

막의 재질에 따른 막오염 특성 및 물리·화학적 세척의 영향

심현술·정철우*·손희종**·손인식

부경대학교 건설공학부
608-739 부산시 남구 용당동 산 100
*울산산업진흥테크노파크 전략산업기획단
683-804 울산시 북구 연암동 758-2 중소기업종합지원센터 5층
**부산시 상수도사업본부 수질연구소
621-813 경남 김해시 상동면 매리 421-1
(2007년 4월 10일 접수, 2007년 5월 23일 채택)

Effect of Membrane Materials on Membrane Fouling and Membrane Washing

Hyun-Sool Shim, Chul-Woo Jung*, Hee-Jong Son** and In-Shik Sohn

Division of Construction Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

*Ulsan Regional Innovation Agency, Ulsan Industry Promotion Techno Park,

5F, 758-2 Ulsan Business Support Center, Yeonarm-dong, Buk-gu, Ulsan 683-804, Korea

**Water Quality Research Institute, Waterworks Headquarter, 421-1, Mae-ri, Sandong-myeon, Gimhae, Gyeongnam 621-813, Korea

(Received 10 April 2007; accepted 23 May 2007)

요 약

본 연구에서는 막의 재질에 따른 막오염 특성과 물리·화학적 세척에 대한 영향을 살펴보았다. 막의 재질에 대한 막오염 특성을 조사하기 위하여 정적흡착실험과 일정 압력하에서 흡착실험을 병행하여 실험을 수행하였다. UF 막의 재질 특성에 따른 정적흡착 실험값을 회귀분석한 결과, 소수성과 친수성 유기물질의 시간에 따른 흡착 특성은 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막보다 빠른 흡착특성을 보였다. 막의 재질에 따른 유기물 성상별 흡착실험 결과, 막의 재질에 상관 없이 소수성 유기물질의 흡착율이 친수성 유기물질보다 더 빠른 흡착율을 보였다. 또한 막의 표면과 공극속에서 발생하는 유기물의 흡착 특성을 살펴보기 위하여 일정한 압력하에서 시간에 따른 흡착 특성을 살펴본 결과 정적흡착실험 결과와 유사하게 친수성 재질의 막보다 소수성 재질의 막에서 더 빠른 흡착율을 보이고 있다. 막에 재질에 따른 흡착실험 후 투과 flux 변화와 flux 회복율에 대한 실험결과, 친수성 재질의 막의 경우 소수성 재질의 막에 비하여 투과 flux 감소율은 낮게 나타났으며 물리·화학적 세척의 영향에서도 물리적인 세척후 효과적인 회복율을 나타내었으며 화학적인 세척의 영향은 거의 없었다. 친수성 재질의 막의 경우 막자체의 고유저항(Rm)이 크게 나타나고 있으며 소수성 재질의 막의 경우 케이크에 의한 저항과 물리·화학적 세척에도 회복되지 않는 비가역적 저항이 크게 나타나고 있다. 따라서 친수성 재질의 막의 경우 막표면 오염이 증가 되며 소수성 재질의 막의 경우 막표면 오염과 공극 오염이 동시에 발생함을 알 수 있었다.

Abstract – The objectives of this research were to (1) identify the membrane fouling potential due to different fractions of NOM (2) correlate the physicochemical properties of NOM and membranes with the adsorption of humic substances on membrane (4) find out the effect of membrane physical and chemical washing according to membrane material. The static adsorption test and adsorption test showed that hydrophobic organics adsorbed much more quickly than hydrophilic organics. In case of the effect of membrane properties on the adsorption of organic fractions, the adsorption rate ratio(a) of hydrophobic membrane (0.016, 0.077) was greater than that of hydrophilic membrane (0.010, 0.033) regardless of the kind of organic fractions. This suggests that the UF membrane fouling were occurred mainly by internal pore size decreasing due to adsorption of organic into pore surface for hydrophobic membrane, and by sieving of organics and forming a gel layer on the membrane surface for hydrophilic membrane. In conclusion, the decrease in the pore volume, which was caused by the organic adsorption into the internal pore, was greater with the hydrophobic membrane than with the hydrophilic membrane. In case of the effect of membrane properties on permeate flux, the rate of flux decline for the hydrophobic membrane was significantly greater than that for the hydrophilic membrane.

