

# 폴리설펜 UF막에 의한 부식산 분리

## Separation of Humic Acid Using Polysulfone Ultrafiltration Membrane

송근호\*, 이광래\*\*  
Song, Kun-Ho Lee, Kwang-Rae

### Abstract

The separation of humic acid by ultrafiltration was most influenced by pressure difference. when pressure difference increased from 1atm to 3atm, permeate flux increased from 40% to 60% but rejection rate reduced from 97% to 91% because of adsorption of molecules of humic acid at membrane surface. Since physical adsorption was more dominant than chemical adsorption, adsorption of membrane surface was reduced 50% when flow rate increased at same conditions.

키워드 : 부식산, 한외여과, 폴리설펜 멤브레인

Keywords : humic acid, ultrafiltration, polysulfone membrane

### 1. 서론

부식질(humic substance)은 분자량이 수천에서 수십만의 분포를 가진 다양한 크기의 물질로 구성되어 있을 뿐아니라, 극성 또는 친수성 작용기를 가지고 있으며 그 종류가 다양하다. 부식질(HS)중에서 부식산(HA)은 유기 오염물질과 결합하여 착화합물을 형성하며, 부식산(HA)과 결합한 오염물질은 수서 생물체가 섭취할 수 없게되어 생물이용성이 줄어든다[1]. 수중의 금속이온이나 토양 속의 무기질, 광물질 등과 복합물을 형성하여 인체에 유해한 성분으로 전환된다. 최근에는 정수장의 수처리과정중 발암물질인 트리할로메탄(trihalomethanes, THMs)형성의 전구체임이 밝혀졌고, 폐수나 용수의 처리시 중금속과의 착물을 형성하여 유해물질 처리에 어려움을 주고 있다. 트리할로메탄(THMs)의 주요 전구물질인 부식산을 염소처리 이전에 미리 효율적으로 제거하기 위하여 활성탄에 의한 흡착법[2]과 명반[3]에 의한 응집법 등의 연구가 진행되고 있다. 기존에는 부식산을 처리하기 위하여 응집제를 사용하여 제거하였으나 2차오염

물질이 생성되므로 2차처리의 문제점을 가지고 있다 [4]. 이러한 부식질을 분리하기 위한 다른 기법[5,6,7]으로 냉동농축법, 냉동건조법, 액체추출법, 음이온 교환법, 흡착 등의 방법이 있으나, 농축계수가 낮고, 운전비가 고비용이라는 단점이 있다. 한편 분리막을 이용한 수처리는 분리공정이 간단하고 에너지 소모가 작은 장점을 가지고 있으며, 수중의 부식산 제거를 위한 분리막공정의 응용에 대한 연구가 진행되고 있다.

막분리공정은 기존의 분리 및 농축공정과 비교하여 여러 가지 특징을 갖고 있다. 분리막은 상변화없이 물질을 선별적으로 분리시키므로 공정이 단순하고 다른 분리공정에 비해 에너지 효율이 우수하다는 점을 들 수 있다. 기존방법은 상변화를 유도하여 물질을 분리하기 때문에 막분리공정과 비교하여 에너지 소모량이 많은 편이며 상변화를 위하여 높은 온도를 요구하므로 분리하는 물질의 특성이 변화하는 경우가 많다. 그러나 막분리는 기계적인 압력을 가하여 물질을 분리하기 때문에 특정성분 분리와 정제, 그리고 농축공정에서 새로운 대안으로 많이 이용되고 있다.

본 연구에서는 분리막공정중 한외여과막을 이용하여 수중에 함유되어 있는 부식산의 제거실험을 수행

\* 강원대학교 화학공학과 석사과정

\*\* 강원대학교 화학공학과 교수

하였다. 막의 투과성능에 영향을 미치는 압력, 농도, 유량 등의 공정변수들이 분리성능에 미치는 영향을 분석하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. 한외여과막의 투과플럭스

분리막을 투과하는 투과플럭스(permeate flux)는 막 투과의 추진력인 압력차에 비례하고, 막에 미치는 투과저항에 반비례하는 Darcy의 법칙으로 표현된다.[8]

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu R_{tot}} \quad (1)$$

한외여과 공정에서 분리하고자 하는 물질은 분자량이 크기 때문에 확산속도가 작아서 막 표면에 쌓이게 되어 막 표면의 농도는 공급용액의 농도보다 크게 되는 농도분극 현상이 나타난다. 이러한 농도분극 현상으로 인하여 막표면에 투과저항( $R_p$ )이 생기게 된다. 배제된 용질은 시간이 경과함에 따라 막과의 상호작용에 의하여 비가역적 침지현상인 오염(fouling) 현상이 생기게 된다. 이러한 막오염(fouling)현상에 의하여 투과저항( $R_f$ )이 생기게 된다. 따라서 물질의 투과에 미치는 전체 저항( $R_{tot}$ )은  $R_m + R_f + R_p$ 로 나타낼 수 있으며, 식(1)은 다음과 같이 표현된다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_f + R_p)} \quad (2)$$

