

오염물질의 특성이 막오염 지수에 미치는 영향

Effect of Foulant Characteristics on Membrane Fouling Index

박찬혁 · 김하나 · 홍승관*

Chanhyuk Park · Hana Kim · Seungkwan Hong*

고려대학교 공과대학 사회환경시스템공학과

(2005년 9월 5일 논문 접수; 2005년 12월 13일 최종 수정논문 채택)

Abstract

This study was performed to investigate the effect of foulant characteristics on Membrane fouling index such as Silt Density Index (SDI) and Modified Fouling Index (MFI). A linear relationship was found relating the fouling index (both SDI and MFI) on particle concentration, but fouling index values were nonlinearly (exponentially) with increasing organic concentration. When organic matter was the primary cause of fouling, the MFI was not accurately predicted due to internal fouling such as pore adsorption. The fouling index was determined mainly by particle characteristics when both particle and organic coexisted in the feed water. This observation was attributed to lessening of organic pore adsorption by particle cake layer formed on the membrane surface. Bench-scale actual fouling experiments demonstrated that permeate flux declines much faster with feed water containing particles than organic matters although fouling potential predicted by SDI values were identical, indicating that the accurate prediction of fouling potential requires the development of fouling index reflecting different foulant characteristics.

Key words: Membrane Fouling, Fouling Index, Silt Density Index (SDI), Modified Fouling Index (MFI), Foulant Characteristics

주제어: 막오염, 막오염 지수, Silt Density Index (SDI), Modified Fouling Index (MFI), 오염물질 특성

1. 서론

기존 정수처리공정은 미량오염물질, 맛·냄새 유발물질, 병원성 미생물 등의 제거에 한계가 있어 수돗물 불신을 부추기고 있다. 국민생활수준이 향상됨

에 따라 보다 깨끗한 물을 요구하고 있어 고도정수처리 공정의 도입이 활발히 진행되고 있다. 막여과 고도정수처리공정은 지금까지 사용한 어떤 정수처리공정보다도 수질의 신뢰성이 높고, 부지면적 및 약품 사용량을 최소화할 수 있어 차세대 환경친화적인 공정으로 각광받고 있다. 하지만, 막여과 정수처리공정

*Corresponding author Tel: +82-2-3290-3322, Fax: -82-2-928-7656, E-mail: skhong21@korea.ac.kr (Hong S.K.)

도 막 표면에 오염물질이 축적되어 발생하는 막오염에 의해 투과 플럭스(flux) 감소, 막 수명 감소, 세정 및 유지비용 증가, 생산수의 수질 저하 등의 문제를 야기시켜 경제성 있는 정수처리 기술로 인정받는데 걸림돌이 되고 있다(Hong and Elimelech, 1997; Zhu and Elimelech, 1997; Faibish et al., 1998; Vrijenhoek et al., 2001).

막오염을 방지하기 위해서는 다양한 전처리 공정의 개발 및 도입이 필요하다(Boerlage et al., 2003; Singh and Song, 2005). 특히, RO/NF 공정의 설계 시에는 전처리 공정의 도입 유무를 결정하기 위해 입자성 물질을 대상으로 하는 SDI(Silt Density Index) 또는 MFI(Modified Fouling Index) 등의 막오염 지수로 막오염 정도를 결정하여 설계지침으로 사용하고 있다(Boerlage et al., 2002; Brauns et al., 2002; Vrouwenvelder et al., 2003). 하지만, 막오염을 일으키는 원인 물질의 특성에 따른 막오염 지수의 변화를 연구한 결과가 매우 부족하며, 특히 유기물 특성에 따른 막오염 지수 연구 결과는 전무한 실정이다. 따라서, 현재 사용하는 막오염 지수는 막오염의 원인/정도 등 구체적인 막오염 현상을 정확히 예측하지 못하고 있다. 본 연구에서는 입자성 물질과 유기물 등의 오염물질 특성이 막오염 지수에 미치는 영향을 분석하고, RO 막여과 공정에서 발생하는 막오염 현상과의 관계를 규명하고자 한다.

