

## Temperature Effect in the process of DAF as pretreatment of SWRO

해수담수화 전처리로서 DAF공정에서 고온의 해수에 대한 영향 특성

Hyunjin Park · Seok Dockko\*

박현진 · 독고석\*

단국대학교 토목환경공학과

**Abstract :** Flocculation and flotation are used as pretreatment steps prior to the reverse osmosis (RO) process. During seawater treatment, high temperature can change the water chemistry of seawater during the process of coagulation. It also affects bubble volume concentration (BVC) and bubble characteristics. Coagulants such as alum and ferric salts at 40 °C can also change flux rates in the seawater reverse osmosis (SWRO) process. In this study, the bubble characteristics in dissolved air flotation (DAF), used as a SWRO pretreatment process, were studied in synthetic seawater at 20 °C and 40 °C. The flux of an RO membrane was monitored after dosing the synthetic seawater with coagulants at different temperatures. Results showed that BVC increases as the operating pressure increases and as the salt concentration decreases. The bubble size released at 40 °C is far smaller than that at 20 °C. The addition of a ferric salt is effective for turbidity removal in synthetic seawater at 20 °C; it is more effective than alum. When synthetic seawater was dosed with a ferric salt, the RO membrane flux increased by 27 % at 40 °C.

**Key words :** dissolved air flotation, pretreatment, RO membrane, high temperature

**주제어:** 용존공기부상, 전처리, 역삼투막, 고온

### 1. 서론

용존공기부상법 (Dissolved Air Flotation; DAF)은 용존성 염분과 적조 등을 제거하는 데 탁월한 성능을 나타내어 최근 해수담수화의 전처리로서 사용되고 있다. 해수에서는 담수와는 다른 미세기포의 특성을 가지고 있으며 이 특성은 온도에 따라 매우 민감하게 반응한다. 미세기포의 크기는 가해지는 압력에 큰 영향을 받는데, 가해지

는 압력이 클수록 기포의 크기는 작아진다. 박용효 등과 Shu, Chen 등은 미세기포의 크기는 가압탱크의 압력이 높아짐에 따라서 작아진다고 발표한 바 있다(Park, 2001; Shu *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2004). 그러나, 일정 압력 이상에서는 더 이상 크기가 크게 변화하지 않는다(Han *et al.*, 2003). 압력과 온도 변화에 의한 기포 체적 농도는 수학적 모델을 사용하여 계산할 수 있으며 수상치환법을 통하여 기포 체적 농도를 측정할 수 있다(Kim and Han, 2010). 최근 국내에서 venturi tube를 이용한 saturator system이 개발되었고 이는 과포화된 nano-bubble을 발생시켜 기

\* Received 13 November 2012, revised 1 December 2012, accepted 10 December 2012.

\* Corresponding author: Tel.: 041-550-3516, E-mail: dockko@dankook.ac.kr

존 DAF의 micro-bubble에 비하여 용존 능력이 2 ~ 5배 향상된 사실이 발표된 바 있다(Kim, 2010). RO 막표면의 유기오염(bio-fouling) 방지 및 조류 제거 능력과 해양 기름유출시 발생한 해수 중 기름 제거에 대해 탁월한 잠재성을 보여주고 있어서 해수담수화에 적용이 크게 늘고있다(Edzwald, 2010). 또한, 해수담수화 전처리로서 DAF system은 해수 중에 용존된 염(salt)을 부상시켜 처리하는 데에도 효과적으로 이용되고 있다. 중동지역을 중심으로 한 해수담수화는 기후특성상 약 35 °C 이상의 고온해수를 대상으로 한다. 이 온도의 증가는 기포의 용존율에 영향을 미쳐 전체적인 DAF의 효율을 저하시킨다(Edzwald, 2007). 또한, 이론적으로 온도변화는 수중의 pH를 변화시키고 전처리에서 사용하는 응집제의 용해도 변화를 가져와 RO Membrane의 오염(fouling)을 촉진시킨다(Pernitsky and Edzwald, 2003; Edzwald, 2011). 따라서 본 연구에서는 해수담수화 전처리 공정인 용존공기부상법 (DAF)에서 온도변화가 미세기포에 미치는 특성과 응집제가 RO Membrane에 미치는 영향을 알아보는 것을 목적으로 한다.

