



전처리기술별 전력밀도 및 파울링에 관한 연구

Power density and fouling propensity of pretreatments in SWRO/PRO hybrid system

구재욱¹·남숙현¹·심진우²·김은주¹·최용준³·황태문^{1*}

Koo, Jae-Wuk¹·Nam, Sookhyun¹·Sim, Jinwoo²·Kim Eunju¹·Yongjun Choi³·Hwang, Tae-Mun^{1*}

¹한국건설기술연구원, ²과학기술연합대학원대학교, ³국민대학교

¹Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, ²Korea University of Science & Technology,

³Kookmin University

ABSTRACT

Pressure retarded osmosis (PRO) processes can be implemented on a number of water types, using different technologies and achieving various power outcomes. In this study, Sewage facility effluent was used for feed solution of PRO and synthetic NaCl water for draw solution. This study was conducted to investigate effect of water quality of pretreatment on power density and flux decline in PRO process. The results show that organic and particulate foulants have to be removed for more stable operation. Fluorescence technique with EEM enables to investigate the chemical properties of aquatic organic matter by extracting spectral information. Humic/fulvic matters and soluble microbial by-products were analyzed as the most affecting factors on the PRO performance. As a result of analyzing the whole system based on the energy consumption of the unit process, specific energy consumption(SEC) of the applicable technology for PRO pre-treatment should be about 0.2 kWh/m³ or less.

Key words: Desalination, Fluorescence analysis, Pressure retarded osmosis, Pretreatment, Reverse osmosis

주제어: 속도벡터, 등속도선, 전해반응기, 다공성 판형 전극, 전산유체역학

1. 서 론

해수담수화는 기후변화에 의한 영향을 받지 않고 안정적으로 수자원을 확보할 수 있는 방법으로 주로 중동지역을 중심으로 적용되었으나 최근에는 북아프리카, 호주, 중남미, 동남아시아, 중국, 미국, 유럽 등으로 시장이 확대되고 있다. 담수화 시장의 지배적 기술은 EPC 비용 및 O&M 비용에서 결정되고 있다. 역삼투(Reverse Osmosis; RO) 방식의 전력비는 3.0 kWh/m³ 수준까지 낮아졌으며, 최근 담수화 시장은 EPC(Engineering Procurement Construction)와 O&M(Operation & Management)이 결합

된 형태로 재편되고 있으며, 에너지 사용량 절감의 중요성이 높아지고 있다(Ghaffour et al., 2013). O&M 비용에서 전기에너지 사용량이 지배적으로 차지하고 있다. 또한, 현재의 RO 기술로는 에너지 사용량을 획기적으로 절감하기 어려운 실정이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 압력지연삼투 공정과 결합하여 담수화에 필요한 에너지와 플랜트의 운전비용을 절감할 수 있다. 압력지연삼투(PRO; Pressure Retarded Osmosis) 공정은 두 용액(고염분 농도용액, 저염분 농도용액)의 삼투 에너지차를 이용하여 에너지를 생산하는 기술이다(Cath et al., 2006, Loeb et al., 2002). PRO 공정의 유입원수는 크게 해수 공정수를 활용하거나, 지표수, 하수처리장 방류수, 재이용수, 기수 또는 지하수 등 PRO 공정이 설치되는 지역의 특성에 맞게 다양한 원수를 활용할 수 있으나, 안정적인 PRO

Received 21 November 2016, revised 16 December 2016, accepted 19 December 2016

*Corresponding author: Hwang, Tae-Mun (E-mail: taemun@kict.re.kr)

pp. 623-634

pp. 635-643

pp. 645-652

pp. 653-662

pp. 663-671

pp. 673-682

pp. 683-690

pp. 691-698

pp. 699-705

pp. 707-714

pp. 715-723

pp. 725-736

pp. 737-744

pp. 745-753

pp. 755-764

공정의 에너지 생산을 위해서는 전처리공정, 막 성능 평가, 공정 최적화 기술 개발이 반드시 필요하다. PRO 공정 설계시 하수처리장 방류수 등을 유입원수로 활용할 때 발생할 수 있는 막오염을 사전에 방지하는 전처리 공정의 도입은 필수적이지만, 아직 PRO 공정에서의 막오염 형성 기작이나 이에 맞는 효과적인 전처리 공정 및 제어기술 개발은 미비한 상황이다. 기존의 PRO 기술은 바닷물과 강물의 염도차를 이용하는 방식으로 개발이 진행되고 있으나, 본 과제에서는 해수담수화 플랜트에서 배출되는 농축수(Brine)를 이용하여 더 큰 염도차 에너지를 생산(회수)하는 방향으로 진행되고 있다. 하지만 해수담수화 플랜트가 위치하는 곳에는 대체로 강이 없기 때문에 강물과의 조합은 어렵고, 저염도 수원으로 활용가능한 지표수, 하수처리장 방류수, 재이용수, 기수(Blackish Water) 또는 지하수 등을 이용하는 방식으로 기술개발이 진행되어야 한다. 이와 같이 PRO공정에 해수담수화 플랜트의 농축수와 다양한 유입원수(지표수, 하수처리장 방류수, 재이용수, 기수, 지하수)를 이용하게 되면 기존의 바닷물과 강물간의 염도차 에너지보다 더 큰 에너지 생성이 가능하고, 생성된 에너지를 해수담수화 플랜트에 사용하여 전체적인 에너지소비를 줄일 수 있다. 따라서 PRO 공정 설계기술, 저압용 해수유인 에너지회수장치 기술, 다양한 유입원수를 PRO에 적용하기 위한 전처리 기술의 개발이 필요한 실정이다. 특히, 본 연구의 목적은 기존의 RO의 농축수를 유도용매로 활용하고, 하수처리장 처리수를 유입용매로 활용하는 PRO 기술에서 적정 유입수 수질조건과 이를 처리하기 위한 적합한 전처리 기술의 적용범위를 결정하기 위함이다. 이를 위해 본 논문은 유입수 수질 특성별 PRO 성능인자인 플럭스 및 전력밀도에 미치는 영향과 형광분석기법을 통해 주요 유기물질의 특성을 분석하였다. 또한, 이러한 실험결과를 바탕으로 RO-PRO 공정의 해석모델을 통해 전처리 기술별로 전력 에너지 효율에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 기술동향

