



해수담수화 공정에서 역삼투막의 거동에 영향을 주는 요인

Factors related to Performance of Reverse Osmosis Membrane in Seawater Desalination Process

박준영¹ · 홍성호¹ · 김지훈² · 정우원³ · 남종우¹ · 김영훈¹ · 이창하¹ · 김형수^{1*}

Park, Jun Young¹ · Hong, Sung Ho¹ · Kim, Ji Hoon² · Jeong, Woo Won³ · Nam, Jong Woo¹
Kim, Young Hoon¹ · Lee, Chang Ha¹ · Kim, Hyung Soo^{1*}

1 성균관대학교 건설환경시스템공학과, 2 포스코건설 물환경사업본부, 3 웅진코웨이 환경기술연구소

(2011년 1월 31일 접수 ; 2011년 3월 25일 수정 ; 2011년 3월 31일 채택)

Abstract

Organic matters that comprise a tiny part of seawater generally occur over 50% of membrane fouling in Reverse Osmosis Process. This study evaluates Foundation efficiency of reverse osmosis membranes under brackish and seawater conditions and resistance of organic fouling. Moreover, analyzing the membrane surface through roughness, contact angle and zeta potential results in roughness and contact angle are proportional to flux decline rate (FDR), yet FDR has high value when zeta potential is low level. Furthermore, with various membrane fouling of different raw water conditions, the flux tends to improve when pH value is high and raw water which is complex with organic and cation pollutes membrane faster than organic separated raw water condition.

Key words : Reverse Osmosis membrane, Seawater desalination, Organic fouling

주제어 : 역삼투막, 해수담수화, 유기 막오염

1. 서론

해수담수화는 지구상에 풍부하게 존재하는 물의 97.5%를 차지하는 해수로부터 염분 등을 제거하여 담수를 얻는 기술로서 담수화기술은 댐 개발과 같은 전통적인 수자원 개발에 따른 환경파괴 등의 부담이 없이 다량의 수자원을 확보할 수 있는 이점이 있으므로 물 부족 국가는 물론 기술이 앞선 선진국들이 신기술개발에 관심을 가지고 있다.

담수화의 방식에는 증발법, 역삼투법, 전기투석법 등이 있는데 최근에는 역삼투막을 이용하는 역삼투법의 비중이 커지고 있다. 그러나 일반적인 막여과 공정과 마찬가지로 역삼투법 해수 담수화 공정 역시 막오염으로 인해 플럭스

감소, 유출수 수질 악화, 막의 손상 등이 발생하고 있다. 특히 막여과 해수담수화 플랜트의 경우 지역별, 계절별 해수의 특성에 따라 동일한 운전조건을 적용하더라도 막오염의 정도가 다르게 나타나고 운전성능에도 차이를 보이게 된다.

해수는 96.5%가 순수한 물이며 물을 제외한 약 30여종의 주요 원소로 구성되어 있다. 주요 성분은 Cl⁻, Na⁺, SO₄²⁻, Mg²⁺, Ca²⁺ 순으로 전체 원소의 99.9%를 차지하고 있으며 그 외 미량원소로 구성되어 있다. 해수 중에는 무기물이 40,000~50,000 mg/L, 유기물이 2~4 mg/L 정도 함유되어 있으며 유기물이 무기물과 비교하여 무시할 정도의 적은 양이 존재하고 있지만 RO 막오염의 50% 이상이 유기물에 의한 것으로 알려져 있을 정도로 유기물은 막오염 발

* Corresponding author Tel:+82-31-290-7542, Fax:+82-31-290-7549, E-mail: sookim@skku.edu(Kim, H. S.)

생 원인물질로 막여과 해수담수화 플랜트 운전에 큰 영향을 주고 있다 (Dalvi et al, 2000).

