

중공사 나노여과 막분리를 이용한 친수성 용질과 미량 유기 오염물질의 배제 특성

정용준 · 민경석[†]

경북대학교 환경공학과

Rejection Properties of Hydrophilic Solutes and Micro Organic Pollutants with a Hollow Fiber NF Membrane

Yong-Jun Jung · Kyung-Sok Min[†]

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

(Received 16 September 2004, Accepted 28 January 2005)

Abstract

There has been a growing interest in NF membrane for drinking water treatment, because it can remove simultaneously both hardness and hazardous micro pollutants such as pesticides and THM precursors. In this work, a hollow fiber NF membrane known as a composite membrane was employed for the rejection properties of both hydrophilic solutes and micro organic pollutants, where the former was used to evaluate the molecular sieving effect of this membrane and the latter was employed for the investigation of solute-membrane interaction as hydrophobic materials. This membrane effectively rejected the hydrophilic solutes and the permeation of them was mainly controlled by the molecular sieving effects such as molecular weight and molecular width. In the case of all micro organic pollutants, the rejections were varied from 42.2% for Simazine to 91.6% for Malathion, and the parameters related to the steric hindrance could significantly play an important role in the rejection. In the batch type adsorption experiments, all micro organic pollutants were entrapped mildly on the membrane in spite of lower degree compared with that of aromatic compounds, and they were correlated with log K.

keywords : Rejection property, Micro organic pollutants, Hollow fiber NF, Molecular weight, Molecular width

1. 서론

고도 산업사회가 지속됨에 따라 상수원수의 오염이 가속되고 있어 더 이상 재래식 정수처리공정으로는 다양한 오염물질의 효과적인 처리가 곤란하게 되었다. 또한 난분해성 미량유기오염물질을 포함하고 있는 각종 공장폐수, 농축산 폐수등의 유입과 합성세제, 유기용제 및 농약등의 오염원에 의해 상수원의 관리뿐만 아니라 수처리공정에도 어려움을 겪고 있어 고도정수처리공정이 도입되고 있는 실정이다(이 등, 1997).

이에 따라 기존의 정수처리공정으로는 제거하기 어려웠던 저분자량의 미량 오염물질까지 제거할 수 있고, THM과 같은 부생성물의 문제가 없으며, 응집제나 소독제와 같은 약품소요가 적을 뿐만 아니라, 제거 대상물질의 종류에 따라 장치 구성이 간단한 막분리 공정이 새롭게 부각되고 있다(Yasumoto et al., 1998).

특히, 나노여과막은 한외여과막과 역삼투막의 중간적인 특성을 나타내므로, 한외여과막만으로는 처리하기 곤란한 경도유발물질, 콜로이드, 휘발성 유기물, THM 및 농약과 같은 미량 유기오염물질을 역삼투막보다 낮은 운전 압력에

서도 처리 가능한 것으로 알려져 있다(Bruggen et al., 1998; Boussahel et al., 2000; Kosutic et al., 2002).

하지만, 분자 체거름 효과로 대상 용질을 제거할 수 있는 정밀여과나 한외여과막과는 달리, 역삼투나 나노여과막을 이용한 대상 용질의 막분리 기구에 관해서는 현재까지 상당 부분이 밝혀지지 않고 있기 때문에, 배제율을 예측하기 위해서는 다양한 해석 인자를 도입해야 한다. 역삼투나 나노여과막에 의한 농약과 같은 비전하 유기용질의 배제 특성을 설명하기 위해서는 분자량과 분자크기와 같은 분자형상을 중심으로 해석하거나(Bruggen et al., 1999), 분자형상 뿐만 아니라 용질과 막사이의 친화력과 같은 상호인자들을 복합적으로 이용(Kiso et al., 2001a, 2002b; 정 등, 2003, 2004)하는 경우도 문헌에서 찾아볼 수 있다. 아직까지 국내에는 나노여과막을 이용한 농약과 같은 다양한 종류의 미량 유기 오염물질의 배제 특성을 평가한 사례가 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 공급액, 농축액 및 투과액의 농도를 개별적으로 측정할 수 있는 연속식 반응장치를 구성하여, 중공사 나노여과막에 의한 다양한 용질들의 배제 특성을 평가하였다. 먼저, 막과의 친화력이 없는 친수성 용질들로 나노여과막에 대한 분자 체거름 효과를 평가하였다. 또한 소수성인 미량 유기 오염물질들의 배제 특성에 관해서

