



# 막여과 정수처리 공정에서 온도보정차압 식의 파울링 지표로서의 활용성 검토

## Applicability of Temperature Correction Trans-membrane Pressure as a Fouling Index of Membrane Water Treatment Process

김민재<sup>1</sup>·임재림<sup>1</sup>·이경혁<sup>1</sup>·이영주<sup>1</sup>·김수한<sup>2\*</sup>

Minjae Kim<sup>1</sup>·Jae-Lim Lim<sup>1</sup>·Kyung-Hyuk Lee<sup>1</sup>·Young-Joo Lee<sup>1</sup>·Suhan Kim<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>K-water 연구원, <sup>2</sup>부경대학교 토목공학과

<sup>1</sup>K-water Institute, <sup>2</sup>Department of civil engineering, Pukyong National University

### ABSTRACT

Temperature correction trans-membrane pressure (TC-TMP) is frequently used as a fouling index in membrane water treatment plants. TC-TMP equation is derived based on an assumption that the total membrane resistance (i.e. the sum of the intrinsic membrane resistance and fouling resistance) is not affected by temperature. This work verified the validity of this assumption using microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF) membranes with and without fouling. The foulants used in the work were kaolin (inorganic) and humic acid (organic). The intrinsic resistances of MF and UF membranes remains at constant values regardless of temperature change. When the same amount of foulants were accumulated on the membrane, inorganic fouling resistance with kaolin was constant regardless of temperature change while organic fouling resistance with humic acid decreased at higher temperatures, which means that TC-TMP cannot be used as a fouling index when organic fouling occurs in a real field application. Since TC-TMP underestimates the amount of fouling at higher temperatures, more attention should be necessary in the operation of membrane water treatment plant in a hotter season like summer.

**Key words:** temperature correction trans-membrane pressure; membrane water treatment process; fouling index; membrane resistance

**주제어:** 온도보정차압, 막여과 정수처리 공정, 파울링지표, 막저항

## 1. 서 론

최근 전 세계적인 인구의 증가 및 산업화, 기후 변화 등에 따라 물 수요량이 증가하고 있다. 또한 수질 기준이 점차 강화되어 가고 있는 가운데, 확실한 정수 수질을 보장하는 공정에 대한 수요 역시 늘고 있다. 이로 인해, 국내외에서는 처리수질의 신뢰성, 뛰어난 부지 효율성, 공정 자동화 등의 다양한 장점이

있는 막여과 공정으로 기존의 모래여과 공정을 대체하여 도입되고 있는 추세이다. 이러한 막여과 공정은 정밀여과(Microfiltration, MF), 한외여과(Ultrafiltration, UF), 나노여과(Nanofiltration, NF), 역삼투(Reverse osmosis, RO) 공정으로 크게 네 가지로 분류된다. 주로 정수처리용으로는 MF, UF 공정이 많이 적용되며, NF, RO 공정은 탈염을 기반으로 한 하수처리수 재이용 및 해수담수화 등의 목적으로 많이 적용되고 있다.

MF, UF 공정의 투과유속(플럭스, J)은 식 1과 같이, 막간 차압( $\Delta P$ )에 비례하고, 물의 점성계수( $\mu$ )와 막

Received 13 November 2015, revised 4 January 2016, accepted 5 January 2016.

\*Corresponding author: Suhan Kim (E-mail: suhankim@pknu.ac.kr)

pp. 001-008

pp. 009-017

pp. 019-031

pp. 033-040

pp. 041-049

pp. 051-058

pp. 059-067

pp. 069-075

pp. 077-085

pp. 087-097

pp. 099-104

pp. 105-111

저항(R)에 반비례한다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R} \quad (1)$$

식 1에서 막 저항은 막오염(파울링)을 나타내는 중요한 지표가 된다. 실제 막여과 정수처리 플랜트에서는 정유량 제어를 기본으로 하기 때문에, 막 투과유속은 항상 일정한 값을 갖게 된다. 따라서, 수온이 일정하다면 막간 차압이 막 저항에 비례하여 상승하기 때문에 이를 파울링 지표로 활용할 수 있다. 그러나, 현장에서는 수온이 일정할 수가 없기 때문에 수온의 영향을 보정한 파울링 지표로서 보정차압(식 2,  $\Delta P_{T=25^\circ\text{C}}$ )이 활용되고 있다(Kim et al., 2010).

$$\Delta P_{T=25^\circ\text{C}} = \Delta P \left( \frac{\mu_{25}}{\mu_T} \right) \quad (2)$$

$$\mu_T = A \exp \left[ (1 + BT) / (CT + DT^2) \right] \quad (3)$$

여기서,  $A$ 는  $1.26 \times 10^{-2}$ ,  $B$ 는  $-5.81 \times 10^{-3}$ ,  $C$ 는  $1.13 \times 10^{-3}$ ,  $D$ 는  $-5.72 \times 10^{-7}$ ,  $T$ 는 온도(K)이다. 식 2의 온도보정차압은 물의 점성계수가 온도에 따른 함수(식 3)임을 고려하고, 막 저항(즉, 막 고유저항과 파울링으로 인한 저항의 총 합)이 온도에 따라 영향을 받지 않는다고 가정하여, 식 1로부터 유도되었다.

