

저압 나노여과 공정에서의 유해성 유기물질의 거동

Behavior of Hazardous Organic Compounds in Low-Pressure Nanofiltration Process

오정익¹ · 이석현^{1,*} · 이보영²

Oh, Jeong-Ik¹ · Lee, Seockheon^{1,*} · Lee, Bo-Young²

1 한국과학기술연구원 수질환경 및 복원연구센터

2 한국환경기술진흥원

(2004년 1월 5일 접수; 2004년 3월 9일 최종수정논문채택)

Abstract

Behavior of hazardous organic compounds including bisphenol A, phthalic acid, and phosphoric acid in low-pressure nanofiltration process were investigated. In the case of NTR729HF, rejection of all target organic compounds except 2-H-Benzothiazol and 2-isopropyl phenol was more than 90%. The lowest rejection for 2-H-Benzothiazol was observed in another membranes. The UTC60 and UTC20 showed similar rejection characteristics of hazardous organic compounds. Although the rejection of Bisphenol A, n-butyl benzenesulfonamide, N-ethyl-p-toluensulfonamide, 2-H-benzothiazol, p-t-butylphenol and 2-isopropyl phenol was less than 30%, the rejection of tributyl phosphate, triethyl phosphate, camphor, 2,2,4 trimethyl 1,3 pentandiol and diphenyl amine was more than 90% in the case of UTC60 and UTC20. The rejection characteristics of various hazardous organic compounds were converted into one parameter K_s , which was proposed in the diffusion-convection model. The K_s of hazardous organic compounds were discussed by comparing with their solute size represented by Stokes radius. The diffusion-convection model considering K_s was successful to interpret rejection characteristics of hazardous organic compounds by low-pressure nanofiltration membranes.

Key words: Nanofiltration, hazardous organic compounds, diffusion, convection

주제어: 나노여과, 유해성 유기 물질, 확산, 이류

1. 서론

최근, 내분비계 교란물질, 휘발성 유기물질, 플라

스틱 첨가제 등과 같은 유해성 유기 물질이 수 환경에서 일부 검출되는 사례가 보고 되고 있다(Bennie 등, 1997, Laganà 등, 2004, Skakkebæk 등, 2000). 내분비계 교란물질, 휘발성 유기물질은 수 환경에서 존

*Corresponding author Tel.: 02-958-5829, E-mail: seocklee@kist.re.kr (Lee, S.H.)

재하는 농도는 미량이나 사람에게 미치는 독성은 높다(Staples 등, 2000; Tsuda 등, 2000).

이들 유해성 유기물질에 의한 수질 오염에 대처할 수 있는 수 처리 기술로서 나노여과 공정이 주목되고 있다(Kimura 등, 2003). 나노여과는 한외여과와 역삼투의 중간영역의 성능을 가진 분리 막이다. 역삼투막에 비해 저압으로 운전이 가능하면서도 높은 투과량을 얻을 수 있기 때문에 수처리에 적용이 유망한 기술로 알려져 있다(Magara, 1996). 또, 나노여과막의 특징으로 하전을 띠고 있는 것을 들 수 있다. 하전을 띠지 않는 물질에 대해서는 입자 크기에 의한 분리 메커니즘이 지배적이라고 알려져 있지만, 이온성 물질의 경우에는 하전 상태에 따라 특징적인 분리 특성을 나타내므로 단순히 입자의 크기만으로는 제거율이 결정되지는 않는다(Oh 등, 2000; Chavalit 등, 1996).

한편, 근래 여러 종류의 나노여과막이 개발되어, 막의 선택성을 결정하는 지표가 필요한 시점이라고 할 수 있다(Kawada 등, 1996; Hirose 등, 1996). 일반적으로 나노여과막에 대해서는, 역삼투막에 적용되는 공칭탈염율이 막의 분리성능을 나타내는 지표로 사용되고 있고, 경우에 따라서는 한외여과막에 주로 사용되는 분획분자량(MWCO, molecular weight cut off)의 개념이 나노여과막에도 사용되지만, 나노여과막의 적용범위가 상수 및 폐수의 고도처리에까지 넓어지고 있는 점을 고려하면 이들 개념만으로는 성능을 평가하기에 불충분하다.

일반적으로, 하전을 띠지 않는 물질에 대한 나노여과막에 의한 제거 기구는 유체의 흐름상태에서 막을 통과하는 대상물질의 확산 및 이류에 의해 입자의 크기와 막 구경의 비로 구성된 입체장애(steric hindrance)효과에 의해 보정을 하며, 막 세공 내부의 흐름은 Hagen Poiseuille식으로 표현된다(Bruggen 등, 2002; Wang 등, 1995). 또, 입자의 소수성 정도를 나타내는 Kow와 분자의 크기로부터 투과 계수를 예측하는 모델을 이용하여, 각 입자의 화학적 특징에 따라 나노여과막에 의한 제거 특성을 나타낼 수도 있다(Kiso 등, 2001). 그러나, 이러한 종래의 모델들은 결정 인자가 많고, 그들을 간단히 구할 수 없다는 단점이 있다. 또, 나노여과막의 구경이 수nm임을 고려하면, 막 구경내의 Hagen Poiseuille의 흐름이 실질적으로 가능한지, 이에 근거한 세공 모델에서의 입체

