

천연유기물질의 특성과 막의 종류에 따른 막오염 메카니즘 분석

정철우* · 손희종†

*울산산업진흥IP 전략산업기획단 · 부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

(2006년 3월 10일 접수, 2006년 10월 16일 채택)

Effects of Membrane Size and Organic Matter on Membrane Fouling

Chul-Woo Jung* · Hee-Jong Son †

*Ulsan Regional Innovation Agency, Ulsan Industry Promotion Techno Park
Water Quality Research Institute, Waterworks Headquarter, Busan

ABSTRACT : The raw water DOC contained 39.3% of hydrophilic, 42.9% of hydrophobic, and 17.8% of transphilic. The hydrophobic fraction in this raw water was mostly fulvic acid. Fulvic acid comprised of 62% and the rest was humic acid(38%). There was more carboxylic acid functional group(64%) than phenolic group(36%). HPI-N and HPI-C comprised of 17% and 22% in the hydrophilic portion, respectively. The fouling mechanisms on the membrane surface and into its porous structure were analyzed in terms of several kinetic models. In order to analyze the fouling kinetics, the various kinetic models described in this paper were used to fit the experimental results. The kinetic models and kinetic constants obtained for each operation condition. The permeate flux was rapidly declined by simultaneous pore blocking and cake formation. Also, the permeate flux declined with decreasing internal pore size resulted from organic deposition into the membrane pore. The results of the membrane fouling test using UF membrane according to NOM fractions. HPI-N caused more fouling than HPI-C. Humic acid caused more fouling than fulvic acid probably due to higher adsorption capacity. Since humic acid has higher adsorption capacity than fulvic acid, it would be more adsorbed onto the membrane pores.

Key Words : Natural Organic Matter, Membrane Filtration, Membrane Fouling, Fouling Mechanism

요약 : 낙동강 매리원수의 경우 HPO가 42.9%, HPI가 39.3% 및 TPI가 17.8%를 차지하고 있는 것으로 나타났다. HPO를 세분화한 결과에서 HPO-FA와 HPO-HA의 구성비는 62%와 38%로 나타났고, HPO-car과 HPO-phe로 분류하였을 경우는 HPO 중에서는 각각 64%와 36%를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 또한, HPI를 세분화하여 조사한 결과, HPI에 대한 함량은 HPI-N이 44%, HPI-C가 56%를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 분리된 NOM을 이용한 막 오염 평가에서 공극 크기가 100 kDa 이상인 막에서는 HPI-N이 가장 막 오염을 많이 유발하는 NOM으로 나타났고, 다음으로 HPO-car, HPO-HA, HPO-FA, HPI-C, HPO-phe 순으로 나타났다. 또한, 10 kDa 막에서는 HPI-N, HPI-C, HPO-HA, HPO-car, HPO-FA, HPO-phe 순으로 막 오염을 많이 유발하는 것으로 나타났다. 100 kDa 막의 경우 친수성 NOM에 비하여 소수성 NOM에서 상대적으로 K_s , K_i , K_c 값이 크게 나타났으며 소수성 NOM의 경우 막 공극 내부와 막 공극 표면에서 막 오염을 유발하는 것으로 나타났다. 특히 HPI-N과 HPO-car가 막의 공극 내부에서 막 오염을 일으키는 주요 NOM으로 작용하고 있었다. 10 kDa 막의 경우 소수성 NOM에 비해 친수성 NOM 중 HPI-N이 상대적으로 주된 막 오염 물질로 나타났다. 100 kDa 이상의 공극이 큰 막에서는 소수성 계열의 NOM이 막의 공극내부에서 막 오염을 유발하는 것이 주된 막 오염 메카니즘이었으며, 10 kDa 정도의 공극이 작은 막의 경우 친수성 계열의 NOM이 막 표면에서 막 오염을 유발하는 것이 주된 막 오염 메카니즘이었다. 투과 flux 감소에 대한 NOM의 분자량 분포 영향을 살펴본 결과, 전반적으로 2,000 g/mol 이하의 분자량 범위에서 90% 이상의 분포범위를 나타내고 있어 투과 flux 감소에 대한 유기물 분자량 크기분포의 영향은 없는 것으로 나타났다.

주제어 : 천연유기물질, 막 여과, 막 오염, 여과 메카니즘

1. 서론

수중에 존재하는 천연유기물질(natural organic matter: NOM)은 주로 식물이나 동물 사체의 분해로부터 유래하는 humic substance로서 매우 복잡한 구조를 가진 유기 화합물이다.¹⁾ 또한, Humic Substances는 다양한 분자량 분포 범위를 가지며, 수중 용존유기탄소(dissolved organic matter: DOC)의 50%

정도를 차지하고 있다. Humic substance의 안정도는 산성작용기의 전하밀도에 의하여 좌우되며 수중에서 크게 안정화되어 존재하므로 수처리 공정에서 제거하기가 어렵고, 또한 소독제로 사용되는 염소와의 반응을 통하여 소독부산물 형성을 유발하게 된다.²⁾ 막 여과 공정은 NOM의 효율적인 제거와 점차 강화되는 수돗물 수질기준에 대처하기 위하여 현재 기존 정수공정의 보완 또는 대체방안으로 많은 연구가 진행중이다.³⁾ 그러나 막 여과 공정 운전시 수중에 존재하는 NOM의 영향으로 인하여 막 표면 및 막 공극 내에서 막 오염 현상이 발생하게 되며, 이로 인해 막 여과 공정의 효율적인 운전이 어

† Corresponding author
E-mail: menuturk@hanmail.net
Tel: 055-323-4718

Fax: 055-323-4719

Table 1. Characteristics of concentrated NOM

Item	Unit	Concentrated NOM
Temperature	(°C)	18~20
pH	(-)	7.4
Turbidity	(NTU)	0.5
UV ₂₅₄	(cm ⁻¹)	0.129
DOC	(mg/L)	7.35
Alkalinity	(mg/L as CaCO ₃)	45-50

럽게 된다. 따라서 막 여과 공정 적용에 앞서 수중에 존재하는 NOM에 의한 막 오염 현상을 세부적으로 파악하여 NOM 특성에 따른 막 오염 유발 메커니즘을 이해하여 원수에 함유된 NOM의 물리·화학적 특성을 고려한 효율적인 운전조건이 제시될 필요성이 있다. 따라서 본 연구에서는 상수 원수에 함유된 NOM의 세부적인 분류를 통하여 NOM 특성에 따른 막 오염 유발물질을 조사하고자 하였으며, 막 공극 크기에 따른 NOM 별 막 오염 메커니즘 분석을 통하여 막 오염 현상을 이해하여 원수의 물리·화학적 특성에 따른 최적의 막 공정을 적용하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. NOM 특성

