



해수용 역삼투막을 이용한 1,000,000m³/day 규모의 플랜트에서 오염된 막의 화학세정 효율 평가

Evaluation on Chemical Cleaning Efficiency of Fouled in 1,000,000 m³/day Sea Water Reverse Osmosis Membrane Plant

박준영¹ · 김지훈² · 정우원³ · 남종우¹ · 김영훈¹ · 이의종¹ · 이용수¹ · 전민정¹ · 김형수^{1*}

Park, Jun Young¹ · Kim, Ji Hoon² · Jeong, Woo Won³ · Nam, Jong Woo¹ · Kim, Young Hoon¹ · Lee, Eui Jong¹ · Lee, Yong Soo¹ · Jeon, Min Jung¹ · Kim, Hyung Soo^{1*}

1 성균관대학교 건설환경시스템공학과, 2 포스코건설 물환경사업본부, 3 웅진코웨이

(2011년 2월 22일 접수 ; 2011년 4월 14일 수정 ; 2011년 4월 18일 채택)

Abstract

Membrane fouling is an unavoidable phenomenon and major obstacle in the economic and efficient operation under sea water reverse osmosis (SWRO). When fouling occurs on the membrane surface, the permeate quantity and quality decrease, the trans-membrane pressure (TMP) and operation costs increase, and the membrane may be damaged.

Therefore, chemical cleaning process is important to prevent permeate flow from decreasing in RO membrane filtration process. This study focused on proper chemical cleaning condition for Shuaibah RO plant in Saudi Arabia. Several chemical agents were used for chemical cleaning at different contact time and concentrations of chemicals. Also autopsy analysis was performed using LOI, FT-IR, FEEM, SEM and EDX for assessment of fouling. Specially, FEEM analysis method was thought as analyzing and evaluating tool available for selection of the first applied chemical cleaning dose to predict potential organic fouling. Also, cleaning time should be considered by the condition of RO membrane process since the cleaning time depends on the membrane fouling rate. If the fouling exceeds chemical cleaning guideline, to perfectly remove the fouling, certainly, the chemical cleaning is increased with membrane fouling rate influenced by raw water properties, pre-treatment condition and the point of the chemical cleaning operation time. Also choice of cleaning chemicals applied firstly is important.

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 그 방식에는 증발법, 역삼투법, 전기투석법 등이 있는데 최근에는 역삼투막을 이용하는 역삼투법의 비중이

커지고 있다(손진식 등, 2009 와 Greenlee et al., 2009). 그러나 일반적인 막여과 공정과 마찬가지로 역삼투법 해수담수화 공정 역시 막오염으로 인해 플럭스 감소, 유출수 수질 악화, 막의 손상 등이 발생하고 있다(Kim et al., 2007). 특히 막여과 해수담수화 플랜트의 경우 지역별, 계절별 해수의 특성에 따라 동일한 운전조건을 적용하더라도 막오염

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

의 정도가 다르게 나타나고 운전성능에도 차이를 보이게 된다. 따라서 대상원수나 막오염원에 따른 적절한 화학세정공정의 최적 조건의 도출 및 적용은 중요하다. 실제적으로 운영 요소기술로서의 화학세정공정의 잘못된 적용은 RO막 (Reverse Osmosis membrane) 여과공정의 막교체비용, 유지관리비용, 화학약품비용, 인력비용을 증가시킨다 (Saeed et al, 2000).

일반적으로 RO막 제조사는 시스템에서 세정이 필요하기 전에 얼마만큼의 성능 변화를 견딜 수 있는지 가이드라인을 제공하는데 제조사의 가이드라인을 활용할 수 없다면 다음의 성능변화가 일반적인 막오염 물질을 세정하기 전에 허용 가능한 최대치이다. 평균투과유속이 10~15% 감소한 경우, 평균차압이 10~15% 증가한 경우, 초기조건과 같은 생산 수량을 얻기 위한 압력이 10~15% 증가한 경우, 염제거율이 5~10% 감소한 경우가 그것이다.

