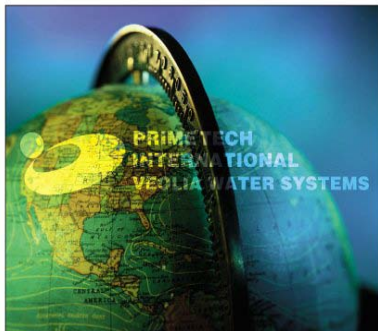


Foulants and Cleaning Procedures **for Composite Polyamide RO Membrane Element**



(주)제이앤아이코퍼레이션

Foulants and cleaning procedures for composite polyamide RO membrane element

1. 멤브레인 오염과 세정

일정기간의 정상운전 동안 멤브레인은 원수에 있는 부유물질과 용해물질에 의해 오염된다. 일반적인 오염물질은 다음과 같다.

탄산칼슘 스케일

칼슘, 바륨, 스트론튬의 황산염 스케일

금속 산화물 (철, 망간, 구리, 니켈, 알루미늄등)

축합 실리카 스케일

무기 콜로이드 침전물

무기/유기 혼합 콜로이드 침전물

NOM 유기물 (Natural Organic Matter)

인공 유기물 (예 : 스케일방지제, 양이온 폴리머)

미생물 (박테리아, 조류, 곰팡이)

오염물의 성질과 생성속도는 원수수질과 **Recovery rate**같은 많은 요인에 따른다. 일반적으로 일찍 처리하지 않으면 오염은 급속도로 진전되고 짧은 시간동안 멤브레인을 손상시킨다. 다음과 같은 징후시 세정이 필요하다.

Normalized permeate flow가 10~15% 감소시

Normalized permeate quality가 10~15% 감소시

Normalized pressure drop가 10~15% 증가시 (feed – 농축수 header 측정)

운전 데이터를 Normalized 못했을때 운전변수에 큰 변화가 없다면 상기 값들은 여전히 적용된다. Permeate flow, permeate back-pressure, Recovery, 온도 그리고 보급수의 TDS 같은 운전 데이터는 일정하게 유지되어야 한다. 이 운전 데이터들이 일정하지 않으면 RO가 파울링이 일어났는지 또는 운전 데이터의 변화를 기준으로 RO가 실제로 운전되고 있는지 결정하기 위한 Normalization을 해야 한다.

정기적인 전체공정 성능의 모니터링은 멤브레인이 오염되었을 때 알 수 있는 주요 단계이다. 성능은 오염물의 성질에 따라 급격하고 다양하게 영향을 받는다.

Table 1의 “RO Troubleshooting Matrix”는 일반적 파울링이 성능에 미치는 영향을 나타낸다. 오염에 따른 RO 세정주기는 현장별로 다양하며 경험적으로 세정은 3~12개월에 1회 실시한다. 오염이 심각해지기 전에 멤브레인을 세정하는 것이 중요하다. 심각한 오염은 멤브레인에서 세정시 세정약품이 오염물에 깊이 침투하는 것을 방해함으로써 세정 약품의 효과를 떨어뜨린다.

Table 1 : RO Troubleshooting Matrix

(압력차이는 Feed 압력 - 농축수 압력)

원 인	장 소	압 력 차	Feed 압력	염 통 과
금속산화 물 오염 (예 철,망간,구리, 니켈,아연)	첫번째 단 (첫번째 element)	Rapid Increase	Rapid Increase	Rapid Increase
콜로이드 (유기 또는 유기/무기 혼합)	첫번째 단 (첫번째 element)	Gradual Increase	Gradual Increase	Slight Increase
무기염 오염 (Ca,Mg,Ba,Sr)	마지막 단 (마지막 element)	Moderate Increase	Slight Increase	Marked Increase
축합 실리카	마지막 단 (마지막 element)	Normal to Increase	Increase	Normal to Increase
미생물 오염	모든 단 (첫번째 element)	Marked Increase	Marked Increase	Normal to Increase
유기물 오염	모든 단	Gradual Increase	Increase	Decrease
스케일방지제 오염	두번째 단 제일 심함	Normal to decrease	Increase	Normal to Increase
산화제 손상 Cl ₂ , Ozone, KMnO ₄	첫번째 단 제일 심함	Normal to decrease	Decrease	Increase
가수분해	모든 단	Normal to decrease	Decrease	Increase
침 식	첫번째 단 제일 심함	Normal to decrease	Decrease	Increase
O-ring Leak	무작위	Normal to decrease	Normal to decrease	Increase
Glue line Leak (운전 및 대기중 Permeate Back Pressure	첫번째 단 제일 심함	Normal to decrease	Normal to decrease	Increase
Glue line Leak (세정 및 flushing 동안 Permeate valve close)	끝 단	Increase (파울링전 & 높은 ΔP)	Increase (파울링전 & 높은 ΔP)	Increase

