

막분리 공정을 이용한 해수담수화

최 광 호

코오롱 엔지니어링 연구소

Desalination of Seawater Using Membrane Separation Processes

Kwang-Ho Choi

R & D Center, Kolon Engineering Co.

1. 서 론

1.1. 개 요

해수는 약 3.5%의 여러 가지 염류가 용해되어 있는 수용액으로 이러한 용존염류를 제거하여 담수를 얻는 방법으로는 증발법, 냉동법 등과 같이 물의 상변화를 이용하는 방법과 역삼투압법, 전기투석법과 같이 분리막을 이용하여 압력차, 전위차로 분리하는 방법이 실용화되어 있다.

이중에서 역삼투압법은 상변화가 필요없기 때문에 소요에너지가 적고 장치가 Compact하여 설치비 및 설치부지가 적게 든다는 이점을 가지고 있으며, 특히 최근에는 우수한 분리막의 개발 및 공정기술의 향상으로 다른 공정들에 비해 경쟁력을 갖게 되었다.

1.2. 해수담수화용 역삼투 모듈

1960년에 Loeb, Sourirajan에 의해 비대칭성 초산 셀룰로즈막이 개발된 이래, 역삼투법은 비교적 염분 농도가 낮은 간수의 탈염에 이용 가능하게 되었다.

그러나 일반적으로 해수는 TDS(전용해 고형물) 35,000mg/l 내외, 삼투압 25kg/cm² 내외로서 1단 처리만으로 TDS 500mg/l 이하의 음료수를 얻기 위해서는 98.5% 이상의 탈염률이 필요하고 운전압력 50~70kg/cm²에 대하여 장기간의 내압성을 갖지 않으면

안 되는데 역삼투압의 특성상 고탈염률, 고투과 수량을 동시에 만족시키는 것은 기술적으로 어려움이 많았다. 그러나 최근 역삼투막 개발의 진전은 괄목할만하여 1973년도 듀폰사에 의한 Per-masep B-10이라고 불리는 방향족 폴리아마이드계 중공사형 모듈의 개발로 막분리 공정을 이용한 해수담수설비의 상업화가 가능하게 되었으며 잇달아 UOP, Filmtec, Toray 등에서 복합막 나권형 모듈을 개발하여 해수담수화 시장에 본격 진출하게 되었다.

현재 주로 사용되는 해수담수용 역삼투막의 분류는 다음과 같다.

- ① 재질에 따른 분류
 - Celluloseacetate
 - Polyamide
- ② Geometry에 따른 분류
 - 복합막
 - 비대칭막
- ③ Module형태에 따른 분류
 - Hollow Fiber(중공사막)
 - Spiral Wound(나권형막)

2. 플랜트의 설계

2.1. 취수설비

전처리의 부하를 최소화하기 위해서는 가능한한 청정한 해수를 안정적으로 취수하는 것이 필요하다. 일반적으로 대용량의 해수 취수는 해안으로부터 자연도입하는 방식과 해저 도수관에 의해 해안으로부터 수백 m 또는 수 km 떨어진 곳으로부터 심층 취수하는 방식이 있다. 최근에는 해안에 well을 설치하여 천연 모래에 의해 여과시켜 전처리의 부하를 줄이는 경우가 있다.

해수 취수방식에 따른 장단점은 다음과 같다.

2. 1. 1. Surface Water Intake

- Less Capital Required
- High Seasonal Variability
- Highly Prone to Biological Contamination
 - * Algae/Bacteria Prolific at Sea Surface
 - * Bacteria from Sewage and River Discharge
- Higher Level of Organic Matter
 - * Oil and Grease from Shipping Activities
 - * Marine Organic Matter at Surface
 - * Inland Organic Matter from River Discharge
- Higher Turbidity/Suspended Solids Level
 - * From River Discharge, Silt Etc
 - * Marine Matter from Surface

2. 1. 2. Sea Well Intake

- Higher Capital Cost
- Consistant Quality
- Much Less Prone to Biological, Organic, and Suspended Solid Problems

2. 2. 전처리 설비

막성능을 장기간 유지하기 위하여는 해수를 통과시키기 전에 막에 악영향을 주는 물질을 제거할 필요가 있다.

