

산화철 나노입자 표면개질 분말활성탄 유동층에 의한 MF 막 분리 공정의 운전 및 NOM 제거 효율 향상

Effect of Fluidized Bed Powdered Activated Carbon Impregnated by Iron Oxide Nano-particles on Enhanced Operation and NOM Removal of MF Membrane System

김성수* · 서규태[†]
Sung Su Kim* · Gyu Tae Seo[†]

창원대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Changwon National University

(2011년 5월 17일 접수, 2011년 5월 27일 채택)

Abstract : Effects of powdered activated carbon impregnated by iron oxide nano particle (Impregnated PAC) on the microfiltration (MF) membrane system performance in NOM removal from water were investigated in this study. A fluidized bed column was employed as a pretreatment of MF membrane process. The Impregnated PAC bed was stably maintained at an upflow rate of 63 m/d without leakage of the Impregnated PAC particles, which provided a contact time of 29 minutes. A magnetic ring at the upper part of the column could effectively hold the overflowing discrete particles. The Impregnated PAC column demonstrated a significant enhancement in the MF membrane performance in terms of fouling prevention and natural organic matter (NOM) removal. Trans-membrane pressure of the MF membrane increased to 41 kPa in 98 hours of operation, while it could be maintained at 12 kPa with the Impregnated PAC pretreatment. Removal of NOM determined by dissolved organic carbon and UV₂₅₄ was also enhanced from 46% and 51% to 75% and 84%, respectively, by the pretreatment. It was found that the Impregnated PAC effectively removed a wide range of different molecular-sized organic compounds from size exclusion analysis.

Key Words : Iron Oxide, MF Membrane, Nano Particle, NOM, Powder Activated Carbon

요약 : 본 연구는 자력분리와 중력분리의 특징을 가진 산화철 나노입자 표면개질 분말활성탄에 의한 MF막 분리 공정의 운전 및 NOM 제거 효율에 미치는 영향을 알아보았다. MF막의 전처리로 표면개질 PAC 유동층 칼럼을 구성하였으며, 표면개질 PAC층은 63 m/d의 유속에서 표면개질 PAC 입자가 유출되지 않은 최대의 유속을 유지하였고, 이 때 접촉시간은 29분이었다. 유동상칼럼 상단에는 경자성체(magnet)를 설치하여 부유하는 미세한 입자의 유출을 방지하였다. 직렬로 구성된 표면개질 PAC-MF 결합공정에서 표면개질 PAC 칼럼을 통하여 MF막의 파울링 저감과 NOM 제거효율의 상당한 향상을 보였다. MF막만을 이용하였을 때 막 차압은 98시간 만에 적정운전범위인 40 kPa이 초과되었으나, 표면개질 PAC 칼럼을 함께 구성하였을 때 막 차압은 여전히 12 kPa의 안정적으로 유지되었다. NOM의 제거효율 또한 표면개질 PAC의 전처리를 통해서 DOC와 UV₂₅₄가 각각 46%와 51%에서 75%와 84%로 상승하였다. 시스템 내 NOM의 제거현상을 알아보기 위한 HPLC-SEC 분석을 통해서 표면개질 PAC는 광범위한 분자량을 가진 유기물의 효과적인 제거가 가능한 것을 알 수 있었다.

주제어 : 분말활성탄, 산화철 나노입자, 자연유기물질, MF membrane, 정수처리

1. 서론

수중에서 자연유기물질(natural organic matter, NOM)은 low molecular weight (LMW, < 350Da) acids, fulvic acid (>350, <1,000Da), humic acid (>1,000Da, <20,000Da), polysaccharides (>20,000Da) 등의 유기물질¹⁾을 포함하는 불균질한 화합물이며, 정수처리 시 염소와 같은 산화제 혹은 소독제와 반응하여 인체에 잠재적 위험이 있는 소독부산물(disinfection byproducts, DBPs)을 생성시킨다.²⁾ 또한, NOM 중 humic substance (fulvic acid, humic acid)는 정수처리 공정에서 맛, 냄새, 색도를 유발하고, 입자들의 안정화를 유도하여 응집을 방해하며, heterotrophic bacteria에 탄소원을 공급하여 급·배수 관망에서 재성장을 유발함으로써 수도물의 2차 오염을 일으키는 것으로 알려져 있다.³⁾

정수처리 공정에서 microfiltration (MF) 및 ultrafiltration (UF) 등의 막 분리 여과공정은 대부분의 병원성 미생물의 제거가 가능하며 부지 면적의 최소화, 안정적인 처리수질, 자동화와 원격제어를 통한 유지관리의 용이성 등 다양한 장점을 가지고 있다.⁴⁾ 하지만 MF 및 UF 막의 공경(pore size)은 일반적으로 0.01~0.1 μm 정도이므로 0.001~0.1 μm 정도 크기의 용존유기물질(dissolved organic carbon, DOC)에 대한 제거는 미흡하므로 분말활성탄(powdered activated carbon, PAC)을 이용한 흡착 등 전처리 공정이 필요하다.⁵⁾

PAC-MF시스템은 상수원수 중 막분리가 어려운 유기물의 처리를 위하여 개발되었으나 원수의 유기물 농도에 따라 분말활성탄의 주입농도가 달라지고, 또한 분말활성탄을 연속적으로 주입함으로써 사용량이 증가하는 문제점이 있다. 이를 개선하고자한 HCPAC-MF (high concentration pow-

[†] Corresponding author E-mail: gts@changwon.ac.kr Tel: 055-213-3746 Fax: 055-281-3011

dered activated carbon-micro filtration)시스템은 고농도의 분말활성탄을 주입한 분말활성탄 접촉조에 침식식 MF막을 결합한 공정으로 유기물 제거율 및 활성탄의 사용기간을 상당히 향상시켰으나, 막 표면에 분말활성탄 케익층이 형성되어 막 여과저항을 증가시키는 문제가 나타나 장기적으로 안정적인 공정으로의 개량이 필요하다.⁶⁾

