



해수담수화 공정에서 역삼투막의 유기 막오염에 대한 SWRO 막의 화학세정 효율 평가 Evaluation on Chemical Cleaning Efficiency of Organic-fouled SWRO Membrane in Seawater Desalination Process

박준영¹ · 홍성호¹ · 김지훈² · 정우원³ · 남종우¹ · 김영훈¹ · 전민정¹ · 김형수^{1*}

Park, Jun Young¹ · Hong, Sung Ho¹ · Kim, Ji Hoon² · Jeong, Woo Won³ · Nam, Jong Woo¹
Kim, Young Hoon¹ · Jeon, Min Jung¹ · 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

Membrane fouling is an unavoidable phenomenon in operation of seawater reverse osmosis (SWRO) and major obstacle for economic and efficient operation. When fouling occurs on the membrane surface, the permeate flux is decreased, on the contrary, the trans-membrane pressure (TMP) is increased, therefore operation and maintaining costs and potential damage of membranes are able to the pivotal risks of the process. Chemical cleaning process is essential to prevent interruptions for effective RO membrane filtration process. This study focused on proper chemical cleaning condition for polyamide RO membranes of 4 companies. Several chemical agents were applied for chemical cleaning under numbers of operating conditions. Additionally, a monitoring tool of FEEM as autopsy analysis method is adapted for the prediction of organic bio-fouling.

Key words : Reverse Osmosis membrane, Seawater desalination, Organic fouling, Chemical cleaning, FEEM

주제어 : 역삼투막, 해수담수화, 유기 막오염, 화학세정, FEEM

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 환경과피 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^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} 순으로 전체 원소의 99.9%를 차지하고 있으며 그 외 미량원소로 구성되어 있다. 이와 같이 해수 중에는 무기물이 40,000~50,000 mg/L, 유기물이 2~4 mg/L 정도 함유되어 있으며 유기물이 무기물과 비교하여 무시할 정

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

도의 적은 양이 존재하고 있지만 RO 막오염의 50% 이상이 유기물에 의한 것으로 알려져 있을 정도로 유기물은 막의 fouling 발생 원인물질로 막여과 해수담수화 플랜트 운전에 큰 영향을 주고 있다 (Dalvi et al, 2000).

RO 막여과 공정에서 막오염(fouling)의 발생은 필수불가결한 현상이기 때문에 대상원수나 막오염원에 따른 적절한 화학세정공정의 최적 운전조건 도출 및 적용은 중요하다. 실제적으로 운영 요소기술로서의 화학세정공정의 잘못된 적용은 RO막여과공정의 막교체비용, 유지관리비용, 화학약품비용, 인력비용을 증가시킨다.

특히, polyamide (PA)막의 경우 biofilm 등 생물 막오염에 매우 취약하기 때문에 실제적으로 "Fouling complex" 형태의 복잡한 막오염이 RO막 표면에 형성되어 화학 세정 공정을 어렵게 할 수 있다. 따라서 이를 체계적으로 해소하기 위해 다음과 같은 방법으로 연구를 수행하였다.

RO막 제조사마다 제시하고 있는 NaOH, sodium tripolyphosphate(STP), trisodium phosphate 12 water (TSP), ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA4Na), sodium dodecylsulfate(SDS) 등의 화학세정제 및 화학세정 가이드라인을 통합하고, 막오염원에 따른 최적의 세정농도, 세정시간, 세정조합 등 화학세정조건을 도출할 수 있는 새로운 통합된 범용적인 화학세정 가이드라인을 제안하고자 하였다. 또한, 파괴검사(autopsy)의 분석기법을 적용하여 유기 막오염으로서의 잠재적인 막오염원을 예견할 수 있는 유용한 분석 및 평가 "tool"에 대한 방법을 모색·제안하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치와 운전조건 및 세정효율 평가 방법

본 연구에 사용된 RO막 실험 장치는 G사의 SEPA cell을 사용하여 lab-scale cross-flow RO membrane test unit을 구성하였고 고압펌프, 교반기, 수온조절기, 디지털 압력계 및 유량계 등 일체형으로 구성되어 자동 및 연속운전이 가능하도록 하였다.

