



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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](#)

공학석사 학위논문

역삼투 해수담수화 공정에서
잔류염소로 인한
막손상 평가 및 해결 방안

2014년 2월

부경대학교 대학원

토 목 공 학 과

김 민 석

공학석사 학위논문

역삼투 해수담수화 공정에서
잔류염소로 인한
막손상 평가 및 해결 방안

지도교수 김 수 한

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2014년 2월

부경대학교 대학원

토 목 공 학 과

김 민 석

김민석의 공학석사 학위논문을
인준함.

2014년 2월



주	심	공학박사	이 상 호 (인)
위	원	공학박사	이 종 섭 (인)
위	원	공학박사	김 수 한 (인)

목차

표 목차.....	v
그림 목차.....	vi
Abstract.....	vii
1. 서론.....	1
1.1 연구 배경.....	1
1.2 연구 가설.....	2
1.2.1 역삼투막의 염소접촉으로 인한 성능 변화 분석.....	2
1.2.2 염소소독공정의 대체 공정의 성능 확인.....	3
1.3 연구 내용.....	4
2. 문헌연구.....	6
2.1 해수담수화.....	6
2.1.1 해수의 성분.....	7
2.1.2 증발법.....	8
2.1.3 역삼투법.....	12
2.2 Polyamide (PA) 재질의 역삼투막.....	13
2.2.1 Polyamide (PA) 막 구조 및 특성.....	14
2.2.2 Polyamide (PA) 막의 내염소성 및 손상.....	14
2.3 유·무기 막오염.....	16
2.3.1 유기 막오염(organic fouling).....	17
2.3.2 무기 막오염(inorganic fouling, Scaling).....	18
2.3.3 막오염 영향 요소.....	20
2.3.4 막오염 제어 방안.....	24
2.4 미생물 막오염(bio fouling).....	26
2.4.1 미생물 막오염 발생.....	27
2.4.2 미생물 막오염 문제점.....	27
2.4.3 미생물 막오염 제거.....	28
3. 재료 및 방법.....	33
3.1 실험 재료 및 장치.....	33

3.2 실험 분석 방법	35
3.3 실험 방법	37
3.3.1 역삼투막의 염소접촉 실험	37
3.3.2 미생물 막오염 억제 실험(염소소독, UV 소독)	38
4. 연구 결과	39
4.1 염소접촉에 따른 역삼투막 성능 변화	39
4.1.1 염소접촉(1회)	39
4.1.2 염소접촉(3회)	44
4.1.3 염소접촉(고농도)	48
4.2 염소, UV 소독에 따른 미생물 막오염 억제 효과	54
4.2.1 염소소독	54
4.2.2 UV 소독	59
5. 결론 및 향후연구	62
5.1 결론	62
5.2 향후연구	63
참고문헌	65



표 목차

표 2.1 해수담수화 분류	6
표 2.2 증발법의 담수 생산 비용.....	9
표 3.1 Ultraviolet (UV) 사양	34
표 3.2 YSI 63 제원	35
표 3.3 염소접촉실험 조건	37
표 3.4 미생물 막오염 억제 실험 조건	38
표 4.1 염소접촉(1회) 실험 전 투수율 실험 결과	39
표 4.2 염소접촉(1회) 후 SBS 주입 결과(투수율 실험)	43
표 4.3 염소접촉(3회)으로 인한 역삼투막 성능 비교	44
표 4.4 염소접촉(고농도) 전 투수율 실험 결과	48
표 4.5 미생물 막오염 실험 전 투수율 실험 결과	54
표 4.6 미생물 막오염 실험(염소소독) 전 투수율 실험 결과	56
표 4.7 미생물 막오염 실험(UV소독) 전 투수율 실험 결과	59

그림 목차

그림 2.1 지구상의 물의 존재	7
그림 2.2 해수의 주요 성분	7
그림 2.3 다단플래쉬 방식 공정	10
그림 2.4 다중 효용방식 공정	11
그림 2.5 증기 압축식 공정	12
그림 2.6 Polyamide 막 구조	14
그림 2.7 고리 염소화(Ring chlorination) 반응	15
그림 2.8 농도 분극 경계층의 도식화	22
그림 2.9 전자기 스펙트럼에서의 UV선 위치	30
그림 3.1 실험실 규모의 역삼투 장치 공정도	33
그림 3.2 YSI 63	36
그림 3.3 DR 3900	36
그림 4.1 염소접촉(1회) 실험 전 투수율 실험 결과	40
그림 4.2 염소접촉(1회)으로 인한 투과유속 변화	41
그림 4.3 염소접촉(1회)으로 인한 염제거율 변화	42
그림 4.4 염소접촉(1회)으로 인한 역삼투막 성능 비교	43
그림 4.5 염소접촉(3회) 실험 전 투수율 실험 결과	45
그림 4.6 염소접촉(3회)으로 인한 투과유속 변화	46
그림 4.7 염소접촉(3회)으로 인한 염제거율 변화	47
그림 4.8 염소접촉(고농도) 전 투수율 실험 결과	49
그림 4.9 염소접촉(고농도)으로 인한 투과유속 변화	50
그림 4.10 염소접촉(고농도)으로 인한 염제거율 변화	51
그림 4.11 염소접촉 전 PA 막 표면	52
그림 4.12 염소접촉 10,000 ppm·h 후	52
그림 4.13 염소접촉 100,000 ppm·h 후	53
그림 4.14 염소접촉 후(약 790 ppm·h)	53
그림 4.15 미생물 막오염 실험 전 투수율 실험 결과	55
그림 4.16 염소소독 전 투수율 실험 결과	56
그림 4.17 미생물 막오염 실험과 염소소독 실험결과 비교(투과유속 비)	57
그림 4.18 미생물 막오염 실험과 염소소독 실험결과 비교	58
그림 4.19 UV 소독 실험 전 투수율 실험 결과	59
그림 4.20 미생물 막오염 실험과 UV 소독 실험결과 비교(투과유속 비)	60
그림 4.21 미생물 막오염 실험과 UV 소독 실험결과 비교	61

Quantification and solutions for membrane damage due to
free chlorine in seawater reverse osmosis (SWRO) process

Minseok Kim

Department of Civil Engineering, Graduate School
Pukyong National University

Abstract

In seawater reverse osmosis (SWRO) process, free chlorine is used in a pretreatment process to inhibit biofouling on reverse osmosis (RO) membrane. The residual chlorine in feed water should be eliminated by using sodium bisulfite (SBS) before flowing into RO membrane because polyamide RO membrane is damaged by free chlorine contact. In a field application, there always exists a risk that SBS injection pump is out of order so that polyamide RO membrane may be damaged by the residual chlorine. Chlorine disinfection can be replaced by ultraviolet (UV) disinfection.

The objective of this work is to quantitatively investigate the effect of residual chlorine attack on polyamide RO membrane and assessment of UV disinfection as an alternative of chlorine disinfection.

Lab-scale RO tests were performed to see changes in permeate flux and salt rejection by adding sodium hypochlorite and SBS. In addition the effect of UV disinfection on bio-fouling was investigated.

As a result, the permeability of RO membrane decreased after residual chlorine contact, which does not mean damage of membrane, but means the change in the membrane characteristics. And UV disinfection was found to be used for the bio-fouling control.

Keywords: free chlorine, polyamide, seawater reverse osmosis process, ultraviolet, bio-fouling



1. 서론

1.1 연구 배경

해수담수화 공정은 해수 내 염분을 제거하여 담수를 생산하는 것을 말하며, 주로 증발법(evaporation system)과 역삼투법(reverse osmosis; RO)으로 구분된다. 증발법은 가열하여 증발시킨 해수를 응축하여 담수를 생산하는 방법이며, 역삼투법은 해수에 삼투압 이상의 압력을 가해서 역삼투막으로 해수를 여과시켜 담수를 생산하는 공정이다.

해수담수화 역삼투(sea water reverse osmosis; SWRO)공정은 일반적으로 취수, 전처리, 역삼투 장치, 후처리, 생산수 급수로 구성되어 있다. 전처리 과정에서는 취수한 원수에 응집/소독제를 주입하여 막오염을 제어한다. 막오염은 유·무기물 및 미생물에 의해서 발생하고 역삼투막의 성능(투과유속, 염 제거율 등)을 저하시킨다. 유·무기물에 의한 막오염은 전처리, 원수의 pH 조절 및 화학세정 등으로 제어가 가능하다.

막오염은 주로 약품을 통해 제어한다. 약품의 사용에 있어 약품의 종류, 주입량, 주입 펌프 등을 고려하여 사용해야 한다. 미생물에 의해 발생하는 미생물 막오염은 주로 염소소독을 통하여 제어한다. 염소소독 공정으로 미생물 막오염을 억제할 경우 polyamide (PA) 재질의 역삼투막이 잔류염소에 의해 손상이 발생하는 것을 방지하기 위해 sodium bisulfite (SBS)를 주입한다. 만약, SBS 주입 조절을 실패할 경우 잔류염소와 PA 재질의 역삼투막이 접촉하여 막 손상이 발생한다.

역삼투막에 염소가 접촉할 경우는 약품 주입 펌프 손상, SBS 주입량 조절 실패, 염소의 과다 주입 등으로 발생할 수 있다. 염소 주입은 미생물

막오염을 억제하기 위해 반드시 필요하나 운영·관리가 쉽지 않다.

효율적인 운영·관리를 위해서는 기존의 사례를 통하여 해결방안을 모색하는 것이 좋다. 그러나 잔류염소가 역삼투막과 접촉하여 발생하는 성능변화에 대한 연구가 많이 부족하기 때문에 본 연구를 계획하였다.

1.2 연구 가설

1.2.1 역삼투막의 염소접촉으로 인한 성능 변화 분석

역삼투 해수담수화의 전처리 공정에서 염소소독은 미생물 막오염 억제에 있어 중요한 공정이다. 염소소독 공정으로 인해 발생한 잔류염소가 역삼투막과 접촉하면 막 손상을 발생시키므로 SBS를 주입하여 반드시 제거해야 한다. 그러나 염소 주입량 조절 실패, SBS 주입량 조절 실패, 약품 펌프 손상 등 여러 가지 상황에 의해 역삼투막과 잔류염소가 접촉할 가능성이 있다. 잔류염소가 역삼투막과 접촉한 것을 파악한 후에 다음과 같은 의문을 가질 수 있다.

○ 역삼투막은 교체해야 할 것인가?

PA 재질의 역삼투막이 잔류염소와 접촉하여 내구성 및 성능이 악화되었다면 투과유속은 증가하고 염 제거율은 감소하여 목표 수질을 만족 못할 가능성이 있다. 염소의 역삼투막 접촉은 concentration time (CT)으로 정량화 할 수 있다. CT는 염소의 농도와 역삼투막에 염소가 접촉한 시간의 곱이며, 단위는 주로 ppm·hr으로 나타낸다(안창훈 등, 2009).

염소에 의한 역삼투막의 성능 변화는 지속적 또는 간헐적인 접촉에 의

해서 달라질 수 있다. 한 번의 염소접촉으로 인해 막을 교체해야 될 수 있고, 여러 번을 접촉하여도 막 교체를 하지 않을 수도 있기 때문이다.

본 연구는 “염소로 인해 손상을 입은 막의 성능은 유지될 것인가?”라는 의문에서 연구를 시작하였다. 연구를 시작하기 전 목적에 대한 가설을 다음과 같이 세웠다.

○ PA 재질의 역삼투막에 염소가 접촉하면 역삼투막은 손상을 입는다. 손상을 입은 역삼투막을 재사용 할 경우 지속적으로 손상이 발생하여 막의 성능을 저하시킨다.

1.2.2 염소소독공정의 대체 공정의 성능 확인

역삼투막에 염소가 접촉하면 막 손상을 일으킬 수 있다. 원수의 수질에 따라서 염소의 주입량이 결정되고 잔류염소의 농도에 따라 SBS 주입량이 결정된다. 이 과정에서 약품 주입 펌프의 손상, SBS 주입량 조절 실패, SBS 교반 실패 등과 같이 역삼투막에 염소가 접촉될 가능성은 많다.

이와 같이 염소소독은 고려해야 될 부분이 많기 때문에 염소소독의 대안으로 ultraviolet (UV) 소독의 미생물 막오염 억제 효과를 알아보는 연구를 진행하였다. UV 소독은 막을 손상시키지 않으며 미생물 막오염의 억제가 가능하고, 약품주입 펌프를 쓰지 않으므로 운전이 편리하다는 장점이 있어 염소소독의 대안으로 생각하였다. 연구를 시작하기 전 목적에 대한 가설을 다음과 같이 세웠다.

○ UV 소독은 미생물 막오염 억제가 가능하며 염소소독의 대안으로 활용가능하다.

1.3 연구 내용

본 연구의 목적은 미생물 막오염 억제를 위해 염소를 주입하였으나 관리 소홀로 인해 발생할 수 있는 역삼투막 손상에 따른 성능 변화를 관찰하는 것과 염소소독의 대체 방안 연구이다. 앞서 목적에 따라서 가설을 세웠으며, 가설 확인을 위한 연구를 진행하기 위해 문헌조사를 다음 내용에 맞추어 실시하였다.

- Polyamide (PA)재질의 역삼투막 특성 및 내염소성
- 미생물 막오염의 영향
- 염소소독의 원리

조사한 문헌자료를 바탕으로 연구를 진행하였다.

(1) 역삼투막의 염소접촉

염소접촉으로 인한 역삼투막의 성능변화를 확인하기 위한 측정 항목을 투과유속과 염 제거율로 결정하였다. 역삼투막의 성능변화를 확인하기 전에 장치의 안정성(압력 및 온도 오차, 생산수량 및 수질의 변동성 등)을 확인하였다. 장치의 안정성을 확인한 다음 염소를 3 ppm 1회, 3 ppm 3회, 300 ppm을 주입하는 실험을 각각 진행하여 투과 유속과 염 제거율 변화를 확인하였다. 변화를 확인 후에 SBS 주입하여 염소를 제거하여 투과유속, 염 제거율을 확인하였다.

(2) UV 소독의 미생물 막오염 억제효과

UV 소독 효과를 확인하기 위해 미생물 막오염 실험을 먼저 진행하였다. 미생물 막오염 실험을 진행 후, 제조한 원수에 염소소독, UV 소독을 각각 실시하여 실험을 진행하였다. 각각의 실험은 투과유속 비와 염 제거율을 비를 구하여 미생물 막오염 실험에 염소소독, UV 소독의 실험 결과를 비교하여 UV 소독 효과를 확인하였다.



2. 문헌연구

2.1 해수담수화

해수에는 일반적으로 염으로 통용되는 여러 가지 이온성분들이 포함되어 있어 생활용수나 공업용수로 사용하기 어렵다. 그렇기 때문에 염을 제거하여 생활용수나 공업용수로 사용하기 위한 사람들을 노력이 있었으며, 해수 내의 염을 제거하여 담수를 생산하는 기술을 해수담수화 기술이라 한다(표 2.1 참고).

표 2.1 해수담수화 분류(박광규, 2008)

증발법	다단플래쉬법(multi stage flash)
	다중효용법(multi effect distillation)
	증기압축법(mechanical vapor compression)
	투과기화법(pervaporation)
결정법	냉동법(freezing process)
	가스수화물법(gas hydrate process)
막법	역삼투법(reverse osmosis)
	전기투석법(electro dialysis)
용매추출법(solvent extraction method)	

2.1.1 해수의 성분

지구상에는 약 14억 km³의 물이 존재하고 있으며 대부분 바닷물(97.0 ~ 97.5 %)로 존재한다. 이 중 2.5 ~ 3.0 % 정도의 물이 담수로 존재하고 있으나 대부분 빙하나 만년설로 존재하고 있다. 따라서 실제로 우리가 사용할 수 있는 물은 하천이나 호소로 존재하는 지표수로 지구에 존재하는 물의 0.0075 % 정도에 불과하다(그림 2.1 참고).

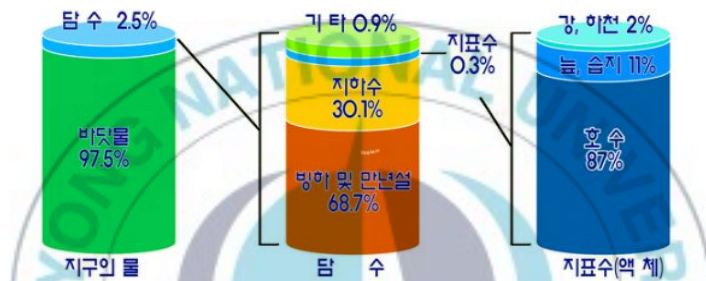


그림 2.1 지구상의 물의 존재(www.roplant.or.kr)

해수는 96.5 %의 순수한 물과 약 30개의 주요 원소로 구성되어있으며, 원소 중 99.9 %는 Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 이다(그림 2.2 참고).

