



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

RO 해수담수화를 위한 모래여과 공정의
최적화와 RO 생산수 후처리



2014年 2月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

趙 明 欽

工學碩士 學位論文

RO 해수담수화를 위한 모래여과 공정의
최적화와 RO 생산수 후처리

指導教授 姜 壬 錫

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2014年 2月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

趙 明 欽

趙明欽의 工學碩士 學位論文을
認准함

2013年 12月 11日



主 審 工學博士 金 上 旦



委 員 工學博士 李 柄 憲



委 員 工學博士 姜 壬 錫



< 목 차 >

Chapter I

제 1 장 서론	2
제 2 장 문헌연구	4
2.1 해수의 특성	4
2.1.1 해수담수화 방법	6
2.2 Revers Osmosis	8
2.2.1 RO mechanism	8
2.2.2 RO 전처리 공정	9
2.3 응집 (Coagulation)	13
2.3.1 Coagulation mechanism	13
2.3.2 Fe(III)의 가수분해와 침전	17
2.3.3 Ferric chloride와 alum의 비교	21
2.3.4 Electrical double layer	23
2.4 여과공정의 특성	26
2.4.1 여과 mechanism	26
2.4.2 직접여과 공정	29
2.4.3 역세척 공정	32
2.5 역삼투 (Reverse Osmosis; RO)	34
2.5.1 역삼투 : 기본원리	34
2.5.2 RO 막에서의 잔류 금속 침전 예방	40
2.5.3 Silt density index	42
제 3 장 재료 및 연구 방법	46
3.1 원수의 수질 특성	46
3.2 수질분석 항목 및 방법	48
3.2.1 탁도 및 particle counts	48
3.2.2 SDI (Silt density index)	48

3.2.3 pH 및 전기전도도	49
3.3 실험 장치 및 방법	50
3.3.1 응집 실험	50
3.3.2 모래여과조 실험	51
제 4 장 결과 및 고찰	53
4.1 응집제 주입농도 결정	53
4.2 응집-여과 공정에서의 철 유출	54
4.2.1 모래여과 유출수의 particle size 변화	54
4.2.2 응집제 주입농도의 영향	57
4.2.3 응집 pH의 영향	60
4.2.4 응집 시 완속교반의 영향	63
4.2.5 여재 충전 높이에 따른 유출 철 농도	65
4.2.6 유출된 철 농도에 따른 RO막 투과 flux의 변화	68
제 5 장 결론	72
Chapter II	
제 1 장 서론	76
제 2 장 이론적 배경	78
2.1 상수도의 부식성 문제	78
2.2 RO 생산수 수질 특성	79
2.3 외국의 가이드라인	86
2.4 부식성 제어기법	88
2.4.1 이론과 구성	88
2.4.2 LSI 영향인자	88
제 3 장 재료 및 연구 방법	91
3.1 생산수 수질 특성	91

3.2 측정항목	92
3.3 분석기기 및 방법	93
3.4 실험방법	94
제 4 장 결과 및 고찰	96
4.1 CO ₂ 주입방식에 따른 수질 변화	96
4.2 Lime water와 CO ₂ 주입순서에 따른 수질 변화	99
4.3 RO 생산수와 수돗물을 혼합한 시수의 수질 변화	103
4.4 pH 8.0~9.0로 조절한 생산수(BWRO)의 수질 변화	106
제 5 장 결론	111
참고문헌	113



<List of Tables>

Chapter I.

Table 2.1 Chemical characteristic of seawater (www.roplant.org)	5
Table 2.2 Technical characteristics of reverse osmosis	9
Table 2.3 Hydroxocomplex formation constants for Fe(III) at 25°C (Flynn, 1984)	18
Table 3.1 채수한 지역의 해수 수질	46
Table 3.2 Analytical method and instruments	49
Table 4.1 Residual Fe ion in media filtration and 0.45 µm filtered water	56

Chapter II.

Table 2.1 Drinking water requirements	87
Table 3.1 SWRO permeate quality	91
Table 3.2 Corrosion parameter and WHO Drinking Water Quality	92
Table 3.3 Analytical method and instruments	93
Table 4.1 CO ₂ 주입방식에 따른 수질 변화	97
Table 4.2 소석회와 CO ₂ 의 주입순서 및 반응시간의 변화에 따른 수질비교	100
Table 4.3 생산수와 수돗물을 혼합한 시수의 수질 변화	104
Table 4.4 Water quality of posttreatment at pH 8 (BWRO)	107
Table 4.5 Water quality of posttreatment at pH 9 (BWRO)	108

<List of Figures>

Chapter I.

Fig. 2.1	Major elements of seawater (www.roplant.org).	4
Fig. 2.2	Limiting factors to membrane desalination by reverse osmosis (Fritzmann <i>et al.</i> , 2007).	10
Fig. 2.3	Mechanism of flocs formation, breakage and re-growth in charge neutrality and sweep coagulation.	16
Fig. 2.4	Solubility of Fe(III). Thermodynamic data from Table 2.1. Curve denotes base titration of 6.26×10^{-2} M Fe(III) solution.	18
Fig. 2.5	Scheme of hydrolysis-precipitation process (Dousma <i>et al.</i> , 1979).	20
Fig. 2.6	Ferric chloride and alum coagulation diagram (hatched areas represent sweep floc zones for ferric chloride (III) and alum (III)) (Adapted from Johnson and Amirthara, 1983).	22
Fig. 2.7	Structure of the electrical double layer.	24
Fig. 2.8	Potential energy diagram for the interaction of particle.	25
Fig. 2.9	Modes of action of the basic transport mechanisms (Montgomery, 1985).	27
Fig. 2.10	Range of nominal pore diameters for commercially available membranes (Perry and green, 1997).	34
Fig. 2.11	The effect of increasing SDI on the permeate flow resistance of water foulantl, indicating a higher fouling propensity (Kremen and Tanner, 1998).	44
Fig. 3.1	실험에 사용한 원수 채수 지점.	47
Fig. 3.2	Schematic of pilot plant scale filter system.	52
Fig. 4.1	Comparison of SDI ₁₅ value and particle counts of seawater treated under various conditions.	55
Fig. 4.2	Comparison of SDI ₁₅ values under various pretreatment conditions.	56

Fig. 4.3	Changes in residual Fe concentration and SDI_{15} in the sand filtered water (pH 8.0).	58
Fig. 4.4	Changes in residual Fe concentration and SDI_{15} in the sand filtered water (pH 7.0).	58
Fig. 4.5	Changes in residual Fe concentration and SDI_{15} in the sand filtered water (pH 6.0).	59
Fig. 4.6	Changes in residual Fe concentration and SDI_{15} of sand filtration under coagulant dose 10 mg/L.	61
Fig. 4.7	Changes in residual Fe concentration and SDI_{15} of sand filtration under coagulant dose 20 mg/L.	61
Fig. 4.8	Changes in residual Fe concentration and SDI_{15} of sand filtration under coagulant dose 30 mg/L.	62
Fig. 4.9	Changes in residual iron concentration of sand filtration under coagulation pH 8.	64
Fig. 4.10	Changes in residual iron concentration of sand filtration under coagulation pH 6.	64
Fig. 4.11	Changes in residual iron concentration of rapid mixing under various filtration depths at coagulation pH 8.	66
Fig. 4.12	Changes in residual iron concentration of rapid mixing under various filtration depths at coagulation pH 6.	66
Fig. 4.13	Changes in residual iron concentration of flocculation under various filtration depths at coagulation pH 8.	67
Fig. 4.14	Changes in residual iron concentration of flocculation under various filtration depths at coagulation pH 6.	67
Fig. 4.15	Normalized flux of RO membrane for raw seawater.	69
Fig. 4.16	Normalized flux of RO membrane for raw seawater with 0.1 mg/L of residual Fe.	69
Fig. 4.17	Normalized flux of RO membrane for raw seawater with 1.0 mg/L of residual Fe.	70
Fig. 4.18	Normalized flux of RO membrane for raw seawater with 3.0 mg/L of residual Fe.	70

Fig. 4.19 Normalized flux of RO membrane for various residual Fe concentration.	71
--	----

Chapter II.

Fig. 2.1 Distribution of carbonate species at 25°C.	83
Fig. 2.2 Monograph for calculating the Langelier saturation index	90
Fig. 3.1 Schematic diagram of Jar and Paddle.	95
Fig. 4.1 CO ₂ 주입방식에 따른 pH 및 탁도 변화	98
Fig. 4.2 CO ₂ 주입방식에 따른 경도 및 알칼리도 변화	98
Fig. 4.3 CaCO ₃ 와 CO ₂ 의 주입순서 및 반응시간에 따른 pH 변화	100
Fig. 4.4 CaCO ₃ 와 CO ₂ 의 주입순서 및 반응시간에 따른 탁도 변화	101
Fig. 4.5 CaCO ₃ 와 CO ₂ 의 주입순서 및 반응시간에 따른 경도 변화	101
Fig. 4.6 CaCO ₃ 와 CO ₂ 의 주입순서 및 반응시간에 따른 알칼리도 변화	102
Fig. 4.7 CaCO ₃ 와 CO ₂ 의 주입순서 및 반응시간에 따른 LSI 변화	102
Fig. 4.8 생산수와 수돗물을 혼합한 시수의 pH 및 탁도 비교.	105
Fig. 4.9 생산수와 수돗물을 혼합한 시수의 pH 및 경도 및 알칼리도 비교.	105
Fig. 4.10 pH 8 및 pH 9일 경우(BWRO) 생산수 pH 및 탁도 비교.	109
Fig. 4.11 pH 8 및 pH 9일 경우(BWRO) 생산수 경도 및 알칼리도 비교.	109
Fig. 4.12 pH 8 및 pH 9일 경우(BWRO) 생산수 LSI 비교.	110

Optimization of sand filtration process for RO desalination and posttreatment of RO permeate

Myeong-huem Jo

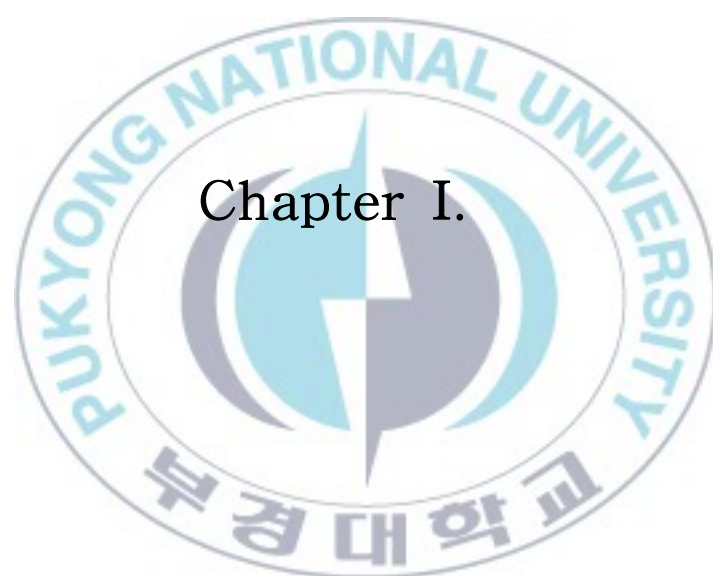
*Department of Environmental Engineering, Graduate school,
Pukyong National University*

Abstract

Seawater desalination is the technique of obtaining fresh water from seawater by removing salinity. Recently, reverse osmosis (RO) desalination for seawater application considered the most economical process available. It is necessary to perform pre-treatment and post-treatment to make seawater drinkable. In order to make a successful RO pre-treatment of raw water effective, a conventional pre-treatment which can be used widely, is inexpensive, and able to achieve the feed water quality is needed. Ferric chloride (FeCl_3) has been shown to be the most successful coagulant in RO pre-treatment application. According to the study, ferric chloride would cause accelerated fouling in the RO membrane when the oxidized form of iron is more than 0.05 mg/L. Most iron is removed by sand filtration, although some iron could pass through the sand filtration and negatively affect the RO membrane. Meanwhile, control of corrosiveness is necessary during post-treatment in order to drink

RO permeate. In general, it is usual to use lime and CO_2 to control corrosion of RO permeate, and needs careful handling in the field.

Therefore, this research is focused on the optimization of sand filtration as a pre-treatment, and control of corrosion as a post-treatment of seawater desalination by reverse osmosis. The sand filtration experiment is conducted by different coagulant doses, coagulation pH, mixing conditions, and filter media depths. And then the turbidity, SDI_{15} , particle counts, Fe concentration, and RO permeate flux are evaluated. The experiment of corrosive control is conducted by different CO_2 injection methods, injection sequences of lime & CO_2 , injection time differences, mixing ratios of tap water-RO permeates, and pH level. Then the turbidity, pH, hardness, alkalinity, temperature, electrical conductivity, and LSI are evaluated. The result of the sand-filtration experiment is similar in Fe ion concentration and SDI, regardless of coagulant dose and coagulation pH, except for the coagulant dose 30 mg/L at pH 6. The results also show a decrease in Fe ion concentration and SDI as the filter media depth is increased. With the flocculation, in addition, proper pre-treatment water quality through the RO process could be more easily achieved. The result of the post-treatment experiments is similar in turbidity, hardness, alkalinity and LSI regardless of CO_2 injection method and injection sequence of CO_2 & lime. But there is great difference in turbidity as the injection time difference is changed. Also, results show an increase of turbidity as the ratio of tap water is increased in mixed water. Although the others conditions remained the same, the test shows that pH is an important factor in post-treatment, where the result of LSI is opposite given that there is a minus value when pH is 8 and a plus value when pH is 9.



제 1 장 서론

최근 국내에서도 대체 상수원으로써 해수의 이용에 많은 관심을 가지고 있으며 물이 부족한 도서지역을 대상으로 해수 담수화(Seawater Desalination) 설비를 확충하고 있다. 부산시에서도 대체 수자원을 확보하기 위해 국토해양부의 R&D 사업의 일환으로 해수담수화(Seawater reverse osmosis; SWRO) 플랜트를 유치하였으며, 국내 대규모 SWRO 플랜트가 먹는 물 공급에 적용된 사례는 2013년 준공 예정인 테스트베드의 부산시 적용 사례가 최초이다.

해수담수화는 해수로부터 염분 등을 제거하여 담수를 얻는 탈염 기술로써 최근 가장 경제적인 RO(Reverse Osmosis) 탈염공정이 가장 널리 사용되고 있다. RO막은 1가 이온을 포함해서 99% 이상의 염 분리능을 가지기 때문에 RO막 유입 입자상 물질들은 RO 막의 fouling을 유발시켜 플럭스(flux) 감소 및 여과수의 수질을 악화시킬 수 있고, 이러한 입자상 물질들의 제거는 전처리에 전적으로 의존하므로 전처리 과정은 매우 중요하다(Bates and Cuozzo, 2000; Brehant et al., 2003). RO공정 전처리로써 가장 많이 활용되는 공정은 막여과(Membrane Filtration) 공정과 재래식 전처리 공정인 입상여과(Granular Media Filter) 공정이 있다. 수질 측면에서는 막여과 공정이 RO 공급수의 안정적인 수질을 확보하는데 장점이 있으나(Voitchkov, 2010) 입상여과 공정은 고비용이 들지 않는다는 장점이 있다(Mitrouli et al, 2009). 일반적으로 RO 공정의 재래식 전처리는 응집공정 및 여과공정으로 구성되며 응집공정은 여과공정을 위한 전처리 공정으로써 여과 효율을 증가시키기 위해 활용된다(Isaias, 2001; Sauvet-Goichon, 2007). 여과 공정은 공급수의 탁도와 SDI(Silt Density Index)를 낮추는데 사용되며, 보통 3 이하의 15 min SDI는 RO 공급수로써 매우 적합하다고 알려져 있으나(Bonnelye et al., 2004; Reverter et al., 2001; Rybar et al., 2005), 많은 RO 시설에서는 15 min SDI 값이 4.0과 5.0 사이에서 적절하다고 보고

된바 있으며, 이 값은 재래식 전처리공법을 통해서 달성할 수 있다고 하였다(Bonnelye et al., 2004; Bu-Rashid and Czolkoss, 2007; Chua et al., 2003).

일반적으로 해수 응집공정에 사용되는 무기 응집제는 Fe(III)염과 Al(III)염이며(Sweetwater Technologies, 2006), Al(III)염의 경우 RO막 표면에 침착되어 막 fouling을 유발시킬 수 있으므로 많이 사용되지 않고 있다(Wilf and Bartels, 2006, Gabelich et al., 2007). 그러나 Fe(III)염 또한 0.05 mg/L(as Fe) 이상의 산화된 형태의 철이 존재 할 시 RO막 fouling을 가속화시킬 수 있는 것으로 알려져 있으나(Voutchkov, 2010) 해수담수화를 위한 전처리 시, 잔류 Fe에 대한 연구는 진행된 바가 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 RO 시설에 공급되는 해수 전처리에 대한 연구로써, 잔류 철 농도 및 SDI를 고려한 모래여과 공정의 최적화를 고찰하고자 하였다.

Chapter II에서는 해수담수화에 있어서 또 하나의 필수적인 공정인 생산수 부식성 제어에 관한 연구를 다루었다. 일반적으로 RO 생산수의 부식성을 제어하는 방법은 소석회와 CO₂ 가스를 이용하는 것으로(Fritzmann, 2007; Withers, 2005; Vik, E.A. et al., 1996) 생산수의 부식성은 물리적, 화학적 수질특성에 의해 영향을 받기 때문에(AWWRF, 1996; Sander et al., 1996; McNeil and Edwards, 2002; Sarin et al., 2002) 실제 현장에서의 수질 조건에 따라 후처리가 이루어져야 한다. 본 연구에서는 실제 부산시 해수담수화 테스트베드에 적용되는 것과 동일한 16 in. RO 모듈을 적용한 1,000 m³/day 급 파일럿 플랜트의 SWRO 생산수 수질을 조사하고 그에 따른 후처리 적용 시 부식성 수질변화에 어떠한 영향을 미치는지 고찰하고자 하였다.

제 2 장 문헌연구

2.1 해수의 특성

지구의 약 70%는 물로 덮여 있으며 해수는 96.5%의 순수한 물과 30여종의 주요 원소로 구성되어있으며 Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 가 전체 원소의 99.9%를 차지하고 있다. 이러한 원소들의 대부분은 하천 등을 흐르는 동안 암석 등에 포함된 성분이 용해되어 바다로 운반된 것이며, 일부는 해저 화산 폭발에 의한 화산 가스가 해수에 녹아 공급된 것이다. 해수에 있는 물질들은 용존 상태와 입자 상태로 존재하고 있으며 대부분 이온상태로 해수에 용해되어 있다(Yoon et al., 2005). Table 2.1은 일반적인 해수의 화학적 조성 및 농도에 대하여 나타낸 것이다.

해수의 평균 염분은 35,000 mg/L(홍해 40,000 mg/L, 지중해 38,000 mg/L)이고, 염류 농도는 일사량과 증발량, 강수량에 의한 담수유입, 조수 간만의 차에 따른 해수유입 등에 의해 변하지만 그 구성 성분의 비율은 염분 비 일정의 법칙에 의해 항상 일정하다.

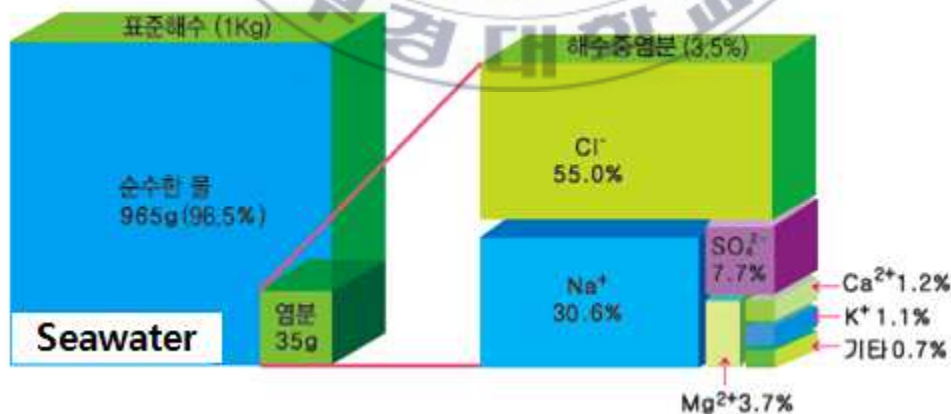


Fig. 2.1 Major elements of seawater (www.roplant.org).

Table 2.1 Chemical characteristic of seawater (www.roplant.org)

Element	Dose (mg/kg)	Element	Dose (mg/kg)
Chloride (Cl ⁻)	18,980	Lead (Pb)	0.004~0.005
Sodium (Na ⁺)	10,560	Selenium (Se)	0.004
Sulfate (SO ₄ ²⁻)	2,560	Arsenic (As)	0.003~0.024
Magnesium (Mg ²⁺)	1.272	Copper (Cu)	0.001~0.09
Calcium (Ca ²⁺)	400	Tin (Sn)	0.003
Potassium (K ⁺)	380	Iron (Fe)	0.002~0.02
Bicarbonate (HCO ₃)	142	Cesium (Cs)	0.002
Bromide (Br)	65	Manganese (Mn)	0.001~0.01
Strontium (Sr)	13	Phosphorous (P)	0.001~0.10
Boron (B)	4.6	Thorium (Th)	≤0.0005
Fluoride (F)	1.4	Mercury (Hg)	0.0003
Rubidium (Rb)	0.2	Uranium (U)	0.00015~0.0016
Aluminum (Al)	0.16~1.9	Cobalt (Co)	0.0001
Lithium (Li)	0.1	Nickel (Ni)	0.0001~0.0005
Barium (Ba)	0.05	Radium (Ra)	8×10 ⁻¹¹
Iodide (I)	0.05	Beryllium (Be)	-
Silicate (SiO ₂)	0.04~8.6	Cadmium (Cd)	-
Nitrogen (N)	0.03~0.9	Chromium (Cr)	-
Zinc (Zn)	0.005~0.014	Titanium (Ti)	Trace

2.1.1 해수담수화 방법

해수는 지구상에 존재하는 물의 상당한 양을 차지하고 있으나 인간의 생활용수 또는 산업용수로 이용하기에는 염도가 너무 높아 사용하지 못한다. 그러므로 담수의 부족 및 고갈을 해결하기 위해서는 해수를 담수로 전환시킬 필요가 있다. 담수화의 의미는 미네랄 성분을 제거하는 탈염화와 이온을 제거하는 탈이온화를 종합한 것으로써 탈염 담수화로 일컬어진다. 즉, 염분을 포함하고 있는 해수 등에서 음료수나 기타 용도로 이용할 수 있도록 염분을 제거하여 담수를 얻는 것을 말하며 Cl^- , Na^+ 뿐만 아니라 대부분의 무기 염류가 제거된다. 해수담수화는 댐 다음으로 다량의 수자원을 확보할 수 있으며 공사기간이 짧아 조기에 다량의 수자원을 확보할 수 있다. 그리고 계절과 기상조건에 좌우되지 않고 물의 확보가 가능한 장점이 있다.

해수담수화 방법에는 특수한 막을 이용하는 역삼투법 및 전기투석법, 증발법, 그 외에 냉동법, 태양열 이용법 등이 있으나 그 중 가장 많이 이용되는 것은 증발법과 역삼투법이다. 증발법은 전통적으로 많이 사용되어왔고 현재 중동 지방에서 주로 이용 중이며, 역삼투법은 차후 증발법을 대신할 차세대 해수담수화 방법으로 각광받는 해수담수화 방법이다.

1) 증발법

증발법은 가장 오래된 해수담수화 방법으로 가열한 해수를 감압실로 유도하여 해수를 증발시킨 후 발생한 수증기를 응축하여 담수를 얻는 방법이다. 증발법은 에너지 비용 부담이 크기 때문에 화석연료의 비용이 낮은 중동에서 흔히 쓰이며 증발법의 변법으로 다단플래시증발법(Multistage flash distillation, MSF)이 사용되고 있다.

2) 역삼투법

압력에너지를 이용하여 물은 통과시키지만 용질(이온성 물질)은 거의 통과시키지 않는 반투과막에 해수를 가압하여 담수만을 분리해내는 공법으

로, 삼투압의 역에 해당하는 압력이 필요하여 역삼투법이라 이름 붙여졌다. 역삼투막을 거친 생산수는 용해되어 있는 이온성 물질(Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 등)이 거의 배제된다.



2.2 Reverse Osmosis

2.2.1 RO mechanism

역삼투법(Reverse Osmosis:RO)는 압력 에너지를 이용한 방법으로 물은 통과시키지만 용질(이온성 물질)은 거의 투과시키지 않는 역삼투 막(RO membrane)에 해수를 가압하여 담수만을 분리해내는 공법으로 해수 중 이온성 물질(Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 등)이 99.9%까지 배제된다. 고염도의 용액을 순수한 물로 분리하는 역삼투 공정에서는 공정이 진행될수록 화학적 potential 차이에 의해 저농도 쪽에서 고농도 쪽으로 물의 확산이 촉진되어 평형에 이르게 하려는 삼투압이 작용한다. 그러므로 고염도의 용액에서 순수한 물을 제조하기 위해서는 이러한 삼투압보다 더 크고 삼투압과 반대방향으로 작용하는 구동력(역삼투압)이 작용해야하며, 이것이 경제성을 얻기 위해서는 적어도 삼투압의 2배 이상의 크기를 가져야 한다. 일반적으로 해수는 50~80 bar 정도의 고압에서 운전되고 이때 95~99% 정도의 염의 제거가 가능하다(Mallevalle et al., 1996).

ASTM(American Society for Testing and Materials)은 해수담수화 RO 막을 NaCl 농도 또는 TDS 농도가 3.0×10^4 에서 6.0×10^4 mg/L의 범위에서 조작 압력이 50~100 bar의 평균조건 하에서 평균농도 기준의 염화나트륨 제거율이 99.0% 이상, 혹은 입구농도 기준의 염화나트륨 제거율이 98.8% 이상으로 막 면적 1 m^2 , 1 일 및 유효압력(10 bar) 당 0.01 m^3 이상의 성능을 가지는 막이라고 정의하고 있다.

역삼투법은 20세기 후반부터 사용되고 있으며, 최근 가장 각광받는 공법으로써 조작성이 간편하고 다양한 분야에 활용 가능하며, 에너지 소비가 적은 장점을 가지고 있다. 그러나 단점으로는 해수 농도 및 수질에 민감하며, 전처리 공정이 복잡하며 RO 막 수명에 한계가 있다.

Table 2.2 Technical characteristics of reverse osmosis

Membrane operation	Operating pressure (bar)	Mechanism of separation	Membrane structure
Reverse osmosis	pressure (10-100)	Diffusion +size exculsion	Dense (Macromolecular chains)

2.2.2 RO 전처리 공정

역삼투 (RO) 막을 이용한 해수담수화에서는 높은 수질을 일정하게 공급하는 것이 성공적인 운전의 중요 요소이다. Fig 2.2에서 보는바와 같이 역삼투 (RO) 막에 좋지 않은 영향을 미치는 요소로는 잔류염소, 오존, 유기용제 등에 의한 막 품질의 저하, 부유물질, 콜로이드성 물질에 의한 fouling, CaSO_4 , CaCO_3 등에 의한 scaling 그리고 압력과 점성에 의한 공정 성능의 저하가 있다. 계절별, 기후변화별 탁도, SDI, SS 등의 변화에 따라 원수 중의 현탁 물질 제거와 막 성능을 저하시키는 물리·화학적 요소 제거 및 조정으로 막 표면의 fouling과 scale 등을 방지하기 위해 전처리 공정이 필요하다. 흔히 역삼투 (RO) 막에 유입되는 수질의 기준으로 탁도 $< 1 \text{ NTU}$, $\text{SDI}_{15} < 3 \text{ or } 4$ 로 요구되어지고 있다. 침강성이 있는 물질들은 침전이나 여과를 통해 쉽게 제거되나 부유성 물질, 유기물질 등 잘 가라앉지 않는 물질들을 제거하기 위해선 화학적 처리가 요구된다. 이러한 역삼투 (RO) 막 공정의 전처리로서 사용되는 물리·화학적 처리방법에는 응집, pH 조절, 가압부상, 여과, 막 여과, 소독 등이 있다(Kim *et al.*, 2009).

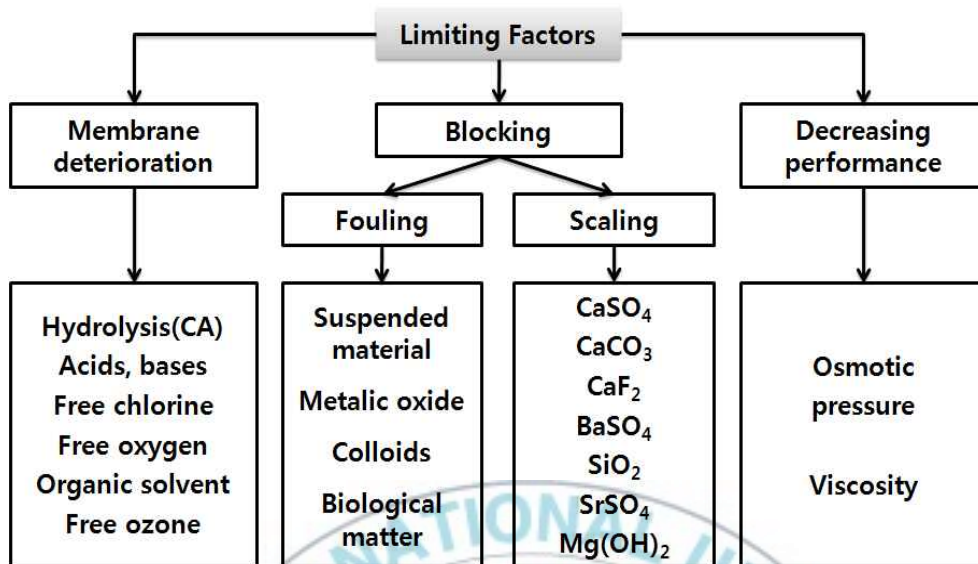


Fig. 2.2 Limiting factors to membrane desalination by reverse osmosis (Fritzmann *et al.*,2007).

(1) Coagulation

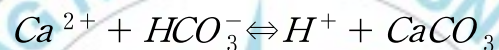
수중의 대부분의 입자들과 mineral, organic은 음으로 하전 된 표면전하를 가지고 있다 (Niehof and Loeb, 1972 ; Hunter and Liss, 1979). 이들은 서로간의 반발력에 의해 일정한 거리를 유지하면서 침전하거나 충돌하지 않고 안정한 상태로 부유하게 된다. 이렇게 음의 전하로 대전되어 안정한 부유 상태를 유지하고 있는 콜로이드성 물질에 양의 전하를 띤 응집제를 주입함으로써 전하를 중화시켜 입자간 결합을 가능하게 하는 과정을 불안정화(Destabilization)라 하며, 응집(coagulation)이란 불안정화과정과 불안정화된 입자들을 충돌시켜 서로 뭉치게 하는 과정(Flocculation)을 포괄하는 개념이다. 입자의 불안정화는 이중층 압축, 흡착, 전하중화, sweep floc coagulation 그리고 입자간 가교작용과 같은 몇 가지 다른 메커니즘에 의해 일어나게 된다.

흔히 사용되는 응집제로는 alum, Fe(III) 염, lime 등이 있다. 응집은

media filtration과 MF/UF의 전처리로서 수질향상에 성공적인 모습을 보여 주었다. 응집은 MF/UF의 fouling을 줄이고 여러 상황에서 운전의 안정성을 높여준다. 수처리 공정에 있어 수질에 맞는 응집제의 종류의 선정, 최적 주입량의 선정, 응집 공정의 선정, 전체적인 비용과 화학적 전처리로서의 이점 등 여러 가지 면에서 최적의 조건을 찾는 것에 많은 어려움을 겪고 있다 (Kim *et al.*, 2009).

(2) pH 조절

pH 조절은 CaCO_3 에 의한 scale을 제어하기 위해 효과적인 전처리 방법이다. CaCO_3 의 용해도는 pH에 의존하는데 반응식은 다음과 같다.



H^+ 를 가함으로써 CaCO_3 를 용해시켜 scale을 방지한다. 응집제를 주입함으로 인해 pH는 감소하므로 이를 염두에 두어야 하며, pH를 너무 감소시켰을 경우 최종 처리수의 pH를 다시 되돌려야 할 필요가 있다.

(3) 일반여과

완속여과법(slow sand filtration)의 경우 해수 중에는 유기물이 작고, 미생물 번식 등이 어려워 해수담수화시설에서는 통상 이용되지 않는다. 완속여과법은 충전된 미세 모래층을 통과하면서 이뤄지는 물질적 여과와 미생물막을 통한 생물학적인 분해를 이용하기 때문에 약품을 사용하지 않아 유지관리비가 저렴하지만 부지가 많이 필요하다. 그리하여 대부분 급속여과법(rapid sand filtration)을 많이 사용하고 있는데 이 공정은 원수에 응집제를 넣어서 플러를 형성시켜 여과하는 방법이다. 급속여과는 자동제어가 가능하고 인력이 적게 들어 탁도가 다소 높은 원수 처리에도 효과적이다. 하지만 약품비와 주기적인 역세척이 필요하다.

