

지표수 조건의 나노여과공정에서 파울링 및 스케일링이 화약류 물질 잔류에 미치는 영향 연구 - 케익층 형성 및 농도분극 영향 분석

Effects of Fouling and Scaling on the Retention of Explosives in Surface Water by NF-the Role of Cake Enhanced Concentration Polarisation

허지용¹⁾ · 한종훈¹⁾ · 이희범¹⁾ · 이종열²⁾ · 허남국[†]

Jiyong Heo · Jonghun Han · Heebum Lee · Jongyeol Lee · Namguk Her

Received: December 10th, 2014; Revised: January 13th, 2015; Accepted: March 11th, 2015

ABSTRACT : The combined impact of Dissolved Organic Matter (DOM) fouling and inorganic ($\text{CaSO}_4, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) scaling on the retention of TNT (2, 4, 6-Trinitrotoluene), RDX (Hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine) and HMX (1, 3, 5, 7-Tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocane) explosive contaminants by nano-filtration membrane were studied, since organic fouling and salt scaling are the major limitations for membrane filtration. Results reported here indicate that DOM fouling layer with a humic acid does not necessarily lead to an immediate loss of permeate flux but can result in a severe impact on the flux loss when both humic acid and inorganic scalants were presented simultaneously. The $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ mixed with humic acid showed most severe flux loss (42%) compared to that of only humic acid presence (8%). It could be a result that the scaling formation of the NF membrane was dominated by cake layer formation of DOM and it was along with pore blocking by the formation of crystals inside the porous active matrix of the NF membrane. In addition, these results indicated that the membrane selectivity of the explosives retention trended correlated with respect to increasing explosives size (listed by MW) based on greater steric interactions and followed the order (MW, g mol^{-1} ; removal, %): HMX (296.15; 83%) >> RDX (222.12; 49%) \approx TNT (227.13; 32%). Because the scaling and fouling layer could lead to a additional cake-enhanced concentration polarisation effect, the retention of explosives with the presence of humic acid in the feed solution and inorganic scaling formation on top of an organic fouling layer do not differ substantially retention from that of pure DI feed and NaCl solution.

Keywords : Nano-filtration membrane, Scaling, Fouling, Explosives, Humic acid

요지 : 나노여과공정에서 폭발 오염물질인 TNT(2, 4, 6-Trinitrotoluene), RDX(Hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine) 및 HMX(1, 3, 5, 7-Tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocane) 화약류의 잔류에 용존유기물의 오염과 무기물의 스케일링에 의한 케익층 형성 및 농도분극의 영향성을 분석하였다. 지표수 조건의 휴믹산 농도에 의한 나노여과공정에서는 용존유기물에 의한 나노여과막 오염이 발생되어도 플럭스의 큰 변화가 없는 것으로 나타났으며, 휴믹산과 무기 스케일링이 동시에 발생되었을 경우에는 나노여과공정에서 플럭스의 감소가 큰 것으로 나타났다. 휴믹산과 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 혼합하였을 때 플럭스 투과량이 42% 감소하였고 휴믹산만 첨가하였을 경우에 플럭스 투과량은 8% 감소한 것으로 나타났다. 이는 NF 막의 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 스케일링 결정과 용존유기물이 칼슘(Ca^{2+})이온의 상호작용에 의해 막 표면에 증강된 케익층을 형성하여 NF 막의 플럭스를 감소시키는 것을 알 수 있었다. 그리고 막의 크기배제에 의한 선택성을 기반으로 하여 폭발물의 나노여과막에 의한 잔류량을 조사할 경우 HMX(296.15, 83%) >> RDX(222.12, 49%) \approx TNT(227.13, 32%)로 나타났다. 막 오염과 스케일링은 케익층의 형성으로 막 표면에서 증대된 농도 분극효과를 나타낼 수 있으나, 무기 스케일링 형성과 휴믹산에 의한 화약류의 잔류 영향성은 순수한 DI 및 NaCl 피드용액의 여과공정 결과와 크게 다르지 않는 것으로 나타났다. 이는 전량여과방식(Dead-end Flow)의 나노여과공정에서 화약류의 잔류 영향성은 입체크기에 의한 선택적 배제성이 케익층 형성 및 농도분극에 의한 잔류 영향성보다 크다는 것을 보여준다.

주요어 : 나노여과공정, 스케일링, 파울링, 화약류, 휴믹산

1. 서론

수중에 화약류 TNT(2, 4, 6-Trinitrotoluene)가 포함되었을 경우 독성이 매우 강하여 생태계파괴를 야기시킬 수 있는

며 인체에 노출될 경우 피부발진, 점막손상이 일어나며 장기간 노출되었을 경우 간 손상이 발생하는 것으로 보고되었다(Ministry of National Defense, 2002). 최근 화약류가 검출되는 강이나 호수를 조사하였을 때 인근에 사격장이 있는

1) Department of Civil and Environmental Engineering, Korea Army Academy at Yeong-Cheon

2) Beautiful Environmental Construction Co.

† Department of Civil and Environmental Engineering, Korea Army Academy at Yeong-Cheon (Corresponding Author : namgukher@naver.com)

곳이 많았으며, 군부대 사격장이나 사설 사격장에서 쓰인 화약의 잔류물질들이 강이나 호수로 유입되어 높은 농도의 화약류 및 중금속이 검출되었으며 오염에 의한 피해 사례가 일어나고 있다(Kim, 2010). 현재 수중에 독성물질을 제거하기 위해 일반적으로 약품을 사용하여 응집, 침전 등의 방법들이 적용되고 있다. 하지만 이러한 방법들은 약품들에 의해 비용이 과도하게 발생하며, 또한 약품들에 의하여 미생물의 2차적인 오염이 발생할 수 있다. 이러한 문제점들을 해결할 수 있는 방법으로 멤브레인을 사용하는데, 이 경우 수 처리 시에 멤브레인 공법은 약품을 사용하는 방식보다 물리적인 막을 사용하여 오염물질을 걸러내는 것으로서 효율적인 비용으로 담수를 처리하거나 수중에 오염물질을 처리하는 데 효과적이다. 멤브레인은 Pore Size, MWCO(Molecular Weight Cut-Off) 및 탈염율에 따라 MF(Micro-Filtration), UF(Ultra-Filtration), NF(Nano-Filtration) 및 RO(Reverse Osmosis)로 구분된다. 이 중 나노여과막(NF, Nano-Filtration Membrane)은 수중에 미량으로 존재하나 독성이 강한 물질에 대해 이용되는 장점이 있어 독성이 강한 화약류 등에 매우 효과적이다. 나노여과막에 의한 화약류 같은 독성물질을 효율적으로 처리할 수 있음에도 불구하고 나노여과막 공정 적용 시에 막 오염이 발생하게 되면서 독성물질에 대한 멤브레인의 잔류효율을 유지하지 못하는 문제점이 있다.

막 오염을 발생시키는 인자로는 크게 스케일링과 파울링으로 대별된다. 일반적으로 스케일링은 막의 표면에서 칼슘, 마그네슘 등의 이온 농축에 의해 침전되는 것이며 파울링은 강이나 호수에 대부분을 차지하는 휴믹산(Humic acid)에 의해 발생되며 막 표면에 퇴적물이 쌓이고 cake 층이 형성되어 시간이 흐를수록 막의 세공이(Pore) 작아지게 되어 제거효율을 줄어들게 만드는 원인이 된다. 스케일링이 발생하는 것은 농도 분극에 의해 발생하게 되는데 막을 분리하면 막 표면에 이온이 농축되며 이온이 지속적으로 농축되다 보면 분리하는 과정에서 막 표면에서 농도가 증가하게 된다. 이를 농도 분극이라 하며, 농도 분극으로 인하여 스케일링이 발생하게 되고 플럭스가 급격히 감소하는 현상이 일어나게 된다. 막 오염을 일으키는 인자로 물리적, 화학적 특성(농도, pH, 이온강도, 염의 유무 등)과 막의 특성(막의 표면의 거칠기, 세공크기 및 분포, 다공도), 운전조작 조건(온도, 유입수의 유량속도, 압력 등)의 차이로 인해 막 오염이 일어난다(Jang et al., 2012).