막의 성능 저하의 원인으로는

- 1) 막의 압밀화
- 2) 화학적 분해
- 3) Scale
- 4) Fouling
- 5) 기계적 열화

등이 있으며 이중 2), 3), 및 4)는 전처리에 의해 해결되지 않으면 안 된다.

현재 시판되고 있는 여러 가지 분리막들에 있어서

Table 1. Feedwater Requirements for Various Membranes

	UOP TFCL	Filmtec FT-30	Toray SU-820	Dupont B-10	UOP TFC
Suspended Solids		SDI<5		SDI<3	<5
Free Chlorine		1000ppm hrs		Zero	Zero
Ph					
·Continuous		2-11		4-9	3-11
·Short Term		1-12			2-12
Temperature		0-45C		0-35C	0-45C
Iron(ppm)		<0.1		<0.1	<0.1

원수유입 조건을 보면 Table 1과 같다.

해수 담수화에 있어서 전처리로서는 다음과 같은 것들이 필요하다.

1. Remove Trubidity and Suspended Solids
2. Adjust pH of Feed
3. Reduce Tendency of Water to Form Mineral Precipitates
4. Disinfect and Prevent Slime Growth
5. Remove Oil or Other Organics

해수 담수화에 있어서 전처리 방법으로는 다음과 같은 것들이 있다.

1. CaCO₃ Control
 - 1) Sulphuric Acid Addition to Remove Alkalinity
 - 2) Antiscalant Addition
 - ① SHMP
 - Cheap
 - Higher Dosage, Limited Shelf Life
 - ② Polymeric Antiscalant
 - More Expensive
 - Lower Dosage, Easy Handling, More Efficient

2. Suspended Solids/Turbidity

- 1) Roughing Sand Filter
 - Removes all Excessive SS & Colloids
 - Preceeded by Coagulant Dosing(Ferrous/Ferric)
 - Contains Sand/Anthracite
 - Designed Around 3-4 Gpm Per Square Ft.
- 2) Polishing Filter
 - Removes very Fine Particles Passing

through Roughing Filter

- Usually Contains Sand/Anthracite
- Designed Around 6-7 Gpm Per Square Ft.
- Effluent must have SDI(5(SW) or SDI(3(HF)

3) Cartridge Filter

- Two 100% Capacity Filters Recommended
- Disposable 5~10 Micron Type
- * For Seawell Intake, Only 2) and 3) May be Required
- * For Surface Intake, Great Flexibility Required to Cope with Seasonal Variations

3. Micro Organism Control

Chlorination

- Essential
- Extra Chlorine Demand Due to Bromine, Ammonia, Organics
- Effectiveness of Disinfection Depends on Residual Cl₂
- Contact Time
- Temperature and pH
- Generally Dosage 1ppm~10ppm
- * Seawell Intake
 - Very Low Biological Content
 - Low Cl₂ Requirement
- * Surface Intake
 - Highly Fluctuating Biological Content
 - Higher Cl₂ Requirement

Dechlorination

- Sodium Bisulphite Addition Usually Used(5-10ppm)
- Carbon Filter Can be Used, but Harbour Bacterial Growth

2.3. Reverse Osmosis

RO System 설계에 있어서 만족할만한 성능을 얻기 위해서는 다음과 같은 기본여건들이 필요하다.

- 원수 및 조작조건에 대한 완전하고 정확한 정보
- 적절한 전처리 설비
- Ro System에 대한 적절한 설계
- 올바른 장치운전 및 유지관리

2.3.1. RO System 설계

2.3.1.1. Single Element System

가장 간단한 System으로 1개의 RO Module 또는 Pressure Vessel로 요구하는 수량 및 수질을 얻을 수 있을때 이용된다.

Fig. 1은 전형적인 Single Element System의 예로 원수는 Micro Filter를 거쳐 고압펌프에 의해 RO Module에 압입된다.

원수는 Module출구에서 처리수 Line과 농축수 Line으로 구분되며 이때 Membrane을 통과한 처리수 Line의 압력은 가능한한 배압(Back Pressure)이 걸리지 않도록 하여야 하며 만일 처리수 Line에 배압이 걸리면 처리수량 감소를 초래하게 된다. 농축수의 압력은 원수의 압력과 가까운 압력을 갖게되며 이 농축수의 유량을 조절함으로써 System의 회수율을 조정하게 된다.

