

상업용 내오염성 저압 RO막의 표면 특성 분석

홍승관[†] · James Taylor^{*} · David Norberg^{*} · 이진우^{*} · 박찬혁 · 김하나

고려대학교 공과대학 사회환경시스템공학과

^{*}Dept. of Civil and Environmental Engineering, University of Central Florida, Orlando, FL 32816, USA

Surface Characteristics of Fouling Resistant Low-Pressure RO Membranes

Seungkwan Hong[†] · James Taylor^{*} · David Norberg^{*} · Jinwoo Lee^{*} · Chanhyuk Park · Hana Kim

Dept. of Civil and Environmental Engineering, Korea University

^{*}Dept. of Civil and Environmental Engineering, University of Central Florida, Orlando, FL 32816, USA

(Received 14 January 2005, Accepted 31 October 2005)

Abstract

In this study, five commercially available fouling resistant low-pressure RO membranes were investigated for the treatment of seasonally brackish surface water with high organic content (≈ 24 mg/L). The membranes investigated are LFC-1 (Hydranautics), X20 (Trisep), BW30FR1 (FilmTec), SG (Osmonics), and BE-FR (Saehan). The results of surface characterization revealed that each of these membranes has one or two unique surface characteristics to minimize the adherence of the fouling materials to the membrane. Specifically, the LFC1 membrane features a neutral or low negative surface to minimize electrostatic interactions with charged foulants. The X20, on the other hand, shows a highly negatively charged surface, and thus, is expected to perform well with feed waters containing negatively charged organics and colloids. The BW30FR1 exhibits a relatively neutral and hydrophilic surface, which could be beneficial for lessening organic and/or biofouling. The SG membrane has a smooth surface that makes it quite resistant to fouling, particularly for colloidal deposition. Lastly, BE-FR membrane demonstrated a medium surface charge and a slightly higher hydrophobicity. In the pilot study, all of the four membranes experienced a gradual increase in MTC (water mass transfer coefficient or specific flux) over time, indicating no fouling occurred during the pilot study. The deterioration of permeate water quality such as TDS was also observed over time, suggesting that the integrity of the membranes was compromised by the monochloramine used for biofouling control.

keywords : Flux decline correlation, Fouling resistant membrane, Reverse osmosis, Surface characteristics

1. 서론

최근 들어 막여과 공정은 미국을 비롯한 선진국에서 기존의 여과 및 소독 공정을 대체 보완할 수 있는 차세대 정수처리공정으로 인식되고 있다. 우리 나라 수처리 산업에서도 탁도 및 병원성 미생물의 효과적인 제거를 위해 MF/UF 공정을 중심으로 막여과 혼합 시스템 (Integrated Membrane System, IMS)의 도입을 적극적으로 검토 중에 있다. 한편 미국의 플로리다와 같이 지표수의 수질이 좋지 않은 지역에서는 NF/RO 공정을 포함한 고도정수처리 연구가 활발히 진행되고 있다(Hong et al., 1997; Beverly et al., 2000). 하지만, 수처리에 있어 성공적인 막여과 공정 적용은 막 자체 특성, 원수 수질, 운전 조건 등의 인자에 의해 크게 영향을 받는데, 막여과 공정의 운영 및 유지관리에 있어 가장 큰 장애요인 중의 하나는 막오염 (Membrane fouling)이다(Elimelech et al., 1997; Vrijenhoek et al., 2001). 막오염

을 제어하기 위한 노력의 일환으로 전세계 유수의 RO막 제조업체에서는 내오염성막 (fouling resistance membrane)의 개발 및 상용화를 경쟁적으로 추진하고 있다. 본 연구에서는 최근 개발된 선진국의 상업용 내오염성 저압 RO막들의 특성 및 성능을 분석하여 이들 막의 내오염성 근본원리를 고찰하고자 한다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 원수의 특성

상업용 내오염성 저압 RO막의 오염 형태 및 원인을 분석하기 위해 비교적 고농도의 원수를 사용하였다. 원수는 미 플로리다 동부지역에 있는 Monroe Lake의 물로써 대단히 높은 농도의 유기물질을 포함하고 있는 물이며, 자세한 원수의 평균 수질을 Table 1에 나타내었다. Monroe Lake의 수질 특성은 여름에는 낮은 농도의 TDS (Total Dissolved Solid)와 고농도의 TOC (Total Organic Carbon)를 포함한 반면, 겨울에는 고농도의 TDS와 낮은 농도의 TOC를 갖는 특징을 보여주고 있다.