본 연구는 ‘온도에 따라 MF와 UF 막 저항값이 변하지 않는다는 가정이 타당한가?’ 라는 의문에서 출발하였다. MF와 UF 막 재질이 유기물질임을 감안하면 온도에 따라 공극이 늘어나거나 감소하는 등, 막의 고유저항이 변할 가능성이 있고, 유기물질로 구성된 파울링 층 역시 온도에 영향을 받을 가능성을 무시할 수 없다. 실제로 유기 재질의 NF, RO 막의 경우, 온도가 높아질수록 막의 고유저항이 감소하고 공극의 크기가 증가하는 것으로 보고되고 있기 때문에(Jin et al., 2009; Sharma, 2005), 별다른 검증 없이 MF, UF의

막 저항이 온도에 따라 변하지 않는 것으로 가정하는 것은 타당하지 않다고 볼 수 있다.

본 연구에서는 온도에 따른 막 저항값의 변화 여부를 입증하기 위해 깨끗한 상태의 막(막 고유저항 측정)과 오염된 상태의 막(막 고유저항과 파울링 저항의 총 합 측정)을 이용한 투수율 실험을 실시하였다. 유기 재질의 MF, UF 막뿐 아니라, 비교를 위해 기수용 역삼투(Brackish water reverse osmosis; BWRO) 막과 해수용 역삼투(Seawater reverse osmosis; SWRO) 막을 이용한 투수율 실험도 병행하였다.

온도에 따른 파울링 층 투수율의 변화를 관찰하기 위해서는 무기물질인 카올린과 유기물질인 휴믹산을 이용하였다. 카올린의 경우 막의 공극보다 입경이 크기 때문에 케이크층을 형성하고, 휴믹산의 경우 막의 공극보다 입경이 작기 때문에 막공극 내부 파울링을 일으킨다(Belfort et al., 1994; Cha et al., 2012).

만약, 온도에 따른 막 고유 저항과 파울링 저항의 변화가 무시할 수 있을 만큼 작다고 하면, 현장에서 사용되고 있는 온도보정차압 수식(식 2)의 적용 타당성은 검증될 것이고, 그렇지 않다면, 현장의 MF, UF 막 파울링 지표로써 활용될 수 있는 대안이 제안되어야 할 것이다.

## 2. 실험방법

### 2.1 실험재료

#### 2.1.1 막

실험에 사용된 막은 국내 L 사의 MF 막, 미국 D 사의 UF 막 그리고 국내 T 사의 RO 막을 사용하였다. MF, UF 막은 PVDF(Polyvinylidene fluoride) 재질이며, 증공사형의 미니 막모듈 형태로 실험에 사용되었다. BWRO, SWRO 막은 PA(Polyamid) 재질이며, 쿠펜 형태로 잘라서 고압용 RO 셀에 설치하여 실험에 사용되었다. Table 1은 실험에 사용된 막의 사양을 나타낸 것이다.

Table 1. Specification of membranes

Classification	MF	UF	BWRO	SWRO
Manufacture	L company	D company	T company	
Type	Hollow fiber		Flat sheet	
Material	PVDF		PA	
Pore size, $\mu\text{m}$	0.1	0.03	-	
Salt Rejection, %	-		99.7	99.75
Area, $\text{m}^2$	1.0	0.3	0.0066	0.0066



### 2.1.2 원수

실험에 사용된 원수는 정밀여과, 한외여과 막 실험의 경우 막 면적이 넓고 투과유속이 높기에 수돗물을 사용하였으며, 역삼투 막 실험의 경우는 초순수를 사용하였다. 역삼투 막은 수돗물 내 잔류염소와 접촉하는 경우 막에 손상을 일으킨다고 알려져 있어 원수로 수돗물을 사용할 경우 수돗물 내 잔류염소로 인해 막 저항의 변화가 발생할 수 있기 때문에 잔류염소가 없으며, 삼투압이 거의 존재하지 않는 초순수를 사용하여 실험을 진행하였다(Potts et al., 1981; Glater et al., 1994; Kim et al., 2014).

### 2.1.3 오염물질

막 표면의 오염물질이 원수의 수온이 막 저항에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 사용한 오염물질은 국내 D 사의 카올린(Kaolin)과 일본의 W 사 휴믹산(Humic acid) 두 종류를 사용하여 케이크 층에 의한 오염과 공극 내부 흡착 및 막힘에 의한 오염을 구분하여 실험하였다.

카올린의 경우 평균 입경이 2 µm로 MF 막의 공경보다 2배 가량 크기가 크므로 막 표면에 부착하여 케이크 층을 충분히 형성하기 위해 사용하였다(Carroll, 1970). 휴믹산의 경우는 입경이 70-110 nm로 MF막의 공경보다 작아 공극 내부 흡착 또는 막힘 현상을 유발시키기 위해 사용하였다(Jin et al., 2009). 각 오염물질의 특성은 Table 2와 같다.