(4) 막여과

원수의 다양한 특징 때문에 현재 해수담수화시설에서 폭넓게 사용하고 있는 공정으로 사용 막으로는 MF 막, UF 막, NF 막 등이 있다. 이들을 이용하여 원수에 포함된 일정 크기 이상의 부유 물질, 콜로이드성 물질, 세균, 바이러스 등을 확실하게 제거할 수 있어 다양한 분야에서도 사용되어지고 있다. MF 막은 높은 투과 flux를 가지며 세척이 용이하고 적용에 유연성 및 경제성 등으로 적용이 넓고 발전 속도가 빠르다. 막 구조가 대칭형이고 공경이 다른 분리 막에 비해 크기 때문에 콜로이드에 의한 내부 폐쇄의 우려가 있는 단점이 있다. UF 막은 막 구조가 일반적으로 비대칭성 구조로 선택분리기능을 가지고 세척을 통해 여러번 사용이 가능하다는 장점이 있다. NF 막은 이온이나 저분자량 (유기물, 농약, 합성세제, Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} 등) 물질을 제거하는 목적으로 사용되고 RO 막과 UF 막의 중간적 특성을 가진다. 조작압력이 높아 경제성이 떨어지는 단점이 있으나 스케일을 유발시키는 이온물질을 제거하기 위한 전처리 공정 등으로 연구되고 있다. 막 여과 공정은 시설부지가 적게 들며 유지관리가 단순하고, 응집제 사용도 필요에 따라 사용 가능한 장점이 있으나 막 오염을 방지하기 위해 주기적인 세정이 필요하고 막의 교환비용이 지출된다. 또한 막 여과로 인해 농축수가 발생하므로 이를 처리할 시설이 필요하다.

(5) 소독

박테리아, 조류, 바이러스 등의 미생물들이 막의 표면에 축적 또는 침적되어 성장하여 막의 공극을 폐쇄시키는 biofouling 은 압력손실, 마찰저항, 농도 분극의 증가로 인해 투과수 수질을 저하시키고 투과 유량과 염 제거 능력을 감소시켜 이를 제거하기 위해 UV, NaOCl 그리고 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 등으로 살균, 소독을 함으로써 막에 위협을 줄일 수 있도록 주의 깊게 모니터링을 할 필요성이 있다.

2.3 응집 (Coagulation)

2.3.1 Coagulation mechanism

수중의 대부분의 입자들과 미네랄, 유기물질은 음으로 하전된 표면전하를 가지고 있다. 이들은 서로간의 반발력에 의해 일정한 거리를 유지하면서 침전하거나 충돌하지 않고 안정한(stable) 상태로 부유하게 된다. 이렇게 음의 전하로 대전되어 안정한 부유 상태를 유지하고 있는 콜로이드성 물질에 양의 전하를 띤 응집제를 주입함으로써 전하를 중화시켜 입자간 결합을 가능하게 하는 과정을 불안정화(destabilization)라 하며, 응집(coagulation)이란 불안정화과정과 불안정화된 입자들을 충돌시켜 서로 뭉치게 하는 과정(flocculation)을 포괄하는 개념이다. 입자의 불안정화는 다음과 같은 몇 가지 다른 메커니즘에 의해 일어나게 된다.

- 이중층 압축(Double layer compression)
- 흡착과 전하중화(Adsorption and Charge neutralization)
- Sweep floc coagulation
- 입자간의 가교작용

1) 이중층 압축 (Double layer compression)

이중층 압축 이론은 비슷한 전하를 띤 입자들 사이에서 정전기적 반발력에 기초를 둔 것으로, 입자와 반대되는 이온들이 증가하게 되면 입자의 분산층(diffuser layer)주위에 이들이 모여들게 되고 정전기적 반발력은 감소되어 분산층은 압축되어진다. 정전기적 반발력이 감소되어짐으로써 입자의 표면전위차는 감소하게 되고 상대적으로 van der Waals 인력이 강하게 작용하여 입자들은 서로 접근하여 뭉쳐지게 된다(Amirtharajah and O'Melia, 1990). 이러한 이중층 압축에 의해 이루어지는 불안정화 과정은 NaCl과 같

은 간단한 전해질을 가해줌으로서 일어날 수 있는데 바닷물과 같이 반대이온의 전하수가 많을수록 그 효과는 증대된다. 하지만 이러한 반응에 의한 응집은 느리게 일어나므로 실제 수처리 시스템에서 사용되는 주요 메커니즘은 아니다.

2) 흡착과 전하중화 (Adsorptions / Destabilization, A/D)

전하중화에 의한 불안정화는 입자들의 표면전하를 감소시킴으로써 이루어지는데, 이러한 과정은 두 가지 process에 의해 일어난다. 첫째, 입자와 반대되는 전하를 가지고 있는 응집제 성분은 입자의 표면에 흡착되어진다. 특히 유기 고분자 전해질이나 금속염 응집제로부터 형성되어지는 가수분해 생성물은 반대전하를 띠는 입자표면에 흡착하려는 강한 경향을 가지고 있다. 이러한 응집제의 입자표면에 흡착하려는 경향은 입자표면에 대한 응집제와 용매의 상호작용, 응집제와의 화학적 친화력, 응집제 표면의 chemical groups에 기인한다. 이러한 응집제의 흡착은 입자의 표면 전하가 역전되어 재 안정화가 이루어질 때까지 입자표면에 흡착되어질 수 있다. 일반적으로 가수분해되는 다가(multivalent) 금속이온의 모든 형태는 가수분해 되지 않은 이온 보다 콜로이드 경계면에서의 흡착이 더 효율적이고, 흡착된 표면에서의 전하역전의 원인이 되기도 한다(Stumm and Morgan, 1981). 둘째, heterocoagulation은 반대전하를 띤 가수분해 종의 흡착에 의한 표면 전하중화 과정과 유사한 불안정화 메커니즘이지만 이 경우에는 하나의 입자가 다른 반대 전하 표면에 축적되는 것을 포함한다. 예를 들어 높은 음의 표면전하를 가지고 있는 큰 입자들은 비교적 낮은 양의 전하를 가진 더 작은 입자들과 결합할 수 있다. 이때 입자들은 반대전하를 가지게 되고 전기적 인력은 입자간의 상호작용을 증가시켜 준다. 음의 전하를 가진 더 큰 입자들의 안정화는 축적된 양전하를 띤 입자들에 의해 감소되어지고 더 큰 입자들의 부유 상태는 불안정화 되어 진다.

3) Sweep floc coagulation

Alum이나 철염과 같은 금속염이 수중에 고농도로 용해되거나, 높은 pH 범위에서는 수산화 침전물을 형성하게 되는데 이때 수중의 콜로이드성 입자들은 이들 침전물들에 의해 둘러싸이게 되며 이들간의 상호 충돌에 의해 floc을 형성하게 된다 (Amirtharajah and O'Melia, 1990). 즉, Precipitate가 충분히 형성되어질 때 거대한 겔과 같은 금속 수산화 침전물에 의해 enmeshment되는 입자들은 aggregation과정을 거치게 되는데, 이러한 응집의 과정을 “sweep 응집”이라 한다. 수산화알루미늄의 낮은 용해도($K_{so} = 10^{-32}$)를 고려하면 실제 정수공정에 이용되는 Al(III)의 주입량은 Al(OH)₃에 관하여 과포화 상태를 유발한다. 하지만 이러한 과포화 상태가 금속 수산화물의 침전물 형성을 반드시 유발하지는 않는다(Stumm and O'Melia, 1968). 이들에 의하면 금속 침전물 형성이 일어나기 위해서는 초과포화 (supersaturation) 상태를 초과해야 한다고 보고하고 있다.

콜로이드 입자의 농도가 낮을 경우 응집에 있어서 많은 양의 수산화 침전물이 필요하다. 즉 sweep 응집의 조건하에서는 응집제의 양과 입자의 농도 사이의 관계는 더 이상 정량적 관계에 있지 않다. 정수공정에 있어서 저 콜로이드 농도의 젤라틴 상태의 수산화 금속침전물의 형성이 급속히 이루어질 정도로 고농도의 응집제 주입이 응집에 효과적이다. 저탁도 원수의 조건하에서 응집에 필수적인 입자간의 충돌 및 접촉기회가 제한된다. 이러한 조건하에서 금속염 응집제로부터 형성된 고농도의 침전물은 floc의 부피 증가를 가져오고 따라서 입자의 충돌 기회도 증가시키며 이에 따라 보다 침전이 용이한 floc을 형성하게 된다. 유기성 polymer를 응집보조제로 사용할 경우 이러한 응집 메커니즘을 기본으로 응집작용을 촉진시켜 주는 보조적 역할을 함으로써 응집의 효율을 높여주게 된다. 전하중화와 sweep 응집에 대한 메커니즘을 Fig. 2.3에 나타내었다.

4) 입자간 가교작용

내부 입자의 가교작용을 이루는 흡착에 의한 불안정화는 높은 분자량을 가지고 있는 polymer에 의하여 많은 입자들이 흡착됨으로 인해 발생된다. 즉, 콜로이드 물질이 polymer에 접촉될 때, polymer의 작용기가 입자의 표면에 흡착되고 잔여하는 작용기는 수중에 남게 된다. 만약 다른 콜로이드 물질이 polymer의 비어 있는 작용기에 흡착이 일어날 경우 polymer는 내부 입자의 가교를 형성한다. 따라서 polymer는 전기적인 2중층의 불안정화 외에 충분히 긴 가교를 이룰 수 있는 polymer이어야 할 것이다. 하지만 과도한 polymer에 의한 흡착은 수중에서 재 안정화를 야기할 수가 있다. 칼슘과 같은 이온은 polymer 연결에 작용하는 연결작용기로서 입자사이의 가교작용에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Black, 1965).

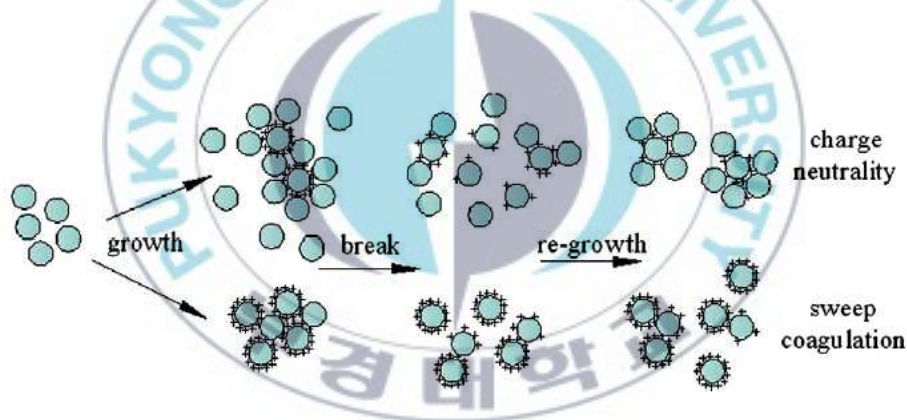


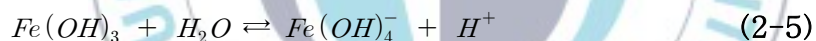
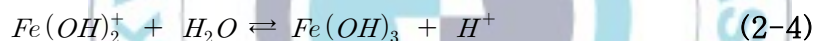
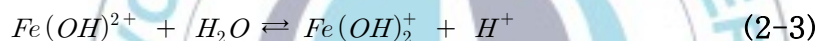
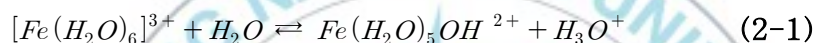
Fig. 2.3 Mechanism of flocs formation, breakage and re-growth in charge neutrality and sweep coagulation.

응집은 수중의 현탁고형물 입자가 응집제와 반응하여 표면전하를 중화하여 불안정화된 입자들을 서로 뭉치게 하거나 흡착 또는 침전물형성 (precipitation)에 의해 용존성 유기물질의 제거가 효과적으로 이루어지도록 하는데 사용되고 있다. 응집공정은 입자들을 불안정화시키기 위한 급속혼화과정(coagulation)과 floc의 크기를 증가시키기 위한 완속혼합과정

(flocculation)이 있다. 급속혼화의 목적은 응집제를 처리수 내에 단시간에 골고루 분산시키기 위한 것으로 응집제를 사용함에 있어 효과적인 급속혼화는 매우 중요한 단계이다.

2.3.2 Fe(III)의 가수분해와 침전

Fe^{3+} 에 대한 가수분해는 수중에서 가수분해되어 생성되는 Fe^{3+} 이온의 산 또는 염기와의 ligand 치환반응으로 이루어진다. Monomeric Fe(III) 가수분해 종만을 고려한 경우에 있어서 가수분해는 다음의 식 (2-1)~(2-5)과 같이 단계적인 반응으로 나타남을 볼 수 있다.



식 (2-1)~(2-5)의 가수분해 반응은 산-염기 반응으로서 용액의 pH에 의하여 여러 화학종의 분포에 영향이 미치게 된다. 일반적으로 가수분해된 종의 분율은 pH가 증가할수록 증가한다.

Table 2.3은 가수분해되어 생성되는 Fe(III) 종에 관한 가수분해 평형상수를 나타낸 것으로서 Fe(III) 수산화 착화합물의 형성에 따라 H^+ 이온이 유리됨을 알 수 있다. 이들 평형상수를 이용하여 Fe(III) 용해도 곡선을 Fig. 2.4와 같이 나타낼 수 있다.

Table 2.3 Hydroxocomplex formation constants for Fe(III) at 25°C (Flynn, 1984)

Reaction	log K (25°C)
(1) $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	- 2.2
(2) $\text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_2^+ + \text{H}^+$	- 3.5
(3) $\text{Fe(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_3 + \text{H}^+$	- 6.0
(4) $\text{Fe(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_4^- + \text{H}^+$	- 10.0
(5) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	- 2.9
(6) $3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	- 6.3
(7) $\text{Fe(OH)}_3(\text{am}) = \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	- 38.7(estimated)
(8) $\alpha\text{-FeO(OH)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	- 41.7

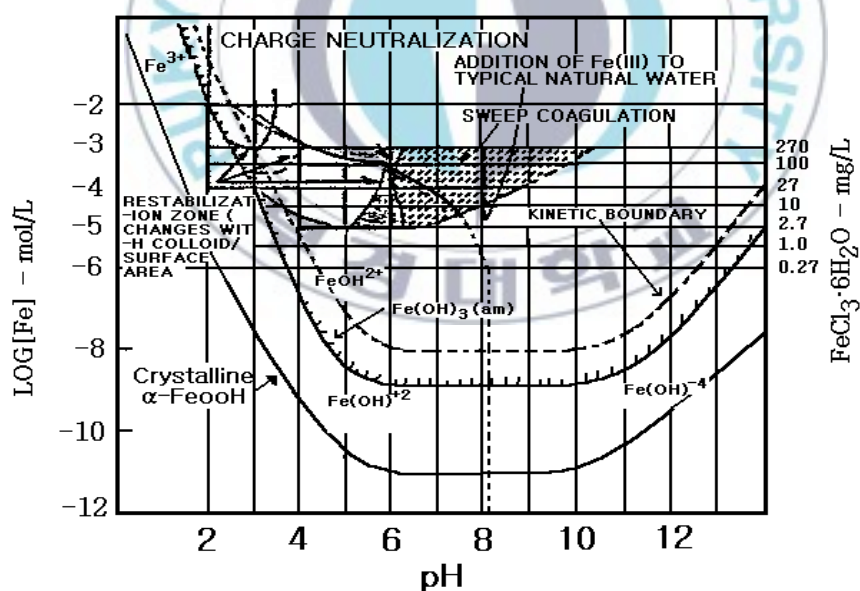
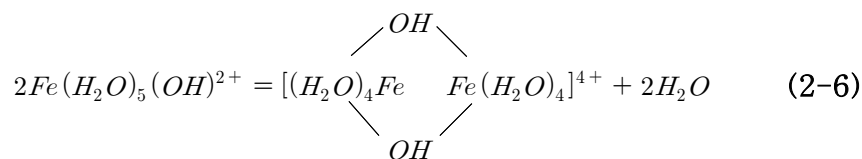


Fig. 2.4 Solubility of Fe(III). Thermodynamic data from Table 2.1. Curve denotes base titration of 6.26×10^{-2} M Fe(III) solution.

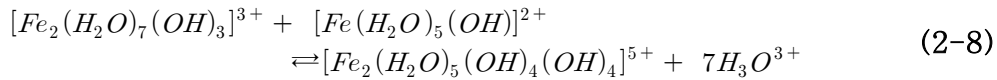
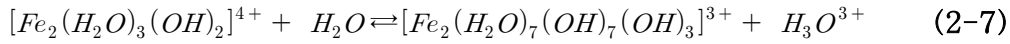
Fig. 2.4에서와 같이 2개의 Fe(III) 용해도 곡선으로 도식화할 수 있는데 아랫부분의 곡선은 α -FeOOH(goethite, $\log K=-41.7$)로서 평형상태에서의 용해도 곡선을, 그리고 윗부분의 곡선은 침전성의 비결정형 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (am) ($\log K=-38.7$) 으로서 평형상태에서의 용해도 곡선을 나타낸 것이다. 높은 pH ($\text{pH}>10$) 의 평형상태에서 주를 이루고 있는 용해성 종은 $\text{Fe}(\text{OH})_4^{4-}$ 와 같은 monomeric 음이온성 고형물이다. 그리고 낮은 pH ($\text{pH}<6$) 의 경우에는 Fe^{3+} 와 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 같은 양이온성의 monomer가 주된 용해성종으로 나타난다. 또한 pH 8 정도에서 Fe(III)의 용해도가 가장 낮게 나타남을 알 수 있다. pH 3 부근에서 10^{-4} M의 Fe(III) 용액은 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (am)를 이룰 수 있다. 그러므로 Fe(III) 가 Al(III) 보다 더 강산이고 덜 용해됨을 알 수 있다.

$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ 와 같은 polynuclear 가수분해 종은 높은 전하를 가져 입자와 물의 경계면에서 흡착된다. Stumm과 O'Melia (1968)는 polynuclear 생성물은 화학 평형종이 아니라, 평형으로의 금속 수산화물로 변하는 중간 생성물이라 하였으며, polynuclear 종은 mononuclear 종과 보다 반응이 느리게 진행되고 어떤 조건에서는 긴 시간동안 용액 내에 존재하게 된다. Stumm과 Morgan (1981)에 의하면 polynuclear 가수분해종의 생성은 일반적으로 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 와 같은 가수분해 종으로 농축에 의한 dimer로서 고려될 수 있으며 즉, 식 (2-6)과 같이 표현될 수 있다.



여기서 금속이온은 두 개의 hydroxo bridge 에 의해 결합이 되고, dimer는 추가적인 수산화 반응이 일어나 많은 수산기를 제공하고 많은 가교를

형성할 수 있다.



OH⁻ 기를 가진 배위결합으로 이온들 사이의 반발력은 감소하며, 따라서 Fe(III)중 전하가 감소되어 polymerization은 증가한다(Stumm and Morgan, 1962). 이와 같은 가수분해와 농축 반응을 금속 수산화물의 관점에서 살펴보면 과포화 조건하에서 콜로이드성 수산화 polymer를 형성하고 최종적으로는 침전물이 형성하게 된다(Stumm and Morgan, 1981).

Polynuclear 가수분해중은 수산화 고형물로 천천히 변하는 동역학적인 중간생성물로 형성된다. 즉, 고형물의 형성은 polynuclear 착화합물 형성에 있어 마지막 단계로 여겨지며, 다음의 세 단계로 고형물이 형성된다(Snoeyink and Jenkins, 1980).

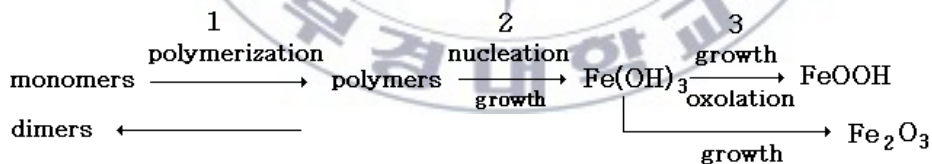


Fig. 2.5 Scheme of hydrolysis-precipitation process (Dousma *et al.*, 1979).

- (1) 핵형성(nucleation) - 매우 작은 입자로 이온의 압축
- (2) 결정의 성장(crystal growth) - 결정이 핵 위의 고형성 이온의 침전으로 형성

(3) 응결작용과 숙성 - 결정 구조 변화로 더 안정된 상태로 고형물의 추가적 형성

Dousma 등 (1979)은 산성의 수용액에서 고형성 Fe(III) 산화물의 형성을 Fig. 2.5과 같이 가수분해-침전 과정으로 설명하였다. 과포화된 Fe(III) 용액에 형성된 고형물은 입자의 구성, 형태, 크기에 따라 차이가 난다. 초기 Fe(III)의 농도, 음이온의 특성, 이온세기, pH, 온도와 숙성시간 등의 인자들은 가수분해반응에 따른 가수분해 생성물의 종 변화를 유발하며, 형성된 최종 생성물의 특성에도 영향을 준다(van de Woude and de Bruyn, 1983).

2.3.3 Ferric chloride 와 alum의 비교

Al(III) 와 Fe(III) 응집제의 응집 기작을 비교하기 위해 용액 내에서의 Fe(III) 과 Al(III) 화학변화에 대한 차이를 염두에 두어야 한다. 이러한 비교를 위해 Johnson 과 Amirtharajah(1983), Amirtharajah와 Mills(1982)는 FeCl₃와 alum에 대한 각각의 응집도표를 Fig. 2.6에 나타내었다.

Figure 2.6은 응집이 발생할 때 예견되는 화학적 조건을 일반화한 것으로 응집의 예측에 유용한 도구이다. Figure 2.7에서 보는 바와 같이 FeCl₃에 대한 sweep coagulation 지역이 alum에 대한 지역보다 더 넓고, FeCl₃는 alum이 재안정화되는 지역에서 효과적이다. 반면, Johnson 과 Amirtharajah (1983) 는 효과의 측면에서 용액 내 금속이온이 독립적인 경우, 무게를 기초로 한 비교가 비슷할 때의 두 응집제에 대한 효과를 지적하였다.

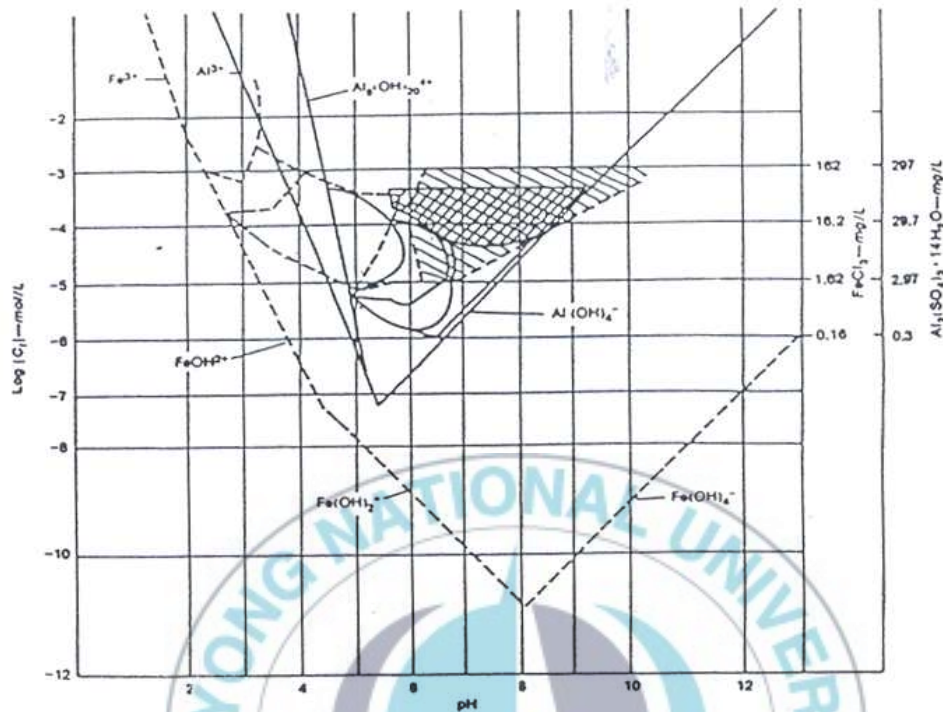


Fig. 2.6 Ferric chloride and alum coagulation diagram (hatched areas represent sweep floc zones for ferric chloride (III) and alum (III)) (Adapted from Johnson and Amirthara, 1983).

Kerslake *et al.* (1946) 와 Huston (1946) 은 Fe(III) 염이 alum보다 더 빠르게 floc을 형성하고, 조밀하고 더 빠르게 floc을 침전시키며, 특히 겨울철에 더 우수하다고 지적하였으며, ferric floc은 높은 pH에서도 다시 용해되지 않는다. 그러므로, Fe(III) 염은 알칼리 범위의 경도, 색도, 탁도가 있는 물의 처리를 위해 사용되고 특히, 연수화 공정의 물에 장점을 가지고 있다 (Kerslake *et al.*, 1946). 색을 유발하는 유기성 물질의 응집에 관한 연구에서, Black *et al.* (1963)은 ferric sulfate가 alum보다 색도제거에 효과적이라는 것을 발견했으며 이 floc들은 무겁고, 단단하여 침전과 필터가 잘 이루어진다고 하였다.

응집에 있어 온도 영향은 중요한 요소라고 보고되었는데, 낮은 온도일수록 탁도 제거효과는 급속하게 떨어진다. Morris and Knocke (1984)는 응집에 대한 온도(1, 5, 23 °C)의 영향에 대한 연구를 실시하였는데, 응집제로서 alum을 사용하였을 때 응집 시스템에 온도가 큰 영향을 준다고 결론 내렸다. 또한 Hanson and Cleasby (1990)는 온도의 영향(5, 20 °C), 탁도의 정도, impeller의 기하학을 포함한 모든 조건에서 Fe floc보다 alum floc이 매우 약하다는 것을 지적하였다. Qureshi 와 Malmberg (1985) 은 Minneapolis 의 처리수로 잔류 Al(III)을 감소시키는 방법을 찾기 위해서 plant-scale의 연구를 수행하였는데, 그들은 alum의 역할을 대체하기 위한 가장 좋은 응집제가 FeCl₃라고 제시하였다. 왜냐하면 FeCl₃가 무게를 기준으로 했을 시 alum 주입량의 절반보다 더 적고, 잔류 Al과 유출수의 탁도가 매우 낮은 반면 필터의 사용 길이가 두 배가 된다고 하였다.

2.3.4 Electrical double layer

전기 이중층 이론은 비슷한 전하를 띤 입자들 사이에서 정전기적 반발력에 기초를 둔 것으로, 입자와 반대되는 이온들이 증가하게 되면 입자의 분산층 (diffuser layer) 주위에 이들이 모여들게 되고 정전기적 반발력은 감소되어 분산층은 압축되어진다. 정전기적 반발력이 감소되어짐으로써 입자의 표면전위차는 감소하게 되고 상대적으로 van der Waals 인력이 강하게 작용하여 입자들은 서로 접근하여 뭉쳐지게 된다(Amirtharajah and O'Melia, 1990).

이러한 이중층 압축에 의해 이루어지는 불안정화 과정은 NaCl과 같은 간단한 전해질을 가해줌으로서 일어날 수 있는데 이중층을 압축시키기 위해 사용되는 금속염의 전하수에 따라 그 효율은 Schultz-Hardy법칙에 따라 아래와 같이 달라진다.

$$CCC \propto \frac{1}{(\text{charge})^6} \quad (\text{CCC: critical coagulation concentration})$$

$$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} \rightarrow 1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 100 : 1.6 : 0.14$$

해수의 경우 Na^+ , Ca^{2+} 등의 많은 전해질을 함유하고 있어 입자표면의 stern layer가 강하게 차폐(shielding)되어 이중층의 두께가 얇다. 그리하여 입자간의 거리가 가까워지고 그로 인해 상호 인력이 작용하여 담수보다 일 반적으로 적은 양의 응집제 주입량으로도 floc이 성장할 수 있다.

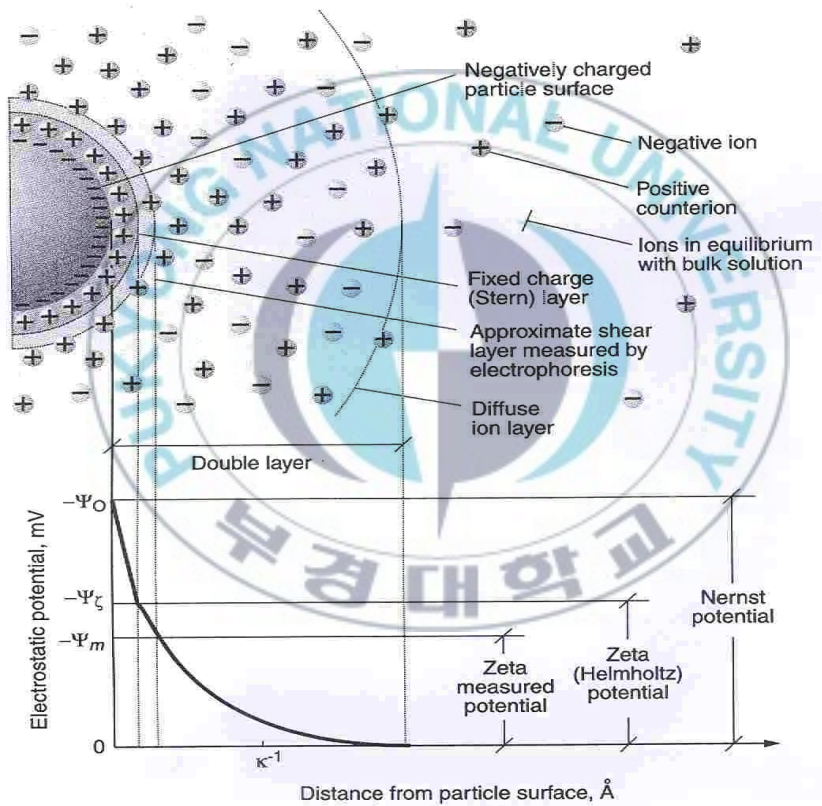


Fig. 2.7 Structure of the electrical double layer.

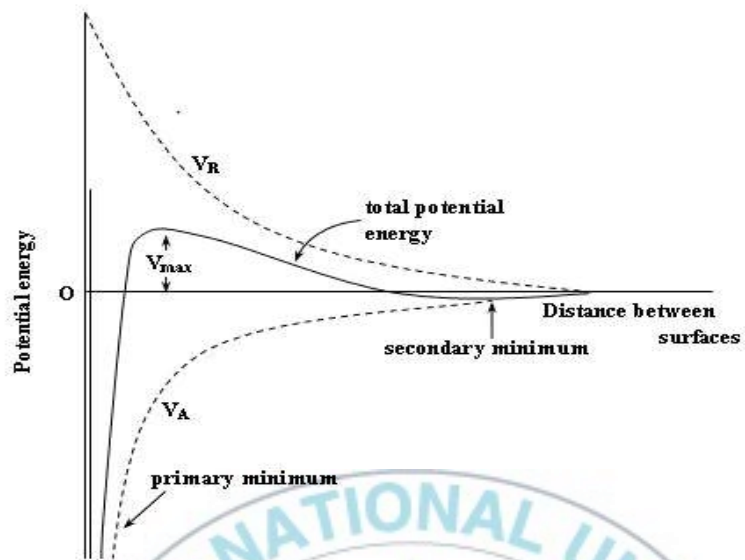


Fig. 2.8 Potential energy diagram for the interaction of particle.

2.4 여과공정의 특성

2.4.1 여과 mechanism

급속여과에서의 현탁물질 제거 메커니즘은 매우 복잡하다. 이러한 메커니즘은 용액의 화학적 특성, 입자의 크기, 매디아와 현탁액의 물리·화학적 특성과 입자의 불안정화 등에 의존한다. 특히 비교적 큰 입자들은 간단하게 거름작용 (straining) 에 의해서 제거되지만 미세 입자들은 transport mechanism 이나 attachment mechanism 에 의해 제거된다. Fig. 2.9은 원형의 여재에서 transport mechanism에 의한 입자제거 메커니즘을 나타낸 것이다. 그림과 같이 수중의 입자는 중력이나 수류에 의해 이동하다가 여재에 포획되어 제거되어 지는데, 이러한 작용의 세부적인 내용은 거름작용 (straining), 차단작용 (interception), 브라운운동에 의한 확산작용 (brownian diffusion), 유체역학의 방해 (hydrodynamic retardation) 가 있으며, 이러한 각각의 작용들에 의해 입자가 제거된다 (Letterman, 1991). 이러한 transport mechanism 의 세부적인 과정은 다음과 같이 발생되어진다 (Letterman, 1991).

1) Straining

Straining 현상은 공극을 따라 흐르는 과정에서 유체중의 입자가 여재의 공극보다 클 경우 여재에 걸려서 제거되는 것으로 여재입자에 대한 부유입자의 입경비율이 0.2 이상일 때 발생된다(Herzig *et al.*, 1970). Straining 현상은 물리적인 여과의 방법으로 여재에 입자가 달라붙을수록 공극이 좁아지게 되며 더욱 작은 입자까지도 거를 수 있게 된다. 하지만 그에 따른 수두 증가로 인한 에너지 손실도 커진다는 단점이 있다.

