

工學碩士 學位論文

분말활성탄과 막의 특성이 NOM 제거 및
막오염에 미치는 영향

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

朴 鍾 栗

工學碩士 學位論文

분말활성탄과 막의 특성이 NOM 제거 및
막오염에 미치는 영향

指導教授 姜 壬 錫

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

朴 鍾 栗

朴鍾栗의 工學碩士 學位論文을 認准함

2005年 12月 16日

主 審 工學博士 李 柄 憲



委 員 工學博士 金 上 旦



委 員 工學博士 姜 壬 錫



< 목 차 >

제 1 장 서 론	1
제 2 장 문헌연구	3
2.1 상수원수 중 NOM(natural organic matter)	3
2.1.1 NOM의 분류	4
2.1.2 천연유기물질의 성상별 분류방법	7
2.2 분리막에 의한 정수공정	11
2.2.1 막 공정의 특성과 종류	11
2.2.2 막의 재질과 막모듈 형태	12
2.2.3 UF막 및 MF막 공정의 원리	14
2.2.4 UF막 및 MF막 공정의 운전	15
2.2.5 압력구동형 막 공정에서의 flux 이론과 저항모델	16
2.2.6 막의 fouling을 유발하는 인자	18
2.2.7 PAC-UF 막분리 공정의 적용	22
2.3 전처리 PAC 흡착 공정	24
2.3.1 분말활성탄의 흡착 평형(Adsorption Equilibrium)	24
2.3.2 흡착능 (Adsorption Capacity, Adsorption Isotherm)	26
2.3.3 흡착 동력학(Adsorption Kinetics)	28
2.4 전처리 응집공정	30
2.4.1 천연유기물질의 응집 mechanism	30
제 3 장 재료 및 방법	34
3.1 상수원수의 수질특성 분석	34
3.2 유기물 성상별 분류	35
3.2.1 친수성/소수성 유기물질 분류	35
3.2.2 분자량 크기별 분류	36
3.3 수질분석방법	37
3.4 PAC 흡착 실험	40
3.1.1 등온흡착실험(Isotherm test)	40
3.1.2 Batch 실험 장치	42
3.5 막분리 공정	43
3.5.1 막힘형 (Dead-end flow) 한외여과 장치	43

3.5.2 십자형 (Cross-flow) 한외여과 장치	43
제 4 장 결과 및 고찰	45
4.1 PAC의 흡착 특성	45
4.1.1 PAC 등온흡착실험 (Isotherm test)	45
4.1.2 흡착동역학 실험 (Batch type kinetic test)	48
4.2 PAC-UF 막분리 공정의 적용	51
4.2.1 PAC-UF 막분리 공정에서 PAC가 투과 flux에 미치는 영향	51
4.2.2 UF 공정에서 PAC 주입량에 따른 투과 flux 비교	52
4.2.3 PAC-UF 막분리 공정에서 입자상 물질의 영향	54
4.3 PAC-UF 공정에서 전응집의 영향	56
4.3.1 응집제 주입 후 UF 막 투과 flux 변화	56
4.3.2 전응집에 의한 PAC의 흡착 특성	58
4.3.3 응집-PAC 접촉 후 UF막 투과 flux의 변화	60
4.3.4 강화응집-PAC 접촉 후 UF막 투과 flux의 변화	62
4.4 각 전처리 별 유기물 제거 특성	65
4.4.1 원수의 물리·화학적 특성	65
4.4.2 PAC 흡착과 응집에 따른 유기물질 제거 특성	69
4.4.4 각 전처리 적용시 물리·화학적 세척의 영향	71
4.5 Cross-flow형 UF막 공정	74
4.6.1 막 모듈내 PAC 축적의 영향	74
4.6.2 PAC 접촉조내 PAC축적의 영향	77
제 5 장 결 론	80
감사의 글	82
Reference	84

<List of Table>

Table 2.1. Characteristics of bulk natural organic matter	4
Table 2.2. Humic substances classification based on solubility	5
Table 2.3. Natural organic matter fractions and chemical groups	6
Table 2.4. Characteristics of NOM from Forge pond	10
Table 2.5. Technically relevant main membrane operation	11
Table 2.6. Characteristics of Physical and Chemisorption	25
Table 2.7. Comparison of alum coagulation dilute clay suspensions and humic substances	31
Table 3.1. Characteristics of raw water	34
Table 3.2. Analytical method and instruments	39
Table 3.3. Characteristics of PAC	40
Table 3.4. Particle size of PAC	41
Table 4.1. Freundlich adsorption isotherm constants at various PAC	47
Table 4.2. Freundlich adsorption isotherm constants at various pre-treatment	59
Table 4.3. DOC contents of organic fractions and AMWD for raw water	65
Table 4.4. UV ₂₅₄ absorbance from sequential filtration test	70
Table 4.5. Flux recovery of UF membrane under various pretreatment condition	72

<List of Figures>

Fig. 2.1. Sketch of dead-end and cross-flow filtration	15
Fig. 2.2. Particle and Organic matters coagulation and removal.	31
Fig. 2.3. Mechanisms for alum coagulation of humic substances.	33
Fig. 3.1. Analytical procedure for natural organic matter fractionation.	35
Fig. 3.2. Particle size distribution of PAC	41
Fig. 3.3. Schematic diagram of jar and paddle used for the test of adsorption kinetics.	42
Fig. 3.4. Schematics of batch type UF membrane filtration assembly.	44
Fig. 3.5. Schematics of cross-flow type UF membrane filtration assembly.	44
Fig. 4.1. Adsorption isotherm of raw water using various PAC.	47
Fig. 4.2. Effect of mixing intensity on DOC and UV ₂₅₄ removal efficiency of PAC.	49
Fig. 4.3. Batch kinetic test for the adsorption of NOM using PAC (A) UV ₂₅₄ , (B) DOC.	50
Fig. 4.4. Effect of flux decline compared with PAC dosing rare and pure water. .	52
Fig. 4.5. Changes in Flux of UF membrane under various PAC doses.	52
Fig. 4.6. Effect of PAC dosing on the removal of DOC and UV ₂₅₄ by PAC-UF process.	53
Fig. 4.7. Change in Flux of UF membrane with and without particle under raw water condition.	54
Fig. 4.8. Changes in Flux of UF membrane under various PAC doses.	55
Fig. 4.9. Effect of PAC dosing on DOC removal efficiency by PAC-UF process. .	55
Fig. 4.10. Effect of coagulation dose on the removal of DOC and UV ₂₅₄	57
Fig. 4.11. Change in flux of UF membrane under various coagulant dose.	57
Fig. 4.12. Adsorption isotherm of raw water under various pre-treatment.	59
Fig. 4.13. Chages in flux of UF membrane with PAC.	61
Fig. 4.14. Effect of PAC dosing on DOC & UV ₂₅₄ removal by PAC-UF process. .	61
Fig. 4.15. Chages in flux of UF membrane with PAC.	63
Fig. 4.16. Effect of PAC dosing on DOC & UV ₂₅₄ removal by PAC-UF process. .	63
Fig. 4.17. Comparison of flux decline for different pre-treatment.	64
Fig. 4.18. Effect of various pretreatment on DOC & UV ₂₅₄ removal by UF process.	64

Fig. 4.19. Distribution of organic fraction in raw waters.	66
Fig. 4.20. Distribution of AMWD fraction in raw water.	66
Fig. 4.21. Impact of treatment processes on removal of organic fraction.	68
Fig. 4.22. Impact of treatment processes on removal of AMWD fraction.	68
Fig. 4.23. Flux decline of raw water through sequential hydrophilic membranes. ·	70
Fig. 4.24. Changes in flux of UF membrane under various pretreatment conditions.	73
Fig. 4.25. Changes in resistance of UF membrane under various pretreatment condition.	73
Fig. 4.26. Changes in amount of loaded PAC in contact tank.	75
Fig. 4.27. Changes in amount of loaded PAC in membrane module.	76
Fig. 4.28. Changes in TMP of UF membrane with PAC.	76
Fig. 4.29. Changes in UV ₂₅₄ value of PAC recycle.	77
Fig. 4.30. Changes in UV ₂₅₄ removal of PAC-UF process.	79
Fig. 4.31. Changes in TMP of PAC-UF process.	79

Effects of PAC and membrane properties on the removal of NOM and membrane fouling

Jong-Yul Park

*Department of Environmental Engineering, Graduate school,
Pukyong National University*

Abstract

Natural organic matter(NOM) is found in surface waters consists of humic and nonhumic components. NOM is receiving a great deal of attention in the water treatment industry because NOM reacts with chlorine to products DBPs such as THMs and HAAs. Membrane technologies have recently been extensively investigated as a water treatment process to remove NOM. However, these membranes are easily fouled by NOM. Therefore, the goal of pre-treatment is to decrease the amount of irreversible fouling and increase the permeate flux. In this study, PAC-UF process was adopted to remove NOM and membrane foulants.

In adsorption of PAC test, coal based PAC had the best removal efficiency of DOC. And the mixing intensity of 100 rpm($G=150 \text{ sec}^{-1}$) and the contact time of 30 min were determined as the optimum value. By the increase in PAC dose adsorption, the removal efficiency of DOC was increased. However, in PAC-UF hybrid process, membrane permeate flux was not increased.

Coagulation-UF hybrid process had lower removal efficiency of DOC than PAC-UF hybrid process, but membrane permeate flux was more increased.

The primary foulants of UF membrane is humic acids and high molecular weight organic matters more than 10 kDa, and they can't be removed by PAC adsorption, but can easily be removed by coagulation.

Consequently, to obtain higher DOC removal and membrane permeate flux, PAC and coagulation process should be added as pre-treatment of UF membrane according to the water quality.

제 1 장 서 론

상수원수 중에는 토양의 부식질로부터 유출되는 NOM(Natural Organic Matter)을 비롯하여, 인간의 활동으로 발생하는 농약, 음이온 계면활성제, 바이러스, 미생물 등의 오염물질들이 존재하고 있다. 이중 특히 NOM은 인체에 직접적으로 유해하지는 않지만, 정수처리시 화학적 산화제인 염소 등과 반응하여 할로겐화된 소독부산물(disinfection by-products: DBPs)을 생성하며, 입자들의 안정화를 유발하여 응집을 방해하고, 중속영양성 박테리아에 탄소원을 제공하여 급·배수관망에서 이들의 재성장을 유발하는 등 상수처리에 있어 많은 부작용을 일으키고 있다. 그리고 지아디아나 크립토스포리디움 같은 미생물들은 수인성 질병을 일으켜 인체에 심각한 문제를 일으키게 된다. 재래식 공정으로는 이러한 오염물질들을 제어하기 어렵기 때문에, 오존처리와 활성탄(PAC, GAC, BAC) 흡착공정 그리고 막분리공정(MF, UF, NF, RO)과 같은 고도 정수처리공정의 도입이 필요하다.

막분리 공정은 상·하수처리 공정에서 깨끗한 물에 대한 수요의 증가와 점점 강화되는 법적규제를 만족시키기 위해서 적용이 점점 증가하고 있는 추세이다. 특히 UF(Ultrafiltration) 공정은 막 제조 기술의 발달로 생산단가가 감소하여 수처리 공정에 대한 적용이 점점 증가하고 있다. UF 공정은 응집, 혼화 및 침전공정을 배제하여 재래식 정수처리공정을 대용할 수 있을 뿐 아니라 탁도와 미생물의 제거에 탁월한 제거율을 가지고 있는 장점이 있다. 하지만 막분리공정을 단독으로 사용했을 경우 유입수의 유기물 및 콜로이드 물질의 농도, 온도, pH등의 수질 특성에 따라 운전이 제한되며 색도나 천연유기물질(NOM) 또는 합성유기화합물(SOCs)의 낮은 제거율 특성을 가지고 있고, 막표면에서 유발되는 막오염(fouling)은 처리수의 투과 flux를 감소시켜 생산량의 감소를 유발하며, 이로 인한 잦은 물리·화학적 세정으로 막의 수명도 감소한다. 최근 UF 공정에 대한 연구는 처리수의 수질 향상과 막오염을 저감시켜 처리수의 투과 flux를 증가시키는 분야에서 많은 연구가 진행 중이다.

따라서 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 전처리로 응집공정과 분말활성탄(PAC) 공정이 많이 사용되고 있다. 특히 UF 막분리 공정의 경제적인 운전 및 제거효율을 극대화시키기 위한 전처리로 PAC에 대한 연구가 많이 진행 중인데, PAC 전처리시 막의 공극을 통하여 빠져나가는 저분자 물질의 흡착제거가 가능할 뿐만 아니라 최근 관심을 가지는 맛·냄새 원인물질의 제거가 가능한 것으로 알려져 있다. 또한 소독부산물 전구물질의 흡착 제거를 통하여 소독부산물의 형성을 감소시킬 수 있는 장점을

가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 석탄계, 야자계, 목탄계 등 세가지 종류의 PAC를 이용하여 낙동강 하류 매리지역 원수를 대상으로 수중의 유기물의 제거에 대한 각 PAC의 흡착 특성과 PAC와 원수와의 접촉시간 및 교반강도 변화에 따른 제거특성을 파악하고자 하였다. 그리고 UF 막분리 공정의 전처리로서 PAC 흡착 및 응집 공정을 적용하여 각 전처리의 NOM 및 투과 flux에 영향을 주는 막오염 물질들에 대한 제거 특성을 비교·분석하여 UF 막분리 공정에 있어서 경제적이고 효율적인 운전인자를 제시하고자 하였다.

제 2 장 문헌연구

2.1 상수원수 중 NOM(natural organic matter)

NOM은 주로 humic substance로서 모든 토양과 수 환경 내에 존재하며 식물이나 동물 사체의 분해로부터 유래하는 매우 복잡한 구조를 가진 유기 화합물이다 (MacCarthy and Suffet, 1989). 또한, humic substance는 식물류에서 유래되는 lignins 과 tannins의 분자간 응축과정에 의하여 phenolic polymers가 형성된다. 또한, phenolic polymers는 살아있거나 죽은 미생물의 대사산물과 결합하여 비정형질의 고 분자 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, 수중에서 안정된 상태로 존재하므로 수처리 공정의 제거가 어렵다. 또한, 수처리 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 물에 용해성이고, humic acid는 산성영역 (< pH 2) 또는 에틸 알콜에 불용성이다. 그리고, Humin은 어떤 pH 조건에서도 물에 용해하지 않는다. Fulvic acid의 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 다양하게 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 색도는 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 유래한다 (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 방향족 산성기와 혼합되어 있으며 (MacCarthy and Suffet, 1989), 또한, humic substance는 다양한 금속이온이나 점토, aluminium과 iron의 무정형의 산화물과 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 구조적 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 나타난다. 그러므로 일반적인 지표수의 특성에 있어서 fulvic acid 성분이 humic acid 성분에 비하여 더 많이 존재하게 되는 것이다.

2.1.1 NOM의 분류

천연유기물질은 소수성을 가지는 humic acid, fulvic acid와 친수성을 가지는 non-humic substance(아미노산, 단백질, 생분해 가능한 화학종)로 분류할 수 있으며, 이를 요약하면 Table 2.1과 같이 나타낼 수 있다 (Douglas et al, 1993; Edward et al., 1995).

Table 2.1. Characteristics of bulk natural organic matter

Fraction		Species
Humic substance (Hydrophobic)	Humic acid	Hydrophobic acids
	Fulvic acid	
Nonhumic substance (Hydrophilic)	Hydrophilic acids	Amin acids
	Biochemical	Proteins Carbohydrates

Humic substance는 다양한 pH 조건하에서 물에 대한 용해도에 따라 각각 다른 성분으로 분류할 수 있으며, 용해도에 따라 분류된 humic substance는 Table 2.2와 같다 (Swift, 1985). 최근들어 수용성 humic substance의 분류는 모든 pH 조건에서 용해성인 fulvic acid와 pH 2 이하에서 불용성인 humic acid, 그리고 불용성인 humin으로 나뉜다. Fulvic acid는 자연수 중에서 용질로써 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 중에서 용존된 humic substance의 90% 정도를 차지하고 있으며, 나머지 10%는 humic acid로 구성되어 있다 (Malcolm, 1985).

Table 2.2. Humic substances classification based on solubility (Swift, 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

수중의 NOM은 humic substance와 non-humic substance로 나눌 수 있으며, humic substance는 소수성이 강하여 흡착 또는 응집에 의해 제거가 잘 되는 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 같은 고분자 유기화합물과 아미노산, 설탕과 같은 저분자 유기화합물로 나눌 수 있다. 또한 지방족 및 방향족 카르복실산, 알데히드 등의 산화부산물로도 분류가 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 탈착되어진다. 탈착된 소수성 유기물 중에서 humic acid와 fulvic acid의 분류는 다시 pH 2 이하로 산성화시켜 humic acid는 침전물로 형성되게 하여 분류하며, fulvic acid는 용존성으로 존재하게 하여 분류한다 (Leenheer, 1981). 친수성 물질은 XAD-8 수지를 이용하여 소수성 물질을 분류한 후 XAD-4 수지에 흡착된 유기물을 transphilic, 흡착되지 않은 유기물을 hydrophilic으로 분류한다 (Croue, 1999). Table 2.3은 NOM의 세분화된 분류와 각 성분에 해당하는 화학물질 등을 나타내고 있다.

Table 2.3. Natural organic matter fractions and chemical groups
(Leenheer et al., 1982; Leenheer and Noyes, 1984; Reckhow et al., 1992)

Fraction		Chemical Groups
Hydrophobic	Acids	humic · fulvic acids, aromatic acids, phenols ...
	Bases	proteins, aromatic amines ...
	Neutrals	hydrocarbons, aldehydes, ethers ...
Hydrophilic	Acids	sugars, sulfonics, hydroxyl acids ...
	Bases	amino acids, purines, pyrimidines ...
	Neutrals	polysaccharides, aldehydes, ketones ...

2.1.2 천연유기물질의 성상별 분류방법

천연유기물질의 특성화 방법은 여러 가지가 있다. 최근까지 사용되어온 총량적인 측정법과 유기물질을 더욱 세밀하게 나누어서 측정하는 정성적인 측정법이 있다. 총량적인 측정법으로는 총 유기탄소(total organic carbon, TOC), 용존성 유기탄소(dissolved organic carbon, DOC), UV 흡광도(UV absorbance), 동화가능한 유기탄소(assimilable organic carbon, AOC), 생분해 가능한 용존유기탄소(biodegradable dissolved organic carbon, BDOC) 등이 있다. 또한, 더욱 세분화된 유기물질 측정을 위해 유기물의 구조적 특성에 따른 이온교환수지를 이용한 방법과 유기물의 겔보기 분자량 분포(apparent molecular weight distribution: AMWD)를 측정하기 위한 gel permeation chromatography(GPC), ultrafiltration(UF), X-ray 방법 등이 있다.

1) 이온교환수지에 의한 분류

XAD 수지는 수생 humic substance의 분류를 위하여 standard method로서 제안되었다 (Thurman and Malcom, 1981). Humic acid와 fulvic acid, hydrophilic acid는 XAD-8과 XAD-4에 의해 분리된다. 즉, Hydrophobic acid는 XAD-8 수지에 흡착되고, hydrophilic acid는 XAD-4 수지에 흡착되는 성질을 이용하여 분리할 수가 있다 (Malcom, 1985). 수지에 흡착된 유기물질은 NaOH을 이용하여 수지에서 탈착시킬 수가 있으며 75~100%의 회복율을 얻을 수 있다 (Collins et al., 1986). 이온교환수지에 의한 유기물의 분류가 현재 광범위하게 사용되고 있다. 하지만, 이온교환수지에 의한 방법은 수지를 세척하는 전처리 기간이 길기 때문에 많은 시간이 소비되며, 유기물의 흡착과 재생에 의하여 이온강도와 pH의 변화에 따른 유기물의 특성이 변하게 되어 장시간에 사용에 따른 회복율이 불안정하게 된다는 단점을 가지고 있다.

2) 분자량 분포특성에 의한 분류

수중에 존재하는 유기물의 분자량 측정은 처리공정의 잠재적인 효율을 예측하는 중요한 정보가 된다 (Chadik and Amy, 1987). 수처리 공정에서의 유기물의 분자량 크기는 제거효율에 직접적으로 영향을 미친다. Humic과 fulvic acid는 화학적 응집, 활성탄 흡착, nanofiltration(NF) 등과 같은 공정에 의해 완전히 제거될 수 있다. 그리고 ozone, hydrogen peroxide-ozone, UV-catalyzed ozonation, UV-catalyzed hydrogen peroxide 등과 같은 산화공정에 의하여 저분자 물질로 전환되어 염소와의 반응성이

낮아 소독부산물 형성을 저감시키며 색도를 적게 유발한다고 알려져 있다 (Sierka and Amy, 1985).

유기물질의 분자량 크기별 분류는 겔보기 분자량 분포(apparent molecular weight distribution: AMWD)의 개념을 사용하는데 분자량 분포는 서로 다른 분자량 성분의 분리가 사실상 분자의 크기에 기초하기 때문에 겔보기(apparent)라 정의된다. NOM 분자의 구조는 pH, 이온 강도 같은 분자와 용액의 조건에서 관능기의 분포를 포함한 많은 인자들의 함수이다. AMWD에 대한 단위는 dalton(Da)을 사용하며, Dalton의 정의는 산소의 가장 가볍고 풍부한 동위 원소인 ^{16}O 의 질량을 1/16으로 조작한 것으로 써, 최근에 상대적으로 도입된 질량의 단위이다. 따라서, 산소의 분자량이 15.9949이므로 dalton은 0.9997 질량 단위에 상응하는 것이다. 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 방법으로는 gel permeation chromatography(GPC), 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 가까우며 ultrafiltration(UF)에 의한 방법은 3~5 mg/L의 농도 범위에서 유용하게 적용되며, 고농도의 humic substance를 가진 용액은 실제 분자량 분포보다 높게 측정되어 나타낼 수 있다는 단점을 가지고 있다.

Small-angle X-ray scattering은 알려지지 않은 humic substance의 회절 반경과 알려진 분자량의 표준 화합물에 대한 회절 반경을 비교함으로써 얻어진다. 몇몇 상수 원수중의 humic substance에 대한 small-angle X-ray scattering 분석결과에 의하면, humic acid 성분은 콜로이드 상으로 나타났으며, fulvic acid 성분은 500~2,000 dalton의 분자량을 가지는 것으로 나타났다 (Thurman et al., 1982). 상수 원수중의 humic acid는 fulvic acid 보다 더 큰 분자량을 가지며, 하나 이상의 회절 반경을 가진 polydisperse system을 형성한다. 이것은 더 큰 크기의 phenolic 및 hydroxyl 작용기와 carboxyl 작용기로부터 초래된다고 보여진다. 단일 회절 반경을 가진 monodisperse system은 수생 fulvic acid에 존재하고 집합체는 존재하지 않으며 분자의 집합체 형성은 pH에 따라 달라진다 (Wershaw and Pinckney, 1971). pH 12.5에서 carboxyl과 phenolic 작용기는 이온화되어 이 작용기들 사이의 수소 결합은 형성되기

어렵다. Humic substance 집합체는 이런 조건하에서 더 작은 분자 크기의 조각으로 분해될 수 있다. 또한, AMWD는 생분해 가능한 유기탄소의 양과 원수의 분자량 분포 사이의 상관관계를 결정하기 위해 측정된다. AMWD는 주어진 NOM에 대한 특징을 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 화합물은 효소-촉매화 가수분해 반응에 의해 세포 밖에서 더 작은 분자량 화합물로 분해되고, 가수분해 속도는 상대적으로 낮다 (Manem, 1988). 그러므로, 낮은 분자량의 DOC 분율을 더 많이 차지하는 NOM이 생분해성이 높은 경향이 있다.

3) UV 흡광도에 의한 분류

NOM의 화학적 구성은 응집의 효율, 생분해 정도와 속도, 소독부산물의 형성 등에 영향을 미치는 주요 인자 중의 하나이다. 분자 구조상 방향족 성분이나 복합 이중결합(conjugated double bond) 구조를 가지는 유기 화합물은 자외선(UV) 빛을 흡수하는 성질을 가지고 있다. 따라서, 254 nm 파장에서의 UV 흡광도는 humic substances을 함유한 물의 DOC 측정 대용으로 사용하기에 효과적이고 간단한 측정법이다. UV 흡광도 비(specific UV absorbance, SUVA)는 UV 흡광도 (m^{-1})/mg DOC를 나타내는 값으로서 유기물의 특성변화 및 제거정도를 나타내는 유용한 지표로 사용되고 있다. Table 2.5의 자료에 나타난 바와 같이 humic과 fulvic acid와 같은 hydrophobic acid는 상대적으로 높은 SUVA를 갖는다. Reckhow et al. (1992)에 따르면 응집공정에 의하여 높은 SUVA를 갖는 humic 성분은 70~80%의 DOC가 제거된 반면 hydrophilic neutral의 경우 단지 10%의 DOC가 제거되었다고 보고하였다. Edwald and Van Benschoten (1990)은 다양한 수원에 대하여 SUVA의 측정을 통해 SUVA의 값에 따른 유기물질의 제반 특성을 다음과 같이 분류하였다.

SUVA : 4~5 m^{-1} /mg DOC

수중 DOC 성분은 주로 humic 물질로 이루어져 있으며, 상대적으로 소수성 방향족 물질과 고분자 물질을 많이 함유하고 있다. DOC 농도가 응집제 소모량에 큰 영향을 미치며, 응집에 의한 DOC의 제거가 용이하다.

SUVA : < 3 m^{-1} /mg DOC

수중 DOC 성분은 주로 nonhumic 물질로 이루어져 있으며, 친수성, 비방향족 물질

과 저분자 물질을 많이 함유하고 있다. 응집에 의한 DOC의 제거가 낮다.

NOM의 생분해성 정도는 SUVA와 1,000 dalton 이상의 유기물 함량에 반비례한다. 즉, NOM의 평균 분자량이 증가함에 따라 SUVA가 증가한다. SUVA가 작은 NOM은 상대적으로 생분해성에 의한 DOC 제거가 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, 고분자 물질은 저분자 물질로 전환되어 SUVA가 상대적으로 낮아지고 이에 따라 생분해성이 증가하게 된다.