여기서,  $R_m$ 은 막 자체의 고유막저항이며 순수한 물의 투과실험을 통하여 얻어질 수 있다. 농도분극 현상에 의한 투과저항( $R_p$ )과 비가역적 침지현상으로 인해 생기는 막오염(fouling)에 의한 투과저항( $R_f$ )은 실험에 의해서 측정할 수 있다. 즉 실험에 사용한 막을 순수한 물로 세척한 후 순수한 물의 투과량을 측정한다. 식(3)에 의하여 막의 저항( $R_m + R_f$ )을 구할 수 있으므로 고유막저항을 빼주면 오염에 의한 막저항  $R_f$ 를 구할 수 있다. 전체저항  $R_{tot}$ 로부터 ( $R_m + R_f$ )를 빼면 농도분극현상에 의한 저항  $R_p$ 가 된다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_f)} \quad (3)$$

### 2.2. 부식산 용액의 배제율

한외여과공정에서의 유기고분자물질인 부식산(HA)의 분리에 대해 투과농도를 측정하여 배제율을 나타내었다. 시간에 따른 측정용질의 배제율(observed solute rejection,  $R_o$ )은 다음의 식으로 나타낸다.

$$R_o = 1 - \frac{C_p}{C_b} \times 100 \quad [\%] \quad (4)$$

식(4)에서  $C_p$ 는 한외여과막을 투과한 부식산의 농도이고,  $C_b$ 는 부식산의 도입 농도이다.

## 3. 실험

Aldrich 부식산(Humic Acid, HA) 1g을 순수한 물(3차 증류수) 1 l에 녹인 후 24시간 교반시켰다. 교반시킨 용액을 원심 분리기(Brushless D.C Motor Centrifuge Vs-5000)에 2,000rpm으로 10분간 원심 분리후 상층액을 필요한 농도로 희석하여 용액을 제조하였다. 원심 분리하기전 부식산(HA)의 pH는 7.5 였으나 원심분리후 pH는 6.4로 낮아졌다. 실험에 사용된 모든 시료는 동일한 pH와 온도( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ )에서 제조하였다.

한외여과 실험장치에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 한외여과막 양단에 압력계(0~100psi)를 설치하고, 막내의 압력은 막양단의 압력조절밸브로 조절하였다.

모든 배관은 스테인레스관(sus tube)을 사용하였으며, 교반기가 부착된 저장탱크의 공급용액은 120rpm의 속도로 교반시켰다. 공급 유량을 일정하게 유지하기 위해 미량정량 펌프(Metering pump, QSY, FMI)를 사용하였다.

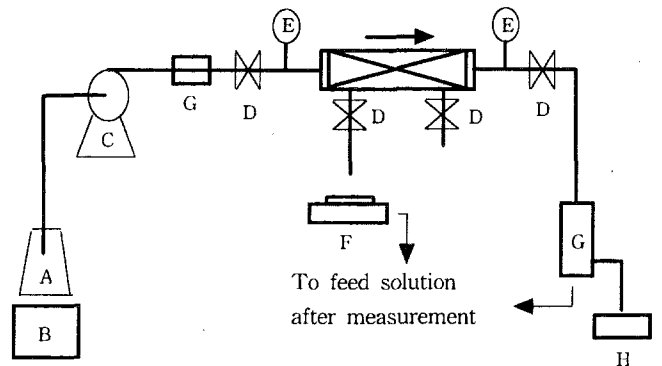


Fig. 1. Schematic diagram of permeate and reject rate measuring apparatus (A) feed solution, (B) magnetic stirrer, (C) metering pump, (D) valve, (E) digital pressure gauge, (F) liquid volume measurement(balance), (G) liquid flow meter, (H) recorder

**Table 1. Polysulfone Hollow-Fiber Type Ultrafiltration Membrane Module**

Size	module size (OD×L)	φ 12.1×200mm
	membrane diameter (ID/OD)	φ 0.8/φ 1.4mm
	number of membrane	38
	effective membrane area	171.91 cm <sup>2</sup>
Performances	water permeability	80 LMH
	molecular weight cutoff	10,000 MWCO
Operating condition	maximum pressure	5 atm
Materials	membrane	Polysulfone
	module casing	stainless steel

막의 출구부분은 액체유량계(Liquid flow meter, FLO - SENSORS 101T, McMillan Co.)와 기록계를 설치하여 유량을 측정하고, 투과부는 저울(Balance, HF-2000G, AND)을 사용하여 저울에서 출력된 신호를 컴퓨터로 수신하여 측정하였다. 본 실험에서 사용한 한외여과 모듈의 재질과 특성을 Table 1에 나타내었다.

