

NH₂Cl 사용으로 인한 RO 막의 성능 향상

Effect of Feed Monochloramination on Performance of RO Membranes

홍승관^{1*} · Robert Reiss² · James S. Taylor² · Sharon Beverly²

Seungkwan Hong^{1*} · Robert Reiss² · James S. Taylor² · Sharon Beverly²

1 고려대학교 공과대학 사회환경시스템공학과

2 Dept. of Civil and Environmental Engineering, University of Central Florida, Orlando, FL 32816, USA

(2005년 1월 13일 논문 접수; 2005년 5월 20일 최종 수정논문 채택)

Abstract

The 15 month pilot study was performed to investigate the effect of pretreatment by monochloramine (NH₂Cl) on the performance of RO membranes made of cellulose acetate (CA) and polyamide (PA). Both RO membranes experienced severe biological fouling without any pretreatment during the treatment of highly organic surface water in Florida, USA. Feed monochloramination at 5 mg/L significantly minimized productivity loss by effective control of biofouling. The CA membrane did not show any structural damages by monochloramine, while the PA membrane suffered from a gradual loss of membrane integrity by chlorine oxidation, which was characterized as an increase in productivity and a decrease in selectivity. The degradation of PA membrane increased with increasing monochloramine dose.

Key words: RO Membrane, Monochloramination, Biofouling, Membrane Degradation, Drinking Water Treatment

주제어: 역삼투막, NH₂Cl, 생물학적 막오염, 막손상, 상수처리

1. 서론

현재 미국(e.g., 플로리다)은 수자원의 많은 부분을 지하수에 의존하고 있는데, 점차 지하 수자원이 고갈됨에 따라 지표수를 음용수로 사용하기 위한 노력이 크게 증대되고 있다(Taylor and Hong, 2000). 일반적으로 지표수는 다양한 오염물질들을 포함하고 있어 이와 관련한 수질기준이 나날이 강화되고 있는 실정

이다. 현재와 미래의 강화된 음용수기준은 새로운 고도정수처리 기술의 발전을 촉진하고 있는데, 이중 RO(Reverse Osmosis) 등의 막여과공정은 이러한 엄격화된 수질기준을 만족시킬 수 있는 미래 기술로 많은 관심이 집중되고 있다(Resis et al., 1999; Hong and Elimelech, 1997).

그러나 막오염, 이에 따른 유입수의 전처리등의 어려움은 막여과 공정이 경제성 있는 지표수 처리 기술로 인정받는데 걸림돌이 되고 있다. 특히 미생물의

*Corresponding author Tel: +82-2-928-7656, FAX: +82-2-3290-3322, E-mail: skhong21@korea.ac.kr (Hong, S.K.)

Table 1. RO 막오염 제어를 위한 원인별 전처리 공정

Mechanism	A/AS	MF/UF	C-MF/UF	CSF	Bio-inhibitor
무기물에 의한 scaling	X	-	-	-	-
입자성 물질에 의한 plugging	-	X	X	X	-
유기물에 의한 흡착	-	-	X	X	-
생물학적 막오염	-	-	X?	X?	X

A/AS: Acid/Anti-scalents, C-MF/UF: Coagulation-MF/UF, CSF: Coagulation-Sedimentation-Filtration

Table 2. Hillsborough 지표수 수질특성*

Parameter	Units	Maximum	Minimum	Average
UV-254	(cm ⁻¹)	1.907	0.151	0.741
TOC	(mg/L)	27.5	4.0	16.4
Particle Count	(#/ml, >2.0 um)	62,608	1,479	12,234
Alkalinity	(mg/L as CaCO ₃)	178	30	80
Total Hardness	(mg/L as CaCO ₃)	184	50	108
TDS	(mg/L)	270	63	169

* Based on 6 months of data (12 sampling events)