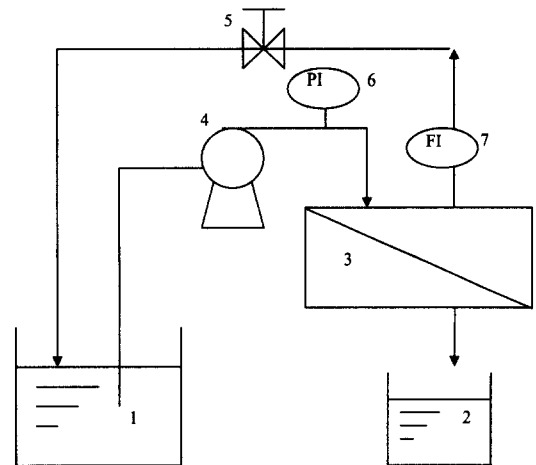
장애 효과로 입자의 나노여과막에 의한 제거 기구를 설명하는 것이 타당한지가 의문이다.

본 연구에서는, 나노여과 공정에 의한 각종 유해성 유기물질의 제거 특성을 조사하고, 확산과 이류로 구성된 모델 구조를 기본으로 하여, 유해성 유기물질의 제거특성을 설명하기 위한 간단한 평가수법의 개발을 시도하였다.

2. 실험

2.1. 나노여과 실험

나노여과 실험은 Fig. 1과 같은 Cross-Flow 실험장치를 이용하여 행하였다. 막 모듈은 유효면적 60cm²의 C-10T모듈(Nitto Denko Co. Ltd.)을 이용하였으며, 8시간 운전을 하는 도중에 3회 나누어서 공급액과 여과액을 채취하였다. 제거율은 3회 채취한 공급액과 여과액 시료의 평균치로부터 계산되었다. 실험에 사용한 나노여과막은 Polyvinyl Alcohol/Polyamide 재질의 공칭탈염율이 각각 93%와 70%인 Nitto Denko Co. Ltd.의 NTR729HF와 NTR7250, 그리고 aromatic polyamide재질의 공칭 탈염율이 각각 55%와 60%인 Toray Co. Ltd.의 UTC60과 UTC20이었으며, 운전조건은 Table 1과 같다.



1: Feed solution, 2: Permeate solution, 3: Test cell (C10T),
4: Pump, 5: Pressure regulating valve, 6: Pressure gauge,
7: Flow meter

Fig. 1. Schematic diagram of cross flow nanofiltration experimental set-up.

Table 1. Membrane properties and operational condition of nanofiltration membranes

	NTR729HF	NTR7250	UTC60	UTC20
Membrane material	Polyvinylalcohol/polyamide		Aromatic polyamide	
Nominal salt rejection (%)	93	70	55	60
Operational pressure (MPa)	0.3	0.3	0.3	0.3
Permeate flux (m ³ /m ² /sec)	2.86 x 10 ⁻⁶	7.63 x 10 ⁻⁶	1.2 x 10 ⁻⁵	1.28 x 10 ⁻⁵
Circulating flow (L/min)	1.8	1.8	1.8	1.8
Temperature (°C)	25	25	25	25

2.2. 모의 폐수

실험에 사용한 공급액은, 매립지 침출수 5%와 순수한 물 95%로 구성된 모의 폐수에 Table 2에 표시한 각종 유기 물질을 0.05mg/L를 첨가하였다. 이는 유기물질의 제거특성을 용이하게 관찰하기 위해서, 실제 함유량보다는 높은 농도의 모의 폐수를 만들었다. 매립지 침출수는 환경 시료 중에 상존하는 유기성분의 영향을 고려하기 위하여 이용되었다. 즉, 적정 농도의 후진 성분을 함유한 모의 폐수로 사용되었으며, 실험 대상 유기 물질들이 막에 직접 흡착되는 영향을 억제하는 역할도 하였다(Oh⁽²⁾ 등, 1999). 모의 폐수에 첨가한 유기 물질은 플라스틱 첨가제 등의 분자량 136~296dalton의 중휘발성의 물질군과 당

류 및 알코올류이며, 각 물질의 분자량, 확산 계수 및 화학식을 Table 2에 나타내었다.

2.3. 화학분석

얻어진 100mL의 각 시료에 대하여 dichloromethane을 이용한 액상 추출법으로 분석 대상 유기 물질들을 추출하였으며, GC/MS(GC-17A, QP-5000A Shimadzu Corporation)에 주입하여 SIM(Selected Ion Monitoring)모드로 검출하였다. 당류 및 알코올류는 액체크로마토그래피(LC-10AD, Shimadzu Corporation) 방법으로 측정했다.