Table 2.4. Characteristics of NOM from Forge pond (Reckhow et al., 1992)

Fraction	% of DOC*	AMW#	Charge**	SUVA
			($\mu\text{eq}/\text{mgC}$)	(m^{-1}/mgC)
<u>Hydrophobic</u>				
Humic Acid	7	70	5~10	6~6.5
Fulvic Acid	38	30	10~15	4~4.5
Weak	4	65	5	3.5
Bases	1.5	ND	-	< 1
Neutrals	8	35	-	< 1
<u>Hydrophilic</u>				
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 분리막에 의한 정수공정

2.2.1 막 공정의 특성과 종류

수처리에서 압력구동형 (pressure-driven) 막분리 공정은 염분에서 미생물에 걸쳐 다양한 물질을 제거하는데 사용되는 분리 기술이다. 일반적으로 막공정은 처리목적에 따라 사용되는 막분리 공정의 영역이 제각기 달리 적용되고 있으며 적용압 (operated pressure), 막의 공극 (pore size), 분획 분자량 (MWCO)에 따라 분류될 수 있다.

현재 정수처리공정에 사용되는 분리막은 분획분자량에 따라, 역삼투 (Reverse Osmosis, RO), 나노여과 (Nanofiltration, NF), 한외여과 (Ultrafiltration, UF), 정밀여과 (Microfiltration, MF) 등으로 나눌 수 있다. Table 2.5는 주요한 막분리 공정의 구동압과 주요 mechanism, 막의 pore size를 구분하여 나타내고 있다. MF와 UF는 체거름 mechanism (sieve mechanism)에 의해, 전기투석법 (ED)은 이온교환에 의해 제거가 이루어지며, 구동압과 pore size는 Table 2.5에 나타난 바와 같다. Table 2.5에서 알 수 있듯이 막의 pore size가 감소할수록 구동압은 점차 증가함을 알 수 있다.

Table 2.5. Technically relevant main membrane operation

Membrane operation	Operating pressure (bar)	Mechanism of separation	Membrane structure	Pore size
Microfiltration	pressure (0.1-2.0)	Sieve	Macropores	0.01 ~ 10 μm
Ultrafiltration	pressure (1.0-5.0)	Sieve	Mesopores	0.001~0.01 μm
Nanofiltration	pressure (5.0-20)	Sieve+diffusion +size exculsion	Micropores	10^{-3} μm
Reverse osmosis	pressure (10-100)	Diffusion +size exculsion	Dense (Macromolecular chains)	$<10^{-3}$ μm

2.2.2 막의 재질과 막모듈 형태

1) 막의 재질에 따른 특성

최적의 막분리공정을 적용하기 위하여 합성고분자 물질과 자연고분자물질에 의한 막의 재질의 개발은 중요한 요소라 할 수 있다. 막분리공정에 있어서 막의 선택도, 투과도, 구조적인 안정도, 화학적인 저항, 열역학적인 안정도는 막의 재질에 따라 크게 의존된다. 소수성 (hydrophobic) 재질의 막은 친수성 (hydrophilic) 재질의 막에 비해 구조적인 안정도와 열역학적 안정성이 뛰어나다. UF 막의 재질은 셀룰로오스 아세테이트나 아크릴레이트, 폴리술폰과 같은 합성중합체로 제조된다. 콜로이드성 물질이나 용존성 물질이 수중에 존재하는 경우 셀룰로오스와 같은 친수성 폴리머로 이루어진 막은 폴리술폰이나 폴리에테르술폰과 같은 재질의 소수성 막에 비해 막오염이 덜 일어나는 경향이 있다. 이에 따라 막의 재질에 따른 특성을 살펴보면 다음과 같다.

(1) Polysulphone

가장 일반적으로 사용되는 막의 재질로서 pH 1~13까지 넓은 범위에서 사용이 가능하며 높은 온도에서 내열성이 강하다. 또한 산화제에 대한 저항성이 강하며 1-20nm의 비교적 넓은 범위의 공극을 가지고 있으며, 현재 상용화되고 있는 분획 분자량 범위는 1,000~500,000 dalton의 분포를 가지고 있다.

(2) polyamide

막의 재질적인 특성은 소수성(hydrophobic) 특성을 갖고 있으며, 유기물질 배제능이 뛰어나다. 또한 산이나 염기 압력에 대한 저항성이 강하며 염분에 민감하다. 다른 재질의 막에 비하여 flux 생산율이 높으며 넓은 온도 범위에서 운전이 가능하다.

(3) Cellulose acetate

친수성(hydrophilic)의 특성을 지니고 있고, 염소에 대한 저항력이 있으며, 표면이 윤이 나고 매끄럽다. 그러나 운전 pH는 4~7의 범위로 제한되어 있으며, 건조된 상태로 두어서는 안되며, 적정 온도는 제한되어 있으며 제조비가 적게 든다.

(4) Ceramic

합성중합체의 재질로 조제된 막과 비교할 때 세라믹 막은 반영구적이라는 장점을

지니고 있으며 다량의 flux 생산율을 얻을 수 있다. 또한 압력에 대한 한계범위는 20bar 정도이며 약 140℃ 정도의 고온에서도 내열성이 강하며 전 pH범위에서 운전이 가능하다.

2) 막모듈 형태에 따른 분류

분리막 모듈은 단위 부피당 큰 막면적을 유지하여 설치공간을 최소화 할 수 있도록 충전 밀도가 높아야 하고 분리 공정시 불가피하게 발생하는 막표면에서의 농도분극과 막오염을 최소화 할 수 있어야 한다. 또한 유체의 흐름에 따른 압력손실을 최소화할 수 있도록 모듈 내의 용액의 흐름을 최적화하여 장시간동안 일정한 투과성능을 유지할 수 있어야 한다. 막분리에 사용되는 모듈의 형태는 크게 평판형 (Plate and Frame), 관형 (Tubular), 중공사막 (Hollow-fiber), 그리고 나선형 (Spiral Wound) 등으로 나눌 수 있는데, 정수공정에서는 단위부피당 막면적이 큰 나선형이나 중공사막이 많이 쓰인다.

(1) 관형 (Tubular)와 중공사형 (Hollow-fiber)

이 모듈의 단점은 비표면적 (surface area/volume ratio)이 작고, 유량 부하량이 많을 때는 전력 소모량이 크며, 비용이 많이 들고 막 모듈의 충전 밀도가 낮은 점을 들 수 있다. 장점으로는 다른 형태의 모듈에 비해서 부유 물질의 고농도 부하량에도 견딜 수 있으며 세척이 용이하고 막힘에 대한 저항력이 있어 이러한 단점을 극복할 수 있다.

(2) 나선형 (Spiral wound)

이 모듈의 특징은 설치비가 적게 들지만 상대적으로 쉽게 공극의 막힘이 일어나는 단점이 있다. 일반적인 유입 공간 (feed spacer)은 0.25~0.50 mm이며, 유입수의 탁도는 1 NTU 이하이어야 한다 (Keily and Rogers, 1955).

(3) 평판형 (Plate and Frame)

UF 모듈의 충전 밀도는 약 100에서 400 m^2/m^3 정도이며, 일반적으로 유입수의 압력이 5~20 bar로 제한되어 있다.

2.2.3 UF막 및 MF막 공정의 원리

일반적으로 MF막의 특성은 많이 연구되어 졌으며 막의 표면구조와 공극특성은 매우 다양하다 (Belfort *et al*, 1994). 대부분의 막은 자연수에서 음전하를 띄는 콜로이드 성분을 제어하기 위해서 음전하를 지니고 있으며 막의 공극의 크기가 감소됨에 따라 저항이 증가하므로 표면층 두께의 감소가 필요하였다. 이러한 문제의 해결은 막의 지지층에 비하여 얇은 표면층을 지닌 비대칭 구조의 막을 생산함으로써 해결할 수 있었다 (Noble and Stern, 1995). 이에 따라 막의 구조적 특성을 살펴보면 MF의 경우 대칭구조를 가지고 있으나 UF의 경우 비대칭구조를 가지고 있다.

UF는 압력구동형 분리공정으로서 용액 속에 포함되어 있는 구성 물질이 특정 막에 의하여 제거되어진다. 이러한 물질들은 용존성 고분자 물질, 예멸전 상태의 액상, 콜로이드 물질을 포함한다. UF는 극히 미세의 공극 (0.001~0.1 μm)을 가진 막을 이용하여 여과공정으로 간주되어질 수 있으며 이러한 UF막의 구성은 얇은 표면층 (0.1~1 μm)에 다공성 구조의 하부지지층이 지지하고 있다. 분자들의 제거는 표면층에서 이루어지며 미세 다공성 지지층은 유체흐름에 수리학적 저항을 상대적으로 작게 하는 역할을 한다. UF막은 비대칭구조로서 일반적인 여과재와 차이가 있으며 이러한 막은 1 cm^2 당 수백만 개의 기공을 가지고 있다. 이러한 비대칭구조의 UF에서는 용질이 표면층을 통과하면 막을 투과한다고 할 수 있으며 이는 공극의 부피를 일정하게 유지하여 flux를 높게 유지할 수 있다 (Blatt *et al.*, 1970).

막의 크기는 분리층 공극 안쪽의 크기를 조정함으로써 다양한 MWCO (Molecular Weight Cutoff)을 지닌 UF막을 얻을 수가 있다. MWCO의 분류는 용존 되어있는 분자의 분자량이 특정 MWCO 이상의 막에서 배제되는 것으로 특정 지을 수가 있다. 공극의 크기에 따라서 용존성 유기물이 배제되고 용매와 저분자 유기물질은 통과한다. UF는 정수공정 중에서 탁도의 제거나 미생물의 제거를 주된 목적으로 한다. 또한 MWCO 10,000~100,000 dalton정도의 유기물에 대한 제거가 주목적이므로 이온이나 미량유기물의 제거는 불가능하고 고분자물질이나 바이러스, 박테리아 등 모든 종류의 미생물, 무기입자 등의 제거가 가능하다. UF막은 체거름 mechanism (sieving)에 의하여 $10^{-1} \sim 10^{-2} \mu\text{m}$ 의 크기의 물질을 제거하는데 이용되고 있다. 또한 탁도 제거를 위해서 UF공정은 탁도를 0.1 NTU 이하로 제거하는데 사용되는 것으로 보고되고 있다 (Laine *et al*, 1989; Jacangelo *et al*, 1989, 1991).

2.2.4 UF막 및 MF막 공정의 운전

UF공정의 운전은 크게 막힘형 (dead-end flow)과 십자형 (cross-flow)의 2가지 형태로 나뉘어질 수 있다. Fig. 2.1에 막힘형과 십자형 형태를 각각 나타내었다. 막힘형 형태는 유체의 흐름이 막의 표면에 수직으로 흐르며 막의 표면에서 모든 입자들이 제거되어 축적이 일어나게 된다. 이렇게 제거되어 축적된 입자들은 시간이 지남에 따라 케이크 층을 형성하게 되며 다른 입자들은 형성된 케이크층에서 제거되기도 한다. 그러나 막분리 공정에서는 막 자체에서 충분히 용질을 제거할 수 있다. 이에 따라 막에서 제거된 용질들에 의하여 여과저항을 증가시키고 막에 적용된 압력이 일정하게 유지될 경우 투과 flux 감소를 유발하게 되며, 투과 flux가 일정하게 유지될 경우 적용 압력이 증가하게 된다. 그 결과로서 막힘형 형태로 운전할 경우 막에서 형성된 입자들을 제거하기 위해서 주기적으로 운전을 중지시켜야 하는 단점이 있다 (Vigneswaran *et al*, 1991). 이러한 문제를 극복하기 위해서 십자형 형태가 고안되었다. 십자형 흐름 형태는 막힘형 형태와 달리 유체의 흐름은 막의 표면에 수평으로 흐르면서 유체의 일부가 막을 통과하게 된다. 또한 막의 표면에서 유체가 흐를 때 일정한 속도를 유지하므로 막에 의하여 제거된 물질들은 막의 표면에서 휩쓸려 나가게 되므로 상대적으로 얇은 케이크층이 형성되게 된다. 따라서 막의 표면에서 막힘형 흐름과 같이 제거된 물질의 축적이 크게 일어나지 않으며 보다 높은 flux를 유지할 수 있다. 이러한 십자형 형태는 막에 의하여 제거된 물질이 적용된 막의 전체에서 골고루 분포되어질 때 최대의 효과를 유지할 수 있다 (Noble and Stern, 1995).

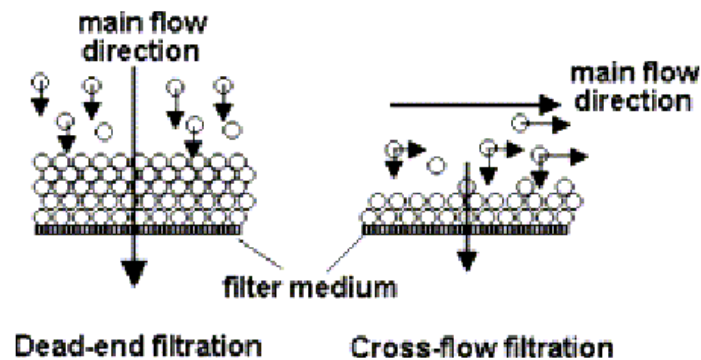


Fig. 2.4. Sketch of dead-end and cross-flow filtration
(Manuel Mota *et al*, 2002).

2.2.5 압력구동형 막 공정에서의 flux 이론과 저항모델

Resistance-in-series model은 응집-UF 공정의 적용의 영향을 평가하는데 사용되어 지는데, 그 model에 따르면 투과수 (permeate)의 flux는 다음 식과 같이 표현된다.

$$J = \frac{\Delta p}{\mu R_t} = \frac{\Delta p}{\mu R_m + R_c + R_f} \quad (2-1)$$

여기서, J = 투과 flux

ΔP = 막 통과시 압력강하 (N/m^2)

μ = 물의 점성계수 ($N \cdot s/m^2$)

R_m = 깨끗한 막의 수리화적인 저항 ($1/m$)

R_c = Cake의 저항 ($1/m$)

R_f = 비가역적인 흡착과 공극의 막힘에 의한 fouling 저항 ($1/m$)

cake 저항, R_c 는 또한 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$R = \frac{\alpha M}{A_m} = \frac{\alpha V C_b}{A_m} \quad (2-2)$$

여기서, α = Cake의 비저항

M = 막 표면에 침적된 Cake의 양

A_m = 막의 면적

V = 축적된 투과수의 양

C_b = 입자의 벌크 농도

α 는 단위 막 면적당 침적된 물질의 양에 표준화된 cake의 저항이며 이는 Carman-Kozeny 식 (식 (2-4))을 사용하여 식 (2-3)에 대입하여 실험적으로 구할 수 있다.

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_m}{A \Delta P} = \frac{\alpha \mu C_b}{2 A_m^2 \Delta P} \quad (2-3)$$

$$\alpha = \frac{180(1-\varepsilon)}{\varepsilon^2 \rho_p d_p^2} \quad (2-4)$$

여기서, ε = Cake의 porosity

ρ_p = 입자의 밀도

d_p = 입자의 직경

식(2-1), 식(2-2), 식(2-4)을 정리하면 아래 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta P = \mu J \frac{180(1-\varepsilon) M}{d_p^2 \varepsilon^3 \rho_p A_m} \quad (2-5)$$

ΔP 는 flux가 감소함에 따라, cake 층의 공극률이 증가함에 따라, particle의 직경이 클수록 감소한다는 것을 알 수 있다.

2.2.6 막의 fouling을 유발하는 인자

흡착에 영향을 주는 것들은 크게 분류해보면 DOM의 특성, bulk 용액, 막 표면 등이 있다. DOM의 특성에 의해 흡착에 영향을 주는 인자로는 hydrophobicity, charge density, molecular weight가 있으며, bulk 용액에 의한 영향인자로는 pH, 이온강도, 칼슘과 같은 다른 용질이 있으며 막의 특성에 의한 영향인자로는 hydrophobicity, 전하, 막 표면의 형태 등이 있다. 그 특징별로 살펴보면,

1) DOM hydrophobicity

용존성 유기물의 hydrophobicity는 XAD-8 이온교환 수지를 이용하여 측정할 수 있으며 소수성을 띠는 물질은 직접적으로 막의 표면의 흡착에 영향을 준다. Jucker와

Clark (1994)는 fulvic acid보다 humic acid가 보다 큰 흡착력을 가지며 Schäfer *et al.* (2000)은 fulvic acid보다 더 소수성을 띠는 humic acid가 막의 투과 flux를 감소시킨다고 하였다. Nilson과 DiGiano (1996)는 XAD-8 수지를 이용하여 소수성 DOM과 친수성 DOM으로 분류하여 각각 막분리한 결과, 소수성 DOM은 NF membrane의 투과 flux를 감소시킨다고 하였다.

그러나 Lin *et al.* (2000)는 DAX-8 수지로 친수성과 소수성을 분류한 후 polysulfone막을 이용하여 실험한 결과 소수성 부분보다 친수성 부분이 더 큰 flux 감소를 나타낸다고 하였다. 그러나 막의 fouling을 유발하는 정도는 DOM 제거와는 관계가 없다. 친수성 부분이 더 큰 fouling을 야기할지라도 친수성 부분의 rejection은 거의 없다고 하였다. AWWA (2002)에서는 낮은 SUVA값을 가지는 NOM이 보다 적은 flux 감소를 보이며 높은 SUVA에 관계하는 소수성 부분이 fouling을 더 유발한다고 하였다.

2) DOM molecular weight and size

Molecular weight은 solubility와 hydrophobicity에 영향을 끼친다. 큰 분자의 유기물은 비슷한 성질을 가진 작은 분자보다 용해도가 적다 (Clark, 1996). 그러므로 큰 분자는 더 큰 흡착과 flux 감소를 보인다. Lin *et al.* (1999, 2000)에서는 분자 크기와 fouling에 관한 연구를 한 결과 humic acid를 hydrophobicity에 의해 분류하면 분자 크기가 큰 것이 큰 flux 감소를 나타내었다고 하였다. Habarou *et al.* (2001)은 3,500 Dalton의 투석 장치로 분자 사이즈를 분류했을 때 투석 장치에 의해 분류된 물질은 통과된 물질보다 더 큰 fouling을 야기한다고 하였다. 그러나 Carroll (2000)은 막의 가장 큰 fouling은 작은 크기의 분자에 의해 야기된다고 하였다. 즉, 가장 작은 크기인 neutral hydrophilic 부분이 더 큰 fouling을 일으킨다고 하였다.

3) DOM Charge density

90 % 이상의 DOM은 유기산이며 (-)전하를 가진다 (Thurman 1985). MF와 UF막은 filtration동안 (-)전하를 가진다. 그러므로 유기물의 charge density가 증가하면 DOM과 막 사이의 반발력이 증가한다. 게다가 높은 charge density는 용해도를 증가시키고 표면에 흡착하려는 경향을 감소시킨다.

4) Solution pH

DOM과 막 표면은 자연수 상태에서는 (-)전하를 가진다. 각각의 charge density는 용액의 pH에 의해 영향을 받는다. Childress and Elimelech (1996)은 여러 pH 조건하에서 NF와 RO의 electrokinetic charge의 특징을 실험하였다. 각각의 pH가 낮아질수록 음전하의 크기가 작아진다고 하였다.

DOM 분자의 전하는 Carboxylate와 phenolic hydroxide에 의한 것이며 높은 pH에서 더 큰 (-)전하를 가진다. (-)전하의 막과 (-)전하의 humic 물질간의 반발력은 흡착을 제한하는 한 인자로 사용된다. 즉, 낮은 pH에서 막과 humic 물질의 (-)전하가 감소할수록 반발력은 감소하고 흡착은 보다 더 잘 일어난다. Yoon *et al.* (1998)은 pH 4와 10사이에 NF막 표면의 수생 humic 산의 흡착에 대해 연구하였는데, 흡착은 매우 높거나 낮은 pH에서 가장 높게 나타나며 pH값 6과 7 사이에서 최소값을 나타내었다. 흡착은 낮은 pH에서는 정전기적 반발력의 감소로 인해 강화되며 높은 pH에서는 용액의 humic 산과 막 표면 사이의 가교작용을 하는 Ca^{2+} 이온으로 인해 강화된다.

5) Calcium Concentration

Ca^{2+} 은 자연수 중에 흔한 구성 물질이며 여러 가지 mechanism을 통해 막 표면의 DOM 흡착에 영향이 미친다고 보고되고 있다. 먼저, Ca^{2+} 첨가에 의해 증가된 이온강도는 막 표면에 전기 이중층을 압축할 수 있으며 (-)전하의 분자가 막 표면에 도달하기 쉽게 된다. 두 번째는 (+)전하의 Ca^{2+} 이온이 DOM 분자의 (-)전하를 감싼다는 것이다. DOM의 (-) 이온성 감소는 그 용해도를 감소시키며 막 표면에 흡착하려는 경향을 증가시킨다. 세번째, Ca^{2+} 이온은 DOM 분자 사이에서 그 크기를 증가시키고 덜 용해하게 하면서 ionic bridge를 형성할 수 있게 한다. 마지막으로 Ca^{2+} 이온은 직접적으로 표면의 흡착을 쉽게 하면서 막과 DOM의 (-)전하 사이에 ionic bridge를 형성하는 것이다.

Jucker and Clark (1994)는 polysulfone과 polyacrylonitrile 막공정 적용에 있어 수생의 humic 산과 fulvic 산의 용액에 0~179 mg/L로 Ca^{2+} 이온을 첨가하면서 막표면에서의 흡착이 강화된다는 것을 알았으며 중요한 점은 막의 재질과 humic 물질에 의한 것으로 관찰되었다. 또한 이들은 Ca^{2+} 이온이 전기 이중층 압축과 막과 humic 물질사이의 가교작용으로 흡착이 증가된다고 하였다. Yoon *et al.* (1998)은 humic 산이 포함된 용액에 Ca^{2+} 농도를 0~80 mg/L로 변화시키면서 첨가한 결과 Ca^{2+} 이온은 NF 막에 흡착을 증가시킨다는 것을 알았다. 즉, 흡착은 pH 6, 8에서 약간 증가하고 pH 4, 10에서 급격히 증가한다는 것을 보였다. Yoon *et al.* (1998)은 humic 산의 흡착이 강

화될 때 막의 flux가 감소된다고 하였다. 반대로 Cho *et al.* (2000)는 Ca^{2+} 첨가 후 여과하였을 때 높은 Ca^{2+} 농도로 인해 flux 감소가 증가하지 않는다고 하였으며 Hong 과 Elimelech (1997)은 높은 Ca^{2+} 농도에서 막의 fouling이 증가한다고 하였다.

6) Ionic Strength

여러 연구에서 이온강도는 막의 표면에 DOM의 흡착을 결정짓는 인자라고 규명되었다. 이온강도는 전기 이중층을 압축하고, DOM 분자가 막표면에 접촉하는 것을 쉽게하면서 흡착에 영향을 끼친다고 하였다. Kulovaara *et al.* (1999)는 증가된 이온강도가 DOM에 의한 비가역적인 fouling을 증가한다고 하였다. 또한 높은 염을 함유한 것은 막의 공극을 막음으로써 humic 분자 주위의 hydration 이중층을 줄인다고 하였다. Hong 과 Elimelech (1997)과 Braghetta *et al.* (1998)은 높은 이온강도는 NF membrane의 fouling을 증가시킨다고 하였다.

7) Membrane Charge

막은 운전 상태에 따라서 전하를 띠게 되며 막의 전하는 막 표면에서 이온화된 기능기에 의해 증가된다. 예를 들어 carboxylic 산의 기능기를 가진 막 표면은 그 표면이 이온화될 때 (-)전하를 가지고 amine 기능기를 가진 막의 표면은 (+)전하를 가지게 되며 (Cheryan, 1998). 이온화되는 기능이 없는 막의 표면 또한 운전하는 동안 전하를 띠게 되는데 막의 표면에서 이온화되는 기능을 포함하지 않는 polyethersulfone 재질의 막은 (-)전하를 띠게 된다 (Causserand *et al.* 1994). 대부분의 용존성 유기물(DOM)은 (-)전하를 띠고 있으며 정전기적인 반발력으로 인해 강하게 (-)전하를 띠는 막의 DOM의 흡착은 적어지고 막의 fouling이 적게 일어난다.

8) Membrane Hydrophobicity

막의 hydrophobicity는 유기물의 흡착과 막의 flux 감소에 있어 주요 영향인자로써 Laine *et al.* (1989)는 polysulfone이나 polyacrylonitrile 막보다 친수성을 띠는 regenerated cellulose막을 사용 시 fouling이 적게 일어난다고 하였다. 정 (2002) 역시 소수성 재질의 막에 비하여 친수성 재질의 막이 투과 flux가 높게 유지 되었다고 하였다. 또한 Jucker와 Clark (1994)의 연구에서는 humic 산과 fulvic 산의 흡착은 polyacrylonitrile 막보다 polysulfone 막에서 더 크다고 하였다.

9) Membrane Surface Morphology

막 표면의 거칠기는 콜로이드와 막 표면 사이의 표면적과 접촉회수를 증가시키면서 콜로이드의 fouling을 강화한다.

10) MF membrane fouling and flux decline

MF막의 flux 감소는 NF막 혹은 UF막에 비하여 대개의 경우 심각하게 발생하는 것이 보통이다. MF 막의 경우, 보통 입자제거를 위하여 사용하기 때문에 cake층에 의한 막오염이 일반적이지만, 단백질과 같은 고분자를 여과할 경우에는 gel 층 혹은 공극 막힘 (pore blocking)현상이 막의 fouling을 심각하게 발생시키기도 한다. MF 막의 fouling 혹은 flux 감소현상에 대한 이론은 NF, RO 막과는 달리 비교적 체계적으로 제시되어있다 (Belfort *et al.*, 1994). 비교적 큰 입자(대개 마이크론 입자)와 큰 분자량을 지닌 고분자물질이 MF 막의 분리 혹은 제거대상인데 이러한 물질이 각각 독립적으로 혹은 동시에 존재할 경우의 fouling 현상과 flux 감소현상에 대한 이론도 기존의 문헌에서 잘 정리되어 있다(Kuberkar and Davis, 2000; Ho and Zydney, 2000).

Kuberkar and Davis(2000)의 연구에 의하면, 큰 입자(상수처리장의 경우, 탁도유발 입자물질)가 막 표면에 쌓여 cake층을 형성할 경우에는, 작은 입자(고분자 단백질물질)에 의한 공극 막힘 (pore blocking)현상을 오히려 줄여주는 효과를 거둘 수 있다고 하였으며 이러한 역할을 secondary membrane이라고 하였다. 즉, 상수처리장에서 MF 막이 적용될 경우, 탁도를 유발하는 큰 입자와 NOM이 동시에 존재할 때 공극 막힘에 의한 fouling 현상을 최소화하기 위하여 이러한 이론을 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

2.2.7 PAC-UF 막분리 공정의 적용

Najm *et al.*, (1993)은 분말활성탄의 특징으로는 분말활성탄의 입자 size의 크기에 따라 제거하고자 하는 물질에 대한 흡착력에 영향을 끼치며 일반적으로 분말활성탄의 크기가 작으면 작을수록 큰 입자에 비하여 제거하고자 하는 오염물질을 단위 표면적당 더 많은 양의 오염물질을 빠르게 흡착시킬 수 있다고 하였다.

