UF-SWRO 혼합공정을 이용한 해수담수화 파일럿 플랜트에서의 해수와 기수의 블렌딩을 통한 보론 및 휴믹산 제거 특성

Removal Characteristics of Boron and Humic Acid by Pre-blending Seawater and Brackish Water Using UF-SWRO Hybrid Process in Pilot-scale Plant for Desalination

김원규 · 신성훈 · 이학수 · 우달식*

Won-Kyu Kim · Sung-Hoon Shin · Haksu Lee · Dal-Sik Woo*

(재)한국계면공학연구소

Korea Interfacial Science and Engineering Institute

(Received November 25, 2015; Revised December 21, 2015; Accepted January 26, 2016)

Abstract : Using UF-SWRO hybrid process, pre-blending tests of seawater and brackish water were performed to investigate the effects on removal of boron and humic acid (HA). Feedwater pre-blending was set based on TDS concentration from 15,000 mg/L to 27,000 mg/L and analyzed for boron removal characteristics. Also organics rejection at same TDS concentration range was investigated by injecting HA. Boron concentration appeared to be high as TDS concentration was high ranging from 76.60% to 83.27%, but boron concentration in final produced water was increased up to 0.69 mg/L from 0.48 mg/L. In cases of HA tests at 10 mg/L, 22,500 mg/L TDS appeared to be higher removal rate of 17.59% than a very poor result of 8.43% in 27,000 mg/L. But high HA removal rate of 57.14% was obtained in produced water with 22,500 mg/L TDS containing 10 mg/L of HA and 27,000 mg/L TDS yielded lower boron removal rate of 54.49%. Meanwhile it was found that a relatively high flux and recovery rate were obtained following process when feedwater was injected with HA. It is considered that most of fouling substances were eliminated by binding between HA and Ca^{2+} . Thus, when desalination using UF-SWRO with respect to boron and HA, TDS concentration is determined to be advantageous as lower.

Key Words : Desalination, UF-SWRO, Pre-blending, Boron, Humic Acid

요약 : UF (ultrafiltration)-SWRO (seawater reverse osmosis) 공정을 이용하여 해수와 기수의 유입수 블렌딩(pre-blending)이 보론(boron)과 휴믹산(humic acid)의 제거에 미치는 영향을 조사하였다. 유입수 블렌딩은 TDS (total dissolved solids) 농도를 기준으로 15,000 mg/L~27,000 mg/L까지 설정하였으며, RO에서의 보론 제거특성을 분석하였다. 또한, 동일한 TDS 농도범위에서 휴믹산을 주입하여 유기물 제거 특성을 알아보았다. 보론은 TDS 농도가 높아질수록 제거율은 76.60% - 83.27%로 높게 나타났지만, 최종 생산된 생산수의 보론 농도는 0.48 mg/L-0.69 mg/L로 높아져 유입수 내 보론 농도가 다량 유입될 시 유입수 블렌딩이 필요할 것으로 판단된다. 휴믹산의 경우 10 mg/L 수준일 경우 TDS 농도 22,500 mg/L가 27,000 mg/L 보다 제거율이 높게 나타났지만, 휴믹산이 5 mg/L 수준일 경우 TDS 농도 18,000 mg/L가 15,000 mg/L보다 높게 나타났다. 한편, 휴믹산이 주입되었을 때 UF-SWRO 공정에서는 오히려 플럭스(flux)와 회수율(recovery rate)이 증가하는 효과를 나타내었는데, 이는 파울링 물질이 Ca^{2+} 와 휴믹산의 결합에 의해 대부분 제거되어 나타난 것으로 판단된다. 따라서 UF-SWRO를 이용한 해수담수화 시 보론 농도와 휴믹산 제거측면에서 TDS 농도가 낮을수록 유리하다고 판단된다.

주제어 : 해수담수화, UF-SWRO, 블렌딩, 보론, 휴믹산

1. Introduction

세계적인 기후변화로 인한 한정적인 수자원, 인구 증가 및 밀집, 지역적인 여건으로 인해 음용수는 수요에 비해 점점 부족해지고 있는 실정이다.^{1,2)} 이러한 배경에서 멤브레인을 이용한 해수담수화는 일반적인 기술로 자리잡고 있으며,^{3,4)} 이 중 SWRO 멤브레인을 이용한 해수담수화는 높은 범위의 염도에 사용하기 적합하여 가장 널리 사용되고 있다.⁴⁾

그러나 SWRO를 이용한 역삼투 공정은 크게 2가지 문제에 직면한다. 첫 번째는 파울링을 일으키지 않으면서 생산수의 유량을 늘려나갈 수 있는지 여부이며,^{5,6)} 두 번째는 생산된 생산수의 수질이 먹는물 수질기준의 만족여부이다.⁷⁾

