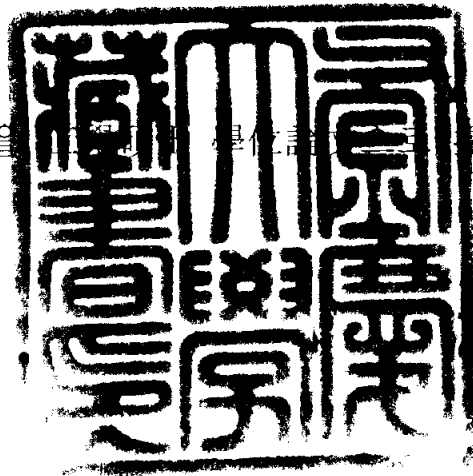


工學碩士 學位論文

정수처리를 위한 PAC(분말활성탄)-UF
막분리 공정을 이용한
유기물질의 제거

指導教授 姜 壬 錫

이 論文을 呈出함



2004年 7月

釜慶大學教 大學院

環 境 工 學 科

李 炅 在

李炅在의 工學碩士 學位論文을 認准함

2004年 7 月 13日

主 審 工學博士 李 錫 謨



副 審 工學博士 姜 壬 錫



副 審 理學博士 朴 清 吉



목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	v
제 1장 서론	1
제 2장 문헌 연구	3
2.1 상수원수종 천연유기물질(Natural Organic Matter, NOM)	3
2.1.1 천연유기물질의 분류	4
2.1.2 Humic substance의 물리·화학적 분류 특성	6
2.1.3 유기물의 성상별 분류	8
2.2 막분리 공정의 개요	13
2.2.1 막의 종류	14
2.2.2 막의 재질과 막모듈의 형태	17
2.2.3 UF와 MF 막공정의 원리와 운전	19
2.2.4 막 공정에서의 flux 이론	22
2.2.5 막 공정 운전시 문제점	27
2.3 PAC-UF막분리 공정	28
2.3.1 분말활성탄의 평형	28
2.3.2 흡착능(Adsorption Capacity)	30
2.3.3 흡착동리학(Adsorption Kinetics)	32
2.3.4 PAC-UF막분리 공정의 적용	33
제 3장 재료 및 방법	36
3.1 PAC의 등온흡착 실험	36
3.1.1 등온 흡착 실험(Isotherm test)	36
3.1.2 batch 실험 장치	36
3.2 막분리 장치	37
3.3 원수의 유기물 성상별 분류	38
3.4 수질분석방법	39

제 4장 결과 및 고찰	42
4.1 원수의 특성	42
4.2 PAC의 흡착 특성	43
4.2.1 PAC 등온흡착실험	43
4.2.2 등온동역학 실험(Batch type kinetic test)	45
4.3 PAC-UF 막분리 공정의 적용	48
4.3.1 PAC-UF 막분리 공정에서 PAC가 투과 flux에 미치는 영향	48
4.3.2 원수와 PAC의 접촉시간에 따른 flux비교	49
4.4 용존성 유기물질에 의한 UF 막의 fouling mechanism	52
4.4.1 PAC-UF막분리 공정에 있어서 입자상 물질의 영향	52
4.4.2 응집제 주입에 따른 투과 flux	54
4.4.3 응집-PAC접촉 후 UF막 투과 flux의 변화	56
4.4.4 투과 flux 저하물질의 특성 분류	58
4.4.5 연속식 막여과 실험(Sequential Filtration Test)	61
 제 5장 결론	 63
 참고 문헌	 65

<List of Tables>

Table 2.1 Humic substances classification based on solubility	4
Table 2.2 Characteristics of NOM from Forge pond	11
Table 2.3 Technically relevant main membrane operation	13
Table 2.4 Characteristics of Membrane operation	16
Table 2.5 Characteristics of Physical and Chemisorption	29
Table 3.1 Characteristics of PAC	36
Table 3.2 Analytical method and instruments	41
Table 4.1 Characteristics of raw water	42
Table 4.2 Removal of organic fractions by various treatment methods	59
Table 4.3 DOC and UV ₂₅₄ absorbance from sequential filtration test	62

<List of Figures>

Fig. 2.1. Structure of humic acid	7
Fig. 2.2. Structure of fulvic acid	7
Fig. 2.3. Schematic comparison of selected process.	15
Fig. 2.4. Species excluded by membranes	20
Fig. 2.5. Individual fiber filter flow pattern of dead-end flow	21
Fig. 2.6. Schematic representation of boundary layer resistance model	24
Fig. 2.7. Schematic representation of gel polarization model	24
Fig. 2.8. Various stages of flux decline	25
Fig. 3.1. Schematic diagram of jar and paddle used for the test of dsorption kinetics	37
Fig. 3.2. Schematics of batch type UF membrane filtration assembly	38
Fig. 3.3. Analytical procedure for natural organic matter fractionation	39
Fig. 4.1. DOC fraction of organic matter present in H reservoir water	42
Fig. 4.2. Adsorption isotherm of raw water using composite PAC	44
Fig. 4.3. Effect of mixing intensity on DOC and UV ₂₅₄ removal efficiency of PAC	46
Fig. 4.4. Batch kinetic for the adsorption of NOM using PAC	46
Fig. 4.5. Batch kinetic test for the adsorption of NOM using PAC	47
Fig. 4.6. Effect of flux decline compared with PAC dosing rate and pure water	48
Fig. 4.7. Specific flux variation during PAC-UF membrane operation	50
Fig. 4.8. Specific flux variation during PAC-UF membrane operation	50
Fig. 4.9. Effect of PAC dosing on DOC removal by PAC-UF process.	51
Fig. 4.10. Specific flux variation during PAC-UF membrane operation	51
Fig. 4.11. Change in flux of UF membrane with and without particle under raw water condition	53
Fig. 4.12. Effect of PAC dosing on DOC removal efficiency(%)	53
Fig. 4.13. Effect of coagulation dose on the removal of DOC, UV ₂₅₄ and turbidity for coagulation UF membrane process	55
Fig. 4.14. Change in flux of UF membrane under various coagulant dose	55
Fig. 4.15. Change in flux of UF membrane with PAC (Alum dose: 15mg/L)	57
Fig. 4.16. Change in flux of UF membrane with PAC (Alum dose: 15mg/L)	57
Fig. 4.17. Change in flux of UF membrane with and without particle (Alum dose: 15mg/L)	58
Fig. 4.18. Change in flux of UF membrane for the NOM fraction	60
Fig. 4.19. Effect of NOM fraction on PAC-UF process	60
Fig. 4.20. Flux decline of raw water through sequential hydrophilic membrane (Alum dose: 15mg/L)	62

Removal of organic matter by a PAC adsorption - UF membrane filtration process for water treatment

Kyong-Jae Lee

*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, problematic NOM fractions can be targeted for removal or transformation.

Membrane technologies have recently been extensively investigated as a water treatment process. In addition to removing virtually all particles larger than the nominal pore size, 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 fouled 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 goal of pretreatment is to decrease the amount of irreversible fouling and increase the permeate flux.

The goals of this study were to evaluate the following factors the UF performance: (1)

effect of composition on organic matter, (2) as the indices of the performance, mixing intensity, PAC dose, PAC contact time, (3) combined UF-PAC system. Thus, the role of PAC in UF application in terms of permeate quality and flux can be defined.

Based on the results of this research, the following conclusions are summarized:

In adsorption of PAC test, the adsorption of small molecular weight organic matter (hydrophilic) has high removal efficiency. There was the large range of mixing intensity on composite PAC. And the mixing intensity of 100 rpm ($G=150\text{sec}^{-1}$) was determined as the optimum value. As increase in PAC dose adsorption, the removal efficiency of DOC was increased. However permeate flux was declined with PAC dose in excess of 100mg/L.

The decline of membrane permeate flux was not effected on particle matter existence of raw water (as low turbidity).

For determining cause permeate flux decline to dissolved organic matter, the results of fraction of organic matter showed that membrane fouling increased in hydrophobic substance more than hydrophilic acid.

The primary foulant of UF membrane is hydrophobic substance, so it can easily be removed by coagulation.

Consequently, PAC-UF hybrid process improved not only removal efficiency of hydrophilic substance (low molecular weight organic matter) but also DBPs (disinfect by-products) precursors. Membrane permeate flux, however, not be improved in the PAC-UF process.

제 1장 서론

상수원수 중에 존재하는 오염물질들은 토양의 부식질로부터 유출되는 천연유기물질인 NOM(Natural Organic Matter)을 비롯하여, 인간의 활동으로 발생된 농약, 음이온 계면활성제, 바이러스, 미생물등이 있다. 특히 NOM은 상수원수내 맛과 냄새로 인한 심미적 영향, 미생물의 재성장으로 인한 수돗물의 잠재적 유해성을 가지고 있을 뿐만 아니라 정수공정에서 염소 소독과정을 거치면서 염소와 반응하여 THMs과 할로초산과 같은 소독부산물(DBPs)을 형성하여 오래전부터 정수공정에서 중요 관심대상이 되어 왔다. 이러한 소독 부산물의 전구물질인 유기물의 효율적인 제거를 위하여 오존처리와 분말활성탄(Powdered Activated Carbon)과 입상활성탄(Granular Activated Carbon)이나 생물활성탄(Biological Activated Carbon)공정 그리고 막분리공정(MF, UF, NF, RO)과 같은 고도 정수처리 기법이 사용되고 있는데 막분리 공정은 이러한 자연유기물질의 효율적인 제거와 점차 강화되는 수돗물의 수질기준에 대처하기 위하여 현재 기존 정수공정의 대안으로 많은 연구가 진행중이다. 특히 막분리공정의 특징으로는 재래식 설비에 비하여 적은 공간의 요구와 시설표충이 용이하고 자동화시설에 의한 적은 인력으로 운전이 가능하다. 또한 원수의 수질변화에도 안정적인 처리수를 얻을 수 있으며 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 있다. 또한 초기 시설투자비가 많이 소요되며 장기 운전시 유기물에 의한 막의 fouling발생으로 막의 투과 flux 저하와 같은 문제가 발생하기도 한다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 분말활성탄(PAC)을 UF막분리 공정에 적용함으로써 막분리 공정의 경제적인 운전 및 제거효율을 극대화시키기 위한 많은 연구가 진행중인데 분말활성탄을 UF막분리 공정에 적용시 막의 공극을 통하여 빠져나가는 저분자 물질의 PAC에 의한 흡착제거가 가능할 뿐만 아니라 합성 유기화합물(SOCs)의 제거가 가능한 것으로 알려져 있다. 또한 소독부산물 전구물질의 분말활성탄에 의한 흡착 제거를 통하여 소독부산물의 형성을 감소시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 유기물의 분류 특성에 따른 분말활성탄의 흡착 특성을 파악하고 PAC와 원수와의 접촉시간 및 교반강도 변화에 따른 제거특성과 PAC-UF막분리 공정에 있어서 막 fouling에 의한 투과 flux에 영향을 주는 물질들을 파악하여

PAC-UF막분리 공정에 있어서 경제적이고 효율적인 운전인자를 제시 하고자 하였으며 막의 fouling을 유발하는 원인 물질들을 분석한 결과, 유기물 중에서 비교적 분자량이 크며 소수성물질인 humic acid 및 fulvic acid가 막의 투과 flux를 저하시키는 것으로 밝혀졌으며, 분말활성탄에 의한 흡착제거가 낮음을 알 수 있었다. 또한 할로초산과 같은 소독부산물을 유발시키는 hydrophilic acid의 경우 PAC에 의한 높은 흡착능을 나타내었다. 이는 PAC-UF공정에 의하여 막의 fouling을 유발하는 물질인 humic acid 및 fulvic acid의 제거는 낮았지만 소독부산물 전구물질에 큰 영향을 미치는 hydrophilic acid의 제거를 통하여 소독부산물 전구물질의 제거가 가능할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 막의 투과 flux감소를 일으키는 주된 물질들인 humic acid 및 fulvic acid의 제거를 위해서는 간단한 응집 전처리를 통하여 높은 투과 flux를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

제 2장 문헌 연구

2.1 상수원수중 천연유기물질

천연유기물질은 주로 humic substance로서 이는 모든 토양과 수 환경내 존재하며 식물이나 동물 사체의 분해로부터 유래하는 매우 복잡한 구조를 가진 유기 화합물이며 자연수에서 DOC의 50%를 차지하고 있으며 분자량 분포 범위는 500~10,000 dalton의 범위를 지니고 있다. humic substance의 안정도는 산성작용기의 전하밀도에 의하여 좌우되며 수중에서 크게 안정화 되어 존재하므로 수처리공정에서 제거하기가 어려우며 수처리공정에서 염소와의 반응을 통하여 소독부산물(DBPs)의 형성을 유발하게 된다 (Krasner *et al.*, 1989).

이러한 Humic substance의 구성 성분은 그 특성에 따라 수처리분야에서 다양한 정보를 제공하므로 다양한 분석적 방법과 화학적 기술을 통해 humic substance의 특성화하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 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 phenol기보다 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 나타나므로 일반적인 지표수의 특성을 살펴보면 fulvic acid 성분이 humic acid 성분에 비하여 더 많이 존재하게 된다.

또한 humic substance는 수체에서 pH 변화에 따른 용해도 특성에 따라 fulvic acid, humic acid와 humin으로 구분할 수 있는데, fulvic acid는 모든 pH 조건에서 물에 용해성이고, humic acid는 산성영역 (< pH 2)이나 에틸 알콜에 불용성이다. Humin은 어떤 pH 조건에서도 물에 용해되지 않는 특성을 가지고 있다. 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.

2.1.1 천연유기물질의 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. 최근의 수용성 humic substance의 분류는 모든 pH 조건에서 용해성인 fulvic acid와 pH 2이하에서 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 substance중 가장 수용성 성분이므로 대부분의 자연수 중에서 humic acid 보다 더 높은 농도로 존재한다. Fulvic acid는 대부분의 자연수 중에서 용존된 humic substance의 90%를 차지하고 나머지 10%는 humic acid으로 구성되어 있다 (Malcolm, 1985).

Table 2.1 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 유기물을 친수성 (hydrophilic)과 소수성 (hydrophobic)물질로의 분류는 매우 중요하다. 수중의 유기물은 소수성을 띠는 humic substance (humic acid, fulvic acid)와 친수성을 띠는 nonhumic substance (아미노산, 단백질, 생분해 가능한 화학종)로 나눌 수 있다 (Douglas *et al.*, 1993; Edward *et al.*, 1995). 즉, 수중의 NOM은 humic substance와 nonhumic substance로 나눌 수 있는데, humic substance는 소수성이 더욱 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 있는데 이는 과당, 단백질류, 지질, 페놀 화합물과 같은 고분자 유기화합물과 아미노산, 설탕과 같은 저분자 유기화합물로 나눌 수 있으며, 또한 지방족 및 방향족 카르복실산, 알데히드 등의 산화부산물로도 분류 가능하다. 수중 유기물의 분류는 이온교환수지인 XAD-8과 XAD-4 수지를 이용하여 소수성과 친수성물질로 분류할 수 있다. pH 2의 조건에서 소수성물질은 XAD-8 수지에 흡착이 일어나며 흡착된 유기물은 NaOH에 의하여 탈착되어진다. 탈착된 소수성 유기물중 humic acid와 fulvic acid의 분류는 다시 pH 2이하로 산성화 시켜 humic acid는 침전물로 형성시키며 fulvic acid는 용존성으로 존재하게 하여 분류한다 (Leenheer, 1981). 친수성물질은 XAD-8수지를 이용하여 소수성물질을 분류한 후 XAD-4 수지를 이용하여 pH 2에서 흡착에 의하여 분류한다.

2.1.2 Humic substance의 물리·화학적 분류 특성

천연유기물질의 특성화 방법은 여러 가지가 있다. 최근까지 사용되어 오는 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(UV₂₅₄), 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.

Humic acid와 fulvic acid, hydrophilic acid는 DAX-8과 DAX-4 이온교환수지에 의해 분리된다. Humic substance는 DAX-8 수지에 흡착되고, hydrophilic acid는 DAX-4 수지에 흡착된다. Fulvic acid는 DOC의 46% 정도를 차지하는 주요 구성 성분이며, hydrophilic acid는 fulvic acid에 비해 sugar와 amino sugar가 차지하는 비중이 높으며 DOC의 25% 정도를 차지한다. Fulvic acid는 humic acid보다 높은 전하밀도를 가지고 있으며 분자량이 작으며 카르복실 산도가 높아 응집제와 반응하여 불안정화 되기가 힘들다. Humic acid는 fulvic acid보다 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. DAX-8 수지에 흡착하기 전에 시수를 pH 2로 하는 것은 humic substance와 응집제가 형성하는 착화합물의 양을 최소화하기 위해서이다. 다음의 Fig. 2.1.과 2.2.에서는 fulvic acid와 humic acid의 구조를 나타내고 있다.

천연유기물질(NOM)의 전하적 성질은 콜로이드 및 입자성 물질과는 다소 차이가 있지만 pH 조건에 따라 그 표면전하의 성질이 바뀌는 것은 유사하다는 공통점이 있다. 전하의 성질에 따라 분류하면 크게 음전하를 띠는 NOM과 전하적 성질을 지니고 있지 않은 중성적 NOM으로 나눌 수 있으며, 이는 천연유기물질의 기능족들 중에 -COOH(카르복실기)와 -OH(페놀릭기)가 있기 때문이다. 카르복실기는 pH 3~8사이의 범위에서 -COOH가 -COO-로 이온화가 일어나며, 페놀릭기의 경우에는 pH 8~12사이의 범위에서 -OH가 -O-로 이온화가 일어난다. 즉, 카르복실기와 페놀릭기가 존재하는

NOM의 경우에는 pH가 증가함에 따라 점점 음이온 전하성질을 더 많이 띠는 것을 알 수 있다.

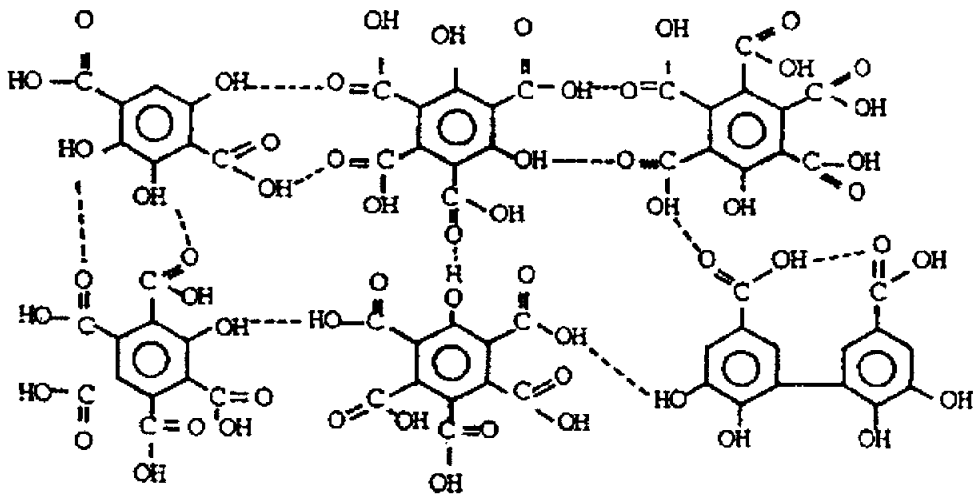


Fig. 2.1. Structure of humic acid.

