

해수담수화 전처리 기술과 향후 도전

장 호 석 · 권 대 은 · 김 정 환[†]

인하대학교 환경공학과

(2015년 8월 15일 접수, 2015년 8월 22일 수정, 2015년 8월 24일 채택)

Seawater Desalination Pretreatments and Future Challenges

Hoseok Jang, Deaeun Kwon, and Jeonghwan Kim[†]

Department of Environmental Engineering, Inha University, Inharo-100, Incheon, Republic of Korea

(Received August 15, 2015, Revised August 22, 2015, Accepted August 24, 2015)

요 약: 최근 해수담수화 기술에 관한 관심이 증가하면서 해수 전처리 기술의 중요성이 날로 증가하고 있다. 해수담수화 기술은 미래 수처리 핵심기술로 자리매김하고 있고 이를 위한 전처리 기술의 올바른 선택과 운영은 향후 해수담수화 기술의 효율향상과 공정 최적화를 위해 중요하게 고려되어야 할 것이다. 해수담수화 전처리 기술의 목적은 주로 해수에 존재하는 입자성 물질, 콜로이드성 물질, 유기물질, 무기물질 그리고 미생물 오염물질 등의 처리를 통해 후단 담수화 기술의 효율성을 향상시키기 위함이나 전처리 기술 대상 처리물질의 범위는 매우 다양하여 맞춤형 전처리 기술의 적절한 적용이 필요하다. 해수담수화에서 올바른 전처리 기술의 적용은 후단 담수화 시설의 높은 처리효율 및 문제점을 최소화시킴과 동시에 해수의 큰 수질변동과 기후적인 그리고 지역적인 영향 등에 즉각적으로 대처할 수 있으므로 전처리 기술의 운영전략은 미래 해수담수화 기술의 성공여부를 결정짓기 위해 매우 중요하게 다루어져야 한다. 또한 최근에 많은 관심을 가지고 있는 해수 미세조류의 번성은 담수화 전처리 기술의 선정에 있어서 잠재적인 장애가 되고 있어 이에 대한 올바른 이해도 반드시 필요하다. 본 총설에서는 해수담수화 전처리 기술에 관한 그동안의 연구동향을 분석하고 해수담수화 전처리 기술의 선택 및 운전 최적화 달성을 위한 향후 도전과제들을 제시하고자 한다.

Abstract: Importance of pretreatment for seawater desalination is growing rapidly. Proper selection of pretreatment is critical for the successful, long-term operation in the seawater desalination plant such as seawater reverse osmosis (SWRO). The purposes of seawater pretreatment are to remove particulate, colloidal materials, organic, inorganic materials, microorganisms and their by-products present in the seawater, and thus to improve the performance of seawater desalination systems. However, pretreatment is most challenging for designing and operating seawater desalination plants because of fluctuations of water qualities, site specifications and wide ranges of target materials present in the seawater to be treated. In addition, it is also becoming evident increasingly that microscopic algae are a major cause of operational problems, for example, membrane fouling which is long-standing problem in SWRO process. Pretreatment strategies prior to the operation of seawater desalination technologies should be even more complicated by algae blooms and release of their harmful by-products in marine environment. This paper reviews the roles of various pretreatment methods in seawater desalination process. Benefits and drawbacks are described, which should be taken into account in future studies on selecting pretreatment for seawater desalination process.

Keywords: Pretreatment, Seawater Reverse Osmosis, Membrane Fouling, Low-pressure driven membranes, Algae Blooms

[†]Corresponding author(e-mail: jeonghwankim@inha.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-4252-6153>)

Table 1. Seawater Quality Characterization for Pretreatment[3]

Parameter	Pretreatment issues and considerations
Turbidity (NTU)	Levels above 0.1 mg/L are indicative of high potential for fouling Spikes above 50 NTU for more than 1 h would require sedimentation or dissolved air flotation (DAF) treatment prior to filtration
Total organic carbon (mg/L)	If below 0.5 mg/L-biofouling is unlikely. Above 2 mg/L-biofouling is very likely
Silt Density Index (SDI)	Source seawater levels consistently below 2 year-around typically indicate that no additional filtration pretreatment is needed. SDI > 4-pretreatment is necessary
Silica (mg/L)	Concentration higher than 20 mg/L may cause accelerated fouling. Analyze for colloidal silica if concentration > 20 mg/L
Chlorine (mg/L)	Concentration higher than 0.01 mg/L would cause RO membrane damage
Temperature (°C)	T ≤ 12°C would cause significant increase in unit enery use. T ≥ 35°C may cause accelerated mineral scaling and biofouling. T ≥ 45°C may cause irreversible RO membrane damage

1. 서 론

해수담수화 기술의 성공적인 적용을 위해서 전처리의 선택은 매우 중요하다. 특히 유기물, 미생물 그리고 콜로이드성 물질들로 인한 해수 수질의 변동성은 올바른 전처리 선택을 매우 어렵게 할 수 있다. 특히 해수가 지나는 높은 염의 농도와 이온강도 그리고 최근에 많은 문제가 되고 있는 조류의 번성 등은 전처리 기술의 효율을 감소시킬 수 있으므로 이들이 전처리에 미치는 영향과 후단 해수역삼투압(SWRO) 기술에 미치는 영향의 평가에 관한 종합적인 연구는 반드시 필요하다 [1]. Elimelech과 Philip의 연구에 따르면 해수담수화 플랜트에서 약 1 kWh/m³ 이상의 에너지가 취수, 전처리 그리고 농축수 방류에 의해 소모되는데 이 중 전처리는 역삼투압 단계에 유입되기 전 에너지가 가장 많이 소모되는 단계로 알려져 있다[2]. 또한 일반적으로 해수의 성상은 해수를 취수하는 형태와 위치에 따라 달라질 수 있기 때문에 이들은 담수화 전처리 기술의 설계에 있어 큰 영향을 미칠 수 있다. 담수화 시설에 대한 전처리 기술의 선택과 구성을 결정하는데 있어서 중요한 변수가 될 수 있는 해수의 일반적인 성상을 Table 1에 나타내었다[3].