첫 번째 문제는 일반적으로 해수의 염분농도가 낮아질수록 생산수의 유량은 높게 나타나는 경향을 나타내어, 해수보다 기수(brackish water)를 이용하여 염분 농도를 낮출 때 생산수의 유량생산 측면에서는 유리하게 된다.^{5,6)} 그러나 기수는 보통 막에서 파울링 현상을 일으키는 유기물(natural organic matter, NOM)이 해수보다 높은 수준을 나타내어,^{8,9)} 전처리공정(pretreatment)을 통해 안정적으로 유기물을 제거한 채 공급해야 한다. 이러한 파울링 유발 물질을 제거하기 위해 음용수를 목적으로 운영하는 해수담수화 시설에서 전처리로서 UF가 많이 사용되어,¹⁾ 유기물 중 입자성 물질인 콜로이드는 대부분 제거가 되나, 기수에 보통 많이 포함된 휴믹산과 같은 물질은 제거효율이 여러 변인(e.g., pore

* Corresponding author E-mail: dswoo7337@n-kisei.re.kr Tel: 041-522-5025 Fax: 041-522-5026

size, monovalent cations Na^+ , divalent cations Ca^{2+})에^{10,11)} 의해 변하게 된다. 특히, 원수에 휴믹산이 다량 포함된 상태에서 TDS농도가 높아지면 1가 양이온인 Na^+ 와 2가 양이온인 Ca^{2+} 의 농도가 높아지게 되는데, 이러한 전기적 반발력(electrostatic repulsion) 상태에서는 휴믹산 분자가 사슬형(chain structure)에서 나선형(spiral)으로 바뀌어 분자 크기가 감소하면서 막에 흡착(deposited)되어 파울링을 유발하게 된다.¹²⁾ 따라서 회수율을 높이기 위해 TDS 농도가 낮은 기수를 사용할 경우 다량의 휴믹산 유입으로 인해 UF 및 SWRO의 막 파울링을 유발할 수 있게 되며, 이는 플럭스와 회수율의 감소로 이어질 수 있다.

한편, 해수에 포함되어 있는 보론은 일정 농도를 초과하면 인체에 독성을 가지게 되어, 음용수의 보론 농도 기준은 WHO 2.4 mg/L,¹³⁾ European Union 1 mg/L로¹⁴⁾ 최대치를 규정하고 있다. 해수에 포함된 보론의 농도는 일반적으로 TDS 농도가 낮은 기수에 비해 높은 약 4.5-6.0 mg/L 수준의 농도를 유지하고 있으며,¹⁵⁾ 이론적으로 15.0 mg/L까지 증가할 수 있다고 알려져 있다. 해수담수화 과정에서 보론은 SWRO 공정에서 주로 제거되나, 제거효율은 pH, 온도, TDS (total dissolved solids) 및 운영압력 등의 인자들에 의해 제거효율이 변화하게 된다.¹⁶⁾

본 연구에서는 해수와 기수의 블렌딩을 통한 TDS 농도 변화에 따른 UF 공정에서의 휴믹산 농도변화와 SWRO 공정에서 생산된 생산수에서의 보론 농도를 비교하여 안정적인 처리수의 수질과 파울링을 줄일 수 있는 유입수 블렌딩 비율을 결정할 수 있는 기초자료를 제시하고자 하였다.

Table 1. Physical properties and chemical composition of the water tested

Parameters	Seawater	Brackish water
TDS, mg/L	29,354	10,231
Conductivity, mS/cm	45.160	15,740
pH	6.81	7.90
B, mg/L	5,453	0,940
Na, mg/L	9,319.6	3042.3
K, mg/L	310.4	95.2
Ca, mg/L	355.5	109.9
Mg, mg/L	844.5	278.4
Cl, mg/L	15,401.8	5165.1
SO ₄ , mg/L	2,173.2	707.4
Turbidity, NTU	0.873	1.658
Sampling place	Songdo, Yeosu-Gu, Incheon, S. Korea	North side of Incheon Airport, Jung-Gu, Incheon, S. Korea

해수는 인천 송도인근지역, 기수는 인천 중구 인근지역에서 채수하여 유입수로 공급하였다. Table 1에 유입수 원수의 물리화학적 조성을 나타내었다. 해수의 TDS 농도는 29,354 mg/L로 일반적으로 알려진 해수 농도 35,000-40,000 mg/L의 농도와 비교할 때 비교적 낮게 나타났다. 이는 우리나라의 서해안 인천해역이 수심이 얇고 채수한 위치가 해안가에 인접하여 나타난 결과라 여겨지나, 보론 농도는 5.453 mg/L로 일반적으로 알려진 해수의 평균 보론 농도 4.5 mg/L에 비해 높게 나타났다. 기수의 TDS 농도는 10,231 mg/L로 한강이 서해바다와 합류되는 지점에서 채수하였다. 보론 농도는 0.940 mg/L를 나타내어 해수에 비해 낮은 농도를 나타낸다는 사실을 확인하였다.

2. 연구방법

2.1. 해수와 기수의 특성

2.2. Pilot-plant

Fig. 1은 우리나라 인천에 위치하고 있는 UF-SWRO 해수

Fig. 1. Diagram of the UF-SWRO desalination process.

(a) Submerged UF

(b) SWRO

Fig. 2. UF-SWRO pilot-scale plant located at Incheon in South Korea.

