

해수담수화에서 용존유기물을 제거하기 위한 전처리 공정의 평가

김우항^{*} · Okada Mitsumasa^{*}

목포해양대학교 해양시스템공학부 해양환경전공

^{*}Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

Evaluation of Pretreatment Processes for Dissolved Organic Carbon Removal in a Desalination Process

Woo-Hang Kim · Okada Mitsumasa^{*}

Faculty of Ocean System Engineering, Mokpo Natural Maritime University, 571, Chukkyo-dong, Mokpo-city, Chonnam, 530-729, Korea

^{*}Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

(Received 6 February 2004, Accepted 23 August 2004)

Abstract : The various pretreatment processes were evaluated to remove organic pollutants of weathered oil contaminated seawater(WOCS) for reverse osmosis desalination process. Biodegradation, coagulation, ultrafiltration, advanced oxidation processes and granular activated carbon filtration were used to evaluate the potential of organic pollutants removal in WOCS. Dissolved Organic Carbon(DOC) was almost not removed by biodegradation in WOCS. DOC was removed by 25% and 10% with the addition of FeCl₃ and PAC in WOCS, respectively. The removal efficiency using ultrafiltration(WOCS 500) was about 20% of DOC and 40% of E₂₆₀, respectively. In AOP application of WOCS, the removal of organic materials was improved up to 60% by the combination of UV/O₃ compared to UV process. However, 98% of DOC in WOCS could be removed by granular activated carbon filtration. It is revealed that activated carbon filtration is the best process for the pretreatment of DOC removal.

keywords : Desalination, Reverse osmosis, Pretreatment, Pollutants

1. 서론

우리나라는 UN에서 지정한 물부족 국가로서 1인당 사용할 수 있는 물은 다른 나라에 비하여 적은 편이며, 강수량이 홍수기에 편중되어 물의 이용에도 어려움이 많다. 갈수기에는 식수난으로 어려움을 겪고 있는 실정이며, 도서지역을 중심으로 생활용수의 수급에 많은 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다. 특히, 섬이 많은 전남의 서해안 지역은 이러한 현상이 심각하여 해마다 식수난을 일으키고 있다.

그러므로 도서지역을 대상으로 해수 담수화에 대한 연구들이 진행되고 있으며 풍부한 해수를 이용하여 담수화함으로써 물 문제를 해결하려고 하고 있다. 이러한 해수의 담수화 시설은 수자원공사를 중심으로 역삼투압 방식이 설치되고 있으며, 이미 홍도를 비롯하여 몇 곳에 설치 운전되고 있다(한국수자원공사, 1998). 그러나 도서지역은 여객선을 비롯하여 많은 배들이 운항하고 있어 항상 유류오염에 노출되어 있다. 유분이 해수에 유출되면 유출된 직후에는 분산유로 존재하나 시간이 지나면서 광분해와 미생물 분해등의 여러 가지 분해작용을 거쳐 변화하여 해수에 존재하게 된다(東, 1990; 瀧口, 1996; 小比賀, 1996; Payne,

1985). 이러한 해수를 역삼투막을 사용하여 담수화를 하는 경우 삼투막에 막 영향을 미칠 것으로 판단된다. 유분을 대상으로 역삼투막의 막힘현상(Hodgkiess, 2001; Darton, 2001; Gilron, 2001; Karakulski, 2000)에 대한 연구는 다수 진행되어 있으나, 분산유 상태에서 연구가 이루어진 것들이 대부분이다. 그러나 실제 해수에는 원유가 분해되어진 상태의 유분이 존재할 가능성이 많으며 이러한 성분은 전처리 공정에서 제거되지 않으면 역삼투막의 막힘현상을 일으킬 것이다. Potts (1981)에 의한 연구에 의하면 역삼투막에 막힘현상을 일으키는 것은 용존유기물인 것으로 보고하였으며, 財團法人 石油産業活性化센터 (1998)의 연구에서도 분해된 원유를 사용하여 삼투막으로 여과한 결과 약 30%의 투과플럭스가 감소하는 것으로 나타났다.

