

## NF와 RO를 이용한 지하수중 용존성 물질의 제거와 막 오염의 특성에 관한 연구

권은미 · 유명진

서울시립대학교 환경공학부

(2000년 7월 3일 접수, 2000년 10월 20일 채택)

## A Study on the Removal of Dissolved Matter in Groundwater and Characteristics of Fouling using NF and RO

Eun-Mi Gwon · Myong-Jin Yu

*Department of Environmental Engineering, University of Seoul*

### ABSTRACT

To investigate removal efficiency of dissolved matter by NF and RO, a pilot plant was operated for six months using groundwater treated by UF membrane. After the pilot plant operation, we performed autopsy test to identify characteristics of foulant attached on the membrane surface applying the used NF and RO in the pilot plant test. In autopsy test, we measured permeate flux and recovery rate of flux by chemical cleaning in each membrane. We also analyzed chemical cleaning disposal to examine component of foulant. Permeate flux of NF and RO1 showed rapid decline after 100 days of operation. Especially, reduction of specific flux in RO1 was more serious than in NF. Specific flux of RO2 with a low recovery rate resulted in gradual flux decline. Removal efficiencies of dissolved inorganic matters as a conductivity were 76.3%, 88.2% and 95.3% respectively for NF, RO1 and RO2, and RO2 presented the highest removal efficiency. And those of dissolved organic matters as TOC were about 80% for both NF and RO. The specific flux of membranes declined gradually from the feed water inlet to outlet of the membrane module and it showed that membrane fouling increased along the feed flow direction. Namely, concentration of pollutants became higher and volume of feed water was less as the feed flow approached to the outlet. It seemed that major foulants were Ca consolidated into inorganic material and Si consolidated into organic material on the membrane surface. Fe was a great contribution to irreversible fouling. The SEM results indicated that the organic matter was attached to the first layer, closer to the membrane.

and then inorganic matter with tetragonal shape layered over them. We could not observe biofouling because microorganism, which was cause of biofouling, was almost pretreated in UF membrane.

**Key Words :** NF, RO, Dissolved Matter, Foulant, Autopsy Test

## 요약문

NF와 RO를 이용한 용존성 물질의 제거특성을 관찰하기 위해 UF로 전처리된 지하수가 파일럿플랜트에 6개월 동안 연속 공급되었다. 그리고 NF와 RO에서 발생한 막 오염의 특성을 파악하고 막 오염물질을 규명하기 위해서 파일럿플랜트에서 NF와 RO를 분리하여 autopsy test를 실시하였다. Autopsy test에서는 파일럿플랜트에서 사용된 막의 투과플럭스와 화학세정에 따른 플럭스의 회복율을 측정하였다. 아울러 여기서 발생한 폐세정액의 수질을 분석하여 막 오염물질의 구성성분을 알아보고자 하였다. NF와 RO1의 비플럭스는 운전시간 100일 이후에 급격히 감소하기 시작하였고 RO1에서의 감소율이 NF에서보다 커졌다. 회수율이 낮은 RO2의 비플럭스는 점진적으로 감소하였다. 파일럿플랜트에서 용존성 무기물질의 제거율은 전기전도도로 NF, RO1, RO2 막에서 각각 76.3%, 88.2%, 95.3%로 RO2에서 가장 높았다. 용존성 유기물질의 제거율은 TOC로 80%정도였다. 와권형 NF와 RO의 막 오염은 원수 유입부보다는 농축수 유출부에서 많이 발생하였다. 이것은 유출부로 갈수록 막면선속도가 낮아지고 원수 중 오염물질의 농도가 높아졌기 때문이다. 막 오염물질의 주성분은 무기성 Ca염과 유기성 Si염인 것으로 생각되며 비가역적 막 오염에 기여도가 가장 큰 물질은 Fe인 것으로 생각된다. 막 오염물질의 형상을 SEM으로 관찰한 결과 최근접 표면에 유기물질이 부착되어 있고 그 위에 판상모양의 무기성분이 쌓여 있는 형태가 관찰되었다. 미생물 막 오염은 거의 관찰되지 않았는데 이것은 UF에서 1차로 대부분의 미생물이 제거되었기 때문이다.

