



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



**저작자표시**, 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



**비영리**, 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



**변경금지**, 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

工學碩士 學位論文

완속여과 공정에 대한 UF막 pilot  
plant의 적용



2008年 2月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

王 相 勳

工學碩士 學位論文

완속여과 공정에 대한 UF막 pilot  
plant의 적용

指導教授 姜 壬 錫

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2008年 2月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

王 相 勳

# 王相勳의 工學碩士 學位論文을 認准함

2008年 2月



主 審 工學博士 李 炳 憲



委 員 工學博士 金 上 旦



委 員 工學博士 姜 壬 錫



# 목 차

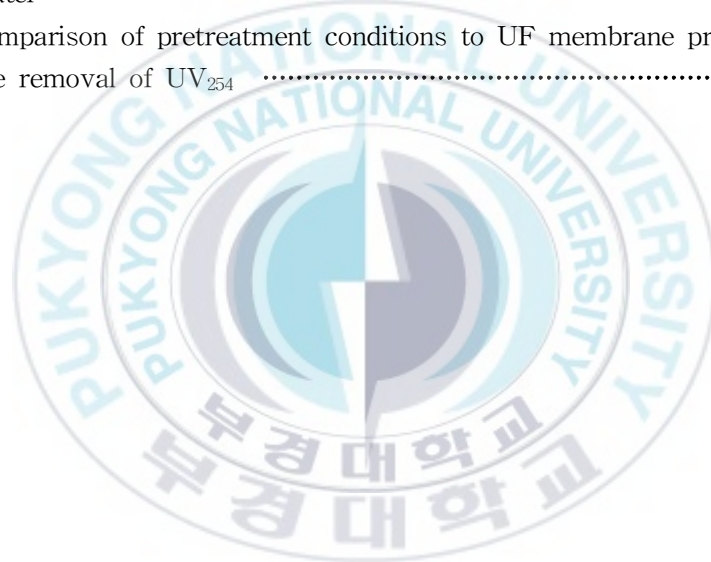
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 문헌연구 .....	3
2.1 막분리의 기초 .....	3
2.1.1 막(Membrane)의 종류 .....	3
2.2 한외여과 (UF)막 공정의 특성 .....	5
2.2.1 UF막 공정의 원리와 운전 .....	5
2.2.2 한외여과 (UF)막 공정에 의한 천연유기물질의 배제 .....	8
2.2.3 천연유기물질에 의한 막오염 .....	10
2.2.4 막 공정의 경제성 .....	11
2.2.5 압력구동형 막 공정에서의 flux 이론과 저항모델 .....	13
2.3 막의 전처리 공정 .....	20
2.3.1 천연유기물질의 특성과 분류 .....	20
2.3.2 응집공정 .....	24
2.3.3 분말활성탄(PAC) 흡착 .....	29
제 3 장 재료 및 방법 .....	34
3.1 상수원수의 수질특성 .....	34
3.1.1 유기물의 성상별 분류 .....	35
3.1.2 유기물 분자량 분포 분석 .....	37
3.2 실험장치 및 방법 .....	39
3.2.1 응집 실험 .....	39
3.2.2 PAC 흡착동역학 실험 .....	40
3.2.3 회분식 막 장치 .....	42
3.3 Pilot Plant UF 막 여과 장치 .....	43
3.4 수질분석방법 .....	46
제 4 장 결과 및 고찰 .....	48
4.1 상수원수 유기물의 물리화학적 특성 .....	48
4.1.1 유기물 성상별 분류특성 .....	48
4.1.2 유기물 분자량 분포특성 .....	50

4.2 전처리공정을 위한 최적의 응집제 및 주입량 .....	51
4.2.1 응집제 종류별 유기물 제거율 및 flux 비교.....	51
4.2.2 응집 pH 조건에 따른 유기물 제거 효율.....	54
4.3 전처리 조건에 따른 유기물제거 및 투과 flux의 변화.....	56
4.3.1 응집제 주입량에 따른 투과 flux의 변화.....	56
4.3.2 분말활성탄 주입량에 따른 flux변화.....	58
4.3.3 응집제와 분말활성탄 주입량에 따른 유기물 제거율 및 flux 변화.....	61
4.3.4 전처리 공정이 UF 막오염에 미치는 영향.....	64
4.4 UF Pilot-plant 공정.....	69
4.4.1 각 공정별 Flux와 TMP의 변화.....	69
4.4.2 Pilot-plant 공정별 처리수 수질 평가.....	72
제 5 장 결 론.....	76
참 고 문 헌.....	77



## <List of Tables>

Table 2.1 Membrane material and utilization .....	3
Table 3.1 Characteristics of raw water.....	34
Table 3.2 The characteristics of PAC used in this study .....	40
Table 3.3 Operating conditions of a UF pilot plant .....	44
Table 3.4 Specification of membrane module used for the pilot plant .....	44
Table 3.5 Analytical method and instruments.....	47
Table 4.1 The properties of NOM using DOC, $UV_{254}(cm^{-1})$ , SUVA in raw water.....	49
Table 4.2 Comparison of pretreatment conditions to UF membrane process for the removal of $UV_{254}$ .....	65



## <List of Figures>

Fig. 2.1 Individual fiber filter flow pattern of dead-end flow. ....	6
Fig. 2.2 Individual fiber filter flow pattern of cross-flow filtration. ....	7
Fig. 2.3 Schematic representation of boundary layer resistance model. ....	15
Fig. 2.4 Schematic representation of gel polarization model. ....	16
Fig. 2.5 Schematic representation of Resistance in series model. ....	17
Fig. 2.6 Various stages of flux decline (Fane et. al., 1983). ....	19
Fig. 2.7 Possible mechanisms by which coagulation pretreatment may enhance permeate flux across membrane (Wiesner, 1996). ....	28
Fig. 3.1 Analytical procedure for natural organic matter fractionation. ....	36
Fig. 3.2 Schematic diagram of showing Jar and paddle. ....	39
Fig. 3.3 Particle size distribution of PAC. ....	41
Fig. 3.4 Schematics of experimental setup for a batch membrane cell (dead-end filtration). ....	42
Fig. 3.5 Schematics of pilot plant of UF membrane filtration. ....	43
Fig. 3.6 Picture of pilot plant UF membrane filtration ....	45
Fig. 4.1.1 Distribution of organic fraction in raw water. ....	49
Fig. 4.1.2 AMW distribution of raw water for DOC. ....	50
Fig. 4.2.1 Changes of turbidity, DOC and UV <sub>254</sub> under various alum doses. ....	52
Fig. 4.2.2 Changes of turbidity, DOC and UV <sub>254</sub> under various PAHCS doses. ....	52
Fig. 4.2.3 Changes of turbidity, DOC and UV <sub>254</sub> under various PACl doses. ....	53
Fig. 4.2.4 Changes of permeate flux on UF membrane with coagulants. ....	53
Fig. 4.2.5 Effect of coagulation pH on changes of UV <sub>254</sub> under various pH. ....	55
Fig. 4.2.6 Effect of coagulation pH on changes of turbidity under various pH. ....	55
Fig. 4.3.1 Changes of permeate flux (Coagulant: PACl). ....	57
Fig. 4.3.2 Effect of PAC doses on UV <sub>254</sub> removal efficiency under various contact time. ....	59
Fig. 4.3.3 Effect of flux decline compared with PAC dosing rare and pure water. ....	59
Fig. 4.3.4 Changes in fluxes of UF membrane under various PAC doses. ....	60



Fig. 4.3.5	Batch kinetic test for the adsorption of odorous compounds under various PAC dosages. ....	62
Fig. 4.3.6	UV <sub>254</sub> and turbidity after coagulation. ....	62
Fig. 4.3.7	Turbidity changes according to settling time. ....	63
Fig. 4.3.8	Change of permeate flux (PACI:17mg/L+PAC:10mg/L) ....	63
Fig. 4.3.9	Change of flux under various pretreatment conditions. ....	65
Fig. 4.3.10	Comparison of t/V vs. V curve for various ....	68
Fig. 4.3.11	Comparison of t/V vs. V curve for various ....	68
Fig. 4.4.1	Effect of pretreatment conditions on the changes in flux for using pilot plant. ....	71
Fig. 4.4.2	Effect of pretreatment conditions on the changes in TMP for using pilot plant. ....	71
Fig. 4.4.3	Removal efficiency of DOC for with pretreatments UF process and UF process Only. ....	74
Fig. 4.4.4	Removal efficiency of UV <sub>254</sub> for with pretreatments UF process and UF process Only. ....	74
Fig. 4.4.5	Changes of turbidity for with pretreatments UF process and UF process Only. ....	75
Fig. 4.4.6	Comparison of UF membrane process and slow sand for the removal of DOC, Bacteria, chl-a and geosmin. ....	75

# Application of UF membrane pilot-plant to slow sand filtration process

Sang-Hoon Wang

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

## Abstract

Membrane filtration technology is widely applied to drinking water treatment in USA. However, the disadvantage of this method is that the components in water cause fouling in membrane. So, pretreatment before membrane filtration is necessary and has become an important aspect of membrane operation for its reducing particle and organic matter in the feed flow.

This research focus on Application of UF Membrane pilot-plant to Slow Sand Filtration. In this pilot, to remove efficiency of dissolved and particulate matters, Coagulation Performance, PAC performance and PAC-Coagulation Performance are applied as pretreatment techniques before UF membrane separation process. Applying coagulation process before membrane filtration showed not only reducing membrane fouling, but also improving the removal of dissolved organic materials that might otherwise not be removed by the membrane alone. Results showed that membrane performance was improved when the pretreatment process added. In case of Coagulation applied as a pretreatment process before UF membrane, the UF membrane Performance is 55% and 71% removal of DOC and UV<sub>254</sub>

respectively. In case of PAC-Coagulation, the UF membrane performance is 73 % and 85 % removal of DOC and  $UV_{254}$  respectively.

The permeate fluxes is from 29 LMH ( $L/m^2hr$ ) to 26 LMH ( $L/m^2hr$ ) with pretreatment added while these values are 25 LMH ( $L/m^2hr$ ) to 18 LMH ( $L/m^2hr$ ) for only UF membrane performance.

When combining coagulation with UF membrane, the flux is better than using UF process only. So, Coagulation Performance, PAC-Coagulation Performance are suggested as membrane filtration pretreatment process.



## 제 1 장 서 론

상수원은 산업화 및 도시화의 진행으로 인해 오염이 가중되어 수돗물에 대한 정수 처리 공정의 중요성이 한층 높아지고 있다. 상수원수내의 각종 유기성 오염물질은 기존의 정수공정에서 저조한 제거효율을 보이고 있다. 이에 따라 효율적으로 제거되지 않은 유기물질은 염소소독 과정을 거치면서 트리할로메탄(THMs)과 각종 할로젠 화합물과 같은 발암성 물질을 형성하며, 또한 수도관이나 물탱크에 잔류하여 세균번식의 원인이 되는 등 수돗물의 안정성에 커다란 위협적인 요인이 되고 있다(Schnoor, 1979; Laine, 1989).

외국의 경우에서는 정수처리 공정에 한외여과(Ultrafiltration, UF), 정밀여과(Microfiltration, MF), 나노여과(Nanofiltration, NF)의 적용에 대한 연구가 활발히 추진되고 있으며, 또한 막분리 공정이 실용화되어 보급이 확대되고 있다. 막분리 공정은 상·하수처리 공정에서 깨끗한 물에 대한 수요의 증가와 점점 강화되는 법적규제를 만족시키기 위해서 그 적용이 점점 증가하고 있는 추세이다. 특히 UF 공정은 막 제조 기술의 발달과 대량생산으로 인하여 생산단가가 감소하여 수처리 공정에 대한 적용이 점점 증가하고 있다. UF 공정은 응집-침전-여과로 이루어지는 공정을 배제하여 재래식 정수처리공정을 부분 또는 전체를 대응할 수 있을 뿐 아니라 탁도와 미생물의 제거에 탁월한 제거율을 가지고 있는 장점이 있다. 하지만 UF막분리 공정을 단독으로 사용했을 경우 유입수의 유기물 및 콜로이드 물질의 농도, 온도, pH 등의 수질 특성에 따라 운전이 제한되며 색도나 천연유기물질(NOM) 또는 합성유기화합물(SOCs)의 낮은 제거율 특성을 가지고 있고, 막표면에서 유발되는 막오염 (fouling)은 처리수의 투과 flux를 감소시켜 생산량의 감소를 유발하며, 이로 인한 잦은 물리·화학적 세정으로 막의 수명도 감소시킨다. 최근 UF 공정에 대한 연구는 처리수의 수질 향상과 막오염을 저감시켜 처리수의 투과 flux를 증가시키는 분야에서 많은 연구가 진행 중이다.

따라서 UF 공정은 전처리 공정을 적용하여야 효과적인 유기물 제거를 기대 할 수 있으며 이러한 UF공정의 전처리로 응집공정과 분말활성탄(PAC) 공정이 많이 사용되고 있다. 기존의 연구에서는 응집공정을 적용할 경우 최적의 응집제 주입량에서 응집-응결-침전공정후 UF공정에 적용함에 따라 막오염 유발물질의 부하감소에 의하여 막오염 발생을 저감시켰으며 응집-응결에 의한 floc 형성으로 인하여 다공성이 큰 케이

크 층을 형성하고자 하였다. 하지만 응집공정의 적용함에 있어 교반조건과 응집제 투입량 등 응집조건에 따라 발생하는 용존성 유기물의 거동, 생성된 floc과 막의 재질특성에 따른 막오염 현상과 여과 메커니즘의 규명은 현재 명확하게 이루어지지 않고 있는 실정에 있다. 이에 따라 UF 막의 전처리공정으로서의 최적의 응집방법에 대한 연구가 반드시 선행될 필요가 있다. 그리고 UF 막분리 공정의 경제적인 운전 및 제거효율을 극대화시키기 위한 전처리로 PAC에 대한 연구가 많이 진행중인데, PAC 전처리 시 막의 공극을 통하여 투과되는 저분자 물질의 흡착제거가 가능할 뿐만 아니라 최근 관심을 가지는 맛·냄새 원인물질의 제거가 가능한 것으로 알려져 있다. 많은 pilot plant 연구에서 막분리 공정의 막오염 문제를 직접적으로 다루기 어려우며 충분한 변수를 적용하여 운전하는데 많은 어려움이 따른다. 따라서 실험실 규모의 실험을 통한 다양한 변수에 의하여 발생하는 막오염 메커니즘의 규명은 반드시 필요하다.

현재 우리나라의 지자체에서 관리하는 정수장 중에 300여개가  $5000\text{m}^3/\text{day}$  이하의 규모로서 완속여과를 사용하고 있다. 부산시 B 정수장도 그 중의 하나로서 계곡수를 수원으로 하는  $4500\text{m}^3/\text{day}$ 의 소규모 정수장이다. 완속여과의 경우 자연적으로 형성되는 미생물 막에 의한 여과기능을 주요 기능으로 이용하기 때문에 일시적인 고탁도유입시 운전이 장애가 있으며 유기물을 비롯한 수질 변화에 취약한 단점이 있다. 따라서 최근 고도정수 공정으로 광범위하게 도입되고 있는 막여과 공정을 B 정수장에의 적용 가능성을 검토하기 위하여 본 연구가 수행되었다. 그러나 UF 또는 MF 막여과 공정만으로는 유기물의 제거 효율이 낮고 막 fouling이 급격히 진행되는 단점이 있다. 따라서 본 연구는 B 정수장에 대한 UF막 여과공정의 적용을 검토하기 위하여 UF막 공정의 최적 전처리공정을 선정하고 최적의 운전 및 수질 특성을 살펴보고자 하였다.

## 제 2 장 문헌연구

### 2.1 막분리의 기초

#### 2.1.1 막(Membrane)의 종류

막은 대개 물질의 분자크기에 따라 나누는 도구이다. 막을 이용한 물질의 분리기술은 그 원리와 공정이 비교적 간단하고 적용범위가 광범위해 액체와 기체상의 분리 공정에 많이 이용되는 기술이다.

막(Membrane)분리는 막이 가진 미세공의 형태 및 크기와 막의 물리적, 화학적 특성, 막분리 대상 물질의 형태 및 크기에 따라 압력, 농도 그리고 전위차 등의 추진력을 이용하여 행해질 수 있다. 전자현미경을 통해 관찰해 본 막 내의 기공은 부정형을 가지며 분리 하고자 하는 막의 종류에 따라 그 크기는 다르다. 막분리 조사를 행하는 요소들로는 막의 특성, 막분리 대상물질의 특성, 추진력 등을 들 수 있는데 이것들을 잘 조합해서 막분리 공정을 만들 수 있다. 사용되는 분리 막의 막재질과 이용분야는 다음 Table 2.1과 같다.

Table 2.1 Membrane material and utilization

Membrane material	Utilization
Cellulose Acetate (CA)	MF, UF, RO
Cellulose Triacetate	MF, UF, RO
Polyacrylonitrile (PAN)	UF
Polyamide (aromatic)	MF, UF, RO
Polyarylether Sulfone (polysulfone)	MF, UF
Polypropylene (PP)	MF
Polyvinylidene fluoride (PVDF)	UF

### 1) 역삼투막 (Reverse Osmosis Membrane)

역삼투막은 전해질물질이 통과되는 동안 염(Salt)이 배제되도록 하는 막이다. 일반적으로 95~99%의 염성분을 제거할 수 있으며, 만족할 만한 유속을 유지하기 위해서는 약 100기압으로 작동함으로써 삼투압을 이겨 낼 수 있다. 여기서 삼투압 현상이란 반투막을 사이에 두고 저 농도의 용매가 고농도의 용액으로 이동하는 현상으로, 막 양측 용매의 화학 포텐셜이 같아지게 되며 용매의 이동은 정지되고 수두차 만큼의 삼투압차가 발생하는데, 이때 고농도 용액측에 삼투압차 이상의 압력을 가하게 되면 삼투현상과는 반대로 고농도 용액 측의 용매가 저 농도의 용액 측으로 역류하는데 이를 역삼투 현상이라 한다. 역삼투 막의 재질로는 cellulose acetate나 aromatic polyamide를 위시하여 최근에는 염분용액을 99%까지 제거 시킬 수 있는 복합막이 개발되었다. 이 복합막은 지지층 위에 염제거 효과가 큰 고분자 박막을 형성시킨 것으로 지지막은 기계적강도가 크고 내 화학약품성이 큰 polysulfone이 주로 사용되며, 분리층은 cellulose-triacetate 등이 주로 사용된다.

### 2) 한외여과막 (Ultra Filtration Membrane)

UF는 20-100 Å 범위내의 입자를 분리하는데 이보다 작은 분자와 모든 용해된 염 용액은 막을 통과하여 흐른다. 막이 제거할 수 있는 물질은 큰 유기성 분자 등 분자량이 큰 물질들이며 UF막이 차단할 수 있는 분자량의 영역은 1,000 에서 100,000이다. 또한 허용 가능한 압력은 대개 10~100psi이다. 한외여과막은 공업용으로 비교적 장기간에 걸쳐서 사용되어 왔으며, 주된 막의 종류로는 cellulose 유도체가 일반적이고 polysulfone이 주로 이용된다.

### 3) 정밀여과막 (Microfiltration Membrane)

MF는 약 0.1~1 $\mu$ m 범위의 입자를 제거한다. 일반적으로 부유입자 거대분자를 MF로 제거할 수 있다. 이외에도 MF는 박테리아와 응집된 물질을 제거하는데 이용된다. 막의 재질로는 셀룰로오즈나 나이론, PVC, PP, PE 등 여러 고분자 물질 등이 적합하다. MF의 구동력은 압력차로서 표시되는데, 이때 압력차는 일반적으로 10-100psi이다. MF의 큰 문제는 막 표면에서의 콜로이드 물질의 차단현상으로, 세공을 막음으로써 정밀여과의 효과를 상대적으로 저하시킬 수 있다.

## 2.2 한외여과 (UF)막 공정의 특성

### 2.2.1 UF막 공정의 원리와 운전

#### 1) UF막 공정의 원리

일반적으로 MF막의 특성은 많이 연구 되어졌으며 막의 표면구조와 공극특성은 매우 다양하다(Belfort *et al.*, 1994; Ho and Sirkar, 1992). 대부분의 막은 자연수에서 음전하를 띠는 콜로이드 성분을 제어하기 위해서 음전하를 지니고 있으며 막의 공극의 크기가 감소됨에 따라 저항이 증가하므로 표면층 두께의 감소가 필요하였다. 이러한 문제의 해결은 막의 지지층에 비하여 얇은 표면층을 지닌 비대칭 구조의 막을 생산함으로써 해결할 수 있었다(Noble and Stern, 1995). 이에 따라 막의 구조적 특성을 살펴보면 MF의 경우 대칭구조를 가지고 있으나 UF의 경우 비대칭구조를 가지고 있다. UF는 압력구동형 분리공정으로서 용액 속에 포함되어있는 구성 물질이 특정 막에 의하여 제거되어진다. 이러한 물질들은 용존성 고분자물질, 에멀전 상태의 액상, 콜로이드 물질을 포함한다. UF는 극히 미세의 공극(0.001-0.1 $\mu\text{m}$ )을 가진 막을 이용한 여과공정으로 간주되어질 수 있으며 이러한 UF막의 구성은 얇은 표면층(0.1-1 $\mu\text{m}$ )에 다공성 구조의 하부지지층이 지지하고 있다. 분자들의 제거는 표면층에서 이루어지며 미세 다공성 지지층은 유체흐름에 수리학적 저항을 상대적으로 작게 하는 역할을 한다. UF막은 비대칭구조로서 일반적인 여과재와 차이가 있으며 이러한 막은 1cm<sup>2</sup>당 수백만 개의 기공을 가지고 있다. 이러한 비대칭구조의 UF에서는 용질이 표면층을 통과하면 막을 투과한다고 할 수 있으며 이는 공극의 부피를 일정하게 유지하여 flux를 높게 유지할 수 있다(Blatt *et al.*, 1970). 막의 크기는 분리층 공극 안쪽의 크기를 조정함으로써 다양한 MWCO (Molecular Weight Cutoff)을 지닌 UF막을 얻을 수가 있다. MWCO의 분류는 용존 되어 있는 분자의 분자량이 특정 MWCO이상의 막에서 배제되는 것으로 특정 지을 수가 있다. 공극의 크기에 따라서 용존성 유기물이 배제되고 용매와 저분자 유기물질은 통과한다. UF는 정수공정 중에서 탁도의 제거나 미생물의 제거를 주된 목적으로 한다. 또한 MWCO 10,000~100,000 dalton정도의 유기물에 대한 제거를 주목적으로 하므로 이온이나 미량유기물의 제거는 불가능하고 고분자물질이나 바이러스, 박테리아 등 모든 종류의 미생물, 무기입자 등의 제거가 가능하다. UF막은 체거름 메커니즘(sieving)에 의하여 10<sup>-1</sup>~10<sup>-2</sup> $\mu\text{m}$ 의 크기의 물질을 제거하는데 이용되고 있다. 또한 탁도 제거를 위해서 UF공정은 탁도를 0.1 NTU이하로 제거하는데 사용되는 것으로 보고되고 있다(Laine *et al.*, 1989; Jacangelo *et al.*, 1989, 1991).



## 2) UF여과막 공정의 운전

정수처리 공정에 운용되는 UF공정의 운전은 크게 막힘형(dead-end flow)과 십자형(cross-flow)의 2가지 형태로 나누어 질 수 있다.

### 전량(Dead-end, 막힘형) 여과방식

Fig. 2.1에 막힘형(dead-end flow)의 운전 그래프를 나타내었다. 막힘형 형태는 유체의 흐름이 막의 표면에 수직으로 흐르며 막의 표면에서 모든 입자들이 제거되어 축적이 일어나게 된다. 이렇게 축적된 입자들은 시간이 지남에 따라 케이크 층을 형성하게 되며 다른 입자들은 형성된 케이크 층에서 제거되기도 한다. 그러나 막분리공정에서는 막자체에서 충분히 용질을 제거할 수 있다. 이에 따라 막에서 제거된 용질들에 의하여 여과저항을 증가시키고 막에 적용된 압력이 일정하게 유지될 경우 투과 flux 감소를 유발하게 되며, 투과 flux가 일정하게 유지될 경우 적용압력이 증가하게 된다. 그 결과로서 막힘형 형태로 운전할 경우 막에서 형성된 입자들을 제거하기 위해서 주기적으로 운전을 중지시켜야 하는 단점이 있다(Vigneswaran *et al.*, 1991).

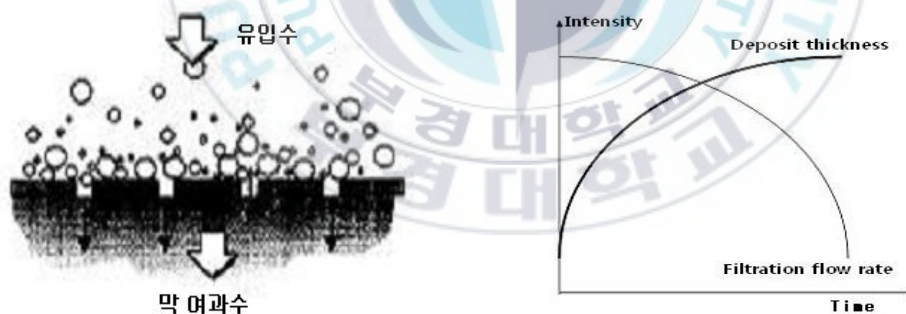


Fig. 2.1 Individual fiber filter flow pattern of dead-end flow.