[†] To whom correspondence should be addressed.

ksmin@knu.ac.kr

는 분자형상의 지표로서 분자량과 분자폭을, 소수성 상호작용의 평가로서 옥탄올/물 분배계수(log P)와 같은 인자에 중점을 두고 해석하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

대상 용질들의 막분리 실험을 위한 장치는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 냉각기, 히터, 센서, 온도 및 압력제어 장치 등이 부착된 10 L 용량의 스테인레스제 반응조로 구성하였다. 분석용 샘플외에는 전량 유입탱크로 반송하고, 유입수, 농축수 및 투과수를 항상 개별적으로 샘플링할 수 있는 연속식 반응장치로 구성하였기 때문에 항상 균일한 농도하에서 측정되도록 하였다.

본 연구에는 복합 비대칭막인 중공사 나노여과막(HNF-1, Toyobo)을 사용하였다. 제조회사에서 제시한 일반적인 특성으로는, 내부직경 200 μm , 외부직경 350 μm , 유효면적 228.5 cm^2 이고, 표면층은 폴리아미드, 지지층은 폴리술폰계로 구성되어 있으며, 탈염율은 35%로 나타났다. 용질의 막분리 실험은 25°C가 유지되는 항온실에서 수행하였다.

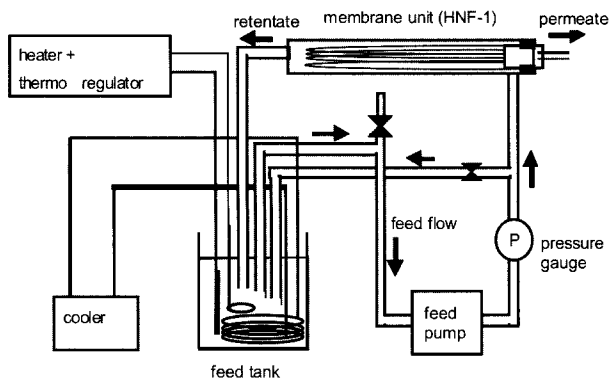


Fig. 1. Lab scale continuous flow cell unit equipped with a hollow fiber NF membrane.

친수성 용질과 미량 유기 오염물질을 대상으로 막분리 실험을 실시하기 전에, 막 자체의 성능을 평가하기 위하여 먼저 9 L의 초순수로 투과유속을 측정하였다. 초순수 투과 실험 후, 단일 성분의 대상 용질을 25°C가 유지되는 공급액 장치내에 주입하고, 0.3 MPa의 조작압력을 가함과 동시에 혼합하였다.

2.2. 재료

본 연구의 막분리 실험에 사용된 용질들은 Table 1에 나타난 바와 같이 크게 두가지(친수성 용질: 6종, 소수성 용질: 7종)로 분류할 수 있다.

본 연구에서 친수성 용질들로 선정된 알코올, 당류들은 사용된 막과의 흡착과 같은 친화성이 없는 것으로 나타났기 때문에, 막의 분자 체거름 효과를 평가하기 위하여 사용되었다. 또한 소수성 용질들로 선정된 미량 유기 오염물질들은 WHO나 국내 음용수수질기준중에 포함된 항목들로서, 모두 잔류농약 시험용 또는 표준품이었다. 막투과 실험에 사용되는 농약 용액은 0.1 mg/L의 소량(10 L정도)이고, 물에 용해되지 않을 수도 있어, 농약 용액 원액을 직접 측정하여 수용액을 제조하는 것은 어려우므로, 메탄올 농약을 이용하여 수용액으로 제조하였다. 설정 농도는 막투과 실험에 의해 99.99%가 배제되더라도 정량이 가능한 범위인 0.1 mg/L 전후로 하였다.

