

해수담수화 시설의 시스템 구성에 따른 CaCO₃ 스케일 형성능 진단

Evaluation of calcium carbonate scale formation on system design of seawater reverse osmosis plants

강남욱¹ · 최양훈¹ · 이해주¹ · 이석현² · 권지향^{1*}

Nam Wook Kang¹ · Yang Hun Choi¹ · Hye Ju Lee¹ · Seockheon Lee² · Ji Hyang Kweon^{1*}

1 건국대학교 공과대학 환경공학과, 2 한국과학기술연구원 수질환경연구부

(2009년 11월 27일 접수 ; 2010년 3월 16일 수정 ; 2010년 3월 22일 채택)

Abstract

Fouling by inorganic scales needs to be prevented to effectively operate sea water reverse osmosis(SWRO) membrane systems. The extents of inorganic scaling with different array designs including one-pass, two-pass and several hybrid designs were evaluated using seawater from southern sea near the city of Chang-Won. The used methods for evaluation were Stiff and Davis Index(S&DSI) calculation and several laboratory experiments. The formation potential of inorganic scale fouling was quite great under the examined conditions, which was confirmed by the laboratory experimental results. The inorganic scale was not avoidable fouling if any anti-scaling measures were not applied. The RO showed decreased flux under the scale formation conditions. The increases in S&DSI from 1.43 to 5 made small decreases in flux, which indicated that formation of inorganic scales had more substantial effects on RO flux than amount of inorganic scales.

Key words : 역삼투막 해수담수화, 무기질 스케일, CaCO₃ 스케일, S&DSI, 시스템 설계

주제어 : Sea water reverse osmosis, Inorganic scale, CaCO₃ scale, S&DSI, system design

1. 서론

최근 국내에서 역삼투막여과를 이용한 해수담수화에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며 해수담수화 시설 설치도 증가하고 있다. 역삼투막 해수담수화 시설의 안정적인 운영을 위해서는 성공적인 전처리공정이 필수적이다. 역삼투막에 유입되는 수질이 나쁘면 막오염을 유발하고 이는 화학세정 빈도를 증가시키고 처리수 수질 또한 악화시키는 역할을 하기 때문이다.

역삼투막에 발생하는 막오염은 크게 콜로이드 입자에 의

한 막오염, 유기물에 의한 막오염, 무기질 이온에 의한 막오염, 그리고 미생물막에 의한 막오염으로 구분된다. 무기질 스케일에 의한 막오염은 해수 내 높은 무기질 이온 농도와 99%이상인 높은 염 제거율로 인해 농축수 라인에서 불가피하게 발생된다. 더욱이 농축수 라인 역삼투막 표면에 발생된 수많은 침전물은 RO공정 운전 초기에는 잘 관찰되지 않는다. 그러나 일단 무기질 스케일이 발생하게 되면 급격한 투과수량 감소가 일어나기 때문에 공정의 생산수량 및 운전효율이 저하될 수 있다. 따라서 무기질 스케일 방지기술은 RO 막여과 공정의 필수적인 전처리 기술 중의 하나이다(Tzotzi

* Corresponding author Tel:+82-2-454-4056, Fax:+82-2-454-4056, E-mail: jhkweon@konkuk.ac.kr(Kweon, J. H.)

Table 1. Fouling - Where does it occur first (Huiting et al, 2001)

Type of Foulant	Most susceptible stage of NF/RO
Scaling / silica	Last membranes in last stage
Metal oxides	First membranes of first stage
Colloids	First membranes of first stage
Organic	First membranes of first stage
Biofouling (rapid)	First membranes of first stage
Biofouling (slow)	Throughout the whole installation

et al, 2007). 또한 무기질 스케일은 일반적으로 다음 Table 1에 나타난 바와 같이 마지막 단계에서 생성된다는 점에서 막오염과 구별된다.

무기질 이온에 의한 막오염은 주로 산 주입 혹은 스케일억제제 사용으로 제어하고 있다. 나노여과막(Nanofiltration, NF) 전처리 공법도 거론되고 있기는 하지만, 나노여과막 또한 무기질 스케일 막오염은 불가피한 상황이다(Hassan et al, 1998; Hilal et al, 2004). 산 주입의 경우는 비용단가가 크므로 인해 최근에는 고분자 형태의 스케일 억제제 이용이 증가하고 있으며 이에 따라 스케일억제제 성능을 향상시키고자 하는 노력이 활발하다(David Hasson et al, 1998; Tzotzi et al, 2007; Hesheng Li et al, 2007). 스케일 형성능이나 억제 정도는 다양한 포화지수(Saturation Index, SI)를 이용하여 평가한다. 담수에서 빈번히 발생하는 CaCO₃ 스케일 형성능을 평가하기 위해 사용되는 포화지수는 LSI(Langelier Saturation Index)이 가장 흔히 사용된다. 하지만 염도가 높은 해수의 경우에는 Stiff와 Davis에 의해 개발된 S&DSI가 이용된다. 이러한 지표 등을 계산하는 데 있어 상수값을 읽어내는 데 체계적인 방법이 사용되지 않으며, 많은 노력 및 시간이 소요되는 단점이 존재한다. 때문에 이를 보완하기 위해 여러 가지 프로그램들이 개발되고 있는 상황이다.

최근까지 국내에서는 역삼투법 해수담수화 시설에 대한 설계 경험 및 장기 운전 경험이 부족한 실정이다. 보통 역삼투법 해수담수화 시설은 모듈의 배치를 통해 가능한 회수율을 확보함과 동시에 원하는 여과수 수질을 얻고자 한다. 일반적으로 one-pass나 two-pass 배열이 적용되며 기타 여러 요인들에 의해 다단계 pass를 사용하기도 한다. 해수담수화 이외에 역삼투막을 적용하는 경우에는 적용된 모듈의 배치에 따라 연속배열(series array) 설계, 병렬배열(parallel array) 설계, 축소배열(tapered array) 설계 등이 존재한다. 단일 막모듈에서의 회수율과 염제지율이 같더라도 모듈의 배치에 따라 전체공정의 회수율과 염제지율은 차이를 나

타내게 된다. 특히 해수담수화의 경우, 높은 이온 제거율과 이에 따른 침전스케일 형성을 효과적으로 제어하기 위해 시스템 설계를 하게 된다.

