

## 순환식 막 모듈 여과장치를 이용한 산성용액의 수처리 공정 시 발생하는 한외여과막 오염에 관한 연구

최 창 민 · 최 용 훈 · 이 준 호 · 김 환 진 · 김 남 준<sup>†</sup> · 박 병 재\* · 주 영 길\* · 강 진 석\* · 백 윤 기\*\*

충북대학교 화학과, \*케미코아(주), \*\*한국기초과학지원연구원 대구센터  
(2009년 3월 20일 접수, 2009년 9월 2일 수정, 2009년 9월 25일 채택)

### A Study on the Fouling of Ultrafiltration Membranes Used in the Treatment of an Acidic Solution in a Circular Cross-flow Filtration Bench

Chang Min Choi, Yong Hun Choi, Jun Ho Lee, Hwan Jin Kim, Nam Joon Kim<sup>†</sup>, Byung Jae Park\*, Young Kil Joo\*, Jin Seok Kang\*, and Youn Kee Paik\*\*

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea.

\*Chemicore Inc. Daejeon 206-220, Korea

\*\*Korea Basic Science Institute, Daegu 702-701, Korea

(Received March 20, 2009, Revised September 2, 2009, Accepted September 25, 2009)

**요 약:** 산성 용액의 수처리가 폴리아크릴로니트릴계 중공사형 한외여과막에 미치는 영향을 십자흐름 방식의 순환식 막 모듈 여과 장치를 이용하여 연구하였다. 막 모듈 여과장치를 이용하여 pH 2인 강산성 용액의 수처리를 시작한 지 약 80시간이 경과되었을 때 막 투과량(permeate flux)이 급격히 감소하는 것을 관측하였다. 또한, 수처리 시간 별로 막 모듈 여과 장치의 공급조에서 채취한 샘플 용액의 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼과 기체 크로마토그래피/질량분석(gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS) 스펙트럼을 분석한 결과 수처리 시간이 경과함에 따라 막 모듈을 통과한 농축액 속에 새로운 유기 화합물이 생성된다는 사실을 알아내었다. 질량스펙트럼 분석을 통해 이 화합물을 1,6-dioxacyclododecane-7,12-dione이라고 예측하였으며, 각종 플라스틱 특히 폴리우레탄 제조 시 사용되는 첨가제 중 하나라는 사실도 알아내었다. 수처리에 사용된 막에 대한 전자주사 현미경 사진 및 고체 NMR 분석 등의 추가 실험을 통해, 산성 용액 수처리 과정에서 발생한 막 투과량의 감소는 산성 용액 하에서 일어나는 UF막의 변형에 의한 것이 아니라 막 모듈 여과장치에 사용된 폴리우레탄 튜브에서 산과의 반응에 의해 용출된 저 분자량의 유기화합물이 막 오염 현상을 일으켰기 때문인 것으로 결론지었다. 이번 연구 결과는 산성 용액의 수처리 공정 시 UF막 자체의 산에 대한 반응성 뿐 아니라 막 모듈을 포함한 수처리 장치 자체의 산에 대한 반응성 역시 산 용액의 수처리 효율은 물론, 산을 이용한 막의 화학 세정 효율 및 수처리 막의 pH 사용 한계를 결정하는 데 매우 중요한 요소 중 하나라는 것을 보여준다.

**Abstract:** The effects of the treatment of an acidic solution at pH 2 on polyacrylonitrile ultrafiltration (UF) membranes were investigated using a circular cross-flow filtration bench with a membrane module. A substantial reduction in the membrane permeability was observed after 80 hours' treatment of the acidic solution. In addition, the analyses of the sample solutions by ultraviolet/visible absorption spectroscopy and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), which were taken from the feed tank as a function of the treatment time, showed that a new organic compound was produced in the course of the treatment. From a thorough search of the mass spectral library we presumed the new compound to be 1,6-dioxacyclododecane-7,12-dione (DCD), one of the well-known additives for polyurethane. Based on further experimental results, including the scanning electron microscope (SEM) images and the solid-state NMR spectra of the membranes used for the

<sup>†</sup>주저자(e-mail : namjkim@chungbuk.ac.kr)

treatment of the acidic solution, we suggested that the decrease of the permeate flux resulted not from the deformation of the membranes, but from the fouling by DCD eluted from the polyurethane tubes in the filtration bench during the treatment. Those results imply that the reactivity to an acidic solution of the parts comprising the filtration bench is as important as that of the membranes themselves for effective treatments of acidic solutions, for efficient chemical cleaning by strong acids, and also in determining the pH limit of the solutions that can be treated by the membranes.

**Keywords:** ultrafiltration, polyacrylonitrile, water treatment, pH, fouling

## 1. 서 론

급속한 산업화에 의한 지구 온난화로 가까운 미래에 인류는 전 세계적인 물 부족 현상에 직면할 것이라고 과학자들은 경고하고 있다. 특히, 중국과 인도를 비롯한 개발도상국들의 급속한 산업 발전과 이에 따른 농업용수에 대한 폭발적인 수요는 이러한 물 부족 현상을 더욱 가속화하였다. 이에 따라 마실 수 있는 깨끗한 물과 양질의 농업용수를 각종 수처리를 통해 얻고자 하는 노력이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다.

급속한 산업화와 도시화는 수처리에 필요한 원수에 포함된 유해 물질의 종류와 양도 크게 증가시켰다. 특히, 유기물이나 합성 유기화합물과 같은 용존성 오염물질이나, 미세입자, 바이러스 등과 같은 콜로이드성 물질의 양이 급격히 증가하였다. 하지만, 국내에서 사용되고 있는 응집-침전-여과-소독으로 구성된 기존의 정수처리 공정은 주처리 대상이 현탁 물질과 염소 소독에 의해 불활성화되는 병원성 미생물에만 국한되어 있어 이와 같이 새로운 오염원 처리에는 적합하지 않은 것으로 나타났다[1-4].