최근 UF, NF 막의 수처리 공정 및 해수담수화의 RO 공정 등에서 멤브레인 공정의 플럭스 및 잔류효과 측면에서 효율성 증대를 위해 스케일링과 파울링 감소 공정에 관해 활발히 연구가 진행되고 있다(Heijman et al., 2007; Han et al., 2012). 또한 Ca^{2+} 등의 무기물질들 및 NOM 종류에 의한

막의 스케일링과 파울링의 멤브레인 공정 영향에 대해서도 연구가 진행 중이다(Vogel et al., 2010). 멤브레인 공정에 의한 유기화합물 및 무기물에 대한 스케일링과 파울링의 제거효과에 대한 연구가 수행되었으며 구체적으로 스케일링과 파울링으로 인한 EDCs의 제거효과(Hajibabania et al., 2011), 또는 스케일링과 파울링에 의한 붕소의 제거효과(Tu et al., 2011) 등의 연구로 화약류가 아닌 무기 및 유기화합물에 대한 거동연구가 수행되었다.

본 연구는 독성물질인 화약류 제거에 나노여과막을 적용하였을 경우 효율적인 멤브레인 공정을 위하여 멤브레인 공정 적용 시 일반적으로 발생하는 스케일링과 파울링이 화약류의 제거에 어떠한 영향을 미치는지 살펴보고자 하였다. 세부적으로 파울링과 스케일링에 의한 나노여과막의 영향을 파악하기 위해 플럭스 변화를 통하여 파울링과 스케일링의 형성을 고찰하였다. 또한 지표수 조건에서 파울링과 스케일링 형성이 나노여과막 공정에서 케익층 형성과 농도분극(Concentration polarization, CP layer formation)을 심화시킴에 따라 화약류 크기배제와 화약류의 잔류에 미치는 영향이 어떻게 변화하는지에 대해 연구하였다.

2. 연구방법 및 재료

2.1 화약류 타겟물질, 파울링 및 스케일 인자 선정

NOM의 대표물질인 Humic acid를 파울링 인자로 선정하였는데, 이는 NOM의 물질 중 휴믹산이 멤브레인 공정에서 파울링을 일으키는 주요 요인이 되는 물질이기 때문이다(Park, 2011). 멤브레인 공정 중 막힘 현상은 막 표면에 자연유기물질 중 침적된 고분자물질에 저분자 물질인 휴믹산이 흡착되면서 막 오염이 발생한다. 칼슘이온을 포함하고 있는 $CaSO_4$ 및 $Ca_3(PO_4)_2$ 를 선정한 것은 이러한 물질들이 자연수계에 존재하면서 멤브레인 공정에서 스케일링을 일으키는 주요 요인 물질이기 때문이다(Na & Yonggang, 2012). 스케일링을 일으키는 주요 인자인 칼슘이온은 수중에 고농도의 칼슘이온이 있을 경우 설비기거나 배관에 손상을 가하게 된다(Ministry of Environment, 2009). 스케일링과 파울링이 발생하는 대표 인자로서 휴믹산, 칼슘이온이 포함된 $CaSO_4$ 및 $Ca_3(PO_4)_2$ 를 선정하여 사용하였으며 화약류 타겟물질은 화약류를 대표하며 사격장에서 검출빈도가 높은 TNT(2, 4, 6-Trinitrotoluene), RDX(Hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine) 및 HMX(1, 3, 5, 7-Tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocane)를 선정하여 실험에 적용하였다. $CaSO_4$ 1mM, $Ca_3(PO_4)_2$ 1mM, Humic acid는 Sigma-Aldrich(USA)에서 구매하였고 실험에 사용된 용매로 메탄올은 Burdick & Jackson(MI, USA)사의 HPLC grad를

사용하였으며, 3차 증류수는 Mili-Q Water를 사용하였다.

2.2 피드용액(Feed solution)의 수리화학적 조건

본 연구에서는 NF 멤브레인에 화약류만 첨가하여 실험하였고 플럭스의 기준이 되는 실험에서 DI 피드용액을 적용하여 먼저 멤브레인 Compaction을 수행하였으며 피드 용액에 화약류만 첨가하였을 때 플럭스의 변화의 차이는 미미한 것으로 나타났다. 멤브레인 Compaction 및 DI 피드용액을 적용한 초기 실험의 결과는 Fig. 1에 정리하였다. 피드용액의 이온강도가 화약류의 잔류에 미치는 영향을 최소화하기 위해 NaCl을 첨가하여 이온강도를 동일하게 조정하였다. 시약 CaSO₄ 1mM, Ca₃(PO₄)₂ 1mM에 각각 이온강도(Ionic Strength)가 20mM이 되도록 전기전도성이 높은 전해질인 NaCl을 첨가하여 이온강도를 동일하게 하였다. 또한 파울링을 일으키는 원인인 Humic acid를 사용하는 실험에서도 피드용액의 동일한 이온강도를 유지하기 위하여 NaCl을 첨가하였다. 화약류에 스케일링과 파울링을 일으키는 인자를 첨가하여 NF 멤브레인에 미치는 영향을 파악하고자 실험을 하였다. 스케일링이 발생하는 것은 농도 분극에 의해 발생하게 되는데 막을 분리하면 막 표면에 이온이 농축되며 이온이 지속적으로 농축되다 보면 분리하는 과정에서 유입수와 같은 농도가 된다. 이를 농도 분극이라 하며 농도 분극으로 인하여 스케일링이 발생하게 되고 플럭스가 급격히 감소하는 현상이 일어나게 된다. 막 오염을 일으키는 인자로 물

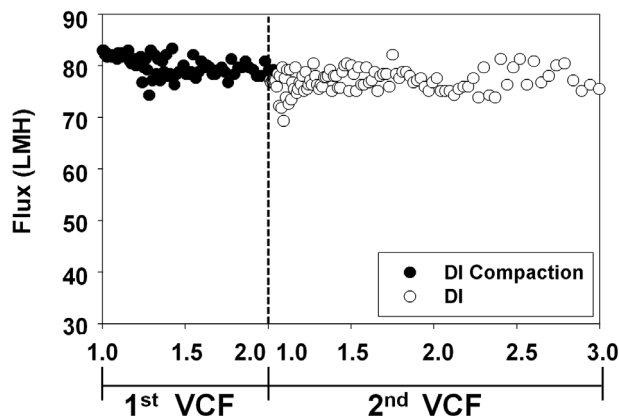


Fig. 1. Permeate flux as a function of VCF during DI water test followed by DI water compaction for the membrane stabilizing

Table 1. Properties of nanofiltration membrane used in this study

Membrane	MWCO (Daltons)	Zeta potential (mV)	Contact angle (°)	Normal/maximum operating pressure (kPa)	Permeability (LMH/Bar)	
					Average	Standard deviation
TFC-SR3 (NF)	225	-27.03	48.44	1,380~4,140	4.04	0.21

TFC-SR3: Thin film composite (TFC) polyamide membranes, NaCl Rejection (> 90%)

리적, 화학적 특성(농도, pH, 이온강도, 염의 유무 등)과 막의 특성(막의 표면의 거칠기, 세공크기 및 분포, 다공도), 운전조건(온도, 유입수의 유량속도, 압력 등)의 차이로 인해 막 오염이 일어난다(Jang et al., 2012).