번식에 의한 생물학적 막오염(biofouling)의 중요성은 여러 연구를 통하여 널리 인식되고 있다(Ridgway and Flemming, 1996). 효과적인 생물학적 막오염 제어 방법은 살균제(biocides)의 사용인데, 염소는 기존 음용수 처리에서 가장 많이 쓰는 산화제이지만, 막여과 공정에서 사용시 막 구조의 변형 및 손상을 일으킬 수 있다(Glater et al., 1994; Avlonists et al., 1992; Kawaguchi and Tamura, 1984; Lowell et al., 1987). 특히 상업적으로 널리 사용되고 있는 PA(Polyamide)계의 RO막은 미소량의 염소에도 쉽게 손상되어 성능이 크게 저하되므로, 일반적으로는 미생물 제어를 위해 염소를 주입한 후, 막으로 유입되기 전 화학적으로 잔류 염소를 제거하므로써 막과 염소의 직접적인 접촉을 방지한다. 하지만, 이러한 방법도 장기적으로는 생물학적 막오염을 방지하는 데는 큰 효과가 없으며, Table 1에서와 같이 어떠한 전처리 공정과의 조합을 통해서도 생물학적 막오염의 효과적인 방지는 매우 어렵다.

염소와는 달리 NH₂Cl은 산화력이 작지만 관망 시스템 등에서 박테리아 성장을 제어하는데 지속적인 효과를 보이고, 소독 부산물(DBPs) 형성도 적다고 알려져 있다(US EPA, 1999). 하지만, 현재까지 NH₂Cl과 RO 막의 반응 및 성능에 관한 연구가 체계적으로 이루어지지 않고 있다. 따라서, 본 연구는 고

농도 유기물을 포함한 지표수처리 공정에서 NH₂Cl의 주입이 막여과 공정에 미치는 영향을 체계적으로 밝히고자 한다. CA(Cellulose Acetate)막과 PA(Polyamide)막을 사용하여 성능을 평가하였으며, XPS와 FTIR을 통해 막의 화학적 변화를 관찰하여 막 손상여부를 판단하고, Bench-scale 실험을 통해 PA막과 NH₂Cl 간의 화학반응 메커니즘을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원수

본 연구 실험의 원수는 미국 플로리다주의 Hillsborough River의 물을 사용하였으며, 이 물은 우기에 늪지대를 통과한 빗물로 인해 고농도 유기물을 포함하고, 경도와 알칼리도가 낮은 반면, 건기에는 유기물 농도가 낮아지고, 경도와 알칼리도가 증가하는 특성을 지니고 있다. 15개월 테스트 기간 동안의 원수 특성은 다음 Table 2와 같다.

2.2. 사용한 막의 특성

재질이 다른 두 가지 상업용 Low Pressure RO 막을 사용하여 본 연구를 수행하였다. CALP는 Fluid System(San Diego, CA) 사가 제조한 Cellulose Acetate

계 막이며, LFC1은 polyamide계 막으로써, Hydranautics(Oceanside, CA)가 제조한 막이다. CALP와 LFC1의 MWCO(molecular weight cut off)는 각각 300, 200이며, 모두 나권형 모듈이다.

2.3. Pilot 실험 설비

유기물질이 많은 원수 특성상 막오염이 클 것으로 예상하여 막으로의 유입 전 3가지 다른 전처리 공정을 사용하였다. 기존의 재래식 정수처리공정인 응집, 침전, 여과(CSF)공정과 새로운 정수처리 공정인 막을 이용한 Zenon microfiltration(ZMF)와 Memcor microfiltration(MMF)을 기본적으로 비교 연구하였으며, ZMF와 MMF는 응집제를 첨가하여(C/ZMF, C/MMF) 유기물제어를 향상시키는 실험도 병행하였다. CSF 공정은 황화철 응집, 침전, 여과 시설을 갖추고 있으며, 황화철을 평균 170mg/L(2.6meg/L)가량 주입하였다. 막여과 전처리 공정은 11.9, 23.8l/mh (7, 14gfd)의 막 투과유속(Flux)과 65, 85%의 회수율(Recovery)로 운영하였다. ZMF, MMF, CSF 여과 후 CaCO₃의 생성과 막의 가수분해를 최소화 하기 위해 hydrochloric acid를 주입하여 pH를 5.5로 유지하였다. 또한 철에 의한 막오염을 방지하기 위해 스케일링 방지제(Argo Scientific Hypersperse 200)를 주입하였으며, 생물학적 막오염으로 인한 막 투과유속 감소 후, NH₂Cl을 유입수에 5mg/L 주입하였다.