최근 이러한 용존성 오염 물질이나 콜로이드성 물질을 효과적으로 제거하기 위해 막 분리 기술을 이용한 수처리 공정이 많은 주목을 받고 있다. 1960년대에 처음 소개된 막 분리 기술은 압력차, 농도차, 전위차 등을 추진력으로 하여 막 재료의 특성(세공 크기)과 분리대상 물질의 물리·화학적 특성을 이용하여 특정 성분물질을 분리해 내는 방법이다. 기존 분리 조작들에 비해 에너지 소모가 적고, 조작이 간편하며, 다량의 용매가 필요하지 않다는 등의 장점 때문에 다양한 분야에서 그 활용도가 점차 증가하고 있다[5].

압력차를 추진력으로 사용하는 막 분리 법에 사용되는 막은 분리 대상의 입자크기와 분자량에 따라 역삼투(reverse osmosis, RO)막, 한외여과(ultrafiltration, UF)막, 그리고 정밀여과(microfiltration, MF)막이 있다[6,7]. 이 중 UF 막은, 열조작 없이 그리고 물질의 구조나 특성 등의 파괴나 손상 없이 물질을 분리·정제할 수 있

다는 막 분리법의 장점을 살려 주로 식품의 농축, 균체 및 효소의 정제, 혈장 단백질 분리, 인공 신장기, 막 생물반응기, 초순수 제조 등의 식품공업이나 생물, 의공학 분야에서 그 응용성이 점점 증가하고 있다[8-11]. 현재, 사용되는 UF막에는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)계의 PAN, 폴리올핀(polyolfin)계의 PE와 PP, 술폰계의 PSF와 PES 등이 있다. 이 중 PAN계 분리막은 뛰어난 성능과 내오염성 등으로 상수처리나 각종 농축 및 정제에 많이 사용되고 있다[12].

PAN계 UF막의 사용 온도 범위는 막 재질에 따라 차이가 있으나 대략 10~35°C 최대 40°C까지로 되어 있으며 수처리 용액의 pH 범위 역시 3~12로 알려져 있다[13-15]. 이 중 용액의 pH는 UF 막의 분리성능, 변형, 노화에 영향을 주는 인자로서 많은 연구가 진행되어 왔으며 특히, 최근에는 용액의 pH와 막 오염의 상관관계에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Kobayashi와 연구진은[16] 아크릴산(acrylic acid)과 메타크릴산(methacrylic acid)이 결합된 PAN계열의 UF막을 각각 만든 후 막의 투과량과 체거름효과(molecular sieve effect)가 pH에 따라 어떻게 달라지는지를 비교하는 실험을 하였다. 또한, Belfer는[17] 막 표면을 서로 반대되는 전하를 가진 단일 분자로 그래프팅(grafting)한 PAN계열의 UF막이 pH가 서로 다른 용액에 노출되었을 때 어떤 변형을 겪는지 ATR-FTIR (attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy) 분광법을 이용하여 연구하기도 하였다. Jönsson과 그의 동료는[18] 지방산에 의한 PES계 UF막의 파울링(fouling) 현상이 용액의 pH에 의해 어떻게 영향 받는지를 연구하였다. Singh와 Song[19] 역시 용액의 pH와 이온세기(ionic strength)가 UF막의 콜로이드성 물질에 의한 막 오염에 어떠한 영향을 주는지 연구하였다.

하지만, 이러한 많은 연구에도 불구하고 용액의 pH가 PAN계 UF 막에 미치는 영향을 분자수준에서 규명한 연구는 거의 찾아보기 힘들다. 더욱이, 막의 정상적인 사용조건 하에서, 즉 막에 대한 물리적, 화학적인 압

**Table 1.** Specifications of the UF Membranes Used in This Study

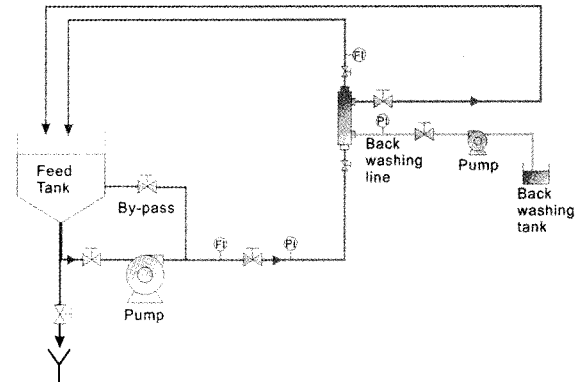
MWCO <sup>a</sup>	Fiber I.D.	Fiber O.D.	Membrane area	Module length	pH range	Operating temperature	Membrane constituent
30,000 Da	0.8 mm	1.4 mm	0.07 m <sup>2</sup>	300 mm	3~12	10~35°C	Polyacrylonitrile

<sup>a</sup>Molecular weight cut-off.

막이 일정하게 유지되는 환경하에서 용액의 수처리가 막에 미치는 영향을 실시간에서 관측한 연구는 찾아보기 어렵다.