해수의 경우 일반적인 pH는 약 7.6에서 8.3 사이 범위에서 존재하나 pH 4 이하 혹은 11 이상에서 SWRO 시스템에 장시간 노출될 경우 막의 손상이 발생할 수 있다. 또한 철과 망간의 경우 각각 환원된 형태로 존재할 시 SWRO 시스템에서 약 2 mg/L까지 처리가 가능하나 산화된 형태로 존재할 때 철의 경우 약 0.05 mg/L 이상, 그리고 망간의 경우 약 0.02 mg/L 이상에서 파울

링 속도가 급격하게 증가할 수 있음이 보고되고 있다 [3]. 일반적으로 해수담수화 시설의 재래식 전처리 기술로서 응집/응결/침전 혹은 단일 혹은 2상 입상여과, 용존공기부상법(Dissolved Air Flotation) 그리고 정밀여과 혹은 한외여과막을 이용한 저압 막여과 기술들이 고려되고 있다. 일반적으로 해수담수화에서 재래식 전처리 기술들이 널리 사용되고 있으나 콜로이드성 그리고 부유입자들에 대해 완벽한 제거가 어렵고 이로 인해 후단 담수화 기술에 수질 그리고 수량측면에서 안정된 유입수의 제공을 힘들게 할 수 있다[4,5]. Fig. 1에서 보는 바와 같이 각각의 단위기술들을 적용한 전처리 공정 조합은 응집/응결/침전 그리고 DAF 기술의 경우 1차 전처리 그리고 입상메디아 여과, 중력식여과 혹은 저압막 기술의 경우 2차 전처리로 분류되기도 한다[4]. 해수를 지하에서 취수를 하는 경우 상대적으로 오염도가 낮아 침전과 DAF 기술은 적용하지 않고 in-line 응집을 포함한 저압 멤브레인 기술이나 전처리 없이 카트리지 여과를 거쳐 역삼투압막으로 처리할 수 있다.

2. 재래식 전처리 기술

응집기술은 해수담수화 재래식 전처리 공정에서 탁도의 제거와 유기물 일부를 제거하기 위해 널리 적용된다. 또한 응집기술은 입상여과기술 등과 같은 후단 전처리 공정의 표면부하율을 감소시키기 위해 적용될 수 있다. 대부분 해수에 존재하는 입자들과 미생물들은 음전하를 지니고 있어 안정화된 상태로 존재하므로 응집과정을 통해 중화시키고 플러화시켜 후단공정에서 효과적으로 제거될 수 있도록 해야 한다. 해수에 존재하

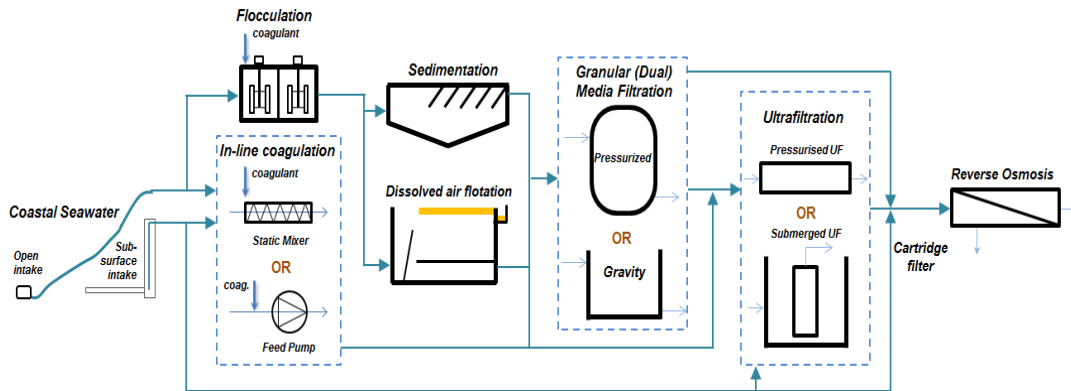


Fig. 1. Pretreatment processes for SWRO[5].

는 무기입자들은 전기이중층압착으로부터 상대적으로 불안정하여 입자들이 쉽게 응집이 될 수 있다[6]. 일반적으로 적용되는 응집제는 황산철 그리고 염화철과 같은 철염들이 주를 이루고 있다. 해수 전처리로서 알루미늄계열의 응집제들은 많이 사용되지 않는데 그 이유는 알루미늄의 상대적으로 높은 용해도로 후단 역삼투압 계열에서 Aluminum silicate와 같은 무기 파울링을 유발할 수 있기 때문이다[3,4]. 반면, 염화철의 경우 광범위한 pH 범위에서 용해도가 상대적으로 낮고 이로 인해 잔류된 용존철의 농도가 낮아 후단처리 스케일 형성 문제를 감소시킬 수 있다. 응집으로 인해 생성된 플러크들은 중력식 침전을 통해 제거가 되는데 일반적으로 유입수의 일일평균 탁도가 약 30 NTU 이상일 때 입상 매디아여과와 저압 멤브레인 기술의 고형물 부하를 감소시키기 위해 적용을 한다. 그러나 고탁도의 원수인 경우(약 100 NTU 이상) 높은 침전효율을 위해 경사판 침전조가 요구되는 경우도 있다[3].