### 순환(Cross-flow, 십자형) 여과방식

Fig. 2.2에 십자형(cross-flow)의 운전 그래프를 나타내었다. 막힘형에서 나타나는 문제를 극복하기 위해서 십자형 형태(cross-flow)가 고안되었다. 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 케이크층이 형성되게 된다. 따라서 막의 표면에서 막힘형 흐름과 같이 제거된 물질의 축적이 크게 일어나지 않으며 보다 높은 flux를 유지할 수 있다. 이러한 십자형 형태는 막에 의하여 제거된 물질이 적용된 막의 전체에서 골고루 분포되어질 때 최대의 효과를 유지할 수 있다(Noble and Stern, 1995).

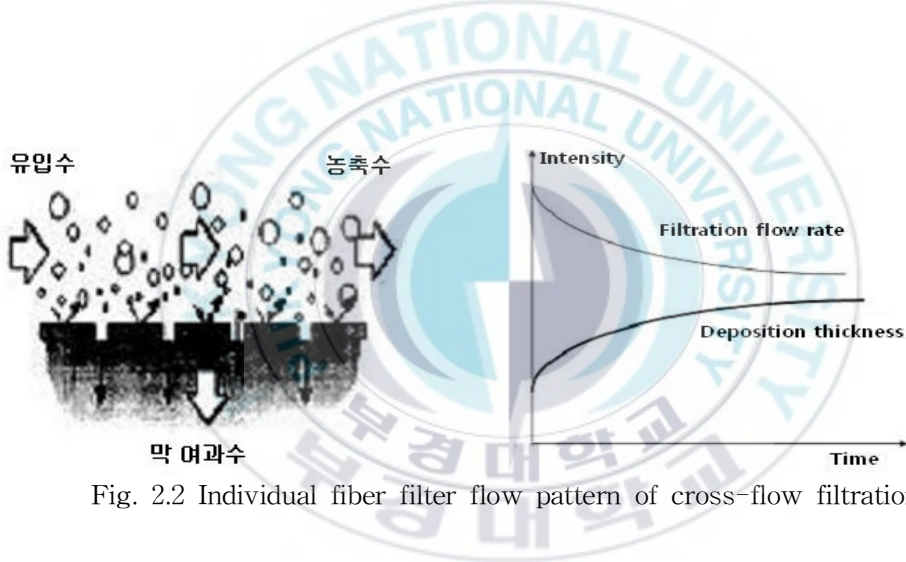


Fig. 2.2 Individual fiber filter flow pattern of cross-flow filtration.

## 2.2.2 한외여과 (UF)막 공정에 의한 천연유기물질의 배제

UF공정에 의한 천연유기물질의 제거정도는 천연유기물질의 특성과 UF의 공극의 크기에 의하여 좌우된다. Hagemeyer *et al.* (1996)는 UF공정의 장시간 운전에 의하여 26~37%의 DOC 제거율을 얻을 수가 있었다. Jacangelo *et al.* (1993)는 MWCO 100kDa UF막은 소독부산물 전구물질인 NOM을 제거하기 위해서는 부적합하다고 보고하였다. Odegaard and Thorsen (1989)는 수처리공정에서 색도제거를 위하여 3kDa 셀룰로오즈 아세테이트 막을 사용하였으며 Faivre *et al.* (1992)의 연구에서는 MWCO 1kDa UF막 조차도 유기물제거에 충분하지 않으며 유기물제거를 위해서는 NF 공정이 적합하다고 하였다. Laine *et al.* (1990)의 연구에서도 UF공정에서는 THM전구물질의 제거는 이루어지지 않았다. 이상의 연구가 다소 상반된 결과를 보이고 있는데 이는 유기물의 물리·화학적 특성과 사용된 UF막의 MWCO의 차이에 의한 것이다.

Laine *et al.* (1989)은 MWCO 10-50kDa이상의 막이 사용될 경우 UF 공정은 먹는 물 생산에 있어 경제성이 있다고 보고 하였는데 이는 천연유기물질의 제거를 위해서는 부적절한 MWCO 범위라고 볼 수 있다. Wiesner *et al.* (1992)와 Cote (1995)는 MWCO에 대한 DOC 제거율간의 상관관계를 보여주었다. Wiesner *et al.* (1992)는 MWCO와 DOC 제거율의 관계는 거의 선형적인 관계를 보이고 있다고 보고하였으며 Cote (1995)는 1kDa와 10kDa 사이에서 유기물 제거의 효율이 급격한 감소를 보여 주었다고 보고하였다. Kuchler 과 Miekeley (1994)는 MWCO 1kDa막을 사용하여 Aldrich 사의 humic acid(HA)와 fulvic acid(FA)의 제거를 측정하였는데 HA의 경우 80-90%, FA의 경우 60-70%의 제거율을 보였으며, MWCO 10kDa막을 사용할 경우 동일한 결과를 나타내어 UF의 경우 NOM 제거에 있어 UF공극의 크기에 의한 영향이 크게 작용한다는 것을 보여주었다. 또한 FA의 경우 용액의 pH와 이온강도에 매우 민감하게 반응하였으며 HA의 경우 FA에 비하여 이러한 요인들의 영향은 크게 나타나지 않았다. Kabsch-Korbutowicz와 Winnicko (1996)는 다공성 이온교환막(UF)을 이용하여 HA와 중금속의 제거율을 조사하였는데 HA 98%, Fe(III) 95%, Mn(II) 45%의 제거율을 보였으며 이러한 이온들의 제거는 유기물과 착화합물이 형성되어질 경우 제거됨을 알 수 있었다. Bacchin *et al.* (1996)의 연구에서도 300kDa UF 막의 사용으로 염의 제거는 0.7 $\mu$ m 벤토나이트의 흡착에 의하여 제거가 일어남을 보고하였는데 이는 벤토나이트에 의하여 형성된 cake 층 구조와 전하에 의한 영향에 의하여 발생되어짐을 알 수 있었다. 이러한 염의 제어는 이온의 농도, pH, 이온강도 등에 의하여 영향

을 받는데 이온의 농도가 높을수록 감소하며 pH가 중성이거나 높을수록, 이온강도가 낮을수록 효과적인 제거를 기대할 수가 있다(Bailey *et al.*, 1995).

Jacangelo *et al.* (1992) 는 2종류의 UF막(MWCO 50kDa, 100kDa)을 이용하여 HS (humic substance) 제거율을 조사하였다. 2종류의 막에서 TOC와 UV<sub>254</sub>의 제거정도의 차이는 뚜렷하게 나타나지 않았으며 20~25%의 TOC제거율이 나타났었다. 장기간의 운전이 진행되는 동안 원수의 TOC농도와 투과수 TOC농도 사이에 선형적인 관계를 구할 수가 있었으며 사용된 2종류 막의 유사한 제거율은 원수에 존재하는 HS의 대부분이 50kDa 이하의 분자량을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

UF 공정은 MF에 비하여 막의 공극크기가 작기 때문에 콜로이드 성분의 제거는 효과적으로 이루어진다. 그러나 콜로이드 성분의 크기가 매우 작기 때문에 공극속으로 침투가 발생하게 되어 공극의 크기를 감소시켜 투과 flux의 감소가 일어나게 된다. 이러한 막의 공극속으로 입자의 침투는 금속염의 농도에 크게 영향을 받게 된다. 막의 공극속으로 입자의 침투는 금속염이 낮은 농도로 존재할 경우 가장 우세하게 작용하게 되며 금속염이 존재하지 않을 경우 입자와 막에서 발생하는 상호 반발력에 의하여 입자침투의 발생이 저감되며 금속염의 농도가 높은 경우 금속염에 의한 결합력에 의하여 막표면에서 제거율이 향상 된다(Kim, *et al.*, 1993). 따라서 적절한 전처리공정을 적용한 MF/UF공정의 경우 높은 유기물 또는 금속염의 제거율을 기대 할 수가 있다.

이상의 연구결과에서 알 수 있듯이 UF공정을 이용하여 자연유기물을 제거할 경우 유기물의 전하, 유기물의 크기, MWCO, 용액의 화학적 특성 등 많은 인자들이 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있었으며 특히, UF단독공정에 의하여 효과적인 유기물 제거를 기대할 수가 없었으며 UF공정에 앞서 전처리공정의 적용은 NF공정에서 제거할 수 있는 유기물의 제거를 이루어 경제적인 공정을 제시할 수가 있다.

### 2.2.3 천연유기물질에 의한 막오염

유기물에 의한 막오염은 주로 유기물의 특성에 의하여 결정되어진다. 이에 따라 유기물의 물리·화학적 특성에 관한 연구를 통하여 막오염을 방지하기 위하여 막오염을 유발시키는 유기물을 제거할 수 있다. DiGiano *et al.* (1994)는 30kDa 이상의 분자량을 가진 유기물이 NF 공정에서 막오염을 일으킨다고 보고하였으며 소수성과 친수성 유기물질의 상호반응을 통하여 막오염 메카니즘의 변화를 설명하였다.

Wiesner *et al.* (1992)는 막오염을 유발하는 물질로 단백질, aminosugars, polysaccharides, polyhydroxyaromatics 등의 4종류 유기물질을 제시하였다. Maartens *et al.* (1998)는 UF 공정에서 단지 고분자 화합물만이 존재하는 시수에 비하여 고분자와 저분자물질이 비균질적으로 함유된 시수의 경우 막오염이 더 많이 유발된다고 보고하였다. Amy와 Cho (1999)는 UF 공정에서 polysaccharide 물질이 주된 막오염 유발물질로 작용한다고 보고하였으나, 지표수에는 polysaccharide 물질은 상대적으로 낮은 농도로 분포되어 있다. Mackey (1999)의 연구결과에 의하면 polysaccharide와 단백질과 같은 고분자 화합물의 경우 막오염을 더 많이 유발시키며 이들 물질이 혼합되어 존재할 경우 막오염은 증가한다고 보고하였다. 단백질 혼합물을 이용한 연구에서 혼합물에서의 높은 막오염은 분자들의 크기에 의한 영향보다는 분자들의 전하에 기인되어 분자들의 packing의 차이를 초래하였다. 이는 천연유기물질의 경우 매우 다양한 특성을 지닌 물질들이 혼합되어 있으므로 지표수의 처리에 있어 반드시 고려되어야 할 물질이라 할 수 있다.

Nilson과 Digiano (1996)는 NF공정에서 친수성 물질로 인한 막오염은 거의 없다고 보고하였으나, 유기물 분류 없이 적용할 경우 소수성 물질을 단독으로 사용할 경우에 비하여 더 큰 flux감소를 보였다. 이러한 차이의 발생은 친수성과 소수성 유기물질의 상호반응, 유기물 분류 시 각 물질들의 변이 등에 의하여 일어난다고 볼 수 있다. 비록 고분자 물질들이 막오염을 유발하는 물질로서 작용하더라도 고분자물질들은 공극속으로 침투가 발생하지 않으므로 결과적으로 비가역적인 오염을 일으키게 된다. 따라서 막에서 발생하는 막오염 현상은 초기 흡착현상, 침전과 겔형성, 용질과 용질간의 상호반응과 막의 특성, 운전상태 등 복잡한 현상에 의하여 많은 영향을 받는다고 여겨진다.

## 2.2.4 막 공정의 경제성

현재 막분리 공정과 사용되는 막은 급격한 변화와 발달이 지속되고 있으며 적용하고자 하는 수원의 특성에 따라 막의 종류, 재질과 설치 용량 등이 달라지게 된다. 따라서 막분리 공정의 경제성은 여러 가지 다양한 현상에 의하여 결정되게 된다. 이러한 막분리 공정의 경제성은 일반적으로 설치비용과 운전·유지비용(O&M, Operation and Maintenance)으로 나뉘어진다. 각각의 비용에 대하여 세부적으로 살펴보면 설치 비용에는 공사비, 설치부지, 막 제조비, 막 설치비가 포함되며 O&M은 노동력, 화학제, 에너지, 막 교체 비용, 농축수 처리비용, 기타부속품등이 포함되어 산정되어진다 (Suratt, 1991). 따라서 경제성평가의 경우 설치되는 지역과 설치지역의 물가 등 많은 고려사항이 첨가되어야 정확한 경제성 평가가 이루어지게 된다.

Durham (1997)은 RO공정에서 전처리공정으로 MF공정의 적용 후 약 30~40 %의 비용이 절감됨을 보고하였다. Pickering와 Wiesner (1993)의 연구에서 비용은 막의 면적에 의하여 산출되는 투과 flux에 의하여 결정되었는데 2,000 m<sup>3</sup>/day의 소규모 용량에서는 UF와 MF의 경우 재래식 정수공정에 비하여 경쟁력이 있었으나 20,000 m<sup>3</sup>/day의 용량에서는 MF에 비하여 UF의 경우 경쟁력이 떨어진다고 보고하였다.

Jacangelo *et al.* (1992)은 1일 생산량이 400, 4,000, 20,000 m<sup>3</sup>/day인 3 가지 용량의 UF공정과 다양한 재래식 처리공정과의 비용평가를 실시하였는데 동일한 용량을 생산하는 재래식 공정에 비하여 UF공정의 경우 보다 많은 비용이 든다고 보고하였다. 하지만 동일한 3 가지 용량을 이용하여 전처리공정으로 PAC (powdered activate carbon) 공정을 적용할 경우 재래식 공정에 비하여 4,000 m<sup>3</sup>/day까지 경쟁력이 있다고 보고하였다(Jacangelo *et al.*, 1994).

Wiesner *et al.* (1994)의 연구에서는 미국의 Delta강과 캐나다의 Ottawa강에 대하여 UF와 NF에 의한 처리비용을 분석하여 나타내었는데 18,900 톤/일 용량까지 기존의 정수공정에 비하여 경제적인 것으로 평가되어 보고되었다. 또한 비용평가 측면에서 입자상물질 크기의 중요성을 설명하였는데 평균 0.1 μm 크기의 입자는 flux 향상을 유발하여 경쟁력 있는 공정을 얻을 수 있으나 용존성 유기물질과 같은 작은 입자들은 경제성이 있는 공정을 기대 할 수가 없었다.

따라서 막분리 공정의 경제성 평가는 설치비용과 운전·유지비용, 원수 특성 등 다양한 변수에 의하여 결정되어짐을 알 수 있다. 이에 따라 여러 연구자들에 의하여 실시된 비용평가분석을 Table 2.2에 자세하게 나타내었다.

Table 2.2 Typical operation parameters for membrane process in water treatment (1. Cote (1995), 2. Jacangelo *et al.* (1999), 3. Wiesner *et al.* (1994), 4. Nystorm *et al.* (1995a), 5. Clair *et al.* (1997), 6. Ericsson *et al.* (1996), 7. Odegaard and Thorsen (1989), 8. Hagemeyer *et al.* (1996), 9. Pickering and Wiesner (1993), 10. Chellam *et al.* (1998), 11. Sethi and Wiesner (1995))

Process	Flux (L/m <sup>2</sup> /h)	Operating pressure	Permeability (L/m <sup>2</sup> /h/bar)	Recovery (%)	Total Cost (US\$/m <sup>3</sup> )	Capacity (m <sup>3</sup> /d)
Convention	2,000- 10,000	-	-	-	0.15-0.85	380-17,000
Conventional + O <sub>3</sub> + GAC	-	-	-	-	0.55-1.15	380-17,000
MF	68-170 100-1000	0.30-2.1 0.20-2.0	60-250	90-98	0.10-0.11 0.21-0.49 0.03-0.27	8,700 4,800
UF	68-170 50-200	0.5-2.1 1.0-5.0	60-250	90-98	0.20-0.45 0.10-0.20 0.04-0.14	380-17,000 2,880-55,200
NF	25-34 20-50 10-100	5.2-8.6 5.0-20	5-10	75-95	0.30-0.85 0.34-0.96 0.16-0.53	380-17,000
Low pressure RO	12-25 10-50	10.3-103 20-80	< 5	50-80	0.23-0.92	

### 2.2.5 압력구동형 막 공정에서의 flux 이론과 저항모델

MF나 UF와 같은 압력구동형 막의 형태에서 막을 통과하는 순수의 flux는 Darcy 공식에 의해 막을 통과하는 flux를 다음과 같은 형태의 식으로 나타낼 수 있다.(Noble, 1995)

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

여기서,  $J$  = 투과 flux

$\Delta p$  = 막 통과시 압력강하 ( $N/m^2$ )

$\mu$  = 물의 점성계수 ( $N \cdot s/m^2$ )

$R_m$  = 깨끗한 막의 수리학적 저항 ( $1/m$ )

투과 flux는 용질이 막 근처, 막 표면 및 공극 안에 축적되면 공극을 막거나 막의 공극을 감소시키게 되어 막을 통과하는 투과 flux에 저항을 가해 감소하게 된다. 시간이 지남에 따라 투과 flux 감소는 현저해지고 결국 막처리 능력은 감소하게 된다. 침적된 물질의 특성과 침적위치는 투과 flux의 거동과 막오염의 가역성을 평가하는데 중요하다. 투과 flux가 감소하게 되는 것은 일반적으로 겔층(gel layer)과 경계층(boundary layer)의 수리 동력학적 저항에서 유발된다. 용질이 투과흐름에 의해 막으로 이류이송(convective transport)하면 bulk층으로 용질이 역 이동되는 것은 확산에 의해 일어나게 된다. 이러한 용질의 이동현상들은 결국 균형을 이루고 정상상태에 도달하게 되는데 이 때 형성된 겔층에서 용질농도는 최대농도에 이르게 된다. 겔층에서 용질의 농도가 높을수록 막표면에서 용질이 서로 결합되는 경우가 더 많아지게 되는데 이로 인해 결국 막오염이 일어나게 된다. 겔층의 밀도가 높아지면 매우 높은 압력에서도 투과 flux 거동은 막에 적용되는 압력에 영향을 받지 않는다. 압력이 증가하면 겔층은 더욱더 두꺼워지고 밀도는 높아지게 되는데 압력이 증가하면 초기 flux는 증가하나 시간이 지남에 따라 투과 flux는 다시 감소하게 된다.

이러한 투과 flux 감소를 해석하기 위한 기초이론으로 삼투압모델(osmotic pressure model), 농도분극모델(boundary layer resistance model), 겔층 분극모델(gel polarization model), 여과저항모델(resistance in series model)등이 제시되고 있는데 이들의 각각의 특성을 살펴보면 다음과 같다.



### Osmotic pressure model

투과 flux를 감소시키는 농도분극화 현상은 막에 의하여 제거된 용질과 막을 통과하는 용매 때문에 용질은 유입농도보다 상대적으로 큰 농도를 가지며 막의 경계면에서 층을 형성하며 축적된다. 막 근처에 농축된 층은 용매 투과율을 감소시키며 이는 농도 분극층에 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 투과압력강하의 감소는 식 (2-2)과 같이 수정할 수 있다.

막을 통한 삼투압력의 변화,  $\Delta\Pi$ 는 막에 의해 배제되는 물질에 의해 영향을 받고 배제되는 물질의 분자량이 작을수록 증가하게 된다. 그러나 일반적으로 UF나 MF에 의해 대부분 배제되는 물질은 거대 고분자 물질이나 콜로이드성 물질, 입자성 물질로서 분자량이 크기 때문에 삼투압에 대한 영향을 거의 받지 않으므로 이를 무시할 수 있다.

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

여기서,  $\sigma_k$  : 실험상수

$\Delta\Pi$  : 삼투압 [ $N/m^2$ ]

### 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. 2.3에 나타내었다. 유입되는 용액에서 흐름상태는 막표면에서  $\delta$ 까지 완전혼합이 이루어진다고 가정한다. 그러나 막표면 근처에 경계층(boundary layer)이 형성되며 농도가 증가하며 막표면에서 최대농도( $C_m$ )가 된다. 막으로 전달되는 용질의 flux는  $J_c$ 로서 표현되며 막에 의하

여 용질이 완전히 제거되어지지 않으면 막을 투과하는 용질의 flux는  $J_{cp}$ 로 나타낸다. 막표면에서 용질의 축적은 유입되는 bulk 용액으로 역확산이 일어나나 일정한 시간이 지남에 따라 안정한 상태를 이루게 된다. 막표면에서 용질의 대류는 막을 투과하는 용질 flux와 막표면에서 bulk층까지의 확산흐름의 합으로 균형을 이룰 수가 있다.

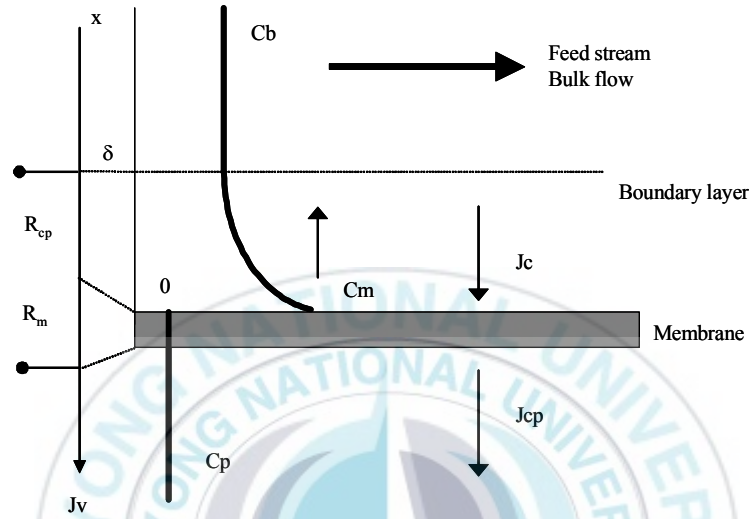


Fig. 2.3 Schematic representation of boundary layer resistance model.

$\delta$ 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 UF막에서 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. 2.3에서  $C_m$ 농도가 겔농도  $C_g$ 에 이르게 되면 막투과량  $J_v$ 는 한계 투과량  $J_{v,\infty}$ 가 되며 이 겔층은 Fig. 2.4의 겔분극 모델 모식도에 나타낸 바와 같이 막투과 flux에서 추가적 저항인  $R_g$ 로 작용하게 되며  $R_g$ 는 겔층 저항으로 표현된다.

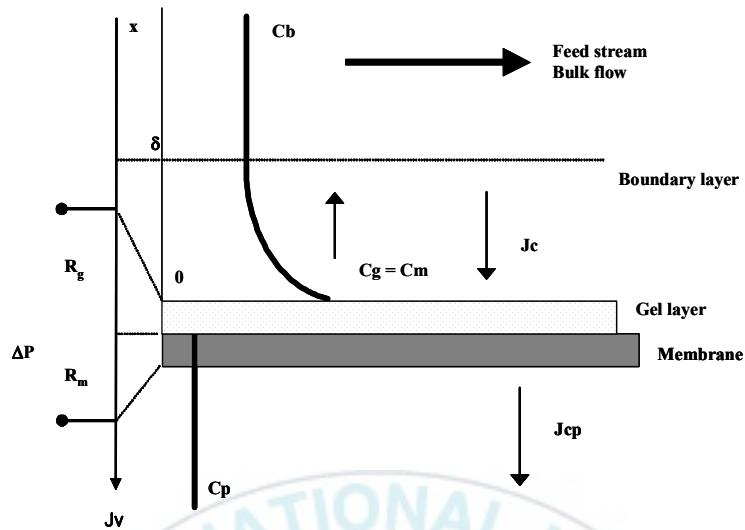


Fig. 2.4 Schematic representation of gel polarization model.

### Resistance in series model

직렬여과저항모델(resistance in series model)은 sieve mechanism에 기초하는 모델로서 앞의 두 모델이 압력에 의존하거나 압력에 무관한 영역 등 한정된 적용 영역을 가짐에 비해 적용영역의 제한이 적다. 이 모델에서는 식(2-3)에 나타난바와 같이 막투과 flux ( $J$ )는 막간압력차 ( $\Delta P$ )에 비례하고, 막의 고유저항 ( $R_m$ )과 흡착등의 막오염에 의한 저항 ( $R_g$ ), 막표면의 케이크층에 의한 저항( $R_c$ )의 총합과 점성( $\mu$ )의 곱에 반비례한다(Cheryan, 1998). 그리고, 여기서  $\delta$ 는 cake(or gel)층의 두께이고,  $k$ 는 농도분극층을 이루는 물질의 물질전달계수(mass transport coefficient)이다.

$$J = \frac{(\Delta p - \sigma_k \Delta \Pi)}{\mu (R_m(t) + R_c(\delta_c(t), \dots) + R_{cp}(k, J))} \quad \text{-----(2-3)}$$

케이크 층에 의한 저항  $R_c$ 는 케이크층의 두께  $\delta_c$ 와 케이크를 형성하는 물질에 대한 저항으로 표현된다. Kozeny equation에 의해서 균등한 입자로 구성된 cake층의 저항은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_c = \frac{180 (1 - \varepsilon_c)^2}{d_p^2 \cdot \varepsilon_c^3} \text{-----(2-4)}$$

여기서,  $R_c$  = cake 층에 의한 저항

$\varepsilon_c$  = cake의 porosity

$d_p$  = 축적된 입자의 입경

식 (2-4)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 cake층에 의한 저항은 만약 cake층을 형성하는 입자가 막의 공극크기보다 클 경우에는 UF나 MF막에서의 저항과 비교할 때 그 저항이 매우 작다. 이러한 여과 저항모델을 경계층저항과 겔층 저항 및 cake층의 저항을 고려하여 Fig. 2.5에 도식화하여 나타내었다.