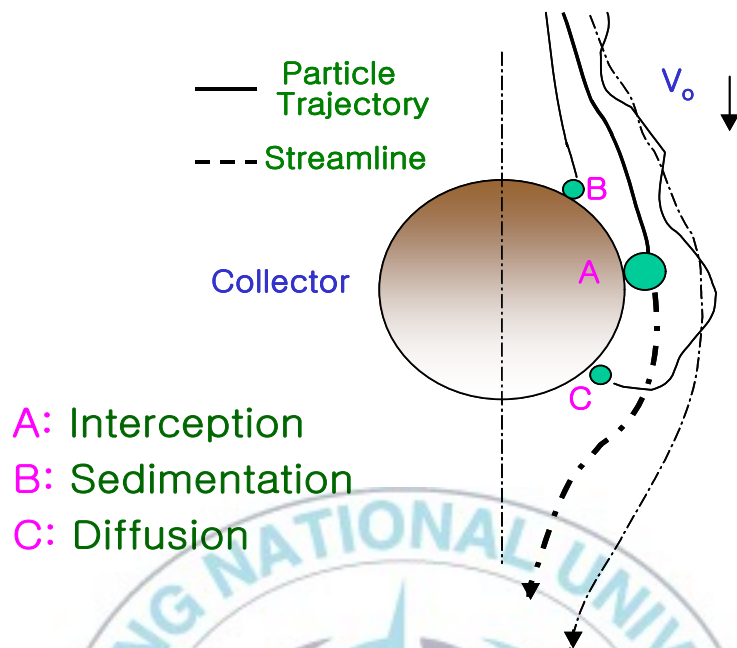


Fig. 2.9 Modes of action of the basic transport mechanisms(Montgomery, 1985).

2) Interception

차단 (Interception) 에 의한 입자의 제거는 입자가 유체의 흐름에 따라 이동하다가 여재의 표면에 도달하여 접촉함으로써 이루어진다. 여재의 크기보다 제거되는 입자의 크기가 더 클 때 여재에 의한 차단이 더 많이 일어나는 경향이 있다.

3) Sedimentation

중력에 의한 결과로서 입자의 밀도가 액체보다 큰 경우 침전이 일어나게 되며, 침전속도는 입자의 크기, 형상, 질량에 따라 좌우된다. 입자의 침전속도가 유체의 간극속도보다 현저하게 클 경우 유체의 궤적을 가로질러 여재의 표면에 침적되게 된다. 작은 밀도를 가진 큰 입자들에 있어서 차단과 침전은 입자의 제거에 있어 모두 중요하며, 입자의 밀도가 증가할수록 침

전이 지배적이게 된다.

4) Brownian diffusion

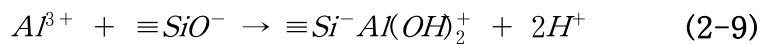
미세크기 입자(바이러스 등)의 여재표면으로의 이동은 대개 브라운 운동에 의해 이루어진다. 브라운 운동은 콜로이드 입자가 유체의 분자와 충돌에 의해 발생하며, 일정하며 작은 규모로 일어나는 무작위적인 운동이다. 브라운 운동에 의해 움직이는 미세입자가 여재와 닿게 되면 여재표면에 아무렇게 붙게 된다. 이 메커니즘에 의한 입자의 전달율은 액체의 온도가 증가할수록 입자의 크기가 작을수록 증가한다.

Hydrodynamic retardation

여재표면의 근처에 있는 입자에서, 입자와 여재사이로 유체는 흘러가게 된다. 이 유체의 운동은 입자들 사이로 천천히 접근하며, 입자의 회전을 유발시킨다. 이러한 현상을 유체역학적 방해 (hydrodynamic retardation) 라 하며, 이는 부유물질의 크기, 여재의 크기, 점성증가와 같은 인자에 따라 증가하게 된다.

또한 attachment mechanism 은 입자의 표면-상호작용력이 지배적인데, 이는 앞서 응집이론과 마찬가지로 입자의 이중층 반발력과 반데르발스 힘에 의한 상호작용으로 나타낼 수 있으며, 응집제 주입에 의한 입자의 반발력을 감소시킴으로서 여재의 표면에 입자가 부착되어 제거되는 현상이다. 이러한 이중층 압축 이론은 비슷한 전하를 띤 입자사이들 사이에서 정전기적 반발력에 기초를 둔 것으로, 반대 전하를 띤 이온이 입자사이를 둘러쌀 때 정전기적 반발력이 감소되어진다. 일정한 농도를 가진 이온에 의해 이중층은 이론적으로 인력으로 인해 입자들을 결합시킬 수 있는 정도까지 압축되어 질 수 있다. 즉, 수용액내의 전해질 농도가 높으면 입자를 둘러싸고 있는 분산층의 반대이온 농도가 높아지게 되어 정전기적인 중화를 유지하기 위하여 분산층의 두께가 감소하게 된다 (Amirtharajah and O'Melia, 1990). 이러한 이유로 비슷한 크기의 콜로이드 입자사이에 존재하는 반발

력의 범위는 감소하게 되고, 입자간 Van der Waals 인력이 강하게 작용하여 정전기적 안정화 상태가 사라지게 된다. 특히 이러한 입자의 전하중화는 응집과 여과에서 중요한 메커니즘으로 작용하는데, 예를 들면 음전하의 표면 영역을 가진 silica 입자($\equiv\text{SiO}^-$)에 대하여 가수분해-흡착 반응은 식 (2-9)와 같이 표현할 수가 있다.



식 (2-1)에서 양전하의 Al(III) 가수분해 생성물과 결합된 silica의 전체적인 전하는 +1이 된다. Al(III)염으로 처리한 후의 silica 입자는 전체 표면의 전하가 0이 되고, 현탁액에서의 입자들은 표면전하중화의 mechanism에 의해 불안정화되어 silica 표면에 쉽게 부착되어 질 것이다.

한편 Tchobanoglous 와 Eliassen (1970)은 여과를 통한 부유물질의 주 제거 메커니즘은 straining이라고 하였으며, 이외도 비교적 적은 영향을 미치는 차단과 흡착 등의 메커니즘도 있다고 하였다.

2.4.2 직접여과 공정

직접여과공정은 재래식 수처리 공정에서 침전지를 제외한 급속혼화, 완속혼합, 여과공정으로 이루어져 있다. 직접여과공정은 동일한 수질의 처리 측면에서 재래식 방법에 의한 처리보다 이점이 많은데, 재래식 공정에서는 플러를 침전시키기 위해 비교적 큰 플러를 요구하지만 직접여과에서는 여과 가능한 작고 단단한 pinpoint 크기의 플러를 형성함으로써 목표하는 수질을 얻을 수 있다 (Letterman, 1999).

따라서 직접여과공정을 적용하는 가장 큰 이유는 재래식 처리공정에 비해 침전지를 사용하지 않으므로 부지비용의 절감과 함께 적은 응집제 투입량으로 화학약품의 비용의 절감과 이로 인한 슬러지 발생이 적다는 점을 들 수 있다. 하지만 이러한 장점에 비해 몇 가지 단점도 있다. 먼저 높은 탁도의 원수가 갑자기 유입 시 이에 대응하는 운전조작이 어려운데, 이는 계절

적인 요인으로 인하여 발생하는 갑작스런 원수의 수질의 변동에 대응 할 수 있는 시간이 짧기 때문이다. 또한 침전지를 거쳐 여과에 이르는 재래식 공정에 비하여 급격한 수두손실의 증가와 탁도 누출 (breakthrough) 이 빨리 일어나는 문제점도 지적되고 있다.

직접여과의 초기 단위공정은 급속혼화에서 응집제에 의한 콜로이드의 전하 불안정화를 이루는 것이다. 직접여과의 성패는 전체 공정 중에서 급속 혼화공정에서 결정된다고 많은 연구자들에 의해 보고되었다. 특히 Kawamura (1976) 는 응집에서 가장 중요한 인자는 응집보조제를 사용하였을 때와 그렇지 않을 때에 따른 적절한 무기 응집제의 주입량이라고 보고하였다. 또한 그는 무기응집제의 선택이 매우 중요하며, 특히 alum 은 가장 효율적이고, 경제적이며 또한 조작성이 간단한 응집제 중의 하나라고 보고하였다. Alum 을 이용한 응집에 있어서 영향인자로써 alum 의 농도와 혼화정도, 입자의 크기 및 특성과 수온, pH, 염의 농도가 있다. Alum을 이용하여 응집 시, 응집제 주입량 증가에 따른 빠른 탁도과과가 나타나는데, Kawamura (1976) 는 응집보조제인 폴리머를 사용함에 따라 무기응집제의 사용량을 줄여 이러한 문제를 해결할 수 있다고 하였으며, 더불어 슬러지의 탈수성까지 개선시킬 수 있다고 보고하였다. 하지만 Weber (1972) 는 저탁도에서의 원수는 폴리머와 응집이 어렵다고 하였는데, 이는 입자의 부족으로 인해 입자 간을 가교하기 위한 입자-폴리머간의 가교작용이 어렵기 때문으로 보고하고 있다. Kawamura (1976), Rickmond (1976), Morrow and Rausch (1974) 등과 같은 몇몇 연구자들은 응집제로서 폴리머의 사용과 응집보조제, 여과보조제의 사용에 대해 논의하였다. 일반적으로 양이온성 폴리머는 일차 응집제와 응집보조제로 이용되는 반면 비이온성과 음이온성 폴리머는 응집보조제와 여과보조제로 사용되어진다. 또한 직접여과에서 이러한 여과보조제의 사용은 terminal head loss에 도달하기 전에 탁도의 과과를 막아주는 작용을 한다 (Rickmond, 1976).

한편 직접여과공정에 있어서 완속교반, 즉 응결지의 필요성에 대한 의견이 많은데, Culp (1978) 에 의하면 응결공정은 후속공정인 여과공정에 영

향을 미치지 않으므로 설치하지 않는 것이 좋다고 보고한 바가 있다. 하지만 Treweek (1979) 는 더 높은 수질의 처리수를 얻기 위해서는 응결지가 필요하다고 제시하였다. 직접여과를 위해 적합한 응결시간에 대해서도 다양한 연구가 진행되었다. Hutchison (1976) 은 응결시간이 4-5분 이상일 때는 탁도의 파과가 일어날 가능성이 크다고 보고하였으며, Sweeney 와 Prendiville (1974) 는 추운 날씨에는 30분, 더운 날씨에는 10분의 응결시간이 필요하다고 보고하였다. Hutchison (1976) 과 Hutchison *et al.*(1974) 는 여과 후 발생하는 after floc의 형성을 막기 위해서는 응결시간이 3.5분보다 커야 하며, 탁도의 파과와 빠른 수두손실의 증가를 예방하기 위해서는 응결시간을 10분 이하로 하여한다고 보고하였다. 또한 그들은 3.3 °C 이하의 수온에서 after floc의 발생을 방지하기 위해서는 10분 이상의 응결시간이 필요하다고 하였다. Tate *et al.* (1977) 는 13분에서 26분으로 응결시간을 증가하였지만 수질의 개선은 없었다고 보고하였으며, 이때 수온은 9 °C로 유지하였다. 한편 직접여과공정을 위한 완속혼합조에 대한 적절한 설계인자는 설정되어 있는 바가 없다 (AWWA, 1980). Cleasby (1990) 에 의하면 지표수의 직접여과를 위한 평균 완속교반시간은 10분 이내, 혼화강도 (Gt) 는 10,000~25,000에서 가장 좋은 여과효율을 얻을 수 있다고 하였다. 하지만 여전히 완속혼합 공정에 대한 이론적인 이해의 불충분으로 설계에 따른 적용이 효과적으로 이루어지지 못하고 있는 실정이다. 예를 들어 최적의 혼합조건을 설정 하였다 하더라도 유입수의 부유물질 농도와 이때 사용되는 응집제와 응집보조제의 농도 및 종류에 따라 처리효율은 달라지기 때문이다. 이러한 이유로 Cleasby (1990b) 는 직접여과를 위한 완속혼합지의 설계는 신중한 설계 계획에 따라 유연하게 혼화강도와 혼합시간을 설정하여야 한다고 하였다.

몇몇 연구자들에 따르면 여과조 내에서 부유성 입자들의 제거는 적어도 두 단계 (transport step과 attachment step) 와 관계가 있다. 입자의 transport 은 기초적인 물리-수리학적 과정이며, 입자의 attachment 는 크게 화학적 과정으로 볼 수 있다. Adin *et al.* (1979) 는 4가지 물리적 메커

니즘인 중력침강, 차단, 분산, 순환에 의해 여과 공극내에서 입자의 transport 메커니즘이 일어난다고 하였다.

2.4.3 역세척 공정

여과공정에서 역세척은 여재 내에 역류되어 있던 탁질을 제거하기 위한 공정으로 효율적인 여과지 운영을 위한 중요한 인자 중의 하나이다. 급속 모래여과지에서 역세척은 여과지 손실수두가 설정된 최대허용손실수두에 도달하거나 설정된 여과지속시간이 경과하였을 때 또는 탁도의 파과시점에 도달하였을 때 실시한다(Camp, 1969). 일반적으로 역세척 효율에 영향을 미치는 기본적인 요소로는 역세척 속도, 여재의 크기, 형상 및 비중 그리고 원수의 수질 및 수온, 응집제의 사용여부 등이 있다. 특히 높은 역세척 효율을 얻기 위해서는 최대의 수류전단력(hydrodynamic shear forces)이 요구되며, 이러한 수류전단력을 얻기 위해서는 적정의 공극률이 필요하다. 일반적으로 최적의 공극률은 역세척 속도가 해당 여재에 대한 최소유동화속도(minimum fluidization velocity) 이상이 되어야 한다. 따라서 최소유동화속도는 역세척 속도를 결정하는 기준이 되며, 공기 역세척을 병행하는 경우에는 공기의 주입률이 물의 최소유동화속도를 기준으로 선정되므로 최소유동화속도는 역세척 공정의 설계 및 운영에 매우 중요한 인자이다.

Cleasby et al.(1981)은 전체 여층의 유동화를 이루기 위해 여재의 직경으로 d_{90} 을 사용하는 한편, 식 (2-22)를 사용하여 거친 입자($d=1.006\sim3.66$ mm)에 대한 최소유동화속도를 계산하여 역세척에 적용하였으나, 계산된 최소유동화속도로는 전체 여재층을 유동화시킬 수 없었다. 따라서 그들은 30%의 안전인자를 고려하여 최소유동화속도를 $1.3V_{mf}$ 로 제시하였다. 역세척 효율은 실제 여재가 최소유동화상태 이상으로 여재 팽창률이 20~30% 정도일 때 우수한 것으로 알려져 있다(Cullen and Letterman, 1985). 한편 역세척 방법으로는 물, 공기+물, 표면 물세척+공기+물 등의 방법을 이용하고 있으며, 특히 유럽에서 많이 사용되는 공기+물의 역세척은 공기를 사용함으로써 역세척수의 절감과 역세척 효율이 증대되는 효과를 얻을 수 있

다. 이러한 공기와 물을 병용하여 역세척할 때 여상에서 탁질이 제거되는 mechanism으로 collapse-pulsing 현상이 있다(Amirtharajah, 1984; Kawamura, 1991). 최근 Amirtharajah et al.(1991b)은 pilot plant를 이용한 연구에서 collapse-pulsing condition이 여재의 최적조건과 관련이 있음을 발견하였다.

이중여재 및 다층여재의 경우 역세척 후 여재와 여재 층간에서 혼합(inter mixing)이 발생할 수 있는데 이러한 혼합층은 수류의 흐름을 방해하여 수두손실을 증가시키는 요인이 된다. 이러한 intermixing은 빠른 역세척 속도에 의해 발생되는데, 이는 빠른 유속으로 여재가 혼합되기 때문이며, 이를 예방하기 위해서는 역세척 속도를 천천히 감소시켜야 한다(Letterman, 1999). 또한 여재의 크기와 밀도에 따라 intermixing 정도가 달라지기 때문에 intermixing을 예방하기 위해서는 기본적으로 여재간의 밀도와 크기가 고려되어야 한다.



2.5 역삼투(Reverse Osmosis: RO)

2.5.1 역삼투: 기본원리

RO막은 표면에 뚜렷한 공극을 가지고 있지 않으며 상업적으로 이용 가능한 RO막 종류는 오직 하나 뿐이다. 거미줄 같은 구조로 층을 이룬 형태의 RO막의 고분자 물질을 통해 용매(물)는 이러한 구불구불한 길(tortuous pathway)을 따라 투과면에 도달한다. RO막은 1가 이온들과 같은 가장 작은 오염물질들도 차단할 수 있으나 NF, UF 그리고 MF를 포함한 다른 막들은 Fig. 2.10에 나타내어진 바와 같이 증가하는 크기의 물질들을 제거하기 위해 설계되어 진다. UF와 NF의 일반적인 MWCO 범위는 각각 2,000-500,000 Da와 250-2,000 Da이다. MF는 보통 눈에 보이는 공극 크기 (0.05-10 mm) 또는 막의 차단(mm 단위의 명확한 크기의 90% 차단율)에 의해 일반적으로 특징되어진다.

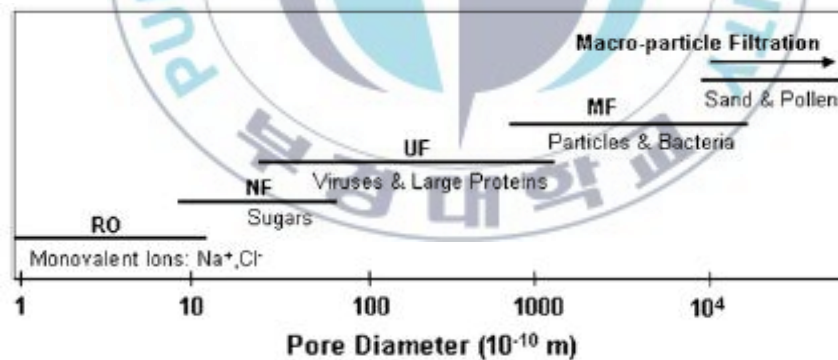


Fig. 2.10 Range of nominal pore diameters for commercially available membranes (Perry and green, 1997).

막 여과공정은 전량여과(dead-end) 또는 십자류 흐름여과(crossflow

filtration)로 사용되어 질수 있다. RO막은 일반적으로 십자류 흐름 여과방식으로 작동되어지며 대부분 spiral wound 모듈로 구성되며 이 모듈의 막시트는 내부 튜브를 둘러싸서 투과수를 모은다(Baker, 2004). 대부분의 막은 공극 흐름을 통해 여과되어지는데 그 유체는 정수압에 의해 강제적으로 투과된다. 유체 흐름은 보통 막의 다공성에 의존하며 막을 통과하는 유체의 flux는 확산에 의해서도 발생할 수 있다. 공극 흐름과 확산에 기인하는 유체 이동의 일반적인 관계식은 다음과 같이 표현 할 수 있다.

$$N_{Ax} = \frac{p_A k}{\mu} \frac{d_p}{d_x} - D_{AB} \frac{d_{pA}}{d_x} \quad (2-10)$$

여기서 N_{Ax} 는 막 표면에 수직방향으로 작용하는 물질 A의 투과 속도(mass flux)이며, p_A 는 A의 물질 밀도(mass density), k 는 투과능(permeability), μ 는 점도(viscosity), d_p/d_x 는 막표면에 수직에 수직의 압력경사 그리고 D_{AB} 는 B(막)에서 A의 확산을 위한 이분확산계수(binary diffusion coefficient)이다. MF와 UF막에 대한 확산항(diffusion term)은 전달항(convection term)에 비교해서 무시할 수 있다. NF막을 통한 용매의 이동은 대류흐름(convective flow)과 확산 모두 발생한다(Bowen and Welfoot, 2002; Otero et al., 2008). 반면 최근 연구에서는 NF막을 통한 용질의 전달은 확산에 의해 우선적으로 조절된다고 알려졌다(Kedem and Freger, 2008). 그러나 RO막을 통한 전달(transport)은 공급 흐름을 위한 open channel이 존재하지 않으므로 확산에 의해 조절되고 RO 이동 메커니즘은 용액-확산이라고 칭해진다(Lonsdale et al., 1965; Merten, 1963; Paul, 1972, 2004; Wijmans and Baker, 1995). 용액-확산 모델에서 RO막을 가로질러 전달되는 용매는 다음과 같은 세 가지 단계로 일어난다. ① 막 표면으로의 흡착, ② 막 두께를 통한 확산 그리고 ③ 막 투과 표면으로 부터 배출로 나누어질 수 있다. 막 표면위로 물 분자가 흡착 되면 막 전역에 걸친 물의 농도 경사는 물의 투과면으로 물 분자가 농도경사가 낮은 쪽으로

확산한다. 물 분자가 막으로부터 탈리되고 생산수의 일부가 된다. RO막을 통한 물질 전달에 대한 용액 확산 모델의 현상과 설명은 다른 곳에서도 찾을 수 있다(Lonsdale et al., 1965; Paul, 2004). RO막은 용액의 삼투압 보다 큰 정압으로의 도달에 의해 작동된다. 압력에서 실제적인 차이는 농도 경사에 의해 일어나는(chemical potential difference라고도 함) 자연적인 삼투 방향의 반대 압력에(높은 농도에서 낮은 농도로 물 분자의 이동)의해 용액이 막을 통과하려는 추진력을 얻기 때문인데, 염은 막 유입부에 농축되고 남아있게 된다. 동일 막에서 염의 이동은 염의 농도 및 온도와 함께 증가하며 RO막을 통한 물질 전달은 다음 식으로 설명되어진다.

$$N_A = L(\Delta p - \Delta \pi) \quad (2-11)$$

여기서, N_A 는 막을 통한 용액의 flux, L 는 투과계수, Δp 는 막의 투과압력 차 그리고 $\Delta \pi$ 는 공급수와 생산수 사이의 삼투압 차이이다. 삼투압 π 는 용액 농도와 온도에 의존한다. 열역학 적으로 이상적인 용액에 대한 관계식은 다음과 같이 설명될 수 있다.

$$\pi = CRT \quad (2-12)$$

여기서, C 는 이온농도(molar units), R 는 이상 기체 상수, T 는 작동 온도이다. 투과 계수 L 는 막의 특성에 의존하고 다음과 같이 설명되어진다(Wijmans and Baker, 1995).

$$L = \frac{DSV}{RTl} \quad (2-13)$$

여기서 D 는 물의 확산율, S 는 물의 용해도, V 는 물 분몰랄 부피, R 는 이상기체상수, T 는 운전온도 그리고 l 은 membrane 두께이다. L 의 정의는

RO막을 가로지르는 물 전달의 용액-확산 모델에 기초한다(Bird et al., 2002).

해수의 삼투압은 일반적으로 2,300-2,600 kPa 이고 2,500 kPa까지 높아질 수 있다(Perry and Green, 1997; Sagle and Freeman, 2004). 기수의 삼투압은 해수보다는 더 작다; 2,000-5,000 mg/L 농도 범위, 삼투압 범위 100-300 kPa(Sagle and Freeman, 2004). 이 농도에서 삼투압 π 는 회수율 R_w 와 관련있다(Perry and Green, 1997):

$$\pi_{concentrate} = \left(\frac{1}{1-R_w} \right) \quad (2-14)$$

삼투압을 극복하기 위한, 해수에서 공급 압력 적용 범위는 6,000-8,000 kPa이고, 그에 반하여 기수는 600-3,000kPa이다. 회수율은 RO 공정 운전의 중요한 지표다. 막 또는 전체적인 RO 시스템의 회수율은 다음과 같이 주어진다.

$$R_w = \frac{Q_p}{Q_f} \quad (2-15)$$

여기서 Q_p 는 투과수 유량, Q_f 는 공급수 유량이며 따라서 R_w 는 RO 막의 회수율이다(Rahardianto et al., 2007). RO 회수율은 35-85% 정도이며 원수 조성, 염분, 전처리, 농축수 처리 방법 그리고 최적의 에너지 설계 구성에 따라 달라진다. 회수율의 약간의 변화에도 RO 운전 비용에 상당한 영향을 미칠 수 있을 뿐만 아니라 삼투압, fouling 그리고 미네랄 scaling과 같은 한계 인자에도 영향을 끼칠 수 있다(Morenski, 1992; Wilf and Klinko, 2001). 높은 회수율을 얻기 위해선 높은 공급압력과 높은 투과 flux가 필요하다. 그러나 높은 투과 flux로 RO 모듈을 운전하게 되면 fouling에 의해 flux가 점차 감소하게 되고 flux가 감소함에도 높은 회수율을 유지하면 염

투과능이 증가하게 된다(Wilf and Klinko, 2001). RO 운전 동안 막 표면에서 용존 이온들의 축적에 의해 농도 분극 현상이 일어날 수 있다. 농도 분극은 전체 용액(bulk solution)의 염분 농도와 막 표면의 염분농도 비이다(Kim and Hoek, 2005; Song and Elimelech, 1995). 회수율이 얼마든지 간에, 농도 분극은 전체 용액의 염도를 기초로 예상되어지는 것 보다 더 막을 통한 염의 투과가 커서 일어난다. 높은 회수율에서 막 모듈이 운전될 때, 농축수 또는 막 표면을 따라 흘러나가는(십자류 흐름이기 때문에) 농축수는 더 농축된다. 그러므로 막 표면의 농도가 증가한다. 막 표면에 염분이 증가 할수록, 국부적 삼투압 또한 증가 한다. 따라서 정압과 삼투압 사이의 전체적인 압력차는 감소하며, 투과수 유량이 감소하고, 막 표면의 염분과 막을 통한 염의 전달(transport)이 증가한다. 게다가, 염 침전물과 fouling과 같은 현상은 더 높은 국부적(local) 염분 때문에 증가할 수 있다. RO 막 운전은 막을 통한 염 flux에 의해 또한 측정되어질 수 있지만 이는 염 차단(salt rejection)에 의해 더 자주 측정 된다. 염 flux는 염 농도의 함수이고, 염의 전달(salt transport)은 높은 농도에서 낮은 농도 쪽으로 발생한다. 염 flux는 다음 식으로 설명되어진다(Baker, 2004).

$$N_s = B(C_{feed} - C_{permeate}) \quad (2-16)$$

여기서, N_s 는 막을 가로지르는 염 flux, B 는 막의 특성에 의존하는 상수(water flux식에서 L 과 유사한), C_{feed} 는 공급수의 이온농도 그리고 $C_{permeate}$ 는 생산수의 이온 농도이다. B 는 식 (2-34)과 같이 설명되어진다.

$$B = \frac{D_s K_s}{l} \quad (2-17)$$

여기서 D_s 는 막을 통한 염 확산율, K_s 는 용액과 막(membrane phase) 사이의 염 분배 계수이고, l 은 막 두께이다.

막의 염 차단율(membrane salt rejection)은 전체적인 막 시스템 수행을 측정하고, 막 제조업자들은 일반적으로 이용가능한 상용 막을 위한 염 차단율을 명확하게 제시한다. RO막을 지나는 염 차단율은 일반적으로 다음과 같이 주어진다.

$$R_s = \left(1 - \frac{C_{permeate}}{C_{feed}}\right) \times 100\% \quad (2-18)$$

그러나 RO막은 일반적으로 spiral wound 구성으로 되어있으며 몇몇 막들은 가운데 튜브를 둘러싸고 스페이스(spacer; 공급수가 지나는 통로에 난류를 구성하기 위해 채워 넣는 철조망 같은 것)에 의해 분리되어있다. spiral wound element(RO막 개체 하나)에서, 공급수는 유입 시작지점부터 튜브의 끝까지 점점 농축되고 염 차단율은 다음과 같이 설명되어진다.

$$R_s = \left(1 - \left(\frac{C_{permeate}}{\frac{C_{feed} + C_{concentrate}}{2}}\right)\right) \times 100\% \quad (2-19)$$

여기서 $C_{concentrate}$ 는 농축수의 이온 농도이다(Bartels et al., 2005). 막이 전량여과방식으로 운전될 때 식(2-37)는 다음처럼 된다.

$$R_s = \left(1 - \frac{C_{permeate}}{C_{concentrate}}\right) \times 100\% \quad (2-20)$$

초기의 RO막은 높은 염 배제율을 제공하지만, 효과적인 전처리가 이루어진다 하더라도 막의 수명이 끝날 때까지(membrane life time) 계속 초기 염 차단율 유지할 수 없다. 보통 RO막의 노후는 1년간 약 10% 증가되는 염 투과율(salt passage, % = 100 - R_s)(Wilf and Klinko, 2001)과 수온,

염도, 목표 회수율 그리고 세척 방법들과 같은 염 투과율에 영향을 줄 수 있는 인자들 때문에 일어난다. 수온이 증가 할수록, 물과 염의 투과능은 증가한다. 수온의 변화는 RO 시스템 전체에 영향을 미친다. 예를 들어 30℃ 이하에서 공급수 수온의 증가는 RO 시스템의 차압을 감소시킨다(Wilf and Bartels, 2004). 하지만 수온의 증가는 수질을 악화시킬 수 있다. 온도 증가와 함께 증가하는 염분의 투과능은 물의 투과능보다 더 크게 증가하기 때문이다. 만약 투과 수질 기준을 만족하기 위해 2단계 RO(second RO stage)이 요구된다면 전력소모에 불리한 영향을 미칠 수 있다.

RO막은 전반적으로 음전하로 하전된 표면을 가지기 때문에 음전하 이온 및 분자와 반발한다(Zhao et al., 2005). 음이온들이 반발됨으로써, 막 표면 근처에는 음이온보다 양이온이 더 많이 존재한다. 이런 현상은 Donnan potential로 알려진 전기적 잠재력에 의해 일어난다 (Bartels et al., 2005; Tanninen et al., 2006).

2.5.2 RO막에서의 잔류 금속 침전 예방

RO 전처리로써 응집 공정을 사용할 시 응집제로써 Al(III) 및 Fe(III) 계통의 응집제를 선택할 수 있다. 그러나 aluminum 계통의 응집제는 RO막에 부정적인 영향을 줄 수 있다고 알려져 있다(Gabelich et al., 2002). RO막의 fouling은 대부분이 표면 오염이라고 가정할 때 응집 후 잔류하는 금속염들은 RO막의 fouling을 가속화 시킬 것이라고 예상될 수 있는데 aluminum에 대해서는 FILMTEC Tech Manual에 제시한 바가 있다. 그 내용에 따르면 aluminum silicate fouling을 방지하기 위해서는 RO 공급수 내의 aluminum 농도를 0.05 mg/L(as Al) 이하로 유지하라고 되어있다. 뿐만 아니라 Gabelich et al (2006)은 RO운전을 개선하기 위한 재래식 전처리로부터 잔류 aluminum을 조절한 연구에서도 위와 같은 농도 제한을 제시한 바 있다. 흥미로운 점은 잔류 철 농도 또한 RO 공급수내 제어되어야 할 농도가 aluminum과 동일한 농도가 제시되었는데(Voutchkov, 2010) 그

내용에 따르면 환원 형태의 철은 2 mg/L 까지도 허용이 되는 반면 산화 형태의 철은 0.05 mg/L 이하로 제어되어야 하며 초과 시 RO막 표면의 fouling을 가속화 시킨다고 하였다.

우선 FILMTEC Tech Manual에 제시된 방지 내용을 살펴보면 aluminum silicate fouling은 RO/NF 플랜트의 처음과 마지막 stage에서 찾을 수 있으며 아주 작은 양(50 ppb)일지라도 다음과 같은 인자들에 의해 운전 수행 능력이 감소하는 결과를 가져온다.

- Aluminum은 실리카(silica)와 반응한다. 낮은 실리카 농도(10 mg/L)는 aluminum silicate fouling을 발생 시킬 수 있다. 전처리 공정에서 aluminum 응집제를 사용할 때 심각한 aluminum silicate fouling 위험을 증가시킨다. 그러므로 aluminum으로 된 응집제 대신 철 응집제가 추천된다.

- Aluminum의 용해도는 pH 6.5에서 가장 낮다. floc화 공정에서 (flocculation)는 이 pH에서 운전되어야만 하며 RO/NF 시스템에서도 되도록이면 pH 7-9에서 운전되어야 한다. 칼슘 카보네이트와 같은 scale 위험을 피하기 위해서라도 낮은 pH에서 운전이 권장된다.

- Scale 오염을 피하기 위해 사용되는 antiscalant(스케일 방지제)는 철이나 aluminum 같은 금속염이 존재할시 매우 민감하기 때문에 antiscalant (종류에 대해 신중하게 선택해야 한다. 그렇지 않으면 antiscalant는 RO막에서 2차적인 scale 물질 또는 fouling을 발생 시킬 수 있다. 게다가 antiscalant에 의한 오염물질은(인을 기초로 한 제품을 사용할 시) 미생물의 영양물질로써 생물오염(biofouling)을 발생 시킬 수 있다.

