



工學博士 學位論文

# 자연유기물에 의한 막오염 특성 및 플럭생성에 의한 막투과 플럭스 변화



2008年 6月

釜慶大學校 大學院

建設管理工學協同科程

工學搏士 學位論文

# 자연유기물에 의한 막오염 특성 및 플럭생성에 의한 막투과 플럭스 변화



2008年 6月

釜慶大學校 大學院

建設管理工學協同科程

### 신현술의 工學博士 學位論文을 認准함

2008年 8月 日



목	차
---	---

Ι.	서론	 ·· 1

Ⅱ. 문	헌연구	4
2.1	천연유기물질 특성	4
2.1	1.1 천연유기물의 일반적 특성	4
2.1	1.2 천연유기물의 구조특성	6
2.1	1.3 자연유기물질의 구조특성	9
2.1	1.4 자연유기물의 성상별 분류방법2	26
2.2 4	막분리 공정	31
2.2	2.1 막분리 기술의 개요3	31
2.2	2.2 막분리 공정의 구조3	35
2.2	2.3 막분리 공정의 성능평가	38
2.2	2.4 수처리 분야에서 막분리 공정의 응용4	1
2.3	전처리 응집공정	51
2.3	3.1 알루미늄 가수분해	51
2.3	3.2 천연유기물질의 응집메카니즘	57
2.3	3.3 응집플록 생성 특성6	52

Ⅲ. 재료 및 방법	68
3.1 시수의 일반적 특성	68
3.1.1 농축수 특성분석	68
3.1.2 원수 특성분석	69

3.2 유기물 물리화학적 특성분석	0
3.2.1 유기물 성상별 분류특성	0
3.2.2 유기물 분자량 분포 분석	2
3.3 막분리 공정	5
3.3.1 막힘형 (Dead-end flow) 막분리 장치	5
3.3.2 막흡착 실험	6
3.3.3 막오염 메카니즘 분석	7
3.4 응집실험	0
3.4.1 전처리 응집공정8	0
3.4.2 IPDA 장치 ·······················8	0
3.5 수질분석방법	1
Ⅳ. 결과 및 고찰	3
4.1 유기물 물리화학적 특성 및 막오염 현상8	3
4.1.1 유기물 성상별 특성과 분자량 분포특성8	3
410 이기면서지면 트러고 마이 가지에 따르 트고 프러스 버치 이	~

4.1.2 유기물성상별 특성과 막의 재질에 따른 투과 플럭스 변화 …… 87
4.1.3 유기물성상별 특성과 막의 재질에 따른 막오염 메카니즘 분석 …… 95
4.2 막의 재질에 따른 흡착 특성 및 막오염 특성 …… 102
4.2.1 막의 재질에 따른 정적흡착특성 …… 102
4.2.2 정적흡착특성에 따른 투과 플럭스 변화와 막오염 특성 …… 106
4.2.3 막의 재질에 따른 공극흡착 특성 …… 116
4.2.4 공극흡착특성에 따른 투과 플럭스 변화와 막오염 특성 …… 119
4.3 응집공정과 막분리 공정의 적용 …… 122
4.3.1 전처리 응집공정 적용에 따른 유기물 성상별 특성변화 …… 123

4.3.2 급속교반 조건에 따른 플럭특성변화	127
4.3.3. 완속교반 조건에 따른 플럭특성변화	132
4.3.4 전처리 응집조건 적용에 따른 투과 플럭스 변화	136

치고묘치	 . 1 16
심끄군인	.140



# List of Figure

Fig.	2.1.1. Structure of humic acid
Fig.	2.1.2. Structure of fulvic acid
Fig.	2.1.3 Structure of Carboxylic acids16
Fig.	2.1.4 The titration of humic substances
Fig.	2.1.5. Structure of Phenols
Fig.	2.1.6. Structure of Phemols and quinines function group
Fig.	2.1.7. Relative aquaous solubility
Fig.	2.1.8. Structure of sugar and hydroxy acid
Fig.	2.1.9. Structure of ether function group 21
Fig.	2.1.10. Structure of aldehyde 22
Fig.	2.1.11. Structure of ester function group23
Fig.	2.1.12 Structure of lactone function group
Fig.	2.1.13. Structure of amino acid
Fig.	2.1.14. The formation of zwitterion
Fig.	2.2.1 Membrane process for liquid separation
Fig.	2.2.2 Schematic representation of the four principal membrane
	modules : (a) plate and frame; (b) spiral module; (c)
	tubular module; (d) hollow fiber
Fig.	2.2.4 Example of potable water reuse systems. (a) Indirect
	potable water reuse(Water Factory 21, Orange County,
	California), (b) direct potable water reuse(Denver,
	Colorado) 46
Fig.	2.2.5 Conventional activated sludge system and MBR process 48
Fig.	2.3.1 Deprotonation of the aquo aluminum ion. Initial step in
	aluminum hydrolysis53
Fig.	2.3.2 Solubility diagram for Al(OH)3, Monomeric and polymeric
	Al species in equilibrium with Al(OH)3

Fig. 2.3.3 Aluminum hydrolysis products
Fig. 2.3.4 Particle and Organic matters coagulation and removal
Fig 2.3.5 Mechanisms for alum coagulation of humic substances 60
Fig. 2.3.6 Principles of iPDA analyzer62
Fig. 2.3.7 Data processing of iPDA analyzer65
Fig. 2.3.8 Data of RMS and DC through coagulation process
Fig. 2.3.9 Typical flocculation curve through iPDA67
Fig. 3.2.1 Analytical procedure for natural organic matter fractionation71
Fig. 3.4.1 Schematics of experimental setup for a batch cell76
Fig. 3.4.1 Schematic apparatus of iPDA system
Fig. 4.1.1 Distribution of NOMs fraction on organic fraction matter
Fig. 4.1.2 Distribution of mass on organic fraction matter
Fig. 4.1.3 Distribution of apparent molecular weight using ultrafiltration 86
Fig. 4.1.7 Filtration model as a function of membrane size and
organic fraction (MWCO: 100 kDa UF membrane) 104
Fig. 4.1.8 Filtration model model as a function of membrane size and
organic fraction (MWCO: 0.2 µm MF membrane)106
Fig. 4.2.1 Adsorption kinetics of hydrophobicand hydrophilic
membraneon NOM fractionated water (Initial DOC:
25mg/L)110
Fig. 4.2.2 Adsorption kinetics of hydrophobicand hydrophilic
membrane on NOM fractionated water (Initial DOC:
10mg/L)110
Fig. 4.2.3 Changes in flux of hydrophobic UF membrane for the
concentrated organics (Initial DOC: 25mg/L)113
Fig. 4.2.4 Series resistance calculation for hydrophobic UF membrane
(Initial DOC: 25mg/L)113
Fig. 4.2.5 Changes in flux of hydrophilic UF membrane for the
concentrated organics (Initial DOC: 25mg/L)116

Fig. 4.2.6 Series resistance calculation for hydrophilic UF membrane
(Initial DOC: 25mg/L)116
Fig. 4.2.7 Changes in flux of hydrophobic UF membrane for the
concentrated organics (Initial DOC: 10mg/L)
Fig. 4.2.8 Series resistance calculation for hydrophobic UF membrane
(Initial DOC: 10mg/L)
Fig. 4.2.9 Changes in flux of hydrophilic UF membrane for the
concentrated organics (Initial DOC: 10mg/L)122
Fig. 4.2.10 Series resistance calculation for hydrophilic UF membrane
(Initial DOC: 10mg/L)
Fig. 4.2.13 Changes in permeate flux of UF membrane on membrane
materials (MWCO: 100kDa, Bulk solution) 129
Fig. 4.3.3 Effect of coagulant dosages and mixing intensity on floc
formation and growth(Mixing intensity: 120rpm, coagulant
dosage: 30 mg/L)
Fig. 4.3.4 Effect of coagulant dosages and mixing intensity on floc
formation and growth(Mixing intensity: 240rpm, coagulant
dosage: 30 mg/L)137
Fig. 4.3.5 Effect of coagulant dosages and mixing intensity on floc
formation and growth(Mixing intensity: 120rpm, coagulant
dosage: 60 mg/L)
Fig. 4.3.6 Effect of coagulant dosages and mixing intensity on floc
formation and growth(Mixing intensity: 240rpm, coagulant
dosage: 60 mg/L)
Fig. 4.3.7. Effect of mixing intensity on floc formation and growth
(with particle, coagulant dosage: 50 mg/L)142
Fig. 4.3.8 Effect of mixing intensity on floc formation and growth
(without particle, coagulant dosage: 60 mg/L)143

Fig.	4.3.9.	Changes	of	permeate	flux	as	а	function	of	mixing
		condition	(UF	` membran	e, wit	h pa	rtic	cle, coagul	ant	dosage:
		50 mg/L)		•••••		•••••	•••••	•••••	•••••	146

## List of Table

Table 2.1.1 Characteristics of bulk natural organic matter
Table 2.1.2 Humic substances classification based on solubility7
Table 2.1.3 Natural organic matter fractions and chemical groups 8
Table 2.1.4. Characterization of humic and fulvic acids
Table 2.1.5 The various pKa value on organic acid15
Table 2.6 Characteristics of NOM from Forge pond
Table 2.2.1 Characteristics of Membrane operation
Table 2.3.1 Equilibrium constants of aluminum hydrolysis
Table 2.3.2 Formation time of aluminum hydrolysis species
Table 3.1.1 Characteristics of raw water    68
Table. 3.1.2 Characteristics of water samples used in this study 69
Table 4.1.1 Organic fractions on DOC, UV254 and SUVA in raw water 84
Table 4.1.2 Estimation of kinetic constant for each filtration models      (Raw water)      100
Table 4.1.3 Estimation of kinetic constant for each filtration models      (Organic matter)      101
Table 4.1.4 Estimation of kinetic constant for each filtration models         (Membrane pore size)         102
Table 4.2.1 Estimation of adsorption rate ratios for different organic         matter and membrane properties         109

# Characterization of membrane fouling and permeate flux by pretreatment process

#### Hyun-Sool Shin

Interdisciplinary program of Construction Engineering & Management, Graduate school, Pukyong National University

#### Abstract

The objectives of this research were to (1) identify the membrane fouling due to different fractions of NOM (2) correlate potential the physicochemical properties of NOM and membranes with the adsorption of humic substances on membrane The raw water was fractionated into hydrophobic (HPO), transphilic (TPI), and hydrophilic portions (HPI) using XAD resins. The raw water DOC contains 39% of hydrophilics, 43% of hydrophobics, and 18% of transphilics. When fractionated NOM (natural organic matter) was passed through hydrophilic membrane with 100kDa, hydrophobic portion (HPO) caused the most fouling and hydrophilic portion (HPI) caused the least fouling. This could be related to size and adsorption capability of organics. Small sized organics would pass through membrane pores, but large sized organics would be attracted to either membrane pores or surface, which led to the fouling. An effect of membrane pore size on membrane fouling is related to the availability of organics at membrane pores. As the pore size became larger, the more organics were transported into the membrane pore. Some organics caused pore blocking, and others caused pore adsorption, which resulted in membrane fouling. Membrane material is also important for membrane fouling. More fouling occurred at hydrophobic membrane than hydrophilic membrane regardless

its size. Hydrophobic interaction caused more fouling of pore at hydrophobic membrane. The static adsorption test and adsorption test showed that hydrophobic organics adsorbed much more quickly than hydrophilic organics. In case of the effect of membrane properties on the adsorption of organic fractions, the adsorption rate ratio(a) of hydrophobic membrane was greater than that of hydrophilic membrane regardless of the kind of organic fractions. This suggests that the UF membrane fouling were occurred mainly by internal pore size decreasing due to adsorption of organic into pore surface for hydrophobic membrane, and by sieving of organics and forming a gel layer on the membrane surface for hydrophilic membrane. In conclusion, the decrease in the pore volume, which was caused by the organic adsorption into the internal pore, was greater with the hydrophobic membrane than with the hydrophilic membrane. In case of the effect of membrane properties on permeate flux, the rate of flux decline for the hydrophobic membrane was significantly greater than that for the hydrophilic membrane.

상수원수나 음용수 중에 존재하는 천연유기물질(natural organic matter: NOM)은 인체에 직접적으로 유해하지는 않지만, 상수처리시 화학적 산화제인 염소 등과 반응하여 소독부산물(disinfection by-products: DBPs)을 생성하며 (Rook, 1977), 입자들의 안정화를 유발하여 응집을 방해하고 (Amirtharajah and O'Melia, 1990), 종속영양성 박테리아에 유기탄소원을 제공하여 급·배수 관망에서 이들의 재성장을 유발 (Van der Kooij et al., 1982) 하는 등 상수처 리에 있어 많은 부작용을 일으키고 있다. 따라서 NOM은 정수처리 공정에서 주처리 대상오염물질로 고려되고 있고, 각 정수공정의 시설물에 대한 설계 및 운전·관리 등에도 주요변수로 작용되고 있으며, 신기술의 도입에도 많은 영 향을 미치고 있다 (Mallevialle et al., 1996).

막분리 공정은 상·하수처리 공정에서 깨끗한 물에 대한 수요의 증가와 점 점 강화되는 법적규제를 만족시키기 위해서 적용이 점점 증가하고 있는 추세 이다. 특히, 한외여과 막분리 공정(ultrafiltration membrane process: UF)은 멤 브레인 제조기술의 발달로 생산단가가 감소하여 수처리 공정에 대한 적용이 점점 증가하고 있다. 막분리 기술은 미세공을 가진 분리막을 이용하여 액체 또는 기체 속에 존재하는 용질들로부터 선택적인 분리가 가능한 분리 공정으 로 정의할 수가 있다. 분리막을 수처리 분야에 응용하는 기술은 크게 용수 및 수돗물을 생산하는 용수처리 분야와 하수, 오수 및 폐수를 처리하는 폐수처리 분야로 구분하여 사용되어진다. 정수처리 공정에서는 바이러스를 포함한 미생 물제거 목적이 가장 크기 때문에 막분리 공정의 적용은 높은 효과를 얻을 수 가 있다 (Jacangelo et al., 1995). 이러한 막분리 공정을 용수 처리 분야에 적 용할 경우 막오염은 압력 구동형 막오염 공정에서 빈번히 발생하는 현상이다.

막오염 현상은 막의 표면이나 막의 공극에서 용질의 흡착에 의하여 발생되 어지며 투과 flux 감소의 원인이 된다. 막오염은 가역적인 오염과 비가역적인 오염으로 구분되며 막분리 공정에서 수리학적으로 완전히 회복이 되지 않는

- 1 -

비가역적인 오염이 가장 문제가 되는 부분으로 나타난다. 이러한 막오염은 수 중에 존재하는 다양한 유기물질에 의하여 발생되어지며 유기물에 의한 막오염 은 주로 유기물의 특성에 의하여 결정되어진다. 이에 따라 유기물의 물리·화 학적 특성에 관한 연구를 통하여 막오염을 유발시키는 유기물 제거를 통하여 막오염 현상을 방지할 수 있다. 원수에 함유된 유기물의특성에 따라 수성과 소수성 물질에 의하여 막오염이 다양하게 발생하고 있다(Maartens, 1994; Amy and Cho, 1999; Wiesner et al., 1992; Mackey, 1999; Nilson and Digiano, 1996). 이러한 차이의 발생은 친수성과 소수성 유기물질의 상호반응, 유기물 분류시 각 물질들의 변이 등에 의하여 일어난다고 볼 수 있다. 이에 따라 막에서 발생하는 막오염 현상은 초기 흡착현상, 침전과 겔 형성, 용질과 용질간의 상호반응과 막의 특성, 운전상태 등 복잡한 현상에 의하여 많은 영 향을 받고 있다. 따라서 UF 공정을 정수처리공정에 적용할 경우 원수특성에 적합한 막의 종류 및 재질의 선택과 운전은 막분리 공정에서의 중요한 요소라 할 수 있다. 또한 UF나 MF공정을 주처리 공정으로 사용하고자 할 경우 막의 공극크기와 MWCO(Molecular weight cut off) 특성에 의하여 전처리 공정 없 이 막분리 단독 공정으로는 효과적인 유기물 제거를 기대 할 수가 없다. 따라 서 막분리 공정에 앞서 전처리 공정을 적용하여야 효과적인 유기물 제거를 기 대할 수 있으며 현재 막분리 공정의 전처리 공정으로서 응집공정을 적용하여 많은 연구가 실시되고 있다. 그러나, 전처리 응집공정을 적용함에 있어 응집조 건에 따른 급속 교반과정 중에 형성되는 floc의 크기와 투과 flux의 상관관계 에 대한 연구는 이루어지지 않고 있는 실정이다. 또한 전처리 응집공정을 적 용시 응집제를 주입한 후 급속교반, 완속교반을 거치면서 수중의 입자는 응집 제와 반응하여 floc을 형성하게 되는데 이러한 수중에서 성장하는 floc은 구조 적으로 상당히 복잡하고 생성된 floc의 특성에 따라 막분리 공정의 투과 flux 에 많은 영향을 미치게 된다. 그러나 기존의 입도분포나 탁도 측정을 통해서 는 floc의 특성을 판단하는데 한계가 있다.

본 연구에서는 낮은 압력에서 경제적으로 운전이 가능한 한외여과 (UF)막

- 2 -

을 이용하여 상수원수에 함유된 유기물의 물리·화학적 특성분류를 세부적으 로 실시하여 막의 재질에 따른 막오염 메카니즘을 규명하고자 한다. 막오염 메카니즘의 규명을 통하여 원수성상에 적합하며 막오염을 최소화 할 수 있는 막의 재질과 종류를 선정하여 최적의 운전조건을 제시하며 막분리 공정의 전 처리 공정으로 응집공정을 적용시 iPDA를 이용하여 교반조건에 따라 형성되 는 floc의 물리적인 특성을 파악하여 생성된 floc과 투과 flux와의 상관관계를 파악하여 최적의 전처리 응집공정을 제시하고자 한다. 이상과 같은 연구를 통 하여 기존의 응집-침전-여과의 재래식 정수공정을 대체할 수 있는 방법으로 서 보다 경제적이고 콤팩트한 규모로 운전이 간단한 응집-한외여과 (UF)막 공정을 적용하기 위한 방안을 도출하고자 하였다.



### Ⅱ. 문헌연구

### 2.1 천연유기물질 특성

### 2.1.1 천연유기물의 일반적 특성

천연산 유기물질(natural organic matter, NOM)은 자연수 중에 존재하는 유기 화합물로써 매우 복잡한 특성을 지니고 있다(Aoustin et al., 2001). 천연 산 유기물질은 주로 humic substance로서 모든 토양과 수 환경내에 존재하며 식물이나 동물 사체의 분해로부터 유래하는 매우 복잡한 구조를 가진 유기 화 합물이다(MacCarthy and Suffet, 1989). 또한, humic substance는 식물류에서 유래되는 lignins과 tannins의 분자간 응축과정에 의하여 phenolic polymers가 형성된다. 또한, phenolic polymers는 살아있거나 죽은 미생물의 대사산물과 결합하여 비정형질의 고분자 유기물질을 형성하게 된다.

Humic substances는 자연수에서 용존유기탄소(DOC)의 50%를 차지하고 있으며 분자량 분포 범위는 500~10,000 dalton(Da)의 범위를 지니고 있다. Humic substance의 안정도는 산성작용기의 전하밀도에 의하여 좌우되며, 수 중에서 안정된 상태로 존재하므로 수처리 공정의 제거가 어려렵다. 또한, 수처 리 공정에서 염소와의 반응을 통하여 소독부산물을 형성하게 된다(Krasner et al., 1989).

Humic substance는 수체에서 pH 변화에 따른 용해도 특성에 의해 fulvic acid, humic acid와 humin으로 분류된다. Fulvic acid는 모든 pH 조건에서 물 에 용해성이고, humic acid는 산성영역 (< pH 2) 또는 에틸 알콜에 불용성이 다. 그리고, Humin은 어떤 pH 조건에서도 물에 용해하지 않는다. Fulvic acid 의 분자량은 전형적으로 500에서 2,000 dalton의 범위이고 humic acid는 2,000 dalton 이상의 큰 분자량을 가진다(Thurman et al., 1982). 일반적으로 humic substances의 80%는 fulvic acid로 분류되며 20%는 humic acid로 구성되어 있다. 하지만 이러한 유기물의 분포는 사용하는 원수의 수질특성에 따라 다양 하게 나타나고 있다. 다양한 분석 방법과 화학적 기술을 통하여 humic substance를 구성하고 있는 작용기에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다 (Miano et al., 1988; Day et al., 1991; Aiken and Leenheer, 1993; Korshin et al., 1997). 지표수에서 색도 는 soil humus와 peat의 수용성 콜로이드 성분으로부터 유래된 자연 유래의 복잡한 유기화합물에 의해 유발된다(Hall and Packham, 1965). 광물질 토양 내의 humic substance는 cellulose와 lignin을 포함하는 식물의 부패로부터 유 래한다(Malcolm, 1985). 하천이나 호수 등과 같은 지표수에 함유되어 있는 DOC는 주로 유역 내의 토양에서 유입되는 allochthonous이다. 이러한 allochthonous 휴믹물질은 강이나 늪지 등에서 주로 존재하는 반면, autochthonous 휴믹물질은 깨끗한 호수에서 보통 발견되며 (Steinberg and Muenster, 1985), 수생생물의 분해로부터 유래한다(Malcolm, 1985).

Humic substance의 구성성분은 그것의 유래와 추출방법에 따라 다양하다. 자연수에 용존되어 있는 humic substance는 아미노산과 당분, 지방족 및 방향 족 산성기와 혼합되어 있으며(MacCarthy and Suffet, 1989), 또한, humic substance는 다양한 금속이온이나 점토, aluminium과 iron의 무정형의 산화물 과 관계하여 반응한다 (Thurman et al., 1982).

Humic substance의 구성 성분은 그 특성에 따라 수처리 분야에서 다양한 정보를 제공한다. 따라서 다양한 분석적 방법과 화학적 기술을 통해 humic substance의 특성화하기 위하여 연구되고 있다. 이러한 humic substance 구조 적 특성은 방향족 성분을 지니고 있으며 carboxylic acid, phenolic-OH, carbonyl, hydroxyl group을 지니고 있다(Thurman, 1985). 또한 humic acid는 방향족 성분의 함유율이 높으며 phenol기가 더 많이 함유되어 있으며 fulvic acid는 carboxyl기를 더 많이 함유하고 있다. 따라서 humic acid의 경우 fulvic acid에 비하여 소수성 성향이 더 강하기 때문에 수중에서 용해성이 낮게 나타 난다. 그러므로 일반적인 지표수의 특성에 있어서 fulvic acid 성분이 humic acid 성분에 비하여 더 많이 존재하게 되는 것이다.

상수원수에 함유된 천연산 유기물질의 상당부분은 휴믹산(humic acid), 펄

빅산(fulvic acid)과 같은 부식질(humic substance)로 구성되어 있는데 이러한 부식질은 염소처리 과정에서 염소와 반응하여 발암성물질로 밝혀진 트리할로 메탄(trihalomethane)과 같은 유기염소화합물을 생성한다. 그리고 이 외에도 중금속과 결합하여 착화합물을 형성하거나, 응집 및 활성탄 흡착공정의 효율 을 저하시키며, 막이용 정수처리 공정에서는 분리막을 오염시켜 막의 수명을 단축시키는 등의 여러 가지 문제를 일으키는 것으로 알려져 있다(Edzwald et al., 1985; Jacangelo et al., 1995; Adam et al., 1991; Hong & Elimelech, 1997; Wang et al., 2001; Laine et al., 1989). 또한, 부식질은 pH 변화에 따른 수용액상의 용해도에 따라 펄빅산, 휴믹산, 그리고 휴민으로 나뉜다. 펄빅산은 모든 pH 조건에서 물에 용해되고, 휴믹산은 pH 2 이하의 산이나 에틸 알콜에 불용성이다. 휴민은 어떤 pH 조건에서도 물에 용해하지 않는다. 펄빅산의 분 자량은 전형적으로 500에서 2,000 dalton의 범위이며(Thurman et al., 1982), 휴믹산은 2,000 dalton 보다 더 큰 분자량을 가진다.

### 2.1.2 천연유기물의 구조특성

수중의 천연산 유기물질은 소수성을 가지는 humic acid, fulvic acid와 친수 성을 가지는 non-humic substance(아미노산, 단백질, 생분해 가능한 화학종) 로 분류할 수 있으며, 이를 요약하면 Table 2.1.1과 같이 나타낼 수 있다 (Douglas et al, 1993; Edward et al., 1995).

Fr	Species		
Humic substance	Humic acid	Underschabig asida	
(Hydrophobic)	Fulvic acid	Hydrophobic acids	
Nonhumic substance	Hydrophilic acids	Amin acids	
		Proteins	
(Hydrophilic)	Biochemical	Carbohydrates	

Table 2.1.1 Characteristics of bulk natural organic matter

Humic substance는 다양한 pH 조건하에서 물에 대한 용해도에 따라 각각 다른 성분으로 분류할 수 있으며, 용해도에 따라 분류된 humic substance는 Table 2.1.2와 같다(Swift, 1985). 최근 들어 수용성 humic substance의 분류는 모든 pH 조건에서 용해성인 fulvic acid와 pH 2 이하에서 불용성인 humic acid, 그리고 불용성인 humin으로 나뉜다. Fulvic acid는 자연수 중에서 용질 로써 존재하고, 그 분자들간의 상호작용은 수화학에 의해 제어된다(Leenheer et al., 1989). 물의 색도는 fulvic acid에 의해 유발되고(Wilson, 1959), fulvic acid는 humic substance 중 가장 수용성 성분이므로 대부분의 자연수 중에서 humic acid 보다 더 높은 농도로 존재한다. Fulvic acid는 대부분의 자연수 중 에서 용존된 humic substance의 90% 정도를 차지하고 있으며, 나머지 10%는 humic acid로 구성되어 있다 (Malcolm, 1985).

Current Designation	Solubility Characteristics		
Humic acid	Soluble in alkali, precipitated by acid		
Brown humic acid	Not coagulated from alkali solution in the presence of electrolyte		
Gray humic acid	Coagulated in the presence of electrolyte		
Fulvic acid	Soluble in alkali, not precipitated by acid		
Hymatomelanic acid	Soluble in alkali, precipitated by acid, soluble in alcohol		
Humin	Insoluble in alkali		

Table 2.1.2 Humic substances classification based on solubility (Swift, 1985)

수중의 NOM은 humic substance와 non-humic substance로 나눌 수 있으 며, humic substance는 소수성이 강하여 흡착 또는 응집에 의해 제거가 잘 되 는 반면 nonhumic substance는 친수성이 강하다. 이와 같이 유기물은 물에 대한 친화력에 따라 분류할 수 있고, 분자량 특성에 따라서도 나눌 수 있다. 특히, 분자량 특성에 따른 분류에서는 과당, 단백질류, 지질, 페놀 화합물과 같 은 고분자 유기화합물과 아미노산, 설탕과 같은 저분자 유기화합물로 나눌 수 있다. 또한 지방족 및 방향족 카르복실산, 알데히드 등의 산화부산물로도 분류 가 가능하다. 수중 유기물의 분류는 이온교환수지인 XAD-8과 XAD-4 수지를 이용하여 소수성과 친수성 물질을 분류할 수 있다. pH 2의 조건에서 소수성 물질은 XAD-8 수지에 흡착이 일어나며, 흡착된 유기물은 NaOH에 의하여 탈 착되어진다. 탈착된 소수성 유기물 중에서 humic acid와 fulvic acid의 분류는 다시 pH 2 이하로 산성화시켜 humic acid는 침전물로 형성되게 하여 분류하 며, fulvic acid는 용존성으로 존재하게 하여 분류한다(Leenheer, 1981). 친수성 물질은 XAD-8 수지를 이용하여 소수성 물질을 분류한 후 XAD-4 수지를 이 용하여 pH 2에서 흡착에 의하여 분류한다(Leenheer, 1996). Table 2.1.3은 NOM의 세분화된 분류와 각 성분에 해당하는 화학물질 등을 나타내고 있다.

Table	2.1.3	Natural	organic	matte	r fractio	ons ar	nd chemic	al gro	oups
(Leenheer	et al	., 1982;	Leenheer	and	Noyes,	1984;	Reckhow	et a	l., 1992)

Fraction		Chemical Groups	
	Acids	humic $\cdot$ fulvic acids, aromatic acids, phenols $\cdots$	
Hydrophobic	Bases	proteins, aromatic amines	
	Neutrals	hydrocarbons, aldehydes, ethers …	
	Acids	sugars, sulfonics, hydroxyl acids …	
Hydrophilic	Bases	amino acids, purines, pyrimidines …	
	Neutrals	polysaccharides, aldehydes, ketones …	

### 2.1.3 자연유기물질의 구조특성

Humic substance의 구조는 거의 밝혀지지 않았으나, carbonyl, phenolic, alcoholic, hydroxyl, carboxyl, methoxyl 작용기를 가진 방향족 화합물로 알려 져 있다(Edward et al., 1995). 수중 humic substance의 주된 작용기는 carboxyl acid, phenolic, hydroxyl, carbonyl group으로 구성되고 있으며 (Thurman, 1985), 몇몇 연구자들은 sulphonic기의 존재도 설명하였다. Humic substances 중에서 humic acid와 fulvic acid 분자는 복잡한 착화합물 구조를 가지고 있는 다분자 화합물이다. 이것의 분자구조는 방향족 고리 구조인 단일 체가 여러 개 모인 고분자 형태이고, 대개 phenolic과 carboxyl 작용기를 지니 고 있어 다음과 같이 pH에 따라서 양성자화(protonation)나 탈양성자화 (deprotonation)가 될 수도 있다.

Humic과 fulvic acid의 산성 작용기의 구조는 수처리 공정에서 많은 영향 을 미친다. 예를 들어, 높은 전하밀도(10~15 µeq/mgC at pH 8.0)를 가진 fulvic acid는 낮은 전하밀도(5~10 µeq/mgC at pH 8.0)를 가진 humic acid 보다 전하중화에 의한 화학적 응집이 더 어렵다. 특히, hydrophilic acid의 경 우 pH 8.0 에서 45 µeq/mgC의 높은 음전하를 띄고 있어 응집에 의한 제거가 가장 어려운 물질이다. 지금까지의 연구대상은 거의 humic substance에 집중 되어 있지만 수중에 존재하는 DOC는 humic과 nonhumic substance로 이루어 져 있다.

수중에 존재하는 humic substance 부분은 소수성 성질을 가지고 있어 흡 착이나 응집에 의한 제거가 더 용이하지만, nonhumic substance 부분 (hydrophilic acids, proteins, amino acids, carbohydrates)은 친수성으로서 상 수처리나 원수의 수질에 대한 연구에서 크게 문제시되지 않았다(Douglas et al., 1993). 그러나, 최근 non-humic 부분도 humic 부분 보다 적은 양이더라도 상당한 DBPs를 형성할 수 있다고 보고되고 있다(Hwang et al., 1999; Chang et al., 2000b; Goslan et al., 2002; Kitis et al., 2002). 그리고 non-humic 부분 은 생분해성이 강하여 BDOC(Biodegradable dissolved organic carbon)의 부 분에 큰 비중을 차지한다고 보고되고 있다(Croué et al., 1997; Fahmi et al., 2003). 따라서 nonhumic 물질은 급수시설의 박테리아 재성장 측면에서 새로운 연구의 대상이 되고 있다. 그러므로 humic 뿐만 아니라 nonhumic 부분의 분 류 또한 중요한 의미를 가진다(Leenheer, 1985).

