

## 막오염에 미치는 유기물 분자량 분포특성 및 화학적 구조특성

정철우<sup>†</sup> · 손희종\* · 신현준\*\* · 손인식\*\*

울산산업진흥 테크노파크 전략산업기획단  
683-804 울산시 북구 연암동 758-2 중소기업종합지원센터 5층  
\*부산광역시 상수도사업본부 수질연구소  
621-813 경남 김해시 상동면 매리 421-1  
\*\*부경대학교 건설공학부  
608-739 부산시 남구 용당동 산100  
(2007년 4월 18일 접수, 2007년 5월 29일 채택)

## Effect of Organic Molecular Weight and Functional Group on Membrane Fouling

Chul-Woo Jung<sup>†</sup>, Hee-Jong Son\*, Hyun-Sool Shin\*\* and In-Shik Sohn\*\*

Ulsan Regional Innovation Agency, Ulsan Industry Promotion Techno Park, 5F, 758-2, Ulsan Business Support Center,  
Yeonarm-dong, Buk-gu, Ulsan 683-804, Korea

\*Water Quality Research Institute, Waterworks Headquarter, 421-1, Mae-ri, Sangdong-myeon, Gimhae, Gyeongnam 621-813, Korea

\*\*Division of Civil Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received 18 April 2007; accepted 29 May 2007)

### 요 약

낙동강 매리지역 원수에 대해 유기물 성상분석을 한 결과, 소수성 물질이 43%, 친수성 물질이 39%, 반친수성 물질이 18%를 차지하고 있는 것으로 나타났으며, 각각의 유기물질에 대한 분자량 크기 분포 특성을 살펴보면 소수성 > 반친수성 > 친수성 물질의 순으로 분자량 분포특성을 보였다. 막 공극 크기에 따른 영향을 살펴본 결과 막 공극 크기가 증가할수록 공극 내에서 공극 막힘현상과 공극 흡착현상이 막오염의 주된 메카니즘으로 작용하여 투과 flux 감소율이 크게 나타나는 것으로 조사되었다. 막의 재질에 따른 영향을 살펴본 결과 소수성 막의 경우 친수성 막에 비하여 소수성 상호반응(hydrophobic interaction)에 의하여 유기물에 의한 막 오염 현상이 발생하여 투과 flux 감소율이 더 크게 나타나고 초기 투과 flux 감소율도 빠르게 진행되었다. 원수에 대한 막의 재질과 막의 공극크기에 따른 막오염 메카니즘 분석결과 소수성 재질의 막에서 막표면 오염을 나타내는 Kc, 막의 공극흡착현상을 나타내는 Ks, 막의 공극 막힘현상을 나타내는 Ki 값이 상대적으로 크게 나타났다. 막의 공극 크기에 따른 막 오염 메카니즘 분석결과 막의 100 kDa 이상의 공극이 큰 막의 경우에는 소수성 계열의 유기물이 막의 공극 내부에서 막 오염을 유발하였으며, 10 kDa 정도로 공극이 작은 막의 경우 소수성과 친수성 계열 유기물이 막 표면에서 막 오염을 유발하는 메카니즘이 주원인으로 작용하였다.

**Abstract** – The raw water was fractionated into hydrophobic (HPO), transphilic (TPI), and hydrophilic portions (HPI) using XAD resins. The raw water DOC contains 39% of hydrophilics, 43% of hydrophobics, and 18% of transphilics. When fractionated NOM (natural organic matter) was passed through hydrophilic membrane with 100 kDa, hydrophobic portion (HPO) caused the most fouling and hydrophilic portion (HPI) caused the least fouling. This could be related to size and adsorption capability of organics. Small sized organics would pass through membrane pores, but large sized organics would be attracted to either membrane pores or surface, which led to the fouling. An effect of membrane pore size on membrane fouling is related to the availability of organics at membrane pores. As the pore size became larger, the more organics were transported into the membrane pore. Some organics caused pore blocking, and others caused pore adsorption, which resulted in membrane fouling. Membrane material is also important for membrane fouling. More fouling occurred at hydrophobic membrane than hydrophilic membrane regardless of its pore size. Hydrophobic interaction caused more fouling at hydrophobic membrane.

Key words: Natural Organic Matter, Membrane Filtration, Membrane Fouling, Fouling Mechanism, Hydrophobic Interaction

