

Removal of low concentration organic matter by reverse osmosis membranes in ultrapure water production process

초순수 제조 공정에서 역삼투 막의 저농도 유기물 제거

Hongju Lee · Suhan Kim*

이홍주 · 김수한*

부경대학교 토목공학과

Abstract : Ultrapure water (UPW) is water containing nothing but water molecule (H_2O). The use of UPW is increasing in many industries such as the thermal and nuclear power plants, petrochemical plants, and semiconductor manufacturers. In order to produce UPW, several unit processes such as ion exchange, reverse osmosis (RO), ultraviolet (UV) oxidation should be efficiently arranged. In particular, RO process should remove not only ions but also low molecular weight (LMW) organic matters in UPW production system. But, the LMW organic matter removal data of RO membranes provided by manufacturers does not seem to be reasonable because they tested the removal in high concentration conditions like 1,000 ppm of isopropyl alcohol (IPA, MW=60.1). In this study, bench-scale experiments were carried out using 4-inches RO modules. IPA was used as a model LMW organic matter with low concentration conditions less than 1 ppm as total organic carbon (TOC). As a result, the IPA removal data by manufacturers turned out to be trustable because the effect of feed concentration on the IPA removal was negligible while the IPA removal efficiency became higher at higher permeate flux.

Key words : Ultrapure water production process, reverse osmosis, low concentration organic matter, Isopropyl alcohol

주제어 : 초순수 제조 공정, 역삼투, 저농도 유기물, IPA

1. 서론

급속한 경제 발전과 함께 여러 산업분야에서 초순수 사용이 증가하고 있다. 국내에서는 90년대 말 이후부터 화력, 원자력 발전소, 석유화학공장, 제약회사, 반도체 분야 등 많은 분야에서 초순수가 사용되고 있다(Lee, 1996). 초순수는 저항값이 $18.5 M\Omega \cdot cm$ 이상, 수질 항목을 ppb 단위로 나타낸 고순도 물이라 할 수 있다. 초순수를 제조하기 위해서는 수중에 존재하는 전해질, 유기

물, 무기물, 미생물 및 부유성 고형물질 등 수 많은 성분들을 이온교환, 역삼투(reverse osmosis, RO), 한외여과 등 다양한 방법으로 제거해야 한다. 초순수는 전처리 공정, 1차 순수 처리 공정, 2차 순수 처리 공정 등 많은 공정을 거쳐 생산된다. 초순수 요구 수질이 점차적으로 증가함에 따라 초순수 공정을 구성하는 각각의 공정에 대한 기술의 발전 및 한계를 극복하는 것이 중요하다. 전처리 공정은 응집, 침전, 여과, 흡착 등이 적용되는 공정으로 1차 순수 처리 전에 없어서는 안 되는 공정이다. 국내에서는 특별한 경우를 제외하고 대부분 Media-Filter를 사용하고 있다(Lee, 1996). 1차 순수 처리 공정은 2차 순수 처리 공정 이전에

* Received 23 June 2014, revised 22 July 2014, accepted 31 July 2014.

* Corresponding author: Tel : 051-629-6065 Fax : 051-629-6063 E-mail : suhankim@pknu.ac.kr

