

조 재 원

광주과학기술원(K-JIST) 환경공학과 NoM 연구실; 전화: 062-970-2443, 팩스: 062-970-2434,
e-mail: choj@kjist.ac.kr, 홈페이지: <http://env1.kjist.ac.kr/~dwl>

요약문

고도정수 멤브레인공정, 멤브레인의 특성분석방법, 자연유기물질(NOM) 용질의 멤브레인 표면 혹은 막공에서의 이동현상, 그리고 막오염(fouling)현상에 대한 연구경향을 살펴보았으며, 이와 관련되어 이루어진 연구결과를 개략적으로 요약함으로써 고도정수 멤브레인에 대한 일반적인 이해를 돕고자 하였다.

1. 기존 멤브레인 연구의 고찰

1.1 고도정수 멤브레인공정 및 연구의 도입

먹는 물을 만들어내는 멤브레인공정은 탈염, 하폐수처리, 식품공정 등에 사용되는 그것과는 분명한 차이가 있을 것이다. 간혹, 이러한 경계와 적용이 혼돈되어 연구되고 적용되어 멤브레인에 대한 오해를 야기시켜 왔던 것도 사실이다. 물론, 멤브레인의 일반적인 특징이 그대로 고도정수공정에도 이용되어질 수 있으나, 고도정수만의 특징적인 전문지식이 있음을 간과해서는 안된다. 본 논문에서는 고도정수 전문 멤브레인의 특징, 특성분석, 그리고 응용에 대하여 논의하고자 한다.

정수공정에 멤브레인이 본격적으로 사용된 것은 1980, 1990년대부터이다. 하지만, 대부분의 멤브레인정수장들이 탈염 혹은 연수화를 위한 것이었다(Morin, 1994). 수돗물내의 소독부산물 최소화를 목표로 했던 본격적인 고도정수 멤브레인 정수장의 건설은 1990년대 후반 이후부터이다(Ventresque et al., 2000). 소독부산물(트라이할로메탄, 할로아세틱산(혹은 할로초산))의 원인이 자연유기물질(natural organic matter (NOM))이라는 것이 밝혀지고, 본격적으로 연구되기 시작한 것이 1980년말-1990년대초이므로, 멤브레인 고도정수공정이 아직은 초기 도입단계인 것은 쉽게 이해할 수 있다(Harrington et al., 1992; Singer et al., 1995; Allgeier and Summers, 1995; Jacangelo et al., 1995). 미국 EPA에 의하여 소독/소독부산물(D/DBPs)관련 법률이 세워지고 규제되기 시작하면서, 염소소독의 한계를 극복할 수 있는 고도정수에 대한 관심도 높아지고 오존처리공정의 활용이 활발하게 시도되었다. 하지만, 오존소독부산물인 브로메이트생성 및 발암성이 보고되면서(Siddiqui et al., 1995), 현재는 화학적 산화방식을 사용하지 않는 멤브레인 고도정수쪽으로 관심이 모여지고 있다.

앞에서 언급한 바와 같이, 정수공정에 멤브레인이 사용된 것은 오래되었으나, 자연유기물질(NOM) 및 소독부산물을 고려한 진정한 의미의 멤브레인 고도정수 연구는 1990년 중반이후라고 할 수 있다(Tan and Sudak, 1992; Fu et al., 1994). 하지만, 이 시기의 연구들도 대부분, 기존의 관심분야였던, 전기전도도, 각종 이온, 색도 등에 유기물질의 농도(total organic carbon (TOC))를 추가한 수준에 그쳤던 것이 사실이다. NOM(휴믹산 포함)을 멤브레인여과에 도입하여 본격적으로 연구한 것은 일리노이대학의 Clark교수 연구팀이 아마 처음일 것이다(Laine et al., 1989; Jucker and Clark, 1994). 특히, 그들의 1994년 논문은 멤브레인과 NOM을 접목시키는 연구의 시작을 알리는 작업으로 평가할 수 있을 것이다. 이후, 미국 UCLA 연구팀, UNC 연구팀, 콜로라도 연구팀 등에서 지속적으로 연구되어지고 있다(Braghetta et al., 1997; Hong and Elimelech, 1997; Chellam, 2000; Cho et al., 2000). 이들에 의하여 고도정수분야에서의 멤브레인 효율과 막오염(fouling)현상은 NOM특성

(즉, 소수성, 친수성, 혹은 전하밀도특성) 및 용액의 화학적 배경에 의하여 결정적인 영향을 받는다는 것이 밝혀졌다. 또한, Cho et al.(2000) 연구에 의하면, MWCO 8000인 울트라(UF)멤브레인이 음전하를 강력하게 띠는 경우에는 분자량이 1000-4000달턴사이의 자연유기물질(NOM)을 제거할 수 있다는 것이 밝혀졌는데, 이는 카르복실기와 페놀릭 기능족을 지닌 NOM의 음전하밀도와 멤브레인표면의 음전하사이의 전하반발력(electrostatic repulsion)에 기인한 것이다.

1.2 고도정수 멤브레인의 특성분석

정수전문 멤브레인이 따로 존재하는 것은 물론 아니지만, 정수공정에 사용되는 멤브레인은 하폐수 혹은 담수화공정에 사용되고 있는 멤브레인과는 전혀 다른 상황에 놓여 있다는 것이다. 즉, 이러한 다른 상황에서 대상을 하는 용질(여기서는 NOM)을 최대한 제거하는 동시에 막오염(fouling)은 최소로 할 수 있는 최적막의 선택이 필요한 것이다. 이를 위해서 분석되어야 할 수 있는 항목에는 멤브레인 막공크기분포(pore size distribution (PSD)), 막표면전하(surface charge), 막표면 소수성(hydrophobicity), 거칠기(roughness) 등이 있다. 이러한 인자들이 고도정수 멤브레인공정을 최적화하는데 어떤 역할을 하는지에 대한 연구는 여타 다른 연구에 비해 미진한 실정이며, 이를 집중적으로 연구하고 있는 연구팀 또한 드물다. 하지만, 효율의 극대화, 막오염 최소화전략에는 이러한 멤브레인 특성인자의 세밀한 분석이 필수적임을 감안하면 매력적인 연구분야라고 판단된다.

Nakao(1994)는 SEM/AFM 영상이용법, 기체 흡탈착방법, 막공 모세관에서의 특정액체 증기압과 액체/기체 표면장력 이용법, 액체-액체배제법 등을 이용한 멤브레인 막공크기분포(PSD)를 측정하는 방법을 정리하였다. 이 논문에서 소개된 방법에 의하면, 고도정수에 쓰이는 울트라멤브레인(UF) 및 나노멤브레인(NF)의 막공크기분포 측정도 대개의 경우에 가능하나, 상용화된 장비가 워낙 고가인 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여, PEG 혹은 PEO용액의 이동을 이용하여 멤브레인 막공크기분포를 측정하는 방법이 Singh et al.(1998)에 의하여 제안되었다. 그들의 방법에 의하여 막공크기분포는 특정멤브레인을 통과하는 특정용매의 확률밀도함수를 이용하여 계산되어진다. 이와 유사한 방법을 이용하여 나노, 울트라 및 정밀여과 멤브레인의 막공크기분포를 측정할 수 있는 방법이 Lee et al.(2002)에 의하여 발표되었는데, 기존의 HPLC를 일부 변경한 장치와 SEC 칼럼을 이용하여 측정할 수 있다. 이 방법은 특히, 측정되는 막공크기분포의 단위가 기존의 방법과는 달리 g/mol(달턴)단위로써 표시되므로 제거하고자 하는 용질의 단위와 동일하다는 특징이 있으며, 멤브레인과 용질사이의 전하반발력 등을 고려한 "effective pore size distribution"도 측정할 수 있다는 장점이 있다.

