工學碩士 學位論文

응집-한외여과(UF)막 공정을 이용한 소독부산물 전구물질의 제거

2002年 2月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

金孝珍

工學碩士 學位論文

응집-한외여과(UF)막 공정을 이용한 소독부산물 전구물질의 제거

指導敎授 姜 壬 錫

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2002年 2月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

金 孝 珍

金 孝 珍의 工學碩士 學位論文을 認准함

2001年 12月 日

主 審 工學博士 李 柄憲 ㊞

委 員 工學博士 李 錫謨 ㊞

委 員 工學博士 姜 壬錫 ㊞

목 차

List of Tables iii

List of Figures iv

Abstract vi

Ⅰ. 서론 1

Ⅱ. 문헌연구 3

2.1 **막분리 공정의 종류와 특성** 3

2.1.1 **막공정 모듈의 형태** 9

2.1.2 **막의 재질과 특성** 12

2.2 **압력구동형 막 공정에서의** flux **이론의 해석** 15

2.3 **콜로이드성 물질과 입자성 물질의 이동 메카니즘**(Transport Mechanism) 18

2.4 **분리 메카니즘**(Seperation Mechanism) 20

2.4.1 **입자물질의 배제원리** 22

2.4.2 **용존물질의 배제원리** 25

2.5 **농도 분극화현상**(Concentration polarization) 25

2.6 **자연발생 유기물질**(NOM)**의 일반적인 특성** 29

2.6.1 **자연발생 유기물질의 특성** 29

2.6.2 **유기물질의 성상별 분류 특성** 30

2.6.3 Humic substance**의 성상별 특성** 34

2.7 **소독 부산물의 생성특성** 36

2.8 **유기물의 응집** 39

Ⅲ. 재료 및 방법 42

3.1 **실험장치** 42

3.2 **재료 및 실험방법** 43

3.2.1 **유기물 분류**(Organic fraction) 44

3.2.3 THMFP(Trihalomethane Formation Potential) 46

3.2.4 TOXFP(Total Organic Halide Formation Potential) 47
3.2.5 응집 실험 48
3.3 수질분석 49

Ⅳ. 결과 및 고찰 51
4.1 Alum과 $FeCl_3$응집제의 응집 전처리 조건결정 51
4.2 원수의 유기물 성상분석 53
4.3 원수 내의 유기물 성상별 THMFP, TOXFP 생성율 55
4.4 겉보기 분자량(AMW)에 따른 유기물 분포와 소독부산물 생성능 58
4.5 응집제별 응집공정과 응집·UF공정에 의한 유기물 제거효율 62
4.6 응집공정과 UF공정의 결합에 의한 flux변화 68
4.7 응집공정과 UF공정 결합에 의한 specific cake resistance 71
4.8 급속교반과 완속교반에 의한 입도분포 변화 74

Ⅴ. 결론 77

Ⅵ. 참고문헌 79

List of Tables

Table 2.1. Technically Relevant Main Membrane Operation 3
Table 2.2. Characteristics of Membrane operation (ICR EPA, 1996) 8
Table 2.3 Humic substances classification based on solubility 28
Table 2.4 Characterization of bulk NOM 29
Table 2.5 Natural organic matter fractions and chemical groups 30
Table 2.6 Present the THMFP and TOXFP of the different extracts(J. P. Croue, B. Martin, 1991) 36
Table 3.1 Analytical condition of GC/ECD 45
Table 3.2 Analytical method and instruments 48
Table 4.1 Characteristics of raw water 51
Table 4.2 DOC, UV254 and SUVA for organic fraction in raw water 52
Table 4.3 Present the THMFP and TOXFP of the different extracts on Nakdong river water 55
Table. 4.4 Organic matter removal efficiency by coagulation process and coaulation 62

List of Figures

Fig. 2.1 Excluded species by Reverse osmosis. ····· 4
Fig. 2.2 Excluded species by Ultrafiltration and Microfiltration. ····· 6
Fig. 2.3 Schematic comparison of selected separation processes. ····· 7
Fig. 2.4 Schematic representation of the four principal membrane modules: (a) plate and frame; (b) spiral module; (c) tubular module; (d) hollow fiber. ····· 11
Fig. 2.5 Molecular structures of main organic membrane materials. ····· 14
Fig. 2.6 Brownian and shear-induced diffusivity as a function of particle size for condition typical of hollow fiber UF membranes. ····· 19
Fig. 2.7 Definition of particle removal in a membrane pore. ····· 23
Fig. 2.8 Changes in solute concentration within the concentration polarization layer. ····· 27
Fig. 2.9 The accumulation of materials on, in, and near a membrane in the presence of a cross flow. ····· 28
Fig. 2.10 Structure of humic acid. ····· 35
Fig. 2.11 Structure of fulvic acid. ····· 35
Fig. 2.12 Schematic illustration of reaction of various oxidants with natural organic material and reduced inorganic substances. ····· 36
Fig. 2.13 Structural formulas for DBPs(Krasner S. W., 1989). ····· 38
Fig. 2.14 Mechanism for alum coagulation of humic substances(Dempsey, 1990). ·· 41

Fig. 3.1 Experimental schemetic of ultrafiltration membrane. ····· 42

Fig. 4.1 Effect of the sedimentation condition on UV_{254} and TOC removal efficiency with Alum. ····· 52
Fig. 4.2 Effect of the sedimentation condition on UV_{254} and TOC removal efficiency $FeCl_3$. ····· 52
Fig. 4.3 Distribution of organic fraction for DOC. ····· 54
Fig. 4.4 THMFP of DOC fractions for Nakdong river water. ····· 56
Fig. 4.5 TOXFP of DOC fractions for Nakdong river water. ····· 56
Fig. 4.6 AMW distribution of DOC in raw water for DOC. ····· 58
Fig. 4.7 THMFP fraction of DOC according to AMW distribution. ····· 59
Fig. 4.8 TOXFP fraction for AMW distribution. ····· 59
Fig. 4.9 THMFP, TOXFP concentration as a molecular weight accumulate. ····· 61

Fig. 4.10 STHMFP, STOXFP mass fraction as a molecular weight accumulate. 61
Fig. 4.11 Changes in organic fraction after coagulation process for each coagulant. 63
Fig. 4.12 Changes in organic fraction after coagulation and UF process for each coagulant. 63
Fig. 4.13 Comparison of UV_{254}, TOC removal efficiency after rapid, slow mixing under different mixing time (Coagulant dose : Alum 0.05mM as Al). 66
Fig. 4.14 Comparison of UV_{254}, TOC removal efficiency after rapid, slow mixing under different mixing time (Coagulant dose : $FeCl_3$ 0.05mM as Fe). 67
Fig. 4.15 Comparison of THMFP removal efficiency for each process. 68
Fig. 4.16 Comparison of flux decline produced by Nakdong river water with and without coagulation pretreatment with alum 0.05mM. 71
Fig. 4.17 Comparison of flux decline produced by Nakdong river water with and without coagulation pretreatment with $FeCl_3$ 0.05mM. 71
Fig. 4.18 Comparison of typical t/V vs. V curve after rapid and slow mixing (Coagulant: Alum 0.05mM as Al). 74
Fig. 4.19 Comparison of typical t/V vs. V curve after rapid and slow mixing (Coagulant: $FeCl_3$ 0.05mM as Fe). 74
Fig. 4.20 Changes in particle size distribution after rapid, slow mixing (Coagulant: Alum 0.05mM as Al). 76
Fig. 4.21 Changes in particle size distribution after rapid, slow mixing (Coagulant: $FeCl_3$ 0.05mM as Fe). 76

Application of UF membrane combined with pre-coagulation for DBPs precursor removal

Hyo-Jin Kim

Department of Environmental Engineering, Graduate school,
Pukyong National University

Abstract

Natural organic matter(NOM) which occurs ubiquitously in surface waters consists of humic (i.e., humic and fulvic acids) and nonhumic components. NOM in general as well as certain constituents is problematic in water treatment. The fractionation of NOM through water treatment processes can provide insight into treatment process selection and applicability. Recently, in water treatment industry, the problematic NOM fractions have been targeted for removal or transformation.

Membrane technologies have recently been extensively investigated as a water treatment process. When using the membrane filtration, the membrane, in general, can remove virtually all particles lager than the nominal pore size. Also, some membrane processes (e.g., Nanofiltration and Reverse osmosis) reject significant amounts of soluble species and are therefore prospective technologies for removing NOM.

However, these membranes are also easily foulded by NOM than other membranes (Ultrafiltration and Microfiltration). The concentration and type of NOM presented in a raw water will influence the characteristics of the water for

a particular membrane. Therefore, the purpose of pretreatment to a membrane process is to decrease the amount of irreversible fouling and increase the permeate flux. Applying coagulation process before membrane filtration has been suggested as means of reducing membrane fouling and improving the removal of dissolved organic materials that might otherwise not be removed by the membrane. Based on the results of this research, the following conculsions are summarized. For Nakdong river water, organic matter fraction represented 48.2% fraction of hydrophilic, 38.8% of fulvic acid, 13% of humic acid and 88% of dissolved organic matter has a molecular weight less than MWCO(Molecular Weight Cutoff) of 10K.

Therefore, removal of organic with only UF of MWCO 30K should not be expected. Also, applying coagulation process before membrane filtration showed not only increasing particle size but also improving the flux. That is, during the coagulation, substantial changes in particle size distribution occurred under rapid and slow mixing condition due to the simultaneous formation of microflocs and NOM precipitates. Flux decline on UF decreased with the increase in particle size due to the coagulation process (from raw water to slow mixing). Also, the flux decline is not influenced to pore size of membrane because particle more than regular size is formed by the simultaneous formation of microflocs and NOM precipitates from dissolved organic matters.

Ⅰ. 서론

상수원수내의 각종 유기성 오염물질은 기존의 정수공정에서 저조한 제거효율을 보이고 있다. 이에 따라 효율적으로 제거되지 않은 유기물질은 염소소독 과정을 거치면서 트리할로메탄(THMs)과 각종 할로겐 화합물과 같은 발암성 물질을 형성하며, 또한 수도관이나 물탱크에 잔류하여 세균번식의 원인이 되는 등 수돗물의 안정성에 커다란 위협적인 요인이 되고 있다(Schnoor, J. L., 1979; Laine J.M., 1989).

미국에서 1998년(phase 1)에 제안된 소독부산물에 대한 규정에서 TTHMs의 경우 최대허용기준(MCLs: maximum contaminant levels)이 80㎍/ℓ, monochloroacetic acid, dichloroaceic acid, trichloroaceic acid, monobromoaceic acid 와 dibromoacetic acid 등의 다섯 종들을 합한 HAA_5의 최대허용기준은 60㎍/ℓ이었다. 그러나 향후 2002년(phase 2)에는 THMs와 HAAs의 최대허용기준은 각각 40㎍/ℓ, 30㎍/ℓ으로 더욱 강화되고 있는 경향을 나타내고 있다. 이러한 강화되는 수질기준에 대비하여 막분리(membrane separation)공정을 이용하여 DBP 전구물질의 제거에 대한 효율성이 여러 연구자들(Taylor et al.,1990; Taylor et al., 1992; Jacangelo et al., 1989; Taylor, 1992; Amy et al., 1993; Siddiqui, 2000)에 의해서 검토되고 있다.

외국의 경우에서는 정수처리 공정에 UF(Ultrafiltration), MF(Microfiltration), NF(Nanofiltration)의 적용에 대한 연구가 활발히 추진되고 있으며, 또한 막분리 공정이 실용화 단계에 이르고 있다. 그리고 일본의 경우에 있어서는 정수처리 공정에 있어 MF/UF membrane 공정을 이용하고 있는 곳이 약 240여개에 이르고 있다. 하지만 국내의 경우에 있어서는 이러한 막을 이용한 수처리 기술은 RO(Reverse osmosis)막을 제외하고는 음용수 처리공정에 거의 적용되지 않고 있는 실정이다.

막 분리공정은 더욱 강화되고 있는 음용수 수질 기준을 만족하는데 있어, 기존의 재래적 공정보다 더욱 효율적인 공정으로, 대체 가능성이 높다. 그러나 RO막은 비용이 많이 들고 높은 압력에서의 운전이 요구됨에 따라 경제적인 측면에서 문제가 되고 있다. 따라서 낮은 압력에서 이용가능한 UF와 MF에 관한 연구가 활발히 진행중이다(Conlon W. J. and Click J. D.,1984). 이러한 막을 이용한 공정 중 UF는 입자성 물질

을 비롯한 유기성의 고분자물질을 제거하는데 이용되고 있으며, virus, coliform bacteria, *Giardia cysts*, *Cryptosporidium oocysts*과 같은 병원성 미생물에 대한 제거 효율이 높은 것으로 알려져 있다. 하지만 상수 원수중에 함유되어 있는 저분자성의 유기오염물질들은 소독부산물 형성하는데 있어 염소와의 친화력이 크고, fouling의 주요한 원인물질이 되고 있다. 이러한 저분자 유기물질을 효과적으로 제거하기 위해서는 비용적인 측면과 운전상의 어려움이 따르므로 UF공정에 앞서 적절한 전처리 공정을 도입하여 효율적인 운전을 유도하여야 한다.

따라서 본연구에서는 비교적 낮은 압력에서도 운전이 가능한 UF공정에 전처리공정을 도입하여 효과적인 유기물 제거를 도모하고자 하였다. 이에 따라 1) 상수원수내에 존재하는 유기물의 성상 분석과 소독부산물 전구물질을 정확히 파악하여 효과적인 전처리(응집)공정을 도입하며 2) 막 공정에서 발생하는 fouling을 최소화 할 수 있는 최적 전처리(응집)조건을 도출하고 3) 전처리(응집) 공정의 도입시 전처리(응집)조건에 따라 막에서 발생하는 flux변화를 조사하여 재래적 정수공정(응집-침전-여과)을 대체할수 있는 응집+UF공정을 개발하고자 하였다.

Ⅱ. 문헌연구

2.1 막분리 공정의 종류와 특성

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 나눌수 있다.

Table 2.1.는 주요한 막분리 공정의 구동압과 주요 mechanism, 막의 pore size를 구분하여 나타내고 있다. MF와 UF는 체거름 메카니즘(sieve mechanism)에 의해, 전기투석법(ED)은 이온교환에 의해 제거가 이루어지며, 구동압과 pore size는 위에 나타난 바와 같다. 아래의 table 2.1.에서 알 수 있듯이 막의 pore size가 감소할수록 구동압은 점차 증가함을 알 수 있다.

Table 2.1. Technically Relevant Main Membrane Operation

Membrane operation	Driving force(bar)	Mechanism of separation	Membrane structure (pore size)
Microfiltration	pressure (0.1-2.0)	Sieve	Macropores(>50㎚)
Ultrafiltraion	pressure (1.0-5.0)	Sieve	Mesopores(2-50)㎚
Nanofiltration	pressure (5.0-20)	Sieve+diffusion+size exculsion	Micropores<2㎛
Reverse osmosis	pressure (10-100)	Diffusion +size exculsion	Dense (Macromolecular chains)
Electrodialysis	Eletrical potential	Ion exchange	Ion exchange

1) 역삼투막(Reverse Osmosis, RO)

역삼투여과(RO)는 Fig. 2.1에서 알 수 있듯이 용액의 용매는 통과시키고, 저 분자량의 용질이나, 염은 배제하도록 만들어진 막을 이용하여 분리하는 가압공정으로 적용압은 10 100bar이다. 고염도의 용액을 순수한 물로 분리할 때에 공정이 진행되면 될수록 화학적 포텐셜의 차이에 의해 저농도쪽에서 고농도쪽으로의 물의 확산이 촉진되어 평형에 이르게 하려는 삼투압이 작용한다. 그러므로, 고염도의 용액에서 순수한 물을 제조하기 위해서는 이러한 삼투압보다 더 크고 삼투압과 반대방향으로의 구동력이 작용해야 하고, 이것이 경제성을 얻기 위해서는 적어도 삼투압의 2배 이상의 크기를 가져야 한다. 일반적으로 해수에 대하여 50 80bar정도의 고압에서 운전되고 이때 95 99% 정도의 염의 제거가 가능하다(Mallevialle et al., 1996).

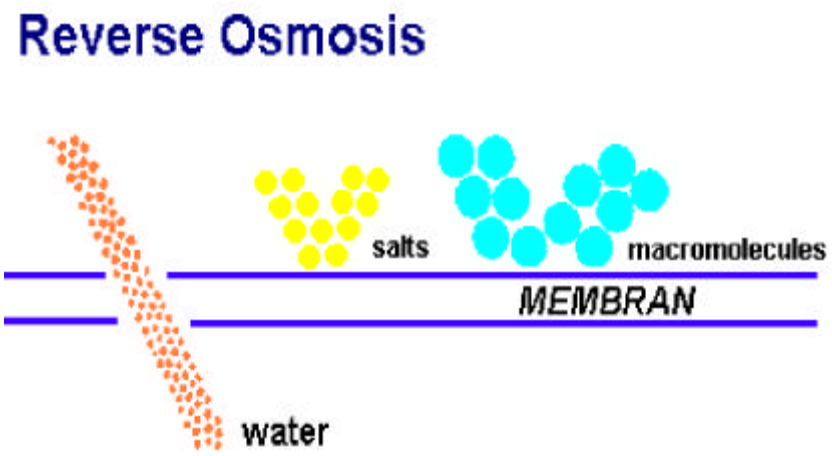


Fig. 2.1 Excluded species by Reverse osmosis.

2) 나노여과(Nanofiltration, NF)

나노여과(NF)는 일반적으로 용질의 제거원리나 메카니즘은 역삼투와 유사하며 단지 역삼투보다 낮은 압력(5 20bar)에서 운전되며 한외여과보다 낮은 분획 분자량과 역삼투보다 낮은 이온 배제율을 갖는데, 주로 칼슘, 마그네슘, 철, 망간 등의 다가이온(multivalent ion)이나 소독부산물 생성물(disinfection by-products)의 전구물질이 되

는 미량 유기물의 제거를 위하여 고안된 공정이다. 해수로부터 염을 제거하는데 이용되거나 합성유기물질(SOCs: synthetic organic compounds)의 제거능이 매우 뛰어나다. 나노여과막(Nanofiltration)은 물의 연수화 및 소독 부산물 전구물질을 제거하는데 주로 이용되고 있으며 NF는 가장 작은 입경범위의 물질을 제거하는데 이용되고 있다. 제거 메카니즘은 체거름(Sieving), 확산(diffusion), 배제(size exclusion)에 의해 이루어지며, 용존성 유기물질이 주로 제거된다. NF는 10^{-3}㎛의 입경 범위를 가진 물질을 제거하는데 이용되고 있으며, RO는 수중에서 10^{-3}㎛이하의 입경 범위를 가진 물질을 제거할 수 있다. 나노여과에서 1가 이온의 배제율은 상당히 낮은 관계로 삼투효과가 별로 크지 않아 역삼투보다 낮은 5 10bar정도의 압력에서 운전되어 저압역삼투(Low Pressure Reverse Osmosis)라고도 불린다. 나노여과에서는 다가 이온은 거의 대부분 제거되지만, 1가 이온의 제거율은 20 70%정도로 90%이상인 역삼투여과와 구별되며 유기물에 대한 분획 분자량이 200 500정도로 분획분자량이 10,000이상인 한외여과(UF)와도 구분된다(Cadotte et al., 1988).

3) 한외여과(Ultrafiltration, UF)와 정밀여과(Microfiltration, MF)

한외여과(UF)는 정수공정 중에서 탁도의 제거나 미생물의 제거를 주된 목적으로 한다. 10,000 100,000정도의 유기물에 대한 분획 분자량을 가지므로 이온이나 미량유기물의 제거는 불가능하고 Fig. 2.2에 나타난 바와 같이 고분자물질이나 바이러스, 박테리아 등 모든 종류의 미생물, 무기입자 등의 제거가 가능하다. MF는 탁도, 병원성 미생물 그리고 입자상 물질을 제거하는데 사용되나 고분자 물질은 배제되는 정도가 낮다. MF는 0.1㎛이상의 공극을 갖는 막을 이용하며, 주로 수중의 무기 콜로이드 입자들의 제거를 통하여 탁도를 감소시키기 위한 공정이다. UF는 10^{-1} 10^{-2}㎛의 입경 범위를 가진 물질을 제거하는데 이용되고 있으며, MF는 수중에서 10^{-1} 1.0㎛의 입경 범위의 물질을 제거할 수 있다. 모든 막 공정은 탁도 유발물질이나 병원성 미생물과 같은 오염물질을 배제할 수 있으나, 특히 한외여과막(UF)나 정밀여과막(MF)은 막 적용압력이 MF가 0.1-2.0bar 이고, UF가 1.0-5.0bar로 매우 낮은 압력이 요구되어 비용 측면에서도 경제성이 있다. MF와 UF의 제거 메카니즘은 체거름(sieving)에 의해 대부분의 입자성 물질이 제거된다.특히 MF와 UF공정은 수처리 적용목적이 유사하며,

적용압과 관련된 운전인자가 유사하다. 또한 두 공정 모두 탁도를 0.1NTU이하로 제거하는데 사용되는 것으로 보고되고 있다(Olivieri et al., 1991; Laine et al., 1989; Jacangelo et al., 1989, 1991).

