



역삼투막을 이용한 해수담수화 플랜트에서 전처리 공정 기술

An Overview of the Pretreatment Processes in Seawater Desalination Plants using Reverse Osmosis Membranes

안창훈 · 이원일 · 윤제용*

Chang Hoon Ahn · Wonil Lee · Jeyong Yoon*

서울대학교 화학생물공학부

(2009년8월26일 접수, 2009년 12월1일 수정, 2009년 12월10일 채택)

Abstract

Seawater desalination process using a reverse osmosis (RO) membrane has been considered as one of the most promising technologies in solving the water scarcity problems in many arid regions around the world. To protect RO membrane in the process, a thorough understanding of the pretreatment process is particularly needed. Seawater organic matters (SWOMs) may form a gel layer on the membrane surface, which will increase a concentration polarization. As the SWOMs can be utilized as a substrate, membrane biofouling will be progressed on the RO membrane surface, resulting in the flux decline and increase of trans-membrane pressure drop and salt passage. In the middle of disinfection, an optimal chlorine dosage and neutralizer (sodium bisulfite, SBS) should be practiced to prevent oxidizing the surface of RO membranes. Additional fundamental research including novel non-susceptible biofouling membranes would be necessary to provide a guide line for the proper pretreatment process.

Key words : Seawater desalination, Reverse Osmosis (RO) membrane, Membrane biofouling, Pretreatment process, Seawater organic matter (SWOM)

주제어 : 해수담수화, 역삼투막, 막오염, 전처리 공정, 해수 내 유기물질

1. 전반적인 해수 담수화 현황

최근 우리나라에서 막분리 공정을 이용한 해수처리에 대한 관심이 증가되고 있다. 특히, 역삼투막을 이용한 해수의 담수화 공정은 현재 추진 중인 녹색성장과 맞물려 앞으로 환경 기술발전에 많은 영향을 줄 것으로 기대된다. 하지만, 이러한 신기술에 대하여 과도한 기대감이나 막연한 불안감을 가지는 것은 올바른 공학자의 자세라 볼 수 없다. 그 동안 우리나라에서는 미개척분야로서 많은 관심

을 받지 못하였으나, 세계적인 추세에 발맞추어 2006년 12월 해수담수화 플랜트 사업단을 출범시켰다. 국토해양부에서 발족한 이 사업단은 총괄기관으로서 광주과학기술원 (GIST)를 중심으로 4 개의 핵심과제로 나누어 운영하고 있다 (www.seahero.org). 저에너지 (low energy), 대형화 (large scale) 그리고 고안정성 (low fouling)의 3 L 기술을 확보하기 위해 총 5년 8개월 동안 3단계로 사업을 추진하며 세계최고의 역삼투 해수담수화 기술 확보를 목표로 하고 있다. 본 난에서는 역삼투막을 사용하는 해수담수화

* Corresponding author Tel:+82-2-880-8927, Fax:+82-2-880-8941, E-mail: jeyong@cnu.ac.kr(Yoon, J.Y.)

의 전체 공정 중에서 본 막분리공정 보다는 전처리 부분의 현황에 대하여 집중적으로 살펴보았다.

금세기 들어 폭발적인 인구증가와 더불어 지구상의 기후 변화로 인해 지속적인 수자원 유지 및 관리가 세계적인 화두로 떠오르고 있다. 지구 온난화 현상으로 인해 각 대륙 별로 물 부족 현상이 진행되고 있으며 여러 지역에서 인류 활동에 필수적인 지표수 및 지하수가 고갈되고 있다. 특히, 많은 개발도상국의 경우, 도시들이 빠르게 형성되고 각 도시들을 잇는 메트로폴리탄으로 성장하고 있으나, 요구되는 수량과 수질을 동시에 만족시키면서 공급하기에는 역부족이다. 이에 따라 중동지역을 중심으로 지표수의 97% 이상을 차지하는 해수를 효과적으로 처리하여 음용수로 공급하려는 노력이 증대되고 있다 (Kim et al., 2009). 이러한 해수담수화 플랜트는 전세계의 2/3가 사우디아라비아, 아랍에미레이트 연합 (UAE), 오만 등의 중동국가들에 위치해 있고 특히 쿠웨이트와 카타르는 물 소비량의 100% 전부를 해수담수화에 의존하고 있다 (Mehdizadeh, 2006). 2004년도 기준으로, 전세계적으로 10,350개의 해수담수화 플랜트가 있고 여기서 생산되는 물은 하루에 3,700만 톤이나 된다 (IDA, 2004).

해수의 담수화 (seawater desalination) 공정은 크게 증발법 (wet oxidation), 전기투석 (electro-dialysis, ED), 그리고 역삼투 막분리 공정 (reverse osmosis, RO) 등으로 분류할 수 있다 (Greenlee et al., 2009). 열원을 이용하는 증발법은 유체의 흐름 양상에 따라 다단증발법 (multi-stage flash, MSF) 과 다중효용법 (multi-effect distillation, MED) 으로 나뉜다 (Greenlee et al., 2009). 역삼투 막분리 공정은 일가 (예, Na^+ , K^+ , Cl^- , Br^- , 등.) 및 이가 (예, Mg^{+2} , Ca^{+2} , SO_4^{2-} , 등)의 이온들까지 거를 수 있는 역삼투막 (RO) 을 메인 공정으로 이용하게 된다. 초기에는 해수담수화 플랜트 건설 시 대량 생산이 가능한 MED 공법으로 많이 설계 되었지만, 최근에는 에너지가 적게 소비되고 조작성이 용이하고 환경친화적인 RO 공정이 많이 선택 되고 있다. 다시 말하면, 분리막 가격이 고가이더라도 그 투자비와 공정 운전 및 막교체비용을 포함하는 운영비가 기타 다른 공정에 비해 경쟁할 수 있을 정도의 경제성이 있었기에 가능해진 것이다. 현재는, MSF 또는 MED 와 RO 를 혼용하여 담수를 생산하는 혼성 (hybrid) 공정이 적용되는 경우도 있다.

막분리법은 운전방식과 모듈 형태에 따라 분류될 수 있다. 운전방식으로는 전량여과 (dead-end filtration) 와 십자형여과 (cross-flow filtration) 로 구분된다. 십자형여과 방식은 막 표면에 축적되는 불순물의 양을 제한 할 수 있어 높은 투과수량을 유지 가능하게 하고, 막 표면 유속에 의해

여과저항을 일정하게 유지할 수 있어 연속 운전에 적합하다 (Mallevalle et al., 1996). 모듈 형태에 따라서는 나선형 (spiral wound), 중공사형 (hollow fiber), 관형 (tubular), 평판형 (plate and frame) 으로 구분된다. 나선형 모듈은 입구가 한쪽인 봉투와 같은 형태의 평막 사이에 여과수가 흐를 수 있는 공간을 두었으며, 막과 막 사이에는 격층망 (spacer) 을 두어 유입수가 흐를 수 있도록 하였다. 막과 막의 표면 사이에 폴리프로필렌 (polypropylene) 재질의 격층망을 삽입하여 와류를 증대시켜 물질전달을 촉진시키고 농도 분극 (concentration polarization, CP) 현상을 감소시킨다. 모듈은 두 장의 평막 사이에 통수가 가능한 지지체를 넣고 막의 외면에는 그물형태의 격층망을 적층시킨 후 두루마리 형태로 말아서 만든다 (Vrouwenvelde et al., 2009).

해수담수화 플랜트의 설계와 운영은 취수 되는 해수의 수질과 관련이 있다. 담수화는 달리 해수의 가장 주요한 특징 중 하나가 고농도의 염을 함유한다는 것이다. 염분은 총용존염 농도 (Total Dissolved Salt, TDS) 로 표시되며, 지역별로 차이가 있지만, 일반적으로 38,000-48,000 mg/L 범위이다 (Greenlee et al., 2009). 표준 RO 공정에서 나트륨 (Na^+) 과 염소 (Cl^-) 의 제거효율은 99.7% 이상이다. 이와 더불어 오일 성분들 및 적조 현상 등에서 발생하는 미생물들의 부산물들도 다양한 해수 성분을 구성하고 있다. 그러므로 최적의 전처리 공정 또는 막오염을 저감시킬 수 있는 역삼투막을 개발함으로써 해수담수화 플랜트의 운영 효율을 향상시킬 수 있다 (Leparc et al., 2007).

