

# 해수담수화 역삼투막 공정의 무기질오염에 대한 스케일 억제제 효과 연구 Effects of Antiscalant on Inorganic Fouling in Seawater Reverse Osmosis Membrane Processes

강남욱 · 이석현\* · 권지향<sup>†</sup>

Nam Wook Kang · Seockheon Lee\* · Ji Hyang Kweon<sup>†</sup>

건국대학교 환경공학과 · \*한국과학기술연구원 수질환경연구부

Department of Environmental Engineering, Konkuk University

\*Water Environmental Center, KIST

(2011년 2월 8일 접수, 2011년 9월 28일 채택)

**Abstract :** The reverse osmosis membrane processes have several operational problems. Fouling by inorganic scale occurs on membrane surface due to increases in concentrations over solubility by retaining ions on feed side of the membrane. Inorganic scales could be controlled by antiscalants or acid addition. In this study, three antiscalants having different characteristics were selected and evaluated on efficiency of CaCO<sub>3</sub> scale control. The CaCO<sub>3</sub> scale was inhibited by the antiscalants : 0.4 mg/L for SHMP, 0.6 mg/L for Spectra Guard, and 3 mg/L for Flocon 150 N. Increasing concentration factors of simulated sea water resulted in increases in antiscalant doses for the scale control. The increases in doses were positively proportional to the concentrate factors used in this study. Spectra Guard, one of the polyacrylate type antiscalants, was the most effective to control CaCO<sub>3</sub> scale. The antiscalants with the different scale inhibition time and doses implied the different control mechanisms.

**Key Words :** Seawater Reverse Osmosis (SWRO) Desalination, Inorganic Scale, CaCO<sub>3</sub> Scale, Antiscalant, Inhibition

**요약 :** 역삼투막 공정의 무기질 스케일은 주로 산을 주입하거나 혹은 스케일억제제를 사용하여 제어하고 있다. 특히 최근에는 여러 가지 고분자 형태의 스케일 억제제가 개발되어 사용되고 있는 실정이다. 본 연구에서는 다른 성상의 스케일 억제제 세 개를 선택하여 CaCO<sub>3</sub> 무기질 오염에 대한 제어효과를 분석하였다. 농축계수가 1.43, 2.5 및 5일 때 Spectra Guard를 사용하여 회수율, 즉 농축계수에 따른 제어능을 비교하였고 농축계수가 2.5일 때 SHMP, Spectra Guard, Flocon 150 N을 사용하여 억제제별 제어능을 분석하였다. 그 결과 농축계수별 제어능 실험은 농축계수가 증가할수록 더 많은 양의 스케일 억제제를 필요로 하였으며, 필요량은 농축계수 5의 범위까지 거의 선형적인 관계를 나타내었다. 또한 임계값보다 적은 양의 스케일 억제제를 주입했을 경우 일정한 시간 경과 후에 스케일이 형성 되는 경향을 보였다. 실험한 세 종류의 스케일 억제제는 모두 스케일 억제 효과를 보였으나, 억제제별로 스케일 제어에 필요한 시간과 적정 주입량 등에 차이를 보였다. Spectra Guard는 주입농도가 0.6 mg/L 이상이면 바로 스케일 제어효과를 나타내었다. SHMP은 적정 농도는 0.4 mg/L로 작았으나 스케일 제어효과가 나타내는 데까지 약 30시간 이상이 걸렸다. Flocon 150 N은 3 mg/L 이상의 주입농도와 30시간 이상의 운전시간이 필요하였다. 이러한 적정 농도 및 제어 반응시간의 차이는 억제제 성분에 따른 억제 기작의 차이로 보이며, CaCO<sub>3</sub> 스케일 억제제로 polyacrylate 계의 Spectra Guard가 효과적임을 알 수 있었다.

**주제어 :** 역삼투법 해수담수화, 무기질 스케일, CaCO<sub>3</sub> 스케일, 스케일 억제제

## 1. 서론

역삼투법 해수담수화 시설을 운전할 때, 무기질 스케일 억제는 생산성 확보를 위해 꼭 필요한 전처리 공정이다. 막오염을 일으키는 원인 중 약 29%에 해당되는 무기질 스케일은 콜로이드입자나 미생물에 의한 막오염과 동일하게 막공정의 운전에서 중요한 제어 인자이다(Fig. 1). 스케일이 발생하면 급격한 투과수량 감소가 일어나며 화학적 세정빈도를 증가시키고 생산수량 및 운전효율이 저하되고, 처리수 수질을 악화시키는 등 공정의 안정적인 운전에서 악영향을 미치게 된다.

무기질 스케일은 역삼투막(Reverse Osmosis, RO) 또는 나노여과막(Nanofiltration, NF)으로 유입된 공급수가 막을 통과하면서 농축됨에 따라 농축수측의 이온성분 농도가 용해

도 한계치 이상의 농도에 도달될 경우, 이온으로 존재하던 성분이 결정이 되어 막에 침전 되는 현상이다.<sup>1-4)</sup> Fritzmann 외<sup>2)</sup>는 RO 공정에서 유입수에 용해되어 있는 무기질 이온 중, 스케일 형성에 영향을 주는 이온은 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>2</sub> 등이며, Al, Fe, Mn의 수산화물은 일반적으로 막과 닿기 전에 침전되어 스케일에 영향을 미치지 않는다고 보고한바 있다. Gabelich 외<sup>3)</sup>는 하지만 막투과유속이 저감된 막표면에서 Al수산화물과 Al,실리케이트에 의한 막오염이 일어나고 있으며 이는 화학세정에 의해 어느 정도 회복되는 막오염이라고 밝히고 있다. 스케일의 종류는 Ca-Phosphate, CaSO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CaF 스케일 등이 있고, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> 스케일의 순서로 많은 양이 생성 된다(Fig. 1). 해수의 경우 지역에 따라 전체 이온농도(total dissolved solids, TDS)는 약간씩 다르지만 각 이온의 조성 비율은 거의 일정하다. SWRO

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: jhkweon@konkuk.ac.kr Tel: 02-450-4053 Fax: 02-454-4056

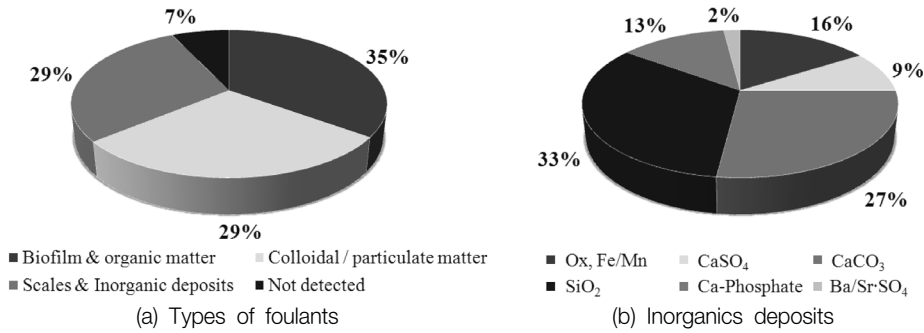
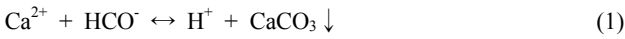


Fig. 1. Types of foulants and detailed composition of inorganic deposits (Source: Genesys Membrane Products Laboratory statistics, 2001-2006).