2.3 NF(Nano Filtration) 멤브레인 및 Dead-cell experiment

스케일링 및 파울링에 의한 화약류 제거효과 실험에 사용된 NF(TFC-SR3)막은 KOCH(USA)사에서 구입하여 사용하였으며 NF 막의 물리 화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. 나노막여과 실험은 전량여과 방식인 Sterlitech(USA)사의 Dead-end cell을 이용하여 실험하였다. 화약류 잔류실험 전 막의 안정화를 위해 질소가스를 이용하여 20bar의 압력에서 300mL의 초순수를 통과시켰고, 멤브레인의 플럭스 특성을 확인하였다. 플럭스의 특성이 일정 범위 내에 있는 멤브레인을 이용하여 초기 압력과 플럭스를 일정하게 유지된 상태에서 화약류가 포함된 용액을 피드로 화약류의 잔류 실험을 진행하였다. 화약류가 포함된 지표수 300mL를 Dead-cell 여과방식 및 300rpm 교반속도에서 Permeate를 20mL씩 10번 분획으로 화약류의 잔류량을 측정하였다. 초순수 및 화약류가 포함된 피드용액의 플럭스는 시간당 자동화 무게 측정시스템을 이용하여 측정하였으며 채취한 샘플의 화약류 이온 농도는 HPLC(High Performance Liquid Chromatography, Agilent 1200 series) 시스템을 이용하여 측정하였다.

2.4 화약류 분석방법

화약류 분석은 Binary pump SL을 탑재한 HPLC(Agilent 1200 series) 시스템을 이용하여 분석하였다. HPLC-UV 검출기를 사용하여 254nm, 230nm의 파장에서 검출하였다. HPLC/DAD의 분석조건은 Table 2에 나타내었다. 실험에 사용된 시약으로 TNT, RDX, HMX는 국방과학연구소에서 순도 99% 이상의 제품을 받아 사용하였으며 물질에 대한 물리 화학적인 특성은 Table 3에 나타내었다. 다른 시약은 첨가하지 않고 화약류(TNT, RDX, HMX)만을 사용한 실험과 시약을 첨가한 실험 두 가지를 대조할 수 있도록 실험하였다. 실험에 사용된 용매로 메탄올은 Burdick & Jackson(MI, USA)사의 HPLC grad를 사용하였으며, 3차 증류수는 Mili-Q Water를

사용하였다(Table 1~3, Fig. 1).

3. 결 과

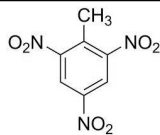
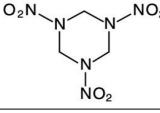
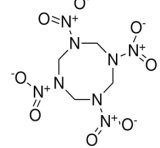
3.1 스케일에 의한 막 오염

독성물질인 화약류를 NF 멤브레인에 의해서 제거하려고 할 경우 스케일과 파울링의 형성이 화약류 제거에 어떠한 영향을 나타내는지 알아보기 위해 화약류에 NaCl, CaSO₄, Ca₃(PO₄)₂를 첨가하여 VCF(Volume Concentration Factor, 체적농축인자)에 따른 플럭스의 변화를 살펴보았다. VCF는 분리막 이후 공급수의 부피로 공급 초기 부피의 비율로 농축의 진행 정도를 나타내는 비율로서 체적농축인자를 표현한 값이다. 본 논문의 실험에서는 높은 농도의 화약류가 포함된 원수(Feed) 300mL를 NF 멤브레인에 통과시키고 멤브레인에서 나오는 샘플의 양을 초기에 넣은 지표수 300mL에서 제한 후 그 값을 300mL로 나누어 VCF의 값을 나타냈다. VCF 값의 범위를 1.0에서 3.0으로 정하였으며 여기서 VCF 3.0의 값은 초기의 원수보다 체적농축 오염이 3배 증가된 값

Table 2. Operating conditions of HPLC/DAD for explosives analysis

Contents	HPLC/DAD conditions
Column	ZORBAX Eclipse XDB-C18 (15 cm × 4.6 mm, I.d. 5 μm particles)
Temperature	32°C
Mobile phase	Methanol : H ₂ O = 57 : 43 (%)
Detector	Diode array detector
Wavelength (λ)	254, 230 nm
Flow rate	1 mL/min
Run time	15 min
Injection volume	20 μl

Table 3. Physicochemical properties of the explosives used in this study

Compound	Formula	MW	Log K _{ow}	Water solubility (mg/L)	Chemical structure
TNT (2, 4, 6-Trinitrotoluene)	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	227.13	1.60	130	
RDX (Hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine)	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	222.12	0.87	42	
HMX (1, 3, 5, 7-Tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocane)	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	296.15	0.82	5	

을 의미한다. 각 실험에서 화약류에 NaCl, CaSO₄, Ca₃(PO₄)₂를 첨가하여 VCF의 값이 3.0이 되었을 때 첨가한 화합물에 의한 농축이 진행되고 스케일에 의한 결정화가 플럭스에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 Fig. 2에 나타내었듯이 NaCl, CaSO₄, Ca₃(PO₄)₂의 첨가와 농축진행에 따른 스케일 인자의 결정화로 인한 플럭스의 변화를 나타내었다. 본 실험에서는 이온강도에 의한 플럭스의 감소를 확인하기 위해 NaCl를 첨가하여 실험을 진행하였고 농축이 진행됨에 따라 스케일에 의해 막 표면에 결정을 발생시키는 주요 인자인 CaSO₄, Ca₃(PO₄)₂와 플럭스의 감소를 비교하였다. Fig. 2의 (a)는 화약류에 NaCl 20mM을 첨가하여 1st VCF에서 NF 멤브레인 안정화를 위한 DI compaction의 진행과 2nd VCF에서 Feed에 NaCl 20mM를 적용하였을 때 플럭스를 비교한 그림이다. 1st VCF는 멤브레인에 DI water를 흘려 보내며 멤브레인을 안정화 시키는 과정에서 플럭스는 최초 90 LMH에서 최종적으로 최대 76 LMH까지 감소하였다. 2nd VCF에서는 멤브레인 안정화 이후 곧바로 20mM의 동일한 이온강도를 갖는 NaCl, CaSO₄ 및 Ca₃(PO₄)₂를 첨가하여 실험을 진행하였다. NaCl 20mM을 첨가한 경우 DI compaction 진행 종료 후의 최종 플럭스와 비교하였을 때 VCF에 따라 플럭스의 감소는 미미한 것으로 나타났다. 이는 NaCl 20mM에 의한 삼투압의 증가에 의한 플럭스 감소분이 크지 않기 때문이다. Fig. 2(b)는 스케일링을 일으키는 CaSO₄를 첨가하여 DI compaction 이후 플럭스의 변화를 비교하였다. 칼슘 이온은 막 표면에 스케일링을 일으키는 인자이기 때문에 NaCl의 경우보다 플럭스 감소가 더 큰 것으로 확인되었으나 농축인자 3까지에서 CaSO₄에 의한 플럭스의 감소는 빠르게 진행되지 않았다. 이는 20mM의 이온강도를 갖는 지표수 조건에서 황산칼슘의 결정화가 농축인자 3까지는 완만하게 진행되었기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 2(c)는 Ca₃(PO₄)₂