응집/침전과정(혹은 용존공기부상법)을 거친 후 single-media, dual-media 혹은 mixed-media를 이용한 직접여과방식은 역삼투압막 시스템 전단 해수여과를 위해 일반적으로 적용되는 기술이다. 일반적으로 해수담수화 전처리로서 모래와 anthracite가 여재로 널리 사용되고 있는데 최적화된 응집조건에서 약 0.2에서 0.5 μm 크기의 입자들은 여과과정을 통해 효과적으로 제거될 수 있다. 그러나 일반적으로 약 10~30 μm 크기를 갖는 조류의 경우 여과과정에서 높은 제거효율을 보이거나 방출되는 조류부산물들의 경우 응집범위에 따라 전처리 여과 단계에서 약 20-60%의 제거효율을 나타낸다[7]. 저속모래여과에서 90% 이상의 높은 조류부산물 제거효율이 보고된 바가 있으나 모래여과를 적용할 경우

해수담수화 시설에서 높은 부지면적이 요구될 수 있으므로 일반적으로 적용하지는 않고 있다. 한편 여과 진행 중 여재를 통과하는 오염물질로 인한 역삼투압막의 손상을 방지하기 위해 역삼투압막 전단에 카트리지가 필터(공극크기 1에서 20 μm)를 적용할 수 있다[8]. 응집/침전/여과기술의 적절한 조합과 운전은 해수의 성상과 지역에 따라 다소 차이가 있을 수 있다. 예를 들어, 앞서 언급한 바와 같이, 다양한 환경적인 영향으로 조류 번성과 조류부산물들은 전처리 공정에도 불구하고 낮은 제거효율로 후단처리에 급격한 오염부하를 가져올 수가 있다. 특히 최근 적조라고 불리는 Harmful algal blooms (HAB)이 해수에서 자주 발생하고 있으며 해수 내에 존재하는 높은 미생물의 양과 그들이 생산하는 다양한 부산물들의 낮은 제거효율로 전처리 기술의 적용에 있어 큰 문제점으로 대두되고 있다[7].

용존공기부상법(DAF)은 미세 공기방울 접촉과 부상을 적용하여 오염물질을 물리적으로 분리하는 공정이다. 해수담수화 기술에서 DAF의 주요 장점은 부유 플랑크톤, 조류, 오일성분, 콜로이드 그리고 미세입자와 유기물들의 제거효율을 향상시킬 수 있다는 점이다. 이와 같은 물질들은 후단처리공정(다층여과, 멤브레인 등)에 파울링 등으로 인한 심각한 운전효율저하를 가져올 수 있어 처리가 반드시 필요하다. 최근 SWRO에서 DAF의 적용은 증가하고 있는데 이는 높은 처리효율과 시스템이 단순하고 경제적이기 때문이다. DAF 기술은 Seawater Reverse Osmosis (SWRO)에서 후단처리공정의 부하를 줄여주기 위해 2000년 초반부터 여과공정 전단에 전처리로서 적용하고 있으며 특히 조류발생 시 조류부산물질의 후단공정 유입을 감소시키는 데 매우 효과적인 것으로 보고되고 있다[1].

Table 2. Application of Membrane Pretreatments

Operation Type	Membrane Type	Pore size (μm)	Area (m^2)	Material	Flux (LMH)	Reference
Submerged	HF	0.01	-	PVDF	47-50	[16]
	HF	0.01	-	PVDF	50-57	[16]
	HF	0.02	30	PA	60	[13]
	HF	0.04	-	PS	17-68	[17]
	HF	0.05	20	PVDF	60, 100	[17]
	SW	0.05	-	PES	> 136	[17]
	HF	0.2	-	PP	17	[17]
	HF	50-150 kDa	35	PES/PVP	57-86	[18]
	HF	100 kDa	52	PVDF	45-60	[19]
Pressurized	HF	0.02	46	PES	59-145	[20]
	HF	0.025	35	PES/PVP	70-100	[20]
	SW	100-150 kDa	-	-	70	[8]
	HF	150 kDa	40	PES/PVP	75-95	[20]