**주제어 :** NF, RO, 용존성 물질, 막 오염물질, autopsy test

## 1. 서 론

NF와 RO는 탁도, 병원성미생물, 염, 경도, 소독 부산물 전구물질, 합성유기물질 등 대부분의 오염물질을 안전하게 제거할 수 있다. 또한 처리수의 수질이 기존정수처리공정과 GAC를 병합한 용존성 유기물질 제거프로세스와 경쟁력이 있는 것으로 평가되고 있으며 앞으로는 비용이 계속적으로 감소할 것으로 생각되고 있다.<sup>1~3)</sup>

막을 이용한 정수처리는 원수 중에 존재하는 다양한 오염물을 동시에 제거할 수 있으며, 별도의 응집제의 주입이 필요없고 자동화와 무인화가 가능하여 간헐적 운전에 대응할 수 있으며, 차지하는 소요 면적도 적고, 별도의 부산물을 생성하지 않는다는

장점이 있다.<sup>1,4,5)</sup> 이러한 막분리는 수질오염에 대한 일반대중의 관심도 높아지고 또한 이에 대응하기 위한 정부의 규제마저 강화됨에 따라 기존 처리 기술보다 효율적인 처리방법으로 많은 주목을 받고 있다.<sup>6)</sup>

막에 의한 정수처리공정의 경제성은 운전동력비, 막의 투과플럭스와 수명에 의해 크게 좌우된다. 막의 수명은 원수의 특성, 수리학적 운전조건, 약품세정빈도 등과 밀접한 관련이 있으며, 여과시 발생하는 막 오염과 가장 밀접한 관계를 갖는다. 막 오염은 막 표면이나 기공 내에 오염물질이 누적되어 투과플럭스를 감소시키는 것으로 정의되며 원수의 특성이거나 운전조건에 따라 그 형태도 매우 다양하다.<sup>7~9)</sup> 막 오염이 발생하면 시스템의 효율저하, 처리수 수

질의 악화, 막 장치의 손상, 경비의 증가 등이 초래된다. 따라서 경제적인 막의 운전을 위해서는 막 오염을 예방하는 것이 필수적이다.

Khatib 등<sup>10)</sup>은 1개월 이상 운전한 UF막에서 발생한 막 오염물을 NMR, IR, EXARF 등으로 분석한 결과 투과플러스의 감소에 가장 큰 영향을 주는 것은 막의 최근접 표면에 있는 Si가 풍부한 Fe겔 층이라고 하였다. 그러나 Speth 등<sup>11)</sup>은 응집, 침전, 여과공정 처리수를 원수로 하여 1주일에 1회씩 약 품세정을 실시하면서 15개월 동안 운전된 NF pilot system에서 관찰된 막 오염물질 중 플러스 저하와 가장 관계 깊은 것은 막 표면의 20~80 μm 두께의 미생물 필름층이었으며 이것은 화학세정으로도 잘 제거되지 않았다고 하였다. 이처럼 막 오염은 원수의 특성과 막의 종류 및 전처리의 종류에 따라 다양하게 나타나므로 실제 적용할 원수를 대상으로 파일럿플랜트를 운전하면서 막 오염물질에 대한 기본적인 자료를 사전에 구축하는 것이 바람직하다. 그러나 기존의 막 오염에 관한 연구들은 대부분 인공원수를 대상으로 한 실험실 규모의 실험이기 때문에 실제 공정에서는 적용할 수 없는 자료가 대부분이다.

따라서 본 연구에서는 NF와 RO를 이용하여 실제 지하수의 용존성 물질을 제거할 때 발생하는 막 오염의 경향을 파악하고 막 오염물질의 특성을 규명하기 위해서 UF에 NF와 RO가 결합된 형태의 파일럿 플랜트를 6개월 동안 연속운전하고 autopsy test를 실시하였다. Autopsy test에서는 막의 부위별 투과 플러스를 측정하고 세정에 의한 플러스회복율을 관찰하였으며 여기서 발생한 폐세정액의 수질분석과 막 표면의 정밀관찰을 통하여 막 오염에 기여도가 큰 물질을 알아보고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. Pilot Plant Test

원수는 MWCO 100,000인 UF로 1차 처리된 지하수를 사용하였다. 따라서 원수의 탁도는 0.1 NTU 이하였으며 용존성 유·무기물질이 주요한 오염물질이었다.