그래서 역삼투막의 막힘현상을 줄이기 위하여 전처리공정(Mark, 1998; Nicos, 2001; Ohya, 1998)이 사용되고 있으며, 실제 처리시설이 설치된 경우 전처리로서는 응집 후 급속여과공정이 일반적이다(金城, 1996; 後藤, 1996; 木村, 1996; 後藤, 1991). 그러나 이와 같은 전처리 공정은 부유고형물을 제거하는 것이 목적이므로 분해된 해수에서 용존유기물이 존재하는 경우 제거 가능성에 대해서는 전혀 평가되어있지 않은 실정이다.

그러므로 본 연구는 유분을 충분히 해수 속에서 분해시

^{*} To whom correspondence should be addressed.
lwhkim@mail.mmu.ac.kr

키고, 이것을 이용하여 여러 가지 공정에서 제거 가능성을 평가하였다. 실험에 사용된 공정으로는 미생물분해, 응집, 한외막여과, 고도산화처리, 활성탄흡착을 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. 풍화된 유탁해수

유분이 해양에 유출되면 풍화작용이 장시간에 걸쳐 일어나는 것을 가상하여 모의적인 유탁해수를 준비하였다. 해양에서 유분의 풍화작용은 미생물의 분해와 광분해에 의해서 주로 일어난다. 그러므로 10 L의 실제 해수에 원유(아라비안라이트, 밀도 0.841 g/cm^3 , 수분 0.03 wt%)를 1%를 첨가하고 미생물의 분해작용을 돕기 위하여 영양염을 첨가하였다. 영양염은 질소원으로 NH_4NO_3 , 인으로는 KH_2PO_4 를 사용하여 C:N:P의 비율을 100:10:1로 첨가하였다. 또한 광분해가 잘 일어나게 하기 위하여 투명한 유리병을 사용하여 시료를 주입하고 개방된 상태로 태양광이 들어갈 수 있는 곳에서 수개월간 방치하였다. 이와 같이 분해된 해수를 풍화된 유탁해수로 사용하여 실험을 하였으며 용존성 부분은 GF/C를 사용하여 여과후 사용하였다.

2.2. 실험방법

풍화된 유탁해수의 생분해 실험은 DOC가 10 mg/L가 되도록 해수를 0.2 μm 의 membrane여지를 사용하여 여과된 해수로 희석하고 접종액(미생물)은 2 μm 로 여과한 해수를 시료 50 mL에 1 mL를 첨가하였다. 실험은 20°C에서 이루어졌으며, 영양제는 C:N:P의 비율을 100:10:1의 비율로 첨가하였다. 또한 실험기간 중 호기성을 이룰 수 있도록 교반기를 사용하여 125 strokes/min으로 섞어주었으며, 밀폐된 상태에서 실험을 행하였다.

풍화된 유탁해수의 응집은 유탁해수를 DOC로 10 mg/L로 희석하여 사용하였고 pH는 7에서 실시하였으며 응집제는 염화제이철(FeCl_3), 폴리염화알루미늄(PAC)를 사용하였다. 응집은 Jar-test를 이용하였고 응집제를 주입하고 급속교반 150 rpm에서 2분, 완속교반 20 rpm에서 15분간 실시하였으며 1시간 침전 후 GF/C로 여과하여 분석하였다.

한외막여과막을 사용한 처리는 실험실에서 분획분자량이 YC-0.5(분자량 500), YM-1(분자량 1,000), YM-3(분자량 3,000), YM-10(분자량 10,000)인 막을 사용하였다. 실험은 시료를 GF/C로 여과후 사용하였으며, 이 때 DOC는 10 mg/L로 희석하여 사용하였다.

고도산화처리로는 UV를 중심으로 UV/O₃, UV/H₂O₂를 조합하여 실험을 실시하였다. UV램프는 UVP사의 PCQG-1형의 저압수은램프로써 파장은 254 nm, 강도는 5.2×10^{16} Einstein인 것을 사용하였다. 접촉시간은 모든 공정에서 120분까지 처리하였으며, UV/O₃공정에서 오존발생장치 POX-10을 이용하여 오존의 농도는 약 7 mg/L · min, UV/H₂O₂공정에서는 과산화수소의 농도를 200ppm으로 주입하였다. 이 주입 농도는 예비 실험결과를 바탕으로 결정하였다.

