

MIEX[®]+응집공정을 이용한 한외여과 공정의 최적화 : 다양한 전처리 공정의 적용에 따른 막 오염 현상 규명

손희종[†] · 황영도 · 노재순 · 정철우* · 강임석**

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소 · *울산산업진흥TP 전략산업기획단 · **부경대학교 환경공학과

(2005년 5월 20일 접수, 2005년 7월 19일 채택)

Optimization of Ultrafiltration Process using MIEX[®]+Coagulation Process

Hee-Jong Son[†] · Young-Do Hwang · Jae-Soon Roh · Chul-Woo Jung* · Lim-Seok Kang**

Water Quality Research Institute, Waterworks Headquarter, Busan · *Ulsan Regional Innovation Agency, Ulsan Industry Promotion Techno Park · **Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

ABSTRACT : In this study, pretreatment of organic matters with MIEX[®] was evaluated using bench-scale experimental procedures on four organic matters to determine its effect on subsequent UF membrane filtration. For comparison, coagulation process was also used as a pretreatment of UF membrane filtration. Moreover, the membrane fouling potential was identified using different fractions and molecular weights of organic matters. From the removal property of MW organic matters by coagulation process for the sample water NOM and AOM, the removal efficiency of high MW organic matters were much higher than those of low MW organic matters. It was shown that the removal efficiency of high MW organic matter more than 10 kDa was lower than that of low MW organic matter for MIEX[®] process. For the change of permeate flux by the pretreatment process, MIEX[®]+UF process showed high removal efficiency of organic matter as compared with coagulation-UF processes, but high reduction rate of permeate flux was presented through the reduction of removal efficiency of high MW organic matter. From sequential filtration test results in order to examine the effect of MW of organic matter on membrane fouling, it was found that the membrane foulant was occurred by high MW organic matter, and the DOC of organic matter less than 0.5 mg/L was working as the membrane foulant. In the case of sample water composed of low MW organic matter less than 10 kDa, since the low MW organic matter less than 10 kDa has high removal efficiency by MIEX[®], low reduction rate of permeate flux is obtained as compared with coagulation-UF processes. In summary, it is required to conduct the research on physical/chemical characteristic of original water before pretreatment process of membrane process is selected, and a pertinent pre-treatment process should be employed based on the physical/chemical characteristic of original water.

Key Words : Ultrafiltration; MIEX[®]; Coagulation, NOM Removal; Flux Reduction

요약 : 전처리 공정에 따른 투과 flux 변화를 살펴보면 MIEX[®]+UF 공정의 경우 응집+UF 공정에 비하여 높은 유기물 제거율을 나타내었으나 투과 flux 감소는 크게 나타났다. 따라서, 막 오염을 자세하게 규명하기 위하여 sequential filtration 실험결과 막 오염 물질은 고분자 유기물질로 나타났으며, DOC 0.5 mg/L 이하의 유기물질이 막 오염 유발물질로 작용하고 있었다. 10 kDa 이하의 저분자 유기물질들은 MIEX[®] 처리에 의해 제거가 용이하여 막 표면에서 유기물 부하를 감소시켜 이로 인해 응집+UF공정에 비하여 투과 flux 감소율이 낮게 나타났다. MIEX[®]+UF공정은 입자상 물질의 존재 유무에 관계없이 flux 감소율은 거의 유사한 경향을 보였으나 응집+UF공정은 용존성 유기물질만이 존재하는 시수에 비하여 입자상 물질이 존재하는 경우에 투과 flux 감소가 더 낮게 나타났다.

주제어 : Azo계 염료, 효소, Lac, LiP, Orange II, LiP

1. 서론

막분리 공정은 상·하수처리 공정에서 깨끗한 물에 대한 수요의 증가와 점점 강화되는 법적규제를 만족시키기 위해서 적용이 점점 증가하고 있는 추세이다.¹⁾ 하지만 막분리 공정은 천연유기물질(natural organic matter: NOM)이 막

표면에 흡착되어 유발되는 막 오염에 의하여 처리수의 투과 flux가 감소하며,²⁾ 이로 인한 잦은 세정으로 막의 수명도 감소한다. 따라서 처리수의 수질 향상과 막 오염 저감을 위한 전처리 공정에 대한 연구가 활발히 진행중이다.^{3,4)} 전처리 공정으로는 일반적으로 응집공정(coagulation)과 분말활성탄(powdered activated carbon: PAC) 공정이 많이 사용되고 있다. 그러나 응집공정을 전처리 공정으로 적용할 경우 저분자 및 친수성 유기물질들은 비교적 응집이 어려운 단점이 있으며,⁵⁾ PAC 공정의 경우는 NOM 제거능은

[†] Corresponding author
E-mail: menuturk@hanmail.net
Tel: 055-323-4718

Fax: 055-323-4719

증가하나 투과 flux는 오히려 감소하는 것으로 보고하고 있으며,^{6,7)} 처리 후 발생하는 많은 양의 분말활성탄 슬러지 처리도 단점으로 작용한다. 따라서, 최근에는 수중의 용존 유기물질들의 제거에 효과적이며, 쉽게 재생이 가능한 이온교환 수지가 많이 부각되고 있다. 이온교환 공정(ion exchange process)은 초기 투자비가 낮고, 운전이 간편한 이점이 있어 세계 각국에서 수처리에 이온교환 공정을 많이 채택하고 있는 추세이다.^{8~12)} 자성체 이온교환수지(magnetic ion exchange resin: MIEX[®])는 기존의 이온교환 수지들과 비교하여 높은 비표면적(specific surface area)을 가지며, 용존 유기물질들과의 빠른 반응속도 및 수중에서 침전속도가 빨라 반응 후에 수층(liquid phase)으로부터 수지를 분리하여 물과 혼탁하여 반응시키는 장점을 가지고 있다.^{11,13)}

본 연구에서는 원수중에 함유된 용존유기물질의 물리·화학적 특성이 상이한 원수들을 사용하여 MIEX[®] 처리에 의한 유기물 제거특성을 파악하고자 하였으며 막분리 공정의 전처리 공정으로 MIEX[®] 공정과 응집공정을 적용하여 전처리 공정에 따른 유기물의 제거특성을 파악하고, UF 막의 fouling 특성과 투과 flux 변화 및 처리수의 수질을 평가하여 새로운 정수처리 공정으로서의 적용성을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 원수 성상

실험에 사용된 시수는 부산시의 상수원수로 이용되고 있는 낙동강 하류 매리지역 원수(NOM), 낙동강에서 채집한 남조류(*Microcystis* sp.)를 초음파 처리로 추출한 조류유래물질(algal organic matter: AOM), 부산 N 하수처리장 2차 처리 방류수(effluent organic matter: EfOM) 및 시판되는 humic acid 조제수(HA)를 사용하였다. NOM 시료는 원수중의 DOC 농도를 높이기 위하여 rotary evaporator(R205, Büchi, Germany)를 사용하여 30℃에서 2배 농축하여 GF/C 여지(Whatman, England)로 입자성 물질을 제거한 후 실험에 사용하였다. 또한, AOM 시료는 *Microcystis* sp. 생시료 습중량 1 g을 순

