

휴믹산 용액 및 자연수의 한외여과: 제거율, 막오염 및 세척특성 비교

남미연·추광호[†]

경북대학교 환경공학과

(2008년 3월 3일 접수, 2008년 3월 17일 채택)

Ultrafiltration of Humic and Natural Water: Comparison of Contaminants Removal, Membrane Fouling, and Cleaning

Mi-Yeon Nam and Kwang-Ho Choo[†]

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, 1370 Sankyook-Dong, Buk-Gu, Daegu 702-701, Korea

(Received March 3, 2008, Accepted March 17, 2008)

요약: 자연산 유기물과 미세 입자는 분리막을 이용한 수처리 공정에서 반드시 제거되어야 하는 주요한 물질이다. 특히 휴믹물질은 막오염을 일으키는 자연산 유기물의 대표적인 물질로 알려져 있어 막여과 정수처리와 관련된 많은 연구에서 정수 원수를 모사하기 위해 이용되고 있다. 본 연구에서는 휴믹산 용액과 자연수의 한외여과시 막여과 및 세척 특성을 비교 분석하여 분리막 모듈의 실제 정수 원수 적용시 휴믹산 용액을 이용한 모사수가 가지는 대표성을 검토하고자 하였다. 정수 원수의 막투과도는 5 mg/L 휴믹산 용액의 여과와 거의 같은 양상을 보였으나 유기물 및 탁도 제거율 측면에서 차이를 보였다. 용존성 유기물의 제거율은 휴믹산 용액에 비해 자연수의 제거율이 아주 낮으며 자연수 내에 존재하는 유기물은 분리막에 의해 거의 제거되지 않음을 알 수 있었다. 모사수의 제거율이 상대적으로 높게 나타난 이유는 유입수 내 유기물의 분자량 분포와 UV₂₅₄ 및 SUVA 값으로부터 휴믹산 용액 내 유기물의 크기 배제 및 소수성 흡착 때문인 것으로 사료된다. 미세 입자 제거의 경우 입자 분포에 있어서 상대적으로 작은 크기의 카올린을 함유한 모사수가 자연수에 비해 한외여과 처리수의 탁도가 더 낮게 나타났다. 이는 입자 크기 자체보다는 입자의 형태가 분리막에 의한 입자 제거에 영향을 미치는 것으로 추정된다. 또한 화학세정을 통한 막성능 회복률의 경우 비슷한 막투과도를 보이며 오염을 일으킨 경우에도 모사수가 자연수에 비해 다소 높은 회복률을 보였고, 이 또한 모사수의 한계를 드러낸다고 하겠다.

Abstract: NOM and fine particles are the main target materials in water treatment using membranes. Particularly, humic substances extracted from soils are frequently used in many fundamental studies representing natural organic matter in raw water for drinking water treatment. In this study, ultrafiltration (UF) of artificial humic water and natural river water was conducted and the characteristics of removal efficiency and permeability were compared. In the UF of river water, the transmembrane pressure increased in the same pattern with that of 5 mg/L humic water. For the removal of organic matter and fine particles, however, two types of feed water had shown different trends. Kaolin particles and humic acids added to artificial water were better removed, while colloids and organics in natural water were relatively poorly removed. From the UV₂₅₄ and GPC analyses, it seemed that the hydrophobicity and size of humic substances contributed to the greater removal of organic matter. The UF membrane applied for humic water also showed a higher flux recovery by caustic chemical cleaning than that for river water.

Keywords: ultrafiltration, drinking water, humic acid, kaolin, hydrophobicity, particle size distribution

[†]주저자(e-mail : chookh@knu.ac.kr)

1. 서 론

산업화 및 도시화에 따라 상수원으로 유입되는 유해 물질들은 급속하게 증가하고 있으며 그 종류도 다양화되고 있다. 응집, 침전, 여과, 소독으로 구성된 기존의 정수처리 공정의 주요처리 대상은 현탁물질과 염소 소독에 의해 불활성화되는 병원성 미생물에 국한되어 있어 한계에 이르게 되었고, 새로운 방식에 의한 정수처리기술이 필요한 시점에 이르렀다. 분리막 공정은 수질에 있어서 막세공 또는 분획분자량에 따라 제거되는 오염물질이 명확하여 강화된 수질기준을 만족시키기 위해 효율적으로 적용되고 있다. 특히 한외여과의 경우 탁도, 조류는 물론 바이러스 및 병원성 미생물의 제거가 가능하여 정수처리 공정에서 많이 이용되고 있다. 또한 막여과 공정은 다른 물리화학적 처리 공정과 적절히 혼성 시스템을 구성하여 비교적 쉽게 원하는 수질을 맞출 수 있다. 특히 한외여과 공정은 정밀여과와 함께 저압운전이 가능하여 높은 경제성을 보이며 적용되고 있으나, 막여과 만으로는 용존 유기물의 제거가 효과적으로 이루어지지 않는 문제점을 보이기도 한다. 따라서 자연산 유기물과 같은 용존성 유기물과 탁도를 유발하는 미세입자의 효율적 제거 및 분리막의 성능 향상을 위해 정밀여과, 한외여과와 흡착, 응집, 막표면 개질 등의 물리화학적 공정을 조합한 저압 막여과 혼성공정이 먹는 물의 고도 처리를 위해 성공적으로 적용되고 있다 [1-3].

그러나 막여과 공정은 조작시간이 증가함에 따라 막표면 또는 막세공 내에 입자상 용질, 콜로이드, 거대분자 등의 유·무기물들이 가역적, 비가역적으로 침지되어 막투과도가 감소되는 막오염 현상이 발생한다. 막표면의 농도분극은 막표면에 발생하는 용질의 가역적 침지 현상으로 조작조건의 변화로서 상당한 정도까지 제어 가능하나, 막세공 내 혹은 막표면에 흡착되거나 침지된 막오염 물질은 단순히 조작조건을 변화시키는 방법으로는 제어가 거의 불가능하여 실제 분리막 응용시 심각한 문제를 야기시키게 된다[4]. 정수처리시 한외여과막의 오염 현상은 주로 미세입자와 용존성 유기물에 의해 발생하는 것으로, 특히 정수 원수 내 자연산 유기물은 소수성이 커서 막오염을 쉽게 일으키며, 분리막에 의한 제거도 쉽게 이루어지지 않는 것으로 알려져 있다[5-8]. 자연산 유기물은 자연수계 내에 존재하며 자연 상태에서 더 이상 분해되지 않고, 기존의 정수 처리

공정에 의해서도 제거가 어려운 물질이며, 후염소처리 공정에서 발생하는 트리할로메탄이나 할로아세트산과 같은 소독부산물의 전구물질로 알려져 있어 분리막을 이용한 정수처리공정에서 반드시 제거되어야 하는 물질이기도 하다. 또한 자연산 유기물에 의해 발생하는 분리막 오염 현상은 막여과 정수처리 공정의 효율을 결정짓는 주요한 인자가 되므로, 막오염 메커니즘 및 제어방안에 관한 연구가 중점적으로 이루어지고 있다[9].

