

## 막오염 지수를 이용한 유기물에 의한 막오염 평가

김하나 · 박찬혁 · 홍승관<sup>\*</sup>

고려대학교 공과대학 사회환경시스템공학과

## Evaluation of Organic Fouling Potential by Membrane Fouling Index

Hana Kim · Chanhyuk Park · Seungkwan Hong<sup>\*</sup>

Department of Civil and Environmental Engineering, Korea University

(Received 19 October 2005, Accepted 25 November 2005)

### Abstract

This study was performed to investigate the effect of organic characteristics and feed water solution chemistry on membrane fouling index such as Silt Density Index (SDI) and Modified Fouling Index (MFI). Specifically, Aldrich humic acids (AHA) and Suwannee river humic acids (SHA) were used in SDI/MFI experiments. Higher SDI values were observed with increasing organic concentration. AHA with larger molecular weight (MW) and SUVA ( $\approx UV_{254}/TOC$ ) resulted in higher SDI values, compared to SHA. The feed solution chemistry (*i.e.*, pH, ionic strength, and hardness) also affects SDI values to some degree. In particular, SDI increased with increasing hardness ( $Ca^{2+}$ ) concentration for AHA. Unlike SDI, the MFI developed on the basis of particle cake filtration theory, was not accurately assessed due to internal fouling by organics such as pore adsorption and subsequent pore blocking.

**keywords** : Commercial aldrich humic acid (AHA), Membrane fouling, Membrane fouling index, Silt density index (SDI), Suwannee river humic acid (SHA)

## 1. 서론

수원 중에 존재하는 자연유기물질(Natural Organic Matter, NOM)은 소독과정중에 소독부산물(Disinfection by Products, DBP)을 형성하여 음용수질에 문제를 야기시키고 있다. 최근 수원 중 존재하는 자연유기물질을 제거하기 위해 고도 정수처리공정이 고려되고 있다. 특히, 막 여과 시설의 도입이 적극 검토되고 있으나, 막 오염에 의한 투과 플럭스(flux) 감소와 막의 수명감소, 세정 및 유지비용 증가, 생산수의 수질 저하 등의 문제들이 대두되고 있다(Hong et al., 1997).

막 오염 현상을 방지하기 위해서 전처리 공정의 도입 여부를 판단하여야 하는데, 특히, RO/NF 공정 설계 시 전처리 공정의 도입여부를 결정하기 위해 SDI (Silt Density Index) 또는 MFI (Modified Fouling Index) 등의 막 오염 지수로 막 오염 정도를 판단하여 설계지침으로 사용하고 있다(Boerlage et al., 2002; Brauns et al., 2002). 그러나, 이러한 막 오염지수는 입자성 물질의 케익 여과 이론을 바탕으로 하고 있어, 유기물질에 대한 막 오염 정도를 판단하기에는 무리가 있으나, 이에 대한 연구는 전무한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 원수의 유기물질의 특성에 따른 막 오염 지수의 변화를 평가하고, RO 막의 종류에 따른

유기물질의 막 오염 정도를 평가하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 막 오염 지수(Membrane Fouling Index)

막 오염 지수는 ASTM D4189-95에서 제시된 방법으로 수행하였으며, 직경이 47 mm, 0.45  $\mu m$  공경의 MF막을 사용하여 30 psi (207 kPa)의 압력으로 원수를 통과시켜 측정한다. SDI는 막을 통과하여 일정부피(일반적으로 500 mL)를 여과하는데 걸리는 시간( $t_i$ )과 일정 시간( $t=15$ 분)을 여과한 후, 같은 부피를 여과하는 데 걸리는 시간( $t_f$ )을 계산하여 다음의 식으로 구한다.

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

MFI는 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 et al., 1980). 이러한 MFI는 입자성 케익 여과이론을 바탕으로 얻은 결과이며, 막 표면에 형성된 케익 층의 두께가 여과량과 비례한다고 가정하여 다음의 식으로 계산한다.