를 첨가하여 DI compaction 이후 플럭스의 변화를 비교하였을 때 1st의 경우와 2nd의 경우에서 플럭스의 차이가 확연히 나타났다. Fig. 2(b)에서 CaSO₄를 첨가한 플럭스의 변화와 비교하였을 때 Ca₃(PO₄)₂를 첨가한 플럭스의 감소가 20% 더 크며 결정화로 인한 막 오염이 발생한 것으로 판단된다. 일반적으로 양이온이 물속에 용해되는 경우 염을 형성하여 그 염의 농도가 용해도의 한도를 넘게 되면 스케일링형성이 된다. 난용성 염인 CaSO₄와 Ca₃(PO₄)₂ 중 CaSO₄의 용해도가 더 크다. K_{sp}(solubility product constant)를 적용하여

비교하였을 때 CaSO₄와 Ca₃(PO₄)₂는 각각 2.4×10^{-5} 및 1.3×10^{-32} 의 값을 나타낸다. 그러므로 Ca₃(PO₄)₂는 낮은 용해도에 의해 농축이 진행됨에 따라 결정화로 인한 스케일의 형성으로 황산칼슘을 첨가하였을 때 플럭스의 감소보다 Ca₃(PO₄)₂를 첨가하였을 때 플럭스의 감소가 더 높게 나타난 것을 알 수 있다(Fig. 2).

3.2 스케일 및 파울링에 의한 막 오염

NOM은 방향성 탄화수소와 지방성 탄화수소로 이루어진 혼합물로서 상대적으로 수계 내에서 Non-biodegradable한 속성을 보이며 주로 단백질, 탄수화물, 지방 및 휴믹물질(humic substance)을 포함한다. 복잡한 유기물의 구조가 물속에 존재하는 NOM의 50~80%의 구성비를 이루며 휴믹물질 중 Fulvic acids, Humin, Humic acid 등은 수리 화학적 조건에 따라 다양한 특성을 나타내며 여러 가지 산화/환원반응에 기여할 수 있다. 이러한 NOM은 입자 및 콜로이드와 더불어 주요한 막 오염물질(Foulants)이다. 나노여과막을 이용한 화약류 제거를 실험에서 사격장 주변의 지표수에 첨가된 화약류를 나노여과막을 통해 제거할 경우 파울링에 의한 막 오염으로 플럭스가 감소하게 되는데 파울링이 발생하게 되는 요인으로 무기물, 유기물, 고분자 및 콜로이드가 일반적으로 파울링을 일으키는 원인으로 알려져 있다(조재원, 2004). 그리하여 본 연구에서는 스케일 인자인 CaSO₄, Ca₃(PO₄)₂와 더불어 대표적인 소수성 휴믹물질인 휴믹산(Humic acid)을 파울링 인자로 선정하여 막 오염에 관해 상호관계를 살펴보았다. 휴믹산은 대부분 음전하로 대전 되어 있어 이온강도 및 pH에 의해 플럭스 및 잔류량에서 큰 영향을 받는다. 이러한 피드용액의 Solution chemistry의 영향성을 최소화하기 위해 동일한 이온강도(Ionic Strength) 및 pH를 6.5로 피드용액을 동일하게 조정하여 모두 동일한 Solution chemistry 조건에서 실험을 진행하였다. Fig. 4(a)의 경우 DI compaction 이후 화약류를 포함하고 있는 원수에 휴믹산만을 첨가하여 실험하였으며 1st의 VCF와 2nd의 VCF에 따른 플럭스 변화의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 일반적으로 휴믹산의 콜로이드 입자 크기가 NF 막공의 사이즈에 비해 상대적으로 커서 막내부의 막힘을 일으키기가 어렵기 때문이다. 또한 원수의 휴믹산의 농도가 낮아 농축인자 3까지는 휴믹산에 의한 케익층도 발견되지 않기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 4(b)의 경우는 DI compaction 이후 NaCl 20mM의 이온강도에 의해 막 오염(Irreversible fouling)의 변화를 살펴보기 위하여 실험을 진행하였다. 일반적으로 이온강도가 증가할수록 휴믹산의 이중 층을 압축시켜 정전기적 반발력을 감소시켜 막 오염이 증가하게 되는데 화약류에 휴믹산과

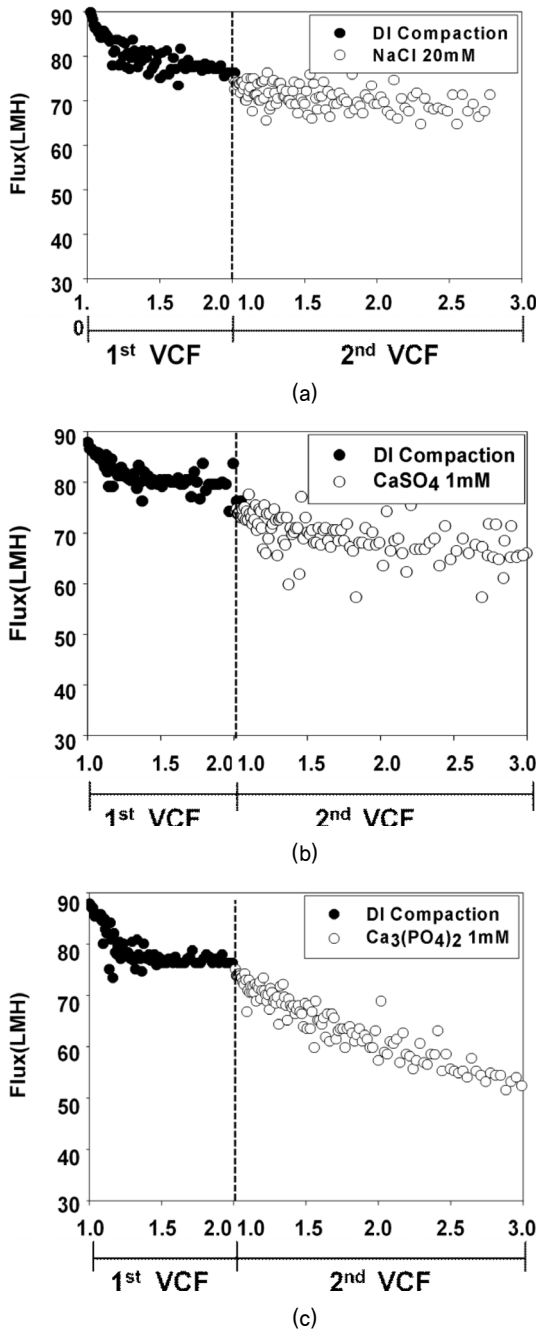


Fig. 2. Effects of scaling on the permeate flux in the addition of sodium, chloride and calcium ions of the feed solutions: (a) 20 mM NaCl, (b) 1 mM CaSO₄, (c) 1 mM Ca₃(PO₄)₂

NaCl 20mM을 첨가하였을 때 Fig. 4(a)의 경우와 비교하여 VCF에 따른 플럭스 감소의 차이를 알아보기 어려웠다. 이는 NF 막공의 크기가 막힘인자에 비해 상대적으로 작아 이온강도 증가에 따른 플럭스 감소 효과는 발현되지 않는 것으로서 NaCl 20mM의 첨가가 파울링에 의한 막 오염을 증가시키는데 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. Fig. 4(c), 4(d)의 경우는 칼슘이온의 출현에 따른 휴믹산과의 상호작용에 의한 NF 막의 막 오염효과를 살펴보기 위하여 진

