



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

막의 재질에 따른 투과 플럭스 변화와  
자연유기물 흡착 특성



부경대학교 산업대학원

건설공학과

신중근

공학석사 학위논문

막의 재질에 따른 투과 플럭스 변화와  
자연유기물 흡착 특성

지도교수 손인식

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2008年 2月

부경대학교 산업대학원

건설공학과

신중근

# 辛重根의 工學碩士 學位論文을 認准함

2008年 2月 26日



主 審 工學博士 金 明 植 ㉠

委 員 工學博士 李 歡 雨 ㉠

委 員 工學博士 孫 仁 植 ㉠

# 목 차

I. 서론 .....	1
II. 문헌연구 .....	3
2.1 자연산 유기물질의 특성 .....	3
2.2 작용기 .....	4
2.2.1 산성작용기 .....	4
2.2.2 중성작용기 .....	9
2.2.2 염기성작용기 .....	13
2.3 막분리 기술의 개요 .....	15
2.4 막분리 공정의 구조 .....	19
2.5 막분리 공정의 성능평가 .....	22
2.6 수처리분야에서 막분리 공정의 응용 .....	25
III. 재료 및 방법 .....	35
3.1 농축수 수질특성 분석 .....	35
3.2 유기물의 성상별 분류 .....	36
3.3 한외여과막 공정 .....	37
IV. 결과 및 고찰 .....	42
4.1 한외여과막의 재질에 따른 정적흡착특성 .....	42
4.2 정적흡착특성에 따른 투과 플럭스 변화와 막오염 특성 .....	45
4.3 한외여과막의 재질에 따른 공극흡착특성 .....	55
4.4 공극흡착특성에 따른 투과 플럭스 변화와 막오염 특성 .....	58

V. 결 론 ..... 63

참고문헌 ..... 64



# **A study of membrane fouling on membrane materials and organic fraction**

Shin, Jung-Geun

*Department of Civil Engineering, Graduate School,  
Pukyong National University*

## **Abstract**

The objectives of this research were to (1) identify the membrane fouling potential due to different fractions of NOM (2) correlate the physicochemical properties of NOM and membranes with the adsorption of humic substances on membrane. The static adsorption test and adsorption test showed that hydrophobic organics adsorbed much more quickly than hydrophilic organics. In case of the effect of membrane properties on the adsorption of organic fractions, the adsorption rate ratio( $\alpha$ ) of hydrophobic membrane was greater than that of hydrophilic membrane regardless of the kind of organic fractions. This suggests that the UF membrane fouling were occurred mainly by internal pore size decreasing due to adsorption of organic into pore surface for hydrophobic membrane, and by sieving of organics and forming a gel layer on the membrane surface for hydrophilic membrane. In conclusion, the decrease in the pore volume, which was caused by the organic adsorption into the internal pore, was greater with the hydrophobic membrane than with the hydrophilic membrane. In case of the effect of membrane properties on permeate flux, the rate of flux decline for the hydrophobic membrane was significantly greater than that for the hydrophilic membrane.

# I. 서론

막분리 기술은 미세공을 가진 분리막을 이용하여 액체 또는 기체 속에 존재하는 용질들로부터 선택적인 분리가 가능한 분리 공정으로 정의할 수가 있다. 분리막 공정은 미세공의 크기에 따라 또는 분리할 수 있는 용질의 종류에 따라 역삼투 (RO, Reverse Osmosis) 막나노여과 (NF, Nanofiltration), 한외여과 (UF, Ultrafiltration), 정밀여과(MF, Microfiltration) 그리고 전위차를 이용한 ED (Electrodialysis)로 분류된다 (Buros, 1989; Marsh and Eriksson, 1988). 분리막을 수처리 분야에 응용하는 기술은 크게 용수 및 수돗물을 생산하는 용수처리 분야와 하수, 오수 및 폐수를 처리하는 폐수처리 분야로 구분하여 사용되어진다. 용수처리 분야에서는 해수의 담수화, 반도체와 제약산업 등에서 필요한 초순수 및 탈염수 의 제조, 가정용 정수기, 고도정수처리시설등에 응용되어 왔다. 담수화 설비 및 초순수/탈염수 제조 목적으로는 주로 RO가 주로 사용되고 있으며 가정용 정수기에는 RO와 UF 막분리 공정이 주로 사용되어진다. 정수처리 공정에서는 바이러스를 포함한 미생물제거 목적이 가장 크기 때문에 막분리 공정의 적용은 높은 효과를 얻을 수가 있다. 최근 국내·외적으로 수인성 전염병 유발의 원인이 되는 박테리아, 바이러스 및 Giardia와 Cryptosporidium과 같은 원생동물의 제거에 커다란 관심을 가지며 많은 연구가 진행되고 있는데 MF와 UF막으로도 거의 완벽하게 이러한 병원성 미생물을 제거할 수가 있다 (Jacangelo et al., 1995).

이러한 막분리 공정을 용수 처리 분야에 적용할 경우 막오염은 압력 구동형 막오염 공정에서 빈번히 발생하는 현상이다. 막오염 현상은 막의 표면이나 막의 공극에서 용질의 흡착에 의하여 발생되어지며 투과 flux 감소의 원인이 된다. 막오염은 가역적인 오염과 비가역적인 오염으로 구분되며 막분리 공정에서 수리학적으로 완전히 회복이 되지 않는 비가역적인 오염이 가장 문제가 되는 부분으로 나타난다. 이러한 막오염은 수중에 존재하는 다양한 유기물질에 의하여 발생되어지며 유기물에 의한 막오염은 주로 유기물의 특성에 의하여 결정되어진다. 이에따라 유기물의 물리·화학적특성에 관한 연구를 통하여 막오염을 유발시키는 유기물 제거를 통하여 막오염 현상을 방지할 수 있다.

유기물에 의한 막오염 현상에 대한 연구를 살펴보면 30kDa 이상의 분자량을 가진 유기물이 NF 공정에서 막오염을 일으킨다고 보고하였으며 소수성과 친수성 유기물질의 상호반응을 통하여 막오염 메카니즘의 변화를 설명하였다 (DiGiano et al., 1994). 또한 많은 연구자들은 막오염을 유발하는 물질로 단백질, 아미노슈가, 폴리사카라이드, polyhydroxyaromatics 등의 4종류 유기물질을 제시하였으며 UF 공정에서 단지 고분자 화합물만이 존재하는 시수에 비하여 고분자와 저분자물질이 비균질적으로 함유된 시수의 경우 막오염이 더 많이 유발된다고 보고하였다(Maartens, 1994; Amy and Cho, 1999). 그중 UF 공정에서 폴리사카라이드 물질이 주된 막오염 유발물질로 작용한다고 보고하였으나, 지표수에는 폴리사카라이드 물질은 상대적으로 낮은 농도로 분포되어 있다(Wiesner et al., 1992). Mackey (1999)의 연구결과에 의하면 폴리사카라이드와 단백질과 같은 고분자 화합물의 경우 막오염을 더 많이 유발시키며 이들 물질이 혼합되어 존재할 경우 막오염은 증가한다고 보고하였다. Nilson과 Digiano (1996)는 NF공정에서 친수성 물질로 인한 막오염은 거의 없다고 보고하였으나, 유기물 분류없이 적용할 경우 소수성 물질을 단독으로 사용할 경우에 비하여 더 큰 flux감소를 보였다 이러한 차이의 발생은 친수성과 소수성 유기물질의 상호반응, 유기물 분류시각 물질들의 변이 등에 의하여 일어난다고 볼 수 있다.

이에 따라 막에서 발생하는 막오염 현상은 초기 흡착현상, 침전과 겔형성, 용질과 용질간의 상호반응과 막의 특성, 운전상태등 복잡한 현상에 의하여 많은 영향을 받고있다. 따라서 UF 공정을 정수처리공정에 적용할 경우 막분리 공정의 운전방법에 따라 효율과 경제성에 커다란 차이가 나타날 수 있으므로 원수특성에 적합한 막의 종류 및 재질의 선택과 운전은 막분리 공정에서의 중요한 요소라 할 수 있다. 따라서 실험실 규모의 실험을 통한 다양한 변수에 의하여 발생하는 막오염 메카니즘의 규명은 반드시 필요하다.

본 연구에서는 낮은 압력에서 경제적으로 운전이 가능한 한외여과 (UF)막을 이용하여 상수원수에 함유된 유기물의 물리·화학적 특성분류를 세부적으로 실시하여 막의 재질에 따른 막오염 메카니즘을 규명하고자 한다. 막오염 메카니즘의 규명을 통하여 원수성상에 적합하며 막오염을 최소화 할 수 있는 막의 재질과 종류를 선정하여 최적의 운전조건을 제시하고자 한다

## II. 문헌연구

### 2.1 자연산 유기물질의 특성

자연산 유기물질(natural organic matter, NOM)은 자연수 중에 존재하는 유기 화합물로서 매우 복잡한 특성을 지니고 있다.(Aoustin et al., 2001). 상수 원수에 함유된 자연산 유기물질(natural organic matter)의 상당부분은 휴믹산(humic acid), 펄빅산(fulvic acid)과 같은 부식질(humic substance)로 구성되어 있는데 이러한 부식질은 염소처리 과정에서 염소와 반응하여 발암성물질로 밝혀진 트리할로메탄(trihalomethane)과 같은 유기염소화합물을 생성한다. 그리고 이 외에도 중금속과 결합하여 착화합물을 형성하거나, 응집 및 활성탄 흡착공정의 효율을 저하시키며, 막이용 정수처리 공정에서는 분리막을 오염시켜 막의 수명을 단축시키는 등의 여러 가지 문제를 일으키는 것으로 알려져 있다(Edzwald et al., 1985; Jacangelo et al., 1995; Adam et al., 1991; Hong & Elimelech, 1997; Wang et al., 2001; Laine et al., 1989). 또한, 부식질은 pH 변화에 따른 수용액상의 용해도에 따라 펄빅산, 휴믹산, 그리고 휴민으로 나뉜다. 펄빅산은 모든 pH 조건에서 물에 용해되고, 휴믹산은 pH 2 이하의 산이나 에틸 알콜에 불용성이다. 휴민은 어떤 pH 조건에서도 물에 용해하지 않는다. 펄빅산의 분자량은 전형적으로 500에서 2,000 dalton의 범위이며(Thurman et al., 1982), 휴믹산은 2,000 dalton 보다 더 큰 분자량을 가진다.

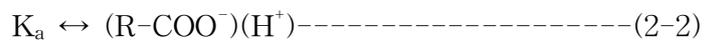
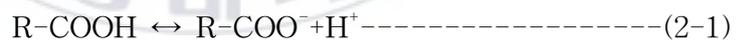
## 2.2 작용기

### 2.2.1 산성작용기

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

#### 가. 카복실산(Carboxylic acids)

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



산 해리상수(Ka)는 수소의 해리에 대한 평형상수로 카복실기에서 나타나는 것이다. 이 상수에 음의 로그값을 취한 것을 pKa라고 하며, pKa는 산도를 쉽게 비교할 수 있게 한다. Table 2.1은 다양한 유기산의 산도를 나타내며, 자연유기물에서 발견되는 것들이다. 자연유기물의 pKa는 1.2-1.3이다. 물의 산도는 중성인 pH 7이므로, pKa 7 이하의 유기산은 이온성이며, pKa 7 이상은 비이온성이다. 그러므로, 자연적인 물의 pH에서 페놀의 수소는 이온화되지 않으며,

enolic의 수소는 부분적으로 이온화되고, 카복실기는 완전히 이온화 된다.

Table 2.1 The various pKa value on organic acid

Organic acid	pKa
<b>Weak</b>	
Phenol (Ortho to carboxyl)	1.3
Phenol	9.9
Phenol (Ortho to halogen)	8.5
Diketone	7
<b>Strong</b>	
Acetic acid	4.9
Benzoic acid	4.2
Phthalic acid	2.9, 4.4
Oxalic acid	1.2, 4.2

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

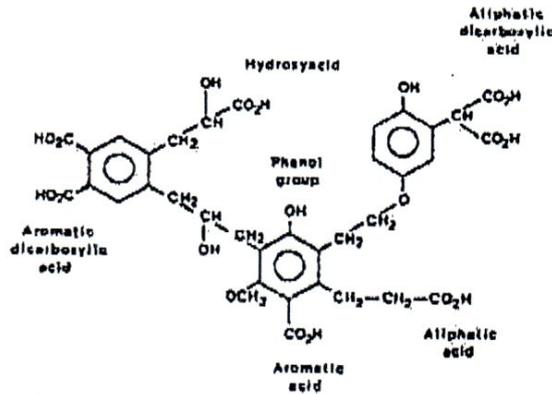


Fig. 2.2.1 Structure of Carboxylic acids

Fig. 2.2.1은 수중의 부식성 물질에서 발견된 카복실산의 작용기들을 보여 준다. 이것은 방향족 산, 지방족 산, 다양한 방향족·지방족 카복실산을 포함한다. 이러한 작용기들의 위치는 유기산의 산도에 영향을 미친다. 단순한 구조의 지방족 산은  $\text{pK}_a$  4.8을 나타낸다. 이것은 카복실산의 50%는  $\text{pH}$  4.8에서 해리된다는 것을 의미한다. 단순한 방향족 산은  $\text{pK}_a$  4.2를 나타내므로 지방족 카복실산 보다 산성이 강하다. 만약 두 산성 작용기들이 방향족 고리에 존재한다면,  $\text{pK}_a$ 는 2.9, 4.4로  $\text{pK}_a$ 는 약간 감소하여 강한 산이 된다. 유사하게 지방족 디카복살산에서 두 번째 카복실산의  $\text{pK}_a$ 는 첫 번째 카복실산의  $\text{pK}_a$ 보다 낮다. 예를 들어 옥살산(oxalic acid)의  $\text{pK}_a$ 는 1.2, 4.2이며, 아세트산보다 낮은  $\text{pK}_a$ 이다.

또한, Fig. 2.2.2는 휴믹산과 같은 복잡한 유기분자에 존재하는 카복실산의 각기 다른  $\text{pK}_a$ 값들을 보여준다. 용해된 휴믹산의 평균  $\text{pK}_a$ 는 4.2이다. 이것은 최소한 두가지 요소를 반영한다. 하나는 다양한 다른 종류의 산성 작용기이다. 다른 작용기들의 합은 평균  $\text{pK}_a$ 값에 반영된다. 다른 하나는 휴믹분자에서 모든 산성작용기의 매우 근접함이다. 이러한 작용기들이 이온화되면, 음전하들은 다른 음전하를 반발한다. 이것은 카복실기에서 이온화 에너지가 증가하는 원인이 된다. 이러한 반발에너지는  $\text{pK}_a$ 를 증가시키며, 수소를 제거하는데 큰  $\text{pH}$ 를 필요로 한다.

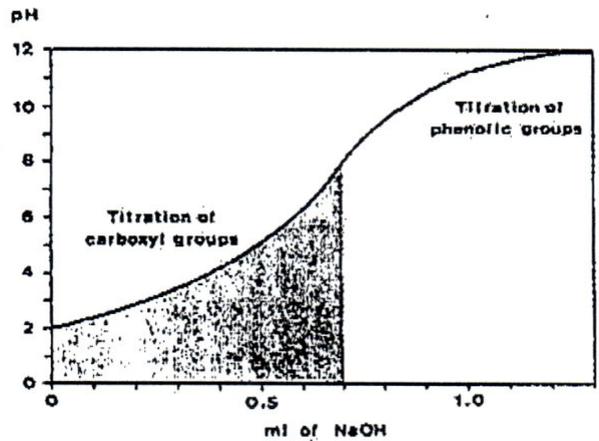
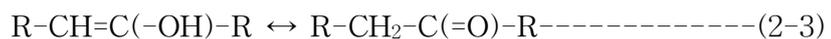


Fig. 2.2.2 The titration of humic substances

Fig. 2.2.2는 수중의 물에서 부식성 물질에 대한 적정곡선을 보여준다. 이것들이 지배적인 부분이므로, 용존유기물질의 이온적 특성에 주요하게 기여한다. 적정곡선에서 보듯이 pH 7에서 70% 이상의 총산도는 적정되었다. 카복실기의 산도는 7개의 탄소원자 당 하나의 산성의 카복실기로 계산된다. 페놀의 산도는 pH 8-12에서 적정되었고, 보다 적은 페놀의 산도가 수중의 휴믹물질에서 그림처럼 나타났다. 카복실산은 자연유기물에서 중요한 작용기라는 것은 명백하다. 고분자성 휴믹물질에서 유기산은 물에서 단순한 분자로 존재한다.

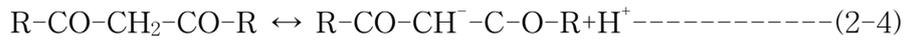
#### 나. 에놀기 (Enols)

Enols 작용기는 이중결합이 탄소원자들의 사이에서나 탄소나 산소원자 사이에서 이동하는 호변체의 형태(tautomeric)를 갖는다. 호변체의 결과는 수산기의 수소는 교환가능하며 일반적으로 안정한 keto 형태로 주어진다. 이 작용기는 토양과 수중의 휴믹물질에서 보고되었다.



베타 디케톤은 두개의 카르보닐기(carbonyl group)로부터 산도 때문에 해

리된 수소를 갖는다. Enolic기와 유사하게 베타 디케톤의 산도는 카복실기 보다 약하고 pH 6-9에서 다양한 pKa를 갖는다.



### 다. 페놀기와 퀴닌기(Phenols과 quinines)

페놀은 방향족 고리에 수산화기가 있는 것이며, 방향족 고리는 pH 10 이상에서 이온화된다. 방향족 고리에의 수산화기의 배치 때문에 이것은 약산이며, 유기산이나 수산화기로 간주된다. 자연유기물에서 존재하는 페놀기의 다른 종류는 Fig. 2.2.3에서 보여준다.