순수를 제외한 물질들을 99.0 ~ 99.9% 제거하는 중요한 공정이다. 1차 순수 처리 공정은 2차 순수 처리 공정의 전단에 위치하여 전체적인 초순수 공정의 대부분을 차지한다. 1차 순수 처리 공정의 주목적은 탈염 및 유기물 제거로 이온교환, 자외선 산화 장치, 생물학적 처리, 역삼투 공정 등 다양한 단위 공정들이 결합되어 있다. 이 중, 역삼투 공정은 탈염뿐 아니라 유기물을 제거하는 기능도 가지고 있다(Lee, 1996). 일반적으로 해수담수화에서의 역삼투 공정의 역할은 탈염에 초점을 맞추고 있지만, 초순수 제조에서는 이온교환 등 탈염에 특화된 공정들이 존재하고 있기 때문에, 역삼투 공정은 탈염뿐 아니라 저농도 유기물 제거에도 초점을 맞춰야 한다. 따라서, 막 제조사들은 초순수 공정에 사용될 수 있는 역삼투막 제품 사양에 저분자 유기물 중 하나인 IPA(Isopropyl Alcohol) 제거율을 함께 나타내고 있다. 그러나, 제조사가 제공하고 있는 IPA 제거율은 고농도 조건(1,000 ppm)에서의 실험 결과이므로, 1 ppm 미만의 저농도 유기물을 제거해야 하는 초순수 제조 공정에서 적용 가능한 데이터가 아닐 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 막 제조사에서 IPA 제거율을 제공하는 역삼투막 모듈(이후 초순수용 역삼투막이라고 표기)을 3개 선정하고 1 ppm 미만의 저농도 조건에서의 제거율을 평가하고자 한다. 저농도에서의 IPA 제거율(실험 결과)과 고농도에서의 IPA 제거율(제조사 제공 데이터)을 비교하여, 향후 초순수 제조공정 설계 시에 막 제조사에서 제공하는 유기물 데이터의 신뢰성을 검증하는 데 활용하고자 한다. 또한, 생산수 유속(플럭스), 회수율 및 crossflow 등의 인자가 IPA 제거율에 미치는 영향을 분석하여 초순수 제조 공정 내 역삼투 공정의 저분자 저농도 유기물 제거율 향상 방안을 제시하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 실험 방법

2.1 실험재료

실험용 초순수 제조를 위한 원수는 수돗물이고, 전처리, 역삼투, 이온교환 공정으로 구성된 실험실용 초순수 제조 장치를 이용하였다(공정 구성도는 Fig. 1 참조). 전처리는 탁도 제거를 위한 MF(Media-Filter), 유기물 제거를 위한 활성탄(Activity carbon)으로 구성된다. 전처리 이후에는 탈염 및 미립자 제거를 위한 1차/2차 RO 공정, 이온 제거에 특화된 이온교환수지를 이용한 1차/2차 Polisher를 거쳐 저항값이 10 MΩ · cm 수준인 실험용 초순수를 생산하였다.

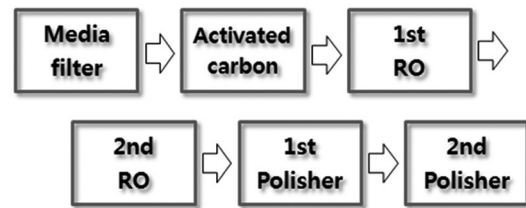


Fig. 1. Schematic of the lab-scale ultrapure water process.

실험용 초순수에 IPA를 주입하여 저분자 유기물이 저농도(1 ppm 미만)로 함유된 공정 원수를 제조하였다. IPA는 저분자 유기물로 초순수용 역삼투 공정의 유기물 제거율 측정 시 주로 사용된다. Table 1에 IPA의 물리, 화학적 특성을 명시하였다.

Table 1. Physical and chemical characteristics of IPA

Molar mass	60.10
Molecular formula	
Density	0.786 at 20 °C
Solubility in water	miscible
Viscosity	1.96 cP at 25 °C
Purity	100 %

공정 원수 및 생산수에 함유된 IPA의 농도는 TOC(Total Organic Carbon)로 분석하였다. 본 연구에서는 T&C Technical 사의 ACCU-RA-R이라는 연속식 미량 TOC 분석 장치를 사용하였다(Table 2 참조). 본 장치의 측정 범위는 1 ppm 미만으로 초순수 제조공정에서의 유기물 분석에 주로 활용된다.

