ISSN(Print): 1225-7672 / ISSN(Online): 2287-822X
DOI https://doi.org/10.11001/jksww.2018.32.2.097

세라믹 분리막을 이용한 해수담수화 전처리 공정에서 조류 유입에 대한 유지세정 적용

Application of chemically enhanced backwash coping with algal inflow in desalination pretreatment using ceramic membrane

강준석·박서경·이정준·김한승*
Joon-Seok Kang·Seo-Gyeong Park·Jeong-Jun Lee·Han-Seung Kim*

경기도 용인시 처인구 명지로 116, 명지대학교 환경에너지공학과
Department of Environmental Engineering and Energy, Myongji University, 116 Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 449-728, South Korea

ABSTRACT

In this study, the effect of chemically enhanced backwash(CEB) coping with algal(*Heterosigma Akashiwo*) inflow was evaluated in the seawater desalination pretreatment process using ceramic membrane. In order to confirm the possibility of long-term filtration operation, the recovery rate of transmembrane pressure(TMP) due to the CEB using NaOCl was examined. When the membrane flow rate was 83.3 LMH, the TMP was maintained within 200 kPa for 84 hours in seawater influent. As the algal counts of 30,000 cell/mL were injected into the influent of seawater, however, the TMP rapidly increased and exceed maximum value. Membrane fouling caused by the algae was very poorly recovered by usual physical backwash. The CEB was performed for 30 min(3 min circulation / 27 min immersion) with 300 mg/L of NaOCl. As a result of the CEB application, it was possible to maintain a stable operating of filtration during 10 days and the average recovery rate of TMP by the CEB was 98.1%. It has been confirmed that the CEB using NaOCl is very effective in removal of membrane fouling by algae, resulted in stable membrane filtration for the long-term operation.

Key words: Algae, Ceramic membrane, Chemically Enhanced Backwash, Desalination, Pretreatment

주제어: 조류, 세라믹막, 화학세정, 해수담수화, 전처리

1. 서 론

최근 해수담수화 공정은 기존의 증발법을 대신하여 역삼투(RO) 해수담수화 공정이 적용되는 추세이다. 역삼투막을 이용한 담수화 공정에서는 역삼투막의 막오염 저감과 수명연장을 위해 막오염을 발생시키는 물질을 제거하는 전처리 공정이 중요하다. 정밀여과(Microfiltration, MF)와 한외여과(Ultrafiltration, UF)를 이용한 해수담수화 전처리 공정은 해수에 존재하는 콜로이드성 물질, 입자성 물질, 미생물 및 일부 유기입자를 효과적으로 제거함에 따라 안정적인 수질확보가 가능하며 역삼투막의 막오염을 감소시키는 장점으로 인해 적용사례가 증가하고 있다 (Brehant et al., 2003; Xu et al., 2010; Valavala et al., 2010; Voutchkov, 2010). 또한 분리막 전처리 공정은 기존 방식에 비해 적은 부지 면적을 필요로 하므로 투자비용, 화학약품 및 슬러지 처리 비용의 감소, 환경에의 악영향 감소 등의 장점이 있는 것으로 알려져 있다 (Henthorne et al., 2007; Kim et al., 2013). 분리막을 이용한 공정에서 여과공정 중 발생하는 막오염은 처리수량을 감소시키

Received 30 January 2018, revised 27 February 2018, accepted 6 March 2018
*Corresponding author: Han-Seung Kim (E-mail: kimhs210@mju.ac.kr)