Fig. 1에 나타난 System의 구성품들의 종류 및 용도는 다음과 같다.

① Feed Inlet Valve : Feed Water를 멈추고 장치를 멈추어야 할 때 사용

② Cartridge Filter : Membrane을 Fouling시키거나 High Pressure Pump를 손상시키는 입자성분을 제거하기 위해 5~10 Micron Cartridge Filter가 사용된다. Filter는 Filter의 중간 표면적이 5~10m³/h/m³의 유속에 맞도록 설계하여야 한다.

③ High Pressure Pump : Fig. 2에서처럼 RO에 이용되는 High Pressure Pump는 Centrifugal Pump와 Positive Displacement Pump가 있다.

- Centrifugal Pump(CP) : CP는 RO에 고압을 공급하기 위해 널리 사용되고 있으며 Positive Displacement Pump 보다 덜 복잡하다. Pump Discharge쪽에 있는 Throttling Valve는 Feed의 압력을 조절하기 위해 사용된다. 총 흐름의 10% 정도가 흐를 수 있도록 Back-Pressure Valve를 설치하여 초과 유입량을 유입측으로 재순환시켜 시스템을 보호한다.

- Positive Displacement Pump(PD) : PD Pump는 작은 규모와 중간정도 규모의 System에 종종 이용되나 대규모 System에도 적용할 수 있다. PD Pump 압력을 조절할 수 없으므로 Pump Discharge쪽에 Relife Valve를 설치해야만 한다. 그리고 Pump와 Relife Valve 사이에 흐름의 방해물을 주는 것은 설치해서는 안 된다. Back Pressure Valve를 CP처럼 설치하여 System의 압력을 조절할 수 있다. Pulsation

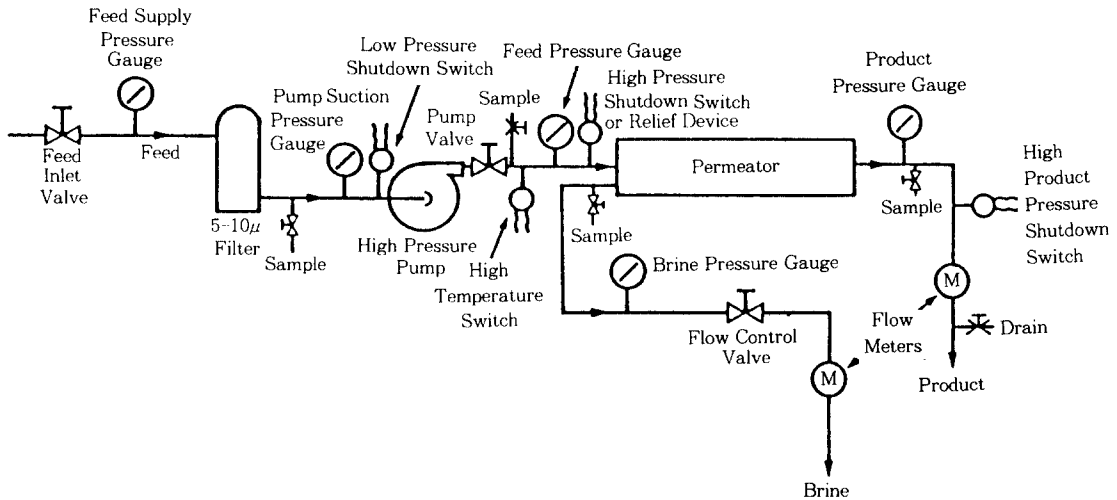


Fig. 1. One Permeator Plant.

Dampener(Accu-mulator)는 압력을 일정하게 유지 해주기 위해 Pump Inlet와 Discharge 쪽에 설치해야 한다.

④ Shutdown Switches : Module은 이상 고압과 고온을 피하여야 하며 펌프의 Cavitation을 막기 위해 유입수량은 충분히 공급되어야 한다. Shutdown Switch는 설계범위를 벗어난 조건에서 Module을 보호하기 위해 사용된다.