멤브레인 표면전하의 측정방법은 고도정수분야 뿐만 아니라 화공, 식품, 폐수처리분야에서의 최적막 선택에 필수적으로 요구된다. 역삼투압(RO)멤브레인의 제타전위를 측정할 수 있는 방법이 Elimelech et al.(1994)에 의하여 정리되었고, 이후 이들 연구그룹에 의하여 역삼투압 및 나노멤브레인의 표면전하 특징이 용액의 여러가지 특성(pH, 이온강도, 양이온조건 등)하에서, 혹은 표면활성제처리후에 대해서 streaming potential 측정방법에 의하여 분석되었다(Childress and Elimelech, 1996; Childress and Elimelech, 2000). Wilbert et al.(1999)은 streaming potential 측정방법(측정횟수영향, 측정흐름방향 영향 등)에 대하여 보다 세밀하게 규명하는 연구를 수행하였다. 이들 두 연구그룹의 연구는 Brookhaven회사에서 개발된 streaming potential 측정원리를 이용한 상품화된 모델을 이용하여 이루어졌다. 이러한 streaming potential 측정방법은 제타전위값을 계산할 때, Helmholtz-Smoluchowski식의 표면전도값(surface conductance)값을 가정해야하는 문제 때문에 AWWA 멤브레인학회(1998년)에서 뜨거운 감자가 되기도 하였으며, 일부 학자에 의하여 전위차만을 인정하고 이용하자는 제안도 있었다. 하지만, 특별한 다른 대안이 없어 현재까지 고도정수 혹은 화공관련 멤브레인분야에서 널리 사용되어 지고 있다. Streaming potential측정과정에서의 표면전도값을 사용하지 않고, 표준입자(latex)의 전기이동도를 이용하여 멤브레인 표면전하를 측정하는

연구가 Shim et al.(2002)에 의하여 발표되었는데, streaming potential방법과의 차이도 연구되었다. 막표면전하의 존재규명은 FTIR분석에 의해서도 또한 가능하다. 현재 상용화된 멤브레인의 대부분은 음전하를 띠고 있는데, 특히 고도정수에 사용되고 있는 멤브레인은 주로 카복실기와 술폰기 등과 같이 이온화가 가능한 기능족에 의한 것임이 FTIR 스펙트럼해석에 의하여 밝혀졌으며, 또한 막오염된 멤브레인 표면에서는 이러한 이온화 가능 기능족의 존재가 일부 사라짐이 측정되었다(Cho et al., 1998). 멤브레인 표면전하정보는 앞에서 소개된 멤브레인의 막공크기분포와 더불어 멤브레인의 두가지 중요한 제거메카니즘인 전하반발력(electrostatic interaction)과 크기배제(size exclusion)를 설명할 수 있다.

전하반발력과 크기배제와 더불어 멤브레인의 용질제거효율을 설명할 수 있는 또 다른 메카니즘으로 멤브레인 표면과 용질사이의 소수상호작용(hydrophobic interaction)을 들 수 있다. 이를 나타낼 수 있는 대표적인 인자가 접촉각(contact angle)이다. 고체(멤브레인), 액체(측정용매), 기체사이의 표면장력에 의하여 형성되는 멤브레인과 액체사이의 접촉각을 측정하는 것인데, 미세 물방울을 멤브레인표면위에 떨어뜨려 접촉각을 측정하는 sessile drop방법과 공기방울을 액체속에 담긴 멤브레인표면에 붙여 측정하는 captive bubble 방법으로 대별된다(Gekas et al., 1992; Cho et al., 1998). Gekas et al.(1992)는 접촉각 hysteresis(difference between advancing and receding angles)와 멤브레인 막오염과의 관계를 규명하고자 하였으며, Cho et al.(1998)에 의하면 자연유기물질(NOM)에 의하여 막오염된 멤브레인은 NOM 특성에 따라 사용전 멤브레인과 비교하여 접촉각이 증가 혹은 감소한다는 것을 발표하였다. 멤브레인 접촉각연구는 다른 멤브레인 특성연구분야에 비해 상대적으로 미진하며, 멤브레인 효율(용질제거, 막오염측면)과의 관계규명도 쉽지 않아 보인다. 하지만, NOM의 특성이 소수성 및 친수성으로 대별될 수 있는 만큼 접촉각을 이용한 멤브레인 해석인자의 개발, 이를 이용한 연구결과의 해석과 예측연구는 매우 흥미있는 분야라고 판단된다.

1.3 멤브레인 이동현상 및 막오염: 고도정수 응용가능 연구를 중심으로

NOM을 용질로하는 멤브레인 이동현상 규명연구는 최근까지 극히 드물었고, 관련 이론정립은 전무한 실정이다. 대신, 입자성 용질 및 콜로이드를 대상으로하는 멤브레인 이동현상, 농도분극(concentration polarization), 막오염(fouling) 관련이론정립 및 실험규명 연구는 비교적 활발하게 이루어져 왔다. 혹자는 용질만 NOM으로 바꾸면 기존 이론의 활용이 가능할 것이 아닌가 하는 주장을 할 수도 있으나, 입자 혹은 콜로이드에 비하여 용존성 유기물질인 NOM은 그 크기측정의 난이성, 비교적 넓은 크기분포도(polydispersity), 형태의 복잡성(coiled structure), 이온화가능 기능족의 다양성 등을 지니고 있어 이동현상이론에 필요한 매개변수의 계산이 매우 복잡한 것이 사실이다. 예를 들면, 농도분극현상을 설명하기 위해서는 mass transfer coefficient(물질이동계수)의 산정 혹은 계산이 필요한데, 입자에 비하면 NOM물질이동계수 산정은 상대적으로 힘든 것이 사실이다. 또한, 현재까지는 멤브레인에 의한 단순한 NOM제거율 분석과 막오염 경향분석에 거의 모든 논문이 집중되어 있는 실정이며, 이러한 현상을 이론적으로 규명하고자 하는 노력은 상대적으로 드물었다. 고도정수분야에서의 멤브레인 적용이 효과적으로 이루어 질 수 있고, 향후 quantum jump할 수 있는 신기술이 개발될 수 있으려면 보다 엄밀한 방법에 기초한 이론연구 또한 뒷받침되어야 한다고 판단된다.

멤브레인 용질제거효율과 막오염에 큰 영향을 미치는 농도분극(concentration polarization)에 대한 체계적인 정리와 관련 매개변수 경험식은 Porter(1972)에 의하여 이루어졌다. 그는 이 논문을 통하여 Gel-Polarization 모델을 제시함과 동시에, Sherwood 무차원상수를 이용한 물질이동계수(mass transfer coefficient)관계식을 유도해 제시하였다. 이후, 그의 노력은 멤브레인 이동현상분야에서의 엄청난 여파와 영향을 주었다는 것에는 모두에게 이견이 없는 것 같다. 이후, 이를 발전시킨 이동현상 규명노력이 또 다른 학자들에 의해서 시도되어져 왔다(Mattiasson and Sivik, 1980; Gekas and

Hallstrom, 1987; Schulz and Ripperger, 1989). 최근 들어, 입자물질에 대한 농도분극현상과 수리학적 물질이동(diffusion and convection)식을 이론적으로 정립하고 실험적으로 규명하는 노력이 여러 학자들에 의하여 이루어지고 있다(Davis, R.H., 1992; Elimelech and Bhattacharjee, 1998). 이후에도 이들 연구팀에 의해서 입자성물질의 농도분극, 막오염현상, 이동현상에 대한 체계적이고 연구가 이어져, 평형상태, 시간항 포함 해법 및 근사해법 등을 다루는 논문이 발표되었다. 특히, Elimelech and Bhattacharjee(1994)에 의하면, 멤브레인표면 입자농도를 작용압력과 경계층사이의 삼투압차와 연관시키는 식을 유도해 냄으로써, 해석적으로 농도계산이 가능하게 하였으며, Davis and Leighton(1987)에 의해서는 멤브레인과 수직으로 이동하는 Peclet 무차원상수를 제안하였고, 잉여용질플럭스를 정의하여 특정 경계값 이상 혹은 이하에서 막오염현상을 각기 다르게 설명하는 노력을 시도하였다. 하지만, 이런 이론적 시도가 NOM 및 단백질 등과 같은 고분자성물질에 직접 적용되기에는 다소 문제가 있다. 왜냐하면, 이들 이론들이 대부분 압축성이 무시될 수 있는 원형입자물질을 기준으로 정립되었기 때문이다. 이러한 한계점을 극복하기 위하여, 다소 이론적인 출발점은 모호하기는 하나, 열역학적인 개념에서 출발한 Kedem and Katchalsky이론이 시도되어져 왔다(Kedem and Katchalsky, 1958; Tandon et al., 1994; Sarrade et al., 1994). 이들은(Tandon et al. and Sarrade et al.) 용질이동현상식 매개변수인 선택계수(reflection coefficient), 물질이동계수, 혹은 용질 투과계수(solute permeability)를 산정하기 위하여 실험적 접근 방식인 등유속, 차등플럭스 방법을 제안하였다. 반면, Correia and Judd(1996)은 동일한 열역학적 이동식을 이용하였으나, 실험방법에 있어서는 등플럭스, 차등 평행류 유속을 적용하였다. 이러한 열역학적인 연구는 대부분 단백질을 대상으로 하는 식품공학분야, 화학공학분야에 집중되어져 왔던 것이 사실이다. 고도정수 분야에서, 특히 자연유기물질(NOM)을 대상으로 한 용질이동현상에 대한 규명노력은 Lee et al.(2002a; 2002b)에 의해서 이루어지고 있다. 이들은 나노 및 울트라멤브레인에 대하여 Kedem and Katchalsky식을 이용하여, NOM용질의 이동이 diffusion 혹은 convection 중 어느 것 하나에 의해 주로 지배받는다는 것을 증명하였으며, 각각의 경우에 대하여 매우 다른 용질제거 및 플럭스감소 경향이 발생한다고 발표하였다. 농도분극과 이동현상을 응용한 이와 비슷한 연구로, 단위압력당 용매플럭스(즉, permeability)와 MWCO에서 상당한 차이를 보이는 울트라(UF)멤브레인들일지라 하더라도, 용질이동 해석비(J_0/k)가 유사한 경우에는 용질제거와 막오염경향이 비슷하게 발생한다는 것이 밝혀지기도 하였다(Cho et al.(2002)).