며 시설의 효율을 저하시키는 문제가 발생하므로 이는 분리막 공정에서 반드시 고려되어야 하는 문제점 중 하나이다. 발생된 막오염은 막의 회복을 위해 물리세정과 약품세정을 진행해야 한다. 분리막의 세정 방법으로는 크게 약품세정과 물리세정으로 구분 할 수 있으며 막오염 정도에 따라 선택적으로 적용한다. 막 표면의 오염에 의한 가역 막오염은 물리세정에 의해 회복이 가능하며 공극에 형성된 비가역 막오염은 약품세정을 통해 회복할 수 있다. 약품세정은 강염기(Sodium hydroxide) 및 강산성(Citric acid) 등의 화학약품을 이용하여 실시한다 (Allabashia et al., 2007). 그러나 빈번한 약품세정은 분리막의 수명을 감소 또는 성능 저하 등의 문제를 유발하며 이는 전체 시스템의 효율저하로 이어질 수 있다. 반면 alumina와 silica 등으로 구성된 세라믹 막의 경우 내구성이 고분자에 비해 우수하고 기계적 강도가 우수한 특징으로 고압을 이용한 역세척이 가능하여 주기적인 역세를 통해 가역적 막오염을 효과적으로 제어할 수 있고 고플럭스 조건에서 여과가 가능하므로 시설의 회수율을 증가시킬 수 있다. 또한 산, 염기 등의 약품에 대한 내화학성이 우수하므로 비가역적 막오염의 효과적인 제어가 가능하며 약품세정에 의한 막의 특성변화가 적기 때문에 반영구적인 사용이 가능하다 (Field et al., 2008). 세라믹 막은 일반 유기막 보다 초기투자 비용이 크지만, 높은 투과 성능과 막의 긴 수명, 그리고 낮은 운전비용으로 높은 투자 비용을 상쇄할 수 있는 것으로 알려져 있다 (Thomas et al., 2010). 해수담수화 공정에서 막오염을 발생시키는 다양한 원인 중 적조현상에 의한 harmful algal blooms(HAB)의 발생은 해수 내 높은 미생물과 번식에 의해 생성되는 다양한 물질에 의해 해수담수화 공정에서 문제가 되고 있다 (Careon et al., 2010). Algal blooms에 의한 막오염은 RO 공정에 비하여 전처리로 적용되는 MF/UF에 상당히 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (Cha, 2013; Gabelich et al., 2006; Ladner, 2009). Ladner(2009)의 연구에 의하면 70,000 cell/mL 의 조류를 포함한 해수가 RO 공정에 유입되었을 때 24 시간 이후에도 투과수량이 90% 이하로 감소하지 않았으나 MF/UF 공정의 경우 수분 이내로 매우 빠르고 심각한 막 오염이 발생하는 것을 확인하였다. 조류에 의해 발생한 막오염은 조류 자체보다는 조류로부터 발생하는 유기물질 에 의한 영향이 크며 시간이 지남에 따라 비가역적 오염이 증가하는데 이는 물리세척에 의한 회복율이 감소하고 약품세정의 주기를 단축시키는 결과를 야기하는 것을 의미한다. 적조를 유발하는 조류의 크기는 일반적으로 5~50 ㎛의 크기를 가지므로 MF/UF 막에 의해 쉽게 제거 되지만 급격한 투과수량 감소를 유발하며, 고농도의 조류 유입(105 cell/mL)시 cake layer를 형성하여 막 오염을 심화시키는 것으로 알려져 있다 (Bonnelye et al., 2004). 특히, 침편모조류종인 *Heterosigma akashiwo*에 의한 적조현상으로 캐나다, 미국, 칠레 등을 비롯 중국, 일본 등의 온난해역에서 연어와 방어 등의 어종에 대한 수산 피해사례가 발표된 것으로 조사되었다 (Khan et al., 1997; Kim et al., 1990; Kim et al., 1996; Kim, 2006; Lee et al., 2014). 국내의 경우, 수온이 20℃ 이상인 5월에서 9월 사이 남해안 및 동해안 반폐쇄성 내만해역에서 발생하며 2010년 이후 최대 45,000 cell/mL의 농도로 검출되었으며 아직까지 보고된 피해사례가 없는 것으로 알려져 있으나 일본, 캐나다 등에서는 어류 치사를 일으킨 사례가 있다 (National Institute of Fisheries Science). *Heterosigma akshiwo* 종은 유해성 조류 종과 달리 어업 피해 등의 직접적인 영향은 적은 것으로 알려져 있으나 조류로부터 발생하는 유기물질 등이 막의 오염에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 조류로부터 발생하는 유기물질인 AOM(algal organic matter)은 자연적인 세포 주기나 hydrodynamic shear에 의해 세포가 파괴되면서 발생하며 0.2 ㎛ 이하의 크기를 갖기 때문에 pore blocking에 의한 막오염을 유발하는 것으로 알려져 있다 (Bonnelye et al., 2004). 해수담수화 공정에서 일부 AOM은 MF/UF 막을 통과하여 RO 막에 직접적인 영향을 미칠 수 있으며, 해수 내 존재하는 박테리아의 기질로 작용할 경우 조류 자체보다 더 심각한 막 오염을 유발할 수 있다 (Rosenberger et al., 2006; Cha, 2013).

따라서 본 연구에서는 세라믹 분리막을 이용한 해수담수화 전처리 공정에서 적조현상을 유발하는 조류종인 *Heterosigma akashiwo*를 주입하여 조류 유입이 세라믹 막여과 공정의 효율에 미치는 영향을 평가하였다. 또한 효율향상을 위해 유지세정(Chemically enhanced backwash, CEB)을 적용하여 조류에 의해 오염된 분리막의 회복정도를 관찰함으로써 세라믹 분리막의 해수담수화 전처리 공정의 장기운전 가능성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 대상원수 특성

실험은 경상남도 거제군 동부면에 설치된 플랜트 내에 세라믹 분리막 lab scale 장치를 설치하여 실시하였다. 플랜트에 유입되는 유입수 및 조류 주입 시 원수성상은 다음의 Table 1에 나타내었다. 유입수는 현장에 설치된 원수 공급라인을 통해 50 ㎛ 공극의 전처리 필터를 거쳐 유입되도록 구성하여 기후에 큰 영향을 받지 않고 안정적인 수질 확보가 가능하였다.

Table 1. Characteristics of water qualities

	Sea water	Seawater with *Heterosigma Akashiwo* (30,000 cell/mL)
Turbidity(NTU)	1.56	2.412
DOC(mg/L)	1.32	2.16
UV_{254}(/cm)	0.012	0.014
pH	8.5	8.2
TDS(mg/L)	38,400	39,200

2.2 분리막 및 실험장치

실험에 사용된 분리막은 ceramic(Al_2O_3) 재질의 상용화된 monolith type의 정밀 여과막(공극 크기 0.1 μm, Metawater, Japan)을 사용하였으며 유효 막면적은 0.035 m^2이며 55개의 채널로 구성되었다(Table 2). 실험에 사용된 장치(Fig. 1)는 정유량제어 방식으로 투과플럭스를 83.3~208.6 L/m^2/hr(LMH)으로 조정하여 수행하였으며 한계차압을 500 kPa으로 설정하여 초과시 운전을 중지하였다.

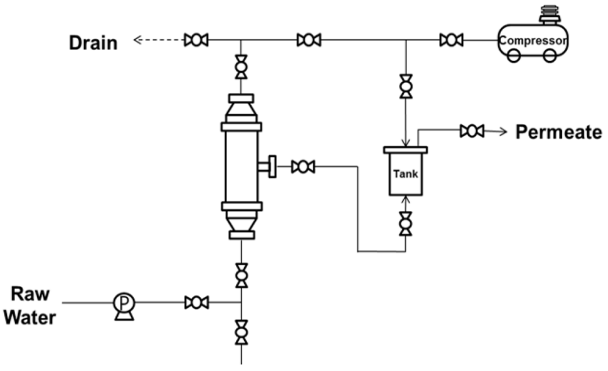


Fig. 1. The schematic diagram of lab-scale ceramic MF system.

