

PVdF 나노섬유 나권형 정밀여과와 입상 활성탄의 혼성 수처리 공정에서 pH의 영향

경 규 명* · 박 진 용**,*†

*한림대학교 환경생명공학과, **한림대학교 에너지·환경연구소
(2015년 8월 16일 접수, 2015년 8월 28일 수정, 2015년 8월 28일 채택)

Effect of pH in Hybrid Water Treatment Process of PVdF Nanofibers Spiral Wound Microfiltration and Granular Activated Carbon

Kyu Myung Kyung* and Jin Yong Park**,*†

*Dept. of Environmental Sciences & Biotechnology, Hallym University, Gangwon 24252, Korea
**Institute of Energy & Environment, Hallym University, Gangwon 24252, Korea
(Received August 16, 2015, Revised August 28, 2015, Accepted August 28, 2015)

요약: 강도가 강하고 내약품성, 무독성, 내연소성의 장점을 가지고 있는 PVdF (polyvinylidene fluoride) 나노섬유로 기공이 0.4 μm 평막을 제조한 후, 그 평막으로 부직포를 첨가하여 나권형 모듈을 제작하였다. 카올린과 휴믹산으로 조제한 모사 용액과 순수를 대상으로 나권형 모듈의 투과선속과 처리율을 비교하여 pH의 영향을 알아보았고, 여과실험 후 물 역세척을 하여 회복률과 여과저항을 계산하였다. 또한, 나권형 모듈을 통과한 처리수를 입상 활성탄(GAC, granular activated carbon)으로 채워진 컬럼에 통과시킨 후, 탁도와 UV₂₅₄ 흡광도를 측정하여 GAC의 흡착 효과를 고찰하였다.

Abstract: Flat membrane with 0.4 μm pore size was prepared with PVdF (polyvinylidene fluoride) nanofiber, which has the advantages such as excellent strength, chemical resistance, nontoxic, non-combustibility. After that, spiral wound module was manufactured with it including a woven paper. Effect of pH was studied by comparing permeate fluxes and rejection rates of the spiral wound module using simulation solution including kaolin and humic acid. The recovery rate and filtration resistance were calculated after water back-washing at the end of filtration experiment. In addition, after the water filtrated by the spiral wound module was passed through a column filled with GAC (granular activated carbon), adsorption effect of GAC was investigated by measuring the turbidity and UV₂₅₄ absorbance.

Keywords: nanofiber, microfiltration, spiral wound, pH, granular activated carbon

1. 서론

현재 우리나라는 태풍이 오기 전까지 극심한 가뭄과 더위로 인한 녹조현상으로 수자원에 대한 관심이 날로 높아지고 있는 가운데, 양질의 먹는물을 생산하기 위해 고도 정수처리가 요구되고 있는 실정이다[1]. 따라서 물 산업이 화두에 있으며 여러 정수처리 기술 중에 막을 이용한 분리막 기술이 과거부터 현재까지 사용되어 왔다. 현재의 수처리용 분리막은 우수한 에너지 효율, 저

렴한 투자비용 및 우수한 분리성능 등의 장점을 가지고 있어, 하폐수처리 분야, 정수처리 분야 및 식료품 생산 분야까지 그 활용범위가 넓어지고 있다[2].

분리막이란 반 투과의 성질을 이용하여 어떤 물질을 성질이 다른 물질과 분리 혹은 전달하는 것으로 정의된다. 단순한 어떠한 크기 이상을 분리 혹은 전달하는 것 이외에도 전하반발력, 용해도 및 확산 등의 성질을 이용하여 분리나 전달을 강화시키기도 한다[3]. 분리 성능에 따라 정밀여과(microfiltration), 한외여과(ultrafiltration),

†Corresponding author(e-mail: jypark@hallym.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-7104-9659>)

나노여과(nanofiltration), 역삼투(reverse osmosis)로 분리막을 분류하며, 활발히 연구되고 있다[4]. 이 중 정밀여과막이 식품 농축, 의약품 정제, 제균, 미립자 제거 등에 이용하며, 현재의 시장 규모는 1년에 약 800억 원으로 추산되지만 용도의 개발 여지는 아직 많이 남아 있어 시장 규모가 계속 확대될 것으로 보인다. 정밀여과막은 고분자 분리막의 하나로서 0.05-10 μm 크기의 기공을 가지고 있으며, 현탁질과 콜로이드 입자, 박테리아 등을 제거할 수 있다.

정수처리 분야에서는 작은 막 면적으로 많은 양의 물을 정수할 수 있도록 고투과성 및 고내압성을 가진 분리막이 필요하다. 따라서 현재 상업적으로 사용되고 있는 정밀여과막의 재료로는 polysulfone (PSF), polyethersulfone (PES), polypropylene (PP), polyethylene (PE), polyvinylidene fluoride (PVdF) 등이 있다. 여러 유기 고분자 물질 중, PVdF는 불소원자가 대칭으로 분포하여 있는 구조로 산이나 알칼리 등을 포함하는 화학적 환경에 견딜 수 있는 내 화학성과 내열성이 다른 물질들 보다 매우 뛰어나고 불소 수지 중에서 기계적 강도도 매우 높아 내충격성, 내마모성, 내파괴성이 좋다. 또한, 내감압성, 내자외선, 내노화성 등 장점이 많기 때문에 많이 사용되고 있다[5-7]. PVdF 수지는 저온에서 극성 용매에 용해할 수 있고 막의 형성이 좋아 상온에서 상전환법(phase inversion)으로 각종 형식의 정밀여과막을 제조할 수 있다[7]. 이러한 장점을 갖고 있는 PVdF 막은 최근 오수정화 처리와 생물·화학 및 제약 분야에서 다방면으로 응용되고 있다[8].