의 일반적인 운전 조건 범위인 30~45%의 회수율 조건에서는 CaCO<sub>3</sub> 스케일외 다른 염의 스케일은 거의 문제가 되지 않는다고 알려져 있다<sup>1)</sup>.

CaCO<sub>3</sub> 스케일은 역삼투막 모듈 내에서 농축이 진행됨에 따라 다음 식 (1)과 같이 석출하여 형성된다.



RO로 처리하는 원수는 TDS에 따라 구별되는데 1,000~10,000 mg/L TDS는 기수, 10,000~50,000 mg/L는 해수라 한다. CaCO<sub>3</sub> 스케일이 발생하는 pH의 값은 기수의 경우 Langelier Saturation Index (LSI)를, 해수의 경우 Stiff & Davis Saturation Index (S&DSI)의 지표를 사용하여 예측이 가능하다.<sup>2,6)</sup>

스케일의 제어는 일반적으로 pH 조절, 회수율을 낮추는 등의 방법을 사용한다. Fritzmann 외<sup>2)</sup>는 공급수를 pH 4-6으로 유지하였을 경우 CaCO<sub>3</sub> 스케일의 형성을 예방할 수 있다고 하였다. CaCO<sub>3</sub> 스케일을 제어하기 위해 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)이 사용되기도 하는데, bicarbonate alkalinity는 제거 되지만 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 증가하여 CaSO<sub>4</sub> 스케일 형성을 증가시킬 수 있다.<sup>1)</sup> 스케일 형성을 막기 위해 나노여과막 전처리 공법도 거론되고 있기는 하지만, 나노여과막에서 생성되는 무기질 스케일 막오염은 불가피한 상황이다<sup>3)</sup>. 약품을 사용할 경우에는 일반적으로 스케일억제제(antiscalant)를 주입하여 제어하고 있다<sup>2)</sup>. 주로 sodium hexa-metaphosphate (SHMP)와 ethylene diamine tetra-acetic acid (EDTA) 등이 사용되어 왔으며,

최근에는 고분자 형태의 스케일 억제제 사용과 그에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>3,7-12)</sup>

상용화되어 판매중인 스케일 억제제는 그 수를 헤아리기 어려운 정도로 많으며, 또한 특정한 스케일에 적합하도록 조성을 변화시킨 변종들이 무척 많다. 하지만, 각 제조업체들은 스케일 억제제의 화학적인 조성을 전혀 밝히지 않는다. 각 제조업체별로 만든 소프트웨어와 함께 판매하여 원수 조건을 제공하면 주입되어야 할 스케일 억제제의 양을 자동으로 계산하여 그 양 만큼만 시스템에 유입하여 운전하도록 조처된다. 많이 사용되고 있는 스케일 억제제를 정리하여 Table 1에 제시하였다. 공급수의 이온 조성에 따라 약간의 차이가 나겠지만, 억제제의 종류마다 시스템에 주입되는 농도가 상당히 다르다. 최근에는 유기제제 스케일 억제제가 많이 개발되고 있으며, 다양한 성분으로 구성되는 polycarboxylate, polyacrylate, polyphosphate, polyphosphonate 계통 등이 존재한다.<sup>11)</sup>

스케일 억제제의 사용에는 스케일을 제어한다는 장점도 있지만, 또 다른 문제를 야기시키기도 한다. 산용액이나 SHMP는 과다주입시 심각한 부식을 일으키며 SHMP는 박테리아의 먹이로 이용되기도 하여 biofouling을 증폭시키는 경우가 있다.<sup>13-15)</sup> 또한 산용액이나 SHMP용액의 경우는 매일 제조를 해야 하는 운전상의 어려움이 존재한다. 또한 SHMP가 가수분해 되면 orthophosphate를 생성하게 되고 이는 불용성의 calcium orthophosphate라는 결정체를 생성시키므로 문제가 된다. Flocon 135의 경우는 phosphenocarboxylic acid polymer로서 원수 중에 iron 성분이 존재하더라도 스케일 억

Table 1. Examples of commercialized antiscalants world-wide<sup>7-10)</sup>

Names	Chemical composition	Manufacturer
Flocon 100	Acrylic polyelectrolyte	Pfizer Co, USA
SHMP	Na <sub>6</sub> O <sub>18</sub> P <sub>6</sub>	-
EDTA	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-
Calgon	polymeric sodium hexametaphosphate, (MW~1500) ; (NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	Calgon Co., France
Aqua-Mag	Liner chains of a polymeric polyphosphate ; Na <sub>56</sub> H <sub>3</sub> P <sub>57</sub> O <sub>147</sub>	Kjell Co., USA
Dequest 2060	polyphosphate	Monsanto Co., USA
Cynamer P-70	Acrylic polyelectrolyte	Cyanamid Co., USA
Belgard EV	Carboxylic acid based polymer	BWA Water Additives, USA
Permatreat 191	organophosphonate	ONDEO Nalco Company, USA

제제의 역할을 충분히 수행한다. 하지만 인 성분을 함유하고 있으므로 유출되는 인 농도를 제한하는 경우에는 사용이 어렵다. Flocon 100의 경우는 polyacrylic acid polymer로서 인을 제공하지 않으므로 장점이 존재하나 pH가 낮은 조건이나 수중의 iron 농도가 높은 경우에는 성능 저하가 일어나는 단점이 존재한다.

이와 같은 상용화된 스케일 억제제를 사용한 스케일 제어 효과에 대한 연구들<sup>7-10,12)</sup>이 국외에서는 여러 조건에서 많이 진행되어 왔다. 하지만 해수를 이용한 연구는 한정되어 있고 다양한 스케일 억제제를 비교한 경우 역시 드물다. 국내에서도 관망에 형성된 스케일에 대한 연구가 주를 이루어져 왔을 뿐 무기질 이온농도 및 유기물과 같은 기타 영향인자가 다른 우리나라 해수를 사용한 RO공정에서 스케일 억제제에 대한 연구는 부족한 편이다.

본 연구에서는 SWRO에 적용되는 SHMP와 고분자 형태의 스케일 억제제 두 가지를 선택하여 무기질 스케일의 제어능을 비교 분석하고 스케일 억제제의 효과를 정량적으로 확인하고자 한다. 또한 스케일 억제제의 특성을 파악하여 스케일 억제제를 효과적으로 적용하는 방법을 강구하고자 한다.

## 2. 연구 방법

### 2.1. 모델해수 제조

모델해수 제조시 기본적으로 Standard Method 8.11<sup>17)</sup>에 제시된 방법을 따랐으며, 변경 시에는 Schippers<sup>11)</sup>, Benjamin<sup>18)</sup>, Stumm<sup>19)</sup>을 참고하여 양이온과 음이온의 전하농도를 맞추었다. CaCO<sub>3</sub> 스케일만 형성되도록 모사되었으며, NaF와 SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 등과 같은 미량 성분을 제외한 후 해수 성분과 유사한 이온 농도를 맞추어 실험하였다. 농축수는 해수담

수용 역삼투막에서 일반적으로 사용하는 제거율인 99.6%를 가정하여 제조되었다. 기타 다른 실험 방법은 강남옥 외와 동일하다.<sup>20)</sup> RO 시스템 내에서 이온 농도가 농축되는 정도는 농축계수로 표현할 수 있으며, 유입수에서의 농도와 농축수에서의 농도비로 표기된다. Table 2는 농축 계수에 따른 실험 원수의 구성을 표기하였다.