**4. 결과 및 고찰**

**4.1. 부식산의 흡광특성**

부식산(HA)의 자외선 스펙트럼(UV-Visible spectrum)은 특정한 흡수 봉우리를 나타내지는 않지만 파장이 짧아짐에 따라 흡광도가 증가하며, 부식산의 농도(10, 20, 40, 60, 80ppm)가 증가하면 흡광도가 증가하는 특성을 보여주고 있다. 이러한 특성은 부식산이 여러 가지의 작용기를 가진 고분자 물질로서 각각의 작용기가 갖는 흡수봉우리가 겹쳐 흡광도가 연속적으로 변화하는 것으로 설명할 수 있다.[9] 이 흡광도의 크기는, 기존의 논문들에서 제시된 254nm와 일정구간을 나누어서 측정한 결과[10]를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 부식산의 흡광도는 부식산의 농도에 비례하므로 여러 가지 성분으로 구성된 혼합물인 부식산의 상대적인 농도를 결정하는데 중요한 물리적 성질로 이용된다. 즉, 파장에 따른 단조로운 흡광도 변화특성은 유효한 크기의 흡광도를 나타내는 모든 파장에서 Lambert-Beer법칙을 적용할 수 있음을 보여준다.

반면에 부식산은 pH의 변화에 따른 착물의 형성으로 인하여 흡광도가 변하므로 동일한 조건에서 실험을 수행하였다.

**Table 2. Absorbance of humic acid (HA) at selected wavelength**

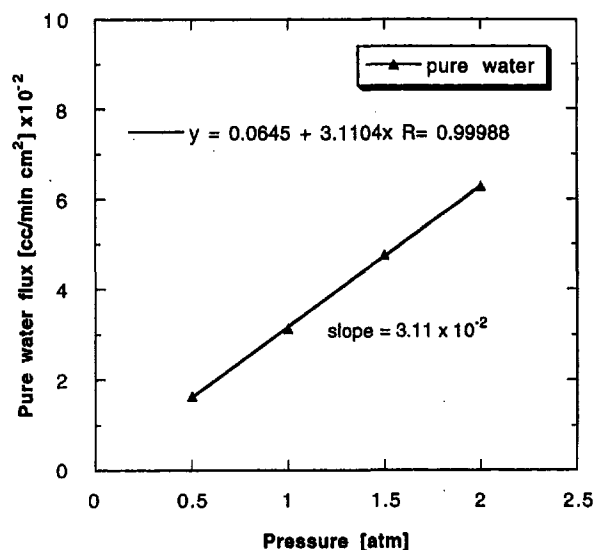
Wavelength (nm)	Absorbance				
	10ppm HA	20ppm HA	40ppm HA	60ppm HA	80ppm HA
254	0.2373	0.4785	0.9475	1.4627	1.8843
300	0.2103	0.4259	0.8431	1.3077	1.6876
400	0.0888	0.1852	0.3642	0.5774	0.7520
500	0.0385	0.0843	0.1650	0.2651	0.3454
600	0.0182	0.0446	0.0845	0.1387	0.1835

**4.2. 부식산 용액의 투과특성**

**(1) 폴리설폰 한외여과막의 고유 막저항(R<sub>m</sub>) 및 투과계수**

한외여과막에 의한 물질의 투과량은 막의 고유한 성질(기공의 크기, 구조, 재질 등)과 분리물질의 특성(농도, 입자의 크기, 전하 등)에 의하여 결정된다. 수처리공정중 대부분 물을 함유하고 있으므로 물에 대한 분리막 자체의 특성인 고유막저항(R<sub>m</sub>)을 조사하였다. 순수한 물로 막에서의 투과도를 측정함으로써 분리막 자체의 특성에 의한 막의 투과저항을 알 수 있다.

본 실험에서 사용된 폴리설폰(polysulfone)막의 고유막저항(R<sub>m</sub>)을 구하기 위해 한외여과막의 구동력(driving force)인 압력차(ΔP)의 변화에 따른 순수한 물의 투과량(flux)을 측정하였다.



**Fig. 2. Permeation flux of water at various pressure difference(ΔP) across the membrane**

**Table 3. Permeate flux of water at various pressure difference( $\Delta P$ )**

Pressure difference ( $\Delta P$ ) [atm]	Permeate flux [ $\text{cc} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ]	Slope [ $\text{cc} \cdot \text{atm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ]	Permeation resistance( $R_m$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0.5	0.016	0.0311	$2.187 \times 10^{11}$
1	0.031		
1.5	0.048		
2	0.063		

\* viscosity of water :  $\eta$  (at 25°C) =  $0.8937 \times 10^{-3}$  [ $\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}$ ]

Fig. 2에 나타난 바와 같이 순수한 물의 투과량(flux)은 압력차( $\Delta P$ )의 증가에 따라 직선적으로 증가하였다. 고유막저항( $R_m$ )은 순수한 물의 투과량으로부터 식(3)에 의해 구하였으며, 삼투압 차는 무시하였다. 폴리설편 막의 순수한 물의 투과계수는  $3.11 \times 10^{-2} (\text{cc} \cdot \text{atm}/\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ 이고, 고유 막저항( $R_m$ )은  $2.187 \times 10^{11} \text{cm}^{-1}$ 이었다.