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: cwjung@uria.or.kr

## 1. 서 론

막분리 기술은 시민들의 수질에 대한 의식제고와 높은 수질기준을 만족시키기 위하여 수처리 공정에서 급격한 관심을 보이고 있는 기술이다[1]. 특히 상수처리분야에서 음용수 수질을 높이기 위한 탁월한 공정으로 의심할 여지가 없다. 특히 낮은 압력에서 운전이 가능한 정밀여과막(MF, microfiltration)과 한외여과막(UF, ultrafiltration)은 기존의 정수공정을 대체할 아주 매력적인 공정으로 여겨진다. 막분리 공정의 많은 장점에도 불구하고 막분리 공정을 적용할 경우 유기물에 의한 막오염 발생은 중요하게 고려되어야 할 부분이다. 유기물에 의한 막오염 현상은 비가역적인 오염을 유발하여 막 수명의 저하로 인한 막교체 비용의 상승, 투과수량의 저감 등 경제성 부분에서 치명적인 악영향을 미친다. 많은 연구자들은 지표수 처리에 있어서 막오염 현상을 유발하는 물질로 자연유기물질(NOM, natural organic matter)이 중요한 요소라 설명하였으며[2-4] 자연유기물질은 다양한 유기화합물로 구성되어 있으며 휴믹물질이 대부분을 차지하고 있다[5]. 이러한 유기물질은 자연수 상태에서 음전하를 가지며 pH와 이온강도와 같은 화학적인 특성에 의하여 유기물의 물리·화학적 특성이 결정된다[6-7]. 막분리 공정에서 막오염을 유발하는 자연유기물질은 polysaccharides, polyhydroxyaromatics와 같은 분자량이 큰 유기물이 막의 표면에 침착되어 막오염을 유발한다고 보고하였으며[8] 휴믹과 카복실산과 같은 저분자 유기물은 막표면에서 침적된 polysaccharides 같은 고분자 유기물에 흡착되어 막오염을 유발한다고 보고하였다[9]. Jung과 Kang(2003)의 막의 정적흡착 특성에 관한 연구결과 친수성 유기물질에 비하여 소수성 유기물질이 빠른 흡착율을 보였다[10]. 다른 연구자들은 자연유기물질의 물리·화학적 특성에 의하여 막분리 공정에서 심각한 막오염 현상을 유발하며 자연유기물질중 친수성 유기물질이 심각한 오염원으로 작용한다고 보고하고 있다[11-13]. 그러나 자연유기물질에 대한 막오염 현상에 대한 정확한 규명은 이루어지지 않았으며 국내 원수에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다. 특히 우리나라의 경우 외국의 원수에 함유된 유기물의 성상별 특성이 다르게 나타나므로 이에 대한 정확한 해석이 요구되어진다. 따라서 본 연구에서는 현재 상수원수로 사용되고 있는 지표수를 이용하여 유기물 성상별 분류를 실시하여 분류된 유기물을 이용하여 막의 재질에 따라 발생하는 막오염 현상을 규명하고자 하며 막의 크기에 따라 발생하는 투과 flux 변화를 살펴보고자 하였으며 최종적으로 유기물 성상별 특성에 따라 막의 재질과 막 공극크기에 따라 발생하는 막

Table 1. Characteristics of concentrated NOM

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

Table 2. Organic fractions used membrane experiment

Fraction	DOC (mg/L)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	SUVA (m <sup>-1</sup> /(mg/L))	Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	pH (-)
Hydrophobic fraction (HPO-T)	2.24	0.065	2.91	44	7.3
Hydrophilic fraction (HPI-T)	2.00	0.028	1.40	40	7.2
Transphilic fraction (TPI)	1.94	0.042	2.18	44	7.3

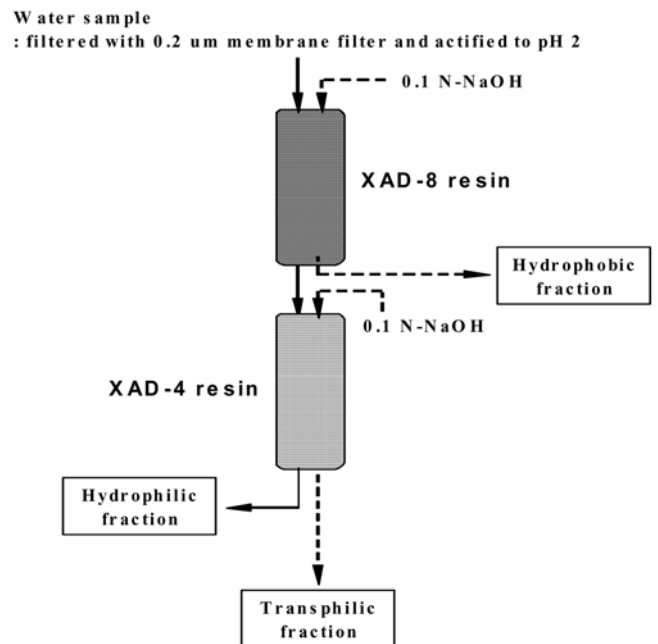


Fig. 1. Analytical procedure for NOM fractionation.

오염 메카니즘 분석을 통하여 유기물 성상별 막에서 발생하는 막오염 현상을 체계적으로 조사하고자 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 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 유출수는 친수성 NOM(HPI)이다. 또한, XAD-4 수지에 흡착된 부분을 0.1 N-NaOH로 탈착시킨 것은 양이온 교환 수지(Amberite IRC-50, Rohm & Haas, France)를 이용하여 용액 중

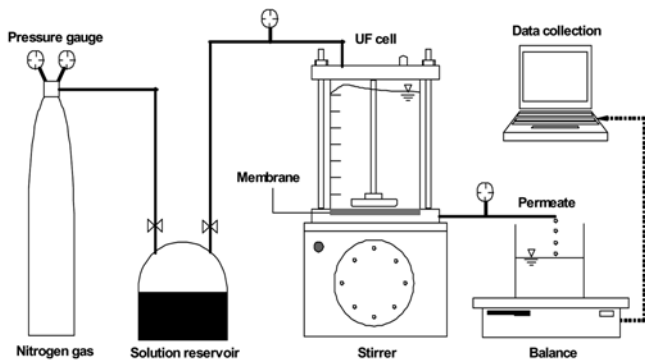


Fig. 2. Schematics of experimental setup for a batch cell (dead-end filtration).

의  $\text{Na}^+$  이온을 제거한 후 실험에 사용하였다.

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/L과 7 부근으로 조절하였다. 막 여과 실험을 위해 전처리된 NOM의 특성을 Table 2에 나타내었다.

### 2-3. 유기물 분석

수중의 DOC와  $\text{UV}_{254}$ 는 0.2  $\mu\text{m}$  멤브레인 필터로 여과 후 TOC analyzer(Sievers 820, Sievers, U.S.A.)와 UV-Vis spectrophotometer (UV-2401PC, Shimadzu, Japan)로 분석하였다. 또한, 분류된 NOM

의 분자량 분포는 high performance size exclusion chromatography (HPSEC)를 사용하여 분석하였다. HPSEC는 길이 30 cm, 내경이 0.8 cm 인 TSK-50S(Toyopearl HW 50S, 30  $\mu\text{m}$  resin, separation range:  $<5 \times 10^6$  Da) 컬럼과 UV detector( SPD-6A, Shimadzu, Japan)가 장착된 HPLC(LC600, Shimadzu, Japan)를 사용하였다.