Key words: Membrane Fouling, Hydrophilic, Hydrophobic, Membrane Adsorption, Flux

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cwjung@uria.or.kr

1. 서 론

막오염은 압력 구동형 막오염 공정에서 빈번히 발생하는 현상이다. 막오염 현상은 막의 표면이나 막의 공극에서 용질의 흡착에 의하여 발생되어지며 투과 flux 감소의 원인이 된다. 막오염은 가역적인 오염과 비가역적인 오염으로 구분되며 막분리 공정에서 수리학적(물리적 세척)으로 완전히 회복이 되지 않는 비가역적인 오염이 가장 문제가 되는 부분으로 나타난다. 이러한 막오염은 수중에 존재하는 다양한 유기물질에 의하여 발생 되어지며 유기물에 의한 막오염은 주로 유기물의 특성에 의하여 결정 되어진다. 이에따라 유기물의 물리·화학적 특성에 관한 연구를 통하여 막오염을 유발시키는 유기물 제거를 통하여 막오염 현상을 방지할 수 있다. 유기물에 의한 막오염 현상에 대한 연구를 살펴보면 30 kDa 이상의 분자량을 가진 유기물이 NF 공정에서 막오염을 일으킨다고 보고하였으며 소수성과 친수성 유기물질의 상호반응을 통하여 막오염 메커니즘의 변화를 설명하였다[1]. 또한 많은 연구자들은 막오염을 유발하는 물질로 단백질, aminosugars, polysaccharides, polyhydroxyaromatics 등의 4종류 유기물질을 제시하였으며 UF 공정에서 단지 고분자 화합물만이 존재하는 시수에 비하여 고분자와 저분자 물질이 비균질적으로 함유된 시수의 경우 막오염이 더 많이 유발 된다고 보고하였다[2, 3]. 그중 UF 공정에서 polysaccharide 물질이 주된 막오염 유발물질로 작용한다고 보고하였으나, 지표수에는 polysaccharide 물질은 상대적으로 낮은 농도로 분포되어 있다[4]. Mackey(1999)의 연구결과에 의하면 polysaccharide와 단백질과 같은 고분자 화합물의 경우 막오염을 더 많이 유발시키며 이들 물질이 혼합되어 존재할 경우 막오염은 증가한다고 보고하였다[5]. Nilson과 Digiano (1996)는 NF 공정에서 친수성 물질로 인한 막오염은 거의 없다고 보고하였으나, 유기물 분류없이 적용할 경우 소수성 물질을 단독으로 사용할 경우에 비하여 더 큰 flux 감소를 보였다[6]. 이러한 차이의 발생은 친수성과 소수성 유기물질의 상호반응, 유기물 분류시 각 물질들의 변이 등에 의하여 일어난다고 볼 수 있다. 따라서 막에서 발생하는 막오염 현상은 초기 흡착현상, 침전과 겔형성, 용질과 용질간의 상호반응과 막의 특성, 운전상태 등 복잡한 현상에 의하여 많은 영향을 받고있다. 따라서 UF 공정을 정수처리 공정에 적용할 경우 막분리 공정의 운전방법에 따라 효율과 경제성에 커다란 차이가 나타날 수 있으므로 원수 특성에 적합한 막의 종류 및 재질의 선택과 운전은 막분리 공정에서의 중요한 요소라 할 수 있다. 따라서 실험실 규모의 실험을 통한 다양한 변수에 의하여 발생하는 막오염 메커니즘의 규명은 반드시 필요하다. 따라서 본 연구에서는 낮은 압력에서 경제적으로 운전이 가능한 한외여과(UF)막을 이용하여 상수원수에 함유된 유기물의 물리·화학적 특성 분류를 세부적으로 실시하여 막의 재질에 따른 막오염 메커니즘을 규명하고자 한다. 막오염 메커니즘의 규명을 통하여 원수성상에 적

합하며 막오염을 최소화 할 수 있는 막의 재질과 종류를 선정하며 막의 재질에 따른 세척방법과 세척주기를 선정하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2-1. NOM 특성

본 실험에 사용된 원수는 일반적으로 유기물 농도가 높은 낙동강원수와 역삼투막(RO, Hydronautics, ESNA-2540)을 이용하여 낙동강원수를 농축한 농축수를 이용하였다. 농축수 제조과정은 유효경 0.45 mm, 균등계수 1.5 이하인 모래여과조를 거친 낙동강원수를 UF를 이용하여 전처리 후 RO 공정으로 유입하여 순화시켜 제조하였다. UF는 중공사막 형태의 polyacrylonitrile(PAN) 재질로 공극의 크기는 0.01 μm 이며 막면적은 10 m^2 이다. RO 경우 와권형 polyamide 재질로 구성되어 있으며 막 면적은 7.4 m^2 이며 염배율은 99.4%이다. RO를 거친 처리수는 방류하였으며 농축수는 농축조에 모아 다시 MF를 거쳐 RO 공정으로 유입하여 원하는 농도로 농축하여 사용하였다. 본 실험에 사용된 시수특성을 Table 1에 나타내었다.

