

## 저압 막여과 혼성공정을 이용한 고도 정수처리

정지현\* · 추광호\*\*† · 박학순\*\*

\*한국수자원공사 수자원연구원 상하수도연구소, \*\*경북대학교 환경공학과  
(2004년 9월 10일 접수, 2007년 9월 14일 채택)

### Low Pressure Hybrid Membrane Processes for Drinking Water Treatment

Ji-Hyun Chung\*, Kwang-Ho Choo\*\*†, and Hak-Soon Park\*\*

\*Water Resources Research Institute, K-Water, 462-1 Jeonmin-Dong, Yusung-Gu, Daejeon, 305-390, Korea  
\*\*Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Sankyok-Dong 1370, Buk-Gu, Daegu, 702-701, Korea

(Received September 10, 2007, Accepted September 14, 2007)

**요약:** 현재 막여과 공정은 정수처리에서 많은 관심을 받고 있다. 그러나 막여과 공정은 저압 운전이 가능한 정밀/한외여과 분리막을 이용할 때는 효과적인 용존성 유기물 제거가 이루어지지 않으며 막오염 현상으로 분리막의 투과도 감소가 일어난다. 고압 분리막을 이용할 경우 양질의 수질은 얻을 수 있으나 고압 운전으로 인하여 운전비용의 소모가 높다. 따라서 최근 분리막의 효율적인 정수처리 적용과 성능 향상을 위해서 다른 물리화학적 공정과 결합한 혼성공정에 대한 다양한 접근이 이루어지고 있다. 본 연구에서는 혼성공정으로 응집, 흡착, 특정 화학반응, 막표면 코팅 등과 정밀/한외여과 공정을 결합한 경우의 특징, 처리효율, 고려사항 등을 고찰하였다.

**Abstract:** Membrane filtration processes are increasingly popular for drinking water treatment that requires high quality of water. Low pressure membrane (LPM) processes such as microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF), however, are ineffective in the removal of dissolved organic matter and also membrane fouling is still an important issue to be resolved. High pressure membranes (HPMs) may guarantee better water quality, but at the high energy consumption. Thus, various approaches to combine LPM processes with other physicochemical methods have been recently made to achieve their efficiency to the level comparable to that of HPM processes. In this work, therefore, hybrid processes that coupled MF/UF with coagulation, adsorption, chemical reactions (e.g., chelation and oxidation) are reviewed regarding system design and performance and also membrane surface modifications conducted by grafting and polyelectrolyte multilayer formation were assessed.

**Keywords:** low pressure membrane, hybrid system, coagulation, adsorption, surface modification

### 1. 서론

오늘날 수질오염의 심화로 인하여 수자원에 대한 관심이 날로 높아지고 있는 가운데 양질의 음용수를 생산하기 위해 고도 정수처리가 요구되고 있는 실정이다. 특히 수중의 자연산 유기물 및 합성 유기물과 같은 용존성 미량 오염물질과 미세 입자 및 바이러스 등의 병원균과 같은 콜로이드성 물질에 대한 효과적인 제거가

요구된다. 현재 국내의 경우 일반적인 정수처리로 응집-침전-여과-염소처리 공정을 거쳐 음용수를 생산·공급하고 있다. 하지만 이러한 처리로는 산업화로 인해 원수 중 점차 증가되고 있는 미량의 유기물을 제거하기에는 어려움이 많다. 특히 원수 중 가장 문제시 되는 자연산유기물(NOM)은 정수처리 과정에서 염소와 반응하여 트리할로메탄(THMs)이나 할로아세트산(HAAs)과 같은 유기염소화합물을 생성시키는데 이 물질들은 암을 유발시키는 것으로 알려져 있다[1]. 따라서 이에 대한

†주저자(e-mail : chookh@knu.ac.kr)

규제가 국내외적으로 강화되고 있는 실정이며 미국 EPA에서는 자연산 유기물을 원수의 물리화학적 특성에 따라 적정비율 이상 살균 전에 제거하도록 법제화하고 있다.

최근 원수 중의 자연산 유기물의 효율적 제거를 위해 고도응집, 오존처리, 막여과 공정 등의 새로운 고도 정수처리 기술이 개발되고 있다. 이들 중 대상 오염물질들을 분리막의 세공 크기에 따라 용이하게 제거할 수 있는 막여과 공정이 소규모 정수장의 경우 적합한 공정으로 인식되어 많은 이목을 끌고 있는 실정이다. 또한 막여과 공정은 기존의 처리공정에 쉽게 접목 가능하며 막의 충전율이 높아 기존의 정수처리공정보다 소요공간이 적게 필요하며 화학적 조성변화나 상변화 없이 운전이 가능하고, 자동화 및 운전조작이 용이해 인력적은 고립지역에도 적용이 가능하다.

그러나 이러한 분리막 공정도 취약점이 있는데 가장 큰 문제가 바로 막오염 현상이다[2-5]. 즉, 오염물질에 의해 세공이 막히거나 좁아져 분리막의 투과능력이 감소될 수 있다. 특히, 양질의 음용수 생산을 위해 효과적인 제거가 요구되는 자연산 유기물과 콜로이드는 막오염을 일으키는 주원인 물질로도 작용한다. 이 두 물질은 pH에 따라 표면 특성이 변하면서 막표면에서 분리되지 않고 막표면 위에 쌓이거나 흡착되어 막세공의 크기를 더 좁게 만든다. 이러한 막오염을 방지하기 위하여 약품 세정이 필요할 뿐만 아니라 막의 교체 주기도 짧아져 운전비용의 상승을 초래한다. 따라서 현실적으로 정수처리 공정에 적용되는 막여과 공정은 병원균의 완벽한 제거를 목적으로 한외여과(UF) 정도의 분리막 공정이 주로 고려되고 있는 실정이다. 한외여과는 3기압 이하의 낮은 압력에서 운전되며 용질과 세공의 크기 차이로 인해 용질의 제거가 이루어진다. 그러나 단일 한외여과법으로는 자연산 유기물의 제거가 효과적이지 못할 뿐만 아니라 유기물의 부착현상으로 막오염도 심화되는 문제가 발생한다. 역삼투막과 나노여과막의 경우는 용존성 유기물, 콜로이드 등의 제거율이 매우 우수하다[6]. 그러나 운전시 고압이 요구되므로 운전 비용이 많이 든다는 단점이 있다.

