

금속성 응집제와 모노클로라민의 상호작용이 Polyamide계 RO막 성능에 미치는 영향

Combined Effects of Metal Coagulants and Monochloramine on Polyamide RO Membrane Performance

김경화¹ · 홍승관^{1,*} · 박찬혁² · 윤성로³ · 홍성표³ · 이종화³

Kyunghwa Kim¹ · Seungkwan Hong^{1,*} · Chanhyuk Park² · Seongro Yoon³ · Seongpyuo Hong³ · Jonghwa Lee³

1 고려대학교 공과대학 사회환경시스템공학과
2 한국과학기술연구원 수질환경 및 복원연구센터
3 (주) 새한 기술연구소

(2006년 6월 13일 논문 접수: 2006년 8월 4일 최종 수정논문 채택)

Abstract

The bench-scale chlorine exposure study was performed to investigate the effect of pretreatment by free chlorine and monochloramine (NH₂Cl) on the performance of RO membranes made of polyamide (PA). Feed monochloramination at 2mg/L did not cause significant productivity loss compared to free chlorine. However, metal coagulants reacted with monochloramine, the PA membrane suffered from a gradual loss of membrane integrity by chlorine oxidation, which was characterized as a decrease in salt rejection. Especially, RO membranes exposed to alum coagulants with monochloramine revealed the salt rejection lower than those exposed to iron coagulants. XPS membrane surface analysis demonstrated that the chlorine uptake on the membrane surface increased and carbon peaks were shifted significantly when exposed to alum coagulants with monochloramine.

Key words: Polyamide (PA) RO Membrane, Monochloramination, Metal Coagulants, Membrane Degradation

주제어: PA RO막, 모노클로라민, 금속성 응집제, 막 성능 저하

1. 서론

1970년대부터 상수도시설에 대한 집중적인 투자로 2005년 국내 상수도 보급율은 90.1%에 도달하였으나 (환경부 상수도통계, 2005), 1989년 수질오염에 대한

기사가 전국적으로 큰 반향을 모으며 보도되기 시작한 후에는 각종 음용수 관련 수질 기준이 강화되고 있다. 또한, 삶의 질에 대한 기대 증가로 점차 고도정수처리 기술의 발전을 촉진하고 있으며, 막여과 공정은 가장 적합한 미래 정수처리 기술 중 하나로 인식되고 있다. 이들 중, 역삼투막(RO; Reverse Osmosis)

*Corresponding author Tel: +82-2-3290-3322, FAX: +82-2-928-7656, E-mail: skhong21@korea.ac.kr (Hong, S.K.)

은 해수담수화 공정을 중심으로 많이 사용되어 왔으나, 최근 미국에서는 취수원 수질이 좋지 않은 지역에 적용되어 음용수를 공급하고 있는 사례도 이미 일반화되어 있다. 하지만, 막여과 공정 운영에서 미생물 번식에 의한 생물학적 막오염(biofouling)은 일단 발생하면 회복이 거의 불가능하므로 이에 대한 중요성이 크게 인식되고 있다(Ridgway and Flemming, 1996). 가장 효과적인 생물학적 막오염 제어 방법은 살균제(biocides)의 사용인데, 염소는 기존 음용수 처리에서 가장 많이 쓰는 산화제이지만, 막여과 공정에서 사용시 막 구조의 변형 및 손상을 일으킬 수 있다(Kawaguchi, 1984; Lowell, 1987; Avlonists, 1992; Glater et al., 1994). 특히 상업적으로 널리 사용되고 있는 PA(Polyamide)계 RO막은 미소량의 염소에도 쉽게 손상되어 성능이 크게 저하되므로, 일반적으로는 미생물 제어를 위해 염소를 주입한 후, 막으로 유입되기 전 화학적으로 잔류 염소를 제거함으로써 막과 염소의 직접적인 접촉을 방지한다. 하지만, 이러한 방법도 장기적으로는 생물학적 막오염을 방지하는 데는 큰 효과가 없어 근본적으로는 염소와 유사한 산화력을 가지면서도 RO막의 구조에는 큰 손상을 입히지 않는 산화제 사용이 필요 시 되고 있다.