해수담수화시설의 침전물 중에서는 CaCO₃ 침전물이 가장 큰 무기질 막오염원이다. 이는 CaCO₃용해도는 약 0.013g/L로서 기타 CaSO₄등의 용해도 2g/L에 비해 월등히 작기 때문이다. Greenlee (2009) 등은 해수담수화시설에서 생길 수 있는 CaCO₃침전물은 회수율을 낮게 하면 침전물 형성을 제어할 수 있다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 시스템 구성 차이가 나타내는 무기질 스케일 형성능을 S&DSI를 이용하여 파악하고, 동일 조건하에서 실험실 규모 실험을 수행하여 CaCO₃ 무기질 스케일 형성능을 파악하고자 한다. 또한 이러한 국내해수 조건에서 스케일 형성이 발생시킬 수 있는 RO막 오염정도를 실험을 통해 확인하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 포화지수 계산

역삼투막 뿐만 아니라 membrane system에서는 입자상 물질에 의한 막오염을 나타내는 SDI(silt density index)처럼 막오염 종류별 다양한 지표(index)가 사용되고 있다. 본 연구에서 형성되는 CaCO₃ scale의 Calcium carbonate saturation index는 낮은 염도(salinity < 5000mg/L)일 때는 Langelier Saturation Index(LSI)를, 높은 염도일 때는 Stiff & Davis Saturation Index (S&DSI)를 사용한다. American Society of Testing Materials (ASTM, 2010)은 염농도가 10-10,000 mg/L일 경우 LSI 사용을 제안하고 있으며, 실제 역삼투막을 활용하는 공정에 대해서는 염농도가 약 5,000mg/L 이상일 경우 S&DSI를 제안하고 있다(Schippers, 2008). 또한, 김 등(2000)은 기수(Brackish water, TDS 1,000-10,000mg/L)의 경우 LSI를, 해수(Sea water, TDS 10,000-50,000mg/L)의 경우 S&DSI

를 사용한다고 기술하였다. 위와 같이 두 개 지표의 사용은 스케일 형성에 대한 포화지수 지표가 주어진 용액조건과 용해도와의 상관관계를 나타내므로 이온강도가 100배 정도 차이날 수 있는 담수와 해수 용액 조건에서 불가피한 일이다. LSI와 S&DSI의 값이 1보다 큰 경우 스케일이 형성되며, 그 값은 아래의 식(1)에 따른다.

$$S\&D\ S I = p H_a - p H_s \quad (1)$$

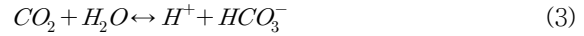
pH_s는 Calcium carbonate가 포화되어 있는 수질의 pH를 말하며, saturation pH_s라고 명명한다. pH_a는 실제 시료의 pH로 측정된 값이다. pH_s는 다음의 식으로 구한다.

$$p H_s = K - \log [C a^{+}] - \log [H C O_3^{-}] \quad (2)$$

이 식에서 K값은 염도가 5,000mg/L보다 높을 경우, 이온강도(ionic strength)와 온도를 이용하여 Stiff and Davis' graph에서 값을 읽는다. 해수의 TDS가 증감할 경우, 이온강도 값에 영향을 주며, 이는 K값에 영향을 미친다. 본 연구에서는 20℃를 기준으로 모델과 실험을 실행하였으므로 그에 해당하는 값을 산정하였으며, Fig. 1에 나타내었다. 염도가 5,000mg/L보다 작을 경우에는 TDS와 온도를 이용하여 Langelier' s graph에서 K의 값을 읽는다.

Actual pH는 실질적인 수질의 pH 값을 나타내는데, RO시스템 각 단의 농축수라인과 같이 이를 측정하기 어려운 경우에는 다음과 같은 방법으로 pH를 계산한다. 이는 pH가 대부분 탄산이온들에 의해 결정된다는 것에 근거한다. 즉, pH가 8.2이하라면 아래와 같은 반응이 수중에서 이루어지고, 이

때의 평형농도식을 쓰면 다음과 같다.



$$K_{C O_2} = \frac{[H C O_3^{-}][H^{+}]}{[C O_2]} = 4.15 \times 10^{-7} (20^{\circ} C \text{ 일 때}) \quad (4)$$

이를 역삼투막 유입수라인 수소이온농도로 정리하면 다음과 같다.

$$p H_f = 6.4 + \log \frac{[H C O_3^{-}]_f}{[C O_2]_f} \quad (5)$$

스케일이 일어나는 농축수 라인에서의 pH농도는 유입수와 다르게 된다. HCO₃⁻는 막을 통과하지 못하기 때문에 농도가 높아지는 현상 때문이다. RO 시스템 내에서 이온의 농도가 농축되는 정도는 농축계수로 표현할 수 있다. 이는 유입수에서의 농도와 농축수에서의 농도비로서 아래 식과 같이 농축계수(Concentration factor, CF)로 표기된다. 따라서 역삼투막의 농축수라인에서 HCO₃⁻는 회수율에 따른 농축계수(1/1-R)만큼 농도가 높아진다.

$$C F = \frac{C_c}{C_f} = \frac{1}{1 - R} \quad (6)$$

C_f : 유입수내 농도

C_c : 농축수내 농도

R : 회수율

농축계수를 이용하여 역삼투막의 농축수라인의 수소이온농도로 정리하면 아래와 같다.

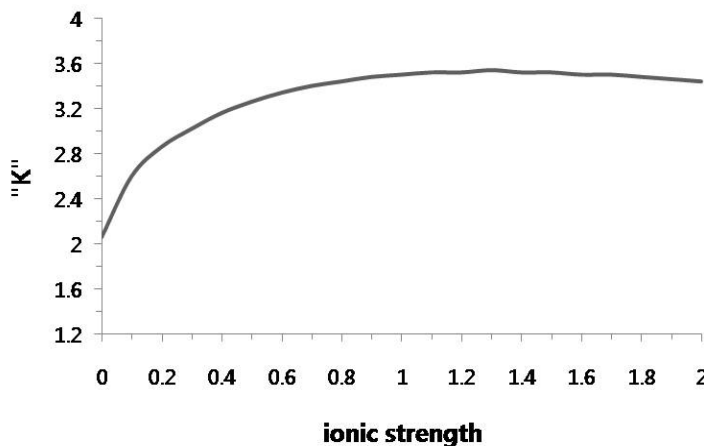


Fig. 1 The value K in the Stiff and Davis' graph at temperature, 20℃

$$pH_c = 6.4 + \log \frac{[HCO_3^-]_c}{[CO_2]_c} = 6.4 + \log \left(\frac{[HCO_3^-]_f}{[CO_2]_f} \times \frac{1}{1-R} \right) \quad (7)$$

$$pH_c = pH_f + \log \left(\frac{1}{1-R} \right) \quad (8)$$

따라서 회수율이 0.5, 0.75, 0.9일 때 농축수의 pH는 각각 0.3, 0.6, 1.0씩 높아진다. 다만, 위 식들은 HCO₃⁻이온의 RO막 제지율이 100%라는 가정에 근거하며, 일반적으로 이온별 제지율이 각각 다르지만 pH값에 미치는 영향이 미미하므로 대체적으로 적용가능하다고 판단된다.

2.2 RO 시스템 설계 모식도

본 연구에 사용된 SWRO 시스템 설계 모식도는 다음 Fig. 2와 같다.