금속산화물 특히, 철 산화물(iron oxide)은 무기이온과 수계 휴믹 형태의 화합물에 대하여 흡착능이 있다고 잘 알려져 있으며, 철산화물은 벌크상태일 때보다 나노크기의 입자로 존재할 경우 훨씬 큰 비표면적으로 인해 반응성이 뛰어나다.⁷⁾ 따라서 고도정수처리공정에서 활용성이 뛰어나지만 입상활성탄(granular activated carbon, GAC)에 비해 적용성이 떨어지는 분말활성탄의 기능성 향상을 위하여 분말활성탄에 산화철 나노입자를 부착한 표면개질 PAC (Powdered Activated Carbon impregnated by iron oxide nanoparticles)를 제조하였다. 표면개질 PAC에 대한 물리화학적 특성 연구 결과, 기존 PAC에 비해 meso pore가 발달이 되어 있어 고분자의 유기물에 대한 처리가 원활하며, 비중의 증가로 인한 중력분리 및 산화철나노입자에 의한 자력분리 등의 특징을 가지고 있다.⁸⁾ 이에 따라 본 연구에서는 표면개질 PAC의 특성을 이용하여 고농도 표면개질 PAC 칼럼을 MF막분리조와 직렬로 결합한 공정으로 구성함으로써, 표면개질 PAC의 MF막분리공정에 미치는 효과를 분석하였다. 이에 표면개질 PAC 칼럼의 운전조건확립과 전체공정으로서 표면개질 PAC의 NOM 제거능력이 MF공정의 운전과 처리특성에 미치는 영향을 실험적으로 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 표면개질 PAC의 제조

본 연구에 사용된 표면개질 PAC는 직접 제조를 하여 사용하였다. 표면개질 PAC에 사용된 PAC는 무림화학(주)의 석탄계 활성탄 중 체거름을 통하여 100 μm 이상의 높은 비중을 가지며, 침전의 효율이 높은 활성탄을 사용하였고, 수열합성법으로 제조한 nano iron oxide를 질소분위기의 900°C에서 부착하여 제조하였다.⁸⁾ 일반적인 PAC의 밀도는 0.2~0.4 g/mL이고, 비표면적은 700~1,600 m²/g이며, micro pore가 잘 발달되어있다.⁹⁾ 본 연구에서 제조한 표면개질 PAC는 밀도가 1.25 g/mL로 일반적인 PAC에 비해 높은 밀도값을 가지며, 물보다 높은 밀도값을 가져 중력분리의 특징이 있다. 비표면적은 932.45 m²/g이며, 일반적인 PAC의 비표면적 범위 이내의 값을 보였으며, 산화철의 큐리온도를 넘어선 900°C에서 합성하였음에도 불구하고 0.007 emu/g의 포화자화값과 96.61 Oe의 보자력을 가진 강자성체의 성향을 보여 자력에 의한 반응성도 함께 보였다. 여기서 emu는 electromagnetic unit으로 전자기 단위이며, Oe는 oersted으로 자기 저항의 단위이다.

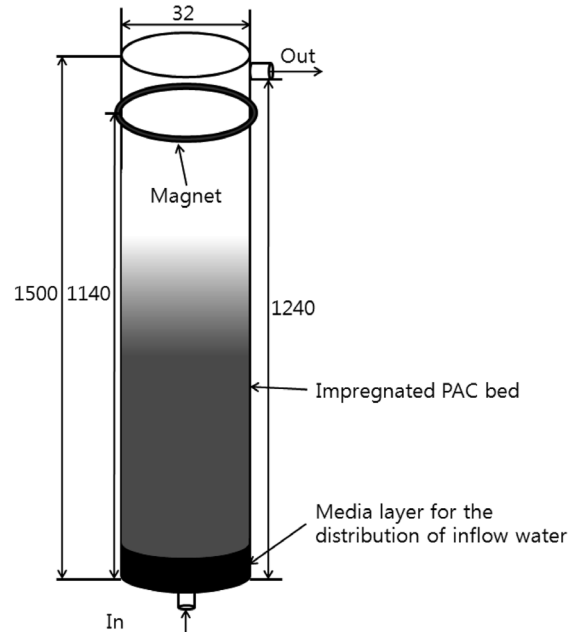


Fig. 1. Impregnated PAC PAC column (Unit: mm).

2.2. 실험 장치

2.2.1. 표면개질 PAC 칼럼

표면개질 PAC 칼럼은 Fig. 1과 같이 높이 1.24 m, 직경 3.2 cm, 부피 1 L의 원통형이며, 상향류로 운전이 되도록 구성하였다. 칼럼 내 상단 10 cm 위치에 부유하는 표면개질 PAC 입자의 월류를 방지하기 위하여 4,200가우스의 경자성체(magnet)를 설치하였다. 고농도 분말활성탄을 단일조에서 결합한 MF 공정(HCPAC-MF)에 대한 이전연구¹⁴⁾에 의하면 활성탄의 주입농도를 20 g/L로 하였을 때 용존성 유기물 제거와 막 오염에 대한 효과를 보여주었으나 막면에 형성된 활성탄 케익층에 의한 여과저항이 상승되는 문제를 보였다. 이에 따라 본 연구에서는 공정 특성의 비교를 위하여 유동층 칼럼의 표면개질 PAC 주입량을 20 g/L로 하였다. 막의 flux에 따른 유량을 고려하여 상향류 유속을 36, 45, 54, 63, 72 m/d로 상승시키면서 칼럼 내 형성된 PAC층의 겹보기 부피에 대하여 충전층의 공탑 접촉시간을 계산하였고, 이때 경자성체의 부착에 따른 칼럼 내 부유 입자의 유출량을 측정하였다.