본 실험은 사우디아라비아 쇼아이바에서 운전되는 하루 처리용량이 100만톤인 해수담수화용 SWRO(seawater reverse osmosis) plant 현장에서 실제로 RO막 제조사에서 제시한 "화학세정(CIP) 가이드라인"대로 화학세정을 실시했지만, 제대로 초기 SWRO막 성능으로 회복시키지 못한 SWRO막을 막표면 분석 등의 파괴검사(autopsy test) 기법을 통해 막오염의 원인물질을 규명해 평가하고, 대상원수에 적합한 최적의 화학세정 조건을 제시하는 것을 목적으로 하였다.

또한 화학세정 효율에 영향을 주는 입자, 유기물, 미생물, 무기물에 대한 잠재적인 막오염원(fouling potential)으로서의 처리하고자 하는 대상원수와 RO공정유입수(전처리수)의 정상정보, RO전처리공정의 운전특성, RO후처리공정의 운전특성, 화학세정 시점 등에 대한 고려를 통해 최초(1st chemicals)에 적용할 화학세정제와 화학세정시간에 대한 실험을 수행하였다. 실제 막오염된 현장에서 수집한 RO막의 화학세정 평가를 통해 화학세정시점(막오염 속도)에 따른 화학세정조건의 가이드라인을 설정할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

대상원수인 해수의 수질은 pH 8.70, 탁도(NTU) 0.58, 전기전도도(ms/cm) 59.5 이었고, 전처리수로서 RO유입수의 수질은 pH 7.78, 탁도(NTU) 0.38, 전기전도도(ms/cm) 58.0 였다. SWRO막(TM820E-400)은 Toray사의 상용 나권형 8인치 폴리아미드(PA) 계열로 연속식 lab-scale RO 실험 장치에서 사용하기 위해 나권형(spiral wound type) 모듈을 분해하여 평막형(sheet type) 형태

로 막을 잘라서 사용하였고 원수는 NaCl로 TDS 32,000mg/L으로 인공해수를 조제하여 수온 25°C, pH 8로 맞추어 운전압 55.2bar로 운전하여 세정 전후의 플럭스를 측정하였다. Lab-scale 장치는 연속식 lab-scale SEPA CF II (G사) 과 고압펌프를 사용하여 cross-flow 방식으로 구성하였고 해수에서 처리수를 생산하기 위해서 펌프는 해수에서 부식되지 않는 재료의 고압펌프를 사용하였으며 모든 관은 부식을 막기 위해 SUS-316 재질로 구성하였다. 막 제조사에서 제공받은 55.2bar 압력에서 초기 플럭스 25.5m³/day(28.715LMH)를 기준으로 화학세정 전후 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 SWRO plant 현장에서 적용한 RO막 제조사에서 제시한 가이드라인 화학세정조건(EDTA4Na 0.3% (NaOH)를 이용해 pH 10.5~11로 유지) 5hr → Citric acid 2.0% (5hr)과 다른 조건에서의 화학세정효율을 비교하고자 하였다.

화학세정효율 실험에 앞서 오염된 RO막에 대해서 LOI(loss on ignition, VS/TS) 분석, FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 분석, FEEM(fluorescence excitation -emission matrix) 분석, SEM(scanning Electron microscopy) 촬영, EDX(energy dispersive X-ray analyzer) 분석 등 파괴검사(autopsy test)를 수행하여 화학세정 조건을 결정하고자 하였다. 특히 FEEM은 각 시료에서 최대 형광강도가 얻어지는 excitation/emission 파장조합에 대한 peak 강도를 측정하여 Chen 등(2003)이 개발한 방법을 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과

3.1 막표면 파괴검사 결과

화학세정 조건을 결정하기 위해 RO막의 파괴검사를 수행하였는데, LOI 분석결과, Lead port (inflow)의 경우 유기물의 비율은 81%, 무기물의 비율은 19%, End port (outflow)의 경우 유기물의 비율은 62%, 무기물의 비율은 38%로 유기막오염에 대한 오염이 지배적으로 나타났다.