따라서, 본 연구는 유기물의 성장에 따른 RO막의 운전특성을 평가하고, pH와 2가양이온의 농도 등의 원수의 화학특성에 따른 유기 막오염에 대한 경향에 대해 연구를 하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치 및 운전조건

본 연구에 사용된 RO막 실험 장치는 Fig. 1에서와 같이 연속식 lab-scale SEPA CFII (G사)과 고압펌프를 사용하여 cross-flow 방식으로 구성하였다. 그리고 해수에서 처리수를 생산하기 위해서 펌프는 해수에서 부식되지 않는 재질의 고압펌프를 사용하였고 모든 관은 부식을 막기 위해 SUS-316 재질로 구성하였다. SEPA Cell로 유입 직전에

relief valve를 설치하고 by pass line을 만들어 장시간 운전 시에도 정압 운전이 가능하도록 하였다. 농축라인은 다시 원수조로 들어가도록 하였으며 처리수도 원수조로 순환하는 것이 가능하도록 밸브를 설치하였다. 원수조에는 온도 조절장치와 교반기를 설치해서 원수의 조건이 25℃로 항상 일정하게 유지되게 하였고 feed flow rate는 일정하게 유지하였으며 운전압은 50bar로 하였다.

2.2 분리막 종류

본 연구에서는 세계 RO막 시장의 70% 이상을 점유하고 있는 국내·외 polyamide (PA) 해수용 RO막(SWRO)을 대상으로 연속식 lab-scale RO 실험 장치에서 사용하기 위해 상용 8 inch 나선형(spiral wound type) 모듈을 분해하여 평막형(sheet type) 형태로 막을 잘라서 사용하였고 자세한 막사양은 Table 1과 같다. RO막의 보관은 4개월 모두 PA 재질로 Cl⁻에 약하고, 미생물의 번식에 취약하기

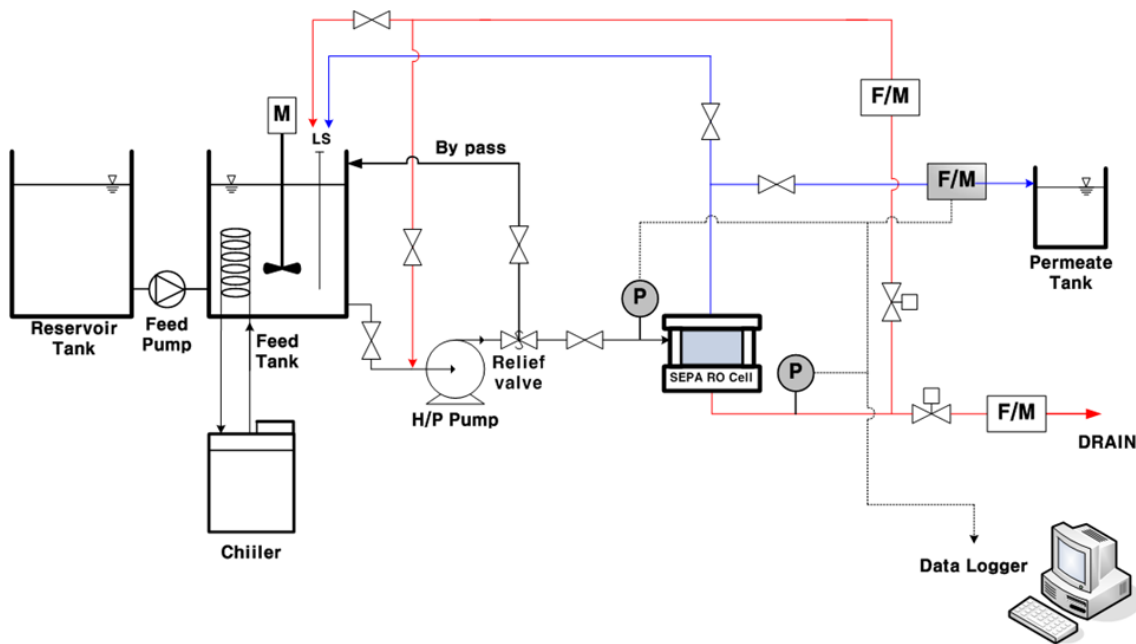


Fig. 1. Lab-scale 연속식 RO membrane 실험 장치 모식도

Table 1. RO막 제조사별 SWRO막 사양

Parameters	A(T company)	B(H company)	C(D company)	D(W company)
Material (surface charge)	PA (Negative)	PA (Negative)	PA (Negative)	PA (Negative)
Permeate flow rate	28 m ³ /day	34 m ³ /day	25 m ³ /day	22.7 m ³ /day
Stabilized salt rejection	99.75 %	99.8%	99.75 %	99.75%
Max. operating pressure	56.5bar	84.74bar	70.62bar	84.74bar

때문에 보관 기간 동안 프로필렌글리콜 20% 와 Sodium bi-sulfate (SBS) 1%를 혼합하여 만든 보존액에 넣어 냉장 보관하였다.