상수원수 중의 NOM의 발생은 유기물질의 합성과 작용기 분포에 크게 영향 을 미친다. 담수 원수 내의 유기물 발생 중의 하나는 조류와 시안화 박테리아 의 생체내에서 용출되는 양이며, 주로 지방족으로 lignin을 거의 함유하지 않 고 방향족 화합물의 구성 성분은 작다. 반대로 토양으로부터 용출된 유기물질 은 농경지에서 유래된 것으로서, lignin의 함량이 크며, 이 때의 lignin은 방향 족 화합물의 조성을 많이 함유하고 있다. 따라서, 토양에서 용출된 NOM은 수 중의 NOM 보다 방향족 화합물을 많이 함유하고 있다(Edward et al., 1995).

Table 2.1.4는 humic acid와 fulvic acid의 특성을 나타내었다. Table 2.1.4에 나타난 작용기의 특성에 따른 humic substance의 원소 성분에 관한 자료는 많은 연구자들에게 이런 화합물들의 구조를 더 잘 이해하는데 도움을 주었다. MacCarthy and Suffet (1989)에 의하면 humic substance의 산소 성분은 관능 기의 양에 비례한다고 밝혔다. 산소 성분의 함량이 더 높은 humic substance 는 친수성의 특성을 가지며 금속과의 결합력이 커지게 된다. Humic과 fulvic acid의 질소 성분의 함량은 상대적으로 낮다. Humic acid는 단위 분자당 두 개나 세 개의 질소 원자를 함유하고, fulvic acid는 단위 분자당 질소 성분이 없거나 한 개의 질소를 함유한다(Malcolm, 1985). 원소 분석과 평균 분자량 실험으로 fulvic acid의 평균적인 분자식이 C<sub>50</sub>H<sub>55</sub>O<sub>35</sub>N(mol wt = 1,230)으로 제안된 바 있으며(Abbt-Braun et al., 1989), 미국 Suwannee 강의 fulvic acid 에 대한 분자식이 C<sub>74</sub>H<sub>72</sub>O<sub>46</sub>N<sub>0.7</sub>(mol wt ≅ 1,700)이라는 것이 제안된 바 있다 (Thurman and Malcolm, 1983). Hydrophilic acid는 fulvic acid에 비해 sugar 와 amino sugar가 차지하는 비중이 높다. 또한, fulvic acid는 humic acid 보 다 높은 전하밀도를 가지고 있으며, 분자량이 작고, carboxyl기의 함량이 높아 응집제와 반응하여 불안정화 되기가 어렵다.

- 10 -

Humic acid는 fulvic acid 보다 분자의 크기가 크며 방향성이 높다. Humic acid의 구성 원자는 C, H, O, N, S, P이고, 탄소 함량이 50% 이상이며, fulvic acid는 산소를 많이 함유하고 있다. O, N, S 형태의 기는 철염, 알루미늄염과 같은 금속염과 함께 수처리시 ligand로 작용한다. 이러한 fulvic acid와 humic acid의 기본구조를 Fig. 2.1.1과 Fig. 2.1.2에 나타내었다.



Composition		Humic acid	Fulvic acid	
	С	55.94	54.56	
	Н	4.13	4.97	
Elemental	О	36.52	38.20	
analysis	Ν	1.27	0.87	
(%)	S	0.93	0.74	
	Р	0.25	0.62	
	ash	1.13	0.86	
	0~55 ppm (C-C)	23	36	
	55~65 ppm (C-C)	8	8	
Carbon	65~95 ppm (C'-C)	12	16	
distribution	95~110 ppm (anomeric)	4	3	
<sup>13</sup> C NMB	110~145 ppm (C=C)	21	12	
C INMR	145~160 ppm (∮-O)	9	5	
(%)	160~195 ppm (COOH)	16	16	
	195~225 ppm (C=O)	7	4	
Carbon	Aliphatic carbon (0 - 110)	47	63	
(%)	Aromatic carbon (110 - 160)	30	17	
	COOH (tiration)	4.7	6.4	
	COOH ( <sup>13</sup> C NMR)	6.8	6.8	
Eurotional	Carboxyl ( <sup>13</sup> C NMR)	3.0	1.7	
Functional	Methoxyl ( <sup>13</sup> C NMR)	3.4	3.4	
groups	Alcoholic OH ( <sup>13</sup> C NMR)	4.3	5.1	
	Phenolic OH (titration)	1.9	1.6	
	Phenolic OH ( <sup>13</sup> C NMR)	3.9	2.1	
Molecular weight		2000~3000	650~950	
(radius of gyration)		(~10 Å)	(~6 Å)	
Carbohydrate (%)		below 10	below 5	
Total nitrogen (as amino acids) (%)		below 25	below 20	

Table 2.1.4. Characterization of humic and fulvic acids



Fig. 2.1.2. Structure of fulvic acid.

### 1) 산성작용기

수중의 자연유기물에서 중요한 산성 작용기는 carboxylic acids, enolic hydrogens, and the phenol pair들이다. 이러한 작용기들의 주요한 원천은 수 중의 부식성 물질이다.

### 가. 카복실산(Carboxylic acids)

카복실산은 자연유기물에서 가장 중요한 것 중 하나이며, 이것은 물에의 용해도와 산도에 기여한다. 자연적인 물의 pH(pH 6-8)에서 유기산들은 이온 으로 존재하며, 가장 풍부하며 수중의 유기물에서 거의 90%를 차지한다. 카복 실산 음이온의 용해도와 화학적, 생물학적 안정도 때문에 유기산은 용존유기 물에서 중요하다. 분자량 500-2000의 고분자 물질을 휴믹물질과 친수성 물질 들이라고 부르며, 대부분 카복실기를 포함한다. 이러한 물질들은 다양한 작용 기들 가지고, 녹기 쉬우나, 일반적으로 생물학적 분해가 잘 되지 않는다. 또한 토양과 식물의 유기물에서 기원하며, 박테리아가 산화과정을 통해 생성된다. 카복시살의 해리는 아래의 식과 같다. 산 해리상수(Ka)는 해리정도를 나타낸 다.

S LH OL Y

R-COOH  $\leftrightarrow$  R-COO<sup>-</sup>+H<sup>+</sup>-----(2-1)

 $K_a \leftrightarrow (R-COO^{-})(H^{+})-----(2-2)$ 

산 해리상수(Ka)는 수소의 해리에 대한 평형상수로 카복실기에서 나타나는 것이다. 이 상수에 음의 로그값을 취한 것을 pKa라고 하며, pKa는 산도를 쉽 게 비교할 수 있게 한다. Table 2.5는 다양한 유기산의 산도를 나타내며, 자연 유기물에서 발견되는 것들이다. 자연유기물의 pKa는 1.2-1.3이다. 물의 산도는 중성인 pH 7이므로, pKa 7 이하의 유기산은 이온성이며, pKa 7 이상은 비이 온성이다. 그러므로, 자연적인 물의 pH에서 페놀의 수소는 이온화되지 않으며, enolic의 수소는 부분적으로 이온화되고, 카복실기는 완전히 이온화 된다.

Organic acid	рКа			
Weak				
Phenol (Ortho to carboxyl)	1.3			
Phenol	9.9			
Phenol (Ortho to halogen)	8.5			
Diketone	7			
Acetic acid	4.9			
Benzoic acid	4.2			
Phthalic acid	2.9, 4.4			
Oxalic acid	1.2, 4.2			

Table 2.1.5 The various pKa value on organic acid

유기산이 이온화된다는 것은 무엇을 의미하는가? 첫째, 유기산의 용해도는 해리된 형태가 해리되지 않은 형태보다 훨씬 더 크다. 용해도에서 이러한 증 가는 중요하다. 용존유기탄소의 용해도를 높이는데 주요한 제어수단이 된다. 이것은 모든 자연유기물의 90%가 유기산을 포함하는 이유 중 하나이다. 두 번째 요소는 수소이온은 수중환경에서 풍화작용에 기여한다는 것이다. 자연유 기물에서 낮은 pKa는 보다 쉽게 수소이온은 해리하며 토양과 침전물에 존재 하는 규산염을 녹인다. 세 번째 요소는 이온기들은 금속착물에 위치한다. 두 작용기는 하나의 금속이온에 고리형태로 결합을 할 수 있다.

W 20 In IS



Fig. 2.1.3 Structure of Carboxylic acids

Fig. 2.1.3은 수중의 부식성 물질에서 발견된 카복실산의 작용기들을 보여 준다. 이것은 방향족 산, 지방족 산, 다양한 방향족ㆍ지방족 카복실산을 포함 한다. 이러한 작용기들의 위치는 유기산의 산도에 영향을 미친다. 단순한 구조 의 지방족 산은 pKa 4.8을 나타낸다. 이것은 카복실산의 50%는 pH 4.8에서 해리된다는 것을 의미한다. 단순한 방향족 산은 pKa 4.2를 나타내므로 지방족 카복실산 보다 산성이 강하다. 만약 두 산성 작용기들이 방향족 고리에 존재 한다면, pKa는 2.9, 4.4로 pKa는 약간 감소하여 강한 산이 된다. 유사하게 지 방족 디카복살산에서 두 번째 카복실산의 pKa는 첫 번째 카복실산의 pKa보 다 낮다. 예를 들어 옥살산(oxalic acid)의 pKa는 1.2, 4.2이며, 아세트산보다 낮은 pKa이다.

또한, Fig. 2.1.4는 휴믹산과 같은 복잡한 유기분자에 존재하는 카복실산의 각기 다른 pKa값들을 보여준다. 용해된 휴믹산의 평균 pKa는 4.2이다. 이것은 최소한 두가지 요소를 반영한다. 하나는 다양한 다른 종류의 산성 작용기이다. 다른 작용기들의 합은 평균 pKa값에 반영된다. 다른 하나는 휴믹분자에서 모 든 산성작용기의 매우 근접함이다. 이러한 작용기들이 이온화되면, 음전하들은 다른 음전하를 반발한다. 이것은 카복실기에서 이온화 에너지가 증가하는 원 인이 된다. 이런한 반발에너지는 pKa를 증가시키며, 수소를 제거하는데 큰 pH를 필요로 한다.



Fig. 2.1.4 The titration of humic substances

Fig. 2.1.4는 수중의 물에서 부식성 물질에 대한 적정곡선을 보여준다. 이것 들이지배적인 부분이므로, 용존유기물질의 이온적 특성에 주요하게 기여한다. 적정곡선에서 보듯이 pH 7에서 70% 이상의 총산도는 적정되었다. 카복실기의 산도는 7개의 탄소원자 당 하나의 산성의 카복실기로 계산된다. 페놀의 산도 는 pH 8-12에서 적정되었고, 보다 적은 페놀의 산도가 수중의 휴믹물질에서 그림처럼 나타났다. 카복실산은 자연유기물에서 중요한 작용기라는 것은 명백 하다. 고분자성 휴믹물질에서 유기산은 물에서 단순한 분자로 존재한다.

나. 에놀기 (Enols)

Enols 작용기는 이중결합이 탄소원자들의 사이에서나 탄소나 산소원자 사 이에서 이동하는 호변체의 형태(tautomeric)를 갖는다. 호변체의 결과는 수산 기의 수소는 교환가능하며 일반적으로 안정한 keto 형태로 주어진다. 이 작용 기는 토양과 수중의 휴믹물질에서 보고되었다.  $R-CH=C(-OH)-R \leftrightarrow R-CH_2-C(=O)-R-----(2-3)$ 

베타 디케톤은 두개의 카르보닐기(carbonyl group)로부터 산도 때문에 해 리된 수소를 갖는다. Enolic기와 유사하게 베타 디케톤의 산도는 카복실기 보 다 약하고 pH 6-9에서 다양한 pKa를 갖는다.

 $R-CO-CH_2-CO-R \leftrightarrow R-CO-CH^--C-O-R+H^+------(2-4)$ 

다. 페놀기과 퀴닌기(Phemols과 quinines)

페놀은 방향족 고리에 수산화기가 있는 것이며, 방향족 고리는 pH 10 이상 에서 이온화된다. 방향족 고리에의 수산화기의 배치 때문에 이것은 약산이며, 유기산이나 수산화기로 간주된다. 자연유기물에서 존재하는 페놀기의 다른 종 류는 Fig. 2.1.5에서 보여준다.



Fig. 2.1.5. Structure of Phenols

두개의 페놀기를 가진 카데콜(catechol)의 pKa는 9.8과 13이다. 하나의 페 놀기를 가진 살리실산의 pKa는 13, 크레졸(cresol)은 9.8이다. 수중의 휴믹물질 은 복잡한 물질이므로, 이러한 페놀기의 pKa 범위가 나타난다. 페놀기는 휴믹 물질에서 주요한 작용기이며, 용존유기탄소의 2-3 meq/mg C로 나타난다. 18-20개의 탄소 원자 당 1개의 페놀기가 해당되거나 3개의 방향족 고리 당 한 개의 페놀기가 해당된다. 페놀기의 pKa는 pH 7 이상으므로, 물에서 이온성을 나타내지 않는다. 많은 고분자성 페놀은 식물이나 토양의 유기물에서 나타나 지만, 물에 대한 낮은 용해도와 고분자화는 반응성 때문에 물에서 잘 발견되 지 않는다.



Fig. 2.1.6. Structure of Phemols and quinines function group.

Quinone과 hydroquinone 작용기는 Fig. 2.1.6에 나타났다. 이 물질들은 미 량으로 존재하지만 수중의 휴믹물질에서 중요하다. Quinone은 페놀과 산환환 원 쌍의 형태로 존재한다. 이때 산화환원전위는 대략 0.7 V이다. 이 작용기는 물속의 자연유기물에서 산화환원 전위를 제공하는 것으로 여겨진다.

### 2) 중성작용기

용존유기탄소에서 중요한 중성 작용기는 수산화기, 에테르, 케톤, 알데히드, 에스터, 락톤 등이다 이러한 작용기는 산소를 포함하여 물과 수소결합을 할 수 있다. 이것은 유기분자의 용해도가 이러한 작용기가 존재할 때 증가한다는 것을 의미한다. 수산화기는 가장 큰 용해도를 준다. 이러한 작용기는 수중의 휴믹물질, 탄수화물, 탄닌, 수산화기, 케톤산에 존재한다. 가. 수산화기

수산화기는 지방족이나 방향족 탄소에 OH가 존재하는 것이다. 수산화기는 수중의 휴믹물질, 친수성 산, 탄수화물, 간단한 알코올 등에 존재한다.

R-CH<sub>2</sub>-OH-----(2-5)

수산화기는 물속의 용존탄소의 10%를 차지하는 탄수화물에 존재하는 주요 한 작용기이다. 카복실기와 유사하게 수산화기는 유기분자의 물에 대한 용해 도를 크게 증가시키나, 수산화기가 더 많은 물에 대한 용해도를 제공한다. 그 러므로, 최소의 범위에서 자연유기물의 몇가지 작용기를 통해 용해도를 제어 할 수 있을 것으로 여겨진다. 물을 식물과 토양의 유기물질을 용해하며, 보다 용해도가 큰 물질이 용해된다(Fig. 2.1.7)

수산화기는 몇가지의 형태로 자연유기물에 존재하며 Fig. 2.1.8에 나타내었 다. 알코올성 수산화기라고 불리는 지방성 수산화기, 카복실산염 물질에 존재 하는 수산화기, 지방성 수산화기나 페놀이다. 또한, 카복실기에서 알파 탄소에 OH가 존재하면 수산화 산이라고 부른다. 13C NMR을 통해 물 속에 존재하는 더 많은 수산화기에 대해 알 수 있다.



Fig. 2.1.7. Relative aquaous solubility



Fig. 2.1.8. Structure of sugar and hydroxy acid.

나. 에테르

에테르 작용기는 두개의 탄소원자 혹은 지방족·방향족 사이에 결합된 산 소이다. 두 가지 종류의 에테르작용기는 물속의 휴믹물질에서 발견된다. Fig. 2.1.9는 이러한 ether기의 예를 보여준다. Glycoside는 다당류에서 중요한 작용 기이다. 일반적으로 물속의 휴믹 물질에서 ether작용기는 대략 0.5 µeq/mgC 정도 존재하거나 30개의 탄소 원자 당 한개 정도 존재한다.



Fig. 2.1.9. Structure of ether function group.

다. 케톤과 알데히드

케톤 작용기(C=O)는 트리카복실산 고리에서 유래하는 케톤산에서 중요하며, 물속의 휴믹물질에서도 중요하다.

R-CO=COOH-----(2-6)

알데히드 작용기는 케톤과 유사하나 케톤에서 수소이온이 탄소로 치환된 형태이다.

R-CHO-----(2-7)

알데히드는 직선형태의 단당류에서 생성된다. 알데히드는 당의 수산화기와 상호작용을 헤미아세틸이나 당의 일반적인 형태인 고리구조를 형성한다. Fig. 2.1.10에 알데히드 구조에 대하여 나타내었다.



Fig. 2.1.10. Structure of aldehyde

라. 에스터와 락톤

에스터작용기는 수소가 탄소나 지방족·방향족으로 치환된 것을 제외하고 카복실기와 유사하다. Fig. 2.1.11에 에스터 구조에 대하여 나타내었다.


#### Aliphatic ester

#### Aromatic ester

Fig. 2.1.11. Structure of ester function group.

에스터 작용기는 탄닌이나 휴믹물질에서 발견된다. 카복실기로 가수분해할 수 있는 불안정한 작용기이다. 물속의 휴믹물질에서 약 휴믹물질 1 meq/mg으 로 적은 정도만 존재한다.



Fig. 2.1.12 Structure of lactone function group.

락톤 작용기는 고리형 에스터로 일반적으로 수산화기에서 물이 제거되면서 생성된다. 자연유기물에서 보고되지 않았지만, 자연유기물에 수산화기와 카복 실기가 풍부하므로 락톤은 중요하다. 예를 들어, 대략 한 개의 카복실기와 한 개의 수산화기가 매 탄소원자 7개마다 존재하면 락톤이 분자 안에서 충분히 형성될 수 있다. 락톤은 산에서 안정하나 염기에서는 천천히 가수분해되어 카 르복실기를 생성하며 시료를 산성으로 만들면 다시 락톤이 형성된다. 그러므 로, 일반적으로 사용되는 방식에서 물에서 휴믹물질은 농축하고 동결 건조하 는 과정에서 락톤이 생성될 가능성이 있다.

# 3) 염기성 작용기

자연유기물에서 중요한 염기성 작용기는 아미노산, 폴리펩티드, 물속의 휴 믹물질에서 발견되는 아민과 아마이드이다. 염기성 작용기는 물과 수소결합을 형성하고 용해도를 증가시킨다. 그러나, 수소를 받아들이는 염기성 때문에 이 러한 작용기들은 침전물, 특시 규산염 표면에 흡수된다. 그러므로, 염기성 유 기물질의 용해도가 높음에도 흡수에 의해 제거될 수 있다.

### 가. 아민과 아마이드

아민과 아마이드는 자연유기물의 약 2-3%인 아미노산과 펩티드에서 중요 하다 (Fig. 2.1.13) 물에서 대부분의 아미노산은 단백질과 같은 물질의 표면에 결합되어 있으며, 일반적으로 콜로이드 조각에 있을 수 있다.



Fig. 2.1.14. The formation of zwitterion

아미노기는 염기성을 나타내는 pKb에 의존하는 유기염기로 작용하며, 수소 를 받아들일 수 있다. 그러므로, 양이온이나 음이온처럼, 혹은 pH에 의존하는 쯔비터이온처럼 작용한다. 아미노산의 등전점(대략 pH 5-7)에서 알파-아미노 기와 알파-카복실기가 이온화되며, 결과적으로 전하를 띄는 형태인 쯔비터이 온을 형성한다. 쯔비터이온을 형성하는 예가 Fig. 2.1.14에 보여진다.

지방성 아민은 가장 강한 염기성을 지니며 일반적으로 pKb은 10-12이다. 이것은 pH 7의 물에서 이러한 염기들은 양이온으로 존재함을 의미한다. 이것 은 아래의 식에서 알 수 있다.

 $R-CH_2-NH_2+H_2O \leftrightarrow R-CH_2-NH_3^++OH^------(2-8)$ 

이러한 지방성 아민과 양이온성 아미노산 같은 유기 양이온은 부유성 침전 물에서 양이온 교환에 의해 빠르게 제거된다. 방향족 아민과 같은 약한 유기 염기의 pKb는 4-6으로 물의 pH에서는 비이온성으로 침전물과 상호반응하지 않는다.

## 2.1.4 자연유기물의 성상별 분류방법

천연유기물질의 특성화 방법은 여러 가지가 있다. 최근까지 사용되어온 총 량적인 측정 방법과 유기물질을 더욱 세밀하게 나누어서 측정하는 정성적인 측정 방법이 있다. 총량적인 측정 방법으로는 Total Organic Carbon(TOC), Dissolved Organic Carbon (DOC), UV absorbance (UV<sub>abs</sub>), Assimilable Organic Carbon (AOC), Biodegradable Dissolved Organic Carbon (BDOC) 등이 있고, 더욱 세분화된 유기물질 측정을 위해 유기물의 구조적 특성에 따 른 이온교환수지를 이용한 방법과 유기물의 Apparent Molecular Weight Distribution (AMWD)을 측정하기 위한 Gel Permeation Chromatography (GPC), Ultrafiltration, X-ray 방법 등이 있다.

## 1) 이온교환수지에 의한 분류

XAD 수지는 수생 humic substance의 분류를 위하여 standard method로 서 제안되었다 (Thurman and Malcom, 1981). Humic acid와 fulvic acid, hydrophilic acid는 XAD-8과 XAD-4에 의해 분리된다. 즉, Hydrophobic acid 는 XAD-8 수지에 흡착되고, hydrophilic acid는 XAD-4 수지에 흡착되는 성 질을 이용하여 분리할 수가 있다 (Malcom, 1985). 수지에 흡착된 유기물질은 NaOH을 이용하여 수지에서 탈착 시킬수가 있으며 75~100%의 회복율을 보 였다 (Collins *et al*, 1986). 이온교환수지에 의한 유기물의 분류가 현재 광범위 하게 사용되고 있으나 이온교환수지에 의한 방법은 많은 문제점을 가지고 있 다. 이온교환수지를 사용할 경우 수지를 준비하는 기간이 길기 때문에 많은 시간이 소비되며 유기물의 흡착과 재생에 의하여 이온강도와 pH의 변화에 따 른 유기물의 특성이 변하게 되어 장시간에 사용에 따른 회복율이 불안정하게 된다.

### 2) 분자량 분포특성에 의한 분류

수중에 존재하는 유기물의 분자량 측정은 처리공정의 잠재적인 효율을 예

측하는 중요한 정보가 된다 (Amy *et al*, 1998; Chadik and Amy, 1987). 수처 리공정에서의 유기물의 분자량크기는 제거효율에 직접적으로 영향을 미친다. Humic과 fulvic acid는 화학적 응집, 활성탄 흡착, nanofiltration 등과 같은 공 정에 의해 완전히 제거될 수 있으며 산화공정 (ex; ozone, hydrogen peroxide-ozone, UV-catalyzed ozonation, UV-catalyzed hydrogen peroxide) 에 의하여 저분자 물질로 전환되어 염소와의 반응성이 낮아 DBPs 형성을 저 감시키며 색도를 적게 유발하게 된다 (Sierka and Amy, 1985).

유기물질의 분자량 크기별 분류는 겉보기 분자량 분포 (Apparent Molecular Weight Distribution: AMWD)의 개념을 사용하는데 분자량 분포는 서로 다른 분자량 성분의 분리가 사실상 분자의 크기에 기초하기 때문에 'apparent'라 정의된다. NOM 분자의 구조는 pH와 이온 장도와 같은 분자와 용액의 조건에서 관능기의 분포를 포함한 많은 인자들의 함수이다. 이 AMWD의 단위로 dalton을 사용한다. Dalton의 정의는 산소의 가장 가볍고 풍부한 동위 원소인 <sup>16</sup>O의 질량을 1/16으로 조작한 것으로써, 최근에 상대적으로 도입된 질량의 단위이다. 따라서, 산소의 분자량이 15.9949이므로 dalton은 0.9997 질량 단위에 상응한다. 수생 humic substance의 분자량은 500~100,000 dalton의 범위에 있으며 이런 광범위한 분자량 범위는 humic substance의 발생 특성, humic substance의 집합체 특성과 사용된 분석방법 때문이다 (Thurman *et al.*, 1982). 일반적으로 분자량 분포를 측정하는 방법은 gel permeation chromatography, ultrafiltration, vapor pressure osmometry, freezing point depression, small-angle X-ray scattering 등이 있다 (Thurman *et al.*, 1982).

Gel permeation 방법은 분자량 측정보다는 분자의 크기를 측정한 것에 가 까우며 Ultrafiltration에 의한 방법은 3~5 mg/L의 농도 범위에서 유용하게 적용되며 고농도의 humic substance를 가진 용액은 실제 분자량 분포보다 크 게 측정되어 나타낼 수 있다.

Small-angle X-ray scattering은 알려지지 않은 humic substance의 회절

반경과 알려진 분자량의 표준 화합물에 대한 회절 반경을 비교함으로써 얻어 진다. 이 분석 방법을 사용하여 몇몇 수생 humic substance에 의해 얻어진 결 과에 따르면 humic acid 성분이 콜로이드 상이고 fulvic acid 성분이 500~ 2,000 dalton의 분자량 범위를 가진다는 것을 나타내었다 (Thurman *et al.*, 1982). 수생 humic acid는 수생 fulvic acid 보다 더 큰 분자량을 가지며 polydisperse system (하나 이상의 회절 반경을 가진 system)을 형성한다. 이 것은 더 큰 크기의 phenolic 및 hydroxyl 작용기와 carboxyl 작용기로부터 초 래된다고 보여진다. Monodisperse system (단일 회절 반경을 가진 것)은 수생 fulvic acid에 존재하고 집합체는 존재하지 않으며 분자의 집합체 형성은 pH 의 함수이다 (Wershaw and Pinckney, 1971). pH 12.5에서 carboxyl과 phenolic 작용기는 이온화되고, 따라서 이 작용기들 사이의 수소 결합을 방해 한다. Humic substance 집합체는 이런 조건하에서 더 작은 분자 크기의 조각 으로 분해될 수 있다.

또한 AMWD는 생분해 가능한 유기탄소의 양과 원수의 분자량 분포 사이 의 상관관계를 결정하기 위해 측정된다. AMWD는 주어진 NOM에 대한 특징 을 제공하고 NOM의 잠재적인 생분해성의 정보를 제공한다. 낮은 분자량의 화합물은 세포막을 통해 쉽게 전달되고 신진대사 효소에 의해 공격받기 쉽기 때문에 생분해 가능성이 훨씬 높다 (Leisinger *et al.*, 1981). 분자량이 큰 화합 물은 효소-촉매화 가수분해 반응에 의해 세포 밖에서 더 작은 분자량 화합물 로 분해되고, 가수분해 속도는 상대적으로 낮다 (Manem, 1988). 그러므로, 낮 은 분자량의 DOC 분율을 더 많이 차지하는 NOM이 생분해성이 높은 경향이 있다.

### 3) UV흡광도에 의한 분류

NOM의 화학적 구성은 응집의 효율, 생분해 정도와 속도, 소독부산물의 형 성등에 영향을 미치는 주요한 인자 중의 하나이다. 분자구조상 방향족 성분이 나 복합이중결합 (conjugated double bond)구조를 가지는 유기화합물은 자외 선 (UV)빛을 흡수하는 성질을 가지고 있다. 따라서 254 nm의 파장에서의 UV 흡광도는 humic substances을 함유한 물의 DOC측정 대신 사용하기에 효과적 이고 간단한 측정방법이다. UV흡광도 비 (specific UV absorbance, SUVA)는 UV흡광도 (m<sup>-1</sup>)/mg DOC를 나타내는 값으로서 유기물의 특성변화 및 제거정 도를 나타내는 유용한 지표로 사용되고 있다. Table 2.6의 자료에 나타난 바와 같이 hydrophobic acid (특히 humic and fulvic acids)는 상대적으로 높은 SUVA값을 갖는다. Reckhow *et al.* (1992)에 따르면 응집공정에 의하여 높은 SUVA값을 갖는 humic 성분은 70~80%의 DOC가 제거된 반면 hydrophilic neutral 의 경우 단지 10%의 DOC가 제거되었다. Edwald 와 Van Benschoten (1990)은 다양한 수원의 SUVA값의 측정을 통하여 SUVA값의 범위에 따른 유기물질의 제반 특성을 다음과 같이 분류하였다.

# SUVA : $4 \sim 5 \text{ m}^{-1}/\text{mg}$ DOC

수중 DOC성분은 주로 humic 물질로 이루어져 있으며, 상대적으로 소수성 방향족물질과 고분자량 성분을 많이 함유하고 있다. DOC농도가 응집제 소모 량에 큰 영향을 미치며, 응집에 의한 DOC의 제거가 용이하다.

### $SUVA : <3 \text{ m}^{-1}/\text{mg}$ DOC

수중 DOC성분은 주로 nonhumic 물질로 이루어져 있으며, 상대적으로 친 수성, 비 방향족 물질과 저분자량 성분을 많이 함유하고 있다. DOC농도가 응 집제 소모량에 미치는 영향은 적으며, 응집에 의한 DOC의 제거가 낮다. NOM의 생분해성 정도는 SUVA값과 1,000 dalton이상의 유기물 함량에 반 비례한다. 즉, NOM의 평균분자량이 증가함에 따라 SUVA값이 증가한다. SUVA값이 적은 NOM은 상대적으로 생분해성에 의한 DOC제거가 용이하다. 즉, 분자량이 큰 화합물에서보다 분자량이 작은 화합물이 세포막을 통해 더 쉽게 전달되기 때문에 생분해성이 용이하다. 그 예로서 NOM을 오존처리할 경우 소수성 성분은 친수성 성분으로, 고분자량 성분은 저분자량으로 전환되 어 SUVA값이 상대적으로 낮아지고 그에 따라 생분해성이 증가한다.