세라믹막 공정의 1cycle은 90분 여과 후, 약 1분간 물리세척 및 급수, 배수 등의 공정을 실시하였으며 물리세정은 고압수(500 kPa)를 분리막 외측으로 주입하여 채널 내측을 통해 배출되게 한 후 배관 내 잔류하는 배출수를 고압공기(500 kPa)로 배출하는 방법으로 실시하였다. 장기운영 실험은 유지세정(CEB)을 포함하여 수행하였으며 유지세정 농도는 제조사에서 제시하는 약품세정(CIP, Clean in place) 조건인 NaOCl 3,000 mg/L의 1/10 농도인 300 mg/L를 유지세정 조건으로 설정하였으며 1일 1회(3분 순환, 27분 침지) 유지세정을 수행하였다. 실험에 사용된 분리막 모듈은 차아염소산(NaOCl) 3,000 mg/L와 구연산(Citric acid) 10,000 mg/L 용액을 이용하여 침지식으로 약품세정을 실시하여 초기상태로 회복시켜 재사용하였다.

2.3 조류 배양 및 spiking test

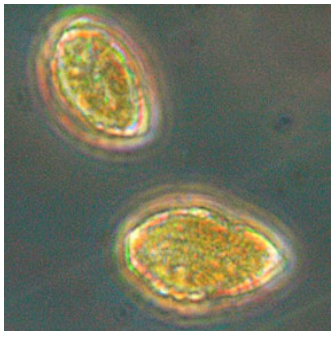
본 실험에 사용된 조류종인 *Heterosigma akashiwo*의 특성을 Table 3에 나타내었다. *Heterosigma akashiwo*는

Table 2. Characteristics of membrane

Ceramic membrane Type	Contents	Membrane Module
Material	Ceramic(Al_2O_3)	
Type	Inner-pressured type monolith	
Nominal pore size	0.1㎛	
Dimension	(Φ)30mm × 100mm(L)	
Size of channel	f 2.0mm	
Number of channel	55	
Membrane surface area	0.035m2	
pH range of acceptable	1 - 14	
Max. Operating pressure	1,961 kPa	
Manufactory	Metawater	

황색조식물문(Chromophyte)에 속하는 침편모조류로서 대체적으로 8~25 μm 정도의 크기를 가지며 조류 내 독성은 보고된 바 없으나 여름부터 초가을에 번식하는 조류로 황색의 카로틴 계열 색소를 띄는 것으로 알려져 있다 (Kim, 2008; Lee et al., 2014). *Heterosigma akashiwo*는 단일항목에 의한 적조예보 및 발령기준이 없이 기타 편모조류에 포함되어 관찰하며 적조 예비주의보 10,000 cell/mL이상, 적조 주의보 30,000 cell/mL이상, 적조 경보 50,000 cell/mL 이상이며 보편적으로 10m 이내의 얕은 표면에 무리지어 나타나고 증식이 빠른 것으로 알려져 있다 (National Institute of Fisheries Science, 2018). 실험에 사용된 조류는 한국해양과학기술원 해양시료도서관을 통해 *Heterosigma akashiwo* (관리번호:LIMS-PS-0562) 50mL를 분양 받아 배양하였으며 배양 조건은 Table 4에 나타내었다. 3 L의 유리칼럼을 이용하여 조도 및 암조건 각 12시간, 조도 3000 lux 조건을 유지하기 위해 배양기 측면에 LED형광등을 설치 하였으며 25℃의 온도를 유지할 수 있는 BOD 인큐베이터를 사용하여 배양하였다(Fig. 2). 세포 셀 계수는 「수질오염공정시험기준 식물성플랑크톤 현미경계수법」을 이용하여 hemocytometer로 25개의 박스 안에 cell을 계수하는 직접현미경 계수법을 이용하여 측정하였다.

Table 3. Characteristics of *Heterosigma akashiwo*



Size	8~25 μm
Season	Summer - Autumn
Color of carotene	Yellow
Red tide watch	Over 30,000 cell/mL
Red tide alert	Over 50,000 cell/mL
Toxic	Unreported

Fig. 2. Culture of *Heterosigma akashiwo*(Left : subculture, Right : after 2 weeks).

Table 4. Culture conditions of *Heterosigma akashiwo*

	Condition
Photoperiod	12hr Light : 12hr Dark
Temperature	25℃
Illumination	3000 lux
Salinity	TDS 33,000 mg/L

3. 결과 및 고찰

3.1 처리수질

해수원수 내 *Heterosigma Akashiwo* spiking을 통한 세라믹 분리막의 조류대응 실험에서 처리수질 탁도는 조류 유입 여부에 관계없이 0.1 NTU 이하를 유지하였으며 DOC와 UV_{254}는 조류 유입여부에 따라 0.9~1.58 mg/L, 0.01~0.012 /cm의 값을 보였다. 처리수를 RO 공정에 유입할 경우, RO 막의 오염을 예측하기 위해 사용되는 SDI_{15} 분석 결과는 SDI_{15} 2 이하를 유지하며 해수담수화 RO 공정의 전처리로서 적용이 가능함을 확인하였다. 처리수의 조류 계수를 위해 현미경계수법을 실시한 결과 처리수에서 조류는 검출되지 않았다.

