정수기용 분리막의 성능 평가방법 표준화

정 건 용 교수
(서울산업대학교)

1. 서 론

최근 수자원 환경의 오염, 정수장에서 가정 수도꼭지까지의 배관 노후화 및 생활 수준 향상 등으로 좋은 물에 대한 관심이 증가하여 정수기의 보급 및 먹는 샘물(생수)의 보급이 크게 확대되고 있다. 특히 정수기는 정수 기능에 따라서 성능 및 가격면에서 큰 차이가 있으며 정수기 생산 및 조립 판매하는 업체의 규모에 따라서도 품질 및 사후관리가 매우 다양하다. 그러나 일반적으로 소비자가 정수기를 선택할 경우, 공급 수질의 상태는 크게 고려하지 않고 정수기 업체의 권유나 언론매체로부터 얻은 지식등에 의하여 정수기를 선택하므로서 소비자의 만족도가 경감되거나 경우에 따라서는 불만 사례가 속출하고 있다. 환경부에서는 현재 "정수기의 기준·규격 및 검사기관 지정고시"에 의거하여 정수기를 관리하고 있으나 정수기는 여러 가지 부품으로 구성된 장비로서 실제 각 조합별로 표준화된 평가 방법을 제정하기는 매우 어렵다. 따라서 본 발표에서는 정수기의 핵심 부품인 분리막 또는 분리막 모듈의 각종 성능평가 방법과 표준화 제정시 고려하여야 할 항목에 관하여 검토하고자 한다.

2. 정수기 표준화 국내외 현황

2-1. 미국

① 연방정부에서는 정수기의 허가나 인증 혹은 시험을 하지 않으며 다만 EPA에서 수처리제에 대해서 규정하고 있음.

② 정수기에 대한 소재와 조립되는 자재는 FDA의 승인을 필요로 함.

③ 인증제도를 시행하고 있는 기관은 수질협회(Water Quality Association) 또는 NSF(National Sanitation Foundation)이며 이들 기관은 독자적으로 시험방법을 규정하고 보증제도를 시행.

④ WQA(Water Quality Association) 기준

WQA는 기계적인 조작과 오염물질 제거능력에 대한 엄격한 기준으로 평가를 시행함. 일반적인 생산라인에서 시험용정수기를 샘플로 채취하고 시험비용은 제조자가 부담. WQA는 건강상유해물질에 대한 인증은 하지 않고 모든 시험항목은 심미적 영향물질에 국한함.

⑤ NSF(National Sanitation Foundation) 기준

NSF는 WQA와는 달리 건강상 유해영향물질까지 포함하여 EPA에서 규정한 모든 오염물질에 대해 기준을 가지고 시험평가함. 정수기에 대한 NSF의 기준은 안정성, 구조, 작동방법, 디자인, 부품의 독성평가, 상표표시등 제반사항을 포함하며 시험은 통상적으로 제품에 사용되는 모든 부품의 독성평가를 포함. 회사는 부품과 디자인이 변경되면 NSF에 통보해야 하며 NSF는 수시로 생산공장을 방문하여 시료를 채취함.

⑥ 따라서 소비자들은 WQA 또는 NSF 인증제도를 신뢰함.

2-2. 일본

① 일본수도협회(JWWA)는 위생국과 협조하여 1990년 12월부터 정수기의 구조, 표시, 시험방법등에 관한 기준 확보.

② 제조자는 자율적으로 인증을 요청하여 받을 수 있음.

③ 구조와 표시기준은 본체, 연결부분, 소재, 표시등을 강조.

④ 제품의 시험기준은 통과수량, 성능, 여과수명, 위생시험등.

2-3. 한국

① 정수기의 기준, 규격 및 검사기관 지정 고시(환경부/1998년 1월 26일).

② 제정된 환경부 고시에서는 정수기의 종류, 성능, 제조방법, 유통 등에 관한 기준과 성분에 관한 규격과 표시기준을 규정.

③ 또한 정수기 품질검사기관으로 한국정수기공업협동조합을 지정하여 현재 시판 제작되는 정수기의 품질검사를 대행.