**(2) 부식산 용액의 공정변수에 대한 투과량의 변화**

한외여과막은 막세공과 분리대상 물질간의 크기차와 압력차에의해서 물질을 분리한다. 투과실험중 용질이 흡착 또는 침지되는 막오염 현상이 일어나면 막 세공의 일부 또는 전체가 막히거나 세공의 크기가 줄어들어 투과량이 감소하게된다. 따라서 공정변수에 대한 투과량의 변화를 측정하여 각변수들의 영향을 나타내었다

**가)유입용액의 부식산 농도에 따른 투과량의 변화**

한외여과막내의 압력차( $\Delta P=2\text{atm}$ )와 공급유량

(30cc/min)을 일정하게 유지시킨 후 부식산용액의 농도를 변화시켜 시간에 따른 투과량 변화와 부식산의 투과 농도를 측정하였다. 유입용액의 부식산의 농도가 10, 40, 70ppm으로 증가되었을 경우, 시간이 지남에 따라 초기플럭스에 비해 각각 17.7%, 26.7%, 32.2%까지 감소하였다. 이와 같이 부식산의 농도가 낮을 경우 작은 분자량의 부식산 입자들에 의한 막과의 상호작용에 의해 막의 기공막힘(blocking)이 지배적으로 나타나고, 농도가 높을 경우 큰 분자량의 부식산 입자가 막표면에 케이크층(cake layer)을 형성하는 막의 오염(fouling)으로 인하여 투과량이 감소하게 된다[11]. 투과농도를 측정한 결과 10ppm과 40ppm의 경우 0.5~1.2ppm으로 투과농도가 비슷한 반면 70ppm의 경우0.6~2.1ppm으로 2배정도 더높게 나타났다.

**나) 압력차( $\Delta P$ )에 따른 투과량과 투과농도의 변화**

유입용액의 부식산의 농도(40ppm)와 공급유량(30cc/min)을 일정하게 유지한 후 압력차( $\Delta P$ )의 변화에 따른 투과량의 변화와 투과부에서의 부식산의 농도를 측정하여 Fig. 3, 4에 나타내었다. 압력차( $\Delta P$ )가 1, 2, 3atm으로 증가할수록 투과량도 1atm보다 46%, 61% 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 투과부에서의 부식산의 농도는 1atm과 2atm의 경우 각각 약 0.5ppm과 1.5ppm이었고, 3atm의 경우 약 3.5ppm으로 매우 높은 농도를 나타내었다. 압력차에 의해 막의 표면에 유기고분자물질인 부식산 분자에 의해 쌓여있던 작은 분자들이 압력의 영향으로 더 많이 투과됨을 알 수 있다.

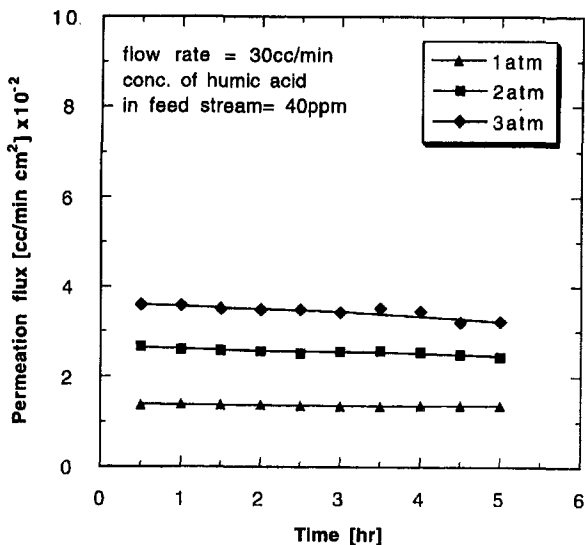


Fig. 3. Permeation flux with operating time at various pressure difference( $\Delta P$ )

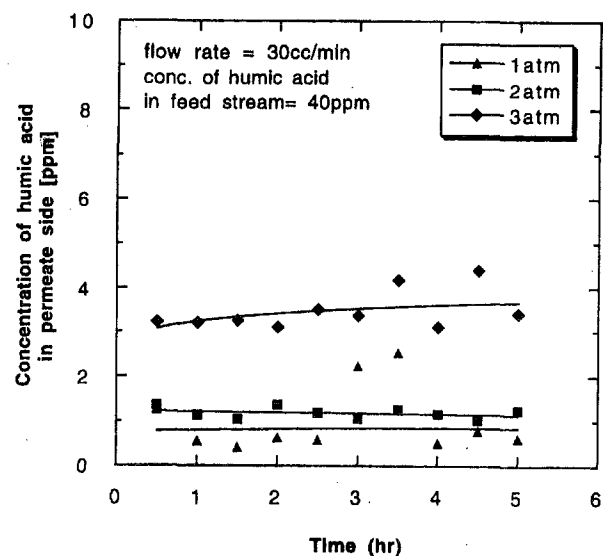


Fig. 4. Concentration of humic acid in permeate side at various pressure difference( $\Delta P$ )