Table 2.6 Characteristics of NOM from Forge pond (Reckhow et al., 1992)

Fraction	% of DOC*	A NAW/#	Charge**	SUVA( $m^{-1}/mg$ C)	
	78 OI DOC*	Αινι νν #	(µ eq/ mgC)		
Hydrophobic	10/01				
	55				
Humic Acid	00	70	5-10	6-6.5	
Fulvic Acid	38	30	10-15	4-4.5	
Weak	4	65	5 2	3.5	
Bases	1.5	ND	1-2	<1	
Neutrals	8	35		<1	
	1 22	2	OT IN		
<u>Hydrophilic</u>	No.	Su			
Acids	8	40	45	1	
Bases	3	60	_	3	
Neutrals	22	40	_	3.5-4	

\* Initial DOC of 6.6mg/L

# Apparent Molecular Weight as % of DOC

\*\* Negative charge density at pH 8

# 2.2 막분리 공정

### 2.2.1 막분리 기술의 개요

막분리 기술은 미세공을 가진 분리막을 이용하여 액체 또는 기체 속에 존 재하는 용질들로부터 선택적인 분리가 가능한 분리 공정으로 정의할 수가 있 다. 분리막 공정은 미세공의 크기에 따라 또는 분리할 수 있는 용질의 종류에 따라 역삼투 (RO, Reverse Osmosis)막, 나노여과 (NF, Nanofiltration), 한외 여과 (UF, Ultrafiltration), 정밀여과(MF, Microfiltration) 그리고 전위차를 이 용한 ED (Electrodialysis)로 분류된다 (Buros, 1989; Marsh and Eriksson, 1988). Fig. 2.2.1은 각각의 분리막 공정이 분리 할 수 있는 용질을 나타내었 다.



Fig. 2.2.1 Membrane process for liquid separation

역삼투여과 (RO)는 용액의 용매는 통과시키고 저분자량의 용질이나 염은 배제하도록 만들어진 막을 이용하여 분리하는 가압공정으로 적용압은 10~100bar이다. 고염도의 용액을 순수한 물로 분리할 때에 공정이 진행되면 될수 록 화학적 포텐셜의 차이에 의해 저농도쪽에서 고농도쪽으로의 물의 확산이 촉진되어 평형에 이르게 하려는 삼투압이 작용한다. 그러므로 고염도의 용액에서 순수한 물을 제조하기 위해서는 이러한 삼투압보다 더 크고 삼투압과 반대방향으로의 구동력이 작용해야 하고 이것이 경제성을 얻기 위해서는 적어도 삼투압의 2배 이상의 크기를 가져야 한다. 일반적으로 해수에 대하여 50~80bar정도의 고압에서 운전되고 이때 95~99% 정도의 염의 제거가 가능하다 (Mallevialle *et al.*, 1996).

나노여과 (NF)는 일반적으로 용질의 제거원리나 메카니즘은 역삼투와 유사 하며 단지 역삼투보다 낮은 압력 (5~20bar)에서 운전되며 한외여과보다 낮은 분획 분자량과 역삼투보다 낮은 이온 배제율을 갖는데, 주로 칼슘, 마그네슘, 철, 망간 등의 다가이온 (multivalent ion)이나 소독부산물 생성물 (disinfection by-products)의 전구물질이 되는 미량 유기물의 제거를 위하여 고안된 공정이 다. 해수로부터 염을 제거하는데 이용되거나 합성유기물질 (SOCs: synthetic organic compounds)의 제거능이 매우 뛰어나다. NF는 물의 연수화 및 소독 부산물 전구물질을 제거하는데 주로 이용되고 있으며 NF는 저분자 유기물질 을 제거하는데 이용되고 있다. 제거 메카니즘은 체거름 (Sieving), 확산 (diffusion), 배제 (size exclusion)에 의해 이루어지며, 용존성 유기물질이 주로 제거된다. NF는 10<sup>-3</sup>때의 입경 범위를 가진 물질을 제거하는데 이용되고 있으 며, RO는 수중에서 10<sup>-3</sup> 때이하의 입경 범위를 가진 물질을 제거할 수 있다. 나노여과에서 1가 이온의 배제율은 상당히 낮은 관계로 삼투효과가 별로 크지 않아 역삼투보다 낮은 5~10bar정도의 압력에서 운전되어 저압역삼투 (Low Pressure Reverse Osmosis)라고도 불린다. 나노여과에서는 다가 이온은 거의 대부분 제거되지만, 1가 이온의 제거율은 20~70%정도로 90%이상인 역삼투여 과와 구별되며 유기물에 대한 분획 분자량이 200~500dalton 정도로 분획분자

- 32 -

량이 10,000dalton 이상인 한외여과 (UF)와도 구분된다 (Mallevialle *et al.*, 1996).

한외여과 (UF)는 정수공정 중에서 탁도의 제거나 미생물의 제거를 주된 목 적으로 한다. 10,000~100,000 dalton정도의 유기물에 대한 분획 분자량을 가지 므로 이온이나 미량유기물의 제거는 불가능하고 고분자물질이나 바이러스, 박 테리아 등 모든 종류의 미생물, 무기입자 등의 제거가 가능하다. MF는 탁도, 병원성 미생물 그리고 입자상 물질을 제거하는데 사용되나 고분자 물질은 배 제되는 정도가 낮다. MF는 0.1 m이상의 공극을 갖는 막을 이용하며, 주로 수 중의 무기 콜로이드 입자들의 제거를 통하여 탁도를 감소시키기 위한 공정이 다. UF는 10<sup>-1</sup>~10<sup>-2</sup>µm의 입경 범위를 가진 물질을 제거하는데 이용되고 있으 며, MF는 수중에서 10<sup>-1</sup>~1.0µm의 입경 범위의 물질을 제거할 수 있다. 모든 막 공정은 탁도 유발물질이나 병원성 미생물과 같은 오염물질을 배제할 수 있 으나, 특히 한외여과막 (UF)나 정밀여과막 (MF)은 막 적용압력이 MF가 0. 1~2.0bar 이고, UF가 1.0~5.0bar로 매우 낮은 압력이 요구되어 비용측면에서 도 경제성이 있다. MF와 UF의 제거 메카니즘은 체거름 (sieving)에 의해 대 부분의 입자성 물질이 제거된다. 특히 MF와 UF공정은 수처리 적용목적이 유 사하며 적용압과 관련된 운전인자가 유사하다. 또한 두 공정 모두 탁도를 0.1 NTU이하로 제거하는데 사용되는 것으로 보고되고 있다 (Olivieri et al., 1991; Laine et al., 1989; Jacangelo et al., 1989; Jacangelo et al., 1991).

Table 2.2.1은 Reverse osmosis (RO), Nanofiltration (NF), Electrodialysis reversal (EDR), Ultrafiltration (UF), Microfiltration (MF)의 다섯 가지 막 분리 공정의 기본적인 특성을 나타내고 있는 것이다. Table 2.2.1에서는 음용 수에서 규정되어 있는 기준 물질로서 병원성미생물 (pathogen), 유기물 (organic solutes), 무기물 (inorganic solutes)로 간략히 구분하였으며, 무기물 지표로는 총 용존성 고형물 (TDS), 총경도, 중금속과 다른 무기 오염물질을 포함한다. 유기물 지표로는 소독부산물 (DBPs) 전구물질과 합성 유기물질 (SOCs)으로 나누어 나타내었다. 용질 배제 mechanism은 size exclusion

- 33 -

(sieving), diffusion과 charge repulsion의 세가지로 크게 분류된다. 그리고 UF 와 MF는 MWCO가 충분히 조밀하다면, 음용수 중의 원생동물의 대부분을 제 거할 수 있으며 탁도나 미생물과 연관된 오염물질을 제거하는데 이상적이라 할 수 있다.

이상의 막분리공정의 특성을 살펴보면 RO나 NF는 용존성 유기물질의 제 거가 가능하여 해수 및 염수의 담수화에 널리 이용되고 있으며 정수공정의 대 부분을 이루고 있다. 하지만 UF의 경우 효과적인 운전을 실시할 경우 에너지 측면에서 RO나 NF에 비해 경제적인 방법으로 탁도나 미생물 뿐만 아니라 용 존성 유기물의 제거가 용이하다고 할 수 있다.

Process	Mechanism Exclusion		Regulated solutes rejected by process		
	XX		<u>Pathogens</u>	<u>Organics</u>	<u>Inorganics</u>
EDR	C	0.0001 <i>µ</i> m	None	None	Most
RO	S,D	0.0001µm	C,B,V	DBPPs, SOCs	Most
NF	S,D	0.001 <i>µ</i> m	C,B,V	DBPPs, SOCs	Some
UF	S	0.001 <i>µ</i> m	C,B,V	None	None
MF	S	0.01 <i>µ</i> m	C,B	None	Non

Table 2.2.1 Characteristics of Membrane operation

Mechanism: C=chage, S=size exclusion, D=diffusion

Pathogens: C=cysts, B=bacteria, V=viruses

*Organics:* DBPPs=disinfection by-product precursors, SOCs=Synthetic Organic Compounds

### 2.2.2 막분리 공정의 구조

분리막 공정은 제조된 막을 적당한 모양의 모듈을 만들어서 사용한다. 사 용하는 모듈의 형태로는 나권형 (spiral wound type), 중공사형 (hollow fiber type), 평판형 (plat and frame type) 네종류가 있다. 적당한 분리막 모듈을 선 택하기 위해서 가장 관심을 기울여야 하는 부분은 분리할 용질의 입자 크기와 모듈의 표면적이다. 일반적으로 표면적이 큰 중공사형이나 나권형 모듈은 입 자 크기가 크면 분리막 내부가 막히는 문제가 발생하기 때문에 모듈의 선택에 신중해야 한다. 반면에 표면적이 작은 관형이나 평판형 모듈은 입자의 크기가 비교적 크다고 하더라도 큰 문제가 되지 않는다. 따라서 최적의 모듈을 선정 하기 위해서는 분리 대상 용액중의 입자 크기에 대한 고려가 우선되어야 한 다. 분리막 모듈은 단위 부피당 큰 막면적을 유지하여 설치공간을 최소화 할 수 있도록 충진 밀도가 높아야 하고 분리 공정시 불가피하게 발생하는 막표면 에서의 농도분극과 막오염을 최소화 할 수 있어야 한다. 또한 유체의 흐름에 따른 압력손실을 최소화할 수 있도록 모듈 내의 용액의 흐름을 최적화하여 장 시간동안 일정한 투과성능을 유지할 수 있어야 한다. 막분리에 사용되는 모듈 의 형태는 크게 평판형(Plate and Frame), 관형(Tubular), 중공사막 (Hollow-fiber), 그리고 나선형(Spiral Wound) 등으로 나눌 수 있는데, 정수공 정에서는 단위부피당 막면적이 큰 나선형이나 중공사막이 많이 사용된다.

(1) 나선형(Spiral wound)

이 모듈의 형태는 처음 역삼투막을 위해 개발되었으나 현재는 한외여과막 의 분야에도 사용되어지고 있다. 이 모듈의 특징은 설치비가 적게 들지만 상 대적으로 쉽게 공극의 막힘이 일어나는 단점이 있다. 일반적인 유입 공간(feed spacer)은 0.25~0.50 mm이며, 유입수의 탁도는 1 NTU이하이어야 한다.

(2) 관형(Tubular)와 중공사형(Hollow-fiber)

실린더 구조의 막의 입경은 유입공간에 따라 달라지며, 유입공간의 크기범

- 35 -

위는 다음과 같다.

- ① Hollow fibers,  $0.5 \sim 2.5$ mm
- ② Narrow-bore tubes, 3~8mm
- ③ Wide-bore tubes,  $10 \sim 25$ mm

중공사막 기술은 Cabasso(1980)에 의해 처음 고안되었으며 pore size는 유 입되는 원수중의 가장 큰 입자성 물질의 크기에 의해 결정되며, 관의 내경은 적어도 입자성 물질의 입경의 10배는 되어야 한다. 관형막은 내벽에 다공성의 지지층을 형성하는 가장 간단한 형태의 모듈이며, 관형 모듈은 직경이 6~25 mm이며, 수처리에 통상적으로 사용되는 입경 범위는 13mm정도이다. 이 모듈의 단점은 비표면적(surface area/volume ratio)이 작고, 유량 부하량이 많을 때는 전력 소모량이 크며, 비용이 많이 들고 막 모듈의 충진 밀도가 낮은 점을 들 수 있다. 장점으로는 다른 형태의 모듈에 비해서 부유 물질의 고농도 부하량 에도 견딜 수 있으며 세척이 용이하고 막힘에 대한 저항력이 있어 이러한 단 점을 극복할 수 있다.

(3) 평판형(Plate and Frame)

평막은 평판형 모듈에 사용되는 것으로, 평판형 모듈은 광범위하게 논의되 어 왔다. UF 모듈의 충진밀도는 약 100에서 400㎡/㎡정도이며, 일반적으로 유 입수의 압력이 5~20bar로 제한되어 있다.

A LH O

Fig. 2.2.2는 막공정에 이용되고 있는 4가지 기본적인 모듈의 형태를 나타 내고 있는 것이다.



Fig. 2.2.2 Schematic representation of the four principal membrane modules : (a) plate and frame; (b) spiral module; (c) tubular module; (d) hollow fiber.

### 2.2.3 막분리 공정의 성능평가

막의 성능을 평가하기 위해서는 플럭스와 제거율이 사용된다. 플럭스는 막 의 투과 능력을 제거율의 막의 분리 능력을 나타낸다. 플럭스는 단위 막 면적 당 단위시간에 막을 통과하여 나오는 유출수의 부피로 표시된다. 액체의 경우 주로 사용되는 단위는 LMH(L/m<sup>2</sup>·hr)이다. 제거율은 분리 대상용질이 막을 통해 어느 정도 배제되었는지를 나타낸다. MF나 UF와 같은 압력구동형 막의 형태에서 막을 통과하는 플럭스는 Darcy eq.에 의해 막을 투과하는 플럭스를 다음과 같은 형태의 식으로 나타낼 수 있다.

△p = 막 통과시 압력강하(trancemembrane pressure drop, TMP) [N/m²] μ = 물의 절대점성계수 [N·s/m²]

*R*<sub>m</sub> = 깨끗한 막의 수리학적인 저항(hydraulic resistance) [1/m]

 $\mu R_m$ 

삼투압의 효과로 투과 플럭스 J가 용질의 플럭스인 J<sub>s</sub>보다 매우 크면 총 투 과압력강하의 감소는 다음과 같이 수정된다.

$$J = \frac{(\Delta p - \sigma_k \Delta \Pi)}{\mu R_m} \quad -----(2-10)$$

----(2-9)

where,  $\sigma_k$ : 실험상수

ΔΠ : 삼투압 [N/m²]

막을 통한 삼투압력의 변화, △II, 은 막에 의해 배제되는 물질에 의해 영향 을 받고 배제되는 물질의 분자량이 작을수록 증가하게 된다. 그러나, 일반적으

- 38 -

로 UF나 MF에 의해 대부분 배제되는 물질은 거대 고분자 물질이나 콜로이드 성 물질, 입자성 물질로서 분자량이 크기 때문에 삼투압에 대한 영향을 거의 받지 않으므로 이를 무시할 수 있다. 투과용액이 막의 공극을 통해 역으로 이 동된다면 UF와 MF에서 처럼 깨끗한 막을 통한 투과 플럭스는 평행으로 배치 된 수많은 공극들을 통과하여 Poiseuillie 흐름(Laminar flow)처럼 모델화 될 수 있다. UF와 MF의 경우는 유효공극,  $r_{pore}$ ,의 막을 통과하는 투과 플럭스 를 다음의 식으로 표현할 수 있다.

> θ : 공극 곡률인자(pore tortuosity factor) δ<sub>m</sub> : 막의 유효두께 [m]

where, f: 막표면의 개공(open pore) 면적분율

 $J = \frac{f r_{pore}^{2} \Delta P}{8\mu \Theta \delta_{m}} \quad \dots \quad \dots$ 

-----(2-11)

식(2-11)에서 막의 두께가 감소하면 투과플럭스가 향상됨을 알 수 있다. 또 한 투과 플럭스는 투과압력에 비례하나 용액속에 용존물질이나 콜로이드물질 이 존재할 때는 막위에 축적됨으로서 상기의 순수 투과플럭스 거동과는 약간 의 편차를 갖게 된다. 뿐만 아니라 투과플럭스는 막의 유효공극이 클수록 즉 분획분자량(MWCO)이 클수록 증가하나, 막의 유효공극이 작을 경우, 개공면 적분율 f가 증가하고 막의 유효두께 δ<sub>m</sub>는 감소하게 되므로 부분적으로는 투 과플럭스는 보완될 수 있다.

직렬여과저항모델(Resistance in series model)은 Sieve mechanism에 기초하 는 모델로서 앞의 두 모델이 압력에 의존하거나 압력에 무관한 영역 등 한정 된 적용 영역을 가짐에 비해 적용영역의 제한이 적다. 이 모델에서는 막투과 유속(*J*)는 막간의 압력차(Δ*P*)에 비례하고, 막의 고유저항(*R*<sub>m</sub>)과 흡착등의 막오염에 의한 저항( *R<sub>f</sub>*), 막표면의 케이크층에 의한 저항( *R<sub>c</sub>*)의 총합과 점 도(μ)의 곱에 반비례한다 (Cheryan, 1998). 그리고, 여기서 δ<sub>c</sub>는 cake(or gel) 층의 두께이고, *k*는 농도분극층을 이루는 물질의 물질전달계수(mass transfort coefficient)이다.

$$J = \frac{(\bigtriangleup p - \sigma_k \bigtriangleup \Pi)}{\mu(R_m(t)) + R_c(\delta_c(t), \ldots) + R_{cp}(k, f))} \quad -----(2-12)$$

케이크 층에 의한 저항  $R_c$ 은 케이크층의 두께  $\delta_c$ 와 케이크를 형성하는 물질에 대한 specific resistance로 표현된다. Kozeny equation에 의해서 균등 한 입자로 구성된 specific resistance는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_{c} = \frac{180 (1 - \varepsilon_{c})^{2}}{d_{p}^{2} \cdot \varepsilon_{c}^{3}}$$
where,  $\varepsilon_{c}$  = cake의 porosity.  
 $d_{p} = 축적된 입자의 입경.$ 

식(2-13)에서 보면 케이크층을 구성하는 입자의 크기가 작아짐에 따라 축 적된 케이크층에 의한 투과수에 대한 저항이 커짐을 예상할 수 있다. RO나 NF막에 의한 저항은 축적된 콜로이드성 물질이나 케이크층에 의한 저항에 비 해 매우 크게 생성된다. 여기서, 고분자 물질에 의한 겔 층(gel layer)의 형성 은 심각한 막의 저항을 유발할 수 있으나 케이크 층(cake layer)에 의한 저항 은 만약 케이크층을 형성하는 입자(particle)가 막의 유효 입경보다 클 경우에 는 UF나 MF에서의 저항과 비교할 때 그 저항이 매우 작다.

### 2.2.4 수처리 분야에서 막분리 공정의 응용

분리막을 수처리 분야에 응용하는 기술은 크게 용수 및 수돗물을 생산하는 용수처리 분야와 하수, 오수 및 폐수를 처리하는 폐수처리 분야로 구분하여 사용되어진다. 용수처리 분야에서는 해수의 담수화, 반도체와 제약산업 등에서 필요한 초순수 및 탈염수 의 제조, 가정용 정수기, 고도정수처리시설등에 응용 되어 왔다. 담수화 설비 및 초순수/탈염수 제조 목적으로는 주로 RO가 주로 사용되고 있으며 가정용 정수기에는 RO와 UF 막분리 공정이 주로 사용되어 진다. 정수처리 공정에서는 바이러스를 포함한 미생물제거 목적이 가장 크기 때문에 막분리 공정의 적용은 높은 효과를 얻을 수가 있다. 최근 국내・외적 으로 수인성 전염병 유발의 원인이 되는 박테리아, 바이러스 및 Giardia와 Cryptosporidium과 같은 원생동물의 제거에 커다란 관심을 가지며 많은 연구 가 진행되고 있는데 막분리공정의 경우 막의 세공크기가 비교적 크고 경제적 인 MF와 UF막으로도 거의 완벽하게 이러한 병원성 미생물을 제거할 수가 있 다 (Jacangelo et al., 1995).

### 1) 고도정수처리분야에서 막분리 기술

국내의 경우 현재 적용되고 있는 일반적인 정수처리는 응집-침전-여과공정을 거친 후 최종적으로 염소처리를 수행한 후 수요자에게 공급하는 표준식 처리방 법(conventional treatment system)이 주로 사용되고 있다. 이러한 처리방법은 주 제거 대상이 현탁 물질과 염소 소독에 의해 불활성화 되는 병원성 미생물에 국한되기 때문에 원수 중에 다른 오염물이 유입되는 경우 처리하는데 어려움이 있을 수도 있다. 특히 최근에는 산업화와 인구의 증가 등으로 원수의 수질이 악 화되고 예전에는 크게 문제가 되지 않았거나 검출되지 않았던 여러 가지 오염물 이 나타나 기존 정수처리공정의 한계를 드러내고 있는 실정이다.

산업의 고도화나 농약의 사용증가 등으로 인해 원수 중에 점차 증가되고 있는 미량 유기오염물 중에는 인체에 매우 악영향을 끼치는 것이 많은데 기존 의 응집, 침전, 여과 공정으로 잘 제거가 되지 않아 유입시 상당한 문제를 유

- 41 -

발하기도 한다. 특히 상당한 문제로 대두되고 있는 오염물은 할로겐 화합물로, 이는 이 할로겐 화합물 중에 발암 물질이나 발암 가능성이 있는 물질로 알려 진 것이 많기 때문이다. 대표적인 것으로는 특히 오염된 지하수에서 많이 발 견되는 트리클로로에틸렌(TCE), 테트라클로로로에틸렌, 1,1,1-트리클로로에탄 등이 있다. 그러나 이와 같이 원수 중에 존재하는 것보다 더욱 문제시되는 것 이 바로 소독부산물(disinfection by-product, DBP)의 전구체인 자연산 유기물 질(natural organic matter)이다. 이들의 상당부분은 휴믹산(humic acid), 펄빅 산(fulvic acid)과 같은 부식성(humic substance)로 구성되어 있는데 이러한 부식질은 염소처리 과정에서 염소와 반응하여 발암성물질로 밝혀진 트리할로 메탄(trihalomethane)과 같은 유기염소화합물을 생성한다. 특히 최근에 지적된 병원균인 Giardia나 Cryptosporiduim과 같은 원생동물을 비활성화 시키거나 사멸시키기 위해서는 염소 주입량을 증가시켜야 하는데 이 경우 살균부산물 (DBPs)의 생성이 촉진되어 역효과가 나타나게 된다. 따라서 기존의 정수처리 공정에서 원수 중의 자연산 유기물을 얼마나 효과적으로 제거할 수 있느냐 하 는 문제가 염소처리 과정에서 살균부산물의 생성 정도를 결정하게 된다 (Edzwald et al., 1985).

이와 같은 심각한 문제들 때문에 미국 EPA에서는 발암성을 갖는 살균부산 물의 전구체로 알려진 자연산 유기물을 원수의 물리화학적 특성에 따라 적정 이율이상 살균 전에 제거하도록 법제화하는 등 국제적으로 점점 규제가 강화 되고 있다(USEPA, 1994). 미국 등 선진국에서는 이미 정수처리 공정에서 자 연산 유기물의 제거를 위한 많은 연구가 이루어져 왔고, 특히 살균제/살균부 산물 규제(D/DBPs rule)에 의해 모든 종류의 살균부산물(DBPs)의 생성을 제 한하기 위한 방법으로 고도응집(enhanced coagulation)의 수행을 통한 자연산 유기물의 제거를 요구하고 있다(Edwards, 1997). 국내에서도 최근 먹는 물 수 질기준항목이 55개로 증가하였고 규제기준치도 점차 강화되고 있다. 현재 국 내에서는 살균부산물로 트리할로메탄의 총량을 0.1mg/L이하로 규제하고 있으 며 계속적으로 기타의 살균부산물을 포함한 유기물질을 추가한 수질기준 개선

- 42 -

안이 준비중이다. 현재 대부분의 정수장에서는 탁도 뿐만이 아니라 원수중의 자연산 유기물을 사전에 제거하기 위한 보다 강화된 규제기준이 제시되고 있 다. 그러나 고도응집은 응집에 의해 일정 비율 이상의 자연산 유기물을 제거 해야 하므로 과다한 화학약품(응집제)의 주입이 요구되고 그로 인해 고비용, 다량의 화학 슬러지 발생, 수질에 따른 효율 저하 등의 부가적인 문제점이 지 적되고 있다(White et al., 1997). 이와 같은 문제를 극복하기 위한 방안으로 화학약품의 주입이 필요 없고 단순히 오염물질을 물리적인 방법으로 효과적으 로 제거할 수 있는 막분리(membrane separation) 기술을 이용한 정수처리 공 정이 최근 큰 관심을 끌고 있다(Adham et al., 1996; Magara et al., 1998).

막분리 공정은 정수처리에서 기존의 공정들에 비해 다양한 장점이 있다. 1) 막분리 설비는 재래식 설비에 비해 소요 공간이 적고, 모듈화되어 있어 시설 의 확충이 용이하다. 2) 자동화가 용이하여 운전조작이 간편하며 원격조정이 가능하다. 특히, 간이 정수장이나 소규모의 정수장과 같이 도시로부터 멀리 떨 어져 있어 전문적인 관리가 어려운 현장의 경우에도 효과적인 운전과 관리가 가능하다. 3) 원수의 수질변화에도 효과적으로 대처할 수 있는 분리막의 여과 특성은 안정적인 처리수의 생산을 가능케 한다. 4) 응집제 등의 화학약품 첨 가를 없애거나 그 양을 줄여줌으로써 화학 슬러지 발생을 억제하며 처리/처분 비용을 절감할 수 있다. 5) 대상(오염)물질들을 분리막의 세공의 크기에 따라 용이하게 배제(size exclusion)하여 제거할 수 있기 때문이다. 즉, 유입 원수중 에 존재하는 오염물질 중 분리막의 세공크기보다 큰 크기의 물질이 처리수로 들어가는 것을 거의 완벽하게 막을 수 있다. 6) 분리막은 병원성균을 포함한 미생물에 대하여 효과적인 방어벽으로 작용할 수 있고 동시에 자연산 유기물 (natural organic matter)도 어느 정도 제거할 수 있어 살균제의 주입이나 살 균부산물(disinfection by-products)의 생성을 감소시킬 수 있다(Cho et al., 1999; Madeni et al., 1995; Braghetta & DiGino, 1997)

막분리 공정은 분리막의 세공 크기에 따라 원수 중에 존재하는 처리 대상 물질을 거의 완벽하게 분리하여 제거할 수 있는 고도의 분리공정이다. 현재 전 세계적으로 수처리 분야에서 상용화/실용화가 확대일로에 있으며 21세기를 내다보며 계속 주목받게 될 수처리 분야의 핵심기술로 부각되고 있다 (Malleville et al., 1996). 따라서 환경규제강화에 따른 처리기술의 고도화, 수 자원 부족 및 수질 저하에 따른 처리수 재이용, 오염물의 원천적 발생을 최소 화하기 위한 청정생산기술 개발 등 우리나라의 물 문제를 해결하고 아울러 환 경기술의 국제 경쟁력을 확보하기 위한 측면에서 막분리 공정의 개발이 무엇 보다 중요하다고 볼 수 있다. 막분리 공정의 경제성은 궁극적으로 에너지 효 율성과 여과 플릭스(flux) 및 여과수 수질의 향상에 달려있다. 따라서 막오염 메카니즘의 규명을 통한 막오염 제어기술, 에너지 효율성이 높은 모듈 및 시 스템 개발, 타공정의 혼성 시스템 구성 등에 대한 지속적인 연구가 요구된다. 이외 달성도에 따라 수처리 분야에서 향후 국제경쟁력이 좌우되므로 현재 이 분야의 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다.

2) 국내외 폐수 재이용 현황

우선 중수도 및 고도처리기술 분야에서 막분리 기술은 중요한 핵심기술로 작 용하고 있다. 왜냐하면, 분리막의 세공 크기(수 µm- 수십 µm)와 막표면 전하에 따라 원수 및 하ㆍ폐수 중에 존재하는 처리대상물질(유기ㆍ무기 오염물질, 미생 물 등)을 거의 완벽하게 분리하여 제거할 수 있기 때문이다. 또한 막분리 공정은 모듈화 되어있어 다른 물리화학적 또는 생물학적 처리공정과 쉽게 조합되어 효 과적인 혼성시스템(hybrid system)을 구성할 수 있으며 시스템의 확장이 용이하 고 집적화(compact)되어 있는 많은 장점을 지닌 고도의 분리기술이다.

따라서 막분리 기술은 수처리 분야에서 1) 양질의 음용수 및 공업용수의 생산 2) 하·폐수의 고도처리 및 재이용, 그리고 3) 무방류 시스템 개발과 관 련된 청정/실용화가 확대일로에 있으며 21세기를 내다보며 계속 주목받게 될 수처리 분야의 핵심기술로 자리 잡고 있다(Martinez et al., 1999). 하·폐수의 고도처리 및 재이용을 위해서 콜로이드 물질 제거, 영양소(질소, 인)제거, 살균 등이 요구되는데 막분리 단독공정 또는 생물학적 처리공정과의 혼성시스템을 구성하여 중수를 생산할 수 있고 이 중수는 지하수 보충수, 청소수, 화장실 세 척수 등으로 재이용함으로써 용수 및 폐수의 절감에 효과를 거두고 있다 (Asano & Levine, 1996). 또한 산업체에서 폐수의 고도처리 후 공업용수로 공 정내부에 재사용함으로써 폐수감량 또는 무방류 시스템을 구축하여 오염예방 에 크게 기여하고 있다. 미국의 경우 하·폐수의 재사용은 크게 두 가지로 나 뉘는데 1) 음용수로의 재사용과 2) 비음용수로의 재사용이며 음용수로의 재사 용은 다시 세 가지 경우로 세분화되는데 1) 직접 재사용 2) 비계획적 간접 재 사용 3) 계획적 간접 재사용이다(Asano, 1998). 음용수로서 재사용에서 직접 재사용은 하·폐수의 고도처리수를 일반 지표수나 지하수에서 얻은 음용수와 함께 가정으로 직접 공급하는 것을 말한다. 반면, 비계획적 간접 재사용은 (갑)지역에서 배출한 하·폐수를 처리한 후 상류에서 방류할 경우 하류의 (을) 지역에서 상수원으로 사용하여 정수처리공정을 거친 후 가정으로 공급되는 것 을 말하며 계획적 간접 재사용은 (갑)지역에서 배출한 하·폐수를 처리한 후 처리수를 계획적으로 상류로 수송한 후 (갑)지역에서 상수원으로 재사용하는 것을 말한다. 음용수로의 재사용에서 직접 재사용은 아직도 심리적, 위생적 요 인들로 말미암아 꺼려지고 있으나 간접 재사용은 엄격한 수질관리와 고도처리 공정의 적용을 통해 여러 곳에서 시도되고 있으며 비음용수로의 재사용은 많 은 지역에서 활용되고 있다. Fig. 2.2.4는 미국의 캘리포니아 주의 오렌지 카운 티 Water Factory 21의 간접 음용수 재사용 공정과 콜로라도 주의 덴버시의 직접 음용수 재사용 공정을 나타낸다(Asano, 1998).