부산시의 상수원수로 이용되고 있는 낙동강 하류 매리지역 원수를 NOM 공급원으로 사용하였으며, 수중의 NOM 농도를 높이기 위하여 rotary evaporator(R205, Büchi, Germany)를 사용하여 30°C에서 4배 이상 농축하여 0.45 µm 멤브레인 필터로 입자성 물질을 제거하였다(농축 NOM). 농축 NOM의 일반적인 특성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. NOM 분리

수중에 존재하는 NOM의 성상별 분리는 XAD-4 수지(Amberlite XAD-4, Supelco, U.S.A.)와 XAD-8 수지(Amberlite XAD-8, Supelco, U.S.A.)를 이용하여 농축 NOM을 소수성(hydrophobic fraction: HPO), 친수성(hydrophilic fraction: HPI) 및 반친수성(transphilic fraction: TPI) NOM으로 분리하였다. XAD-8 수지에 흡착된 부분을 0.1 N-NaOH로 탈착시킨 것을 소수성 물질(HPO), XAD-8 수지를 통과하여 나온 유출수를 다시 XAD-4 수지가 충전된 컬럼을 통과시켜 수지에 흡착되지 않고 빠져 나온 유출수를 친수성 NOM(HPI)이다. 또한, XAD-4 수지에 흡착된 부분을 0.1 N-NaOH로 탈착시킨 것은 반친수성 NOM(TPI)이며, 0.1 N-NaOH로 탈착시킨 것은 양이온 교환수지(Amberlite IRC-50, Rohm & Haas, France)를 이용하여 용액 중의 Na⁺ 이온을 제거한 후 실험에 사용하였다. HPO의 휴믹산(humic acid: HPO-HA)과 펄빅산(fulvic acid: HPO-FA)으로 분리하는 HPO를 pH 1 이하로 조절, 20°C 항온항습기에서 3시간 이상 정치한 후 0.2 µm 멤브레인 필터로 여과하여 통과한 여액을 HPO-FA, 여지에 위에 침전물을 형성한 것을 0.1 N-NaOH로 탈착시킨 것을 HPO-HA로 분류하였다. 또한, HPO를 카르복실기(carboxylic groups: HPO-car)

와 페놀기(phenolic groups: HPO-phe)로 분리하기 위해 A-21 수지(Amberlyst A-21, Rohm & Haas, France)를 사용하였으며, A-21 수지에 흡착된 부분을 1 N-NaOH로 탈착시켜 양이온 교환수지(Amberlite IRC-50, Rohm & Haas, France)를 이용하여 용액 중의 Na⁺ 이온을 제거한 것을 HPO-phe, A-21 수지가 충전된 컬럼을 통과하여 수지에 흡착되지 않고 빠져 나온 유출수를 HPO-car로 분리하였다.⁴⁾ HPI는 IRA-958 수지(Amberlite IRA-958, Supelco, U.S.A.)를 이용하여 2가지 물질로 분리하였으며, IRA-958 수지가 충전된 컬럼을 통과하여 수지에 흡착되지 않고 빠져 나온 유출수를 neutral-hydrophilic (HPI-N), 수지에 흡착된 것을 1 M-NaOH와 1 M-NaCl 혼합액으로 탈착시켜 양이온 교환수지(Amberlite IRC-50, Rohm & Haas, France)를 이용하여 용액 중의 Na⁺ 이온을 제거한 것을 charged-hydrophilic(HPI-C)으로 분리하였다.⁵⁾ 수지를 이용한 농축 NOM의 성상별 분리 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 분리된 NOM은 막 여과 실험을 위하여 수중의 DOC 농도를 2 mg/L 부근으로 조절하였으며, 이 때 알칼리도와 pH도 40 mg/L와 7부근으로 조절하였다. 막 여과 실험을 위해 전처리된 NOM의 특성을 Table 2에 나타내었다.

2.3. 유기물 분석

수중의 DOC와 UV₂₅₄는 0.2 µm 멤브레인 필터로 여과 후 TOC analyzer(Sievers 820, Sievers, U.S.A.)와 UV-Vis spectrophotometer(UV-2401PC, Shimadzu, Japan)로 분석하였다. 또한, 분류된 NOM의 분자량 분포는 high performance size exclusion chromatography(HPSEC)를 사용하여 분석하였다. HPSEC는 길이 30 cm, 내경이 0.8 cm인 TSK-50S(Toyopearl HW 50S, 30 µm resin, separation range: < 5×10⁶ Da) 컬럼과 UV detector(SPD-6A, Shimadzu, Japan)가 장착된 HPLC(LC600, Shimadzu, Japan)를 사용하였다.

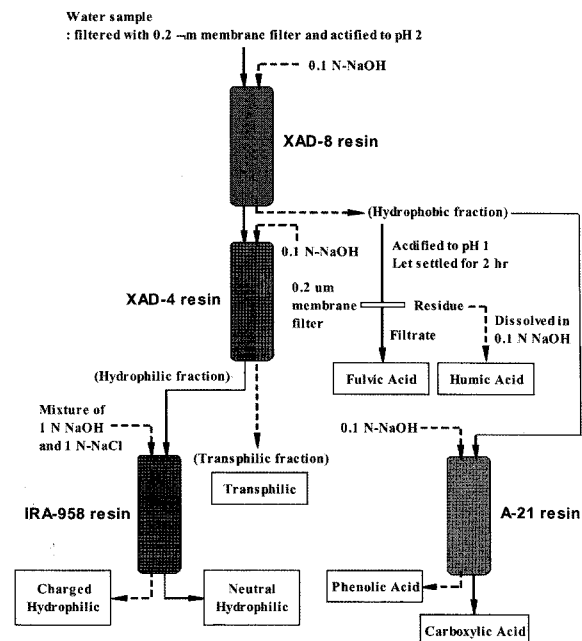


Fig. 1. Analytical procedure for NOM fractionation.

Table 2. Organic fractions used membrane experiment

Fraction	DOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	SUVA (m ⁻¹ /(mg/L))	Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	pH (-)
Hydrophobic fraction (HPO)	2.24	0.065	2.91	44	7.3
Fulvic acid (HPO-FA)	2.10	0.047	2.23	42	7.2
Humic acid (HPO-HA)	1.95	0.057	2.92	40	7.3
Carboxylic groups (HPO-car)	2.01	0.054	2.68	40	7.3
Phenolic groups (HPO-phe)	1.98	0.052	2.51	45	7.1
Hydrophilic fraction (HPI)	2.00	0.028	1.40	40	7.2
Neutral-hydrophilic (HPI-N)	1.97	0.035	1.78	42	7.1
Charged-hydrophilic (HPI-C)	2.11	0.042	2.01	42	7.2
Transphilic fraction (TPI)	1.94	0.042	2.18	44	7.3

2.4. 막 장치

본 실험에 사용된 막 장치(Millipore, U.S.A.)는 막힘형 형태(dead-end flow)로 Fig. 2에 간략하게 도식하였다. 막 분리 실험은 5 L 용량의 스테인레스 저류조에 시료수를 주입 후, 고순도 질소가스를 이용하여 28 psi의 투과압력으로 300 mL 용량의 UF cell에 주입하여 막 여과를 하였으며, 막 분리 실험시 UF cell에 부착된 교반장치는 사용하지 않고 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 막(membrane)은 평판 disc 형태로 지름 76 mm, 공극 크기가 10 kDa(YM10, Millipore, U.S.A.)과 100 kDa(YM100, Millipore, U.S.A.)인 친수성 재질(regenerated cellulose)의 UF 막과 막 공극 크기가 0.22 μm인 친수성 재질(mixed cellulose ester)의 MF 막(GSWP, Millipore, U.S.A.)을 각각 사용하였다.