<sup>\*</sup> To whom correspondence should be addressed.  
skhong21@korea.ac.kr

$$\frac{1}{Q} = a + MFI \times V \quad (2)$$

## 2.2. SDI/MFI 실험

막 오염 지수는 47 mm 직경, 0.45  $\mu\text{m}$  공경의 MF막 (Millipore Corp. Bedford, MA, USA)에 원수를 통과시켜 측정하였다. 막은 in-line filter holder(Millipore Corp. Bedford, MA, USA)에 넣어 silicone O-ring으로 고정시켜 사용하였으며, 80 psi까지 견딜 수 있는 polypropylene 재질의 holder를 사용하였다. In-line filter holder 앞에는 미세하게 압력을 조절할 수 있는 소형 pressure regulator(14R 113FC, Parker Hannifin Corp. Michigan, USA)를 사용하여 실험을 하는 동안 30 psi (207 kPa)를 유지하였다.

유입원수는 Suwannee River Humic Acid(International Humic Substances Society; Colorado, USA)와 Aldrich Humic Acid(Commercial Aldrich Humic Acid, St. Louis, MO)를 분말 상태로 구입하여 특별한 정제과정 없이 초순수 증류수에 용해시켜 pH를 6.8~7.0으로 조절하여 실험하였다.

## 2.3. 유기물 분석

UV<sub>254</sub>는 DR5000(HACH, USA)을 이용하여 254 nm에서 측정하고, DOC는 Total organic carbon 분석기(Sievers820, Boulder Colorado, USA)를 이용하여 측정하였다. 유기물에 대한 UV<sub>254</sub>(cm<sup>-1</sup>)값을 y축으로 하고 DOC(mg/L)를 x축으로 하여 그래프를 작성하면 기울기가 SUVA(=UV<sub>254</sub>/DOC)값이 된다. SUVA값은 유기물의 상대적인 aromaticity를 나타내며, 값이 클수록 소수성을 나타낸다. 유기물의 분자량은 내경이 0.8 cm인 proteinacious silica column(Protein Pak 125, waters, Milford, USA)를 사용하여 HPSEC(High Performance Size Exclusion Chromatography) 방법(Chin et al., 1994)으로 측정하였다. HPLC(LC600, Shimadzu)는 254 nm에서 측정하도록 UV detector(SPD-6A UV detector, Shimadzu)를 연결하였다. 분자량의 calibration curve는 sodium poly-styrene sulfonates (PSS) (210, Fluka, Switzerland), 1800, 4600, 8000, 18,000(Polyscience, Aldrich Chemical, US) g/mol의 표준용액을 사용하였다.

## 2.4. 여과실험 장치

유기물질의 막 오염 지수와 실제 RO막의 막 오염을 비교하기 위해 여과 실험을 수행하였다. 십자류 여과 (cross-flow) 방식으로 운전되는 평막 테스트를 수행하였으며, 실험 cell은 스테인레스 스틸로 구성되어 있고, cell의 크기는 15 cm의 길이, 10 cm의 폭, 0.25 cm의 높이로써 평막의 유효면적은 1.5 $\times 10^{-2}$  m<sup>2</sup>이다. 유입 용액은 20 L 원수 탱크에서 주입되며, 냉각기(DH Water Master, Donghwa Cooling System)에 연결된 스테인레스 코일이 유입 탱크에 담겨진 간접 냉각방식으로 항상 20°C로 유지하고, 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 polyamide 계열의 TFC(Thin Film Composite) 막인 새한의 가정용 RO 막(BE)과 상업용 내오염성 RO 막(Fouling Resistant Membrane: FE)을 사용하였다.