고도정수 멤브레인에서도 막오염(fouling)은 전체 정수장운동을 좌우할 수 있는 중요한 분야이다. 본 논문에서는 자연유기물질(NOM)에 의한 막오염현상에 대한 연구만을 살펴보기로 한다. Laine et al.(1989)와 Jucker and Clark(1994) 연구들에 따르면 소수성(hydrophobic) NOM(즉, 휴믹/퓨빅산)이 멤브레인의 주요한 막오염물질이라고 발표하였다. 그들은 이를 규명하기 위하여 deal-end 여과장치(Amicon)를 사용하였다. 사용되었던 멤브레인으로는 전하를 최소화한 셀룰로오스계열인 YM멤브레인과 폴리설폰계열의 PM멤브레인이었다. Hong and Elimelech(1997)과 Braghetta and DiGiano(1997)에 의하면, 양이온, pH, 이온강도 등이 NOM에 의한 막오염에 큰 영향을 준다는 것이 밝혀지기도 하였다. Cho et al.(1998)은 다소 색다른 결과를 발표하는데, 그 당시까지 막오염물질이라고 생각치 않았었던 친수성 NOM(hydrophilic NOM)이 주요한 막오염물질이라는 것을 플럭스감소실험, FTIR 스펙트럼분석, XAD레진분리작업을 통하여 규명하였다. 이들의 주장은 Leenheer et al.(2000)의 연구결과에 의하여 힘을 받게 된다. 즉, NOM중 콜로이드성 NOM(colloidal NOM)이라는 친수성 물질이 발견되었기 때문이다. Cho et al.(1998)에 의하여 IR 스펙트럼에서 발견되었던 막오염물질의 IR피크가 콜로이드성 NOM 피크였던 것이다. NOM을 XAD레진을 이용하여 분리하였던 재래적인 방법에 콜로이드 NOM을 추가로 분리하는 방법이 더해지면서 막오염물질규명과 멤브레인 효율향상을 꾀하는 연구가 현재 활발히 수행되고 있다. NOM으로 막오염된 멤브레인의 세척에 대한 연구는 매우 드문데, Lee et al.(2001)에 의하면, NOM에 의하여 막오염된 멤브레인이 주

로, 염기성 혹은 높은 이온강도를 지닌 용액에 의해 상대적으로 플럭스 회복이 효과적으로 일어난다고 밝혀졌으며, 산성 혹은 계면활성제 용액으로는 상대적으로 낮은 플럭스 회복이 일어났다.

2. 고도정수 멤브레인 특성분석 연구결과

본 연구를 위하여 사용되었던 멤브레인의 종류와 특징을 살펴보면 표 1과 같다. MWCO정보는 멤브레인 제작회사에서 제공한 것이며, 접촉각은 약 2 μ l의 물방울을 멤브레인표면에 떨어뜨려 약 10-20초 사이에 신속하게 액체와 멤브레인표면이 이루는 각을 goniometer(tantec, IL, US)를 이용하여 측정되었다.

표 1. 본 연구에 사용된 멤브레인의 특성.

Code	MWCO	Materials	Manufactures	Contact angle (°)
GM	8,000	TFC	Osmonics, Desal.	61.4
GH	2,500	TFC	Osmonics, Desal.	-
ESNA	250	TFC	Hydranautics	62.6
YM1	1,000	Regenerated Cellulose	Millipore	-
PP	-	Polypropylene	Celgard	94.0
PW	10,000	Polyethersulfone	Osmonics, Desal.	73.9
HL	150-300	TFC	Osmonics, Desal.	-

2.1 멤브레인 막공크기분포(pore size distribution)

본 논문에서는 멤브레인 막공크기분포(PSD)를 Lee et al.(2002)이 제시한 특정용질의 부분제거율 산정법을 이용하여 측정하였다. 이 방법을 이용할 경우, 절대적인 PSD(즉, 멤브레인 제작회사에서 제공한 MWCO와 비슷한 개념)를 측정할 수 있음은 물론이고, 전하를 띠고 있는 NOM과 같은 용질의 경우에는 effective PSD(겉보기 PSD)를 산정할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 앞에서 언급된 바와 같이 PSD 및 MWCO가 달톤(g/mol)단위로 산정되기 때문에, 실제 여과실험시 손쉬운 응용이 가능하다는 장점도 지니고 있다.

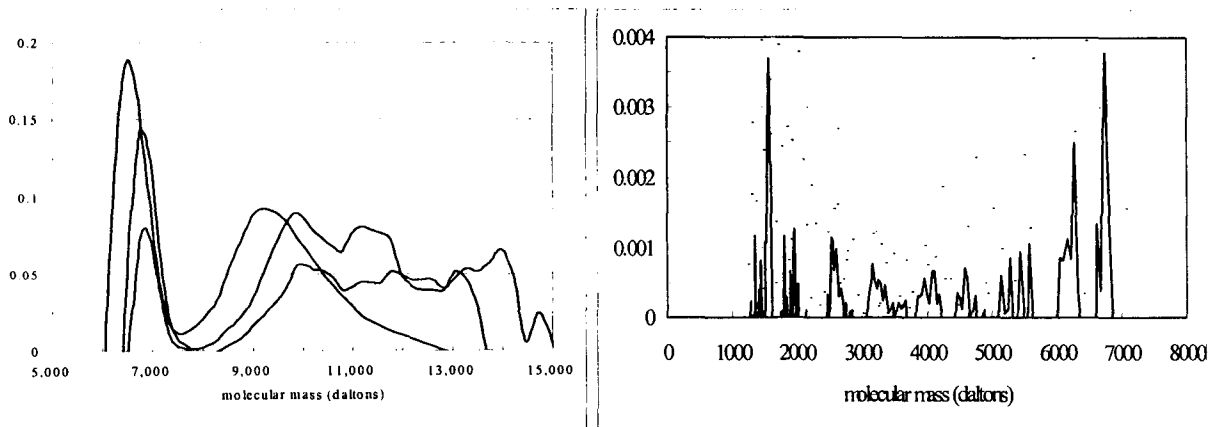


그림 1. 멤브레인 막공크기분포(PSD) 측정결과: PW(MWCO=10,000) 멤브레인, 왼쪽: 절대 PSD, 오른쪽: NOM에 대한 겉보기 PSD (effective PSD).

그림 1에서 보는 바와 같이 PEG와 같이 전하를 띠지 않는 물질을 이용하여 PSD를 측정하였을 때는 분자량 10,000근처에서 막공크기분포가 나타나고 있으나, 전하성 용질 NOM을 사용하였을 때는 오른쪽 그림과 같이 분자량 1,000-7,000범위의 넓은 PSD가 존재함을 알 수 있다. 이 방법을 이용하면 고분자멤브레인은 물론이고 세라믹 멤브레인에 대해서도, 나노(NF)멤브레인 영역까지 막공크기분포 측정이 가능하다.