HF; Hollow fiber, SW; Spiral wound

3. 저압 멤브레인 기술

해수담수화 전처리 기술로서 저압 멤브레인 기술의 적용에 관한 관심이 최근 급증하고 있다. 멤브레인 여과는 해수 SWRO 전처리로서 2000년대 초반에 연구가 되었는데 특히 조류번성과 연관된 파울링에 관한 연구가 최근에 많은 관심을 받고 있다[1]. 저압 멤브레인 기술은 적용압력이 약 0.1~2.0 bar 범위로서 일반적으로 정밀여과(MF)와 한외여과(UF) 멤브레인이 이 범주에 속한다. 저압 멤브레인의 경우 공극크기가 약 0.01~0.1 μm 로서 해수에 존재하는 입자성 물질, 콜로이드성 물질, 일부 유기입자들 그리고 미생물들을 효과적으로 제거시킬 수 있다. 저압 멤브레인의 경우 침지식과 가압식으로 모두 적용이 가능한데 해수의 전처리로서 두 시스템의 비교에 관해서는 향후 연구가 더욱 진행될 필요가 있겠으나 일반적으로 멤브레인을 반응기에 직접 침지시켜 흡입압력을 가해 여과를 하는 침지식 멤브레인 기술의 경우 외부로부터 압력을 가하여 여과시키는 교차여과 방식의 가압 멤브레인 기술에 비해 상대적으로 낮은 에너지요구량으로 선호되고 있다. 또한 해수의 미세조류 번성 시 침지식 멤브레인 기술의 경우 흡입압력을 가해 여과를 하는 방식으로 가압식으로 높은 순환속도를 지닌 여과방식에 비해 미세조류의 파괴와 이로 인한 독성물질의 방출을 상대적으로 감소시킬 수 있는 것

로 보고되고 있다[9].

Table 2에 해수담수화 전처리로서 적용되는 저압 멤브레인 기술을 정리하여 나타내었다. SWRO 전처리로서 정밀여과(MF) 혹은 한외여과(UF) 멤브레인 기술의 비교에 관한 연구는 매우 제한적인데, 현재는 MF 혹은 UF 모두 해수담수화 멤브레인 전처리 기술로서 모두 고려가 될 수 있다[10]. 해수담수화에 적용되는 멤브레인 공극크기의 경우 약 0.1에서 0.01 μm 사이에서 매우 다양하게 적용되고 있음을 알 수 있다. MF와 UF해수담수화 전처리 기술 적용의 비교연구에 의하면 UF막의 경우 MF막에 비해 후단 RO막의 교체비용을 더욱 감소시킬 수 있고 상대적으로 높은 제거효율로 인해 선호되는 경향이 있으나[11], 좀 더 면밀한 경제성 분석과 효율평가가 필요하다. Table 2에 제시된 바와 같이 해수담수화 전처리 멤브레인 기술 적용 시 PVDF, PES 등 다양한 재료의 고분자 멤브레인이 사용되고 있으며 적용 플럭스는 해수의 성상에 따라 많은 차이를 보이고 있다.

일반적으로 침지식 MF 시스템의 경우 가압식에 비해 상대적으로 낮은 운전에너지가 요구되는 것으로 알려져 있으나 가압식 여과방식으로 운전을 할 경우 해수 공급펌프로부터 발생하는 수두압력을 사용할 수 있고 침지식 운전에서 에너지요구량의 대부분을 차지하는 공기폭기에 필요한 에너지량을 감소시킬 수 있어 더욱

경제적인 것으로 보고되고 있다[12]. 멤브레인 기술은 운전조건에 따라 파울링 경향이 매우 다르게 나타날 수 있는데, Xu 등의 연구에 의하면 UF를 SWRO 전처리로 적용하였을 시 여과시간이 40분 그리고 역세시간을 30초로 하였을 때 UF 여과효율이 가장 높은 것으로 보고하였다[13]. 한편 Halpern 등의 연구에 따르면 SWRO의 UF 전처리 경우 30분마다 역세척을 60초 적용하였을 때 파울링을 최소화시킬 수 있었고 CIP 세정주기는 30일 이상으로 관찰되었다[14]. 가압식여과에서 여과방식과 역세척 방식도 파울링 속도에 많은 영향을 줄 수 있다. 일반적으로 저압 증공사 멤브레인의 경우 inside-out 과 outside-in으로 모두 운전이 될 수 있는데 공기를 이용해 향상된 역세척 방식을 적용하는 outside-in 운전의 경우 화학세정 기반으로 역세척 방식을 적용하는 inside-out 운전에 비해 파울링 감소효과는 더욱 높은 것으로 알려져 있다[13]. 최근에는 나노여과막(NF)을 해수 전처리로 적용하고자 하는 논의들이 있는데 NF막의 높은 2가 양이온물질의 제거로 후단 RO 공정의 스케일 형성 감소에도 상당한 기여를 할 수 있다[15].

해수담수화 기술의 전처리로서 저압 멤브레인 기술의 적용 시 멤브레인 막힘현상(파울링)은 멤브레인 운전 도중에 발생할 수 있는 필연적인 현상이다. 파울링 현상은 멤브레인 표면에 오염물질의 쌓임과 오염물질로 인한 공극내부의 막힘현상으로 기인되며 파울링이 진행되면 멤브레인 공극을 통한 투과수 흐름에 대한 저항의 시간에 따른 증가로 투과플럭스의 감소 또는 막간압력의 증가를 가져오게 된다. 해수를 대상으로 하는 저압 멤브레인의 파울링 거동에 대한 이해는 높은 염의 농도와 다양한 오염물질의 존재 및 해수 성상의 변화로 매우 복잡하게 진행될 수 있으며 이 부분에 대해서는 여전히 많은 연구가 필요한 분야이다. Castaing 등은 해수전처리로서 미세조류 대응 침지식 한외여과 멤브레인(분획분자량 : 300 kDa)과 정밀여과 멤브레인(공극크기 : 0.2 μm) 기술을 적용하여 분석하였다[9]. 이 경우, 독성 미세조류인 *A. minutum*을 포함하는 해수를 *H. triquetra* 현탁액을 이용해 제조하였다. 연구에 따르면, 정밀여과 멤브레인의 경우 미세조류, 총부유물질 그리고 탁도 제거율은 약 99, 87% 그리고 98%로 각각 관찰되었고 정상상태 투과플럭스는 0.3 bar 흡입압력에서 약 29 L/m²·hr 이었다. 역세척을 적용하였을 때 대부분의 파울링 물질이 제거되어 멤브레인 표면에서 형성되는 케이크층이 파울링에 기여하는 주요한 원인인 것으로 관찰되었다.