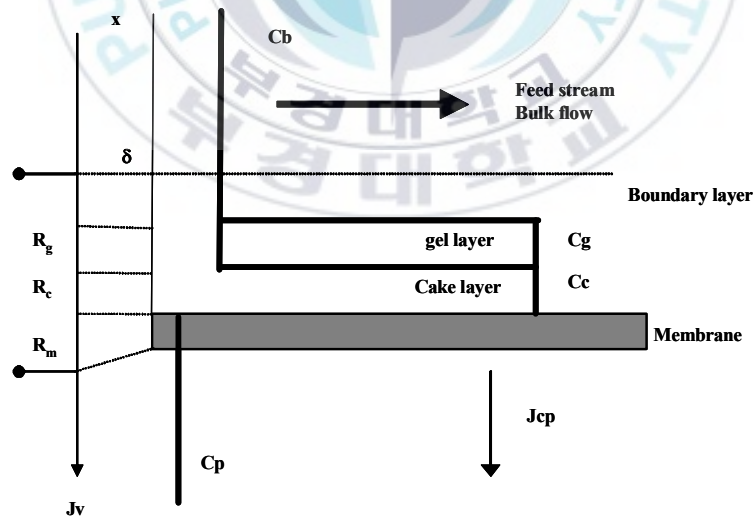


Fig. 2.5 Schematic representation of Resistance in series model.

이상에서 언급한 바와 같이 UF막에 있어서 투과 flux를 해석하는 기본 이론으로는 농도분극에서 기인한 경계층저항 모델과 겔분극 모델, 막양측의 삼투압을 고려한 삼투압모델 및 막표면에 생성된 고분자물질의 겔층과 현탁물질의 cake층에 의한 저항증가를 고려한 여과저항모델 등의 이론이 있으나 여과저항모델만이 투과유속에 영향을 미치는 저항을 모두 고려하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 고분자물질과 현탁물질의 분리를 목적으로 하는 UF막에서 여과저항모델이 실제 막투과현상을 가장 잘 표현해주고 있다. 따라서 투과 flux 감소는 막표면과 공극에서 농도분극화 현상, 겔층의 형성, cake층의 형성에 의하여 발생하며 일반적으로 발생하는 flux감소의 단계를 Fig. 2.6에 나타내었다. Howell과 Velicangil (1980)는 UF공정에서 초기 flux 감소는 공극안이나 공극근처에서 단백질 분자의 침전에 의한 것이며 초기 flux 감소는 매우 빠르게 이루어지며 계속적으로 막의 표면에서 단백질 흡착에 의한 monolayer의 형성에 의하여 flux감소는 계속된다고 보고하였다.

Fane등 (1981)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 몇 분 사이에 발생하며 이 단계는 경계층모델에 의하여 예측된 flux와 같다. 마지막 단계에서는 막오염에 의하여 느린 감소율을 보이며 지속된다. 투과 flux감소는 많은 현상들이 동시에 작용하여 발생하게 되나 투과 flux 감소를 설명하는데 있어 3단계의 구분은 확실히 이루어진다. 첫 번째 단계에서 flux의 급격한 강하는 농도분극화 현상으로 인한 것이다. 그 후에 flux감소는 입자들의 침적에 의하여 지속되며 이러한 입자의 침적은 초기에 monolayer 흡착이며 표면층을 완전히 이룰 것이다. 마지막 단계는 flux 감소율이 천천히 일어나는 정상 상태 단계는 입자들의 침전이나 막오염 층의 형성 때문이다.

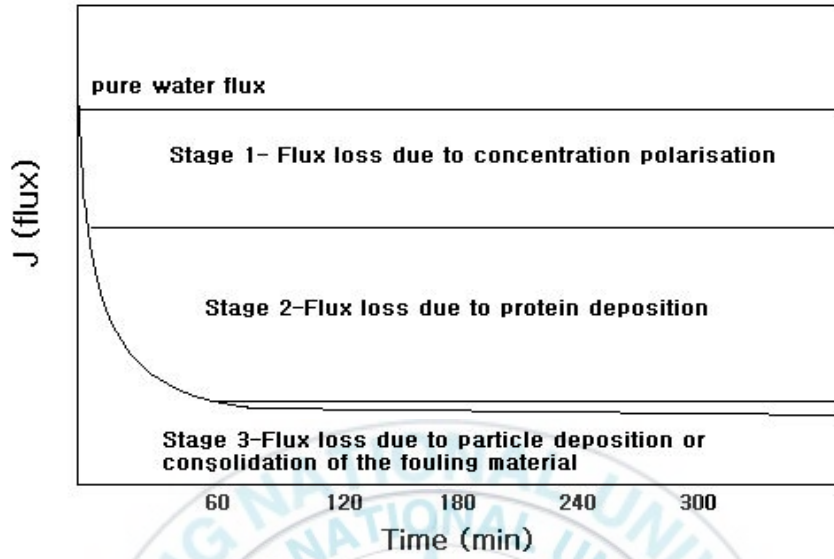


Fig. 2.6 Various stages of flux decline (Fane et. al., 1983).

## 2.3 막의 전처리 공정

### 2.3.1 천연유기물질의 특성과 분류

#### 1) NOM의 특성

자연유기물(NOM)은 모든 물에서 존재하며 수변지역과 수환경 중 생물학적 활동을 통해 만들어진 단백질, 다당류 등 휴믹 물질을 말하며 NOM은 기후조건, 서식 생물종, 장소에 따라 화학적 생성과정을 거치면서 물리·화학적 특성에 차이가 많이 있다.

물속에 존재하는 NOM은 산화·환원 반응으로 전자수용체나 공여체 또는 pH 완충제로 토양의 화학적 전환과정에 영향을 미치며 오염물질 이동과 분해 그리고 중금속의 용해 및 침전반응에 관여한다. 수중의 NOM양과 물성은 정수처리에 중요한 인자로 작용한다. 휴믹 물질은 염소 소독을 실시할 경우 염소 소비량과 방향족 및 페놀 화합물을 구성하는 탄소고리와 밀접한 관계가 있다. 그래서 DOC농도와 방향족 화합물을 구성하는 탄소의 함량이 높을 때 DBPs가 많이 생길 수 있다. 자연 생태계 그 자체의 복잡·다양성으로 인한 NOM 특성과 반응성 그리고 생태학적인 역할을 이해하는 것은 쉬운 일이 아니지만, 물속의 NOM물성과 거동에 대해 조사·분석하여 이해하는 것은 정수처리의 중요한 열쇠가 될 것이다. 수중 NOM은 주변 토양이나 지하수, 수문학적인 거동을 사전 조사 없이 상수원수에 화학적 특성을 이해한다는 것은 대단히 어려운 일이다. 따라서 물속의 NOM 화학적 특성은 모든 생화학적 반응의 산물로서 토양 특성과 수문학적인 영향을 받는다고 볼 수 있다.

#### 2) NOM의 성상별 분류방법

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

### ① 이온교환수지에 의한 분류

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

### ② 분자량 분포특성에 의한 분류

수중에 존재하는 유기물의 분자량 측정은 처리공정의 잠재적인 효율을 예측하는 중요한 정보가 된다(Amy *et al*, 1998; Chadik and Amy, 1987). 수처리공정에서의 유기물의 분자량크기는 제거효율에 직접적으로 영향을 미친다. Humic과 fulvic acid는 화학적 응집, 활성탄 흡착, nanofiltration 등과 같은 공정에 의해 완전히 제거될 수 있으며 산화공정(ex; ozone, hydrogen peroxide-ozone, UV-catalyzed ozonation, UV-catalyzed hydrogen peroxide)에 의하여 저분자 물질로 전환되어 염소와의 반응성이 낮아 DBP<sub>s</sub> 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 <sup>16</sup>O의 질량을 1/16으로 조작한 것으로서, 최근에 상대적으로 도입된 질량의 단위이다. 따라서 산소의 분자량이 15.9949이므로 dalton은 0.9997 질량 단위에 상응한다. 수생 humic substance의 분자량은 500~100,000 dalton의 범위에 있으며 이런 광범위한 분자량 범위는 humic substance의 발생 특성, humic substance의 집합체 특성과 사용된 분석방법 때문이다(Thurman *et*



*al.*, 1982). 일반적으로 분자량 분포를 측정하는 방법은 gel permeation chromatography, ultrafiltration, vapor pressure osmometry, freezing point depression, small-angle X-ray scattering 등이 있다(Thurman *et al.*, 1982).

Gel permeation 방법은 분자량 측정보다는 분자의 크기를 측정한 것에 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 회절 반경을 가진 system)을 형성한다. 이것은 더 큰 크기의 phenolic 및 hydroxyl 작용기와 carboxyl 작용기로부터 초래된다고 보여진다. Monodisperse system(단일 회절 반경을 가진 것)은 수생 fulvic acid에 존재하고 집합체는 존재하지 않으며 분자의 집합체 형성은 pH의 함수이다(Wershaw and Pinckney, 1971). pH 12.5에서 carboxyl과 phenolic 작용기는 이온화되고, 따라서 이 작용기들 사이의 수소 결합을 방해한다. Humic substance 집합체는 이런 조건하에서 더 작은 분자 크기의 조각으로 분해될 수 있다.

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

### ③ UV흡광도에 의한 분류

NOM의 화학적 구성은 응집의 효율, 생분해 정도와 속도, 소독부산물의 형성 등에 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 2.4의 자료에 나타난 바와 같이 hydrophobic acid(특히 humic and fulvic acids)는 상대적으로 높은 SUVA값을 갖는다. Reckhow *et al.* (1992)에 따르면 응집공정에 의하여 높은 SUVA값을 갖는 humic 성분은 70~80%의 DOC가 제거된 반면 hydrophilic neutral의 경우 단지 10%의 DOC가 제거되었다. Van Benschoten 과 Edwald (1990)는 다양한 수원의 SUVA값의 측정을 통하여 SUVA값의 범위에 따른 유기물질의 제반 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.

### 2.3.2 응집공정

응집은 수중의 현탁 고형물 입자에 대하여 응집제와의 접촉으로 불 안정화시켜 입자의 표면전하를 중화하여 불 안정화된 입자들을 서로 뭉치게 하는 공정으로서 흡착 또는 침전물 형성에 의해 용존성 유기물질의 제거가 효과적으로 이루어지도록 사용되고 있다. 이러한 응집공정은 응집의 효율을 증가시키기 위한 급속혼화 과정과 입자의 크기를 증가시키기 위한 완속혼화 공정이 있다. 이러한 급속혼화의 목적은 응집제를 처리수내에 단 시간 내에 골고루 확산시키기 위한 것으로 응집제를 사용함에 있어 효과적인 급속혼화는 더욱 중요시 여겨진다. 이는 응집제가 수중에 투입이 되면 가수분해가 1초 이내에 이루어져 가수분해 생성물이 형성되고 형성된 가수분해 생성물은 콜로이드 입자에 흡착되어 전기적인 불안정화를 일으키기 때문이다. 따라서 Al(III)에 의한 유기물질의 응집에 대한 메커니즘은 Al(III)의 가수분해와 폴리머의 형성, 그리고 최종산물로 Al(OH)<sub>3(s)</sub> 침전물의 형성의 결과에 기인한다.

#### (1) Humic substance 제거 영향 인자

응집공정에 의한 humic substance 제거에 영향을 미치는 인자로는 유기물 성상, 응집제 종류, 응집 pH, 교반조건 및 수질조건 등이 있다.

##### ① 유기물의 성상

humic acid과 fulvic acid의 분자량과 전하밀도의 차이에 의해 적정 응집제 주입량이 각각 달라진다. 동등한 농도의 fulvic acid과 humic acid의 응집실험에 있어 Babcock 와 Singer (1977)의 보고에 의하면 제거율 80 %에 도달하기 위한 fulvic acid의 응집제 주입량은 humic acid와 같은 제거율에 도달하는데 응집제 주입량의 2배 정도 요구되어 진다고 하였다.

##### ② 응집제 종류

일반적으로 응집제는 물속에 존재하는 오염물질을 불안정화 시켜 제거하는 양전하성 화학종들로 구성되어진 화학약품이다. 지표수의 경우, 응집제와 반응하는 오염물질은 대표적으로 탁도를 유발시키는 입자와 humic acid, fulvic acid와 같은 천연유기물질 (NOM)로 나누어진다. 따라서 응집은 음전하를 띠고 있는 오염물질들을 양전하의 응집제와 화학적으로 상호 반응을 시켜 서로 뭉치게 하여 제거하는 액상-고상 제거 방식이다. 현재 정수 처리장에서 사용 중인 응집제의 종류로는 기능상 중합 유무에

따라 일반적으로 단분자 응집제(monomeric coagulant)와 무기고분자 응집제(polymeric coagulant)로 나뉜다. 단분자 응집제의 종류로는 알루미늄계 응집제인 황산알루미늄(aluminium sulfate,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot XH_2O$ )과 철염계 응집제인 염화제이철(ferrous chloride,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ), 염화제일철(ferrous chloride,  $FeCl_2$ ), 황산제이철(ferrous sulfate,  $Fe_2(SO_4)_3$ ), 황산제일철(ferrous sulfate,  $FeSO_4$ )등이 있다. 반면에 고분자 응집제로는 알루미늄계 응집제인 폴리염화알루미늄(polyaluminium chloride, PACl), 폴리황산알루미늄(PAS, polyaluminium sulfate)과 철염계 응집제인 폴리염화철(PFC, polyferrous chloride)등이 있다. 전 세계적으로 황산알루미늄과 염화제이철이 가장 폭 넓게 사용되어지고 있다.

응집제는 유기물 제거에 영향을 주는 인자 중 어떠한 것보다 주어진 원수의 유기물에 영향을 미친다. 탁도를 제거하기 위해 수처리에 사용되어 지는 모든 응집제는 NOM을 제거하는데도 사용되어진다. 탁도를 제거하는데 있어 비슷한 능력을 지니고 있는 응집제들이라 할지라도 NOM을 제거하는 능력에 있어서는 다소 차이를 보인다. 즉, 탁도 제거 효율은 비슷하나 금속염 응집제는 상대적으로 저분자 유기물질을 제거하는데 있어서는 양이온성 폴리머보다 더 뛰어난 유기물 제거능력을 지니고 있다.

탁도와 유기물 제거 측면에서 기존의 응집제와 제거 효율 측면에서 비교한 연구가 활발히 행해져 왔다. Dempsey *et al*, (1984, 1985)은 일정한 pH영역에서, 특히 pH가 5.5 이하에서 혹은 pH가 7이상에서 PACl이 alum보다 더 효율이 뛰어나다고 결론을 내렸다. Leprince *et al*, (1984)은 pH 5-8에서 PACl과  $FeCl_3$ 과의 비교에 있어 어떠한 차이점도 발견하지 못했다고 했다. 두 응집제 모두 더 낮은 pH에서도 유기물질의 제거가 우수했다고 또한 결론을 내렸다. 응집제간 비교에 있어 영향을 주는 요소는 pH의 조절 여부, 금속이온에 첨가되어 지는 음전하 이온, 처리될 물에 존재하는 무기성 이온, 응집제의 표준용액(stock solution)의 농도 등이 있다.

### ③ pH 영향

천연 유기물질 제거에 있어 최적 pH는 일반적으로 5-6 범위 내에 있으며 또는, 철염일 경우 더 낮은 가능성도 있다. 일부 연구에 의하면 같은 제거율을 보이면서 가장 낮은 응집제 주입량을 보이는 pH는 5에서 6 사이이다. Albert (1975)에 의하면 alum을 사용한 humic acid의 응집의 결과에 있어 역시 적정 pH 범위는 5-6이다. 이들 결과를 보면 응집에 의해 humic acid의 약 15 %가 제거 되어 지지 않았다. 이 실험에 사용되어진 humic substance은 분자량이 1000-3000 MW이고 제거되지 않은 humic

acid의 분자량은 거의 1000 MW의 범위에 있었다. 철염 응집제의 경우 적정 pH범위는 3-5인데 이것이 나타내는 것은 철염 응집제가 더욱 더 산성을 띄고 있다는 사실이다(Black *et al*, 1963). pH의 영향은 다음의 두 가지 경우에 있어 서로 경쟁적으로 작용하게 된다.

첫 번째는 유기물질의 리간드에 대해 금속염 가수분해 종들과 수소이온사이의 반응이고 두 번째는 금속 가수분해 종들에 대해 유기물질의 음전하와 히드록시기 이온과의 반응이다. 금속염과 유기물질과의 반응에 의한 침전물 생성은 높은 응집제량을 요구하며, 그 결과로 수소이온을 내어 놓게 된다. pH가 너무 낮은 경우 수소이온은 금속염 가수분해 종들보다 상대적으로 경쟁력을 갖추게 되어 침전물 생성을 방해하게 되며 따라서 유기물 제거 효율측면에 있어 좋지 않다. 만약 pH가 높아짐에 따라 히드록실이온은 성공적으로 NOM보다 경쟁력을 갖추게 되어 활성을 띠는 금속이온이 생성된다. 그리고 pH가 좀 더 높아짐에 따라 금속 수산화물이 발생하게 되며 이때, 전하중합에 의한 메커니즘보다 금속 수산화물에 의한 메커니즘으로 변화되어 진다. pH가 더 높아짐에 따라 NOM을 더욱 더 음전하를 띠게 되며 응집제의 가수분해 종들은 덜 양전하를 띠게 되고 따라서 흡착반응이 약해지고 더욱 더 많은 응집제 요구량을 필요로 하게 된다.

#### ④ 수질 조건

탁도, 2가 양이온, sulfate, 알칼리도 등은 계절적으로나 일시적으로 변화하는데 이러한 것들은 유기물질의 응집제거에 영향을 끼친다. 비록 많은 연구가 NOM은 탁도 제거에 요구되어 지는 적정 pH조건과 응집제 주입량에 일반적으로 영향을 끼친다고 보고하고 있다. 그리고 탁도는 일반적으로 NOM의 제거에 큰 영향을 끼치지 않는나 약간의 응집제 요구량을 증가시킨다는 연구 결과가 있다(Edwaeds and Amirtharajah, 1985). 2가 양이온은 유기물의 특정 작용기와 결합함으로써 NOM의 제거에 요구되어지는 응집제 주입량을 감소시킨다(Randtke and Jepsen, 1981). 일반적으로 2가 양이온은 제거에 효과적인 pH범위를 넓히고 요구되어지는 응집제 주입량을 낮추기도 한다. 그 이유는 아마도 금속 가수분해 종들과 착화합물을 형성할 유기물의 작용기가 2가 양이온과 착화합물을 형성하기 때문이다. Bernhardt *et al*, (1986) 에 의하면 조류로부터 분리되어져 나온 유기물질과 탁도의 응집에 있어 칼슘은 매우 중요한 역할을 한다고 한다. Sulfate는 탁도의 응집에 있어 영향을 끼치고 또한 적정 pH범위를 넓힌다고 알려져 있다. 알칼리도 역시 유기물질의 제거에 매우 중요한 역할을 한다. 응집제의 종류와

주입량과 함께 알칼리도는 산이나 염기를 사용하지 않고 pH를 조절 가능하다. 그렇게 되면 응집제 증가와 슬러지 생산의 증가, 여과공정을 거친 후 pH 조절을 위해 화학약품의 소비의 증가로 인해 경제적 부담을 안게 된다. 알칼리도와 관련지어, 더욱 융통성 있는 방법은 산이나 염기를 주입함으로써 응집 pH를 조정하는 것이다. 원수중의 알칼리도가 너무 낮은 경우 염기를 주입하여 유기물의 적정 응집제 양을 주입하더라도 적정 pH를 유지할 수 있다. 알칼리도가 너무 높으면 산과 응집제를 적절히 조절하여 적정 pH를 맞춘다. 이러한 경우 산을 주입함으로써 적정 응집제 주입량은 적정 pH에서 만족할 만한 유기물 제거에 필요한 응집제의 양을 기준으로 선택되어 질 수 있다. Joseph (1986)의 연구결과에 의하면 추가적인 산의 주입시 주어진 TOC농도에 이르는데 요구되어지는 응집제량을 감소시킬 수 있다. 그러나 황산이온이 있는 산의 주입시 응집제량은 감소시키더라도 TOC 제거율은 감소시키는 경우가 있다. 이는 황산이온이 경제적으로는 응집제보다 경쟁력을 갖추고 있다고 하더라도 수산화 침전물의 생성을 가속화시키기 때문이다. 그러나 산의 주입에 따른 TOC 제거율뿐만 아니라 응집제로 인해 발생하는 슬러지량, 최종수의 탁도, 망간 농도, 처리수의 황산이온 농도, 관 부식 등 수많은 연구의 필요성이 여전히 관심거리로 남아 있다(Randtke *et al.*, 1994).

## (2) 응집-UF 막분리 공정의 특징

응집을 막분리 전처리로 이용하는 방법은 두 가지 기본적인 관점에서 이루어진다. 먼저 기존의 침전지와 모래여과 대신 탁도를 제거하기 위해 사용하며 장치 면적을 줄이고 플록 형태의 침강성 등을 고려하지 않아도 사용할 수 있도록 하기 위해 막분리를 사용하는 경우가 있다.

다음은 응집으로 막분리 저항을 감소시키고 또 처리 수질 향상을 목적으로 하는 경우이다. 응집을 정밀여과 공정의 전 단계에 도입하면 원수의 입자 크기가 증가하여 막 표면에 쌓이는 오염층의 여과 저항을 감소시킬 수 있고 잠재적인 막 오염원인 용존 유기물을 플록 안에 고정화시킬 수 있으므로 막투과 속도를 증가시킬 수 있다. 또한 막분리 단독 운전의 경우에 비해서 용존 유기물 제거도 향상시킬 수 있어서 소독 부산물(DBPs)의 전구체인 humic 성분의 제거도 가능하다. 응집 전처리의 효과는 다음 세 가지를 들 수 있으며, Fig. 2.7에 나타내었다(Wiesner *et al.*, 1996).

첫째, 장기운전시 비가역적 막오염을 일으키는 용존 유기물 (DOM)을 응집에 의해 막세공으로의 접근, 투과를 감소시키기 때문이다(Fig. 2.7의 1).

둘째, 크기가 큰 플록이 형성되어 막표면의 케이크층의 비저항이 감소하기 때문이다 (Fig. 2.7의 2). 그러나 입자의 크기 외에 케이크의 조밀성이 비저항에 영향을 줄 수 있는데 응집제 혹은 응집된 작은 플록이 입자간의 빈 공간을 채우게 되면, 조밀성이 증가해 오히려 비저항이 증가하게 된다. 케이크의 비저항과 조밀성은 응집조건, 응집제의 주입량, pH, 응집 보조제 등의 영향을 받는데, 휴민물질의 응집의 경우 전하중화에 의해 생기는 케이크가 가장 작은 비저항을 나타내며 금속 수산화물 침전에 의한 응집의 경우보다 케이크의 압축성이 작다.

셋째, 응집에 의하여 입자의 크기가 커져서 역전달 속도가 증가하므로, 막표면에 입자가 쌓이는 경향이 감소하기 때문이다(Fig. 2.7의 3). 실령 입자가 쌓이더라도 응집된 플록이므로 물리적 세척에 의해 쉽게 제거된다.

기존의 응집-침전-여과 공정에서는 크고 침강성이 좋은 플록을 얻어야 처리효율을 증대시킬 수 있는데 비해서 응집-정밀여과 공정에서는 이러한 조건이 처리효율 증가의 필수적인 조건은 아니므로 상대적으로 응집제 주입량을 감소시킬 수 있다. 또한 막분리 특성상 탁도를 유발하는 입자성 물질의 제거가 보장되므로 운전조건의 최적화를 용존 유기물 제거에 맞추면, 탁도와 유기물을 동시에 쉽게 제거할 수 있다 (Vickers *et al.*, 1995).

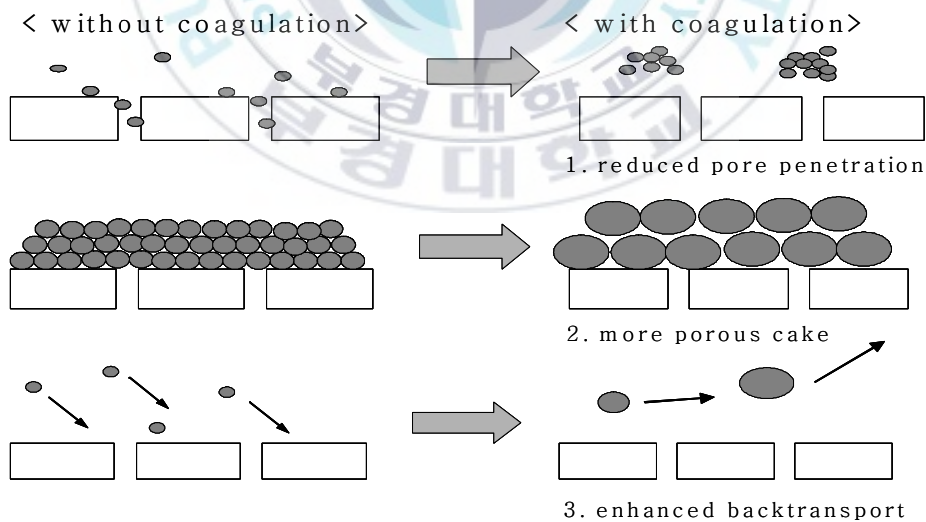


Fig. 2.7 Possible mechanisms by which coagulation pretreatment may enhance permeate flux across membrane (Wiesner, 1996).