NF여과장치는 원수조, 원수공급펌프, NF(ESNA 2540, Hydranautics Co., USA), RO1(ESPA 2540, Hydranautics Co., USA), RO2(RE-2540-TN, SAEHAN Co., Korea) 막 모듈과 각각의 하우징, 투과수탱크로 구성된다. 원수공급펌프가 모든 막에 별도로 설치되어 있고 유입수, 농축수, 투과수 라인에 밸브를 설치하여 압력과 유량을 조절할 수 있도록 하였으며 이 때의 유량과 압력을 관찰하기 위한 압력계와 유량계를 설치하였다. Pilot plant는 Fig. 1과 같으며 사용된 막의 사양은 Table 1에 요약하였다.

Pilot plant의 운전에서는 원수와 NF, RO투과수의 pH, 전기전도도, TOC, UV<sub>254</sub>, THMFP, TOXFP 등을 주기적으로 분석하고 SUVA값을 계산하였다.

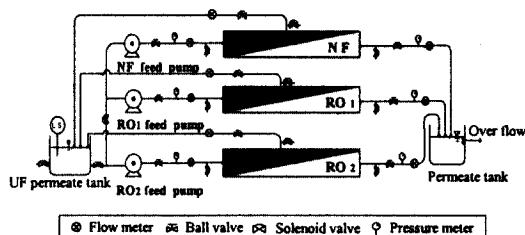


Fig. 1. Experimental schematic diagram of pilot plant.

Table 1. Characteristics of membrane evaluated at pilot plant

| Membrane | Material  | MWCO | Permeate flux<br>(L/min) | Effective membrane<br>area (m <sup>2</sup> ) | Salt rejection<br>(%) | Recovery<br>rate**** (%) |
|----------|-----------|------|--------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| NF       | Polyamide | 200  | 1.46*                    | 2.1                                          | 85.0                  | 12.7                     |
| RO1      | Polyamide | 200  | 1.94**                   | 2.1                                          | 99.0                  | 12.4                     |
| RO2      | Polyamide | 200  | 1.84***                  | 2.51                                         | 99.0                  | 8.7                      |

Test condition: \* NaCl 500 ppm, 25°C at 5.2 bar, recovery rate : 10%, \*\* NaCl 1,500 ppm, 25°C at 10.2 bar, recovery rate : 10%, \*\*\* NaCl 2,000 ppm, 25°C, at 15.5 bar, recovery rate : 15%, \*\*\*\* In this study

분석 방법은 Standard methods<sup>12)</sup>를 참조하였다.

## 2.2. Autopsy Test

NF와 RO는 pilot plant 운전이 끝난 후에 플랜트에서 분리하고 Fig. 2처럼 유입수의 흐름방향에 수직으로 5부분으로 나누어 펼쳤다. 펼쳐진 직사각형의 평막에서 직경이 62 mm인 원모양의 평막을 잘라서 교반여과장치(Fig. 3)에 설치하고 autopsy test를 실시하였다.

Autopsy test는 각 section에서 잘라진 평막을 교반장치에 올려놓고 pilot plant에서와 동일한 4.0 bar로 압력을 가하면서 풀렉스를 측정하여 위치에 따른 풀렉스를 비교하였다. 막의 integrity는 원수와 투과수의 전기전도도를 측정하여 확인하였다. 이어서 수리세정, 산세정, 알카리세정을 순서대로 실시하면서 화학약품의 종류에 따른 투과풀렉스의 회복정도를 측정하였다. 세정은 중류수, 0.1N-HCl, 0.1N-NaOH를 각각 사용하였다. 화학세정이 완료된 막에 남아있는 물질을 분석하기 위해 20°C의 증

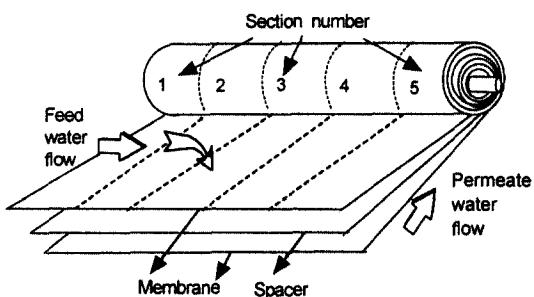


Fig. 2. Membrane sections for autopsy test.