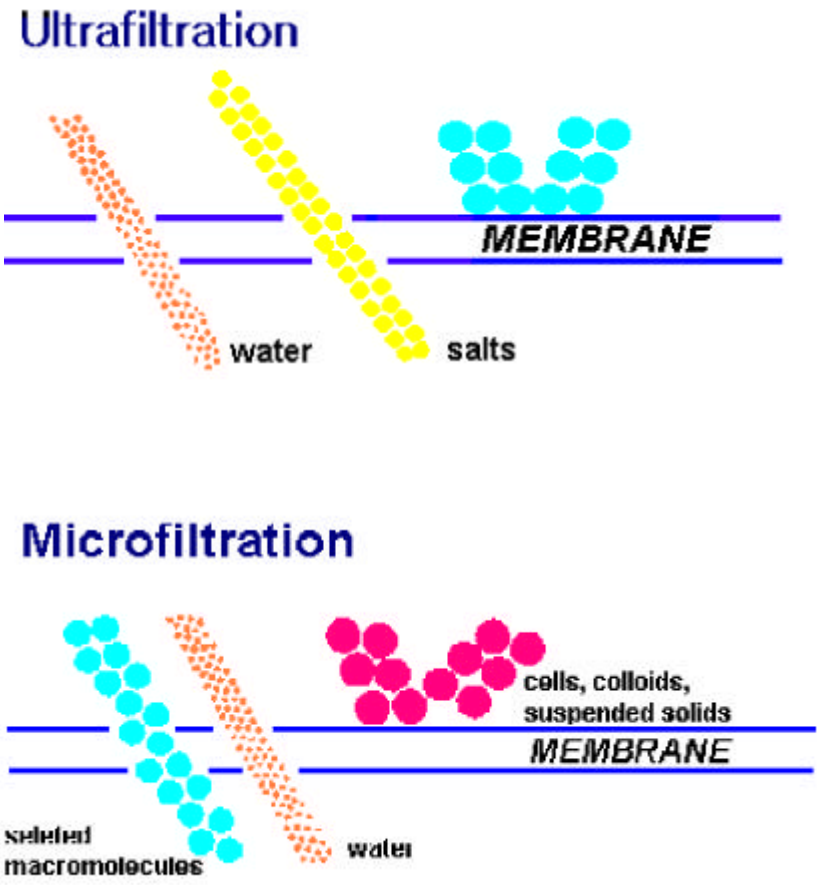


Fig. 2.2 Excluded species by Ultrafiltration and Microfiltration.

Fig. 2.3은 위에서 살펴본 막공정에 따라 제거되는 오염물질의 종류를 도식화 한 것이다.

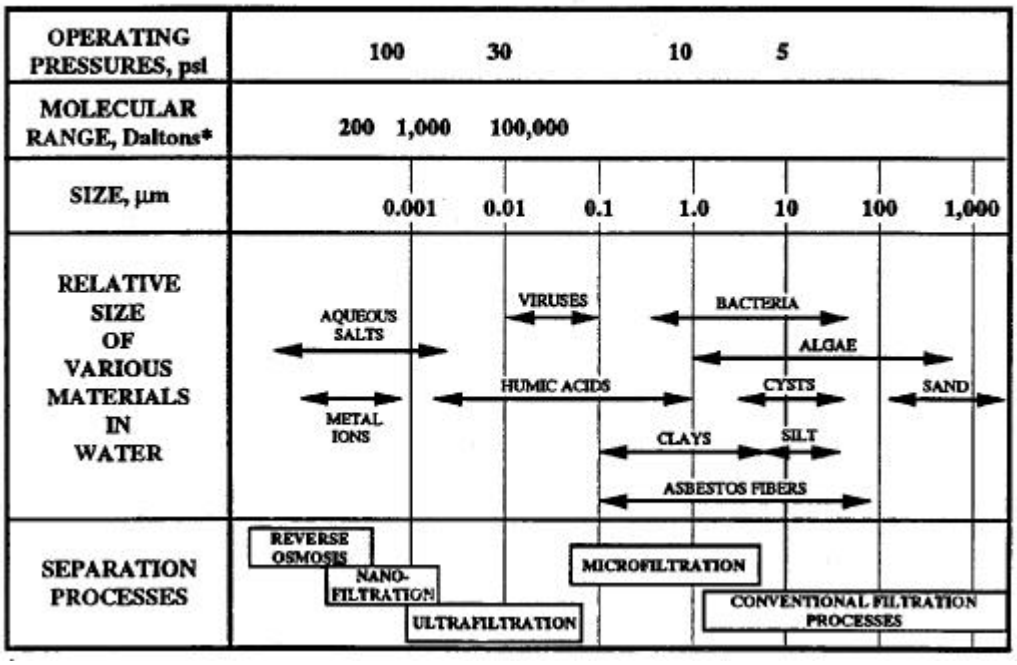


Fig. 2.3 Schematic comparison of selected separation processes.

Table 2.2.은 Reverse osmosis(RO), Nanofiltration(NF), Electro-dialysis reversal(EDR), Ultrafiltration(UF), Microfiltration(MF)의 다섯 가지 막 분리 공정의 기본적이 특성을 나타내고 있는 것이다. 이 Table 2.2에서는 음용수에서 규정되어 있는 기준 물질로서 병원성미생물(pathogen), 유기물(organic solutes), 무기물(inorganic solutes)로 간략히 구분하였으며, 무기물 지표로는 총 용존성 고형물(TDS), 총경도, 중금속과 다른 무기 오염물질을 포함한다. 유기물 지표로는 소독부산물(DBPs) 전구물질과 합성 유기물질(SOCs)으로 나누어 나타내었다. 용질 배제 mechanism은 size exclusion(sieving), diffusion과 charge repulsion의 세 가지로 크게 분류된다. 그리고 UF와 MF는 MWCO가 충분히 조밀하다면, 음용수 중의 원생동물의 대분분을 제거할 수 있다. 이 공정은 탁도나 미생물과 연관된 오염물질을 제거하는데 이상적이라 할 수 있다.

Table 2.2. Characteristics of Membrane operation (ICR EPA, 1996)

process	Mechanism	Exclusion	Regulated solutes rejected by process		
			Pathogens	Organics	Inorganics
EDR	C	0.0001㎛	None	None	Most
RO	S,D	0.0001㎛	C,B,V	DBPPs, SOCs	Most
NF	S,D	0.001㎛	C,B,V	DBPPs, SOCs	Some
UF	S	0.001㎛	C,B,V	None	None
MF	S	0.01㎛	C,B	None	Non

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

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

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

2.1.1 막공정 모듈의 형태

분리막 모듈은 단위 부피당 큰 막면적을 유지하여 설치공간을 최소화 할 수 있도록 충진 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 쓰이며 Fig. 는 각 모듈에 대한 구조적 특징을 나타내고 있는 것이다.

(1) 관형(Tubular)와 중공사형(Hollow-fiber)

cylindrical geometry은 막의 유입공간에 따라 달라지며, 유입공간의 크기범위는 다음과 같다.

① Hollow fibers, 0.5 2.5㎜

② Narrow-bore tubes, 3 8㎜

③ Wide-bore tubes, 10 25㎜

중공사막 기술은 Cabasso(1980)에 의해 처음 고안되었으며 pore size는 유입되는 원수중의 가장 큰 입자성 물질의 크기에 의해 결정되며, 관의 내경은 적어도 입자성 물질의 입경의 10배는 되어야 한다.

관형막은 내벽에 다공성의 지지층을 형성하는 가장 간단한 형태의 모듈이며, 관형 모듈은 직경이 6 25㎜이며, 수처리에 통상적으로 사용되는 입경 범위는 13㎜정도이다.

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

(2) **나선형**(Spiral wound)

이 모듈의 형태는 처음 역삼투막을 위해 개발되었으나 현재는 한외여과막의 분야에도 사용되어지고 있다. 이 모듈의 특징은 설치비가 적게 들지만 상대적으로 쉽게 공극의 막힘이 일어나는 단점이 있다. 일반적인 유입 공간(feed spacer)**은** 0.25 0.50 ㎜ **이며, 유입수의 탁도는** 1 NTU**이하이어야 한다**(Keily and Rogers, 1955).

(3) **평판형**(Plate and Frame)

평막은 평판형 모듈에 사용되는 것으로, 평판형 모듈은 Madsen(1977)**에 의해 광범위하게 논의되어 왔다.** UF **모듈의 충진밀도는 약** 100**에서** 400㎡/㎥**정도이며, 일반적으로 유입수의 압력이** 5 20bar**로 제한되어 있다.**

Fig. 2.4는 막공정에 이용되고 있는 4가지 기본적인 모듈의 형태를 나타내고 있는 것이다.

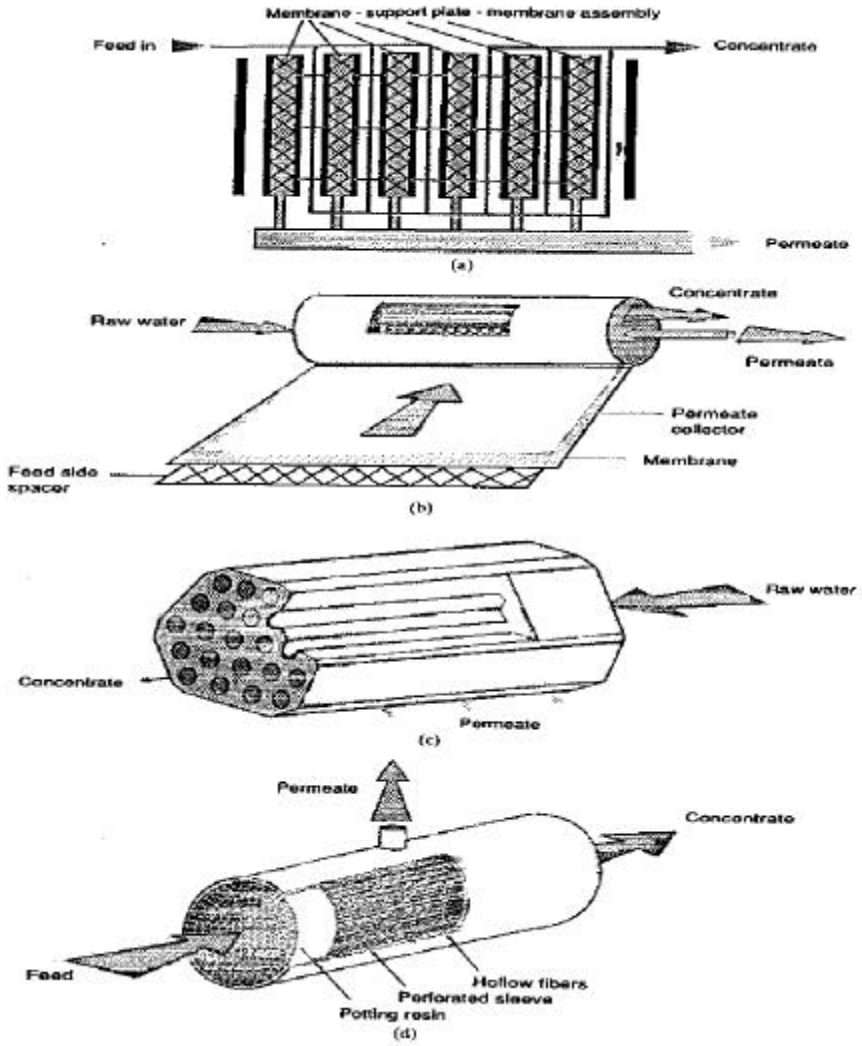


Fig. 2.4 Schematic representation of the four principal membrane modules: (a) plate and frame; (b) spiral module; (c) tubular module; (d) hollow fiber.

2.1.2 막의 재질과 특성

소수성(hydrophobic) 재질은 친수성(hydrophilic) 재질에 비해 기계적 강도나 열적 안정성이 뛰어나다. UF 막의 재질은 셀룰로오스 아세테이트나 아크릴레이트, 폴리술폰과 같은 합성중합체로 제조 되어진다. 또한 UF막은 MF막의 공극보다 작으며, 비결정질의 중합체가 주로 사용된다. 콜로이드성 물질이나 용존성 물질이 수중에 있는 경우, 셀룰로오스와 같은 친수성 폴리머로 이루어진 막은 폴리술폰이나 폴리에테르술폰과 같은 재질의 소수성 막에 비해 오염(fouling)이 덜 일어나는 경향이 있다. 이에 따라 막의 재질에 따른 특성은 다음과 같다.

(1) Polysulphone(PS)

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

(2) Polyamide(PA)

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(CA)

자본비가 낮고 친수성(hydrophilic)의 특성을 지니고 있고, 염분(chlorine)에 대한 저항력이 있으며, 표면이 윤이 나고 매끄럽다. 그러나 운전 pH는 4 7의 범위로 제한되어 있으며, 건조된 상태로 두어서는 안되며, 적정 온도는 제한되어 있다.

(4) Ceramic

합성중합체의 재질로 조제된 막과 비교할 때 세라믹 막은 반영구적이라는 장점을

지니고 있으며, 다량의 flux생산율을 얻을 수 있다. 또한 압력에 대한 한계범위는 2MPa정도이며 약 140℃ 정도의 고온에서도 내열성이 강하며 전 pH범위에서 운전이 가능하다.

Fig. 2.5는 유기성 막에 사용되는 유기물질의 분자구조를 나타내는 것으로 거의 모든 고분자물질이 사용되고 있음을 알 수 있고, 가장 일반적으로 사용되고 있는 막의 재질은 셀룰로오스 재질을 들수있다. 이러한 친수성계 재질은 자본비가 저렴하며, 흡착경향이 약하고, 모든 압력구동 공정에 적용 가능하다. 수처리에 있어서 셀룰로오스 에테르(di and triacetate) 재질의 막은 염소에 대한 상대적인 저항력이 있으나, 온도와 산이나 알칼리 수화물에 대해 민감한 단점이 있다.

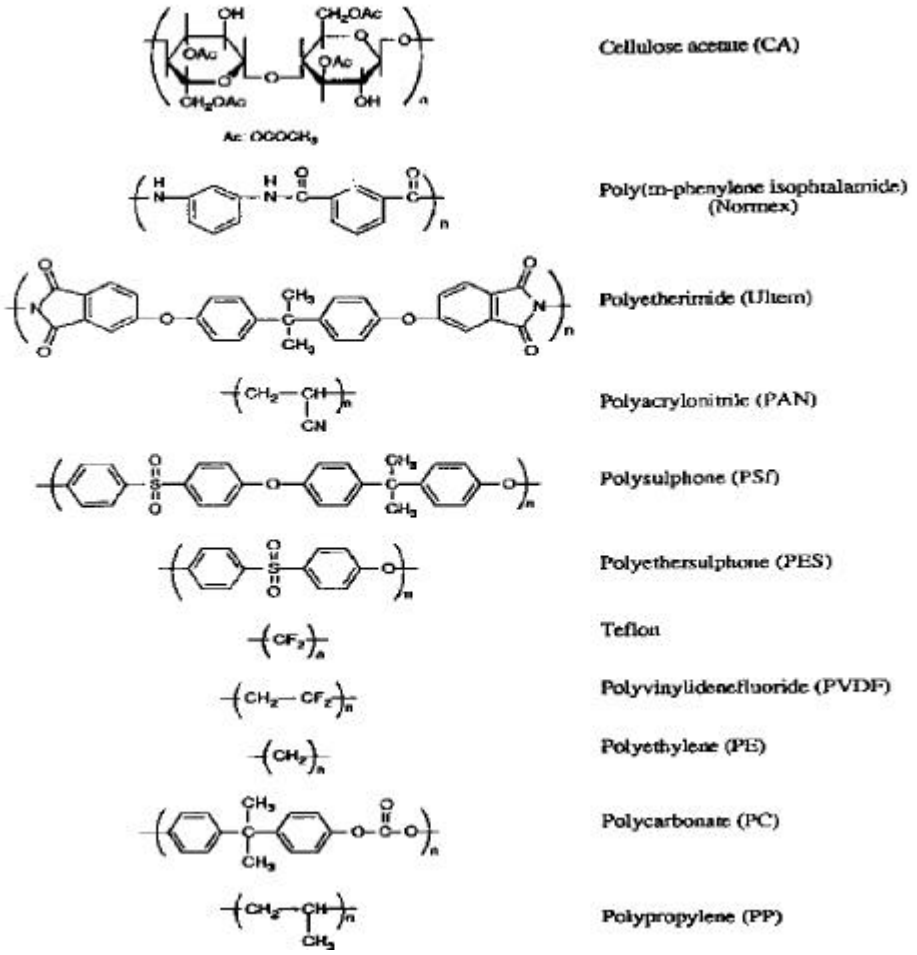


Fig. 2.5 Molecular structures of main organic membrane materials.

2.2 압력구동형 막 공정에서의 flux 이론

MF나 UF와 같은 압력구동형 막의 형태에서 막을 통과하는 flux는 Darcy eq.에 의해 막을 투과하는 flux를 다음과 같은 형태의 식으로 나타낼 수 있다.

$$J = \frac{\triangle p}{\mu R_m} \quad \text{----------} (2\text{-}1)$$

$\triangle p$ = 막 통과시 압력강하(trancemembrane pressure drop, TMP) [N/㎡]

μ = 물의 절대점성계수 [N · s/㎡]

R_m = 깨끗한 막의 수리학적인 저항(hydraulic resistance) [1/m]

삼투압의 효과로 투과 플럭스 J가 용질의 플럭스인 J_s보다 매우 크면 총 투과압력 강하의 감소는 다음과 같이 수정된다.

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

where, σ_k : 실험상수

$\Delta\Pi$: 삼투압 [N/㎡]

막을 통한 삼투압력의 변화, $\Delta\Pi$, 은 막에 의해 배제되는 물질에 의해 영향을 받고 배제되는 물질의 분자량이 작을수록 증가하게 된다. 그러나, 일반적으로 UF나 MF에 의해 대부분 배제되는 물질은 거대 고분자 물질이나 콜로이드성 물질, 입자성 물질로서 분자량이 크기 때문에 삼투압에 대한 영향을 거의 받지 않으므로 이를 무시할 수 있다. 투과용액이 막의 공극을 통해 역으로 이동된다면 UF와 MF에서 처럼 깨끗한 막을 통한 투과 플럭스는 평행으로 배치된 수많은 공극들을 통과하여 Poiseuillie 흐름

(Laminar flow)처럼 모델화 될 수 있다. UF와 MF의 경우는 유효공극, r_{pore},의 막을 통과하는 투과 플럭스를 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$J = \frac{f \quad r_{pore}^{\ 2} \Delta P}{8\mu\theta\,\delta_m} \quad \text{----------(2-3)}$$

where, f : 막표면의 개공(open pore) 면적분율

θ : 공극 곡률인자(pore tortuosity factor)

δ_m : 막의 유효두께 [m]

식(2-3)에서 막의 두께가 감소하면 투과플럭스가 향상됨을 알 수 있다. 또한 투과플럭스는 투과압력에 비례하나 용액속에 용존물질이나 콜로이드물질이 존재할 때는 막위에 축적됨으로서 상기의 순수 투과플럭스 거동과는 약간의 편차를 갖게 된다. 뿐만 아니라 투과플럭스는 막의 유효공극이 클수록 즉 분획분자량(MWCO)이 클수록 증가하나, 막의 유효공극이 작을 경우, 개공면적분율 f가 증가하고 막의 유효두께 δ_m는 감소하게 되므로 부분적으로는 투과플럭스는 보완될 수 있다.

직렬여과저항모델(Resistance in series model)은 Sieve mechanism에 기초하는 모델로서 앞의 두 모델이 압력에 의존하거나 압력에 무관한 영역 등 한정된 적용 영역을 가짐에 비해 적용영역의 제한이 적다. 이 모델에서는 막투과유속(J)는 막간의 압력차(ΔP)에 비례하고, 막의 고유저항(R_m)과 흡착등의 막오염에 의한 저항(R_f), 막표면의 케이크층에 의한 저항(R_c)의 총합과 점도(μ)의 곱에 반비례한다(Cheryan, 1998). 그리고, 여기서 δ_c는 cake(or gel)층의 두께이고, k는 농도분극층을 이루는 물질의 물질전달계수(mass transfort coefficient)이다.

$$J = \frac{(\Delta p - \sigma_k \Delta \Pi)}{\mu(R_m(t)) + R_c(\delta_c(t), \ldots) + R_{cp}(k, J))} \quad \text{------(2-4)}$$

케이크 층에 의한 저항 R_c은 케이크층의 두께 δ_c와 케이크를 형성하는 물질에 대한 specific resistance로 표현된다. Kozeny equation에 의해서 균등한 입자로 구성된 specific resistance는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_c = \frac{180\ (1-\varepsilon_c)^2}{d_p^{\,2} \cdot \varepsilon_c^{\,3}} \quad \text{----------(2-5)}$$

where, ε_c = cake의 porosity.

d_p = 축적된 입자의 입경.

식(2-5)에서 보면 케이크층을 구성하는 입자의 크기가 작아짐에 따라 축적된 케이크층에 의한 투과수에 대한 저항이 커짐을 예상할 수 있다. RO나 NF막에 의한 저항은 축적된 콜로이드성 물질이나 케이크층에 의한 저항에 비해 매우 크게 생성된다. 여기서, 고분자 물질에 의한 겔 층(gel layer)의 형성은 심각한 막의 저항을 유발할 수 있으나 케이크 층(cake layer)에 의한 저항은 만약 케이크층을 형성하는 입자(particle)가 막의 유효 입경보다 클 경우에는 UF나 MF에서의 저항과 비교할 때 그 저항이 매우 작다.

2.3 콜로이드성 물질과 입자성 물질의 이동 메카니즘

유기물질의 확산성은 투과 플럭스를 결정하는데 중요한 역할을 하지만 Brownian diffusion 만으로 막표면에서의 입자성 물질이나 콜로이드성 물질의 이동을 모두 설명하기에는 한계가 있다. MF나 UF와 같은 시스템에서는 콜로이드성 물질이나 입자성 물질의 이동은 매우 중요한 영향을 미치며, 이러한 물질을 제거하도록 설계된 것이다. Brownian diffusion은 용존성 유기물질이나 저분자 유기물질에 중요한 메카니즘이며, Shear-induced diffusion은 이보다 큰 입자성 물질을 제거하는데 중요한 메카니즘으로 작용한다. 그리고 확산계수, D는 Brownian diffusion 과 Shear-induced diffusion의 합으로 나타내며 이는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다(Sethi and Wiesner, 1997).

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu_0 r_p} + \frac{\tau_{wall}}{\mu_0 \eta(\phi)} r_p^2 D_{sh}(\phi) \quad \text{----------} \quad (2\text{-}6)$$

여기서, τ_{wall} = 막의 표면에서의 전단 응력(shear stress)

μ_0 = 절대 점성계수

$\eta(\phi)$ = 부피비에 따라 변하는 상대 점성계수

Brownian과 Shear-induced diffusivity에 있어서 수십 ㎛의 입경을 가진 particle의 back transport가 최소가 되는 시점과 투과 flux가 최소가 시점이 일치하였다.