④ 정수기의 기준, 규격 및 검사기관 지정고시에 의하여 품질검사를 받고 합격한 제품에 한하여 물마크를 부여.

⑤ 환경부에서는 자체계획에 따라 1회/연 이상 수거하여 검사.

3. 분리막 표준화 기대효과

① 정수기의 성능평가 방법의 표준화는 소재를 생산하는 업계나 제품을 생산하는 업계 모두의 품질 관리면에서 효율적임.

② 표준화 규격의 개발은 제조업계 모두의 품질향상과 생산성향상에 기여할 것이고 부품 및 재질에 대한 국민의 안전성 확보에도 파급효과가 클 것으로 기대됨.

③ 또한 한국산업규격화를 통한 국제적인 인증(ISO, NSF, UL)은 국내시장뿐만이 아니라 국외시장에 진출하는 수출업계의 기술력확보와 품질의 향상과 품질성능 평가에 대한 신뢰성의 향상에 기여함.

④ 정수기 성능평가의 표준화 도입은 국내의 정수기 시장의 유통 질서 확립에 기여.

⑤ 부품 및 재질의 위해성 표준화를 통한 국가경쟁력 확보 및 세계시장에 진출하는 국내 유망 기업의 수출향상의 파급효과가 큼.

4. 정수기 성능비교 검토[1]

현재 많이 사용되는 활성탄, 침전여과, 한외여과 및 역삼투압 방법중 1가지 또는 2가지 이상을 선택하여 조립 제작한 정수기의 성능을 시험하여 비교 검토하였다.

4-1. 시료채취 및 분석방법

가. 시료채취 방법

연구대상으로 결정된 정수기를 정수전후의 수질을 분석하기 위하여 경도와 불소가 비교적 높은 가정의 수도꼭지에 연구대상 정수기를 연결하여 시료 채취하였다.

나. 분석방법

채취한 시료는 먹는물 수질공정시험방법에 준하여 분석하였다.

4-2. 분석결과

가. 활성탄여과법

활성탄은 분자량이 적은 물질을 흡착 제거할 수 있으나 중금속이나 분자량이 큰 것은 흡착력이 적다. 질산성 질소등의 음이온 물질이나 칼슘, 마그네슘, 나트륨, 철 및 경도등은 정수 전후의 수질에서 차이가 없었으나 THM과 잔류염소에 의한 냄새는 거의 제거되어 수돗물의 염소소독으로 인한 2차 오염물질을 제거하는 데는 효과적인 것으로 나타났다.

나. 활성탄여과법 + 침전(sedimentation)여과법

활성탄여과 방식과 거의 유사한 처리수질을 나타내었다.

다. 활성탄여과법 + 침전여과법 + 한외여과법

한외여과막을 추가할 경우 철의 제거율이 높아진 것외에는 처리수질에 큰 변화가 없었다.

라. 활성탄여과법 + 침전여과법 + 역삼투법

인체에 유해한 질산성질소 및 불소이온등 이온성 물질은 물론 칼슘, 마그네슘등 미네럴 성분까지 대부분 제거되어 수돗물의 증류수화 현상을 초래하는 것으로 나타났다. 또한 pH는 정수전 7.2에서 5.6으로 크게 감소하였다.

5. 한외여과 중공사막 투수성능 측정법[2]

5-1. 시험모듈: 시험모듈의 규격은 그림 1 과 표 1를 따른다.