2-2. 한외여과(UF)막 흡착실험

막의 재질에 따라 유기물의 흡착특성을 파악하고자 흡착실험을 실시하였다. 흡착실험에 사용된 시수는 농축된 낙동강 원수에 대하여 초기 DOC 농도를 10 mg/L와 25 mg/L로 조정하여 사용하였으며 유기물질별 흡착정도를 파악하기 위하여 XAD-8 수지를 이용하여 소수성과 친수성 유기물질로 분류한 후 정적 흡착실험을 기초로 하여 흡착실험을 실시하여 흡착정도를 조사하였다. 흡착실험은 막의 재질에 따른 유기물질별 실험을 실시하였으며 막 표면에서 유기물 확산에 의한 흡착정도를 파악하고자 흡착농도가 평형에 도달하는 시간까지 각 시간에 따라 흡착된 유기물 농도를 측정하였다. 흡착실험 후 회귀분석을 실시하여 흡착율을 산정하였다. 또한 막의 공극에서 발생하는 유기물의 흡착정도를 파악하고자 일정한 압력하에서 유기물과 막의 재질에 따른 흡착정도를 파악하였으며 이 경우에도 흡착농도가 평형에 도달하는 시간까지 각 시간에 따라 흡착된 유기물의 농도를 측정하여 회귀분석을 실시한 후 흡착율을 산정하였다. 흡착에 도달한 시간은 정적흡착실험의 경우 3일 이상에서 평형에 도달하였으며 압력을 가한 경우 막의 재질에 따라 1시간 이상에서 평형에 도달 하였다. 사용된 시수는 농축한 낙동강원수를 유기물 분류없이 그대로 적용하여 흡착실험을 실시하였다. 흡착실험에 사용된 시수는 입상상 물질의 제거를 위하여 흡착실험전 0.45 μm 여지를 이용하여 여과 후 실시하였다.

Table 1. Characteristics of concentrated NOM

Item	Unit	Concentrated water 1	Concentrated water 2
Temp.	$^{\circ}\text{C}$	18~20	18~20
pH	-	7.2	7.2
Turbidity	NTU	0.5	0.5
TOC	mg/L	10	25
Alkalinity	mg/L as CaCO_3	45~50	45~50

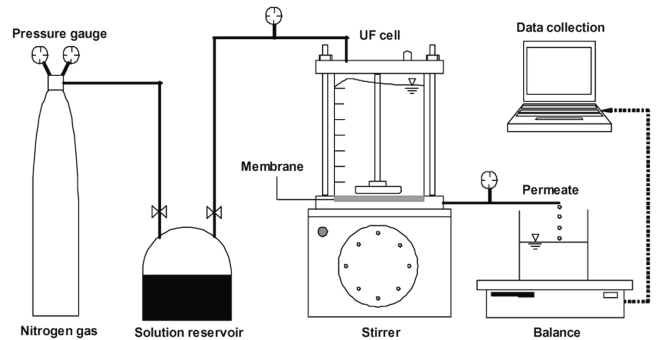


Fig. 1. Schematics of experimental setup for a batch cell (dead-end filtration).

2-3. 한외여과막 장치

본 실험에 사용된 막형태의 막분리 장치로서 Fig. 1에 나타내었다. 사용된 막은 Millipore사에서 제조된 것으로서 평판 디스크 형태의 막으로 지름은 76 mm, 막면적은 $4.54 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 이며 상층부의 두께는 0.1~1.5 μm 이며 지지층의 두께는 50~250 μm 이다. UF막은 100 kDa, 30 kDa이며 친수성과 소수성 재질의 막을 사용하여 실험을 실시하였으며 압력적용은 질소가스를 이용하여 일정하게 막분리 장치에 주입하였다. 투과 flux는 투과수를 전자저울을 이용하여 측정한 후 산정하였다.

2-4. 한외여과막 세척방법

막에서 발생하는 물리·화학적 세척의 영향을 조사하기 위하여 일정한 시간 동안 투과 flux를 조사한 후 일정한 압력하에서 투과수의 10%의 양의 순수를 이용하여 물리적 세척을 실시 하였으며 막의 화학적 세척은 막에 흡착되고 잔존하는 유기물의 제거를 위하여 0.1 N NaOH를 이용하여 2시간 정도 담가둔 후 순수를 사용하여 깨끗이 세척하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 한외여과막의 재질에 따른 흡착 특성

막의 재질에 따른 유기물의 흡착특성을 살펴보기 위하여 정적흡착 실험을 실시하였다. Fig. 2는 농축된 낙동강원수내 유기물을 이용하여 초기 DOC 농도를 25 mg/L로 조정하였으며 XAD-8 수지를 이용하여 친수성과 소수성 유기물로 분류하여 각 유기물질에 대하여 막의 재질에 따라 정적흡착실험을 나타내었다. 그림에서 C(e)는 평형상태에서 막의 표면에 흡착할 수 있는 유기물질의 양(mg/L)이며 C(t)는 시간 t에서 흡착된 유기물질의 양(mg/L)을 나타내고 있