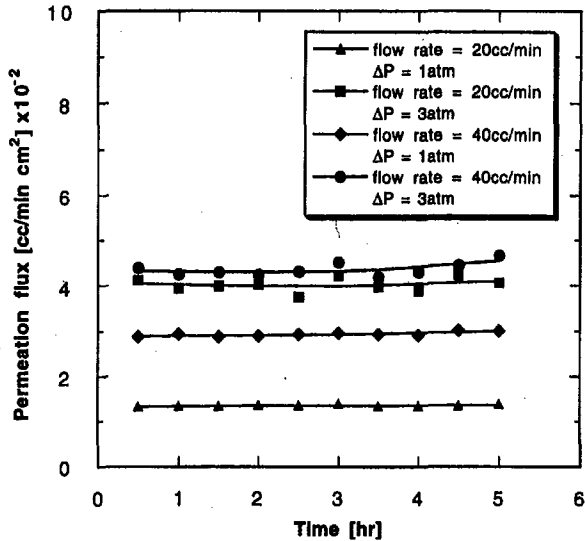


Fig. 5. Permeation flux with operating time at various feed flow rate and pressure difference( $\Delta P$ ) for humic acid concentration of 10ppm in feed stream

**다) 유입유량과 압력차( $\Delta P$ )의 변화에 따른 투과량의 변화**

유입용액의 부식산 농도가 10ppm일 때, 유입유량을 20cc/min과 40cc/min으로 일정하게 유지시키고, 압력차( $\Delta P$ )를 1atm과 3atm으로 하였을 때의 운전시간에 따른 투과량의 변화를 Fig.5에 나타내었다. 유입유량이 20cc/min 일 때, 압력차( $\Delta P$ )가 1atm일 경우의 투과량은 약 2.34cc/min 이었으며, 압력차( $\Delta P$ )가 3atm일 경우의 투과량은 약 6.93cc/min이었다. 유입유량이 40cc/min 일 때, 압력차( $\Delta P$ )가 1atm일 경우의 투과량은 약 5.05cc/min였으며, 압력차( $\Delta P$ )가 3atm일 경우의 투과량은 약 7.512cc/min이었다. 압력차( $\Delta P$ )가 1atm일 때, 유입유량이 40cc/min일 경우가 20cc/min일 경우보다 투과량이 약 2배 크게 나타났다. 그러나, 압력차( $\Delta P$ )가 3atm일 때, 유입유량이 40cc/min일 경우가 20cc/min일 경우보다 약 8.4% 크게 나타났다. 압력차가 낮을 경우에는 유입유량의 증가가 투과량의 증가에 미치는 영향이 크지만, 압력차가 비교적 클 경우에는 유입유량의 증가가 투과량의 증가에 미치는 영향이 비교적 적은 것을 알 수 있다. 이는 막에서의 오염인 기공막힘과 막표면에서의 흡착때문으로 유입유량이 증가하면 막표면에서의 부식산이 제거되어 투과량이 증가한다고 판단된다.

유입용액의 부식산 농도가 70ppm일 때, 유입유량을 20cc/min과 40cc/min으로 일정하게 유지시키고, 압력차( $\Delta P$ )를 1atm과 3atm으로 하였을 때의 운전시간에 따른 투과량의 변화를 Fig. 6에 나타내었다.

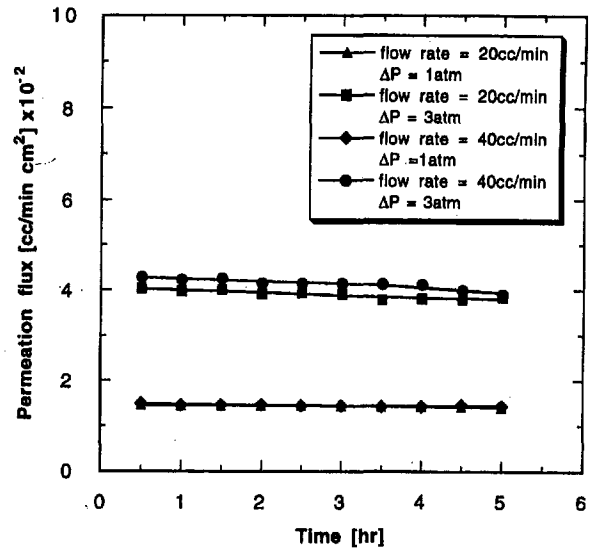


Fig. 6. Permeation flux with operating time at various feed flow rate and pressure difference( $\Delta P$ ) for humic acid concentration of 70ppm in feed stream