### 2.3.3 분말활성탄(PAC) 흡착

#### (1) 분말활성탄(PAC)의 특성

활성탄의 제조를 위해 사용되는 원료 및 제조방법은 다양하며, 그 중에서 정수처리용 활성탄의 제조 원료로는 역청탄, 이탄, 갈탄, 나무, 야자껍질 등이 있다. 나무를 원료로 제조된 활성탄은 규칙적인 거대 세공을 가지나 석탄으로부터 제조된 활성탄은 불규칙한 분포의 거대 세공을 가지며 이러한 세공구조의 차이는 피 흡착물질이 흡착 부위로 이동하는데 중요한 영향을 미친다(왕, 1994).

PAC는 GAC에 비해 미립의 입자 크기를 가지고 있으며, 일반적으로 상업적으로 사용되는 분말활성탄의 65~95%가 325mesh(44 $\mu$ m) 이하이다. 활성탄의 입자 크기는 흡착에 중요한 영향을 미치는데 분말활성탄의 입자가 작은 것이 큰 입자의 활성탄보다 흡착이 보다 빠르게 일어나기 때문이다. 또한 단위무게당 비표면적이 커지기 때문에 흡착량도 증가한다. PAC는 목탄, 갈탄, 석탄을 포함하는 다양한 물질로부터 만들어지는데, 본 연구에서는 그 중에서도 목탄계의 분말활성탄을 사용하였다. 분말활성탄의 겉보기 밀도는 0.36에서부터 0.74g/cm<sup>3</sup>까지 다양하며, 물질의 형태와 제조 공정에 따라 달라질 수 있다. 그리고 요오드 흡착력은 종종 분말활성탄의 흡착능력을 나타내는 지표로 사용되고 있으며, AWWA (1978)는 PAC의 최소 요오드 흡착력을 500mg/g으로 규정하고 있다.

#### (2) 분말활성탄(PAC)의 수처리 적용

분말활성탄에 대한 유기물의 흡착 실험은 batch test와 pilot test 등의 다양한 조건을 통하여 이미 많이 연구되어져 왔다(Kassam *et al.*, 1989; Najm *et al.*, 1991; Adham *et al.*, 1991; Thomas and Gillogly, 1998).

##### 1) 맛과 냄새 유발 물질에 대한 적용

분말 활성탄은 미국을 비롯한 많은 나라에서 맛과 냄새 제어를 위해 폭넓게 사용되고 있고, 분말활성탄의 사용은 점차 증가하고 있는 추세이다. 맛과 냄새를 유발하는 물질은 분자량에 따라서 다양하게 흡착되는데, 2,4-dichlorophenol(2,4-DCP)같이 분자량이 낮은 물질은 강하게 흡착되는 반면 humic 물질의 몇 가지 형태처럼 분자량이 큰 물질은 약하게 흡착되는 경향이 있다. 이것은 분말 활성탄의 다양한 흡착능력에 미치는 물리·화학적 특성에 좌우되는 결과이다.



## 2) 합성유기물질에 대한 적용

합성유기물질은 산업 공정에서 광범위하게 만들어지며, 때때로 이들 물질은 사고로 인한 누설과 투기로 인하여 자연수에서 발견되거나, 또는 토양이나 지하수 대수층에서도 발견되고 있다. 1977년 9월 북쪽 마이애미 해변에 위치한 Sunny Isles 수처리 시설에서 생산된 음용수에서 살충제와 같은 맛과 냄새가 난다는 소비자들의 불만이 있었다. 실험 분석 결과 원수와 처리수에서 0.01~73 $\mu\text{g/L}$ 까지의 농도를 띄는 42가지의 SOCs가 존재함이 드러났다. 분석 결과후 TOC와 SOCs를 제거하기 위해 7.5, 15 그리고 30mg PAC/L를 주입하였고, 분말 활성탄은 원수의 취수부분에 주입해서 최대 2시간의 접촉 시간을 두었다. 하지만, 이 연구의 결과에서는 기존의 다른 연구 결과보다 흡착 능력이 낮게 나타났다.

## 3) 소독부산물(DBPs)에 대한 적용

THMFP의 제거는 THMFP를 직접 측정하거나 TOC를 측정해서 결정할 수 있다. 그러나 비록 주어진 원수에서 TOC와 THMFP 사이에는 좋은 상관성이 있다고 하더라도 유기물의 특성에는 차이가 있기 때문에 모든 물에 적용하기에는 무리가 있다. Amy and Chadik (1982)에 의하면 분말활성탄의 첨가로 인하여 TOC보다는 THMFP의 제거가 크다고 하였다.

일반적으로 전염소 처리는 수처리 공정에서 박테리아나 조류 성장을 제어하기 위해서 주입되는데 이런 경우에는 분말활성탄의 주입 전에 THM 형성 반응이 시작된다. 분말활성탄이 첨가될 때쯤에는, 수중에는 약간의 THM 전구물질, THMs, 그리고 약간의 잔류 염소가 남아 있게 된다. 염소와 활성탄의 표면 사이의 산화·환원 반응은 페놀기 화합물에 대한 활성탄의 흡착 능력을 감소시킬 뿐만 아니라, 잔류 염소의 감소도 유발한다. 이런 경우 잔류 염소 농도의 감소는 낮은 THM 형성 결과로 나타나므로 분말활성탄에 의해 높은 THM 제거가 일어났다고 잘못 판단할 수 있다고 설명하였다(Love *et al.*, 1976).

### (3) 분말활성탄(PAC) 적용시 유의 사항

음용수 처리를 위한 PAC 운전에는 몇 가지 설계 요인과 운전 요소가 영향을 미치는데 그 중에서 PAC 첨가와 함께 몇 가지 중요한 기준은 다음과 같다(Najm *et al.*, 1991).

- PAC와 처리 대상수의 효과적인 교반
- 오염물의 흡착을 위한 충분한 접촉 시간
- PAC 흡착에 있어서 수처리 약품에 의한 방해작용의 최소화
- 잔류 분말활성탄 누출로 인한 최종 처리수의 수질 악화 없음

PAC는 반드시 모든 흐름에 접촉할 수 있게 주입되어야 한다. 또한, PAC 흡착에는 충분한 접촉 시간이 필요하고, 이 접촉 시간은 흡착하려는 물질의 특성과 농도에 따라 중요한 영향을 미친다. 만약 불충분한 접촉 시간이 주어졌다면 요구하는 제거율을 얻기 위해서 보다 많은 PAC가 필요할 것이다.

### (4) 분말활성탄(PAC)-UF 막분리 공정

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 표면적 당 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 $\mu$ m이하의 크기를 가지고 있는 용존성 유기물의 제거는 거의 이루어지고 있지 않다고 하였다. 특히 분획분자량이 큰 막을 사용했을 경우 소독부산물 전구물질의 제거가 이루어지지 않을 뿐만 아니라 작은 분자량을 가지고 있는 유기화합물의 제거율은 낮게 나타났다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 분말활성탄을 사용했을 경우 소독부산물 전구물질의 제거에 효과가 있을 뿐만 아니라 막의 공극을 통과하는 작은 size의 분자량을 가지고 있는 유기물에 대한 우수한 흡착 제거 특성을 보였다. 또한 분말활성탄을 사용함으로써 응집 또는 막분리 단독공정에서 쉽게 제거하지 못하는 저분자량의 화합물의 제거가 가능할 뿐만 아니라 수질 변동이 심한 공정에서의 적절한 분말활성탄으로 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. (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 역세를 통한 회복률에서는 친수성 재질의 막이 다소 우수하나 제거 대상물질의 제거에는 소수성의 막이 우수한 것으로 나타나 있다(Kim *et al.*, 1998).

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

PAC-UF막분리 운전에서 막의 재질특성과 운전 상태에 따라 유기물의 제거효율에 큰 영향을 미치며 또한 원수의 수질특성도 막분리 운전에서 중요한 요소로

인식되고 있다. 일반적으로 막의 재질과는 상관없이 소수성 유기물이 친수성 유기물에 비하여 막에 더 빠른 흡착율을 가지는데 이는 큰 분자량을 가진 유기물이 작은 분자량을 가진 유기물질에 비하여 막의 표면에서 더 큰 결합력과 결합할 수 있는 영역을 가지며 이는 소수성 물질이 친수성 물질에 비하여 고분자 유기물의 분포가 높기 때문이다.



## 제 3 장 재료 및 방법

### 3.1 상수원수의 수질특성

본 실험에 사용된 원수는 부산시 B정수장의 상수원수로 이용되고 있는 범기수원지 원수로서 Table 3.1 에 원수의 수질특성을 나타내었다. 범기수원지의 원수는 계곡수를 저장한 곳으로 부산의 대부분 정수장의 상수원수인 낙동강 지표수에 비하여 탁도와 TOC 농도가 낮고 특히 알칼리도가 낮은 수질특성이 있다.

Table 3.1 Characteristics of raw water

Item	Unit	Value
Temp.	℃	16~24
pH	-	6.5~6.8
Turbidity	NTU	2.01~5.1
UV <sub>254</sub>	cm <sup>-1</sup>	0.030~0.051
TOC	mg/L	2.02~3.4
SUVA	m <sup>-1</sup> /mg/L	1.32~2.42
Alkalinity	mg/L as CaCO <sub>3</sub>	10~12

### 3.1.1 유기물의 성상별 분류

본 실험에서는 상수원수에 함유된 천연유기물질(NOM)을 소수성 물질인 humic substance와 친수성 물질인 nonhumic substance로 분리하기 위하여 Amberlite XAD-8과 XAD-4 이온교환수지를 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 세척과정은 다음과 같다.

- ① 수지를 0.1N NaOH 용액에 24시간 이상 담가 둔다.
- ② Soxhlet 추출장치를 이용해서 헥산, 메탄올, 아세트니트릴, 디에틸에테르, 메탄올 순으로 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 순수에 잠기게 유지한다. 그리고 수지가 충전된 칼럼으로의 시수의 통과속도는 4mL/min으로 일정하게 유지시킨다.

세척과정을 거친 칼럼에 시수를 통과시키기 전 시수를 0.45 $\mu$ m membrane filter paper(GF/C, wattman)로 여과시킨 후 시수를 pH 2로 산성화시킨 다음 Amberlite XAD-8에 통과시킨다. Amberlite XAD-8 수지에 흡착된 물질은 0.1N NaOH 250mL로 탈착시킨다. Amberlite XAD-8 수지에 흡착된 물질을 hydrophobic fraction 이라고 분류하고, Amberlite XAD-4 수지에 흡착된 물질은 transphilic fraction, XAD-4 수지를 통과한 유출수를 hydrophilic fraction라고 분류하였다(Croue *et al.*, 1993). 이상과 같은 유기물 분류 과정을 Fig. 3.1에 간략히 도식화 하였다.

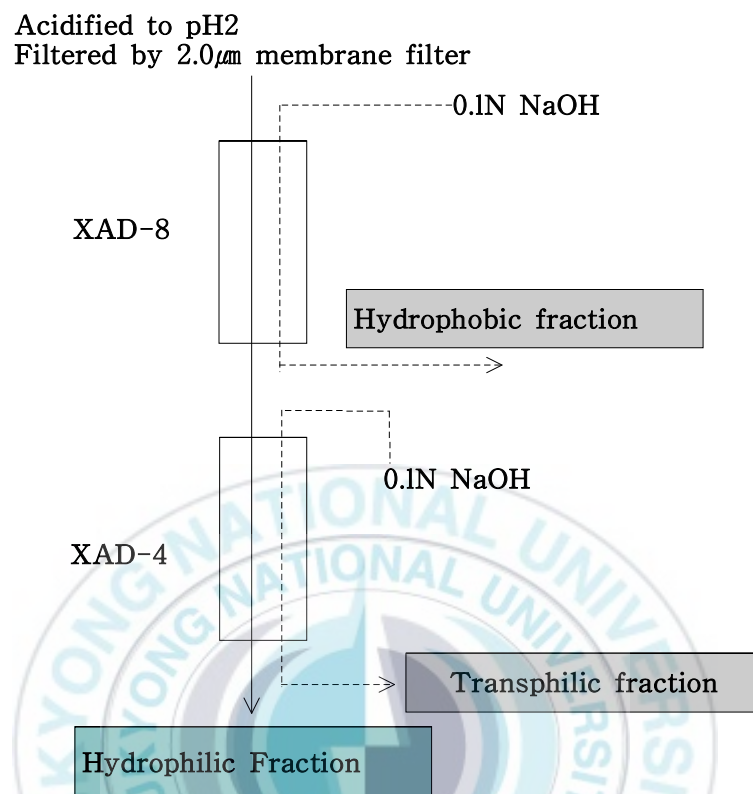


Fig. 3.1 Analytical procedure for natural organic matter fractionation.

### 3.1.2 유기물 분자량 분포 분석

유기물 분자량 분류방법은 크게 Parallel Ultrafiltration과 Series Ultrafiltration의 2가지 방법이 있다. Parallel Ultrafiltration는 시료를 사용되는 각각의 UF 막에 여과되어 투과되는 시수의 유기물 양을 측정하는 방법이며 Series Ultrafiltration는 공극이 가장 큰 UF에 걸러진 시료를 단계적으로 공극의 크기가 작은 UF 막에 차례로 여과하여 유기물 양을 측정하는 방법이다. Series Ultrafiltration은 시료의 반복사용으로 인해 오염의 가능성이 높으므로 Parallel Ultrafiltration 방법을 일반적으로 많이 사용하고 있다.

유기물의 분자량 분포실험 전에 시수는 0.45 $\mu$ m 필터로 여과하여 실험에 사용하였으며 전반적인 분자량 분포실험은 Logan and Jiang (1990)에 의하여 제안된 방법으로 실시하였다. MWCO (molecular weight cutoffs) 1, 10, 30, 100KDa 의 4종류의 UF막을 이용하여 분자량 분포특성을 측정하였다.

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

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

여기서  $C_p$  : 여과액 농도

$C_r$  : 여과잔액 농도

여과상수는 각 시료와 막에 대해 일정하다고 가정한다. 막의 MWCO보다 작은 분자들은 여과잔액에서 농축되어지기 때문에 여과가 진행될수록 여과수의 농도는 증가한다. 따라서 이 방법의 목적은 시수속에 막의 MWCO보다 작은 겉보기 분자량을 가진 물질의 농도,  $C_{r,0}$ ,을 결정해야만 한다. 따라서 AMWD (Apparent molecular



weight distribution)는 사용되는 막의 표준 MWC와 시수의  $C_{r0}$ 가 결정된 후에 계산되어진다. Logan and Jiang (1990)은 여과수의 농도와 여과수 부피를 이용하여 여과상수( $P$ )와  $C_{r0}$ 를 결정하기 위하여 식 (3-2)을 제시하였다.

$$\ln C_p = \ln(PC_{r0}) + (P-1) \cdot \ln F \text{ -----(3-2)}$$

여기서  $C_p$  : 여과액 농도

$F$  : 1-(여과된 시료량/초기 시료량)

$P$ 와  $C_{r0}$ 의 값은  $\ln(C_p)$ 와  $\ln(F)$ 를 선형적으로 나타내어 구할 수 있으며 ( $P-1$ )과  $\ln(PC_{r0})$ 는 각각 기울기와 절편으로 표현된다. 구해진  $C_{r0}$ 값에서 아래 식을 이용하여 분자량 분포를 결정한다.

$$C_{(j,i)} = \frac{C_{r0}(iMW) - C_{r0}(jMW)}{\text{Initial sample concentration}} \text{ -----(3-3)}$$

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

- 1) 시수는 입자상 물질의 제거를 위하여 0.45 $\mu$ m를 이용하여 여과한후 pH 7로 조정한다.
- 2) 사용된 UF 막은 실험전 막을 순수에 담구어 30분마다 순수를 교체하여 표면세척을 실시한 후 200mL 순수를 여과한 후 실시한다.
- 3) 160mL의 시료를 여과하는데 매 20mL 여과시마다 5mL를 실린더에 모으고 나머지 15mL로 DOC를 측정한다. 7개의 15mL 시료가 모이고 5mL씩 모아진 35mL의 시료와 여과가 끝나는 시간에 여과 잔액 20mL 모두 9개의 DOC를 측정한다.

## 3.2 실험장치 및 방법

### 3.2.1 응집 실험

막의 전처리로 최적의 응집조건을 결정하기 위해 예비실험을 통해 결정하였다. 사용한 Jar-test 실험기기는 6개의 교반장치를 갖춘 것으로 Phipps and birds사의 Jar-Tester를 사용하였으며, 임펠러는 paddle 형식으로서 크기는  $7.5^W \times 2.5^L$ cm이었다. 응집실험에서 사용된 Jar는  $11.5\text{cm}^W \times 11.5\text{cm}^L \times 21\text{cm}^H$ 인 정방향 2L 사각 Jar를 사용하였다. 응집제는 PACl, PAHCS, Alum ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ )을 사용하였다. Alum은 0.25M의 stock solution으로 조제한 후 10g/L의 dosing solution을 제조하여 사용하였고, PACl은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함량이 11%, PAHCS는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함량이 10%로, 주입농도는 Al농도로 0.1~1mM 까지 단계적으로 주입하였다. 응집실험에서 급속혼화와 완속혼화의 교반강도는 각각 250 rpm ( $G = 550 \text{ sec}^{-1}$  at  $20^\circ\text{C}$ ), 30 rpm ( $G = 22 \text{ sec}^{-1}$  at  $20^\circ\text{C}$ )으로 교반시간은 급속혼화 1분, 완속혼화 10분으로 하였다. 침전은 30으로 침전이 끝난 뒤 분석을 위한 시료채취 지점은 수면아래 10cm에서 시수를 취하였다.

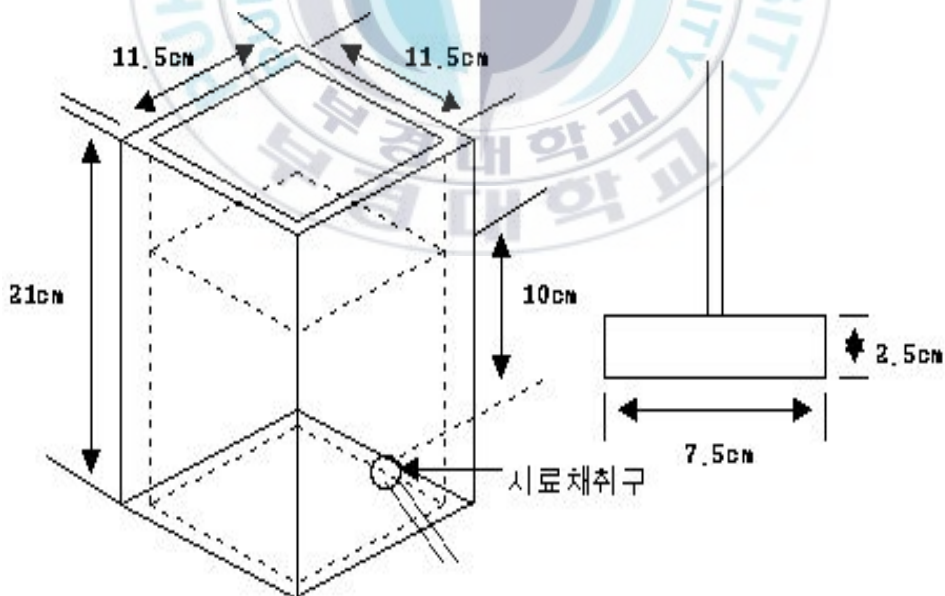


Fig. 3.2 Schematic diagram of showing Jar and paddle.

### 3.2.2 PAC 흡착동역학 실험

본 연구에 사용된 PAC는 석탄계(F-400, Calgon) 재질의 활성탄으로 그 특성은 Table 3.2 와 같으며, 입도분포는 Fig. 3.3에 나타내었다. 대부분 5 $\mu$ m 크기에 분포되어 있었다. 전처리로 드라이 오븐에서 24시간 이상 건조한 후 초순수를 이용하여 slurry 상태의 stock solution (10,000mg/L)을 제조하여 실험에 사용하였다. Batch 실험 장치는 Fig. 3.2 와 같이 Jar-test 실험 장치를 사용하였고, PAC 농도는 25, 50, 75, 100, 150mg/L까지 주입하였고, 이때 PAC와 원수의 완전혼합 상태를 유지해 주기 위하여  $G=100 \text{ sec}^{-1}$  의 교반강도로 교반하였고 온도는 20 $^{\circ}\text{C}$ 로 항온상태를 유지하였다. 교반 시간은 5분 10분 20분 30분 60분 간격으로 시료를 채취 하였으며 채취한 시료는 즉시 0.45 $\mu$ m membrane filter를 사용하여 분말활성탄을 제거하였다.

Table 3.2 The characteristics of PAC used in this study

Item	Unit	values
Iodine value	mg/g	1,016
MB adsorption	mL/g	256
Specific surface area	m <sup>2</sup> /g	1100
Total pore volume	cc/g	0.548
Mean pore diameter	Å	23

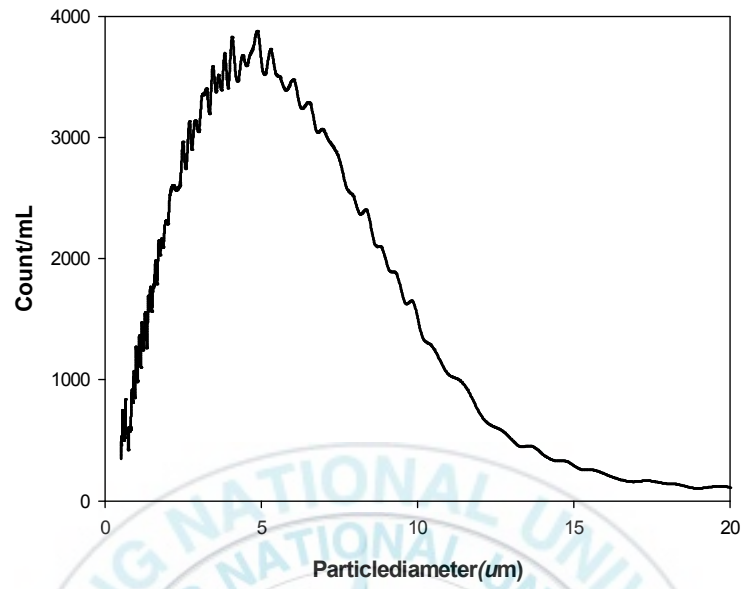


Fig. 3.3 Particle size distribution of PAC.

### 3.2.3 회분식 막 장치

본 실험에 사용된 batch type UF membrane 장치(Millipore, U.S.A)는 막힘형 형태로 Fig. 3.4와 같다. 사용된 막은 Millipore사에서 제조된 것으로서 평판 disc 형태의 막으로 지름은 76 mm, 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. 사용된 UF막은 100 kDa의 소수성 재질의 Polysulfone 막을 사용하여 실험을 실시하였다. 압력적용은 질소가스를 이용하여 1.0 bar로 일정하게 주입하였다. 투과 flux는 투과수를 전자저울을 이용하여 측정한 후 비중을 1.0으로 가정하여 산정하였다.

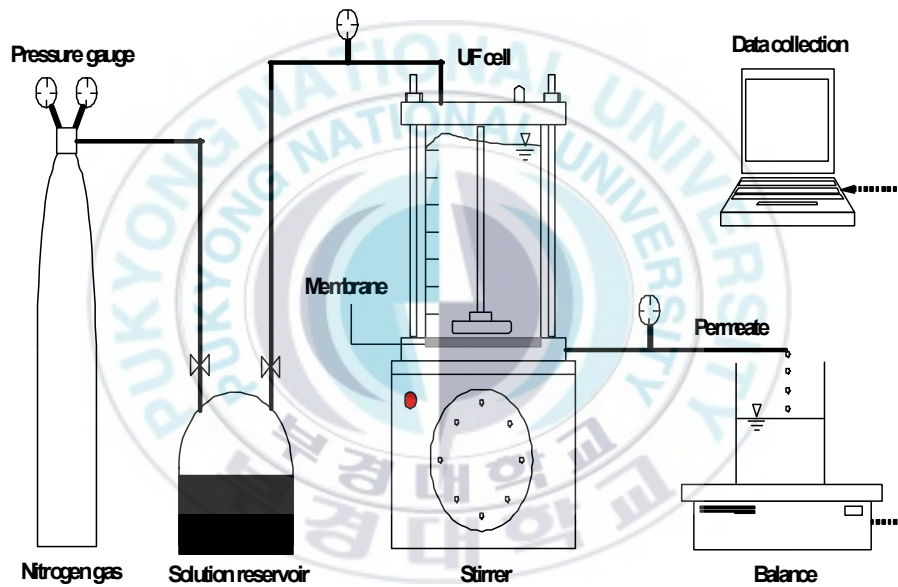


Fig. 3.4 Schematics of experimental setup for a batch membrane cell (dead-end filtration).

### 3.3 Pilot Plant UF 막 여과 장치

본 pilot plant는 부산시 소재의 B 정수장에 설치하여 운전하였고, 사용한 UF막 여과 장치의 공정도는 Fig. 3.5에 나타내었다. 막 여과 장치의 처리용량은 0.5m<sup>3</sup>/day의 규모이며 원수로 사용되는 범기수원지 원수를 100 μm의 공극의 pre-filter를 거쳐서 원수탱크로 저장된 후 각 공정으로 분배된다. 각 공정의 운전조건과 제원은 Table 3.3과 3.4에 나타내었으며 Fig. 3.6은 현장에 설치된 실제 모형을 나타내었다.