우리는 이와 같이 정상적인 수처리 조건에서 pH가 서로 다른 용액의 수처리가 UF 막에 미치는 영향을 실시간에서 연구하기 위해 막에 의한 수처리가 진행되는 동안 수처리된 용액을 분석하여 막 용출물질을 검출하고 이 용출물질의 양을 측정함으로써 막의 변형 또는 노화 정도를 예측하는 분석법을 새롭게 시도하였다. 이를 위해, 막 모듈에 의해 여과된 용액과 여과되지 않고 막 모듈을 통과한 농축액을 공급탱크에 모은 후 이 용액을 다시 막 모듈로 보내는 순환 방식의 막 모듈 여과 장치를 사용하였다. 수처리 시간 경과에 따라 이 여과장치의 공급탱크에 모인 용액 중 소량을 채취하여 자외선/가시광선 분광 광도계와 기체크로마토그래피/질량분석기(gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS)를 이용하여 분석함으로써 수처리 시간에 따라 수처리된 용액 속에 어떤 새로운 화합물이 생성되는 지 그리고 그 화합물의 구조가 무엇인지 등을 연구하였다. 그리고, 이를 통해 산성 용액의 수처리가 UF 막에 미치는 영향을 밝혀내고자 하였다.

본 논문에서는, 이러한 연구 방법을 이용한 첫 번째 시도로서 pH 2인 강산성 용액의 수처리가 PAN계열의 중공사형 UF막에 미치는 영향을 막 투과량(permeate flux) 변화와 용출물질 분석을 통해 실시간에서 연구한 결과를 다루고 있다. 강산성 용액을 사용한 이유는 첫째, 막 오염 발생시 오염 제거를 위한 최후 수단인 화학세척제로 강 산성용액이 사용된다는 점이다. 둘째, 지방산이나 콜로이드 성 물질에 의한 막 오염이 염기성보다는 산성조건에서 더 심각하게 진행된다는 연구 결과가 발표된 바 있다[18,19]. 따라서, 산성 용액에 의한 막 자체 또는 표면에 미치는 영향을 규명하는 것은 이러한 막 오염 현상을 분자수준에서 이해하는 데 기본적인 자료를 제공해 줄 수 있다는 점이다. 마지막으로, UF 막의 한계 사용조건인 pH 2에서 사용함으로써 이 한계 조건이 어떤 요인에 의해 결정되었으며 또 그 한계를 극복



**Fig. 1.** Schematic diagram of the circular cross-flow filtration bench. FI: flow-rate indicator, PI: pressure indicator.

할 수 있는 방법은 무엇인지 알아보려고 하였다.

이번 연구 과정에서 우리는 산성용액의 수처리 시간이 약 80~88시간이 경과 했을 때 UF 막 투과량이 급격히 감소하는 것을 관측하였다. 이러한 막 투과량 감소가 어떤 원인에 의해 유발되었는지 밝히기 위해 수처리 시간에 따라 막 모듈 여과장치의 공급탱크에서 채취한 샘플 용액을 분석하여 수처리 과정에서 생성된 용출물질을 검출하였다. 또한, 질량분석을 통해 이 물질의 화학적 구조를 예측함으로써 막 투과량 감소를 유발한 막 오염원이 무엇인지 규명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 실험재료 및 장치

본 연구에 사용된 PAN계열의 UF막(모델명: BPN03)은 한국의 케미코아(주)에서 생산한 것으로 이 막의 형태와 특성을 Table 1에 나타내었다. pH 2인 산성용액은 3차 증류수에 12 M의 HCl 수용액을 극소량 첨가하여 제조하였다.

Fig. 1은 이번 연구에 사용된 막 모듈 여과장치의 개략도이다. UF막에 의해 여과된 여과액은 막 모듈과 수직인 방향으로 진행하며 여과되지 않은 농축액은 막 모듈과 같은 방향으로 진행하는 십자흐름(cross-flow) 방

식을 사용한다. 여기서 막 모듈은 중공사형 UF막 다발로 만들어졌다. 막 모듈을 통과한 여과액과 농축액은 다시 공급탱크(feed tank)로 모이고 이 용액이 다시 막 모듈을 통과하게 되는 순환식 장치이다. 이 같은 순환 방식을 통해 공급탱크에 담긴 용액의 부피, 농도, 온도, pH 등 외부 환경 조건이 거의 변하지 않은 상태에서 수처리 시간에 따른 막의 오염, 변형, 분리 성능 등을 측정할 수 있다. 이번 연구에서 역세척 장치는 사용하지 않았으며 용액의 전송을 위해 일반적으로 널리 쓰이는 폴리에틸렌 튜브가 사용되었다.

## 2.2. 분석 방법

수처리 시간에 따른 막오염 정도를 측정하기 위해, 일정 시간 간격으로 막 투과량을 측정하였다. 막 투과량 측정 시, 공급탱크에서 소량(20 mL)의 용액을 채취하여 자외선/가시광선 분광 광도계(UV/Vis spectrophotometer, Beckman PU950)와 GC/MS (Agilent 5973 inert MSD)를 이용하여 분석함으로써 막 오염의 원인물질을 규명하고자 하였다. 실험하는 동안 용액의 온도는 33°C로 일정하게 유지 하였다.

채취한 용액 속의 유기물 성분을 검출하기 위해 과량의 디에틸이더(diethyl ether)를 샘플 용액과 섞은 다음 분별깔때기를 사용하여 유기 층만을 분리하였다. 유기 층에 남아있던 용매를 회전증발 농축장치(rotary evaporator)를 사용하여 모두 증발시킨 다음 남은 유기물을 아세톤에 녹여 GC/MS로 분석하였다. GC 컬럼으로는 DB-5ms를 사용하였고 운반기체로 헬륨을 사용하였다. GC/MS의 시료 주입실 온도는 270°C로 유지하였고 오븐의 초기온도는 50°C에서 5분간 유지한 후 분당 20°C씩 280°C까지 올려준 다음 이 온도에서 5분간 유지하였다. GC에서 분리된 유기물은 전자충격이온화법에 의해 이온화 된 후 질량 한계가 m/z 600인 4중극자 질량분석기(quadrupole mass spectrometer)에 의해 검출되었다.