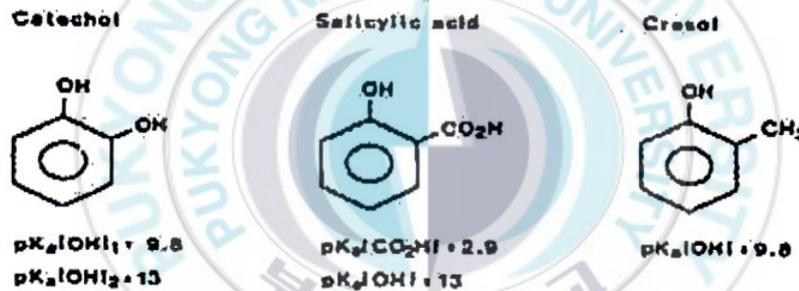


Fig. 2.2.3. Structure of Phenols

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

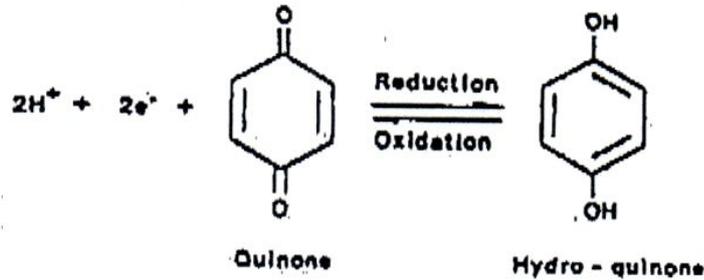


Fig. 2.2.4 Structure of Phenols and quinines function group.

Quinone과 hydroquinone 작용기는 그림 10에 나타났다. 이 물질들은 미량으로 존재하지만 수중의 휴믹물질에서 중요하다. Quinone은 페놀과 산화환원쌍의 형태로 존재한다. 이때 산화환원전위는 대략 0.7V이다. 이 작용기는 물속의 자연유기물에서 산화환원 전위를 제공하는 것으로 여겨진다.

## 2.2.2 중성작용기

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

### 가. 수산화기

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



수산화기는 물 속의 용존탄소의 10%를 차지하는 탄수화물에 존재하는 주

요한 작용기이다. 카복실기와 유사하게 수산화기는 유기분자의 물에 대한 용해도를 크게 증가시키나, 수산화기가 더 많은 물에 대한 용해도를 제공한다. 그러므로, 최소의 범위에서 자연유기물의 몇가지 작용기를 통해 용해도를 제어할 수 있을 것으로 여겨진다. 물을 식물과 토양의 유기물질을 용해하며, 보다 용해도가 큰 물질이 용해된다(Fig. 2.2.5)

수산화기는 몇가지의 형태로 자연유기물에 존재하며 Fig. 2.2.6에 나타내었다. 알코올성 수산화기라고 불리는 지방성 수산화기, 카복실산염 물질에 존재하는 수산화기, 지방성 수산화기나 페놀이다. 또한, 카복실기에서 알과 탄소에 OH가 존재하면 수산화 산이라고 부른다. <sup>13</sup>C NMR을 통해 물 속에 존재하는 더 많은 수산화기에 대해 알 수 있다.

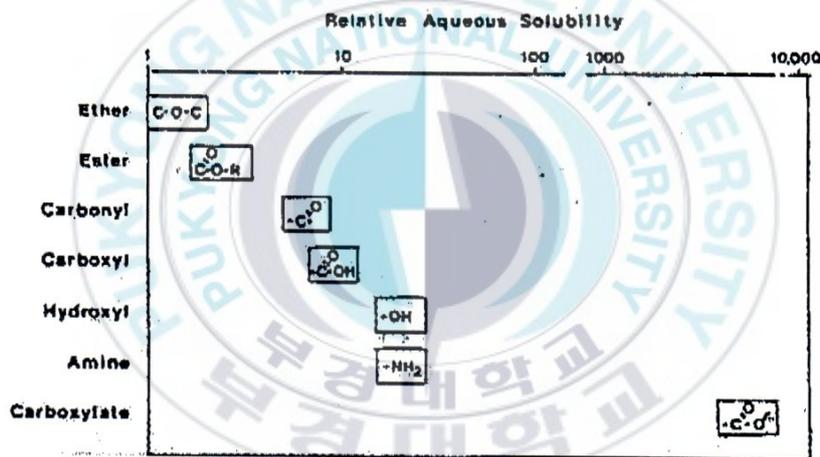


Fig. 2.2.5 Relative aqueous solubility

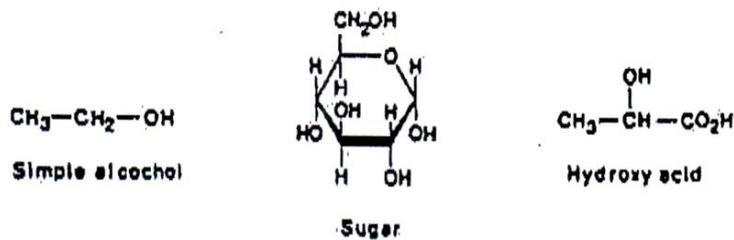


Fig. 2.2.6 Structure of sugar and hydroxy acid.

## 나. 에테르

에테르 작용기는 두개의 탄소원자 혹은 지방족·방향족 사이에 결합된 산소이다. 두가지 종류의 에테르작용기는 물 속의 휴믹물질에서 발견된다. Fig. 2.2.7은 이러한 ether기의 예를 보여준다. Glycoside는 다당류에서 중요한 작용기이다. 일반적으로 물 속의 휴믹 물질에서 ether작용기는 대략 0.5µeq/mg C 정도 존재하거나 30개의 탄소 원자 당 한개 정도 존재한다.

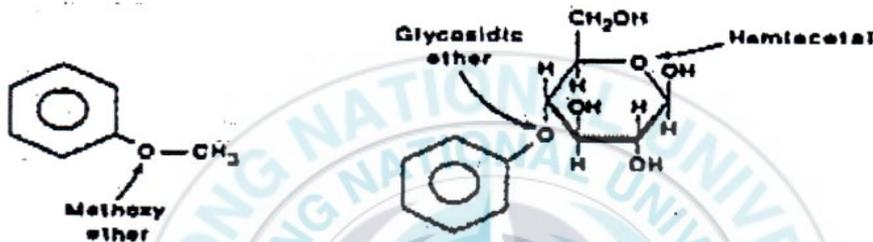


Fig. 2.2.7 Structure of ether function group.

## 다. 케톤과 알데히드

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



알데히드 작용기는 케톤과 유사하나 케톤에서 수소이온이 탄소로 치환된 형태이다.



알데히드는 직선형태의 다당류에서 생성된다. 알데히드는 당의 수산화기와

상호작용을 헤미아세탈이나 당의 일반적인 형태인 고리구조를 형성한다. Fig. 2.2.8에 알데히드 구조에 대하여 나타내었다.

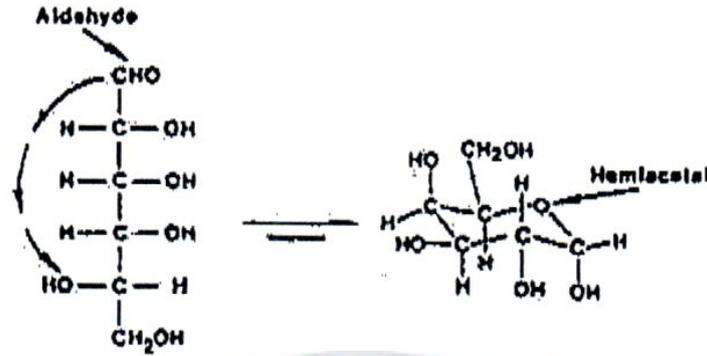


Fig. 2.2.8 Structure of aldehyde

라. 에스터와 락톤

에스터작용기는 수소가 탄소나 지방족·방향족으로 치환된 것을 제외하고 카복실기와 유사하다. Fig. 2.2.9에 에스터 구조에 대하여 나타내었다.



Fig. 2.2.9 Structure of ester function group.

에스터 작용기는 탄닌이나 휴믹물질에서 발견된다. 카복실기로 가수분해할 수 있는 불안정한 작용기이다. 물 속의 휴믹물질에서 약 휴믹물질 1meq/mg으로 적은 정도만 존재한다.

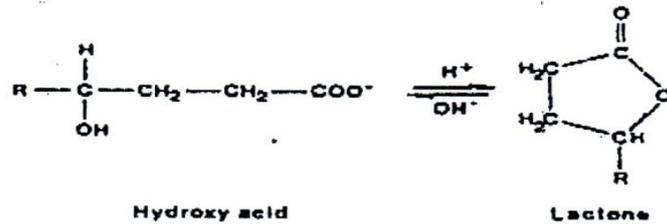


Fig. 2.2.10 Structure of lactone function group.

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

### 2.2.3 염기성 작용기

자연유기물에서 중요한 염기성 작용기는 아미노산, 폴리펩티드, 물속의 휴믹물질에서 발견되는 아민과 아마이드이다. 염기성 작용기는 물과 수소결합을 형성하고 용해도를 증가시킨다. 그러나, 수소를 받아들이는 염기성 때문에 이러한 작용기들은 침전물, 특히 규산염 표면에 흡수된다. 그러므로, 염기성 유기물질의 용해도가 높음에도 흡수에 의해 제거될 수 있다.

#### 가. 아민과 아마이드

아민과 아마이드는 자연유기물의 약 2-3%인 아미노산과 펩티드에서 중요하다 (Fig. 2.2.11) 물에서 대부분의 아미노산은 단백질과 같은 물질의 표면에 결합되어 있으며, 일반적으로 콜로이드 조각에 있을 수 있다.

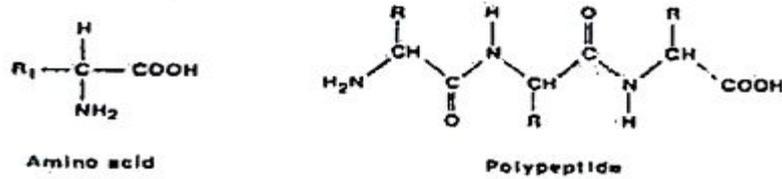


Fig. 2.2.11 Structure of amino acid

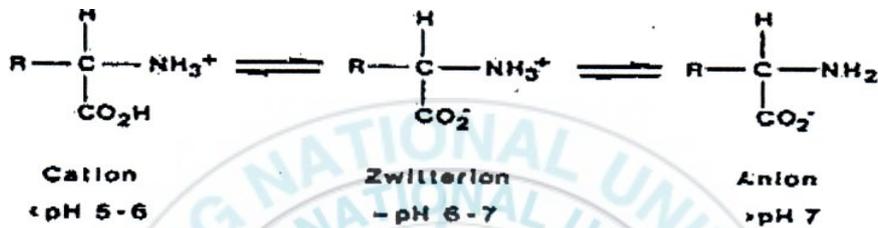


Fig. 2.2.12 The formation of zwitterion

아미노기는 염기성을 나타내는 pKb에 의존하는 유기염기로 작용하며, 수소를 받아들일 수 있다. 그러므로, 양이온이나 음이온처럼, 혹은 pH에 의존하는 썬비터이온처럼 작용한다. 아미노산의 등전점(대략 pH 5-7)에서 알파-아미노기와 알파-카복실기가 이온화되며, 결과적으로 전하를 띠는 형태인 썬비터이온을 형성한다. 썬비터이온을 형성하는 예가 Fig. 2.2.12에 보여진다.

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



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

## 2.3 막분리 기술의 개요

막분리 기술은 미세공을 가진 분리막을 이용하여 액체 또는 기체 속에 존재하는 용질들로부터 선택적인 분리가 가능한 분리 공정으로 정의할 수가 있다. 분리막 공정은 미세공의 크기에 따라 또는 분리할 수 있는 용질의 종류에 따라 역삼투 (RO, Reverse Osmosis)막나노여과 (NF, Nanofiltration), 한외여과 (UF, Ultrafiltration), 정밀여과(MF, Microfiltration) 그리고 전위차를 이용한 ED (Electrodialysis)로 분류된다 (Buros, 1989; Marsh and Eriksson, 1988). Fig. 2.2.3은 각각의 분리막 공정이 분리 할 수 있는 용질을 나타내었다.

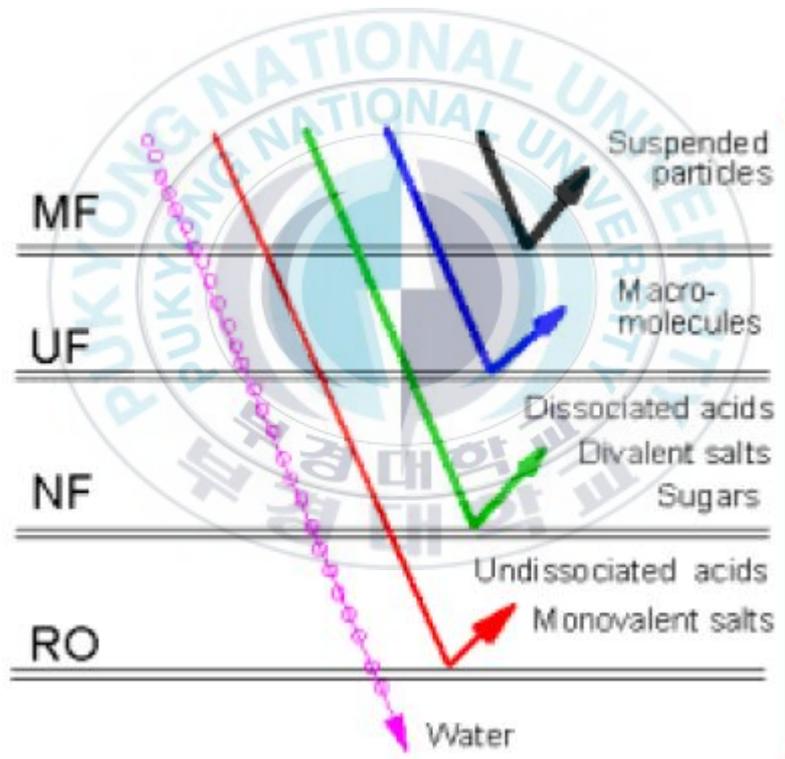


Fig. 2.3.1 Membrane process for liquid separation

역삼투여과 (RO)는 용액의 용매는 통과시키고 저분자량의 용질이나 염은 배제하도록 만들어진 막을 이용하여 분리하는 가압공정으로 적용압은 10~100bar이다. 고염도의 용액을 순수한 물로 분리할 때에 공정이 진행되면 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 (Mallevalle *et al.*, 1996).

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 되는 미량 유기물의 제거를 위하여 고안된 공정이다. 해수로부터 염을 제거하는데 이용되거나 합성유기물질 (SOCs: synthetic organic compounds)의 제거능이 매우 뛰어나다. NF는 물의 연수화 및 소독부산물 전구물질을 제거하는데 주로 이용되고 있으며 NF는 저분자 유기물질을 제거하는데 이용되고 있다. 제거 메카니즘은 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. 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 200~500dalton 정도로 분획분자량이 10,000dalton 이상인 한외여과 (UF)와도 구분된다 (Mallevalle *et al.*, 1996).

한외여과 (UF)는 정수공정 중에서 탁도의 제거나 미생물의 제거를 주된 목적으로 한다. 10,000~100,000 dalton 정도의 유기물에 대한 분획 분자량을 가지므로 이온이나 미량유기물의 제거는 불가능하고 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 $\mu\text{m}$  이상의 공극을 갖는 막을 이용하며, 주로 수중의 무기 콜로이드 입자들의 제거를 통하여 탁도를 감소시키기 위한 공정이다. UF는  $10^{-1}$ ~ $10^{-2}$  $\mu\text{m}$ 의 입경 범위를 가진 물질을 제거하는데 이용되고 있으며, MF는 수중에서  $10^{-1}$ ~1.0 $\mu\text{m}$ 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 비용측면에서도 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 0.1 NTU이하로 제거하는데 사용되는 것으로 보고되고 있다 (Olivieri *et al.*, 1991; Laine *et al.*, 1989; Jacangelo *et al.*, 1989; Jacangelo *et al.*, 1991).

Table 2.2은 Reverse osmosis (RO), Nanofiltration (NF), Electrodialysis reversal (EDR), Ultrafiltration (UF), Microfiltration (MF)의 다섯 가지 막 분리 공정의 기본적인 특성을 나타내고 있는 것이다. Table 2.2에서는 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 세가지로 크게 분류된다. 그리고 UF와 MF는 MWCO가 충분히 조밀하다면, 음용수 중의 원생동물의 대부분을 제거할 수 있으며 탁도나 미생물과 연관된 오염물질을 제거하는데 이상적이라 할 수 있다.

이상의 막분리공정의 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 미생물 뿐만 아니라 용존성 유기물의 제거가 용이하다고 할 수 있다.

Table 2.2 Characteristics of Membrane operation

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

*Mechanism: C=charge, S=size exclusion, D=diffusion*

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

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

## 2.4 막분리 공정의 구조

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

### (1) 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 mm이며, 유입수의 탁도는 1 NTU이하이어야 한다.

### (2) 관형(Tubular)와 중공사형(Hollow-fiber)

실린더 구조의 막의 입경은 유입공간에 따라 달라지며, 유입공간의 크기범위는 다음과 같다.