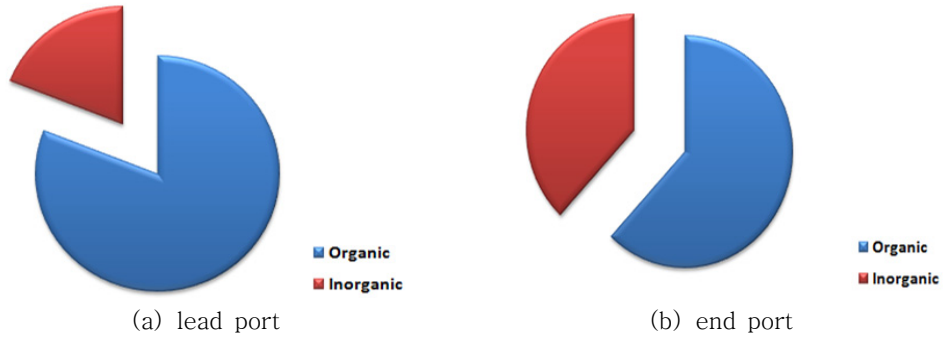


Fig. 1. LOI 분석 결과

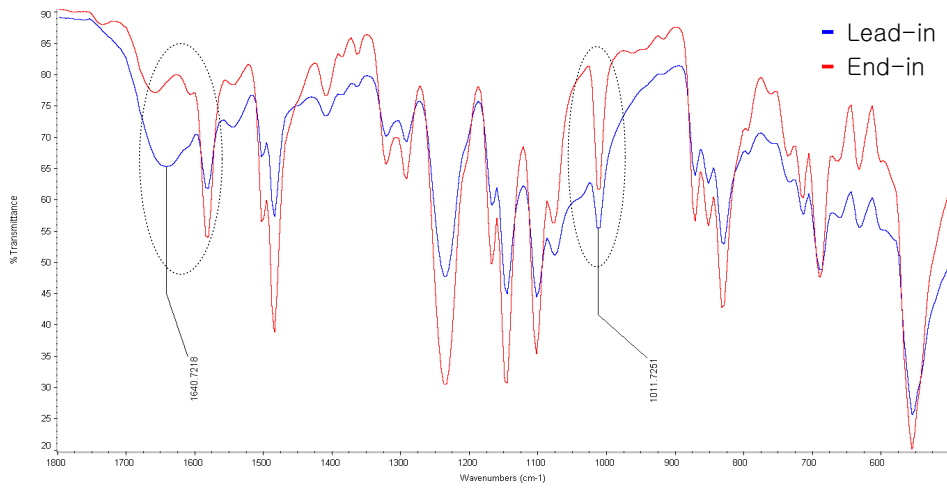


Fig. 2. SWRO Lead-in 과 End-in RO 막표면의 FT-IR 분석

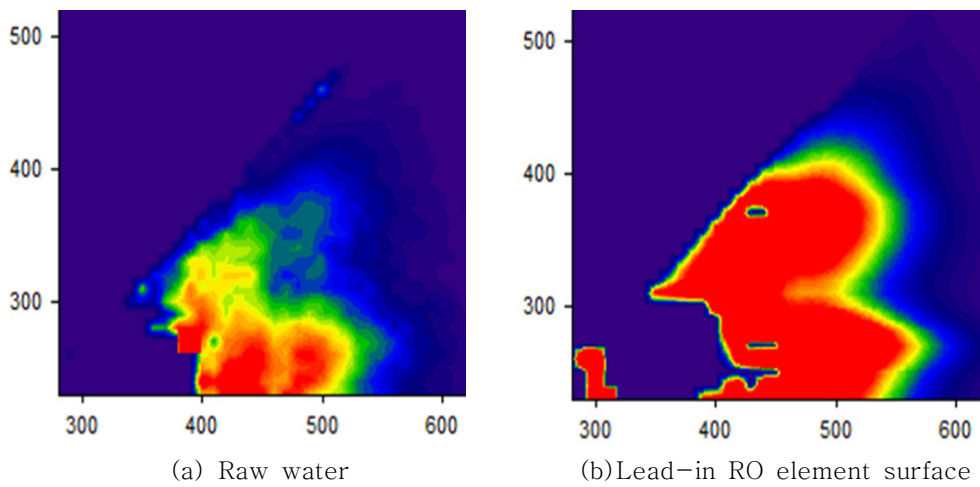


Fig. 3. SWRO 원수 및 막오염된 RO 막표면의 FEEM 분석

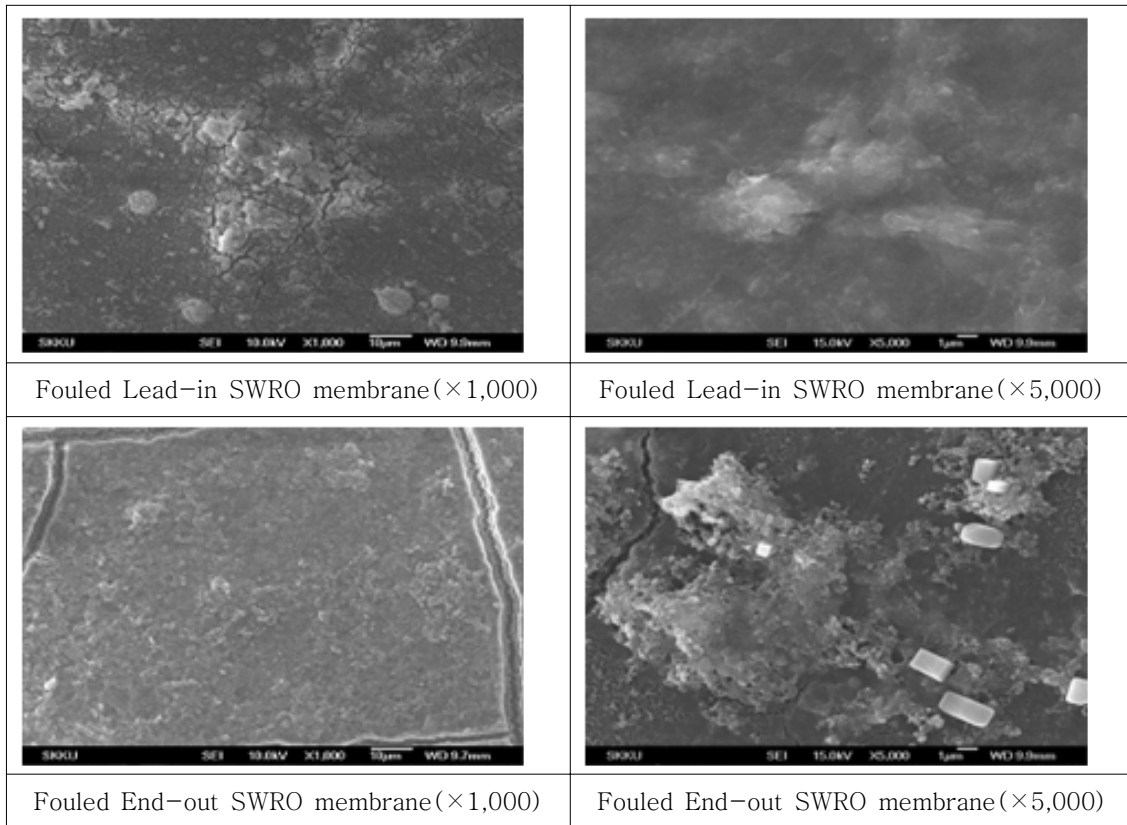


Fig. 4. 막오염된 SWRO membrane 표면 SEM 분석 결과

FT-IR 분석 결과, Lead port에서 End port와는 달리 “1530~1650 cm⁻¹ N=C=O” 인 protein, “1000~1040 cm⁻¹ C-O” 인 polysaccharide가 존재가 관찰되고, 유기 막오염의 분석 및 해석 “tool” 로서 FEEM 분석 결과, 해수 원수에서 3구역(soluble microbial by product-like), Lead port의 막오염된 RO표면에서 3구역(soluble microbial by product-like)과 1구역(aromatic Protein)이 검출되므로 유기 막오염으로서 생물 막오염인 심각한 biofilm의 가능성을 판단할 수 있었다 (Chen et al., 2003).