**Table 2.** Characteristics of foulants

Classification	Kaolin	Humic acid
Manufacture	D company	W company
Chemical formula	H <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·H <sub>2</sub> O	-
Average Particle diameter	2 µm	90 nm
Matter	Inorganic	Organic

### 2.1.4 분석장치

수온 및 전도도 측정에 사용된 장비는 YSI 사의 YSI63 모델을 사용하여 측정하였으며, 측정범위는 수온 1-75°C, 전기전도도는 0-200 mS/cm이다. 막오염 실험 진행시 막의 손상을 알아보기 위해 탁도계(Micro TPI Handheld Turbidimeter, HF scientific)를 통해 실험 기간 동안 지속적으로 탁도를 측정하여 막의 손상, 오염 유무를 확인하였다. 또한 휴믹산에 의한 오염의 경

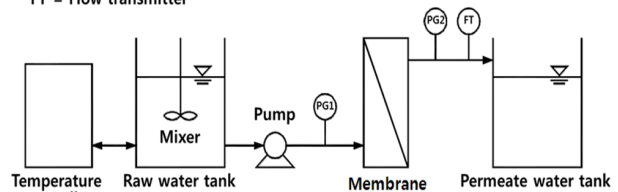
우 탁도 외에 유기물질이 막 내부 공극에 흡착 또는 막힘 현상을 일으키는지를 확인하기 위해 UV/VIS 분광광도계(UV1240-mini, Shimazu)를 사용하여 원수 및 생산수의 UV254를 측정하여 막의 손상, 오염 유무를 확인하였다.

## 2.2 실험용 막여과 장치 및 투수율 측정

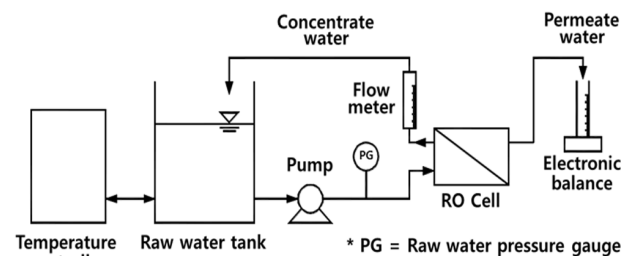
MF, UF 막의 경우에는 미니 막모듈이 연결 가능한 저압 막여과 장치를 구성하여 투수율을 측정하였으며, BWRO, SWRO 막의 경우에는 제조사로부터 제공 받은 평막을 쿠펜 형태로 잘라 고압 RO 셀에 설치하여 투수율을 측정하였다 (Fig. 1). 두 장치 모두 온도 조절장치를 이용하여 원수 수온을 제어할 수 있도록 구성되어 있다.

막 고유저항을 계산하기 위해서 MF, UF 막의 경우 수돗물을 사용하여 플릭스 변화에 따른 차압을 측정하였고, BWRO, SWRO 막의 경우 실험실용 초순수를 사용하여 압력 변화에 따른 플릭스를 측정하였다. 파울링 층을 포함한 막 전체 저항을 계산하기 위해서는 앞서 언급된 카올린과 휴믹산을 차례로 MF 막에 오염시킨 후 원수를 수돗물로 교체하여 플릭스 변화에 따른 차압을 측정하였다. Table 3은 각 막 종류별 실험조건에 대해 나타낸 것이다.

\* PG1 = Raw water pressure gauge  
 PG2 = Permeate water pressure gauge  
 FT = Flow transmitter