2.3. 막분리와 분석

친수성 용질과 미량 유기 오염물질의 막분리는 각각 3시간과 5시간 동안 수행되었다. 분석용 시료는 공급, 투과 및 농축 라인에서 일정한 시간 간격으로 2.5 mL씩 샘플링하여 각각 준비하였다. 대상 용질의 수용액이 바뀔 때마다 장치 내부에는 이전 용질들이 잔류할 가능성이 있기 때문에, 다른 용질들의 막분리 실험에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 물과 에탄올 용액으로 투과유속 실험과 동일하게 막을 장착하지 않은 상태에서 2~3차례 순환을 시키면서 세정을 실시한 후, 새로운 막으로 교체하여 막분리 실험을

Table 1. Properties and rejections of solutes for this work

Solute	Molecular formula	Molecular weight	Molecular width(nm)	log P*	log K	Rejection (%)
n-butanol	C ₄ H ₁₀ O	74.1	0.261	-		9.0
Glycerol	C ₃ H ₈ O ₃	88.2	0.283	-		20.9
Trimethylolethane	C ₅ H ₁₂ O ₃	120.2	0.359	-		49.7
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.2	0.354	-		74.5
Sucrose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342.3	0.465	-		97.3
Raffinose	C ₁₈ H ₃₂ O ₆	504.5	0.491	-		97.8
Aldicarb	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	190.3	0.380	1.11	-0.907	43.2
Atrazine	C ₆ H ₁₄ ClN ₅	215.7	0.444	2.61	-0.393	61.4
Bisphenol-A	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228.3	0.394	3.50	0.248	20.8
Diazinon	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	304.4	0.470	3.32	1.544	64.2
Malathion	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330.4	0.493	2.36	1.455	91.6
Pirimicarb	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	238.3	0.441	1.71	-0.724	89.9
Simazine	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201.7	0.329	2.18	-0.186	42.2

*: from Hansh et al.

진행하였다.

알코올과 당은 TOC(TOC 5000, Shimadzu, Japan)를 측정하여 평가하였고, 미량 유기 오염물질은 전처리단계에서 용질의 회수율 문제가 없으며, 신속한 측정이 가능한 HPLC 직접주입법(Kiso et al., 1996)을 이용하여 분석하였다. HPLC장치는 on-line탈기장치(Model: Dastorr GT-102), 펌프(Model: 980-PU; (주)JASCO eng., JAPAN), 시료주입기(Model: Rheodyne: 7125), 칼럼오븐(Model: CO-965; (주)JASCO eng., JAPAN), 분광광도검출기(Model: UV-970; (주)JASCO eng., JAPAN, λ=220 nm), 기록계등으로 구성되었다. 분석용칼럼에는 ODS(Model: Ultron VX-DOS: 4.6 mm I.d x 250 mm long, (주)Shinwha, Japan)를 이용하였으며, 전단부에 카트리리지식의 ODS보호칼럼(4 mm I.d x 10 mm long, (주)G.L science, Japan)을 부착하였다. 이동상은 CH₃CN(30~60%)을 유량이 1.0 mL/min되도록 조정하여 1mL의 시료량을 주입하였다. 검출된 피크의 농도는 크로마토그래프의 피크 높이와 면적을 기준으로 한 2점 검량선법으로 해석하였다.

2.4. 회분식 흡착 실험

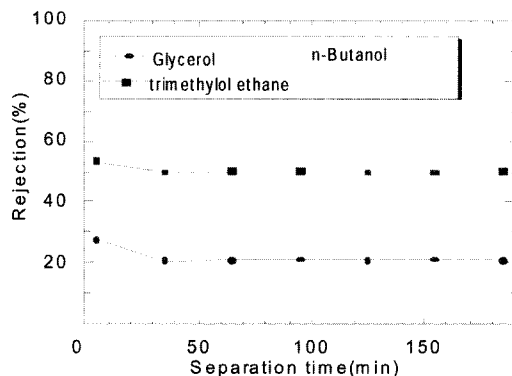
소수성 용질을 막분리 할 경우 막과의 친화력(Kiso et al., 2001) 즉, 용질과 막과의 흡착현상에 기인하여 배제율(Kimura et al., 2003)에 영향을 끼칠 수 있다. 따라서 본 연구에서도 중공사 나노여과막의 일부를 절단하여 일정한 면적이 되도록 한 뒤, 대략 1 mg/L의 소수성 용질이 용해된 100 mL 용액에 주입하여 25°C가 유지되는 항온실에서 15일 동안 교반시켰다. 각 용액별로 일정한 혼합 시간 경과에 따른 감소되는 용질농도를 측정 한 후, 다음과 같은 식을 이용하여 흡착 특성을 평가하였다.