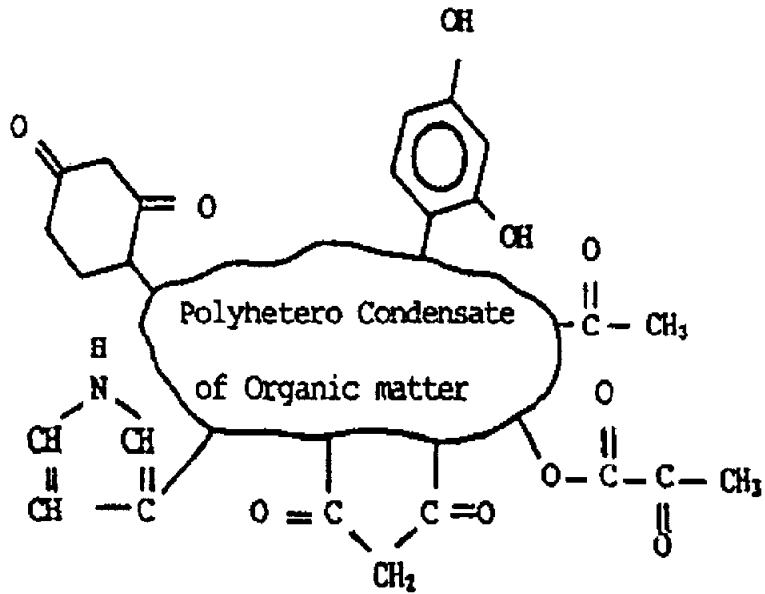


Fig. 2.2. Structure of fulvic acid.

2.1.3 유기물의 성상별 분류

Humic substance과 non-humic substance의 분류에 있어서의 특징은 humic substance는 모든 토양과 수 환경내 존재하는 복잡한 유기 polycondensate의 혼합물이며 식물이나 동물 사체 또는 수중에 존재하고 있는 유기물의 분해에 의하여 발생하는 유기화합물의 응축으로 인한 매우 복잡한 혼합물이다 (MacCarthy and Suffet, 1989). 수생 humic substance는 pH 변화에 따른 수용액상의 용해도에 따라 fulvic acid, humic acid와 humin으로 나누어진다. Fulvic acid는 모든 pH 조건에서 용해성이고, humic acid는 pH 2 이하에서 불용성이다. Humin은 어떤 pH 조건에서도 물에 용해하지 않는다. Fulvic acid의 분자량은 전형적으로 500에서 2,000 daltons의 범위이며 humic acid는 2,000 daltons 보다 더 큰 분자량을 가진다 (Thurman *et al.*, 1982).

NOM은 그 자체로서는 위해성을 가지고 있지 않으나 정수공정중 소독과정을 가치면서 생성되는 소독부산물(DBPs)분체와 더불어 각공정의 운전에 영향을 미칠 수 있으며 상수관에서의 미생물 증식과 같은 문제들을 야기할 수 있다. 이러한 NOM은 분자의 크기, 분자 구조 및 표면전하능이 지역과 계절에 따라 큰 차이가 있으며 반응성, 이동성, 위해성 또한 차이가 난다.

NOM의 분류는 이온교환 수지흡착 방법을 이용하여 다음과 같이 6가지 종류로 분류할 수 있으며 각각의 특성은 다음과 같다.

- Hydrophobic acid - soil fulvic으로 구성되어 있는 물질이다.
- Hydrophobic base - Supelite DAX-8수지에 의해 0.1N HCl에 의해 추출되어지는 물질이다.
- Hydrophobic neutral - 탄화수소(hydrocarbon)와 carbonyl compounds로 이루어진 혼합체 이다.
- Hydrophilic acid - infrared spectra를 이용하였을 때 강한 hydroxyl기(-OH), carboxyl기(-COOH)의 특성을 가지며 다양한 hydroxy acids의 혼합체로 이루어져 있다.
- Hydrophilic base - amino sugars, amino acid, peptides, proteins을 함유하는

amphoteric proteinaceous 물질이다.

- Hydrophilic neutral - polysaccharides로 이루어진 유기물질이다.

또한 분자량에 의하여 분류 할 수 있는데 수중에 존재하는 유기물의 분자량 측정은 처리공정의 잠재적인 효율을 예측하는 중요한 정보가 된다. 수처리공정에서의 유기물의 분자량크기는 제거효율에 직접적으로 영향을 주며 humic과 fulvic acid는 화학적 응집, 활성탄 흡착, nanofiltration 등과 같은 공정에 의해 효율적으로 제거될 수 있으며 산화공정 (ex: ozone, hydrogen peroxide-ozone, UV-catalyzed ozonation, UV-catalyzed hydrogen peroxide)에 의하여 저분자 물질로 전환되어 염소와의 반응성이 낮아 DBP, 형성을 저감시키며 색도를 적게 유발하게 된다 (Sierka and Amy, 1985).

유기물질의 분자량 크기별 분류는 겉보기 분자량 분포 (Apparent Molecular Weight Distribution: AMWD)의 개념을 사용하는데 분자량 분포는 서로 다른 분자량 성분의 분리가 사실상 분자의 크기에 기초하기 때문에 “apparent”라 정의된다. NOM 분자의 구조는 pH와 이온 강도와 같은 분자와 용액의 조건에서 관능기의 분포를 포함한 많은 인자들의 함수이다. 이 AMWD의 단위로 dalton을 사용한다. Dalton의 정의는 산소의 가장 가볍고 풍부한 동위 원소인 ^{16}O 의 질량을 1/16으로 조작한 것으로써, 최근에 상대적으로 도입된 질량의 단위이다. 따라서, 산소의 분자량이 15.9949이므로 dalton은 0.9997 질량 단위에 상응한다.

수생 humic substance의 분자량은 500~100,000 dalton의 범위에 있으며 이런 광범위한 분자량 범위는 humic substance의 발생 특성, humic substance의 집합체 특성과 사용된 분석방법에 따라 약간의 차이가 난다. 일반적으로 분자량 분포를 측정하는 방법은 gel permeation chromatography, ultrafiltration, vapor pressure osmometry, freezing point depression, small-angle X-ray scattering 등이 있다 (Thurman *et al.*, 1981).

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

Small-angle X-ray scattering은 알려지지 않은 humic substance의 회절 반경과 알려진 분자량의 표준 화합물에 대한 회절 반경을 비교함으로써 얻어진다. 이 분석 방법을 사용하여 몇몇 수생 humic substance에 의해 얻어진 결과에 따르면 humic acid 성분이 콜로이드 상이고 fulvic acid 성분이 500~2,000 dalton의 분자량 범위를 가진다는 것을

나타내었다 (Thurman *et al.*, 1982). 수생 humic acid는 수생 fulvic acid 보다 더 큰 분자량을 가지며 polydisperse system (하나 이상의 회전 반경을 가진 system)을 형성한다. 이것은 더 큰 크기의 phenolic 및 hydroxyl 작용기와 carboxyl 작용기로부터 초래된다고 보여 진다.

이러한 AMWD는 생분해 가능한 유기탄소의 양과 원수의 분자량 분포 사이의 상관관계를 설정하기 위해 측정되며 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 높으며 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.

NOM의 화학적 구성은 응집의 효율, 생분해 정도와 속도, 소독부산물의 형성등에 영향을 미치는 주요한 인자 중의 하나이다. 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 물의 DOC측정 대신 사용하기에 효과적이고 간단한 측정방법이다. UV흡광도 비 (specific UV absorbance, SUVA)는 UV흡광도 (m^{-1})/mg DOC를 나타내는 값으로서 유기물의 특성변화 및 제거정도를 나타내는 유용한 지표로 사용되고 있다. Table 2.2의 자료에 나타난 바와 같이 hydrophobic acid (특히 humic and fulvic acids)는 상대적으로 높은 SUVA값을 갖는다.

Table 2.2 Characteristics of NOM from Forge pond (Reckhow *et al.*, 1992)

Fraction	% of DOC*	AMW#	Charge** (μ eq/ mgC)	SUVA(m^{-1}/mg C)
<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

SUVA값의 측정을 통하여 SUVA값의 범위에 따른 유기물질의 세분 특성을 다음과 같이 분류하였다.

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

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

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

수중 DOC성분은 주로 nonhumic 물질로 이루어져 있으며, 상대적으로 친수성, 비방향족 물질과 저분자량 성분을 많이 함유하고 있다. DOC농도가 응집제 소모량에 미치는 영향은 적으며, 응집에 의한 DOC의 제거가 낮다.

NOM의 생분해성 정도는 SUVA값과 1,000 dalton이상의 유기물 함량에 반비례한다. 즉, NOM의 평균분자량이 증가함에 따라 SUVA값이 증가한다. SUVA값이 적은 NOM은 상대적으로 생분해성에 의한 DOC제거가 용이하다. 즉, 분자량이 큰 화합물에서보다 분자량이 작은 화합물이 세포막을 통해 더 쉽게 전달되기 때문에 생분해성이 용이하다. 그 예로서 NOM을 오존처리할 경우 소수성 성분은 친수성 성분으로, 고분자량 성분은 저분자량으로 전환되어 SUVA값이 상대적으로 낮아지고 그에 따라 생분해성이 증가한다.

이러한 NOM의 생분해성 정도는 SUVA값과 1,000 dalton이상의 유기물 함량에 반비례하는데 즉, NOM의 평균분자량이 증가함에 따라 SUVA값이 증가한다. SUVA값이 적은 NOM은 상대적으로 생분해성에 의한 DOC제거가 용이하다. 즉, 분자량이 큰 화합물에서보다 분자량이 작은 화합물이 세포막을 통해 더 쉽게 전달되기 때문에 생분해성이 용이하다. 그 예로서 NOM을 오존처리 할 경우 소수성 성분은 친수성 성분으로, 고분자량 성분은 저분자량으로 전환되어 SUVA값이 상대적으로 낮아지고 그에 따라 생분해성이 증가한다.

2.2 막 분리 공정의 개요

수처리에서 압력구동형(pressure-driven) 막분리 공정은 염분에서 미생물 및 조대 입자들에 이르기까지 다양한 물질을 제거하는데 사용되는 분리 기술로써 기존의 공정에 비하여 규모확대(scale up)가 용이하며 다른 공정과의 복합적인 운전이 가능하고 자동화 및 적은 인력으로도 운전이 가능한 장점이 있으며 점차 엄격해 지는 규제에 대해서 기존의 다른 처리 기술보다 우수하며 낮은 건설, 운전비용으로 인해 유망한 대체 수처리 기술이 되었다. 일반적으로 원수의 상태와 처리방법에 따라 여러 가지의 막들이 이용되고 있는데 이러한 분류는 오염물을 분리하는 데 필요한 에너지와 요구되는 처리수의 수질에 따라 나누어진다. 막공정은 처리목적에 따라 사용되는 막분리 공정의 영역이 제각기 달리 적용되고 있으며 용질 배제 mechanism은 적용압 (operated pressure), 막의 공극 (pore size), 분획분자량 (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 2.3은 막분리 공정의 구동압과 주요 mechanism, 막의 pore를 구분하여 나타내고 있는데 MF와 UF는 체거름 mechanism(sieve mechanism)에 의해, 전기투석법(ED)은 이온교환에 의해 제거가 되어짐을 알 수 있으며 막의 pore size가 감소할수록 구동압은 점차 증가함을 알 수 있다.

Table 2.3 Technically relevant main membrane operation

Membrane operation	Operating pressure (bar)	Mechanism of separation	Membrane structure
Microfiltration	pressure (0.1-2.0)	Sieve	Macropores
Ultrafiltration	pressure (1.0-5.0)	Sieve	Mesopores
Nanofiltration	pressure (5.0-20)	Sieve+diffusion +size exculsion	Micropores
Reverse osmosis	pressure (10-100)	Diffusion +size exculsion	Dense (Macromolecular chains)

2.2.1 막의 종류

1) 정밀여과 (Microfiltration, MF)

정밀여과(Microfiltration: MF)는 주로 $0.1\mu\text{m}$ 에서 $1.0\mu\text{m}$ 인 크기의 부유고형물을 물에서 제거하는데 사용되는데, 일부 입자는 지름이 $0.01\mu\text{m}$ 이하이기 때문에 모든 입자의 제거는 이루어지지 않는다. 정밀여과는 Cryptosporidium이나 Giardia와 같이 크기가 큰 병원균을 제거하는 데 효과적이며 주로 무기 콜로이드 입자들의 제거를 통하여 탁도 유발물질이나 병원성 미생물과 같은 오염물질을 감소시키는 공정이다. 제거 메카니즘은 체거름(sieving)에 의하여 대부분의 입자상 물질이 제거된다.

2) 한외여과(Ultrafiltration, UF)

한외여과(UF)는 정수공정 중에서 탁도의 제거나 미생물의 제거를 주된 목적으로 한다. 일반적으로 $10,000 \sim 100,000$ dalton 정도의 유기물에 대한 분획 분자량(molecular weight cutoff, MWCO)을 가지므로 이온이나 미량유기물의 제거는 불가능하고 고분자 물질이나 바이러스, 박테리아 등 모든 종류의 미생물, 무기입자 등의 제거가 가능하며 콜로이드성 입자들에 대한 원칙적인 제거는 가능하나 대부분의 용존고형물은 막을 그냥 통과할 수 있는데 이들 용존성 물질들의 처리를 위해 전처리 과정을 도입한다. UF는 $10^{-1} \sim 10^{-2}\mu\text{m}$ 의 입경 범위를 가진 물질을 제거하는데 이용되고 있으며 정밀여과와 마찬가지로 체거름에 의한 분리 메카니즘을 가지고 있다.

3) 나노여과 (Nanofiltration, NF), 역삼투막 (Reverse Osmosis, RO)

나노여과 (NF)는 일반적으로 용질의 제거원리나 메카니즘은 역삼투와 유사하며 단지 역삼투보다 낮은 압력 ($5 \sim 20$ bar)에서 운전되며 한외여과보다 낮은 분획 분자량과 역삼투보다 낮은 이온 배제율을 갖는데, 주로 칼슘, 마그네슘, 철, 망간 등의 다가 이온 (multivalent ion)이나 소독부산물 생성물 (disinfection by-products)의 전구물질이 되는 미량 유기물의 제거를 위하여 고안된 공정이다. 해수로부터 염을 제거하는데 이용되거나 합성유기물질 (SOCs: synthetic organic compounds)의 제거능이 매우 뛰어나다. 제거 mechanism은 체거름(Sieving), 확산(diffusion), 배제(size exclusion)에 의해 이루어지며, 용존성 유기물질이 주로 제거된다. NF는 $10^{-3}\mu\text{m}$ 의 입경 범위를 가진 물질을 제거하는데 이용되고 있으며, RO는 수중에서 $10^{-3}\mu\text{m}$ 이하의 입경 범위를 가진 물질을 제거할 수 있다.

역삼투여과 (RO)는 용액의 용매는 통과시키고 저분자량의 용질이나 염은 배제하고

복 만들어진 막을 이용하여 분리하는 가압공정으로 적용압은 10 ~ 100bar이다. 고염도의 용액을 순수한 물로 분리할 때에 공정이 진행된다면 될수록 화학적 potential의 차이에 의해 저농도쪽에서 고농도쪽으로의 물의 확산이 촉진되어 평형에 이르러 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 50~80bar 정도의 고압에서 운전되고 이때 95~99% 정도의 염의 제거가 가능하다 (Mallevalle *et al.*, 1996).

이상의 막분리 공정의 특성을 살펴보면 RO나 NF는 용존성 유기물질의 제거가 가능하여 해수 및 염수의 담수화에 널리 이용되고 있으며 정수공정의 대부분을 이루고 있다. 하지만 UF의 경우 효과적인 운전을 실시할 경우 에너지 측면에서 RO나 NF에 비해 경제적인 방법으로 탁도나 미생물뿐만 아니라 용존성 유기물의 제거가 용이하다고 할 수 있다. Fig. 2. 3은 MWCO에 해당하는 막공극의 직경과 막의 종류에 따른 제거물질과 압력에 대하여 상세하게 나타내고 있다.

OPERATING PRESSURES, psi	100	30	10	5			
MOLECULAR RANGE, Daltons*	200	1,000	100,000				
SIZE, μm	0.001	0.01	0.1	1.0	10	100	1,000
RELATIVE SIZE OF VARIOUS MATERIALS IN WATER	AQUEOUS SALTS METAL IONS	VIRUSES HUMIC ACIDS	BACTERIA CLAYS ASBESTOS FIBERS	ALGAE CYSTS SILT	SAND		
SEPARATION PROCESSES	REVERSE OSMOSIS	NANO-FILTRATION	ULTRAFILTRATION	MICROFILTRATION	CONVENTIONAL FILTRATION PROCESSES		

Fig. 2.3. Schematic comparison of selected process.

Table 2.4는 Reverse osmosis (RO), Nanofiltration (NF), Electrodialysis reversal (EDR), Ultrafiltration (UF), Microfiltration (MF)의 다섯 가지 막 분리 공정의 기본적인 특성을 나타내고 있는 것으로 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)로 나누어 나타내었다. 소독부산물의 경우 NF와 RO를 통하여 제거 할 수 있는데 MF와 UF의 경우 분말활성탄을 사용함으로써 소독부산물을 제거할 수 있다 (Hung *et al.*, 1998). 용질 배제 mechanism은 size exclusion (sieving), diffusion과 charge repulsion의 세가지로 크게 분류된다. 그리고 UF와 MF는 MWCO가 충분히 조밀하다면, 음용수 중의 미생물 및 원생동물의 대부분을 제거할 수 있으며 탁도나 미생물과 연관된 오염물질을 제거하는데 이상적이라 할 수 있다.

특히 MF와 UF공정은 수처리 적용목적 및 적용압과 관련된 운전인자가 유사한 특징이 있다.

Table 2.4 Characteristics of Membrane operation (Taylor *et al.*, 1989)

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

2.2.2 막의 재질과 막모듈 형태

1) 막의 재질에 따른 특성

최적의 막분리 공정을 적용하기 위하여 합성고분자 물질과 자연고분자물질에 의한 막의 재질의 개발은 중요한 요소라 할 수 있으며 막분리공정에 있어서 막의 선택도, 투과도, 구조적인 안정도, 화학적인 저항, 열역학적인 안정도는 막의 재질에 따라 크게 의존된다. 소수성 재질의 막은 친수성 재질의 막에 비해 구조적인 안정도와 열역학적 안정성이 뛰어나다. 또한 UF막은 MF막의 공극보다 작으며, 셀룰로오스 아세테이트나 아크릴레이트, 폴리스ulfon과 같은 합성 중합체로 제조되며 콜로이드성 물질이나 용존성 물질이 수중에 존재하는 경우 셀룰로오스와 같은 친수성 폴리머로 이루어진 막은 폴리스ulfon이나 폴리에테르sulfon과 같은 재질의 소수성 막에 비해 막오염이 덜 일어나는 특징이 있다.