3. 성능 평가

RO 막의 성능은 크게 생산성과 제거율로 구분하여 평가하였다. 막의 생산성은 다음 식 (1)과 같은 물의 물질이동계수(K_w)로 나타내었다.

$$K_w = \frac{J_w}{(\Delta P - \Delta \pi)} \quad (1)$$

(J_w = 용매(물) Flux, ΔP = 압력차, $\Delta \pi$ = 삼투압차)

막오염 또는 손상으로 인한 막의 성능 저하는 시간에 따른 K_w 값의 변화와 RO 막의 TDS(total dissolved solid) 제거율(식 (2))로 관찰하였다.

$$C_f - C_p$$

$$K_w = \frac{C_p}{C_f} \quad (2)$$

(C_f 와 C_p = TDS의 유입, 유출 농도)

장시간(15달)에 걸친 pilot 연구와 더불어 PA 막에 미치는 NH₂Cl의 효과를 좀더 체계적으로 연구하기 위해 2주간 LFC1 막을 다양한 양(0-50mg/L)의 NH₂Cl에 노출시키는 bench-scale 실험도 실행하였다. 한편, XPS(5400 PHI ESCA, Physical Electronics, Eden Prairie, MN)와 FTIR(Bio-Rnd model #575C, Cambridge, MA)를 이용하여 NH₂Cl에 노출된 막의 표면분석을 실시하여 막 손상 여부를 확인하였다.

4. 결과 및 토의

4.1. NH₂Cl 이 CA 막에 미치는 영향

CA막으로 운전하는 동안에 나타난 물의 물질이동계수(K_w)를 Fig. 1에 나타내었다. 초기의 유입수는 CSF 공정을 통과한 물을 사용하였고, 약 800시간이 지난 후에는 ZMF를 통과한 물을 사용하였다. CSF

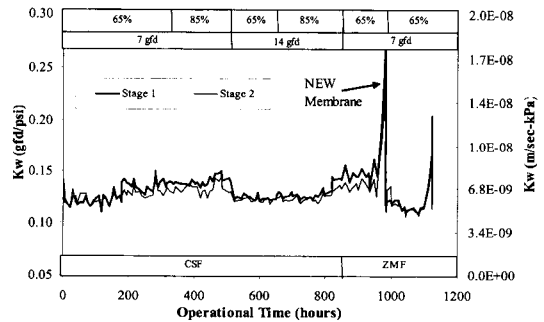


Fig. 1(a). CA 막의 용매(물) 물질이동계수(K_w) 변화(NH₂Cl을 주입하지 않은 경우).

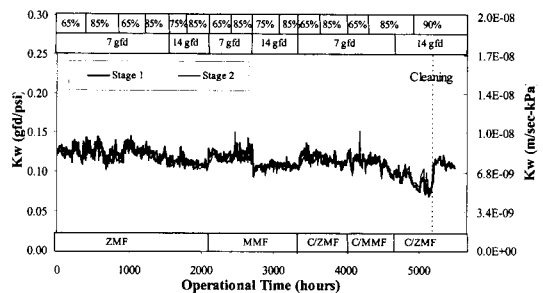


Fig. 1(b). CA 막의 용매(물) 물질이동계수(K_w) 변화(NH₂Cl을 주입한 경우).

와 ZMF 모두 NH₂Cl을 주입하지 않았다. CSF로 전처리한 물을 이용하여 운전하는 동안 막오염 현상은 관찰되지 않았고, 비교적 일정한 생산성을 보였다. 그러나 ZMF 처리수로 운전 7일 후, Fig. 1a에서와 같이 K_w값은 급격히 증가하고, TDS 제거율은 0으로 떨어졌다. 새로운 CALP 막으로 교체한 뒤 7일 후에도 이와 동일한 결과가 나타났다.

