

SWRO 생산수의 부식성 제어를 위한 목표 수질 연구 및 소규모 Pilot Plant 적용

김민철*, 황규원*, 우달식*, 윤석민**, 문정기**, 광명화**

*(재)한국계면공학연구소

**포항산업과학연구원

e-mail:mckims0109@kisei.re.kr

Corrosive control of the water produced by SWRO and Application to small dimensional Pilot Plant

Minchul Kim*, Kyuwon Hwang*, Dalsik Woo*

Junggi Moon**, Seokmin Yoon**, Mounghwa Kwak**

*Korea Interfacial Science and Engineering Institute,

**Research Institute of Industrial Science & Technology

요 약

역삼투식 해수담수화 (Sea Water Reverse Osmosis, SWRO) 공정에 의한 생산수는 pH가 낮고, 해수 내 존재하는 경도성분인 Ca, Mg 이온이 대부분 제거되기 때문에 상대적으로 매우 강한 부식성을 지니고 있다. 이를 음용수 및 공업용수로 이용 시 설비 및 배관계통에 심각한 부식문제를 유발할 수 있으며, 이를 방지하기 위한 처리공정과 부식성 제어 기술의 지속적인 개발이 요구되는 실정이다. SWRO 1단으로 처리 시 생산수의 전기전도도는 150 μ S/cm 정도의 범위를 보이며, 2단 SWRO 과정을 거칠 시 전기전도도는 100 μ S/cm 이하의 범위를 나타내는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 SWRO 2단 처리수를 가정한 20 μ S/cm~25 μ S/cm 범위의 전기전도도를 지닌 물을 실험 원수로 사용하여, 기존 방식제의 성분과 생산수의 특성을 고려한 효율적인 알칼리성 수처리제를 적용하고 그에 대한 부식성 제어 연구를 수행하였다. SWRO 생산수를 대상으로 부식방지 기술을 개발하기 위해서는 부식제어와 관련된 수질 인자인 pH, 칼슘경도, 알칼리도의 조절과 LSI(Langelier Saturation Index)를 설정하는 것이 무엇보다도 중요하다.

본 연구에서는 해수담수화 공정의 생산수를 음용수 및 공업용수로 이용하기 위한 목표 수질을 pH 7.5~7.8, LSI 0 이상, 부가적으로 전기전도도는 250 μ S/cm 이하로 설정하였으며, 연구목표 수질을 달성할 수 있는 부식억제제 및 알칼리성 수처리제의 적용을 통해 목표 수질에 대한 설정 근거를 마련하고자 하였다.

1. 서론

물은 모든 생명의 근원이며 지구에서 가장 풍부한 자원이다. 인간이 사용 가능한 지구의 물 공급량은 한 해 9000km² 으로 알려져 있으며, 이 중 인간이 실제 쓰는 양은 4,300km² 에 불과한 것으로 알려져 있으므로 절대량만 보면 아직 물은 여유가 있다고 생각할 수 있다. 하지만, 지속적인 인구증가 및 급속한 산업화로 인해 전 세계적인 물 부족 현상은 매년 심각해지고 있다. 현재 전 세계 인구 중 40%가 식수난을 겪고 있는 상황이며, 물 부족국가로 분류된 우리나라도 해마다 국부적인 갈수 문제와 더불어 지표수 및 지하수의 오염 등의 문제를 극복하고 새로운 물 공급원을 개발하는 것이 시급한 당면 과제로 대두되고 있다.[1]

해수담수화는 지구상에 무한정 존재하는 해수를 갈수의

영향 없이 담수화하여 물 부족에 대처할 수 있는 방법이며, 세계적으로 해수담수화에 대한 수요가 지속적으로 증대되어 설치의 예도 급증하고 있는 실정이다. 아울러 우리나라에서는 가뭄과 더불어 지형 여건상 수자원 확보가 어려운 지역의 용수 공급책으로써 해수담수화시설의 도입이 추진되고 있다.