담수화 시설의 모식도를 나타낸다. 해수와 기수는 블렌딩조(blending tank)로 유입되어 유입수 블렌딩이 이루어지도록 제작되었다. 블렌딩조에서는 TDS, 온도, pH, 유량이 실시간으로 자동 측정되어 기록된 데이터를 이용하였다. 유입 유량은 유입수 블렌딩조를 기준으로 $0.6 \text{ m}^3/\text{hr}$ 으로 설정하였으며, 혼합된 유입수는 UF로 유입되어 콜로이드성 물질, 박테리아 등의 물질들을 제거하게 된다. Fig. 2는 UF 멤브레인 모듈(Bio-cell, MicroDyn, Germany)을 나타내고 $0.04 \mu\text{m}$ 평막으로 이루어져 있으며, 멤브레인 표면적(membrane surface area)은 약 10.0 m^2 이다. 자동으로 역세가 이루어지도록 설정되었으며, 역세 주기는 역세-60 sec, 대기-15 sec, 공급-540 sec, 역세 대기-15 sec로 설정되었다. 역세수의 경우 UF를 통과하여 처리된 처리수를 이용하였다. UF 처리 과정에서 처리 유량(L/min), 여과압력(bar)이 연속적으로 측정되고 기록되었다.

SWRO는 55 bar의 고압조건에서 운전하였으며, 사용된 필터는 나선형(spiral-wound)의 폴리아미드(polyamide thin-film) 계열의 CSM RE4040-SHN (CSM) 제조사 모델을 이용하였다. 멤브레인 표면적은 약 6.9 m^2 이었으며, SWRO 공정운전 시 유입-유출구간의 유량, TDS, pH가 연속적으로 측정되었다.

각 공정에서 정상상태의 실험여부를 확인하기 위해 각 공정을 가동한 후 약 1시간 후 채수가 이루어지고 보론, 휴믹산, SDI_{15} (silt density index), TOC, DOC (TOC-V, Shimadzu)를 분석하였다.

2.3. UF-SWRO 혼합공정

보론과 휴믹산의 제거율에 미치는 영향은 pH,^{17,18)} 온도,^{18,19)} 압력^{18,19)} 등 다양한 변인들이 있다. 그러나 pH의 조정은 약품의 사용으로 인해 환경적인 오염이 발생할 우려가 있고, 온도와 압력의 경우 상용시설에서 제어하기에 높은 에너지 소비량이 요구된다. 여기서는 비교적 제어가 쉽다고 판단되는 TDS 농도를 변인으로 두고, TDS 농도별 보론 및 휴믹산의 제거효율을 알아보았다. 이를 위해 TDS 농도는 해수와 기수를 유입수 블렌딩함으로써 15,000-27,000 mg/L의 범위로 설정하여 실험을 수행하였다. 총 8회의 실험을 실시하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Set 1-4는 추가적인 주입이 없이 해수와 기수를 유입수 블렌딩 할 때 초기 보론농도에 따른 최종 생산된 음용수 내 보론 농도와

Table 2. Tests of pre-blending effects for the role of boron and humic acid during testing period

Run	Feed water TDS (mg/L)	Blend ratio (A:B)	Injection
Set 1	15,000	2.5 : 7.5	None
Focused on boron	Set 2	18,000	4.1 : 5.9
	Set 3	22,500	6.5 : 3.5
	Set 4	27,000	8.8 : 1.2
Focused on humic acid	Set 5	15,000	2.5 : 7.5 injected with 5 mg/L HA
	Set 6	18,000	4.1 : 5.9 injected with 5 mg/L HA
	Set 7	22,500	6.5 : 3.5 injected with 10 mg/L HA
	Set 8	27,000	8.8 : 1.2 injected with 10 mg/L HA

A : sea water, B : brackish water, HA : humic acid

제거율에 대해 분석하였다. Set 5-8은 휴믹산을 주입했을 때 TDS 농도가 휴믹산의 제거율에 미치는 영향에 대해 분석하였다. 본 실험은 단기간 테스트를 기준으로 수행하였는데, 휴믹산을 주입하면서 장기간 테스트를 수행하였을 경우 역세주기에 따라 역세가 이루어지더라도 파울링 물질이 완전히 제거되지 않아 막의 오염이 심각해질 우려가 있어, 실험 시 시험가동 1H, 가동시간 1H를 기준으로 실험을 수행하였다. 실험 수행기간은 2015년 7월부터 동년 8월까지로 전체실험 기간 동안 온도변화는 약 $25\text{-}28^\circ\text{C}$ 범위를 나타내었다.

해수담수화 공정에서 플럭스 J_v 는 다음과 같이 계산되었다.²⁰⁾

$$J_v = \frac{V}{F \cdot t} \quad (1)$$

여기서, V는 처리수량(L), F는 멤브레인 표면적(m^2), t는 처리시간(hr)이다.

각 공정별 보론 및 휴믹산의 제거율은 제거율(R, %)에 의해 계산되었으며, 이를 다음에 나타내었다.¹⁷⁾

$$R(\%) = \frac{C_n - C_p}{C_n} \times 100(\%) \quad (2)$$

여기서, C_p 는 처리 농도를, C_n 는 유입 농도를 나타낸다.

2.4. 휴믹산과 보론 측정방법

보론은 ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometer, Agilent 7500-CE)에 의해 측정되었으며, 보론을 일차적으로 희석시킨 후 기화(vaporization), 원자화(atomization), 이온화(ionization)의 과정을 거친 후 검출 한계 범위(20ppt)의 보론을 측정하였다.