따라서 최근 저압용 정밀/한외여과 분리막과 물리화학적 공정을 조합한 다양한 혼성공정의 개발 및 응용에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있는 실정이다. 특히, 용존성 유기물을 효과적으로 제거하기 위하여 막여과

공정과 응집, 활성탄 흡착 등이 이용되고 있다. 더욱이 이러한 공정은 저압 분리막의 단점인 막오염 현상 제어 뿐만 아니라 유기물 제거에도 효과적인 것으로 나타나고 있다. 그러므로 본 총설에서는 저압 막여과와 응집, 흡착, 특정 화학반응, 막표면 코팅 등 하이브리드 막여과 시스템의 특징과 성능에 대하여 고찰하고자 한다.

## 2. 응집과 막여과 혼성공정

현재 막여과 공정에서 문제시 되고 있는 막오염 현상은 막투과 속도를 감소시키거나 분리막의 투과압력을 증가시켜 에너지 효율을 저하시킨다. 또한 오염물질의 제거율에도 악영향을 줄 수 있으므로 운전시 고려되어야 할 중요한 요소 중의 하나이다. 막오염 현상은 아무런 전처리 없이 분리막 단독으로 사용할 경우 더욱 빈번하게 발생한다. 따라서 이를 해결하고자 정수처리에서 원수를 취수한 후 응집제를 투여할 수 있는 반응조를 설치하거나, 막여과 공정 전에 직접 인-라인으로 응집제를 주입하는 방식으로 운전한다.

원수 중에 콜로이드(colloid) 상태로 현탁되어 존재하는 미세 입자는 수용액 상에서 부유하면서 매우 안정되게 존재한다. 특히, 입자 표면에 음전하 혹은 양전하와 같은 전기를 띠고 있는 경우 서로 간의 반발력으로 인해 더욱 응집되기 어렵다. 즉, 콜로이드성 입자는 정전기적 반발력에 의해 매우 안정된 상태를 유지하게 된다. 응집 작용은 높은 전하(2가 혹은 3가 전하)를 갖는 화학약품(응집제)을 투여하여 전기적으로 중화시킴으로써 이러한 표면 전위에 의한 입자 간의 반발력을 최소화시키고, 입자의 성장을 유도한다. 원수 중에 존재하는 자연산 유기물들은 작용기로 카르복실기, 페놀기 등을 가지고 있는 데 일반적으로 중성 pH 조건에서 카르복실기는 음전하를 가지게 된다. 따라서 화학 응집을 통한 자연산 유기물을 제거할 수 있는 주요 메커니즘을 요약하면 다음과 같다[7-9].

- 양이온 금속 응집제에 의한 용존성 혹은 콜로이드성 NOM의 전기중화;
- 휴메이트(humate) 및 펄베이트(fulvate) 형태로 화학침전;
- 투입된 금속 응집제에 의해 형성된 수산화물예로 의 표면 흡착.

콜로이드성 유기물의 응집에 의한 제거는 전기중화 작용에 의한 전기 이중층 두께의 감소, 응집제 자체의 침강에 의한 쓸기작용(sweep flocc)으로 입자의 포획 등에 의해 이루어진다. 이러한 응집 현상에 영향을 주는 인자로는 응집제의 종류, 원수의 pH, 이온 강도, 그리고 온도 등 다양하다[9]. 일반적으로 응집된 입자들은 크기가 증가하므로 막표면에 축적될 경우 막오염을 감소시킬 가능성이 크다. 따라서 막의 세척주기가 길어지고 막의 화학적 손상도 감소되어 막의 교체주기가 증가하게 된다.

그러나 응집과 막여과를 결합한 최적 조건은 일반적으로 응집 실험에서 행하는 최적조건과는 다를 수 있다. 왜냐하면 응집공정에서는 입자를 최대한 성장시켜 중력침강을 원활히 수행하는 것으로 목표로 하지만 응집/막여과 하이브리드 공정에서는 적정 응집으로 막투과 성능을 극대화시키는 것이 필요하기 때문이다. Lee 등[10]은 다양한 응집제 투입조건에서 응집된 플록의 물리적 특성(입자의 비저항, 플록의 크기 등)과 분리막의 여과특성의 상관성을 심도 있게 분석하였다. 케이크의 비저항은 플록침강(sweep flocc) 조건보다 전하중화 조건에서 훨씬 높은 막투과도를 나타내었다.

또한 응집 전처리는 자연산 유기물의 제거 효율도 증가시키므로 여과수의 수질 향상에 기여한다[11]. 일반적으로 알룸(alum), 철염, polyaluminium chloride (PACl), 폴리머 등의 응집제를 원수에 투입하여 응집한 후 분리막으로 여과시키는 경우 저압용 한외여과막이나 정밀여과막으로도 처리효율을 향상시킬 수 있다. 다양한 응집제와 분리막의 조합에 의한 자연산 유기물 제거효율 및 막투과도 변화가 Table 1에 요약되어 나타나 있다. 응집제를 투입하지 않고 분리막 단독으로 정수처리를 할 경우 유기물은 거의 제거되지 않지만 응집제를 투입한 경우에는 응집제의 종류, 투입량 등에 따라 영향을 받기는 하지만 30% 이상의 상대적으로 높은 유기물 제거율을 보였다. 특히, 자연산 유기물의 제거율 측면에서 UV<sub>254</sub> 흡광도 제거율이 용존성유기탄소(DOC) 제거율보다 항상 높게 나타났다. 높은 자외선 흡광도를 갖는 소수성의 자연산 유기물이 전체 DOC 성분 중 응집에 의해 용이하게 제거되고 있음을 보여준다고 하겠다.