[†] To whom correspondence should be addressed.
skhong21@korea.ac.kr

Table 1. Average monthly water quality of Lake Monroe raw water and pretreatment processes

Parameter	Units	Raw Water	SP	ZN
TOC	mg/L	21.1	3.3	6.2
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	1	0.06	0.12
Turbidity	NTU	5.4	0.09	0.09
NH ₂ Cl	mg/L	0	1.06	0.93
TDS	mg/L	923.8	997.6	953.7
Ca ²⁺	mg/L	59	46	46.7
Mg ²⁺	mg/L	24.9	24.4	24.6
Na ⁺	mg/L	189	213.8	198.6
Fe	mg/L	0.2	0	0.1
SiO ₂	mg/L	4.4	2.4	2.3
Br ⁻	mg/L	0.7	0.6	0.7
Cl ⁻	mg/L	337.9	339.4	348.4
SO ₄ ²⁻	mg/L	138.7	250.9	228.8
Color	cpu	68.6	1.9	4.1
Alkalinity	mg/L CaCO ₃	81.7	21.6	6.5

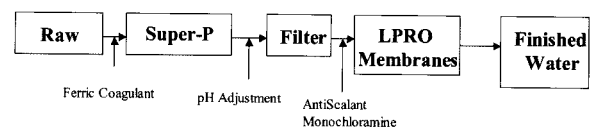
2.2. 막 특성

본 실험에 사용된 상업용 내오염성 저압 RO막은 현재 막 제조업체들이 개발하고 상용화한 막으로써 전세계의 대표적인 막 제조업체 5개사의 내오염성 막을 모두 포함하였다. 이들 막은 LFC-1 (Hydranautics), X20 (Trisep), BW30FR1 (FilmTec), SG (Osmonics), BE-FR (Sæhan)로 모두 polyamide 계열의 TFC (Thin Film Composite)막이다. 막의 표면을 정확히 분석하기 위해 거칠기 (roughness)를 AFM (Atomic Force Microscopy, Digital Instruments NanoScope, USA) 장비를 사용하여 측정하였으며, SPA (Streaming Potential Analysis, BI-EKA, Brookhaven Instruments, USA)를 사용하여 전하 (charge)를 pH 변화에 따라 측정하였다. 한편, 막의 소수성 (hydrophobicity) 여부는 Gonimeter (Rame-hart)를 이용해 물을 막 표면에 떨어뜨려 생기는 접촉각 (contact angle)을 측정하여 판단하였다.

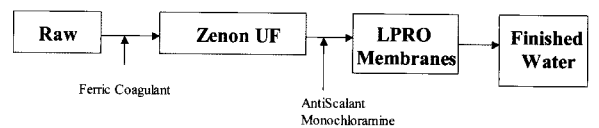
2.3. Pilot 테스트

본 연구의 pilot 시스템은 ferric sulfate 응집 공정과 막여과를 조합한 공정으로써 고농도 유기물을 포함한 지표수 처리를 목표로 수행하였다. 본 연구의 특징적인 전처리 공정은 Super Pulsator (SP) blanket clarifier와 Zenon (ZN) immersed micro-filter의 사용이다. SP (Ondeo Degrmont, Richmond, VA)와 ZN (Zenon, Toronto, Canada)을 포함한 2 가지 pilot 공정을 도식화하여 Fig. 1에 나타내었으며, 전처리 공정수의 평균 수질을 Table 1에 나타내었다. SP의 응집제 농도는 175 mg/L, 고분자 폴리머는 0.75 mg/L, 응집시 pH는 4.6이었으며, ZN의 응집제 농도는 200 mg/L, pH 6.0이었다. 전처리 공정 후, anti-scalant MDC-700 (Betz-Dearbon, Trevoise, PE)와 1 mg/L의 monochloramine을 주입하여 생물학적 막오염 방지를 도모하였다. Pilot 시스템은 미 플로리다 동부의 Sanford 하수 재이용 시설에 위치하고 있으며, Monroe 호소수를 pilot 시스템의 원수로