(a) Low pressure membrane filtration apparatus



(b) High pressure membrane filtration apparatus

**Fig. 1.** Schematics of lab-scale membrane apparatus.

pp. 001-008

pp. 009-017

pp. 019-031

pp. 033-040

pp. 041-049

pp. 051-058

pp. 059-067

pp. 069-075

pp. 077-085

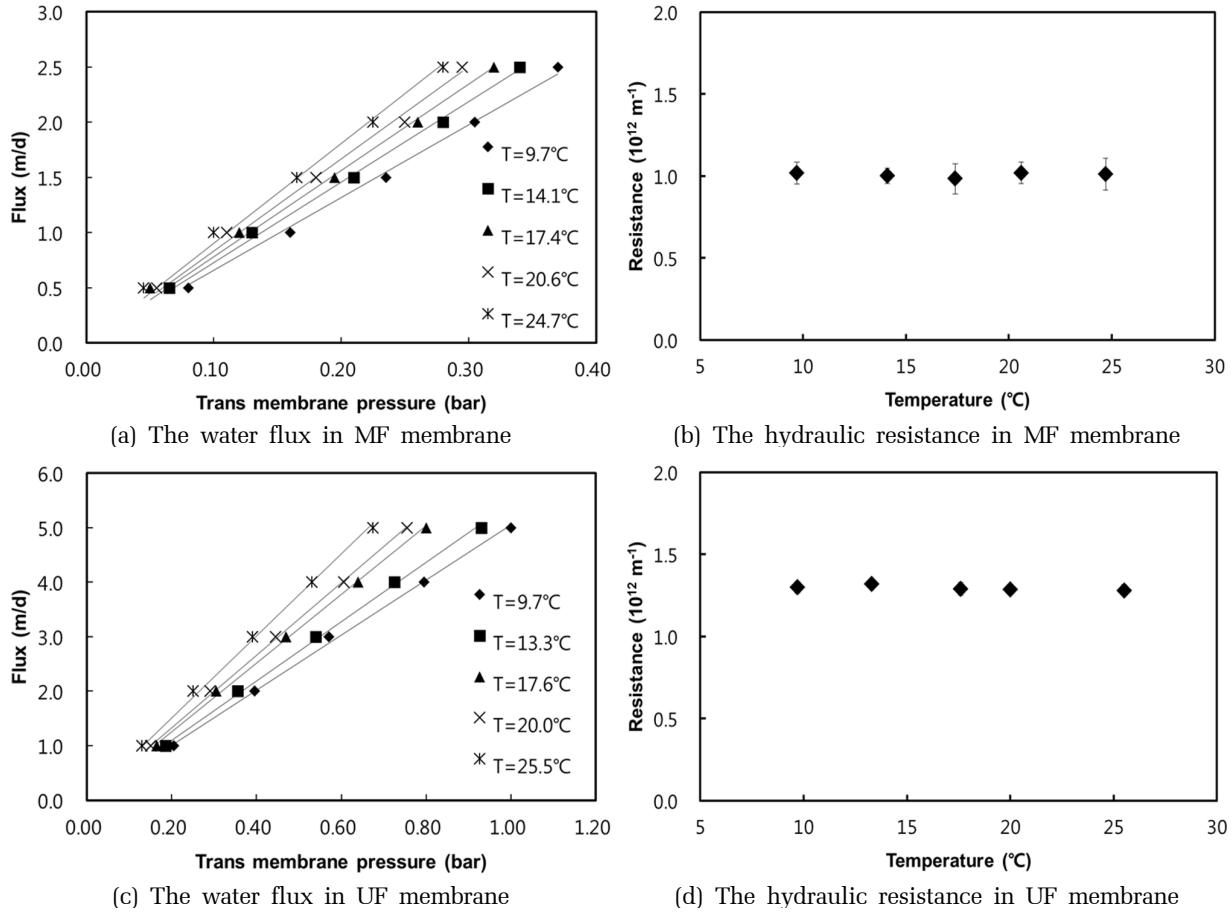
pp. 087-097

pp. 099-104

pp. 105-111

**Table 3.** Experimental conditions for membrane permeability tests

Classification	MF	UF	BWRO	SWRO
Raw water	Tap water		Ultra pure water	
Temperature, °C	5-40			
Permeate flux, m/d	0.5-2.5	1.0-5.0	-	
Feed Pressure, MPa	-		1.0-3.0	



**Fig. 2.** The water flux and resistance in MF and UF membranes.

### 3. 실험결과 및 토의

#### 3.1 수온에 따른 막 고유의 저항 변화

Fig. 2a와 c는 수돗물을 원수로 사용했을 때 압력에 따른 MF, UF 막의 플럭스를 각각 나타낸다. 실선은 각각 추세선(원점을 지나는 직선)을 나타내는데, 압력(막간차압)과 플럭스가 정비례함을 의미한다. 추세선의 결정계수( $R^2$ ) 값은 대부분 0.99 이상을 나타내었다. 즉, 수돗물을 사용한 투수율 실험에서 오차를 야기할 만한 오염 현상이 일어나지 않았다는 뜻이다. 수돗물의 온도가 올라갈수록 추세선의 기울기가 급해지는 경향 보이고, 이는 온도 상승

에 따른 투수율의 상승을 의미한다. 투수율의 상승 원인은 물의 점성계수 하락, 그리고 막의 공극 확대 등을 생각해 볼 수 있다. 1장에서 언급된 바와 같이 물의 점성계수는 온도의 상승에 따라 하락하는 것이 자명하다(식 3).

그러나, 막의 공극 확대에 의한 막 저항 감소 여부를 알아보기 위해서는 식 1과 식 3을 이용하여 수온에 따른 막 저항을 계산해야 한다(Fig. 2b와 d). 본 연구에 사용된 MF 막의 수온에 따른 막 저항은(Fig. 2b)  $0.98-1.01 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$  사이의 값으로 일정한 범위 내에 분포하는 것으로 확인되었다. 본 연구에 사용된 UF 막도 MF 막과 동일한 경향을 보였다. 막 고유 저항은