막의 재질에 따른 특성을 살펴보면 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 1~20nm의 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 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 친수성의 특성을 지니고 있고, 염소(chlorine)에 대한 저항력이 있으며, 표면이 윤이 나고 매끄럽다. 그러나 운전 pH는 4~7의 범위로 제한되어 있으며, 건조된 상태로 두어서는 안 되며, 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.

Kim 등 (1996)의 연구에서는 막의 재질적인 특성에 따라 제거하고자 하는 물질의 흡착이 달라지게 되는데 친수성 재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막에서 제거물질을 보다 빨리 흡착 시키는 특성을 가지고 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.

2) 막모듈 형태에 따른 분류

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 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 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 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 운전이 가능하다.

(3) 평판형 (Plate and Frame)

UF 모듈의 충진밀도는 약 100에서 400m²/m³정도이며, 일반적으로 유입수의 압력이 5~20 bar로 제한되어 있다.

2.2.3 UF와 MF 막공정의 원리와 운전

1) UF막 및 MF막 공정의 원리

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). 또한 막의 구조적 특성을 살펴보면 MF의 경우 대칭구조를 가지고 있다. 분자들의 제거는 표면층에서 이루어지며 미세 다공성 지지층은 유체흐름에 수리학적 저항을 상대적으로 작게 하는 역할을 한다. UF막은 비대칭구조로서 일반적인 여과제와 차이가 있으며 이러한 막은 1cm²당 수백만개의 기공을 가지고 있다.

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 강도에 따라서 용존성 유기물질이 배제되고 용매와 저분자 유기물질은 통과한다. MWCO와 막공극과의 관계는 다음 식으로 간단하게 계산할 수도 있다.

$$d=0.09(MW)^{0.44} \quad (2-1)$$

여기서, d = 막공극의 크기(nm)
 MW = 분자량(Daltons)

UF는 정수공정 중에서 탁도의 제거나 미생물의 제거를 주된 목적으로 한다. 또한 MWCO 10,000~100,000 dalton정도의 유기물에 대한 제거를 주목적으로 하므로 이온이

나 미량유기물의 제거는 불가능하고 Fig. 2.4에 나타난 바와 같이 고분자물질이나 바이러스, 박테리아등 모든 종류의 미생물, 무기입자 등의 제거가 가능하다.

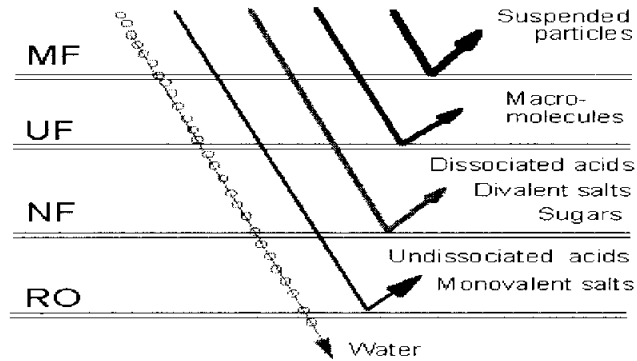


Fig. 2.4. Species excluded by membranes.

2) UF막 및 MF막 공정의 운전

UF 및 MF공정의 운전은 크게 막힘형 (dead-end flow)과 십자형 (cross-flow)의 2가지 형태로 나뉘어 질 수 있다. Fig. 2.5에 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 cake층을 형성하게 되며 다른 입자들은 형성된 cake층에서 제거되기도 한다. 그러나 막분리 공정에서는 막자체에서 충분히 용질을 제거할 수 있다. 또한 막에서 제거된 용질들에 의하여 여과저항을 증가시키고 막에 적용된 압력이 일정하게 유지될 경우 투과 flux 감소를 유발하게 되며, 투과 flux가 일정하게 유지될 경우 적용압력이 증가하게 된다. 그 결과로서 막힘형 형태로 운전할 경우 막에서 형성된 입자들을 제거하기 위해서 주기적으로 운전을 중지시켜야 하는 단점이 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해서 십자형 형태가 고안되었는데 십자형 흐름 형태는 막힘형 형태와 달리 유체의 흐름은 막의 표면에 수평으로 흐르면서 유체의 일부분이 막을 통과하게 된다. 또한 막의 표면에서 유체가 흐를 때 일정한 속도를 유지하므로 막에 의하여 제거된 물질들은 막의 표면에서 휩쓸려 나가게 되므로 상대적으로 얇은 cake층이 형성되게 된다. 이러한 십자형 형태는 막에 의하여 제거된 물질이 적용된 막의 전체에서 골고루 분포되어질 때 최대의 효과를 유지할 수 있다 (Noble and Stern, 1995).

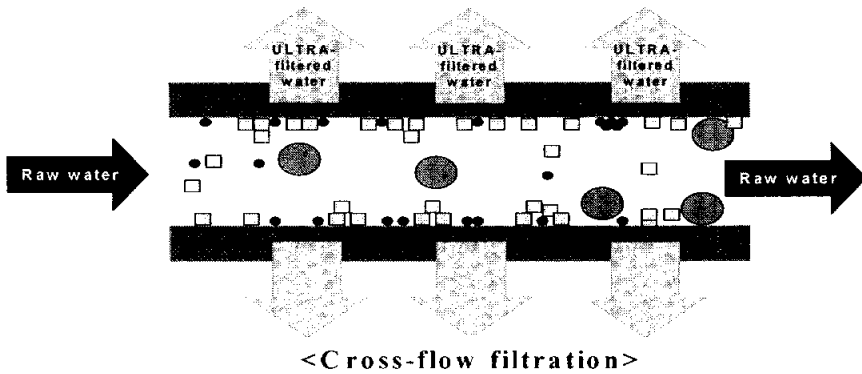
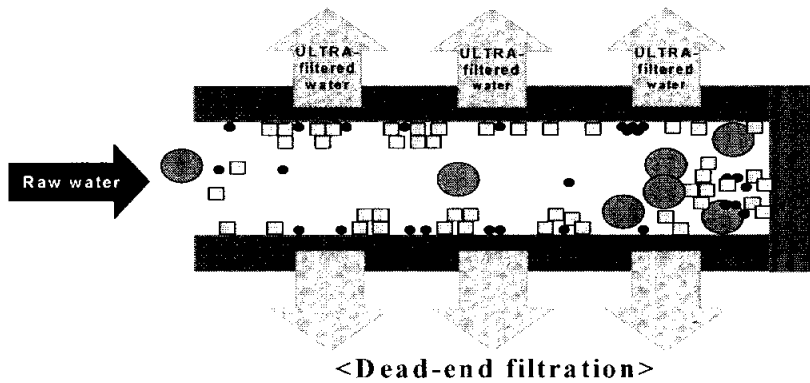


Fig. 2.5. Individual fiber filter flow pattern of dead-end flow and cross-flow filtration.

2.2.4 막 공정에서의 flux 이론

1) 투과 flux와 막저항

일반적인 MF나 UF와 같은 압력구동형 막의 형태에서 입자들이 모두 막의 공극보다 큰 경우에는 막을 통과하는 flux는 Darcy's law에 의해 다음과 같은 형태의 식 (2-2)로 나타낼 수 있다.

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

여기서, J = 투과 flux

Δp = 막 통과시 압력강하(투과입력) (N/m^2)

μ = 물의 점성계수 ($N \cdot s/m^2$)

R_m = 깨끗한 막의 자체 수리화학적 저항 ($1/m$)

R_c = 케이크 저항 ($1/m$)

투과 flux는 용질이 막근처, 막표면 및 공극안에 축적되면 공극을 막거나 막의 공극을 감소시키게 되어 막을 통과하는 투과 flux가 감소하게 된다. 시간이 지남에 따라 투과 flux 감소는 현저해지고 결국 막처리 능력은 감소하게 된다. 투과 flux가 감소하게 되는 것은 일반적으로 겔층 (gel layer)과 경계층 (boundary layer)의 수리동력학적 저항에서 유발된다. 겔층에서 용질의 농도가 높을수록 막표면에서 용질이 서로 결합되는 경우가 더 많아지게 되는데 이로 인해 결국 막오염이 일어나게 된다. gel층의 밀도가 높아지면 매우 높은 압력에서도 투과 flux 거동은 막에 적용되는 압력에 영향을 받지 않는다. 압력이 증가하면 gel층은 더욱더 두꺼워지고 밀도는 높아지게 되는데 압력이 증가하면 초기 flux는 증가하나 시간이 지남에 따라 투과 flux는 다시 감소하게 된다.

이러한 투과 flux감소를 해석하기 위한 기초이론으로 삼투압모델 (Osmotic pressure model), 농도분극모델 (Boundary layer resistance model), 겔층분극모델 (gel polarization model) 등이 제시되고 있는데 이들의 각각의 특성을 살펴보면 다음과 같다.

Osmotic pressure model

투과 flux를 감소시키는 농도분극화 현상은 막에 의하여 제거된 용질과 막을 통과

하는 용매 때문에 용질은 유입농도보다 상대적으로 큰 농도를 가지며 막의 경계면에서 층을 형성하며 축적된다. 막 근처에 농축된 층은 용매 투과율을 감소시키며 이는 농도분극층에 의한 저항, R_{cp} 로서 표현된다. 평형에 도달하여 정상상태에 도달하게 되면 이러한 현상은 막의 경계면에서 보다 큰 삼투압, $\Delta\Pi$ 를 초래한다. 그때 막의 구동력인 압력을 감소시키며 삼투압의 효과로 투과 플럭스 J 가 용질의 플럭스인 J_s 보다 매우 크면 총 투과압력 강하의 감소는 식 (2-3)와 같이 수정할 수 있다.

$$J = \frac{(\Delta p - \sigma_k \Delta \Pi)}{\mu R_m} \quad (2-3)$$

여기서, σ_k : 실험상수

$\Delta \Pi$: 삼투압 [N/m²]

Boundary layer resistance model

막에서 배제된 용질은 막의 표면에 축적되고 시간이 지남에 따라 축적된 용질의 농도는 점차적으로 증가하게 된다. 막표면에서 용질의 축적은 유입되는 bulk 용액으로 역확산이 일어나나 일정한 시간이 지남에 따라 안정한 상태를 이루게 된다. 막의 표면에서의 용질의 흐름은 막의 표면에서 bulk 용액까지의 역확산과 막을 투과하는 용질의 flux에 의하여 균형을 이루게 된다. 막표면 근처에 형성된 고농도의 농도 경계층(농도 분극층)을 막투과량에 대한 추가적 저항으로 생각한 모델을 경계층 저항 모델(boundary layer resistance model)이라 한다. 그 모식도를 Fig. 2.6에 나타내었다. δ 는 농도경계층의 두께이며 C_b 는 Bulk층의 용질농도, C_m 은 막표면에서 용질의 농도를 나타낸다. R_m 은 막자체의 고유저항이며 R_{cp} 은 경계층저항으로 표현된다.

Gel polarization model

겔분극 모델(gel polarization model)은 경계층이론에서 설명한 경계층 모델과 매우 유사하다. 겔분극 모델은 UF에서 농도분극이 극심할 경우 막표면에서의 용질농도 C_m 은 분리 대상 용질의 겔 형성농도 C_g 에 이르게 되어 막표면에 용질의 겔층이 형성되며, 이때 막투과량이 한계 투과량 상태에 도달하게 된다는 가정이다. 즉, Fig. 2.6에서 C_m 농도가 겔농도 C_g 에 이르게 되면 막투과량 J_v 는 한계 투과량 $J_{v,m}$ 가 되며 이 겔층은 Fig. 2.7의 겔분극 모델 모식도에 나타난 바와 같이 막투과 flux에서 추가적 저항인 R_g 로 작용하게 되며 R_g 는 겔층 저항으로 표현된다.

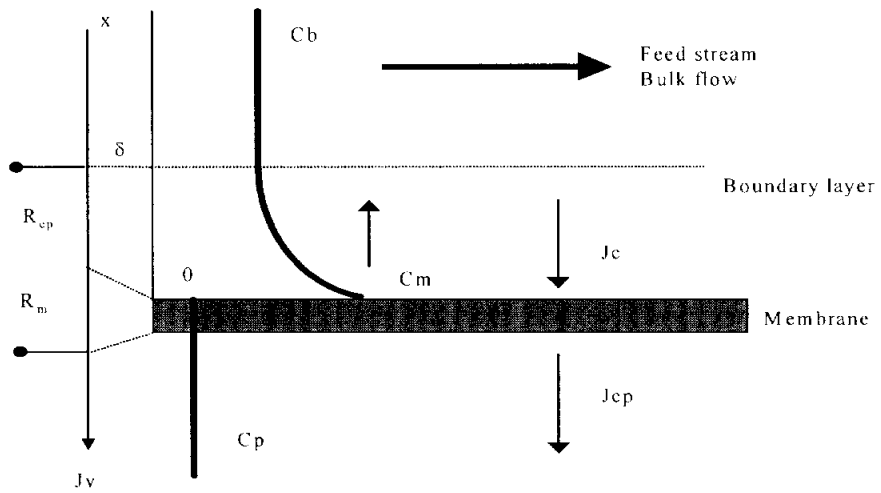


Fig. 2.6. Schematic representation of boundary layer resistance model (Merten, *et al.*, 1964).

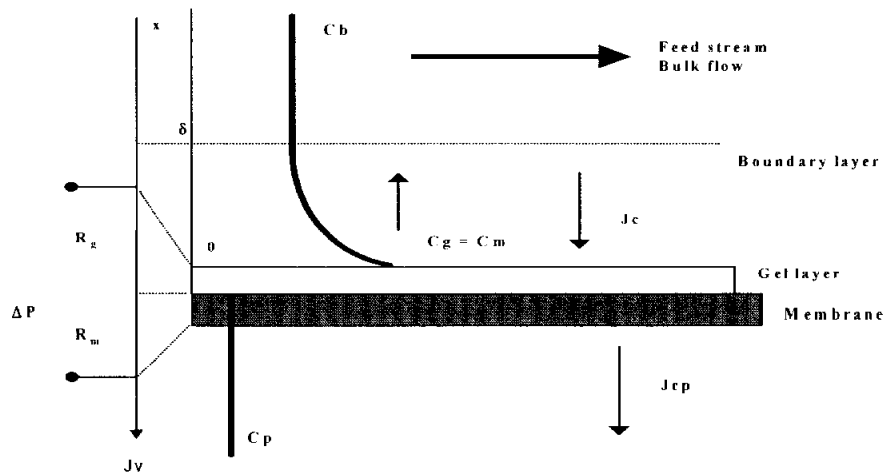


Fig. 2.7. Schematic representation of gel polarization model (Denisov, 1994).

이상에서 언급한 바와 같이 UF막에 있어서 투과 flux를 해석하는 기본 이론으로는 농도분극에서 기인한 경계층저항 모델과 겔분극 모델, 막양측의 삼투압을 고려한 삼투압모델 등이 있다. 투과 flux 감소는 막표면과 공극에서 농도분극화 현상, 겔층의 형성, cake층의 형성에 의하여 발생하며 일반적으로 발생하는 flux감소의 단계를 Fig. 2.8에 나타내었다. Howell and Velicangil (1980)는 UF공정에서 초기 flux 감소는 공극 안이나 공극근처에서 단백질 분자의 침전에 의한 것이며 초기 flux 감소는 매우 빠르게 이루어지며 계속적으로 막의 표면에서 단백질 흡착에 의한 monolayer의 형성에 의하여 flux감소는 계속된다고 보고하였다.

Fane (1983)은 3단계로 막오염 현상이 발생한다고 제안하였으며 첫 번째 단계는 콜로이드와 박테리아에 의한 막오염이 발생하거나 막의 압착에 의하여 발생한다. 두 번째 단계는 농도분극층의 형성으로 인한 초기 몇분 사이에 발생하며 이 단계는 경계층 모델에 의하여 예측된 flux와 같다. 마지막 단계에서는 막오염에 의하여 느린 감소율을 보이며 지속된다. 투과 flux 감소는 많은 현상들이 동시에 작용하여 발생하게 되지만 투과 flux 감소를 설명하는데 있어 3단계의 구분은 확실히 이루어진다. 첫 번째 단계에서 flux의 급격한 감소는 농도분극화 현상으로 인한 것이다. 그 후에 발생하는 flux 감소는 입자들의 침적에 의하여 지속되며 이러한 입자의 침적은 초기에 monolayer 흡착이며 표면층을 완전히 이룰 것이다. 마지막 단계는 flux 감소율이 천천히 일어나는 정상상태 단계로써 입자들의 침전이나 막오염 층의 형성 때문에 일어난다.

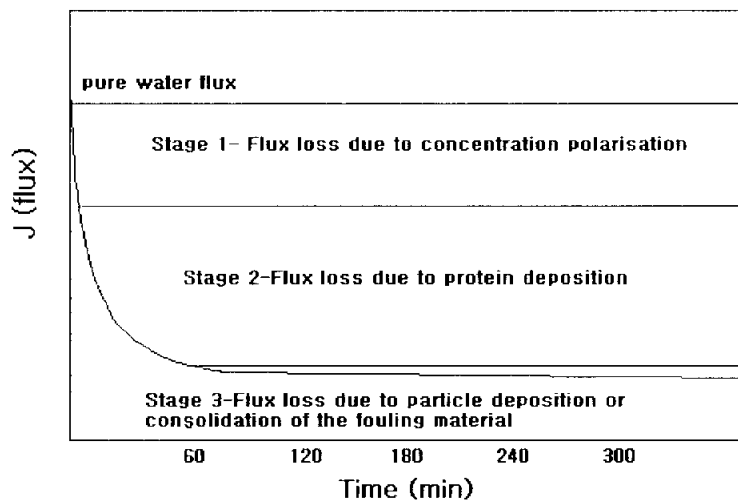


Fig. 2.8. Various stages of flux decline (Fane, 1983).

2) 막여과 메카니즘

UF공정에서의 투과 flux는 셀 분극층과 막의 고유저항에 의한 수리학적 저항에 의하여 제어되어 진다고 알려져 왔으며 최근에는 식 (2-4)과같이 몇가지 요인들이 추가되어 설명되어지고 있다 (Fane, 1984).

$$J_v = \frac{\Delta p}{\mu [R_m + \sum R_i]} \quad (2-4)$$

여기서, R 는 시간의 함수로 고려되어지는 용질의 저항으로 표현된다. 많은 연구에서는 R 는 농도분극화, 젠층형성, 침적, 흡착등의 현상과 관계되어진다고 설명하고 있다 (Zeman, 1983). 그러나 이렇게 첨가된 저항, R 는 막의 구조, 용액속 용질의 구조와 그들의 물리, 화학적인 상호반응에 의하여 결정되어 진다. 이러한 현상들은 flux감소가 발생하는 일반적인 시스템에서 적용되어지는 4가지 이론적인 kinetic 모델에 의하여 설명되어질 수 있으며 4가지 이론적인 kinetic 모델을 살펴보면 다음과 같다.