Lin *et al.*, (1998)은 UF막분리에 관한 연구에 있어서 NOM의 제거는 막의 MWCO (분획분자량)에 따라 달라지며 유기물의 AMW(겉보기 분자량)에 따라 달라지며 막분리를 이용한 수처리에 membrane은 각종 미생물의 제거 및 입자상물질의 제거에는 우수하나 0.01 μ m이하의 크기를 가지고 있는 용존성 유기물의 제거는 거의 이루어지고 있지 않다고 하였다. 특히 분획분자량이 큰 막을 사용했을 경우 소독부산물 전구물질의 제거가 이루어지지 않을 뿐만 아니라 작은 분자량을 가지고 있는 유기화합물의 제거율은 낮게 나타났다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 분말활성탄을 사용했을 경우 소독부산물 전구물질의 제거에 효과가 있을 뿐만 아니라 막의 공극을 통과하는 작은 size의 분자량을 가지고 있는 유기물에 대한 우수한 흡착 제거 특성을 보였다. 또한 분말활성탄을 사용함으로써 응집 또는 막분리 단독공정에서 쉽게 제거하지 못하는 저분자량의 화합물의 제거가 가능할 뿐만 아니라 수질 변동이 심한 공정에서의 적절한 분말활성탄사용으로 안정적인 수질을 확보할 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만 낮은 TOC제거율과 주입한 분말활성탄의 완벽한 처분에는 어려움이 있다 (Sontheimer, 1976). 또한 분말활성탄은 다른 수처리 공정과 결합하여 높은 운전성능과 제거율을 얻을 수 있는 장점이 있으며 분말활성탄을 막분리 공정에 적용했을 경우, NOM 및 SOC의 물리적인 제거율을 향상시킬 뿐만 아니라 슬러지의 양을 줄여 줄 수 있으며 용존성 오염물질에 대한 분말활성탄 흡착제거가 우수하기 때문이다(Matsui *et al.*, 2003). 그리고 MF 또는 UF막분리 공정에 분말활성탄을 사용함으로써 막의 fouling을 유발하는 물질을 흡착 제거함으로써 막의 투과 flux를 향상시킬 수 있으며 운전비용을 절감시킬 수 있으며 특히 humic 물질에 대한 높은 흡착 특성을 가지고 있다고 하였다 (Tomaszewska *et al.*, 2002).

이러한 활성탄의 흡착특성에 의한 유기물의 제거와 함께 원수의 수질특성과 막의 재질적인 성질에 따라 공정의 효율에 큰 영향을 미치게 되는데 소수성 재질의 막의 경우 친수성 막에 비하여 막의 fouling을 빨리 유발시킬 수 있다. 이것은 친수성 재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막에서 제거물질을 보다 빨리 흡착 시키는 특성을 가

지고 있으며, 이러한 흡착 특성 때문에 막의 투과 flux 감소가 소수성 재질의 막에서 더 크게 나타난다고 하였다. 이는 소수성 재질의 막이 단백질과 같은 고분자 물질에 대한 흡착특성이 우수하기 때문이며 일반적으로 친수성 재질 막의 경우 제거 대상물질이 막의 표면에서 흡착 제거되는 반면 소수성 재질의 막에서는 막의 표면과 공극에서 흡착이 이루어지기 때문에 역세를 통한 회복률에서는 친수성 재질의 막이 다소 우수하나 제거 대상물질의 제거에는 소수성의 막이 우수한 것으로 나타나 있다 (Kim *et al.*, 1998).

안 등(1995)의 연구에서는 막분리를 이용한 중수처리 시스템의 적용에 있어서 분말활성탄의 투과 flux변화를 관찰한 결과 분말활성탄의 사용으로 인하여 막의 투과 flux 변화는 분말활성탄에 의하여 막의 공극을 폐쇄하여 오히려 막분리 단독으로 사용했을 경우보다 투과 flux의 감소가 증가하였고 분말활성탄을 막분리에 적용하였을 경우 물리적인 세척만으로도 높은 투과 flux 회복률을 얻을 수 있었다고 보고하였다. 그리고 Chang 등 (1998)의 연구에서는 분말활성탄의 흡착특성과 막의 재질적인 특성 및 운전이 무엇보다 크게 유기물 및 제거하고자 하는 물질의 제거율에 영향을 주게 되는데 PAC-UF막분리에 있어서 영향을 주는 인자들로는 역세척 횟수, 막의 공극 size, 접촉각, 용액의 농도에 따라 그 제거율과 운전에 영향을 주었다.

PAC-UF막분리 운전에서 막의 재질특성과 운전 상태에 따라 유기물의 제거효율에 큰 영향을 미치며 또한 원수의 수질특성도 막분리 운전에서 중요한 요소로 인식되고 있다. 일반적으로 막의 재질과는 상관없이 소수성 유기물이 친수성 유기물에 비하여 막에 더 빠른 흡착율을 가지는데 이는 큰 분자량을 가진 유기물이 작은 분자량을 가진 유기물질에 비하여 막의 표면에서 더 큰 결합력과 결합할 수 있는 영역을 가지며 이는 소수성 물질이 친수성 물질에 비하여 고분자 유기물의 분포가 높기 때문이다.

2.3 전처리 PAC 흡착 공정

2.3.1 분말활성탄의 흡착 평형(Adsorption Equilibrium)

흡착 이론은 용질의 분자량과 용매 사이의 관계를 통하여 다음의 반응식을 통하여 알 수 있다.



A : 피흡착 물질

B : 흡착제

A · B : 흡착 후 화합물

여기서 평형(equilibrium)이라는 것은 흡착 반응과 탈착 반응이 정량적으로 같다는 것을 의미 하며 일반적으로 수처리에서의 흡착은 액상의 오염물질이 고상으로 이동하는 물질전달 현상이며 고체의 표면에서 발생하는 반응이다. 이것은 고체의 표면에서 피흡착물질과 반응하여 활성탄과 접촉하고 있는 가스상이나 용액상으로부터 다른 종류의 분자들을 고체 표면에 끌어 들여 발생하게 되는데 고체의 표면에 흡착되어 있는 분자들의 농도는 용액이나 가스상에 있는 분자들의 농도보다 크게 된다. 이러한 현상을 흡착(adsorption)이라고 하며 용액으로부터 가스나 용질을 취하는 고체를 흡착제(adsorbent)라 하며, 고체에 의하여 포착되는 가스와 용질은 흡착질(adsorbate)이라 부른다.

일반적으로 흡착되는 현상은 크게 물리적 흡착(physical adsorption)과 화학적 흡착(chemisorption)등으로 분류되고 있으며 물리적 흡착은 흡착이 매우 빠르게 발생하며 흡착질과 흡착제 사이에서 화학적인 반응에 의하여 흡착질이 흡착제에 흡착 또는 결합(binding)하는 것이 아니라 Vander Waals, London Dispersion Forces 등과 같은 물리적 힘에 의하여 흡착이 이루어지는 가역적인 반응(reversible reaction)이다. 화학적 흡착은 흡착제와 흡착질 사이에서 이온결합 또는 공유결합과 같은 강한 화학적 결합에 의하여 흡착질이 흡착제에 결합하는 흡착이다. 화학적 흡착의 경우에는 가역적인 반응일 수도 있고, 비가역적으로 일어날 수도 있는데 대개 화학적 흡착은 물리적인 흡착과 비교하여 높은 반응 에너지를 가지고 있기 때문에 비가역적 흡착이라고도 부

르며 물리적 흡착은 가역적인 흡착이라고 부른다. 그러나 대부분의 흡착들은 물리적 흡착과 화학적 흡착이 동시에 일어난다(Summers *et al*, 1988). Table 2.6에서는 물리적 흡착과 화학적인 흡착의 차이점을 나타낸 것이다.

Table 2.6. Characteristics of Physical and Chemisorption

	Physical adsorption	Chemical adsorption
Temperature	Low temperature	High temperature
Adsorbent	An-selectivity	Selectivity
Adsorption of heat	Heat of condensation	Heat of reaction
Adsorption/Desorption	Reversibility	Irreversible
Adsorption velocity	Fast	Slow

일정한 온도하에서의 흡착제와 흡착질 사이의 흡착평형(adsorption equilibrium)의 관계는 흡착등온(isotherm equilibrium)이라고 부르는데 활성탄의 흡착은 활성탄의 내부표면적, 세공구조, 표면화학 등의 흡착제의 특성과 분자의 화학적 성질, 분자의 크기, 친수성, 극성 등의 흡착질의 특성에 의하여 결정되며 액상에서의 용질 농도, 온도, pH, 용액의 조성과 같은 물리 화학적인 조건들에 의해서도 영향을 받는다.

이러한 조건들에 의하여 활성탄의 흡착의 특성을 보면 활성탄의 표면적과 공극($10 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$)에 의하여 흡착되는 정도가 달라지며 공극의 크기는 제거하려는 물질의 분자량의 크기에 따라 micropore, macropore로 구분하여 사용한다. 미세공극(micropore, 2nm 이하)의 경우 phenol, THMs과 같은 분자량이 작은 오염물질의 제거에 사용되며 조대공극(macropore, 50nm 이상)의 경우에는 humic acid, fulvic acid와 같은 분자량이 큰 NOM물질의 제거를 위해서 사용되며 활성탄 표면의 산화정도에 따라서 흡착되는 정도가 달라지는데 활성탄의 표면이 산화가 진행되면 될수록 흡착력은 감소한다.

또한 피흡착제의 특성에 따라서도 흡착되는 정도가 달라지는데 피흡착제의 용해도

가 클수록 흡착능은 감소하며 용액의 pH에 따라서도 흡착에 영향을 미치는데 pH가 중성일 경우에는 흡착은 커지며 pH가 증가하면 흡착력은 감소한다. 이러한 흡착특성은 단일 물질의 경우이며 복합적인 피흡착제가 존재할 시에는 서로 다른 피흡착제간에 흡착경쟁 작용이 일어나며 이런 작용들은 피흡제의 분자량의 흡착강도, 활성탄의 형태, 그리고 피흡착제의 초기농도에 따라 흡착되는 정도가 달라지게 된다.

2.3.2 흡착능 (Adsorption Capacity, Adsorption Isotherm)

활성탄 흡착을 이용한 고도정수 처리공정의 효율적인 설계와 운영을 위해서는 처리하고자 하는 원수의 수질특성 분석과 활성탄 자체에 대한 평가가 필수적이며 처리시스템을 대표할 만한 실험조건하에서 활성탄의 오염물질에 대한 흡착능(adsorption capacity)과 흡착속도(adsorption rate)의 결정도 필요하다.

제거하고자 하는 오염물질(피흡착물질)이 일정한 온도, 평형농도에서 단위무게의 활성탄에 흡착되는 양 즉 흡착능 데이터를 흔히 “adsorption (equilibrium) isotherm”이라 부른다.

일반적으로 isotherm test는 서로 다른 활성탄을 초기 흡착제의 농도를 동일하게 하여 실험하며 adsorption isotherm은 통상적으로 적량의 활성탄을 적량의 시료가 담긴 병에 넣고 평형농도에 도달할 때까지 교반한 후 다음의 물질 수지식(mass balance)을 이용하여 계산한다.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{1000M} \quad (2-7)$$

여기서 V : 시료량(mL)

C_0 : 시료에서의 피흡착물질 초기농도(mg/L)

C_e : 시료에서의 피흡착물질의 평형농도(mg/L)

q_e : 피흡착물질의 흡착능(mg오염물질/g활성탄)

M : 투여한 활성탄의 양(g)

투여하는 활성탄의 양 또는 초기농도(C_0)를 변화하여 얻어지는 여러 평형농도에서의 흡착능(q_e)데이터는 등온흡착평형모델(isotherm model)에 의해 표시된다. 이러한

모델들은 이론적 또는 경험적 근로로서 유도되며 단일물질(single solute)과 복수물질(multi solute)의 경우로 나누어진다. 단일 물질(single solute)에 대한 isotherm model은 Freundlich, Langmuir, BET 공식등이 있으며 복수물질(multi solute)에 대한 isotherm model은 extended langmuir, Ideal Adsorbed Solution Theory(IAST)등이 있다. 단일 성분의 흡착에 대한 가장 간단한 흡착평형식은 Henry's law 또는 선형 모델(linear model)로 표현 될 수 있다.

$$q = K_L C \quad (2-8)$$

여기서 q = 평형상태의 고상에서 흡착질의 농도

C = 평형상태에서 액상에서 흡착질의 농도

흡착식을 이용한 용액에서의 흡착속도를 분석하는 것은 비가역적인 식(Irreversible model) 또는 선형식(linear model)을 이용한다.

하지만 위의 두 식으로부터 흡착평형을 적절하게 표현에는 한계가 있으므로 위의 두 식을 바탕으로 하여 잘 알려진 Langmuir model (2-7)과 Freundlich model (2-8)이 사용되고 있는데 Langmuir와 Freundlich식은 다음과 같다.

$$q = \frac{Qbc}{1 + bc} \quad (2-9)$$

$$q = K C^{1/n} \quad (2-10)$$

여기서, q = 평형상태에서 고상 흡착질의 농도

C = 평형상태에서 액상 흡착질의 농도

b, Q = Langmuir 상수

$K, 1/n$ = Freundlich 상수

Langmuir식에서 Q 는 흡착제 표면의 단일분자층에서의 농도에 해당하여 흡착평형농도(C)가 증가됨에 따라 흡착량(q)값은 최대값을 나타낸다. 상수 b 는 흡착에너지와 관련되며 흡착력의 세기가 커질수록 b 값도 함께 커진다. Freundlich식은 실험적으로 얻

어진 흡착평형식이나 흡착에너지와 균질적인 표면을 가진 흡착제에 대한 이론을 토대로 가지고 있으며 액상흡착에서는 Langmuir식 보다 Freundlich식이 흡착 용량과 관계가 있으며 n 은 흡착질과 흡착제 사이의 흡착세기와 관련 있다. 일반적으로 n 값이 0.1~0.5인 경우 흡착이 쉽게 일어날 수 있으며, n 값이 2이상 일 때에는 흡착제에 대한 흡착질이 흡착되기 어려운 특성을 나타내는 것으로 이때에는 활성탄의 사용량을 증가시켜도 흡착질의 농도가 감소하지 않는 비효율적인 흡착특성을 나타낸다.

Freundlich식에서 C 와 n 값이 고정된 값일 때 K 값이 클수록 흡착량(q)이 증가한다. 즉 평형상태에서의 고상 흡착질의 농도는 증가하게 된다. C 와 K 값이 고정된 값일 때에는 n 값이 작을수록 흡착세기는 증가하며 n 값이 매우 작아지며 흡착제의 K 값은 C 의 영향을 받지 않고 등온 곡선은 수평에 가깝게 된다. 그리고 용액내에 복수물질의 흡착물질들이 서로 존재하면 복수물질들의 상호간에 경쟁적인 흡착을 하는데 이를 경쟁적 흡착이라 부르며 이러한 경쟁적 흡착으로 고상에서의 단일성분계 흡착질의 농도는 감소하며 복수성분 혼합물의 초기농도의 변화는 물질들간의 흡착능력에도 서로 다른 변화를 준다(Sonthemier *et al.*, 1988).

2.3.3 흡착 동력학(Adsorption Kinetics)

피흡착물질이 활성탄에 흡착되는 속도는 흡착공정에 있어서 흡착능 못지않게 중요하다. 활성탄의 흡착 동력학은 예상 모델과 GAC흡착제의 선정에 위해서도 중요한 과정이며 일반적으로 다공성 흡착제에 의한 피흡착 물질의 제거속도는 물질확산(mass transport)속도에 의하여 결정이 되는데 피흡착물질의 확산 경로는 크게 막확산(film transport)과 세공내 확산(intraparticle transport)으로 분류되고 세공내 확산은 세공확산(pore diffusion)과 세공 표면확산(surface diffusion)으로 나눌 수 있다.

오염물질이 활성탄내부로 흡착되는 과정을 보면

- ① Bulk solution transport
- ② External (film) resistance to transport
- ③ Internal (pore) transport
- ④ Adsorption

용액내의 확산(bulk solution transport)은 피흡착물질이 용액을 통하여 흡착제 입자 주위를 빠르게 이동하는 단계로 이러한 흐름은 침전조나 GAC충전 컬럼에서 난류 흐름과 같은 급속혼화와 PAC를 급속 혼화하는 과정에서 수반되는 확산과정이다. 막 확산(external (film) resistance to transport)과정은 피흡착물질이 흡착제를 둘러싸고 있는 용액층(유체역학적인 경계층)을 분자확산을 통하여 이동하는 유체의 흐름에 따라서 피흡착물질이 흡착제로 이동하는 거리의 변화가 생기는데 유체의 흐름이 크면 클 수록 피흡착제가 흡착제로 이동하는 거리는 단축된다. 세공내 확산(internal (pore) transport)은 막확산을 통하여 유체역학적인 경계층을 지난 피흡착물질이 흡착제의 공극으로 이동하는 단계로서 흡착제 내부의 공극에서의 분자확산에 의하여 피흡착물질은 이동하거나 흡착제 표면의 확산에 의하여 진행되는 과정이다.

흡착(adsorption) 과정은 이러한 피흡착물질의 이동에 의하여 피흡착제와 흡착제간의 결합되는 과정으로 이 단계에서 물리적인 흡착은 매우 빠르게 진행되며, 이러한 과정을 통하여 용액내의 오염물질은 제거가 된다. 화학적인 반응을 통한 흡착도 이 과정에서 진행되는데 화학적인 흡착은 확산과정이나 오염물질의 제거 과정에 비하여 상대적으로 느리게 진행된다. 이런 흡착의 과정들은 물질 전환 지역(mass transfer zone)과 파과곡선(breakthrough curve)에 영향을 미친다.

2.4 전처리 응집공정

응집은 수중의 현탁고형물 입자를 응집제와 반응하여 표면전하를 중화하여 불안정화된 입자들을 서로 뭉치게 하거나 흡착 또는 침전물형성 (precipitation)에 의해 용존성 유기물질의 제거가 효과적으로 이루어지도록 하는데 사용되고 있다. 이러한 응집공정은 입자들을 불안정화 시키기 위한 급속혼화과정 (coagulation)과 floc의 크기를 증가시키기 위한 완속혼화과정 (flocculation)이 있다. 급속혼화의 목적은 응집제를 처리수 내에 단시간에 골고루 분산시키기 위한 것으로 응집제를 사용함에 있어 효과적인 급속혼화는 매우 중요한 단계이다. 이는 알루미늄계 응집제가 수중에 투입이 되면 알루미늄의 가수분해가 1 초 이내에 이루어져 각종 가수분해 생성물이 형성되고 형성된 가수분해 생성물은 콜로이드 입자에 흡착되어 전기적인 불안정화를 일으키기 때문이다. 따라서 Al(III)에 의한 유기물질의 응집에 대한 mechanism은 Al(III)의 가수분해와 폴리머의 형성, 그리고 최종산물로 Al(OH)_{3(s)} 침전물 형성의 결과에 따라 좌우된다. 즉, 응집의 mechanism과 이에 작용되는 반응은 Al(III)의 가수분해율 및 kinetics에 의해 주로 좌우된다. 그러므로 먼저 알루미늄계 응집제를 중심으로 하여 Al(III)의 가수분해와 Al(III)의 화학적 특성과 유기물 응집특성에 대하여 고찰하였다.

2.4.1 천연유기물질의 응집 mechanism

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. 이에 따라 입자상 물질과 천연유기물질의 응집의 차이점은 Table 2.7과 같이 요약할 수 있다. Fig 2.2는 콜로이드상 입자와 천연유기물질 응집의 관계를 나타내는데 여기서 나타난 바와 같이 천연유기물질의 응집은 상(相)의 변화과정을 거쳐 입자상 물질로 전환된 후 floc형성이 진행된다. 이러한 상태변화 즉, 천연유기물질의 응집은 수용액과 응집제의 화학적 특성에 의하여 크게 좌우 된다.

이러한 용존성 유기물질은 대부분의 자연수의 pH 조건에 있어서 음이온성을 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 음이온의 전하가 증가하는 것으

로 나타난다. 이와 관련하여 Narkis와 Rebhun (1977)은 유기물질 중 분자량이 작은 fulvic acid의 경우가 비교적 분자량이 큰 humic acid 보다 강한 음의 전하를 띠는 것으로 보고하였다.

Table 2.7. Comparison of alum coagulation dilute clay suspensions and humic substances

Dilute clay suspension

- Optimum coagulation pH 6.5-7.5
- Independence of pH on minimal residual turbidity
- Increase in clay concentration results in the decrease in coagulant dose
- Coagulant dosage, optimum pH depend on the presence of humic substance

Humic substances

- Optimum coagulation pH 5-6
- Dependence of pH on minimal residual TOC
- Increase in TOC results in the decrease in coagulant dose
- Coagulant dosage, optimum pH are independent on the presence of clay

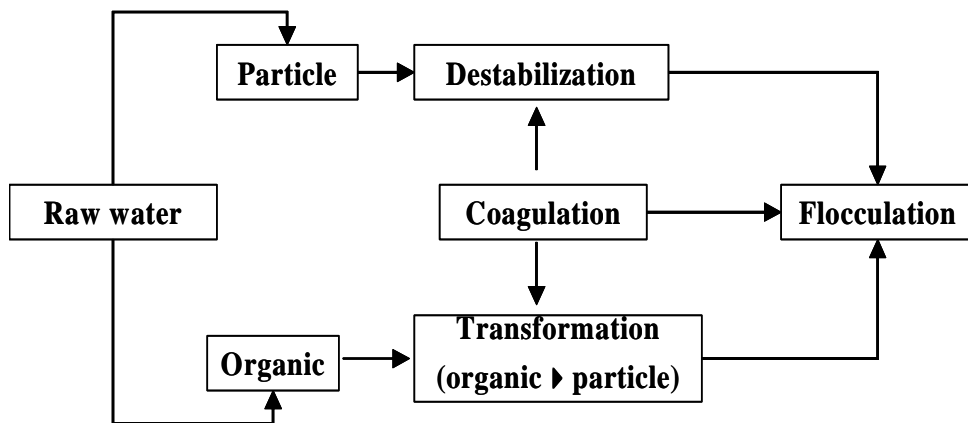


Fig. 2.5. Particle and Organic matters coagulation and removal.

이러한 유기물의 제거에 대한 mechanism은 정수처리의 운전조건을 결정함에 있어 중요하다. 실제 정수처리에 있어서 유기물의 제거에 관한 운전조건에서는 여러 가지의 제거 mechanism이 작용하며 어떤 경우의 유기물 제거에 있어서는 유기물 제거 mechanism이 서로 중복되기도 한다. 이러한 유기물의 제거에 관하여 2가지의 mechanism을 살펴보면 다음과 같다.

1) Precipitation of Metal-Humic Substance Complexes

“침전물 형성(Precipitation)”이란 용액상에서 분리가능한 입자상으로 존재하는 상태를 말한다. 즉, 천연유기물질의 응집에 있어서 침전물형성이란 응집에의 금속이온과 천연유기물질의 용존성 성분으로부터 고형물이 형성되는 것을 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 혼화공정 동안 일어나는 침전물 형성 반응에 의하여 생성된 입자는 크기가 작아 침전은 잘되지 않으나 여과에 의해 제거될 수 있다고 하였다. 이렇게 형성된 작은 입자는 일종의 콜로이드상 입자로서 수용액상에 함께 형성된 $Al(OH)_{3(s)}$ 와 함께 응집되어 침전 가능한 크기의 floc으로 형성된다.

2) Adsorption of humic Substances onto Solid Hydroxide Precipitates

pH가 높거나 사용된 응집제의 주입량이 많을 경우 $Al(OH)_{3(s)}$ 가 많이 생성되어 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 때문에 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, $Al(OH)_{3(s)}$ 표면에서의 흡착은 pH>7.0인 조건에서 주로 일어난다. Fig. 2.3과 같이 Al(III)에 의한 유기물의 응집에 대하여 가수분해의 과정과 이에 따른 유기물과의 흡착이 이루어져 최종적으로는 비결정형의 고형물인 $Al(OH)_{3(s)}$ 침전물에

유기물의 흡착으로서 유기물의 응집이 이루어짐을 알 수 있다. 여기서 monomeric Al(III)종 또는 polymeric Al(III)종과 유기물의 반응은 고형물인 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 침전물보다는 빠르게 이루어지며 이에 따라 Al(III)-유기물의 착화합물에 따른 침전물이 형성되며, 또한 이는 고형물인 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 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 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 에 의한 흡착 또는 sweep floc 응집에 의한 천연유기물질의 제거가 효율적일 것이다.

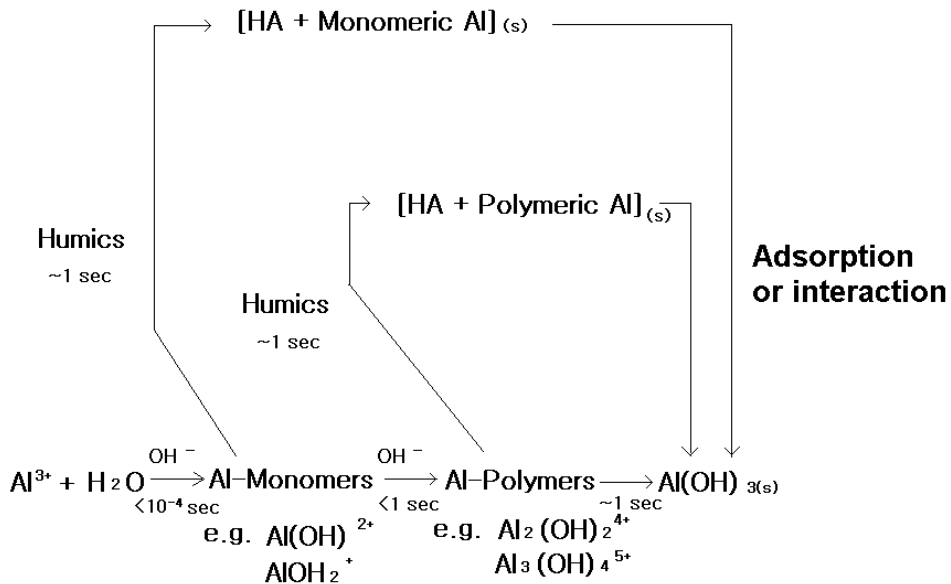


Fig. 2.6. Mechanisms for alum coagulation of humic substances (Dempsey, 1989).