또한, 해수에서도 처리수를 생산하기 위해서 펌프는 해수에서 부식되지 않는 재질(SUS-316)의 고압펌프를 사용하였고, RO cell로 유입 직전에 relief valve를 설치하여 by-pass line을 만들어 장시간 운전 시에도 정압운전이 가능하도록 하였다. 농축라인은 다시 원수조로 유입되도록 하였고, 처리수도 원수조로 순환하는 것이 가능하도록 valve를 설치하였다. 원수조에는 온도조절장치(항온수조)와 교반기를 설치해서 원수의 조건이 항상 일정하게 유지되게 하였다. feed flow rate는 농축수 라인의 유량계를 통해 측정

하였고, 실험에 목적에 맞게 운전압력은 40~60bar로 하였다. RO cell과 모든 관은 부식을 막기 위해 SUS-316 재질로 구성하였다. 또한, 화학세정을 위해 약품세정조와 화학세정을 위한 약품펌프를 설치해서 실험하였다. 모든 실험은 25°C로 운전하였으며, lab-scale 실험장치의 특성을 고려하고, 실제 모듈에서 가장 오염이 심한 부분을 모사하기 위해 flux decline rate (FDR)이 30%일 때를 세정시점으로 하여 세정 실험을 하였다.

한편, 화학세정 후 투과수량(플럭스) 회복정도를 관찰하기 위해 세정효율을 다음과 같이 계산하여 화학세정효율을 평가하였다.

$$CE \text{ (Cleaning Efficiency) 세정효율(\%)} = \frac{(f_c - f_f)}{(f_i - f_f)}$$

여기서, f_i = 초기 플럭스

f_f = 감소된 플럭스

f_c = 세정 후 회복된 플럭스

또한 유기 오염된 RO막을 화학세정한 후 세정폐액을 fluorescence excitation -emission matrix (FEEM)으로 분석하여 각 약품별로 어느 대상물질에서 효율이 있는지 평가하고자 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 실험장치에서 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 4개막 모두 PA 재질로 Cl⁻에 약하고, 미생물의 번식에 취약하기 때문에 보관 기간 동안 프로필렌글리콜 20% 와 sodium bi-sulfate (SBS) 1%를 혼합하여 만든 보존액에 넣어 냉장 보관하였다.

2.3 원수

실험에 이용한 원수는 표준 해수를 모사한 인공원수로서 고품질의 S사의 sea salt를 사용하여 표준해수의 total dissolved solids (TDS)인 35,000mg/L로 맞추고, 유기 막오염을 유도하기 위해 S사의 humic acid (HA)와 sodium alginate (SA) 제품을 사용하여 HA 50mg/L와 SA 50 mg/L를 주입하였다. 이 때 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.

