



역삼투 막 열화 분석을 통한 막 수명 모의

Simulation of membrane lifetime by analysis on deterioration of reverse osmosis membrane

안선아 · 조성민 · 김한승*
Sun-A An · Seong-Min Cho · Han-Seung Kim*

명지대학교 환경에너지공학과
Department of Environmental Engineering and Energy, Myongji University

ABSTRACT

This study was conducted to simulate the lifetime of the membrane by analyzing the performance of the membrane degraded by chlorine. Chlorine exposure under several conditions caused the degradation of the membrane, resulting in the absence of any salts and an extreme increase in permeability. When the n value was calculated and compared through C^nT analysis and CT^n analysis, the p values were all less than 0.005, but CT^n analysis, which had a higher R^2 value, was adopted to simulate the membrane lifetime. Power coefficients take on values higher than 1, indicating that the exposure time to chlorine has a greater influence on membrane deterioration than the chlorine exposure concentration at 20°C and 30°C. In particular, the process should be operated at less than 0.5 ppm at 30°C, and the chlorine exposure time of 1 cycle should be set to within 15 hours. In addition, the sensitivity to chlorine increased by 10.5 to 12.2 times when the chlorine exposure temperature increased by 10°C through the correlation between the chlorine exposure cycle and membrane lifetime. The membrane lifetime investigated in this study is only an estimated value, entirely because of chlorine membrane deterioration, excluding raw water characteristics and the type of detergent. Accordingly, it is considered that the membrane lifetime simulation can be applied by comparing the membrane performance with the actual process based on the filtration performance of membrane deterioration by chlorine.

Key words: Reverse osmosis(RO), Chlorine, Deterioration, Oxidative degradation, Membrane lifetime simulation

주제어: 역삼투, 염소, 열화, 산화적 분해, 막 수명 모의

Received 21 April 2024, revised 20 June 2024, accepted 21 June 2024.

*Corresponding author: Han-Seung Kim (E-mail: kimhs210@mju.ac.kr; Fax. 031.336.6336, Tel. 031.330.6695.)

안선아 (박사과정) / Sun-A An (Ph.D. Student)

경기도 용인시 처인구 명지로 116, 17058
116, Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17058, Republic of Korea

조성민 (석박사통합과정) / Seong-Min Cho (Integrated Ph.D. Student)

경기도 용인시 처인구 명지로 116, 17058
116, Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17058, Republic of Korea

김한승 (정교수) / Han-Seung Kim (Professor)

경기도 용인시 처인구 명지로 116, 17058
116, Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17058, Republic of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

pp. 199-208

pp. 209-221

pp. 223-232

pp. 233-242

1. 서론

전 세계적으로 물 부족이 심화되고 있는 상황 속에 2050년에는 세계 도시인구의 30%에 해당하는 인구가 물 부족으로 고통받을 것이라 예측되고 있다 (He et al., 2021). 물 부족 문제를 극복하기 위한 대안으로 탈염(Desalination)의 중요도가 높아지고 있으며 그중 역삼투(Reverse osmosis, RO) 공정은 높은 제거율, 높은 투과율, 낮은 생산비용, 엄격한 규제 만족, 환경보호 등의 장점으로 탈염 공정 비율의 70%에 해당하는 비율을 차지한다 (Jones et al., 2019; Madaeni and Samieirad, 2010). 보편적으로 역삼투 공정에서 투과 유량, 염 배제율, 베셀 내 압력 강하 등을 운영지표로서 사용한다. 막 오염(Membrane fouling)이 심화되면 투과 유량이 감소하고 염 배제율이 상승하며 막 표면의 산화적 분해, 충격으로 인한 crack 발생 등과 같은 비가역적인 변화로 인해 베셀 내 압력이 떨어진다 (Coutinho de Paula and Amaral, 2017). 공정 내 역삼투 막이 투과 수질과 수량을 만족하지 못하게 되고 결국 막의 교체를 요구하게 되기 까지의 기간을 막 수명이라고 한다. 막 수명은 유입수 및 막 오염의 특성, 공정 조건에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다 (Bartels et al., 2005; Pontié et al., 2005).

분리막의 비가역적 손상은 물리적 손상과 화학적 손상으로 구분할 수 있다. 높은 공급 압력에서 막 압축(Membrane compaction)이 발생하면 막 여과 유속(Flux)이 압력과 비선형 상관 관계를 형성하게 된다. 막 압축은 polysulfone(PSf)의 다공성 지지층의 거대공극(Macrovvoids)의 붕괴에 의해 발생한다고 알려져 있지만 여러 연구들은 skin layer의 붕괴가 거대공극의 붕괴보다 더 중요한 영향을 미친다고 주장하였다. Skin layer가 붕괴되면 유효 확산 경로 길이를 증가시켜 물과 염 모두의 투과성을 감소시킨다 (Davenport et al., 2018; Pendergast et al., 2010; Ramon et al., 2012). 기존 연구에서는 운전 압력을 14 bar에서 207 bar까지 점진적으로 증가시켰다가 다시 14 bar로 감소시켰을 때, 투과도의 완전한 회복이 불가능한 것으로 보아 막의 비가역적 손상이 가해졌다고 판단하였다 (Wu et al., 2022).

역삼투 공정에서 가장 피할 수 없는 문제는 바이오 필름(Biofilm)에 의한 막 오염이다. 막 오염이 진행될

수록 저항은 증가하고 막 성능은 감소하는 결과를 가져온다. 이를 효과적으로 제거하기 위해 유리잔류염소(Free chlorine)을 사용하는데 이는 역삼투 막의 재질로 주로 사용되는 polyamide(PA)의 분해를 유발한다 (Ohno et al., 2016). PA 재질로 제조된 thin film composite(TFC) 막은 염소에 취약한 것으로 알려져 있으나 (Glater et al., 1994) 그럼에도 불구하고 여과 성능 향상 또는 생물 막 오염 방지제로 염소가 사용되고 있다. 하지만 염소는 막 표면의 산화적 분해를 가속화하고 여과 성능을 비가역적으로 떨어뜨려 결과적으로 공정의 수질과 수량 보존을 위해 막의 교체를 요구하게 된다 (Light et al., 1987; Petersen, 1993; Watters et al., 1986).