붕소 (Boron) 의 경우 수용액에서 붕소산 $[\text{B}(\text{OH})_3]$ 의 형태로 존재하며, 해수의 수질에 따라 4-7 mg/L 범위로 측정된다 (Choi et al., 2009). 이전에는 RO 막을 사용하여도 붕소의 제거효율이 75-80% 정도로 낮아 문제가 되었으며, 비교적 높은 $pK_a (=9.2)$ 를 고려하여 유입수의 pH 를 10-11 정도까지 올려 제거 효율을 증가시키는 2단 RO 공정을 고려하기도 한다 (Magara et al., 2000). 하지만, 최근에는 권고 허용농도가 완화되는 추세이며 붕소 제거에 효과적인 다양한 RO 막들이 개발됨으로써 제거율이 90% 정도로 증가되었다 (Henmi et al., 2009). 참고로 World Health Organization (WHO) 의 음용수 기준 권고 허용치는 1993년에는 0.3 mg/L 이었으나, 2004년에는 0.5 mg/L 로 상향 조정되었으며 앞으로는 2 mg/L 정도로 완화될 것으로 예상된다. 또한, 미국 캘리포니아 주 위생국 (California Department of Public Health, CDPH) 에서는 붕소의 음용수 기준 허용치는 1.0 mg/L 이다 (ww2.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Documents/Notificationlevels/NotificationLevels.pdf).

2. 해수담수화 전처리 공정

Fig. 1은 기존의 일반적인 해수담수화 공정의 전체적인 모식도이다. 전체 공정은 해수를 취수 (intake) 한 다음, RO 막에 손상을 미칠 수 있는 미세한 모래, 미생물, 유기물질 등을 물리적 또는 화학적인 방법으로 처리하는 전처리 공정, 해수의 염을 제거하여 담수화 시키는 RO 공정, 그리고 사용될 용도에 따라 탄산칼슘첨가, pH 조절, 염소주입을 하는 후처리 공정으로 나뉜다. 특히, 최적의 전처리 공정이란 본 공정에서의 막오염을 최소로 만들고 RO 막의 사용기간을 연장하여 결과적으로는 전체 공정을 경제적으로 운영하는 것이다 (Greenlee et al., 2009).

응집처리를 이용한 기존의 표준 전처리 방식은 응집제뿐만 아니라 다양한 목적을 가진 여러 가지 화학물질들을 주입한 다음 여과하게 되며, 고려되어야 할 몇 가지 단계들로 구성되어 있다. 취수 된 해수는 응집 (coagulation) 및 응결 (flocculation), 다중 여재 여과 (media filtration), 카트릿지 여과 (cartridge filter) 등의 전처리 공정을 거쳐 본 RO 공정으로 유입되게 된다. 이러한 다단계의 표준 전처리 공정을 통해 해수 원수 내의 불순물이나 입자성물질, 미생물 등이 제거된다. 먼저 입자성 콜로이드와 용존 유기물질을 제거하기 위하여 철염 (FeCl₃) 또는 양이온성 폴리머 등을 주입하여 물질을 응집시킨 다음, 다중 여재나 카트릿지 여과가 사용된다. 일반적으로, 철염과 같은 무기성 응집제의 주입량이 (5-30 mg/L) 양이온성 폴리머의 주입량 (0.1-1.0 mg/L) 보다 훨씬 많다 (Greenlee et al., 2009). 명반 (明礬, Alum) 등과 같은 알루미늄 응집제의 경우 RO 막 위에 침착이 되어 막오염을 유발시킬 수 있으므로 많이 사용되지 않고 있다. 해수담수화 공정의 경우 유입수의 막오염지수 (Silt Density Index, SDI)가 아주 높지 않으면 (< 10), 부유입자들을 크게 만들어주는 별도의 응결 (flocculation) 또는 침강 (sedimentation) 공정을 채택하

지 않으며, 대신에 무교반 응집 (inline coagulation) 방법이 쓰이기도 한다 (Greenlee et al., 2009). 취수된 해수에 기름에 의한 오염이 있을 경우, 가압공기부상법 (Dissolved Air Flotation, DAF) 공정을 추가하기도 한다. 카트릿지 여재의 공극은 1-10 μm 크기이며 5-10 μm 범위의 입자성 물질들을 여과시키게 된다.

마지막으로 미생물의 성장에 의한 막오염을 제어하기 위하여 NaOCl, 염소 (Cl₂), 오존 (O₃) 등과 같은 산화성 소독제를 주입한 다음, 무기염 침전물에 의한 스케일 형성을 억제하기 위하여 인산염 (sodium hexametaphosphate) 등의 항스케일제 (anti-scalant)를 추가로 첨가한다. 일반적으로 염소주입시 잔류염소농도가 0.5-1.0 mg-Cl₂/L로 존재하도록 조절을 해준다 (Reverter et al., 2001). 이때, 유입수의 pH를 역삼투막이 견딜 수 있는 범위 내로 조절하기 위하여 황산 (H₂SO₄)을 같이 주입한다. 유입수의 pH는 탄산칼슘의 용해도를 높이기 위하여 5-7 범위로 조절해준다. 잔류염소는 폴리아미드 (polyamide) 피막 (皮膜)을 산화시켜 RO 막표면을 손상시키기 때문에 SBS (Sodium bisulfite, NaHSO₃) 등으로 중화시킨다 (Sheikholeslami et al., 2001).

하지만, 이렇게 다단계로 화학물질들을 주입하는 표준 전처리 공정은 취수된 해수의 성상에 따라 제거효율이 유동적이며 전처리 공정의 단위조작, 유지 및 관리가 복잡하다. 이러한 단점들을 극복하기 위하여, 다양한 막분리법이 해수담수화의 전처리 공정으로 고려되고 있다. 예를 들면, 1) 정밀여과 (micro-filtration, MF)와 결합된 역삼투공정 (MF-RO), 또는 2) 한외여과 (ultra-filtration, UF)를 적용하는 역삼투공정 (UF-RO) 등의 통합분리막시스템 (Integrated Membrane System IMS)을 사용하는 경우이다 (Bonnélye et al., 2008). 참고로, 수처리에 사용되는 다양한 분리막을 공극 (pore)의 크기 또는 분획분자량 (molecular weight cut-off, MWCO)에 따라 분류 할 수

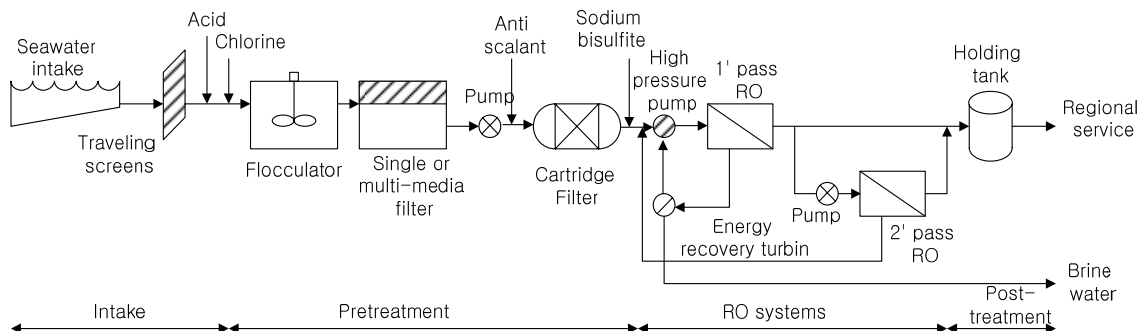


Fig 1. Schematic diagram of a conventional SWRO desalination process.

있다. MF막은 0.05~10 μm 직경의 공극을 가지며, 다른 분리막에 비해 비교적 높은 투과수량 (flux), 용이한 세척, 적용의 유연성 및 경제성 등으로 적용범위가 넓다 (Mallevalle et al., 1996). UF막은 0.01~0.1 μm 크기의 매우 작은 공극을 가지므로, 분획분자량, 즉 막이 90% 이상 걸러질 수 있는 분자량의 크기로 나타내고 있다. 제거 대상 물질은 분자량 5,000~30,000 dalton 정도의 세균, 콜로이드, 단백질, 고분자 유기물 등이 있다 (Mallevalle et al., 1996). MF 또는 UF를 이용한 전처리 이외에도 나노여과막 (nanofiltration, NF)을 이용한 전처리도 고려되고 있다 (Greenlee et al., 2009). MF/UF 는 경제적으로 운전할 수 있으며 공정을 유연하게 적용할 수 있는 장점이 있고, NF 는 해수 중의 콜로이드 및 입자성물질뿐 아니라 용존성 오염물질까지 제거할 수 있으나 처리수량이 낮다는 단점을 가지고 있다.