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

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 6~25mm이며, 수처리에서 통상적으로 사용되는 입경 범위는 13mm 정도이다. 이 모듈의 단점은 비표면적(surface area/volume ratio)이 작고, 유량 부하량이 많을 때는 전력 소모량이 크며, 비용이 많이 들고 막 모듈의 충전 밀도가 낮은 점을 들 수 있다. 장점으로는 다른 형태의 모듈에 비해서 부유 물질의 고농도 부하량에도 견딜 수 있으며 세척이 용이하고 막힘에 대한 저항력이 있어 이러한 단점을 극복할 수 있다.

### (3) 평판형(Plate and Frame)

평막은 평판형 모듈에 사용되는 것으로, 평판형 모듈은 광범위하게 논의되어 왔다. UF 모듈의 충전밀도는 약 100에서 400m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> 정도이며, 일반적으로 유입수의 압력이 5~20bar로 제한되어 있다.

Fig. 2.4.1는 막공정에 이용되고 있는 4가지 기본적인 모듈의 형태를 나타내고 있는 것이다.

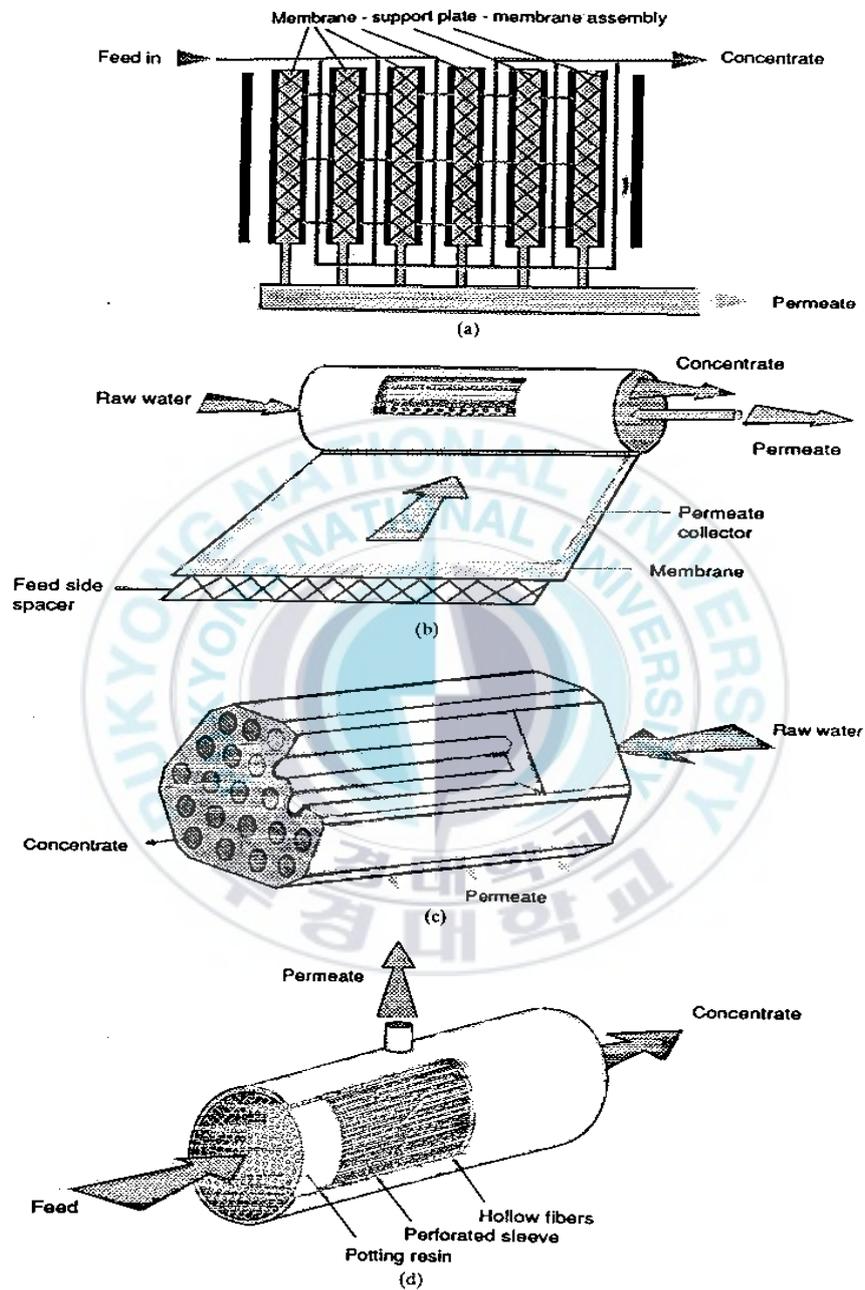


Fig. 2.4.1 Schematic representation of the four principal membrane modules : (a) plate and frame; (b) spiral module; (c) tubular module; (d) hollow fiber.

## 2.5 막분리 공정의 성능평가

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

$$J = \frac{\Delta p}{\mu R_m} \text{-----(2-9)}$$

$\Delta p$  = 막 통과시 압력강하(transmembrane pressure drop, TMP) [N/m<sup>2</sup>]

$\mu$  = 물의 절대점성계수 [N · s/m<sup>2</sup>]

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

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

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

where,  $\sigma_k$  : 실험상수

$\Delta \Pi$  : 삼투압 [N/m<sup>2</sup>]

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 콜로이드

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

$$J = \frac{f r_{pore}^2 \Delta P}{8\mu\theta \delta_m} \text{-----(2-11)}$$

where,  $f$  : 막표면의 개공(open pore) 면적분율  
 $\theta$  : 공극 곡률인자(pore tortuosity factor)  
 $\delta_m$  : 막의 유효두께 [m]

식(2-11)에서 막의 두께가 감소하면 투과플럭스가 향상됨을 알 수 있다. 또한 투과 플럭스는 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  $f$ 가 증가하고 막의 유효두께  $\delta_m$ 는 감소하게 되므로 부분적으로는 투과플럭스는 보완될 수 있다.

직렬저항모형(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 막투과 유속( $J$ )는 막간의 압력차( $\Delta P$ )에 비례하고, 막의 고유저항( $R_m$ )과 흡착등의 막오염에 의한 저항( $R_f$ ), 막표면의 케이크층에 의한 저항( $R_c$ )의 총합과 점도( $\mu$ )의 곱에 반비례한다 (Cheryan, 1998). 그리고, 여기서  $\delta_c$ 는 cake(or gel)층의 두께이고,  $k$ 는 농도분극층을 이루는 물질의 물질전달계수(mass

transport coefficient)이다.

$$J = \frac{(\Delta p - \sigma_k \Delta \Pi)}{\mu (R_m(t) + R_c(\delta_c(t), \dots) + R_{cp}(k, J))} \text{-----(2-12)}$$

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

$$R_c = \frac{180 (1 - \varepsilon_c)^2}{d_p^2 \cdot \varepsilon_c^3} \text{-----(2-13)}$$

where,  $\varepsilon_c$  = cake의 porosity.

$d_p$  = 축적된 입자의 입경.

식(2-13)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.

## 2.6 수처리 분야에서 막분리 공정의 응용

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

### 1) 고도정수처리분야에서 막분리 기술

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

산업의 고도화나 농약의 사용증가 등으로 인해 원수 중에 점차 증가되고 있는 미량 유기오염물 중에는 인체에 매우 악영향을 끼치는 것이 많은데 기존의 응집, 침전, 여과 공정으로 잘 제거가 되지 않아 유입시 상당한 문제를 유발하기도 한다. 특히 상당한 문제로 대두되고 있는 오염물은 할로젠 화합물로,

이는 이 할로젠 화합물 중에 발암 물질이나 발암 가능성이 있는 물질로 알려진 것이 많기 때문이다. 대표적인 것으로는 특히 오염된 지하수에서 많이 발견되는 트리클로로에틸렌(TCE), 테트라클로로에틸렌, 1,1,1-트리클로로에탄 등이 있다. 그러나 이와 같이 원수 중에 존재하는 것보다 더욱 문제시되는 것이 바로 소독부산물(disinfection by-product, DBP)의 전구체인 자연산 유기물질(natural organic matter)이다. 이들의 상당부분은 휴믹산(humic acid), 펄빅산(fulvic acid)과 같은 부식성(humic substance)로 구성되어 있는데 이러한 부식질은 염소처리 과정에서 염소와 반응하여 발암성물질로 밝혀진 트리할로메탄(trihalomethane)과 같은 유기염소화합물을 생성한다. 특히 최근에 지적된 병원균인 Giardia나 Cryptosporidium과 같은 원생동물을 비활성화 시키거나 사멸시키기 위해서는 염소 투입량을 증가시켜야 하는데 이 경우 살균부산물(DBPs)의 생성이 촉진되어 역효과가 나타나게 된다. 따라서 기존의 정수처리 공정에서 원수 중의 자연산 유기물을 얼마나 효과적으로 제거할 수 있느냐 하는 문제가 염소처리 과정에서 살균부산물의 생성 정도를 결정하게 된다 (Edzwald et al., 1985).

이와 같은 심각한 문제들 때문에 미국 EPA에서는 발암성을 갖는 살균부산물의 전구체로 알려진 자연산 유기물을 원수의 물리화학적 특성에 따라 적정 이율이상 살균 전에 제거하도록 법제화하는 등 국제적으로 점점 규제가 강화되고 있다(USEPA, 1994). 미국 등 선진국에서는 이미 정수처리 공정에서 자연산 유기물의 제거를 위한 많은 연구가 이루어져 왔고, 특히 살균제/살균부산물 규제(D/DBPs rule)에 의해 모든 종류의 살균부산물(DBPs)의 생성을 제한하기 위한 방법으로 고도응집(enhanced coagulation)의 수행을 통한 자연산 유기물의 제거를 요구하고 있다(Edwards, 1997). 국내에서도 최근 먹는 물 수질기준항목이 55개로 증가하였고 규제기준치도 점차 강화되고 있다. 현재 국내에서는 살균부산물로 트리할로메탄의 총량을 0.1mg/L이하로 규제하고 있으며 계속적으로 기타의 살균부산물을 포함한 유기물질을 추가한 수질기준 개선안이 준비중이다. 현재 대부분의 정수장에서는 탁도 뿐만이 아니라 원수중의 자연산 유기물을 사전에 제거하기 위한 보다 강화된 규제기준이 제시되고 있다. 그러나 고도응집은 응집에 의해 일정 비율 이상의 자연산 유기물을 제거

해야 하므로 과도한 화학약품(응집제)의 투입이 요구되고 그로 인해 고비용, 다량의 화학 슬러지 발생, 수질에 따른 효율 저하 등의 부가적인 문제점이 지적되고 있다(White et al., 1997). 이와 같은 문제를 극복하기 위한 방안으로 화학약품의 투입이 필요없고 단순히 오염물질을 물리적인 방법으로 효과적으로 제거할 수 있는 막분리(membrane separation) 기술을 이용한 정수처리 공정이 최근 큰 관심을 끌고 있다(Adham et al., 1996; Magara et al., 1998).

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

막분리 공정은 분리막의 세공 크기에 따라 원수 중에 존재하는 처리 대상 물질을 거의 완벽하게 분리하여 제거할 수 있는 고도의 분리공정이다. 현재 전 세계적으로 수처리 분야에서 상용화/실용화가 확대일로에 있으며 21세기를 내다보며 계속 주목받게 될 수처리 분야의 핵심기술로 부각되고 있다(Malleville et al., 1996). 따라서 환경규제강화에 따른 처리기술의 고도화, 수자원 부족 및 수질 저하에 따른 처리수 재이용, 오염물의 원천적 발생을 최소화하기 위한 청정생산기술 개발 등 우리나라의 물 문제를 해결하고 아울러 환

경기술의 국제 경쟁력을 확보하기 위한 측면에서 막분리 공정의 개발이 무엇보다 중요하다고 볼 수 있다. 막분리 공정의 경제성은 궁극적으로 에너지 효율성과 여과 플럭스(flux) 및 여과수 수질의 향상에 달려있다. 따라서 막오염 메카니즘의 규명을 통한 막오염 제어기술, 에너지 효율성이 높은 모듈 및 시스템 개발, 타공정의 혼성 시스템 구성 등에 대한 지속적인 연구가 요구된다. 이외 달성도에 따라 수처리 분야에서 향후 국제경쟁력이 좌우되므로 현재 이 분야의 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다.

## 2) 국내의 폐수 재이용 현황

우선 중수도 및 고도처리기술 분야에서 막분리 기술은 중요한 핵심기술로 작용하고 있다. 왜냐하면, 분리막의 세공 크기(수  $\mu\text{m}$ - 수십  $\mu\text{m}$ )와 막표면 전하에 따라 원수 및 하·폐수 중에 존재하는 처리대상물질(유기·무기 오염물질, 미생물 등)을 거의 완벽하게 분리하여 제거할 수 있기 때문이다. 또한 막분리 공정은 모듈화 되어있어 다른 물리화학적 또는 생물학적 처리공정과 쉽게 조합되어 효과적인 혼성시스템(hybrid system)을 구성할 수 있으며 시스템의 확장이 용이하고 집적화(compact)되어 있는 많은 장점을 지닌 고도의 분리기술이다.

따라서 막분리 기술은 수처리 분야에서 1) 양질의 음용수 및 공업용수의 생산 2) 하·폐수의 고도처리 및 재이용, 그리고 3) 무방류 시스템 개발과 관련된 청정/실용화가 확대일로에 있으며 21세기를 내다보며 계속 주목받게 될 수처리 분야의 핵심기술로 자리잡고 있다(Martinez et al., 1999). 하·폐수의 고도처리 및 재이용을 위해서 콜로이드 물질 제거, 영양소(질소, 인)제거, 살균 등이 요구되는데 막분리 단독공정 또는 생물학적 처리공정과 혼성시스템을 구성하여 중수를 생산할 수 있고 이 중수는 지하수 보충수, 청소수, 화장실 세척수 등으로 재이용 함으로써 용수 및 폐수의 절감에 효과를 거두고 있다(Asano & Levine, 1996). 또한 산업체에서 폐수의 고도처리 후 공업용수로 공정내부에 재사용 함으로써 폐수감량 또는 무방류 시스템을 구축하여 오염예방에 크게 기여하고 있다. 미국의 경우 하·폐수의 재사용은 크게 두 가지로 나뉘는데 1) 음용수로의 재사용과 2) 비음용수로의 재사용이며 음용수로의 재사용은 다시 세 가지 경우로 세분화되는데 1) 직접 재사용 2) 비계획적 간접 재

사용 3) 계획적 간접 재사용이다(Asano, 1998). 음용수로서 재사용에서 직접 재사용은 하·폐수의 고도처리수를 일반 지표수나 지하수에서 얻은 음용수와 함께 가정으로 직접 공급하는 것을 말한다. 반면, 비계획적 간접 재사용은 (갑)지역에서 배출한 하·폐수를 처리한 후 상류에서 방류할 경우 하류의 (을) 지역에서 상수원으로 사용하여 정수처리공정을 거친 후 가정으로 공급되는 것을 말하며 계획적 간접 재사용은 (갑)지역에서 배출한 하·폐수를 처리한 후 처리수를 계획적으로 상류로 수송한 후 (갑)지역에서 상수원으로 재사용하는 것을 말한다. 음용수로의 재사용에서 직접 재사용은 아직도 심리적, 위생적 요인들로 말미암아 꺼려지고 있으나 간접 재사용은 엄격한 수질관리와 고도처리 공정의 적용을 통해 여러 곳에서 시도되고 있으며 비음용수로의 재사용은 많은 지역에서 활용되고 있다. Fig. 1은 미국의 캘리포니아 주의 오렌지 카운티 Water Factory 21의 간접 음용수 재사용 공정과 콜로라도 주의 덴버시의 직접 음용수 재사용 공정을 나타낸다(Asano, 1998).