행하였다. 칼슘이온의 경우 멤브레인 표면과 휴믹산과의 사이에서 양전하로 대전 된 가교(Bridge) 역할을 수행하여 응집 및 침전을 막 표면에 증가시킨다. 또한 칼슘이온은 대부분 음으로 대전 된 콜로이드 휴믹산의 중립화를 촉진하여 휴믹산이 멤브레인 막 표면에 흡착되는 것을 증가시켜 플럭스의 큰 감소를 야기하게 된다. 즉 분자량이 큰 콜로이드 휴믹산에서 일단 전하중화가 일어나게 되면 자체의 중력에 의해 인력이 커지게 되고 분자량이 큰 휴믹산이 멤브레인 표면에

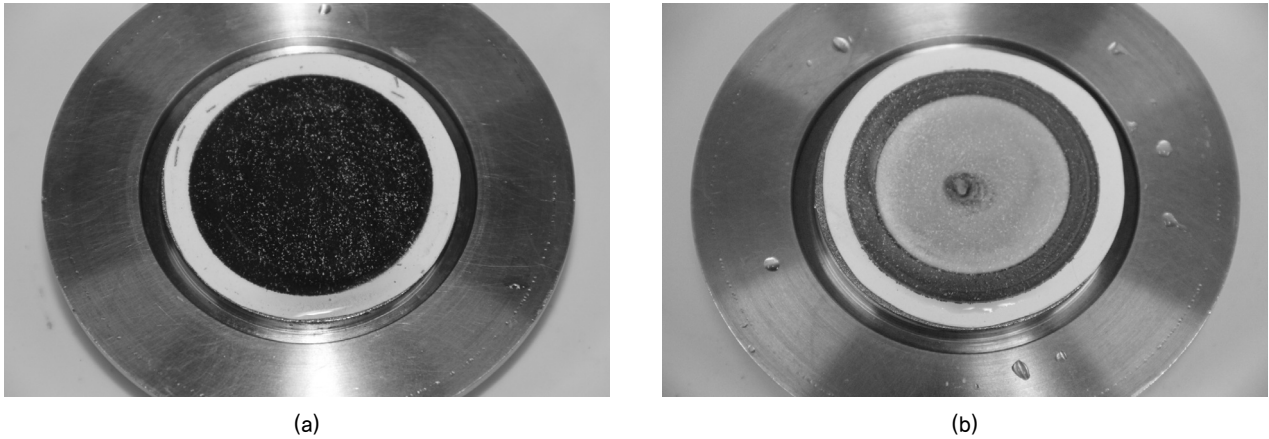


Fig. 3. (a) Fouling layer in the presence of humic acid, (b) Fouling & scaling layer in the presence of humic acid and scalants

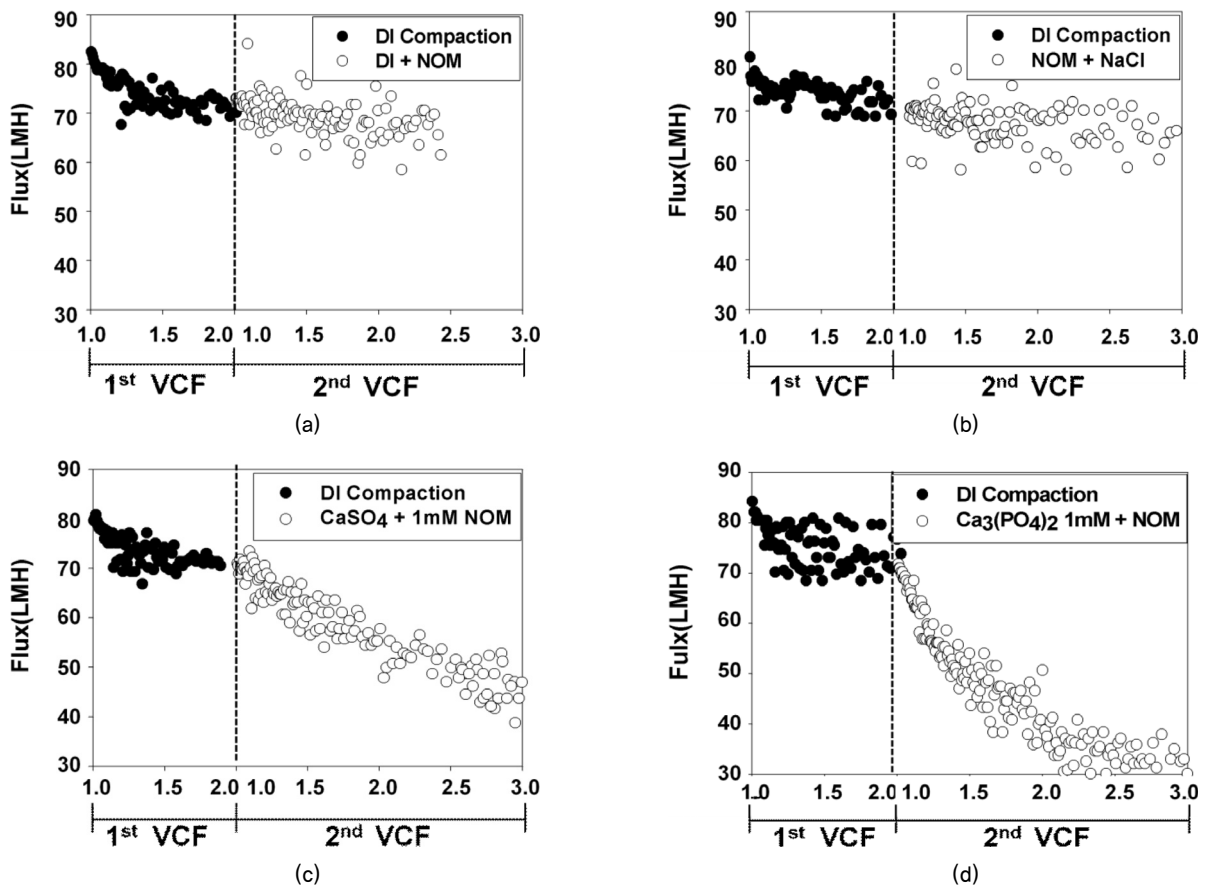


Fig. 4. Combined effects of foulant and scalant on the permeate flux: (a) NOM, (b) NOM and NaCl, (c) 1 mM CaSO₄ and NOM (d) 1 mM Ca₃(PO₄)₂ and NOM

더 잘 흡착되는 것이다. Fig. 4(c), 4(d)의 경우 칼슘의 가교 역할과 전하중화에 의해 NF 멤브레인 표면에 휴믹산 흡착에 의한 케익층이 형성되었고 이는 Fig. 4에서 분명하게 나타난다. CaSO_4 와 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 에서 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 는 CaSO_4 에 비해 충분한 양전하를 가지는 동시에 스케일 형성도 동시에 이뤄짐에 따라 파울링과 스케일링이 동시에 발생하여 플럭스가 급격히 감소하는 것으로 나타났다. NF 멤브레인은 스케일링과 파울링을 일으키는 인자 중 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 이 스케일과 파울링의 발생을 많이 일으키며, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 이 플럭스가 급격히 감소시키는 데 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다(Fig. 3, 4).