응집제로 알룸을 투입할 경우 탁도는 매우 효과적으로 제거되었으나[12,15], 막의 역세척 주기 및 투과도에

따라 용존성 유기물의 제거율은 차이가 있었다. 동일한 막투과도를 유지할 때 역세척 주기가 길어질수록 DOC의 제거율이 높아지는 경향을 보였다[15]. 또한 pH에 따른 UV<sub>254</sub> 및 TOC 제거율의 차이도 나타났는데, 알칼리 영역에서보다 산성 및 중성 영역에서 제거율이 더 좋은 것으로 나타났다. 막 오염도 및 막 세척 후 투과율 회복률 역시 pH에 따라 차이를 나타냈는데, 알칼리 영역과 비교하였을 때 산성 및 중성 영역에서 보다 적은 막오염과 높은 투과율 회복을 보였다[12-14]. 응집제로 PACl을 투입하였을 때 교반의 유무 및 막여과 방식에 따라 오염물질 제거율에 차이를 나타냈다. 십자흐름(crossflow)과 막힌(dead-end) 여과 운전 모두에서 PACl을 투입하였을 때 막투과도가 향상되었고, UV<sub>254</sub> 제거율도 교반이 있을 경우 PACl (투입농도 = 4.1 ppm as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 투입하였을 때 각각 35.7%, 36.3%로 나타났으며, 교반이 없을 경우는 각각 33.3%, 34.3%로 나타났다[16]. 막의 재질에 따라 제거율의 차이도 나타났는데, polyethersulphone (PES) 막과 regenerated cellulose (RC) 막의 경우를 살펴보면 PES 막의 경우가 자연산 유기물 제거에 좀 더 효율적인 것으로 나타났다. 이는 PES 막이 RC막보다 더 소수성이고 물리적으로 조밀한 구조를 가지고 있기 때문인 것으로 평가되었다[13].

### 3. 흡착과 막여과 혼성공정

정수처리에서 많이 사용되는 흡착제로는 활성탄이 있으며 최근 산화철 입자(IOP)과 같은 새로운 형태의 정수처리용 흡착제가 등장하고 있다[11,18-22]. 흡착/막여과 하이브리드 공정도 유기물 제거 효율 향상 및 막오염 감소를 이룩하기 위해 운전되고 있다. Table 2에 요약된 바와 같이 탁도가 낮고 NOM의 농도가 높은 지표수를 원수로 사용한 경우 정밀여과 공정의 전처리로 분말활성탄(PAC)을 사용하였을 때 막투과도 감소율은 단일 막여과 공정의 경우와 유사하게 약 50% 이상으로 크게 나타났다. 이는 용존성의 NOM이 콜로이드 물질보다 막투과도 감소율에 더 큰 영향을 미친다는 것을 나타낸다[11]. 또한 활성탄에 의해 제거되지 않는 비흡착성 유기물이 여전히 막오염을 유발하고 있음을 시사해 준다.

PAC의 원료에 따라서도 제거율 및 막투과도가 다르게 나타났는데 목재 원료 PAC (WB), 석탄 원료 PAC

Table 1. A Summary of the Performance of MF/UF Membranes with the Addition of Coagulants in Water Treatment

Raw water		Membrane		Coagulant		Relative water			Rejection, %		Ref.
DOC, mg/L	Turbidity, NTU	Type	Material	Type	Dose, mg/L as Al	permeability	DOC	Turbidity	UV <sub>254</sub>		
UV <sub>254</sub> , cm <sup>-1</sup>	Pore size										
9.0	3.9	MF	PP	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O	3.2	0.5	46	-	69	11	
2.7	0.53	UF	PES	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 14H <sub>2</sub> O	2.34	-	-	96~99	>90	12	
			RC	ACH	1.67	-	35	-	-		
9.43	-	UF	PES	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 17H <sub>2</sub> O	3.59	-	72	-	92	13	
			RC	-	-	-	69	-	89		
9.43	-	UF	PES	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O (14.3 ≤ n ≤ 15)	3.59	0.78	-	-	90	14	
											UF
				NaAlO <sub>2</sub>	3.59	0.63	-	-	77		
	0.425			Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O (14.3 ≤ n ≤ 15)	3.59	0.97	-	-	90		
		UF	RC	PACl	3.59	0.95	-	-	79		
				NaAlO <sub>2</sub>	3.59	0.90	-	-	70		
3.27~4.54	9.8~14.5	UF	PES	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	5.0	0.76~0.89	30.5~59.5	>99	-	15	
			PVPy								
2.3~2.9	2~5	UF	PSf	PACl	2.17	-	-	-	44.1	16	

ACH: Aluminum chlorohydrate (has the formula of Al(OH)<sub>2.66</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(Cl)<sub>3</sub> with basicity of 82%); PES: polyethersulphone; PP: polypropylene; PSf: polysulfone; PVPy: polyvinylpyrrolidone; RC: regenerated cellulose.

Table 2. A Summary of the Performance of MF/UF Membranes with Various Adsorbents in Water Treatment

Raw water		Membrane			Adsorbent		Relative water permeability			Rejection, %		Ref.
DOC, mg/L	Turbidity, NTU	UV <sub>254</sub> , cm <sup>-1</sup>	Type	Material	Pore size	Type	Dose, mg/L	Type	DOC	Turbidity	UV <sub>254</sub>	
9.0	3.9	-	MF	PP	0.2 μm	PAC	100		0.17	68	-	11
						HA	125		0.6	67		44
3.7	-	0.085	MF	PE	0.4 μm	WB	250		0.73	69	-	47
						CB	750		0.76	82		71
11.7	1.95	0.432				MIEX <sup>R</sup>	10			71	66	88
						CB	40			91 <sup>a</sup>	88 <sup>a</sup>	97 <sup>a</sup>
0.69	0.035	2.2	MF	PVDF	0.22 μm	MIEX <sup>K</sup>	10		-	45	59	63
						CB	40			82 <sup>a</sup>	64 <sup>a</sup>	86 <sup>a</sup>
2.75	0.8~6	-	MF	PVDF	0.65 μm	WB	1000		0.9	99.7	-	20
8.6		0.161	UF	PAN	110,000 Da	CWZ30	100		0.5	56	-	64
									0.83	14		
3.81	33	-	UF	PES	20,000 Da	PSf	50		0.89	13		22
							100		0.91	13		
							100		0.98	12		
2.4~2.9	31~39	0.071~0.079	UF	PES	100,000 Da	IOP	100 <sup>b</sup>		0.7	42	-	59
									0.7	42	-	24

CB: Coal-based PAC; CWZ30: commercial PAC (Gryfiskand, Hajnówka, Poland); HA: coconutshell-based PAC; IOP: iron oxide particles; MIEX<sup>R</sup>: magnetic ion exchange resin; PAC: commercial powdered activated carbon (Sigma); PAN: polyacrylonitrile; PE: polyethylene; PVDF: polyvinylidene fluoride; WB: wood-based PAC.

