

## PVdF 나노섬유 나권형 정밀여과와 입상 활성탄의 혼성 수처리에서 활성탄 충전량의 영향

경 규 명\* · 박 진 용\*\*,\*†

\*한림대학교 환경생명공학과, \*\*한림대학교 에너지·환경연구소  
(2017년 2월 16일 접수, 2017년 2월 24일 수정, 2017년 2월 24일 채택)

### Effect of GAC Packing Mass in Hybrid Water Treatment Process of PVdF Nanofibers Spiral Wound Microfiltration and Granular Activated Carbon

Kyu Myung Kyung\* and Jin Yong Park\*\*,\*†

\*Dept. of Environmental Sciences & Biotechnology, Hallym University, Gangwon 24252, Korea

\*\*Institute of Energy & Environment, Hallym University, Gangwon 24252, Korea

(Received February 16, 2017, Revised February 24, 2017, Accepted February 24, 2017)

**요 약:** 고강도, 내약품성, 무독성, 내연소성의 장점을 가지고 있는 PVdF (polyvinylidene fluoride) 나노섬유로 기공이 0.4  $\mu\text{m}$  평막을 제조한 후, 부직포와 평막으로 나권형 모듈을 제작하였다. 용존유기물의 흡착 제거를 위한 입상 활성탄(GAC, granular activated carbon) 흡착 컬럼과 자체 제작한 나권형 모듈로 혼성 수처리 공정을 구성하였다. 카올린과 휴믹산으로 조제한 모사 용액을 대상으로, 처리수를 재순환하는 경우와 배출하는 경우 각각 GAC 충전량의 영향을 알아보았다. 여과실험 후 물 역세를 하여 회복률과 여과저항을 계산하였다. 또한, 탁도와 UV<sub>254</sub> 흡광도를 측정하여 GAC의 흡착 효과를 고찰하였다. 그 결과, 처리수를 재순환하는 경우와 배출하는 경우 모두 탁도 처리율에는 GAC 충전량의 영향이 없었다, 하지만 GAC의 UV<sub>254</sub> 흡광도 처리율이 처리수를 순환하는 경우 0.7~3.6%이었는데, 처리수를 배출하는 경우 3.2-5.7%로 증가하였다. 처리수를 순환하는 경우 GAC의 충전량이 증가함에 따라, 가역적 여과저항( $R_r$ )과 비가역적 여과저항( $R_{ir}$ )은 감소하는 경향을 보였다. 그러나 총여과저항( $R_t$ )은 거의 일정하였고, 물 역세 회복률( $R_b$ )은 다소 증가하는 경향을 보였다.

**Abstract:** Flat membrane with 0.4  $\mu\text{m}$  pore size was prepared with PVdF (polyvinylidene fluoride) nanofiber, which has the advantages such as excellent strength, chemical resistance, non-toxicity, and incombustibility. The spiral wound module was manufactured with the flat membrane and a woven paper. Hybrid water treatment process was composed of the PVdF nanofibers spiral wound microfiltration and granular activated carbon (GAC) adsorption column. Effect of GAC packing mass was investigated by comparing the case of recycling or discharging the treated water using the synthetic solution of kaolin and humic acid. After each filtration experiment, water back-washing was performed, and recovery rate and filtration resistances were calculated. Also, effect of GAC adsorption was compared by measuring turbidity and UV<sub>254</sub> absorbance. As a result, there was no effect of GAC packing mass on turbidity treatment rate; however, the treatment rate of UV<sub>254</sub> absorbance was 0.7~3.6% for recycling the treated water, and increased to 3.2-5.7% for discharging the treated water. In the case of recycling the treated water, reversible filtration resistance ( $R_r$ ) and irreversible filtration resistance ( $R_{ir}$ ) trended to decrease as increasing GAC packing mass; however, total filtration resistance ( $R_t$ ) was almost constant, and recovery rate of water back-washing trended to increase a little.

**Keywords:** nanofiber, microfiltration, spiral wound, granular activated carbon, water treatment

#### 1. 서 론

현재 인류는 인구의 급증으로 인한 물 사용량과 환경

오염 증가로 인해 이용할 수 있는 수자원이 부족하다. 특히 최근의 우리나라는 매해 가뭄이 심해지고 있어 수 자원에 대한 관심이 나날이 증가하고 있는 실정이다.

†Corresponding author(e-mail: [jypark@hallym.ac.kr](mailto:jypark@hallym.ac.kr), <http://orcid.org/0000-0002-7104-9659>)

따라서, 물 부족 현상의 대안으로 수자원을 확보하고 이용하기 위한 수처리 기술 연구가 계속 진행되고 있다 [1]. 현재 여러 정수처리 기술 중에 막을 이용한 분리막 기술이 가장 널리 사용되어 왔다. 현재의 수처리용 분리막은 저렴한 투자비용 및 우수한 에너지 효율, 분리 성능 등의 장점을 가지고 있어, 하폐수처리 및 정수처리 분야 뿐만 아니라 식료품 생산 분야까지 그 활용범위가 커지고 있다[2].