Table 2. Conditions of TOC measurements

Analysis range	0.1 ~ 1000.00 ppb	
Accuracy	0.01 ppb	
Error range	±0.1 ppb	
Sample supply conditions	Conductivity	> 1 MΩ · cm
	Water temperature	5 ~ 50 °C
	Particle size	< 100 μm
Sample flow rate	20 ml/min	
Sample pressure	7 ~ 100 psi at Inlet	

2.2 역삼투 공정

상업용 4인치 역삼투막 모듈을 테스트할 수 있는 실험실용 장치를 이용해, 초순수용 역삼투

막의 IPA 제거율을 분석하였다. 실험에 사용된 초순수용 역삼투막의 특성은 Table 3과 같다. 테스트 시 생산수 유량은 0.2-0.4 m³/h, 농축수 유량 1 m³/h, 원수 수온은 22-23 °C, IPA 농도는 700 ppb (as TOC) 미만으로 조절하여 각 초순수용 역삼투막의 IPA 제거율을 분석하였다.

3. 연구결과 및 토의

3.1 초순수용 역삼투막의 IPA 제거율 평가

초순수용 역삼투막의 IPA 제거율을 평가하기 위해 1 ppm(as TOC) 미만의 IPA를 주입한 실험실용 초순수(저항값 10 MΩ · cm 수준)를 대상으로 실험을 실시하였다. Fig. 3, 4, 5는 각각

Table 3. Characteristics of RO element for ultra water production

RO element (membrane area)	Salt rejection(%)	Operation conditions	IPA rejection(%)	Model characteristics	Permeate flow rate
RO-A (7.9 m ²)	99.0	1,000 mg/L IPA 225 psig(1.5 MPa) 77 °F(25 °C) 15 % recovery pH 6.5 ~ 7	96.0	High TOC rejection	2,250 GPD 8.5 m ³ /d
RO-B (7.9 m ²)	98.5	1,000 mg/L IPA 150 psig(1.05 MPa) 77 °F(25 °C) 15 % recovery pH 6.5 ~ 7	92.0	Low pressure	2,500 GPD 9.5 m ³ /d
RO-C (7.9 m ²)	N/A	0.74 Mpa 25 °C	96.0	High TOC rejection	6.5 m ³ /d

Table 4. Experimental conditions for the IPA removal tests

RO element		RO-A	RO-B	RO-C
Feed Temperature (°C)	Manufacturer	25.0	25.0	25.0
	This study	22.6	22.0	22.0
Feed Pressure (bar)	Manufacturer	15.0	10.5	7.4
	This study	10.2 ~ 16.0	6.4 ~ 12.2	8.0 ~ 15.4
Permeate Flux (LMH)	Manufacturer	45.0	50.0	34.0
	This study	25.3 ~ 41.8	25.3 ~ 50.6	25.3 ~ 50.6
Feed TOC (ppb)	Manufacturer	1,000	1,000	N.A.
	This study	520	515	508
Crossflow Rate (m ³ /h)	Manufacturer	2.0	2.2	N.A.
	This study	1.0	1.0	1.0
Recovery Rate (%)	Manufacturer	15.0	15.0	N.A.
	This study	16.7 ~ 24.8	16.7 ~ 28.6	16.7 ~ 28.6

Table 3에 제시된 RO-A, RO-B, RO-C 막의 IPA 제거율을 플럭스 변동에 따라서 나타낸 것이다(세부적인 실험 조건은 Table 4 참조).

Fig. 3, 4, 5에 따르면, 세 막 모두 플럭스가 상승할수록 제거율이 향상되는 경향을 보이고 있다. 이는 역삼투막을 투과하는 물과 IPA의 물질전달 속도 차이로 일어나는 현상이다. 물에 비해 분자량이 큰 IPA는 역삼투막을 투과하는 속도가 물보다 낮다. 플럭스 상승 시 IPA 제거율이 높아진다는 의미는 플럭스가 높아지더라도 IPA의 투과속도는 플럭스 상승률만큼 높아지지 않는다는 뜻이다. 이러한 경향은 역삼투막의 이온 제거율에서 나타나는 현상(즉, 플럭스 상승 시 이온제거율이 상승함)과 동일하다.