수(Milli-Q Elix & Element system, Millipore, France) 1 L에 혼합하여 초음파 조사기(F550, Fisher Scientific, U.S.A.)로 30분간 초음파 처리한 다음 원심분리기(RC5C⁺, Sorvall, U.S.A.)를 사용하여 5,000 rpm으로 30분간 원심분리한 후 GF/C 여지로 여과하여 순수로 희석하고 알칼리도와 pH를 조절하여 실험에 사용하였다. EfOM 시료의 경우 채취한 시료를 GF/C 여지를 사용하여 입자성 물질을 제거한 후 실험에 사용하였다. Humic acid 시료수는 시판되는 humic acid(sodium salt, Aldrich)를 산 세정 후, 1 N NaOH를 사용하여 용해시켜 pH 7로 조절하고 0.45 µm 멤브레인 여지로 여과하여 순수에 희석 후 알칼리도와 pH를 조절하여 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 시료수의 성상을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

유기물질 제거를 위한 응집 및 MIEX[®] 실험은 jar-tester (PB-700, Phipps & Bird, U.S.A.)에서 2 L jar를 사용하였으며, 응집제나 MIEX[®]의 최적 주입량 결정은 처리수의 DOC를 분석하여 DOC 제거율이 가장 높은 주입량을 최적 주입량으로 결정하였다. 응집제는 부산지역의 정수장에서 많이 사용되고 있는 알루미늄계 응집제인 PSO-M(서정화학, Al₂O₃ 7%)을 사용하였으며, 응집은 급속혼화 250 rpm 1분, 완속혼화 30 rpm 5분의 조건으로 정치없이 바로 UF 멤브레인 실험을 수행하였다. MIEX[®] 실험조건은 MIEX[®]를 시료수에 주입하여 100 rpm으로 30분 동안 접촉시킨 후 15분간 정치하여 UF 멤브레인 실험을 수행하였다.

Table 1. Characteristics of sample waters quality

Item		NOM	AOM	EfOM	HA
pH	(-)	7.2	7.1	7.0	7.0
Alkalinity	(mg/L as CaCO ₃)	64	62	76	42
DOC	(mg/L)	4.48	4.53	3.41	5.62
UV ₂₅₄	(cm ⁻¹)	0.1036	0.04026	0.08048	0.3568
SUVA	(L/mg-m)	2.31	0.89	2.36	6.35
Turbidity	(NTU)	0.6	0.6	0.4	0.5

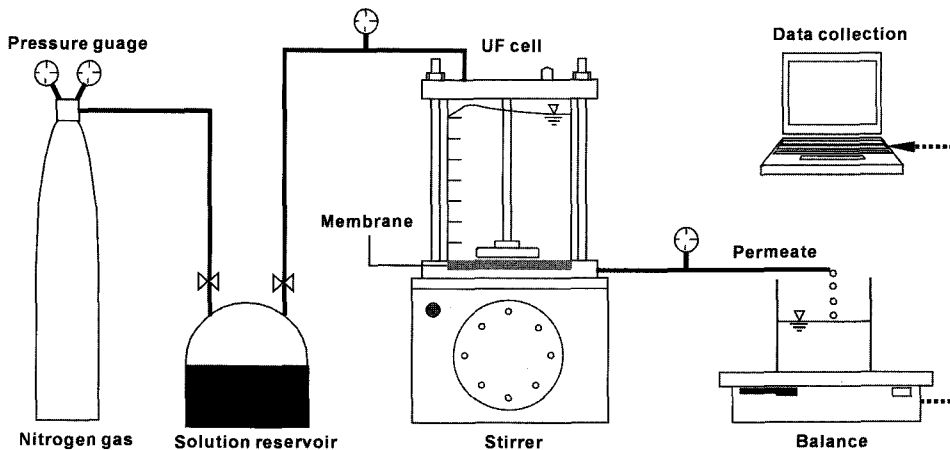


Fig. 1. Schematics of experimental setup for a batch cell (dead-end filtration).

본 실험에 사용된 batch형 UF 멤브레인 장치(Millipore, U.S.A.)는 막힘형 형태(dead-end flow)로 Fig. 1과 같다. 원수를 응집 및 MIEX[®] 처리하여 5 L 용량의 스테인레스 스틸 저류조에 주입한 후, 고순도 질소가스를 이용하여 28 psi의 투과압력으로 300 mL 용량의 UF cell에 주입하여 막 분리를 하였으며, 막 분리 실험시 UF cell에 부착된 교반장치는 사용하지 않고 실험을 진행하였다. 사용된 UF 막은 pore size가 100 kDa, 투과면적 45.34 cm²인 친수성 재질인 regenerated cellulose(YM100, Millipore, U.S.A.)와 소수성 재질인 polyethersulfone(PBHK, Millipore, U.S.A.)을 사용하였다. 실험시 적용압력은 28 psi로 고정하였으며 막 투과 flux는 전자저울(PB5001-s, Mettler-toledo, Switzerland)을 이용하여 투과수의 무게를 측정하여 부피로 환산하였다. 시료수에 대한 막 분리 실험은 1시간 동안 운전하였고, 투과 flux는 1분마다 측정하였다.

2.3. 분석방법

DOC와 UV₂₅₄는 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과 후 TOC analyzer(Sievers 820, Sievers, U.S.A.)와 UV-Vis spectrophotometer(UV-2401PC, Shimadzu, Japan)로 분석하였다. 소수성/친수성(hydrophobic/hydrophilic) 유기물질 분류는 XAD-8 resin(Supelco, U.S.A.)를 이용하였으며, 분자량 분포 측정은 UF 장치(Millipore, U.S.A.)를 사용하였으며, MWCO(Molecular Weight Cutoffs)가 1, 3, 10, 100 kDa인 멤브레인 필터(Millipore, U.S.A.)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원수의 물리·화학적 특성

시료수 중에 함유된 유기물질의 물리·화학적 특성을 Table 2에 나타내었다. 물리·화학적 특성은 유기물 성상별 특성과 분자량 분포 특성에 대하여 각각 나타내었다. NOM 시료수는 소수성 물질 58.2%, 친수성 물질 41.8%로 나타났으며, AOM 시료수의 경우 소수성 물질 60.3%, 친수성 물질 39.7%로 나타나 두 시료수가 거의 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 EfOM 시료수의 경우 소수성 물질이 36.4%, 친수성 물질이 63.6%로 나타나 NOM 및 AOM과는 많은 차이를 나타내었다.