기존의 응집을 이용한 표준 전처리 공정과 MF/UF 전처리 공정을 비교하여 Table 1에 정리하였다. MF/UF를 사용하는 통합분리막시스템은 설치비가 기존의 전처리 공정에 비해서 0~25% 정도 더 많이 들지만 전처리 단계에서 막오염 지수 (SDI)를 상당히 저감시켜 (< 2) 전체적인 공정 운영비를 줄여준다 (Vedavyasan, 2007). 또한 미생물수도 표준 전처리 공정에 비해 상당히 줄여주므로 미생물 막오염 가능성도 줄여준다. 참고로 UF 만을 사용했을 경우, 처리수량이

60~150 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 정도 이지만 (Brehant et al., 2003), UF-RO 시스템에서는 15~24 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 으로 감소하게 된다 (Kamp et al., 2000). MF/UF 를 이용한 통합시스템에서도 아주 소량의 응집제를 투입하기도 하며, 철염 (Ferric chloride, FeCl_3)이 가장 많이 사용된다 (Brehant et al., 2003). 하지만, 부적절하게 과량 투입된 응집제는 항스케일제와 더불어 복합물질을 만들어 제거가 어려운 막오염물질을 유발시킬 수도 있다.

3. 막오염과 해수 내 유기물질 (SWOM)

3.1. 농도 분극 현상 (Concentration polarization)

유입수에 존재하는 여러가지 물질들이 RO 막표면에 침착되는 현상을 막오염 (membrane fouling)이라고 부르며, 이는 처리수질을 악화시킬 뿐만 아니라, 전체 공정을 운영하는 데 있어 커다란 경제적 손실을 가져다 준다. 막오염의 주요 인자들에는 1) 무기염 침전물 (salt precipitation), 2) 유기물질 (organics), 3) 콜로이드성 입자 (colloidal particulates), 4) 미생물 (microorganisms) 등이 있으며 (Flemming, 1997), 이들 중 특히 생물막에 의한 미생물 막오염 (biofouling)은 투과수량 (flux)을 감소시키고, 막차압 (Trans-Membrane Pressure, TMP)을 증가시키고 염분의 투과율을 증가시켜 전체 RO 공정에 악영향을 미치게

Table 1. Comparison of conventional and MF/UF pretreatment (Vedavyasan, 2007).

	표준 전처리	MF/UF 전처리	비고
시설투자비	MF/UF와 비슷함.	기존의 응집 전처리 공정 보다 다소 고비용. 하지만, 계속해서 시설비가 감소되는 추세.	MF/UF의 시설투자비가 0-25% 정도 더 높으나 그 외의 운영비는 서로 비슷하다.
사용면적	넓은 설치부지 필요	적은 면적의 부지 설치 가능	표준 전처리 대비 MF/UF의 설치 부지가 30-50% 정도 축소.
전기에너지	MF/UF 보다 훨씬 적은 에너지 가능	표준 전처리 보다 많은 전기 사용량 요구	취수 된 원수의 수질과 분리막 종류에 따라 유동적이긴 하나, MF/UF는 펌프 작동에 많은 전력이 소비.
응집제	응집제 및 다양한 첨가물질 투입.	원수 수질에 따라 응집제 사용 가능.	MF/UF는 소량의 응집제 사용.
RO 설치비	저투과수량으로 RO공정을 운전하므로 MF/UF보다 고비용	고투과수량이 가능하므로 저비용 효과.	MF/UF 공정 처리수는 SDI 값이 낮으므로, 20%정도 높은 투과수량으로 RO 공정을 운전가능.
RO 운전비	높은 막오염지수를 가진 RO 유입수로 인하여 고압에서 운전. 또한, 빈번한 RO 막세척 주기로 인한 고비용.	낮은 막오염지수와 막교체주기로 인해 저비용 효과.	MF/UF 전처리는 낮은 막오염지수를 가진 RO 유입수 생산, 비교적 저압에서 운전가능. 막세척 주기를 10-100% 감소시켜 RO 막수명 연장.

된다 (Schneider et al., 2005). 막표면 위에 부착이 된 미생물은 세포 외 고분자 물질 (Extracellular Polymeric Substances, EPS)을 분비하여 더욱 견고한 생물막으로 성장하고, 이렇게 생성된 생물막은 유속이나 다른 환경적 요인에 의해서 탈착 되게 된다. 이렇게 탈착 된 미생물은 또 다시 다른 막표면 위에 부착되어 생물막을 형성한다 (Al-Ahmad et al., 2000). 이러한 막오염은 유입수의 pH, 이온강도, 이가 양이온 (예, Ca^{2+} 및 Mg^{2+})의 존재 유무, 막 표면의 친/소수성, 표면 전하, 표면조도, 그리고 시스템에서의 운전인자인 유입수량 및 압력 등의 물리 화학적 상호 작용에 의해서 발생한다 (Hong et al., 1997; Childress and Elimelech 2000).

해수 중의 염이나 입자성 물질 또는 미생물들이 막표면에 근접하여 부착되면 끈적한 겔 층을 형성하여 수류를 방해하고 막오염 (biofouling)을 야기시킨다 (Lee et al., 2006; Ang et al., 2007). 역삼투막 표면에 부착된 유기물질들이 미생물에게 기질로 작용하고 따라서 미생물 막오염이 심화되어 막표면에 부착된 유기물질들의 밀도가 높아지게 되면, 화학적 평형을 이루기 위해 밀도가 낮은 수용액 방향으로 역확산이 일어나게 되는데, 이를 생물막에 의한 농도 분극 현상 (CP)이라고 한다. 이때, 막표면에 축적된 유기 및 무기 오염물질들은 삼투압을 증가시켜 투과수량을 감소시킨다. 이러한 현상을 부착물 박피 (薄皮)에 의한 삼투압 악화 (cake-enhanced osmotic pressure)라고 한다 (Hoek et al., 2003; Lee et al., 2006). 부유성 미생물 역시 막표면에 부착되어 생물막을 형성하게 되면 막표면과 수용액 간에 농도 차이가 생겨 CP 현상을 일으킨다. 부착된 미생물들이 세포 외 고분자 물질 (EPS)을 분비하여 생물막을 형성하게 되면, 막표면에 겔 층이 형성되어 삼투압을 증가시킬 뿐만 아니라 겔 층 내부로의 염분의 확산을 방해하여 막표면의 염의 농도를 증가시킨다. 결국 염은 RO막 내부로 침투하게 되어 처리수의 수질을 악화 시킨다. 이러한 현상을 생물막에 의한 삼투압 저하 (biofilm-enhanced osmotic pressure)라고 한다 (Herzberg et al., 2007). 농도분극 현상을 설명하기 위하여 수중 이온농도와 처리수량을 연관시키는 여러 가지 이론 식들이 개발되었으나, 아직까지 실험값과의 오차가 많으며 추가의 검증과정이 필요하다.

3.2. 해수 내 유기물질 (SWOM) 특성

RO공정의 안정적인 운전을 방해하는 가장 큰 요소는 막오염이다 (Chen et al., 2004; Belfer et al., 2005; Xu et al., 2006). 유입수의 유/무기성 입자물질 (particulate)들을 걸러내는 일반여과 (filtration)와는 달리 막분리법은 액체에 존재하는 콜로이드 성 물질들까지도 제거가 가능하다.

이때, 전처리 공정에서 제거되지 않은 해수 내 유기물질 (seawater organic matter, SWOM)들은 RO 공정에서 유기물 막오염을 일으키게 되며, 이때, pH, 이온강도, 및 이가 양이온 (예, Ca^{2+})의 존재 유/무에 영향을 받는다. 이렇게 막표면 위에 축적된 오염물질들을 제거하기 위해서 화학적, 물리적 세척이 불가피한데, 이는 RO 막의 수명을 단축시킨다. SWOM은 다양한 탄수화물, 유기산, 다당류 (polysaccharide), 단백질 등으로 구성되며, 총유기탄소 (Total Organic Carbon TOC), 용존유기탄소 (Dissolved Organic Carbon, DOC), 그리고 생분해성 유기탄소 (Biodegradable Organic Carbon, BDOC) 등으로 측정된다. 이 중 SDI를 구성하는 요소로서 TOC 성분 중 입자성 탄소 (Particulate Organic Carbon, POC) 부분이 포함되기도 하나, DOC 및 BDOC 부분은 제외되게 되므로 정확한 막오염도를 예측하기가 어렵다.