## 2. 연구방법

### 2.1 원수 조제

본 실험에서는 정확한 분석을 위해 실제 해수 성분과 일치하는 해수염(Sea salts, sigma-aldrich S9883)을 사용하여 TDS 35,000 ppm을 기준으로 인공해수를 조제하였고 담수를 사용하여 인공해수와 비교 실험을 수행하였다. pH는 NaOH와 HCl 0.1N을 사용하여 7±0.5로 조정, 온도는 항온수조를 사용하여 20 °C±2 °C와 40 °C±2 °C로 각각 조절하였다.

### 2.2 수상치환법

본 실험은 Fig. 1의 수상치환법(Water substitution method)을 사용하여 온도에 따라서

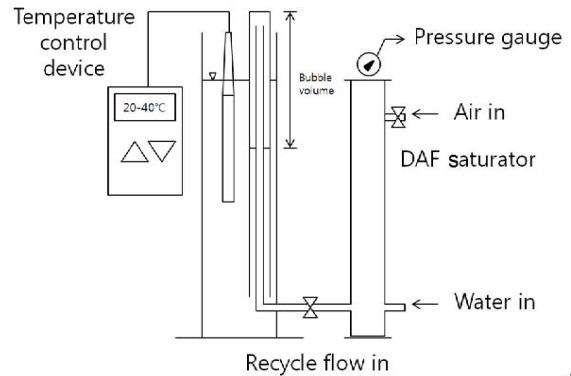


Fig. 1. Schematic of water substitution method

DAF saturator로 부터 분출된 기포의 발생량을 측정하였다. 기포의 발생량은 100 mL 뷰렛을 사용하여 포집하였고 온도는 막대형 온도조절장치를 사용하여 조절하였다. Recycle ratio는 10 %, 압력은 3, 5, 7 atm으로 사용하였고, Henry's law를 적용한 모델링과 함께 제시하였다.

$$P = H [A] \quad (1)$$

$$BVC/atm = \alpha T^3 + \beta T^2 - \phi T + \gamma \quad (2)$$

$$b = C_{sat} \quad (3)$$

P는 압력(atm), H는 헨리 상수(atm/mol), [A]는 몰분율 T는 온도(°C),  $\alpha = -9 \times 10^{-8}$ ,  $\beta = 10^{-5}$ ,  $\phi = 6 \times 10^{-3}$ ,  $\gamma = 0.0288$ ,  $C_r$ 는 발생된 기체의 농도,  $\rho_{sat}$ 는 포화된 기체의 밀도,  $\phi_b$ 는 기포체적농도이다.

### 2.3 입자계수법

본 실험에서는 미세기포의 크기와 분포를 측정하기 위하여 On-line particle counter (Chemtrac Model PC2400 D, USA)를 사용하였다(Han et al., 2001). 입자계수법에 대한 모식도는 Fig. 2에 나타나 있다. On-line particle counter는 센서부를 통과하는 미세기포들에 의해 반사 또는 흡수되는 빛의 강도변화를 감지하

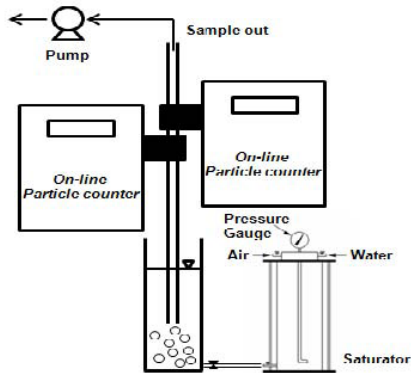


Fig. 2. Schematic of on-line particle counter

여 부상하는 미세기포의 수와 크기를 측정하는 것이다. 튜브 내 미세기포의 벽면부착 가능성을 최소화하기 위하여 짧고 곧은 Tube를 사용하였고 particle counter 후단부에 흡입펌프를 설치하여 Table 1과 같은 조건으로 운전하였다.