FILMTEC Tech Manual(ref.)에 제시된 내용을 살펴보면 여전히 의문점이 존재하는데 aluminum의 용해도는 pH 6.5에서 가장 낮으나 pH 변동이 발생할 시 용해도는 매우 빠르게 증가하므로 잔류 aluminum 농도를 제어하기 위해서는 가급적이면 pH 6-7 범위로 운전이 되어야 하는게 적합하다. 가급적이면 용존성 aluminum들을 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 로 변환시켜야 MF, UF 또는 입상여과 공정에서 제거가 가능하다고 판단된다. 위 내용에서 제시된

pH 7-9는 aluminum 응집제를 사용해서 운전하기에는 여전히 높은 pH 이며 칼슘 카보네이트와 같은 scale 오염 또한 피하기에 적합하지 않다. 따라서 aluminum 오염과 scale 오염을 최소화 하기 위해서는 pH 6-7에서의 운전이 바람직하다.

이러한 내용은 대략적인 개념만 있을 뿐 RO막에서 잔류 금속염에 대한 오염을 완화시킬 구체적인 전략에 대해서는 알아보기 어렵다.

RO막에서 미세 clay, silt 그리고 무기 수산화물 등의 입자들의 축적은 막을 가로지르는 저항을 증가시키며 이는 flux를 감소시킬 수 있다 (Wiesner and Aptel, 1996). 그러므로 하향류(downstream) 막공정에서 고효율의 flux를 유지하기 위해서는 위 입자들을 효과적으로 제거할 수 있는 전처리 공정이 반드시 필요하다. 그러나 응집 공정은 비록 효과적인 탁도 제거를 달성할지라도 잔류 응집제 또는 다음 공정으로 잔류 응집제가 넘어가는 “carryover”가 일어날 수 있다.(Letterman and Driscoll, 1994). 이러한 잔류 응집제 농도를 최소화하기 위해서는 응집제 최적 주입량, 적합한 pH 조절, 응집제를 대체할 수 있는 화학제품의 사용 또는 추가적인 화학제를 투입해야 할 필요가 있다(Gabelich et al., 2006).

2.5.3 Silt Density Index

막여과 공정에서 일반적으로 표면오염과 공극오염 두 가지 fouling 메커니즘이 관찰된다. 그러나 RO 막은 공극을 구별 할 수 없는 non-porous으로 여겨지기 때문에(Lauren et al., 2009) RO막의 주요 오염 메커니즘은 표면오염이다. 표면오염은 부유입자상 물질(무기 또는 유기물), 용존 유기물질, 용존 고형물 그리고 생물 기원의 물질을 포함하는 다양한 오염물질로부터 발생 할 수 있다(Amiri and Samiei, 2007). 게다가 fouling은 RO막 모듈이나 element를 통해 고르지 않게 나타날 수 있고 모듈의 막 sheet 사이에서도 발생할 수 있다(Tran et al., 2007).

RO막이 오염되기 위한 물의 용적은 종종 Silt Density Index(SDI)를 사용함으로써 설명되어진다. 측정 대상 샘플의 SDI는 30 psi 압력으로 0.45

μm 필터의 오염되는 속도로부터 결정되어지고 ASTM 표준 방법(ASTM D 4189-95)에 설명되어 있다. 그 식은 다음과 같다.

$$SDI = \frac{100\% \times \left(1 - \frac{t_1}{t_2}\right)}{t} \quad (2-21)$$

여기서 t 는 총 경과 시간이고, t_1 은 최초 500 mL 물이 여과되는데 요구되는 시간(초)이며, t_2 는 t 시간 뒤에 여과되는 시간(분)이다(ASTM, 2007; Wilf and Bartels, 2006). 이 실험은 일정 압력하에 전량여과방식(dead-end)으로 설치하고 막은 투과흐름에 수직으로 설치한다. t 는 보통 15분으로 설정하며 15분간 측정이 곤란한 수질의 샘플이라면 5분 또는 10분을 선택할 수 있다. t 시간동안 여과되는 동안 오염물질들은 막 표면에 계속적으로 축적되어 막이 오염된다. 그러므로 t_1 은 t_2 보다 축적된 오염물이 더 작을 것으로 예상된다. 재래식 방식 및 막여과 전처리 공정 모두 공급수의 SDI를 더 낮추지만 각 전처리는 기술적 그리고 재정적 측면에서 선택해할 수 있다. 3 이하의 SDI(Bonnelye et al., 2004; Reverter et al., 2001; Rybar et al., 2005)는 RO처리에 매우 적합하다고 알려져 있으나 많은 플랜트에서 SDI 값이 4와 5사이에서 적절하다고 판단하고 있으며 이 값은 응집 및 이중여과(Dual Media Filtration)와 같은 재래식 전처리공법을 통해 달성할 수 있다고 하였고(Bonnelye et al., 2004; Bu-Rashid and Czolkoss, 2007; Chua et al., 2003) SDI 값을 결정하는 여재의 일반적인 성상은 유효경 0.5 mm, 균등계수 1.4 이하 그리고 충전 높이 1.0 m-1.4 m으로 경험적으로 알려져 있다(Nikolay voutchkov, 2010).

Kremen and Tanner (1998)는 총 유체 저항에 SDI를 연계시킴으로써 SDI와 물의 오염경향 사이의 관계를 보고하였으며 총 유체 저항(R_t)은 여재 저항(R_p)과 필터 표면 오염물질의 저항(R_f)의 조합이라고 하였다. Fig. 2.3.1에 나타낸 SDI와 R_t 사이의 이론적인 관계를 살펴보면 SDI의 증가와

오염물질에 의한 저항의 증가는 지수적인 관계가 있음을 알 수 있다. 이 관계는 SDI 1~4 보다 4~5 사이에 fouling 저항이 더 높게 나타난다. 따라서 일반적으로 MF/UF와 같은 막여과 전처리에서 얻을 수 있는 2 보다 낮은 SDI 값을 재래식 전처리 공정에서 얻을 수 있는 3~5의 SDI값을 가지는 전처리 계획보다 RO 막에서 더 낮은 fouling 경향을 제공할 것이다. 그러나 MF, UF 처리수의 예기치 않은 문제 때문에 높은 SDI (5이상)를 가질 수 있는데 이는 높은 압력으로 처리된 생산수에 존재하는 air micro-bubble 때문이라고 연구된바 있다(Ando et al., 2003)

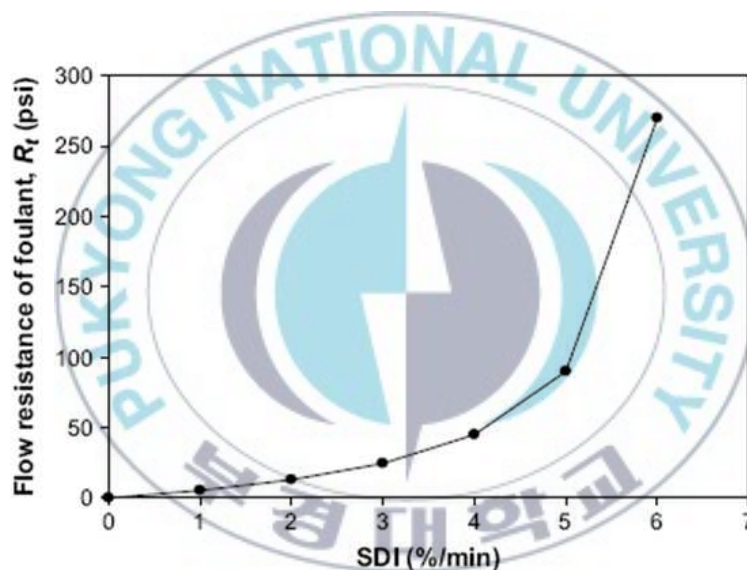


Fig. 2.11 The effect of increasing SDI on the permeate flow resistance of water foulant, indicating a higher fouling propensity (Kremen and Tanner, 1998).

이러한 SDI 지수는 RO 공급수 수질의 적합성을 나타내는 중요한 기준으로 사용된다. 하지만 SDI 측정에 사용되는 여과 셀은 전량여과

(Dead-End Flow) 방식이며, 대부분의 상용 RO 막 모듈은 십자류흐름 (Cross-Flow) 방식으로써 구동법이 다르다. 뿐만 아니라 SDI 측정시 사용된 막은 단지 $0.45\ \mu\text{m}$ 의 공극크기만 제시되어 있을 뿐(Ando et al., 2003; Mosset et al., 2008) 재질이나 현장요인에 대한 것은 전무하다. 따라서 SDI 지수는 RO 공급수의 오염 잠재력을 나타내는 하나의 지표로 사용할 수 있으나, 막 오염을 예측하기 위한 단독 지표로써 사용하기에는 무리가 있다(Fritzmman et al., 2007). 하지만 측정의 간편함과 달리 대체할만한 예측 지수가 없기 때문에 널리 사용되고 있다. 따라서 대부분의 현장에서는 SDI 지수가 RO 공급수의 수질을 결정하는 값이라고 할 수 있다.



제 3 장 재 료 및 연 구 방 법

3.1 원수의 수질 특성

본 연구에 사용된 원수는 부산시 기장군 앞바다의 수심 5m 지점의 해수를 채수하여 사용하였으며 연구에 사용된 원수의 수질은 Table 3.1에 나타내었다. 본 실험에 사용된 해수는 여름에는 수온이 20℃ 까지 상승하며 겨울에는 5℃까지 낮아진다. pH는 8.0~8.2로 일정하며, 평상시의 탁도는 2 NTU 이하로 낮은 편이며 본 연구에 사용된 해수 샘플의 탁도는 평균 1 NTU 이며 사용된 해수 채수 지점은 2013년 준공 예정인 45,000 m³/day 규모의 해수담수화 플랜트에 근접하여 위치해있다.

Table 3.1 채수한 지역의 해수 수질

Parameter	Unit	Raw water (mean)
Temperature	℃	14 - 22.5 (19.0)
pH	-	7.98 - 8.48 (8.22)
Turbidity	NTU	1.05 - 2.97 (1.90)
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0.002 - 0.015 (0.009)
전기전도도	(mS/cm)	47.3 - 50.2 (48.8)
TDS	g/L	33.78 - 35.87 (34.92)
DOC	mg/L	0.7 - 1.46 (0.99)
경도	mg/L as CaCO ₃	5912.4 - 5936 (5924.5)
SDI ₁₅	-	6.13 - 6.36 (6.23)



Fig. 3.1 실험에 사용한 원수 채수 지점.

3.2 수질 분석 항목 및 방법

본 실험의 모든 분석은 Standard methods(AWWA, 22nd Edit.) 및 ASTM(American Standard for Testing and Materials)에 따랐으며 분석에 사용되는 수질분석 항목 및 방법과 분석기기는 Table 3.2와 같다.

3.2.1 탁도 및 Particle counts

탁도는 HACH, 1700N 탁도계를 사용하여 실시간으로 측정하였다. Particle count는 Spectrex Corporation 사의 PC-2200을 사용하였으며 이는 1~92 μm 까지 particle size를 측정할 수 있으며 보다 정확한 측정을 위해 샘플 채취 후 바로 측정하였다.

3.2.2 SDI (Silt density index)

막 분리에 공급되는 원수는 막 오염이 적도록 전처리를 실시하여 순수 정도의 수질이 필요하다. 이런 정도의 수질은 일반적 수질 측정 방법인 부유고형물(mg/L), 탁도(NTU) 등의 수질 측정 방법으로는 원수의 수질 차이를 구별하기 어렵다. 따라서 순수의 수질 측정을 위한 방법으로 ASTM F52에 의한 SDI 측정 방법이 널리 통용된다. SDI 계산 방법은 2.5.3에서 설명한 바와 같다.

식 2-21에서 보다시피 $T=15\text{ min}$ 인 경우 SDI 값이 용수 중 부유고형물이 없을 때 0부터 오염된 용수의 경우 최대 6.67까지 변화함을 알 수 있다. 일반적으로 용수 중 부유고형물이 많을 경우 T 값을 10(SDI_{10}) 또는 5(SDI_5) 등으로 변화시켜 수질을 측정하기도 한다.

실험에 사용된 막은 Millipore 사의 친수성(hydrophilic) 재질의 막을 선

택하였으며 SDI 측정 기기는 0.48~0.83 Mpa 토출압력을 가지는 모터(KO TEC, DX-8000-0350)를 사용했으며 0.05~0.85 Mpa 범위를 가진 압력조절기(CKD, R1000)를 사용하여 구성되었다. 직경 47 mm 크기의 여과 필터를 고정시킬 filter holder(Millipore, O.D. 76 mm, Length 120 mm)가 사용되었다. 이 장치는 일정 압력 하에 전량여과방식으로 설치되었으며 막은 투과흐름에 수직으로 설치되었다.

3.2.3 pH 및 전기전도도

pH 및 전기전도도는 Horiba, F-54BW를 사용하였다. 이는 pH와 전기전도도를 동시에 측정할 수 있으며 보다 정확한 측정을 위해 pH는 응집이 일어나는 교반조 내에서, 전기전도도는 샘플 채취 후 바로 측정하였다.

유입수의 수온은 필요시 수온조절 장치 (Bychi, Recirculating chiller B-740, Swiss)를 이용하여 조절하여 실험하였다. 실험에 사용된 분석 항목 및 장비는 Table 3.3에 나타내었다.

Table 3.2 Analytical method and instruments

Parameters	Analytical method and instruments
Jar	Jartester (Phipps & bird, Model 7790-701B)
pH	pH meter (Horiba, F-54BW)
Conductivity	Conductivity meter (Horiba, F54BW)
Turbidity	Turbidimeter (HACH, 2100N)
Iron	DR-2700 (HACH)
SDI	ASTM standard methods
TDS	ASTM standard methods
Particle Counts	Spectrex Corporation (PC-2200)

3.3 실험 장치 및 방법

3.3.1 응집 실험

1) 응집제

본 연구에 사용된 응집제는 Fe(III)계 응집제로 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, USA)을 사용하였으며 실험에 사용하기 전 0.25 M Stock solution(as FeCl_3)을 제조 후, 실험 하루 전 초순수를 사용하여 10 g/L(as FeCl_3)로 희석한 dosing solution을 사용하였다. Dosing solution 제조 시 희석에 의한 FeCl_3 정상변화에 따른 오차를 최소화하기 위하여 dosing solution을 실온에서 하루 방치하여 안정화 시킨 후 사용하였다. 하루 사용 후 쓰고 남은 dosing solution은 모두 버리고, 실험할 때마다 다시 제조하여 사용하였다.

2) 응집 교반조

응집에 사용된 교반조는 장방형 사각 Jar를 사용하였으며 급속교반조는 $115 \text{ mm}^W \times 115 \text{ mm}^L \times 140 \text{ mm}^H$, 완속교반조는 $200 \text{ mm}^W \times 200 \text{ mm}^L \times 220 \text{ mm}^H$ 였다. 임펠러는 paddle (two-blade) 형식을 사용하였고 급속교반은 $76 \text{ mm}^W \times 25 \text{ mm}^L$, 완속교반은 $99 \text{ mm}^W \times 34 \text{ mm}^L$ 이다. 응집에 사용된 Jar는 응집에서 급속교반과 완속교반의 교반강도를 각각 250 rpm($G=550 \text{ sec}^{-1}$ at 20°C) 과 45 rpm($G=40 \text{ sec}^{-1}$ at 20°C)으로 모든 실험에서 동일하게 하였으며 급속교반 및 완속교반 시간은 각각 1 min과 5 min으로 실험 하였다. 실험에 사용된 응집제 주입농도는 해수 응집에 일반적으로 적용되는 주입량 5-30 mg/L 범위에서(Wilf and Bartels, 2006) 10, 20 및 30 mg/L(as FeCl_3)를 선택하여 실험하였다.

저장탱크의 해수를 정량펌프를 이용하여 급속 혼화조에 유입하게 하였으며 이때 응집제도 정량펌프를 이용하여 동시에 정량주입 하였다. 급속혼화

후 유출수는 실험 조건에 따라 곧바로 모래 여과조에 유입되거나 완속혼합조에 유입되어 교반조건에 의해 완속혼합 후 모래 여과조로 유입되었다.

3.3.2 모래 여과조 실험

일반적으로 재래식 전처리 여과공정에서는 anthracite와 모래를 이용한 이중여과(Dual Media Filtration)로 구성하지만 본 연구에서는 여과수의 수질을 평가하기 위해서 모래만 이용한 단일 여과조(Mono Media Filter)로 구성하였다. 여과조의 충진 여재는 모래이며 유효경(effective size) 0.45 mm, 균등 계수(uniformity coefficient) 1.4 그리고 여재 충진 높이(bed depth) 850 mm로 구성하였다. 여재의 충진 높이에 의한 여과 효율을 알아보기 위해 250 및 550 mm 지점에 시료 채취구를 설치하였다. 역세척 시 여재의 팽창률은 130% 및 역세척 속도 40 m/h 조건으로 5 분간 실시하였다. 여과 속도는 일반적으로 해수 전처리 공정으로 사용된 여과조 여과 유속 7~10 m/h 범위에서(Voutchkov, 2010) 8 m/h를 선택하였다.

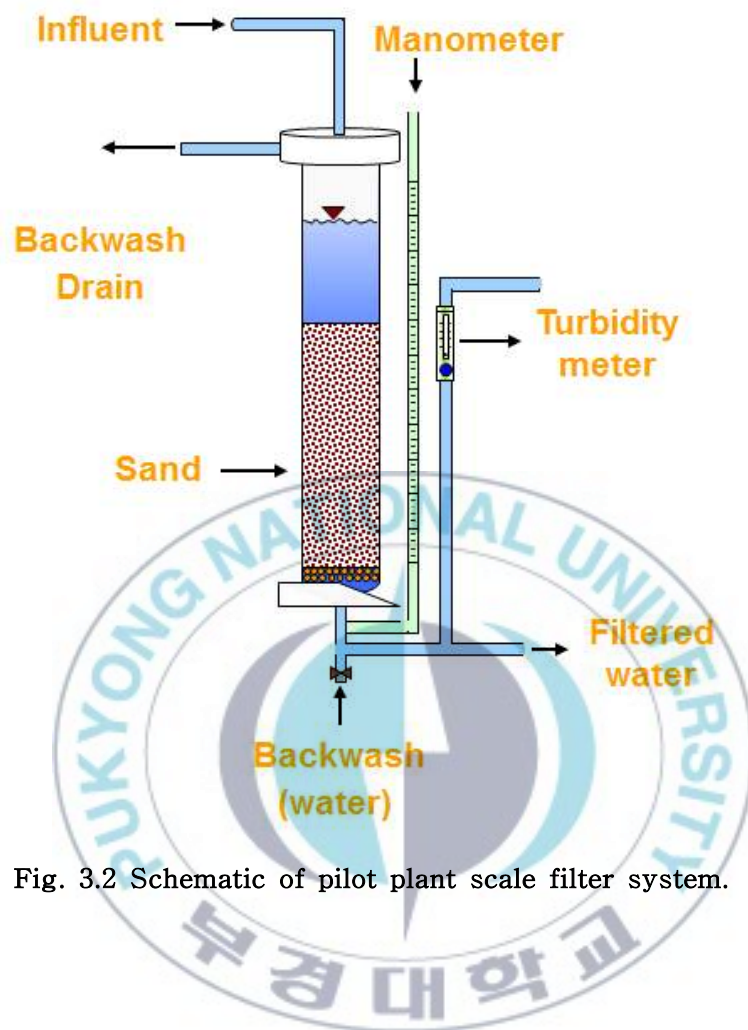


Fig. 3.2 Schematic of pilot plant scale filter system.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 응집제 주입농도 결정

응집 공정은 후속 공정인 여과 및 막여과 공정의 효율을 증가시키는데 매우 효과적이라고 알려져 있다. 그러나 응집 공정에서 효율적인 탁도 제거가 달성되더라도 잔류 응집제(금속염 based-iron)가 후속 공정으로 잔류하는 “carryover”는 빈번하게 일어난다(Letterman and Driscoll, 1994). 이렇게 잔류한 철은 RO 막 표면 오염을 가속화 할 수 있으며 RO 막의 flux를 감소시키는 결과를 야기한다. 특히 DMF의 역세척이 끝난 뒤 수질이 일시 악화되는 ripening time에 철의 잔류는 더욱 크게 일어날 수 있다. 일반적으로 해수담수화 전처리 공정에서 사용되는 응집제 주입량은 Fritzmann et al. (2007)은 3~10 mg/L가 적합하다고 하다고 한 바 있지만 실제 운전상으로는 5~30 mg/L로 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 사례를 볼 때 최적의 응집제 주입조건은 해수 원수 수질에 의존하고 있으며 해당 수질에 적합한 주입량이 필요하다고 판단된다. 실험에 사용된 기장 앞바다의 해수 원수는 탁도 및 부유물질이 적기 때문에 저농도의 응집제 주입으로는 응집이 잘 이루어지지 않는 특성을 지녔다. 따라서 본 연구는 실험에 사용된 원수의 효과적인 탁도 제거를 위해 다소 높은 응집제 주입 농도로 고려하여 10~30 mg/L 범위로 선택하였다.

4.2 응집-여과 공정에서의 철 유출

4.2.1 모래여과 유출수의 particle size 변화

Fig. 4.1은 lab scale 모래여과조 유출수의 SDI_{15} 와 particle counts를 측정한 것이다. RO 전처리공정의 수질기준으로 보통 $SDI_{15} < 3$ 를 만족해야하지만 lab scale의 모래여과조에서는 SDI_{15} 값이 최고 6.23, 최저 5.82로 RO 전처리로서의 수질기준을 만족시킬 수 없었으나, lab scale의 실험 결과에서 응집제 주입 농도에 따른 SDI_{15} 와 particle의 수는 비례하는 것으로 나타나 particle의 수가 SDI_{15} 값에 직접적인 영향을 주는 것으로 판단되었다.

Fritzmänn et al. (2007) 은 일반여과공정에서 10~15 μm 보다 작은 particle을 제거하는 것은 어렵다고 보고한 바 있다. 따라서 RO 막의 유입 수질 조건인 $SDI_{15} < 3$ 을 만족시키기 위해서는 1~4 μm 범위의 미세입자들을 제거해 줄 수 있는 RO 전처리 공정이 필요할 것으로 판단된다. 그러나 Fig. 4.3에 나타난 바와 같이 pilot plant의 모래여과조는 평균 SDI_{15} 3.2로써 RO 막의 유입 수질조건을 대체로 만족하는 것으로 나타났으며 pilot plant 모래여과 처리수는 particle의 size가 lab scale의 particle size보다 더 클 것으로 판단된다.

Table 4.1은 응집-여과 조건에 따른 잔류 철의 유출 농도를 측정하기 위해 응집제 주입농도, 응집 pH, 교반조건, 여재 충전 높이, 여과 시간 등의 조건을 변화해가며 여과수의 철 농도를 측정한 결과이다. 또한 여과수의 철의 상(狀)을 파악하기 위하여 각각의 조건에 따른 여과수를 0.45 μm 공극의 필터로 여과하여 철을 측정해본 결과, 검출한계 0.02 mg/L에서 철이 검출되지 않았으며 따라서 유출된 철은 모두 입자상(산화형태)으로 판단된다. 따라서 모래여과조를 통과한 철은 모두 입자상으로써, SDI의 증가에 확연한 영향을 줄 것으로 사료되며, 이 가설을 검증하기 위해 각각의 조건

에 따른 여과수의 철 농도에 따른 SDI_{15} 값의 변화를 Fig. 4.2에 나타내었다. 모래여과 처리수의 철 농도를 측정한 결과 SDI_{15} 와 비례하는 것으로 조사되어 모래여과공정에서 유출된 철의 농도, particle counts 그리고 SDI_{15} 가 모두 비례적으로 연관되어 있다는 것을 확인할 수 있었으며 유출되는 철의 양이 커질수록 RO 막의 오염에 영향을 줄 것으로 예상되었다.

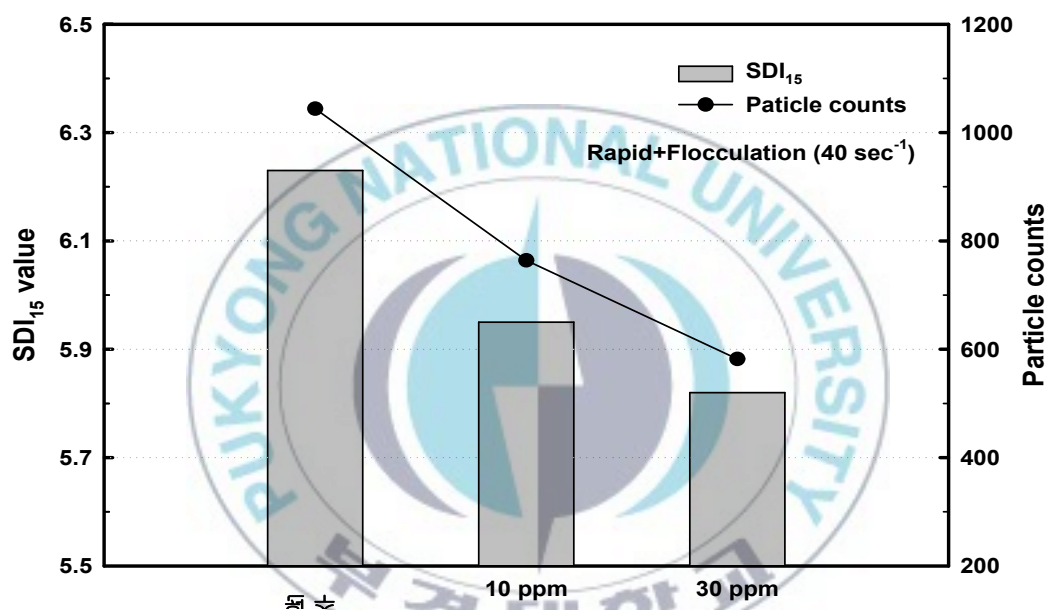


Fig. 4.1 Comparison of SDI_{15} value and particle counts of seawater treated under various conditions.

Table 4.1 Residual Fe ion in media filtration and 0.45 μm filtered water

Conditions		Residual Fe (mg/L)	0.45 μm filtered
pH	Dose		
pH 8	10 mg/L	0.03	불검출
	20 mg/L	0.03	불검출
	30 mg/L	0.02	불검출
pH 7	10 mg/L	0.04	불검출
	20 mg/L	0.04	불검출
	30 mg/L	0.03	불검출
pH 6	10 mg/L	0.04	불검출
	20 mg/L	0.05	불검출
	30 mg/L	0.07	불검출

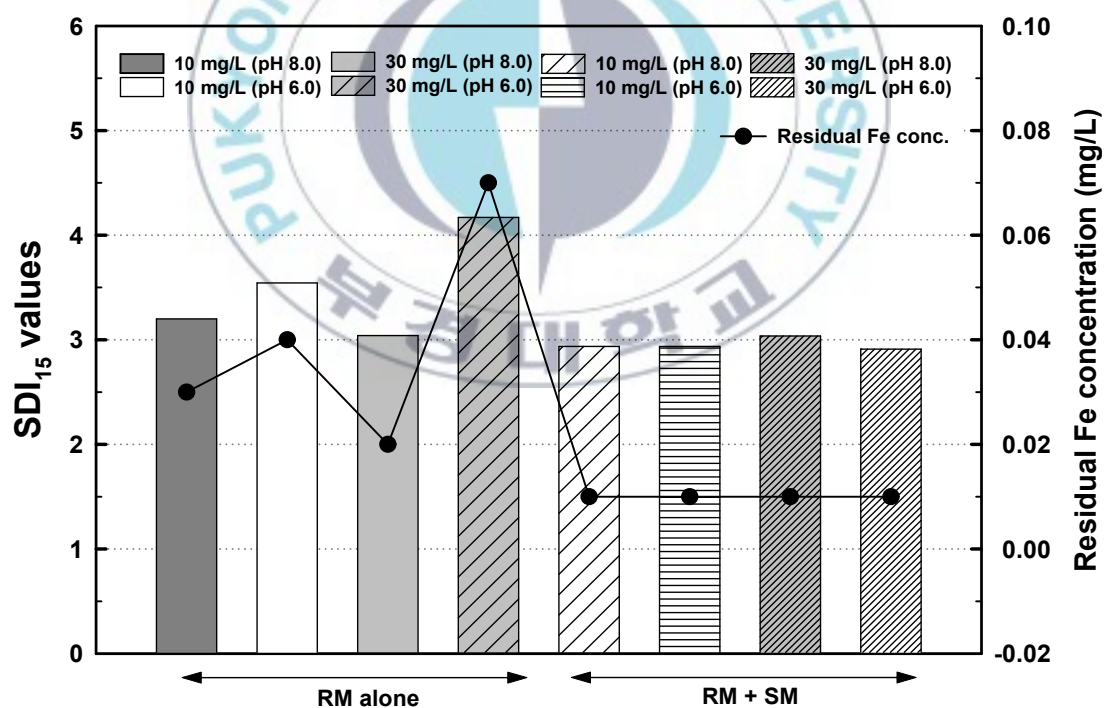


Fig. 4.2 Comparison of SDI_{15} values under various pretreatment conditions.

4.2.2 응집제 주입농도의 영향

응집처리로 인하여 효율적인 탁도 제거가 이루어지더라도 응집제의 일부가 후속 공정으로 넘어가는 현상을 완벽하게 제어하기는 힘들며, Letterman and Driscoll (1994) 는 이런 현상을 “carryover”라 설명하였다. 본 연구에서는 응집제 주입농도가 후속공정인 여과공정에서 유출되는 잔류 철 농도 측면에서 미치는 영향을 조사하기 위해 응집제 주입농도 10, 20 및 30 mg/L로 변화하여 실험하였고 응집 pH가 미치는 영향을 살펴보기 위하여 pH 6 및 7 조건을 추가하여 그에 따른 잔류 철 유출 농도를 Fig. 4.3~4.5에 나타내었다. 실험 조건은 수온 17~18℃, 급속교반 1 min, 여과속도 8 m/h, 여과시간 30 min 로 하였다.

실험 결과, 응집제 주입량 10 mg/L의 경우, 응집 pH의 변화에 관계없이 0.03~0.05 mg/L로 비슷하게 측정된 반면 주입농도 30 mg/L의 경우는 응집 pH의 변화에 따른 철의 유출이 적게는 0.02 mg/L(pH 8)에서 많게는 0.07 mg/L(pH 6)로 3배 이상 차이가 나는 것으로 조사되었다. SDI₁₅ 값 역시 잔류 철 농도에 따라 변화하는 것으로 나타났으며 잔류 철 농도가 가장 높은 응집 pH 6, 응집제 주입량 30 mg/L에서 4.17로 가장 높게 측정되어 잔류 철 농도가 SDI₁₅에 직접적인 영향을 주는 것을 알 수 있다.

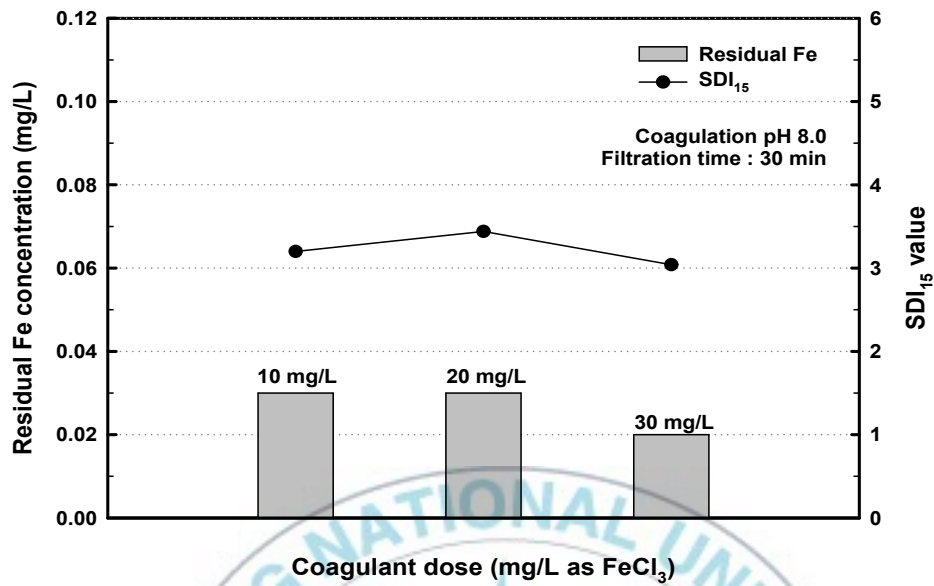


Fig. 4.3 Changes in residual Fe concentration and SDI_{15} in the sand filtered water (pH 8.0).