2.3 원수

실험에 사용된 원수는 인공해수로 해수조건을 모사하기 위해서 고품질의 S사의 sea salt를 사용하여 표준해수의 total dissolved solids (TDS)인 35,000mg/L으로 맞추고 유기 막오염원은 S사의 humic acid (HA)와 sodium alginate (SA) 제품을 사용하여 조제하였다. 또한 기수 조건인 TDS 2,000mg/L로 조제하여 투과성능을 비교하고자 하였다. HA는 일정농도를 3차 증류수에 녹인 후 0.45 μm 필터로 여과하여 사용하였고, SA는 24시간 이상 교반기로 완전히 교반·용해시킨 후 0.45 μm 필터로 여과하여 사용하였다. 또한 2가양이온으로 인한 유기 막오염의 침화에 대한 실험을 위해 CaSO₄를 이용하여 Ca²⁺와 HA, SA를 혼합하여 사용하였다. 또한 원수의 pH에 따른 유기 막오염을 파

악하기 위해, HCl과 NaOH를 이용해 pH 4, 7, 10으로 조정하였다.

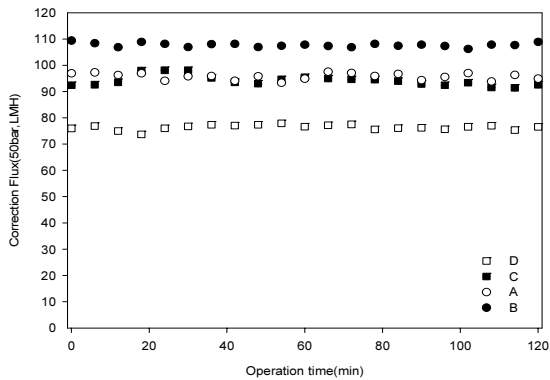
3. 실험결과

3.1 유기 막오염원에 의한 RO막 투과성능 실험

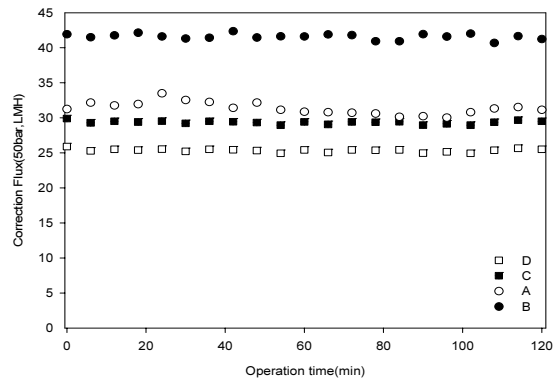
막표면 특성에 따른 유기 막오염이 어떻게 나타나는지를 알아보기 위해 막 표면분석과 유기물 HA, SA를 이용하여 유기 막오염 실험을 수행하였다.

SWRO막의 성능을 시험하기 위한 플럭스를 측정된 결과 Fig. 2에서와 같이 기수조건(TDS 2,000mg/L)과 해수조건(TDS 35,000mg/L) 모두 B막이 다른 RO막에 비해 월등하게 높은 투과성능을 나타내었다. 또한 TDS가 높을 때, 즉 이온강도가 높은 해수조건에서 4개 제조사 모두 기수조건보다 약 2.5배 정도 낮은 투과성능을 나타내었다.

Fig. 3에서와 같이 HA와 SA를 오염원으로 하여 운전한 결과 A막은 flux decline rate (FDR)이 HA일 때 38.8%,

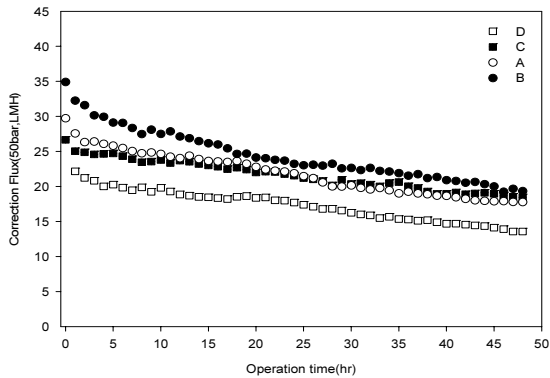


(a) TDS 2,000mg/L(brackish water condition)