## 2.5. RO 막 표면 분석

새한의 가정용 RO(BE)와 내오염성 RO(FE)의 표면 Zeta Potential은 10 mM KCl, pH 7.8에서 Electrophoretic light scattering 장치(ELS 8000, Otsca, Japan)를 이용하여 측정하였다. 막의 접촉각은 Sessile drop 방법을 이용하여 측정하였다. 접촉각 측정을 통해 Hydrophobicity를 알 수 있다. 또한, 막 표면의 거칠기는 AFM(Atomic Force Microscope; XE-100, PSIA, Korea)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 유기물 특성이 막 오염지수(SDI)에 미치는 영향

#### 3.1.1. 유기물 종류에 따른 영향

AHA와 SHA를 각각 0-2.0 mg/L의 농도로 제조하여 농도에 따른 SDI를 Fig. 1에 나타내었다. 그림을 보면, 농도가 증가함에 따라 SDI값도 증가하는 것을 보였으며, 일정 농도 이상에서는 SHA의 SDI보다 AHA의 SDI값이 더 높게 나타나고 있다.

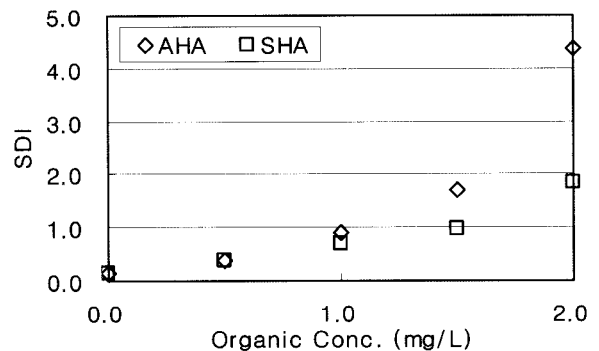


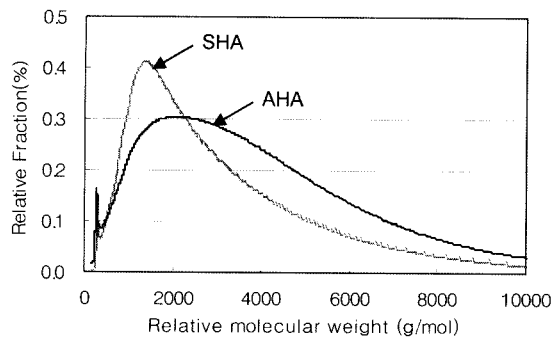
Fig. 1. Variation of membrane fouling index (AHA and SHA).

이것은 Table 1에서 보는 바와 같이 AHA의 분자량이 크고, 분자량 분포도(Fig. 2)에서도 AHA의 분자량이 큰 유기물이 많아 pore blocking이 크게 일어나기 때문에 SDI값이 크게 나타나는 것으로 생각된다. Fig. 2의 분자량 분포도를 보면, SHA의 경우 분자량이 2,000 Da 근처에서 가장 많이 차지하는 반면 AHA의 분자량은 2,000~4,000 Da까지 넓게 분포하고 있는 것을 볼 수 있다. 또한, AHA가 나타내는 SUVA값을 보면 상대적으로 소수성을 띄고 있는데(Fig. 3), 유기물 특성이 소수성 일수록 막 표면에 흡착이 잘 일어나 막 오염지수가 커진다고 할 수 있다.

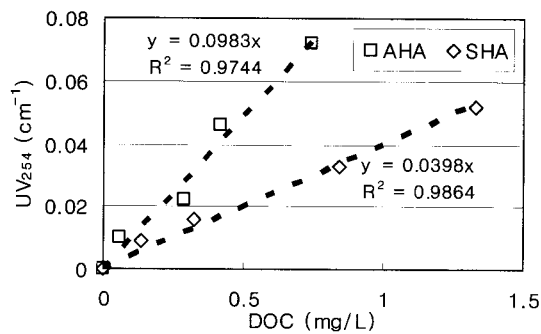
**Table 1.** Average molecular weight and SUVA values of AHA and SHA