Fig. 2.6은 나선형과 중공사형 모듈에 있어서 전형적인 흐름 상태일 때 Brownian diffusion 과 Shear-induced diffusion의 합으로 나타내는 확산계수, D가 10^{-1}㎛의 size를 가진 입자성 물질에서 최소로 됨을 나타내고 있는 그림이다. 즉, 이러한 입자크기를 가진 종들의 물질이동계수가 상대적으로 작아져서 투과 플럭스가 최소화된다. 반면에 이러한 중간크기의 입경범위보다 더 작거나 큰 입경범위를 가지는 물질의 경우 더 높은 투과 플럭스를 생성한다(Fane, 1984; Wiesner, Clark, and Mallevialle, 1989; Lahoussine-Turcaud et al., 1990).

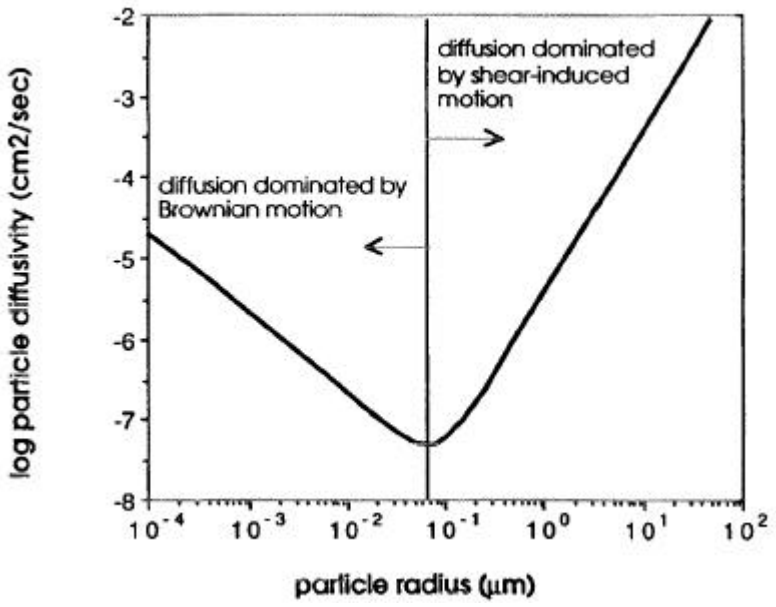


Fig. 2.6 Brownian and shear-induced diffusivity as a function of particle size for condition typical of hollow fiber UF membranes.

2.4 분리 메카니즘(Seperation Mechanism)

압력 구동형 막 공정은 분리 메카니즘에 의해 제거가 이루어지며 이러한 현상을 배제(rejection)이라 한다. UF나 MF의 경우 입자 배제(size exclusion)는 가장 기본이 되는 메카니즘이며, RO의 경우 오염물질의 배제는 주로 막과 수중의 오염물질간의 상대적인 화학적 친화력에 의해 이루어진다.

Global rejection은 1에서 투과수(permeate water conc., C_p)의 농도와 유입수(feed water conc., C_f)의 비를 뺀 것으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R = 1 - \left(\frac{C_p}{C_f}\right) \text{----------} (2\text{-}7)$$

Local rejection은 막의 특정한 한 지점에서의 농도의 함수로써 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_{local}(x) = 1 - \left(\frac{C_p(x)}{C_{mem}(x)}\right) \text{----------} (2\text{-}8)$$

여기서, C_{mem} : 막표면에서의 농도 [㎎/ℓ]

$C_m = C_{mem}(x) = (PF)\ C_{bulk}(x)$일때 막 표면에서의 농도, C_m는 모듈(module)내의 특정한 구간에서의 원수의 농도로부터 계산되어 질수있다. 그리고, 국부적인 배제는 용질이 막에 전달된 정도에 따라 차이가 나며, bulk층의 농도보다도 막표면의 농도를 증가시키게 하는 원인이 된다.

막표면에서의 농도는 투과수와 물질전달계수의 함수인데 여기서 물질전달계수는 농도분극인자 $C_{wall} = (PF)\ C_{bulk}$를 계산함으로서 얻어진다. 국부적 물질전달과 투과플럭스는 위치에 따라 다르기 때문에 국부적 배제율 R_{local}은 막에 따라 다르다. 따라서 C_{wall} 대신 Bulk층의 농도 C_{bulk}를 적용시키면 겉보기 배제율 $R_{apparent}$ 가 된다.

$$R_{apparent} = 1 - \frac{C_p}{C_{bulk}} = 1 - (1 - R_{local})(PF) \quad \text{----------} \quad (2\text{-}9)$$

여기서 R**은** module**에서의 회복률을 의미하고** local rejection**을 막과 관련된 상수라 가정하고 이 가정을 만족할 때 이 상수는 막의** rejection mechanism**과 밀접한 연관성을 갖고 있다.**

2.4.1 입자물질의 배제원리

UF나 MF같은 막은 입자성 물질이나 콜로이드성 물질을 분리하거나 제거하기 위해 고안되어 졌으며, 이는 체거름 메카니즘에 의해 대부분의 물질이 배제된다. 그러나, 정전기적인 상호작용이나 확산력(dispersion forces), 소수성 결합(hydrophobic bonding)은 이러한 막의 공극 크기와 비슷한 입경을 가진 물질에 대한 배제에 중요한 영향을 미치게 된다. 이러한 특성은 막에 대한 전하, 흡착 친화성이 있는 humic, fulvic acids와 같은 고분자 물질의 분리에 더욱 중요한 역할을 하게 된다.

Mechnical seiving(또는 Steric Rejection)의 정량적인 분석은 1936년 처음 Ferry에 의해 제안되었다. 실린더형 구조의 공극과 구형의 입자를 가정하여 Fig. 2.7과 같이 직경 R을 통과하는 입자 P의 분율로 표현되도록 유도되었으며, 이 표현법은 막공극을 투과하는 유체에 따라 입자의 지체속도(lag velocity)를 설명할 수 있도록 수정되었다. 막에 의한 입자의 배제 $(1-P)$는 무차원 입자직경, $\lambda = r_p / r_{pore}$의 함수로 식 (2-9)를 통해 예측할 수 있다.

$$p = \begin{cases} (1-\lambda)^2[2-(1-\lambda)^2]G & \lambda \le 1 \\ 1 & \lambda > 1 \end{cases} \quad \text{----------(2-10)}$$

여기서 G는 Zeman과 Wales(1981)에 의해 실험적으로 예측할 수 있는 지체상수(Lag coefficient)이다.

$$G = \exp(-0.7146\,\lambda^2) \quad \text{----------(2-11)}$$

Lakshminaryaniaah(1965)등에 의해 이루어진 많은 연구는 G값을 표현하기 위하여 막공극안에서 비균일 속도분포의 효과를 고려하였다.

$$G = 1 - 2.104\lambda + 2.09\lambda^2 - 0.95\lambda^5 \quad \text{----------} \quad (2\text{-}12)$$

입자의 직경이 막공극 직경에 근접하면 식(2-10)**는 식**(2-11)**보다 입자의 배제율을 낮게 평가한다**.

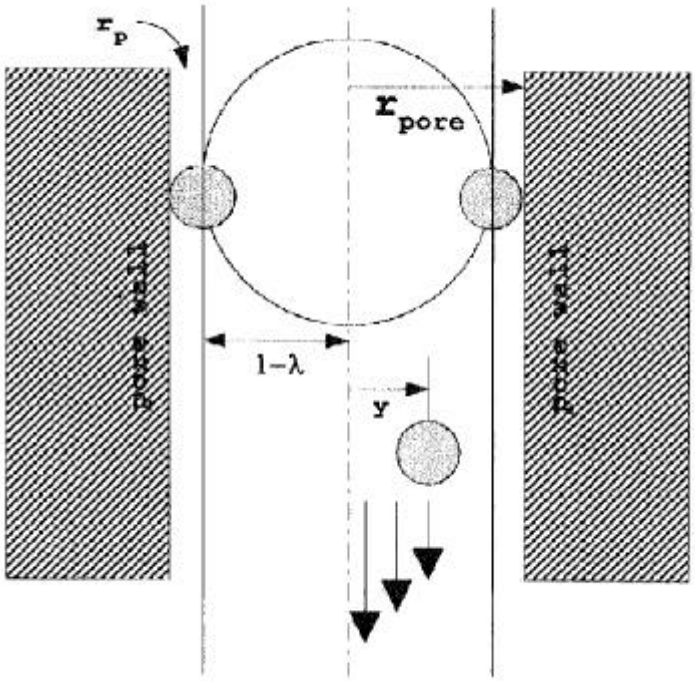


Fig. 2.7 Definition of particle removal in a membrane pore.

여기서 유도된 $(1-p)$**는 막의 국부적 배제율** R_{local} **과 일치하게 되고 겉보기 배제율** $R_{apparent}$ **은** PF **와** p**를 이론적으로 계산하여 얻어진** p^***를 계산하는데 이용할 수 있다**.

이러한 모델을 수정한 것은 막 공극벽 근처의 정전기적 반발력 및 분산력과 함께 이류와 확산에 의해 막 공극을 통과하는 입자에 미치는 항력을 설명할 수 있다(Deen, 1987). **또한 미세한 실린더형 공극을 통과하는 거대분자의 확산과 이류이송도 설명할 수 있다**(Davidson and Deen, 1988).

휴민질과 같이 큰 분자량의 유기물질이 배제되는 것을 나타내기 위해 입자제거를 위한 물리적 체거름 모델을 확장시켜 단순한 모델을 수립했고 여기서 입자의 수리동력학적 직경을 입자직경으로 대체시켜 적용했다. 거대분자인 경우는 수리동력학적 직경은 종종 화합물의 분자량과 관련 될 수 있다. 이러한 상호 관련성은 일반적으로 다음과 같은 형태를 띈다.

$$a_p = Z_1 (\overline{M})^{Z_2} \text{----------} (2\text{-}13)$$

여기서 Z_1 과 Z_2 는 실험상수이고, Z_2는 분자형태에 대한 정보를 가지고 있다. 완전한 구형인 입자의 경우 Z_2는 1/3이 이론적 최소값이다.

체거름 기작에 의해 유기화합물의 배제는 분자량과 함께 증가할 것으로 예측되나 이러한 양상은 NOM 가운데 거대분자량의 유기물질이 UF와 NF에 의해 제거될 때 관찰되었다(Taylor et al., 1988; Thompson, and Carswell, 1987). NOM은 종종 소독과 산화를 위해 주입된 염소와 반응하여 THMs나 기타 소독부산물을 형성한다. THM의 전구물질을 제거하는 것으로는 거의 용존유기탄소를 제거하는데 있다. DOC의 많은 부분을 제거할 수 있는 NF의 능력은 GAC 흡착과 같은 DOC 제거를 위한 다른 처리보다도 상당한 장점을 지니고 있다.

2.4.2 용존물질의 배제원리

용존물질은 동질계 물질일 경우 분자량이 증가하면 배제율은 증가하고 동일한 분자량을 지닌 물질이라도 소수성의 특징을 지닐수록 응집에 의한 가교가 증가하여 배제율도 증가하게 된다. 기능기(functional group)가 있는 화합물이 없는 화합물보다 NF나 RO에 의해 배제율이 더욱 우수하며 기능기가 있는 물질이 이온화 될수록 더 많이 배제 될 수 있다. 제초제와 살충제와 같은 저분자량의 염화탄화수소와 알코올, 알데히드 및 산, 요소와 같은 수소결합 화합물의 배제율은 낮다. 또한 천연유기물질은 특정의 SOCs를 배제하는데 배경물질로서 영향을 미친다. 유기산과 아민류는 염으로 존재할 때 제거율이 향상되고 THMs, 페놀화합물 및 염화탄화수소 및 살충제와 같은 VOC류는 RO에 의해 제거가 잘 되지 않는다. 저분자량의 극성 유기물질은 비극성 재질의 막에 의해 제거가 잘 이루어진다.

2.5 농도 분극화현상(Concentration polarization)

농도 분극(concentration polarization)현상은 막 오염(fouling)과 같은 의미로 사용하지 않으며, 농도 분극현상이란 유입수 중의 용질의 농도가 막표면에서 배제된 용질의 농도보다 낮을 때 농도구배가 형성되는데 이를 농도분극 현상이라고 한다. 용액이 막을 통과함에 따라, 막표면에서의 용질의 수직 흐름(convective flow)이 유입수로 용질의 역확산되는 힘보다 더 커지게 된다. 그 결과 막 표면에서의 용질의 농도는 증가하게 되며 농도 분극과 현상이 나타난다. 이러한 농도분극현상에 의해 발생하는 문제점은 다음과 같다.

1) 막표면에 삼투압(osmotic pressure)의 증가로 인해 flux의 감소를 초래하게 된다.
2) 막표면에서 용질의 농도 증가로 flux 감소를 초래한다.
3) 만약 막표면의 용질의 농도가 용해도를 초과하면 용질의 침전물이 형성되어, 막의 공극의 막힘(pore plugging)을 초래하게 되고 따라서 flux가 감소하게 된다.

4) 막분리 특성을 변화시킨다.

5) 즉, 위와 같은 단계를 거쳐 막표면의 물질의 축적을 유발하고, 막의 공극의 막힘을 초래하여 water flux를 저감시키는 fouling이 일어난다(Clark, 1994).

이러한 농도 분극현상은 막표면의 용액의 농도와 유입 원수의 농도가 균등하게 혼합되어 있을 경우 이러한 농도 분극현상을 저감시킬 수 있다. Fig. 2.8에 나타난 농도구배는 막 표면의 오염물질의 브라운 확산운동에 의해 일어난다. 이와 같은 농도분극층은 이류과 확산에 의한 힘의 영향으로 볼 수 있으며 이러한 오염(fouling)에 따른 flux감소의 원인이 되는 mechanism은 다음과 같은 과정에 의해 일어난다.

1) 막 표면근처에서의 용질의 축적(gel polarization).

2) cake층 형성에 의한 농도분극층(concentration polarization layer)에서의 비가역적 오염.

3) 흡착/막표면에서의 용질의 침적에 의해 발생한다.

4) 초기 flux가 수리학적인 역세척과 같은 물리적 처리나 화학적 처리에 의해 회복될 수 없는 비가역적 오염이라고 하며, 유기 화합물이나 무기 화합물의 흡착/침전과 관계되는 것이다.

비가역적인 오염의 정도는 소수성(hydrophobic) 막에서 낮은 pH, 높은 이온 강도, 인산칼슘이 충분히 용해되어 있는 원수의 경우 등전점(isoelectric point) 부근보다 다소 큰 지점에서 일어나는 경향이 있다(Catherine J., Mark M. Clark, 1994).

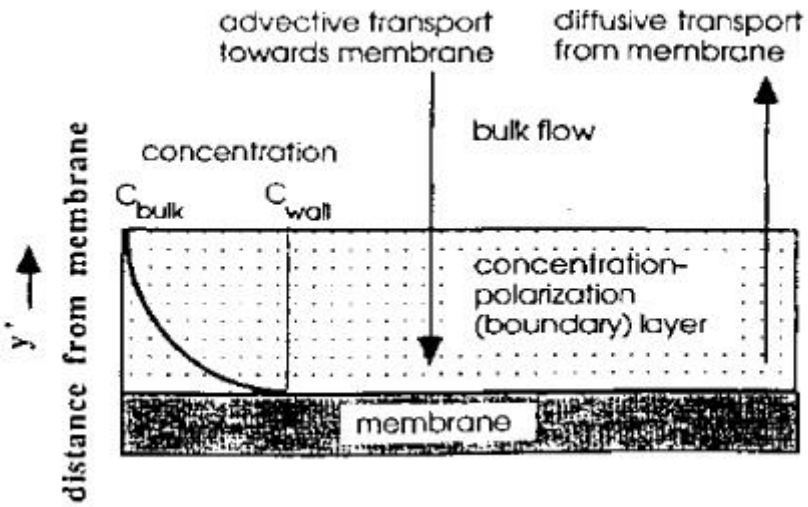


Fig. 2.8 Changes in solute concentration within the concentration polarization layer.

Fig. 2.9는 막의 근처나 표면, 내부에 물질이 축적되어 감에 따라 공극의 폐쇄를 유발하고, 막을 투과하는 흐름에 대한 부가적인 저항을 형성하게 됨을 나타내는 것이다. 이러한 축적된 물질의 위치나 특성은 투과 flux의 가역성이나 그 범위를 결정하는데, 중요한 역할을 하며 아래의 fig. 2.9에 나타낸 flux와 관계된다.

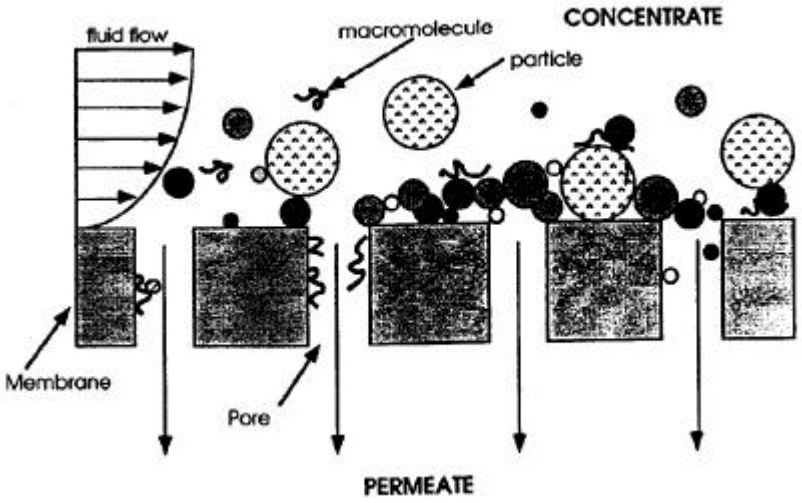


Fig. 2.9 The accumulation of materials on, in, and near a membrane in the presence of a cross flow.

2.6 자연발생 유기물질(NOM)의 일반적인 특성

2.6.1 자연발생 유기물질의 특성

천연수생 유기물은 주로 Humic substance로서 이는 모든 토양과 수 환경내 존재하며 식물이나 동물 사체의 분해로부터 유래하는 매우 복잡한 구조를 가진 유기 화합물이다.(MacCarthy and Suffet, 1989). 또한 Humic Substances는 식물류에서 유래되는 lignins과 tannins의 분자간 응축(condensation)과정에 의하여 phenolic polymers가 형성된다. 이렇게 생성된 반응물질은 살아있거나 죽은 미생물의 대사산물과 결합하여 비정형질의 고분자 유기물질을 형성하게 된다. Humic substance는 그 구조가 매우 복잡하기 때문에 관능기의 특성, 금속 착화합물 특성, 산성적 특성에 관한 연구에 초점을 맞추어 왔다.

수생 humic substance는 pH 변화에 따른 수용액상의 용해도에 따라 fulvic acid, humic acid와 humin으로 나뉜다. Fulvic acid는 모든 pH 조건에서 물에 용해성이고, humic acid는 산(<pH 2)이나 에틸 알콜에 불용성이다. Humin은 어떤 pH 조건에서도 물에 용해하지 않는다. Fulvic acid의 분자량은 전형적으로 500에서 2,000 dalton의 범위이고(Thurman et al., 1982). humic acid는 2,000 dalton 보다 더 큰 분자량을 가진다. Humic substance의 구성 성분은 그 특성과 유래에 대한 정보를 제공한다. 따라서 다양한 분석적 방법과 화학적 기술을 통해 humic substance를 구성하는 관능기가 분류되어 왔다.

지표수에서 색도는 soil humus와 peat의 수용성 콜로이드 성분으로부터 유래된 자연 유래의 복잡한 유기 화합물에 의해 유발된다.(Hall and Packham, 1965) 지표수에서 발견되는 용존 유기탄소(DOC)는 주로 유역내의 토양 유출로 물에 유입되는 allochthonous이다. 광물질 토양내의 humic substance는 전형적으로 cellulose와 lignin을 포함하는 식물의 부패로부터 더 많이 유래한다(Malcolm, 1985). Allochthonous humic substance가 강이나 습지, 늪 등에서 주로 존재하는 반면에, autochthonous humic substance는 깨끗한 호수에서 일반적으로 발견된다(Steinberg and Muenster, 1985). Autochthonous humic substance는 수생 식물과 동물의 분해로부터 유래한다(Malcolm, 1985). Hemicellulose와 protein을 포함하는 조류, protein과 chitinous

substance를 포함하는 수생 동물은 수생 humic substance의 성분에 포함된다.

Humic substance의 구성 성분은 그것의 유래와 추출 방법에 따라 다양하다. 자연수에 용존되어 있는 humic substance는 아미노산과 당분, 지방족 및 방향족 산성기와 혼합된다(MacCarthy and Suffet, 1989). Humic substance는 또한 다양한 금속이온이나 점토, aluminum과 iron의 무정형의 산화물과 관계하여 반응한다(Thurman et al., 1982).

2.6.2 유기물질의 성상별 분류

Humic substance는 다양한 pH 조건하에서 물에 대한 용해도에 기초해서 각각 다른 성분으로 나누어져 왔다. 수생 humic substance의 분류는 토양 humic substance의 분류로부터 유래되어 왔으며, Table 2.1는 용해도에 따른 humic substance의 분류를 나타내고 있다.

Table 2.3 Humic substances classification based on solubility

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

최근의 수생 humic substance의 분류는 fulvic acid(모든 pH 조건에서 수내 용해성)와 humic acid(pH 2 이하에서 수내 불용성), 그리고 humin(모든 pH에서 수내 불용성)으로 나뉜다. Fulvic acid는 자연수 중에서 용질로써 존재하고, 그 분자들간의 상호작용은 수화학에 의해 제어된다(Leenheer, Brown, and Noyes, 1989). 물의 색도는

fulvic acid에 의해 유발되고(Wilson, 1959), fulvic acid는 humic substance중 가장 수용성 성분이고, 그러므로 대부분의 자연수 중에서 humic acid 보다 더 높은 농도로 존재한다. Fulvic acid는 대부분의 자연수 중에서 용존된 humic substance의 90%를 차지하고(Malcolm, 1985), 나머지 10%는 humic acid를 구성한다.