### 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  $19.74 \times 10^4$  Pa의 투과압력으로 300 mL 용량의 UF cell에 주입하여 막 여과를 하였으며, 막 분리 실험시 UF cell에 부착된 교반 장치는 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 친수성과 소수성 재질의 UF 막과 막 공극 크기가 0.22  $\mu\text{m}$ 인 친수성과 소수성 재질의 MF 막을 각각 사용하였다.

### 2-5. 여과 메카니즘

다양한 실험조건에 따라 발생하는 투과 flux 감소의 영향을 살펴 보기 위하여 일반적으로 많이 사용되고 있는 여과 메카니즘 모델을 사용하였다. Hermia는 4 가지 여과 메카니즘 모델을 제시하였으며, complete blocking 모델, intermediate blocking 모델, standard blocking 모델, cake filtration 모델이다[14]. 각각의 모델은 무교반 막힘형 막 여

Table 3. Constant pressure filtration models[14]

Model	Equation	Description
Complete blocking	$\ln J = -k_b t + \ln J_0$	Particles arriving to the membrane block some pore or pores with no superposition of particles.
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)  $J_0$  = Initial permeate flux per membrane area at time 0.

3)  $k_b$  = Kinetic constants of complete blocking  $k_i$  = Kinetic constants of intermediate blocking,  $k_s$  = Kinetic constants of standard blocking  $k_c$  = Kinetic constants of cake filtration

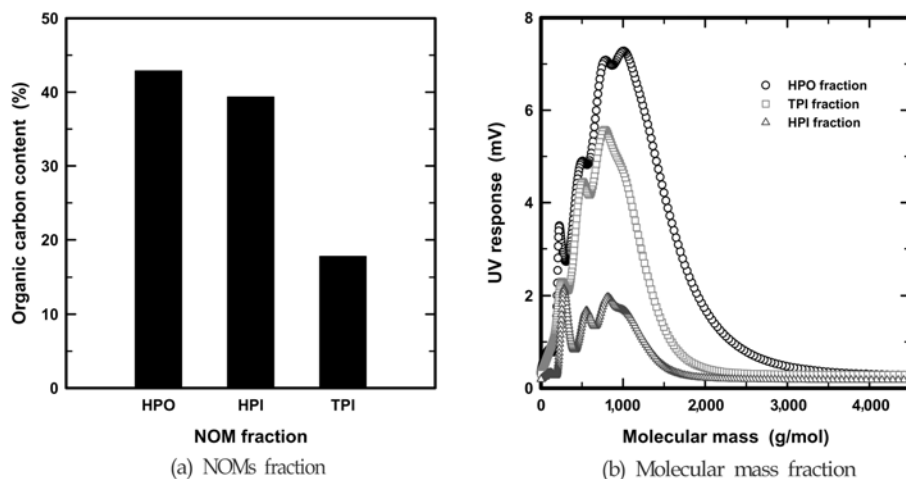


Fig. 3. Distribution of NOMs fraction and molecular mass on organic fraction matter.

**Table 4. Organic fractions on DOC, UV<sub>254</sub> and SUVA in raw water**

Fraction	DOC (mg/L)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	SUVA (m <sup>1</sup> /(mg/L))
Raw water	7.35	0.129	1.76
Hydrophobic fraction (HPO-T)	3.15	0.150	2.76
Hydrophilic fraction (HPI-T)	2.89	0.032	1.11
Transphilic fraction (TPI)	1.31	0.027	2.06

과시스템에서 유효하게 적용되며, 각 여과 메커니즘 모델에 대한 자세한 설명은 Table 3에 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 상수원수 유기물의 물리화학적 특성

Fig. 3과 Table 4는 본 실험에 사용된 낙동강 원수의 유기물 성상 분석 및 분자량 분포특성을 나타내었다. Fig. 3과 Table 4에 나타난 바와 같이 각 물질의 SUVA(specific UV absorbance) 값을 비교하여 보면 3 이하로 나타나고 있으며, Fig. 3(a)의 각 유기물 성상분석 결과 낙동강 원수의 경우 소수성(HPO) 물질이 43%, 친수성(HPI) 물질이 39%, 반친수성(TPI) 물질이 18%를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 원수에서 분류된 유기물의 분자량 분포특성을 분석결과 전반적으로 2,000 g/mol 이하의 분자량에서 90% 이상의 분자량 크기 분포 범위를 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 각 NOM에 대한 분자량 크기 분포 특성을 살펴보면 소수성 > 반친수성 > 친수성물질의 순으로 분자량 분포특성을 보이고 있다. 다른 NOM에 비하여 소수성 NOM의 경우 상대적으로 더 큰 분자량 분포를 나타내고 있으며 친수성 물질에 비하여 반친수성 물질의 분자량 분포가 더 크게 나타나고 있다.

#### 3-2. 투과 flux에 미치는 유기물성상별 특성과 막의 재질의 영향

Fig. 4는 원수를 이용하여 막의 재질과 공극크기에 대한 투과 flux 변화에 대하여 나타내었다. 사용된 막은 친수성과 소수성 재질 막을 사용하였으며, 10 kDa, 100 kDa의 UF 막과 0.2 μm의 MF 막을 이용하여 실험을 수행하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 막의 공극