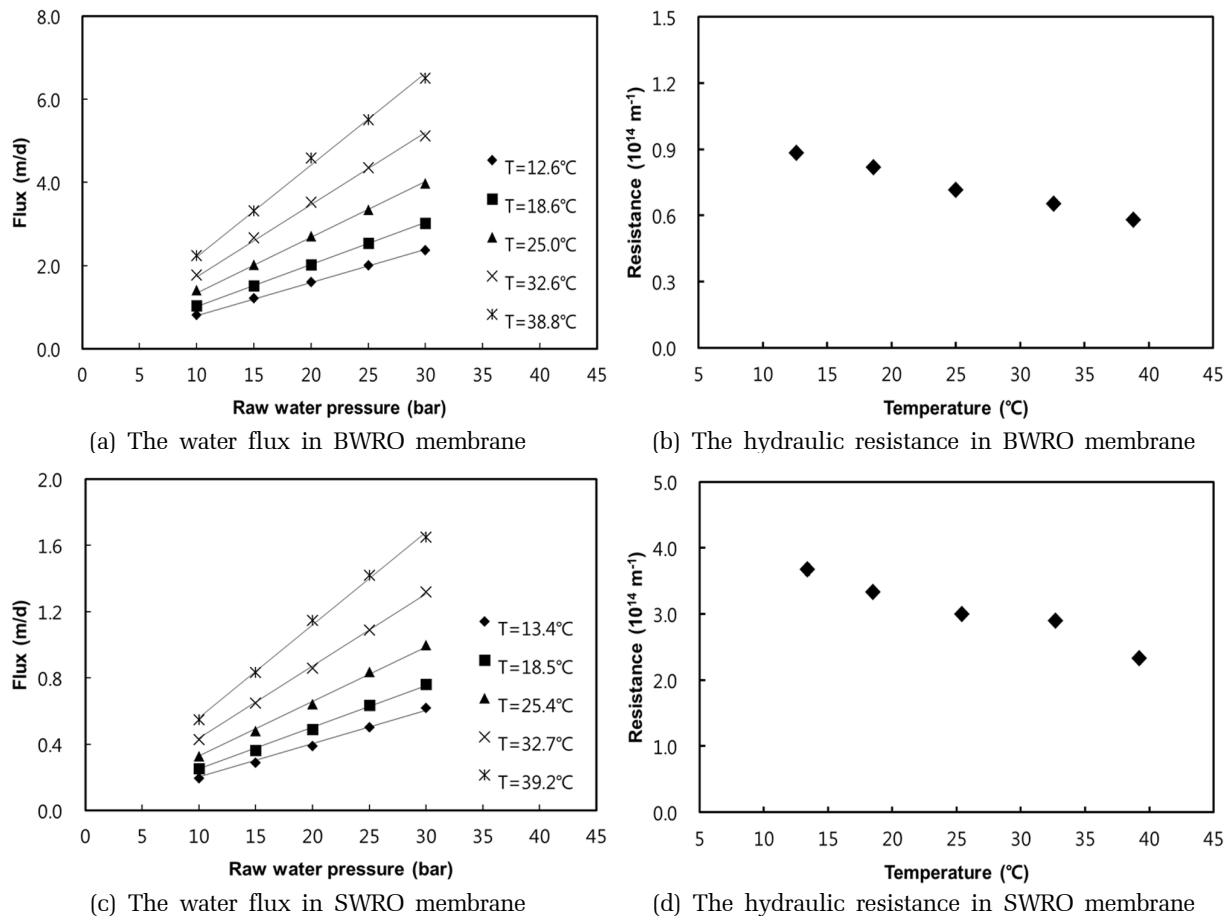


Fig. 3. The water flux and resistance in BWRO and SWRO membranes.

$1.28-1.32 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$  사이로 일정한 범위 내에 분포하고 있었으며(Fig. 2d), MF 막보다 저항값이 30% 정도 높은 경향을 나타냈다.

Fig. 2b와 d에서 알 수 있듯이 MF, UF 막의 고유 저항값(즉, 오염이 되지 않은 상태의 새 막의 저항값)은 수온에 따라 변하지 않았다. 즉, Fig. 2a와 c에 나타난 온도에 따른 투수율의 증가는 순수하게 물의 점성계수의 하락에 따른 결과라고 볼 수 있다. 앞서 논의되었듯이, 온도보정차압 수식(식 2)은 온도에 따른 막 저항의 변화가 없다는 가정 하에서 유도되었다. Fig. 2와 같이 오염되지 않은 상태의 MF, UF 막의 경우 온도 변화에 상관없이 막 저항이 일정하므로 온도보정차압 수식이 오류 없이 적용 가능하다.

Fig. 3a와 c는 초순수를 원수로 사용했을 때 압력에 따른 BWRO, SWRO 막의 플럭스를 나타낸다. 실선은 각각 추세선(원점을 지나는 직선)을 나타내는데, 결정 계수( $R^2$ ) 값은 대부분 0.99 이상을 나타내었다. MF,

UF 막의 경우와 마찬가지로 초순수의 온도가 올라갈수록 추세선의 기울기가 급해지는 투수율 상승 현상을 뚜렷하게 보여주고 있다.

그러나, 온도에 따른 막 고유저항을 계산한 결과는 MF, UF 막의 경우와 확연한 차이를 나타낸다. Fig. 3b와 d에서 알 수 있듯이 온도가 증가할수록 BWRO, SWRO 막의 고유저항 값이 하락한다. 즉, 온도가 상승할수록 BWRO, SWRO 막의 공급 크기가 확대되는 경향이 있다는 것을 의미한다.

MF와 UF 막의 경우는 온도에 따른 막저항의 변화가 없었는데, 이를 설명하기 위해 두 가지 가능성을 고려해 볼 수 있다. 첫째, RO막의 재질인 폴리아미드는 온도 변화에 민감하나, 본 연구에 사용된 MF, UF 막의 재질인 PVDF는 온도 변화에 영향을 받지 않는 물질일 수 있다. 그러나 폴리아미드의 선형 열팽창계수(Coefficient of linear thermal expansion)는  $110.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 이고, PVDF는  $127.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 으로, 둘 다 비슷한 값

pp. 001-008

pp. 009-017

pp. 019-031

pp. 033-040

pp. 041-049

pp. 051-058

pp. 059-067

pp. 069-075

pp. 077-085

pp. 087-097

pp. 099-104

pp. 105-111

이므로(오히려 PVDF의 선형 열팽창계수가 약간 더 크다.) 이 가능성은 성립되지 않는다.

둘째, 공극이 클수록 온도 변화에 따른 막 공극 크기 변화가 적게 일어날 가능성이 있다. Fig. 3b와 d에 따르면 BWRO 막의 경우 온도가 약 26°C 상승했을 때 막 저항이 약 34.2% 감소하였고, SWRO 막의 경우는 같은 범위의 온도 상승 시 막 저항이 약 36.5% 감소하였다. 비록 작은 차이이지만, BWRO 막 대비 공극이 작은 SWRO 막의 경우가 온도 변화에 따른 막 저항 값 변화율이 다소 높은 경향을 나타냈다는 것을 알 수 있다. MF와 UF 막의 공극은 RO 막 대비 100배 이상 크기 때문에, 온도에 따라 PVDF 재질의 팽창이 발생했다고 하더라도 공극 크기 변화에 영향을 크게 주지 못했다고 볼 수도 있다.