산성 용액의 수처리에 의한막의 물리, 화학적 구조변화, 그리고 막 안쪽표면에 흡착된 오염물질의 분석을 위해 수처리 사용전과 후의 막에 대해 각각 SEM (scanning electron microscopy)과 고체 NMR (400 MHz Bruker Avance II spectrometer) 기기를 이용한 분석을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 pH 2인 산성 용액의 수처리 시간에 따른 투

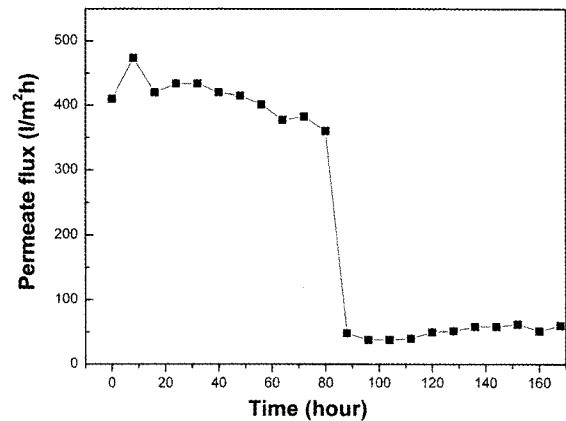


Fig. 2. Plot of the permeate flux of the UF membrane module as a function of the treatment time of an acidic solution at pH 2.

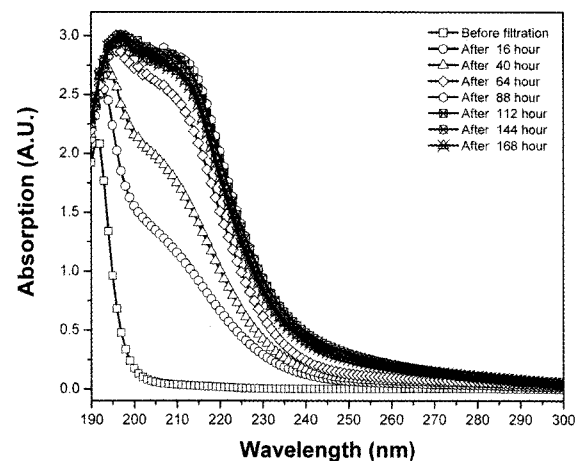


Fig. 3. UV absorption spectra of the sample solutions taken from the feed tank as a function of the treatment time.

과량 변화를 보여준다. 수처리 시작 후 약 80시간이 지날 때까지 투과량은 약 420 L/m<sup>2</sup>h에서 380 L/m<sup>2</sup>h로 매우 완만한 감소를 보인 반면 88시간 이후로는 그 양이 50 L/m<sup>2</sup>h로 거의 8배 이상 급격히 감소하였다. 이 결과는 수처리를 시작한 지 80~88시간이 경과했을 때 산성 용액의 수처리에 의해 진행된 막의 변화 또는 오염물 축적에 의해 막의 기공이 거의 막힌다는 것을 보여준다.

이러한 투과량 변화의 원인을 규명하기 위해 수처리 경과 시간별로 채취한 용액에 대해 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼을 얻었다(Fig. 3). 300 nm 보다 긴 파장영역에서는 수처리 시간에 따른 흡수 스펙트럼의 변화가 거의 관측되지 않았기 때문에 이 파장영역의 스펙트럼은 생략하였다. 수처리 시간에 따른 흡수 스펙트럼의

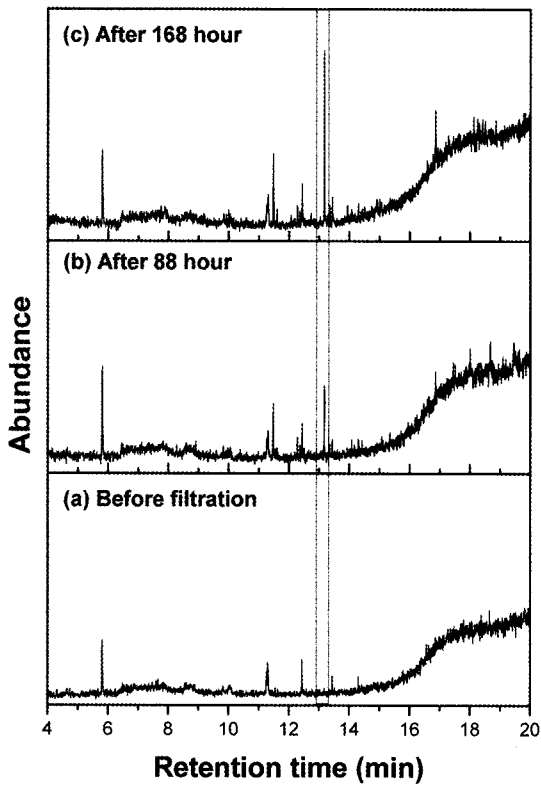


Fig. 4. Gas chromatograms of the organic compounds extracted from the sample solutions taken from the feed tank at the treatment times (a) 0, (b) 88, and (c) 168 hour.

변화를 관찰한 결과, 수처리가 시작되면서 215 nm 부근에 새로운 흡수 피크가 관측되며 이 피크의 크기가 수처리 시간이 경과함에 따라 점점 커진다는 것을 알 수 있었다. 이 피크의 크기는 수처리 시작 후 80시간까지는 빠른 속도로 증가하다가 이 후 그 크기가 거의 일정하게 유지되는 것으로 관측되었다.