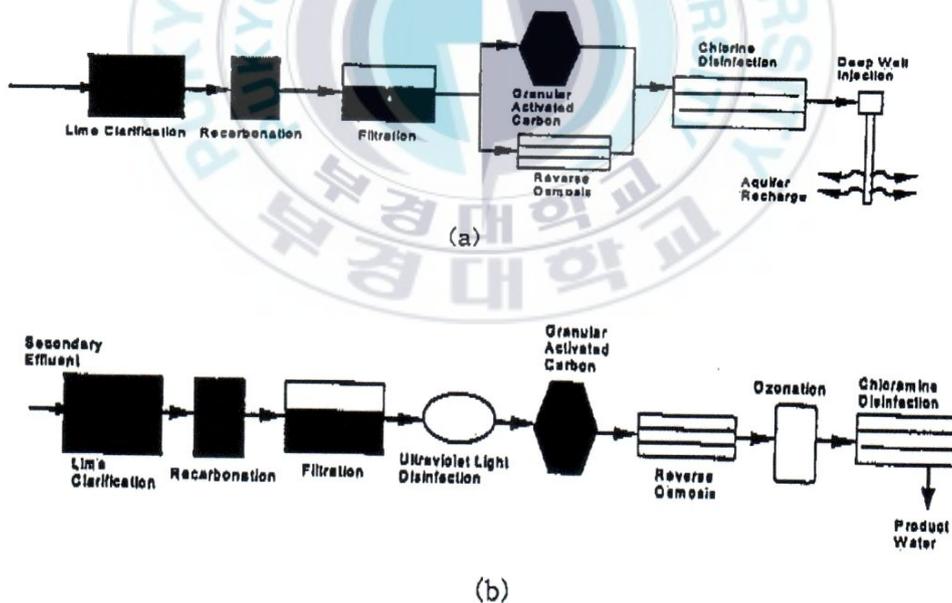


Fig. 2.6.1 Example of potable water reuse systems. (a) Indirect potable water reuse(Water Factory 21, Orange County, California), (b) direct potable water reuse(Denver, Colorado)

Water Factory 21에서는 화학침전, 탄산화, 여과, 활성탄 흡착 혹은 역삼투, 살균의 과정을 거쳐 음용수 수준으로 처리한 후 염수(salt water)의 침투를 방지하기 위하여 음용수로 사용되는 지하수를 보충하고 있다. 본 공정은 직접 재사용 공정의 가능성을 평가하기 위한 것으로 1983년에 시작하여 1993년까지 진행되었으며 본 고도정수처리공정은 알려진 음용수 수질항목의 기준치를 만족시키는 신뢰할 만한 공정인 것으로 입증되었다. 그리고 미국의 하·폐수 재사용은 처리공정에 기초를 둔 접근법과 생산된 수질에 기초를 둔 접근법으로 크게 두 방향에서 접근되고 있는데 주정부의 정책과 밀접한 관계가 있다. 캘리포니아주와 같은 경우는 중수를 생산하기 위해서는 정해진 일정한 처리공정들을 거쳐야 하는 것을 강조하는 반면 아리조나주와 같은 경우는 생산된 처리수의 COD, 부유물질 농도, 질소농도, 인농도, 탁도, 대장균 수 등 수질에 따라 재사용 여부를 결정한다. 그러나 정해진 수질 규제치를 만족하였다고 하여 수질의 위생적 안전성을 보장할 수 없다는 것이 보고되면서 정해진 처리공정과 생산된 중수의 수질을 동시에 규제하고 있다(Mujeriego & Asano, 1999; Adin & Asano, 1998). 공정들의 경제성 평가 및 기술적 타당성에 관한 연구도 진행되고 있으며 비록 규정된 공정이 아닐지라도 사용될 공정이 규정된 공정만큼 효과적인 것이 증명될 경우에는 대체가 가능하도록 하고 있다. 최근 한 장기(약 12년) 연구결과 보고에서 하수를 산화지(oxidation pond)를 거친 후 습지(wetland)와 자외선 살균 공정으로 처리하였을 경우 BOD, 부유물질, 탁도, 대장균, 질산성 질소 등의 제거율과 함께 경제성 평가를 수행하였는데 재사용 공정으로 타당한 것으로 평가되었다(Gearheart, 1999). 미국 외에도 최근 이스라엘에서는 건천이나 마른 계곡에 물을 공급하여 자연을 복원시키기 위해 하·폐수를 재생하여 재사용하는 연구가 진행되고 있다(Freidler, 1999; Juanico & Freidler, 1999). 일본에서는 80년대에 하·폐수의 처리수 재이용 공정으로 MBR(membrane bioreactor)을 이용한 중수도 시스템의 개발을 들 수 있다. 1960년대 후반 미국에서 처음 시도되었으나 실효를 거두지 못했고 80년도 일본에서 내압식 평판형 막모듈을 이용한 UBIS(ultrafiltration bio-system)라는 상품으로 개발되어 고층 빌딩의 하수를 고도처리 하여 화장실 세척수로 재이용하는데 성공하였다. 그러나 내압식은 에너지 과소비의 단점이 있어 외압식

또는 침지형 모듈이 에너지 절약면에서 새로이 등장하였다(호주의 Memtec, 일본의 Mitsubishi, 캐나다의 Zenon사). 현재 Mitsubishi의 침지형 모듈을 이용한 하수처리용 MBR 공정이 일본에만 186개가 설치되어 가동되고 있다. 그러나 모든 MBR 처리수가 재사용되고 있는 것은 아니다(Churchouse & Wildgoose, 1999). 그리고 지난 몇 년간 MBR 기술의 영역에서는 급속한 발전이 이루어져 왔다. 10년이 채 안되는 기간에 MBR은 실험규모에서 1일 만톤이 넘는 규모의 실용화가 이루어졌으며, 최근 5년사이에 공장수 등으로 그 규모가 빠른 속도로 증가하였다. 그리고 현재 상용화된 침지형 MBR 중 8년이 상 안정되게 운전되고 있는 것이 있으며 운전이 매우 용이한 것으로 평가되고 있다. 규모도 100배이상 증가하였고 분리막의 수명은 걱정했던 것만큼 짧지 않았다. 규모가 증가함에 따라 비용은 크게 감소하였다. 그리고 폐수의 방류기준이 강화되고 용수 사용이 점점 까다로워져서 막분리 기술에 대한 관심이 점점 높아지고 있다. 호주의 Earing 전력소는 하수처리장의 2차처리수를 정밀여과와 역삼투 공정을 이용하여 고도처리를 수행함으로써 전력소의 비음용수 용으로 재사용하고 있으며 하루당 4,000톤의 음용수를 절약할 수 있었다고 보고되고 있다(Reith & Birkenhead, 1998). Canary Islands의 Lanzarote은 상시 수자원이 부족한 지역이며 지난 20년 동안의 인구증가와 경제성장은 물 수요를 계속적으로 증가시켜왔는데 1997년 이후 정밀여과와 역삼투 공정을 이용하여 하루 1,200톤의 용수를 바닷물로부터 얻고 있다. 벨지움에서는 지하수를 이용하여 음용수를 생산하는데 지속적인 물 생산을 위해 하수를 정밀여과 혹은 한외여과와 역삼투를 거친 후 재충전하고 있다.

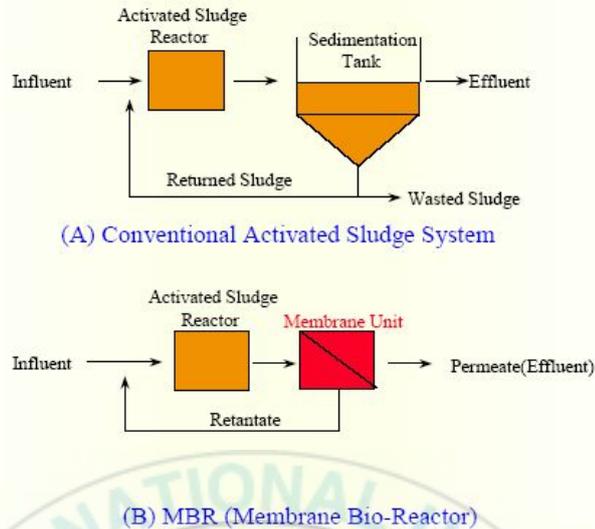


Fig. 2.6.2 Conventional activated sludge system and MBR process.

최근 타공정과 막분리 기술을 조합하여 하·폐수를 재생하는 연구들이 다 소 진행되고 있다. 고농도의 식품폐수가 혐기성 반응조, 포기조, 2차 침전조를 거쳐 처리한 후 한외여과와 역삼투를 이용하여 고도처리를 수행하여 공정의 냉각수로 재사용 하는 공정이 소개되었다(Roeleveld & Maaskanr, 1999). 이 경우 재사용수의 비용은 음용수나 지하수의 사용과 비교할 때 거의 유사하거나 낮은 것으로 평가되었다. 또 다른 식품산업에서는 입자성 물질의 제거를 위한 전처리를 거친 후 2 단계의 나노여과를 수행하였고 생산된 물은 살균후 세척수나 냉각수, 보일러 용수로 재사용 될 수 있는 것으로 보고되었다(Fahnrich et al., 1998). 섬유산업폐수의 재사용을 위한 몇 가지 막분리 시스템이 소개되고 있는데 1)정밀여과+나노여과, 2) 응집+사여과+역삼투, 3) 전처리(bag filter+cartridge filter)+NF, 4) 전처리(bag filter+cartridge filter)+NF 공정들이 소개되고 있다(Sojka-Ledakowicz et al., 1998;Rozzi et al.,1999). 1의 경우는 120-160mg/L COD의 유입수가 들어가 최종 유출수로 평균 24mg/L COD로 공업관로수 수질기준인 30mg/L 이하를 유지하여 재사용이 가능하였 으며 2)의 경우는 COD값이 10mg/L인 보다 더 양질의 수질을 유지할 수 있었

다. 1)의 경우에 막오염이 유발되었는데 70mg/L의 고분자 알루미늄을 첨가하여 콜로이드성 입자에 의한 정밀여과 공정의 막오염을 방지하고자 하였다. 3)과 4)의 경우는 색도를 각각 98.7%, 99.6% 제거하였고 COD는 54%, 66.3% 제거할 수 있었으며 공업용수로 제한적으로 사용될 수 있었다. 국내의 경우 정밀여과막(MF, microfiltration)은 부유고형물질을 제거하는 용도로 이용되고 한외여과막(UF, ultrafiltration)은 자동차, 전착도장의 도료회수와 제지 및 펄프의 섬유사 재이용에 많이 사용되며 최근에는 미생물을 이용한 생물반응조와 함께 사용하여 처리효율을 극대화시키는 것이 많이 연구되고 있다.

폐수 재이용 시스템은 상수 사용량을 줄여 용수공급 단가를 낮추는 목적으로 적용되는 면이 있으나 현재는 지역특성상 폐수 방류가 어렵거나 배출부담금이 높은 지역에 폐수처리를 무방류 또는 저 부하 방류하여 대외여건을 달성하는 목적으로 적용되고 있다. 따라서 폐수 재이용 시스템 도입 결정시 알맞은 사용처를 선정하지 못하는 경향이 있으며, 또한 폐수 재사용 시스템에 대한 정확한 기술검토가 이루어지지 못하여 많은 시행착오를 겪는 경향이 있다.

### 3) 폐수 재이용 기술

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

폐수 재이용은 재이용수가 사용되는 형태와 오염원 배출에 따라 크게 순환사용, 재이용 그리고 무방류의 개념으로 구분된다. 순환사용은 사용 중에 오염된 불순물을 제거하여 사용목적에 따라 재사용 하는 형태로 대표적인 예로는

냉각탑의 용수사용과 발전소의 보일러 급수 사용이 있다. 재이용은 어떤 목적으로 사용한 용수를 처리 또는 그대로 다른 이용 목적에 재이용 하는 형태로 가장 일반적인 재이용 형태이다. 무방류는 시스템 내에서 폐수의 방류를 수반하지 않는 형태로 계내에서 손실된 양만큼의 급수를 공급하는 형태로 방류가 없는 것이 기본 요소가 된다.



### Ⅲ. 재료 및 방법

#### 3.1 농축수 수질특성 분석

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

Table 3.1 Characteristics of raw water

Item	Unit	Concentrated water1	Concentrated water2
Temp.	℃	18~20	18~20
pH	-	7.2	7.2
Turbidity	NTU	0.5	0.5
UV <sub>254</sub>	cm <sup>-1</sup>	0.612	0.314
TOC	mg/L	25	10
SUVA	m <sup>-1</sup> /mg/L	2.45	3.14
Alkalinity	mg/L as CaCO <sub>3</sub>	45~50	45~50

### 3.2 유기물의 성상별 분류

본 실험에서는 유기물질(NOM)을 소수성 물질인 humic substance와 친수성 물질인 nonhumic substance로 분리하기 위하여 Amberlite XAD-8 수지를 이용하였다. 각 수지를 사용하기전의 수지 자체의 DOC가 매우 높기 때문에 (약 1,000 mg/L), 먼저 수지의 전처리 과정을 거쳐야 한다. 본 실험에 사용된 수지의 cleaning 과정은 다음과 같다.

- ① 수지를 0.1N NaOH 용액에 24시간 이상 담가 둔다.
- ② Soxhlet 추출장치를 이용해서 헥산, 메탄올, 아세트니트릴, 디에틸에테르, 메탄올순으로 각 용매를 24시간 동안 Soxhlet 추출하며 총 5일 동안 실시한다.
- ③ 추출시킨 수지를 메탄올 또는 0.1N NaOH 용액에 보관한다.
- ④ 칼럼에 전처리된 수지를 충전한다.
- ⑤ 순수, 0.1N NaOH, 0.1N HCl의 순으로 칼럼 유출수의 DOC가 1 mg/L 이하로 될 때까지 산과 염기를 통과시킨다 (Thurman *et al.*, 1981; Leenheer, 1981). 이때 칼럼에 충전된 수지를 건조된 상태로 두어서는 안되기 때문에 실험하는 동안 적어도 bed 부분에 대해 1 bed volume 정도는 축축히 유지한다. 그리고 수지가 충전된 칼럼으로의 시수의 통과 속도는 4mL/min으로 일정하게 유지시킨다.

Cleaning 과정을 거친 칼럼에 시수를 통과시킨다. 통과시키기전 시수를 0.45 $\mu$ m membrane filter paper로 여과시킨후 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 산성화시켜 2시간 방치한 후 0.45 $\mu$ m membrane filter로 여과하여 그 여액을 fulvic acid라고 분류하였고, 여과지 위에 남은 잔류물은 0.1N NaOH 250mL로 용해시켜서 그 용액을 humic acid라고 분류하였다 (Yeh *et al.*, 1993). 모든 수지 통과시 유속은 4mL/min으로 유지하였다. 이상과 같은 유기물 분류 과정을 Fig. 3.2.1에 간략히 도식화 하였다.

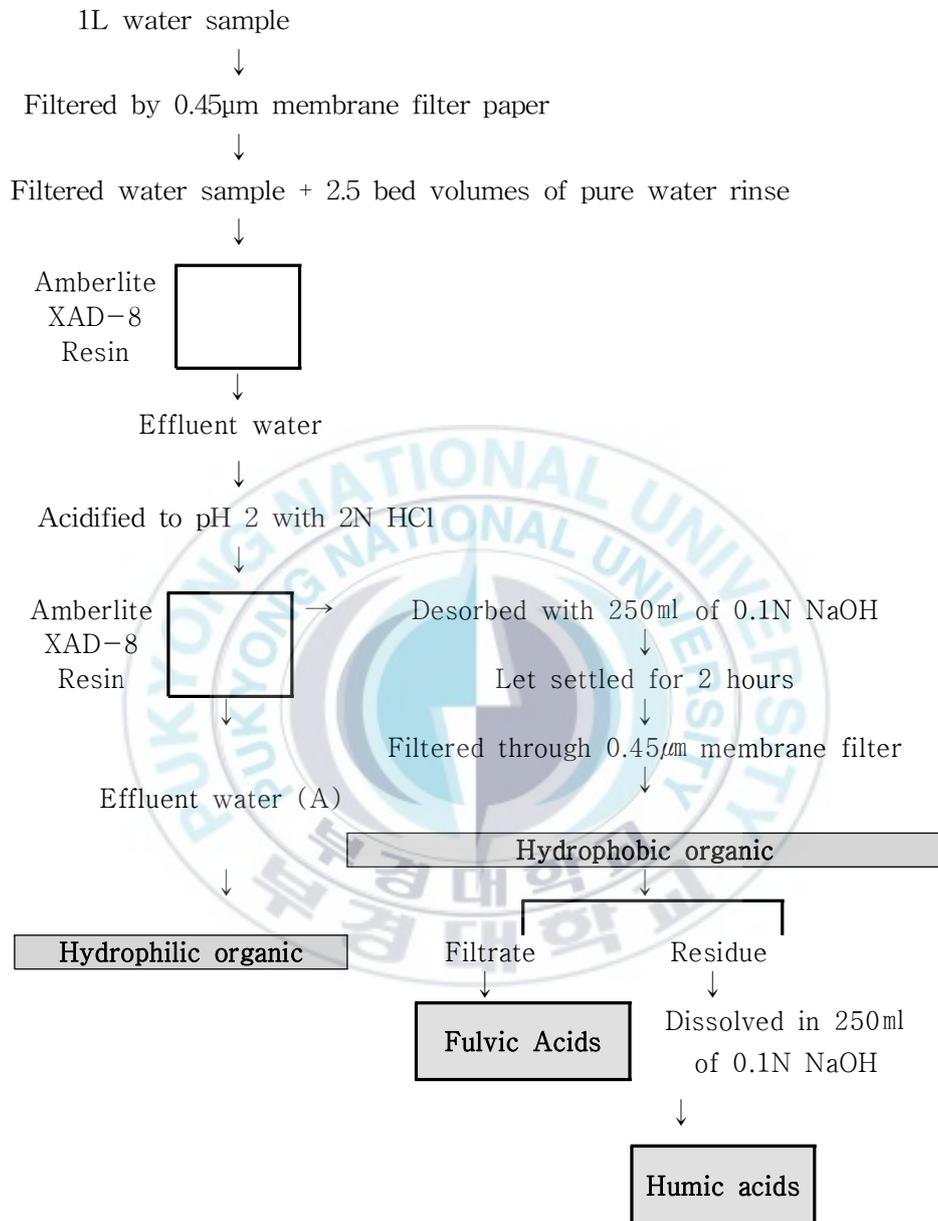


Fig. 3.2.1 Analytical procedure for natural organic matter fractionation

### 3.3 한외여과 (UF)막 공정

#### 3.3.1 막힘형 (Dead-end flow) 한외여과 장치

본 실험에 사용된 batch type UF membrane 장치는 막힘형 형태로 Fig. 3.3.1과 같다. 사용된 막은 Millipore사에서 제조된 것으로서 평판 disc 형태의 막으로 지름은 76mm, 막면적은  $4.54 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 이며 상층부의 두께는  $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 이며 지지층의 두께는  $50 \sim 250 \mu\text{m}$ 이다. UF막은 100kDa, 30kDa이며 친수성과 소수성 재질의 막을 사용하여 실험을 실시하였으며 압력적용은 질소가스를 이용하여 일정하게 UF cell에 주입하였다. 투과 flux는 투과수를 전자저울을 이용하여 측정 후 산정하였다.