### 3.2 수온에 따른 파울링 저항 변화

3.1절에서 오염되지 않은 새 막의 저항값은 수온에 영향을 받지 않아, 보정차압수식 적용에 문제가 없는 것으로 나타났다. 그러나, 보정차압수식을 현장에서 활용하는 목적은 파울링의 정도를 간접적으로 알아보기 위함이므로, 3.1절의 결과를 가지고 보정차압수식의 현장 적용성을 논할 수는 없다. 본 절에서는 수온에 따른 파울링 저항의 변화에 대해서 다루고자 한다.

수온에 따른 파울링 저항 변화를 관찰하기 위해 두 단계의 실험을 실시하였다. 첫 번째 단계에서는 카올린이나 휴믹산과 같은 파울링 유발물질을 이용해 막을 오염시키고, 두 번째 단계에서는 오염된 MF 막의 투수율을 수돗물을 이용해서 측정한다. 막오염에 사용된 막모듈은 MF막이며 카올린과 휴믹산을 순서대로 오염시켜서 케이크층 형성에 따른 막오염과 공극 흡착 또는 막힘 현상에 따른 막오염을 구분하였다. 첫 단계의 실험에서는 막에 오염을 가하는 것이 주된 목적이기 때문에 상온(카올린 24°C, 휴믹산 28°C)에서 실험을 진행하였고 전량여과, 정유량 제어 방식으로 실험을 진행하였다. 막오염의 정도는 초기 차압 대비 10 kPa 상승한 경우에 막오염을 종료하였다.

카올린 오염의 경우 농도는 3,000 ppm의 고농도를 사용하였으며, 원수 탱크 내 카올린 입자의 침전을 막기 위해 교반기를 사용하였다. 플럭스는 1.5 m/d로 약 45분 가량 운전한 결과 초기차압 16 kPa에서 26 kPa까지 10 kPa 상승시킨 후 실험을 종료하였다. 이 때 막저항은  $1.00 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 에서  $1.63 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 으로 약 1.63배 상승하였다.

휴믹산 오염의 경우 농도는 1,000 ppm 이상으로 실험을 진행하였으며, 플럭스는 카올린 오염 실험을 진행할 때와 동일하게 1.5 m/d로 진행하였다. 약 45분간 운전한 결과 초기 차압은 상승하지 않아 휴믹산의 농도를 3배 증가시켜 오염실험을 진행하였다. 오염속도는 전보다 증가하여 1일에 약 1 kPa 정도 상승함을 확인하였다.

원하는 오염정도(10 kPa 상승)까지 막에 지속적으로 오염을 가하기 위해서는 100 L 가량의 원수를 지속적으로 제조하여 막모듈에 주입해주어야 하나, MF 막의 경우 수중의 유기물을 전량 제거하는 것은 아니기에 생산수의 유기물 농도를 측정하여 원수로 사용할 수 있는지 확인하였다. 생산수의 UV254 측정결과  $0.409 \text{ cm}^{-1}$ 으로 낙동강 원수( $0.054 \text{ cm}^{-1}$ )보다 약 7.6 배나 높기에 막의 공극 흡착 또는 막힘 현상을 가하는데 문제가 없다고 판단되어 생산수를 원수탱크로 회수하여 사용하였다(Jung et al., 2002).

휴믹산 오염 운전 결과 초기 차압 15 kPa에서 25 kPa까지 10 kPa 상승시킨 후 실험을 종료하였으며, 이 때 막저항은  $0.97 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ 에서  $1.71 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 으로 약 1.77배로 상승하였다.

두 번째 단계인 투수율 실험은 오염이 끝난 막에 수돗물을 투과시켜 진행하였다. Fig. 4a와 c는 수돗물을 원수로 사용했을 때 압력에 따른 카올린 오염막, 휴믹산 오염막의 플럭스를 각각 나타낸다. 실선은 각각 추세선(원점을 지나는 직선)을 나타내는데, 플럭스 데이터가 완전한 선형성을 보여주지 못함을 알 수 있다. 이는 수돗물 운전 중에 막에 부착된 오염층이 탈리되거나 재배치되면서, 실험 때마다 막 저항(고유 저항+파울링 저항)이 미묘하게 달라졌기 때문으로 추정된다. 또한, 앞서 기술된 카올린 오염 실험에서는 막 저항이  $1.63 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 까지 증가했지만, 수돗물을 이용한 투수율 실험에서 대부분의 카올린이 탈리되어 막 저항이  $1.00\text{-}1.13 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 범위로 감소한 것을 알 수 있다(Fig. 4b). 카올린 오염층 탈리 및 재배치 현상 때문에 막 저항값의 편차가 컸지만, 온도에 따른 막 저항의 변화 경향성은 뚜렷하게 나타나지 않았다. 즉 카올린으로 인해 오염된 MF 막의 막 저항은 온도에 따라 변하지 않는다고 볼 수 있다. Fig. 2b에 나타났듯이 MF 막의 고유 저항은 온도에 무관하고, 카올린은 열에 강한 무기물이기 때문에 카올린 오염막의 막 저항은 온도와는 무관하게 일정한 값을 가질 것이라 추측할 수 있다.