Organic	SUVA	Molecular Weight (Da)
AHA	9.83	<sup>1</sup> M <sub>n</sub> = 2,400 <sup>2</sup> M <sub>w</sub> = 4,170
SHA	3.98	M <sub>n</sub> = 1,930 M <sub>w</sub> = 3,250

<sup>1</sup>M<sub>n</sub> = number-averaged molecular weight  
<sup>2</sup>M<sub>w</sub> = weight-averaged molecular weight



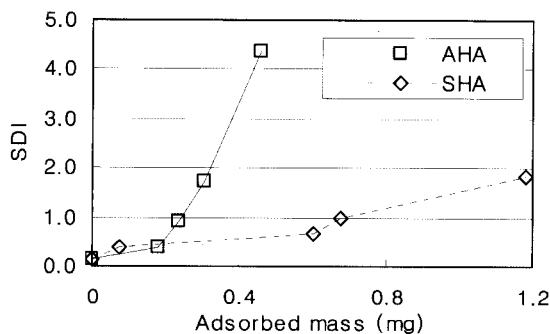
**Fig. 2.** Molecular weight distribution of AHA and SHA.



**Fig. 3.** DOC vs UV<sub>254</sub> curve of AHA and SHA.

**3.1.2. 막 표면의 흡착된 유기물량**

SDI test를 진행하는 동안 원수와 여과된 물의 UV<sub>254</sub>를 측정하여, 앞의 언급한 UV<sub>254</sub>-DOC 간의 curve(Fig. 3)를 토대로 막 표면에 흡착된 DOC 양을 산정하고 SDI값과 함께 Fig. 4에 비교하였다. 그림을 보면 막 표면에 흡착된 DOC 양이 같더라도 AHA의 SDI값이 더 크게 나타나고 있다. 이러한 현상은 유기물이 막 표면에 부착되더라도 AHA와 같이 분자량이 큰 경우 수리학적 저항(Hydraulic resis-

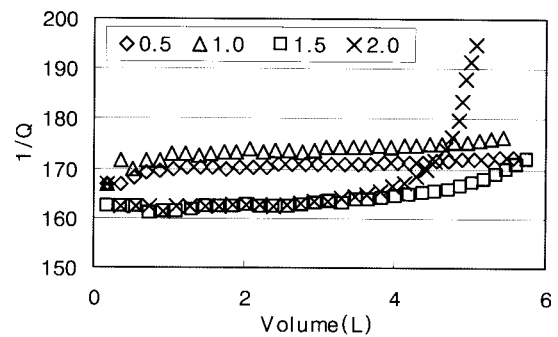


**Fig. 4.** Effect of SDI variation against organic mass adsorbed on membrane surface.

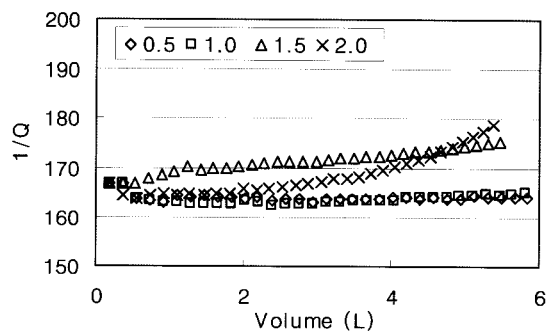
tance)이 증가되어, SDI값에 좀 더 많은 영향을 준 것으로 판단된다.