분자량 분포 특성은 NOM과 EfOM 시료수의 경우 10 kDa 이상이 각각 14.8%와 3.6%로 나타나 대부분의 유기물질이 10 kDa 미만의 저분자 물질들로 구성되어져 있는 것으로 나타났다. Jarusutthirak 등¹⁴⁾은 EfOM의 분자량 분포 특성을 조사한 결과 고분자 유기물질의 함량이 높은 것으로 보고하고 있어 본 실험에 사용된 EfOM의 성상과는 큰 차이를 보였다.

AOM과 HA 시료수의 경우는 구성 유기물질들 중 10 kDa 이상이 46.9%와 81.9%로 나타나 NOM과 EfOM 시료수 보다는 고분자 유기물질의 함유량이 훨씬 높았으며, 100 kDa 이상은 AOM 시료수가 36.3%로 가장 높은 것으로 나타났다. 일반적으로 AOM의 주성분은 polysaccharide, nucleic acid, proteins, sugar, carbohydrate, amino acid 등으로 구성되어 있고, polysaccharide와 같은 biopolymer 성분이 대부분을 차지하며, 고분자 물질의 함량이 높은 것으로 알려져 있다.^{15,16)}

3.2. MIEX[®]와 응집제 투입량에 따른 용존성 유기물질 성상별 제거특성

응집 및 MIEX[®] 처리에 따른 NOM과 AOM 시료수의 유기물 성상별 제거특성에 대하여 Fig. 2에 나타내었다. 각 공정의 운전조건은 MIEX[®] 주입량은 10 mL/L, 응집제 주입량은 100 mg/L, MIEX[®]+응집공정의 경우 MIEX[®] 12 mL/L, 응집제 주입량 20 mg/L에서 운전하였다. NOM 시료수의 유기물 성상별 제거특성을 나타낸 Fig. 2(a)를 살펴보면 응집공정에 의한 총 DOC 제거율은 37%로 나타났고, 소수성 물질 제거율이 46%로 친수성 유기물질 25%에 비하여 높은 제거율을 보였다. MIEX[®] 공정의 경우는 총 DOC 제거율이 69%로 나타나 응집공정에 비해 32% 정도 높은 제거율을 보였고, 친수성 및 소수성 물질의 제거율도 각각 56%, 78%로 조사되어 응집 보다 MIEX[®] 처리가 친수성과 소수성 유기물질의 제거율에 효과적인 것으로 나타났다. MIEX[®]+응집공정의 경우 총 DOC 제거율이 76%로 나타났으며, 친수성과 소수성 물질의 제거율도 각각 64%, 85%로 나타났다. MIEX[®]를 이용하여 NOM 제거 메커니즘에 대해 연구한 Lee 등의 연구¹³⁾에서도 응집과 비교하여 transphilic과 hydrophilic acid의 제거효율이 높게 나타났다고 보고하고 있다.

Table 2. DOC contents of organic fractions and AMWD for used water in this study

AMWD	Filtered NOM	AMWD	Filtered AOM	AMWD	Filtered EfOM	AMWD	Filtered HA
1 kDa >	43.3%	1 kDa >	35.4%	1 kDa >	40.6%	1 kDa >	3.6%
1-3 kDa	21.1%	1-10 kDa	17.7%	1-3 kDa	20.5%	1-10 kDa	14.6%
3-10 kDa	21.8%	10-100 kDa	10.6%	3-10 kDa	35.3%	10-100 kDa	50.4%
10 kDa <	14.8%	100 kDa <	36.3%	10 kDa <	3.6%	100 kDa <	31.5%
Organic fraction	Filtered NOM	Organic fraction	Filtered AOM	Organic fraction	Filtered AOM	Organic fraction	Filtered HA
Hydrophobic	58.2%	Hydrophobic	60.3%	Hydrophobic	36.4%	Hydrophobic	-
Hydrophilic	41.8%	Hydrophilic	39.7%	Hydrophilic	63.6%	Hydrophilic	-

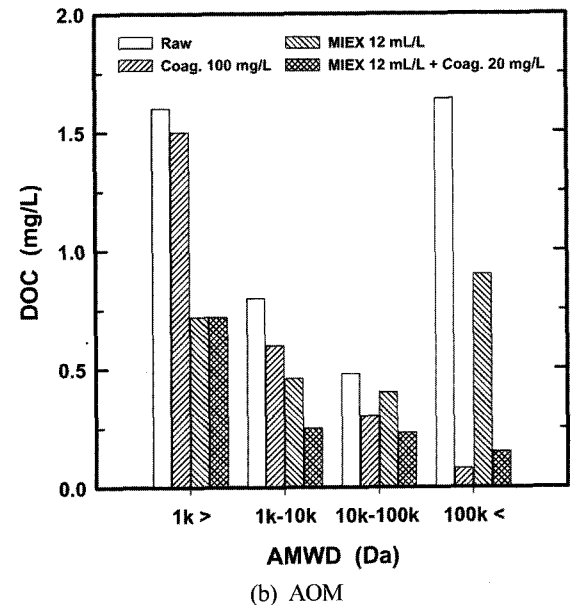
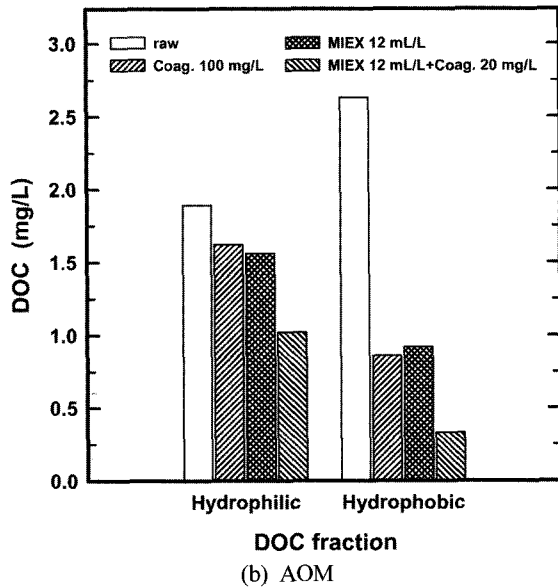
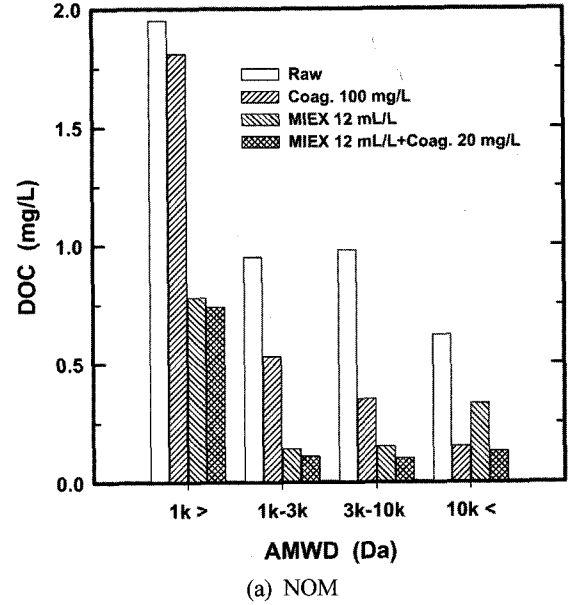
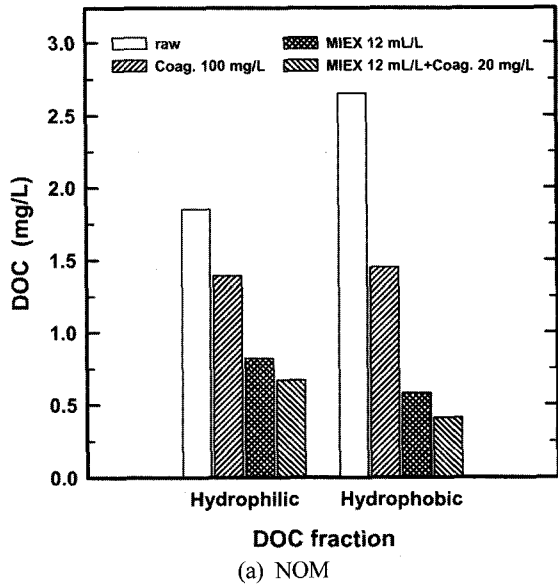