- High Feed Water Pressure Shutdown
- Low Feed Water Pressure Shutdown
- High Feed Water Temperature Shutdown
- High Product Pressure Shutdown

⑤ Valve : Valve는 Brine양을 조절하기 위해 사용되며 Automatic Pressure Valve는 사용되지 않는다. RO에 공급되는 압력이 낮게되면 Automation Valve가 닫히게되고 또한 100%의 회수율에서 운전하는 결과가 되어 Module에 Scaling이 생기는 원인이 된다. 유량계는 회수율을 조절하기 위해 사용된다. Conductivity 측정장치에 의한 회수율조절을 해서는 안 되며 그렇게 하면 Brine의 Flow Rate가 불규칙하고 System 성능에 많은 영향을 준다.

⑥ Meter and Gauge : 유량계는 Brine과 Product의 유속을 측정하기 위한 것이고, Gauge는 Cartridge Filter Inlet과 Outlet 압력차, Pump Inlet쪽의 압력 Feed압력, Brine과 Feed 사이의 압력차, Product의 압력을 측정하기 위한 것이다. 액체로 채워진

Gauge는 Module에 안전한 약품으로 Glycerine 또는 Oil과 같이 물에 섞이지 않는 액체를 이용한다.

⑦ Auxiliary Equipment : Feed에 pH를 조절하기 위해 산이 사용되는 경우에는 High, Low pH Shutdown Switch가 설치 되어야 한다.

⑧ Sample Valve : Product와 Brine의 Sample Valve는 Module의 성능을 검사하기 위해 사용되며 Cartridge Filter Outlet에 Feedwater의 SDI를 측정하기 위해 Sample Valve를 설치해야 한다.

⑨ Energy Recovery System : 농축배수가 가지고 있는 고압을 이용 Energy Recovery를 하는 경우 총 소요 에너지의 20~30% 정도를 회수할 수 있다.

⑩ Option Equipment : 여러 종류의 감시기록장치들이 RO System을 Monitoring하고 Controlling하기 위해 선택적으로 사용될 수 있다.

- High Pressure Pump 후단의 Feed Water Temperature Recorder
- High Pressure Pump 앞의 SDI Monitor
- High Pressure Pump 전단의 Feed pH Recorder
- High Pressure Pump 전단의 잔류 염소 Monitor
- RO Pump Motor의 Hour Meter
- Feed와 Brine 사이의 Differential Pressure Gauge
- High Product and Brine Conductivity Alarm

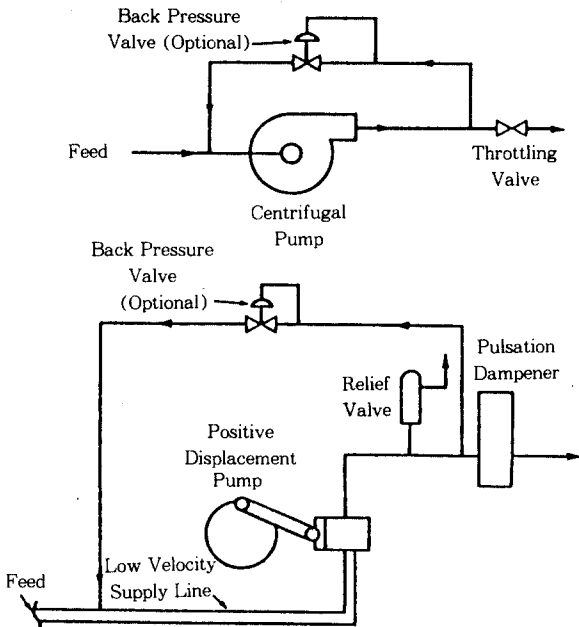


Fig. 2. Centrifugal and Positive Displacement Pumps: Typical Piping Configurations.

㉑ Piping : 배관은 다음 사항을 고려하여야 한다.

- 연결부의 압력을 최소화
- 내부식성
- 재질에 따른 비용

2. 3. 1. 2. Multiple Module Systems

대부분의 RO System에서 요구되는 수량 및 수질을 얻기 위해서는 여러 개의 Module을 직렬 또는 병렬로 연결하여 사용하게 된다.

