

# 살균에 박리 및 분산 기능이 추가된 친환경살균제에 대한 역삼투(RO)막에서의 효과 검증 연구

## Evaluation of Developing New-Fusion Eco-Friendly Biocide on the Reverse Osmosis Membranes

박덕준<sup>†</sup> · 오은정 · 김성한 · 안광택

Duk Joon Park<sup>†</sup> · Eun Jung Oh · Sung Han Kim · Kwang Taek Ahn

한국수자원공사

Korea Water Resources Corporation

(Received June 7, 2016; Revised July 7, 2016; Accepted August 25, 2016)

**Abstract :** Eco-friendly biocide that do not have noxious chemicals, have a role of disinfection adding of dispersion and strengthening peer power on RO membranes surfaces. Eco-friendly biocide show an 93% improvement of differential pressures arrival time. Also, eco-friendly biocide's Autopsy result show less the percentage of organic pollutants than currently in using biocide. Adding dispersion & peeling strength power to remove the microorganisms is upgrading. Eco-friendly biocide that have a dispersion and peering power is non-toxicant chemicals and is safe for user.

**Key Words :** Anti-Scalant, Biocide, Enzymes, Reverse Osmosis Membrane

**요약 :** 살균기능에 박리와 탈리기능 추가된 비유독물인 친환경살균제를 역삼투(RO)막 부착된 유기물 등 오염물질 제거를 위하여 현장 적용시 역삼투막 차압증가 도달시간을 기준 적용시 평균 93.0%의 개선효율을 보였다. 또한 친환경살균제를 사용한 역삼투막을 Autopsy한 결과, 무기 및 유기오염의 비율이 기존살균제에 비하여 친환경살균제를 사용한 역삼투막이 유기오염의 비율이 적은 것으로 조사됨에 따라 친환경살균제의 바이오필름 제거(분산, 박리) 및 살균력이 기존 약품보다 우수한 것으로 확인되었다.

**주제어 :** 역삼투막, 미생물, Bio-fouling, 비산화성살균제, 효소, 친환경살균제

### 1. 서론

역삼투막에서의 유기물 및 미생물, 조류 오염에 의한 역삼투막에 미생물막(Biofilm)의 형성으로 Biofouling이 발생하여 RO막 운영에 애로점이 발생한다. 이러한 미생물막에 의하여 역삼투막 운영시간이 단축되거나 생산수질에 영향을 주어 이에 대한 대책으로 살균제를 상시 주입하고 있다. 살균제로 사용되는 것은 크게 1) Organic Biocide; CMIT & MIT (Methylchloroisothiazolinone, Methylisozolinone), DBNPA (dibromonitripropionamide), 2) 산화성살균제(NaOCl, NaOBr 등) 3) 결합형염소계(Chloramine, Chloramine-T), 4) 기타(황

산동, 오존 등)가 사용되고 있으나, PA재질의 역삼투막의 손상 방지를 위해 비산화성살균제를 많이 사용하고 있다.<sup>1,2)</sup>

비산화성살균제인 CMIT/MIT(유기질소 유황계 화합물)과 DBNPA는 호흡효소인 Cystein기(-SH)와 반응하여 호흡을 억제함으로써 살균효과를 발휘하고 Non-oxidation Biocide로서 Membrane에 적용이 가능하며, 운송 및 보관이 용이 그리고 제품의 안정성 및 취급편리성으로 많이 사용되고 있다. 그러나 CMIT/MIT는 가슴기살균제로 사용된 후 인체유해성 판정후 국립환경과학원에 의해 CMIT/MIT 함량 각 1% 이상의 경우 유독물로 분류되어 그 사용에 많은 안전관리가 필요로 하고, DBNPA는 사용되는 에틸렌글리콜은 위험물로