역삼투법 해수담수화(Sea Water Reverse Osmosis, SWRO)를 이용한 공정은 멤브레인의 특성상 생산수 중 해수 내 존재하는 미네랄성분(특히 경도성분을 구성하는 Ca, Mg 이온)이 대부분 제거되며, pH가 낮고 생산수의 부식성이 강한 특성을 나타내고 있다. 이에 따라 음용수 및 공업용수로 이용 시 설비 및 배관계통에 심각한 부식문제를 유발할 수 있다.[2] 일반적으로 SWRO 1단으로 처리 시 생산수는 150 μ S/cm 정도의 전기전도도 범위를 나

타내며, 이를 최종 수요처의 공업용수 및 음용수 수질기준으로 생산하기 위해 SWRO 2단 처리 시 생산수는 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하를 나타낼 것으로 예상하고 있다.

본 연구의 목표는 2단으로 처리된 역삼투막 해수담수화 공정 생산수의 부식방지 기술로서, SWRO 2단 처리 생산수에 부식억제제 및 알칼리성 수처리제를 투입하여 부식억제와 미네랄 보충 효과를 동시에 실현하고자 하였다. 또한, pH 7.5~7.8, 전기전도도 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하 및 LSI(Langellier Saturation Index) 0 이상을 유지하기 위한 첨가물의 최적 배합 조건을 설정함에 있다.

2. 연구 방법

2.1 SWRO 2단 처리수

실험에서 사용된 SWRO 2단 처리수는 730 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ~740 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 범위의 전기전도도 값을 지닌 SWRO 1단 처리수에 증류수를 희석하여 전기전도도의 범위가 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ~25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 조절된 것을 가정하여 사용하였다. 이는 pH 조절 및 미네랄 첨가를 고려한 수처리제의 투입에 따른 전기전도도의 증가를 예상한 설정이었다.

2.2 부식억제와 pH 조절 및 미네랄 보충을 위한 화학약품

(1) 부식억제제

본 연구에서는 부식억제제로서 (주) 백광소재의 액상소석회(Slurry $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 20% in water)를 사용하였다. 액상소석회의 칼슘(Ca^{2+}) 이온은 탄산이온 y 반응하여 탄산칼슘의 보호 피막을 형성하는 역할을 한다. 만약 수중에 충분한 탄산이온 y 칼슘이 존재하지 않으면 탄산칼슘의 보호피막은 형성되지 않는다.

(2) KOH, $\text{Mg}(\text{OH})_2$

pH나 탄산이온의 농도가 낮은 물은 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 중탄산나트륨(NaHCO_3)과 등과 같은 알칼리제를 첨가함으로써 부식을 효과적으로 감소시킬 수 있다. 하지만, Na 이온의 증가는 담수화의 목적에 상반되는 결과를 초래함으로써 수산화칼륨(KOH)과 수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$)과 같은 알칼리제를 첨가하여 알칼리도 증가에 따른 부식성 제어를 이루고자 하였다. 이와 더불어 상대적으로 미네랄이 부족한 2단 SWRO 생산수의 단점을 보완하고 칼륨(K^+)이온과 마그네슘(Mg^+)이온을 보충하는 Remineralization의 목적을 포함하고 있다.

본 연구에서 사용된 수처리제는 ANSI/NSF

60(Drinking Water Treatment Chemicals)에 의거하여 선정되었으며, 허용 범위 안의 적정량을 투입하여 LSI 지수 및 pH를 조절하였다. 연구에 사용된 모든 수처리제는 (주)삼진화학의 Extra pure grade를 사용하였다.

2.3 실험 방법

(1) 액상소석회 주입량 결정

알칼리성 수처리제를 투입하여 물의 부식성을 조절하기에 앞서 액상소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)의 투입량을 결정하기 위한 연구를 진행하였다. 200ppm부터 점차 주입량을 늘여가면서 그에 따른 전기전도도의 변화 및 LSI지수를 측정하였으며, 첨가된 액상소석회와 SWRO 2단 처리수로 가정된 물의 총량은 1L가 되도록 계산하였다. 실험에 사용된 액상 소석회는 물속에 20%가 용해 되어 있는 형태이므로 200ppm을 주입한 경우 실제 1L의 물속에 존재하는 소석회의 양은 40ppm이 된다.

액상소석회가 주입되어 강알칼리성을 띠는 물은 CO_2 gas 주입을 통해 pH7.5로 조절되었으며, 이때의 전기전도도와 LSI 지수를 측정하였다.