2.2.2. 표면개질 PAC-MF

2.2.2.1. 장치의 구성 및 운전조건

표면개질 PAC-MF 공정은 실험실 규모의 장치로 구성하여 상온에서 실험을 실시하였다. system을 두 계열로 나누었다. system 1은 MF 반응조만 설치를 하였고, system 2는 표면개질 PAC 칼럼과 MF 반응조를 함께 설치하여 여과운전 특성을 살펴보았다. 구체적인 실험장치의 구성은 Fig. 2에 나타내었다.

System 1은 MF막 여과조 전후에 정량펌프(master flux)를 사용하여 유입·유출 Flux를 1 m³/m²/d로 균일하게 유지하

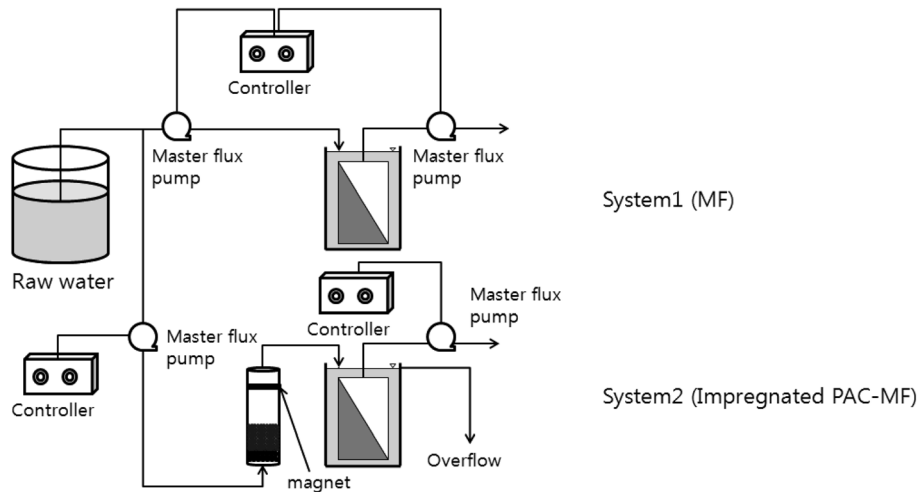


Fig. 2. Experimental setup.

였다. system 2는 유입수를 표면개질 PAC 칼럼을 통하여 MF막조로 유입하였으며 정량펌프(master flux)를 사용하여 MF막조의 Flux는 $1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 를 유지하였다. 이때 MF막조로 유입되는 양이 많을 경우 막 여과조에 월류장치를 설치하여 월류수는 분리 방류하였다. 본 공정실험에서 각 system의 MF 막 차압이 40 kPa 이상이 되었을 시에 운전을 종료하였다.

2.2.2.2. 막의 특성

본 실험에 사용된 막은 국내 K사의 MF 막으로서 막사양은 Table 1에 나타내었으며, Fig. 3은 본 연구에 사용된 막의 사진을 나타낸 것이다.

2.2.2.3. 원수의 특성

본 연구에서는 창원시 B정수장의 응집·침전 후 유출수에 humic acid를 첨가하여 비교적 유기물농도를 높게 유지

Table 1. Membrane characteristics

	Module type	Material	Area	Pore size
Lab scale	Hollow fiber MF (microfilter)	PS (poly sulfone)	0,04 m ²	0,05 μm

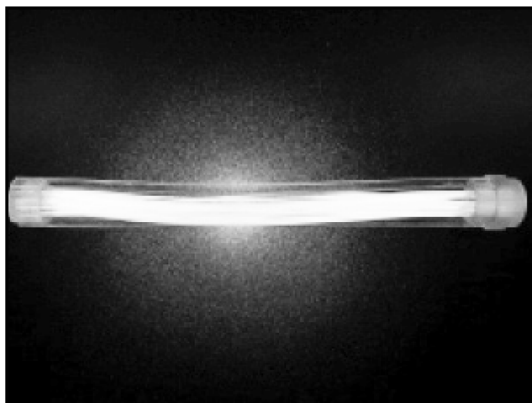


Fig. 3. MF membrane.

Table 2. Characteristics of raw water

Raw water	Turbidity (NTU)	DOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)
Max.	0,567	8,392	0,310
Min.	0,366	7,579	0,277
Ave.	0,474	8,107	0,293

하고, 분자량이 다양한 유기물 특성을 가진 인공원수를 제조하여 사용하였다. 실험에 사용한 원수의 특성은 Table 2에 나타내었으며, 실험기간 중 탁도 및 DOC의 변화율은 크게 나타나지 않았다.

2.3. 분석방법

DOC의 분석은 유기탄소측정기(total organic carbon analyzer, TOC-V CSN, Shimadzu)를 이용하였으며, UV₂₅₄는 분광광도계(optizen 2120UV, 덕산메카시스)를 이용하여 측정하였다.

HPLC-SEC (size exclusion chromatography)방법을 통하여 NOM의 상대적 분자량 분포(Relative molecular mass, RMM)를 측정하였다. 측정은 액체크로마토그래피(LC-20A, Shimadzu)를 이용하였으며, 칼럼은 WATERS Protein Pak 125이였으며, 이동상은 2 L의 초순수에 NaCl 11.22 g, Na₂HPO₄ 0.45 g, NaH₂PO₄ · 2H₂O 0.756 g의 조성으로, 이동상은 0.7 mL/min의 유량으로 흐르도록 하였다. 분석 시 오븐의 온도는 40℃이며, 25분 동안 분석을 실시하였다.¹⁰⁾

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 표면개질 PAC 칼럼의 운전특성

3.1.1. 상향류 유속에 따른 표면개질 PAC층의 팽창

표면개질 PAC 칼럼 내에서 유속에 따른 표면개질 PAC층의 팽창정도를 알아보고, 표면개질 PAC층의 팽창에 따른 칼럼 내 표면개질 PAC의 접촉시간을 살펴보기 위하여