Super-P Pretreatment



Zenon UF Pretreatment

**Fig. 1.** Pretreatment process trains.

공급하였다. 한편, Pilot 테스트에는 BW30FR1, X-20, LFC-1, SG의 4가지 내오염성 막이 사용되었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 막 표면 특성

막오염의 형성 및 특성을 분석하기 위해 막의 표면 분석을 수행하였다. 표면 분석으로는 거칠기와 전하, 소수성, 접촉각 등을 측정하였다. 막의 표면 거칠기는 최소자승법에 의한 평균값으로 제시하였으며, 이는 막의 공경과 모양에 의해 좌우되어 막오염에 큰 영향을 주는 지표로 알려져 있다. 막 표면전하는 zeta potential에 의해 평가할 수 있는데, 본 연구에서 사용한 원수 조건과 비슷한 pH 6.5에서 측정하였다. 한편, 막의 소수성은 goniometer에 의해 접촉각을 측정한 후, 소수성 여부를 판단하였다. 막의 소수성이 강할수록 오염물질이 막 표면에 쉽게 흡착하여 막오염을 유발시킬 수 있는 상당히 중요한 인자로 인식된다. 위와 같은 막오염 연구에 기초적인 자료로 사용되는 막의 표면 특성 분석결과를 Table 2에 정리하였다. 한편, Fig. 2는 5개 내오염성 막의 AFM 분석 결과이며, Fig. 3은 pH 변화에 따른 막 표면의 zeta potential 변화를 나타낸 것이다.

Table 2. Summary of membrane surface characteristics

Membrane	Roughness, RMS (nm)	Zeta Potential at pH 6.5 (mV)	Contact Angle (°)
BW30FR1	65.01	-6.7	43.8
X20	41.64	-13.2	52.3
LFC-1	67.40	-3.9	51.8
SG	13.09	-7.0	60.9
BE-FR	108.6	-5.3	58.4

본 연구에 사용된 5개 내오염성 막의 자세한 표면특성 분석 결과는 다음과 같다.

BW30FR1 (FilmTec) : FilmTec의 내오염성 막은 막여과 공정을 이용하여 지표수 처리과정 시, 막오염 발생의 주요 원인이 되는 생물막(bio-film) 형성에 대한 저항을 강화하여 제조되었다. 제조업체에서는 일반적인 TFC polyamide 막보다 생산성의 손실이 적으며, 막오염을 덜 발생시킬 수 있다고 한다. 본 연구에서 막 표면 전하를 zeta potential 측