또한 inside-out 한외여과 멤브레인 시스템을 적용하였을 시 유입 해수의 높은 조류농도는 멤브레인 운전애 매우 부정적인 영향을 줄 수 있다. 특히 해수에서 조류의 번성은 조류에서 기인된 유기물질들이 멤브레인 파울링에 직접적인 영향을 미치게 되는데 이는 주로 단백질, 다당류 그리고 다른 용존 유기물질들로 주로 구성이 되어있으며 이와 같은 물질들의 존재는 해수 전처리 멤브레인 기술 적용 시 운전효율을 급격히 감소시킬 수 있다. 이 경우 공극크기 약 150-300 μm의 미세스크린여과 혹은 응집기술을 한외여과 멤브레인의 전처리로 적용해 주었을 때 파울링을 감소시킬 수 있는 것으로 보고되었다[4]. 그러나, 응집기술의 적용 시 응집조건이 최적화되지 않는 경우 응집은 한외여과 운전을 더욱 악화시킬 수 있으며 철염을 응집제로 사용한 경우 반응되지 않은 철이온들은 멤브레인 표면 혹은 내부로 흡수되어 장기적으로 비가역 파울링을 유발시킬 수 있다[21].

4. 조류대응 해수 전처리 멤브레인 기술

최근 해수조류번식이 담수화 전처리에 부정적인 영향을 미칠 수 있음이 보고되면서[3,21-23], 조류 혹은 조류부산물들로 인한 멤브레인 파울링에 미치는 영향에 관한 연구들이 증가하고 있다. Van den Brink 등의 연구에 따르면 sodium alginate를 모델 파울링 물질로 적용하여 교차여과에 적용한 결과 유입수 칼슘농도의 증가는 멤브레인 표면에 케이크층 형성을 촉진시켜 aglinate 파울링 속도를 증가시켰으며 대부분의 경우 형성된 파울링층은 역세척 혹은 휴지기를 통해서도 제거되지 않는 비가역성이 우세하였다. 한편 이온강도를 증가시킬 경우 높은 칼슘의 농도에서 alginate 파울링이 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 높은 이온강도로 인해 1가 양이온과 2가 양이온(칼슘) 사이에 alginate 분자에서 결합위치를 차지하기 위한 경쟁이 증가하면서 칼슘이 alginate 파울링에 미치는 영향을 상대적으로 감소시킨 것으로 설명하였다[24].

Ladner 등은 정밀여과와 한외여과 멤브레인 표면에서 발생하는 전단력이 해수조류에 의한 파울링에 미치는 영향을 관찰하였다[25]. 연구결과, 높은 전단력 조건에서는 조류세포의 파괴로 멤브레인 파울링이 급격히 증가하였다. 조류세포의 파괴는 콜로이드성 혹은 입자성 물질의 조류유기물질(AOM)들의 증대를 가져오게 되고 이들 물질에 의해 파울링 속도가 증가할 수 있다. 또한

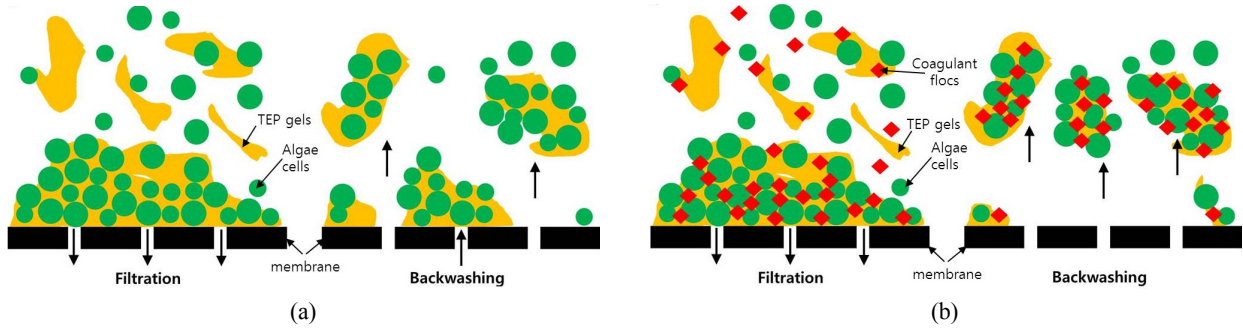


Fig. 2. Graphical presentation of membrane fouling in UF membrane system (a) operated during severe algal blooms and (b) fouling mitigation with optimized inline coagulation[2].