Table 1. Harmfulness of RO biocide

Substance	Molecular formula	CAS No	Classification of toxicant
CMIT (5-chloro-2- methyl-4-isothiazol-3 -one)	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> CINOS	26172-55-4	2012-1-644 (containing more than 0.1%)
MIT (2-methyl-4- isothiazol-3-one)	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NOS	2682-20-4	2012-1-645 (containing more than 0.1%)
DBNPA (Dibromonitriro propionamide)	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	10222-01-2	
Glutaraldehyde	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	111-30-8	97-1-5 (containing more than 25%)
Hydrogen peroxide	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7722-84-1	97-1-2 (containing more than 6%)
Peracetic acid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	79-21-0	
Sodium hypochlorite	NaOCl	7681-52-9	

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: djpark0205@kwater.or.kr Tel: 041-539-4251 Fax: 041-539-4259

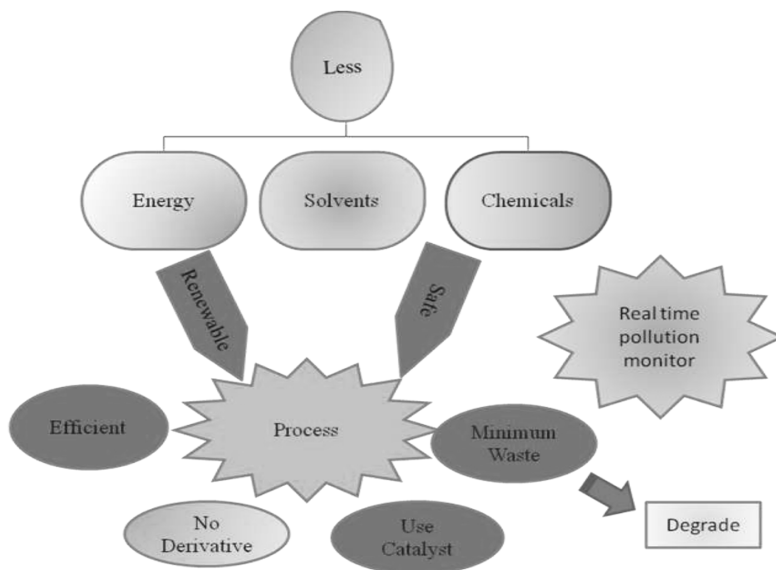


Fig. 1. Criteria of eco-friendly biocide<sup>4)</sup>.

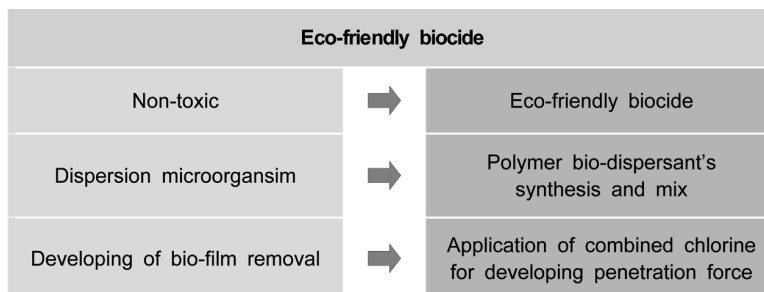


Fig. 2. Goal of eco-friendly biocide developing.

분류되어 있고, 사용시 RO처리수의 TOC 상승원인으로 작용한다. 또한 상수도에서 많이 사용되고 있는 산화성살균제의 경우 강력한 산화력을 이용하여 미생물 구성체인 단백질을 산화시켜 세포벽을 파괴시키고 신진대사 활동을 차단함으로써 미생물을 살균하는 장점이 있으나, PA Membrane의 산화에 의한 손상을 촉진시키기 때문에 SBS (NaHSO<sub>4</sub>)와 같은 환원제를 병행 사용해야 하는 문제점이 있다. 따라서 역삼투막에서 가장 높은 장해 요인인 미생물 장해(Bio-fouling) 분야에서 종래 사용 중인 단순한 살균제 개념을 벗어나 다목적 역할을 수행하는 신융합 개념으로 접근하고 '15년 1월부터 강화된 법규인 화학물질의 등록 및 평가 등에 관한 법률(이하 화평법) 및 화학물질관리법(이하 화관법) 시행에 따른 법적 기준을 만족하는 비유독물 조성의 친환경(Green 또는 Eco-friendly) 살균제에 대한 개발과 처리효과 검토를 연구 목적으로 한다.<sup>3)</sup>

## 2. 연구방법

본 연구는 아산호를 원수를 약품응집침전 처리한 침전수를 유입수를 역삼투막 친환경살균제에 대해 현장 평가를 진행하여 효과검증 및 현장 적용성의 적합여부를 판단하기 위

하여 현장에 별도 모형플랜트를 설치 운용하여 현장 평가를 진행하였다.