2.5. 여과 메카니즘

다양한 실험조건에 따라 발생하는 투과 flux 감소의 영향을

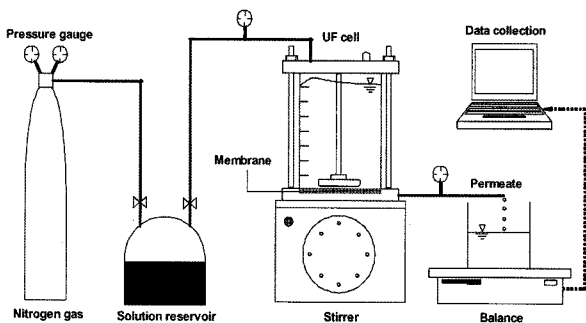


Fig. 2. Schematics of experimental setup for a batch cell (dead-end filtration).

Table 3. Constant pressure filtration models⁶⁾

Model	Equation	Description
Intermediate blocking	$J_0 / J = (1 + k_i t)$	Particle can settle on other particle previously arrived and already blocking some pores or it can also directly block some membrane area.
Standard blocking	$J_0 / J = (1 + k_s t)^2$	Particle arriving to the membrane was deposited onto the internal pore wall leading to a decrease in the pore volume.
Cake filtration	$J_0 / J = (1 + k_c t)^{1/2}$	Particle locates on other already arrived and already blocking some pores and there is no room for a direct obstruction of any membrane area.

¹⁾ J = Permeate flux per membrane area at time.
²⁾ J₀ = Initial permeate flux per membrane area at time 0.
³⁾ k_i = Kinetic constants of intermediate blocking
 k_s = Kinetic constants of standard blocking
 k_c = Kinetic constants of cake filtration

살펴보기 위하여 일반적으로 많이 사용되고 있는 여과 메카니즘 모델을 사용하였다. Hermia는 4가지 여과 메카니즘 모델을 제시하였으며, complete blocking 모델, intermediate blocking 모델, standard blocking 모델, cake filtration 모델이다.⁶⁾ 각각의 모델은 무교반 막힘형 막 여과시스템에서 유효하게 적용되며, 각 여과 메카니즘 모델에 대한 자세한 설명은 Table 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상수원수 중에 함유된 NOM의 물리·화학적 특성

낙동강 매리원수를 농축한 NOM 시료수 중에 함유된 각각의 NOM 함량을 Fig. 3에 나타내었다. 낙동강 매리원수의 경우 HPO가 42.9%, HPI가 39.3% 및 TPI가 17.8%를 차지하고 있는 것으로 나타났다(Fig. 3(a)). HPO를 세분화한 결과에서 HPO-FA와 HPO-HA의 구성비는 전체 NOM 중에서 각각 26.4% 및 16.5%를 차지하는 것으로 나타났으며(Fig. 3(b)), HPO 중에서는 62%와 38%로 나타났고, HPO-car과 HPO-phe로 분류하였을 경우는 전체 NOM 중에서 각각 27.3% 및 15.5%를 차지하는 것으로 나타났으며(Fig. 3(c)), HPO 중에서는 각각 64%와 36%를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 또한, HPI를 세분화하여 조사한 결과, 전체 NOM 중에서 HPI-N이 차지하는 비율은 17.3%, HPI-C가 차지하는 비율은 22%로 나타났으며, HPI에 대한 함량은 HPI-N이 44%, HPI-C가 56%를 차지하고 있는 것으로 나타났다.

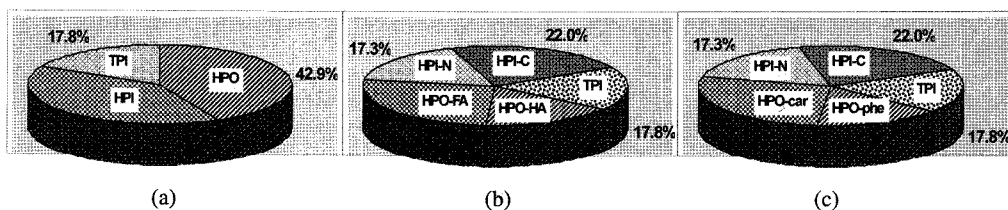


Fig. 3. Contents of NOMs fraction for concentrated NOM.

3.2. NOM 특성에 따른 투과 flux 변화와 막오염 메커니즘 분석

100 kDa UF 막을 이용하여 NOM 성상별 분류특성에 따른 투과 flux 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 HPI-T를 HPI-N과 HPI-C로 세분화하여 투과 flux 변화를 살펴본 것으로 Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 HPI-C에 비하여 HPI-N이 막 오염을 더욱 많이 유발하는 것으로 나타나고 있다. HPI-N을 구성하는 물질은 polysaccharide류, aldehydes류, ketone류 등의 화합물들이며,⁷⁻¹⁰⁾ Wiesner 등¹⁰⁾은 막 오염을 유발하는 물질로 단백질류, aminosugar류, polysaccharide류, polyhydroxyaromatic류 등의 4종류 유기물질을 제시하였다. Amy와 Cho¹¹⁾는 UF 공정에서 polysaccharide 물질이 주된 막 오염 유발물질로 작용한다고 보고하였으나, 지표수에는 polysaccharide 물질은 상대적으로 낮은 농도로 분포되어 있다. Mackey의 연구결과¹²⁾에서도 polysaccharide와 단백질과 같은 고분자 화합물의 경우 막 오염을 더 많이 유발시키며, 이들 물질이 혼합되어 존재할 경우 막 오염은 더욱 증가한다고 보고하였다. Fig. 4(b)는 HPO-T를 카르복실기와 페놀기, HA와 FA로 분류하여 투과 flux 변화를 살펴보았다. Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이 HA의 경우 FA에 비하여 막 오염을 더욱 많이 유발하는 것으로 나타나고 있다. 이는 HA의 경우 방향족 성분의 고분자 유기물질로 구성되어 있기 때문에 FA에 비하여 더 큰 흡착영역을 가지게 되어 많은 양의 유기물질이 막 표면 및 막 공극에 흡착되기 때문이다. Juker와 Clark의 연구결과¹³⁾에서도 HA의 경우 FA에 비하여 막 오염을 더 많이 유발하는 물질로 나타났다. 또한 작용기에 따른 막 오염 현상을 살펴보면 카르복실기의 경우 페놀기에 비하여 투과 flux 감소가 크게 나타나고 있다. Lin 등의 이온강도와 작용기 특성에 따른 막 오염 현상에 대한 연구결과¹⁴⁾에서도 페놀기 보다 카르복실기에 의해 투과 flux의 감소가 크게 나타나며, 카르복실기의 함량이 높을수록 막 오염이 많이 발생하여 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있음을 보고하였다. Fig. 4와 동일한 실험조건에서 막 공극크기가 10 kDa인 UF 막을 적용한 경우의 NOM 성상별 특성에 따른 투과 flux 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 친수성 계열의 NOM의 경우 전반적으로 100 kDa의 실험결과와 유사한 경향을 나타내었으며, 소수성 NOM의 경우는 HA가 가장 높은 투과 flux 감소율을 나타내었다. 그러나 막 공극크기에 대한 투과 flux 변화를 살펴보면 100 kDa 막의 경우 유기물의 종류에 따라 투과 flux의 변화가 크게 나타나는 반면 10 kDa 막의 경우 유기물 종류에 대한 영향은 작게 받는 것으로 나타났다. 이상의 투과 flux 변화와 막오염 현상을 규명하기 위하여 막오염 메커니즘 분석을 실시하여 Table 4에 나타내었다. 막오염 메커니즘 분석에 대한 자세한 내용은 2.5절의 Table 3에 자세히 나타내었으며, 본 연구에서는 intermediate blocking 모델, standard blocking 모델, cake filtration 모델에 대한 분석 결과를 나타내었다. Table 4에 나타난 바와 같이 100 kDa UF 막의 경우 친수성 NOM에 비하여 소수성 NOM에서 상대적으로 K_s , K_i , K_c 값이 크게 나타나고 있다. 이는 소수성 NOM