이와 같이, 자외선 흡수 스펙트럼에 새로운 흡수 피크가 관측되었다는 것은 수처리가 진행됨에 따라 어떤 새로운 물질이 생성되었음을 의미한다. 또한, 이 물질의 양이 80시간이 경과될 때까지 매우 빠르게 증가한다는 것도 알 수 있다. 하지만, 새로운 피크의 크기가 80시간 이후에 일정하게 유지 되었다고 해서 이 흡수 피크를 갖는 원인 물질의 양이 80시간 이후에 일정하게 유지된다는 것을 나타내는 것은 아니다. 원인 물질의 양이 계속 증가함에도 불구하고, 이 물질의 양이 어느 한계를 넘어 그 흡수도가 분광계 감지기의 측정 한계를 초과하게 되면 흡수 스펙트럼 상의 피크 크기가 일정하게 유지되는 것처럼 나타날 수 있다. 실제로, 같은 샘플 용액에 대해 아래의 GC/MS 스펙트럼을 분석한 결과 원인

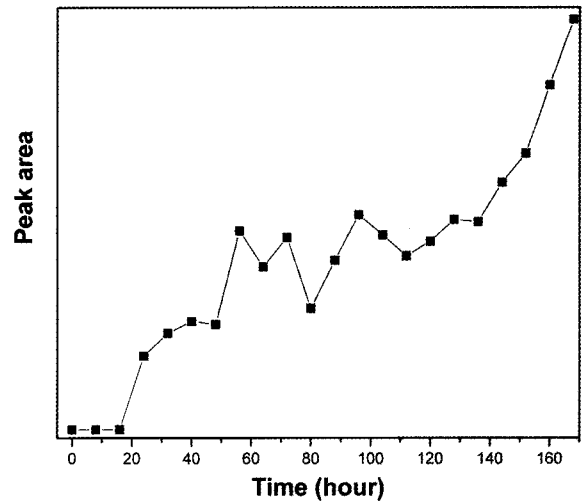


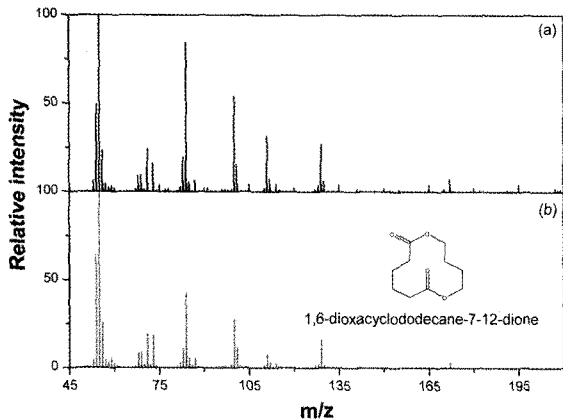
Fig. 5. Plot of the integrated area of the peak at the retention time of 13.2 minute in the gas chromatograms (Fig. 4) as a function of the treatment time.

물질의 양은 80시간 이후에도 계속 증가하는 것으로 밝혀졌다.

Fig. 4는 수처리를 시작한 지 0시간, 88시간, 168시간이 경과한 후 급수 탱크로부터 채취한 샘플 용액에 대해 GC/MS를 이용하여 얻은 기체 크로마토그램이다. 기체 크로마토그램의 여러 피크 중 수처리 경과 시간에 따른 크기 변화를 보이는 것은 GC 컬럼 통과시간이 13.2분에 관측된 피크이다. 이 피크는 수처리 시간이 경과함에 따라 점점 커지는 것으로 나타났다. 수처리 시간 경과에 따른 이 피크의 크기 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 피크의 크기는 기체 크로마토그램에서 관측된 피크의 전체 면적을 적분하여 구하였다. 이 피크는 수처리 시작 후 16시간이 경과할 때까지는 거의 관측되지 않다가 24시간이 경과한 다음부터 관측되기 시작하였다. 이후 수처리 시간이 경과함에 따라 지속적인 증가를 보이다가 140시간 이후에는 그 크기가 급격히 증가하는 것으로 관측되었다.

Fig. 4를 보면 13.2분에 관측된 피크 이외에 16.8분에 관측된 피크 역시 수처리 시간에 따라 그 크기가 증가하는 것처럼 보인다. 하지만, 더 짧은 시간 간격에서 측정된 것들을 분석한 결과 이 피크의 크기는 수처리 시간과 무관하게 커졌다 작아졌다를 불규칙하게 반복하는 노이즈 피크인 것으로 나타났다.

13.2분에 관측된 피크에 해당하는 화합물이 무엇인지 알아보기 위해 이 물질에 대한 질량 스펙트럼을 GC/MS를 이용하여 얻었다(Fig. 6a). 이 질량 스펙트럼에



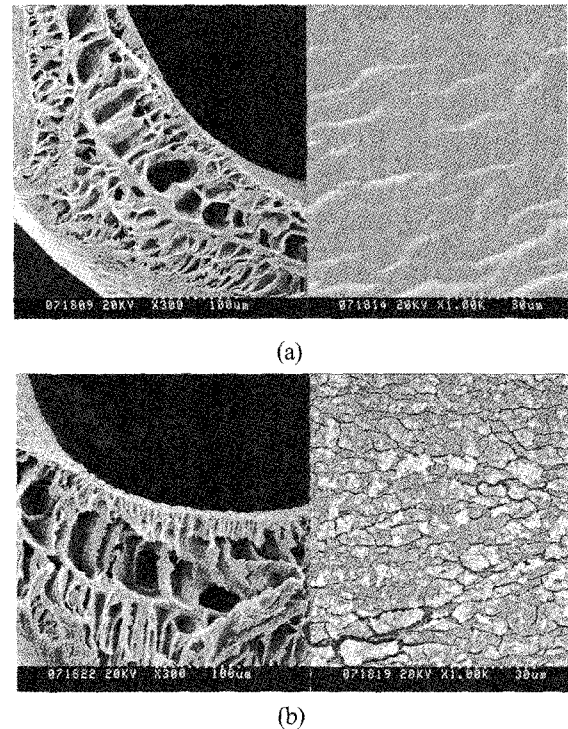
**Fig. 6.** Mass spectra of (a) the compound at the retention time of 13.2 minute in the gas chromatograms (Fig. 4) and (b) 1,6-dioxacyclododecane-7,12-dione.