### 2.1. 친환경살균제 개발

안정화결합염소(Stabilized combined chlorine)인 Chlorosulfamate(이하 CS) 및 Bromosulfamate(이하 BS)은 결합염소로 낮은 산화력을 가진 친환경 살균제로 분류된다. 과거에 CS는 안정화 결합염소 형성으로 제지공장에서 사용되었고 일부 해외에서는 수영장에서 설파민산이 염소안정제로 사용되고 있다. 이번 친환경살균제 주요조성인자인 안정화결합염소(CS + BS)로 하여 폴리머성분의 바이오성분의 분산제 기능을 합성하여 살균과 동시에 박리, 탁리기능을 향상시켰다.

Table 2. Classification of CS & BS

Classification	Molecular formula	CAS No	Toxic
CS-Na : Na-Chlorosulfamate	ClHNSO <sub>3</sub> -Na	17172-27-9	not applicable
BS-Na : Na-Bromosulfamate	BrHNSO <sub>3</sub> -Na	134509-56-1	not applicable
PTI : Mixture of CS-Na and BS-Na (and polymer + phosphonate)	ClHNSO <sub>3</sub> -Na BrHNSO <sub>3</sub> -Na	17172-27-9 134509-56-1	not applicable

CS 및 BS의 분자구조는 Fig. 3과 같다.

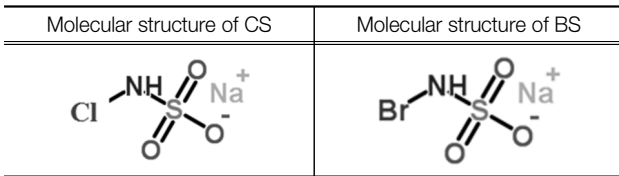


Fig. 3. Molecular structure of CS & BS.

## 2.2. 연구기간 및 방법

Table 3. Target chemicals of the field test

Classification	Comparison chemicals	Analysis chemicals
	Using biocide	Eco-friendly biocide
Analysis period	'15. 4. 6 ~ 7. 7 (about 3 months)	'15. 4. 6 ~ 7. 7 (about 3 months)
Composition	- Less than CMIT 1%	- Combined Cl <sub>2</sub> (CS+BS) - Sludge anti-scalant

\* Chlorosulfamate (CS) & Bromosulfamate (BS) : combined chlorine that have a low oxidizing power is classified to eco-friendly biocide

## 2.3. Pilot Test

### 2.3.1. Pilot Test 구성

현장 운영조건과 동일하게 2계열로 하여 비교분석하였다. 현장적용 시험장치의 각 계열별 유입펌프와 RO모듈 수, Vessel 수는 아래와 같이 구성하였다.

Table 4. Specification of Pump, Ro Module, Vessel

Classification	High pressure pump	RO module	Vessel	Stage or Pass
Line #1	1	3	3	1stage
Line #2	1	3	3	1stage
SUM	2	6	6	

역삼투막 및 Vessel, 펌프의 제원은 다음과 같다.

- 역삼투막
  - 설치수량 : 각 계열당 3본, 총 6본

- 제조사: D사 제품
- 막재질: PA (Polyamid)
- 규격 : 4" × 40"

- Vessel
  - 설치수량: 각계열당 3 ea, 합계 6 ea
  - 4" × 40" End port (1m)

- 펌프설비

Table 5. Specification of pump

Classification	Quantity	Height	Power	Quantity	Remarks
Unit	m <sup>3</sup> /hr	m	kW	Set	
High pressure pump	2,0	212	4	2	
CIP pump	4,8	36,3	1,1	1	
Chemical pump				2	

## 2.4. 실험방법 및 기준

### 2.4.1. 실험방법

D-사무소에 설치되어 있는 모형플랜트(4인치 RO막, 2계열)를 동일운전조건으로 고성능다목적살균제 및 친환경살균제와 기존에 사용되어진 살균제(CMIT1% 미만)를 동일주입농도 5 ppm으로 주입하고 비교하여 평가하였고, 모형플랜트 운전기준은 다음과 같다.