*Complete blocking model*은 공극의 크기와 유사한 크기의 입자들에 있어서 유효하게 적용되어진다. 하나의 입자가 막에 도달하여 다른 입자의 침적없이 공극을 막아버리는 현상이다.

*Intermediate blocking model*은 장시간 흡착에 의하여 나타난다. 공극에 도달한 입자는 공극의 막힘 현상을 유발하며 입자들은 이미 침전된 입자위에 다른 입자가 다시 침적하여 공극을 막아버리는 현상이다.

*Standard blocking model*은 공극의 크기보다 작은 입자들이 공극의 벽에 흡착되어 점차적으로 공극 안쪽의 지름이 줄어드는 현상이다.

*Cake filtration model*은 공극의 크기보다 큰 입자들에 의하여 막의 표면위에 입자가 이미 침전되어 cake층이 형성되어 공극을 막고 있으며 직접적으로 공극을 막을 부분이 없는 현상이다.

2.2.5 막 공정 운전시 문제점

막분리 공정은 고액 분리 능력이 아주 뛰어나지만 운전 시간과 처리 물질에 따라 fouling이 발생할 수 있는데 이러한 막의 fouling은 네 가지의 주요한 원인으로 발생하는데 콜로이드성 막오염(colloidal), 스케일링(scale), 미생물 막오염(biological), 유기성 막오염(chemical) 이 있다. 막의 fouling은 구동형 막분리 공정에 있어 가장 심각한 문제를 일으킬 수 있으며 유량과 염분의 제거율을 낮추고, 운영압력을 높여 에너지 소비를 크게 만든다. 하지만 fouling은 전처리, 화학제의 첨가, 적정조건의 운전을 통하여 효율적으로 제어할 수 있다. Colloid에 의한 fouling은 대상 원수에 상관없이 모든 운전압력범위에서 발생한다. 입자 막힘은 막공에 부유입자가 침투하여 발생하며 이러한 입자물질로는 점토, 실리카, 수화된 금속수산화물과 유기성 부유물 등이 있다. 이러한 입자물질들은 막공정 전에 여러 가지형태의 여과법을 사용하여 효율적으로 제어할 수 있다. 또한 scale에 의한 fouling은 용존 염분과 금속이 드물게 침전하여 발생하는 것으로, 이러한 형태의 파울링은 가정용 온수기에서 발생하는 스케일의 형성과 비슷하다. 스케일은 일반적으로 막처리를 이용하여 탄산칼슘, 바륨황화물, 칼슘, 스트론튬을 처리할 때 발생한다. 역삼투막 시스템에서는 산소 또는 화학적 산화물에 의해 금속이 산화되어 이온과 마그네슘의 침전이 발생하는데 스케일은 물의 pH를 낮추어 주거나 막의 전처리로서 스케일 방지제로 불리는 화학물질을 첨가하여 효율적으로 제어할 수 있다.

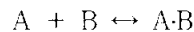
그리고 미생물에 의한 막오염은 생물학적으로 활성이 있는 원수나 혹은 영양분에 임소가 제거된 시스템에서 발생한다. 미생물 막오염은 막처리 시스템에 여러 가지로 영향을 미친다. 막표면에 미생물이 증식함에 따라, 슬라임을 형성하여 막에 강력한 파울링을 일으키는데 박테리아와 축적된 슬라임은 막표면 위에 경계층에 영향을 미쳐서, 입자파울링과 스케일을 형성시킬 잠재성을 높인다. 미생물 막오염은 염소의 첨가, 미생물 증식 제어, 현장 세척으로 제어할 수 있다.

유기성 막오염의 경우 원수에 포함된 용존, 비활성 유기물질이 막표면에 흡착되거나 혹은 원수에 포함된 다른 물질들과 반응하여 발생한다. 폴리아미드(polyamide)계의 막에 흡착된 음이온 계면활성제, 폴리아크릴레이트 fouling 방지제와 중금속 혹은 끈적 끈적한 유기응집체 간에 발생한 침전반응을 예로 들 수 있다. 유기성 막오염은 화학적 첨가제와 막의 선택, 현장 세척을 통하여 효과적으로 제어할 수 있다.

2.3 PAC-UF막분리 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 끌어들여 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 gas와 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 Forces등과 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 부르며 물

리적 흡착은 가역적인 흡착이라고 부른다. 그러나 대부분의 흡착들은 물리적 흡착과 화학적 흡착이 동시에 일어난다(Summers *et al*, 1988). Table 2.5에서는 물리적 흡착과 화학적인 흡착의 차이점을 나타낸 것이다.

Table 2.5 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 내부 표면적, 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(100~1500m²/g)에 의하여 흡착되는 정도가 달라지며 공극의 크기는 제거하려는 물질의 분자량의 크기에 따라 micropore, macropore로 구분하여 사용한다. 미세공극(micropore, 2nm이하)의 경우 phenol, THMs과 같은 분자량이 작은 오염물질의 제거에 사용되며 조대공극(macropore, 50nm이상)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 용해도가 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 운진을 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 일정온도, 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.

$$q_c = \frac{V(C_0 - C_e)}{1000M} \quad (2-5)$$

여기서 V : 시료량(mL)

C_0 : 시료에서의 피흡착물질 초기농도(mg/L)

C_e : 시료에서의 피흡착물질의 평형농도(mg/L)

q_c : 피흡착물질의 흡착능(mg오염물질/g활성탄)

M : 부여한 활성탄의 양(g)

부여하는 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 성분

의 흡착에 대한 가장 간단한 흡착평형식은 Henry's law 또는 선형 모델(linear model)로 표현 될 수 있다.

$$q = K_L C \quad (2-6)$$

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(Rosen, 1952; Suzuki and Kwazoc, 1974).

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.

$$q = \frac{Qbc}{1 + bc} \quad (2-7)$$

$$q = K C^{1/n} \quad (2-8)$$

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 얻어진 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(AWWA, 1990). 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 C와 n 값이 고정된 값일 때 K값이 클수록 흡착량(q)이 증가한다. 즉 평형상태에서의 고상 흡착질의 농도는 증가하게 된다. C와 K값이 고정된 값일 때에는 n값이 작을수록 흡착세기는 증가하며 n값이 매우 작아지거나 흡착제의 K값은 C의 영향을 받지 않고 높은 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 선정을 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 혼합하는 과정에서 수반되는 확산과정이다. 막 확

산(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 클수록 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(Adamson, 1982) 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.

2.3.4 PAC-UF막분리 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 저

분자량의 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 운전성과 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(Lebeau *et al.*, 1998; 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 가지고 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 역세척 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 무엇보다도 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.

제 3 장 재료 및 방법

3.1 PAC의 등온흡착 실험

3.1.1 등온흡착실험(Isotherm test)

본 연구에 사용된 PAC는 목탄계 재질의 활성탄으로 그 특성은 Table 3.1과 같으며, 등온흡착실험을 위해 전처리로 드라이 오븐에서 24시간 이상 건조 후 초순수를 이용하여 slurry 상태의 stock solution(1000mg/L)을 제조하여 실험에 사용하였다.

Table 3.1 Characteristics of PAC

Iodine number-mg/g	moisture as packed (%)	Ash content-%	passing 200mesh
1,090	4	1.7	96.8

먼저 흡착상수를 구하기 위하여 깨끗이 산 세척된 bottle에 PAC를 25, 50, 75, 100, 200, 400mg/L을 각각 주입하여 실험을 실시하였다. 그리고 PAC의 흡착조건을 유지하기 위해 20℃ 등온에서 shaker를 이용하여 10rpm의 속도로 교반을 시켜주었으며, 시료는 시간 별로 5일까지 채취하여 분석하였다. 시료의 분석은 0.45 μ m membrane filter를 사용하여 분말활성탄을 제거한 후 UV₂₅₄ 및 DOC를 측정하였다.

3.1.2 Batch 실험 장치

2L용량의 사각형 Jar와 2.54^w×7.6^hcm 크기의 paddle(two-blade)식 임펠러를 사용하여 PAC의 농도를 각각 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150mg/L까지 단계적으로 변화시켰으며 PAC와 원수의 완전 혼합 상태를 유지해주기 위하여 100rpm의 교반속도로 교반하였고 온도는 20℃로 항온상태를 유지하였다. 등온 흡착을 위한 교반시간은 5분, 10분, 15분, 20분, 40분, 60분, 90분, 120분, 240분의 간격으로 시료를 채취하였으며, 채취한 시료는 0.45 μ m membrane filter를 사용하여 분말활성탄을 제거한 후 시료를 분석하였다. 실험에 사용된 jar는 Fig. 3.1과 같다.

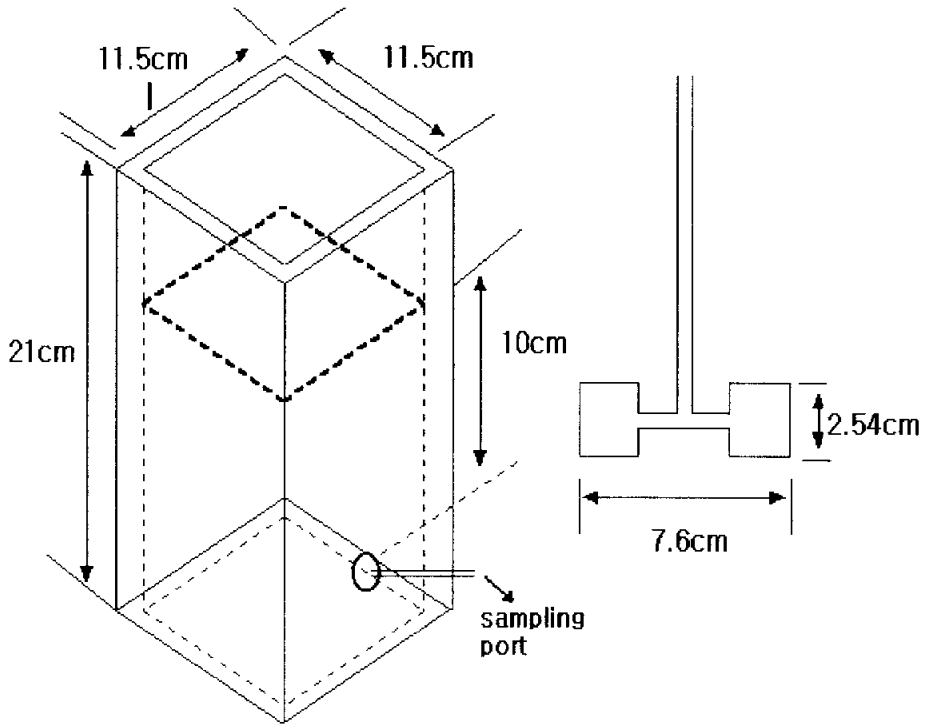


Fig. 3.1. Schematic diagram of jar and paddle used for the test of adsorption kinetics.

3.2 막분리 장치

본 연구에 사용한 막은 millipore사에서 제조된 UF막을 사용하였으며, 막의 형태는 지름 76mm, 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 막의 pore size는 100kDa 크기를 가지며, 친수성과 소수성 재질의 막을 각각 사용하였다.

또한 본 실험에 사용된 batch type UF membrane 장치는 막힘형 형태로 Fig. 3.2와 같으며, 적용압력은 질소가스를 이용하여 1bar로 일정하게 UF cell에 주입하였고, 투과 flux는 전자저울과 연결한 컴퓨터로 실시간 투과수의 누적량을 측정하여 산정하였다. 또한, 막에서 발생하는 물리적 세척의 영향을 조사하기 위하여 일정한 시간 동안 투과 flux를 측정한 후 1bar 압력 하에서 투과수의 10% 양의 순수를 이용하여 세척하

었다.

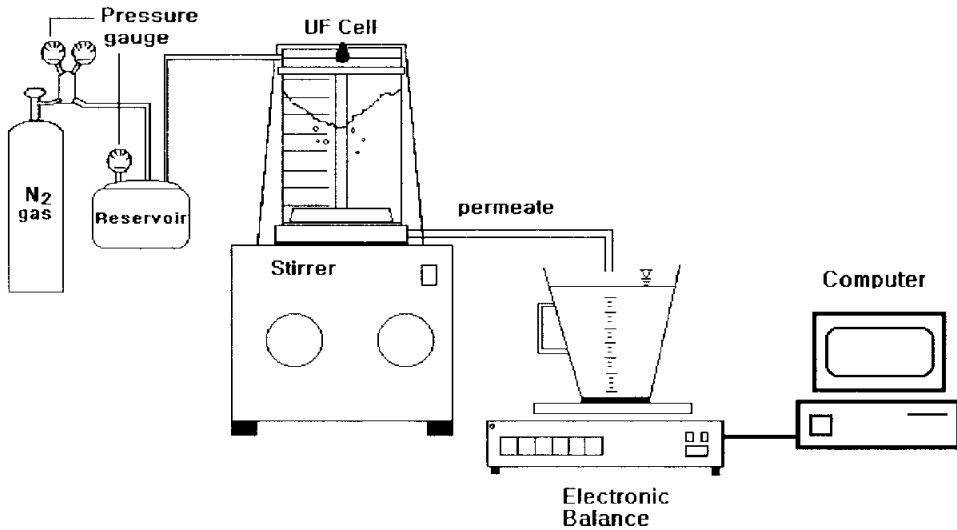


Fig. 3.2. Schematics of batch type UF membrane filtration assembly.

3.3 원수의 유기물성상별 분류

본 실험에서는 천연유기물질 (NOM)을 소수성 물질인 humic substance와 친수성 물질인 nonhumic substance로 분리하기 위하여 Amberlite XAD-8과 XAD-4 수지를 이용하였다. 0.1N HCl, 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 250mL로 탈착시켜, 그 유출수를 0.1N HCl으로 pH 1로 산성화 시켜 2시간 방치한 후 0.45 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 non-acid hydrophilics로 분류하였고, Amberlite XAD-8과 XAD-4 수지를 통과한 유출수 간의 차이를 hydrophilic acid로 분류하였다 (Croue *et al.*, 1993). 모든 수지 통과 시 유속은 4mL/min으로 유지하였다.

이상과 같은 유기물 분류 과정을 Fig. 3.3에 간략히 도식화 하였다.

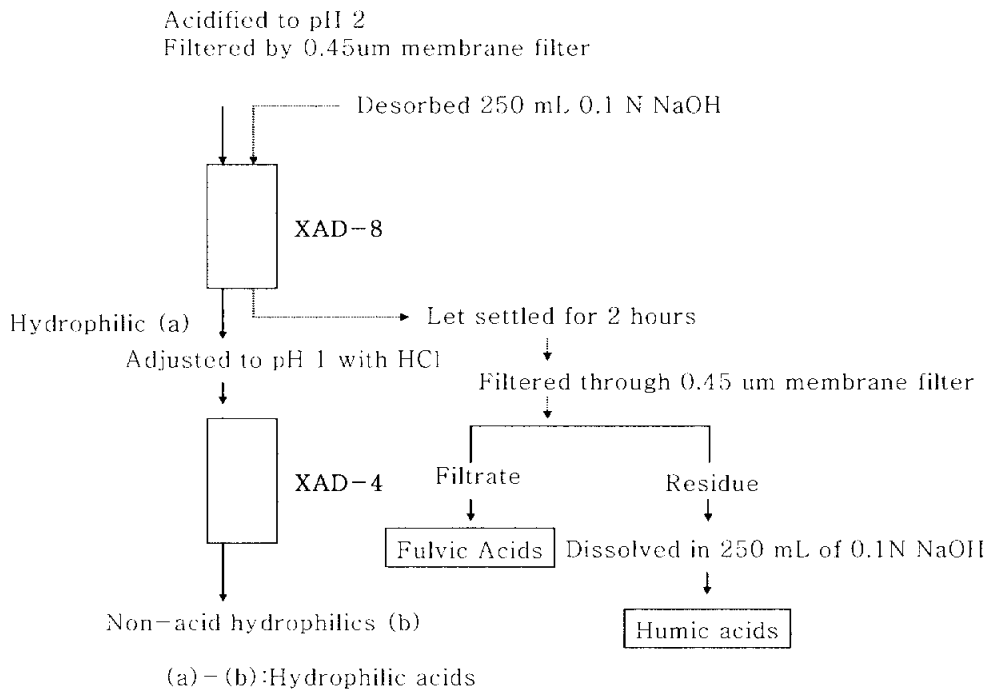


Fig. 3.3. Analytical procedure for natural organic matter fractionation.

3.4 수질분석방법

본 실험의 모든 분석은 Standard methods (APHA, AWWA, WPCF, 1998)에 따랐으며 분석에 사용되는 수질분석 항목 및 방법과 분석기기는 Table 3.3과 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 세척하여 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 $0.45\mu m$ membrane filter로 여과하여 실시하였으며 그렇지 못할 경우 빛과 대기에 노출되지 않도록 하여 $4^\circ C$ 의 냉암소에서

보관하였다.

(2) UV_{254} ($UV\ 254\ nm\ absorbance,\ cm^{-1}$)

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: $UV_{254}/DOC\ ratio$)

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 흔들어서 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-1201, SHIMADZU)
Particle counter	-	Particle sizing system (Model 770 Accusizer)

4. 결과 및 고찰

4.1 원수의 특성

본 실험에 사용된 원수는 상수원으로 사용되고 있는 부산 H 수원지에서 채수하여 사용하였으며 수질특성은 Table 4.1에 나타내었다.

Table 4.1 Characteristics of raw water

Item	Unit	Range
Temp.	℃	13 ~ 22
pH	-	6.8 ~ 7.4
Turbidity	NTU	2 ~ 4
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0.043 ~ 0.052
DOC	mg/L	2.5 ~ 3.4
SUVA	m ⁻¹ /mg/L	1.64 ~ 2.6
Alkalinity	mg/L as CaCO ₃	40 ~ 55

실험에 사용한 원수는 호소수로 표류수에 비해 낮은 탁도와 유기물 농도를 나타내었으며 Fig. 4.1과 같이 유기물을 분류한 결과 소수성(hydrophobic)유기물보다 친수성(hydrophilic)성분이 높게 나타났다. 수중의 NOM은 humic substance(소수성)와 nonhumic substance(친수성)로 나눌 수 있는데, humic substance는 소수성이 강하여 흡착 또는 응집에 의해 제거가 잘 되는 반면 단백질과 아미노산과 같은 nonhumic substance는 친수성이 강하여 응집에 의하여 제거가 어렵다 (Edward *et al.*, 1995).