이러한 노력으로 최근에는 염소보다 산화력이 작지만, 관망 시스템 등에서 박테리아 성장을 제어하는데 지속적인 효과를 보이며, 소독 부산물(DBPs) 형성도 적다고 알려진 모노클로라민(NH_2Cl)의 사용이 시도되고 있다(USEPA, 1999). 한편, 전처리 공정에서 사용되는 금속성 응집제인 alum 및 iron이 클로라민과 반응하여 막 성능에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있으나(Gabelich et al., 2002, 2005; Vikesland and Valentine, 2000, 2002), 일부 결과를 통해 금속성 응집제의 영향에 대한 가설을 제시한 결과이며 실험을 통해 입증한 체계적인 연구가 이루어지지 않았다. 따라서, 본 연구는 소독제(염소, 모노클로라민)에 따른 막 성능의 영향 비교와 금속성 응집제와 모노클로라민의 상호작용이 RO막 성능에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 모노클로라민 제조

본 연구에서는 염소와 모노클로라민이 PA계 RO막 성능에 미치는 영향을 파악하기 위해서, 3차 증류수(D7429-33, Easy pure RO system, Labscience, South Korea)에 원하는 염소 및 모노클로라민 농도를 제조하여 사용하였다. 염소 농도는 차아염소산나트륨(NaOCl 12%, Showa Ltd., Japan)을 희석하여 사용하였으며, 모노클로라민의 농도는 USEPA방법에 따라 제조하였다. 모노클로라민은 암모니아(NH_3)와 염소(HOCl)의 화학적 반응으로 생성되며, pH가 7.0 - 8.5 범위에서 빠르게 반응하여 연속적인 경쟁 반응을 통해 무기성 클로라민(inorganic chloramines)을 형성한다(White, 1992). 이러한 경쟁반응은 pH에 의한 영향을 받으며, Cl_2 와 N의 비율($\text{Cl}_2 : \text{N}$)에 따라 크게 좌우된다. 특히, 모노클로라민은 $\text{Cl}_2 : \text{N}(\text{w/w}) = 5 : 1$ 이하에서 생성되는데, 7.6 : 1로 증가하면 파괴점 반응(breakpoint reaction)이 발생하여 잔류 염소가 감소하게 된다. 따라서, 파괴점 반응을 일으키지 않은 상태에서 안정적인 모노클로라민 형성을 위해 NH_4Cl 과 NaOCl 수용액 각각을 $\text{Cl}_2 : \text{N} = 4 : 1$ (w/w)로 반응시켜 표준용액을 제조하였다(USEPA, 1999). 염소와 모노클로라민 농도는 DPD/FAS 적정법(N, N-diethyl-p-phenylenediamine ferrous titrimetric method) (Standard Method, 19th edition, 4500Cl A)과 DR5000 (HACH, USA)을 사용하여 측정하고 확인하였다.

2.2. 모노클로라민 노출시험

모노클로라민과 금속성 응집제의 반응이 RO막의 성능 평가에 미치는 영향을 파악하기 위해, 적정 농도를 RO막 표면에 직접적으로 노출시키는 실험을 수행하였다. 모노클로라민의 노출농도는 2mg/L과 10mg/L으로 하였고, 금속성 응집제는 $\text{Al}(\text{III})$ ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, FW : 342.15) 과 $\text{Fe}(\text{III})$ ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, FW : 399.88)를 사용하였으며, 2mg/L as Al와 2mg/L as Fe으로 주입하였다. 모노클로라민 노출 시험에 사용한 막은 PA계 TFC(Thin Film Composite)막인 S사의 상업용 내오염성