1. Parallel Single Storage Systems

해수와 같은 높은 TDS의 원수를 처리하기 위해서는 다음과 같이 여러 개의 Module을 병렬로 연결하여 사용하게 된다. 전체적인 System Control은 Single Module System과 같다. 또한 이때 전체 System의 Recovery Rate는 역시 1개의 농축수량 조절밸브에 의해 Control됨에 주의할 필요가 있다.

2. Brine Staged System

비교적 낮은 TDS의 원수를 처리하는데 있어 Recovery Rate를 최대화 하기 위하여 사용된다. Brine Stage라는 것은 1차 Stage에서 처리된 농축수를 2차

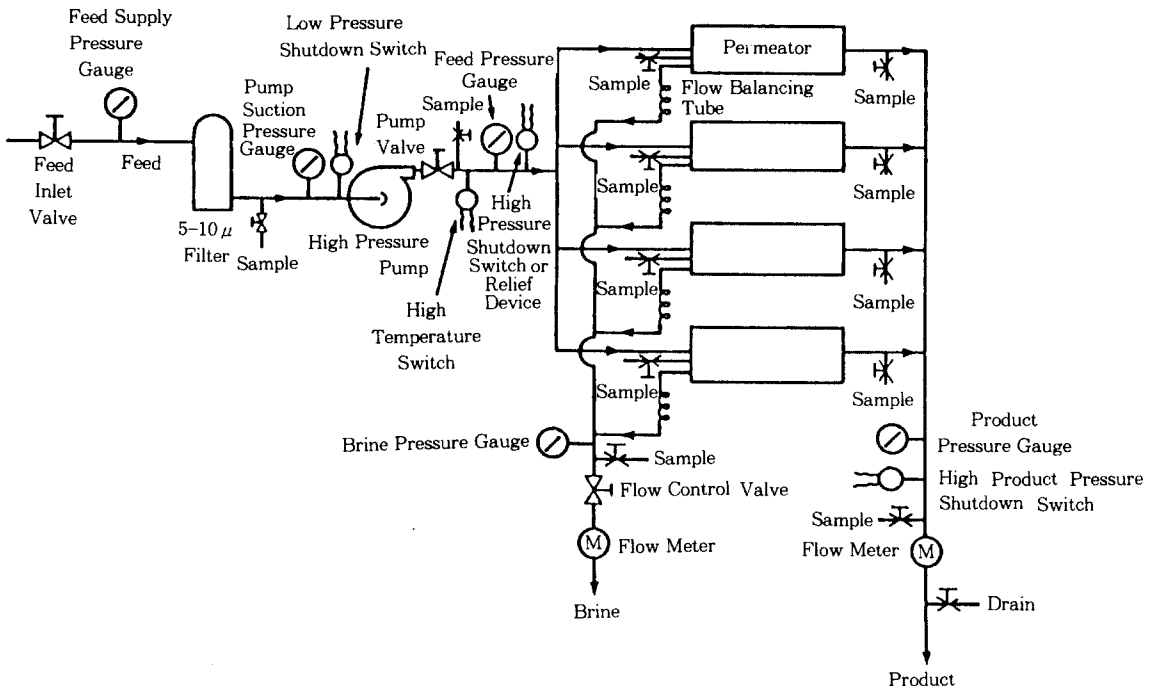


Fig. 3. Single Stage Parallel System.