Table 6. Experimental conditions of pilot plant

Classification	Inflow	Outflow	Flux	Return rate	Remarks
	LPM	LPM	LMH	%	
Line #1	36	9~11	22,8~27,8	25,0~30,5	Developing
Line #2	36	9~11	22,8~27,8	25,0~30,5	In use products

### 2.4.2. 평가기준

- 현장평가 주요성능지표  
아래와 같이 설정하여 비교분석하였다.

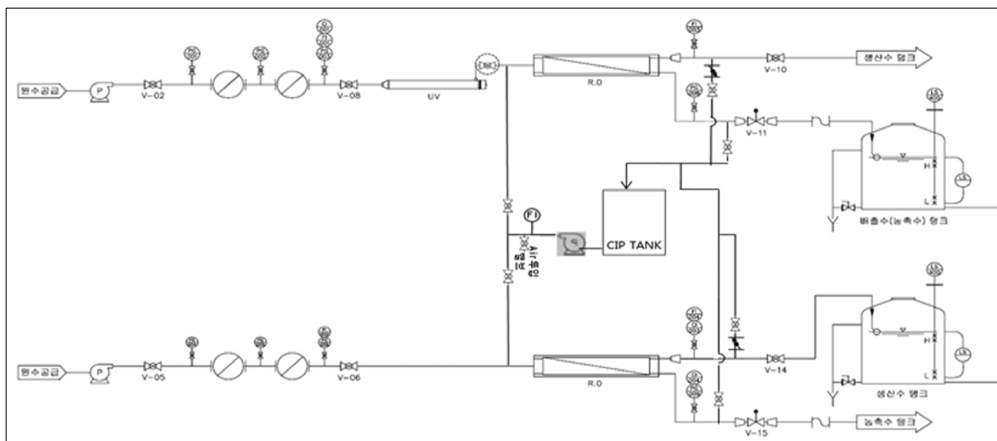


Fig. 4. Configuration of pilot test.

Table 7. Criteria of evaluation

Performance index	Unit	Goals	Objective measurement method	
		Eco-friendly chemicals	Quantity of sample (n≥5)	Test standard
Microbe dispersion, peering	RO running time (hr)	More than 5% improvement (Criteria : beginning differential pressures to the 150% reaching time)	-	on-site assessment

• 운전 종료시점 평가

역삼투막의 초기설치시의 운전 차압의 150% 증가시점인 1.5 kg/cm<sup>2</sup>을 기준으로 하되, 화학세정(CIP) 후의 차압이 초기 차압대비 변동이 발생될 경우 그 차이만큼 가감하여 종료시점을 정하였다.

Table 8. Criteria of operating pilot Palnt

Classification	Operating pressure	Beginning pressure	Final pressure	Remarks
Line #1 developing	8,05	1,05	1,58	
Line #2 In use products	8,05	1,05	1,58	

• 차압 및 차압개선율의 산출

- 차압
- 운전종료 차압까지 운전시 차압개선율(a)
- 동일운전시간 기준 차압개선율(b)

