cui, L.; Zhou, D.; Huang, J.; Yuan, S. Resource recovery of Cr(VI) from electroplating wastewater: Laboratory and pilot-scale investigation using fibrous weak anion exchanger. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2015, 54, 170-177.

Dzyazko, Y.S.; Rudenko, A.S.; Yukhin, Y.M.; Palchik, A.V.; Belyakov, V.N. Modification of ceramic membranes with inorganic sorbents. Application to electro-dialytic recovery of Cr(VI) anions from multicomponent solution. *Desalination* 2014, 342, 52-60.

Fard, A.K.; Khraisheh, M.; Atieh, M.; Inorganic membranes: Preparation and application for water treatment and desalination. *Materials(Basel)* 2018, 11, 74.

Feng, D.; Aldrich, C.; Tan, H. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. *Minerals Engineering* 2000, 13, 623-642.

Fu F.; Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*. 2011, 92, 407-418.

Ghosh, D.; Sinha, M. K.; Purkait, M. K. A comparative analysis of low-cost ceramic membrane preparation for effective fluoride removal using hybrid technique. *Desalination* 2013, 327, 2-13.

Ghosh, P.; Samanta, A. N.; Ray, S. Reduction of COD and removal of Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination* 2011, 266, 213-217.

Gisi, S. D.; Lofrano, G.; Grassi, M.; Notarnicola, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies* 2016, 9, 10-40.

Godwin, P. M.; Pan, Y.; Xiao, H.; Afzar, M. T. Progress in preparation and application of modified biochar for improving heavy metal ion removal from wastewater, *Journal of Bioresources and Bioproducts* 2019, 4, 31-42.

González-Muñoz M. J.; María J.; Rodríguez, M.; Luque, S.; Alvarez, J. Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. *Desalination* 2006, 200, 742-744.

Grachek, V. I.; Shunkevich, A. A. and Martsinkevich, R. V. New nitrogen-and-phosphorus-containing fibrous ion exchangers for water treatment. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2009, 82, 17-22.

Hänninen, K.; Kaukonen, A. M.; Kankkunen, T. and Hirvonen, J. Rate and extent of ion-exchange process: the effect of physico-chemical characteristics of salicylate anions. *Journal of Controlled Release* 2003, 91, 449-463.

He, Z.; Wang, J. Ceramic-based membranes for water and wastewater treatment. *Colloids and Surfaces A* 2019, 578, 123513.

Ho, Y. S. and McKay, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research* 2000, 34, 735-742.

Jana, S.; Saikia, A.; Purkait, M.K.; Mohanty, K. Chitosan based ceramic ultrafiltration membrane: Preparation, characterization and application to remove Hg(II) and As(III) using polymer enhanced ultrafiltration. *Chemical Engineering Journal* 2011, 170, 209-219.

Jerroumi, S.; Amarine, M.; Nour, H.; Lekhlif, B.; Jamal J. E. Removal of nickel through sulfide precipitation and characterization of electroplating wastewater sludge. *Water Quality Research Journal* 2020, 55, 345-357.

Jiang, Q.; Rentschler, J.; Perrone, R.; Liu, K. Application of ceramic membrane and ion-exchange for the treatment of the flowback water from Marcellus shale gas production. *Journal of Membrane Science* 2013, 431, 55-61.

Kader, M.; Lamb, D.T.; Wang, L.; Megharaj, M.; Naidu, R. Zinc-arsenic interactions in soil: Solubility, toxicity and uptake. *Chemosphere* 2017, 187, 357-367.

Kim, J.; Bruggen B. V. D. The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environment Pollution* 2010, 158, 2335-2349.

Lee, C.; Park, J.; Choi, J.; Ko, S.; Lee, S. Removal and recovery of Cr(VI) from industrial plating wastewater using fibrous anion exchanger. *Water, Air, and Soil Pollution* 2016, 227.

Lee, C.; Alvarez, P.; Nam, A.; Park, S.; Do, T.; Choi, U.; Lee, S. Arsenic(V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: Kinetic, equilibrium, and regeneration studies. *Journal of Hazard Mater* 2017, 325, 223-229.

Lee, H.; Ahmad, R.; Kim, J. Alginate to simulate biofouling in submerged fluidized ceramic membrane reactor: Effect of solution pH and ionic strength. *Bioresource Technology* 2020, 302, 122813.

Lee, J.; Hong, S.; Lee, C.; Park, S. Experimental and model study for fluoride removal by thermally activated sepiolite. *Chemosphere* 2020, 241, 125094.

Lee, S.; Kang, J.; Sim, E.; Choi, N.; Kim, S. As(V) removal from arsenic wastewater by fibrous anion exchangers, *Desalination and Water Treatment* 2017, 90, 273-282.

Lee, S.; Kang, J.; Choi, N.; Lee, C.; Kim, S. Characterization of anion exchange fiber for simultaneous removal of Cr(VI) and As(V) in mineral processing wastewater, *Desalination and Water Treatment* 2018, 135, 247-257.

Lee, S. C.; Robinson, J.; Chong, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection* 2014, 92, 489-508.

Lewis, A. E. Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy* 2010, 104, 222-234.