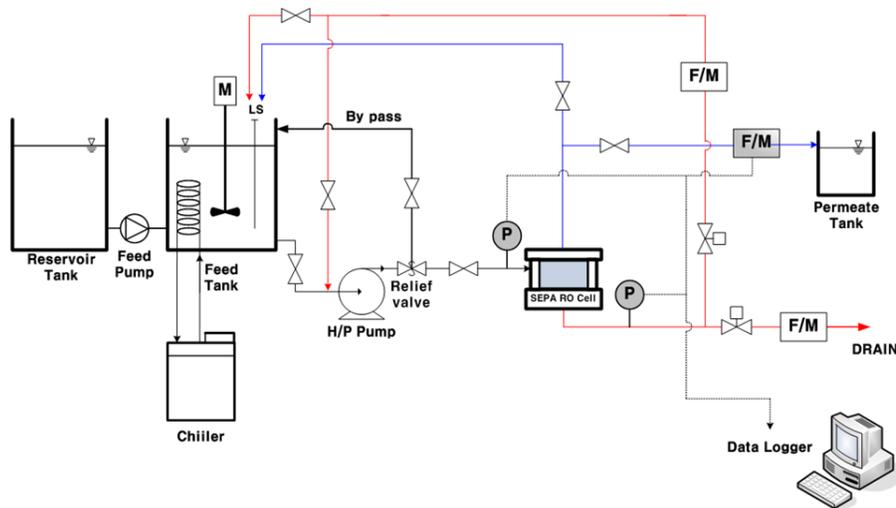


Fig. 1. Lab-scale 연속식 RO membrane 실험 장치 모식도

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

2.4 화학세정

화학세정은 내부식성 화학펌프를 이용하여 RO막 표면에 세정액을 세정조건에 따라 30분~1시간 동안 유입시켰다. 또한 RO막 제조사에서 제시하고 있는 막오염원에 따른 화학세정제의 종류가 다르고, 화학세정시간에 대한 정보가 광범위하게 제시되어 있을 뿐만 아니라 적용 화학세정 농도와 적용 화학세정 조합이 다르며, 추천하는 범용 단일 화학약품이나 상용 브랜드를 가진 화학세정제가 다르다. 따라서 화학세정조건(화학세정종류, 화학세정조합, 화학세정농도)을 통합하여 범용적인 막오염원에 따른 화학세정조건을 도출하고자 하였으며 사용된 화학세정제는 Table 2와 같고 RO막 제조사에서 제시한 단일 약품들을 고려하여 NaOH, STP, EDTA4Na, TSP, SDS로 실험을 수행하였다.

3. 실험결과

3.1 유기 막오염에 대한 화학세정 실험

Fig. 2~6는 막 종류에 따라 약품별 시간에 따른 화학세정효율을 보여주고 있다. SDS를 제외한 NaOH, TSP, STP, EDTA4Na로 화학세정을 하였을 때 약품농도를 증가시킬수록, 세정시간을 증가시킬수록 뚜렷한 세정효율이 향상되는 것을 관찰할 수 있었다.

NaOH의 농도는 pH로 조정하였고 pH 10에서 pH11, pH 12로 증가시켰으며 pH 12로 30분 이상 화학세정을 하였을 때 모든 막에서 거의 100%의 세정효율을 보였다. TSP는 세정농도를 0.1%에서 0.5%, 1.0%로 증가시켰으며 0.5%로 60분, 1%로 60분 세정하였을 때 80% 이상의 세정효율을 도출할 수 있었다. 또한, STP는 세정농도를

Table 2. 실험에 적용한 유기 막오염원의 분류에 따른 화학세정 가이드라인

Foulant type	Type of RO membranes			
	A (D company)	B (H company)	C (T company)	D (W company)
Biological matter	<ul style="list-style-type: none"> ◦ NaOH(0.1%W)+ Na₂EDTA(0.1%w) pH12 max 30°C ◦ NaOH(0.1%W)+ sodiumdodecylsulfate[Na-DS S](0.05%w), pH12max 30°C ◦ STP(1%w)+ TSP(1%w)+EDTA(1%w) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ STP(2%w) + Na₄ DTA(0.85%w) ◦ pH10 (H₂SO₄) ◦ STP(2%w)+ sodium dodecylbenzene sulfonate(0.25%) pH10(H₂SO₄) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Sodium lauryl sulfate 0.2% pH10-11(by NaOH) ◦ Ultrasil10(0.7%w) pH10-11 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ NaOH(0.1%w) ◦ Na₄ DTA(1%w)
Organic	<ul style="list-style-type: none"> ◦ NaOH(0.1%W)+ Na₂EDTA(0.1%w) pH12 max 30°C ◦ NaOH(0.1%W)+ sodiumdodecylsulfate[Na-DS S](0.05%w), pH12 max30°C ◦ STP(1%w)+ TSP(1%w)+EDTA(1%w) 	-	-	<ul style="list-style-type: none"> ◦ STP(0.1%w) ◦ Sodium dodecylsulfate [Na-DSS](0.025%w)