<sup>a</sup> combining with MIEX<sup>K</sup>  
<sup>b</sup> unit: mg/L as Fe

(CB), 그리고 야자 원료 PAC (HA)를 이용한 실험에서 같은 양의 PAC를 주입하였을 경우 HA, WB, CB 순으로 UV<sub>254</sub> 제거율이 나타났다. Thiruvengkatachari 등[23]의 연구에서 각 활성탄을 최적의 주입량으로 첨가하고 정밀여과와의 혼성 공정을 운전한 경우 UV<sub>254</sub> 제거율은 CB, WB, HA 순으로 나타났으며, 투과도 감소도 동일 순으로 작게 나타났다. 한편, 원수에 MIEX<sup>®</sup> (magnetic ion exchange resin)만을 주입하여도 DOC, 탁도, 그리고 UV<sub>254</sub> 제거율이 크게 개선되었는데 PAC 흡착 공정을 거치면서 제거율이 더욱 향상되고 정밀여과막의 여과저항 증가율도 감소하는 것으로 나타났다[19].

활성탄 흡착을 조합한 한외여과 공정에서도 NOM 제거 및 막투과도 변화는 정밀여과막의 경우와 마찬가지로 많이 개선됨을 알 수 있었다[21-24]. 용액의 pH가 원수 중 유기물 제거효율에 미치는 영향을 살펴본 결과, 응집 공정과는 달리 활성탄 흡착 공정에서는 오염물질 제거에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다[21]. PAC 주입량에 따른 활성탄/한외여과 혼성 공정의 막투과도 변화를 살펴본 결과 활성탄의 주입량이 늘어날수록 막투과도 감소가 점차 완화되었다[22].

분말활성탄(PAC) 흡착과 막여과 하이브리드 공정의 경우 앞서 언급한 바와 같이 몇몇 보고에서 유기물 제거율 향상과 동시에 막오염을 저감시킬 수 있었다. 그러나 모든 상황에서 막오염 감소가 이루어진 것은 아니었다[25,26]. 오히려 활성탄의 첨가로 인해 막오염이 심화되는 경우도 보고되었으나 아직 이러한 상반된 연구 보고에 대한 명확한 규명은 이루어지지 못하고 있다. 또한 활성탄/분리막 혼성공정의 경우 많은 양의 폐활성탄 슬러지가 발생한다는 문제점이 있다.

이와 같은 문제점을 극복하기 위해 산화철과 같이 재생이 용이한 새로운 흡착제와 막여과의 혼성공정에 관한 연구가 진행되고 있다[27]. 회분식 흡착 실험을 했을 때 산화철은 활성탄에 비해 초기에 많은 양의 유기물을 흡착하는데 이는 산화철의 흡착점이 주로 외부 표면층에 있어 유기물과 쉽게 접촉이 일어날 수 있기 때문이다. 반면 활성탄의 경우는 흡착점이 내부 공극 내에 존재하므로 확산에 의해 내부 세공으로 이동하는데 상대적으로 긴 시간이 소요되어 느린 흡착 제거를 보이는 것으로 사료된다. 전염소 처리가 산화철 흡착/한외여과 공정에 미치는 영향을 살펴본 결과 전염소 투입량이 증가할수록 UV<sub>254</sub>의 제거율은 감소하였으나, 활성탄 흡착/

한외여과 공정에서의 UV<sub>254</sub>의 제거율은 변화가 없었다. 이는 자연산 유기물이 염소와 반응해 소독 부산물을 형성하는데 이 소독부산물이 활성탄에는 쉽게 흡착되지만 산화철에는 흡착이 쉽게 일어나지 않기 때문에 추측되었다. 또한 전염소 처리시 콜로이드 물질이 산화작용에 의해 분해되면서 크기가 작아져 막 표면에서 보다 조밀한 케이크 층을 형성하여 막투과도 감소가 더 크게 일어났다[24].

#### 4. 특정화학반응과 막여과 혼성공정

정수처리에서 막여과와 조합되고 있는 특정화학 반응으로는 킬레이트화 반응, 고도산화 등이 있는데, 화학적 결합 및 분해 반응과 막여과를 결합시켜 오염물질의 제거 및 막투과도 향상을 도모하고 있다.

킬레이트화 반응을 응용하는 공정으로는 고분자 전해질(기존 정수처리에서 고분자 응집제로도 사용됨)을 주입하여 원수 중의 특정 오염물질(예, 질산성 질소)를 제거할 수 있다[28]. 양이온 고분자 전해질은 음이온을 띠는 질산성 질소와 반응하여 킬레이트를 형성하고 이 킬레이트를 분리막에 의해 배제함으로써 용존성 이온을 다공성 분리막(한외여과막)으로 제거하는 것이 가능하다. 질산염의 제거율은 고분자 전해질의 주입양이 많을수록 증가하지만 고분자 전해질의 투입량이 높을 경우 막오염을 심화시킬 수 있다(Table 3). 이 외에도 음이온성 고분자 전해질을 이용하여 용존성 금속이온을 제거하는 공정들이 소개되었고, 화학평형 모델을 이용하여 Mn 제거율에 대한 모델링이 시도되었다[29]. 특히, 원수 중에 상대적으로 높은 농도로 존재하는 배경 금속인 Ca, Mg 등과의 경쟁 반응은 Mn의 제거율을 감소시켰고, Mn의 모델식에 의한 예측에서 제거율은 모델링 인자 중 킬레이트 수(chelation number)에 가장 민감하였다. 오염물질의 제거율은 고분자 전해질의 분자량과 구조에도 영향을 받았다. 같은 수의 기능성기가 있더라도 고분자 전해질의 분자량이 클수록 제거율은 다소 감소하는 것으로 나타났는데, 이것은 긴 고분자의 경우 고분자의 코일링에 의한 물리적 방해작용(steric hindrance)으로 말미암아 오염물질의 접근성이 상대적으로 낮아지기 때문으로 추측되었다. 가지형의 고분자 전해질이 선형의 고분자보다 높은 제거율을 나타내었는데 이는 고분자 가지에 있는 기능기에 이온들이 보다