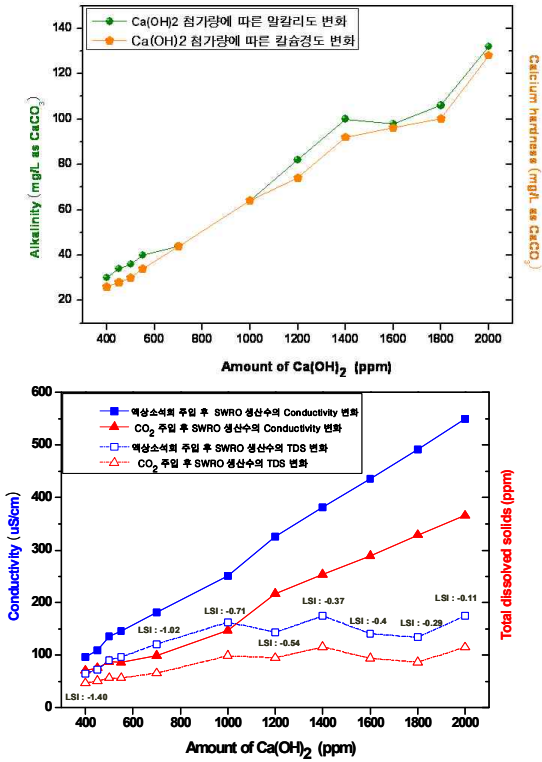
(나) 알칼리성 수처리제의 적정 투입량 결정

KOH, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 같은 알칼리성 수처리제의 최적 투입량 결정 연구는 부식억제제인 액상소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)의 적정 주입량이 결정된 이후 진행 되었으며, 이후 CO_2 gas 주입을 통해 pH 7.5로 조절하였다. LSI 지수에 가장 큰 영향을 미치는 세 가지 요소인 pH, 알칼리도, 칼슘농도의 변화를 중점적으로 관찰하였다.

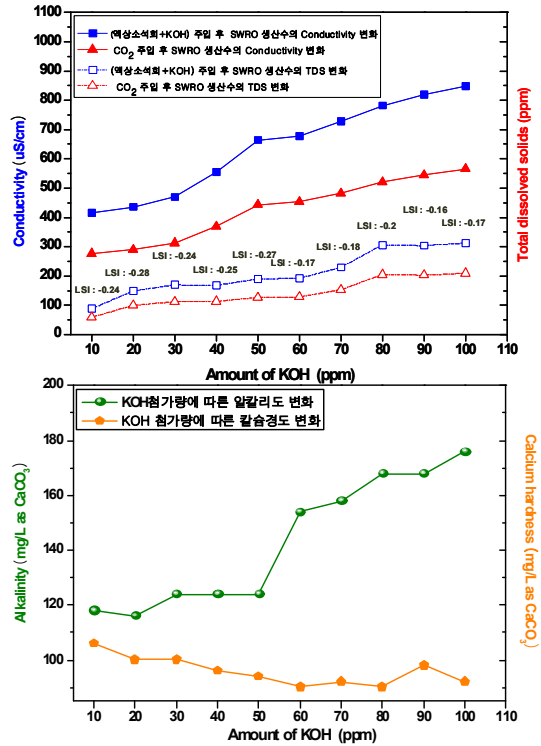
3. 결과 및 고찰

3.1 액상소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 주입에 따른 LSI 지수 및 전기전도도의 변화

액상소석회의 최적 주입량을 결정하기 위한 연구 결과를 위 그림 1에 표시하였다. 부식억제제인 액상소석회의 첨가량이 증가 할수록 전기전도도는 증가한다. 하지만 pH를 7.5로 조절하기 위해 CO_2 gas를 주입하면 전기전도도는 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하로 낮아지며, TDS(Total Dissolved Solids)는 100ppm이하의 값으로 낮아지는 것을 확인할 수 있다. CO_2 gas를 주입하여 pH를 7.5로 낮춘 경우, 모든 조건에서 전기전도도의 값이 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하, LSI 지수 0 미만을 나타내며 부식성을 띠게 됨을 확인할 수 있었다.



