

자연유기물질의 실험적 확산계수 산정 및 멤브레인 적용

박노연*, 이상엽**, 조재원*
광주과학기술원, 예일대학교 (미국)**

Experimental determination and application of Natural organic matter (NOM) diffusivity in membrane process

Noeun Park*, Sangyoun Lee**, Jaeweon Cho*
Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Yale University (USA)

1. 서론

상수속에 포함되어 있는 자연유기물질(NOM)은 소독부산물(disinfection by-product; DBP)의 전구물질이고, 심리적으로 불안감을 초래하는 맛/냄새물질을 발생하는 유기물질이다. 고도정수처리 공정으로 멤브레인 공정의 도입시 NOM을 효과적으로 제어하기 위해서는 다양한 특성분석이 수행되어야 한다. 용질의 확산계수는 멤브레인공정에 있어 제거율 및 이동현상등 중요한 인자로서, Stokes-Einstein equation (Einstein A., 1956)은 열역학적 개념에 의해 세워진 식으로 용질 분자량의 함수이다. 하지만 멤브레인의 표면전하 및 용액의 화학적 조성(pH, Ionic strength)에 따라 NOM의 확산계수는 크게 영향을 받는다.

멤브레인에서 용질의 이동현상은 주로 전도(convection)과 확산(diffusion)에 의해 영향을 받는다. 용질의 물질이동계수(mass transfer coefficient)를 산정하는 경험식으로 Sherwood correlation은 Reynolds number (Re)와 Schmidt number (Sc)으로 구성되어 있다. 이번 연구는 diffusion cell을 제작하여 NOM의 실험적 확산계수를 산정하고 이 값을 Sherwood correlation에 적용시켜 상수값을 실험적으로 산정하였다.

2. 실험방법

확산계수 산정에 사용된 시료는 낙동강 원수(NR-SW), 콜로이드성 NOM(NR-COM), 비콜로이드성(NR-NCD) 물질의 소수성(NR-NCD-HP), 반친수성(NR-NCD-TL) 및 친수성(NR-NCD-HL) 성분이다. NR-COM 및 NR-NCD 성분은 3500 달턴의 dialysis bag을 이용하여 분리하였고 NR-NCD성분은 다시 XAD-8/4 레진을 이용하여 소수성 성분, 반친수성 및 친수성 성분으로 분리하였다. 표 1은 각각의 시료에 대한 물리화학적 특성을 나타낸 것으로 NR-COM의 분자량이 가장 크고 NR-NCD-HL성분이 가장 작은 값을 나타냈다. 분자량 값으로 구해진 확산계수(Stokes-Einstein equation; D_s)의 경우 NR-NCD-HL성분이 가장 큰 값을 나타냈다. 또한 NR-NCD-HP이 가장 높은 SUVA (specific UV adsorbance; index of aromaticity) 값을 나타냈고 반면 NR-NCD-HL이 가장 작은 값을 나타냈다. 표2는 사용된 멤브레인의 특성분석을 나타낸 것으로 GM 멤브레인이 PW멤브레인보다 상대적으로 높은 음전하와 거칠기를 나타냈다. ESNA1 멤브레인은 상대적으로 소수성이고 거칠기가 큰 값을 나타냈다.

표 1. 자연유기물질의 물리화학적 특성

	DOC (mg/L)	UVA (1/cm)	SUVA (L/mg.m ²)	Molecular weight ¹ (g/mol)	Conductivity (mS)	Ds ² (10 ⁻⁶ cm ² /s)
NR-SW	20.5	0.720	3.51	1270	4.0	4.571
NR-COM	20.5	0.480	2.34	2120	4.0	3.855
NR-NCD-HP	19.5	0.923	4.73	1210	4.0	4.645
NR-NCD-TL	20.0	0.544	2.72	1135	4.0	4.744
NR-NCD-HL	5.0	0.069	1.38	350	4.0	7.011

표 2. 멤브레인 특성분석

	Nominal MWCO, provided by manufacturer	Contact angle (°)	Zeta potential (at pH7)	Roughness (nm)
PW	10,000	62 (±2.0)	-16.0	10.3
GM	8,000	46 (±0.6)	-38.4	46.0
ESNA1	150-300	63 (±1.0)	-9.9	50.0

3. 결과 및 토론

표 3은 친수성인 dialysis membrane을 이용하여 실험적으로 확산계수를 산정한 값으로 pH가 증가할수록 NOM의 확산계수는 감소하였다. 이것은 자연유기물질이 pH가 증가할수록 이온화(ionization)이 되어 멤브레인 표면전하에 영향을 받기 때문이다. 특히 콜로이드성 NOM은 fl-FFF기기를 이용하여 측정한 확산계수값(D_{n-FFF})과 Stokes-Einstein equation (D_s)에 구한 값은 비슷하지만 실험적으로 구한 값에는 큰 차이를 나타냈다. Dialysis멤브레인보다 음전하를 많이 띠고 소수성 정도가 큰 PW와 GM멤브레인은 흡착에 의해 pH가 낮을수록 확산계수가 높은 값을 나타냈다.