대한 라이브러리 탐색 결과 질량( $m/z$ )이 200인 1,6-dioxacyclododecane-7,12-dione (DCD)이 가장 유력한 후보 물질인 것으로(90% 적합 판정) 나타났다(Fig. 6b).

우리는 GC/MS 분석을 통해 밝혀진 이 물질이 다음과 같은 이유로 가시광선/자외선 흡수 스펙트럼에서 관측된 215 nm 흡수 피크의 원인 물질과 동일한 물질이라고 결론 지었다. 첫째, 수처리 시간 경과에 따라 GC/MS 스펙트럼에서 관측된 이 물질의 피크 크기 변화 양상과 가시광선/자외선 흡수 스펙트럼에서 관측된 215 nm 흡수 피크의 변화 양상이 유사하다. 둘째, DCD는 ethylacetate ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ )의 dimer 형태라고 볼 수 있는 데 ethylacetate의 UV 스펙트럼과 산성용액의 수처리 시작 후 168시간이 경과한 후에 얻은 스펙트럼이 거의 일치한다.

우리는 이 용출물질이 UF막의 구성 성분인 PAN이 산성 용액 하에서 분해되어 생성된 것인지 아니면 막 모듈 여과장치의 구성 부품으로부터 나온 것인지를 규명하기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. 첫째, 막 모듈 여과 장치로부터 막 모듈만 제거한 상태에서 산성 용액을 일정 시간 동안 순환시킨 후 새로운 생성물의 유무를 조사하였다. 둘째, 막 모듈에서 UF 막만을 분리한 후 이 막을 pH 2인 산성 용액에 일정시간 담가 둔 다음 그 용액 속에 어떤 새로운 용출물이 있는지 조사하였다. 마지막으로, 막 모듈 제조 시 사용되는 접착제를 같은 pH의 산성 용액에 일정시간 담가 둔 후 새로 생성된 물질이 없는지 조사하였다.

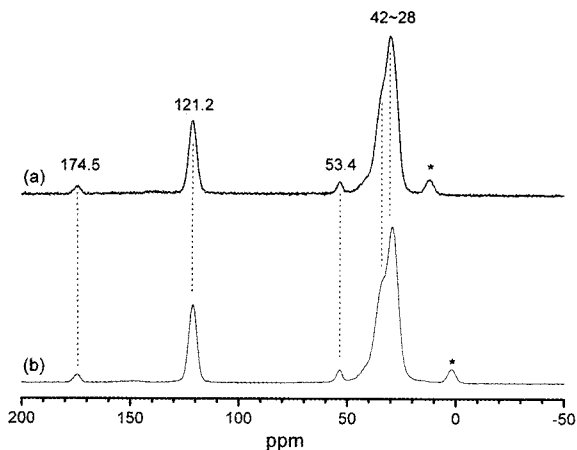
실험 결과 두 번째와 세 번째 실험에서는 어떤 새로운 생성물도 검출되지 않은 반면 첫 번째 실험에서만



**Fig. 7.** SEM images of the UF membranes (a) before and (b) after the treatment of the acidic solution.

앞 실험에서 관측된 것과 같은 용출물질이 검출되었다. 이 결과는 우리가 산성 용액 수처리 과정에서 검출한 화합물이 UF 막과 산성 용액의 반응을 통해 생성된 것이 아니라 막 모듈 여과장치의 구성 부품 중 어떤 것이 산과의 반응을 통해 생성된 화합물이라는 것을 의미한다. 우리는 문헌 조사를 통해 용출물질일 것으로 추정되는 DCD가 플라스틱 재료 합성 시 첨가제로 주로 사용되며 특히 이번 연구에 사용된 막 모듈 여과 장치의 폴리우레탄 튜브의 합성 첨가제 중 하나로 사용된다는 사실을 알아내었다[20]. 폴리우레탄 튜브로부터 이 용출물질이 정말 생성되는지 알아보기 위해, 막 모듈 여과 장치에 사용된 폴리우레탄 튜브를 따로 분리한 다음 pH 2인 용액 속에 2~3일 정도 담가둔 후 그 용액을 분석하였다. 그 결과 앞의 실험에서 관측된 것과 같은 용출물질이 생성된다는 것을 확인하였다. 이와 같이, 질량 스펙트럼 분석을 통해 예측된 DCD라는 화합물이 폴리우레탄 튜브에서 용출된다는 사실과 또 그 화합물이 폴리우레탄 튜브의 첨가제로 사용된다는 사실은 이 용출물질이 DCD일 가능성을 더욱 높여준다.

이러한 용출물질의 생성과 산성 용액의 수처리 공정 시 약 80시간이 경과되었을 때 막 투과량이 급격히 감



**Fig. 8.**  $^{13}\text{C}$  Solid-state NMR spectra of UF membranes (a) before and (b) after the treatment of the acidicsolution. The peak with an asterisk is a spinning sideband of the peak at 121.2 ppm (i.e. from the same carbon as those for the 121.2 ppm). All spectra were acquired on 400 MHz Bruker Avance II spectrometer equipped with a 4 mm rotor for magic angle spinning (MAS) NMR at a sample spinning frequency of 12 kHz. Cross polarization (CP) was used to enhance the  $^{13}\text{C}$  signal and the CP time was 2 msec. About 50 mg of each sample was examined.