현재 정밀여과막을 제조하는 방법으로 상전환법이 가장 많이 사용되고 있지만, 최근에는 전기방사법을 이용하여 나노섬유를 제조하여 분리막을 제작하는 연구가 진행되고 있다[9]. 기존의 다른 제조법들과는 다르게 전기방사법은 다양한 재료로 나노 크기의 섬유를 비교적 쉽게 제조할 수 있다[10]. 또한, 다공성 나노 섬유를 생산하기 때문에 높은 비표면적을 가질 수 있고, 벌크 상태의 다른 물질들과는 다르게 다양하고 표면적이 차지하는 비율과 전기소자 소재로서 무수한 가능성을 지니고 있다. 따라서 나노소재의 구조형성 기술 및 제조 기술이 빠르게 발전하고 있으며, 환경 분야에서 나노 기술을 많이 활용하고 있는데, 그중에서도 분리막 분야와 나노 기술의 접목은 기존 막 제조기술을 향상시킬 수 있는 핵심 기술로 기대된다[11,12].

나권형 모듈은 공급된 원액이 공급 채널 스페이서에

유입되면서 모듈의 기공보다 큰 고분자는 배제되어 농축수 라인으로 흘러가고, 기공보다 작은 저분자와 물은 막을 통과해 처리수 라인으로 흘러간다. 나권형 모듈은 흐름방향에 대하여 투과가 수직으로 이루어지는 십자흐름(cross-flow) 여과방식으로 운전되기 때문에, 막 표면에 오염이 적게 생기고 수투과도가 높고 안정된 투과선속(flux)을 유지할 수 있다. 또한, 평막과 스페이서층을 감아서 사용하기 때문에 공간 활용이 좋고 경제적이지만, 막오염 시 화학세정으로 회복시키기 어렵다[13].

활성탄 흡착공정은 응집과 생물처리로 제거할 수 없는 색도 성분, 이취미 물질, 계면활성제의 제거를 목적으로 이용되어 왔다. 최근에는 유기염소 화합물 및 그의 전구물질, 잔류농약 등을 제거하는데 이용되고 있다. 활성탄은 형태에 따라 분말활성탄(PAC, powered activated carbon)과 입상 활성탄(GAC, granular activated carbon)으로 나뉜다. PAC는 단기간이나 위급상황에 주로 사용되고, GAC는 비교적 장기간 사용하는 것으로 알려져 있다[3].

본 연구는 계명대 연구팀[9]에서 전기방사 방법을 이용하여 PVdF 나노섬유로 제조한 평막으로 나권형 모듈을 제작하였다. 탁질의 안정적인 제거를 위한 수처리용 PVdF 나노섬유 나권형 정밀여과 모듈과 용존성 유기물 제거를 위한 입상 활성탄 흡착 컬럼을 하나의 공정으로 구성하였다. 정수처리의 대상이 되는 자연 유기물(natural organic matter, NOM) 중 상당부분을 차지하는 휴믹산(humic acid)과 점토계 탁도 유발물질인 카올린(kaolin)을 모사용액으로 제조하였다. 그리고 모사용액을 대상으로 나노섬유 나권형 정밀여과와 입상 활성탄의 혼성 공정을 이용해 정수처리 시, 모사용액의 pH에 따른 탁질 및 용존유기물의 처리효율과 각각의 여과저항인자들을 계산하여 고찰하였다.

2. 이 론

나권형 모듈의 여과저항은 식 (1)을 이용하여, 여과 실험에서 측정된 차압과 여과유속으로부터 산정하였다[14]. 여과저항 증가율(R_r), 비가역적 여과저항 증가율(R_{ir}), 물 역세 회복률(R_b)은 여과막의 오염도 및 회복특성을 평가하는 지표로 이용하였다[15].

$$R = \frac{\Delta P}{\mu J} \quad (1)$$

여기서, 여과저항(1/m)은 R 로, 막간압력차(kPa)는 ΔP 이고, μ 는 물의 점도(Pa · s)를 나타낸다.

R_r 은 식 (2)를 이용하여 구하였다.

$$R_r = \frac{R_1 - R_2}{V} \quad (1/m^2) \quad (2)$$

물 역세 전 여과저항(1/m)인 R_1 과 물 역세 후 여과저항(1/m) R_2 는 식 (1)을 이용하여 구할 수 있고, V 는 막 단위 면적당 투과된 투과수량(m^3/m^2)이다.

R_{ir} 은 식 (3)으로 구하였다.

$$R_{ir} = \frac{R_2 - R_0}{V} \quad (1/m^2) \quad (3)$$

여기서 R_0 는 여과초기 여과저항(1/m)이다.

R_b 는 식 (4)를 이용하여 구할 수 있다.

$$R_b = \frac{J_f}{J_0} \times 100 \quad (\%) \quad (4)$$

여기서 J_f 는 최종 물 역세 후 여과유속($m^3/m^2 \cdot sec$)이고, J_0 는 초기 여과유속($m^3/m^2 \cdot sec$)이다.