3.3 스케일에 의한 제거율 영향

스케일에 의한 제거율 영향에서는 화학류의 물리, 화학적 특성에 따른 나노멤브레인 공정에서의 스케일에 의한 제거 기작 영향을 연구하고자 하였다. 나노멤브레인 공정에서 화학류가 제거되는 기작은 화학류의 분자량(MW)에 따른 크기 배제(Size exclusion), 수리 화학적 극성(pKa)조건에 의한 정전기적 반발력(Electrostatic repulsion), 그리고 소수성(Kow)에 의한 흡착(Adsorption) 측면을 고려할 수 있다. Fig. 5에서는 스케일링으로 인한 화학류 제거율 영향에 대한 결

과를 보여준다. 스케일 형성 영향에 의한 제거율의 차이를 비교하여 보았을 때 Fig. 5(a) 및 (b)에서는 스케일링을 발생시키지 않는 실험과 스케일을 일으키는 CaSO_4 와 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 인자를 첨가한 실험을 진행하여 비교할 수 있도록 스케일 실험을 진행하였다. Fig. 5(b)는 NaCl 20mM을 첨가함으로써 인하여 화학류의 제거율에 미치는 영향을 보여준다. 스케일은 공급수에 용존 되어있는 CaSO_4 와 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 용매가 고형물(침전물)을 형성하여 나노멤브레인에 의한 플럭스의 저감을 유발하였으므로 막에 의한 화학류의 잔류가 증가될 것으로 기대되었다. 그러나 실험결과 스케일에 의한 화학류의 제거율 증가 영향은 나타나지 않았으며, 오히려 조금 감소하였는데 이는 CaSO_4 와 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 가 포함하고 있는 칼슘 양이온에 의해 멤브레인 중성화가 나타났고 화학류 배제에 대한 멤브레인의 정전기적 반발력을 감소시키는 것으로부터 스케일에 의한 화학류의 제거율 증가 영향은 미미한 것으로 사료된다. 화학류가 포함된 지표수 조건의 피드 300mL를 NF 막을 통과시켜 화학류의 제거율을 보았을 때 HMX의 경우 DI water에서 90% 및 NaCl 및 스케일 형성조건에서는 대략 80%의 높은 제거율을 나타내었고 DI 실험보다 제거율이 10% 낮아지는 것으로 나타났다. RDX 및 TNT

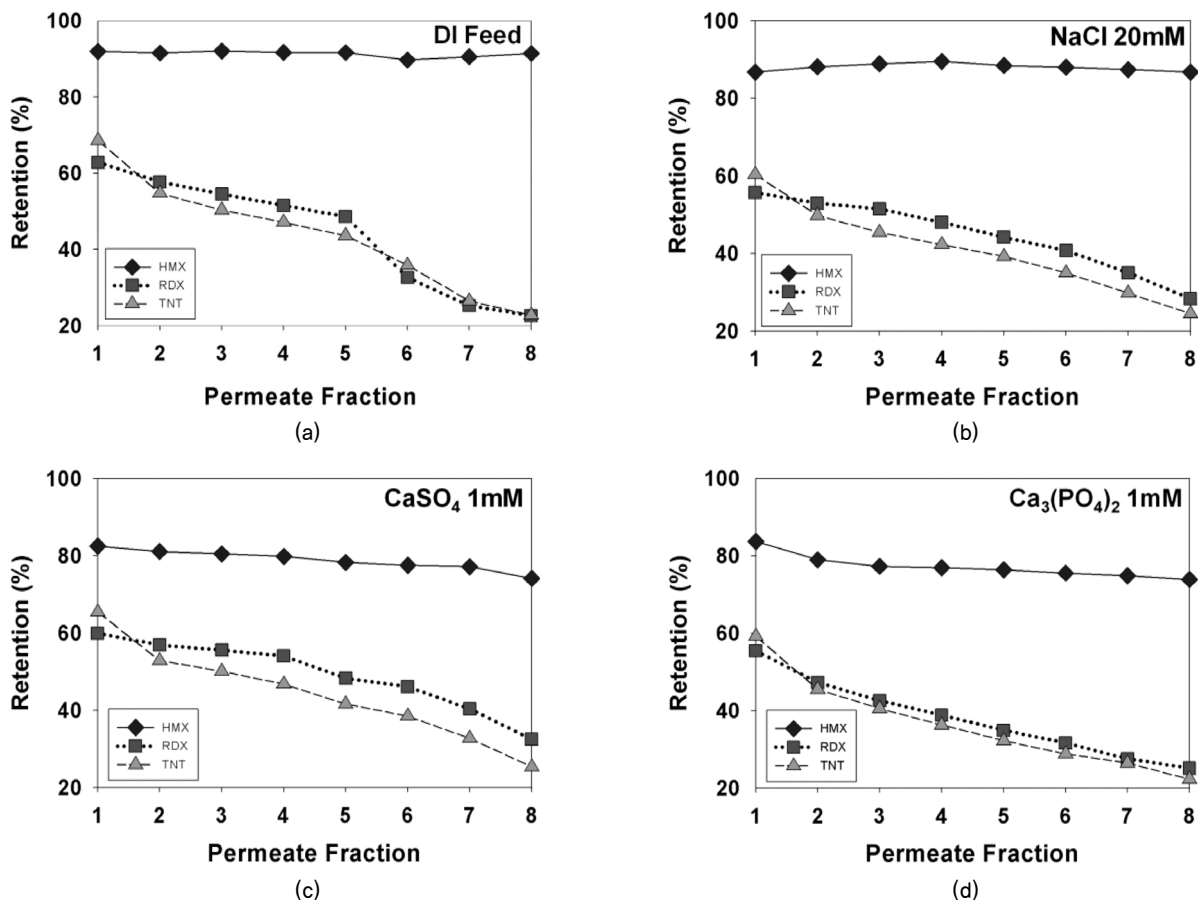


Fig. 5. Effects of scaling on the retention of explosives in the addition of sodium, chloride and calcium ions of the feed solutions: (a) 20 mM NaCl, (b) 1 mM CaSO_4 , (c) 1 mM $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

는 40%의 제거율을 나타내었으며 제거가 잘되지 않는 것으로 나타났다. DI 실험조건에서 HMX의 NF 멤브레인에 의한 제거율은 최고의 성능을 나타내었는데, 이는 전술한 바와 같이 NaCl 및 스케일 형성 조건이 정전기적 반발력을 감소시키는 것에 기인한 것으로 추정된다. Fig. 5(c)는 스케일링을 일으키기 위한 인자로 CaSO₄를 첨가하여 화약류의 제거율을 나타내었고 HMX는 DI와 NaCl을 첨가한 것에 비교하여 대략 8% 정도의 더 낮은 제거율을 보였다. 칼슘이온으로 인하여 스케일에 의한 제거효과 증가는 없는 것으로 판단된다. 그러나 RDX, TNT는 모든 피드용액 조건에서 20~27%로 제거율이 비슷하게 나타났다. RDX, TNT의 경우는 DI와 스케일링을 발생하지 않는 NaCl과 스케일링을 발생시키는 인자로 CaSO₄, Ca₃(PO₄)₂를 첨가하였을 때 제거율의 차이가 나타나지 않았다. 이는 스케일링만으로는 화약류 제거 증대효과가 없는 것을 알 수 있다. 실험결과 최종적으로 스케일에 의한 NF 멤브레인의 화약류 제거율의 영향은 크기배제가 주요기작인 것으로 판단되었다. 크기배제는 멤브레인 고유의 특성을 나타내는 분획분자량(Molecular Weight Cut-Off, MWCO)으로서 멤브레인에 의해서 대략 90%의 비율로 제거되는 배제 물질에 대한 명목상의 분자량을 의미한다. 본 연구에 적용된 NF 멤브레인의 MWCO는 225 Daltons이었으며 TNT, RDX 및 HMX의 분자량은 각각 227.13, 222.12 및 296.15이었다. 한계 MWCO보다 분자량이 큰 HMX의 경우 모든 통과수 분획에서 80% 이상의 제거율을 나타내고 한계 MWCO보다 분자량이 작은 TNT 및 RDX의 경우는 크기배제 및 breakthrough현상이 함께 나타나어 20%~27%의 낮은 제거율을 보이는 것으로 판단된다. 이는 화약류 제거에 대한 주요 기작이 크기 배제에 기인하기 때문이다. 또한 TNT 및 RDX의 물에 대한 용해도는 각각 130 및 42mg/L를 나타내었는데, TNT 및 RDX의 경우에는 입자 크기 자체보다는 TNT가 RDX에 비해 입자의 화학적 형태에 의해 3배 정도 물에 대한 용해도가 높기 때문에 TNT의 낮은 제거율에 영향을 미치는 것으로 추정된다(Fig. 5).