### 2.4 Jar-test

본 Jar-test에서는 해수의 탁도를 유발하기 위해 카울린 (Daejung Chemicals, Korea)을 사용하였고 50 NTU로 유지하였다. 응집제는  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  (Daejung Chemicals, Korea)와  $FeCl_3$  (Kanto Chemicals, Japan)를 사용하였다. 온도는 막대형 온도조절장치를 사용하여 온도와 매는 수상치환법과 동일하게 실시하였다.

### 2.5 DAF system

본 실험의 DAF system은 Fig. 1에 나타나 있다. DAF saturator는 1 L 크기의 stainless steel로, 반응조는 아크릴로 제작하였다. Saturator 내부에 20 °C와 40 °C의 해수와 담수를 각

각 채운 후 콤프레샤를 사용하여 3, 5, 7 atm으로 가압하였다. 가압 조건은 Table 2와 같으며 가압수는 압력 차에 의해 미세기포를 발생시키며 노즐을 통하여 반응조로 유입되었다.

Table 2. Specification of the DAF saturator

| Material          | Stainless steel |
|-------------------|-----------------|
| Water volume (mL) | 500             |
| Pressure (atm)    | 3, 5, 7         |
| Temperature (°C)  | 20, 40          |
| Recycle ratio (%) | 10              |

### 2.6 RO막 특성

Alum과  $FeCl_3$ 를 각각 함유한 해수를 사용하여 20 °C와 40 °C에서 응집제 종류에 따른 RO막의 flux변화를 평가하였다. 본 실험에서 사용한 RO 공정 모식도와 RO막 제원을 Fig. 3와 Table 3에 제시하였다. Alum과  $FeCl_3$ 를 완

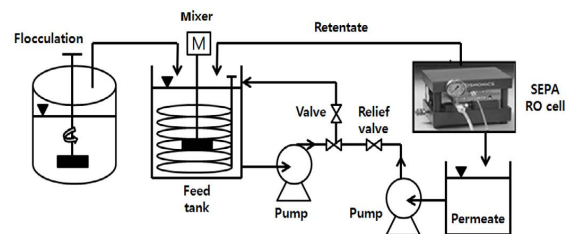


Fig. 3. Schematic of RO process

Table 3. Specification of the RO membrane

| Model                                     | RE8040-SHN           |
|---|----------------------|
| Material (surface charge)                 | polyamide (negative) |
| Stabilized salt rejection (%)             | 99.75                |
| Effective membrane area (m <sup>2</sup> ) | 0.013                |
| Material (surface charge)                 | polyamide (negative) |

Table 1. Operating conditions of the on-line particle counter

| Measuring range (μm) | Detection limits (μm) | Measuring time (min) | Pumping velocity (L/min) | Tubing diameter (mm) | Tubing length (mm) |
|----------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|--------------------|
| 1 ~ 1000             | 1                     | 3                    | 0.35                     | 4                    | 650                |

전 용해시킨 해수를 급속 교반 후 특정 온도에서 RO unit(SEPA CF II cell, GE Osmonics, USA)에 유입시켰다. 압력은 50 bar로 유지하였고 RO막의 flux실험은 2시간 동안 운전하였다. RO 막의 유효면적은 0.013 m<sup>2</sup>이고 원수의 pH는 7±0.5로 조정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 기포체적농도

기포체적농도(Bubble volume concentration, BVC)는 특정 온도에서 얼마나 많은 공기가 가압수로 용존이 되는가를 결정하는 중요한 요소이다. 일반적으로 DAF 공정에서 이용되는 기포체적농도는 1,000 ~ 10,000 ppm의 범위로 통상 운전된다.