소하는 현상과의 상관관계를 규명하기 위해 산성 용액의 수처리에 사용되기 전과 후의 UF 막에 대해 SEM (scanning electron microscopy) 사진을 찍었다(Fig. 7). 이 두 사진을 비교했을 때, 수처리에 사용된 막의 경우 단면에 보이는 막 구조 자체의 손상은 거의 관측되지 않은 반면, 막 안쪽 표면에는 어떤 오염 물질이 흡착되어 있음을 알 수 있다. 이처럼 오염 물질이 막 안쪽 표면의 기공을 막음으로써 막 투과량의 급격한 감소를 초래했을 것으로 추측할 수 있다.

이 오염물질이 무엇인지 규명하기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. 첫째, 산성용액의 수처리에 사용된 UF 막을 디에틸이테르에 2~3일 담가둔 후 녹아 나온 물질을 분석하였다. 이 실험에 비양성자성 극성 용매를 쓰지 않은 이유는 이 용매를 사용하게 되면 이 용매에 UF막 자체가 녹아 버리기 때문에 흡착된 오염물질만 따로 추출하고자 하는 본 실험에 적합하지 않았기 때문이다. 또한, 여러 비극성 용매 중 디에틸이테르를 사용한 이유는 본 실험에서 관측된 용출물질을 추출할 때 사용했던 용매이기 때문이다. 둘째, 산성용액 수처리에 사용되기 전과 후의 막을 막 모듈로부터 분해한 후 고체 NMR 스펙트럼을 얻어 비교하였다. 먼저, 첫 번째 실험에서는 DCD를 포함한 어떤 물질도 디에틸이테르에 녹아

나오지 않는다는 것을 확인하였다. 막 내부 표면에 흡착된 오염물질이 디에틸이테르에 녹아 나오지 않은 이유는 흡착된 오염물질이 단순히 물리적인 결합력, 예를 들면 반데르발스 힘과 같은 약한 분자간 힘에 의해 결합된 것이 아니라 막 표면에 있는 분자들과의 화학결합 등을 통해 강하게 흡착되어 있기 때문인 것으로 추정할 수 있다. 두 번째 실험에서 얻은 고체  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼을 Fig. 8에 나타내었다. 이 스펙트럼을 보면 산성 용액의 수처리에 사용되기 전과 후의 막에 대한 두 NMR 스펙트럼이 완전히 일치한다는 것을 알 수 있다. 이는 UF막을 pH 2인 용액의 수처리에 사용해도 막의 화학 구조 상에서의 변화는 없다는 것을 증명하는 것으로 위의 SEM 사진 분석 결과와도 일치한다. 하지만, 수처리에 사용된 막의 스펙트럼에서 막 안쪽 표면에 흡착되었을 것으로 추정되는 오염 물질과 관련된 어떤 피크도 관측할 수 없었다. 일반적으로, 고체 NMR 스펙트럼 상에서 이 물질의 피크가 관측되지 않았다는 것은 막 안쪽 표면에 흡착된 오염물질의 양이 전체 막의 0.5% 미만이라는 사실을 나타낸다.

따라서, 위 실험을 통해서 막 안쪽 표면에 흡착된 오염물질이 무엇인지 규명하는 데에는 실패하였다. 하지만, 우리는 다음과 같은 이유로 이 오염 물질이 DCD로 예측된 용출물질과 관련이 있을 것으로 추정하였다. 첫째, 막 모듈 여과장치를 이용한 산성 용액의 수처리 과정 동안 일정한 시간 간격으로 채취한 여과액과 농축액에서 검출된 새로운 화합물은 DCD로 예측된 용출물질이 유일하다. 둘째, DCD는 소수성의 유기 화합물로서 기존의 연구 결과를 보면 소수성을 띤 작은 유기 화합물이 한외여과막의 급격한 투과량 감소를 유발한다는 연구 결과가 발표된바 있다[18]. 하지만, 여과액과 농축액엔 녹아 나오지 않는 다른 고분자 물질이 막 안쪽 표면에 흡착되었을 가능성도 현 단계에선 완전히 배제할 수 없다. 이 가능성에 대한 확실한 결론을 얻기 위해서는 막 안쪽 표면에 흡착된 화합물의 화학 구조를 밝히기 위한 연구가 앞으로 더 진행되어야 할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

산성 용액의 수처리에 따른 중공사형 UF막 오염에 대해 막 모듈여과장치로부터 채취한 여과액과 농축액의 용출물질 분석을 통해 실시간에서 연구하였다. pH 2인 강 산성 용액의 수처리를 시작한 지 약 80시간이 경

과되었을 때 UF막의 투과량이 급격히 감소하는 것을 관측하였다. 또한, 수처리 시간 경과에 따라 채취한 샘플 용액에 대한 UV/Vis 흡수 스펙트럼과 GC/MS 스펙트럼 분석 결과, 수처리가 진행됨에 따라 어떤 새로운 화합물이 생성되며 이 양이 점차 증가한다는 것도 알아내었다. 이 물질에 대한 질량 스펙트럼 분석을 통해 이 화합물의 분자구조를 예측하였다. 이 화합물이 UF막의 용출물인지 아니면 막과 상관없이 막 모듈 여과 장치 구성 부품에서 용출된 것인지 규명하기 위한 추가 실험을 수행하였다. 이 실험 결과 앞서 밝혀진 화합물은 막 생성물이 아닌 막 모듈 여과 장치에서 용출된 것으로 특히 이 장치에 사용된 구성 부품 중 폴리우레탄 튜브에 포함된 합성 첨가제 중 하나일 것으로 추정하였다. 또한, 산성 용액의 수처리에 사용되기 전과후의 막에 대한 SEM 사진과 고체 NMR 분석을 통해 pH 2인 산성용액의 수처리가 UF막의 물리, 화학적 구조에 미치는 영향은 매우 작다는 것을 알 수 있었다. 따라서, 산성용액 수처리에 의해 발생한 UF막 투과량 감소는 산성 용액에 의한 UF막의 변형에 의한 것이 아니라 막 모듈 실험장치 중 폴리우레탄 튜브의 용출물질에 의한 막 오염 현상 때문인 것으로 결론지었다.