Table 2. Organic compounds added to synthetic wastewater

	Chemical Name	Abbrev.	Chemical Equation	Molecular Weight, M.W. (Dalton)	Diffusivity, Ds(m ² /sec)
Hazardous Organic Compounds	Tri (2-chloroethyl) Phosphate	TCEP	C ₆ H ₁₂ C ₁₃ O ₄ P	286	5.81 × 10 ⁻¹⁰
	Tributyl Phosphate	TBP	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266	6.00 × 10 ⁻¹⁰
	Bis Phenol A	BPA	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228	6.47 × 10 ⁻¹⁰
	Diethyl Phthalate	DEP	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222	6.55 × 10 ⁻¹⁰
	n-Butyl Benzenesulfoneamide	NBBSA	C ₁₀ H ₁₅ SO ₂ N	213	6.68 × 10 ⁻¹⁰
	N-ethyl-p-toluensulfonamide	NETSA	C ₉ H ₁₃ NO ₂ S	199	6.90 × 10 ⁻¹⁰
	Dimethyl Phthalate	DMP	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	6.98 × 10 ⁻¹⁰
	Triethyl Phosphate	TEP	C ₆ H ₁₅ O ₄ P	182	7.20 × 10 ⁻¹⁰
	Diphenyl Amine	DPA	C ₁₂ H ₁₁ N	169	7.46 × 10 ⁻¹⁰
	Camphor	Cam	C ₁₀ H ₁₆ O	152	7.85 × 10 ⁻¹⁰
	2-H-Benzothiazol	BTZ	C ₆ H ₄ NSCOH	151	7.88 × 10 ⁻¹⁰
	p-t-butylphenol	BP	C ₁₀ H ₁₄ O	150	7.90 × 10 ⁻¹⁰
	2,2,4 Trimethyl 1,3 pentandiol	TEPD	C ₈ H ₁₈ O ₂	146	8.00 × 10 ⁻¹⁰
	2-phenyl-2-propanol	PP	C ₉ H ₁₂ O	136	8.28 × 10 ⁻¹⁰
	2-isopropyl phenol	2IPP	C ₉ H ₁₂ O	136	8.28 × 10 ⁻¹⁰
Sugar	Maltose	Malt	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342	5.32 × 10 ⁻¹⁰
	Glucose	Glu	C ₆ H ₁₂ O ₆	181	7.22 × 10 ⁻¹⁰
Alcohol	1-Propanol	Pro	C ₃ H ₈ O	60	12.3 × 10 ⁻¹⁰
	Ethanol	Eth	C ₂ H ₆ O	46	13.9 × 10 ⁻¹⁰

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험 결과

유해성 유기물질, 당류 및 알코올류의 Stoke-Einstein 식으로부터 계산한 Stoke 반경과 저압 나노여과 막에 의한 제거율을 Table 3에 나타내었다. 본 연구에서 적용한 저압 운전 조건에서도 각 물질별로 상당한 제거율이 얻어짐을 알 수 있었다.

당류 및 알코올류는 막 재질과의 상호작용이 적고, 대상 물질의 막 표면흡착이 적다고 알려져 있고, 막의 분획 분자량의 실험적인 예측에 일반적으로 많이 사용되어지고 있다. 즉, 당류 및 알코올류의 제거율은 막의 공경과 물질의 크기와 상관관계를 가지며, 이들 물질은 사이즈 효과(size effect)에 의해서만 분리된다고 받아들여지고 있다. 본 연구에 사용된 당류 및 알코올류는 실험 대상 유해 유기물질과 유사한 범위의 Stokes 반경을 가지는 Maltose, Glucose, 1-propanol 및 Ethanol이었으며, 후술하는 실험결과에서도 보이는 바와 같이 각 막에 의한 제거율은 Stokes 반경이 클수록 증가하는 경향을 보였다.

이렇게 얻어진 당류 및 알코올류의 제거특성을 기준으로 같은 조건에서 유해 유기물질의 제거특성을 비교 할 수 있었다. 유해성 유기 물질들의 경우는, Stokes 반경과 나노여과 막에 의한 제거율 사이에 상관관계를 가진다고 할 수 없었다. 공칭탈염율이 가장 큰 막인 NTR729HF의 경우 실험에 이용한 유해 유기 물질들 중에 2-H-Benzothiazol과 2-isopropyl phenol을 제외한 대부분의 물질이 90% 이상의 높은 제거율을 나타내었다. Stokes 반경은 2-isopropyl phenol이 가장 작은 값을 가지나, 가장 낮은 제거율은 보인 것은 2-H-Benzothiazol이었다. 이 물질은 NTR7250은 물론, UTC60과 UTC20에 대해서도 다른 물질과 비교하여 낮은 제거율을 나타내었다. 내분비계 교란물질의 하나로 알려진 Bisphenol A는 유사한 Stokes 반경을 가지는 Diethyl phthalate와 비교하여 NTR729HF, NTR7250의 경우 높은 제거율을 나타내었지만, UTC60과 UTC20의 경우는 낮은 제거율을 나타내었다. UTC60과 UTC20막의 경우는 각 물질들에 대한 상대적인 제거율의 차이가 매우 유사한 경향을 보였다. 즉, UTC60에 대해서 90% 이상의 제거율을 보인 5개의 물질들(Tributyl Phosphate,