RO(Fouling Resistant Membrane; FRM)막으로 직경이 1.8inch, 길이가 12inch인 나선형 모듈(spiral wound module)을 평막 상태로 절단하여 사용하였다. 노출시험은 1L의 갈색 Nalgene병에 각각의 노출농도에 해당하는 염소와 모노클로라민 용액을 채우고 절단한 막을 넣어 막표면과 쉽게 접촉할 수 있도록 하였다. 노출시험 1주일 동안 지속되었고 시간에 따라 감소하는 염소와 모노클로라민의 농도를 일정하게 유지하기 위해 하루에 한 번씩 새롭게 제조한 용액으로 교체하였다. 교체 시에는 응집제도 새롭게 제조하여 주입하였으며, 모노클로라민 노출에 의한 RO막의 표면 분석을 위해 노출시험이 끝난 후에는 일정한 수분상태를 유지하여 5°C 냉장보관 하였다.

2.3. Bench-scale 막 성능 실험

1주일 동안 모노클로라민에 노출시킨 RO막의 성능을 좀 더 체계적으로 연구하기 위해 bench-scale 막 여과 장치를 이용하여 기본적인 막 성능을 평가하였다. 십자류 여과(cross-flow)방식으로 테스트를 수행하였으며, 실험 cell은 stainless steel로 구성되어 있고, cell 크기는 길이 15cm, 폭 10cm, 높이 0.25cm로 평막의 유효면적은 $1.5 \times 10^{-2} \text{m}^2$ 이다. Bench-scale 막 여과 장치의 구성도는 Fig. 1에 나타내었으며, 냉각기(Recirculating Chiller, Watermaster, Dongwha Cooling System)에 연결된 stainless 코일이 유입탱크에 담긴 간접 냉각방식으로 25°C를 일정하게 유지하며, 유입탱크내의 유입수는 펌프(OTIS · LG Elevator Company)를 통해 막으로 유입된다. Cross-flow 유속과 유입압력은 by-pass 밸브, needle 밸브를 사용하여

조절하였으며, 미세 압력조절은 back pressure regulator를 사용하였다. 유입, 농축 유량은 Blue White사의 유량계를 이용하여 실시간으로 측정하였으며, 유출 유량은 5분간 비커에 담아 무게를 측정하고 유량으로 환산하였다. 한편, 유출 및 농축수는 원수 유입탱크로 반송시키는 batch 식 실험을 수행하였다.

RO막의 성능은 크게 생산성과 제거율로 구분하여 평가하였으며, 막의 생산성은 식(1)과 같은 물질이동계수(K_w)로 나타내었으며, 손상으로 인한 막의 성능저하를 K_w 의 변화로 평가하였다.

$$K_w = \frac{J_w}{(\Delta P - \Delta \pi)} \quad (1)$$

(J_w = 용매(물) flux, ΔP = 압력차, $\Delta \pi$ = 삼투압차)

한편, 제거율은 막 특성으로 제시되고 있는 염 제거율(식(2))로 TDS(Total Dissolved Solid) 측정을 통해 평가하였다.

$$R = \frac{C_j - C_p}{C_f} \quad (2)$$

(C_j = NaCl 유입 농도, C_p = NaCl 유출 농도)

Bench-scale 막 성능 실험이 완료된 막은 수분을 유지한 상태로 냉장보관한 후, XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)(ESCA 2000, VG microtech, UK)를 이용한 막 표면 분석으로 손상 여부를 확인하였다. 분석에 사용된 XPS는 CHA(Concentric Hemispherical Analyzer)타입으로 0~2500eV의 energy analysis range를 가지며, nine channeltron의 detector system으로 이루어져 있으며, Mg/Al를 twin anode x-ray source로 사용한다. 한편, 기본적인 막 표면 특성으로 표면 전하는 SPA(Streaming Potential Analysis, BI-EKA, Brookhaven Instruments, USA)를 사용하여 pH의 변화에 따라 측정하였으며, 친/소수성(hydrophobicity)여부는 goniometer(Ramé-hart Inc., USA)를 이용해 막 표면에 물을 떨어뜨려(sessile drop method) 생기는 접촉각(contact angle)을 측정하여 판단하였다. 막의 표