이는 CSF 전처리로 유기물이 제거되어 CSF-CALP 운전기간 동안 미생물의 성장을 제한된 반면, ZMF 공정으로는 원수의 탁도 만이 제거되고, 원수의 용존 유기물은 제거되지 않아 막시스템 내의 박테리아 증식을 유발했던 것으로 사료된다. 그 후, NH₂Cl를 첨가하여 ZMF, MMF, C/ZMF와 C/MMF에서 CA막을 실험을 계속 수행하였는데 Fig. 1b에 나타내어진 것처럼 CA막 시스템이 비교적 안정적인 운전상태를 보여 주었다. 6개월간 운전에서 K_w 값이 약 10% 감소하는 모습을 보였으나, 주기적인 화학 세정은 필요하지는 않았다. 이는 NH₂Cl의 주입으로 20mg/L 이상의 TOC농도에서도 생물학적 막오염이 잘 제어되었음을 의미한다. 또한 CA 막이 NH₂Cl와 같은 약산화제에 내성이 있음을 보여준다.

4.2. NH₂Cl 이 PA 막에 미치는 효과

LFC1막의 운전은 처음에는 생물학적 막오염 방지제(Bioinhibitor)를 사용하지 않았는데 막오염 현상이 일어나 생산성이 시간에 따라 감소함을 보였다. 따라서 MF와 CSF 전처리과정에 NH₂Cl을 주입해 실험하였는데 Fig. 2에서처럼 NH₂Cl이 막오염을 감소시켰으나 시간이 지남에 따라 K_w 값이 증가함을 관찰할 수 있었다. 또한, 시간이 지날수록 염 제거율(salt rejection)이 감소함으로써 막이 부분적으로 손상되었음을 예상할 수 있었다. 실험기간(2,000시간 이상) 동안 TDS 제거율은 90%로 감소했는데, CA 막과는 달리 PA 막은 약 산화제인 NH₂Cl에도 내성이 작음을 알 수 있다.

4.3. XPS와 FTIR을 이용한 표면 분석

X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)와 Fourier Transform Infrared Spectrometry(FTIR)은 특히 표면의 화학적 구조와 변화를 분석하는데 뛰어난 기기로써(Beverly et al., 2000), 막의 손상원인을 파악하는

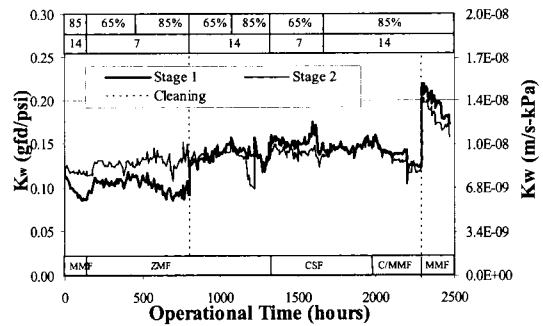


Fig. 2. PA 막의 용매(물) 물질이동계수(K_w) 변화(NH₂Cl을 주입한 경우).

Table 3. Pilot 운전 중 LPRO 막의 염소 uptake(i.e. Atomic %)

	CALP	LFC1
New	0	0
Used*	0	0.86

*Treated with monochloramine as a biocide during pilot operation

데 사용하였다. XPS를 통해 분석한 결과, CA막 대부분은 tri-acetate로 이루어진 구조이며, LFC1은 PA 막의 polyamide active layer가 polysulfone supporting layer에 cross-link 되어 있음을 알 수 있다. Table 3에서 확인할 수 있듯이 사용된 저압 CA막의 화학적인 구조변화는 XPS분석에서 발견할 수 없었다. 그러나 Pilot 실험에서 NH₂Cl과의 접촉한 LFC1막은 XPS 표면 분석결과(Fig. 3), 염소 [Cl (2p₁, 2p₃)BE~202.0-200.3 eV]가 표면에 남아 있음을 알 수 있다. LFC1막과 결합된 염소는 C-Cl 결합을 하고 있는데 이는 파일럿 운전 기간 동안 일어난 화학적 산화에 의한 것으로 판단된다. RO 막의 XPS 분석에서 관찰되는 염소는 다른 논문에서도 보고된 바 있다(Koo et al., 1986). FTIR을 이용한 분석에서도 Fig. 4와 같이 LFC1 막에 염소가 첨가되었음을 알 수 있다. 기존의 연구 결과로써 염소가 PA막의 amide nitrogen과 aromatic rings을 치환하여 막의 구조에 손상을 입힌다는 보고가 많이 있다(Glater et al., 1994; Avlonists et al., 1992; Kawaguchi and Tamura, 1984; Lowell et al., 1987). Free 또는 combined chlorine과 막의 polymer 간의 정확한 화학적 상호작용과 그에 따른 막 손상과정은 아직 정확하게 밝혀지지 않고 있다.

