

論 文

역삼투식 해수담수화의 전처리공정으로서 유분 제거의 평가

김 우 향, Okada Mitsumasa*

목포해양대학교 해양시스템공학부 해양환경전공

*Department of Chemical Engineering,
Graduate School of Engineering, Hiroshima University

Evaluation of Oil Pollutants Removal in Seawater as Pretreatment Process for Reverse Osmosis Desalination Process

< 목 次 >

Abstract

1. 서 론

2. 실험방법

2.1 풍화된 유탁해수의 준비

2.2 처리방법

2.3 분석방법

3. 실험결과

3.1 유분의 변화

3.2 응집처리

3.3 한외여과막 처리

3.4 고도산화 처리

3.5 활성탄 처리

4. 결 론

참고문헌

Abstract

The various pretreatment processes were evaluated for removal of oil pollutants with weathered oil contaminated seawater in a reverse osmosis desalination process. Weathered oil contaminated seawater was made by biodegradation and photooxidation with oil containing seawater. Coagulation, ultrafiltration, advanced oxidation processes and granular activated carbon filtration was used with pretreatment for dissolved organic carbon. Crude oil was removed but, weathered oil contaminated seawater was not removed by biodegradation and coagulation. DOC and E260 was removed with about 20 % and 40 % by membrane filter of cut off molecular weight 500. So, the most of dissolved organic carbon in weathered oil contaminated seawater was revealed that molecular weight was lower than 500. It is difficult to remove DOC in weathered oil contaminated seawater by advanced oxidation processes treatment, but, E260 was removed more high. However, DOC in weathered oil contaminated seawater was easily adsorbed to GAC. It is revealed that DOC was removed by adsorption.

1. 서 론

우리나라는 UN에서 지정한 물부족 국가로서 1인 당 사용할 수 있는 물은 다른 나라에 비하여 적은

편이며, 강수량이 홍수기에 편중되어 물의 이용에 도 어려움이 많다. 갈수기에는 식수난으로 어려움을 겪고 있는 실정이며, 도서지역을 중심으로 생

활용수의 수급에 많은 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다. 특히, 섬이 많은 전남의 서해안 지역은 이러한 현상이 심각하여 해마다 식수난을 일으키고 있다.

그러므로 도서지역을 대상으로 해수를 담수화에 대한 연구들이 진행되고 있으며 풍부한 해수를 이용하여 담수화 함으로써 물 문제를 해결하려고 하고 있다. 이러한 해수의 담수화 시설은 수자원공사를 중심으로 역삼투압 방식이 설치되고 있으며, 이미 흥도를 비롯하여 몇 곳에 설치 운전되고 있다¹⁾. 그러나 도서지역은 여객선을 비롯하여 많은 배들이 운항하고 있어 항상 유류오염에 노출되어 있다. 유분이 해수에 유출되면 유출된 직후에는 분산유로 존재하나 시간이 지나면서 광분해와 미생물 분해등의 여러 가지 분해작용을 거쳐 변화하여 해수에 존재하게 된다²⁻⁵⁾. 이러한 해수를 역삼투막을 사용하여 담수화를 하는 경우 삼투막에 악 영향을 미칠 것으로 판단된다. 유분을 대상으로 역삼투막⁶⁻⁸⁾의 막힘현상^{9,10)}에 대한 연구는 많지 않으며 연구를 수행한 경우에도 분해되지 않은 원유상태¹¹⁾에서 이루어졌다. 그러나 실제 해수에는 원유가 분해되어진 상태의 유분이 존재할 가능성이 많으며 이러한 유분에 대한 역삼투막의 막힘현상 연구는 거의 없는 실정이다.

또한 역삼투막의 막힘현상을 줄이기 위하여 전처리 공정이¹²⁻¹⁴⁾ 사용되며, 실제 처리시설이 설치된 경우 전처리로서는 응집후 급속여과공정이 일반적이다¹⁵⁻²⁰⁾. 그러나 이와 같은 전처리 공정은 부유고형물을 제거하는 것이 목적이므로 유분이 존재하는 경우 제거 가능성에 대해서는 전혀 평가되어있지 않다. 이러한 유분에 대한 충분한 검토 없이 전처리공정을 결정하는 것은 또 다른 문제를 일으킬 수 있다.

