

## 잔류 염소에 의한 역삼투막의 막 이동 모델 연구

김영길, 이용택, 김노원\*

경희대학교 환경·응용화학대학, 동의대학교 환경공학과\*

### Membrane transport mechanism of reverse osmosis membrane through residue chlorine

Young-gil Kim, Yong-Taek Lee, Nowon Kim\*

College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University  
Department of Environment Engineering, Dong-Eui University\*

#### 1. 서론

역삼투막의 분리 성능을 설명하기 위하여 많은 막 이동 모델들이 제시 되어왔다. 물질 전달에 대한 총괄 저항력은 경계층 저항과 막층 저항의 합이 되며 막 자체를 통한 용질과 용매의 이동을 설명하는 식을 막 이동모델이라 한다. 이 모델들은 일반적으로 3가지 부류로 제시되어 왔다. 막의 표면에는 다공성 공극이 존재하지 않고 확산에 의해 용질과 용매의 투과속도를 묘사한 비다공막 모델, 용질의 분리가 공극을 통한 유체흐름과 표면 현상에 의해 발생한다는 pore-based 모델, 용액 내의 각 성분의 흐름이 다른 성분의 흐름 및 전하와 관련되어 있다는 비가역적 열역학 모델 등이 널리 알려져 있다. 본 연구는 잔류 염소가 방향족 polyamide의 산화반응의 개시제 역할을 한다는 점을 이용하여 막 이동모델이 pore-based 모델을 따른다는 증거를 제시하고자 한다.

#### 2. 투과 이론

(1) 용액 확산 모델 (Solution-Diffusion Model)

SD 이론은 막은 비다공성이고 균일한 표면층에서 용질 및 용매가 용해된다는 것을 가정한 경우의 투과 성능 표현법이다. 이 모델에 의하면 막 내부에서는 용질 및 용매의 확산과 용해도(분배계수)의 차이가 막을 통과하는 속도를 결정한다는 것으로 단순한 확산만을 고려하여 막을 통과하는 물의 속도를 나타낸다.

$$J_w = \frac{P_w}{l} (\Delta p - \Delta \pi) \quad (1)$$

$$P_w = \frac{D_w c_{water} V_w}{R_g T} \quad (2)$$

$\Delta p$ 는 막 내부와 외부의 압력 차이,  $\Delta \pi$ 는 급수면과 투과수면의 삼투압,  $l$ 은 막의 두께,

$D_w$ 는 물의 확산계수,  $C_{water}$ 는 막 내부의 물의 농도,  $V_w$ 는 물의 분몰 부피,  $R_g$ 는 기체 상수,  $T$ 는 절대온도를 나타낸다. 이 모델에서 용질의 투과속도는 다음과 같이 주어진다.

$$J_s = \frac{P_s}{l} (C_w - C_p) \quad (3)$$

여기서  $P_s$ 는  $D_{sm} \cdot K_s$ 으로  $D_{sm}$ 은 막 내에서의 용질의 확산 계수,  $K_s$ 는 용질의 분배 계수를 의미한다. 또한  $C_w$ 와  $C_p$ 는 각각 막 표면에서의 유입수측 용질의 농도와 투과수측의 용질의 농도를 나타낸다.

### (2) 선흡착-모세관 흐름 모델 (Preferential Sorption-Capillary Flow Model)

PSCF 이론은 Sourirajan이 제안한 모델로 분리가 공극을 통한 유체의 흐름과 표면 모세관 현상에 의해서 발생한다고 가정한 모델이다. SD이론이 균일한 표면 상태를 가지고 있는 막의 투과 현상을 설명한 반면 PSCF 이론은 막이 다공성으로 막 경계층에서 화학 포텐셜을 가지며 용액내의 용매와는 인력이 작용하고 용질과는 반발력이 작용한다는 가정을 하고있다. 즉 순수한 용매층이 공극 가까이 형성되고 외압과 모세관 현상에 의해 막을 투과하게 된다는 이론이다. 이 모델에서의 용매와 용질의 유속은 다음과 같이 주어진다.

$$J_w = A (\Delta P - \Delta \pi) \quad (4)$$

$$J_s = B (C_w - C_p)/L \quad (5)$$

$$C_i K_s D_{sm} \approx B \quad (6)$$

$A$ ,  $B$ 는 각각 용매와 용질의 투과도 상수를 나타내는 실험식이다.