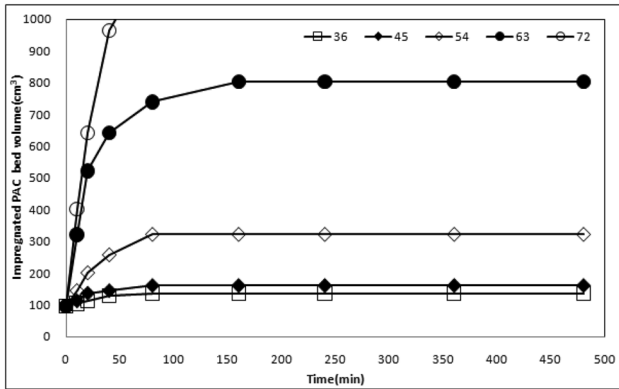


Fig. 4. Impregnated PAC bed expansion by flow rate.

Table 3. Impregnated PAC bed and contact time by flow rate

Flow rate (m/day)	Impregnated PAC bed volume (L)	contact time (min)
36	0.14	3
45	0.16	4
54	0.32	10
63	0.80	29
72	-	-

유속을 36, 45, 54, 63, 72 m/d로 상승시키면서 칼럼 내 표면개질 PAC층 부피의 변화에 따른 접촉시간을 설정하였다.

표면개질 PAC 칼럼 내 유속의 변화에 따른 표면개질 PAC층 겉보기부피 (bed volume)를 살펴본 결과 유속범위 36~63 m/d에서는 운전 160분이 지난 후에 표면개질 PAC층이 안정화되었다. 운전결과 45 m/d까지는 표면개질 PAC층이 크게 팽창하지 않았으나, 54 m/d에서 3.2 L까지 팽창하였으며 63 m/d의 경우 0.80 L까지 팽창하였고, 72 m/d일 때 표면개질 PAC가 칼럼 내에서 층을 유지하지 못하고 MF막으로 유출되는 현상이 발생하여 63 m/d 이상의 유속에서는 안정적인 운전이 불가능함을 보였다.

각각의 경우에 대한 표면개질 PAC층 내에서 충전층의 공탑 접촉시간을 계산하여 Table 3에 나타내었다. 각 접촉시간은 36 m/d일 때 3분, 45 m/day일 때 4분, 54 m/d일 때 10분, 63 m/d일 때 29분을 나타내어, 유속이 상승할수록 접촉시간이 늘어나는 결과가 나왔는데, 이는 유속의 증가에 따라 부유하는 표면개질 PAC가 늘어나 표면개질 PAC층의 부피의 상승폭이 크게 상승한 것에 의한 결과라고 할 수 있다.

일반적으로 NOM에 대한 분말활성탄 흡착에서 접촉시간은 평균 10분 이내로 선택하고 있다.¹¹⁾ 하지만 본 연구에서는 물리적 교반이 이루어지지 않는 칼럼형태의 반응기이며, 활성탄 접촉에 대한 안정성을 고려해서 29분의 접촉시간을 가졌던 63 m/d의 유속이 본 연구의 표면개질 PAC 칼럼에 가장 적합하다고 판단되어 이후 실험에서 본 칼럼의 유속을 63 m/d로 설정하였다.

3.1.2. 표면개질 PAC 입자의 유출

HCPAC-MF 공정에서 PAC가 MF막의 케익층을 형성하

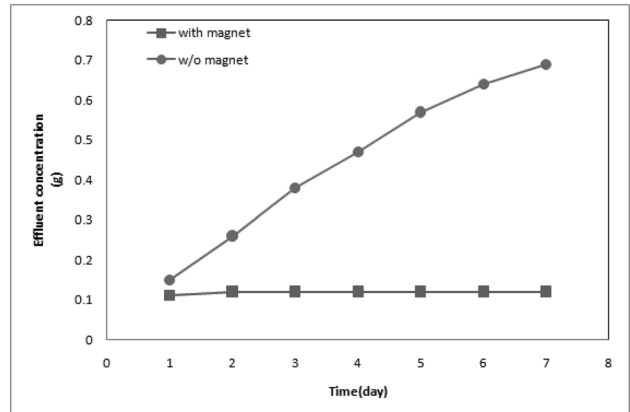


Fig. 5. Cumulate amount of Impregnated PAC particle overflow with the operation time.

여 MF막의 여과차압을 급격하게 상승하는 원인이 되었다. 본 연구에서 표면개질 PAC칼럼 내에서 표면개질 PAC 입자의 유출정도를 살펴보고, 경자성체가 표면개질 PAC 입자의 유출에 미치는 영향을 알아보기 위하여 63 m/d의 유속으로 칼럼에서 표면개질 PAC 입자의 유출특성을 경자성체의 유무에 따라 살펴보았다(Fig. 5). 경자성체를 설치하지 않았을 경우 7일 동안 지속적인 유출이 발생하였다. 하지만 경자성체를 설치하여 측정하였을 경우 2일 동안 일부 유출이 되었으며, 그 이후 표면개질 PAC의 유출이 일어나지 않았다. 총 유출량의 경우 경자성체를 설치하지 않았을 경우 7일 동안 0.69 g (3.45%)가 유출되었으며, 경자성체를 설치하였을 경우 2일 동안 0.12 g (0.55%)의 유출이 일어나 경자성체의 설치가 표면개질 PAC 입자의 유출을 크게 감소시키는 것을 알 수 있었다. 이는 상부에 설치한 경자성체가 부유하는 표면개질 PAC 입자에 대하여 자력의 영향을 준 것이며, 이를 통해 표면개질 PAC의 자력 제어가 가능함을 입증하였다.