휴믹산은 파우더형태(Sigma-Aldrich)의 휴믹산을 증류수 1 L에 5 g을 용해시킨 후 동일한 농도의 휴믹산을 이용하여 블렌딩조에 주입하였다. 물에 잘 녹지 않는 휴믹산의 특성으로 인해 NaOH 1N을 주입하여 pH를 약 10으로 조정하였으며 24시간 동안 교반을 하였다. 주입된 휴믹산은 UV₂₅₄ 분석방법을 이용하였으며 표준용액을 제조하여 검량선을 작성한 후 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

실험결과의 적정성을 확인하기 위해 Table 3에 set 1-8의 TDS, TOC, DOC, 탁도, pH, SDI₁₅ 실험결과를 나타내었다. Table 2에 나타나듯이 set 1-4는 휴믹산을 주입하지 않았고, set 5-8은 휴믹산을 주입한 실험결과이다. 해수와 기수를

Table 3. Results of analysis on filtrate produced by UF-SWRO system pre-blended with seawater feed and brackish water feed (data derived from the average value)

	Run	TDS (mg/L)	TOC (mg/L)	DOC (mg/L)	Turbidity (NTU)	pH (-)	SDI ₁₅ (-)
Set 1	blended water	14,326	20.96	20.09	1,203	9.13	6,519
	UF	14,077	19.69	19.26	0.100	9.62	2,709
	SWRO	111	1.06	1.04	0.088	11.73	0.473
Set 2	blended water	17,854	21.48	21.41	3,627	9.61	6,338
	UF	17,892	20.91	21.01	0.088	9.99	2,177
	SWRO	160	1.01	0.85	0.069	12.88	0.370
Set 3	blended water	22,990	31.04	27.42	1,930	9.89	6,504
	UF	21,683	27.81	26.37	0.097	10.48	1,767
	SWRO	171	1.94	1.35	0.084	12.37	0.664
Set 4	blended water	26,951	26.72	26.10	2,380	9.53	6,333
	UF	26,252	26.02	25.39	0.104	8.52	3,241
	SWRO	226	1.94	2.13	0.084	9.23	1,059
Set 5	blended water	14,588	25.01	22.39	6,113	6.90	6,046
	UF	15,656	22.48	22.04	0.229	6.09	3,486
	SWRO	78	1.75	1.57	0.098	7.07	1,606
Set 6	blended water	17,530	25.94	22.96	5,910	6.97	5,941
	UF	18,022	23.12	22.59	0.252	7.12	2,364
	SWRO	104	1.49	1.29	0.065	8.49	0.864
Set 7	blended water	21,678	27.98	23.25	8,057	6.28	5,293
	UF	21,179	23.80	22.96	0.156	6.69	2,345
	SWRO	107	1.68	1.62	0.048	8.30	1,148
Set 8	blended water	26,584	28.35	25.55	9,123	6.77	5,969
	UF	25,142	24.71	24.59	0.152	7.27	2,079
	SWRO	156	1.59	1.24	0.051	8.34	0.833

블렌딩조에서 유량비를 기준으로 혼합하여 TDS 농도를 조절하였으며, TDS 15,000 mg/L, 18,000 mg/L, 22,500 mg/L, 27,000 mg/L의 설정값에 가능한 근접하도록 유량을 조절하였다. Table 3에 실험기간 동안의 평균 TDS 농도를 나타내었으며, TDS 농도는 UF공정에서 소폭 변화가 있지만 미미하였으며 SWRO공정을 거치면서 대부분 제거되고 최종 생산된 생산수는 78-226 mg/L의 범위 값을 나타내었다.

TOC와 DOC는 매우 근접한 수치를 보이면서 해수와 기수를 혼합한 원수의 구성이 대부분 용존성 물질인 것을 알 수 있다. 용존성 물질은 UF에서 대부분 통과되어 처리효율이 낮으나, 휴믹산을 주입한 set 5-8 실험결과와 휴믹산을 주입하지 않은 set 1-4의 결과를 UF 전후로 비교해보면 휴믹산을 주입한 set 5-8의 TOC 제거율이 소폭 높게 나타내었다. 이후 SWRO 공정에서 set 1-8의 결과 모두 92% 이상의 제거효율을 보이며 TOC 및 DOC는 대부분 제거되었다.

탁도의 경우, DOC와 다르게 UF에서 약 92%의 제거효율을 나타내어, SWRO 전처리공정으로서 UF 공정이 정상적으로 운전되고 있음을 확인할 수 있었다. 휴믹산을 넣지 않은 set 1-4의 결과는 약 0.100 NTU 값을 나타내었으나, 휴믹산을 주입한 set 5-8의 결과는 0.252 NTU까지 상승하였다. SWRO 처리수에서는 set 1-8까지 모두 약 0.100 NTU 이하 값을 나타내었다.

pH의 경우, 일반적인 SWRO 공정에서 상대적으로 분자크기가 큰 중탄산염(HCO_3^-), 탄산염(CO_3^{2-}), 보론($\text{B}(\text{OH})_3$)의 제거로 인해 H^+ 이온이 농축되고 이에 따라 pH가 저하된다고 알려져 있다.^{21,22)} 그러나 본 실험결과에서는 SWRO 처리 후 pH가 상승하는 상반된 결과를 나타내었는데, 이는 폴리아마이드 계열의 SWRO 멤브레인과 수소이온(H^+)간의 반발력에 의해 더욱 많은 양의 수소이온이 제거되고 공통이온 효과(common-ion)를 나타낸 것으로 보인다. 이러한 pH 상승 현상은 Yaroshchuk²³⁾ 및 Nir²⁴⁾의 실험결과에서도 나타나고 있었다.