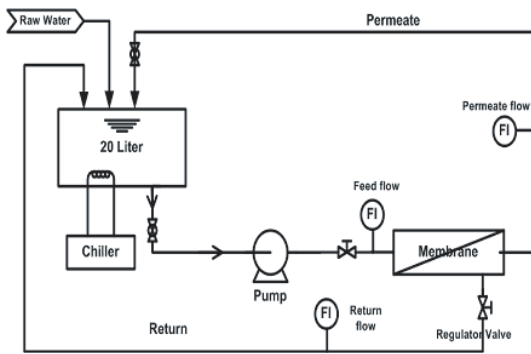


Fig. 1. Schematic diagram of bench-scale RO units.

면 전하는 electrophoretic mobility 측정으로 -17.43mV(pH = 6.5)였으며, 접촉각은 36.5°로 소수성에 가까운 특성을 지니는 것으로 나타났다.

3. 결과 및 토의

3.1. 염소 및 모노클로라민 노출에 의한 막 성능 비교

RO막의 생물학적 막오염을 방지하기 위해 전처리로 사용되는 산화제는 막 성능에 영향을 미치고 있어 본 연구에서는 염소와 모노클로라민에 대한 막 성능을 비교, 분석하였다. 염소와 모노클로라민 사용에 의한 RO막의 성능 비교를 위해 각각의 농도를 2mg/L로 유지하였으며, 일정 시간 동안 노출시킨 후 bench-scale여과 실험을 통해 물질이동계수(K_w)와

염제거율을 평가하였다. 한편, PA막의 구조상 미량의 염소에도 화학적 구조가 쉽게 변화하여 막 성능이 저하되므로 노출농도가 높을 경우 모노클로라민과의 상대적인 막 성능 비교가 불가능하므로 비교적 낮은 상태의 노출농도를 유지하였다. Fig. 2은 염소와 모노클로라민을 2mg/L로 노출 시킨 후의 물질이동계수(K_w)와 염제거율을 나타낸 결과이다. 염소에 노출시킨 막에서 K_w 가 더 큰 결과를 나타내었는데, 이는 막 표면이 손상되어 flux가 증가하는 결과이다. 또한, 막 손상 정도에 따라 염제거율이 감소하게 되는데, 모노클로라민에 노출시킨 막이 염소에 노출시킨 막보다 염제거율이 높게 나타나고 있어 막 손상이 덜 발생하는 것을 볼 수 있었다. 따라서, 전염소처리 산화제로서 모노클로라민의 사용은 막 표면의 손상 정도가 적어 PA계 RO막 사용시 매우 유리한 것으로 판단된다.

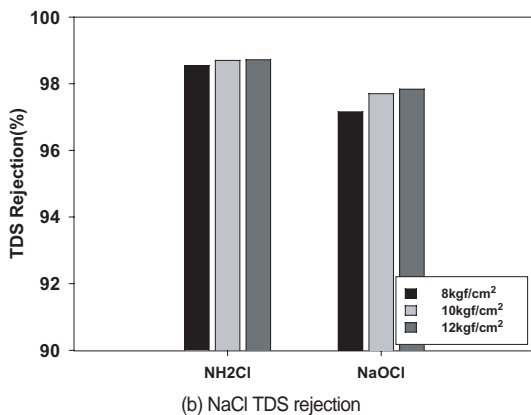
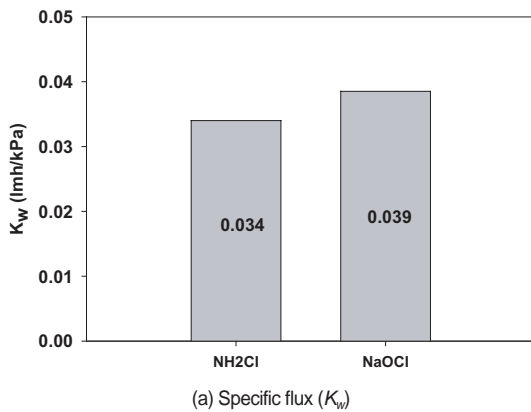


Fig. 2. Membrane performance of free chlorine and monochloramine.