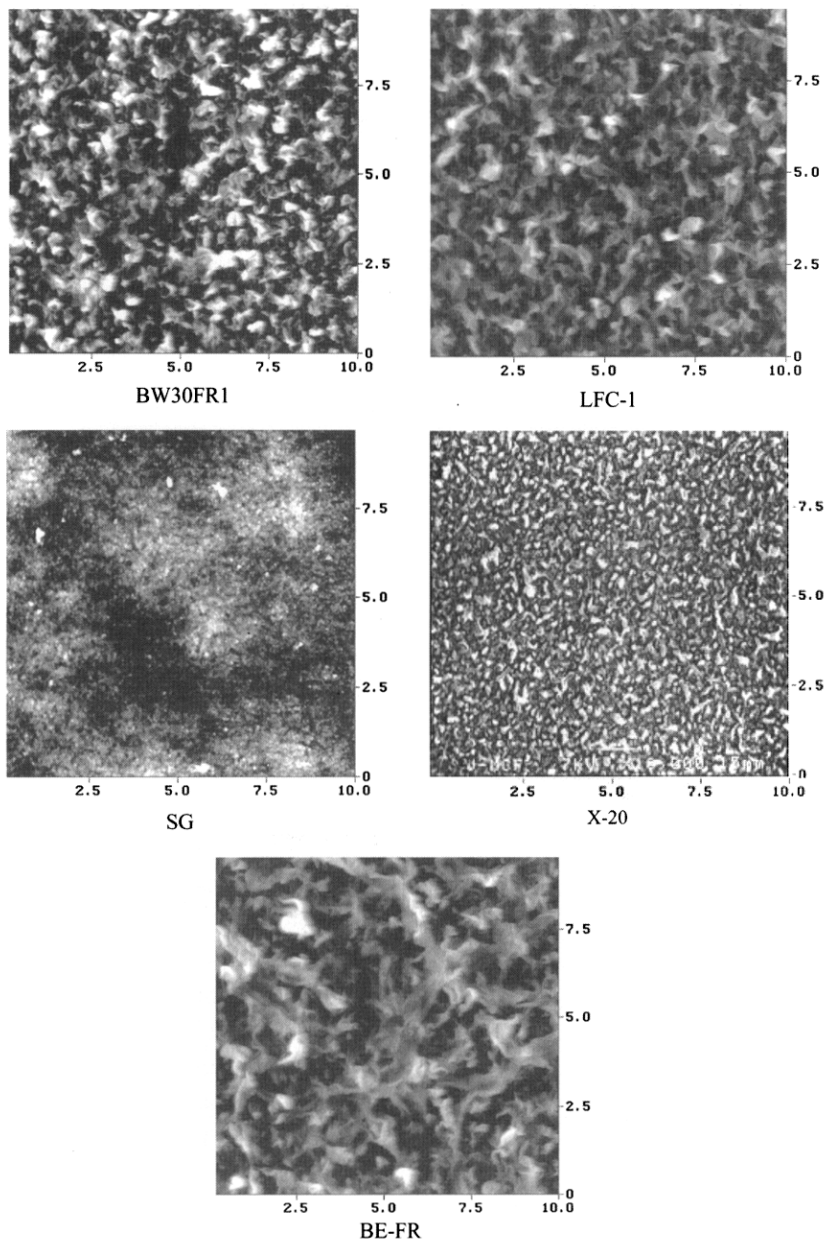


Fig. 2. 2-D AFM images of fouling resistant membrane surfaces (units in μm).

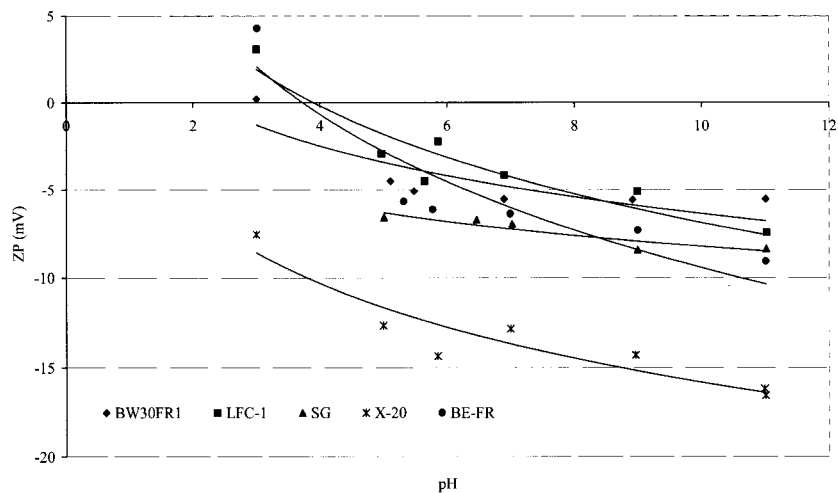


Fig. 3. Zeta potential of fouling resistant membranes under various solution pHs.

정을 통해 분석한 결과, 타사의 막과 비교하여 상대적으로 중간 수준의 음전하를 띠며, 친수성 표면과 중간 정도의 표면 거칠기를 보였다.

X-20 (Trisep) : Trisep에서 제조한 내오염성 막도 TFC 막으로서 유입수의 수질이 좋지 않아 막오염이 쉽게 일어날 경우를 대비해 제조한 막이다. 제조업체는 X-20의 표면 전하가 유기물에 의한 막오염을 최소화 할 수 있는 성질을 지니고 있다고 한다. 본 연구에서 SPA에 의해 막의 표면 전하를 측정된 결과 제조업체가 제시한 대로 매우 높은 음전하를 띄고 있었다. 그러므로, X-20막은 음전하를 띤 유기물 및 콜로이드 입자를 포함한 원수를 효과적으로 처리할 수 있을 것으로 예상된다. 그러나, 일반적인 원수는 다양한 전하를 띄고 있는 오염물질들이 함께 섞여 존재하여, 특히 (+)전하를 띤 유기물 등은 막 표면에 붙어 막오염을 더욱 유발할 가능성이 있을 것으로 판단된다.