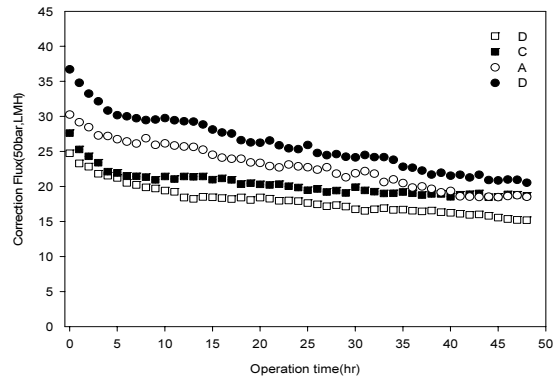


(b) TDS 35,000mg/L(sea water condition)

Fig. 2. SWRO막의 플럭스 변화 (25℃)



(a) TDS 35,000mg/L + HA 50mg/L



(b) TDS 35,000mg/L + SA 50mg/L

Fig. 3. 해수조건에서 유기물에 따른 SWRO막의 플럭스 변화 (25℃)

Table 2. 제조사별 RO막의 roughness, contact angle, zeta potential

RO membrane	Roughness (nm)	Dynamic contact angle(°)	Static contact angle(°)	Zeta potential(pH7) (mV)
A	65.697	58.06	48.11	-18.31
B	105.4033	66.07	55.13	-21.17
C	124.1933	56.485	15.61	-30.11
D	78.173	68.815	69.52	-23.99

SA일 때 40.2%, B막은 FDR이 HA일 때 44.1%, SA일 때 44.6%, C막은 FDR이 HA일 때 32.4%, SA일 때 30.8%, D막은 FDR이 HA일 때 38.6%, SA일 때 44%로 측정되었다. 특히, B막의 경우에는 Table 1에서와 같이 고프럭스의 제원을 갖고 있지만, 다른 막에 비해 유기 막오염에 쉽게 일어나 내오염성이 취약한 것으로 나타내고 있는데 이는 윤성로 등(2004)의 연구에서 RO막의 제조 시 막표면적을 높이기 위해 roughness를 크게 했다는 결과로 볼 때, 초기 RO막 선정 시 막 제원에 맹신하는 것은 바람직하지 않을 수 있다는 점을 시사해준다.

한편, C막의 경우는 B막에 비해 초기 투과유량은 높지 않으나 유기 막오염이 상대적으로 덜 일어나는 것으로 내오염성에 갖고 있는 것으로 나타났다. C막의 경우는 운전시간에 따른 플럭스 감소가 적어서 일정시간이 지나면 A막보다 더 높은 투과유량을 보였고, 더 긴 운전시간이 경과한다면 B막보다 더 높은 투과유량을 나타낼 것으로 예상된다. 이는 윤성로 등(2004)의 연구결과에서 C막의 표면에 음전하의 1중 코팅에 내오염성에 강한 이중코팅을 했기 때문인 것으로 판단된다.

3.2 RO막 특성에 따른 유기 막오염

Table 2은 제조사별 RO막의 roughness, contact angle, zeta potential을 나타내고 있다. Fig. 4~6에서와 같이 초

기상태의 roughness, contact angle, zeta potential 막 표면 분석 결과와 FDR를 비교해본 결과 B막이 roughness와 contact angle이 다른 막에 비해 큰 값을 가지고 있고, zeta potential이 상대적으로 작아서 FDR이 큰 것을 알 수 있다. 막표면 분석 결과는 막의 특정 한 부분을 측정했기 때문에 완전히 일치한다고 하기에는 무리가 있지만 막표면의 roughness, contact angle, zeta potential은 FDR에 상당한 영향을 끼침을 알 수 있다. 이는 유기물이 해리되면 음전하를 가진 산성 작용기가 되기 때문에 표면전하가 음(-)일수록 척력이 작용하여 오염이 덜 되기 때문이다.