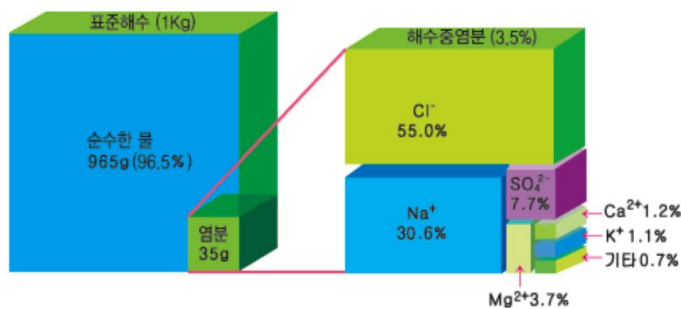


그림 2.2 해수의 주요 성분(www.roplant.or.kr)

2.1.2 증발법

증발법이란 해수를 가열한 발생시킨 수증기를 응축하여 담수를 시키는 방법으로 1593년 R. Hawkins가 증발기를 사용하여 해수를 담수화 한 것이 시초이다. 이 후, 다단 플래시 방식(multi stage flash; MSF), 다중 효용 방식(multi effect distillation; MED), 증기 압축식(vapor compression distillation; VCD) 등이 개발되어 이용되었다. 최초의 증발법 해수담수화 플랜트는 1960년 쿠웨이트(용량: 4,000 m³/day)에서 만들어진 것이다. 증발법은 담수의 순도가 높다는 장점을 가지고 있으나 에너지 소비량이 크다는 단점을 공통적으로 가지고 있다. 특히, 다단 플래시 방식과 다중 효용 방식의 경우에는 스케일이 발생하는 것을 방지해야 한다. 스케일 발생하면 열에너지가 제대로 전달되지 않아 효율을 감소시킨다. 다단 플래시 방식은 대규모 장치, 다중 효용 방식은 중규모 장치, 증기 압축식은 소규모 장치에서 실적을 많이 가지고 있다. 다단 플래시 방식은 다중목적 장치에 유리하나 부분 운전이 곤란하다. 다중 효용방식은 폐열 이용에 유리하다는 장점을 가지고 있으나 증발기를 설치할 수 있는 한계가 있어 용량이 제한적이다. 증기 압축기는 가동 이외의 열원이 불필요 하고 장치의 이동이 용이하다는 장점이 있으나 용량을 증가시키기 위해서는 대형 장치가 필요 하여 설계비용이 크게 증가한다. 증발법의 종류에 따른 담수 생산비용은 표 2.2와 같다(박광규 2008; Karagiannis et al., 2008; Khawaji et al., 2008).

표 2.2 증발법의 담수 생산 비용

담수화 방법	플랜트 규모(m^3/day)	생산 비용(per m^3)
다단 플래시 방식	23,000~528,000	0.42 € ~ 1.40 €
다중 효용 방식	< 100	2 € ~ 8 €
	12,000~55,000	0.76 € ~ 1.56 €
	> 91,000	0.42 € ~ 0.81 €
증기 압축식	1,000~1,200	1.61 € ~ 2.13 €

(1) 다단 플래시 방식(multi stage flash distillation; MSF)

플래시 증발(Flash evaporation)이란, 고압의 용액이 저압이 담긴 증발기 속을 통과 시키면 그 온도에서의 포화증기압 이하로 고온의 용액이 온도가 급격히 감소하면서 순간적으로 액체를 증발시키는 것을 말한다. 플래시 증발 원리를 이용하여 담수를 생산하는 방식을 다단 플래시 방식이라고 한다. 다단 플래시 방식은 전 세계 담수화 용량의 약 2/3를 차지하고 있으며 가장 널리 사용되는 담수화 기술이다. 다단 플래시 방식(그림 2.3 참고)은 고압의 열교환기 내에서 가열된 해수가 배관을 통해 저압의 증발기로 이동한다. 이 때, 해수의 에너지만큼 수증기로 증발되어 응축되기 때문에 증발량은 수 % 이내이다. 여러 단계에서 순차적으로 증발-응축현상을 만들어주기 때문에 대용량화가 가능하여 1956년 쿠웨이트에서 하루에 2,235 m^3 을 생산하는 다단 플래시 방식의 플랜트가 건설되었다. 1970년대 이후 중동에서는 대부분의 담수플랜트가 다단 플래시 방식으로 건설되었다(박광규, 2008; Khawaji et al., 2008).

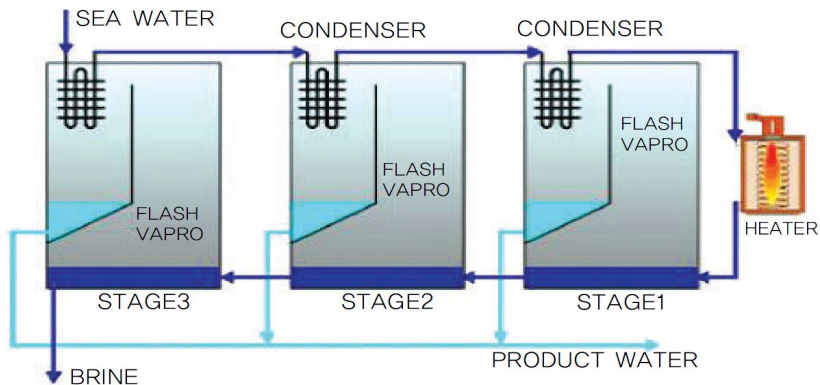


그림 2.3 다단 플래시 방식 공정(박광규, 2008)

(2) 다중 효용 방식(multi effect distillation; MED)

다중 효용 방식의 특징은 이전 증발기에서 발생된 증기가 다음 증발기에서 가열 에너지로 작용한다는 것이다. 단순 증류기를 그림 2.4와 같이 배열한 형태로 첫 번째 증발기의 해수에 열을 가하여 증발시켜 발생된 증기는 다음 증발기에서 응축되어 담수가 된다. 첫 번째 증발기에서 가열된 해수는 두 번째 증발기에서도 해수를 증발시킨다. 이는 첫 번째에서 가열한 해수가 두 번째 증발기에서의 해수를 가열시키기 때문이다. 이 때, 주의할 점은 증발기 내부 압력을 낮게 유지하여 비등이 일어나도록 해주어야 한다. 이 공정은 4~21개 증발기까지 설치하여 담수를 생산할 수 있다.

각 증발기에서 생산되는 담수의 온도가 유입되는 해수보다 높아 해수와 열 교환하는 방법으로 가열 에너지를 줄이는 방법을 사용하기도 한다 (박광규, 2008; Khawaji et al., 2008).

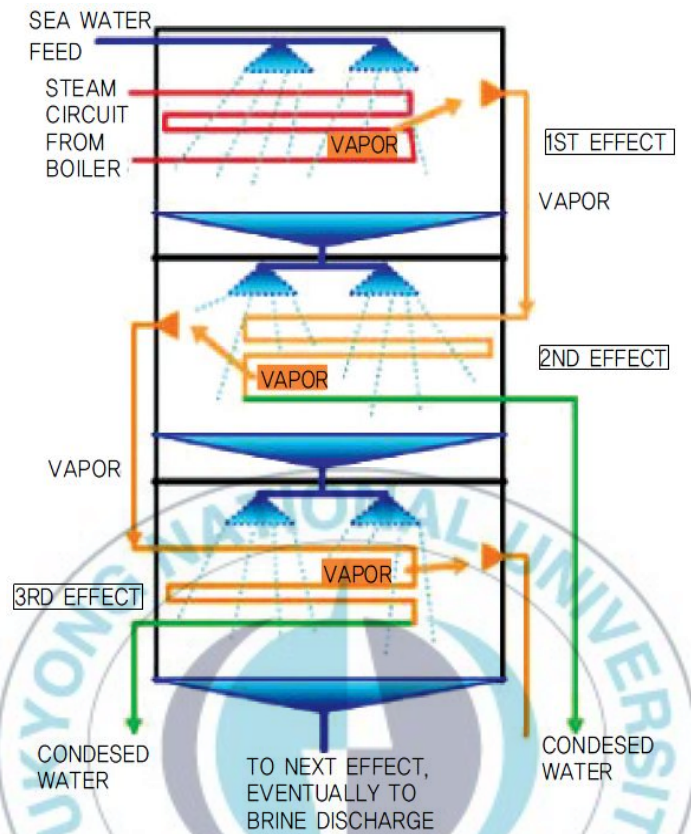


그림 2.4 다중 효용방식 공정(박광규, 2008)

(3) 증기 압축식(vapor compression distillation; VCD)

증기 압축식(그림 2.5 참고)은 우선 해수를 증발시켜 압축기로 압축시킨다. 이 때, 해수의 온도와 압력이 상승하며 압축된 해수는 열교환기를 거치면서 응축되어 담수를 생산하는 방법이 증기 압축식이다. 생산된 담수는 증발기에서 열원으로 사용되면서 해수를 증발 시키므로, 초기 가동하기 위해서 해수를 증발시키기 위한 가열 에너지가 필요하다(박광규, 2008; Hassan et al., 1998).

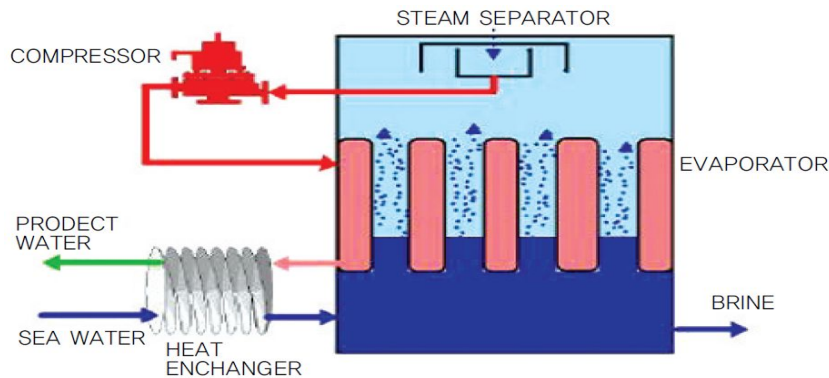


그림 2.5 증기 압축식 공정(박광규, 2008)

2.1.3 역삼투법

해수담수화 역삼투법은 해수에 용해되어 있는 이온성 물질을 반투막을 통과시켜 배제하는 담수 생산기술이다. 해수에서 이온성 물질 분리시키기 위해서는 삼투압 이상의 높은 압력이 필요하며, 일반적으로 42~80bar의 높은 압력을 필요로 한다. 삼투압은 1913년 Findly에 의해서 처음으로 알려지기 시작하였다. 삼투현상은 친수성을 가진 반투막을 사이에 두고 저농도 용액(담수)과 고농도 용액(해수)이 각각 한쪽으로 들어가게 되면 고농도의 용액의 양이 증가하는 것을 말한다. 이때의 수두차를 삼투압이라 한다. 일반적으로 삼투압을 계산하는 방법으로는 식 2.1과 같다.

$$\pi = 0.01 \times \text{TDS} \quad (\text{식 2.1})$$

여기서, $\pi(\text{lb/in}^2)$ 는 삼투압이고, total dissolved solids (TDS)는 총용존고형물을 말하며 단위는 mg/L 이다. 역삼투법의 활용은 염의 농도가 높은 원수를 처리하여 공업용수나 생활용수, 음용수 등을 만들 수 있으며 작은 부지 및 설비로 대량의 물을 처리할 수 있다(홍성표 등, 2004; 박광

규, 2008).

RO 방식의 해수담수화는 일반적으로 취수, 전처리, 역삼투막 및 후처리로 구성된다. 해수를 이용하여, 담수를 생산하기 위한 압력은 보통 42~80bar의 높은 압력이 필요하여 에너지 소모량이 크다. 각 공정에서의 장비(고압 펌프, 에너지 회수 장비, 카트리지 필터 등)들은 기술의 차별성이 없으면 사업화 가능여부가 불확실하다. 막을 이용한 수처리 기술은 오래 전에 개발되었으나 막 비용과 과도한 전력소모로 인하여 외면 받았다. 그러나 제조기술의 발달로 막 비용 감소, 에너지 회수장치 등의 과도한 전력소비를 저감시키기 위한 장치가 개발되어 사용실적이 늘어나고 있다.

Global water intelligence 보고서에서는 2007년의 막을 이용한 담수화 시설의 시장은 61억 달러로 추산하였다. 그리고 연평균 19.5 %로 성장해서 2016년에는 303억 달러로 성장할 것이라 예상하였다(Water for People, Water for Life, 2003).

2.2 Polyamide (PA) 재질의 역삼투막

1960년대 미국의 Loeb Sourirajan에 의해 cellulose acetate (CA)막이 제조된 이후 해수담수화용 막 연구가 활발히 시작되었다. 현재 상업적으로 해수담수화에 사용되는 분리막은 대부분이 PA 막이다. PA 역삼투막의 개발 이후 여러 가지 방법으로 성능이 개선되면서 현재 상용화된 PA 역삼투막이 개발되었다. PA 역삼투막은 생산수량, 염 제거율, 내염소성, 내구성 등과 같은 성능 문제로 인하여 경제성을 갖추고 있지 않다.

해수담수화에 사용되는 막은 활성층의 물리적 손상을 막기 위한 지지층과 분리효과를 높이기 위한 활성층을 포함하여 최근에는 이온성 물질을 99.9 % 이상 제거할 수 있는 복합막이 개발되었다. 차세대 역삼투막 소재

개발을 위해 새로운 구조의 고분자를 합성하거나 기존의 막 소재를 보완하고자 하는 시도가 선진국 기업들을 중심으로 지속되고 있다(김충환, 2000; 김명숙, 2008; Winston et al., 1992).

2.2.1 Polyamide (PA) 막 구조 및 특성

PA 막은 활성층과 지지층으로 구성되어있다. 막의 제작방법은 막의 두께를 얇게 하면 원수의 투과유량이 증가하는 용해확산설을 기초로 하며, 계면중합법을 사용하여 제막을 하여 제조를 하게 된다(홍성표 등, 2004).

PA 막의 구조적 형태를 그림 2.6에 나타내었다. PA 막은 막오염을 제어하기 위해 사용하는 염소계열 소독제에 취약하다(Glater et al., 1994).

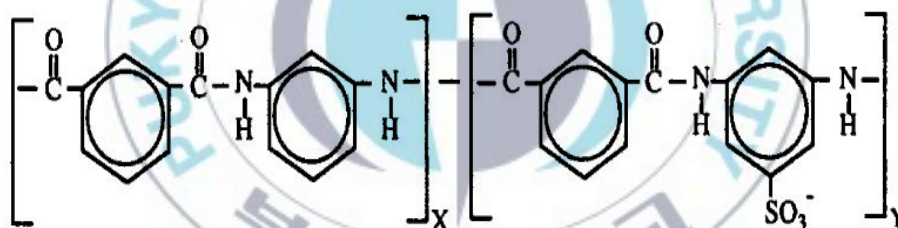
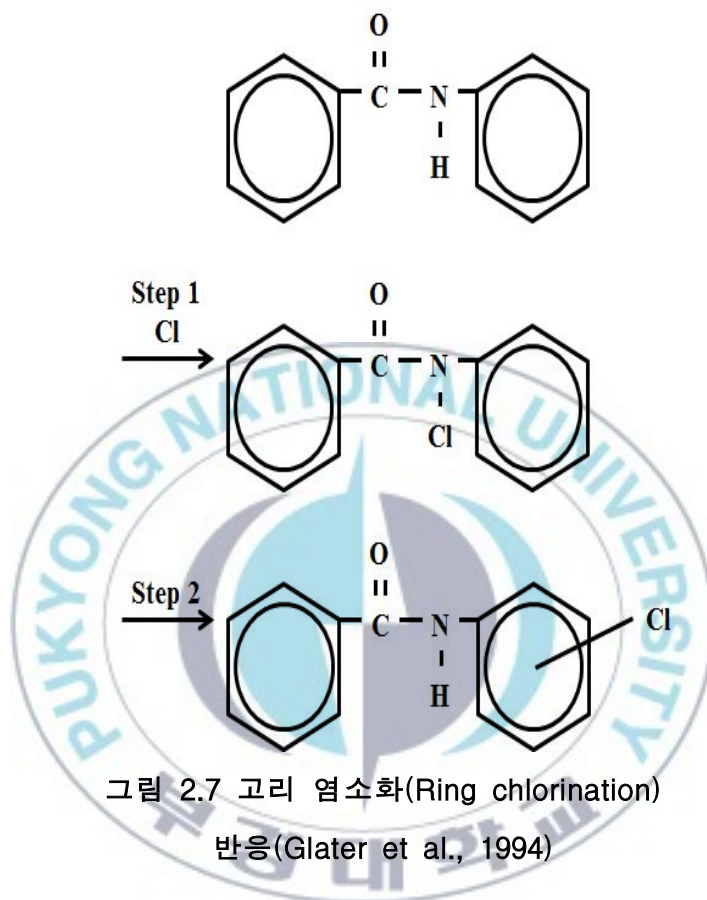


그림 2.6 Polyamide 막 구조(Glater et al., 1994)

2.2.2 Polyamide (PA) 막의 내염소성 및 손상

아미드 결합에서 질소는 카르보닐기의 electron-withdrawing effects로 인해 염소 분자의 영향을 받기 쉽다. 염소이온들은 아미드 결합의 질소와 즉시 반응하여 N-chloro 유도체가 생성된다. 방향족 고리(aromatic ring)는 염소에 의해 친전자성 치환(electrophilic substitution)이 일어난다. 고리 염소화(ring chlorination) 반응으로 인해 일어날 수 있는 반응이 두 가

지가 있다.