Table 3. Stokes radius and the experimental rejection of sugar, alcohol and hazardous organic compounds by low-pressure nanofiltration membranes

Chemical Name	Stoke radius, r_s (nm)	Rejection				
		NTR729HF	NTR7250	UTC60	UTC20	
Hazardous organic compounds (Plasticizer)	Tri (2-chloroethyl) Phosphate	0.421	>0.99	0.85	0.74	0.65
	Tributyl Phosphate	0.407	>0.99	0.75	0.97	0.96
	Bis Phenol A	0.378	>0.99	0.69	0.24	0.21
	Diethyl Phthalate	0.373	0.98	0.37	0.67	0.45
	n-Butyl Benzenesulfoneamide	0.366	0.95	0.51	0.29	0.2
	N-ethyl-p-toluensulfonamide	0.354	0.94	0.40	0.3	0.23
	Dimethyl Phthalate	0.350	0.95	0.18	0.45	0.28
	Triethyl Phosphate	0.339	>0.99	>0.99	0.94	0.931
	Diphenyl Amine	0.327	>0.99	0.87	0.89	0.81
	Camphor	0.311	>0.99	0.42	0.94	0.91
	2-H-Benzothiazol	0.310	0.74	0.23	0.13	0.09
	p-t-butylphenol	0.309	0.92	0.28	0.26	0.15
	2,2,4 Trimethyl 1,3 pentandiol	0.305	>0.99	0.37	0.95	0.92
	2-isopropyl phenol	0.295	0.802	0.322	0.16	0.13
Sugar Alcohol	Maltose	0.459	>0.99	0.98	0.96	0.93
	Glucose	0.338	0.97	0.66	0.64	0.59
	1-Propanol	0.199	0.47	0.24	0.24	0.22
	Ethanol	0.175	0.38	0.19	0.18	0.16

Triethyl Phosphate, Camphor, 2,2,4 Trimethyl 1,3 pentandiol, Diphenyl Amine)에 대해서 UTC20에 대한 실험 결과도 가장 높은 제거율을 나타내었다. UTC60에서 30% 미만의 제거율을 나타내는 물질들은 UTC20에 대해서도 동일하게 가장 낮은 제거율을 보인 6개의 물질(Bis Phenol A, n-Buthyl Benzenesulfonamide, N-ethyl-p-toluensulfonamide, 2-H-Benzothiazol, p-t-butylphenol, 2-isopropyl phenol)에 해당되었다.

3.2. 고찰

하전을 띠는 입자의 경우는 전기적 인력 및 척력의 영향도 중요하게 고려되지만, 하전을 띠지 않는 입자가 막의 세공 내를 통과할 경우, 막의 세공내의 물질 이동은 확산과 이류에 의해 식 (1)과 같이 일반적으로 설명된다.

$$J_s = -K_d D_s \frac{dc_s}{dx} + K_p c_s J_V \quad (1)$$

여기서, c_s 는 막내부의 입자 농도이고, J_v 와 J_s 는 각각 용질의 용적 투과량과 막을 통과하는 입자의 투과량을 나타낸다. 또, D_s 는 입자의 확산계수를, K_d 와 K_p 는 각각 확산항과 이류항의 보정계수를 나타낸다. 이들 보정계수는, 막 구조와 입자 크기의 비로 구성된 입체장애 인자들로부터 계산되는 경우가 많다. 입체장애 인자는 막 세공내의 유체의 흐름상태에서 어떤 크기를 가진 입자가 유체상에서의 존재확률의 비로부터 얻어진다(Wang 등, 1995).

확산항은 막여과의 운전압력에 영향을 받지 않으며, 이류항은 Hagen-Poiseuille의 법칙에 따라 운전압력에 비례하여 영향을 받는다. 따라서, 운전 압력이 충분히 큰 경우, 이류에 의한 투과량에 비해 확산에 의한 물질 이동량은 무시할 수 있을 정도로 매우 적다. 그러나, 수처리에 적용되는 나노여과 공정은 1 MPa 이하로 저압에서 운전하는 사례가 증가하고 있으며, 0.3MPa 정도의 운전압력으로도 실용적인 투과량을 얻을 수 있는 막이 개발되어, 저압운전의 적용이 확대되고 있다. 즉, 저압 나노여과의 경우, 확산항의 중요성이 고압 운전에 비해서 상대적으로 높아지고, 확산항과 이류항이 입자의 운송에 미치는 영향은

모두 중요하다고 볼 수 있다. 또한, 저압 영역에서 운전하는 나노여과막을 적용하고자 하는 수환경은 단일 물질만을 포함하기보다는 오히려 혼합 용액의 상태로 존재하는 것이 일반적이다. 종래의 입체장애 인자에 기초한 보정계수들은, 대부분이 단일 물질 용액들을 이용한 실험상으로 얻어진 투과율로부터 계산된 것이므로, 실제 수 환경에 대해저압영역에서 운전되는 나노여과막에 의한 유해성 유기 물질 군들의 제거특성을 이러한 종래의 입체장애 인자로 해석하면 설명되지 않는 부분이 많다.