이 모델은 막의 사용과 특성을 용질 용매와 이동공간인 막 층간에 발생하는 표면력의 정량적인 측정량 및 동공 크기 분포의 함수로 나타낼 수 있다. 이를 surface force-pore flow (SFPP) 모델이라 하며 이때의 염 제거율  $R$ 은 (7)식으로 나타낸다.  $r_p^+$ 는 공극내의 유효 투과 반경,  $C_s(r_p^+)$ 는 공극내의 염 농도,  $v_p^+(r_p^+)$ 는 공극반경 내의 용매의 이동속도를 의미한다.

$$R = 1 - \frac{\int_0^1 C_s(r_p^+) \cdot v_p^+(r_p^+) \cdot r_p^+ dr_p^+}{\int_0^1 v_p^+(r_p^+) \cdot r_p^+ dr_p^+} \quad (7)$$

SFPP 모델은 막 이동모델이 bulk layer의 용질의 농도와 surface layer와 차이가 날 수 있음을 수치 해석으로 보여준다. 본 연구는 운전중의 염소에 의한 막의 손상과 정지 중의 염소에 의한 막의 손상을 비교함으로써 막 이동 모델이 선흡착-모세관 흐름 모델을 따름을 보이고자 하였다.

### 3. 실험

본 연구에 사용된 폴리아미드계 역삼투 분리막은 일본 T사 및 미국 H사의 해수담수화용 분리막을 이용하였다. 평막 상태로 충분히 재증류수에 씻은 후 사용하였다. 막의 성능 평가는 35,000 ppm의 NaCl 과 200 ppm 및 2000 ppm의 NaOCl을 함유한 수용액을 제조하여 공급수로 사용하였다. 막의 투과성능 실험은 역삼투막

평가기인 SST(Separation Systems Technology Inc.) type을 이용하여 측정하였으며 평가는 해수담수화 운전 조건으로 실시하였다. 평가는 연속 운전 및 연속 운전 후 단속 운전을 통하여 이루어졌으며 운전 시간 및 방치 시간 후 운전 시간에 따른 염제거율 및 유량의 변화를 통하여 역삼투막의 염소에 의한 성능 저하를 확인하였다. 염소 처리 전 후의 전자현미경 사진을 통하여 표면구조의 변화를 확인하였다.

#### 4. 결과

35,000 ppm의 NaCl 과 200 ppm의 NaOCl을 함유한 수용액을 제조하여 공급수로 사용한 경우 8시간동안의 연속 운전에서 H사의 성능을 Fig. 1(a)에 나타내었다. 연속 운전 중 염제거율의 감소는 없을 뿐만 아니라 초기와 비교하여 염제거율이 향상되는 효과도 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 T사의 막에서도 유사한 경향성을 볼 수 있었다. 35,000 ppm의 NaCl 과 2,000 ppm의 NaOCl을 함유한 수용액을 제조하여 공급수로 사용한 경우 막의 성능을 Fig. 1(b) 나타내었다. 특히 Fig. 1(b)의 8시간 - 20시간의 data는 연속 운전이 아니라 정지 후 운전 data를 나타낸 것이다. 일반적으로 미량의 NaOCl 농도로도 역삼투막은 심각한 손상을 입는 것으로 알려져 있으나 연속 운전에서는 큰 손상이 일어나지 않고 막의 손상은 정지 시 체류된 NaOCl 용액의 영향을 받음을 볼 수 있었다.