의 경우는 막 공극 내부와 막 공극 표면에서 막 오염을 유발하며 친수성 NOM에 비해 막 오염을 더 많이 유발하는 것을 의미한다. Jung 등의 흡착동역학 실험결과에서도 소수성 NOM이 주요 막 오염 물질로 작용하는 것으로 보고하였다.¹⁵⁾ 또한, 세부적인 NOM 분류에 따른 K_s , K_i , K_c 값을 비교하여 보면 친수성 NOM 중에서는 HPI-N이 소수성 NOM 중에서는 HPO-car이 분리된 다른 NOM들에 비하여 K_s , K_i , K_c 값이 상대적으로 가장 높게 나타나고 있으며, 이것은 HPI-N과 HPO-car이 막의 공극 내부와 막 표면에서 주된 막 오염 물질로 작용하고 있음을 나타내는 것이다. 특히 이들 물질의 경우 막 공극 내부의 막 오염을 유발하는 것으로 나타났다. 10 kDa UF 막의 결과를 살펴보면 100 kDa UF 막의 경우와는 다소 다른 결과를 나타내고 있다. 소수성 NOM의 경우 거의 유사한 K_s , K_i , K_c 값을 보이고 있는 반면 친수성 NOM의 경우 HPI-N의 K_s , K_i , K_c 값이 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 10 kDa 막의 경우 소수성 NOM에 비하여 친수성 NOM 중 HPI-N이 상대적으로 주된 막오염 물질로 작용하는 것으로 나타났다.

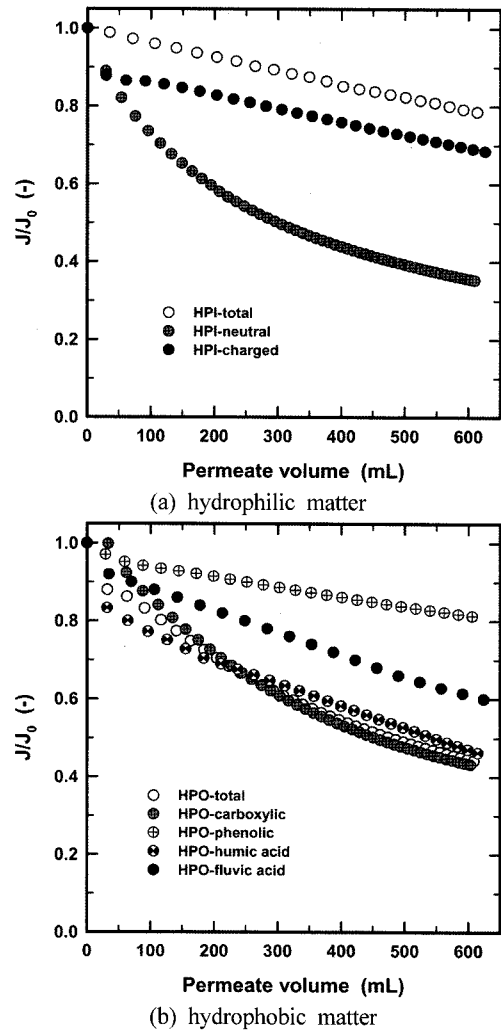


Fig. 4. Changes of permeate flux as a function of organic fraction matter using MWCO 100 kDa.

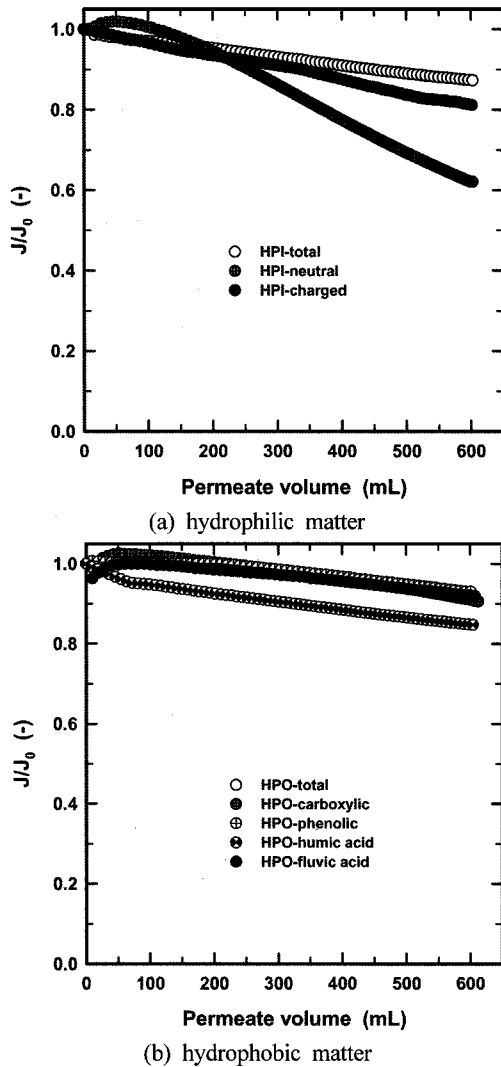


Fig. 5. Changes of permeate flux as a function of organic fraction matter using MWCO 10 kDa.