크기에 따른 영향을 살펴본 결과 막의 공극 크기가 증가할수록 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 막의 공극 크기가 증가할수록 시수에 존재하는 유기물이 공극으로 전달이 쉽게 일어나 시수가 통과할 수 있는 채널이 되는 공극에서 공극 막힘현상(pore blocking)과 공극 흡착현상(pore adsorption)이 발생하여 막오염 메커니즘 중 공극오염(pore fouling)현상이 주된 막오염 메커니즘으로 작용하기 때문이다. 이러한 공극 내에서 막오염 현상으로 인하여 공극 내로 전달된 유기물은 공극 내부에 흡착되어 공극 크기를 감소시켜 투과 flux 감소가 상대적으로 크게 나타나고 있다. 일반적으로 공극이 작은 막에서는 분자량이 큰 유기물의 경우 막의 표면에서 겔층을 형성하여 분자량이 작은 유기물이 공극 속으로 침투되는 것을 막아주며 공극이 큰 막에서는 막표면에서 겔층의 형성보다는 분자량이 작은 유기물이 공극속으로 침투되어 공극 내에서 공극 흡착현상을 유발하게 된다. Li and Chen(2004)의 연구에서도 막의 공극 크기가 클수록 겔층 형성과 농도분극화 현상보다 공극 막힘현상과 공극 흡착현상에 의하여 투과 flux 감소율이 더 크게 나타난다고 보고하였다[15]. Aoustin 등(2001)의 막의 공극 크기에 따른 투과 flux 변화에 대한 연구결과 10 kDa 막에 비하여 100 kDa 막의 경우에 투과 flux의 감소가 더 크다고 보고하였다[16]. 또한 막의 재질에 대한 투과 flux 변화에 대한 실험결과 전반적으로 친수성재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막의 경우 투과 flux 감소율이 더 크게 나타나고 있으며 초기 감소율이 빠르게 진행되고 있다. 이는 소수성 막의 경우 친수성 막에 비하여 소수성 상호반응(hydrophobic interaction)에 의하여 유기물에 의한 막오염 현상이 우선적으로 발생하기 때문에 투과 flux의 감소가 나타나고 있다. Jung et al.(2002)의 막의 재질에 따른 흡착특성에 관한 연구결과를 살펴보면 동일한 유기물질의 경우 소수성 재질의 막에서 막에 대한 유기물 흡착율이 약 5배 정도 빠르게 나타나고 있었다[17]. 또한, Jonsson과 Jonsson(1991)의 연구에서도 친수성 막에 비하여 소수성 막에서 유기물 흡착율이 더 높은 것으로 보고하였다[18].

유기물 성상별 특성에 따른 막의 투과 flux 변화를 세부적으로 살펴보기 위하여 막의 재질과 유기물 성상별 특성에 따른 투과 flux 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 사용된 막의 재질은 친수성과 소수성

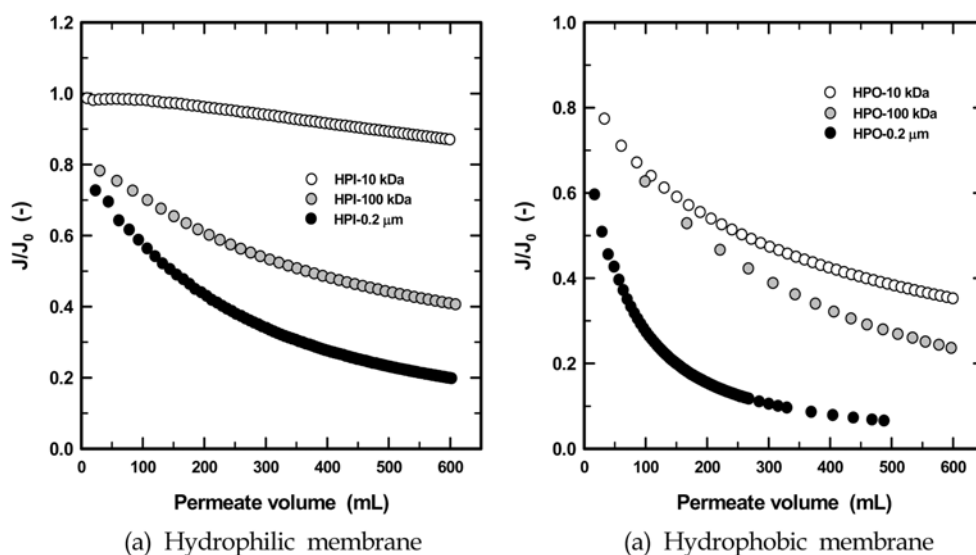


Fig. 4. Changes of permeate flux on raw water for membrane materials and pore size.

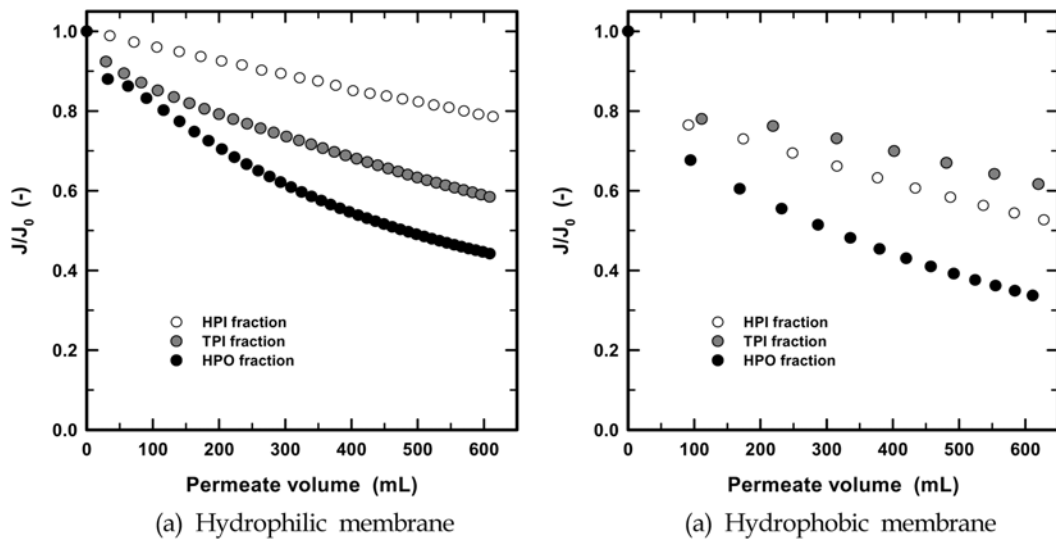


Fig. 5. Changes of permeate flux on organic fraction matter for membrane type MWCO 100 kDa.