$$K = \frac{Q}{C_b}$$

Q [μg/cm²] : 단위 막면적당 흡착된 용질 양

C_b [mg/L] : 벌크 상태에서의 용액의 농도

K [μg/cm²]/[mg/L] : 흡착분배계수



3. 결과 및 고찰

3.1. 친수성 용질의 막분리 특성

막과의 친화력이 없어서 막분리 실험시에 흡착을 하지 않는 알코올과 당류와 같은 친수성 용질들은 사용막의 제거를 효과를 평가하는데 유용하게 사용된다.

Fig. 2에 나타낸 바와 같이 알코올류와 당류의 배제율은 막투과 실험이후 30분 이내에 안정적으로 나타났는데, 알코올류의 경우 전체적으로 60% 이하를 유지하였고, 당류는 70% 이상 높게 나타났다.

일반적으로 MWCO(분획분자량)로 세공경의 크기를 파악할 수 있는 MF와 UF공정에서는 용질들의 투과기구를 제거를 효과로 설명할 수 있다. 하지만, 세공경의 크기를 파악하기 어렵고, 탈염율로서 막의 배제 특성을 평가하는 NF와 RO막을 이용한 용질들의 막 투과기구는 확실히 밝혀진 것이 없는 실정이다. 따라서, NF와 RO막을 이용한 유기용질들의 막분리에는 분자량과 분자크기와 같은 용질입자들을 중심으로 한 투과해석(Bruggen et al., 1999)과 이들 뿐만 아니라 용질입자와 막사이의 상호인력(Kiso et al., 2001) 등에 관한 경우도 고려하여야 한다.

친수성 용질은 막과의 친화력이 없으므로 막과 용질과의 흡착과 같은 상호 작용에 의한 영향력은 배제할 수 있어, 용질 크기와 같은 단지 용질 입자들만의 영향을 중심으로 한 분자 제거를 효과를 평가할 수 있다. 중공사 나노여과막을 이용하여 친수성 용질들의 배제율에 미치는 영향을 검토한 결과는 Fig. 3과 같이 나타났다. 배제율과 분자량, 분자폭은 각각 97.4%와 98.2%의 높은 상관관계를 나타내어, 본 연구에 사용된 중공사 나노여과막으로 친수성 용질을 막분리 할 경우, 배제율은 분자 제거를 효과에 영향을 받는 것으로 분석되었다.

3.2. 미량 유기 오염물질의 막분리 특성

Fig. 4에 미량 유기 오염물질들 중, Simazine과 Atrazine을 대상으로 시간 경과별로 막분리 실험에 의해 변화하는 배제율의 관계를 표시하였다. 친수성 용질들의 막투과 실험과 마찬가지로 가압 후 대략 30분 정도 경과한 시점에서 안정된 배제율을 나타냈다. 본 연구에서 검토한 모든 용질

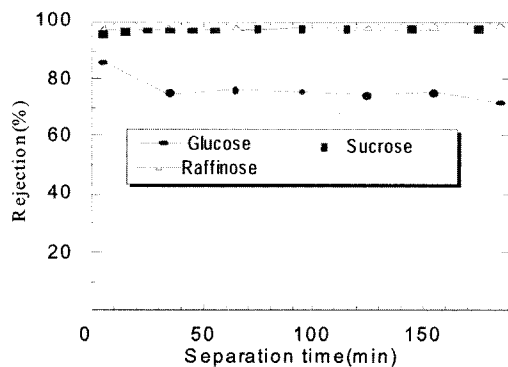


Fig. 2. Monitoring of rejection variation for hydrophilic solutes.