2. 기초 이론 및 실험 방법

2.1. 막오염 지수(Membrane Fouling Index)

RO/NF 공정의 설계 시, 시간과 비용이 많이 소요되는 pilot test 대신, 약 15분 정도 소요되는 간단한 막오염 지수 측정으로 전처리 공정의 도입 필요성을 판단하고 있다. 막오염 지수는 ASTM D4189-95에서 제시된 방법으로 수행하게 되며, 직경이 47mm 크기의 막에 30psi(207kPa)의 압력으로 원수를 통과시켜 측정한다. 한편, 막은 0.45 μ m 공경을 가진 정밀여과막을 사용하게 되어 있어, 주로 입자성 물질에 의한 막오염 정도만을 판단하게 된다. 하지만, 현재 설계 시에는 원수 또는 전처리 공정을 통과한 물을 대상으로 막오염 정도를 예측하고 있으므로, 유기물 단독 또는 입자성물질과 유기물이 함께 존재하는 조건에서

막오염 지수를 평가해 볼 필요가 있다. SDI는 막을 통과하여 일정부피(일반적으로 500mL)를 여과하는 데 걸리는 시간(t_i)과 일정 시간($t = 15$ 분)을 여과시켜 사용한 후, 같은 부피(500mL)를 여과하는 데 걸리는 시간(t_f)을 계산하여 다음의 식으로 구한다.

$$SDI = \frac{[1 - (t_i/t_f)]}{t} \times 100 \quad \text{식 (1)}$$

MFI는 SDI 측정과 같은 장비를 사용하며, 15분의 여과시간 동안 30초마다 여과량(V)을 기록하고, 시간으로 나누어 유량(Q)으로 환산하고, 다음 식 (2)에서 나타낸 것과 같이 x 축에 여과량(V), y 축에는 $1/Q(t/V)$ 을 나타내어 MFI를 구한다(Schippers and Verdouw, 1980). MFI는 Darcy의 법칙에 근거하여 식 (2)-(5)의 과정으로 막 표면에 형성된 케익층의 두께가 여과량과 비례한다고 가정하여 계산한다. 는 각각 필터와 케익의 저항(L^{-1})이며, I 는 막오염 생성량(L^2T), μ 는 절대 점성계수($ML^{-1}T^{-1}$), A 는 막 면적(L^2), ΔP 는 막간차압(ML^{-2})이다.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu} \frac{A}{(R_f + R_k)} \quad \text{식 (2)}$$

$$t = \frac{\mu R_f}{\Delta P A} V + \frac{\mu I}{2\Delta P A^2} V^2 \quad \text{식 (3)}$$

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_f}{\Delta P A} + \frac{\mu I}{2\Delta P A^2} V \quad \text{식 (4)}$$

$$\frac{1}{Q} = a + MFI \times V \quad \text{식 (5)}$$

2.2. SDI/MFI 실험

막오염 지수는 47mm 직경, 0.45 μ m 공경의 정밀여과(Microfiltration) 막(Millipore Corp. Bedford, MA, USA)에 원수를 통과시켜 측정하였다. 47 mm 직경의 막은 in-line filter holder(Millipore Corp. Bedford, MA, USA)에 넣어 silicone O-ring으로 고정시켜 사용하였으며, 80psi까지 견딜 수 있는 polypropylene 재질의 holder를 사용하였다. In-line filter holder 앞에는 미세하게 압력을 조절할 수 있는 소형 pressure regulator(14R113FC, Parker Hannifin Corp. Michigan, USA)를 사용하여 막오염 지수 측정에 필요한 30psi(207kPa)를 유지시켰다.