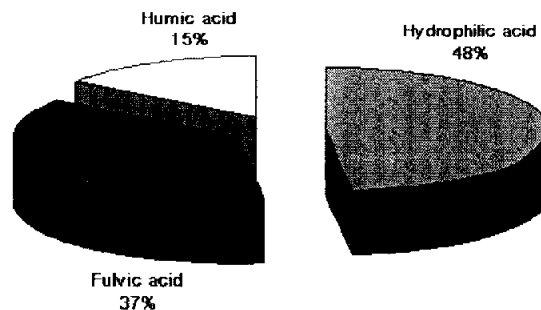


Fig. 4.1. DOC fraction of organic matter present in H reservoir water.

4.2 PAC의 흡착 특성

실험에 사용된 원수의 PAC 흡착 특성을 알아보기 위하여 등온흡착실험(Isotherm test) 및 등온동력학(kinetic test) 실험을 실시하였다. PAC에 흡착되는 유기물질은 수중에 단일물질로 존재하는 것이 아니기 때문에, 등온 흡착 실험을 통하여 원수에 대한 PAC의 흡착특성을 평가하여야 한다.

4.2.1 PAC 등온흡착실험

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

$$q_e \left(= \frac{x}{m} \right) = KC_e^{1/n} \quad (2-10)$$

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 (2-10)를 선형으로 나타내기 위해서 log 형태를 만들어 준다. 양변에 log를 취하면 식 (2-11)를 얻을 수가 있다.

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2-11)$$

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. 4.2은 원수와 PAC의 등온흡착실험 결과이다. 원수의 $UV_{254}(cm^{-1})$ 및 DOC(mg/L)농도는 각각 0.048, 2.86이었으며, 실험에 사용된 PAC의 주입량은 각각 25,

50, 100, 200, 400mg/L으로 하였으며, 20℃ 항온 조건에서 120 시간의 흡착 실험을 한 결과, Freundlich 상수 K와 1/n은 각각 0.0374[(mg/mg)/(L/mg)]와 1.4으로 나타났다.

Freundlich 식에서 상수 K값은 흡착능을 말하며, 1/n은 흡착강도를 의미하는데 k값이 증가하면 흡착능도 증가하게 되며 또한 1/n의 값이 커지면 흡착강도는 줄어들게 된다(Letterman, 1999). 따라서 본 실험에 사용된 원수와 PAC와의 흡착특성은 수중에 존재하고 있는 비량의 유기물질들이 서로 경쟁적으로 활성탄에 흡착되기 때문에 낮은 주입량의 분말활성탄에서는 아주 낮은 제거 효율을 가지며 주입량이 증가하더라도 주입량에 비하여 유기물의 흡착 제거되는 정도가 낮음을 알 수 있다.

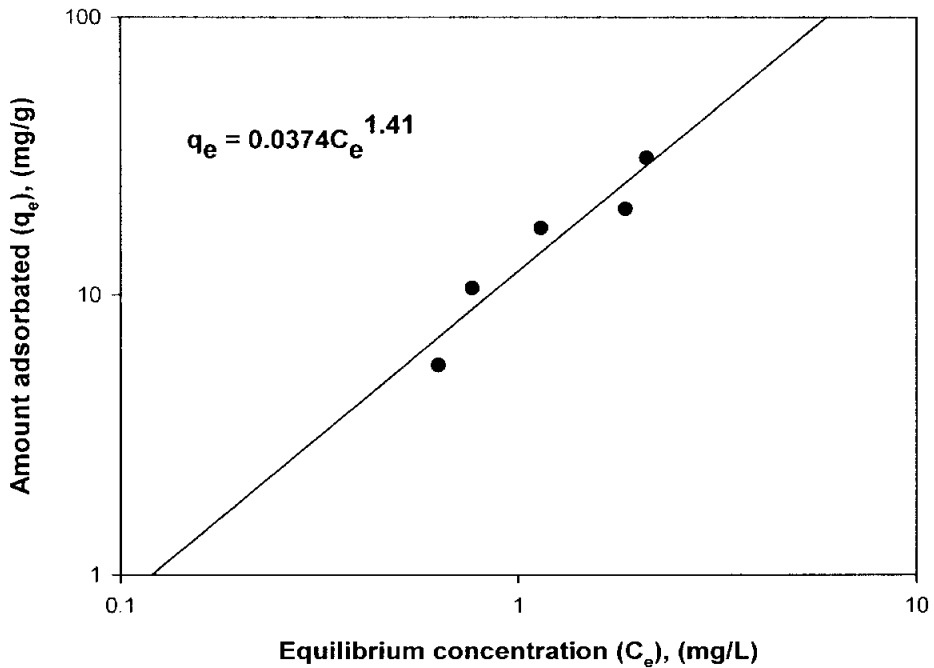


Fig. 4.2. Adsorption isotherm of raw water using composite PAC.

4.2.2 등온동력학 실험(Batch type kinetic test)

PAC-UF막분리 실험에 앞서 최적의 PAC 주입량을 도출하고, PAC의 주입량과 접촉 시간에 따른 흡착속도를 알아보기 위하여 등온동역학 실험을 수행하였다. 먼저 PAC 접촉에 따른 효과적인 교반강도를 도출하기 위하여 PAC의 주입량을 각각 50, 100mg/L로 하고 교반강도를 50 ~ 200sec⁻¹으로 하였으며, 접촉시간은 30분일 때 PAC에 의한 유기물의 흡착특성을 비교평가 하였다.

Fig. 4.3은 교반강도에 따른 흡착효율을 나타낸 것으로 교반강도가 증가함에 따라 PAC에 의한 유기물의 흡착이 증가함을 알 수 있다. 하지만 교반강도가 100sec⁻¹ 이상에서는 흡착효율에 비하여 과도한 동력이 소요됨에 따라 적합하지 않다고 판단된다.

따라서 본 연구에서는 PAC 반응조 내에서 침전이 일어나지 않으며 제거효율이 비교적 높은 PAC 주입량에 따른 유기물의 흡착속도를 나타낸 것으로, PAC 주입량 증가에 따라 빠른 흡착속도를 보였으며, 특히 PAC의 주입량과 접촉시간에 따른 유기물 제거특성의 결과를 Fig. 4.4, 4.5에 나타내었다.

Fig. 4.4는 PAC 주입량과 접촉시간에 따른 유기물의 제거효율을 나타낸 것으로 짧은 PAC와의 접촉시간에서 유기물의 제거율이 증가함을 알 수 있었으며 Fig. 4.5의 결과와 같이 PAC주입량의 증가에 따라 유기물의 분말활성탄에 보다 빠른 흡착속도를 나타내었으며 PAC 주입량이 150mg/L에서 가장 높은 UV₂₅₄ 및 DOC 제거율을 보였다. 100분 이상의 접촉시간에서 분말활성탄 흡착에 의한 제거율이 접촉시간 30분에서 제거율과 거의 일정하게 나타났다.

이러한 분말 활성탄의 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 PAC를 이용한 유기물의 등온동력학 실험을 수행한 결과 접촉시간이 비교적 짧은 시간인 30분 이내에서 유기물의 흡착이 거의 이루어짐을 확인 할 수 있었으며, 이를 바탕으로 PAC-UF 막분리 실험을 수행하였다.

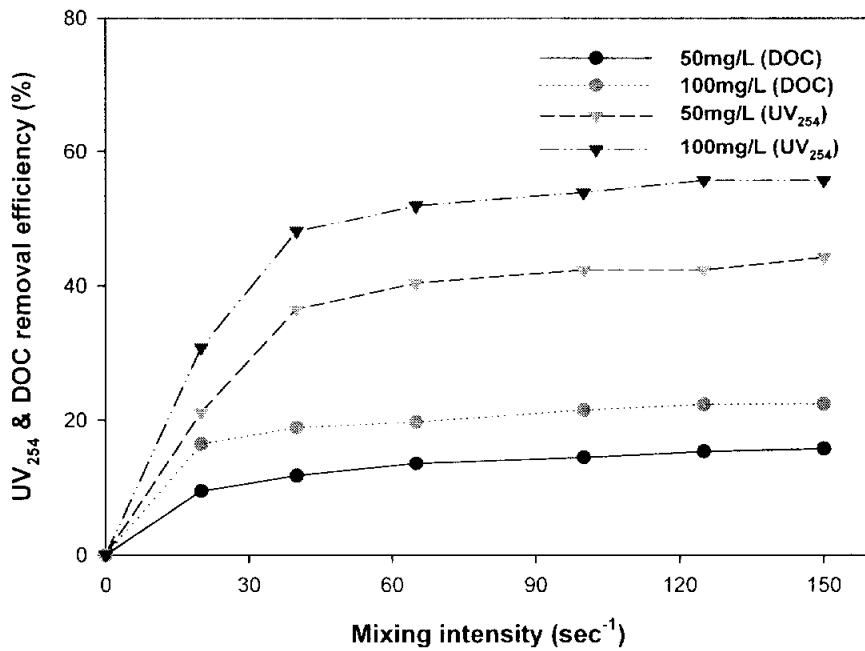


Fig. 4.3. Effect of mixing intensity on DOC and UV₂₅₄ removal efficiency of PAC.

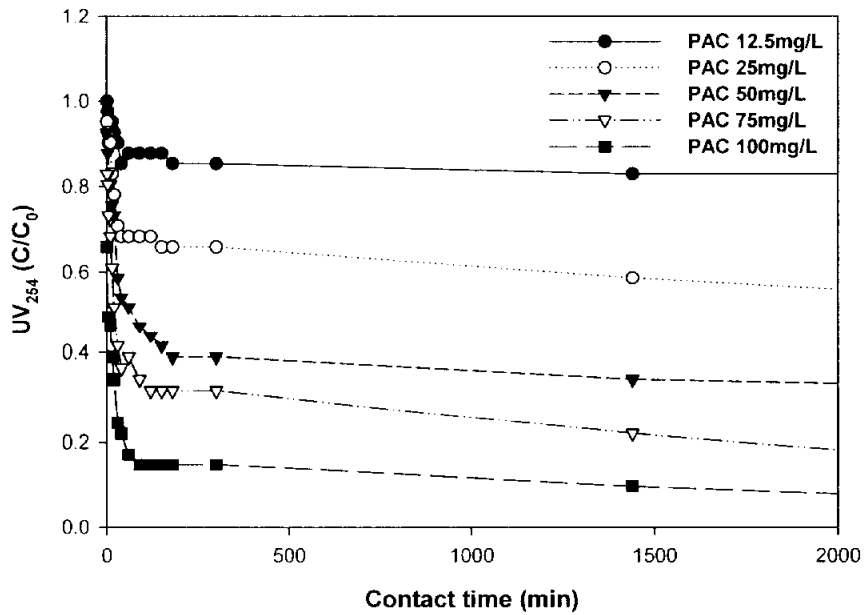
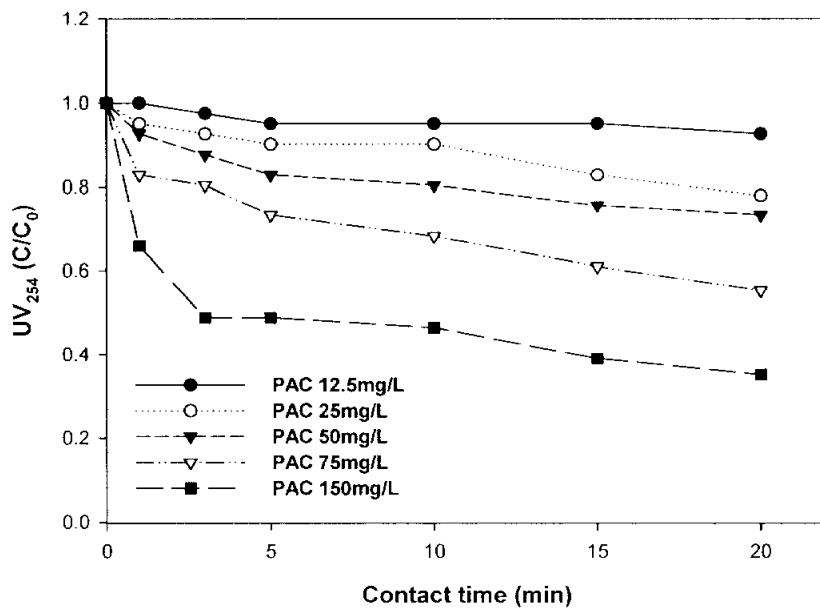


Fig. 4.4. Batch kinetic for the adsorption of NOM using PAC.



(A)

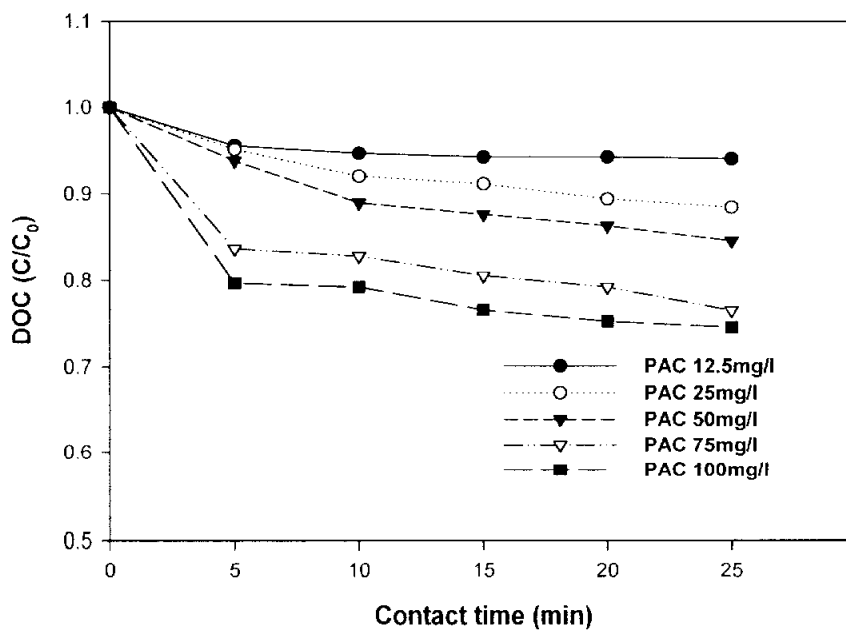


Fig. 4.5. Batch kinetic test for the adsorption of NOM using PAC
(A) UV₂₅₄, (B) DOC.

4.3 PAC-UF 막분리 공정의 적용

4.3.1 PAC-UF 막분리 공정에서 PAC가 투과 flux에 미치는 영향

PAC-UF막분리 실험에 앞서 PAC자체에 의한 투과 flux의 영향을 확인하기 위하여 PAC의 농도를 각각 50mg/L, 75mg/L, 100mg/L, 150mg/L로 하여 순수와 접촉시간 30분에서 투과 flux를 관찰하였다. Fig. 4.6에서 보는 바와 같이 PAC의 주입량이 50, 75, 100mg/L에서는 막의 표면에 fouling을 유발하지 않고 순수의 투과 flux와 거의 유사하게 나타나 UF막분리 운전에 있어서 투과 flux에 영향이 없는 것으로 판단되었다. 그러나 PAC의 주입량이 150mg/L의 경우에는 과도한 PAC의 주입으로 인한 막표면에서의 fouling이 발생하여 투과 flux의 감소를 유발하는 것으로 나타났다. 따라서 PAC의 주입량이 100mg/L이상의 과도한 주입은 막분리 운전에 효율을 저하시키는 것으로 판단되어지며, 막의 fouling을 유발하지 않는 주입농도인 50, 75, 100mg/L의 분말활성탄 주입농도를 본 실험에 적용하여 실험하였다.

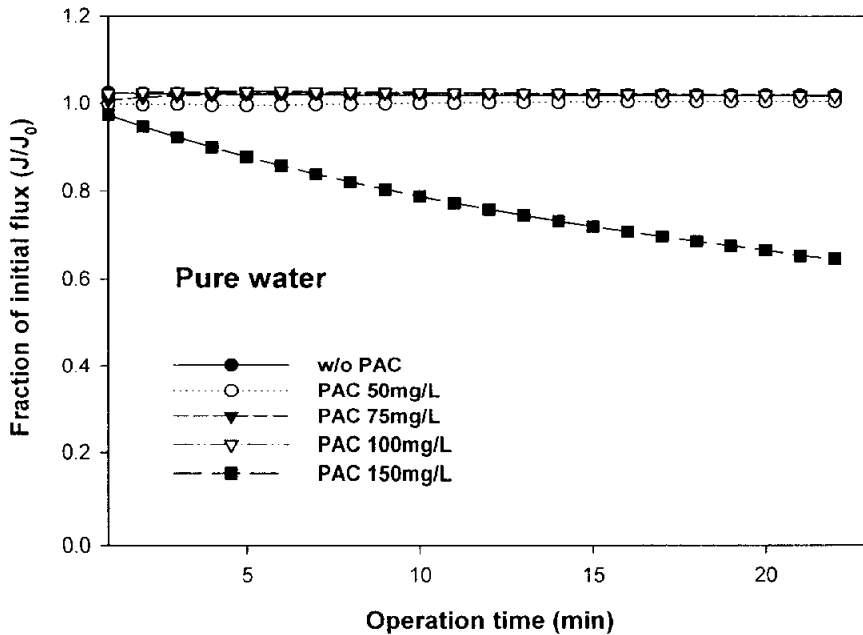


Fig. 4.6. Effect of flux decline compared with PAC dosing rare and pure water.

4.3.2 원수와 PAC의 접촉시간에 따른 flux비교

앞서 실험한 등온동력학 실험에서는 PAC와 원수와의 접촉시간이 비교적 짧은 시간인 30분 이내에서 PAC에 의한 높은 유기물 흡착 제거율을 보였다. Fig. 4.7과 4.8은 분말 활성탄을 UF 막분리 공정에 적용하였을 경우 접촉시간에 따른 투과 flux변화를 알아보기 위해 접촉시간을 각각 10분과 30분 동안 원수와 접촉한 후 투과 flux와 유기물의 제거율을 관찰하였다.

접촉시간에 따른 투과 flux변화는 초기 투과 flux에서 40% 감소한 운전시간이 각각 19분과 30분으로 나타났다. 이는 접촉시간이 30분의 경우 PAC에 의하여 유기물의 충분한 흡착이 이루어져 투과 flux의 감소가 적었으나 10분의 경우 분말활성탄에 의한 유기물의 흡착이 충분히 이루어지지 않아 투과 flux 감소가 비교적 빨리 발생한 것으로 판단된다. 그리고 접촉시간이 10분과 30분에서 PAC주입량에 따른 투과 flux의 변화는 거의 나타나지 않았다. 또한 접촉시간에 따른 유기물의 제거율을 살펴보면 Fig. 4.9에서와 같이 접촉시간이 원수와 충분히 이루어진 30분의 경우가 10분에 비하여 유기물의 제거율이 높게 나타났다. 하지만 PAC와 원수와의 접촉시간이 지나치게 길 경우에는 오히려 PAC의 흡착능이 떨어져 흡착효율이 낮게 나타나기도 한다 (Campos *et al.*, 2000).