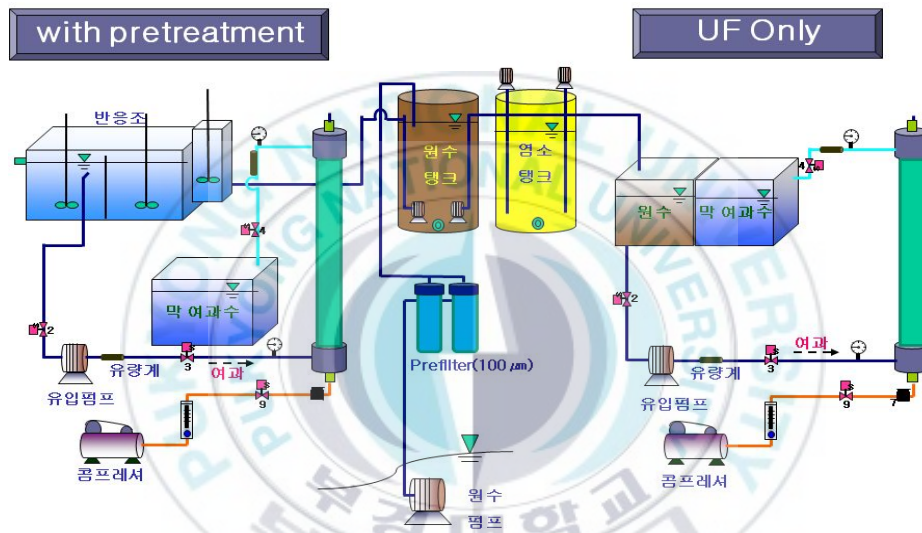


Fig.3.5 Schematics of experimental setup for a pilot-plant.

Table 3.3 Operating conditions of a UF pilot plant

Process	Direct filtration (A)	Pretreatment + UF(B)
Condition of pretreatment	-	Coagulation Coagulation + PAC PAC
Dose of Coagulant and PAC	.-	PACl: 17 mg/L PACl(17mg/L)+PAC(10 mg/L) PAC: 75 mg/L
Operating condition of membrane filtration	Operating time: 20min Backwash: 1 min, Air-cleaning: 1 min Backwash pressure: 2 bar	

Table 3.4 Specification of membrane module used for the pilot plant

Item	Specification	Type
Module name	GUF-3025ES	UF, Hollow fiber
Filtration method	Out-side in, Dead-end	
Pore size	0.01 $\mu$ m	
Material	Polysulfone	
Filtering surface area	2.3m <sup>2</sup>	
Module size	3 inch $\phi$ × 600mL	



Fig. 3.6 Picture of pilot plant UF membrane filtration





### 3.4 수질분석방법

본 실험의 모든 분석은 Standard methods (APHA, AWWA, WPCF, 1998)에 따랐으며 분석에 사용되는 수질분석 항목 및 방법과 분석기기는 Table 3.5와 같다.

#### 1) DOC (Dissolved Organic Carbon)

수중에 존재하는 용존성 유기물질의 농도를 정량화하기 위해 측정하였으며, 정확한 측정을 위하여 TOC vial 은 크롬산 세척액으로 잔존 유기물 성분을 모두 세척한 다음 증류수로 재세척하여 DOC 농도를 측정하였다. DOC는 0.2 $\mu$ m 멤브레인 필터(Sartorius, Germany)로 시료를 여과한 후 TOC analyzer (Sievers 820, Sievers, U.S.A.)로 분석하였다.

#### 2) UV<sub>254</sub> (UV<sub>254</sub> nm absorbance, cm<sup>-1</sup>)

여러 유기탄소 화합물들은 수중에서 lignin, tannin, humic 물질 등의 형태로 존재한다. 이러한 유기탄소 화합물은 200~400 nm의 근자외선 영역에서 최대 흡광도를 나타낸다. 이러한 사실은 방향족 화합물(aromatic substances), 불포화 지방족 화합물(unsaturated aliphatic compounds), 포화 지방족 화합물(saturated aliphatic compounds)등 탄소 고리가 이중결합 이상을 하고 있는 물질들이 빛을 흡수하는 것에 근거한다. 이러한 이유 때문에 UV 254 nm가 UV 흡광도치를 결정하는데 유기물질의 변화상태를 간접적으로 측정하는데 많이 이용되고 있다. 시료는 0.45 $\mu$ m 멤브레인 필터(Sartorius, Germany)로 여과한 후 그 여액을 UV-Vis spectrophotometer (UV-2401PC, Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하였다.

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

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

#### 4) 탁도 및 Particle count

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

Particle count는 Portable water particle counter (USfilter, Vivendi)을 사용하였으며 이는 2  $\mu\text{m}$ 까지 particle size를 측정할 수 있으며 보다 정확한 측정을 위해 샘플 채취 직후 바로 측정하였다.

Table 3.5 Analytical method and instruments

Item	Unit	Analytical method and instruments
pH	(-)	pH meter (METTLER DELTA 345)
Turbidity	(NTU)	Turbidimeter (HACH, 2100P)
TOC (DOC)	(mg/L)	TOC Analyzer, Sievers 820, Sievers
UV <sub>254</sub>	(cm <sup>-1</sup> )	UV-Spectrophotometer UV-2401PC, Shimadzu)
Particle count	(counts/mL)	Portable water particle counter (USfilter, Vivendi)

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 4.1 상수원수 유기물의 물리화학적 특성

#### 4.1.1 유기물 성상별 분류특성

본 연구는 법기 수원지의 원수성상을 알아보기 위하여 유기물 성상분석을 실시한 것이다. Table 4.1은 법기수원지 원수의 유기물 성상분석을 나타낸 결과이다. 이들 결과를 보다 쉽게 이해하기 위해 성상별 특성에 따라 도식화하여 Fig. 4.1.1과 같이 나타내었다.

법기수원지 원수를 크게 hydrophilic fraction과 hydrophobic fraction, transphilic fraction 으로 분류하여 나타내 보면, 그림에서 나타난 바와 같이 법기수원지 원수는 hydrophilic fraction이 57%, hydrophobic fraction이 30%, transphilic fraction이 13%를 차지하고 있다. hydrophilic fraction이 상당히 많은 양을 차지하고 있음을 알 수 있었다. 반면 낙동강 같은 경우 hydrophilic fraction이 39%, hydrophobic fraction이 43%, transphilic fraction이 18% 차지하는 것으로 나타났다. 낙동강에 비해 법기수원지가 저분자 물질이 많음을 알 수 있었다.

Table 4.1에 나타난 SUVA 측정결과 법기수원지 원수의 경우 SUVA값이 1.4로 나타났다. 이는 방향족 성분보다는 비방향족 성분이 많은 부분을 차지함을 알 수 있다. Edzwald와 Van Benschoten (1990)은 SUVA값의 범위에 따른 유기물질의 제반특성을 나타내었는데 3이상의 SUVA값에서는 상대적으로 소수성 방향족 물질과 고분자량 유기물 성분을 많이 함유하고 있으며 3이하의 SUVA값에서는 nonhumic 물질로 이루어져 있으며 친수성 물질과 저분자량 성분을 많이 함유하고 있다고 보고하였다.

Table 4.1 The properties of NOM using DOC, UV<sub>254</sub>(cm<sup>-1</sup>), SUVA in raw water

Fraction	DOC (mg/L)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	SUVA (m <sup>-1</sup> /(mg/L))
Raw water	2.52	0.036	1.4

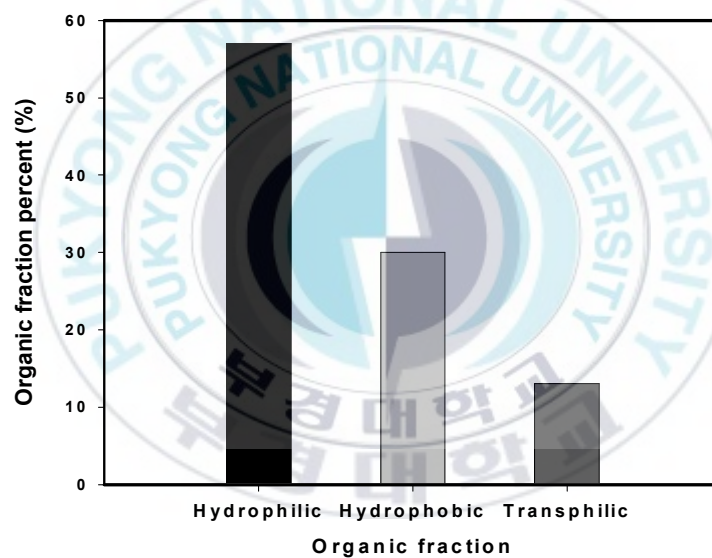


Fig. 4.1.1 Distribution of organic fraction in raw water.

#### 4.1.2 유기물 분자량 분포특성

유기물 분자량 분포에 대한 실험은 여러 가지 방법이 이용되고 있는데 본 연구에서는 각각 다른 분획분자량 (MWCO)을 지닌 UF (Ultrafiltration) 막을 이용하여 법기수원지 원수의 분자량 분포특성을 조사하였다.

Fig. 4.1.2는 법기수원지의 DOC에 대한 분자량 분포특성을 나타내었다. 1kDa 이하의 물질이 55%로 가장 높은 비율을 차지하는 것으로 나타났으며, 100kDa 이상의 물질은 17%로 비교적 낮은 분포를 보였다. 법기수원지의 경우 분자량 분포별 다양한 size의 유기물이 분포하고 있음을 알 수 있으며, 고분자 유기물질에 비해서 저분자 유기물질의 비율이 더 높은 분포를 나타내고 있다. Fig. 4.1.1에서 유기물의 구조적인 분석에서 법기수원지 원수의 경우 저분자 유기물질인 친수성 성분이 상대적으로 많이 차지하고 있었는데 분자량 분포특성 결과와 유사한 경향을 보이고 있었다. 이에 따라 법기수원지 원수의 분자량 분포 특성에 의하면 MWCO 100kDa UF막을 단독으로 적용할 경우 UF막의 공극크기보다 적은 저분자량의 유기물은 여과효율이 저조하여 효과적인 유기물 제거를 기대할 수 없다고 판단된다. 정(2006)은 친수성 NOM의 경우 100kDa의 막에서는 막의 공극 내부에서의 막 오염 현상이 투과 flux 감소의 주원인이라고 보고한 바 있다.

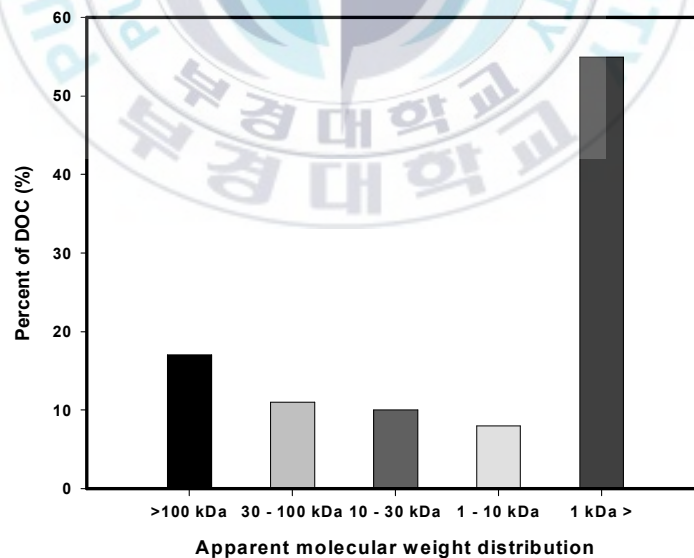


Fig. 4.1.2 AMW distribution of raw water for DOC.

## 4.2 전처리공정을 위한 최적의 응집제 및 주입량

### 4.2.1 응집제 종류별 유기물 제거율 및 flux 비교

본 실험은 UF막 공정의 전처리에 사용될 응집제 종류와 최적의 주입량을 알아보기 위한 실험으로 Jar-test를 통해 탁도, DOC, UV<sub>254</sub> 제거율을 종합적으로 비교해 최적의 응집제와 주입량을 결정했다.

실험에 사용된 원수특성은 탁도가 3.23 NTU, DOC 농도가 3.0 mg/L, UV<sub>254</sub>는 0.038 cm<sup>-1</sup>, pH는 6.5를 나타내었다. 사용된 응집제로는 Alum과 PAHCS, PACl 을 각각 사용하였다. 응집제 종류별 농도별 실험결과는 Fig. 4.2.1, Fig. 4.2.2, Fig. 4.2.3에 각각 나타내었다.

DOC, UV<sub>254</sub> 제거율을 보면 Alum은 0.04mM에서 각각 58%, 81% 로 나타났고, PAHCS는 0.03mM에서 38%, 79%로 나타났으며 PACl은 0.03mM에서 61%, 76% 로 나타났다. 유기물 제거율을 바탕으로 각 응집제별 최적 농도로 투과율을 살펴보았다. Fig. 4.2.4를 보면 flux는 각 응집제의 최적주입량별 거의 유사하게 나타났다.

위의 결과를 바탕으로 본 연구의 전처리로 사용될 응집제로는 PACl로 정하였고 또한 최적주입량은 0.03mM(as Al)로 결정하였다. 선행 연구자들에 의한 낙동강의 최적 응집제 주입농도인 0.1mM(as Al)보다는 훨씬 적은양이다. 이는 범기 수원지의 원수 자체의 pH가 6.5정도로 낮아 낙동강(pH 7~9) 보다 응집제 주입량이 적어도 유기물 제거가 잘되는 이유라고 판단된다.

Edzwald, Van Benschoten (1990)은 천연유기물질 응집의 경우 Colloid 입자상 물질의 응집보다 대체로 낮은 pH 범위에서 더 효율적이라고 하였다. 특히 Alum, PACl 사용시 pH 5.5부근이 가장 좋다고 보고하였다.

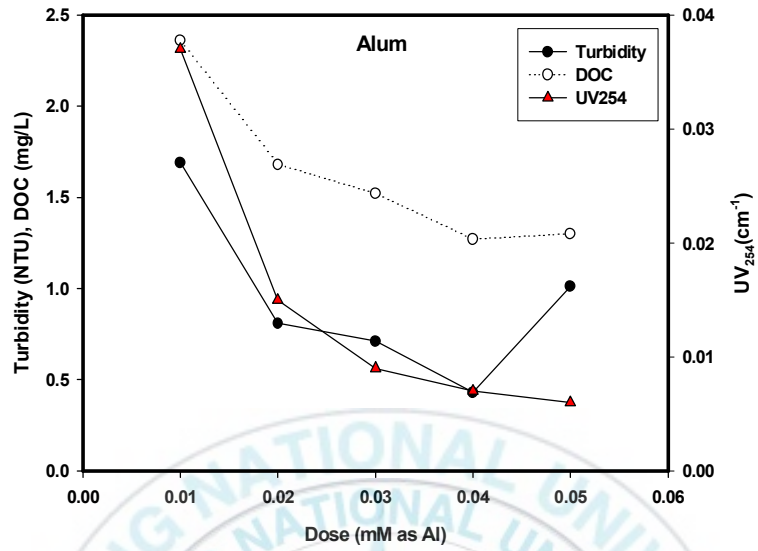


Fig. 4.2.1 Changes of turbidity, DOC and UV<sub>254</sub> under various alum doses.

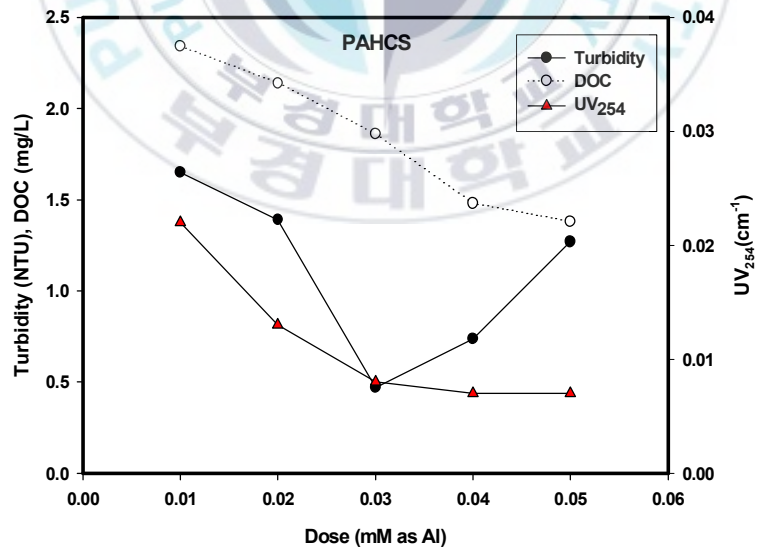


Fig. 4.2.2 Changes of turbidity, DOC and UV<sub>254</sub> under various PAHCS doses.

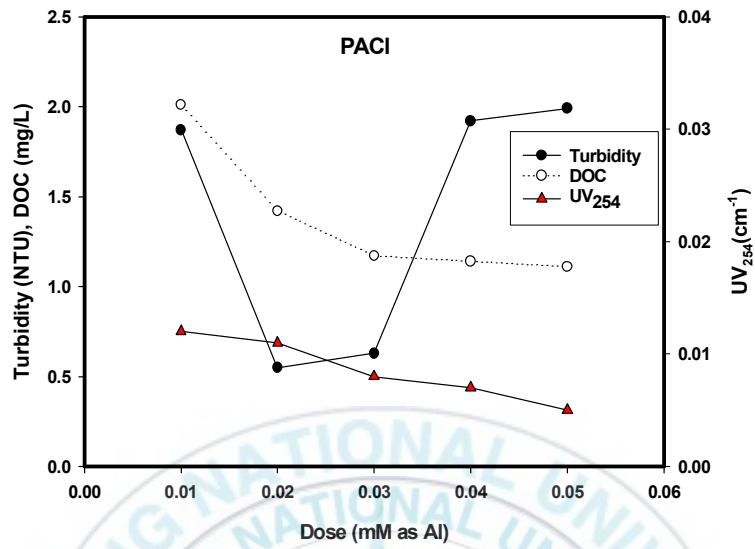


Fig. 4.2.3 Changes of turbidity, DOC and UV<sub>254</sub> under various PACl doses.

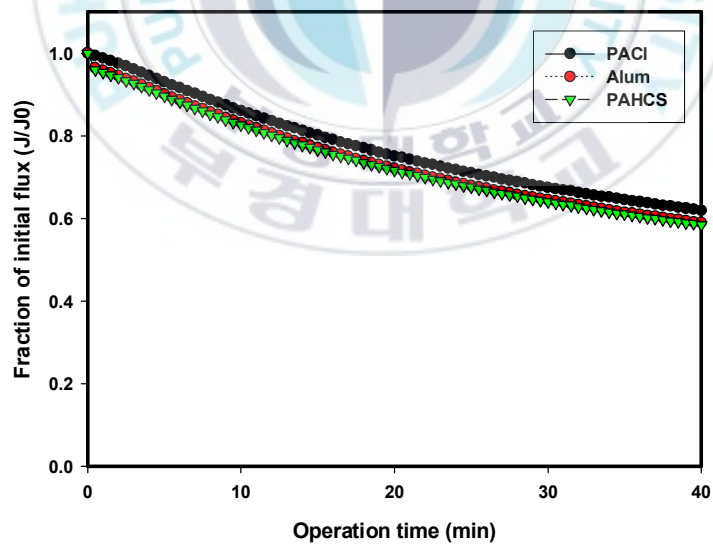


Fig. 4.2.4 Changes of permeate flux on UF membrane with coagulants.



#### 4.2.2 응집 pH 조건에 따른 유기물 제거 효율

pH는 수처리 공정에서 매우 중요한 인자로서 막분리에서 pH는 막의 표면에 천연 유기물질(NOM)의 흡착에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Jucker and Clark, 1994; Yoon *et al*, 1998).

본 연구에 사용된 원수인 범기수원지는 pH가 연중 6.5~6.8정도로 낮은 값을 나타내었고, 알칼리도 또한 10 mg/L (as CaCO<sub>3</sub>)으로 매우 낮은 값을 나타내고 있다. pH나 알칼리도 조절 없이는 응집하기에 좋지 않은 조건이다. 이런 조건이 연구에 어떤 영향을 미치는지 확인하기 위해 적절한 전처리를 시행하여 유기물 제거율과 탁도 변화를 실험을 통해 알아보았다.

먼저 적정 응집 알칼리도 조건을 맞추기 위해 CaOH<sub>2</sub>와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 이용하였다. CaOH<sub>2</sub>를 주입하여 알칼리도 조절결과 22 mg/L (as CaCO<sub>3</sub>)로 변화 폭이 작았다. pH는 9까지 상승했다. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 주입하여 알칼리도를 40 mg/L (as CaCO<sub>3</sub>)로 만들었다. 이때 pH값은 8을 나타내었다. 원수를 포함하여 세 시료에 대해 응집제 주입량을 변화시켜 Jar test 실험을 한 결과 Fig. 4.2.5에서 보는 것과 같이 유기물 제거율 면에서는 pH가 가장 낮았던 원수가 응집제 양이 적음에도 불구하고 제거가 더 잘된 것을 확인할 수 있었다. 반면 알칼리도 조절로 인해 pH가 높은 시료들은 원수에 비해 상대적으로 응집제 양을 높여 주입해야 유기물 제거율을 높일 수 있었다. 탁도 변화량을 나타내는 Fig. 4.2.6에서 원수는 응집제 주입량이 많아질수록 탁도가 높아지고 있었다. 이는 응집이 잘되는 알칼리도 범위보다 낮고 최적의 응집 pH 범위보다 낮아져 탁도가 높아지는 것으로 판단되었다. Van Benchooten와 Edzwald(1990)에 의하면 천연 유기물질의 경우 Colloid 입자상 물질의 응집보다 대체로 낮은 pH 범위에서 더 효율적으로 이루어진다고 보고되었다.

반면 pH가 높은 시료들은 응집제 주입량이 약 0.09 mM(as Al) 일 때 탁도 제거가 잘 되는 것으로 나타났다. 결과적으로 B정수장 상수원수는 따로 알칼리도 조절이나 pH 조절 없이 원수 그대로에 적은 응집제량만으로도 충분히 유기물을 제거할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

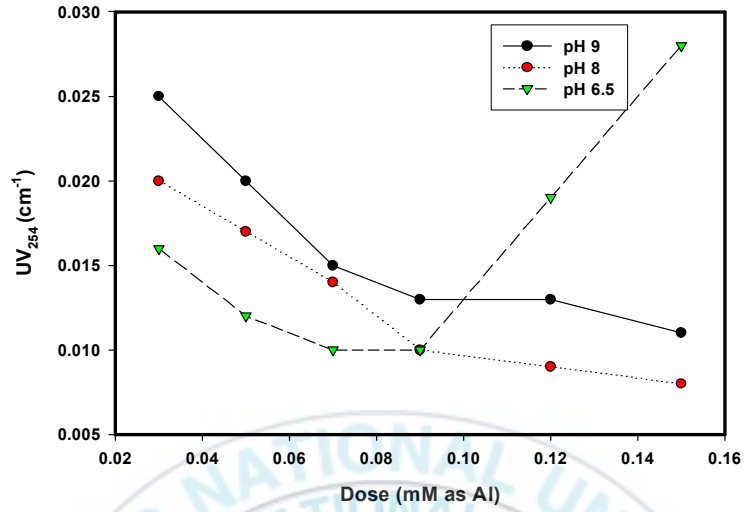


Fig. 4.2.5 Effect of coagulation pH on changes of UV<sub>254</sub> under various pH.

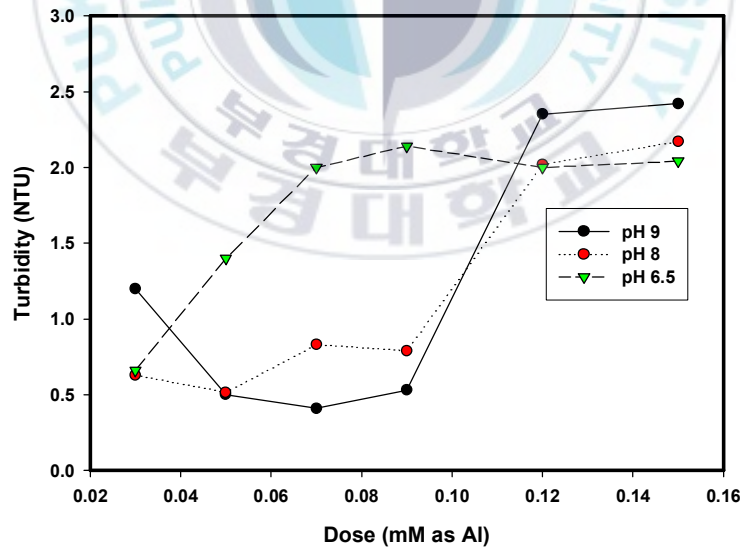


Fig. 4.2.6 Effect of coagulation pH on changes of turbidity under various pH.