총여과저항 R_t 는 식 (5)를 이용하여 구하였다.

$$R_t = R_r + R_{ir} = \frac{R_1 - R_0}{V} \quad (1/m^2) \quad (5)$$

3. 재료 및 방법

3.1. 재료 및 장치

3.1.1. PVdF 나노섬유 나권형 정밀여과 모듈

본 연구에서 사용한 나권형 모듈은 polyacrylonitrile (PAN) 나노섬유막을 제조한 방법과 동일하게 계명대 연구팀에서[9] PVdF 나노섬유를 전기 방사하여 평막을 제조하였으며, 기공이 0.4 μm 인 정밀여과 분리막이다. 이 나노섬유막으로 유효 막면적 0.53 m^2 , 길이 23.2 cm, 직경 3.5 cm인 나권형 모듈을 부직포를 첨가하여 제작하였다. 제조 당시 소수성 고분자인 PVdF를 나노섬유 평막 형태에서 에틸알콜에 담가서 친수화 처리를 하여서 막 표면이 음전하를 나타낸다.

Table 1. Specification of GAC Employed in this Study[3]

Parameter	Average value
Mesh size	8 × 30 mesh
Moisture	2.8%
Iodine number	1,058 mg/g
Hardness	95.8%
Bulk Density	0.48 g/mL

3.1.2. 입상 활성탄(GAC) 흡착 컬럼

본 실험에서 사용한 GAC는 수처리용 야자계 활성탄 (8 × 30 mesh)을 사용하였으며, GAC의 규격 및 특성을 Table 1[3]에 정리하였다. 실험하기 전에 GAC를 일정한 입도로 구별하기 위해, 9 mesh (2 mm) 크기의 재를 통과하고, 16 mesh (1 mm) 체에 걸러진 GAC만 분리하였다. 활성탄은 표면에 형성된 미세한 공극을 통하여 흡착현상이 생기고 수중의 유기물을 제거한다. 활성탄에 의한 유기물의 제거에 중요한 요소는 활성탄의 높은 비표면적 및 세공구조와 같은 물리적인 특성과 표면에서의 화학적인 특성에 있다고 할 수 있다. 활성탄은 표면이 소수성을 띠는 다공성이고 내부의 표면적이 커서, 수중의 NOM을 비롯한 각종 미량오염물질의 흡착 제거가 가능하다[16]. 일정한 1~2 mm 크기의 GAC는 미세 입자를 제거하기 위하여 증류수로 3~4회 헹군 후 오븐에서 105°C로 2시간 동안 건조 후에 사용하였다. 건조된 GAC를 내부직경 2.1 cm 길이 20.2 cm인 아크릴 컬럼에 33 g을 넣었다.

3.1.3. 모사용액

정수처리의 대상이 되는 자연 유기물은 막 공정에서 결정적인 오염물로서 중요한 문제라는 것이 밝혀졌다. NOM은 지하수나 지표수에서 휴믹물질(humic substances)로 구성되어 있고, 그중 휴믹산은 높은 오염 가능성을 가지고 있기 때문에 많은 연구에서 NOM의 모델 물질로 사용한다[4,5]. 본 실험에서 자연 유기물 중 대부분을 차지하는 휴믹물질과 탁도(turbidity)를 유발하는 미세 무기 입자를 모사하기 위해, 증류수에 휴믹산(humic acid sodium salt, Aldrich)와 카올린(kaloin, Sigma Aldrich)를 각각 10, 30 mg/L로 일정하게 모사용액을 준비 후, 질산(HNO_3)과 수산화나트륨(NaOH)을 사용하여 모사용액의 pH를 5, 6, 6.9, 7, 8, 9로 일정하게 유지했다.

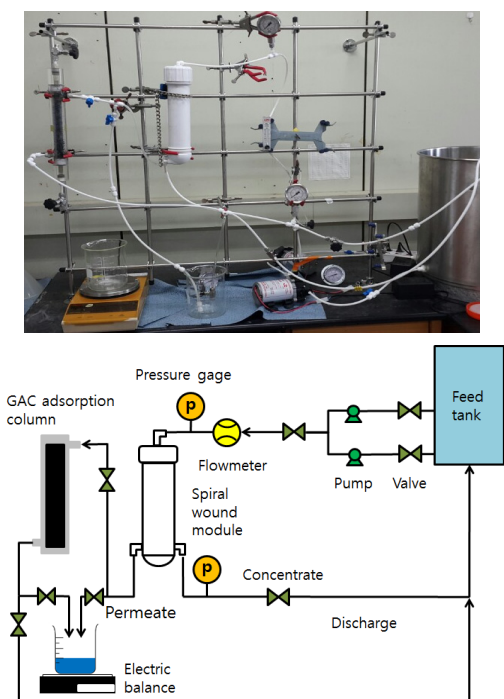


Fig. 1. Apparatus of hybrid water treatment process of PVdF nanofibers spiral wound microfiltration module and GAC adsorption column.

3.1.4. 실험장치

Fig. 1은 나권형 모듈의 성능을 측정한 실험 장치 사진과 모식도다. 공급탱크에 15 L의 모사용액을 투입한 후, 최대유량 1,400 mL/min과 최대압력 120 psi인 펌프 (Aquatech Asia Co, No. 7009482) 2개를 병렬로 연결하여 나권형 모듈에 모사용액을 공급하였다. 각각 유입구와 농축수 배출구에 압력계를 설치하였으며, 고압 조건에서 압력계(WIKAI, 0~2.5 bar)를 사용하였다. 저압 조건에서는 저압 압력계(YJN, 0~1.0 bar)를 사용하여 압력을 측정하였다. 유량계(170563-00, Dwyer)는 최대 3 L/min까지 측정 가능하며, 압력계 전에 설치하였다. 모사용액이 나권형 모듈을 통과한 후, 투과수가 GAC 흡착 컬럼을 하향류식으로 통과하며 미처리된 용존유기물이 흡착 제거된다. 투과되지 못한 농축수는 나권형 모듈의 농축수 배출구로 배출된다. 농축수 배출구 쪽의 볼 밸브를 설치하여 압력과 투과선속 유량을 조절할 수 있다.