표 1: 중공사형 분리막 시험모듈 및 중공사의 시험규격

	성분	길이(mm)	내경(mm)	외경(mm)
중공사	폴리술폰	120	제품규격	제품규격
하우징	아크릴	220	8	10

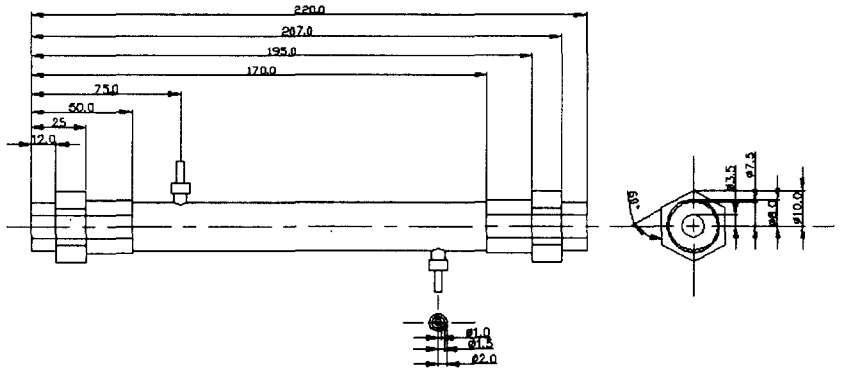
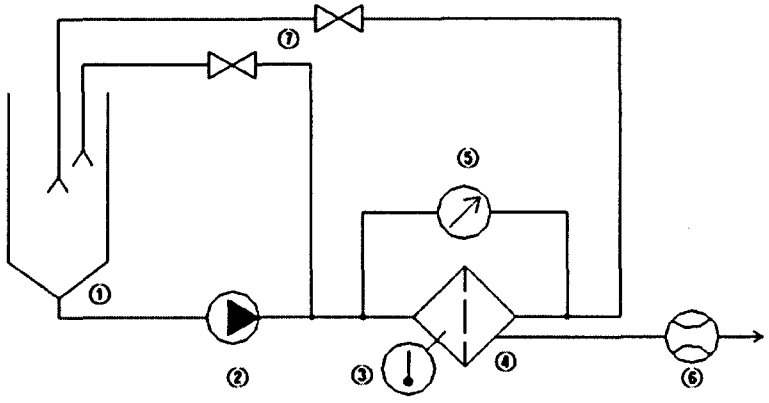


그림 1: 중공사형 분리막 시험모듈

5-2. 투수성 시험장치: 이 장치는 중공사형분리막 모듈에 대한 투과유속(플럭스) 측정장치로서 그림 2에 나타내었으며 각 부품은 표 2를 따른다.



① 원수공급탱크 ② 펌 프 ③ 온도계(온도센서) ④ 분리막 모듈
⑤ 압력계(압력센서) ⑥ 유량계(유량센서) ⑦ 벨브

그림 2: 중공사형 분리막 모듈의 투수계수 측정장치도

5-3. 투수방식 및 측정방법

(1) 시험용 중공사막 모듈의 투수방식의 구분: 시험방법에 따라 내수압 형태과 외수압 형태로 구분한다.

a) 내수압식: 그림 3과 같이 1가닥의 중공사막에 유체가 관내에서 관외로 투과되게 설치한다.

표 2: 중공사형분리막 모듈에 대한 투과유속(플럭스) 측정장치의 부품사양

	규격	비고 ·
강 관	-1/4inch 서스관 -내경:0.364in./외경:0.540in. -Schedule no.:40	-마찰손실값 명시 -관에 대한 규격은 'ANSI B36.10-1959'를 따름
펌 프	-맥동이 없는 펌프	-맥동 발생시는 제거장치 설치 후 사용하되 마찰 손실은 명시할 것
압력계	-최대 · 최저 허용압력이상	-실시간 측정가능
온도계	-최대 · 최저 허용온도이상	-실시간 측정가능
유량계	-최대 · 최저 허용유량이상	-실시간 측정가능
벨 브	-볼벨브	-마찰손실값 명시 -성능 및 조작에 대한 것은 'ISO 4411-1986(E) Hydraulic fluid power - Valves - Determination of pressure differential/flow characteristics'를 따름

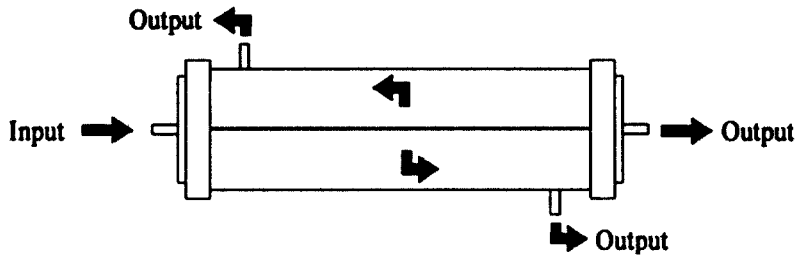


그림 3: 내수압법에 의한 모듈도

b) 외수압식: 그림 4와 같이 1가닥의 중공사에 유체가 관외에서 관내로 투과되게 설치한다.