LFC1 (Hydranautics) : Hydranautics에서 제조한 막도 막오염에 저항이 있도록 제조한 내오염성 막이다. 제조업체는 LFC1이 중성 표면 전하를 가져 막오염을 최소화할 수 있다고 한다. 본 연구에서 표면 분석을 수행한 결과, 낮은 음전하 표면을 가지고 있으며, 중간 정도의 소수성을 가지고 있었다. 이 막의 표면 거칠기 또한 중간 이상으로 측정되었다.

SG (Osmonics) : Osmonics에서 제조한 막은 TFC 막으로써 반염수 (brackish water) 처리에 사용하는 막이다. 제조업체는 SG 막이 부드러운 표면을 가져 막오염을 저감시킬 수 있다고 한다. 본 연구에서도 AFM 분석 결과 타사의 막과 비교하여 매우 부드러운 표면을 가지고 있음이 확인되었다. 그러나 표면 전하가 낮은 반면, 접촉각 측정 결과 타사의 막보다 높은 소수성을 띄고 있었다.

BE-FR (Saehan) : 새한의 막은 최근 새롭게 개발된 내오염성 막이다. LFC1과 유사하게 중성의 표면 전하와 새로운 코팅 기술에 의해 친수성을 향상시켜 막오염의 저항을 향상시켰다. 본 연구에서 표면을 분석한 결과, 낮은 표면 전하를 띄고 있었으나, AFM 분석 결과 타사의 막보다 매우 거친 표면을 갖는 특징을 보였다.

3.2. Pilot 테스트

Pilot 테스트는 2002년 4월에서 8월까지 BW30FR1,

X-20, LFC-1, SG의 4가지 내오염성 막에 대해 수행하였다. 새한의 BE-FR은 미국시장에 잘 알려지지 않은 신제품이기 때문에 본 pilot 테스트에서는 제외되었다. 막의 생산성과 용질 제거율을 평가하였으며, 용매(물)와 용질의 물질 이동계수는 다음의 식 (1), (2)에 의해 정의된다.

$$k_w = \frac{Q_p}{A(\Delta P - \Delta \pi)} \quad (1)$$

k_w 는 용매(물)의 물질이동계수 (specific flux)이며, Q_p 는 여과수 유량, A 는 막의 면적, ΔP 는 압력차, $\Delta \pi$ 삼투압차이다.

$$k_s = \frac{Q_p C_p}{A(C_f - C_p)} \quad (2)$$

k_s 는 용질의 물질이동계수이며, C_f 와 C_p 는 각각 유입수와 유출수의 농도이다.

모든 막의 초기, 최종 측정값의 운전 특성을 2가지 전처리 공정으로 분류하여 Table 3에 정리하였다. 유입압력은 전처리 공정에 관계없이 운전 기간이 지속될수록 모든 막에서 점차 감소하는 경향을 보였다. 한편, 유입 압력의 감소 정도는 모든 막에서 ZN 전처리 공정보다는 SP 전처리 공정에서 더 크게 관찰되었다. ZN 공정은 MF 막을 soluble Fe가 낮은 pH에서 쉽게 통과하므로, 유기물 제거를 극대화할 수 있는 최적 pH (= 4)에서 응집을 할 수 없었으나, SP 공정은 최적 pH에서 응집을 진행하고, 철을 제거하기 위해 모래여과 전에 pH 6으로 조절하였다. 따라서, SP 공정에서는 철 제거율과 TOC의 높은 제거율을 보인 반면, ZN 공정을 통과한 처리수는 상대적으로 높은 TOC를 가지고 있어 유입 압력을 적게 변화시켰다고 사료된다.