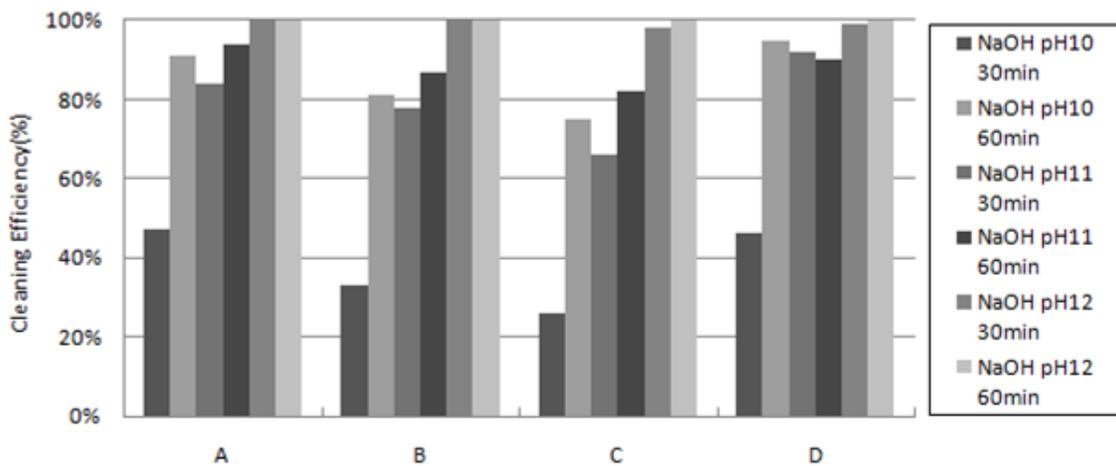


Fig. 2. 유기 막오염에 대한 pH에 따른 막제조사별 NaOH 화학세정효율

0.1%에서 0.5%, 1.0%로 증가시켰으며 세정효율이 막 종류별로 약간의 차이가 있었으나 1%로 60분 세정하였을 때 D막을 제외한 나머지는 100% 세정효율을 얻었다. 그리고 EDTA4Na는 세정농도를 0.1%에서 0.5%, 1.0%로 증가시켰으며 모든 막에서 1%로 60분 세정하였을 때 100%의 세정효율을 얻었다. 마지막으로 SDS는 세정농도를 0.05%에서 0.1%, 0.5%로 증가시켰으나 모든 막에서 뚜렷한 세정

효율의 증가 없이 20~ 40%의 낮은 세정효율을 보였다. 추가적으로 음이온 계면활성제인 SDS와 3차 중류수의 플러싱(flushing)만으로 세정하였을 때와 비교해 보았는데, 세정효율의 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 SDS 화학세정제 단독으로는 유기(생물, 입자) 막오염에 화학적인 세정효과를 기대하기는 힘들다고 생각되고 NaOH, STP, EDTA4Na 등과 혼합하여 사용해야할 것으로 판단된다.