온도와 압력과 같은 특정 조건에서 발생하는 기포의 발생량을 측정하는 것은 전체 운전 효율과 직결되기 때문에 DAF 공정에서는 필수적이라 할 수 있다. 발생된 기포의 농도는 수학적 모델을 통하여 계산될 수 있다. Saturator 내의 공기의 구성과 대기(atmospheric air)의 구성이 다르지만 본 실험에서는 40 °C에서 3, 5, 7 기압으로 가압된 공기는 모두 용존되었다고 가정하였다. 이것은 BVC모델링과 비교하여 실제 BVC농도는 감소할 수 있다는 것을 의미한다. Fig. 4는 40 °C의 해수와 담수에서 압력변화에 따른 실제 기포체적농도를 측정된 것과 Henry's law를 적용한 이론적 기포체적농도를 나타낸 실험 결과이다. 40 °C에서 담수를 사용한 기포체적농도는 해수에서보다 약 1.2배씩 증가하였다. Henry's law에 따라 압력이 3 atm에서 5 atm으로 증가하면서 해수와 담수에서 모두 기포체적농도는 약 2.9배 증가하였다. BVC모델링과 실제 실험과의 압력변화에 따른 기포체적농도의 증가추세는 거의 동일하였고 BVC모델링을 통한 기포체적농도가 실제 기포체적농도의 2.3배로 나타났다.

Fig. 5는 20 °C와 40 °C의 해수와 담수를 사

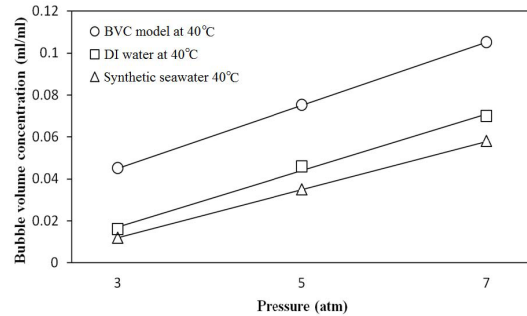


Fig. 4. BVC at 3, 5 and 7 atm in synthetic seawater and DI water at 40 °C

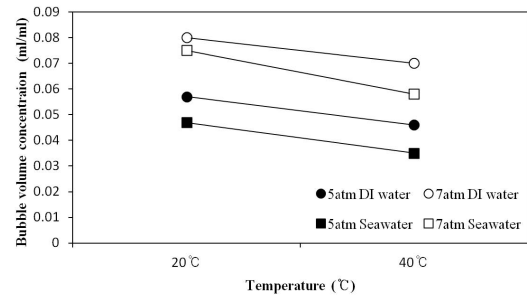


Fig. 5. BVC at 5 and 7 atm in synthetic seawater and DI water at 20 °C and 40 °C

용하여 5, 7기압에서의 기포체적농도를 측정된 실험 결과이다. 해수와 담수 모두 온도가 증가하면서 기포체적농도가 감소하였다. 5기압의 경우, 해수에서는 20 °C에서 40 °C로 온도가 증가하면서 기포체적농도가 약 23 % 감소하였고 담수의 기포체적농도는 온도가 증가하면서 19 % 감소하였다. 또한, 해수의 기포체적농도는 담수보다 약 17 % 감소하였다. 20 °C와 40 °C의 해수와 담수 모두 5기압에서 7기압으로 증가하면서 기포체적농도는 65 % 증가하였다. 이 실험은 1기압이 증가할수록 0.012 ml/ml/atm의 기포발생량이 증가하지만 온도 1 °C 증가할수록 0.0006 ml/ml/°C의 기포 발생량이 감소한다는 것을 보여주었다. 이와 같이 온도가 증가하면서 손실된 기포발생량은 압력을 증가시킴으로써 회복시킬 수 있다는 결과를 보여준다. 또한, 압력을 증가시키는 것이 온도를 낮추는 것보다 기포 발생량을 증가시키는데 효과적일 것으로 사