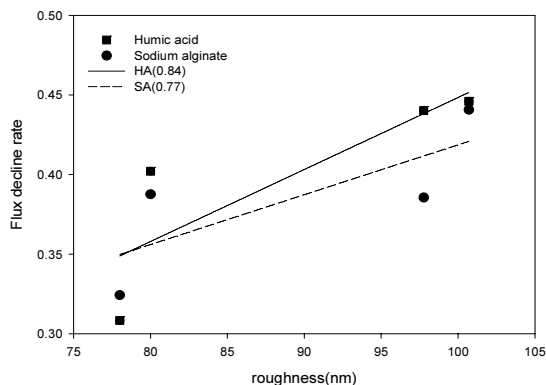


Fig. 4. 유기 막오염원에 따른 SWRO막의 roughness와 FDR

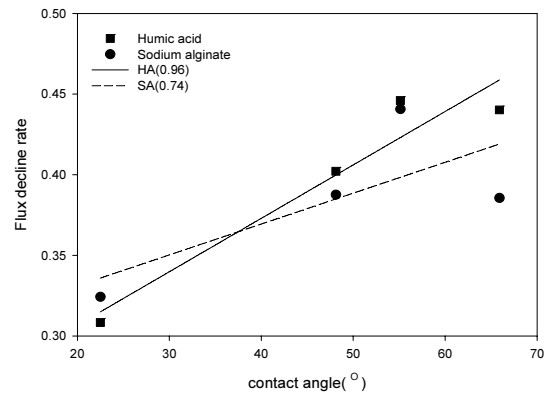


Fig. 5. 유기 막오염원에 따른 SWRO막의 contact angle과 FDR

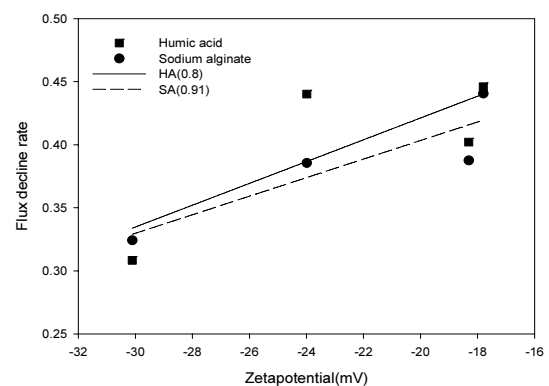


Fig. 6. 유기 막오염원에 따른 SWRO막의 zeta potential과 FDR

Contact angle과 FDR의 관계에서는 소수성경향의 막과 소수성 유기물 사이의 “hydrophobic interaction” 때문에 친수성 유기물인 SA보다 소수성 유기물인 HA에 의해 더욱 막오염이 증가하였을 것으로 판단된다.

3.3 pH 변화에 따른 유기 막오염 특성

해수조건 원수의 화학적 성질에 따라 유기 막오염의 특성을 알아보기 위해 pH 변화에 따른 플럭스의 변화를 살펴보았다.

유기물은 HA와 SA를 사용하였고 pH 4, 7, 10으로 조정하였다. 그리고 사용된 막은 초기 zeta potential이 가장 높고 FDR이 가장 큰 B막과 zeta potential 가장 작고 FDR이 가장 낮은 C막을 사용하였다. Fig. 7, 8의 실험 결과는 2종류 RO막 모두 pH가 낮을수록 플럭스가 낮아지는 경향을 보였다. 또한, 앞 절의 실험 결과와 마찬가지로 B막이 C막보다 막오염이 잘 일어나서 FDR이 컸다. pH가 높을수록 막 표면의 zeta potential이 음전하를 띄는데 유기물의 functional group이 해리되어 유기물의 전하도 음(-)전하

를 띄므로 막표면과 유기물간의 전기적 반발력에 의해 오염 정도가 낮아졌기 때문으로 판단된다 (Hong and Elimelech, 1997). pH가 낮을 때는 그와 반대 현상이 발생하여 RO막 표면에 zeta potential이 음의 성향이 줄어들고 유기물들의 해리 정도가 낮아서 전체의 전하가 감소되므로 플럭스가 더 많이 감소하였다. 이런 근거로 B막이 C막보다 pH에 따른 FDR이 큰 것으로 보아 막표면의 zeta potential이 유기물 흡착에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있다.

3.4 2가양이온에 따른 유기 막오염 특성

해수조건 원수의 화학적 성질에 따라 유기 막오염의 특성을 알아보기 위해 2가양이온의 변화에 따른 플럭스의 변화를 살펴보았다.