Fig. 4는 pilot 테스트를 수행한 4개 사의 내오염성 막의 생산성을 정리하여 나타낸 결과이다. 각 실험데이터를 온도에 의한 보정을 통하여 normalized specific flux (lmh/kg/cm²)로 계산하였으며, 4개 사의 모든 막은 시간이 지나면서 용매(물)의 물질이동계수(K_w)가 점차 증가함을 보여줌으로써, pilot 테스트 기간동안 fouling이 발생하지 않았음을 알 수 있었다. 물질이동계수(specific flux)의 변화는 ZN 전처리 공정보다는 SP 전처리 공정이 다소 크게 나타났다. 또한, TDS 등의 여과 수질은 시간이 지남에 따라 악화되

Table 3. Summary of membrane operating characteristics in pilot study

Membrane	Feed pressure		Pressure drop		Productivity	
	kPa		kPa		lmh/kPa	
	SP	ZN	SP	ZN	SP	ZN
LFC-1	517-461	744-606	172-241	193-241	0.049-0.05	0.039-0.044
X20	792-482	792-551	145-193	172-221	0.049-0.54	0.039-0.047
SG	965-551	1034-861	276-345	276-345	0.12-0.19	0.027-0.027
BW30FR1	827-482	827-689	138-138	138-138	0.13-0.22	0.029-0.029

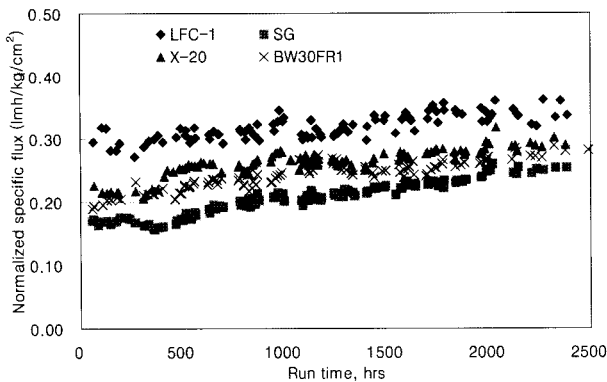


Fig. 4. Normalized specific flux variation of four fouling resistant membranes in pilot study.

는 것이 관찰되었는데, 이는 생물학적 막오염을 방지하기 위해 사용된 모노클로라민에 의해 막 표면이 손상된 결과라고 추정된다. 모노클로라민 사용 시, 막 손상으로 인한 수질 변화를 알 수 있는 용질의 물질이동계수(K_w)는 최근 발표된 논문 (Zhao et al., 2005)에 자세히 기술되어 있다. 또한, Gabelich 등(2002, 2005)에 의해 발표된 최근 논문에서도 모노클로라민에 의한 막 손상 메커니즘을 실험적으로 증명하고 있다.

한편, 모노클로라민 사용이 막 생산성 (specific flux, K_w)에 미치는 영향을 살펴보기 위해, 한 제조사의 막 (Osmonics SG)을 대상으로 통계학적 모델링을 통해 평가해 보았다. 구체적으로 탁도, UV₂₅₄, 온도, chlorine을 독립 변수로 하여 RO막의 생산성 변화를 규명하고자 하였다. 즉, 실험에서 얻은 모든 데이터를 비선형 회귀분석에 적합하도록 정리한 뒤, analysis of variance (ANOVA)로 결과의 타당성을 검증하였다. 통계학적 모델링을 통해 비선형 실험식을 도출하였는데, 다음 식 (3), (4)에서 알 수 있듯이, 초기 K_w , 온도, UV₂₅₄, 모노클로라민 등이 중요한 인자이며, 이들은 막오염 및 손상과 통계학적으로 상관관계가 있음이 밝혀졌다. 한편, 각각의 인자들은 다음을 의미한다.

$$K_w = 1.016^{(T-25)} \times (0.109 + 0.158 \times F_w t - 0.894 \times F_w C_{UV254} t - 0.757 \times F_w C_{Turbidity} t + 0.004 F_w C_{NH_2Cl} t) \quad (3)$$

$$K_w = \frac{0.1121 \times 0.9861^{(25-T)}}{1 - (0.4528 F_w t - 6.0583 F_w C_{UV254} t + 0.0427 F_w C_{NH_2Cl} t) \times 0.9861^{(25-T)}} \quad (4)$$