료된다. 또한, Edzwald는 10 °C의 기포체적농도가 28.6 mg/L이었으나, 20 °C로 온도가 증가하면서 20 mg/L로 감소하였다고 보고한 바 있다(Edzwald, 2010). 이것은 온도가 10 °C 증가하면 기포의 용해도가 43 % 감소하였다는 것을 보여준다.

### 3.2 기포크기분포

기포크기분포(Bubble size distribution, BSD)를 분석하는 방법 중 하나인 화상분석의 오래 걸리는 측정시간의 단점을 극복하기 위해 입자계수법 (Particle Counting Method, PCM)을 이용한 미세기포크기 측정법이 개발되었다(Han *et al.*, 2001). 이 방법은 미세기포가 입자처럼 거동한다는 가정하에서 고안되었다. 알려진 바와 같이 bubble size distribution는 포화기내 압력, 온도, pH, type, 감압노즐 유형, 표면장력 등에 의해 결정된다(Moruzzi and Reali, 2010). Fig. 6는 20 °C 해수와 담수에서 기포크기분포를 측정하여 비교한 결과이다. 평균적으로 해수에서의 기포크기가 담수보다 약 8 % 증가하였다. 담수의 경우, 1 ~ 20 μm 범위에서 79 %의 분포를 이루었고 해수는 1 ~ 20 μm의 범위 내에서 62 %의 분포를 이루었다. 반면에, 30 ~ 80 μm 범위의 기포크기는 담수에서 보다 해수에서 약 10 % 증가하였다. Rodrigues and Rubio (2003) 는 DAF, EF등의 미세기포 발생 장치에 대한 기포의 크기를 정리하여 발표한바 있다. 이 보고에 의하면 electro-flotation(EF)을 사용한 미세기포의 크기는 20 ~ 40 μm이며

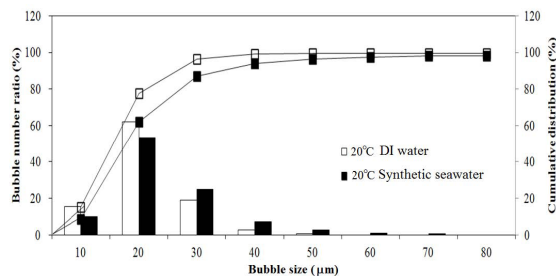


Fig. 6. BSD at 20 °C in DI water and seawater

일반적인 DAF의 미세기포의 크기는 10 ~ 100 μm 라고 발표한바 있다.

Fig. 7는 20 °C, 40 °C 해수에서 온도에 따른 기포크기를 측정된 결과이다. 20 °C 해수는 10 μm ~ 20 μm 범위 내에서 61 %의 분포를 나타내었고 40 °C의 해수는 1 μm ~ 10 μm 크기의 범위에서 약 95 %로 집중적인 분포를 나타내었다. 20 °C에서 40 °C로 온도가 증가하면서 기포의 크기가 작아졌지만 1 μm ~ 10 μm이상 크기의 기포는 거의 소멸된 것을 볼 수 있다. 온도가 증가하면서 표면장력이 감소하여 미세기포의 크기가 작아진 것으로 사료되며 또한, 기포의 용존률도 함께 감소한 것으로 나타났다.