[그림 1] 액상소석회 주입에 따른 전기전도도와 TDS 변화(위)와 알칼리도 및 칼슘경도의 변화(아래)



[그림 2] 액상소석회 1600ppm 주입 후 KOH 첨가에 따른 전기전도도와 TDS 변화(위)와 알칼리도 및 칼슘경도의 변화(아래)

400ppm의 액상소석회를 주입하고 CO₂ gas를 주입하여 pH 값을 7.5로 낮춘 경우, LSI 지수는 -1.36으로 매우 강한 부식성을 나타냈고 이를 0 이상으로 조절하기 위해서는 반대로 pH 8.9의 염기성 조건이 되어야함을 알 수 있었다. 첨가량을 늘여 2000ppm의 액상 소석회를 주입 하고 CO₂ gas를 주입하여 pH 값을 7.5로 낮춘 경우, LSI 지수는 -0.11로 상대적으로 약한 부식성을 지닌 것으로 확인되었다.

이러한 결과를 바탕으로 계산하여 LSI 지수 0 이상의 목표 수질을 위한 최소한의 칼슘경도 값은 100mg/L(as CaCO₃)으로 선정하였으며, 이를 만족하는 1600ppm의 액상소석회를 적정 주입량으로 선정하였다. 칼슘경도 값이 높을수록 LSI 지수는 0에 가까워지지만, 보다 많은 양을 주입하지 않은 이유는 이후 단계인 알칼리성 수처리체의 투입으로 인한 전기전도도의 추가적인 증가를 줄이고 동시에 알칼리도의 증가를 통한 LSI 지수 0 이상을 실현하기 위함이었다.

3.2 KOH, Mg(OH)₂ 주입에 따른 LSI지수 및 전기전도도의 변화

(1) KOH 첨가에 따른 알칼리도의 증가

부식억제제인 액상소석회(Ca(OH)₂)의 주입량은 1600ppm으로 동일한 상태이며, 이때의 칼슘경도는 평균적으로 100mg/L(as CaCO₃)에 근접한 값을 유지했다. KOH 첨가에 따른 전기전도도 및 TDS의 변화는 아래의 그림 2를 통해 확인할 수 있다. 액상소석회만 주입되었을 경우와 비교해 전기전도도와 TDS 수치는 높은 값을 나타내지만, CO₂ gas를 주입하다.pH 7.5로 조절한 경우, 전기전도도는 대부분 250uS/cm 이하로 낮아지는 것을 확인 할 수 있었다. 아래 그림 2는 첨가량의 증가한 맹한 알칼리도의 지속한 맹한 경향을 보여주고 있으며, 이로써 효과적인 알칼리도 조절이 이루어짐을 확인할 수 있었다.

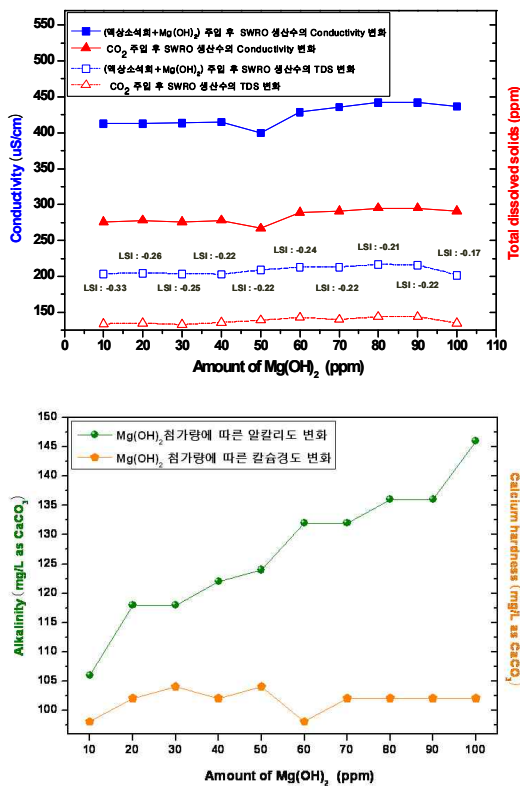
또한, 부식성 제어와 관련하여 액상소석회(Ca(OH)₂)만을 주입한 경우에 비해 높은 LSI 값을 나타냄을 확인하였다. 결론적으로 99.84L의 SWRO 2단 처리수에 1600ppm의 액상소석회와 60ppm 이상의 KOH가 첨가된다면, pH 7.7~7.8 범위의 조건에서 LSI 값은 0 이상을 나타냄을 확인할 수 있었다.