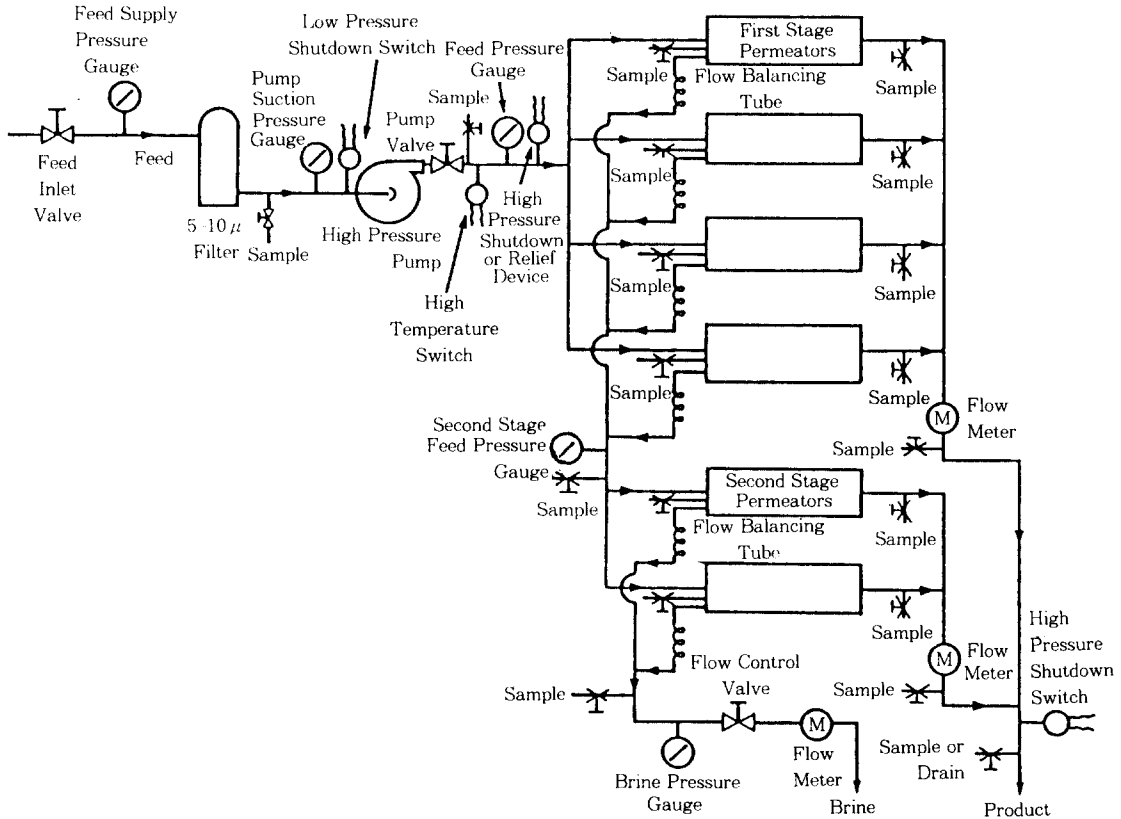


Fig. 4. Brine Staging.

Stage의 원수로 이용하는 것이다. 이때 1, 2차 Stage의 처리수는 혼합되어 나간다. 그림에는 단지 2Stage System을 나타낸 것이다. 경우에 따라서는 3 또는 4Stage System으로 설계할 수 있다. 그러나 농축수의 농도를 결정하는 데에는 다음과 같은 조건들이 만족되어야 한다.

- a. 침전물이나 Scale 형성이 되지 않는 범위
- b. Minimum Brine Flow Rate

3. Product Staged System

Product Staging은 Single Stage System으로 요구하는 수질을 얻을 수 없을 때 사용된다. 이 System은 그림에서 보는 바와 같이 1차 Stage의 처리수를 2차 Stage의 원수로 사용하는 것이며, 이때 1차 Stage의 처리수는 압력이 없으므로 2차 Stage를 위해서는 별도의 고압펌프가 필요하다. 이때 2차 Stage의 농축수를 수질은 통상 1차 Stage의 원수보

다 양호하므로 1차 Stage의 Feed쪽으로 회수된다.

2. 4. Post Treatment(후처리)

RO 투과수는 pH가 5 정도로 약산성을 띄게 된다. 이 때문에 투과수를 수도 배관으로 공급하면 배관부식이 일어나게 된다. pH가 낮은 이유는 물속의 탄산가스 또는 중탄산은 막에 의해 제거가 되지 않기 때문이다. 물속의 탄산가스를 제거하기 위해서는 탈기탑을 이용 공기를 강제로 물과 접촉시킨다.

또한 투과수에 소석회나 탄산칼슘을 주입하여 pH 및 경도를 조절하여 후처리후에 증발잔유물, 염소이온농도등 음료수 수질 기준 항목을 만족할 수 있다. 또한 고순도의 공장용수로 사용하는 경우에는 탈기후 이온교환법에 의한 Demineralization 등이 효과적인 후처리 공정이 된다.