본고에서는, 보정계수 K_d 와 K_p 를 대신하여, 저압 나노여과에 대해 하나의 보정계수 K_s 를 정의하고, 식 (1)을 간단히 하여 식 (2)처럼 나타내었다. 유해성 유기물질의 여과실험에서 얻어진 제거율로부터, K_s 를 구하고, 이를 다른 영향 인자와 비교 평가하고자 하였다.

$$J_s = -K_s(D_s \frac{dc_s}{dx}) + K_s(c_s J_V) \quad (2)$$

식 (2)를 막의 공극률과 두께의 비(ratio of porosity to membrane thickness)를 이용하여 적분하고, 실험으로 얻어진 물질의 용적 투과량 J_v 를 이용하면, 보정계수 K_s 를 구할 수 있다. 계산에 이용된 막의 공극률과 두께의 비는 당류 및 알코올류의 투과 실험으로 얻어진 수치를 사용하였으며, 실험에 사용한 막별로 각각 $1.0 \times 10^4 m^{-1}$ (NTR-7250), $5.7 \times 10^3 m^{-1}$ (NTR-729HF), $9.0 \times 10^3 m^{-1}$ (UTC-60), $1.0 \times 10^4 m^{-1}$ (UTC-20)로 계산되었다(Monthon, 2001).

당류, 알코올류 및 유해성 유기물질에 대해서 실험으로부터 얻어진 각 물질에 대한 제거율로부터 모델식에 의한 계산치가 일치하도록 K_s 를 구하여, 그 결과는 Table 4에 나타내었다. 각 물질들의 K_s 값과 제거율을 비교해보면, K_s 값이 클수록 제거율이 낮은 것을 알 수 있다. K_s 값이 커지면 확산 및 이류에 의한 물질의 속도가 증가하여, 막내를 통과하기 쉬워지므로, 제거율이 낮아진다고 할 수 있다. NTR729HF, NTR7250, UTC60 및 UTC20에 있어서 실험상에서 얻어진 유해성 유기물질의 제거율과 K_s 의 유무에 따른 확산 및 이류 모델의 계산에 의해 얻어진 제거율을 Fig. 2-5에 나타내었다.

Table 4. Ks parameters obtained from curve-fitting of the calculation of simplified diffusion-convection model with experimental rejection of hazardous organic compounds, sugar and alcohol by low-pressure nanofiltration membranes

		Ks(-)			
		NTR729HF	NTR7250	UTC60	UTC20
Hazardous organic compounds	Tri (2-chloroethyl) Phosphate	0.0123	0.0563	0.0952	0.1038
	Tributyl Phosphate	0.0136	0.0818	0.0296	0.0350
	Bis Phenol A	0.0098	0.1026	0.2901	0.3102
	Diethyl Phthalate	0.0178	0.1978	0.1301	0.1420
	n-Butyl Benzenesulfonamide	0.0215	0.1535	0.2685	0.2881
	N-ethyl-p-toluensulfonamide	0.0268	0.1992	0.2825	0.3033
	Dimethyl Phthalate	0.0247	0.3396	0.2141	0.2316
	Triethyl Phosphate	0.0136	0.0339	0.0515	0.0610
	Diphenyl Amine	0.0151	0.0679	0.0645	0.0755
	Camphor	0.0176	0.2114	0.0669	0.0793
	2-H-Benzothiazol	0.0734	0.2803	0.4375	0.4694
	p-t-butylphenol	0.0359	0.3099	0.3414	0.3683
	2,2,4 Trimethyl 1,3 pentandiol	0.0187	0.2383	0.0621	0.0747
	2-isopropyl phenol	0.0622	0.2643	0.4431	0.4768
Sugar Alcohol	Maltose	0.0136	0.0810	0.0256	0.0299
	Glucose	0.0346	0.2053	0.0650	0.0753
	1-Propanol	0.1728	1.0268	0.3251	0.3765
	Ethanol	0.2548	1.5136	0.4793	0.5550

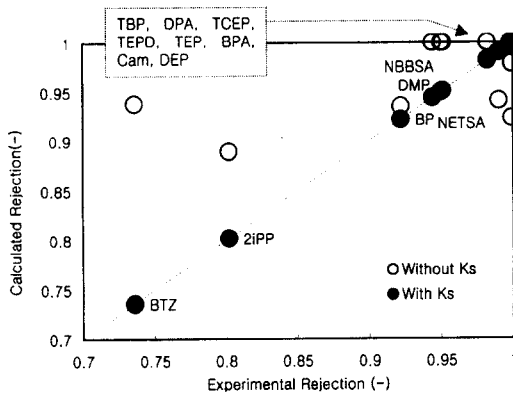


Fig. 2. Comparison of experimental rejection with calculated rejection without considering Ks in the case of NTR29HF.