이번 연구 결과는 산성 용액의 수처리 공정 시 UF막 자체의 산에 대한 반응성도 중요하지만 이에 못지 않게 막 모듈을 포함한 수처리 장치에 사용된 구성 부품의 산에 대한 반응성 역시 산 용액의 수처리 효율은 물론, 강산을 이용한 막의 화학세정 효율, 그리고 수처리 막의 pH 사용 한계를 결정하는 데 매우 중요한 요소 중 하나라는 것을 증명해 주는 실험이다. 특히, 이번 연구를 통해 막 오염 원인 물질로 추정된 DCD 첨가제는 폴리우레탄 튜브뿐 아니라 다른 플라스틱 재료 예를 들면, 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA: ethylene vinyl acetate) 또는 폴리프로필렌(PPEAA: poly(propylene-ethylene-acrylic acid) 등에도 첨가제로 사용되기 때문에 이러한 재료로 만들어진 어떤 부품을 막 모듈 여과장치의 구성부품으로 사용했을 경우 폴리우레탄 튜브와 같이 산성용액의 수처리 시 심각한 막 오염을 초래할 수 있음을 보여준다.

## 감 사

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지

역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과이다.

## 참 고 문 헌

1. T. Carroll, S. King, S. R. Gray, B. A. Bolto, and N. A. Booker, "The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment", *Water Res.*, **34**, 2861 (2000).
2. J. H. Chung, K. H. Choo, and H. S. Park, "Low pressure hybrid membrane processes for drinking water treatment", *Membrane Journal*, **17**, 161 (2007).
3. S. R. Chae, H. Yamamura, K. Ikeda, and Y. Watanabe, "Comparison of fouling characteristics of two different poly-vinylidene fluoride microfiltration membranes in a pilot-scale drinking water treatment system using pre-coagulation/sedimentation, sand filtration, and chlorination", *Water Res.*, **42**, 2029 (2008).
4. A. W. Zularisam, A. F. Ismail, and R. Salim, "Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment", *Desalination*, **194**, 211 (2006).
5. J. Y. Park, "Lake water treatment using a ultrafiltration membrane process of hollow fiber type", *Membrane Journal*, **7**, 39 (1997).
6. A. G. Fane and C. J. D. Fell, "A review of fouling and fouling control in ultrafiltration", *Desalination*, **62**, 117 (1987).
7. Y. T. Lee and J. K. Oh, "A study on the optimization of process and operation condition for membrane system in tap water treatment", *Membrane Journal*, **9**, 193 (1999).
8. K. H. Youm, "A study on concentration polarization layer resistance in ultrafiltration of macromolecular solutions", *Membrane Journal*, **2**, 59 (1992).
9. R. Ghosh and Z. F. Cui, "Purification of lysozyme using ultrafiltration", *Biotechnol. Bioeng.*, **68**, 191 (2000).
10. R. Ghosh and Z. F. Cui, "Protein purification by ultrafiltration with pre-treated membrane", *J. Membr. Sci.*, **167**, 47 (2000).



11. A. V. R. Reddy, D. J. Mohan, A. Bhattacharya, V. J. Shah, and P. K. Ghosh, "Surface modification of ultrafiltration membranes by preadsorption of a negatively charged polymer I. Permeation of water soluble polymers and inorganic salt solutions and fouling resistance properties", *J. Membr. Sci.*, **214**, 211 (2003).
12. N. Scharnagl and H. Buschatz, "Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration", *Desalination*, **139**, 191 (2001).
13. M. KuloVaara, S. Metsamuuronen, and M. Nystrom, "Effects of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membrane", *Chemosphere*, **38**, 3485 (1999).
14. A. R. Costa and M. N. de Pinho, "Effect of membrane pore size and solution chemistry on the ultrafiltration of humic substances solution", *J. Membr. Sci.*, **255**, 49 (2005).
15. W. Yuan and A. L. Zydney, "Effects of solution environment on humic acid fouling during microfiltration", *Desalination*, **122**, 63 (1999).
16. M. S. Oak, T. Kobayashi, H. Y. Yang, T. Fukaya, and N. Fujii, "pH effect on molecular size exclusion of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes having carboxylic acid group", *J. Membr. Sci.*, **123**, 185 (1997).
17. S. Belfer, "Modification of ultrafiltration polyacrylonitrile membranes by sequential grafting of oppositely charged monomers: pH-dependent behavior of the modified membranes", *Reactive & Functional Polymer*, **54**, 155 (2003).
18. J. Brinck, A.-S. Jonsson, B. Jonsson, and J. Lindau, "Influence of pH on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes by fatty acid", *J. Membr. Sci.*, **164**, 187 (2000).
19. G. Singh and L. Song, "Experimental correlations of pH and ionic strength effects on the colloidal fouling potential of silica nanoparticles in cross-flow ultrafiltration", *J. Membr. Sci.*, **303**, 112 (2007).
20. M. Watanabe, C. Nakata, W. Wu, K. Kawamoto, and Y. Noma, "Characterization of semi-volatile organic compounds emitted during heating of nitrogen containing plastics at low temperature", *Chemosphere*, **68**, 2063 (2007).