**Table 3.** A Summary of the Performance of Polyelectrolyte-enhanced UF Membranes in Water Treatment

Type	Feed water		Membrane		Reaction	Polyelectrolyte	Process	Rejection		Ref.
	Source	Main components	Material	Pore size				Relative water permeability	Target Efficiency, %	
Synthetic	-	5 mg/L MG	PSf	13,000 Da	Chelation	PDADMAC	PSf/PDADMAC, 20 mg/L	64		
						PSS	PSf/PVA, 50 mg/L	87	MG	
						PVA	PSf/PSS, 45 mg/L	98		
Synthetic	-	5 mg/L BG	PSf	13,000 Da	Chelation	PDADMAC	PSf/PADAMAC, 5 mg/L	64		17
						PSS	PSf/PVA, 30 mg/L	80	BG	
						PVA	PSf/PSS, 30 mg/L	100		
Synthetic	-	5 mg/L NF	RC	30,000 Da	Chelation	P25K	PSf/PVA, 40 mg/L	40	NF	
						P75K	PSf/PSS, 10 mg/L	100		
						PDADMAC	3,000 Da/P25K	78.5		
Synthetic	-	42 mg/L NaHCO <sub>3</sub>	RC	100,000 Da	Chelation	P250K	30,000 Da/P75K	79.6	Nitrate	28
						P250K	100,000 Da/PDADMAC	85.5		
						P250K	30,000 Da/P250k	74.2		

BG: Brilliant green (C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S, MW 482.65); MG: malachite green oxalate (C<sub>48</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> · 2C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MW 927.03); NF: new fuchsin (C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>CIN<sub>3</sub>, MW 365.91); PDADMAC: poly(diallyl dimethylammonium chloride) (average MW 400,000~500,000); PSS: poly(sodium-4-styrene sulfonate) (average MW 70,000); PVA: poly(vinyl alcohol) (average MW 40,000); P25K: poly(dimethylamine-co-epichlorohydrin) (MW 25,000); P250K: poly(dimethylamine-co-epichlorohydrin) (MW 25,000); P75K: poly(dimethylamine-co-epichlorohydrin-co-ethylenediamine) (MW 75,000).

쉽게 접근할 수 있기 때문으로 추정되었다. 막투과도의 감소는 다공성 막일 때 더 뚜렷한 추이를 나타냈다.

한편, 올리브 가공폐수의 처리를 위해 고도산화 공정(AOP)으로 자외선과 과산화수소를 이용하여 처리한 뒤 한외여과막으로 다시 처리하였을 때 높은 총유기탄소(TOC) 및 화학적 산소요구량(COD) 제거율을 얻을 수 있었다[30]. 과산화수소에 자외선 조사할 경우 생성되는 하이드록실 라디칼( $\cdot\text{OH}$ )이 강력한 산화제로 작용을 하여 농약, 미량 독성물질 등의 유기 오염물질도 효과적으로 제거할 수 있는 것으로 보고되었다[31]. 오존 처리와 막여과 혼성공정을 코크 가공폐수 처리에 적용한 경우 오존산화에 의해 처리된 비율을 살펴보면 총 COD의 약 65%, UV<sub>254</sub>의 92%, 색도의 85%, 그리고 조류 제거 100%로 나타났다[32]. 이와 같은 접근은 정수 처리에서도 유사하게 적용될 수 있으며 난분해성인 휴믹물질의 제거에 효과적일 수 있다. 고도산화와 막여과를 이용한 휴믹물질의 제거와 관련하여 광촉매 분해와 한외여과를 이용하여 휴믹산, 4-니트로페놀, 염료 등을 효과적으로 분해할 수 있었으며 분리막은 사용한 광촉매를 효과적으로 분리하는 역할을 하였다[33,34]. 염소 전처리를 통한 막여과 정수처리의 효율을 높이기 위한 접근도 산화와 막여과를 조합한 공정의 하나라고 할 수 있다. 예를 들어, 원수 중에 철 혹은 망간이 존재할 경우 정밀/한외여과막으로 제거하는 데는 한계가 있으므로 염소처리를 통해 용존성의 철 혹은 망간을 산화시킨 후 분리막을 이용해 효과적으로 제거함으로써 용존성 물질을 다공성 분리막을 이용해 처리할 수 있었다[35]. 이 경우 산화철 혹은 산화망간에 의한 막오염이 유발되었는데 산성 용액을 이용한 주기적인 역세로 어느 정도 막오염을 완화시킬 수 있었다. 또한 광촉매 반응을 침지형 정밀여과막과 결합하여 자연산 유기물의 제거율의 변화를 살펴보았는데, 광촉매(TiO<sub>2</sub>) 투입량의 증가에 따라 반응속도가 증가하였지만 과량의 촉매 주입시에는 오히려 반응속도 향상에 부정적으로 작용하였다[36].

## 5. 막표면 코팅을 통한 분리막 성능 향상

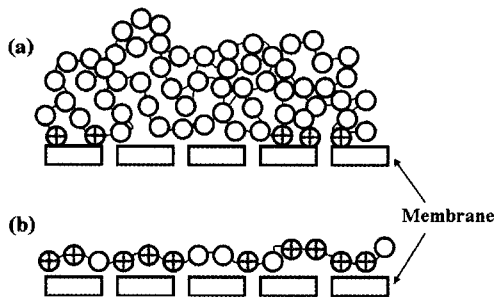
분리막 표면의 코팅은 크게 물리적 코팅과 화학적 코팅으로 구분되며, 두 접근방법 모두 막 표면에 전하를 부여하거나 친수성을 변화시키기 위해서 이루어진다.

물리적 코팅은 막표면에 입자, 고분자 전해질 등의 다중층(multilayer)을 형성하는 것이고, 화학적 코팅은 막 표면을 고분자 그래피팅(grafting)을 통해 새로운 화학 물질을 붙이는 것이다. 화학적 코팅이 물리적 코팅에 비하여 강한 화학결합에 의해 표면개질이 이루어지므로 안정되기는 하지만 결합된 화학반응이 일어나는 동안 원래 분리막의 물성이 영향을 받을 수 있고, 부착시킬 수 있는 물질에도 한계가 있으며, 개질된 막이 오염될 경우 개질된 특성을 상실하므로 화학세척이 필수적으로 요구된다. 화학적 코팅의 한 방법으로 방사선 그래프트 중합법을 들 수 있는데, 다공성 막에 전자선을 조사시킨 후 기존의 막 위에 고분자 그래프트 중합하는 것이다[37]. 그러나 물리적 코팅은 코팅층의 안정성은 상대적으로 낮지만, 다양한 종류의 물질을 코팅물질로 사용할 수 있으며 코팅층이 물리화학적으로 영향을 받을 경우 쉽게 새로 코팅할 수 있는 장점이 있다.