## 4.3 전처리 조건에 따른 유기물제거 및 투과 flux의 변화

### 4.3.1 응집제 주입량에 따른 투과 flux의 변화

막 오염을 방지하는 방법으로는 막 모듈 및 재질, 형상, 물리·화학적인 세척, 그리고 전처리 공정과의 조합과 같은 다양한 방법이 존재 한다. 이 중에서 전처리 공정과의 조합은 분리 막의 오염을 가중시킬 수 있는 물질을 사전에 제거함으로써 막 분리 공정의 성능 향상과 막 오염 유발물질을 제거하여 막 오염을 지연시킬 수 있는 두 가지 이점을 동시에 지니고 있다. 이 중 UF막 공정의 전처리 공정으로 응집공정을 적용 시 응집제 주입 농도별에 따른 투과 flux 변화를 알아보기 위해 앞선 실험을 통하여 최적의 응집제 주입량인 17mg/L, 40 mg/L 결과를 바탕으로 flux변화를 Fig. 4.3.1에 나타내었다. 여기서 flux는 단위시간당 면적당 투과된 시수를 나타낸 것으로 순수 flux를 기준으로 나타내었다. 탁도 제거율이 우수했던 17 mg/L (0.03 mM as Al), 유기물 제거가 가장 우수했던 40 mg/L (0.07 mM as Al)의 주입량으로 실험하였다. 먼저 원수를 전처리 없이 UF막으로 바로통과 시켰고, 두 응집제 농도로 원수에 적용한 전처리를 한 원수의 flux 변화를 살펴본 결과 전처리 없이 원수만 통과한 flux가 가장 낮은 값을 나타내고 있었으며, 응집 전처리 한 flux가 더 높다는 것을 확인할 수 있었다. Lahoussine-Turcaud et al(1990)은 막전처리로 응집제 주입시 막분리 단독공정보다 오염이 완화되는 경향을 보았다. 이는 막 세공에 부착할 수 있는 용존유기물질의 제거와 형성된 플록에 의한 케이크 층의 비저항 감소 등에 의한 것으로 보고하였다.

또한 17 mg/L 주입한 것이 40mg/L 주입한 것보다 flux 감소가 적었다. 응집제량이 과다할 경우에는 오히려 막 오염이 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 정(2002)은 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.

UF막의 투과수 수질을 분석한 결과 응집제 주입량이 17 mg/L 일때 DOC제거율은 55%이었고, 40 mg/L 주입 했을 때 약 64%제거율을 보였다. 위 실험을 통하여 최적 응집제 주입량은 17mg/L로 판단되었다.

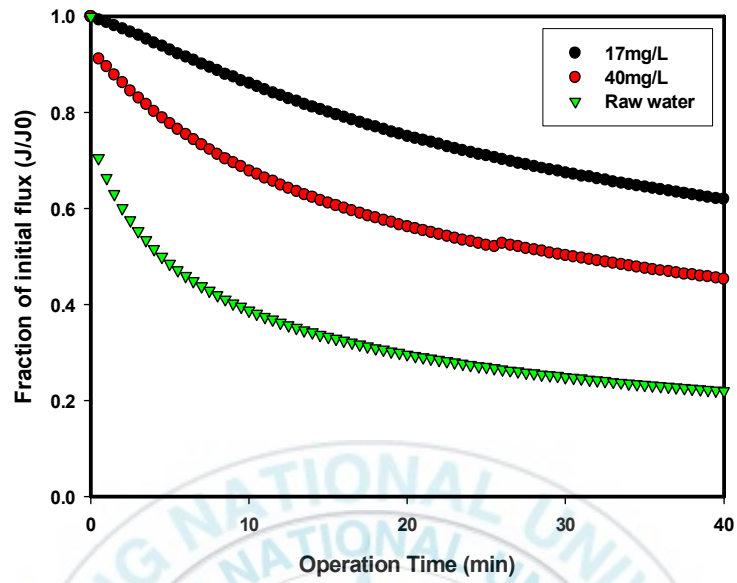


Fig. 4.3.1 Changes of permeate flux (Coagulant: PACI).

#### 4.3.2 분말활성탄 주입량에 따른 flux변화

PAC는 일시적인 수질악화나 맛·냄새 발생시에 주기적으로 사용되고 있다. PAC-UF막분리 실험에 앞서 최적의 PAC 주입량을 도출하고, PAC의 주입량과 접촉 시간에 따른 흡착속도를 알아보기 위하여 흡착동역학 실험을 수행하였다. 먼저 최적 주입량을 결정하기 위하여 PAC 주입량을 25, 50, 75, 100, 150mg/L를 각각 주입하고 교반강도는  $G=100 \text{ sec}^{-1}$  으로 실험하였다.

Fig. 4.3.2 결과를 살펴보면 접촉시간 5분까지는  $UV_{254}$ 가 급격히 감소하는 경향을 보이다가 10분 후부터 더 이상 유기물이 거의 제거되지 않았다. 이러한 PAC의 유기물 제거특성은 PAC 주입량이 증가할수록 유기물의 제거율은 증가하나 일정시간 이상의 PAC와 원수와의 접촉시간에서는 그 제거율의 변화가 나타나지 않는다고 판단된다. 따라서 최적 접촉시간은 10분으로 선정하였다.

PAC-UF 막분리 실험에 앞서 PAC 자체에 의한 투과 flux의 영향을 확인하기 위하여 앞선 실험에서 50% 이상의 유기물 제거율을 보인 PAC 농도 75, 100, 150mg/L로 하여 순수와 접촉 후 UF 막 투과 flux를 관찰하였다. 실험결과 Fig. 4.3.3과 같이 각 주입량에 따라 막의 표면에 fouling을 유발하지 않고 순수의 투과 flux와 거의 유사하게 나타나 UF 막분리 운전에서 투과 flux에 영향이 없는 것으로 판단되었다. 이를 바탕으로 원수에 PAC 농도별 flux가 어떠한지도 살펴보았다.

원수와 PAC의 접촉시간 10분 후 막 투과 flux를 Fig. 4.3.4에 나타내었다. PAC 주입에 의하여 투과 flux는 초기 flux의 약 75% 감소되었다. 그러나 PAC농도 75~150 mg/L의 범위에서 PAC 주입량에 따라 flux는 큰 차이 없는 것으로 나타났다. 막 투과 후 처리수 수질을 분석한 결과 유기물 제거율에서는 75 mg/L가 70%, 100, 150 mg/L가 72%로 각각 나타났다. UF 막분리 전처리로 PAC를 적용 시, PAC 주입량에 따라 투과 flux 및 유기물의 제거율을 관찰한 결과 Fig. 4.3.6과 Table 4.2 에서 막분리 단독 공정에 비하여 높은 유기물의 제거율을 나타내었다. 하지만 투과 flux의 경우 전처리로 응집한 것에 비해 상대적으로 flux가 향상되지 못했고 막 분리 단독공정에 비해 조금 향상된 flux를 나타내었다. PAC 공정 시 유기물의 제거 효율은 높으나, 유기물 중 투과 flux를 많이 감소시키는 물질은 제거가 잘 되지 않는 것으로 판단된다.

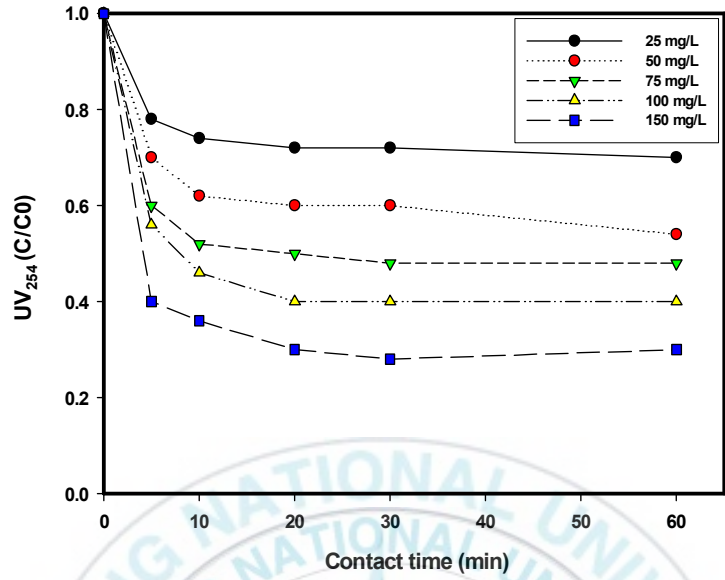


Fig. 4.3.2 Effect of PAC doses on UV<sub>254</sub> removal efficiency under various contact time.

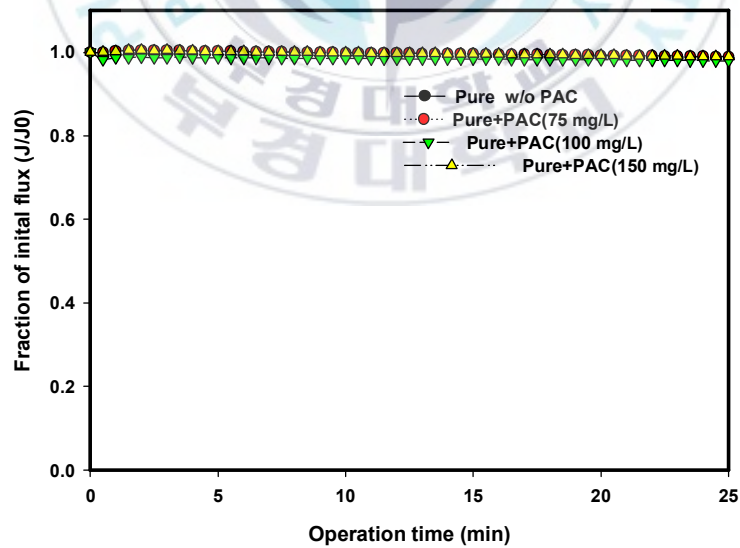


Fig. 4.3.3 Effect of flux decline compared with PAC dosing rare and pure water.

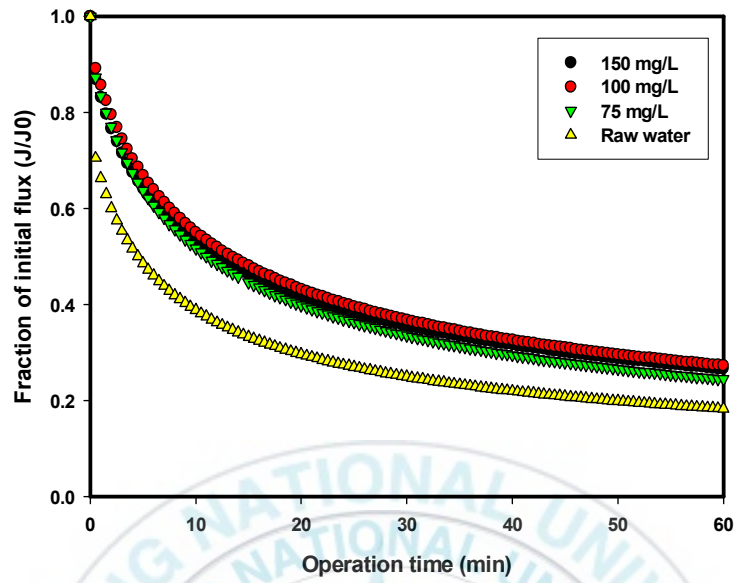


Fig. 4.3.4 Changes in fluxes of UF membrane under various PAC doses.

### 4.3.3 응집제와 분말활성탄 주입량에 따른 유기물 제거율 및 flux 변화

응집이 활성탄 흡착 전처리로 사용된다면 분자량이 큰 NOM은 응집에 의하여 일정 부분 제거되어 활성탄 흡착 성능의 향상과 동시에 flux 향상을 기대할 수 있다. 응집제와 PAC조합공정이 유기물 제거에 어떠한 영향을 미치는지 실험을 통해 알아보았다. 실험에 앞서 먼저 응집제 양은 앞선 실험에서 최적으로 판단된 17 mg/L로 고정시켰으며, PAC 농도는 정수장 운영시 갑작스런 이취미 발생시를 대비해 냄새 유발물질을 인위적으로 주입하여 접촉시간에 따른 흡착속도와 최적 농도를 알아보기 위하여 흡착동역학 실험(kinetics)을 수행하였다. Fig. 4.3.5에 냄새 유발물질 흡착동역학 실험 결과를 나타내었다. 실험방법은 범기수원지 원수에 냄새 유발물질 geosmin을 spiking 하여, 초기농도가 892.5 ng/L가 되도록 희석하였다. 그리고 분말활성탄의 투입량은 각각 5, 10, 20 mg/L로 하였고, 20°C 항온 조건에서 120분의 흡착 실험을 실시한 후, 분말활성탄에 의한 냄새 유발물질의 흡착특성을 평가 하였다. Fig. 4.3.5에 나타난 결과와 같이 적은 양의 활성탄 투입과 짧은 접촉시간에서도 냄새 유발물질이 효과적으로 제거되어짐을 알 수 있었다. 또한 10mg/L 이상의 농도는 10분 이내의 짧은 접촉시간에서 냄새 유발물질의 흡착이 거의 다 이루어졌으며 20분 이후부터는 흡착반응이 더 이상 진행되지 않았다. 따라서 분말활성탄을 이용한 냄새 유발물질의 흡착 제거에 있어서 10분 정도의 흡착시간 만으로도 효과적으로 제거가 이루어 질 것으로 판단된다.

또한 PAC 주입량에 따라 UV<sub>254</sub>와 탁도 제거율을 실험을 통해 살펴보았다. 탁도는 상징수를 분석한 결과이다. Fig. 4.3.6에 나타난 바와 같이 PAC 주입량이 많을수록 UV<sub>254</sub> 제거율은 높았다. 그러나 적은 양 즉 PAC 10 mg/L로도 응집제와 함께 주입되었기 때문에 탁도와 UV<sub>254</sub> 제거가 높은 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 4.3.7에서는 Jar test를 통해 침전 속도를 살펴보았다. 응집제 단독만으로는 플록이 잘 형성되지 않아 플럭의 침전속도가 낮았으나 PAC를 주입함으로써 플록 형성이 잘 되어 시간에 따른 플럭의 침전효율이 높게 나타나 탁도가 낮아진 것을 확인 할 수 있었다. 이때 PAC 농도는 10mg/L때부터 높은 효율을 보이고 있었다. 앞서 이·취미 제거 실험에서도 PAC 적정 주입량이 10 mg/L이었으므로 응집제와 PAC 조합공정의 최적주입량은 PAC(17mg/L) + PAC(10mg/L)를 최적 주입량으로 선택하였다. 위 실험에서 선정된 응집제와 PAC 조합공정의 투과 flux를 Fig. 4.3.8에서 살펴보았다. 막 단독 공정에 비해 상당히 flux가 개선된 것을 확인 할 수 있었다.



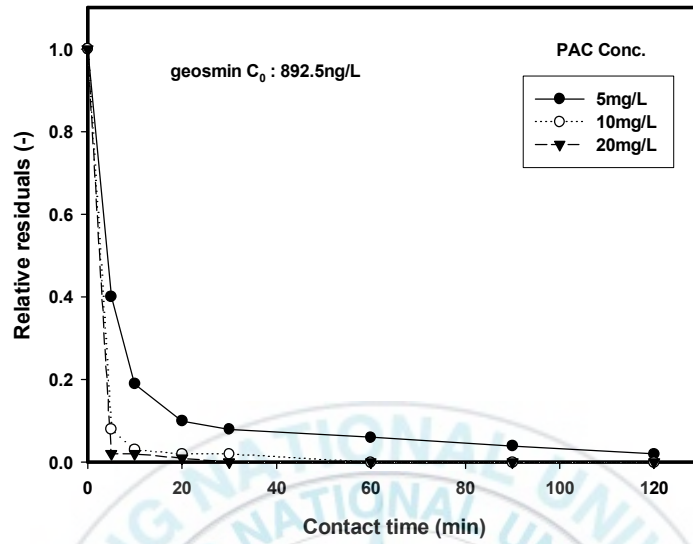


Fig. 4.3.5 Batch kinetic test for the adsorption of odorous compounds under various PAC dosages.

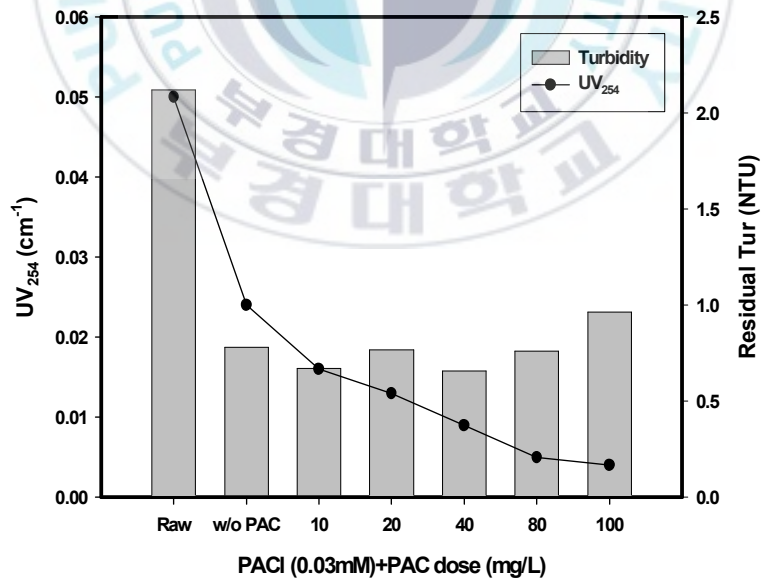


Fig. 4.3.6 UV<sub>254</sub> and turbidity after coagulation.

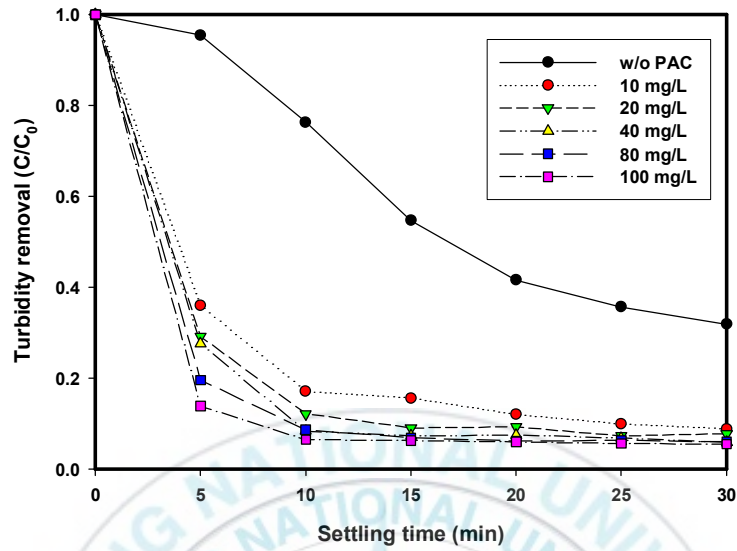


Fig. 4.3.7 Turbidity changes according to settling time.

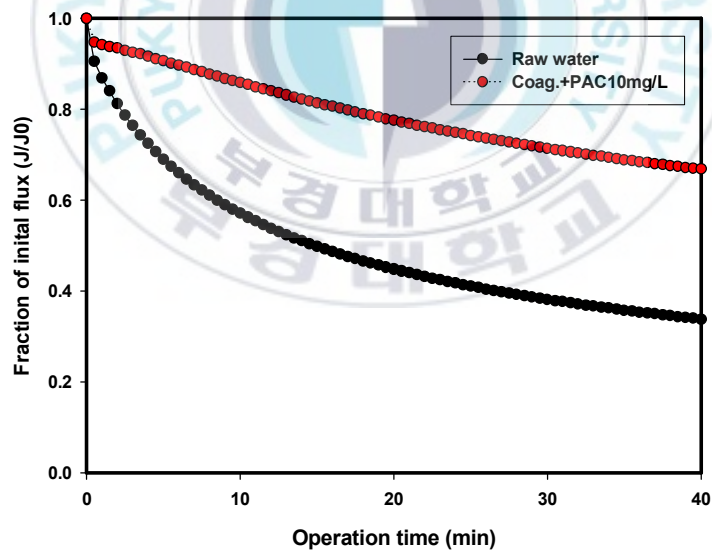


Fig. 4.3.8 Change of permeate flux (PACI:17mg/L+PAC:10mg/L)

#### 4.3.4 전처리 공정이 UF 막오염에 미치는 영향

UF막의 전처리 조건에 따른 유기물질 제거효율과 flux를 Table 4.2 와 Fig.4.3.9에 나타내었다. 제거율면에서는 응집과 PAC를 조합한 공정이 가장 우수한 결과를 보였고, 응집과 PAC 단독공정 또한 높은 제거율을 나타내었다. 반면 UF막 단독공정은 전처리한 공정보다 상당히 낮은 제거율을 나타내었다. Laïne (1989)의 연구에서도 적절한 전처리 없이 UF공정을 단독으로 적용할 경우 효과적으로 유기물 제거를 할 수 없다고 하였다.

Fig. 4.3.9는 각 전처리 조건별 flux 변화를 비교하여 나타내었다. 먼저 확인 할 수 있는 것은 UF 막 단독 공정시 flux가 40분 만에 초기 투과flux의 20%정도로 감소되었다. 반면 전처리로 응집공정이 있는 flux는 상당히 높은 flux를 나타내었다. 또한 UV<sub>254</sub> 제거율도 74%로 높은 값을 나타내었다. 응집으로 인한 수중의 용존성 유기물이 플록을 형성하여 막 표면에서 cake층이 형성되어 제거율도 높이고 막표면과 공극사이의 막오염을 줄였기 때문이라고 판단된다. 응집과 PAC조합 공정이 flux 면에서 가장 우수하였는데 이는 응집공정에 의해 고분자성 물질들을 제거하고 일부 제거되지 못한 저분자성 물질을 PAC 흡착에 의해 제거하였기 때문이라고 판단된다. 또한 UV<sub>254</sub> 제거율도 82%로 가장 좋았다. 응집제 주입에 의해 원수 pH가 약 6까지 낮아지는데, 낮은 pH에서 PAC 표면전하가 양전하를 가지므로 흡착능에 좋은 영향을 주는 것으로 보여 진다. Newcombe *et al.*, (1997)의 연구에서 두 가지 활성탄을 가지고 NOM의 흡착에 이온세기와 pH의 영향을 살펴보았는데, pH가 낮을수록 흡착효율이 좋게 나타났다. 그리고 Bjelopavlic *et al.*, (1999)의 연구에서 pH에 따른 NOM charge와 7가지 활성탄의 표면전하를 분석한 결과 NOM은 pH 3에서 전하를 띠지 않게 되고, pH 7-9정도 도달할 때 급속도로 음전하를 띠게 되는 반면 활성탄은 pH 6.5 이하로 내려가면 표면전하가 양전하로 되었다. 따라서 낮은 pH에서 활성탄의 NOM의 흡착력이 뛰어나다는 것을 알 수 있었다. PAC를 UF 막분리 공정에 적용하였을 경우는 flux가 UF 막 단독공정보다는 소폭 향상은 보였지만 크지는 않았다. 반면 유기물의 제거측면에서는 70%로 우수한 결과를 나타내었다. 이것은 PAC-UF 막분리 공정에 있어서 PAC에 의해 유기물의 제거는 우수하나 막의 투과 flux를 감소시키는 원인물질인 고분자성 물질의 제거가 잘 이루어지지 않아 막의 fouling 발생을 유발하였다고 판단되어진다. 따라서 막의 fouling을 유발시키는 물질은 PAC 흡착 공정 보다 응집 공정 시 제거가 용이한 것으로 나타나, PAC 흡착 공정 앞에 응집공정 추가 시 높은 유기물질 제거

효율과 투과 flux의 향상을 기대 할 수 있다고 판단된다.

Table 4.2 Comparison of pretreatment conditions to UF membrane process for the removal of UV<sub>254</sub>

Item	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Removal(%)
Raw water	0.05	
Raw + UF	0.041	18
PAC 75mg/L + UF	0.015	70
PACl (17mg/L)+PAC (10mg/L)+UF	0.009	82
PACl (17mg/L) +UF	0.013	74

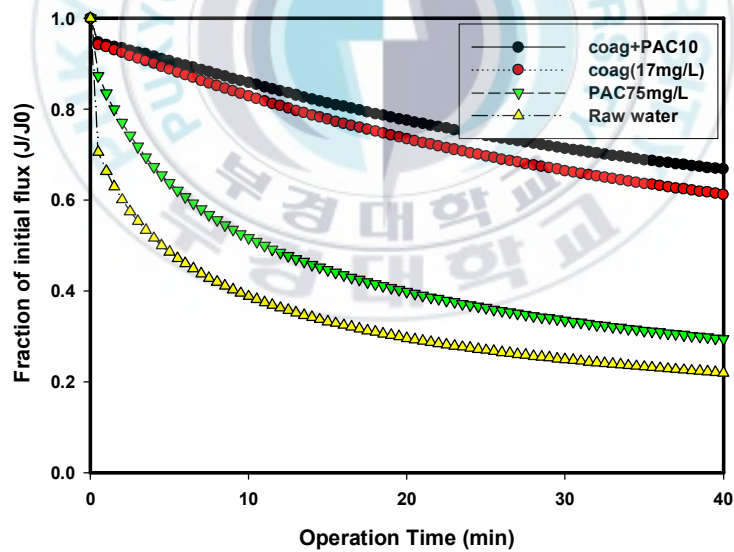


Fig. 4.3.9 Change of flux under various pretreatment conditions.