Fig. 2. Comparison of organic fraction between raw water and treated water with NOM and AOM.

Fig. 3. Distribution of DOC among AMWD fractions for various treatment processes.

Fig. 2(b)는 AOM 시료수에 대해 평가한 것으로 각 공정별 총 DOC 제거효율은 Fig. 2(a)와 유사한 경향을 보이고 있다. 그러나, MIEX® 공정만 적용한 경우와 응집공정만 적용한 경우를 살펴보면 Fig. 2(a)와 비교하여 많은 차이를 나타내고 있는 것을 알 수 있으며, 이는 친수성/소수성과 같은 유기물질 특성뿐만 아니라 다른 유기물질 특성도 MIEX® 공정의 효율에 큰 영향을 미치는 것을 나타내고 있다.

응집과 MIEX® 처리에 따른 NOM과 AOM 시료수의 분자량 분포별 제거특성을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 NOM 시료수의 분자량 분포별 제거특성을 나타낸 것으로 응집처리시에는 1 kDa 미만의 유기물질은 7% 정도의 제거율을 나타내었고, 1~3 kDa, 3~10 kDa 및 10 kDa 이상의 유기물질의 경우 각각 44%, 64% 및 76%의 제거율을 나타내어 저분자에서 고분자 유기물로 갈수록 응집에 의한

제거율은 상승하였다. MIEX® 처리에 의해서는 1 kDa 미만의 유기물질이 60%, 1~10 및 10 kDa 이상의 유기물질 제거율은 각각 85%, 47%로 나타나 MIEX® 처리에 의해서는 10 kDa 이상의 고분자 유기물질들에 대한 제거율이 저분자 유기물질에 비해 낮은 것으로 나타났다. Lee 등의 연구결과¹³⁾에 따르면 MIEX® 처리에 의한 NOM 제거 mechanism은 MIEX® 표면의 chloride ion과 negative charge를 띠는 NOM과의 이온교환에 의한 것으로서 저분자 유기물질과 높은 전하밀도를 띠고 있는 NOM 성분이 MIEX® 처리에 의하여 더 선택적으로 제거된다고 보고하고 있다.

Fig. 3(b)는 AOM 시료수의 분자량 분포별 제거특성을 나타낸 것으로 Fig. 3(a)의 NOM과는 매우 다른 특성을 나타내었다. AOM은 10 kDa 이상의 고분자 유기물질이 전체의

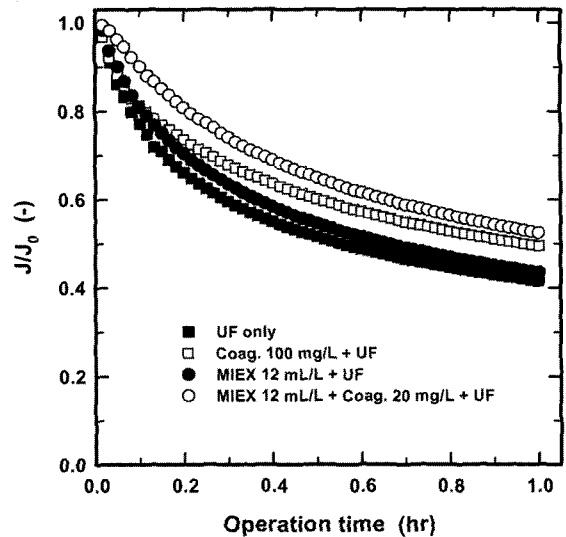
47% 정도를 차지하는 것으로 나타나 NOM 16%에 비해 아주 높은 비율을 차지하는 것으로 나타났다. 또한, 처리공정에 따른 제거특성을 살펴보면 NOM의 경우와 유사한 경향을 보이고 있으며, 특히 100 kDa 이상의 고분자 유기물질에 대해서 응집공정과 MIEX[®] 공정의 제거율은 상당한 차이를 보이는 것으로 나타났다. 따라서, 분자량 크기별 제거특성에서는 10 kDa 미만의 유기물질에 대해서는 MIEX[®] 처리가 우수한 제거능을 나타내었으나, 10 kDa 이상의 유기물질은 응집공정에서 높은 제거능을 가지는 것으로 나타났다.