또한, SEM(scanning Electron microscopy) 결과에서 보는 바와 같이, Lead port는 biofilm과 유사한 형태의 유기물로 완전히 도포된 것을 확인할 수 있었고 End port에서는 스케일 등 무기 막오염의 결정 구조체들로 RO막 표면에 오염된 것을 확인할 수 있었다. 오염된 RO막의 무기물의 분석을 위한 EDX(energy dispersive X-ray analyzer) 분석 결과, 금속물질로서 Fe 등이 가장 높게 검출되었고, 다른 무기물질의 종류가 많은 것으로 검출되었다.

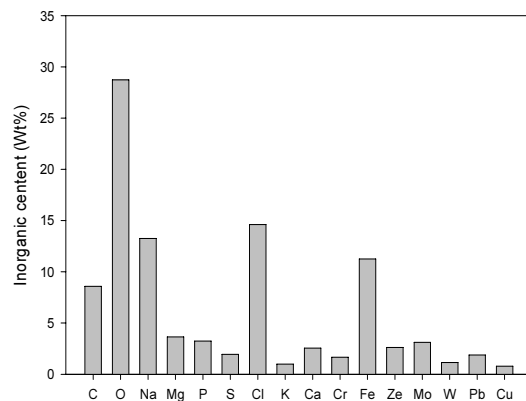
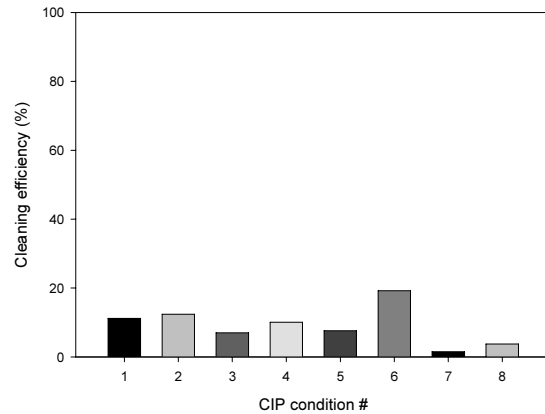


Fig. 5. 막오염된 SWRO membrane 표면 EDX 결과

3.2 화학세정 효율

SWRO plant 현장에서 적용한 RO막 제조사에서 제시한 가이드라인 화학세정조건에서는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 만족할만한 화학세정효율을 기대할 수 없다. 본 파괴검사 기법의 실험 결과, 지배적인 막오염으로서 유기 막오염



method	Recirculation 1hr + Socking 3hr + Recirculation 1hr
condition	# 1 EDTA4Na 1.0%
	# 2 Citric 2.0%
	# 3 NaOH 0.1%
	# 4 EDTA4Na 1.0% + NaOH 0.1%
	# 5 NaOH 0.1% + SDS 0.1%
	# 6 EDTA4Na 1.0% + NaOH 0.1% + SDS 0.1%
	# 7 Citric acid 2.0%
	# 8 H ₂ SO ₄ 0.2%

Fig. 6. SWRO 화학세정 조건별 세정효율 (1)

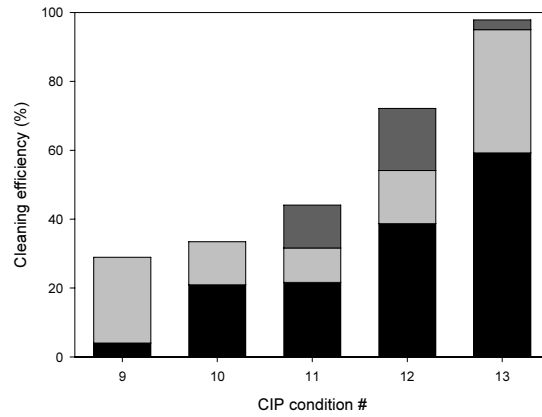
원은 해수 처리를 위한 SWRO공정에서는 Ca²⁺ 등 2가 이온(경도이온)의 영향을 크게 받는다. 따라서 알칼리세정제이자 킬레이트제로서의 EDTA4Na의 선택은 잘못된 선택이 아니라, biofilm 등 유기 막오염이 심각하게 진행된 상태에서는 화학세정 시 긴 세정시간을 적용해야 한다는 것을 간과하였다.