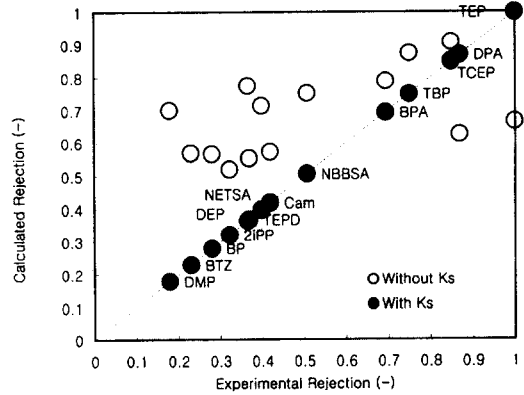


Fig. 3. Comparison of experimental rejection with calculated rejection without considering Ks in the case of NTR7250.

Ks의 의미를 고찰하기 위해서, NTR729HF, NTR7250, UTC60 및 UTC20에 대한 실험에 사용한 물질들의 Stokes 반경과 Ks의 관계를 Fig. 6-9에서 나타내었다. 전체적으로는 Stokes 반경이 클수록 각각의 Ks는 작아지는 경향을 보여주고 있다. 특히, 당류 및 알코올류에 대해서는, 4종류의 막에 있어서 같은 기울기를 가지는 근사 곡선을 얻을 수 있었다. 즉,

NTR729HF, NTR7250, UTC60 및 UTC20에 대한 당류 및 알코올로부터 얻어진 근사 곡선은, 각각 $y = 0.0013x^{-3.0}$, $y = 0.0076x^{-3.0}$, $y = 0.0024x^{-3.0}$ 및 $y = 0.0028x^{-3.0}$ 이었다. 여기서, y는 Ks이고, x는 Stokes 반경을 나타낸다. 그 값이 작을수록 제거율이 커지는 Ks 값이 Stokes 반경의 3승에 반비례하므로, 당류 및 알코올류는 막을 통과하는 유속현상이 물질의 부피에

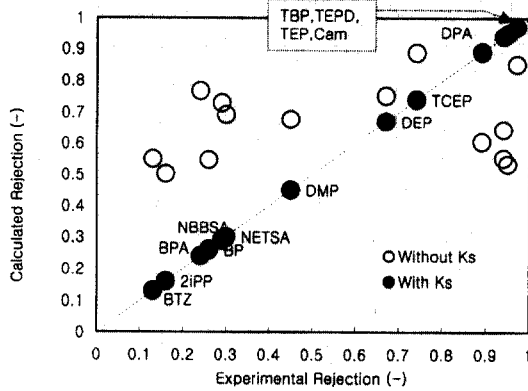


Fig. 4. Comparison of experimental rejection with calculated rejection without considering Ks in the case of UTC60.

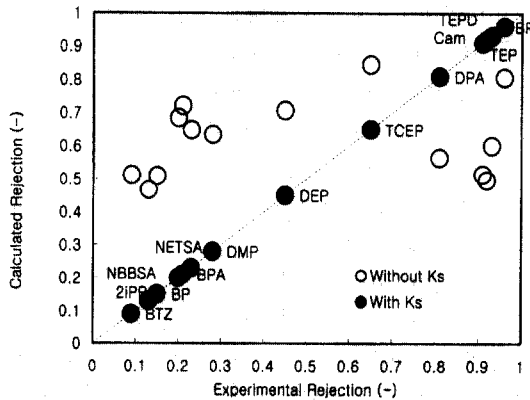


Fig. 5. Comparison of experimental rejection with calculated rejection without considering Ks in the case of UTC20.

관계되며, 즉, 나노여과막을 통과할 때에 주로 사이즈 효과에 의해서만 제거 된다고 할 수 있다.

한편, 유해성 유기물질들은, 당류 및 알코올류와는 다른 특성을 나타내고 있다. NTR729HF의 경우, 유해성 유기물질들의 Ks값이 당류 및 알코올류의 근사 곡선에 대부분 근접해 있지만, TEPD, Cam, DPA, TEP, BPA, BTZ는 근사곡선에서 떨어져 있었다. NTR7250의 경우는, 당류 및 알코올류의 근사 곡선을 기준으로 해서, DPA, BPA, TBP, TCEP는 근사 곡선의 하단에 존재하고, BTZ, DMP, BP는 근사 곡선의 상단에 존재하며, 그 외의 유해성 유기 물질들은 당류 및 알코올류의 근사곡선에 근접해 있었다. UTC60과 UTC20의 경우는, 당류 및 알코올류의 근이

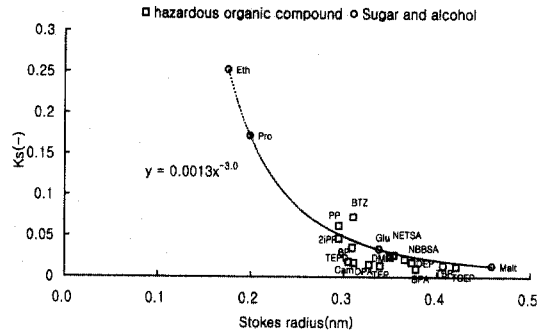


Fig. 6. Relationship between stokes radius and fitted Ks to experimental rejection of hazardous organic compounds, sugar and alcohol in the case of NTR729HF.