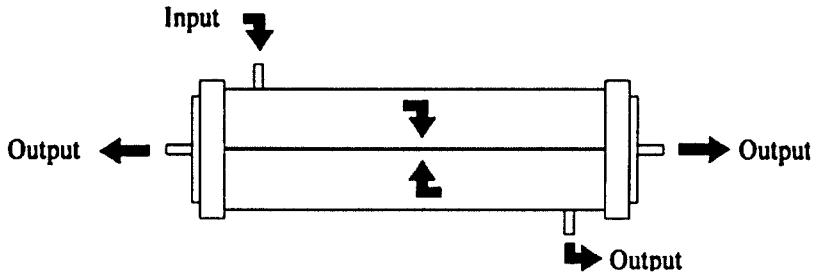


그림 4: 외수압법에 의한 모듈도

5-4. 조작방법

a) 중공사막의 투과유속(플럭스) 측정 장치를 초순수로 10분 동안 세척하여 기기내부에 존재하는 이물질을 제거한다.

b) 중공사막 한 가닥으로 구성된 모듈을 초순수로 10분정도 세척하며 자외선 살균기를 통해 미생물을 제거한다. 단, 비친수성(또는 친유성) 중공사일 경우는 99.9%에탄올을 3기압에서 약 5분 동안 전처리를 한 다음 다시 초순수로 10분 동안 세척하여 사용한다.

c) 중공사막이 설치되어 있지 않는 모듈을 실험방식을 공급자가 제시한 내수압식과 외수압식을 선택하여 투과 실험을 실시하며 이 상태의 압력손실(Pressure drop)을 측정한다.

d) 이렇게 준비된 모듈을 투과유속(플럭스) 측정장치에서 실험한다.

e) 25℃초순수(18.2MΩ-cm)를 공급자가 제시한 최적의 조건에서 측정하고 자하는 최대·최저 허용압력, 최대·최저 허용온도, 최대·최저 허용유속까지 가하며 단위측정시간에 따라 투수량를 측정한다.

f) pH시험 시에는 공급자가 인정하는 최적의 압력, 온도, 유속조건에서 시험하되 그 투과유속(플럭스)가 직선이 나타나야하며 곡선 발생 시에는 변동값이 투과유속의 ±5%를 넘어서는 안 된다.

g) 투과유속(플럭스) 측정 시험은 5회 이상 실시하고, 중공사형 분리막이 파열되거나 에폭시 접착부분이 셀 경우에는 완전성 부족으로 기록한다.

h) 결과의 표시 방법 투수계수는 중공사형 분리막을 투과한 초순수의 물을 통해 보기 1을 근거로 하여 투과유속을 계산한다.

보기 1.

$$Flux = \frac{\wedge}{\delta t \cdot \perp A} = \frac{M}{\delta t \cdot \perp A} \quad (\ell \cdot hour^{-1} \cdot m^{-2})$$

$\wedge$: 시량성질 (extensive property)

$\perp A$: 중공사형 분리막의 유효 수직단면적 (m^2), 중공사형 분리막의 유효면적은 In→out 방식일 때는 내경으로 계산을 하고, Out→in 방식일 때는 외경으로 계산을 한다.