RO의 막 오염 지표로 SDI₁₅가 사용되는데, 유입수 블렌딩이 이루어졌을 때 5.29-6.52의 범위를 나타내고 UF 처리 후 이보다 낮은 1.77-3.49의 범위를 나타내었다. 휴믹산을 주입한 set 5-8의 SDI₁₅ 값은 set 1-4에 비해 미미하게 높게 나타났으며, SWRO를 거친 처리수는 1.00 전후의 범위를 나타내었다.

3.1. 보론 제거 특성

Set 1-4로부터 초기 보론농도의 변화에 따른 최종 생산수의 농도변화를 Fig. 3과 Table 4에 나타내었다. 해수와 기수를 유입수 블렌딩 했을 시 오차가 존재하지만 TDS 농도가 상승할수록 해수의 비율이 높아져 블렌딩조의 보론 농도는 2.15 mg/L에서 3.92 mg/L까지 상승하는 경향을 나타내었다. UF에서의 보론 농도는 블렌딩조에서의 농도보다 미미하게 높게 나타났는데, 이는 UF에서 처리 후 실시간으로 측정되지 않고 UF 처리수 탱크에 집수된 수질을 분석한 결과로 판단된다.

Fig. 3. Boron concentration in each process under different TDS levels.

Table 4. Boron concentration in each process under different TDS levels

	Feed water TDS (mg/L)	Blend ratio (A:B)	Boron concentration (mg/L)			
			Blend water	UF	SWRO	Removal rate
Set 1	15,000	2.5 : 7.5	2.15	2.35	0.48	76.60%
Set 2	18,000	4.1 : 5.9	2.57	2.65	0.52	81.29%
Set 3	22,500	6.5 : 3.5	3.14	3.30	0.61	81.99%
Set 4	27,000	8.8 : 1.2	3.92	4.00	0.69	83.27%

A : sea water, TDS 29,354 mg/L, boron 5.45 mg/L

B : brackish water, TDS 10,231 mg/L, boron 0.94 mg/L

블렌딩조에서의 보론 농도가 증가할수록 최종 생산된 처리수내에서 보론 제거율은 76.60%에서 83.27%까지 상승하는 결과를 나타내었으나, SWRO를 통과한 최종 처리된 처리수 내 보론 농도는 오히려 0.48 mg/L에서 0.69 mg/L까지 상승되는 결과를 나타내었다. Markus 등²⁵⁾은 플렉스가 상승할수록 최종처리수 내 보론농도는 감소한다고 밝혔는데, 본 실험결과는 TDS농도가 증가할수록 플렉스는 감소하고 최종처리수 내 보론농도는 증가하여 그 결과가 일치함을 알 수 있다. 우리나라와 EU에서는 음용수 수질기준에 보론 농도 기준을 1 mg/L로 규정하고 있으나, 이러한 경향에서 유입수 내의 보론 농도가 증가할 시 최종 생산된 생산수가 수질기준을 만족할 수 있을지는 확실하지 않다. 따라서 안정적인 음용수 공급을 위해 유입수 내 보론이 다량 함유되어 있을 시 유입수 블렌딩은 경우에 따라 필요할 것으로 판단된다.

3.2. 휴믹산 제거 특성

Set 5-8로부터 TDS 농도별 휴믹산 제거특성을 Fig. 4와 Table 5에 나타내었다. 휴믹산의 주입량과 TDS농도에 따른 변화는 크게 2가지로 나누었다. 하나는, 휴믹산 5 mg/L에서 TDS 15,000 mg/L, TDS 18,000 mg/L로 TDS 농도가 증가할 때이고, 두 번째는 휴믹산 10 mg/L에서 TDS 22,500

Fig. 4. HA concentration in each process under different TDS levels.

Table 5. HA concentration in each process under different TDS levels

	Feed water TDS (mg/L)	Blend ratio (A:B)	HA concentration (mg/L)			
			Blend water	UF	Removal rate	SWRO
Set 5	15,000	2.5 : 7.5	5.73	5.25	8.43%	N.D.
Set 6	18,000	4.1 : 5.9	5.96	4.92	17.59%	N.D.
Set 7	22,500	6.5 : 3.5	10.31	4.42	57.13%	N.D.
Set 8	27,000	8.8 : 1.2	11.63	5.29	54.49%	N.D.

A : sea water, B : brackish water, N.D. : Not Detected

mg/L, TDS 27,000 mg/L로 TDS 농도가 증가할 때로 구분하였다.