3. 결과 및 고찰

3.1. 모형플랜트 운영결과

3.1.1. 차압 및 보정수량 변화

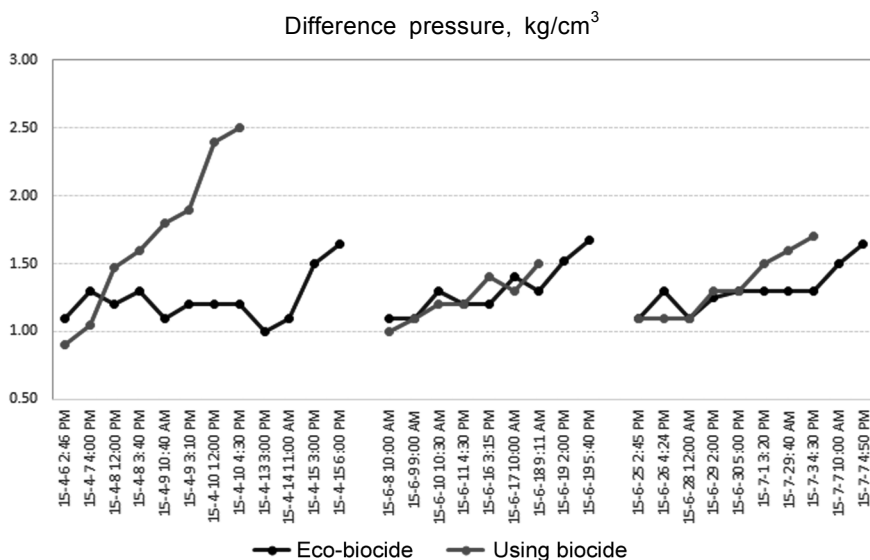


Fig. 5. Result of pilot test \_difference pressure (kg/cm<sup>2</sup>)

친환경 살균제는 '15년 4월 갈수기에 1회, 6월부터 7월까지 2회에 걸쳐 총 3회의 모형플랜트 평가를 진행하였다. Table 9와 Fig. 5는 모형플랜트 운전결과를 보여주고 있는 것으로 운전차압의 경우 친환경살균제의 운전시간이 기존 사용약품 대비 1차 229%, 2차 27%, 3차 23%의 운전시간이 증가된 것을 확인할 수 있었으며, 갈수기인 1차 테스트의 차압개선율이 보다 높은 것을 확인할 수 있었다. 2, 3차 테스트시 동일 차압도달시간을 비교해 보면 친환경살균제가 운전시간이 길어진 것으로 조사되어 친환경살균제의 효능이 우수한 것으로 나타났다.

Table 9. Result of pilot test\_difference pressure (kg/cm<sup>2</sup>) & calibration flow rate (L/min)

Classification		Beginning	Termination	Operating time	Rate of improvement
		kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>	h:m	%
1 <sup>st</sup> test	Line #1	1,10	1,65	148:44	228,8
	Line #2	0,90	1,48	45:14	
2 <sup>nd</sup> test	Line #1	1,10	1,63	152:55	27,0
	Line #2	1,00	1,53	120:26	
3 <sup>rd</sup> test	Line #1	1,10	1,63	200:35	23,1
	Line #2	1,10	1,63	162:55	
Average					93,0

또한 Table 10과 Fig. 6과 같이 보정생산수량 역시 동일한 전시간을 기준으로 하여 친환경살균제의 보정 생산수량 감소율이 3~25% 수준으로 낮은 것으로 확인할 수 있어, 기존 약품보다 막오염 방지에 효과적인 것을 알 수 있었다.

따라서, 살균 기능에 박리와 탈리기능이 추가된 친환경살균제는 동일가동시간대의 차압 상승효과가 적고, 보정유량 감소비도 적은 것으로 나타나는 등 효과가 우수한 것으로 조사되었다.

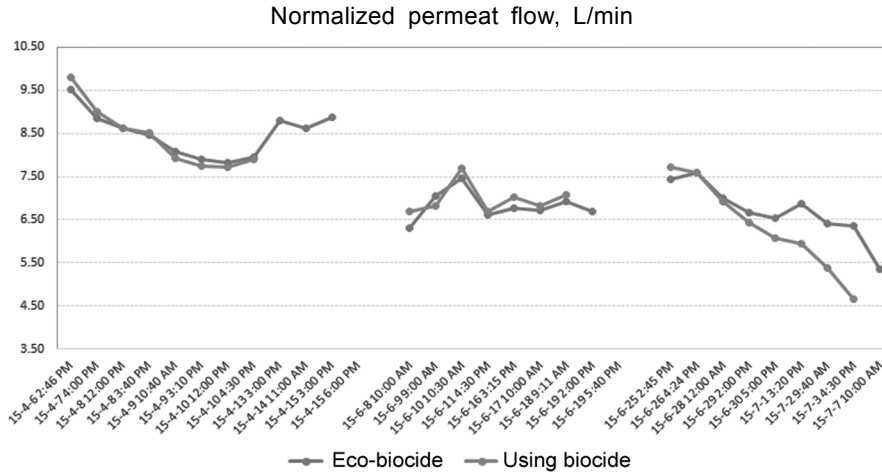


Fig. 6. Result of Pilot Test\_Normalized permeate flow (L/min).