2.2 멤브레인 표면전하 측정

제타전위의 측정을 위해 사용되는 방법(Streaming potential, Sedimentation potential, Electro-smosis, Particle electro-phoresis)중 전기영동 방법과 Streaming potential을 이용하여 제타전위를 비교하였을 때, Streaming potential은 (pH변화에 따라) 멤브레인 표면의 Stern layer에 밀집된 양이온과 음이온에 의해 영향을 받는 반면, 전기영동은 멤브레인 표면과 막공에 붙어있는 작용기들에 의해 더 영향을 받는 것으로 나타났다(Elimelech et al., 1995; Nakao et al., 1998; Shim et al., 2002)(그림 2, 그림 3 참조). 전기영동방법(Electrophoresis method)이란 전하를 걸어 주었을 때 형성된 전기장에 의해 움직이는 입자에 의해 발생하는 전기침투류와 그 흐름을 보상하기 위한 역방향 흐름과의 관계에 의해 형성되는데(Mori and Okamoto, 1980), 측정된 전기영동속도(V)는 Smoluchowski공식(1968)에 의해 제타전위(ζ)로 변환되어질 수 있다. 이때 전기영동(혹은 이동) 속도는 표준물질이 이동하는 정도를 가지고 직접적으로 측정되며, 제타전위는 각 위치에 따라 다르게 생성되는 표준물질의 이동도의 차이를 바탕으로 간접적으로 계산된다. 또한, 제타전위는 이온강도, pH, 그리고 전해질 종류 등의 조건에 따라 그 값이 달라진다(Szymczyk et al., 1998).

Smoluchowski Equation :
$$\zeta = \frac{4\pi\eta V}{\varepsilon} \quad (1)$$

- 여기서 ζ : 제타전위(Zeta potential)
 η : 점도(Viscosity)
 ε : 유전율(Dielectric constant)
 V : 전기영동속도(Electrophoretic velocity)

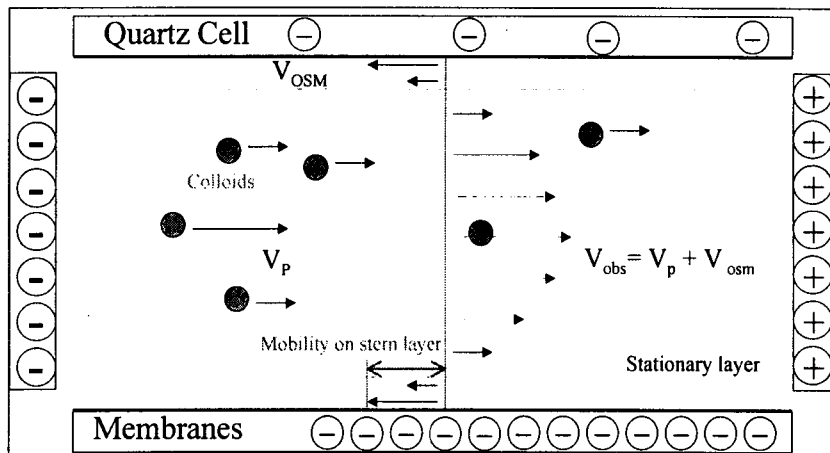


그림 2. 멤브레인 표면전하(제타전위) 측정원리.

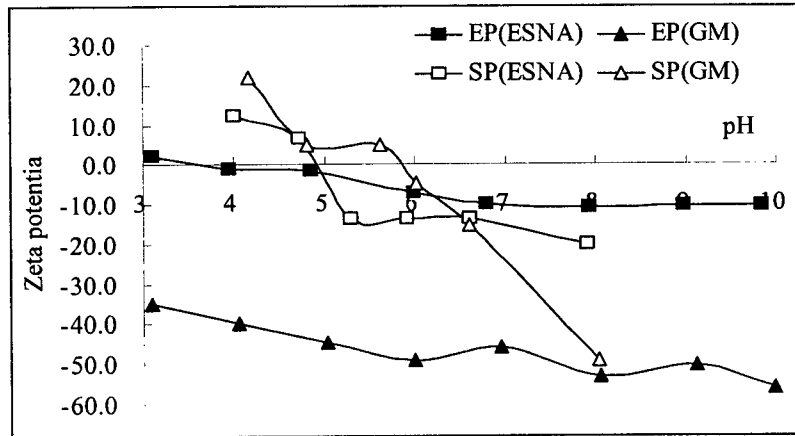


그림 3. Streaming potential(SP)과 electrophoresis(EP)에 의한 제타전위 측정결과비교.

(1) 관련 실험방법 및 분석기자재

본 연구에서는 이온강도, pH, 그리고 전해질의 종류에 따라 멤브레인 표면의 전하적 특성에 중점을 두었다. 표 1에서와 같이 여러가지 다른 종류의 막공과 재질을 가진 멤브레인이 사용되었는데, 특히 이온강도에 따른 제타전위의 변화 측정에 사용된 멤브레인으로는 막공의 크기는 다르지만 같은 화학적 성분을 가진 ESNA와 GM 멤브레인이 사용되었다. 제타 전위의 측정을 위해, 각 측정 샘플(2×3cm²)은 표면의 Wetting Agent를 제거하기 위해 초순수로 세척하였으며, 표준 석영셀에 고정되었다. 제타전위의 측정은 전기영동 장치(ELS-8000, Otsuka Electronics, Japan)가 이용되었고, 표준 물질로는 석영의 전하에의 영향을 받지 않는 polystyrene latex particles(coated by hydroxy propyl cellulose, HPC)이 이용되었다. 이때, 표준물질은 10mM NaCl용액에 분산시켜 전도도의 조건을 동일하게 하였다. 단, 이온강도의 실험을 위해서 각 다른 종류의 전해질(NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂)과 다른 농도를 사용하였다. 그림 4는 석영셀 내 표준물질의 제타전위를 보여주고 있는데, 초순수를 제외하고 전해질이 존재할 경우 이온강도에 의한 Double layer compaction에 의해 거의 전위를 나타내지 않음을 보여주고 있다. 즉, 표준물질은 석영셀과의 반응을 거의 하지 않음을 보여주는 결과로 석영대신 멤브레인을 대치하였을 경우, 멤브레인 표면의 전하에 의해서만 표준물질의 이동도가 생성됨을 보여줌으로써 상대적인 멤브레인의 제타전위를 측정 가능하게 해주는 것이다.

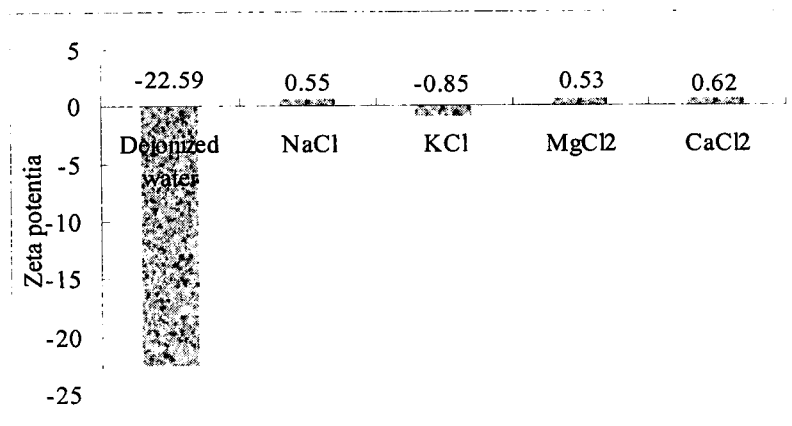


그림 4. 표준물질의 제타전위 측정결과.

(2) 관련 연구결과 및 분석

전기영동 방법을 이용하여 각 다른 종류 멤브레인의 제타전위를 측정하였다. ESNA, PP, PW, HL 멤브레인의 경우 낮은 pH에서 등전점(isoelectric point, i.e.p)을 가지고 있음을 보여주었으나, 표면 전하가 높은 음전하로 하전되어있는 다른 멤브레인의 경우 낮은 pH에서도 음전하를 띄고 있음을 보여주고 있다. 특히, 각기 다른 막공크기를 가지고 있지만, 같은 polyamide 재질로 된(표 1) 멤브레인(GM/GH/ESNA)의 제타전위를 pH에 따라 측정하였을 때, 그림 5의 결과에서 보여주듯이 ESNA보다 GM/GH 멤브레인의 표면전하가 더 큰 음전하를 띄고 있음을 보여주고 있는데, 이는 (1) GM/GH 멤브레인의 표면에 붙어있는 기능족(혹은 작용기)들(-COOH, -OH, etc.)의 밀도가 더 크기 때문이고, 또한, (2) GM 멤브레인의 경우 GH/ESNA 보다 더 큰 크기의 막공을 가지고 있기 때문에 표면 뿐만 아니라 막공(membrane pores)의 벽면에 붙어있는 기능족들도 제타전위에 영향을 미치기 때문에 GM의 경우 전체 pH 범위에 걸쳐 더 큰 음전하를 띄는 것으로 보인다. 즉, 상수원수에 포함되어있는 콜로이드나 자연유기물질(NOM)이 대부분 음전하를 띄고 있기 때문에 이런 높은 음전하를 띤 멤브레인과의 전하반발력에 의해 쉽게 처리/제거될 수 있음을 보여주고 있다.