분리막이란 반투과의 성질을 이용하여 어떤 물질을 성질이 다른 물질과 분리 혹은 전달하는 것으로 정의된다[3]. 분리막은 기공 크기에 따라 분리능이 다르고, 응용 분야가 다양해진다. 그중에서도 압력차를 추진력으로 하는 분리공정에는 정밀여과(microfiltration), 한외여과(ultrafiltration), 나노여과(nanofiltration), 역삼투(reverse osmosis), 기체분리(gas separation) 등이 있다[4,5]. 이 중 0.05~10  $\mu\text{m}$  크기의 기공을 가진 정밀여과막은 현탁질과 콜로이드 입자, 박테리아 등을 제거할 수 있으며, 현재 1년에 800억 원의 시장규모와 식품 농축, 의약품 정제, 제균 등에서 광범위하게 이용되고 있다. 또한, 실험실 등 작은 규모의 시설에도 많이 활용하고 있으며, 아직도 개발의 여지는 많이 남아 있어서 시장규모와 응용 분야가 지속적으로 확대될 것으로 기대되고 있다[3,6,7].

정수처리 분야에서는 작은 막 면적으로 많은 양의 물을 정수할 수 있도록 높은 투과성 및 고 내압성을 가진 분리막이 필요하다[3]. 고분자를 이용한 분리막은 정수, 연료전지 시스템 등과 같은 분야에서 사용되고 있고, 그 응용 범위가 지속적으로 증가하고 있다[8]. 현재 상업적으로 고분자 분리막의 재료로는 polysulfone (PSF), polyethersulfone (PES), polypropylene (PP), polyethylene (PE), polyvinylidene fluoride (PVdF) 등이 있다. 여러 고분자 물질 중, PVdF는 불소계 고분자 물질 중에서도 가장 높은 기계적 강도를 가지고 있을 뿐 아니라 높은 열적 안정성과 내화학을 가지고 있다[9]. PVdF 수지는 막의 형성이 우수해 상온에서 상전환법(phase inversion)으로 각종 형태의 정밀여과막을 제조할 수 있다[10].

현재 막을 제조하는 방법으로는 용매유도 상분리법(nonsolvent induced phase separation)이나 열유도 상분리법(thermally induced phase separation) 등의 제조 방법을 적용하여 매우 균일한 성능의 분리막을 제조하여 왔다[9]. 최근에는 전기방사법으로 나노섬유를 제조하여 분리막을 제작하는 연구가 진행되고 있다[7]. 전기방

사법은 여러 재료로 비교적 쉽게 나노섬유를 제조할 수 있고, 다공성 나노 섬유를 생산하기 때문에 높은 비표면적을 가질 수 있다[3,11]. 따라서 나노 소재의 구조형성 기술 및 제조 기술을 환경 분야에서 많이 활용하고 있는데, 그중에서도 분리막 분야와 나노 기술의 만남은 기존 막 제조 기술과 막의 성능을 향상시킬 핵심 기술로 여겨진다[12,13].

나권형 모듈은 공급수가 공급채널 스페이서에 유입되면서 모듈의 기공보다 큰 고분자는 배제되어 흘러보내고, 기공보다 작은 저분자만 통과시켜 처리수와 농축수를 분리하는 방식이다. 나권형 모듈은 흐르는 방향에 대해서 투과가 수직으로 이루어지는 십자흐름(cross-flow) 여과방식으로 수투과도가 높고 안정된 투과선속을 유지할 수 있다[3]. 또한, 평막과 스페이서 층을 감아서 사용하기 때문에 표면적에 비해 부피가 작아 공간 활용에 좋고 경제적이다. 하지만, 막오염시 화학세정을 진행하여 막을 회복하기 어려운 단점이 있다[14].

활성탄을 이용한 흡착공정은 과거부터 응집과 생물처리로 제거할 수 없는 색도 성분, 이취미 물질, 계면활성제를 제거하는데 이용해 왔다. 최근에는 유기염소 화합물 및 잔류농약 등을 제거하는데 이용된다. 활성탄은 형태에 따라 분말활성탄(PAC, powdered activated carbon), 입상 활성탄(GAC, granular activated carbon)으로 나뉜다[15].

계명대 연구팀[7]에서 전기방사법을 이용하여 PVdF 나노섬유로 제조한 평막으로 나권형 모듈을 제작하였다. 본 연구팀은 제작된 나권형 모듈의 운전조건의 영향과 물 역세척 회복에 대한 결과를 발표한 후, PVdF 나노섬유 나권형 정밀여과와 입상 활성탄의 혼성 수처리 공정에서 pH의 영향에 대해 알아보았다[16,17].

본 연구에서는 탁질 제거에 안정적이고, 용존유기물 제거에도 효과가 있는 수처리용 PVdF 나노섬유 나권형 정밀여과 모듈과 용존유기물 제거에 효과가 있는 입상 활성탄 흡착 컬럼을 하나의 공정으로 구성하였다. 자연 유기물(natural organic matter, NOM) 중 상당 부분을 차지하는 휴믹산(humic acid)과 점토계 탁도 유발물질인 카올린(kaolin)을 모사용액으로 제조하였다. 그리고 모사용액을 대상으로 나권형 모듈과 GAC 흡착 컬럼의 혼성공정을 이용해 처리수의 재순환이 있을 경우와 배출 시, GAC의 충전량의 영향을 고찰하였다.

## 2. 이 론

PVdF 나권형 정밀여과 모듈의 여과저항은 여과실험에서 측정된 막간압력차(transmembrane pressure, TMP)와 여과유속으로부터 식 (1)을 이용하여 산정하였다 [18]. 가역적 여과저항 증가율( $R_r$ ), 비가역적 여과저항( $R_{ir}$ ), 총여과저항( $R_t$ ), 물 역세 회복률( $R_b$ )은 여과모듈의 오염 정도와 회복특성을 평가하는 지표로 이용하였다 [19].

$$R = \frac{\Delta P}{\mu J} \quad [1/m] \quad (1)$$

식 (1)에서  $R$ 은 여과저항(1/m),  $\Delta P$ 는 TMP (kPa),  $\mu$ 는 물의 점도 (Pa · s)를 나타낸다.