자연산 유기물과 같은 용존성 유기물에 의한 막오염의 정도는 농도, pH, 이온강도 등 용액의 물리화학적 특성과 온도, 압력차, 유입유속 등 조작조건에 따라 크게 달라지며, 분리막의 재질이나 특성도 크게 영향을 미친다. 유입수의 농도를 증가시키면 일반적으로 막표면의 농도분극현상과 막세공 내의 비가역적 오염을 유발시켜 막투과도를 감소시키며, 고농도의 유입수는 막표면에 형성된 막오염층의 고형화를 유발시킨다. 또한 pH와 이온강도는 유기물의 크기 및 형상, 전하량 등에 영향을 미쳐 막재질과의 상호작용력이 달라지게 되어, 막표면의 오염층 형성과 이에 따른 막투과도 감소에 크게 영향을 미친다[10-12]. 특히 용액에 칼슘이온 등의 금속성 양이온이 존재할 경우 막오염을 더욱 가속화시키는 것으로 알려져 있으며, 용액 내 이온들이 막오염 형성 및 제거 메커니즘에 미치는 영향에 관한 연구들이 보고되고 있다[13-15].

유입수의 특성 및 조작조건과 함께 분리막의 특성 또한 막투과도 및 막오염도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 소수성 막은 친수성 막보다 상대적으로 막오염이 크게 발생하는 경향을 보이며, 특히 자연산 유기물과 같은 용존성 유기물은 소수성이 강해 막오염을 심하게 유발하는 것으로 알려져 있다[16]. 이러한 막오염의 제어를 위해 막소재에 있어 친수성 물질들을 사용할 경우, 대부분의 친수성 고분자 물질은 유기용매 및 물리적 힘에 약한 특성을 보이며, 한외여과에 적합한 다공성 막구조로의 제작이 어려운 경우도 있어 상업용 한외여과막의 대부분은 소수성 고분자 물질을 기본 막소재로 사용하고 있으며, 많은 연구에서 polyvinylidene fluoride, polysulfone 등의 소수성 고분자 물질을 기본 막소재로 이용하고 있다[17]. 또한 소수성 소재의 막표면에 친수성의 고분자 또는 단량체를 열, 플라즈마, UV 및 개시제를 사용하여 표면에 그래프팅 또는 계면중합하여 막오염을 저감시키거나, 물리화학적 강도 면에서 취약성을 띄는 고분자막 대신 운전 및 제

생에 용이한 세라믹막이 많이 이용되기도 한다[18,19].

한편 막오염이 일어난 분리막은 주기적인 역세척 등을 통해 오염물질을 제거하여 막투과도를 회복시킬 수 있으나, 점차 이러한 물리적인 세척 등에 의해서도 제거가 되지 않는 비가역적 저항이 증가하게 되면 화학세척을 실시하게 된다[20]. 화학세척은 화학약품을 사용하여 막세공 내 또는 막표면에 흡착된 오염물질을 제거하는 것으로 높은 세척 효율을 기대할 수 있으나, 분리막의 변형이나 수명단축을 초래할 수 있으므로 적용 주기에 한계가 있다. 또한 오염물질의 종류나 막의 화학적 강도에 따라 세척제의 종류, 농도 및 세척시간을 달리 적용한다. 세척제로는 NaOH, HNO₃, H₃PO₄, citric acid, HCl 등의 산성 또는 염기성 용액과 NaOCl, H₂O₂ 와 같은 산화제 등이 이용되고 있으며 그 외에도 SDS, EDTA, 효소 등이 화학세척에 적용되고 있다. 특히 유기물에 의한 막오염의 경우 NaOH와 NaOCl을 이용한 화학세척이 높은 효율을 보이며, 유입수 내 금속성 양이온이 존재하는 경우 EDTA 또한 높은 세척효율을 보이는 것으로 알려져 있다[21-23]. 화학세척은 화학약품을 단독 또는 혼합시켜 사용하기도 하며, 세척효율의 향상을 위해 단독 화학약품을 차례로 적용하기도 한다[24]. 이러한 막여과 특성, 막오염 및 세척 특성 등 정수처리를 위한 한외여과공정의 전과정을 연구하는 데 있어, 직접 정수 원수를 대상으로 하는 경우 여러 가지 유, 무기 오염물질들이 포함되어 원인을 규명하고 막성능을 평가하는 데 어려움이 따른다. 따라서 막여과 정수처리에 관련된 많은 연구에서 자연산 유기물을 모사하기 위해 자연계의 토양 혹은 원수에서 추출한 휴믹물질을 적용하고 있다[25-27]. 또한 정수 원수 내 입자물질의 제거능 및 영향을 분석하기 위한 여러 연구에서는 원수 내 콜로이드 물질을 모사하기 위해 카올린을 적용하고 있다[28-30]. 그러나 이러한 모사수와 자연수가 여과 및 세척 특성의 차이를 보일 경우 모사수에 의한 결과를 실제 정수원수에 그대로 적용하여 해석할 수 없게 된다. 따라서 본 연구에서는 정수 원수와 모사수가 나타내는 한외여과의 특성을 비교 분석하여 분리막 모듈의 실제 정수원수 적용시 휴믹산 용액을 이용한 모사수가 가지는 대표성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 장치

원수를 이용한 막투과도 및 막저항 실험은 모사수와 정수원수를 대상으로 이루어졌고, 모사수는 TOC 농도를 달리하여 실험하였다. 정수 원수는 정수처리장 내 유입원수를 직접 샘플링하여 사용하였다. 정수장 내 도수된 정수 원수는 스크린을 통하여 큰 이물질이 제거된 후 통합 침사지로 유입되며, 이와 동시에 염소가 투입되어 일부 유기물이 제거되므로, 침사지로 유입되기 전의 원수를 샘플링 하였으며, 실험 전 실제 침사지 내 체류시간에 해당하는 20분 정도 침전시켜 모래와 같이 비중이 비교적 무거운 물질을 침강시킨 후 상등수를 취하여 실험을 수행하였다. 원수의 채취는 낙동강 수계의 대구광역시 D 정수장에서 수행되었으며 채수한 후 4°C에서 냉장 보관하였다.

모사수로는 휴믹산 용액을 이용하였으며 여과 및 막오염 메커니즘에 관여하는 이온들의 영향을 고려하여 칼슘과 마그네슘 등 몇 가지 염을 첨가하였다. 휴믹산 표준용액은 휴믹산(Aldrich, USA)을 초순수에 용해시켜 실온에서 24시간 이상 교반시킨 후, 0.45 μm 셀룰로오즈계 정밀여과막(Millipore, USA)으로 여과시켜 제조한 후 4°C에 보관하였다. 본 연구의 유입수로 이용된 휴믹산 용액은 염화마그네슘, 염화칼슘, 중탄산나트륨으로 구성된 표준 염용액과 휴믹산 표준용액을 희석한 것으로 실험 전 제조하여 사용되었다. 또한 모사수를 이용한 탁도 제거율 분석을 위해 같은 농도의 휴믹산 용액에 카올린(~Al₂Si₂O₂(OH)₄, Aldrich) 입자를 첨가하여 모사수를 제조하였다.