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

제 3 장 재료 및 방법

3.1 상수원수의 수질특성 분석

본 실험에 사용된 원수는 부산시의 상수원수로 이용되고 있는 낙동강 하류 매리지역 원수와 수중의 DOC 농도를 높이기 위하여 rotary evaporator(R205, Büchi, Germany)를 사용하여 30℃에서 농축한 농축수를 사용하였다. Table 3.1은 실험에 사용된 2가지 종류의 원수의 수질 특성을 나타내고 있다. 낙동강 원수 및 농축수는 용존성 유기물질의 거동을 조사하기 위하여 입자상물질의 영향을 최소화하기 위하여 시수 채취 후 1.2 μm filter을 이용하여 입자상물질을 제거한 후 실험을 실시하였다.

Table 3.1. Characteristics of raw water

Item	Unit	Nakdong river water	Concentrated water
Temp.	℃	17~22	18~20
pH	-	7.5~7.8	7.6
Turbidity	NTU	Before filter	4.5~10
		After filter	0.8~1.2
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0.051~0.062	0.1110
DOC	mg/L	2.5~3.3	5.45
SUVA	m ⁻¹ /mg/L	1.88~2.04	1.85
Alkalinity	mg/L as CaCO ₃	40~50	45~50

3.2 유기물 성상별 분류

3.2.1 친수성/소수성 유기물질 분류

본 실험에서는 천연유기물질 (NOM)을 소수성 물질과 친수성 물질을 분리하기 위하여 Amberlite XAD-8과 XAD-4 수지를 이용하여 0.1N HCl, 0.1N NaOH, 순수로 cleaning 과정을 거친 칼럼에 시수를 통과시킨다. 시수를 0.45 μm membrane filter로 여과시킨 후 시수를 pH 2로 산성화시킨 다음 Amberlite XAD-8에 통과시킨다. Amberlite XAD-8 수지에 흡착된 물질은 0.1N NaOH 250 mL로 탈착시켜, 그 유출수를 0.1N HCl으로 pH 1로 산성화 시켜 2시간 방치한 후 0.2 μm membrane filter로 여과하여 그 여액을 fulvic acid로 분류하였고, 여과지 위에 남은 잔류물은 0.1 N NaOH 250mL로 용해시켜서 그 용액을 humic acid로 분류하였다 (Yeh *et al.*, 1993). 그리고 Amberlite XAD-4 수지를 통과한 유출수를 hydrophilic으로 분류하였고, Amberlite XAD-8과 XAD-4 수지를 통과한 유출수 간의 차이를 transphilic으로 분류하였다 (Croue *et al.*, 1999). 모든 수지 통과 시 유속은 4 mL/min으로 유지하였다. 이상과 같은 유기물 분류 과정을 Fig. 3.1에 간략히 도식화 하였다.

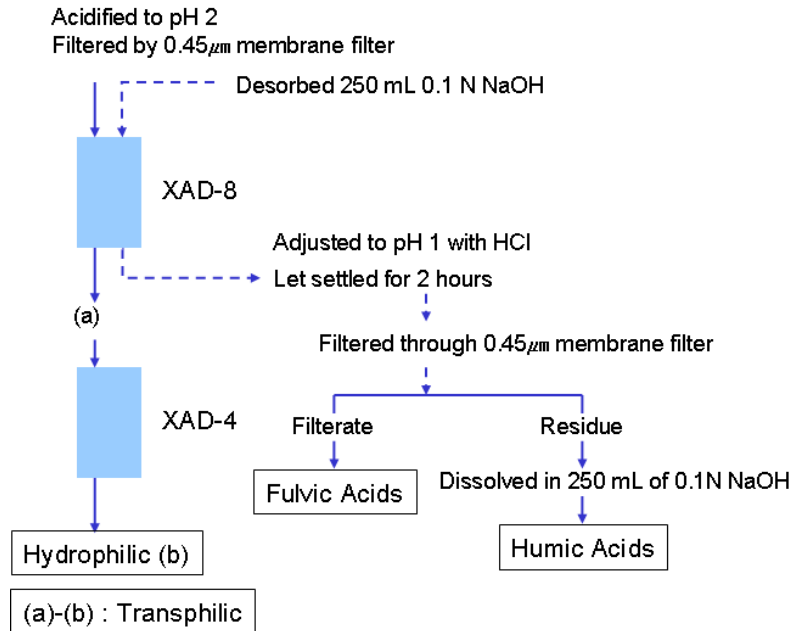


Fig. 3.1. Analytical procedure for natural organic matter fractionation.

3.2.2 분자량 크기별 분류

유기물 분자량 분류방법은 크게 parallel ultrafiltration과 series ultrafiltration의 2가지 방법이 있다. Parallel ultrafiltration은 시료를 사용하는 각각의 UF 막에 여과되어 투과되는 시수의 유기물 양을 측정하는 방법이다. 그리고 series ultrafiltration은 공극이 가장 큰 UF에 걸러진 시료를 단계적으로 공극의 크기가 작은 UF 막에 차례로 여과하여 유기물 양을 측정하는 방법이다. 분류방법 중 series ultrafiltration 방법은 시료의 반복사용으로 인해 오염의 가능성이 높으므로 parallel ultrafiltration 방법을 일반적으로 사용하고 있다.

유기물의 분자량 분포실험 전에 시수는 0.45 μm 여지로 여과하여 실험에 사용하였다. 전반적인 분자량 분포실험은 Logan and Jiang (1990)에 의하여 제안된 방법으로 실시하였다. MWCO가 1, 10, 100 kDa 3종류의 UF막(Millipore, U.S.A.)을 이용하여 분자량 분포특성을 측정하였다.

막 고유의 배제는 막 표면에서의 용질의 농도함수이다. 이는 여과가 일어나는 동안 여과 잔액(retentate)의 농도증가와 막 표면에서 용질의 농도 증가로 인하여 막의 MWCO 보다 작은 분자들은 cell 안에서 농축되거나 투과되지 못한다. 따라서 막의 MWCO 보다 작은 분자들의 실질적인 농도를 구하기 어려우며 정확한 농도를 구하기 위해서는 막의 배제를 고려하여야 한다. UF막을 이용한 분자량 분포실험은 막의 배제(rejection)의 영향을 설명한 Logan-Jiang method를 이용하였다 (Logan and Jiang, 1990). 각 시료와 사용되는 막과의 여과 상수(permeation coefficient) P 는 다음과 같다.

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

여기서 C_p : 여과액 농도

C_r : 여과잔액 농도

여과상수는 각 시료와 막에 대해 일정하다고 가정한다. 막의 MWCO 보다 작은 분자들은 여과잔액에서 농축되어지기 때문에 여과가 진행될수록 여과수의 농도는 증가한다. 따라서 이 방법의 목적은 시수 속에 막의 MWCO 보다 작은 겉보기 분자량을

가진 물질의 농도, C_{ro} 를 결정해야만 한다. 따라서 AMWD(apparent molecular weight distribution)는 사용되는 막의 표준 MWC와 시수의 C_{ro} 가 결정된 후에 계산되어진다. Logan and Jiang (1990)은 여과수의 농도와 여과수 부피를 이용하여 여과상수(P)와 C_{ro} 를 결정하기 위하여 식 (3-2)을 제시하였다.

$$\ln C_p = \ln(PC_{ro} + (P-1) \cdot \ln F) \quad (3-2)$$

여기서 C_p : 여과액 농도

F : 1-(여과된 시료량/초기 시료량)

P와 C_{ro} 의 값은 $\ln(C_p)$ 와 $\ln(F)$ 를 선형적으로 plot하여 구할 수 있으며, $(P-1)$ 과 $\ln(PC_{ro})$ 는 각각 기울기와 절편으로 표현된다. 구해진 C 값에서 아래 식을 이용하여 분자량 분포를 결정한다.

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

3.3 수질분석방법

본 실험의 모든 분석은 Standard methods (APHA, AWWA, WPCF, 1998)에 따랐으며 분석에 사용되는 수질분석 항목 및 방법과 분석기기는 Table 3.2와 같다.

(1) DOC (Dissolved Organic Carbon)

수중에 존재하는 유기물의 농도를 정량화하기 위해 측정하였으며, 정확한 측정을 위하여 TOC vial은 크롬산 세척액으로 잔존 유기물 성분을 모두 세척한 다음 증류수로 재세척하여 사용하였다. 분석은 $C_8H_5KO_4$ (anhydrous potassium biphthalate)와 Na_2CO_3 (anhydrous sodium carbonate), $NaHCO_3$ (anhydrous sodium bicarbonate)를 표준용액으로 사용하여 각각 TC와 IC의 검량선을 적정범위로 작성한 후 분석을 실시하였다. 시료 분석은 0.45 μm membrane filter로 여과하여 실시하였으며 그렇지 못할 경우 빛과 대기에 노출되지 않도록 하여 4°C의

냉암소에서 보관하였다.

(2) UV₂₅₄ (UV 254 nm absorbance, cm⁻¹)

여러 유기탄소화합물들이 수중에서 lignin, tannin, humic 물질 등의 형태로 존재한다. 이러한 유기탄소화합물질은 200~400 nm의 근자외선 영역에서 최대 흡광도를 나타낸다. 이러한 사실은 방향족 화합물질 (aromatic substances), 불포화지방족 화합물질 (unsaturated aliphatic compounds), 포화지방족 화합물 (saturated aliphatic compounds) 등 탄소 고리가 이중결합 이상의 결합을 하고 있는 물질들이 빛을 흡수하는 것에 근거한다. 이러한 이유 때문에 UV-254 nm가 UV 흡광도치를 결정하는데 유기물질의 변화상태를 간접적으로 측정하는데 많이 이용되고 있다. 시료는 Type A/E Glass Fiber Filter (Gelman Science)를 사용하여 여과한 후 1-cm 석영 cell을 사용하여 파장 254 nm에서 spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

(3) Specific UV Absorbance (SUVA: UV₂₅₄/DOC ratio)

분자구조상 방향족 성분이나 복합이중결합 (conjugated double bond)구조를 가지는 유기화합물은 자외선 (UV)빛을 흡수하는 성질을 가지고 있다. 따라서 254 nm의 파장에서의 UV흡광도는 humic substances을 함유한 시수의 DOC측정 대신 사용하기에 효과적이고 간단한 측정방법이다. 이에 따라 UV흡광도 비 (specific UV absorbance, SUVA)는 UV흡광도 (m⁻¹)/mg DOC를 나타내는 값으로서 유기물의 특성변화 및 제거 정도를 나타내는 유용한 지표로 사용되고 있다.

(4) 탁도

HACH, 2100P 탁도계를 사용하여 0~4000 NTU의 표준용액으로 검량선을 작성하였고 2 차 표준액으로 확인 후 탁도를 측정하였다. 탁도는 cell 내의 기포생성에 주의하며 cell을 흔들여 준 이후 탁도를 측정하였다.

Table 3.2. Analytical method and instruments

Item	Unit	Analytical method and instruments
Jar-test	-	Jar tester (Phipps & Bird, Model 7790-500)
pH	-	pH meter (METTLER DELTA 345)
Turbidity	NTU	Turbidimeter (HACH, 2100P)
TOC (DOC)	mg/L	Combustion/non-dispersive infrared gas analysis method (TOC Analyzer, Model TOC-5000, SHIMADZU)
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	UV-Spectrophotometer (UV-2501PC, SHIMADZU)
Particle counter	-	Particle sizing system (Model 770 Accusizer)

3.4 PAC 흡착 실험

3.1.1 등온흡착실험(Isotherm test)

본 연구에 사용된 PAC는 석탄계, 야자계, 목탄계 재질의 활성탄을 사용하였으며 그 특성은 Table 3.3과 같고, 입도분포는 Fig. 3.2 및 Table 3.4와 같다. 등온흡착실험을 위해 전처리로 드라이 오븐에서 24시간 이상 건조 후 초순수를 이용하여 slurry 상태의 stock solution(10,000mg/L)을 제조하여 실험에 사용하였다.

먼저 흡착상수를 구하기 위하여 깨끗이 산 세척된 bottle에 PAC를 12.5, 25, 50, 75, 100, 200 mg/L을 각각 주입하여 실험을 실시하였는데, PAC의 흡착조건을 유지하기 위해 20℃ 등온에서 shaker를 이용하여 100 rpm의 속도로 교반을 시켜주었으며, 시료는 시간별로 7일까지 채취하여 분석하였다. 시료의 분석은 0.45 μm membrane filter를 사용하여 분말활성탄을 제거한 후 DOC를 측정하였다.

Table 3.3. Characteristics of PAC

	Unit	Coal	Coconut	Wood
Iodine value	mg/g	1016	1163	937
MB adsorption	mL/g	256	245	250
Specific surface area	m ² /g	1100	1230	1350
Total pore volume	cc/g	0.548	0.495	1.031
Mean pore diameter	Å	23	18	28

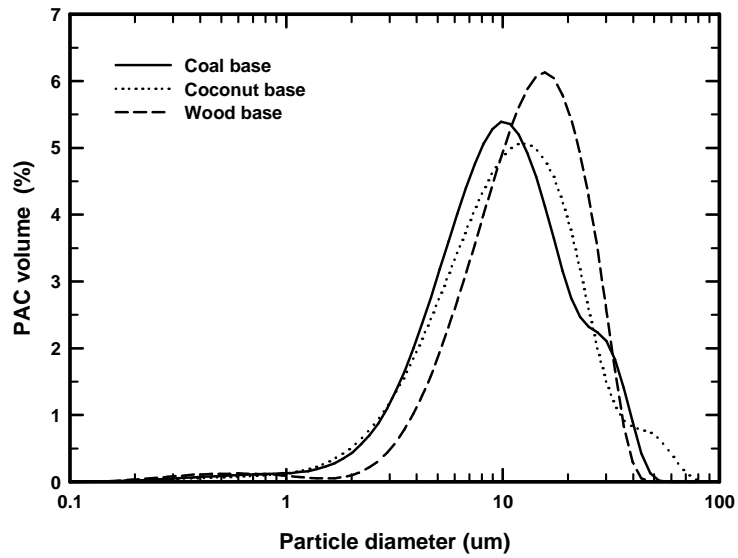


Fig. 3.2. Particle size distribution of PAC.

Table. 3.4. Particle size of PAC

	Unit	Coal	Coconut	Wood
Mean diameter	μm	12.84	14.13	15.01
Median diameter	μm	10.35	11.34	13.74
Mode diameter	μm	10.29	12.40	16.40

3.1.2 Batch 실험 장치

2L 용량의 사각형 Jar와 $2.54^W \times 7.6^L$ cm 크기의 paddle(two-blade)식 임펠러를 사용하여 PAC의 농도를 각각 10, 25, 50, 75, 100 mg/L까지 단계적으로 변화시켰으며 PAC와 원수의 완전 혼합 상태를 유지해주기 위하여 $G=100 \text{ sec}^{-1}$ 의 교반강도로 교반하였고 온도는 20°C 로 항온상태를 유지하였다. 등온 흡착을 위한 교반시간은 5분, 10분, 20분, 30분, 40분, 60분, 90분의 간격으로 시료를 채취하였으며, 채취한 시료는 $0.45 \mu\text{m}$ membrane filter를 사용하여 분말활성탄을 제거한 후 시료를 분석하였다. 실험에 사용된 jar는 Fig. 3.3과 같다.

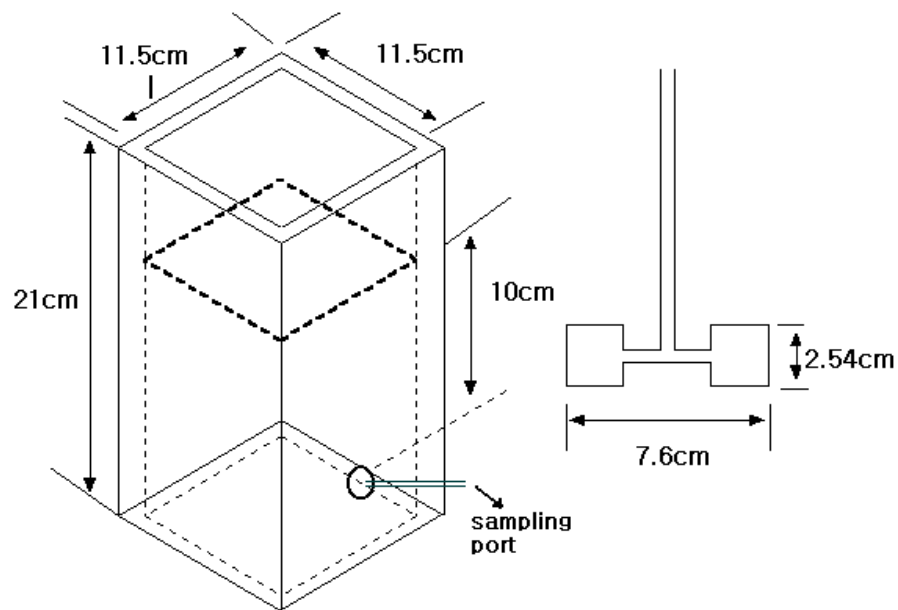


Fig. 3.3. Schematic diagram of jar and paddle used for the test of adsorption kinetics.

3.5 막분리 공정

3.5.1 막힘형 (Dead-end flow) 한외여과 장치

본 연구에 사용한 막은 millipore사에서 제조된 것으로서 지름 76 mm, 막면적 $4.54 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 인 평판형의 막으로, 상층부의 두께는 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 이며 하부 지지층의 두께는 $50 \sim 250 \mu\text{m}$ 이다. 그리고 공극크기가 100 kDa이고 hydrophilic 재질인 regenerated cellulose(YM100, Millipore, U.S.A.)를 사용하였다.

또한 본 실험에 사용된 batch type UF membrane 장치는 막힘형 형태로 Fig. 3.4와 같으며, 질소가스를 이용하여 1 bar의 적용압력으로 일정하게 cell에 주입하였고, 투과 flux는 전자저울과 연결한 컴퓨터로 실시간 투과수의 누적량을 측정하여 산정하였다. 또한, 세척은 물리적 세척과 화학적 세척을 병행하였으며, 물리적 세척은 투과수의 10%의 양을 역세척수로 이용하였고, 화학적 세척은 0.1 N NaOH 용액에 30분 동안 막을 침지시켰다. 투과 flux는 투과수를 전자저울을 이용하여 측정한 후 비중을 1.0으로 가정하여 산정하였다.

3.5.2 십자형 (Cross-flow) 한외여과 장치

본 실험에 사용한 cross flow UF장치는 Fig. 3.5에 나타내었다. 십자형 UF장치는 적용압력, 막면유속 (cross-flow velocity)을 고려하여 설계하였으며 membrane cell, 유입펌프, 압력게이지, 유량계로 구성되었다. Membrane cell은 아랫부분과 윗부분으로 2개의 아크릴로 구성되어 있으며 평판형 막은 cell 본체의 아랫부분과 윗부분의 중간에 위치하게 된다. 시수의 유입은 cell 본체의 아래부분으로 유입되어 막표면을 가로질러 통과하게 되며 투과수는 막을 통과한 후 cell 윗부분으로 투과된다. 사용된 막의 형태는 평판형으로 막의 크기는 가로 10 cm, 세로 5 cm이며 유효 막 면적은 $2.62 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 이다. 유입유량이 통과하는 흐름면적 (cross-section area)은 $3.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ 이며 높이는 0.1cm이다. 유입 펌프는 시료의 유입시 입자의 변형을 방지하기 위하여 peristaltic 펌프를 이용하여 pulse 발생을 최대한으로 줄였다.

십자형 장치에서의 운전인자의 설정은 막오염을 줄이기 위하여 중요하다고 할 수 있으며 이러한 운전인자에는 온도, 투과 flux, 압력, 막면유속등이 있다. 온도에 대한 영향을 없애기 위하여 모든 실험은 항온항습실에서 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 를 유지하며 실시하였다. 투과 flux는 유량계를 이용하여 측정하였으나 보다 정확한 값을 얻기 위해서 전자저울을 이용하여 시간에 따른 투과수의 무게를 측정하여 투과 flux를 산정하였다.

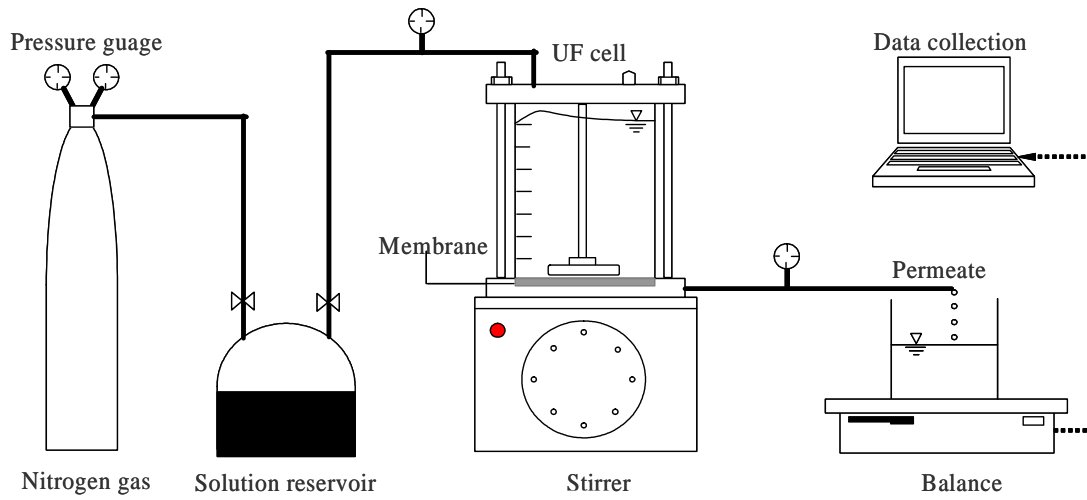


Fig 3.4. Schematics of batch type UF membrane filtration assembly.

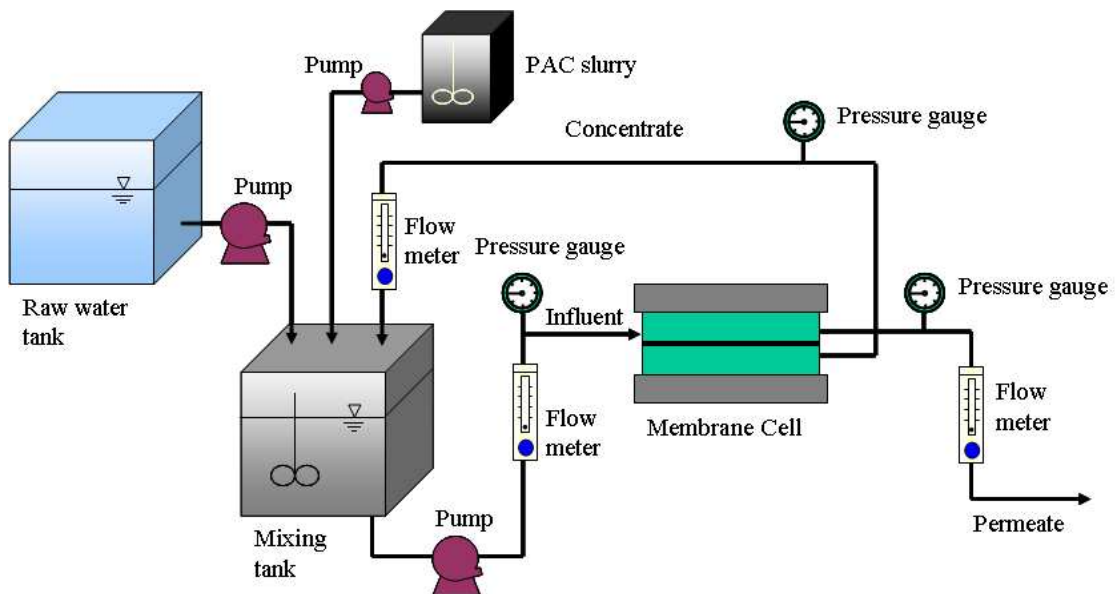


Fig. 3.5. Schematics of cross-flow type UF membrane filtration assembly.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 PAC의 흡착 특성

실험에 사용되어진 석탄계, 야자계, 목탄계 PAC의 낙동강 하류 원수 유기물질에 대한 흡착 특성을 알아보기 위하여 등온흡착실험(Isotherm test) 및 흡착동력학실험(kinetic test)을 실시하였다. PAC에 흡착되는 유기물질은 수중에 단일물질로 존재하는 것이 아니기 때문에, 등온 흡착 실험을 통하여 원수에 대한 PAC의 흡착특성을 평가하여야 한다.

4.1.1 PAC 등온흡착실험 (Isotherm test)

Freundlich 등온흡착식은 활성탄의 흡착능과 흡착 세기를 평가하는데 가장 널리 사용되어지고 있으며 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$q_e(= \frac{x}{m}) = KC_e^{1/n} \quad (4-1)$$

여기서, x = 흡착 대상 물질의 흡착된 양

m = 흡착제의 양

C_e = 용액의 평형 농도

$K, 1/n$ = 흡착 상수

Freundlich 방정식은 실험 및 경험에 의한 것이고, 식 (4-1)을 선형으로 나타내기 위해서 log 형태를 만들어 준다. 양변에 log를 취하면 식 (4-2)를 얻을 수가 있다.

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4-2)$$

여기서, K 는 수식의 절편이고, $1/n$ 은 기울기

K 를 구하기 위해서 $C_e=1$ 이 되는 점에서 $K=q_e$ 가 되고, 직선의 기울기를 통해서 $1/n$ 을 구할 수가 있다.