첫째는 직접 친전자성 방향족 치환(direct electrophilic aromatic substitution)이다. 아마이드 결합에서의 N-H로 결합된 방향족 고리는 염소 분자에 의해서 친전자성 방향족 치환이 잘 일어난다(그림 2.7 Step 1 참고). 둘째는 아마이드 결합에 있는 질소 분자와 염소화 반응(chlorination)을 통해서 일어나는 orton 재배열이다(그림 2.7 Step 2 참고). Orton 재배열은 N-bonded 염소 원자의 제거로 설명될 수 있다. 염소 분자는 친전자성 치환을 통해 방향족 고리에 영향을 준다. 친전자성 방향족 고리 치환은 벤

벤젠 고리의 치환기로부터 방향성과 반응성이 영향을 받는다. 친전자성 방향족 치환은 벤젠 고리에 electron-releasing groups이 결합되어 있으면 발생한다. 벤젠 고리에 electron-withdrawing groups이 결합되어 있으면 친전자성 방향족 치환은 electron-releasing groups보다 반응 속도가 느리게 일어난다(Glater et al., 1994).

2.3 유·무기 막오염

막오염은 원수에 존재하는 입자성 물질 또는 유·무기 물질들이 막의 표면에 쌓이거나 흡착하는 현상을 말한다. 막오염으로 발생하는 막의 성능 변화는 투과유속 및 염 제거율 감소, 처리수질의 저하 등이 있다. 이와 같이 막 오염은 막의 열화를 유발하여 수명, 성능을 감소시키기 때문에 경제성을 저하시킨다. 따라서 막오염을 최소화 하여 막 여과 공정을 최적화 하는 것이 중요하다(홍성표 등, 2004).

막오염은 내·외부 막오염으로 구분할 수가 있다. 흡착, 침전, 공극 막힘 등에 의해 막에 직접적으로 영향을 주는 것을 내부 막오염이라 한다. 농도 분극현상과 같은 원수의 농도가 막 표면에 집중되어 투과 유량을 감소시키고 담수 생산에 필요한 압력을 높이는 것과 같은 현상을 외부 막오염이라 한다. 이러한 막오염으로 인해 막 저항이 시간에 따라 증가하고 투과 유량이 감소한다(Winston et al., 1992).

2.3.1 유기 막오염(organic fouling)

유기 막오염은 여러 가지 방법에 의하여 발생하기 때문에 각각의 유기물에 따른 반응 메커니즘을 설명하는 것은 어렵다. 막과 유기물의 반응은 유기물 특성과 분자의 성질 및 막 재질에 많은 영향을 받는다. 막 여과 공정에서 막오염의 주된 원인은 침전층과 gel층이다. 유기물에 의한 막오염은 막 표면에 흡착 또는 침전되며 비가역적인 투과 유량을 감소시킨다. 투과유속이나 여과 압력은 농도분극현상이 큰 영향을 끼치며 gel 층의 형성에도 작용한다.

해수 및 지표수에서의 휴믹 물질의 분자크기에 대한 정의는 명확하지 않다. 그 이유는 분자량의 분산도가 높고 크기가 분자량의 영향, pH, 이온 강도, Ca^{2+} 및 이온의 농도 등에 따라 달라지기 때문이다. 유기물의 분자 구조는 pH가 낮을수록 조밀한 형태를 가지고, pH가 높을수록 선형 구조를 갖는다. 이에 따라서 막 오염에 영향을 준다고 알려져 있다. 높은 pH에서는 humic acid와 Fe(III)의 결합력이 감소한다. 이로 인해서 미세입자가 막의 공극속으로 침투가 발생하지 않기 때문에 막 오염이 감소된다(Nystrom et al., 1994; Mallevialle et al., 1996; Katsoufidou et al., 2008).

(1)자연유기물(natural organic matter, NOM)

NOM은 $0.45 \mu\text{m}$ 보다 작은 용존유기탄소(dissolved organic carbon)이며, pH 변화와 용해도 특성에 따라서 fulvic acid, humic acid, humin으로 구분된다. NOM의 주된 성분은 humic이며 토양과 지표수 내에 존재한다. Fulvic acid는 물에 쉽게 용해되는 성질을 가지고 있으며, humic acid는 pH 2이하이거나 또는 에틸 알콜에 쉽게 용해되지 않으며, humin은 물

에 용해 않는다. Fulvic acid는 500 ~ 2,000 dalton의 분자량을 가지고 humic acid는 2,000 dalton 이상의 분자량을 가진다(Thurman et al., 1982; MacCarthy and Suffet et al., 1989).

2.3.2 무기 막오염(inorganic fouling, Scaling)

스케일(Scaling)은 특정 이온 농도가 용해도 한계치 이상의 농도까지 상승을 하게 되면 침전되는 현상이다. 막 오염을 일으키기 주된 무기물질은 Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_2 등이 있다. 이러한 무기물질들은 CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , MgCO_3 , SiO_2 와 같은 스케일을 형성한다. 무기물질에 의한 스케일은 생산수의 수질을 악화시키고 투과 유량을 감소시킨다. 또한 제거가 용이하지 않을 경우에는 막의 물리적 손상으로 이어지기도 하며, 비가역적으로 막의 공극의 막기도 한다. 무기 막오염의 중요한 영향 인자로는 무기물질의 농도, 원수의 온도 및 pH, 투과 유속 등이 있다(조재원, 2004; Schafer et al., 2005).

(1) 금속산화물

금속산화물에 의한 스케일 현상은 원수에 포함되어 있거나 전처리 장비에서 부식 되어 발생할 수 있는 Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} 등의 양이온에 의해 발생한다. 이러한 양이온들은 거의 대부분 막에서 제거가 가능하며 큰 문제를 일으키지 않지만 HCO_3^- , CO_3^{2-} 와 같은 음이온과 결합하여 침전물을 형성하면 문제가 된다. 금속산화물 중에서 막오염에 가장 큰 문제를 유발시키는 물질은 Fe^{2+} 이다. 철은 Fe^{2+} 상태로 존재할

경우에는 문제가 없다. 그러나 O_2 나 Cl_2 등의 산화제에 의해 Fe^{3+} 로 산화되면 $Fe(OH)_3$ 의 침전물이 형성되어 막오염을 유발한다. 이는 유입수내의 용존산소 농도와 pH에 따라 크게 좌우된다. 이 중 $CaCO_3$, SiO_2 는 세정으로 제거가 가능하지만 $CaSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$ 등은 세정으로 제거가 어려우므로 전처리를 통하여 유발 물질들을 미리 제거해야 한다(김지훈, 2010).

(2) 탄산염 스케일

$CaCO_3$ 에 의해 발생하는 스케일은 막의 표면에서 주로 발생하며 역삼투막의 투과 유량과 염 제거율을 감소시킨다. 염 제거율이 감소하는 것은 $CaCO_3$ 가 물과 평형반응을 일으키는 것에 대한 결과이다. 탄산칼슘의 일부는 계속하여 용액 안으로 들어가고 나온다. 이는 마치 높은 칼슘이온과 탄산이온이 막의 표면에 존재하는 것과 같은 효과를 나타낸다. 그러므로 막에서 더 많은 양의 이온들이 투과하는 경향이 있다(김지훈, 2010).

(3) 황산염 스케일

황산염 스케일에는 $CaSO_4$ (calcium sulfate), $BaSO_4$ (barium sulfate) 또는 $SrSO_4$ (strontium sulfate)가 있다. 황산염 스케일은 투과 유량이나 염 제거율에 영향을 미치지 않으나, 막의 내부에서 스케일이 형성되었을 경우에 위치에 따라서 투과 유량을 감소시키는 불활성의 블록 역할을 할 것이다(김지훈, 2010).

(4) 실리카 (silica)

실리카는 입자성 실리카(crystal silica, SiO_2), 콜로이드 실리카(비반응 또는 비결정 실리카) 또는 용존성 실리카(molybdate-reactive 실리카)로 존재한다. 실리카는 수중에 녹아있거나 콜로이드 물질로서 존재하기 때문에 취수한 원수에서 직접적으로 제거하기는 어렵다. 수중에서는 입자성 실리카로 주로 존재하며, 콜로이드 실리카는 입자성에 비해 10배 이상의 용해도를 가진다. 또한 콜로이드 실리카는 입자성 실리카보다 pH나 이온성에 민감하다. 입자성 실리카는 막 유로에서 물리적인 블록으로 작용하여 투과유량을 감소시킨다(김지훈, 2010).

2.3.3 막오염 영향 요소

(1) pH

pH는 염의 용해도와 직결되며, 대부분의 이온은 pH가 낮을수록 용해도가 높아진다. 탄산염에 의해 발생하는 스케일의 경우, pH가 낮을 경우에는 물속에 CO_2 가 기체 형태로 존재하고 pH가 높아질수록 HCO_3^- 또는 CO_3^{2-} 형태로 존재하게 된다. HCO_3^- 또는 CO_3^{2-} 형태로 존재하게 되면 양이온들과 반응하여 스케일이 형성 될 수 있다.

(2) 경도(hardness)

경도는 대부분 Ca^{2+} , Mg^{2+} 가 주성분으로 차지하고 있다. 경도 성분은 pH 높은 원수에서 스케일을 발생시킬 우려가 있다. 경도 성분은 높은 농

도의 HCO_3 , CO_3 , SO_4 , F, SiO_3 등의 음이온 들이 있을 경우 침전되기 쉽다.

(3) SDI (silt density index)

SDI는 분리막(membrane)에 막오염이 일어 날 가능성을 나타내는 척도로 사용되며, 표준 시험 방법은 ASTM(american society for testing and materials, 미국재료시험협회) D4189-82이다. 미립자 또는 콜로이드에 의한 막오염은 투과 유량과 염 제거율을 감소시키므로, SDI 측정을 통하여 막오염을 방지하는 것이 좋다. 측정방법으로는 $0.45\ \mu\text{m}$ 필터를 사용하여 부유물질(suspended Solid; SS)에 의해 일어나는 오염의 정도를 측정한다. 47 mm 직경의 필터에 약 2 bar의 압력으로 물을 여과시킨다. 처음 500 ml의 물 이 흐르는데 걸리는 시간(T_0)을 잰 후 15분(T)이 지난 후 다시 500 ml의 물이 흐르는 데 걸리는 시간(T_1)을 측정한 후 식 2.2의 방법으로 SDI 값을 계산한다.

$$\text{SDI} = 100 \times \frac{1 - (T_0/T_1)}{T} \quad (\text{식 2.2})$$

일반적으로 SDI가 3이하이면 오염은 심하지 않으며, 5이상일 경우 심한 오염이 일어날 수 있다(The Dow Chemical Company, 2002)

(4) 탁도(turbidity)

탁도는 물의 맑은 정도로 오염 가능성을 나타내는 지표이다. 탁도계는 물속의 불순물들에 의해 산란되는 빛을 측정하여 수치로 나타낸다. 탁도

가 1.0 이상이면 역삼투막 표면이 오염되는 경향이 있다.

단위는 NTU(nephelometric turbidity unit)로 표시하며 다른 상대적인 단위를 사용하기도 한다. 빛이 그대로 투과하는 불순물들이 있기도 하기 때문에 정확한 지표로 사용하기에는 어려운 점이 있다.

(5) 농도분극(concentration polarization)

원수에 포함된 불순물이 분리막(Membrane)을 통과하지 않고 막 표면에 쌓이게 되면서 원수보다 높은 농도를 가지게 되는 현상을 농도분극이라 한다.

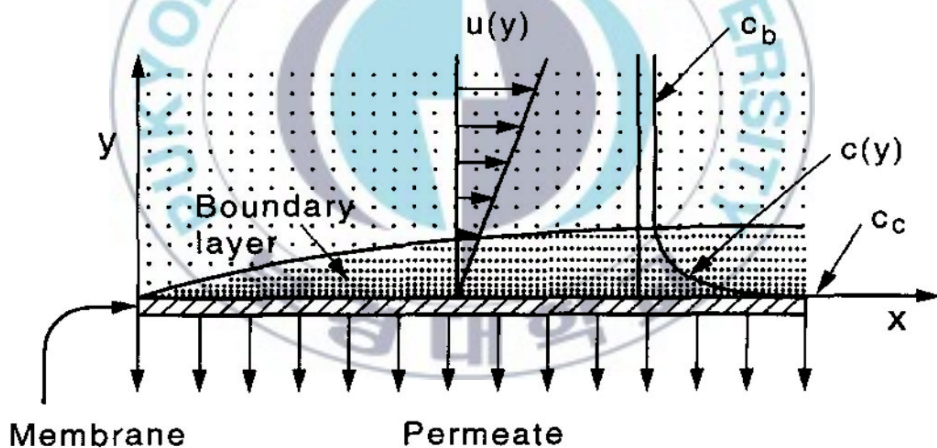


그림 2.8 농도 분극 경계층의 도식화(Redkar et al., 1996)

그림 2.8과 같이 농도분극이 발생하면 막 표면에서 원수가 유입되는 방향으로 역확산이 일어난다. 역확산은 입자의 크기, 십자흐름(Crossflow)의 유속이 클수록 커지게 된다. 유입되는 원수에 포함된 입자는 압력에 의해 막으로 향하고, 역확산에 의해서 다시 반대방향으로 향하게 된다. 이

러한 흐름을 설명해주는 물질전달식은 식 2.2와 같다(Redkar et al., 1996).

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial c}{\partial y} \right) \quad (\text{식 2.2})$$

c : 입자의 농도
t : 시간
u, v : x, y 방향의 속도
D : y 방향 확산계수

식 2.2에 플럭스를 나타내는 J 를 넣어서 위 식을 다시 정리하면,

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} - J \frac{\partial c}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial c}{\partial y} \right) \quad (\text{식 2.3})$$

식 2.3과 같이 나타낼 수 있으며, y축의 방향에 따라 J 의 부호는 달라질 수 있다. 농도분극이 발생하면 막 표면에는 정체된 케이크층이 형성되며, 투과 유량이 감소한다. 식 2.3에 의하면 플럭스 J가 클수록, 십자흐름의 유속 u, y 방향 확산계수 D가 작을수록 역확산보다 원수측에서 막표면으로 이동하는 입자의 유동이 우세함을 보이게 된다(김수한, 1999).

2.3.4 막오염 제어 방안

(1) 스케일 억제제(scale inhibitor)

CaCO_3 , 금속 황화물(CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4), CaF_2 등의 스케일을 억제하기 위하여 스케일 억제제를 사용한다. 스케일 억제제로 가장 많이 사용하고 있는 약품은 SHMP(sodium hexametaphosphate)이다. 이외의 방법으로는 양이온 교환수지를 이용하여 스케일을 형성을 유발 시키는 이온(Ca^{2+} 등)들을 Na^+ 로 치환하여 스케일을 억제하는 방법이 있다. 스케일 형성은 NF, RO 공정에 큰 영향을 미치며, 최적의 운영을 위한 주요 인자이다(조재원, 2004).