해수 중의 DOC농도는 취수 지역 및 지점별로 다르고 계절별로 달라 지게 되며 그 특성 또한 변화하기 때문에 대표적인 값을 말하기가 어렵다. 델라웨어 만 부근 (美), 해수면 이하 20-30m 위치에서 취수 된 샘플의 경우 DOC는 1.5-2.5 mg-C/L 이고 총용존질소 (Total Dissolved Nitrogen, TDN)는 0.1-0.2 mg-N/L 정도로 C/N 비 (比)는 10-12 이었다 (Sharp et al., 2004). 이 중 질산성 질소 (NO_3^- -N)의 농도는 200-800 μ M-N/L 범위이고 암모니아성 질소 (NH_4^+ -N)의 농도는 5 μ M-N/L 이하였다. 이러한 DOC 및 DON 농도를 기준으로 보았을 경우, 해수 내 DOC 중 40-54% 정도까지 미생물들이 생체량 (biomass)으로 전환될 수 있다 (Björnsen and Kuparinen, 1994; Kehler et al., 1994). 박테리아의 경우 비성장계수를 0.3정도로 보면, 일일 탄소 섭취량은 0.06-0.6 $Og-C/L \cdot day$ 정도가 된다 (Kehler et al., 1994).

이러한 SWOM의 문제점은 입자성 유기물 (Particulate Organic Matter, POM), 용존유기물, 그리고 해수 내 반투명 고분자물질 (transparent exopolymeric particles, TEP)등으로 구분되어지며 서로 순환이 일어난다는 것이다 (Hung et al., 2003). 여기서, TEP란 용존성 유기물질과 입자성 물질의 중간단계의 세포외 고분자 물질을 말하며 주로 다당류로 구성되어 있다 (Alldredge et al., 2003; Verdugo et al., 2004). 이러한 해수 내 용존 유기물질들이 pH 6-8범위에서 서로 응집되어 비교적 단시간 (< 50 hrs)에 입자성 유기물질로 바뀌게 되며, 이때 칼슘이온 (Ca^{2+})이 결정의 핵으로 작용하게 된다 (Chin et al., 1997; Hwang et al., 2006). 따라서, 해수 내 용존되었던 SWOM은 TEP 또는 입자성 부유물질로 성장하게 되어 막오염을 유발하게 된다 (Passow, 2002).

미생물에 의해 대표적으로 분비되는 알긴산 (alginate)은 유입수의 이온강도가 높아질수록 이중전하층 (electric double layer)이 압축되고 정전기적 반발력이 감소되어 표면에 잘 흡착 된다. 용액의 pH가 커질수록 알긴산은 음전하를 띄어 정전기적 반발력이 커지고 표면에 잘 흡착하지 못한다. 용액 속의 칼슘이온 (Ca^{2+})은 알긴산과 복합체 (complex)를 형성하여 끈적한 겔 층을 형성한다. 결합된 칼슘이온과 알긴산의 복합체는 표면에 달라 붙어 달걀형 결정체 (egg-box model)을 만들어 투과수량을 현저히 감소시킨다. 하지만 같은 이가 양이온인 마그네슘이온 (Mg^{2+})은 알긴산과 복합체를 형성하지 않아 투과수량에 영향을 주지 않는다 (Lee et al., 2006). 유기물의 또 다른 성분인 단백질 (protein) 또한 이온강도가 커질수록 그리고 용액의 pH가 낮을수록 정전기적 인력에 의해 막 표면에 달라 붙지만 알긴산과 같이 끈적한 겔 층을 형성하지 않아 투과수량을 덜 감소시킨다. 하지만 두 가지 유기물이 동시에 존재할 경우 두 성분간에 시너지 효과로 투과수량이 훨씬 많이 감소된다 (Ang and Elimelech, 2007).

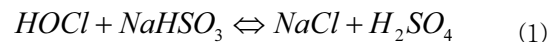
높은 이온강도, 낮은 pH, 이가 양이온의 존재는 SWOM의 형태를 코일형태나 구형태로만들고 정전기적반발력을최소화시켜막표면에잘흡착되게만들어투과수량을감소시킨다. 반면, 낮은 이온강도와 높은 pH, 이가 양이온이 없는 조건에서는 SWOM의 정전기적 반발력을 높여 잘 흡착되지 않고 구조를 선형으로 만들어 물이 확산할 수 있는 공간을 만들어 투과수량이 높아지게 된다 (Hong et al., 1997). 표준 전처리 방법에 의한 SWOM의 제거효율을 측정한 결과, 이단 여재 여과 (dual-media filter)와 카트릿지 여과를 통과한 처리수의 SWOM 농도는 큰 변화를 보이지 않았다 (Leparc et al., 2007). 여러 가지 분리막을 이용할 경우, MF는 SWOM의 제거에 별다른 효과가 없었으며 UF와 NF를 사용했을 경우는 각각 20.3% 및 28.9%의 제거율을 보였다 (Shon et al., 2009). 또한 동일한 실험에서 철염($FeCl_3$)을 이용한 응집일 경우는 초기 SWOM의 28.3% 정도를 제거하였으며, 분말 활성탄 (Powder Activated Carbon, PAC)을 추가로 주입한 경우 46%까지 흡착되었다 (Shon et al., 2009). 이는 기존의 표준 전처리방법 또는 통합막분리시스템으로도 SWOM 제거가 매우 어려움을 보여준다.

4. 소독제 주입에 의한 영향

4.1. 소독에 의한 PA 막손상

현재 가장 많이 보편화된 RO막은 폴리아미드(polyamide, PA)를 입힌 혼성박막 (thin film composite, TFC)으로서 폴리술폰 (polysulfone) 지지체 위에서 페닐렌디아민

(metaphenylenediamine, MPD) 단량체와 염화 트리메졸 (trimesoyl chloride, TMC) 단량체를 계면 중합반응으로 코팅시켜 만든다 (Cadotte et al, 1980; Kwak, 2001). 이러한 PA막은 광역의 pH 조건 (2~12) 에서 사용될 수 있고 염제거율이 99% 이상이다. 하지만 PA 계열 막은 소독제 및 산화제에 의해 쉽게 가수분해 된다는 단점을 가지고 있다. 염소의 소독능 (Ct value)은 소독제의 농도 (Concentration, C)와 피폭시간 (exposure time, t)의 곱으로 나타내며 단위는 [ppm · min] 또는 [ppm · h] 이다. 실험실 조건의 PA 막 산화실험 (pH 7)에서 소독능이 10,000 ppm · h 이상으로 되었을 때 피막의 부분적인 산화를 관찰할 수 있었으며 100,000 ppm · h 에서 완전히 산화되었다 (Soice et al., 2004). 염소의 초기 주입농도는 취수 된 원수의 특성에 따라 변화하며 정수처리 및 가정하수 처리시 각각 3 및 5~10 mg/L (Cl_2 기준) 범위이고 1시간 정도의 접촉시간을 가진다 [~10 ppm · h]. 해수담수화 플랜트의 경우, 전처리 공정에서 해수가 계속해서 유입되며 염소소독을 연속적 (continuously) 또는 간헐적 (intermittently)으로 하게 된다. 따라서, 초기 염소농도가 앞에 언급된 값들 보다는 현저히 낮아 약 1 mg- Cl_2 /L 정도로 주입된다 (Agus et al., 2009). 지중해에 위치한 한 해수담수화 플랜트의 경우는 차아염소산염 (Sodium hypochlorite)을 아주 낮은 농도 (0.3 mg- Cl_2 /L)로 주입하기 때문에 이중 여재 (dual media filter)를 거친 이후 잔류염소가 측정되지 않았다 (Leparc et al., 2007). 하지만, 일반적으로 전처리 후 본 RO 공정으로 유입되는 해수에는 어느 정도의 잔류염소가 존재하며 이를 제거하기 위해 SBS ($NaHSO_3$)를 환원제로 사용한다 (Light et al., 1987). 이때, 아래와 같은 화학식을 참고로 할 수 있다.



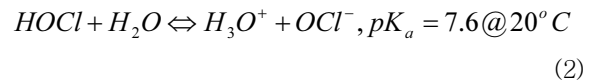
해수에는 상당한 량의 산소가 용존되어 있으며 이는 SBS의 환원반응과 경쟁하기 때문에 실제로 더 많은 량의 SBS를 주입하지 않으면 잔류염소가 본 RO 공정으로 유입되게 된다. 해수 중에 6 mg/L 정도의 용존 산소가 있을 경우, 5 mg- Cl_2 /L의 초기 염소농도를 적정할 수 있는 SBS 농도 (7.5mg/L)을 주입하여도 절반 정도 (2.5 mg- Cl_2 /L) 밖에 중화되지 못했다 (Light et al., 1987). 하지만, SBS이 생분해 (biodegradable)가 되어 2차적인 미생물 막오염을 발생시킬 가능성이 있으므로 과량 주입을 조심하고 주의 깊게 사용하여야 한다.