### 2.2. 스케일 억제제의 종류 및 주입 농도

실험에 사용된 스케일 억제제는 화학적 성분이 서로 다른 SHMP, Spectra Guard (SG), Flocon 150 N (FC)이다(Table 3). 스케일 억제제의 표준 용액을 각각 1,000 ppm으로 제조한 후, 실제 SWRO공정에서 사용되고 있는 농도를 고농도 값으로 하고 blank를 포함한 6개의 주입농도 범위를 설정하여 표준 용액을 희석하여 실험을 진행하였다.

### 2.3. CaCO<sub>3</sub> 스케일 제어 실험

강남옥 외<sup>20)</sup> 연구의 CaCO<sub>3</sub> 스케일 형성 실험에서 농축계수가 높은 CF 5, 2.5, 1.43, 1 순으로 빠른 탁도 증가를 나타남을 확인하였고 이번 실험에서는 동일한 농축계수의 원수를 이용하며 스케일 억제제 효과를 분석하였다. 스케일 억제제는 SG를 사용하였다. 실험은 jar-tester를 사용하였으며 1 L 비커 6개씩을 1세트로 구성하여 진행되었다. 세트 별로 비커 마다 억제제의 농도를 다르게 하여 주입하여 농축계수에 따른 스케일 억제제의 적정 주입량을 산정하였다. 공정에서의 스케일 억제제 첨가 위치를 고려하여 실험이 시작됨과 동시에 억제제를 주입하였다. 약 250 rpm으로 교반하면서 주기적으로 탁도, pH, 전기전도도, 온도를 분석하였으며 결과의 타당성을 위해 두 번 반복 실험을 하였다. 실험에 대한 온도 영향을 고려하여 적정 온도인 20℃ ± 3을 겨울철에도 유지되도록 주의하여 실험하였다. 시료 채취량은 50 mL이었으며, 실험의 일관성을 유지하기 위해 질량이 변

Table 2. Concentrations of compounds of simulated seawater for various concentration factors<sup>20)</sup>

CF		0	1.43	2.5	5
compounds	unit				
KCl	mg/L	750.0	1082.3	1893.9	3787.9
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	mg/L	1450.0	2959.2	5178.6	10357.1
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	mg/L	11000.0	16035.0	28061.2	56122.5
NaCl	mg/L	25000.0	32467.5	63131.3	126262.6
NaHCO <sub>3</sub>	mg/L	270.0	387.7	678.4	1356.8
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	395.3	564.0	985.9	1970.2
TDS	mg/L	32266.2	60747.3	83933.6	167867.2
ionic strength	mol/L	0.6	1.2	1.635	3.271
Conductivity	uS/cm	22586.3	42523.1	58753.5	117507.0

Table 3. Types and properties of anti-scalants

Inhibitor	Chemical composition	Suggested dose (mg/L)	Density	Form	Company
SHMP	Na <sub>6</sub> O <sub>18</sub> P <sub>6</sub>	20	2.48	White Powder	
Spectra Guard	Poly Acrylate	2 ~ 6	1.03 - 1.07	Liquid	PWT Inc. (California, USA)
Flocon 150 N	Poly carboxylic acid	2	1.10 - 1.30	Liquid	BWA <sup>TM</sup> water additives (Atlanta, USA)

하지 않도록 채취한 시료를 분석완료 후 다시 비커에 주입하였다.

**2.4. 스케일 억제제의 비교 실험**

서로 다른 특성을 가지는 스케일 억제제를 사용하여 무기질 스케일의 제어능을 비교 분석하였다. CF 2.5의 동일한 농축계수에서 스케일 억제제를 각각 이용하여 3개 세트의 실험을 진행하였다. 실험 초기에는 제조사별로 제시한 농도를 기준으로 하여 주입농도를 산정하였으며, 실험을 반복하면서 저농도로 주입량을 바꿔주었다. SHMP는 실제 해수 담수화 공정에서 일반적으로 20 mg/L를 주입하고 있다.<sup>1)</sup> 반면 PWT Inc의 Spectra Guard (SG)는 2~6 mg/L, BWATM의 Flocon 150N (FC)은 2 mg/L를 적정 주입 농도로 제시하고 있다. 비교실험 역시 jar-tester를 사용하여 진행되었으며, 자세한 실험 방법은 2.3.절과 동일하다.

**2.5. RO fouling test**

RO 여과시 jar-test와 같이 억제제 주입에 의해 스케일이 제어되는지 그리고 스케일 억제제 주입이 막여과에 미치는 영향을 파악하기 위하여 농축계수 1.43에 해당하는 실험원수를 제조하여 실험실 규모의 RO fouling test를 하였다. 농축계수 1.43인 원수에 대해 스케일 억제제를 투입하지 않은 경우와 투입한 경우에 대해 RO 여과 실험을 수행하였다. 실험실 규모 시스템 여건에 맞추어 사용된 펌프가 허용할 수 있는 삼투압의 범위를 고려하여 농축계수 1.43을 선택하였다. 실험에 사용된 억제제는 SG이다. 실험에 대한 자세한 사항은 기존실험과 동일하며<sup>20)</sup> Fig. 2는 시스템의 모식도를 나타낸 것이다. 스케일 억제제의 주입 농도는 앞서

실험한 2.3.절에서 제어능 실험 결과를 토대로 산정하였다.

각 실험별로 사용된 농축계수를 다음 Table 4에 정리하였다. 스케일 제어 효과를 알아보기 위한 실험에서는 세 가지 농축계수로 모델 해수를 제조하였다. 억제제의 적정 양을 적용한 실험실 규모의 RO system 실험에서는 실험 결과를 토대로 농축계수 1.43의 모델원수를 사용하였다. 스케일 억제제 간 제어능 비교에 대한 실험은 농축계수가 2.5일 때의 해수성상을 모사하였으며, 이는 CF 1.43에서보다 CF 2.5일 때 제어되는 정도의 비교가 용이하기 때문이었다.

**2.6. Analytical methods**

실험을 진행하면서 주기적으로 원수조의 탁도, pH, 전기전도도, 온도, TDS를 분석하였다. pH 및 전기전도도의 분석은 ORION 5 STAR (Thermo scientific, USA)를 이용하였다. 측정 전 pH는 pH 4, 7, 10 (Orion 910104, Thermo, USA), 그리고 전기전도도는 12.9 ms/cm (Orion 011006, Thermo, USA), 1413 ms/cm (Orion 011007, Thermo, USA)인 buffer solution으로 보정 후에 사용하였다. 탁도는 HACH사의 2100N TURBIDIMETER가 사용되었으며, TDS는 Standard Method 2540C<sup>17)</sup>에 제시된 방법을 따라 분석하였다.