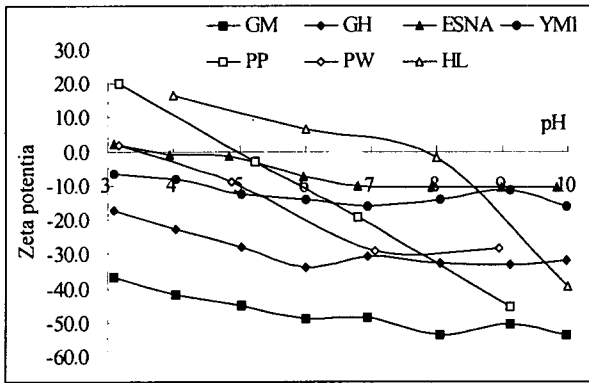


그림 5. 전기영동법을 이용한 제타전위 결과.

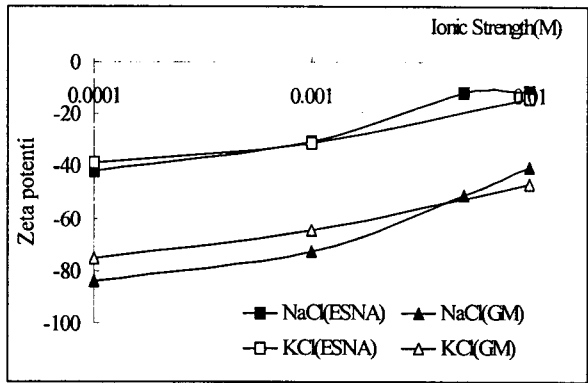


그림 6. 제타전위에 대한 이온강도의 영향.

또한, pH 6~7 이상에서는 제타전위의 값이 거의 일정하게 유지됨을 보여주는데, 이는 pH 6~7 이상에서 기능족들이 거의 이온화 되었음을 보여주고 있다. 다만, PP/HL 멤브레인은 pH가 증가함에 따라 계속 제타전위의 값도 증가하는데, 이는 -COOH나 -OH외의 다른 종류의 기능족들의 이온화에 기인하는 것으로 보여진다. 즉, 일반적으로 자연수(pH 6~7)에 들어있는 콜로이드나 자연유기물질은 pH 조절과 같은 화학적 처리없이 멤브레인과의 전하반발력으로 처리가 가능함을 보여주고 있다.

그림 6은 이온강도가 제타전위에 미치는 영향을 보여주는데, 이온강도가 증가할수록 이중막축소(double layer compaction)현상에 의해 제타전위의 값이 더 감소함을 나타내고 있고, 또한 같은 1가 이온들(KCl, NaCl)의 경우 멤브레인에 미치는 영향이 거의 비슷함을 보여주고 있다. 2가 이온들은 1가 이온들에 비해 더 큰 영향을 미치는데(그림 7), 이는 2가 이온의 경우, Stern layer로 침투할 수 있는 능력이 훨씬 크기 때문으로 생각된다.

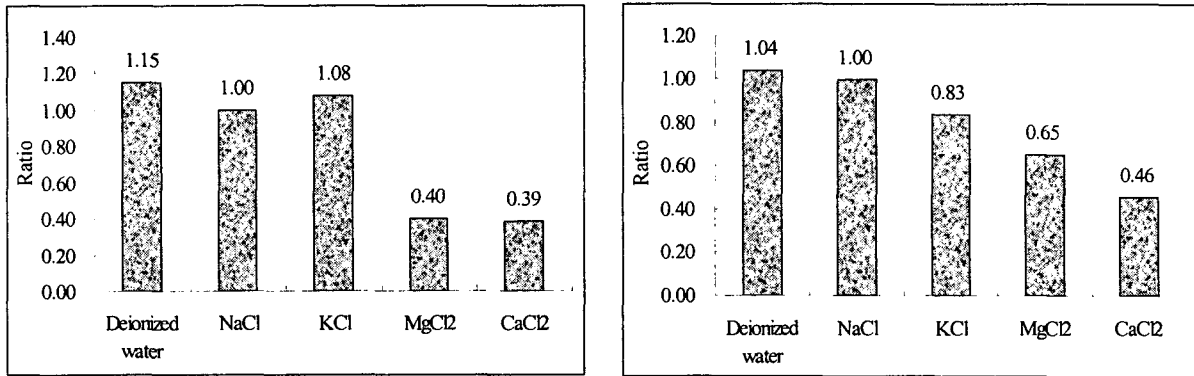


그림 7. 다른 종류의 전해질(10mM)에 따른 제타전위비, 왼쪽: GM, 오른쪽: ESNA.

이상에서 살펴본 바와 같이, 멤브레인의 응용에 있어서 중요한 인자중 하나인 표면전하의 측정 은 고도정수 적용시 우선적으로 측정되어야 하며, 상수원수에 포함되어 있는 콜로이드나 자연유기 물질의 전하 역시 측정되어야 한다. 또한, 보다 효율적인 고도정수를 위한 멤브레인적용을 위해서 이러한 표면전하를 이용한 오염물질과 멤브레인과의 상호관계뿐만 아니라, 접촉각, ART-FTIR 스펙트럼분석결과와의 상호연관작용에 대해서도 보다 심층적인 연구가 필요하다고 판단된다.

3. 멤브레인 효율, 용질 이동현상, 정수장 응용연구

멤브레인 효율의 최적화는 용질의 최대제거와 막오염 최소화라는 두가지 측면에서 이루어져야 한다. 본 논문에서는 실험실 규모 및 파일럿 규모에 대한 연구결과를 요약하고, 그 결과를 고도정수 멤브레인 최적화에 이용하고자 한다. 두가지 다른 규모의 실험이 독립적으로 이루어져, 별도로 해석되어지지 않고, 본 연구에서는 파일럿 멤브레인 실험결과를 J_0/k 와 같은 매개변수를 통하여 실험실 멤브레인 여과실험과 직접 연관되어질 수 있도록 하였다. 나아가 이러한 작업은 결국, 실제 규모의 멤브레인 정수장의 설계, 운영관리에도 직접 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

3.1 실험실규모 멤브레인 여과 및 용질(NOM) 이동현상

NOM을 대상용질로 하는 멤브레인 여과실험이 파일럿 혹은 실제규모 멤브레인 여과실험에 응용 될 수 있게 하기 위해서는 용질의 이동현상이론에 근거하는 매개변수의 도입이 필요하다. 이러한 매개변수는 용질의 특성과 멤브레인의 수리학적 운영조건을 포함할 수 있어야 하는데, 본 논문에서는 초순수의 초기 플럭스(J_0)와 용질이동계수(mass transfer coefficient) k 의 비인 J_0/k 를 사용하였다. J_0/k 는 어떠한 용질이 유체의 흐름과 함께 멤브레인 표면으로 이동하려는 성질과 확산(Brownian and/or Shear-induced)에 의하여 멤브레인표면으로부터 멀어지려는 성질의 비를 의미하는데, J_0/k 가 1.0보다 클 경우에는 플럭스가 상대적으로 커져서 제거율은 감소하고, 막오염은 높게 일어날 수 있다고 가설을 세울 수 있다(Amy and Cho, 1999; Cho et al., 2000b).

그림 8의 왼쪽결과에서 나타난 것과 같이, 나노(NF)멤브레인의 경우에는 동일한 용질(NOM), 동일한 멤브레인이라 할지라도, 이동현상조건에 따라, J_0/k 비가 1.0보다 작을 경우에는 "diffusion"에 의해서 용질의 이동이 지배를 받고, 반대로 1.0보다 클 경우에는 "convection"에 의해 지배를 받는다는 것을 발견할 수 있다. 이러한 경향은 멤브레인을 효과적으로 운영하는데 중요한 정보를 줄 수 있다고 판단된다. 이와는 다르게, 울트라(UF)멤브레인의 경우에는, 예상했던 것과 마찬가지로, J_0/k 비에 관계없이 "convection"영향이 우세함을 알 수 있다.