휴믹산 5 mg/L일 때의 경우 유입수 블렌딩 시 휴믹산 농도는 set 5-휴믹산 5.73 mg/L, set 6-휴믹산 5.96 mg/L로 UF 공정을 거친 후 set 5-휴믹산 5.25 mg/L, set 6-4.92 mg/L를 각각 나타내었다. Set 5와 set 6에서 UF의 휴믹산 제거효율은 각각 set 5-8.43%, set 6-17.59%를 나타내면서, TDS 농도가 증가한 set 6에서 휴믹산 제거효율은 약 2배 증가하였다.

휴믹산 10 mg/L일 때 유입수 블렌딩 시 set 7-휴믹산 10.31 mg/L, set 8-휴믹산 11.63 mg/L로 나타났고 UF를 거친 후 set 7-휴믹산 4.42 mg/L, set 8-휴믹산 5.29 mg/L를 나타내었다. Set 7과 set 8에서 UF의 휴믹산 제거효율은 set 7-57.13%, set 8-54.49%를 나타냈지만, TDS 농도가 증가한 set 8에서 휴믹산 제거효율은 오히려 2.64%p 감소하였다.

Ca-bridging 효과와 양전하의 반발력(charge screening effects)에 의해 TDS농도가 높아질수록 휴믹산 제거율은 증가한다고 알려져 있다.¹¹⁾ 그러나 본 실험 결과에서는 일부 실험 결과인 휴믹산 5 mg/L에서는 TDS 농도 증가에 따른 휴믹산 제거효율 증가(TDS 18,000 mg/L > TDS 15,000 mg/L)를 확인하였으나, 휴믹산 10 mg/L에서는 TDS 농도가 감소할수록 휴믹산 제거효율이 증가하였다(TDS 22,500 mg/L > TDS 27,000 mg/L). 이는 해수에 포함된 이온 중 1가 양이온인 Na^+ (9,319.6 mg/L)가 2가 양이온인 Ca^{2+} (355.5 mg/L)

보다 높은 농도를 나타내고 있어, 해수의 비율이 증가할 때 1가 양이온의 영향이 더 크게 나타나 Ca-bridging에 의한 효과가 낮아지는 현상으로 판단된다.

이상의 결과를 종합해볼 때, 휴믹산 농도가 5 mg/L로 낮은 경우 낮은 범위의 TDS 농도에서는 TDS 농도가 증가할수록 UF에서의 휴믹산 제거효율이 상승하였고, 휴믹산 농도가 10 mg/L로 높은 경우 높은 범위의 TDS 농도에서는 TDS 농도가 낮을수록 휴믹산 제거효율이 상승하였다.

3.3. UF-SWRO 공정에서의 플럭스, 회수율 및 TMP 변화

휴믹산 주입 여부에 따라 set 1-4와 set 5-8을 비교하여 UF와 SWRO에서의 플럭스, 회수율, 회수율, TMP (trans-membrane pressure) 변화를 분석하였다. TMP는 침지식 형태로 막을 기준으로 유입과 유출압력의 합은 0을 나타내고 여과수에서의 압력이 TMP 값을 나타낸다. Fig. 5는 UF에서의 플럭스와 TMP 경향을 나타내었고, UF에서 TMP는 여과 시 음압을 나타내고 역세 시 양압을 나타낸다. Fig. 6은 SWRO에서의 플럭스와 회수율을 나타내었다.

Fig. 5에서 UF 플럭스 변화를 살펴보면, 휴믹산을 주입한 (b)와 주입하지 않은 (a)를 비교할 때 플럭스는 약 $60 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$ 로 비슷한 수준을 나타내었다. 그러나 (c)와 (d)를 비교할 때 (d)의 실험결과는 (c)의 실험결과보다 미미하게 음압이 낮게 나타나 UF에서의 휴믹산은 파울링 물질로 작용하기 어렵다는 사실을 알 수 있다. 휴믹산 주입여부에 따라 각각을 살펴보면 (c)의 경우 TDS 농도변화에 따라 TMP의 변화가 거의 없지만, (d)는 일정부분 TMP의 변화가 나타남

을 확인할 수 있었다. (d)의 TDS 15,000 mg/L 실험결과를 여과 시 시간에 따른 TMP 변화를 통해 UF 파울링 현상이 나타남을 알 수 있는데, 시간이 지남에 따라 동일한 플럭스에서 음압이 더욱 높아지는 현상을 확인할 수 있었다. 그러나 (d)의 TDS 15,000 mg/L의 TMP 결과는 비슷한 수준의 플럭스를 나타냈던 (d)의 18,000 mg/L, 22,500 mg/L, 27,000 mg/L 뿐만 아니라 휴믹산을 주입하지 않은 (c)의 전체 실험결과보다도 음압이 낮게 나타났다. 이는 앞서 Table 5의 실험결과와도 일치하며, 적절한 농도의 휴믹산과 TDS 농도는 UF 여과에 오히려 긍정적인 영향을 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 SWRO공정에서 플럭스 및 회수율을 나타낸다. 휴믹산을 주입한 (b)와 주입하지 않은 (a)를 비교하면 플럭스는 오히려 휴믹산을 주입한 (b)에서 높게 나타났다. TDS 농도가 낮을수록 휴믹산을 주입한 (b)에서의 플럭스 증가는 커지게 되는데 TDS 15,000 mg/L에서는 약 $5\text{--}6 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$ 의 플럭스가 상승하였다. 이러한 현상은 SWRO 공정의 회수율에서도 비슷한 경향이 나타났는데, TDS 15,000 mg/L에서는 약 5%의 회수율이 증가하였다. 앞서 휴믹산을 주입한 TDS 15,000 mg/L 실험에서 UF 플럭스 증가와 동일한 결과가 나타났다. 이러한 원인은 UF와 SWRO의 막 입자 크기와 양이온간의 전자 반발력에 의한 현상이라고 판단된다. 휴믹산의 크기는 해수에서 보통 $90.7 \pm 4.3 \text{ nm}$ 의 입자 분포를 나타내지만,²⁶⁾ 여기서 사용된 UF 막의 크기는 약 $0.04 \mu\text{m}$ 로 40 nm 수준의 막 입자 크기로 TDS 농도가 감소할 때 휴믹산은 사슬형으로 존재하며 나선형에 비해 UF