따라서 PAC와 원수와의 접촉시간은 30분으로 하여 이후의 실험에 적용하였으며, Fig. 4.10은 PAC의 주입량에 따른 물리적 세척 후 투과 flux를 비교한 결과이다. PAC의 주입량에 따른 투과 flux의 변화는 나타나지 않았으며 운전시간 60분에서 순수를 이용한 물리적인 세척만으로도 높은 회복율을 보였다. 이것은 본 실험에 사용된 hydrophilic 재질 막특성에 기인하는 것으로 보이며, 정 (2002)의 연구에 의하면 hydrophilic재질의 막의 경우 막 표면에 흡착된 유기물의 제거는 순수를 이용한 물리적 역세만으로도 투과 flux의 높은 회복율을 가진다고 하였다.

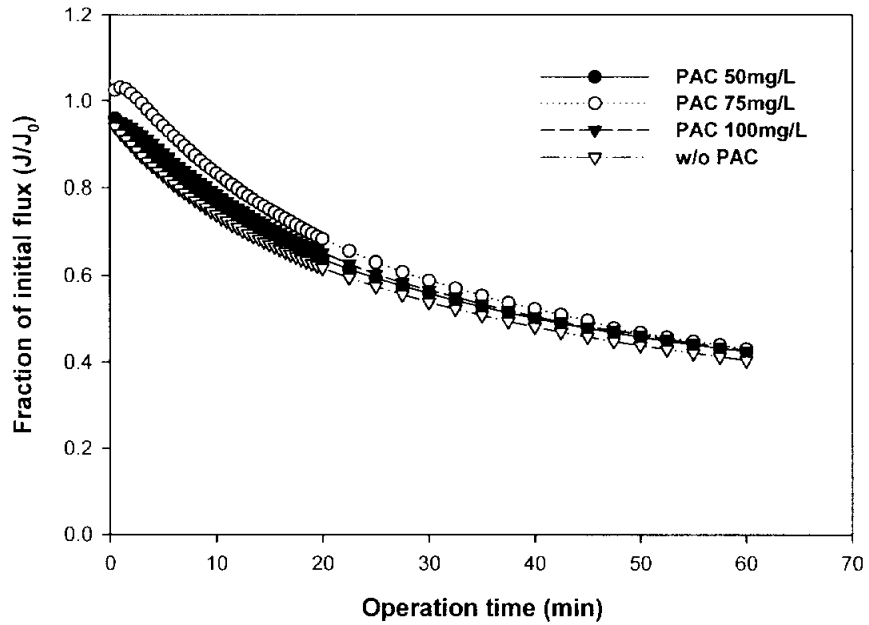


Fig. 4.7. Specific flux variation during PAC-UF membrane operation (with particle, contact time 10min).

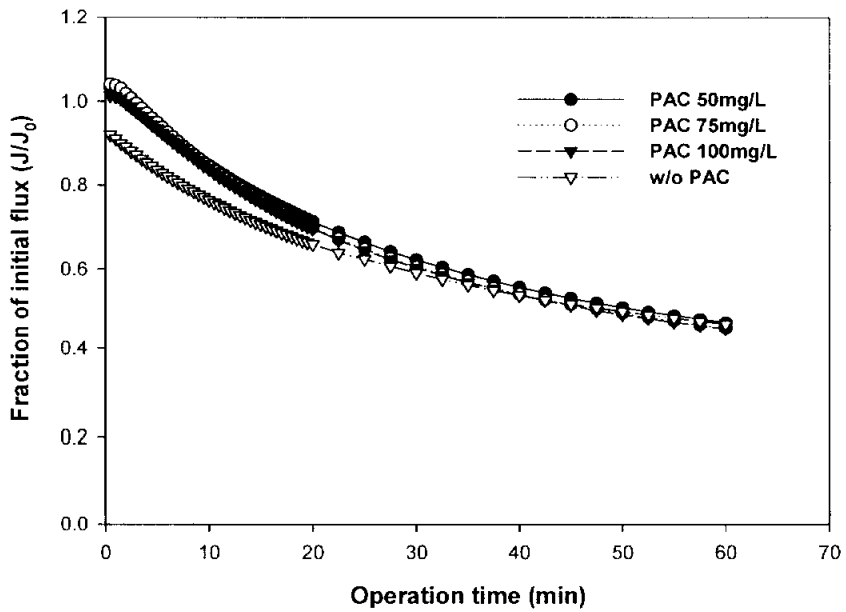


Fig. 4.8. Specific flux variation during PAC-UF membrane operation (with particle, contact time 30min).

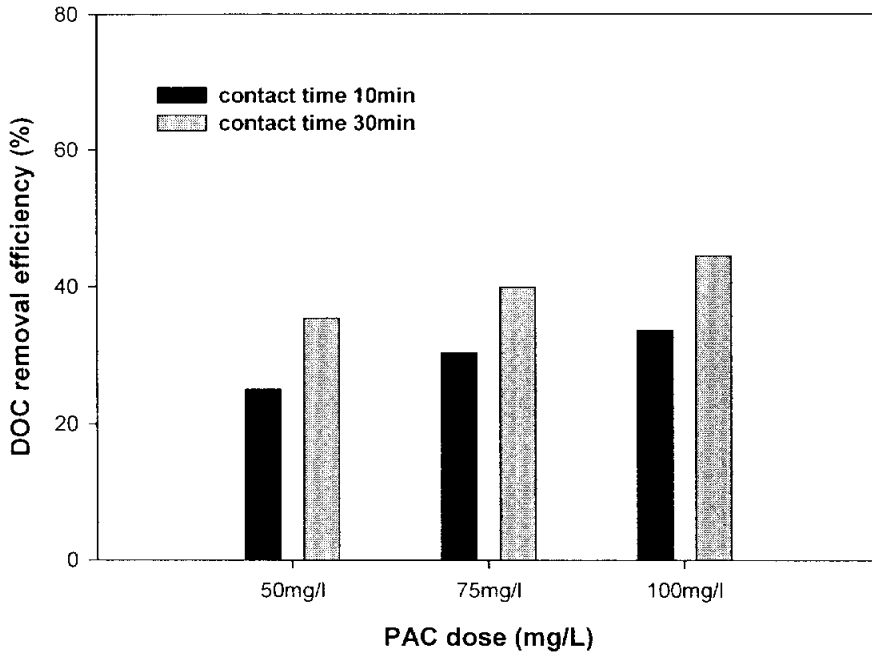


Fig. 4.9. Effect of PAC dosing on DOC removal by PAC-UF process.

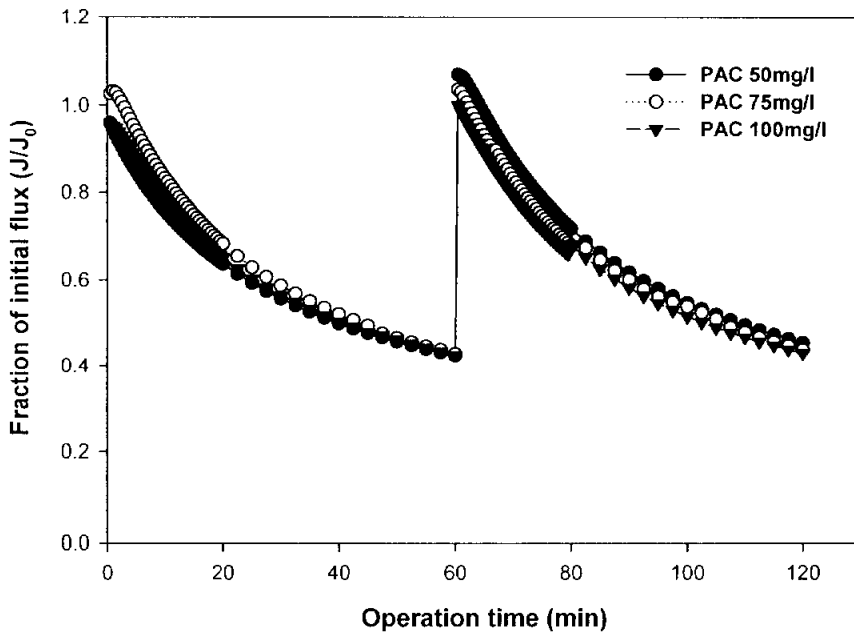


Fig. 4.10. Specific flux variation during PAC-UF membrane operation (Physical backwashing, contact time 30min).

4.4. 용존성 유기물질에 의한 UF 막의 fouling mechanism

4.4.1 PAC-UF막분리 공정에 있어서 입자상 물질의 영향

PAC-UF 막분리 공정에 있어서 원수중에 존재하는 입자상 물질의 투과 flux에 미치는 영향을 파악하기 위하여 원수와 0.45 μ m membrane filter로 여과한 물의 투과 flux를 측정하였다.

Fig. 4.11은 0.45 μ m filter로 prefilter한 시수와 원수의 투과 flux의 변화를 나타낸 것으로 운전시간 30분 동안 투과 flux의 변화가 나타나지 않아 탁도(4NTU)에서의 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 작용한다고 판단된다. 막의 fouling을 유발하는 물질로는 용존성 유기물, pH, 이온강도, 칼슘 등이 있으며, 특히 용존성 유기물중 hydrophilic보다 hydrophobic 물질이 더 유발하며 hydrophobic 물질에서도 fulvic acid보다 humic acid가 투과 flux를 더 많이 감소시킨다고 보고되고 있다(schäfer *et al.*, 2000).

Fig. 4.12는 PAC의 주입량을 각각 50, 75, 100mg/L로 하여 원수와 여과수의 유기물을 제거특성을 나타낸 것으로 여과수의 경우 원수에 비하여 유기물의 제거가 다소 증가함을 알 수 있다.

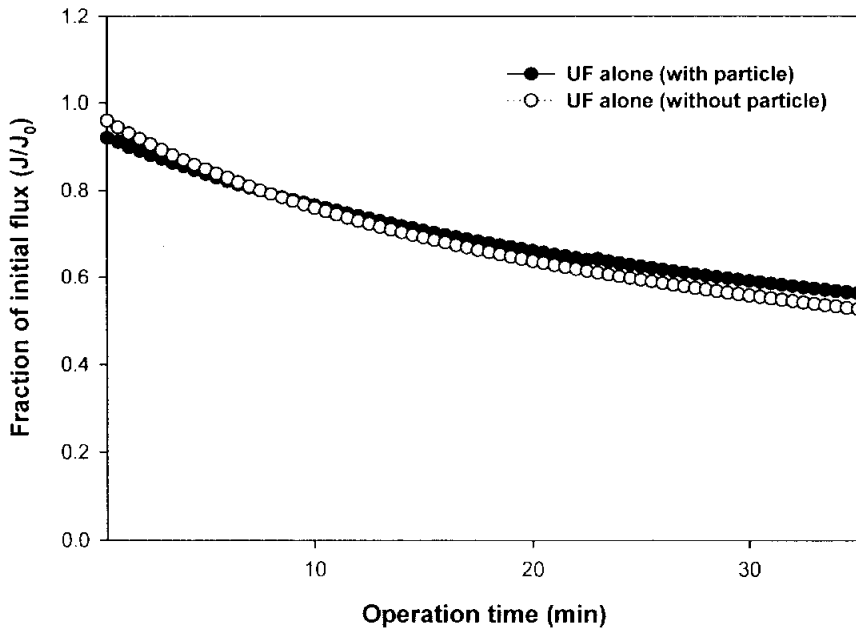


Fig. 4.11. Change in flux of UF membrane with and without particle under raw water condition.

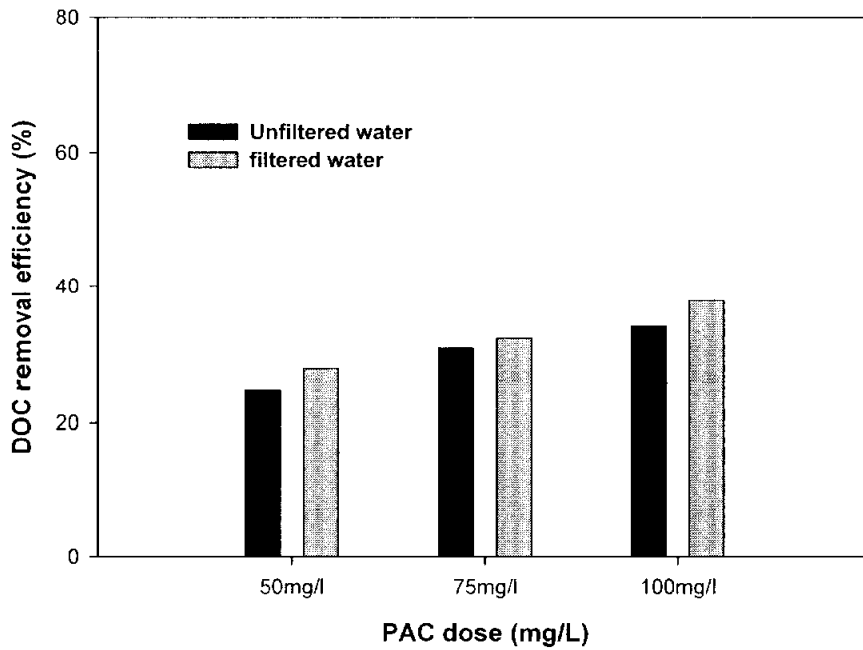


Fig. 4.12. Effect of PAC dosing on DOC removal efficiency(%).

4.4.2 응집제 주입에 의한 투과 flux

분말 활성탄을 주입량에 따라 투과 flux 및 유기물의 제거율을 관찰한 결과 막분리 단독 공정에 비하여 PAC-UF의 경우 높은 유기물의 제거율을 나타내었다. 하지만 투과 flux의 경우 PAC를 적용한 경우와 막분리 단독 공정의 적용에 따른 차이가 나타나지 않았는데, 이는 분말활성탄에 의해 막의 fouling을 일으키는 물질의 제거가 효율적으로 이루어지지 않았기 때문이라고 판단되어진다.

앞서 설명하였듯이 막의 fouling을 유발하는 물질은 hydrophilic보다 hydrophobic이 더 많은 영향을 미치며 hydrophobic 중에서도 분자량이 상대적으로 큰 humic acid가 더 높은 flux 저하를 유발한다고 알려져 있다. 하지만 이러한 물질들은 응집에 의해 용이하게 제거 될 수 있다. 따라서 이러한 hydrophobic 물질에 의한 막의 fouling 영향을 알아보기 위하여, 응집공정을 적용한 수 막분리 실험을 수행하였다.

응집 후 막의 투과 flux변화를 관찰하기에 앞서 jar-test를 실시하여 alum의 농도를 각각 5mg/L, 10mg/L, 15mg/L, 25mg/L, 30mg/L로 하여 응집 실험을 실시하였다. 유기물의 제거효율은 응집제가 30mg/L인 경우에서 가장 높은 효율을 얻었으며 이를 바탕으로 응집제 주입량별 막의 투과 flux를 관찰하였다. Fig. 4.13은 alum 응집제를 사용하여 응집제 주입량에 따른 투과 flux 감소를 나타내었다. 응집제의 주입량을 각각 5mg/L, 10mg/L, 15mg/L, 25mg/L, 30mg/L로 증가함에 따른 투과 flux 변화를 알아본 결과 15mg/L에서 가장 낮은 투과 flux의 감소를 보였다. 이는 alum에 의한 유기물이 효과적으로 응집되어 막의 표면에 floc을 형성하여 투과 flux의 감소를 줄여준 것으로 판단되어지며 5mg/L, 10mg/L와 같은 저 농도의 주입농도에서는 응집제에 의한 유기물의 응집이 효과적으로 이루어 지지 않아 투과 flux의 감소가 증가한 것으로 보인다. 또한 15mg/L이상의 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. 4.14는 응집제의 주입량에 따른 DOC, UV₂₅₄, turbidity의 제거율을 나타낸 것으로 응집제의 주입량이 30mg/L일 때 최적의 응집제 주입량임을 알 수 있었으며 탁도의 경우 응집제의 주입량과는 상관없이 높은 제거율을 나타내고 있다.

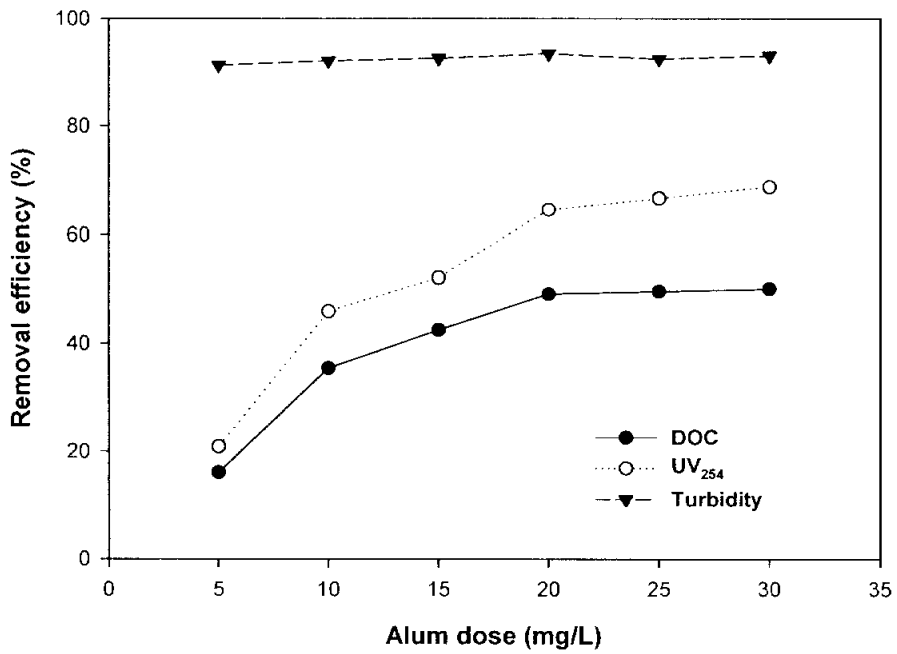


Fig. 4.13. Effect of coagulation dose on the removal of DOC, UV₂₅₄ and turbidity for coagulation UF membrane process.

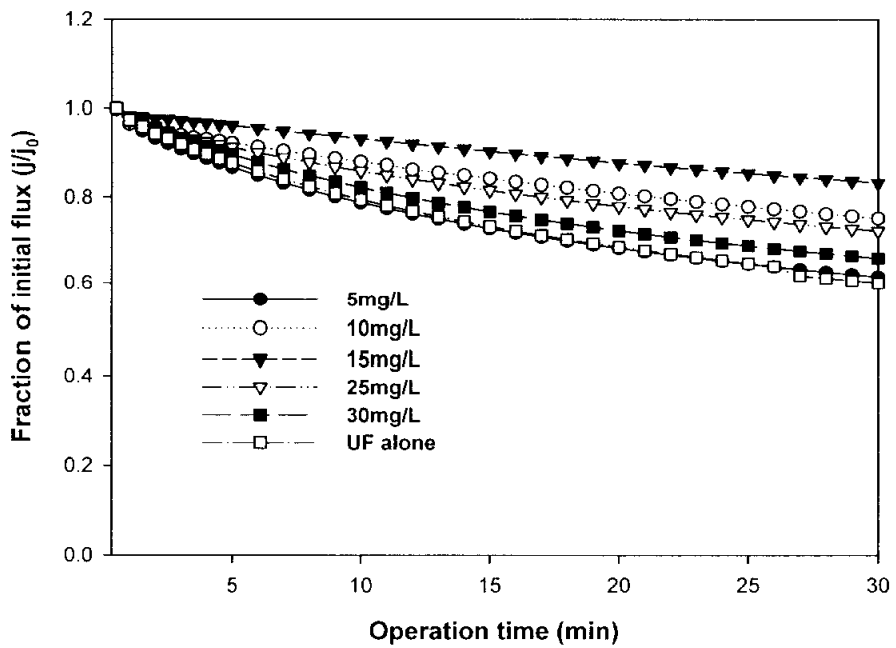


Fig. 4.14. Change in flux of UF membrane under various coagulant dose.