모듈제작 및 모든 막여과 실험에 이용된 막은 국내 제조업체 W사의 중공사막으로 단면측정 실험 등에서 비교적 균일한 세공 분포를 보였으며, 측정된 세공크기, 표면전하 등이 Table 1에 나타나 있다. 중공사막 모듈은 튜빙 내 단일 중공사막의 끝단을 접착제로 고정, 차단하여 out/in 형태로 설계하였고, 28.7 cm²의 유효막 면적에 해당하는 약 40 cm의 길이로 제작하였다. 실험실 규모의 한외여과 장치는 Fig. 1과 같이 구성하였다. 분리막 장치는 분리막 모듈, 펌프, 압력계이지, 디지털 멀티미터로 구성되었다. 본 연구에서는 정유량 방식을 택하여 여과시 막차압 상승도를 분석하여 분리막의 투과도 및 오염도를 측정하도록 하였다. 압력계를 디지털 멀티미터로 연결하여 변화하는 전압을 Scopeview 프로

Table 1. Specification of the Membrane Used

Item	Value
Material	Polyvinylidene fluoride
Average pore size, nm	51
Hollow fiber ID/OD, mm	0.92 / 2.3
Skin layer thickness, mm	0.1
Tensile strength, N/m ²	48 × 10 ⁶
Surface zeta-potential, mV	-21 at pH 7
Membrane resistance, m ⁻¹	1.5 × 10 ¹²

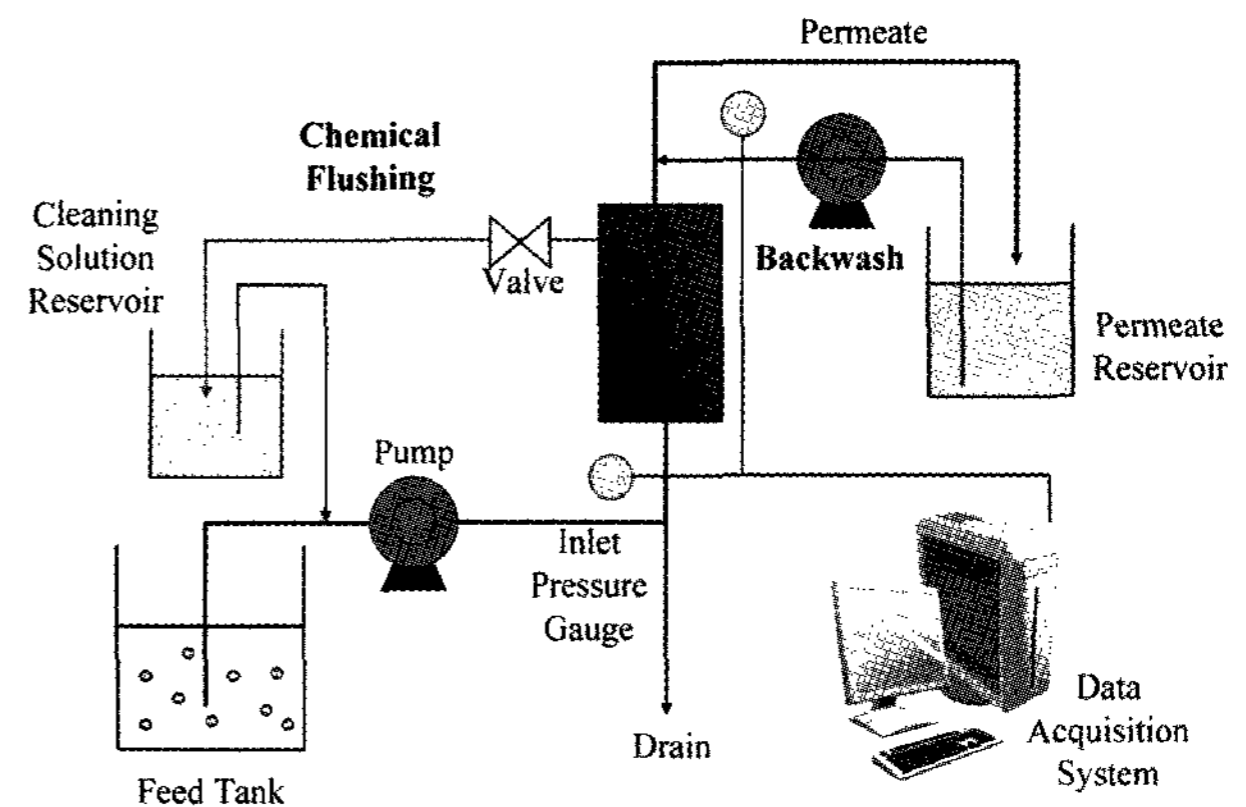
그램을 통해 실시간으로 전송받고, 이는 다시 전압과 압력값에 대한 선형적 관계로부터 막차압으로 기록하였다. 또한 용액의 이송은 화학반응에 안전한 튜브(platinum cured silicone tubing, MasterFlex, USA)를 사용하였으며, 정량펌프(L/S variable-speed console drives, MasterFlex, USA)와 압력계(ZSE40F, SMC, Japan)를 통해 유속의 신뢰성을 확보하였다.

2.2. 투과도 및 세척 실험

자연수와 모사수(휴믹산 용액)를 대상으로 투과도, 막오염도 및 세척효율을 분석하고, 휴믹산용액의 농도를 달리하여 유입수의 농도에 의한 영향을 분석하였다. 실험 초기 30분간 초순수를 투과시켜 막을 안정화 시킨 후 여과를 시작하였으며, 각 실험마다 세 모듈을 사용하였다. 모두 50 L/m²-hr의 플럭스로 여과하여 막차압을 측정하였다. 실험은 23 ± 1°C에서 5시간 이상 진행되었고 시간에 따른 막차압 상승도를 분석하였다. 원수 여과가 끝난 후 모듈 내 유입수를 모두 비워낸 후 1시간 동안 화학세척을 실시하였고 세척수로는 0.1 N의 수산화나트륨 수용액을 이용하였다. 본 연구에 사용된 단일 증공사막 모듈은 별도의 역세척 과정을 거치지 않고 1회 여과 후 화학세척을 실시하였으며, 모듈 내 세척수를 순환시키는 방식으로 이루어졌다. 화학세척 후 5분간 초순수 150 mL를 순환시켜 세척 후 모듈 내 남아있는 세척수의 영향을 최소화하였으며, 세척수 및 초순수의 모듈 내 순환속도는 22 mL/min로 흐름을 유지하였다.

2.3. 분석 방법

원수 및 처리수의 물리화학적 특성분석은 다음과 같은 방법으로 수행되었다. 수소이온농도는 pH미터(pH 340i, WTW, Germany)를 이용하여 측정하였으며, 모든

**Fig. 1.** A schematic diagram of a lab-scale ultrafiltration system.

데이터는 25°C로 보정하였으며 표기값의 소숫점 둘째 자리가 10초 이상 정지되어 안정화 되었을 때 측정하였다. 전기전도도는 전도도계(Cond340i, WTW, Germany)를 이용하여 측정하였으며, 탁도는 탁도계(2100P, Hach, USA)를 이용하여 측정하였다. 유입수 및 처리수 내 유기물은 총유기탄소와 UV₂₅₄ 흡광도를 이용하여 분석하였다. 총유기탄소분석을 위해 총유기탄소분석기(Sievers 820, GE, USA)를 이용하였고, UV₂₅₄는 분광광도계(DR-4000, Hach, USA)와 석영셀을 이용하여 254 nm 파장에서 측정하였다. 또한 유기물 내 방향족 탄화수소의 UV₂₅₄ 흡광도와 총유기탄소의 비로 나타나는 SUVA 값을 계산하여, 유기물의 소수성정도를 분석하였다. 자연수 내 무기물의 농도를 측정하기 위해 유도결합 플라즈마 발광광도법을 이용하여 분석하였으며 Standard Method의 ICP 전처리 법에 준하여 시료를 준비한 후 Miramist Nebulizer와 RF coil (1300 W)이 장착된 유도결합 플라즈마 발광광도계(DV2100, PerkinElmer, USA)를 통해 분석하였다. 자연수 및 모사수의 구체적인 성상은 Table 2와 같다.