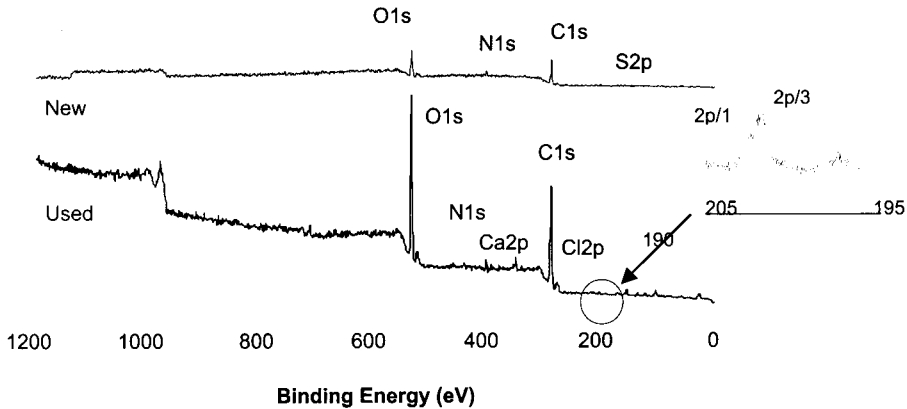


Fig. 3. Pilot 운전 중 LFC1막의 NH₂Cl노출 후 XPS 분석 결과.

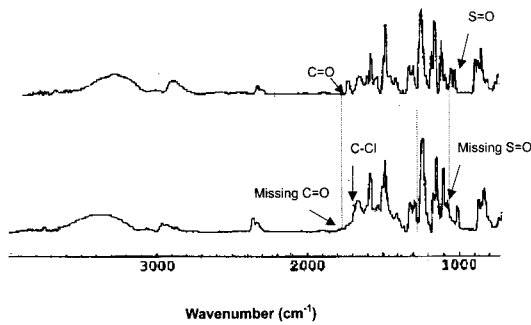


Fig. 4. Pilot 운전 중 LFC1막의 NH₂Cl 노출 후 FTIR 스캔 결과.

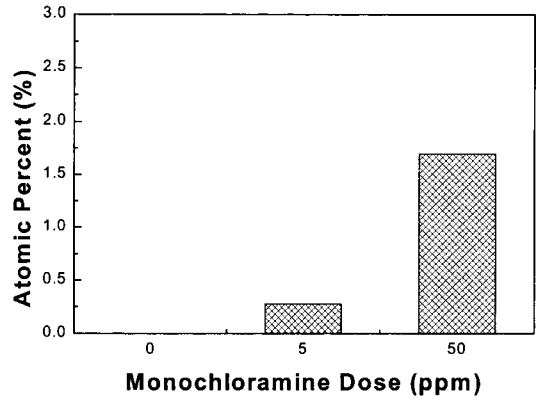


Fig. 5. 다양한 NH₂Cl양에 노출된 경우 염소 uptake(atomic %). (bench static evaluation).

4.4. Bench-scale NH₂Cl 노출 실험

NH₂Cl이 PA 막에 미치는 영향을 좀 더 체계적으로 관찰하기 위해 LFC1 막에 2주간 NH₂Cl (0~50ml/L)의 첨가량을 달리하며 주입 하는 Bench-scale 실험을 하였다. 막에 접촉하여 흡수되는 염소의 양을 측정하는데 XPS를 사용하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 막에 흡착되는 염소량은 주입되는 NH₂Cl 양이 증가할수록 많아짐을 알 수 있다. 한편, NH₂Cl 노출시킨 PA막의 인장강도가 저하됨을 확인할 수 있다(Table 4). 이는 PA 막이 산화되어 가압식 RO막 공정 운영시 쉽게 막의 재질이 손상될 수 있는 가능성이 높아짐을 의미한다.