활성탄처리는 칼럼에 입상활성탄을 주입하고 연속식으로 실험하였으며, 실험에 사용된 활성탄 칼럼은 직경이 20 mm, 유효길이가 200 mm이며 여과의 속도는 5 m/hr로 하였다. 실험에 사용된 입상활성탄은 Kalgons사의 F-400을 사용하였으며, 여과에 의해 제거되는 양을 비교하기 위하여 같은 조건의 모래여과 칼럼을 사용하여 비교실험을 하였다. 실험에 사용된 시료는 풍화된 유탁해수를 사용하였다.

2.3. 분석방법

시료는 GF/C로 여과하였고 고감도측매를 충전한 총유기탄소 측정기(SHIMADZU TOC-5000)를 사용하여 DOC를 측정하였으며, E₂₆₀는 분광광도계를 사용하여 분석하였다. 유분의 분석은 유분을 비극성용매인 헥산으로 추출하여 형광분광광도계를 사용하여 분석하였다. 헥산의 추출은 추출용매 500 mL와 유분이 포함된 해수 500 mL를 pH 4이하로 조정하여 분액여두로 추출하였다.

3. 실험결과

3.1. 유분의 변화

Fig. 1은 유분이 풍화되는 과정에서 생성되는 물질을 E₂₆₀ 값으로 나타내었다. E₂₆₀는 UV파장 260 nm에서 측정된 값이며, 주로 불포화된 유기물을 나타내는 척도로 많이 사용된다. 원유가 생물분해와 광분해에 의해 분해되는 과정에서 새로운 물질들이 생성되는 것을 알 수 있다.

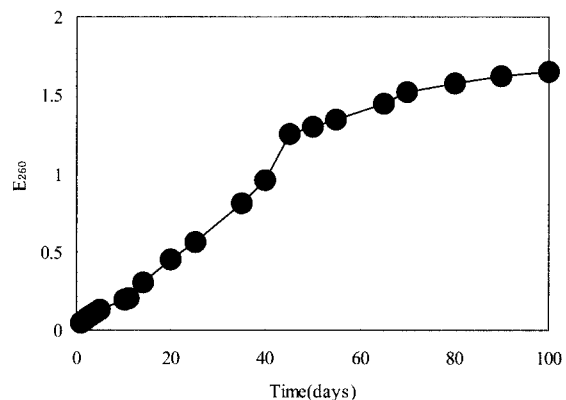


Fig. 1. Increasing of E₂₆₀ by weathering of oil contaminated seawater.

유탁해수가 분해되어지는 동안 유분의 농도를 Fig. 2에 나타내었다. 유분은 실험초기에 분해가 활발하게 일어나 급격하게 감소하고 있으며 14일에 약 60%가 감소하였다. 실험에서 제거된 유분은 대부분이 생분해, 광분해 및 휘발 등에 여러 가지 요인에 의해서 감소된 것으로 판단된다. 그러므로 원유상태의 유분은 초기에는 빠르게 분해가 일어나는 것으로 나타났다.

3.2. 미생물에 의한 DOC 분해효과

풍화된 유탁해수를 사용하여 용존유기물의 생분해 가능

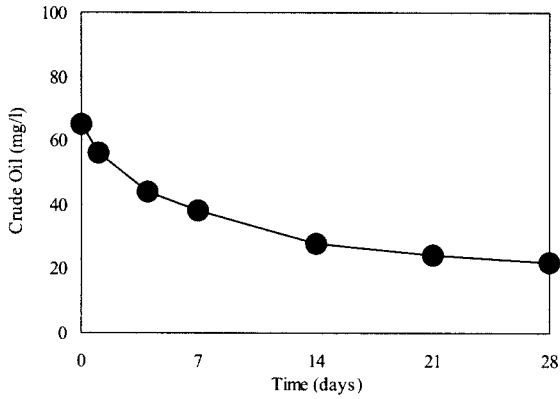


Fig. 2. Degradation of crude oil by biodegradation and photodegradation.