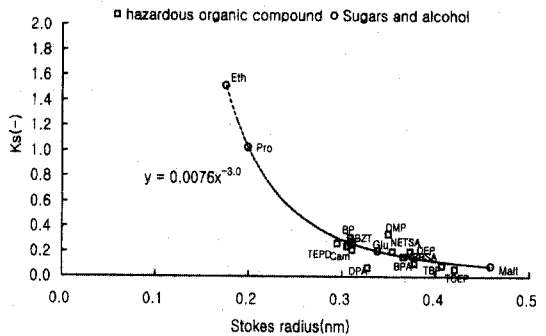


Fig. 7. Stokes radius and fitted Ks to experimental rejection of hazardous organic compounds, sugar and alcohol in the case of NTR7250.

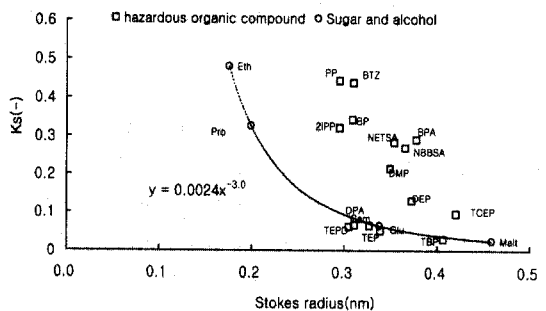


Fig. 8. Relationship between stokes radius and fitted Ks to experimental rejection of hazardous organic compounds, sugar and alcohol in the case of UTC60.

곡선의 하단에는 TEPD가 상단에는 TCEP, BPA, DEP, NBBSA, NETSA, DMP, BTZ, 2iPP가 존재하였다.

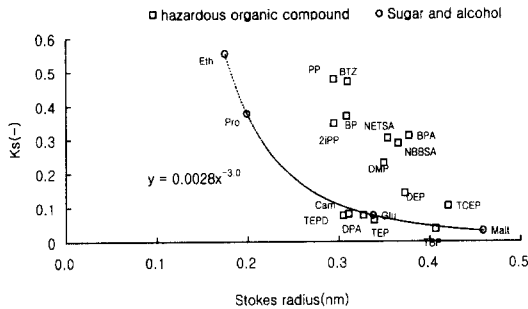


Fig. 9. Relationship between Stokes radius and fitted Ks to experimental rejection of hazardous organic compounds, sugar and alcohol in the case of UTC20.

당류 및 알코올류의 근사 곡선 보다 Ks값이 상단에 존재하는 유기 물질들은, 당류 및 알코올류의 근사 곡선상의 동일한 Stoke 반경을 가짐에도 불구하고, 막을 통과하기 쉽고, 그 물질의 제거율은 낮아진다. 반면, Ks가 당류 및 알코올류의 근사 곡선보다 하단에 존재하는 물질은, 당류 및 알코올류에 의해서 얻어진 근사 곡선 상의 동일한 Stokes 반경을 가지는 물질에 비교해서 막을 통과 하기 어렵고, 그 물질의 제거율은 높아진다. NTR729HF, NTR7250, UTC60 및 UTC20의 경우, 높은 제거율을 보인 막일수록 유해성 유기 물질들의 Ks값이 당류 및 알코올류의 근사 곡선에 근접하고, 낮은 제거율을 보이는 막으로 갈수록 유해성 유기 물질들의 Ks값은 당류 및 알코올류의 근사곡선으로부터 멀어지는 것을 알 수 있었다. 이것은, 저제거율의 막일수록 막의 공경의 사이즈 분포가 넓고, 고제거율은 그 분포가 좁아지는 것파도 관련이 있는 것으로 생각된다.

제거율이 낮은 UTC60과 UTC20의 경우, 유해성 유기물질들의 Ks와 Stoke 반경의 관계를 보면, 각각의 배열되어지는 위치가 매우 유사한 것을 알 수 있었다. 당류 및 알코올류의 Stokes 반경과 Ks와의 관계로부터 얻어진 근사곡선의 하단으로 가장 멀리 떨어진 물질인 TEPD와 상단으로는 TCEP, BPA, DEP, NBBSA, NETSA, DMP, BTZ, 2iPP의 경우, 각각의 옥탄올 분배 계수(Kow)의 값에 상관관계가 있었다. TCEP의 Kow값은 1.49이며, 근사곡선 상단에 주로 위치하는 물질들의 Kow값은 TCEP(Kow: 1.63), BPA(Kow: 3.82), DEP(Kow: 3.64), NBBSA(Kow: 2.31), NETSA(Kow: 1.87), DMP(Kow: 1.66),

BTZ(Kow: 2.35), 2iPP(Kow: 2.68), PP(Kow: 2.38) 이었다. 즉, Kow값이 낮은 범위에 있는 물질이 동일한 Stokes 반경의 물질에 비해 낮은 Ks값을 가지며, 상대적으로 높은 제거율을 보였다. 이것은 Kow가 낮은 물질은 막의 재질과 유기 물질간의 상호 작용이 활발하기 때문으로 생각된다. 즉, 저압 나노여과막의 유해성 유기물질의 제거되는 현상은, 고제거율 막일 경우 대부분이 사이즈 효과로 인해 분리되는 것이라고 할 수 있으나, 저제거율 막일 경우는 사이즈 효과 뿐만 아니라 유기물질과 막 재질간의 상호작용에 의해서도 상당부분 영향을 받는다고 할 수 있다.