3.2. 금속성 응집제에 의한 막 성능 비교

RO막으로 유입되기 전, 전염소처리와 함께 응집 공정 등을 사용하게 되는데, 금속성 응집제인 alum 및 ferric sulfate이 모노클로라민과의 반응으로 막 성능에 영향을 미치는 것으로 알려져, 본 연구에서는 금속성 응집제에 따른 막 성능을 체계적으로 평가하였다. 이를 위해, 금속성 응집제만 노출시킨 막과 응집제와 모노클로라민을 함께 노출시킨 막을 사용하여 응집제 자체에 대한 RO막 성능을 비교하였다(Fig. 3). 막의 성능은 본 노출 실험을 통한 염제거율($R_{\text{experimental}}$)을 증류수에만 노출시킨 막의 염제거율

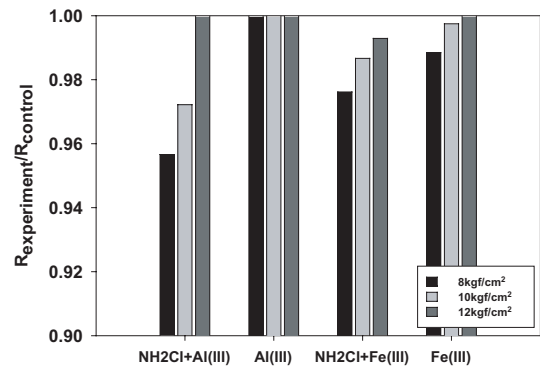


Fig. 3. Membrane performance of metal coagulants with or without monochloramine.

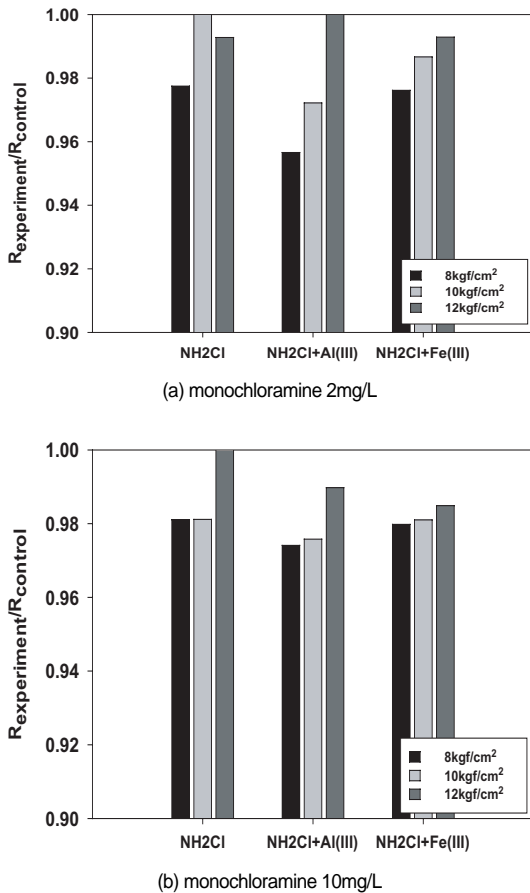


Fig. 4. Membrane performance of metal coagulant with variable monochloramine dose.