역삼투 막의 열화를 분석하기 위해 일반적으로 염소 노출 농도와 염소 노출 시간의 곱(exposure dose parameter, CT)으로 표현되어왔다. 이 파라미터는 여러 분리막 수명과 재활용 관련 연구에서 사용되었다 (Cran et al., 2011; Pype et al., 2016). 한 연구에 따르면 막의 수명에 있어서 노출 농도와 노출 시간의 영향이 동일하지 않기 때문에 막의 수명을 판단하고 평가하기 위해서는 CT 파라미터가 적합하지 않다고 주장했다. 그 대신에 CⁿT 값 사용을 제안하였다. CⁿT 값은 Fourier-transform infrared spectroscopy(FTIR) peak, 접촉각(Contact angle), 항복강도(Yield strength), 투과도(Permeability) 값과 관련이 있다고 설명하였고 여기서 n은 power coefficient로 공정에 적용되는 약품의 종류나 운전 조건 등에 따라서 변동될 수 있다 (Abdullah and Bérubé, 2013).

이전 연구에서는 염소 노출 농도와 염소 노출 시간 및 온도에 따른 막의 열화 정도를 분석하였다. 또한 CⁿT 값을 사용하여 막의 성능을 잃었을 때의 n 값을 산출하였다 (An et al., 2023). 본 연구는 염소에 노출된 막의 열화에 관한 연구를 기초로 하여 막의 수명을 모의하고자 수행되었다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 역삼투 막 여과 장치

염소에 노출된 RO 및 nanofiltration(NF) 분리막의 여과 성능을 측정하여 막 열화 정도를 파악하기 위해 Fig. 1의 막 여과 장치를 사용하였다. 유입수의 일정한

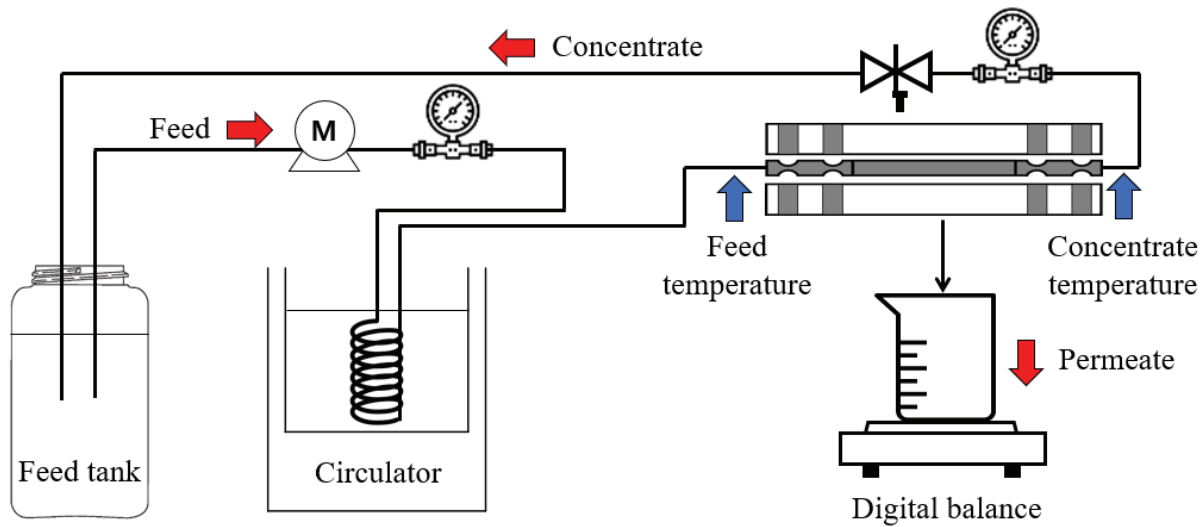


Fig. 1. The schematic of lab-scale RO system.

Table 1. The properties of used membranes for experiments

Components	ESPA2-LD	RE4040-BE	NE4040-70
Membrane	Reverse osmosis	Reverse osmosis	Nanofiltration
Membrane type	Thin-film composite		
Membrane material	Polyamide		
Maximum applied pressure	4.14 MPa	4.14 MPa	4.14 MPa
Maximum operating temperature	45°C	45°C	45°C
pH range	2~10.6	2~11	3~10
Maximum feedwater turbidity	1.0 NTU	1.0 NTU	1.0 NTU

Table 2. Operating conditions for the chlorine exposure and test conditions of the membrane performance

Chlorine exposure conditions	
Applied membranes	ESPA2-LD (RO, NittoDenko), RE4040-BE (RO, CSM), NE4040-70 (NF, CSM)
Temperature	10°C, 20°C, 30°C
Chemical reagent	Sodium hypochlorite (NaOCl) (Passive immersion)
Concentration	10 ppm, 100 ppm
Exposure dose (ppm · h)	1,000 ppm · h ~ 10,000 ppm · h
Membrane performance test conditions	
Performance test influent	NaCl 2,000 ppm, MgSO ₄ 2,000 ppm, Dextrose 250 ppm
Operating pressure	15 bar (RO), 5 bar (NF)
Temperature	25°C
Recovery rate	15%

온도 유지를 위해 저온항온수조에 침지된 코일을 유체가 지나도록 설계하였으며 tube에 단열재를 감싸 대기로의 열방출을 최소화하였다. 또한 50 cm²의 단면적을 가진 원형의 분리막을 통해 여과 성능을 분석하

였다. 사용된 분리막은 ESPA2-LD(NittoDenko, Japan), RE4040-BE(CSM, Republic of Korea), NE4040-70(CSM, Republic of Korea)으로 2개의 RO 막과 1개의 NF 막이 사용되었다. 사용된 분리막의 특성은 Table 1과 같다.