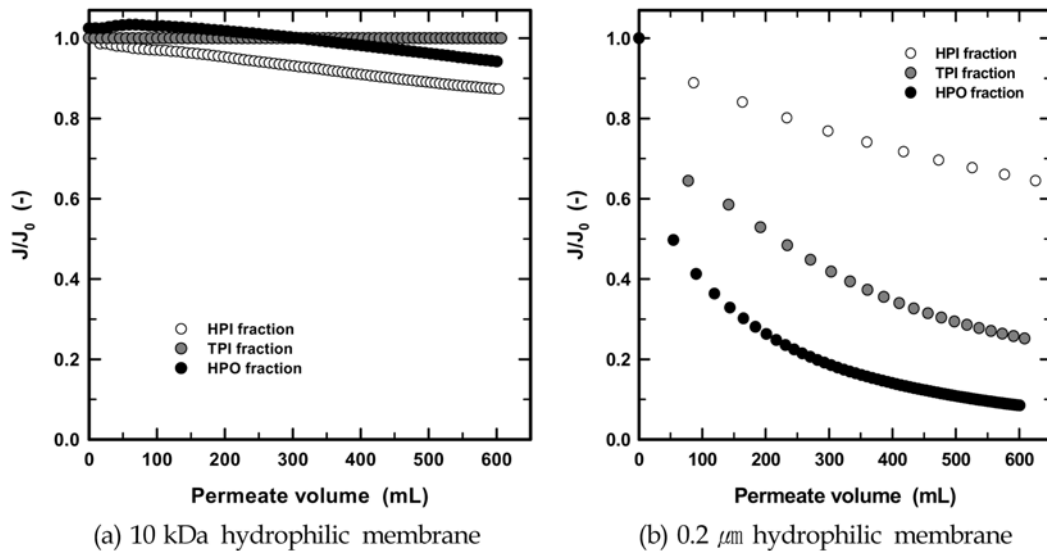


Fig. 6. Changes of permeate flux on organic fraction matter using hydrophilic UF membrane.

재질 막을 사용하였으며 막 공극크기는 MWCO가 100 kDa인 막을 사용하였다. 유기물에 의한 막오염 현상을 세부적으로 파악하기 위하여 유기물 성상별 분류는 크게 친수성(HPI) 물질, 반친수성(TPI) 물질 및 소수성(HPO) 물질의 3가지 형태로 분류하여 실험을 수행하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 막의 재질과 유기물질의 성상별 특성에 따라 투과 flux의 변화가 발생하고 있음을 알 수 있다. 유기물 성상에 따른 투과 flux 변화를 살펴보면 친수성과 소수성 재질의 막의 경우 소수성 유기물질이 막오염을 가장 많이 유발하는 물질로 작용하여 투과 flux 감소율이 가장 크게 나타나고 있다. 이는 Fig. 2(b)의 분자량 분포결과 소수성 > 반친수성 > 친수성의 크기순으로 나타나고 있다. 따라서 분자량이 상대적으로 큰 소수성 물질의 경우 막오염 발생을 많이 일으켜 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 분자량이 작은 유기물일수록 공극에서 공극오염(공극 막힘현상과 공극 흡착현상)을 발생시키지 못하고 그냥 통과하는 경향이 강한 반면 분자량이 큰 유기물일수록 막의 표면에서 겔층과 농도분극층을 형성하기 때문이다. 이는 Lin 등(2000)의 연구에서 분자량 큰

휴믹산이 낮은 분자량을 가지는 휴믹산에 비하여 투과 flux 감소율이 크게 나타난다고 보고한 결과와 일치하고 있다[11]. 또한, 소수성 물질이 친수성 물질에 비하여 막 표면에서 더 큰 결합력을 가지며 막에서 결합할 수 있는 분자구조상 더 큰 영역을 차지함에 따라 높은 흡착율을 보이는 것으로 판단된다. 이는 Reckhow 등(1992)의 연구에서 소수성 유기물질의 경우 표면의 음전하가 5~15  $\mu\text{eq}/\text{mgC}$ 로 친수성 유기물질의 음전하 45  $\mu\text{eq}/\text{mgC}$ 에 비하여 훨씬 낮은 전하밀도를 가진다고 보고하였다[19]. 따라서 소수성 유기물질의 경우 친수성 유기물질에 비하여 UF 막에서 발생하는 정전기적 반발력이 더욱 약하게 일어나 막 표면에 흡착정도가 높게 나타나기 때문이다. Jung et al.(2002)의 연구에서는 친수성 물질에 비하여 소수성 물질의 경우 소수성 막에서 흡착율이 빠르게 진행된다고 보고하였으며 [17], Tipping(1984)의 연구결과에서도 humic acid와 fulvic acid의 흡착실험에서 fulvic acid에 비하여 분자량이 크며 다소 소수성 경향이 강한 humic acid 성분의 흡착강도가 크다고 보고하였다[20]. 막의 재질에 따른 영향을 살펴보면 전반적으로 친수성 재질 막에

비하여 소수성 재질 막의 경우 투과 flux 감소율이 더 크게 나타나고 있으며 초기 감소율이 빠르게 진행되고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 소수성 막의 경우 친수성 막에 비하여 소수성 상호반응(hydrophobic interaction)에 의하여 유기물에 의한 막오염 현상이 발생하기 때문에 투과 flux의 감소가 나타나고 있다. 이상의 막의 공극크기와 유기물 성상별 특성에 따른 막 오염 현상을 세부적으로 파악하기 위하여 MWCO가 10 kDa인 UF 막과 0.2  $\mu\text{m}$ 인 MF 막을 이용하여 유기물 성상별 특성에 따른 투과 flux 변화를 살펴보았다. Fig. 6(a)는 10 kDa 친수성 재질 막을 사용하였으며, Fig. 6(b)는 0.2  $\mu\text{m}$  친수성 재질 막을 각각 사용하여 투과 flux 변화를 살펴보았다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 10 kDa UF 막의 경우 친수성, 소수성 및 반친수성 유기물질에 대한 투과 flux 변화는 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 하지만 0.2  $\mu\text{m}$  MF 막의 경우 소수성 물질의 투과 flux 감소가 크게 나타나고 있다. 이는 Fig. 5(a)의 친수성재질의 100 kDa UF 막을 사용한 실험결과와 유사한 경향을 보이고 있다.