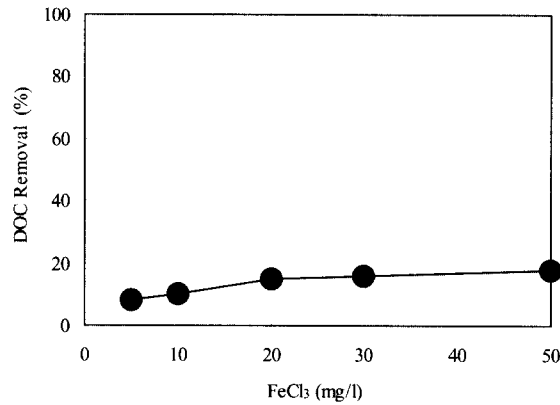


Fig. 4. DOC removal efficiency of weathered oil contaminated seawater by coagulation(with FeCl₃).

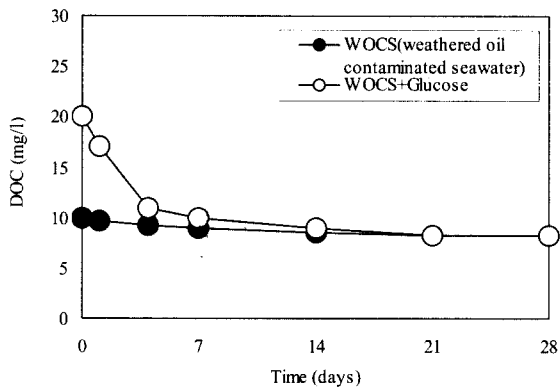


Fig. 3. Degradation of dissolved organic carbon by biodegradation.

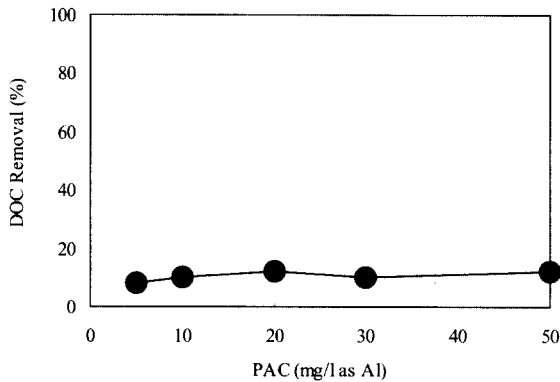


Fig. 5. DOC removal efficiency of weathered oil contaminated seawater by coagulation(with PAC).

성을 실험하였다. 실험에는 유탁해수 중에 독성물질이 들어 있을 경우 독성에 의해서 분해되어지지 않을 수 있으므로 유탁해수에 글루코스를 첨가하여 분해실험을 동시에 행하였으며 그 결과를 Fig 3에 나타내었다. 글루코스는 생분해가 잘 일어나는 물질이므로 분해되어지지 않을 경우 독성물질이 포함되어 있다고 판단할 수 있다. 풍화된 유탁해수에서 용존유기물은 거의 분해가 일어나지 않았으며, 글루코스를 첨가한 유탁해수에서는 글루코스를 첨가한 양 만큼은 잘 분해되었으나 그 이상에서는 분해가 일어나지 않고 있다. 그러므로 유탁해수 중 용존유기물의 생분해성은 거의 없는 것으로 나타났다.

3.3. DOC의 응집제거

다음은 풍화된 유탁해수를 사용하여 응집 처리한 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4는 염화제이철을 사용하여 응집을 하였으며, Fig. 5은 폴리염화알루미늄을 사용하여 응집한 결과이다. 풍화된 유탁해수를 사용하여 DOC 10 mg/L로 희석하여 응집을 실시하였고, 염화제이철의 경우 DOC가 10~25%가 제거되었으며, 폴리염화알루미늄의 경우는 약 10% 정도의 제거율을 나타내었다. 그러므로 풍화된 유탁해수에 존재하는 DOC의 경우에는 응집에서 거의 제거되지 않는 것을 알 수 있다.

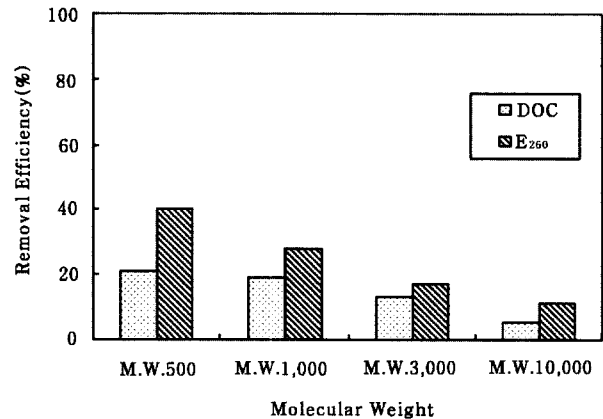


Fig. 6. Removal efficiency of DOC and E₂₆₀ by ultra-filtration.