기존의 연구자들 (Drget et al., 2005; Ye et al., 2005)은 유기물과 2가양이온이 막표면에 점착성이 심한 gel층을 형성하여 막오염을 유발한다고 보고하였다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 예상대로 HA, SA 모두 Ca²⁺ 농도가 높을수록 유기 막오염이 가중되는 경향을 보이고 있다. 또한 HA 보

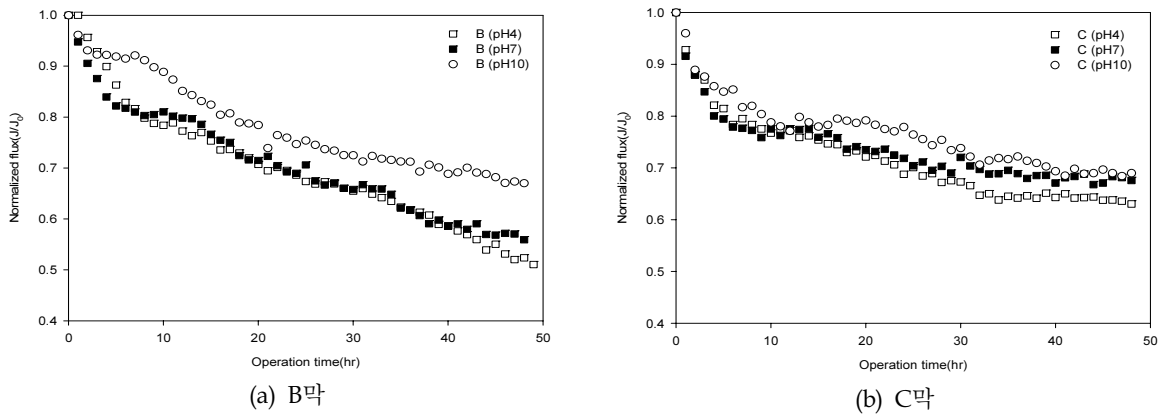


Fig. 7. TDS 35,000mg/L + SA 50mg/L 조건일 때 pH에 따른 플럭스 변화

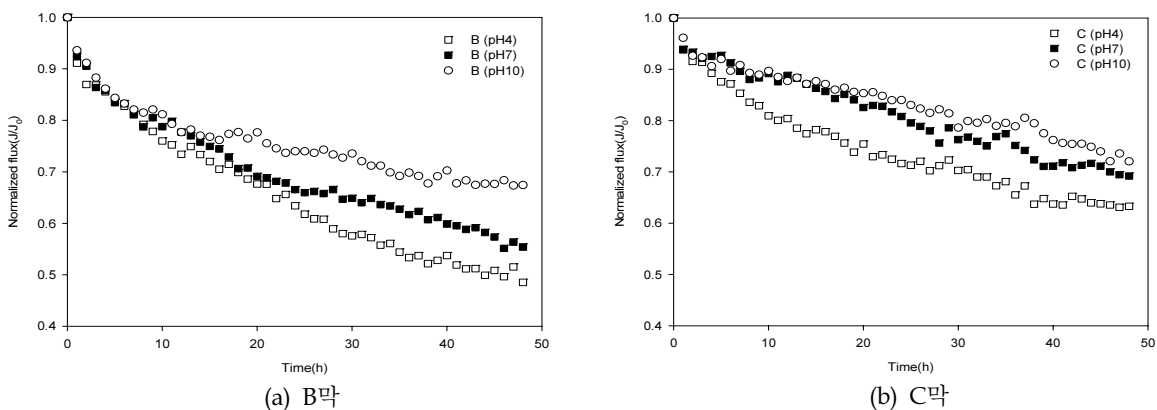


Fig. 8. TDS 35,000mg/L + HA 50mg/L 조건일 때 pH에 따른 플럭스 변화

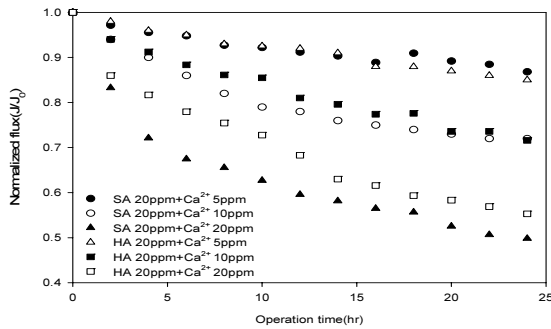


Fig. 9. 유기 막오염원과 Ca²⁺ 농도에 따른 플럭스 변화

다는 SA가 Ca²⁺에 의해 유기 막오염에 더 큰 영향을 미쳐 FDR을 증가시키는 것으로 나타났는데 이는 HA와 SA가 수중에서 용해 시 다른 특성을 가지기 때문이다. SA는 친수성 고분자 물질로 HA보다 낮은 carboxylic acidity를 가지고 있기 때문에 전기적 반발력이 낮아서 HA보다 막오염이 높게 나타났다 (Katsoufidou et al., 2008).