오염물질 특성에 따른 막오염 지수를 분석하기 위

해 크게 입자성 물질과 유기물로 나누어 측정하였다. 입자성 물질의 경우, 3 μ m(SILNOS-3M, ABCNanoTech, KOREA) 크기의 silica 입자를 3차 증류수(D7429-33, Easy Pure RO system, LabScience, KOREA)에 완전히 부유상태로 만들어 사용하였으며, 이를 위해 여과시간 동안 계속하여 mixing을 하였다. 유기물은 Aldrich사의 상업용 휴믹산(Commercial Aldrich Humic Acid, St. Louis, MO) 분말을 구입하여 사용하였으며, 특별한 정제 과정없이 3차 증류수에 용해시키고 pH를 6.8-7.0으로 조절하였다. 한편, 막오염 지수의 측정은 3번의 실험을 통해 얻은 자료를 바탕으로 평균값을 제시하였다.

2.3. 여과실험 장치

오염물질 특성에 따른 막오염 지수와 실제 RO 막의 막오염을 비교하기 위해 여과 실험을 수행하였다. 십자류 여과(cross-flow) 방식으로 운전되는 평막 테스트를 수행하였으며, 실험 cell은 스테인레스 스틸로 구성되어 있고, cell의 크기는 15cm의 길이, 10cm의 폭, 0.25cm의 높이로써 평막의 유효면적은 1.5 \times 10⁻² m²이다. 유입 용액은 20L 원수 탱크에서 주입되며, 냉각기(DH Water Master, Donghwa Cooling System)에 연결된 스테인레스 코일이 유입 탱크에 담겨진 간접 냉각방식으로 항상 20°C로 유지되며, 유입수는 펌프(OTIS · LG Elevator Company)를 통해 막으로 유입된다. Cell의 농축수 유량은 Blue White 사의 유량계에 의해 측정하였으며, 여과수 유량은 10분 동안 여과수를 받아 무게를 측정하고 유량으로 환산하였다. Cross-flow 유속과 유입 압력은 by-pass 밸브와 needle 밸브를 사용하여 조절하였다. 본 연구에는 막오염에 강한 polyamide 계열의 TFC(Thin Film Composite) 막인 (주)세한의 상업용 내오염성 RO 막(Fouling Resistant Membrane: FE)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 입자성 물질에 의한 영향

입자성 물질이 막오염 지수에 미치는 영향을 조사하기 위해, 3 μ m 크기의 silica 입자를 사용하였으며, 0-100mg/L의 농도로 만들어 측정하였다. Fig. 1은 입자의 농도 변화에 의한 막오염 지수를 나타낸 결과이

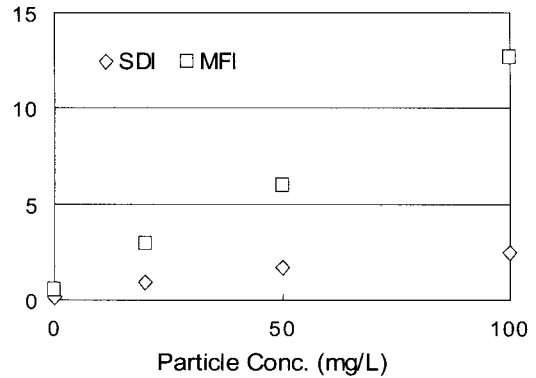


Fig. 1. 입자의 농도 변화에 의한 막오염 지수.

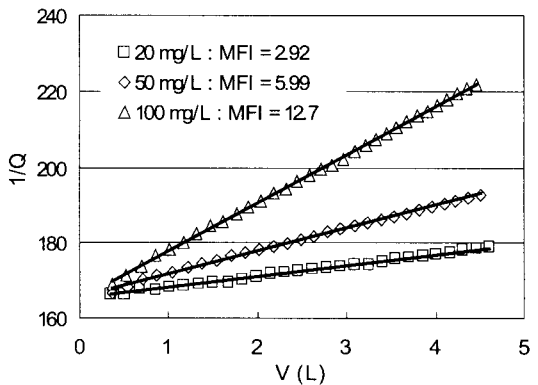


Fig. 2. 입자성 물질의 MFI 분석 및 평가.