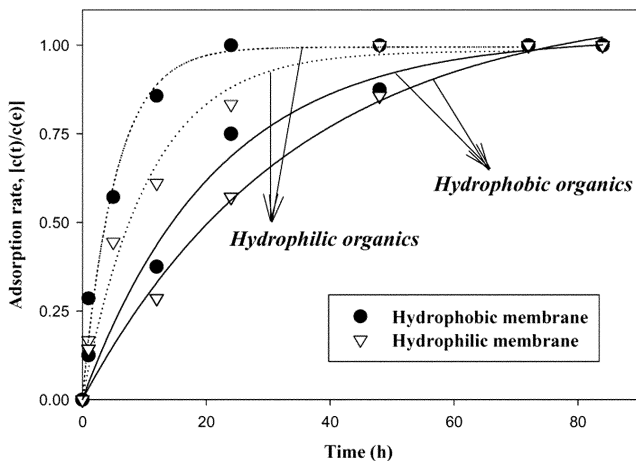


Fig. 2. Adsorption kinetics of hydrophobic and hydrophilic membrane on NOM fractionated water (MWCO: 30 kDa).

다. 막의 재질에 따른 영향을 살펴보면 친수성재질의 막에 비하여 소수성재질의 막의 경우 흡착율이 크게 나타나고 있으며 친수성 유기물질에 비하여 소수성 유기물질의 경우 빠른 흡착율을 보이고 있다. Tipping(1984)의 연구결과에 의하면 휴믹산과 풀빅산의 흡착실험에서 풀빅산에 비하여 분자량이 크며 다소 소수성 경향이 강한 휴믹산 성분이 흡착강도가 크다고 보고하였다[7]. Fig. 2에서 막의 재질에 따라 시간에 따른 흡착특성결과에 의하면 소수성 유기물의 경우 소수성 유기물이 흡착된 시간을 막의 재질에 따라 비교하여 보면 친수성 재질의 막보다 소수성 재질의 막에서 더 빠른 흡착율을 보이고 있다. 유기물의 성상별 막에 대한 흡착특성의 비교를 이해하기 위해서 Jones(2000)에 의해 제안된 식 (1)을 이용하였다[8].

$$\frac{C(t)}{C(e)} = 1 - \exp\left[\left(\frac{-2C_0\alpha}{C_e}\right)\left(\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\right)\right] \quad (1)$$

식 (1)은 흡착특성을 표현하는 식으로 막에서 발생하는 흡착율을 나타내고 있다. 흡착으로 인한 평형값은 주어진 농도에서 실험적으로 구하였으며 확산계수 D는 일정하게 두었고 시간 t와 초기농도 C_0 는 실험적으로 통제가 가능하였으며 미지의 α 는 흡착이 진행되는 흡착율을 표현하는 변수로서 사용되었다. 여기서 α 는 흡착속도를 나타내는 변수로서 표현할 수 있으며 α 가 크다는 것은 흡착속도가 상대적으로 빠르다는 것을 의미함을 알 수 있다. Fig. 1의 실험결과를 바탕으로 식 (1)에 적용하여 얻어진 흡착율을 Table 2에 나타내었다. 앞선 결과와 동일하게 흡착율 α 값을 비교하여 보면 동일한 유기물질의 경우 소수성 재질의 막의 경우 더 큰 값을 나타내고 있으며 동일한 막의 재질의 경우 소수성 유기물질의 경우 더 큰 값의 흡착율을 보이고 있다.

Fig. 3은 낙동강원수를 농축하여 초기 DOC 농도를 25 mg/L과 10 mg/L로 조정한 후 유기물 분류없이 MWCO 30 kDa의 친수성 재질과 소수성 재질의 막을 사용하여 막의 표면과 공극속에서 발생하는 유기물의 흡착특성을 살펴보기 위하여 일정한 압력하에서 시간에 따른 흡착특성을 나타내었다. Fig. 2(a)에 나타난 바와 같이 Fig. 1의 실험결과와 유사하게 친수성 재질의 막보다 소수성 재질의 막에서 더 빠른 흡착율을 보이고 있다. 그러나 압력을 가할 경우, 정적흡착실험 결과에 비하여 더 빠른 유기물질의 흡착율을 나타내고 있다. 특히 친수성 재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막의 경우 초기 10분에 유기물의 흡착이 80% 이상 발생하였다. 이는 압력이 가해지면서 Fig. 2의 정적흡착실험 결과와 달리 막표면 및 세공으로의 대류가 발생하여 흡착율의 차이를 나타내고 있으며 또한 막의 표면에서 뿐만 아니라 막의 공극속으로 유기물이 이동하여 공극속에서도 유기물 흡착이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 이상의 흡착특성실험결과 소수성 재질의 막과 친수성 재질의 막의 유기물 흡착 메커니즘에서 많은 차이가 있음을 알 수 있다. Matthiesson(1983)의 BSA(Bovine serum albumin) 흡착에 관한 연구결과에서도 소수성 재질의 막과 친수성 재질의 막을 사용하였을 경우 소수성 재