$R_r$ 은 식 (2)를 이용하여 구하였다.

$$R_r = \frac{R_1 - R_2}{V} \quad [1/m^2] \quad (2)$$

식 (1)을 이용하여 물 역세 전 여과저항(1/m)인  $R_1$ 과 물 역세 후 여과저항(1/m)인  $R_2$ 를 구할 수 있고,  $V$ 는 막의 단위면적당 투과된 투과수량( $m^3/m^2$ )이다.

$R_{ir}$ 은 식 (3)을 이용하여 구하였다.

$$R_{ir} = \frac{R_2 - R_0}{V} \quad [1/m^2] \quad (3)$$

식 (3)에서  $R_0$ 는 여과초기 여과저항(1/m)이고, 식 (1)을 이용하여 구하였다.

$R_b$ 는 식 (4)를 이용하여 구할 수 있었다.

$$R_b = \frac{J_f}{J_0} \times 100 \quad [\%] \quad (4)$$

여기서  $J_f$ 는 최종 물 역세 후 여과유속이고,  $J_0$ 는 초기 여과유속( $m^3/m^2 \cdot sec$ )이다.

총여과저항  $R_t$ 는 식 (5)를 이용하여 구하였다.

$$R_t = R_r + R_{ir} = \frac{R_1 - R_0}{V} \quad [1/m^2] \quad (5)$$

**Table 1.** Specification of GAC Employed in this Study[15]

Parameter	Average value
Mesh size	8 × 30 mesh
Moisture	2.8%
Iodine number	1,058 mg/g
Hardness	95.8%
Bulk Density	0.48 g/mL

## 3. 재료 및 방법

### 3.1. 재료 및 장치

#### 3.1.1. 수처리용 PVdF 나노섬유 나권형 정밀여과 모듈

본 연구에서 사용한 나권형 모듈은 기공이 0.4  $\mu m$ 인 정밀여과 분리막이며, 계명대 연구팀에서 polyacrylonitrile (PAN) 나노섬유막을 제조한 방법[7]과 동일하게 PVdF 나노섬유를 전기 방사하여 평막을 제조하였다. 제조된 나노섬유막으로 부직포를 첨가하여 유효 막면적 0.53  $m^2$ , 길이 23.2 cm, 직경 3.5 cm인 나권형 모듈을 제작하였다. 소수성 고분자인 PVdF를 친수화하기 위해, 나노섬유 평막을 에틸알코올에 담가 막 표면을 활성화하였다.

#### 3.1.2. 입상 활성탄(GAC) 흡착 컬럼

본 실험에서 사용한 GAC의 규격 및 특성을 Table 1에 정리하였고, 수처리용 야자계 활성탄(8 × 30 mesh)을 사용하였다. 실험에 앞서 GAC의 일정한 입도를 구별하기 위해 체(sieve)로 걸러내어 분리하였다. 활성탄 표면에 형성된 미세한 공극에서 흡착현상이 생기고 수중의 유기물을 흡착제거 한다. 활성탄의 높은 비표면적 및 세공구조와 같은 물리적인 특성과 표면에서의 화학적인 특성이 유기물 제거에 중요한 요소라고 할 수 있다. 활성탄은 표면이 소수성을 띠는 다공성이고 내부 표면적이 커서, 수중의 NOM을 비롯한 각종 미량오염물질의 흡착제거가 가능하다[20]. 실험 전에 일정한 1~2 mm 크기의 GAC는 미세 입자를 제거하기 위하여 증류수로 3~4회 행군 후 오븐에서 105°C로 2시간 건조한 후 사용하였다. 건조된 GAC를 내경 2.1 cm, 길이 20.2 cm인 아크릴 컬럼에 각각 115, 187, 258, 330, 402, 474 g/L을 충전한 후 실험하였다.

#### 3.1.3. 모사용액

자연 유기물(natural organic matter)은 막 공정의 정수처리에서 일반적으로 막오염의 주요 원인으로 간주

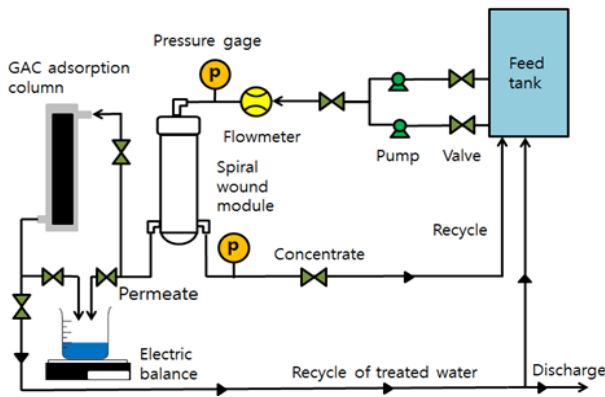


Fig. 1. Apparatus of hybrid water treatment process of PVdF nanofibers spiral wound microfiltration module and GAC adsorption column.