3.4. 한외여과막 실험

한외막을 이용하여 풍화된 유탁해수를 분리한 결과 다음과 같다(Fig. 6). 한외막은 분자량 분획이 500, 1,000, 3,000, 10,000인 것을 사용하였으며, DOC와 E₂₆₀의 제거율을 평가하였다. 분자량의 분획이 10,000인 분리막에서 용존유기물이 4%가 제거되었으나, 분자량 분획이 1,000인 분리막에서는 약 20%가 제거되어 제거율이 약간 증가하였다. 그러나 분자량 분획이 500인 분리막에서도 DOC의 제거율

은 거의 향상되지 않았으며 이로 보아 풍화된 유탁해수에 존재하는 DOC의 분자량은 대부분 500 이하의 작은 분자량인 것으로 판단된다. 또한 분자량 분획이 500과 1,000인 분리막에서 E₂₆₀의 제거율은 42%와 30%로 나타나 DOC보다 약간 높은 제거율을 나타내고 있다. 위의 결과에서 나타난 것과 같이 유탁해수에서 존재하는 용존유기물은 분자량이 500 이하인 것이 많은 것으로 나타나 한외여과막으로 처리하기는 어려운 것으로 나타났다.

3.5. 고도산화 실험

고도산화실험은 OH· 라디칼을 많이 생성시켜 산화력을 강화시키는 방법으로 여기서는 UV공정에 오존과 과산화수소를 조합하여 사용하였다. Fig. 7은 UV처리와 고도산화처리를 사용하여 E₂₆₀의 제거율을 나타내고 있다. UV 단독처리에서 120분까지 처리한 경우에도 E₂₆₀의 제거율이 11%의 제거율을 나타내고 있다. 그러나 고도산화처리에서는 50%가 넘는 제거율을 나타내고 있어서 제거율이 많이 향상된 것을 알 수 있다. UV/O₃처리는 처리시간 60분에서 제거율이 약 60%에 달하고 있으며 그 이상의 접촉시간에서는 거의 증가하지 않고 있다. UV/H₂O₂처리에서도 제거율은 90분에서 50% 이상이 제거되었다. 그러므로 UV단독처리에 비하여 고도산화처리방식이 보다 효율적인 것으로 판단된다.

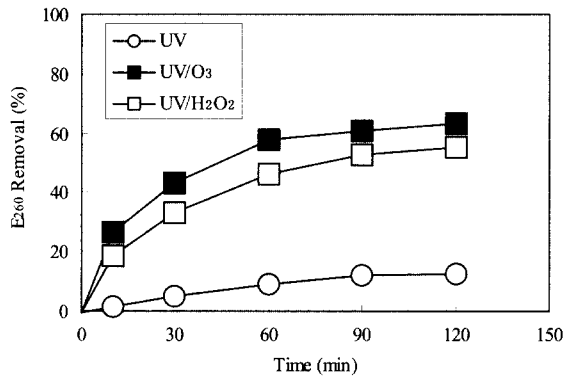


Fig. 7. Removal efficiency of E₂₆₀ by advanced oxidation processes.

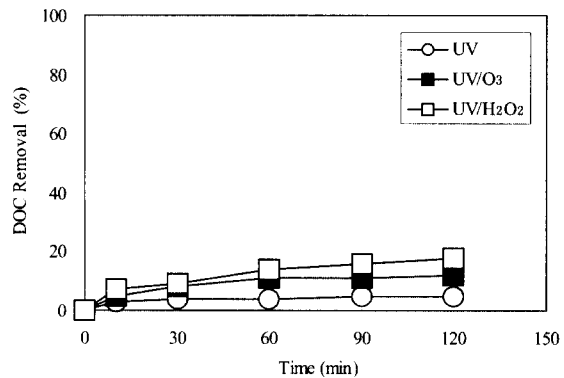


Fig. 8. Removal efficiency of DOC by advanced oxidation processes.