또한 NOM은 소수성을 띠는 humic substance(humic acid, fulvic acid)와 친수성을 띠는 nonhumic substance(아미노산, 단백질, 생분해 가능한 화학종)로 나눌수 있다.(Douglas et al., 1993; Edward et al., 1995). 이와 같은 간략화 시킨 분류 내용을 Table 2.2에 나타내었다. 즉, 수중의 NOM은 humic substance와 nonhumic substance로 나눌 수 있는데, humic substance는 소수성이 더욱 강하여 흡착 또는 응집에 의해 제거가 잘 되는 반면 nonhumic substance(예를 들어, 단백질과 아미노산)는 친수성이 강하다.

Table 2.4 Characterization of bulk NOM

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

이와 같이 NOM은 물에 대한 친화력에 따라 분류할 수 있고, 분자량 특성에 따라서도 나눌 수 있으며 또한 과당, 단백질류, 지질, 페놀 화합물과 같은 고분자량의 착물 혼합물과 아미노산, 설탕과 같은 낮은 분자량 화합물 또는 지방족 및 방향족 카르복실산, 알데히드 등의 산화부산물로도 분류 가능하다. (Bruchet and Ryback, 1996) Table 2.3는 NOM의 세분화된 분류와 각 성분에 해당하는 화학물질등을 나타내고 있다.

Table 2.5 Natural organic matter fractions and chemical groups
(Thurman and Malcolm, 1983)

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 …

Humic substance의 구조는 거의 밝혀지지 않았으나, carbonyl, phenolic, alcoholic, hydroxyl, carboxyl, methoxyl functional group을 가진 방향족 화합물로 알려져 있다 (Edward et al., 1995). Humic acid와 fulvic acid 분자는 복잡한 착화합물 구조를 가지고 있는 polymetic compounds이다. 이것의 분자구조는 방향족 고리 구조인 단일체가 여러 개 모인 고분자 형태이고, 대개 페놀과 카르복실기 기능구조를 띄고 있어 다음과 같이 pH에 따라서 protonation이나 deprotonation이 될 수도 있다.

$$\text{Carboxylic-COOH} \leftrightarrow \text{-COO}^- + \text{H}^+ \quad \text{----------(2-14)}$$

$$\text{Phenolic-OH} \leftrightarrow \text{-O}^- + \text{H}^+ \quad \text{----------(2-15)}$$

따라서 대개 자연수 상에서는 deprotonation됨으로서 음이온성 형태를 띄고 있는 다가 음이온(polyanions)으로 존재한다.

Humic과 fulvic acid의 산성 작용기 구조의 측정은 처리 공정 적용의 방향을 제시한다. 예를 들어, 높은 전하밀도 (10-15μeq/mgC at pH 8.0)를 가진 fulvic acid는 낮은 전하밀도 (5-10μeq/mgC at pH 8.0)를 가진 humic acid 보다 전하중화에 의한 화

학적 응집이 더 어렵다. 특히 hydrophilic acids의 경우 pH 8 에서 45μeq/mgC 의 높은 음전하를 띄고 있어 응집에 의한 제거가 가장 어려운 물질이다. 또한 더 낮은 전하밀도를 가진 분자는 다른 모든 인자가 동일하다면 활성탄으로 더 쉽게 흡착한다. 지금까지의 연구대상은 거의 humic substance에 집중되어 있지만, 수중에 존재하는 DOC는 humic과 nonhumic substance로 이루어져 있으며, humic substance 부분이 더 소수성이고, 흡착이나 응집에 의한 제거가 더 용이하다. Nonhumic substance 부분 (ex, hydrophilic acids, proteins, amino acids, carbohydrates)은 더 친수성이고, 지금까지 상수처리나 원수의 수질에 대한 연구에서 크게 문제시되지 않았다(Douglas et al., 1993). 그러나, 최근 nonhumic 부분도 humic 부분 보다 작은 양 이더라도 상당한 DBP_s를 형성할 수 있다고 보고되고 있다. 그리고, nonhumic 부분은 생분해성이 강하여 BDOC의 부분에 큰 비중을 차지할 수도 있다. 따라서 이것은 급수시설의 박테리아 재성장 측면에서 관심의 대상이 되고 있다. 그러므로, humic 부분뿐만 아니라 nonhumic 부분의 분류 또한 중요한 의미를 가진다(Leenheer, 1985). 최근 상수원수로 이용되는 낙동강 하류부의 원수내 유기물을 성분별 분석한 결과nonhumic(hydrophilic) 성분이 45%상당의 많은 부분을 차지하였다.

상수원수 중의 NOM의 유래는 유기물질의 합성과 관능기 분포에 크게 영향을 미친다. 담수 원수 내의 유기물 유래 중의 하나는 조류와 시안화 박테리아의 생체내에서 용출되는 량이며, 주로 지방족으로 lignin을 거의 함유하지 않고 방향족 화합물의 구성 성분은 작다. 반대로 토양으로부터 용출된 유기물질은 농경지에서 유래된 것이며 이들은 lignin 함량이 크다. 이 때의 lignin은 방향족 화합물 조성을 많이 함유하고 있다. 따라서, 토양에서 용출된 NOM은 수중의 NOM 보다 방향족 화합물을 많이 함유하고 있다(Edward et al., 1995).

2.6.3 Humic substance의 성상별 특징

천연유기물질의 특성화 방법은 여러 가지가 있다. 최근까지 사용되어온 총량적인 측정 방법과 유기물질을 더욱 세밀하게 나누어서 측정하는 정성적인 측정 방법이 있다. 총량적인 측정 방법으로는 Total Organic Carbon(TOC), Dissolved Organic Carbon (DOC), UV absorbance(UV_{abs}), Assimilable Organic Carbon(AOC), Biodegradable Dissolved Organic Carbon(BDOC) 등이 있고, 더욱 세분화된 유기물질 측정을 위해 유기물의 Apparent Molecular Weight Distribution(AMWD)을 측정하기 위한 Gel Permeation Chromatography(GPC), Ultrafiltration, X-ray 방법 등이 있다. 소독부산물(DBP_s)의 전구 물질 등을 통해서 또한 천연유기물질의 특성을 알 수 있다. 예를들어, THM전구물질은 Trihalomethane Formation Potential(THMFP), Haloacetic acids(HAAs), Total oxiganic halogen(TOX)을 통해서 측정 가능하다(Miltner, 1996).

Humic acid와 fulvic acid, hydrophilic acid는 이온교환수지 (XAD-8과 XAD-4)에 의해 분리된다. 즉, Humic substance는 XAD-8 수지에 흡착되고, hydrophilic acid는 XAD-4 수지에 흡착되는 성질을 이용하여 분리할 수가 있다. hydrophilic acid는 fulvic acid에 비해 sugar와 amino sugar가 차지하는 비중이 높으며 fulvic acid는 humic acid 보다 높은 전하밀도를 가지고 있으며 분자량이 작으며 카르복실 산도가 높아 응집제와 반응하여 불안정화 되기가 힘들다. Humic acid는 fulvic acid 보다 분자의 크기가 크며 방향성이 높다. Humic acid의 구성 원자는 C, H, O, N, S, P이고, 탄소 함량이 50% 이상이며, fulvic acid는 산소를 많이 함유하고 있다. O, N, S 형태의 기는 금속염(철염, 알루미늄염 등)과 함께 수처리시 ligand로 작용한다. 다음의 Figure 2.1과 2.2에 fulvic acid와 humic acid의 구조를 나타내고 있는 것이다.

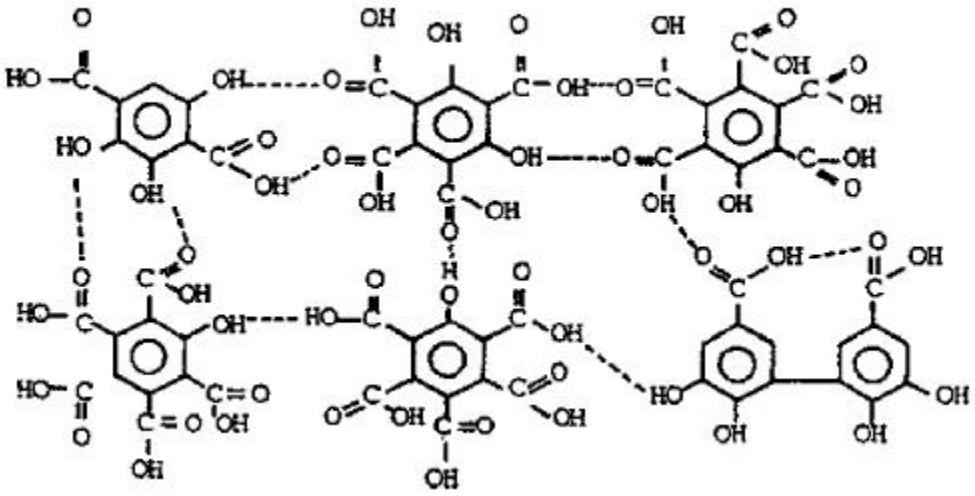


Fig. 2.10 Structure of humic acid.

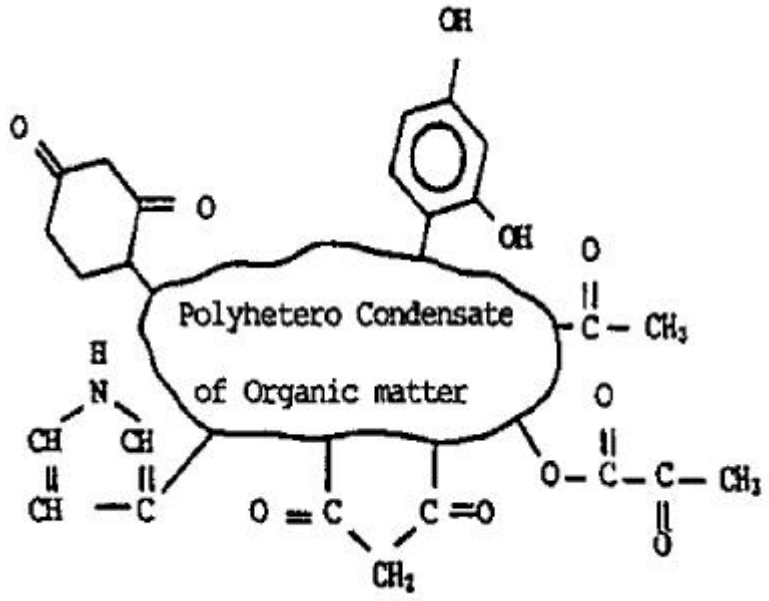
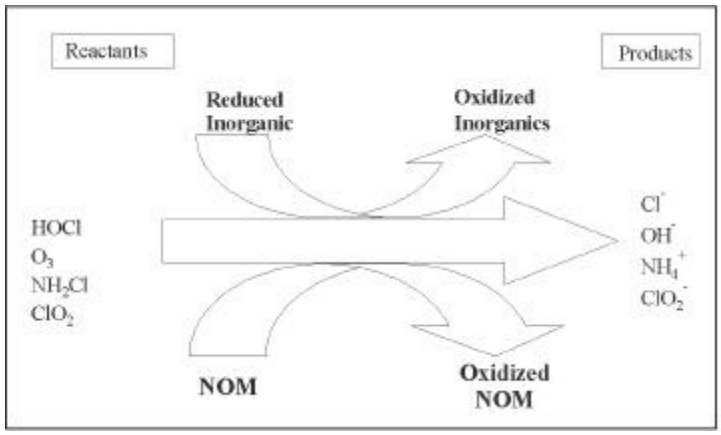


Fig. 2.11 Structure of fulvic acid.

2.7 소독 부산물의 생성특성

염소소독(Chlorination)은 현재 전세계적으로 가장 광범위하게 음용수 처리과정에서 일반적으로 채택하고 있는 과정이다. 염소소독의 여러 가지 장점에도 불구하고, THMs(trihalomethans)이라는 발암성 물질을 형성(Rook 1974)하는 잠재능으로 인해 THM과 같은 소독 부산물을 저감시키기 위한 관심이 증대 되어왔다.

Fig. 2.12에서 보여진 바와같이 각종 산화제의 주입시 각 반응산물이 생성되는데 여기서 가장 문제시되는 반응물질은 산화된 NOM (Natural Organic Matters)이다. 이러한 유기성 소독부산물의 경우 많은 종류가 발암성 또는 돌연변이성의 유해물질이다.



$$NOM + Br^- + NH_3 + Cl_2 \Leftrightarrow CO_2 + \text{New Organics} + \text{smaller NOM} + N_2 + Cl^-$$

$$\downarrow$$

$$\{THMs + TOX + HAAs + Aldehydes + Aromaticss + etc\}$$

Fig. 2.12 Schematic illustration of reaction of various oxidants with natural organic material and reduced inorganic substances.

미국 환경부(USEPA)에서는 동물 실험(NAS, 1977)을 통해 잠재적인 발암성 물질을 형성하는 부산물을 조사하였으며 미국에서 1998년(phase 1)에 제안된 DBPR는 TTHMs의 경우 최대허용농도 (MCLs:maximum contaminant levels)가 80㎍/ℓ이며, monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, monobromoacetic acid와 dibromoacetic acid등의 다섯 종들을 합한 HAA_5의 최대허용는 60㎍/ℓ이었다. 그리고 bromide ion의

농도는 10㎍/ℓ이고, chlorite ion 의 농도는 1㎎/ℓ로 규정하였다. 그러나 2002년(phase 2)의 DBPR(disinfection by-products rule)은 최대허용농도 THMs와 HAAs가 각각 40㎍/ℓ, 30㎍/ℓ으로 더욱 강화되었다. Rook(1974)은 Rotterdam waterworks에 의해 염소처리 된 음용수를 headspace방법으로 THM을 처음 검출하였다. 이는 chloroform, dichlorobromomethane, dibromochloromethane, bromoform의 4가지 할로겐 화합물(haloforms)로 이루어져 있으며, 원수 중에서는 발견되지 않았고 염소처리 한 처리수에서 발견되었다. Rook(1974)은 색도 유발물질과 THMs과의 상관성을 발견하였으며 천연수중의 색도 유발물질은 THMs의 전구물질로 간주되었다.

Rook(1974)은 이에 대해 두 가지 현상을 지적하였는데 첫 번째는 자연수중에 첨가되는 염소와 브롬의 비율보다 더 많은 bromohaloform이 형성된다고 하였으며, 두 번째는 염소는 HOCl(hypochlorous acid)보다 빠른 산화력에 의해 bromide를 HOBr(hypobromous acid)의 생성능이 더 크게 작용하였으며 이는 전자의 물질이 더욱 방향성(aromatic)을 띄고 있기 때문으로 보았다.

Table 2.6은 Croue와 Martin(1991)의 결과에 따라유기물 성상에 따른 DOC당 생성되는 THMFP와 TOXFP(Total organic halide formation potential)의 농도를 나타내고 있는 것으로 고분자 물질이며 방향성의 특성이 강한 Humic acid의 경우 DOC당 생성되는 THMFP와 TOXFP 모두 높은 농도를 나타내어 염소와의 반응이 가장 큰 것을 확인할 수 있다. 그리고 Hydrophilic acids는 DOC당 생성되는 THMFP의 농도는 낮으나, DOC당 생성되는 TOXFP는 높은 생성률을 보이므로 TOXFP를 유발하는데 있어 저분자 물질인 hydrophilic이 중요한 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다.

Table 2.6 Present the THMFP and TOXFP of the different extracts (J. P. Croue, B. Martin, 1991)

Fraction	UV_{254}:DOC (m^{-1}:mg)	Chlorine Demand (mg Cl_2/mg C)	THMFP (μg $CHCl_3$/mgC)	TOXFP (μg Cl/mgC)
Humic acids	4.6	3±0.2	51±2	277±34
Fulvic acids	3.1	1.4±0.12	26±2	140±5
Hydrophilic acids	2.0	1.2±0.2	21±1.4	101±12
Hydrophobic neutral	2.0	0.27	12	40

Fig. 2.13은 소독 부산물의 화학적인 구조식들을 나타내고 있는 것이다.

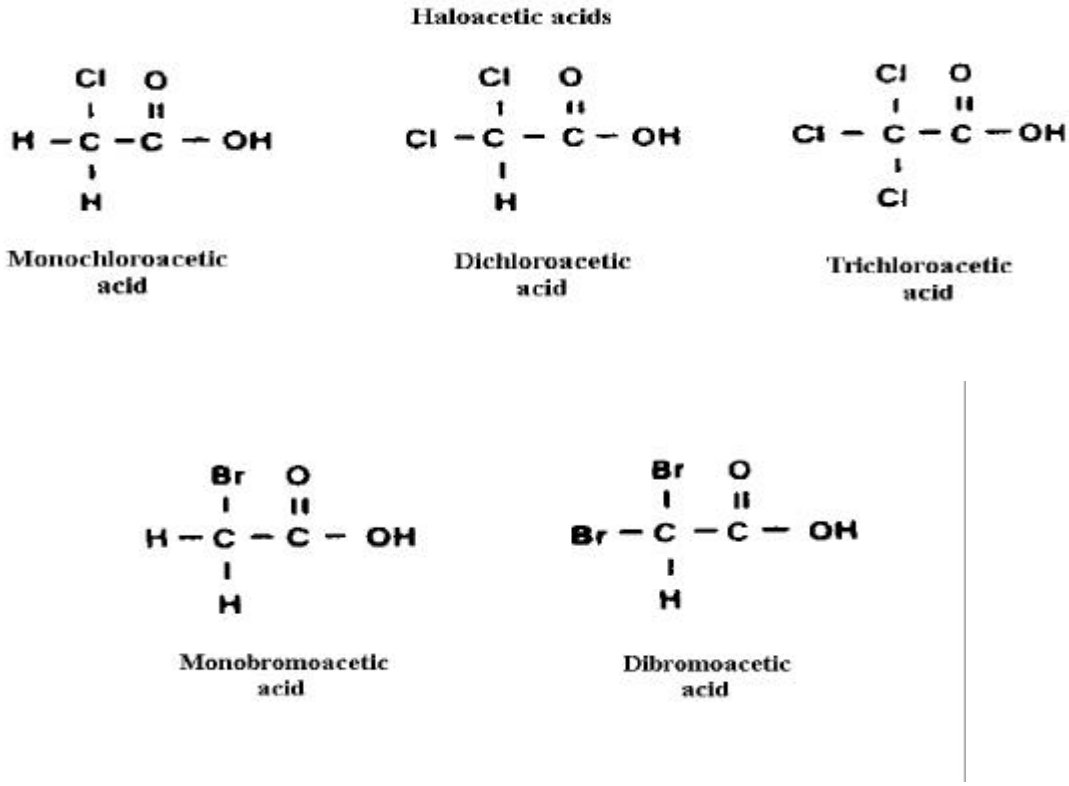


Fig. 2.13 Structural formulas for DBPs(Krasner S. W., 1989).

2.8 유기물의 응집

대부분의 자연수의 pH 조건에 있어서 유기물질은 음이온성을 띠고 있으며, 이와 같은 음이온의 전하는 주로 카르복실기 또는 페놀기와 같은 작용기를 가지고 있고 pH에 따라 이러한 작용기의 전하가 이동된다 (식 2-16, 식 2-17). 따라서 수중에서 pH가 증가함에 따라 작용기의 이온화로 인하여 더욱 안정한 상태로 있으며 음으로의 전하가 증가하는 것으로 나타난다. 이와 관련하여 Narkis와 Rebhun(1977)은 유기물질중 분자량이 작은 fulvic acid의 경우가 비교적 분자량이 큰 humic acid 보다 강한 음의 전하를 띠는 것으로 보고하였다.

$$Carboxylic - COOH \Leftrightarrow - COO^{-} + H^{+} \quad \text{----------} \quad (2-16)$$

$$Phenolic - OH \Leftrightarrow - O^{-} + H^{+} \quad \text{----------} \quad (2-17)$$

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 3가지의 mechanism을 살펴보면 전하중화, sweep 작용 그리고 흡착을 들 수 있다(Gregor et al., 1997). 여기서 전하중화는 금속염 수산화물의 침전물 형성이 최소가 되는 영역에서 유기물과의 침전물 형성으로 설명 될 수 있다. 또한 불용성의 알루미늄 수산화물이 형성되는 영역에서 유기물은 sweep coagulation 또는 표면 흡착으로 유기물의 제거가 이루어진다. 그러므로 $Al(OH)_3$의 빠른 침전을 일으키기 위해서는 응집제의 농도가 높아져야 할 것이다. 그리고 콜로이드성의 유기물은 침전물을 형성함에 있어서 하나의 핵으로서 작용하거나 floc이 성장하는 동안에 있어서 sweep 형성이 되게 한다.

이와 같이 유기물을 제거함에 있어 수처리 현장에서 주로 Al(III)염과 Fe(III)염 응집제가 사용되고 있다. 가수분해 과정에서 생성되는 착화합물의 종에 따라 유기물의 제거에 대한 응집의 효과가 서로 상이하게 나타난다. 이러한 응집제의 사용에 따른 유기물의 제거 mechanism을 다음과 같이 간단히 요약할 수 있으며, Fig. 2.13과 같이

표현할 수 있다.

① 가수분해된 monomeric종과 polymeric aluminum complexes

② HA-Aluminum 침전성 착화합물 형성

③ Aluminum hydroxide 침전물 사이에서의 흡착과 침전

Fig. 2.14에서와 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 $Al(OH)_{3(s)}$ 침전물보다는 빠르게 이루어지며 이에 따라 Al(III)-유기물의 착화합물에 따른 침전물이 형성되며, 또한 이는 고형물인 $Al(OH)_{3(s)}$ 침전물상에 흡착이 이루어질 수 있다.