스케일 억제제의 특성 파악을 위해 FT-IR spectrometer (Nicolet 6700, Thermo Scientific, USA)을 이용하여 성분 분석을 실시하였다. 측정된 결과에 대한 분석은 Thermo Scientific사에서 제공한 OMNIC program (Sincro, Korea)을 사용하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. pH와 CaCO<sub>3</sub> 스케일 형성의 상호관계**

CaCO<sub>3</sub> 스케일의 형성에 관여하는 음이온은 탄산이온(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)이다. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>이온의 상대적인 존재비는 pH에 민감하며 pH 7에서 증가하기 시작하여 pH 12 이상에서 거의 100%가 된다 (Fig. 3). 따라서 CaCO<sub>3</sub> 스케일은 pH가 7 이상 되는 조건에서 용해도 이상의 calcium 이온이 존재할 때 형성될 수 있다. 이는 RO여과시 칼슘농도가 600 mg/L이더라도 pH가 6이면 CaCO<sub>3</sub> 스케일 형성을 억제하는 전처리가 필요 없다고 제시한 김<sup>6)</sup>의 연구내용과도 일치한다. 해수조건에서의 탄산이온 간의 상대적인 비율을 산정함에 있어 해수의 높은 이온농도로 말미암은 이온 간의 강한 상호작용을 고려해야 한다. 따라서 상대적으로 희석된 용액(dilute solution)인 담

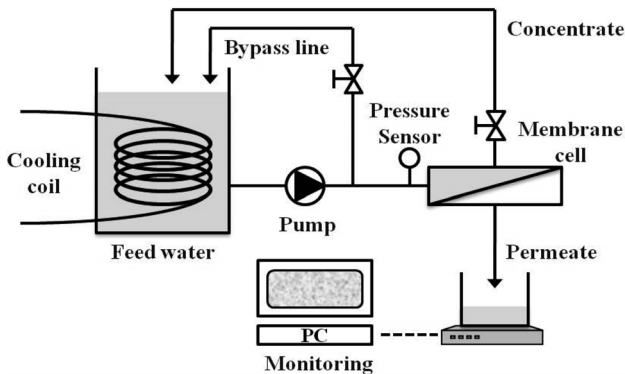


Fig. 2. Schematic diagram of a lab-scale RO system.

Table 4. Experimental matrix for divers concentration factors and anti-scalant

	CF	0	1.43	2.5	5
Scale formation (Jar test)	-	✓	✓	✓	✓
Scale inhibition (Jar test)	SG		✓	✓	✓
Scale inhibition (RO system)	SG		✓		
	SHMP			✓	
Determination of optimum doses (Jar test)	SG			✓	
	FC			✓	

수와는 다른 이온화 상수를 사용하여야 한다. 예를 들어, 이온강도가 0.1 m 이하인 경우에는  $H_2CO_3$ 가  $HCO_3^-$ 로 이온화되는 과정의 해리상수(dissociation constant)를 10도씨 기준  $10^{-6.35}$ 를 사용하는 반면, 해수의 경우는  $10^{-5.99}$ 값을 이용한다.<sup>19)</sup> 실제 해수에서는  $Na^+$ 이온이나  $Ca^{2+}$ 이온들과 강한 상호작용으로 탄산이온이 자유롭게 존재하지는 않으나 Fig. 3은 높은 pH 조건인 경우에만 탄산이온이 생성되고 따라서  $CaCO_3$  칼슘 스케일이 형성된다는 것을 도식적으로 나타내어 준다.

해수 조건에서 스케일 형성에 필요한 calcium이온농도와 pH 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 10°C일 때 해수 내 총탄산이온 농도가 0.0023 M임을<sup>19)</sup> 이용하여 본 연구에서 사용하는 농축계수별 원수 조건에서의 예비처리 필요성을 파악하고자 하였다. 실선은 Calcite인 탄산칼슘과 평형을 이루는 조건을 나타낸 것이고, 본 연구에 사용된 칼슘이온농도와 pH 값은 표식자로 표시하였다.<sup>6,18,19,21)</sup> 탄산칼슘의 용해도나 평형상수는 해수의 높은 이온농도에 따른 이온강도의 영향으로 담수조건의 값과 상당한 차이가 있으므로 해수조건에서 사용하는 값을 이용하였다. 실험 원수는 농축계수에 따른 칼슘이온 농도와 스케일 형성이 확실한 40시간 이후의 pH

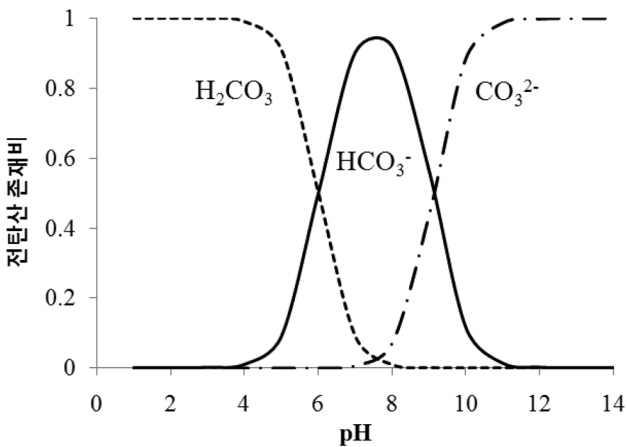


Fig. 3. Fractions of each ion in carbonate system according to pH.<sup>17-19)</sup>

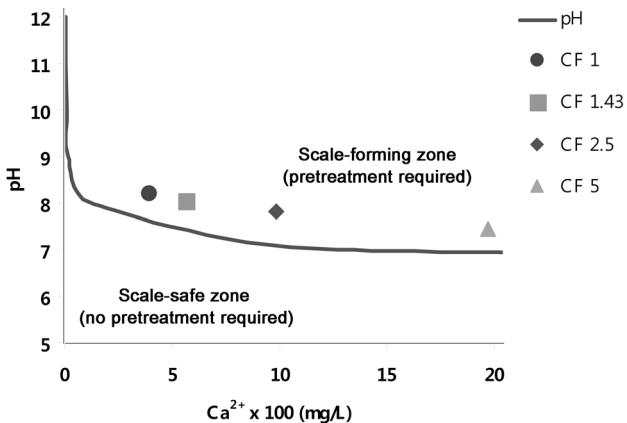


Fig. 4.  $CaCO_3$  scale formation according to calcium ion concentration and pH.<sup>6,18,19,21)</sup>

값들을 평균 내어 나타내었다. Fig. 4에 의하면 실험에 사용된 모든 농축수가 예비처리가 필요한 스케일 zone 안에서 존재하였다. 실험이 진행되는 동안 실험원수 모두 약 pH 7.4~8.5 범위 안에 있었으며 이는  $CO_3^{2-}$ 가 급격히 생성되기 시작하는 범위이다. 또한 Fig. 4로부터 농축계수가 증가함에 따라 pH가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 스케일 억제제 효과 분석

상용화된 스케일 억제제 중 하나인 SG를 선택하여 서로 다른 농축계수에서의 스케일 제어 정도를 분석하였다. 농축계수 1.43, 2.5, 5를 가정한 모델 해수에 SG를 1 mg/L씩 첨가하였다. 스케일 억제 효과는 탁도와 전기전도도를 이용하