#### 3.3.3 한외여과(UF)막 흡착실험

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

### 3.3.4 한외여과(UF)막 세척방법

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

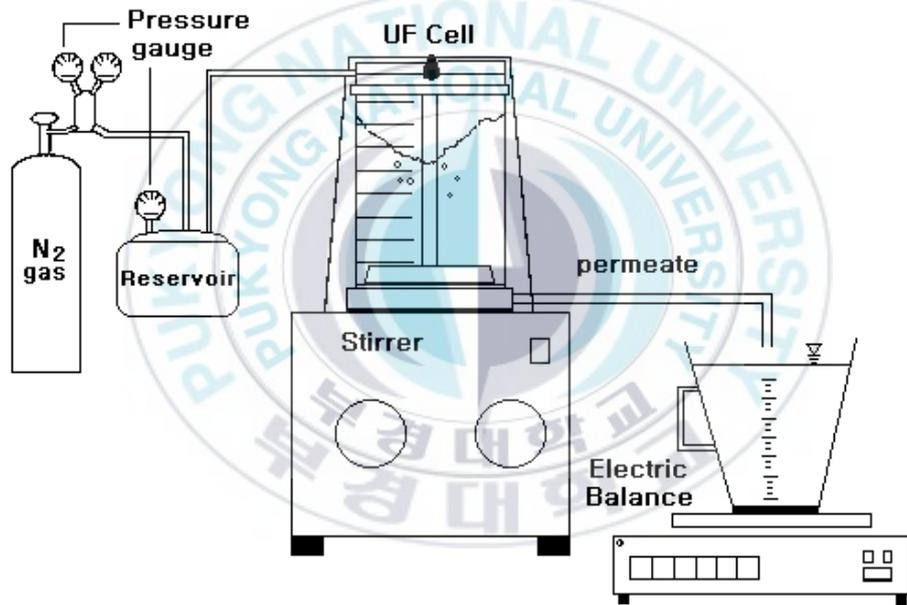


Fig. 3.3.1 Schematics of batch type UF membrane filtration assembly.

### 3.4 수질분석방법

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

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

수중에 존재하는 유기물의 농도를 정량화하기 위해 측정하였으며, 정확한 측정을 위하여 TOC vial은 크롬산 세척액으로 잔존 유기물 성분을 모두 세척한 다음 증류수로 재세척하여 사용하였다. 분석은  $C_8H_5KO_4$ (anhydrous potassium biphthalate)와  $Na_2CO_3$ (anhydrous sodium carbonate),  $NaHCO_3$ (anhydrous sodium bicarbonate)을 표준용액으로 사용하여 각각 TC와 IC의 검량선을 적정범위로 작성한 후 분석을 실시하였다. 시료 분석은 즉시 실시 하였으며 그렇지 못할 경우 빛과 대기에 노출되지 않도록 하여 4℃의 냉장소에서 보관하였다.

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

여러 유기탄소 화합물들이 수중에서 lignin, tannin, humic 물질 등의 형태로 존재한다. 이러한 유기탄소 화합물질은 200~400nm의 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 이상을 하고있는 물질들이 빛을 흡수하는 것에 근거한다. 이러한 이유때문에 UV-254nm가 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 254nm에서 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 254nm의 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 제거정도를 나타내는 유용한 지표로 사용되고 있다.



## IV. 결과 및 고찰

### 4.1 한외여과막의 재질에 따른 정적흡착 특성

막의 재질에 따른 유기물의 흡착특성을 살펴보기 위하여 정적흡착 실험을 실시하였다. Fig. 4.1.1은 농축된 낙동강원수내 유기물을 이용하여 초기 DOC 농도를 25mg/L로 조정하였으며 XAD-8 수지를 이용하여 친수성과 소수성 유기물로 분류하여 각 유기물질에 대하여 막의 재질에 따라 정적흡착실험을 나타내었다. 그림에서 C(e)는 평형상태에서 막의 표면에 흡착할 수 있는 유기물질의 량 (mg/L)이며 C(t)는 시간 t에서 흡착된 유기물질의 량 (mg/L)을 나타내고 있다. 막의 재질에 따른 영향을 살펴보면 친수성재질의 막에 비하여 소수성재질의 막의 경우 흡착율이 크게 나타나고 있으며 친수성 유기물질에 비하여 소수성 유기물질의 경우 빠른 흡착율을 보이고 있다. Tipping(1984)의 연구결과에 의하면 휴믹산과 풀빅산의 흡착실험에서 풀빅산에 비하여 분자량이 크며 다소 소수성 경향이 강한 휴믹산 성분이 흡착강도가 크다고 보고하였다. Fig. 4.1.1에서 막의 재질에 따라 시간에 따른 흡착특성결과에 의하면 소수성 유기물의 경우 소수성 유기물이 흡착된 시간을 막의 재질에 따라 비교하여 보면 친수성 재질의 막보다 소수성 재질의 막에서 더 빠른 흡착율을 보이고 있다. Fig. 4.1.2는 Fig. 4.1.1과 동일한 실험에서 초기 DOC 농도를 10mg/L로 조정하여 친수성과 소수성 유기물로 분류하여 막의 재질에 따른 정적흡착실험을 수행하였다. Fig. 4.1.1과 유사한 결과를 보이고 있으며 막의 재질에 따른 영향을 살펴보면 친수성재질의 막에 비하여 소수성재질의 막의 경우 흡착율이 크게 나타나고 있으며 유기물에 대한 영향을 살펴보면 친수성 유기물질에 비하여 소수성 유기물질의 경우 빠른 흡착율을 보이고 있다. 그러나 Fig. 4.1.1과 Fig. 4.1.2에서 초기 DOC 농도에 대한 흡착특성을 살펴보면 초기 DOC 농도가 낮은 10mg/L의 경우 막에 대한 흡착율이 다소 낮게 나타나고 있다. 이는 높은 농도에서 물질전달율이 더 높기 때문에 유기물의 흡착율이 크게 나타나고 있다고 판단된다.

유기물의 성상별 막에 대한 흡착특성의 비교를 이해하기 위해서 Jones

(2000)에 의해 제안된 식(4-1)을 이용하였다.

$$\frac{C(t)}{C(e)} = 1 - \exp\left[\left(\frac{-2C_0\alpha}{C_e}\right)\left(\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\right)\right] \text{-----}(4-1)$$

식(4-1)은 흡착특성을 표현하는 식으로 막에서 발생하는 흡착율을 나타내고 있다. 흡착으로 인한 평형값은 주어진 농도에서 실험적으로 구하였으며 확산계수  $D$ 는 일정하게 두었으며 시간  $t$ 와 초기농도  $C_0$ 는 실험적으로 통제가 가능하였으며 미지의  $\alpha$ 는 흡착이 진행되는 흡착율을 표현하는 변수로서 사용되었다. 여기서  $\alpha$ 는 흡착속도를 나타내는 변수로서 표현할 수 있으며  $\alpha$ 가 크다는 것은 흡착속도가 상대적으로 빠르다는 것을 의미함을 알 수 있다. Fig. 4.1.1과 Fig. 4.1.2의 실험결과를 바탕으로 식(4-1)에 적용하여 얻어진 흡착율을 Table 4.1.1에 나타내었다. 앞선 결과와 동일하게 흡착율  $\alpha$ 값을 비교하여 보면 동일한 유기물질의 경우 소수성 재질의 막의 경우 더 큰 값을 나타내고 있으며 동일한 막의 재질의 경우 소수성 유기물질의 경우 더 큰 값의 흡착율을 보이고 있다.

Table 4.1.1 Estimation of adsorption rate ratios for different organic matter and membrane properties

Organic		Membrane material	$\alpha^*$		Adj. $R_{sqr}$	
			Hydrophilic membrane	Hydrophobic membrane	Hydrophilic membrane	Hydrophobic membrane
25mg/L	Hydrophilic substance	0.010	0.016	0.9873	0.9803	
	Hydrophobic substance	0.033	0.077	0.9770	0.9823	
10mg/L	Hydrophilic substance	0.008	0.012	0.9762	0.9718	
	Hydrophobic substance	0.026	0.063	0.9573	0.9567	

\*  $\alpha$ : Adsorption rate ratio

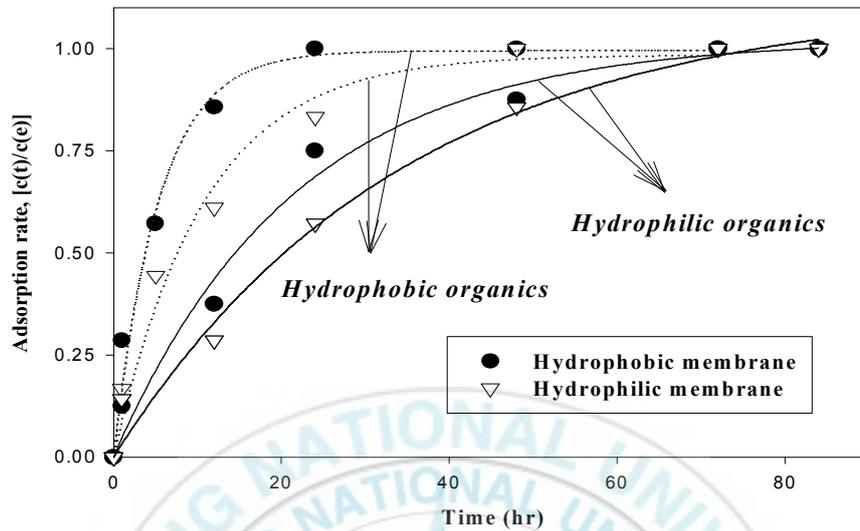


Fig. 4.1.1 Adsorption kinetics of hydrophobic and hydrophilic membrane on NOM fractionated water (Initial DOC: 25mg/L)

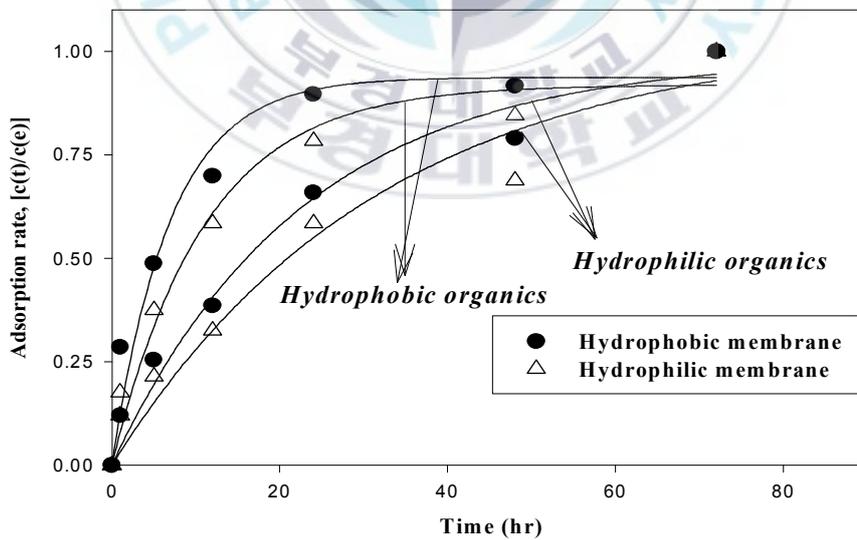


Fig. 4.1.2 Adsorption kinetics of hydrophobic and hydrophilic membrane on NOM fractionated water (Initial DOC: 10mg/L)

## 4.2 정적흡착특성에 따른 투과 플럭스 변화와 막오염 특성

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

Fig. 4.2.1은 소수성 막을 이용하여 초기 DOC농도를 25mg/L로 농축한 낙동강 원수에 대하여 수지를 이용하여 소수성 유기물과 친수성 유기물로 분류하여 정적흡착실험을 실시한 후 플럭스 변화와 물리·화학적 세척후의 플럭스 변화를 살펴보았다. 물리적 세척은 순수 투과수의 10% 양으로 세척을 실시하였으며 화학적 세척은 0.1 N NaOH을 이용하여 2시간동안 막을 담귀두었다가 순수로 세척을 실시하였다. 플럭스 산정은 정적흡착실험의 전과 후에 순수에 대한 투과 플럭스를 산정하여 유기물 흡착전·후의 순수 투과 플럭스 비를 상대적으로 나타내었으며 물리·화학적 세척후에도 세척 전과 후의 순수 투과 플럭스를 산정하여 초기 순수 플럭스에 대한 상대적인 비로 나타내었다. Fig. 4.2.1에 나타난바와 같이 흡착실험후 투과 플럭스는 친수성유기물의 경우 35% 정도의 투과 플럭스 감소로 보이고 있으며 소수성유기물의 약 60%의 투과 플럭스 감소율을 보이고 있다. 또한 물리, 화학적 세척의 영향을 살펴보면 친수성 유기물의 물리적 세척을 실시한 경우 5%미만의 회복율을 보이고 있으며 화학적 세척의 경우 10%미만의 회복율을 보이고 있다. 또한 소수성 유기물의 경우 물리적 세척으로 8%정도의 회복율을 보이고 있으며 화학적 세척으로 약 15% 정도의 회복율을 보이고 있다. 앞선 흡착 실험 결과에서와 같이 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 더 빠른 흡착율을 보이고 있으며 또한 소수성재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 유기물의 흡착강도가 크기 때문에 소수성재질의 막의 경우 더 많은 유기물 흡착이 발생하여 막표면에서 비가역적인 오염을 더 유발하여 플럭스 감소율이 크게 나타난다. 이에 따라 막의 재질에 따라 물리·화학적 세척의 영향이 크게 나타난다고 판단된다.

Fig. 4.2.2는 투과 플럭스 감소의 원인을 규명하기 위하여 Fig. 4.2.1과 동일한 실험조건에서 유기물질에 의한 막의 저항의 종류와 그 값들을 산정하여 나타내었다. 저항값의 산정은 여러 연구자들에 의하여 다양한 방법으로 산출되

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

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \text{-----}(4-2)$$

식(4-1)에서  $J$ 는 투과 플럭스,  $\Delta P$ 는 적용된 압력,  $R_T$ 는 저항의 합이며  $R_T = R_m + R_c + R_i$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서  $R_m$ 은 막자체의 고유저항으로서 깨끗한 막을 순수를 투과하여 구할 수 있으며,  $R_c$ 는 cake층의 형성에 의한 저항으로 시수를 투과한후 플럭스를 산정하여 구할 수 있으며,  $R_i$ 는 비가역적인 오염에 의한 저항으로 화학적 세척후에 플럭스를 산정하여 나타낼 수 있다.

Fig. 4.2.2에서 나타난 바와 같이 소수성 유기물의 경우  $R_m$ 은 22% 정도를 차지하고 있으나  $R_c$ 는 58% 정도를 차지하고 있다. 그러나 친수성 유기물의 경우  $R_m$ 은 상대적으로 38% 정도를 차지하고 있으나  $R_c$ 는 50% 정도로 소수성 유기물에 비하여 낮은 케이크층 저항을 보이고 있다. 이는 소수성 유기물의 경우 친수성 유기물에 비하여 막의 흡착이 더 많이 일어나고 있음을 알 수 있으며 비가역적인 저항을 살펴보면 소수성 유기물이 더 큰 값을 보이고 있다. 이는 소수성 유기물이 친수성 유기물에 비하여 물리화학적 세척에 의하여도 제거가 잘 이루어지지 않고 막오염을 더 많이 유발하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4.2.3은 Fig. 4.2.1과 동일한 실험조건에서 친수성재질의 막을 사용하여 투과 플럭스를 산정하여 플럭스 변화를 살펴보았다. 전반적으로 Fig. 4.2.1의 소수성 재질의 막의 경우와 유사한 경향을 보이고 있으며 친수성 유기물의 경우 물리화학적 세척의 영향을 크게 나타나지 않고 있다. 그러나 소수성 유기물의 경우 물리적 세척의 영향을 작게 나타나고 있으나 화학적 세척의 영향은 다소 크게 나타나고 있다. 이는 소수성 유기물의 특성상 막에서 발생하는 흡착율이 크기 때문에 화학적 세척에 의한 용해가 많이 발생하는 것으로 판단된다.

Fig. 4.2.4는 투과 플럭스 감소의 원인을 규명하기 위하여 Fig. 4.2.3과 동일한 실험조건에서 식 (4-1)을 사용하여 유기물질에 의한 막의 저항의 종류와 그 값들을 산정하여 나타내었다. 소수성 재질의 막에 비하여 친수성 재질의 막의 경우 막 자체의 고유저항이 더 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 친수성 유기물의 경우 케이크 층의 저항이 크게 나타나고 있는 반면 소수성 유기물의 경우 비가역적인 오염에 의한 저항이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 친수성 유기물에 비하여 소수성 유기물의 경우 표면의 음전하가 (5~15 $\mu$ eq/ mgC) 친수성유기물질의 음전하 (45 $\mu$ eq/ mgC)보다 훨씬낮아 표면에 음전하를 띄고 있고 UF막에서의 정전기적 반발력이 더욱 약하게 일어나기 때문이기도 하다고 생각된다. Tipping (1984)의 연구결과에 의하면 humic acid 과 fulvic acid의 흡착실험에서 fulvic acid에 비하여 분자량이 크며 다소 소수성 경향이 강한 humic acid 성분의 흡착강도가 크다고 보고하였다.

또한 막의 재질에 따른 영향을 살펴보면 친수성 재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막의 경우 동일한 유기물에서 투과 플럭스 감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 소수성 재질의 막의 경우 친수성 재질의 막에 비하여 더 큰 흡착 영역을 보유하고 있으며 소수성 재질의 막에 더 큰 흡착강도를 보이기 때문이라 판단된다. 또한 친수성재질의 경우 소수성 재질에 비하여 화학적 세척 없이도 물리적 세척만으로도 높은 플럭스 회복율을 보이고 있으며 소수성 재질의 막이 비가역적인 오염을 더 많이 유발함을 알 수 있다. Laine et al. (1989)의 연구에서 막의 재질에 따른 flux 변화를 살펴보면 소수성 재질의 막이 더 큰 flux 감소율을 보이고 있으며 소수성 재질의 막의 경우  $R_c$ 와  $R_i$ 의 비가 상대적으로 높게 나타남을 보였다.