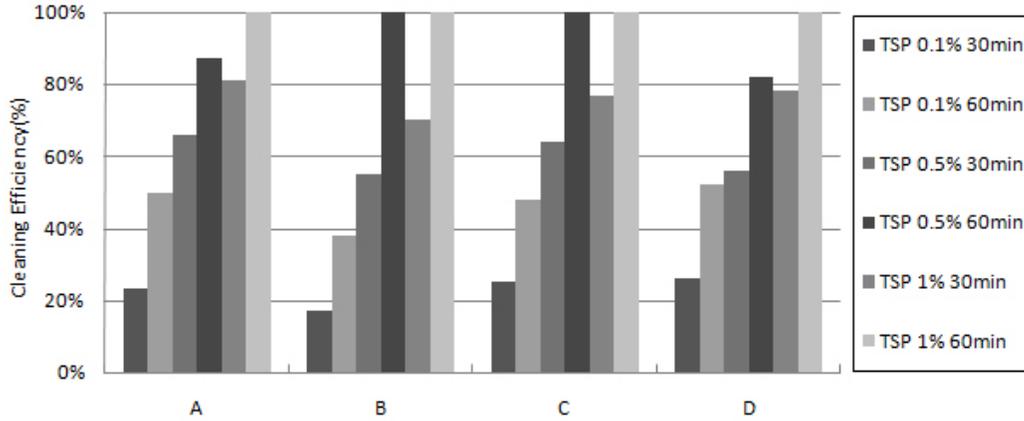


Fig. 3. 유기 막오염에 대한 막제조사별 TSP 화학세정효율

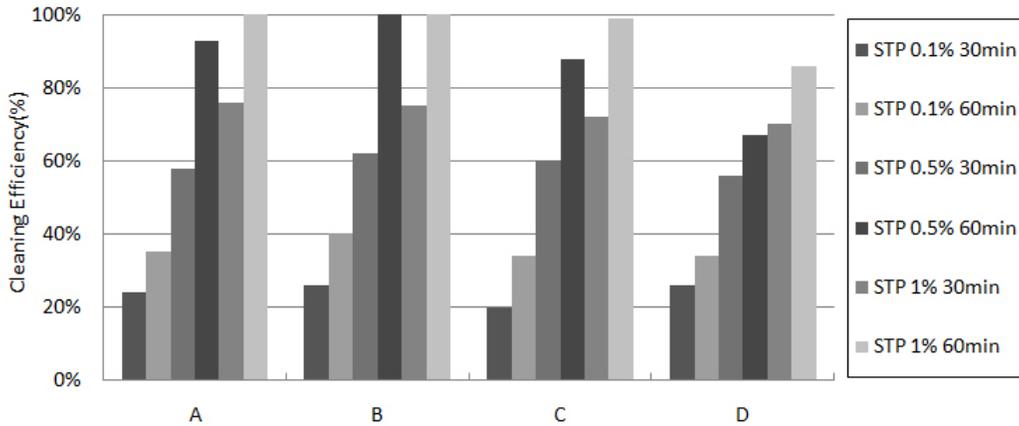


Fig. 4. 유기 막오염에 대한 막제조사별 STP 화학세정효율

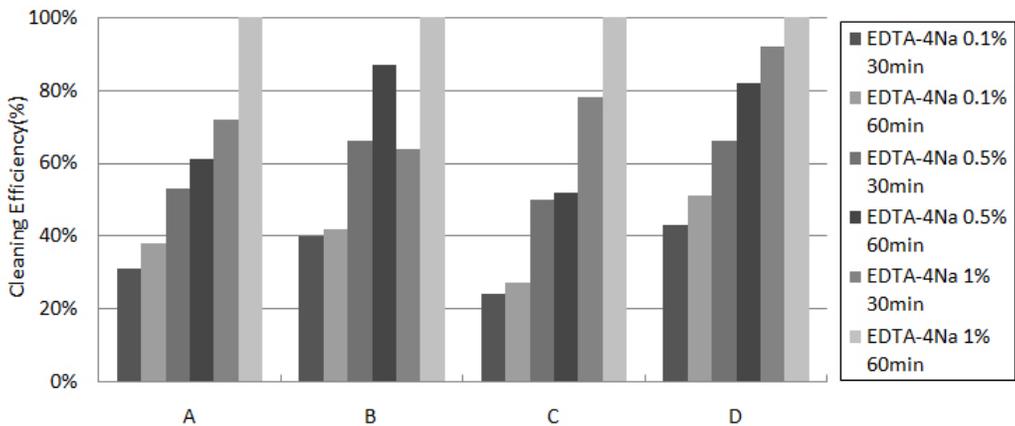


Fig. 5. 유기 막오염에 대한 막제조사별 EDTA4Na 화학세정효율

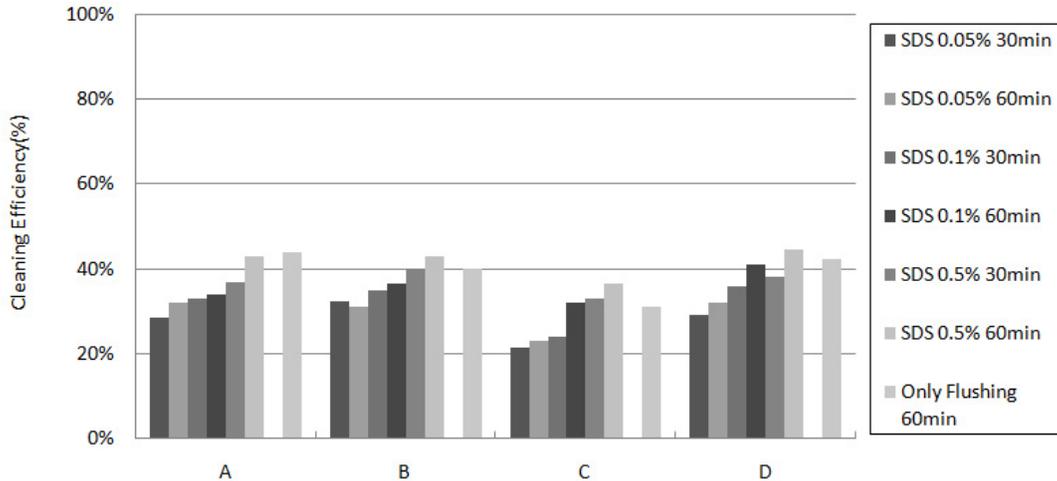


Fig. 6. 유기 막오염에 대한 막제조사별 SDS 화학세정 효율

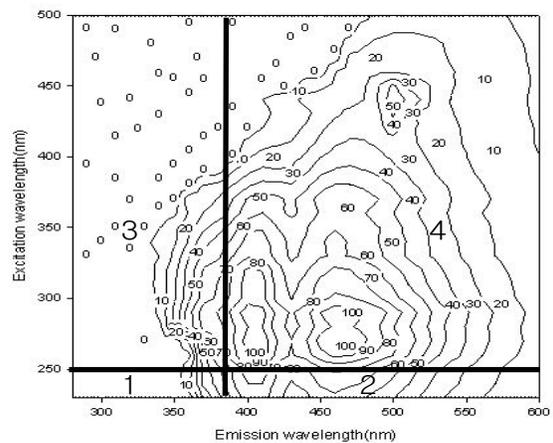
유기(생물, 입자) 막오염에 대한 화학세정제로서 NaOH, STP, TSP, EDTA4Na, SDS를 사용함에 있어 RO막 제조사에서 허용하는 pH 범위 “2~12” 를 최대한 활용하여 화학세정농도를 높게 설정하는 것이 효과적이라고 판단된다. 즉, 화학세정을 하면 처리수 생산을 중단하여야 하므로 약품별로 임계농도로서 NaOH pH 12, STP 1%, TSP 1%, EDTA4Na 1%, SDS 0.5%로 화학세정 가이드 라인을 설정하고, 화학세정시간을 다른 영향을 주는 요소를 고려하여 조절할 필요가 있다고 판단된다.

3.2 화학세정폐액 FEEM 분석

앞선 유기(생물, 입자) 막오염에 대한 NaOH, TSP, STP, EDTA4Na, SDS 등의 화학세정제 선정에 있어서, 유기 막오염원의 종류에 대한 유기 화학세정제의 화학세정효율 평가가 필요하다. 일반적으로 유기 막오염은 RO막여과 공정에서 운전시간이 지속됨에 따라 “fouling complex” 의 형태로 유기 막오염의 정도가 가중되고, 유기 막오염의 특성이 변형되어 새로운 유기 막오염의 종류를 양산할 수 있다.