2.1 PRO 전처리 기술동향

2.1.1 일본 Megaton Program 프로젝트

최근 2013년 6월 국토교통과학기술진흥원에서 발족한 GMVP(Global Membrane Distillation, Valuable Resource Recovery, Pressure Retarded Osmosis) 연구단

은 저에너지 해수담수화 기술 개발을 위한 것이다. 일본에서 추진하고 있는 Megaton 프로젝트에 공개된 문헌과 데이터는 매우 제한적이다. 본 논문은 2012년 Desalination and Water Treatment 저널에 게재된 연구결과와 2015년 샌디에고에서 개최된 IDA 총회에서 발표된 자료를 근간으로 요약하였다(Saito et al., 2012, Kurihara et al., 2015). 국내 GMVP 연구단에서 개발하고 있는 RO 및 PRO 조합 저에너지 해수담수화 플랜트 기술 개발의 궁극적인 목적은 동일하다. Megaton 프로젝트 연구사례는 Fig. 1과 같다. Megaton 프로젝트에서는 Hollow Fiber Module을 사용하고, 터빈 방식의 에너지 회수장치를 이용하는 PRO 시스템인 점과 해수 RO 농축수(Concentrated Brine)와 지역 하수처리장(Regional Sewage Treatment Facility)을 조합하는 등의 세부적인 기술개발 내용은 GMVP 연구단과 다르다(Kurihara et al., 2013). 또한, 담수층의 막 근처에 농도분극 효과를 최소화하기 위해 모듈 개방형 포트(Open Port)의 수를 3개에서 4개까지 증가시켰다. 최고 전력밀도는 2.5 MP 압력차에서 7.7 W/m²를 얻었다고 보고한 바 있다(Kurihara et al., 2015). 또한, 유기물질을 제거하기 위해 저압역삼투막(Low Pressure Reverse Osmosis; LPRO), 한외여과(Ultrafiltration; UF), 오존과 함께 응집-침강 방법, 자외선 등 다양한 전처리 기술을 활용하였으며 Fig. 2와 같다. 대상 전처리 기술은 혐기/호기 활성슬러지 처리수(AA), AA 처리수를 한외여과 처리(AA+UF), AA 처리수에 응집/침전/오존 처리(AA+CO), AA 처리수를 한외여과/저압 RO 처리(AA+UF+LRO)이다. 2015년 IDA 총회에서는 최종적으로 UF와 일부 화학약품이 결합된 전처리 기술을 보고하였다(Sakai et al., 2015). 특히, 분리막 전단의 오존이나 자외선 처리는 막오염(Membrane Fouling)을 개선시킬 수 있다고 보고하였다. 잠재적인 막오염 물질에 대한 평가를 위해서 3차원 형광분석법(Excitation-Emission Matrix; EEM)을 사용하였다. UF에서 펄빅산(Fulvic Acid) 및 휴믹산(Humic Acid)과 같은 화합물이 막오염을 일으키는 것으로 발견되었으며, UF 처리전후 시료의 EEM 분석을 통해서 처리후는 파울링 인자가 발견되지 않았다. 아직까지 압력손실과 비용 측면의 문제가 남아있고, 현재 1년 정도의 장기간 데이터를 확보하고 있다고 보고하고 있다. 또한, PRO 분리막 성능 개선을 위한 전산유체 시뮬레이션과 다양한 실험 등에 대하여 테스트하고 있다고 보고하였다.



Fig. 1. Summary of Megaton project plant.

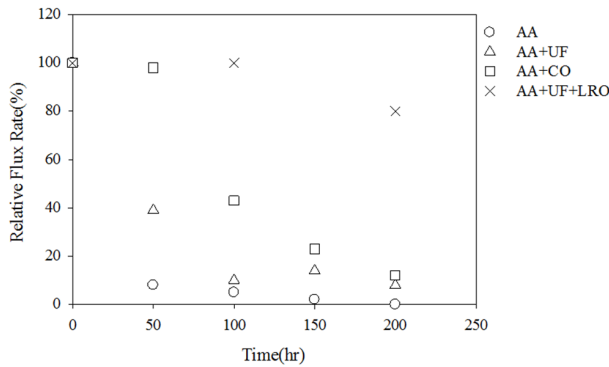


Fig. 2. Relative flux rate using different types of pretreatment

2.1.2 캐나다 하이드로 퀘벡

캐나다 하이드로 퀘벡 발전회사에서 진행된 삼투발전시스템 및 전처리 기술에 대한 사례를 살펴보면 다음과 같다. 하이드로 퀘벡 연구팀에서는 전처리 기술로 UF와 다층 모래여과 기술을 사용하여 두 기술이 PRO 성능에 미치는 영향을 비교하였다. UF와 다층 모래여과 기술은 공통적으로 지표수의 유기물, 탁도, 경도를 감소시키는 목적으로 사용되었다. UF는 MWCO 400 kDa인 중공사 분리막을 사용하였다. 최고 유기물 제거율은 원수 농도 10.44 mg/L에서 UF가 48.8 %, 모래여과가 40.3 %로 나타났고, 다섯 가지 다른 원수 탁도(0.74, 0.91, 1.55, 2.56, 3.72 NTU) 시료를 테스트한 결과 이전 실험과 같이 모래여과보다 UF의 효율이 더 높게 나타났다. 특히, 원수 3.72 NTU에서 UF는 100 % 제거, 모래여과는 68.6 %가 제거되었으며, 모래여과에서 제거 효율을 높이기 위해서는 응집 과정이 필요하다고 보고하였다. 네 가지 다른 경도 조건(4, 6, 8, 10 mg/L CaCO₃)의 원수를 대상으로 실험한

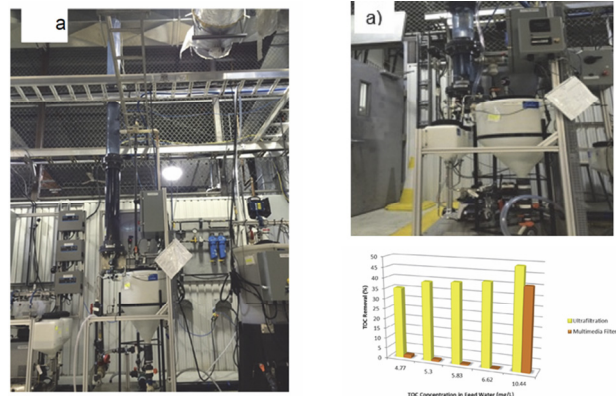


Fig. 3. PRO pretreatment plant of Hydro-Québec Incorporation (Garravand et al., 2015)