**3.1.3. MFI**

MFI는 SDI test가 진행되는 동안 30초마다 여과량(*V*)을 기록하고, 시간으로 나누어 유량(*Q*)으로 환산하고 *x*축에 여과량(*V*), *y*축에는 1/*Q(t/V)*을 나타내어 그 기울기를 MFI로 구한다. 그러나 SDI/MFI는 케익 여과이론을 바탕으로 하여 외부 막 오염(external fouling)을 나타내는 막 오염 지수로서 입자성 물질인 경우에는 1/*Q-V*간의 기울기가 선형으로 나타나기 때문에 MFI를 정확하게 평가할 수 있는 반면, 유기물의 경우 Fig. 5에서 보여지듯이, 일정농도 이상에서 막 오염이 급속히 진행되어 1/*Q-V*간의 기울기가 비선형적으로 나타나 정확한 MFI를 평가하기는 어려웠다. 특히, AHA의 경우 SHA와 같은 농도(2.0 mg/L)에서의 MFI curve를 보면 1/*Q-V*간의 기울기가 더 급속히 진행되고 있다. 이것은 유기물이 pore adsorption과 같은 내부 막 오염(internal fouling) 등 다른 막 오염 메커니즘에 의해서 진행되기 때문인 것으로 판단된다.



(a) AHA



(b) SHA

**Fig. 5.** MFI evaluation for organics.

**3.2. 원수의 화학적 특성이 막오염 지수에 미치는 영향**

각각의 실험은 SDI값이 비슷한 AHA 1.0 mg/L(0.899), SHA 1.5 mg/L(0.988)의 농도로 원수의 화학적 특성만 변화를 시키고, 동일하게 실험하였다. 앞에서 설명하였듯이, 막 표면에 흡착된 DOC 양이 같더라도 AHA의 SDI값이 더 크게 나타나고 있어, SDI값이 비슷한 조건에서 실험을 하였다.

이전의 연구에 의하면 pH가 낮을수록 유기물의 분자가 콤팩트한 형태의 배열을 하기 때문에 막 오염을 더 일으킨다고 설명하고 있다(Hong et al., 1997; Braghetta et al., 1997). Fig 6(a)의 pH에 의한 영향을 보면, 대체적으로 pH가 낮을수록 SDI가 증가함을 보여 이전의 막 오염 연구와 연관성을 나타내었다. Fig. 6(b)는 이온강도에 의한 영향을 나타내었는데, 이온강도가 증가함에 따라 막 오염이 증가하였다는 이전의 연구와는 달리 AHA와 SHA 모두 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. Fig. 6(c)는 경도에 의한 영향을 나타냈으며, AHA의 경우 경도가 증가할수록 SDI가 증가하고 있다. 이것은 경도가 증가함에 따라 Ca<sup>2+</sup> 이온이 AHA와

결합하여 막 표면에 좀 더 많이 흡착되어 막 오염지수를 증가시키는 것으로 생각된다. 그러나, SHA의 경우 경도가 높아지더라도 상대적인 분자량이 작기 때문에 막 오염 지수에는 큰 영향을 미치지 않은 것으로 사료된다.

3.3. 막의 특성에 따른 오염정도 평가

새한외 가정용 RO(BE)와 내오염성 RO(FE)막의 염제거율과 막 표면 Zeta Potential (Electrophoresis), 접촉각과 표면 거칠기를 다음 Table 2에 나타내고, Fig. 7에 AFM 이미지를 나타내었다.

이 두 가지의 막은 polyamide계열의 TFC(Thin Film Composite) 막이며, BE와 FE의 접촉각과 표면 거칠기는 크게 차이 나지 않으며, FE는 막 오염에 저항이 있도록 BE막에 비해 낮은 음전하 표면을 가지고 있다.

AHA 1.5 mg/L의 농도로 실제 RO 공정에서의 막 오염 현상을 막의 종류에 따라 평가하였다. Fig. 8에 나타난 것과 같이, 막 표면의 낮은 음전하를 띄는 FE의 막 오염현상