4.4.3 응집-PAC접촉 후 UF막 투과 flux의 변화

분말 활성탄을 UF막분리 공정에 적용하였을 경우 PAC 주입량을 증가시켜도 원수와의 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 공정을 도입하여 막의 투과 flux변화와 유기물의 제거율을 관찰하고자 하였다. 앞서 실험한 Fig. 4.13과 4.14의 결과로부터 최적의 응집제 주입량을 15mg/L로 하여 응집-PAC-UF 공정을 적용하여 투과 flux의 변화를 관찰하였다.

PAC의 주입량을 25mg/L와 75mg/L으로 하여 원수와 응집-PAC-UF막분리 실험을 수행한 결과 Fig. 4.15에서와 같이 PAC의 주입량이 75mg/L에서 투과 flux의 감소가 가장 낮게 나타남을 알 수 있었으며, 응집 단독공정의 막의 투과 flux와 응집-PAC 25mg/L의 경우 투과 flux의 차이는 나타나지 않았다. 이는 투과 flux에 영향을 미치는 물질이 응집에 의한 floc형성으로 인하여 막표면에 cake층을 형성하여 투과 flux의 감소가 줄어들었다고 판단되어지네 PAC에 의한 투과 flux에 영향을 미치는 물질의 제거는 미흡하다고 생각되어 진다.

또한 유기물의 제거율은 응집 단독과 응집-PAC 공정을 비교하였을 때 응집 단독과 PAC의 주입량이 25mg/L일 때 UV₂₅₄는 UF막분리 단독공정에 비하여 응집-PAC의 경우가 제거율이 비교적 높게 나타났으나, DOC의 변화는 나타나지 않았다. 하지만 PAC의 주입량을 75mg/L로 하였을 경우에는 UV₂₅₄와 DOC의 제거율이 각각 78%, 48%의 제거율을 나타내었는데, 이는 분말활성탄에 의한 흡착 및 응집에 의하여 유기물의 제거가 이루어졌다고 판단되어진다.

Alum의 주입농도 15mg/L과 PAC 주입량이 각각 50mg/L, 75mg/L, 100mg/L일 때 투과 flux를 측정한 결과 Fig. 4.16과 같았으며, PAC의 주입량이 75mg/L일 때 flux의 감소가 가장 적게 나타났다. 응집 신처리를 실시함으로써 막의 fouling을 유발하는 물질의 제거로 인하여 투과 flux의 감소가 적었으며, PAC-UF공정과 응집-PAC-UF막공정의 투과 flux를 비교 실험을 실시한 결과 Fig. 4.17에 나타내었다. 그림과 같이 PAC-UF막분리 공정에서는 분말활성탄에 의한 막의 fouling을 유발하는 hydrophobic 물질의 제거가 낮다. 원수의 투과 flux 변화가 나타나지 않았지만 응집 공정의 적용시 막의 투과 flux 감소가 현저히 줄어들었다.

따라서 막의 fouling을 유발시키는 물질은 PAC로 제거가 용이한 hydrophilic 물질보다 응집으로 제거가 용이한 hydrophobic 물질로, PAC-UF 공정에서 투과 flux 향상을 위해서는 응집 공정의 적용이 요구되어진다.

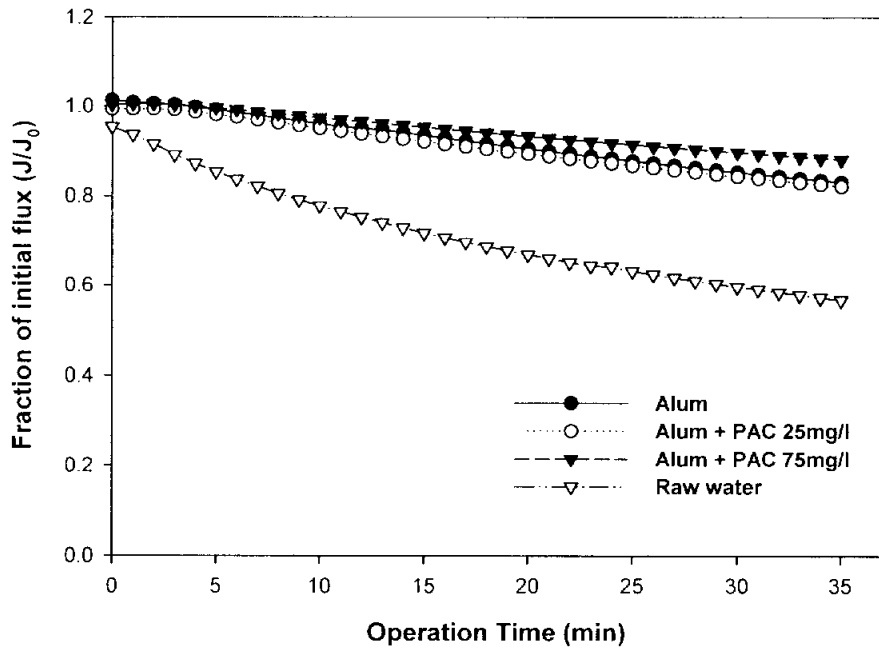


Fig. 4.15. Change in flux of UF membrane with PAC(Alum dose: 15mg/L).

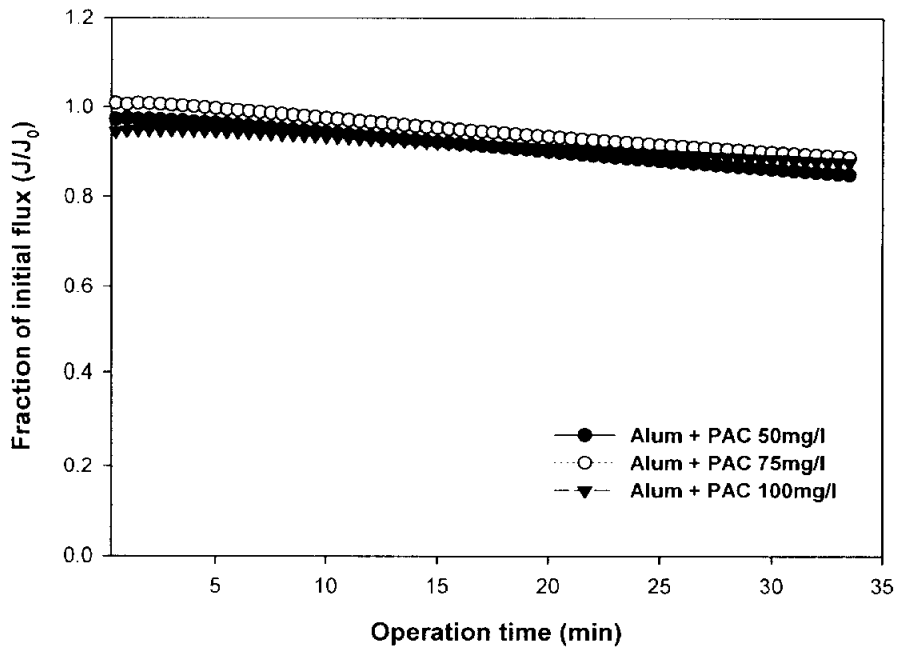


Fig. 4.16. Change in flux of UF membrane with PAC(Alum dose: 15mg/L).

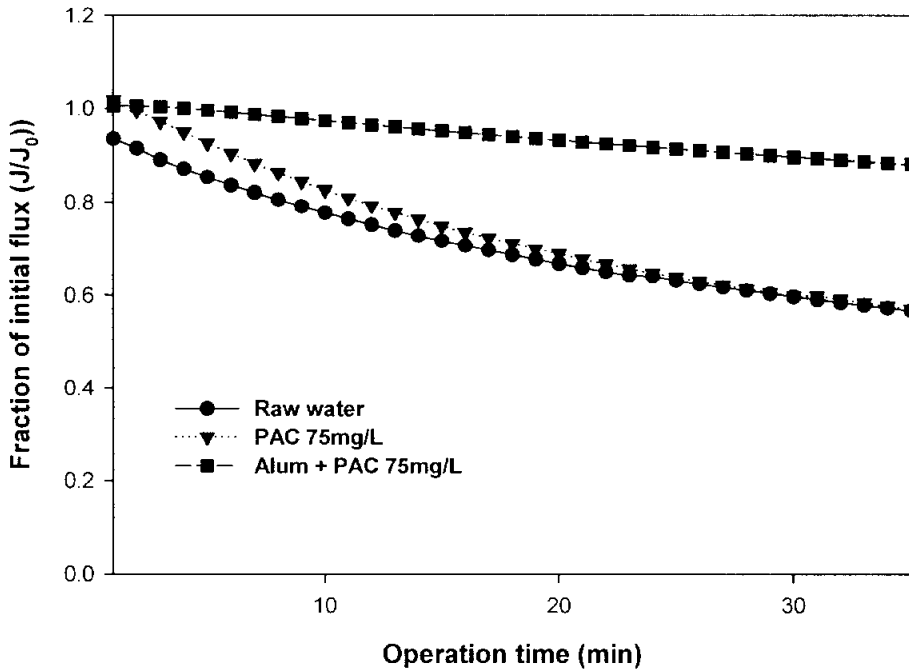


Fig. 4.17. Change in flux of UF membrane with and without particle(Alum dose: 15mg/L)

4.4.4 투과 flux 저하물질의 특성 분류

막의 fouling을 일으키는 일부 DOM의 성분 특성을 알아보기 위하여 유기물 분류를 실시하였는데, 이러한 유기물의 분류는 정수처리 공정에서 매우 중요한데 원수의 특성에 따라 그 처리공정에 영향을 미치기 때문이다. 수중의 유기물은 hydrophilic substance와 hydrophobic substance로 분류할 수 있으며 hydrophobic substance는 다시 humic acid와 fulvic acid로 분류할 수 있다. 소수성 물질이나 친수성 물질의 분류는 물에 대한 친화력에 따라 나누어지며 소수성 물질의 경우 응집 또는 흡착에 의하여 제거가 잘 되는 반면 친수성 물질은 응집과 흡착에 의하여 제거가 잘 원활하지 못하다. 이러한 원수의 특성에 따라 막 표면과 공극에 흡착되어 막의 fouling을 유발하기도 하며 막의 재질에도 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Jones *et al.* 2001). 정 (2002)은 막의 재질에 상관없이 소수성 유기물이 친수성 유기물에 비하여 막에 대한 빠른 흡착 특성을 가지고 있다고 보고하였는데 이는 큰 분자량을 가진 유기물질들이 작은 분자량을 가진 유기물질에 비하여 막의 표면에서 더 큰 결합력과 결합할 수 있는 영

역을 가지고 있다고 하였다.

그리고 친수성 재질의 막과 소수성 재질의 막의 투과 flux변화는 소수성 재질의 막에서 투과 flux의 감소가 더 크게 나타난다고 하였다 (Kim *et al.*, 1996). 이는 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 높은 단백질 결합력을 가지고 있으므로 유기물의 빠른 흡착율로 인하여 막의 투과 flux 감소가 발생한다고 판단되어 진다.

유기물 fraction 후 각각의 물질에 대한 막의 투과 flux에 영향을 주는 원인물질을 파악하기 위하여 동일한 size의 막에 fraction한 각각의 시수를 통과시켜 flux를 측정된 결과를 Fig. 4.19에 나타내었다. 막의 fouling을 유발하는 물질로는 hydrophilic 물질보다는 hydrophobic 물질이었으며, hydrophobic 물질 중에서도 fulvic acid 보다 humic acid가 막의 투과 flux의 감소가 가장 크게 나타났다.

Fig. 4.20에서는 원수와 PAC를 30분간 교반시킨 후 fraction 하여 PAC에 의하여 유기물질의 분류별 제거특성을 나타내었는데 분말활성탄에 의하여 흡착 제거되는 물질은 hydrophilic이 hydrophobic에 비하여 상대적으로 높은 흡착 특성을 보였으며 이러한 흡착 특성으로 인하여 분말활성탄을 이용한 PAC-UF막분리 공정의 경우 투과 flux의 감소가 증가한 것으로 판단된다. 따라서 PAC-UF막분리 공정을 이용할 시에는 투과 flux의 감소가 원수에 비하여 크지 않음을 알 수 있었다. 또한 원수를 fraction 후 UF막에 통과시킨 결과 hydrophobic물질의 제거가 가장 크게 나타났는데, 이는 막의 표면에서 hydrophobic의 효과적인 제거가 이루어짐과 동시에 막의 fouling을 유발하는 주된 원인물질이 hydrophobic substance임을 확인 할 수 있었다. Jucker (1994)는 소수성 재질의 막의 경우 fulvic acid에 비하여 humic acid가 막의 표면에 더 빠르게 흡착한다고 보고하였는데, 본 실험의 경우에는 친수성 재질의 막에서도 humic acid에 의한 빠른 흡착을 보였다. 분말활성탄의 경우 친수성물질에 대한 흡착력이 우수한 반면 UF막의 경우 소수성 물질에 대한 흡착이 빠르게 발생한 것을 확인 할 수 있었고 이러한 분말활성탄과 막의 재질에 따른 유기물의 흡착특성은 PAC-UF막분리 공정의 운전에 있어서 큰 영향을 준다고 판단되어진다. Table 4.2는 이러한 유기물의 처리방법에 따른 소수성 물질과 친수성 물질의 제거율을 잘 나타내어 준다.

Table 4.2 Removal of organic fractions by various treatment methods

process \ organics	Hydrophobic	Hydrophilic
PAC	30%	68%
Coagulation	76%	18%
PAC + coagulation	50%	45%

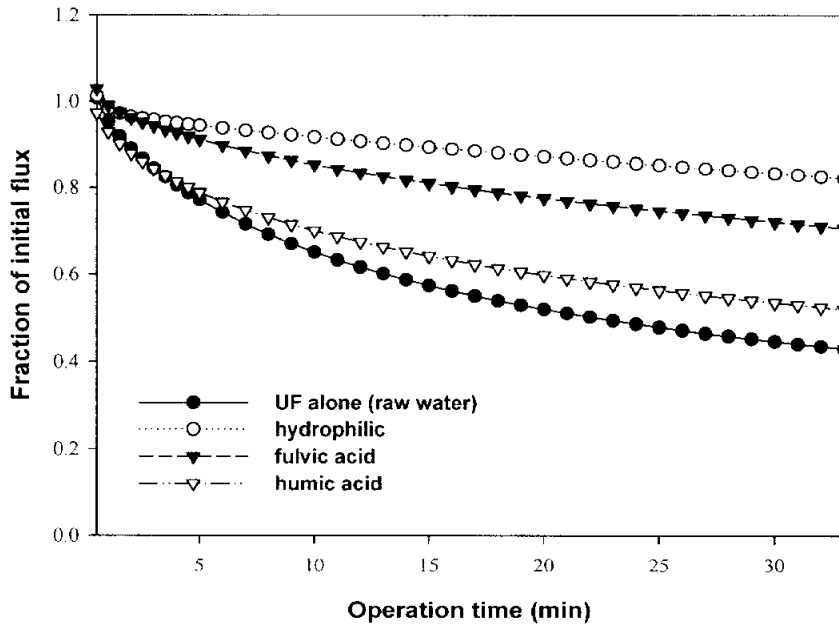


Fig. 4.18. Change in flux of UF membrane for the NOM fraction.

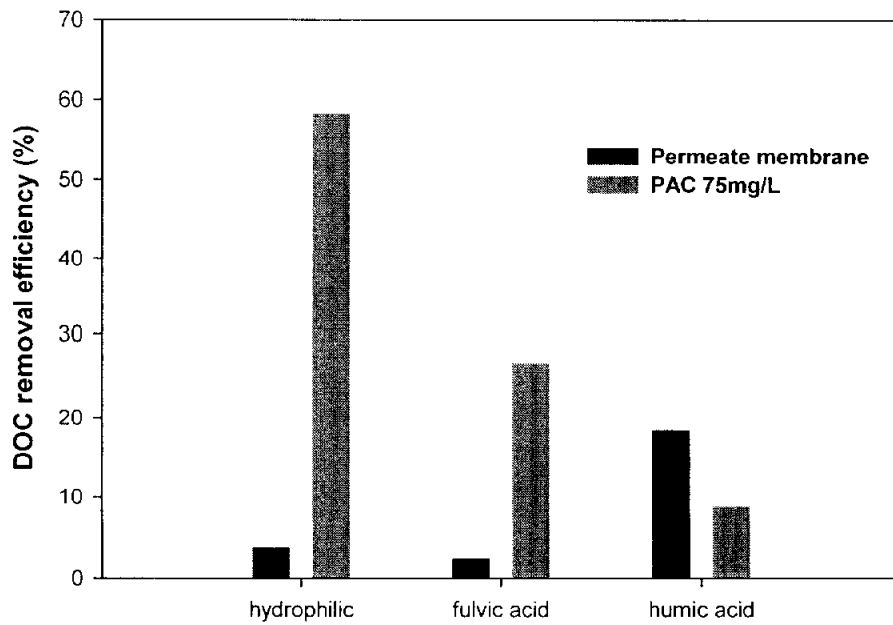


Fig. 4.19. Effect of NOM fraction on PAC-UF process.

4.4.5 연속식 막여과 실험 (Sequential Filtration Test)

앞서 실험한 결과들로부터 UF단독공정과 PAC-UF막분리에서의 투과 flux의 감소 차이가 없었다는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 분말활성탄에 의한 fouling 유발물질의 제거가 이루어 지지 않아 투과 flux의 감소가 증가하였으며 fouling을 유발하는 주원인 물질은 hydrophobic물질에 의한 것으로 확인할 수 있었다. 이에 막의 fouling에 영향을 주는 용존성 유기물의 특성을 알아보고자 연속식 여과 실험을 실시하였다. 연속식 여과실험은 동일한 막에 원수 및 PAC를 함유한 시수를 통과시킨 여과수를 다시 동일한 막에 통과시켜 막의 투과 flux 변화를 관찰하고자 하였다. PAC의 주입량과 alum응집제를 각각 100mg/L, 15mg/L로 하였고, 100kDa, hydrophilic membrane을 이용하여 막분리를 실시하였다. 그리고 여과된 sample(1st permeate = 2nd feed water)을 다시 동일한 pore size의 막을 이용하여 투과 flux를 관찰하였다.