Fig. 2는 PA 막의 염소 피폭실험 시 제시된 몇 가지 가능한 메커니즘들을 보여준다. 처음에는 N-H 결합을 Cl이 치환하는 반응이며, 이는 가역반응으로써 다시 분리 가능하다

(Fig. 2a). 다음은 중합체 내 방향족 고리 (ortho 및 para 위치)에 치환되는 비가역반응이며 오톤 재전위 (再轉位) [Orton Rearrangement]라고 부른다 (Glater et al., 1994). 가역반응 및 비가역반응 모두 용액의 pH에 영향을 크게 받으며 특히 높은 pH (= 9)보다는 낮은 pH (= 4)에서 Cl에 의한 치환이 더 많이 일어난다 (Kwon and Leckie, 2006a). RO 막의 Cl 조성비율이 증가하게 되면, 막표면의 친수성이 증가하게 되어 미생물 막오염이 따라서 증가하게 된다 (Kwon and Leckie, 2006a, 2006b). 이론상의 격자 모델 가설에서, 낮은 pH에서는 중합체 연결부분에 있는 대부분의 N-H 결합이 붕괴되기 때문에 투과수량이 따라서 저하되지만, 높은 pH에서는 초기에 연결고리들이 물리적 평형 상태에 도달하기 위하여 뒤틀림 (distortion) 현상을 보이기 때문에 투과수량이 일시적으로 증가하는 경향을 보이게 된다 (Kwon et al., 2006). 산화반응에 대한 또 다른 가설로는 아미드 결합 (-CONH-)이 전자공여체로 작용이 가능하므로 Cl이 치환된 다음 연결고리들에게 구조변형 (deformation)을 일으켜 아미도젠 라디칼 (amidogen radical, $\cdot\text{NH}_2$)이 생성 (Fig. 2b) 된다는 것이다 (Singh, 1994). 특히 모노클로라민 (monochloramine, NH_2Cl)을 소독제로 주입할 경우, 2가 철이온 [ferrous iron, Fe(II)]과 반응하여 생성된 $\cdot\text{NH}_2$ 이 RO 막에 손상을 입혀 염 제거율을 저하시킨다 (Gabelich et al., 2005).

하지만, 앞에서 예시한 염소산화 반응과는 다른 산화반응 경로가 존재할 가능성도 고려해야 된다. 일반 수돗물을 사용한 경우, 염소농도 10 mg-Cl₂/L에서 유입수의 pH가 낮은 경우 (pH = 6) 보다 오히려 높은 경우 (pH = 8)에서 염 제거율이 급격하게 감소되었다 (Fig. 3). 하지만, 수돗물과 해수의 성상이 많이 다르기 때문에, 직접적인 해석보다는 추가 실험이 필요하다.

앞에서 제시된 여러 가지의 PA막 산화 메커니즘에 대하여 가장 주요한 요소는 과연 실제의 해수담수화 플랜트에서 어떠한 반응이 일어나는 가이다. 소독능으로 표시된 염소 피폭 실험결과를 실제상황에 적용하기 전에 다음의 사항을 고려해야 된다. 우선, 수용액의 pH의 변화에 따른 차아염소산 (HOCl)과 차아염소산염 (hypochlorite ion, OCl⁻)와의 화학 평형관계이다.



식 2에서 보듯이, 중성의 조건 (pH 7)에서는 HOCl이 80%이상 존재하지만, pH가 8이상이 되면 해리되어 OCl⁻이온으로 바뀐다. 그러므로, 낮은 pH에서는 HOCl이 대부분이었으나, 높은 pH에서는 OCl⁻이 활성이온으로 작용하게 된다.

또 다른 고려사항으로는 막의 손상이 오는 최저 소독능

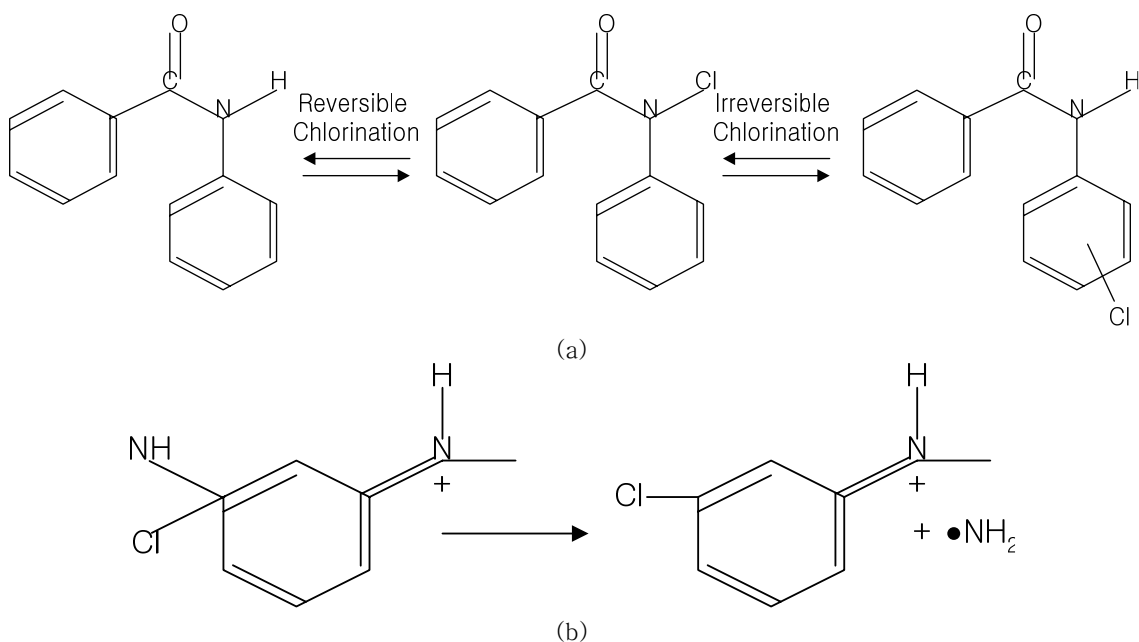


Fig. 2. Proposed chlorination reaction of polyamide (a) reversible and irreversible chlorination (Soice et al., 2003), (b) electrophilic chlorination (Singh, 1994).

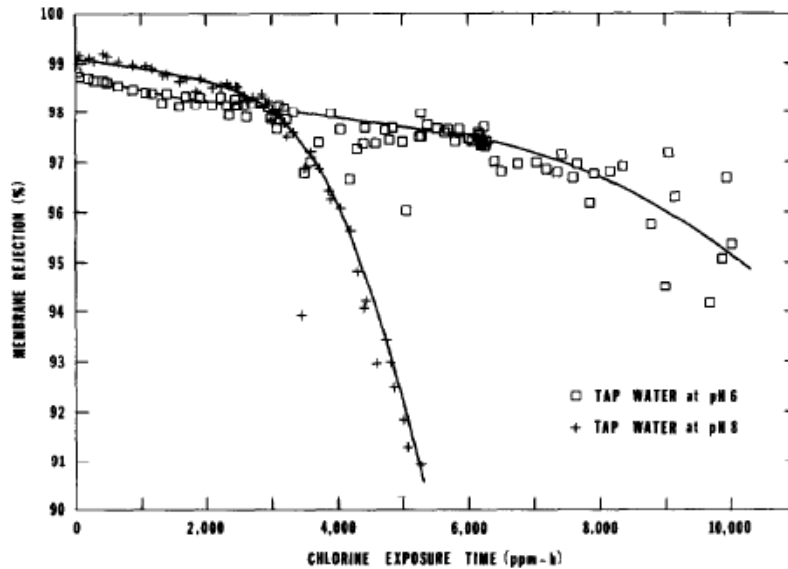


Fig. 3. Membrane salt rejection as a function of chlorine exposure time for tapwater containing 10 mg/L chlorine at pH 6 and 8 (Light et al., 1987).