유입유량이 20cc/min일 때, 압력차( $\Delta P$ )가 1atm일 경우의 투과량은 약 2.48cc/min이었으며, 압력차( $\Delta P$ )가 3atm일 경우의 투과량은 약 6.74cc/min이었다. 유입유량이 40cc/min일 때, 압력차( $\Delta P$ )가 1atm일 경우의 투과량은 약 2.51cc/min였으며, 압력차( $\Delta P$ )가 3atm일 경우의 투과량은 약 7.12cc/min이었다. 압력차( $\Delta P$ )가 1atm일 때, 유입유량이 40cc/min일 경우나 20cc/min일 경우나 투과량이 거의 비슷하였다(약 1.2% 증가). 그러나, 압력차( $\Delta P$ )가 3atm일 때, 유입유량이 40cc/min일 경우가 20cc/min일 경우보다 투과량이 약 5.6%정도 크게 나타났다. 압력차가 일정할 경우, 유입유량의 증가가 투과량의 미치는 영향이 작다는 것을 알 수 있다. 이는 유입농도가 높아지면 막표면에서의 부식산의 부식산 분자들의 흡착에 의한 오염이 증가하나, 유입유량의 증가에 의해 막 표면에서의 오염이 줄어드는 것으로 판단된다.

**라) 유입용액의 부식산 농도와 압력차( $\Delta P$ )의 변화에 따른 투과량의 변화**

유입용액의 부식산의 농도가 비교적 낮을 경우(10ppm)에는 압력차와 유입유량이 투과량에 미치는 영향이 크다. 그러나, 부식산의 농도가 비교적 높을 경우(70ppm)에는 압력차가 투과량에 미치는 영향은 크지만 유입유량의 영향은 작다는 것을 알 수 있다.

**(3) 부식산 용액의 배제율**

부식산 용액의 한외여과막에 의한 배제율은 공정변수를 변화시켜 투과부에서의 부식산의 농도와 유입 농도를 시간에 따라 측정하여 식(4)으로 부식산의 배

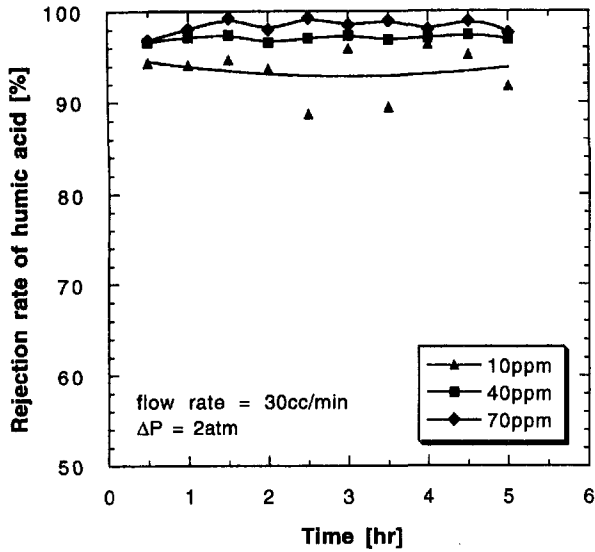


Fig. 7. Rejection rate of humic acid at various humic acid concentration in feed stream

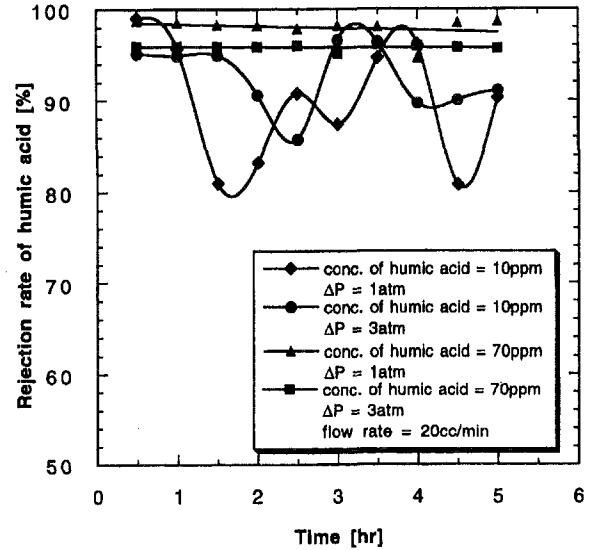


Fig. 9. Rejection rate of humic acid at various feed concentration of humic acid and pressure difference( $\Delta P$ ) for constant feed flow rate of 20cc/min