결과 모래여과와 UF는 다른 현상을 보여준 것으로 나타났다. 다양한 경도 농도를 갖는 원수를 대상으로 테스트한 결과, 두 가지 기술 모두 경도를 완벽하게 제어할 수 없었고, 이를 개선하기 위하여 유입수에 철 이온 등을 결합시키고 침전한 후 전처리 기술을 갖는 방식을 제안하였다. 또한, 필터세척 시간 측면을 고려하여 두 가지 전처리 기술을 비교하였다. 필터세척 시간은 플럭스가 20 % 정도 감소했을 때를 세정할 시간으로 가정하여 비교한 결과, 측정 시간동안 UF는 8.7 % 감소, 모래여과는 34.9 %의 플럭스 감소가 발생하여 막오염이 모래여과에서 더 빠르게 발생함을 확인하였다. 결과적으로 현지의 대상수질을 고려하여 실험한 결과 UF를 전처리로 하는 것이 삼투발전 기술에 유리하다고 보고하고 있다.

3. 실험방법 및 조건

3.1 평판형 PRO 장치

본 연구에서는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이, Lab-scale 규모의 PRO 장치를 제작하여 실험하였다. 본 연구에서는 해수담수화를 위해 적용되는 RO 공정에서 발생하는 고농도의 RO 공정 농축수 1.2 M NaCl 조제수를 유도용액으로 활용하여 PRO 공정을 운전하였다. 운전모드는 PRO 분리막이 활성층과 유도용액과 맞닿는 AL-DS(Active Layer-Draw Solution) 방식으로 운전하였으며, 막모듈 셀의 내부에서 유도용액 흐름과 유입수 흐름은 교차흐름(Counter Current Flow) 방식으로 운전하였다. 실험에 사용된 평판형 장치는 스테인레스

pp. 623-634
pp. 635-643
pp. 645-652
pp. 653-662
pp. 663-671
pp. 673-682
pp. 683-690
pp. 691-698
pp. 699-705
pp. 707-714
pp. 715-723
pp. 725-736
pp. 737-744
pp. 745-753
pp. 755-764

스틸 재질로 제작하였으며, 유효 막면적은 0.0064 m²이다. 사용된 PRO 전용의 분리막은 압력을 견디기 위해 지지층(Support Layer)이 정삼투막(Forward Osmosis; FO)보다 두껍게 제작된다. 두꺼운 지지층을 가진 막은 얇은 지지층을 가진 막보다 수투과율이 낮으며, 내부농도분극(Internal Concentration Polarization; ICP) 현상이 더 잘 일어난다. 본 실험에서 도레이사에서 제조된 PRO 분리막을 PRO 분리막을 사용하였다. 유도용액(Draw Solution; DS)의 농도가 1.2 M NaCl인 PRO 운전모드 적용시 이론적으로 25~30 bar에서 최대 전력밀도를 얻을 수 있지만, 본 연구에서는 실험장치 펌프의 진동과 안정성 부분을 고려하여 DS측의 압력조건은 5, 10, 25, 30 bar로 하여 운전하였으며, 공급수(Feed Solution; FS)와 DS의 유속비는 동일하게 하였다. DS 측에는 RO 농축수 농도와 유사한 유도용액을 만들기 위해 NaCl 1.2 M을 사용하였다. PRO 분리막의 플럭스는 공급수조에 전자저울(Ohaus Ranger 7000, USA)을 설치하여 용액의 줄어드는 양을 측정하였으며, 일정한 온도를 유지하기 위해 항온수조(Jeiotech RW-0525G, Korea)를 사용하였다. 특히, 실험실 규모의 PRO 분리막 평가시 DS 측의 고압펌프를 통과한 용액의 경우 본래의 온도보다 3 °C 가량 상승할 수 있어 일정한 온도와 압력이 유지될 수 있도록 냉각장치의 조절기와 압력게이지를 지속적으로 보정하여 일정한 실험조건을 유지하였다. 압력별 전력밀도 측정 운전 시간은 2시간으로 하여 평균값을 사용하였다. 공정별 막오염 관찰을 위한 운전은 유도용액 측의 압력 15 bar에서 약 20 시간까지 운전하였다. 대상 시료수는 I 하수처리장 2차 방류수(A), I 하수처리장 3차 방류수(B), UF 처리수(C), 모래여과수(D), 이중여재필터 처리수(E), RO 처리수(F), 활성탄 처리수(G), A 하수처리장

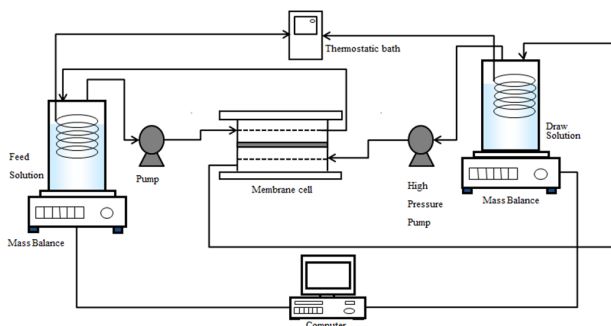


Fig. 4. Schematic diagram of the lab-scale PRO process. Both solution temperatures were adjusted as 20 °C

Table 1. Summary of experimental conditions

Item	Conditions	
Effective membrane area	0.0064 m ² (0.08 m× 0.08 m)	
Pressure	5~30 bar	
Operation time	2 hr	
Temperature	FS	20 °C
	DS	20 °C
Flow rate	FS	0.13 cm/s
	DS	0.13 cm/s
Solution	FS	Pretreated Water
	DS	1.2 M NaCl

생물막 처리수(H), H 하수처리장 RO 농축수(I)를 대상으로 실험하였다. 여기서, 3차 방류수는 2차 방류수를 응집/고속침전 경사판으로 처리한 처리수이다. 또한, 하수처리수를 PRO 공정의 유입수로 활용하는 경우 적정 전처리 수질조건을 평가하기 위한 실험방법은 다음과 같다. 실제 하수방류수를 조합하여 실제 원수 성상을 갖는 조건에서 탁도 및 유기물 농도의 다양한 농도를 갖는 시료수를 조제하여 실험하였다. 본 연구에서 수행된 평판형 PRO 장치는 Fig. 4와 같으며 실험조건은 Table 1과 같다.