탁도 유발 물질의 특성 분석을 위해 원수 내 콜로이드 입자 및 카울린 입자의 입도분석을 수행하였으며, 입도분석은 레이저 입도 분석기(LS 13320, Beckman Coulter, USA)를 사용하였다. 분석조건은 이동상으로 초순수를 사용했으며 분석모듈은 ULM (universal liquid module)을 사용하여 3회 분석하여 통계처리하였다. 또한 휴믹산 용액 내 고분자 입자들의 분자량 분포 측정을 위해 GPC (gel permeation chromatograph)를 이용하였다. 측정 감도의 향상을 위해 두개의 GPC 칼럼(Ultrahydrogel 250; 1000, Waters, USA)을 직렬 연결

Table 2. The Characteristics of Feed Water

Item	Value	
	River water	Humic water
TOC, mg/L	3.67	5.23 ~ 10.8
UV ₂₅₄ , cm ⁻¹	0.084	0.300 ~ 0.468
pH	8.0	8.0
Conductivity, μS/cm	115	290
Al, mg/L	0.068	-
Ca, mg/L	11.9	20.0
Na, mg/L	5.50	23.0
K, mg/L	2.85	-
Mg, mg/L	3.24	12.2

하였고, 고압펌프(PU2080plus, Jasco, Japan)와 UV-VIS detector (UV2075plus, Jasco, Japan), 칼럼 오븐(CTS30, Younglin Inst., Korea)을 이용하여 분석하였다. 표준물질로 polystyrene sulfonate를 이용하였고 인산염 완충액을 이용하여 용매의 pH를 6.8로 조정하였다. 용매의 유량은 0.8 mL/min, 칼럼 온도는 40°C로 분석하였고, 2 Hz 단위로 데이터를 수집하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분리막 투과도

실험에 이용된 분리막 모듈은 약 50 L·m²/hr의 정유량 방식으로 여과시 막차압을 측정하였으며, 초순수 여과시 막차압은 약 20 kPa로 나타났다. 여러 종류의 유입수를 적용한 한외여과시 시간에 따른 막차압 상승도를 Fig. 2에 나타내었다. 5 mg/L 휴믹산 용액의 경우 막차압은 서서히 증가하여 약 5시간 여과 후 40 kPa 이하로 나타났고, 10 mg/L 휴믹산 용액의 경우 5 mg/L 휴믹산에 비해 막차압이 큰 폭으로 상승하여 100 kPa 이상을 나타내었다. 또한 카올린을 첨가하여 미세입자를 포함한 10 mg/L 휴믹산 용액의 경우 막오염이 심하게 일어나 약 3시간 한외여과 후 90% 이상 투과도가 감소하였다. 이것은 장마철 고탁도가 발생한 경우 미세입자를 다량 포함한 원수의 경우 응집 혹은 침전 등의 적절한 전처리 공정과의 조합을 통해 입자를 제거하여야 분리막 공정의 효율을 유지할 수 있음을 시사해준다. 정수 원수를 적용한 경우 막차압은 5 mg/L 휴믹산 용액의 여과와 거의 같은 양상을 보이며 점차 상승하였다. 실험에 이용된 실제 정수 원수의 총유기탄소 농도

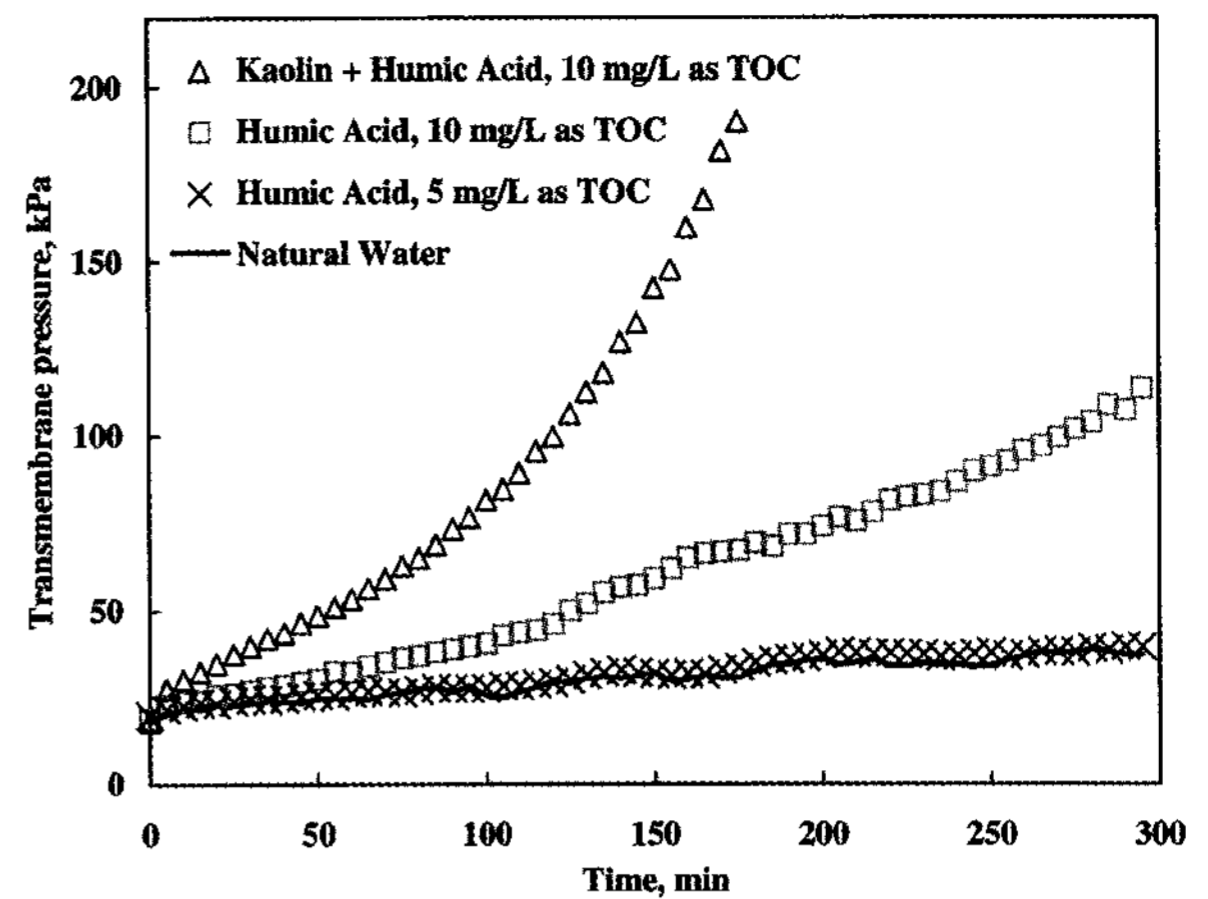


Fig. 2. Transmembrane pressure build-up for different feed solutions.

는 3.67 mg/L로 휴믹산에 비해 낮은 농도였으나 비슷한 막투과도를 보여 막차압 상승도 및 투과도 분석시 5 mg/L 휴믹산 용액은 정수원수를 어느 정도 모사하고 있는 것으로 나타났다. 결국 막투과 측면에서 휴믹산 용액은 유사한 농도의 유기물 농도를 가지는 자연수를 적절히 대변할 수 있는 것으로 파악되었다.