이러한 유기물의 응집에 영향을 미치는 영향인자로는 주로 유기물질의 초기농도와 응집제 주입량 그리고 응집 pH를 들 수 있다 (Hall and Packham, 1965; Edzwald et al., 1977). Hall과 Packham (1965) 그리고 Edzwald 등 (1977)의 연구에 의하면 Alum을 사용한 유기물 제거에 있어서 적정 pH 영역은 5 6.5 범위라 하였다. 또한 Mangravite 등 (1975)에 의하면 5㎎ humic acid/L를 사용한 인공시수에 대한 응집의 경우 응집 pH와 응집제 주입량에 따라 두 가지의 응집영역에서 유기물의 제거가 이루어지는 것을 관찰하였다. 이러한 두 가지의 유기물 제거 영역은 양의 전하를 가Al(III)종들과 음전하를 가진 humic acid 분자와의 화학적인 결합에 의한 제거 영역과 알루미늄 수산화물 형성에 따른 흡착으로의 유기물 제거 영역으로 구성되어 진다고 추정하였다. 첫번째 제거 영역에서의 주 mechanism은 알루미늄과의 전하 중화에 따른 침전물 형성에 의한 유기물질 제거를 칭하는 것으로 유기물 제거에 따른 응집 pH 범위는 4 5.5라고 하였다. 이러한 mechanism의 특징은 pH 범위가 좁으며 수중의 유기물질 농도와 적정 응집 주입량 사이에 화학 양론적으로의 관계가 성립된다고 하였다. 그리고 두번째 mechanism 영역은 sweep coagulation 영역으로서 비결정성의 $Al(OH)_3$가 발생하며 유기물질은 pH 6 8범위에서 $Al(OH)_3$의 표면에 흡착됨으로써 제거되어진다고 하였다. 이와 같은 mechanism에 따른 유기물질과 탁질의 차이점은 아래와 같이 제시할 수가 있다. 후자의 sweep coagulation에 의한 mechanism 영역에

서의 탁질의 제거는 일반적으로 $Al(OH)_3$에 의한 물리적인 체거름 현상에 의해이루어지고, 전자의 경우인 전하중화와 침전에 있어서는 탁질 주위로 알루미늄 에 의한 입자의 불안정화를 초래하여 반발력이 감소됨으로서 탁질입자가 제거된다.

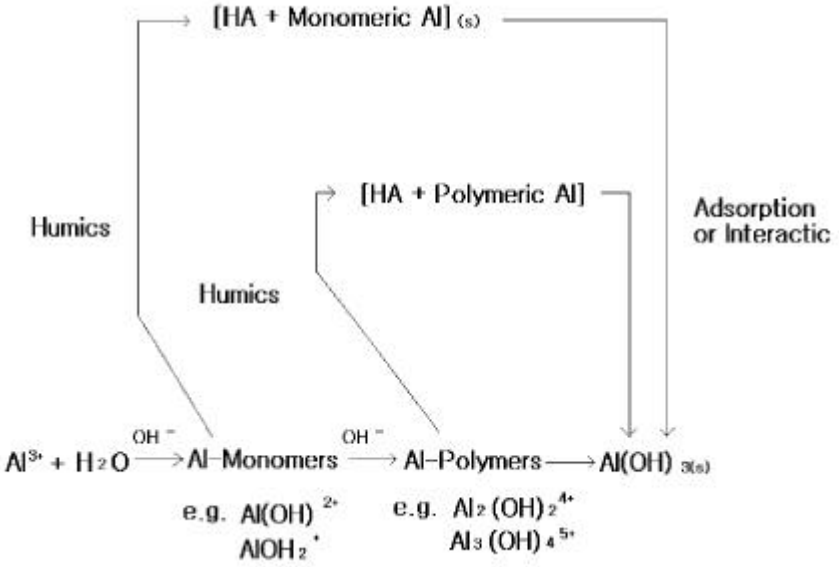


Fig. 2.14 Mechanism for alum coagulation of humic substances(Dempsey, 1990).

Ⅲ. 재료 및 방법

3.1 실험장치

본 실험에 사용된 UF장치는 Fig. 3.1에 나타난 바와 같다.

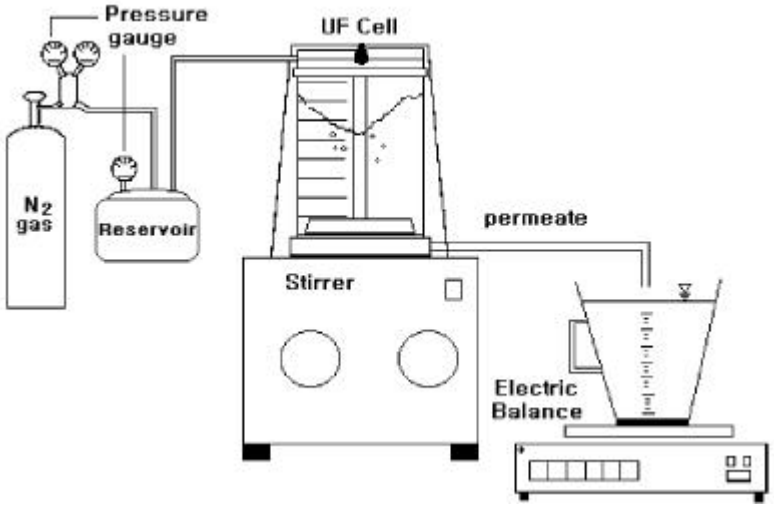


Fig. 3.1 Experimental schemetic of ultrafiltration membrane.

UF장치는 미국의 Millipore사에서 제작된 batch 형태의 실험실 규모로 용기용량은 400㎖, 직경(Diameter)은 76㎜의, Dead-end UF Membrane stirred cell이다. 막의 재질은 hydrophilic 재질이며, 분획분자량(Molecular weight cutoff: MWCO)는 30,000Daltons인 YM30을 사용하였다.

막 표면에 입자상 물질의 침적을 막기위해 magnetic stirrer를 이용하여 일정한 속도로 교반시켜 주었으며 질소가스를 이용해 투과압력을 조절하고 전자저울을 이용하여 투과 중량을 측정하고, 이를 환산하여 투과 flux(L/ hr · ㎡)를 산출하였다. 최대 투과압은 75psi (5.3㎏/㎠)로서 이 압의 범위 내에서 실험을 수행하였으며 순수를 이용한 압력별 예비실험으로 운전 적용압을 42.69psi(3㎏/㎠)로 산출하였다. 막의 세척은 막의 굵힘이나 건조를 방지하기 위해 제조시 막의 한쪽 표면에 칠해진 glycerin을 제

거해 주기위해 일정시간 동안 30분에 1회 순수를 교체해 주면서 막의 skin(glossy)층이 아래를 향하도록 하여 1일동안 방치해 두었다. 역세척(backflushing)은 disc의 상부(skin층)를 아래를 향하게 하여 14.23psi(1㎏/㎠)에서 투과수의 10%를 이용하여 실시하였으며 모든 막 실험은 온도의 영향을 고려해서 상온(25℃)에서 시행하였다.

3.2 재료 및 실험방법

3.2.1 유기물 분류(Organic fraction)

이온교환수지를 이용하기전 수지 자체의 DOC가 매우 높기 때문에(약 1,000 mg/L) 먼저 수지의 전처리 과정을 거쳐야 한다(Thurman et al., 1981). 수지의 cleaning process는 다음과 같으며 Standard Method(19th Edition, 1995)에 준하여 실험을 시행하였다.

① 수지를 0.1N NaOH 용액에 24시간 이상 담가 둔다.
② Soxhlet 추출장치를 이용해서 hexan, methanol, acetonitrile로 각각 24시간 동안 Soxhlet 추출한다.
③ 추출시킨 수지를 메탄올 또는 0.1N NaOH 용액에 보관한다.
④ 칼럼에 전처리된 수지를 충진한다.
⑤ 순수, 0.1N NaOH, 0.1N HCl의 순으로 칼럼 유출수의 DOC가 0.5 mg/L 이하로 될 때까지 산과 염기, 순수를 반복해서 통과시킨다(Thurman et al., 1981; Daignault et al., 1988; Leenheer, 1981).

이때 칼럼에 충진된 수지를 건조된 상태로 두어서는 안되기 때문에 실험하는 동안 적어도 bed 부분에 대해 1 bed volume 정도는 물에 잠기도록 한다. 그리고, 시수의 통과속도 4mL/min으로 일정하게 유지시킨다.

Supelite DAX-8수지에 pH2이하로 하여 통과시켜 나온 유출수를 친수성 물질(hydrophilic substance)로 분류하였고 소수성 물질은 DAX-8수지에 흡착된 것을 0.1N NaOH 250mL로 탈착하여 얻어진 Hydrophobic acid를 pH 1이하에서 2시간정도 incubator에서 정치시키고 이를 여과하여 침전물을 형성하는 humic acid와 용해성인 fulvic acid를 여액으로 분리하여 분류하였다.

3.2.2 분자량 분포

유기물의 분자량 분포 실험은 Logan and Jiang method(Logan and Jiang, 1994)에 의해 실시하였으며, UF용 멤브레인은 MWCs(Molecular Weight Cutoffs)가 30,000(30K), 10,000(10K), 3000(3K), 1000(1K), 500(0.5K) dalton인 규격을 사용하고 있다. 시료를 5개의 UF 멤브레인 30K, 10K, 3K, 1K, 0.5K에 각각 걸러서 TOC 측정을 측정하는 Parallel Ultrafiltration과 Pore가 가장 큰 30K의 멤브레인에 걸러진 시료를 다시 10K, 3K 점점 Pore size가 작은 멤브레인에 층층이 여과하여 TOC를 측정하는 Series Ultrafiltraion의 두 가지 방법이 있는데 Series Ultrafiltration은 너무 빈번한 사용으로 인해 오염의 가능성이 높으므로 Parallel Ultrafiltration 방법을 많이 사용하고 있다.

AMWD를 결정하기 위해서 UF를 사용한 최근의 문헌에서 멤브레인 저항(rejection)에 대해 논의하고 있다. 멤브레인 고유의 저항은 멤브레인 표면에서의 용질의 농도함수이다. 여과 동안 여과 잔액(Retentate)의 농도는 점점 증가하고 멤브레인 표면의 농도 증가 때문에 멤브레인의 MWC보다 작은 분자들은 저항을 받게 된다. 멤브레인의 MWC보다 작은 분자들의 실질적인 농도를 구하기 위해서는 멤브레인의 저항을 고려해야만 한다. 그렇지 않으면 부정확하게 AMWD가 고분자쪽으로 치우치게 된다.

140mL의 시료를 여과하는데 매 20mL 여과시마다 5mL를 실린더에 모으고 나머지 15㎖로 DOC를 측정한다. 7개의 15mL 시료가 모이고 5mL씩 모아진 35mL의 시료와 여과 잔액 모두 9개의 DOC를 측정한다.

각 시료-멤브레인 상호간의 여과 상수(Permeation Coefficient) P는 다음과 같다.

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

where, C_p : **여과액 농도**

C_r : **여과잔액 농도**

P**는 각 시료-멤브레인에 대해 일정하다고 가정하자**. Cutoff-size**보다 작은 일부분은 저항 때문에 여과잔액 속에 집중적으로 모이고, 여과되는 양이 증가할 수록(즉, 여과잔액이 감소할수록) 여과액 농도는 증가한다**.

C_{ro}**는 멤브레인 표준** MWC **보다 작은** AMWD**의 농도이다**. **각 멤브레인에 대한** MWC**를 실험적으로 결정하여** C_{ro}**값을 구한 다음** AMWD**는 결정할 수 있다**. Logan-Jiang**은** P**와** C_{ro}**를 이용한 다음 식을 고안했다**.

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

where, C_p : **여과액 농도**

F : 1-(**여과된 시료량/초기 시료량**)

P**와** C_{ro} **의 값은** $\ln(C_p)$**와** $\ln(F)$**를** plot**해서 구할 수 있다**. **구해진** C_{ro}**값에서 아래식이 결정된다**.

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

아주 낮은, 0 **에 가까운** P**값은 그** MWC**에 가까운** DOC**의 농도가 상당한 부분을 차지함을 나타낸다**. **또** Logan **와** Jiang**은** P <0.2, P> 0.9**이면** AMWD**에서 멤브레인 저항을 고려할 필요가 없다고 하였다**. **이때** P**값이 너무 낮아서** C_{ro}**를 계산할 수 없는 경우에는 모아진 여과액의 농도를** C_{ro}**로 한다**.

3.2.3 THMFP(Trihalomethane Formation Potential)

소독 부산물질 중 THM의 생성 잠재능을 나타내는 THMFP를 GC를 이용해 분석하기 전에 이를 전처리 하는 방법으로 liquid-liquid method(액-액 추출법), Head-space, purge&trap의 방법이 있다. 이들 전처리 방법 중 본 연구에서 수행된 실험에서는 가장 간단하며, 재현성이 뛰어나고, 안정된 측정치를 얻을 수 있는 Head-space법을 적용하였고, 이를 위한 전처리 방법은 다음과 같다.
모든 분석은 Standard Method 에 준하여 실험을 시행하였으며, THMFP의 전처리 방법은 더욱 신뢰성 있고, 잔류염소 농도가 더욱 안정된 결과를 나타내는 방법으로 U.S. EPA에서 제시된 방법(UFC : Uniform Formation Conditions., Scott R., 1996)에 준하여 실험을 수행하였으며, 이에 대한 전처리 방법은 다음의 절차에 의해 실험을 수행하였다.

① pH 8 borate buffer를 시수에 2.0 mL/L의 비로 첨가한다.
② 필요하면, H_2SO_4/NaOH로 pH 8±0.2로 조정한다.
③ 완충된 시수를 incubation bottle에 3/4가량 채운다.
④ 시수 표면에 hypochlorite-buffer solution을 24hr후에 잔류염소농도가 1.0±0.4 ㎎/L이 되도록 염소 주입량을 결정한다.
⑤ 위에서 구한 염소 주입량을 시료에 첨가한 후, 시료를 검액으로 하여, bottle cap으로 밀봉하여 2회 흔들어 준다.
⑥ headspace가 없는 상태로 하여 완충된 시료를 가득 채워준다.
⑦ 10회 흔들어 준다.
⑧ 24h동안 20.0℃로 하여 incubator에서 배양한다.

적정 후 standard method에 의하여 티오황산나트륨($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)용액을 이용하여 이 용액 0.1mL가 5㎎의 잔류 염소를 파괴하므로 이를 환산하여 잔류 염소를 제거하여 Gas Chromatograpy를 이용해 분석을 시행하였다.

Table 3.1은 THMFP를 분석하기 위한 Gas Chromatograpy의 분석 조건을 나타내고 있는 것이다.

Table 3.1 Analytical condition of GC/ECD

Item	Condition
Injector Temp.	200℃
Detector Temp.	220℃
Initial Temp.	60℃
Initial Time	15min
Final Temp.	60℃
Total Flow	12.24 mL/min
Column Flow	0.61 mL/min
Gas	N_2
Detector	ECD
Column	5MS(Crosslinked 5% PHME Siloxane, 30m×0.25㎜×0.25㎛)

3.2.4 TOXFP(Total Organic Halide Formation Potential)

시료수내에 잔존하는 잔류염소를 0.5% Na_2SO_3용액으로 잔류염소를 제거하고 H_3PO_4(1+10)용액을 4 5방울을 가하여 pH 2이하로 조절한 시료수 25mL를 TOXs분석 전처리장치(AD-2000, Dohrmann)에 넣고 활성탄 400㎎으로 충진된 칼럼(ψ7㎜×5㎝)에 유량 1mL/min 로 흘려서 Total halide를 흡착시키고 KNO_3 8.2g을 증류수 1L에 녹여서 제조한 Nitrate solution 5mL(1mL/min)로 재차 주입하여 inorganic halide를 제거시켜 전처리를 거친 활성탄 칼럼을 Organic Halide Analyaer(DX-2000, Dohrmann)에 주입하여 TOXs를 분석하였다. Carrier gas로 액화탄소와 순산소를 사용하였으며, 유속은 200mL/min로 흘려주면서 활성탄에 흡착된 halide를 고온(약 800 850℃)에서 순간 가열하여 발생한 gas를 titration cell 안에 있는 Ag을 이용하여 값을 정량화했다. 분석의 정확성을 기하기 위하여 시료수를 3번 측정하여 평균값을 사용하였다.

3.2.5 응집 실험

응집·침전 실험을 위해 6개의 교반장치를 갖춘 Phipps and Birds 사의 Jar-tester를 사용하였고, 임펠러는 paddle 형식으로서 크기는 $(7.5cm)^{W} \times (2.5cm)^{L}$ 이었다. 교반장치에는 tachometer가 부착되어 원하는 회전수를 조절하여 실험에 임하였다. 응집실험에서 사용된 Jar는 $(11.5cm)^{W} \times (11.5cm)^{L} \times (21cm)^{H}$인 정방형 2L 사각 Jar를 사용하였다. 침전이 끝난 뒤 분석을 위한 시료채취 지점은 수면아래 10cm에서 시수를 취하였다. 응집 실험에 사용한 응집제는 Al(Ⅲ)계 응집제를 대표하는 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$과 Fe(Ⅲ)응집제를 대표하는 $FeCl_3$이다. 응집제의 주입을 위한 응집제 농도는 0.25M(as alum)의 stock solution을 만든 후 실험 하루전날 초순수를 사용하여 10g/L(as alum)으로 희석하여 dosing solution을 만들어 직접 사용하였다. Dosing solution을 실온에서 하루 방치하였다가 안정화 시킨후 사용하는 것은 dosing solution 제조시 혼합에 의한 응집제 성상의 변화를 막아 실험오차를 최소화하기 위해서이다.

응집의 교반조건은 교반속도(rpm)에 따른 평균속도경사(G) 값을 이용하여 예비실험을 통하여 결정하였다. 예비실험 결과 도출된 최적 G 값은 급속 및 완속의 교반조건에서 각각 250rpm ($G=550sec^{-1}$ at 25℃, Gt = 33,000)과 30rpm ($G=22\ sec^{-1}$at 25℃, Gt = 39,600)이었으며 UF공정과의 결합은 급속교반후와 급속·완속교반 5min, 30min 후 각각 실시하였으며 응집단독공정으로 운전할 경우 침전시간은 30min으로 하였으며, 침전 후 상징액을 수표면 밑 10㎝ 지점에서 채취하였다.

.

3.3 수질분석

(1) UV_{254} (UV 254nm absorbance, (1/cm or 1/m))

유기물질의 변화상태를 간접적으로 측정하는데 많이 사용된다(Ezdwald et al., 1985). 여러 유기탄소 화합물들이 수중에서 lignin, tannin, humic물질 상태로 존재하며 이는 aromatic substance와 같은 방향족 이중고리 결합물질이나 aliphatic substance와 같은 지방족 화합물질 중 이중 결합을 하고 있는 물질들이 200-400nm의 근자외선 영역에서 최대의 흡광도치를 가지므로 이 범위에서 측정하여 준다. pH 4이하나 10 이상에서는 유기물질에 의해 측정치에 변화를 가져오므로 측정전에 pH 7의 중성영역하고 이때 시료의 pH 조정은 NaOH이나 HCl로 조정하여 주며 석영 cell 주입전에 Type A/E Glass Fiber Filter(Gelman Science) 1㎛를 사용하여 여과한 후 석영 cell을 사용하여 파장 254nm에서 측정하였다.

(2) 탁도(turbidity)

HACH, 2100P turbidimeter를 사용하였으며, 0-4000 NTU단계로 1차 포르마진(formazin) 표준액을 조제하고, 2차 표준액으로 이를 보정하여 준다. 이때 시료의 성상변화로 생기는 입자응결이나 침전을 막기 위해 즉시 측정하고, 측정전에 기포가 생기지 않도록 기벽을 통해 시수를 취한 후 조심스럽게 흔들어 준 다음 탁도를 측정하였다.

(3) TOC(Total Organic Carbon)

수중에 존재하는 유기물의 농도를 정량화하기 위해 TOC를 측정하였으며, 정확한 측정을 위하여 TOC vial은 크롬산 세척액으로 잔존 유기물 성분을 모두 제거한 후 증류수로 재세척하여 사용하였다. 분석은 TC standard용 시약 조제를 위한 $C_8H_5KO_4$(anhydrous potassium biphthalate)와 IC standard용 시약 조제를 위한 Na_2CO_3(anhydrous sodium bicarbonate), $NaHCO_3$(anhydrous sodium bicarbonate)을 표준용액으로 사용하여 이를 각각 단계적 희석을 통해 TC와 IC의 검량선을 적정범위로 작성한 후 분석을 실시하였다. 시료 분석은 즉시 실시하였으며 그렇지 않을 경

우 빛과 대기에 노출되지 않도록 하여 4℃에서 보관하여 분석하였다.

(4) DOC(dissolved organic carbone)

수중에 존재하는 용존성 유기물의 농도를 정량화하기 위해 시료를 0.45㎛ membrane filter로 여과후 TOC 측정방법과 같은 방법으로 측정하였다.

(5) 알칼리도(alkalinity)

응집제가 가수분해 과정에서 소모하는 알칼리도를 적정방법으로 측정하였다. 알칼리도는 황산 0.02N을 사용하여 시수를 pH 4.5까지 중화하는데 소요되는 황산의 ml수를 $CaCO_3$로 환산하여 나타내었다.