δt : 임계측정시간 (*hour*)

M : 투과된 물의 양 (ℓ)

6. 가정용 나권형 역삼투 모듈 분석법[3]

6-1. 시험 장치

나권형 역삼투 모듈에 대한 투과유속 측정장치는 그림 5 에 나타낸 바와 같다. 물과 접촉하는 부위의 장치 재질은 플라스틱이나 SUS로 하여 부식 오염을 방지하여야 하며 기름이나 기타 오염물을 완벽하게 제거하여야 한다. Filter는 100 mesh strainer 또는 25 μm(제조업체 추천) filter를 사용할 수 있다.

압력: 고압 차단 밸브 (HP)는 690 kPa (100 psi)에 설정되어야 하며 압력계는 역삼투장치에 최대한 근접하게 설치하여야 한다.

온도: 투과액 온도는 반드시 투과액 출구 근방에서 투과액에 잠긴 상태로 측정하여야 한다.

유량: 검증된 유량계로서 농축액과 투과액 유량을 측정하거나 검증된 graduated cylinder 와 stopwater로 측정한다.

pH Meter

Temperature compensated conductivity meter

용액: ASTM D1193 Type Ⅲ water 또는 시약용 NaCl을 사용하여 300±10 mg/L 용액을 제조한다. pH가 7.0 내지 7.8 범위가 되도록 HCl 또는 NaOH 용액을 사용할 수 있다.

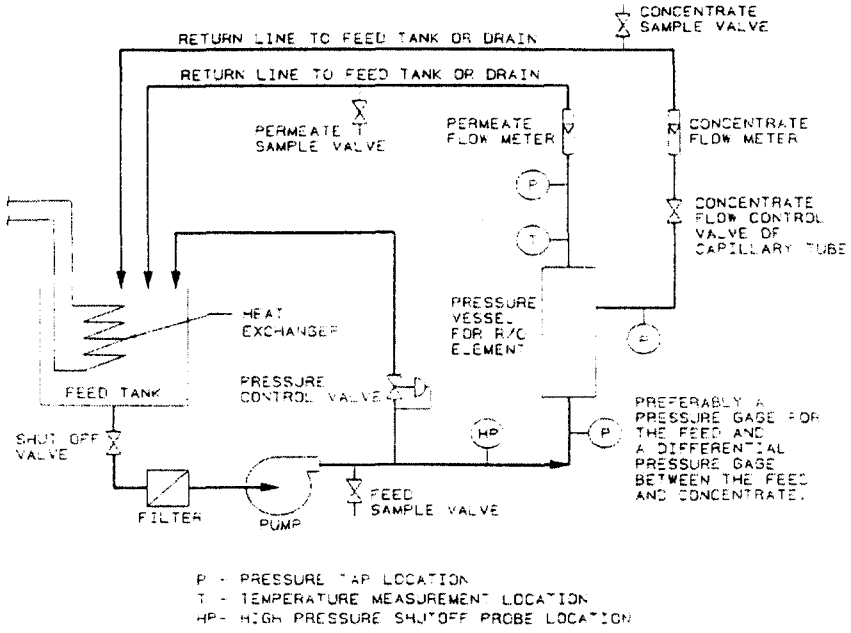


그림 5: 가정용 역삼투모듈 투수계수 측정장치도

6-2. 조작방법

a) 모든 피팅이 잠겨 있고 모든 장비가 조작 가능한지 확인한다.

b) 모듈의 멸균 및 동파방지용 시약을 제조업체 지시에 따라서 물로 세척한다. 세척중 투과액측과 농축액측은 drain 시킨다.

c) 필요한 경우 제조업체 추천에 따라서 분리막을 prewetting 시킨다.

d) 적절한 농도와 온도에서 원료용액을 탱크에 채운다.

e) 원료공급 밸브, 농축액 유량조절 밸브 및 압력조절 밸브를 열고 펌프를 작동시킨다.

f) 계기압력 345±7 kPa (50±1 psi)까지 공급압력을 상승시킨다. 투과액측 계기압은 7 kPa (1 psi)보다 낮아야만 한다.

g) 농축액측 전환율이 20±5 %가 되도록 농축액 유량조절 밸브를 조절한다. 압력유지를 위하여 압력조절 밸브를 동시에 조절할 수도 있다.

h) 투과액 온도가 25±1 ℃가 되도록 원료 탱크내에 냉각 시스템을 조절한다.