3.2. 유기물 및 탁도 제거율

휴믹산 용액은 한외여과시 막투과도의 측면에서 자연수와 비슷한 결과를 보였으므로, 원수 내 오염물질의 제거능 측면에서 분석하기 위해 처리수의 유기물 농도 및 탁도를 비교하였다. 총유기탄소(TOC) 및 UV₂₅₄ 흡광도를 이용한 모사수와 정수 원수 내 용존유기물의 제거능을 Table 3에 나타내었다. 휴믹산 용액(모사수)의 경우 농도에 따라 26~40%의 총유기탄소 제거율을 보였으나, 정수 원수의 경우 약 1.4%로 제거율이 아주 낮게 나타나 정수 원수 내 유기물이 분리막에 의해 거의 제거되지 않았음을 알 수 있다. Fig. 3은 휴믹산 용액과 정수원수 내 용존 유기물의 분자량 분포를 나타낸 것으로 자연수 내 존재하는 유기물 분자들이 휴믹산 분자들에 비해 조금 작은 크기로 분포를 보였으나, 두 가지 모두 분리막의 공경에 비해 아주 작은 크기임을 알 수 있다. 또한 모사수의 제거율이 상대적으로 높게 나타난 이유는 UV₂₅₄와 SUVA 값으로부터 알 수 있듯이, 휴믹산 용액 내 유기물의 소수성이 높기 때문인 것으로 판단된다. 즉 모사수 중의 휴믹산이 막표면에 쉽게 흡착되어 제거되는 것으로 사료된다.

한편, 미세입자의 제거능을 분석하기 위해 유입수와

Table 3. A Summary of the Removal Efficiency of Organic Matter from Humic and River Water

	TOC (mg/L)			UV _{254nm} (cm ⁻¹)			SUVA (L/mg-m)	
	Feed	Permeate	Removal efficiency (%)	Feed	Permeate	Removal efficiency (%)	Feed	Permeate
Humic water	5.23	3.85	26.4	0.300	0.176	41.4	5.75	4.57
	10.8	6.39	40.7	0.468	0.295	37.0	4.34	4.62
River water	3.67	3.62	1.4	0.084	0.067	20.2	2.29	1.85

Table 4. Turbidity of Feed Water and Permeate

Item	Feed (NTU)	Permeate (NTU)
Humic acid with kaolin	126	0.180
River water ^a	62.2	0.448

^a Supernatant obtained after 20-minute settling of river water

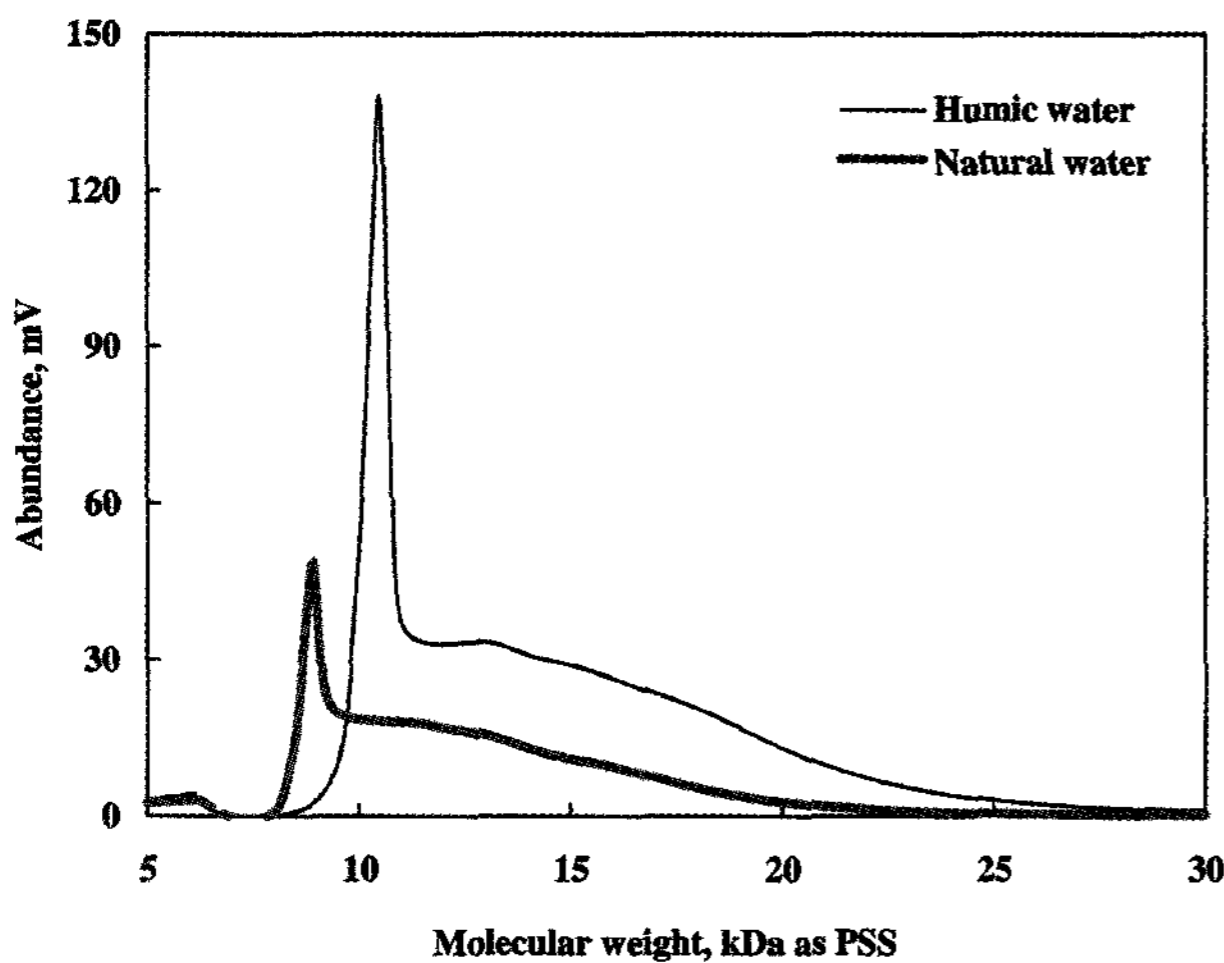


Fig. 3. Molecular weight distributions of humic solution and river water.

처리수의 탁도를 측정하였고 Table 4와 같이 나타났다. 장마철 등에 발생하는 고탁도의 정수 원수를 모사하여 제조한 유입수의 탁도는 약 126 NTU로 본 실험에 이용된 강물 원수의 탁도(119 NTU)와 비교하여 비슷한 수준이었다. 실제 자연수 막여과 실험에 이용된 유입수는 강물원수를 20분 침전시킨 후의 상등수로 탁도가 62.2 NTU인 것을 주입하였다. 탁도 실험 결과, 자연수는 모사수에 비해 유입수의 탁도가 낮았음에도 불구하고 처리수의 탁도는 더 높게 나타났다. Fig. 4는 실험에 이용된 카올린 모사수와 침전 전후의 자연수 내 미세입자의 입도 분포를 나타낸 것으로 카올린 입자는 자연수 내 존재하는 미세입자에 비해 조금 작은 크기의 분포를 보였다. 그러나 카올린 입자에 의한 탁도의 제거율이 더 높게 나타나, 정수 원수를 대신하여 카올린을 첨가