Fig. 4.21에서와 같이 1st membrane으로부터 나온 투과수로 2nd membrane을 적용하였을 경우 2nd membrane의 flux 감소가 나타나지 않음을 알 수 있다. 이는 막의 fouling을 유발하는 용존성 유기물질이 1st membrane에 의하여 대부분 제거되어 2st membrane 에서는 막의 투과 flux에 영향을 주지 않았다. 이는 앞에서 실험한 결과에서 1st membrane의 fouling을 유발하는 주된 물질인 hydrophobic substance에 의하여 투과 flux가 감소하였으나 hydrophobic substance의 1st membrane의 제거로 인하여 2st membrane에서는 투과 flux의 감소가 줄어들었다고 판단된다. 유기물의 제거는 Table 4.2에 나타내었으며 유기물의 성분중 hydrophilic 물질은 막의 투과 flux에 큰 영향을 주지 않았다. 응집의 경우 막의 투과 flux 감소를 일으키는 대부분의 용존상 hydrophobic 물질의 floc형성이 증가되어 막표면과 공극에서의 흡착이나 막힘 현상이 줄어들게 하였고 막의 표면에서 cake층을 형성 투과 flux의 감소를 줄인 것으로 생각되어 진다. 따라서 PAC-UF막분리 공정의 적용에 앞서 hydrophobic 물질에 대한 제거를 위한 응집공정의 추가 적용시 유기물 제거 및 투과 flux의 측면에서 보다 효과적인 PAC-UF 공정이 이루어 질 것으로 판단되어진다.

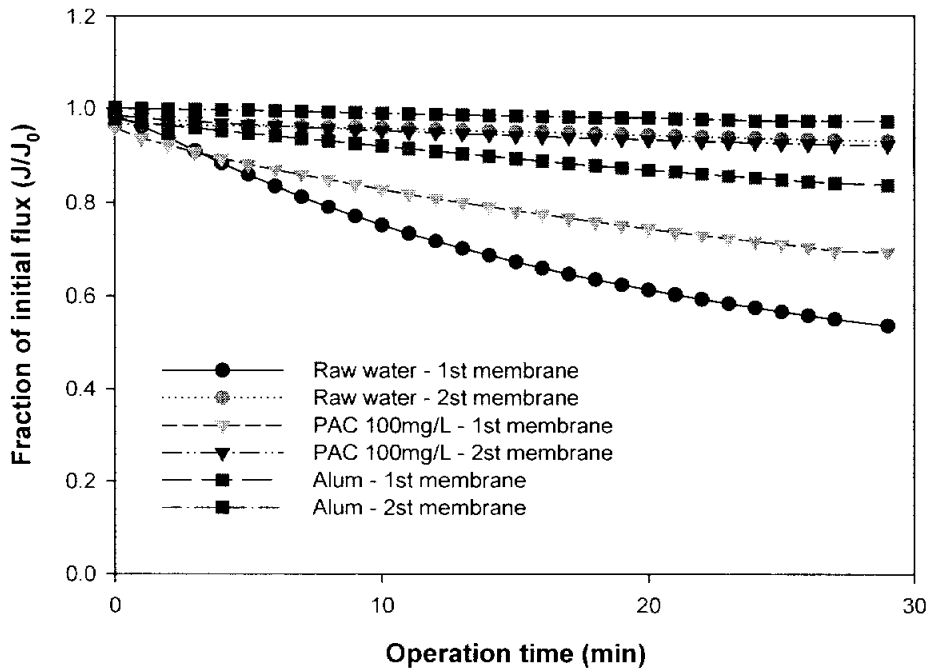


Fig. 4.20. Flux decline of raw water through sequential hydrophilic membrane (Alum dose: 15mg/L).

Table 4.3 DOC and UV₂₅₄ absorbance from sequential filtration test

	Sample	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	DOC(mg/L)
Raw water	1st membrane feed	0.042	2.526
	1st membrane permeate	0.032	1.845
	2st membrane permeate	0.028	1.826
PAC + UF (100mg/l)	1st membrane feed	0.024	1.368
	1st membrane permeate	0.018	1.12
	2st membrane permeate	0.017	1.08

제 5 장 결 론

PAC-UF 막분리공정에 있어서 유기물의 제거특성에 대한 본 연구에서는 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PAC와 원수와의 접촉시간에 따른 제거는 초기 접촉시간 30분까지는 PAC에 의한 유기물 흡착에 의해 유기물의 제거율이 증가하였으나, 30분 이후에는 더 이상의 제거는 이루어지지 않았다.
2. 입자상 물질의 유·무에 따른 PAC-UF 공정의 적용시 투과 flux의 차이는 나타나지 않았으며 용존성 유기물에 의한 투과 flux가 감소하였다.
3. PAC의 주입량을 각각 50mg/L, 75mg/L, 100mg/L로 하여 투과 flux를 측정 한 결과 주입량에 따른 투과 flux 변화는 없었으며, 100mg/L이상의 분말활성탄을 주입시에는 막의 fouling을 유발하여 투과 flux의 감소가 나타남을 알 수 있었다.
4. 용존성 유기물질에 의한 투과 flux 감소를 파악하기 위하여 유기물의 fraction 및 응집 후 막분리 실험을 실시한 결과, 막의 fouling을 유발하는 유기물질은 친수성 물질보다 소수성물질인 hydrophobic substance으로 나타났다. 특히, 높은 투과 flux 감소를 유발하는 humic acid의 경우 응집 처리 후 PAC-UF막분리 공정에 적용시 투과 flux의 감소를 저감시키는 효과를 얻었다.
5. 연속식 막여과 실험에서 막의 투과 flux감소에 영향을 미치는 물질들은 1st membrane에 의하여 대부분 제거가 되었으며 2st membrane에서는 투과 flux에 영향을 주지 않았다. 이는 1st membrane에서 hydrophobic substance의 제거를 통하여 2st membrane에서는 투과 flux감소가 줄어들었다고 판단되며, 응집의 경우 막의 fouling을 유발하는 용존상 hydrophobic 물질의 floc형성이 증가하여 투과 flux감소가 줄어들었음을 관찰할 수 있었다.

따라서 이러한 결과들을 바탕으로 종합결론을 도출하면, PAC-UF공정의 적용시 친수성 유기물과 소독부산물의 제거에는 매우 효과적이지만 투과 flux의 개선은 크게 나타나지 않았다. 따라서 소수성 물질의 제거와 투과 flux의 개선을 위해서는 PAC-UF공정에 응집 공정을 적용한다면 보다 효과적인 PAC-UF hybrid 시스템을 이룰 수 있다고 판단된다.

참 고 문 헌

- Adham, S.S., Vernon, L. S., Mark, M. C. and Jean, L. B., Predicting and verifying organics removal by PAC in an ultrafiltration system, *J. AWWA*, 83(12), 81-91, (1991).
- Amirtharajah, A., Rapid mixing and the coagulation process, *Presented at the AWWA Annual Conference*, Kansas, (1987).
- Amy, G., Comparing Gel Permeating Chromatography and Ultrafiltration for Molecular Weight Characterization of Aquatic Organic Matter, *J. AWWA*, 79:1:43 (1987).
- Campos, C., Snoeyink, V. L., Marinas, B., Baudin, I. and Laine, M., Atrazine removal by powdered activated carbon in floc blanket reactors, PII:S0043-1354(00)00169-X. *Wat. Res.* Vol. 34, No. 16, pp. 4070-4080, (2000).
- Clark, M. M., Srivastava R. M., Lang J. S., Trussell R. R., McCollum L. J., Bailey D., Christie J. D., and Stolarik. G., (1994), Selection and Design of Mixing Processes for Coagulation, *AWWA research foundation*, Denver.
- Collins, M. and Steelink, C, Molecular Weight Distribution, Carboxylic, Acidity, and Humic Substances. Content of Aquatic Organic Matter: Implications for Removal During Water Treatment, *Envir. Sci. Tech.*, 20:10:1028 (1986).
- Chang, Y. J., Choo, K. H., Benjamin, M. M. and Reiber, S., Combined adsorption-UF process increases TOC removal, *J. AWWA*, Vol. 90. No. 5, pp. 90-102, (1998).
- Lin, C. F., Hung, Y. J. and Hao, O. J., Ultrafiltration process for removing humic substance: effect of molecular weight fractions and PAC treatment, PII:S0043-1354(98)00322-4, *Wat. Res.* Vol. 33, No. 5, pp. 1252-1264, (1999).
- Lebeau, T., Lelievre, C., Buisson, H., Cleret, D., Larry, W., Venter, V. and Cote, P., Immersed membrane filtration for the production of drinking water: combination with PAC for NOM and SOCs removal, *Desalination* 117, 219-231, (1998).
- Douglas, M., Owen, Gary L. Amy, and Zaid K. Chwdhury Characterization of natural organic matter and its relationship to treatability, *AWWA Research Foundation and*

American Water Works Association. (1993).

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

Howell, J. A. and Velicangil, O., Theoretical considerations of membrane fouling and its treatment with immobilized enzymes for protein ultrafiltration, in: A. R. Cooper(Ed.), *Polymer Science and Technology*, Vol. 13, Plenum Press, New York, 217-229, (1980).

Huang, W. J. and Yeh, H. H., Reaction of chloride with NOM adsorbed on powdered activated carbon, PII:S0043-1354(98)00184-5. *Wat. Res.* Vol. 33, No. 1, pp. 65-72, (1999).

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).

Jones, K. L. and O'Melia, C. R., Ultrafiltration of protein and humic substances: effect of solution chemistry on fouling and flux decline, *Journal of Membrane Science.* 193, 163-173, (2001).

Kim, J. S., Lee, S. J., Yoon, S. H. and Lee, C. H., Competitive adsorption of trace organics on membranes and powdered activated carbon in powdered activated carbon-ultrafiltration system. PII:S0273-1223(96)00808-6. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 34. No. 9, pp. 223-229, (1996).

Konieczny, K. and Klomfas, G., Using activated carbon to improve natural water treatment by porous membranes. *Desalination.* 147, 109-116, (2002).

Krasner S., Mcguire M. J., Jacangelo J. G., Patania N. L., Reagan K. M. and Aieta E.

- M., The occurrence of disinfection by-products in drinking water in a nationwide survey, *proceedings, AWWA Annual Conference*, Los Angeles, Calif. Denver, Colo.: AWWA, (1989).
- 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., Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Envi. Sci. & Tech.*, 15(5), 578-587, (1981).
- Leenheer, J. A., Brown, P. A. and Noyes, T. I., Implications of mixture characteristics on humic-substance chemistry. 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, (1989).
- Li, Q, Snoeyink, V. L., Marinas, B. J. and Campos, C., Pore blockage of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight. *Water Research*. 37, 4863-4872, (2003).
- 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 Research*. 37, 4413-4424, (2003).
- Malcolm, R. L., 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. Sierka, F. and G. Amy (1985) Catalytic effects of ultraviolet light and/or ultrasound on the ozone oxidation of humic and trihalomethane precursors. *Ozone Sci. Eng.*, 7: 47-55, (1985).
- Mallevalle, J., Odendaal, P. E. and Wiesner, M. R., Water treatment process, McGraw-Hill, (1996).

- Najm, I. N., V. L. Snoeyink, and Y. Richard. *water Res.*, 27(4):551, (1993).
- Nakao, S., Nomura, T. and Kimura, S., Characteristics of macromolecular gel-layer formed on ultrafiltration tubular membrane, *J. AICHE.*, 25, 615, (1979).
- 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).
- Olivieri, V. P., Parker, D. Y., Willingham, G. A. and Vickers, J. C., Continuous microfiltration of surface water, In *proc. of the AWWA membrane technology in the water industry conference*. Denver, Colo.: AWWA, (1991).
- Sierka, F. and G. Amy., 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, USEPA, Cincinnati, OH. Dec. 1976
- Sontheimer, H., Crittenden, J. C. and Summers. R. S., Activated carbon for water treatment. DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe, FRG, (1998).
- Summers. R.S, and Robert, P. V., *J. Colloid interface Sci.*, 122(2):382, (1988b).
- Taylor, J. S., Mulford, A., Duranceau, S. J., and Barrentt, W. M., Cost and performance of a membrane pilot plant, *J. AWWA*, 81(11), 52-60, (1989).
- Tomaszewska, M. and Mozia, S., Removal of organic matter from water by PAC/UF system, *Water Research* 36 pp. 4137-4143 (2002).

- Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., Preparative isolation of aquatic humic substances, *Envir. Sci. Tech.*, 15(4): 463-466, (1981).
- Thurman, E. M., *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Durdrecht, Netherlands: Nijhoff/Junk Publishers, (1985).
- 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. Environmental Protection Agency, Drinking Water Research Division, Cincinnati, Ohio, (1992).
- 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).
- Wilson, A. L., Determination of fulvic acids in water, *Jour. Appl. Chem.*, 9(10), 501-510, (1959).
- Yuan, W. and Zydney, A. L., Humic acid fouling during microfiltration, *Journal of Membrane Science*. 157 1-12, (1999).
- Zeman, L. J., Adsorption effects in rejection of macromolecules by ultrafiltration, *J. Membrane Sci.*, 15, 213, (1983).
- 명복태, 심상준, 박대원, 응집공정에서 분말활성탄 첨가에 따른 자연유기물질의 제거, *대한환경공학회지*, 23(2), 319~327(2001).
- 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 대학원 박사학위논문*, (2002).

감사의 글

2년이라는 짧은 대학원 생활중에서도 학문과 사회생활에 대한 언제나 긍정적이면서도 늘 따뜻한 조언과 관심을 주셨던 강임석 지도교수님께 이 지면을 빌려 진심으로 감사의 마음을 전해 드립니다. 그리고 언제나 관심어린 지도와 진정한 학자의 모습을 보여주신 박칭길 교수님과 이제근 교수님, 언제나 웃음 가득한 미소의 이석모 교수님, 근엄한 목소리와 함께 학생들을 잘 챙겨 주셨던 이병헌 교수님, 그리고 여석준 교수님께 진심으로 감사드립니다.

논문을 준비 하는 과정에서 따뜻한 관심과 조언을 해주셨던 한승우 선배님, 언제나 저의 생활에 관심과 밝은 미소를 가르쳐 주셨던 정철우 선배님께도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 작은 공간에서만 맴돌던 저를 세상 밖으로 눈을 돌리게 해주셨던 멋진 미남 황보봉형 선배님, 술자리에서는 언제나 “행님 사랑합니다”라며 제가 존경하는 안병렬 선배님, 머나먼 미국에서 바쁜 박사과정중에서도 메신저를 주고 받으며 따뜻한 조언으로 동생처럼 이해해주셨던 승룡선배님... 승룡선배님과 병렬선배님 미국에서도 힘내세요!!!

바쁜 직장 생활중에서도 늘 관심을 가져 주셨던 임중근 선배님, 최시환 선배님, 이화자 선배님, 임용승 선배님, 천미희 선배님, 김봉수 선배님, 막에 관한 많은 정보와 지식을 제공해 주셨던 이재정 선배님, 실험에 관련된 많은 조언과 관심을 주셨던 수질연구소에 계신 손희중 선배님과 황영도 선배님께도 감사의 마음을 전합니다. 친 누나처럼 푸근했던 은주 선배님과 정은 선배님께도 “사랑합니다”라고 말씀드리고 싶습니다. 실험실에서 최고의 방장으로 늘 후배들을 많이 챙겨 주셨던 이철우 선배님.. 논문 준비하느라 고생 많으시죠? 힘내시구 좋은 논문 만드시길 바랍니다. 늘 힘들때 곁에서 저를 도와주며 커피한잔의 추억이 가득한 강민수 동기님께 고마움의 뜻을 전합니다. 잘생긴 외모와 함께 무궁무진한 지식으로 가득찬 백철승 후배님, 든든한 사장님 스타일의 박종율 후배님, 다재 다능한 능력을 지닌 꽃미남 이병구 후배님, 친동생처럼 늘 편하게 지내며, 많은 조언을 아끼지 않았던 안수경 후배님, 실험실 막내지만 언제나 선배들을 챙겨주는 김수현 후배님께 고마움의 뜻을 전합니다. 짧은 2년의 시간이지만, 실험실 생활을 통하여 가족과 같이 편하게 지낼 수 있었던 것은 모두가 좋은 분들이었기에 따뜻한 대학원생활을 할 수 있었다고 자부합니다.

늘 힘들 때마다 소주 한잔을 기울이며 아낌없는 충고와 조언을 해주었던 마

음의 친구이자 후배인 수진이와 정희에게도 지면으로나마 고맙다는 글을 꼭 남기고 싶습니다. 언제나 저의 단점과 잘못을 사심없이 지적해주었던 친구 동우, 9년이라는 시간동안 늘 변함없는 우정을 생각해주는 명식, 대기, 미령, 명숙, 다운.. 모두 고맙다.

소주 한 잔 생각날 때면 언제나 마다하지 않고 받아주시던 진만 형님과 성호 형님 논문 준비 잘하시구 좋은 결과 있기를 바랍니다.

오빠노릇도 잘 못하는데 먼 수원에서 늘 안부전화 해주는 동생 영은이와 힘든 직장 생활하느라 고생이 많은 경호에게 힘내라고 전해주고 싶습니다. 늘 모자란 아들 생각하시며 밤잠 제대로 주무시지도 못하신 아버님과 정작 당신은 건강하시지 못하시면서 늘 아들의 건강 걱정을 해주시는 어머님께.. 불효자 같은 아들이지만 제가 이 세상에서 가장 사랑한다는 걸 아시죠?

항상 모자람이 많은 저에게 따뜻한 관심과 조언을 해주셨던 모든 분들에게 감사의 마음을 전하며 이 논문을 바칩니다.

epilog 1.

세상 사람들은 늘 1등과 최고가 되길 끊임없이 갈구하고 원한다.

하지만 난 2등만 하고자 한다, 1등에 빠져 자만심과 1등을 유지하고자 또다른 타인과 경쟁하기보단 2등이 되어 1등이 되고자 하는 꿈을 늘 가지고 1등의 모자란 부분을 내 마음속 깊은 곳에서 자성하고 싶다.

epilog 2.

시와 소설을 즐긴다는 것은 자신의 마음 깊숙한 곳에서 들려오는 조용한 외침들 듣고자 함이고,

음악과 영화를 보고 듣고자 하는 이유는 데마르고 감성적인 나의 마음과 영혼을 풍요롭게 함이다,

많은 것을 배우고 행동하지는 못할지라도 최소한 나 자신의 현재 위치와 내가 가고자 하는 것에 대하여 늘 깨어 있고 싶다.

내 삶에 대하여 젊은 시절에 있어서 후회는 아무런 의미가 없지 않을까?

나 자신이 죽기 1주일의 여유가 있다면 그때 후회를 하여도 늦지 않으리..

언제나 깨어 있자..

그리고 최선을 다하되 후회는 하지 말자..