3.2 분석 방법

탁도계는(HACH 2100N, USA)를 사용하였으며 TOC 농도는 TOC 분석기(Shimadzu TOC-VCPh, Japan)를 사용하였다. UV254는 UV/Vis spectrophotometer(HACH DR 5000, USA)로 측정하였고, EEM은 Fluorescence Spectroscopy(Horiba AQUALOG, USA)를 사용하였다. 여기(Excitation) 및 방출(Emission) 파장은 230 nm에서 550 nm에서 측정하였으며, Slit 크기는 5 nm이며 여기 광은 2 nm 간격으로 방출광은 2.33 nm 간격으로 측정하였다.

4. 연구결과 및 고찰

4.1 전처리 기술별 PRO 전력밀도 변화

본 연구에서 다루고 있는 PRO 공정은 하수와 해수를 조합한 기술이다. 이를 위해 하수처리장 방류수 또는 하수처리장 공정수를 PRO 공정 유입수로 활용하고, 해수 담수화 시스템의 RO 농축수를 유도용액을 활용한다. 하수처리장 방류수 또는 공정수를 PRO 공정의 유입수로



활용하는 경우에는 막오염을 사전에 방지하고 PRO 공정의 안정적인 에너지 생산을 위해서는 전처리 기술이 필요하다. PRO 공정에서 단위 막면적당 생산되는 전력은 식 (1)에서와 같이 플럭스(Water Flux)와 수리학적 압력차이로 나타낼 수 있다(Tan et al., 2008).

$$W = J_w \Delta P = A(\Delta \pi - \Delta P) \Delta P \quad (1)$$

ΔP 의 함수로서의 J_w 와 W 는 Fig. 5에서 보는 것처럼 나타내어진다. 이상적인 조건에서 ΔP 가 증가할수록 플럭스는 ΔP 와 $\Delta \pi$ 가 동일해지는 시점까지 감소한다. 이와 동시에 전력 밀도는 증가하다 $\Delta P = \Delta \pi / 2$ 이 되는 시점에서 최대 전력을 생산하고 다시 감소하여 ΔP 와 $\Delta \pi$ 가 같아지는 시점에서 0으로 떨어진다. 즉, $\Delta \pi$ 보다 작은 ΔP 를 DS 쪽에 가해줌으로써 유체의 흐름은 FO 공정과 같은 방향이지만 ΔP 와 부피의 변화로 에너지를 생산한다는 기본원리를 가지고 있다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 ΔP 가 $\Delta \pi / 2$ 일 때 전력량이 최대가 되며 식 (2)와 같다(Achilli et al., 2009).

$$W_{max} = A \frac{\Delta \pi^2}{4} \quad (2)$$

본 연구에서는 전처리 수질 특성이 상이한 시료수를 대상으로 하여 평판형 PRO 장치를 이용하여 플럭스와 전력밀도를 측정하였다. 평판형 PRO 장치에 사용하는 유도용액은 1.2 M의 염수를 사용하였고, 유도용액에 가해주는 운전압력은 5, 10, 25, 30 bar로 변경하였다. 대상 시료수는 I 하수처리장 2차 방류수(A), 3차 방류수(B), UF 처리수(C), 모래여과수(D), 이중여재필터

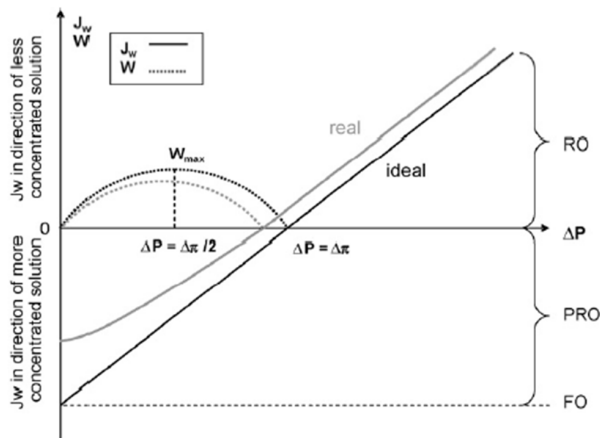


Fig. 5. Graph of J_w and W of PRO for FO, RO, PRO(Cath et al., 2006).

처리수(E) RO 처리수(F), 활성탄 처리수(G), A 하수처리장 생물막 처리수(H)를 대상으로 전력밀도를 측정하였다. 전처리 기술은 크게 원수, 대상 원수에서 입자성 물질이 제거되는 기술, 유기물질이 제거되는 기술, 유기물질이 농축되는 기술, 용존된 이온과 유기물이 제거되는 기술로 구분할 수 있다. 수질분석 결과는 Table 2와 같다. Fig. 6은 전처리별로 압력에 변화를 주어 전력밀도를 비교한 결과이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 NaCl의 농도 1.2 M로 제조한 유도용액으로 실험한 결과, 약 25 bar 지점까지 전력밀도는 증가하다가 $\Delta P = \Delta \pi / 2$ 가 되는 25 bar 지점에서 최대 전력 생산을 나타냈다. 최대 전력밀도를 나타낸 25 bar 기준으로 가장 높은 전력밀도를 보인 기술은 시료수의 용존성 유기물과 이온물질이 제거된 RO 처리수(F)가 약 10.2 W/m^2 로 가장 높은 값을 보였고, 가장 낮은 값을 보인 것은 시료수의 3차 처리수(B)로 약 4 W/m^2 로 나타났다. 이는 응집되어 크기가 커진 유기물이 막 파울링에 영향을 준 것으로 판단된다. 시료수의 용존성 유기물이 제거된 활성탄 처리수(G)가 10.0 W/m^2 로 두 번째로 높은 전력밀도를 나타냈다. 또한, 시료수인 2차 하수방류수의 입자성 물질이 제거된 UF 처리수(C)의 경우 8.1 W/m^2 를 나타냈고, 생물막 처리수(H)의 경우는 UF 처리수(C)보다 다소 낮은 8.0 W/m^2 를 나타냈다. 최대 전력밀도를 나타낸 25 bar 기준으로 측정된 전력밀도는 F, G, E, C, H, D, A, B로 나타났다.