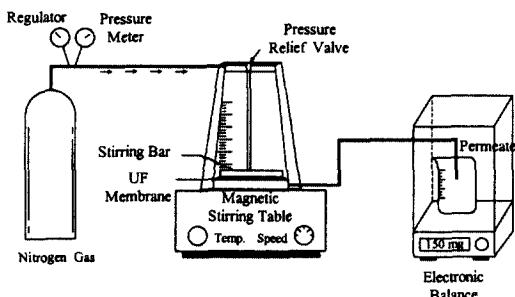


Fig. 3. Experimental schematic diagram of plate membrane filtration experiment.

류수에 담그고 막에 잔류하고 있는 침전물질을 초음파로 5시간 동안 추출하여 이것을 초음파 추출액이라고 하였다. 모든 과정이 완료된 후 화학세정폐액과 초음파 추출액의 수질을 분석하였다. 분석항목은 Ca, Mg, Fe, Si이었다.

## 2.3. 막표면의 관찰

막에 침적되어 있는 물질의 형상을 관찰하기 위해 세정전과 세정후의 막 표면을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Pilot Plant

#### 3.1.1. 투과풀렉스의 변화

운전기간동안 비풀렉스의 변화를 운전시작시의 값을 기준으로 환산하여 Fig. 4에 제시하였다. NF와 RO1의 비풀렉스는 운전개시 100일 경부터 급격히 감소하기 시작하였고 모듈의 회수율이 가장 낮은 RO2의 비풀렉스는 점진적으로 감소하였다. 비풀렉스가 초기값의 85%가 된 시점을 기준으로 화학세정주기를 생각한다면 NF와 RO1, RO2의 세정주기는 각각 126일, 110일, 110일 경임을 알 수 있었다.

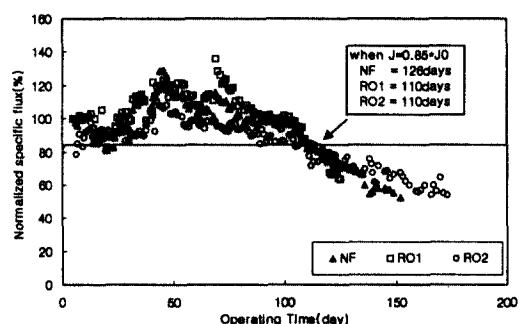


Fig. 4. Comparison of normalized specific flux decline for NF, RO1 and RO2 through operation period.

### 3.1.2. 오염물질 제거특성

원수의 전기전도도는  $984.7 \mu\text{s}/\text{cm}$ 였는데 NF와 RO에서 76.3~95.3%가 제거되어 NF투과수의 전기전도도는  $233.2 \mu\text{s}/\text{cm}$ , RO1투과수는  $115.8 \mu\text{s}/\text{cm}$ , RO2투과수는  $45.4 \mu\text{s}/\text{cm}$ 으로 RO2에서 가장 많이 제거되었다. 용존성 유기물질은 TOC로 80.0~83.8%가 제거되어 막의 종류에 따른 제거율의 차이가 크지 않았으며, TOXFP는 89.0~90.2%, THMFP는 93.9~94.5%가 제거되었다. 투과수의  $\text{UV}_{254}$ 는  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ (RO2)~ $0.004 \text{ cm}^{-1}$ (NF)로 원수보다 매우 낮아졌으며 SUVA값도  $0.19\sim0.78 \text{ m}^{-1}/\text{mg/L}$ 로 원수의  $1.35 \text{ m}^{-1}/\text{mg/L}$ 에 비해 낮아졌다. 염배제율이 낮은 NF로 처리한 물의 SUVA값은  $0.78 \text{ m}^{-1}/\text{mg/L}$ 이고 염의 배제율이 가장 높은 RO2로 처리한 물의 SUVA값은  $0.19 \text{ m}^{-1}/\text{mg/L}$ 로 나타나 염배제율이 높은 막일수록 저분자량물질의 제거가 잘 되었다는 것을 알 수 있었다.