6-3. 측정결과의 기록

가동 1시간 후에 다음과 같은 자료를 기록한다.

- 압력 (원료, 농축, 투과액측), 투과액 유량, 농축액 유량, 투과액 온도와 원료용액의 pH, Conductivity (원료, 농축, 투과액) 또는 Cl 함량

3회 연속 측정된 투과유량, 염투과율의 상태오차가 각각 5%, 10% 이내 일 때까지 1회/시간 반복 측정한다. 그리고 투과유량과 염투과율은 연속 3회 자료의 산술평균으로 한다.

6-4. 계산

원료공급유량 = 농축유량 + 투과유량

전환율(%) = 투과유량 / 공급유량 × 100

염투과율(%) = 투과액중 염농도/ 원료액 염농도 × 100

염배제율(%) = 100 - 염투과율

투과유량은 반드시 25℃로 보정하여야 하며 보정인자가 없을 경우

$Q_p(25℃) = Q_p \times 1.03^{(25-T)}$ 으로 계산한다.

7. 가속조건하에서 필터의 최대여과부피 예측

가속조건하에서 여과성능을 실험하고 최대여과부피를 산출하여 다음과 같이 필터의 수명을 예측할 수 있다. 액체속에 존재하는 입자의 크기 및 농도에 따른 제거효율 및 최대 여과량 관점에서 살펴보면

① 온도 변화에 따른 입자의 제거효율 및 여과량 변화

② 점도 변화에 따른 입자의 제거효율 및 여과량 변화

③ 압력 변화에 따른 입자의 제거효율 및 여과량 변화를 측정한다. 적용 가속시험 모델인 normal flow filtration (NFA) 공정 응용에 대한 여과 시스템에서 입자에 의한 필터 pore blocking mechanism은 다음과 같은 미분 방정식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k\left(\frac{dt}{dV}\right)^n \qquad (1)$$

여기에서, t : 여과시간
V : 시간 t 에서의 누적 여과부피
k : n값에 의존하는 차원을 갖는 상수
n=0: 케이크 여과, n=1.5: standard pore blocking(SPB)
n=2: complete pore blocking
n=1: intermediate pore blocking

정수기 분리막에서 투과유량을 SPB으로 나타낼 수 있다고 가정하면 식 (1)을 적분하고 Q=dV/dt로 치환하여 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{t}{V} = \left(\frac{k_s}{2}\right)t + \frac{1}{Q_i} \qquad (2)$$

여기에서, k_s : SPB 상수
Q_i : 초기유량
t : 여과시간
V : 시간 t 에서의 누적된 여과부피

이것은 시간에 따른 누적된 부피로서 주어지는 여과방정식의 형태로서 SPB 방식으로 필터를 통한 유량은 다음과 같은 방정식을 따른다.

$$Q = Q_i\left(1 - k_s\frac{V}{2}\right)^2 \qquad (3)$$

여기에서, Q : 시간 t에서의 유량

시간 t에서 유량이 0 으로 될 때 여과된 최대부피, V_{max}는 식 (3)에서 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$V_{max} = \left(\frac{2}{k_s}\right) = \left(\frac{k_s}{2}\right)^{-1} \qquad (4)$$

식 (4)를 식 (2)에 대입하여 이용하면 다음과 같은 V_{max} 에 관한 식을 구할 수 있다.

$$\frac{t}{V} = \frac{t}{V_{max}} + \frac{1}{Q_i} \qquad (5)$$

따라서 시간 t에 따른 (t/V)을 그려 그 직선의 기울기를 구함으로써 V_{max} 값을 구할 수 있고 또한 가속 수명을 알 수 있다. 이와같은 V_{max} 방법은 필터의 용량을 예측할 수 있는 빠른 시험방법이다. 또한 traditional-flow decay test보다 짧은 시간에 시험조건을 바꾸어가며 가혹성 시험을 쉽게 할 수 있고 작은 여과 단면적을 갖는 필터를 시험하여 최대용량을 알면 같은 소재의 큰 단면적을 갖는 필터의 V_{max}값을 예측하여 필터의 수명을 진단할 수 있다.