3.4 스케일 및 파울링에 의한 제거율 영향

CaSO₄, Ca₃(PO₄)₂에 의한 스케일과 휴믹산에 의한 파울링이 동시에 진행되었을 때 파울링 및 스케일 실험이 단독으로 진행된 경우보다 농축인자 증가에 대한 플럭스 감소가 크게 나타났다. 이는 전술한 바와 같이 농축이 진행됨에 따라 스케일에 의한 결정화와 파울링에 의한 케익층 형성이 주요 원인으로 추정된다. 휴믹산의 멤브레인 흡착이 스케일 형성의 핵 결정화 성장을 비활성화하여 증강된 플럭스 감소 효과를 상쇄해야 하지만 본 연구에서 진행된 농축인자 3.0

의 이내 범위에서 그러한 효과는 관찰되지 않았다. 오히려 칼슘이온에 의한 콜로이드 휴믹산의 중립화가 파울링을 촉진하였으며 스케일링도 함께 형성되었다. 일반적으로 파울링과 스케일 발생하면 멤브레인 표면에서 농도분극현상이 크게 나타나게 되고 막 표면에서 농도분극현상과 더불어 젤층(Gel layer) 및 케익층이 형성된다. 젤 층이란 막 오염으로 인하여 농도가 증가하게 되며 입자들이 막 표면에 계속 모이면서 점점 고체화가 이루어져 얇은 막을 형성하게 되는데 농도분극현상과 더불어 막을 통과하는 플럭스를 감소시키는 효과가 있다. 파울링과 스케일링이 막 표면에 층을 이루게 되는 케익층 현상은 플럭스가 감소하고 농도분극에 의해 막 표면에서 원수 쪽으로 화약류가 다시 분산되려는 Back diffusion 현상으로 인해 제거율을 예측할 때 높은 화약류 제거효과를 기대하도록 하였다. Fig. 6에서 여과수 분획에 따른 제거효율을 관찰하였는데 케익층 및 농도분극 현상의 Back diffusion에 의한 제거율 향상은 관찰되지 않았고 전술한 바와 같이 Fig. 5의 스케일에 의한 제거율 거동과 비슷한 양상을 보여주었다. 이러한 현상은 파울링 및 스케일에 의해 증강된 케익층의 형성으로 인한 막 표면에서의 화약류 농도의 증가와 칼슘 양이온 및 휴믹산에 의한 화약류의 멤브레인의 정전기적 반발력의 감소로부터 화약류의 제거율 증가 영향은 미미한 것으로 추정된다. 이로 인하여 스케일 및 파울링이 동시에 멤브레인 표면에 형성된 경우에도 화약류의 잔류 경향은 막의 크기배제에 의한 선택성을 주요기작으로 하여 나타났으며 제거율 경향은 HMX ≫ RDX ≈ TNT 순으로 나타났다. 이를 통해 전량여과방식(Dead-end Flow)의 나노여과공정에서는 화약류의 잔류 영향성에 임체크기에 의한 선택적 배제성이 케익층 형성 및 농도분극에 의한 Back diffusion의 잔류 영향성보다 더 주요한 지배기작으로 작용한다는 것을 예측할 수 있었다(Fig. 6). 화약류 잔류에 대한 화약류의 물/옥탄을 분배계수에 따른 멤브레인 흡착현상이 영향을 미칠 수 있는데 최근 연구된 논문결과에 의하면 멤브레인의 흡착 영향성은 초기에는 큰 영향을 나타낼 수 있으나, 피드용액이 투과됨에 따라 금방 멤브레인 표면이 유기화합물에 의해 흡착포화상태에 도달하게 됨에 따라 최종적으로 잔류의 영향성에는 그 크기가 미미한 것으로 보고되었다(Heo et al., 2012). 화약류의 소수성 지표인 물/옥탄을 분배계수와 NF 멤브레인의 잔류의 영향성은 큰 상관관계를 보이지 않았는데 이는 본 논문에 적용된 화약류의 물/옥탄을 분배계수가 2 이하의 값으로서 잔류에 영향을 미칠 정도로 큰 소수성을 나타내지 않기 때문인 것으로 판단된다.