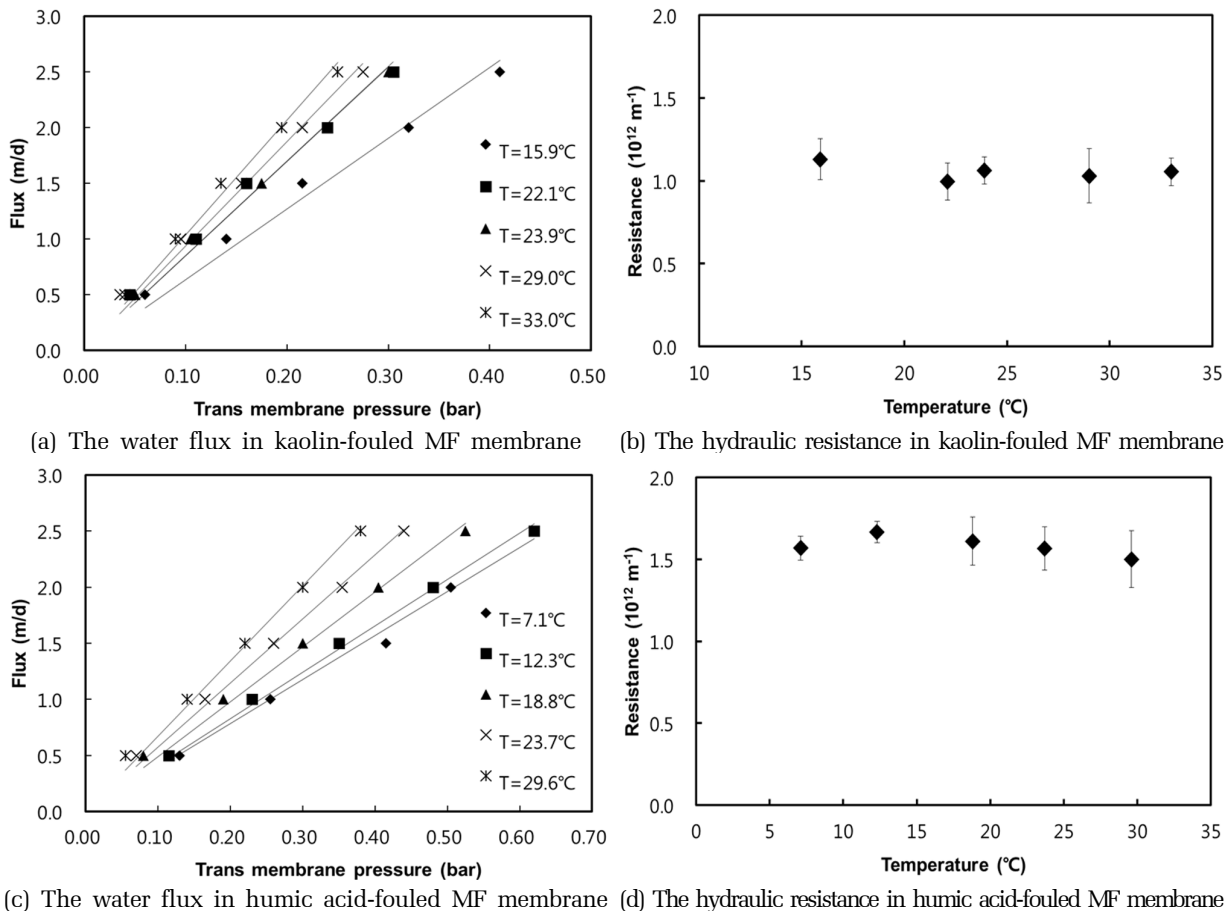


Fig. 4. The water flux and resistance in fouled MF membranes.

Fig. 4d는 휴믹산 오염막의 막 저항을 나타낸다. 카올린과는 달리 수돗물 투과 실험에서 휴믹산 오염층의 탈리가 많이 발생하지 않은 것을 알 수 있다(휴믹산 오염 실험 직후 막저항이  $1.71 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$  이었고, 투수율 실험 시 막저항 범위가  $1.50\text{-}1.67 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$  이었음). 흥미롭게도 수온이  $12.3^\circ\text{C}$ 에서  $29.6^\circ\text{C}$ 로 상승하는 구간에서는 막 저항이  $1.67 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 에서  $1.50 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 으로 점차 줄어드는 경향을 보였다. 수온이  $7.1^\circ\text{C}$ 일 때의 막 저항은  $1.57 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 으로 경향을 벗어났지만, 이는 오염층의 탈리, 재배치 등으로 인한 실험 오차일 가능성이 있기 때문에 휴믹산 오염막의 경우 막 저항값은 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보인다는 해석이 충분히 가능하다. 기존 문헌(Jin et al., 2009)에 따르면, 막에 부착된 휴믹산에 의한 저항값은 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였는데, 이는 Fig. 4d의 해석과 일치한다고 볼 수 있다. 정량적으로 분석해보면, 수온이  $12.3^\circ\text{C}$ 에서  $29.6^\circ\text{C}$ 로 상승 시 막 저항과

물의 점성계수는 각각 9.9%, 34.3% 감소했다. 수온 상승에 따른 막저항 감소율(9.9%)은 점성계수 감소율(34.3%) 대비 무시할 수 없는 크기이고, 이 경향은 파울링 층 저항의 비율이 높아지면 더욱 커질 것으로 예상된다(Fig. 4d의 경우 파울링 층 저항의 비율은 전체 막 저항의 35.3-41.9% 임).

막 저항이 온도에 따라 변하는 함수라면, 막여과 정수처리 플랜트에서 사용되는 온도보정차압 수식(식 2)은 파울링을 나타내는 정확한 지표라 볼 수 없다. 기존 보정차압 수식은 온도 상승(하락) 시 막 저항이 하락(상승)하는 현상을 반영하지 못하기 때문에, 온도 상승 시에는 파울링을 과소평가하고, 온도 하락 시에는 파울링을 과대평가한다고 볼 수 있다.