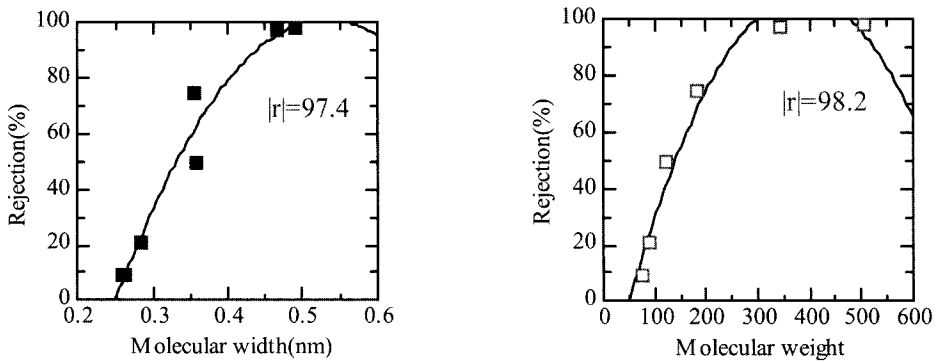


Fig. 3. Rejection vs. molecular width and molecular weight.

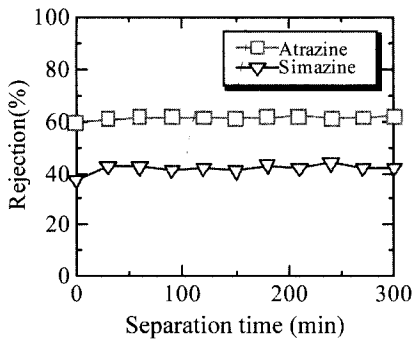


Fig. 4. Profile of rejection for trace organic pollutants.

들의 배제율은 이와 같은 안정한 상태에서 구한 값이며, Table 1에 정리하여 나타냈다.

소수성 용질들을 막분리 할 경우, 배제율에 미치는 영향 인자들로서 분자 체거름 효과를 중심으로 한 인자들로서는 분자량과 분자폭에, 용질입자와 막과의 상호작용 인자로서는 log P에 착안하여 검토하였으며, 그 결과를 Fig. 5와 같이 나타냈다. log P는 어떤 물질이 이온화되지 않은 상태에서 옥탄올상과 물에서의 농도비의 대수로서 정의되며(정 등, 2003), 비이온성 유기용질들의 나노여과 막투과 메커니즘 해석에 이용되고 있다. 본 연구에서 이용한 용질들의 log P는 Exploring QSAR(Hansch et al., 1995)에서 인용한 것이다.

분자량과 분자폭을 해석 인자로 도입할 경우, Fig. 5에 표시한 바와 같이 분자량과 분자폭이 증가할수록 배제율도

전반적으로 증가하는 것으로 나타났다. 하지만, 동일한 분자량과 분자크기에서도 배제율이 다르게 나타난 결과도 발견할 수 있는데, 이는 검토된 해석 인자외의 다른 인자들이 상호 복합적으로 작용한 것으로 사료되며, 이는 좀 더 다양한 용질들의 배제율을 평가한 후 복합 인자들간의 검토가 종합적으로 필요할 것으로 판단된다. 또한 Fig. 5의 원형 점선으로 표시한 Bisphenol-A는 전체적인 경향에서 약간 벗어나 있는 것으로 나타났다. 한편, 대상 용질과 막과의 소수성 상호작용 인자로서 사용된 log P의 경우는 앞서 검토한 두 가지 해석 인자와 달리 일정한 상관관계를 찾기 어려운 것으로 나타났다.

중공사 나노여과막으로 방향족 농약의 배제 특성을 평가한 이전 연구 결과(정 등, 2004)에서는, 분자형상의 지표로 사용된 분자량과, 분자폭 및 소수성 상호작용의 지표인 log P 모두가 복합적으로 배제율에 영향을 미치는 것으로 나타났지만, 본 연구에서 검토한 미량 유기 오염물질들은 대부분 분자형상의 지표에만 영향을 받는 것으로 나타났다.

이는 본 연구에서 검토한 용질들이 소수성 화합물임에도 불구하고, 이전 연구 결과들과 달리(Kiso et al., 2001b) 막에 대한 흡착정도가 약하게 나타나고 있는 것에서 판단할 수 있다. 즉, Fig. 6에 표시한 바와 같은 회분식 흡착실험 결과, Atrazine의 경우는 경과시간에 따라 용질 농도가 소량만 감소하였고, 나머지 용질들도 거의 농도 변화가 없을 정도로 용질과 막과의 흡착이 약한 것으로 나타나고 있다.