3.2. 실험방법

순수를 대상으로 막간압력차(transmembrane pressure, TMP) 1.5 bar, 유량 48 L/h, 온도 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 인 조건에서

투과선속을 측정을 한 후, 물 역세척을 TMP 0.15 bar, 유량 36 L/h, 온도 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 조건으로 20분간 진행하였다. 물 역세척 후 실험 전과 동일하게 순수를 대상으로 투과선속을 다시 측정하였다. 다음은 모사용액을 대상으로 PVdF 나권형 모듈과 GAC 흡착 컬럼의 혼성공정을 3시간 동안 진행하였고, 일정 시간마다 투과선속, 탁도와 UV₂₅₄ 흡광도를 측정하였다. 측정 시 PVdF 나권형 모듈 단일공정과 GAC 혼성공정을 각각 측정하여 비교하였다. 본 실험 후 순수를 대상으로 실험 전 순수에 대한 투과선속 측정과 동일한 조건에서 순수 투과선속을 측정하였다. 물 역세척을 20분간 진행한 후, 다시 순수 투과선속을 측정하여 모듈의 회복률을 계산하였다.

3.3. 막세척 및 수질분석, pH 조정

탁질 및 용존유기물 처리율을 알아보기 위해 탁도계(turbidity meter, 2100N, Hash, U.S.A)로, 휴믹산과 같은 용존유기물의 지표로 사용되는 UV₂₅₄ 흡광도는 UV 흡광광도계(UV spectrophotometer, GENESYS 10 UV, Thermo, U.S.A)를 이용하여 측정하였다[4]. pH 측정기(SCHOTT, Lab 860)를 이용하여 모사용액의 pH를 계속해서 측정하면고, 질산(HNO₃)과 수산화나트륨(NaOH)으로 각각의 실험에서 pH가 5, 6, 6.9, 7, 8, 9가 되도록 일정하게 유지시켰다. 막세척은 모듈의 처리수 출구에 순수를 투입하고 유입구로 세척수가 나오는 방식으로, 20분간 유량 32 L/h에서 모듈을 TMP 0.150 bar 조건에서 여과 실험 전후로 실시하였다.

4. 결과 및 토의

휴믹산과 카올린으로 구성된 모사용액을 대상으로 수처리용 PVdF 나노섬유 나권형 정밀여과 모듈의 단독공정과 GAC 흡착 컬럼과의 혼성공정에서 pH 변화가 저항인자들과 처리효율에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한, 단독공정과 혼성공정을 비교함으로써, GAC 흡착 컬럼의 효과를 알아보았다.

4.1. pH의 영향

수처리용 PVdF 나노섬유 나권형 정밀여과 모듈과 GAC 흡착 컬럼의 혼성공정에서 pH의 영향을 살펴보았다. 카올린의 농도를 30 mg/L, 휴믹산의 농도를 10 mg/L, TMP를 1.5 bar, 유량 48 L/h로 고정된 후 각각의 실험에서 pH를 5~9로 변화시키면서 pH의 영향을

Table 2. Effect of pH on Filtration Resistances, and Recovery Ratio of Spiral Wound Microfiltration Module Manufactured with PVdF Nanofibers

pH	Filtration resistances						Recovery ratio
	$R_0 \times 10^{-9}$ (1/m ²)	$R_1 \times 10^{-9}$ (1/m)	$R_2 \times 10^{-9}$ (1/m)	$R_r \times 10^{-9}$ (1/m ²)	$R_{ir} \times 10^{-9}$ (1/m ²)	$R_t \times 10^{-9}$ (1/m ²)	R_b (%)
5.0	1.571	2.019	1.597	4.911	0.308	5.218	98.35
6.0	1.269	1.777	1.510	3.396	3.058	6.455	84.06
6.9	1.339	1.752	1.670	0.984	3.946	4.930	80.19
7.0	1.488	2.046	1.626	5.218	1.713	6.930	91.52
8.0	1.416	1.870	1.520	4.340	1.286	5.627	93.18
9.0	1.273	1.970	1.359	7.705	1.078	8.783	93.70