다. 농도가 증가함에 따라 SDI가 비례하여 증가하였으며, 이는 총 입자수가 증가하여 막 표면에 쌓이는 입자의 양이 많아지기 때문이다. MFI 측정 결과, SDI보다 큰 폭으로 막오염 지수가 증가하는 경향을 보였으며, Fig. 2의 농도 변화에 따른 기울기 값(MFI) 측정 결과와 같이 입자성 물질의 경우에는 농도가 증가하면 막오염 지수가 선형적으로 비례하여 증가함을 확인할 수 있었다.

3.2. 유기물에 의한 영향

유기물이 막오염 지수에 미치는 영향을 조사하기 위해, Aldrich 사의 humic acid를 0-1.5mg/L의 농도로 만들어 측정하였다. Fig. 3은 유기물의 농도 변화에 의한 막오염 지수를 나타낸 결과이다. 입자성 물질과 다르게 유기물은 농도의 증가에 따라 막오염 지수가 비례하여 증가하지 않고, 일정 농도 이상에서 막오염이 급속히 진행되는 현상을 보였다. SDI와 MFI 모두

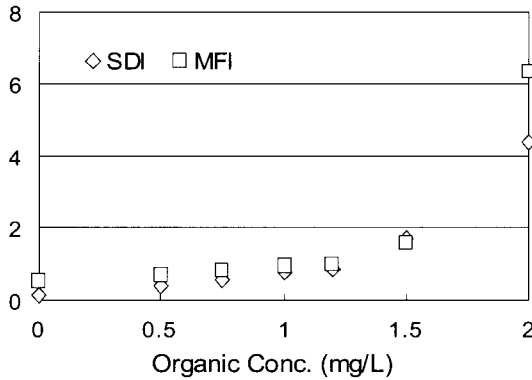


Fig. 3. 유기물의 농도 변화에 의한 막오염 지수.

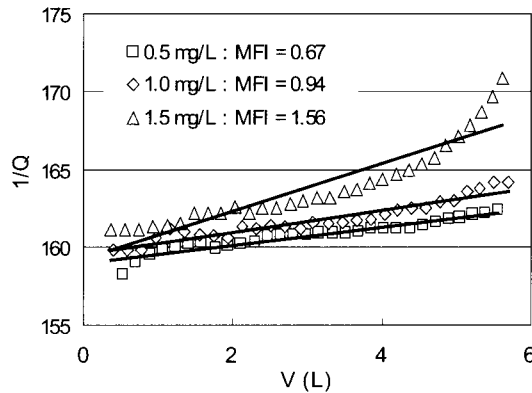
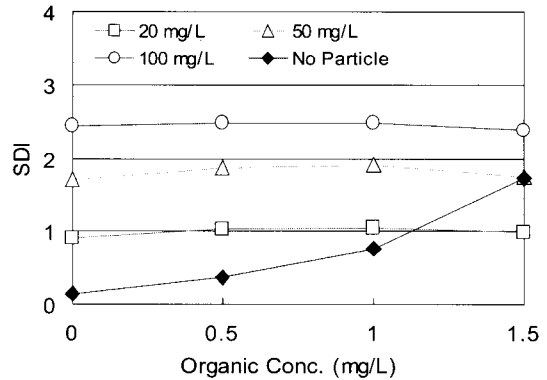


Fig. 4. 유기물의 MFI 분석 및 평가.

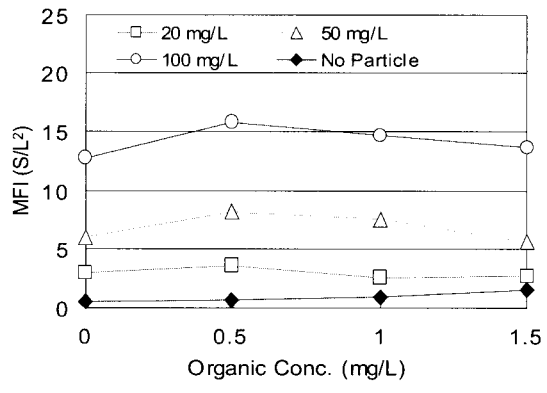
이와 같은 현상을 보였으나, MFI는 막 표면에 입자가 쌓여 진행되는 케익 여과이론을 적용한 지수로서, 유기물의 경우에는 정확도가 떨어지는 것을 알 수 있었다. 유기물에 의한 막오염은 농도 증가에 따라 비선형적으로 증가하기 때문에 Fig. 4에서와 같이 고농도인 경우에 기울기 값(MFI)을 산정하는 데 어려움이 있으며, 이에 따라 막오염 예측의 정확성도 감소하게 된다. 이는 유기물이 pore adsorption과 같은 내부 막오염(internal fouling) 등 다른 막오염 메커니즘에 의해서 진행되기 때문인 것으로 판단된다.