3.2. 표면개질 PAC-MF 운전특성

3.2.1. 막차압의 변화

기존의 HCPAC-MF 공정에서 PAC가 케익층을 형성하여 MF막의 여과차압이 급격하게 상승하였다.⁶⁾ 본 연구에서 표면개질 PAC 칼럼이 MF막의 여과차압에 미치는 영향을 알아보기 위하여 1 m³/m²/day의 여과 Flux를 유지할 때에 두 system 중 한 system의 여과차압이 40 kPa 이상을 나타내는 시간까지 MF막의 파울링을 관찰하였다(Fig. 6). 운전 초기 system 2의 MF막 여과차압이 다소 급한 상승을 보였다. 이는 초기 표면개질 PAC 칼럼에서 유출된 표면개질 PAC입자에 의한 것이며, 4시간 이후에는 10 kPa 이내의 압력을 유지하였다. system 1의 MF막은 꾸준히 여과차압이 상승하였으며, 운전 98시간 이후에 42 kPa를 나타내어 운전을 중지하였다. system 1의 운전을 중지하였을 때 system 2의 MF막은 12 kPa의 안정된 여과차압을 유지하였다. 이를 HCPAC-MF공정과 비교해보면 HCPAC-MF공정은 humic acid를 첨가하지 않은 원수에 대한 연속운전 시 4시간만에 MF막의 여과차압이 40 kPa를 초과하였지만,¹⁴⁾ 표면개질 PAC-MF공정은 운전 98시간

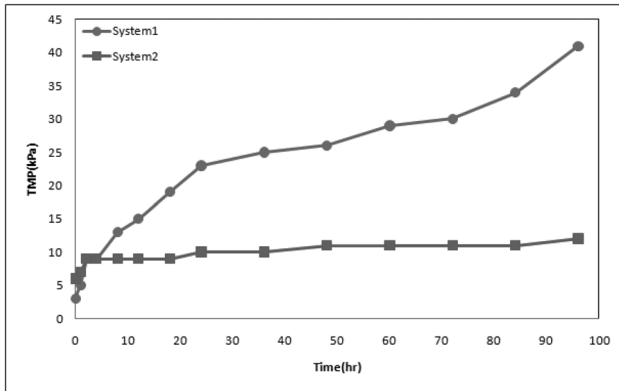


Fig. 6. TMP variation of MF membrane in each system at operation flux of 1 m³/m²/day.

이 지났을 때 MF막은 12 kPa의 안정된 여과차압을 유지하여 PAC에 의한 여과차압의 증가가 없었으며, 수중 유기물에 의한 여과차압의 증가를 저감할 수 있는 공정이라 할 수 있다.

3.2.2. 유기물 제거

막에 의한 유기물의 처리효율에 대해 알아보고, 표면개질 PAC가 유기물 제거에 미치는 영향을 알아보았다. 원수와 system 1, system 2 유출수의 DOC와 UV₂₅₄, UV흡광도비 (specific UV absorbance, SUVA)를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. NOM의 물리화학적 특성을 나타내는 SUVA는 그 값이 4 이상이면 DOC는 주로 humic 물질로 이루어져 있으며, 상대적으로 소수성 방향족 물질과 고분자량 성분을 많이 함유한 유기물로 구성되어, 그 값이 3 이하이면 주로 nonhumic 물질로 이루어져 있으며, 상대적으로 친수성, 비방향족 물질과 저분자 성분을 많이 함유한 유기물로 구성되는 것을 나타내며, 수중 유기물의 특성변화 및 제거정도를 나타내는 유용한 지표로 사용된다.¹²⁾

운전기간동안 원수의 DOC는 8.0±0.5 mg/L이었으며, 유출수의 DOC는 system 1의 경우 4.4±0.3 mg/L, system 2의 경우 2.0±0.2 mg/L로 나타났으며, 그 제거율은 system 1은 46%, system 2는 75%로 나타났다. UV₂₅₄의 경우 원수의 UV₂₅₄가 0.29±0.02 cm⁻¹이었으며, system 1이 0.15±0.02 cm⁻¹, system 2가 0.05±0.01 cm⁻¹를 보였으며, 그 제거효율은 system 1이 51%, system 2가 84%를 보였다.

이를 일반적인 MF공정에서 UV₂₅₄와 DOC의 제거율은 원수의 수질과 상관없이 40% 정도로 나타나며, 본 연구의 system 1의 결과도 이와 유사한 제거율을 보였으며,¹³⁾ HCPAC-MF공정과 비교해 보면 HCPAC-MF공정은 DOC가 0.79~2.49 mg/L, UV₂₅₄가 0.015~0.049 cm⁻¹인 원수의 처리 시에 78~97%의 제거율을 보였으며,¹⁴⁾ 본 연구에서 system 2의 제거효율과 큰 차이를 보이지 않았다. 이것을 통하여 본 연구의 표면개질 PAC의 흡착능이 PAC와 큰 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있다.

SUVA값을 통하여 각 system에서 유기물의 성분별 제거 특성을 살펴보았다. 원수의 SUVA 값은 3.6±0.6 m⁻¹/mg을

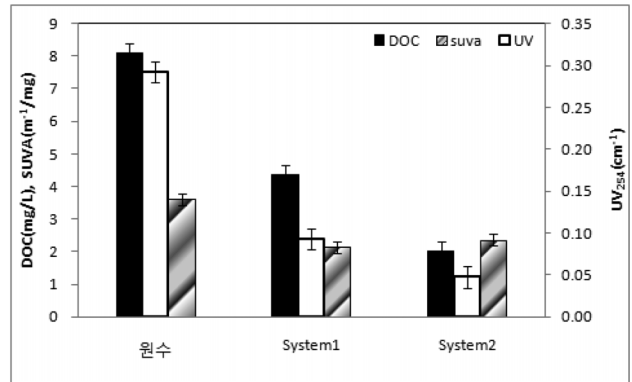


Fig. 7. DOC, UV₂₅₄, SUVA concentration of the raw water and treated water from system 1 and system 2.