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)
TOXFP	㎍/ℓ	Organic halide analyzer (Dohrmann, DX-2000)
THMFP	㎍/ℓ	Gas Chromatography (Model HP 5890)
TOC(DOC)	㎎/ℓ	Combustion/non-dispersive infrared gas analysis method (TOC Analyzer, Model TOC-5000, SHIMADZU)
UV-254	cm^{-1}	UV-Spectrophotometer (UV-1201, SHIMADZU)
Particle counter	-	Particle sizing system (Model 770 Accusizer)

Ⅳ. 결과 및 고찰

4.1 Alum과 $FeCl_3$응집제의 응집 전처리 조건결정

Fig. 4.1과 Fig. 4.2는 alum과 $FeCl_3$를 이용하여 응집제 주입농도에 따른 UV_{254}와 TOC의 제거효율을 나타낸 것이다. alum과 $FeCl_3$가 서로 유사한 제거양상을 나타내고 있으나 TOC의 경우 $FeCl_3$이 다소 높은 제거율을 나타냈다. 이는 응집공정 시행시 $FeCl_3$이 alum에 비해 더 큰 floc을 형성하므로 용존성 유기물질이 더 높은 제거율을 보이는 것으로 생각된다. 그림에서 알 수 잇듯이 0.1mM의 UV_{254}와 TOC 효율이 최적으로 나타났으나, UF공정과 적용하기 위해 최적주입량보다 낮은 농도인 0.05mM의 저주입량을 선정하여 실험을 수행하였다. 그리고 alum과 $FeCl_3$의 경우 모두 0.05mM이나 0.075mM의 UV_{254}와 TOC제거율이 거의 유사하므로, 저주입량인 0.05mM을 응집 전처리 공정의 응집제 주입농도로 선정하였다.

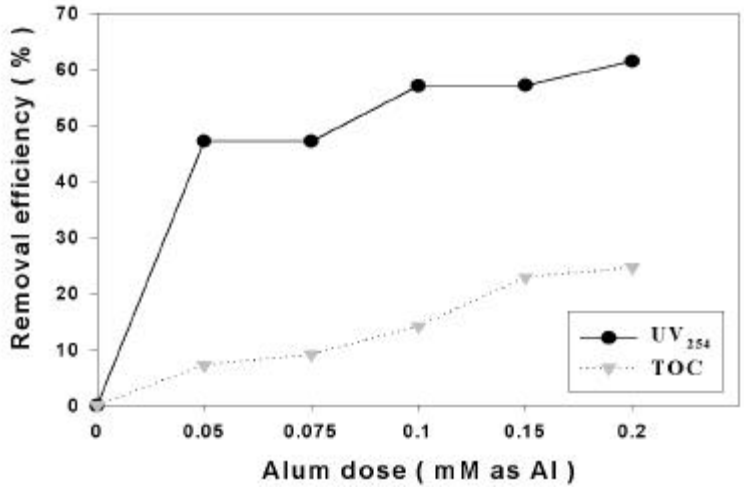


Fig. 4.1 Effect of the sedimentation condition on UV_{254} and TOC removal efficiency with Alum.

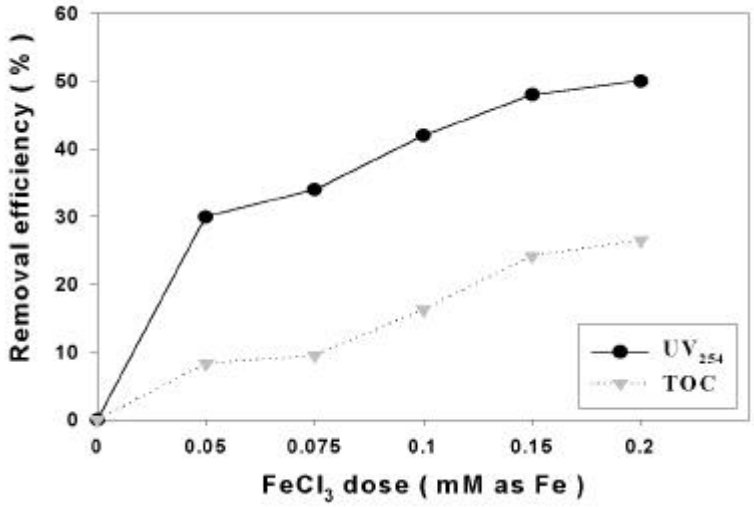


Fig. 4.2 Effect of the sedimentation condition on UV_{254} and TOC removal efficiency with $FeCl_3$.

4.2 원수의 유기물 성상분석

본 연구에 사용된 원수는 부산시 소재의 M정수장 상수원수로 이용되고 있으며, 실험시 원수의 성상변화를 막기 위하여 운반 즉시 실험을 하였고, 취수시 수질의 급격한 변화를 피하기 위해서는 강우시 및 강우 후 4 5일간 취수를 중단하였다. 본 연구에 사용된 원수의 수질은 Table 4.1에 나타내었다.

Table 4.1 Characteristics of raw water

Parameters	Unit	raw water
Temperature	℃	25
pH	-	7.8 8.1
Turbidity	NTU	2.1 2.4
UV254	cm^{-1}	0.061 0.075
TOC	mg/L	3.7 5.21
Alkalinity	mg/L as $CaCO_3$	45 55
Conductivity	μs/cm	194

Table 4.2와 Fig. 4.3은 M취수장에서 채수한 낙동강 원수의 성상을 분석한 것으로서 유기물의 성상별 구성 성분을 DOC백분율과 농도 변화를 나타낸 것이다. Fig 4.3에 나타낸 바와 같이 원수내에 존재하는 유기물의 성분 중에서 hydrophilic 48.2 %, fulvic acid 38.8 %, Humic acid 13%로 각각 차지하고 있었다.

Table 4.2 DOC, UV_{254} and SUVA for organic fraction in raw water

Fraction	DOC (mg/l)	UV $_{254}$(cm^{-1})	SUVA (1/m/(mg/l))
Humic acid	0.65	0.015	2.31
Hydrophilic	2.411	0.020	0.83
Fulvic acid	1.942	0.037	1.91

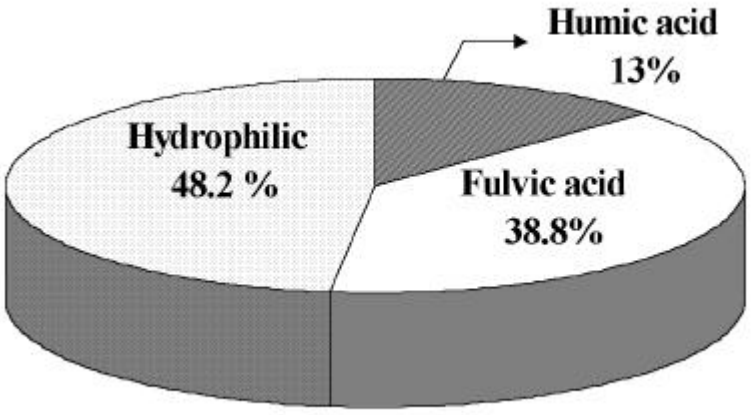


Fig. 4.3 Distribution of organic fraction for DOC.

4.3 원수 내의 유기물 성상별 THMFP, TOXFP 생성율

Fig. 4.4와 Fig. 4.5는 M취수장에서 채수한 낙동강 원수의 성상에 따라 유발되는 THMFP 와 TOXFP분율을 나타낸 것이다. 원수의 성상별 THMFP와 TOXFP실험결과 TOXFP의 경우, hydrophilic 성분이 약 60%, hydrophobic 성분이 약 40% 생성하는 것으로 나타났으며 THMFP의 경우 hydrophilic 성분이 30%, hydrophobic 성분이 70% 정도로 생성하는 것으로 나타났다. 이에따라 낙동강 원수의 경우, hydrophobic 성분에 비해 hydrophilic 성분이 TOX 유발 물질로 중요한 역할을 하며 THM 유발물질로는 hydrophobic 성분이 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다. Rook(1974)의 연구에서는 polyhydroxy aromatic 구조를 가지는 humic substance가 주된 THM 전구물질로 작용한다고 하였으며, 본 실험의 결과도 이들 연구자들의 연구 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

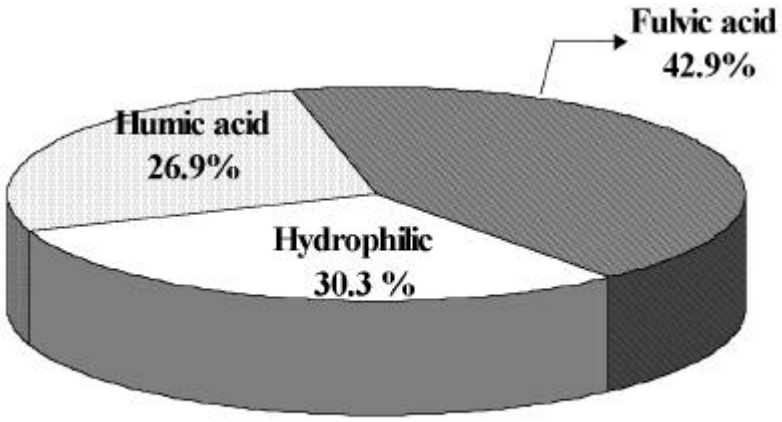


Fig. 4.4 THMFP of DOC fractions for Nakdong river water.

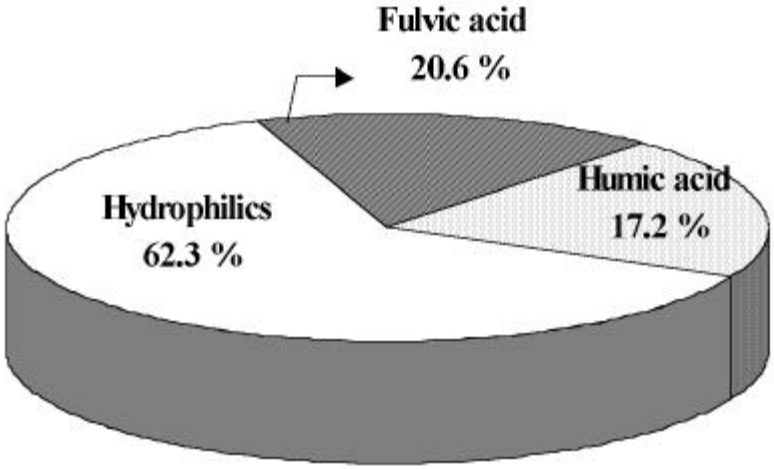


Table 4.3 Present the THMFP and TOXFP of the different extracts on Nakdong river water

Fraction	THMFP (ug/L)	TOXFP (ug/L)	STHMFP* (ug/mg C)	STOXFP** (ug/mg)
hydrophilic	33.3	268.15	13.59	109.45
humic	47.18	73.88	84.86	113.66
fulvic	29.54	88.52	11.9	45.58

*STHMFP : Specific Total Halide Formation Potential (=THMFP/DOC)

**STOXFP : Specific Trihalomethane Formation Potential (=TOXFP/DOC)

Table 4.3은 원수의 성상에 따른 THMFP, TOXFP 농도와 DOC당 생성되는 소독부산물의 양인 specific THMFP, specific THMFP를 각각 나타내고 있는 것이다. Table 4.3에서 알 수 있듯이 원수의 성상에 따른 소독부산물 생성농도로 볼 때 humic acid의 경우 THMFP를 유발하는데 있어 염소와 가장 반응성이 크게 나타나는 것으로 나타났으며, TOXFP의 경우는 친수성 저분자물질인 Hydrophilic이 가장 큰 생성능을 갖는 것으로나타났다. 그러나 STHMFP(specific THMFP)와 STOXFP(specific TOXFP)의 경우 모두 humic acid의 생성능이 가장 크게 나타났다. Legube et al.(1990)의 연구에서는 다른 유기물 성상에 비해 높은 UV_{254} 흡광도 값을 나타내는 humic acid나 fulvic acid가 상대적으로 높은 THMFP와 TOXFP를 나타낸다고 제시하였는데 본 연구결과와 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 STHMFP와 STOXFP의 측정결과 humic acid성분이 다른 성분에 비해 가장 많은 소독부산물을 형성하는 것으로 나타났는데 이는 polyhydroxy aromatic 구조를 가지는 humic 물질의 특성상 많은 소독부산물의 전구물질로 작용되어 진다고 판단된다. 이러한 결과는 여러 연구자들에 의해 연구된 결과와 유사한 경향을 보이고 있다. Croue와 Martin(1993)에 의하면 polyhydroxy

aromatic 구조를 띄고 있는 humic acid는 THMFP와 TOXFP에 대해 염소와 상대적으로 높은 반응성을 나타낸다고 하였으며, 반면에 응집공정에 의해 humic acid는 fulvic acid나 hydrophilic acids에 비해 선택적인 제거가 일어난다고 하였다.

4.4 겉보기 분자량(AMW)에 따른 유기물 분포와 소독부산물 생성능

UF막을 이용하여 낙동강 원수의 분자량 분포 특성을 Fig. 4.6에 나타내었다. 분자량 분포 실험은 MWCO(Molecular Weight Cutoffs) 500, 3,000, 10,000, 30,000(YC05, YM3, YM10, YM30)의 4종류의 UF막을 이용하여 실시하였다. 낙동강 원수의 경우 500 daltons 이하의 물질이 47.2%로 가장 높은 비율을 차지하는 것으로 나타났으며 30,000 daltons 이상의 물질은 9.1%의 낮은 분포율을 보였다. 따라서 낙동강 원수의 경우 분자량 분포별 다양한 유기물이 분포하고 있음을 알 수 있으며 고분자 유기물질에 비해서 저분자 유기물질의 비율이 더 높은 분포를 나타내고 있다. 이에 따라 낙동강 원수의 분자량 분포 특성에 의하면 30K UF막을 단독으로 적용할 경우 효과적인 유기물 제거를 기대할 수 없다. 이는 Lahoussine(1990)의 연구에서도 적절한 전처리 없이 UF공정을 단독으로 적용할 경우, 효과적으로 유기물 제거를 할 수 없다고 보고한 결과와 일치하였다.

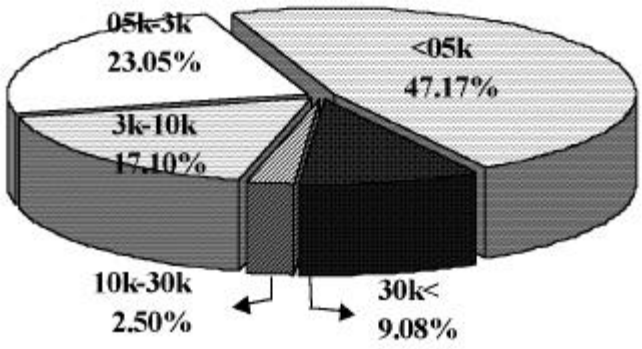


Fig. 4.6 AMW distribution of DOC in raw water for DOC.

Fig. 4.7와 Fig. 4.8은 분자량 분포에 따른 THMFP와 TOXFP 분율을 나타내었다. 분자량 분포에 따른 THMFP생성율 측정결과 30K Daltons이상의 고분자 물질이 38.0 %를 생성하며, 10-30K Daltons의 물질이 31.9 %를 생성하였다. 분자량 분포에 따른 TOXFP생성율을 볼때 500 Daltons이하의 저분자 물질이 36.1%로 저분자 물질에 의한 TOX생성 비율이 비교적 낮게 나타났음을 알 수 있었다. 따라서, 분획 분자량 분포에 따른 소독부산물의 측정결과 THMFP의 경우는 고분자 물질에서 TOXFP의 경우 저분자 물질에서 많은 소독부산물이 형성된다고 판단된다. Owen(1993)의 연구 결과에 의하면 30K 이상의 고분자물질이 THM생성에 중요한 역할을 한다고 보고하였는데 본 연구결과와 유사한 경향을 보이고 있다.

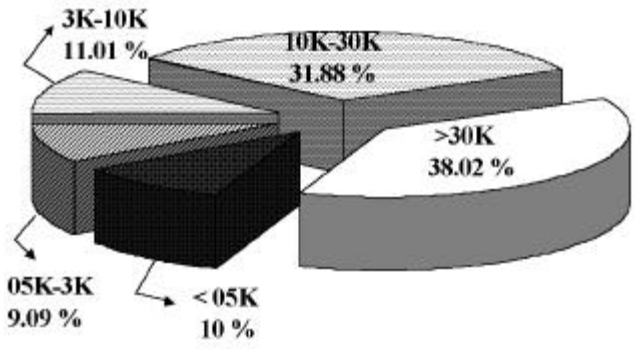


Fig. 4.7 THMFP fraction of DOC according to AMW distribution.

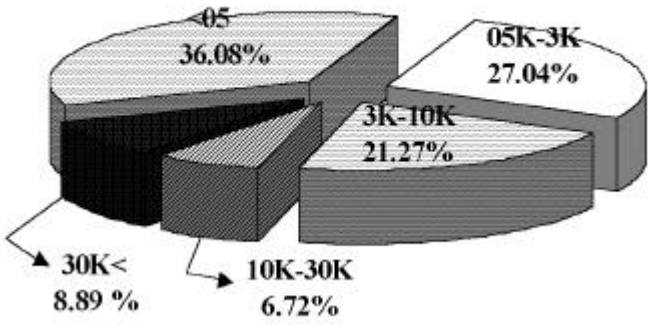


Fig. 4.8 TOXFP fraction for AMW distribution.

Fig. 4.9와 Fig. 4.10은 분자량 분포에 따른 누적 THMFP, 누적 TOXFP 그리고, 누적 STHMFP, 누적 STOXFP 측정결과를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 THMFP값의 경우 저분자 유기물질에 비하여 10K이상의 고분자 유기물질에서 THM생성능이 40%정도로 많은 부분을 차지하고 있으며, TOX생성능의 경우 THM생성능에 비하여 05K이하의 저분자 유기물질에서 높은 부분을 차지하고 있다. 또한 STHMFP와 STOXFP의 경우 단위 DOC당 형성되는 소독부산물의 발생에서 볼 때, 10K이상의 고분자 유기물질에서 높은 THM형성을 유발시키며 05K이하의 저분자 유기물질에서 TOX형성을 유발시킨다.

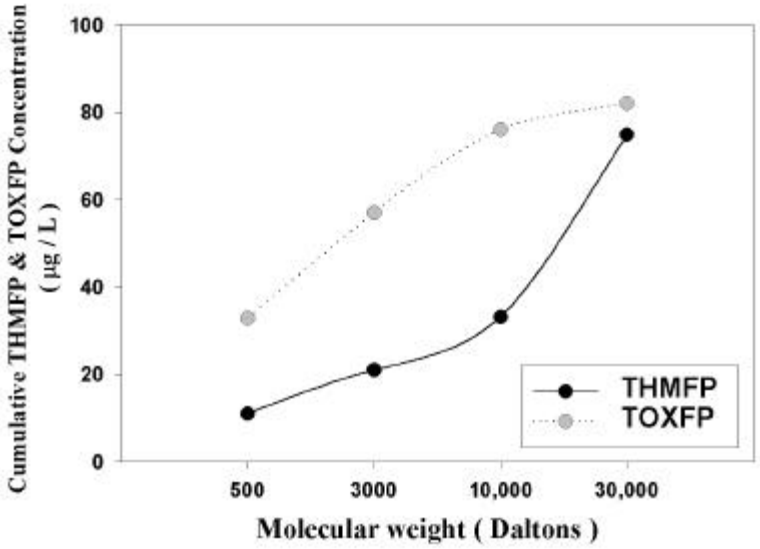


Fig. 4.9 THMFP, TOXFP concentration as a molecular weight accumulate.

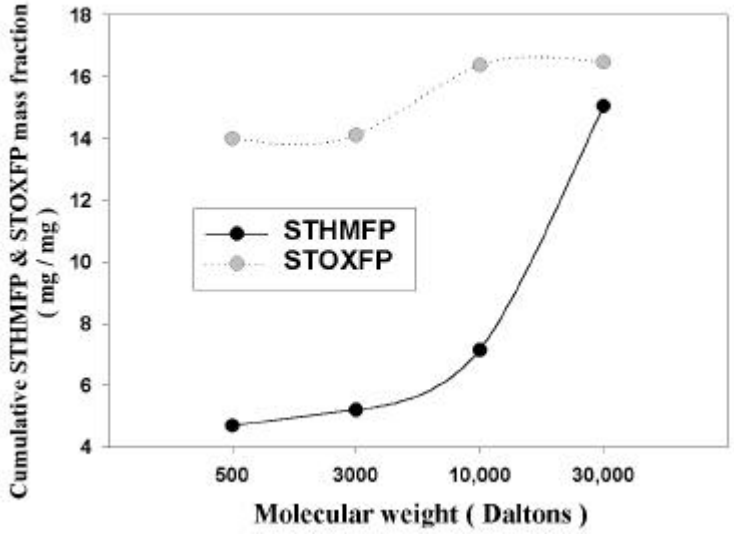


Fig. 4.10 STHMFP, STOXFP mass fraction as a molecular weight accumulate.

4.5 응집제별 응집공정과 응집·UF공정에 의한 유기물 제거효율

Fig. 4.11에 나타난 바와 같이 Alum과 $FeCl_3$의 경우 다른 유기물 성분에 비하여 humic acid 성분이 높은 제거 정도를 보이고 있다. 이는 분자량이 다소 큰 humic 성분이 다른 성분에 비하여 선택적으로 더 용이하게 제거되어짐을 알 수 있었다. 또한 fulvic acid나 hydrophilic의 경우, humic acid에 비하여 상대적으로 낮은 제거율을 보이나 fulvic acid의 경우, 약 14% 정도 그리고, hydrophilic은 alum의 경우, 약 7.3%정도, $FeCl_3$의 경우 약 11.4% 정도의 제거율을 보이고 있다. $FeCl_3$의 경우, fulvic acid는 유사한 제거 효율을 보이고 있으나, hydrophilic의 경우 약 12%의 제거율을 보이고 있다. 따라서 응집제별 유기물 제거효율은 $FeCl_3$이 alum에 비해 다소 효과적인 응집제로 판단되어진다. 이는 황보(1998)의 연구에서도 $FeCl_3$의 경우가 alum에 비해 더 높은 제거율을 보이고 있다는 결과와 일치하였다.

Fig. 4.12는 Al(Ⅲ)계 응집제와 Fe(Ⅲ)계 응집제을 사용하여 UF공정을 적용하여 여과한 후 여과된 시료를 유기물 분류실험을 통해서 성상별 제거정도를 나타낸 것으로, 응집공정 단독적용시에 비해 전반적인 제거율은 다소 높게 나타났다. Al(Ⅲ)계 응집제와 Fe(Ⅲ)계 응집제의 경우, 다른 유기물 성분에 비하여 분자량이 크고, 전자밀도가 낮으며, 소수성의 성향이 강한 humic acid 성분이 비교적 높은 제거율을 나타나고 있다. 이는 분자량이 다소 큰 humic 성분이 다른 성분에 비하여 선택적으로 더 용이하게 제거되어짐을 알 수 있다.