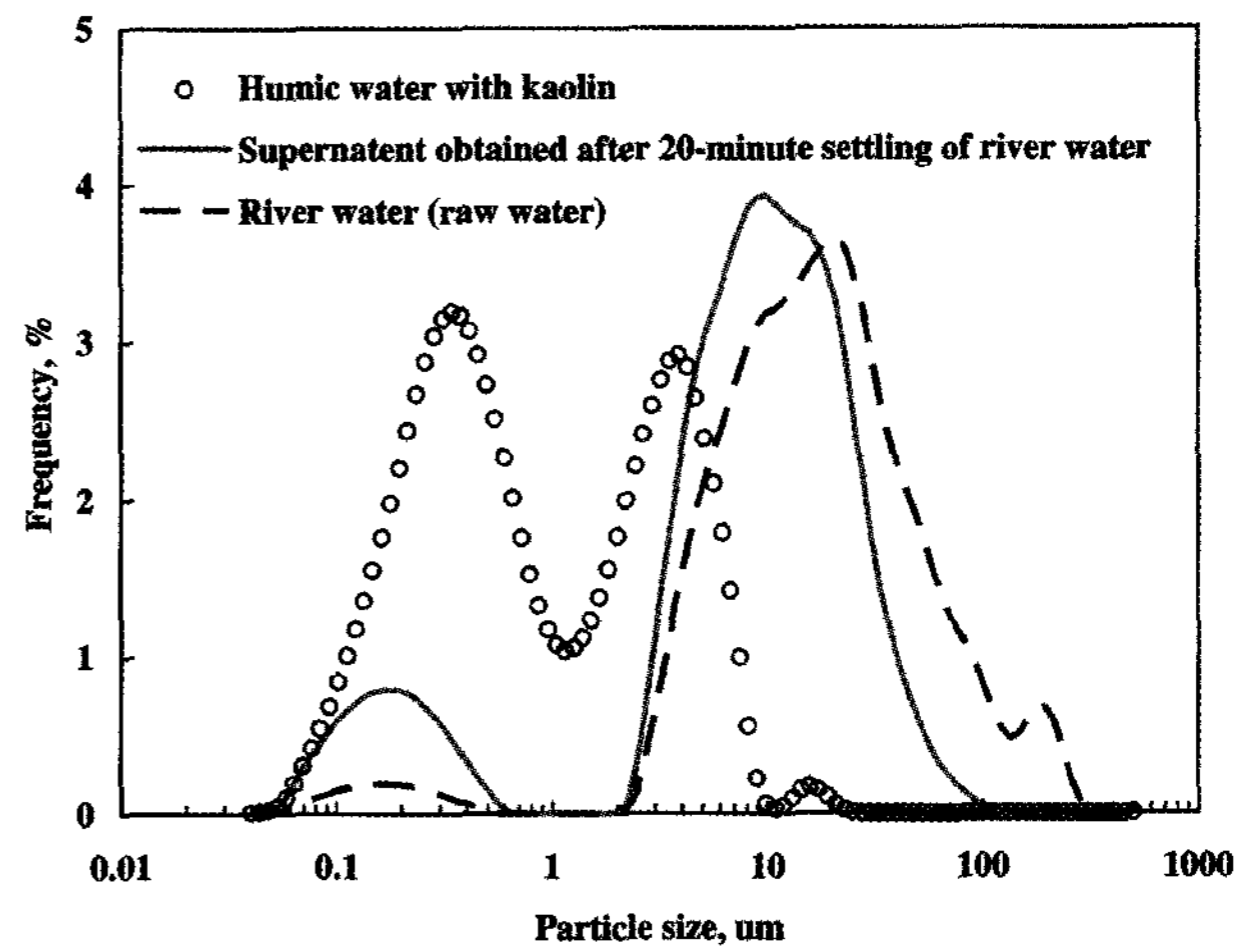


Fig. 4. Size distributions of particles present in artificial and natural (river) water.

한 모사수로 탁도 제거능을 평가할 경우 오차가 발생할 수 있음을 보여준다. 이와 같이 자연수의 경우 입도가 큰 입자들이 상대적으로 많음에도 불구하고 투과수의 탁도 측면에서는 오히려 더 높은 값을 보이는 이유로는 단순한 입자크기에 의한 영향이라기보다는 입자의 형태에 의한 영향으로 추측된다. 입자의 형태를 분석하기 위해 카올린 용액과 자연수 내 입자들의 SEM 사진을 분석한 결과, Fig. 5에서 나타나는 바와 같이 불규칙적으로 엉긴 비정형의 자연수 내 콜로이드 입자들은 비교적 일정한 구형을 띠는 카올린 입자들과 뚜렷한 대조를 보임을 확인할 수 있었다. 비정형의 자연수 내 입자들은 한외여과시 적용 압력에 의해 분리막을 보다 쉽게 투과하여, 처리수 내 탁도를 높게 유발한 것으로 보인다. 그러나 입자의 형태에 대한 영향은 향후 보다 세밀한 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

3.3. 분리막 세척효율

각각 두가지 농도의 휴믹산 용액과 자연수에 의해 오염된 분리막을 대상으로 화학세정을 실시한 후 초순수 투과도를 측정하여 막성능 회복률을 분석하여 Fig. 6에

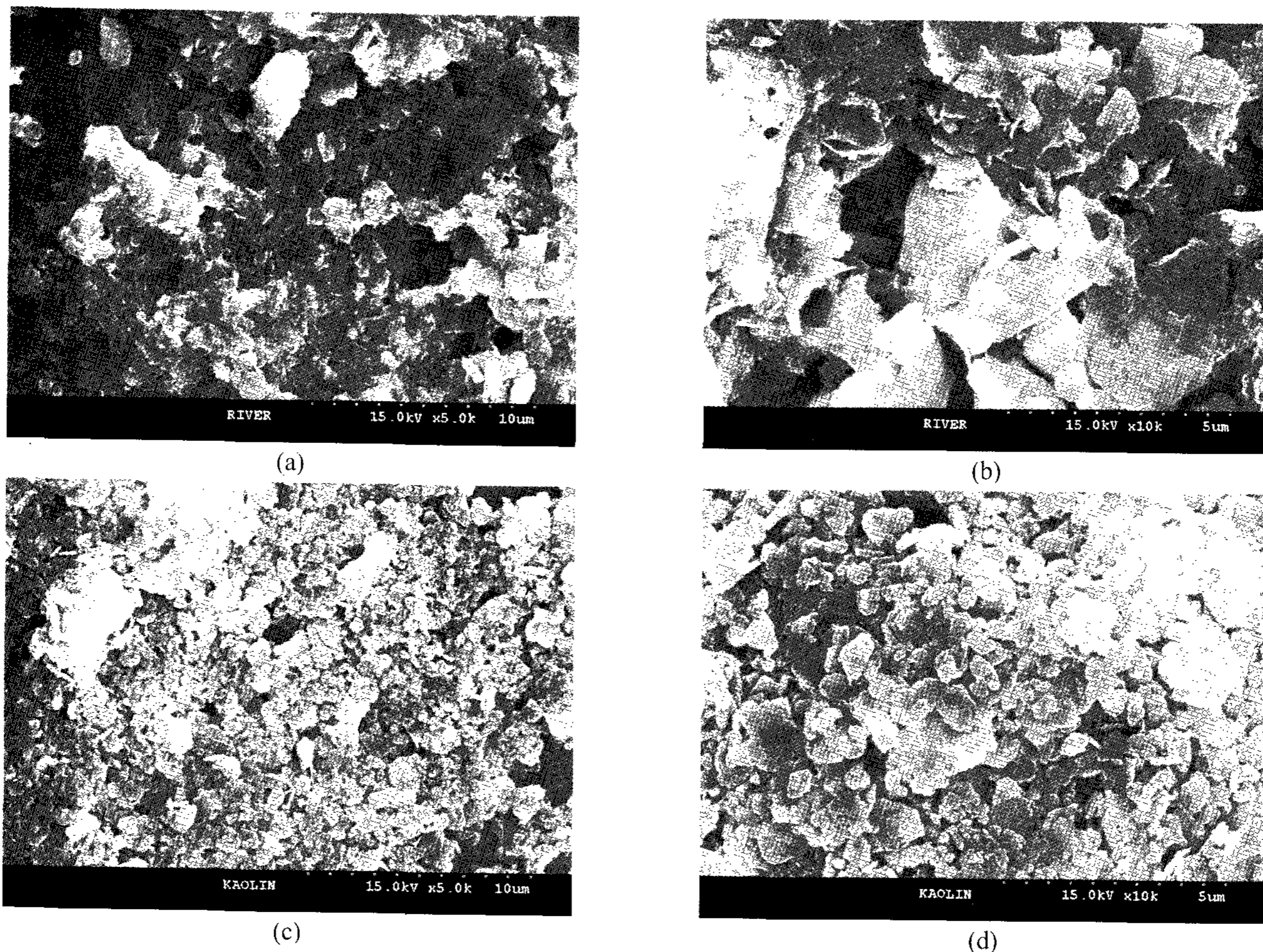


Fig. 5. SEM images of colloidal particles contained in river water and kaolin particles in artificial water: (a) river water, magnification = ×5k; (b) river water, magnification = ×10k; (c) kaolin solution, magnification = ×5k; and (d) kaolin solution, magnification = ×10k. The solutions were dehydrated in a vacuum oven to obtain particles for SEM analysis.