따라서 유기 막오염으로서의 잠재적인 막오염원(fouling potential)을 예견할 수 있다면 최초 화학세정제의 적용에 성공적일 수 있고, 최초 화학세정제의 적용에 있어서 세정제의 조합 등을 통해 우수한 세정효율을 도출할 수 있을 것으로 판단하여 FEEM 분석을 통해 유기 막오염의 분석 및 평가 “tool” 로서 활용하고자 한다.

Chen 등은 Fig. 7에서와 같이 FEEM 분석 결과를 4 구역을 나누었으며 실험에서 구해진 값을 바탕으로 이를 이용하여 분석하였다. (Katsoufidou et al. 2008).



- (1) Aromatic Protein, (2) Fulvic acid-like,
- (3) Soluble microbial by product-like, (4) Humic acid-like

Fig. 7. FEEM 형광 파장 위치별 유기물 특성

Fig. 8과 Fig. 9는 앞에서 실시한 유기오염에 대한 화학세정을 실시한 후에 그 세정폐액을 FEEM을 통하여 분석한 결과이다. excitation/emission 슬릿의 간격은 10nm, excitation/emission 파장 범위를 230~800nm, 280~850nm 하였고 실제 결과 값은 excitation/emission 230~500nm/280~600nm에서 peak 강도 값을 구하였다. 각 시료에서 최대 형광강도가 얻어지는 excitation/emission 파장조합에 대한 peak 강도를 측정하였다.

Fig. 8의 결과를 보면, 해수 원수의 excitation/emission peak 강도는 4구역인 A(250nm/400nm), B(280nm/