3.3. MIEX[®]와 응집 공정의 적용에 따른 UF 공정에서의 막 투과 flux 변화

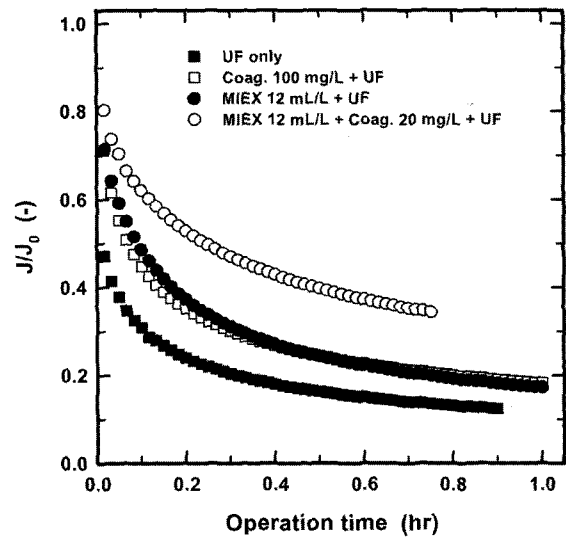
MIEX[®] 공정과 응집공정을 UF 공정의 전처리 공정으로 적용하여 막의 재질에 따른 투과 flux 변화를 살펴보았다. Fig. 4(a)는 친수성 재질의 막을 사용한 실험결과를 나타내었으며, Fig. 4(b)는 소수성 재질 막을 사용하여 나타난 결과로 UF 단독, 응집+UF, MIEX[®]+UF, MIEX[®]+응집+UF에 대하여 투과 flux 변화를 살펴보았다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 막 재질에 따른 투과 flux 변화는 친수성 막에 비하여 소수성 막에서 전체적으로 투과 flux 감소율이 더 크게 나타나고 있다. 이는 소수성 막의 경우 친수성 막에 비하여 막 오염 유발물질이 막 표면과 빠르게 반응하여 투과 flux의 감소가 나타나는 것으로 다른 연구결과에서도 친수성 막에 비하여 소수성 막에서 유기물 흡착율이 더 높은 것으로 보고하였다.¹⁷⁾ 또한 전처리 공정으로 MIEX[®]와 응집 공정을 각각 적용한 경우는 UF 단독공정에 비하여 투과 flux 감소율이 낮게 나타나고 있다. 이는 MIEX[®]+UF 공정의 경우 MIEX[®] 처리에 의해 유기물 부하 감소로 투과 flux 감소율이 낮게 나타나고 있고, 응집+UF 공정의 경우에는 유기물질들과 미세입자들이 응집에 의해 큰 플록으로 전환됨에 따라 막 표면에 케이크 층을 형성하여 투과 flux의 감소율이 낮게 나타난 것으로 판단된다.

전처리 공정에 따른 투과 flux 변화를 살펴보면 MIEX[®]+UF 공정의 경우 응집+UF 공정에 비하여 높은 유기물 제거율에도 불구하고 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 MIEX[®] 처리 후에는 10 kDa 이상을 제외한 전 분자량 분포대에서 응집처리 한 경우 보다 낮은 유기물질 농도를 나타내어 MIEX[®]+UF 공정의 경우 MIEX[®]에 의하여 제거가 어려운 10 kDa 이상의 유기물질이 막 오염에 기여하였다고 판단되었다.

UF 전처리 공정으로 MIEX[®]+응집공정을 적용한 경우에는 MIEX[®]+UF 공정과 응집+UF 공정을 적용한 경우에 비하여 투과 flux의 감소율이 더 낮게 나타나고 있다. 이는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 MIEX[®]는 응집에 의하여 제거가 어려운 저분자 유기물질을 주로 제거하며, 응집공정의 경우는 막 오염 유발물질인 고분자 유기물질을 제거하기 때문에 MIEX[®]에 의한 높은 유기물 제거와 응집에 의한 floc 형성으로 막 표면에서 다공성 케이크 층이 형성되어 투과 flux 감소율이 낮게 나타난 것으로 판단된다.



(a) hydrophilic UF membrane



(b) hydrophobic UF membrane

Fig. 4. Changes in permeate flux of UF membrane under various pretreatment conditions using NOM.

UF 공정의 전처리 공정으로 응집공정과 MIEX[®] 공정의 적용에 따른 막 오염 현상을 자세하게 규명하기 위하여 일련의 sequential filtration test를 실시한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5는 전처리 공정을 적용한 후 0.2 μm 크기의 MF 공정을 적용하여 floc과 같은 입자상 물질을 완전히 배제한 후 전처리 공정에 의해 제거되지 않고 잔류하는 유기물에 의한 투과 flux 특성을 살펴보았다. 전처리 공정을 적용한 후 0.2 μm MF 막을 통과한 시수를 첫 번째 UF 막에서 투과 flux를 측정하였으며(1st), 첫 번째 막을 통과한 투과수를 새로운 UF 막에 투과하여 투과 flux를 살펴보았다(2nd). Fig. 5에 나타난 바와 같이 전처리 공정으로 MIEX[®] 공정을 적용한 경우는 응집공정을 적용한 경우에 비하여 DOC 제거율은 높게 나타나고 있으나 투과 flux 감소율은 크게 나타나고 있으며, 첫 번째 UF 막을 통과한 투과수를 두 번째 막에 통과시킨 경우 전처리 공정으로 응집

공정을 적용한 경우 보다 MIEX® 공정을 적용한 경우가 flux 회복율이 매우 높게 나타나고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 MIEX® 공정의 경우 응집공정을 적용한 경우 보다 DOC 제거율은 높게 나타나고 있으나 10 kDa 이상의 고분자 유기물에 대한 제거율이 응집공정에 비하여 상대적으로 낮아서 잔존 고분자 유기물이 막 오염 유발물질로 크게 작용하고 있다.

또한, 각 전처리 공정별로 UF 막을 통과한 유기물질의 부하량을 살펴보면 응집+UF 공정의 경우, 첫 번째 UF 막을 통과한 시수의 DOC는 2.68 mg/L이며, 두 번째 UF 막을 통과한 시수의 DOC는 2.01 mg/L로 나타나 0.67 mg/L 정도의 DOC가 제거되었다. 마찬가지로 MIEX®+UF 공정에서도 첫 번째 UF 막을 통과한 시수의 DOC는 1.38 mg/L이며, 두 번째 UF 막을 통과한 시수의 DOC는 1.05 mg/L로 0.33 mg/L 정도가 제거된 것으로 나타났다. 따라서 각 전처리 공정별로 투과 flux 감소는 0.67과 0.33 mg/L 이하의 유기물질이 유발하는 것으로 나타났으며, 이 농도는 초기 유입수에 함유된 유기물질의 25와 24% 정도를 차지하는 양이다.

분자량 분포특성에 따른 막 오염 현상을 세부적으로 살펴보기 위하여 Fig. 4와 동일한 실험조건에서 고분자 유기물질이 많이 함유된 AOM과 humic acid 시료수, 그리고 저분자 유기물질의 분포가 상대적으로 높은 EfOM 시료수를 사용하여 투과 flux 실험을 한 결과를 Fig. 6(a), (b) 및 (c)에 나타내었다.