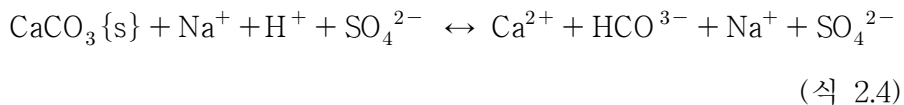
(2) 금속산화물 제어

Fe^{2+} 에 의해 발생한 스케일은 심하지 않을 경우에는 표준 산 세정용액이나 EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid) 기반의 세정용액으로 제거가 가능하며, 심할 경우에는 큰 효과가 없다. Fe^{2+} 는 막 표면에 바로 침전되어 스케일을 형성하였을 경우에 제거하기 힘들다. 이런 경우에는 SBS (sodium bisulfite) 등을 이용하여 철을 ferric 상태에서 ferrous 상태로 환원시켜 세정을 실시하는 것이다(김지훈, 2010).

(3) 탄산칼슘 스케일 제어

CaCO_3 스케일은 낮은 pH에서 쉽게 용해된다. 산 화학세정을 통해서 CaCO_3 를 쉽게 제거할 수 있다. 그러나 CaCO_3 가 CaSO_4 의 침전물 결정

에 대한 촉매 작용을 하는 것은 스케일 형성의 주변에서의 높은 Ca^{2+} 농도 때문이다. 이러한 탄산염 복합체를 제거하기 위해서는 강한 산 세정제가 필요하다. 중탄산염 세정제인 EDTA는 탄산칼슘을 용액에 용해시키는데 효과적이다.



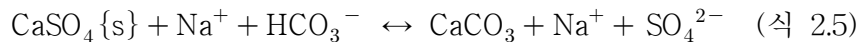
식 2.4는 중탄산칼슘의 반응식을 나타낸 것이다(김지훈, 2010).

(4) 실리카 스케일 제어

Ammonium bifluoride 용액은 실리카 스케일을 녹이는데 효과적이거나 유독성 물질이기 때문에 사용과 폐액 처리에 있어 특별히 주의해야 한다. 용존성 실리카의 용해도는 pH와 온도에 영향을 받으며, 용해도를 넘으면 실리카 스케일은 결정화한다. 용존 실리카는 pH가 8 이상일 때, 규산(silicic acid)에서 규산염(silicate)으로 해리된다. 불용성 규산염(insoluble silicate)은 칼슘, 마그네슘, 철, 알루미늄과 같은 다가의 양이온으로 구성되어 있다. 불용성 규산염에 의한 스케일이 심각하지 않을 경우 산 세정 용액으로 규산염을 제거하는 것이 효과적이거나, 심각한 불용성 규산염 스케일에 대해서는 산 세정 용액을 경우에는 입자성 실리카로 결합시킬 수도 있다(김지훈, 2010).

(5) 황산염 스케일 제어

황산염 스케일이 투과 유량과 염 제거율에 영향을 주게 된다면 고농도의 중탄산염용액으로 제거할 수 있다. 대표적으로 EDTA 용액으로 황산염 스케일을 제거 가능하다.



식 2.5는 중탄산염용액과 황산칼슘 스케일의 반응식을 나타낸 것이다. 중탄산 이온은 황산칼슘 스케일에서 황산염이 용해되도록 할 수 있으며, 심하지 않은 SrSO_4 스케일에도 효과가 있다. BaSO_4 스케일을 제거하기가 어려우므로 사전에 스케일 발생을 제어하는 것이 중요하다(김지훈, 2010).

2.4 미생물 막오염(bio fouling)

박테리아, 조류 등이 막의 표면에 부착하여 미생물막을 형성하는 것을 미생물 막오염이라 한다. 미생물 막오염은 투과 유량 감소, 담수 생산에 필요한 압력의 증가 등을 일으키며, RO 공정에서 막의 성능의 저하시키는 주된 원인이다. 미생물 막오염은 유, 무기 막오염에 비해 평가 및 관찰 방법이 정립되어 있지 않다. 미생물 막오염은 생물학적 활동으로 인해 발생하는 유기물질로 인해 발생하는 막오염과는 별개로 구분되어야 할 것이다(Vrouwenvelder et al., 1998; Al-Ahmad et al., 2000).

2.4.1 미생물 막오염 발생

원수에 포함된 박테리아, 조류와 같은 미생물이 제거가 되지 않으면 미생물 막오염이 발생하게 된다. 이런 미생물이 번식하면서 고분자 물질을 분비하여 생물막(extracellular polymeric substances; EPS)을 형성하게 되고, 이로 인해 막 오염이 더욱 심각해진다. 흡착 초기에는 미생물의 군집 형태, 개체 수 등이 막 조건에 따라서 다르며, 막 재질과 미생물의 개체 수, 원수의 온도 등의 영향을 받는다. 이 때, 막 면적의 약 15% 정도가 미생물로 흡착되어 있는 것을 감지할 수 있다. 이 때, 미생물들은 다가 양이온의 탄수화물성 첨유질을 형성하면서 막 표면에 흡착하게 된다.

미생물 막오염은 매우 느리게 형성되기 때문에 즉시 발견되지 않는다. 몇 주가 지나게 되면 미생물은 막의 전면을 뒤덮을 정도로 급속히 성장하며, 미생물들은 EPS를 수 μm 로 두껍게 형성하게 된다(Al-Ahmad et al., 2000; Al-Amoudi et al., 2007).

2.4.2 미생물 막오염 문제점

막 표면에 미생물이 급속하게 성장하면 막의 유효단면의 감소, 막의 거칠기 증가, 점성의 증가 등으로 인하여 투과 유량과 염 제거율, 생산수의 수질에 영향을 미치게 된다. 미생물 막 오염으로 인하여 spiral-wound 역삼투막의 유로를 폐색시키거나, hollow-fiber 역삼투막은 찢어지는 손상이 발생하는 등 기계적 손상을 유발시키기도 한다. 또한, 관내의 흐름을 방해하거나 미생물 호흡으로 발생하는 이산화탄소로 수중의 알칼리도가 증가하여 탄산염 스케일 형성을 촉진 시킬 수도 있다. 미생물로 인해 용해성 철 이온이 산화되거나 황산염을 환원시켜 생성된 황화수소가 산화

되면서 스케일을 발생시킬 수도 있다. 이렇게 발생된 스케일은 제거하기가 상당히 어려운 것으로 알려져 있다. 황산염을 환원시켜 생성된 황화수소는 스테인리스 재질의 관 내부 표면을 부식을 시키는데 큰 영향을 주기도 한다. 미생물 막오염이 발생하였을 경우 원수의 화학적 성상에 따라 좌우 된다. 미생물 막오염이 발생하였을 때, 원수에 수분, 유기물, 탄수화물 및 단백질 등이 많고 무기물이 적으면 미생물에 의한 막오염을 의심할 수 있다(Mohamad et al., 1992; Al-Amoudi et al., 2007).

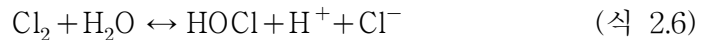
2.4.3 미생물 막오염 제거

미생물 막오염의 제어 방법은 소독 공정과 유사하다. 미생물 막오염 제어 방법의 효율은 사용된 소독제의 형태, 농도, 소독제 주입 빈도 및 접촉시간, pH 등과 같은 인자에 의해서 결정된다. 미생물 막오염 제거에는 일반적으로 염소소독으로 실시하며, 그 외에 UV, 오존 등이 있다. 소독제의 선택은 막의 재료나 오염의 형태에 따라서 결정되기도 한다(Mohamad et al., 1992).

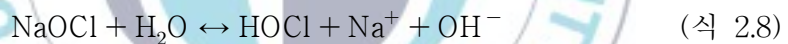
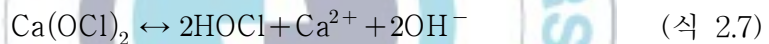
(1) 염소(Chlorine) 소독

해수담수화 RO 공정에서는 일반적으로 염소계열의 소독제를 사용하여 미생물 막 오염을 억제한다. 염소소독의 효과는 주입농도, 노출시간에 따라 다르며 해수담수화 RO 공정의 전처리에서 염소 농도가 0.5 ~ 1.0 mg/L를 유지하도록 한다. 해수담수화 RO 공정에서는 주로 PA 재질의 역삼투막을 사용하기 때문에 반드시 SBS와 같은 산화제를 주입하여 잔류 염소를 반드시 제거해야 한다(홍성표 등, 2004).

염소는 기체, 액체의 형태로 존재하여 사용이 용이하고, 다른 소독제에 비해 가격이 저렴하다. 또한, 잔류성이 있으며 인체에 무해하고 대부분의 미생물을 제거할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 기체 상태의 염소는 7,160 mg/L 정도 용해(20℃, 1 atm)되며, 물속에 주입하면 차아염소산(HOCl)과 차아염소산이온(OCI⁻)를 형성한다(식 2.6 참고).



차아염소산염은 Ca(OCl₂), NaOCl의 형태로 많이 사용되며 물에 녹으면 이온화되어 pH에 따라서 차아염소산 또는 차아염소산이온의 형태로 존재하게 된다(식 2.7, 식, 2.8).



pH가 pKa보다 낮은 상태에서는 차아염소산이, pH가 pKa보다 높은 상태에서는 차아염소산 이온으로 존재한다. 차아염소산 용액은 상온에서는 pKa가 약 7.6이다(25℃ 기준 $K_a = 2.5 \times 10^{-8}$). 소독력에 영향을 미치는 것으로는 잔류염소의 농도와 형태, 온도, 수중의 불순물 농도, 접촉시간 등이 있다. 잔류염소는 차아염소산 또는 차아염소산 이온으로 존재하며, 차아염소산은 차아염소산이온보다 약 80 배정도 소독력이 강하다. 소독력을 높이기 위해서는 pH가 낮고, 온도가 높은 원수에 고 농도를 염소를 주입하면 된다. 그리고 소독하고자 하는 원수와 반응 시간을 길게 할수록 소독효과가 좋다(양상현 등, 2004; 조관형 등, 2013).

(2) 자외선(UltraViolet; UV) 소독

자외선은 100~400 nm 사이의 파장을 가지고 있으며, 가시광선과 X-선 사이 빛이다(그림 2.8 참고). 자외선의 파장에 따라서 UVA, UVB, UVC, Vacuum UV로 나뉘어진다. 소독용으로 사용하는 것은 UVC이며, UVA와 UVB는 DNA가 흡수하지 못하기 때문에 소독용으로는 사용할 수 없다. Vacuum UV의 경우 파장이 짧고 투과성이 낮기 때문에 흡수성이 매우 높으나 물속을 잘 투과하지 못하기 때문에 소독용으로는 한계가 있다.

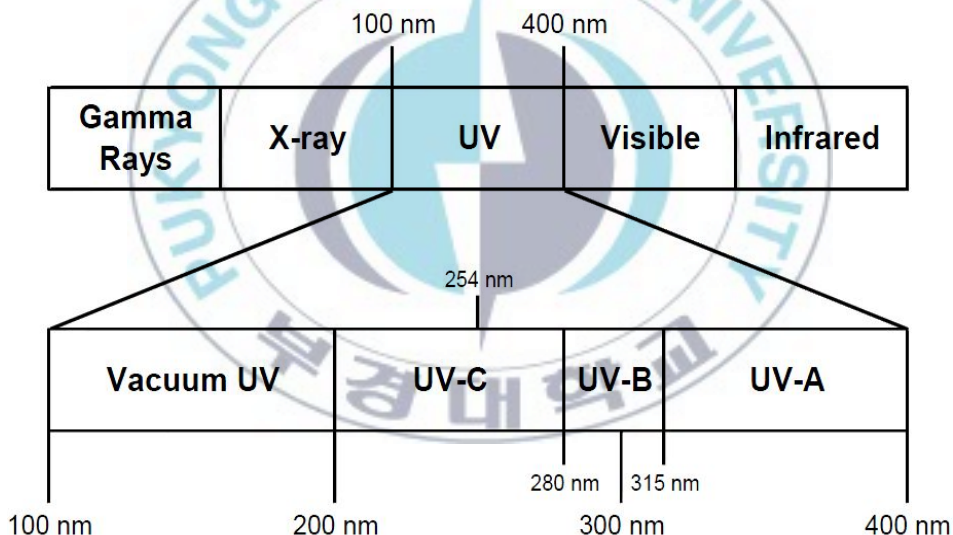


그림 2.9 전자기 스펙트럼에서의 UV선 위치(U. S. EPA, 2006)

UVA의 파장영역은 315~400 nm이다. UVA는 피부를 벌겋게 만들 뿐 아니라 피부 면역 체계에 작용하여 피부 노화에 따른 장기적 피부 손상을 일으킬 수 있다. UVA 노출 시간이 피부를 그을릴 정도로 길어지면 피부암 발생의 위험이 UVB와 같다는 연구 결과가 보고되기도 하였다. 이 해

로운 광선에서 피부를 보호하기 위하여 인체 면역 작용이 발동한다. 그 예로 일부 세포는 자외선에 노출될 때 멜라닌이란 검은 색소를 생성하는데 그것이 자외선의 일부를 흡수한다. UVA를 주로 사용하는 곳은 선반을 하거나 푸른 조명을 할 때 사용되며 TiO_2 등의 광촉매가 활성화될 수 있는 에너지원으로 사용할 수 있어 최근에는 광촉매를 이용한 수처리, 대기처리에 사용되고 있다.

UVB는 파장영역이 280~315 nm에 해당하는 자외선이다. UVB의 대부분은 오존층에 흡수되며, 일부는 지표면에 도달한다. UVB는 동물체의 피부를 태우거나 피부 조직을 뚫고 들어가며 심각할 경우에는 피부암을 일으킨다. 피부암 발생의 원인은 태양 광선의 노출 및 UVB와 관련이 있다. 또, UVB는 피부에서 프로비타민 D를 활성화시켜 인체에 필수적인 비타민 D로 전환시킨다.

UVC는 살균(germicidal)선이라고 하며 200~280 nm의 파장을 가진다. DNA와 단백질 그리고 오존이 잘 흡수하는 파장으로 세포돌연변이, 암 등을 유발한다. 피부 세포층에 잘 흡수되어 피부손상을 발생시키며 눈에 노출될 경우 백내장의 원인으로 작용될 수 있다. 박테리아와 바이러스의 활성을 억제하는데 매우 효과적이기 때문에 소독용으로 사용한다. 오존을 잘 분해하기 때문에 오존제거용으로도 사용하고 있다.

Vacuum UV는 100 ~ 200 nm의 파장을 가진다. 파장이 너무 짧고 흡수성이 높아 투과력이 매우 낮다. 대부분의 물질이 흡수하므로 진공상태에서만 전달될 수 있다. 특히, 185 nm의 파장은 산소를 오존으로 바꾸는 성질이 있어 저 농도의 오존을 발생시킬 때 사용된다. 반도체 산업에서는 초순수 공정에서 미량의 유기물질(TOC)를 제거하는데 사용하기도 한다 (U. S. EPA, 2006; 손진식 등, 2010).

(3) 오존(Ozone)

오존은 1785년 V. Marum에 의해서 발견되었다. 상온에서는 무색의 기체이며 공기 중의 농도가 30 % 이상이면 폭발 위험이 있으며, 대기중의 오존함량이 0.25 ppm 이상이면 인체에 악영향을 미친다. 오존은 20 ℃의 물에서 20 ~ 30분의 반감기를 가지며 용해도는 570 mg/L이다. 오존은 미생물의 세포벽을 파괴시키거나 분쇄하여 제거하는 원리를 가지고 있다. 유기물과 결합할 경우 중간 생성물을 생성하게 되며, 물속에 잔류할 경우 인체에 악영향을 미친다. 또한 자재의 부식을 발생시키므로 사용 시 주의를 요구한다(양상현 등, 2004; 조관형 등, 2013).



3. 재료 및 방법

3.1 실험 재료 및 장치

(1) 실험 원수

염소의 역삼투막 접촉 실험에 사용한 원수는 초순수(저항값 0.1 MΩ)를 NaCl 35,000 ppm으로 제조하여 사용하였다. 염소에 의한 역삼투막 성능 변화만 고려하기 위해서 초순수를 사용하였으며, NaCl 35,000 ppm으로 원수를 제조하여 해수의 삼투압을 재현하였다. 미생물 막오염 억제 실험에서도 초순수를 NaCl 35,000 ppm로 제조하였으며 시중에서 구하기 쉬운 Yeast를 이용하여 미생물 막오염을 재현하였다.

(2) Lab scale RO 장치

실험에는 Lab scale RO 장치를 사용하였으며, 그림 3.1은 실험에 사용한 소규모 RO 장치의 공정도를 나타낸 것이다.