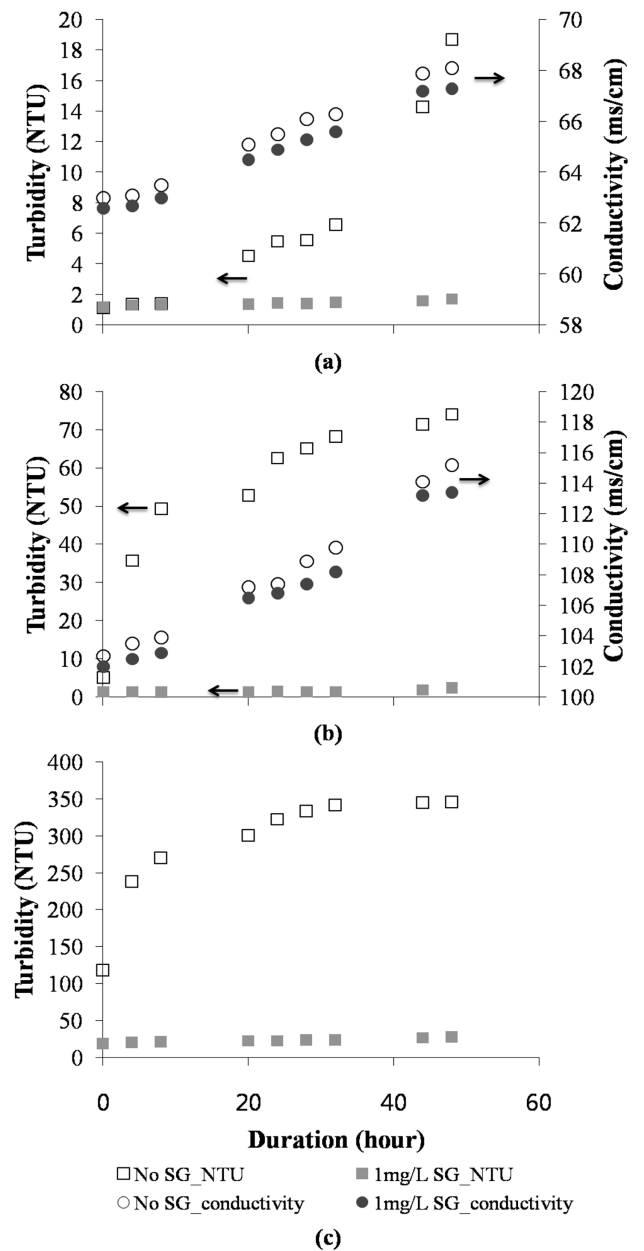


Fig. 5. Effect of  $CaCO_3$  scale inhibition. (a) CF 1.43, (b) CF 2.5, (c) CF 5.

여 관찰하였다(Fig. 5). 각각의 농축계수에 대하여 탁도 결과를 비교하였을 때, 원수와 대조하여 모든 실험에서 억제제 투여가 스케일 형성을 제어하는 효과를 나타내었다. CF 1.43 과 CF 2.5의 원수는 스케일 억제제 주입량 1 mg/L에서 확실한 제어를 보였다. CF 5 원수의 경우는 스케일 억제제 사용 시 탁도가 약 10배 정도 낮게 유지되는 효과가 있었지만, 미량의 탁도가 지속적으로 존재하였으며 시간이 지남에 따라 아주 서서히 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 CF 5인 원수의 경우 SG를 사용했을 때 1 mg/L 보다 더 많은 양의 스케일 억제제를 주입하여야 스케일을 효과적으로 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

본 실험은 탄산칼슘스케일을 모사하는 모델해수를 사용하였으므로 원핵물질(seed)이나 다른 무기이온이 존재하는 실제해수에서의 스케일억제제 효과를 직접적으로 평가하기는 어렵다. Fig. 5는 스케일억제제 주입여부에 따라 원수의 탁도가 극명하게 구분되어 스케일억제제가 가지는 제어능력 유무를 명확하게 보여준다.

실험 중 CF 1.43, 2.5의 전기전도도는 스케일 억제제를 주입한 경우와 주입하지 않은 경우 모두 증가 경향을 나타냈다. 두 값은 약간의 차이를 보이는데, 주입한 경우가 주입하지 않은 경우보다 낮은 전기전도도 값을 보였다. CF 5의 전기전도도 데이터는 실험실에서 보유하고 있는 전기전도도의 최대 측정값보다 커서 분석하지 못하였지만, CF 1.43, 2.5와 유사한 경향을 보일 것으로 판단된다.

기존 연구에 따르면, CaCO<sub>3</sub> 스케일 형성 실험에서 탁도는 농축계수가 높은 순서인 CF 1, 2.5, 1.43, 5 순으로 높은 증가를 보였다. 농축계수가 증가함에 따른 탁도 증가 현상은 형성된 스케일의 양이 많음을 나타낼 뿐 아니라 스케일이 형성되어 탁도 농도가 높아지는 데 걸리는 시간이 짧다는 것도 나타내었다<sup>20)</sup>. 이와 같은 결과는 농축계수마다 주입되어야 하는 스케일 억제제의 양이 다를 수 있음을 의미한다. 스케일 억제제(SG)를 주입 한 후 24시간이 지났을 때, 스케일 억제제 효과를 파악하기 위해 주입량에 따른 탁도 감소 결과를 파악하였다(Fig. 6). SG의 제조사인 BWATM water additives 사에서 일반적으로 공정에서 이용되는 주입량은 2~6 mg/L라고 제시한바 있었으나 그보다 작은 0.3 mg/L (CF 1.43 기준)을 주입하여도 스케일이 제어되고 있음을 확인하였다. CF 1.43은 스케일 생성량이 미량이기 때문에 감소 확인하기가 어려운 듯 보이지만, CF 2.5와 CF 5는 주입량이 증가함에 따라 탁도가 감소하는 것을 명확하게 확인할 수 있었다. 스케일을 억제하는데 필요한 적정주입량은 본 실험의 한계치인 농축 계수 5까지는 농축 계수와 거의 선형적으로 비례하였다. 이는 주입량에 따라 억제되는 정도가 다르며, 스케일 생성을 억제하기 위해서는 농축율에 따른 원수를 파악하여 적정 양을 주입해야 함을 나타낸다. RO공정의 경우 Vessel의 후단으로 갈수록 농축율이 높아지므로 가장 농축이 많이 된 지점에서도 스케일이 형성되지 않도록 주입량을 결정해야 한다.

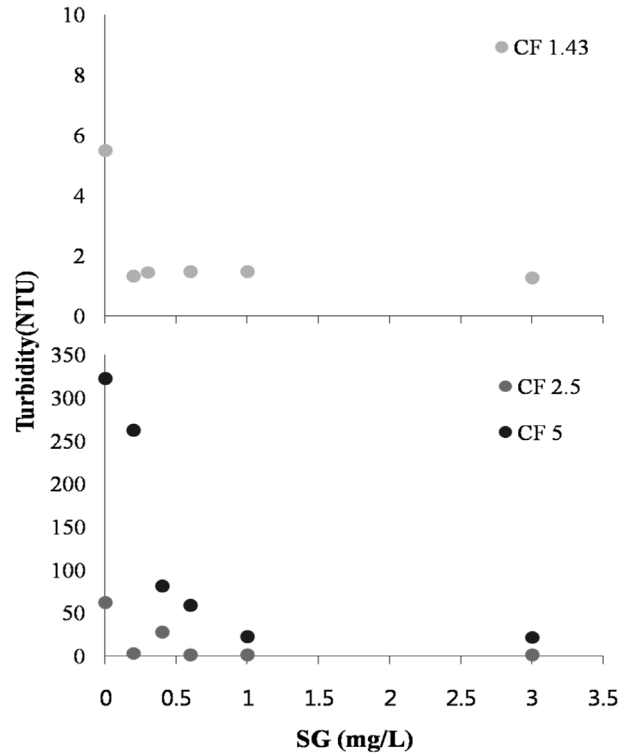


Fig. 6. Effect of scale inhibition using Spectra Guard (SG) 24 hr of operation.