Fig. 3, 4, 5에서 원 모양으로 나타낸 데이터는 막 제조사에서 제시한 고농도(1,000 ppm)에서의 IPA 제거율을 나타내는데, 본 연구에서 얻은 저농도에서의 IPA 제거율 대비 약 0.3~0.5% 정도 높은 것을 알 수 있다. 제조사 데이터가 제거율을 다소 과대평가하는 경향이 있긴 하지만, 초순수 공정 설계 시 크게 영향을 줄만한 차이는 아니라고 판단된다. 한 가지 흥미로운 사실은 역삼투막의 이온 제거율은 원수 내 이온 농도가 증가하면 하락하는 데 비해(이온의 막투과 속도가 확산으로 인해 증가하여 역삼투 투과수의 이온농도가 증가함), IPA의 경우에는 그런 경향을 보이지 않았다는 것이다. 또한, Table 4에서 나타난 바와 같이 crossflow rate와 회수율도 제조사 제시 조건과 본 연구 실험 조건이 다른 데도 불구하고, IPA 제거율의 차이가 없었다. 원수 농도, crossflow rate, 회수율과 같은 인자들은 역삼투막에 의한 이온 제거율에 큰 영향을 주는 인자들이다. 이들 인자가 저분자 유기물인 IPA 제거율에 어떤 영향을 주는 지 자세히 알아보기 위해 다양한 저농도 조건(3.2절 참조), 회수율 및 crossflow rate 조건 (3.3절 참조)에서 IPA 제거율을 평가하였다.

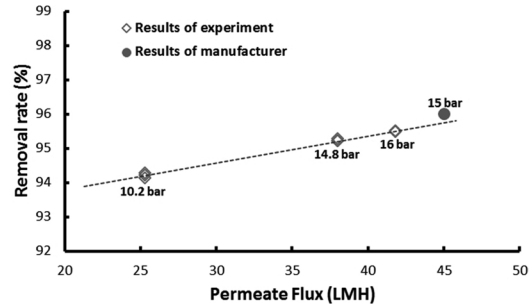


Fig. 3. Effect of flux on the IPA removal by RO-A membrane.

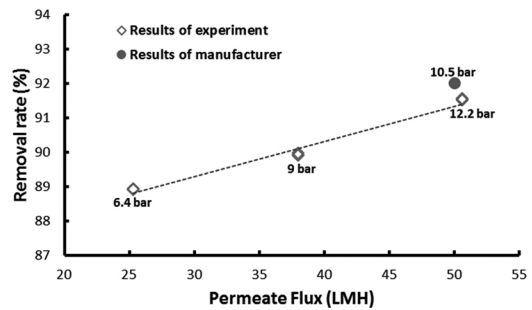


Fig. 4. Effect of flux on the IPA removal by RO-B membrane.

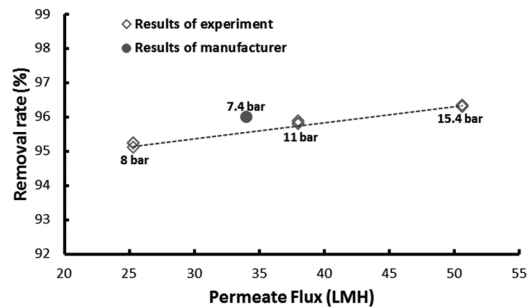


Fig. 5. Effect of flux on the IPA removal by RO-C membrane.