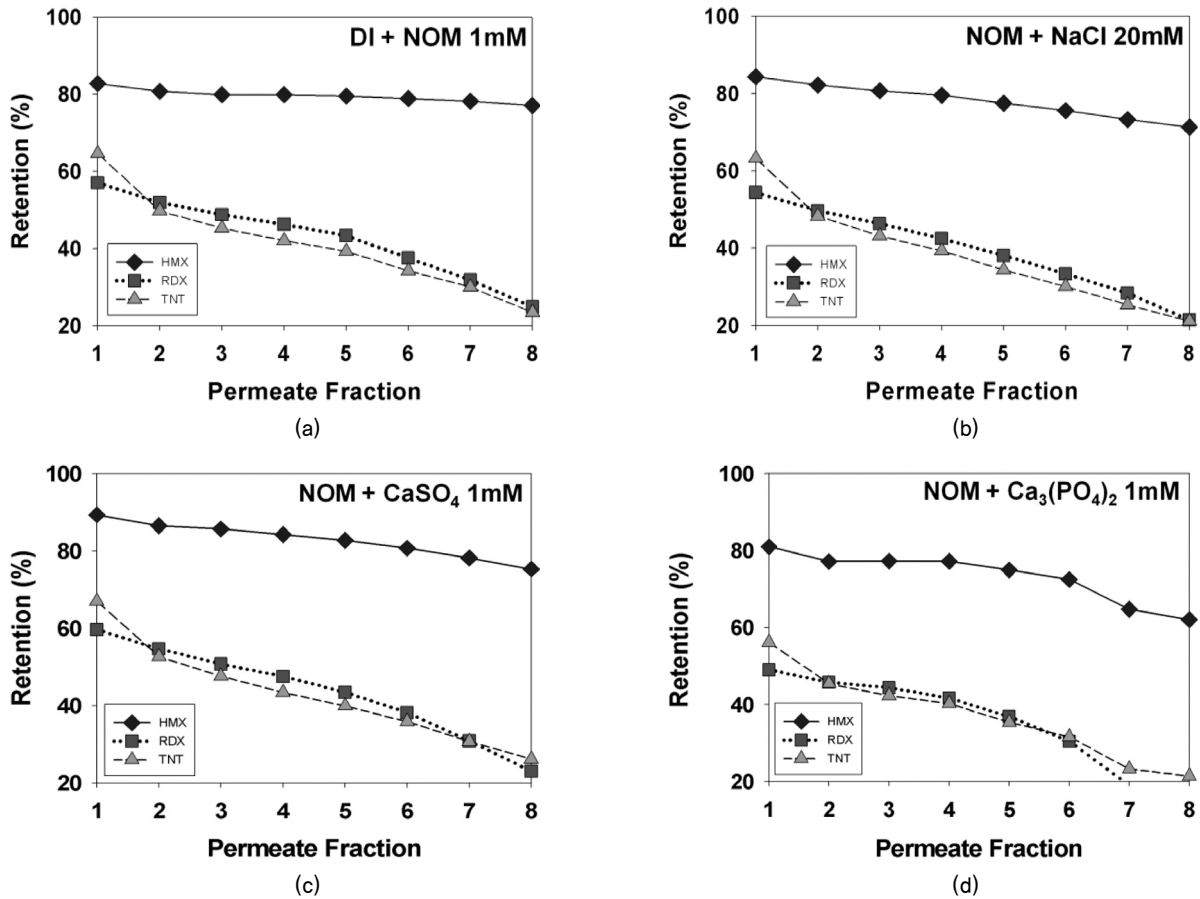


Fig. 6. Combined effects of foulant and scalant on the retention of explosives: (a) NOM, (b) NOM and NaCl, (c) 1 mM CaSO_4 and NOM (d) 1 mM $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and NOM

4. 결 론

본 연구에서는 사격장 주변의 강이나 호수에 유입되는 높은 농도의 화약류 중에서 NF 멤브레인의 막공크기와 유사한 폭발 오염물질인 TNT, RDX 및 HMX를 선정하여 지표수 조건의 휴믹산 농도 및 무기물 조건에서 화약류의 물리, 화학적 특성에 따른 NF 멤브레인 공정에서의 잔류 메커니즘을 고찰하였다. 이러한 폭발오염 물질의 경우 상시적으로 상수원수나 지하수에 포함되지는 않으나 사격장 주변에서 비상 유출 시를 대비하여 화약류의 물리, 화학적 특성을 알고 있을 경우 NF 멤브레인 공정에 의한 제거 효율을 예측하는데 활용될 수 있을 것이다. 이와 함께 지표수에 존재하는 자연 유기물질과 무기물의 상호작용에 의해 막 표면에 발생하는 스케일링과 파울링에 대한 화약류 잔류 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

(1) 막 표면에 스케일링과 파울링이 발생됨에 따라 플럭스가 감소한다. 특히 스케일링만 발생될 때보다 스케일링과 파울링을 함께 발생했을 때 플럭스 감소에 큰 영향

을 미치는 것을 확인하였다.

- (2) 스케일링과 파울링을 발생시키는 농도분극현상과 케익층이 형성됨에 따라 화약류 제거율의 차이가 낮은 것으로 나타났다. 즉 농도분극현상과 케익층의 형성이 되면서 Back diffusion을 일으키지만 막을 통과하는 지표수의 양이 Back diffusion 되는 것보다 많기 때문에 농도분극현상과 케익층이 생성되더라도 스케일링만 발생되거나 스케일링과 파울링이 함께 발생하는 경우 모두 제거율 변화는 거의 나타나지 않았다.
- (3) 실험 결과 HMX, RDX, TNT의 DI Feed와 스케일링, 파울링을 발생시키는 인자들을 첨가하였을 경우와 비교하였을 때 제거율의 차이는 크게 없는 것으로 나타났다. 이는 전량여과방식(Dead-end Flow)의 나노여과공정의 경우 화약류의 잔류 영향성의 임계크기에 의한 선택적 배제성이 케익층 형성 및 농도분극에 의한 Back diffusion의 잔류 영향성보다 더 주요한 지배기작으로 작용하기 때문이다. 이로 인하여 NOM의 파울링과 칼슘이온의 스케일링으로 인한 플럭스는 감소하지만 화약류 제거에는 효과가 없는 것을 확인하였다.

이러한 결과는 수처리 공정에 NF 멤브레인을 적용할 경우 자연유기물질 및 무기물에 의한 스케일 형성이 폭발오염물 제거에 미치는 영향을 이해하는데 의의가 있다고 판단된다. 또한 향후 칼슘이온 뿐만 아니라 지표수에 존재하는 다른 무기이온인 철이나 망간 등이 화약류 잔류에 미치는 영향성 분석도 필요하다고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 토양·지하수오염방지기술개발사업(GAIA project)의 일환으로 수행되었으며(과제번호 2012000550022), 이에 감사드립니다.

References

1. 조재원 (2004), 멤브레인공학, 신광문화사, pp. 169~171.
2. Hajibabania, S., Verliefde, A., Drewes, J. E., Nghiem, L. D., McDonald, J., Khan, S. and Le-Clech, P. (2011), Effect of fouling on removal of trace organic compounds by nanofiltration, *Drink water Engineering and Science*, Vol. 4, No. 1, pp. 71~82.
3. Han, J. H., Kong, C. S., Her, J. Y., Yoon, Y. M., Lee, H. B. and Her, N. G. (2012), Removal of perchlorate using reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Environmental Engineering Research*, Vol. 17, No. 4, pp. 185~190.
4. Heijman, S. G. J., Verliefde, A. R. D., Cornelissen, E. R., Amy, G. and van Dijk, J. C. (2007), Influence of natural organic matter (nom) fouling on the removal of pharmaceuticals by nanofiltration and activated carbon filtration, *Water science & Technology*, Vol. 7, No. 4, pp. 17~23.
5. Heo, J. Y., Flora, R. V. J., Her, N. G., Park, Y. G., Cho, J. W., Son, A. J. and Yoon, Y. M. (2012), Removal of bisphenol A and 17 β -estradiol in single walled carbon nanotubes-ultrafiltration (SWNTs-UF) membrane systems, *Separation and Purification Technology*, Vol. 90, pp. 39~52.
6. Jang, A. R., Nam, S. W. and Youm, K. H. (2012), Effect of natural convection instability on reduction of fouling and increasing of critical flux in constant-flow ultrafiltration, *Membrane Journal*, Vol. 22, No. 5, pp. 332~341 (in Korean).
7. Kim, K. B. (2010), Soil and groundwater contamination and surface water, *Research Report*, Korea Water Resources Cooperation, pp. 37~139 (in Korean).
8. Ministry of Environment (2009), Development of materials and products to remove pollutants, *Research Report No. 022-071-032*, Ministry of Environment, pp. 85~177 (in Korean).
9. Ministry of National Defense (2002), The study on measures to prevent spread of contaminated soil pollution and of shooting range, *Research Report*, Ministry of National Defense, pp. 10~82 (in Korean).
10. Na, J. and Yonggang, Z. (2012), The effect of humic acid on ultrafiltration membrane fouling, *International Conference on Computer Technology and Science*, Vol. 47, pp. 449~455.
11. Park, S. H. (2011), The study on contaminants impact and management criteria of military shooting range, *Doctorate thesis*, Kwangwoon University, pp. 68~84 (in Korean).
12. Tu, K., Chivas, A. and Nghiem, L. (2011), Effects of membrane fouling and scaling on boron rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Desalination*, Vol. 279, pp. 269~277.
13. Vogel, D., Simon, A., Alturki, A. A., Bilitewski, B., Price, W. E. and Nghiem, L. D. (2010), Effects of fouling and scaling on the retention of trace organic contaminant by a nanofiltration membrane: the role of cake-enhanced concentration polarisation, *Separation and Purification Technology*, Vol. 73, pp. 256~263.