Fig. 4.1은 원수와 PAC의 등온흡착실험 결과이다. 원수의 DOC농도는 3.20 mg/L이었으며, 실험에 사용된 PAC의 주입량은 각각 12.5, 25, 50, 100, 200 mg/L으로 하였다. 20°C 항온 조건에서 7일의 흡착 실험을 한 결과, 각 PAC의 원수에 대한 Freundlich 상수 K 와 $1/n$ 은 각각 Table 4.1과 같이 나타났고, Table 4.1에서 r^2 값이 0.98 이상으로 식이 대체로 정확하게 나왔다. Freundlich 식에서 상수 K 값은 전반적인 활성탄의 흡착능을 나타내며, $1/n$ 은 흡착강도의 척도와 흡착제 표면에서의 흡착에너지의 분포정도를 나타내는데, K 값이 증가하면 흡착능도 증가하게 되며 또한 $1/n$ 의 값이 커지면 흡착강도는 줄어들게 된다 (Letterman, 1999). 따라서 본 실험에 사용된 원수에 대한 각 PAC의 흡착특성은 K 값이 0.0237로 가장 높고, $1/n$ 값이 1.2651로 가장 낮은 석탄계 활성탄의 흡착 효율이 가장 좋고 다음으로 K 값 0.0157, $1/n$ 값 1.7236인 야자계 활성탄이 조금 좋으며 K 값 0.0045, $1/n$ 값 3.5148인 목탄계 활성탄의 흡착효율이 가장 떨어진다는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 수중의 유기물질이 가지는 전하(charge)와 활성탄 세공에서의 표면전하와 밀접한 관련이 있는 것으로 Bjelopavlic et al. (1999)은 보고하고 있다. Bjelopavlic et al. (1999)은 목탄계 활성탄의 경우 수중의 pH가 4 부근에서는 표면전하가 0 부근으로 나타나지만 수중의 pH가 증가할수록 활성탄이 가지는 음전하는 더욱 커진다고 보고하고 있으며, 야자계나 석탄계 활성탄의 경우는 수중의 pH가 산성에서는 양전하를 가지며, pH가 증가할수록 표면전하의 감소폭이 목탄계 활성탄 보다는 작아 pH 7 부근에서는 표면전하가 0 부근으로 조사되었다고 보고하였다. 따라서, chloroform과 같은 수중의 유기물질들은 중성부근의 pH에서는 음전하를 가지고 있어 목탄계 재질의 활성탄에서는 활성탄 표면전하와의 수중 유기물질과의 반발력으로 인하여 흡착능이 매우 낮게 나타나는 것으로 판단되었다. 목탄계 활성탄에서의 이러한 결과는 활성탄 제조시에 세공을 만드는 활성화(activation) 단계에서 야자계나 석탄계 활성탄의 경우는 보통 증기(steam)로 활성화시키지만 목탄계 활성탄의 경우는 화학약품에 의한 활성화 단계를 거치는 것으로 알려져 있다. 따라서 이런 차이에 의해서 활성탄 세공에서의 표면전하에 많은 차이가 발생한 것으로 판단된다.

또한, 활성탄 표면전하가 거의 유사한 야자계와 석탄계 활성탄에서의 유기물질 흡착능 평가에서는 석탄계 활성탄이 유기물질의 흡착에 유리한 중간세공이 야자계 활성탄 보다 발달하여 NOM의 흡착 제거에 매우 효과적인 것으로 평가되었다 (손, 2005).

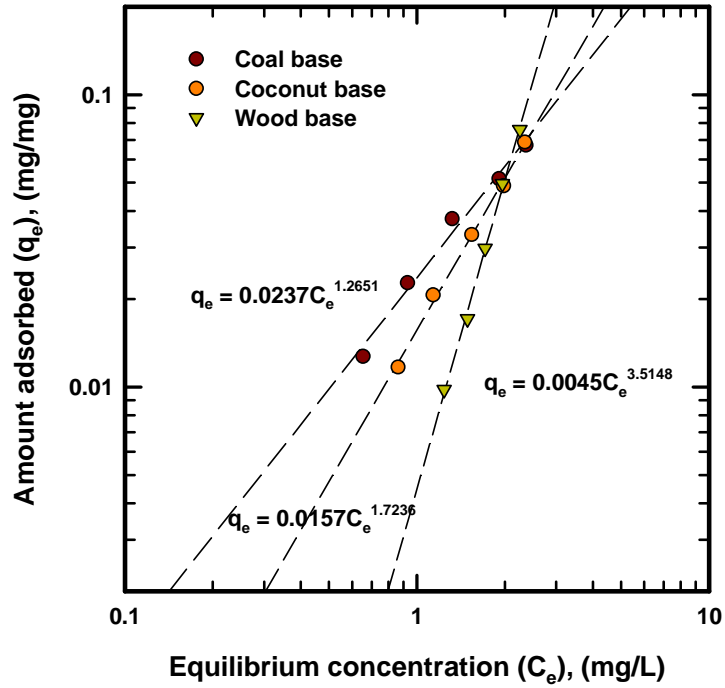


Fig. 4.1. Adsorption isotherm of raw water using different PAC.

Table 4.1. Freundlich adsorption isotherm constants at different PAC

PAC	K (mg/mg)/(L/mg)	1/n	r ²
Coal base	0.0237	1.2651	0.9855
Coconut base	0.0157	1.7236	0.9967
Wood base	0.0045	3.5148	0.9975

4.1.2 흡착동역학 실험 (Batch type kinetic test)

PAC-UF막분리 실험에 앞서 최적의 PAC와 그 주입량을 도출하고, PAC의 주입량과 접촉시간에 따른 흡착속도를 알아보기 위하여 흡착동역학 실험을 수행하였다. 먼저 PAC접촉에 따른 효과적인 교반강도를 도출하기 위하여 PAC의 주입량을 각각 50, 100 mg/L로 하고 교반강도를 $G=25, 50, 100, 150, 200 \text{ sec}^{-1}$ 으로 하였으며 접촉시간은 30분일 때 각 PAC에 의한 유기물의 흡착특성을 비교평가 하였다.

Fig. 4.2는 각 PAC의 교반강도에 따른 흡착효율을 나타낸 것으로 교반강도가 증가함에 따라 PAC에 의한 유기물의 흡착이 증가함을 알 수 있다. 하지만 교반강도가 100 sec^{-1} 이상에서는 흡착효율에 비하여 과도한 동력이 소요됨에 따라 적합하지 않다고 판단된다.

Fig. 4.3은 PAC 주입량과 접촉시간에 따른 유기물의 제거효율을 나타낸 것으로 짧은 PAC와의 접촉시간에서 유기물의 제거율이 증가함을 알 수 있었으며, 실험 결과와 같이 PAC 주입량의 증가에 따라 유기물의 분말활성탄에 보다 빠른 흡착속도를 나타내었으며 PAC 주입량이 100 mg/L에서 가장 높은 UV₂₅₄ 및 DOC 제거율을 보였다. 90분간의 접촉시간에서 분말활성탄 흡착에 의한 제거율이 접촉시간 30분에서 제거율과 거의 일정하게 나타났는데, 석탄계 활성탄의 경우 100 mg/L 주입시 접촉시간 30분에서 거의 50 % 이상의 DOC 제거율을 보여주어 유기물 제거율이 매우 높음을 알 수 있다.

이러한 PAC의 유기물 제거특성은 PAC의 주입량이 증가할수록 유기물의 제거율은 증가하나 일정시간 이상의 분말활성탄과 원수와의 접촉시간에서는 그 제거율의 변화가 나타나지 않았던 명 등(2000)의 연구결과와 일치하였다.

따라서 3종류의 PAC를 이용하여 유기물에 대한 등온흡착실험과 흡착동역학 실험을 수행한 결과로서 석탄계 분말활성탄이 흡착효율이 가장 좋고, 흡착강도 $G=100 \text{ sec}^{-1}$ 에서 접촉시간이 비교적 짧은 시간인 30분 이내에서 유기물의 흡착이 거의 이루어짐을 확인 할 수 있었으며, 이를 바탕으로 PAC-UF 막분리 실험을 수행하였다.

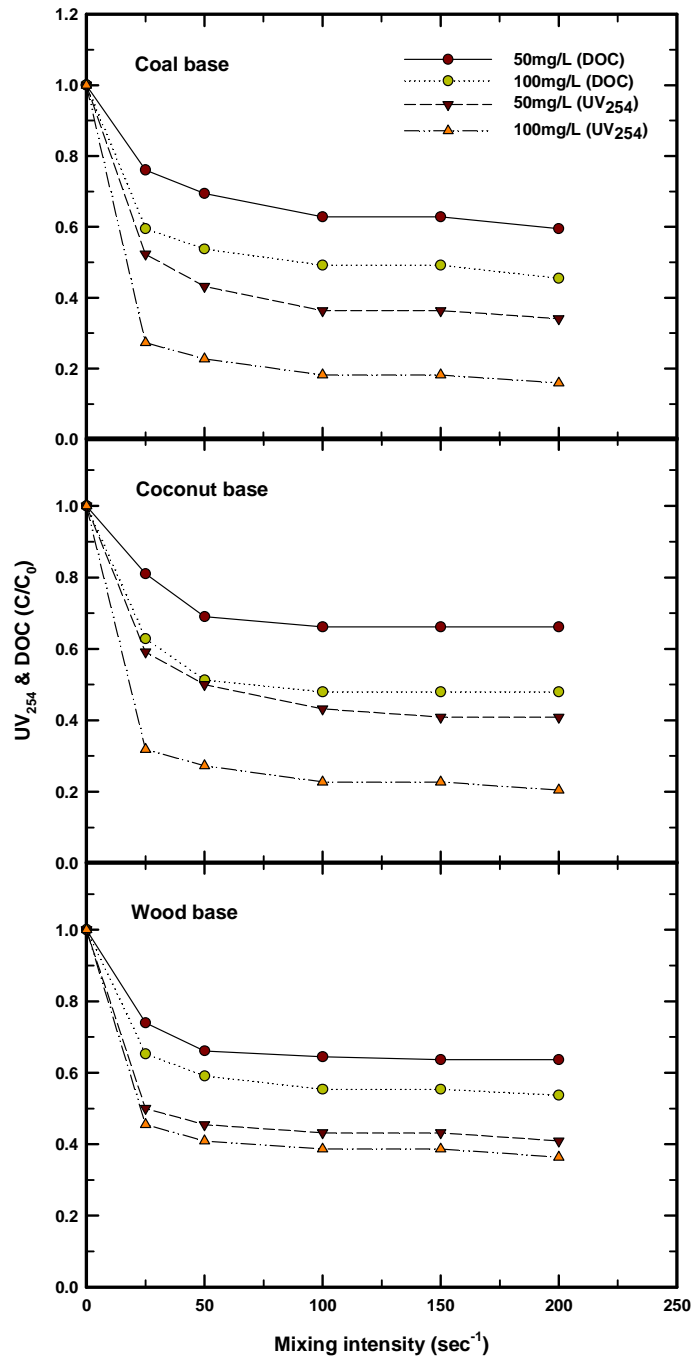


Fig. 4.2. Effect of mixing intensity on DOC and UV₂₅₄ removal efficiency of PAC.

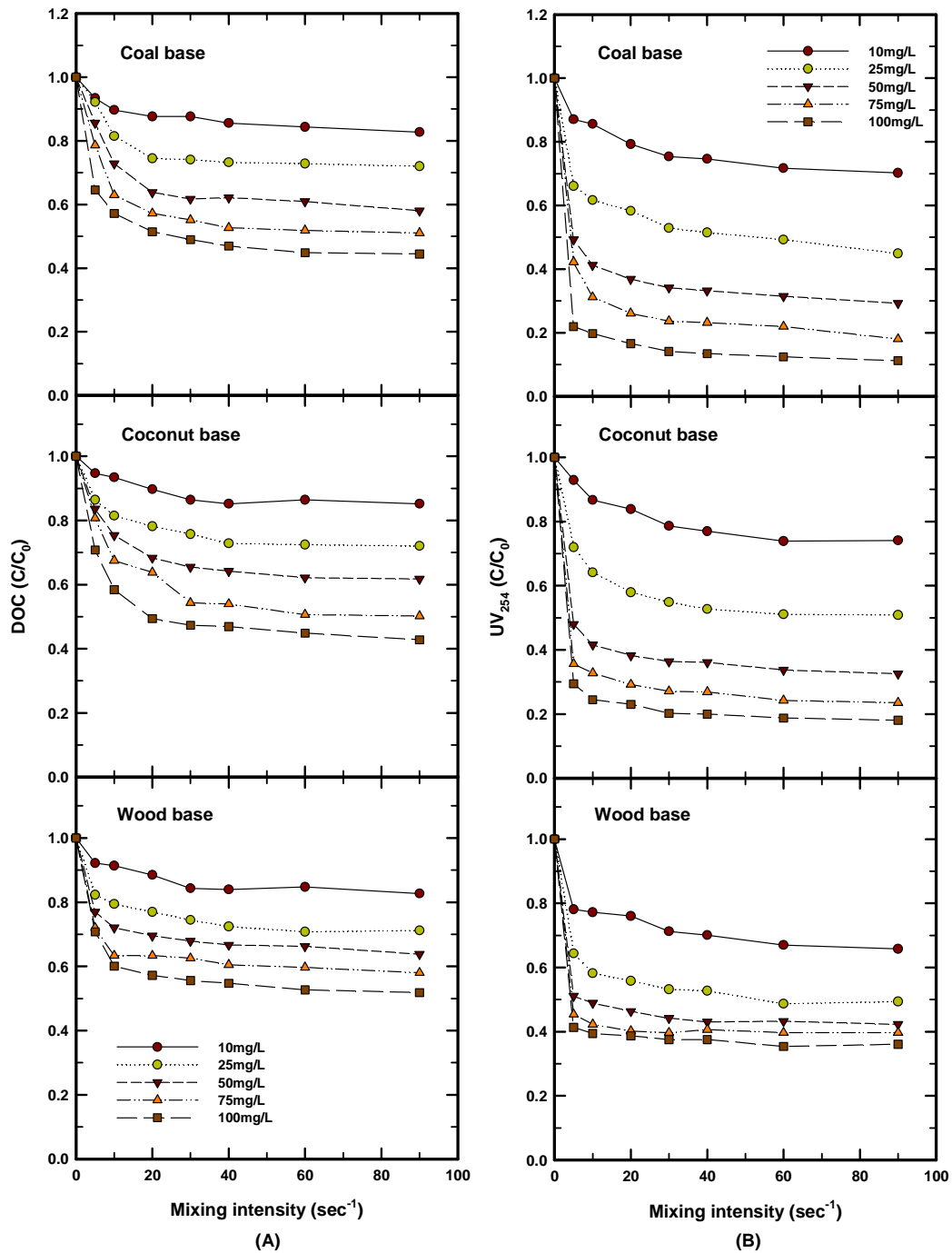


Fig. 4.3. Batch kinetic test for the adsorption of NOM using PAC (A) DOC, (B) UV_{254} .

4.2 PAC-UF 막분리 공정의 적용

4.2.1 PAC-UF 막분리 공정에서 PAC가 투과 flux에 미치는 영향

PAC-UF 막분리 실험에 앞서 PAC자체에 의한 투과 flux의 영향을 확인하기 위하여 석탄계, 야자계, 목탄계 PAC의 농도를 각각 100 mg/L, 200 mg/L로 하여 순수와 접촉 후 UF 막 투과 flux를 관찰하였다. 실험 결과 Fig. 4.4에서 보는 바와 같이 각 PAC의 종류 및 주입량에 따라 막의 표면에 fouling을 유발하지 않고 순수의 투과 flux와 거의 유사하게 나타나 UF 막분리 운전에서 투과 flux에 영향이 없는 것으로 판단되었다.

4.2.2 UF 공정에서 PAC 주입량에 따른 투과 flux 비교

앞서 실시한 등온흡착실험과 흡착동역학실험에서 PAC 공정 시 원수 내의 유기물을 제거하기 위하여 석탄계 활성탄이 가장 우수한 흡착효율을 가지고 있음을 알 수 있었고, 흡착강도 $G=100 \text{ sec}^{-1}$ 에서 30분간 접촉 시 유기물의 흡착이 대부분 이루어짐을 확인 할 수 있었다. 그리고 PAC의 재질에 따른 투과 flux의 변화는 없는 것으로 나타났다. 따라서 UF 막분리 공정의 전처리로서 PAC 적용 시 석탄계 PAC를 사용하고, 흡착강도 $G=100 \text{ sec}^{-1}$ 에서 30분간 접촉 후 막 투과 flux와 유기물 제거 효율을 살펴 보았다.

Fig. 4.5는 PAC 주입량 별로 막 통과 시 투과 flux를 나타낸 것이고, Fig. 4.6은 유기물 제거 정도를 나타낸 것으로 실험 시 PAC 주입량은 50, 75, 100 mg/L로 하였다. Fig. 4.5에서는 PAC 주입량에 따라 원수에 비해 투과 flux의 증가가 이루어지지 않았음을 나타내었고, Fig. 4.6에서는 PAC 주입량에 따라 유기물의 제거율이 높게 나타났는데, PAC 100 mg/L를 원수에 접촉 후 UF 공정 적용 시 60 % 이상의 높은 제거율을 보였다. 결과적으로 PAC 주입량에 따라 유기물 제거율은 높게 나타났으나 투과 flux는 원수에 비해 증가가 거의 이루어지지 않았다. 이는 PAC 공정 적용 시 막 투과 flux에 영향을 미치는 물질의 제거가 거의 이루어지지 않기 때문임을 알 수 있다. 일반적으로 막오염은 용존성 유기물중 hydrophilic보다 hydrophobic 물질이 더 유발시키고 hydrophobic 물질에서도 fulvic acid보다 humic acid가 투과 flux를 더 많이 감소시킨다고 보고되고 있다 (schfer *et al.*, 2000; 정 2002). 따라서 PAC 공정 시 전체 유기물의 제거 효율은 높으나, 유기물 중 투과 flux를 많이 감소시키는 물질인 humic acid의 제거가 잘 되지 않는 것으로 판단되어 진다.

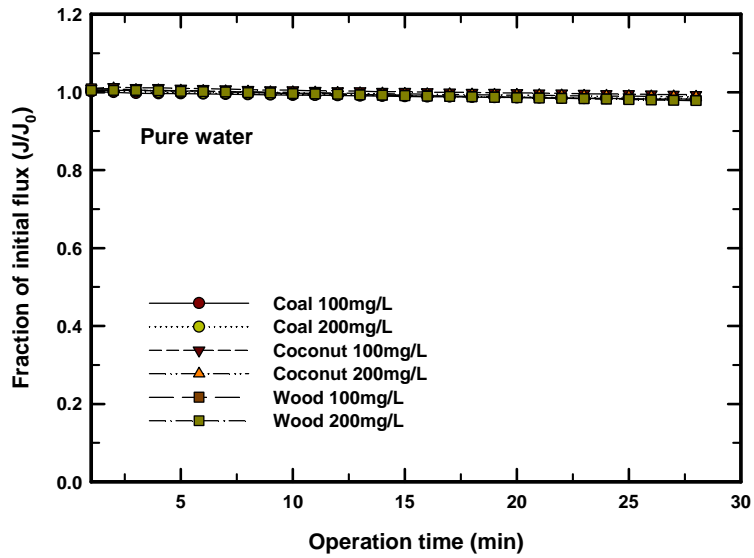


Fig. 4.4. Effect of flux decline compared with PAC dosing rare and pure water.

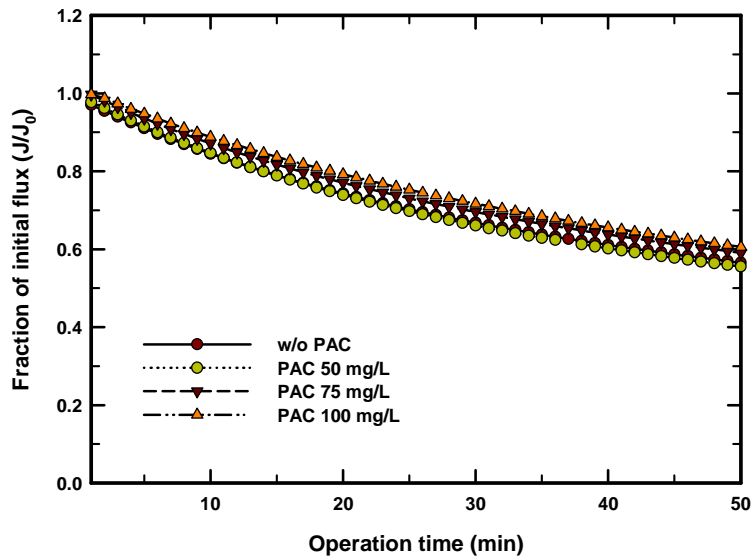


Fig. 4.5. Changes in Flux of UF membrane under various PAC doses (PAC : coal base, MWCO : 100 kDa).

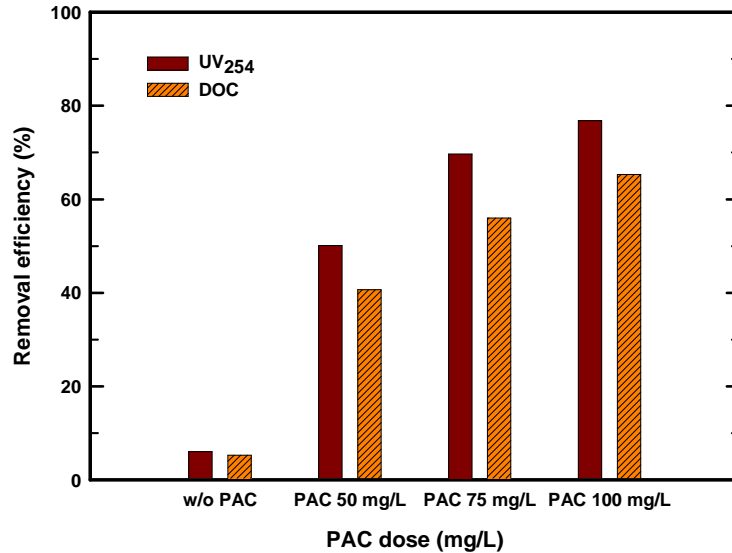


Fig. 4.6. Effect of PAC dosing on the removal of DOC and UV₂₅₄ by PAC-UF process.

4.2.3 PAC-UF 막분리 공정에서 입자상 물질의 영향

PAC-UF 막분리 공정에 있어서 원수중에 존재하는 입자상 물질의 투과 flux에 미치는 영향을 파악하기 위하여 탁도가 5 NTU의 원수와 원수를 1.2 μm filter로 여과한 0.8 NTU의 여과수를 이용하여 투과 flux를 측정하였다.

Fig. 4.7은 원수를 1.2 μm filter로 prefilter한 여과수와 원수의 투과 flux의 변화를 나타낸 것으로 운전시간 50분 동안 투과 flux의 차이가 거의 나타나지 않아 저탁도 (5 NTU)에서의 1.2 μm 이상의 입자상 물질이 fouling에 미치는 영향은 적은 것으로 판단된다. 따라서 막의 투과 flux에 영향을 미치는 것은 입자상 물질에 의한 것보다 용존성 유기물에 의한 영향이 더 크게 작용하는 것으로 보여진다. 막의 fouling을 유발하는 물질로는 용존성 유기물, pH, 이온강도, 칼슘 등이 있으며, 특히 용존성 유기물중

hydrophilic보다 hydrophobic 물질이 더 유발하며 hydrophobic 물질에서도 fulvic acid 보다 humic acid가 투과 flux를 더 많이 감소시킨다고 보고되고 있다(schfer *et al.*, 2000).

Fig. 4.9는 PAC의 주입량을 각각 50, 75, 100 mg/L로 하여 원수와 여과수의 유기물을 제거특성을 나타낸 것으로 여과수의 경우 원수에 비하여 유기물의 제거가 다소 증가함을 나타내었는데, 이는 PAC 흡착시 1.2 μm 이상의 입자상 물질들이 용존성 유기물의 흡착에 방해를 하여 일어나는 것으로 보여진다.

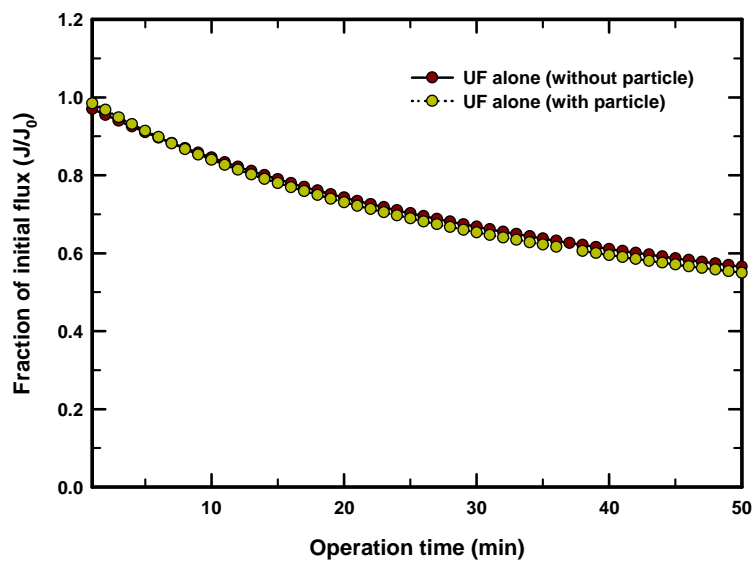


Fig. 4.7. Change in Flux of UF membrane with and without particle under raw water condition (PAC : coal base, MWCO : 100 kDa).

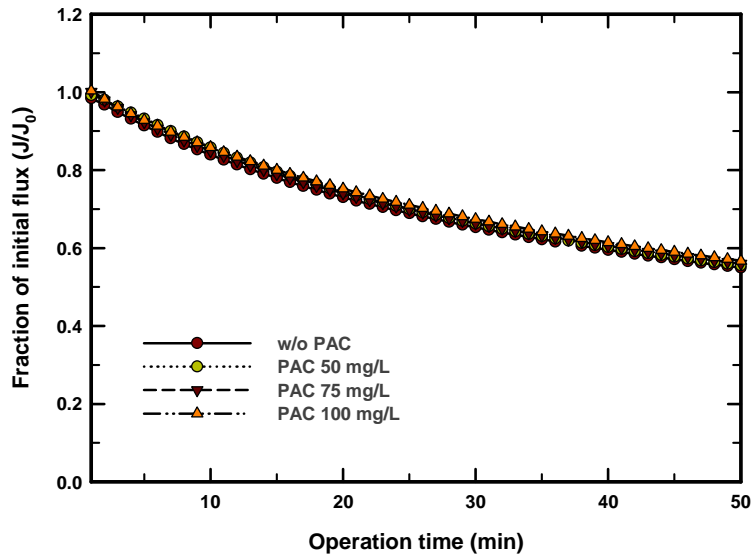


Fig. 4.8. Changes in Flux of UF membrane under various PAC doses (PAC : coal base, MWCO : 100 kDa).