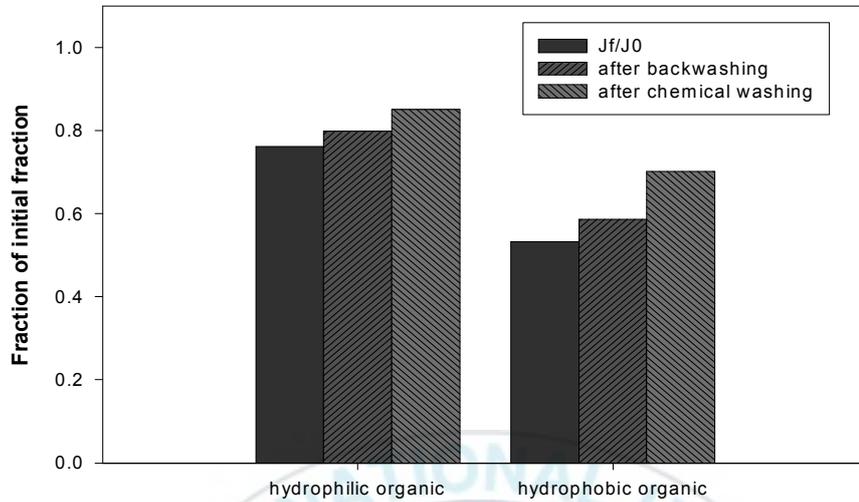


Fig. 4.2.1 Changes in flux of hydrophobic UF membrane for the concentrated organics (Initial DOC: 25mg/L).

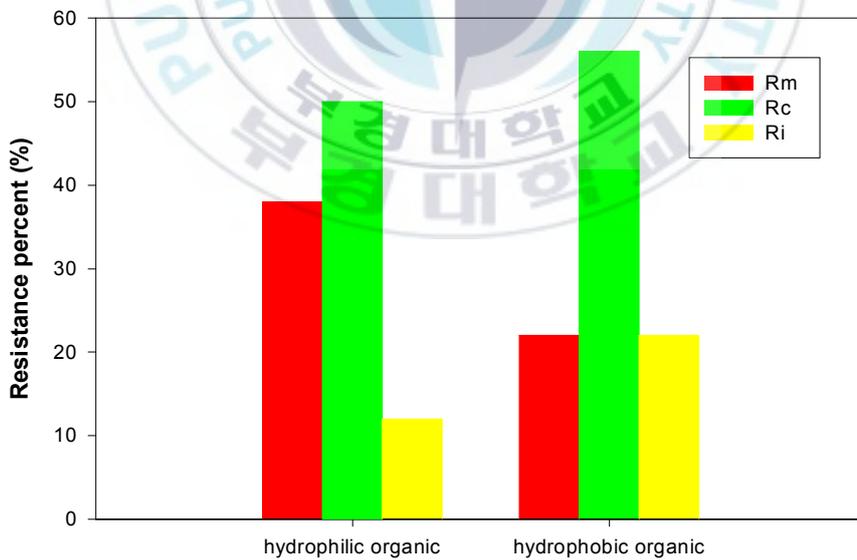


Fig. 4.2.2 Series resistance calculation for hydrophobic UF membrane (Initial DOC: 25mg/L)

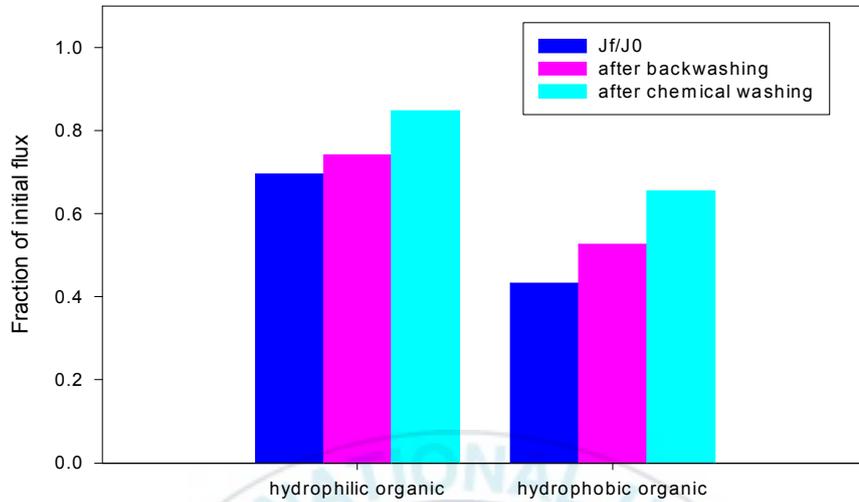


Fig. 4.2.3 Changes in flux of hydrophilic UF membrane for the concentrated organics (Initial DOC: 25mg/L).

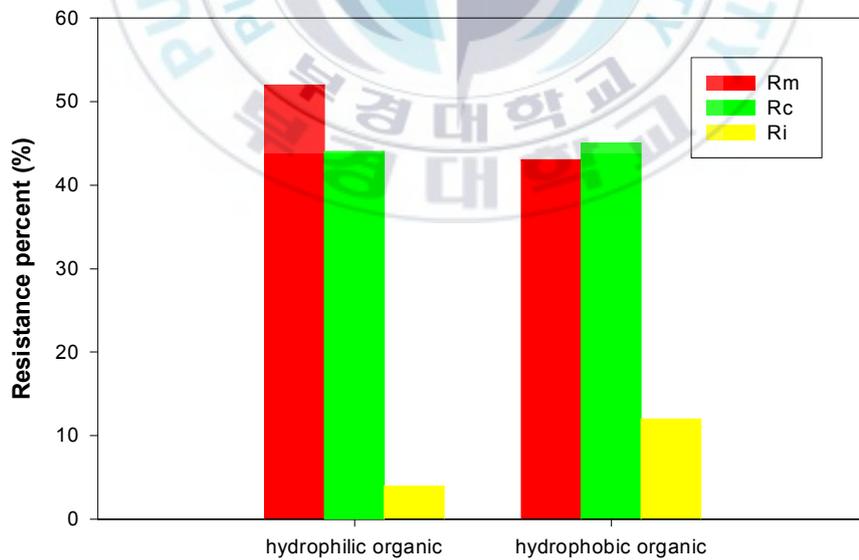


Fig. 4.2.4 Series resistance calculation for hydrophilic UF membrane (Initial DOC: 25mg/L)

Fig. 4.2.5는 소수성 막을 이용하여 초기 DOC농도를 10mg/L로 농축한 낙동강 원수를 소수성 유기물과 친수성 유기물로 분류하여 정적흡착실험을 실시한 후 플럭스 변화와 물리·화학적 세척후의 플럭스변화를 살펴보았다. Fig. 4.2.5에 나타난바와 같이 흡착실험후 투과 플럭스는 친수성유기물의 경우 25% 정도의 투과 플럭스 감소로 보이고 있으며 소수성유기물의 약 50%의 투과 플럭스 감소율을 보이고 있다. 또한 물리, 화학적 세척의 영향을 살펴보면 친수성 유기물의 물리적 세척을 실시한 경우 3%정도 회복율을 보이고 있으며 화학적 세척의 경우 10% 정도의 회복율을 보이고 있다. 또한 소수성 유기물의 경우 물리적 세척으로 2%정도의 회복율을 보이고 있으며 화학적 세척으로 약 20% 정도의 회복율을 보이고 있다. 앞서 실시한 초기 DOC 농도 25mg/L의 결과와 마찬가지로 친수성 유기물에 비하여 소수성 유기물의 경우 막오염을 많이 일으켜 투과 플럭스 감소율이 크게 나타나고 있으며 물리, 화학적 세척의 경우 물리적 세척의 영향보다는 화학적 세척의 영향이 더 크게 나타나는 경향을 보이고 있다. 그러나 초기 DOC 농도 10mg/L에서의 투과 플럭스는 25mg/L를 적용한 경우에 비하여 투과 플럭스 감소율은 다소 낮게 나타나고 있다. 이는 초기 적용되는 유기물 농도의 영향으로 농도가 증가할수록 막에 대한 유기물의 흡착이 증가하기 때문이라 판단된다. 이와같은 결과는 Table 4.1에서 흡착율  $\alpha$  값의 산정에서도 10mg/L보다는 25mg/L에서 높은 값을 보이는 결과와 같은 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4.2.6은 초기 DOC 농도 10mg/L에서 유기물질에 의한 막의 저항의 종류와 그 값들을 산정하여 나타내었다. Fig. 4.2.6에서 나타난 바와 같이 소수성 유기물의 경우 막자체의 고유저항  $R_m$ 은 친수성 유기물에 비하여 상대적으로 낮은 값을 보이고 있으나 막 케이크층에 의한 저항  $R_c$ 는 50%정도로 친수성 물질에 비하여 높은 값을 차지하고 있다. 또한 비가역적인 저항값을 살펴보면 소수성 유기물의 경우 친수성유기물에 비하여 상대적으로 높은 값을 보이고 있다. 이는 소수성 유기물의 경우 친수성 유기물에 비하여 막의 흡착이 더 많이 일어나고 있음을 알 수 있으며 소수성 유기물이 친수성 유기물에 비하여 물리화학적 세척에 의하여도 제거가 잘 이루어지지 않고 막오염을 더 많이 유

발하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4.2.7은 Fig. 4.2.5와 동일한 실험조건에서 친수성재질의 막을 사용하여 투과 플럭스를 산정하여 플럭스 변화를 살펴보았다. 전반적으로 Fig. 4.2.5와 유사한 경향을 보이고 있으나 소수성 재질의 막에 비하여 친수성 재질의 막의 경우 투과 플럭스감소율이 낮게 나타나고 있다. 또한 물리, 화학적 세척의 영향을 살펴보면 소수성 재질의 막의 경우 물리적 세척보다는 화학적 세척의 영향이 크게 나타나고 있으나 친수성 재질의 막의 경우 화학적 세척의 영향보다는 물리적 세척의 영향이 크게 나타나고 있다. 이는 소수성 유기물의 특성상 막에서 발생하는 흡착율이 크기 때문에 화학적 세척에 의한 용해가 많이 발생하는 것으로 판단된다.

Fig. 4.2.6은 초기 DOC 농도 10mg/L에서 유기물질에 의한 막의 저항의 종류와 그 값들을 산정하여 나타내었다. Fig. 4.2.6에서 나타난 바와 같이 소수성 유기물의 경우 막자체의 고유저항  $R_m$ 은 친수성 유기물에 비하여 상대적으로 낮은 값을 보이고 있으나 막 케이크층에 의한 저항  $R_c$ 는 50%정도로 친수성 물질에 비하여 높은 값을 차지하고 있다. 또한 비가역적인 저항값을 살펴보면 소수성 유기물의 경우 친수성유기물에 비하여 상대적으로 높은 값을 보이고 있다. 이는 소수성 유기물의 경우 친수성 유기물에 비하여 막의 흡착이 더 많이 일어나고 있음을 알 수 있으며 소수성 유기물이 친수성 유기물에 비하여 물리화학적 세척에 의하여도 제거가 잘 이루어지지 않고 막오염을 더 많이 유발하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4.2.7는 투과 플럭스 감소의 원인을 규명하기 위하여 Fig. 4.2.6과 동일한 실험조건에서 유기물질에 의한 막의 저항의 종류와 그 값들을 산정하여 나타내었다. 소수성 물질에 비하여 친수성 물질의 경우 막 자체의 고유저항이 더 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 소수성 유기물의 경우 친수성 유기물에 비하여 케이크 층의 저항과 비가역적인 오염에 의한 저항이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 소수성 유기물의 경우 친수성 유기물에 비하여 막의 흡착이 더 많이 일어나고 있음을 알 수 있으며 소수성 유기물이 친수성 유기물에 비하여 물리화학적 세척에 의하여도 제거가 잘 이루어지지 않고 막

오염을 더 많이 유발하고 있음을 알 수 있다. 이는 분자량이 크고 소수성이 강한 humic acid가 다른 물질에 비하여 흡착강도가 크게 나타나기 때문이다.

또한 막의 재질에 따른 영향을 살펴보면 앞선 결과와 유사하게 친수성 재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막의 경우 동일한 유기물에서 투과 플럭스 감소율이 크게 나타나고 있다. 유기물 농도에 대한 영향을 살펴보면 유기물 농도 증가할 수록 막오염이 발생이 증가하여 투과 플럭스 감소율이 크게 나타나면 물리화학적 세척의 영향도 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.



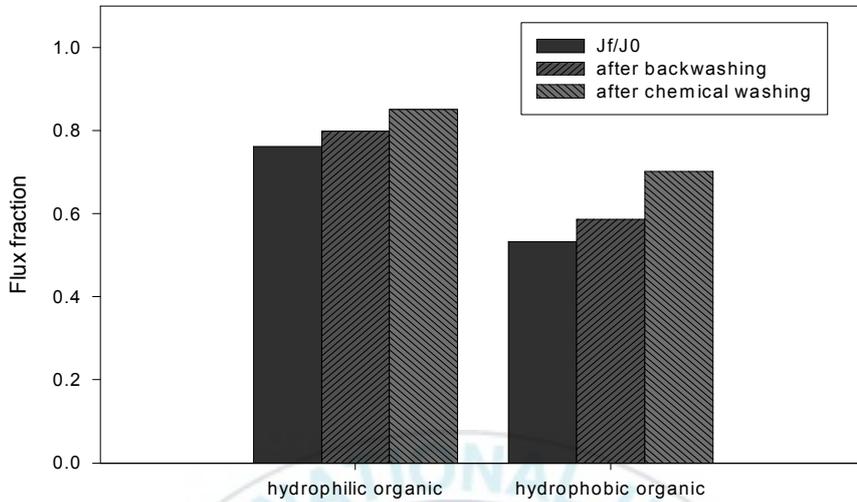


Fig. 4.2.5 Changes in flux of hydrophobic UF membrane for the concentrated organics (Initial DOC: 10mg/L).

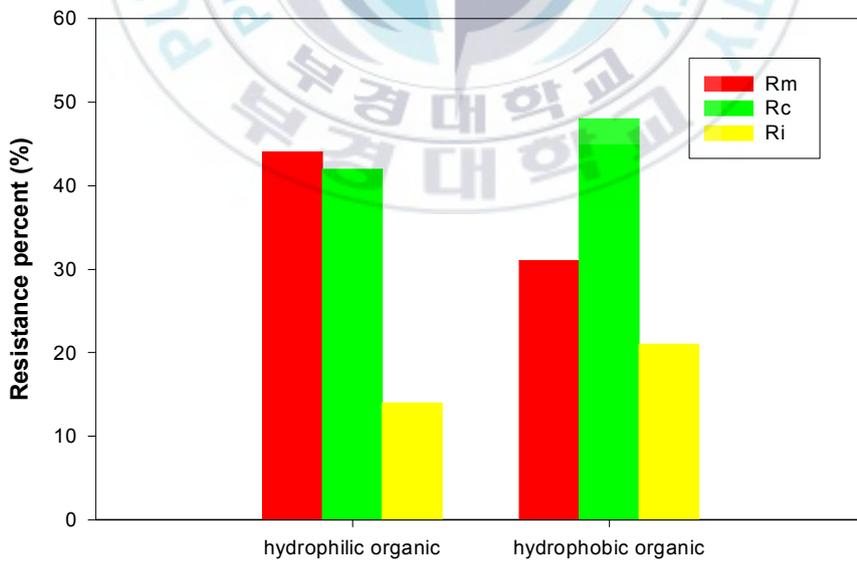


Fig. 4.2.6 Series resistance calculation for hydrophobic UF membrane (Initial DOC: 10mg/L)

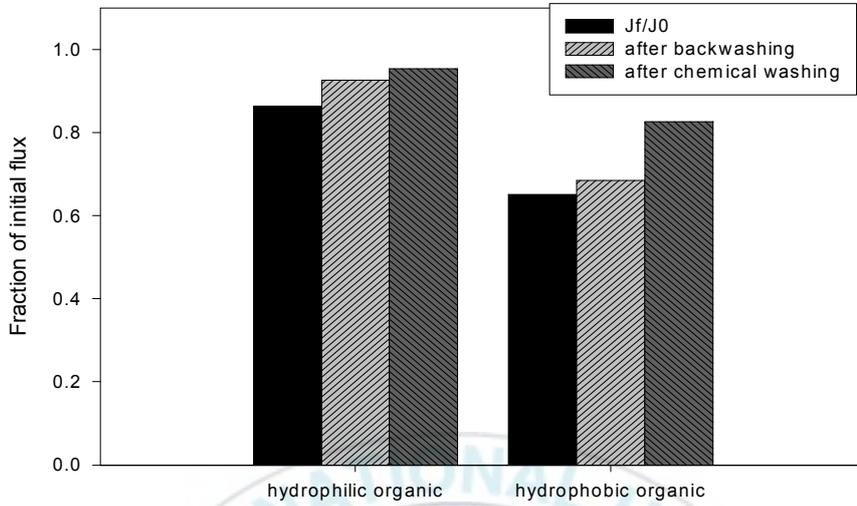


Fig. 4.2.7 Changes in flux of hydrophilic UF membrane for the concentrated organics (Initial DOC: 10mg/L).