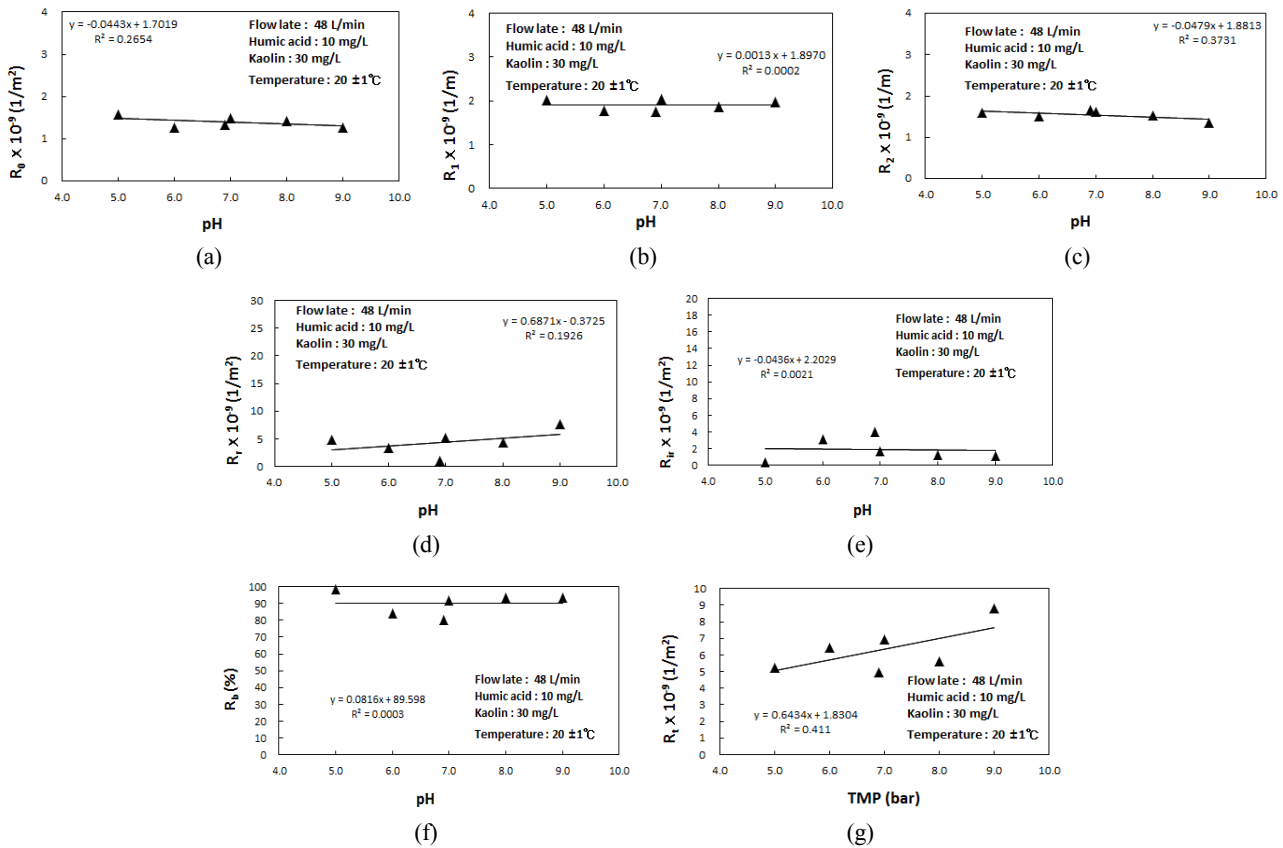


Fig. 2. Effect of pH on filtration resistances and recovery rate in the hybrid water treatment process of PVdF nanofibers spiral wound microfiltration module and GAC adsorption column; (a) initial filtration resistance, (b) filtration resistance before water back-washing, (c) filtration resistance after water back-washing, (d) increase rate of filtration resistance, (e) increase rate of irreversible filtration resistance, (f) recovery rate of water back-flushing. (g) total filtration resistance.

R_0 , R_1 , R_2 , R_{ir} , R_r , R_b , R_t 와 처리율 측면에서 관찰하였다. 혼성공정 시 각각의 저항인자들은 Table 2에 나타냈고, Fig. 2에 그래프로 비교하였다.

Fig. 2의 (a)를 보면, pH가 증가하면서 여과 초기 여과저항 값인 R_0 가 다소 감소하는 경향을 보여주며, pH

5에서 가장 큰 값을 보여준다. (b)에서 물 역세 전 여과저항 값인 R_1 은 pH에 상관없이 일정한 값을 보였다. (c)에서는 물 역세 후 여과저항 값인 R_2 는 pH 6.9에서 최대값을 보여주었다. 자연 유기물의 흡착이 휴믹산 같은 표면전하 및 산화철 입자의 콜로이드 안정성에 미치

Table 3. Effect of pH on Treatment Efficiency in the Hybrid Process of PVdF Nanofibers Spiral Wound Microfiltration Module and GAC Adsorption Column

pH	Turbidity (%)			UV ₂₅₄ absorbance (%)		
	Membrane	Membrane + GAC	GAC	Membrane	Membrane + GAC	GAC
5	96.87	97.40	0.53	49.85	52.95	3.10
6	96.24	96.42	0.18	71.44	76.28	4.83
6.9	96.95	97.18	0.23	71.63	72.81	1.18
7	97.75	97.69	-0.06	62.75	66.73	3.98
8	97.86	97.59	-0.27	62.96	65.79	2.83
9	97.40	97.36	-0.05	63.83	66.14	2.32

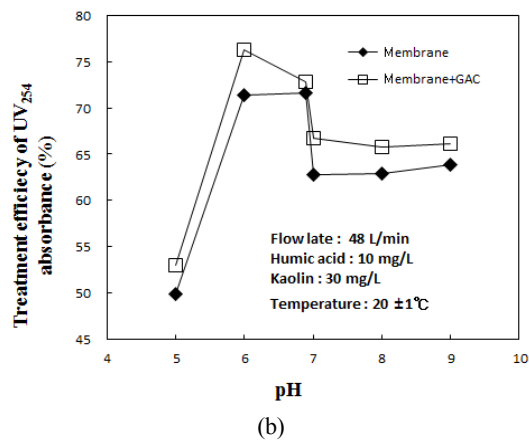
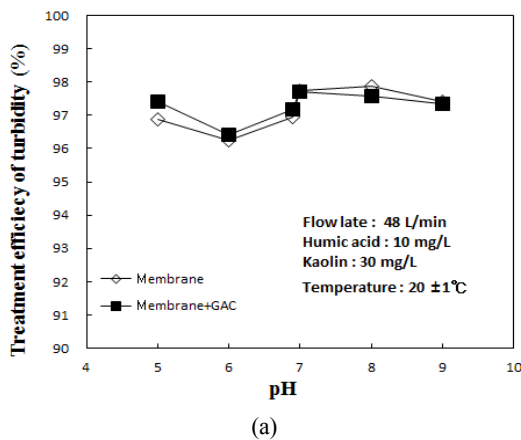


Fig. 3. Treatment efficiency in the hybrid water treatment process of PVdF nanofibers spiral wound microfiltration module and GAC adsorption column; (a) turbidity, (b) UV₂₅₄ absorbance.