2.3 RO 시스템 설계에 따른 이온농도 계산

SWRO 시스템 구성 및 회수율 변화에 따른 각 이온 농도를 Mass balance 이용하여 예측하고 예측된 농도를 이용하여 S&DSI를 구하여 무기질 스케일 형성능을 파악하였다. 시스템 구성 시 필요한 기본 자료는 창원외의 해수담수화 플랜트 condition을 이용하였다(Table 2). 시스템은 창원플랜트가 2단설계로 되어 있는 반면, 본 연구에서는 1단 혹은 one pass, two-pass&hybrid, 2단, 3단과 hybrid 시스템 등을 고려하였다. 농축계수 또한 1.43, 2.5, 5.0등을 고려하였다. 농축계수 2.5 이상은 해수담수화에 일반적으로 적용되는 회수율이 아니나 회수율에 따른 이온농도의 증가 현상을 이해하기 위해 고려되었다. 모델에 사용된 membrane의

특성은 웅진케미칼에서 제조된 SWRO막 값을 사용하여 이온제지율을 99.6%로 설정하였다. 모델에 사용된 이온 수치는 문헌에 제시된 남해해수 농도를 사용하였다. 그 중 제시되지 않은 이온의 수치는 Standard Methods(Table 8010:III)에 제시된 표준해수의 이온 값을 적용하였다. 우리나라는 4계절에 따라 이온 농도의 값이 다소 차이가 있다. 본 연구에서는 inorganic scale 형성 가능성 진단을 위해 남해의 이온농도 값 중 가장 높은 값들을 선정하여 약조건에서의 모델을 실시하였다. 각 이온의 값은 Table 3에 나타났다.

2.4 모델해수 이용 CaCO₃ formation 실험

현장조건 및 모델결과를 바탕으로 스케일 형성을 위한 Fig. 3과 같은 실험실 규모의 교반실험이 수행되었다. 스케일 형성 lab-scale 실험에서는 CaCO₃ scale만이 형성되도록 모사하기 위해 sulfate 이온을 포함시키지 않았다. 또한, NaF, SrCl₂·6H₂O 등은 미량이기 때문에 CaCO₃ scale 형성에 있어 영향을 미치지 않을 것으로 판단되어 시료 제조 시 제외하였다. 이와 같은 이온들을 제외한 후에 자체 제작한 Ion calculation Excel program으로 ion balance를 조정하여 해수 성분과 근사한 이온 농도를 맞추었다(Fig. 4).

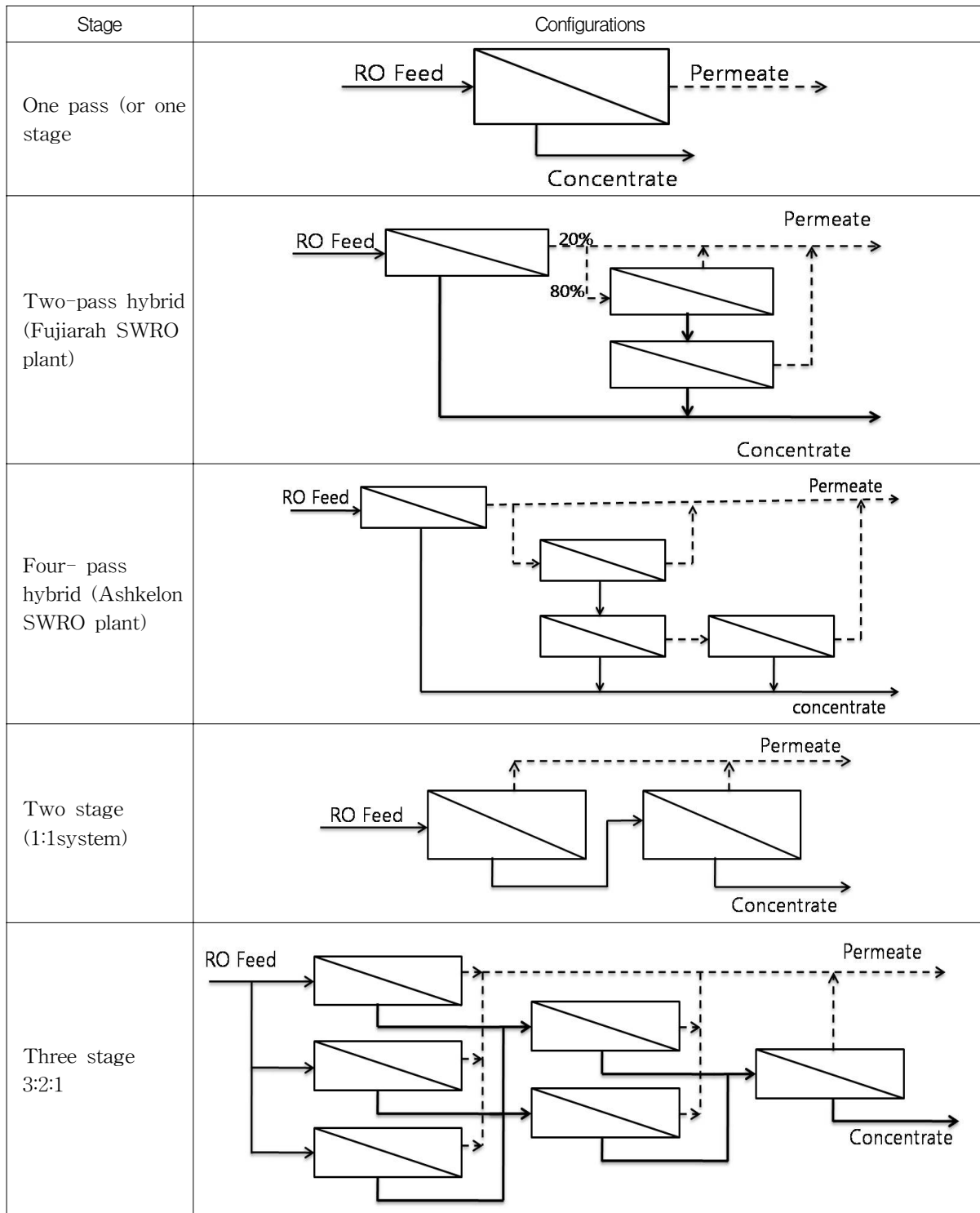
Table 2. Operating conditions the SWRO plant in Chang-Won

Parameters	Conditions
Plant Capacity	200 ton/day
Feed water pressure	50 bar
Concentration factor	2.0
Array system for RO	two stage array

Table 3. The greatest individual ion concentrations of the south sea

Items	Unit	Concentration	Items	Unit	Concentration
Chloride	mg/l	18,750	Sulfate	mg/l	2,195
Calcium	mg/l	394	Potassium	mg/l	380
Magnesium	mg/l	1,275	Bicarbonate	mg/l	142
Silica	mg/l	0.42	Fluoride	mg/l	1.4
Barium	mg/l	0.02	Aluminum	mg/l	1.9
Iron	mg/l	0.19	Nitrate	mg/l	0.9
Manganese	mg/l	0.04	Phosphate	mg/l	0.10
Strontium	mg/l	7.4	pH	-	7.8
Boron	mg/l	4.2	Salinity	‰	33.2
Sodium	mg/l	10,560			

(Source: 막여과·해수담수화 연구센터)