5. 결 론

RO막을 지표수 처리에 사용함에 있어서 미생물에 의한 biofouling의 제어는 매우 중요한 일이다. CA 막

Table 4. NH₂Cl 노출에 따른 PA 막(LFC1) 장력 실험결과

Monochloramine Dose (mg/L)	Load at Failure (N)	Length at Failure (inches)
0	55.0	0.552
5	160.0	0.408
50	172.5	0.430

의 경우 NH₂Cl과 같은 약 산화제의 첨가로 미생물의 성장과 생물학적 막오염을 비교적 잘 통제할 수 있었다. 반면, PA 막은 NH₂Cl의 농도가 5.0mg/L인 경우, 염 제거율이 감소되고, K_{av}가 서서히 증가하여 막이 손상되고 있음을 알 수 있었다. 따라서 지표수의 수질이 좋지 않아 심한 생물학적 막오염이 예상되는 경우, PA계의 RO막을 사용하는 데 있어서 NH₂Cl

등의 산화제가 막의 성능에 미치는 영향을 정확히 규명하고 평가 자료를 확보할 필요가 있다. 특히, chlorine 이외에 생물학적 막오염을 효과적으로 줄일 마땅한 기술적 대안이 없는 현 실정에서 내염소성이 뛰어난 RO막(CRM: chlorine resistance membrane)의 개발이 시급히 요구되고 있다.

감사의 글

본 연구에 도움을 주신 Tampa Water Department 그리고 UCF-Cirent material characterization facility와 NASA's Kennedy Space Center에 감사드립니다. 또한, XPS와 FTIR을 사용할 수 있게 해주시고 분석해주신 University of Central Florida의 Dr. Sudipta에게도 깊이 감사드립니다.

참고문헌

- Avlonitis, S., Hanbury G., Hodgkiss, T. (1992) Chlorine degradation of aromatic polyamides, *Desalination*, **85**, pp.321-334.
- Beverly, S., Seal, S., Hong, S.(2000) Identification of Surface Chemical Functional Groups Correlated to Failure of Reverse Osmosis Polymeric Membranes, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **18**(4), pp. 1107-1113.
- Glater, J., Hong, S., Elimelich, M. (1994). The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination*, **95**, pp. 325-345
- Hong, S., Elimelich M. (1997) Chemical and Physical Aspects of NOM Fouling of NF Membranes. *Journal of Membrane Science*, **132**, pp. 159-181.
- Kawaguchi T. Tamura H. (1984) Chlorine-resistant membrane for reverse osmosis. I. Correlation between chemical structures and chlorine resistance of polyamides, *J. Applied Polymer Science*, **29**, pp.3359-3367.
- Koo J-Y., Petersen R. J., Cadotte J. E. (1986) ESCA characterization of chlorine damaged polyamide reverse osmosis membrane, *ACS Polymer Prepr.* **27**(2), pp.391-392.
- Lowell, J., Friesen, D., McCray, S., McDermott, S., Brose, D., Ray, R. (1987) Model Compounds as Predictors of Chlorine Sensitivity of Interfacial Polymer RO Membranes. Bend Research, Bend, OR.
- Reiss, R., Taylor J., Robert. C. (1999) Surface water treatment using nanofiltration: Pilot testing results and design consideration, *Desalination*, **125**, pp.97-112.
- Ridgway, H., Flemming H. (1996) Membrane Biofouling, in Water Treatment Membrane Processes, AWWARF, McGraw Hill.
- Taylor J., Hong S. (2000) Potable water quality and membrane technology, *Journal of Laboratory Medicine*, **31**(10), pp. 563-568.
- US EPA. (1999) *Alternative disinfectants and oxidants guidance manual* (EPA 815-R-99-014).