Fig. 5. Comparison of no HA ((a), (c)) and injected with HA ((b), (d)) in UF process.

Fig. 6. Comparison of no HA ((a), (c)) and injected with HA ((b), (d)) in SWRO process.

막을 쉽게 통과한다. 그러나 SWRO 공정에서 휴믹산은 Ca-bridging 효과에 의해 입자크기뿐만 아니라 폴리아마이드계 필터재질과 Ca-bridging에 의해 입자크기가 커진 결합물(Ca-organic matter complexes)간의 전기적 반발력에 의해 회수율과 플럭스가 상승한 것으로 보인다.²⁷⁾ 또한 대체적으로 휴믹산을 주입한 실험결과 (b), (d)는 휴믹산을 넣지 않은 (a), (c)의 결과보다 플럭스 및 회수율에서 높게 나타나는데, 이는 막 파울링 물질인 미세한 콜로이드성 물질들이 Ca-bridging 효과에 의해 사이즈가 커진(Ca-organic matter complexes) 상태에서 입자크기와 전기적 반발력에 의해 파울링 물질들이 대부분 제거되어 향상된 것으로 판단된다.

4. 결론

해수와 기수를 UF-SWRO 공정 전 단계에서 유입수 블렌딩함으로써 TDS 농도별 보론과 휴믹산의 제거특성에 대해 비교 분석하였다. 또한 이러한 수질적인 측면뿐만 아니라 효율적인 음용수생산 측면에서 UF 플럭스, UF TMP, SWRO 플럭스 및 SWRO 회수율에 대해 분석함으로써 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1) 음용수 내 보론 농도는 원수 내의 보론 농도가 증가할수록 동시에 증가하는 경향이 나타났다. 유입수인 해수 내의 보론농도가 증가하였을 경우 우리나라와 EU의 음용수

기준을 만족하기 위해 해수와 기수의 유입수 블렌딩은 경우에 따라 필요할 것으로 판단된다.

2) UF 처리 공정에서 휴믹산이 5 mg/L 수준으로 함유되어 있을 경우 휴믹산 제거효율은 TDS 농도 18,000 mg/L (8.43%)가 15,000 mg/L (17.59%) 보다 높게 나타났다. 이러한 원인은 휴믹산이 낮은 TDS 농도에서는 사슬형구조로 존재하여 쉽게 통과하는 반면 높은 TDS 농도에서는 나선형구조로 변형되어 UF 공정에서 제거효율이 높아지는 것으로 보인다.

3) UF 처리 공정에서 휴믹산이 10 mg/L 수준으로 함유되어 있을 경우 휴믹산 제거효율은 TDS 농도 22,500 mg/L (57.13%)가 27,000 mg/L (54.49%)보다 높게 나타났다. 이는 Ca-bridging에 의해 제거효율이 높아지나, TDS 농도가 일정 범위 이상이 되면 1가 양이온인 Na^+ 에 의한 영향으로 입자가 작아진 것으로 판단된다.

4) UF-SWRO 혼합공정에서 휴믹산을 주입했을 경우 플럭스 및 회수율은 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 UF공정보다 SWRO 공정에서 이러한 경향이 크게 나타났는데, 이는 Ca^{2+} 와 유기물간의 결합에 의해 파울링 물질들의 입자크기가 커지고 SWRO 필터에서 전기적 반발력에 의해 파울링 물질들이 대부분 제거되어 향상된 것으로 보인다.

이상의 결과로부터 음용수 내 보론 농도기준을 고려할 때 유입수의 TDS 농도는 낮을수록 안전할 것으로 판단되며, TDS 농도가 낮을수록 다량 함유되어 있을 것으로 판단되

는 휴믹산은 UF-SWRO 공정에서 오히려 파울링 물질들과 함께 대부분 제거되어 휴믹산의 증가가 플럭스 및 회수율을 오히려 증가시킬 수 있음을 알 수 있다. 따라서 UF-SWRO를 이용한 해수담수화 시 보론 농도와 휴믹산 제거측면에서 TDS 농도가 낮을수록 유리하다고 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 국토교통부 물관리연구사업의 연구비지원(12 기술혁신C01)에 의해 수행되었습니다.