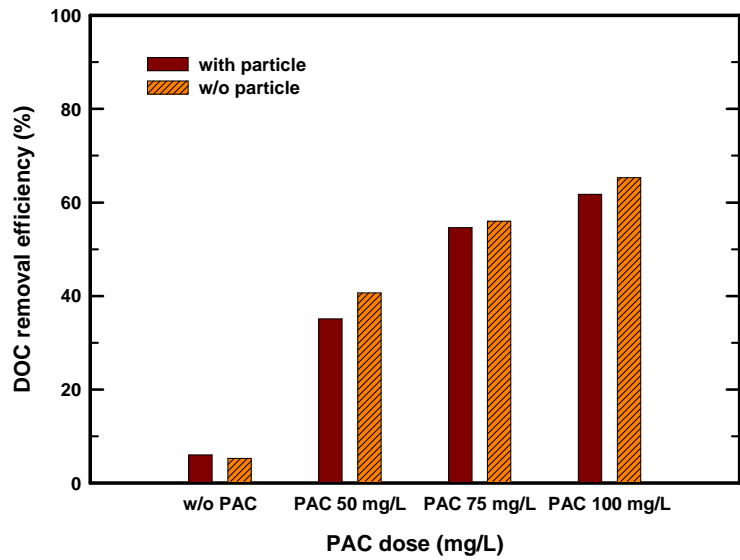


Fig. 4.9. Effect of PAC dosing on DOC removal efficiency by PAC-UF process.

4.3 PAC-UF 공정에서 전응집의 영향

4.3.1 응집제 주입 후 UF 막 투과 flux 변화

UF 막분리 전처리로 PAC를 적용 시, PAC의 주입량에 따라 투과 flux 및 유기물의 제거율을 관찰한 결과 막분리 단독 공정에 비하여 높은 유기물의 제거율을 나타내었다. 하지만 투과 flux의 경우 PAC를 적용한 경우와 막분리 단독 공정의 적용에 따른 차이가 나타나지 않았는데, 이는 PAC에 의해 막의 fouling을 일으키는 물질의 제거가 효율적으로 이루어지지 않았기 때문이라고 판단되어지는데, 앞에서 언급된 용존성 유기물 성분 중 분자량이 큰 humic acid의 경우 응집 공정을 적용하면 효율적으로 제거가 가능하다. 따라서 응집-UF 공정을 적용해 보도록 하였다.

응집 후 막의 투과 flux변화를 관찰하기에 앞서 응집에 사용되는 응집제는 alum을 사용하였고, jar-test를 실시하여 alum의 농도를 각각 0.03, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2 mM(as Al)로 하여 응집 실험을 실시하였다. Fig. 4.10은 응집제의 주입량에 따른 DOC와 UV₂₅₄의 제거율을 나타낸 것으로 응집제의 주입량이 0.15 mM (as Al)인 경우에서 가장 높은 효율을 얻었으며 이를 바탕으로 응집제 주입량 별로 막의 투과 flux를 관찰하였다. Fig. 4.11은 alum 응집제를 사용하여 응집제 주입량에 따른 투과 flux 감소를 나타내었다. 응집제의 주입량을 각각 0.03, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15 mM (as Al)로 증가함에 따른 투과 flux 변화를 알아본 결과 0.05 mM에서 가장 낮은 투과 flux의 감소를 보였다. 이는 alum에 의한 유기물이 효과적으로 응집되어 막의 표면에 floc을 형성하여 투과 flux의 감소를 줄여준 것으로 판단되어지며 0.03 mM (as Al)과 같은 저 농도의 주입농도에서는 응집제에 의한 유기물의 응집이 효과적으로 이루어 지지 않아 투과 flux의 감소가 증가한 것으로 보인다. 또한 0.05 mM (as Al)이상의 주입량에서는 오히려 응집제의 과도한 주입으로 인한 투과 flux가 감소하였는데, 이는 과량의 응집제 주입시 막의 fouling을 야기하는 precipitate의 과도한 형성으로 인한 것으로 생각되어진다. 정 (2002)은 순수에서 응집제량이 증가할수록 용존성 Al(III)보다는 precipitate 형태의 Al(III)종이 더 많이 존재하게 되어 이는 막분리시 더 큰 flux 감소를 보인다고 한 바가 있다.

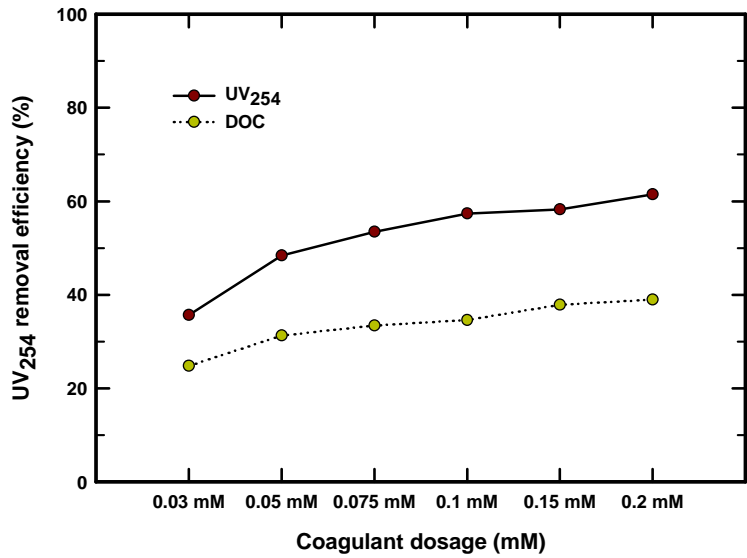


Fig. 4.10. Effect of coagulation dose on the removal of DOC and UV₂₅₄.

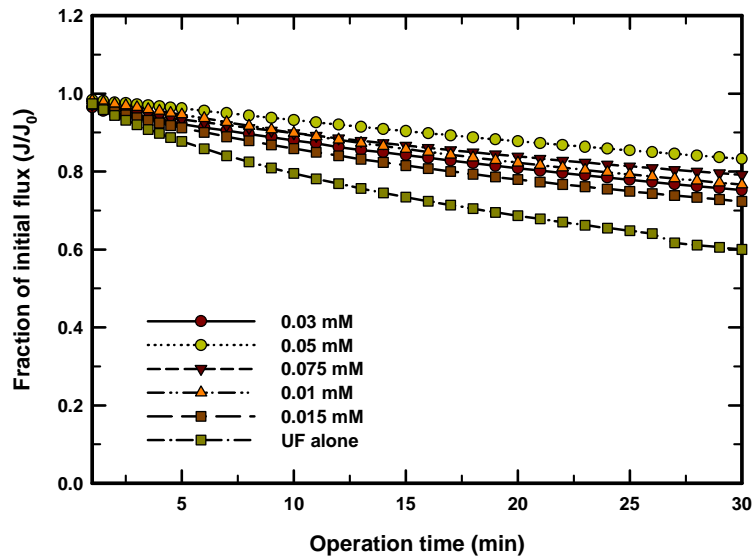


Fig. 4.11. Change in flux of UF membrane under various coagulant dose.

4.3.2 전응집에 의한 PAC의 흡착 특성

응집이 활성탄 흡착 전처리로 사용된다면 분자량이 큰 NOM은 응집에 의하여 일정 부분 제거되어 활성탄 흡착 성능의 향상과 동시에 flux 향상을 기대할 수 있다. 전응집에 의한 PAC의 흡착 특성을 알아보기 위해 원수, 응집 처리수, 강화응집 처리수에 대해 등온흡착실험(Isotherm test)을 실시하였다. 앞서 실험한 결과를 토대로 Alum 주입량은 0.05 mM로 주입하였고, 강화응집 처리수의 pH는 5.5로 조절하였다.

Fig. 4.12는 각 시수에 대한 등온흡착실험 결과이다. 각 시수의 DOC 초기농도는 원수 3.2 mg/L, 응집 처리수 2.36 mg/L, 강화응집 처리수 2.04 mg/L 이고, pH는 각각 7.69, 7.28, 5.55 이다. 실험에 사용된 PAC는 석탄계 PAC로 주입량을 각각 12.5, 25, 50, 100, 200 mg/L로 하여, 20℃ 항온 조건에서 7일간 흡착실험을 하였다. Table 4.2는 각 시수에 대한 Freundlich 상수 K와 1/n의 값을 나타내었다. 실험 결과 원수에 비해 응집 및 강화응집 처리수에서 흡착능이 높게 나타났다. 활성탄 흡착은 주로 분자량이 작은 물질의 제거에 용이하고, 응집은 주로 큰 분자량을 가진 물질의 제거에 효율적인데, 전응집을 통해 큰 분자량을 먼저 제거함으로써 활성탄에 의한 흡착능이 향상된 것으로 보여진다. 그리고 또한 전처리로 강화응집을 할 경우 원수 pH가 낮아지는데, 낮은 pH에서 PAC 표면전하가 양전하를 가짐으로 흡착능에 좋은 영향을 주는 것으로 보여진다.

G. Newcombe et al. (1997)의 연구에서 두가지 활성탄을 가지고 NOM의 흡착에 이온세기와 pH의 영향을 살펴보았는데, pH가 낮을수록 흡착효율이 좋게 나타났다. 그리고 Mick Bjelopavlic et al. (1999)의 연구에서 pH에 따른 NOM charge 와 7가지 활성탄의 표면전하를 분석한 결과 NOM은 pH 3에서 전하를 띠지 않게 되고, pH 7-9 정도 도달할 때 급속도로 음전하를 띠게 되는 반면 활성탄은 pH 6.5 이하로 내려가면 표면전하가 양전하로 되었다. 따라서 낮은 pH에서 활성탄의 NOM의 흡착력이 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

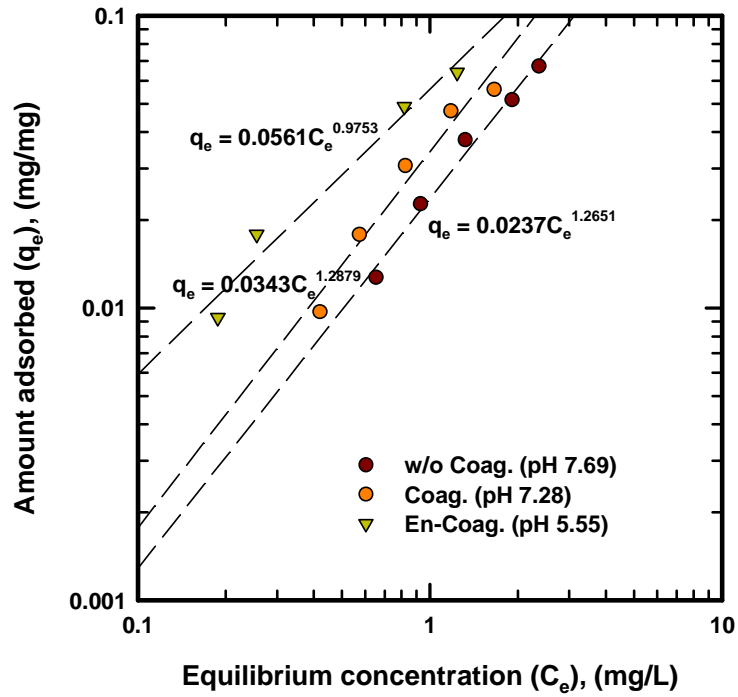


Fig. 4.12. Adsorption isotherm of raw water under various pre-treatment (PAC : coal base, Alum dose : 0.05 mM).

Table 4.2. Freundlich adsorption isotherm constants at various pre-treatment (PAC : coal base, Alum dose : 0.05 mM)

Pre-treatment	K (mg/mg)/(L/mg)	1/n	r ²
w/o Coag.	0.0237	1.2651	0.9855
After Coag.	0.0343	1.2879	0.9605
After En-Coag.	0.0561	0.9753	0.9692

4.3.3 응집-PAC 접촉 후 UF막 투과 flux의 변화

분말 활성탄을 UF막분리 공정에 적용하였을 경우 PAC 주입량을 증가시켜도 원수와 투과 flux 변화에는 차이가 없었으며, 유기물의 제거측면에서는 PAC-UF막분리 공정의 경우 우수하였다. 이것은 PAC-UF막분리 공정에 있어서 유기물의 제거는 우수하나 막의 투과 flux를 감소시키는 원인물질의 제거가 이루어지지 않아 막의 fouling을 발생을 유발하였다고 판단되어진다. 따라서 본 실험에서는 응집-PAC-UF 공정 및 강화응집-PAC-UF 공정을 도입하여 막의 투과 flux변화와 유기물의 제거율을 관찰하고자 하였다. 먼저 앞서 실험한 Fig. 4.10와 4.11의 결과로부터 최적의 응집제 주입량을 0.05 mM (as Al)로 하여 응집-PAC-UF공정을 적용하여 투과 flux의 변화를 관찰하였다.

Alum의 주입농도 0.05 mM(as Al), PAC의 주입량을 50, 75, 100 mg/L 으로 하여 원수와 응집-PAC-UF 막분리 실험을 수행한 결과 Fig. 4.13에서와 같이 나타났다. 그림에서 PAC의 주입량이 100 mg/L에서 투과 flux의 감소가 가장 낮게 나타남을 알 수 있었는데 주입량에 따라 투과 flux의 감소가 뚜렷하게 나타나지는 않았다. 이는 투과 flux에 영향을 미치는 물질이 응집에 의한 flocc형성으로 인하여 막표면에 cake층을 형성하여 투과 flux의 감소가 줄어들었다고 판단되어지며 PAC에 의한 투과 flux에 영향을 미치는 물질의 제거는 미흡하다고 생각되어진다. 또한 Fig. 4.14에 나타난 것과 같이 유기물의 제거율은 응집 단독과 응집-PAC 공정을 비교하였을 때 응집 단독에 비해 PAC의 주입량이 증가할수록 UV₂₅₄ 및 DOC의 변화가 높게 나타났다. 이는 분말 활성탄에 의한 흡착 및 응집에 의하여 유기물의 제거가 이루어졌다고 판단되어진다.

따라서 막의 fouling을 유발시키는 물질은 PAC 흡착 공정 보다 응집 공정시 제거가 용이한 것으로 나타나, PAC 흡착 공정 앞에 응집 공정 추가 시 높은 유기물질 제거 효율과 투과 flux의 향상을 나타냄을 알 수 있다.

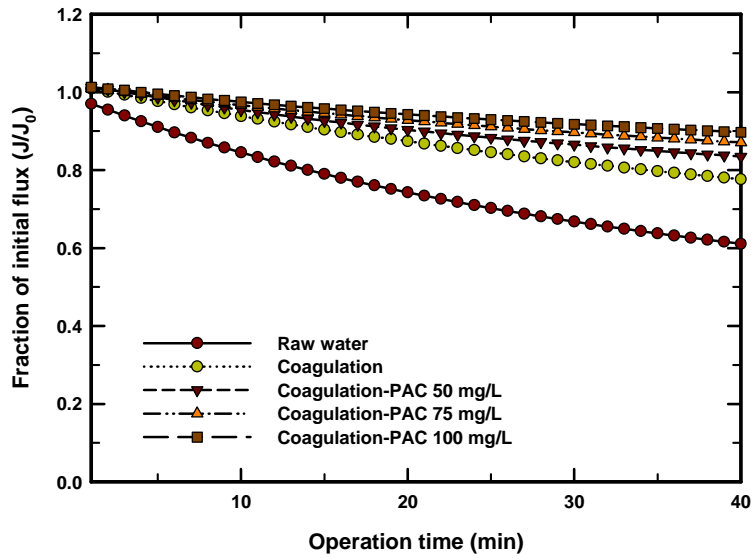


Fig. 4.13. Changes in flux of UF membrane with PAC (Alum dose : 0.05 mM, pH : 7.28).

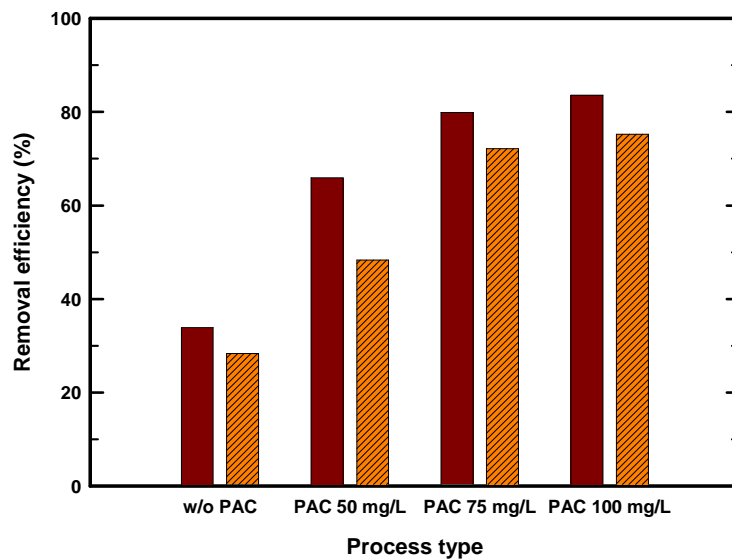


Fig. 4.14. Effect of PAC dosing on DOC & UV₂₅₄ removal by PAC-UF process (Alum dose : 0.05 mM).

4.3.4 강화응집-PAC 접촉 후 UF막 투과 flux의 변화

앞서 실시한 등온흡착실험 결과에서 일반 응집 보다 미리 산을 첨가한 후 응집제를 주입(adjusted pH)하여 pH를 5.5 정도로 조절하였을 때(강화응집), 흡착능 및 흡착강도가 높게 나타났는데, 이는 강화응집시 일반 응집 보다 제거율이 높아 초기 농도를 낮춤과 동시에 pH를 낮춤으로서 PAC의 흡착능 및 흡착강도가 높게 나타났다. 이러한 결과로 응집-PAC-UF 막분리에서 일반 응집을 대신해 적정 pH로 조절하는 강화응집을 적용시 더 좋은 투과 flux 효율과 유기물 제거 효율을 기대할 수 있다.

강화응집 공정에서는 Alum의 주입농도 0.05 mM(as Al), adjusted pH 5.5, PAC 흡착 공정에서는 PAC의 주입량을 50, 75, 100 mg/L 으로 하여 원수와 강화응집-PAC-UF 막분리 실험을 수행한 결과 Fig. 4.15와 같이 나타났다. 앞서 실시한 응집-PAC-UF 막분리와 마찬가지로 강화응집-PAC-UF 막분리 역시 PAC 주입량에 따라 투과 flux의 감소가 조금씩 줄어드는 것으로 나타났다. 그리고 Fig. 4.16은 유기물 제거율을 나타낸 것인데 유기물 제거 역시 강화응집 단독에 비해 PAC의 주입량이 증가할수록 UV₂₅₄ 및 DOC의 변화가 높게 나타났다.

Fig. 4.17과 Fig. 4.18은 UF 단독 공정과 비교해 각 전처리 후 UF 공정의 투과 flux 변화 및 유기물 제거 효율을 나타낸 것으로, 강화응집-PAC-UF 막분리 공정이 투과 flux 효율과 유기물 제거에서 모두 가장 좋은 효율을 나타내었다.

따라서 UF 막분리 공정의 전처리로서 PAC 흡착 공정 앞에 간단한 강화 응집 공정 추가로 매우 높은 유기물질 제거 효율과 투과 flux의 향상을 나타냄을 알 수 있다.

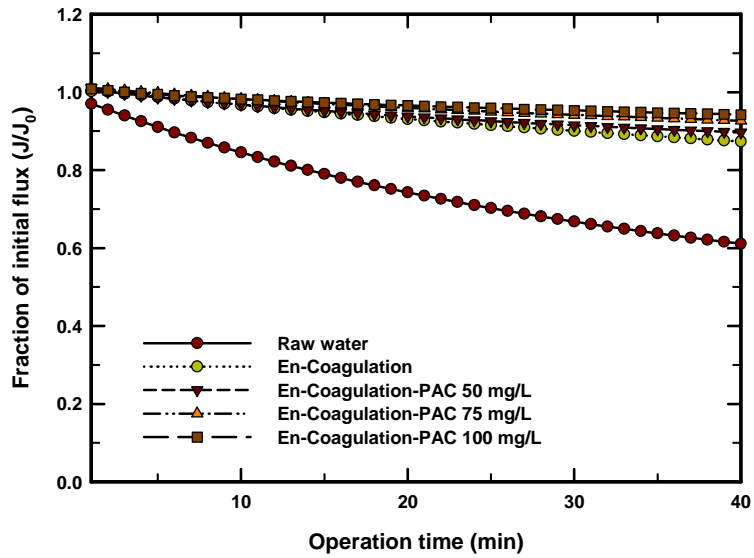


Fig. 4.15. Changes in flux of UF membrane with PAC (Alum dose : 0.05 mM, pH : 5.5).

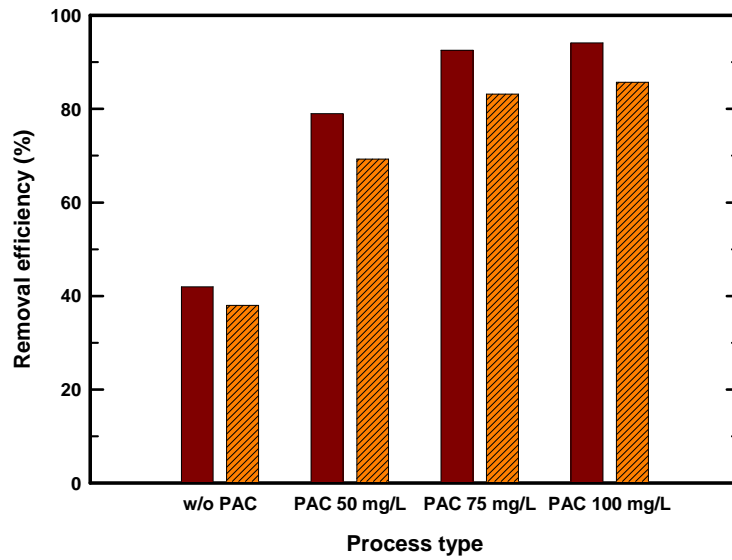


Fig. 4.16. Effect of PAC dosing on DOC & UV₂₅₄ removal by PAC-UF process (Alum dose : 0.05 mM, pH : 0.5).

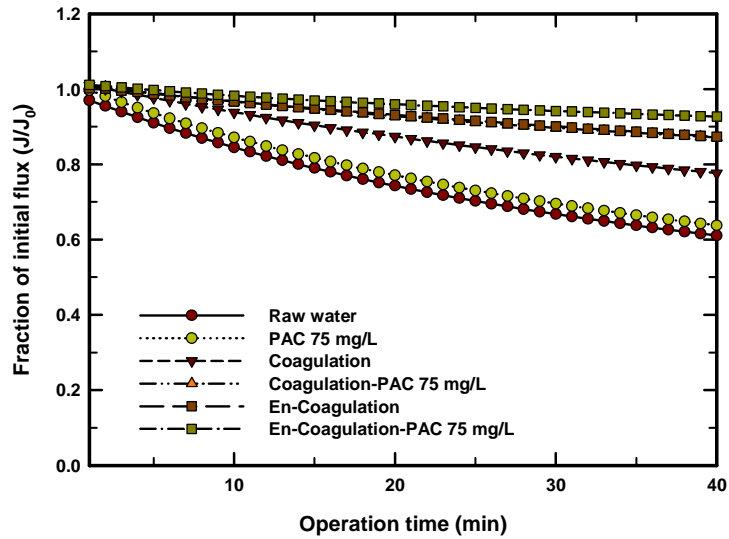


Fig. 4.17. Comparison of flux decline for different pre-treatment (PAC dose : 50 mg/L, Alum dose : 0.05 mM).

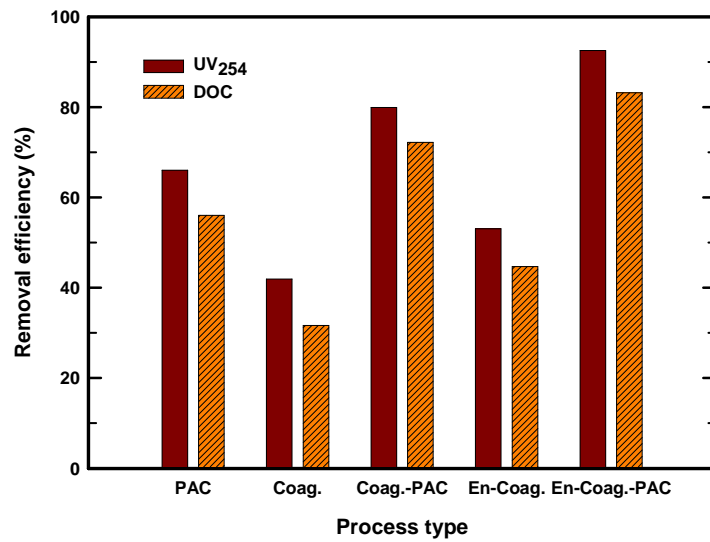


Fig. 4.18. Effect of various pretreatment on DOC & UV₂₅₄ removal by UF process (Alum dose : 0.05 mM, PAC dose : 75 mg/L).

4.4 각 전처리 별 유기물 제거 특성

4.4.1 원수의 물리·화학적 특성

PAC와 응집 전처리시 제거되는 유기물의 특성을 알아보고 막 flux와의 관계를 알아보기 위해 원수 및 각 전처리시의 유기물의 특성에 대한 분류를 실시하였다. 실험에 사용된 낙동강 원수 유기물질의 물리·화학적 특성을 Table 4.3과 Fig. 4.19, Fig. 4.20에 나타내었다. 물리·화학적 특성은 유기물 성상별 특성과 분자량 분포 특성에 대하여 각각 나타내었다. NOM의 유기물 성상별 특성은 소수성 물질 43.1 %, 친수성 물질 40.2 %, 반친수성 물질 16.7 %로 나타났으며, 분자량 분포 특성은 10 kDa 41.3 %, 1-10 kDa 40.4 %, 10 kDa 이상이 14.3 %로 나타나 대부분의 유기물질이 10 kDa 미만의 저분자 물질들로 구성되어 있는 것으로 나타났다.

Table 4.3. DOC contents of organic fractions and AMWD for raw water

Organic fraction	DOC (%)	AMWD	DOC (%)	
Hydrophobic	Fulvic acid	28.2	1 kDa >	41.3
	Humic acid	14.9	1-10 kDa	40.4
Hydrophilic	40.2	10 kDa <	18.3	
Transphilic	16.7			

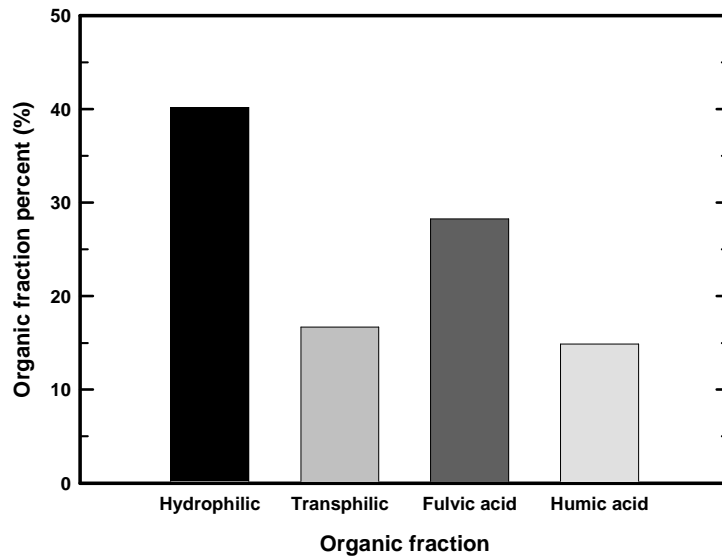


Fig. 4.19. Distribution of organic fraction in raw waters.