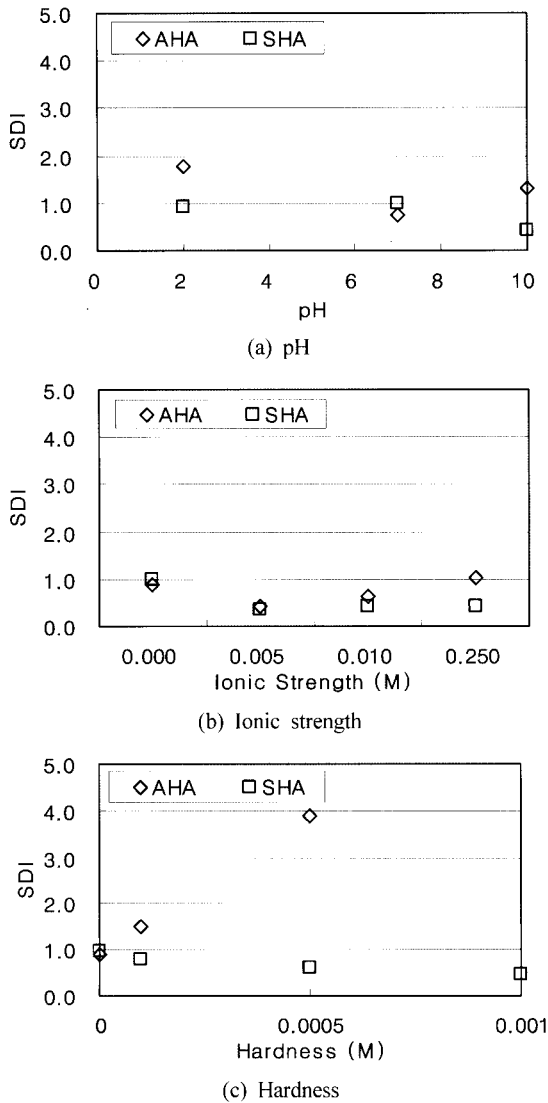


Fig. 6. Effect of solution chemistry on SDI.

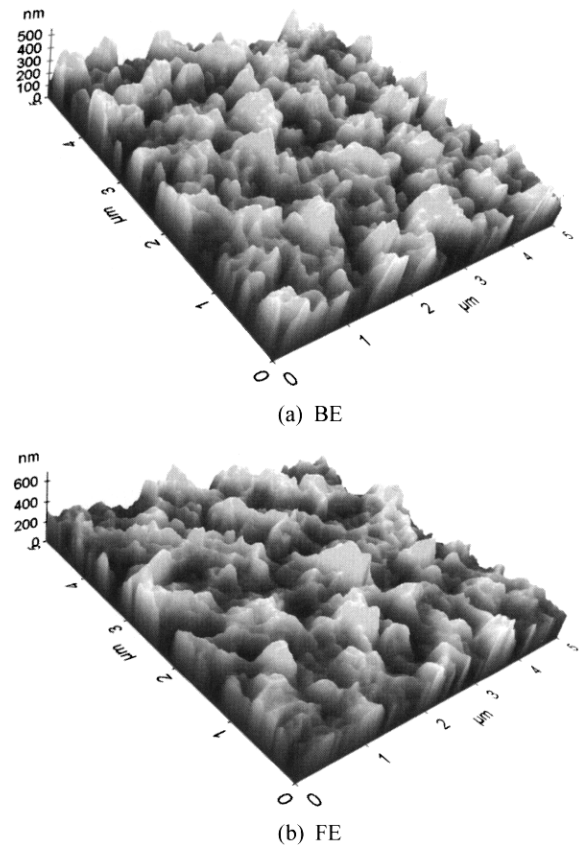


Fig. 7. AFM images of RO membranes.

Table 2. Characteristic of membranes used in pilot testing

Membrane	<sup>1</sup> Salt(NaCl) removal(%)	<sup>2</sup> Zeta potential(mV)	<sup>3</sup> Contact angle(°)	Surface roughness (nm)
BE	96.0	-63.11	37.7	78.64
FE	99.5	-17.43	36.5	87.62

<sup>1</sup>Indicated data by manufacturer

<sup>2</sup>10 mM KCl, Electrophoretic mobility measured at pH 7.8

<sup>3</sup>Sessile drop method

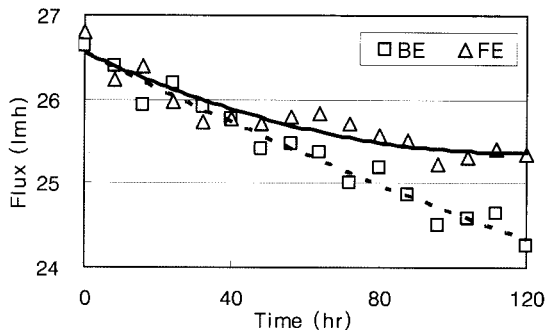


Fig. 8. Comparison of fouling behavior (BE and FE).