특히 TOX물질을 유발하는데 있어 가장 생성 잠재능이 큰 물질인 hydrophilic 성분의 제거 경향을 보면 alum에 비하여 $FeCl_3$이 더 효과적인 제거율을 나타내었다. 이는 응집공정에서 $FeCl_3$의 사용시 보다 효과적으로 용존성 유기물질이 입자상 물질로 전환되어 UF공정에서 용존상 유기물질이 제거되었으리라 판단된다. 이는 김(2000)의 연구에서 $FeCl_3$을 사용할 경우 Alum에 비해 미세 particle과 같은 입자상 물질로의 전환이 상대적으로 더 많이 이루어져 UF공정을 적용하였을 때 이에대한 제거효과를 가져오는 것으로 생각된다.

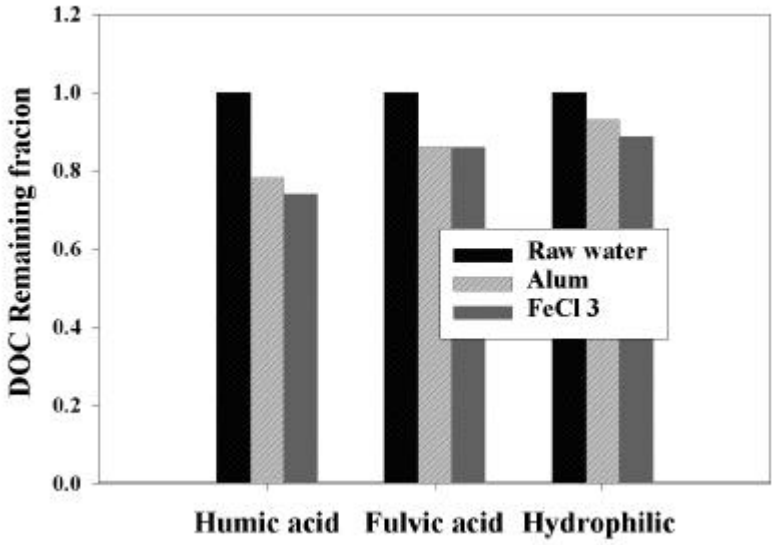


Fig. 4.11 Changes in organic fraction after coagulation process for each coagulant.

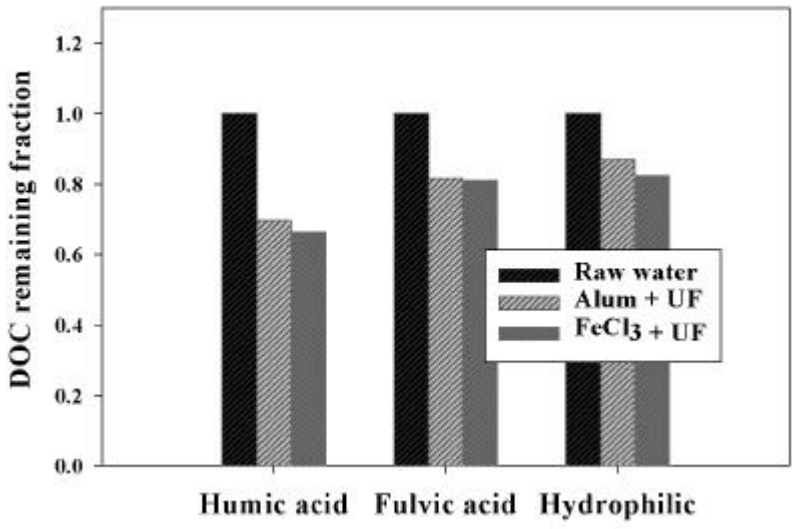


Fig. 4.12 Changes in organic fraction after coagulation and UF process for each coagulant(UF MWCO: 30K).

Table 4.4는 응집공정과 응집, UF공정 결합시 유기물질의 제거효율을 각각 나타내고 있는 것이다. 응집제 주입농도는 alum 0.05mM(as Al)와 $FeCl_3$ 0.05mM(as Fe)의 농도로 하여 실험하였으며 table 4.4에서 알 수 있는 바와같이 응집단독 공정에 비해 응집과 UF공정을 적용했을 때 다소 높은 유기물질 제거효율을 나타내었다. 이는 응집단독공정만을 사용했을 때 0.05mM의 저농도로 응집제를 주입하였기 때문에 침전효율이 낮게 나타나서 이에대한 영향으로 생각된다. 그러나 UF공정을 적용할 경우에는 이러한 미세 particle이 상당부분 제거되어 다소 높은 제거율을 나타낸 것으로 보인다. 또한 응집제별로 볼 때 alum에 비해 $FeCl_3$의 제거율이 더 좋은 것으로 나타났는데, 이는 $FeCl_3$의 경우 저주입농도에서도 alum에 비해 더 큰 floc을 형성하여 응집단독공정시에도 침전효율이 더 좋게 나타났으며, UF공정을 적용시에도 alum에 비해 다소 높은 유기물질 제거효율을 보이는 것으로 판단된다.

Table. 4.4 Organic matter removal efficiency by coagulation process and coaulation UF process (Unit: ㎎/L)

	Humic acid	Fulvic acid	Hydrophilic	Total
Raw water	0.65	1.942	2.411	5.00
Alum	0.504(22.5%)	1.675(13.8%)	2.236(7.3%)	4.415
$FeCl_3$	0.481(26.1%)	1.667(14.2%)	2.137(11.4%)	4.285
Alum + UF	0.452(30.5%)	1.582(18.5%)	2.098(13.0%)	4.402
$FeCl_3$ + UF	0.431(33.7%)	1.574(19.0%)	1.986(17.6%)	3.991

Fig. 4.13에서 응집제 주입량은 0.05mM(as Al)이며, MWCO 30K 막을 이용하여 UF 단독, 응집 + UF, 응집단독으로 운전하였을 경우 TOC, UV_{254}의 제거효율을 나타낸 것이다. 30K막을 이용하여 UF 단독으로 운전하였을 경우 약 16%정도의 TOC제거효율을 보이고 있다. 이는 낙동강 원수중에 존재하는 유기물의 분자량 분포 특성에서 30K이상의 분자량을 가진 유기물이 9.8%정도를 차지하고 있으므로 UF단독으로 운전시 약 16%정도의 TOC 제거율을 나타내었다. 응집공정을 단독으로 운전하였을 경우 TOC 13%, UV_{254}은 42%로 낮은 제거효율을 나타내었다. 급속혼화+UF공정과 완속혼화+UF공정의 운전시 TOC는 각각 26%, 28%, UV_{254}는 각각 53%, 54%로 나타났다. 따라서 UF전처리공정으로 응집공정을 적용시 UF단독공정과 응집공정만으로 운전하였을 경우에 비하여 응집제 주입량을 0.05mM(as Al)의 저주입량으로 운전할 경우에도 높은 유기물질 제거효율을 기대할 수 있었다.

Fig. 4.14는 응집제 주입량은 0.05mM(as Fe)이며, MWCO 30K 막을 이용하여 UF 단독, 응집+UF, 응집단독으로 운전하였을 경우 TOC, UV_{254}의 제거효율을 나타내었다. 30K막을 이용하여 UF단독으로 운전하였을 경우 약 16%정도의 TOC제거효율을 보이고 있다. 이는 낙동강 원수중에 존재하는 유기물의 분자량 분포 특성에서 30K이상의 분자량을 가진 유기물이 9.8%정도를 차지하고 있으므로 UF단독으로 운전시 약 16%정도의 TOC 제거율을 나타내었다. 응집공정을 단독으로 운전하였을 경우 TOC 17%, UV_{254}은 42%로 낮은 제거효율을 나타내었다. 급속혼화+UF공정과 완속혼화+UF공정의 운전시 TOC는 각각 26%, 32%, UV_{254}는 각각 48%, 53%로 나타났다. 본 실험결과도 UF단독과 응집단독공정만을 실시하였을 경우에 비하여 높은 TOC제거효율을 나타내어 Fig. 4.13에 나타난 결과와 유사한 경향을 보였다.

Fig 4.15는 그림에서 알 수 있듯이 유기물질 제거양상과 유사한 경향을 보이고 있으며 각 공정에 따른 THMFP의 제거율을 나타내었다. UF단독공정의 경우 에 비해 응집과 UF공정 결합시 약 15%정도의 높은 제거효율을 나타내어 응집전처리공정의 필요성을 제시하였다. 응집제별로 볼때 alum과 $FeCl_3$의 제거효율은 큰 차이를 나타내지 않았지만 $FeCl_3$의 제거율이 다소 높게 나타남을 알 수 있었다.

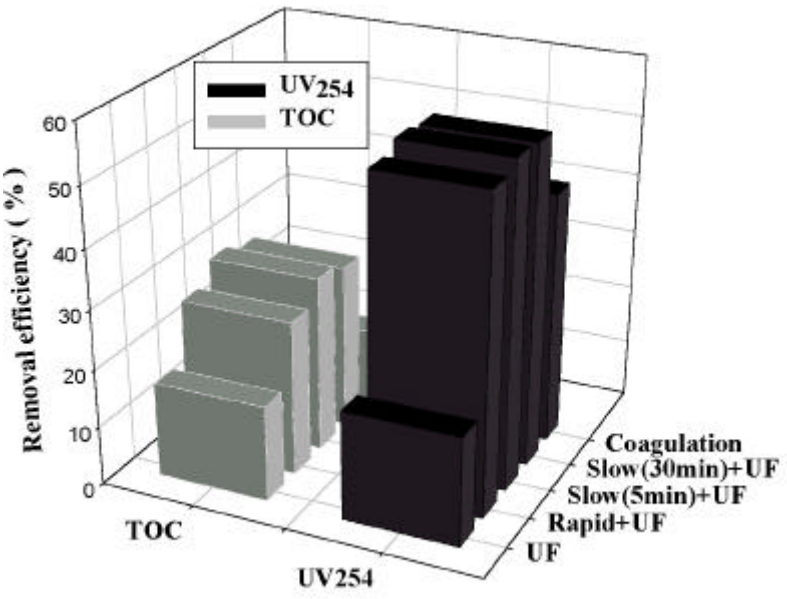


Fig. 4.13 Comparison of UV_{254}, TOC removal efficiency after rapid, slow mixing under different mixing time (Coagulant dose : Alum 0.05mM as Al).

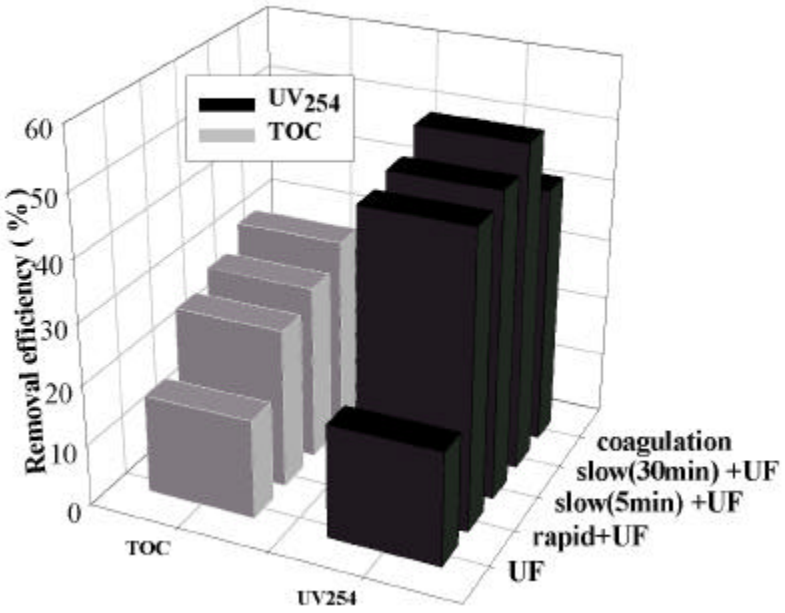


Fig. 4.14 Comparison of UV_{254}, TOC removal efficiency after rapid, slow mixing under different mixing time (Coagulant dose: $FeCl_3$ 0.05mM as Fe).

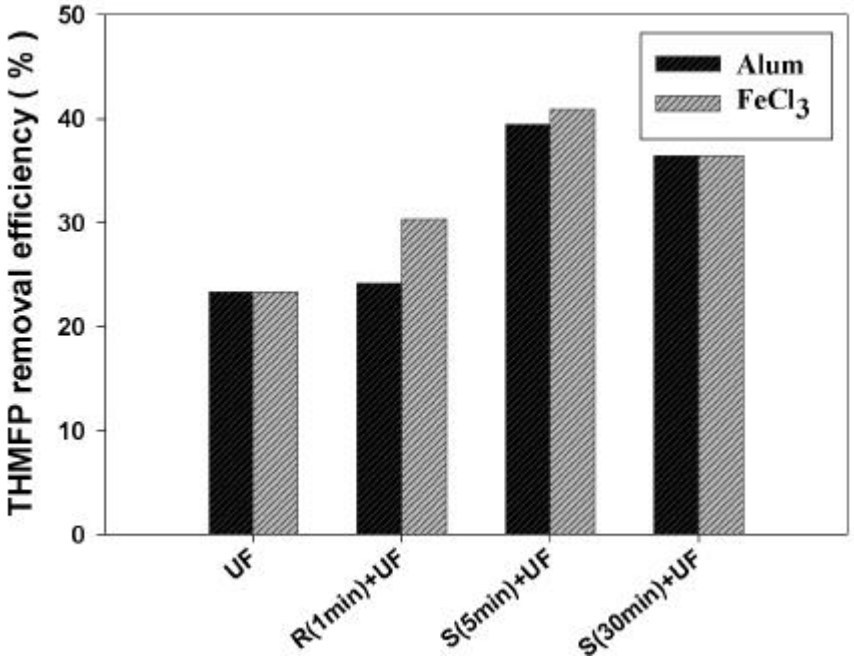


Fig. 4.15 Comparison of THMFP removal efficiency for each process(R+UF: Rapid mixing+UF, S+UF: Slow mixing+UF).

4.6 응집공정과 UF공정의 결합에 의한 flux변화

Fig. 4.16은 일반적으로 많이 사용되는 alum응집제를 이용하여 응집전처리 후 UF공정을 적용하였을 때 운전시간에 따른 flux변화를 나타내었다. 사용된 막의 종류는 hydrophilic 재질의 MWCO 30K의 막을 이용하였으며, 적용된 압력은 42psi이며 응집제 주입량 0.05mM(as Al)의 저주입량에서 운전을 실시하였다. Flux 변화는 운전에 앞서 순수 투과 flux를 산정하여 각 시간에 따라 순수 flux와 투과 flux의 비로 나타내었다. 응집전처리 공정은 급속혼화(rapid mixing)과 완속혼화(slow mixing)후의 두 가지 조건에서 실시하였으며 일정한 운전 시간후에 물리적인 역세척을 실시하였다.

Fig. 4.16에서 나타난 바와같이 UF 단독공정으로 운전하였을 경우 응집공정을 적용할 경우에 비하여 초기 flux감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 원수내에 존재하는 미세입자들에 기인된 것이다. 또한 급속혼화 후와 완속혼화 후의 flux변화율은 급속혼화 후 낮은 flux감소율을 보이고 있으며, 완속혼화 중 5min과 30min의 flux변화율은 유사한 경향을 보이고 있다. 이는 원수와 급속혼화 후에 비하여 완속혼화에서 입자들의 응결에 의하여 floc의 크기가 상당부분 증가하였기 때문이라 여겨진다.

이는 Kozeny 식(2-5)에 의하여, 즉

$$R = \frac{180(1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon_c^3} \quad \text{----------} \quad (2\text{-}5)$$

여기서, ε_c = cake의 공극

d_p = 입자 deposite의 직경

Cake형성에 의한 막의 저항은 입자의 제곱에 반비례하므로 완속혼화 후 형성된 큰 floc에 의하여 막의 저항이 작아서, flux 감소율이 낮아진다고 생각되며, 완속교반으로 운전하는 경우에도 유사한 경향의 flux 변화율을 보이는데 이는 완속혼화의 운전 기간동안 동일한 크기의 floc이 형성되어진다고 여겨진다. Laine et al.(1990)의 연구에 의하면, 응집 전처리공정과 막공정을 결합한 경우가 응집전처리 공정을 하지않고 UF 단독공정 사용한 경우에 비해 flux 저감율이 낮게 나타난다고 보고하였다.

또한 약 30min의 운전후 물리적 세척을 실시하여 flux회복률 조사결과, 초기 flux감소의 경향과 유사하게 나타났다. 이는 UF 단독공정과 미세 floc이 형성된 급속혼화 후 막의 공극사이로 미세입자가 침투되어 물리적 세척후에도 공극속에 잔존하는 입자에 의하여 회복률이 크게 나타나지 않기 때문이라 판단된다.

Fig. 4.17은 $FeCl_3$ 응집제를 이용하여 응집전처리 후, UF 공정을 적용하였을 때 운전시간에 따른 flux변화를 나타낸 것으로, 위의 실험과 동일하게 hydrophilic 재질의 MWCO 30K의 막을 이용하였으며, 적용된 압력은 42psi이며 응집제 주입량은 0.05mM(as Al)의 저주입량에서 운전을 실시하였다. Fig. 4.17에서 알 수 있듯이 본 연구에서도 UF 단독공정 사용시와 응집공정과 막공정을 결합한 flux 변화결과 UF 단독공정과 급속혼화 후 UF 공정 적용의 flux감소가 완속혼화 후 UF공정 적용의 flux에 비해 급격히 일어나고 있다. 그리고, 약 30min의 운전후, 물리적 세척을 실시했을 때는 UF단독공정과 급속혼화 후 UF 공정 적용의 flux 회복률이 완속혼화 후 UF공정 적용의 flux 회복률에 비해 낮게 나타나고 있다. 완속혼화 후 5min, 30min에 따라서는 $FeCl_3$응집제의 경우 flux감소율과 flux회복률이 거의 유사한 양상을 나타내었다. 응집제별로 비교해 볼 때 alum의 경우는 완속혼화 5min, 30min비교시 5min이 다소 좋게 나타났으나 혼화시간에 따른 전체적인 경향은 거의 유사하게 나타났으며, $FeCl_3$의 경우는 교반시간 5min, 30min의 flux감소율과 flux회복률의 전반적인 양상이 유사하였다.

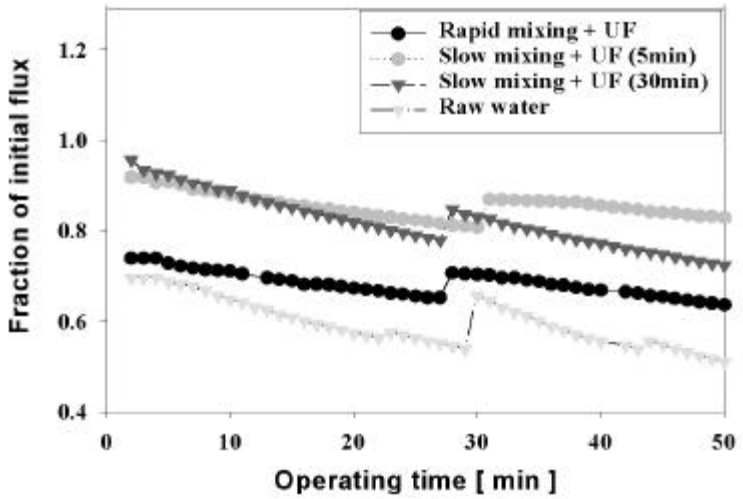


Fig. 4.16 Comparison of flux decline produced by Nakdong river water with and without coagulation pretreatment with alum 0.05mM.

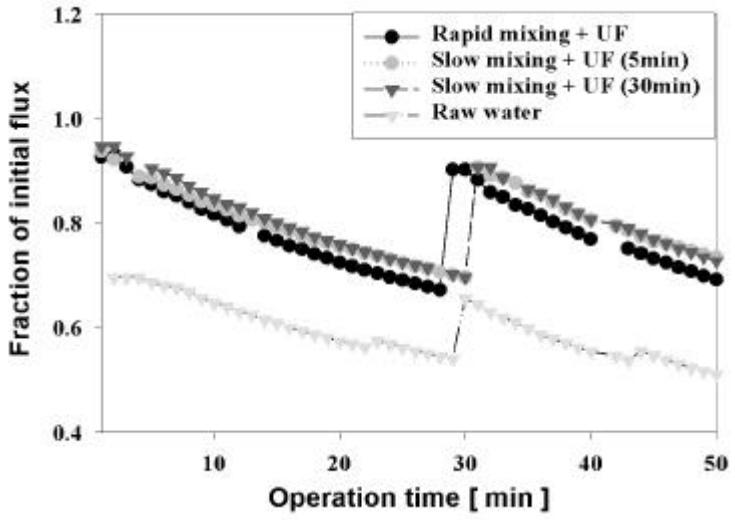


Fig. 4.17 Comparison of flux decline produced by Nakdong river water with and without coagulation pretreatment with $FeCl_3$ 0.05mM.