표 3. Dialysis 멤브레인을 이용한 NOM 확산계수 (x10⁻⁶)

	Conductivity (mS)	MW _{HP-SEC} (g/mol,nm)	MW _{n-FFF} (nm)	pH 2.4	pH 7.2	pH 10.0	D _{n-FFF}	D _s
NR-SW	4.0(±0.1)	1270, 0.54	0.93	3.02	1.97	1.67	5.62	4.57
MR-COM	4.0(±0.1)	2120, 0.64	1.13	0.61	0.40	0.09	4.53	3.86
NR-NCD-TL	4.0(±0.1)	1135, 0.52	0.81	3.211	1.77	1.37	6.41	4.74
NR-NCD-HL	4.0(±0.1)	350, 0.35	-	12.89	9.10	-	-	7.01

표 4. 상업용 멤브레인에서 NR-SW의 확산계수

($\times 10^{-6}$)

	Conductivity (mS)	pH 2.4	pH 7.2	pH 10.0	Ds
PW	4.0(± 0.1)	2.377	2.390	2.557	4.571
GM	4.0(± 0.1)	1.441	1.667	2.782	4.571

NOM에 대한 Sherwood correlation을 만들기 위해 물질이동계수(k)는 비가역적 열역학적 모델을 이용하여 구하였고, 확산계수는 diffusion cell을 이용하고, 멤브레인의 채널 두께 및 유량을 변화시킴으로써 각각의 계수들을 산정하였다.

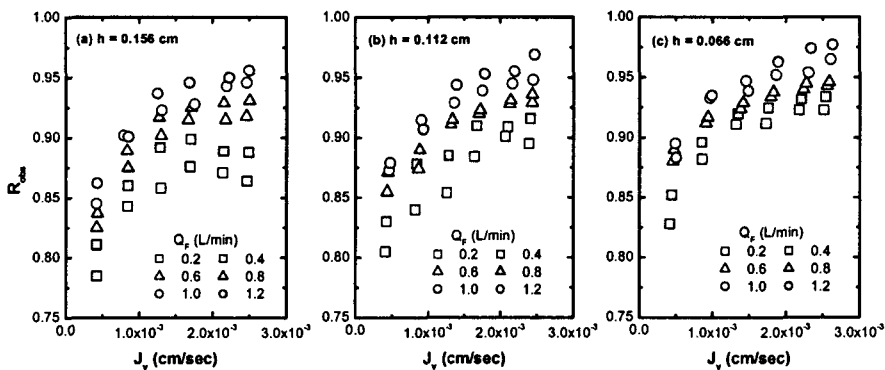


그림 1. 채널 두께 및 유량에 따른 제거율의 변화

그림 1은 ESNA1 멤브레인에 대해 채널 두께 및 유량을 변화시킴으로써 NR-SW의 제거율 변화를 나타낸 것으로 J_v (용매 플럭스)가 증가할 수록 제거율은 증가하였고 채널 두께가 작을수록 제거율이 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 유량이 증가할수록 제거율이 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 실험적인 결과들을 토대로 statistics를 이용하여 NR-SW에 대한 Sherwood correlation을 세우면 다음과 같다.

$$Sh = \frac{kd_h}{D} = 1.004 Re^{0.554} Sc^{0.326}$$

4. 결론

멤브레인에서 자연유기물질(NOM)의 이동현상을 이해하기 위해 중요한 인자는 확산계수이다. Stokes-Einstein 식에 의한 확산계수는 단지 용질의 분자량의 함수이고 solute-solute interaction 과 solute-membrane interaction을 나타내지 못한다. 그래서 이번 연구에서는 diffusion cell을 이용하여 실험적으로 멤브레인내에서 자연유기물질의 확산계수를 산정하였다. 친수성 멤브레인(흡착이 잘안됨)의 경우 pH가 증가할수록 전하반발력에 의해 감소하는 경향을 나타냈다. 하지만 흡착이 잘 되는 멤브레인의 경우 pH가 낮을수록 확산계수가 증가하는 경향을 나타냈다. 실험적으로 구한 확산계수를 토대로 NOM에 대한 Sherwood correlation을 세웠다. 우선 열역학적 모델을 이용하여 물질이동계수를 구한 후, 유량 및 멤브레인 채널 두께를 변화시킴으로써 Re와 Sc 수에 대한 상수를 실험적으로 구하였다.

5. 사사

이번 연구는 한국과학재단의 환경 모니터링 신기술 연구센터의 지원하에 이루어졌습니다.