pp. 199-208

pp. 209-221

pp. 223-232

pp. 233-242

10초 마다 유입압력, 유출압력, 유입온도, 유출온도, 농축유량이 로깅되어 컴퓨터에 저장되었고 투과유량은 전자저울의 증량된 무게를 통해 산출되었다. 염소에 노출시킨 조건과 노출 이후 막 성능 평가를 위한 운전 조건은 Table 2와 같다. 막이 염소에 열화된 후 염 배제율과 유기물 배제율을 시험하기 위해 NaCl 2,000 ppm, MgSO₄ 2,000 ppm, dextrose 250 ppm이 함유된 원수를 여과시켰다. 운전압력은 RO 막의 경우 15 bar, NF 막의 경우 5 bar로 설정하였고 이는 막 제조사의 운전 조건 시험 기준으로 알려져 있다. 수온과 회수율은 각각 25°C, 15%였다.

2.2. 분석 방법

염소의 노출은 압력을 가하지 않는 passive immersion으로 수행되었다. 염소가 포함된 용액의 온도를 일정하게 유지하기 위해 biochemical oxygen demand(BOD) incubator(HK-BI3002R, Republic of Korea)를 사용하여 침지된 막을 저장하였다. 다양한 염소 노출 조건에서의 산화적 분해가 발생한 막의 특성을 비교하기 위하여 scanning electron microscope(SEM)와 attenuated total reflectance-Fourier transform infrared(ATR-FTIR)을 측정하였다. SEM(Hitachi SU-70, Japan)의 배율은 3,000, 10,000, 30,000배로 측정되었으며 ATR-FTIR(Bruker Alpha2, Germany)은 32회의 scan을 통해 측정되었다.

2.3. 막 수명 모의 방법

이전 연구들은 염소 노출량(Chlorine exposure dose)의 개념으로 염소 노출 농도와 염소 노출 시간의 곱인 ppm · h를 사용해왔다 (Souza-Chaves et al., 2022). 하지만 염소 노출 농도와 염소 노출 시간의 영향은 같지 않다는 연구 결과가 발표되었고 그에 따라 CT값 대신 CⁿT 또는 CTⁿ 등의 파라미터를 도입할 필요성이 제기되었다. CⁿT 파라미터를 분석한 연구에서 n은 1 미만의 값을 보이며 염소 노출 시간의 영향이 더 막 열화에 많은 영향을 보였다 (Abdullah and Bérubé, 2013). 여기서 n은 power coefficient로 사용된 막의 종류, 화학약품의 종류, 온도 등의 영향을 받는다. CⁿT 또는 CTⁿ의 값의 증가는 염소에 의해 막의 손상 정도가 높다는 것을 의미한다. Power coefficient의 값으로 염소 노출 농도와 염소 노출 시간의 영향을 비교할 때, CⁿT의 경우 n이 1보다 작으면 염소 노출 시간의

영향이 염소 노출 농도의 영향보다 크다고 볼 수 있고 CTⁿ의 경우 n이 1보다 클 때 그와 동일한 영향을 미친다. 본 연구에서는 CⁿT와 CTⁿ에서 산출된 n값을 비교하고 분리막의 수명을 예측하고자 수행되었다. 두 가지 경우에서 n값을 구하기 위한 식은 다음과 같다.

$$n \log C = \log\left(\frac{A}{T}\right) + \log k \quad (1)$$

$$n \log T = \log\left(\frac{A}{C}\right) + \log k \quad (2)$$

여기서 C는 염소 노출 농도를 의미하고 T는 염소 노출 시간을 의미한다. A는 투과도로 LMH/bar의 단위를 갖는다. 식 (1)과 식 (2)를 이용하여 선형회귀식을 통해 n value를 산출하였고 최대 염소 노출 시간(T₂)을 산출하기 위해 식 (3)과 식 (4)에 대응하여 계산하였다.

$$T_2 = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^{nc} T_1 \quad (3)$$

$$T_2 = 10^{\left(\frac{\log c_1 - \log c_2}{n} + \log T_1\right)} \quad (4)$$

이 때, C₁은 여과 성능을 완전히 잃었을 때의 염소 노출 농도를, T₁은 여과 성능을 완전히 잃었을 때의 염소 노출 시간을 의미한다. C₂는 설정 값으로 본 연구에서는 0.01~10 ppm으로 설정하였다. n으로부터 산출된 최대 염소 노출 시간은 연속적으로 염소가 막에 접촉되었을 때 분리막의 수명으로 볼 수 있다. 또한 막 수명은 최대 염소 노출 시간을 기준으로 하여 1회 노출 시간 및 주기를 통해 간헐적으로 접촉시켰을 때 막의 성능을 완전히 잃는 시간을 의미한다. PA TFC 막 공정에서 염소 노출 농도 및 시간에 대해 확립된 매뉴얼이 없으므로 제조사가 추천한 염소 노출 농도인 0.1 ppm을 기준으로 하였다. 심각한 바이오필름 처리를 위한 기존 염소 접촉 농도의 100배 농도까지 고려하여 0.01~10 ppm의 노출 농도로 설정 값을 결정하였고 1회 노출 시간 및 주기는 24시간, 90일로 가정하여 산출하였다. 또한 본 연구에서 산출된 막 수명은 오로지 염소 노출에 의한 막의 손상을 고려한 것으로 원수 특성이나 염소 외 다른 화학약품의 영향 등은 배제되었음을 가정하였다.