4. 결론

본 연구는 상용 SWRO막 4개회사 제품과 유기 막오염원으로서 HA와 SA를 사용하여 RO막의 표면 특성 (roughness, contact angle, zeta potential), pH, 2가양이온의 존재 유·무에 따른 유기물 성장에 대한 RO막의 투과성능 등의 운전특성 및 RO막 표면 특성을 평가하였다.

1. 기수조건 (TDS 2,000mg/L) 및 해수조건 (TDS 35,000mg/L)의 RO막의 기초 성능을 실험한 결과, 운전초기 B막이 다른 RO막에 비해 월등하게 높은 투과성능을 나타내었다. HA와 SA를 오염원으로 하여 운전한 결과, B막이 다른 3종의 RO막에 비해 유기 막오염에 취약한 것으로 보이고, C막은 유기 막오염이 상대적으로 덜 일어나는 나타났다. 이 결과로 B막은 고 투과성 막이지만 내오염성이 낮은 편이고, C막은 내오염성이 강한 막이라 판단된다.

2. Roughness, contact angle, zeta potential의 RO막 표면 분석 결과와 FDR의 상관관계를 비교해 본 결과, B막이 roughness와 contact angle이 다른 3종의 RO막에 비해 큰 값을 가지고 zeta potential이 상대적으로 높아서 FDR이 높은 것을 알 수 있다. 이는 유기물이 해리되면 음전하를 가진 산성작용기가 되기 때문에 표면전하가 음일수록 척력이 작용하여 오염이 덜 되기 때문으로 판단되고, contact angle과 FDR의 관계에서는 소수성 경향의 막과 소수성 유기물 사이의 hydrophobic interaction 때문에 친수성 유기물인 SA보다 소수성 유기물인 HA의 FDR이 높다고 판단된다.

3. pH가 높을수록 플럭스가 향상되는 경향을 보였다. 이는 pH가 높을수록 막표면의 zeta potential이 음을 띄고 유기물의 functional group이 해리되어 유기물의 전하도 음의 경향을 띄기 때문으로 판단된다.

4. HA와 SA 모두 Ca²⁺ 농도가 증가할수록 막오염이 가중되었다. 또한 HA 보다는 SA가 Ca²⁺에 의해 막오염에 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이는 SA가 HA에 비해 친수성 고분자 물질이기 때문에 RO막 표면과 유기물 사이의 "hydrophobic interaction" 이 적고 HA보다 낮은 carboxylic acidity를 가지고 있기 때문에 전기적 반발력이 낮아서 HA보다 막오염이 높게 나타난 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 국토해양부의 플랜트기술 고도화사업 중 해수담수화 플랜트사업의 위탁과제 지원을 받아 수행되었습니다.

참고 문헌

- 홍성표, 윤성로, 김연수 (2004) 기능성 역삼투 분리막 개발 동향, 8(2), 섬유기술과 산업.
- Dalvi, A.G.I., Al-Rasheed, R., Javeed, M.A., (2000) Studies on organic foulants in the seawater feed of reverse osmosis plants of SWCC. : In Proceedings of the Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, vol. 2, Paris, France. Desalination Publications, L' Aquila, Italy, pp.459-474.
- Drget K.I., Smidsrod O., Skjak-Brak G. Steinbuechel, Rhee S.K (2005) Alginate from Algae, polysaccharides and Polyamides in the food industry. Properties, Production and Patents, Wiley-VCH verlag GmbH&CO: Weinheim, Germany.
- Hong S.H. and Elimelech M. (1997) Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 132, pp.159-181.
- Katsoufidou K., Yiantsiosa S.G. and Karabelas A.J. (2008) An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions: the effect of backwashing on flux recovery. *Desalination*, 220, pp.214-227.
- Ye Y., Clech P. L., Chen V. and Fane A.G. (2005) Evaluation of fouling during crossflow filtration of model EPS solutions. *J. Membr. Sci.*, 264, pp.190-199.