- T : 온도 (°C)
- F_w : water flux
- C_{UV254} : UV 254 nm 흡광도 (1/cm)
- $C_{Turbidity}$: 탁도 (NTU)
- C_{NH_2Cl} : 모노클로라민의 농도 (mg/L)
- t : running time (hours)

4. 결론

본 연구에서는 상업용으로 이용 가능한 내오염성 저압 RO막을 막여과 공정에 적용하여 고농도 유기물을 함유한 지표수 처리 가능성을 검토하였다. 본 연구에 사용된 5개 내오염성 막의 표면 특성 분석 결과, 각 제조사 나름대로의 독특한 표면 특성을 가져 막오염을 줄이려고 노력하였다. 특히 LFC1 막은 중성이나 약간의 음전하를 띤 표면을 가져 전하를 띤 오염물질로부터 전기적 상호작용을 최소화하였다. 반면에 X20 막의 경우, 상당히 높은 음전하 표면을 가지므로 음전하를 띤 유기물질과 콜로이드 입자를 많이 포함한 원수 처리시 상당히 유용할 것으로 판단된다. BW30FR1 막은 상대적으로 중성을 띠며, 친수성 표면을 가지고 있어 유기물에 의한 막오염과 생물학적 막오염을 줄이는 데 효과적임을 확인하였다. SG 막은 매우 부드러운 표면을 갖고 있으므로, 콜로이드성 입자에 대한 막오염에 대단히 큰 저항을 보였다. Pilot 테스트 결과 4개의 내오염성 막 모두에서 시간이 지남에 따라 용매(물)의 물질이동계수가 증가하였으며, 이는 pilot 테스트 기간에 fouling이 발생하지 않았음을 의미한다. 하지만, Osmonics 등의 막에서는 TDS 등 여과 수질이 시간이 지남에 따라 악화되는 것이 관찰되었으며, 이는 생물학적 오염을 제어하기 위해 사용한 모노클로라민에 의해 막이 손상되어 안정성에 영향이 있는 것으로 판단된다. 따라서, 내오염성을 갖추고 동시에 내염소성을 갖춘 RO막 개발이 시급하다고 사료된다(Glater et al., 1994).

사 사

본 연구과제는 미 플로리다의 St. Johns River Water Management District의 지원에 의해 수행되었으며, Jerry Salsano와 CH2MHill의 Matt Alvarez에게 감사드립니다.

참고문헌

- Beverly, S., Seal, S. and Hong, S., Identification of Surface Chemical Functional Groups Correlated to Failure of Reverse Osmosis Polymeric Membranes, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **18**(4), pp. 1107-1113 (2000).
- Elimelech, M., Zhu, X., Childress, A. E. and Hong, S., Role of Surface Morphology in Colloidal Fouling of Cellulose Acetate and Composite Polyamide RO membranes, *Journal of Membrane Science*, **127**, pp. 101-109 (1997).
- Gabelich, C. J., Frankin, J. C., Gerringer, F. W., Ishida, K. P. and Suffet, I. H., Enhanced Oxidation of Polyamide Membranes using Monochloramine and Ferrous Iron, *Journal of Membrane Science*, **258**, pp. 64-70 (2005).
- Gabelich, C. J., Yun, T. I., Coffey, B. M. and Suffet, I. H., Effects of Aluminum Sulfate and Ferric Chloride Coagulant Residuals on Polyamide Membrane Performance, *Desalination*, **150**, pp. 15-30 (2002).

- Glater, J., Hong, S. and Elimelech, M., The Search for a Chlorine Resistant Reverse Osmosis Membrane, *Desalination*, **95**, pp. 325-345 (1994).
- Hong, S. and Elimelech, M., Chemical and Physical Aspects of Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Nanofiltration Membranes, *Journal of Membrane Science*, **132**, pp. 159-181 (1997).
- Vrijenhoek, E. M., Hong, S. and Elimelech, M., 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 (2001).
- Zhao, Y., Taylor, J. and Hong, S., Combined Influence of Membrane Surface Properties and Feed Water Qualities on RO/NF Mass Transfer, a Pilot Study, *Water Research*, **39**, pp. 1233-1244 (2005).