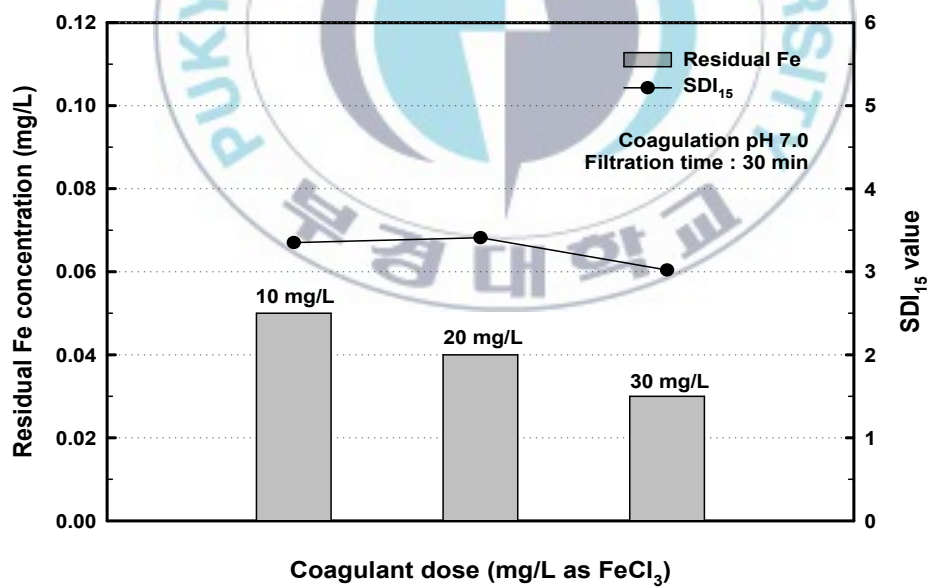


Fig. 4.4 Changes in residual Fe concentration and SDI_{15} in the sand filtered water (pH 7.0).

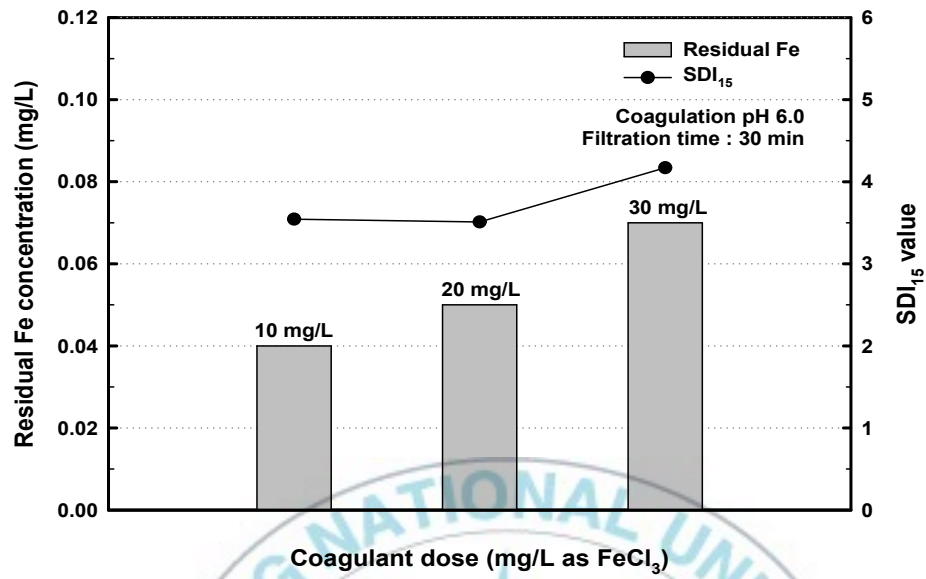


Fig. 4.5 Changes in residual Fe concentration and SDI_{15} in the sand filtered water (pH 6.0).

4.2.3 응집 pH의 영향

최적 응집 pH가 8 부근으로 알려져 있는 철염의 특성상 pH 8.2 정도인 해수는 최적의 응집 조건을 갖추고 있다고 할 수 있다. 그러나 일반적으로 RO 운전은 CaCO_3 와 같은 스케일 오염을 피하기 위해 pH 6~7 범위에서 운전된다. 이러한 점을 감안하여 본 연구에서는 pH 6~7에서의 응집-여과 실험을 수행하여 응집 pH에 따른 철의 유출을 조사하였다. pH는 1 N 황산으로 조정하였고 다른 실험 조건은 동일하게 수행하였다. pH의 변화에 따른 철 유출 농도 결과는 Fig. 4.6~4.8 에 나타내었다.

응집 pH에 따른 유출 철 농도를 살펴본 결과, pH 8 및 pH 7에서 30 분 여과한 경우 응집제 주입량에 상관없이 모두 0.04 mg/L 이하로 거의 차이가 나지 않는 것으로 측정된 반면, pH 6 에서는 응집제 주입량 30 mg/L 때는 0.07 mg/L로 철의 유출량이 크게 증가한 것으로 조사되었다. 이는 앞서 Fig. 2.4에서 살펴본 바와 같이 Fe(III) 염의 용해도가 pH 8에서 가장 낮고 pH 6에서부터 점점 증가하는 까닭으로, Fe(III)의 용해도가 증가하면서 주입된 FeCl_3 가 precipitate로 침전되지 못하고 용존 상태로 머물다가 여과조를 통과한 것으로 판단된다.

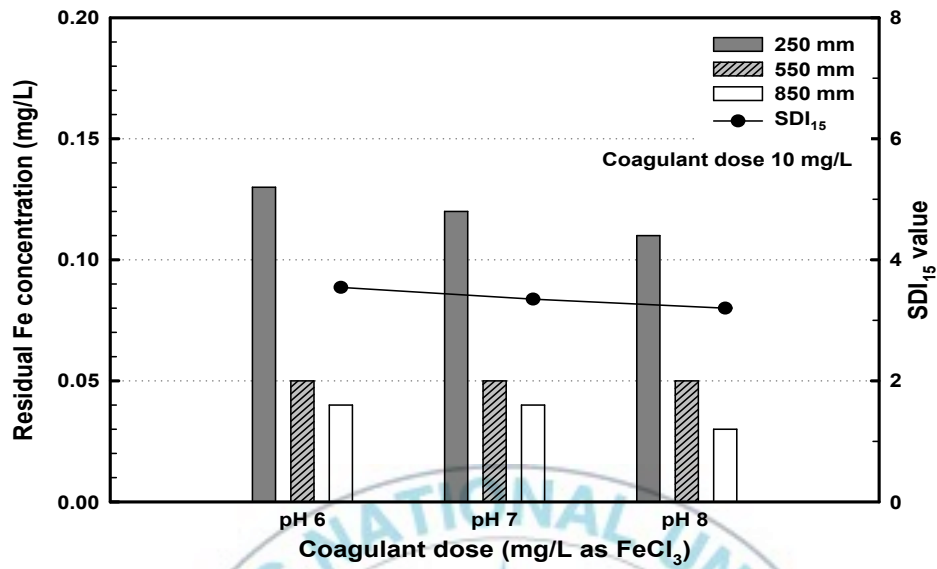


Fig. 4.6 Changes in residual Fe concentration and SDI₁₅ of sand filtration under coagulant dose 10 mg/L.

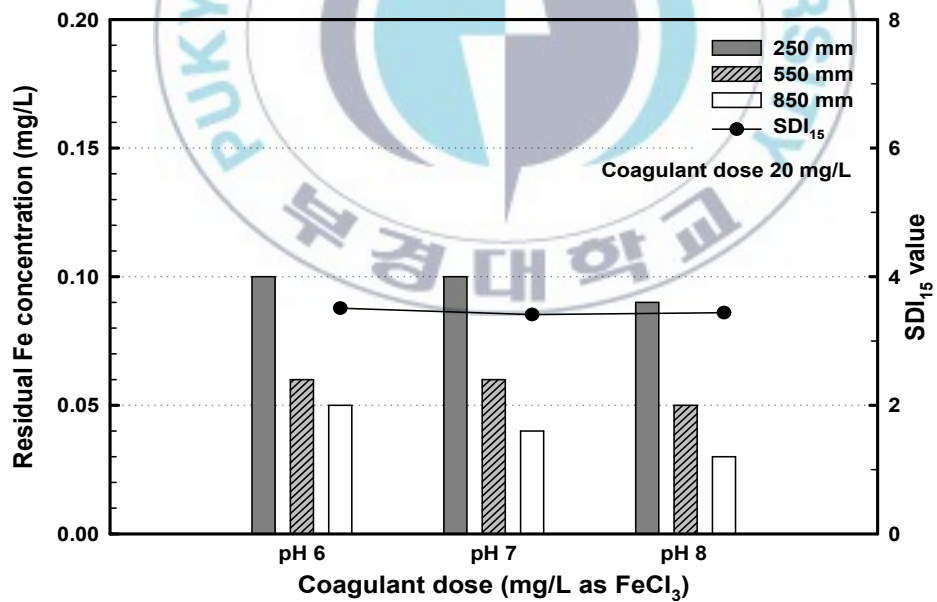


Fig. 4.7 Changes in residual Fe concentration and SDI₁₅ of sand filtration under coagulant dose 20 mg/L.

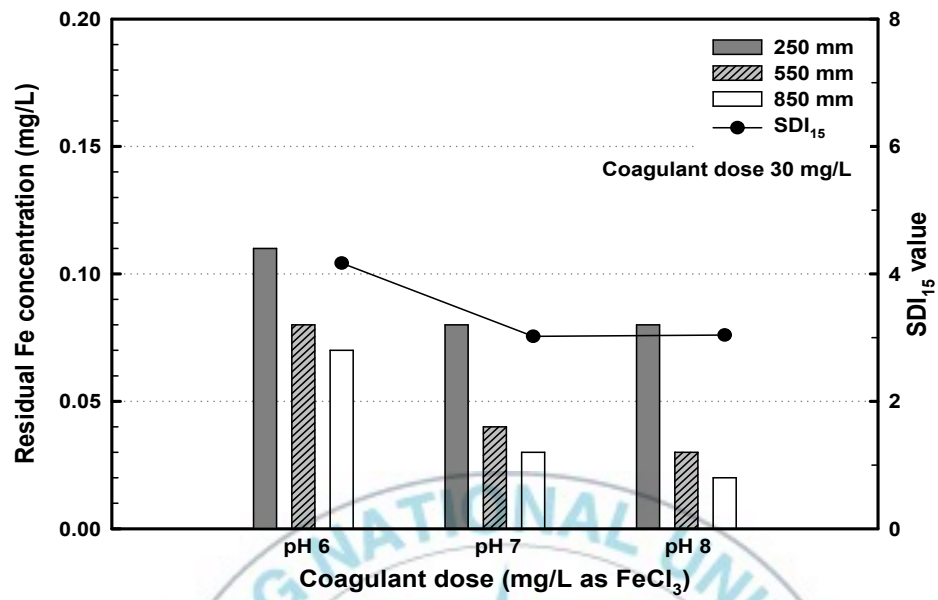


Fig. 4.8 Changes in residual Fe concentration and SDI₁₅ of sand filtration under coagulant dose 30 mg/L.

4.2.4 응집 시 완속교반의 영향

Fig. 4.9는 응집-여과 공정에서 유출되는 철 농도에 대한 완속교반의 영향을 알아보기 위해 완속교반을 시행하지 않은 경우와 완속교반을 추가로 시행한 결과를 비교한 것이다. 완속교반 조건은 Cleasby (1990) 가 제안한 혼화강도(Gt) 10,000~25,000 범위, 완속교반시간 10분 이내인 $G=40 \text{ sec}^{-1}$, 교반시간 5분으로 선택하였다. 응집제 주입량은 10, 20 및 30 mg/L FeCl_3 로 주입하였다. Fig. 4.10은 pH 6 조건에서의 완속교반 유무에 따른 철 유출을 나타낸 것이다.

실험 결과 pH 6 조건에서 완속교반이 없을 경우, 응집제 주입량 30 mg/L에서 유출되는 철의 농도가 0.07 mg/L까지 측정되는 반면 완속교반을 추가하면 응집제 주입량에 관계없이 유출 철 농도가 모두 0.04 mg/L 이하로 측정되었다. 특히 pH 6 조건에서는 완속교반이 없을 때는 응집제 주입량이 증가함에 따라 유출 철 농도도 증가한 것으로 나타난 반면, 완속교반이 추가된 경우는 응집제 주입량이 증가할지라도 유출되는 철 농도는 감소한 것으로 조사되었다. 이는 완속교반이 응집제 floc을 성장시켜 모래 여과공정이 더 효율적으로 이루어졌기 때문으로 사료되며, 잔류 철의 유출 농도에 대하여 교반조건이 응집제 주입량, 응집 pH보다 지배적인 인자인 것으로 판단된다.

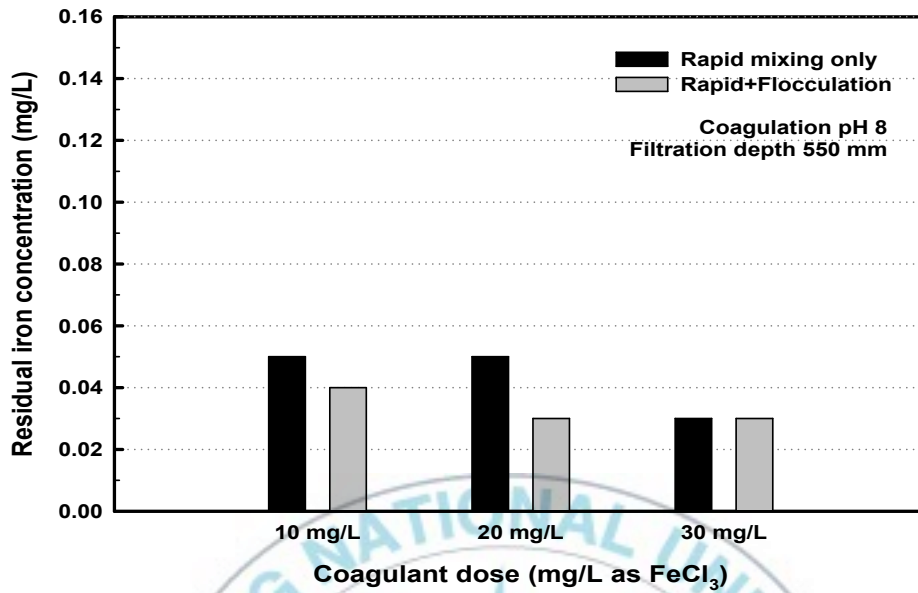


Fig. 4.9 Changes in residual iron concentration of sand filtration under coagulation pH 8.

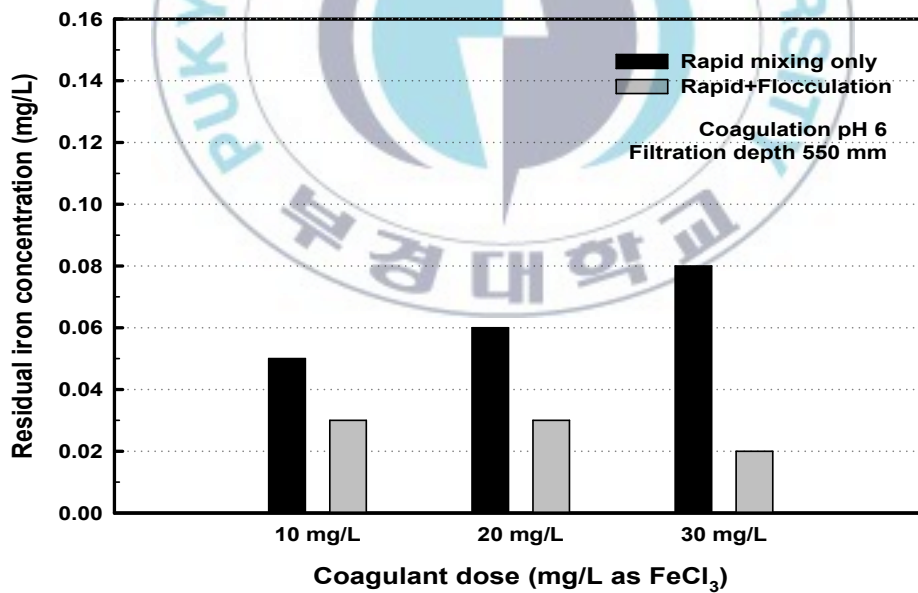


Fig. 4.10 Changes in residual iron concentration of sand filtration under coagulation pH 6.

4.2.5 여재 충진 높이에 따른 유출 철 농도

응집-여과 공정 적용 시, 모래여과조의 여재 충진 높이에 따른 철 유출 농도를 조사하기 위해 여재 높이 250 mm, 550 mm 및 850 mm에서의 철 유출 농도를 측정하여 그 결과를 Fig. 4.11~4.14에 나타내었다.

Fig. 4.11에 나타난 바와 같이 여재 충진 높이에 따른 유출 철 농도는 동일한 pH일 경우 250 mm에서 가장 높고 850 mm 일 때 가장 낮음으로써 여재 충진 높이가 높아질수록 유출되는 철의 농도가 감소되는 것으로 나타났다. 250 mm에서 550 mm로 감소한 유출 철 농도보다 550 mm에서 850 mm로 감소하는 차이는 작은 것으로 나타났다.

Fig. 4.13~4.14는 완속교반을 시행하였을 경우 여재 충진 높이에 따른 철 유출 농도를 나타낸 것이다. 완속교반을 추가하여 실시한 실험에서도 여재 충진 높이가 높아질수록 철의 유출 농도가 낮아짐을 알 수 있었으며 완속교반 시 유출되는 철 농도는 550 mm에서 모두 0.04 mg/L 이하로 나타났다으며 850 mm에서는 측정 (측정한계 0.02 mg/L 미만)되지 않았다.

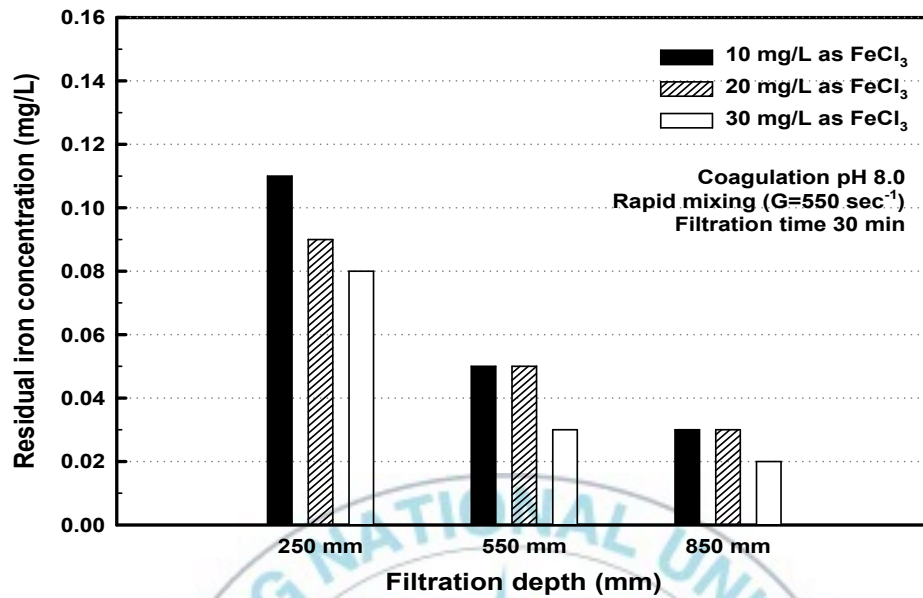


Fig. 4.11 Changes in residual iron concentration of rapid mixing under various filtration depths at coagulation pH 8.

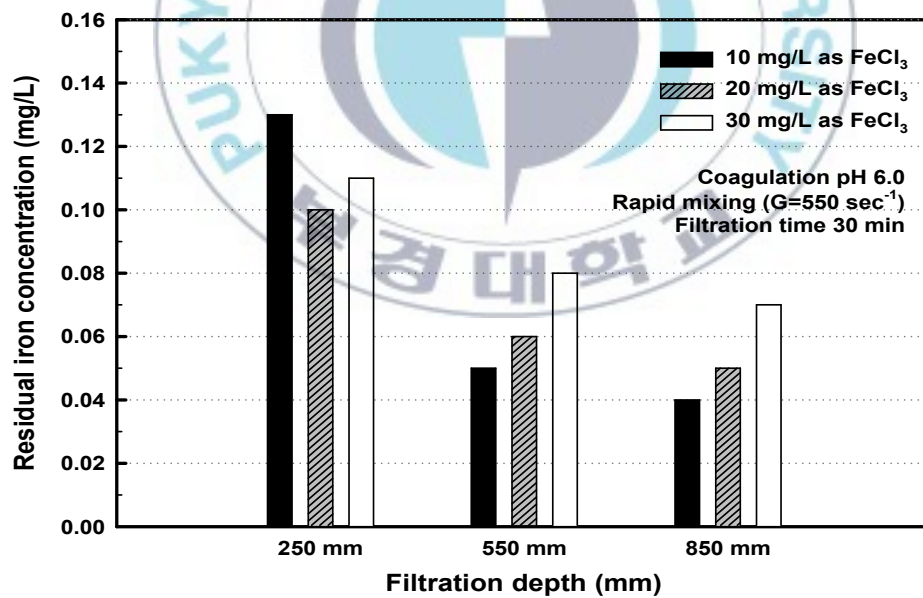


Fig. 4.12 Changes in residual iron concentration of rapid mixing under various filtration depths at coagulation pH 6.

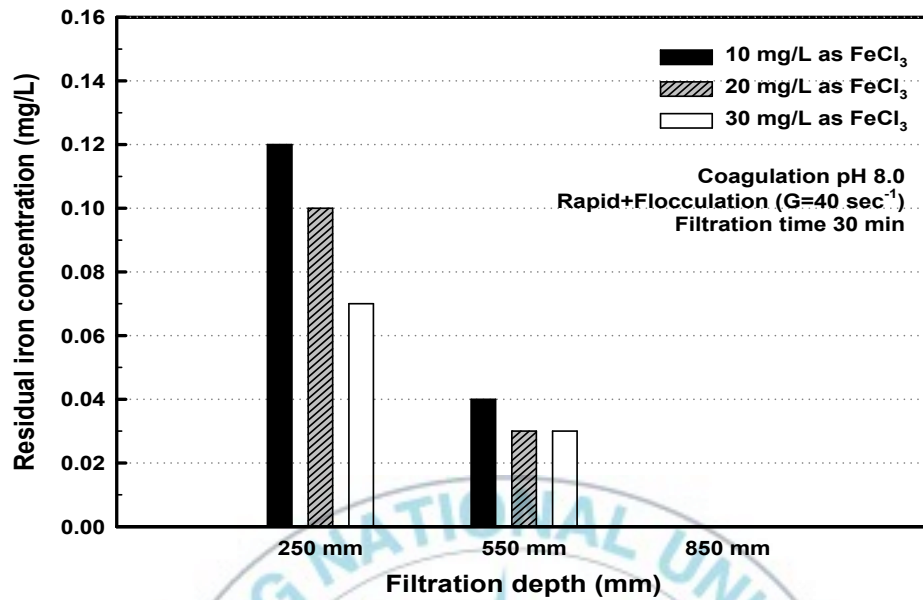


Fig. 4.13 Changes in residual iron concentration of flocculation under various filtration depths at coagulation pH 8.

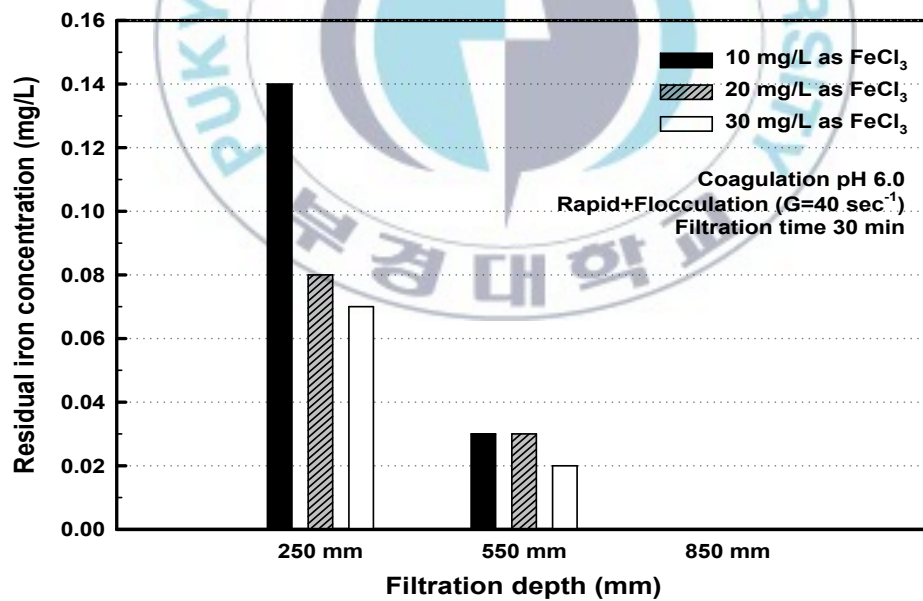


Fig. 4.14 Changes in residual iron concentration of flocculation under various filtration depths at coagulation pH 6.

4.2.6 유출된 철 농도에 따른 RO막 투과 flux의 변화

전처리하지 않은 해수 원수(0.5 NTU)에 대한 RO막 투과 flux 결과를 Fig. 4.15에 나타내었다. 수온 18 °C, 유입압력 55 bar, crossflow velocity 0.1 m/s 조건에서 RO 생산수의 TDS는 1100~1200 mg/L로 측정되었으며 다른 모든 조건에서도 TDS의 변화는 거의 없는 것으로 조사되었다. 본 실험에서는 RO 막의 CaCO₃ 스케일을 방지하기 위해 원수의 pH를 6.5로 조절하였으며 flux는 10 분 간격으로 측정되었다. 초기 flux는 10.1 L/m²·h로 나타났으며 18 °C에서 24 시간 동안 운전 후 원수에 대한 flux 감소율은 약 6%인 것으로 조사되었다. 따라서 응집-여과 공정 처리수의 flux 감소는 더 낮을 것으로 판단되어, 단기간에 flux 감소율을 살펴보기 위해 수온을 인위적으로 35 °C까지 증가시킨 뒤 실험을 수행하였다. Mattheus et al (2002)는 RO 막의 permeate flux와 물질 전달 계수에 대한 수온의 영향을 살펴본 연구에서 NaCl이 존재하지 않는 물에 대해 수온이 20 °C에서 40 °C로 증가할 때 flux는 12.4 L/m²·h에서 24. L/m²·h로 증가한다고 보고한 바 있다.

Fig 4.16~4.18는 유출된 철의 농도를 고려하여 0.1 mg/L, 1.0 mg/L 및 3.0 mg/L 농도로 철을 주입하여 35 °C에서 24 시간 동안 운전했을 때 각 주입농도에 대한 flux 변화를 나타낸 것이다. 앞서 Table 4.1에서 나타낸 바와 같이 모래여과를 거친 철은 산화된 형태(입자상)였으며 산화철이 0.05 mg/L 이상일 시 RO 막에 fouling을 가속화 시킬 수 있다고 하였다 (Voutchkov, 2010). 실제로 Fe 농도 0.1, 1.0 및 3.0 mg/L를 주입하여 실험한 결과, 24 시간 운전 시 flux 감소는 11.7%, 13.0% 및 14.3%로 측정되어 철의 농도가 커짐에 따라 flux의 감소도 커지는 것으로 조사되었다.

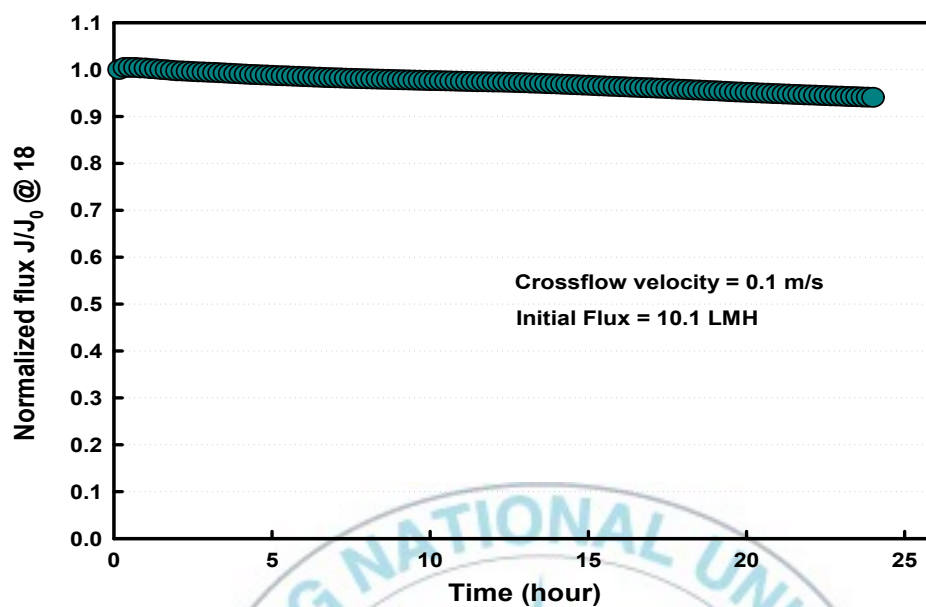


Fig. 4.15 Normalized flux of RO membrane for raw seawater.

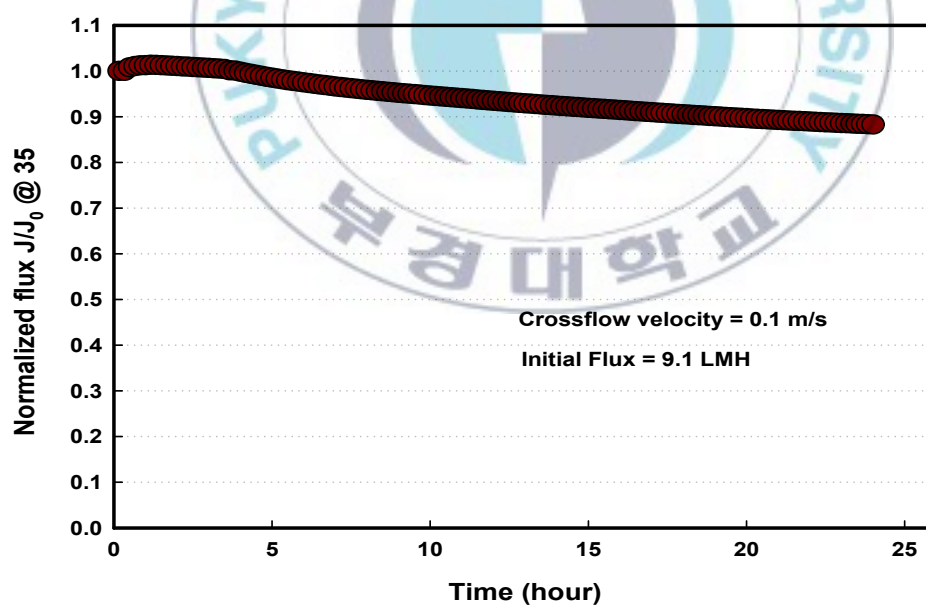


Fig. 4.16 Normalized flux of RO membrane for raw seawater with 0.1 mg/L of residual Fe.

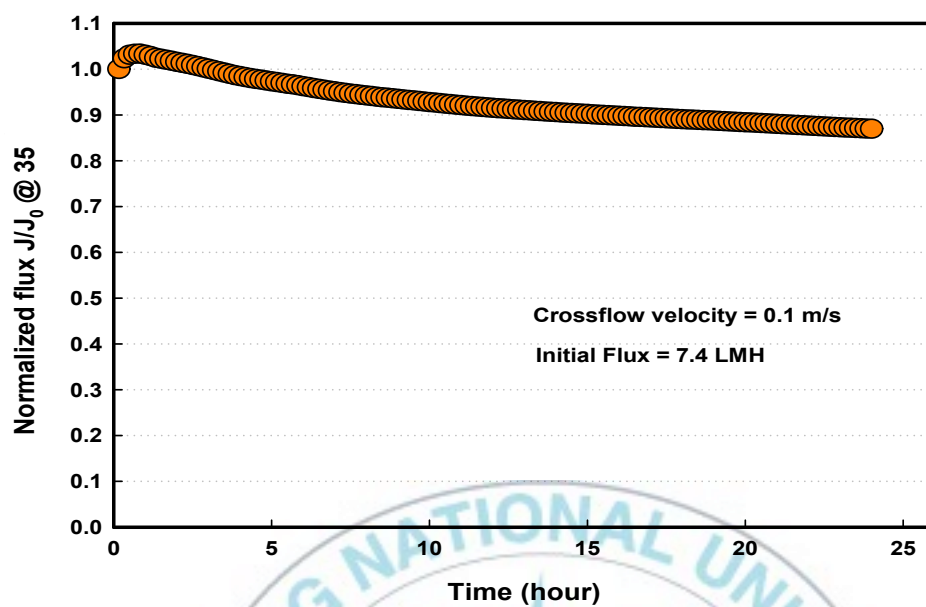


Fig. 4.17 Normalized flux of RO membrane for raw seawater with 1.0 mg/L of residual Fe.