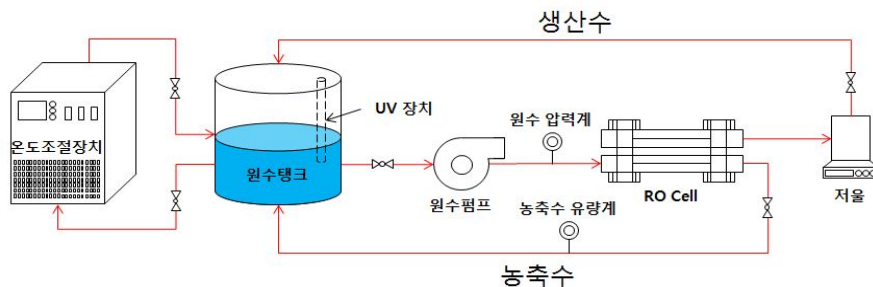


그림 3.1 실험실 규모의 역삼투 장치 공정도

소규모 RO 장치는 원수탱크, 온도조절장치, 원수펌프, RO Cell, 저울 등으로 구성되어 있다. 원수 탱크의 용량은 100 L이며, 원수 탱크 내부에 UV 장치(표 3.1 참고)를 설치하여 미생물 막오염 억제 실험에 사용하였다.

표 3.1 Ultraviolet (UV) 사양

Characteristic	Value
Cap/base	4-pin single-ended
Tube diameter (mm)	19
Lamp voltage (V)	82
Lamp current (A)	0.35
Lamp Wattage (W)	23
UV-V 100 (W)	8
Maintenance 9000 h (%)	80
Useful lifetime (hr)	9,000

출처: <http://www.philips-korea.com>

온도조절장치는 10 ~ 30℃ (± 0.5 ~ 1℃)로 원수의 온도를 조절할 수 있으며, 실험에서는 온도를 유지시키는 목적으로 사용하였다. RO Cell은 역삼투막(원수가 닿는 막 면적 66 cm², 가로 11 cm× 세로 6 cm)을 고정시켜 압력을 받을 수 있게 하는 장치이다.

3.2 실험 분석 방법

(1) 염 제거율

실험에 사용한 원수의 전도 물질은 NaCl 이외에는 존재하지 않기 때문에 전도도(Conductivity)를 사용하여 염 제거율을 구하였다(식 3.1. 참고).

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{(C_f + C_c)/2} \right) \times 100 \quad (\text{식 3.1})$$

R : 염 제거율 (%)

C_p : 생산수 전도도(mS/cm)

C_f : 원수 전도도(mS/cm)

C_c : 농축수수 전도도(mS/cm)

원수 전도도는 YSI 63 (그림 3.2 참고)을 사용하여 측정하였으며, YSI 63의 제원은 표 3.2와 같다.

표 3.2 YSI 63 제원(출처: www.ysi.com)

측정 항목	측정 범위	해상도	정확성
전도도	0 ~ 499.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$	$\pm 0.5 \%$
	0 ~ 4,999 $\mu\text{S}/\text{cm}$	1.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$	
	0 ~ 49.99 ms/cm	0.01 ms/cm	
	0 ~ 200.0 ms/cm	0.1 ms/cm	



그림 3.2 YSI 63(출처: www.ysi.com)

(2) 염소 농도

염소의 농도는 수질분석용 분광광도계인 DR 3900으로 측정하였다(그림 3.3 참고). 염소의 측정방법은 DPD-10069로 측정을 하였으며, 측정 범위는 0.1 ~ 10.0 ppm 까지 측정이 가능하다.



그림 3.3 DR 3900(출처: www.hach.com)

3.3 실험 방법

막오염에 의한 투과유속 변화를 정확하게 관찰하기 위해 막을 미리 24 시간 동안 압밀을 시켜 물리적인 성질에 의해 투과유속이 변하는 것을 최소화 하였다. 압밀 후 초순수를 사용하여 투수율 실험을 진행하여 RO 장치와 역삼투막의 안정성을 확인하였다. 본 실험을 진행하기 전에 원수(NaCl 35,000 ppm)를 교체하여 역삼투막의 성능 및 안정성을 확인하는 실험을 진행하였다.

3.3.1 역삼투막의 염소접촉 실험

RO 장치와 역삼투막의 안정성을 확인 후에 NaOCl을 각 실험의 조건에 따라 주입하여, 염소접촉 실험을 진행하였다(표 3.3 참고).

표 3.3 염소접촉실험 조건

실험명 항목	염소접촉(1회)	염소접촉(3회)	염소접촉(고농도)
원수 농도	NaCl 35,000 ppm		
원수 온도	20 ℃		
원수 압력	50 bar		
염소 농도	3 ppm	3 ppm 3회	3 ppm, 300 ppm
SBS 주입 농도	염소 농도의 3배		

3.3.2 미생물 막오염 억제 실험(염소소독, UV 소독)

RO 장치와 역삼투막의 안정성을 확인 후에 Yeast를 각 실험의 조건에 따라 주입하여, 미생물 막오염 억제 실험을 진행하였다(표 3.4 참고).

표 3.4 미생물 막오염 억제 실험 조건

실험명 항목	소독 미 실시	염소소독	UV 소독
원수 농도	NaCl 35,000 ppm + Yeast 50 ppm		
원수 온도	20 ℃		
원수 압력	50 bar		
염소 농도	-	6 ppm	-
SBS 주입 농도	-	18 ppm	-
UV 소독	-	-	UV 장치 On

4. 연구 결과

4.1 염소접촉에 따른 역삼투막 성능 변화

4.1.1 염소접촉(1회)

RO 장치와 역삼투막의 안정성을 확인하기 위해 투수율 실험을 실시하였다. 투수율 실험에 사용한 원수는 초순수이다. 실험에 사용하는 원수 (NaCl 35,000 ppm)로 실험을 하지 않은 것은 측정할 수 있는 압력의 범위가 제한적이라 판단하였기 때문에 초순수를 사용하여 실시하였다.

투수율 실험은 50, 30, 10, 40, 20 bar 순으로 1회 실시하고, 역순으로 1회 실시하여 각 압력에서의 투과유속은 각각 2회씩 측정하였다(표 4.1 참고).

표 4.1 염소접촉(1회) 실험 전 투수율 실험 결과

압력 (bar)	측정 투과유속 (m/day)			투수율 (m/s·Pa)
	1회	2회	평균	
10	0.304	0.308	0.306	3.54×10^{-12}
20	0.595	0.595	0.595	3.44×10^{-12}
30	0.878	0.879	0.878	3.39×10^{-12}
40	1.143	1.142	1.143	3.31×10^{-12}
50	1.401	1.402	1.402	3.25×10^{-12}

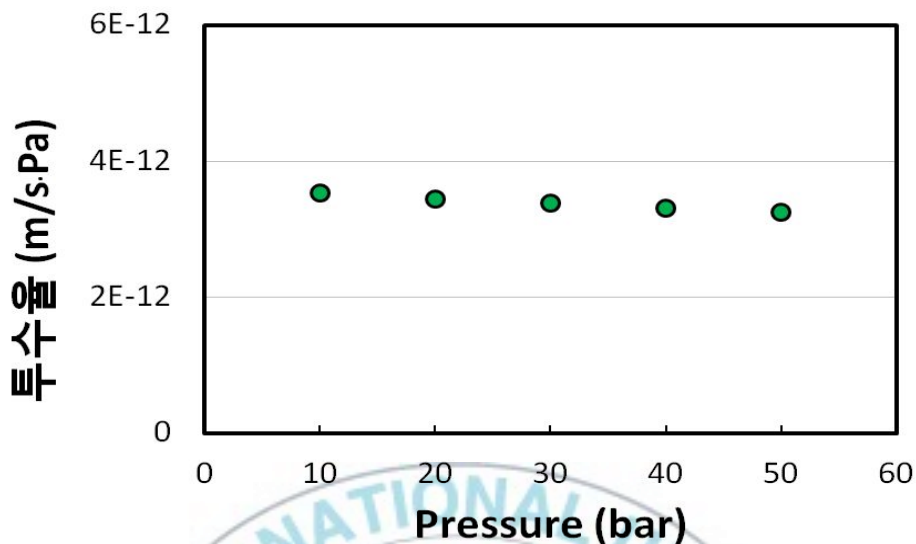


그림 4.1 염소접촉(1회) 실험 전 투수율 실험 결과

그림 4.1은 압력에 따른 투수율을 그래프로 나타낸 것이다. 압력이 높아질수록 투수율이 감소하는 경향을 보이거나 막의 압밀이 진행 중이기 때문에 발생한 오차로 판단된다. 또한 실험에 사용하는 압력게이지는 아날로그 형식으로 실험에 사용한 장치에서는 오차가 ± 1 bar가 발생할 수 있다. 실제 규모의 장치에서는 1 bar의 차이는 크지 않을 수 있으나 실험에 사용한 장치에서는 1 bar의 오차로 인하여 투수율이 평균적으로 $\pm 0.69 \times 10^{-12}$ m/s·Pa의 차이를 보일 수 있기 때문이다. 따라서 결과에서는 10 bar와 50 bar의 투수율이 0.69×10^{-12} m/s·Pa 이상의 차이가 발생하지 않았기 때문에 역삼투막의 성능이나 장치의 결함은 없다고 판단하여 다음 실험을 진행하였다.

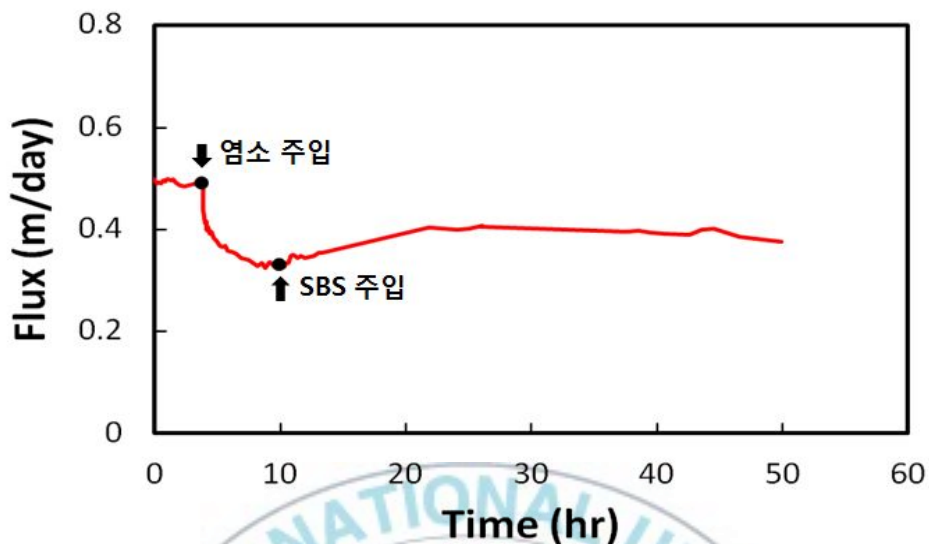


그림 4.2 염소접촉(1회)으로 인한 투과유속 변화

그림 4. 2는 염소 3 ppm이 역삼투막에 접촉하였을 때 투과유속 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 염소 주입전의 투과유속은 0.486 ~ 0.499 m/day로 유지되는 경향을 보였다. 원수를 변경하였을 때, RO 장치의 압력 유지 및 온도조절장치의 안정성과 역삼투막의 내압성 및 투과유속의 안정성을 확인할 수 있었다. RO 장치 및 역삼투막의 안정성을 확인 후 염소 농도가 3 ppm인 NaOCl용액을 주입하였다.

NaOCl용액 주입한 후에 투과유속을 확인한 결과 0.489 m/day 에서 0.326 m/day 로 감소하였다. 가설과는 다르게 염소를 주입하면 막 손상이 발생하여 투과유속이 올라갈 것으로 예상하였으나 주입 후 단시간(2 min)에 0.05 m/day가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이 후 약 6시간 동안 투과유속이 0.107 m/day만큼 감소하는 것을 확인하였고 투과유속이 증가하는 현상이 관찰되지 않아 SBS를 주입하여 염소를 제거하였다. 염소 제거 후 투과유속을 측정 결과 0.330 m/day에서 0.401 m/day로 일정량 회

복되는 것을 확인할 수 있었다. SBS 주입 후 투과유속이 일정량 회복되는 것을 확인 후 50.0 시간 까지 투과유속을 측정한 결과 0.376 ~ 0.407 m/day로 유지 되는 경향을 보였다.

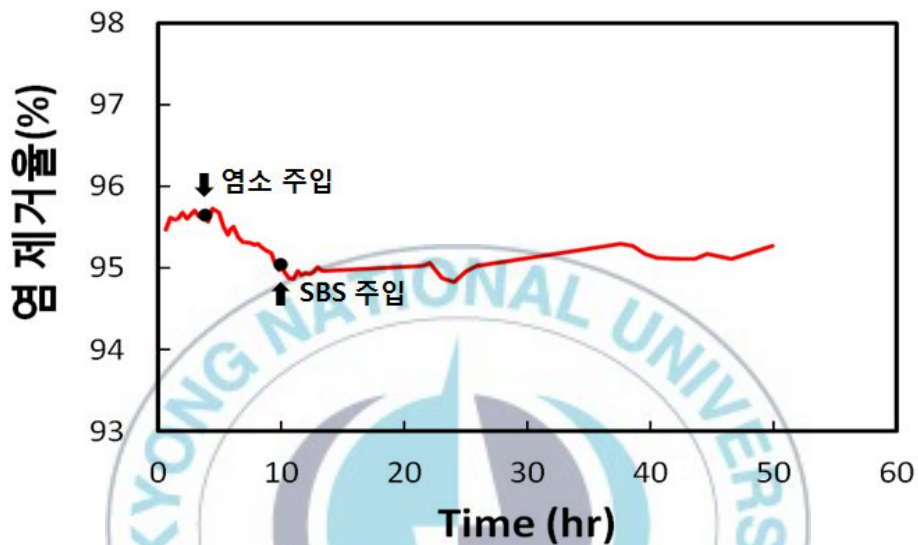


그림 4.3 염소접촉(1회)으로 인한 염제거율 변화

그림 4. 3은 염소 3 ppm이 역삼투막에 접촉하였을 때 염 제거율의 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 염소 주입전의 염 제거율은 95.5에서 95.7 %로 유지되는 경향을 보였다. 3.8 시간에서 염소 농도가 3 ppm인 NaOCl 용액을 주입 하였다. SBS 주입 전까지 염 제거율을 확인하였더니 95.7 %에서 95.0 %로 감소하였다. SBS를 주입하고 나서 염 제거율 측정하였더니 94.8 %에서 95.3 %로 유지 되는 경향을 보였다.

투수율 실험을 통하여 역삼투막의 손상 정도를 확인하였다. 투수율 실험은 50, 30, 10, 40, 20 bar 순으로 1회 실시하고, 역순으로 1회 실시하여 각 압력에서 투과유속을 2회 측정하였다(표 4.2 참고).

표 4.2 염소접촉(1회) 후 SBS 주입 결과(투수율 실험)

압력(bar)	SBS 주입 전		SBS 주입 후	
	투과유속 (m/day)	투수율 (m/s·pa)	투과유속 (m/day)	투수율 (m/s·pa)
10	0.306	3.54×10^{-12}	0.222	2.59×10^{-12}
20	0.595	3.44×10^{-12}	0.445	2.59×10^{-12}
30	0.878	3.39×10^{-12}	0.661	2.55×10^{-12}
40	1.143	3.31×10^{-12}	0.894	2.58×10^{-12}
50	1.402	3.25×10^{-12}	1.118	2.57×10^{-12}

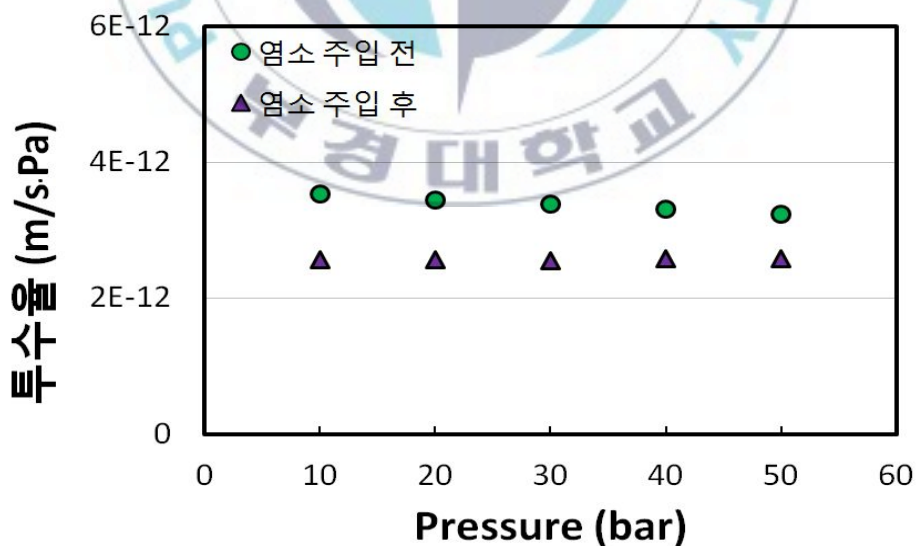


그림 4.4 염소접촉(1회)으로 인한 역삼투막 성능 비교

그림 4.4는 SBS 주입 전, 후의 역삼투막 투수율을 압력에 따른 그래프로 나타내었다. 역삼투막의 염소접촉으로 인하여 손상이 발생하였다는 것을 확인할 수 있었다. 가설과는 다르게 역삼투막에 염소가 접촉하게 되면 투수율이 감소를 하였으나 염소 주입과 동시에 투수율 감소가 급격하게 진행되었기 때문에 손상이라고 판단하였다. 역삼투막에 염소가 접촉하면 투수율이 감소하는 것을 다시 확인하기 위해 다음 실험을 진행하였다.