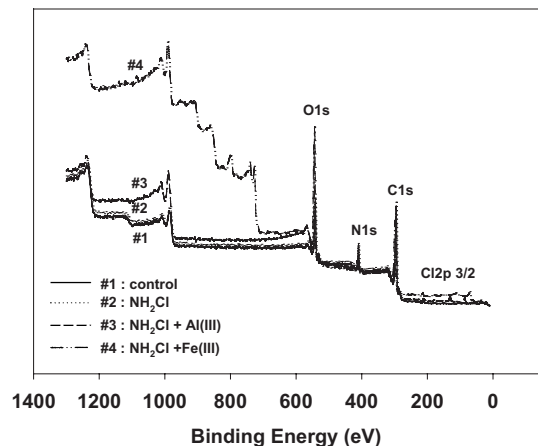
($R_{control}$)로 나누어 평가하였다. 금속성 응집제만 노출시킨 막의 염제거율은 금속성 응집제와 모노클로라민을 함께 노출시킨 염제거율보다 높게 나타나고 거의 1에 가까운 값을 보이기 때문에, 금속성 응집제 자체에 의한 영향은 거의 없는 것으로 판단된다.

한편, 금속성 응집제와 모노클로라민을 동시에 사용할 경우의 막 성능을 모노클로라민 농도 변화에 따라 조사하였다(Fig. 4). 금속성 응집제로 사용한 alum과 ferric sulfate는 각각 2mg/L as Al과 2mg/L as Fe으로 일정하게 노출시켰으며, 모노클로라민은 2mg/L과 10mg/L으로 변화하였다. 그 결과, 모노클로라민만으로 인한 막 성능의 저하가 어느 정도 관찰되었으며, ferric sulfate보다는 alum에 의한 염제거율 저하가 다소 큰 것으로 나타났다. 모노클로라민 노출 농도에

따른 막 성능은 큰 차이를 보이지 않았으며, 사용한 압력 상승에 따른 염제거율 상승만 나타나는 일반적인 결과를 보이고 있어, 본 연구의 노출 농도 범위 내에서는 막 성능에 큰 영향이 없는 것으로 판단된다.

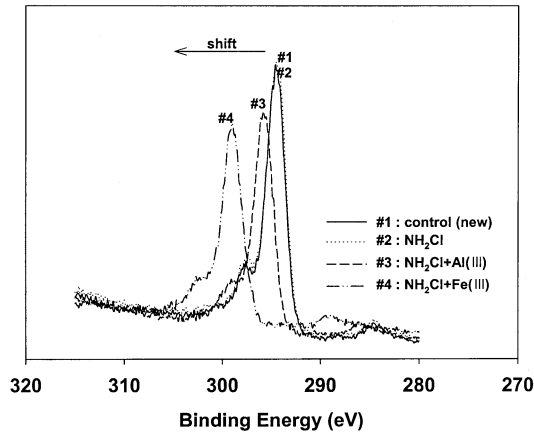
3.3. 막 표면 분석을 이용한 성능 평가

Bench-scale 막 성능 실험이 완료된 막은 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석을 수행하여 막의 성능 저하를 유발하는 막의 화학적 구조 및 변형에 대한 타당성을 입증하였다. 한편, 전기 음성도(electron negativity)가 매우 큰 염소는 다른 물질과 결합할 경우 원소를 강하게 끌어당겨 결합에너지가 상승하게 되며, XPS분석을 통해 결합에너지가 크게 측정될 경우 염소와 결합하고 있음을 확인할 수 있다. 따라서, 결합에너지 survey Fig. 5를 바탕으로 탄소(carbon)의 narrow peak Fig. 6을 살펴본 결과, 3차 류수에 노출시킨 막(control)과 모노클로라민 2mg/L에 노출시킨 막의 결합에너지가 거의 유사하게 나타나고 있어 모노클로라민 자체는 탄소 구조의 변형에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 하지만, 모노클로라민이 금속성 응집제와 반응했을 때는 결합에너지의 화학적 이동(chemical shift)이 발생하는데, 이러한 결합에너지의 이동은 PA막을 구성하는 polymer 구조와



#1 : Control
#2 : NH₂Cl(2mg/L)
#3 : NH₂Cl(2mg/L) + Al(III)(2mg/L)
#4 : NH₂Cl(2mg/L) + Fe(III)(2mg/L)

Fig. 5. XPS binding energy survey curve.