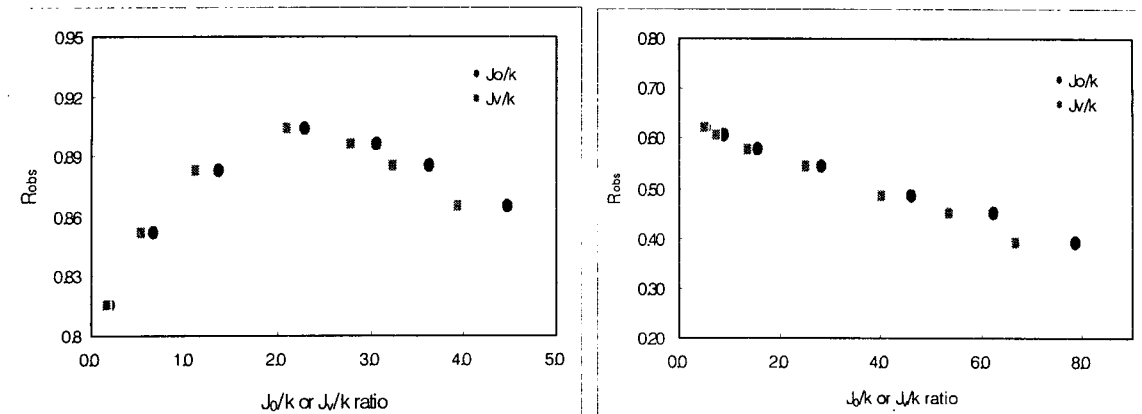


그림 8. J_0/k 비에 따른 NF(왼쪽; ESNA) 및 UF(오른쪽; GM) 멤브레인의 NOM 용질 제거경향.

그림 9에서 나타난 바와 같이, 플럭스감소(혹은 막오염)경향도 J_0/k 비에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 동일한 멤브레인과 동일한 용질에 대하여 발생한 결과라는데 주목할 필요가 있다. 즉, 수리학적, 이동현상적인 운영인자가 얼마만큼 멤브레인 효율에 영향을 줄 수 있는지를 단적으로 나타내 주고 있다.

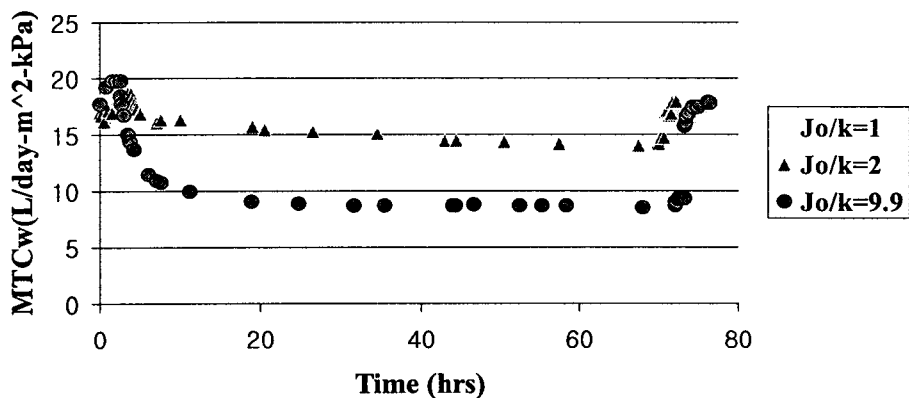


그림 9. J_0/k 비에 따른 변화하는 플럭스감소경향(동일한 멤브레인과 NOM 용질 사용).

그림 10는 멤브레인에 의한 두 가지 상반된 용질의 제거경향을 비교 분석한 것이다. 그림 10의 왼쪽 결과와 같이 비교적 친수성 NOM비율이 높은 원수를 이용하여 멤브레인 여과실험을 수행하였을 경우에는, 멤브레인 막공크기(pore size, MWCO)가 작으면 작을수록 용질의 제거율은 당연히 높아짐을 알 수 있었다. 하지만, 예상치 못했던 결과는, 비교적 소수성 NOM비율이 높은 원수를 멤브레인 여과에 사용했을 경우인데, 그림 10의 오른쪽 결과와 같이, 멤브레인 막공크기(pore size, MWCO)에 거의 관계없이 모든 여과실험에서 매우 높은 제거효율이 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 소수성 NOM이 카로복실기 혹은 페놀릭기 등과 같이 음으로 이온화될 수 있는 기능족을 지니고 있어, 음전하를 띠는 멤브레인 표면사이에서 강력한 전하반발력이 발생하였다는 증거이다. 이 실험결과를 통하여, 입자 혹은 전하밀도가 비교적 낮은 용질과는 달리 NOM 용질의 경우, 음전하밀도에 따라 멤브레인 효율에 큰 차이가 있을 수 있음을 발견할 수 있었다. 이는 용질의 특성에 따라, 효과적인 최적막을 선택하는 하나의 기준이 될 수 있을 것이다.

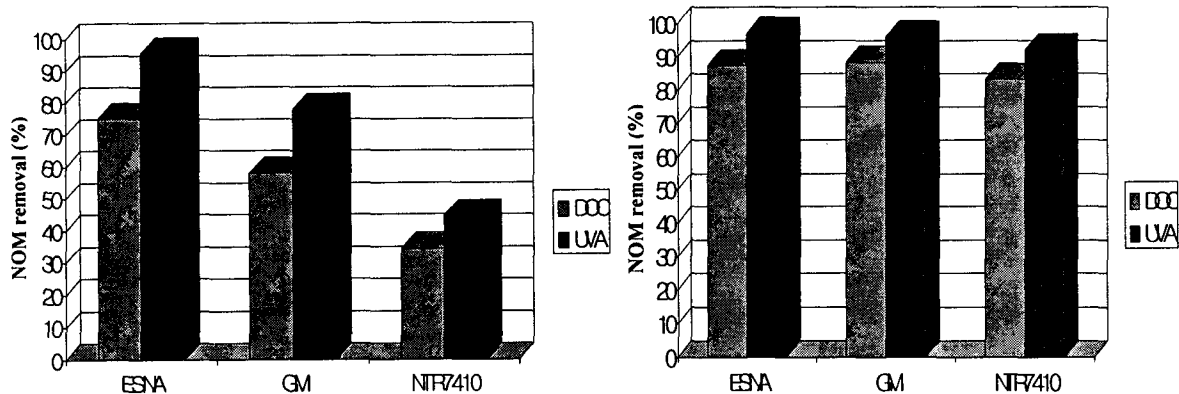


그림 10. 나노 및 울트라멤브레인의 NOM 용질제거 경향비교분석: 왼쪽 결과(NOM source 1: 천수성 NOM), 오른쪽 결과(NOM source 2: 소수성 NOM), 멤브레인(ESNA: 나노(MWCO=250), GM: 울트라(MWCO=8,000), NTR7410(MWCO=10,000)), NOM source(두가지 NOM 모두 분자량은 1000-3000사이의 분포를 나타내었음).

3.2 파일럿규모 멤브레인 여과

본 논문에서 소개되는 파일럿 멤브레인 여과실험은 창원시 수자원공사 반송정수장과 광주시 상수도사업본부 수질연구소에서 수행된 결과이다. 그림 11에서 나타낸 바와 같이, 반송정수장의 경우, 초기에 선택한 나노멤브레인과 운영조건으로 운행한 결과, 엄청난 플럭스감소(fouling)이 일어났음을 알 수 있다. 이후, 최적 멤브레인(low flux ESNA)의 선택 후에는 2년정도의 운행중에도 막교체 혹은 특별한 세척없이도 비교적 일정한 플럭스를 유지할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한, 제거율 측면에서도 기존의 약품응집/침전공정 및 또다른 고도정수공정인 활성탄흡착공정에 비하여 NOM제거(DOC/UVA측면 공히) 및 생물학적 안정성 척도인 BDOC제거 면에서 매우 높은 효율을 나타내었다. 특히, 멤브레인 처리수의 생물학적 안정도가 매우 높아, 고도정수공정에 멤브레인이 도입될 경우에는 염소요구량을 대폭 줄일 수 있다는 가능성을 확인할 수 있었다. 이는, 소독 부산물 해결에 청신호라고 할 수 있다. 광주시 상수도사업본부 수질연구소 파일럿 장치에는 한 모듈의 나노멤브레인과 한 모듈의 울트라멤브레인을 설치 운영 중에 있다. 결과에서 알 수 있듯이, 나노멤브레인(HL, MWCO=100-300)의 경우에는 NOM 제거측면에서 장기적으로도 안정된 경향을 나타냈으며, 울트라멤브레인(GM, MWCO=8000)의 경우에는 다소 불안정한 제거경향을 나타내고는 있으나, 대체적으로 약 40-50%사이의 제거효율을 나타냄으로써 고도정수공정에서의 활용이 가능함을 제시하였다.