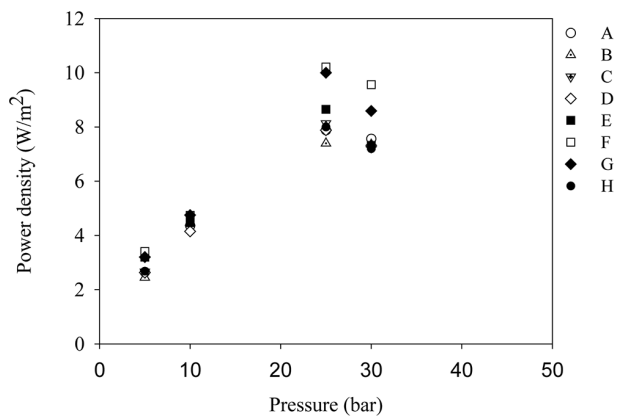


Fig. 6. Power density using various pretreated water under 5, 10, 25 and 30 bar; (A)secondary wastewater effluent, (B)tertiary wastewater effluent, (C)ultrafiltration, (D)sand filter, (E)dual-media filter, (F)reverse osmosis, (G)activated carbon, (H)membrane bioreactor, (I)reverse osmosis brine.

pp. 623-634
pp. 635-643
pp. 645-652
pp. 653-662
pp. 663-671
pp. 673-682
pp. 683-690
pp. 691-698
pp. 699-705
pp. 707-714
pp. 715-723
pp. 725-736
pp. 737-744
pp. 745-753
pp. 755-764

Table 2. Characteristics of pretreated water quality; (A)secondary wastewater effluent, (B) tertiary wastewater effluent, (C)ultrafiltration, (D)sand filter, (E)dual-media filter, (F)reverse osmosis, (G)activated carbon, (H)membrane bioreactor, (I)reverse osmosis brine

Item	TOC (mg/L)	UV254 (abs./cm)	Turbidity (NTU)
A	5.82	0.114	1.53
B	5.01	0.091	0.63
C	5.10	0.106	0.05
D	5.82	0.112	0.068
E	0.69	0.011	0.04
F	0.29	0.007	0.025
G	0.55	0.01	0.014
H	5.39	0.1	0.05

Fig. 7은 하수방류수의 전처리 기술별 막오염 경향을 보여주고 있다. 시료수의 유기물질, 이온성 물질과 입자성 물질이 대부분 제거된 것으로 볼 수 있는 RO 처리수(F)의 경우, 측정초기의 전력밀도의 경우 약 7.7 W/m² 이었으나, 20 시간이 지난 시점의 측정값에서는 약 6.5 W/m²로 약 15 %의 성능이 감소하였고, 초기 성능의 20 %가 감소한 시점은 약 1350분으로 나타났다. 시료수의 유기물질 및 입자성 물질이 대부분 제거된 것으로 볼 수 있는 모래와 활성탄이 혼합된 이중 여재필터 처리수(E)의 경우, 측정초기의 전력밀도의 경우, 약 7.5이었으나, 20시간이 지난 시점의 측정값에서는 약 5.5 W/m²로 약 27 %의 성능이 감소하였고, 초기 성능의 20 %가 감소한 시점은 약 600분으로 나타났다. 시료수의 입자성 물질 대부분 제거된 것으로 볼 수 있는 UF 처리수(C)의 경우, 측정초기의 전력밀도의 경우, 약 7.5이었으나, 20시간이 지난 시점의 측정값에서는 약 4.2 W/m²로 약 45 %의 성능이 감소하였고, 초기 성능의 20 %가 감소한 시점은 약 285분으로 나타났다. 반대로, 시료수의 유기물 농도가 가장 높은 RO 농축수(I)에서는 측정초기의 전력밀도의 경우, 약 7.3 W/m²이었으나, 20시간이 지난 시점의 측정값에서는 약 2.9 W/m²로 약 60 %의 성능이 감소하였고, 초기 성능의 20 %가 감소한 시점은 약 120분으로 나타나 빠른 세정시점에 도달했다. 이러한 실험 결과는 PRO 분리막 구조와 전처리 수질의 관계로부터 이해해야 한다. PRO의 지지층은 약 100 nm 크기의 다공성 지지체로 되어 있어서, 하수방류수의 용존성 유기물질은 다공성 지지체보다 그 크기가 수배 이상 작기 때문에 충분히 지지층 내부에서 비가역적인 막오염을

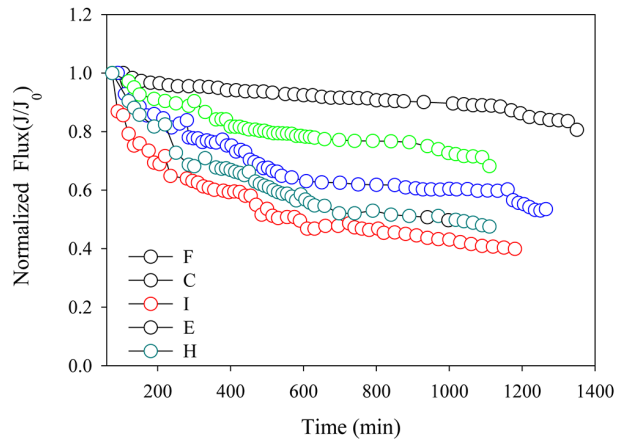


Fig. 7. Normalized water flux decline curves as a function of time with five PRO pretreated waters under 15 bar; (C)ultrafiltration, (E)dual-media, (F)reverse osmosis, (H)membrane bioreactor, (I)reverse osmosis brine.

심화시키고, 입자성 물질은 다공성 지지체 내부 뿐만 아니라 외부표면에 침착되어 PRO 분리막의 성능을 저감시킨다. 특히, 분리막과 유입수가 접촉하고 있는 지지층 내부에서는 여과중에 지속적으로 오염물질이 농축되는 내부농도분극(Internal Concentration Polarization: ICP) 현상이 발생하고, 이러한 내부농도분극 현상으로 실제 PRO 분리막에 작용하는 유효 삼투압 차이가 감소하여 투과플럭스 및 전력밀도를 지속적으로 감소시킨다.