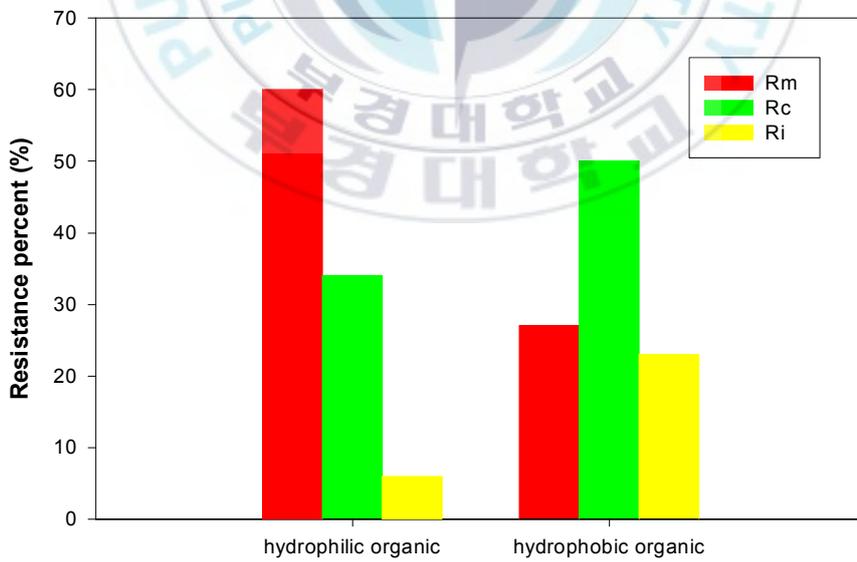


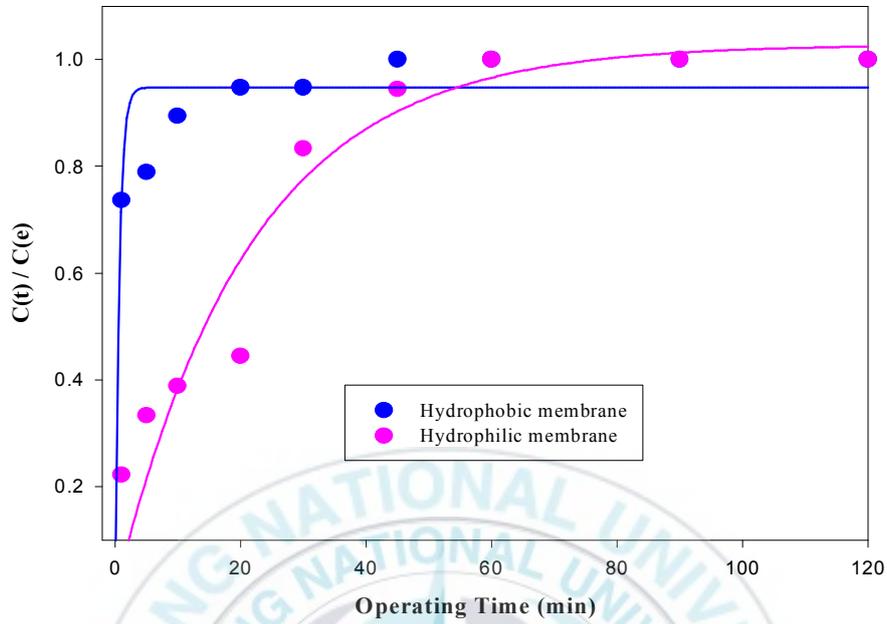
Fig. 4.2.8 Series resistance calculation for hydrophilic UF membrane (Initial DOC: 10mg/L)

### 4.3 한외여과막의 재질에 따른 공극흡착 특성

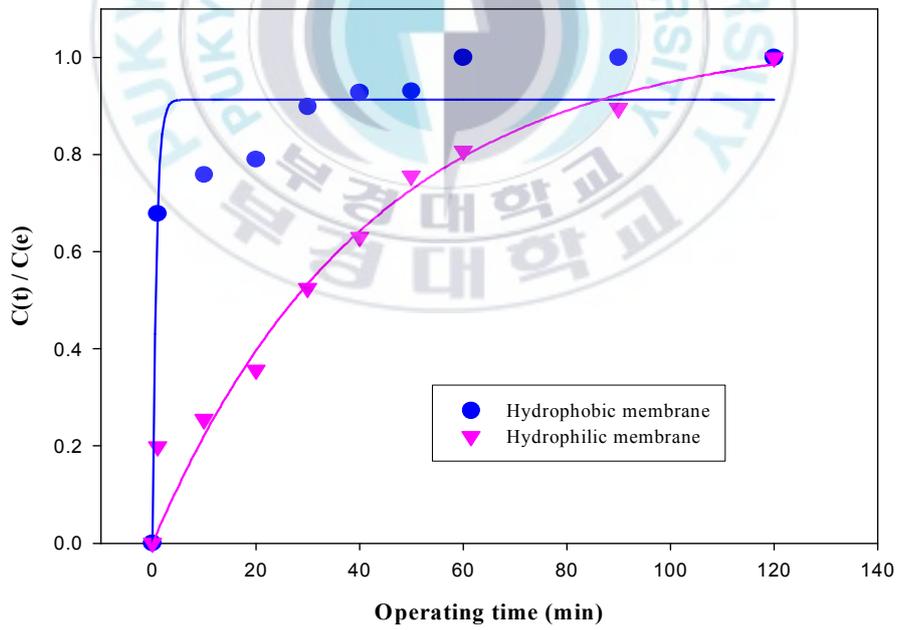
Fig. 4.3.1은 낙동강원수를 농축하여 초기 DOC농도를 25mg/L과 10mg/L로 조정하여 유기물 분류없이 MWCO 30kDa의 친수성 재질과 소수성 재질의 막을 사용하여 막의 표면과 공극속에서 발생하는 유기물의 흡착특성을 살펴보기 위하여 일정한 압력하에서 시간에 따른 흡착특성을 나타내었다. Fig. 4.3.1(a)에 나타난 바와 같이 Fig. 4.1.1의 실험결과와 유사하게 친수성 재질의 막보다 소수성 재질의 막에서 더 빠른 흡착율을 보이고 있다. 그러나 압력을 가할 경우, 정적흡착실험결과에 비하여 더 빠른 유기물질의 흡착율을 나타내고 있다. 특히 친수성 재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막의 경우 초기 10분에 유기물의 흡착이 80% 이상 발생하였다. 이는 압력이 가해지면서 Fig. 4.1.1의 정적흡착실험결과와 달리 막표면 및 세공으로의 대류가 발생하여 흡착율의 차이를 나타내고 있으며 또한 막의 표면에서 뿐만 아니라 막의 공극속으로 유기물이 이동하여 공극속에서도 유기물 흡착이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 이상의 흡착특성실험결과 소수성 재질의 막과 친수성 재질의 막의 유기물 흡착 메카니즘에서 많은 차이가 있음을 알 수 있다. Matthisson (1983)의 BSA (Bovine serum albumin) 흡착에 관한 연구결과에서도 소수성 재질의 막과 친수성 재질의 막을 사용하였을 경우 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 BSA를 더 많이 흡착시켜 투과 플럭스에 큰 영향을 주었다. 따라서 막의 재질에 따른 흡착실험결과 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 유기물 흡착이 선택적으로 더 빨리 일어나며 특히 소수성 물질이 친수성 물질에 비하여 더 빨리 흡착됨을 알 수 있으며 방향성이 크며 고분자 유기물질의 분포가 큰 소수성 물질이 막에 대한 흡착성이 더 크게 나타난다. Jucker와 Clark(1994)의 연구에서도 소수성 재질의 막이 유기물 흡착에 의한 투과 플럭스 감소가 크게 발생한다고 보고하였다. 이에 따라 막분리 공정의 적용시 원수성상에 따른 막의 선택이 중요하다고 판단되어지며 소수성 재질의 막을 선택 할 경우 친수성 재질의 막에 비하여 역세척 주기가 짧아짐을 예측할 수가 있다. Fig. 4.3.1(b)는 Fig. 4.3.1 (a)와 동일한 실험조건에서 초기 DOC 농도를 10mg/L로 조정하여 흡착특성실험을 실시하였으며 Fig. 4.3.1(a)의 결과

와 전반적으로 유사한 경향을 보이고 있다. 소수성재질의 막의 경우 초기 유기물 농도가 25mg/L 경우 거의 60분 정도에 흡착평형에 도달함을 알 수 있었으나 10mg/L의 경우 120분 운전이 진행되는 동안에도 흡착이 계속하여 진행됨을 알 수 있다. 따라서 소수성재질의 막의 경우 유기물 농도에 따른 영향을 크게 받고 있음을 알 수 있다.





(a) Initial DOC: 25mg/L



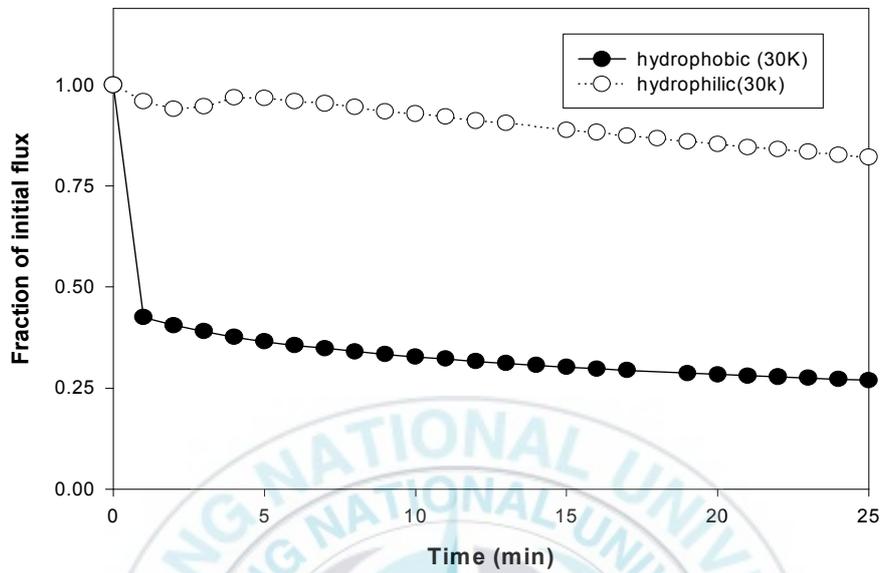
(b) Initial DOC: 10mg/L

Fig. 4.3.1 Adsorption kinetics of hydrophobic and hydrophilic membrane on concentrated raw water (MWCO: 30 kDa)

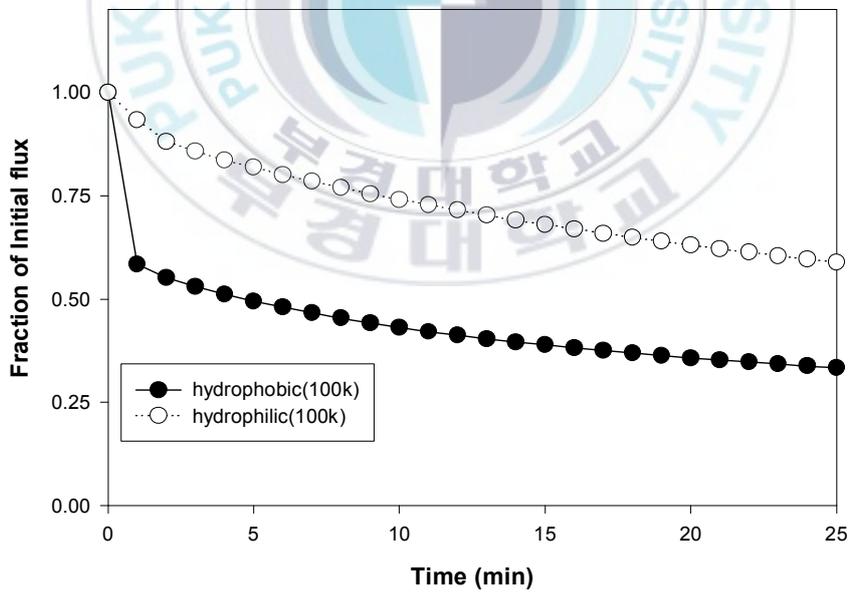
#### 4.4 공극흡착특성에 따른 투과 플럭스 변화와 막오염 특성

Fig. 4.4.1(a)는 초기 DOC농도를 25mg/L로 농축한 낙동강 원수를 이용하여 막의 재질에 따라 시간에 따른 투과 플럭스 변화를 나타내었다. 사용된 막의 크기는 30kDa를 사용하였다. Fig. 4.4.1(a)에 나타난 바와 같이 친수성 재질의 막의 경우 25분 운전후에 약 25%의 투과 플럭스감소를 보이고 있으나 소수성 재질의 막의 경우 운전초기에 약 50%이상의 투과 플럭스 감소를 나타내었으며 25분 운전후에 약 75%의 감소를 나타내었다. 이는 앞서 실시한 흡착실험 결과와 유사한 경향을 보이고 있다. Fig. 4.3.1의 흡착실험 결과를 살펴보면 친수성 재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막의 경우 초기 10분에 유기물의 흡착이 80% 이상 발생하였다. 따라서 시간에 따른 투과 플럭스 변화를 살펴보면 소수성 재질의 막의 경우 플럭스 감소율이 크게 나타남을 알 수 있다. 이는 압력을 가함에 따라 공극속으로 유기물의 침투·흡착이 많이 일어나 공극의 크기가 감소함에 따라 투과 플럭스의 감소가 크게 나타나며 공극속에서 유기물의 흡착으로 인하여 플럭스 감소율이 크게 나타나고 있다. Lindau *et al.* (1995)의 연구에서도 막의 공극크기보다 작은 저분자 유기물에 대한 투과 플럭스감소의 원인을 막의 공극속에서의 흡착으로 인한 공극의 크기의 감소에 의한 것이라 보고하였다. 또한 앞선 흡착실험결과에서와 같이 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 더 빠른 흡착율을 보이고 있으며 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 유기물의 흡착강도가 크기 때문에 소수성 재질의 막의 경우 더 많은 유기물 흡착이 발생하여 막표면에서 비가역적인 오염을 더 유발하여 플럭스 감소율이 크게 나타난다. Mourrot와 Oliver (1989)의 합성 peptides를 이용한 막의 재질에 따른 투과 플럭스 실험결과 친수성 재질의 막의 경우 막오염이 발생하지 않았으나 소수성 재질의 막의 경우 40~60%의 플럭스 감소를 보였다.

Fig. 4.4.1(b)는 Fig. 4.4.1(a)와 동일한 실험조건에서 MWCO 100kDa의 막을 사용하여 실험을 실시하였다. 막의 재질에 따른 투과 플럭스의 변화는 Fig. 4.4.1(a)와 전반적으로 유사한 경향을 보이고 있다.



(a) MWCO of UF: 30kDa



(b) MWCO of UF: 100kDa

Fig. 4.4.1 Changes in permeate flux of UF membrane on membrane materials (Initial DOC: 25mg/L).

Fig. 4.4.2는 초기 DOC 농도를 10mg/L로 조정하여 유기물 분류없이 막의 재질에 따른 투과 플럭스 변화를 살펴보았다. Fig. 4.4.2에 나타난 바와 같이 친수성 재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막의 경우 투과 플럭스 감소율이 크게 나타나고 있다. 또한 초기 투과 플럭스 감소율을 살펴보면 앞서 결과와 마찬가지로 소수성 재질의 막의 경우 투과 플럭스 감소율이 더 크게 나타나고 있다. 이는 소수성 재질의 막의 경우 유기물의 흡착 영역이 친수성 재질의 막에 비하여 상대적으로 더 크기 때문에 유기물 흡착에 의한 막오염이 더 많이 발생하기 때문이 판단된다. 이러한 결과를 더 자세히 살펴보기 위하여 유기물을 친수성과 소수성 유기물로 분류하여 막의 재질에 따른 투과 플럭스 변화를 Fig. 4.4.3과 Fig. 4.4.4에 나타내었다. Fig. 4.4.3은 친수성 재질의 100 kDa 막을 이용하여 투과 플럭스 실험을 수행하였으며 Fig. 4.4.4는 소수성 재질의 100 kDa 막을 이용하여 투과 플럭스 실험을 수행하였다. Fig. 4.4.3에서 나타난 바와 같이 운전시간이 40분이 지난 경우 소수성 유기물의 투과 플럭스 감소율은 약 60%로 나타나고 있으나 친수성 유기물의 경우 약 20% 정도의 투과 플럭스 감소율을 보이고 있다. 따라서 친수성 유기물에 비하여 소수성 유기물의 경우 투과 플럭스 감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 소수성 유기물이 친수성 유기물에 비하여 막에서 흡착특성이 더 크게 나타나고 있기 때문이며 소수성 유기물이 막오염을 더 많이 유발하는 물질로 작용되어진다고 판단된다. 마찬가지로 Fig. 4.4.4의 친수성 재질의 막을 사용한 경우 친수성 유기물에 비하여 소수성 유기물의 경우 투과 플럭스 감소율이 크게 나타나고 있다. 운전시간이 40분인 경우 소수성 유기물의 경우 약 45% 정도의 투과 플럭스 감소율을 보이고 있으며 친수성 유기물의 경우 약 15%의 투과 플럭스 감소율을 보이고 있다. 막의 재질에 따른 투과 플럭스 감소율을 살펴보면 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 재질의 막에 비하여 15%이상의 투과 플럭스 감소가 더 많이 발생하고 있음을 알 수 있다. 따라서 막분리 공정을 적용시 적용되는 원수의 수질 특성에 따라 올바른 막의 재질의 선택이 중요하다 할 수 있겠다.