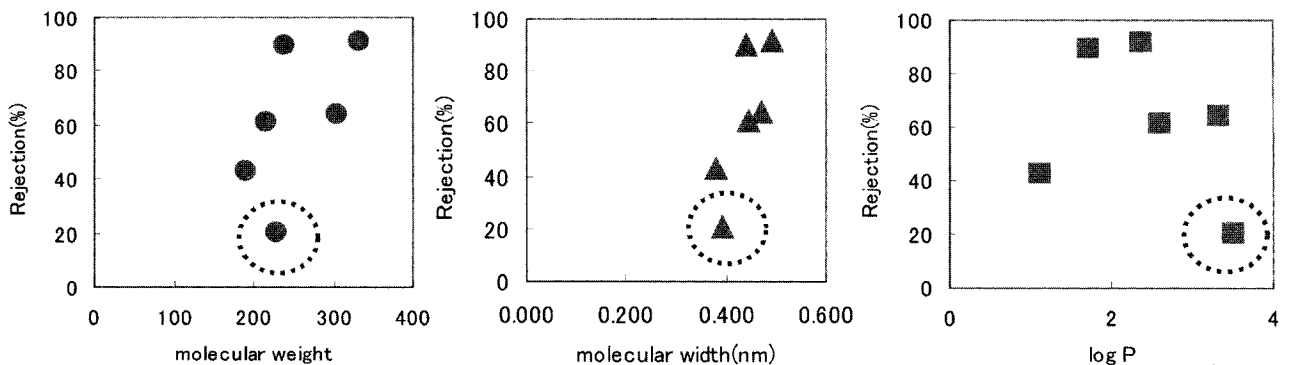


Fig. 5. Relationship between rejection and weight, molecular width, log P.

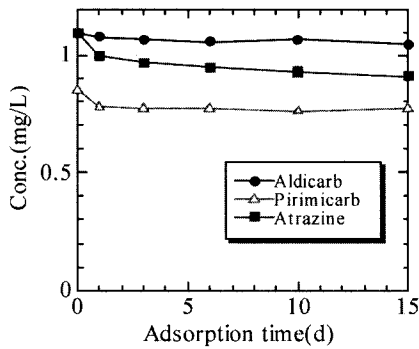


Fig. 6. Profile of concentration vs. adsorption time.

한편, 흡착실험에서 산출된 흡착 분배계수(K)와 소수성 지표인 log P와의 관계를 표시한 결과, Fig. 7에 표시한 바와 같이 Diazinon과 Malathion을 제외하면 비교적 큰 상관관계 ($R=88.7\%$)가 성립되는 것으로 나타났다. 즉, 대상 용질들의 log P가 증가할수록 용질과 막사이의 친화력이 증가하는 흡착현상이 진행되고 있는 것으로 사료된다.

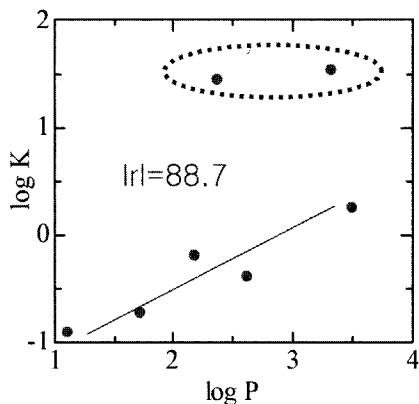


Fig. 7. Relationship between log K and log P.

본 연구에서 검토한 용질들은 Bisphenol-A를 제외할 경우, 모두 방향족 고리를 포함하지 않는 비방향족 화합물이라는 공통점을 가진 것으로 볼 때, 향후 나노여과막을 이용한 비방향족 유기화합물들의 배제율 예측에는 분자량과 분자폭과 같은 분자형상의 지표가 유용하게 사용될 수 있을 것으로 사료된다. 하지만, 본 연구에서 검토한 화합물의 양이 소수이고, 적용한 나노여과막 또한 단일 종류이므로, 더 많은 용질들을 대상으로 한 다양한 나노여과막의 분리 실험이 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

연속식 중공사 NF막분리 장치를 이용하여 친수성 용질과 소수성인 미량 유기 오염물질들을 대상으로 막분리 실험을 실시한 결과는 다음과 같다.