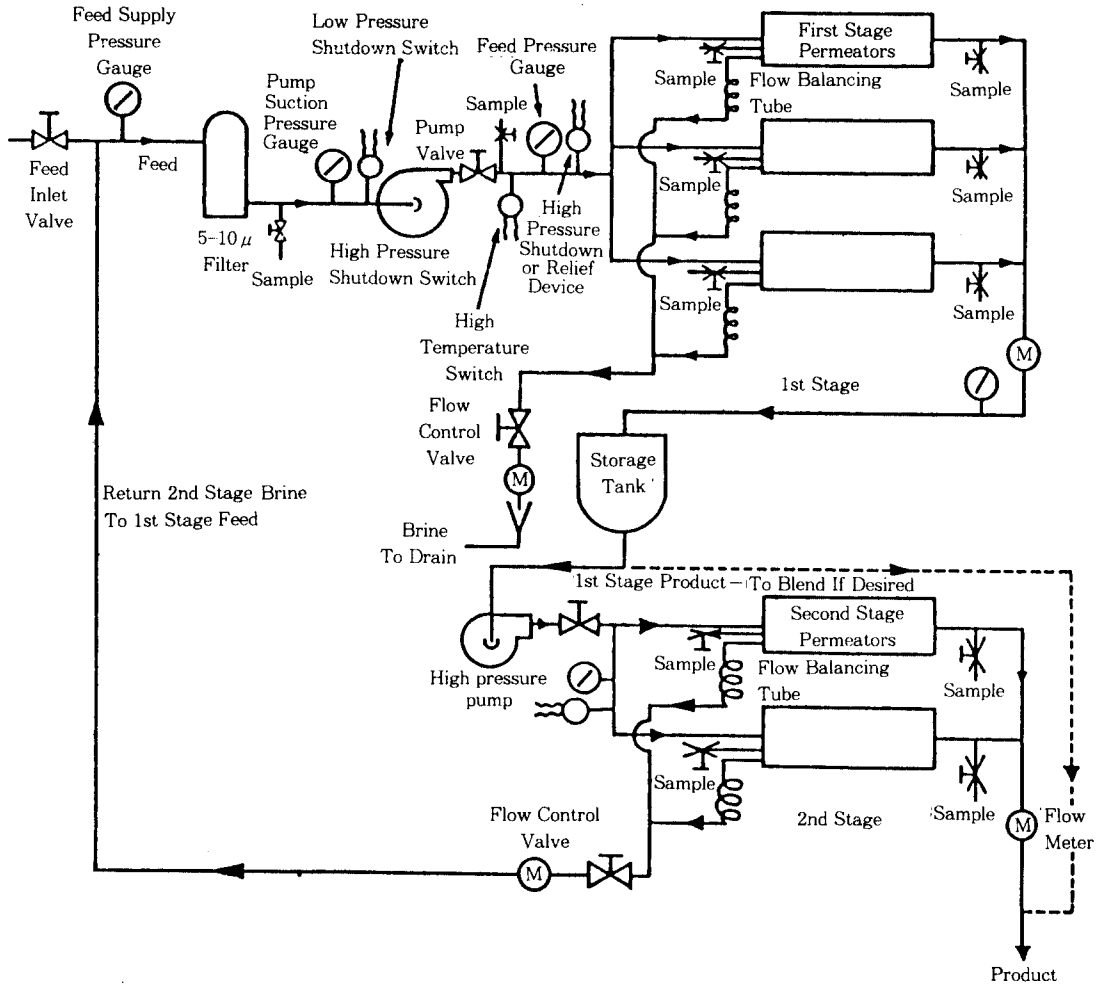


Fig. 5. Product Staging.

3. Engineering Example

3. 1. 공장 설계 조건

- Plant Location : West Java, Indonesia
- Plant Capacity : 8,000m³/Day, Product Base
- Water Source : Surface Seawater
- Water Temperature : 30±3°C
- Treated Water Quality : TDS<20ppm, Ph 6.2-7.5, Turbidity<1 Ntu, C1<10ppm
- Membrane Life : Five (5) Years
- Equipment Life : Twenty(20) Years

3. 2. Reverse Osmosis System

① Membrane

Material : Polyamide, TFC

Module Type : Spiral Wound

② System Staging

	1st Stage	2nd Stage
Recovery Rate	> 45%	> 90%
Rejection Rate	> 99.36%	> 90%
No. of Unit	Four(4)	Four(4)