된다[21]. NOM은 지하수나 지표수에서 휴믹물질(humic substances)로 구성되어 있고, 그중 휴믹산은 높은 오염 가능성을 가지고 있기 때문에 많은 연구에서 NOM의 모델물질로 사용된다[5,22]. 본 연구에서 자연 유기물 중 대부분을 차지하는 휴믹물질을 모사하기 위해 휴믹산(humic acid sodium salt, Aldrich)과, 탁도(turbidity)를 유발하는 미세 무기 입자를 모사하기 위해 카올린(kaoline, Sigma Aldrich)을 증류수에 각각 10, 30 mg/L 농도로 모사용액을 준비하였다.

#### 3.1.4. 실험장치

Fig. 1은 나권형 모듈과 GAC 흡착컬럼의 혼성공정을 성능 테스트한 실험 장치의 사진과 모식도이다. 공급탱크에 모사용액 15 L를 투입한 후, 최대유량 1,400 mL/min과 최대압력 120 psi인 펌프(Aquatech Asia Co, No. 7009482) 2개를 병렬로 연결하여 나권형 모듈에 공급하였다. 각각 유입구와 농축수 배출구에 압력계를 설치하였으며, 고압조건에서 압력계(WIKAI, 0~2.5 bar)를 사용하였다. 또한, 저압 조건에서는 저압 압력계(YJN, 0~1.0 bar)를 사용하여 압력을 측정하였다. 유량계(170563-00, Dwyer)는 최대 3 L/min까지 측정 가능하며, 유입구 쪽의 압력계 전에 설치하였다. 모사용액이 나권형 모듈을 통과한 후, 투과수가 GAC 흡착 컬럼을 하향류식으로 통과한다. 미처리된 용존유기물이 여기서 흡착제거 된다. 나권형 모듈을 투과하지 못한 모사용액은 농축수 배출구로 배출되어 공급탱크로 유입된다. 농축수 배출구 부분에 볼 밸브를 설치하여 압력과 투과선속, 유량을 조절할 수 있다.

#### 3.2. 실험방법

처리수를 재순환시키는 실험에서, 순수를 대상으로 TMP 1.5 bar, 선형유속 0.026 m/s, 온도  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 인 조건에서 투과선속을 측정한 후, 물 역세를 TMP 0.15 bar, 선형유속 0.019 m/s, 온도  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  조건으로 20분간 진행하였다. 물 역세 후 실험 전과 동일하게 순수를 대상으로 투과선속을 다시 측정하였다. 또한, 모사용액을 대상으로 나권형 모듈과 GAC 흡착 컬럼의 혼성공정을 3시간 동안 진행하였고, 일정 시간마다 투과선속을 측정하고 원수와 처리수의 수질을 분석하였다.

처리수를 재순환시키지 않는 실험에서는 순수를 대상으로 TMP 0.5 bar, 선형유속 0.013 m/s, 온도  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 인 조건에서 투과선속을 측정한 후, 물 역세를 TMP 0.15 bar, 선형유속 0.019 m/s, 온도  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  조건으로 20분간 진행하였다. 한편, 모사용액을 대상으로 나권형 모듈과 흡착 컬럼의 혼성공정을 50분간 진행하였고, 일정 시간마다 투과선속과 수질분석을 실시하였다. 처리수를 재순환시킨 실험에서는 GAC 흡착 컬럼의 GAC양을 각각 258, 330, 402, 474 g/L으로 변화 시키면서 실험 하였고, 순환시키지 않는 실험에서는 GAC 흡착 컬럼의 GAC양을 각각 115, 187, 258, 330, 402, 474 g/L으로 변화 시키면서 실험을 진행하였다.

각 조건에서 실험 후, 실험 전 순수에 대한 투과선속 측정과 동일한 조건에서 순수 투과선속을 측정하여 막 오염 상태를 확인하고, 물 역세를 20분간 진행하였다. 그 후, 다시 순수 투과선속을 측정하여 모듈의 회복률을 계산하였다.

#### 3.3. 막세척 및 수질분석

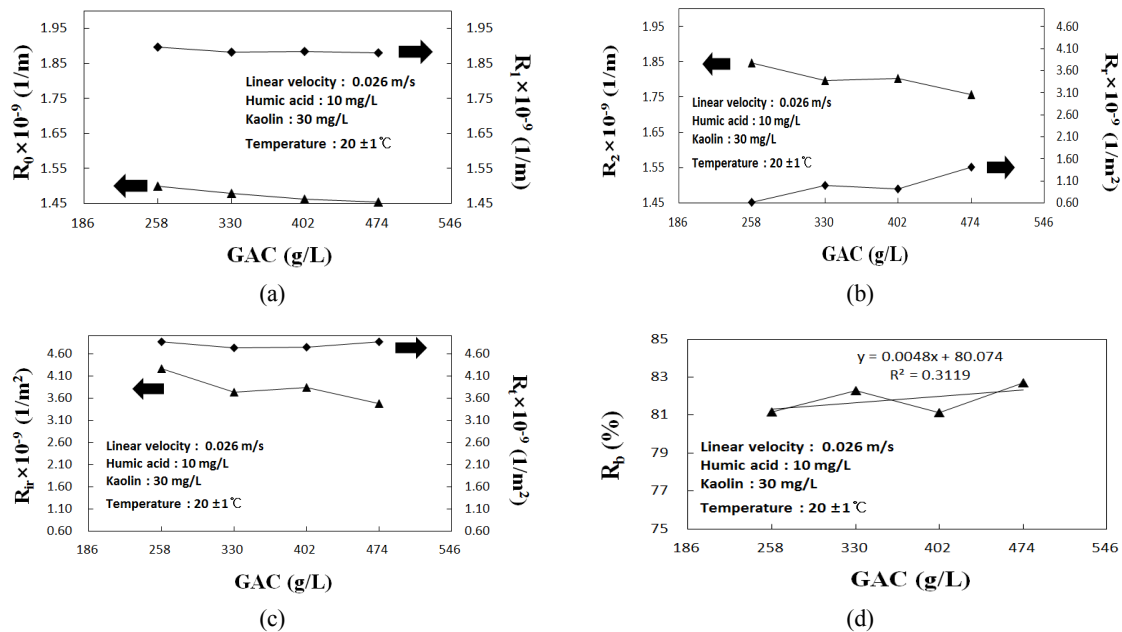
탁질 및 용존유기물 처리율을 알아보기 위해 탁도는 탁도계(turbidity meter, 2100N, Hash, U.S.A)로, 휴믹산과 같은 용존유기물의 지표로 사용되는 UV254 흡광도는 UV 흡광광도계(UV spectrophotometer, GENESYS 10 UV, Thermo, U.S.A)를 이용하여 측정하였다[5]. 모듈 세척은 모듈의 처리수 출구에 순수를 투입하고 유입구로 세척수가 나오는 방식으로 20분간 선형유속 0.019 m/s, TMP 0.15 bar 조건에서 여과 실험 전후로 실시하였다.