3.2 원수 내 IPA 농도의 영향

Fig. 6은 농도 변화에 따른 IPA 제거율을 나타낸 것이다. 역삼투막으로는 RO-A 막이 선택되었고 운전조건은 생산수 유량 0.3 m³/h (플럭스 38 LMH), 농축수 유량 1 m³/h이었다. 300 ppb (as TOC) 미만의 농도 범위에서는 농도가 증가할수록 IPA 제거율이 증가하는 경향을 보였고, 그 이상의 범위에서는 농도 변화에 따른 제거율 변화가 크게 나타나지 않는 경향을 보였다. Fig. 6에서 최저 농도는 50.6 ppb인데, 이는

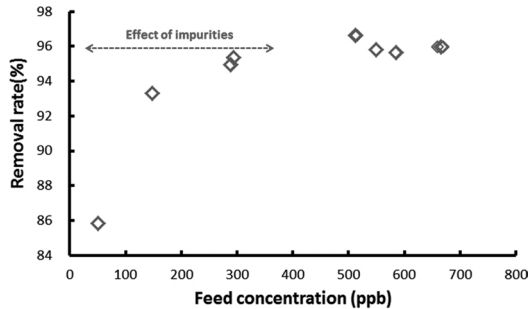


Fig. 6. Effect of feed concentration on the TOC removal.

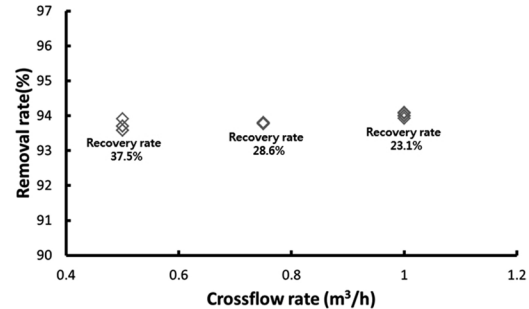


Fig. 7. Effect of concentration flow rate on the IPA removal.

IPA가 주입되지 않은 상태에서 측정된 TOC 농도이다. 즉, 이때의 제거율인 85.8%는 IPA의 제거율이 아닌 불순물의 제거율을 의미한다. 원수 내 IPA의 비중이 높아질수록 TOC 제거율이 증가한다는 의미는 IPA의 제거율이 불순물 제거율보다 높다는 것이다. 불순물의 비중이 10% 미만으로 낮아지는 500 ppb 이상의 농도에서는 농도 증가에 따른 TOC 제거율의 변화가 미미하였는데, 이는 IPA 제거율이 농도 변화에 큰 영향을 받지 않는다는 것으로 해석될 수 있다. 이 결과는 1,000 ppm의 고농도에서 실험된 IPA 제거율과 1 ppm 미만의 저농도에서 실험된 IPA 제거율이 큰 차이를 보이지 않는다는 3.1절의 분석 결과를 논리적으로 뒷받침한다.

3.3 회수율 및 crossflow의 영향

Fig. 7은 회수율 및 crossflow rate에 따른 IPA 제거율을 나타낸 것이다. 역삼투막으로는 RO-A가 사용되었고, 생산수 유량 0.3 m³/h (플럭스 38 LMH)으로 고정하고, crossflow rate를 각각 0.5, 0.75, 1 m³/h (회수율 37.5, 28.6, 23.1%)로 변경하였다. 원수 압력은 13-13.4 bar로 유입되었다. 생산수 회수율(=생산수량/원수량)은 IPA의 농축 비율에 영향을 준다. 회수율이 높을수록 농축율이 높아지기 때문에, 높은 농도의 IPA가 역삼투막에 유입된다고 보된다. Crossflow는 IPA의 막표면 농도에 영향을 준다. Crossflow가 높아지면 역확산 경향이 커지기 때문에, 막표면 농도가 감소한다. 즉, 회

수율 및 crossflow는 막모듈 내부의 농도에 영향을 준다고 볼 수 있다. 3.1절과 3.2절에서 이미 확인되었듯이 농도가 IPA 제거율에 미치는 영향은 거의 없다. 따라서, 회수율 및 crossflow가 IPA 제거율에 미치는 영향도 거의 없을 것으로 예측할 수 있으며, Fig. 7은 그러한 결과를 보여주고 있다. 이 결과는 회수율 및 crossflow rate가 다른 막 제조사 운전 조건에서 얻어진 IPA 제거율과 본 연구에서 얻어진 IPA 제거율이 큰 차이를 보이지 않았다는 3.1절의 분석 결과를 논리적으로 뒷받침한다.