Fig. 2.2.4 Example of potable water reuse systems. (a) Indirect potable water reuse(Water Factory 21, Orange County, California), (b) direct potable water reuse(Denver, Colorado)

A LA DI R

Water Factory 21에서는 화학침전, 탄산화, 여과, 활성탄 흡착 혹은 역삼투, 살균의 과정을 거쳐 음용수 수준으로 처리한 후 염수(salt water)의 침투를 방 지하기 위하여 음용수로 사용되는 지하수를 보충하고 있다. 본 공정은 직접 재사용 공정의 가능성을 평가하기 위한 것으로 1983년에 시작하여 1993년까지 진행되었으며 본 고도정수처리공정은 알려진 음용수 수질항목의 기준치를 만 족시키는 신뢰할 만한 공정인 것으로 입증되었다. 그리고 미국의 하·폐수 재 사용은 처리공정에 기초를 둔 접근법과 생산된 수질에 기초를 둔 접근법으로 크게 두 방향에서 접근되고 있는데 주정부의 정책과 밀접한 관계가 있다. 캘 리포니아주와 같은 경우는 중수를 생산하기 위해서는 정해진 일정한 처리공정 들을 거쳐야 하는 것을 강조하는 반면 아리조나주와 같은 경우는 생산된 처리 수의 COD, 부유물질 농도, 질소농도, 인농도, 탁도, 대장균 수 등 수질에 따라 재사용 여부를 결정한다. 그러나 정해진 수질 규제치를 만족하였다고 하여 수 질의 위생적 안전성을 보장할 수 없다는 것이 보고되면서 정해진 처리공정과 생산된 중수의 수질을 동시에 규제하고 있다(Mujeriego & Asano, 1999; Adin & Asano, 1998). 공정들의 경제성 평가 및 기술적 타당성에 관한 연구도 진행 되고 있으며 비록 규정된 공정이 아닐지라도 사용될 공정이 규정된 공정만큼 효과적인 것이 증명될 경우에는 대체가 가능하도록 하고 있다. 최근 한 장기 (약 12년) 연구결과 보고에서 하수를 산화지(oxidation pond)를 거친 후 습지 (wetland)와 자외선 살균 공정으로 처리하였을 경우 BOD, 부유물질, 탁도, 대 장균, 질산성 질소 등의 제거율과 함께 경제성 평가를 수행하였는데 재사용 공정으로 타당한 것으로 평가되었다(Gearheart, 1999). 미국 외에도 최근 이스 라엘에서는 건천이나 마른 계곡에 물을 공급하여 자연을 복원시키기 위해 하·폐수를 재생하여 재사용하는 연구가 진행되고 있다(Freidler, 1999; Juanico & Freidler, 1999). 일본에서는 80년대에 하·폐수의 처리수 재이용 공정으로 MBR(membrane bioreactor)을 이용한 중수도 시스템의 개발을 들 수 있다. 1960년대 후반 미국에서 처음 시도되었으나 실효를 거두지 못했고 80년도 일 본에서 내압식 평판형 막모듈을 이용한 UBIS(ultrafiltration bio-system)라는 상품으로 개발되어 고층 빌딩의 하수를 고도처리 하여 화장실 세척수로 재이 용하는데 성공하였다. 그러나 내압식은 에너지 과소비의 단점이 있어 외압식 또는 침지형 모듈이 에너지 절약면에서 새로이 등장하였다(호주의 Memtec, 일본의 Mitsubishi, 캐나다의 Zenon사). 현재 Mitsubishi의 침지형 모듈을 이 용한 하수처리용 MBR 공정이 일본에만 186개가 설치되어 가동되고 있다. 그 러나 모든 MBR 처리수가 재사용되고 있는 것은 아니다(Churchouse & Wildgoose, 1999). 그리고 지난 몇 년간 MBR 기술의 영역에서는 급속한 발전 이 이루어져 왔다. 10년이 채 안되는 기간에 MBR은 실험규모에서 1일 만톤 이 넘는 규모의 실용화가 이루어졌으며, 최근 5년사이에 공장수 등으로 그 규 모가 빠른 속도로 증가하였다. 그리고 현재 상용화된 침지형 MBR 중 8년이

상 안정되게 운전되고 있는 것이 있으며 운전이 매우 용이한 것으로 평가되고 있다. 규모도 100배이상 증가하였고 분리막의 수명은 걱정했던 것만큼 짧지 않았다. 규모가 증가함에 따라 비용은 크게 감소하였다. 그리고 폐수의 방류 기준이 강화되고 용수 사용이 점점 까다로워져서 막분리 기술에 대한 관심이 점점 높아지고 있다. 호주의 Earing 전력소는 하수처리장의 2차처리수를 정밀 여과와 역삼투 공정을 이용하여 고도처리를 수행함으로써 전력소의 비음용수 용으로 재사용하고 있으며 하루당 4,000톤의 음용수를 절약할 수 있었다고 보 고되고 있다(Reith & Birkenhead, 1998). Canary Islands의 Lanzarote은 상시 수자원이 부족한 지역이며 지난 20년 동안의 인구증가와 경제성장은 물 수요 를 계속적으로 증가시켜왔는데 1997년 이후 정밀여과와 역삼투 공정을 이용하 여 하루 1,200톤의 용수를 바닷물로부터 얻고 있다. 벨지움에서는 지하수를 이 용하여 음용수를 생산하는데 계속적인 물 생산을 위해 하수를 정밀여과 혹은 한외여과와 역삼투를 거친 후 재충전하고 있다.



Fig. 2.2.5 Conventional activated sludge system and MBR process.

최근 타공정과 막분리 기술을 조합하여 하·폐수를 재생하는 연구들이 다 소 진행되고 있다. 고농도의 식품폐수가 혐기성 반응조, 포기조, 2차 침전조를 거쳐 처리한 후 한외여과와 역삼투를 이용하여 고도처리를 수행하여 공정의 냉각수로 재사용 하는 공정이 소개되었다(Roeleveld & Maaskanr, 1999). 이 경우 재사용수의 비용은 음용수나 지하수의 사용과 비교할 때 거의 유사하거 나 낮은 것으로 평가되었다. 또 다른 식품산업에서는 입자성 물질의 제거를 위한 전처리를 거친 후 2 단계의 나노여과를 수행하였고 생산된 물은 살균후 세척수나 냉각수, 보일러 용수로 재사용 될 수 있는 것으로 보고되었다 (Fahnrich et al., 1998). 섬유산업폐수의 재사용을 위한 몇 가지 막분리 시스 템이 소개되고 있는데 1)정밀여과+나노여과, 2) 응집+사여과+역삼투, 3) 전처 리(bag filter+cartridge filter)+NF, 4) 전처리(bag filter+cartridge filter)+NF 공정들이 소개되고 있다(Sojka-Ledakowiez et al., 1998;Rozzi et al., 1999). 1의 경우는 120-160mg/L COD의 유입수가 들어가 최종 유출수로 평균 24mg/L COD로 공업관로수 수질기준인 30mg/L 이하를 유지하여 재사용이 가능하였 으며 2)의 경우는 COD값이 10mg/L인 보다 더 양질의 수질을 유지할 수 있었 다. 1)의 경우에 막오염이 유발되었는데 70mg/L의 고분자 알루미늄을 첨가하 여 콜로이드성 입자에 의한 정밀여과 공정의 막오염을 방지하고자 하였다. 3) 과 4)의 경우는 색도를 각각 98.7%, 99.6% 제거하였고 COD는 54%, 66.3% 제 거할 수 있었으며 공업용수로 제한적으로 사용될 수 있었다. 국내의 경우 정 밀여과막(MF, microfiltration)은 부유고형물질을 제거하는 용도로 이용되고 한 외여과막(UF, ultrafiltration)은 자동차, 전착도장의 도료회수와 제지 및 펄프 의 섬유사 재이용에 많이 사용되며 최근에는 미생물을 이용한 생물반응조와 함께 사용하여 처리효율을 극대화시키는 것이 많이 연구되고 있다.

폐수 재이용 시스템은 상수 사용량을 줄여 용수공급 단가를 낮추는 목적으 로 적용되는 면이 있으나 현재는 지역특성상 폐수 방류가 어렵거나 배출부담 금이 높은 지역에 폐수처리를 무방류 또는 저 부하 방류하여 대외여건을 달성 하는 목적으로 적용되고 있다. 따라서 폐수 재이용 시스템 도입 결정시 알맞 은 사용처를 선정하지 못하는 경향이 있으며, 또한 폐수 재사용 시스템에 대 한 정확한 기술검토가 이루어지지 못하여 많은 시행착오를 겪는 경향이 있다.

3) 폐수 재이용 기술

물 부족 문제가 점자 증가하면서 심각한 사회문제로 등장하고 있으며 산업 체에서도 폐수 재이용에 대한 관심이 증가하고 있다(Mujeriego & Asano, 1999). 분리막 공정은 폐수 중에 존재하는 입자성 오염물질이나 용존하는 복 잡한 오염물질을 선택적으로 제거하는데 중요한 역할을 하기 때문에 폐수 재 이용을 위한 효과적인 대안으로 대두되고 있다(Reith & Birkenhead, 1998;Levine et al., 1999; Fane, 1996). 폐수 재이용 기술은 정수·폐수처리에 적용되는 각 요소 기술들을 대상수의 수질특성과 경제성을 고려하여 최적의 시스템을 구성하는 것이고 폐수 재이용 공정 이용시 고려사항으로 무엇보다 중요한 것은 폐수 수질특성으로 발생원, 이온성분, 생물화학적 산소요구량과 화학적 산소요구량, pH 및 온도 등이 포함된다.

폐수 재이용은 재이용수가 사용되는 형태와 오염원 배출에 따라 크게 순환 사용, 재이용 그리고 무방류의 개념으로 구분된다. 순환사용은 사용 중에 오염 된 불순물을 제거하여 사용목적에 따라 재사용 하는 형태로 대표적인 예로는 냉각탑의 용수사용과 발전소의 보일러 급수 사용이 있다. 재이용은 어떤 목적 으로 사용한 용수를 처리 또는 그대로 다른 이용 목적에 재이용 하는 형태로 가장 일반적인 재이용 형태이다. 무방류는 시스템 내에서 폐수의 방류를 수반 하지 않는 형태로 계내에서 손실된 양만큼의 급수를 공급하는 형태로 방류가 없는 것이 기본 요소가 된다.

# 2.3 전처리 응집공정

응집은 수중의 현탁고형물 입자에 대하여 응집제와의 접촉으로 불안정화시 켜 입자의 표면전하를 중화하여 불안정화된 입자들을 서로 뭉치게 하는 공정 으로서 흡착 또는 침전물 형성에 의해 용존성 유기물질의 제거가 효과적으로 이루어지도록 사용되고 있다. 이러한 응집공정은 응집의 효율을 증가시키기 위한 급속혼화 과정과 입자의 크기를 증가시키기 위한 완속혼화 공정이 있다. 이러한 급속혼화의 목적은 응집제를 처리수내에 단시간내에 골고루 확산시키 기 위한 것으로 응집제를 사용함에 있어 효과적인 급속혼화는 더욱 중요시 여 겨진다. 이는 응집제가 수중에 투입이 되면 가수분해가 1초 이내에 이루어져 가수분해 생성물이 형성되고 형성된 가수분해 생성물은 콜로이드 입자에 흡착 되어 전기적인 불안정화를 일으키기 때문이다. 따라서 Al(III)에 의한 유기물질 의 응집에 대한 메카니즘은 Al(III)의 가수분해와 폴리머의 형성, 그리고 최종 산물로 Al(OH)3(s) 침전물의 형성의 결과에 기인한다. 즉, 응집의 메카니즘과 이에 작용되는 반응은 Al(III)의 가수분해율 및 kinetics에 의해 주로 좌우된다. 그러므로 먼저 알루미늄계 응집제를 중심으로 하여 Al(III)의 가수분해와 Al

### 2.3.1 알루미늄 가수분해

Fig. 2.3.1과 같이 수용액에서 알루미늄은 여섯 개의 물분자로 둘러싸여 물 분자의 산소와 강하게 결합된 상태로 존재한다. 그러나 이러한 물분자의 산소 와 수소의 결합은 약해져서 수소분자가 용액상으로 해리될려는 경향을 갖는 다. 이를 가수분해(hydrolysis)라하고 이때 생성된 물질을 가수분해산물 (hydrolysis products)라 한다. 즉 가수분해는 산에서 물로 양자(H+)가 전달되 는 반응이라 정의할 수 있다. 이처럼 수용액에서 알루미늄은 가수분해하려는 강한 경향이 있으며, 가수분해의 산물로는 monomeric species, polymeric species, precipitate (Al(OH)3(S))가 있다. Monomeric species은 하나의 중심 이온을 갖는 착화합물(ex, AlOH2+)이며, 하나 이상의 중심이온을 가질 경우 polymeric species(ex, Al3(OH)45+)라 한다. Table 2.3.1은 각 알루미늄 가수분 해 반응과 평형상수를 나타낸 것으로 Table 2.3.1의 상수들을 이용하여 알루미 늄 수산화물의 용해도를 Fig. 2.3.2와 같이 나타내었다. Table 2.3.1에 나타낸 반응에서 금속 수산화 착화합물이 형성될 때 수소이온들이 유리됨을 알 수 있 다. 따라서 용액의 pH에 따라 생성되는 가수분해종들과 그에 따른 알루미늄의 용해도 관계를 알 수 있다.





Fig. 2.3.1 Deprotonation of the aquo aluminum ion. Initial step in aluminum hydrolysis (Letterman, 1991).

Table 2.3.1 Equilibrium constants of aluminum hydrolysis

Reaction	log K (25℃)
(1) $Al^{3+} + H_2O = AlOH^{2+} + H^+$	$\log K_{11} = -4.97$
(2) $AI^{3+} + 2H_2O = AI(OH)_2^+ + 2H^+$	$\log K_{12} = -9.3$
(3) $AI^{3+} + 3H_2O = AI(OH)_3 + 3H^+$	$\log K_{13} = -15.0$
(4) $Al^{3+} + 4H_2O = Al(OH)_4^- + 4H^+$	$\log K_{14} = -23.0$
(5) $2Al^{3+} + 2H_2O = Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	$\log K_{22} = -7.7$
(6) $3Al^{3^+} + 4H_2O = Al_3(OH)_4^{5^+} + 4H^+$	$\log K_{34} = -13.94$
(7) $13\text{Al}^{3+} + 28\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+} + 32\text{H}^+$	$\logK_{13,\ 32}=-98.73$
(8) $Al(OH)_{3(am)} = Al^{3+} + 3OH^{-}$	$\log~K_{am}~=~-31.5^*$
(9) $Al(OH)_{3(s)} = Al^{3+} + 3OH^{-}$	$\log K_{so} = -33.5^*$

\* From Dempsey (1984) ; others from Baes and Mesmer (1976).



Fig. 2.3.2 Solubility diagram for Al(OH)<sub>3</sub>, Monomeric and polymeric Al species in equilibrium with Al(OH)<sub>3</sub>. (From Dempsey, 1989).

Fig. 2.3.2에 나타난 바와 같이 수용액 상에서의 알루미늄 화학종의 분포는 pH에 따라 다르게 나타난다. 알루미늄의 일반적인 특성은 pH 4.5 이하와 pH 8 이상에서는 monomer 종이 주종을 이루고 있다. 즉 pH 4.5 이하에서 Al(H2O)6<sup>3+</sup>, Al(OH)(H2O)5<sup>2+</sup>, Al(OH2)(H2O)<sup>4+</sup>가 주 종을 이루며 이는 Al3+, Al(OH)2+, Al(OH)2+로 표현되기도 하며 pH 8 이상의 경우 Al(OH)4- 가 주 된 종으로 존재한다 (Baes and Mesmer, 1976). 또한 pH 6.0 이하에서 용해도 는 급격히 감소하여 Al13(OH)32+7 과 같은 양이온성 polymer 종이 우세하게 나타난다. 이와 같이 각 pH에서의 알루미늄 반응은 가수분해 반응역학에 의해 서 좌우된다. 즉, polymer 상태의 Al 종은 실제 평형상태에서 생성된 종이 아 니라 평형상태로 진행되는 과정에서 생성되는 화학종으로서 침전물상태의 Al(OH)3 상태로 전이하는 과정에서 생기는 중간 생성물질이다. Fig. 2.3.3는 이러한 가수분해의 경로와 가수분해 생성물을 나타낸 것으로 수용액상에 Al(III)가 충분할 때 간단한 구조의 mononuclear 좋은 polymer 형 성과정을 거쳐 최종 가수분해산물인 Al(OH)3(s) 성분으로 전이된다. 이와 같 이 Al(III)의 가수분해 및 침전물 형성(precipitation)의 메커니즘에 관한 이해 는 응집제의 특성과 응집효과의 분야에서 중요한 요인이다. 특히 Al(III)계 응 집제의 특성에 있어서 가수분해 반응이 중요성을 갖는 이유는 가수분해가 진 행되는 동안 형성되는 각종 Al(III)의 가수분해 종이 각기 다른 응집특성을 나 타내기 때문이다. 예로서 가수분해 종 중에서 폴리머 상태의 Al(III)은 높은 양 전하를 띠고 있고 흡착성이 높아 대부분 음전하를 띠고 있는 수중의 입자상 물질의 전하 변이에 가장 효율적인 가수분해 종으로 알려져 있다 (Pouillot and Suty, 1992).

Fig. 2.3.3에 보여진 가수분해 경로를 통하여 polymeric Al(III)나Al(OH)3(s) precipitate가 형성되는 반응 속도 또한 응집에 있어 중요한 고려사항이다. 왜냐하면 응집제 주입직후 가수분해 속도에 따라서 응집에 작용하는 Al(III)종의 분포가 다르기 때문이다. Table 2.3.2는 각 알루미늄 가수분해종의 형성시간을 나타낸 것으로 가수분해는 불과 수초내에 진행되며Al(OH)3(S) precipitate가 형성되는 시간이 polymeric Al(III)종이 형성되는 시간보다 상당히 느리다는 것을 알 수 있다.



Table 2.3.2 Formation time of aluminum hydrolysis species (Amirtharajah, 1987)

Hydrolysis species	Time scale (sec)
Al(III) monomers	< 0.1
Al(III) polymers	0.1 to 1
Aluminum hydroxide precipitates	1 to 7

### 2.3.2 천연유기물질의 응집메카니즘

일반적으로 응집공정 및 메카니즘은 수중에 존재하는 콜로이드상 물질을 제거하는데 중점을 두어 연구되어 왔다. 그러나 천연유기물질의 90%이상을 차지하는 부분은 용존상(DOC)으로서 입자상인 콜로이드의 응집과는 상당한 차이가 있다. 이에따라 입자상 물질과 천연유기물질의 응집의 차이점은 다음 과 같다.

입자상 콜로이드

· 최적응집 pH 6.5-7.5

·최소 잔류 탁도는 pH의 의존성이 적다.

·소량의 clay 농도의 증가는 응집제 주입량의 감소를 유발

·응집제 주입량과 최적응집 pH는 humic substances가 존재함에 따라 변한다. 용존성 유기물

·최적 응집 pH 5-6

·최소잔류 TOC는 pH의 의존성이 크다

· TOC의 증가는 소요응집제 주입량의 증가를 유발

·응집제 주입량과 최적응집 pH는 clay의 존재유·무에 상관이 없다.

Fig 2.3.4는 콜로이드상 입자와 천연유기물질 응집의 관계를 나타내는데 여 기서 나타난 바와 같이 천연유기물질의 응집은 상(相)의 변화과정을 거쳐 입 자상 물질로 전환된 후 floc형성이 진행된다. 이러한 상태변화 즉, 천연유기물 질의 응집은 수용액과 응집제의 화학적특성에 의하여 크게 죄우된다.

이러한 용존성 유기물질은 대부분의 자연수의 pH 조건에 있어서 음이온성 을 띠고 있으며 음이온의 전하는 주로 carboxyl과 phenolic와 같은 작용기를 가지고 있고 pH에 따라 이러한 작용기의 전하가 이동된다. 따라서 수중에서 pH가 증가함에 따라 작용기의 재용해로 인하여 더욱 안정한 상태로 있으며 음으로의 전하가 증가하는 것으로 나타난다. 이와 관련하여 Narkis와 Rebhun (1977)은 유기물질중 분자량이 작은 fulvic acid의 경우가 비교적 분자량이 큰 humic acid 보다 강한 음의 전하를 띠는 것으로 보고하였다.

유기물질의 표면전하는 용액의 pH에 따라 변하게 되는데 pH가 증가함에 따라 음전하의 세기가 점점 증가하게 된다. 유기물질이 이온화되는 경향이 클 수록 극성을 띠고 있는 물분자와의 친화력이 더욱 증가하고 이에 따라 더 수 중에 안정한 성질을 띠게 된다. 또한 유기물질 중 휴믹 물질은 그 표면에 띠 고 있는 극성을 가진 기능기, 즉 carboxyl, phenolic, hydroxyl, keton의 특성에 따라 수용액상에서 휴믹 물질의 특성이 결정된다. 휴믹 물질에 있는 이러한 기능기들은 유기물 표면에 극성과 전하특성을 띠게 만들며 이에 따라 휴믹 물 질의 용해도를 증가시킨다. 유기물질의 용해도가 증가할수록 친수성은 증가하 고 이에 따라 수중에 더욱 안정한 상태로 존재하게 된다.



Fig. 2.3.4 Particle and Organic matters coagulation and removal.
이러한 유기물의 제거에 대한 mechanism은 정수처리의 운전조건을 결정함 에 있어 중요하다. 실제 정수처리에 있어서 유기물의 제거에 관한 운전조건에 서는 여러 가지의 제거 mechanism이 작용하며 어떤 경우의 유기물 제거에 있 어서는 유기물 제거 mechanism이 서로 중복되기도 한다. 이러한 유기물의 제 거에 관하여 2가지의 mechanism을 살펴보면 다음과 같다.

#### 1) Precipitation of Metal-Humic Substance Complexes

"침전물 형성(Precipitation)"이란 용액상에서 분리가능한 입자상으로 존재 하는 상태를 말한다. 즉, 천연유기물질의 응집에 있어서 침전물형성이란 응집 에의 금속이온과 천연유기물질의 용존성 성분으로부터 고형물이 형성되는 것 을 말한다. 음이온성 전하를 띠고 있는 유기 ligand는 양이온성 전하를 띠고 있는 Al 가수분해종과 강한 정전기적 반응에 의하여 착화합물(complexation) 이 형성되어 음전하가 중성화될 때 침전물이 형성된다. 이러한 metal-humate 착화합물 형성에 의한 침전물 형성은 수산화고형물(Al(OH)3(s))의 형성보다는 더 낮은 pH에서 이루어진다. Dempsey et al.(1984)에 의한 연구결과에 따르면 혼화공정동안 일어나는 침전물 형성 반응에 의하여 생성된 입자는 크기가 작 아 침전은 잘되지 않으나 여과에 의해 제거될수 있다고 하였다. 이렇게 형성 된 작은 입자는 일종의 콜로이드상 입자로서 수용액상에 함께 형성된 Al(OH)3(s)와 함께 응집되어 침전가능한 크기의 floc으로 형성된다.

#### 2) Adsoption of humic Substances onto Solid Hydroxide Precipitates

pH가 높거나 사용된 응집제의 주입량이 많을 경우 Al(OH)3(s)가 많이 생 성되어 용존성 유기물질이나 [Al-humate] 착화합물이 Al(OH)3(s)표면에 직접 흡착이 일어난다. Dempsey (1989)의 연구에서 Al(OH)3(s) 표면에서 fulvic acid의 흡착은 Al-fulvic acid 착화합물 형성의 반응보다 16배나 강하기 때문 에 효과적인 유기물 제거를 위해서는 흡착에 의한 응집 메카니즘이 전 응집 pH 범위에서 가장 중요하게 작용한다고 하였다. 일반적으로 위에서 언급한 천연유기물질의 응집 메카니즘 중 Al-humate 침전물 형성은 pH 4~6범위, Al(OH)3(S) 표면에의 흡착은 pH>7.0인 조건에 서 주로 일어나나 Fig. 2.3.5와 같이 Al(III)에 의한 유기물의 응집에 대하여 가 수분해의 과정과 이에 따른 유기물과의 흡착이 이루어져 최종적으로는 비결정 형의 고형물인 Al(OH)3(s) 침전물에 유기물의 흡착으로서 유기물의 응집이 이루어짐을 알 수 있다. 여기서 monomeric Al(III)종 또는 polymeric Al(III)종 과 유기물의 반응은 고형물인 Al(OH)3(s) 침전물보다는 빠르게 이루어지며 이에 따라 Al(III)-유기물의 착화합물에 따른 침전물이 형성되며, 또한 이는 고형물인 Al(OH)3(s) 침전물상에 흡착이 이루어질 수 있다. 특히 저탁도 고 TOC의 상수원수의 경우에 형성되는 Al-humic 침전물은 침전에 의해 제거가 용이한 큰 floc으로 형성되기 어렵다. 이러한 경우 Al(OH)3(s)에 의한 흡착 또 는 sweep floc 응집에 의한 천연유기물질의 제거가 효율적일 것이다.



Fig 2.3.5 Mechanisms for alum coagulation of humic substances (Dempsey, 1989).

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

천연유기물질의 응집특성은 천연유기물질의 조성에 따라 상당한 차이가 나 기도 한다. 일반적으로 소수성 (Humic and fulvic acids), 고분자성 유기물, 이 온화가 적은 조건 (낮은 pH)에서 유기물의 응집이 보다 효율적으로 일어난다. 또한 분자량이 보다 큰 humic acid가 fulvic acid보다 응집이 용이하다. 유기 물의 성상이 각기 다른 원수를 이용하여 천연유기물질 응집에 대한 연구결과 를 통하여 Edzwald (1993)은 다음과 같은 결과를 얻었다.

-Humic substance 함량이 높은 물 (높은 SUVA 값):

50%이상의 DOC 제거가 가능하며 SUVA 범위가 4~5인 경우 약 70% 의 DOC, 80~90%의 UV254의 제거가 가능하다.

-Humic substance 함량이 낮은 물 (낮은SUVA 값):

DOC 농도가 응집제 주입량에 미치는 영향이 적으며 50%이하의 DOC 제거가 가능하며 SUVA<3 인 경우 약 30%이하의 DOC, 30~60%의 UV254의 제거가 가능하다.

따라서 UV254 흡광도를 더욱 많이 흡수하는 구조를 가진 고분자량의 방향 족물질인 소수성 성분의 유기물질의 경우 응집에 의한 제거가 훨씬 용이하게 일어난다고 할 수 있다.

#### 2.3.3 응집플록 생성 특성

iPDA는 광학기술에 근거하여 투과된 빛이 입자에 의해 차단되어 감소하는 빛의 양을 측정하여 응집현상과 응집물의 특성을 분석하는 장치이다. 탁도가 포함된 원수가 통과할 때 광(light)을 조사하고 유입수의 전환모드를 전압(V), 순수한 물이 통과할 때의 전압을 V0로 전환하여 그 비율로 값을 구한다.

물의 혼탁 정도를 나타내는 탁도는 물속에 투과된 빛이 물속에 존재하는 미세한 입자들에 의해 반사 또는 차단되어 감지된 빛의 세기 강도로 측정할 수 있다. 변동된 빛의 세기는 측정하는 표본의 부피 속에 변동입자의 수에 따 라 변한다. 만약 표본 속의 입자들의 숫자가 Poisson 분포를 갖는다고 가정하 면, 변동된 빛의 평균 제곱근 값(root mean square)은 입자들의 산란 계수 (scattering coefficient)와 입자의 농도의 제곱근에 의해 변화한다. 변화된 측 정값은 빛의 주파수와 상관이 없고, 표본의 유속(fluid velocity)과는 독립적으 로 변화한다. Fig. 2.3.6은 이를 잘 나타내고 있다.

측정될 표본 부피 속에 있는 입자들은 무작위 변동에 의해 변화되는 신호 파형으로 나타낸다. 신호 파형은 두 부분으로 구성된 감지 장치에 의해 측정 된다. 그 중 하나는 통과된 빛의 세기를 측정하는 커다란 DC 부분이며, 다른 하나는 입자들의 변동을 나타내는 작은 AC 부분이다. 이들 감지 장치는 측정 된 빛의 변화를 증폭시킨다.



Fig. 2.3.6 Principles of iPDA analyzer.

iPDA 장치는 용액이 관 내부를 흐르는 동안에 생기는 투과광의 세기가 평 균값을 중심으로 변화하는 것을 이용한다. 측정원리는 현탁액을 투과한 빛의 강도를 광 diode 검출기에서 검출하여 이를 전기적 신호로 바꾸어서 결과 값 을 나타낸다. 측정값은 현탁액의 탁도와 관계하며, 투과된 빛의 평균강도에 해 당하는 DC(Steady component)와 빛이 투과되는 현탁액내의 입자수가 국부적 으로 변화하기 때문에 생기는 AC(fluctuating component)로 나타낼 수 있다. Fluctuation signal(AC)의 평균에 대한 표준편차는 평균 AC 값의 실효치 (RMS, root mean square)로 이 값은 입자 농도의 제곱근 값에 따라 변화되는 특성이 있다. RMS와 Ratio(RMS/DC ) 값은 응결의 정도를 나타내는 값으로, 응집제의 최적 주입량을 결정하는데 적용할 수 있다.

불균일한 현탁액의 경우 ratio값은 식 (2-14)과 같이 표현할 수 있다.

따라서 ratio값은 입자가 작을수록 작아지며, 응결하여 입자의 크기가 커지 면 증가하게 된다. 증폭된 신호 파형 값을 이용하여 실험적인 R값은 아래와 같은 방법으로 유도한다. 확산된 입자들에 의해 생긴 탁도, τ 는 잘 알려져 있 는 Beer-Lambert 공식에 의해 유도된다.

Ratio = (L/A)1/2 (∑NiCi2)1/2 = RMS/DC-----(2-14)
L : 빛이 투과하는 길이 (tube의 직경)
A : 빛이 투과하는 유효단면적 (tube의 단면적)
N : 분산단면적 Ci를 갖는 입자의 수
Ci : 입자의 빛의 분산 단면적

 $I/I0 = V/V0 = exp(-\tau L) -----(2-15)$ 

여기서 I는 현탁액을 통과한 후의 빛의 세기이며, IO 는 최초로 투과된 빛

- 63 -

의 세기이다. V and VO 들은 장치로부터 변환된 전압(voltage)을 말한다. 그 리고 L은 빛이 투과된 길이이다.

주어진 현탁액에서, 탁도의 변화는 입자의 농도와 확산된 입자들이 빛을 산란시키는 성질에 의해 변화된다. 즉 단위 부피 속에 N 개의 입자들이 포함 이 된다면, 탁도는 다음 수식으로 표현 할 수 있다.

여기서 C는 빛에 의해 생기는 입자의 산란 단면적(scattering cross sectional area)이다. 보통 산란 단면적 C는 입자의 기하학적 단면적(geometric cross sectional area)으로 표현이 가능하다.