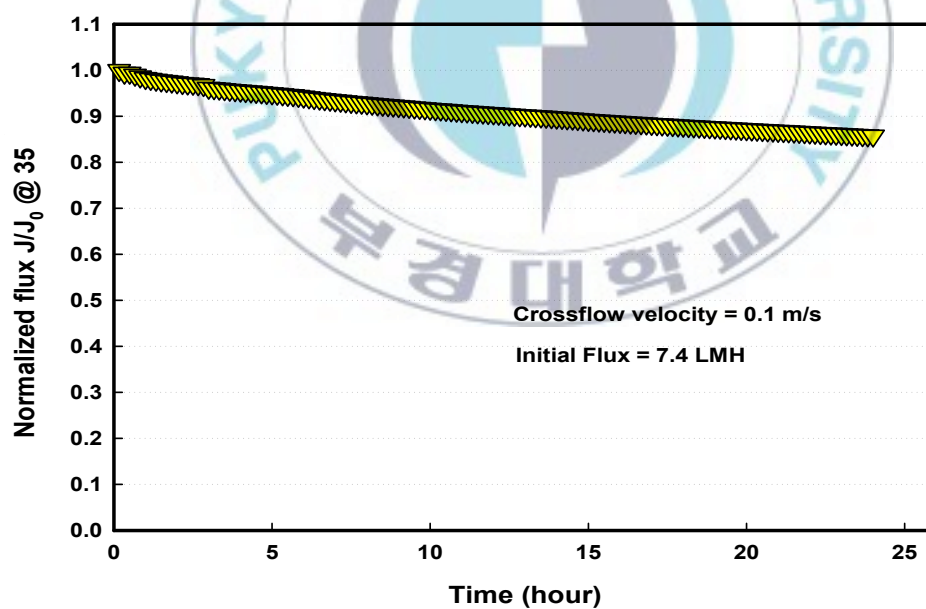


Fig. 4.18 Normalized flux of RO membrane for raw seawater with 3.0 mg/L of residual Fe.

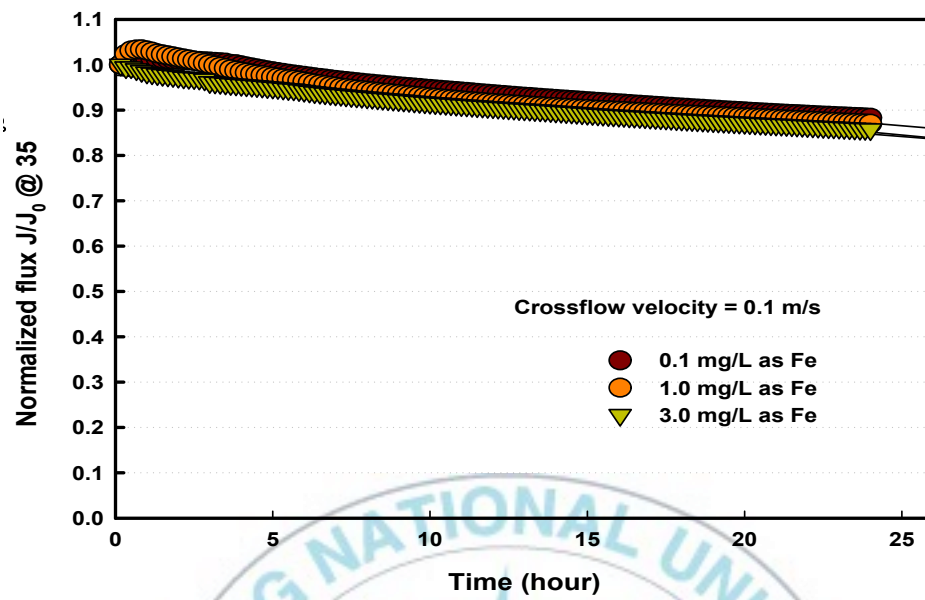


Fig. 4.19 Normalized flux of RO membrane for various residual Fe concentration.

제 5 장 결 론

RO 시설에 공급되는 해수 전처리에 대한 연구로써, 잔류 철 농도 및 SDI를 고려한 모래여과 공정의 최적화에 대한 연구 결과, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 응집제 주입농도 10 mg/L, 20 mg/L 및 30 mg/L에 따른 철 유출 측정 결과, 유출되는 철 농도의 큰 차이는 없었으며, 따라서 철 유출 농도에 대한 응집제 주입농도의 영향은 미미한 것으로 판단된다.
2. 응집 pH 변화에 따른 철 유출 측정 결과, pH 7~8 범위에서는 응집제 주입량이 30 mg/L일 때가 철의 유출량이 더 적었으며 pH 6 인 경우에는 10 mg/L일 때가 유출량이 적게 나타났다. 따라서 응집 pH 의한 영향은 철 유출에 지배적인 영향을 끼치는 것으로 사료되며 적절한 pH 조절을 통한 운전이 중요한 요인이라고 판단된다.
3. 완속 교반의 유무에 따른 철 유출 측정 결과, 완속 교반을 추가하지 않았을 경우에는 pH의 변화에 따른 철 유출의 차이가 있었으나, 완속 교반을 추가하였을 경우에는 여재 충진 높이 850 mm에서 철의 유출이 응집제 주입농도나 응집 pH 등에 대한 영향에 관계없이 불검출 되었으며 550 mm에서도 0.04 mg/L 이하로 안정적인 값으로 조사되었다.
4. 여재 충진 높이에 따른 철의 유출 측정 결과, 급속교반만 수행한 조건에서는 850 mm에서도 철이 0.05 mg/L 이상으로 유출된 것으로 조사된 반면, 완속교반이 함께 수행되었을 경우에는 850 mm에서 철의 유출이 검출되지 않았으며 550 mm에서도 0.04 mg/L 이하로 안정적인 값으로 관찰되었다. 따라서 실제 운전 시 여재 충진 높이를 고려하였을 때에는

완속교반을 추가하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

5. 여과 시간에 따른 철 유출 측정 결과, 여과 30 분일 경우 여재 충전 높이 850 mm에서 유출되는 철의 농도가 대부분 0.05 mg/L 이하로 나타났으나 여과시간 5 분일 경우 850 mm 깊이에서도 철이 현저히 높게 유출되는 것으로 조사되었다. 따라서 실제 플랜트 운전 시, 역세 후 초기 운전 시간에 유출되는 철에 대응하기 위한 방침이 마련되어야 하며, 플랜트 설계 시 철의 유출을 막기 위한 설계인자가 고려되어야 할 것으로 판단된다.
6. 유출된 철 농도에 따른 RO 막 flux 감소를 측정하기 위해 24 시간 운전한 결과, 철의 유출량이 0.1 mg/L, 1.0 mg/L 그리고 3.0 mg/L 일 때 flux 감소율은 11.7%, 13.0% 및 14.3%로 나타나 철의 유출량이 많을수록 flux 감소율이 커지는 것으로 조사되었으며 장기간 운전 시 미철 영향에 대한 후속 연구가 필요할 것으로 사료된다.
7. RO 해수담수화의 전처리 공정으로써 모래여과 공정의 사용 시 응집 pH 8, 응집제 주입농도 30 mg/L, 완속교반, 여재충진높이 850 mm 이상 유지하는 조건이 철의 유출 및 SDI를 고려한 RO막 유입수로써 가장 최적화된 조건인 것으로 나타났으며, 특히 응집 pH와 여재충진높이가 중요한 인자로 나타났다.

원수탁도		0.745			0.745			0.745		
주입량		10 ppm								
교반속도		250 rpm / rapid mixing alone								
교반시간		60 sec								
여과속도		8 m/hr								
응집 pH		6			7			8		
여과시간		5	15	30	5	15	30	5	15	30
bed depth (mm)	250	0.27	0.15	0.13	0.27	0.15	0.12	0.26	0.15	0.11
	550	0.18	0.08	0.05	0.17	0.08	0.05	0.15	0.07	0.05
	850	0.07	0.06	0.04	0.08	0.06	0.04	0.07	0.06	0.03
SDI		3.54			3.35			3.20		

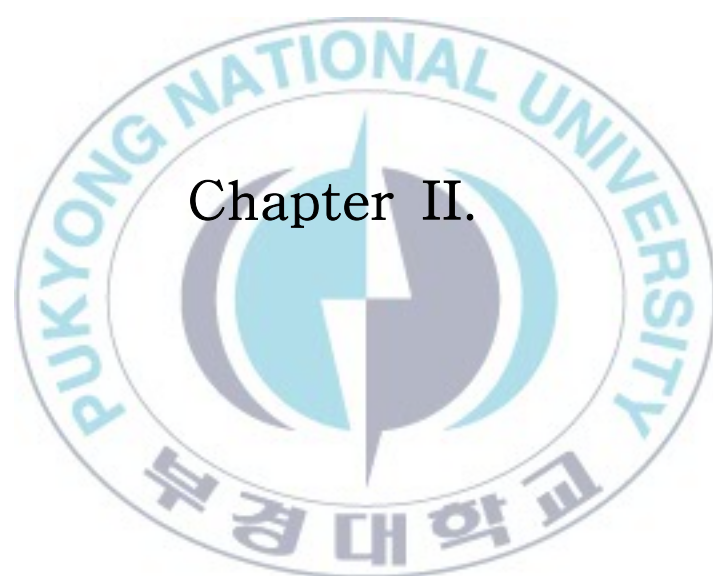
원수탁도		0.808			0.808			0.808		
주입량		20 ppm								
교반속도		250 rpm / rapid mixing alone								
교반시간		60 sec								
여과속도		8 m/hr								
응집 pH		6			7			8		
여과시간		5	15	30	5	15	30	5	15	30
bed depth (mm)	250	0.30	0.15	0.10	0.27	0.16	0.10	0.26	0.14	0.09
	550	0.17	0.10	0.06	0.15	0.09	0.06	0.16	0.08	0.05
	850	0.10	0.06	0.05	0.09	0.06	0.04	0.08	0.06	0.03
SDI		3.51			3.41			3.44		

원수탁도		0.780			0.780			0.780		
주입량		30 ppm								
교반속도		250 rpm / rapid mixing alone								
교반시간		60 sec								
여과속도		8 m/hr								
응집 pH		6			7			8		
여과시간		5	15	30	5	15	30	5	15	30
bed depth (mm)	250	0.30	0.17	0.11	0.24	0.12	0.08	0.24	0.12	0.08
	550	0.18	0.11	0.08	0.14	0.06	0.04	0.13	0.06	0.03
	850	0.11	0.09	0.07	0.07	0.05	0.03	0.05	0.05	0.02
SDI		4.17			3.02			3.04		

원수탁도		0.895			0.895			0.895		
주입량		10 ppm								
급속교반		250 rpm / 1 min								
완속교반		45 rpm / 5 min								
여과속도		8 m/hr								
응집 pH		6			7			8		
여과시간		15	20	30	15	20	30	5	15	30
bed depth (mm)	250	-	-	0.14	-	-	-	-	-	0.12
	550	-	-	0.03	-	-	-	-	-	0.04
	850	-	-	불검출	-	-	-	-	-	불검출
SDI		2.94			-			2.94		

원수탁도		0.895			0.895			0.895		
주입량		20 ppm								
급속교반		250 rpm / 1 min								
완속교반		45 rpm / 5 min								
여과속도		8 m/hr								
응집 pH		6			7			8		
여과시간		15	20	30	15	20	30	5	15	30
bed depth (mm)	250	-	-	0.08	-	-	-	-	-	0.10
	550	-	-	0.03	-	-	-	-	-	0.03
	850	-	-	불검출	-	-	-	-	-	불검출
SDI		2.95			-			3.05		

원수탁도		1.25			1.25			1.25		
주입량		30 ppm								
급속교반		250 rpm / 1 min								
완속교반		45 rpm / 5 min								
여과속도		8 m/hr								
응집 pH		6			7			8		
여과시간		15	20	30	15	20	30	5	15	30
bed depth (mm)	250	-	-	0.07	-	-	-	-	-	0.07
	550	-	-	0.02	-	-	-	-	-	0.03
	850	-	-	불검출	-	-	-	-	-	불검출
SDI		2.91			-			3.04		



제 1 장 서론

SWRO 생산수는 평균 경도와 알칼리도는 10 mg/L 이하로 세계보건기구(World Health Organization; WHO)의 먹는 물 수질 기준은 경도 50 mg/L 이상, 알칼리도 40 mg/L 이상과는 차이가 있어 음용에 부적합하며 건강성에 유해하다(Hasson, 2005). 또한 낮은 경도와 알칼리도 때문에 부식성이 높으며, 배관의 부식으로 인해 2차 오염을 유발할 수 있어 (Al-Layla et al., 1978) SWRO 생산수를 상수도 시스템에 도입하기 위해서는 후처리가 필수적이다. 이러한 SWRO 생산수의 부식성을 제어하기 위해 remineralization이 사용되며, 가장 흔히 사용되는 방법 중 하나가 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)와 함께 CO_2 를 주입하는 것이다(Fritzmman, 2007; Withers, 2005; Vik, E.A. et al., 1996). 소석회는 CO_2 와 결합해 관내에 얇은 탄산칼슘(CaCO_3) 피막을 형성하여 공식을 막고 경도와 알칼리도를 증가시켜 좋은 후처리 방법이 될 수 있다. 그러나 소석회를 지나치게 주입하면 관내 스케일이 발생하여 관이 폐쇄되는 문제가 유발될 수 있다. 미국과 독일 등은 이런 부식과 스케일에 관련된 인자를 관리하기 위해 LSI(Langelier saturation index; LSI)를 사용하고 있으며 LSI를 0 이상으로 제어할 것을 권고하고 있다(AWWARF, 1996). Fritzmman (2007) 등도 LSI를 약간의 양의 값으로 유지하여 관내 얇은 탄산칼슘 피막을 형성하는 것이 remineralization과 부식을 방지하는데 좋다고 한 바 있다. 하지만 부식과 관련된 수질인자는 pH, 알칼리도, 칼슘경도, 염소, 황산이온, 수온 등 매우 다양하고 복잡하여 적절한 LSI 값을 유지하기 위해서는 섬세한 후처리가 필요하다. 따라서 SWRO를 음용수로 사용하기 위한 후처리 공정 적용 시, 생산수의 수질 특성을 파악하여 그에 맞는 정확한 양의 소석회의 주입을 통한 수질 관리에 세심한 노력을 기울여야한다.

따라서 본 연구는 국내 최초로 대규모 SWRO를 음용수로 공급하는 부산시 테스트베드의 막과 동일한 16 in. RO 모듈을 적용한 1,000 m³/day 급

파일럿 플랜트의 SWRO 생산수 수질 특성을 파악하고 그에 따른 적절한 후처리를 통하여 음용수 기준에 부합하도록 하는 한편, 파일럿 플랜트 생산수의 부식성 수질에 어떠한 영향을 미치는지 고찰하여 부산시에 공급될 SWRO 생산수의 수질을 조절하는 토대가 되고자 하였다.



제 2 장 이론적 배경

2.1 상수도의 부식성 문제

우리나라 대부분의 정수장은 무기알루미늄 응집제의 사용으로 알칼리도의 감소, 염소 이온 및 황산 이온의 증가 등에 의해 처리수질의 부식성이 증가하고 있는 실정이다(곽필재 등, 2001). 일반적으로 상수관로 내부부식에 영향을 미치는 수질인자는 pH 용존산소 TDS 잔류염소, 수온 등이 있으며 특히 pH, 알칼리도, 칼슘경도, 염소 및 황산이온 등은 주요 부식영향인자로 분류하여 여러 나라에서 적정 범위를 정하여 관리하고 있다(Sarin et al., 2004; Sander et al., 1996; 이광호 등, 1997). 네덜란드에서는 대표적인 부식지수인 LSI의 적정범위를 제안하고 있고, 미국, 독일도 LSI를 0 이상으로 제어할 것을 권고하고 있다(AWWARF, 1996). 미국에서는 부식성이 높은 수돗물을 공급받는 도시에서의 심장혈관질환에 의한 사망률이 부식성 없는 안전한 수돗물을 공급받는 도시보다 16% 더 높게 나타난 것으로 보고된 바 있다(Hudson Jr et al., 1976). 관내부의 부식은 관내를 흐르는 수질에 따라 상당한 영향을 미치게 되는데(Al-Layla et al., 1978) 알칼리도의 경우 수중에서 CaCO_3 , FeCO_3 , $\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, 등과 같은 피막을 관 벽에 형성시키거나 납, 구리, 아연 등과 같은 금속과 착화합물을 형성시키는 작용을 하기 때문에 부식의 진행을 억제시킬 수 있다(손병용 등, 2006). 특히 칼슘경도의 경우 칼슘 이온이 알칼리도와 반응하여 관 벽에 precipitate를 형성하므로 연수에 비해 경수가 부식 억제 효과가 크다(Horsley, M et al., 1998; Merrill, D. T. et al., 1997).

2.2 RO 생산수 수질 특성

RO 막은 99.9%의 염 제거능을 갖추고 있기 때문에 RO 생산수는 용존성 미네랄이 매우 부족하며 그로 인한 몇 가지 문제점이 있다. RO를 통과한 고순도의 물은 매우 높은 반응성을 지니고 있으며 심각한 부식성을 띠기 때문에 배수과정에서 배관을 부식시키는 문제를 일으킨다. 또한 RO 생산수는 낮은 pH와 알칼리도, 칼슘경도 등이 매우 낮은 특징을 가지고 있으며 이러한 수질 특성 때문에 Hasson (2006) 등은 처리되지 않은 RO 생산수는 음용수로 적합하지 않다고 보고한 바 있다.

RO 생산수의 부식성을 포함한 수질 문제는 대개 수질인자에 기인한다. 관 내부의 부식을 일으키는 인자는 물리적 인자, 화학적 인자, 생물학적 인자로 분류할 수 있다. 물리적인 인자로는 관내 접촉면적, 수온, 유속 등이 있고, 화학적 인자는 pH, 경도, 알칼리도, 잔류염소, 전기전도도, DO 등이 있으며 생물학적 인자로는 박테리아가 있다.

- 물리적 인자

1) 접촉면적

전도성 용액에서 두 금속을 직접 접촉시키면 이들 사이에 전위차가 발생한다. 낮은 전위의 금속이 양극이 되어 galvanic cell이 형성되어 부식이 발생한다. 이때 부식율은 음극과 양극의 상대적인 접촉면적의 비율에 의해 좌우된다.

2) 온도

부식과 온도의 상관관계는 수도관의 재질과 수질화학적 특성에 따라 다르며 일반적으로 온도가 상승할수록 부식이 촉진된다. 예를 들어 수온이 10℃ 상승되면 부식은 2배로 증가되고 전극전위도 절대온도에 비례하므로

부식반응속도도 증가한다. 일반적으로 온도가 상승하면 확산도 잘 되기 때문에 과전압(overvoltage)과 점도를 감소시킨다. 확산이 잘 되면 용존산소가 음극 표면에 쉽게 도달하여 부식 전지를 감극화(depolarizing)하기 쉽다. 과전압이 감소되면 수소 방출에 의한 감극화도 잘 발생한다. 점도의 감소는 대기 중에 있는 산소의 용해도를 증가시키고 수소 방출을 촉진하므로 감극작용 메커니즘을 도와주는 역할을 한다. 급수시스템에서 온도가 상승하면 산소의 용해도와 용존 산소의 양이 감소함에도 불구하고 부식율은 증가한다. 이는 확산 속도가 더 빨리 증가하기 때문이다. 전체적인 효과는 금속 표면에 도달하는 용존산소의 양이 증가하기 때문이다. 또한, 칼슘은 온도가 높아지면 용해도가 낮아져 탄산칼슘으로 침전되는 특징을 갖고 있으며 온도가 높을수록 침전이 잘 이루어져 보호막이 형성될 수 있다. 이에 따라 부식 방지 효과도 기대할 수 있지만 과도한 침전이 일어나 관 폐쇄현상을 일으킬 우려도 있다.

3) 유속

수도관의 부식속도는 금속표면에 대한 용존산소의 확산속도에 지배되어, 보통 유속이 증대되면 금속의 부식속도는 상승한다. 유속이 빠르면 회석작용이 활발해지기 때문에 다른 금속들이 유입되지 않아도 부식생성물과의 결합이 촉진되어 관 표면의 부식이 빠르게 진행된다. 또한, 유속이 증가하면, 관 내면의 보호막이나 관표면을 기계적으로 침식시켜 부식을 증가시킬 수 있다.

- 화학적 인자

1) pH

수도관의 부식은 양극 반응에 의하여 생성되는 금속 이온이 수돗물에서 쉽게 용해될수록 그 속도가 증가한다. 많은 종류의 수도관은 일정한 조건에서는 산화물 피막을 형성하여 부동태화 되어 부식이 감소된다. 그러나

pH가 낮아지면 부동태 산화 피막은 용해도가 증가하여 그 형성이 방해되고 그에 따른 수도관 부식이 진행된다. 자연 상태의 물은 pH가 6~8이며 이 범위에서는 부식에 심각한 영향을 미치지 않는다. 최적의 부식방지를 위해서는 pH를 6 이상으로 유지할 필요가 있다. 그러나 pH 8 이상에서는 탄산칼슘이나 인산칼슘의 석출이 용이하기 때문에 스케일 방지제를 병용할 필요가 있다.

2) 전기전도도

수돗물 중 염소이온이나 황산이온 등과 같은 부식성 이온들은 산화피막의 파손을 초래한다. 또한 침적물 하부에 농축되는 이온은 국부부식을 유발한다. 마지막으로, 수돗물에 존재하는 이온은 수도관 표면의 각 장소에서 부식 반응 시 요구되는 전기적인 중화를 빨리 만족시켜 부식을 촉진한다. 부식전지에서 전자는 금속을 통하여 음극 부위로 흐른다. 그러므로 음극부위는 전기적으로 다른 표면보다 음으로 하전 된다. 양극 부위에서는 철이 양이온 형태로 수돗물에 녹아 나오게 된다. 그러므로 양극 부위는 다른 표면에 비하여 더욱 양의 값을 나타낸다. 이렇게 생기는 전기적 불균형은 수돗물 내의 양이온을 음극부위로, 그리고 음이온은 양극부위로 이동하여 전기적인 중화를 만족시켜야 한다. 수돗물에 존재하는 이온 농도가 높을수록 이러한 전기적 중화가 쉽게 이루어진다. 따라서 전도도가 높은 수돗물은 이온농도가 높으므로 부식성이 크게 된다.

3) 염소이온

물중의 염소이온은 관 표면에 심각한 pitting을 일으킬 수 있다. 스테인레스 강관은 염소이온의 농도에 비례해서 틈 부식(crevice corrosion)을 일으킨다. 응집침전 과정에서 알칼리제로 첨가되는 NaOH, Ca(OH)₂는 주철관에서 염소이온의 부식성을 감소시켜 주지만, 인산염계나 규산염계의 부식방지제와 같이 양극을 보호하기 위해 투입되는 방청제가 불충분하게 되면 pitting을 촉진하게 된다. 구멍(pit)의 저부에 수소이온과 결합된 염소이

온의 작용과 강산의 형성이 일어나며 염소이온은 용존산소가 부족한 구멍이나 틈으로 이동하여 강산상태에서 용존 금속과 결합하게 된다. 또한 강산은 금속의 용출속도를 증가시킨다. 금속이온의 농도는 염소이온에 있어서 틈이나 구멍으로의 이동속도를 증가시킴으로써, 틈이나 구멍 내의 염소이온의 농도는 수중의 농도보다도 3~10배 정도 높아지게 된다. 어떤 틈 내에서는 pH가 3.4까지 내려가게 된다. 내식성을 갖게 되는 부동태 층을 형성하고 있는 금속이나 합금은 특별히 틈 부식에 영향을 받는다. 스테인레스 강관의 표면에 형성된 보호막은 염산에 의해 파괴되어 틈 부식은 더욱 진행되게 된다. 이러한 부식은 염소이온의 농도가 50 mg/L 이상이 되면 나타나며 부식경향은 온도, 응력(stress)과 염소이온의 농도와 비례한다.

4) 알칼리도(Alkalinity)

물의 알칼리도는 산을 중화시킬 수 있는 능력의 크기를 말한다. 자연수의 알칼리도는 약한 염기나 센 염기에 의하여 나타날 때도 있으나, 주로 약한 산의 염들에 기인한다. 자연수 중에 알칼리도를 나타내는 주요 물질은 중탄산염(HCO_3^-), 탄산염(CO_3^{2-})과 수산화물(OH^-)이며 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\text{총알칼리도(mg/L)} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

탄산염과 중탄산염의 농도는 부식에 많은 영향을 미치는데, 이것은 CaCO_3 , FeCO_3 , $\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 등과 같은 피막을 형성하거나 제거할 수 있는 물의 능력을 나타내기 때문이다. 또한 납, 구리, 아연 등과 같은 금속과 용해도가 높은 착화물을 형성하기도 한다.

상수도 계통에서 알칼리도의 조절은 금속의 부식조절에 중요한 역할을 한다. 정수처리시 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 부식성이 강한 물의 칼슘과 알칼리도를 증가시켜 부식성을 감소시킨다. 음극 부위에서 생성된 OH^- -이온은

국부적인 pH 상승을 초래한다. 이러한 국부적인 pH 상승은 음극 부위에 탄산칼슘의 석출을 일으킨다. 이러한 스케일의 형성은 이 부위에 산소1가 확산되어 접근하는 것을 도와서 더 이상의 음극 반응이 진행되는 것을 막아 수도관의 부식을 억제한다. 물의 pH가 7을 넘어 알칼리성을 나타낼 경우 수중에는 중탄산염이 증가하며 일부 탄산염이 생성된다. 중탄산염과 탄산염은 탄소강의 부식방지제 역할을 한다. Fig. 2.1은 pH의 변화에 따른 수중 탄산의 형태의 변화를 나타낸 그래프이다.

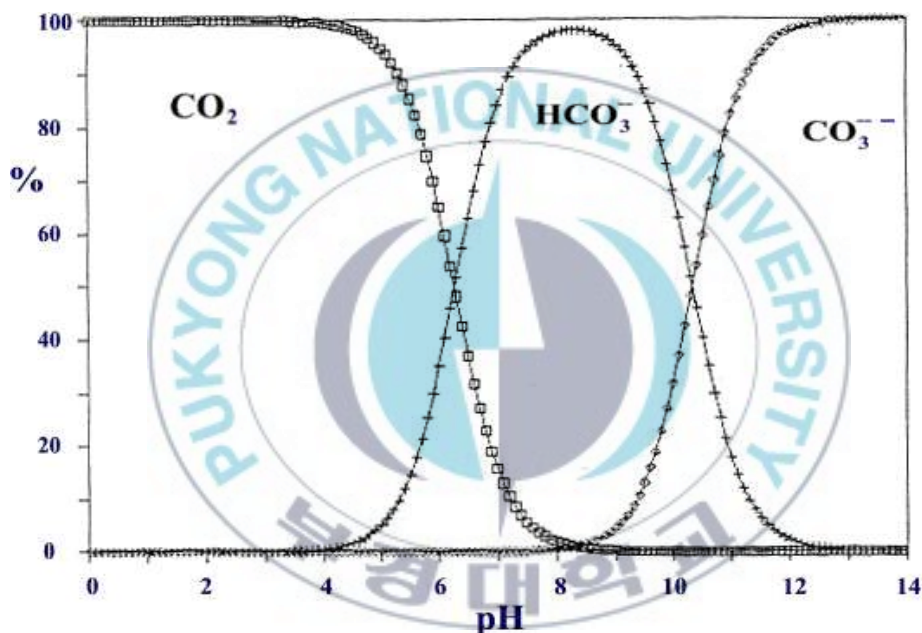
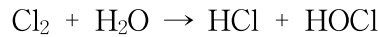


Fig. 2.1 Distribution of carbonate species at 25°C.

5) 잔류염소

염소는 병원성 미생물을 제어하는데 가장 일반적으로 이용되는 소독제이다. 염소가 물에 유입되면 다음 식과 같이 가수분해되어 HOCl 과 HCl 로 되어 물의 pH를 저하시켜 부식성을 증가시키며, 많은 금속에 대해 부식 방지 피막의 형성을 방해하기도 한다.



이 반응은 물의 부식 잠재성을 보다 높게 한다. 알칼리도가 낮은 물은 pH 변화에 대해 저항력이 작기 때문에 pH에 대한 염소의 효과는 더 커진다. 잔류염소 농도는 동관의 부식에 많은 영향을 미치며, 염소농도에 비례하여 부식이 증가한다. 따라서 방청제를 사용할 경우라도 1mg/L 이하로 유지하는 것이 바람직하다.

6) 경도

수중에 경도가 높으면 탄산칼슘 또는 혼합된 철-탄산칼슘막이 형성되며, 이는 배관 내의 보호피막 역할을 하기 때문에 탄산칼슘막이 형성되는 pH 범위에서 칼슘이온과 알칼리도가 충분히 존재할 시 경수는 연수보다 부식성이 낮게 된다.

- 생물학적 인자

미생물의 활동에 의해 생성된 물질은 활성적 또는 비활성적으로 작용하여 금속 부식을 유발하거나 기존의 부식을 가속화시킨다.

활성 생물부식은 직접 미생물과 수중 물질 간에 화학작용이 일어나서 새로운 부식산물을 형성하거나 또는 기존의 부식과정이 더욱 가속화되는 것을 말한다. 미생물에 영향을 받는 부식은 대부분 이 범주에 속한다. 비활성 부식에서는 생물학적 물질들이 화학적으로 불활성인 물질로 작용한다. 생물막은 침전물로 축적되어 흐름을 방해하고, 부식을 유발한다. 하부침적부식을 포함하는 비활성 부식은 시스템의 넓은 표면적에 작용을 한다.

1) 활성 생물부식(Active biological corrosion)

수도관에서 부식을 유발하는 미생물은 호기성 또는 혐기성 박테리아이며 박테리아의 대사과정 또는 부수과정에 의해서 부식이 발생한다. 상수도 급

배수 시스템에서 부식을 촉진시키는 주요 박테리아는 Sulfate reducers, Acid producers, Metal depositors, Slime formers가 있다. 부식을 일으키는 생물학적 메커니즘은 매우 복잡하며 영향을 미치는 인자들도 온도, 총유기탄소와 질소의 농도, 유속, 산소 또는 암모니아의 농도, 화학적 처리, pH 등 다양하다.

2) 비활성 생물 부식(Passive biological corrosion)

비활성 부식은 생물의 생존여부와 관계가 없다. 농도차 부식, 침식부식 등은 그 대사 과정이 물질적으로 부식과정에 영향을 미치지 않는 생물 덩어리에 의해서 야기된다. 2가 철을 3가 철 이온으로 전환시키는 박테리아와 같은 금속환원 세균은 산소가 존재하는 물에서 부식을 촉진시킨다. 수도관에서의 미생물성장도 부식에 영향을 미친다. Nitrosomonas, Nitrobacter 등의 미생물은 물중의 암모니아를 산화시켜 아질산염, 질산염을 생성시킨다. 미생물이 부식속도를 증가시킬 수 있는 방법은 여러 가지가 있다. 질산화 박테리아의 성장으로 산성상태가 되고 산소를 소모한다. 이는 국부부식과 공식을 일으키는 산소 농도전지를 형성한다. 철세균은 2가 철을 1가 철로 산화시키면서 에너지를 얻어 성장한다. 1가 철이 미생물 침전물의 겔 보호 층 내에서 침전하여 적수문제가 발생할 수 있는 조건을 형성한다.

2.3 외국의 가이드라인

Table 2.1은 Gulf Drinking Water Quality Standards와 WHO의 가이드라인을 참고한 것이다. WHO의 가이드라인을 따르면 음용수로 적절한 LSI는 0.5~1.0라 명시하고 있다. 이 외에도 R.R. Trussell et al (2012) 역시 LSI를 반드시 0~0.4로 할 것을 주장하고 있다. 이처럼 여러 문헌에서 LSI를 0 혹은 약간 양의 값에 치우치게 유지하도록 권하는 것은 관내에 얇은 탄산칼슘 피막을 형성하여 관을 부식에서 보호하기 위함이라고 할 수 있다 (Fritzmman et al, 2007).



Table 2.1 Drinking water requirements

Parameter	GS149/1993 maximum permissible level	WHO Guidelines for Drinking Water Quality
Colour, Pt-Co scale	15	15
Turbidity, NTU	5	5¹
Taste	Acceptable	Acceptable
Odor	Acceptable	Acceptable
pH	6.5-8.5	8
Total dissolved solids, mg/L	100-1000	1000
Electrical conductivity @25°C, µg/cm	160-1600	
Total hardness, mg/L as CaCO ₃	500	
Calcium, mg/L	200	
Magnesium, mg/L	150	
Sodium, mg/L	200	200
Chloride, mg/L	250	250
Aluminium, mg/L	0.2	0.1-0.2
Iron, mg/L	0.3	0.3
Copper, mg/L	1.0	1.0
Zinc, mg/L	5.0	3.0
Manganese, mg/L	0.1	0.1
Residual chlorine, mg/L	0.2-0.5	0.6-1.0
Boron		0.5
Langelier saturation index		0.5-1.0

2.4 부식성 제어 기법

2.4.1 이론과 구성

RO 생산수에서 높은 부식성을 제어하기 위해 몇 가지 방법들이 논의되어 왔다. 그러나 그 중 가장 보편적으로 사용되는 방법은 RO 생산수에 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)와 CO_2 를 주입하는 것이다(Y. Gacem et al., 2012; Fritzmann et al., 2007; Withers, 2005). 소석회와 CO_2 의 주입은 pH와 경도, 알칼리도를 동시에 제어하는 방법으로 효과가 뚜렷하다. 낮은 pH와 미네랄 농도를 가진 RO 생산수는 매우 높은 반응성을 지니기 때문에 부식성 제어를 위해 pH와 경도, 알칼리도를 조절하는 것이다. 또한 Vik et al. (1996) 역시 부식 억제 효과 증대시키기 위해서는 pH의 조절과 함께 경도, 알칼리도를 조절하는 것이 필요하다고 한 바 있다. 하지만 이러한 방법은 pH의 상승, 탁도 유발 등의 문제를 가지고 있으며 또 다른 수질의 악화를 야기할 가능성이 있기 때문에 세심한 운전이 필요하다. 때문에 여러 나라에서는 탄산칼슘 포화지수 인자로써 LSI나 CCPP(Calcium carbonate precipitate potential; CCPP)를 선택하여 부식성을 조절하고 있으며 미국, 독일 등이 LSI를 0 이상으로 유지할 것을 권고하고 있다. 여러 문헌에서도 LSI를 약간 양의 값을 유지할 것을 권고하고 있는데 이처럼 여러 문헌에서 LSI를 0 혹은 약간 양의 값에 치우치게 유지하도록 권하는 것은 관내에 얇은 탄산칼슘 피막을 형성하여 관을 부식에서 보호하기 위함이라고 할 수 있다(Fritzmann et al, 2007).