3.3. 입자성 물질과 유기물의 혼합에 의한 영향

일반적으로 막오염을 일으키는 오염물질은 크게 입자성 물질과 유기물로 구분할 수 있다. 이들 각각이 막오염 지수에 미치는 영향에 대한 결과를 바탕으로 입자성 물질과 유기물이 동시에 존재할 경우 막오염 지수에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 5는 입자



(a) SDI



(b) MFI

Fig. 5. 입자와 유기물의 혼합에 의한 막오염 지수.

성 물질과 유기물을 혼합하였을 때의 막오염 지수 측정 결과이다.

SDI의 경우, 입자성 물질이 증가하면 막오염 지수가 증가하는 반면, 입자성 물질이 존재할 경우에 유기물 농도의 증가는 막오염 지수에 크게 영향을 알 수 없었다. 이는 입자와 유기물만으로 실험하여 각각의 막오염 지수를 더한 결과와 오염물질을 혼합하여 막오염 지수를 측정된 결과값의 비교에서도 나타난다(Table 1). 오염물질을 혼합하여 측정된 막오염 지수는 각각을 측정하여 더한 막오염 지수 계산 값보다 항상 작게 나타나는데, 이는 유기물이 입자에 흡착 또는 부착하여 막 표면에 유기물이 직접 닿지 않아 유기물에 의한 막오염이 덜 진행되는 것으로 판단된다. 또한, 입자와 유기물이 혼합된 경우의 SDI 값은 입자만으로 실험한 SDI 값과 유사하며, 따라서 SDI는 유기물에 의한 막오염 정도가 과대 평가되는

Table 1. 오염물질에 따른 막오염 지수 비교

Foulant		SDI				MFI			
Particle (mg/L)	Organic (mg/L)	Particle (1)	Organic (2)	Combined*	(1)+(2)**	Particle (1)	Organic (2)	Combined*	(1)+(2)**
20	0.5	0.91	0.38	1.03	1.28	2.92	0.67	3.62	3.59
	1.0		0.76	1.04	1.66		0.94	2.61	3.86
	1.5		1.71	0.98	2.62		1.56	2.74	4.48
50	0.5	1.70	0.38	1.87	2.07	5.99	0.67	8.18	6.66
	1.0		0.76	1.96	2.45		0.94	7.47	6.92
	1.5		1.71	1.74	3.41		1.56	5.57	7.55
100	0.5	2.45	0.38	2.48	2.83	12.70	0.67	16.75	13.37
	1.0		0.76	2.48	3.21		0.94	14.63	13.64
	1.5		1.71	2.39	4.16		1.56	13.63	14.26

* Combined: Particle과 Organic 혼합 후의 SDI/MFI 측정값

** (1) + (2): Particle의 SDI와 Organic의 SDI/MFI를 더한 계산값

것으로 판단된다. 하지만, 유기물만 존재하는 경우에 막오염 지수가 일정 농도에서 급격히 증가하는 결과와 비교하면, 전처리 과정에서 입자성 물질이 제거되어도 유기물에 의해 막오염이 크게 진행될 것으로 판단되어 SDI만으로는 정확한 막오염 정도를 예측하기가 어려울 것으로 사료된다.