# $C = Q\pi a^2$ -----(2-17)

여기서 a는 입자의 반지름이고, Q는 산란계수(scattering coefficient) 이다. 산란계수는 빛의 파동 길이와 입자의 반사 효율(refractive index)에 의해 변화 한다. 매우 작은 입자(크기가 파동의 길이의 10% 이하)는 Rayleigh 이론에 의 해 적용되며, 매우 커다란 입자는 산란 계수 Q가 2에 접근한다. 다시 말해 floc은 커다란 입자라 생각할 수 있어 본 실험에서는 Q를 2로 가정하여 사용 하였다. 또한 빛의 통과 길이가 L이고, 빛의 유효 단면적을 A라고 한다면, 관 찰 될 표본의 부피는 AL이다. 그리고 통과된 빛 속에서의 입자의 평균 숫자 는 다음과 같이 표현된다.

n=NAL -----(2-18)

빛의 변동에 의한 rms 값은 평균 빛의 세기의 표준 편차와 같이 된다. 여 기서 평균 빛의 세기인 V는 측정될 표본의 부피 속의 요동하는 입자의 수의 표준 편차와 관련이 된다.

Vrms는 단순 입자의 현탁액일 때 아래의 식과 같이 표현된다. 매우 낮은 농도일 경우는 V = V0 이다

실험적인 두 변수 Vrms와 V는 측정이 가능하다. 두 변수의 비(ratio)인 R 값은 위의 식(2-17)으로부터 유도하여 구할 수 있다. 만약 하나의 입자가 투과 된 빛 속을 통과한다면, n=1이고 Q=2임으로, 입자의 크기는 식(2-18)에서 보 여지는 바와 같이 식(2-15)와 식(2-17)으로부터 유도되어 계산된다.



Fig. 2.3.7 Data processing of iPDA analyzer.

Fig. 2.3.7에서 보는 바와 같이 RMS/DC 값은 floc의 성장과 관계된 값으 로 iPDA 장치는 궁극적으로 이 값을 flocculation index로 환산하여 도출하게 된다. 데이터 상으로는 RMS 값을 구하여 응집정도를 평가할 수도 있다.

현탁액 내에서 응집제를 주입했을 때 floc 생성 변화를 관찰할 수 있는 기 법이 Gregory 등에 의해 개발되었다. Gregory 등은 iPDA를 이용하여 탁도가 높은 하천수 시료에 대해 응집제 주입량과 교반조건 등에 따른 응집 floc 크 기 변화를 분석한 바 있다. Fig. 2.3.8은 응집과정에서 iPDA를 사용하여 on-line monitoring할 때 얻어지는 값들의 일반적인 형태로, RMS와 ratio값은 응결된 floc들의 크기가 커질수록 증가하지만, 이 값들을 이용하여 floc의 크기 와 농도관계를 정확하게 설명한다는 것은 쉽지 않다. 현탁액을 polyethylene tube를 통과하기 전에 먼저 증류수를 통과시켜준다. DC 값을 10, RMS 값은 0으로 조정한 후 현탁액에 대한 DC와 RMS 값을 측정하면서 응집제를 주입 하여 응집과정중의 floc의 크기변화에 대한 DC와 RMS 값을 측정한다.



Fig. 2.3.8 Data of RMS and DC through coagulation process.

현탁액은 탁도가 높으나 응집되지 않을 경우, 입자들의 크기가 매우 작 기 때문에 RMS값이 작다. 그러나 응집제를 주입후 floc이 형성되면서 제한된 단면적에서 투과되는 빛의 양이 floc에 의해 분산 또는 흡수되어 감소함에 따 라 RMS값은 증가하게 되고 DC값은 감소하게 된다. iPDA장치에서 측정되는 값 중 Ratio는 입자의 응집상태에 따라 민감한 반응을 나타내므로 '응집지수 (Flocculation Index)' 또는 'FSI(Floc Size Index)'로 사용하는 것이 데이터 해석에 편리하다. Fig. 2.3.9에서는 응집곡선으로 임의적으로 4영역으로 구분할 수 있다. A영역은 입자가 불안정화 될 정도의 충분한 양의 응집제가 흡착되지 않아 입자가 충돌을 하더라도 응집이 이루어지지 않는 시간까지로 응집지수의 변화가 거의 나타나지 않는 영역이다. B영역에서는 응집지수의 증가가 나타나 기 시작하여 응집이 시작되는 시간이며, C영역에서는 응집속도가 일정하여 응 집지수는 직선적으로 증가하는 영역이다. 최적 응집속도를 나타내는 응집제양 은 응집제 특성, 입자농도 및 용액의 이온강도에 의해 결정된다. 보다 많은 폴 리머의 흡착으로 인해 응집속도가 감소하고 응집지수는 거의 일정한 값에 도 달한다(D영역). 응집제 주입량이 최적조건이 되지 않아도 응집제의 종류 및 교반조건에 따라 floc이 적절한 크기로 성장하는 것으로 알려져 있다.



Fig. 2.3.9 Typical flocculation curve through iPDA.

# Ⅲ. 재료 및 방법

# 3.1 시수의 일반적 특성

본 실험에 사용된 시수는 낙동강 원수를 농축한 농축수와 낙동강 원수를 전처리 없이 그대로 실험에 실험에 사용하였다. 본 실험에 사용한 2가지 시수 에 대하여 다음에 자세히 나타내었다.

### 3.1.1 농축수 특성분석

본 실험에 사용된 농축수는 역삼투막(RO, Hydronautics, ESNA-2540)을 이 용하여 낙동강원수를 농축한 농축수를 이용하였다. 농축수 제조과정은 유효경 0.45mm, 균등계수 1.5이하인 모래여과조를 거친 낙동강원수를 MF를 이용하여 전처리후 RO공정으로 유입하여 순화시켜 제조하였다. MF는 hollow fiber 형 태의 polyacrylonitrile (PAN) 재질로 공극의 크기는 0.01µm이며 막면적은 10m<sup>2</sup>이다. RO 경우 spiral wound 형태의 polyamide 재질로 구성되어 있으며 막 면적은 7.4m<sup>2</sup>이며 염배제율은 99.4%이다. RO를 거친 처리수는 방류하였으 며 농축수는 농축조에 모아 다시 MF를 거쳐 RO 공정으로 유입하여 원하는 농도로 농축하였다. 농축된 시수는 제조 즉시 사용하였다.

Item	Unit	Concentrated water1	Concentrated water2
Temp.	°C	18~20	18~20
pН	_	7.2	7.2
Turbidity	NTU	0.5	0.5
$\mathrm{UV}_{254}$	$\mathrm{cm}^{-1}$	0.504 - 0.612	0.168-0.314
TOC	mg/L	20-25	5-10
SUVA	$m^{-1}/mg/L$	2.45	3.14
Alkalinity	mg/L as CaCO <sub>3</sub>	$45 \sim 50$	45~50

Table 3.1.1 Characteristics of raw water

# 3.1.2 원수 특성분석

본 실험에 사용된 시료수의 성상을 Table 3.2에 나타내었다. 실험에 사용된 시료수는 낙동강 원수를 사용하였으며, 입자가 포함된 시료수(with particle sample)의 경우는 낙동강 원수를 전처리 없이 그대로 실험에 사용하였으며, 입자가 없는 시료수(without particle sample)의 경우는 낙동강 원수를 GF/C 여지로 여과하여 입자상 물질을 제거한 후 휴믹산을 첨가하여 수중의 유기물 질 농도를 증가시켜 실험에 사용하였다.

Item		With particle sample	Without particle sample	
рН	(-)	7.93	8.09	
Alkalinity	(mg/L)	77	82	
Turbidity	(NTU)	9.15	0.66	
DOC	(mg/L)	3.23	5.18	
UV-254	$(cm^{-1})$	0.04692	0.3201	
		a ll M		

Table. 3.1.2 Characteristics of water samples used in this study

# 3.2 유기물 물리화학적 특성분석

# 3.2.1 유기물 성상별 분류특성

본 실험에서는 유기물질(NOM)을 소수성 물질인 humic substance와 친수성 물질인 nonhumic substance로 분리하기 위하여 Amberlite XAD-8 수지를 이용 하였다. 각 수지를 사용하기전의 수지 자체의 DOC가 매우 높기 때문에 (약 1,000 mg/L), 먼저 수지의 전처리 과정을 거쳐야 한다. 본 실험에 사용된 수지의 세척은 수지를 0.1N NaOH 용액에 24시간 이상 담가 둔 후 soxhlet 추출장치를 이용해서 헥산, 메탄올, 아세트니트릴, 디에틸에테르, 메탄올순으로 각 용매를 24 시간 동안 soxhlet 추출하며 총 5일 동안 실시한다. 추출시킨 수지는 메탄올 또 는 0.1N NaOH 용액에 보관한다. 유기물 분류를 위하여 메탄올에 보관된 수지를 칼럼에 충진하여 순수, 0.1N NaOH, 0.1N HCI의 순으로 칼럼 유출수의 DOC가 1 mg/L 이하로 될 때까지 산과 염기를 통과시킨다 (Thurman et al., 1981; Leenheer, 1981). 이때 칼럼에 충진된 수지를 건조된 상태로 두어서는 안되기 때 문에 실험하는 동안 적어도 bed 부분에 대해 1 bed volume 정도는 촉촉히 유지 한다. 그리고 수지가 충진된 칼럼으로의 시수의 통과속도는 4mL/min으로 일정 하게 유지시킨다. 수중에 존재하는 NOM의 성상별 분리는 XAD-4 수지 (Amberlite XAD-4, Supelco, U.S.A.)와 XAD-8 수지(Amberlite XAD-8, Supelco, U.S.A.)를 이용하여 농축 NOM을 소수성 (hydrophobic fraction: HPO), 친수성 (hydrophilic fraction: HPI) 및 반친수성 (transphilic fraction: TPI) NOM으로 분리하였다. XAD-8 수지에 흡착된 부분을 0.1 N-NaOH로 탈착시킨 것을 소수성 물질(HPO), XAD-8 수지를 통과하여 나온 유출수를 다 시 XAD-4 수지가 충진된 컬럼을 통과시켜 수지에 흡착되지 않고 빠져 나온 유출수는 친수성 NOM(HPI)이다. 또한, XAD-4 수지에 흡착된 부분을 0.1 N-NaOH로 탈착시킨 것은 반친수성 유기물(TPI)이라 하며, 0.1 N-NaOH로 탈착시킨 것은 양이온 교환수지(Amberite IRC-50, Rohm & Haas, France)를 이용하여 용액 중의 Na+ 이온을 제거한 후 실험에 사용하였다. 분리된 NOM 은 막 여과 실험을 위하여 수중의 DOC 농도를 2 mg/L 부근으로 조절하였으 며, 이 때 알칼리도와 pH도 40 mg/L와 7 부근으로 조절하였다. 모든 수지 통 과시 유속은 4mL/min으로 유지하였다. 이상과 같은 유기물 분류 과정을 Fig. 3.2.1에 간략히 도식화 하였다.



Fig. 3.2.1 Analytical procedure for natural organic matter fractionation

## 3.2.2 유기물 분자량 분포 분석

1) 기기분석을 이용한 분자량 분포 특성

또한, 분류된 NOM의 분자량 분포는 high performance size exclusion chromatography(HPSEC)를 사용하여 분석하였다. HPSEC는 길이 30 cm, 내 경이 0.8 cm인 TSK-50S(Toyopearl HW 50S, 30 µm resin, separation range: < 5×106 Da) 컬럼과 UV detector(SPD-6A, Shimadzu, Japan)가 장착된 HPLC(LC600, Shimadzu, Japan)를 사용하였다.

2) 한외여과막을 이용한 분자량 분포 특성

분류방법은 크게 Parallel Ultrafiltration과 유기물 분자량 Series Ultrafiltration의 2가지 방법이 있다. Parallel Ultrafiltration는 시료를 사용되는 각각의 UF 막에 여과되어 투과되는 시수의 유기물 양을 측정하는 방법이며 Series Ultrafiltration는 공극이 가장 큰 UF에 걸러진 시료를 단계적으로 공극 의 크기가 작은 UF 막에 차례로 여과하여 유기물 양을 측정하는 방법이다. Series Ultrafiltration은 시료의 반복사용으로 인해 오염의 가능성이 높으므로 Parallel Ultrafiltration 방법을 일반적으로 많이 사용하고 있다. 유기물의 분자 량 분포실험 전에 시수는 0.45µm 필터로 여과하여 실험에 사용하였으며 전반 적인 분자량 분포실험은 Logan and Jiang (1990)에 의하여 제안된 방법으로 실시하였다. MWCO (molecular weight cutoffs) 500 3,000 10,000 30,000Da (YC05, YM3, YM10, YM30)의 4종류의 UF막을 이용하여 분자량 분포특성을 측정하였다. UF막을 이용한 분자량 분포실험은 막의 배제 (rejection)의 영향 을 설명한 Logan-Jiang법을 이용하였다 (Logan and Jiang, 1990). 막 고유의 배제는 막 표면에서의 용질의 농도함수이다. 이는 여과가 일어나는 동안 여과 잔액(Retentate)의 농도증가와 막 표면에서 용질의 농도 증가로 인하여 막의 MWCO보다 작은 분자들은 cell 안에서 농축되거나 투과 되지 못한다. 따라서 막의 MWCO보다 작은 분자들의 실질적인 농도를 구하기 어려우며 정확한 농 도를 구하기 위해서는 막의 배제을 고려하여야 한다. 각 시료와 사용되는 막

과의 여과 상수(Permeation Coefficient) p는 다음과 같다.

$$P = \frac{C_b}{C_r} \quad -----(3-1)$$

여기서 
$$C_p$$
 : 여과액 농도 $C_r$  : 여과잔액 농도

여과상수는 각 시료와 막에 대해 일정하다고 가정한다. 막의 MWCO보다 작은 분자들은 여과잔액에서 농축되어지기 때문에 여과가 진행될수록 여과수 의 농도는 증가한다. 따라서 이 방법의 목적은 시수속에 막의 MWCO보다 작 은 겉보기 분자량을 가진 물질의 농도,  $C_{r0}$ ,을 결정해야만 한다. 따라서 AMWD (Apparent molecular weight distribution)는 사용되는 막의 표준 MWC와 시수의  $C_{r0}$ 가 결정된 후에 계산되어진다. Logan and Jiang (1990) 은 여과수의 농도와 여과수 부피를 이용하여 여과상수(*p*)와  $C_{r0}$ 를 결정하기 위하여 식 (3-2)을 제시하였다.

 $\ln C_{p} = \ln (PC_{p}) + (P-1) \cdot \ln F - (3-2)$ 

여기서  $C_p$ : 여과액 농도 F: 1-(여과된 시료량/초기 시료량)

P와 C<sub>r0</sub> 의 값은 ln(C<sub>p</sub>)와 ln(F)를 선형적으로 plot하여 구할 수 있으며
 (P-1)과 ln(PC<sub>r0</sub>)는 각각 기울기와 절편으로 표현된다. 구해진 C<sub>r0</sub>값에서
 아래식을 이용하여 분자량 분포를 결정한다.

$$C_{\langle j,i\rangle} = \frac{C_{ro}(iMW) - C_{ro}(jMW)}{Initial \ sample \ concentration} \quad ----(3-3)$$

유기물 분자량 분포실험의 재현성과 오차를 줄이며 각 실험시마다 동일한 실험조건으로 실시하기 위하여 실험절차는 다음과 같이 실시하였다.

- 시수의 농도는 약 3-4mg/L로 희석하여 사용하였으며 입자상 물질의 제 거를 위하여 0.45µm를 이용하여 여과한후 pH 7로 조정한다.
- 사용된 UF 막은 실험전 막을 순수에 담구어 30분마다 순수를 교체하여 표면세척을 실시한 후 200mL 순수를 여과한 후 실시한다.
- 3) 160mL의 시료를 여과하는데 매 20mL 여과시마다 5mL를 실린더에 모으고 나머지 15ml로 DOC를 측정한다. 7개의 15mL 시료가 모이고 5mL씩 모아진 35mL의 시료와 여과가 끝나는 시간에 여과 잔액 20mL 모두 9개의 DOC를 측정한다.

# 3.3 막분리 공정

# 3.3.1 막힘형 (Dead-end flow) 막분리 장치

본 실험에 사용된 batch형 UF membrane 장치(Millipore社, U.S.A.)는 막 힘형 형태(dead-end filtration)로 Fig. 3.4.1에 나타내었다. 각 시료수를 5 L 용 량의 스테인레스 스틸 저류조(solution reservoir)에 넣은 후, 고순도 질소가스 를 이용하여 2 bar의 투과압력으로 300 mL 용량의 막분리 장치에 주입하여 시료의 교반 없이 운전을 실시하였다.. 막 분리 공정에 사용된 막은 평판 disc 형태의 막으로 지름은 76mm, 막면적은 4.54×10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>이며 상층부의 두께는 0. 1~1.5µm이며 지지층의 두께는 50~250µm이다. 사용된 막은 0.2 µm, 100 kDa, 30 kDa, 10 kDa 이며 친수성(regenerated cellulose)과 소수성(polysulfone) 재 질의 막을 사용하여 실험을 실시하였으며 적용압력(applied pressure)은 동일 한 조건을 위해 모두 2 bar로 고정하여 실험하였다. 막의 초기 투과 flux는 3 차 순수를 이용하여 약 1시간 정도의 여과를 통하여 flux를 안정화시킨 후, 다 음 약 1시간 동안의 측정값을 평균하여 사용하였다. 막 투과 flux는 전자저울 (PB5001-s, Mettler-toledo, Swiss)을 이용하여 투과수의 무게를 측정하여 부 피로 환산하였다. 시료수에 대한 막 분리 실험은 투과 flux의 감소경향이 거의 일정해지는 시료수가 약 600 mL를 투과하는 시점까지 운전하였다. 투과 flux 는 투과수를 전자저울을 이용하여 측정한 후 비중을 1로 가정하여 산정하였다.

막의 세척 방법은 막에서 발생하는 물리·화학적 세척의 영향을 조사하기 위하여 일정한 시간 동안 투과 flux를 조사한 후 막힘형 형태의 경우 1 bar 압력하에서 투과수의 10%의 양의 순수를 이용하여 세척하였으며 막의 화학적 세척은 막에 흡착되고 잔존하는 유기물의 제거를 위하여 0.1N NaOH를 이용 하여 2시간 정도 담가둔 후 순수를 사용하여 깨끗이 세척하였다.



Fig. 3.4.1 Schematics of experimental setup for a batch cell

# 3.3.2 막흡착 실험

막의 재질에 따라 막 표면에서의 유기물의 흡착특성을 파악하고자 흡착 실 험을 실시하였다. 흡착실험에 사용된 시수는 낙동강 원수를 농축하여 초기 DOC농도를 25mg/L와 10mg/L로 조정한후 XAD-8 수지를 이용하여 소수성과 친수성 유기물질로 분류한 후 정적흡착실험을 기초로 하여 흡착실험을 실시하 하였다. 흡착실험은 막의 재질에 따른 유기물질별 실험을 실시하였으며 막 표 면에서 유기물 확산에 의한 흡착정도를 파악하고자 흡착농도가 평형에 도달하 는 시간까지 각 시간에 따라 흡착된 유기물 농도를 측정하였다. 흡착실험후 회귀분석을 실시하여 흡착율을 산정하였다. 또한 막의 공극에서 발생하는 유 기물의 흡착정도를 파악하고자 압력을 2 bar로 적용하여 유기물과 막의 재질 에 따른 흡착정도를 파악하였으며 이 경우에도 흡착농도가 평형에 도달하는 시간까지 각 시간에 따라 흡착된 유기물의 농도를 측정하여 회귀분석을 실시 한 후 흡착율을 산정하였다.

### 3.3.3 막오염 메카니즘 분석

UF공정에서의 투과 flux는 겔 분극층과 막의 고유저항에 의한 수리학적 저 항에 의하여 제어되어진다고 알려져 왔다 (Nakao et al., 1979). 그러나 최근에 는 식 (1)과같이 몇가지 요인들이 추가되어 설명되어지고 있다 (Fane, 1984; Nilsson and Hallstrom, 1991).

$$J_{v} = \frac{\Delta p}{\mu [R_m + \sum R_i]}$$
 ------(1)

여기서, Ri는 시간의 함수로 고려되어지는 용질의 저항으로 표현된다. 많은 연구에서는 Ri는 농도분극화, 겔층형성, 침적, 흡착등의 현상과 관계되어진다 고 설명하고 있다 (Chudacek and Fane, 1984; Zeman, 1983; Hanemaaijer et al., 1988). 그러나 이러한 첨가된 저항, Ri는 막의 구조, 용액속 용질의 구조와 그들의 물리, 화학적인 상호반응에 의하여 결정되어진다. 이러한 현상들은 flux감소가 발생하는 일반적인 시스템에서 적용되어지는 4가지 이론적인 kinetic 모델에 의하여 설명되어질 수 있다 (Hermia, 1982; McCabe et al., 1985). Hermia (1982)는 막오염 현상을 해석하기 위하여 여과메카니즘을 적용 하였는데 그 모델들은 무교반 dead-end 여과방식에서 유효하게 적용되었다. 이러한 4가지 이론적인 kinetic 모델을 살펴보면 다음과 같다.

*Complete blocking model*은 공극의 크기와 유사한 크기의 입자들에 있어서 유효하게 적용되어진다. 하나의 입자가 막에 도달하여 다른 입자의 침적없이 공극을 막아버리는 현상으로 다음과 같이 나타낼 수있다.

$$\ln J_v = -k_b t + \ln J_{v,0}^{------(2)}$$

여기서,  $k_b$  는 Complete blocking 상수로서  $k_b = \sigma J_{v,0}$ 로 표현되며  $\sigma$ 는 막을 투과한 총부피의 단위당 입자에 의하여 막힌 막의 면적으로 나타내며  $J_v$ 는

- 77 -

시간에 따른 투과 flux,  $J_{v,0}$ 는 초기 flux, t는 시간을 나타낸다.

*Intermediate blocking model*은 장시간 흡착에 의하여 나타난다. 공극에 도 달한 입자는 공극의 막힘 현상을 유발하며 입자들은 이미 침전된 입자위에 다 른 입자가 다시 침적하여 공극을 막아버리는 현상으로 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{J_{v,0}}{J_v} = (1+kt)^{-----(3)}$$

여기서,  $k = k_i J_{v,0} = \sigma J_{v,0}$ 이며 적분하여 나타내면 다음과 같다.

여기서,  $k_i$ 는 intermediate blocking 상수이며, V는 투과수 부피를 나타낸다.

Standard blocking model은 공극의 크기보다 작은 입자들이 공극의 벽에 흡착되어 점차적으로 공극 안쪽의 지름이 줄어드는 현상으로 다음과 같이 나 타낼 수있다.

$$\frac{J_{v,0}}{J_v} = (1+kt)^2 - \dots - (5)$$

여기서,  $k = \frac{1}{2} A_0 J_{v,0} k_s$  이며  $A_0$ 는 막면적,  $k_s = \frac{2C}{LA_0}$  이며 C는 막을 통하여 투과된 총부피의 단위당 침전된 입자의 부피이며 L은 공극의 길이로 표현되며 적분하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

여기서,  $k_s$ 는 standard blocking 상수를 나타낸다.

*Cake filtration model*은 공극의 크기보다 큰 입자들에 의하여 막의 표면 위에 입자가 이미 침전되어 cake층이 형성되어 공극을 막고 있으며 직접적으 로 공극을 막을 부분이 없는 현상으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.



# 3.4 응집실험

### 3.4.1 전처리 응집공정

응집실험에 사용된 교반조건은 급속교반 120rpm, 240rpm, 완속교반 40rpm 에서 각각 운전하였으며 교반시간은 다양한 실험조건에서 600 초 까지 다양하 게 실험을 수행하였다. 본 연구에 사용된 응집제는 부산지역의 정수장에서 많 이 사용되고 있는 알루미늄 응집제인 PAC(홍원산업, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12%)를 사용하였 으며, 2 L 용량의 쟈-테스트기(PB-700, phipps & bird, U.S.A)를 이용하여 여 응집실험을 수행하였다. 막분리 공정과의 결합을 위한 전처리공정으로서 응집 공정은 급속교반만 실시한 시료를 막분리 공정에 적용하였거나 (Rapid+membrane), 급속-완속교반을 거친 후의 시료를 침전과정없이 막분리 공정에 적용하였다 (Slow+membrane).

## 3.4.2 IPDA 장치

응집조건에 따라 생성되는 플럭의 생성 특성은 IPDA 기기를 이용하여 응 집지수를 측정하여 나타내었다. 본 연구에 사용된 IPDA 도식도를 Fig. 3.4.1에 나타내었다. Fig. 3.4.1에 나타난 바와 같이 응집반응기로부터 생성되는 플럭을 연속적으로 마이크로펌프에 의해 IPDA장치로 유입되도록 고안된다. 도출데이 터는 컴퓨터에 연결되어 자동 저장되며 출력된다. IPDA는 응집교반에 의해 성장된 플럭을 체크하면서 플럭의 크기와 특성을 판단할 수 있다. 응집 플럭 은 장치를 통과하고 펌프에 의해 재순환되면서 교반시간에 따라 변화하는 플 럭의 크기를 모니터링할 수 있으므로 응집제별 응집지수(flocculation index)를 산출하여 응집특성을 평가할 수 있다.



Fig. 3.4.1 Schematic apparatus of iPDA system.

# 3.5 수질분석방법

본 실험의 모든 분석은 Standard methods(APHA, AWWA, WPCF, 1998) 에 따랐으며 분석에 사용되는 수질분석 항목 및 방법은 다음과 같다.

# (1) TOC/DOC (Total Organic Carbon/Dissolved Organic Carbon)

수중에 존재하는 유기물의 농도를 정량화하기 위해 측정하였으며, 정확 한 측정을 위하여 TOC vial은 크롬산 세척액으로 잔존 유기물 성분을 모 두 세척한 다음 증류수로 재세척하여 사용하였다. 분석은 C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>(anhydrous potassium biphthalate)와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(anhydrous sodium carbonate), NaHCO<sub>3</sub>(anhydrous sodium bicarbonate)을 표준용액으로 사용 하여 각각 TC와 IC의 검량선을 적정범위로 작성한 후 분석을 실시하였다. 시료 분석은 즉시 실시 하였으며 그렇지 못할 경우 빛과 대기에 노출되지 않도록 하여 4℃의 냉암소에서 보관하였다.

(2)  $UV_{254}$  (UV 254nm absorbance, cm<sup>-1</sup>)

여러 유기탄소 화합물들이 수중에서 lignin, tannin, humic 물질 등의 형태 로 존재한다. 이러한 유기탄소 화합물질은 200~400nm의 근자외선 영역에서 최대 흡광도를 나타낸다. 이러한 사실은 방향족 화합물질(aromatic substances), 불포화지방족 화합물질(unsaturated aliphatic compounds), 포 화지방족 화합물(saturated aliphatic compounds)등 탄소 고리가 이중결합 이상을 하고있는 물질들이 빛을 흡수하는 것에 근거한다. 이러한 이유때문 에 UV-254nm가 UV 흡광도치를 결정하는데 유기물질의 변화상태를 간접적 으로 측정하는데 많이 이용되고 있다. 시료는 Type A/E Glass Fiber Filter (Gelman Science)를 사용하여 여과한 후 1-cm 석영 cell을 사용하여 파장 254nm에서 spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

# (3) Specific UV Absorbance (SUVA: UV<sub>254</sub>/DOC ratio)

분자구조상 방향족 성분이나 복합이중결합 (conjugated double bond)구조 를 가지는 유기화합물은 자외선 (UV)빛을 흡수하는 성질을 가지고 있다. 따라 서 254nm의 파장에서의 UV흡광도는 humic substances을 함유한 시수의 DOC측정 대신 사용하기에 효과적이고 간단한 측정방법이다. 이에따라 UV흡 광도 비 (specific UV absorbance, SUVA)는 UV흡광도 (m<sup>-1</sup>)/mg DOC를 나타 내는 값으로서 유기물의 특성변화 및 제거정도를 나타내는 유용한 지표로 사 용되고 있다.

# Ⅳ. 결과 및 고찰

# 4.1 유기물 물리화학적 특성 및 막오염 현상

#### 4.1.1 유기물 성상별 특성과 분자량 분포특성

Fig. 4.1.1과 Table 4.1.1은 본 실험에 사용된 낙동강 원수의 유기물 성상분 석결과를 나타내었다. 유기물 성상별 분류는 XAD-8과 XAD-4 수지를 이용하 여 HPO(소수성 물질), HPI (친수성 물질), TPI(반친수성 물질)로 분류하여 나 타내었다. Table 4.1.1에 나타난 바와 같이 낙동강 원수의 경우 전반적으로 친 수성과 반친수성의 물질이 소수성 물질에 비하여 상대적으로 많이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이는 낙동강 원수의 SUVA(Specific UV Absorbance)값의 결과에서 1.76의 값을 보임에 따라 낙동강 원수의 경우 친수성 경향의 유기물 특성을 가진 물질이 많이 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한 각 물질의 SUVA(Specific UV Absorbance)값을 비교하여 보면 3이하로 나타나고 있다. 따라서 낙동강 원수에 함유된 유기물 성상별 특성은 SUVA값에서도 알 수 있 듯이 방향족 성분보다는 비방향족 성분이 많은 부분을 차지함을 알 수 있다. Edzwald와 Van Benschoten (1990)은 SUVA값의 범위에 따른 유기물질의 제 반특성을 나타내었는데 3이상의 SUVA값에서는 상대적으로 소수성 방향족 물 질과 고분자량 유기물 성분을 많이 함유하고 있으며 3이하의 SUVA값에서는 nonhumic 물질로 이루어져 있으며 친수성 물질과 저분자량 성분을 많이 함유 하고 있다고 보고하였다. Fig. 4.1.1은 낙동강 원수에 대한 유기물 성상별 분류 분포 결과를 나타내었다. 유기물 성상별 특성분석결과 낙동강 원수의 경우 소 수성(HPO) 물질이 43%, 친수성(HPI) 물질이 39%, 반친수성(TPI) 물질이 18%를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 따라서 전체 유기물 함량중 친수성 계열인 친수성과 반친수성 물질이 57%의 높은 비중을 차지하고 있음을 알 수 있다.

Fraction	DOC	$UV_{254}$	SUVA
	(mg/L)	(cm <sup>1</sup> )	$(m^{-}/(mg/L))$
Raw water	7.35	0.129	1.76
Hydrophobic fraction (HPO-T)	3.15	0.150	2.76
Hydrophilic fraction (HPI-T)	2.89	0.032	1.11
Transphilic fraction (TPI)	1.31	0.027	2.06

Table 4.1.1 Organic fractions on DOC,  $UV_{\rm 254}$  and SUVA in raw water



Fig. 4.1.1 Distribution of NOMs fraction on organic fraction matter.