이 될 일어났음을 볼 수 있었다.

#### 4. 결론

이 연구는 현재 RO/NF 설계 시 사용되는 막 오염지수 (SDI)를 유기물의 종류와 원수의 화학적 특성에 따라 비교, 평가해 보았다. 그 결과, 유기물 농도가 증가함에 따라 SDI 값도 증가하였으나, 일정농도 이상에서는 SHA보다 분자량과 SUVA값이 큰 AHA의 SDI값이 더 높게 나타나고 있었다. 또한, 막 표면에 흡착된 DOC양이 같더라도 AHA의 SDI값이 더 크게 나타나고 있다. 원수의 화학적 특성에 따라 SDI의 값이 변화하는 것을 알 수 있었다. 예를 들어 AHA의 경우 경도가 높을 경우 막 오염지수가 높게 나타났으며, 이것은  $Ca^{2+}$  이온이 유기물의 막 표면 흡착을 증가시켜 막 오염지수에 영향을 준 것으로 생각된다. SHA의 경우 원수의 화학적 특성 변화에 대해 뚜렷한 경향을 보이지 않았다.

MFI는 케익여과 이론을 바탕으로 하는 오염지수이므로, 입자성 물질의  $1/Q-V$ 간의 기울기는 선형으로 나타나는 반면, 유기물의  $1/Q-V$ 간의 기울기는 일정 농도 이상에서 막 오염현상이 급격히 일어나,  $1/Q-V$ 간의 기울기가 비선형으로 나타나고 있어, 정확한 MFI를 평가하기 어려웠다. 따라서, 케익 여과이론을 바탕으로 하는 막 오염지수(SDI/MFI)로는 유기물의 막 오염 정도를 판단하기에는 무리가 있을 것으로 생각된다. 유기물에 의한 다양한 막 오염 메커니즘을 반영하면서, 막 오염 정도를 정확히 판단하고, 쉽고 간

편하게 막 오염 예측할 수 있는 새로운 막 오염 지수의 개발이 필요하다.

#### 사 사

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. and Schippers, J. C., The Modified Fouling Index using Ultrafiltration Membranes (MFI-UF): Characterization, Filtration Mechanisms and Proposed Reference Membrane, *Journal of Membrane Science*, **197**, pp. 1-21 (2002).
- Braghetta, A., DiGiano, F. A. and Ball, W. P., Nanofiltration of Natural Organic Matter : pH and Ionic Strength Effects, *J. Environ. Eng. ASCE*, **123**(7) pp. 628-641 (1997).
- Brauns, E., Van Hoof, E., Molenberghs, B., Dotremont, C., Doyen, W. and Leysen, R., A New Method of Measuring and Presenting the Membrane Fouling Potential, *Desalination*, **150**(1), pp. 31-43 (2002).
- Chin, Y., Aiken, G. and O'Loughlin, E., Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, pp. 1853-1858 (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).
- Lee, S., Kwon, B., Sun, M. and Cho, J., Characterization of NOM Included in NF and UF Membrane Permeates, *Desalination*, **173**, pp. 131-142 (2005).
- Schippers, J. C. and Verdouw, J., The Modified Fouling Index, a Method of Determining the Fouling Characteristics of Water, *Desalination*, **32**, pp. 137-148 (1980).
- Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of Water, ASTM D4189, pp. 395-397 (1995).