Table 2. Estimation of adsorption rate ratios for different organic matter and membrane properties

Membrane material	α^*		Adj. R_{sqr}	
	Hydrophilic membrane	Hydrophobic membrane	Hydrophilic membrane	Hydrophobic membrane
Organic				
Hydrophilic substance	0.010	0.016	0.9873	0.9803
Hydrophobic substance	0.033	0.077	0.9770	0.9823

* α : Adsorption rate ratio

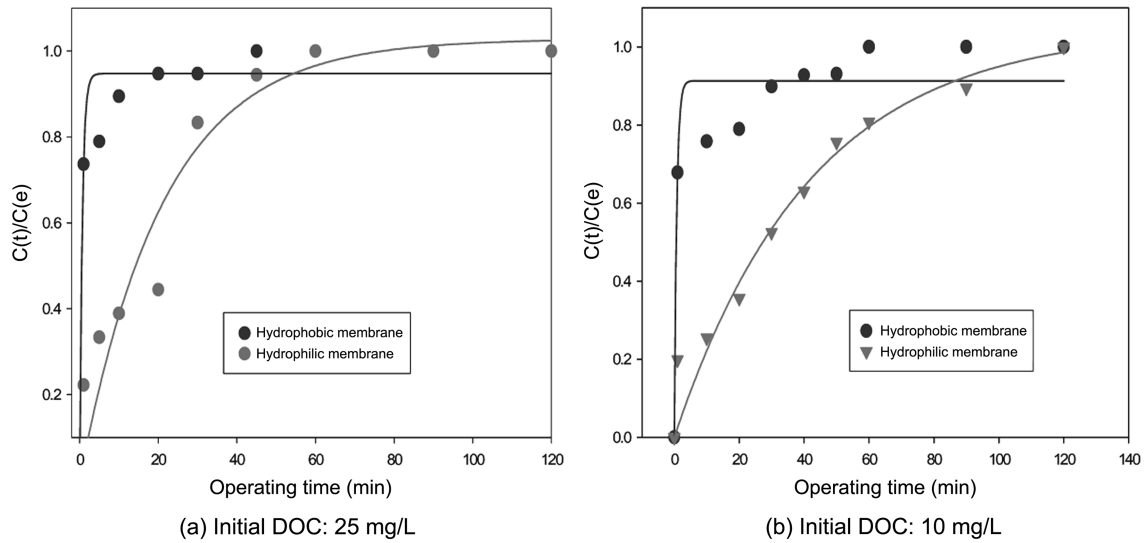


Fig. 3. Adsorption kinetics of hydrophobic and hydrophilic membrane on concentrated raw water (MWCO: 30 kDa).

질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 BSA를 더 많이 흡착시켜 투과 flux에 큰 영향을 주었다[9]. 따라서 막의 재질에 따른 흡착 실험결과 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 유기물 흡착이 선택적으로 더 빨리 일어나며 특히 소수성 물질이 친수성 물질에 비하여 더 빨리 흡착됨을 알 수 있으며 방향성이 크며 고분자 유기물질의 분포가 큰 소수성 물질이 막에 대한 흡착성이 더 크게 나타난다. Jucker와 Clark(1994)의 연구에서도 소수성 재질의 막이 유기물 흡착에 의한 투과 flux 감소가 크게 발생한다고 보고 하였다[10]. 이에 따라 막분리 공정의 적용시 원수성상에 따른 막의 선택이 중요하다고 판단되어지며 소수성 재질의 막을 선택할 경우 친수성 재질의 막에 비하여 역세척 주기가 짧아짐을 예측할 수가 있다. Fig. 3(b)는 Fig. 3(a)와 동일한 실험조건에서 초기 DOC 농도를 10 mg/L로 조정하여 흡착특성실험을 실시하였으며 Fig. 3(a)의 결과와 전반적으로 유사한 경향을 보이고 있다. 소수성재질의 막의 경우 초기 유기물 농도가 25 mg/L 경우 거의 60분 정도에 흡착

평형에 도달함을 알 수 있었으나 10 mg/L의 경우 120분 운전이 진행되는 동안에도 흡착이 계속하여 진행됨을 알 수 있다. 따라서 소수성재질의 막의 경우 유기물 농도에 따른 영향을 크게 받을 수 있다.