방출되는 조류유기물질들은 적용해준 멤브레인의 공극 크기를 통과할 정도로 작아 유기물 제거효율을 감소시킬 수 있다. 정밀여과와 한외여과 멤브레인을 교차여과로 적용 시 해수발생 조류(*Haslea ostrearia*와 *Skeletonema costatum*)에 관한 파울링 관찰결과 한외여과 멤브레인의 경우 파울링 속도가 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 장시간 운전할 경우 높은 교차여과 속도로 인한 조류손상에도 불구하고 PAN 형태의 음전하를 띤 친수성 한외여과 멤브레인을 사용하는 것이 더욱 유리한 것으로 관찰되었다. 반면, 공극크기 약 $0.2 \mu\text{m}$ 의 정밀여과 멤브레인이 한외여과 멤브레인에 비해 조류대응 해수전처리에 더욱 유리한 것으로 보고되었다[9].

침지식 멤브레인 여과방식의 경우 파울링 제어를 위해 일반적으로 공기폭기를 적용하게 되는데 조류대응 해수의 침지식 여과에서 폭기방식이 파울링 거동에 미치는 영향에 관한 연구들은 가압식 여과방식에 비해 상대적으로 제한적이다. Jeong 등은 침지식 멤브레인과 응집을 혼합한 하이브리드 시스템에서 해수로부터 유기물질의 제거와 파울링 현상을 관찰하였다[17]. FeCl_3 응집제를 침지식 멤브레인 반응기에 직접 주입하는 방식으로 70% 이상의 용존유기탄소 제거효율을 나타내었으며 $0.1 \mu\text{m}$ PVDF 중공사막을 적용해서 약 3 mg/L 의 Fe^{+3} 농도에서 임계플럭스는 약 $20 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$ 까지 달성시킬 수 있었다. 공기폭기유량에 관한 정보는 제공되지 않았다.

Voutchkov 등은 침지식 UF 멤브레인 시스템에서 흡입압력이 0.4 bar 이상인 경우 조류세포의 파괴를 야기시켜 생물학적으로 분해가 가능한 용존물질들을 방출시키고 이는 후단 RO 시스템에 부정적인 영향을 미치는 것으로 보고하였다[3]. 응집과 멤브레인을 결합한 하이브리드 시스템에 관한 연구는 꾸준히 진행되고 있는데 해수담수화 전처리로서 MF와 UF 멤브레인의 적용

을 비교한 연구에서 두 가지의 저압멤브레인 모두 RO 막에 높은 수질의 유입수를 제공할 수 있었다. 멤브레인을 비교한 결과 $0.1 \mu\text{m}$ 공극크기의 정밀여과막을 1 mg/L FeCl_3 주입과 함께 여과를 하였을 경우 파울링 감소효과가 가장 높은 것으로 관찰되었다[26]. 이 연구는 inside-out 여과방식으로 진행이 되어 침지식 여과에서 공기폭기 존재 하에서는 다른 유체역학적 환경이 조성될 수 있으므로 응집제 주입량에 따른 파울링 거동과 최적응집제 주입량 등은 멤브레인 모듈구조에 따라서 상이할 수 있을 것으로 판단된다. 이와 함께 과량의 응집제 주입 시 후단 역삼투압막에 무기파울링을 유발시킬 수 있으므로 저압 멤브레인 전처리에서 응집기술 적용 시 최적 응집조건을 결정하는 일은 매우 중요하다[23]. 조류대응 전처리 멤브레인 기술의 적용 시 조류를 구성하고 있는 TEP (transparent exopolymer particles) 물질은 조류번성 시 파울링에 직접적인 기여를 할 수 있다. 친수성 다당류 물질로서 크기는 5에서 $200 \mu\text{m}$ 로 물리화학적으로 매우 복잡한 구조를 지니고 있으며 접착력이 강해 향후 파울링 기여물질로서 앞으로 많은 연구가 필요하다. 응집기술의 적용은 조류유발에 기인되어 멤브레인 표면에 형성된 파울링층의 역세척 효율을 향상시킬 수 있는데 이는 응집제의 주입으로 인한 착물 형성 그리고 플럭의 형성으로 인해 파울링층의 압축성을 감소시킬 수 있는 것으로 알려져 있다(Fig. 2)[2].

5. 재래식 전처리와 멤브레인 전처리의 비교

해수담수화에서 재래식 전처리와 멤브레인 전처리 기술의 직접적인 비교는 해수의 성상과 처리규모 등에 따라 다소 차이가 날 수 있어 매우 어려우나 일반적으로 응집/침전/여과와 같은 재래식 전처리 기술은 해수

Table 3. Cost Comparison of Membrane Pretreatment with Conventional Pretreatment[29]

	Conventional	UF
Overall cost (%)	100	100
Pretreatment cost (%)	17	17
RO cleaning cost (%)	6	4
Construction cost (%)	27	26
O&M cost (%)	50	50
Reduced cost (%)	-	3

원수의 수질변동에 취약하고 처리수질이 일정하지 않을 수 있으며 후단 역삼투압막의 바이오 파울링을 유발시킬 수 있는 물질들의 완전한 제거가 어렵다[27]. Brehant 등은 SDI가 13-25 범위인 해수를 재래식 전처리 기술로 처리한 경우 SDI를 약 2.7 가량으로 낮출 수 있는 반면 저압 멤브레인을 전처리로 적용할 경우 약 SDI를 1 이하로 유지시킬 수 있었으며 이로 인해 후단의 역삼투압막의 부하를 감소시킬 수 있었다[5]. Kim 등의 연구에 따르면 재래식 전처리에 비해 UF 멤브레인을 전처리로 적용하였을 시 SWRO의 투과플럭스를 20% 향상시킬 수 있었고 세척주기는 역삼투압막의 경우 연간 1~2회로서 재래식 전처리 대비(4~12회/년) 세척주기를 대폭 감소시킬 수 있었다[28].