### 3.3. RO 시스템에서의 억제제 효과분석

Jar-test를 통해 확인한 스케일의 형성과 억제제를 사용한 제어가 실제 역삼투막 시스템에서도 유사한 결과를 보이는지 확인하기 위해 농축계수 1.43에 해당하는 실험 원수를 제조하여 실험실 규모로 RO fouling test를 하였다. 농축계수 1.43에 해당하는 원수와 이때의 적정 주입량인 0.3 mg/L의 스케일 억제제(SG)를 주입하여 비교 실험을 수행하였다. 일반적으로 해수담수화 공정에서 역삼투막로 들어오기 이전에 스케일 억제제를 첨가한 후에 유입수가 역삼투막로 공급된다. 이와 유사하게 실험하기 위해 원수와 함께 스케일 억제제를 첨가하여 약간의 교반 후 시스템을 운전하였다. Fig. 7의 플럭스 결과를 살펴보면 CF 1.43의 원수를 역

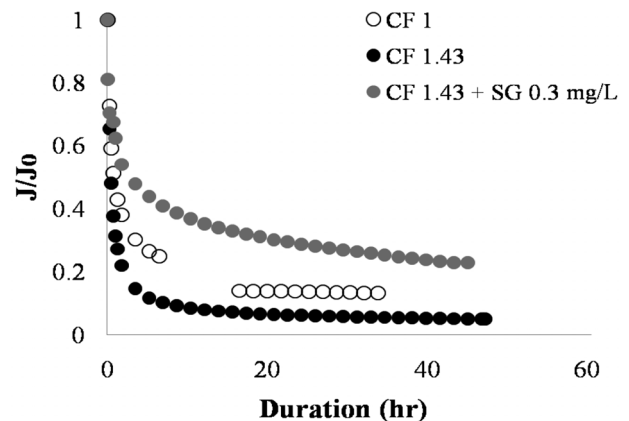


Fig. 7. The flux declines of RO with or without Spectra Guard.

삼투막 시스템에 유입하였을 때 시간이 지남에 따라 플럭스가 급격히 저하함을 볼 수 있다. 반면 CF 1.43 원수에 스케일 억제제를 주입한 경우에는 농축하지 않은 모델원수 (CF 1 원수)를 적용한 결과보다도 플럭스가 향상되었다. 이는 역삼투막 시스템에서도 jar-test와 마찬가지로 스케일을 제어하는데 억제제가 효과가 있음을 나타낸다. Jar-test 실험에서는 0.3 mg/L를 주입하였을 때 약 50시간의 장기간 운전 시 탁도가 거의 높아지지 않았다. RO fouling test에서는 약 48시간 운전하는 동안 스케일이 제어 되고는 있으나 플럭스는 조금씩 저하하였다. 해수를 사용한 역삼투막 담수화 공정에서 CaCO<sub>3</sub> 스케일에 의한 막오염을 나타내는 지수인 S&DSI index로 값을 구해보면 CF 1.43에서는 1 이하의 값을 나타내어 스케일 형성이 유리한 조건이 아니다. 하지만 오랜 시간 동일한 농도에 노출 되었을 때, 미량의 탁도 물질이 생성되며 이는 CaCO<sub>3</sub> 스케일임을 XRD spectra로 분석하여 Fig. 8과 같이 확인할 수 있었다. 역삼투막 시스템에서는 jar-test와는 달리 여러 변수들이 존재할 수 있다. 그렇기 때문에 긴 시간 간격으로 스케일 억제제를 주입할 경우에는 jar-test 실험에서 나온 적정 주입량의 결과 보다 좀 더 많은 양을 첨가해야 지속적인 제어 효과를 나타낼 수 있다고 판단된다.

### 3.4. 억제제 종류별 적정 주입량 결정

원수 농도에 따라 스케일 억제제가 효과를 나타내는 적정 주입량이 존재함을 확인하였다. 상용화되어 있는 화학적 조성이 다른 세 가지 스케일 억제제를 선택하여 억제 효과가 나타나는 적정 주입량을 파악하는 실험을 수행하였다. Jar-test를 이용한 이번 실험의 원수는 CF 2.5의 모델해수를 사용하였는데, 이는 스케일이 제어되는 차이를 눈에 띄게 구분하고자 선택하였으며 실제로 회수율을 높게 유지하는 경우에는 이와 같은 CF 2.5의 농축계수로 운전하기도 한다.<sup>2)</sup> Fig. 9는 각 스케일 억제제 주입 시 시간에 따른 탁도 변화에 대한 결과를 나타낸 것이다. 농축계수 2.5에 해당하는 동일한 원수 조건에서 각 스케일 억제제의 적정 주입량은 SG

는 0.6 mg/L, SHMP 0.4 mg/L, FC 3 mg/L로 억제제별 적정 주입량이 다르게 나타났다. SHMP를 이용한 경우가 적정 주입량이 가장 작았다. 하지만, 이와 같은 결과를 통해 다른 스케일 억제제보다 SHMP가 제거능이 좋다는 결론을 도출하기에는 어려움이 따른다. 세 종류의 스케일 억제제가 점성, 비중을 비롯하여 존재하는 형태와 성분이 달라서 상대적인 비교가 어렵기 때문이다. 결과를 통해 또 하나 알 수 있었던 점은, 억제제의 종류별로 스케일이 억제되는 형태가 다르다는 것이다. SG는 비교적 빠른 시간에 억제 효능

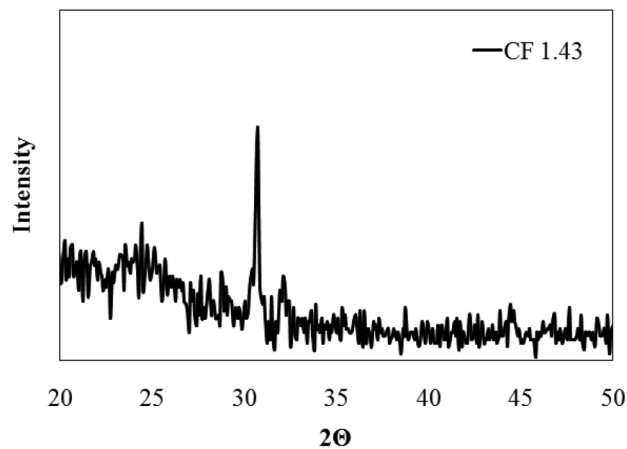


Fig. 8. XRD spectra of the RO membrane surface fouled with CaCO<sub>3</sub>.