Table 4. Estimation of kinetic constant for each filtration models

	$K_s(m^{-3})$		$K_c(m^{-1})$		$K_f(min/m^3)$	
	10 kDa	100 kDa	10 kDa	100 kDa	10 kDa	100 kDa
HPI	0.15	0.65	0.13	0.06	0.98	2.03
HPI-C	0.15	0.56	0.11	0.07	0.92	1.87
HPI-N	0.61	1.11	0.55	0.4	3.97	10.2
HPO	0.14	1.5	0.09	0.26	0.81	5.55
FA	0.13	0.09	0.07	0.008	0.7	0.28
HA	0.17	0.85	0.11	0.1	1.01	2.82
HPO-car	0.16	1.23	0.12	0.31	0.99	8.18
HPO-phe	0.14	0.38	0.09	0.05	0.8	1.26

3.3. 막의 공극 크기에 따른 투과 flux 변화와 막 오염 메카니즘 분석

막의 공극 크기에 따른 막 오염 현상을 세부적으로 파악하기 위하여 MWCO 10 kDa, 100 kDa인 UF 막과 0.2 μm

MF 막을 이용하여 유기물 종류에 따른 투과 flux 변화를 살펴보았다. Fig. 6은 HPI-N과 HPI-C를 이용하여 막의 공극 크기에 따른 투과 flux 변화를 살펴본 것으로 Fig. 6(a)에 나타난 바와 같이 HPI-N의 경우 0.22 μm의 MF 막이 98%의 flux 감소를 보이고 있으며 100 kDa UF 막과 10 kDa UF 막이 각각 65%, 38%의 flux 감소율을 보이는 것으로 나타나 막의 공극 크기가 커질수록 투과 flux 감소가 크게 나타나고 있다. Fig. 6(b)에 나타난 HPI-C의 경우는 0.22 μm MF 막이 71%의 flux 감소를 보이고 있으며, 100 kDa UF 막, 10 kDa UF 막 순으로 각각 31%와 19%의 투과 flux 감소율을 보이고 있어 막 공극 크기가 커질수록 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 막의 공극 크기가 커질수록 공극 속으로 전달되는 NOM의 양이 많아지며, 공극 내로 전달된 NOM은 공극 내부에 흡착되어 공극 크기를 감소시켜 투과 flux 감소가 상대적으로 크게 나타나고 있다. Aoustin 등의 연구¹⁶⁾에서도 막의 공극 크기에 따라 투과 flux 변화를 보고하였는데 10 kDa 막에 비하여 100 kDa 막의 경우에 투과 flux의 감소가 더 크다고 보고하였다. Son 등의 연구¹⁷⁾에서도 100 kDa UF 막과 0.22 μm MF 막을 사용하여 다양한 전처리 공정의 적용에 따른 투과 flux의 변화를 조사한 결과, UF 막 보다는 MF 막에서의 flux 감소가 더 크게 나타나는 것으로 보고하였다. 또한, HPI-N의 경우 HPI-C에 비하여 투과 flux 감소를 더 많이 유발함을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 HPI-N은 polysaccharides, aldehydes, ketons 등의 화합물로 구성되어 있으며 이들 물질은 막 여과 공정에서 주요한 막 오염 물질로서 작용하기 때문이다. Fig. 7과 Fig. 8은 Fig. 6과 동일한 실험조건에서 소수성 NOM 계열인 카르복실기, 페놀기, HA와 FA를 이용하여 막의 공극 크기에 따른 투과 flux 변화를 살펴보았다. 그림에서 나타난 바와 같이 Fig. 6의 친수성 계열의 투과 flux 경향과 유사한 경향을 보이고 있다. Fig. 7(a)의 카르복실기를 사용한 경우 0.22 μm의 MF 막이 91%의 flux 감소를 보이고 있으며, 100 kDa UF 막, 10 kDa UF 막이 각각 57%, 10%의 flux 감소율을 보여 공극의 크기가 클수록 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있다. 페놀기의 경우 0.22 μm의 MF 막이 58%의 flux 감소를 보이고 있으며, 100 kDa UF 막, 10 kDa UF 막이 각각 19%, 7%의 flux 감소율을 나타내어 카르복실기와 비교하여 투과 flux의 감소경향은 유사하나 카르복실기에 비하여 투과 flux의 감소는 작게 나타났다. 또한 Fig. 8의 HA와 FA를 사용한 경우 마찬가지로 막의 공극 크기가 클수록 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있으며 방향족 성분이 강하며 분자량 상대적으로 큰 HA의 경우가 FA 보다 투과 flux 감소율이 더 크게 나타나고 있다. 이상의 투과 flux 변화와 막 오염 현상을 규명하기 위하여 막 오염 메카니즘 분석을 실시하여 Table 5에 나타내었다. 앞서 설명한 바와 같이 막 오염 메카니즘 분석에 대한 자세한 내용은 2.5절의 Table 3에 자세하게 나타내었으며 본 연구에서는 intermediate blocking 모델, standard blocking 모델, cake filtration 모델에 대한 분석결과를 나타내었다. 막의 공극 크기별 영향을 살펴보면 100 kDa의 경우 10 kDa 막

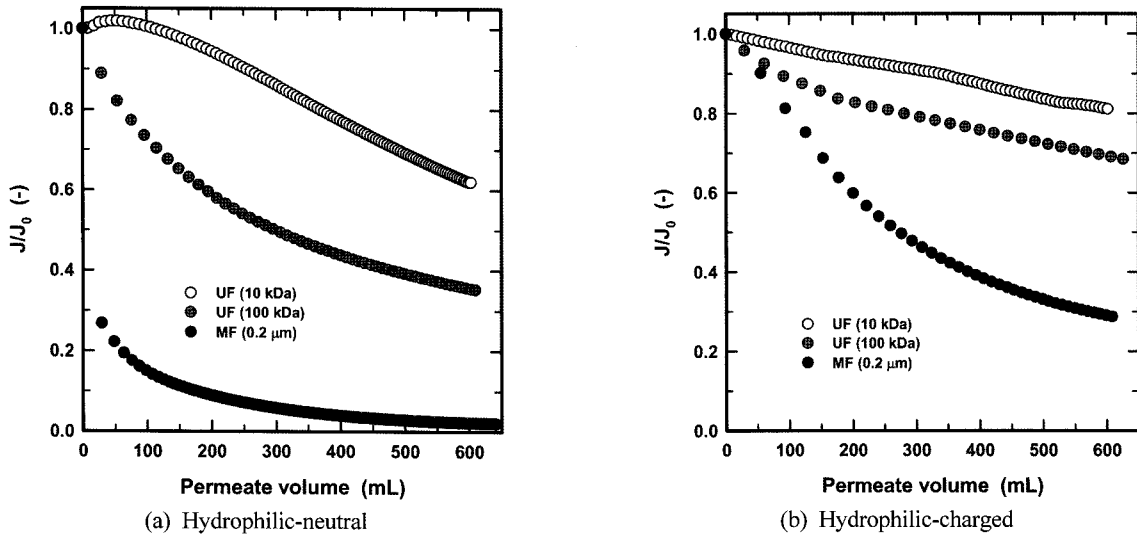


Fig. 6. Changes of permeate flux as a function of membrane pore size for hydrophilic matter.