3-2. 한외여과(UF)막의 재질에 따른 투과 flux 변화와 세척의 영향

Fig. 4(a)는 초기 DOC 농도를 25 mg/L로 농축한 낙동강원수를 이용하여 막의 재질에 따라 시간에 따른 투과 flux 변화를 나타내었다. 사용된 막의 크기는 30 kDa를 사용하였다. Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 친수성 재질의 막의 경우 25분 운전 후에 약 25%의 투과 flux 감소를 보이고 있으나 소수성 재질의 막의 경우 운전초기에 약 50%이상의 투과 flux 감소를 나타내었으며 25분 운전 후에 약 75%의 감소를 나타내었다. 이는 앞서 실시한 Fig. 2의 흡착 실험결과와 유사한 경향을 보이고 있다. Fig. 3의 흡착실험 결과를 살펴보면 친수성 재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막의 경우 초

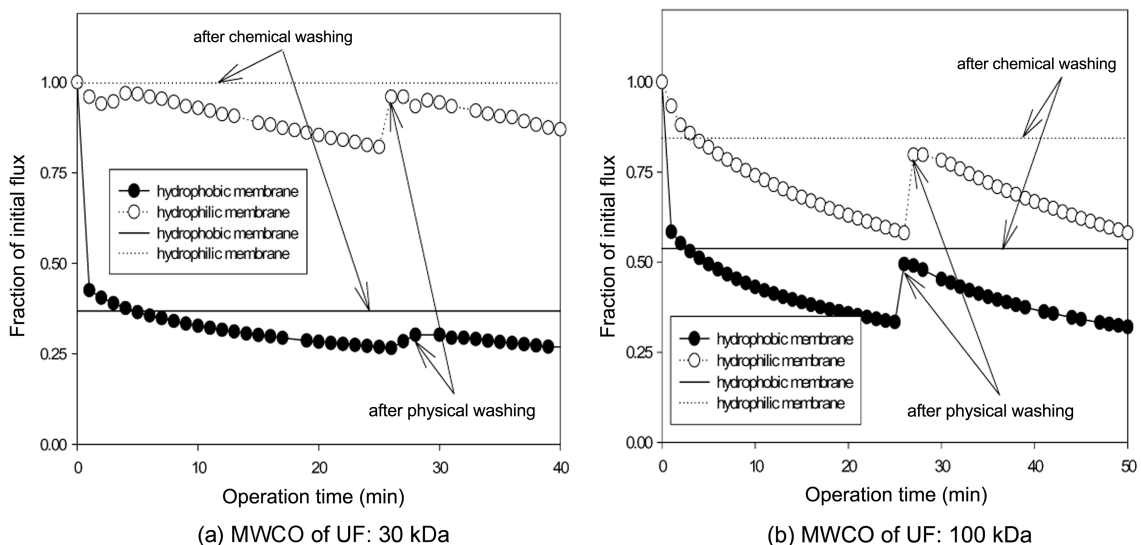


Fig. 4. Changes in permeate flux of UF membrane on membrane materials (Initial DOC: 25 mg/L).

Table 3. Influence of treatment conditions on the permeate flux of UF membrane

	30 kDa		100 kDa	
	Hydrophilic	Hydrophobic	Hydrophilic	Hydrophobic
Resistance (m^{-1})				
R_m	$3.18 \times 10^{+13}$	$6.74 \times 10^{+12}$	$8.27 \times 10^{+12}$	$6.38 \times 10^{+12}$
R_c	$6.90 \times 10^{+12}$	$1.70 \times 10^{+13}$	$5.94 \times 10^{+12}$	$1.28 \times 10^{+13}$
R_i	$5.83 \times 10^{+10}$	$1.16 \times 10^{+13}$	$1.53 \times 10^{+12}$	$5.50 \times 10^{+12}$
Fouling mechanism	Surface fouling	Pore fouling	Surface fouling	Pore fouling
Washing method				
Backwashing recovery	96%	29%	79%	49%
chemical washing recovery	99%	37%	84%	53%