#### 4. 결과 및 토의

휴믹산과 카올린으로 구성된 모사용액을 대상으로 수처리용 PVdF 나노섬유 나권형 정밀여과 모듈과 GAC

**Table 2.** Effect of GAC Packing Mass on Filtration Resistances and Recovery Rate in the Hybrid Water Treatment Process of PVdF Nanofibers Spiral Wound Microfiltration Module and GAC Adsorption Column with Recycling of Treated Water

GAC (g/L)	Filtration resistances						Recovery ratio
	$R_0 \times 10^{-9}$ (1/m)	$R_1 \times 10^{-9}$ (1/m)	$R_2 \times 10^{-9}$ (1/m)	$R_r \times 10^{-9}$ (1/m <sup>2</sup> )	$R_{ir} \times 10^{-9}$ (1/m <sup>2</sup> )	$R_t \times 10^{-9}$ (1/m <sup>2</sup> )	$R_b$ (%)
258.0	1.500	1.897	1.847	0.607	4.268	4.874	81.18
330.0	1.478	1.882	1.797	0.994	3.733	4.727	82.27
402.0	1.462	1.884	1.803	0.922	3.832	4.755	81.12
474.0	1.454	1.881	1.758	1.404	3.472	4.876	82.70

**Fig. 2.** Effect of GAC packing mass on filtration resistances and recovery rate in the hybrid water treatment process of PVdF nanofibers spiral wound microfiltration module and GAC adsorption column with recycling of treated water; (a) initial filtration resistance & filtration resistance, (b) filtration resistance after water back-washing & increasing rate, (c) irreversible filtration resistance & total resistance, (d) recovery rate of water back-flushing.

흡착 컬럼과의 혼성공정에서 처리수의 재순환이 있을 경우와 없을 경우, GAC 충전량의 변화가 처리효율에 미치는 영향을 알아보았다. 또한, 처리수의 재순환시 GAC 충전량의 변화가 여과저항 인자들에 미치는 영향을 알아보았다.

#### 4.1. 처리수 재순환 할 경우 GAC 충전량의 영향

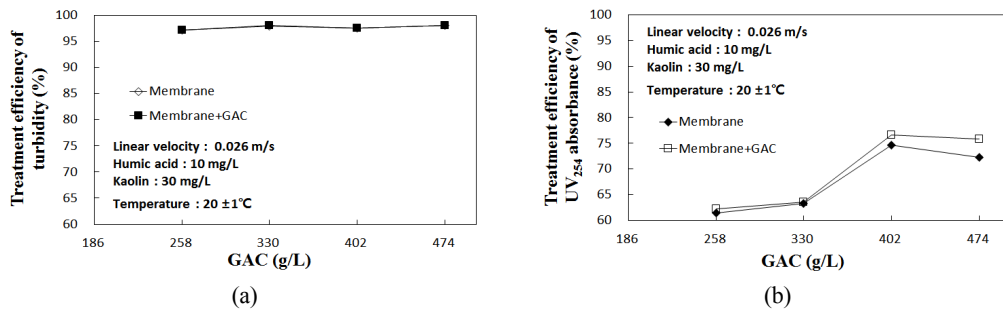
수처리용 PVdF 나노섬유 나권형 정밀여과 모듈과 GAC 흡착 컬럼의 혼성공정에서 처리수를 재순환 시키면서 GAC 충전량의 영향을 살펴보았다. 카올린 30 mg/L, 휴믹산 10 mg/L 농도의 모사용액을 대상으로, TMP 1.5 bar, 선형유속 0.026 m/s, 온도 20 ± 1°C의 조

건으로 고정한 후 각각의 실험에서 GAC 충전량을 258, 330, 402, 474 g/L로 변화시키면서  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_{ir}$ ,  $R_r$ ,  $R_b$ ,  $R_t$ 와 처리율을 관찰하였다. 처리수의 재순환 시 혼성공정에서 각각의 저항인자들을 Table 2에 나타냈고, Fig. 2에 그래프로 비교하였다.