(최소 농도와 피폭시간)이며 투과수량과 염제거율로 측정된다. 상당히 높은 초기 농도 (> 100 mg-Cl₂/L)가 주어졌을 경우 피폭시간이 경과함에 따라 비가역 반응에 의한 막손상이 일어났으며, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)로 측정해본 결과 PA 막의 염소비율이 증가하였다 (Kwon and Leckie, 2006a). 실험실 조건인 경우, 소독능이 500 ppm · h (= 50 ppm × 10h) 정도에서 염 제거율 저하가 발생하기 시작한다 (Wu et al., 1996). 하지만, 실제의 해수담수화 플랜트에서 연속주입의 경우 초기 염소농도 0.2~4 mg-Cl₂/L 정도이며 간헐주입의 경우 소독제의 접촉시간은 15분에서 30분이다 (Shams El Din et al., 1991; Agus et al., 2009). 일반적으로, 삼단 여과 여과 (3 media filtration) 후 카트릿지 여과 전에 염소주입을 하게 되며 SBS는 중화제로서 카트릿지 여과를 거친 후에 추가로 주입한다. 이 경우, 카트릿지 필터는 높은 유기물 및 산화제 부하를 받게 되어 잦은 교체가 필요하게 된다.

참고로, 소독제와의 접촉시간(contact time)은 PA 막에 대한 피폭시간 (exposure time)과는 구분되며 피폭시간이 훨씬 오래 지속되게 된다(> 100 h). 이렇게 낮은 초기 염소농도와 장시간 피폭에 의한 PA 막 손상은 고농도 및 단시간 피폭과 비교해 소독능 (ct value)은 같지만 다른 산화메커니즘이 작용할 수 있다. 즉, 낮은 초기농도로 인해 가역반응에 의한 PA막 물성의 변화가 일어날 수 있으며 이는 막의 화학적 조성비율 변화로는 측정이 불가능하게 된다. 대신에

낮은 농도 (< 25 mg-Cl₂/L)의 피폭실험에서는 연성 (延性) (ductility), 경도 (硬度) (stiffness), 탄성 (彈性) (resilience), 강도 (強度) (strength) 등의 물리적 특성변화를 측정하게 된다 (Soice et al., 2004). 5~10 mg-Cl₂/L 정도의 낮은 초기 염소 농도에서 어느 정도 시간 (48 hrs)이 경과하자 강도 및 진성 (眞性) 점성도 (intrinsic viscosity)가 변화하였다 (Avolonitis et al., 1992). 이러한 저농도 피폭실험의 결과를 종합해보면, 실제의 해수담수화 플랜트에서 염소소독에 의한 RO막 손상 그리고 이로 인한 투과수량의 감소 등에 대한 문제가 발생할 수 있다고 예상된다. 지금까지 알아본 염소소독제에 의한 PA막의 산화반응을 억제하기 위하여 대신에 클로라민 (chloramines)을 소독제로 사용하기도 하지만 적정 주입량 조절이 힘들어 아직까지 현장에서 많이 적용되지 못하는 실정이다 (Table 2). 다른 한편으로는, 염소가 치환되는 아미드 결합 (-CONH-) 또는 방향족 고리 부분에 펜던트 그룹 (pendant group)을 달아 부식성에 내성을 띠는 PA-TFC 막을 제조하는 것이다 (Glaser et al., 1994; Soice et al., 2003). Fig. 4는 다양한 폴리아미드 화학구조에 따라 가역 또는 비가역반응을 통해서 치환되는 염소의 비율을 나타낸 것이다. 폴리피페라진 (poly piperazine)은 염소와의 반응에 내성이 강하고 나노여과막 (nano-filtration, NF)에 많이 사용된다. 하지만, 표면이 개질된 RO 막을 사용할 경우 투과수량이 상당히 감소되기 때문에 아직까지 현장에 적용을 시키지 못하고 있다

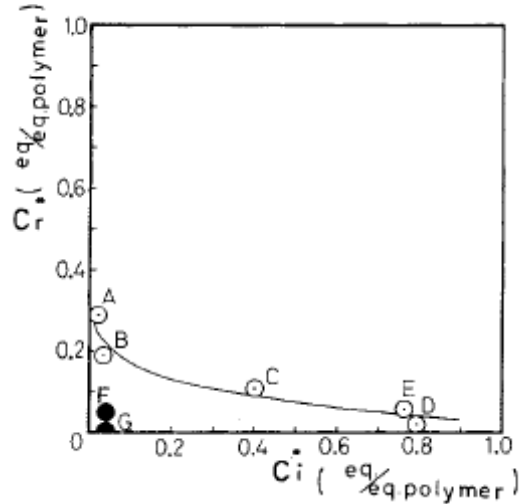


Fig. 4. The reaction of polyamides with hypochlorous acid. (a) C_i : the amount of chlorine irreversibly reacted with polyamides; (b) C_r : the amount of chlorine adsorbed reversibly on polyamides. (A) poly(ϵ -capramide); (B) poly(ethyleneisophthalamide); (C) poly(pxylyteneterephthalamide); (D) poly(m-phenyleneisophthalamide); (E) poly(m-phenyleneadipamide); (F) poly(isophthaloyl piperazine); (G) poly(sebacoyl piperazine (Kawaguchi and Tamura, 1984).

(Soice et al., 2003). 앞으로도, RO를 이용한 해수담수화 공정의 전체 효율을 향상시키기 위하여 표면 개질에 대한 많은 추가 연구가 필요한 실정이다.

4.2. SWOM에 의한 소독 부산물질 (DBP) 발생 가능성

대부분의 해수담수화 공정에서 간과되고 있는 부분이 해수 내 유기물질 (SWOM)에 의한 소독부산물질 (disinfection by-products, DBPs), 트리할로메탄 (Trihalomethanes, THMs), 할로아세트산 (Haloacetic acids, HAAs) 등의 발생 가능성이다. 이전에 언급된 바와 같이 해수 내에 많은 유기물질들이 용존되어 있으며 이는 한외여과로도 제거가 어려운 실정이다. 중동에 위치한 실제의 해수담수화 플랜트에서 총 HAAs 농도가 1.5 $\mu\text{g/L}$ 정도로 (권고치는 60 $\mu\text{g/L}$) 측정되었다 (Dalvi et al., 2000). 우리나라의 경우, 해수담수화 시범 (pilot) 플랜트에서 원수의 HAAs는 68 $\mu\text{g/L}$ 에서 MF를 거친 후 31 $\mu\text{g/L}$ 로 53%가 감소되었고, RO로 처리하였을 경우, 6 $\mu\text{g/L}$ 미만으로 80%이상의 제거율을 보였다 (오상근등, 2009). 이로 미루어 염소소독에 의한 HAAs 및 THMs 생성 가능성은 낮아 보인다. 하지만, 해수 내에는 상당량의 브롬 (~65 mg/L)이 존재하며, 염소 소독 시 SWOM과 반응하여 브로모포름 (CHBr_3) 등과 같은 발암성 전구물질이 생성될 가능성이 있다 (Shams El Din, et al., 1991). 제염된 처리수 내의 DOC 농도를 최대한으로 낮추게 되면 해수 내 유기물질 (SWOM)이 줄어들게 되고,

따라서 브롬에 의한 DBP의 생성을 억제할 수 있다.

일반적으로 해수 내 유기물질의 역할과 소독능 및 탈염소 (dechlorination) 메커니즘에 대한 이해가 부족하므로 현장에서는 경험적인 운전 조건에 의존을 많이 하는 편이다. 최근에는 염소대신에 산화력이 낮은 DBNPA (2,2-dibromo-3-nitropropionamide) 등과 같은 다른 소독제로 대체하려는 경향이 있으며 일부의 현장에서 시범적으로 사용되고 있다. DBNPA를 연속적으로 2-5 mg/L 농도로 주입하였을 경우 막차압 (TMP)은 별 차이를 보이지 않았으나, 매일 1시간 동안 20 mg/L의 농도로 충격 (shock) 부하를 주었을 경우, 막차압이 32%정도 증가되었다 (Majamaa et al., 2009). DBNPA는 비교적 PA막 손상을 덜 입히는 것으로 알려져 있으나, 장기간 주입하였을 경우 일어날 수 있는 막손상 또는 최적의 주입조건 등에 대하여 좀 더 많은 추가 실험이 필요하다.

해수담수화에 쓰이는 여러 가지 소독제에 대하여 각각의 장점과 단점들을 **Table 2**에 정리했다. 염소에 의한 RO 막 표면산화를 완화시키기 위하여 클로라민 (Chloramines)이 대안으로 검토되기도 한다. 클로라민은 휴믹산 (humic acid) 과도 잘 반응하지 않으면서도 소독효과가 뛰어난 것으로 알려져 있다 (Applegate et al., 1989). 하지만, 브롬농도가 높은 해수일 경우 브로마민 및 브롬화 DBP에 대하여 올바르게 정확한 측정이 선행되어야 할 것이다 (Ali and Riley, 1989; Agus et al., 2009). 오존 (O_3) 주입인 경우

Table 2. Pros and cons of various disinfectants in seawater desalination process (Adapted from Agus et al., 2009).