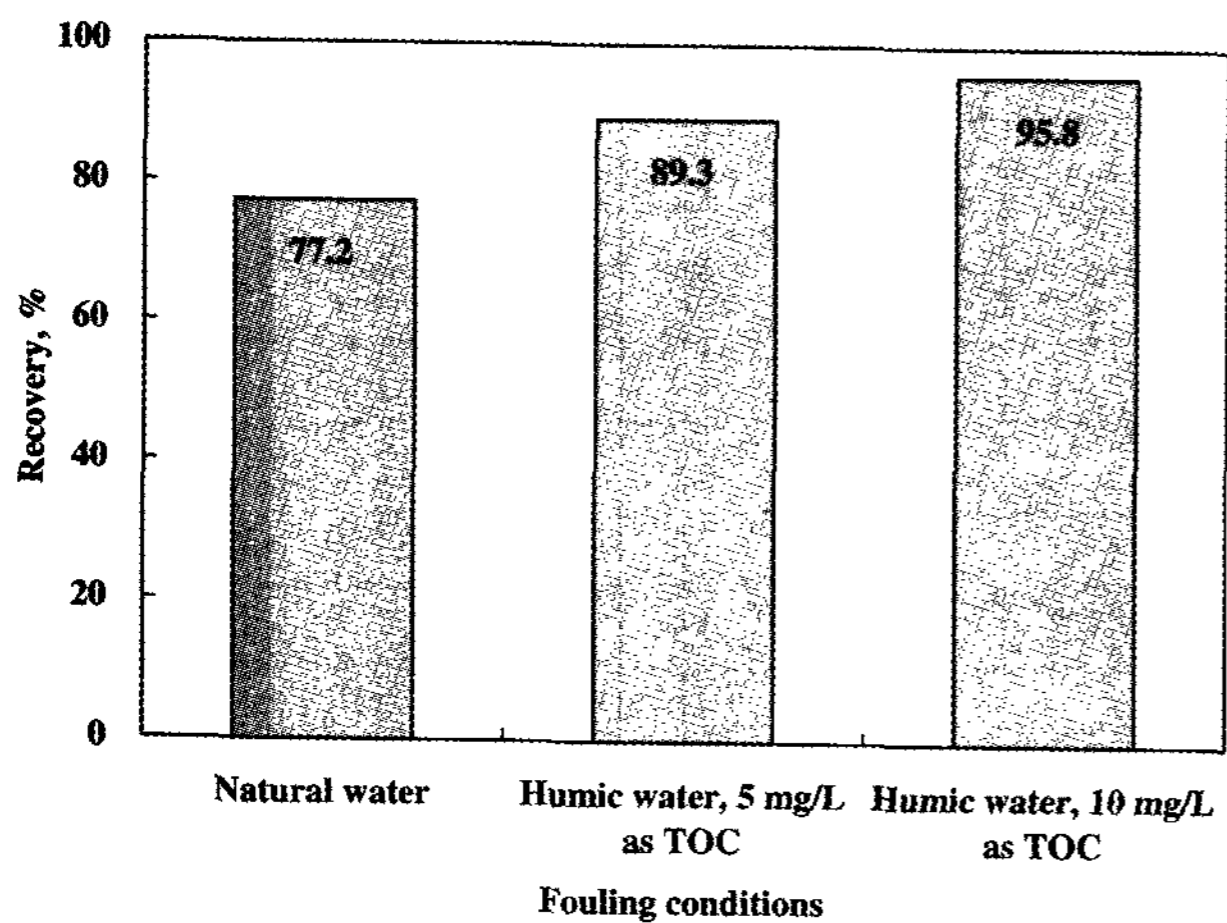


Fig. 6. Comparison of cleaning efficiencies of the membranes fouled under various conditions: the fouled membranes were cleaned with 0.1 N NaOH for 1 h.

나타내었다. 10 mg/L의 휴믹산 용액에 의해 오염된 막의 경우 화학세정에 의해 95% 이상이 회복되어 분리막

표면에 형성된 막오염 층의 대부분이 NaOH에 의해 제거됨을 보였다. 자연수에 의한 막오염은 비슷한 막투과도를 보인 5 mg/L 휴믹산 용액에 의한 막오염에 비해 회복률이 낮아 휴믹산에 비해 제거가 어려운 형태의 자연산 유기물이 자연수 내 포함되어있음을 알 수 있다.

Table 5는 다양한 조건에서 오염된 막을 대상으로 화학세정 전후의 저항 변화를 나타낸 것으로 아래의 직렬여과저항(resistance-in-series) 모델을 적용하여 분석하였다.

$$J = \frac{\Delta P_T}{\eta(R_m + R_f)} = \frac{\Delta P_T}{\eta(R_m + R_{rev} + R_{irr})} \quad (1)$$

여기서 J 는 플럭스, ΔP_T 는 막차압, η 는 동점도계수, 그리고 R_m 과 R_f 은 각각 분리막 자체의 저항과 막오염에 의한 저항이다. 유입수 여과 후 오염된 막의 총 저항은 분리막 자체의 막저항(R_m)과 막오염에 의한 저항

Table 5. The Analysis of Hydraulic Filtration Resistances During UF(unit: 10^{12} m^{-1})

Experimental conditions		Membrane resistance (R_m)	Reversible resistance by chemical cleaning (R_{irr})	Irreversible resistance by chemical cleaning (R_{rev})	Total resistance
Feed water	TOC concentration, mg/L				
River water	3.67	1.496	0.760 (30.2%)	0.260 (10.3%)	2.516
Humic water	5.23	1.505	1.252 (40.9%)	0.307 (10.0%)	3.063
Humic water	10.8	1.823	4.001 (68.3%)	0.038 (0.6%)	5.862

(R_f)으로 나뉘며, 본 연구에서 막오염에 의한 저항은 화학세정에 의해 가역적(R_{rev}), 비가역적 저항(R_{irr})으로 나누어 분석하였다. 저항값의 비교에서도 자연수에 의한 오염은 가역적 저항의 비율이 상대적으로 작게 나타나 화학세정 효율이 낮음을 보인다. 화학세정을 통한 막성능 회복률의 측면에서도 자연수와 휴믹산 용액은 차이를 보이며, 모사수의 한계를 드러내었다. 반면, 10 mg/L의 휴믹산을 주입한 경우 5 mg/L의 휴믹산에 비해 비가역적 막오염 저항이 크게 감소하고 가역적 저항이 증가함을 보였는데, 이에 대한 원인은 명확하지는 않으나 추측 가능한 설명은 다음과 같다. 고농도의 휴믹산이 존재할 경우 휴믹 분자들끼리 응집되어 입자가 커지면서 비가역적 세공 막힘보다는 막표면에 축적되는 막오염이 증가하면서, 전체 막오염 저항이 증가한 데 비해 비가역적 저항은 감소한 것으로 추측된다.