#1 : Control
 #2 : NH_2Cl (2mg/L)
 #3 : NH_2Cl (2mg/L) + Al(III) (2mg/L)
 #4 : NH_2Cl (2mg/L) + Fe(III) (2mg/L)

Fig. 6. XPS carbon narrow peak analysis.

염소와의 결합 여부를 보여주는 것이다. 본 실험 결과, bench-scale 여과 실험에서의 막 성능 평가 결과와 일치하게 금속성 응집제를 모노클로라민과 동시에 사용할 경우, 염소와의 결합이 많이 발생하여 RO막 표면에 손상이 커지는 결과를 나타냈다.

한편, 금속성 응집제와 모노클로라민을 노출시킨 막의 염소 결합이 증가하는 것은 막 표면의 염소 함유비로 확인이 가능한데, 모노클로라민만 노출된 막에 비해 응집제와 동시에 노출된 막에서 염소 함유비가 높게 나타나는 것은 이러한 사실을 명확하게 입증한다. Fig. 7은 막 표면에서의 염소 함유비를 나타내고 있으며, 모노클로라민 노출실험에 의한 염소 함유량($\text{Cl}_{\text{experimental}}$)을 3차 증류수 노출 상태의 염소 함유량($\text{Cl}_{\text{control}}$)으로 나눈 값으로 평가하였다. 그 결과, 표면의 염소 함유량은 모노클로라민만 노출된 경우 많지 않았으며, ferric sulfate 사용에 의한 결과도 유사하였다. 하지만, alum 사용에 의한 막 표면의 염소 함유량은 2배 이상 확인되어, alum 응집제와 함께 모노클로라민을 사용할 경우, 막 표면에서 염소결합을 가중시켜 PA계 RO막의 화학적 구조 변형을 쉽게 일으킴으로써 막 손상을 크게 유발한 것으로 추정된다. 이와 같은 금속성 응집제와 모노클로라민의 상호작용의 메커니즘에 대한 구체적인 연구 결과는 아직 전무하다. 한편 Vikesland의 연구결과에 따르면(Vikesland

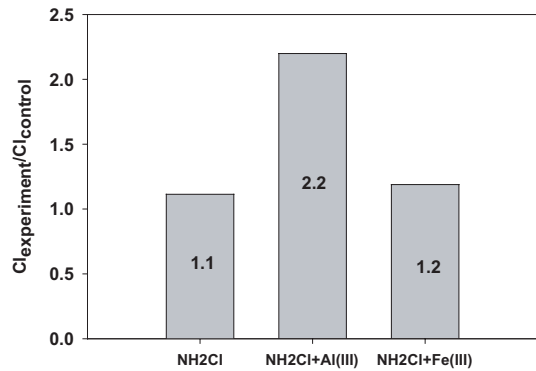


Fig. 7. Chlorine uptake on the membrane surface.

and Valentine, 2000, 2002), ferric iron이 모노클로라민과 반응할 때 중간생성물인 $\cdot\text{NH}_2$ (amidogen radical)라디칼을 형성한다는 가설을 발표한 바 있으나 아직까지 alum 응집제에 대한 연구는 활발하지 않다. 그러므로 이러한 부분에 대해 향후 연구의 필요성을 인식할 수 있으며, 본 연구를 바탕으로 지속적 결과를 도출하고 있다.