그러므로 본 연구는 유분으로 오염된 해수를 역삼투압 방식으로 담수화하는 경우 해수에 포함된 오염물질을 제거하는 전처리 공정에 대하여 알아보았다. 역삼투압의 막힘현상을 일으키는 용존유기물을 제거하는 방법으로 응집, 한외막여과 고도산화처리, 활성탄흡착처리를 사용하였다.

2. 실험방법

2.1 풍화된 유탁해수의 준비

유분이 해양에 유출되면 풍화작용이 장시간에 걸쳐 일어나는 것을 가상하여 모의적인 유탁해수를 준

비하였다. 해양에서 유분의 풍화작용은 미생물의 분해와 광분해에 의해서 주로 일어난다. 그러므로 10 L의 해수에 원유를 1 %를 첨가하고 미생물의 분해작용을 돕기 위하여 영양염을 첨가하였다. 영양염은 질소원으로 NH_4NO_3 , 인으로는 KH_2PO_4 를 사용하여 C : N : P 의 비율을 100 : 10 : 1로 첨가하였다. 또한 광분해가 잘 일어나게 하기 위하여 투명한 유리병을 사용하여 시료를 주입하고 개방된 상태로 태양광이 들어갈 수 있는 곳에서 수개월간 방치하였다. 이와 같이 분해된 해수를 풍화된 유탁해수로 사용하여 실험을 하였으며 용존성 부분은 GF/C를 사용하여 여과후 사용하였다.

2.2 처리방법

원유의 응집실험은 원유의 농도를 약 10 mg/l로 조정하고 염화철을 이용하여 농도를 변화시키면서 응집을 행하였다. 응집은 Jar-test를 이용하였으며, 응집제를 주입하고 급속교반 150 rpm에서 2분, 완속교반 20 rpm에서 15분간 실시하고 1시간 침전후 GF/C로 여과후 분석을 하였다. 풍화된 유탁해수의 응집은 유탁해수를 DOC로 10 mg/l로 조정하여 희석하여 사용하였으며, pH는 7에서 실시하였다. 응집제는 염화제이철 ($FeCl_3$), 폴리염화알루미늄 (PAC)를 사용하였다.

한외여과막을 사용한 처리는 실험실에서 분획분자량이 YC-0.5 (분자량 500), YM-1 (분자량 1,000), YM-3 (분자량 3,000), YM-10 (분자량 10,000)인 막을 사용하였다. 실험은 시료를 GF/C로 여과후 사용하였으며, 이 때 DOC는 10 mg/l로 희석하여 사용하였다.

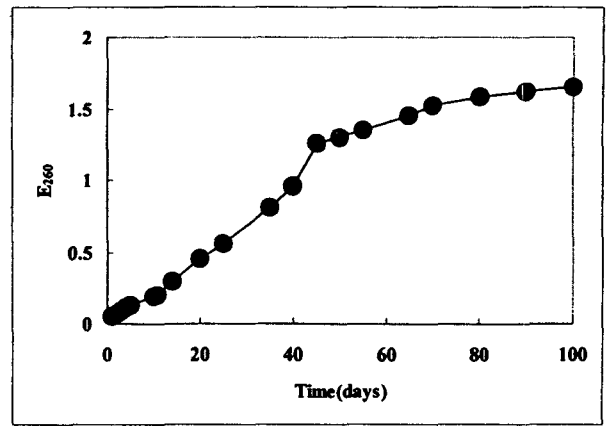
고도산화처리로는 UV를 중심으로 UV/오존, UV/과산화수소를 조합하여 실험을 실시하였다. UV램프는 UVP사의 PCQG-1형의 저압수은램프를 사용하였으며 파장은 254 nm, 강도는 5.2×10^{-6} Einstein/S로 실험하였다. 접촉시간은 모든 공정에서 120분까지 처리하였으며, UV/오존공정에서 오존발생장치 POX-10을 이용하여 오존의 농도는 약 7 mg/l.min, UV/과산화수소공정에서는 과산화수소의 농도를 200ppm으로 주입하였다. 이 주입 농도는 사전의 실험결과를 바탕으로 결정하였다.