2. 오염물의 발생요인

Calcium Carbonate Scale

탄산칼슘은 무기염으로 스케일방지제 주입이 잘못되거나 pH 조절용 산 주입이 잘못되거나 pH가 높은 경우 발생한다. 탄산칼슘 스케일의 조기 발견은 멤브레인 층에 생기는 결정물로 인해 손상되는 것을 방지하기 위해 절대적으로 중요하다. 조기 발견된 스케일은 급수의 pH를 3~5.0 정도 낮춤으로써 제거할 수 있다. 장시간 축적된 탄산칼슘스케일은 low pH 세정으로 제거할 수 있다.

Calcium, Barium & Strontium Sulfate Scale

황산염 스케일은 탄산칼슘 스케일보다 더 단단한 무기염이고 제거하기 힘들다. 황산염 스케일은 스케일방지제 주입이 실패하거나 pH 조절을 위해 황산이 과량 주입된다면 침전된다. 바륨과 스트론튬의 황산염 스케일은 세정 용액에 용해되지 않아 제거하기 힘들어 염 생성 방지에 특별히 주의를 해야 한다.

Calcium phosphate Scale

이 스케일은 인산이 다량 포함 되어 있는 폐수나 오염된 물에서 나타난다. 이 스케일은 산성 pH 세정제로 제거 할 수 있다.

Metal Oxide / Hydroxide Foulants

전형적으로 금속산화물과 수산화물은 철, 아연, 망간, 구리, 알루미늄등이다. 이것들은 배관과 탱크의 부식물질이나 용해금속 이온이 공기, 염소, 오존, 나트륨 과망간산염과 산화 또는 전처리 계통에서 응집제로 사용된 철, 알루미늄이 문제로 야기될 수 있다.

Polymerized Silica Coating

용해 실리카의 과포화 또는 중합으로 생긴 실리카겔의 오염물은 제거하기 매우 힘들다. 실리카 오염물은 실리카계 콜로이드 오염물과 달라 주의해야 하고 실리카 오염물은 금속 수산화물이나 유기물과 결합한다. 실리카 스케일은 전통적인 화학 세정 방법으로 제거하기에 매우 힘들다.

Colloidal Foulant

콜로이드는 무기 또는 무기/유기 혼합물질로 물속에서 떠다니고 중력으로 가라 앉지 않는다. 콜로이드는 철, 알루미늄, 실리카, 황 또는 유기물을 포함하고 있다.

Dissolved Non Organic Foulant

용해 유기물의 원인은 지표수로 식물의 분해로 유추된다. 유기물의 화학식은 매우 복잡하고 주요 유기물은 humic acid나 fulvic acid 이다. 용해 NOM은 멤브레인 표면에 흡착됨으로써 RO 멤브레인에 빠르게 오염시킨다. 용해 NOM을 가지고 있는 오염물의 형성 메커니즘은 콜로이드 입자로 구성된 NOM 유기물질에 의해 생성된 오염 메커니즘과 혼동해서는 안된다.

Microbiological Deposits

미생물(슬라임, 곰팡이, 조류) 같은 것에 의해 생성된 유기 침전물은 제거하기 힘들다. 실제적으로 수로가 막힌다. 수로가 막히면 세정제를 도입하거나 공급하기가 어렵다. 추가적인 성장을 막기 위해 RO system 뿐만 아니라 전처리, 배관 기타등등도 세정하거나 살균하는 것이 중요하다.

3. Selection and Use of Cleaning Chemical

적절한 세정 약품과 세정 방법을 선택에는 많은 인자들이 있다. 최적의 세정효과를 얻기 위하여 전형적으로 low pH cleaning이 무기 스케일을 제거하기 위해 첫번째로 사용되고 다음으로 high pH cleaning이 유기 오염물 제거하기 위해 사용된다. 오일 또는 미생물 오염물을 제거하기 위해 high pH cleaning이 사용되고 다음에 low pH cleaning을 한다.