특히, 고분자 전해질을 코팅제로 사용할 경우 고분자 전해질의 특성 및 코팅된 표면(substrate)에 따라 코팅 특성이 영향을 받는다[38]. 막표면에 고분자 전해질을 코팅하는 경우 표면전하에 따라 차이를 보이는데 코팅시 주요 구동력은 표면전하와 고분자 전해질 백본에 따라 전하그룹 사이에 정전기적 인력이 상이하게 유도된다. 그리고 이때 이온세기가 증가하면서 고분자 전해질의 흡착이 증가한다. 이는 염분의 농도가 증가하면서 전기적 반발력이 약화되어 많은 양의 고분자 전해질이 코팅층을 형성할 수 있기 때문이다[39]. 물론, 전기적 인력으로 인해 고분자 전해질은 반대전하의 표면에 쉽게 코팅된다. 그리고 이온세기는 고분자 전해질과 반대전하 표면 사이의 전기적인 상호작용에 큰 영향을 미친다[40]. 그리고 분리막 표면에 전하를 띤 기능기를 도입하기 위해 고분자 전해질로 코팅층을 형성할 경우 Fig. 1에서 묘사된 것과 같이 전하밀도가 높은 고분자 전해질이 전하밀도가 낮은 경우보다 상대적으로 얇은 코팅층을 형성한다[40-42].

고분자인 poly(vinyl alcohol) (PVA)을 한외여과 막에 코팅할 때 최적화를 위하여 각기 다른 정도의 가수분해(88~89%에서 98~99%)와 분자량(13,000~23,000에서 85,000~124,000 g/mol)을 가진 PVA를 이용하여 시험하였다[43]. 96%의 가수분해 정도와 높은 분자량(85,000~124,000 g/mol)을 가진 PVA가 코팅되었을 때, 가장 우수한 물리화학적, 기계적 물성을 나타냈다. 표면 친수



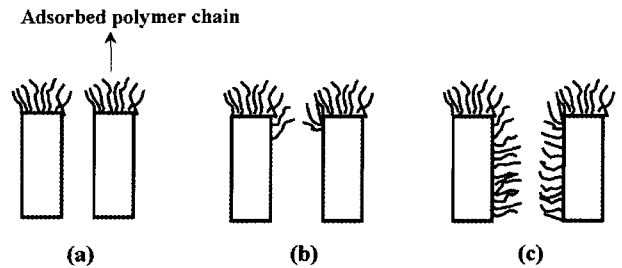


**Fig. 1.** Illustration of the conformation of low charge density (a) and high charge density (b) polyelectrolytes adsorbed on oppositely charged surfaces [42].

화로 인해 막투과도가 일반 한외여과막에 비해 상당히 개선되었으며 이물질 오일 용액을 이용한 유기물 제거율은 거의 유사한 수준을 유지하였다.

무기 용질을 제거하기 위하여 폴리술폰 재질의 한외여과막에 고분자 전해질인 poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS)를 여과하였을 때 PSS의 흡착으로 인하여 막표면은 음전하를 가졌다[44]. PSS의 흡착정도는 막의 세공 크기에 크게 의존하였고, 막의 세공 크기가 작을수록 PSS가 막의 세공 내부에 들어가지 못하고 오직 막 표면에만 형성을 되었고, 막의 세공이 클수록 막의 세공 내부에 고분자가 들어가 오염물질을 제거하는 데 보다 긍정적인 효과를 나타내었다(Fig. 2). PSS로 코팅된 분리막은 NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>과 같은 이온을 투과시켰을 때 정전기적인 반발력으로 인해 NaCl은 약 11~19% 제거가 가능하였고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>은 28~56%까지 제거되었다(Table 4). 한외여과막 표면에 polyacrylic acid (PAA)를 킬레이트제로 투입한 경우 낮은 농도를 투입한 경우에는 질산성 질소의 제거가 거의 이루어지지 않았으나 많은 양의 PAA를 투입할 경우(-COOH: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 몰비 100:1로 높은 경우)에는 약 60%의 질산성 질소를 제거할 수 있었다[45]. 이는 앞서 설명한 바와 유사하게 역상에 투입된 PAA가 분리막 표면에 흡착될 수 있으며, 일정농도 이상에서 조밀하게 흡착되어 전기적 반발력에 의해 질산성 질소를 배제할 수 있었던 것으로 사료된다.

NOM 제거를 위하여 폴리이서-술폰 재질의 막에 다양한 종류의 고분자 전해질(methacrylic acid (MA), acrylic acid (AA), 2-acrylamido glycolic acid (AAG), (2-hydroxyethyl)-methacrylate (HEMA), N-vinylformamide (NVF))을 막 표면에 그래피팅한 경우 막의 분획분자량(MWCO)이 변화하였는데, 이에 따라 막의 상대투과도



**Fig. 2.** Schematic representation of possible mechanisms of PSS adsorption on the membranes having different pore sizes: (a) narrow pore, (b) medium pore, and (c) large pore [44].

가 0.1~1.0의 넓은 범위로 나타날 뿐만 아니라, NOM 제거율도 40~84%로 다양하게 나타났다[46].

## 6. 결 론

고도 수처리 공정에서 막여과와 응집, 흡착, 화학반응, 및 분리막 자체의 표면처리를 조합한 하이브리드 시스템의 특징에 대하여 고찰하였다. 막여과와 응집을 조합한 경우 응집 조건(pH, 응집제 투여량 등)이 탁도나 UV<sub>254</sub> 제거 등 혼성공정의 효율에 영향을 미쳤으나 시스템의 효율성을 최적화하기 위해서는 단순 응집처리에서와는 다른 응집조건이 결정이 요구되었다. 막여과와 흡착을 조합한 경우 흡착제는 저압의 다공성 분리막이 제거할 수 없는 용존성 유기물을 제거함으로써 제거효율은 향상시켰으나 막오염 제어 측면에서는 부정적인 연구결과도 보고되고 있다. 즉, 흡착제의 주입을 통해 막오염이 오히려 심화될 수 있다. 그러나 이에 대한 명확한 원인규명이 아직 이루어지지 못하고 있다.