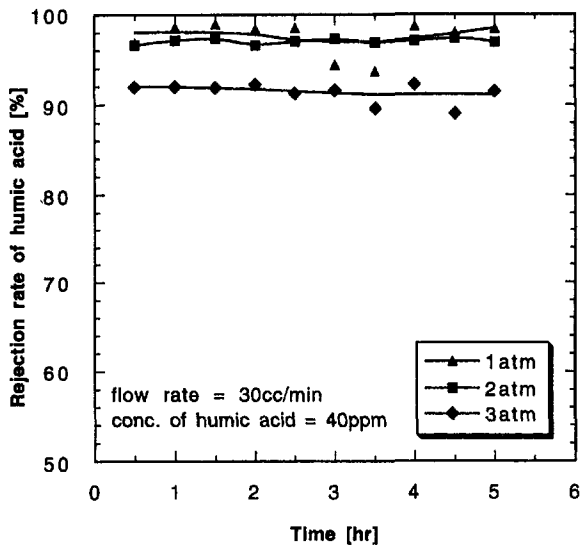


Fig. 8. Rejection rate of humic acid at various pressure difference( $\Delta P$ )

재율을 구하였다.

부식산의 유입농도 변화에 따른 배재율의 변화 : 공급유량과 압력차를 30cc/min과 2atm으로 일정하게 유지시킨 후 유입농도를 10ppm, 40ppm, 70ppm으로 증가시켜 시간에 따른 배재율의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 부식산의 농도가 증가할수록 배재율은 각각 약 93.4%, 97%, 98.3%로 증가하였다. 한편 10ppm 경우 배재율이 시간에 따라 변화의 폭이 진동의 형태로 나타났다. 이는 Fig. 5의 시간에 따른 투과량 변화에서 보듯이 투과량의 변화는 작지만 유입 부식산의 농도가 낮을 경우 배재율에는 많은

영향을 미치는 것을 알 수 있다.

압력차변화에 따른 배재율의 변화 : 공급유량과 유입농도를 30cc/min과 40ppm으로 일정하게 유지시킨 후 압력차를 1atm, 2atm, 3atm으로 증가시켜 시간에 따른 배재율의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 압력증가에 따라 각각 약 97.4%, 97%, 91.3%으로 배재율이 감소하였다.

유입농도와 압력차변화에 따른 배재율의 변화 : 공급유량이 20cc/min일 때 유입 부식산의 농도를 10ppm과 70ppm으로 일정하게 유지시키고, 압력차를 1atm과 3atm으로 하였을 때의 운전시간에 따른 배재율의 변화를 측정하였다. 유입농도가 70ppm의 경우 1atm과 3atm에서의 배재율은 약 98%, 95.8%이고, 10ppm의 경우 1atm과 3atm에서의 배재율은 약 92.51%, 89.9%로 나타났다. 또한 공급유량이 40cc/min일 때 유입 부식산의 농도를 10ppm과 70ppm으로 일정하게 유지시키고, 압력차를 1atm과 3atm으로 하였을 때의 운전시간에 따른 배재율의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 유입농도가 70ppm의 경우 1atm과 3atm에서의 배재율은 98.6%와 97.9%이고, 10ppm의 경우 1atm과 3atm에서의 배재율은 약 91.2%, 90.4%로 나타났다. 이는 배재율이 압력차가 증가함에 따라 부식산 분자가 더 많이 통과함을 알 수 있고, 10ppm의 경우 앞에서 살펴본 시간에 따른 투과량의 변화 폭이 작은 것에 비하여 유입 유량이 낮을 경우 배재율의 변화가 크고, 반대로 높을 경우 배재율의 변화가 작다는 것은 배재율의 경우 유입

Table 4. Membrane resistance at various operating conditions

Feed conc. of HA [ppm]	Feed flow rate [cc/min]	Pressure difference ( $\Delta P$ ) [atm]	Resistance	
			$R_m + R_f$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-11}$	$R_f$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-11}$
70	40	1	4.61	2.42
		3	4.60	2.41
40	30	2	3.82	1.63
		1	3.26	1.07
		2	3.58	1.39
10	20	3	3.66	1.47
		2	3.79	1.60
		1	4.54	2.35

유량에 대한 영향이 크다는 것을 알 수 있다

### 4.3. 막의 오염에 대한 고찰(membrane fouling)

한외여과막의 오염현상을 분석하기 위해 순수한 물로 투과량을 측정하여 막의 저항을 측정하였다. 부식산의 농도, 공급유량, 압력차( $\Delta P$ )를 변화하여 식(3)을 이용하여 막에서의 저항을 계산한 결과를 Table 4에 나타내었다.

#### (1) 압력차( $\Delta P$ )에 따른 막저항의 변화

유입용액의 부식산 농도와 유입유량을 40ppm과 30cc/min으로 일정하게 유지시킨 후 압력차( $\Delta P$ )에 따른 막저항을 측정하였다. 압력차( $\Delta P$ )가 1atm, 2atm, 3atm으로 증가함에 따라 각각 1.07, 1.39, 1.47  $\times 10^{11} \text{cm}^{-1}$ 으로 나타났고, 실험 전 순수한 막보다 49%, 63.7%, 67.4% 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 막에서의 오염이 압력차변화에 따른 영향이 크며, 막 표면에서의 부식산 분자의 흡착이 심화됨을 알 수 있다.