2.4.2 LSI 영향인자

대표적인 탄산칼슘 포화지수인 LSI는 물의 실제 pH와 탄산칼슘의 포화 $\text{pH}(=\text{pH}_s)$ 의 차로 표현될 수 있다.

$$\text{LSI(Langelier saturation index)} = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (2-1)$$

실제 pH 값이 pH_s 값보다 높으면 LSI 값이 양이 되며, 탄산칼슘이 침전된다. 반대로 pH_s 값이 실제 pH보다 높으면 LSI는 음의 값이 되며 부식이 일어난다. pH_s 는 칼슘경도, 알칼리도, TDS와 같이 주로 화학적 수질인자에 영향을 받는 항이며 수온의 영향도 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 LSI를 관리하기 위해서는 생산수 수질 특성을 정확히 파악함과 동시에 위의 항목들을 모두 고려하여 후처리 공정을 적용해야 하며, 후단에서 후처리된 생산수의 수질을 체크하여 전단으로 feedback 하는 시스템이 마련되어야 한다.



K = different empirical constant from LSI to account for temperature and ionic strength (Figure D-2)

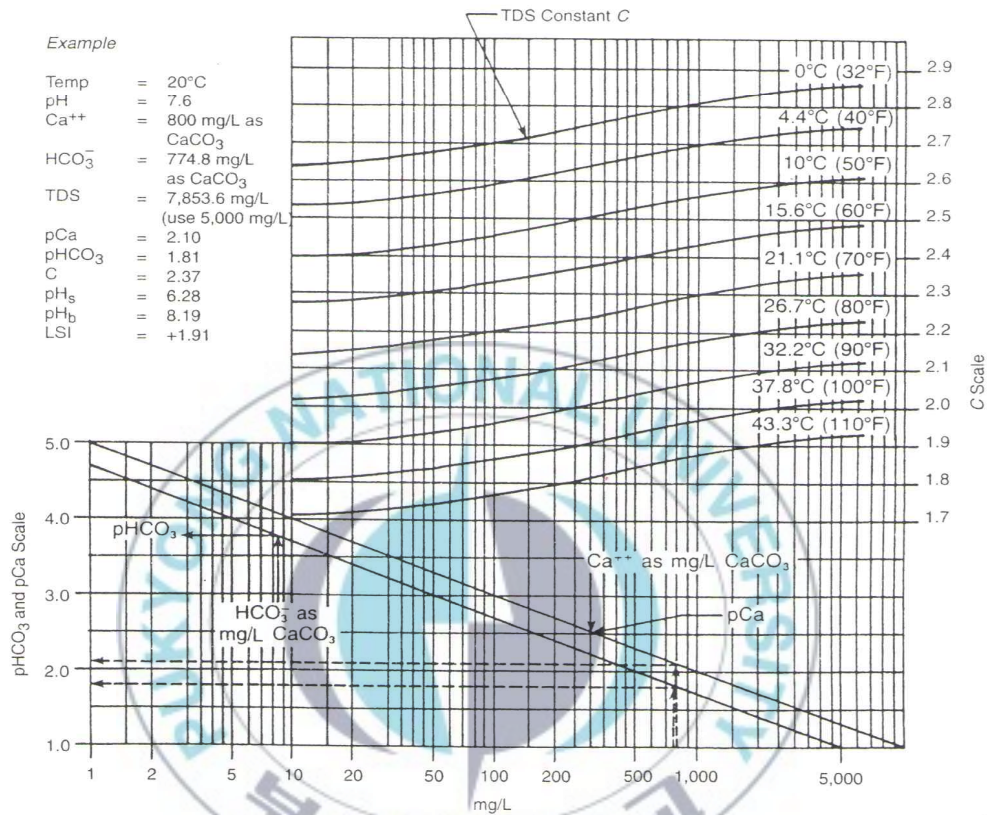


Fig. 2.2 Monograph for calculating the Langelier saturation index.

제 3 장 재 료 및 연 구 방 법

3.1. 생산수 수질 특성

본 연구에서 사용된 생산수는 16 in.의 RO 모듈(RE 16040, Woongin)로 생산되었다. 생산수질은 pH 7.5, 총용존고형물(Total dissolved solid; TDS) 241 mg/L, 경도 7.7 mg/L as CaCO₃, 알칼리도 7.2 mg/L as CaCO₃로 담수 수돗물보다 경도와 알칼리도가 매우 낮으며 pH가 일반적인 SWRO 생산수보다 높은 것이 특징이다.

Table 3.1 SWRO permeate quality

Parameter	Unit	Raw water (mean)
Temperature	℃	12.3-21.3 (17.6)
pH	-	7.00-7.75 (7.50)
Turbidity	NTU	-
Conductivity	(mS/cm)	0.294-0.611 (0.439)
TDS	mg/L	0.162-0.336 (0.241)
Hardness	mg/L as CaCO ₃	4.5-12 (7.7)
Alkalinity	mg/L as CaCO ₃	5-9 (7.2)
LSI	-	-2.4 to -1.7 (2.0)

3.2. 측정 항목

본 연구에서 측정되어야 할 항목과 기준을 아래 Table 3.2에 나타내었다. 생산수의 먹는 물 수질기준과 부식성을 제어하기 위해 랑겔리어 포화지수(Langelier Saturation Index; LSI)를 사용하였다. LSI는 물의 부식성을 나타내기 위한 지표이며 실제 측정된 pH와 이론적 포화 pH인 pH_s 의 차로 표현할 수 있으며 그 식을 아래에 나타내었다(Y. Gacem et al., 2012). LSI가 0일 때는 물의 안정도가 평형상태, (-)값을 가지면 부식성을 띠고 (+)값을 가지면 스케일을 일으키는 것으로 본다. 이를 측정하기 위해 pH, 경도, 알칼리도, TDS, 수온을 측정하였다. 그리고 소석회와 CO_2 를 주입 시 탁질의 증가 여부를 조사하기 위해 탁도를 측정하였다.

$$LSI = pH - pH_s = pH - (9.3 + A + B) - (C + D) \quad (3-1)$$

여기서, $A = (\text{Log}[\text{TDS}] - 1)/10$

$B = -13.12 \times \text{Log}[^{\circ}\text{C} + 273] + 34.55$

$C = \text{Log}[\text{Ca}^{2+} \text{ as CaCO}_3] - 0.4$

$D = \text{Log}[\text{alkalinity as CaCO}_3]$

Table 3.2 Corrosion parameter and WHO Drinking Water Quality

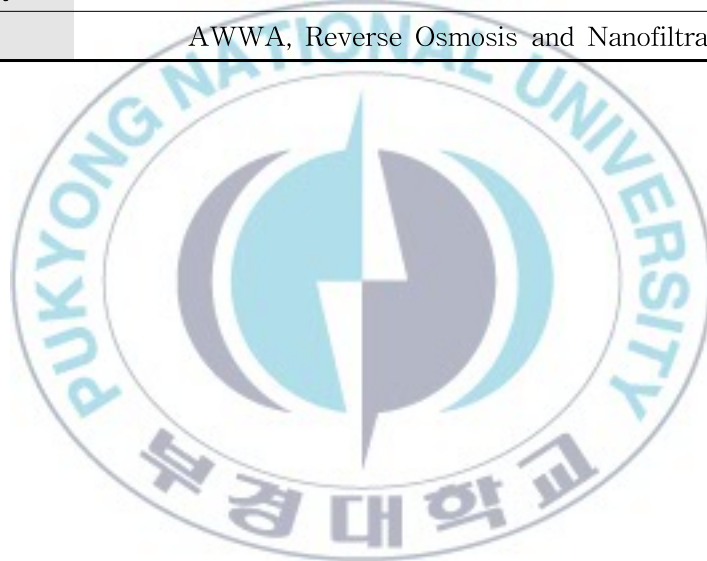
	pH	Turbidity	TDS	Hardness	Alkalinity	Temp.	LSI
기준	8 이하	1 NTU 이하	1000 mg/L 이하	50 mg/L 이상	40 mg/L 이상	-	0.5-1.0

3.3. 분석기기 및 방법

수질항목측정을 위한 분석기기와 방법은 Table 3.3에 나타내었다.

Table 3.3 Analytical method and instruments

Jar tester	Jar tester (Phipps & Bird, Model 7790-701B)
pH & Conductivity	HORIBA F-54 BW portable pH meter & portable conductivity meter
Turbidity	HACH 2100N Turbidimeter
Hardness	Standard Method (2340 2-44)
Alkalinity	Standard Method (2320 2-34)
LSI	AWWA, Reverse Osmosis and Nanofiltration p. 207



3.4 실험방법

1) Lime water

본 연구에 사용된 lime water는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (JUNSEI, Japan)을 사용하여 실험에 사용하기 전 1500 mg/L의 농도로 용해시킨 후 농도를 균일하게 유지하기 위해 magnetic stirrer로 교반시켜 사용 하였다. 먼저 SWRO 생산수를 각각의 Jar에 넣은 다음 1,500 mg/L의 소석회를 50 mL/L(70mg/L as $\text{Ca}(\text{OH})_2$) 주입하였다. 여기에 CO_2 가스를 직접 포기시키거나 CO_2 포화수를 주입하여 최종 pH가 7이 되도록 조정하였다. Lime water와 CO_2 포화수의 주입시차는 수 초 내였으며, 주입 후에는 150 rpm으로 10분 교반, 30분 침전한 다음, 수면 10 cm 아래에서 시료를 채취하였다. 시료의 변화를 최소화하기 위해 채취 즉시 pH 및 탁도, 경도, 알칼리도, 전기전도도, 수온 등을 측정하였으며 쓰고 남은 lime water는 모두 버리고, 실험할 때마다 다시 조제하여 사용하였다.

2) CO_2 포화수

CO_2 는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해도를 향상시키고 pH와 알칼리도를 조절하기 위해 사용되었다. 실험에 사용된 CO_2 포화수는 순도 99.9%(W/W)의 CO_2 가스를 동일한 RO 생산수에 1 시간 폭기시킨 후 다시 2 시간 동안 방치시켜 CO_2 탈기로 인한 pH의 변화를 없게 한 것이다. 사용하고 남은 CO_2 과포화수는 모두 버리고 실험할 때마다 조제하여 사용하였다.

3) 교반조

실험에 사용된 Jar test 실험기기는 6개의 교반장치를 갖춘 것으로 Phipps and birds사의 Jar tester를 사용하였으며, 임펠러는 paddle (two-blade) 형식으로서 크기는 $7.5 \text{ cm}^W \times 2.5 \text{ cm}^L$ 이었다. 응집실험에서 사용된 Jar 는 $11.5 \text{ cm}^W \times 11.5 \text{ cm}^L \times 21 \text{ cm}^H$ 인 정방향 2 L 사각 Jar 를 사용하였다. Jar test 에서의 급속혼화는 $250 \text{ rpm}(G=550 \text{ sec}^{-1} \text{ at } 20^\circ\text{C})$, 1

분으로 Gt 값은 33,000 이었다. 침전은 30 min으로 침전이 끝난 뒤 시료의 변화를 최소화하기 위해 채수 즉시 분석하였으며 시료채취 지점은 수면아래 10 cm에서 시수를 취하였다.

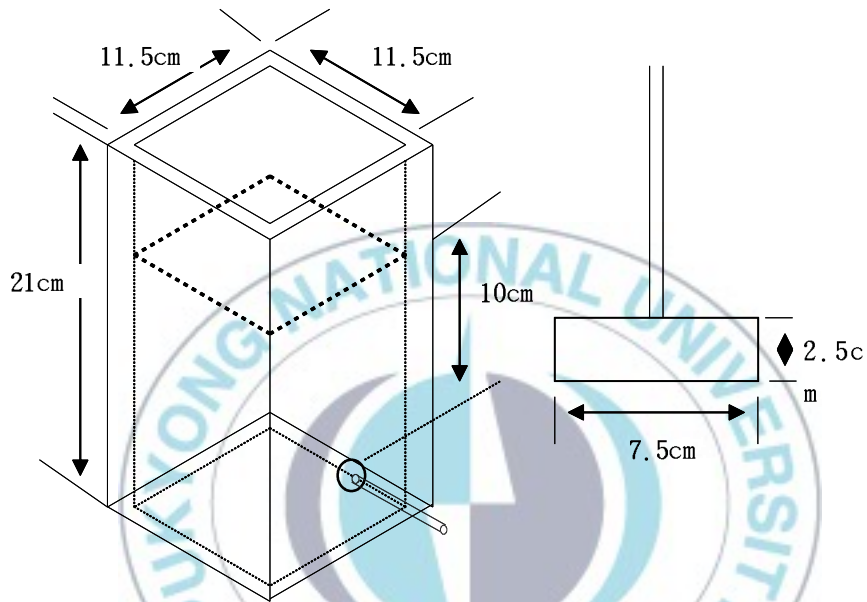


Fig. 3.1 Schematic diagram of Jar and Paddle.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 CO₂ 주입방식에 따른 수질 변화

Table 4.1은 SWRO 생산수에 후처리 공정으로 lime water와 CO₂ 주입 시, CO₂ 주입방식에 따른 수질변화를 나타낸 결과이다.

실험 결과, CO₂ 가스를 주입하는 방식과 CO₂ 포화수를 주입한 방식 모두 pH가 7 부근으로 비슷했고, 탁도는 CO₂ 포화수를 주입한 경우가 0.405 NTU로 CO₂ 가스를 직접 주입할 때보다 약간 낮았으나, 두 가지 방법 모두 먹는 물 수질기준을 만족하는 0.5 NTU 이하로 조사되었다. 경도와 알칼리도는 CO₂ 가스를 사용한 경우가 다소 높았으나 먹는 물 수질기준을 만족하는 수준이며 차이 또한 크지 않은 것으로 관찰되었으며 전기전도도와 LSI 역시 두 가지 방식 모두 유사한 결과를 나타내었다. 따라서 CO₂를 실제로 적용할 때에는 가스상 형태의 CO₂를 직접 폭기하는 것보다 CO₂ 포화수를 주입하는 것이 정량주입에 용이할 것으로 사료되며 SWRO 생산수의 수질 조절에도 유리할 것으로 판단된다.

Table 4.1 CO₂ 주입방식에 따른 수질 변화

	Unit	CO ₂ 포화수	CO ₂ 가스
Lime water dose	mg/L	50	50
Saturated CO ₂ water dose	mg/L	150	CO ₂ Gas 직접 포기
pH	-	6.98	6.95
Turbidity	NTU	0.405	0.487
Conductivity	mS/cm	2.91	2.98
Hardness	mg/L	84	96
Alkalinity	mg/L	94	110
LSI	-	-0.6	-0.5

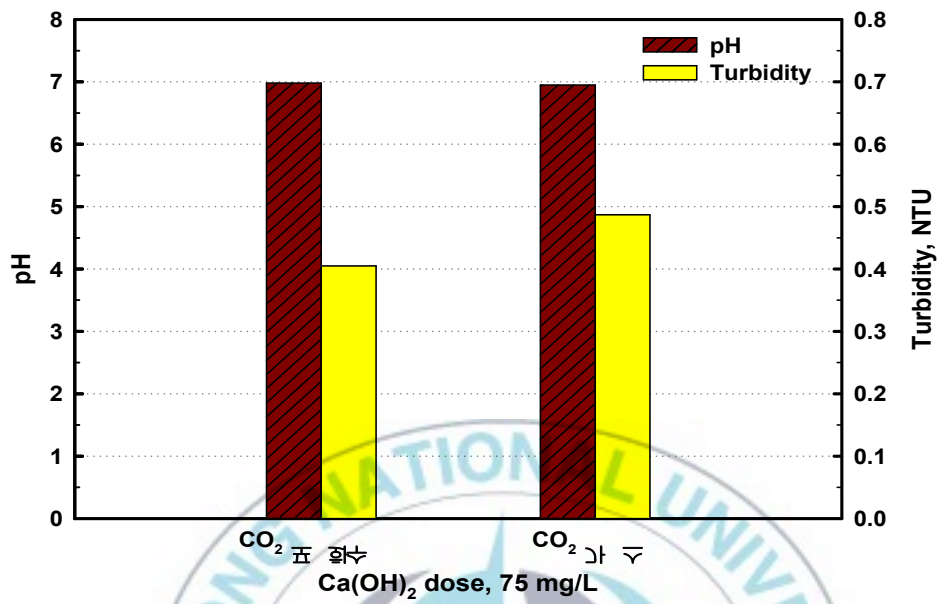


Fig 4.1 CO₂ 주입방식에 따른 pH 및 탁도 변화.

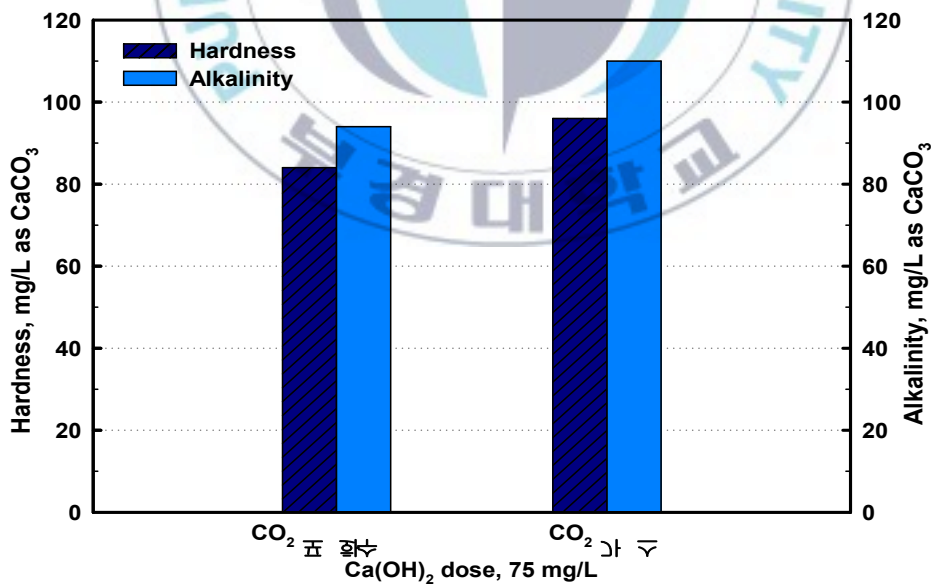


Fig 4.2 CO₂ 주입방식에 따른 경도 및 알칼리도 변화.

4.2 Lime water와 CO₂ 주입순서에 따른 수질 변화

아래 Table 4.2는 lime water와 CO₂를 주입순서와 반응시간을 변화시키 가면서 pH, 탁도, 경도, 알칼리도 LSI를 비교 정리한 결과이다. 실험조건은 lime water나 CO₂ 포화수 중 하나를 먼저 주입하고 150 rpm($G=120 \text{ sec}^{-1}$) 으로 급속교반을 하면서 반응 시간 10 초, 1 분, 5 분에 따라 나머지 CO₂ 나 lime water를 주입하였다. Lime water와 CO₂ 주입이 끝난 다음 30 분 간 침전시킨 후 시료를 채수하여 수질을 측정하였다.

실험 결과, Lime water를 먼저 주입한 경우 CO₂ 주입 반응시간과는 상관없이 pH는 일정한 경향을 보였고 탁도는 반응시간이 길어질수록 다소 증가하는 경향을 보였으나 그 차이는 미세하였다. 이에 비해 CO₂를 먼저 주입했을 때는 반응시간이 길어질수록 pH와 탁도가 증가하여 반응시간이 5 분일 경우에는 pH 9.3, 탁도 47.4 NTU 까지 크게 증가하였다. 이는 주입된 CO₂가 교반으로 인해 탈기되어 Ca(OH)₂와 반응하지 못했기 때문으로 판단된다. 경도와 알칼리도는 반응시간 10 초에서는 차이가 없었으나 반응시간이 길어질수록 CO₂를 먼저 주입하는 경우가 경도와 알칼리도 모두 낮게 측정이 되었으며 LSI는 CO₂를 먼저 주입하였을 시, 반응시간에 따라 증가하는 것으로 관찰되어 스케일 형성에 영향을 줄 것으로 판단되었다. 또한 lime water를 먼저 주입한 경우는 CO₂가 주입되더라도 pH의 큰 변동이 없었으나 CO₂를 먼저 주입한 경우는 lime water 주입 시 순간적으로 pH가 급격하게 상승(pH 11.5 이상, 반응시간 5 분 기준)하였다가 하강하는 현상이 관찰되었다. 이러한 급격한 pH의 상승은 국부적으로 precipitate를 형성하여 스케일 형성의 잠재성을 가질 것으로 판단된다.

Table 4.2 소석회와 CO₂의 주입순서 및 반응시간의 변화에 따른 수질비교

		pH	Turbidity (NTU)	Conductivity (mS/cm)	Hardness (mg/L as CaCO ₃)	Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	LSI
Raw water		7.54	–	0.420	4	6	-2.4
Lime + CO ₂	10 sec	8.05	2.02	2.69	88	100	0.5
	1 min	8.06	2.19	2.72	88	100	0.5
	5 min	8.08	2.80	2.70	84	100	0.5
CO ₂ + Lime	10 sec	8.03	2.14	2.69	88	100	0.5
	1 min	8.78	12.7	2.69	80	98	1.2
	5 min	9.33	47.4	2.49	66	86	1.6

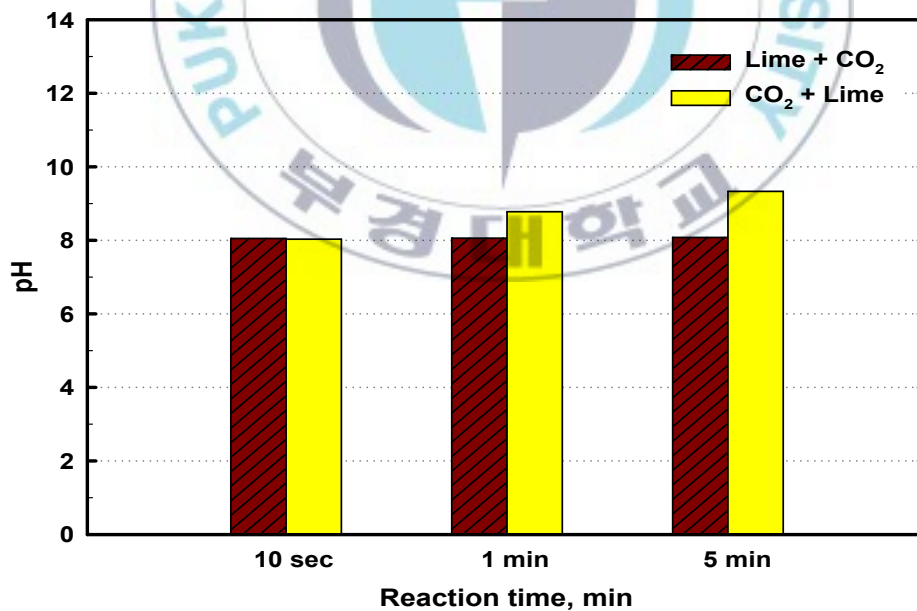


Fig 4.3 CaCO₃와 CO₂의 주입순서 및 반응시간에 따른 pH 변화.

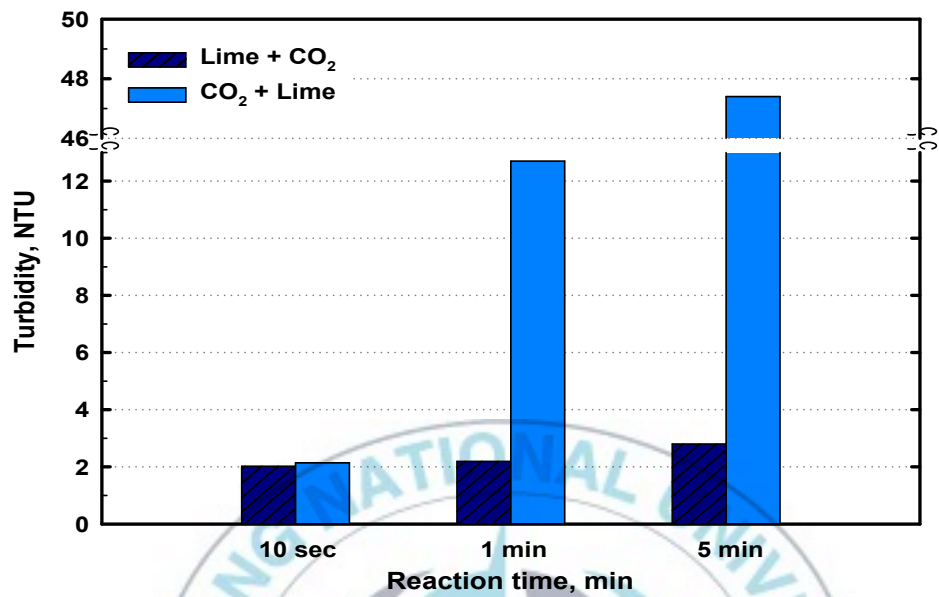


Fig 4.4 CaCO₃와 CO₂의 주입순서 및 반응시간에 따른 탁도 변화.

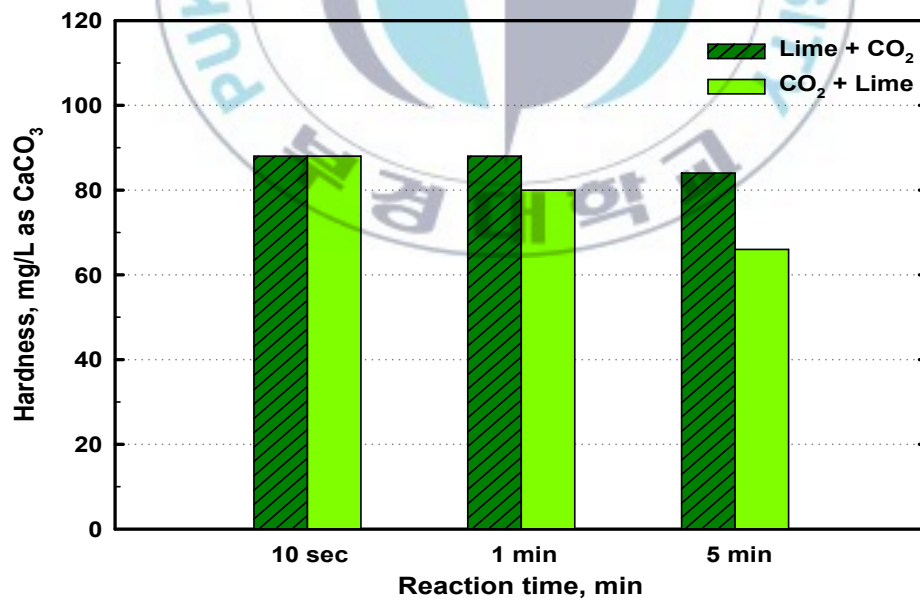


Fig 4.5 CaCO₃와 CO₂의 주입순서 및 반응시간에 따른 경도 변화.

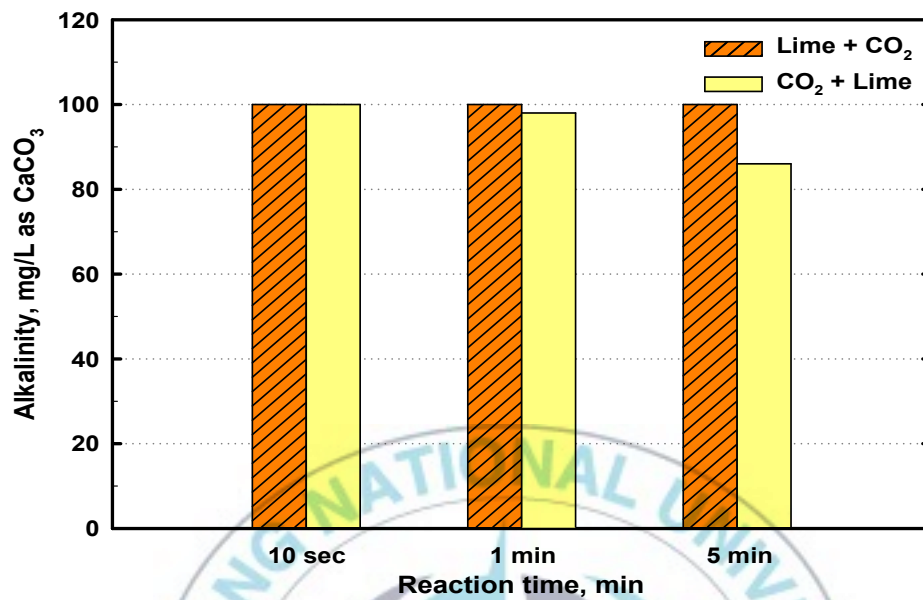


Fig 4.6 CaCO_3 와 CO_2 의 주입순서 및 반응시간에 따른 알칼리도 변화.

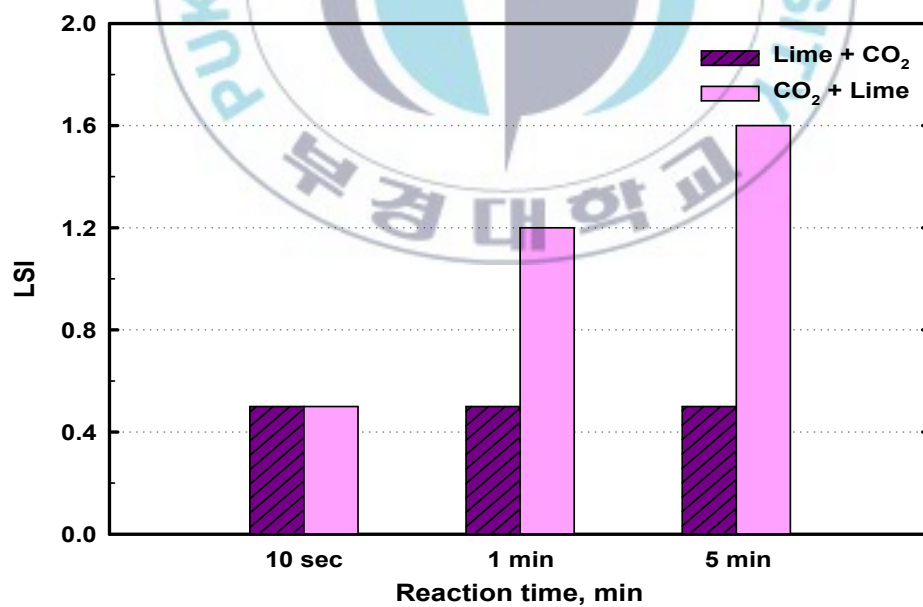


Fig 4.7 CaCO_3 와 CO_2 의 주입순서 및 반응시간에 따른 LSI 변화.

4.3 RO 생산수와 수돗물을 혼합한 시수의 수질 변화

Withers (2005)는 가장 저렴한 후처리 방법으로 수돗물과의 혼합을 제안한 바 있다. 아래 Table 4.3은 RO 생산수와 수돗물의 혼합수를 대상으로 lime water와 CO₂ 포화수를 주입하여 급속교반 1 분, 침전 30 분 후 채취하여 수질을 비교 정리한 결과이다. 혼합비율은 생산수 10, 생산수 7 : 수돗물 3, 생산수 5 : 수돗물 5 로써 3가지 혼합비율을 선택하였다.

실험결과, LSI와 경도, 알칼리도, 전기전도도는 수돗물의 비율이 큰 5:5 혼합수에서 가장 높게 조사됨으로써 부식성 제어를 위한 방법으로 수돗물과 혼합하는 것이 유리할 것으로 판단된다. 한편 탁도 역시 5:5 혼합수가 가장 높은 것으로 측정되었는데 이는 수돗물 내에 존재하는 경도 물질이 CO₂와 반응하여 precipitate를 형성시켰기 때문인 것으로 판단되며 이는 관내 피막을 형성하여 부식성 제어에는 유리하지만 지나친 탁질의 증가로 인해 수질이 악화될 수 있으므로(Fritzmman et al., 2007) 지속적인 모니터링을 통한 관리가 필요할 것으로 사료된다.