막여과와 특정 화학반응을 조합한 혼성 수처리 시스템에서는 용존성 물질의 킬레이트 형성 및 고도산화에 의한 산화 제거가 가능하였다. 또한 막표면 코팅을 통한 정수처리 공정은 코팅된 고분자 물질과 제거하고자 하는 오염물질의 기능기 전하 간의 정전기적 특성을 이용하여 오염물질을 제거하는 것으로 저압 분리막을 이용하여 나노여과 수준의 오염물질 제거 효과를 얻을 수 있었다. 코팅방법에 있어 화학적인 결합과 물리적인 다층 겔층 형성의 방법이 제시되고 있는데 코팅의 장기간 안정성 측면에서는 화학적 결합이 우수하나, 표면처리의 용이성, 재코팅 등 운전 측면에서는 물리적 코팅이 매력적인 것으로 나타났다. 분리막 표면 코팅 시 물리적으로 표면에 두꺼운 겔층을 형성하는 방법은 투과도

Table 4. A Summary of the Performance of Chemically Modified UF Membranes in Water Treatment

Type	Feed water		Membrane		Surface modification		Process	Relative water permeability		Rejection		Ref.	
	Source	Main components	Material	Pore size	method	material		Target	Efficiency, %	Target	Efficiency, %		
Synthetic	-	500 ppm NaCl	PES	9,000 Da	Coating	PSS	9,000 Da/PSS	0.95	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56	-	-	
	-	500 ppm CaCl <sub>2</sub>		35,000 Da									19
	-	500 ppm Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		85,000 Da									5
Natural Kranji reservoir	8.04~10.20 mg/L TOC	-	PES	58,000 Da 27,000 Da 60,000 Da	Grafting	AAG HEMA MA	58,000 Da/AAG	0.1	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28	73	46	
							58,000 Da/HEMA	0.9	NaCl	11	40		
							58,000 Da/MA	0.37	CaCl <sub>2</sub>	< 5	71		
							27,000 Da/AAG	0.58	-	-	85		
							27,000 Da/HEMA	1.0	NOM	-	38		
							27,000 Da/MA	0.69	-	-	84		
							60,000 Da/AAG	-	-	-	55		
							60,000 Da/HEMA	-	-	-	52		
							60,000 Da/MA	-	-	-	68		

AAG: 2-Acrylamido glycolic acid; HEMA: (2-hydroxyethyl)-methacrylate; MA: methacrylic acid.

를 다소 감소시키지만 화학적 개질로 막표면을 친수화하는 경우 오히려 투과도 향상도 가능하였다. 위에서 소개된 혼성공정 외에 향후 다양한 형태의 새로운 혼성 공정들이 개발될 것으로 예측되며, 공정의 조합에 따른 상승효과로 개별 공정의 문제점을 해결함으로써 처리수의 수질 향상 및 시스템 성능의 현저한 개선이 기대된다.

### 감 사

본 연구는 2007년도 한국과학재단 특정기초연구사업(R01-2007-000-20690-0)의 일부 지원을 받아 수행되었습니다. 그리고 환경부의 환경기술인력양성지원사업의 장학금 지원에 감사드리는 바입니다.

### 참 고 문 헌

1. A. W. Zularisam, A. F. Ismaila, and R. Salim, "Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review", *Desalination*, **194**, 211 (2006).
2. N. H. Lee, G. Amy, and J. Lozier, "Understanding natural organic matter fouling in low-pressure membrane filtration", *Desalination*, **178**, 85 (2005).
3. M. D. Kennedy, H. K. Chun, V. A. Q. Yangali, B. G. J. Heijman, and J. C. Schippers, "Natural organic matter (NOM) fouling of ultrafiltration membranes: fractionation of NOM in surface water and characterisation by LC-OCD", *Desalination*, **178**, 73 (2005).
4. N. H. Lee, G. Amy, and J. P. Croué, H. Buisson, "Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM)", *Water Res.*, **38**, 4511 (2004).
5. N. E. Park, B. S. Kwon, S. D. Kim, and J. W. Cho, "Characterizations of the colloidal and microbial organic matters with respect to membrane foulants", *J. Membr. Sci.*, **275**, 29 (2006).
6. Q. Li and M. Elimelech, "Synergistic effects in combined fouling of a loose nanofiltration membrane by colloidal materials and natural organic matter", *J. Membr. Sci.*, **278**, 72 (2006).
7. G. Cathalifaud, M. T. W. Mossa, and M. Mazet, "Performed ferric hydroxide flocs as adsorbents for humic substances", *Water Sci. Technol.*, **27**, 55 (1993).
8. C. Crozes, P. White, and M. Marshal, "Enhanced coagulation: its effect on NOM removal and chemical costs", *J. AWWA*, **87**, 78 (1995).
9. J. Duan and J. Gregory, "Coagulation by hydrolysing metal salts", *Adv. Colloid. Interf. Sci.*, **100-102**, 475 (2003).
10. J. A. Lee, S. H. Lee, M. H. Jo, P. K. Park, C. H. Lee, and J. W. Kwak, "Effect of coagulation conditions on membrane filtration characteristics in coagulation-microfiltration process for water treatment", *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3780 (2000).
11. T. Carroll, S. King, S. R. Gray, B. A. Bolto, and N. A. Booker, "The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment", *Water Res.*, **34**, 2861 (2000).
12. K. Y. J. Choi and B. A. Dempsey, "In-line coagulation with low-pressure membrane filtration", *Water Res.*, **38**, 4271 (2004).
13. K. K. Malgorzata, "Application of ultrafiltration integrated with coagulation for improved NOM removal", *Desalination*, **174**, 13 (2005).
14. K. K. Malgorzata, "Impact of pre-coagulation on ultrafiltration process performance", *Desalination*, **194**, 232 (2006).
15. J. J. Qin, M. H. Oo, K. A. Kekre, F. Knops, and P. Miller, "Reservoir water treatment using hybrid coagulation-ultrafiltration", *Desalination*, **193**, 344 (2006).
16. P. K. Park, C. H. Lee, S. J. Choi, K. H. Choo, S. H. Kim, and C. H. Yoon, "Effect of the removal of DOMs on the performance of a coagulation-UF membrane system production for drinking water production", *Desalination*, **145**, 237 (2002).
17. X. Tan, N. N. Kyaw, W. K. Teo, and K. Li, "Decolorization of dye-containing aqueous solu-