분자량이 작은 유기물질일수록 공극에서 공극오염(공극 막힘현상과 공극 흡착현상)을 발생시키지 않고 그냥 통과하는 경향이 강한 반면 분자량이 큰 유기물질일수록 막의 표면에서 겔층과 농도분극층을 형성하여 투과 flux 감소를 유발하게 된다. 따라서 분자량 분포가 상대적으로 큰 소수성 유기물질이 다른 유기물질에 비하여 상대적으로 막오염을 많이 일으켜 투과 flux 감소를 크게 유발한다. Son(2005) 등의 연구에서도 100 kDa UF 막과 0.22  $\mu\text{m}$  MF 막을 사용하여 다양한 막 전처리 공정의 적용에 따른 투과 flux의 변화를 조사한 결과, UF 막 보다는 MF 막에서의 flux 감소가 더 크게 나타나는 것으로 보고하고 있다[21].

### 3-3. 유기물 성상별 특성과 막의 공극크기에 따른 막여과 메커니즘 분석

이상의 유기물질 성상별 물리·화학적 특성, 막의 재질과 막의 공극크기에 따른 투과 flux 변화에 대하여 자세히 살펴보기 위하여 유

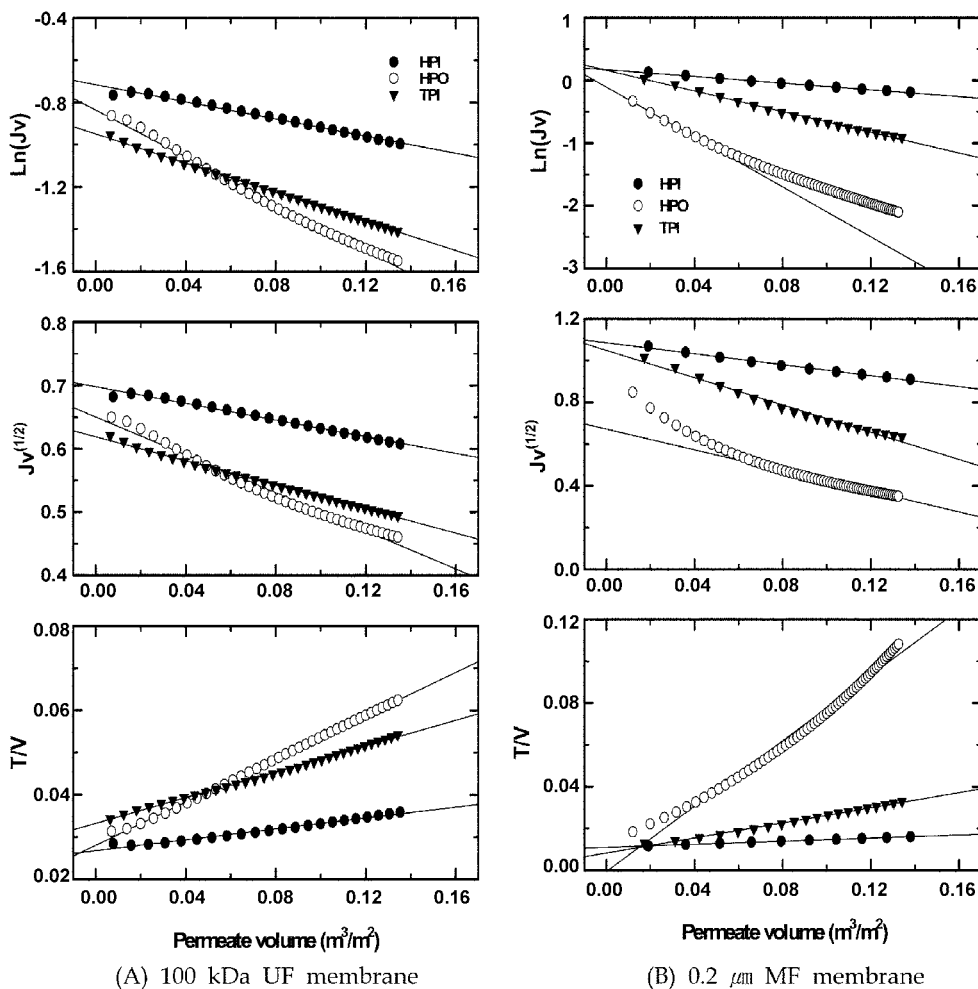


Fig. 7. Filtration model as a function of membrane size and organic fraction.

Table 5. Estimation of kinetic constant for each filtration models(raw water)

	Hydrophilic membrane			Hydrophobic membrane		
	Ks(m <sup>-3</sup> )	Kc(m <sup>-1</sup> )	Ki(min/m <sup>8</sup> )	Ks(m <sup>-3</sup> )	Kc(m <sup>-1</sup> )	Ki(min/m <sup>8</sup> )
10 kDa	0.19	0.12	1.08	0.75	0.27	6.70
100 kDa	0.96	0.24	6.22	1.01	0.16	8.59
0.2 $\mu\text{m}$	1.27	0.95	12.13	1.14	4.63	31.57

Table 6. Estimation of kinetic constant for each filtration models (100 kDa membrane)