활성탄처리는 칼럼에 입상활성탄을 주입하고 연속식으로 실험하였다. 실험에 사용된 활성탄 칼럼은 직경이 20 mm, 유효길이가 200 mm로 하여 여과의

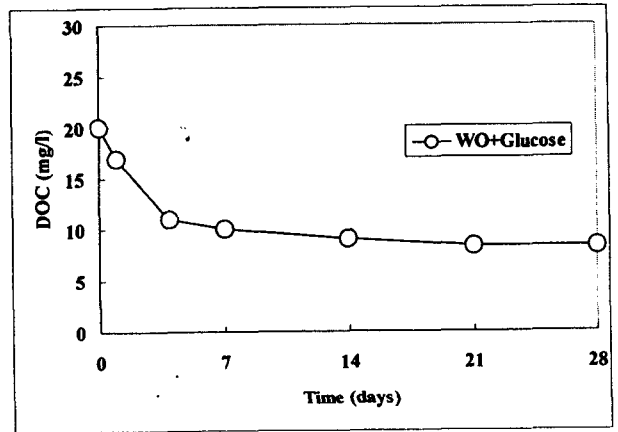
속도는 5 m/hr로 하였다. 실험에 사용된 입상활성탄은 Kalgon사의 F-400을 사용하였다. 또한 여과에 의해 제거되는 양을 비교하기 위하여 같은 조건의 모래여과 칼럼을 사용하여 비교실험을 하였다.

2.3 분석방법

시료는 GF/C로 여과하였고 고감도측매를 충전한 총유기탄소 측정기(SHIMADZU TOC-5000)를 사용하여 DOC를 측정하였으며, E_{260} 은 분광광도계를 사용하여 분석하였다. 유분의 분석은 유분을 비극성용매인 헥산으로 추출하여 형광분광광도계를 사용하여 분석하였다. 헥산의 추출은 추출용매 500 ml와 유분이 포함된 해수 500 ml를 pH 4이하로 조정하여 분액여두로 추출하였다. 풍화된 유탁해수의 생분해 실험은 DOC가 10 mg/l가 되도록 깨끗한 해수를 $0.2 \mu\text{m}$ 의 membrane여지를 사용하여 여과된 해수로 희석하고 점중액은 $2 \mu\text{m}$ 로 여과한 해수를 시료 50 ml에 1 ml를 첨가하였다. 실험은 20°C 에서 이루어졌으며, 영양제는 C:N:P의 비율을 100:10:1의 비율로 첨가하였다. 또한 실험기간 중 호기성을 이룰 수 있도록 교반기를 사용하여 125 strokes/min으로 섞어주었으며, 밀폐된 상태에서 실험을 행하였다. 글루코스를 첨가한 생분해 실험도 글루코스를 DOC 10 mg/l로 첨가하고 같은 방법으로 행하였다.