Fig. 2(a)를 보면 여과 초기 여과저항 값인  $R_0$ 는 GAC 충전량이 많을수록 다소 감소하는 경향을 보여주고 있고, 역세전 여과저항 값인  $R_1$ 은 거의 일정한 경향을 보여주고 있다.  $R_0$ 는 실험 전 막의 초기 상태를 나타내는데, 감소하는 경향을 보이는 것은 실험을 진행하면서 막의 상태가 변한 것을 나타낸다. 따라서  $R_0$ 는 재순환의 영향과는 무관하며, 경향이 없는  $R_1$ 도 영향을

**Table 3.** Effect of GAC Packing Mass on Treatment Efficiency in the Hybrid Water Treatment Process of PVdF Nanofibers Spiral Wound Microfiltration Module and GAC Adsorption Column with Recycling of Treated Water

GAC (g/L)	Turbidity (%)			UV <sub>254</sub> absorbance (%)		
	membrane	membrane + GAC	GAC	membrane	membrane + GAC	GAC
258.0	97.1	97.1	0.0	61.5	62.2	0.7
330.0	97.9	98.0	0.1	63.3	63.6	0.3
402.0	97.5	97.5	0.0	74.6	76.6	2.0
474.0	98.1	98.1	0.0	72.2	75.8	3.6

**Fig. 3.** Treatment efficiency in the hybrid water treatment process of PVdF nanofibers spiral wound microfiltration module and GAC adsorption column with recycling of treated water; (a) turbidity, (b) UV<sub>254</sub> absorbance.

받지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 2(b)를 보면 역세 후 여과저항 값인  $R_2$ 는 GAC 충전량이 많을수록 다소 감소하는 경향을 보여주고, 가역적 여과저항인  $R_r$ 은 반대로 증가하는 경향을 보여주고 있다. GAC 충전량이 많을수록 처리수의 유기물 농도는 낮고 공급수 탱크로 유입되어, 공급수의 유기물 농도가 낮아지게 된다. 따라서 낮아진 공급수의 유기물 농도가 비가역저항과 가역저항에 영향을 주는 것을 알 수 있다. GAC 충전량의 감소에 따라 막의 초기 상태인  $R_0$ 가  $1.454 \times 10^9$  1/m에서  $1.500 \times 10^9$  1/m로 약 1.03배 증가하였고, 비가역적 여과저항을 의미하는  $R_2$ 는  $1.758 \times 10^9$  1/m에서  $1.847 \times 10^9$  1/m로 약 1.05배 증가하였다. 이러한 결과는 막 초기 저항의 영향과 GAC 충전량의 영향이 중첩된 것으로 의미한다.

Fig. 2 (c)를 보면 비가역적 여과저항인  $R_{ir}$ 은 GAC 충전량이 증가할수록 다소 감소하는 경향을 보여주고, 총여과저항인  $R_t$ 는 거의 일정한 것을 확인했다. 위에서 언급했듯이 처리수의 재순환으로 인한 공급수의 유기물 농도가 낮아질수록, 비가역저항은 작아지고 가역저항은 증가한다. 따라서 비가역적 여과저항인  $R_{ir}$ 은 감소하고, 반대로 가역적 여과저항인  $R_r$ 은 증가한다.  $R_t$ 는 반대의 경향을 보이는  $R_r$ 과  $R_{ir}$  값의 합이어서 경향이

상쇄되어 일정한 값을 보인 것이다. 하지만, Table 2에서  $R_{ir}$ 를 보면, 본 실험범위에서 최대 GAC 충전량인 474 g/L에서 가장 낮은  $3.472 \times 10^9$  1/m<sup>2</sup>로, 막오염 억제 측면에서 최적의 조건인 것을 알 수 있었다.

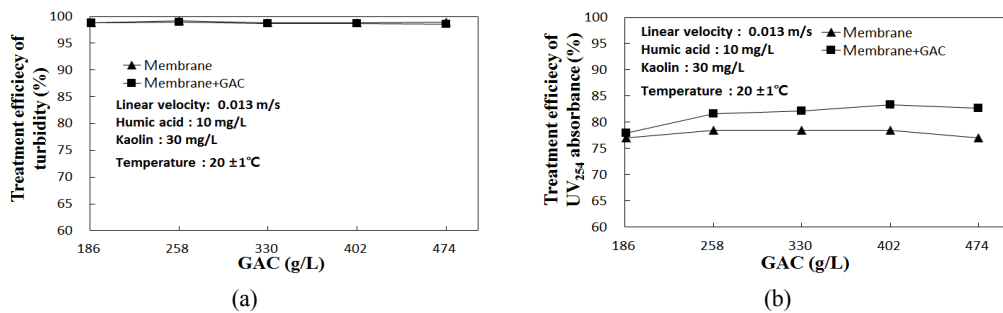
Fig. 2(d)에서 물 역세 회복률 값인  $R_b$ 는 다소 GAC 충전량이 많을수록 증가하는 경향을 보여준다. 처리수의 재순환으로 인한 공급수의 농도가 낮아질수록, 비가역적 오염보다는 가역적 오염이 더 많다. 따라서 물 역세로 가역적 오염이 쉽게 제거가 되기 때문에, GAC 충전량이 많을수록 회복률이 높아진 것이다.