* -----> Permeate, —————> Concentrate

Fig. 2 Several diagrams for process flow of reverse osmosis membrane plant

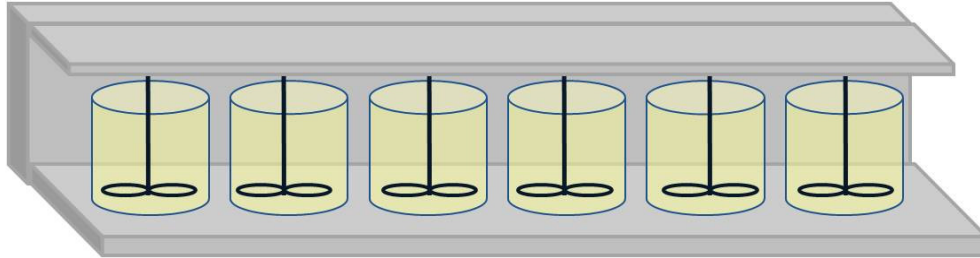


Fig. 3 Jar - test for CaCO₃ scale formation test

ION CHARGE BALANCE and SCALING INDEX CALCULATION SHEET									
In Compounds									
Compounds	mg/L	Cations	mg/L	meq/L	mmol/L	1/2C _v Z _v ²	Anions	mg/L	meq/L
NaF	0	Na ⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	F ⁻	0.000	0.000
SrCl ₂ ·6H ₂ O	0	Sr ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	Cl ⁻	0.000	0.000
H ₃ BO ₃	0								
KBr	0	k ⁺							
KCl	1750	k ⁺	917.784	23.474	23.474	11.737	Cl ⁻	832.216	23.474
CaCl ₂ ·2H ₂ O	3675	Ca ²⁺	1001.888	49.994	24.997	49.994	Cl ⁻	1772.452	49.994
Na ₂ SO ₄	0	Na ⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	SO ₄ ²⁻	0.000	0.000
MgCl ₂ ·6H ₂ O	26950	Mg ²⁺	3221.902	265.123	132.561	265.123	Cl ⁻	9399.390	265.123
NaCl	58750	Na ⁺	23110.626	1005.257	1005.257	502.628	Cl ⁻	35639.374	1005.257
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	0	Na ⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	SiO ₂ ⁻	0.000	0.000
Na ₄ EDTA	0	Na ⁺							
NaHCO ₃	500	Na ⁺	136.833	5.952	5.952	2.976	HCO ₃ ⁻	363.167	5.952
TOTAL			28389.03308	1349.7996	1192.2411	832.458		48006.59949	1349.7996
TDS	76395.6	mg/L							
Conductivity	53476.9	uS/cm							
Ionic strength	1.507								
pH	8.3								
Temperature	20	°C							

Fig. 4 Ion calculation Excel program for ion balance and concentrations

RO공정의 여러 단계별 회수율을 고려하기 위해 1L 비커에 농축계수가 각각 1(즉, blank), 1.43, 2.5 및 5일 때의 해수 성상으로 모사한 시료를 제조하였으며 각각 첨가된 재료의 농도는 Table 4에 나타내었다. 농축계수 2.5 이상은 역삼투막 해수담수화에 일반적으로 적용되는 회수율이 아니나 회수율에 따른 스케일 형성 증가 현상을 이해하기 위해 실험을 진행하였다. 시료해수 제조량은 시약의 순도를 고려한 것이다. 약 250 rpm으로 교반하면서 주기적으로 탁도, pH, 전기 전도도, 온도를 분석하였으며 결과의 타당성을 위해 두 번 반복 실험을 하였다. 실험 중 온도는 pH에 영향을 고려하여 적정 온도를 유지시켜 주었는데, 실험이 겨울에 이루어졌기 때문에 낮과 밤의 온도차가 심해 20°C ± 3로 유지되었다. 시

료 채취량은 50mL이었으며, 실험의 일관성을 유지하기 위해 질량이 변하지 않도록 채취한 시료를 분석완료 후 다시 비커에 주입하였다.

2.5 RO 여과 실험

실제 RO system에서 스케일이 형성되는지를 보기 위하여 농축계수 1, 1.43에 해당하는 실험원수를 각각 제조하여 실험실 규모의 RO fouling test를 실시하였다. RO실험은 평막형의 RO system과 고압 펌프(Wanner Engineering, Inc.)를 이용하여 cross-flow 방식으로 연속적으로 운전하였다. 실험실 규모 여관상 유출수가 다시 유입원수로 되돌아가는 순환식으로 실험을 진행하였다. 압력은 40bar 이며,

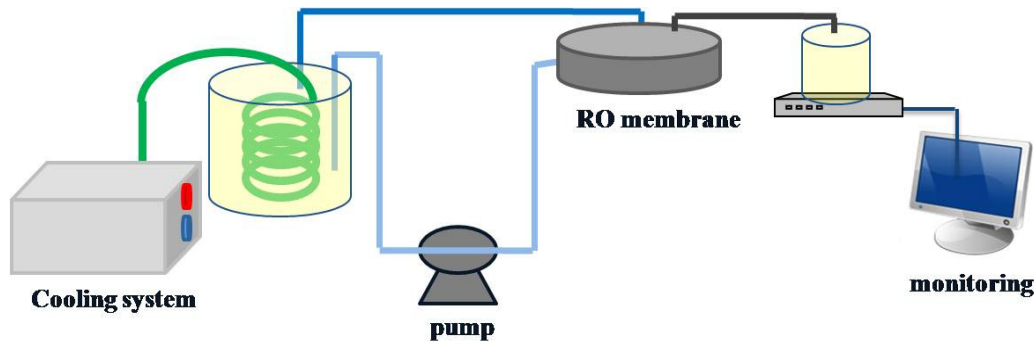


Fig. 5 Lab - scale RO system for fouling test

Table 4. Raw water characteristics and concentrations of compounds of model seawater for various concentration factors

CF		Raw	1	1.43	2.5	5
compounds	unit					
NaF	mg/L	3	0.0	0.0	0.0	0.0
SrCl ₂ ·6H ₂ O	mg/L	20	0.0	0.0	0.0	0.0
H ₃ BO ₃	mg/L	30	0.0	0.0	0.0	0.0
KBr	mg/L	100	0.0	0.0	0.0	0.0
KCl	mg/L	700	750.0	1082.3	1893.9	3787.9
CaCl ₂ ·2H ₂ O	mg/L	1,470	1450.0	2959.2	5178.6	10357.1
Na ₂ SO ₄	mg/L	4,000	0.0	0.0	0.0	0.0
MgCl ₂ ·6H ₂ O	mg/L	10,780	11000.0	16035.0	28061.2	56122.5
NaCl	mg/L	23,500	25000.0	32467.5	63131.3	126262.6
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	mg/L	20	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₄ EDTA	mg/L	1	0.0	0.0	0.0	0.0
NaHCO ₃	mg/L	200	270.0	387.7	678.4	1356.8
TDS	mg/L	34580.6	32266.2	60747.3	83933.6	167867.2
Ionic strength	mol/L	0.688	0.6	1.2	1.635	3.271
Conductivity	uS/cm	24206.4	22586.3	42523.1	58753.5	117507.0

membrane의 막면적은 30cm²으로 웅진케미칼의 RE모델 (Polyamide)을 사용하였다. (Fig.5)