원수와 NF, RO 투과수의 연속 운전기간 동안의 평균 수질은 Table 2와 같다.

## 3.2. Autopsy Test

### 3.2.1. 막의 위치에 따른 비플릭스의 비교

와권형 막의 비플릭스는 Fig. 5처럼 유입부(section no. 1)에서 크고 유출부(section no. 5)로 갈수록 작아서 농축수 유출부쪽에서 막 오염이 더

많이 발생한 것을 알 수 있었다. 막의 위치에 따른 비플릭스의 차이는 NF와 RO1에서보다 회수율이 낮은 RO2에서 적었다.

Mallevialle 등<sup>1)</sup>은 와권형 모듈에서는 원수가 유입되는 쪽의 흐름이 층류가 되기 쉽고 입구부분에서는 입자나 콜로이드물질의 침적에 의한 막 오염이, 출구쪽에서는 화학적 막 오염이 일어나기 쉽다고 하였다. 즉, 와권형막은 막과 스페이서가 압밀되어 있어 원수에 있는 입자성이나 콜로이드성 물질은 모듈의 유입부에서 주로 제거되고 농축수의 유출부로 갈수록 막면유속이 감소되고 용존성 물질의 농도가 높아지기 때문에 화학적인 막 오염이 일어나기 쉽다. 본 연구에서는 NF나 RO의 전처리로 UF를 사용해서 탁도유발물질이나 세균류와 같은 입자성 물질이 모두 제거되었기 때문에 입자성 물질에 의한 막 오

Fig. 5. Specific flux comparison of each section before chemical cleaning in autopsy test.

Table 2. Water quality of influent and permeate in NF, RO1 and RO2 during pilot plant period

| Parameter \ Membrane                     | Influent          | NF permeate       | RO1 permeate      | RO2 permeate      |
|------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| pH                                       | $7.09 \pm 0.36$   | $6.46 \pm 0.48^*$ | $6.11 \pm 0.54$   | $5.85 \pm 0.40$   |
| Conductivity ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) | $984.7 \pm 378.0$ | $233.2 \pm 120.1$ | $115.8 \pm 66.3$  | $45.4 \pm 18.9$   |
| TOC ( $\text{mg/L}$ )                    | $2.68 \pm 1.35$   | $0.54 \pm 0.20$   | $0.43 \pm 0.18$   | $0.44 \pm 0.20$   |
| $\text{UV}_{254}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )   | $0.036 \pm 0.015$ | $0.004 \pm 0.004$ | $0.002 \pm 0.003$ | $0.001 \pm 0.002$ |
| SUVA ( $\text{m}^{-1}/\text{mg/L}$ )     | $1.35 \pm 0.25$   | $0.78 \pm 0.47$   | $0.44 \pm 0.56$   | $0.19 \pm 0.42$   |
| TOXFP ( $\mu\text{s/L}$ )                | $250.4 \pm 144.4$ | $24.5 \pm 25.1$   | $32.6 \pm 33.1$   | $25.4 \pm 22.8$   |
| THMFP ( $\mu\text{s/L}$ )                | $156.0 \pm 133.1$ | $9.5 \pm 8.2$     | $9.9 \pm 8.6$     | $8.6 \pm 6.9$     |
| Mg ( $\text{mg/L}$ )                     | 14.0              | 0.07              | N.D.**            | 0.05              |
| Si ( $\text{mg/L}$ )                     | 30.2              | 2.3               | 1.2               | 3.2               |
| Ca ( $\text{mg/L}$ )                     | 66.6              | 0.4               | 0.4               | 0.3               |
| Fe ( $\text{mg/L}$ )                     | 0.02              | N.D.              | N.D.              | N.D.              |

\* Average  $\pm$  S.D., \*\* Not detected

염은 발생하지 않았을 것으로 생각된다. 따라서 막면 선속도가 감소되고 오염물질의 농도가 높아진 유출부로 갈수록 용존성 물질에 의한 막 오염이 많이 생성되었기 때문에 이러한 결과가 도출된 것으로 생각된다. 막의 위치에 따른 플럭스의 차이가 RO2에서 가장 작았는데 이것은 RO2의 회수율이 다른 막에 비해서 작기 때문에 막의 유입부와 유출부에서의 막면 유속의 차이나 오염물질의 농도 차이가 작았기 때문이다.