Table 3에 GAC 충전량에 따라 탁도 처리율과 UV<sub>254</sub> 흡광도 처리율을 나열하였고, Fig. 3에는 그래프로 비교한 것이다. Fig. 3(a)와 Table 3에서 보는 바와 같이 탁도 물질에 대한 GAC 흡착 영향을 나권형 모듈 단독 공정과 GAC 흡착 컬럼을 추가한 혼성공정의 처리율 차이로 알아보았는데, GAC에 의한 흡착 처리율은 330 g/L에서의 0.1%를 제외하고 0.0%로 GAC 충전량이 탁도 처리율에 미치는 영향이 없었다. Table 3에 정리한 UV<sub>254</sub> 흡광도 처리율은, 탁도 처리율과 동일한 방법으로 구하였다. 탁도 처리율과는 다르게 유기물 처리율은 GAC 흡착 처리율이 0.3~3.6%로 효과가 있고, GAC 충전량이 많을수록 증가하는 경향을 보여주었다. 따라서,



**Table 4.** Effect of GAC Packing Mass on Treatment Efficiency in the Hybrid Water Treatment Process of PVdF Nanofibers Spiral Wound Microfiltration Module and GAC Adsorption Column with Discharge of Treated Water

GAC (g/L)	Turbidity (%)			UV <sub>254</sub> absorbance (%)		
	membrane	membrane + GAC	GAC	membrane	membrane + GAC	GAC
115.0	98.7	98.7	0.0	77.30	77.6	0.3
187.0	98.8	98.8	0.0	77.00	78.0	1.0
258.0	99.2	98.9	-0.3	78.50	81.7	3.2
330.0	98.8	98.7	-0.1	78.50	82.2	3.7
402.0	98.8	98.7	-0.1	78.50	83.4	4.9
474.0	98.9	98.6	-0.3	77.00	82.7	5.7

**Fig. 4.** Treatment efficiency in the hybrid water treatment process of PVdF nanofibers spiral wound microfiltration module and GAC adsorption column with discharge of treated water; (a) turbidity, (b) UV<sub>254</sub> absorbance.

GAC 충전량이 용존 유기물의 흡착 처리에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

#### 4.2. 처리수의 배출시 GAC 충전량의 영향

수처리용 PVdF 나노섬유 나권형 정밀여과 모듈과 GAC 흡착 컬럼의 혼성공정에서 처리수를 배출시 GAC 충전량의 영향을 살펴보았다. 카올린 30 mg/L, 휴믹산 10 mg/L 농도의 모사용액을 대상으로, TMP 0.5 bar, 선형유속 0.013 m/s, 온도 20 ± 1°C의 조건으로 고정된 후, 각각의 실험에서 GAC 충전량을 115, 187, 258, 330, 402, 474 g/L로 변화시키면서 탁도와 UV<sub>254</sub> 흡광도 처리율을 비교하였다. 혼성공정에서 각각의 처리율을 Table 2에 나타냈고, Fig. 4에 그래프로 비교하였다. GAC 흡착 공정을 후처리로 하였고, 처리수를 배출하였다. 처리수를 배출하여 공급수의 농도를 일정하게 유지하면서 운전하였다. 따라서 GAC 충전량이 4.1절의 여과저항 값들에 영향을 미치지 않는다고 판단되어, 여과저항 값들을 구하지 않았다.

Fig. 4 (a)와 Table 4를 보면 탁도 처리율에서 GAC 충전량의 영향은 거의 없었다. Fig. 4 (b)를 보면, UV<sub>254</sub>

흡광도 처리율에서는 GAC 충전량이 많아질수록 GAC에 의한 유기물 흡착량이 증가하는 것을 보여주고, Table 4에서 GAC의 최대 충전량인 474 g/L일 경우 5.7%로 가장 높은 흡착 처리율을 보여주고 있다. 따라서, 처리수 배출 시에도 GAC 흡착 컬럼의 GAC 충전량의 영향은 탁도 처리율에는 영향이 없는 것을 다시 확인했고, UV<sub>254</sub> 흡광도 처리율에는 영향이 있는 것을 확인했다.

#### 5. 결 론

본 연구에서 부족한 수자원의 문제를 해결하는데 일조하고자, 전기방사법으로 제조한 내구성과 내화학적 안정성이 뛰어난 PVdF 나노섬유 평막으로, 나권형 정밀여과 모듈을 제작하였다. 또한, 용존 유기물의 흡착제거가 가능한 GAC 흡착 컬럼을 추가하여 혼성공정을 구성하였다. 나권형 모듈과 GAC의 혼성공정에서 휴믹산과 카올린의 모사용액을 대상으로, GAC의 충전량을 변화시키면서 처리수의 재순환이 있을 경우와 배출했을 경우 충전량의 각각 영향을 살펴보았다.

1) 처리수를 재순환 할 경우, GAC 충전량이 많아질수록 가역적 여과저항인  $R_{ir}$ 은 증가하고, 비가역적 여과저항 값인  $R_{ir}$ 은 감소하는 경향을 보였다. 따라서 본 실험범위에서 최대 GAC 충전량인 474 g/L에서 가장 낮은  $R_{ir}$ 로, 막오염 억제 측면에서 최적의 조건인 것을 알 수 있었다. 또한, 물 역세 회복률인  $R_b$ 는 다소 증가하는 경향을 보여준다. 따라서, GAC 충전량이 많아질수록 가역적 막오염은 증가하며, 비가역적 막오염은 감소한다. 또한 비가역적 막오염이 감소하면서 물 역세 회복률이 증가하는 것을 알 수 있었다.