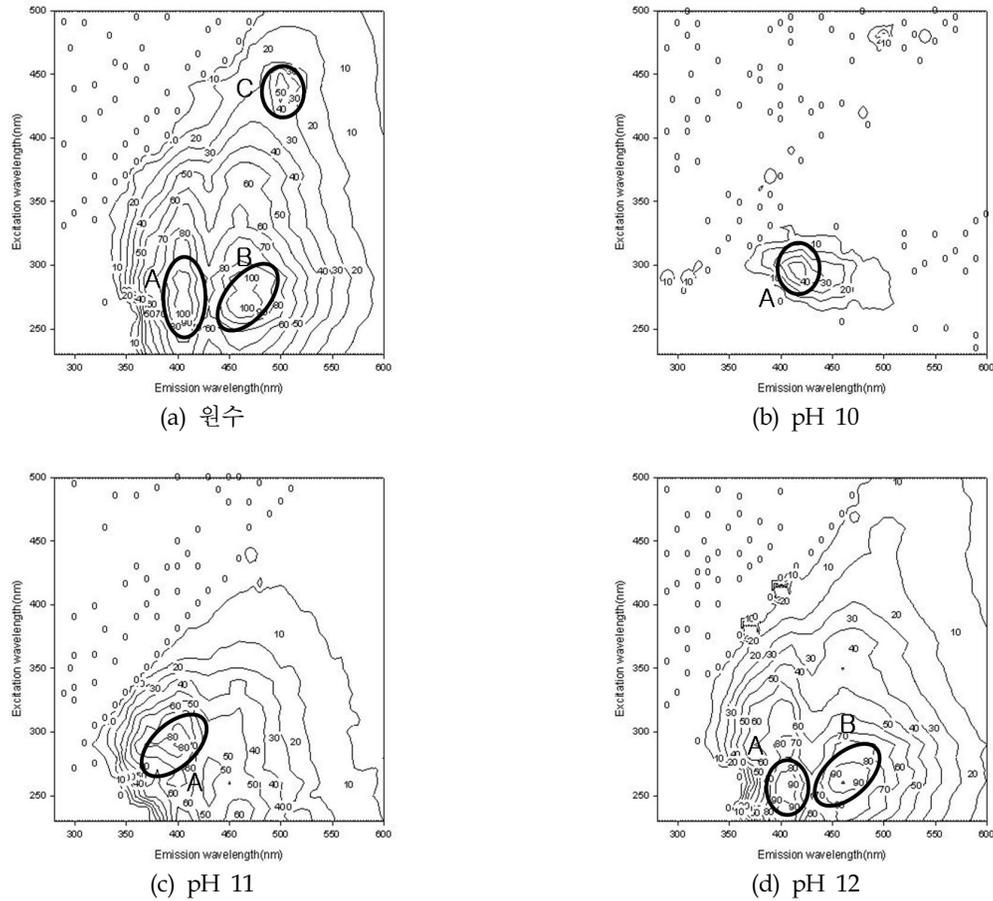


Fig. 8. 화학세정 효율별 NaOH 화학세정폐액 FEEM 분석

460nm), C(500nm/430nm)으로 나타났고, 모두 다 humic acid-like 영역에 있다. NaOH의 pH별 세정폐액을 분석한 결과 pH가 높을수록 세정효과가 좋으므로 해수 원수의 peak 강도와 비슷한 영역에서 peak 강도를 나타내었다.

Fig. 9의 결과를 보면, 0.5%의 TSP, STP, EDTA4Na, SDS로 화학세정한 후 세정폐액을 대상으로 분석하였을 때에도 A(250nm/400nm), B(280nm/460nm)가 주된 peak 강도로 나타났다. 특히, TSP 세정폐액에서 3구역인 D(300nm/280nm)에서 나타났는데 soluble microbial by product-like 영역의 유기물로 분석되었다. 또한, EDTA-4Na는 NaOH, TSP, STP, SDS의 세정폐액에서 분석되지 않은 4구역의 다른 위치의 C(500nm/430nm)가 나타났다. 4구역의 C 위치는 해수 원수에서 약하게 검출된 영역으로 다른 종류의 화학세정제에 의해 세척되는 않는다고 추정된다. 이상의 결과에서 화학세정폐액 마다 각기 다른 성상을 지닌 유기물들이 검출되는 것으로 볼 때, 해수 원수의 유기물 성상과 유기 막오염원의 결합 구조 등을 고려하여

유기 막오염에 대한 화학세정제 선택을 해야 한다고 판단된다. 이런 측면에서 유기 막오염에 대한 화학세정제의 선택 정보를 제공하는 FEEM 분석 기법은 매우 유용한 유기 막오염의 분석 및 평가 “tool”로서의 가치가 있다고 판단된다.

4. 결론

본 실험은 국내·외 4종의 상용 RO막과 주로 유기(생물, 입자) 막오염에 사용되는 5종의 화학세정제를 선택하여 최적의 화학세정조건의 도출에 대한 연구를 수행하고, 궁극적으로 실제 RO 막여과 공정에서 적용 가능한 범용 화학세정 가이드라인을 제시하고자 하였다.