4.3 형광분석에 의한 유기물 특성 분석

PRO에서는 무엇보다도 유기물질의 영향이 매우 공정 성능에 영향을 주는 것으로 나타났다. 원수내 유기물질의 특성을 고찰하기 위하여 EEM을 측정하였다. Fig. 8은 하수처리장 방류수를 기준으로 각각의 처리기술을 적용하여 분석한 결과이다. 본 실험에 사용한 시료는 하수처리장 2차 방류수(Fig. 8(a))와 이를 UF로 처리한 처리수(Fig. 8(b))이다. 또한 총인시설인 응집/고속침전경사판으로 처리된 3차 방류수(Fig. 8(c))와 이를 UF로 처리한 처리수(Fig. 8(d))이다. 입자성 물질을 UF로 배제하되 응집/침전 효과를 살펴보았다. 또한, 유기물 배제를 위하여 2차 방류수를 RO(Fig. 8(e))로 처리한 처리수와 활성탄으로(Fig. 8(f))로 처리한 처리수에 대하여 유기물 및 용존성 이온 배제 효과를 분석하였다. 측정된 결과를 바탕으로 EEM의 주요 피크는 크게 4개로



구분할 수 있다. 아미노산 유사물질(Amino Acid) 특성을 나타내는 Tryptophan 피크는 여기파장 270~280 nm 및 방출파장 320~350 nm에서 나타났다. 펄빅산계 유사물질은 여기파장 250~260 nm 및 방출파장 380~480 nm에서 나타났고, 휴믹산계 유사물질은 여기파장 330~350 nm 및 방출파장 420~480 nm에서 나타났다. Soluble Microbial By-product 유사물질(Protein 유사물질 포함)은 여기파장 250~470 nm 및 방출파장 280~380 nm에서 관찰할 수 있었다(Chen et al., 2003, Kavurmaci, et al., 2016, Salinas Rodriguez et al., 2011). 특히, Tryptophan 형광 피크는 문헌을 바탕으로 분석한 결과 하수처리수에서 일반적으로 관찰되는 피크로, 용존 방향성 아미노산, 단백질과 휴믹물질이 결합된 분자와 연관이 있는 것으로 분석할 수 있었다(Parlanti et al., 2000). 또한, 펄빅산계 및 휴믹산계 물질 피크는 탄소 이중결합과 방향족 탄소 구조에 의해 나타나는 것으로 분석되었다. 또한, 측정결과를 바탕으로 볼 때, 분자량이 큰 유기물질이 다수 포함되어 있는 것으로 분석되었다. 특히, Soluble Microbial By-product 물질 형광강도는 매우 크게 나타남을 확인할 수 있었고, 전처리 유무에 따라 이 피크의 강도는 다르게 나타남을 확인할 수 있었다. 일반적으로 하수처리수 방

류수에 존재하는 DON은 90 % 이상이 검출 불가능한 물질로 구성되어 있으며, 이들 대부분은 생물학적 처리 과정에서 미생물의 체외분비물(Extracellular Polymeric Substances; EPSs)이 수중에 존재하는 휴믹물질과 결합되어 있는 형태로 있는 것으로 분석된다. Fig. 8(a), Fig. 8(c) 및 Fig. 8(d)에서 보는 바와 같이 응집/고속침전 경사판으로 구성된 3차 방류수는 2차 방류수보다 Soluble Microbial By-product 형광 피크가 감소하는 것을 확인할 수 있고, 3차 방류수보다 UF로 처리한 처리수에서 형광 피크가 감소하였다. 이는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 PRO의 전력밀도가 높게 측정되는 이유로 볼 수 있다. Fig 8(e)와 같이 대상 원수의 유기물질과 이온성 물질을 완전히 배제한 RO 처리수의 경우 주요 4개의 피크 강도가 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 이러한 이유로 PRO 분리막에서 가장 높은 성능을 보이는 것과 일치하는 것으로 판단된다. 즉, PRO 공정의 안정적인 성능 보장과 막오염 방지를 위한 전처리 기술은 입자성 물질과 유기물질을 동시에 제거할 수 있는 공정 특성을 가져야 할 것이다. 이러한 결과 등을 볼 때 EEM 등을 활용한 형광측정기술은 PRO 공정의 적정 전처리의 공정 설계시 참고할 수 있는 유용한 분석 툴로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

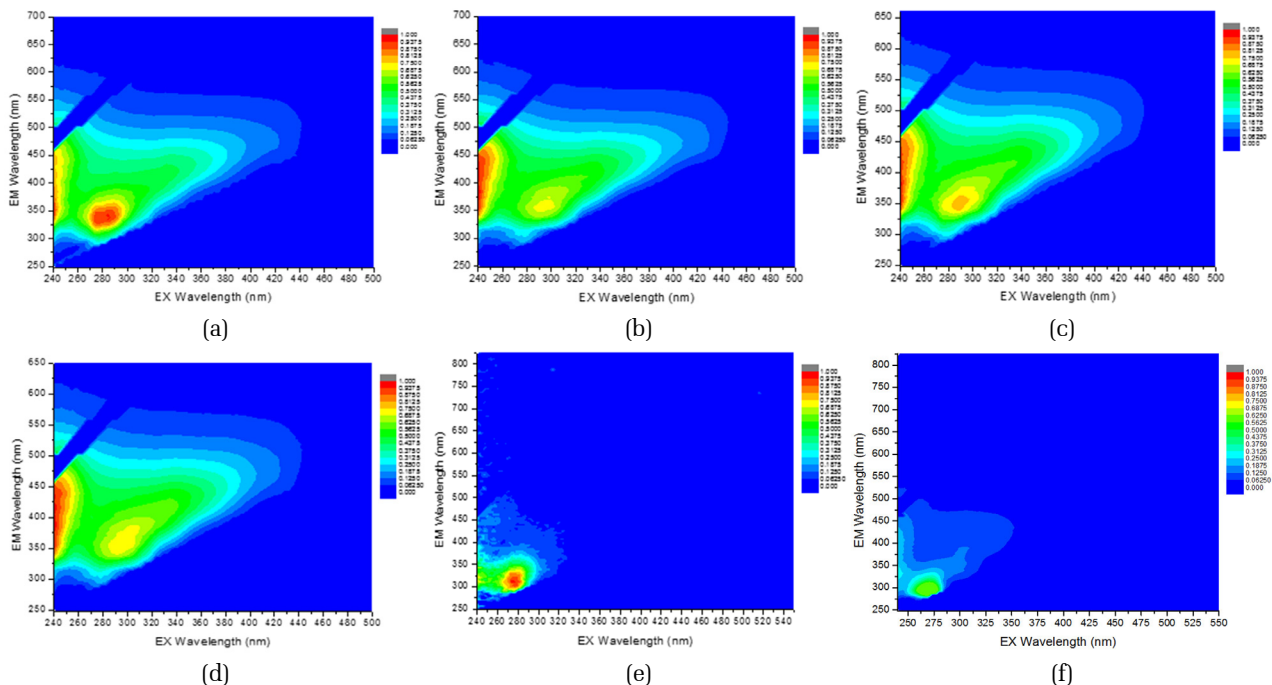


Fig. 8. EEM fluorescence contour plots of PRO pretreated water samples. (a)secondary wastewater effluent, (b)secondary wastewater effluent+ultrafiltration, (c)tertiary wastewater effluent (d)tertiary wastewater effluent+ultrafiltration, (e)activated carbon, (f)reverse osmosis.