SWRO plant 현장에서 막오염이 심화된 경우(가이드라인 초과), RO막 제조사에서 제시하는 세정시간으로는 화학세정조건 #1~#8 모든 화학약품을 적용한다 해도 만족할 만한 세정효율을 얻을 수 없다. 또한 막오염이 가속화되어 생산성이 심하게 저하된 SWRO plant 현장에서는 EDTA4Na의 세정시간을 길게 적용하지 못해 유기 막오염이 완벽히 제거되지 못한 상태에서, 다음으로 산 세정제이자 킬레이트제인 Citric acid을 적용함으로써 유기 막오염이 지배적인 RO막의 산 세정제가 영향을 미쳐 RO막 표면의 유기 막오염을 더욱 악화시키는 역할을 했다고 판단된다.

Fig. 7을 보면 화학세정조건 #9~#13에서는 #1~#8 조건에서 보다 화학세정효율이 증가하였다. 본 실험은 막오염이 가장 심한 lead port에 대한 실험이고, 현재의 SWRO

막은 심각한 biofilm이 형성된 유기막오염 상태이기 때문에 100%에 가까운 세정효율을 얻기 위해서는 화학세정조건 #13, “알칼리 - 산 - 알칼리” 세정의 조합과 함께 약 4일 (100시간)의 세정시간이 소요된다. 이는 현장에서는 거의 불가능한 조건이며 실제로 화학세정조건 #9이면 현재의 화학세정 가이드라인을 충분히 만족한다. 그 이유는 막오염이 심한 lead port의 세정이고, 화학세정효율은 무수한 RO element의 평균값이기 때문이다. 그럼에도 불구하고 화학세정조건 #13을 목표로 해야 하는 이유는 비가역적인 막오염의 속도는 막오염이 심할수록 급격하게 가속화되기 때문이다.

화학세정 후 RO막 표면 SEM 분석 결과는 다음 Fig. 8과 같다. 세정 전과 비교하였을 때 막오염 물질들이 상당히 제거되었음을 확인할 수 있었으며, 다른 이물질 또한 발견할 수 없었다. Fig. 9는 그래프의 위에서부터 초기막, 세정 후 막, 세정 전 막의 FT-IR분석 결과이다. 화학세정 후 막의 상태는 초기막과 거의 유사한 결과를 얻었으며, 이를 통해 막구조는 손상되지 않고 화학세정이 제대로 이루어졌음을 판단할 수 있었다.



method		only Recirculation
condition	# 9	[H ₂ SO ₄ 0.2%] 12hr + [EDTA4Na 1.0% + NaOH 0.1% + SDS 0.1%] 12hr
	# 10	[EDTA4Na 1.0% + NaOH 0.1% + SDS 0.1%] 12hr + [H ₂ SO ₄ 0.2%] 12hr
	# 11	[EDTA4Na 1.0% + NaOH 0.1% + SDS 0.1%] 12hr + [H ₂ SO ₄ 0.2%] 12hr + [EDTA4Na 1.0% + NaOH 0.1%] 12hr
	# 12	[EDTA4Na 1.0% + NaOH 0.1% + SDS 0.1%] 20hr + [H ₂ SO ₄ 0.2%] + 20hr + [EDTA4Na 1.0% + NaOH 0.1%] 20hr
	# 13	[EDTA4Na 1.0% + NaOH 0.1% + SDS 0.1%] 40hr + [H ₂ SO ₄ 0.2%] 20hr + [EDTA4Na 1.0% + NaOH 0.1%] 40hr