1. 유기 막오염에 대한 화학세정 실험 결과, 화학세정제로서 NaOH, STP, TSP, EDTA4Na, SDS를 사용함에 있어 RO 막 제조사에서 허용하는 pH범위 “2~12”를 최대한 활용하여 화학세정농도를 0.5~1%로 높게 설정하는 것이 효과

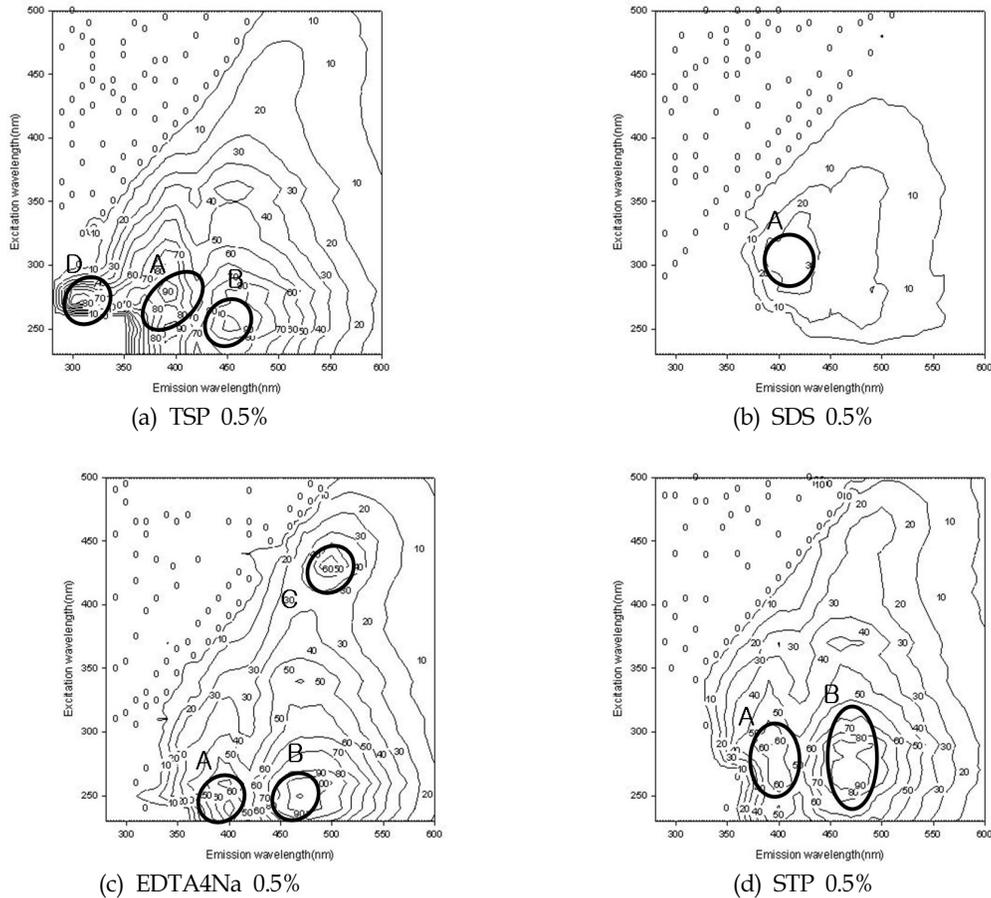


Fig. 9. 화학세정 약품별 화학세정폐액 FEEM 분석

적이라고 판단된다. 4종의 RO막 모두 30분 보다는 60분이 효과적이었지만, 범용적인 세정시간은 화학세정 가이드라인 즉, 막오염 속도에 중속적이기 때문에 RO 막여과 공정의 상황에 맞게 적절히 조절해서 판단해야 한다.

2. 유기 막오염으로서의 잠재적인 막오염원을 예견할 수 있는 최초로 적용할 화학세정제의 선정에 있어서 FEEM 분석 기법은 매우 유용한 분석 및 평가 “tool”로서 활용되어질 수 있을 것으로 판단되고 그 결과를 바탕으로 단독 또는 여러 약품을 조합하여 최적의 화학세정효율을 도출할 것으로 판단된다.

사 사

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

참고 문헌

- 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.
- 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.