소독제	장점	단점
염소 (Cl ₂)	<ul style="list-style-type: none"> 매우 효과적 (간헐적 또는 지속적으로 0.2~4 mg-Cl₂/L 농도로 주입) 	<ul style="list-style-type: none"> RO 막 산화
클로라민(Chloramines)	<ul style="list-style-type: none"> 비교적 낮은 RO 막 산화 	<ul style="list-style-type: none"> 주입량 추정 및 적용 어려움 브로마민 (Bromamines) 등 소독부산물질 (DBPs) 발생 가능성
오존 (O ₃)	<ul style="list-style-type: none"> 짧은 반감기로 인해 낮은 RO 막 산화 	<ul style="list-style-type: none"> 고비용 브롬산 (BrO₃⁻) 생성 가능 소독 부산물질 (DBPs) 발생 가능
이산화 염소(ClO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> 유럽에서 많이 사용 바이러스와 원생생물의 포낭 (cyst) 소독에 효과적 유기물질과 낮은 반응성을 가지고 있어 소독부산물질 (DBPs) 및 THMs 생성 억제 	<ul style="list-style-type: none"> 발암물질인 아염소산 (chlorite) 및 차아염소산 (chlorate) 생성 가능

반감기가 짧기 때문에 RO 막 손상을 최소화 할 수 있다는 장점이 있으나 역시 SWOM과의 DBP 생성이 우려된다. 이산화 염소 (ClO₂)는 유럽에서는 사용이 보편화 되고 있으며, 염소에 내성을 가진 바이러스와 원생동물의 포낭 (包囊) (cysts) 등에 효과적이다. 이산화 염소를 사용했을 경우, 부산물로 차염소산염 (chlorate, ClO₃⁻) 또는 아염소산염 (chlorite, ClO₂⁻)이 생성되기도 한다. 일반적으로 주입된 ClO₂의 60% 정도가 ClO₂⁻ 그리고 10% 정도가 ClO₃⁻로 환원되는 것으로 보고되었다 (Collivignarelli and Sorlini, 2004). 마찬가지로 주입된 ClO₂와 SWOM 및 브롬이온 (Br⁻)과의 반응에 대한 역학조사가 필요한 실정이다.

5. 향후 과제

RO 막을 사용하는 해수담수화 플랜트에 있어서 전처리 공정은 막분리 및 후속 처리공정의 효율에 많은 영향을 미치며 전체 플랜트의 유지 관리비용에 결정적인 역할을 하게 된다. 본 난에서는 염소 소독능에 따른 TFC-PA막의 산화 메커니즘을 살펴보았으며 지지체로 쓰이는 숄폰중합체 (polysulfone)에는 크게 영향을 미치지 못한다. 하지만, PA막과 숄폰 지지체 사이의 계면영역이 산화반응으로 크게 손상될 수 있으므로 보다 완벽한 접합기술이 요구된다. 아울러, 전처리 공정에서 제거되지 않은 SWOM 성분 중 일정부분 (예, TEP)이 본 공정에 지속적으로 유입되게 되면, 나권형 모듈의 경우 격층망 (feed spacer)에 해수 중에 존재하는 유기물 및 미생물들에 의하여 오염이 발생한다 (Vrouwenvelder et al., 2009). 따라서, 격층망의 형상 및 재질에 대한 이해와 개선에 대하여 앞으로 많은 연구가 요구

된다.

마지막으로 해수담수화 공정의 유/무기물질 및 미생물 막오염 제거기술을 개발하기 위해서는 미생물 막오염 (biofouling)에 대한 기초연구가 필요하다. 생물막 형성에 영향을 미치는 요소는 크게 RO 막의 재질적 요소와 전처리 공정 등이 미치는 공정 운영적 요소로 나눌 수 있다. 따라서, 전처리 공정에 대한 개선과 더불어 소독제에 내성을 가지면서 미생물 막오염을 저감할 수 있게 RO 막표면을 개질하는 기초연구가 병행되어야 할 것이다.

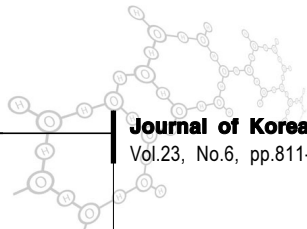
감사의 글

이 논문은 국토해양부의 플랜트기술 고도화사업 중 해수담수화 플랜트사업의 위탁과제 지원을 받아 연구되었다. 또한, World Class University (WCU) 프로그램의 학술연구비의 일부 지원을 받았다.

참고문헌

- Agus, E., Voutchkov, N., and Sedlak, D. L. (2009) Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: A literature review, *Desalination*, **237**, pp.214-237.
- Ali, M. Y., and Riley, P. (1989) The production of brominated methanes in desalination plants in Kuwait, *Water Res.*, **23**, 1099-1106, 1989.

3. Al-Ahmad, M., Abdul Aleem, F. A., Mutiri, A., and Ubaisy, A. (2000) ,*Desalination*, **132**, 173- 179, 2000.
4. Alldredge, A. L., Passow, U., and Logan, B. E. (1993) The abundance and significance of a class of large, transparent organic particles in the ocean, *Deep-Sea Res.*,**40**, 131-1140, 1993.
5. Ang, W. S., and Elimelech, M. (2007) Protein (BSA) fouling of reverse osmosis membranes: Implications for wastewater reclamation, *J. Membr. Sci.*, **296**, 83-92.
6. Applegate, L. E., Erkenbrecher, Jr., C. W., and Winters, H. (1989) New chloramines process to control aftergrowth and biofouling in PERMASEP[®]B-10 RO surface sea waterplants, *Desalination*, **74**, 51-67.
7. Avolonitis, S., Hanbury, W. T., and Hodgekiess, T. (1992) Chlorine degradation of aromatic polyadmixes, *Desalination*, **85**, 321-334.
8. Belfer, S., Gilron, J., Daltrophe, N., and Oren, Y. (2005) Comparative study of biofouling of NF modified membrane at SHAFDAN, *Desalination*, **13** -21.
9. Bjørnsen, P. K., and Kuparinen, J. (1994) Determination of bacterioplankton biomass, net production, and growth efficiency in the Southern Ocean, *Marine Ecology Progress Series*, **71**, 185-194.
10. Bonn iye, V. Guey, L. and Del Castillo, J. (2008) UF/MF as RO pre-treatment: the real benefit, *Desalination*, **222**, 59-65.
11. Brehant, A., Bonnelye, V., and Perez, M. (2003) Assessment of ultrafiltration as a pretreatment of reverse osmosis membranes for surface seawater desalination, *WaterSci. Technol.:WaterSupply*, **3**(5/6), 437-445.
12. Cadotte, J. E., Petersen, R. J., Larson, R. E., and Erickson, E. E. (1980), *Desalination*, **32**, 25-31.
13. Chen, K. L., Song, L., Ong, S. L., and Ng, W. J. (2004) The development of membrane fouling in full-scale RO processes, *J. Membr. Sci.*, 63-72.
14. Childress, A. E., and Elimelech, M. (2000), *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3710-3716.
15. Chin, W. C., Orellana, M. V., and Verdugo, P. (1998) Spontaneous assembly of marine dissolved organic matter into polymer gels, *Nature*, **391**, 568-572.
16. Choi, J.S., Lee, S.H., Kim, W.J., Park, Y.G., Kim, H.S., Choi, K.H., Oh, Y.K. (2009) Experiments and modeling of boron removal by 2 pass RO system, IDA World Congress 2009, Atlantis-The Palm Jemeirah, Dubai-UAE, Nov. 8-10.
17. Collivignarelli, C., and Sorlini, S. (2004) Trihalomethane, chlorite and bromate formation in drinking water oxidation of Italian surface waters, *J. Water Sup. Res. Tech. - Aqua*, **53**, 159-168.
18. Dalvi, A. G. I., Al-Rasheed, R., and Javeed, M. A. (2000) Haloacetic acid (HAAs) formation in desalination processes from disinfectants, *Desalination*, **129**, 261-271.
19. Gabelich, C. J., Frankin, J. C., Gerringer, F. W., Ishida, K. P., and Suffet, I. H. (2005) Enhanced oxidation of polyimide membrane using monochloramine and ferrous iron, *J. Membr. Sci.*, **258**, 64-70.
20. Glater, J., Hong, S. K., and Elimelech, M. (1994) The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination*, **95**, 325-345.
21. Greenlee, L. F., Lawler, D. F., Freeman, B. D., Marrot, B., and Moulin, P. (2009) Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today' s challenges, *Water Res.*, **43**, 2317-2348.
22. Henmi, M., Fusaoka, Y., Tomioka, H., Kurihara, M., Uemura, T. (2009) Energy saving and high boron removal RO membrane for seawater desalination, IDA World Congress 2009, Atlantis-The Palm Jemeirah, Dubai-UAE, Nov. 8-10.
23. Herzberg, M., and Elimelech, M. (2007) Biofouling