	Ks(m <sup>-3</sup> )		Kc(m <sup>-1</sup> )		Ki(min/m <sup>8</sup> )	
	Hydrophilic membrane	Hydrophobic membrane	Hydrophilic membrane	Hydrophobic membrane	Hydrophilic membrane	Hydrophobic membrane
HPI	0.65	1.85	0.06	0.04	2.03	3.19
HPO	1.5	3.01	0.26	0.09	5.55	6.07
TPI	0.95	1.30	0.15	0.02	3.46	2.16

Table 7. Estimation of kinetic constant for each filtration models

	Ks(m <sup>-3</sup> )			Kc(m <sup>-1</sup> )			Ki(min/m <sup>8</sup> )		
	10 kDa	100 kDa	0.2 μm	10 kDa	100 kDa	0.2 μm	10 kDa	100 kDa	0.2 μm
HPI	0.15	0.65	1.32	0.13	0.06	0.03	0.98	2.03	2.67
HPO	0.14	1.5	2.57	0.09	0.26	0.78	0.81	5.55	18.1
TPI	0.11	0.95	3.27	0.07	0.15	0.18	0.63	3.46	8.25

기물 성장별 특성과 막의 공극크기에 따른 막오염 메카니즘 분석을 실시하였다. 막 오염 메카니즘 분석에 대한 자세한 내용은 2.4절의 Table 3에 자세히 나타내었으며, 본 연구에서는 intermediate blocking 모델, standard blocking 모델, cake filtration 모델에 대한 분석결과를 나타내었다. Fig. 7은 유기물 성장별 특성과 막 공극크기에 따른 intermediate blocking 모델, standard blocking 모델, cake filtration 모델에 대하여 나타내었다. Fig. 7의 여과 메카니즘 분석결과에 대하여 Table 5~7에 자세히 나타내었다. Table 5는 원수에 대하여 막의 재질과 막의 공극크기에 따른 막오염 메카니즘 분석결과를 나타내었다. Table 5에 나타난 바와 같이 소수성 재질 막의 경우 막 표면 오염을 나타내는 Kc, 막의 공극 흡착현상을 나타내는 Ks, 막의 공극 막힘현상을 나타내는 Ki 값이 상대적으로 크게 나타나고 있다. 따라서 소수성 재질 막의 경우 다양한 형태의 막오염에 의하여 투과 flux 감소율이 크게 나타난다고 판단된다. 또한 사용된 막의 종류에 관계없이 Kc에 비하여 상대적으로 Ks, Ki 값이 크게 나타나고 있다. 이는 소수성 재질의 막 표면에서 발생하는 오염보다는 막의 공극에서 발생하는 오염이 투과 flux 감소에 더 크게 작용하고 있음을 알 수 있다. 막의 공극 크기에 따른 막오염 메카니즘 값을 비교하여 보면 친수성 재질과 소수성 재질 막의 경우 막의 공극이 클수록 Ks, Ki, Kc 값이 점점 커지고 있음을 알 수 있다. 이는 막 공극이 커질수록 막오염 현상이 더 많이 발생하고 있는 것을 보여준다. 이중 Ki 값이 상대적으로 크게 나타나고 있다. 따라서 공극 흡착현상에 의한 막오염이 주된 막오염 원인으로 작용하고 있음을 알 수 있다. Table 6은 MWCO가 100 kDa UF 막을 이용하여 유기물 성장별 특성과 막 재질에 따른 막오염 메카니즘 분석 결과를 나타내었다. 막 재질에 대한 막오염 특성을 살펴보면 분류된 유기물인 친수성, 소수성 및 반친수성 물질의 경우 막 표면 오염을 유발하는 Kc 값이 친수성 재질의 막에서 더 큰 값을 보이고 있으나, 막 공극에서 오염을 유발하는 Ks, Ki의 경우 소수성 재질의 막이 더 큰 값을 보이고 있다. 따라서 친수성 막의 경우 막 표면 오염이 주된 오염 메카니즘이 되며, 소수성 막의 경우 막 공극 오염이 주된 오염 메카니즘이 됨을 알 수 있다.

막의 공극 크기별 영향을 살펴보면 100 kDa UF 막의 경우 10 kDa UF 막에 비하여 K<sub>s</sub>, K<sub>i</sub>가 높게 나타나고 있으며 상대적으로 낮은 K<sub>c</sub> 값을 보이고 있다. 친수성 물질 경우 100 kDa UF 막에서는 막 공극 내부에서의 막 오염 현상이 투과 flux 감소의 주원인이었으며, 10 kDa UF 막에서는 막 표면에서 발생하는 막 오염이 투과 flux 감

소의 주요인으로 작용하였다. 하지만 소수성 물질의 경우 10 kDa와 100 kDa UF 막에서 막 공극크기에 상관없이 막 오염을 유발하는 주된 물질로 작용하였다. 또한 0.2 MF 막과 100 kDa UF 막에 대한 영향을 살펴보면 유기물 성장에 관계없이 0.2 MF 막에서 상대적으로 높은 K<sub>s</sub>, K<sub>i</sub>, K<sub>c</sub> 값을 보이고 있으며, 특히 K<sub>i</sub>의 영향이 상대적으로 크게 나타나고 있고, K<sub>c</sub>의 영향은 작게 나타나고 있다. 이런 결과를 살펴보면 0.2 MF 막의 경우 막 공극 내부의 막 오염 현상이 주된 원인으로 작용하고 있음을 알 수 있다. 이상의 실험결과를 종합하여 보면 100 kDa 이상의 공극이 큰 막에서는 소수성 계열 유기물이 막 오염의 주된 물질로 작용하며 막 공극 내부에서 발생하는 막 오염이 투과 flux 감소의 주된 메카니즘으로 작용하는 것으로 나타났다. 또한, 막 공극이 10 kDa 정도로 작은 막에서는 소수성과 친수성 계열 유기물이 막 오염의 주된 물질로 작용하며 막 표면에서 발생하는 막 오염이 투과 flux 감소의 주된 메카니즘으로 나타났다.