3. 결과 및 고찰

3.1. 염소에 의한 막 열화 결과

염소에 의한 막 열화는 10, 20, 30°C의 온도 조건에서 확인되었다. 이 중에서도 30°C는 염소에 노출되었을 때 막이 약화되기 쉽다. Fig. 2는 30°C에서 염소 노출량에 따른 여과 성능의 변화를 염 배제율과 투과도로 비교하였다. 염소 노출량은 1,000, 2,000, 3,000,

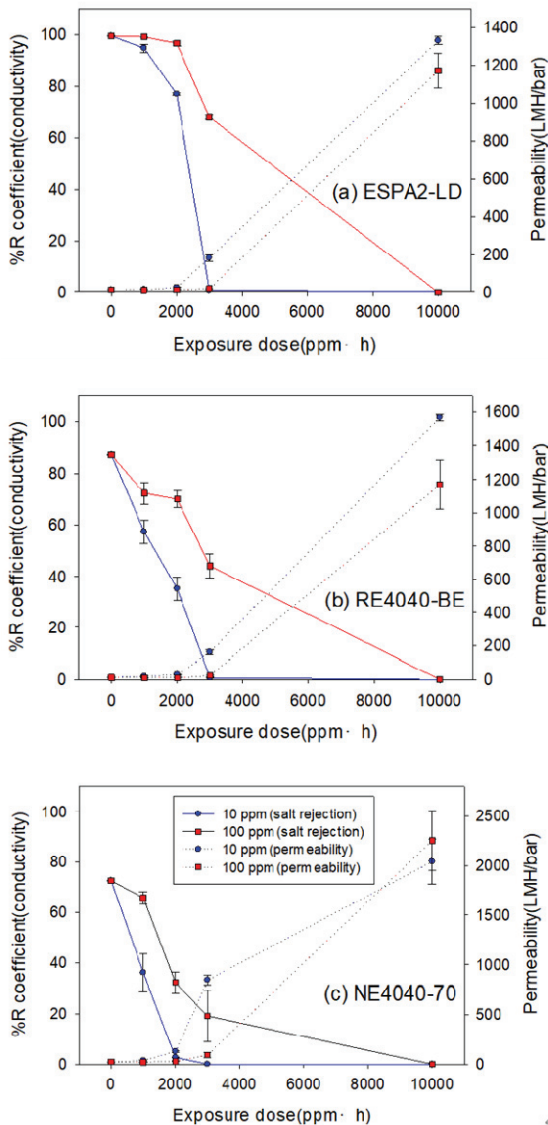


Fig. 2. Salt rejection and permeability for the deteriorated membrane at 30°C: (a) ESPA2-LD, (b) RE4040-BE, (c) NE4040-70.

10,000 ppm·h로 10,000 ppm·h에서 막의 기능을 완전히 상실했다. 이는 PA의 active layer가 손상되어 원수 내 용질을 전혀 제거하지 못하였기 때문이다. 또한 투과도는 손상되지 않은 막과 비교하여 약 100배 증가하였다. SEM, ATR-FTIR을 사용하여 막의 표면 특성을 분석한 결과, 노출 온도가 높아질수록, 노출 시간이 길어질수록 분리막의 열화가 심화되는 것을 확인하였다. 특히 3,000 ppm·h 이상에서 급격한 막 열화가 관찰되었고 10,000 ppm·h에서 막 성능이 완전히 상실되었다. 이는 염소가 중합체 내 방향족 고리에 치환하는 비가역적인 반응인 고리 염소화(Ring chlorination)에 의한 것이라고 판단하였다. 더 자세한 내용은 이전 연구에서 조사되었다 (An et al., 2023).

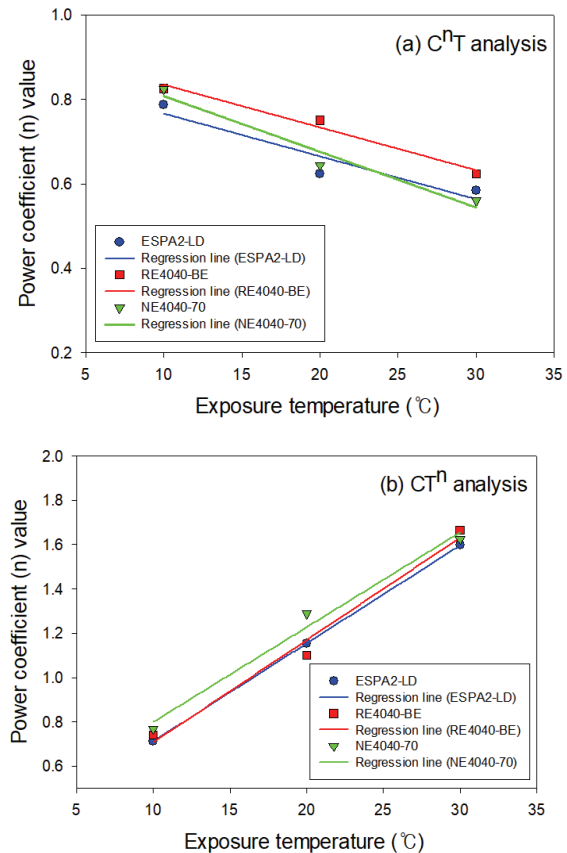


Fig. 3. Power coefficient and linear regression for diverse exposure temperature: (a) CⁿT analysis, (b) CTⁿ analysis.

pp. 199-208

pp. 209-221

pp. 223-232

pp. 233-242

Table 3. Linear regression and R² value for CⁿT analysis

C ⁿ T analysis	Regression equation	R ²
ESPA2-LD	y=-0.0101x+0.8676	0.8905
RE4040-BE	y=-0.0101x+0.9358	0.9785
NE4040-70	y=-0.0132x+0.9402	0.9567

Table 4. Linear regression and R² value for CTⁿ analysis

CT ⁿ analysis	Regression equation	R ²
ESPA2-LD	y=0.0442x+0.2712	1
RE4040-BE	y=0.0462x+0.2457	0.984
NE4040-70	y=0.0428x+0.3717	0.9851