는 영향에 대해서 여러 논문에서 발표되었다. Zhao의 연구팀[17]은 pH 4.5 이상에서 휴믹산이 강한 음전하를 나타내고, pH 4.5 이하의 조건에서는 약한 음전하를 나타낸다고 발표하였다. 본 연구실에서 세라믹 분리막 표면전하가 음전하이므로, 휴믹산이 음전하를 띠면 정전기적 반발력으로 막 표면에 흡착률이 감소한다는 것을 밝혀냈다[18]. Jones의 연구팀[19]은 휴믹산이 pH가 낮을수록 약한 음전하를 띤다고 발표하였다. 따라서 산성 조건보다 알칼리 조건에서 강한 음전하를 띠므로 정전기적 반발력이 더 강해진다. 본 연구에서 사용한 나노섬유 정밀여과막은 에틸알콜로 친수화 처리를 하여 음전하를 띠고 있다. pH가 증가함에 따라 휴믹산과 막 표면의 정전기적 반발력이 커져서 막오염이 적어지기 때문에, R₀는 감소하는 경향을 보여준 것으로 판단된다. R₁이 일정한 값을 보이는 것은 3시간 동안 운전 중 초기에 정전기적 반발력이 강하게 작용하다가, 시간이 지남에 따라 정전기적 반발력이 약해지면서 막오염이 증

가된 것으로 판단된다. pH 6.9에서 R₂가 최대값을 보인 것은 휴믹산과 막 표면의 반발력으로 약하게 흡착되었다가 물 역세로 쉽게 탈착되었기 때문이다.

Fig. 2를 보면 (d)에서 여과저항 증가율 값인 R_r은 pH 9에서 가장 높았고, pH 6.9에서 가장 낮은 값을 보여주었으며, pH가 증가할수록 증가하는 경향을 보여준다. (e)에서 비가역적 여과저항 증가율 값인 R_{ir}은 pH 5가 가장 낮은 값을 보여주었고, pH 6.9에서 최대값을 나타내었다. (f)를 보면, 물 역세 회복률인 R_b는 일정한 경향이 없었지만, pH 6.9에서 가장 낮은 회복률을 보였고, 반면 pH 5에서 가장 높았다. (g)를 보면, 총여과저항인 R_t는 증가하는 경향을 보여주고 있다. Jones의 연구팀[19]은 pH가 증가할수록 이온강도가 강해지므로, 친수성 막 표면에서 휴믹산의 흡착이 증가하는 결과를 발표했는데, 이는 증가된 이온강도가 정전기적 반발력을 완화시켜주기 때문이라고 발표했다. 따라서 pH 9에서 가장 높은 오염증가율 R_r을 보인 것으로 판단된다.

pH가 증가할수록 휴믹산과 막 표면의 정전기적 반발력이 강해지고 이온강도가 강해지면서 막 오염을 완화 해주지만, 남은 정전기적 반발력이 막 표면에 휴믹산이 강하게 흡착하는 것을 방해하여 R_{ir} 이 감소하는 것으로 판단된다. R_{ir} 과는 반대로 비가역적오염이 많을수록 물 역세 회복률인 R_b 는 낮은 것을 알 수 있다. 비가역적 여과저항은 물 역세에 의해 회복되지 않은 부분이므로, R_{ir} 값이 클수록 R_b 는 낮았고, 반대로 R_{ir} 이 낮으면 R_b 가 높은 것을 확인할 수 있었다. 이온강도 세기가 정전기적 인력을 완화시켜 주어서 pH 9에서 높은 오염도를 보여주지만, R_t , R_{ir} 과 R_b 의 값으로 판단하여 보면 pH 6.9 이상에서 비가역적 오염이 억제된다는 것을 알 수 있다.

Table 3에서 pH에 따른 처리율을 정리하였고, Fig. 3은 그래프로 비교하여 나타낸 것이다. 탁도 처리율은 큰 변화 없이 96% 이상 제거되었다. 따라서 pH와 GAC 흡착이 탁도 처리율에 미치는 영향이 없으며, PVdF 나노섬유 나권형 정밀여과 모듈만으로 탁도가 제거된다는 것을 알 수 있었다. 나권형 모듈과 GAC 혼성공정에서 UV₂₅₄ 흡광도 처리율은 pH 5에서 52.95%로 가장 낮았고, pH 6일 때 가장 높은 값을 보이다가 pH가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 pH 4.5 이상에서 휴믹산이 강한 음전하를 띠게 되어[17], 음전하인 막 표면과 휴믹산의 반발력에 의해 휴믹산이 효과적으로 제거된 것으로 판단된다. 그러나 pH 6 이상에서는 pH가 증가할수록 강해진 이온강도에 의해 휴믹산의 흡착이 증가하여[19], 휴믹산이 더 이상 나노섬유막에 의해 제거되기 어려운 것으로 추정된다.