1. 중공사 나노여과막을 막과의 친화력이 없는 친수성 용질들을 이용하여 막분리 실험을 한 결과, 분자량과 분자폭과 같은 체거름 효과로도 배제율을 평가할 수 있었다.

2. 본 연구에서 소수성 용질들로 사용된 미량 유기 오염물질들은 42.2%의 배제율을 나타낸 Simazine에서부터, 91.6%까지 배제된 Malathion까지 다양하게 나타났다.
3. 비방향족의 미량 유기 오염물질들의 배제율은 분자량과 분자폭을 해석인자로 적용할 경우 높은 상관관계를 나타냈으나, log P와는 낮은 상관관계를 나타내어, 비방향족 미량 유기 오염물질들의 배제율을 예측할 때는 분자형상의 지표가 막과 용질의 상호작용보다 더욱 유용하게 사용될 수 있을 것으로 사료된다.
4. 회분식 흡착 실험 결과, 본 연구에서 검토된 유기 오염물질들의 흡착 분배계수는 log P가 증가할수록 증가하였으나, 이전에 검토한 방향족 화합물 보다는 낮은 상관관계를 나타냈다.

참고문헌

이순화, 김지훈, 낙동강 중류수계의 변이원성과 유기오염물질의 거동에 관한 연구, *대한환경과학회지*, **19**(6), pp. 785-798 (1997).

정용준, 木曾祥秋, 민경석, 나노여과막을 이용한 농약 배제 특성, *한국물환경학회지*, **19**(6), pp.715-721 (2003).

정용준, 木曾祥秋, 민경석, 중공사 나노여과막을 이용한 방향족 농약의 배제 특성, *한국물환경학회지*, **20**(3), pp. 296-300 (2004).

Boussahel, R., Bouland, S., Moussaouri, K. M. and Montiel, A., Removal of Pesticide Residues in Water using the Nanofiltration Process, *Desalination*, **132**(1-3), pp. 205-209 (2000).

Bruggen, B. V., Schaep, J., Maes, W., Wilms, D. and Vandecasteele, C., Nanofiltration as a Treatment Method for the Removal of Pesticides from Ground Water, *Desalination*, **117**(1-3), pp. 139-147 (1998).

Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D. and Vandecasteele, C., Influence of Molecule Size, Polarity and Charge on the Retention of Organic Molecules by Nanofiltration, *J. Memb. Sci.*, **156**, pp. 29-41 (1999).

Hansch, C., Leo, A. and Hoekman, D., *Exploring QSAR Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants*, ACS, Washington, DC. (1995).

Kimura, K., Army, G., Drewes, J. and Watanabe, Y., Adsorption of Hydrophobic Compounds onto NF/RO Membranes: an Artifact Leading to Over Estimation of Rejection, *J. Memb. Sci.*, **221**, pp. 89-101 (2003).

Kiso, Y., Kon, T., Kitao, T. and Nishimura, K., Rejection Properties of Alkyl Phthalates with Nanofiltration Membranes, *J. Memb. Sci.*, **182**, pp. 205-214 (2001a).

Kiso, Y., Li, H., Shigetoh, K., Kitao, T. and Jinno, K., Pesticide Analysis by High-performance Liquid Chromatography using Direct Injection Method, *J. Chromatography A*, **733**, pp. 259-265 (1996).

Kiso, Y., Sugiura, Y., Kitao, T. and Nishimura, K., Effects of Hydrophobicity and Molecular Size on Rejection of Aromatic Pesticides with Nanofiltration Membranes, *J. Memb. Sci.*, **192**, pp. 1-10 (2001b).

Kosutic, K. and Kunst B., Removal of Organics from Aqueous

Solutions by Commercial RO and NF Membranes of Characterized Porosities, *Desalination*, **142**(1), pp. 47-56 (2002).

Yasumoto, M., Shoichi, K. and Masaki, I., Advanced Membrane Technology for Application to Water Treatment, *Wat. Sci. Technol.*, **37**(10), pp. 91-99 (1998).