재래식 전처리와 멤브레인 전처리에 요구되는 총 비용은 처리규모에 따라 다소 차이는 있겠으나 Knops 등은 재래식 전처리 비용의 경우 전체 해수담수화공정에 드는 총비용의 약 17%를 차지하는 것으로 보고하였다[29]. 멤브레인 전처리를 적용할 경우 응집제 등 약품비용을 약 25-50%까지 감소시킬 수 있었으나 멤브레인 교체비용 및 운전에너지 요구량, 유지관리비, 멤브레인 구매비용과 계측/세척설비 등을 고려할 때 전체적으로 재래식 전처리와 비교 시 약 3-10% 가량이 더 드는 것으로 보고되었다[11,29,30]. 그러나 앞서 설명한 바와 같이 멤브레인을 전처리로 적용할 경우 후단 역삼투압화확세정 횟수를 1-2회/년으로 감소시킬 수 있어 이로 인한 세척제의 양 및 비용감소는 물론이고 궁극적으로 역삼투압막의 수명연장에도 기여할 수 있다[29]. 또한 슬러지 처리비용의 절감 등으로 저압 멤브레인을 전처리로 적용할 경우 해수담수화 공정에서 요구되는 비용을 추가적으로 감소시킬 수 있다[31]. 재래식 전처리와 멤브레인 전처리 적용 시 해수담수화 비용에 관한 분석을 아래 Table 3에 나타내었다[29].

재래식 전처리에 비해 멤브레인 해수 전처리의 다양한 장점에도 불구하고 해수에 조류발생 시 침지식 멤브레인 전처리를 적용해 주었을 때 운전압력이 약 0.3 bar 이상이 되면 조류세포의 파괴로 인한 부산물질들이 멤브레인 공극을 통과하여 후단의 역삼투압막에 파울링을 유발시킬 수 있다[3]. 상대적으로 낮은 압력을 적용 시 이와 같은 문제점들은 해결할 수 있겠으나 처리유량의 감소와 목표유량을 달성시키기 위한 멤브레인 재질의 향상 및 모듈의 증가 등 추가적인 문제점들이 존재할 수 있다[32].

6. 결론 및 향후과제

해수담수화에 있어 전처리 기술은 전체 공정의 효율과 경제성을 결정지을 수 있다는 점에서 매우 중요하게 다루어져야 한다. 해수의 성상과 지역의 특성 등을 고려한 경제적인 맞춤형 적용을 위한 전처리 기술 전략 수립은 해수담수화 기술(예 : SWRO)의 성공적인 운영을 위한 핵심이다. 전처리 기술은 SWRO 플랜트의 설계와 운영적인 측면에서 해수성상의 변동과 미생물의 번식 등으로 향후 지속적인 도전을 받게 될 것이다. 특히 해수담수화 전처리 기술에서 미세조류의 번성 등으로 인한 해수성상의 변화는 해수담수화 시스템 거동을 더욱 복잡하게 만들 수 있다. 과거 재래식 고액분리 공정(응집/침전/여과 등)에 비해 멤브레인 전처리 기술은 상대적으로 적은 부지면적과 안정적인 수질의 제공으로 후단 공정의 부하를 감소시킬 수 있었다. 그러나 해수담수화 전처리를 위한 멤브레인 기술은 운전조건, 여과방식 그리고 역세척의 방식에 따라 파울링 거동과 처리효율이 매우 상이하게 나타날 수 있으므로 이들의 최적화는 여전히 중요하다. 재래식 전처리 기술과 멤브레인 전처리 기술의 장점들만을 활용한 하이브리드 멤브레인 전처리 시스템의 개발은 SWRO 공정의 처리효율과 경제성 향상을 위한 시너지 효과를 기대할 수 있을 것이다.

감 사

이 논문은 2015년 해양수산부 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(해양에너지 융복합 인력양성).