<Fig. 1 Increasing of E_{260} by weathering of oil contaminated seawater>



<Fig. 2 Degradation of dissolved organic carbon by biodegradation>

3. 실험결과

3.1 유분의 변화

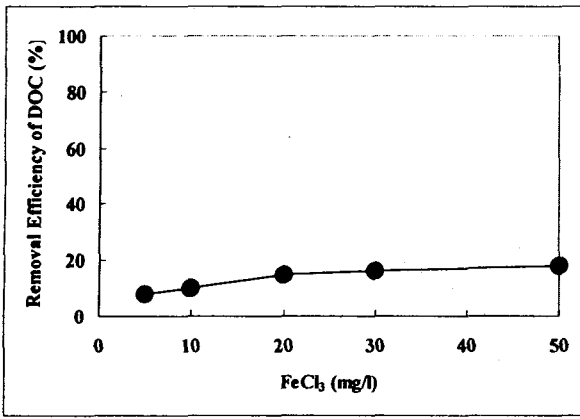
Fig. 1은 유분이 풍화되는 과정에서 생성되는 물질을 E_{260} 값으로 나타내었다. E_{260} 은 UV파장 260 nm에서 측정된 값이며, 주로 불포화된 유기물을 나타내는 척도로 많이 사용된다. 원유가 생물분해와 광분해에 의해 분해되는 과정에서 새로운 물질들이 생성되는 것을 알 수 있다.

풍화된 유탁해수를 사용하여 용존유기물의 분해능을 실험하였다(Fig.2). 실험에는 유탁해수 중에 독성 물질이 들어있을 경우 독성에 의해서 분해되어지지 않을 수 있으므로 유탁해수에 글루코스를 첨가하여 분해실험을 동시에 행하였다. 글루코스는 생분해가 잘 일어나는 물질이므로 분해되어지지 않을 경우 독성물질이 포함되어 있다고 판단할 수 있다. 용존유기물은 거의 분해가 일어나지 않았으며, 글루코스를

첨가한 유탁해수에서는 글루코스를 첨가한 양 만큼은 잘 분해되어지나 그 이상에서는 글루코스를 첨가하지 않은 유탁해수와 같은 경향을 나타내었다. 그러므로 유탁해수 중 용존유기물의 생분해성은 거의 없는 것으로 나타났다.

3.2 응집처리

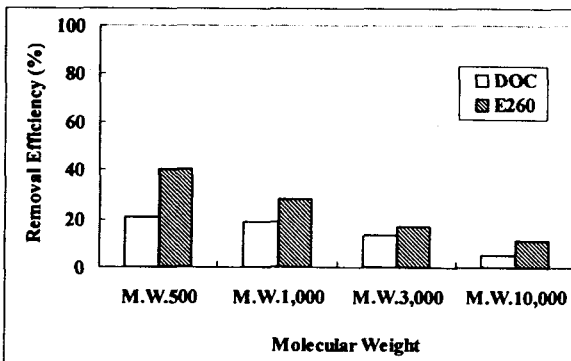
다음은 풍화된 유탁해수를 사용하여 응집처리한 결과를 아래의 그림에 나타내었다. Fig. 3는 염화제이철을 사용하여 응집한 결과이며, 용존유기물이 10~25%가 제거되었다. 실험에 사용된 시료의 용존유기물의 농도는 10mg/l로 희석하여 실험한 결과이다. 원유를 사용하여 응집처리를 하면 잘 제거되는 것으로 알려져 있으나, 원유가 해수에서 분해된 유탁 해수에서는 응집에 의해 용존유기물이 거의 제거되지 않는 것을 알 수 있다.



<Fig. 3 DOC removal efficiency of weathered oil contaminated seawater by coagulation (with FeCl₃)>

3.3 한외여과막 처리

한외막을 이용하여 풍화된 유탁해수를 분리한 결과 다음과 같다 (Fig. 4). 한외막은 분자량이 500, 1,000, 3,000, 10,000인 것은 사용하였으며, 용존유기물과 E₂₆₀의 제거율을 평가하였다. 분자량이 10,000인 분리막에서 용존유기물이 약 5%가 제거되었다. 분자량이 1,000인 분리막에서는 약 20%가 제거되었으며, 그 이하의 분리막에서도 제거율은 거의 향상되지 않았다. 그러므로 풍화과정을 거치면서 생성된 용존유기물의 분자량은 500이하의 저분자 물질이 대부분인 것으로 판단된다. E₂₆₀은 용존유기물 보다 제거율이 더욱 높게 나타나고 있다.