그렇다면, 온도보정차압을 대체할 수 있는 대안은 무엇일까? 우선, 막 저항을 대안으로 생각해볼 수 있다. 막 저항은 막간차압을 플럭스와 점성계수로 나누어서 구하게 되는데, 온도보정차압과는 달리 수식 유

pp. 001-008

pp. 009-017

pp. 019-031

pp. 033-040

pp. 041-049

pp. 051-058

pp. 059-067

pp. 069-075

pp. 077-085

pp. 087-097

pp. 099-104

pp. 105-111

도 상 가정 사항이 없다. 즉, 어떤 조건(예를 들어, 새 막, 무기물 오염막, 유기물 오염막)에서도 막 저항 계산의 타당성이 보장된다는 장점이 있다. 그러나, 유기물 오염막의 경우 동일한 양의 파울링이 발생한 경우에도 온도에 따라 막 저항이 다르게 계산되므로, 정확한 파울링 지표라고 보기 어려운 단점이 있다.

## 4. 결 론

본 연구는 막여과 정수처리 플랜트 현장에서 파울링 지표로 사용되고 있는 온도보정차압 식의 활용성을 검토하기 위해 시작되었다. 온도보정차압 수식의 유도 과정에 사용된 가정인 ‘막 저항은 온도 변화에 관계없이 일정하다.’를 검증하는 방법으로 연구를 수행했다.

막여과 정수처리 플랜트에 사용되는 MF와 UF 막의 고유저항은 수온에 관계없이 일정한 값을 나타내었다. 반면, 산업용수 또는 해수담수화 플랜트에 사용되는 BWRO와 SWRO 막의 고유저항은 수온이 증가할수록 하락하였는데, 막의 공극크기가 클수록 수온에 따른 공극 변화 영향이 크기 때문으로 추정된다.

카울린에 오염된 MF 막의 저항값도 수온에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났지만, 유기물질인 휴믹산에 오염된 MF 막의 경우 수온 상승에 따라 막저항이 감소하는 경향(17.3°C 상승 시 9.9% 감소)을 보였다. 이 경우에는 온도보정차압 수식의 유도과정에 오류가 생긴 것을 의미하므로, 이를 파울링 지표로 사용할 수 없다. 파울링을 유발하는 물질은 현장에 따라 다르겠지만, 유기물 오염이 완전히 배제되는 경우를 생각하기 어렵기 때문에 파울링 지표로서 온도보정차압을 사용하는 것은 엄밀한 견지에서 보면 타당하지 않다고 할 수 있다. 온도보정차압을 사용할 경우 온도 상승 시에는 파울링을 과소평가하고, 온도 하락 시에는 파울링을 과대평가한다고 볼 수 있다. 따라서, 온도가 높은 여름철에는 막 세정의 기준이 되는 온도보정차압 기준을 좀 더 까다롭게 설정하는 등의 대응이 필요하다.

## 감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2014년)에 의하여 연구되었음.

## References

- Belfort R., Robert H.D., and Andrew L.Z. (1994) Review: The behavior of suspensions and macromolecular solution in crossflow microfiltration, *Journal of Membrane Science*, Vol. 96: 1-58.
- Carroll, D. (1970) Clay minerals: a guide to their X-ray identification, The Geological Society of America, INC, Colorado
- Cha, D., Park, H., Kim, S., Lim, J.L., Kang, S., and Kim, C.H. (2012) A statistical approach to analyze factors affecting silt density index, *Desal. Water Treat.*, 45, 276-283.
- Daejung chemicals & metals webpage, <http://www.daejungchem.co.kr>
- Glater, J., Hong, S.K., and Elimelech, M. (1994) The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination*, 95, 325-345.
- HF scientific webpage, <http://www.hfscientific.com>
- Jung, C.W., Han, S.W. and Kang, L.S. (2002) Characteristic of organic substances adsorption onto membrane materials, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, Vol.24, No.8, 1339-1348.
- Jin, X., Jawor, A., Kim, S., and Hoek, Eric M.V. (2009) Effects of feed water temperature on separation performance and organic fouling of brackish water RO membranes, *Desalination*, 239, 346-359.
- Kim, S., Kim, C.H., Kang, S.H. and Lim, J.L. (2010) Long term operation of microfiltration as a pretreatment for seawater reverse osmosis processes, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, Vol. 24, No.6, 735-741.
- Kim, M., Kim, M., Park, B. and Kim, S. (2014) Changes in characteristics of polyamide reverse osmosis membrane due to chlorine attack, *Desal. Water Treat.*, doi: 10.1080/19443994.2014.912161
- Potts, D.E., Ahlert R.C., and Wang S.S. (1981) A critical review of fouling of reverse osmosis membranes, *Desalination*, 36, 235-264.
- Sharma, R.R. (2005) Temperature effects on transport of water, charged, and uncharged solutes across polymeric thin film composite nanofiltration membranes: an investigation into pore-transport mechanisms and electrokinetic properties, A Dissertation Presented to the Faculty of The Department of Civil and Environmental Engineering University of Houston.
- Shimadzu webpage, <http://www.shimadzu.com>
- Toray chemical webpage, <http://www.toray-tck.com>
- YSI webpage, <http://www.ysi.com>