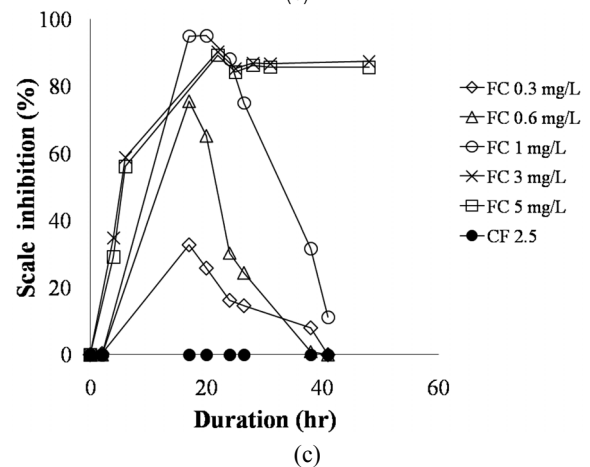
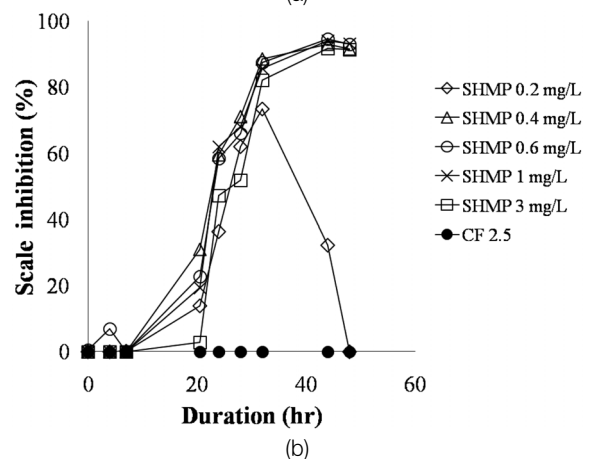
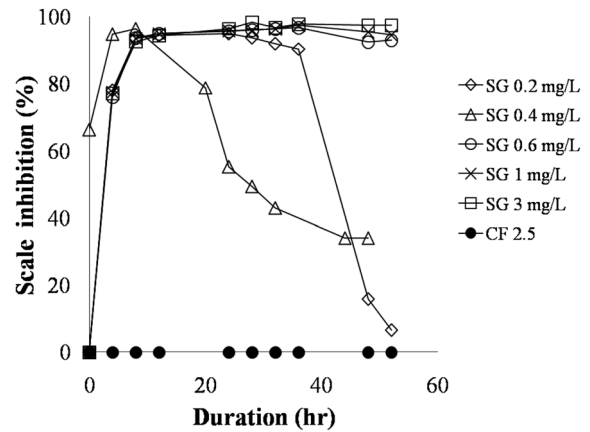
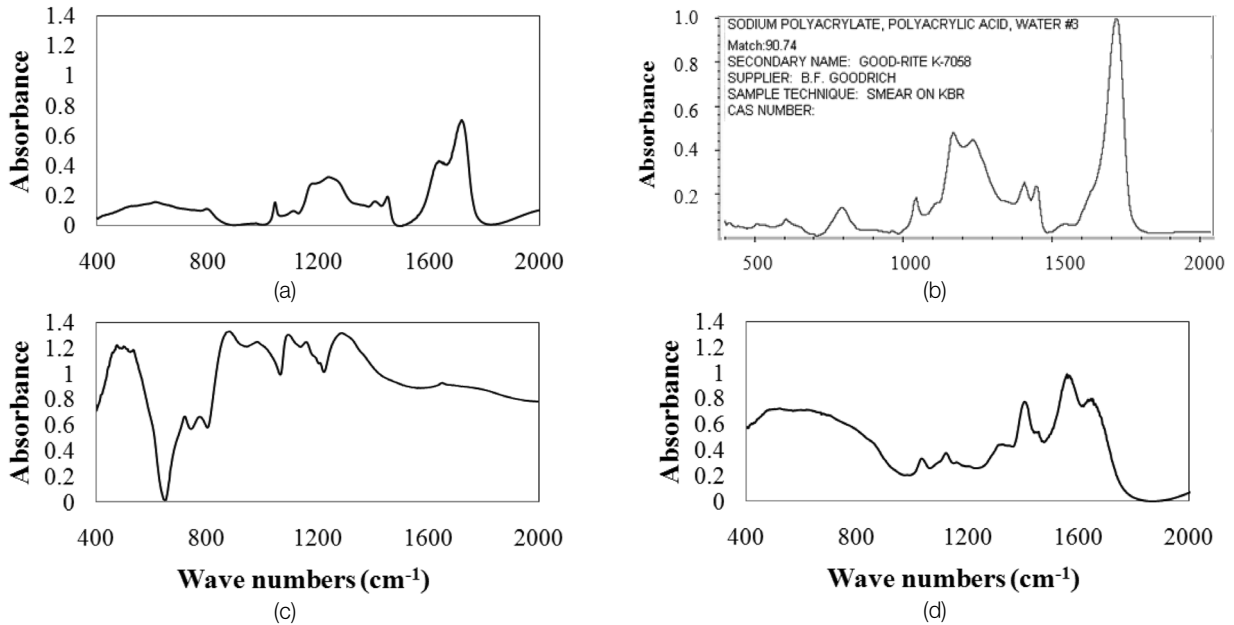


Fig. 9. Degree of scale inhibition at different antiscalant concentration. (a) SG, (b) SHMP and (c) FC.

**Table 5.** Results of matched composition of each antiscalant from FT-IR analysis

Anti-scalant	Matched composition	Match ratio, %
SG	Sodium polyacrylate, polyacrylic acid, water	90.74
SHMP	Hexametaphosphate (polyphosphate); sodium	84.55
FC	Poly (acrylamide), carboxyl modified, high carboxyl content	68.89



**Fig. 10.** Analyses of FT-IR spectrometer. (a) SG, (b) search result of SG from reference, (c) SHMP, (d) FC.

이 나타나며, 0.2와 0.4 mg/L을 주입하였을 때도 40시간 동안은 억제효율을 보이다가 그 이후에 스케일이 형성됨을 보였다. SHMP의 경우 초반에는 억제 효율을 보이지 않다가 약 20시간이 지난 이후부터 급격히 효율이 증가함을 나타냈다. FC은 1 mg/L 이하를 주입했을 때 초반에는 억제되는 것처럼 보이는 듯하지만 20시간이 지난 후부터는 효율이 급격히 떨어졌다. 다른 억제제보다 많은 양인 3 mg/L 이상을 주입하였을 때 오랜 시간 지속적인 억제 효율을 보이는 것을 확인하였다. 스케일 억제제를 구성하는 성분이 스케일과 반응되는 정도가 빠르고 느림에 따라 나타나는 차이로 인한 결과라고 판단된다.

**3.5. 스케일 억제제의 조성 및 특성 분석**

스케일 억제제마다 어떤 특성을 지니고 있기에 억제 반응과 적정 주입량에 차이를 보이는지 정성적으로 확인하기 위해 억제제의 성분 분석을 하였다. 각각의 스케일 억제제가 어떠한 기능기로 이루어져 있는지 알기 위해 FT-IR spectrometer 분석을 실시하였다(Fig. 9). SHMP의 경우에는 분자식을 통해 기능기에 대해 쉽게 찾아 볼 수 있지만, 다양한 peak들이 존재하는 것으로 보아 서로 다른 구조들이 섞여 있음을 추론할 수 있었다. spectrum intensity가 높은 peak들의 기능기를 살펴보니 SHMP는 C-O bond, SG는 C=O bond, Flocon 150 N은 C=C bond가 존재하고 있었다. SG와 FC의 경우 성분에 대해 구체적으로 알려진 바가 없다. FT-IR 분

석 결과 스케일 억제제별로 저마다 다른 spectrum을 가지고 있었다. 또한 다양한 peak들이 존재하는 것으로 보아 서로 다른 구조들이 섞여 있음을 추론할 수 있다. FT-IR 분석 프로그램인 OMNIC program을 사용하여 측정된 data와 일치하는 물질을 검색해 보았더니, Table 5와 같은 결과가 나왔으며, 그 예시를 Fig. 10에 나타내었다. peak가 완벽히 일치하는 것은 아니지만, 분석 program이 주요하게 생각하는 peak들과 spectrum intensity의 모습이 유사하였다. 이는 실제 제품 사양에 제시된 바 있는 주성분과 대부분이 일치하였으며, 유사율 약 69%의 FC을 제외하고는 높은 match 정도를 보였다. FC의 경우 상당히 다양한 물질이 혼합된 용액임을 확인할 수 있었다. 실험에 사용된 스케일 억제제가 나타내는 각각의 다른 반응기는 반응기별로 calcium을 킬레이팅 반응할 때 반응의 속도와 킬레이팅할 수 있는 양에 차이를 보이는 것으로 판단된다.