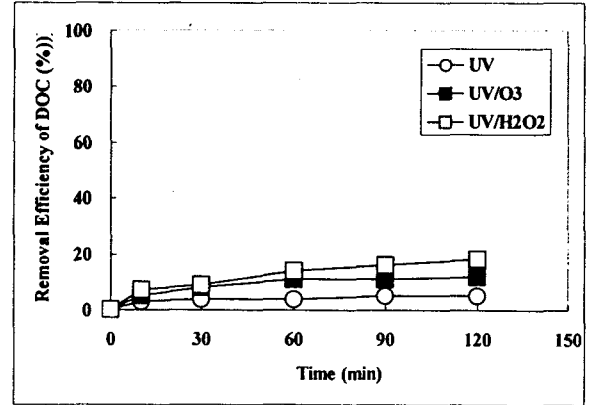


<Fig. 4 Removal efficiency of DOC and E₂₆₀ by ultrafiltration>

3.4 고도산화 처리

Fig. 5는 UV처리와 고도산화처리에서 용존유기물

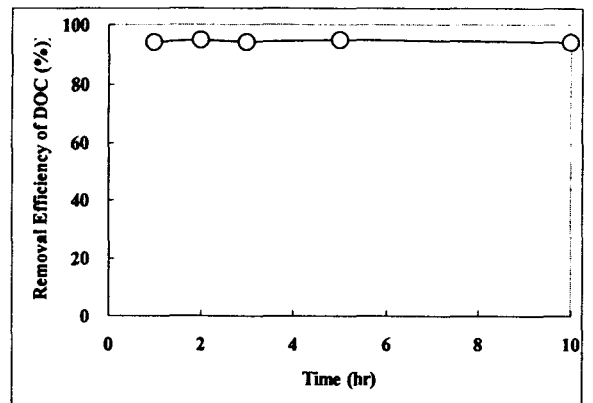
의 제거율을 나타내고 있다. UV처리에서는 용존유기물이 거의 제거되지 않고 있으며, UV/O₃와 UV/H₂O₂처리에서 약간 증가하였다. 그래서 120분간 처리해도 용존유기물은 20% 이상은 제거되지 않았다. 앞에서 고도처리에 의한 E₂₆₀의 제거율이 60% 정도 제거된 것과 비교하면 용존유기물의 제거율은 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 그러므로 용존유기물이 완전히 분해된 것이 아니라 산화과정에서 다른 물질로 변화한 것으로 판단된다. 일반적으로 고도산화처리에서 유기물의 분자량이 저분자화되어 생분해성이 증가하는 등의 변화가 일어나는 것으로 보고하고 있다.



<Fig. 5 Removal efficiency of DOC by advanced oxidation processes>

3.5 활성탄 처리

활성탄은 유기물을 흡착으로 제거하는 능력을 가지고 있다. 그러므로 입상활성탄을 이용하여 흡착에 의한 풍화된 유탁해수를 처리하였다. Fig. 6은 활성



<Fig. 6 Removal efficiency of DOC by GAC filtration>

탄의 여과에서는 용존유기물의 제거율을 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 활성탄의 여과에서는 거의 대부분의 유기물이 제거되는 것을 알 수 있다. 그리고 여과의 영향을 비교하기 위하여 실험한 모래 여과에서는 용존 유기물 거의 제거되지 않고 있으므로 여과에 의해서 제거된 것이 아니라 활성탄의 흡착에 의해서 용존유기물이 제거된 것을 알 수 있다.

4. 결 론

유분으로 오염된 해수를 역삼투압 방식으로 담수화하는 경우 해수에 포함된 오염물질을 제거하는 전처리 공정에 대하여 알아보았다. 풍화된 유탄해수의 특성에 대하여 알아보고, 역삼투압의 막힘현상을 일으키는 용존유기물을 제거하는 방법으로 응집, 한외막여과 고도산화처리, 활성탄흡착 처리에 대하여 평가하였다.