4.2. GAC의 흡착 효과

수처리용 PVdF 나노섬유 나권형 정밀여과 모듈과 GAC 흡착 컬럼의 혼성공정에서 탁도와 UV₂₅₄ 흡광도를 비교하여 GAC 흡착 효과를 알아보았다. Table 3과 Fig. 3은 PVdF 나노섬유 나권형 정밀여과 모듈 단독공정과 GAC 흡착 컬럼과의 혼성공정 시 탁도와 UV₂₅₄ 흡광도 처리율을 비교한 것이다. pH 변화에 따른 GAC의 처리 효율에서 PVdF 나노섬유 나권형 모듈의 단독공정과 GAC 흡착 컬럼 혼성공정의 탁도 처리율 차이가 거의 없는 것을 알 수 있었다. 반면에 pH 변화에 따라 PVdF 나노섬유 나권형 모듈의 단독공정과 GAC 흡착 컬럼 혼성공정의 UV₂₅₄ 흡광도 처리율을 비교하여 보면, GAC 흡착에 의한 용존유기물 처리율이 1.18~4.83%로 다소

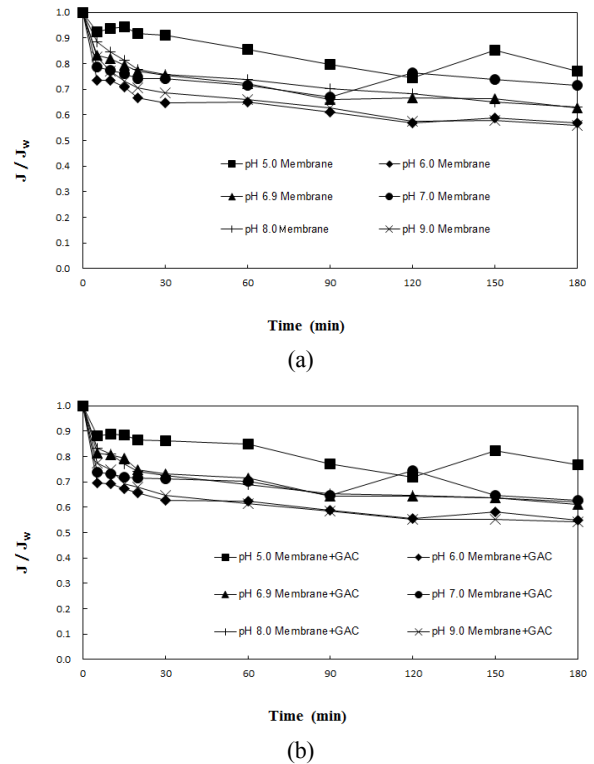


Fig. 4. Effect of pH on dimensionless permeate flux in the hybrid process of PVdF nanofibers spiral wound micro-filtration module and GAC adsorption column; (a) membrane separation process, (b) hybrid process.

효과가 있는 것을 확인하였다. 특히 pH 6에서 4.83%의 흡착 처리율로 가장 큰 효과를 보여주고 있는데, 이는 휴믹산과 막 표면의 반발력과 이온강도의 영향이 가장 효과적으로 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

본 연구에서 GAC 흡착에 관한 효과는 1.18~4.83%로 미미한 수준이다. 따라서 흡착 효과를 높이기 위한 대책으로, GAC의 입자 크기를 작게 하여 흡착 표면적을 크게 하거나, 컬럼의 길이를 증가시켜 GAC의 양과 체류시간을 늘리면 흡착의 효과를 높일 수 있을 것이다.

4.3. 운전시간에 따른 투과선속의 변화

Fig. 4는 카올린과 휴믹산의 모사용액을 대상으로 PVdF 나노섬유 나권형 모듈의 단독공정과 GAC 흡착 컬럼 혼성공정의 투과선속을 순수 투과율(J_w)로 무차원화한 J/J_w 로 비교한 그래프이다. 나권형 모듈의 단독공정과 GAC와의 혼성공정을 비교하면, 휴믹산의 처리율이 가장 높았던 pH 6과 총여과저항이 최대로 막오염이 가장 심했던 pH 9에서 J/J_w 값이 가장 낮았다. 반면에 나노섬유 나권형 모듈의 단독공정과 GAC 흡착 컬럼 혼성공정의 무차원 투과선속이

모두 pH 5에서 최대값을 유지하였다. 이러한 결과로부터 PVdF 나노섬유 나권형 모듈의 단독공정과 GAC 흡착 컬럼의 혼성공정에서 pH 변화가 투과선속에 영향을 준다는 것을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 양질의 수자원을 얻기 위하여 전기방사 방법으로 제조한 내구성과 내화학적 안정성이 뛰어난 PVdF 나노섬유 평막으로, 나권형 정밀여과 모듈을 제작하여 휴믹산과 카올린의 모사용액을 대상으로 여과실험을 진행하였다. GAC 흡착 컬럼 및 PVdF 나권형 정밀여과 모듈의 혼성공정에서 pH의 영향과 GAC 흡착 효과를 알아보기 위하여, pH를 변화시키면서 운전 시간에 따른 투과선속과 탁도 및 휴믹산의 처리율의 변화를 고찰하였다.

1) pH가 증가함에 따라 휴믹산과 막 표면의 정전기적 반발력이 커져서 막오염이 적어지기 때문에 R_0 는 감소하였다. R_1 이 일정한 값을 보이는 것은 3시간 운전 초기에 정전기적 반발력이 강하다가 시간이 지남에 따라 약해지면서 막오염이 증가된 것으로 판단된다. pH 6.9에서 R_2 가 최대값인 것은 휴믹산과 막 표면의 반발력으로 약하게 흡착되었다가 물 역세로 쉽게 탈착되었기 때문이다. pH가 증가할수록 휴믹산과 막 표면의 정전기적 반발력과 이온강도가 강해지면서 막오염을 완화를 해주지만, 남은 정전기적 반발력이 막 표면에 휴믹산이 강하게 흡착하는 것을 방해하여 R_r 이 감소한 것이다. 비가역적 오염이 증가할수록 물 역세 회복률 R_b 는 낮아졌다. pH 변화에도 불구하고 탁도 처리율은 거의 일정한 값을 보였으나, 용존유기물 처리율은 pH 6에서 최대값을 보여주었다.