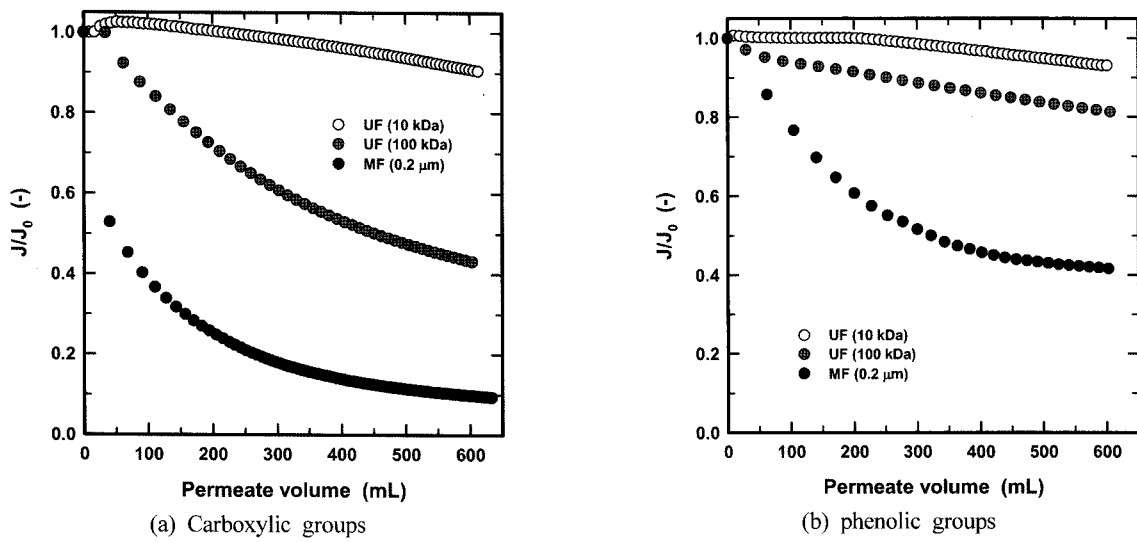


Fig. 7. Changes of permeate flux as a function of membrane pore size for functional group.

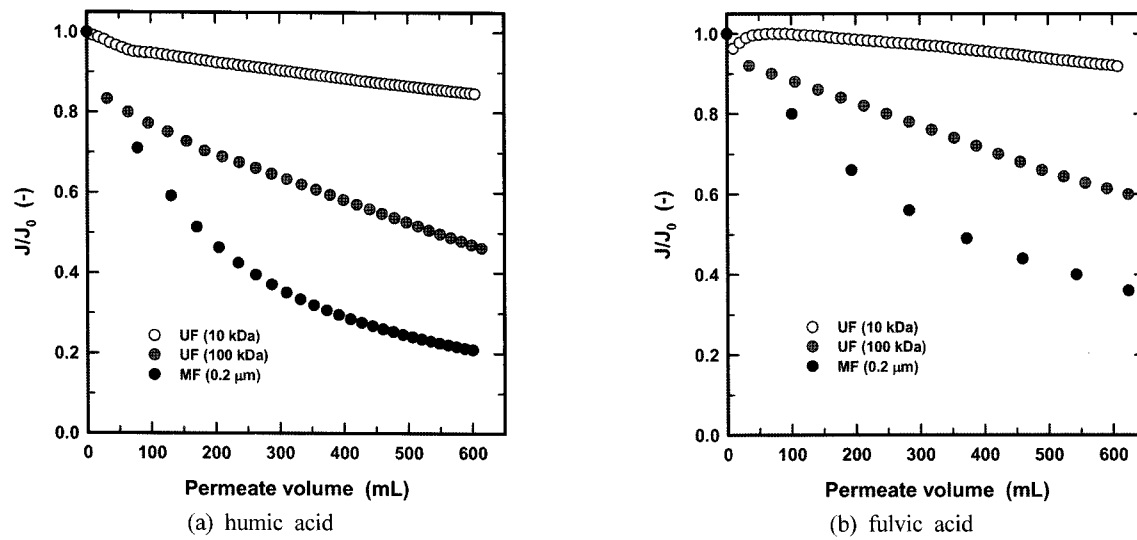


Fig. 8. Changes of permeate flux as a function of membrane pore size for hydrophobic matter.

Table 5. Estimation of kinetic constant for each filtration models

	$K_s(m^{-3})$			$K_c(m^{-1})$			$K_i(min/m^8)$		
	10 kDa	100 kDa	0.2 μm	10 kDa	100 kDa	0.2 μm	10 kDa	100 kDa	0.2 μm
HPI-C	0.15	0.56	1.68	0.11	0.07	0.37	0.92	1.87	12.73
HPI-N	0.61	1.11	0.98	0.55	0.4	3.68	3.97	10.2	30.9
FA	0.13	0.09	0.43	0.07	0.008	0.01	0.7	0.28	1.32
HA	0.17	0.85	2.42	0.11	0.1	0.27	1.01	2.82	13.4
HPO-car	0.16	1.23	1.43	0.12	0.31	0.93	0.99	8.18	20.21
HPO-phe	0.14	0.38	1.68	0.09	0.05	0.22	0.8	1.26	12.07

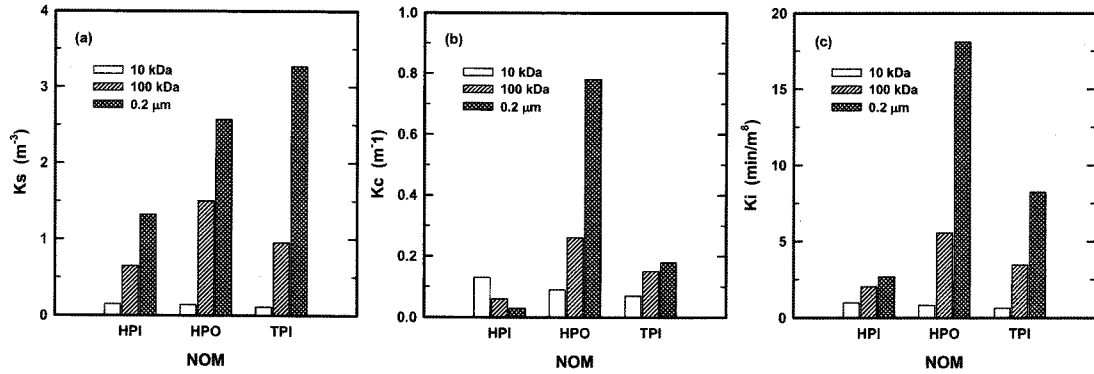


Fig. 9. Comparison of kinetic constant for each filtration models(NOMs matter).