### 3.2.2. 화학세정에 따른 플럭스의 회복율

화학세정의 종류에 따른 NF와 RO2의 플럭스 회복율은 Fig. 6, 7과 같다. NF의 경우 수리학적 세정이나 산세정으로 회복되는 플럭스가 적었다. 대부분 알카리세정에 의해서 NF의 초기비플럭스인  $0.18 \text{ m/d} \cdot \text{bar}$ 까지 거의 회복할 수 있었다. 세정하기 전의 플럭스는 유입부에서  $0.11 \text{ m/d} \cdot \text{bar}$ , 유출부에서  $0.06 \text{ m/d} \cdot \text{bar}$ 였으나 세정 후에는 유입부에서  $0.18 \text{ m/d} \cdot \text{bar}$ , 유출부에서  $0.16 \text{ m/d} \cdot \text{bar}$ 까지 회복되었다. 이것으로 보아 NF에서 유기물질에 의한 막 오염이 많고 가역적인 막 오염이 많았던 것으로 생각된다. RO2는 산세정에 의해서 회복된 양이 NF에서보다 커서 무기성 막 오염이 많았음을 알 수 있었다. 그러나 알카리세정 후에도 거의 회복되지 않았으며 모든 화학세정 후에 회복된 정도는 NF에서 보다 작아서 비가역적인 막 오염이 많았음을 알 수 있었다.

### 3.2.3. 폐세정액의 분석

막을 화학세정한 다음 채수한 폐세정액의 수질은 Table 3과 같다. 막의 종류에 따른 차이는 있었지만 공통적으로 Ca과 Fe이 산세정액에서 많이 검출되고 Si는 알카리세정액에서 많이 검출되었다. 무기염은 산에 잘 용해되고 유기물질은 알카리에 잘 용해되는 것을 생각할 때 NF나 RO의 막 오염물질은 Ca이나 Fe의 무기염과 유기물과 결합된 Si성분으로 구성된 것으로 추측된다.

Table 4에 RO1의 autopsy test를 실시하는 동안 채수한 시료들과 세정후 막에 잔류하는 물질을 초음파로 추출한 시료에서 검출된 물질의 농도와 비

Fig. 6. Specific flux of each section after chemical cleaning in NF.

Fig. 7. Specific flux of each section after chemical cleaning in RO2.

Table 3. Cations in waste cleaning solutions of each membrane (Unit: mg/L)

| Sample \ Parameter | Mg                | Si   | Ca   | Fe   |      |
|--------------------|-------------------|------|------|------|------|
| NF                 | Hydraulic washing | 0.02 | 0.12 | 0.24 | N.D  |
|                    | Acid cleaning     | 0.15 | 0.34 | 1.07 | 0.55 |
|                    | Alkaline cleaning | N.D  | 2.95 | 0.47 | 0.20 |
| RO1                | Hydraulic washing | 0.13 | 0.07 | 0.97 | 0.12 |
|                    | Acid cleaning     | 0.20 | 0.72 | 1.69 | 0.34 |
|                    | Alkaline cleaning | 0.20 | 1.72 | 0.02 | 0.05 |
| RO2                | Hydraulic washing | 0.02 | 0.15 | 0.24 | N.D  |
|                    | Acid cleaning     | 0.12 | 1.15 | 1.09 | 0.78 |
|                    | Alkaline cleaning | 0.33 | 2.81 | 0.75 | 0.05 |

율을 제시하였다. Ca과 Si가 가장 많이 검출되었고 Fe과 Mg은  $1 \text{ mg/L}$  이하가 검출되었다.