Fig. 8은 UV처리와 고도산화처리에서 DOC의 제거율을 나타내고 있다. UV처리에서는 DOC는 거의 제거되지 않고 있으며, UV/O₃와 UV/H₂O₂처리에서 약간 증가하였다. UV/H₂O₂에서 120분간 처리한 결과 DOC는 약 20% 제거되었다. 앞에서 고도처리에 의한 E₂₆₀의 제거율이 60%정도 제거된 것과 비교하면 DOC의 제거율이 매우 낮게 나타났다. 그러므로 DOC가 완전히 분해된 것이 아니라 산화과정에서 다른 물질로 변화한 것으로 판단된다. 일반적으로 고도산화처리에서 유기물의 분자량이 저분자화 되어 생분해성이 증가(김, 1999)하는 등의 변화가 일어나는 것으로 보고하고 있다.

3.6. 활성탄 실험

활성탄은 유기물을 흡착으로 제거하는 능력을 가지고 있다. 그러므로 입상활성탄을 이용하여 풍화된 유탁해수에 포함된 용존유기물을 제거하는 실험을 실시하였다. 모래여과는 흡착 이외의 영향을 알아보기 위하여 비교실험 대상으로 사용하였다. Fig. 9, Fig. 10은 활성탄의 여과에 의한 E₂₆₀와 DOC의 제거율을 나타내었다. Fig. 9에서 보는 것과 같이 활성탄의 여과에서는 E₂₆₀은 제거율이 98%로 나타났으나 모래여과에서는 약 9%가 제거되었다. Fig. 10에서 활성탄 여과에서 DOC의 제거율은 94%를 나타내고 있으나 모래여과에서는 6%를 나타내고 있다. 이것은 대부분의 용

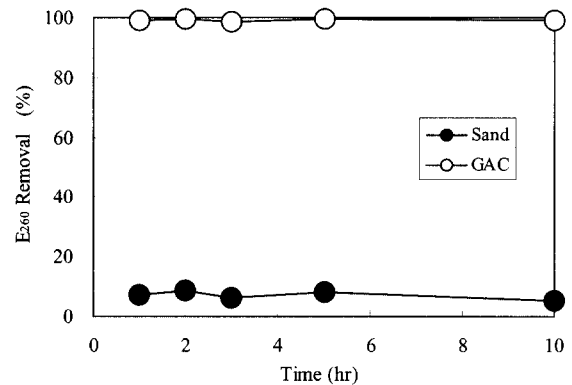


Fig. 9. Removal efficiency of E₂₆₀ by GAC filtration.

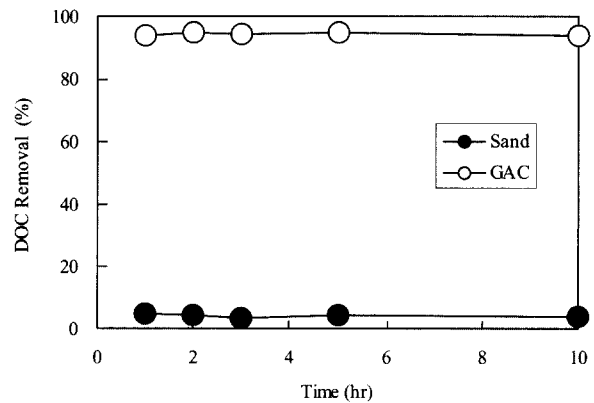


Fig. 10. Removal efficiency of DOC by GAC filtration.

존유기물이 활성탄의 흡착에 의해서 제거되었다고 할 수 있다. 활성탄의 흡착능은 여과시간이 경과함에 따라서 감소하므로 장기간의 실험을 통하여 흡착능의 변화를 알아보는 것이 필요하다. 그러나 실제 실험에서는 풍화된 유탁해수를 많이 만드는 것이 어려워 장기간 실험을 행하지 못했다. 본 실험은 입상활성탄을 사용하여 약 10시간 여과한 결과 DOC와 E₂₆₀은 잘 제거되는 것으로 나타났다.