기 10분에 유기물의 흡착이 80% 이상 발생하였다. 따라서 시간에 따른 투과 flux 변화를 살펴보면 소수성 재질의 막의 경우 flux 감소율이 크게 나타남을 알 수 있다. 또한 물리·화학적 세척 후 flux 회복율을 보면 친수성 재질의 막의 경우 물리적 세척에 의하여도 90% 정도의 회복율을 보이고 있으며 화학적 세척의 영향은 거의 없었다. 그러나 소수성 재질의 막의 경우 물리·화학적 세척 후에 약 40% 정도의 회복율을 보이고 있지만 화학적 세척의 영향은 친수성 재질의 막에 비하여 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 압력을 가함에 따라 공극속으로 유기물의 침투·흡착이 많이 일어나 공극의 크기가 감소함에 따라 투과 flux의 감소가 크게 나타나며 공극속에서 유기물의 흡착으로 인하여 물리적 세척만으로는 flux 회복율은 낮게 나타난다. Lindau et al.(1995)의 연구에서도 막의 공극크기보다 작은 저분자 유기물에 대한 투과 flux 감소의 원인을 막의 공극속에서의 흡착으로 인한 공극의 크기의 감소에 의한 것이라 보고하였다[11]. 또한 앞선 흡착실험결과에서와 같이 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 더 빠른 흡착율을 보이고 있으며 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막에 비하여 유기물의 흡착강도가 크기 때문에 소수성 재질의 막의 경우 더 많은 유기물 흡착이 발생하여 막표면에서 비가역적인 오염을 더 유발하여 flux 감소율이 크게 나타난다. Mourou와 Oliver(1989)의 합성 peptides를 이용한 막의 재질에 따른 투과 flux 실험결과 친수성 재질의 막의 경우 막오염이 발생하지 않았으나 소수성 재질의 막의 경우 40~60%의 flux 감소를 보였다[12].

Fig. 4(b)는 Fig. 4(a)와 동일한 실험조건에서 MWCO 100 kDa의 막을 사용하여 실험을 실시하였다. 막의 재질에 따른 투과 flux의 변화와 물리·화학적 세척의 영향은 Fig. 4(a)와 전반적으로 유사한 경향을 보이고 있다.

UF 막의 재질별 특성과 공극 크기가 투과 flux 변화에 미치는 원인을 살펴보기 위하여 Fig. 4에서 나타난 flux 변화와 물리·화학적 세척후 flux 회복율을 바탕으로 막의 공극 크기와 막의 재질별 저항값, 막 세척방에 따른 투과 flux 회복율, 막오염 메커니즘 현상에 대하여 정리하여 Table 3에 나타내었다. 저항값의 산정은 여러 연구자들에 의하여 산출되었는데 일반적으로 투과수 flux는 다음과 같이 나타낼 수 있다[13-15].

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \quad (2)$$

P는 적용된 압력, R_T 는 저항의 합이며 $R_T = R_m + R_c + R_i$ 로 나타낼 수 있으며 R_m 은 막자체의 고유저항, R_c 는 케이크층의 형성에 의한 저항, R_i 는 비가역적인 오염에 의한 저항으로 나타난다. Table 3에 나

타난 바와 같이 친수성 재질의 막의 경우 막자체의 고유저항(R_m)이 크게 나타나고 있으며 소수성 재질의 막의 경우 케이크에 의한 저항과 물리·화학적 세척에도 회복되지 않는 비가역적 저항이 크게 나타나고 있다. 이는 소수성 재질의 막의 특성상 유기물의 흡착 특성이 크기 때문이다. 막의 크기에 따라서는 친수성 재질의 막의 경우 100 kDa에 비하여 30 kDa의 막이 막자체의 고유저항이 크게 나타나고 있으나 소수성 재질의 막의 경우 막자체의 고유저항은 유사하게 나타나고 있다. 친수성 재질의 막의 경우 공극크기에 따른 막의 저항이 다르게 나타나고 있으나 소수성 재질의 막의 경우 투과성이 크기 때문에 막의 공극크기에 의한 막자체의 저항은 크게 영향을 받지 않는다. 또한 케이크 저항(R_c)과 비가역적인 저항(R_i)은 친수성 재질의 막에서는 100 kDa와 30 kDa에서 유사하게 나타나고 있으나 소수성 재질의 막의 경우 30 kDa에서 더 크게 나타나고 있다. 이는 앞선 설명한 바와 같이 소수성 재질의 특성상 유기물의 흡착이 잘 일어나며 특히 공극의 크기가 작은 30 kDa의 경우 유기물의 흡착과 케이크 형성에 의한 저항이 크게 작용하여 flux 감소가 빠르게 일어난다고 판단된다. 또한 막오염 현상을 살펴보면 친수성 재질의 막의 경우 막표면에서 오염이 주를 이루어 물리적 세척만으로도 투과 flux 회복율이 크게 나타나고 있으나 소수성 재질의 막의 경우 공극속에서의 막오염이 주를 이루어 물리적 세척의 영향은 크게 나타나고 있지 않고 있다. 따라서 친수성 재질의 막의 경우 소수성 재질의 막에 비하여 케이크층에 의한 저항과 비가역적 오염에 의한 저항이 낮게 나타나고 있으며 간단한 물리적 세척에 의하여 높은 투과 flux 회복을 보이고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

(1) UF 막의 재질 특성에 따른 흡착 실험값을 회귀분석한 결과, 소수성과 친수성 유기물질의 시간에 따른 흡착특성은 소수성 재질의 막이 친수성 재질의 막보다 빠른 흡착특성을 보였다.