- of reverse osmosis membranes: Role of biofilm-enhanced osmotic pressure, *J. Membr. Sci.*, **295**, 11-20.
24. Hoek, E. M. V., and Elimelech, M. (2003) Cake-enhanced concentration polarization: A new fouling mechanism for salt-rejecting membranes, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5581-5588.
 25. Hong, S.K., and Elimelech, M. (1997) *J. Membr. Sci.*, **132**, 159-181.
 26. Hung, C. C., Guo, L., Santschi, P. H., Alvarado-Quiroz, N., and Haye, J. M. (2003) Distribution of carbohydrate species in the Gulf of Mexico, *Marine Chemistry*, **81**, 119-135.
 27. Hwang, J., Druffel, E. R. M., and Bauer, J. E. (2006) Incorporation of aged dissolved organic carbon (DOC) by oceanic particulate organic carbon (POC): An experimental approach using natural carbon isotopes, *Marine Chemistry*, **98**, 315-322.
 28. International Desalination Association (2004) Desalting inventory 2004: Desalination business stabilized on a high level, *International Desalination Water Reuse*, **14**(2), 14-17.
 29. Kamp, P. C., Kruithof, J. C., and Folmer, H. C. (2000) UF/RO treatment plant Heemskerk: from challenge to full scale application, *Desalination*, **131**, 27-35.
 30. Kawaguchi, T., and Tamura, H. (1984) Chlorine-resistant membrane for reverse osmosis. I. Correlation between chemical structures and chlorine resistance of polyamides, *J Appl. Polymer Sci.*, **29**, 3359-3367.
 31. K hler, P., Bj ø rnsen, P. K., Lochte, K., and Antia, A. (1997) Dissolved organic matter and its utilization by bacteria during spring in the Southern Ocean, *Deep-Sea Res. II*, **44**(1/2), 341-353.
 32. Kim, Y. M., Kim, S. J., Kim, Y. S., Lee, S. H., Kim, I. S., and Kim, J. H. (2009), *Desalination*, **238**, 312-332.
 33. Kwak, S. Y., Jung, S. G., and Kim, S. H. (2001) *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4334-4340.
 34. Kwon, Y. N., and Leckie, J. O. (2006a) Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes I. Changes in chemical/morphological properties, *J. Membr. Sci.*, **283**, 21-26.
 35. Kwon, Y. N., and Leckie, J. O., (2006b) Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes II. Changes in hydrogen bonding behavior and performance, *J. Membr. Sci.*, **282**, 456-464.
 36. Kwon, Y. N., Tang, C. Y., and Leckie, J. O. (2006) Change of membrane performance due to chlorination of crosslinked polyamide membranes, *J. Appl. Polymer Sci.*, **102**, 5895-5902.
 37. Lee, S., Kim, J., and Lee, C. H. (1999) Analysis of CaSO₄ scale formation mechanism in various nanofiltration modules, *J. Membr. Sci.*, **163**, 63-74.
 38. Leparc, J., Rapenne, S., Courties, C., Lebaron, P., Croue, J. P., Jacquemet V., and Turner, G. (2007) Water quality and performance evaluation at seawater reverse osmosis plants through the use of advanced analytical tools, *Desalination*, 243-255.
 39. Light, W.G., Chu, H. C., and Tran, C. N. (1987) Reverse osmosis TFC magnum elements for chlorinated/dechlorinated feedwater processing, *Desalination*, **64**, 411-421.
 40. Magara, Y., Kawasaki, M., Sekino, M., and Yamamura, H. (2000) Development of reverse osmosis seawater desalination in Japan, *Water Sci. Technol.*, **41**(10/11), 1-8.
 41. Majamaa, K.V., Bertheas U., Cortes, V.G., Mata, J.C., Arzu, A. (2009) Field trial to optimize the use of DBNPA in WRU application, IDA World Congress 2009, Atlantis-The Palm Jemeirah, Dubai-UAE, Nov. 8-10.
 42. Mallevalle, J., Odendaal, P. E., and Wiesner, M. R. (1996) Water treatment membrane processes, NY, Mc Graw Hill, Inc., American Water Works

- Association.
43. Mehdizadeh, H. (2006) ,*Desalination*, **191**, 200–209.
 44. Passow U. (2002) Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments, *Progress in Oceanography*, **55**, 287–333.
 45. Reverter, J.A., Talo, S., and Alday, J. (2001) Las Palmas III – the success story of brine staging, *Desalination*, **138**, 207–217.
 46. Shams El Din, A. M., Arain, R. A., and Hammoud, A. A. (1991) A contribution to the problem of trihalomethane formation from the Arabian Gulf water, *Desalination*, **85**, 13–32.
 47. Sharp, J. H., Beaugerard, A. Y., Burdige, D., Cauwet, G., Curless, S. E. Lauck, R., Nagel, K., Ogawa, H., Parker, A. E., Primm, O., Pujo-Pay, M., Savidge, W. B., Seitzinger, S., Spyres, G., and Styles, R. (2004) A direct instrument comparison for measurement of total dissolved nitrogen in seawater, *Marine Chemistry*, **84**, 181–193.
 48. Sheikholeslami, R., Al-Mutaz, I. S., Koo, T., and Young, A. (2001) Pretreatment and the effect of cations and anions on prevention of silica fouling, *Desalination*, 83–95.
 49. Singh, R. (1994) Polyamide polymer solution behavior under chlorination conditions, *J. Membr. Sci.*, **88**, 285–287.
 50. Shon, H. K., Vigneswaran, S., Zareie, M.H., Ben Aim, R., Lee, E., Lee, J., Cho, J., and Kim, I.S. (2009) Physico-chemical pretreatment to seawater reverse osmosis (SWRO): organic characterization and membrane autopsy, *Desalination*, **236**, 282–290.
 51. Schneider, R. P., Ferreira, L. M., Binder, P., Bejarano, E. M., Ges, K. P., Slongo, E., Machado, C. R., and Rosa, G. M. Z. (2005) ,*J. Membr. Sci.*, **266**, 18–29.
 52. Soice, N. P., Maladono, A. C., Takigawa, D. Y., Norman, A. D., Krantz, W. B., Greenberg, A. R. (2003) Oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes: Studies of molecular model compounds and selected membranes, *J. Appl. Polymer Sci.*, **90**, 1173–1184.
 53. Soice, N. P., Greenberg, A. R., Krantz, W. B., and Norman, A. D. (2004) Studies of oxidative degradation in polyamide RO membrane barrier layers using pendant drop mechanical analysis, *J. Membr. Sci.*, **243**, 345–355.
 54. Vedavyasan, C. V. (2007) Pretreatment trends – and overview, *Desalination*, **203**, 296–299.
 55. Verdugo, P., Alldredge, A. L., Azam, F., Kirchman, D. L., Passow, U., and Santschi, P. H. (2004) The oceanic gel phase: a bridge in the DOM–POM continuum, *Marine Chemistry*, **92**, 67–85.
 56. Vrouwenvelder, J. S., Graf von der Schulenburg, D. A., Kruithofa, J. C., Johnsc, M. L., van Loosdrecht, M.C.M. (2009) Biofouling of spiral-wound nanofiltration and reverse osmosis membranes: A feed spacer problem, *Water Res.*, **43**, 583–594.
 57. Wu, S., Zheng, C., and Zheng, G. (1996) Truly chlorine-resistant polyamide reverse osmosis composite membrane, *J. Appl. Polymer Sci.*, **61**, 1147–1148.
 58. Xu, P., Drewes, J. E., Kim, T. U., Bellona, C., and Amy, G. (2006) Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications, *J. Membr. Sci.*, 165–175.
 59. 오상근, Hung, 오병수, 김인수 (2009) IC/MS를 활용한 HAAs 분석 및 막 중심 해수담수화 플랜트에서의 HAAs/HAAFP 거동 관찰, 대한 상하수도학회 · 한국물환경학회 2009년 공동 추계 학술발표회, 11월 18–19일, 인천 송도 컨벤시아.