Fig. 7. SWRO 화학세정 조건별 세정효율 (2)

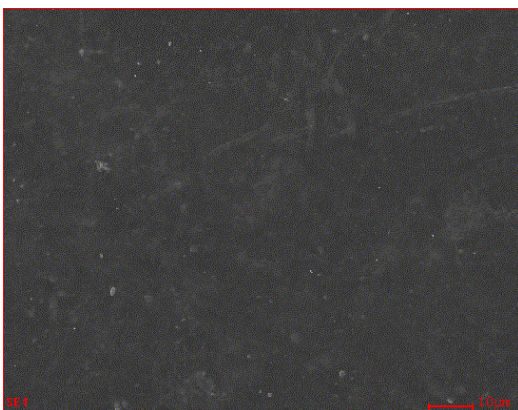


Fig. 8. 화학세정 후 SWRO membrane 표면 SEM 분석 결과

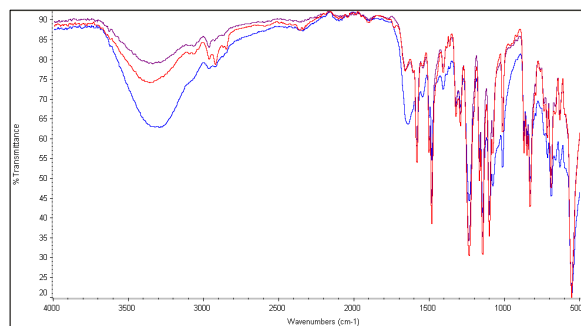


Fig. 9. 화학세정 전후 RO 막표면의 FT-IR 분석

4. 결론

막오염된 SWRO막의 화학세정효율을 향상시키기 위해서는 막오염을 유발하는 물질을 파악하여 적절한 화학세정제를 선택하여 화학세정을 수행하는 것이 중요하다. 파괴검사 중 하나인 FEEM 분석 기법은 유기 막오염으로서의 잠

재적인 막오염원을 예견할 수 있는 최초로 적용할 화학세정제의 선정에 있어서 매우 유용한 분석 및 평가 “tool”로서 활용되어질 수 있을 것으로 판단되고, 해수처리의 경우 2가이온(Ca²⁺ 등)의 영향이 크기 때문에 알칼리 세정제와 킬레이트제를 혼합하여 사용하는 것이 매우 효과적이라고 판단된다. 또한 세정시간은 막오염 속도에 종속적이기 때문에 RO막여과 공정의 상황에 맞게 적절히 조절해서 판단해야 한다.

화학세정 가이드라인을 초과할 경우, 막오염을 완벽히 제거하기 위해서는 막오염 속도, 원수 성상 및 전처리공정 조건, 화학세정 시행 시점을 고려하여 반드시 화학세정시간을 늘려주어야 하고, 막오염을 예측하여 최초로 적용할 화학세정제(농도, 조합)의 선택에 신중을 기해야 한다.

비가역적인 막오염의 속도는 막오염이 심할수록 급격하게 가속화되기 때문에 화학세정 시 “알칼리-산-알칼리” 세정 조합으로 충분한 세정시간을 적용하여 초기상태에 가깝게 화학세정효율을 달성할 필요가 있다고 생각된다.

사 사

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

참고 문헌

손진식, 양정석, 박진서 2009 국내 해수담수화 플랜트 활성화 방안 연구, 상하수도학회지, 23, pp251~255

Kim, S. and Hoek, E.M.V (2007) Interactions controlling biopolymer fouling of reverse osmosis membranes, *Desalination*, 202, pp333~342

Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J. A. and Booksh K. (2003) Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter, *Environ. Sci. Technol.*, 37, pp.5701~5710

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

Poele., S. and Graaf, J. (2005) Enzymatic cleaning in ultrafiltration of wastewater treatment plant effluent, *Desalination*, 179, pp.13~81

Saeed, M. O. (2000) Biofouling in a seawater reverse osmosis plant on the Red Sea coast, Saudi Arabia, *Desalination*, 128, 177~190