(2) 막의 재질에 따른 유기물 성장별 흡착실험 결과, 막의 재질에 상관없이 소수성 유기물질의 흡착율이 친수성 유기물질보다 더 빠른 흡착율을 보였다.

(3) 막의 표면과 공극속에서 발생하는 유기물의 흡착 특성을 살펴보기 위하여 일정한 압력하에서 시간에 따른 흡착 특성을 살펴본 결과 정적흡착실험 결과와 유사하게 친수성 재질의 막보다 소수성 재질의 막에서 더 빠른 흡착율을 보이고 있다.

(4) 막에 재질에 따른 흡착실험 후 투과 flux 변화와 flux 회복율에 대한 실험결과, 친수성 재질의 막의 경우 소수성 재질의 막에 비하여 투과 flux 감소율은 낮게 나타났으며 물리·화학적 세척의

영향에서도 물리적인 세척후 효과적인 회복율을 나타내었으며 화학적인 세척의 영향은 거의 없었다.

(5) 친수성 재질의 막의 경우 막자체의 고유저항(R_m)이 크게 나타나고 있으며 소수성 재질의 막의 경우 케이크에 의한 저항과 물리·화학적 세척에도 회복되지 않는 비가역적 저항이 크게 나타나고 있다.

참고문헌

1. DiGiano, F. A., Braghetta, A., Nilson, J. and Utne, B., Fouling of Nanofiltration Membranes by Natural Organic Matter, National Conference on Environmental Engineering, American society of Civil Engineers, 320-328(1994).
2. Maartens, A., Swart, P. and Jacobs, E. P., Humic Membrane Fouling in Natural Brown Water: Characterisation and Removal, *Desalination*, **115**(3), 215-227(1998).
3. Amy, G. and Cho, J., Interactions Between Natural Organic Matter (NOM) and Membranes: Rejection and Fouling, in: Ødegaard H. (ED), Removal of Humic Substances from Water, Conference Proceedings, Trondheim, Norway, 141-148(1999).
4. Wiesner, M. R., Clark, M. M., Jacangelo, J. G., Lykins, B. W., Marinas, B. J., O'Melia, C. R., Rittmann, B. E. and Semmens, M. J., Committee Report: Membrane Processes in Potable Water Treatment, *J. AWWA*, 59-67(1992).
5. Mackey, E. D., Fouling of Ultrafiltration and Nanofiltration Membranes by Dissolved Organic Matter, Dissertation, Rice University, *Envi. Sci. & Eng.*, Houston(1999).
6. Nilson, J. A. and DiGiano, F. A., Influence of NOM Composition on Nanofiltration, *J. AWWA*, 53-66(1996).
7. Tipping, E. and Ohnstad, M., "Aggregation of Aquatic Humic Substances," *Chem. Geol.*, **44**(4), 349-357(1984).
8. Jones, K. L. and O'Melia, C. R., "Protein and Humic Acid Adsorption Onto Hydrophilic Membrane Surfaces: Effects of pH and Ionic Strength," *J. membrane Sci.*, **165**(1), 31-46(2000).
9. Matthiason, E., "The Role of Macromolecule Adsorption in Fouling of Ultrafiltration Membrane," *J. Membrane. Sci.*, **16**(1), 23-36(1983).
10. Jucker, C. and Clark, M. M., "Adsorption of Aquatic Humic Substances on Hydrophobic Ultrafiltration Membranes," *J. Membrane Sci.*, **97**, 37-52(1994).
11. Lindau, J., Jonsson, A. S. and Wimmerstedt, R., "The Influence of a Low-molecular Hydrophobic Solute on the Flux of Polysulphone Ultrafiltration Membranes with Different Cut-off," *J. membrane Sci.*, **106**(1), 9-16(1995).
12. Mouro, P. and Oliver, M., "Comparative Evaluation of Ultrafiltration Membranes for Purification of Synthetic Peptides," *Sep. Sci. Technol.*, **24**(6), 353-367(1989).
13. Cheryan, M., Ultrafiltration Handbook. Technomic Publ., Lancaster, Pa(1986).
14. Porter, M. C., "Concentration Polarization with Membrane Ultrafiltration," *Indus. Engrg. Chem.*, **11**(3), 234-248(1989).
15. Fane, M. C., Fell, C. J. and Waters, A. G., "The Relationship Between Membrane Surface Pore Characteristics and Flux for Ultrafiltration Membranes," *J. Membrane Sci.*, **9**(3), 245-262(1981).