그 결과 원유는 시간이 경과하면서 생분해에 의해서 제거되었으나, 풍화된 해탄해수는 생분해 속도가 거의 일어나지 않았다. 응집처리에 의한 원유에 포함된 오일의 제거는 거의 완벽하게 제거되었으나 풍화된 유탄해수에 포함된 오염물질의 제거에서는 거의 제거되지 않았다. 유탄해수를 한외막여과를 사용하여 제거한 결과 분자량 분획이 500인 막을 사용한 경우에도 용존유기물은 약 20 %, E_{260} 는 약 40 %가 제거되었다. 그러므로 풍화된 유탄해수에 포함된 유기물은 분자량이 작은 유기물인 것으로 판단되었다. 고도산화처리에서는 용존유기물은 거의 제거되지 않았다. 그러나 E_{260} 에서는 UV처리에 비해 고도산화처리의 제거율이 많이 증가한 것으로 보아 용존유기물이 완전히 산화되지는 않았으나 용존유기물의 성질이 변화한 것으로 판단되었다. 활성탄의 흡착처리에서는 용존유기물과 E_{260} 의 성분이 거의 완벽하게 제거되는 것을 알 수 있었다. 또한 제거된 유기물이 거의 흡착에 의해서 제거된 것으로 나타났다.

◆ 참고 문헌 ◆

1. 한국수자원공사, 해수의 담수화 시스템 및 적용방안 연구 (3차년도), 한국수자원공사, 1998
2. 東 國茂, 海洋의油汚染, 水處理技術, 31, 9, 467-476, 1990

3. 瀧口 洋, 石油による環境汚染とそのクリンアップ, 水處理技術, 37, 4, 171-180, 1996
4. 小比賀 秀樹, 海洋汚染油の生物化學的處理技術, 水處理技術, 37, 7, 325-330, 1996
5. Payne, J.R. et al, Photochemistry of petroleum in water, Environ. Sci. Techno., 19, 569-579, 1985
6. T. Hodgkiess, W. T. Hanbury. G. B. Law and T. Y. Al-Ghasham, Effect of hydrocarbon contaminants on the performance of RO membranes, Desalination, 138, 283-289, 2001
7. E. G. Darton and E. Buckley, Thirteen years experiences treating a seawater, RO plant, Desalination, 134, 55-62, 2001
8. Saad Khorfan, The influence of pollution on desalination, Desalination, 93, 443, 1993
9. D.E. Potts et al., A critical review of fouling of reverse osmosis membranes, Desalination, 36, 235-264, 1981
10. J. Gilron, S. Belfer, P. Vaisanen and M. Nystrom, Effects of surface modification on antifouling and performance properties of reverse osmosis membranes, Desalination, 140, 167-179, 2001
11. K. Karakulski and W. A. Morawski, Purification of copper wire drawing emulsion by application of UF and RO, Desalination, 131, 87-95, 2000
12. Mark Wilf and Kenneth Klinko, Effective new pretreatment for seawater reverse osmosis systems, Desalination, 117, 323-331, 1998
13. Nicos P. Isaias, Experience in reverse osmosis pretreatment, Desalination, 139, 57-64, 2001
14. H. Ohya et al., Effects of pore size on separation mechanisms of microfiltration of oily water, using porous glass tubular membrane, Journal of Membrane Science, 145, 1-14, 1998
15. 金城 義信, 沖繩縣における大規模海水淡水化施設の概要, 日本海水學會誌, 50, 4, 273-279, 1996
16. 後藤 藤太郎, 海水淡水化技術の現状と將來, 日本海水學會誌, 50, 4, 211-215, 1996
17. G.シドレンコ他, 淡水化技術と衛生, 水處理技術, 25, 1, 45-49, 1984
18. 木村 尚史, 海水淡水化技術の動向と課題 逆浸透法, 日本海水學會誌, 50, 4, 216-219, 1996
19. 後藤 藤太郎, ヘルシヤ灣岸への石油流出および海水淡水プラントへの影響と對策, 日本海水學會誌, 45, 5, 253-258, 1991
20. 財團法人 石油産業活性化センター, 油濁汚染海水淨化技術開發調査, 1997