8. 정수용 분리막 및 모듈 관련 규격현황

- 한외여과막 및 모듈 성능시험 방법

규격번호	규격명
JIS K3821	Testing Methods for Pure Water Permeability Flow of Ultrafiltration Modules
JIS K3822	Testing Methods for Specific Resistivity Recovery Characteristic of Water Filtered by Ultrafiltration Modules
JIS K3823	Testing Methods for Determining Bacterial Rejection of Ultrafiltration Modules
JIS K3824	Testing Methods for Endotoxin Rejection of Ultrafiltration Modules
JIS K3824	Testing Methods for Specific Resistivity Recovery Characteristic of Water Filtered by Membranes
NF X- 45-103	Liquid Filtration Porous Membranes. Retention Rate of Ultrafiltration and Nanofiltration membranes
ASTM D5090	Standard Practice for Standardizing Ultrafiltration Permeate Flow Performance Data E1-1995 R(1995)
ASTM D6161	Standard Terminology Used for Crossflow Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration and Reverse Osmosis Membrane Processes
ASTM E1343	Standard Test Method for Molecular Wight Cutoff Eveluation of Flat Sheet Ultrafiltration Membranes E1-1997 R(1997)

- 역삼투막 및 모듈 성능시험 방법

규격번호	규격명
ASTM D3739	Standard Practice for Calculation and Adjustment of the Langelier Saturation Index for Reverse Osmosis
ASTM D3923	Standard Practices for Detecting Leaks in Reverse Osmosis Devices
ASTM D4194	Standard Test Methods for Operating Characteristics of Reverse Osmosis Devices
ASTM D4195	Standard Guide for Water Analysis for Reverse Osmosis Application
ASTM D4472	Standard Guide for Recordkeeping for Reverse Osmosis System
ASTM D4516	Standard Practice for Standardizing Reverse Osmosis Performance Data
ASTM D4582	Standard Practice for Calculation and Adjustment of the Stiff and Davis Stability Index for Reverse Osmosis
ASTM D4692	Standard Practice for Calculation and Adjustment of Sulfate Scaling Salts ($CaSO_4$, and $BaSO_4$) for Reverse Osmosis
ASTM D4993	Standard Practice for Calculation and Adjustment of Silica (SiO_2) Scaling for Reverse Osmosis
ASTM D5615	Standard Test Method for Operating Characteristics of Home Reverse Osmosis Devices
JIS K3805	Testing Methods for Solute Rejection and Water Flux of Reverse Osmosis Membrane Element and Module using Aqeous Solution of Various Solutes

9. 정수용 분리막 및 모듈 표준화 제정시 고려사항

- 분리막 및 모듈 평가의 표준조건 설정 (온도, 압력, 농도, 회수율, pH등)
- 분리막 수명 평가방법
- 전처리 기준 표준화
- 수질검사 항목 및 특정물질 항목 제거능 표준화
- 계측장비 및 측정법 표준화
- 분석장비 및 분석법 표준화등

참고문헌

1. 유재경, "가정용 정수기 최적시스템에 관한 연구".
2. 한국산업규격(안), "중수도 분리용 폴리술폰 한외여과 중공사막의 투수성능 측정방법", 2001.
3. ASTM D5615-95, "Standard Test Method for Operating Characteristics of Home Reverse Osmosis Devices", 1995.
4. "식품, 음료, 정수용 정밀여과 액체필터의 신뢰성 시험방법", 한국생산기술연구원, 2001.
5. 선향, 제12회 한국막학회심포지엄-분리막 표준화, p45, 2000.10.25.
6. 김노원, 제12회 한국막학회심포지엄-분리막 표준화, p59, 2000.10.25.
7. ANSI/NSF58-1999.
8. ANSI/NSF42-1999.
9. 환경부, "정수기의 기준·규격 및 검사기관 지정고시", 2000. 11.13.