3.2 조류 유입에 의한 세라믹 분리막의 공정 특성 분석

조류 유입에 따른 Ceramic 무기막의 운영효율 평가를 위해 투과 플럭스 83.3 LMH 조건에서 수행된 운영결과를 Fig. 3에 나타내었으며 Part I은 일반해수 유입(초기 – 약 84시간), Part II는 Part I 이후, *Heterosigma Akashiwo*를 30,000 cell/mL의 농도로 주입하여 평가하였다. 초기 가동 후 약 36시간동안 운전결과, 차압은 58 kPa(초기차압 : 26 kPa)로 약 32 kPa의 차압이 상승하였다. 이후, 차압이 상승하여 60시간 이후 차압이 약 200 kPa을 초과하였으나 이후 안정화 되어 130 kPa의 차압을 유지하였다. 약 84시간의 일반해수에 대한 운영효율 평가 이후 *Heterosigma Akashiwo*를 주입하여 평가한 결과, 조류 유입에 의해 차압이 급격하게 상승하였으며 약 12시간(약 96시간)만에 한계차압을 초과한 553 kPa의 차압을 보였다. 물리세척에 의해 차압이 337 kPa(약 41%)로 회복되었으나 가동 이후 2시간만에 543 kPa로 한계차압을 초과하여 세라믹 막여과 장치의 운전을 종료하였다. 종료 후 물리세척을 3회 실시하여 302 kPa로 차압을 회복하였으나 물리세척으로 회복된 막간차압은 조류 재유입으로 인해 차압이 다시 상승할 것으로 판단되어 운영을 종료하였다.

3.3 조류 부하 정도에 따른 운전조건 도출

일반해수 유입조건에서 조류 유입에 따른 운영효율 평가를 수행한 후, 조류 부하 정도에 따른 운영효율을 비교하기 위해 가동 초기부터 조류를 30,000 cell/mL의 농도로 주입하였으며 앞의 실험과 동일한 운전조건인 83.3 LMH 조건에서의 운전 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 가동 이후, 약 48시간동안 막간차압은 121 kPa 이하를 유지(초기차압 12 kPa)하며 안정적이었으나 이후, 차압이 상대적으로 급격하게 상승하여 50시간 이후부터 운영 종료 시점까지 차압은 약 247 kPa

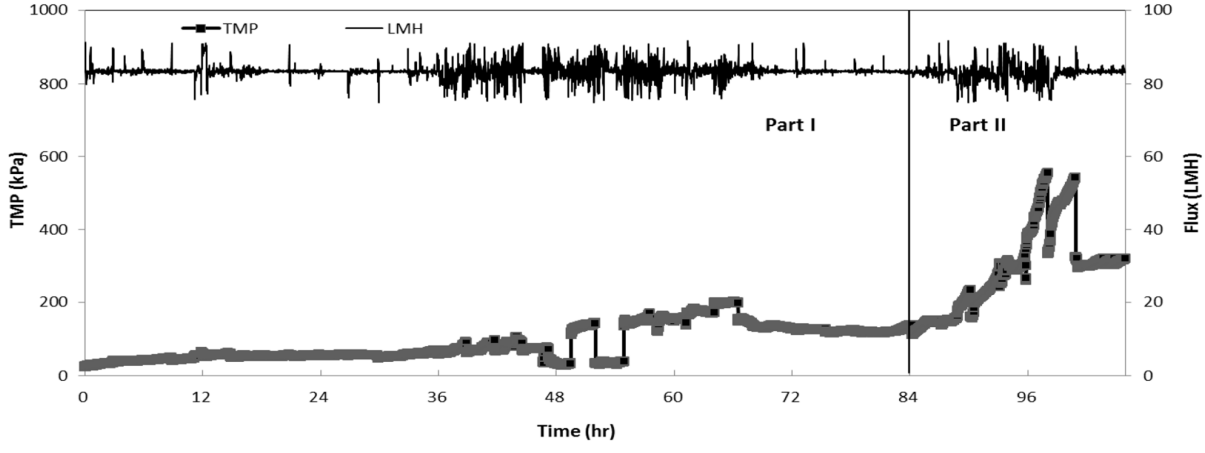


Fig. 3. TMP variation of desalination pretreatment using ceramic membrane(Part I : only seawater, Part II : seawater with *Heterosigma Akashiwo* 30,000 cell/mL).

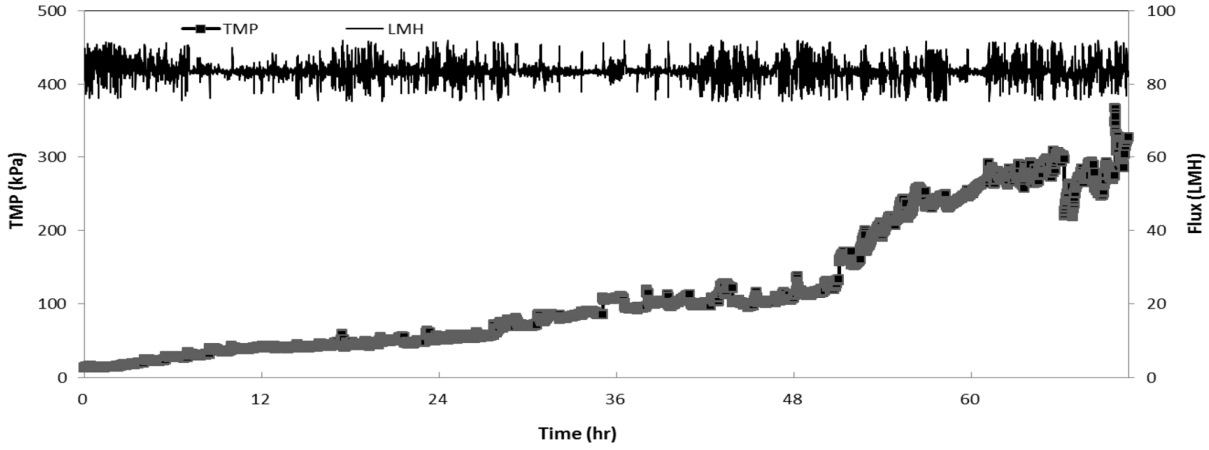


Fig. 4. Variation of TMP by influent of *Heterosigma Akashiwo*(30,000 cell/mL).