Table 10. Result of pilot test\_ normalized permeate flow (L/min)

Classification	Line #	Beginning	Termination	Remarks
		L/min	L/min	
1 <sup>st</sup> test	Line #1	9,52	8,8	
	Line #2	9,80	7,90	
2 <sup>nd</sup> test	Line #1	6,32	6,69	
	Line #2	6,68	7,08	
3 <sup>rd</sup> test	Line #1	7,44	5,36	
	Line #2	7,72	4,65	

Table 12. Result of EDX

	No 1, Membrane		No 2, Membrane	
	Membrane surface	Spacer	Membrane surface	Spacer
	At (%)	At (%)	At (%)	At (%)
C	74,42	C 84,73	C 57,66	C 81,92
O	18,66	O 12,85	O 29,18	O 15,46
S	3,65		S 1,13	
Al	0,80	Al 0,78	Al 5,15	Al 1,12
Na	0,68			
P	0,55	P 0,55	P 1,40	P 0,54
Cl	0,47		Cl 0,20	
Ta	0,41			
In	0,37		In 0,37	
		Si 0,87	Si 2,49	Si 0,96
			Eu 1,54	
			Zn 0,31	
		Mg 0,10	Mg 0,30	
			Fe 0,28	
		K 0,12		

### 3.2. 역삼투막 Autopsy 결과

#### 3.2.1. 분석대상 역삼투막 이력

분석대상 막은 친환경살균제와 기존사용약품(CMIT 1% 미만)을 주입하여 비교 평가한 RO막을 3차 테스트 운전 종료 후 분석을 실시하였다.

Table 11. Contents of autopsy

Classification	Input chemicals	Operating time	Remarks
Line #1	eco-friendly	200 : 35	No.1
Line #2	using (less than CMIT1%)	162 : 55	No.2

#### 3.2.2. SEM/EDX (Scanning electron microscope/Energy dispersive X-ray spectroscopy)

막 표면의 거칠기 등 육안으로 관찰결과 두 막 모두 갈색

의 입자가 존재 SEM 결과, 형상에서 큰 차이가 존재하지 않음을 확인하였으며, 오염물량은 No 2. 막이 더 큰 것으로 나타났다.

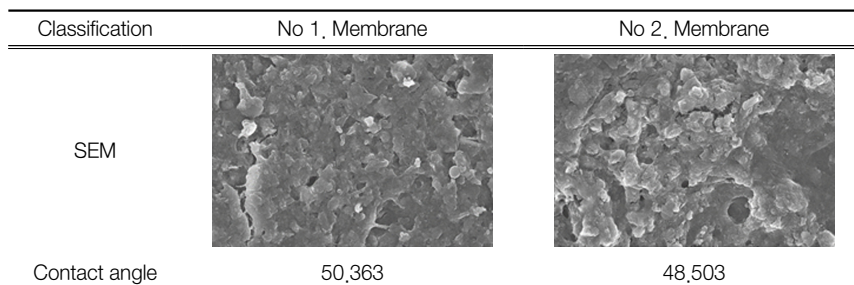


Fig. 7. Result of SEM analysis.

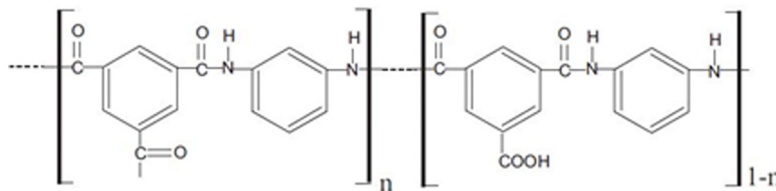


Fig. 9. Structure of polyamide thin-film.