4. 결론

본 연구는 막 제조사가 제시한 초순수용 역삼투막의 저분자 유기물 제거율이 실제 초순수 공정에서는 존재할 수 없는 고농도(1,000 ppm) 조건에서 테스트되었다는 모순으로부터 출발되었다. 그러나, 아이러니컬하게도 본 연구를 통해 도출된 결론은 고농도 조건에서 테스트된 저분자 유기물(IPA)의 제거율이 저농도 조건(1 ppm 미만)에서의 제거율과 큰 차이를 보이지 않기 때문에, 제조사가 제시하는 데이터를 신뢰할 수 있다는 것이다. 역삼투막에 의한 IPA 제거율은 플럭스가 증가할수록 증가한다는 점에서는 이온 제거율과 동일한 경향을 보이지만, 농도, 회수율, crossflow rate의 변화에는 거의 영향을 받지 않는다는 점에서는 이온 제거율과 전혀 다른 경향을 보인다. 따라서, 초순수 제조 시스템 내 단위 공정으로서 저분자 유기물의 효율적인 제

거를 위해 역삼투 공정을 설계할 때는, 회수율이 나 crossflow rate에는 크게 구애받지 않고 플럭스를 최대한 높여서 설계하는 것이 유리함을 알 수 있다. 비록 플럭스를 높일 시에 파울링에 대한 우려가 있을 수 있으나, 초순수 제조 시스템 내에서 역삼투 공정의 원수의 수질 관리가 엄격하게 되고 있음을 고려하면 시도해볼 만한 방법이라 생각될 수 있다. 물론, 막 제조사의 데이터를 참고하여(본 연구를 통해 고농도 조건에서 테스트된 제조사의 데이터가 저농도에서도 적용 가능하다는 사실을 알았기 때문에), IPA 제거율이 높은 역삼투막을 선택하는 것이 가장 바람직한 방법이다.

사 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2013년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

Bennett, A. (2009) Water processes and production: High and ultra-high purity water, *Filtration+Separation* March/April, 24-27.

Choi, H.S., Ham, Y.K., Lee, S.K. (2000) The sampling and analysis methods of ultra water, *Membrane Journal*, 10, No. 3, 112-120.

Dow Filmtex webpage, <http://www.dow.com>

Grabowski, A., Zhang, G., Strathmann, H., Eitzenberger, G. (2006) The production of high purity water by continuous electro-deionization with bipolar membranes: Influence of the anion-exchange membrane permselectivity, *Journal of Membrane Science*, 281, 297-306.

Hydranautics webpage, <http://www.membranes.com>

K, Yabe. (2011) Introduction to water treatment technologies for pure and ultra-pure water production, Maruzen Publishing, Tokyo.

Lee, C.S. (1996) The current of ultra water system, *Membrane Journal*, 6, No. 3, 127-140.

Lee, J.H., Choi, J.H. (2012) The production of ultrapure water by membrane capacitive deionization (MCDI) technology, *Journal of Membrane Science*, 409-410, 251-256.

Paul, D.R. (2004) Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis, *Journal of Membrane Science*, 241, 371-386.

Qin, J.J., Oo, M.H., Wai, M.N., Kekre, K. (2005) TOC removal in reclamation of municipal wastewater by RO, *Separation and Purification Technology*, 46, 125-128.

Toray webpage, <http://www.toray.com>

Woongjin chemical webpage, <http://www.wjchemical.co.kr>

Wu, M., Sun, D., Tay, J. (2003) Development of a practical model for capacity evaluation of ultrapure water systems, *Desalination*, 161, 223-233.

Zhang, G., Shong, J. (1998) Production of ultrapure water for the STN-LCD process line, *Desalination*, 119, 355-356.