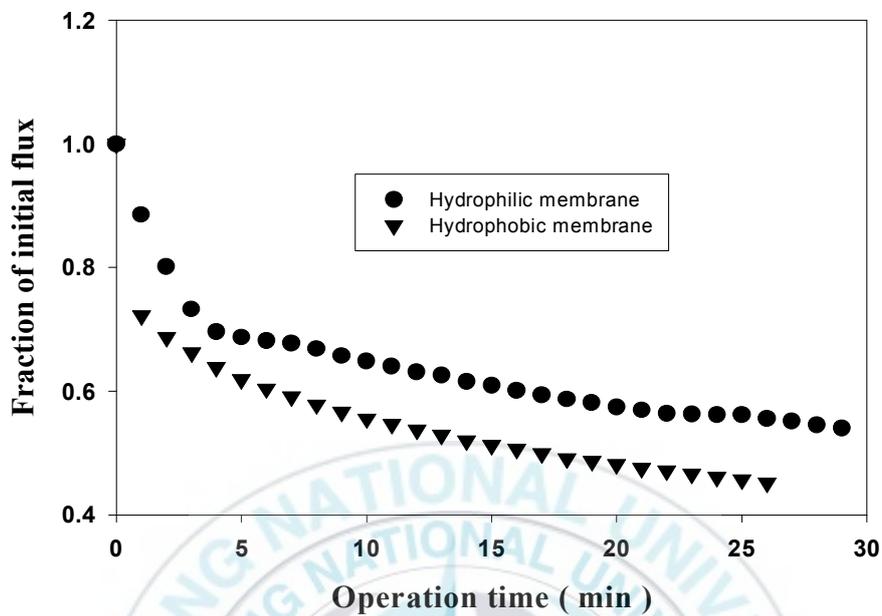


Fig. 4.4.2 Changes in permeate flux of UF membrane on membrane materials (MWCO: 100kDa, Bulk solution).

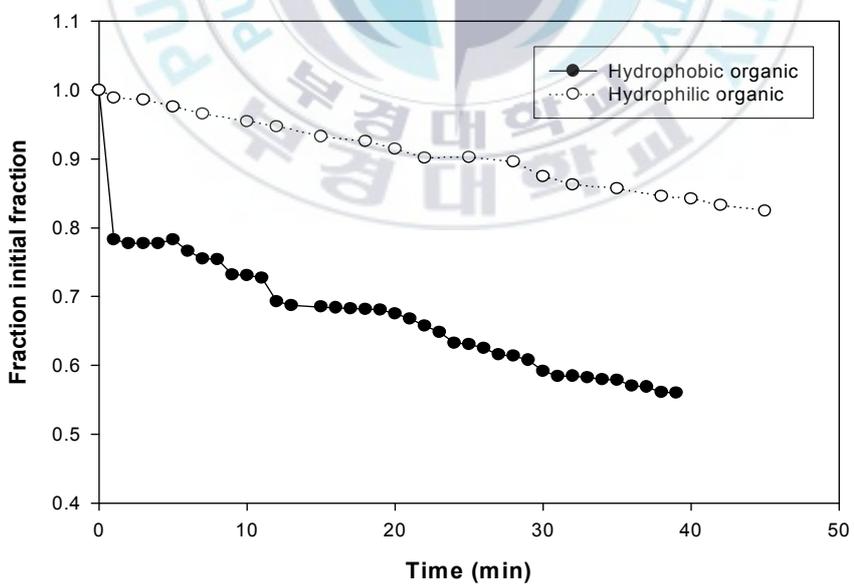


Fig. 4.4.3 Changes in permeate flux of hydrophilic UF membrane on organic fraction (MWCO: 100kDa).

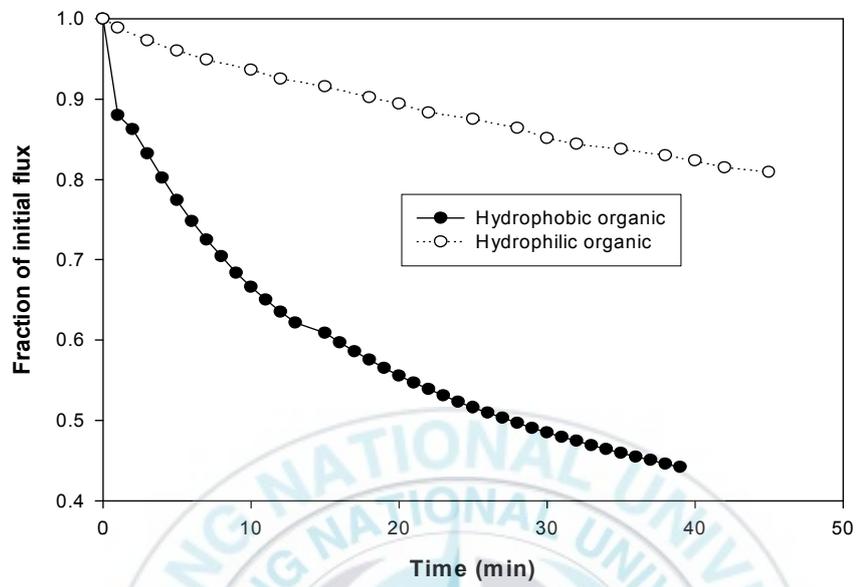


Fig. 4.4.4 Changes in permeate flux of hydrophobic UF membrane on organic fraction (MWCO: 100kDa).

## V. 결론

낮은 압력에서 경제적으로 운전이 가능한 한외여과 (UF)막을 이용하여 상수 원수에 함유된 유기물의 물리·화학적 특성분류를 세부적으로 실시하여 막의 재질에 따른 막오염 현상 및 유기물 흡착특성을 살펴본 결과는 다음과 같다.

1. UF막의 재질특성에 따른 정적흡착 실험값을 회귀분석한 결과, 소수성과 친수성 유기물질의 시간에 따른 흡착특성은 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막보다 빠른 흡착특성을 보였다.
2. 막의 재질에 따른 유기물 성상별 정적흡착실험결과, 막의 재질에 상관없이 소수성 유기물질의 흡착율이 친수성 유기물질보다 더 빠른 흡착율을 보였으며 친수성 재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막의 경우 동일한 유기물에서 투과 플럭스 감소율이 크게 나타나고 있다.
3. 막에 재질에 따른 흡착실험 후 투과 플럭스 변화와 플럭스 회복율에 대한 실험결과, 친수성 재질의 막의 경우 소수성 재질의 막에 비하여 투과 flux 감소율은 낮게 나타났으며 물리·화학적 세척의 영향에서도 물리적인 세척 후 효과적인 회복율을 나타내었으며 화학적인 세척의 영향은 거의 없었다.
4. 막의 표면과 공극속에서 발생하는 유기물의 흡착특성을 살펴보기 위하여 일정한 압력하에서 시간에 따른 흡착특성을 살펴본 결과 정적흡착실험결과와 유사하게 친수성 재질의 막보다 소수성 재질의 막에서 더 빠른 흡착율을 보이고 있다.
5. 친수성 재질의 막의 경우 막자체의 고유저항( $R_m$ )이 크게 나타나고 있으며 소수성 재질의 막의 경우 케이크에 의한 저항과 물리·화학적 세척에도 회복되지 않는 비가역적 저항이 크게 나타나고 있다.

## 참고문헌

- Adham, S. S., Jacangelo, J. G., & Laine, J. M. (1996). Characteristics and costs of MF and UF plants. *J. AWWA*, 88(5), 22-31.
- Adham, S. S., Snoeyink, V. L., Clark, M. M., & Bersillon, J. L.(1991). Predicting and verifying organics removal by PAC in an ultrafiltration system. *J. AWWA*, 83(12), 81-91.
- Adin, A. & Asano, T. (1998). The role of physical-chemical treatment in wastewater reclamation and reuse. *Wat. Sci. Tech*, 37, 79-90.
- Amy G., Cho J. (1999). Interactions between natural organic matter(NOM) and membranes: rejection and fouling, in: Ødegaard H. (ED), Removal of humic substances from water, Conference Proceedings, Trondheim, Norway, 141-148.
- Aoustin, E., Schafer, A. I., Fane, A. G., & Waite, T. D. (2001). Ultrafiltration of natural organic matter. *Separation and Purification Technology*, 22-23, 63-78
- APHA-AWWA-WEF. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater 20th eds.* APHA AWWA WEF.
- Asano, T. (1998). *Water reclamation and reuse.* Vol. 10, Technomic Publishing Co, Lancaster, PA.
- Asano, T., & Levine, A. D. (1996). Wastewater reclamation, recycling and reuse : past, present, and future. *Wat. Sci. Tech*, 33(10-11), 1.
- Braghetta, A., DiGiano, F., & Ball, W. P. (1997). Nanofiltration of natural organic matter: pH and inorganic strength effects. *J. Environ. Eng.*, 123(7), 628-641.

- Buros, O. K. (1989). Desalting Practices in the United States, *J. AWWA*, 81(11), 38-42.
- Cheryan, M. (1986). *Ultrafiltration Handbook*. Technomic Publ., Lancaster, Pa.
- Cho, J., Amy, G., & Pellegrino, J. (1999). Membrane filtration of natural organic matter: initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes. *Water Research*, 33(11), 2517-2526.
- Churchouse, S., & Wildgoose, D. (1999). "Membrane bioreactors hit the big time: from lab to full scale application", *proc. of 2nd international meeting on membrane bioreactors for wastewater treatment - MBR2*. Jun. 2, Cranfield University, pp. 1-14.
- DiGiano F. A., Braghetta A., Nilson J. and Utne B. (1994). Fouling of nanofiltration membranes by natural organic matter, *National Conference on Environmental Engineering*, American society of Civil Engineers, 320-328.
- Edwards, M. (1997). Predicting DOC removal during enhanced coagulation. *J. AWWA*, 89(5), 78-89.
- Edzwald, J. K., Becker, W. C., & Wattier, K. L. (1985). Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors. *J. AWWA*, 77(4), 122.
- Fahnrich, A., Marov, V., & Chmial, H. (1998). Membrane processes for water reuse in the food industry. *Desalination*, 119, 213-216.
- Fane, M.C., Fell, C.J. and Waters, A.G. (1981). The Relationship Between Membrane Surface Pore Characteristics and Flux for Ultrafiltration Membranes," *J. Membrane Sci.*, 9 245-262.
- Freidler, E. (1999). The Jeezrael valley project for wastewater reclamation

- and reuse, Israel. *Wat. Sci. Tech*, 40, 347-354.
- Gearheart, R. A. (1999). The use of free surface constructed wetland as an alternative process treatment train to meet unrestricted water reclamation standards, *Wat, Sci, Tech*, 40, 375-382.
- Hong, S., & Elimelech, M. (1997). Chemical and physical aspects of natural organic matter(NOM) fouling of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 132, 159-181.
- Jacangelo J. G., Aieta, E. M., Carns, K. E., Cummings, E. W. and Mallevalle, J. (1989). Assessing Hollow-Fiber Ultrafiltration for particulate Removal. *J. AWWA*, 81, 68-75.
- Jacangelo J. G., Laine, J. M., Carns, K. E., Cummings, E. W. and Mallevalle, J. (1991). Low-pressure Membrane Filtration for Removing Giardia and Microbial Indicators. *J. AWWA.*, 83, 97-106.
- Jacangelo, J. G., Laine, J. M., Cummings, E. W., & Adham, S. S. (1995). UF with pretreatment for removing DBP precursors. *J. AWWA*, 88(3), 100-112.
- Jones, K. L. and O'Melia, C. R. (1995). Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: effects of pH and ionic strength, *J. membrane Sci.*, 165, 31-46.
- Juanico & Freidler, E. (1999). Wastewater reuse for river recovery in semi-and Israel. *Wat. Sci. Tech*, 40, 43-50.
- Jucker, C. and Clark, C. (1994). Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membrane, *J. Membrane. Sci.*, 91: 37-52.
- Laine, J. M., Hangstrom, J. P., Clark, M. M., & Mallevalle, J. (1989). Effects of ultrafiltration membrane composition. *J. AWWA*, 81(11), 61-67.
- Levine, B. B., Madireddi, K., Lazarova, V., Stenstrom, M. K., & Suffet,

- M.(1999). Treatment of trace organic compounds by membrane processes: at the lake Arrowhead water reuse pilot plant. *Water Sci, Technol*, 40, 293-301.
- Lindau. J., Jonsson. A. S. and Wimmerstedt. R. (1995). The influence of a low-molecular hydrophobic solute on the flux of polysulphone ultrafiltration membranes with different cut-off, *J. membrane Sci.*, 106, 9-16.
- Maartens A., Swart P. and Jacobs E. P. (1998). Humic membrane foulants in natural brown water: characterisation and removal, *Desalination*, 115, 215-227.
- Mackey E. D. (1999). Fouling of ultrafiltration and nanofiltration membranes by dissolved organic matter, Dissertation, Rice University, Envi. Sci. & Eng., Houston.
- Madeni, S. S., Fnae, A. G., & Grohmann, G. S. (1995). Virus removal from water and wastewater using membranes. *J. Membr. Sci.*, 102, 65-75.
- Magara, Y., Kunikane, S., & Itoh, M. (1998). Advanced membrane technology for application to water treatment. *Wat. Sci. Tech*, 37(10), 91-99.
- Mallevalle, J., Ddendaal, P. E., & Weisner, M. R. (1996). *Water treatment membrane processes*. McGraw-Hill, New York.
- Marsh, A. R. and Eriksson, P.K. (1988). Desalination system Performance with Filmtec Spiral-Wound Elements, Proc. seminar on membrane processes, orlando, Fla.
- Martinez, R. L.(1999). Will Membrane Replace Coventional Treatment?. *J. AWWA*. 91(6), 24-32.
- Matthiason, E. (1983). The role of Macromolecule Adsorption in Fouling of Ultrafiltration Membrane, *J. Membrane. Sci.*, 16, 23-36.

- Mourot, P. and Oliver, M. (1989). Comparative evaluation of ultrafiltration membranes for purification of synthetic peptides, *Sep. Sci. Technol.*, 24(5/6), 353-367.
- Mujeriego, R., & Asano, T. (1999). The role of advanced treatment in wastewater reclamation and reuse. *Wat. Sci. Tech*, 40, 1-9.
- Nilson J. A. and DiGiano F. A. (1996)., Influence of NOM composition on nanofiltration, *J. AWWA*, 53-66.
- Olivieri V. P., Parker, D. Y., Willingham, G. A. and Vickers, J. C. (1991). Continuous Microfiltration of Surface Water. In proc. of the American Water Works Association Membrane Technology in the water Industry Conference. Denver, Colo.: AWWA..
- Porter, M.C. (1989). Concentration Polarization with Membrane Ultrafiltration, *Indus. Engrg. Chem.*, 11(3), 234-248.
- Reith, C., & Birkenhead, B. (1998). Membranes enabling the affordable and cost effective reuse of wastewater as an alternative water source. *Desalination*, 117, 203-210.
- Roeleveld, P. J., & Maaskant W. (1999). A feasibility study on ultrafiltration of industrial effluent. *Wat. Sci. Tech.*, 39, 73-80.
- Rozzi, A., Antonelli, M., and Arcari, M. (1999). Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse. *Wat. Sci. Tech.* 40, 409-416.
- Taylor J. S., D. M (1989). Applying Membrane Processes to Groundwater Sources for Trihalomethane Precursor Control , *J. AWWA*, 72-82.
- Thurman, E. M., Malcom, R. L. and Pinckney, D. J. (1982). Molecular size of aquatic humic substances. *Org. Geochemis*, 4, 27-35.
- Tipping, E. and Ohnstad, M. (1984). Aggregation of aquatic humic substances, *Chem. Geol.*, 44: 349-357.

- Wang, L., & Song, L. (1999). Flux decline in crossflow microfiltration and Ultrafiltration : experimental verification of fouling dynamics. J. Membr. Sci., 160, 41-50.
- White, M. C., Thompson, J. D., Harrington, G. W., & Singer, P. C. (1997). Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance. J. AWWA, 89(5), 64-77.
- Wiesner M. R., Clark M. M., Jacangelo J. G., Lykins B. W., Marinas B. J., O'Melia C. R., Rittmann B. E. and Semmens M. J. (1992). Committee report: membrane processes in potable water treatment, J. AWWA, 59-67.



## 감사의 글

기다림을 알게 되는 때가 불혹이라고 하지만 항상 배움을 기다리며 게을리해서는 안 된다는 생각으로, 교정을 밟은 지가 벌써 2년여 시간이 지나 나의 작은 결실을 맺게 되어 그동안 물심양면으로 격려해주신 모든 분들에게 기쁨을 함께 나누면서 감사의 뜻을 전하려고 합니다.

그동안 아낌없이 지도하여 주시고 항상 곁에서 힘이 되어주신 손 인식 교수님께 머리 숙여 진심으로 감사의 마음을 전합니다. 그리고 저의 부족한 논문을 세밀히 검토, 지적하여 좋은 논문으로 완성되도록 심사하여 주신 김명식 교수님, 이환우교수님께 감사드리며 김상용교수님, 이영대교수님, 정두희교수님, 김수용교수님, 최명섭박사님 외 제자사랑이 하염없으신 건설공학부의 모든 교수님께 감사의 마음을 전합니다.

바쁜 와중에 각종 실험과 자료 등을 구비하여 논문작성에 많은 도움을 준 정철우박사님께 진심으로 감사드립니다.

배움에는 시기가 있으며 무슨 일이든지 기쁜 마음으로 즐기면서 실천하며 조언을 주시며 지켜보시던 부모님, 나의 소중한 아내 명숙과 석사과정을 밟고 있는 아빠를 자랑스럽게 여기는 사랑하는 혜진, 유진에게 이 기쁨을 드립니다.

끝이 시작이라 생각하고 항상도 전하는 인성을 갖고 생활하려고 합니다. 열거하지 못한 모든 분들에게 감사의 뜻을 전하며 행복하시길 기원합니다.

감사합니다.

2008년 1월

신중근