Table 5. Comparison of TMP at different influent seawater conditions

	Initial TMP (kPa)	After filtration TMP (4,000 mins) (kPa)	TMP variation (kPa)
Only seawater	26	200	174
Seawater with *Heterosigma Akashiwo* (30,000 cell/mL)	12	368	356

상승하여 최고차압 368 kPa까지 상승하였다. Table 5에 제시한 일반해수와의 비교 결과에서 동일시간 대비(약 70시간) 일반해수에서의 막간차압은 174 kPa 상승한 반면, 조류 유입시에는 356 kPa 상승하여 일반해수 대비 약 2배의 차압이 상승하였다. 이는 해수담수화 전처리 공정에서 조류유입은 막여과 공정의 막간차압 상승의 원인으로 작용하며 조류유입으로 인해 막간차압이 상대적으로 빠르게 상승하는 것으로 판단된다.

3.4 조류 유입시 유지세정(CEB) 적용을 통한 플럭스 회복율 검토

조류 spiking 시 세라믹 무기막을 이용하여 약 70시간 동안 운전한 결과, 최종차압은 368 kPa 로 한계 차압인 500 kPa 미만으로 나타났으나 장기운영이 불가피한 것으로 판단되어 유지세정(CEB) 공정의 적용을 위해 최적 유지세정 조건을 설정하였다. Liang and Gong (2008)의 연구결과에 의하면 조류 및 박테리아에 의한 막오염 발생시 NaOH, NaOCl, citric acid를 이용한 유지세정에서 NaOCl은 강력한 산화제로써 조류와 박테리아 등 미생물을 불활성화 시키고, EPS에 의해 생성된 gel layer를 저해하고 파괴하며 NOM을 산화시켜 친수성을 증가시키면서 유기물에 의한 막오염 제어가 가능함을 확인하였다. 본 연구에서는 제조사에서 제시하는 약품세정 조건인 NaOCl 3,000 mg/L의 1/10 농도인 300 mg/L를 유지세정 조건으로 설정하였으며 1일 1회(3분 순환, 27분 침지) 유지세정을 수행하였다. 유지세정을 적용하여 약 10일간 연속운전을 진행한 결과를 Fig. 5에 나타내었으며 종료 시점의 차압이 50 kPa(초기차압 15 kPa) 이하로 유지세정을 적용하지 않은 Fig. 4와 비교할 경우 매우 안정적인 운영이 이루어졌다. 유지세정을 적용한 운전기간 동안 총 13회의 유지세정이 진행되었으며 유지세정 결과는 Table 6에 나타내었다. 운전기간 동안의 최고 차압은 84 kPa(초기차압대비 62 kPa 상승)이며 1일 평균 38.6 kPa의 차압이 상승하였다. 평균 플럭스 회복율은 98.1%(최소 81.8% - 최대 117.4%)로 세라믹 무기막의 상태가 유지세정에 의해 초기상태로 회복되었다. 이를 통해 세라믹 분리막을 이용한 해수담수화 전처리 공정에서 조류유입시 NaOCl을 이용한 유지세정이 효과적이며 안정적인 차압관리를 통해 장기운전이 가능할 것으로 판단된다

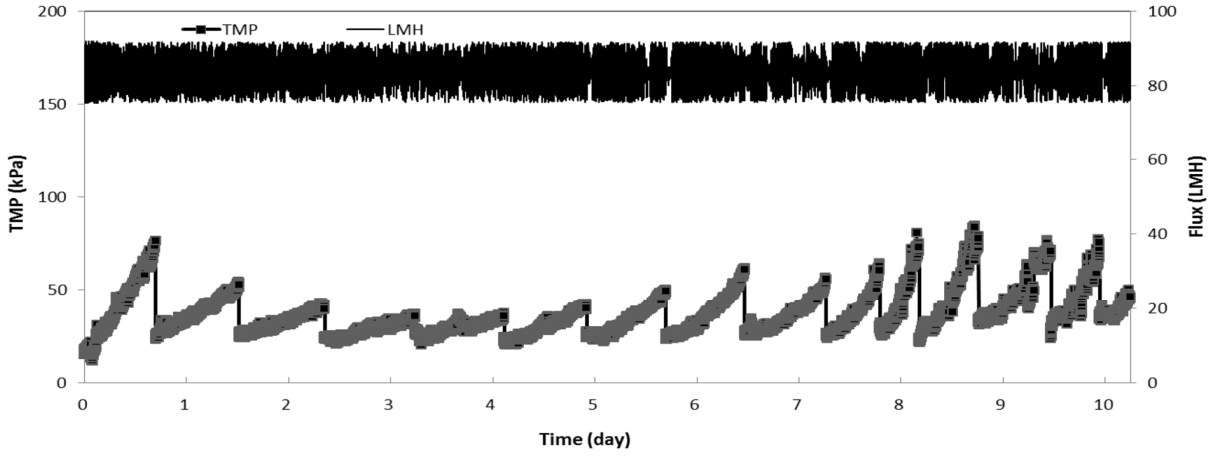


Fig. 5. TMP variation of CEB using NaOCl(300mg/L).