Fig. 6(a)와 (b)에 나타난 바와 같이 AOM과 humic acid 시료에서 MIEX®+UF 공정의 경우 높은 DOC 제거율을 보임에도 불구하고 응집+UF 공정에 비하여 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있으며, flux 감소율이 UF 단독 공정과 유사한 경향을 보이고 있다. 또한 응집+UF 공정의 경우 Fig. 4의 NOM 시료수에 비하여 투과 flux 감소율이 더욱 낮게 나타나고 있으며, MIEX®+UF 공정의 경우는 투과

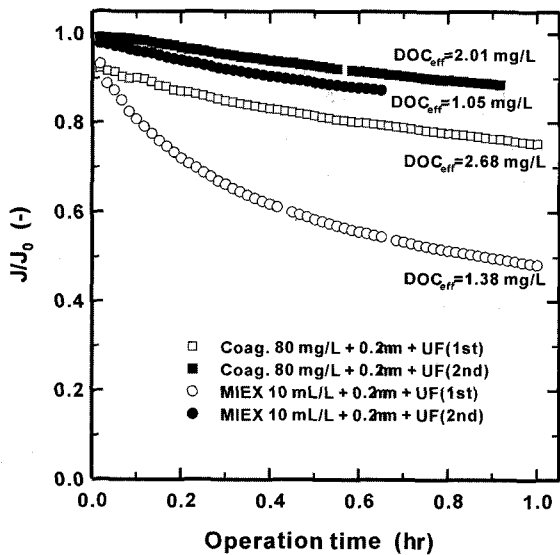
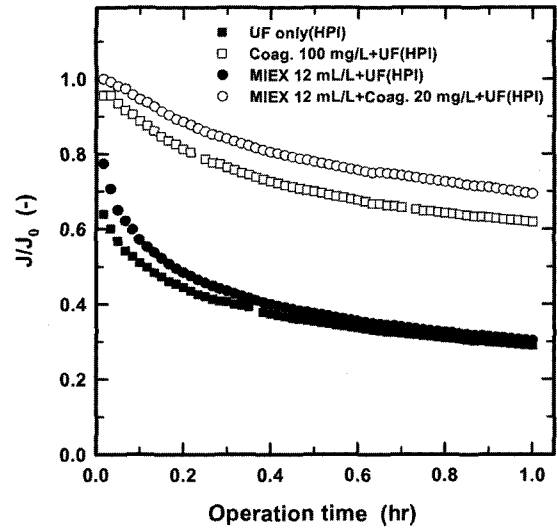
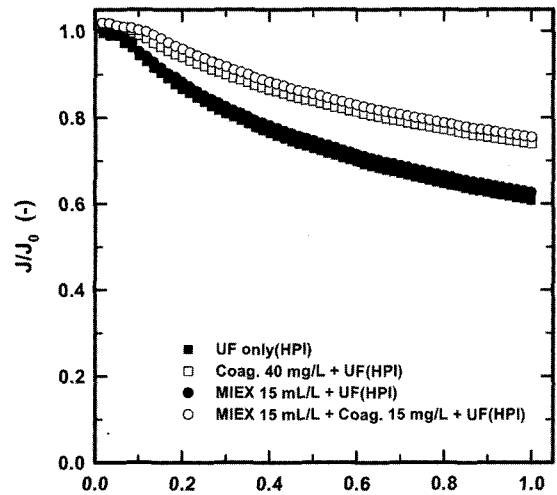


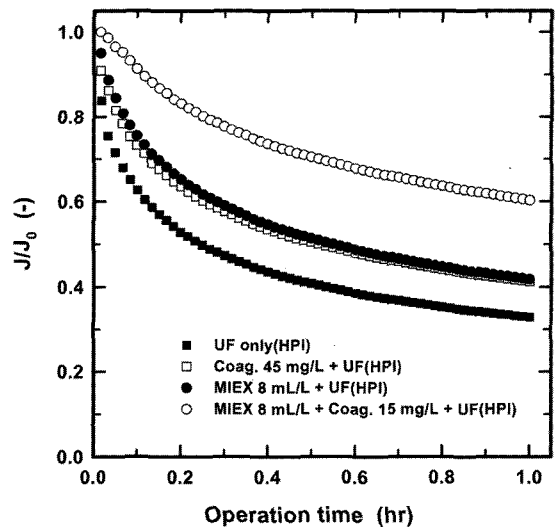
Fig. 5. Flux decline of NOM through sequential filtration for hydrophilic membranes.



(a) AOM



(b) humic acid



(c) EfOM

Fig. 6. Changes in permeate flux of UF membrane under various pretreatment conditions using AOM, humic acid and EfOM.

flux 감소율이 더 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 Fig. 3에 나타낸 AOM과 humic acid의 분자량 분포별 제거 특성 결과에서 알 수 있듯이 AOM의 경우 MIEX[®] 공정에서 제거되기 어려운 10 kDa 이상의 고분자 유기물질 함량이 47% 정도 차지하고 있으며 humic acid의 경우 10 kDa 이상의 고분자 유기물질 함량이 81% 이상을 차지하고 있다. 따라서, NOM 시료수에 비해 응집+UF 공정과 MIEX[®]+UF 공정의 투과 flux 감소율의 차이가 더 크게 나타난 것으로 판단된다. Howe와 Clark¹⁸⁾은 100 kDa의 cellulose acetate UF 막을 이용한 NOM 제거실험에서 막의 flux 감소에 가장 큰 영향을 미치는 NOM은 그 size 범위가 3~100 kDa 사이의 물질이라고 보고하였다. 또한 AOM과 humic acid 시료에 투과 flux 감소율을 비교하여보면 AOM 시료수의 경우 투과 flux 감소율이 더 크게 나타나고 있는데 이는 AOM에 비하여 humic acid 시료의 경우 분자량 분포 특성이 균일하게 존재하기 때문이라 판단된다. 그러나 Fig. 6(c)의 저분자 유기물질이 상대적으로 많이 존재하는 EfOM의 경우 MIEX[®]+UF 공정과 응집+UF 공정의 투과 flux 변화율 차이는 AOM과 humic acid 시료수에 비하여 투과 flux 감소율이 상대적으로 낮게 나타나고 있다. 이는 MIEX[®]의 제거특성상 저분자 유기물질의 제거율이 높기 때문에 저분자 유기물질 분포가 높은 EfOM 시수의 경우 유기물질 부하 감소와 고분자 유기물질의 낮은 분포로 인하여 투과 flux 감소율이 응집+UF 공정과 유사하게 나타나며 또한 EfOM 시수의 특성상 응집에 의한 유기물질 제거율이 낮으므로 상대적으로 응집+UF 공정의 투과 flux 감소율이 크게 나타나는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 유기물질 분자량 분포에 따른 투과 flux 변화를 살펴보기 위하여 NOM 시료수를 0.2 μ m MF 막과 10 kDa UF 막으로 여과한 여과수를 사용하여 Fig. 3과 동일한 실험조건에서 투과 flux 변화를 살펴보았다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 0.2 μ m MF 막으로 여과한 후의 투과 flux 변화는 Fig. 4와 유사한 결과를 보이고 있다. 하지만 10 kDa UF 막을 이용하여 10 kDa 이상의 고분자 유기물질을 제거한 후의 투과 flux 변화결과는 0.2 μ m MF 막으로 여과한 여과수에 비하여 투과 flux 감소율이 낮게 나타나고 있다. 하지만 0.2 μ m MF 막과 10 kDa UF 막으로 여과한 여과수의 DOC 농도는 4.48 mg/L와 3.88 mg/L로 큰 차이는 보이지 않았다. 따라서 10 kDa와 0.2 μ m 사이의 분자량 분포를 가지는 유기물질이 막 오염 유발물질로 작용하고 있음을 알 수 있다. 또한 0.2 μ m MF 막으로 여과한 여과수를 UF 공정으로 처리시 MIEX[®]+UF 공정이 응집+UF 공정에 비하여 투과 flux 감소율이 낮게 나타나고 있으나, 10 kDa UF 막으로 여과한 경우 MIEX[®]+UF 공정은 투과 flux 감소는 거의 나타나지 않고 있다. 이는 막 오염 유발물질인 10 kDa 이상의 고분자 유기물질의 제거로 인하여 투과 flux 변화에 영향을 미치지 못하고 있으며, 10 kDa 이하의 저분자 유기물질이 MIEX[®]에 의하여 제거되어 막 표면에서의 유기물질 부하가 감소하여 투과 flux 감소율이 낮은 것으로 판단된다.