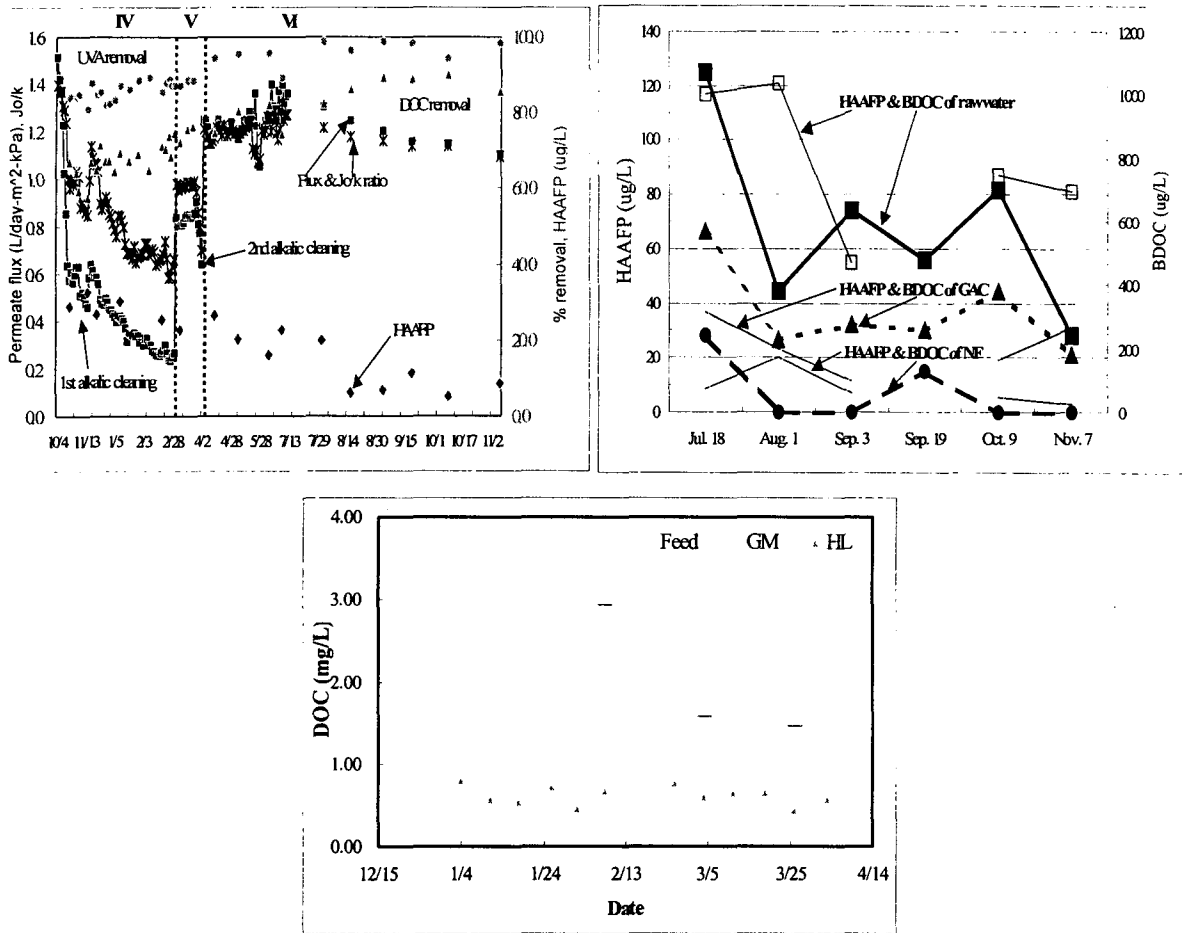


그림 11. 창원반송 수자원공사 정수장 설치 나노(NF)멤브레인 파일럿실험 결과(위쪽 왼쪽: 처리수 플럭스변화(막오염경향 등) 및 NOM제거 경향, 위쪽 오른쪽: 처리수에 대한 소독부산물 및 생물학적 안정성 모니터링(BDOC), 아래쪽 결과: 광주시 상수도사업본부 설치 NF 및 UF멤브레인 결과).

그림 12에서는 과연 어떠한 물질이 주로 막오염을 유발하는지를 알아보기 위하여 사용전의 깨끗한 멤브레인과 파일럿 여과실험후의 막오염된 멤브레인, 그리고 막오염된 멤브레인으로부터 물리적으로 끊어낸 막오염물질(foulants)에 대한 FTIR 스펙트럼 분석을 실시한 결과이다. 앞에서 언급된 바와 같이 콜리이드성 NOM의 특징이라고 할 수 있는 1045cm⁻¹ 근처에서의 N-acetyl 그룹을 지닌 aminosugars가 막오염된 멤브레인의 IR 스펙트럼에서 뚜렷하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 반면, 사용전 멤브레인에서는 이 피크를 확인할 수 없었고, 또한, 사용전 멤브레인에서는 큰 피크(1250cm⁻¹)로 나타났었던 카르복실기(-COOH)가 막오염된 멤브레인에서는 막오염물질의 코팅에 의하여 사라진 것을 확인할 수 있었다. 끊어낸 막오염물질에서는 aminosugars, methyl, amide 그룹이 각각 1045, 1382, 1655 cm⁻¹에서 확인되었다.

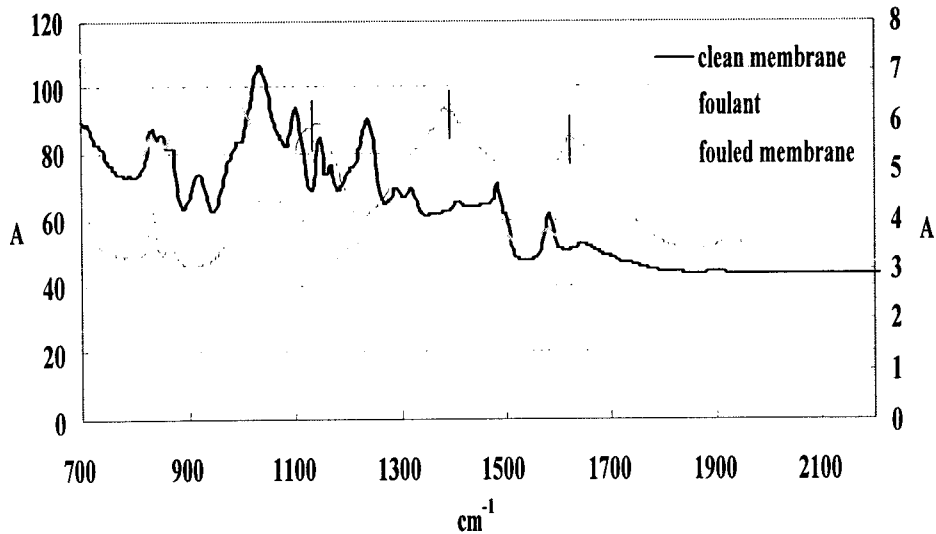


그림 12. 파일럿장치로부터 막오염된 울트라멤브레인 및 막오염물질(foulants)에 대한 FTIR 스펙트럼측정결과(가장 짙은 실선: 사용전 멤브레인).

4. 현재 진행 중인 하수처리수 재이용 멤브레인 기술개발

제주시 하수처리장의 하수처리수는 현재 해안으로 방류되고 있으나, 해안방류되는 오염물을 줄이고, 수자원을 재활용하기 위하여 현재 제주시 수자원사업본부, 코오롱건설, 광주과학기술원 물 재이용 기술센터(WRTC)에서는 2002년 6월이후부터 하수재이용 멤브레인 파일럿 실험(20-50톤/일 용량)을 수행 중에 있다. 현재, 하수처리수는 전처리공정인 정밀여과막을 거쳐 고평력스 RO멤브레인을 이용하여 최종처리되고 있다. 이 처리수는 수질상으로 음용수까지 가능한 것으로 분석되고 있다(DOC기준 1mg/L이하). 또한, RO멤브레인과는 별도로 소형 파일럿장치를 이용하여 나노(NF) 및 울트라(UF)멤브레인의 처리효율과 막오염경향을 RO 파일럿실험결과와 비교분석 중에 있다(NF, UF: DOC제거율 각각 약 51.0%, 26.0%; 처리후 DOC농도 각각 2.0mg/L, 3.1mg/L).