Reference

1. L. Henthorne and B. Boysen, "State-of-the art of reverse osmosis desalination pretreatment", *Desalination*, **356**, 129 (2015).
2. M. Elimelech and W. A. Philip, "The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment", *Science*, **333**, 712 (2011).
3. N. Voutchkov, "Considerations for selection of seawater filtration pretreatment system", *Desalination*, **261**, 354 (2010).
4. L. O. Villacorte, S. A. A. Tabatabai, D. M. Anderson, G. L. Amy, J. C. Schippers, and M. D. Kennedy, "Seawater reverse osmosis desalination and (harmful) algal blooms", *Desalination*, **360**, 61 (2015).
5. A. Brehant, V. Bonnelyeb, and M. Perez, "Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination", *Desalination*, **144**, 353 (2002).
6. J. K. Edzwald and J. Haarhoff, "Seawater pretreatment for reverse osmosis: Chemistry, contaminants, and coagulation", *Water Res.*, **45**, 5428 (2011).
7. S. Boerlage and N. Nada, "Algal toxin removal in seawater desalination processes", *Desalin Water Treat.*, **52**, 1 (2014).
8. N. Prihasto, Q. F. Liu, and S. H. Kim, "Pre-treatment strategies for seawater desalination by reverse osmosis system", *Desalination*, **249**, 308 (2009).
9. J. B. Castaing, A. Massé, M. Pontié, V. Séchet, J. Haure, and P. Jaouen, "Investigating submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pre-treatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae", *Desalination*, **253**, 17 (2010).
10. D. Vial and G. Doussau, "The use of microfiltration membranes for seawater pre-treatment prior to reverse osmosis membranes", *Desalination*, **153**, 141 (2002).
11. G. K. Pearce, "The case for UF/MF pretreatment to RO in seawater applications", *Desalination*, **203**, 286 (2007).
12. W. Lee, S. Woo, B. Park, J. Lee, J. Min, S. Park, S. You, G. Jun, and Y. Baek, "Economic feasibility study for MF system as a pretreatment of SWRO in test bed desalination plant", *Desalin Water Treat.*, **51**, 6248 (2013).
13. J. Xu, G. Ruan, X. Chu, Y. Baowei Su, and C. Gao, "A pilot study of UF pretreatment without any chemicals for SWRO desalination in China", *Desalination*, **207**, 216 (2007).
14. D. F. Halpern, J. McArdle, and B. Antrim, "UF pretreatment for SWRO: pilot studies", *Desalination*, **182**, 323 (2005).
15. P. Eriksson, M. Kyburz, and W. Pergrande, "NF membrane characterizations and evaluation for seawater processing applications", *Desalination*, **184**, 2249 (2005).
16. N. Prihasto, Q. F. Liu, and S. H. Kim, "Pre-treatment strategies for seawater desalination by reverse osmosis system", *Desalination*, **249**, 308 (2009).
17. S. P. Jeong, Y. H. Park, S. H. Lee, J. H. Kim, K. H. Lee, J. W. Lee, and H. T. Chon, "Pre-treatment of SWRO pilot plant for desalination using submerged MF membrane process: Trouble shooting and optimization", *Desalination*, **279**, 86 (2011).
18. S. C. J. M. van Hoof, J. G. Minnery, and B. Mack, "Dead-end ultrafiltration as alternative pre-treatment to reverse osmosis in seawater desalination: a case study", *Desalination*, **139**, 161 (2001).
19. J. Xu, G. Ruan, X. Gao, X. Pan, B. Sua, and C. Gao, "Pilot study of inside-out and outside-in hollow fiber UF modules as direct pretreatment of seawater at low temperature for reverse osmosis", *Desalination*, **219**, 179 (2008).
20. J. Zhang, S. Gao, H. Zeng, F. Zhang, C. Li, Y. Liu, D. Fu, and C. Ye, "Pilot testing of two inside-out UF modules prior to RO for high turbidity seawater desalination", *Desalination*, **196**, 66 (2006).
21. S. A. A. Tabatabai, J. C. Schippers, and M. D. Kennedy, "Effect of coagulation on fouling potential and removal of algal organic matter in ultrafiltration pretreatment to seawater reverse osmosis",

- Water Res.*, **59**, 283 (2014).
22. K. S. Park, S. S. Mitra, W. K. Yim, and S. W. Lim, "Algal bloom-critical to designing SWRO pretreatment and pretreatment as built in Shuwaikh, Kuwait SWRO by Doosan", *Desalin. Water Treat.*, **51**, 6317 (2013).
 23. R. Schurera, A. Tabatabai, L. Villacorte, J. C. Schippers, and M. D. Kennedy, "Three years operational experience with ultrafiltration as SWRO pre-treatment during algal bloom", *Desalin Water Treat.*, **51**, 1034 (2013).
 24. P. van den Brink, A. Zwijnenburg, G. Smith, H. Temmink, and M. van Loosdrecht, "Effect of free calcium concentration and ionic strength on alginate fouling in cross-flow membrane filtration", *J. Membr. Sci.*, **345**, 207 (2009).
 25. D. A. Ladner, D. R. Vardon, and M. M. Clark, "Effects of shear on microfiltration and ultrafiltration fouling by marine bloom-forming algae", *J. Membr. Sci.*, **356**, 33 (2010).
 26. S. K. Al-Mashharawi, N. Ghaffour, M. Al-Ghamdi, and G. L. Amy, "Evaluating the efficiency of different microfiltration and ultrafiltration membranes used as pretreatment for Red Sea water reverse osmosis desalination", *Desalin Water Treat.*, **51**, 617 (2013).
 27. W. L. Ang, A. W. Mohammad, N. Hilal, and C. P. Leo, "A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants", *Desalination*, **363**, 2 (2015).
 28. Y. M. Kim, S. J. Kim, Y. S. Kim, S. H. Lee, I. S. Kim, and J. H. Kim, "Overview of systems engineering approaches for a large-scale eawater desalination plant with a reverse osmosis network", *Desalination*, **238**, 312 (2009).
 29. F. Knops, S. van Hoof, H. Futselaar, and L. Broens, "Economic evaluation of a new ultrafiltration membrane for pretreatment of seawater reverse osmosis", *Desalination*, **203**, 300 (2007).
 30. P. Cote, S. Siverns, and S. Monti, "Comparison of Membrane-based Solutions for Water Reclamation and Desalination", *Desalination*, **182**, 251 (2005).
 31. S. Jamaly, N. N. Darwish, I. Ahmed, and S. W. Hasan, "A short review on reverse osmosis pretreatment technologies", *Desalination*, **354**, 30 (2014).
 32. N. W. Kim and S. S. Kim, "The Characteristics of Seawater RO Membrane for High Recovery System", *Membr. J.*, **12**, 182 (2002).