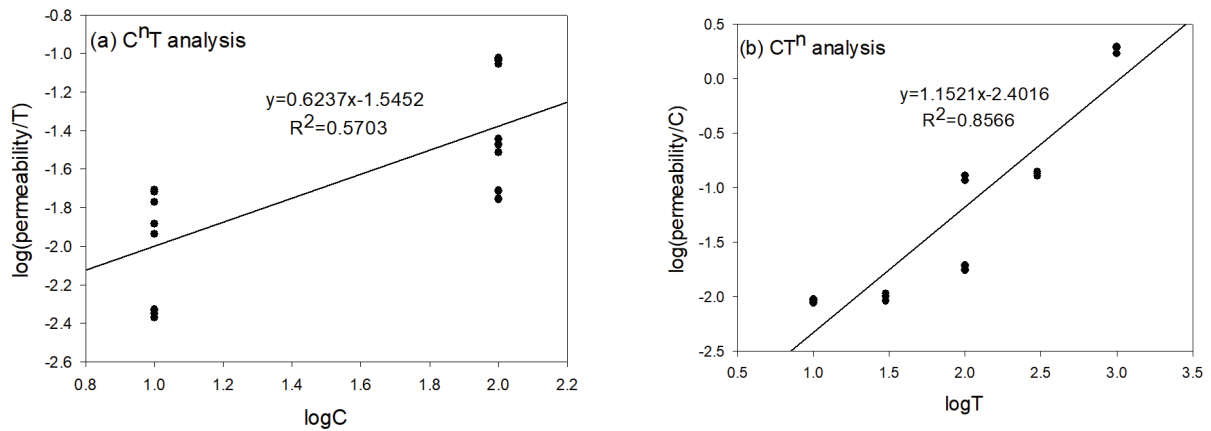


Fig. 4. Power coefficient for ESPA2-LD at 20 using (a) CⁿT and (b) CTⁿ.

3.2. Power coefficient 분석

식 (1)~(4)를 통해 CⁿT와 CTⁿ을 분석하여 나타낸 power coefficient(n) 값은 아래의 Fig. 3과 같다. Power coefficient를 살펴보면 CⁿT 분석 결과, (Fig. 3 (a)) n값은 모두 1 미만으로 산출되었고 염소 노출 온도가 증가함에 따라 n의 값은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 염소 노출 농도보다 염소 노출 시간의 영향이 더 크다는 것을 의미한다. Fig. 3 (b)는 CTⁿ의 분석 결과를 나타내는데 염소 노출 온도가 증가함에 따라 n의 값은 증가하는 경향을 보였다. 또한 20, 30°C에서는 n이 1을 초과한 값을 나타내며 이 또한 CⁿT 분석과 마찬가지로 염소 노출 시간의 영향이 더욱 크다는 것을 나타냈다.

각 분리막에 대한 회귀직선식과 결정계수 (R²)는 Table 1, Table 2에 정리하였다. 결과를 살펴보면 CⁿT의 경우 ESPA2-LD와 RE4040-BE의 회귀직선식의 기

울기가 -0.0101로 동일했고 NE4040-70의 기울기는 -0.0132로 앞선 두 막과 비교하여 절대값이 높은 결과를 얻었다. 이는 염소 노출 온도가 증가함에 따라 염소 노출 시간이 막 열화에 더 많은 기여를 한다는 것을 암시한다. CTⁿ의 경우 염소 노출 온도에 따른 n 값의 선형회귀식의 기울기는 각각 0.0442, 0.0462, 0.0428로 염소 노출 온도의 증가에 따른 염소 노출 시간의 기여도가 NE4040-70, ESPA2-LD, RE4040-BE 순으로 증가한 것으로 보아 CⁿT의 결과와 다소 상이한 결과를 얻었다.

막 수명을 모의하기 위한 n value는 10 ppm의 염소 노출 농도에서 막 성능을 완전히 잃었을 때를 기준으로 설정하였다. Table 3과 Table 4는 그 기준에서의 n 값과 결정계수를 나타낸 표이다. 결정계수에 대한 p value는 모두 0.005 미만을 나타내는 것으로 보아 값이 유의하다고 판단하였다. 하지만 CⁿT의 경우 결정



Table 5. Power coefficient and R² value for CⁿT analysis

n value (R ²)	20°C	30°C
ESPA2-LD	0.6237 (0.5703)	0.5839 (0.2921)
RE4040-BE	0.7507 (0.7297)	0.6235 (0.2986)
NE4040-70	0.6437 (0.5197)	0.5603 (0.2862)

Table 6. Power coefficient and R² value for CTⁿ analysis

n value (R ²)	20°C	30°C
ESPA2-LD	1.152 (0.8566)	1.598 (0.9162)
RE4040-BE	1.101 (0.8815)	1.665 (0.9102)
NE4040-70	1.288 (0.8817)	1.625 (0.9237)

계수의 값이 0.2921~0.7297로 비교적 낮은 상관성을 보이는데 이는 Fig. 4에서 보여지는 결과와 같이 염소 노출 농도의 조건을 2 가지(10, 100 ppm)로 한정했기 때문으로 사료된다. 따라서 CⁿT 분석을 통해 막 수명을 모의하기 위해서는 다양한 농도 조건에서의 투과도 자료가 필요할 것으로 예상된다. 본 연구에서는 0.8566~0.9237로 비교적 높은 상관성을 가지는 CTⁿ 분석에서 도출된 n의 값을 통해 막 수명을 모의하였다.