③ Energy Recovery System Req'd

3. 3. System 구성

- Seawater Intaking System
- Pretreatment System
- Reverse Osmosis System
- Post Treatment & Water Supply System

Table 2. Sea Water Quality

Constituent	Sea Water Analyzed
pH	8.35
Turbidity, NTU	<5
Ammonium, mg/l	<0.04
Calcium, mg/l	262.41
Copper, mg/l	0.20
Iron Dissolved, mg/l	0.62
Manganese, mg/l	0.09
Magnesium, mg/l	1211.92
Sodium, mg/l	9502.57
Potassium, mg/l	391.30
Zinc, mg/l	0.12
Chloride, mg/l	16450.80
Flouride, mg/l	0.95
Nitrate, mg/l	<0.11
Nitrate, mg/l	<0.03
Phosphate, mg/l	<0.03
Sulphate, mg/l	2150
Arsenic, mg/l	<0.001
Cadmium content, mg/l	<0.01
Cyanide, mg/l	<0.01
Chrom hexavalent, mg/l	<0.006
Lead, mg/l	<0.01
Mercury, mg/l	<0.001
C.O.D(by K ₂ Cr ₂ O ₇), mg/l	<10
Dissolved Oxygen, mg/l	7.80
Organic Matter(KMnO ₄), mg/l	<10
Residue on Evaporate, mg/l	30070
Suspended Solid, mg/l	4
Free CO ₂ , mg/l	nil
Oil & grease, mg/l	<0.2
Sulphite, mg/l	0.05
SiO ₂ , mg/l	0.4
M.O.A alkalinity, mg/l	90.03
P.P.A alkalinity, mg/l	11.20
Total Hardness, mg/l	5637.94
T.D.S, mg/l, Calculated	31187
Conductivity, mirco mhos/cm	51500

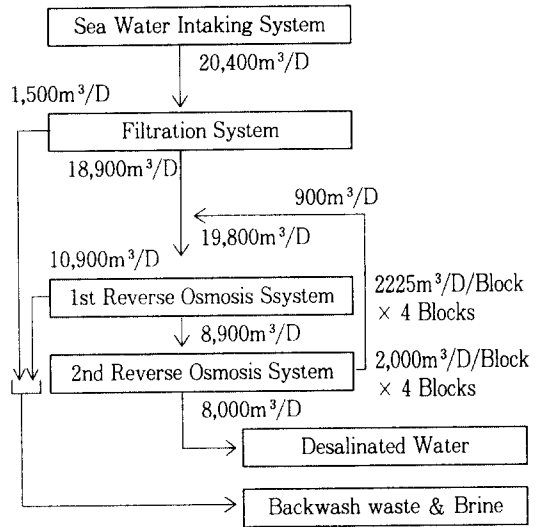


Fig. 5. Block Diagram with Material Balance of the Desalination Plant.

Table 3. Capital Cost

	Cost(MUSD)	Percent
Seawater Intake	3.1	13.5
Pretreatment	4.0	17.5
Ro Block	5.7	24.9
Post Treatment	0.1	0.4
Instrumentation	3.2	14.0
Electrical	1.5	6.5
Civil & Construction	3.8	16.6
Miscellaneous	1.5	6.5
Total	22.9	100.0

Table 4. Operating Cost

	Cost(USD/m³)	Percent
Energy	0.42	39.6
Membrane Replacement	0.12	11.3
Labor	0.02	1.9
Spare Parts	0.04	3.8
Chemicals	0.05	4.7
Miscellaneous	0.01	1.0
Capital Recovery	0.40	37.7
Total	1.06	100.0

Reference

1. Technical Specification of Desalination Plant for GKG, Kolon Engineering Inc., (1991).
2. Permasep Engineering Manual, Dupont Co.

- (1990).
3. Film Tec Reverse Osmosis Sys. Analysis, Dow Chem. Co. (1985).
 4. Reverse Osmosis Technical Manual, National Technical Information Service (1979).
 5. お水取り と お水造り, 造水技術, Vol. 16 No. 1 (1990).
 6. 清水博, 最新の膜処理技術とその應用, フジテクノシテム (1984).