4. General Precautions in Cleaning Chemical Selection and Usage

멤브레인의 유용한 사용주기를 최적화하는데는 다음과 같은 고려가 필요하다.

- 세정효과와 멤브레인 주기를 최적화하기 위해 권장되는 세정제로 세정해야 한다.
- 멤브레인 주기를 최적화하기 위해 약품 접촉시간은 최소화 한다.
- 멤브레인 사용주기 연장을 위하여 low pH ~high pH의 조정을 신중해야 한다.
- 전형적인 가장 효과적인 세정절차는 low pH 다음 high Ph 그리고 잘 알려진 예외는 오일에 오염되었을 때 오일응고 때문에 low pH 세정을 먼저해서는 안된다.
- 세정과 flushing 방향은 잠재적 침적과 멤브레인 손상을 피하기 위해 normal feed flow와 같은 방향이어야 한다.
- 다만 RO 세정시, 가장 효과적인 세정은 동시에 1단 세정이고 그렇게 함으로써 세정 유속을 최적화 할 수 있고 위방향 오염물은 아래방향으로 가지 말아야 한다.
- 높은 pH의 세정제 flushing은 거품 문제를 줄일 수 있다.
- 안전을 위해 모든 호스와 배관은 세정동안 온도, 압력 pH가 맞게 다뤄져야 한다.
- 안전을 위해 첨가되는 약품은 교반기에 천천히 넣어야 한다.
- 안전을 위해 약품을 다룰 때 보호장구를 착용한다
- 안전을 위해 알칼리에 산을 섞어서는 안된다. 다음 세정액 주입 전에 RO system으로부터 첫번째 세정 용액을 완전히 수세해야 한다.

5. Selecting a Cleaning Solution

오염물을 제거하기 위해 RO membrane을 세정하기 위한 약품이 Table 2에 나타내었다.

Table 2 : Recommended Chemical Cleaning Solutions

Foulant	Gentle Cleaning Solution	Harsher Cleaning Solution
탄산칼슘 스케일	1	4
칼슘, 바륨, 스트론튬 황산염	2	4
금속산화물/수산화물 (철,망간,아연,구리,알루미늄)	1	5
무기 콜로이드	1	4
혼합 유기/무기 콜로이드	2	3
미생물	2	3
유기물	2	3

Table 3에 적합한 세정프로그램과 필요농도를 나타내었다. 사용하고자 하는 세정수는 생산수나 DI water여야 하고 염소나 경도가 없어야 한다.

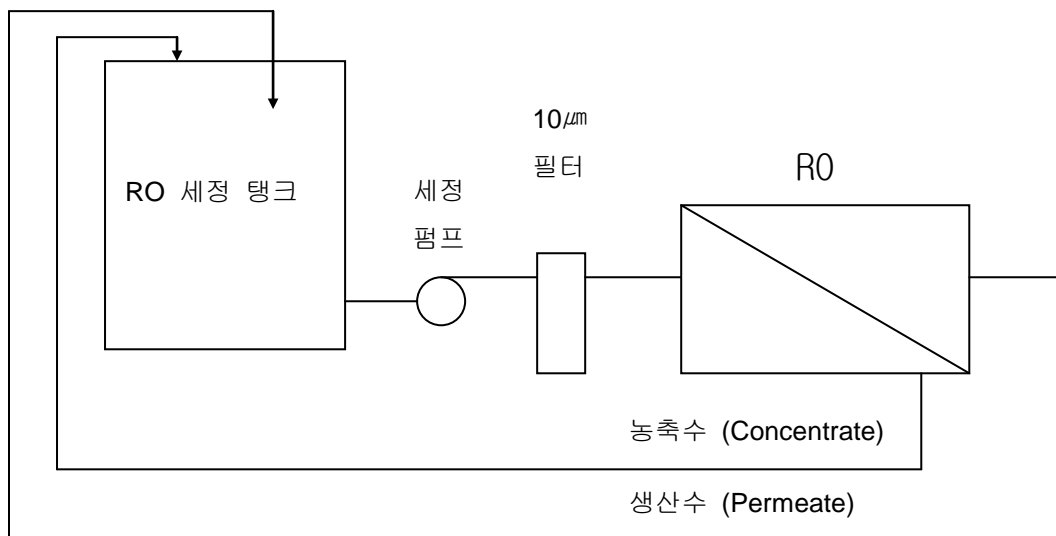
멤브레인으로 세정 용액을 보내기 전에 완전히 혼합하여야 하고 유지 pH에 맞게 pH를 조절해야 하며 유지온도에 맞게 온도조절도 필요하다.