4. 결 론

실제 정수 원수와 휴믹산 모사수의 한외여과 특성 비교 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 정수 원수의 한외여과는 5 mg/L 휴믹산 모사수 용액의 막투과도와 거의 같은 경향을 보임으로써 막차압 상승도 및 투과도 분석시 유사한 농도의 휴믹산 용액이 정수 원수를 어느 정도 모사하고 있는 것으로 나타났다. 그러나 총유기탄소 제거율의 경우 휴믹산 용액(모사수)은 농도에 따라 변동이 있지만 26~40% 높은 값을 보이는 반면 정수원수의 경우 약 1.4%로 제거율이 아주 낮게 나타났다. 이것은 상대적으로 큰 분자량을 지니는 휴믹산 분자들이 정수 원수 중의 유기물보다 쉽게 제거되기 때문으로 사료된다. 또한 두 유입수의 UV_{254} 와 SUVA 값으로부터 알 수 있듯이 휴믹산의 소수성이 높아 분리막 표면에 쉽게 흡착되어 제거될 수 있음을 시사해 주었다.

미세입자 제거 측면에서는 자연수의 경우가 모사수에 비해 한외여과 처리수의 탁도가 더 높게 나타났다. 이것은 유입수 중의 입자분포도와도 상치되는 결과였다. 따라서 입자 제거율의 차이는 입자 크기 자체보다는 입자 형태의 영향에서 기인하는 것으로 추측된다. 결국, 정수 원수를 대신하여 카올린을 첨가한 모사수를 이용해 탁도 제거능을 평가할 경우 과대 평가될 가능성이 있음을 시사해 주었다. 또한 화학세정을 통한 막성능 회복률의 경우에서도 비슷한 막투과도를 보이며 오염을 일으킨 모사수가 자연수에 비해 높은 회복률을 보여, 모사수의 한계를 드러내었다.

감 사

본 연구는 환경부의 차세대핵심환경기술개발사업(2007-06001-0038-1)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 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).
2. J.-H. Chung, K.-H. Choo, and H.-S. Park, "Low pressure hybrid membrane processes for drinking water treatment", *Membrane J.*, **17(3)**, 161 (2007).
3. S. R. Chae, H. Yamamura, K. Ikeda, and Y. Watanabe, "Comparison of fouling characteristics of two different poly-vinylidene fluoride microfiltration membranes in a pilot-scale drinking water treatment system using pre-coagulation/sedimentation, sand filtration, and chlorination", *Water Res.*,

- doi:10.1016/j.watres.2007.12.011.
4. W. Yuan and A. L. Zydney, "Humic acid fouling during ultrafiltration", *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 5043 (2000).
 5. N. Park, B. Kwon, S.-D. Kim, and J. Cho, "Characterizations of the colloidal and microbial organic matters with respect to membrane foulants", *J. Membr. Sci.*, **275**, 29 (2006).
 6. N. Lee, G. amy, and J. Lozier, "Understanding natural organic matter fouling in low-pressure membrane filtration", *Desalination*, **178**, 85 (2005).
 7. 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).
 8. A. W. Zularisam, A. F. Ismail, and R. Salim, "Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review", *Desalination*, **194**, 211 (2006).
 9. E. Aoustin, A. I. Schäfer, A. G. Fane, and T. D. Waite, "Ultrafiltration of natural organic matter", *Sep. Purif. Technol.*, **22-23**, 63 (2001).
 10. W. Yuan and A. L. Zydney, "Effects of solution environment on humic acid fouling during microfiltration", *Desalination*, **122**, 63 (1999).
 11. M. Kulovaara, S. Metsämuuronen, and M. Nyström, "Effects of aquatic humic substances on a hydrophobic ultrafiltration membrane", *Chemosphere*, **38**, 3485 (1999).
 12. A. R. Costa and M. N. de Pinho, "Effect of membrane pore size and solution chemistry on the ultrafiltration of humic substances solutions", *J. Membr. Sci.*, **255**, 49 (2005).
 13. D. Jermann, W. Pronk, S. Meylan, and M. Boller, "Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production", *Water Res.*, **41**, 1713 (2007).
 14. S.-H. Yoon and J.-S. Kim, "Effect of the origin of humic acids on nanofilter fouling in drinking water production", *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5171 (2000).
 15. K. Katsoufidou, S. G. Yiantsios, and A. J. Karabelas, "A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling", *J. Membr. Sci.*, **266**, 40 (2005).
 16. J. Cho, G. Amy, and J. Pellegrino, "Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane", *J. Membr. Sci.*, **164**, 89 (2000).
 17. N. Kim, "Preparation and characteristics of fouling resistant nanofiltration membranes", *Membrane J.*, **17(1)**, 44 (2007).
 18. A. Asatekin, S. Kang, M. Elimelech, and A. M. Mayes, "Anti-fouling ultrafiltration membranes containing polyacrylonitrile-graft-poly(ethylene oxide) comb copolymer additives", *J. Membr. Sci.*, **298**, 136 (2007).
 19. K. Ruohomäki and M. Nyström, "Fouling of ceramic capillary filters in vacuum filtration of humic acid", *Filtr. Sep.*, **37(1)**, 50 (2000).
 20. K. Kimura, Y. Hane, Y. Watanabe, G. amy, and N. Ohkuma, "Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water", *Water Res.*, **38**, 3431 (2004).
 21. T. Mohammadi, S. S. Madaeni, and M. K. Moghadam, "Investigation of membrane fouling", *Desalination*, **153**, 155 (2002).
 22. W. S. Ang, S. Y. Lee, and M. Elimelech, "Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes", *J. Membr. Sci.*, **272**, 198 (2006).
 23. A. Maartens, E. P. Jacobs, and P. Swart, "UF of pulp and paper effluent: membrane fouling- prevention and cleaning", *J. Membr. Sci.*, **209**, 81 (2002).
 24. G. Daufin, U. Merin, J. P. Labbe, A. Quemerais, and F. L. Kerherve, "Cleaning of inorganic membranes after whey and milk ultrafiltration", *Biotechnol. Bioeng.*, **38**, 82 (1991).
 25. J. Lowe and Md. M. Hossain, "Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water", *Desalination*, **218**, 343 (2008).
 26. W. R. Bowen, T. A. Doneva, and H. Yin, "Separ-

- ation of humic acid from a model surface water with PSU/SPEEK blend UF/NF membranes”, *J. Membr. Sci.*, **206**, 417 (2002).
27. Z. Domany, I. Galambos, G. Vatai, and E. Bekassy-Molnar, “Humic substances removal from drinking water by membrane filtration”, *Desalination*, **145**, 333 (2002).
28. W. F. Jones, R. L. Valentine, and V. G. J. Rodgers, “Removal of suspended clay from water using transmembrane pressure pulsed microfiltration”, *J. Membr. Sci.*, **157**, 199 (1999).
29. M. A. Butkus, M. Talbot, and M. P. Labare, “Feasibility of the silver-UV process for drinking water disinfection”, *Water Res.*, **39**, 4925 (2005).
30. A. Diaz, N. Rincon, A. Escorihuela, N. Fernandez, E. Chacin, and C. F. Forster, “A preliminary evaluation of turbidity removal by natural coagulants indigenous to Venezuela”, *Process Biochem.*, **35**, 391 (1999).