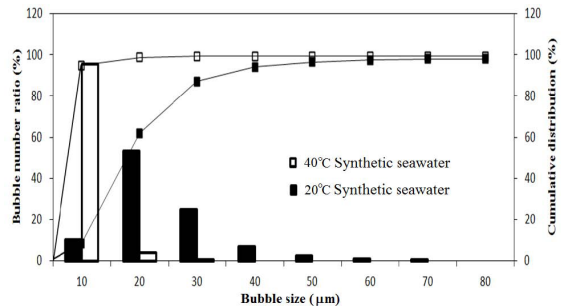


Fig. 7. BSD at 20 °C and 40 °C in seawater

### 3.3 최적 응집제 주입량

역삼투(Reverse osmosis, RO)막을 사용하는 해수담수화 공정에서 전처리로서 응집효과를 높이기 위해 응집제가 사용된다. 인공해수와 탁도를 50 NTU 로 조제하여 20 °C, 40 °C 해수에서 alum과 ferric salt 응집 효과를 비교하였다.

Fig. 8의 결과에 따르면 온도가 증가할수록 탁도 제거효과가 증가하였다. 이 결과는 온도가 증가할수록 Fe(OH)<sub>3</sub> 와 Al(OH)<sub>3</sub>의 용해도가 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 또한, 온도가 증가하면서 가수분해효과와 금속 수산화물의 침전효과 그리고 가수분해 생성물의 분해효과도 증가하였다. 20 °C에서 FeCl<sub>3</sub>의 탁도 제거율이 alum보다 2배 증가하였다. 하지만 고온

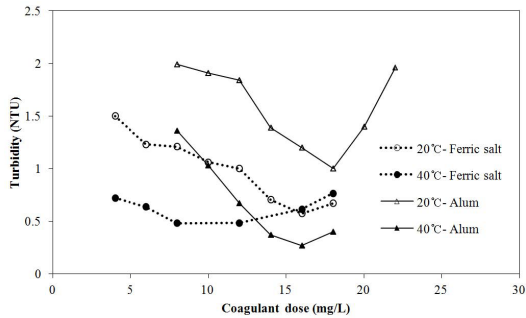


Fig. 8. Coagulant dosage to remove turbidity at 20 °c and 40 °c in seawater

에서는 두 가지 응집제의 탁도 제거효과는 비슷 하였으며 동시에 효과도 증가하였다. 40 °c에서 ferric salt 의 소요된 응집제량이 alum보다 조금 더 높았다. 20 °c에서 40 °c로 온도가 증가 하면서 pH는 6.25에서 5.75로 감소하였다. pH 변화에 있어서는 alum보다 ferric salt 가 안정 적이었다.

20 °c, 40 °c에서 완전히 용해된 응집제를 함유한 해수를 사용하여 RO막의 flux변화를 평가 하였다. 2시간 동안 수행한 RO운전 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 20 °c의 경우, ferric salt를 함유한 원수의 flux는 alum을 함유한 원수의 flux 보다 18 %증가하였고 40 °c의 경우, 27 %가 증가하였다. 막저항 분석 결과, ferric salt는 고온에서 막저항이 감소한 것으로 보아 RO막 표면의 fouling을 감소시킬 수 있을 것으로 나타났고, alum보다 염분에 대한 응집효과가 높은 것으로 사료된다.