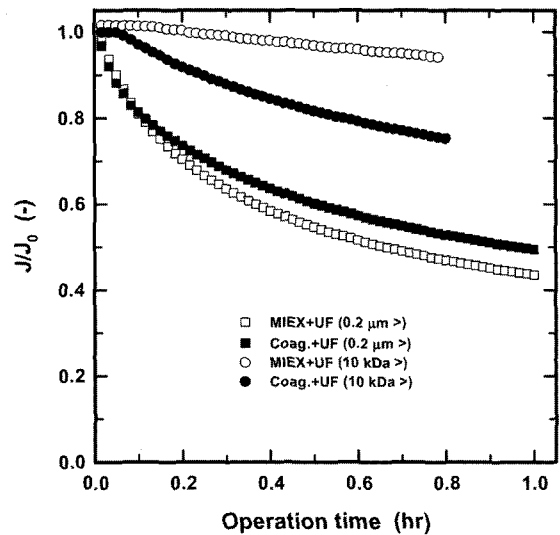


Fig. 7. Comparison of permeate flux with the NOM pre-filtered either 0.2 μ m MF membrane or 10 kDa UF membrane.

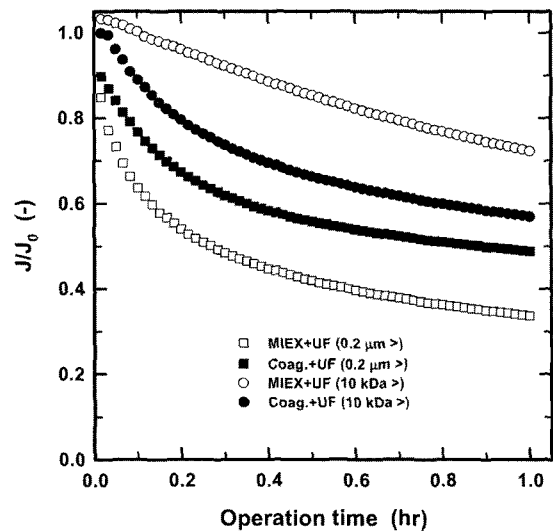


Fig. 8. Comparison of permeate flux with the AOM pre-filtered either 0.2 μ m MF membrane or 10 kDa UF membrane.

Fig. 8은 AOM을 이용하여 Fig. 7과 동일한 실험조건에서 투과 flux 변화를 살펴보았다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 전반적으로 Fig. 7의 NOM의 경우와 유사한 경향을 보이고 있으며 특히 10 kDa 이상의 유기물질을 제거한 후 MIEX[®]+UF 공정과 응집+UF 공정을 적용한 결과 MIEX[®]+UF 공정에 비하여 응집+UF 공정의 경우가 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 응집 공정의 경우 10 kDa 이하의 유기물질들이 응집 공정에서 유기물질 제거율이 상대적으로 낮기 때문에 높은 유기물질 부하에 의하여 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있으며, MIEX[®] 공정의 경우 상대적으로 저분자 유기물질이 응집에 비하여 많이 제거되어 유기물질 부하 감소에 의해 flux 감소율이 낮게 나타나고 있다. 따라서 막 분리 공정의 전처리 공정 선택시 원

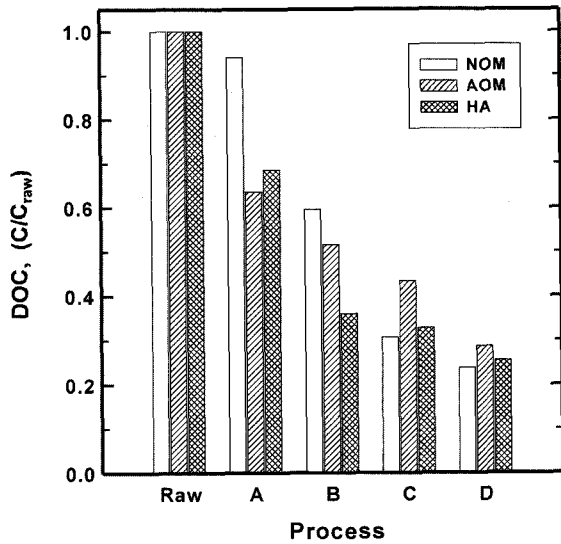


Fig. 9. Variation of DOC concentrations according to various treatment processes for NOM, AOM and humic acid water. (A: UF alone, B: coagulation+UF, C: MIEX[®]+UF, D: MIEX[®]+coagulation+UF)

수의 물리화학적 특성에 대한 연구가 선행되어야 하며 원수의 물리화학적 특성에 따라 적절한 전처리 공정을 적용되어야 한다.

3.4. UF 공정 전처리로서의 응집과 MIEX[®] 처리 효율 평가

UF 공정의 전처리 공정으로 응집공정과 MIEX[®] 처리공정을 채택하였을 경우 처리수에서의 DOC 농도변화율을 Fig. 9에 나타내었다. NOM의 경우 UF 단독공정의 경우 원수에 비해 DOC 제거율이 6%로 나타났으며, 응집+UF 공정의 경우 DOC 제거율은 40%, MIEX[®]+UF 공정의 경우에는 69%, MIEX[®]+응집+UF 공정의 경우에는 DOC 제거율이 76%로 나타나 응집공정 보다는 MIEX[®] 공정이 효과적으로 나타났으며, 또한, AOM의 경우, UF 단독공정에서는 원수에 비해 DOC 제거율이 37%, 응집+UF 공정은 DOC 제거율이 41%, MIEX[®]+UF 공정의 경우에는 57%, MIEX[®]+응집+UF 공정의 경우에는 DOC 제거율이 72%로 나타났다.