2) 처리수를 재순환 할 경우, GAC 충전량이 탁도 처리율에 미치는 영향이 없었다. 하지만, UV<sub>254</sub> 흡광도 처리율에 영향이 다소 있는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, GAC 충전량에 따라 유기물 처리율도 증가하는 것을 알 수 있었다.

3) 처리수를 배출했을 경우, 탁도 처리율은 GAC 충전량과 무관하게 영향이 없었다. 따라서 탁도 처리율은 처리수의 재순환과 GAC 충전량과는 무관한 것을 알 수 있었다. 그러나 처리수를 재순환 한 결과 보다 다소 큰 유기물 처리율을 보여주었다.

## Reference

- G. M. Geise et al., "Water permeability and water/salt selectivity tradeoff in polymers for desalination", *J. Membr. Sci.*, **369**, 130 (2011).
- W. Jang, J. Yun, and H. Byun, "Preparation of PAN nanofiber composite membrane with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> functionalized graphene oxide and its application as a water treatment membrane", *Membr. J.*, **24**, 151 (2014).
- K. M. Kyung and J. Y. Park, "Effect of pH in hybrid water treatment process of PVdF nanofibers spiral wound microfiltration and granular activated carbon", *Membr. J.*, **25**, 358 (2015).
- H. Strathmann, "Membrane separation process", *J. Membr. Sci.*, **9**, 121 (1981).
- S. T. Hong and J. Y. Park, "Hybrid water treatment of tubular ceramic MF and photocatalyst loaded polyethersulfone beads: Effect of organic matters, adsorption and photo-oxidation at nitrogen back-flushing", *Membr. J.*, **23**, 61 (2013).
- K. M. Kyung and J. Y. Park, "Effect of operation conditions and recovery of water back-washing in spiral wound microfiltration module manufactured with PVDF nanofibers for water treatment", *Membr. J.*, **25**, 180 (2015).
- H. Ahn, W. Jang, T. Tak, and H. Byun, "Preparation of porous polyacrylonitrile nanofibers membrane for the MF application", *Membr. J.*, **23**, 112 (2013).
- B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications a review", *J. Membr. Sci.*, **259**, 10 (2005).
- J. H. Min, M. S. Park, and J. Kim, "Preparation of hydrophobic porous PVDF membrane and application for membrane distillation", *Membr. J.*, **24**, 240 (2014).
- H. Jang, I. C. Kim, and Y. Lee, "Membrane permeation characteristics and fouling control through the coating of poly(vinyl alcohol) on PVdF membrane surface", *Membr. J.*, **24**, 276 (2014).
- I. S. Chronakis, "Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process-a review", *J. Mater. Process Technol.*, **167**, 283 (2005).
- N. Daels, S. D. Vrieze, I. Sampers, B. Decostere, P. Westbroek, A. Dumoulin, P. Dejans, K. D. Clerck, and S. W. H. Van Hulle, "Potential of a functionalised nanofibre microfiltration membrane as an antibacterial water filter", *Desalination*, **275**, 285 (2011).
- H. D. Lee, Y. H. Cho, and H. B. Park, "Current research trends in water treatment membranes based on nano materials and nano technologies", *Membr. J.*, **23**, 101 (2013).
- W. A. M. Hijnen, C. Castillo, A. H. Brouwer-Hanzens, D. J. H. Harmsen, E. R. Cornelissen, and D. Van der Kooij, "Quantitative assessment of the efficacy of spiral-wound membrane cleaning procedures to remove biofilms", *Water Res.*, **46**, 6369 (2012).
- H. C. Lee and J. Y. Park, "Advanced water treat-



- ment of high turbidity source by hybrid process of multi-channels ceramic microfiltration and activated carbon adsorption”, *Membr. J.*, **18**, 325 (2008).
16. K. M. Kyung and J. Y. Park, “Effect of operating conditions and recovery of water back-washing in spiral wound microfiltration module manufactured with PVDF nanofibers for water treatment”, *Membr. J.*, **25**, 180 (2015).
  17. K. M. Kyung and J. Y. Park, “Effect of pH in hybrid water treatment process of PVdF nanofibers spiral wound microfiltration and granular activated carbon”, *Membr. J.*, **25**, 358 (2015).
  18. J. D. Kim, K. W. Park, and C. H. Park, “Application of water treatment with membrane in Seomjin river”, *Membr. J.*, **23**, 12 (2013).
  19. H. N. Jan, “Advanced water treatment of river water by coagulation-membrane filtration process”, Ph.D. Dissertation, Univ. of Kyunghee, Seoul, Korea (2009).
  20. K. E. Yun, “Removal of natural organic matter in han river water by GAC and O<sub>3</sub>/GAC”, Ph.D. Dissertation, Univ. of Seoul, Seoul, Korea (2008).
  21. K. Li, H. Liang, F. Qu, S. Shao, H. Yu, Z. Han, X. Du, and G. Li, “Control of natural organic matter fouling of ultrafiltration membrane by adsorption pretreatment: Comparison of mesoporous adsorbent resin and powdered activated carbon”, *J. Membr. Sci.*, **471**, 94 (2014).
  22. H. Song, J. Shao, Y. He, B. Liu, and X. Zhong, “Natural organic matter removal and flux decline with PEG-TiO<sub>2</sub>-doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis”, *J. Membr. Sci.*, **405**, 48 (2012).