MFI의 경우, SDI에서와 마찬가지로 입자가 증가하면 막오염 지수가 증가하는 반면, 유기물에 의한 영향에는 미소한 차이를 나타냈다. 이는 유기물이 pore adsorption 등의 다른 막오염 메커니즘에 의해 진행되어 MFI에 의한 막오염 정도 예측이 불확실한 것으로 판단되며, Fig. 5 (b)에서도 유기물 농도 증가에 따른 MFI 변화의 일정한 경향을 발견할 수 없었다. 따라서, MFI에는 SDI와는 다르게 유기물에 의한 막오염 정도가 반영되고 있어, 입자와 유기물이 모두 포함된 실제 원수의 막오염 정도 예측에 보다 유리할 것으로 사료된다.

3.4. 오염물질에 따른 막오염 현상 비교

오염 원인물질에 따라 막오염 지수와 실제 RO 공정에서의 막오염 현상을 평가, 비교하였다. Fig. 5 (a)에 나타난 것과 같이, 입자성 물질과 유기물의 막오염 지수를 각각 측정된 결과 중 SDI 값이 1.7로 비슷한 입자성 물질 50mg/L와 유기물 1.5mg/L를 대상으로 pilot 실험을 수행하여 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과, SDI가 동일한 지수를 나타내는 원수임에도 불구하고, 유기물의 경우에는 플럭스 감소가 상대적으로 느리게 진행되어 오염 원인물질에 따라 막오염 현

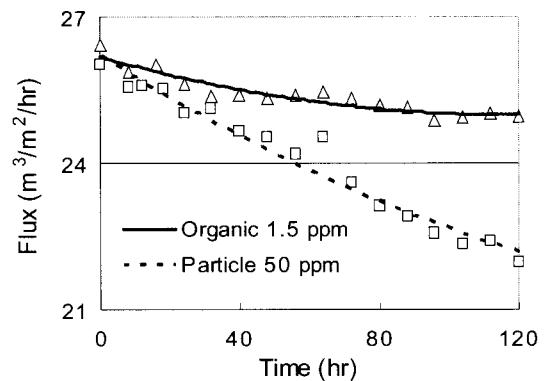


Fig. 6. 오염물질에 따른 막오염 현상 비교(SDI = 1.7).

상이 크게 다를 수 있었다. 한편, 이 실험에서, 입자와 유기물의 MFI 값은 각각 5.99, 1.56으로 큰 차이가 있었으며, 실제 RO 공정에서 입자성 물질이 유기물보다 막오염 현상이 빠르게 진행되는 것으로 보아, SDI보다는 MFI를 통해 정확한 막오염 정도 예측이 가능할 것이다. 하지만, MFI도 유기물에 의한 pore adsorption 등의 내부 막오염과 같은 현상으로 기울기 값의 선형화에 어려움이 있어 막오염을 정확히 나타낼 수 없으며, 모든 원수에 대해 막오염 정도를 예측하는 데는 무리가 있다. 따라서, 해당 원수의 오염 원인물질에 따라 막오염 지수의 분석을 정확히 할 필요가 있다.

4. 결론

본 연구에서의 실험 결과, 현재의 막오염 지수는

오염 원인물질에 상관없이 하나의 지수로만 사용하고 있어 정확한 막오염 현상을 예측하기 어려움을 알 수 있었다. 입자성 물질은 농도에 따라 SDI, MFI가 비례하여 증가하는 것을 알 수 있었으나, 유기물의 경우에는 일정 농도 이상에서 급격히 증가하는 양상을 나타냈다. 특히, 유기물로 인한 MFI는 기울기의 선형화에 어려움이 있어 막오염 예측의 정확도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 입자와 유기물이 모두 포함된 경우의 SDI는 유기물이 입자에 흡착 또는 부착하기 때문에 입자만으로 실험한 SDI와 유사한 결과를 보였으며, 이는 입자에 의해서 막오염 정도가 결정됨을 나타낸다. MFI에서는 일정한 경향을 발견할 수는 없었으나, 유기물에 의한 막오염을 어느 정도 반영하고 있는 결과를 보였다. 한편, 실제 RO 공정에서의 실험 결과, 동일한 SDI 값을 나타내더라도 막오염 정도는 크게 다르게 진행되었으며, 오염물질에 따라 막오염 지수의 평가를 다르게 할 필요성을 확인하였다. 하지만, 이 실험에서 입자성 물질에 의한 MFI는 유기물보다 큰 값을 나타내고 있으며, 입자성 물질의 플럭스 감소가 빠르게 진행된 것을 보아 SDI보다는 MFI를 통해 정확한 막오염 정도 예측이 가능할 것으로 판단된다. 그러나, MFI도 유기물에 의한 pore adsorption 등으로 기울기의 선형화에 어려움이 있어 막오염을 정확히 나타낼 수 없었다. 그러므로, 보다 많은 실험을 통해 오염 원인물질에 따라 정확한 막오염 정도를 예측할 수 있는 기존 막오염 지수의 분석 지침 마련과 더 나아가서 오염 원인물질의 특성을 반영하면서도 쉽고 간편하게 막오염 예측이 가능한 새로운 막오염 지수 개발이 절실히 필요하다.