Fig. 4.1.2는 원수에서 분류된 유기물 성상별 특성에 따라 HPSEC(high performance size exclusion chromatography)기기를 이용하여 유기물의 분자 량 분포특성을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 전반적으로 2,000 g/mol 이하의 분자량에서 90 %이상의 분자량 크기 분포 범위를 보이고 있음 을 알 수 있다. 또한 각 NOM에 대한 분자량 크기 분포 특성을 살펴보면 소 수성>반친수성>친수성물질의 순으로 분자량 분포특성을 보이고 있다. 다른 유기물질에 비하여 소수성 유기물질의 경우 상대적으로 더 큰 분자량 분포를 나타내고 있으며 친수성 물질에 비하여 반친수성 물질의 분자량 분포가 더 크 게 나타나고 있다. 기기분석의 결과를 좀 더 자세히 살펴보기 위하여 UF막을 사용하는 Logan-Jiang법을 이용하여 분자량 분포실험을 실시하여 낙동강 원 수의 DOC에 대한 분자량 분포특성을 Fig. 4.1.3에 나타내었다. 그림에서 나타 난 바와 같이 1 kDa 이하의 물질이 약 40 %로 가장 높은 비율을 차지하는 것으로 나타났으며, 10 kDa 이상의 물질은 12% 정도의 낮은 분포율을 보였 다. 따라서, 낙동강 원수의 경우, 분자량 분포별 다양한 size의 유기물이 분포 하고 있음을 알 수 있으며, 고분자 유기물질에 비해서 저분자 유기물질의 비 율이 더 높은 분포를 나타내고 있다. 이에 따라 낙동강 원수의 분자량 분포 특성에 의하면 MWCO 30 kDa 한외여과막을 단독으로 적용할 경우 한외여과 막의 공극크기보다 적은 저분자량의 유기물은 여과효율이 저조하여 효과적인 유기물 제거를 기대할 수 없다고 판단된다. Laine (1989)의 연구에서도 적절한 전처리 없이 한외여과막 공정을 단독으로 적용할 경우 효과적으로 유기물 제 거를 할 수 없다고 보고하였다.



Fig. 4.1.3 Distribution of apparent molecular weight using ultrafiltration.

# 4.1.2 유기물성상별 특성과 막의 재질에 따른 투과 플럭스 변화

Fig. 4.1.4는 원수를 이용하여 막의 재질과 공극크기에 대한 투과 flux 변화 에 대하여 나타내었다. 사용된 막은 친수성과 소수성 재질 막을 사용하였으며. 10 kDa, 100 kDa의 UF 막과 0.2 µm의 MF 막을 이용하여 실험을 수행하였다. Fig. 4.1.4에 나타난 바와 같이 막의 공극 크기에 따른 영향을 살펴본 결과 막 의 공극 크기가 증가할수록 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 막 의 공극 크기가 증가할수록 시수에 존재하는 유기물이 공극으로 전달이 쉽게 일어나 시수가 통과할 수 있는 채널이 되는 공극에서 공극 막힘현상(pore blocking)과 공극 흡착현상(pore adsorption)이 발생하여 막오염 메카니즘 중 공극오염(pore fouling)현상이 주된 막오염 메카니즘으로 작용하기 때문이다. 이러한 공극 내에서 막오염 현상으로 인하여 공극 내로 전달된 유기물은 공극 내부에 흡착되어 공극 크기를 감소시켜 투과 flux 감소가 상대적으로 크게 나 타나고 있다. 일반적으로 공극이 작은 막에서는 분자량이 큰 유기물의 경우 막의 표면에서 겔층을 형성하여 분자량이 작은 유기물이 공극 속으로 침투되 는 것을 막아주며 공극이 큰 막에서는 막표면에서 겔층의 형성보다는 분자량 이 작은 유기물이 공극속으로 침투되어 공극 내에서 공극 흡착현상을 유발하 게 된다. Li and Chen(2004)의 연구에서도 막의 공극크기가 클수록 겔층 형성 과 농도분극화 현상보다 공극 막힘현상과 공극 흡착현상에 의하여 투과 flux 감소율이 더 크게 나타난다고 보고하였다. Aoustin 등(2001)의 막의 공극 크기 에 따른 투과 flux 변화에 대한 연구결과 10 kDa 막에 비하여 100 kDa 막의 경우에 투과 flux의 감소가 더 크다고 보고하였다.

또한 막의 재질에 대한 투과 flux 변화에 대한 실험결과 전반적으로 동일 한 공극을 가진 막에서 비교하면 친수성재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막 의 경우 투과 flux 감소율이 더 크게 나타나고 있으며 초기 감소율이 빠르게 진행되고 있다. 이는 소수성 막의 경우 친수성 막에 비하여 소수성 상호반응 (hydrophobic interaction)에 의하여 유기물에 의한 막오염 현상이 우선적으로 발생하기 때문에 투과 flux의 감소가 나타나고 있다. 이는 Jonsson과 Jonsson(1991)의 막의 재질에 따른 흡착특성에 관한 연구결과를 살펴보면 동 일한 유기물질의 경우 소수성 재질의 막에서 막에 대한 유기물 흡착율이 약 5 배정도 빠르게 나타나고 있으며 친수성 막에 비하여 소수성 막에서 유기물 흡 착율이 더 높은 것으로 보고하였다. 이러한 막의 재질에 따른 투과 flux 차이 가 발생함에 따라 원수의 유기물 성상별 특성과 막의 재질에 따른 막 투과 flux 변화와 막오염 현상을 자세히 살펴보고자 하였다.







Fig. 4.1.4 Changes of permeate flux on raw water for membrane materials and pore size.

유기물 성상별 특성에 따른 막의 투과 flux 변화를 세부적으로 살펴보기 위하여 막의 재질과 유기물 성상별 특성에 따른 투과 flux 변화를 Fig. 4.1.5에 나타내었다. 사용된 막의 재질은 친수성과 소수성 재질의 막을 사용하였으며 막 공극크기는 MWCO가 100 kDa인 막을 사용하였다. 유기물에 의한 막오염 현상을 세부적으로 파악하기 위하여 유기물 성상별 분류는 크게 친수성(HPI) 물질, 반친수성(TPI) 물질 및 소수성(HPO) 물질의 3가지 형태로 분류하여 실 험을 수행하였다. Fig. 4.1.5에 나타난 바와 같이 막의 재질과 유기물질의 성상 별 특성에 따라 투과 flux의 변화가 발생하고 있음을 알 수 있다. 유기물 성상 에 따른 투과 flux 변화를 살펴보면 친수성과 소수성 재질의 막의 경우 소수 성 유기물질이 막오염을 가장 많이 유발하는 물질로 작용하여 투과 flux 감소 율이 가장 크게 나타나고 있다. 이는 Fig. 4.1.2의 분자량 분포결과 소수성>반 친수성>친수성의 크기순으로 나타나고 있다. 따라서 분자량이 상대적으로 큰 소수성 물질의 경우 막오염 발생을 많이 일으켜 투과 flux 감소율이 크게 나 타나고 있다. 이는 분자량이 작은 유기물일수록 공극에서 공극오염(공극 막힘 현상과 공극 흡착현상)을 발생시키지 못하고 그냥 통과하는 경향이 강한 반면 분자량이 큰 유기물일수록 막의 표면에서 겔층과 농도분극층을 형성하기 때문 이다. 이는 Lin 등(2000)의 연구에서 분자량 큰 휴믹산이 낮은 분자량을 가지 는 휴믹산에 비하여 투과 flux 감소율이 크게 나타난다고 보고한 결과와 일치 하고 있다.

또한, 소수성 물질이 친수성 물질에 비하여 막 표면에서 더 큰 결합력을 가지며 막에서 결합할 수 있는 분자구조상 더 큰 영역을 차지함에 따라 높은 흡착율을 보이는 것으로 판단된다. 이는 Reckhow 등(1992)의 연구에서 소수 성 유기물질의 경우 표면의 음전하가 5~15 µeq/mgC로 친수성 유기물질의 음전하 45 µeq/mgC에 비하여 훨씬 낮은 전하밀도를 가진다고 보고하였다. 따 라서 소수성 유기물질의 경우 친수성 유기물질에 비하여 UF 막에서 발생하는 정전기적 반발력이 더욱 약하게 일어나 막 표면에 흡착정도가 높게 나타나기 때문이다. Tipping (1984)의 연구결과에서도 humic acid와 fulvic acid의 흡착 실험에서 fulvic acid에 비하여 분자량이 크며 다소 소수성 경향이 강한 humic acid 성분의 흡착강도가 크다고 보고하였으며 친수성 물질에 비하여 소 수성 물질의 경우 소수성 막에서 흡착율이 빠르게 진행된다고 보고하였다. 막 의 재질에 따른 영향을 살펴보면 전반적으로 친수성 재질 막에 비하여 소수성 재질 막의 경우 투과 flux 감소율이 더 크게 나타나고 있으며 초기 감소율이 빠르게 진행되고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 소수성 막의 경우 친수성 막에 비하여 소수성 상호반응(hydrophobic interaction)에 의하여 유기물에 의 한 막오염 현상이 발생하기 때문에 투과 flux의 감소가 나타나고 있다. 특히 소수성 재질 막에서 소수성 물질에 의한 막오염 현상이 가장 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 소수성 유기물이 많은 경우 소수성 재질의 막을 사용할 경우 막오염에 의한 투과 flux 감소가 크게 일어남을 예측할 수 있다.







Fig. 4.1.5 Changes of permeate flux on organic fraction matter for membrane type MWCO 100 kDa.

이상의 막의 공극크기와 유기물 성상별 특성에 따른 막 오염 현상을 세부 적으로 파악하기 위하여 MWCO가 10 kDa인 UF 막과 0.2 µm인 MF 막을 이 용하여 유기물 성상별 특성에 따른 투과 flux 변화를 살펴보았다. Fig. 4.1.6 (a)는 10 kDa 친수성 재질 막을 사용하였으며, Fig. 4.1.6 (b)는 0.2 µm 친수성 재질 막을 각각 사용하여 투과 flux 변화를 살펴보았다. Fig. 4.1.6에 나타난 바와 같이 10 kDa UF 막의 경우 친수성, 소수성 및 반친수성 유기물질에 대 한 투과 flux 변화는 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 이는 막의 공극 크기가 작은 막에서 막의 공극에 의한 오염보다는 막표면에서 발생하는 막오염에 의 한 투과 flux 감소가 주를 이루고 있음을 알 수 있다. 따라서 분자량 분포가 차이가 발생하는 3가지 유기물 종류에 따라 투과 flux 감소율이 거의 유사하 게 나타나고 있다. 하지만 0.2 µm MF 막의 경우 소수성 물질의 투과 flux 감 소가 크게 나타나고 있다. 이는 Fig. 4.1.5(a)의 친수성재질의 100 kDa UF 막 을 사용한 실험결과와 유사한 경향을 보이고 있다. 분자량이 작은 유기물질일 수록 공극에서 공극오염(공극 막힘현상과 공극 흡착현상)을 발생시키지 않고 그냥 통과하는 경향이 강한 반면 분자량이 큰 유기물일수록 막의 표면에서 겔 층과 농도분극층을 형성하여 투과 flux 감소를 유발하게 된다. 따라서 분자량 분포가 상대적으로 큰 소수성 유기물질이 다른 유기물질에 비하여 상대적으로 막오염을 많이 일으켜 투과 flux 감소를 크게 유발한다. Son(2005) 등의 연구 에서도 100 kDa UF 막과 0.22 µm MF 막을 사용하여 다양한 막 전처리 공정 의 적용에 따른 투과 flux의 변화를 조사한 결과, UF 막 보다는 MF 막에서의 flux 감소가 더 크게 나타나는 것으로 보고하고 있다. 따라서 다양한 막의 공 극 크기와 유기물 성상별 특성에 따른 투과 flux 변화결과 공극의 크기와 유 기물 성상별 특성에 따라 다양한 투과 flux 변화를 나타내고 있다. 막의 공극 크기가 작은 경우 유기물 성상별 특성에 상관없이 거의 유사한 투과 flux 변 화를 보이고 있으나 막의 공극이 큰 경우 유기물 성상별 특성에 따라 투과 flux 변화가 크게 나타나고 있다. 이러한 현상을 바탕으로 좀 더 세부적으로 막의 공극크기와 유기물 성상별 특성에 따라 발생하는 막오염 메카니즘을 살 펴보고자 하였다.





Fig. 4.1.6 Changes of permeate flux on organic fraction matter using hydrophilic UF membrane
# 4.1.3 유기물성상별 특성과 막의 재질에 따른 막오염 메카니즘 분석

이상의 유기물질 성상별 물리·화학적 특성, 막의 재질과 막의 공극크기에 따른 투과 flux 변화에 대하여 자세히 살펴보기 위하여 유기물 성상별 특성과 막의 공극크기에 따른 막오염 메카니즘 분석을 실시하였다. 막 오염 메카니즘 분석에 대한 자세한 내용은 앞서 자세히 나타내었으며, 본 연구에서는 intermediate blocking 모델, standard blocking 모델, cake filtration 모델에 대 한 분석결과를 나타내었다. Intermediate blocking 모델은 장시간 흡착에 의하 여 나타난다. 공극에 도달한 입자는 공극의 막힘 현상을 유발하며 입자들은 이미 침전된 입자위에 다른 입자가 다시 침적하여 공극을 막아버리는 현상으 로 설명할 수 있으며 standard blocking 모델은 공극의 크기보다 작은 입자들 이 공극의 벽에 흡착되어 점차적으로 공극 안쪽의 지름이 줄어드는 현상으로 설명되어지며 cake filtration 모델은 공극의 크기보다 큰 입자들에 의하여 막 의 표면위에 입자가 이미 침전되어 cake층이 형성되어 공극을 막고 있으며 직 접적으로 공극을 막을 부분이 없는 현상으로 설명할 수 있다.

Fig. 4.1.7은 유기물 성상별 특성과 막 공극크기에 따른 intermediate blocking 모델, standard blocking 모델, cake filtration 모델에 대하여 나타내 었다. Fig 4.1.7의 여과 메카니즘 분석결과에 대하여 Table 4.1.2~4.1.4에 자세 히 나타내었다. Table 4.1.2는 원수에 대하여 막의 재질과 막의 공극크기에 따 른 막오염 메카니즘 분석결과를 나타내었다. Table 4.1.2에 나타난 바와 같이 소수성 재질 막의 경우 막 표면 오염을 나타내는 Kc, 막의 공극 흡착현상을 나타내는 Ks, 막의 공극 막힘현상을 나타내는 Ki 값이 상대적으로 크게 나타 나고 있다. 따라서 소수성 재질 막의 경우 다양한 형태의 막오염에 의하여 투 과 flux 감소율이 크게 나타난다고 판단된다. 또한 사용된 막의 종류에 관계없 이 Kc에 비하여 상대적으로 Ks, Ki 값이 크게 나타나고 있다. 이는 소수성 재질의 막 표면에서 발생하는 오염보다는 막의 공극에서 발생하는 오염이 투 과 flux 감소에 더 크게 작용하고 있음을 알 수 있다. 따라서 소수성 재질의 막의 경우 막의 공극에서 유기물의 흡착에 의한 막의 공극의 감소에 의한 막 오염 현상이 주된 메카니즘으로 작용하고 있음을 알 수 있다.

또한 막의 공극 크기에 따른 막오염 메카니즘 값을 비교하여 보면 친수성 재질과 소수성 재질 막의 경우 막의 공극이 클수록 Ks, Ki, Kc 값이 점점 커 지고 있음을 알 수 있다. 이는 막 공극이 커질수록 막오염 현상이 더 많이 발 생하고 있는 것을 보여준다. 막의 공극이 클수록 막의 표면과 막의 공극에서 유기물의 흡착에 의한 막오염 현상이 발생하고 있음을 알 수 있으며 이중 Ki 값이 상대적으로 크게 나타나고 있는데 이는 막표면에서 발생하는 막오염 현 상보다는 막의 공극에서 유기물 흡착에 의한 막오염이 주된 막오염 원인으로 작용하고 있음을 알 수 있다.

Table 4.1.2 Estimation of kinetic constant for each filtration models

	Hydr	phobic mer	membrane			
	Ks(m <sup>-3</sup> )	Kc(m <sup>-1</sup> )	Ki(min/m <sup>8</sup> )	Ks(m <sup>-3</sup> )	$Kc(m^{-1})$	Ki(min/m <sup>8</sup> )
10kDa	0.19	0.12	1.08	0.75	0.27	6.70
100kDa	0.96	0.24	6.22	1.01	0.16	8.59
0.2 <i>µ</i> m	1.27	0.95	12.13	1.14	4.63	31.57

(Raw water)

	$Ks(m^{-3})$		Kc	(m <sup>-1</sup> )	Ki(min/m <sup>8</sup> )		
	HPI membrane	HPO membrane	HPI membrane	HPO membrane	HPI membrane	HPO membrane	
HPI	0.65	1.85	0.06	0.04	2.03	3.19	
HPO	1.5	3.01	0.26	0.09	5.55	6.07	
TPI	0.95	1.30	0.15	0.02	3.46	2.16	

Table 4.1.3 Estimation of kinetic constant for each filtration models (100kDa membrane)

Table 4.1.3은 MWCO가 100 kDa UF 막을 이용하여 유기물 성상별 특성과 막 재질에 따른 막오염 메카니즘 분석 결과를 나타내었다. 막 재질에 대한 막 오염 특성을 살펴보면 친수성, 소수성, 반친수성의 3가지 유기물에 대하여 친 수성 막에 비하여 소수성 재질 막의 경우 *Ks, Ki* 값이 상대적으로 크게 나타 나고 있으며 *Kc* 값의 경우 소수성 재질의 막에 비하여 친수성 재질의 막에서 더 큰 값을 보이고 있다. 친수성 막의 경우 막 표면 오염이 주된 오염 메카니 즘이 되며, 소수성 막의 경우 막 공극 오염이 주된 오염 메카니즘이 됨을 알 수 있다.

또한 유기물 성상별 특성에 따른 막오염 현상을 살펴보면 친수성, 반친수성 유기물에 비하여 소수성 유기물의 경우 Ks, Ki, Kc 값이 상대적으로 크게 나 타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 소수성 유기물의 경우 친수성, 반친수성 유 기물에 비하여 상대적으로 막오염을 많이 유발하는 물질임을 알 수 있다. 특히 소수성 유기물의 경우 막의 표면과 막의 공극에서 막오염을 유발하는 주된 물 질로 작용하고 있다.

	$Ks(m^{-3})$			]	$Kc(m^{-1})$		Ki(min/m <sup>8</sup> )		
	10 kDa	100 kDa	0.2 µm	10 kDa	100 kDa	0.2 µm	10 kDa	100 kDa	0.2 µm
HPI	0.15	0.65	1.32	0.13	0.06	0.03	0.98	2.03	2.67
HPO	0.14	1.5	2.57	0.09	0.26	0.78	0.81	5.55	18.1
TPI	0.11	0.95	3.27	0.07	0.15	0.18	0.63	3.46	8.25

Table 4.1.4 Estimation of kinetic constant for each filtration models

Table 4.1.4는 막의 공극 크기에 따른 막오염 메카니즘 분석을 실시하였다. 막의 공극 크기별 영향을 살펴보면 100 kDa UF 막의 경우 10 kDa UF 막에 비하여 Ks, Ki가 높게 나타나고 있으며 상대적으로 낮은 Kc 값을 보이고 있 다. 친수성 물질 경우 100 kDa UF 막에서는 막 공극 내부에서의 막 오염 현 상이 투과 flux 감소의 주원인이었으며, 10 kDa UF 막에서는 막 표면에서 발 생하는 막 오염이 투과 flux 감소의 주요인으로 작용하였다. 하지만 소수성 물 질의 경우 10 kDa와 100 kDa UF 막에서 막 공극크기에 상관없이 막 오염을 유발하는 주된 물질로 작용하였다. 또한 0.2 µm MF 막과 100 kDa UF 막에 대한 영향을 살펴보면 유기물 성상에 관계없이 0.2 µm MF막에서 상대적으로 높은 K<sub>s</sub>, K<sub>i</sub>, K<sub>c</sub> 값을 보이고 있으며, 특히 K<sub>i</sub>의 영향이 상대적으로 크게 나 타나고 있다. 이런 결과를 살펴보면 0.2 µm MF 막의 경우 막의 공극을 막아 버리는 현상이 막의 주된 오염 메카니즘으로 작용하고 있음을 알 수 있으며 막의 공극 흡착과 막표면에서 케이크 층의 형성에 의한 막오염도 함께 발생하 고 있음을 알 수 있다. 이상의 실험결과를 종합하여 보면 100 kDa 이상의 공 극이 큰 막에서는 소수성 계열 유기물이 막 오염의 주된 물질로 작용하며 막 공극 내부에서 발생하는 막 오염과 막의 공극을 막아버리는 막오염 현상이 투 과 flux 감소의 주된 메카니즘으로 작용하는 것으로 나타났다. 또한, 막 공극 이 10 kDa 정도로 작은 막에서는 소수성과 친수성 계열 유기물이 막 오염의 주된 물질로 작용하며 막 표면에서 발생하는 막 오염이 투과 flux 감소의 주 된 메카니즘으로 나타났다.





Fig. 4.1.7 Filtration model as a function of membrane size and organic fraction (MWCO: 100 kDa UF membrane).



Fig. 4.1.8 Filtration model model as a function of membrane size and organic fraction (MWCO: 0.2  $\mu$ m MF membrane).

# 4.2 막의 재질에 따른 흡착 특성 및 막오염 특성 4.2.1 막의 재질에 따른 정적흡착특성

앞서 실시한 유기물 성상별 특성에 따른 투과 플럭스 변화와 막오염 메카 니즘 실험결과 막오염 현상은 다양한 형태로 발생하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 막의 재질에 따른 유기물의 흡착특성을 세부적으로 살펴보기 위하여 정적흡착 실험을 실시하였다. 정적흡착실험은 막의 표면에서 발생하는 막오염 현상을 살펴보기 위하여 외부 압력의 전달없이 막표면에서 발생하는 유기물의 흡착특성을 분석하였다.

Fig. 4.2.1은 농축된 낙동강원수내 유기물을 이용하여 초기 DOC농도를 25mg/L로 조정하였으며 XAD-8 수지를 이용하여 친수성과 소수성 유기물로 분류하여 각 유기물질에 대하여 막의 재질에 따라 정적흡착실험을 나타내었다. 그림에서 C(e)는 평형상태에서 막의 표면에 흡착할 수 있는 유기물질의 량 (mg/L)이며 C(t)는 시간 t에서 흡착된 유기물질의 양 (mg/L)을 나타내고 있다. 막의 재질에 따른 영향을 살펴보면 친수성재질의 막에 비하여 소수성재 질의 막의 경우 흡착율이 크게 나타나고 있으며 친수성 유기물질에 비하여 소 수성 유기물질의 경우 빠른 흡착율을 보이고 있다. Tipping(1984)의 연구결과 에 의하면 휴믹산과 풀빅산의 흡착실험에서 풀빅산에 비하여 분자량이 크며 다소 소수성 경향이 강한 휴믹산 성분이 흡착강도가 크다고 보고하였다. Fig. 4.2.1에서 막의 재질에 따라 시간에 따른 흡착특성결과에 의하면 소수성 유기물이 흡착된 시간을 막의 재질에 따라 비교하여 보면 친수성 재질의 막보다 소수성 재질의 막에서 더 빠른 흡착율를 보이고 있다. 이는 앞서 실시한 유기물 성상별 투과 flux 변화결과와 막오염 메카니즘 분석 결과와 유사한 결과를 보이고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4.2.2는 Fig. 4.2.1과 동일한 실험에서 초기 DOC 농도를 10mg/L로 조 정하여 친수성과 소수성 유기물로 분류하여 막의 재질에 따른 정적흡착실험을 수행하였다. Fig. 4.2.1과 유사한 결과를 보이고 있으며 막의 재질에 따른 영향 을 살펴보면 친수성재질의 막에 비하여 소수성재질의 막의 경우 흡착율이 크

- 102 -

게 나타나고 있으며 유기물에 대한 영향을 살펴보면 친수성 유기물질에 비하 여 소수성 유기물질의 경우 빠른 흡착율을 보이고 있다. 그러나 Fig. 4.2.1과 Fig. 4.2.2에서 초기 DOC 농도에 대한 흡착특성을 살펴보면 초기 DOC 농도 가 낮은 10mg/L의 경우 막에 대한 흡착율이 다소 낮게 나타나고 있다. 이는 높은 농도에서 물질전달율이 더 높기 때문에 유기물의 흡착율이 크게 나타나 고 있다고 판단된다.

유기물의 성상별 막에 대한 흡착특성의 비교를 이해하기 위해서 Jones (1995)에 의해 제안된 식(4-1)을 이용하였다.



식(4-1)은 흡착특성을 표현하는 식으로 막에서 발생하는 흡착율을 나타내 고 있다. 흡착으로 인한 평형값은 주어진 농도에서 실험적으로 구하였으며 확 산계수 D는 일정하게 두었으며 시간 t와 초기농도 C<sub>0</sub>는 실험적으로 통제가 가 능하였으며 미지의 a는 흡착이 진행되는 흡착율를 표현하는 변수로서 사용되 었다. 여기서 a는 흡착속도를 나타내는 변수로서 표현할 수 있으며 a가 크다 는 것은 흡착속도가 상대적으로 빠르다는 것을 의미함을 알 수 있다. Fig. 4.2.1과 Fig. 4.2.2의 실험결과를 바탕으로 식(4-1)에 적용하여 얻어진 흡착율 을 Table 4.2.1에 나타내었다. 앞선 결과와 동일하게 흡착율 a값을 비교하여 보면 동일한 유기물질의 경우 소수성 재질의 막의 경우 더 큰 값을 나타내고 있으며 동일한 막의 재질의 경우 소수성 유기물질의 경우 더 큰 값의 흡착율 을 보이고 있다. 또한 초기 유기물 농도에 따른 흡착율을 살펴보면 초기 유기 물 농도가 높은 경우 전반적으로 높은 흡착율을 보이고 있음을 알 수 있다.

		O	ι*	Adj. $R_{sqr}$		
Membrane material Organic		Hydrophilic membrane	Hydrophobic membrane	Hydrophilic membrane	Hydrophobic membrane	
25mg/ L	Hydrophilic substance	0.010	0.016	0.9873	0.9803	
	Hydrophobic substance	0.033	0.077	0.9770	0.9823	
10mg/ L	Hydrophilic substance	0.008	0.012	0.9762	0.9718	
	Hydrophobic substance	0.026	0.063	0.9573	0.9567	
* a: A	Adsorption rate ratio		H 01 II H 01	II F		

## Table 421 Estimation of adsorption rate ratios for different organic matter and membrane properties



Fig. 4.2.2 Adsorption kinetics of hydrophobicand hydrophilic membrane on NOM fractionated water (Initial DOC: 10mg/L)

### 4.2.2 정적흡착특성에 따른 투과 플럭스 변화와 막오염 특성

정적흡착실험을 통하여 막의 재질과 유기물 특성에 따른 흡착특성을 살펴 보았다. 이러한 현상을 보다 자세히 알아보기 위하여 정적흡착실험후 투과 flux 변화에 대한 실험을 실시하였다.

Fig. 4.2.3은 소수성 막을 이용하여 초기 DOC농도를 25 mg/L로 농축한 낙 동강 원수에 대하여 수지를 이용하여 소수성 유기물과 친수성 유기물로 분류 하여 정적흡착실험을 실시한 후 순수에 대한 투과 flux 변화와 물리·화학적 세척후의 순수에 대한 투과 flux 변화를 살펴보았다. 물리적 세척은 순수 투과 수의 10 % 양으로 세척을 실시하였으며 화학적 세척은 0.1 N NaOH을 이용 하여 2 시간동안 막을 담궈두었다가 순수로 세척을 실시하였다. 플럭스 산정 은 정적흡착실험의 전과 후에 순수에 대한 투과 플럭스를 산정하여 유기물 흡 착전·후의 순수 투과 플럭스 비를 상대적으로 나타내었으며 물리·화학적 세 척후에도 세척 전과 후의 순수 투과 플럭스를 산정하여 초기 순수 플럭스에 대한 상대적인 비로 나타내었다. Fig. 4.2.3에 나타난바와 같이 흡착실험후 투 과 플럭스는 친수성유기물의 경우 35 % 정도의 투과 플럭스 감소로 보이고 있으며 소수성유기물의 약 60 %의 투과 플럭스 감소율을 보이고 있다. 또한 물리, 화학적 세척의 영향을 살펴보면 친수성 유기물의 물리적 세척을 실시한 경우 5 %미만의 회복율을 보이고 있으며 화학적 세척의 경우 10%미만의 회 복율을 보이고 있다. 또한 소수성 유기물의 경우 물리적 세척으로 8%정도의 회복율을 보이고 있으며 화학적 세척으로 약 15% 정도의 회복율을 보이고 있 다. 이는 앞서 흡착실험 결과에서 나타난 바와 같이 소수성 유기물은 친수성 유기물에 비하여 막오염을 유발하는 주된 물질이며 흡착율도 빠르게 나타난 다. 또한 막에 대한 흡착강도도 크기 때문에 간단한 물리적 세척에 의해서 제 거되기가 어려우므로 화학적 세척에 의한 회복율이 크게 나타나고 있다.

Fig. 4.2.4는 투과 플럭스 감소의 원인을 규명하기 위하여 Fig. 4.2.3과 동일 한 실험조건에서 유기물질에 의한 막의 저항의 종류와 그 값들을 산정하여 나 타내었다. 저항값의 산정은 여러 연구자들에 의하여 다양한 방법으로 산출되

- 106 -

었는데 일반적으로 투과수 플럭스는 다음과 같이 나타낼 수 있다 (Cheryan, 1986; Porter, 1972; Fane *et al*, 1981).

식(4-1)에서 *j*는 투과 플럭스, Δ*p*는 적용된 압력, *R<sub>T</sub>*는 저항의 합이며 *R<sub>T</sub>* = *R<sub>m</sub>*+*R<sub>c</sub>*+*R<sub>i</sub>*로 나타낼 수 있으며, 여기서 *R<sub>m</sub>*은 막자체의 고유저항으로서 깨 끗한 막을 순수를 투과하여 구할 수 있으며, *R<sub>c</sub>*는 cake층의 형성에 의한 저 항으로 시수를 투과한후 플럭스를 산정하여 구할 수 있으며, *R<sub>i</sub>*는 비가역적인 오염에 의한 저항으로 화학적 세척후에 플럭스를 산정하여 나타낼 수 있다.

Fig. 4.2.4에서 나타난 바와 같이 소수성 유기물의 경우  $R_m$ 은 22% 정도를 차지하고 있으나  $R_e$  는 58%정도를 차지하고 있다. 그러나 친수성 유기물의 경우  $R_m$ 은 상대적으로 38% 정도를 차지하고 있으나  $R_e$  는 50%정도로 소수 성 유기물에 비하여 낮은 케이크층 저항을 보이고 있다. 이는 소수성 유기물 의 경우 친수성 유기물에 비하여 막의 흡착이 더 많이 일어나고 있음을 알 수 있으며 비가역적인 저항을 살펴보면 소수성 유기물이 더 큰 값을 보이고 있 다. 이는 소수성 유기물이 친수성 유기물에 비하여 물리화학적 세척에 의하여 도 제거가 잘 이루어지지 않고 막오염을 더 많이 유발하고 있음을 알 수 있 다.