4.1.2 염소접촉(3회)

RO 장치와 역삼투막의 안정성 확인은 염소접촉(1회) 실험과 동일하게 진행하였다(표 4.3 참고).

표 4.3 염소접촉(3회)으로 인한 역삼투막 성능 비교

압력 (bar)	측정 투과유속 (m/day)			투수율 (m/s·Pa)
	1회	2회	평균	
10	0.326	0.334	0.330	3.82×10^{-12}
20	0.589	0.595	0.592	3.43×10^{-12}
30	0.886	0.869	0.867	3.35×10^{-12}
40	1.155	1.161	1.158	3.35×10^{-12}
50	1.435	1.429	1.432	3.32×10^{-12}

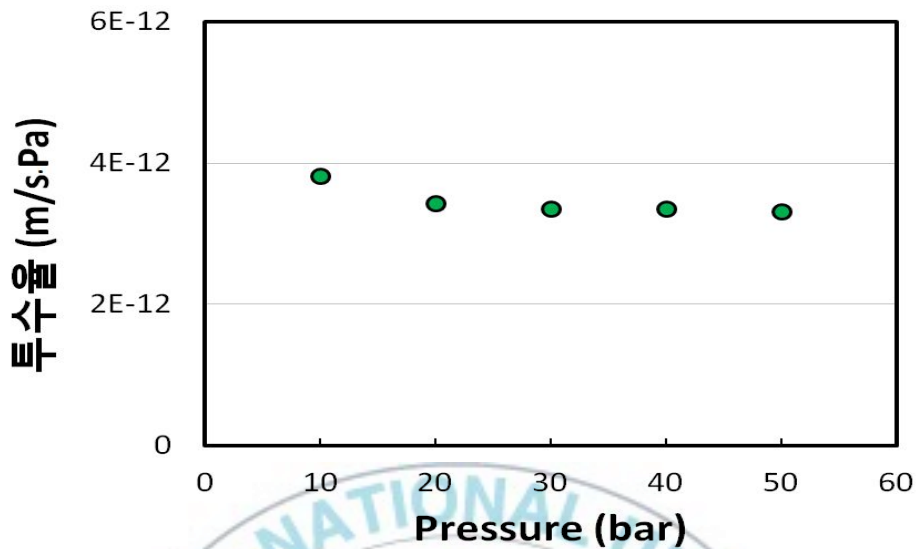


그림 4.5 염소접촉(3회) 실험 전 투수율 실험 결과

그림 4.5는 압력에 따른 투수율을 그래프로 나타내었다. 투수율 확인 결과 10 bar에서의 투수율이 다른 압력에서의 투수율에 비해서 높은 것은 막 압밀이 진행 중이기 때문에 투수율이 소폭 감소하는 경향을 보이고 있다고 판단된다. 그리고 이전 실험(염소접촉 1회)과 마찬가지로 10 bar에서의 투수율이 0.69×10^{-12} m/s·Pa 이상의 차이를 보이지 않기 때문에 큰 문제가 없다고 판단하였으며 역삼투막의 성능이나 장치의 결함은 없다고 판단하여 다음 실험을 진행하였다.

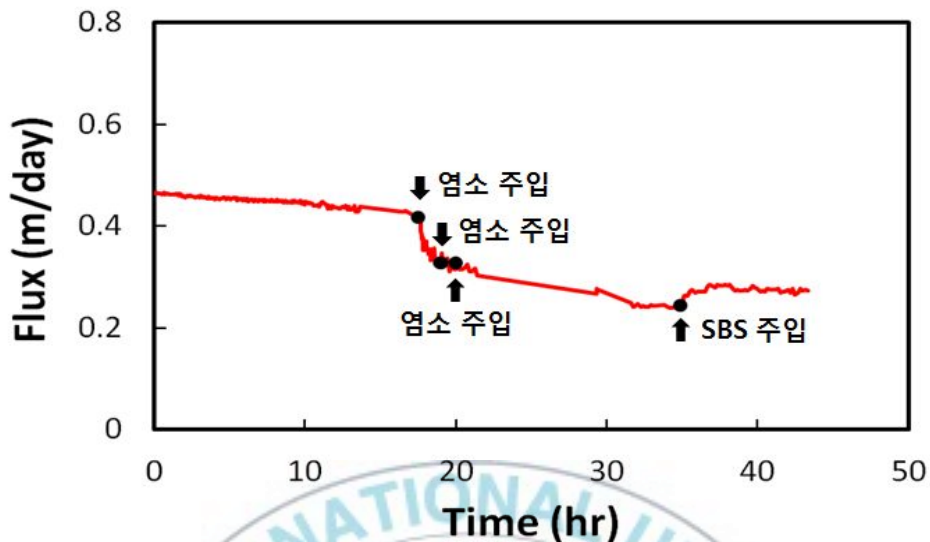


그림 4.6 염소접촉(3회)으로 인한 투과유속 변화

염소 주입전의 투과유속은 0.467에서 0.428 m/day로 감소하는 경향을 보였다(그림 4.6 참고). 이는 막의 압밀이 제대로 되지 않았다는 것을 보여주고 있다. 투수율 테스트(그림 4.5)의 10 bar에서의 결과가 다른 값에 비해 차이가 많이 난 이유를 보여주는 결과라 생각된다. 염소 주입 전까지는 RO 장치와 역삼투막 성능의 안정성을 확인하였다. 첫 염소 주입에서는 농도가 3 ppm인 NaOCl용액을 주입하였고 두 번째 염소 주입 전까지 투과유속을 확인하였더니 0.415 m/day에서 0.328 m/day로 염소접촉(1회)실험과 동일하게 투과유속이 감소하였다. 가정과는 다르게 투과유속이 증가하지 않아 염소의 농도가 3 ppm인 NaOCl용액을 추가 주입하였다. 세 번째 염소 주입 전까지 투과유속을 확인하였더니 0.328 m/day에서 0.326 m/day 으로 유지 되는 경향을 보였다. 투과유속이 유지되는 경향을 보인 원인으로는 염소와 역삼투막이 반응할 수 있는 충분한 시간이 주어지지 않았기 때문이라고 판단하였다. 유지되는 경향을 보이자 염소의 농

도가 3 ppm인 NaOCl용액을 추가 주입하여 투과유속을 관찰하였다. SBS 주입 전까지 투과유속을 확인하였더니 0.326 m/day에서 0.242 m/day 로 감소하였다. 첫 번째 염소 주입 후부터 SBS주입 전까지 투과유속을 변화를 확인한 결과 투과유속이 증가하지 않아 SBS를 주입하여 염소를 제거하였다. 염소를 제거하고 투과유속 측정하였더니 투과유속이 0.242 m/day에서 0.285 m/day로 일정량 회복되는 것을 확인할 수 있었다. 일정량 회복 후 0.265 m/day에서 0.286 m/day로 유지 되는 경향을 보였다.

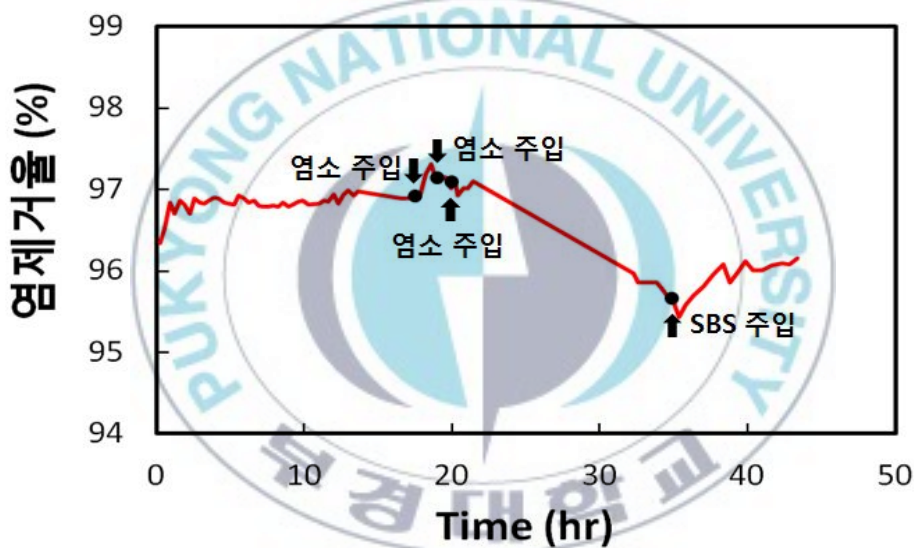


그림 4.7 염소접촉(3회)으로 인한 염제거율 변화

염소 주입전의 염 제거율은 96.3 %에서 97.0 %로 유지되는 경향을 보였다(그림 4.7 참고). 첫 염소 주입에서는 염소의 농도가 3 ppm인 NaOCl 용액을 주입하였고 두 번째 염소 주입 전 시간 까지 제거율을 확인하였더니 96.9 %에서 97.3 %로 유지되는 경향을 보였다. 두 번째 염소 주입시간과 세 번째 염소 주입시간 사이의 염 제거율은 97.0 %에서 97.1 %로 유지되는 경향을 보였다. 세 번째 염소 주입시간과 SBS 주입시간 사이의

염 제거율은 97.1 %에서 95.7 %로 감소하는 것을 확인하였다. SBS 주입 후 염 제거율은 95.4 %에서 96.2 %로 유지 되는 것을 관찰하였다.

약 15 시간동안 염소를 역삼투막에 3 ppm 이상의 농도로 접촉을 시켜도 가설과 동일한 결과를 확인할 수 없었다. 실험에 사용한 장치는 장시간 운전하기에 적합하지 않고 원수에 의해 장치의 부식을 염려하여 단기간에 실험을 가설을 확인하기 위해 다음 실험(고농도 염소접촉)을 계획하였다.

4.1.3 염소접촉(고농도)

RO 장치와 역삼투막의 안정성 확인은 염소접촉(1회) 실험과 동일하게 진행하였다(표 4.4 참고).

표 4.4 염소접촉(고농도) 전 투수율 실험 결과

압력 (bar)	측정 투과유속 (m/day)			투수율 (m/s·Pa)
	1회	2회	평균	
10	0.291	0.293	0.292	3.38×10^{-12}
20	0.589	0.585	0.587	3.40×10^{-12}
30	0.867	0.878	0.873	3.37×10^{-12}
40	1.170	1.169	1.170	3.39×10^{-12}
50	1.445	1.446	1.445	3.35×10^{-12}

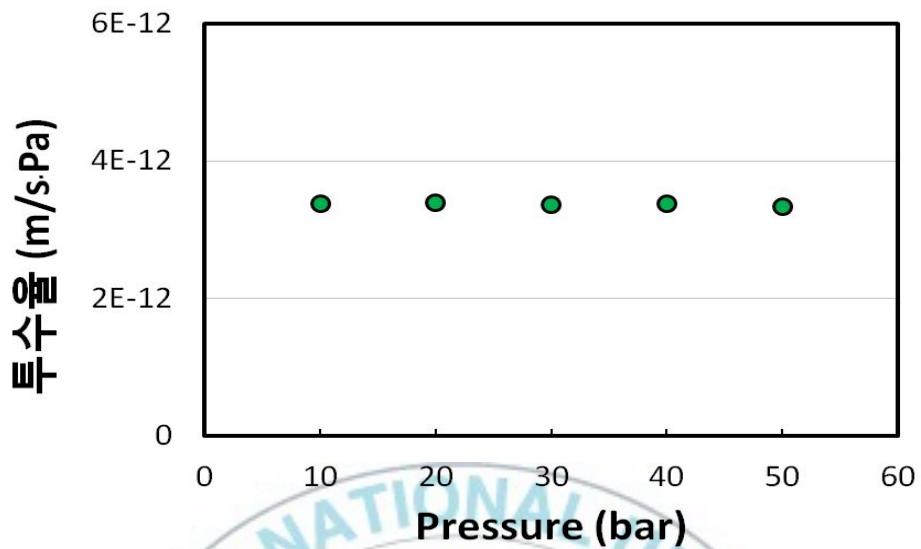


그림 4.8 염소접촉(고농도) 전 투수율 실험 결과

그림 4.8은 압력에 따른 투수율을 그래프로 나타내었다. 투수율이 안정적으로 측정되었기 때문에 막의 압밀은 문제없이 진행되었으며, 역삼투막의 성능이나 장치의 결함은 없다고 판단하여 다음 실험을 진행하였다.

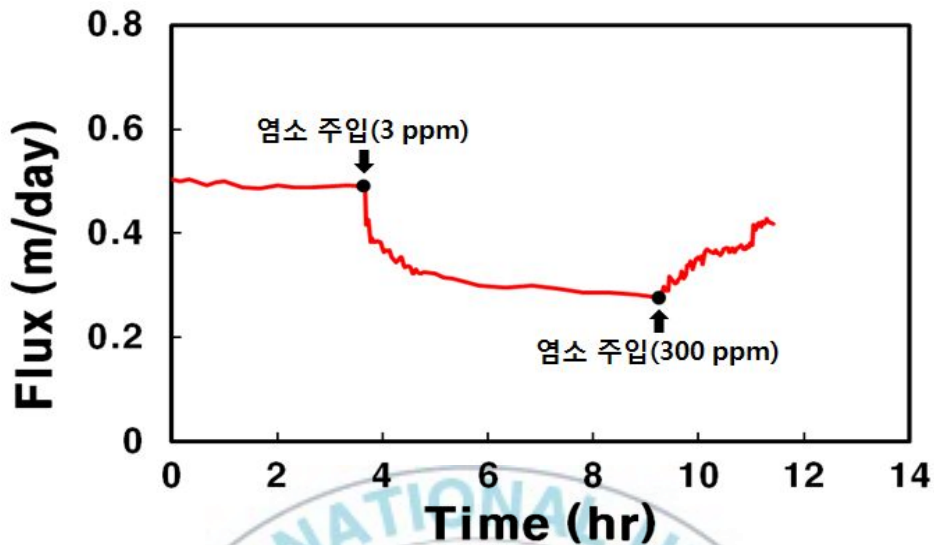


그림 4.9 염소접촉(고농도)으로 인한 투과유속 변화

염소 주입전의 투과유속은 0.487 m/day에서 0.505 m/day로 유지되는 경향을 보였다(그림 4.9 참고). 염소 주입 전까지는 RO 장치와 역삼투막 성능의 안정성을 확인하였다. 첫 염소 주입은 저농도(3 ppm)의 NaOCl 용액을 주입하였다. 고농도(300 ppm)의 NaOCl 용액 주입 전까지 투과유속을 확인하였더니 0.492 m/day에서 0.276 m/day로 감소하는 것을 확인하였다.

이 때, 저농도의 염소 주입 후 단시간(2 min)에 0.063 m/day가 감소하는 것을 관찰하였다. 단시간 감소 이후부터 고농도의 염소 주입 전까지 0.090 m/day 감소하였다. 고농도의 NaOCl용액을 주입 후에서 실험 종료까지 투과유속 측정하였더니 0.276 m/day에서 0.401 m/day로 투과유속 증가하는 것을 관찰하였다.