Table 3. Recipes for Cleaning Solutions

세정용액	약품명	Quantity	Target pH Adjustment	Target Temp.
1	MC-125 MC-120(무기세정제)	2 ~ 10%	pH 1.5~2.5	(40℃)
2	MC-200 MC-250(유기세정제) MC-3670 MC-255	2 ~ 10% 1 ~ 5%	pH 11~12 조절	(40℃)
3	MC-3670 MC-3671	1 ~ 5% 0.1 ~ 1%	황산 또는 염산으로 pH 10.0 조절	(40℃)
4	MC-110	0.47 gallons (0.18 리터)	pH를 2.5까지 조절	(35℃)
5	MC-500	8.5 Pound (3.86kg)	pH 11.5까지 조절	(35℃)

6. RO Cleaning Skid

현장에서 RO의 성공적 세정은 제대로 설계된 RO 세정 장치 skid가 요구된다. 세정 용액과 수세 용액의 물은 RO permeate나 DI water 또는 경도나 전이금속, 염소가 없는 물이어야 한다. 각 구성은 부식에 내성이 있어야 한다.



- RO 세정탱크 : 탱크는 호스, 배관과 RO에서 물을 치환을 도모하기 위해 적절히 계산 되어야 할 필요가 있다. 탱크는 배수, 약품 도입과 혼합하기에 쉬운 접근, RO 세정 펌프로부터 순환 라인, 적절한 venting, overflow, surfactant 사용시 foam 형성 최소화하기 위한 bottom 근처에 return line이 설계되어야 한다.
- RO 세정 펌프 : 펌프는 멤브레인 세정하기 위해 적절한 cross-flow속도를 형성하게 설계되어야 할 필요가 있다. 최대 압력은 세정시 생산수를 최소화하기 위해 vessel inlet에서 60 psi (4 bar) 멤브레인으로 하고 표면에 오염물이 되돌아 재침전되는 것을 줄이기 위해 테이블 아래 각 pressure tube의 flow rate가 표시되어 있다.
- RO 세정 Cartridge필터 : 일반적으로 5~10 micron이고 세정 프로세스로부터 떨어져 나온 오염물을 제거하기 위해 설계된다.
- RO Tank Heater on Cooler : 세정 최대 설계 온도는 45℃로 열은 순환시 RO세정 펌프에 의해 생성되거나 전해진다.
- RO 탱크 믹서 : 이것은 약품의 최적 혼합을 얻기에 필요하다. RO 세정 펌프를 통해 탱크로 돌아오는 순환을 유지하는 동안 약품이 천천히 섞이게 한다.
- 계장 : 세정 시스템의 계기는 유량, 온도, 압력, 탱크레벨을 모니터하기위해 포함되어야 한다.
- 샘플지점 : sample valve는 RO 세정 펌프의 후단에서 pH와 TDS를 측정할 수 있게 순환 라인의 concentrate측에 설치되어야 한다.
- Permeate return line : 세정 용액의 일부는 멤브레인을 통해 생산수로 나올 수 있고 Permeate side return line은 RO 탱크로 연결되어야 한다.

(비고) 중요 : permeate line과 각 밸브는 세정과 flushing RO 멤브레인이 손상이 일어날 수 있을 동안에는 대기로 열어 놓는다. permeate line이 잠겨있다면 permeate 압력이 상승할 수 있고 끝부분의 Feed-side 압력 보다 높아진다. 이것은 과잉 back pressure로 나타나고 끝부분 멤브레인에 손상을 준다.

7. RO Membrane Cleaning and Flushing

RO 멤브레인은 저압과 높은 유량으로 멤브레인 고압측을 통과하면서 세정용액을 순환시킴으로써 **pressure tube**에서 세정되어야 한다. RO 세정 절차는 상황에 따라 다양하나 1단 세정하기에 요구되는 시간은 4~8시간이다.