Fig. 4.2.3 Changes in flux of hydrophobic UF membrane for the concentrated organics (Initial DOC: 25mg/L).



Fig. 4.2.4 Series resistance calculation for hydrophobic UF membrane (Initial DOC: 25mg/L)

Fig. 4.2.5는 Fig. 4.2.3과 동일한 실험조건에서 친수성재질의 막을 사용하여 투과 플럭스를 산정하여 플럭스 변화를 살펴보았다. 전반적으로 Fig. 4.2.3의 소수성 재질의 막의 경우와 유사한 경향을 보이고 있으며 친수성 유기물의 경 우 물리화학적 세척의 영향을 크게 나타나지 않고 있다. 그러나 소수성 유기 물의 경우 물리적 세척의 영향을 작게 나타나고 있으나 화학적 세척의 영향은 다소 크게 나타나고 있다. 이는 소수성 유기물의 특성상 막에서 발생하는 흡 착율이 크기 때문에 화학적 세척에 의한 용해가 많이 발생하는 것으로 판단된 다. 또한 친수성 재질의 막의 경우 소수성 재질의 막에 비하여 투과 flux 감소 율이 낮게 나타나고 있다.

Fig. 4.2.6은 투과 플럭스 감소의 원인을 규명하기 위하여 Fig. 4.2.4와 동일 한 실험조건에서 식 (4-1)을 사용하여 유기물질에 의한 막의 저항의 종류와 그 값들을 산정하여 나타내었다. 소수성 재질의 막에 비하여 친수성 재질의 막의 경우 막 자체의 고유저항이 더 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 친수성 유기물의 경우 케이크 층의 저항이 크게 나타나고 있는 반면 소수성 유기물의 경우 비가역적인 오염에 의한 저항이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 친수성 유기물에 비하여 소수성 유기물의 경우 표면의 음전하가 (5~15µeq/ mgC) 친수성유기물질의 음전하 (45µeq/ mgC)보다 훨씬낮아 표면에 음전하를 띄고 있고 UF막에서의 정전기적 반발력이 더욱 약하게 일어나기 때 문이기도 하다고 생각된다. Tipping (1984)의 연구결과에 의하면 humic acid 과 fulvic acid의 흡착실험에서 fulvic acid에 비하여 분자량이 크며 다소 소수 성 경향이 강한 humic acid 성분의 흡착강도가 크다고 보고하였다.

또한 막의 재질에 따른 영향을 살펴보면 친수성 재질의 막에 비하여 소수 성 재질의 막의 경우 동일한 유기물에서 투과 플럭스 감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 소수성 재질의 막의 경우 친수성 재질의 막에 비하여 더 큰 흡착 영역을 보유하고 있으며 소수성 재질의 막에 더 큰 흡착강도를 보이기 때문이 라 판단된다. 또한 친수성재질의 경우 소수성 재질에 비하여 화학적 세척 없 이도 물리적 세척만으로도 높은 플럭스 회복율을 보이고 있으며 소수성 재질 의 막이 비가역적인 오염을 더 많이 유발함을 알 수 있다. 이는 앞선 흡착 실 험 결과에서와 같이 소수성재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 더 빠른 흡착율을 보이고 있으며 또한 소수성재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 유기물의 흡착강도가 크기 때문에 소수성재질의 막의 경우 더 많은 유기물 흡 착이 발생하여 막표면에서 비가역적인 오염을 더 유발하여 플럭스 감소율이 크게 나타난다. 이에 따라 막의 재질에 따라 물리·화학적 세척의 영향이 나 타난다고 판단된다. Laine et al. (1989)의 연구에서 막의 재질에 따른 flux 변 화를 살펴보면 소수성 재질의 막이 더 큰 flux 감소율을 보이고 있으며 소수 성 재질의 막의 경우  $R_c$ 와  $R_i$ 의 비가 상대적으로 높게 나타남을 보였다.





Fig. 4.2.5 Changes in flux of hydrophilic UF membrane for the concentrated organics (Initial DOC: 25mg/L).



Fig. 4.2.6 Series resistance calculation for hydrophilic UF membrane (Initial DOC: 25mg/L)

Fig. 4.2.7은 소수성 막을 이용하여 초기 DOC농도를 10mg/L로 농축한 낙 동강 원수를 소수성 유기물과 친수성 유기물로 분류하여 정적흡착실험을 실시 한 후 플럭스 변화와 물리·화학적 세척후의 플럭스변화를 살펴보았다. Fig. 4.2.7에 나타난바와 같이 흡착실험후 투과 플럭스는 친수성유기물의 경우 25% 정도의 투과 플럭스 감소로 보이고 있으며 소수성유기물의 약 50%의 투과 플 럭스 감소율을 보이고 있다. 또한 물리, 화학적 세척의 영향을 살펴보면 친수 성 유기물의 물리적 세척을 실시한 경우 3%정도 회복율을 보이고 있으며 화 학적 세척의 경우 10% 정도의 회복율을 보이고 있다. 또한 소수성 유기물의 경우 물리적 세척으로 2%정도의 회복율을 보이고 있으며 화학적 세척으로 약 20% 정도의 회복율을 보이고 있다. 앞서 실시한 초기 DOC 농도 25mg/L의 결과와 마찬가지로 친수성 유기물에 비하여 소수성 유기물의 경우 막오염을 많이 일으켜 투과 플럭스 감소율이 크게 나타나고 있으며 물리, 화학적 세척 의 경우 물리적 세척의 영향보다는 화학적 세척의 영향이 더 크게 나타나는 경향을 보이고 있다. 그러나 초기 DOC 농도 10mg/L에서의 투과 플럭스는 25mg/L를 적용한 경우에 비하여 투과 플럭스 감소율은 다소 낮게 나타나고 있다. 이는 초기 적용되는 유기물 농도의 영향으로 농도가 증가할수록 막에 대한 유기물의 흡착이 증가하기 때문이라 판단된다. 이와같은 결과는 Table 4.2.1에서 흡착율 a 값의 산정에서도 10mg/L보다는 25mg/L에서 높은 값을 보 이는 결과와 같은 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4.2.8은 초기 DOC 농도 10mg/L에서 유기물질에 의한 막의 저항의 종 류와 그 값들을 산정하여 나타내었다. Fig. 4.2.8에서 나타난 바와 같이 소수성 유기물의 경우 막자체의 고유저항  $R_m$ 은 친수성 유기물에 비하여 상대적으로 낮은 값을 보이고 있으나 막 케이크층에 의한 저항  $R_c$  는 50%정도로 친수성 물질에 비하여 높은 값을 차지하고 있다. 또한 비가역적인 저항값을 살펴보면 소수성 유기물의 성우 친수성유기물에 비하여 상대적으로 높은 값을 보이고 있다. 이는 소수성 유기물의 경우 친수성 유기물에 비하여 막의 흡착이 더 많 이 일어나고 있음을 알 수 있으며 소수성 유기물이 친수성 유기물에 비하여 물리화학적 세척에 의하여도 제거가 잘 이루어지지 않고 막오염을 더 많이 유 발하고 있음을 알 수 있다.

- 112 -



Fig. 4.2.8 Series resistance calculation for hydrophobic UF membrane (Initial DOC: 10mg/L)

Fig. 4.2.9은 Fig. 4.2.7와 동일한 실험조건에서 친수성재질의 막을 사용하여 투과 플럭스를 산정하여 플럭스 변화를 살펴보았다. 전반적으로 Fig. 4.2.7과 유사한 경향을 보이고 있으나 소수성 유기물에 비하여 친수성 유기물의 경우 투과 플럭스감소율이 낮게 나타나고 있다. 또한 물리, 화학적 세척의 영향을 살펴보면 소수성 유기물의 경우 물리적 세척보다는 화학적 세척의 영향이 크 게 나타나고 있으나 친수성 유기물의 경우 화학적 세척의 영향보다는 물리적 세척의 영향이 크게 나타나고 있다. 이는 소수성 유기물의 특성상 막에서 발 생하는 흡착율이 크기 때문에 화학적 세척에 의한 용해가 많이 발생하는 것으 로 판단된다.

Fig. 4.2.10은 초기 DOC 농도 10mg/L에서 유기물질에 의한 막의 저항의 종류와 그 값들을 산정하여 나타내었다. Fig. 4.2.10에서 나타난 바와 같이 소 수성 물질에 비하여 친수성 물질의 경우 막 자체의 고유저항이 더 크게 나타 나고 있음을 알 수 있다. 또한 소수성 유기물의 경우 친수성 유기물에 비하여 케이크 층의 저항과 비가역적인 오염에 의한 저항이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 소수성 유기물의 경우 친수성 유기물에 비하여 막의 흡착이 더 많이 일어나고 있음을 알 수 있으며 소수성 유기물이 친수성 유기물에 비하여 물리화학적 세척에 의하여도 제거가 잘 이루어지지 않고 막오염을 더 많이 유 발하고 있음을 알 수 있다. 소수성 유기물의 경우 친수성 유기물에 비하여 막 의 흡착이 더 많이 일어나고 있음을 알 수 있으며 소수성 유기물이 친수성 유 기물에 비하여 물리화학적 세척에 의하여도 제거가 잘 이루어지지 않고 막오 염을 더 많이 유발하고 있음을 알 수 있다. 이는 분자량이 크고 소수성이 강 한 humic acid가 다른 물질에 비하여 흡착강도가 크게 나타나기 때문이다. 따 라서 전반적으로 소수성 유기물에 의한 투과 flux 감소의 원인은 케이크 층에 의한 오염과 비가역적인 오염에 의한 투과 flux 감소고 주된 원인이 된다고 설명할 수 있다. 또한 막의 재질에 따른 영향을 살펴보면 앞선 결과와 유사하 게 친수성 재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막의 경우 동일한 유기물에서 투과 플럭스 감소율이 크게 나타나고 있으며 유기물 농도에 대한 영향을 살펴 보면 유기물 농도 증가할수록 막오염이 발생이 증가하여 투과 플럭스 감소율 이 크게 나타났으며 물리화학적 세척의 영향도 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.



Fig. 4.2.9 Changes in flux of hydrophilic UF membrane for the concentrated organics (Initial DOC: 10mg/L).



Fig. 4.2.10 Series resistance calculation for hydrophilic UF membrane (Initial DOC: 10mg/L)

#### 4.2.3 막의 재질에 따른 공극흡착 특성

막의 재질에 따른 유기물의 흡착특성을 세부적으로 더 살펴보기 위하여 막 의 공극흡착특성에 대하여 살펴보았다. 공극흡착실험은 막의 공극에서 발생하 는 유기물의 흡착특성을 살펴보기 위하여 외부에서 일정한 압력을 가하여 막 의 재질에 따른 유기물의 흡착특성을 살펴보았다.

Fig. 4.2.11은 낙동강원수를 농축하여 초기 DOC농도를 25mg/L과 10mg/L 로 조정한 후 유기물 분류없이 MWCO 30kDa의 친수성 재질과 소수성 재질 의 막을 사용하여 막의 표면과 공극속에서 발생하는 유기물의 흡착특성을 살 펴보기 위하여 일정한 압력하에서 시간에 따른 흡착특성을 나타내었다. Fig. 4.2.11(a)에 나타난 바와 같이 Fig. 4.1.1의 실험결과와 유사하게 친수성 재질의 막보다 소수성 재질의 막에서 더 빠른 흡착율을 보이고 있다. 그러나 압력을 가할 경우, 정적흡착실험결과에 비하여 더 빠른 유기물질의 흡착율을 나타내 고 있다. 특히 친수성 재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막의 경우 초기 10 분에 유기물의 흡착이 80% 이상 발생하였다. 이는 압력이 가해지면서 Fig. 4.1.1의 정적흡착실험결과와 달리 막표면 및 세공으로의 대류가 발생하여 흡착 율의 차이를 나타내고 있으며 또한 막의 표면에서 뿐만 아니라 막의 공극속으 로 유기물이 이동하여 공극속에서도 유기물 흡착이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 이상의 흡착특성실험결과 소수성 재질의 막과 친수성 재질의 막의 유기 물 흡착 메카니즘에서 많은 차이가 있음을 알 수 있다. Matthisson (1983)의 BSA (Bovine serum albumin) 흡착에 관한 연구결과에서도 소수성 재질의 막 과 친수성 재질의 막을 사용하였을 경우 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 BSA을 더 많이 흡착시켜 투과 플럭스에 큰 영향을 주었다. 따라 서 막의 재질에 따른 흡착실험결과 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 유기물 흡착이 선택적으로 더 빨리 일어나며 특히 소수성 물질이 친수 성 물질에 비하여 더 빨리 흡착됨을 알 수 있으며 방향성이 크며 고분자 유기 물질의 분포가 큰 소수성 물질이 막에 대한 흡착성이 더 크게 나타난다. Jucker와 Clark(1994)의 연구에서도 소수성 재질의 막이 유기물 흡착에 의한

- 116 -

투과 플릭스 감소가 크게 발생한다고 보고하였다. 이에 따라 막분리 공정의 적용시 원수성상에 따른 막의 선택이 중요하다고 판단되어지며 소수성 재질의 막을 선택 할 경우 친수성 재질의 막에 비하여 역세척 주기가 짧아짐을 예측 할 수가 있다. Fig. 4.2.11(b)는 Fig. 4.2.11 (a)와 동일한 실험조건에서 초기 유 기물 농도를 10mg/L로 조정하여 흡착특성실험을 실시하였으며 Fig. 4.2.11(a) 의 결과와 전반적으로 유사한 경향을 보이고 있다. 소수성재질의 막의 경우 초기 유기물 농도가 25mg/L 경우 거의 60분 정도에 흡착평형에 도달함을 알 수 있었으나 10mg/L의 경우 120분 운전이 진행되는 동안에도 흡착이 계속하 여 진행됨을 알 수 있다. 따라서 소수성재질의 막의 경우 유기물 농도에 따른 영향을 크게 받고 있음을 알 수 있다.







Fig. 4.2.11 Adsorption kinetics of hydrophobic and hydrophilic membrane on concentrated raw water (MWCO: 30 kDa)

# 4.2.4 공극흡착특성에 따른 투과 플럭스 변화와 막오염 특성

Fig. 4.2.12(a)는 초기 DOC농도를 25mg/L로 농축한 낙동강 원수를 이용하 여 막의 재질에 따라 시간에 따른 투과 플럭스 변화를 나타내었다. 사용된 막 의 크기는 30kDa를 사용하였다. Fig. 4.2.12(a)에 나타난 바와 같이 친수성 재 질의 막의 경우 25분 운전후에 약 25%의 투과 플럭스감소를 보이고 있으나 소수성 재질의 막의 경우 운전초기에 약 50%이상의 투과 플럭스 감소를 나타 내었으며 25분 운전후에 약 75%의 감소를 나타내었다. 이는 앞서 실시한 흡 착실험결과와 유사한 경향을 보이고 있다. Fig. 4.2.11의 흡착실험 결과를 살펴 보면 친수성 재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막의 경우 초기 10분에 유기 물의 흡착이 80% 이상 발생하였다. 따라서 시간에 따른 투과 플럭스 변화를 살펴보면 소수성 재질의 막의 경우 플럭스 감소율이 크게 나타남을 알 수 있 다. 이는 압력을 가함에 따라 공극속으로 유기물의 침투·흡착이 많이 일어 나 공극의 크기가 감소함에 따라 투과 플럭스의 감소가 크게 나타나며 공극속 에서 유기물의 흡착으로 인하여 플럭스 감소율이 크게 나타나고 있다. Lindau et al. (1995)의 연구에서도 막의 공극크기보다 작은 저분자 유기물에 대한 투 과 플럭스감소의 원인을 막의 공극속에서의 흡착으로 인한 공극의 크기의 감 소에 의한 것이라 보고하였다. 또한 앞선 흡착실험결과에서와 같이 소수성 재 질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 더 빠른 흡착율을 보이고 있으며 소수 성 재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 유기물의 흡착강도가 크기 때문에 소수성 재질의 막의 경우 더 많은 유기물 흡착이 발생하여 막표면에서 비가역 적인 오염을 더 유발하여 플럭스 감소율이 크게 나타난다. Mourot와 Oliver (1989)의 합성 peptides를 이용한 막의 재질에 따른 투과 플럭스 실험결과 친 수성 재질의 막의 경우 막오염이 발생하지 않았으나 소수성 재질의 막의 경우 40~60%의 플럭스 감소를 보였다.

Fig. 4.2.12(b)는 Fig. 4.2.12(a)와 동일한 실험조건에서 MWCO 100kDa의 막을 사용하여 실험을 실시하였다. 막의 재질에 따른 투과 플럭스의 변화는 Fig. 4.2.12(a)와 전반적으로 유사한 경향을 보이고 있다.

- 119 -





Fig. 4.2.12 Changes in permeate flux of UF membrane on membrane materials (Initial DOC: 25mg/L).

Fig. 4.2.13는 초기 DOC 농도를 10mg/L로 조정하여 유기물 분류없이 막의 재질에 따른 투과 플럭스 변화를 살펴보았다. Fig. 4.2.13에 나타난 바와 같이 친수성 재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막의 경우 투과 플럭스 감소율이 크게 나타나고 있다. 또한 초기 투과 플럭스 감소율을 살펴보면 앞서 결과와 마찬가지로 소수성 재질의 막의 경우 투과 플럭스 감소율이 더 크게 나타나고 있다. 이는 소수성 재질의 막의 경우 유기물의 흡착 영역이 친수성 재질의 막 에 비하여 상대적으로 더 크기 때문에 유기물 흡착에 의한 막오염이 더 많이 발생하기 때문이 판단된다.



Fig. 4.2.13 Changes in permeate flux of UF membrane on membrane materials (MWCO: 100kDa, Bulk solution).

# 4.3 응집공정과 막분리 공정의 적용

앞선 유기물 성상별 특성에 따른 막오염 현상과 막의 재질에 따른 유기물 흡착특성에 따른 실험결과, 수처리 공정으로 막분리 공정을 적용할 경우 막의 재질, 막 공극 크기, 막의 운전조건, 유기물 성상별 특성, 유기물 분자량 특성 등 다양한 변수에 의하여 막오염이 발생함을 알 수 있다. 이상의 유기물에 대 한 막오염 흡착특성, 원수의 수질특성에 따른 막 투과 플럭스와 막오염 특성 에 대한 상관관계를 살펴본 결과 원수중에 존재하는 유기물의 구조특성에 따 라 막오염을 발생하고 막 투과 플럭스 감소를 유발하였다. 또한 원수중에 존 재하는 유기물의 물리화학적 특성상 저분자 유기물이 상대적으로 많이 존재하 기 때문에 막분리 공정을 단독으로 적용할 경우 효과적인 유기물 제거가 이루 어지지 않는다. 따라서 막오염 유발물질을 감소시키고 막 투과 플럭스 향상을 위하여 막분리 공정에 앞서 전처리 공정을 적용하는 것이 효과적이라 판단된 다. 따라서 효과적인 막분리 공정을 적용하기 위하여 응집공정을 전처리 공정 으로 적용하여 전처리 응집공정 특성에 따른 막 투과 flux 변화를 살펴보고자 하였다. 이에 따라 전처리 응집공정의 적용에 따른 유기물 성상별 특성변화와 유기물 분자량 분포 변화 특성을 조사하여 응집공정의 적용성 평가를 실시하 고자 하였다. 또한 응집공정을 전처리 공정으로 적용시 응집공정에서 생성되 는 플럭의 특성에 따라 막 투과 플럭스에 많은 영향을 끼치므로 다양한 응집 조건에 따라 생성되는 플럭 특성을 파악하고 생성된 플럭에 의한 투과 플럭스 변화를 살펴보고자 한다

# 4.3.1 전처리 응집공정 적용에 따른 유기물 성상별 특성변화

Fig. 4.3.1은 전처리 응집공정을 적용한 경우 응집제 주입량에 따른 유기물 분자량 분포 특성을 살펴보았다. 응집제는 부산지역의 정수장에서 많이 사용 되고 있는 알루미늄 응집제인 PAC(홍원산업, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12%)를 사용하였으며, 쟈 -테스트기(PB-700, phipps & bird, U.S.A)에서 2 L 쟈를 사용하여 응집실험을 수행하였다. 응집실험에 사용된 조건은 교반강도 120rpm, 240 rpm에서 교반시 간은 600초로 고정하였으며 교반이 완료된 후 상등액을 0.22 µm 여과지로 생 성된 플럭을 제거한 후 각 유기물에 대한 분자량 분포 변화를 살펴보았다.

Fig. 4.3.1(a) 교반강도 120 rpm에서 응집제 주입량에 따른 분자량 분포특 성을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 원수내 저분자 유기물이 상대적 으로 많이 분포 되어 있음을 알 수 있다. 응집공정을 적용한 경우 저분자 유 기물의 제거율은 낮게 나타나고 있으나 1 kDa이상의 유기물은 40 %이상의 제거율을 보이고 있다. 이는 응집공정의 특성상 고분자 유기물의 제거효율이 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 응집제 주입량을 60mg/L로 증가한 경우 유기물 제거율은 다소 높게 나타나고 있다. Fig. 4.3.1(b)는 Fig. 4.3.1(a) 와 동일한 실험조건에서 교반강도를 240 rpm으로 조정하여 유기물 분자량 분 포실험을 실시하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 전반적으로 교반강도 120 rpm에서와 유사한 경향을 보이고 있으며 유기물 제거율은 120 rpm보다 미세 하게나마 높게 나타나고 있다. 이는 교반강도를 증가시킨 경우 응집제의 빠른 분산을 유발하여 응집효율이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 4.3.2는 전처리 응집공정을 적용한 경우 응집제 주입량에 따른 유기물 성상별 분류특성을 살펴보았다. 응집제는 유기물 분포특성 실험에 사용된 PAC 응집제를 사용하여 응집실험을 수행하였다. 응집실험에 사용된 조건은 교반강도 120rpm, 240 rpm에서 교반시간은 600초로 고정하였으며 교반이 완 료된 후 상등액을 0.22 µm 여과지로 생성된 플럭을 제거한 후 유기물 성상별 분류특성 실험을 실시하였다. Fig. 4.3.2(a)는 교반강도 120 rpm에서 응집제 주 입량에 따른 유기물 성상별 제거특성을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같 이 원수내 존재하는 유기물중 막오염 유발물질로 작용하는 소수성 유기물질이 가장 많은 부분을 차지하고 있으며 친수성, 반친수성 유기물 순으로 존재하고 있다. 응집제 주입량이 증가한 경우 미세하게나마 유기물 제거율은 증가하고 있다. 또한 Fig. 4.3.2(a)와 (b)의 교반강도에 대한 영향을 살펴보면 교반강도 가 증가할 수록 유기물 성상별 제거율은 미세하게나마 증가하고 있으나 거의 유사한 경향을 보이고 있다.

앞선 유기물 분자량 분포 실험결과 10kDa 이하의 유기물이 많이 분포되어 있음을 알 수 있으며 10 kDa 이상의 UF막을 단독으로 사용할 경우 효과적인 유기물 제거를 기대할 수 없다. 그러나 응집공정을 전처리 공정으로 적용할 경우 40%이상의 유기물 제거가 일어나고 있음을 알 수 있으며 막오염 유발물 질로 작용하는 소수성 유기물의 제거효율이 높게 나타나고 있다. 따라서 효과 적인 막분리 공정 적용을 위해서는 전처리 공정으로 응집공정을 적용이 필수 적이라 하겠다. 이는 응집공정을 적용함에 따라 유기물 제거율의 증가로 인하 여 막분리 공정에 유입되는 유기물의 부하를 감소시키며 막오염 유발물질인 소수성 유기물의 제거를 효과적으로 이룰 수가 있기 때문에 막투과 flux 향상 과 막오염 저감을 기대할 수 있으리라 판단된다.



Fig. 4.3.1 Change of apparent molecular weight distribution on coagulant dosage and rapid mixing condition.



Fig. 4.3.2 Change of organic fraction on coagulant dosage and rapid mixing condition.

## 4.3.2 급속교반 조건에 따른 플럭특성변화

응집공정에 있어서 교반은 현탁액에 주입된 응집제를 짧은 시간 내에 균일 하게 분산시키고, 입자와 응집제간의 접촉효율을 증대시켜 응집효율을 향상시 키기 때문에 응집처리에 있어서 최종 처리효율에 매우 중요한 영향을 미치는 공정이라 할 수 있다. 따라서 막분리 공정에 앞서 전처리 공정으로 응집공정 을 적용시 재래식 공정에서 사용되는 응집공정의 응집조건을 적용하기 보다는 막분리 공정에 적합한 응집조건이 결정되어야 한다. 또한 최적의 응집조건을 결정하기 위하여 다양한 조건에서 형성되는 플럭특성을 조사하여 막분리 공정 에 적합한 응집공정을 적용하여야 한다. 이에 따라 교반강도와 교반시간, 응집 제 주입량에 따라 생성되는 플럭의 특성을 살펴보았다. 응집조건에 따라 생성 되는 플럭의 생성 특성은 IPDA 기기를 이용하여 응집지수를 측정하여 나타내 었다. 사용된 응집제는 부산지역의 정수장에서 많이 사용되고 있는 알루미늄 응집제인 PAC(홍원산업, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12%)를 사용하였으며, 쟈-테스트기(PB-700, phipps & bird, U.S.A)에서 2 L 쟈를 사용하여 응집실험을 수행하였다.

Fig. 4.3.3은 교반강도 120 rpm, 응접제 주입량 30mg/L에서 교반시간에 따 른 응접지수 결과를 나타내었다. 응접지수의 영향을 살펴보기 위하여 입자상 물질이 존재하는 원수와 입자상 물질을 제거한 원수를 사용하여 실험을 수행 하였으며 교반시간은 600 초까지 실시하였다. 입자상 물질이 존재하는 경우 교반시간에 따른 응접지수를 살펴보면 교반시간이 증가함에 따라 응접지수가 증가하고 있으며 다양한 형태의 플럭이 형성으로 인하여 응접지수 값의 분산 도가 크게 나타나며 평균 0.2-0.3의 분포를 보이고 있다. 이는 응접제가 주입 됨에 따라 입자상물질의 응접과 용존성 물질의 응접이 동시에 발생하여 다양 한 크기의 플럭이 형성됨을 알 수 있다. 그러나 입자상 물질이 존재하지 않는 경우 응접지수 값의 분산도가 낮게 나타나며 거의 일정한 값을 보이고 있다. 이는 입자상물질이 존재하지 않기 때문에 용존성 유기물에 대한 응접이 발생 하여 플럭의 크기가 크게 성장하지 않기 때문이다.

- 127 -

Fig. 4.3.4는 Fig. 4.3.3과 동일한 실험조건에서 교반강도를 240 rpm으로 조 정한 후 교반시간에 따른 응집지수 결과를 나타내었다. 전반적으로 Fig. 4.3.3 과 유사하게 입자상 물질이 존재하는 경우 입자상 물질이 존재하지 않은 경우 에 비하여 응집지수값이 크게 나타나고 있다. Fig. 4.3.3과 Fig. 4.3.4에서 급속 교반강도에 따른 영향을 살펴보면 교반강도가 증가할수록 응집지수 값이 작아 지고 분산도도 크게 나타나지 않고 있다. 이는 교반강도가 강할수록 형성되는 플럭중 강도가 약한 플럭의 경우 일정크기의 플럭으로 균일하게 형성되기 때 문이라 판단된다. 또한 입자상 물질이 존재하는 경우 전반적으로 교반강도가 120rpm일 경우에는 100초 전후, 240rpm일 경우에는 20~30초 정도에 응접지 수가 최대로 나타나고 있다. 또한, 120rpm으로 교반 시에는 0.3-0.4 정도, 240rpm일 경우에는 0.2 정도의 응집지수를 나타내는 것으로 측정되었다. 이와 같은 현상은 교반강도에 따라 플럭이 성장하는 형태가 다르다는 것을 보여주 는 것으로 응집제가 수중에 주입되어 플럭이 형성되면서 플럭의 형성과 파괴 가 동시에 일어나면서 플럭이 성장해 나가고 있음을 알 수 있다. 따라서 교반 강도가 작을수록 플럭의 형성은 느려지며, 응집지수가 커지기 때문에 플럭의 크기는 커지고, 강도는 약해진다. 그러나, 교반강도가 커질수록 플럭은 빨리 형성되며, 플럭의 크기는 작고 강도는 단단해진다. 또한, 교반강도가 증가할수 록 응집지수의 분산도가 작게 나타나고 있음을 알 수 있으며, 교반강도가 증 가할수록 짧은 시간에 일정한 응집지수값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이 는 생성된 플럭이 깨어져 일정한 크기의 플럭으로 유지되기 때문이다. 또한 교반시간에 대한 영향을 살펴보면 교반강도가 증가할수록 교반시간의 영향이 거의 없는 것으로 나타나고 있다. 이는 교반강도가 증가할수록 생성된 플럭이 깨어져 일정한 크기의 플럭으로 유지되기 때문이다.



Fig. 4.3.4 Effect of coagulant dosages and mixing intensity on floc formation and growth(Mixing intensity: 240rpm, coagulant dosage: 30 mg/L).

Fig. 4.3.5는 Fig. 4.3.3과 동일한 실험조건에서 응접제 주입량을 60 mg/L로 조정하여 플럭생성 특성에 대한 실험을 수행하였다. 그림에서 나타난 바와 같 이 입자상 물질이 존재하는 경우 응접제 주입량이 30 mg/L에 비하여 응접지 수가 더 크게 나타나고 있으며 생성된 플럭의 분산도 작게 나타나고 있다. 이 는 응접제 주입량이 증가함에 따라 플럭 생성능이 더 크게 작용하며 응접제 주입량이 증가할수록 플럭생성이 용이하기 때문이라 판단된다. Fig. 4.3.6은 Fig. 4.3.4와 동일한 실험조건에서 교반강도를 240 rpm으로 조정하여 교반시간 에 따른 응접지수 결과를 나타내었다. 전반적으로 Fig. 4.3.4와 유사하게 입자 상 물질이 존재하는 경우 입자상 물질이 존재하지 않은 경우에 비하여 응접지 수값이 크게 나타나고 있으며 다양한 형태의 플럭이 형성되고 있음을 알 수 있다. 전반적으로 응접제 주입량에 대한 영향을 살펴본 결과 응접제 주입량 30 mg/L에서는 응접제 주입량이 작아서 플럭이 거의 형성되지 않고 있으나 응접제 주입량 60 mg/L의 경우에는 플럭의 형성이 빠르게 이루어지고 있으며 응접지수도 크게 나타나고 있다. 그러나 입자상 물질이 존재하지 않은 경우 플럭생성에 대하여 응접제 주입량에 대한 영향은 크게 나타나지 않고 있다.

the tal


Fig. 4.3.6 Effect of coagulant dosages and mixing intensity on floc formation and growth(Mixing intensity: 240rpm, coagulant dosage: 60 mg/L).