UF 단독공정에서 NOM은 거의 제거되지 않는 반면 AOM의 제거율이 37%나 되는 것은 AOM에 함유된 100 kDa 이상의 고분자 물질이 막 표면에 fouling을 유발함에 따라서 비롯된 것이라 판단되며, 응집+UF 공정 보다 MIEX[®]+UF 공정에서의 유기물 제거율이 NOM 보다 낮은 이유 또한 MIEX[®]에 의한 AOM에 함유된 고분자 유기물질의 이온교환 효율이 낮은 것 때문이라 판단된다.

4. 결론

1) 원수의 물리·화학적 특성분석 결과 NOM은 소수성 물질 58.2%, 친수성 물질 41.8%로 나타났으며, AOM은 소

수성 물질 60.3%, 친수성 물질 39.7%로 유사한 경향을 보이고 있으나 분자량 분포 특성결과 NOM의 경우 10 kDa 미만의 저분자 유기물질이 76% 이상 높은 분포를 보이고 있었다. 또한 humic acid(HA)의 경우 AOM과 유사하게 10 kDa 이상의 고분자 유기물질이 46.9%와 81.9%로 높은 분포를 나타내었다.

2) MIEX[®] 공정의 경우 총 DOC 제거율은 응집공정에 비해 높은 제거율을 보였고, 친수성 및 소수성 물질의 제거율도 응집공정에 비하여 MIEX[®] 공정에서 높은 제거율을 나타내었다. 또한, 분자량 크기별 제거특성에서는 10 kDa 미만의 유기물질에 대해서는 MIEX[®] 처리가 우수한 제거능을 나타내었으나, 10 kDa 이상의 유기물질은 응집공정에서 높은 제거능을 가지는 것으로 나타났다.

3) 전처리 공정에 따른 투과 flux 실험결과 MIEX[®]+UF 공정의 경우 응집+UF 공정에 비하여 높은 유기물 제거율에도 불구하고 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있었다. 이는 MIEX[®] 처리에 의해 제거되지 않는 10 kDa 이상의 유기물이 MIEX[®]+UF 공정에서 막 오염 유발물질로서 작용하기 때문이다.

4) Sequential filtration 실험결과, 막 오염은 고분자 유기물질에 의해 발생하는 것으로 나타났으며, MIEX[®]+UF 공정의 경우 DOC 농도 0.3 mg/L 정도의 유기물질이 막 오염 유발물질로 작용하는 것으로 나타났다.

5) AOM과 humic acid 시료수, 그리고 저분자 유기물질의 분포가 상대적으로 높은 EfOM 시료수를 사용하여 투과 flux 실험을 한 결과 10 kDa 이하의 저분자 유기물질로 구성된 EfOM 시료수의 경우 MIEX[®] 처리에 의해 제거가 용이하여 응집+UF 공정에 비하여 투과 flux 감소율이 낮게 나타났다.

6) 10 kDa UF와 0.2 μm MF 막을 이용하여 여과한 후 MIEX[®] 공정과 응집공정을 전처리 공정으로 적용하여 투과 flux 실험결과 10 kDa와 0.2 μm 사이의 분자량 분포를 가지는 유기물이 막 오염 유발물질로 작용하고 있었다.

이상의 결론을 종합하여 보면 막 분리 공정의 전처리 공정 선택시 원수의 물리화학적 특성에 대한 연구가 선행되어야 하며 원수의 물리화학적 특성에 따라 적절한 전처리 공정을 적용되어야 한다.

참고문헌

1. Wiesner, M. R. and Chellam, S., "The promise of membrane technology an expanded understanding of membrane technology is fostering new environmental applications," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(17), 360~366(1999).
2. Amy, G. and Cho, J., "Interactions between natural organic matter (NOM) and membranes: rejection and fouling," *Water Sci. Technol.*, **40**(9), 131~139(1999).
3. Cho, J., Amy, G., and Pellegrino, J., "Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affect-

- ting rejection and flux decline with charged ultrafiltration(UF) membrane," *J. Membr. Sci.*, **164**, 89~110 (2000).
4. Aoustin, E., Schäfer, A. I., Fane, A. G., and Waite, T. D., "Ultrafiltration of natural organic matter," *Sep. Purif. Technol.*, **22~23**, 63~78(2001).
 5. Carroll, T., King, S., Gray, S. R., Bolto, B. A., and Booker, N. A., "The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment," *Water Res.*, **34**(11), 2861~2868(2000).
 6. Lin, C. F., Huang, Y. J., and Hao, O. J., "UF processes for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment," *Water Res.*, **33**(5), 1252~1264(1999).
 7. Lin, C. F., Lin, Y. H., and Hao, O. J., "Effects of humic substance characteristics on UF performance," *Water Res.*, **34**(4), 1097~1106(2000).
 8. Bolto, B., Dixon, D., and Eldridge, R., "Ion exchange for the removal of natural organic matter," *React. Polym.*, **60**, 171~182(2004).
 9. Ødegaard, H., Eikebrokk, B., and Storhaug, R., "Processes for the removal of humic substances from water-an overview based on Norwegian experiences," *Water Sci. Technol.*, **40**(9), 37~46(1999).
 10. Cadee, K., O'Leary, B., Smith, P., Slunjski, M., and Bourke, M., "World's first magnetic ion exchange(MIEX[®]) water treatment plant to be installed in western Australia," *Proceedings of AWWA 2000 Annual Conference*, June 11~15, Denver(2000).
 11. Drikas, M., Morran, J. Y., Pelekani, C., Hepplewhite, C., and Bursill, D. B., "Removal of natural organic matter-a fresh approach," *Water Sci. Technol., Water Supply*, **2**(1), 71~79(2002).
 12. Singer, P. C. and Bilyk, L., "Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin," *Water Res.*, **36**(16), 4009~4022(2002).
 13. Lee, N. H., Sinha, S., Amy, G., and Bourke, M., "Removal of polar natural organic matter(NOM) with a magnetically impregnated ion exchange(MIEX[®]) media," *Proceedings of AWWA 2003 Annual Conference*, Anaheim, June 16~19, California(2003).
 14. Jarusutthirak, C., Amy, G., and Croue, J. P., "Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter(EfOM) isolates on NF and UF membranes," *Desalination*, **145** (1~3), 247~255(2002).
 15. Her, N., Amy, G., Foss, D., Cho, J., Yoon, Y., and Kosenka, P., "Optimization of method for detecting and characterizing NOM by HPLC-size exclusion chromatography with UV and on-line DOC detection," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1069~1076(2002).
 16. Paralkar, A. and Edward, J. K., "Effect of ozone on EOM and coagulation," *J. AWWA*, **88**, 143~154(1996).
 17. Jonsson, A. S. and Jonsson, B., "The influence of non-ionic and ionic surfactants on hydrophobic and hydrophilic ultrafiltration membranes," *J. Membr. Sci.*, **56**, 49~76(1991).
 18. Howe, K. J. and Clark, M. M., *Coagulation Pretreatment for Membrane Filtration*, AWWARF, Denver(2002).