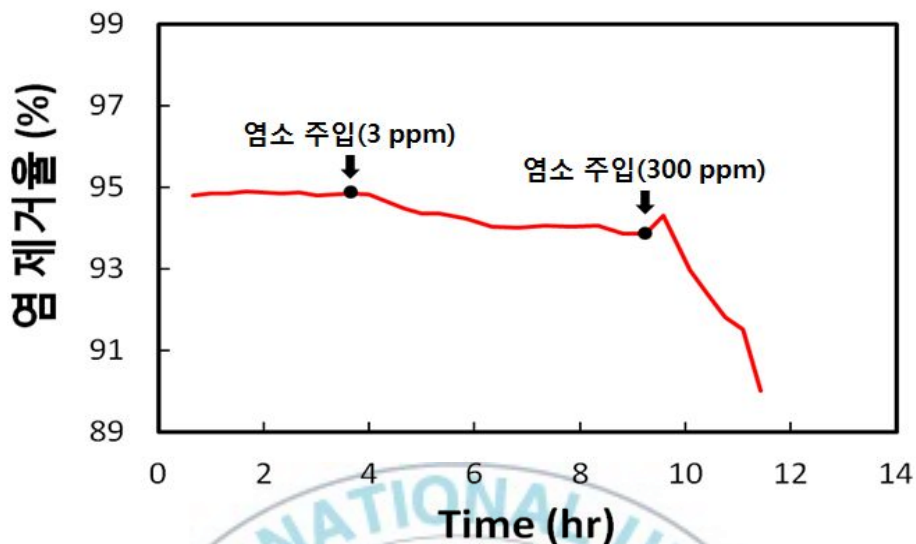


그림 4.10 염소접촉(고농도)으로 인한 염제거율 변화

저농도의 NaOCl 용액 주입전의 염 제거율은 94.8 %에서 94.9 %로 유지되는 경향을 보였다(그림 4.10 참고). 저농도의 NaOCl 용액 주입 시점에서 고농도의 NaOCl 용액 주입까지의 염 제거율 확인 결과 94.9 %에서 93.9 %로 소폭 감소하였다. 고농도의 NaOCl 용액 주입 후부터 실험 종료까지 염 제거율을 확인 결과 93.9 %에서 90.0 %로 감소하였다.

역삼투막과 염소의 고농도 접촉실험으로 인해 역삼투막 손상이 되면 투과유속이 증가한다는 것을 확인하였다. Soice et al (2004)의 연구에서는 소독능(CT 값)을 사용하여 PA 막의 소독제 및 산화제에 의한 막 손상에 대한 실험을 실시하였다. CT 값은 소독제의 농도(Concentration)와 노출시간(Exposure time)의 곱으로 나타내었다. 실험실 규모에서 PA 막 산화실험에서 10,000 ppm·h 이상으로 노출되었을 때 부분적인 손상을 관찰하였으며, 100,000 ppm·h에서 완전히 산화되었다고 하였다(그림 4.11 ~ 그림 4.13 참고).

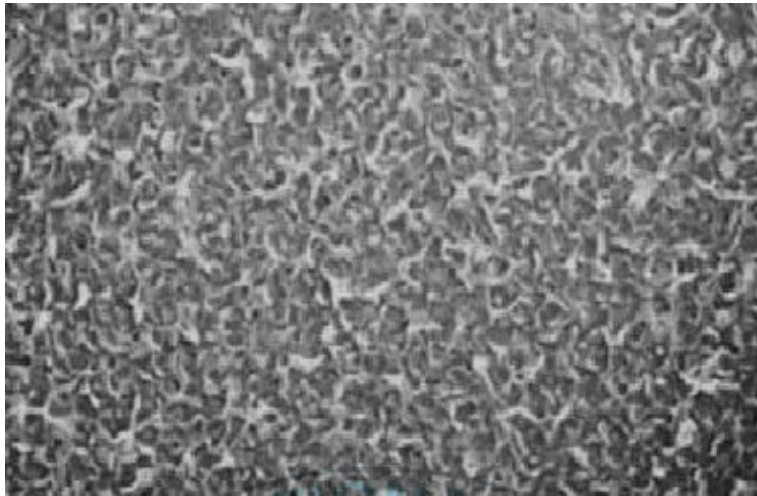


그림 4.11 염소접촉 전 PA 막 표면
(Soice et al, 2004)



그림 4.12 염소접촉 10,000 ppm·h 후
PA 막 표면(Soice et al, 2004)

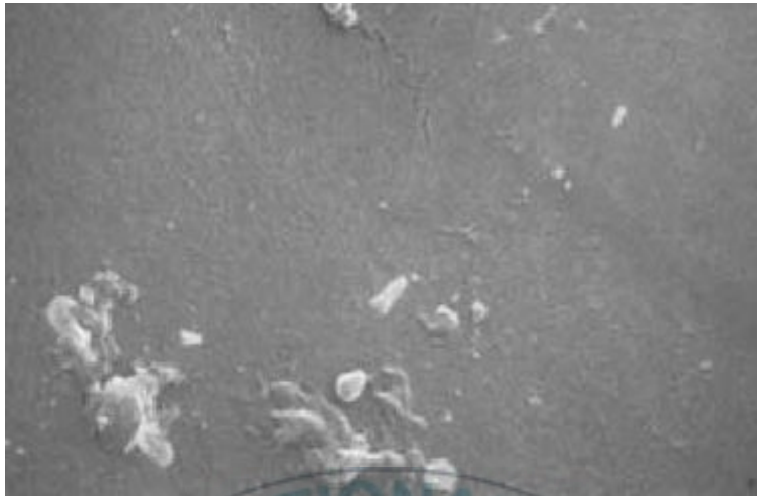


그림 4.13 염소접촉 100,000 ppm·h 후
PA 막 표면(Soice et al, 2004)



그림 4.14 염소접촉 후(약 790 ppm·h)
PA 막 표면

그림 4.14는 염소 주입(300 ppm)실험을 진행 후에 SEM 분석을 실시한 것이다. Soice et al (2004)의 연구와 비교하기에는 SEM 분석 배율을

1,000배(Soice et al 연구: 30,000 배)로 하였기 때문에 직접적인 비교는 어려우며, 그림 4.14의 원으로 표시한 부분이 손상이 발생한 부분이라 예상을 하였다.

4.2 염소, UV 소독에 따른 미생물 막오염 억제 효과

4.2.1 염소소독

미생물 막오염 실험에 사용한 역삼투막의 안정성 확인은 염소접촉(1회)실험과 동일하게 진행하였다(표 4.5 참고).

표 4.5 미생물 막오염 실험 전 투수율 실험 결과

압력 (bar)	측정 투과유속 (m/day)			투수율 (m/s·Pa)
	1회	2회	평균	
10	0.259	0.260	0.259	3.00×10^{-12}
20	0.492	0.501	0.496	2.87×10^{-12}
30	0.753	0.763	0.758	2.92×10^{-12}
40	1.010	1.005	1.007	2.91×10^{-12}
50	1.263	1.261	1.262	2.92×10^{-12}

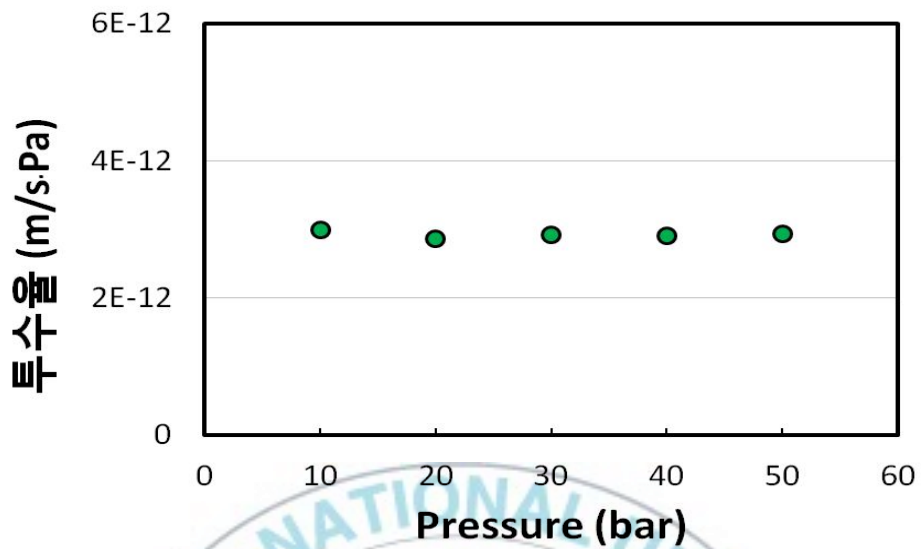


그림 4.15 미생물 막오염 실험 전 투수율 실험 결과

그림 4.15는 표 4.5의 결과를 압력에 따른 투과율을 그래프로 나타내었다. 투수율이 안정적으로 측정되었기 때문에 막의 압밀은 문제없이 진행되었으며, 역삼투막의 성능이나 장치의 결함은 없다고 판단하여 다음 실험을 진행하였다.

미생물 막오염 실험(염소소독)에 사용한 역삼투막의 안정성 확인은 염소접촉(1회)실험과 동일하게 진행하였다(표 4.6 참고).

표 4.6 미생물 막오염 실험(염소소독) 전 투수율 실험 결과

압력 (bar)	측정 투과유속 (m/day)			투수율 (m/s·Pa)
	1회	2회	평균	
10	0.255	0.257	0.256	2.96×10^{-12}
20	0.507	0.514	0.511	2.96×10^{-12}
30	0.755	0.763	0.759	2.93×10^{-12}
40	1.027	1.035	1.031	2.98×10^{-12}
50	1.297	1.296	1.296	3.00×10^{-12}

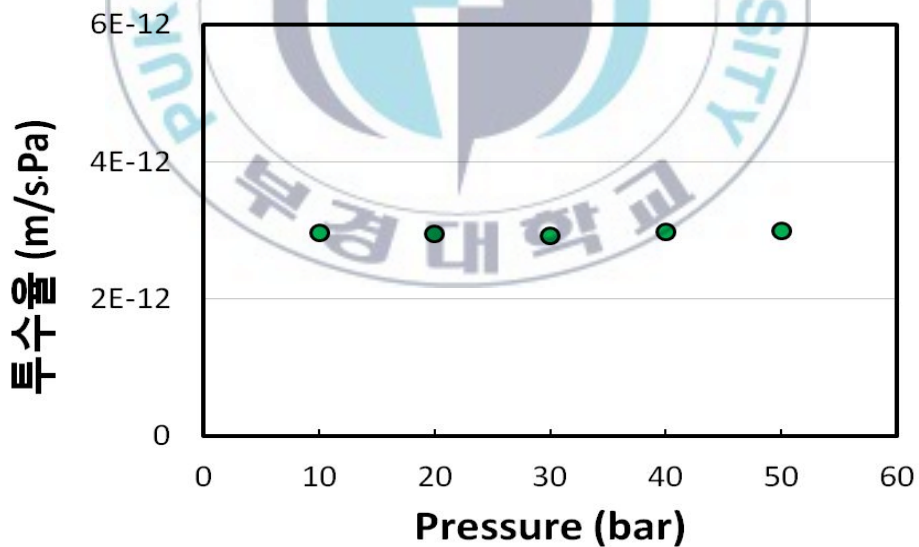


그림 4.16 염소소독 전 투수율 실험 결과

그림 4.16은 표 4.6의 결과를 압력에 따른 투수율을 그래프로 나타내었

다. 투수율이 안정적으로 측정되었기 때문에 막의 압밀은 문제없이 진행되었으며, 역삼투막의 성능이나 장치의 결함은 없다고 판단하여 다음 실험을 진행하였다.

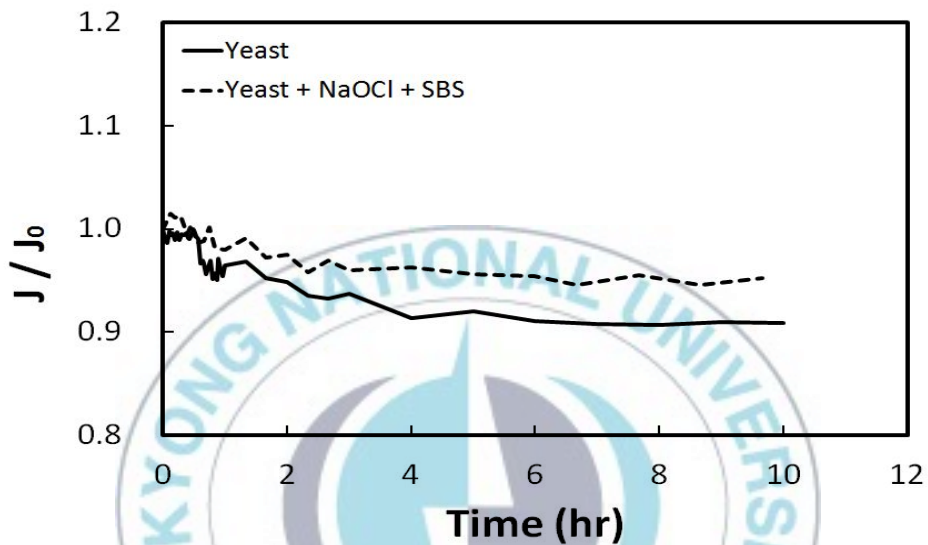


그림 4.17 미생물 막오염 실험과 염소소독 실험결과 비교
(투과유속 비)

Yeast 50 ppm 주입 하였을 경우 실험 종료까지의 투과유속 비는 1에서 0.909로 감소하였다(그림 4.17 참고). Yeast 50 ppm에 염소 농도 6 ppm으로 소독을 실시 후 SBS를 18 ppm 주입하여 염소 제거하였을 때의 실험 종료까지의 투과유속 비는 1에서 0.953으로 감소하였다.

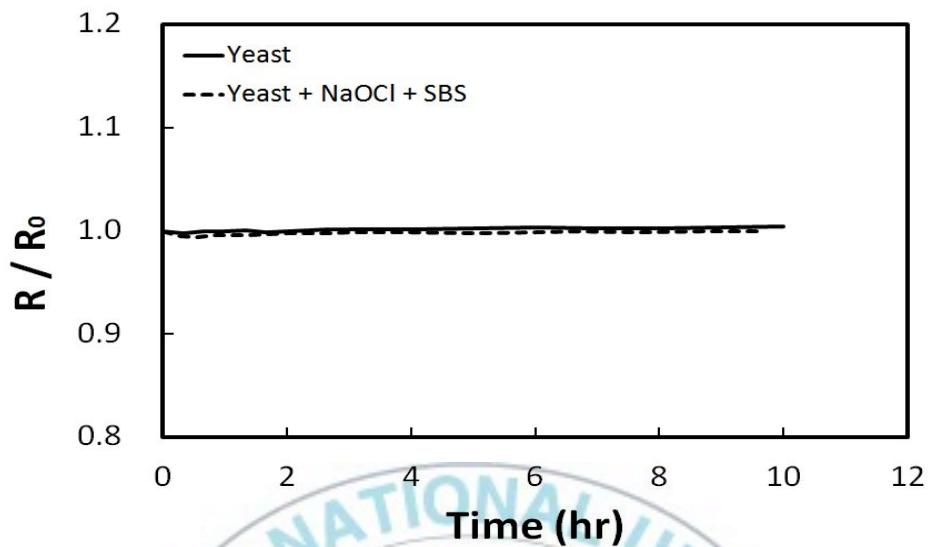


그림 4.18 미생물 막오염 실험과 염소소독 실험결과 비교
(염 제거율 비)

Yeast 50 ppm 주입 하였을 경우 실험 종료까지의 염 제거율 비는 1로 유지 되는 경향을 보였다(그림 4.18 참고). Yeast 50 ppm에 염소 농도 6 ppm으로 소독을 실시 후 SBS를 18 ppm 주입하여 염소 제거하였을 때의 실험 종료까지의 염 제거율 비는 1로 유지 되는 경향을 보였다.

4.2.2 UV 소독

미생물 막오염 실험(UV 소독)에 사용한 역삼투막의 안정성 확인은 염소접촉(1회)실험과 동일하게 진행하였다(표 4.7 참고).