pp. 623-634
pp. 635-643
pp. 645-652
pp. 653-662
pp. 663-671
pp. 673-682
pp. 683-690
pp. 691-698
pp. 699-705
pp. 707-714
pp. 715-723
pp. 725-736
pp. 737-744
pp. 745-753
pp. 755-764

Table 3. Energy saving rate(ESR) and Specific Energy Consumption(SEC) of SWRO/PRO hybrid system according to power consumption for pretreatment

Process	Unit	RO based System	SWRO/PRO system according to power consumption(kWh/m ³) of pretreatment						
			0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3	0.45
Intake	kW	1.83	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19
Pretreatment	kW	3.04	3.04	3.56	4.05	4.67	5.16	6.16	7.75
RO	kW	19.71	-	-	-	-	-	-	-
SWRO/PRO	kW	-	12.87	12.87	12.87	12.87	12.87	12.87	12.87
Total Energy Consumption	kW	24.58	18.1	18.62	19.11	19.73	20.22	21.22	22.81
RO specific energy	kWh/m ³	2.96	-	-	-	-	-	-	-
Specific Energy Consumption	kWh/m ³	3.69	2.70	2.78	2.89	2.95	3.03	3.18	3.42
Energy Saving Rate	%	-	28.8	24.7	22.8	20.1	17.9	13.8	7.3

4.5 압력지연삼투에 의한 시스템 에너지 분석

본 연구에 사용한 PRO 분리막의 구조는 Active layer, Backing 및 Support Layer로 구성되어 있다. 투과성을 높이면서 강도를 높이기 위해 지지층은 다공성 Fabric 재질로 구성되어 있다. 다양한 전처리 기술을 이용하여 하수처리장 방류수를 처리한 원수는 지지층 내부에 막오염이 심화되지 않도록 하여야 한다. 앞서 다양한 전처리 수질 가운데 RO 처리수는 다른 전처리 기술에 비하여 원수내 입자성 물질 및 용존된 유기물질을 상당히 배제하여 RPO의 전력밀도가 가장 높고, 막오염 속도도 매우 안정적인 결과를 보였다. 하수처리장 공정수 또는 방류수를 PRO 유입수로 사용할 경우, 원수내 유기물질 특성 가운데 펄빅산계 및 휴믹산계 물질과 Soluble Microbial By-products 특성을 제거해야 한다. 이를 위해 다양한 전처리 기술을 적용할 수 있고, 적용 가능한 전처리기술의 범위를 평가하기 위하여 PRO 전처리기술에서 소모 가능한 전력소모량을 단계별로 나누어 RO와 PRO 조합 시스템에서 달성할 수 있는 전력소모량 및 RO 기술 대비 전력소모량 절감율을 비교하였다. Table 3은 RO 공정에 유입하는 NaCl의 농도를 43,000 mg/L으로 가정하였을 때 PRO 전처리 기술에서 소모되는 전력소모량별 SWRO/PRO의 전체 시스템 전력량과 에너지 절감율을 계산한 결과이다. 이를 통해 PRO 유입수 전처리 기술을 적용함에 있어 최소 필요한 전력소모량을 계산하였다. SWRO 해수담수화 시스템의 가정 조건은 다음과 같다. 초기 전처리시설 생산량이 400 m³/일, SWRO 공정 생산량은 240 m³/일로 회수율 40 %이며, 플럭스는 12.0 LMH 이고, 전처리 펌프와 고압펌프의 펌프 효율은 동일하게 80 %로 가정하였다. 또한, SWRO/PRO 해수담수화

시스템 해석을 위하여 PRO 분리막의 전력밀도는 면적당 7.5 W를 가정하였고, PRO 분리막의 유입수와 생산수의 비율은 1.67로 가정하였다. 취수설비, 전처리공정, 역삼투막, 압력지연삼투 공정 등에서 소모되는 전력소모량을 가지고 단위생산량 대비 전력소모량을 의미하는 Specific Energy Consumption(SEC) 값을 분석하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 SWRO/PRO 시스템에서 취수시설과 전처리시설은 SWRO 해수담수화 시스템에서 소모되는 값을 기본으로 추가해서 계산하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 SWRO 해수담수화 시스템에서 소모되는 전력 소모량은 단위생산량 기준으로 3.69 kWh/m³로 나타났고, SWRO/PRO 시스템에서는 적용되는 전처리 기술의 전력소모량에 따라 2.70 kWh/m³에서 3.42 kWh/m³가 소모되는 것으로 분석되었다. 전력소모량 기준 0.1 kWh/m³ 범위의 PRO 유입수 전처리 기술을 적용하는 경우, SWRO/PRO 조합시스템의 전체 에너지 소모량은 2.89 kWh/m³으로 나타났고, 이는 SWRO 시스템에서 소모하는 전력소모량 대비 약 22.8 %의 에너지를 절감할 수 있는 것으로 분석되었다. 전력소모량 기준 0.2 kWh/m³ 범위의 에너지를 소모하는 PRO 유입수 전처리를 적용한다면, SWRO/PRO 조합시스템의 전체 전력 소모량은 3.03 kWh/m³로 SWRO 시스템에서 소모하는 전력소모량 대비 17.9 %의 에너지를 절감할 수 있는 것으로 분석되었다. 그러나, 전력소모량 기준 0.4 kWh/m³ 이상의 에너지를 소모하는 PRO 유입수 전처리를 적용한다면, SWRO/PRO 조합시스템의 전체 에너지 소모량은 3.42 kWh/m³로 SWRO 시스템에서 소모하는 전력소모량 대비 7.3 %의 에너지를 절감할 수 있는 것으로 나타났다. 상기의 결과는 단순히 운영상 소모되는 단위 생산량



전력소모량만을 기준으로 계산한 결과로 PRO 유입수 전처리 기본 설계를 위한 대략의 범위를 제공한다. 전처리 시스템의 건설비와 추가적인 약품세정 및 교체비 등으로 인한 유지비 상승분을 고려한다면 Table 3의 결과는 다르게 해석되어야 한다. 특히, PRO 전처리 기술로 역삼투막이 고려할 경우 역삼투막의 단위생산량 전력소모량이 0.45 kWh/m³ 이상 소모되기 때문에 전체 시스템의 절감율도 상당히 낮아지고, 추가적인 막 교체비용과 세정비용을 고려하면 PRO 전처리 기술로 부적합할 것이다. 따라서, Table 3에서 보는 바와 같이, PRO 유입수 전처리를 위한 적용가능한 기술의 전력소모량은 약 0.2 kWh/m³ 이하의 기술이 적용되어야 할 것으로 판단된다.