4.7 응집공정과 UF공정 결합에 의한 specific cake resistance

앞선 flux변화 실험결과 완속혼화 후 UF 공정의 적용시 초기 flux감소율이 낮게 나타났는데 이러한 결과를 확인하기 위하여 케이크층의 비저항(α_p)계수를 산정하였다. Fig. 4.18과 Fig. 4.19에서 확인할 수 있듯이 alum과 $FeCl_3$응집제 모두 급속혼화에 비해 완속혼화시 UF공정을 적용시 기울기, k값이 더 낮게 나타났다. 이는 Kozeny 식(2-5)에 의하여 케이크 층의 저항은 입자의 제곱에 반비례하므로 완속혼화 후에 형성된 입자가 더 크게 유지되었기 때문이라 판단된다. 이때 세공막힘에 의한 저항과 시간에 따른 플럭스 $J(t)$는 다음과 같이 표시된다.

$$J(t) = \frac{1}{A_m}\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m' + R_c(t))} \quad \text{----------(4-1)}$$

$$R_m' = R_m + R_b \quad \text{----------(4-2)}$$

$$R_c(t) = \alpha V C_{b,m} t \quad \text{----------(4-3)}$$

케이크층 저항 $R_c(t)$는 식(4-4)와 같이 막표면에 침전된 입자의 무게($V C_{b,m} t$)에 비저항, α를 곱함으로써 얻을 수 있다. 식 (4-3)을 식(4-1)에 대입한 후 적분하면, 다음과 같은 식을 얻을 수 있으며, t/V와 V의 관계식에서 기울기로서 비저항 α를 구할 수 있다.

$$\frac{t}{V} = \frac{R_m'\mu}{\Delta P A_m} + \left(\frac{\alpha C_b \mu}{2 A_m^2 \Delta P}\right) V \quad \text{----------(4-4)}$$

여기서, R_m' : membrane resistance (m^{-1})

$C_{b,m}$: particle concentration(mg/L)

V : volume(m^3)

t : time(sec)

μ : viscosity (N/sec · m^2)

α : specific resistance

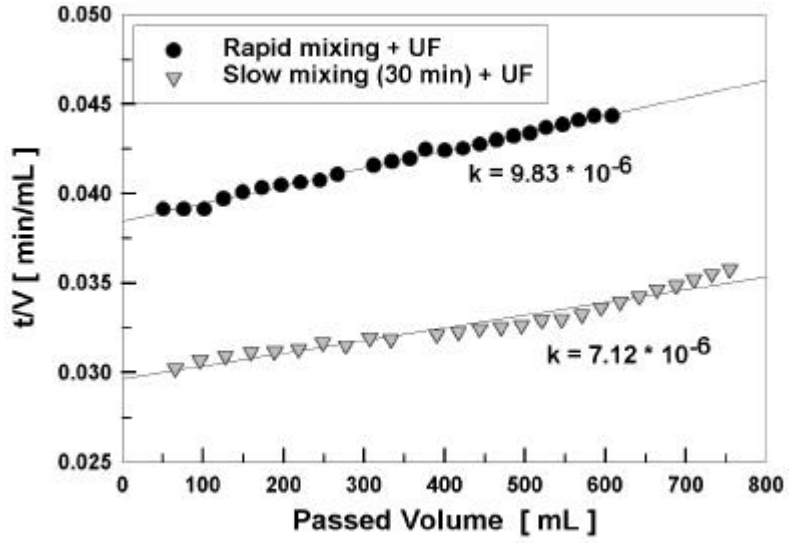


Fig. 4.18 Comparison of typical t/V vs. V curve after rapid and slow mixing(Coagulant: Alum 0.05mM as Al).

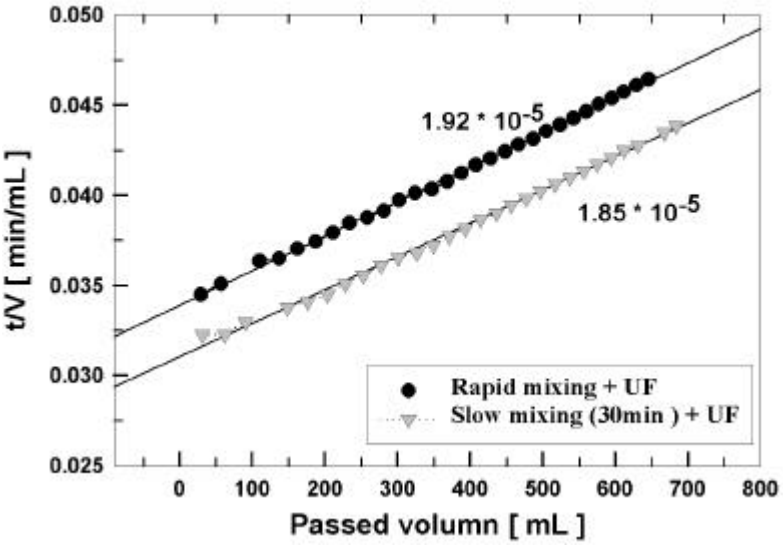
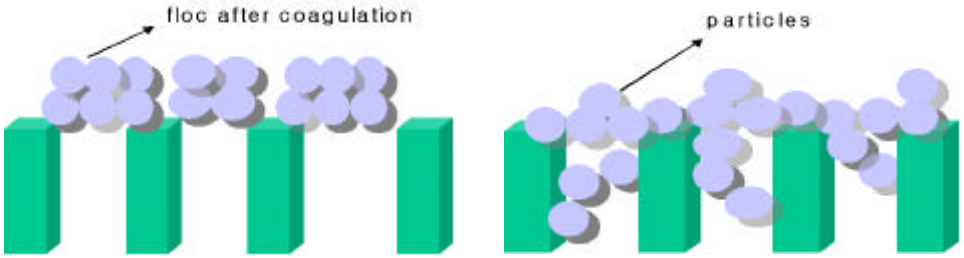


Fig. 4.19 Comparison of typical t/V vs. V curve after rapid and slow mixing (Coagulant: $FeCl_3$ 0.05mM as Fe).

4.8 급속교반과 완속교반에 의한 입도분포 변화

Fig. 4.20과 Fig. 4.21은 완속교반 후 UF공정을 적용하였을 때, flux 감소율은 낮고, flux 회복률은 큰 것으로 나타났는데, 이를 확이하기 위해 particle size 분포 실험을 한 것으로 입자크기분포의 측정은 1.2㎛의 filter을 이용하여 원수의 입자상 물질을 제거한 후 실시하였다. Fig. 4.20에 나타난 그림에서 알 수 있듯이, 원수에 비해 급속교반, 완속교반 후에 용존성 물질이 입자상 물질로 상당부분 전환되었으며, 큰 차이는 나타나지 않았지만, 완속교반 후에 1㎛이상의 입자상 물질로의 전환이 더 많이 이루어졌다. 그리고 Fig. 4.21에 나타난 바와 같이 Fe(III)응집제를 사용시에도 원수에 비해서 응집공정을 적용할 경우 용존성 물질의 입자상 물질로의 전환이 더 많이 이루어졌으며, 급속교반에 비해서 완속교반후에 1㎛에서 10㎛사이의 입자상 물질로의 전환이 약 10%정도 더 많이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 이는 $FeCl_3$의 경우 용존성유기물질이 microfloc으로 전환정도가 더 크므로 alum을 사용한 경우에 비하여 1㎛이상의 입도분포가 증가함을 알 수 있다. 이에따라 UF단독에 비하여 응집공정을 적용할 경우 용존성 유기물질의 제거가 용이하리라 판단된다.



(1) with coagulation (2) without coagulation

위의 그림(1)과 그림(2)에서 알 수 있듯이 응집 공정의 적용시 금속염 응집제의 가수분해가 순식간에 일어나고, 이러한 가수분해 생성물이 콜로이드 입자에 흡착되는 반응을 통하여 floc이 형성됨에 따라 막의 공극속으로 입자가 침투되기보다는 막의 표면에서 다공성의 cake을 형성하며 응집공정을 적용하지 않을 경우 미세입자는 공극속으로 침투되며 큰입자는 막의 표면에서 비다공성 cake을 형성하게 된다. 따라서 응집공정을 막분리 공정의 전처리공정으로 적용시 막 표면에서의 다공성 cake의 형성으로 인하여 낮은 flux 감소를 보인다.

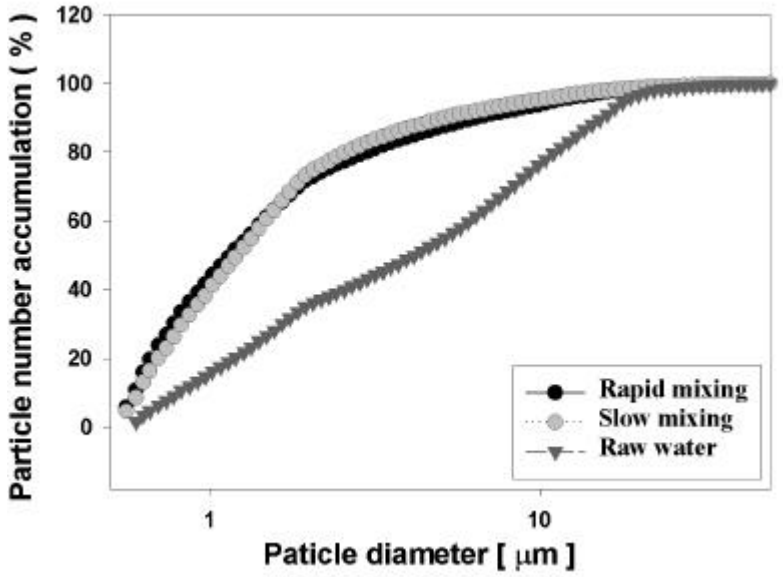


Fig. 4.20 Changes in particle size distribution after rapid, slow mixing(Coagulant: Alum 0.05mM as Al).

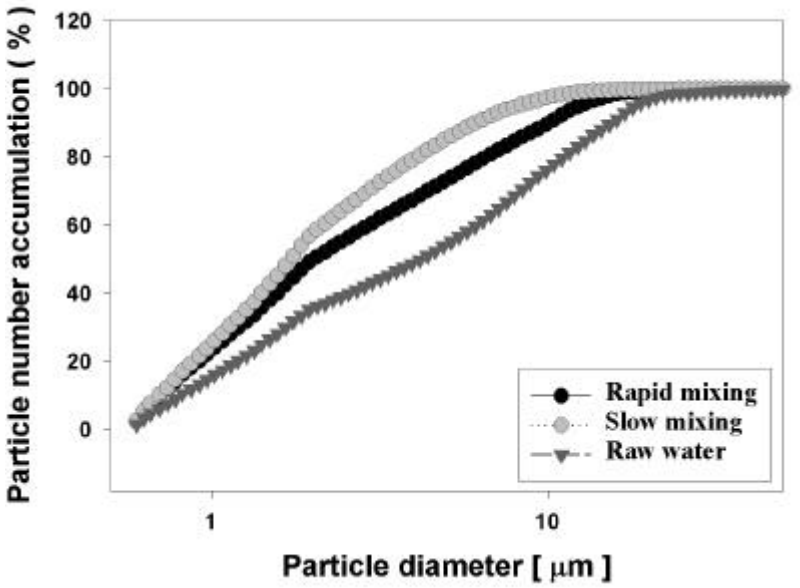


Fig. 4.21 Changes in particle size distribution after rapid, slow mixing(Coagulant: $FeCl_3$ 0.05mM as Fe).

Ⅴ. 결론

1. 낙동강 원수의 유기물 성상별 분류결과, 유기물 성상은 hydrophilic 48.2%, humic acid 13%, fulvic acid 38.8%로 나타났다.

2. 낙동강 원수의 유기물 성상별 THMFP, TOXFP실험결과, TOXFP의 경우, hydrophilic 성분이 약 62%, hydrophobic 성분이 약 38% 정도로 나타났으며, THMFP의 경우, hydrophilic 성분이 30%, hydrophobic 성분이 70% 정도로 나타났다. STHMFP와 STOXFP의 측정결과, humic acid 성분이 다른 성분에 비해 가장 많은 소독부산물을 형성하는 것으로 나타났다.

3. 낙동강 원수의 유기물의 분자량 분포 특성 결과, 500daltons 이하의 물질이 47.2%로 가장 높은 비율을 차지하는 것으로 나타났으며, 30,000daltons 이상의 물질은 9.1%의 낮은 분포를 나타내었다. 그리고, 분자량에 따른 TOXFP 생성능을 볼때 500daltons 이하의 저분자 물질이 36.1%로 생성률이 높게 나타났으며, THM 생성능은 30,000daltons 이상의 고분자 물질이 38.1%로 높은 생성률을 나타내었다.

4. 정수공정에 따른 유기물 성상별 분류시, 응집 단독공정 후 유기물 성상별 분류결과, humic acid 성분이 높은 제거율을 보였다. 또한 fulvic acid나 hydrophilic의 경우, humic acid에 비하여 낮은 제거율을 보이나 hydrophilic은 alum에 비해 $FeCl_3$이 다소 높은 제거율을 보이고 있다.
   UF공정의 적용에 따른 유기물 성상별 분류 결과는 응집단독공정에 비하여 전반적으로 높은 제거율을 나타냈으며, 다른 유기물 성분에 비하여 humic acid 성분이 높은 제거 정도를 보이고 있다. 그리고, alum과 $FeCl_3$응집제 비교시 $FeCl_3$이 alum에 비해 hydrophilic성분에 대한 제거율이 다소 높게 나타났다.

5. 전처리공정으로 응집공정을 적용시 flux변화는 UF단독에 비하여 낮은 flux감소를 보이고 있었으며 교반조건에 따른 flux변화는 급속혼화 후에 비하여 완속혼화 후에 낮은 flux감소를 보였다.

6. 전처리 응집공정을 적용시, 응집제별 유기물질 제거효율을 측정한 결과, alum에 비하여 $FeCl_3$의 경우에 다소 높은 제거효율을 보이고 있다.

Ⅵ. 참고문헌

American Water Works Association (2000) *Water Treatment Membrane Process*. Mallevialle J., Peter E. O., Mark R., South Africa.

American Water Works Association (1999) *Water Quality and Treatment*. Fifth Edition, McGraw-Hill, New-York.

Amy, G. L., Collins M. R., Kuo C. J. and King P. H. (1987) Comparing Gel Permeation Chromatography and Ultrafiltration for the Molecular Weight Characterization of Aquatic Matter. *J. Am. Water Works. Assoc.* **79**, 43-49.

Bruchet, A. and Ryback D. (1996) *Transformation of NOM during treatment*. 149-153.

Cabosso, I. (1980) Hollow-fiber membrane. In *kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Tech. 3rd ed.*, **12**, 492-517. New York: John wiley and sons.

Collins, M. R., Amy G. L. and Steelink C. (1986) Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: Implications for removal during water treatment. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 1028-1032.

Combe. C., E. (1999) The effect of CA membrane properties on adsorptive fouling by humic acid. *J. Membrane Sci.* **154**, 73-87.

Conlon, W.J. and Click, J.D.(1984) Surface water treatment with ultrafiltration. *FS/ American Water Works Association, FPCA, and FW & PCOA 58th Ann*. Tech. Conf., NOV.

Croue J. P., Martin B., Deguin A. and Legube B. (1991) Isolation and characterization of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances of a reservoir water. 73-81.

Croue J. P., Martin B., Simon P. and Legube B. (1993) Les matieres hydrophobes et hydrophiles des eaux de retenue: Extraction, caracterisation et

quantification. *Water Sup.* **11**, 51-62.

Daignault, S. A., Noot D. K., Williams D. T. and Huck P. M. (1988) A review of the use of XAD resins to concentrate organic compounds in water. *Water Res.* **22**, 803-813.

Dianous F. D. and Dernaucourt J. C. (1991) Advantages of weighted flocculation in water treatment. *Water Sup.* **9**, 543.

Davidson M. G., and Deen W.M. (1988) Hydrodynamic theory for the hindered transport of flexible macromolecules in porous membranes. *J. Membrane Sci.* **35**, 167-192.

Deen W. M. (1987) Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores. *J. AICHE* **33**, 1409-1425.

Douglas M. Owen, Gary L. Amy, and Zaid K. Chwdhury (1993) Characterization of natural organic matter and its relationship to treatability. *AWWA Research Foundation and American Water Works Association.*

Edward, J. B., Goel S. and Hozalski R. M. (1995) Removal of natural organic matter in Biofilters. *AWWA Research Foundation and American Water Works Association.*

Fane A. G. (1984) Ultrafiltration of suspensions. *J. Membrane Sci.* **20**, 249-259.

Ferry J. D. (1936) Statistical evaluation of sieve constants in Ultrafiltration. *J. General Physiology* **20**, 95-104.

Hall E. S. and Packham R. F. (1965) Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants. *J. Am. Water Works. Assoc.* **57**, 1149-1166.

Jacangelo J. G., Aieta E. M., Carns K. E., Cummings E. W., and Mallevialle J. (1989) Assessing Hollow-Fiber Ultrafiltration for particulate Removal. *J. Am. Water Works. Assoc.* **81**, 68-75.

Jacangelo J. G., Laine J.-M., Carns K. E., Cummings E. W., and Mallevialle J. (1991) Low-pressure Membrane Filtration for Removing *Giardia* and

Microbial Indicators. *J. Am. Water Works. Assoc.* **83**, 97-106.

Keily H. J. and Rogers L. B. (1955) Instrumental variability of a model 7 Coleman Photonephelometer. *Analytical Chemis.* **27**, 459-461.

Keith E. and Joseph P. (1995) Humic substance removal and minimization of trihalomethanes by ferric chloride coagulation. *AWWA Research Foundation* .

Krasner S. W. (1989) Occurrence of Disinfection By-products in US Drinking Water. *Res. Technol.* 41-53.

Lahoussine T., Wiesner M. R. and Bottero J. Y. (1990) Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a sufrace water. *J. Am. Water Works. Assoc.* **82**, 76-81.

Laine, J. M., Clark, M. M. and Mallevialle, J. (1990) Ultrafiltration of lake water effect of Pretreatment on the Partitioning of organics, THMFP, and Flux. *J. Am. Water Works. Assoc.* **82**, 82-87.

Laine J. M. (1989) Effects of Ultrafiltration Membrane Composition. *J. Am. Water Works. Assoc.* **81**, 61-67.

Laine, J.M. (1989) Optimization of Organic Removal in the Ultrafiltration of a Natural Water. Master's thesis. Dept. of Civil Engrg., Univ. Illinois, Urbana.

Leenheer, J. A. (1985) Fractionation techniques for aquatic humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water.* Edited by G. Aiken. New York: Wiley-Interscience.

Legube B., Xiong F., Croue J. P. et Dore M. (1990) Etude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles francaises. Extraction, caracterisation et reactivite avec le chlore. *Revue des Sciences de l'Eau.* **3**, 399-424.

Logan, B., and Jiang Q. (1990) Molecular size Distributions of Dissolved Organic Matter. *J. Environ. Engrg.* **116**, 1046-1062.

MacCarthy, P. and Suffet I. H. (1989) Introduction: Aquatic humic substances and

their influence on the fate and treatment of pollutants. In *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Edited by I. H. Suffet and P. MacCarthy. Washington, D. C.: American Chemical Society.

Madsen, R. F. (1977) *Hyperfiltration and Ultrafiltration in Plate-and-Frame Systems*, Amsterdam: Elsevier Scientific publishing Co..

Malcolm, R. L. (1985) Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. Edited by G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw and P. MacCarthy. New York: John Wiley and Sons.

Mangravite, F. Jr. (1975) Removal of humic acid by coagulation and microflotation. *J. Am. Water Works. Assoc.*, **67**, 88.

Mark M. Clark., C. J. (1994) Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. *J. Membrane Sci.* **97**, 37-52.

Michael J. M. (1989) Preparing for the Disinfection By-products Rule: A Water Industry Status Report. *J. Am. Water Works. Assoc.* 35-40.

Narkis, N. and Rebhun, M. (1977) Stoichiometric relationship between humic and fulvic acids flocculants. *J. Am. Water Works. Assoc.* **69**, 325-328.

Olivieri V. P., Parker D. Y., Willinghan G. A. and Vickers J. C. (1991) Continuous Microfiltration of Surface Water. In *proc. of the American Water Works Association Membrane Technology in the water Industry Conference*. Denver, Colo.: AWWA.

Rook J. J. (1974) Formation of Haloform Duaring Chlorination of Natural Water. J. *Water Treatm. Exam.* **23**, 234-243.

Schnoor, J.L. (1996) Trihalomethane Yields as a Function of Precursor Molecular Weight. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 1134.

Scott R. S. and Owen D. (1996) Assessing DBP yield: uniform formation conditions. *J. Am. Water Works. Assoc.* **88**, 80-93.

Sethi, S., and Wiesner M. R. (1997) Modeling the transient permeate flux in clossflow membrane filtration incorporating multiple transport mechanism. *J. Membrane Sci.* **136**, 191-205.

Siddiqui. M. (2000) Membrane for the control of natural organic matter from surface waters. *Water Res.* **34**, 3355-3370.

Steinberg, G. and Muenster V. (1985) Geochemistry and ecological role of humic substances in lake water. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. Edited by G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy. New York: John Wiley and Sons.

Taha F. Marhaba PhD, PE. (2000) The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant. *J. Hazardous Materi.* **74,** 133-147.

Taylor, J. S., Mulford L. A., Duranceau S. J., and Barret W. M. (1989) Cost and performance of a Membrane pilot plant. *J. Am. Water Works. Assoc.* **81**, 52-60.

Taylor, J. S. (1988) Comparison of membrane processes at ground and surface water site. In *proc. Annual Conference AWWA*. Orlando, FL.

Thurman, E. M., Malcom R. L., and Pinckney D. J., (1982) Molecular size of aquatic humic substances. *Org. Geochemis.* **4**, 27-35.

Thurman, E. M. and Malcolm R. L. (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 463-466.

Wershaw, R. L. and Pinckney D. J. (1971) Association and Dissociation of a Humic Acid Fraction as a Function of pH. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 750-D: 217-218.

Wiesner, M. R., Botterro, J. Y., and Mallevialle, J. (1990) Coagulation pretreatment

for ultrafiltration of a surface water. *J. Am. Water Works. Assoc.* **82**, 76-81.

Wiesner, M. R., Clark M. M. and Mallevialle J. (1989) Membrane filtration of coagulated suspensions. *J. Environ. Engrg.* **115**, 20-40.

Wilson, A. L. (1959) Determination of fulvic acids in water. *J. Apply Chemis.* **9**, 501-510.

Zeman, L. and Wales M. (1981) Polymer solute rejection by ultrafiltration membranes. In *Synthetic Membranes, Vol.II Hyper and Ultrafiltration Uses*, A. F. Turbak, ed. Wshington, DC: American Chemical Society.

황보봉형, **淨水工程 改善을 위한** Al(Ⅲ)**鹽 凝集劑와** Fe(Ⅲ)**鹽 凝集劑 比較**, ***부경대 석사학위 논문***(1998).