Table 6. Result of CEB using NaOCl(300 mg/L) at *Heterosigma Akashiwo* spiking test

No.	Initial TMP (kPa)	Before CEB (kPa)	After CEB (kPa)	△TMP (kPa)	Flux recovery rate (%)
1	15	76	23	61	86.9
2	23	54	24	31	96.8
3	24	43	21	19	115.8
4	21	37	20	16	106.3
5	20	42	24	22	81.8
6	24	50	23	26	103.8
7	23	62	25	39	94.9
8	25	56	25	31	100
9	25	64	25	39	100
10	25	81	22	56	105.4
11	22	84	31	62	85.5
12	31	77	23	46	117.4
13	23	77	33	54	81.5
Average				38.6	98.1

Heterosigma Akashiwo spiking 결과에서 유지세정 유무에 따른 운영효율 비교를 위해 여과 종료시점에서의 약 1일간의 차압을 Fig. 6에 비교하여 나타내었다. 유지세정을 적용하지 않은 경우 Fig. 4의 해당 구간인 운전시간 50시간에서 70시간까지 약 20시간동안 250 kPa의 차압이 상승하였으며 최고 차압은 368 kPa이었다. 물리세척에 의해 차압이 일부 회복되지만, 유입된 조류가 누적됨에 따라 지속적으로 차압이 상승한 것으로 사료된다. 반면 유지세정 공정을 적용한 경우, 12번째 유지세정이 수행되기 전의 차압(운전시간 약 9.5일)이 84 kPa에서 세정 후 31 kPa로 회복(플럭스 회복율 85.5 %)되었으며 차압이 77 kPa로 상승한 뒤 13번째 유지세정을 수행한 결과 23 kPa(플럭스 회복율 117.4 %)로 회복되어 초기(0분) 상태인 15 kPa 에 가깝게 회복되었다. 유지세정의 적용유무에 따른 운전차압 비교결과, 유지세정을 적용한 경우 유지세정을 적용하지 않은 실험에 비해 약 4배의 시간을 운전하였으나 차압이 100 kPa 이내로 매우 안정적이며 상승된 차압은 유지세정 수행에 의해 대부분 회복되는 것으로 나타난다. 따라서 세라믹 분리막을 이용한 해수담수화 전처리 공정에서 조류 유입 시, 안정적인 장기운전을 위해 유지세정이 필수적으로 도입되어야 할 것으로 판단된다.

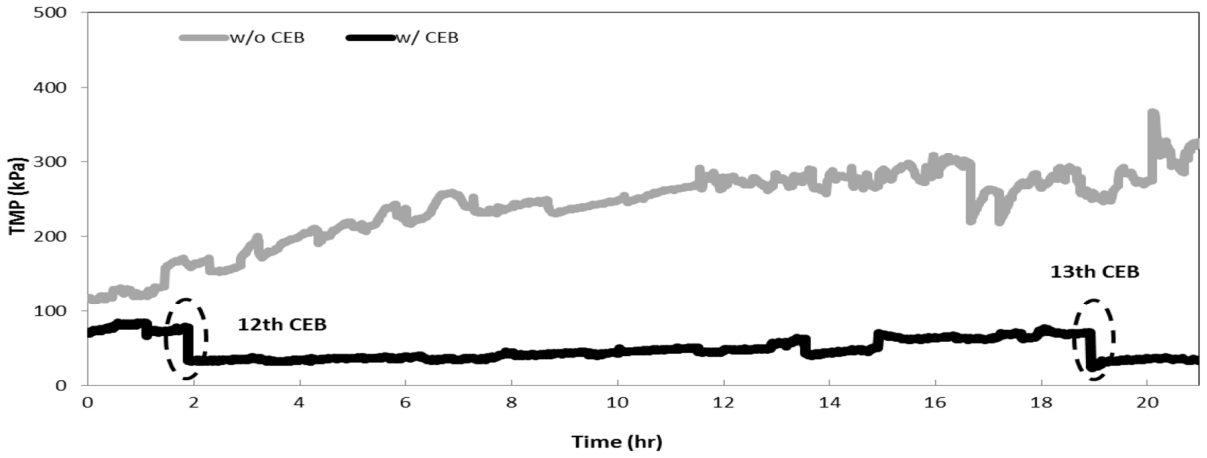


Fig. 6. Comparison of TMP variation at end of operating date(with and without CEB).

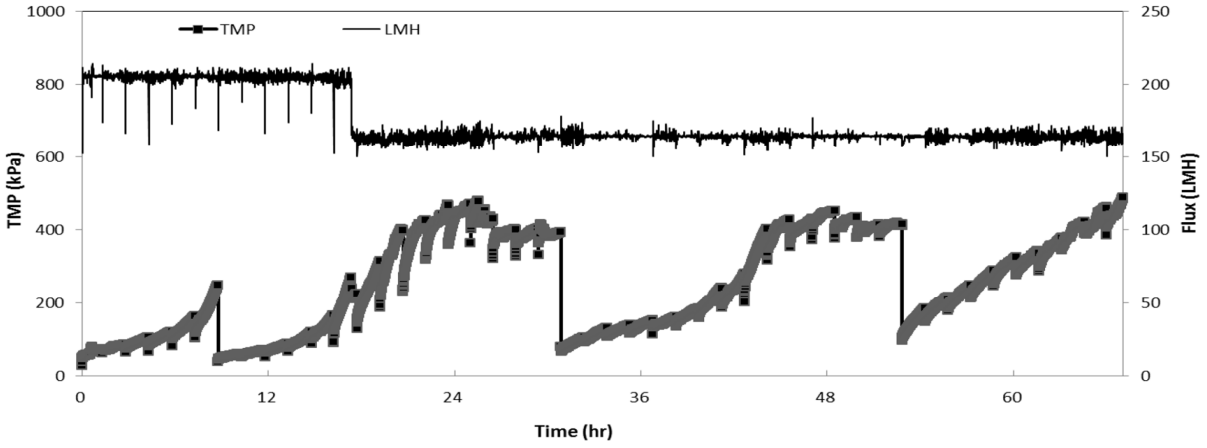


Fig. 7. TMP variation at high flux condition(with CEB).