표 4.7 미생물 막오염 실험(UV소독) 전 투수율 실험 결과

압력 (bar)	측정 투과유속 (m/day)			투수율 (m/s·Pa)
	1회	2회	평균	
10	0.278	0.283	0.281	3.35×10^{-12}
20	0.578	0.587	0.583	3.38×10^{-12}
30	0.862	0.861	0.861	3.32×10^{-12}
40	1.170	1.166	1.168	3.37×10^{-12}
50	1.445	1.448	1.447	3.25×10^{-12}

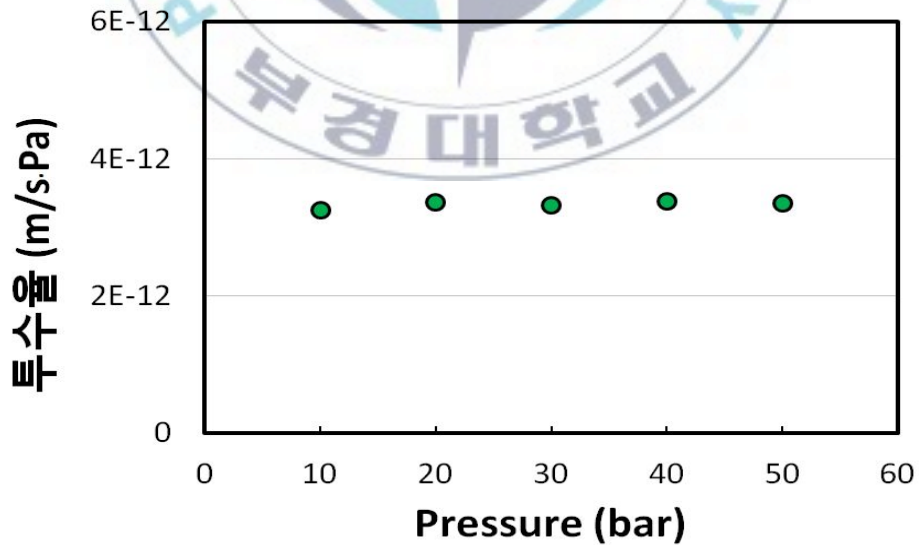


그림 4.19 UV 소독 실험 전 투수율 실험 결과

그림 4.19는 표 4.7의 결과를 압력에 따른 투과유속을 그래프로 나타내었다. 투수율이 안정적으로 측정되었기 때문에 막의 압밀은 문제없이 진행되었으며, 역삼투막의 성능이나 장치의 결함은 없다고 판단하여 다음 실험을 진행하였다.

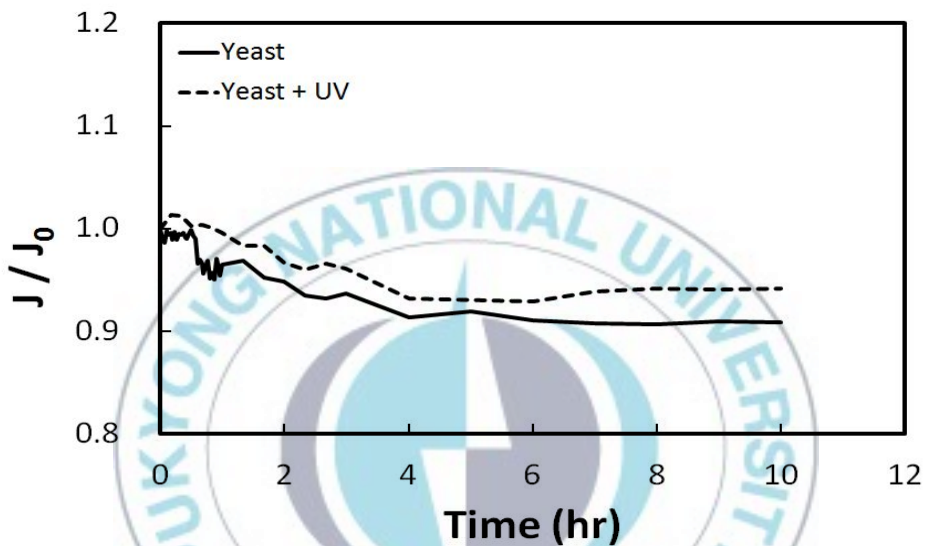


그림 4.20 미생물 막오염 실험과 UV 소독 실험결과 비교
(투과유속 비)

Yeast 50 ppm 주입 하였을 경우 실험 종료까지의 투과유속 비는 1에서 0.909로 감소하였다(그림 4.20 참고). Yeast 50 ppm에 UV 소독을 실시하였을 때 실험 종료까지의 투과유속 비는 1에서 0.942로 감소하였다.

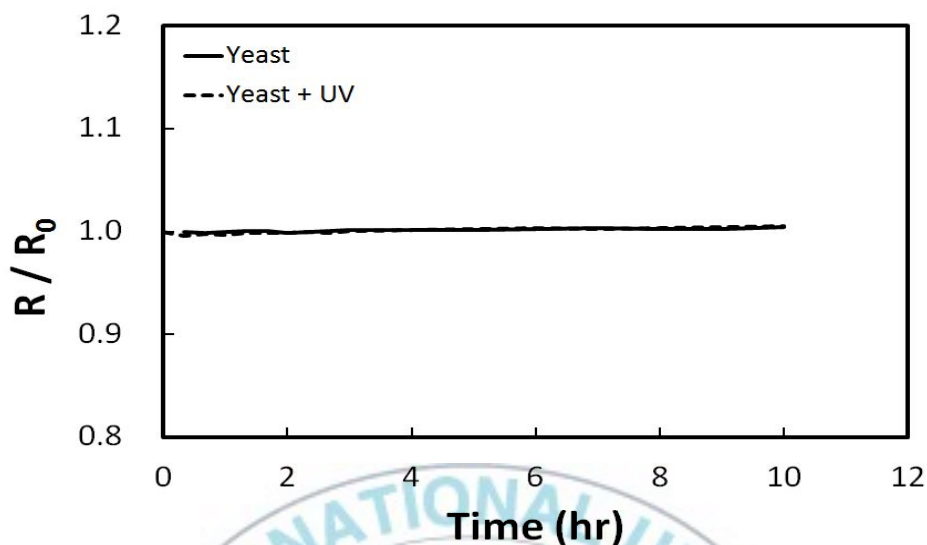


그림 4.21 미생물 막오염 실험과 UV 소독 실험결과 비교
(염 제거율 비)

Yeast 50 ppm 주입 하였을 경우 실험 종료까지의 염 제거율 비는 1로 유지 되는 경향을 보였다(그림 4.21 참고). Yeast 50 ppm에 UV 소독을 실시하였을 때 실험 종료까지의 염제거율 비는 1로 유지 되는 경향을 보였다. UV 소독효과 확인 실험으로 UV가 미생물 막오염 억제에 효과가 있다는 것을 확인할 수 있었다. 염소소독을 대체할 수 있다고 이야기하기에는 본 연구가 많이 부족하기 때문에 비교를 하지 않았다. 비교를 하기 위해서는 염소소독과 UV 소독을 동등한 조건하에서 실험을 진행해야 할 것이다. 그러나 이번 실험에서는 동등한 조건이 아닌 효과가 있는지에 대한 실험을 진행하여 조건을 맞추지 않았다. 그리고, 가장 중요한 경제성 분석을 실시하지 않았다. 이 부분에 대한 연구는 향후 연구로 남겨두어 계속 진행할 것이다.

5. 결론 및 향후연구

5.1 결론

본 연구의 주제는 “역삼투 해수담수화 공정에서 염소로 인한 막손상 평가 및 해결 방안”이다. 연구 주제에 따른 목적은 다음 두 가지가 있으며, 목적에 따른 가설을 세워 실험을 통하여 확인하였다.

첫 번째 목적인 “역삼투막의 염소접촉으로 인한 성능 변화 분석”의 가설은 “PA 재질의 역삼투막에 염소가 접촉하면 역삼투막은 손상을 입는다. 손상을 입은 역삼투막을 재사용 할 경우 지속적으로 손상이 발생하여 막의 성능을 저하시킨다.”이다. 가설에 따른 세부 목적의 결론은 다음과 같다.

○ 실험을 통하여 가설 확인

polyamide (PA) 재질의 역삼투막이 염소와 접촉하면 손상이 발생한다. 고농도(300 ppm)의 염소가 역삼투막과 접촉되었을 경우는 투과유속이 증가하고 저농도(3 ppm)의 염소접촉에서는 투과유속이 감소한다. 그리고, 염 제거율의 경우 염소에 고농도의 염소에 노출되었을 때 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

○ 염소에 의해 손상된 역삼투막의 성능 확인

PA 재질의 역삼투막과 염소의 접촉 후 sodium bisulfite (SBS)를 주입하여 염소를 제거하면 역삼투막의 성능은 유지된다.

두 번째 목적인 “염소소독 대체공정의 성능 확인”의 가설은 “UV 소독

은 미생물 막오염 억제가 가능하며 염소소독의 대안으로 활용가능하다.”이다. 가설에 따른 세부 목적의 결론은 다음과 같다.

○ UV 소독의 효과 확인

Ultraviolet (UV) 소독으로 미생물 막오염의 억제가 가능하나, 추가 실험을 통하여 염소소독과의 성능 비교를 확인해야 할 것이다.

5.2 향후연구

1) 역삼투막과 염소가 접촉하면 막의 손상이 발생한다는 것을 알 수 있었다. 그러나 막의 손상이 발생하게 되면 투과유속이 증가하거나 감소하는 현상을 확인할 수 있었다. 실험을 통해서 염소가 접촉하면 투과유속이 감소한 후에 증가한다는 것을 예상할 수 있었으나 정확한 원인을 파악하지 못하였다. 따라서 이러한 현상이 발생하는 이론적인 원인을 정확하게 파악하고 연구할 필요하다.

2) 실험을 통하여 지속적인 염소접촉에 의해서 PA 재질의 역삼투막이 손상 된다는 것을 확인하였다. 그러나 가설과 동일한 결과를 나타낸 실험을 고농도의 염소와 접촉(300 ppm)하였을 때이다. 그러나 현실적으로 고농도의 염소접촉이 발생할 가능성은 적다. 따라서 실제 플랜트에서의 염소 농도조건에서는 언제 막이 손상할 것인지 알고, 간헐적 접촉에 의해서 막손상이 발생하는지에 대한 연구가 필요하다.

3) 막의 손상이 발생하지 않은 구간에서 SBS를 주입하였을 때, 역삼투막의 성능이 유지되는 것을 확인하였다. 또한, 투과유속이 회복되는 것을

확인하였으나 왜 회복되었는지 원인을 정확하게 모르기 때문에 연구가 필요하다.

4) UV 장치로 미생물 막오염 억제가 가능하다는 것을 확인하였다. 그러나 UV 장치의 경우 전력비가 많이 소요된다는 단점이 있으며 염소소독 대비 비용과 성능이 어떻게 다른지에 대해서 연구가 미흡한 실정이다. 그렇기 때문에 염소소독과 UV 소독의 성능과 전력비를 비교하여 UV 장치가 염소소독의 대안으로 사용 가능하다는 것을 추후 연구를 통하여 확인할 것이다.

5) 지금 현재로는 UV 장치의 사용은 전력비가 가장 문제라고 판단하였다. 그렇기 때문에 염소소독 공정보다 더 적은 비용의 미생물 막오염 억제 방법으로는 삼투역세를 이용한 방법이 있다고 생각을 하였다. 삼투역세를 이용한 방법은 부가적인 장치가 거의 없기 때문에 설치비용이 적고, 전기를 사용하지 않기 때문에 전기비가 필요없다. 또한, 유지세정의 효과도 기대할 수 있기 때문에 삼투역세에 대한 연구가 필요하다.

참고문헌

김지훈 (2010), 역삼투압 막여과공정에서 물리·화학적 세정기법 연구, 성균관대학교 박사학위논문

김명숙 (2008), 나노과학을 적용한 해수담수화용 역삼투 개발, Polymer Science and Technology, **19**(4), pp. 292-298

김충환 (2000), 역삼투법 해수담수화, 아카데미서적

박광규(2008), 담수화 기술의 현황 및 기술개발 동향, 물과 미래, **41**(6), 23

손진식, 박순호, 정의택(2010), Pulse UV 장치를 이용한 먹는 물의 이취미 유발물질 제거효과에 관한 연구, 상하수도학회지 논문, **26**(2), pp. 219-228.

안창훈, 이원일, 윤제용 (2009), 역삼투막을 이용한 해수담수화 플랜트에서 전처리 공정 기술, 상하수도학회지 논문, **23**(6), pp. 811-823

양상현, 정일광, 최계운(2004), 상·하수도공학, 동화기술

조관형, 권지향, 박기영, 손인식, 우달식, 이재효, 정일현, 최재완(2013), 상하수도공학, 동화기술

조재원 (2004), 멤브레인공학, 동화기술

홍성표, 윤성로, 김연수 (2004), 기능성 역삼투 분리막 개발 동향, 섬유기술과 산업, **8**(2), pp. 192-213.

A1-Ahmad, M., Abdul Aleem, F.A., Mutiri, A., Ubaisy, A. (2000), Biofouling in RO membrane systems Part 1 : Fundamentals and control, *Desalination*, 132, pp. 173-179.

Al-Amoudi, A., Lovitt, R. W. (2007), *Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency*, *Journal of Membrane Science* **303**, pp. 4-28.

Glaser, J., Hong, S., Elimelech, M. (1994), *The search for a chlorine resistant reverse osmosis membrane*, *Desalination*, **95**, pp. 325-345.

Harmant, P., Aimar, P. (1996), *Coagulation of colloids retained by porous wall*, *J. AIChE*, **42**(12), pp. 3523-3532.

Hassan, A. M., Al-Sofi, M. A. K., Al-Amoudi, A. S., Jamaluddin, A. T. M., Farooque, A. M., Rowaili, A., Dalvi, A. G. I., Kither, N. M., Mustafa, G. M., Al-Tisan, I. A. R. (1998), *A new approach to membrane and thermal seawater desalination processes using nanofiltration membranes (Part 1)*, *Desalination* **118**, pp. 35-51.

Ho, W. S. W., Kamallesh, K. S. (1992), *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York.

[Http://www.roplant.or.kr](http://www.roplant.or.kr)

Katsoufidou, K., Yiantziosa, S. G., Karabelas, A. J. (2008), *An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions: the effect of backwashing on 투과유속 recovery*, *Desalination*, **220**, pp. 214-227.

Khawaji, A. D., Kutubkhanah, I. K., Wie, J. (2008), *Advances in seawater desalination technologies*, *Desalination* **221**, pp. 47-69.

Karagiannis, I. C., Soldatos, P. G. (2008), *Water desalination cost literature: review and assessment*, Desalination, **223**(1), pp. 448–456.

MacCarthy, P., Suffet, I. H. (1989), *Introduction: Aquatic humic substances and their influence on the fate and treatment of pollutants. In Aquatic Humic Substances: Influence on the Fate and Treatment of Pollutants*, Edited by I. H. Suffet and P. MacCarthy. American Chemical Society, Washington, D. C.

Mallevialle, Joel, Odendaal, P. E., Wiesner, M. R., (1996), *Water treatment membrane processes*, New York, Mc Graw Hill, Inc. American Water Works Association.

Nystrom, M, Ruohomaki, K, Kaipia, L (1994), *Humic acid as a fouling agent in filtration*, *International Specialist Conference on Desalination and Water Reuse*, Perth, **94**(1), pp. 119–128.

Redkar, Sanjeev, Vinod, Kuberkar, Davis, Robert, H. (1996), *Modeling of concentration polarization and polarization with high-frequency backpulsing*, *Journal of Membrane Science*, **121**, pp. 229–242.

Saad, Mohamad Amin (1992), *Biofouling prevention in RO polymeric membrane systems*, Desalination, **88**, pp. 85–105.

Schafer, A. I., Fane, A. G., Waite, T. D. (2005), *Nanofiltration principles and applications*, Elsevier Ltd.

Soice, N.P, Greenberg, A.R, Krantz, W.B, Norman, A.D. (2004), *Studies of oxidative degradation in polyamide RO membrane barrier layers using pendent drop mechanical analysis*, *Journal of Membrane Science*, **243**, pp. 345–355.

The Dow Chemical Company (2002), *Filmtec membrane - Colloidal Fouling prevention*, <http://www.dow.com>

The United Nations World Water Development Report (2003), *Water for People, Water for Life*.

Thurman, E.M., Wershaw, R.L., Malcolm, R.L., Pinckney, D.J. (1982), *Molecular size of aquatic humic substances*, Org. Geochem. **4**, pp. 27-35.

U. S. Environmental Protection Agency (2006), *Ultraviolet disinfection guidance manual for the final long term 2 enhanced surface water treatment rule*.

Vrouwenvelder, H. S., van Paassen, J. A. M., Folmer, H. C., Hofman, J. A. M. H., Nederlof, M. M, van der Kooji, D. (1998), *Biofouling of membranes for drinking water production*, Desalination, **118**, pp. 157-166.