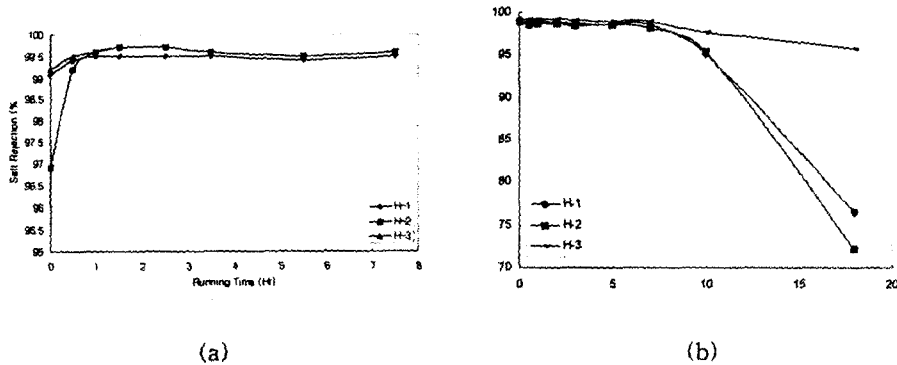
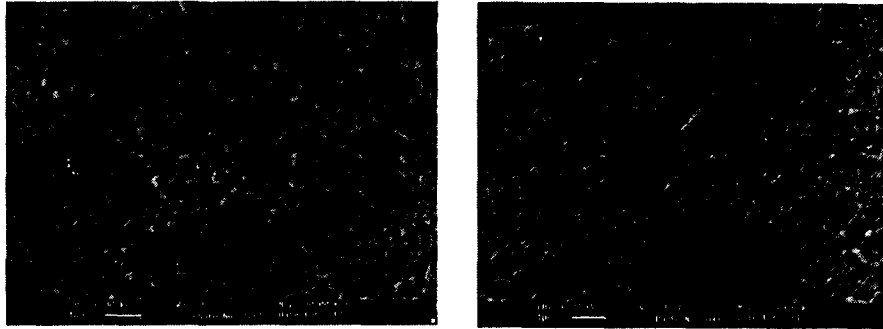


Fig. 1. RO performance with NaOCl and NaCl aqueous solution of feed water; (a) 200 ppm NaOCl (b) 2,000 ppm NaOCl

Fig. 2는 NaOCl 연속 운전 후의 표면과 손상된 후의 막 표면을 나타낸 결과이다. 일반적인 역삼투막은 nodular구조를 가지는 반면 Fig. 2(a)에서는 표면의 성장을 확인할 수 있었으며 Fig. 2(b)에서는 표면의 성장이 눈에 띄게 이루어져 일부에서는 막 표면 구조를 잃어버린 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 역삼투막의 운전으로 막 표면에 유체가 지나가는 동안에는 bulk layer의 용질의 농도에 비해 surface layer의 농도가 낮아 NaOCl에 의한 손상이 일어나지 않다가 정지 시 확산에 의해

막의 손상이 일어남을 보여주는 증거라 할 수 있다.



(a)

(b)

Fig. 2. FE-SEM Photographs; (a) 200 ppm NaOCl, (b) 2,000 ppm NaOCl

## 5. 결론

역삼투막의 NaOCl에 대한 내성이 약함을 이용하여 운전 중과 정지 중의 역삼투막의 손상 경향을 통하여 막 이동 기구를 간접적으로 확인하고자 하였다. 그 결과 운전 중에는 bulk layer의 용질의 농도에 비해 surface layer의 농도가 낮아 정수 과정이 일어난다는 선흡착-모세관 흐름 모델을 잘 따름을 확인할 수 있었다.

## 6. 참고 문헌

- 1) M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology" Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netheland (1996)
- 2) John E. Cadotte, "Interfacially synthesized reverse osmosis membrane" U.S. Patent 4,277,344 (1981)
- 3) Ja-young Koo, Nowon Kim, *Composite polyamide reverse osmosis membrane and method of producing the same*, U.S. Patent 6,015,495
- 4) M. Elimelech, W. H.chen and J. J. Waypa, *Desalination*, 269, 113 (1994)
- 5) D. Bhattacharyya, S. L. Back and R. I. Kermode, M. C. Roco, "Prediction of concentration polarization and flux behavior in reverse osmosis by numerical analysis", *Journal of Membrane Science*, 48, 231 (1990)
- 6) 지은상, 막분리공학, 서울, 태양사 (1990)

## 감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 수자원의 지속적 확보 기술 개발 사업단의 연구비 지원(과제번호4-4-1)에 의해 수행되었습니다.