## 4.3.3. 완속교반 조건에 따른 플럭특성변화

Fig, 4.3.7은 입자상물질이 존재하는 경우 급속교반 후에 완속교반에 대한 영향을 살펴보기 위하여 응집제 주입량을 50 mg/L로 주입하였으며 급속교반 120 rpm, 240 rpm에서 교반시간을 10초, 20초, 60초로 변화시키며 완속교반을 적용하여 조건으로 교반시간에 대한 응집지수의 변화를 나타내었다. 완속교반 강도는 40rpm에서 실험을 수행하였다.

Fig, 4.3.7에서 볼 수 있듯이 급속교반으로만 운전한 경우 급속+완속으로 운전한 경우에 비하여 낮은 응집지수 분산도를 보이고 있으며 완속교반을 적 용한 경우 급속교반 운전시간에 상관없이 유사한 응집지수 분포와 분산도를 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 급속교반 후 완속교반 조건이 적용됨에 따라 완속교반시 입자의 성장과 깨어짐이 반복됨에 따라 입자의 크기가 불규칙적으 로 형성되고 완속교반에 의한 플럭의 성장이 지속적으로 이루어짐에 따라 응 집지수 값이 크게 나타나고 있다. 또한 급속교반만이 적용된 경우 강한 교반 에 의하여 상대적으로 일정한 크기의 플럭이 형성되기 때문이다. 이상의 응집 조건에 따른 iPDA에 의한 응집지수의 측정결과 교반강도가 클수록 일정한 응 집지수를 나타내고 있으며, 교반강도가 작을수록 교반시간이 증가할수록 응집 지수(FSI)의 분산도가 크게 나타나고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4.3.8은 입자상물질이 존재하지 않은 경우 완속교반 조건의 영향을 살 펴보기 위하여 급속교반 240 rpm에서 교반시간 10초, 30초, 60초에서 완속교 반 교반시간에 대하여 응집지수의 변화를 살펴보았다. 완속교반강도는 40rpm 에서 실험을 수행하였다. 전반적으로 입자상 물질이 존재하는 경우와 유사한 경향을 보이고 있으나 입자상 물질이 존재하지 않은 경우 응집지수 값은 낮은 값을 보이고 있다. 또한 급속교반 단일공정을 적용한 경우 급속+완속교반 공 정에 비하여 응집지수는 다소 낮게 나타나고 있으며 급속교반 단일공정의 경 우 분산도는 낮게 나타나고 있다. 그러나 급속+완속교반공정의 경우 응집지수 는 다소 크게 나타나고 있으나 분산도는 크게 나타나고 있으며 급속교반조건 에 따라 완속교반공정을 적용한 경우 응집지수 값은 거의 유사한 결과를 보이 고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 급속교반의 경우 강한 교반강도에 의하 여 플럭의 형성과 파괴가 반복적으로 이루어져 교반강도에서 견딜 수 있는 플 럭이 남기 때문에 균일한 응집지수를 보이고 있으며 완속교반이 적용된 경우 완속교반이 진행되는 동안 미세플럭의 응결이 발생함에 따라 응집지수가 상대 적으로 크고 분산도가 크게 나타나고 있다.





Fig. 4.3.7. Effect of mixing intensity on floc formation and growth (with particle, coagulant dosage: 50 mg/L).



Fig. 4.3.8 Effect of mixing intensity on floc formation and growth (without particle, coagulant dosage: 60 mg/L).

## 4.3.4 전처리 응집조건 적용에 따른 투과 플럭스 변화

Fig. 4.3.9는 막분리 공정의 전처리 공정으로 응집공정을 적용시 응집조건 에 따른 투과 플럭스 변화를 나타내었다. 투과 플럭스 변화 실험은 앞서 실시 한 응집지수값 변화특성과 동일한 실험조건에서 수행하였으며 응집지수값 변 화특성에 따른 투과 플럭스와의 상관관계를 알아보았다. 사용된 원수는 입자 상 물질이 존재하는 경우와 입자상 물질이 존재하지 않는 경우에 대하여 살펴 보았다. 응집조건은 급속교반 120rpm에서 실시하였으며 교반시간은 급속교반 조건에서 플럭의 변화가 완전히 일어나는 600초를 기준하였으며 응집제 주입 량은 60 mg/L에서 실시하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 원수를 직접 여과 한 UF 단독 공정에 비하여 응집공정을 전처리 공정으로 적용한 경우 투과 플 럭스 감소율이 낮게 나타나고 있다. 이는 응집공정을 적용함에 따라 원수에 존재하는 미세입자들이 응집제 첨가에 의하여 플럭으로 전환되어 입자크기를 증가시켜 막의 표면에서 다공성이 큰 케이크층이 형성되었기 때문에 미세 입 자만 존재하는 원수에 비하여 응집공정을 전처리 공정으로 적용한 경우 투과 flux 감소율이 낮게 나타나고 있다. Kwon (2000)등의 연구결과에서도 MF을 이용하여 입자상 물질의 거동을 살펴본 결과 입자상 물질의 크기가 클수록 투 과 플럭스 감소율이 낮게 나타나고 있음을 보고하였다. 입자상 물질의 유무에 따른 투과 플럭스 실험결과 입자상 물질이 존재하는 경우 투과 플럭스 감소율 이 낮게 나타나고 있다. 이는 앞서 응집지수 실험결과에서 나타났듯이 입자상 물질이 존재하는 경우 플럭의 크기가 상대적으로 더 크기 때문에 막표면에서 다공성이 큰 케이크 층의 형성으로 투과 플럭스 감소율이 낮게 나타나고 있다.

Fig. 4.3.9는 Fig. 4.3.8과 동일한 실험조건에서 교반강도를 240 rpm으로 조 정하여 원수와 입자상 유무에 따른 투과 플럭스 변화를 살펴보았다. 교반강도 120 rpm에서와 거의 유사한 결과를 보이고 있으며 원수에 비하여 응집공정을 전처리 공정으로 적용한 경우 투과 플럭스 감소율이 낮게 나타나고 있다. 또 한 교반강도의 영향을 살펴보면 미세하게나마 교반강도에 상관없이 거의 유사 한 경향을 보이고 있다. 그러나 응집지수를 살펴보면 120 rpm에서는 0.3-0.4 이며 240 rpm에서는 0.2의 측정값을 보이고 있다. 따라서 응집에 의하여 생성 된 플럭은 응집지수가 0.2이상의 값에서는 유사한 투과 플럭스를 보임을 알 수 있다. 이는 응집공정 중에 일정한 크기의 플럭이 형성되어지면 막의 표면 에서 형성되는 케이크 층의 영향은 거의 유사하기 때문이다. 따라서 Fig. 21과 Fig. 22의 응집지수값의 분포특성과 비교한 결과 응집지수값이 0.2 이상이면 응집공정을 막분리 공정의 전처리 공정으로 적용시 투과 플럭스 향상에 효과 적으로 작용하고 있음을 알 수 있다.





Fig. 4.3.10 Changes of permeate flux as a function of mixing condition (UF membrane, with particle, coagulant dosage: 50 mg/L).

Fig. 4.3.11과 Fig. 4.3.12는 입자상물질이 존재하는 경우 UF공정의 전처리 공정으로 응집공정을 적용시 동일한 교반조건에서 교반시간에 따른 투과 flux 변화를 나타내었다. Fig. 4.3.11은 응집제 주입량은 50 mg/L로 주입하였으며 교반강도 120 rpm에서 교반시간 5초, 60초, 600초의 다양한 조건에서 실험을 수행하였다. Fig. 4.3.11에 나타난 바와 같이 전반적으로 응집공정을 적용한 경 우 UF 단독공정에 비하여 투과 플럭스 감소율이 낮게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 동일한 교반강도에서 교반시간에 따른 영향을 살펴보면 교반시간 에 따라 거의 유사한 투과 플럭스 변화를 보이고 있다. 이는 플럭의 생성에 있어서 동일한 교반강도에서는 교반시간에 따른 영향은 거의 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. Fig. 4.3.12는 Fig. 4.3.11과 동일한 실험조건에서 교반강도 를 240 rpm 으로 조정하고 교반시간을 5초, 60초, 600초로 조정하여 실험을 수행하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 교반강도를 120 rpm으로 운전한 경우 와 유사하게 응집공정을 전처리 공정으로 적용한 경우 UF 단독공정에 비하여 투과 플럭스 감소율이 낮게 나타나고 있으며 교반시간의 영향은 거의 나타나 고 있지 않고 있다.



Fig. 4.3.12 Changes of permeate flux as a function of mixing condition (240 rpm, with particle, coagulant dosage: 50 mg/L).

Fig. 4.3.13은 Fig. 4.3.11과 동일한 실험조건에서 입자상 물질이 존재하지 않은 경우에 대하여 동일한 교반강도에서 교반시간에 따른 투과 플럭스 변화 를 살펴보았다. 그림에서 나타난 바와 같이 동일한 교반강도에서 교반시간에 따른 영향을 살펴보면 교반시간이 증가할수록 투과 플럭스 감소율이 낮게 나 타나고 있다. 교반시간 5초 에서는 응집공정을 적용하지 않은 UF 단독 공정 과 거의 유사한 투과 플럭스 변화를 보이고 있으며 교반시간이 60초, 600초로 교반시간이 증가된 경우 투과 플럭스 감소율이 낮게 나타나고 있다. 이는 교 반이 진행되는 동안 교반초기에는 다양한 크기와 형태의 플럭이 형성되어짐으 로 막의 표면에서 비다공성 케이크층의 형성에 의한 투과 플럭스 감소를 나타 내고 있으며 교반시간이 진행됨에 따라 동일한 크기의 플럭이 형성되어지므로 막의 표면에서 다공성 케이크성의 형성에 따라 투과 플럭스 감소율이 낮게 나 타나고 있다.





Fig. 4.3.11 Changes of permeate flux as a function of mixing condition (120 rpm, without particle, coagulant dosage: 50 mg/L).

## V. 결론

- 낙동강 원수에 대해 유기물 성상분석을 한 결과, 소수성 물질이 43%, 친수 성 물질이 39%, 반친수성 물질이 18%를 차지하고 있는 것으로 나타났으며, 각각의 유기물질에 대한 분자량 크기 분포 특성을 살펴보면 소수성 > 반친 수성 > 친수성 물질의 순으로 분자량 분포특성을 보였다.
- 막 공극 크기에 따른 영향을 살펴본 결과 막 공극 크기가 증가할수록 공극 내에서 공극 막힘현상과 공극 흡착현상이 막오염의 주된 메카니즘으로 작용 하여 투과 flux 감소율이 크게 나타나는 것으로 조사되었다.
- 3. 막의 재질에 따른 영향을 살펴본 결과 소수성 막의 경우 친수성 막에 비하여 소수성 상호반응(hydrophobic interaction)에 의하여 유기물에 의한 막 오염 현상이 발생하여 투과 flux 감소율이 더 크게 나타나고 초기 투과 flux 감소율도 빠르게 진행되었다.
- 4. 유기물 성상별 특성에 따른 영향을 살펴보면 분자량이 상대적으로 큰 소수성 물질의 경우 막오염을 일으키는 주된 물질로서 작용하고 있다
- 5. 원수에 대한 막의 재질과 막의 공극크기에 따른 막오염 메카니즘 분석결과 소수성 재질의 막에서 막표면 오염을 나타내는 Kc, 막의 공극흡착현상을 나 타내는 Ks, 막의 공극 막힘현상을 나타내는 Ki 값이 상대적으로 크게 나타 났다.
- 6. 막의 공극 크기에 따른 막 오염 메카니즘 분석결과 막의 100 kDa 이상의 공극이 큰 막의 경우에는 소수성 계열의 유기물이 막의 공극 내부에서 막 오염을 유발하였으며, 10 kDa 정도로 공극이 작은 막의 경우 소수성과 친

수성 계열 유기물이 막 표면에서 막 오염을 유발하는 메카니즘이 주원인으 로 작용하였다.

- 7. UF막의 재질특성에 따른 정적흡착 실험값을 회귀분석한 결과, 소수성과 친 수성 유기물질의 시간에 따른 흡착특성은 소수성 재질의 막이 친수성 재질 의 막보다 빠른 흡착특성을 보였다.
- 8. 막의 재질에 따른 유기물 성상별 정적흡착실험결과, 막의 재질에 상관없이 소수성 유기물질의 흡착율이 친수성 유기물질보다 더 빠른 흡착율을 보였으 며 친수성 재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막의 경우 동일한 유기물에서 투과 플럭스 감소율이 크게 나타나고 있다.
- 9. 막에 재질에 따른 흡착실험 후 투과 플럭스 변화와 플럭스 회복율에 대한 실험결과, 친수성 재질의 막의 경우 소수성 재질의 막에 비하여 투과 flux 감소율은 낮게 나타났으며 물리·화학적 세척의 영향에서도 물리적인 세척 후 효과적인 회복율을 나타내었으며 화학적인 세척의 영향은 거의 없었다.
- 10. 막의 표면과 공극속에서 발생하는 유기물의 흡착특성을 살펴보기 위하여 일정한 압력하에서 시간에 따른 흡착특성을 살펴본 결과 정적흡착실험결과 와 유사하게 친수성 재질의 막보다 소수성 재질의 막에서 더 빠른 흡착율을 보이고 있다.

TH O

 11. 친수성 재질의 막의 경우 막자체의 고유저항(Rm)이 크게 나타나고 있으며 소수성 재질의 막의 경우 케이크에 의한 저항과 물리·화학적 세척에도 회 복되지 않는 비가역적 저항이 크게 나타나고 있다.

- 12. iPDA 장치를 이용하여 응집 floc의 특성을 평가한 결과, 동일한 응집제 주 입량에서는 교반강도가 증가할수록 응집지수(FSI)는 낮게 나타났고, 응집지 수(FSI)가 최대가 되는 교반시간도 점점 짧아지는 것으로 나타났다.
- 13. iPDA 장치를 이용하여 응집 floc의 특성을 평가한 결과, 응집제 주입량이 증가할수록 응집지수(FSI)도 함께 증가하였으며, 응집지수(FSI)가 최대가 되는 교반시간도 짧아지는 것으로 나타났다.
- 14. 막의 공극 크기에 따라 투과 flux 변화를 조사한 결과, 입자상 물질이 존 재하는 경우 응집공정 적용시 투과 flux 감소율이 막 단독공정보다 낮게 나 타나고 있으며, 용존 물질만 존재하는 경우 응집공정 적용시 UF 공정은 투 과 flux 감소율이 막 단독공정보다 낮게 나타났다.
- 15. 전처리 공정의 평가를 위한 iPDA 적용시 응집지수(FSI)가 증가할수록 투과 flux 감소율은 낮게 나타나고 있으나, 응집지수(FSI)의 분산도가 클수록 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있다.

## 참고문헌

- Abbt-Braun, G., Frimmel, F. H. and Schulten, H. R., (1989). Structural investigations of aquatic humic substances by pyrolysis-field ionization mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Water Res.*, 23(12), 1579–1591.
- Adham, S. S., Jacangelo, J. G., & Laine, J. M. (1996). Characteristics and costs of MF and UF plants. J. AWWA, 88(5), 22–31.
- Adham, S. S., Snoeyink, V. L., Clark, M. M., & Bersillon, J. L.(1991). Predicting and veryifying organics removal by PAC in an ultrafiltration system. J. AWWA, 83(12), 81–91.
- Adin, A. & Asano, T. (1998). The role of physical-chemical treatment in wastewater reclamation and reuse. Wat. Sci. Tech, 37, 79–90.
- Aiken, G. and Leenheer, J. A., (1993). Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter. *Chemistry* and Ecology, 8, 135–151.
- Amirtharajah, A. and O'Melia, C. R. (1990). Coagulation process: destabilization, mixing, and flocculation. In Water Quality and Treatment, 4th edition, McGraw-Hill, New York, 269–365.
- Amy G., Cho J. (1999). Interactions between natural organic matter(NOM) and membranes: rejection and fouling, in: Ødegaad H. (ED), Removal of humic substances from water, Conference Proceedings, Trondheim, Norway, 141–148.
- Aoustin, E., Schafer, A. I., Fane, A. G., & Waite, T. D. (2001). Ultrafiltration of natural organic matter. Separation and Purification Technology, 22–23, 63–78
- APHA-AWWA-WEF. (1998). Standard methods for the examination of

water and wastewater 20th eds. APHA AWWA WEF.

- Asano, T. (1998). Water reclamation and reuse. Vol. 10, Technomic Publishing Co, Lancaster, PA.
- Asano, T., & Levine, A. D. (1996). Wastewater reclamation, recycling and reuse : past, present, and future. *Wat. Sci. Tech*, 33, 10-11.
- Braghetta, A., DiGiano, F., & Ball, W. P. (1997). Nanofiltration of natural organic matter: pH and inorganic strength effects. *J. Environ. Eng.*, 123(7), 628–641.
- Buros, O. K. (1989). Desalting Practices in the United States, J. AWWA, 81(11), 38–42.
- Cheryan, M. (1986). Ultrafiltration Handbook. Technomic Publ., Lancaster, Pa.
- Chang, C. N., Ma, Y. S., Fang, G. C. and Zing, F. F., (2000). Characterization and isolation of natural organic matter from a eutrophic reservoir, *Water Supply: Research & Technology-Aqua*, 49(5), 269–280.

ru O

- Cho, J., Amy, G., & Pellegrino, J. (1999). Membrane filtration of natural organic matter: initial comparison of rejection and fulx decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes. *Water Res.*, 33(11), 2517–2526.
- Churchouse, S., & Wildgoose, D. (1999). "Membrane bioreactors hit the big time: from lab to full scale application", proc. of 2nd international meeting on membrane bioreactors for wastewater treatment - MBR2. Jun. 2, Cranfield University, pp. 1–14.
- Croué, J. P., Martin, B., Lefebvre, E., Deguin, A. and Legube, B., (1997). Evolution of the humic/non humic natural organic matter distribution and its biodegradable fraction during drinking water treatments, *Rev.*

Sci. Eau., 10(1), 63-81.

- Day, G., Beckett, R., Hart, B. and McKelvie, I., (1991). Characterization of natural organic matter from four victorian freshwater system. Aust. J. Mar. Freshwater Res., 42, 675–687.
- DiGiano F. A., Braghetta A., Nilson J. and Utne B. (1994). Fouling of nanofiltration membranes by natural organic matter, National Conference on Environmental Engineering, American society of Civil Engineers, 320–328.
- Douglas, M., Amy, G. L. and Zaid K. C., (1993). Characterization of Natural Organic Matter and its Relationship to Treatability, AWWARF and AWWA.
- Edward, J. B., Goel, S. and Hozalski, R. M., (1995). Removal of Natural Organic Matter in Biofilters. AWWARF and AWWA.
- Edwards, M. (1997). Predicting DOC removal during enhanced coagulation. J. AWWA, 89(5), 78-89.
- Edzwald, J. K., Becker, W. C., & Wattier, K. L. (1985). Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors. *J. AWWA*, 77(4), 122.
- Edzward J. K. and Benschoten J. E. (1994). Aluminum coagulation of natural organic matter. Chemical water and wastewater treatment, Hahn H. H. and Klute R. (Eds.), Springer-Verlag., Berlin, 341-359.
- Fahnrich, A., Marov, V., & Chmial, H. (1998). Membrane processes for water reuse in the food industry. *Desalination*, 119, 213–216.
- Fahmi, Nishijima, W. and Okada, M., (2003). Characterization of organic matter in ozonation and biological treatment, *Water Supply: Research* & Technology-Aqua, 52(4), 291–297.
- Fane, M.C., Fell, C.J. and Waters, A.G. (1981). The Relationship Between

Membrane Surface Pore Characteristics and Flux for Ultrafiltration Membranes," J. Membrane Sci., 9 245-262.

- Freidler, E. (1999). The Jeezrael valley project for wastewater reclamation and reuse, Israel. *Wat. Sci. Tech*, 40, 347–354.
- Gearheart, R. A. (1999). The use of free surface constructed wetland as an alternative process treatment train to meet unrestricted water reclamation standards, *Wat, Sci, Tech*, 40, 375–382.
- Goslan, E. H., Fearing, D. A., Banks, J., Wilson, D., Hills, P., Campbell, A. T. and Parsons, S. A., (2002). Seasonal variations in the disinfection by-product precursor profile of a reservoir water, *Water Supply: Research & Technology-Aqua*, 51(8), 475-482.
- Hall, E. S. and Packham, R. F., (1965). Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants. Jour. AWWA, 57(9), 1149–1166.
- Hong, S., & Elimelech, M. (1997). Chemical and physical aspects of natural organic matter(NOM) fouling of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 132, 159–181.
- Hwang, C. J., Sclimenti, M. J. and Krasner, S. W., (1999). Contribution by NOM fractions to formation in a low humic water, National Meeting-American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry, 39(1), 224–226.
- Jacangelo J. G., Aieta, E. M., Carns, K. E., Cummings, E. W. and Mallevialle, J. (1989). Assessing Hollow-Fiber Ultrafiltration for particulate Removal. J. AWWA, 81, 68–75.
- Jacangelo J. G., Laine, J. M., Carns, K. E., Cummings, E. W. and Mallevialle, J. (1991). Low-pressure Membrane Filtration for Removing Giardia and Microbial Indicators. J. AWWA., 83, 97–106.
- Jacangelo, J. G., Laine, J. M., Cummings, E. W., & Adham, S. S. (1995).

UF with pretreatment for removing DBP precursors. J. AWWA, 88(3), 100-112.

- Jones, K. L. and O'Melia, C. R. (1995). Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: effects of pH and ionic strength, *J. membrane Sci.*, 165, 31–46.
- Jonsson. A. S. and Jonsson. B. (1991). The influnce of nonionic and ionic surfactants on hydrophobic and hydrophilic ultrafiltration membranes. *J. membrane Sci.*, 56, 49–76.
- Juanico & Freidler, E. (1999). Wastewater reuse for river recovery in semi-and Israel. *Wat. Sci. Tech*, 40, 43–50.
- Jucker, C. and Clark, C. (1994). Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membrane, *J. Membrane. Sci.*, 91: 37–52.
- Kitis, M., Karanfil, T., Wigton, A. and Kilduff, J. E., (2002). Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fraction, *Wat. Res.*, 36, 3834–3848.
- Korshin, G. V., Benjamin, M. M. and Sletten, R. S., (1997). Adsorption of natural organic matter(NOM) on iron oxide: effect of NOM composition and formation of organo-halide compounds during chlorination. *Wat. Res.*, 31, 1643–1650.
- Krasner, S. W., McGuire M. J., Jacangelo J. G., Patania N. L., Reagan K. M. and Aieta E. M., (1989). The occurrence of disinfection by-products in US drinking water, J. AWWA, 81(8), 41.
- Kwon, D. Y., Vigneswaran, S., Fane, A. G. and Bem A. R. (2000), Experimental determination of critical flux in cross-flow microfiltration, *Separation and Purification Technology*, 19, 169~181.
- Laine, J. M., Hangstrom, J. P., Clark, M. M., & Mallevialle, J. (1989). Effects of ultrafiltration membrane composition. *J. AWWA*, 81(11),

61-67.

- Leenheer, J. A., (1981). Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Envi. Sci. & Tech.*, 15(5), 578–587.
- Leenheer, J. A., (1985). Fractionation techniques for aquatic humic substances. In Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Edited by G. Aiken. New York: Wiley–Interscience.
- Leenheer, J. A., Brown, P. A. and Noyes, T. I., (1989). Implications of mixture characteristics on humic-substance chemistry. In Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants. Edited by Suffet I. H. and MacCarthy. P., Washington, D. C., American Chemical Society.
- Leenheer, J. A. and Noyes, T. I., (1984). A filtration and column-adsorption system for onsite concentration and fractionation of organic substances from large volume of water. U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2230, U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C.
- Leenheer J. A., (1996). Fractionation, isolation and characterisation of hydrophilic constituents of dissolved organic matter in water, In Proceedings of Natural Organic Matter Workshop, Poitiers, France, September, 4..
- Leenheer, J. A., Noyes, T. I. and Stuber, H. A., (1982). Determination of polar organic solutes in oil-shale retort water. *Envi. Sci. & Technol.* 16(10), 714–723.
- Levine, B. B., Madireddi, K., Lazarova, V., Stenstrom, M. K., & Suffet, M.(1999). Treatment of trace organic compounds by membrane processes: at the lake Arrowhead water reuse pilot plant. *Water Sci, Technol*, 40, 293–301.
- Li, C.W and Chen, Y.S., (2004). Fouling of UF membrane by humic

substance: Effects of molecular weight and powder-activated carbon (PAC) pre-treatment, *Desalination* 170, 59-57.

- Lin, A., Wu, R.C., Eschenazi, E., Papadopoulos, K. (2000), AFM on humic acid adsorption on micro. Colloids Surface, *Physicochem. Eng.* 174, 245 252.
- Lindau. J., Jonsson. A. S. and Wimmerstedt. R. (1995). 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.
- Logan, B. E., and Jiang, Q. (1990). Molecular size distribution of dissolved organic matter, *J. Env. Eng.*, 116(6): 1046–1062.
- Maartens A., Swart P. and Jacobs E. P. (1998). Humic membrane foulants in natural brown water: characterisation and removal, *Desalination*, 115, 215–227.
- MacCarthy, P. and Suffet, I. H., (1989). Introduction: aquatic humic substances and their influence on the fate and treatment of pollutants. In Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants. Edited by I. H. Suffet and P. MacCarthy. American Chemical Society, Washington, D. C.
- Mackey E. D. (1999). Fouling of ultrafiltration and nanofiltration membranes by dissolved organic matter, Dissertation, Rice University, *Envi. Sci. & Eng.*, Houston.
- Malcolm, R. L., (1985). Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. Edited by Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L. and MacCarthy, P., New York, John Wiley and Sons.
- Madeni, S. S., Fnae, A. G., & Grohmann, G. S. (1995). Virus removal from

water and wastewater using membranes. J. Membr. Sci., 102, 65-75.

- Magara, Y., Kunikane, S., & Itoh, M. (1998). Advanced membrane technology for application to water treatment. *Wat. Sci. Tech*, 37(10), 91–99.
- Mallevialle, J., Ddendaal, P. E., & Weisner, M. R. (1996). Water treatment membrane processes. McGraw-Hill, New York.
- Marsh, A. R. and Eriksson, P.K. (1988). Desalination system Performance with Filmtec Spiral-Wound Eliments, Proc. seminar on membrane processes, orlando, Fla.
- Martinez, R. L.(1999). Will Membrane Replace Coventional Treatment?. J. AWWA. 91(6), 24–32.
- Matthiason, E. (1983). The role of Macromolecule Adsorption in Fouling of Ultrafiltration Membrane, *J. Membrane. Sci.*, 16, 23–36.
- Miano, T., Spesito, G. and Martin, J., (1988). Fluorescence spectroscopy of humic substances. J. Amer. Soil Sci. Soc., 52, 1016–1019.
- Mourot, P. and Oliver, M. (1989). Comparative evalution of ultrafiltration membranes for purification of synthetic peptides, *Sep. Sci. Technol.*, 24(5/6), 353–367.
- Mujeriego, R., & Asano, T. (1999). The role of advanced treatment in wastewater reclamation and reuse. *Wat. Sci. Tech*, 40, 1–9.
- Nilson J. A. and DiGiano F. A. (1996)., Influence of NOM composition on nanofiltration, J. AWWA, 53–66.
- Olivieri V. P., Parker, D. Y., Willinghan, G. A. and Vickers, J. C. (1991). Continuous Microfiltration of Surface Water. In proc. of the American Water Works Association Membrane Technology in the water Industry Conference. Denver, Colo.: AWWA..

- Porter, M.C. (1972). Concentration Polarization with Membrane Ultrafiltration, *Indus. Engrg. Chem.*, 11(3), 234–248.
- Reckhow, D. A., Bose, P., Bezbarua, B., Hesse, E. M., and Mcknight, A. P., (1992). Transformations of Natural Organic Material during Preozonation. EPA Report, U.S. Environmental Protection Agency, Drinking Water Research Division, Cincinnati, Ohio.
- Reith, C., & Birkenhead, B. (1998). Membranes enabling the affordable and cost effective reuse of wastewater as an alternative water source. *Desalination*, 117, 203–210.
- Roeleveld, P. J., & Maaskant W. (1999). A feasibility study on ultrafiltration of industrial effluent. *Wat. Sci. Tech.*, 39, 73-80.
- Rook, C. C., (1977). Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters, Environ. Sci. Technol., 11(5), 478.
- Rozzi, A., Antonelli, M., and Arcari, M. (1999). Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse. Wat. Sci. Tech. 40, 409–416.
- Son, H. J., Hwang, Y. D., Roh, J. S., Ji, K. W., Sin, P. S., Jung, C. W. and Kang, L. S. (2005), "Application of MIEX® pre-treatment for ultrafiltration membrane process for NOM removal and fouling reduction", *Water Sci. & Technol.: Water Supply*, 5(5), 15~24.
- Steinberg, G. and Muenster, V., (1985). Geochemistry and ecological role of humic substances in lake water. In Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization. Edited by Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L. and MacCarthy, P., John Wiley and Sons., New York.
- Swift R. S., (1985). Fractionation of soil humic substances, In Humic Substances, in Soil, Sediment, and Water, Edited by Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L., MacCarthy P.(Eds.), John Wiley &

Sons, Inc., 387-408.

- Taylor J. S., D. M (1989). Applying Membrane Processes to Groundwater Sources for Trihalomethane Precursor Control , J. AWWA, 72–82.
- Thurman, E. M., (1985). Organic Geochemistry of Natural Waters. Durdrecht, Netherlands, Nijhoff/Junk Publishers.
- Thurman, E. M., Malcom, R. L. and Pinckney, D. J. (1982). Molecular size of aquatic humic substances. Org. *Geochemis*, 4, 27–35.
- Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., (1983). Structural study of humic substances: new approaches and methods. In *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*. Edited by R. F. Christman and E. T. Gjessing. Ann Arbor, Mich., Ann Arbor Science.
- Tipping, E. and Ohnstad, M. (1984). Aggregation of aquatic humic substances, *Chem. Geol.*, 44: 349–357.
- Van der Kooij, D., Visser, A. and Hijnen, W. A. M. (1982). Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water, J. AWWA, 74(10), 540–545,
- Wang, L., & Song, L. (1999). Flux decline in crossflow microfiltration and Ultrafiltration : experimental verifiaction of fouling dynamics. J. Membr. Sci., 160, 41–50.
- White, M. C., Thompson, J. D., Harrington, G. W., & Singer, P. C. (1997). Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance. J. AWWA, 89(5), 64–77.
- Wiesner M. R., Clark M. M., Jacangelo J. G., Lykins B. W., Marinas B. J., O'Melia C. R., Rittmann B. E. and Semmens M. J. (1992). Committee report: membrane processes in potable water treatment, *J. AWWA*, 59–67.
- Wilson, A. L., (1959). Determination of fulvic acids in water. Jour. Appl.

Chem., 9(10), 501-510.