5. 결 론

PRO 공정의 유입수는 크게 해수 공정수를 활용하거나, 지표수, 처리장 방류수, 재이용수, 기수 또는 지하수 등 PRO 공정이 설치되는 지역의 특성에 맞게 다양한 원수를 활용할 수 있으나, 안정적인 PRO 공정의 에너지 생산을 위해서는 PRO 유입수의 막오염 물질을 처리하는 전처리기술이 반드시 필요하다. 특히, 본 연구에서는 하수처리수를 PRO 공정 유입수로 활용하는 경우에 있어서 적정 전처리기술의 범위를 선정하기 위한 평가를 수행하였고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 하수처리장 방류수의 유기물 특성분석을 위하여 형광 EEM 분석을 수행한 결과, 주요 피크는 아미노산 유사물질(Amino Acid) 특성을 나타내는 Tryptophan, 펄빅산, 휴믹산 계열물질 및 Soluble Microbial By-product 물질 피크로 나타났다. Soluble Microbial By-product 물질은 생물학적 처리과정에서 미생물의 체외분비물이 수중에 존재하는 휴믹물질과 결합되어 있는 형태로 존재한다.

2) 특히, Soluble Microbial By-product와 펄빅산 계열물질의 강도가 상대적으로 높게 나타났고, PRO 유입수의 전처리 기술은 Soluble Microbial By-product 및 휴믹산 계열물질 구조에 영향을 줄 수 있는 전처리 기술이 고려되어야 한다.

3) 본 연구에서 고려한 다양한 전처리 기술을 고려한 PRO 시스템의 전력소모량 해석결과, PRO의 전처

리 기술로 RO 기술은 전력밀도가 가장 높고, 막오염 속도가 가장 낮지만 RO 기술의 단위 생산량 전력소모량이 0.45 kWh/m³ 이상 소모되기 때문에 전체 시스템의 절감율도 상당히 낮아지고, 추가적인 막 교체비용과 세정비용을 고려하면 PRO 전처리 기술로 부적합할 것이다.

4) 따라서, PRO 유입수의 유기물을 일부 저감시킬 수 있는 UF 전처리나 기타 약품 및 흡착여재가 결합한 전처리기술로 구성하되 전력소모량은 약 0.2 kWh/m³ 이하의 기술이 적용되는 것이 가장 적합할 것이다.

사 사

본 연구는 국토교통부 플랜트연구개발사업의 연구비지원(과제번호 16IFIP-B065893-04)에 의해 수행되었습니다.

References

Achilli, A. et al.(2009) Power generation with retarded osmosis : An experimental and theoretical investigation, *Journal of Membrane Science*, 343, 42-52.

Cath, T. Y., Childress, A. E. and Elimelech, M. (2006) Forward osmosis: Principles, applications, and Ghaffour, N., Missimer, T. M. and Amy, G. L (2013) Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability, *Desalination* 309, 197-207.

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, 5701-5710.

Garravand, E. A., Mulligan, C. N., Laflamme, C. B. and Clairret, G. (2015) Using Ultrafiltration and Sand Filters as Two Pretreatment Methods for Improvement of the Osmotic Power (Salinity Gradient Energy) Generation Process, CCTC, Paper Number 1570124407

Hideyuki Sakai, (2015) Energy Recovery by PRO Systems JDA/Megaton Project/ PRO System, IDA conference, APDA & JDA Joint Forum

Sakai, H. (2015) Energy Recovery by PRO Systems JDA/Megaton Project/ PRO System, IDA conference, APDA & JDA Joint Forum.

Kurihara, M (2015) Mega-ton Water System, SWPF CWC

pp. 623-634
pp. 635-643
pp. 645-652
pp. 653-662
pp. 663-671
pp. 673-682
pp. 683-690
pp. 691-698
pp. 699-705
pp. 707-714
pp. 715-723
pp. 725-736
pp. 737-744
pp. 745-753
pp. 755-764

- Technical Seminars, Water Treatment Technologies.
- Kurihara, M. and Hanakawa, M. (2013) Mega-ton Water System: Japanese national research and development project on seawater desalination and wastewater reclamation, *Desalination*, 131-137.
- Loeb, S. (2002) Large-scale power production by pressure-retarded osmosis, using river water and sea water passing through spiral modules, *Desalination*, 143, 115-122.
- Kavurmaci, S. S., Birben, N. C., Tomruk, A. and Bekbolet, M. (2016) Characterization of organic matter in natural waters by EEM fluorescence properties, *Desalination and Water Treatment*, 57, 2428-2436.
- Parlanti, E., Worz, K., Geoffroy, L. and Lamotte, M., (2000) Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs, *Org. Geochem.*, 31, 1765-1781.
- Saito, M., Irie, M., Zaito, S., Sakai, H., Hayashi, H. and Tanioka, A. (2012) Power generation with salinity gradient by pressure retarded osmosis using concentrated brine from SWRO system and treated sewage as pure water, *Desalination and Water Treatment*, 41(3), 114-121.
- Sidney Loeb (2002) Large-scale power production by pressure-retarded osmosis, using river water and sea water passing through spiral modules, *Desalination*, 143, 115-122.
- Rodríguez, S. S. (2011) Particulate and organic matter fouling of SWRO systems: Characterization, modelling and applications, Master of Science in Water supply engineering born in Oruro, Bolivia.
- Tan, C. H. and Ng, H. Y. (2008) Modified models to predict flux behavior in forward osmosis in consideration of external and internal concentration polarizations, *Journal of Membrane Science*, 324, 209-219.