- tions by the polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration (PEUF) process using a hollow fiber membrane module”, *Sep. Purif. Technol.*, **52**, 110 (2006).
18. R. Thiruvengkatachari, W. G. Shim, J. W. Lee, R. B. Aim, and H. Moon, “A novel method of powdered activated carbon (PAC) pre-coated micro-filtration (MF) hollow fiber hybrid membrane for domestic wastewater treatment”, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **274**, 24 (2006).
  19. R. Fabris, E. Y. Lee, C. W. K. Chow, V. Chen, and M. Drikas, “Pre-treatments to reduce fouling of low pressure micro-filtration (MF) membranes”, *J. Membr. Sci.*, **289**, 231 (2007).
  20. W. S. Guo, S. Vigneswaran, H. H. Ngo, and H. Chapman, “Experimental investigation of adsorption-flocculation-microfiltration hybrid system in wastewater reuse”, *J. Membr. Sci.*, **242**, 27 (2004).
  21. S. Mozia and M. Tomaszewska, “Treatment of surface water using hybrid processes adsorption on PAC and ultrafiltration”, *Desalination*, **162**, 23 (2004).
  22. L. C. Koh, W. Y. Ahn, and M. M. Clark, “Selective adsorption of natural organic foulants by polysulfone colloids: Effect on ultrafiltration fouling”, *J. Membr. Sci.*, **281**, 472 (2006).
  23. R. Thiruvengkatachari, W. G. Shim, J. W. Lee, and H. Moon, “Effect of powdered activated carbon type on the performance of an adsorption-microfiltration submerged hollow fiber membrane hybrid system”, *Korean J. Chem. Eng.*, **21**, 1044 (2004).
  24. T. W. Ha, K. H. Choo, and S. J. Choi, “Effect of chlorine on adsorption/ultrafiltration treatment for removing natural organic matter in drinking water”, *J. Colloid Interface Sci.* **274**, 587 (2004).
  25. C.-F. Lin, S.-H. Liu, and O. J. Hao, “Effect of functional groups of humic substances on uf performance”, *Water Res.* **35**, 2395 (2001).
  26. C.-F. Lin, Y.-J. Huang, and O. J. Hao, “Ultrafiltration processes for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment”, *Water Res.* **33**, 1252 (1999).
  27. K. W. Lee, K. H. Choo, S. J. Choi, and K. Yamamoto, “Development of an integrated iron oxide adsorption/membrane separation system for water treatment”, *Water Sci. Technol. Water Supply*, **2**, 293 (2002).
  28. X. Zhu, K. H. Choo, and J. M. Park, “Nitrate removal from contaminated water using polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration”, *Desalination*, **193**, 350 (2006).
  29. S. C. Han, K. H. Choo, S. J. Choi, and M. M. Benjamin, “Modeling manganese removal in chelating polymer-assisted membrane separation systems for water treatment”, *J. Membr. Sci.*, **290**, 55 (2007).
  30. M. Drouiche, V. Le Mignot, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, A. Pauss, and N. Mameri, “A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining UF and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> techniques”, *Desalination*, **169**, 81 (2004).
  31. S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, and E. Gareia-Calvo, “Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art”, *Water Res.*, **34**, 366 (2000).
  32. F. J. Benitez, J. L. Acero, A. I. Leal, and F. J. Real, “Ozone and membrane filtration based strategies for the treatment of cork processing wastewaters”, *J. Hazard. Mater.*, (2007), doi:10.1016/j.jhazmat.2007.07.007.
  33. S. A. Lee, K. H. Choo, C. H. Lee, H. I. Lee, T. Hyeon, W. Choi, and H. H. Kwon, “Use of ultrafiltration membranes for the separation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in drinking water treatment”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1712 (2001).
  34. J. Ryu, W. Choi, and K. H. Choo, “Photocatalyst-membrane hybrid reactor: performance and characterization”, *Water Sci. Technol.*, **51**, 491 (2005).
  35. K. H. Choo, H. Lee, and S. J. Choi, “Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment”, *J. Membr. Sci.*, **267**, 18 (2005).
  36. K. W. Park, K. H. Choo, and M. H. Kim, “Use of a combined photocatalysis/microfiltration system

- for natural organic matter removal”, *Membr. J.*, **14**, 149 (2004).
37. J. H. Kim, W. J. Na, B. S. Kim, and M. Kim, “Chiral separation of tryptophan by immobilized BSA (bovine serum albumin) membrane”, *Membr. J.*, **16**, 133 (2006).
38. P. M. Claesson, E. Poptoshev, E. Blomberg, and A. Dedinaite, “Polyelectrolyte-mediated surface interactions”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **114-115**, 173 (2005).
39. M. Ullner and C. E. Woodward, “Orientational correlation function and persistence lengths of flexible polyelectrolytes”, *Macromolecules*, **35**, 1437 (2002).
40. P. Linse, “Adsorption of weakly charged polyelectrolytes at oppositely charged surfaces”, *Macromolecules*, **29**, 326 (1996).
41. O. Rojas, M. Ernstsson, R. D. Neuman, and P. M. Claesson, “X-ray photoelectron spectroscopy in the study of polyelectrolyte adsorption on mica and cellulose”, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10032 (2000).
42. O. Rojas, M. Ernstsson, R. D. Neuman, and P. M. Claesson, “Effect of polyelectrolyte charge density on the adsorption and desorption behavior on mica”, *Langmuir*, **18**, 1604 (2002).
43. X. Wang, D. Fang, K. H. Yoon, B. S. Hsiao, and B. Chu, “High performance ultrafiltration composite membranes based on poly(vinyl alcohol) hydrogel coating on crosslinked nanofibrous poly(vinyl alcohol) scaffold”, *J. Membr. Sci.*, **278**, 261 (2006).
44. A. V. R. Reddy, D. J. Mohan, A. Bhattacharya, V. J. Shah, and P. K. Ghosh, “Surface modification of ultrafiltration membranes by preadsorption of a negatively charged polymer I. Permeation of water soluble polymers and inorganic salt solutions and fouling resistance properties”, *J. Membr. Sci.*, **214**, 211 (2003).
45. S. C. Han, K. H. Choo, S. J. Choo, and M. M. Benjamin, “Removal of manganese from water using combined chelation/membrane separation systems”, *Water Sci. Technol.*, **51**, 349 (2005).
46. W. Xi, W. Rong, L. Zhansheng, A. G. Fane, “Development of a novel electrophoresis-UV grafting technique to modify PES UF membranes used for NOM removal”, *J. Membr. Sci.*, **273**, 47 (2006).