#### 4. 결 론

(1) 낙동강 매리지역 원수에 대해 유기물 성장분석을 한 결과, 소수성 물질이 43%, 친수성 물질이 39%, 반친수성 물질이 18%를 차지하고 있는 것으로 나타났으며, 각각의 유기물질에 대한 분자량 크기 분포 특성을 살펴보면 소수성 > 반친수성 > 친수성 물질의 순으로 분자량 분포특성을 보였다.

(2) 막 공극 크기에 따른 영향을 살펴본 결과 막 공극 크기가 증가할수록 공극 내에서 공극 막힘현상과 공극 흡착현상이 막오염의 주된 메카니즘으로 작용하여 투과 flux 감소율이 크게 나타나는 것으로 조사되었다.

(3) 막의 재질에 따른 영향을 살펴본 결과 소수성 막의 경우 친수성 막에 비하여 소수성 상호반응(hydrophobic interaction)에 의하여 유기물에 의한 막 오염 현상이 발생하여 투과 flux 감소율이 더 크게 나타나고 초기 투과 flux 감소율도 빠르게 진행되었다.

(4) 유기물 성장별 특성에 따른 영향을 살펴보면 분자량이 상대적으로 큰 소수성 물질의 경우 막오염을 일으키는 주된 물질로서 작용하고 있다

(5) 원수에 대한 막의 재질과 막의 공극크기에 따른 막오염 메카니즘 분석결과 소수성 재질의 막에서 막표면 오염을 나타내는 Kc, 막의 공극흡착현상을 나타내는 Ks, 막의 공극 막힘현상을 나타내는

Ki 값이 상대적으로 크게 나타났다.

(6) 막의 공극 크기에 따른 막 오염 메커니즘 분석결과 막의 100 kDa 이상의 공극이 큰 막의 경우에는 소수성 계열의 유기물이 막의 공극 내부에서 막 오염을 유발하였으며, 10 kDa 정도로 공극이 작은 막의 경우 소수성과 친수성 계열 유기물이 막 표면에서 막 오염을 유발하는 메커니즘이 주원인으로 작용하였다.

### 참고문헌

1. Wiesner, M. R. and Chellam, S., "The Promise of Membrane Technology an Expanded Understanding of Membrane Technology is Fostering New Environmental Applications," *Envi. Sci. & Technol.*, **33**(17), 360-366(1999).
2. Schäfer, A. I., Mauch, R., Waite, T. D. and Fane, A. G., "Charge Effects in the Fractionation of Natural Organics Using Ultrafiltration," *Environ. Sci. Technol.* **36**(12), 2572(2002).
3. Kaya, Y., Itoh, Y., Fujita, K. and Takizawa, S., "Study on Fouling Materials in the Membrane Treatment Process for Potable Water," *Desalination*, **106**(1), 71-77(1996).
4. Turcaud, V. L., Wiesner, M. and Botero, J. Y., "Fouling in Tangential-flow Ultrafiltration: the Effect of Colloid Size and Coagulation Pretreatment," *J. Membr. Sci.* **52**(2), 173-190(1990).
5. Yuan, W. and Zydney, L., "Humic Acid Fouling During Ultrafiltration," *Environ. Sci. Technol.* **34**, 5043-5050(2000).
6. Braghetta, A., DiGiano, F. and Ball, W. P., "Nanofiltration of Natural Organic Matter: pH and Ionic Strength Effects," *J. Environ. Eng.*, **123**, 628-641(1997).
7. Conte, P. and Piccolo, A., "Conformational Arrangement of Dissolved Humic Substances. Influence of Solution Composition on Association of Humic Molecules," *Environ. Sci. Technol.* **33**(10), 1682(1999).
8. Laine, J. M., Campos, C., Baudin, I. and Janex, M. L., *Understanding membrane fouling: A review of over a decade of resource*. Proceedings IWA, ISSN 0941-0961(2002).
9. Amy, G. and Cho, J., "Interaction Between Natural Organic Matter and Membrane: Rejection and Fouling," *J. Water Sci. & Tech.* **40**(9), 131-139(1999).
10. Jung, C. W. and Kang, L. S., "Application of Combined Coagulation-Ultrafiltration Membrane Process for Water Treatment," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(5), 855-861(2003).
11. Lin, A., Wu, R. C., Eschenazi, E. and Papadopoulos, K., "AFM on Humic Acid Adsorption on Micro. Colloids Surface," *Physicochem. Eng.* **174**, 245-252(2000).
12. Carroll, T., King, S. and Booker, N. A., *Water Res.*, **34**(11), 2861-2868(2000).
13. Fan, L., Harris, J. L., Roddick, F. A. and Brooker, N. C., "Influence of the Characteristics of Natural Organic Matter on the Fouling of Microfiltration Membranes," *Wat. Res.* **35**(18), 4455-4463(2001).
14. Hermia, J., "Constant Pressure Blocking Filtration Laws: Application to Power-law Non-newtonian Fluids," *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **60**, 183(1982).
15. Li, C. W. and Chen, Y. S., "Fouling of UF Membrane by Humic Substance: Effects of Molecular Weight and Powder-activated Carbon (PAC) Pre-treatment," *Desalination* **170**(1), 59-57(2004).
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. Jung, C. W., Han, S. W. and Kang, L. S., "Characteristic of Organic Substances Adsorption onto Membrane Materials," *J. Korean society of environmental engineers*, **24**(8), 1339-1348(2002).
18. Jonsson, A. S. and Jonsson, B., "The Influence of Nonionic And Ionic Surfactants on Hydrophobic and Hydrophilic Ultrafiltration Membranes," *J. membrane Sci.*, **56**(1), 49-76(1991).
19. Reckhow, D. A., Bose, P., Bezbaruha, 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).
20. Tipping, E. and Ohnstad, M., "Aggregation of Aquatic Humic Substances," *Chem. Geol.*, **44**(4), 349-357(1984).
21. 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).