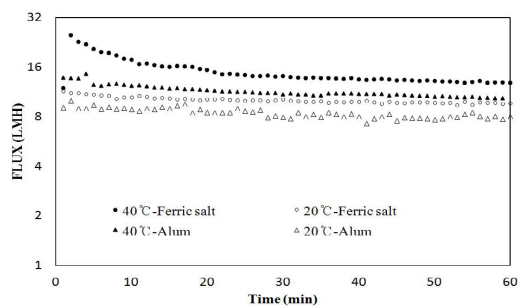


Fig. 9. Flux of the RO membrane for alum and ferric salt at 20 °c and 40 °c

#### 4. 결론

- 1) 수상치환법을 사용하여 온도와 압력변화에 따른 DAF system을 통하여 생성된 기포 발생량 측정 실험에서 온도가 20 °c에서 40 °c로 증가하면서 해수와 담수에서 모두 기포체적농도가 감소하였다.
- 2) 5 기압의 경우, 해수에서는 20 °c에서 40 °c로 온도가 증가하면서 기포발생량이 약 23 % 감소하였고 담수의 기포발생량은 온도가 증가하면서 19 % 감소하였다.
- 3) 해수담수화 전처리 공정에서 응집제 종류에 따른 효과를 측정할 결과, 온도가 증가할수록 탁도 제거를 위한 응집제 효과가 증가하였다. 20 °c의 경우, FeCl<sub>3</sub>의 탁도 제거율이 alum보다 2배 증가하였다.
- 4) 응집제를 함유한 해수의 온도에 따라서 역삼투막에 미치는 영향을 관찰한 결과, ferric salt는 고온에서 막저항이 감소한 것으로 보아 RO막 표면의 fouling을 감소시킬 수 있을 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 ‘Eco Innovation Project (글로벌 탐 프로젝트) 2012’에 의해 연구비 지원을 받아서 수행되었습니다.

#### 참고문헌

Ahn, H.W., Kwon S.B., Kwak D.H., Wang C.G., Dockko S., Park G.H. (2006) *Drinking water treatment applying to DAF process*, p.147, K water, Daejeon.

Chen, F., Peng, F., Wu, X., Luan, Z. (2004) Bubble performance of a novel dissolved air flotation (DAF) unit. *Journal of Environmental Science*, 16, 104-107.

Edzwald, J.K. (2007) Principles and application of dissolved air flotation. *Water science & technology*, 31(3-4), 1-23.

Edzwald, J.K. (2010) *Water Quality & Treatment: A handbook on Drinking water*, 6<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill Prof Med/Tech, New York.

- Edzwald, J.K. and Haarhoff, J. (2011) Seawater pretreatment for reverse osmosis: Chemistry, contaminants, and coagulation. *Water Research*, **45**, 5428–5440.
- Han, M.Y., Park, Y.H., Kwak, D.H. and Kim, I.K. (2001) Development of measuring bubble size in flotation process using on-line particle counter. *Journal of KSWW*, **15**(6), 559–565.
- Han, M.Y. and Park, Y.H. (2003) “Assessment of the treatability of highly turbid water by dissolved air flotation”, Second IWA Asia-Pacific Regional Conference 2003 Asian Waterqual, Bangkok, Thailand.
- Kawahara, A., Sadatomi, M., Matsuyama, F., Matsuura, H., Tominaga, M., Noguchi, M. (2009) Prediction of micro-bubble dissolution characteristics in water and seawater. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **33**, 883–894
- Kim, T.I. (2010) *Analysis of bubble potential energy and its application to disinfection and oil washing*. PHD thesis, Seoul National University, Seoul.
- Moruzzi, R.B. and Reali, M.A.P. (2010) Characterization of micro-bubble size distribution and flow configuration in DAF contact zone by a non-intrusive image analysis system and tracer tests. *Water science & technology*, **61**(1), 253–262.
- Park, Y.H. (2001) *Effect of pressure in dissolved-air-flotation*. MS thesis, Seoul National University, Seoul.
- Pernitsky, D.J. and Edzwald, J.K. (2003) Solubility of polyaluminum coagulants. *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua*, **52** (6), 395–406.
- Rodrigues, R.T. and Rubio, J. (2003) New basis for measuring the size distribution of bubbles. *Minerals Engineering*, **16**, 757–765.
- Shu, L., Qunhui, W., Hongzhi, M., Peikun, H., Jun, L., Takashige, K. (2009) Effect of micro-bubbles on coagulation flotation process of dyeing wastewater. *Separation and Purification Technology*, **71**, 337–346.
- Walker A.B., Tsouris C., DePaoli D.W. and Klasson K.T. (2001) Ozonation of soluble organics in aqueous solutions using microbubbles. *Ozone Science and Engineering*, **23**, 77–87.