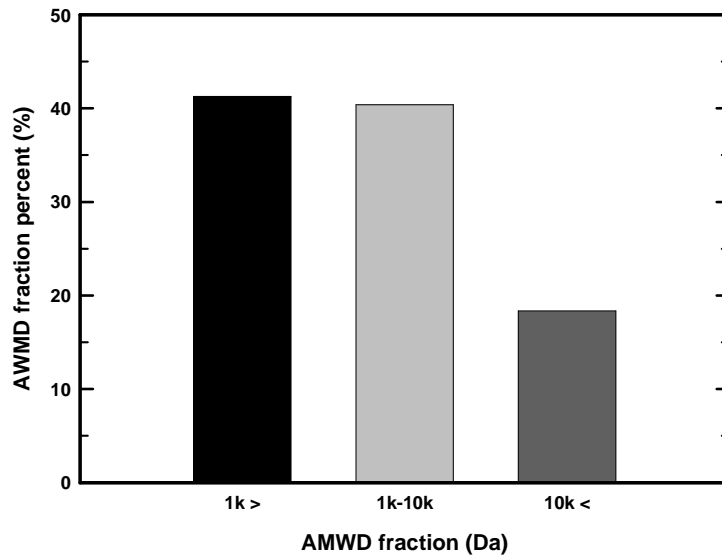


Fig. 4.20. Distribution of AMWD fraction in raw water.

4.4.2 PAC 흡착과 응집에 따른 유기물질 제거 특성

PAC 흡착 및 응집 처리에 따른 유기물을 성상별 및 분자량 분포 제거 특성을 Fig. 4.21과 Fig. 4.22에 각각 나타내었다. 각 공정의 운전조건은 PAC 주입량 150 mg/L, Alum 주입량 0.1 mM(as Al), 응집시 adjust pH 5.5 로 조절하여 운전하였다. 유기물 성상별 제거특성을 나타낸 Fig. 4.21을 살펴보면 총 DOC 제거율이 PAC 흡착 공정시 45 %, 응집 공정시 35 %, 그리고 응집-PAC 공정에서는 62 %로 정도로 나타났으며, PAC 흡착 공정과 응집 공정에서 친수성에 비해서 소수성 물질의 제거효율이 모두 높게 나타내었다. 그리고 PAC 흡착 공정이 응집 공정보다 상대적으로 친수성 물질의 제거 효율이 높게 나타났고, 소수성 물질 중에서도 분자량이 작은 fulvic acid의 제거효율이 가장 높고, 분자량이 큰 humic acid의 제거효율이 가장 낮게 나타났다. 응집 공정의 경우 친수성 물질의 제거효율이 낮게 나타난 반면 상대적으로 소수성 물질의 제거효율은 높게 나타났는데, 분자량이 작은 fulvic acid 보다 분자량이 큰 humic acid의 제거효율이 높게 나타났다. 또한 응집-PAC 공정에서는 모든 성상의 물질에 대해 높은 제거효율을 나타내었다.

Fig. 4.22에서는 각 전처리 후의 유기물 분자량 분포를 나타내었는데, PAC 흡착 공정의 경우 비교적 저분자인 10 kDa 이하에서 제거효율이 높게 나타나는 반면 응집 공정의 경우 상대적으로 고분자인 10 kDa 이상에서 제거효율이 높게 나타났다.

따라서 PAC 흡착 및 응집 처리공정에 의한 유기물질 제거 특성을 평가해보면 두 공정 모두 친수성보다는 소수성 유기물질의 제거가 용이하였으며, 특히 친수성 및 반친수성 물질의 경우 상대적으로 PAC 흡착 공정에서의 제거능이 높은 것으로 조사되었고, PAC 흡착 공정은 fulvic acid, 응집 공정은 humic acid의 제거효율이 가장 높았다. 또한 분자량 크기별 제거특성에서는 10 kDa 이하의 유기물질에 대해서는 PAC 흡착 처리가 우수한 제거능을 나타내었으나, 10 kDa 이상의 유기물질은 응집 처리시 높은 제거능을 가지는 것으로 나타났다.

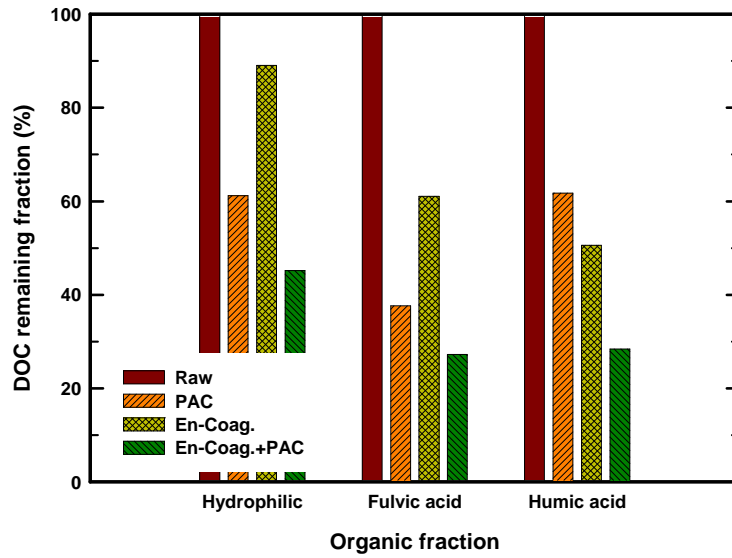


Fig. 4.21. Impact of treatment processes on removal of organic fraction.

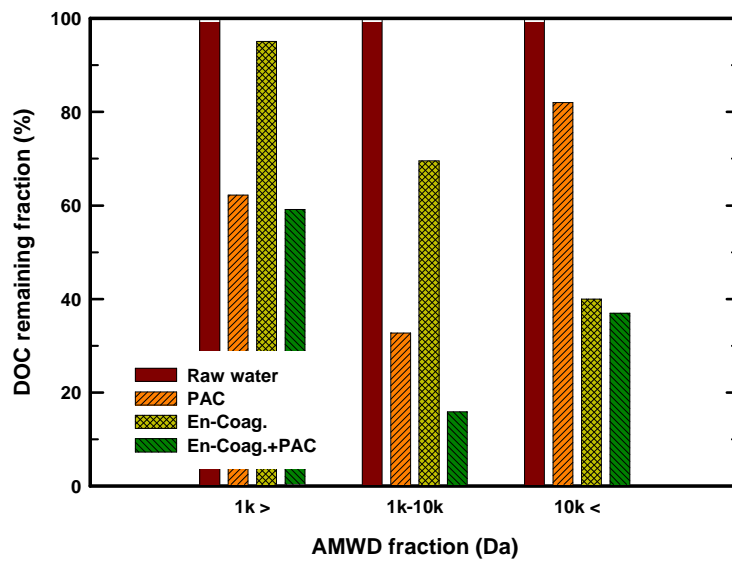


Fig. 4.22. Impact of treatment processes on removal of AMWD fraction.

4.4.3 연속식 막여과 실험 (Sequential Filtration Test)

막의 fouling에 영향을 주는 일부 DOM의 특성을 규정하기 위하여 동일한 막을 사용하여 sequential filtration test를 실시하였다. 실험은 동일한 막에 낙동강 원수와 전처리로 PAC 흡착 및 강화응집한 시수를 통과시킨 투과수 (1st permeate = 2nd feed water)를 다시 동일한 막을 통과시켜 막의 투과 flux 변화를 관찰하였다. 흡착시 PAC 투입량은 100 mg/L, 응집시 Alum 투입량은 0.05 mM(as Al), pH는 5.5로 조정하였고, 100 kDa hydrophilic membrane을 이용하여 막분리를 실시하였다.

Fig. 4.23에서와 같이 1st membrane으로부터 나온 투과수로 2nd membrane을 적용하였을 경우 2nd membrane의 flux 감소가 거의 나타나지 않았는데, 이는 막의 fouling을 유발하는 용존성 유기물이 1st membrane에서 대부분 제거되어 2nd membrane으로 유입되는 유기물은 fouling에 거의 기여하지 않는 것을 알 수 있다. Table 4.4에서는 DOC 및 UV₂₅₄ 제거를 나타내었는데 PAC로 제거되어진 대부분의 유기물은 막의 투과 flux 감소에 거의 기여하지 않고, 1st membrane에서 제거된 일부의 유기물만이 fouling에 기여하는 것으로 보여진다. 그리고 응집을 했을 경우 막의 투과 flux 감소에 기여하는 용존성 유기물질 중 일부는 floc 형성이 증가되어 막표면과 공극에서 흡착이나 막힘 현상을 줄어줄게 하였고, 또한, 막의 표면에서 cake 층을 형성, 투과 flux의 감소를 줄인 것으로 판단되어 진다. 즉, 응집-UF 공정 적용시 제거되어진 유기물을 제외한 일부 용존성 유기물 또한 막의 fouling을 일으킨다는 것을 알 수 있다. AWWARF (2002)에서도 DOM의 대부분인 85~95 %가 막의 fouling을 일으키지 않으며, 그 나머지 일부인 5~15 %가 막의 fouling을 일으킨다고 보고한 바가 있다. Laïne (1989)의 연구에서는 적절한 전처리 없이 UF공정을 단독으로 적용할 경우 효과적으로 유기물 제거를 할 수 없다고 하였다. 이상의 실험 결과를 종합하면 전체 유기물 중 막의 fouling에 기여하는 부분은 거의 일부에 불과하며, PAC 전처리를 하였을 때 유기물 제거율이 매우 높으나 여기서 제거된 유기물은 PAC로는 거의 제거가 되지 않았고, 응집 전처리를 하였을 때는 유기물 중 일부는 응집이 되고 나머지 일부는 막표면과 공극에 흡착 등을 통하여 fouling을 유발함을 알 수 있다.

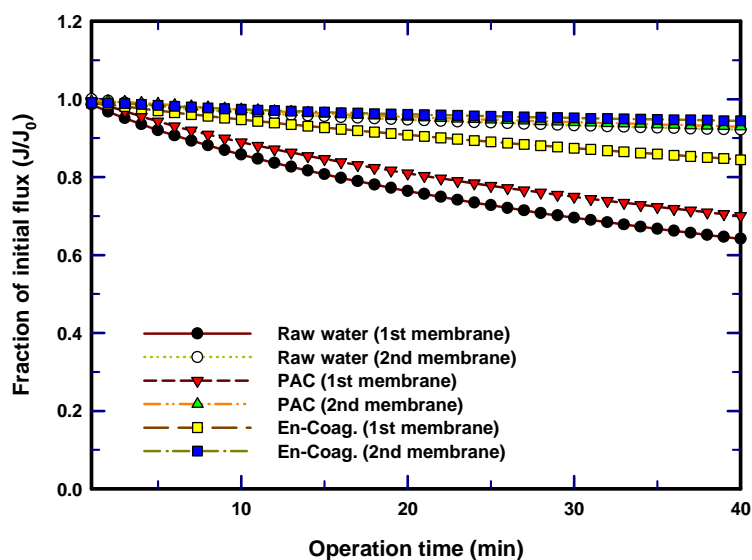


Fig. 4.23. Flux decline of raw water through sequential hydrophilic membranes (PAC dose : 100 mg/L, Alum dose : 0.05 mM, pH : 5.5).

Table 4.4. UV₂₅₄ absorbance from sequential filtration test

Feed water	Sample	DOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)
	1st membrane feed	2.5	0.0483
Raw water	1st membrane permeate	2.14	0.0421
	2nd membrane permeate	2.12	0.0404
After PAC (PAC dose : 100 mg/L)	1st membrane feed	1.14	0.0063
	1st membrane permeate	0.84	0.0048
	2nd membrane permeate	0.82	0.0034
After En-Coag. (Alum dose : 0.05 mM, pH 5.5)	1st membrane feed	1.32	0.0250
	1st membrane permeate	1.18	0.0221
	2nd membrane permeate	1.17	0.0212

4.4.4 각 전처리 적용시 물리·화학적 세척의 영향

Fig. 4.24는 낙동강원수를 이용하여 UF공정에 앞서 전처리공정으로 강화응집, PAC, 강화응집-PAC 공정을 적용하였을 경우와 UF 단독으로 운전하였을 경우 막의 세척 전후의 flux변화를 나타내었다. 사용된 막은 MWCO 100kDa, 친수성 재질의 막을 사용하였다. 막의 물리적 세척은 투과수의 10%의 량을 역세척수로 이용하였으며 화학적 세척은 0.1N NaOH용액에 30분 동안 세척후 flux 변화를 측정하였다. 강화응집 공정의 적용시 사용된 응집제는 alum, 주입량은 0.05 mM(as Al), adjust pH는 5.5 이었으며, PAC는 석탄계, 주입량은 75 mg/L로 하여 실험을 실시하였다.

Fig. 4.24에 나타난 바와 같이 UF 단독으로 운전하였을 경우 각 전처리 공정을 적용하였을 경우에 비하여 flux 감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 원수내에 존재하는 미세 입자들이 막의 공극속으로 침투, 흡착하여 공극의 크기를 감소시키거나 막의 표면에서 비다공성인 cake층을 형성하기 때문이라 판단된다. 약 40분의 운전이 실시된 후의 flux 변화는 PAC 전처리의 경우 약 31 %, 강화응집 전처리의 경우 약 12 %, 그리고 강화응집-PAC 전처리의 경우 약 6 %의 flux 감소를 보이고 있었다. 이 때 물리적인 세척만을 실시한 후 flux 회복율은 거의 95 % 이상까지 회복되었으나 UF 단독 공정의 경우, 약 90 %로 상대적으로 낮은 flux 회복율을 보이고 있다.

이것은 본 실험에 사용된 hydrophilic 재질 막 특성에 기인하는 것으로 보이며, 정(2002)의 연구에 의하면 hydrophilic 재질 막의 경우 막 표면에 흡착된 유기물의 제거는 순수를 이용한 물리적 역세만으로도 투과 flux의 높은 회복율을 가진다고 하였다.

Fig. 4.25는 각 전처리를 UF공정에 적용시 막자체의 수리학적 저항(R_m), cake층 형성으로 인한 저항(R_c), 비가역적인 오염에 의한 저항(R_i)값을 산정하여 나타내었다. 저항값의 산정은 식(4-3)을 이용하였다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \quad (4-3)$$

식(4-3)에서 J 는 투과 flux, ΔP 는 적용된 압력, R_T 는 저항의 합이며 $R_T = R_m + R_c + R_i$ 로 나타낼 수 있다. 여러 연구에 의하면 비가역적 오염은 polysaccharide-like organic matter가 주원인으로 기인한다고 하였고 (K.Kimura et al., 2004; Cho et al., 2000; Fan et al., 2001), 막 공정에서 막오염을 줄이기 위해 전처리로 일반적으로 사용되는 응집과 흡착으로는 낮은 방향성 물질 (낮은 SUVA)을 가진 유기물 제거에 응

집과 흡착으로 어렵기 때문에 (Tambo and Kamei, 1978; Edzwald, 1993) 응집과 흡착으로는 비가역적 오염의 원인인 polysaccharides-like organic matter의 제거가 어렵다고 하였으며, 응집제나 PAC 자체는 막에 비가역적 오염을 일으키지 않는다고 연구되어 있다 (Kimura et al., 2002; Lin et al., 1994). Fig. 4.25에서 UF 단독 및 PAC-UF 운전시 flux 감소의 원인이 되는 R_C 저항이 크게 나타나고 있으나 응집공정을 적용한 강화응집-UF와 강화응집-PAC-UF의 경우 R_C 저항이 크게 감소하였다. 그리고 PAC 전처리 공정을 적용 시 UF 단독공정에 비하여 R_i 저항이 크게 감소하지 않았는데, 이는 PAC의 적용으로 비가역적 오염을 일으키는 물질을 크게 제거시키지 못하는 것으로 보여진다. 그러나 응집 전처리 공정을 적용 시 UF 단독공정에 비하여 R_i 저항이 감소하였는데, 이는 응집공정의 적용시 막표면에 다공성 cake층 형성과 용존성 유기물 제거에 의하여 저항값이 감소한 것으로 보여진다. 정 (2002)의 연구에서는 UF 막공정 전처리로 응집공정의 적용시 막표면에 다공성 cake층 형성과 용존성 유기물 감소에 의하여 저항값이 감소하였다고 하였다.

Table 4.5. Flux recovery of UF membrane under various pretreatment condition

Process type	Recovery rate (%)	
	After physical washing	After physical and chemical washing
UF alone	90.97	96.15
PAC+UF	95.42	97.03
En-Coag.+UF	97.28	98.24
En-Coag.+PAC+UF	97.68	98.54

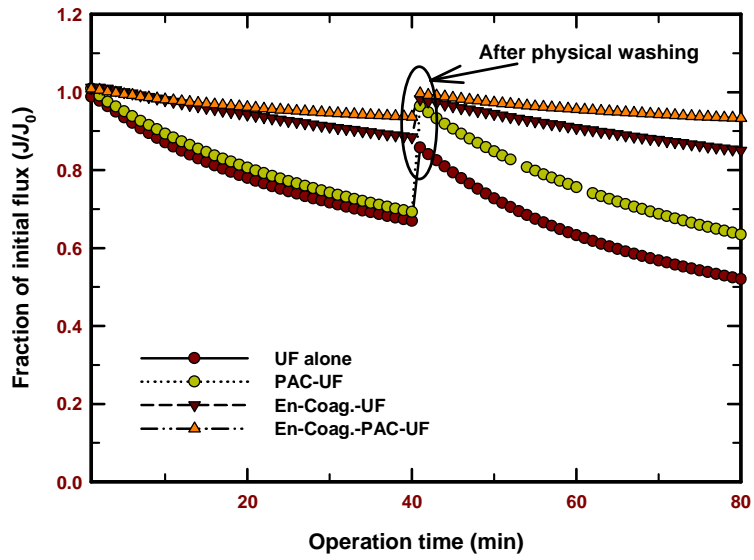


Fig. 4.24. Changes in flux of UF membrane under various pretreatment conditions.

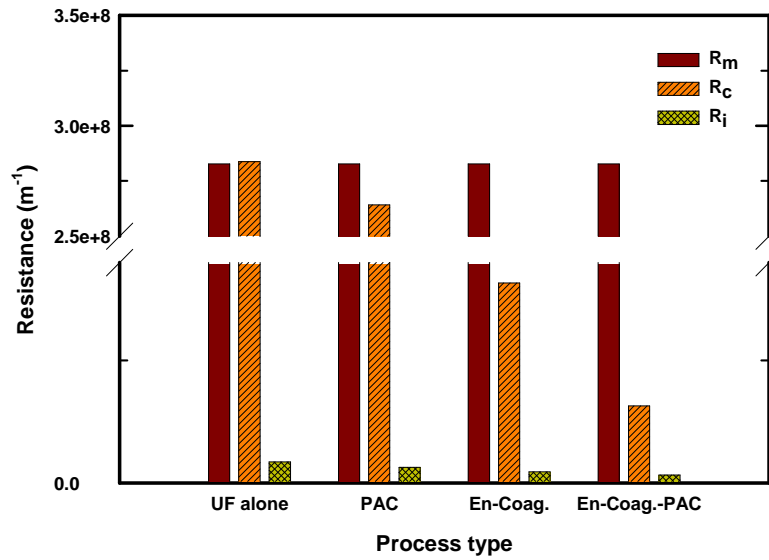


Fig. 4.25. Changes in resistance of UF membrane under various pretreatment condition.

4.5 Cross-flow형 UF막 공정

막분리장치는 입자상물질과 유기물질을 효과적으로 제거 할 수 있으나 막표면에서의 용질의 축적은 일정한 압력하에서 막의 여과저항을 증가시키게 되고 투과 flux 감소를 유발하게 된다. 이에 따라 막힘형 형태는 투과 flux 향상을 위하여 막의 표면에서 축적된 용질을 제거하기 위해서 주기적으로 운전을 중단해야 한다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 십자형 형태의 막운전 방식이 도입되었는데 십자형 형태는 십자흐름에 막표면을 가로지르는 막면유속에 의하여 막표면에서 전단력을 발생시켜 용질의 축적을 감소시켜 준다. 그리고 PAC-UF 공정에서는 농축되어 재순환되어지는 물에 PAC가 포함되어 PAC 접촉조에서의 PAC가 증가되어 남은 흡착력을 소진하여 유기물 제거에 효율적일 것으로 기대되어진다.

따라서 본 장에서는 앞장에서의 실험결과를 바탕으로 십자형 형태의 UF 장치를 이용하여 실험을 수행하였다.

4.5.1 막 모듈내 PAC 축적의 영향

PAC-십자형 UF막 공정 적용시 농축되어 재순환되어지는 수중의 PAC에 의해 PAC 접촉조 내에 축적되어지는 PAC양이 증가하게 된다. 그리고 장기간 운전시 막 모듈(module) 내에도 PAC가 축적되어 운전에 영향을 미칠 것으로 생각되어 진다. 따라서 PAC 접촉 후 십자형 UF 막분리를 장시간 운전해 막 모듈 내에 축적되는 PAC의 영향을 알아보려고 하였다.

순수한 PAC에 의한 영향을 알아보기 위해 순수에 PAC를 접촉 후 막분리를 실시하였다. 사용된 막은 MWCO 100 kDa의 친수성 재질의 막을 사용하였고, 막면 유속은 0.1 m/s로 일정하게 유지하였다. 투과 flux는 약 $750 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$ 로 유지시켰으며, 시간에 따라 모듈 유입부, 유출부의 압력을 측정하여 TMP(trans-membrane pressure)를 계산하였다. 그리고 막 모듈 내에 축적된 PAC 양을 계산하기 위한 PAC 접촉조 내의 PAC 농도는 SS를 통해 측정하였다.

Fig. 4.26과 Fig. 4.27은 시간이 지남에 따라 투과되는 물의 양에 대한 PAC 접촉조 및 막모듈 내 PAC 양을 계산하여 나타낸 것이다. 투과되는 물의 양이 증가함에 따라 PAC 접촉조 내에 PAC가 축적됨을 알 수 있었고, PAC 접촉조에 축적되지 않는 PAC는 막모듈에 모두 축적된다는 가정 하에 막모듈에 PAC가 축적됨을 알 수 있었

다. Fig. 4.28은 투과되는 물의 양에 따른 TMP를 측정한 결과인데, 시간에 따른 투과수의 양에 따라 막모듈 내에 축적되어지는 PAC의 양의 증가하고, 축적되어지는 PAC의 양이 증가함에 따라 TMP가 조금씩 증가함을 보여주어 주었다. 앞선 실험에서는 순수에 200 mg/L 이하의 PAC 주입 후 UF 막분리시 투과 flux에 영향이 없다고 하였으나 장시간 운전시 막에 축적되는 PAC 양에 따라 영향이 조금은 있는 것으로 나타났다.

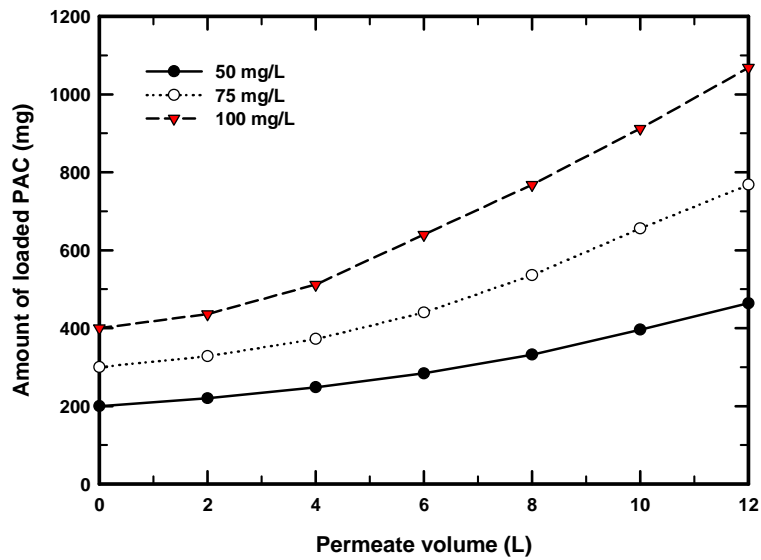


Fig. 4.26. Changes in amount of loaded PAC in contact tank.

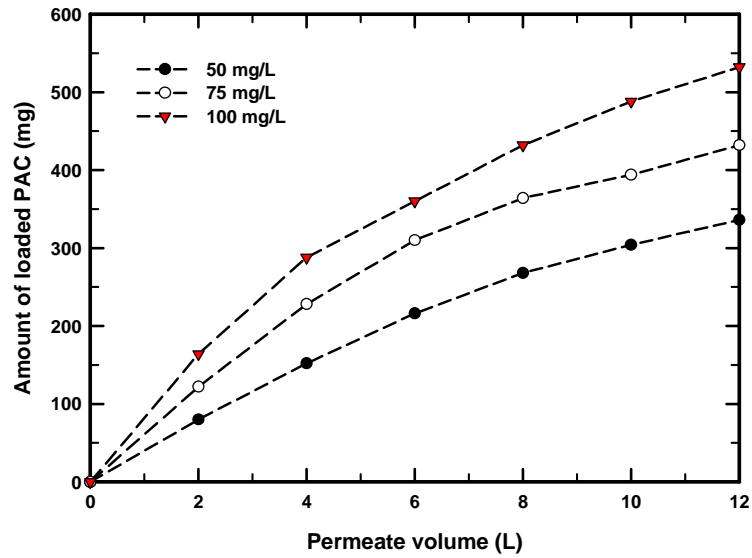


Fig. 4.27. Changes in amount of loaded PAC in membrane module.