#### (2) 유입용액의 부식산 농도에 따른 막저항의 변화

유입유량과 압력차( $\Delta P$ )를 30cc/min과 2atm으로 일정하게 유지시키고, 유입용액의 부식산 농도에 따른 막저항을 측정하였다. 부식산의 농도가 10, 40, 70ppm으로 증가함에 따라 각각 1.6, 1.39, 1.63  $\times 10^{11} \text{cm}^{-1}$ 이었다. 유입농도가 증가함에 따라 막의 저항은 순수한 막에 비해 각각 73.3%, 63.7%, 74.7%로 증가했다. 이는 막에서의 오염(fouling)이 유입농도 변화에 영향이 작다는 것을 알 수 있다.

## 5. 결론

순수한 물의 투과실험을 통하여 폴리설피온 막의 순수한 물의 투과계수는  $3.11 \times 10^{-2} (\text{cc} \cdot \text{atm}/\text{min} \cdot \text{cm}^2)$

이고, 고유 막저항( $R_m$ )은  $2.187 \times 10^{11} \text{cm}^{-1}$ 이었다.

부식산의 농도가 낮은 경우 작은 분자량의 부식산 입자들에 의한 막과의 상호작용에 의해 막의 기공막힘(blocking)이 지배적으로 나타나고, 농도가 높은 경우 큰 분자량의 부식산 입자가 막표면에 케이크층(cake layer)을 형성하는 막의 오염(fouling)으로 인하여 투과량이 감소하였다.

압력차에 의해 막의 표면에 유기고분자물질인 부식산 분자에 의해 쌓여있던 작은 분자들이 압력의 영향으로 더 많이 투과됨을 알 수 있었고 압력차가 작은 경우에는 유입유량의 증가가 투과량의 증가에 미치는 영향이 크지만, 압력차가 비교적 큰 경우에는 유입유량의 증가가 투과량의 증가에 미치는 영향이 비교적 작았다. 압력차가 일정할 경우, 유입농도가 높아지면 막표면에서 부식산 분자들의 흡착에 의한 오염이 증가하나, 유입유량의 증가에 의해 막 표면에서의 오염이 줄어들기 때문에 유입유량의 증가가 투과량에 미치는 영향은 작았다.

배재율은 유입유량에 대한 영향이 컸으며 막오염은 유입용액의 농도의 변화보다는 압력차의 변화에서 더 크게 증가하였다.

### 사용기호

- $J_v$  : permeation flux [ $\text{cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ ]
- $P$  : pressure [atm]
- $R_{tot}$  : total resistance
- $R_m$  : resistance of membrane itself [ $\text{cm}^{-1}$ ]
- $R_f$  : resistance by fouling [ $\text{cm}^{-1}$ ]
- $R_p$  : resistance by concentration polarization [ $\text{cm}^{-1}$ ]
- $R_o$  : observed solute rejection [-]
- $C_p$  : solute concentration in permeate side [ppm]
- $C_b$  : solute concentration in bulk [ppm]
- $\mu$  : viscosity of solvent

### 참고문헌

- [1] Vik, Eikebrokk, *Removal of HS from Drinking Water*, ACS, pp.386-408, 1989.
- [2] 신성교, 김종구, 박청길, "Humic acid 제거를 위한 국산입상활성탄의 흡착성능평가에 관한 연구", *한국환경과학회지*, 제2권, 제1호, pp.73-81, 1993.
- [3] 이문득, *Chlorination of Humic acid and its coagulation*, 한국과학재단, 1987.
- [4] 김수연, *A Study on the coagulation of aquatic humic acid and reducing residual aluminum*, 석사학위논문, 서울대학교, 1998.
- [5] Hideshi Seki, Akira Suzuki, *J. Colloid and Interface*

Sci. 190, pp.206-211, 1997.

- [6] H. Hintelmann, P. M. Welbourn, R. D. Evans, Environ. Sci. Technol. Vol.31, No.2, pp.489-495, 1997.
- [7] C. L. Fish, M. S. Driscoll, J. P. Hassett, American Chemical society, pp.223-229, 1989.
- [8] S. M. Kim, *Assessing Effectiveness of Backwashing in Hollow Fiber Ultrafiltration systems*, Master of Science Thesis, 1998.
- [9] Kyoichi Kumada, *Chemistry of Soil Organic Matter*, Japan sci. societies press, tokyo, 1987.
- [10] M. Rebhun, Z. Fuhrer, A. Adin, *Water Res.* Vol.18, pp.963-970, 1984.
- [11] Munir Cheryan, *Ultrafiltration Handbook*, Technomic pub., pp.1-13, 1986.