### 3.2.3. FTIR (Flourier Transform Infra-red) 분석

막표면 화학 분자의 작용기에 대한 분석 진행하여 깨끗한 막과 비교하여 관찰되는 peak 위치에 따른 작용기 비교하였다. Peak 위치나 강도가 비슷한 것에 따라 관찰되는 작용기는 같은 것으로 판단되며, C-O (N-acetyl group), -COOH (카르복실산) 구조는 유기물 유래물질로부터, Amine N-H 구조는 미생물유래 단백질 구조로 추정된다.

### 3.2.4. 유기물 분석(거시분석)

COD, DOC는 No 2. 막의 유기물 농도가 높은 것으로 나타났으나 오염물량과 비례한다고 판단하기는 어렵고, 이를 통해 No 2. 막의 존재하는 용존 유기 물질이 상대적으로 많은 것으로 판단할 수 있다.

두 막 표면에 존재하는 유기물은 친수성을 가진다(SUVA < 2). 또한, Spacer에 존재하는 용존 유기물질량도 No 2. 막이 높아 결과적으로 No 2. 막 모듈에 용존 유기 물질이 상대적으로 No 1. 막보다 높은 것을 확인할 수 있었다.

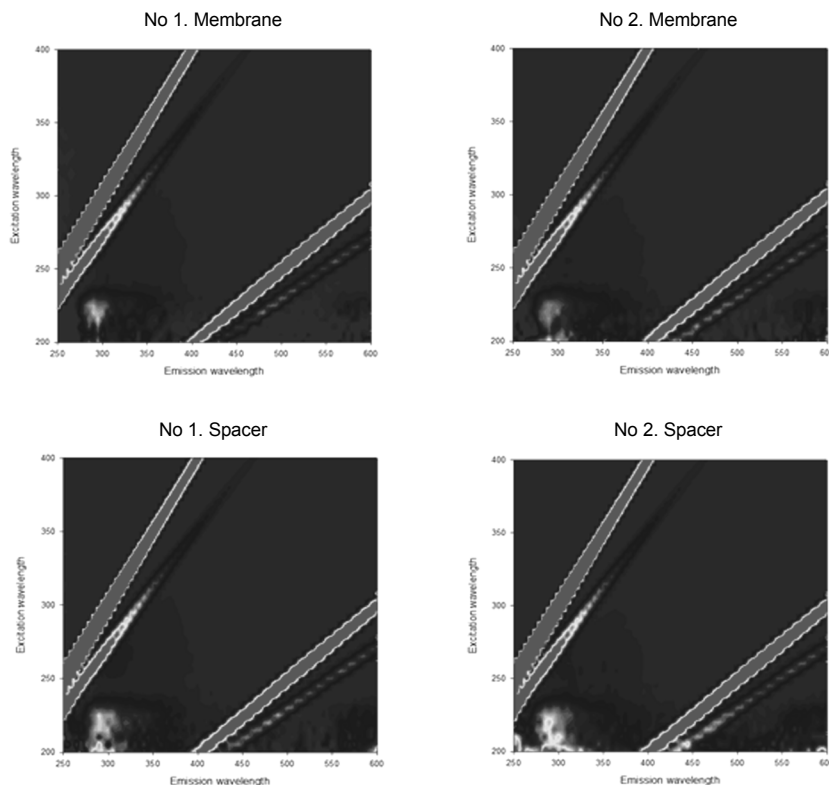
Table 13. Result of organic test

Classification	NO 1, Membrane (eco-friendly)		No 2, Membrane (using)	
	Membrane surface	Spacer	Membrane surface	Spacer
COD (mg/m <sup>2</sup> )	416,667	219,907	493,528	262,945
DOC (mg/m <sup>2</sup> )	74,75	32,875	85,525	37,783
UV/VIS@254 nm	0,053	0,024	0,046	0,037
SUVA (L/mg·m)	0,593	0,603	0,446	0,805

### 3.2.5. 유기물 분석(EEM 분석)

두 막표면에 존재하는 유기물의 정성적인 측면의 차이점은 크게 없으며 대부분 유기물은 미생물 유래물질로 판단되는 단백질 성분의 신호가 강하게 조사되었다.