Martin, K. J.; Bolste, D.; Derlon, N.; Morgenroth, E.; Nerenberg, R. Effect of fouling layer spatial distribution on permeate flux: A theoretical and experimental study. *Journal of Membrane Science* 2014, 471, 130-137.

Nam, A.; Choi, U. S.; Yun, S. T.; Choi, J. W.; Park, J. A. and Lee, S. A. Evaluation of amine-functionalized acrylic ion exchange fiber for chromium(VI) removal using flow-through experiments modeling and real wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2018, 66, 187-195.

Nandi, B.; Uppaluri, R.; Purkait, M. Effects of dip coating parameters on the morphology and transport properties of cellulose acetate-ceramic composite membranes. *Journal of Membrane Science* 2009, 330, 246-258.

Papadopoulos, A.; Fatta, D.; Parperis, K.; Mentzis, A.; Haralambous, K. J.; Loizidou, M. Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods. *Separation and Purification Technology* 2004, 39, 181-188.

Park, H.; Choi, H. As(III) removal by hybrid reactive membrane process combined with ozonation. *Water Research* 2011, 45, 1933-1940.

Patterson, W. J.; Alen, H. E.; Scala, J. J. Carbonate precipitation for heavy metals pollutants. *Water Pollution Control Federation* 1977, 49, 2397-2410.

Pendergast, M. M.; Hoek, E. M. V. A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy and Environmental Science* 2011, 4, 1946.

Persson, I. Hydrated Metal Ions in Aqueous Solution: How Regular Are Their Structures?. *Pure and Applied Chemistry* 2010, 82, 1901-1917.

Rathi, B. S.; Kumar, P. S.; Ponprasath, R.; Rohan, K.; Jahnavi, N. An effective separation of toxic arsenic from aquatic environment using electrochemical ion exchange process. *Journal of Hazardous Materials* 2021, 412, 125240.

Sabbatini, P.; Yrazu, F.; Rossi, F.; Thern, G.; Marajofsky, A.; Cortalezzi, Fidalgo de M. M. Fabrication and characterization of iron oxide ceramic membranes for arsenic removal. *Water Research* 2010, 44, 5702-5712.

Sahu, J. N.; Acharya, J.; Meikap, B. C. Response surface modeling and optimization of chromium(VI) removal from aqueous solution using Tamarind wood activated carbon in batch process. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 172, 818-825.

Shamim, S. *Biosorption of Heavy Metals*, Biosorption 2018, IntechOpen.

Shin, D.; Ko, Y.; Choi, U.; Kim, W. Synthesis and characteristics of novel chelate fiber containing amine and amidine groups. *Polymers for Advanced Technologies* 2004, 15, 459-466.

Silva, R. A.; Hawboldt, K. and Zhang, Y. Application of resins with functional group in the separation of metal ions/species - a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy review* 2018, 39, 395-413.

Sklari, S.; Pagana, A.; Nalbandian, L.; Zaspalis, V. Ceramic membrane materials and process for the removal of As(III)/As(V) ions from water. *Journal of Water Process Engineering* 2015, 5, 42-47.

Stylianou, S. K.; Sklari, S. D.; Zamboulis, D.; Zaspalis, V. T.; Zouboulis, A. I.

Development of bubble-less ozonation and membrane filtration process for the treatment of contaminated water. *Journal of Membrane Science* 2015, 492, 40-47.

The, C. Y.; Budiman, P. M.; Shak, K. P. Y. and Wu, Y. T. Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2016, 55, 4363-4389.

Varshney, K. G.; Tayal N.; Gupta U. Acrylonitrile based cerium (IV) phosphate as a new mercury selective fibrous ion-exchanger: Synthesis, characterization and analytical applications. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1998, 145, 71-81.

Verbych, S.; Bryk, M.; Alpatova, A.; Chornokur, G. Ground water treatment by enhanced ultrafiltration. *Desalination* 2005, 179, 237-244.

Wachinski, A. M. Fundamental Principles and concepts of ion exchange from : environmental ion exchange. 2016, Principles and Design CRC Press.

Wang, X.; Guo, Y.; Yang, L.; Han, M.; Zhao, J. and Cheng, X. Nanomaterials as sorbents to remove heavy metal ions in wastewater treatment. *Journal of Environmental and Analytical Toxicology* 2012, 2, 1000154.

Yin, N.; Wang, D.; Wang, L.; Li, Z. Amino-functionalized MOFs combining ceramic membrane ultrafiltration for Pb (II) removal. *Chemical Engineering Journal* 2016, 306, 619-628.

Zhang, Y.; Tang, C.; Li, G. The role of hydrodynamic conditions and pH on algal-rich water fouling of ultrafiltration. *Water Research* 2012, 46, 4783-4789.

Zhang, X.; Wang, X. and Chen, Z. A novel nanocomposite as an efficient adsorbent for the rapid adsorption of Ni(II) from aqueous solution. *Materials* 2017, 10, 1124.

Zouboulis, A. I.; Sarasidis, V. and Moussas P. A. Removal of copper from synthetic wastewater by the hybrid coagulation-microfiltration process. *Separation Science and Technology* 2010, 45, 1658-1666.