3. 실험결과

3.1 SWRO 시스템 설계 및 각 모듈별 이온농도

본 연구에는 Fig. 2에 제시한 바와 같이 해수이용 역삼투막 시설에 일반적으로 사용되는 one-pass 설계와 최근 공정에 사용된 다양한 형태의 multi-pass 설계를 적용하였다. 해수용 역삼투막시설의 경우 종래에는 two-pass array 형태로 많이 설계되었으나 최근에는 one-pass를 적용하는

경우가 많은 것으로 나타났다 (Greenlee *et al*, 2009). 하지만, 에너지 효율, 온도, 조성, 그리고 TDS농도와 같은 유입수의 수질 특성, 요구되는 회수율, 최종생산수에 적용되는 수질기준 등에 의해 multi-pass RO 시스템 등이 고려된다. 해수이용과 구별되게 brackish water를 이용하는 경우에는 농축수를 다시 재처리하는 다단계 형식으로 시설이 설계된다 (Miguel *et al*, 2007). 본 연구에서는 우선 SWRO설계에서 기본이 되는 one-pass설계의 스케일 형성능을 파악하기 위해 이온농도를 파악하였다. 그리고 최근 설계된 Fujairah와 Ashkelon SWRO plants의 multi-pass 시스템을 고려하여 이온농도를 파악하고 스케일 형성능을 파악

하고자 하였다. 여러 가지 시스템의 비교분석을 위해 회수율을 한가지로 고정하고 여과수 수질 등을 고려하여 시스템을 분석하고자 하였다. 전체 에너지 비용과 회수율간의 관계를 살펴보면 회수율 50~55%사이에서 최저에너지 비용이 발생한다. 높은 회수율을 유지하면 삼투압이 증가하게 되어 역삼투에 필요한 압력 증가로 에너지가 증가하는 반면 똑같은 양의 여과수를 생산하기 위해 유입되는 원수량이 줄어들어 인제 펌프에 이용되는 에너지가 감소하므로 두 개 인자의 변동에 따라 최저점이 발생하게 되기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 55% 회수율을 목표로 하여 각 시스템의 농축계수와 이에 따른 TDS농도를 계산하여 시스템을 분석하였으며 그 결과는 다음 Table 5 그리고 Table 6에 제시하였

다. 계산시 창원플랜트 설계 조건 및 유입수 조건을 따라 하루 200톤의 유량과 초기 유입수 TDS를 33,708.4 mg/L로 하여 계산하였다.

시스템을 설계하는 데 있어 가장 중요한 요소는 유입수 특성이다. 이는 특히 대용량 시스템을 설계하는 데 있어 더 큰 영향을 나타내게 된다. 예를 들어 one-pass RO의 경우 염제거율이 99.7%이고 회수율을 35%로 설계한다면 여과수의 TDS는 보통 300~400mg/L수준이 된다. 이는 국내 먹는물 수질기준인 중발잔류물 500mg/L이하에 적합한 상황이다. 대부분의 RO플랜트가 이와 같이 500mg/L이하의 TDS를 생산하도록 설계되었으나 만약 수온상승으로 말미암은 염투과율 상승효과 등을 고려하여 300~400mg/L보

Table 5. Total dissolved ion concentrations in different pass-steps of flow systems

	Feed	Permeate	Concentrate	recovery, %	CF
One pass (or stage) design					
	33,708.4	134.8	74,742.8	55	2.22
Two pass& hybrid design				55	2.22
1st	33,708.4	134.8	76,438.4	56	2.27
2nd	134.8	0.5	895.8	85	6.64
3rd	895.8	3.6	5,951.9	85	6.64
		76.1	74,859.8		
Four pass & hybrid design				55	2.22
1st	33,708.4	134.8	76,438.4	56	2.27
2nd	134.8	0.5	895.8	85	6.64
	895.8	3.6	5951.9	85	6.64
3rd	3.6	0.01	35.7	90	9.96
		52.0	74457.5		

Table 6. Total dissolved ion concentrations in different stage types of flow systems

	Feed	Permeate	Concentrate	recovery, %	CF
One pass (or stage) design					
	33,708.4	134.8	74,742.8	55	2.22
Two-stage design				55	2.22
1:1 system 1st	33,708.4	134.8	56,090.8	40	1.66
1:1 system 2nd	56,090.8	224.4	74,712.92	25	1.33
Three-stage design				55	2.22
1st	33,708.4	134.8	51,786.5	35	1.54
2nd	51,786.5	207.1	67,193.3	23	1.30
3rd	67,193.3	268.8	74,629.3	10	1.11

다 훨씬 낮은 TDS농도가 필요한 경우에는 적어도 two-pass 시스템을 설계해야 한다. Table 5에 나타난 바와 같이, pass가 많아질수록 여러 번의 막투과를 수행하게 됨으로써 여과수내 TDS농도가 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 다만, 다단계 pass 설계는 여과수를 계속 사용하기 때문에 전체적으로 회수율이 감소하게 됨을 알 수 있다. 따라서 Fujairah plant와 같은 hybrid형식은 2번째 pass의 농축수를 처리하여 여과수로 활용함으로써 회수율을 상대적으로 높게 유지할 수 있도록 설계된 경우이다. Ashkelon 플랜트의 RO시스템은 유입원수가 상대적으로 좋지 않고 또한 0.4mg/L이하의 보론농도와 20mg/l이하의 염소이온농도의 최종여과수 수질 여건을 만족시키기 위해서 다단계 시스템으로 설계되었다(Greenlee *et al*, 2009). 언급된 플랜트의 설계 회수율을 적용하지는 않았지만 대표적인 시스템의 스케일 형성정도를 비교 분석해보는 것이 해수담수화 시스템의 이해를 높일 것으로 판단된다. 예를 들면 55% 회수율을 확보하기 위해서 two-pass 하이브리드 시스템의 경우는 1단에서 55%보다 높은 회수율로 운전해야 하므로 농축수부분의 이온농도가 더 높게 유지된다. 이런 높은 이온농도는 곧 무기질 스케일 형성 가능성을 높이는 것과 연결된다. 다단계 pass형 시스템과는 달리 stage형의 단계시스템은 1단의 농축수를 다시 RO처리하는 것으로써 각 단의 회수율

을 낮게 가져가는 대신 전체 시스템의 회수율을 높이는 설계 방식이다. 대신 고농도 농축수를 다시 처리하여 여과수로 활용하기 때문에 여과수의 이온농도는 높아지는 현상을 나타낸다. 또한 단계가 진행될수록 높은 이온농도를 다루게 되기 때문에 농축수 부분에서의 스케일 형성능은 증가된다. 회수율을 높이기 위해 2단 이상으로 설계하는 경우에는 각 단에서 얼마정도의 회수율을 갖는 것이 전체 시스템의 스케일 형성능 뿐만 아니라 효율 면에서 적절한 지 판단하는 게 중요하다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 2단 설계에서 회수율을 고정한 상태에서 통합 여과수의 수질 측면에서 본다면 1단의 회수율을 높이면 어느 정도까지는 상대적으로 이온농도가 높은 2단 여과수의 영향으로 전체 여과수의 이온농도가 높아지나, 일정회수율을 지나고 나면 상대적으로 낮은 1단여과수에 의한 희석효과로 인해 여과수의 수질이 좋아지게 된다. 이는 최근 1단 여과가 2단 여과보다 더 선호될 수 있는 이유라고 볼 수 있다. 즉, 2단 설계로 비롯되는 고정비용에 비해 얻을 수 있는 여과수 수질이 1단 단독 설계에 비해 그리 크지 않기 때문이다.