보여 저분자 유기물과 고분자 유기물이 균등하게 유지되어 있었다. system 1의 유출수에서 SUVA 값은 2.1±0.2 m⁻¹/mg을 보여 MF막에 의해 제거된 DOC 중 저분자 유기물에 비해 고분자 유기물의 제거가 많이 이루어진 것을 알 수 있었으며, system 2의 유출수에서 SUVA 값은 2.3±0.3 m⁻¹/mg을 보여 system 1에 비해 높은 값을 보였는데 이는 system 2에서 UV₂₅₄에 비해 DOC에서 상대적으로 많은 물질의 제거가 이루어진 것이라 할 수 있다.

SUVA 값으로 뚜렷이 나타나지 않은 각 system에 의한 유기물 성분의 각 분자량 분포별 제거특성을 HPLC-SEC 분석에 의하여 조사한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서는 저분자 영역의 유기물 분리특성을 보기 위하여 X축을 log scale로 나타내었는데, 이를 Linear scale로 나타낼 경우 MF 막에 배제되는 대부분의 유기물은 고분자 영역의 물질이 차지하고 있음을 알 수 있다. 즉 system 1에서 원수 중 20,000Da 이상의 분자량의 가진 polysaccharides는 MF막에 의해 대부분이 제거되었고, fulvic acid (500~2,000 Da)와 humic acid (2,000~20,000 Da)의 경우 일부가 MF막에 의해 제거가 일어났지만, 분자량이 적어질수록 그 제거율이 떨어지는 것을 알 수 있었다. 하지만 system 2의 결과를

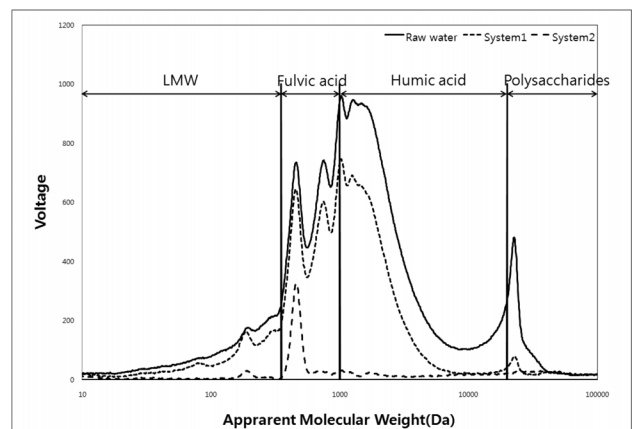


Fig. 8. Molecular weight distribution of the raw water and treated water from system 1 and system2 by HPLC-SEC with UV detector (the X-axis Logarithmic scale).

보면 fulvic acid의 일부만이 남아있었으며, 나머지 물질들은 대부분이 제거되었다. system 2에서 system 1에 비해 저분자 유기물까지 제거가 높게 일어난 것은 표면개질 PAC의 흡착에 의한 결과라 할 수 있다.

일반적으로 수계 내 NOM을 molecular별로 살펴보면 일반적으로 2,000 Da 이하의 분자량을 가진 fulvic acid가 80% 이상의 대부분을 차지하며, 2,000 Da 이상의 분자량을 가진 humic acid와 20,000 Da 이상의 분자량을 가진 Polysaccharides가 20%를 차지하며 humic substance (fulvic acid와 humic acid)는 맛과 냄새를 유발하고 정수처리 시 염소와 반응하여 소독부산물을 생성한다.²⁾ 그 중 염소 소독부산물의 생성에 있어서 1,000Da 이상의 유기물에서 THMPF, HAAFP, TOXFP와의 반응성이 큰 것으로 조사되고 있다.¹⁵⁾ 본 연구의 system 1에서는 humic substance의 제거효율은 58%였으며, 그 대부분이 분자량이 큰 humic acid였으며, 분자량이 적을수록 MF막에 의한 humic substance의 제거효율이 낮았다. system 2에서는 정수처리 시에 문제가 되는 humic substance의 제거효율이 90% 이상을 보였고, 일부 fulvic acid가 남아있었지만, 소독부산물에 영향을 미치는 1,000 Da 이상의 유기물은 대부분 제거하는 것을 알 수 있었고, MF막에서 제거하기 힘든 적은 분자량의 humic substance도 표면개질 PAC의 흡착에 의해서 효율적으로 제거하는 것을 알 수 있었다.

실제 표면개질 PAC가 공정 내 NOM 제거효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 system 2의 MF막여과조와 MF막여과수의 HPLC-SEC분석을 실시하였다(Fig. 9). 결과를 살펴보면 막여과 전후의 유기물의 제거가 거의 이루어지지 않는 것을 알 수 있었는데, 이는 표면개질 PAC 칼럼에서 유기물의 대부분이 흡착되어 제거가 된 것을 의미하며, 이를 통해 표면개질 PAC 칼럼이 유기물의 제거에 탁월한 효과가 있음을 알 수 있다.

3.2.3. 시스템 내 NOM 제거 물질 수지

본 연구에서 MF막면에 축적되어 막의 차압에 영향을 미치는 유기물에 대해서 알아보려고 실험종료 후 DOC의 물

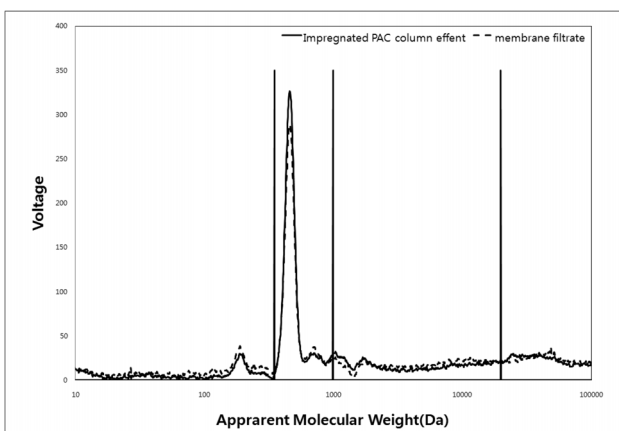


Fig. 9. Molecular weight distribution of before and after MF membrane in system 2 by HPLC-SEC with UV detector.