KSEE

References

- Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Marinas, B. J. and Mayes, A. M., "Science and technology for water purification in the coming decades," *Nature*, **452**(7185), 301~310(2008).
- Baltasar, P. and Lourdes, G. R., "Current trends and future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology," *Desalination*, **284**(4), 1~8(2012).
- Ali, A. T. and Adel, O. S., "Alternative design to dual stage NF seawater desalination using high rejection brackish water membranes," *Desalination*, **273**(2-3), 391~397(2011).
- IDA desalination yearbook 2009-2010, "Global Water Intelligence," *IDA*, 6-7(2009).
- Zaidi, S. M. J., Fadhillah, F., Khan, Z. and Ismail, A. F., "Salt and water transport in reverse osmosis thin film composite seawater desalination membranes," *Desalination*, **368**(15), 202~213(2015).
- Vrouwenvelder, H. S., van Paassen, J. A. M., Folmer, H. C., Hofman, J. A. M. H., Nederlof, M. M. and van der Kooij, D., "Biofouling of membranes for drinking water production," *Desalination*, **118**(1-3), 157~166(1998).
- National Research Council, Desalination: A National Perspective, Amy K. Zander, The National Academies Press, Washington, D. C., pp. 138~141(2008).
- Jermann, D., Pronk, W., Kagi, R., Halbeisen, M. and Boller, M., "Influence of interactions between NOM and particles on UF fouling mechanisms," *Water Res.*, **42**(14), 3870~3878(2008).
- Yuan, W. and Zydney, A. L., "Humic acid fouling during microfiltration," *J. Membr. Sci.*, **157**(1), 1~12(1999).
- Huang, H., Young, T. and Jacangelo, J. G., "Novel approach for the analysis of bench-scale, low pressure membrane fouling in water treatment," *J. Membr. Sci.*, **334**(1-2), 1~8(2009).
- Li, S., Heijman, S. G. J., Verberk, J. Q. J. C. and van Dijk, J. C., "Influence of Ca and Na ions in backwash water on ultrafiltration fouling control," *Desalination*, **250**(2), 861~864(2010).
- Pinheiro, J., Mota, A., d'Oliveira, J. and Martinho, J., "Dynamic properties of humic matter by dynamic light scattering and voltammetry," *Anal. Chim. Acta*, **329**(1-2), 15~24(1996).
- World Health Organization (WHO), Guidelines for Drinking-Water Quality fourth edition, [http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en\(2011\)](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en(2011)).
- Official Journal of European Communities, Council Directive 98/83/EC, [http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&rid=12\(1998\)](http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&rid=12(1998)).
- Greenlee, L. F., Lawler, D. F., Freeman, B. D., Marrot, B. and Moulin, P., "Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges," *Water Res.*, **43**(9), 2317~2348(2009).
- Kabay, N., Bryjak, M., Schlosser, S., Kitis, M., Avlonitis, S., Matejka, Z., Al-Mutaz, I. and Yuksel, M., "Adsorption-membrane filtration (AMF) hybrid process for boron removal from seawater: an overview," *Desalination*, **223**(1-3), 38~48(2008).
- Yavuz, E., Arar, Ö., Yüksel, M., Yüksel, Ü. and Kabay, N., "Removal of boron from geothermal water by RO system-II-effect of pH," *Desalination*, **310**(1), 135~139(2013).
- Abdul Azis, P. K., Al-Tisan I. and Sasikumar, N., "Biofouling potential and environmental factors of seawater at a desalination plant intake," *Desalination*, **135**(1-3), 69~82(2001).
- Güler, E., Kabay, N., Yüksel, M., Yavuz, E. and Yüksel, Ü., "A comparative study for boron removal from seawater by two types of polyamide thin film composite SWRO membranes," *Desalination*, **273**(1), 81~84(2011).
- Bujakowski, W., Pajak, L. and Tomaszewska, B., "Renewable energy resources in the Silesian Voivodship (southern Poland) and their potential utilization," *Miner. Resour. Manag.*, **24**(2), 409~426(2008).
- Hoffer, E. and Kedem, O., "Ion separation by hyperfiltration through charged membrane. I. Calculation based on TMS model," *Indus. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **11**(2), 221~225(1972a).
- Hoffer, E. and Kedem, O., "Ion separation by hyperfiltration through charged membranes. II. Separation performance of collodion-polybase membranes," *Indus. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **11**(2), 226~228(1972b).
- Yaroshchuk, A. E., "Negative rejection of ions in pressure-driven membrane processes," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **139**(1-2), 150~173(2008).
- Nir, O., Marvin, E. and Lahav, O., "Accurate and self-consistent procedure for determining pH in seawater desalination brines and its manifestation in reverse osmosis modeling," *Water Res.*, **64**(1), 187~195(2014).
- Busch, M., Michols, W. E., Jons, S., Redondo, J. and Witte, J. D., "Boron removal in sea water desalination," *Int. Desalination and Water Reuse Quart.*, **13**(4), 25(2004).
- Chang, H., Qu, F., Liu, B., Yu, H., Li, K., Shao, S., Li, G. and Liang, H., "Hydraulic irreversibility of ultrafiltration membrane fouling by humic acid: Effects of membrane properties and backwash water composition," *J. Membr. Sci.*, **493**(1), 723~733(2015).
- Hong, S. K. and Elimelech, M., "Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes," *J. Membr. Sci.*, **132**(2), 159~81(1997).