앞선 flux변화 실험결과 응집과 응집+PAC 전처리 공정의 적용 시 flux 감소율이 낮게 나타났다. 특히 응집만 한 것 보다 응집제와 PAC 조합 전처리 공정이 조금 더 flux가 높은걸 알 수 있었다. 이러한 결과를 확인하기 위하여 막오염에 의한 케이크층의 비저항( $\alpha_p$ )계수를 산정하였다.

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

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

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

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

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

- 여기서,  $R_m'$  : membrane resistance ( $m^{-1}$ )  
 $C_{b,m}$  : particle concentration (mg/L)  
 $V$  : volume ( $m^3$ )  
 $t$  : time (sec)  
 $\mu$  : viscosity (N/sec  $\cdot$   $m^3$ )  
 $\alpha$  : specific resistance

Fig. 4.3.10에서 확인할 수 있듯이 막 단독공정의 기울기가 가장 크게 나타났으며, 다음으로 PAC 순서로 나타났다. 응집공정이 있는 두 공정은 비슷한 기울기를 나타내었는데, 이를 자세히 살펴보기 위하여 각 기울기를 Fig. 4.3.11에 나타내었다.

flux면에서 응집과 PAC조합 공정이 응집단독 공정 보다 좋은 결과가 나타났는데 응집과 PAC 조합 공정은 K값이  $3.12 \times 10^{-6}$ , 응집공정은 K값이  $3.78 \times 10^{-6}$  로 응집과 PAC조합공정이 기울기 k값이 더 낮게 나타났다. 응집과 PAC 조합 후에 형성된 입자가 더 크게 유지되었기 때문이라 판단된다. 이는 Kozeny 식(2-9)에 의하여 케이크 층의 저항은 입자의 제곱에 반비례한다는 이론에 부합한다. 고분자 물질에 의한 겔 층(gel layer)의 형성은 심각한 막의 저항을 유발할 수 있으나 cake층에 의한 저항은 만약 cake층을 형성하는 입자가 막의 공극크기보다 클 경우에는 UF나 MF에서의 저항과 비교할 때 그 저항이 매우 작다.

이 (2002)는 한외여과 (UF)막 공정에 미치는 응집공정의 영향에 관한 연구에서 UF 단독공정보다 응집공정을 적용할 경우 미세 floc의 형성으로 인한 입자크기의 증가로 막면으로 부터 역확산이 증가하며, 또한 용존성 유기물질이 입자상으로 전환되어 floc을 형성하게 됨에 따라 막표면에서 다공성이 큰 cake층이 형성되어 저항의 감소를 보이고 있으나, 또한 용존성 유기물의 부하가 감소하게 되어 농도 분극층의 형성이 느리게 형성되어 투과 flux 감소가 낮게 나타난다고 보고하였다.

Wiesner (1989)의 연구에서 전하중화와 sweep 응집조건에서 형성되는 보다 큰 floc에 의하여 생성되는 cake층의 경우 막에서 최소의 저항을 가진다고 보고 하였다.

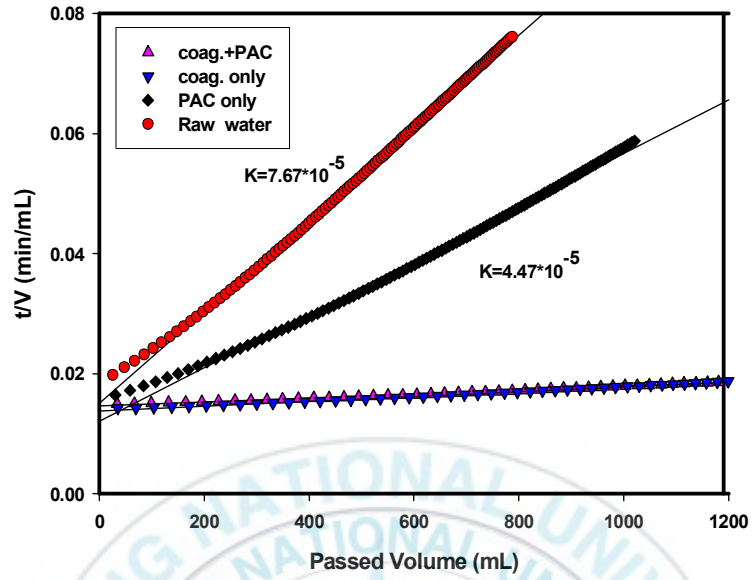


Fig. 4.3.10 Comparison of  $t/V$  vs.  $V$  curve for various pretreatment processes.

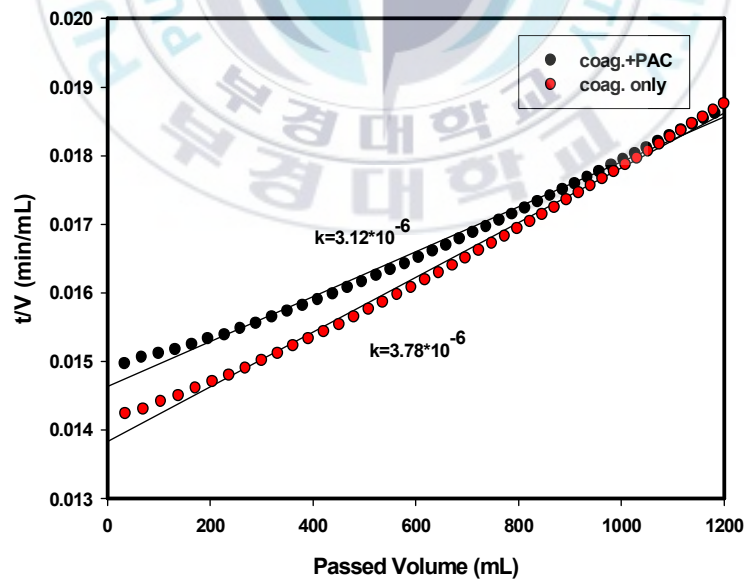


Fig. 4.3.11 Comparison of  $t/V$  vs.  $V$  curve for various pretreatment processes.

## 4.4 UF Pilot-plant 공정

### 4.4.1 각 공정별 Flux와 TMP의 변화

본 연구에서 UF 막 여과 장치는 부산시 B정수장에 설치하여 2007년 4월~10월까지 운전하였다. 운전방식은 20분 운전 후 공기와 물로 역세척 하는 방식을 채택하고 역세척시 차아염소산나트륨 20 mg/L의 농도로 분리막의 세정을 하였다. Pilot 운전은 막공정 단독 운전과 전처리 공정이 있는 막공정을 비교하기 위하여 두개의 장치로 같은 기간에 운전을 실시하였다.

Fig. 4.4.1과 Fig. 4.4.2는 UF막 pilot plant를 이용하여 장기간의 투과 flux 및 막간 차압(TMP)의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4.4.1은 막 전처리 공정과 막 단독공정의 투과 flux를 비교한 것이다. 전처리 조건으로 응집은 lab scale 실험에서 최적의 주입량으로 결정된 PACI 17 mg/L를 주입시켰으며, 응집과 PAC 조합공정에서는 응집제 (17 mg/L)+PAC(10 mg/L), PAC단독 주입량은 75 mg/L을 주입하여 pilot plant test 를 실시하였다.

먼저 응집 전처리 조건에서 완속교반 시간이 10분인 유입수를 막에 통과 시켰을 때 막공정의 초기 flux는 약 29 LMH ( $L/m^2 \cdot hr$ ) 정도로 시작하여 운전시간이 경과됨에 따라 약 50일 후에는 26 LMH 에 달하였다. flux감소는 유기물에 의한 비가역적 fouling과 지속적인 응집제 투입으로 인한 잔류금속염이 형성되어 역세척시 완전히 제거되지 못하고 막 오염을 유발한 것으로 판단된다. 반면 막 단독공정의 경우 초기 flux가 25 LMH정도로 응집전처리 공정이 있는 막공정에 비해 투과량이 적었으며 시간이 갈수록 급속도로 flux가 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 이는 lab scale 실험에서 유기물 성분분석에서도 알 수 있었듯이 원수의 저분자량의 입자들이 막 공극사이를 막아 막오염을 급속히 진행시켜 투과 flux가 낮아 진 것으로 판단된다.

손 (2006)의 연구에서 응집공정을 적용함에 따라 원수에 존재하는 미세입자들이 응집제 첨가에 의하여 플록으로 전환되어 입자크기를 증가시켜 막의 표면에서 다공성이 큰 cake층이 형성되었기 때문에 미세 입자만 존재하는 원수에 비하여 응집공정을 전처리 공정으로 적용한 경우 투과 flux 감소율이 낮게 나타난다고 보고하였다.

화학적 세정후 전처리공정은 조건을 바꾸어 체류시간이 20분인 주입수를 공급했다. flux는 초기 flux를 거의 회복해 28 LMH를 유지했고 시간이 갈수록 막오염에 의해 flux가 감소되어 60일 경과 후 25 LMH 까지 감소했다. 체류시간이 10분인 조건보다 flux가 큰 차이는 없지만 완만히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 체류시간이 길어짐에 따라 floc이 더 커지고 단단해져 막오염에 적게 영향을 미치는 것으로 판단



되었다. 또한 응집제와 PAC를 조합한 전처리 공정을 이용한 막공정에서는 앞서 응집 공정만을 한 조건보다 flux감소율이 더 적었다. 평균 flux가 28 LMH를 유지했다. 응집으로 막오염 유발 물질인 소수성 성분들을 제거 시키고 분말활성탄을 사용함으로써 응집 또는 막분리 단독공정에서 쉽게 제거하지 못하는 저분자량의 제거가 가능해서 flux 가 다른 공정보다 우수한 것으로 판단된다. 반면에 PAC만 주입한 전처리 공정에서는 flux가 앞선 응집이나 응집 PAC 조합 공정보다 flux가 상대적으로 급히 떨어지는 것을 확인할 수 있었는데 PAC주입 후 20일 만에 약 28 LMH 에서 25 LMH까지 감소했다. PAC만 주입할 경우 유기물 제거 면에서는 우수한 면이 있었으나 flux면에서는 상당히 불리한 점이 있었다. UF 단독공정도 역시 화학세정 후 flux 회복은 거의 되었지만 두공정의 flux 양을 비교해보면 전처리과정이 있는 막 공정이 약 7 LMH 더 높은 flux를 나타냈다.

Fig. 4.4.2는 TMP 변화를 장기간 나타낸 것으로 막분리 단독 공정이 전처리 있는 공정보다 TMP 가 더 높은 것을 확인할 수 있는데 앞서 flux 변화에서 막 단독공정의 투과 flux가 전처리 있는 공정보다 적은 것에서도 알 수 있듯이 원수를 전처리 없이 막공정에 주입 시켰을 때 막 오염이 빨리 유발 되어 TMP가 더 빨리 상승한 것으로 판단된다. 또한 전처리별 TMP를 살펴본 결과 응집과 PAC 조합공정이 가장 완만하게 나타났으며 응집공정은 완속혼화 10분과 20분의 조건에서 큰 차이가 없었다. 또한 PAC 주입공정은 다른 전처리 공정에 비해 상대적으로 상승하는 결과를 나타내었다.

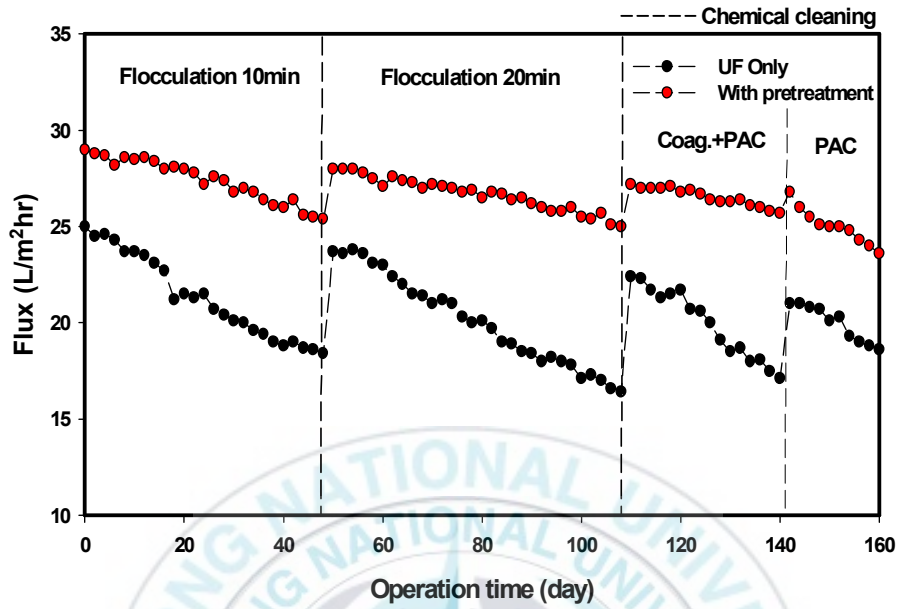


Fig. 4.4.1 Effect of pretreatment conditions on the changes in flux for using pilot plant.

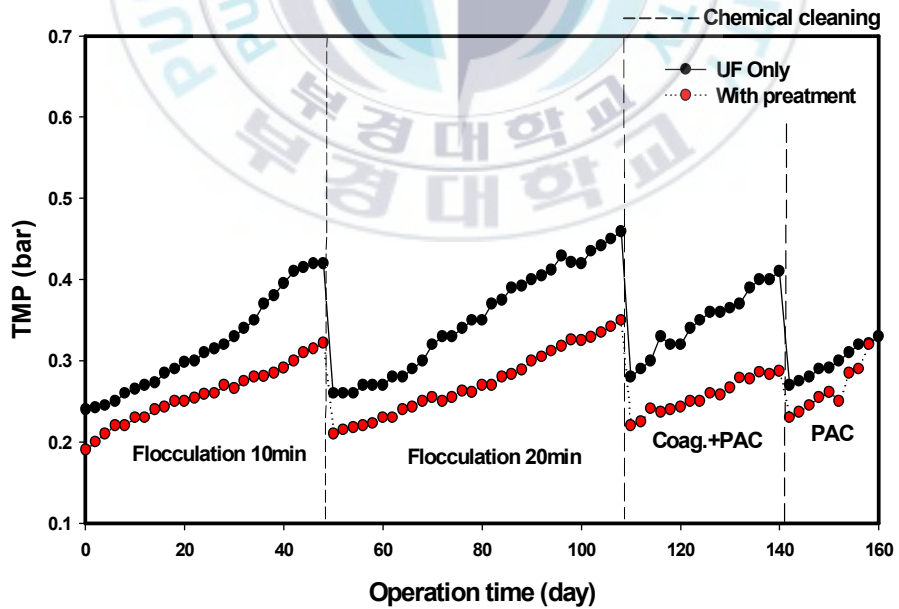


Fig. 4.4.2 Effect of pretreatment conditions on the changes in TMP for using pilot plant.

#### 4.4.2 Pilot-plant 공정별 처리수 수질 평가

본 연구는 장기간의 Pilot-plant 운전 중 UF 막 단독 공정과 막공정 전에 전처리를 통한 운전이 DOC와 UV<sub>254</sub>, 탁도 제거율에 어떠한 차이가 있는지 알아보았다. 먼저 Fig. 4.4.3에 막 단독 공정시 DOC 제거율을 장기간을 통해 살펴보면 제거율이 20%~25% 인 것을 볼 수 있다. 이는 기존 완속모래여과 공정의 35 % 보다 낮은 결과이다. 반면 전처리 공정으로 응집공정을 막 공정 전 단계에 넣은 경우는 제거율이 50%~60% 정도로 막 단독 공정보다 약 30%이상 제거효율이 좋았다. 또 다른 전처리 방법인 응집과 PAC 조합공정의 제거율은 약 70% 정도로 다른 어떤 공정보다 상대적으로 우수하게 나타났다. 또한 PAC 공정은 약 51%를 제거 시켰다.

Fig. 4.4.4는 각 공정별 UV<sub>254</sub> 제거율을 나타낸 것으로, 역시 앞선 DOC 제거율과 마찬가지로 UF막 단독공정은 전처리 공정이 있는 막공정 보다 제거율이 현저히 낮았다. UF막 단독공정의 경우 25%제거 되었고, 응집전처리 공정에서는 73%, 응집과 PAC 조합공정에서는 85.5%가 각각 제거되었다. PAC 공정에서는 70%의 제거율을 나타내었다. 전처리 조건 중에서는 응집만 한 것이나 PAC만 주입하는것 보다 응집과 PAC 조합공정이 제거율이 가장 우수한 것을 확인 할 수 있었다. 이는 응집과정에서 고분자 유기물을 제거하고 응집에 의해 제거되지 않은 일부 저분자 물질들을 PAC가 흡착 제거하였기 때문에 응집 PAC 조합공정이 가장 우수한 제거율을 보인 것으로 판단된다.

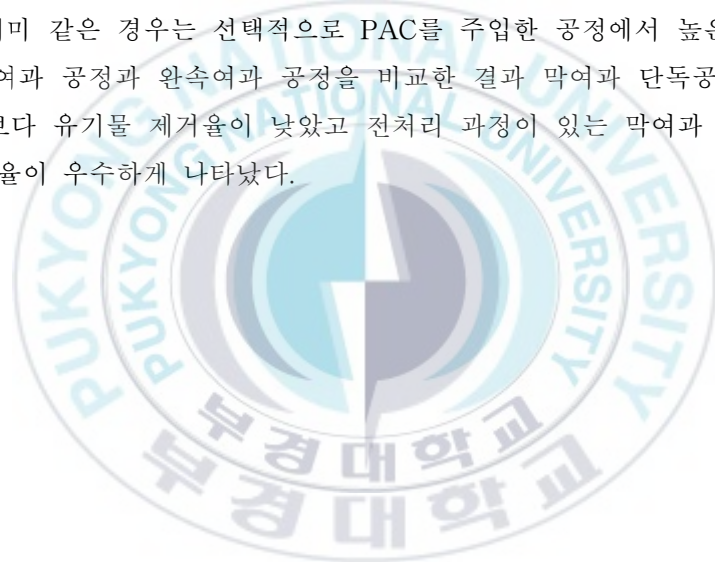
안 (2004)의 응집-UF 막 분리 공정의 pilot-plant 적용에 관한 연구에서 탁도 제거율은 0.05 mM as Al의 응집제량으로 응집 전처리 후 막 분리 했을 때 모두 99 % 이상의 제거 효율을 기대할 수 있었고, 투과수의 UV<sub>254</sub> 제거효율을 살펴보면 UF 단독 공정 시와 급속혼화+UF 공정, 급속혼화+완속혼화+UF 공정 적용시 각각 21 %, 55 %, 56 %의 제거율을 나타내었으며 DOC의 제거율은 각각 10 %, 43 %, 45 %로 나타났다. 이는 응집 전처리 공정 적용 시 용존성 유기물질의 흡착으로 여과에 용이한 큰 입자를 형성하게 하여 막 분리를 시행했을 때가 원수만을 막 분리했을 경우보다 약 30 % 이상 제거효율이 향상되었다고 보고한 바 있다.

Fig. 4.4.5는 운전 중 탁도를 분석한 자료이다. 처리수의 탁도수질은 모든 공정에서 정수기준인 0.5 NTU보다 훨씬 낮은 0.05 NTU 미만을 상시 만족하였고, 안정적으로 운전 되었다.

본 연구의 결과와 유사하게 Jacangelo *et al.*, (1989)도 Mokelumne raw waters를 hollow-fiber Ultrafiltration을 이용한 탁도 제거에서 유입수의 탁도가 0.3~24.8 NTU

인 원수를 막으로 유입시켜 처리한 결과 처리수의 탁도는 최대 0.04 NTU, 최소 0.03 NTU 이었으며, Delta raw waters를 이용한 경우 유입 탁도가 11.5~24.8 NTU인 원수를 막으로 유입시켜 처리한 결과 평균 0.03 NTU이었다. 유입원수의 탁도가 다름에도 불구하고 처리수의 탁도는 비슷한 결과가 나왔다고 보고하였다.

Fig. 4.4.6는 기존 완속모래여과 공정과 막여과 공정의 수질을 비교한 결과이다. DOC제거율은 응집+PAC, 응집, PAC 각각 70%, 56%, 50%로 세 개의 모든 공정이 기존 완속여과 공정인 제거율 35%보다 좋았으며 막 단독공정은 23%의 제거율로 완속여과 공정 보다 낮게 나타났다. 또한 미생물, 이취미 제거에도 어떤 결과를 가져오는지 살펴보았다. 박테리아나 chl-a는 모든 막여과 공정에서 4 log 이상의 제거를 보였다. 반면 완속여과는 chl-a는 93% 제거시켰으며 박테리아는 전혀 제거 시키지 못했다. 또한 이취미 같은 경우는 선택적으로 PAC를 주입한 공정에서 높은 제거율을 나타내었다. 막여과 공정과 완속여과 공정을 비교한 결과 막여과 단독공정만으로는 완속여과 공정보다 유기물 제거율이 낮았고 전처리 과정이 있는 막여과 공정은 완속여과 보다 제거율이 우수하게 나타났다.



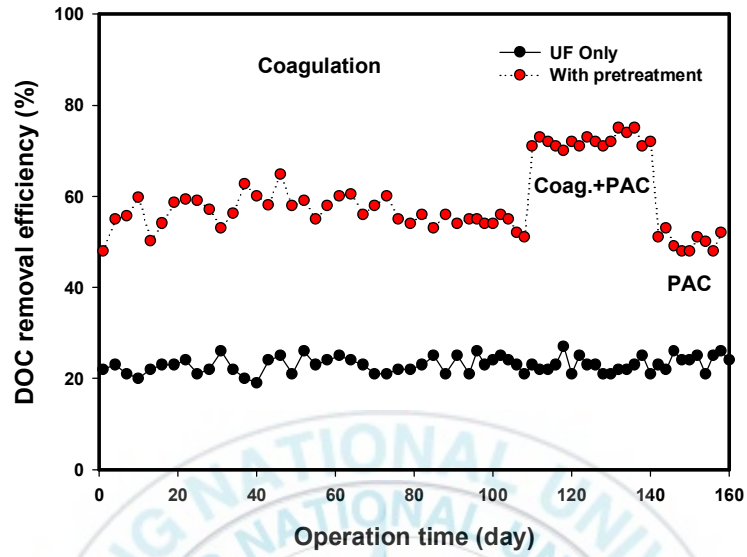


Fig. 4.4.3 Removal efficiency of DOC for with pretreatments UF process and UF process Only.

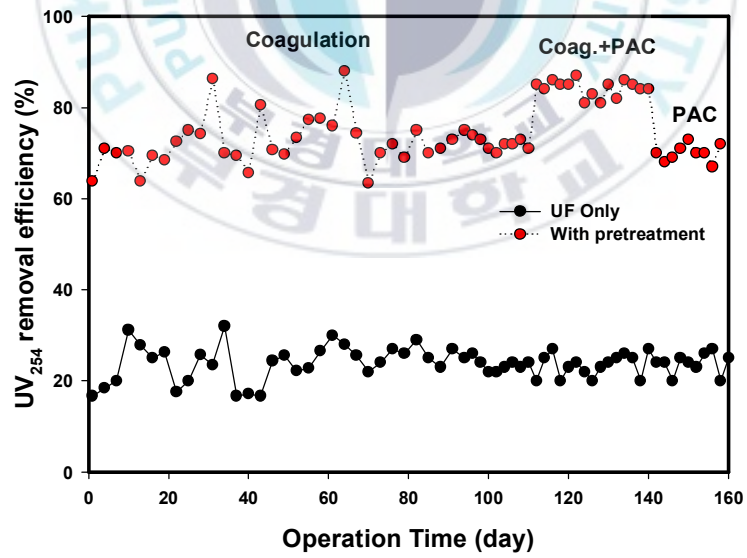


Fig. 4.4.4 Removal efficiency of UV<sub>254</sub> for with pretreatments UF process and UF process Only.

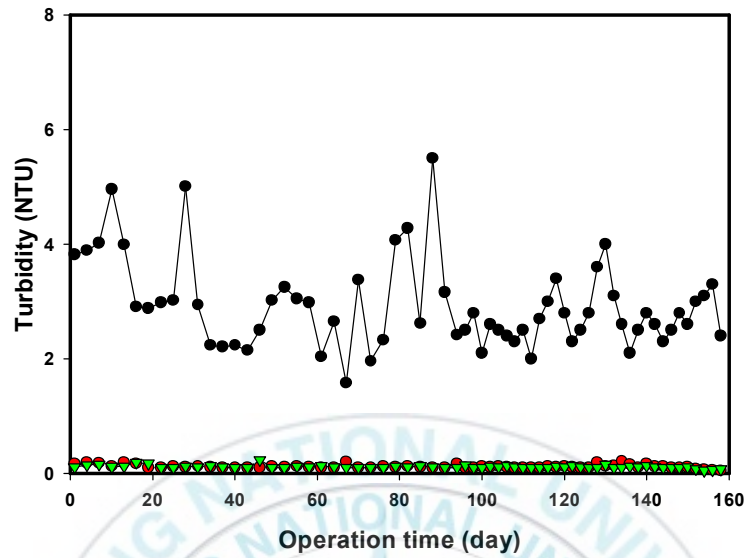


Fig. 4.4.5 Changes of turbidity for with pretreatments UF process and UF process Only.