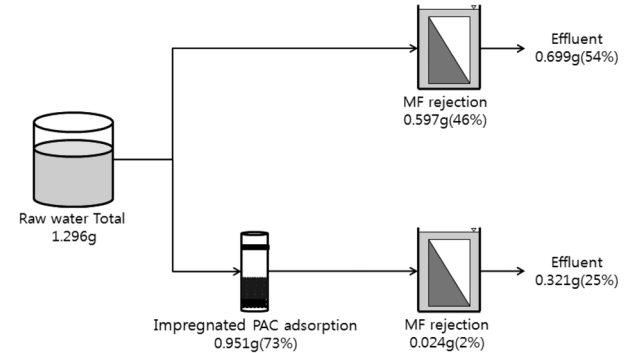


Fig. 10. Analysis of DOC balance in the system during the experimental period.

질분석을 하였다(Fig. 10). 그리고 MF막에 축적된 유기물의 양을 알아보기 위하여 2 L의 증류수로 사용된 막을 물리적 세척을 하였으며, 세척수 중 DOC와 분자량분포(HPLC-SEC)를 측정하였다. 운전기간 중 유입원수의 총 DOC는 1.296 g이었으며, system 1에서 MF막에 의해 0.597 g (46%)이 제거되었으며, 0.699 g (54%)이 유출되었다. 이에 비해 system 2의 경우 유입된 총 DOC 중 0.971 g (73%)이 표면개질 PAC 유동층에서 흡착되었고, 0.024 g (2%)이 MF막에 의해 제거되었으며, 나머지 0.321 g (25%)이 유출되었다. 본 연구에 사용된 표면개질 PAC의 이론적 흡착량은 58.26 mg NOM/g PAC이며, 이를 이용하여 본 실험에서 사용된 표면개질 PAC에 흡착된 유기물 양은 총 흡착능력의 81% 정도로 추정되었다.

MF막면에서 배제된 유기물에 대하여 살펴보고자 HPLC-SEC 분석을 한 결과, system 1의 경우 저분자에서 고분자 유기물로 갈수록 그 양이 많아졌으며, humic acid (1,000 Da~20,000 Da)가 32.6%, polysaccharides (20,000 Da 이상)가 66.8%의 비율을 보였다. 이를 통해 막의 케익층을 형성하며 막의 차압감소를 유발하는 주요물질은 humic acid와 polysaccharides이라는 것을 알 수 있었다. 반면, system 2의 세척수에서는 LMW와 fulvic acid만 일부 검출되었으며, 고분자 물질의 검출은 이루어지지 않았다. 이는 표면개질

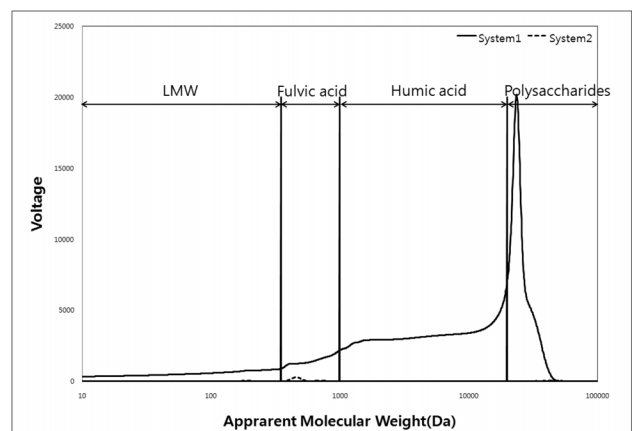


Fig. 11. Molecular weight distribution of MF membrane foulant from system 1 and system 2 by HPLC-SEC with UV detector.

PAC칼럼에서 수중 유기물질의 대부분이 제거가 되어 소수 저분자 물질만이 MF막 여과조로 유출된 것이기 때문이다. 이에 따라 표면개질 PAC공정은 MF막의 파울링을 유발하는 humic성분 및 고분자물질의 효과적인 제거가 가능한 효율적인 MF막여과의 전처리공정이라고 할 수 있다.

4. 결론

본 연구는 분말활성탄에 산화철 나노입자를 부착하여 비중의 증가 및 자력제어가 가능한 표면개질 PAC(iron oxide nano particles Impregnated Powder Activated Carbon) 가 MF막의 NOM 제거효율에 미치는 영향을 알아보았으며, 결과는 다음과 같다.

1) 표면개질 PAC 칼럼에서 36~72 m/d로 유속을 증가시켰을 때 표면개질 PAC층의 부피가 점차 증가하였으며 72 m/d의 유속을 주었을 때 표면개질 PAC가 층을 형성하지 못하고 유출이 일어나는 것을 알 수 있었으며, 63 m/d의 유속이 본 연구에 적합하였다.

2) 경자성체의 부착 유무에 따른 표면개질 PAC 칼럼에서 7일동안 표면개질 PAC의 유출특성은 경자성체의 부착에 따라 0.69 g (3.45%)에서 0.12 g (0.55%)으로 유출량이 현저히 줄어드는 것을 알 수 있었으며, 7일 동안 유출되었던 일반 표면개질 PAC 칼럼에 비해 경자성체를 설치한 표면개질 PAC 칼럼에서는 2일 동안 유출이 일어났으며, 그 이후 유출이 일어나지 않아 경자성체에 의한 표면개질 PAC의 제거가 효과적으로 나타났다.