Table 4.3 생산수와 수돗물을 혼합한 시수의 수질 변화

Parameter	Unit	RO 생산수	수돗물	생산수 10	생산수 7, 수돗물 3	생산수 5, 수돗물 5
Lime water dose	mL	-	-	50	50	50
Saturated CO ₂ water dose	mL	-	-	110	110	110
pH	-	7.16	7.60	7.90	7.96	8.00
Turbidity	NTU	-	0.754	0.791	2.49	3.06
Conductivity	mS/cm	0.440	1.03	2.40	2.64	2.79
Hardness	mg/L	8	73	88	100	110
alkalinity	mg/L	6	32	96	106	116
LSI	-	-2.2	-1.0	0.3	0.5	0.6

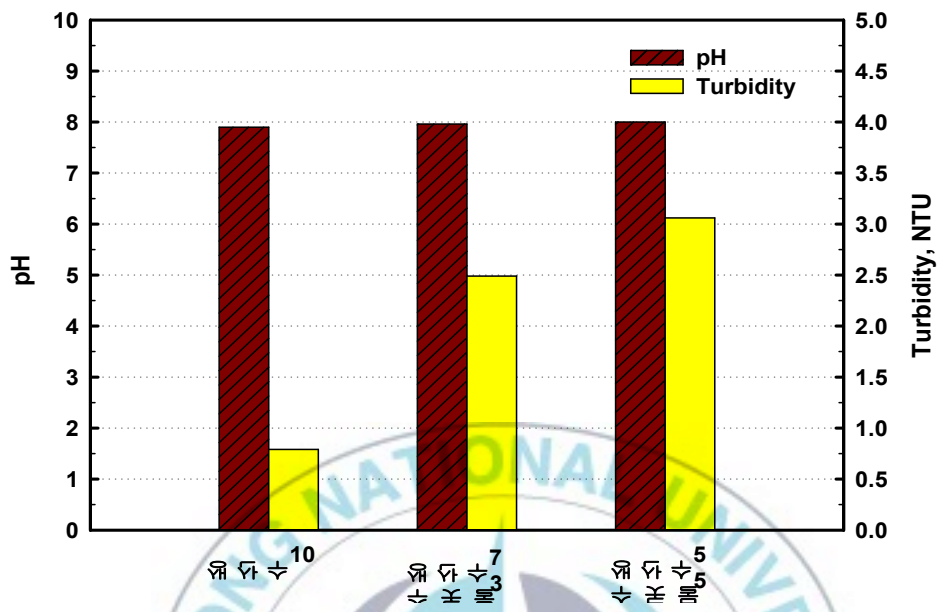


Fig 4.8 생산수와 수돗물을 혼합한 시수의 pH 및 탁도 비교.

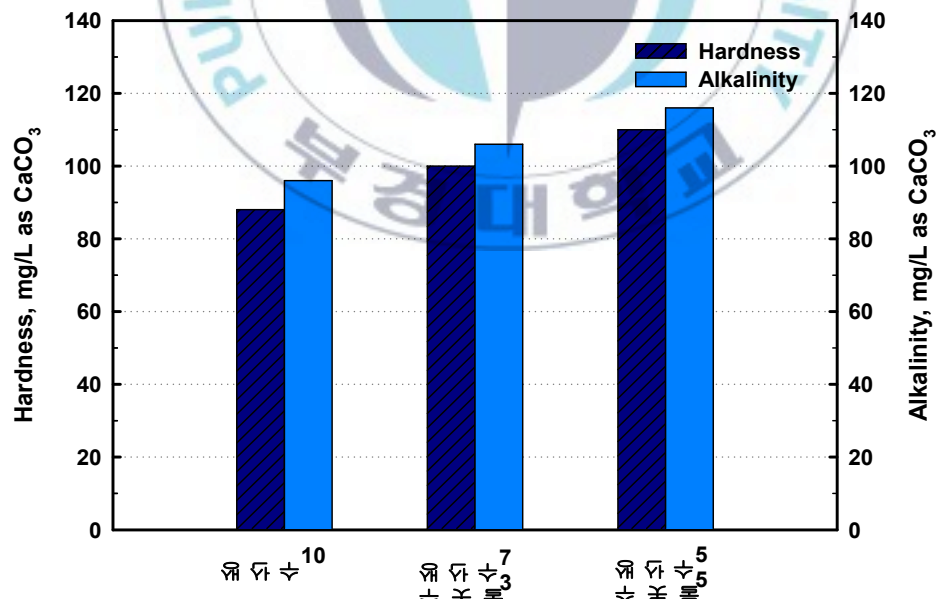


Fig 4.9 생산수와 수돗물을 혼합한 시수의 pH 및 경도 및 알칼리도 비교.

4.4 pH 8.0~9.0로 조절한 생산수(BWRO)의 수질 변화

SWRO 생산수는 보론의 제거를 위해 다시 BWRO(Brackish water reverse osmosis; BWRO)로 처리하는 2nd-pass의 처리를 거친다. 보론의 제거를 위해 가장 보편적으로 사용되는 방법은 BWRO 공정 유입 전에 pH를 9~10 까지 상승시키는 것이다(Faigon and Hefer, 2008; Magara et al., 1994). 따라서 본 실험은 SWRO 생산수를 보론의 제거를 위해 BWRO를 거친 생산수로 가정하여 수행된 실험으로, SWRO 생산수 pH를 1 N NaOH로 8 및 9로 증가시킨 뒤 lime water와 CO₂를 주입하였다. 여기서 pH를 8 및 9로 증가시킨 이유는 pH 9~10 이었던 물이 BWRO를 통과하면서 약 pH 1 정도 감소하는 것을 고려한 것이다.

Table 4.4~4.5는 pH를 8 및 9로 조절한 생산수를 대상으로 lime water와 CO₂를 주입한 뒤 급속교반 1 분, 침전 30 분 후 채취하여 수질항목을 측정한 결과이다.

실험결과, 생산수 pH가 8.0일 때는 9.0일 때보다 탁도가 낮고 전기전도도가 높았다. 그리고 경도, 알칼리도가 더 높았으며 이는 pH가 낮을 때 lime의 용해도가 더 높기 때문인 것을 알 수 있다. 동일한 양의 lime와 CO₂를 주입하였을 경우 LSI 지수는 pH 8.0 일 때 더 낮았고, 이는 pH가 8.0일 때가 pH 9.0 일 때보다 부식성이 더 높음을 나타낸다. 이는 BWRO 생산수의 경도, 알칼리도 조절을 위해 소석회를 주입할 때, 동일한 양의 lime을 주입하더라도 BWRO 생산수의 pH 값에 따라서 부식성을 띠거나 그렇지 않을 수도 있으며, pH가 생산수의 부식성을 좌우하는 요소로 크게 작용한다는 것을 나타낸다.

Table 4.4 Water quality of posttreatment at pH 8 (BWRO)

Lime water dose (mL)	70	70	70	80	80	80
Saturated CO ₂ water dose (mL)	150	200	250	150	200	250
pH	6.72	6.40	6.14	6.70	6.39	6.11
Turbidity (NTU)	0.453	0.343	0.218	0.483	0.320	0.254
Conductivity (mS/cm)	3.32	3.31	3.34	3.46	3.46	3.43
TDS (mg/L)	2224	2218	2238	2318	2318	2298
Hardness (mg/L-CaCO ₃)	116	116	116	124	124	124
Alkalinity (mg/L-CaCO ₃)	132	132	132	140	140	140
Temp. (°C)	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	23.9
LSI	-0.5	-0.9	-1.1	-0.5	-0.8	-1.1

Table 4.5 Water quality of posttreatment at pH 9 (BWRO)

Lime water dose (mL)	70	70	70	80	80	80
Saturated CO ₂ water dose (mL)	150	200	250	150	200	250
pH	7.60	7.35	7.12	7.70	7.45	7.22
Turbidity (NTU)	0.525	0.500	0.457	0.458	0.445	0.418
Conductivity (mS/cm)	3.08	3.06	3.05	3.15	3.13	3.13
TDS (mg/L)	2064	2050	2044	2111	2097	2097
Hardness (mg/L-CaCO ₃)	102	102	102	114	114	114
Alkalinity (mg/L-CaCO ₃)	112	112	112	124	124	124
Temp. (°C)	25.5	25.5	25.5	25.4	25.6	25.5
LSI	0.2	0	-0.3	0.4	0.2	-0.1

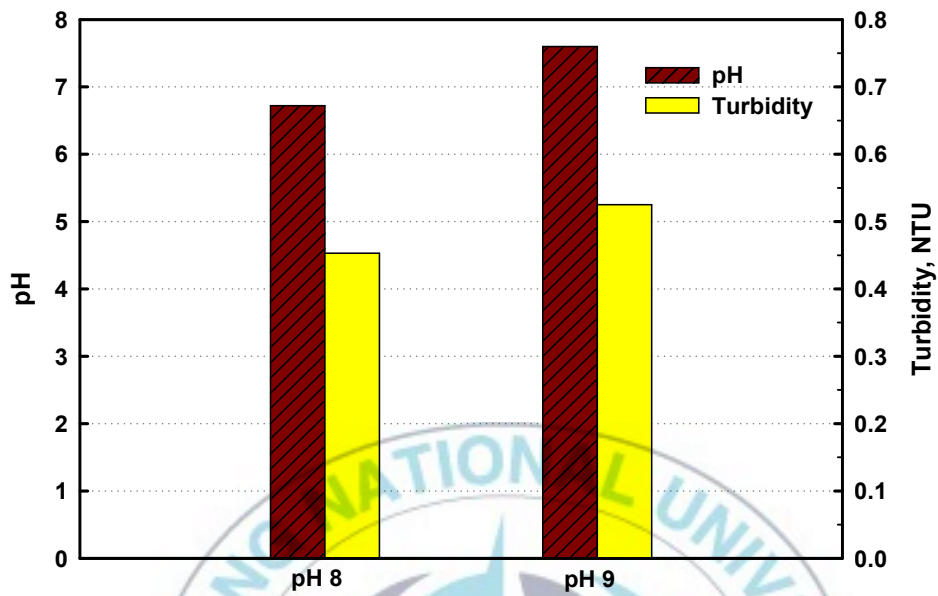


Fig. 4.10 pH 8 및 pH 9일 경우(BWRO) 생산수 pH 및 탁도 비교.

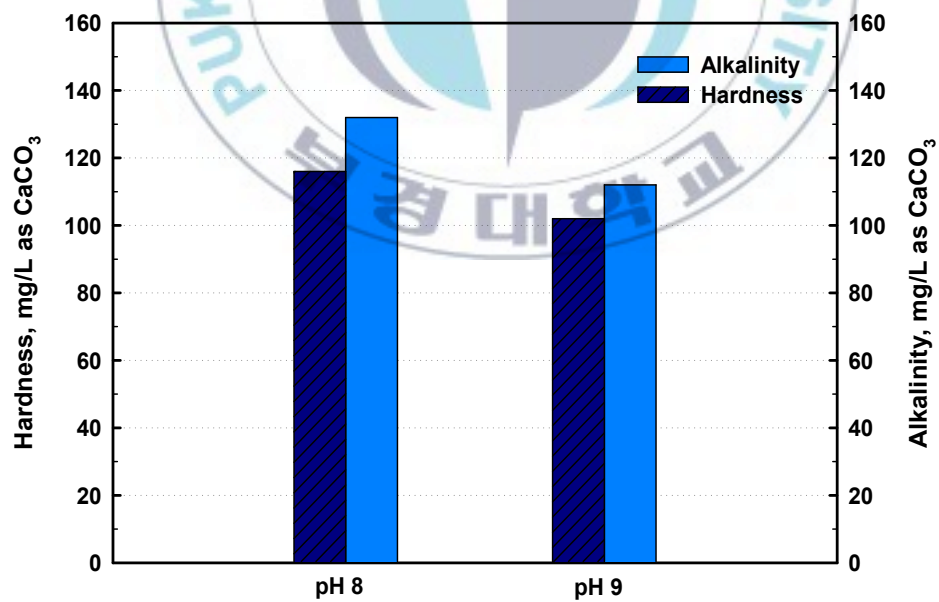


Fig. 4.11 pH 8 및 pH 9일 경우(BWRO) 생산수 경도 및 알칼리도 비교.

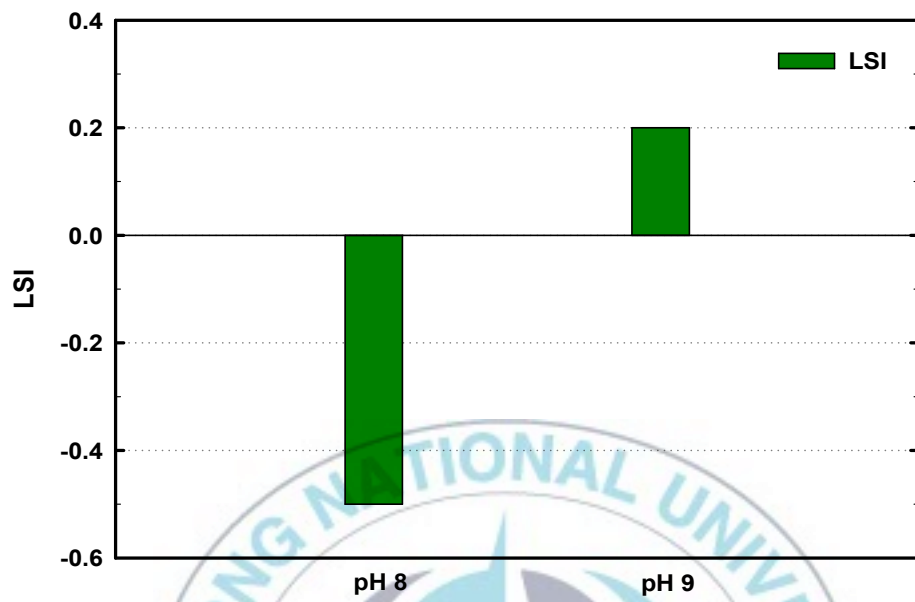


Fig. 4.12 pH 8 및 pH 9일 경우(BWRO) 생산수 LSI 비교.

제 5 장 결론

16 in. RO 모듈을 적용한 1,000 m³/day 급 파일럿 플랜트의 SWRO 생산수를 대상으로 소석회와 CO₂ 가스 주입을 통한 후처리 실험을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. CO₂ 주입방식에 따른 실험 결과, 생산수의 수질 변화는 CO₂ 포화수를 주입하는 방식과 CO₂ 가스를 직접 폭기하는 방식 모두 유사한 것으로 조사되었다. 그러나 실제 플랜트 공정에 적용 시, CO₂ 포화수를 이용하는 것이 정량주입에 용이할 것으로 판단되며, 수질 조절 측면에서도 유리할 것으로 판단된다.
2. Lime water와 CO₂ 주입 순서에 따른 실험 결과, Lime water를 먼저 주입하는 것이 CO₂를 먼저 주입하는 것보다 탁도나 스케일 제어 측면에서 유리한 것으로 조사되었다. 특히 CO₂를 먼저 주입하는 경우, 반응 시간이 길어질수록 pH와 탁도가 크게 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 CO₂가 탈기되어 lime의 용해도가 감소하였기 때문으로 판단된다. 그러나 반응시간이 짧은 경우에는 2가지 조건 모두 수질 차이가 크지 않았는 것으로 조사되었으며, 주입순서를 바꿀 시에는 lime과 CO₂의 주입 시차를 최대한 짧게 하는 것이 수질 관리에 유리할 것으로 판단된다.
3. RO 생산수와 수돗물을 혼합한 시수를 대상으로 실험한 결과, 부식성 제어에는 수돗물과 혼합하는 것이 유리한 것으로 조사되었으나 탁도 관리 측면에서는 불리할 것으로 나타났다. 따라서 지속적인 모니터링과 feedback 시스템을 이용하여 수질을 관리해야 할 것으로 판단된다.
4. pH를 조절한 RO 생산수를 대상으로 실험한 결과, pH 8 조건에서 경도

와 알칼리도, 전기전도도가 더 높은 것으로 조사되었다. 그러나 pH 8 조건이 경도와 알칼리도가 더 높고 심지어 같은 lime water의 주입에도 불구하고 생산수 pH가 8은 부식성 경향이, pH 9에서는 스케일 경향이 나타났다. 이는 pH가 생산수의 부식성을 좌우하는 요소로 다른 요소보다 크게 작용한다는 것을 나타낸다. 따라서 실제 플랜트에서 후처리 공정의 적용 시 다른 수질 인자보다 pH의 변화에 유의하여야 할 것으로 판단된다.

5. 따라서 RO 생산수 후처리시 석회수와 CO₂ 포화수의 비율은 1:1.9~2.1 비율을 유지하고 주입시차를 수 초 내외로 짧게 하는 것이 LSI를 0 부근으로 유지하기에 가장 최적의 방법으로 판단된다.



참 고 문 헌

- Abdessemed D., Nezzal G. and Aim R. B., 2000. Cagulation-adsorption-ultrafiltration for wastewater treatment and reuse. *Desalination*, 131, 307-314.
- Adin, A. and Rebhun, M., 1977. A model to predict concentration and head loss profiles in filtration. *J. AWWA*, 70, 444~452.
- Amirtharajah, A. and O'Melia, C. R., 1990. Coagulation process : destabilization, mixing, and flocculation,. In *Water Quality and Treatment*. 4th Ed., McGraw-Hill, NY.
- Amirtharajah, A., 1988. Some theoretical and conceptual view of filtration. *J. AWWA*, 80(12), 36~46.
- Arras W. Ghaffour N. and Hamou A., 2009. Performance evaluation of BWRO desalination plant—A case study. *Desalination*, 235, 170-178.
- AWWA Filtration Research Committee, 1980. The status of direct filtration. *J. AWWA*, 76, 405-411.
- Bates, W. T. and Cuozzo, R., 2000. Integrated membrane systems. Hydranautics Available from: http://www.membranes.com/docs/papers/01_ims.pdf (accessed 17.05.08.).
- Blatt, W. F., 1970 *Membrane Science and Technology*. Plenum Press, New York.
- Boerlage S. F. E., Kennedy M. D., Dickson M. R., El-Hodali D. E. Y and Schippers J. C., 2002. The modified fouling index using

ultrafiltration membranes (MFI-UF)_characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane. *J. Membrane Science*, 197, 1-21.

Boerlage S. F. E., Kennedy M., Aniye M. P. and Schippers J. C., 2003. Applications of the MFI-UF to measure and predict particulate fouling in RO systems, *J. Membrane Science*, 220, 97 - 116.

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

Bowen W. R., Jenner F., 1995. Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 56, 141-200.

Brehant A., Bonnelye V. and Perez M., 2002. Comparison of MF, UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination. *Desalination*, 144, 353-360.

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

Cleasby, J. L., 1990a. Filtration, in water quality and treatment, a handbook of community water supplies, ed. by F.W. pontius, AWWA, Denver.

Cleasby, J. L., 1990b. Direct filtration of surface water, in proceeding of the international conference on water and wastewater, July 11-15, 1989, Academic periodical press, Beijing, China.

- Cleasby, J. L., Hilmo, D. J., Dimitracopoulos, C. J. and Diaz-Bossio, L. M., 1984. Effect filtration methods for small water supplies. Final report environmental protection agency cooperative agreement No. CR8088-37-01-0, NTIS No. PB84-187-905.
- Dousma, J., den Ottrlander, D., and de Bruyn, P.L., 1979, The influence of sulfate ions on the formation of iron(III) oxides. *Jour. Inorg. Nucl. Chem.*, 41: 1565-1568.
- Ebrahim S. H., Abdel-Jawad M. M. and Safar M., 1995. Conventional pretreatment system for the Doha Reverse Osmosis Plant_Technical and economic assessment. *Desalination*, 102, 179-187.
- Elguera A. M. and Perez Beaz S. O., 2005. Development of the most adequate pre-treatment for high capacity seawater desalination plants with open intake. *Desalination*, 184, 173-183.
- Fabris R., Lee E. K., Chow C. W. K., Chen V. and Drikas M., 2007. Pre-treatments to reduce fouling of low pressure micro-filtration (MF) membranes. *J. Membrane Science*, 289, 231-240.
- Fane, A. G., 1984. Ultrafiltration of suspensions. *J. Membrane Sci.*, 20, 249-260.
- Flynn, C.M., 1984, Hydrolysis of inorganic iron(III) salts. *Chemical review*, 84, 31-41.
- Fritzmman C., Lowenberg J., Wintgens T. and Melin T., 2007. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*, 216, 1-76.
- Gabelich C. J., Yun T. I., Coffey B. M. and Suffet I. H. M., 2002. Effects of aluminum sulfate and ferric chloride coagulant residuals on

- polyamide membrane performance. *Desalination*, 150, 15-30.
- Graham, N. J. D., Brandao, C. C. S. and Luckham, P. F., 1992. Evaluating the removal of color from water using direct filtration and dual coagulants. *J. AWWA*, 84(5), 105-113.
- Greenlee L. F., Lawler D. F., Freeman B. D., Marrot B. and Moulin P., 2009. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research*, 43, 2317-2348.
- Guigui C., Rouch J. C., Durand-Bourlier L., Bonnelye V. and Aptel P., 2002. Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation UF process for drinking water production. *Desalination*, 147, 95-100.
- Harrelkas F., Azizi A., Yaacoubi A., Benhammou A. and Pons M. N., 2009. Treatment of textile dye effluents using coagulation - flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. *Desalination*, 235, 330-339.
- Hermia, J., 1982. Constant pressure blocking filtration laws: application to power-law non-Newtonian fluids. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 60, 183.
- Herzig, J. P., Leclerc, D. M. and Le Goff, P., Flow of suspensions through porous media: application to deep filtration. *Ind. Eng. Chem.*, 62, 8~35, (1970).
- Howell, J. A. and Velicangil, O., 1980. Theoretical considerations of membrane fouling and its treatment with immobilized enzymes for protein ultrafiltration, in: A. R. Cooper(Ed.), *Polymer Science and Technology*, Vol.13, Plenum Press, New York, 217-229.
- Hutchinson, W. and Foley, P. D., 1974. Operational and experimental

- results of direct filtration. *J. AWWA*, 66(2), 79.
- Hutchinson, W. R., 1976. High-rate direct filtration. *J. AWWA*, 68(6), 292~298.
- Isaias N. P., 2001. Experience in reverse osmosis pretreatment. *Desalination*, 139, 57-64.
- Iwasaki, T., 1937. Some notes on sand filtration. *J. AWWA*, 29, 1591~1602.
- Jacangelo J. G., Aieta, E. M., Carns, K. E., Cummings, E. W. and Mallevalle, J., 1989. Assessing Hollow-Fiber Ultrafiltration for particulate Removal. *J. AWWA*, 81, 68-75.
- Jacangelo J. G., Laine, J. M., Carns, K. E., Cummings, E. W. and Mallevalle, J., 1991. Low-pressure Membrane Filtration for Removing *Giardia* and Microbial Indicators. *J. AWWA*, 83, 97-106.
- Jezowska A., Bottino A., Capannelli G., Fabbri C. and Migliorini G., 2009. Ultrafiltration as direct pre-treatment of seawater_a case study. *Desalination*, 246, 350-356.
- Judd S. J. and Hillis P., 2001. Optimisation of combined coagulation and microfiltration for water treatment. *Wat. Res.*, 35(12), 2895-2904.
- Kang, L. S., 1994. Flocculation kinetics using Fe(III) coagulants in water treatment: the effect of sulfate and temperature. Doctoral dissertation, The Iowa State University, Ames, Iowa.
- Kavanaugh, M., Sigster, K., Weber, A. and Boller, M., 1977. Contact filtration for phosphorous removal. *J. WPCF*, 49(10), 2157.

- Kawamura, S., 1976. Considerations on improving flocculation. *J. AWWA*, 68(6), 328.
- Kim S. H., Cho D. I., Lee M. S., Oh B. S., Kim J. H. and Kim I. S., 2009. SEAHERO R&D program and key strategies for the scale-up of a seawater reverse osmosis (SWRO) system. *Desalination*, 238, 1-9.
- Knight, R.J. and Sylva, R.N., 1974, Precipitation in hydrolyzed iron(III) solutions. *Jour. Inorg. Nucl. Chem.*, 36: 591-597.
- Knops F., Hoof S., Futselaar H. and Broens L., 2007. Economic evaluation of a new ultrafiltration membrane for pretreatment of seawater reverse osmosis. *Desalination*, 203, 300-306.
- Letterman, R. D., 1991. Filtration strategies to meet the surface water treatment rule. AWWA, Denver, 113-118.
- Mallevalle, J., Odendaal, P. E. and Wiesner, M. R., 1996. Water treatment process. McGraw-Hill.
- Mintz, D. M., 1964. Theoretical principles of water purification, Bldg, Construct, Publ., Moscow, USSR.
- Mitrouli S. T., Karabelas A. J., Yiantsios S. G. and Kjolseth P. A., 2009. New granular materials for dual-media filtration of seawater: Pilot testing. *Separation and Purification Technology*, 65, 147-155.
- Mitrouli S. T., Yiantsios S. G., Karabelas A. J., Mitrakas M., Follesdal M. and Kjolseth P. A., 2008. Pretreatment for desalination of seawater from an open intake by dual-media filtration_Pilot testing and comparison of two different media. *Desalination*, 222, 24-37.

- Morrow, J. J. and Rausch, E. G., 1974. Colloid desabilization with cationic polyelectrolytes as affected by velocity gradients. *J. AWWA*, 66(11), 646.
- Nederlof M. M., Kruithof J. C., Taylor J. S., Kooij D. V. D., and Jchippers J. C., 2000. Comparison of NF, RO membrane performance in integrated membrane systems. *Desalination*, 131, 257-269.
- Nilsson, J. and Hallstrom, B., 1991. Deviations in the fouling resistance of uf membranes due to clean membrane permeability variations. *J. Membrane Sci.*, 67, 177.
- Nikolay Voutchkov., 2010. Considerations for selection of seawater filtration pretreatment system. *Desalination*, 261, 354-364.
- Noble, R. D. and Stern, S. A., 1995. Membrane Separation Technology, Principles and Applications. Elsevier.
- Park P. K., Lee C. H., Choi S. J., Choo K. H., Kim S. H. and Yoon C. H., 2002. Effect of the removal of DOMs on the performance of a coagulation UF membrane system for dingking water production. *Desalination*, 145, 237-245.
- Prihasto N., Liu Q. F. and Kim S. H., 2009. Pre-treatment strategies for seawater desalination by reverse osmosis system. *Desalination*, 249, 308-316.
- Rickmond, D. C., 1976. A review of the potential use of direct filtration in water treatment, master's thesis, virginia polytechnic Inst. and State Univ., blacksburg.
- Schafer A. I., Fane A. G. and Waite T. D., 2000. Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters. *Desalination*,

131, 215–224.

Sheikholeslami R., Al-Mutaz I. S., Koo T. and Young A., 2001. Pretreatment and the effect of cations and anions on prevention of silica fouling. *Desalination*, 139, 83–95.

Shon H. K., Kim S. H., Vigneswaran S. Aim R. B., Lee S. Y. and Cho J., 2009. Physicochemical pretreatment of seawater: fouling reduction and membrane characterization. *Desalination*, 238, 10–21.

Snoeyink, V.J. and Jenkins, D., 1980. *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, NY.

Stumm, W. and Morgan, J.J., 1962. Chemical aspects of coagulation, *J. AWWA.*, 56:1:971–994.

Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981. *Aquatics Chemistry*. 2nd eds. John Wiley and Sons, NY.

Sylva, R.N., 1972. The hydrolysis of iron(III). *Reviews of Pure and Applied Chem.*, 22: 115–132.

Tchobanoglous, G. and Eliassen, R., 1970. Filtration of treated sewage effluent. *J. Sanitary Engineering Division*, ASCE, 96, SA2, Proc, Paper 7210, 243.

Tchobanoglous, G., Burton, F. L. and David, S. H., 2003. Wastewater engineering: treatment and reuse. 4th ed., Metcalf & Eddy Inc., Boston, McGraw-Hill.

Teuler A., Glucma K. and Lain J.M, 1999. Assessment of UF pretreatment prior RO membranes for seawater desalination. *Desalination*, 125, 89–96.

- van der Woude, J.H.A. and de Bruyn, P.L., 1983. Formation of colloidal dispersions from supersaturated iron(III) nitrate solution. Part I: Precipitation of amorphous iron hydroxide. *Colloides and Surfaces*, 8: 55-78.
- Vial D. and Doussau G., 2002. The use of microfiltration membranes for seawater pre-treatment prior to reverse osmosis membranes. *Desalination* 153, 141-147.
- Vial. D., Doussau G. and Galindo R., 2003. Comparison of three pilot studies using Microza® membranes for Mediterranean seawater pre-treatment. *Desalination*, 156, 43-50.
- Vigneswararan, S., Ben Aim, R. and Vigneswaran, V., 1991. Environmental sanitation reviews. 31.
- Weber, W. J., 1972. Physicochemical processes for water quality control. Wiley-Interscience, New York.
- Wolf P. H., Siverns S. and Monti S., 2005. UF membranes for RO desalination pretreatment. *Desalination*, 182, 293-300.
- Wu C., Zhang S., Liu C., Yang D. and Jian X., 2008. Preparation, characterization and performance of thermal stable poly(phthalazinone ether amide) UF membranes. *Desalination*, 311, 360-370.
- Zhang J. D., Liu Y. W., Gao S. M., Li C. Z., Zhang F., Zen H. M. and Ye C.S., 2006. Pilot testing of outside-in UF pretreatment prior to RO for high turbidity seawater desalination. *Desalination*, 189, 269-277.
- Zularisam A. W., Ismail A. F., Salim M. R., Sakinah M. and Matsuura T., 2009. Application of coagulation - ultrafiltration hybrid process for

drinking water treatment: Optimization of operating conditions using experimental design. *Separation and Purification Technology*, 65, 193 - 210.

김승현, 윤종섭, 이석현, 2009. 여재종류에 따른 역삼투법 해수담수화 시설 전처리 여과공정의 성능비교. *상하수도학회지*, 23(2), 215-222.

김승현, 윤종섭, 이석현, 2009. 역삼투법 해수담수화 전처리 여과공정의 최적조건, *상하수도학회지*, 23(2), 207-214.

김한승, 김충환, 오정익, 정범석, {수도막}, 서울:동화기술, 2006.

김충환, 김한승, 김범수, 김형수, {정수막}, 서울:동화기술, 2006.

안수경, 2004. 응집-UF정수 공정을 위한 최적 응집 조건의 결정, 부경대학교 환경공학과 석사학위논문.

왕상훈, 2008. 완속여과 공정에 대한 UF막 pilot plant의 적용, 부경대학교 환경공학과 석사학위논문.

이철우, 2005. 하수 2차 처리수 재이용을 위한 고도처리, 부경대학교 환경공학과 박사학위논문.

윤광현, 2009. Al(III) 가수분해종 분석법을 이용한 상용응집제의 응집특성에 관한 분석, 부경대학교 환경공학과 석사학위논문.

정철우, 1999. 고분자성 알루미늄 응집제의 개발 및 응집특성에 미치는 첨가이온의 영향, 부경대학교 환경공학과 석사학위논문.

한승우, 2000. 수처리용 무기고분자 응집제의 제조 및 적용, 부경대학교 환경공학과 박사학위논문.

황보봉형, 1998. 정수공정 개선을 위한 Al(III)염 응집제와 Fe(III)염 응집제

의 비교, 부경대학교 환경공학과 석사학위 논문

강종수, 김청환, 1999. 해수의 담수화 시스템 및 생산수의 수질 특성. ENVIRONMENTAL RESEARCH, Vol. 2, No. 18, pp. 235-252.

곽필재, 이현동, 남상호, 2002. 부식성 수질제어를 위한 수처리 범위 결정에 관한 연구", J of KSEE vol. 24, No. 4, pp. 725-733.

김민철, 황규원, 윤석민, 문정기, 광명화, 우달식, 2009. 해수담수화 공정 생산수의 부식 방지를 위한 목표 수질기준 설정 연구", 공동 추계학술발표회 논문요약집.

손병용, 변규식, 김영일, 이두진, 2008. 소석회와 CO₂를 이용한 상수관로의 부식제어(I) - 소석회 주입공정의 최적 운전인자 도출. Journal of Korean Society of Water and Wastewater Vol.22. No3. pp. 373-378 june.

손병용, 변규식, 안인수, 박태준, 이두진, 김영일, 박현아, 2006. 상수관로의 부식제어를위한 소석회 +CO₂ 주입공정의 설계인자 도출. 대한환경공학회 추계학술연구발표회 논문집, 391-396.

이광호, 김용성, 1997. 급·배수관망에서 부식 및 녹물발생의 영향인자에 관한 연구(II). J. of KSEE Vol. 19, No. 9, pp. 1167-1174.

이두진, 김영일, 송영일, 박현아, "소석회와 CO₂를 이용한 상수관로의 부식제어(II) - 관종별 부식특성 평가", Journal of Korean Society of Water and Wastewater Vol.22.No3.pp. 379-388 june. (2008)

이선주, 김충환, 1998. 역삼투법에 의한 해수담수화의 먹는 물 수질특성. 한국막학회 98년도 춘계학술발표회.

이현동, 정해룡, 곽필재, 정원식, 2000. 정수의 pH 및 알칼리도 동시 조절이 상수도관의 내부부식 제어 및 수질에 미치는 영향. J. of KSEE Vol. 22, No. 4, pp. 661-669.

황병기, 2007. 상수 원수 수질의 탄산칼슘 포화지수 평가. 한국산화기술학회논문지 Vol. 8, No. 1, pp. 130-135.