3.5 고플럭스 조건에서 조류 유입시 유지세정(CEB) 평가

Heterosigma Akashiwo spiking 실험에서 유지세정을 적용하여 83.3 LMH 조건에서 평가한 결과, 장기 운전 시에도 매우 안정적인 운전이 가능함을 확인하였으며 고플럭스 조건에서의 적용성 평가를 위해 막여과유속을 208.3 LMH로 조정하여 실험하였다(Fig. 7). 초기차압은 30 kPa 이었으나 여과 후 약 10시간만에 차압이 247 kPa을 상승하여 유지세정을 실시한 후 여과를 다시 시작하였으나 마찬가지로 약 10시간만에 차압이 200 kPa 을 초과하여 막여과유속을 166.6 LMH로 조정하였다. 막여과유속을 조정한 이후 여과 종료시 최고차압이481 kPa까지 상승하였으나 유지세정 이후 약 72 kPa(플럭스 회복율 92.4%)로 회복되었다. 유지세정 이후 여과공정에서 최고차압은 450 kPa, 유지세정 후 102 kPa(플럭스 회복율 92.1 %)로 회복됨을 보였으나 여과 재개시후 약 14시간 만에 480 kPa로 차압이 상승하여 운전을 종료하였다. 유지세정에 의한 플럭스 회복율이 92% 이상으로 높지만 고플럭스의 운전조건으로 인해 차압상승이 매우 빠르게 발생하며 유지세정으로 회복되지 않은 막오염원이 누적되어 지속적으로 초기차압이 상승하는 것으로 나타난다. 이는 막 표면에 제거되어 축적된 조류가 유지세정에 사용된 300 mg/L 농도의 NaOCl에 의해 대부분 회복되나 일부 제거되지 않은 비가역적 오염이 유지세정 이후에도 잔류함에 따라 초기차압이 완벽하게 회복되지 않는 것으로 사료된다. 이를 통해, 막여과 시설 운영 시에는 운전조건 및 유입수질(조류 유입농도 등) 조건에 따라 유지세정 주기 및 약품 농도 등의 재선정이 필요하며

운전조건에 따라 적정 유지세정 조건 도출이 필요한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 세라믹 분리막을 이용한 해수담수화 전처리 공정에서 조류(*Heterosigma Akashiwo*) 유입이 막여과 공정에 미치는 영향과 NaOCl을 이용한 유지세정(CEB)의 플럭스 회복율 평가를 통해 공정의 장기운전 가능성을 실험하였다. 유입수의 조류 유입 여부 및 유지세정, 막여과유속 조건 등을 조정하여 실험한 결과 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1) 막여과유속 83.3 LMH 조건에서 일반해수 유입 시, 운전시간 84시간 동안 약 200 kPa 이내의 차압을 유지하였으나, 해양조류종인 *Heterosigma Akashiwo* 30,000 cell/mL 주입 후 약 12시간 만에 차압이 553 kPa로 상승하여 한계차압을 초과한 것을 확인하였다. 물리세척에 의해 일부 회복되는 경향을 보였으나 재여과시 차압이 급격하게 상승함에 따라 조류유입 시에는 물리세척에 의한 회복에 한계가 있으며, 막여과 공정의 안정적인 운영을 위해 유지세정 공정이 필수적으로 적용되어야 할 것으로 사료된다.

2) 일반해수와 조류 유입시 세라믹 분리막을 67시간 동안 운전한 결과, 조류유입 시 일반해수에 비하여 동일시간 대비 약 2배의 차압이 상승함을 보였다. 막여과 공정에서 차압상승은 역세주기의 단축, 공정 회수율 감소와 같은 시설의 효율 저하를 야기하며 실험을 통해 유입된 조류가 막여과 공정의 효율을 저하시키는 직접적인 오염원으로 작용하는 것으로 판단된다.

3) 조류에 의해 형성된 막오염을 저감하기 위해 NaOCl 300 mg/L, 30분(3분 순환/27분 침지)의 조건을 유지세정 조건으로 설정하여 1일 1회(여과 14회 후) 수행한 결과, 약 10일간 총 13회의 유지세정을 수행한 결과, 플럭스 회복율은 평균 98.1%로 막의 상태가 대부분 초기상태로 회복 가능한 것으로 나타났다. 이를 통해, 세라믹 분리막을 이용한 해수담수화 전처리 공정에서 조류 유입 시 NaOCl을 이용한 유지세정이 매우 효율적이며 장기운전 시에도 안정적인 운전이 가능할 것으로 사료된다.

4) 막여과유속을 166.6, 208.3 LMH로 조정하여 평가한 결과, 유지세정에 의해 92% 이상 회복되었으나 여과에 의한 차압 상승이 매우 급격하게 발생하여 1일 1회의 유지세정에서의 운전이 어려울 것으로 판단된다. 추후 유입조류의 농도 및 운전조건에 따라 장기운전을 위한 최적 유지세정 조건 도출에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 환경부 “차세대 에코이노베이션 기술개발사업(201600210005)”으로 지원 받은 과제입니다.

References

Allabashi, R., Arkas, M., Hormann, G., Tsiourvas, D. (2007). Removal of some organic pollutants in water employing ceramic membranes impregnated with crosslinked silylated dendritic and cyclodextrin polymers, Water Res., 41(2), 476-486.

Bonnelye, V., Sanz, M.A., Durand, J.P., Plasse, L., Gueguen, F., Mazounie, P. (2004). Reverse osmosis on open intake seawater: pre-treatment strategy, Desalination, 167, 191-200.