3.2 CaCO₃ 스케일 형성능 Index 평가

위에서 살펴본 패스별 혹은 단계별 시스템 설계 시 발생할 수 있는 스케일 형성능을 회수율에 따른 포화지수로 판단해

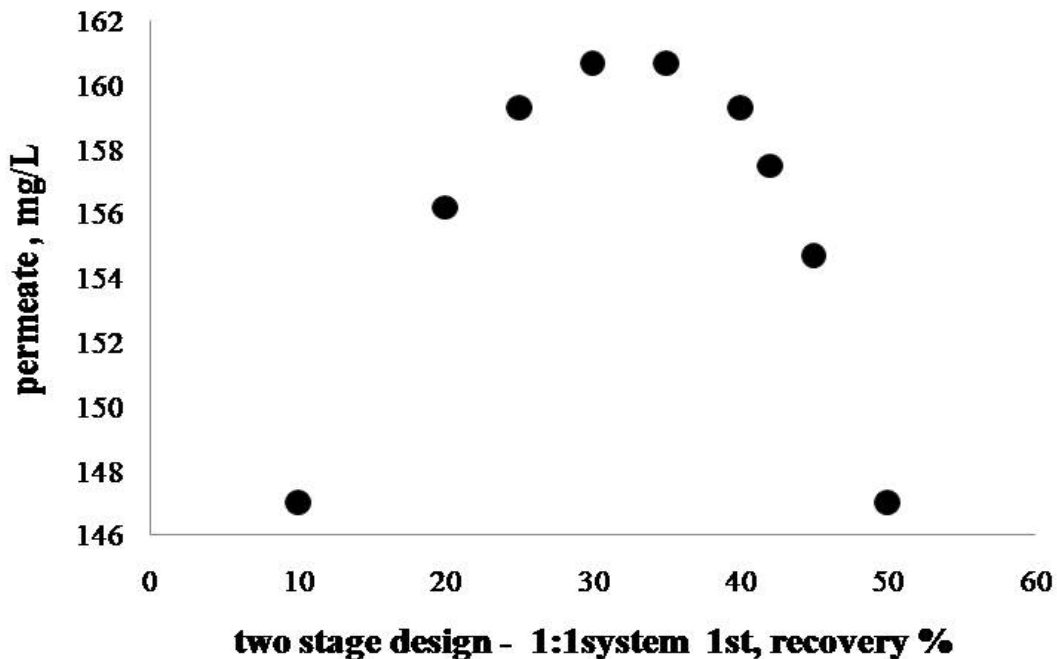


Fig. 6 Permeate TDS concentrations and the first stage recovery at two-stage array systems for RO application at the 55% of recovery

Table 7. Stiff & Davis Saturation Index for the systems with various pass or stage array flow.

CF	One pass (or stage)	Two pass & hybrid	Four pass & hybrid	Two stage (1:1)	Three stage (3:2:1)
1.8	1.13	1.13	1.13	1.12	1.14
2	1.33	1.34	1.33	1.35	1.33
2.5	1.83	1.82	1.82	1.82	1.83
2.8	2.14	2.14	2.13	2.14	2.14
3.3	2.54	2.54	2.53	2.54	2.54
5	3.43	3.42	3.40	3.43	3.47

보고자 한다. 본 형성능 평가에 사용된 해수는 TDS의 농도가 5,000mg/L보다 크기 때문에 Langelier지수 대신 S&DSI index를 계산하였다. 그 결과는 다음 Table 7에 정리하였다. 남해원수를 이용하여 RO막 해수담수화를 수행할 경우, One pass이건 two pass이건, 혹은 단계 시스템이건간에 스케일 형성가능성은 존재하는 것으로 나타났다. 특히 농축계수가 증가할수록 스케일 형성가능성은 증가하였으며 one-pass와 단계시스템에서의 스케일 형성지수가 다른 경우에 비해 약간 높게 나타났다.

3.4 CaCO₃ 스케일 형성능 실험결과

3.4.1 Jar-test 실험 결과

모델 결과를 바탕으로 스케일 형성능을 보기 위한 교반실험이 진행되었다. 실험 원수는 RO공정의 회수율을 고려하여 1L 비커에 각각 농축계수가 1(blank), 1.43, 2.5 및 5가 되도록 제조하였다. 다음 Fig. 7은 탁도 분석 결과이다. 위에 제시된 그림은 지속시간 60시간까지 그리고 아래에 나타난 그림은 탁도가 낮은 구간을 좀 더 명확하게 나타내고자 지속시간 40시간까지를 표현한 것이다.

탁도는 농축계수가 높은 순서인 CF 5, 2.5, 1.43, 1 순으로 높은 NTU의 증가를 보였다. 또한 탁도 농도가 갑자기 높아지는 시각이 농축계수가 1인 경우에는 확인이 어려웠고, 농축계수가 1.43인 경우에서는 약 30시간, 2.5인 경우에는 8시간, 5일 때는 4시간으로 나타났다. 이는 회수율이 증가함에 따라 스케일 형성능이 높다는 의미가 형성된 스케일의 양이 많음을 뜻할 뿐만 아니라 스케일이 형성되어 탁도 농도가 높아지는 데 걸리는 시간 역시 짧다는 것임을 나타낸 것이다. Shih (2006) 등은 황산칼슘 스케일인 gypsum 형성 시 anti-scalant 농도가 높아짐에 따라 탁도 농도가 높아지는 시간이 길어짐을 온라인 순간탁도 측정기를 이용하여 밝혀내고 anti-scalant 사용으로 scale induction time이 길어지는 것으로 판단하였다. 또한 Fig. 8에 나타난바와

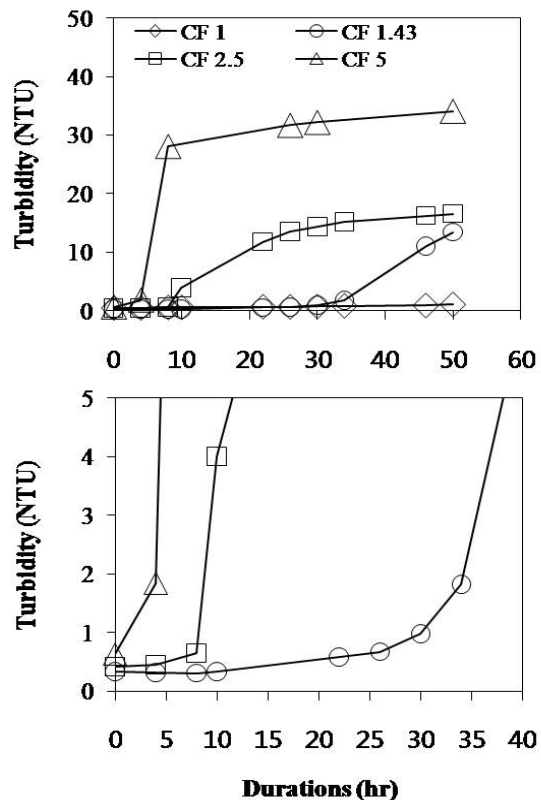


Fig. 7 Degree of scale formation measured with turbidity with time at different concentration factors.