**4. 결론**

최근 무기질 막오염을 제어하기 위하여 다양한 형태의 스케일 억제제들이 개발되어 사용되고 있다. 연구에 활용된 스케일 억제제는 각 억제제별 제조사에서 제시하는 주입하는 농도가 다르다. 동일한 원수 조건에서 서로 다른 고분자 형태의 스케일 억제제에 의한 스케일 제어 효과를 평가 하였



다. CaCO<sub>3</sub> 용해도 식에 근거하여 calcium의 pH에 따른 스케일 형성 그래프에 따르면 연구에 사용된 모델해수에서 스케일이 형성 가능하다는 것을 확인할 수 있었으며, XRD 분석을 통해 CaCO<sub>3</sub> 스케일이 형성되었음을 확인하였다. CF 1.43과 같이 회수율이 낮은 경우에도 여과막이 원수에 장시간 노출될 경우 막표면에서 스케일이 형성될 수 있음을 보였다. 스케일 억제제를 주입하였을 때, 농축 계수에 따라 제어가 지속되는 시간과 주입되는 양에 차이가 있음을 확인하였다. 즉 농축 계수에 따라 스케일 억제제의 적정 주입량이 존재함으로 사전실험을 통해 최적주입량을 산정하여 공정에 적용되어야 한다. 실험실 규모의 RO system에서 CF 1.43에 대하여 적용해 본 결과, 스케일 억제제 주입하였을 때 flux의 저감이 완화되었다. 동일한 CF 2.5의 원수에 대한 적정주입량은 SG, SHMP 및 FC의 경우 각각 0.6 mg/L, 0.4 mg/L, 3 mg/L로 달랐으며, 억제제의 종류별로 시간에 따라 스케일이 억제되는 제어율에 차이를 보였다. 실험에 사용된 스케일 억제제는 각각 반응기가 다른 특성을 보여주었다. 이는 반응기별로 calcium을 킬레이팅 반응할 때 반응의 속도와 킬레이팅할 수 있는 양에 차이를 보이는 것으로 판단된다. 따라서 시스템에 적용 전 운전 목적에 맞는 스케일 억제제와 주입량의 선별이 요구된다.

KSEE

### 참고문헌

1. 한국막학회, “막분리 응용,” 자우아카데미, 서울, 191~289 (1996).
2. Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T. and Melin, T., “State-of-the-art of reverse osmosis desalination,” *Desalination*, **216**(1-3), 176(2007).
3. Huiting, H., Kappelhof, J. W. N. M. and Bosklopper, Th. G. J., “Operation of NF/RO plants: from reactive to proactive,” *Desalination*, **139**(1-3), 183~189(2001).
4. Tzotzi, Ch., Pahiadaki, T., Yiantsios, S. G., Karabelas, A. J. and Andritsos, N., “A study of CaCO<sub>3</sub> scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes,” *J. Membr. Sci.*, **296**(1-2), 171~184(2007).
5. Gabelich, C. J., Yun, T. I., Coffey, B. M. and Suffet, I. H., “Effects of aluminum sulfate and ferric chloride coagulant residuals on polyamide membrane performance,” *Desalination*, **150**, 15~30(2002).
6. 김충환, “바닷물로 먹는물을 만드는 방법. 역삼투법 해수담수화,” 아카데미서적, 서울, 94~121(2000).
7. Hasson, D., Semiat, R., Bramson, D., Busch, M. and Bracha Limoni-Relis, B., “Suppression of CaCO<sub>3</sub> scale deposition by anti-scalants,” *Desalination*, **118**(1-3), 285~296(1998).
8. Al-Shammiri, M., Safar, M. and Al-Dawas M., “Evaluation of two different antiscalants in real operation at the Doha research plant,” *Desalination*, **128**(1), 1~16(2000).
9. Li, H.Y., Ma, W., Wang, L., Liu, R., Wei, L. S. and Wang, Q., “Inhibition of calcium and magnesium-containing scale by a new antiscalant polymer in laboratory tests and a field trial,” *Desalination*, **196**(1-3), 237~247(2006).
10. Li, H., Liu, W. and Qi, X., “Evaluation of a novel CaSO<sub>4</sub> scale inhibitor for a reverse osmosis system,” *Desalination*, **214**(1-3), 193~199(2007).
11. Schippers, J. C., “4-Day Advanced Course on Fouling and Scaling in Reverse Osmosis,” *Nanofiltration, Ultra and Microfiltration*(2008).
12. Rahardianto, A., Shih, W. Y., Lee, R. W. and Cohen, W., “Diagnostic characterization of gypsum scale formation and control in RO membrane desalination of brackish water,” *J. Membr. Sci.*, **279**(000), 655~668(2006)
13. Tang, Y. M., Yan, W. H., Yin, X. S., Liu, Y., Yin, P. W. and Wang, J. T., “Investigation of CaCO<sub>3</sub> scale inhibition by PAA, ATMP and PAPEMP,” *Desalination*, **228**(1-3), 55~60 (2008).
14. Ning, R. Y. and Netwig, J. P., “Complete elimination of acid injection in reverse osmosis plants,” *Desalination*, **143**(1), 29~34(2002).
15. Taylor, J. S. and Jacobs, E. P., “Reverse Osmosis and Nanofiltration Index,” In *Water Treatment Membrane Processes*. Edited by J. Mallevialle, P. E. Odendaal and M. R. Wiesner, New York, McGraw-Hill(1996).
16. Vrouwenvelder, J. S., Manolarakis, S. A., Veenendaal, H. R. and Van der Kooij, D., “Biofouling potential of chemicals used for scale control in RO and NF membranes,” *Desalination*, **132**(1-3), 1~10(2000).
17. APHA, AWWA. and WEF (American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed. Washington, D.C.: APHA (1998).
18. Benjamin, M. M., “Water chemistry,” Singapore, McGraw Hill, ch 3.7, 150~161(2002).
19. Stumm, W. and Morgan, J. J., “Aquatic Chemistry,” Third Avenue, New York, John Wiley & Sons, 148~157(1996).
20. 강남옥, 최양훈, 이혜주, 이석현, 권지향, “해수담수화 시설의 시스템 구성에 따른 CaCO<sub>3</sub> 스케일 형성능 진단,” 상하수도학회지, **24**(2), 143~455(2010).
21. Benefield, L. D. and Morgan, J. M., “Chemical Precipitation. In *Water quality & Treatment, A Handbook of Community Water Supplies*,” Fifty Edition, New York, McGraw Hill, 10.1~10.13(1999).
22. 조재원, “멤브레인 공학,” 신광문화사, 서울, 17-27(2004).
23. Greenlee, L. F., Lawler, D. F., Freeman, B. D., Benoit Marrot, Philippe Moulinec, “Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today’s challenges,” *Water Res.*, **43**(9), 2317~2348(2009).