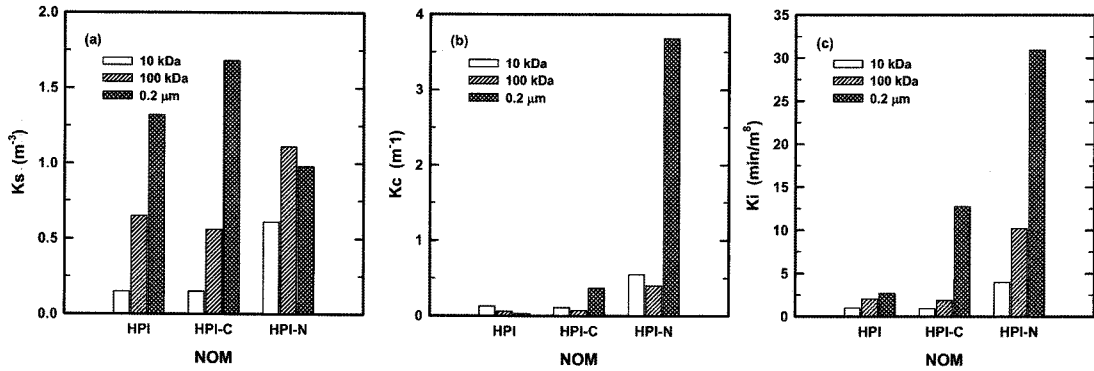


Fig. 10. Comparison of kinetic constant for each filtration models(Hydrophilic matter).

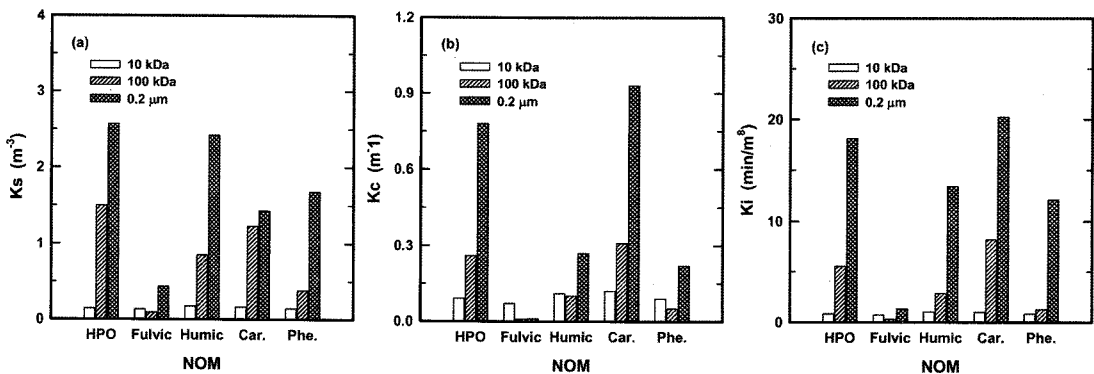


Fig. 11. Comparison of kinetic constant for each filtration models(Hydrophobic matter).

에 비하여 K_s , K_i 가 높게 나타나고 있으며 상대적으로 낮은 K_c 값을 보이고 있다. 친수성 NOM의 경우 100 kDa의 막에서는 막의 공극 내부에서의 막 오염 현상이 투과 flux 감소

의 주 원인이었으며, 10 kDa의 막에서는 막 표면에서 발생하는 막 오염이 투과 flux 감소의 주요인으로 작용하였다. 하지만 소수성 NOM의 경우 10 kDa와 100 kDa 막에서 막의

공극 크기에 상관없이 막 오염을 유발하는 주된 물질로 작용하였다. 또한 MF와 UF 막에 대한 영향을 살펴보면 NOM 성상에 관계없이 MF 막에서 상대적으로 높은 K_s , K_f , K_c 값을 보이고 있으며, 특히 K_f 의 영향이 상대적으로 크게 나타나고 있고, K_c 의 영향은 작게 나타나고 있다. 이러한 결과를 살펴보면 MF 막의 경우 막 공극 내부에 의한 막 오염 현상이 주된 원인으로 작용하고 있음을 알 수 있다. 이상의 실험결과를 종합하여 보면 100 kDa 이상의 공극이 큰 막의 경우 소수성 계열의 NOM이 막 오염의 주된 물질로 작용하며 막의 공극 내부에서 발생하는 막 오염이 투과 flux 감소의 주된 메카니즘으로 작용하며, 막 공극이 10 kDa 정도로 작은 막의 경우 친수성 계열의 NOM이 막 오염의 주된 물질로 작용하며 막 표면에서 발생하는 막 오염이 투과 flux 감소의 주된 메카니즘으로 나타났다. 본 연구에서 사용한 intermediate blocking 모델, standard blocking 모델, cake filtration 모델에 대한 분석결과를 종합하여 각 메카니즘 상수값을 측정하여 Fig. 9~11에 나타내었다.

3.4. NOM 분자량 분포 특성과 막 오염 현상

NOM 종류와 막의 공극 크기에 대한 여과 메카니즘 분석 결과를 바탕으로 막 오염을 유발하는 NOM에 대한 분자량 크기의 영향을 살펴보기 위하여 분류된 NOM에 대한 분자량 분포를 조사한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12(a)는 친수성, 소수성, 반친수성 NOM에 대한 분자량 분포를 나타내었으며 Fig. 12(b)는 소수성 NOM을 다시 휴믹산과 풀빅산, 그리고 카르복실기와 페놀기로 분류하여 분자량 크기 분포특성을 조사하였으며 Fig. 12(c)는 친수성 NOM을 neutral과 charged로 분류하여 분자량 크기 분포를 살펴보았다. Fig. 12에 나타난 바와 같이 전반적으로 2,000 g/mol 이하의 분자량에서 90% 이상의 분자량 크기 분포 범위를 보이고 있음을 알 수 있다. 각 NOM에 대한 분자량 크기 분포 특성을 살펴

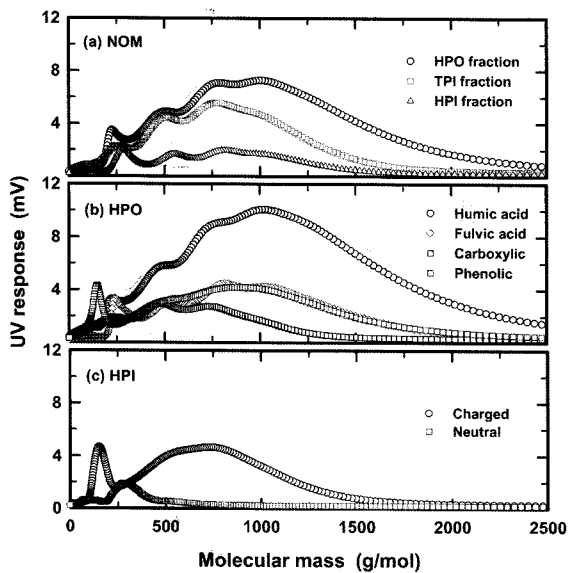


Fig. 12. Distribution of molecular mass on organic fraction matter.