2) pH 변화에 따른 GAC의 처리효율에서 PVdF 나노섬유 나권형 모듈의 단독공정과 GAC 흡착 컬럼 혼성공정의 탁도 처리율 차이가 거의 없었다. 반면에 pH 변화에 따라 GAC 흡착에 의한 용존유기물 처리율이 1.18~4.83%로 다소 효과가 있었다. 특히 pH 6에서 4.83%의 흡착 처리율로 가장 큰 효과를 보여주고 있는데, 이는 휴믹산과 막 표면의 반발력과 이온강도의 영향이 가장 효과적으로 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

3) 휴믹산의 처리율이 가장 높았던 pH 6과 총여과저항이 최대로 막오염이 가장 심했던 pH 9에서 무차원 투과선속이 가장 낮았으나, pH 5에서 최대값을 유지하

였다. 이러한 결과로부터 PVdF 나노섬유 나권형 모듈의 단독공정과 GAC 흡착 컬럼의 혼성공정에서 pH 변화가 투과선속에 영향을 준다는 것을 확인하였다.

Reference

1. S. T. Hong and J. Y. Park, "Effect of pH, saturated oxygen, and back-flushing media in hybrid water treatment of tubular ceramic MF and photocatalyst-loaded PES beads", *Membr. J.*, **24**, 123 (2014).
2. W. Jang, J. Yun, and H. Byun, "Preparation of PAN nanofiber composite membrane with Fe_3O_4 functionalized graphene oxide and its application as a water treatment membrane", *Membr. J.*, **24**, 151 (2014).
3. H. C. Lee and J. Y. Park, "Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of multi-channels ceramic microfiltration and activated carbon adsorption", *Membr. J.*, **18**, 325 (2008).
4. S. T. Hong and J. Y. Park, "Hybrid water treatment of tubular ceramic MF and photocatalyst loaded polyethersulfone beads: Effect of organic matters, adsorption and photo-oxidation at nitrogen back-flushing", *Membr. J.*, **23**, 61 (2013).
5. H. Song, J. Shao, Y. He, B. Liu, and X. Zhong, "Natural organic matter removal and flux decline with PEG-TiO₂-doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis", *J. Membr. Sci.*, **405-406**, 48 (2012).
6. H. S. Choi and H. H. Park, "Preparation of higher reinforced PVdF hollow fiber microfiltration", *Membr. J.*, **20**, 320 (2010).
7. H. Jang, I. C. Kim, and Y. Lee, "Membrane permeation characteristics and fouling control through the coating of poly(vinyl alcohol) on PVdF membrane surface", *Membr. J.*, **24**, 276 (2014).
8. V. Laninovic, "Relationship between type of non-solvent additive and properties of polyethersulfone membranes", *Desalination*, **186**, 39 (2005).
9. H. Ahn, W. Jang, T. Tak, and H. Byun, "Preparation of porous polyacrylonitrile nanofibers

- membrane for the MF application”, *Membr. J.*, **23**, 112 (2013).
10. I. S. Chronakis, “Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process-a review”, *J. Mater. Process Technol.*, **167**, 283 (2005).
 11. N. Daels, S. D. Vrieze, I. Sampers, B. Decostere, P. Westbroek, A. Dumoulin, P. Dejans, K. D. Clerck, and S. W. H. Van Hulle, “Potential of a functionalised nanofibre microfiltration membrane as an antibacterial water filter”, *Desalination*, **275**, 285 (2011).
 12. H. D. Lee, Y. H. Cho, and H. B. Park, “Current research trends in water treatment membranes based on nano materials and nano technologies”, *Membr. J.*, **23**, 101 (2013).
 13. W. A. M. Hijnen, C. Castillo, A. H. Brouwer-Hanzens, D. J. H. Harmsen, E. R. Cornelissen, and D. Van der Kooij, “Quantitative assessment of the efficacy of spiral-wound membrane cleaning procedures to remove biofilms”, *Water Res.*, **46**, 6369 (2012).
 14. J. D. Kim, K. W. Park, and C. H. Park, “Application of water treatment with membrane in Seomjin river”, *Membr. J.*, **23**, 12 (2013).
 15. H. N. Jan, “Advanced water treatment of river water by coagulation-membrane filtration process”, Ph.D. Dissertation, Univ. of Kyunghee, Seoul, Korea (2009).
 16. K. E. Yun, “Removal of natural organic matter in han river water by GAC and O₃/GAC”, Ph.D. Dissertation, Univ. of Seoul, Seoul, Korea (2008).
 17. Y. Zhao, S. Zhou, M. Li, A. Xue, Y. Zhang, J. Wang, and W. Xing, “Humic acid removal and easy-cleanability using temperatureresponsive ZrO₂ tubular membranes grafted with poly(N-isopropylacrylamide) brush chains”, *Water Res.*, **47**, 2375 (2013).
 18. S. T. Hong and J. Y. Park, “Effect of pH, saturated oxygen, and back-flushing media in hybrid water treatment of tubular ceramic MF and photocatalyst-loaded PES beads”, *Membr. J.*, **24**, 123 (2009).
 19. K. L. Jones and C. R. O’Melia, “Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: effects of pH and ionic strength”, *J. Membr. Sci.*, **165**, 37 (2000).