같이 회수율이 증가함에 따른 이온농도 증가 추세에 맞추어 전기전도도가 높아졌다. 특히 각 시료에서 스케일 형성된 것으로 판단되는 44시간 경과 후에는 탁도가 높아지면서 전기전도도 역시 모든 농축계수에서 일관되게 높아졌음을 확인하였다.

3.4.2 스케일 형성에 따른 막 파울링 현상

자 테스트를 통해 S&DSI지수에서 제시한 대로 회수율이 30% 정도 수준(농축계수 1.43)인 조건에서도 스케일이 형

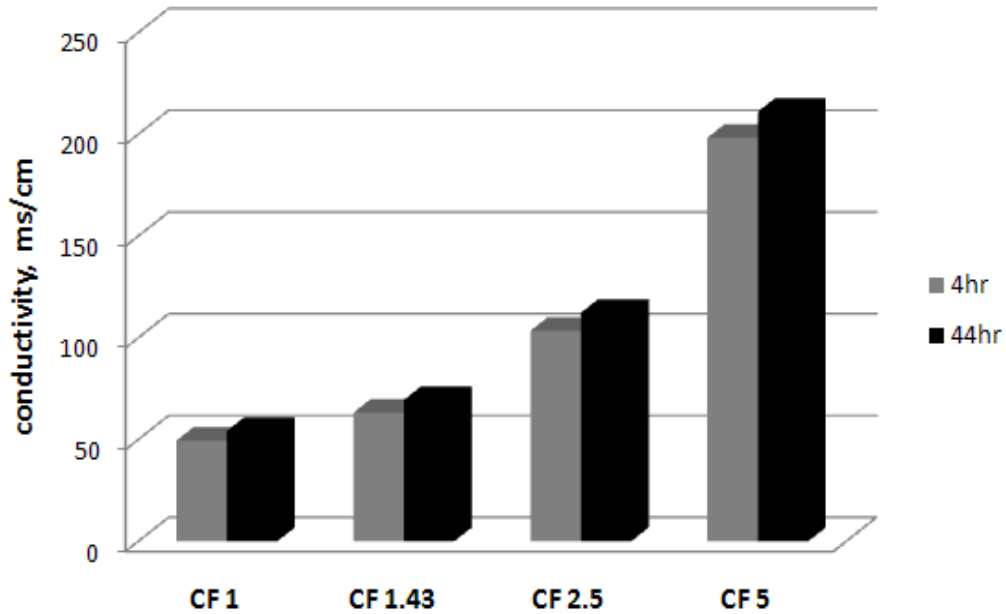


Fig. 8 Degree of scale formation measured with conductivity with different concentration factors.

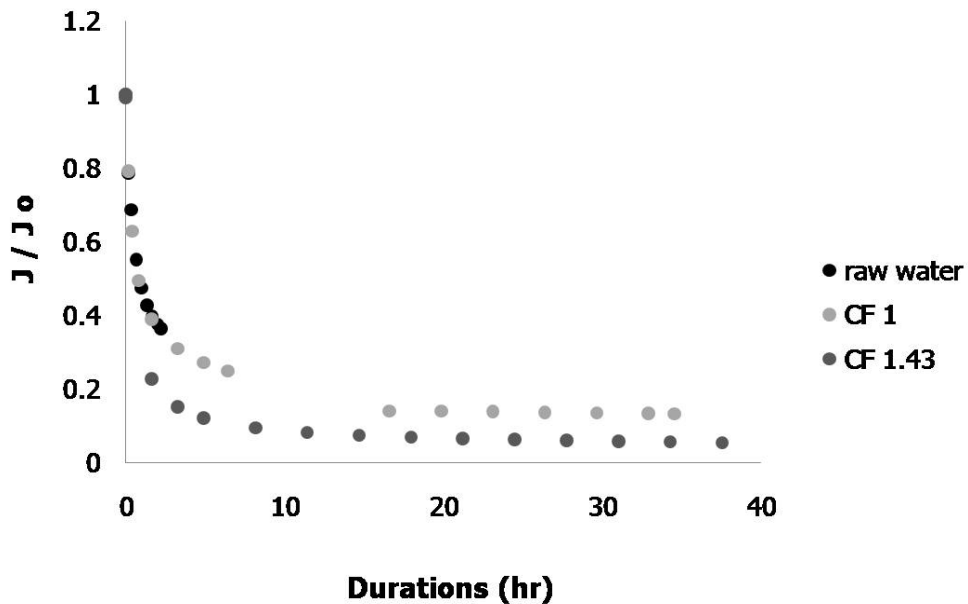
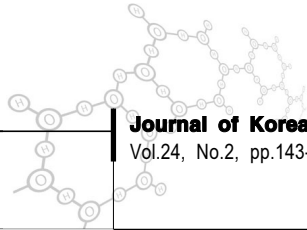


Fig. 9 Performance of RO under CaCO₃ scales from different concentration factors

성됨을 확인하였다. 이러한 스케일이 막오염에 미치는 영향을 파악하기 위해 농축계수 1과 1.43인 조건에 해당하는 농축수를 각각 제조하여 실험실 규모의 RO fouling test를 실시하였다. 다음 Fig. 9는 flux결과를 나타낸 것이다.

모델화한 농축수들의 RO실험이 적절한지를 파악하기 위해 2008년 8월에 창원에서 채취한 실제 해수를 이용하여 RO실험을 수행하였고 그 결과를 모델해수 결과와 함께 위에 제시된 그림에 Raw seawater로 표현하였다. 농축계수가



1인 실험의 경우 컴퓨터 오작동으로 인해 측정값이 끊겨져 있기는 하나 존재하는 결과의 추세로 보아 Raw 해수와 거의 일치할 것으로 판단된다. 실험실에서 제조한 모델해수의 플럭스와 Raw seawater의 플럭스가 거의 일치하는 결과는 우리가 실험 시 제조 하는 모델 해수가 자연 해수를 잘 모사하고 있음을 보여준다.

플럭스 저감결과를 살펴보면 스케일이 형성되면 플럭스 저감이 심각하게 일어남을 알 수 있다. 스케일이 존재하지 않은 경우에 해당하는 실제해수와 농축계수가 1인 경우에 비해 농축계수가 1.43일 때 발생한 플럭스 저감이 상당히 크게 나타났다. 즉 회수율이 높을수록 막 농축수부분의 이온 농도가 높아지고 따라서 scale이 많이 형성되어 flux를 저감시키며 membrane의 성능을 저하시키는 원인이 됨을 확인하였다.