보면 다른 NOM에 비하여 소수성 NOM의 경우 상대적으로 더 큰 분자량 분포를 나타내고 있으며, 소수성 NOM들 중 휴믹산의 경우 다른 소수성 NOM에 비하여 상대적으로 큰 분자량 분포를 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 친수성 NOM의 경우 전반적으로 charged가 neutral에 비하여 큰 분자량 분포를 나타내고 있다. 그러나 앞서 설명한 바와 같이 각 NOM의 경우 전반적으로 2,000 g/mol 이하의 분자량에서 90% 이상의 분자량 분포 범위를 보이고 있으며 앞서 실시한 투과 flux 변화에 대한 실험결과 분류된 각 NOM별 영향이 크게 나타나고 있다. 이러한 2가지 결과를 종합하여보면 막의 투과 flux 감소에 영향을 주는 인자는 NOM별 분자량 크기에 대한 영향 보다는 각 NOM들이 가지고 있는 전하특성과 분자구조 특성 등으로 나타나는 NOM별 물리·화학적 구조적 특성에 의하여 많은 영향을 받는 것으로 판단된다.

4. 결론

- 1) 분류된 NOM을 이용한 막 오염 평가 결과, 친수성 NOM 중 HPI-N, 소수성 NOM 중 HA와 카르복실기가 주된 막 오염 유발물질로서 작용하고 있었으며 100 kDa 이상의 막에서는 HPI-N, 카르복실기, HA, FA, HPI-C, 페놀기 순으로 막 오염을 많이 유발하는 것으로 나타났다. 10 kDa 막에서는 HPI-N, HPI-C, HA, 카르복실기, FA, 페놀기 순으로 막 오염을 많이 유발하는 것으로 나타났다.
- 2) 100 kDa UF 막의 경우 친수성 NOM에 비하여 소수성 NOM에서 상대적으로 K_s , K_f , K_c 값이 크게 나타났으며, 소수성 NOM의 경우 막 공극 내부와 막 공극 표면에서 막 오염 현상을 유발하는 것으로 나타났다. 또한 분리된 NOM들의 영향을 살펴본 결과, HPI-N과 HPO-C가 막 공극 내부에서 막 오염을 일으키는 주요 물질이었고, 10 kDa 막의 경우 HPI-N이 다른 NOM들에 비해 상대적으로 주된 막오염 물질로 나타났다.
- 3) 100 kDa 이상의 공극이 큰 막의 경우에는 소수성 계열의 NOM이 막의 공극 내부에서 막 오염을 유발한 것이 투과 flux 감소의 주원인이었으며, 10 kDa 정도의 공극이 작은 막의 경우 친수성 계열의 NOM이 막 표면에서 막 오염을 유발하는 메카니즘이 투과 flux 감소의 주요인으로 작용하였다.
- 4) 투과 flux 감소에 대한 NOM의 분자량 크기 분포에 대한 영향을 살펴본 결과, 분리된 각 NOM의 경우 전반적으로 2,000 g/mol 이하의 분자량에서 90% 이상의 분자량 분포 범위를 보이고 있으므로 막의 투과 flux 감소에 영향을 주는 인자는 NOM별 분자량 크기에 대한 영향 보다는 NOM별 가지고 있는 전하특성과 분자구조 특성 등으로 나타나는 NOM별 물리·화학적 구조적 특성에 의하여 많은 영향을 받고 있다.

참고문헌

1. MacCarthy, P. and Suffet, I. H., Introduction: Aquatic humic substances and their influence on the fate and

- treatment of pollutants. In *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Edited by I. H. Suffet and P. MacCarthy. Washington, D. C.: American Chemical Society(1989).
2. Krasner, S., McGuire, M. J., Jacangelo, J. G., Patania, N. L., Reagan, K. M., and Aietta, E. M., "The occurrence of disinfection by-products in drinking water in a nationwide survey," *Proceedings of AWWA Annual Conference*(1989).
 3. Wiesner, M. R. and Chellam, S., "The promise of membrane technology an expanded understanding of membrane technology is fostering new environmental applications," *Environ. Sci. & Technol.*, **33**(17), 360~366(1999).
 4. Thurman, E. M., *Organic Geochemical of Natural Waters*, Kluwer Academic, Boston, MA, U.S.A., pp. 497~498 (1985).
 5. Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S., and Toifl, M., "The use of cationic polymers as primary coagulants in water treatment. In *Chemical Water and Wastewater Treatment V*, Hahn, H. H., Hoffman, E. and Odegaard, H.(Eds), pp. 171~185, Springer, Berlin(1998).
 6. Hermia, J., "Constant pressure blocking filtration laws: application to power-law non-Newtonian fluids," *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **60**, 183(1982).
 7. Leenheer, J. A., Noyes, T. I., and Stuber, H. A., "Determination of polar organic solutes in oil-shale retort water," *Environ. Sci. & Technol.*, **16**(10), 714~723(1982).
 8. Leenheer, J. A. and Noyes, T. I., *A Filtration and Column-Adsorption System for Onsite Concentration and Fractionation of Organic Substances from Large Volume of Water*. U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2230, U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C.(1984).
 9. Reckhow, D. A., Bose, P., Bezbarua, B., Hesse, E. M., and Mcknight, A. P., *Transformations of Natural Organic Material during Preozonation*. EPA Report, U.S. Environmental Protection Agency, Drinking Water Research Division, Cincinnati, Ohio(1992).
 10. 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).
 11. Amy, G. and, Cho, J., "Interactions between natural organic matter(NOM) and membranes: rejection and fouling," *Removal of Humic Substances from Water*, Odegaard H.(Ed), IWA publishing, pp. 141~148(1999).
 12. Mackey, E. D., *Fouling of Ultrafiltration and Nanofiltration Membranes by Dissolved Organic Matter*, Dissertation, Rice University(1999).
 13. Jucker, C. and Clark, M. M., "Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes," *J. Membrane Sci.*, **97**, 37~52(1994).
 14. Lin, C. F., Liu, S. H., and Hao, O. J., "Effect of functional group of humic substances on UF performance," *Water Res.*, **35**(10), 2395~2402(2001).
 15. Jung, C. W., Han, S. W., and Kang, L. S., "Characteristic of organic substances adsorption onto membrane materials," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **24**(8), 1339~1348(2002).
 16. Aoustin, E., Schafer, A. I., Fane, A. G., and Waite, T. D., "Ultrafiltration of natural organic matter," *Sep. and Puri. Tech.*, **22**(23) 63~78(2001).
 17. Son, H. J., Hwang, Y. D., Roh, J. S., Ji, K. W., Sin, P. S., Jung, C. W., and Kang, L. S., "Application of MIEX[®] pre-treatment for ultrafiltration membrane process for NOM removal and fouling reduction," *Water Sci. & Technol.: Water Supply*, **5**(5), 15~24(2005).