5. 결론

RO막을 지표수 처리에 사용함에 있어서 미생물에 의한 생물학적 막오염의 제어는 매우 중요한 일이다. 이를 위해 소독제로 사용하는 chlorine은 미량으로도 PA계 RO막 성능에 영향을 미치므로, 약산화제인 모노클로라민의 사용이 검토되고 있으며, 본 연구에서는 금속성 응집제 사용에 의한 영향과 함께 모노클로라민에 의한 막 손상을 체계적으로 비교, 분석하였다. 모노클로라민에 노출된 막은 염소에 노출된 막에 비해 염제거율이 높고 K_{ow} 가 적게 측정되어 막손상 정도가 적음을 알 수 있었다. 한편, 응집제 종류에 따른 막의 성능 평가 결과, alum 응집제를 사용한 경우, ferric sulfate를 사용한 경우보다 염제거율이 감소하는 것으로 나타나 막 손상이 일어남을 확인하였다. 또한, XPS 분석을 통해 막의 화학적 구조 변형에 대한 구체적 근거를 제시하여 막 성능 저하를 입증하였다. 모노클로라민 자체는 막의 탄소 구조에 직접적으로 영향을 미치지 않았으나, 금속성 응집제와 반응하면 결합에너지가 이동 되면서 염소의 결합이 가중되어 막의 구조가 변형되고 성능이 저하되는 것으로 나타

났다. 따라서, PA계의 RO막을 사용하는 데 있어서 모노클로라민에 대한 막 손상 메커니즘과 함께 금속성 응집제에 대한 영향을 파일럿 규모에서 연구할 필요가 있으며, 화학적 메커니즘을 이해하여 기존 RO막에 비해 내염소성이 뛰어나면서도 염제거율 및 flux가 저하되지 않는 RO막(CRM: Chlorine Resistant Membrane)의 개발이 요구되고 있다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 공통핵심기술개발사업(과제번호: 10020287) “내염소성 역삼투 분리막 개발” 과제의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. 환경부 (2005) 상수도 통계.
2. APHA AWWA, and WEF (1995) *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th Ed, 4500 Cl A
3. Avlonitis, S., Hanbury G., Hodgkiss, T. (1992) Chlorine degradation of aromatic polyamides, *Desalination*, **85**, pp. 321-334.
4. Connell, G.F. (1996) *The chlorination/chloramination handbook*, Water Disinfection Series, AWWA, pp. 43-44.
5. Gabelich, C.J., Yun, T.I., Coffey, B. M., Suffet, I.H. (Mel) (2002) Effects of aluminum sulfate and ferric chloride

- coagulant residuals on polyamide membrane performance, *Desalination*, **150**, pp. 15-30.
6. Gabelich, C.J., Frankin, J.C., Gerringer, F.W., Ishida, K.P., Suffet, I.H. (Mel) (2005) Enhanced oxidation of polyamide membranes using monochloramine and ferrous iron, *Journal of Membrane Science*, **258**, pp. 64-70.
 7. Glater, J., Hong, S., Elimelich, M. (1994). The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination*, **95**, pp. 325-345
 8. Kawaguchi T. Tamura H. (1984) Chlorine-resistant membrane for reverse osmosis. I. Correlation between chemical structures and chlorine resistance of polyamides, *J. Applied Polymer Science*, **29**, pp.3359-3367.
 9. Lowell, J., Friesen, D., McCray, S., McDermott, S., Brose, D., Ray, R. (1987) *Model Compounds as Predictors of Chlorine Sensitivity of Interfacial Polymer RO Membranes*. Bend Research, Bend, OR.
 10. Ridgway, H., Flemming H. (1996) *Membrane Biofouling, in Water Treatment Membrane Processes*, AWWARF, McGraw Hill.
 11. USEPA. (1999) *Alternative disinfectants and oxidants guidance manual*. (EPA 815-R-99-014).
 12. Vikesland, P. J., Valentine, R. L. (2000) Reaction pathways involved in the reduction of monochloramine by ferrous iron, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, pp. 83-90.
 13. Vikesland, P.J., Valentine, R.L. (2002) Modeling the kinetics of ferrous iron oxidation by monochloramine, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, pp. 662-668.