감사의 글

본 논문에서 소개된 대부분의 연구결과는 광주과학기술원 환경공학과 NoM연구실 대학원학생들에 의하여 얻어진 것입니다. 이들에게 깊은 감사의 뜻을 전합니다(이동현상실험:이상엽, 문지희; 멤브레인전하분석:심용기; 막공측정:박노연; 광주파일럿실험:김도희, 문지희; BOM실험 및 창원파일럿실험:권복순, 박노연). 연구결과와 연관된 과제는 KISTEP, (주)한국종합엔지니어링, 과학재단 연구비에 의하여 수행되었으며, 멤브레인 막공크기분포 분석장비 및 고도정수 파일럿 실험은 각각 (주)영린기기(이덕희상무) 및 코오롱건설기술연구소(최광호소장)의 지원으로 이루어졌습니다. 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- Allgeier, S.C. and Summers, S. (1995) Evaluating NF for DBP control with the RBSMT. *J. AWWA*, 87(3), 87-99.
- Amy, G. and Cho, J. (1999) Interactions between natural organic matter (NOM) and membranes : Rejection and Fouling. *Wat. Sci. Tech* Vol.40, No.9, pp. 131-139.
- Braghetta, A. and DiGiano, F.A. (1997) Nanofiltration of natural organic matter: pH and ionic strength effects. *J. of Environmental Engineering*, 628-641.
- Chellam, S. (2000) Effects of nanofiltration on trihalomethane and haloacetic acid precursor

- removal and speciation in waters containing low concentrations of bromide ion, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1813-1820.
- Childress, A.E. and Elimelech, M. (1996) Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. of Membr. Sci.*, 119, 253-268.
- Childress, A.E. and Elimelech, M. (2000) Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics, 34, 3710-3716.
- Cho, J., Amy, G., Pellegrino, J., and Yoon, Y. (1998) Characterization of clean and natural organic matter (NOM) fouled NF and UF membranes, and foulants characterization. *Desalination*, 118, 101-108.
- Cho, J., Amy, G., and Pellegrino, J. (2000a) Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane. *J. Membr. Sci.*, 164, 89-110.
- Cho, J., Amy, G., and Pellegrino, J. (2000b) Membrane filtration of natural organic matter: comparison of flux decline, NOM rejection, and foulants during filtration with three UF membranes, *Desalination*, 127, 283-298.
- Correia, V.M. and Judd, S.J. (1996) Effect of salt concentration on the structure of low-pressure dynamically-formed membranes, *J. of Membr. Sci.*, 116, 117-127.
- Davis, R.H. and Leighton, D.T. (1987) Shear-induced transport of a particle layer along a porous wall, *Chemical Engineering Science*, 42(2), 275-281.
- Davis, R.H. (1992) Modeling of fouling of crossflow microfiltration membranes, *Separation and Purification Methods*, 21(2), 75-126.
- Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., and Williams, R.A. (1995) Particle deposition and aggregation. *Butterworth Heinemann*.
- Elimelech, M. and Bhattacharjee, S. (1998) A novel approach for modeling concentration polarization in crossflow membrane filtration based on the equivalence of osmotic pressure model and filtration theory, *J. of Membr. Sci.*, 145, 223-241.
- Fu, P., Ruiz, H., Thompson, K., and Spangenberg, C. (1994) Selecting membranes for removing NOM and DBP precursors. *J. AWWA*, 86(12), 55-72.
- Gekas, V. and Hallstrom, B. (1987) Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent crossflow, *J. of Membr. Sci.*, 30, 153-170.
- Jacangelo, J.G., Laine, J.M., Cummings, E.W., and Adham, S.S. (1995) UF with pretreatment for removing DBP precursors. *J. AWWA*, 87(3), 100-112.
- Jucker, C. and Clark, M.M. (1994) Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes, *J. of Membr. Sci.*, 97, 37-52.
- Harrington, G.W., Chowdhury, Z.K., and Owen, D.M. (1992) Developing a computer model to simulate DBP formation during water treatment. *J. AWWA*, 84(11), 78-87.
- Hong, S. and Elimelech, M. (1997) Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, *J. of Membr. Sci.*, 132, 159-181.
- Kedem, O. and Katchalsky, A. (1958) Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes, *Biochem. Biophys. Acta*, 27, 229.
- Laine, J.M., Hagstrom, J.P., Clark, M.M., and Mallevalle, J. (1989) Effects of ultrafiltration membrane composition, *J. AWWA*, 61-67.
- Lee, S., Park, G., Amy, G., Hong, S.K., Moon, S.H., Lee, D.H., and Cho, J. (2002) Determination of membrane pore size distribution using the fractional rejection of nonionic and charged macromolecules, *J. of Membr. Sci.* 201, 191-201.

- Lee, S., Shim, Y., Kim, In S., Sohn, J., Yim, S.K., and Cho, J. (2002) Determination of mass transport characteristics for NOM in UF and NF membranes, *Water Sci. Tech.: Water Supply*, 2(2), 151-160.
- Lee, S., Moon, J., Yim, S.K., Moon, S.H., and Cho, J. (2002) The relationship between flux decline of NF membranes with NOM transport characteristics: convection vs. diffusion, in press in *Desalination*.
- Leenheer, J.A., Croue, J.P., Benjamin, M., Korshin, G.V., Hwang, C.J., Bruchet, A., and Aiken, G.R. (2002) Comprehensive isolation of natural organic matter from water for spectral characterizations and reactivity testing, ACS Symposium Series 761.
- Matthiasson E. and Sivik, B. (1980) Concentration polarization and fouling, *Desalination*, 35, 59-103.
- Mori, S. and Okamoto, H. (1980) A unified theory of determining the electrophoretic velocity of mineral particles in the rectangular micro-electrophoresis cell. *FuSen*. 27. Vol 3.
- Morin, O. J. (1994) Membrane plants in North America. *J. AWWA*, 86, 42-54.
- Nakao S. (1994) Review: Determination of pore size and pore size distribution 3. Filtration membranes. *J. of Membr. Sci.*, 96, 131-165.
- Nakao, A., Suzuki, Y., and Jwaki, M. (1998) Water wettability and zeta-potential of polystyrene surface modified by Ne or Na implantation. *J. of Colloid and Interface Sci.*, 197, 257-262.
- Porter M.C. (1972) Concentration polarization with membrane ultrafiltration, *Ind. Eng. Chem. Prod. Develop.*, 11(3), 234-248.
- Sarrade, S., Rios, G.M., and Carles, M. (1994) Dynamic characterization and transport mechanisms of two inorganic membranes for nanofiltration, *J. of Membr. Sci.*, 97, 155-166.
- Schulz, G. and Ripperger, S. (1989) Concentration polarization in crossflow microfiltration, *J. of Membr. Sci.*, 40, 173-187.
- Shim, Y., Lee, H.J., Lee, S., Moon, S.H., and Cho, J. (2002). Effects of natural organic matter and ionic species on membrane surface charge. in press in *Environ. Sci. Technol.*
- Siddiqui, M.S., Amy, G., Rice, R.G. (1995) Bromate ion formation in drinking water: a critical review. *J. AWWA*, 87(10), 58-69.
- Singh, S., Khulbe, K.C., Matsuura, T., and Ramamurthy, P. (1998) Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy. *J. of Membr. Sci.*, 142, 111-127.
- Singer, P.C., Obolensky, A., and Greiner, A. (1995) DBPs in chlorinated North Carolina drinking waters. *J. AWWA*, 87(10), 83-92.
- Szymczyk, A., Fievet, P., Mullet, M., Reggiani, J.C., and Pagetti, J. (1998) Comparison of two electro-kinetic methods -- electroosmosis and streaming potential to determine the zeta potential of plane ceramic membranes. *J. of Membrane Sci.*, 143, 189-195.
- Tan and Sudak (1992) Removing color from a groundwater source. *J. AWWA*, 84(1), 79-87.
- Tandon, A., Gupta, S.K., and Agarwal, G.P. (1994) Modeling of protein transmission through ultrafiltration membranes, *J. of Membr. Sci.*, 97, 83-90.
- Ventresque C., Gisclon V., Bablon G., and Chagneau, G. (2000) An outstanding feat of modern technology: the Mery-sur-Oise nanofiltration treatment plant (340,000 m³/d). *Desalination*, 131, 1-16.
- Wilbert M.C., Delegh, S., and Pellegrino, J. (1999) Variance of streaming potential measurements, *J. of Membr. Sci.*, 161, 247-261.