4. 결 론

해수담수화와 하수처리수 등 기수처리에 이용되는 역삼투막의 시스템을 효과적으로 운전하는 데 있어 무기질 막오염의 평가가 중요하다. 무기질 막오염은 전체 모듈 설계 방법에 따라 차이를 나타낼 수 있으므로 다양한 시스템 설계조건에서 무기질 막오염 형성능 정도를 S&DSI를 이용하여 평가하였다. 국내 남해원수 조건을 대상으로 했을 때, 같은 55% 회수율을 확보하는 경우, 다단계 pass를 적용하면 one pass시 134.8 mg/L이었던 최종 TDS가 52.0mg/L까지 월등히 낮아질 수 있었다. 다단계 패스 적용시 1패스 모듈에 요구되는 높은 회수율 유지로 인하여 농축수부분의 TDS가 약 2,000mg/L 이상 높아지나 S&DSI에 미치는 영향은 미미하였다. 또한 남해원수 이용 조건에서, One-pass, two-pass 혹은 다양한 하이브리드 시스템 설계시 S&DSI는 1.0 이상이어서 무기질스케일 형성이 가능한 조건임을 확인하였다. 또한 설계가 어떤 형태로 되느냐에 따라 스케일 형성이 이루어지는 모듈위치가 서로 다를 수 있으므로, 스케일 형성 억제를 위해 모듈간 회수율 값을 적절하게 조절할 필요가 있음을 확인하였다. 포화지수로 산정된 결과와 실제 스케일 형성을 비교분석하고자 자테스터를 이용한 실험실 규모 실험을 수행한 결과, 농축계수가 1, 1.43, 2.5 그리고 5로 증가함에 따라 탁도 농도가 높아지는 데 걸리는 시간이 1.43인 경우 30시간에서 2.5인 경우 7시간으로 빨라짐을 확인하였다. 농축계수 2.5 이상은 역삼투막 해수담수화에 일반적으로 적용되는 회수율이 아니나 회수율에 따른 스케일 형성 증가 현상을 이해하기 위해 실험을 진행하였다. 위 결과는 역삼투막 이용 해수담수화의 경우, 회수율을 낮게

유지하면 상대적으로 느린 스케일 형성 속도로 인해 스케일 막오염 속도를 제어할 수 있는 점을 설명하고 있다. 스케일이 형성되는 조건에서의 RO막오염 정도를 비교한 결과, 스케일이 형성되면 RO막의 투과유속 저감이 급격하게 일어났다. 따라서 스케일이 형성되기 전에 스케일에 대한 제어가 이루어져야 함을 나타낸다. 입자상 물질에 의한 막오염은 어느 정도 이상의 농도, 즉 Silt density index가 2이상일 때까지는 RO막에 미치는 영향이 크지 않다는 등 threshold 농도가 존재하나 스케일은 형성 자체가 막오염을 심하게 일으키므로 형성 자체를 제어해야 함을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 건설교통부 플랜트기술고도화사업의 연구비지원(과제번호 : 07 해수담수화 B01-02-01)에 의해 수행되었습니다.

REFERENCES

- 김충환 (2000) 역삼투법 해수담수화. pp 94-121, 아카데미서적, 서울
- 막여과 해수담수화 연구센터, <http://www.roplant.org>, 2002
- American Society of Testing Materials (ASTM), Standard Practice for Calculation and Adjustment of the Langelier Saturation Index for Reverse Osmosis D3739-06, W. Conshohocken, PA., U.S.A. (2010).
- David Hasson, Raphael Semiat, Dan Bramson, Markus Busch, Bracha Limoni-Relis (1998) Suppression of CaCO₃ scale deposition by anti-scalants, *Desalination*, **118**, pp 285-296
- Farouq Majali, Hisham Ettouney, Nabil Abdel-Jabbar, Hazim Qiblawey, (2008) Design and operating characteristics of pilot scale reverse osmosis plants, *Desalination*, **222**, pp 441-450
- Fritzmann, C., L wenberg, J., Wintgens, T., Melin, T. (2007) State-of-the-art of reverse osmosis desalination, *Desalination*, **216**, pp 1-76
- Hassan, A.M., Al-Sofi, M.A.K., Al-Amoudi, A.S., Jamaluddin, A.T.M., Farooque, A.M., Rowaili, A., Dalvi, A.G.I., Kither, N.M., Mustafa, G.M., Al-Tisan, I.A.R. (1998), A new approach to membrane and thermal seawater desalination processes using nanofiltration membranes (Part 1), *Desalination*, **118**, pp 35-51
- Hesheng Li, Wei Liu, Xijuan Qi (2007) Evaluation of a novel

- CaSO₄ scale inhibitor for a reverse osmosis system, *Desalination*, **214**, pp 193-199
- Hilal, N., Al-Zoubi, H., Darwish, N.A., Mohammad, A.W., Abu Arabi, M. (2004), A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy, *Desalination*, **170**, pp 281-308
- Huiting, H., Kappelhof, J.W.N.M., Bosklopper, Th.G.J. (2001) Operation of NF/RO plants: from reactive to proactive, *Desalination*, **139**, pp 183-189
- Hyun-Je Oh, Youn-Kyoo Choung, Sangho Lee, June-Seok Choi, Tae-Mun Hwang, Joon Ha Kim, (2009) Scale formation in reverse osmosis desalination: model development, *Desalination*, **238**, pp 333-346
- Lauren F. Greenlee, Desmond F. Lawler, Benny D. Freeman, Benoit Marrot, Philippe Moulin, (2009) Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges, *Water research*, **43**, pp 2317-2348
- Mallevalle, Joel., Odendaal, Peter E., Wiesner, Mark R. (1996) *Water Treatment Membrane Processes*, McGraw Hill, Inc. America Water Works Association Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission., ch. 9, pp 9.29-9.45
- Miguel Angel Sanz, Veronique Bonnelye, Gerardo Cremer, (2007), Fujairah reverse osmosis plant: 2 years of operation, *Desalination*, **203**, pp 91-99
- ProDose Software, Professional water technologies. Inc SCALING PREDICTION SOFTWARE, Genesys (2001)
- Schafer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D. (2005), *NANOFILTRATION : principles and applications*, Elsevier, Oxford, ch. 8, pp 169-239,
- Schippers, Jan C. (2008) 4-Day Advanced Course on Fouling and Scaling in Reverse Osmosis, Nanofiltration, Ultra- and Microfiltration
- Shih, W., Gao, J., Rahardiano, A., Glater, J., Cohen, Y., Gabelich, C. (2006) Ranking of antiscalant performance for gypsum scale suppression in the presence of residual aluminum, *Desalination*, **196**, pp 280-292
- Singh, R., (2006) *Hybrid Membrane System for Water Purification*, Elsevier, London, pp 84-109, 157-167
- Tzotzi, Ch., Pahiadaki, T., Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J., Andritsos, N. (2007) A study of CaCO₃ scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes, *Journal of membrane science*, **296**, pp 171-184
- Wolf, P.H., Siverns, S., and Monti. S. (2005) UF membranes for RO desalination pretreatment, *Desalination*, **182**, pp 293-300