3) 1 m³/m²/d의 Flux에서 두 system을 운전하였을 때, system1은 MF막의 차압이 점차 상승하여 운전 98시간이후 40 kPa 이상을 나타내어 운전을 중단하였다. system 2의 경우 초기 표면개질 PAC의 유출에 의해 4시간동안 MF막의 차압이 6 kPa에서 9 kPa로 상승하였지만 그 이후 안정된 여과차압을 보였으며, 운전을 중지하였을 때의 MF막의 차압은 12 kPa로 system 1에 비해 안정된 여과차압을 유지하였다.

4) MF막만을 사용한 system 1에서 DOC 및 UV₂₅₄의 제거효율은 46%, 51%이었으며, 유출수의 SUVA값은 2.1 m⁻¹/mg이었다. 표면개질 PAC-MF로 구성된 system 2의 결과를 살펴보면 DOC 및 UV₂₅₄의 제거효율이 75%, 84%이며, 유출수의 SUVA 값은 2.3±0.3 m⁻¹/mg이었으며, system 2의 NOM 제거효율이 system 1에 비해 높은 것을 알 수 있었다. HPLC-SEC 결과에서는 system 1에서 고분자에서 저분자로 갈수록 제거율이 낮아졌지만, system 2에서는 fulvic acid의 일부를 제외한 나머지의 유기물은 대부분이 제거되었으며, 표면개질 PAC 칼럼에서 유기물질의 대부분이 제거가 되었다.

5) MF막의 물리적 세척 후 세척수의 HPLC-SEC 결과, system 1에서 MF막의 파울링을 유발하는 원인 물질은 humic acid (32.6%)와 Polysaccharides (66.8%)라는 것을 알 수 있었는데 반해, system 2에서는 LMW와 fulvic acid가 일부

검출되었으며, 고분자 유기물질의 검출은 이루어지지 않았다. 이는 표면개질 PAC에 의해 고분자물질의 효과적인 제거가 이루어진 것이라고 할 수 있다.

위의 결과를 토대로 표면개질 PAC-MF공정은 표면개질 PAC에 의해 MF막의 차압감소를 크게 줄일 수 있었으며, MF막에 의해 제거효율이 낮았던 NOM의 제거효율도 크게 높일 수 있는 공정이며, 위의 공정의 실제 정수장의 도입에 대한 연구가 이루어지고 있다.

사사

본 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 중견연구자지원사업 핵심연구과제의 지원을 받아 수행된 연구(2009-0059802)이며, 이에 감사드립니다.

KSEE

참고문헌

1. Herve Gallard, Fabien Pellizzari, Jean Philippe Croue and B. Legube, "Rate constants of reactions of bromine with phenols in aqueous solution," *Water Res.*, **37**, 2883~2892 (2003).
2. Nishijima, W. and Speitel Jr., G.E., "Fate of biodegradable dissolved organic carbon produced by ozonation on biological activated carbon," *Chemosphere*, **56**, 113~119(2004).
3. 안용태, 이채영, 채소룡, 신항식, "정수처리를 위한 막 여과 공정에서 응집과 분말활성탄 처리가 막 오염에 미치는 영향", 대한상하수도학회 공동춘계학술발표회 논문집, pp. 529~532(2005).
4. 김병수, 왕창근, 임재림, 김충환, "분말활성탄(PAC)+막여과(MF) 조합공정에서 PAC의 영향 평가," 상하수도학회지, **22**(5), 517~522(2008).
5. Maria D. Kennedy a, Hyoung K. Chun, Victor A. Quintanilla Yangali, Bas G.J. Heijman, Jan C. Schippers, "Natural organic matter (NOM) fouling of ultrafiltration membranes: fractionation of NOM in surface water and characterisation by LC-OCD," *Desalination*, **178**, 73~83(2005).
6. 이운정, "HCPAC-MBR 공정에서 막면 케익층 여과저항에 대한 영향인자에 관한 연구," 창원대학교 석사학위논문 (2004).
7. Dzombak, D. A. and Morel, F. M. M., "Surface Complexation Modeling Hydrous Ferric Oxide," John Wiley, New York(1990).
8. 김진태, "산화철 나노입자를 이용한 분말활성탄 표면특성 개질과 NOM 제거 특성," 창원대학교 박사학위논문(2010).
9. Qilin Li, Vernon L. Snoeyink, Benito J. Marinas, Carlos Campos, "Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight," *Water Res.*, **37**, 4863~4872(2003).

10. 배병욱, 안창진, “상수원수내 이취미 제거를 위한 분말활성탄 접촉조의 설계,” 대한환경공학회지, **20**(8), 1161~1170 (1998).
11. 박정환, “막 분리공정에서 적정 전처리 효과에 관한 연구,” 창원대학교 석사학위논문(2006).
12. 김지훈, 김관엽, 김진모, 김형수, 한기봉, “중공사막을 이용한 정수처리용 정밀여과 Pilot 시스템의 성능 평가,” 대한환경공학회지, **25**(2), 217~220(2003).
13. 이경재, “정수처리를 위한 PAC(분말활성탄)-UF 막분리 공정을 이용한 유기물질의 제거,” 부경대학교 석사학위논문 (2004)
14. 장성우, “고도정수처리를 위한 HCPAC-MBR공정에서의 소독부산물 제거에 관한 연구,” 창원대학교 석사학위논문 (2003).
15. 노재순, 손희중, 박은주, 황영도, 신판세, 강임석, 주기재, “고도정수처리 공정에서의 천연유기물질 특성변화 및 소독부산물 전구물질의 제거특성 평가,” 대한환경공학회지, **24**(12), 2075~2087(2002).