3.3. 막 수명 모의 결과

RO 막의 염소 내성과 관련한 연구들은 염소 노출 농도와 염소 노출 시간의 영향을 동일하게 적용하였고 1~2,000 ppm의 염소 농도를 사용하였다 (Antony et al., 2010; Gohil and Suresh, 2017; Ham et al., 2021; Kwon and Leckie, 2006). 기존 연구에서는 바이오필름을 제거하기 위한 목적으로 0.5%의 높은 염소 농도를 사용하였고 이는 세포의 사멸을 야기하고 extracellular polymeric substance(EPS)를 분산시킨다는 결과를 발표하였다 (Bar-Zeev et al., 2014). 이와 같이 염소를 사용하는데 있어 명확한 기준과 그 영향이 확립되지 않은 상황에서 염소에 의한 열화 기준을 조사하는 것은 상당히 중요하다. Fig. 5는 1회 염소 노출 시간과 주기를 각각 24시간과 90일로 가정하였을 때 막의 수명을 나타낸 그림이다. 20°C에서 x축의 범위는 1~8 ppm이고 30°C에서 x축의 범위는 0.05~1.2 ppm로 나타냈을 때 막 수명(y축)은 55~85년으로 비슷한 범위를 나타낸다. 이는 염소 노출 온도가 증가함에 따라 염소 노출 농도가 급격히 감소한다는 것을 의미한다. 일반적으로 RO 막의 보증기간은 5년 이하로 알려져 있지만 간

헐적으로 막을 세정한다는 점 등을 고려하여 막 수명을 20년이라고 보았을 때 사용할 수 있는 염소의 최대 농도는 온도의 증가에 따라 다음과 같이 감소한다. 20°C에서 30°C로 염소 노출 온도가 증가했을 때, ESPA2-LD는 4.64 ppm에서 0.50 ppm으로, RE4040-BE

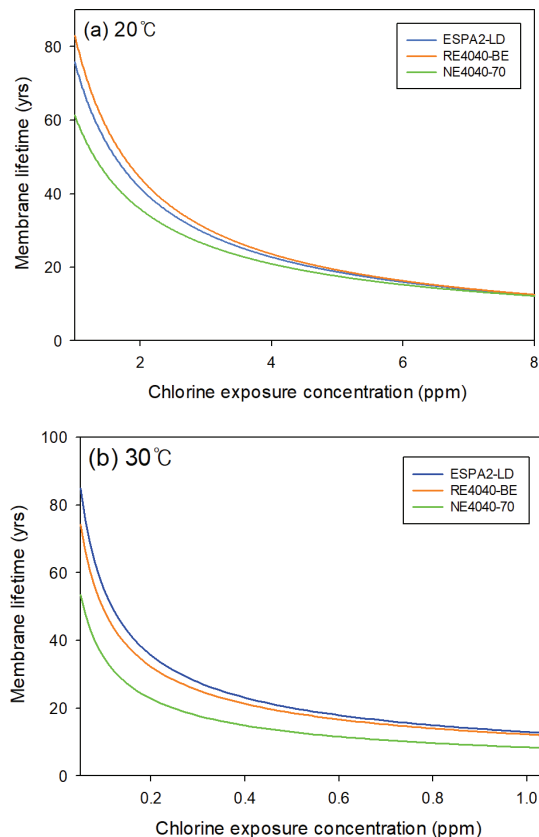


Fig. 5. Membrane lifetime for chlorine exposure concentration: (a) 20°C, (b) 30°C.

pp. 199-208

pp. 209-221

pp. 223-232

pp. 233-242

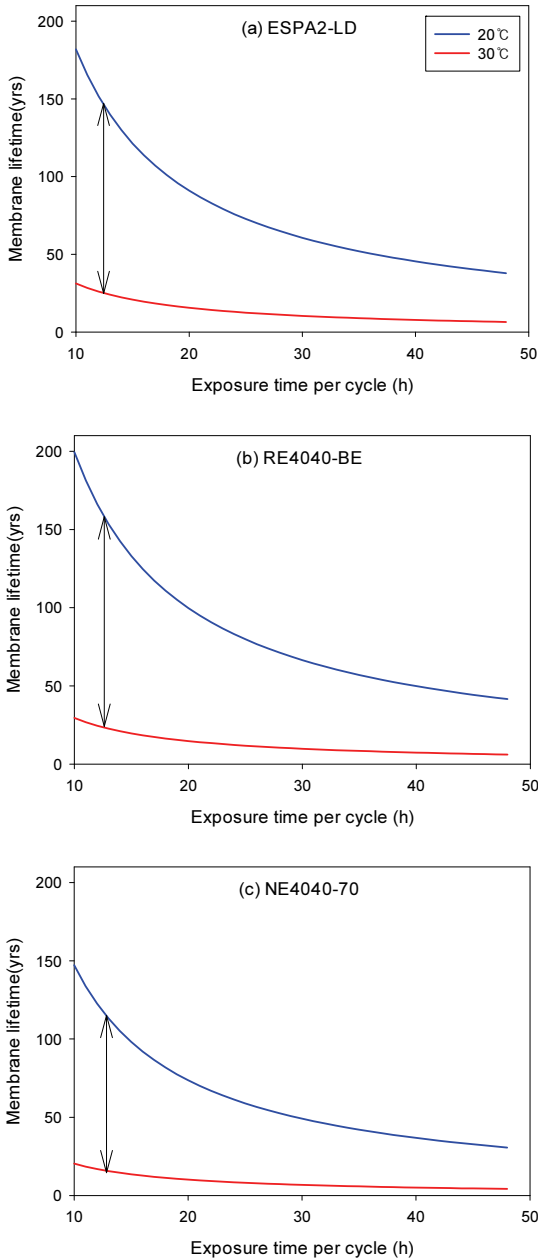


Fig. 6. Comparison of membrane lifetime for exposure time per cycle: (a) ESPA2-LD, (b) RE4040-BE, (c) NE4040-70.

는 4.80 ppm에서 0.44 ppm으로, NE4040-70은 4.23 ppm에서 0.25 ppm으로 최대 염소 농도가 감소했다. 이는 30°C의 온도 조건에서는 0.5 ppm이상의 염소 농도가 막의 수명을 위해서는 허용되지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 6에서는 염소 노출 농도와 주기를 각각 1 ppm