(2) Mg(OH)₂ 첨가에 따른 알칼리도의 증가

액상소석회(Ca(OH)₂)의 주입량은 1600ppm으로 동일한 상태에서 역시 칼슘경도의 범위는 평균적으로

100mg/L(as CaCO₃)에 근접하였다. KOH와 비교하여 알칼리도에 미치는 영향을 알아보기 위해 동일한 양을 투입하여 전기전도도와 TDS 그리고 알칼리도, LSI 지수를 비교하였다.

Mg(OH)₂는 물에 잘 용해되지 않는 성질을 띠고 있으며, hydroxyl group(-OH) 간의 수소결합으로 물속에서 응집 현상을 보인다. KOH와 비교하여 대체적으로 전기전도도가 낮은 이유는 상온에서 물에 완전히 용해되지 않는 성질 때문인 것으로 판단되며, 첨가량의 증가에 따른 전기전도도와 TDS 값의 변화가 적은 것도 동일한 이유인 것으로 여겨진다.



[그림 3] 역상소석회 1600ppm 주입 후 Mg(OH)₂ 첨가에 따른 전기전도도와 TDS 변화(위)와 알칼리도 및 칼슘경도의 변화(아래)

Mg(OH)₂를 투입한 후 CO₂ gas를 주입하여 pH를 7.5로 낮춘 경우, 전기전도도는 모두 250uS/cm 이하의 범위를 유지했고 투입량에 따른 알칼리도의 증가를 확인할 수 있었으나 KOH와 비교하여 증가 폭이 다소 낮은 것을 확인할 수 있었다.

LSI 지수도 큰 차이 없이 비슷한 범위내의 값을 보였으나 0 이상의 값을 얻기 위해서는 pH 7.8 이상의 조건에서 50ppm 이상의 Mg(OH)₂가 첨가 되어야 함을

확인할 수 있었다.

5. 결론

본 연구에서는 SWRO 2단 처리수의 부식성 제어를 연구하기 위해서 SWRO 1단 처리수에 증류수를 희석하여 원수의 특성을 임의적으로 조절하였고 부식억제제와 알칼리성 수처리제를 첨가하여 실험 목표수질인 pH7.5~7.8, 전기전도도 250uS/cm 이하, LSI 지수 0 이상을 실현하기 위한 연구를 진행하였다.

SWRO 2단 처리수는 칼슘 농도와 알칼리도가 매우 낮아 부식성이 강하기 때문에 알칼리성 수처리제인 KOH와 Mg(OH)₂를 첨가하여 알칼리도를 조절하였으며, 동시에 부족한 미네랄 성분의(K, Mg) Remineralization 목적으로 사용되었다.

연구결과, 역상소석회의 최적 주입량은 1600ppm으로 이때의 칼슘농도는 평균 100mg/L(as CaCO₃)를 나타내었다. 이후 KOH와 Mg(OH)₂를 투입하여 알칼리도 조절을 통한 부식성 제어를 평가한 결과, Mg(OH)₂보다 KOH가 알칼리도의 증가에 더 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

LSI 지수에 가장 큰 영향을 미치는 세 가지 요소인 pH, 알칼리도, 칼슘농도 중 pH의 조절이 물의 부식성 제어에 가장 큰 영향을 미치며, 알칼리성 수처리제를 이용한 연구결과, 역상소석회 1600ppm 주입, pH 7.8의 조건에서 KOH와 Mg(OH)₂의 첨가가 본 연구의 목표 수질인 LSI 0 이상, 전기전도도 250uS/cm 이하의 달성에 효과적임을 확인하였다.

참고문헌

[1] 김충환, “역삼투법 해수담수화”, pp.14-17, 2000.
 [2] Burashid, K. and A. R. Hussain, “Seawater RO plant operation and maintenance experience: addur desalination plant operation assessment”, Desalination, 165, pp.11-22, 2004.