RO 멤브레인 세정 일반적 절차는 아래와 같다.

- 1) 수분동안 **clean water**를 세정탱크로부터 **pressure tube**를 통해 배수되게끔 펌핑하여 60psi (4bar)로 **low pressure flushing**한다. **flush water**는 RO **permeate**이나 DI 수질 또는 경도, 전이금속, 염소가 없는 깨끗한 물이어야 한다.
- 2) 세정탱크에서 선정된 세정제를 혼합할 때 희석수는 RO **permeate**나 DI, 또는 경도, 전이금속과 염소가 없어야한다. 온도와 pH는 유지값에 맞춰야 한다.
- 3) 세정용액을 **pressure tube**를 통해 1시간-4시간 또는 원하는 시간만큼 순환시킨다. pH가 0.5이상 변했을 때는 pH를 조정한다.
- 4) 필요할 경우, 선택사항인 **soak**와 순환절차를 사용할 수 있다. **soak time**은 제조사 권장사항에 따르지만 1~8시간정도이다. 적절한 온도와 pH를 유지에 주의해야 한다.
- 5) 약품 세정 마무리에서 **clean water** (RO **permeate**, DI water, 경도, 전이금속, 염소가 없는 저압 세정린스)는 세정 장치와 RO 장치로부터 모든 화학물질을 제거하기 위해 요구된다.
- 6) 세정탱크로부터 **clean water**로 세정 약품 린스가 끝나면 마지막 저압 세정은 전처리 **feed water**를 사용한다. **permeate** 라인 배수하기위해 여전히 열려 있어야 한다. **feed** 압력은 60psi(4bar)이하이다. 이 최종 **flush**는 **flush water flow**가 깨끗할 때까지 **foam**과 잔여 세정 약품이 없을 때까지 계속되어야 한다. 이것은 보통 15~60분 시행한다.
- 7) 모든 단이 세정되고 약품이 **flushing** 되었다면 RO는 재가동되고 **service** 린스한다. RO **permeate**는 **Process** 요구수질을 낼 때까지 버려져야 한다. RO **permeate**이 수질이 안정화되기에 수시간에서 수일이 걸리는 것은 특별한 일이 아니다.

RO 멤브레인용 약품 Purechem series 리스트

품명	용도	성상	표준 사용량
MC-100	R/O 막 세정 (스케일)	약산성 액체	보유수량에 대해 2~10%
MC-110	R/O 막 세정 (스케일)	약산성 액체	보유수량에 대해 2~10%
MC-120	R/O 막 세정 (무기질)	산성 액체	보유수량에 대해 2~10%
MC-125	R/O 막 세정 (무기물)	산성 액체	보유수량에 대해 2~10%
MC-201	R/O 막 세정 (유기물)	중성 액체	보유수량에 대해 2~10%
MC-250	R/O 막 세정 (유기물)	알칼리 액체	보유수량에 대해 2~10%
MC-255	R/O 막 세정 (유기물)	알칼리 액체	보유수량에 대해 1~5%
MC-3670	R/O 막 세정 (유기물)	알칼리 액체	보유수량에 대해 1~5%
MC-3671	R/O 막 세정 (유기물)	중성 액체	보유수량에 대해 2~10%
MC-400	R/O 막 세정 (유, 무기물)	알칼리 분말	보유수량에 대해 0.5~3%
MC-500	R/O 막 세정 (금속 무기물)	알칼리 분말	보유수량에 대해 0.5~2%
BC-300	고순도 세정 (초순수 라인)	산성 액체	보유수량에 대해 1.5~3.5%
B-190	슬라임 살균 및 억제	산성 액체	RO 통수량에 대해 1~5ppm
B-355	슬라임 살균 및 억제	산성 액체	RO 통수량에 대해 1~5ppm
B-410	잔류염소 환원, 슬라임 억제	알칼리 액체	염소1ppm에 대해 3~5ppm
D-255S/T	Antiscalant	알칼리성/약산성 액체	RO 통수량에 대해 1~3ppm
D-270	Antiscalant (실리카 스케일 방지)	산성 액체	RO 통수량에 대해 1~3ppm