4. 결 론

풍화된 유탁해수를 대상으로 하여 그 속에 포함된 용존 오염물질을 제거하는 방법으로 각 공정을 평가하여 역삼투압 방식의 해수 담수화에서 전처리 공정으로서 사용가능성을 알아보았다.

풍화된 유탁해수에 존재하는 DOC는 미생물의 분해가 일어나지 않는 난분해성 유기물로 나타났다. 철을 사용한 응집에서는 DOC의 제거율이 25%, PAC에서는 약 10%가 제거되는 것으로 나타났다. 분자량 분획이 500인 한외여과막을 사용하여 처리한 결과 DOC는 21%, E₂₆₀은 42%가 제거되었다. DOC의 제거율은 UV처리에서 4%이었으나, UV/O₃와 UV/H₂O₂처리에서 약간 증가하였다. E₂₆₀의 경우 120분까지 처리한 결과 UV처리에서 제거율이 11%를 나타내었으나 UV/O₃와 UV/H₂O₂의 경우 제거율이 약 63%와 55%로 높아졌다. 활성탄 여과에서는 10시간 통수한 결과 DOC의 평균 제거율이 94%, E₂₆₀은 98%로 나타나 거의 완벽하게 제거되는 것으로 나타났다. 그러므로 역삼투압 방식의 해수담수화에서 전처리공정으로 사용하는 경우 용존유기물의 제거에서는 활성탄의 여과가 가장 우수한 것으로 나타났다.

참고문헌

김우항, 정수처리에서 생물활성탄의 전처리로서 고급산화처리법의 평가, *한국환경과학회지*, **8**(6), pp. 725-730 (1999).
한국수자원공사, 해수의 담수화 시스템 및 적용방안 연구 (3차년도), *한국수자원공사* (1998).

金城 義信, 沖繩縣における大規模海水淡水化施設の概要, *日本海水學會誌*, **50**(4), pp. 273-279 (1996).
木村 尚史, 海水淡水化技術の動向と課題 逆浸透法, *日本海水學會誌*, **50**(4), pp. 216-219 (1996).
後藤 藤太郎, 海水淡水化技術の現状と將來, *日本海水學會誌*, **50**(4), pp. 211-215 (1996).
後藤 藤太郎, ベルンヤ灣岸への石油流出および海水淡水プラントへの影響と對策, *日本海水學會誌*, **45**(5), pp. 253-258 (1991).
小比賀 秀樹, 海洋汚染油の生物化學的處理技術, *水處理技術*, **37**(7), pp. 325-330 (1996).
財團法人 石油産業活性化センター, 油濁汚染海水淨化技術開發調査 (1998).
瀧口 洋, 石油による環境汚染とそのクリンアップ, *水處理技術*, **37**(4), pp. 171-180 (1996).
東 國茂, 海洋の油汚染, *水處理技術*, **31**(9), pp. 467-476 (1990).
Darton E. G. and Buckley E., Thirteen years experiences treating a seawater, RO plant, *Desalination*, **134**, pp. 55-62 (2001).
Gilron J., S. Belfer, P. Vaisanen and M. Nystrom, Effects of surface modification on antifouling and performance properties of reverse osmosis membranes, *Desalination*, **140**, pp. 167-179 (2001).
Hodgkiess T., Hanbury W. T., Law G. B. and Al-Ghasham T. Y., Effect of hydrocarbon contaminants on the performance of RO membranes, *Desalination*, **138**, pp. 283-289 (2001).
Karakulski K. and Morawski W. A., Purification of copper wire drawing emulsion by application of UF and RO, *Desalination*, **131**, pp. 87-95 (2000).
Mark Wilf and Kenneth Klinko, Effective new pretreatment for seawater reverse osmosis systems, *Desalination*, **117**, pp. 323-331 (1998).
Nicos P. Isaias, Experience in reverse osmosis pretreatment, *Desalination*, **139**, pp. 57-64 (2001).
Ohya H. et al., Effects of pore size on separation mechanisms of microfiltration of oily water, using porous glass tubular membrane, *Journal of Membrane Science*, **145**, pp. 1-14 (1998).
Payne, J.R. et al, Photochemistry of petroleum in water, *Environ. Sci. Techno.*, **19**, pp. 569-579 (1985).