\* EEM (Three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy)



\* EEM analysis (DOC concentration: 1 mg/L)

Fig. 10. Result of EEM.

3.2.6. 무기물 분석(ICP 분석)

막표면 및 Spacer에 존재하는 무기물의 종류는 두 모듈 같은 것으로 판단되며, Na, Ca를 제외한 무기물의 농도는 1 mg/L 이하로 나타났다.

Table 14. Result of ICP analysis (unit : mg/m<sup>2</sup>)

No 1. Membrane				No 2. Membrane			
Membrane surface		Spacer		Membrane surface		Spacer	
Na	35,133	Na	36	Na	41,4	Na	34,242
Ca	26,767	Ca	12,558	Ca	25,292	Ca	13,050
K	7,958	K	6,192	K	8,167	K	5,792
Al	6,783	Al	1,917	Al	5,050	Al	4,150
Mn	5,250	Mn	N.D.	Mn	1,117	Mn	0,608
Mg	3,975	Mg	1,667	Mg	2,850	Mg	1,533
P	1,650	P	1,258	P	2,300	P	2,017
Fe	1,483	Fe	1,075	Fe	1,633	Fe	1,233
Zn	1,217	Zn	0,883	Zn	1,883	Zn	1,458

\* CP analysis (detection trusu concentration : 0.05 mg/L)

4. 결론

1) 친환경살균제의 최종 개발목표인 차압증가 도달시간을 기준으로 하는 개선효율을 모두 만족하는 평균 93.0% (23.1~228.8%)의 개선효율을 보였다.

2) 또한 친환경살균제 평가시 사용한 막을 Autopsy한 결과 무기 및 유기오염의 비율이 친환경살균제를 사용한 막이 유기오염의 비율이 적게 조사되었다.

3) 이는 친환경살균제에 의한 살균효과 뿐만 아니라 막표면에 쌓인 유기물의 박리, 탈리효과에 의한 것으로 보여진다.

4) 또한 유기오염의 원인은 EEM분석에서 미생물 유래 물질로부터 발생된 것임을 확인할 수 있었다.

5) 이러한 결과를 통하여 개발된 친환경살균제의 바이오 필름 제거(분산, 박리)와 살균력이 기존 사용약품보다 우수한 것으로 나타났다.

6) Pilot-test 결과를 근간으로 하여 실공정에 적용시 친환경살균제에 의한 살균효과 뿐만 아니라 박리 및 탈리 기능에 의한 역삼투막 표면의 유기물 제거 효과 및 친환경살균제에 포함된 특정 성분의 영향 여부 등 약품 안전성에 대한 추가적인 조사를 시행할 계획이다.

Acknowledgement

이 논문은 중소기업 구매조건부(중소기업청) 신제품개발 사업의 일환으로 수행된 연구이며, 이에 모든 분들께 감사를 드립니다.

KSEE

References

1. Yu, J. H., Baek, Y. B., Ahn, C. H., Kim, S. H., Lee, S. H. and Yoon, J. Y., Development of novel disinfection for bio-fouling control in RO process. KSWW & KSWE fall Research meeting report, pp. 477~478(2010).
2. Lee, Y. H. and Wang, C. K., A Study on Removal Mechanism of Organic pollutants and Fouling in Reverse Osmosis and Nanofiltration Process, KSEE. 2001 Spring research meeting report(I), pp. 177~178(2010).
3. Muhammad, A. A., Saleem, U., Irshad, A., Ahmad K. Q., Khaled, S. B. and Muhammad A. R., "Green Biocides, A Promising Technology," *Curr. Future Appl.*, **3**, 388~403(2014).
4. Yoon, C. S., Kim, S. H., Yoon, J. H. and Kim, K. T., Fouling element detect on SEM/EDS in reverse osmosis, KSEE 2003 Spring research meeting report, pp. 897~903(2003).