Table 4. Concentration and ratio of cations in waste cleaning solutions of RO1  
(Unit: mg/L(%))

| Parameter<br>Sample           | Mg             | Si             | Ca             | Fe             |
|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Hydraulic washing             | 0.13<br>(17.5) | 0.07<br>(2.3)  | 0.97<br>(28.1) | 0.12<br>(12.5) |
| Acid cleaning                 | 0.20<br>(26.6) | 0.72<br>(23.5) | 1.69<br>(49.0) | 0.34<br>(35.8) |
| Alkaline cleaning             | 0.20<br>(26.6) | 1.72<br>(56.0) | 0.02<br>(0.6)  | 0.05<br>(5.4)  |
| Microwave extraction solution | 0.22<br>(29.3) | 0.56<br>(18.2) | 0.77<br>(22.3) | 0.44<br>(46.3) |
| Total amount                  | 0.75<br>(100)  | 3.07<br>(100)  | 3.45<br>(100)  | 0.95<br>(100)  |

Ca의 경우 산세정액에서 전체의 49%가 제거되었고 수리학적 세정으로 28%가 제거되었으며 세정한 뒤 막표면에는 22.3%가 잔류하는 것으로 나타났다. Si는 알카리세정(56%)과 산세정(23.5%)으로 대부분 제거되며 세정후 막표면에는 18.2%가 잔류하였다. Fe은 산세정으로 35.8%가 수리학적 세정으로 12.5%가 각각 제거되고 46.3%는 세정 후에도 막 표면에 잔류하는 것으로 나타났다. 즉, Ca과 Si는 화학세정으로 80%정도가 제거되지만 Fe은 모든 세정 후에도 46.3%가 잔류하는 것으로 나타났다. 따라서 막 오염물질의 주성분은 무기성 Ca염과 유기성 Si염인 것으로 생각되며 비가역적 막 오염에 기여도가 큰 물질은 세정 후 막표면에 잔류하는 비율이 많은 Fe일 것으로 생각된다.

### 3.3. 막표면의 관찰

NF표면에는 Fig. 8에서 관찰된 형태의 물질이 막 표면에 골고루 부착되어 있었다. 이것은 약품세정 후에도 모양은 변형되지 않고 전체적인 양만이 줄어든 것으로 관찰되었으며 세정 후에도 잔류하는 것으로 관찰되었다. 관찰된 물질의 형상과 세정에 의한 회복율을 참고로 할 때 이 물질은 유기물일 것으로 생각된다. 드물게 판자모양의 조각도 관찰되었다.

RO1과 RO2에서는 편편한 판자모양의 물질이 많이 부착되어 있었다. 이 물질은 막 면에 골고루 부착된 것이 아니라 주로 스페이서와 밀착된 부분에 집중

Fig. 8. Microscopic photograph of NF surface after operation( $\times 5000$ ).

Fig. 9. Microscopic photograph of RO1 surface after operation ( $\times 1000$ ).

적으로 부착되어 있었다(Fig. 9). Lee 등<sup>13)</sup>은  $\text{CaCO}_3$ 로 과포화된 용액을 와권형 모듈로 여과하는 동안 농축수라인에 MF를 설치했을 때가 설치하지 않았을 때보다 막 오염이 감소되었고 이것은 벌크용액에서 생성된 균질의 결정을 MF로 제거할 수 있었기 때문이라고 하였다. Fig. 9에서 관찰된 편편한 판자모양의 결정체가 Lee 등<sup>13)</sup>이 제시한 균질의 결정체로 생각된다. 이 물질은 산세정 후에는 부식된 것처럼 면이 부서졌고 무기물질의 제거율이 높은 RO에서 많이 관찰된 것으로 보아 무기성 결정인 것으로 생각된다.

본 연구에서 촬영된 막 표면의 사진에서는 Speth 등<sup>11)</sup>의 실험에서 투파플럭스 감소의 주원인이라고 한 미생물에 의한 막 오염의 혼적이 거의 관찰되지 않았으며 이것은 UF에서 1차로 대부분의 미생물이 제거되었기 때문이라고 생각된다.