감사의 글

본 연구는 “상업용 FRM(Fouling Resistant Membrane)의 비교 평가 및 Fouling Mechanism 규명” 과제의 일환으로 (주)새한 CSM의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

Boerlage, Siobhan F.E., Kennedy, M.D., Dickson, M.R., El-

- Hodali, Dima E.Y., Schippers, J.C. (2002) The Modified Fouling Index using Ultrafiltration Membranes (MFI-UF): Characterization, Filtration Mechanisms and Proposed Reference Membrane, *Journal of Membrane Science*, **197**, pp. 1-21.
- Boerlage, Siobhan F.E., Kennedy, M., Aniyee, M.P., Schippers, J.C. (2003) Applications of the MFI-UF to Measure and Predict Particulate Fouling in RO Systems, *Journal of Membrane Science*, **220**, pp. 97-116.
- Brauns, E., Van Hoof, E., Molenberghs, B., Dotremont, C., Doyen, W., Leysen, R. (2002) A New Method of Measuring and Presenting the Membrane Fouling Potential, *Desalination*, **150** (1), pp. 31-43.
- Elimelech, M., Zhu, X., Childress, A., Hong, S. (1997) Role of Surface Morphology in Colloidal Fouling of Cellulose Acetate and Composite Polyamide RO Membranes, *Journal of Membrane Science*, **127**, pp. 101-109.
- Faibish, R.S., Elimelech, M., Cohen, Y. (1998) Effect of Interparticle Electrostatic Double Layer Interactions on Permeate Flux Decline in Crossflow Membrane Filtration of Colloidal Suspensions: An Experimental Investigation, *Journal of Colloidal and Interface Science*, **204**, pp. 77-86.
- Hong, S., Elimelech, M. (1997) Chemical and Physical Aspects of Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Nanofiltration Membranes, *Journal of Membrane Science*, **132**, pp. 159-181.
- Schippers, J.C., Verdouw, J. (1980) The Modified Fouling Index, a Method of Determining the Fouling Characteristics of Water, *Desalination*, **32**, pp. 137-148.
- Singh, G., Song, L. (2005) Quantifying the Effect of Ionic Strength on Colloidal Fouling Potential in Membrane Filtration, *Journal of Colloidal and Interface Science*, **284**, pp. 630-638.
- Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of Water, ASTM D4189, pp. 395-397.
- Vrijenhoek, E.M., Hong, S., Elimelech, M. (2001) Influence of Membrane Surface Properties on Initial Rate of Colloidal Fouling of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes, *Journal of Membrane Science*, **188**, pp. 115-128.
- Vrouwenvelder, J.S., Kappelhof, J.W.N.M., Heijman, S.G.J., Schippers, J.C., Kooij, D. (2003) Tools for Fouling Diagnosis of NF and RO Membranes and Assessment of the Fouling Potential of Feed Water, *Desalination*, **157** (1-3), pp. 361-365.
- Zhu, X., Elimelech M. (1997) Colloidal fouling of reverse osmosis membranes: measurements and fouling mechanisms, *Environmental Science and Technology*, **31**, pp. 3654-3662.