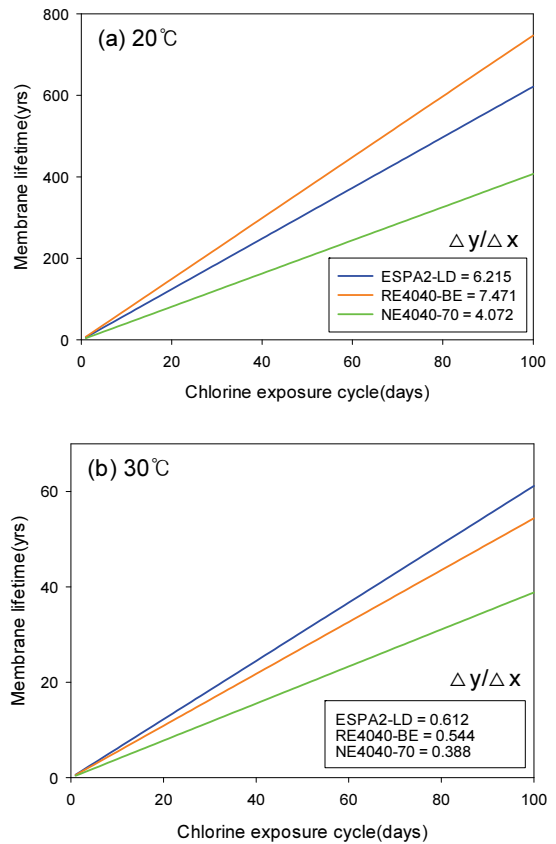


Fig. 7. Comparison of membrane for chlorine exposure cycle: (a) 20°C, (b) 30°C.

과 90일로 가정하였을 때, 1회 염소 노출 시간에 따른 막 수명을 비교하였다. 1회 노출 시간이 12시간이라고 가정할 때, 염소 노출 온도가 증가함에 따라 ESPA2-LD는 152년에서 26.1년으로, RE4040-BE는 166년에서 24.6년으로, NE4040-70은 123년에서 17.0년으로 막의 기대 수명이 급감하였다. 또한 막의 수명을 20년으로 보았을 때 20°C에서는 48시간까지 충분히 운영이 가능하나 30°C에서는 각각 최대 15시간 (ESPA2-LD, RE4040-BE), 10시간(NE4040-70) 내로 1회 노출 시간을 설정하여 운영하여야 한다. 실제 PA-TFC 막 공정에서는 바이오필름의 오염 정도에 따라 다양한 농도와 시간으로 노출시키고 있고 일반적으로 막 제조사에서는 0.1 ppm 이하의 농도로 최대 10,000시간동안 즉, 1,000 ppm·h 미만의 염소 노출을 권장한다 (García-Pacheco et al., 2019).

Fig. 7은 염소 노출 농도와 1회 염소 노출 시간을 0.1 ppm, 24시간으로 가정했을 때 염소 노출 주기에

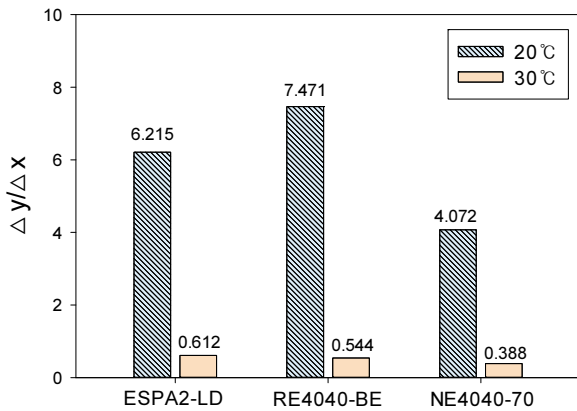


Fig. 8. Comparison of $\Delta y / \Delta x$ for RO and NF membranes.

따른 막 수명을 비교하였다. 염소 노출 주기를 30일 기준으로 보았을 때, 20°C에서는 각각 분리막에 따라 186년, 224년, 122년의 막 수명이 산출되었다. 30°C에서는 각각 18.4년, 16.3년, 11.7년의 막 수명이 산출되어 20°C 대비 막 수명이 90.0~92.7%까지 단축됨을 확인하였다. 또한 분리막에 따른 염소 노출 주기와 막 수명 사이의 기울기($\Delta y / \Delta x$)는 염소에 대한 민감도에 기여할 수 있다. 이를 Fig. 8에서 비교하였다. 동일한 염소 노출 주기의 증가에서 막 수명의 증가가 향상되었다는 것은 염소에 의한 열화의 영향을 비교적 덜 받는다는 것을 의미한다. 이에 대해 온도의 영향을 해석해 보았을 때, 염소 노출 온도가 10°C 증가하는 것은 각각 분리막마다 염소에 대한 민감성이 10.2, 13.7, 10.5배 향상되었다는 것을 나타낸다.

4. 결론

본 연구에서는 염소 노출 온도에 따라 막의 열화로 인해 막 성능이 완전히 상실된 조건에서의 n 값을 이용하여 막의 수명을 모의하였다. Power coefficient(n) 값을 얻을 수 있는 두 가지 방법(C^nT , CT^n 분석) 중에서 비교적 높은 결정계수를 갖는 CT^n 분석이 막의 열화를 평가하는데 보다 적합한 것으로 확인되었다. 1을 초과한 값을 가지는 n은 염소 노출 농도보다 염소 노출 시간이 막 열화에 더욱 많은 영향을 미친다는 것을 의미했고 염소 노출 온도가 증가함에 따라 n값이 상승하여 그 중요도가 더욱 증가한다는 것을 확인하였다. 막의 수명 모의를 통해 30°C에서 0.5 ppm 이상의 염소 노출 농도가 허용되지 않는다는 결과를 얻었다.

다. 또한 1회 염소 노출 시간을 15시간 이내로 제한해야 한다는 결과를 얻었다. 염소 노출 주기와 막 수명 사이의 기울기를 통해 염소에 대한 민감도를 조사하였는데 30°C에서의 염소 민감성은 20°C 대비 각각 12.2, 11.4, 10.5배 향상되었다. 본 연구에서 조사된 막 수명은 원수 특성, 세정제의 종류 등을 배제하고 온전히 염소의 막 열화에 대한 결과로 추정 값에 불과하다. 그에 따라 염소에 의한 막 열화의 여과 성능을 기준으로 하여 실제 공정과의 막 성능 비교를 통한 막 수명 모의가 필요할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 한국환경산업기술원 “수열 활용확대 기술 및 환경적합성 기술개발사업(G232020120074)”의 지원으로 수행되었습니다.