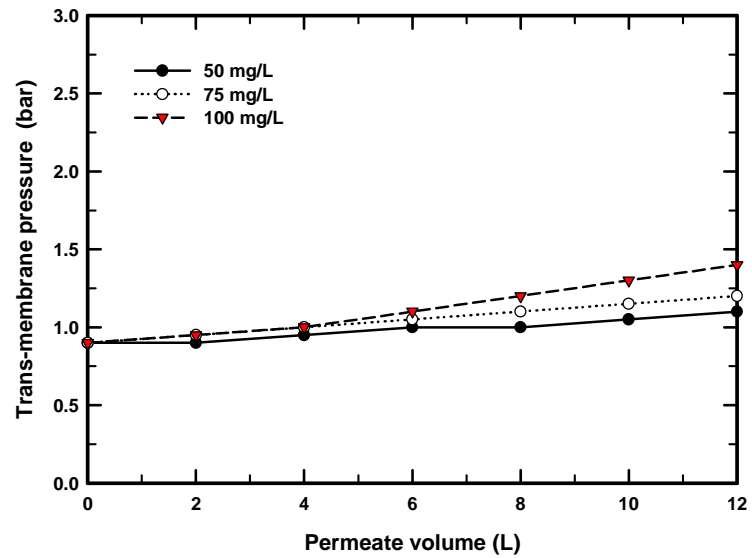


Fig. 4.28. Changes in TMP of UF membrane with PAC.

4.5.2 PAC 접촉조내 PAC축적의 영향

앞선 실험에서 십자형 UF 운전시 PAC 접촉조에 PAC의 양이 증가함을 알 수 있었다. 여기서 농축되어 재순환된, 원수에 한번 접촉되어진 PAC가 원수에 다시 접촉되어질 때의 PAC가 어느 정도의 흡착력을 가지고 있는지 알아보기 위해 실험을 실시하였다. 실험 방법은 PAC와 접촉된 원수를 막힘형 UF 막장치를 이용해 통과시킨 후 막에 흡착되어 있는 PAC를 탈착시켜, 탈착된 PAC를 원수에 접촉시킨 후 UV_{254} 를 측정하고, 다시 막장치를 통과시키는 것을 수회 반복하여 실험을 실시하였다. Fig. 4.29는 실험 결과를 나타낸 것으로 3번 사용된 PAC에 어느정도 흡착력이 남아 있는 것으로 나타나 십자형 막장치에 PAC-UF 공정을 적용시 시간에 따라 PAC 접촉조 내에 PAC 양의 증가와 함께 수중의 유기물 농도의 감소를 기대할 수 있다.

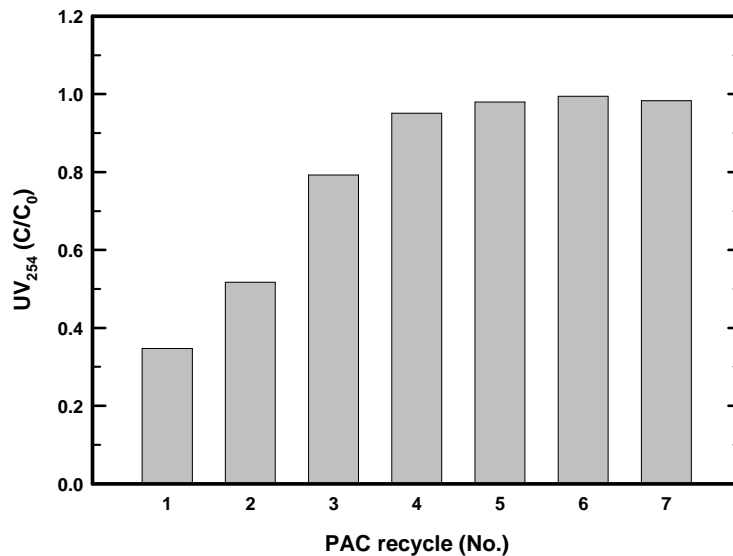


Fig. 4.29. Changes in UV_{254} value of PAC recycle.

앞의 실험 결과를 토대로 원수를 대상으로 장시간 운전을 실시하여 보았다. 막은 MWCO 100 kDa의 친수성 재질의 막을 사용하였고, 막면 유속은 0.1 m/s로 일정하게 유지하였다. 투과 flux는 약 $700 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$ 로 유지시켰으며, 시간에 따라 모듈 유입부, 유출부의 압력을 측정하여 TMP(trans-membrane pressure)를 계산하였다. PAC 주입량은 50 mg/L로 일정하게 pump로 주입하였으며, 시간에 따라 UV_{254} 를 측정하였고, PAC 접촉조 내의 PAC 농도는 SS를 통해 측정하여 계산하였다. 운전조건은 30분 운전 후 순수를 이용하여 물리적 역세를 실시하는 것을 반복하였다. Fig. 4.30에서는 시간에 따른 PAC 접촉조 내의 PAC 농도를 나타내었다. 시간이 지남에 따라 처리수의 UV_{254} 값이 감소하였는데, 이는 PAC 접촉조로 재순환되어지는, 한번 원수와 접촉된, PAC가 남은 흡착력을 원수에 사용함으로써 인해 유기물 제거율이 높아지는 것으로 나타났다.

Fig. 4.31은 PAC 및 강화응집-PAC를 전처리로 사용하여 십자형 UF 막장치를 장시간 운전하는 동안 시간에 따른 TMP를 나타낸 것이다. 초기 TMP는 0.8 bar였고, 시간이 지남에 따라 TMP가 증가하였다. 그러나 전처리에 따른 TMP 증가 정도는 다르게 나타났는데, UF 단독 및 PAC-UF의 경우 TMP가 급속도로 증가함을 보여준 반면 강화응집-PAC-UF의 경우 상대적으로 TMP 증가 정도가 매우 낮게 나타났다. 이는 앞서 실험한 결과와 마찬가지로 PAC로는 막 fouling을 일으키는 물질을 제대로 제거하지 못하고, 응집을 통해서만 제거를 잘 시켜주기 때문인 것으로 보여진다. 그리고 대체로 역세후 회복율이 높게 나타났는데, 이는 실험에 사용된 친수성 막 재질의 특성에 기인한 것이다. 그리고 PAC 및 강화응집-PAC 전처리를 사용할 경우 회복율이 더 높게 나타나 장기간 운전시 전처리를 사용하는 것이 막 이용 측면에서도 효율적인 것으로 나타났다.

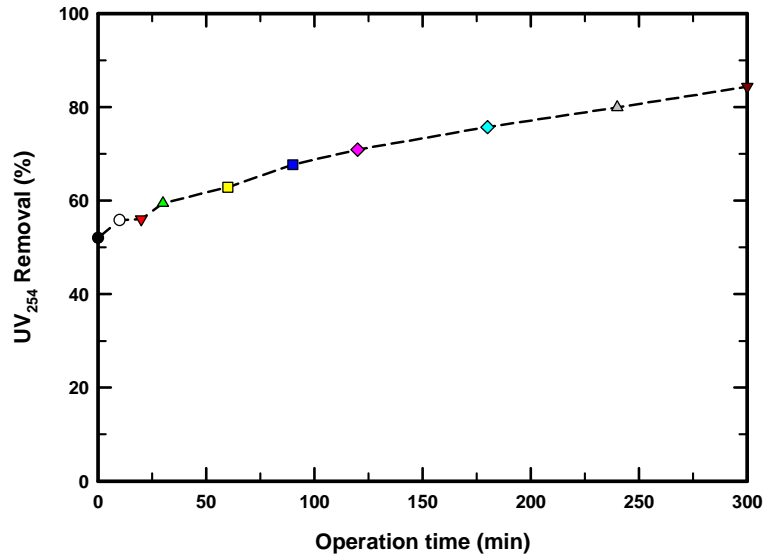


Fig. 4.30. Changes in UV₂₅₄ removal of PAC-UF process.

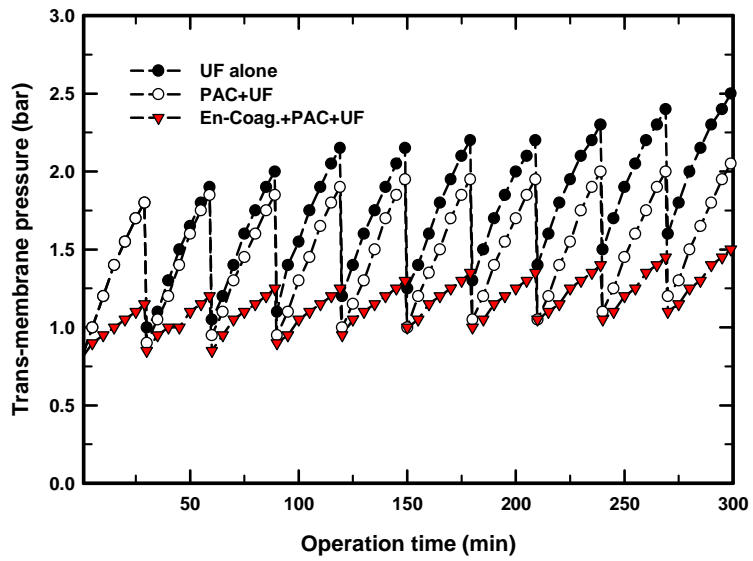


Fig. 4.31. Changes in TMP of PAC-UF process.

제 5 장 결 론

정수공정에서 분말활성탄과 막의 특성이 NOM 제거 및 막오염에 미치는 영향에 대한 본 연구에서는 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 세가지 종류(석탄계, 야자계, 목탄계) PAC의 낙동강 하류 원수 유기물에 대한 등온 흡착실험 및 흡착동역학 실험 결과 석탄계>야자계>목탄계의 순으로 흡착효율이 높게 나타났고, 교반강도 $G=100\text{sec}^{-1}$ 에서 비교적 짧은 시간인 30분에서 흡착이 거의 완결되었다.
2. PAC-UF 공정 적용에서 PAC 주입량에 따라 유기물 제거 효율이 높게 나타났는데, PAC 100 mg/L 주입시 DOC 제거율이 61 % 정도로 매우 높게 나타났으나, 투과 flux 효율은 낮게 나타나 PAC 흡착 공정이 UF 막 투과 flux 감소를 일으키는 fouling 물질을 잘 제거시키지 못하는 것으로 나타났다.
3. 입자상 물질의 유·무에 따른 PAC-UF 공정의 적용시 투과 flux의 차이는 나타나지 않았으며, PAC 흡착시 입자상 물질의 방해로 흡착효율이 조금 감소함을 알 수 있다.
4. UF 막 전처리로 응집 공정을 적용하였을 때, 투과 flux가 조금만 감소를 하여 막 투과 flux 감소를 일으키는 fouling 물질들은 응집 공정으로 제거가 잘 됨을 알 수 있다.
5. PAC 흡착 공정 앞에 응집 및 강화응집을 적용하여 등온흡착실험을 한 결과 응집 처리수의 경우 흡착능이 증가하였고, 강화응집 처리수의 경우 흡착능 및 흡착강도 둘 다 좋아졌는데, 응집 및 강화응집 처리수 유기물 초기 농도를 감소시켜주어 흡착능이 좋아졌고, 응집시 pH를 5.5 정도로 조절하는 강화응집 처리수 낮은 pH로 인해 흡착강도가 높아졌음을 알 수 있다.
6. PAC-UF 공정 앞에 응집 및 강화응집 공정을 적용하였을 때, 투과 flux 및 유기물 제거 효율이 높게 나타났는데, PAC-UF 공정을 효율적으로 사용하기 위해 앞에 강화

응집 처리를 하는 것이 가장 효율적이었다.

6. 응집 및 PAC 전처리 후 UF 막 공정 적용시 물리적 세척만으로도 매우 높은 회복율을 나타내었는데, 이는 이 연구에서 사용된 100 kDa 친수성 막의 재질적인 특성에 기인하는 것으로 보여진다.

7. PAC 흡착 및 응집 처리공정에 의한 유기물질 제거 특성을 평가해보면 두 공정 모두 친수성보다는 소수성 유기물질의 제거가 용이하였으며, 특히 친수성 및 반친수성 물질의 경우 상대적으로 PAC 흡착 공정에서의 제거능이 높은 것으로 조사되었고, PAC 흡착 공정은 fulvic acid, 응집 공정은 humic acid의 제거효율이 가장 높았다. 또한 분자량 크기별 제거특성에서는 10 kDa 이하의 유기물질에 대해서는 PAC 흡착 처리가 우수한 제거능을 나타내었으나, 10 kDa 이상의 유기물질은 응집 처리시 높은 제거능을 가지는 것으로 나타났다.

8. Cross-flow 형태의 UF 막여과 장치를 통한 장시간 운전에서 시간에 따라 PAC 접착층 내에 PAC가 축적되고, 동시에 막 모듈 내에도 PAC가 축적되었는데, PAC가 막 모듈 내에 축적됨에 따라 TMP도 약간 증가하는 것을 보였다.

9. 한번 사용된 PAC는 3번 재사용할 때까지 흡착능을 지니고 있었고, 장시간 운전시 PAC 접착층 내에 PAC가 축적됨에 따라 원수 유기물 제거율이 감소함을 보였다.

10. 장시간 운전에서도 PAC-UF 공정보다 앞에 강화응집을 할 경우 TMP가 조금만 증가하여 UF 공정에서 전처리로 강화응집-PAC를 사용할 경우 막의 사용기간을 더 늘려 경제적이고 효율적으로 운전이 가능할 것으로 생각되어 진다.

Reference

- Aiken, G. and Leenheer, J. A., Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter. *Chemistry and Ecology*, **8**, 135–151, (1993).
- AWWARF, Coagulation pretreatment for membrane filtration. *AWWA report foundation*, (2002).
- Belfort, G., Davis, R. H. and Zydney, A. L., The behaviour of suspensions and macromolecular solutions in cross-flow microfiltration, *J. Membrane. Sci.*, **96**, 1–58, (1994).
- Bjelopavlic, M., Newcombe, G. and Hayes, R., Adsorption of NOM onto activated carbon: effect of surface charge, ion strength and pore volume distribution. *J. Colloid and Interface Sci.*, **210**, 271–280, (1999).
- Blatt, W. F., Membrane Science and Technology. Plenum Press, New York, (1970).
- Brghetta, A., F. A. DiGiano, and W. P. Ball., NOM Accumulation at NF Membrane Surface: Impact of Chemistry and shear. *J. Environmental Engineering ASCE*, **124**(11), 1087–1097, (1998).
- Carroll, T., S. King, S. R. Gray, B. A. Bolto, and N. A. Booker., The Fouling of Microfiltration Membranes by NOM after Coagulation Treatment. *Water Res.*, **34**(11), 2861–2868, (2000).
- Causserand, C., M. Nyström, and P. Aimar., Study of Streaming Potentials of Clean and Fouled Ultrafiltration Membranes. *J. Membrane. Sci.*, **88**, 211–222, (1994).
- Chadik, P. A. and Amy, G. L., Molecular weight effects on THM control by coagulation and adsorption, *J. Env. Eng.*, **113**(6), 1234, (1987).
- Chang, Y. J., Choo, K. H., Benjamin, M. M. and Reiber, S., Combined adsorption-UF process increases TOC removal, *J. AWWA.*, **90**(5), 90–102, (1998).

- Cheryan, M., Ultrafiltration and microfiltration handbook, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, (1998).
- Childress, A. E. and M. Elimelech., Effect of Solution Chemistry on the Surface Charge of Polymeric Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes. *J. Membrane Sci.*, **119**, 253-268, (1996).
- Cho, J., Amy, G., Pellegrino, J., Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration(UF) membrane, *J. Membrane. Sci.*, **164**, 89-110, (2000).
- Clark M. M. Transport Modeling for Environmental Engineers and Scientists. New York: John Wiley and Sons, (1996).
- Collins, M. R., Amy, G. L. and Steelink, C., Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: implications for removal during water treatment, *Envi. Sci. & Tech.*, **20**(10), 1028-1032, (1986).
- Croue J. P., Isolation, fractionation, characterization and reative properties of natural organic matter. In *proceedings of the AWWA 18th federal Converntion, Adeladie, Australia* (1999).
- Day, G., Beckett, R., Hart, B. and McKelvie, I., Characterization of natural organic matter from four victorian fresh water system. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.*, **42**, 675-687, (1991).
- Dempsey, B. A., ganho, R. M., and Stumm, W., The coagulation of humic substances by means of aluminum salts, *J. AWWA*, **76**(4), 141, (1984).
- Dempsey, B. A., Reaction between fulvic acids and aluminum, In *Aquatic Humic Substances: Influence on the fate and treatment of pollutant*, ACS, (1989).
- Douglas, M., Amy, G. L. and Zaid K. C., *Characterization of Natural Organic Matter and its Relationship to Treatability*, AWWARF and AWWA, (1993).
- Edward, J. B., Goel, S. and Hozalski, R. M., *Removal of Natural Organic Matter*

- in Biofilters*. AWWARF and AWWA, (1995).
- Edward, J. K. and Van Benschoten, J. E., Aluminium coagulation of natural organic matter. In Proceedings of *Fourth International Gothenburg Symposium on Chemical Treatment*, Madrid, Spain, (1990).
- Edzwald, J. K., Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulant, *Water Sci. Technol.*, **27**(11), 21-35, (1993).
- Fan, L., Harris, J. L., Roddick, F. A., Booker, N. A., Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes. *Water Res.*, **35**(18), 4455-4463, (2001).
- Gayle Newcombe, Mary Drikas, Shooleh Assemi and Ronald Beckett, Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: I. Characterisation of concentrated reservoir water, *Water Res.*, **31**(5), 965-972, (1997).
- Haburou, H., G. Makdissy, J-P Croue, G. Amy, H Buisson and C. Machinal., Toward an Understanding of NOM fouling of UF Membranes., *In Proc. of the 2001 AWWA Membrane Technology Conference*, Denver, CO, AWWA., (2001).
- Hall, E. S. and Packham, R. F., Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants, *J. AWWA*, **57**(9), 1149-1166, (1965).
- Ho, C.-C., Zydney, A. L., A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration, *J. Colloid and Interface Sci.*, **232**, 389-399, (2000).
- Hong, S. and M. Elimelech., Chemical and Physical Aspects of Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Nanofiltration Membranes., *J. Membrane Sci.*, **132**(23), 159-181, (1997).
- Jacangelo J. G., Aieta, E. M., Carns, K. E., Cummings, E. W. and Mallevalle, J., Assessing Hollow-Fiber Ultrafiltration for particulate Removal., *J. AWWA*,

- 81, 68-75, (1989).
- Jacangelo J. G., Laine, J. M., Carns, K. E., Cummings, E. W. and Mallevalle, J., Low-pressure Membrane Filtration for Removing *Giardia* and Microbial Indicators., *J. AWWA.*, **83**, 97-106, (1991).
- Jucker, C. and M. M. Clark., Adsorption of Aquatic Humic Substances on hydrophobic Ultrafiltration Membranes., *J. Membrane Sci.*, **97**, 37-52, (1994).
- Kimura, K., Hane, Y., Watanabe, Y., Advanced water treatment by the membrane with fixed biofilm, *J. Jpn. Waterworks Assoc.*, **71**(4), 10-21, (2002).
- Kimura, K., Hane, Y., Watanabe, Y., Amy, G. and Ohkuma, N., Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water, *Water Res.*, **38**(14-15), 3431-3441, (2004).
- Korshin, G. V., Benjamin, M. M. and Sletten, R. S., Adsorption of natural organic matter(NOM) on iron oxide: effect of NOM composition and formation of organo-halide compounds during chlorination. *Water Res.*, **31**, 1643-1650, (1997).
- Krasner, S. W., McGuire M. J., Jacangelo J. G., Patania N. L., Reagan K. M. and Aieta E. M., The occurrence of disinfection by-products in US drinking water, *J. AWWA*, **81**(8), 41, (1989).
- Kuberkar, V. T., Davis, R. H., Modeling of fouling reduction by secondary membranes, *J. Membrane Sci.*, **168**, 243-258, (2000).
- Kulovaara, M. S., Metsämuuronen and M. Nyström., Effect of Aquatic Humic Substances on a Hydrophobic Ultrafiltration Membrane., *Chemosphere*, **38**(15), 3485-3496, (1999).
- Laine, J. M., Hagstrom, J. P., Clark, M . M. and Mallevalle, J., Effects of ultrafiltration membrane composition, *J. AWWA.*, **81**(11), 60-67, (1989).
- Leenheer, J. A and Noyes, T. I., 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., (1984).
- Leenheer, J. A., Brown, P. A. and Noyes, T. I., Implications of mixture characteristics on humic-substance chemistry. In *Aquatic Humic Substances: Influence on humic-substance chemistry*. In *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Edited by Suffet I. H. and MacCarthy. P., American Chemical Society, Washington, D. C., (1989).
- Leenheer, J. A., Comprehensive approach isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Envi. Sci. & Tech.*, **15**(5), 578-587, (1981).
- Leenheer, J. A., Noyes, T. I. and Stuber, H. A., Determination of polar organic solutes in oil-shale report water. *Envi. Sci. & Tech.*, **16**(10), 714-723, (1982).
- Leisinger, T., Cook, A. M., Hütter, R. and Nüesch, J., Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds. Academic Press., New York, (1981).
- Letterman, R. D., "Water quality and treatment.", 8.42-8.45, McGraw-Hill(14th), NY, (1999).
- Lin, C-F., Y-J. Huang, and O. J. Hao., Effects of Humic Substance Characteristics on UF Performance., *Water Res.*, **34**(4), 1097-1106, (2000).
- Lin, C-F., Y-J. Huang, and O. J. Hao., UF Processes for Removing Humic Substances: Effect of Molecular Weight Fractions and PAC Treatment., *Water Res.*, **33**, 1252-1264, (1999).
- Logan, B. E., and Jiang, Q., Molecular size distribution of dissolved organic matter, *J. Env. Eng.*, **116**(6), 1046-1062, (1990).
- MacCarthy, P and Suffet, I. H., 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., (1989).
- Malcolm, R. L., *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, (1985).
- Manem, J., *Interactions Between Heterotrophic and Autotrophic Bacteria in Fixed-Film Biological Processes Used in Drinking Water Treatment*. Ph. D. dissertation University of Illinois, Urbana-Champaign, (1988).
- Matsui, Y., F, Y., I, T. and Matsushita, t., Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. *Water Res.*, **37**, 4413-4424, (2003).
- Miano, T., Spesito, G. and Martin, J., Fluorescence spectroscopy of humic substance. *Jour. Amer. Soil Sci. Soc.*, **52**, 1016-1019, (1988).
- Najm, I. N., V. L. Snoeyink, and Y. Richard. *Water Res.*, **27**(4), 551, (1993).
- Nilson J. A. and DiGiano F. A., Influence of NOM composition on nanofiltration., *J. AWWA*, 53-66, (1996).
- Noble, R. D. and Stern, S. A., *Membrane Separation Technology, Principles and Applications.*, Elsevier, (1995).
- Noble, R. D. and Stern, S. A., *Membrane Separation Technology, Principles and Applications.*, Elsevier, (1995).
- Reckhow, D. A., Bose, P., Bezbarua, B., Hesse, E. M., and Mcknight, A. P., *Transformations of Natural Organic Material during Preozonation*, EPA Report, U.S. Environment Protection Agency, Drinking Water Research Division, Cincinnati, Ohio, (1992).
- Schäfer, A. I., Fane, A. G. and Waite, T. D., Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters, *Desalination*, **131**(1-3), 215-224,

- (2000).
- Schäfer, A. I., U. Schwicker, M. M. Fischer, A. G. Fane, and T. D. Waite. Microfiltration of Colloids and Natural Organic Matter., *J. Membrane Sci.*, **171**, 151-172, (2000).
- Sierka, F. and Amy G. L., Catalytic effects of ultraviolet light and/or ultrasound on the ozone oxidation of humic and trihalomethane precursors. *Ozone Sci. Eng.*, **7**, 47-55, (1985).
- Sontheimer, H., "The Use of Powdered Activated Carbon.", *Translation of Reports of Special Problems of Water Technology, vol. 9. Adsorption.*, Report EPA-600/9-76-030, U.S. EPA, Cincinnati, OH., (1976).
- Sontheimer, H., Crittenden, J. C. and Summers, R. S., Activated carbon for water treatment. DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, FRG, (1998).
- Steinberg, M., Bourke, M., O'Leary, B., MIEX[®] DOC Process for removal of humics in water treatment, *International Humic Substances Society Australian Chapter meeting*, (2000).
- Summers, R. S., and Robert, P. V., *J. Colloid interface Sci.*, **122**(2), 382, (1988)
- Swift, R. S., 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, (1985).
- Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., Preparative isolation of aquatic humic substances. *Envi. Sci. & Tech.*, **15**(4), 463-466, (1981).
- Thurman, E. M., *Organic Geochemistry of Natural water*. Boston, MA: Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers. (1985).
- Thurman, E. M., Wershaw, R. L., Malcolm, R. L. and Pinckney, D. J., Molecular size of aquatic humic substances. *Org. Geochem.*, **4**, 27-35, (1982).

- Tomaszewska, M. and Mozia, S., Removal of organic matter from water by PAC/UF system, *Water Res.*, **36**, 4137-4143, (2002).
- Tombo, N., Kamei, T., Treatability evaluation of general organic matter. Matrix conception and its application for a regional water and waste water system, *Water Res.*, **12**(11), 931-950, (1978).
- Vickers, J. C., Thompson, M. A. and Kelkar, U. G., The use of membrane filtration in conjunction with coagulation processes for improved NOM removal., *Desalination*, **102**, 57-61, (1995).
- Vigneswararan, S., Ben Aim, R. and Vigneswaran, V., Environmental sanitation reviews, **31**, (1991).
- Wershaw, R. L. and Pinckney, D. J., Association and dissociation of a humic acid fraction as a function of pH. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 750-D: 217-218, (1971).
- Wiesner, M. and J-M. Laíne, Coagulation and membrane separation in water treatment membrane processes., New York, NY:McGraw-Hill, (1996).
- Wilson, A. L., Determination of fulvic acids in water. *J. Appl. Chem.*, **9**(10), 501-510, (1959).
- Yeh, H. H. and Huang, W. J., The fate of dissolved organic in water purification processes treating polluted raw water. *Water Sci. Tech.*, **27**(11), 71-80, (1993).
- Yoon, S-H., Lee, K-J. Kim and A. G. Fane, Effect of calcium ion on the fouling of nanofilter by humic acid in drinking water production., *Water. Res.*, **32**(7), 2180-2186 (1998)
- 명복태, 심상준, 박대원, 응집공정에서 분말활성탄 첨가에 따른 자연유기물질의 제거, 대한환경공학회지, **23**(2), 319-327, (2001)
- 손희중, 염소 소독부산물의 생성특성과 고도정수처리에 의한 제어, 부경대학교 환경공학과 박사 학위 논문, (2005).

안규홍, 송경근, 박준홍, 권지향, 김형수, 분말활성탄 첨가가 한외여과막 투과 성능에 미치는 영향, 한국환경과학회지, 3월호, 129-134, (1995).

정철우, 정수공정에서 유기물질의 제거를 위한 응집-한외여과 (UF) 막분리 공정의 적용, 부경대학교 환경공학과 박사 학위 논문, (2002).