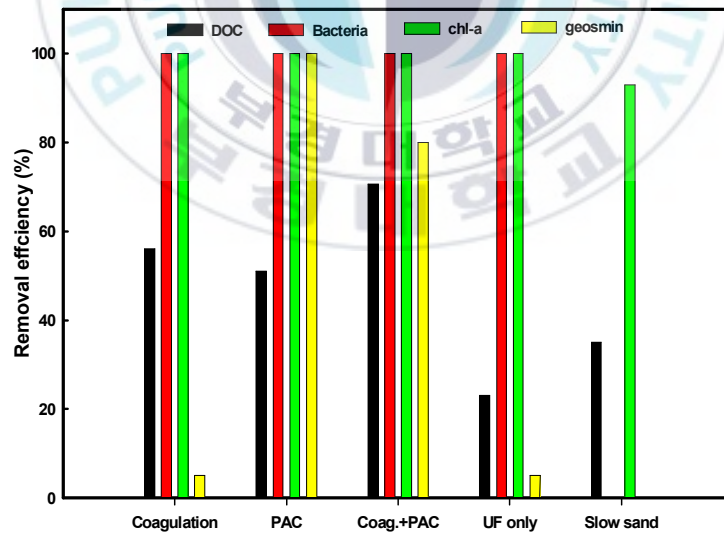


Fig. 4.4.6 Comparison of UF membrane process and slow sand for the removal of DOC, Bacteria, chl-a and geosmin.

## 제 5 장 결론

본 연구는 완속여과 공정에 대한 UF막 공정의 적용에 있어 각 전처리 조건이 막의 fouling 저감과 flux 개선에 미치는 영향을 파악하기 위하여 수행되어 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 범기수원지 원수의 경우 HPI 57%, HPO 30%, TPI 13%를 차지하고 있다. 저분자 유기물질인 친수성 성분이 상대적으로 많이 차지하고 있었다.
2. lab scale 실험을 통해 최적의 응집제 주입량은 17 mg/L(0.03mM as Al)이었고, PAC주입량은 75mg/L, 응집과 PAC조합공정은 응집제 17 mg/L, PAC 10 mg/L가 최적으로 판단되었다.
3. 전처리 공정에 따른 막 투과 flux 향상은 다음과 같은 순서로 나타났다.  
응집+PAC-UF > 응집-UF > PAC-UF > 원수-UF
4. Pilot plant 장기간 운전 결과 flux 면이나 유기물 제거율 면에서 UF막 단독 공정 보다 전처리로 응집이나 응집+PAC 조합 공정이 flux 면이나 유기물 제거를 크게 개선 시켰고, PAC 공정은 유기물 제거는 효과적이었으나 flux 향상에는 효과적이지 못했다.
5. 부산시 B 정수장의 완속모래여과 공정의 대체 방안으로 UF 막여과 공정을 적용한 결과, 적절한 전처리를 통하여 높은 flux와 유기물, 이·취미, 미생물 등의 제거에서 기존 공정보다 우수하고 안정된 수돗물 수질을 얻을 수 있었다.

## References

- 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).
- Albert, G., Elimination organischer substanzen durch flockung heft9, Engler-Bunte-Inst. of the Univ. of Karlsruhe. (1975).
- Amirtharajah, A., Rapid mixing and the coagulation process, *Presented at the AWWA Annual Conference*, Kansas, (1987).
- Amy, G. L., Chadik, P. A., PAC and polymer aided coagulation for THM control. *Proc. Natl. Conf. on Envir. Eng. ASCE*, (1982).
- Amy, G. L., Collins, M. R., Kuo, C. J. and King, P. H., Comparing Gel Permeation Chromatography and Ultrafiltration for the Molecular Weight Characterization of Aquatic Matter. *J. AWWA*, 79(1), 43-49., (1988).
- AWWARF, Mixing in Coagulation and Flocculation, *AWWA research foundation*, Denver, (1991).
- AWWARF Coagulation pretreatment for membrane filtration. *AWWA report foundation* (2002).
- Bailey, G. W., Yu Y. S Shevchenko S. M., Characterizing and visualizing the micromorphology of humic substances, in: IHSS, Humic Substances in the Environment, New Challenges and Approaches, IHSS Conference, Aug/Sept 95, Atlanta, Georgia, 61, (1995).
- Belfort, G., Davis, R. H. and Zydney, A. L., The behaviour of suspensions and macromolecular solutions in cross-flow microfiltration, *J. Membrane. Sci.*, 96, 1-58, (1994).
- Bjelopavlic, M., Newcombe, G. and Hayes, R., Adsorption of NOM onto activated carbon: effect of surface charge, ion strength and pore volume distribution.



- Jour. Colloid and Interface Science*, 210, 271-280, (1999).
- Blatt, W. F. Membrane Science and Technology. Plenum Press, NY. (1970)
- Brghetta, A., F. A. DiGiano, and W. P. Ball., NOM Accumulation at NF Membrane Surface: Impact of Chemistry and shear. *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 124(11):1087-1097, (1998).
- Carroll, T., S. King, S. R Gray, B. A. Bolto, and N. A. Booker., The Fouling of Microfiltration Membranes by NOM after Coagulation Treatment. *Water Research*, 34(11):2861-2868, (2000).
- Chadik, P. A. and Amy, G., Coagulation and adsorption of aquatic organic matter and humic substances: An analysis of surrogate parameters for predicting effects on trihalomethane formation potential. *Envir. Tech. Lett.*, 8, 261-268, (1987).
- Chang, Y. J., Choo, K. H., Benjamin, M. M. and Reiber, S., Combined adsorption-UF process increases TOC removal, *J. AWWA.*, 90(5), 90-102, (1998).
- Collins, M. R., G. L. Amy and C. Steelink, Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: Implications for removal during water treatment. *Envir. Sci. Tech.*, 20(10), 1028-1032, (1986).
- Cote, P. State-of-the-art techniques in reverse osmosis, nanofiltration and electrodialysis in drinking-water supply, *20th International Water Supply Congress & Exhibition IWSA*, Durban, South Africa, 1-13, (1995).
- Croue J. P., Martin, B., Deguin, A. and Legube, B., Isolation and characterization of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances of a reservoir water. In *Proceedings of the Natural Organic Matter in Drinking Water Workshop*, Chamoix, France, 73-81, (1993).
- Dempsey, B.A., Removal of naturally occurring compounds by coagulation and sedimentation, *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, 14(4), 311,

- (1984).
- DiGiano F. A., Braghetta A., Nilson J. and Utne B., Fouling of nanofiltration membranes by natural organic matter, National Conference on Environmental Engineering, American society of Civil Engineers, 320-328, (1994).
- Durham and Andy Walton, Membrane pretreatment of reverse osmosis: long-term experience on difficult waters, *Desalination*, Volume 124, Issues 1-3, 1 November Pages 271-277, (1999).
- Edzward, G.A. and Amirtharajah, A., 1985, Removing color caused by humic acid, *J. AWWA*, 77, 50-57, (1985).
- Edzwald, J. K., Coagulation in drinking water Treatment: Particles, Organics and Coagulants. *Britain*, 11, 21-35. (1993).
- Faivre M., Dard S., Tanghe N., Kopp V. and Agbekodo K., Elimination de la matiere organique des eaux a potabiliser par nanofiltration, *JIE 92, Conference 9*, 1-13. (1992).
- Fane, M. C., Fell, C. J. D., Waters, A. G, The Relationship Between Membrane Surface Pore Characteristics and Flux for Ultrafiltration Membranes. *Jour. Membrane Sci.* 9, 245-262. (1981).
- Fu, L. F., Dempsey, B. A., Effects of charge and coagulant dose on NOM removal and membrane fouling mechanisms *Process. AWWA Membrane Technology Conference*, New Orleans, 1043-1058. (1997).
- Hagmeyer G., Panglisch S. and Gimbel R., Ultrafiltration for drinking water treatment of reservoir water, *Proc. of WaterTECH, AWWA*, Sydney, May, 621-627, (1996).
- Ho, C.-C., Zydney, A. L., A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration, *J. of Colloid and Interface Science*, 232, 389-399, (2000).

- 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).
- 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).
- Jacangelo J. G., Patania N. L., Lan J. M., Montgomery J. M., Booe W. and Mallevalle J., Low pressure membrane filtration for particle removal, *AWWA Research Foundation and America Water Works Association*, (1992)
- Jacangelo J. G., Cummings E. W., Cot P. and Mallevalle J., Influence of feedwater characteristics on ultrafiltration and nanofiltration permeate water quality, *Proc. of AWWA Membrane Technology Conf.*, Baltimore, Aug 93, 293-322. (1993).
- Jacangelo J. G., Adham S. S. and Lan J. M., Mechanisms of Cryptosporidium, Giardia, and MS2 virus removal by MF and UF, *J. AWWA*, 87, 107-121, (1995a).
- J.C. Vickers, M.A.Thompson and U.G. Kelkar., The use of membrane filtration in conjunction with coagulation processes for improved NOM removal, *Desalination*, 102, pp. 57-61, (1995).
- Jones, K. L. and O'Melia, C. R., Ultrafiltration of protein and humic substance: effect of solution chemistry on fouling and flux decline, *J. of Membrane Science*. 193, 163-173, (2001).
- Kabsch-Korbutowicz M. and Winnicki T., Application of modified polysulfone membranes to the treatment of water solutions containing humic substances and metal ions, *Desalination*, 105, 41-49. (1996).
- Kassam, K. et al., Accumulation and adsorption capacity of powered activated

- carbon on a slurry recirculation clarifier. *AWWA Ann. Conf*, Los Angeles, Calif, (1989).
- Kim, K. J., Fane, A. G., Fell, C. J. D., Joy, D. C. Fouling mechanisms of membranes during protein ultrafiltration. *Jour. Membrane Sci.* 68, 79-91.(1992)
- Kim K. J., Chen V. and Fane A. G., ultrafiltration of colloidal silver particles: flux, rejection, and fouling, *J. Colloid and Interface Science*, 155, 347-359. (1993).
- Kuchler and N. Miekeley, Ultrafiltration of humic compounds through low molecular mass cut-off level membranes, *Sci. Total Environ.* 154 23 - 28, (1994).
- Kulovaara, M. S., Metsämuuronen and M. Nyström., Effect of Aquatic Humic Substances on a Hydrophobic Ultrafiltration Membrane., *Chemosphere*, 38(15): 3485-3496, (1999).
- Kwon. D.Y., Vigneswaran. S., Fane. A. G. and Bem Aim. R., . "Experimental determination of critical flux in cross-flow microfiltration," *Separation and Purification Technology*, 19, 169 -181, (2000).
- Laine, J. M., Hagstrom, J. P., Clark, M. M. and Mallevalle, J., Effects of Ultrafiltration Membrane Composition, *J. AWWA*, 81(11), 60-67, (1989).
- Lainé, J-M, M. M. Clark, and J. Mallevalle., Ultrafiltration of Lake Water: Effect of Pretreatment on the Partitioning of Organics, THM Formation Potential, and Flux., *Journal AWWA*, 82(12): 82-87, (1990).
- Lahoussine-Turcaud, Mark R. Wiesner and Jean-Yves Bottero, Fouling in tangential-flow ultrafiltration: The effect of colloid size and coagulation pretreatment, *Journal of Membrane Science*, Volume 52, Issue 2, 1 September Pages 173-190, (1990).
- Leisinger, T., Cook, A. M., Hütter, R. and Nüesch, J., *Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds*. London: Academic Press., (1981).
- Lin, C-F., Y-J. Huang, and O. J. Hao., Effects of Humic Substance Characteristics

- on UF Performance., *Water Research*, 34(4):1097-1106, (2000).
- Lin, C-F., Y-J. Huang, and O. J. Hao, UF Processes for Removing Humic Substances: Effect of Molecular Weight Fractions and PAC Treatment., *Water Research*, 33:1252-1264, (1999).
- Logan, B. E., and Jiang, Q., Molecular size distribution of dissolved organic matter, *J. Env. Engrg.*, 116(6): 1046-1062, (1990).
- Love, O. T., J.K. Carswell, R.J. Miltner, and J.M. Symons., Treatment for the prevention or removal of trihalomethanes in drinking water. *DWRD, USEPA*, Cincinnati, Ohio, (1976).
- Maartens, A. Swart, P. Jacobs, E. P. Humic membrane foulants in natural brown water: characterization and removal. *Desalination* 115,. 215-227 (1998).
- Mackey, E. D. Fouling of ultrafiltration and nanofiltration membranes by dissolved organic matter. Dissertation, Envi. Sci. & Eng., Rice University, Houston (1999).
- Malcolm, RL, Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization. John Wiley and Sons, New York NY. 181-209, (1985).
- Mallevalle, J., Odendaal, P. E., Wiesner, M. R., Water treatment process. McGraw-Hill, (1996).
- Malgorzata Kabsch-Korbutowicz, Impact of pre-coagulation on ultrafiltration process performance, *Desalination*, Volume 194, Issues 1-3, 10 June Pages 232-238, (2006).
- Manem, J., Interactions Between Heterotrophic and Autotrophic Bacteria in Fixed-Film Biological Processes Used in Drinking Water Treatment. Ph. D. dissertation University of Illinois, Urbana-Champaign, (1988).
- Matsui, Y., F, Y., I, T. and Matsushita, t., Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. *Water Res.*, 37, 4413-4424, (2003).

- Michalels, A.S New separation technique for the CPI, Eng. Prog. Volume 64, page 31-43, (1968)
- Newcombe, Mary Drikas, Shoeleh Assemi and Ronald Beckett, Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: I. Characterisation of concentrated reservoir water, Water Research, Volume 31, Issue 5, May , Pages 965-972, (1997).
- Najm, I.N., Vernon L. S., Makram T. S., Lee, C. H. and Yves, R., Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC, *J. AWWA*, 82(12), 65-72, (1990).
- Najm, I.N., Snoeyink, V.L. and Galvin, T. L., Control of organic compounds with powdered activated carbon, *AWWA Research foundation and AWWA association*, Denver, Colo, 3, (1991).
- Nilson J. A. and DiGiano F. A., Influence of NOM composition on nanofiltration, *J. AWWA*, 53-66. (1996).
- Noble, R. D., Stern, S. A., Membrane Separation Technology: Principles and Applications. Elsevier, (1995).
- Odegaard H. and Thorson T., Removal of humic substances by membrane processes, 42, Aquatic Humic Substances, Influence on Fate and Treatment of Pollutants, American Chemical Society, 769-782. (1989).
- Pickering K. D., Wiesner M. R., Cost model for low-pressure membrane filtration, *J. Env Eng*, 119, 5, 772-797, (1993).
- Randtke, S.J. and Jepsen, C.P., Chemical pretreatment of activated carbon adsorption. *J. Amer. Water Works Assoc.* 73, 411 - 419, (1981).
- Schnoor\*, James L. Nitzschke, Rick D. Lucas, and John N. Veenstra, Trihalomethane Yields as a Function of Precursor Molecular Weight, *Environmental Science & Technology*, (1997).

- 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)
- Sonterimer, H., Kollé, H., Spindler, P., Rohol und Trinkwasser, Veroff, des Bereichs für Wasserchemie. Univ. Karlsruhe, FRG, (1967).
- Sontheimer, H., Adsorptionverfahren zur wasserreinigung. DVGW-Forschungstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, (1985).
- Taylor, J. S., Mulford, A., Duranceau, S. J., Barrentt, W. M., Cost and performance of a membrane pilot plant. *Jour. AWWA* 81(11), 52-60, (1989).
- T. Monthon., J.I. OH., K. Yamamoto and T. Urase., Comparision between rejection characteristics of natural organic matter and in organic salts in ultra low pressure nanofiltration for drinking water production, *Water Science and Technology: Water Supply.*, 1(5/6), 77-90, (2001).
- Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., Preparative isolation of aquatic humic substances. *Envir. Sci. Tech.*, 15(4): 463-466, (1981).
- Van Benchooten, J. E., Edzwald, J. K., Chemical aspects of coagulation using aluminum salts, II. coagulation of fulvic acids using alum and polyaluminum chloride. *Water Res.* 24(12), 1525-1535, (1990).
- 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).
- Wershaw, R. L. and Pinckney, D. J., Association and Dissociation of a Humic Acid Fraction as a Function of pH. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 750-D: 217-218, (1971).
- Wiesner, M. R., Clark, M. M., Mallevalle, J. Membrane filtration of coagulated suspensions. *Jour. Env. Eng.* 115(1), 20-40, (1989).

- 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., Committee report: membrane processes in potable water treatment, *J. AWWA*, 59-67, (1992).
- Wiesner M. R., Hackney J., Sethi S., Jacangelo J. G., Laine J. -M., Cost estimates for membrane filtration and conventional treatment, *J. AWWA*, 94, 33-41, (1994).
- Wiesner, M. and J-M. Laîné, Coagulation and membrane separation in water treatment membrane processes., New York, NY:McGraw-Hill, (1996).
- White, W.J. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. New York: John Wiley and Sons. (1997).
- WS Winston Ho, KK Sirkar, Membrane Handbook, New York: Van Nostrand Reinhold, (1992).
- Yoon, S-H., Lee, K-J. Kim and A. G. Fane, Effect of calcium ion on the fouling of nanofilter by humic acid in drinking water production., *Wat. Res.*, 32(7):2180-2186, (1998)
- 손희중, 노재순, 황영도, 김상구, 지기원, 유평중, 정철우, iPDA를 이용한 막분리 전처리 응집공정의 평가, 대한환경공학회 춘계학술연구발표회 논문집. (2006)
- 서보인, pH조건이 유기물 제거에 미치는 영향, 부경대학교 환경공학과 석사 학위 논문, (2000).
- 안수경, 응집-UF 정수 공정을 위한 최적 응집 조건의 결정, 부경대학교 환경공학과 석사 학위 논문, (2004).
- 왕창근, 활성탄을 이용한 상수의 고도처리기술, 첨단환경기술, 5월호, 20-27, (1994).
- 이화자, 수돗물의 냄새 유발물질 및 처리, 부경대학교 환경공학과 박사 학위 논문, (2007).



장형욱, 한외여과(UF) pilot plant를 이용한 낙동강원수의 처리. 부경대학교 대학원 환경공학과 석사 학위논문, (2007).

정철우, 김효진, 강임석, 응집공정과 UF 공정을 이용한 상수원수내 유기물질의 제거, 대한환경공학회지, Vol.24, No.5, Startpage 927, Endpage 937, Totalpage 11, (2002).

정철우, 손희중, 천연유기물질의 특성과 막의 종류에 따른 막오염 메카니즘 분석, 대한환경공학회, Volume 28, NO 10, October, (2006)



## 감사의 글

부경대학교 환경공학과 clean water lab 이라는 곳에 발을 디딘지 2년이 지나 벌써 이렇게 졸업  
을 앞두고 지난 2년을 돌이켜 보니 많은 분들에게 너무나 많은 도움을 받았기에 힘들게 느껴졌던 과정  
을 무사히 마칠 수 있었던 거 같습니다. 이 지면을 통해 감사의 마음을 전하고자 합니다. 처음 왔을  
때 아무것도 모르고 아는 사람 하나 없는 곳에서 잘 지낼 수 있는지 걱정하고 있을 때 따뜻하게 지도  
해주시고 1년 만에 방장이 되어 서툰 저를 지켜봐주신 강임석 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 올  
립니다. 그리고 언제나 따뜻한 웃음의 이병헌 교수님, 이제근 교수님, 이석모 교수님, 여석준 교수님, 김  
일규 교수님, 김상단 교수님, 새로 부임하신 이태운 교수님께도 진심으로 감사드립니다.

항상 웃음과 격려를 아끼지 않으셨던 한승우 박사님 감사 드리구요 이번에 동의분석센터 소장으로  
부임하게 되신 걸 축하드립니다. 저라는 실험실 생활도 한적 없지만 후배라는 이유로 언제나 망아  
별일없냐~ 물어보시며 마음을 편안하게 해주신 큰형 정철우 선배님, 항상 밝고 재밌으신 미남 항보  
봉형 선배님, 좋은 논문은 쓸 수 있도록 실험 장비며 분석까지 도라 주셨던 손희종 선배님 감사드립니다.  
다. 항상 초조한 저를 마음 편하도록 해주셨던 말들이 가장 힘이 되었습니다. 저도 다음에 그런 선배  
가 되도록 노력 하겠습니다. 그리고 이화자 선배님~ 빼어난 외모에 재밌으시고 다정하게 대해주셔서  
제가 좋아 하는 거 아시죠? 감사 드리구요, 바쁘지만 제 논문에 많은 관심을 가져주셨던 이철우 선배  
님 하시는 일 잘 되시길 바랍니다. 제가 속 좀 썩었죠? 너그러이 이해해 주실 거라 믿어요. 그리고  
언제나 봉~하면서 가야통닭을 외치시던 배상대 박사님 피 동갑 이지만 나이 차이를 못 느낄 정도  
의 동안이 부러웠어요~ 편안한 형처럼 대해 주신 거 잊지 못합니다. 다음에 또 가야통닭에서 뵈요~.  
2년전에 이분을 보았을때 술만 진탕 먹은 기억이 납니다. 하지만 그건 일부분이었습니. 언제나 후  
배일이라면 자기 일처럼 모든 일 다 제쳐 두시고 함께 고민해주셨죠. 항상 감사했어요. 또한 동안에  
잘 생기기도 해서 환경공학과 여학생들의 로망이시기도 한 강민수 선배님 어떻게 그렇게 멋질 수  
있어요? 진심으로 감사드립니다. 한번 오실 때마다 저를 술독에 빠지게 해준 이병규 선배님, 박종륜  
선배님, 김수현 선배님, 선배들 덕에 술의 뒤끝을 알게 되었어요. 감사해요 그리고 작년에 같이 실험  
실 생활을 한 장형욱 선배님, 함께 있을 때 많이 투덜거렸지만 사회생활이 뭔지 많이 배웠어요.  
지금 하시는 일도 잘 헤쳐 나가길 바랄게요.

1년만에 방장이라는 무거운 짐을 지고 2년차 생활을 하게 되었는데 함께한 후배들이 없었으면 힘  
들고 어려운 생활 어떻게 해쳐 나갔을까 다시금 생각하게 됩니다. 워낙 못난 선배 하나부터 열가

지 옆에서 도와주었던 광현이, 가장 고맙게 생각 든다. 근데 애는 많이 먹였다 알제? 항상 투덜거리는 동민이, 그래도 선배라고 도와달라면 군말 없이 도와줘서 고맙다. 앞으로 할일도 많고 힘든게지만 잘 헤쳐 나가리라 믿는다. 그리고 우리성주 고생했다 주말마다 내 따라 일찍 나와서 화분에 묵주머니가 없었으면 형님이 이 자리에 있겠나 싶다. 고맙단 말 해주고 싶다. 우리 막내 상희, 멋모를 때 데리고 와서 고생만 진탕 시킨 거 같네 논문 쓴다고 밤늦도록 있을 때 보필 하겠다며 자리 지켜주고 코코아 타주고, 정말 힘이 많이 되었단다. 상희가 타주는 코코아가 최고였어. 축하! 언제나 그 밝은 웃음 잃지 말고 사회에 등분이 되길 바란다. 그리고 칸, 베트남에서 와서 적응하기 힘들었을 텐데 장난 다 받아주고 항상 밝은 모습이 너무 보기 좋았어요. 열심히 해서 좋은 논문 쓰고 졸업하길 바랍니다. 그리고 새 식구가 된 상주, 인성이 선배들 보필 잘해서 졸업 잘 시키고 너희들 졸업도 잘 하길 바랍니다. 그리고 우리 실험실선배도 아니지만 항상 먹거 챙겨주시고 이것저것 많이 챙겨주신 정선이 누나 감사드려요~. 그리고 우리 동기, 나랑 같이 산다고 고생한 동규형, 라묵한 홍균이형, 1년차부터 너무 고생한 나형이, 쪽미남 재형이형, 따조 혜현이 다들 고생 많이 했습니다. 좋은데 취직해서 돈 많이 벌길 바래요~. 그리고 내 친구 재철이, 술쯤 그만 먹고 이제 졸업준비 해야지~ 지금도 힘들어 하는 모습 보이던데 너는 잘하니까 걱정 안한다. 창욱이가 좀 걱정이다 창욱아 좋은 논문 쓰고 졸업하길 바랄게. 아직 밥 못 사주고 그냥 나갈 거 같네 랭가 대학원 생활 잘하고 술은 자제하고~ 재신이도 그동안 한만큼만 하면 좋은 논문 쓰고 졸업할 수 있을거야~ 그리고 정신적 지주 서탱, 항상 밝고 웃긴 은미, 너희 덕에 즐거웠다. 다음에 돈 벌면 맛있는 거 사주마. 그리고 생태의 최고미인 혜옥아 지금도 졸업 준비한다고 바빠 보이던데 잘 할거야 넌. 니 도움 많이 받고 나가네~기억하고 있을게. 그리고 영애야 광현이랑 오래오래 잘 지내고~ 박사도 무사히 잘 졸업하길 바란다. 그리고 아뜰 공부시키신다고 아직까지 너무 고생하시는 부모님, 빨리 돈 벌어서 효도 하겠습니다. 자주 보진 못했지만 늘 마음속으로 위안이 된 성목이 건우 정민이 대호 승찬이 종모 우용이 승철이 기룡이 창훈이.. 친구들아 바쁜척해서 미안했다. 자주 보면서 살자. 마지막으로 부경대라는 곳에 와서 너무 많은걸 배우고 무엇보다 좋은 사람들을 알았다는 것이 저에게 큰 재산이 되었습니다. 오래도록 잊지 않겠습니다. 모두모두 감사의 마음을 전합니다.