Brehant, A., Bonnelve, V., Perez, M. (2003). Assessment of ultrafiltration as a pretreatment of reverse osmosis membranes for surface seawater desalination, Water Sci. Technol., : Water Supply, 3(5-6), 437-445.

Caron, D.A., Garneau, M.È., Seubert, E, Howard, D.A., Darjany, L., Schnetzer, A., Cetinic, I., Filteau, G., Lauri, P., Jones, B., Trussell, S. (2010). Harmful algae and their potential impacts on desalination operations off southern California, Water Res., 44(2), 385-416.

Cha, S.E. (2013). Microfiltration biofouling by Marine Bloom-forming Algae; Comparison with Bacterial Biofouling, Master’s Thesis, Seoul National University, Seoul, Korea.

Field, R., Hughes, D., Cui, Z., Tirlapur, U. (2008). Some observations on the chemical cleaning of fouled membranes, Desalination, 227(1-3), 132-138.

Gabelich, C.J., Ishida, K.P., Gerringer, F.W., Evangelista, R., Kaylyan, M., Suffet, I.H. (2006). Control of residual aluminum from conventional treatment to improve reverse osmosis performance, Desalination, 190(1), 147-160.

Henthorne, L. (2007). Evaluation of Membrane Pretreatment for Seawater Reverse Osmosis Desalination, United States Bureau of Reclamation, Denver.

Khan, S., Arakawa, O., Onoue, Y. (1997). Neurotoxins in a

toxic red tide of Heterosigma akashiwo(Raphidophyceae) in Kagoshima Bay, Japan, Aquaculture Res., 28, 9-14.

Kim, B. R. (2008). Comparative study on the proteins responsible for bloom formation from proteomic expression patterns of *Heterosigma akashiwo*, Master's Thesis, Inha University, Incheon, Korea.

Kim, Y.M., Jang, J.W., Kim, J.H., Choi, J.S., Lee, S.H., Kim, S.K. (2013). Optimum operating condition for micro-filtration process as a seawater desalination pretreatment, J. Korean Soc. Environ. Eng., 35(9), 624-629.

Kim, H.G., Park, J.S., Lee, S.G. (1990). Coastal algal blooms caused by the cyst-forming dinoflagellates, Bull. Korean Fish. Soc., 23, 468-474.

Kim, H.G., Lee, S.G., An, K.H. (1996). Interannual changes in *Heterosigma akashiwo* blooms in Korean coastal waters, Bull. Nat. Fish. Res. Dev. Agency, 52, 1-14.

Kim, M.C. (2006). Algal Growth Potential(AGP) Assay Using *Heterosigma akashiwo*(Raphidophyceae) in Pukman Bay, Korea, J. Korean Soc. Mar. Environ. Saf., 12, 81-87.

Ladner, D. A. (2009). Effects of bloom-forming algae on fouling of integrated membrane systems in seawater desalination, Doctor of philosophy's Thesis, University of Illinois, Urbana, USA.

Lee, J.Y., Chang, M., Han, M.S. (2014). Effect of Salinity and Micronutrients on the Growth Rate of Bloom from *Heterosigma akashiwo*(Raphidophyceae), Korean J, Environ. Biol., 32(2), 129-137.

Liang, H., Gong, W. (2008). Cleaning of fouled ultrafiltration(UF) membrane by algae during reservoir water treatment, Desalination, 220(1), 267-272.

Meyn, T., Leiknes, T. (2010). Comparison of optional process configurations and operating conditions for ceramic membrane MF coupled with coagulation/flocculation pre-treatment for the removal of NOM in drinking water production, Water Supply, Res. Technol. Aqua., 59(2-3), 81-91.

National Institute of Fisheries Science(NIFS), Red tide information system, http://www.nifs.go.kr/red/main.red# (February, 2018).

Richlen, M.L., Morton, S.L., Jamali, E.A., Rajan, A., Anderson, D.M. (2010). The catastrophic 2008–2009 red tide in the Arabian gulf region, with observations on the identification and phylogeny of the fish-killing dinoflagellate Cochlodinium polykrikoides, Harmful Algae, 9(2), 163-172.

Rosenberger, S., Laabs, C., Lesjean, B., Gnirss, R., Amy, G., Jekel, M., Schrotter, J.C. (2006). Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment, Water Res., 40(4), 710-720.

Sale, P.F., Feary, D.A., Burt, J.A., Bauman, A.G., Cavalcante, G.H., Drouillard, K.G., Kjerfver, B., Maquis, E., Trick, C.G., Usseglio, P., Lavieren, H.V. (2011). The growing need for sustainable ecological management of marine communities of the Persian Gulf, AMBIO., 40(1), 4-17.

Seubert, E.L., Trussell, S. Eagleton, J., Schnetzer, A., Cetinic, I., Lauri, P., Jones, B.H., Caro, D.A. (2012). Algal toxins and reverse osmosis desalination operations: Laboratory bench testing and field monitoring of domoic acid, saxitoxin, brevetoxin and okadaic acid, Water Res., 46(19), 6563-6573.

Xu, J., Chang, C.M., Gao, C. (2010). Performance of a ceramic ultrafiltration membrane system in pretreatment to seawater desalination, Sep. Purif. Technol., 75(2), 165-173.

Valavala, R., Sohn, J.S., Han, J.H., Her, N.G., Yoon, Y.M. (2011). Pretreatment in Reverse Osmosis Seawater Desalination: A Short Review, Environ. Eng. Res., 16(4), 205-212.

Voutchkov, N. (2010). Considerations for selection of seawater filtration pretreatment system, Desalination, 261(3), 354-364.