References

- Abdullah, S.Z. and Bérubé, P.R. (2013). Assessing the effects of sodium hypochlorite exposure on the characteristics of PVDF based membranes, *Water Res.*, 47(14), 5392-5399.
- An, S.A., Park, C.G., Lee, J.S., Cho, S.M., Woo, Y.C., and Kim, H.S. (2023). Exposure dose and temperature of chlorine on deterioration of thin-film composite membranes for reverse osmosis and nanofiltration, *Chemosphere*, 333, 138929.
- Antony, A., Fudianto, R., Cox, S., and Leslie, G. (2010). Assessing the oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membrane – Accelerated ageing with hypochlorite exposure, *J. Membr. Sci.*, 347(1-2), 159-164.
- Bar-Zeev, E., Zodrow, K.R., Kwan, S.E., and Elimelech, M. (2014). The importance of microscopic characterization of membrane biofilms in an unconfined environment, *Desalination*, 348, 8-15.
- Bartels, C.R., Wilf, M., Andes, K., and Iong, J. (2005). Design considerations for wastewater treatment by reverse osmosis, *Water Sci. Technol.*, 51(6-7), 473-482.
- Coutinho de Paula, E. and Amaral, M.C.S. (2017). Extending the life-cycle of reverse osmosis membranes: A review, *Waste Manag. Res.*, 35(5), 456-470.
- Cran, M.J., Bigger, S.W., and Gray, S.R. (2011). Degradation of polyamide reverse osmosis membranes in the presence of chloramine, *Desalination*, 283, 58-63.

- Davenport, D.M., Deshmukh, A., Werber, J.R., and Elimelech, M. (2018). High-pressure reverse osmosis for energy-efficient hypersaline brine desalination: current status, design considerations, and research needs, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 5(8), 467-475.
- García-Pacheco, R., Landaburu-Aguirre, J., Lejarazu-Larrañaga, A., Rodríguez-Sáez, L., Molina, S., Ransome, T., and García-Calvo, E. (2019). Free chlorine exposure dose (ppm · h) and its impact on RO membranes ageing and recycling potential, *Desalination*, 457, 133-143.
- Glater, J., Hong, S.K., and Elimelech, M. (1994). The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination*, 95(3), 325-345.
- Gohil, J.M. and Suresh, A.K. (2017). Chlorine attack on reverse osmosis membranes: Mechanisms and mitigation strategies, *J. Membr. Sci.*, 541, 108-126.
- Ham, S.Y., Kim, H.S., Jang, Y., Ryoo, H.S., Lee, J.H., Park, J.H., and Park, H.D. (2021). Synergistic control of membrane biofouling using linoleic acid and sodium hypochlorite, *Chemosphere*, 268, 128802.
- He, C., Liu, Z., Wu, J., Pan, X., Fang, Z., Li, J., and Bryan, B.A. (2021). Future global urban water scarcity and potential solutions, *Nat. Commun.*, 12(1), 4667.
- Jones, E., Qadir, M., van Vliet, M.T., Smakhtin, V., and Kang, S.-M. (2019). The state of desalination and brine production: A global outlook, *Sci. Total Environ.*, 657, 1343-1356.
- Kwon, Y.-N. and Leckie, J.O. (2006). Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes: I. Changes in chemical/morphological properties, *J. Membr. Sci.*, 283(1-2), 21-26.
- Light, W., Chu, H., and Tran, C. (1987). Reverse osmosis TFC magnum elements for chlorinated/dechlorinated feedwater processing, *Desalination*, 64, 411-421.
- Madaeni, S. and Samieirad, S. (2010). Chemical cleaning of reverse osmosis membrane fouled by wastewater, *Desalination*, 257(1-3), 80-86.
- Ohno, M., Manalo, C., Okuda, T., Nakai, S., and Nishijima, W. (2016). Control of Biofilm Formation and Inorganic Particle Accumulation on Reverse Osmosis Membrane by Hypochlorite Washing, *Int. J. Chem. Mol. Eng.*, 10(1), 136-143.
- Pendergast, M.M., Nygaard, J.M., Ghosh, A.K., and Hoek, E.M. (2010). Using nanocomposite materials technology to understand and control reverse osmosis membrane compaction, *Desalination*, 261(3), 255-263.
- Petersen, R.J. (1993). Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, 83(1), 81-150.
- Pontié, M., Rapenne, S., Thekkedath, A., Duchesne, J., Jacquemet, V., Leparc, J., and Suty, H. (2005). Tools for membrane autopsies and antifouling strategies in seawater feeds: a review, *Desalination*, 181(1-3), 75-90.
- Pype, M.-L., Donose, B.C., Martí, L., Patureau, D., Wery, N., and Gernjak, W. (2016). Virus removal and integrity in aged RO membranes, *Water Res.*, 90, 167-175.
- Ramon, G.Z., Wong, M.C., and Hoek, E.M. (2012). Transport through composite membrane, part 1: Is there an optimal support membrane? *J. Membr. Sci.*, 415, 298-305.
- Souza-Chaves, B.M., Alhussaini, M.A., Felix, V., Presson, L.K., Betancourt, W.Q., Hickenbottom, K.L., and Achilli, A. (2022). Extending the life of water reuse reverse osmosis membranes using chlorination, *J. Membr. Sci.*, 642, 119897.
- Watters, J.C., Klein, E., Fleischman, M., Roberts, J.S., and Hall, B. (1986). Rejection spectra of reverse osmosis membranes degraded by hydrolysis or chlorine attack, *Desalination*, 60(2), 93-110.
- Wu, J., Jung, B., Anvari, A., Im, S., Anderson, M., Zheng, X., Jassby, D., Kaner, R.B., Dlamini, D., and Edalat, A. (2022). Reverse osmosis membrane compaction and embossing at ultra-high pressure operation, *Desalination*, 537, 115875.