4. 결론

유해성 유기물질은 0.3MPa의 저압 운전 압력 범위에서 나노 여과 막에 의해 상당량을 제거 할 수 있었다. 저압 범위에서의 유해성 유기물질의 거동의 특징은 확산 및 대류를 고려한 모델에 통일된 보정계수 Ks를 이용하여 설명할 수 있었다. Ks가 무엇을 의미하는지를 고찰하기 위해서, 각 물질의 Stokes 반경과 Ks를 비교한 결과, 당류 및 알코올류의 Ks값은 Stokes 반경의 3승에 반비례하는 근사 곡선이 얻어졌다. 유해성 유기물질에 대해서는 당류 및 알코올류의 Ks와 Stokes 반경으로부터 얻어진 근사곡선상의 동일한 Stoke 반경의 물질과의 관계로부터 제거특징을 고찰할 수 있었다. 즉, 나노 여과 막에 의한 당류 및 알코올류의 제거는 사이즈 효과 만에 의한 것이라고 본다면, 당류 및 알코올의 Ks와 유해성 유기물질의 Ks의 차이는 막의 공경의 분포 정도에 의한 편차 및 막 재질과 유해성 유기 물질간의 상호작용에 의한 것이라고 할 수 있다.

참고문헌

- Bennie, D.T., Sullivan, C.A., Lee, H.B., Peart, T.E. and Maguire, R.J. (1997) "Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono-and diethoxylates in natural waters of Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River", *The Science of the total environment*, **193**, pp. 263-275.
- Staples, C.A., Dom, P.B., Klecka, G.M., O'Block, S.T., Branson, D.R. and Harris, L.R. (2000) "Bisphenol A concentration in receiving water near US manufacturing and processing

- facilities", *Chemosphere*, **40**, pp. 521-525.
- Tsuda, T., Takino, A., Kojima, M., Harada, H., Muraki K. and Tsuji, M. (2000) "4-Nonylphenols and 4-tert-octylphenol in water and fish from rivers flowing into Lake Biwa", *Chemosphere*, **41**, pp. 757-762.
- Magara, Y. (1996) "Sound of step to membrane aqua century", *Nitto Technical Report*, **34**(2), pp. 11-14.
- Kawada, I. and Kawasaki, M. (1996) "Recent low pressure type reverse osmosis membranes", *Membrane*, **21**(2), pp. 128-135 (Japanese).
- Hirose, M. and Ito, H. (1996) "Ultra low pressure type composite reverse osmosis membrane module ES series", *Nitto Technical Report*, **34**(2), pp. 38-47.
- Bruggen, B.V.D. and Vandecasteele, C. (2002) "Modeling the retention of uncharged molecules with nanofiltration", *Water research*, **36**, pp. 1360-1368.
- Kiso, Y., Kon, T., Kitao, T. and Nishimura, K. (2001) "Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes", *Journal of membrane science*, **182**, pp. 205-214.
- Monthon, T., (2002) "Ultra low pressure nanofiltration of river water for drinking water treatment", Doctoral dissertation in department of urban engineering, University of Tokyo.
- Kimura, K., Amy, G., Drewes, J.E., Heberer, T., Kim, T.U., and Watanabe, Y. (2003) "Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes", *Journal of membrane science*, **227**, pp. 113-121.
- Oh⁽¹⁾, J.I., Urase, T., Kitawaki, H., Rahman, M.M., Rahman M.H., and Yamamoto, K. (2000) "Modeling of arsenic rejection considering affinity and steric hindrance effect in nanofiltration membranes", *Water Science and Technology*, **42**(3-4), pp. 73-180.
- Oh⁽²⁾, J.I., Urase, T., Yamamoto, K. (1999) "Effect of Membrane Material and Solution Environment On Rejection of Arsenic in different Species in Nanofiltration", *Proc. of conference on Japan society of water environment*, **33**, pp. 346.
- Wang, X., Tsuru, T., Togho, M., Nakao, S., and Kimura, S. (1995) "Transport of organic electrolytes with electrostatic and steric-hindrance effects through nanofiltration membranes", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **28**(4) pp. 372-380.
- Chavalit, R. (1996) "Transport phenomena of anionic pollutants through nanofiltration membranes and their application to water treatment especially in very low pressure range of operation", Doctoral dissertation in University of Tokyo.
- Laganà, A., Bacaloni, A., Leva, I.D., Faberi, A., Fago, G. and Marino, A. (2004) "Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters", *Analytica Chimica Acta*, **501**, pp. 79-88.
- Skakkebaek, N.E., Leffers, H., Meyts, E.R., Carlsen, E. and Grigor, K.M. (2000) "Should We Watch What We Eat and Drink? Report on the International Workshop on Hormones and Endocrine Disrupters in Food and Water: Possible Impact on Human Health, Copenhagen, Denmark, 27-30 May 2000", *Trends in Endocrinology and Metabolism*, **11**(7), pp. 291-293.