#### 4. 결 론

- 1) NF와 RO를 이용해서 UF로 전처리한 지하수를 원수로 110~120일 동안 약품세정없이 운전할 수 있었으며, 원수 중 용존성 무기물질을 전기전도도로 76.3~95.3%, 용존성 유기물질을 TOC로 80~83.8%까지 제거할 수 있었다.
- 2) 와권형 NF와 RO의 막 오염은 원수의 유입부보다는 농축수의 유출부에서 많이 일어났다. 이것은 NF나 RO의 전처리로 UF를 사용했기 때문에 탁도유발물질이나 세균류와 같은 입자성 물질이 모두 제거되어 입자성 물질에 의한 막 오염은 거의 발생하지 않았고, 용존성 물질에 의한 막 오염이 막면선속도가 감소하고 원수 중 오염물질의 농도가 높아졌을 유출부에서 많이 발생했기 때문이다.
- 3) 폐세정액을 분석한 결과 Ca, Si가 대부분 용액에서 많이 검출되었으며 이 중 Ca은 산세정액에서 Si는 알카리세정액에서 많이 검출되었다. Fe은 검출되는 양은 적으나 모든 화학세정 후에도 많은 비율이 막에 잔류하였다. 따라서 막 오염물질의 주성분은 무기성 Ca염과 유기성 Si염인 것으로 생각되며 비가역적 막 오염에 기여도가 가장 큰 물질은 세정 후 막표면에 잔류하는 비율이 많은 Fe인 것으로 생각된다.
- 4) 막 오염물질의 형상을 SEM으로 관찰한 결과 최근접 표면에 유기물질이 부착되어 있고 그 위에 판상구조의 물질이 쌓여 있는 형태가 관찰되었다. 이 물질은 산세정 후에 부식된 것처럼 면이 부서졌고 무기물질의 제거효율이 높은 RO에서 NF보다 많이 관찰된 것으로 보아 무기성 결정인 것으로 생각된다. 미생물 막 오염은 거의 관찰되지 않았는데 이것은 UF로 1차 처리를 실시하여 대부분의 미생물이 제거되었기 때문이다.

#### 참 고 문 현

1. Mallevialle, J., Odendall, E. P., and Wiesner, M. R., Water treatment membrane process, McGraw-Hill, New York, pp. 10.1~10.88(1996).
2. AWWA membrane technology research committee, "Committee report : Membrane processes," *J. of AWWA*, **90**, 91~105 (1998).
3. Taylor, J. S., Mulford, S. J., and Barrett, W. M., "Cost and performance of a membrane pilot plant," *J. of AWWA*, **81**(11), 52~60(1989).
4. Manttari, M., Jokinen, J. N., and Nystrom, M., "Influence of filtration conditions on the performance of NF membranes in the filtration of paper mill total effluent," *J. Membr. Sci.*, **137**, 187~199 (1997).
5. Mulder, M., Basic principles of membrane technology, Kluwer academic publisher, Enschede, pp. 71~89(1996).
6. 김규진, "분리막을 이용한 정수 및 폐수처리," 대한환경공학회지, **17**(5), 313~420(1995).
7. 김형수, "막면 세균 증식에 의한 막오염에 관한 연구," 대한상하수도학회지, **13**, 36~41(1999).
8. 조재원, 정연규, 김승현, "막여과공법에 의한 자연유기물 제거 및 플러스 감소," 대한환경공학회지, **21**(6), 1119~1127(1999).
9. Crozes, G. F., Jancenglo J. G., Anselman C., and Laine J. M., "Impaction of ultrafiltration operating condition on membrane irreversible fouling," *J. Membr. Sci.*, **124**, 63~76(1997).
10. Khatib, K., Roje, J., Barres O., Stone, W., Bottero, J. Y., and Anselman, C., "Physicochemical study of fouling mechanism of ultrafiltration on Biwa lake," *J. Membr. Sci.*, **130**, 53~62(1997).
11. Speth, T. F., Summer, R. S., and Gusses, A. M., "Nanofiltration foulants from a treatment surface water," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3612~3617(1998).
12. Cresceri, L. S., Greenberg, A. E., and

- Trussell, R. R., Standard methods for the examination of water and wastewater 20th, Port city press, Baltimore(1998).
13. Lee, S. H., Kim, J. H., and Lee, C. H., "Analysis of CaSO<sub>4</sub> scale formation mechanism in various nanofiltration modules," *J. Membr. Sci.*, **163**, 63~74(1999).