

해수담수화용 역삼투막의 고회수율 공정에서의 투과 특성

김 노 원[†] · 김 순 식^{*}

동의대 환경공학과 · *(주)새한 기술연구소
(2002년 8월 8일 접수, 2002년 9월 11일 채택)

The Characteristics of Seawater RO Membrane for High Recovery System

Nowon Kim[†] and Soon Sik Kim^{*}

Department of Environmental Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea

*R & D Center, Saehan Industries Inc., Kumi City, Kyungsangbukdo

(Received August 8, 2002, Accepted September 11, 2002)

요 약 : 복합 박막의 구조를 갖는 폴리아미드계 역삼투 분리막은 상용화되어 해수담수화 공정에 널리 적용되어져 왔다. 최근 고압·고회수율 공정은 기존의 해수 담수화 공정에 비해 에너지 비용 및 전처리 규모의 측면에서 절감 효과를 가진다는 결과들이 발표되어왔다. 고압·고회수율 공정은 에너지 회수, 고압 펌프 설비, 그리고 고압 고염제거율의 역삼투막 개발에 의해 가능해 졌다. 본 연구에서는 기존의 해수담수화 공정에 사용되는 역삼투 분리막에 대한 고압·고회수율 공정 조건에서의 투과 성능을 조사하였다. 역삼투 분리막 평막의 평가에는 3.5%의 NaCl 수용액을 인공해수로 조제하여 실시하였으며 역삼투 분리막 모듈의 평가는 마산시 합포 해변에서 자연 해수를 직접 사용하였다. 그 결과로 고압 고회수율 공정에 적합한 역삼투막은 고압에 대한 내압 성능을 갖는 역삼투막임을 보여준다. 고농축수에 대한 염제거율은 고압 운전에 의해 자연 향상되는 경향을 나타내었다.

Abstract : Polyamide reverse osmosis (RO) membrane with thin film composite structure was commercialized for seawater desalination process. Recently, it has been reported that some RO processes for high pressure and recovery leads to reducing in energy cost and pretreatment scale compared with earlier process. The development of energy recovery, pumping device and RO elements with high pressure and rejection made high pressure and recovery process possible. In this study, permeation properties of commercialized seawater RO membrane were investigated under the condition of high pressure and recovery. In the RO sheet membrane test, 3.5% NaCl of synthetic seawater was used. The synthetic seawater contained only sodium chloride. In the RO module test, natural seawater was used at Hapcho Bay, Masan city. As the results, RO membrane with high durability of pressure was better than that with high rejection of seawater for high pressure and recovery process. Seawater rejection of high concentrate tends to be improved by high pressure operation.

Keywords : reverse osmosis, seawater desalination, high pressure and recovery system

[†]주저자(e-mail : knwon@dongeui.ac.kr)

1. 서 론

해수담수화는 수자원을 생산하는 방법으로는 댐과 같은 저장법에 비해 비용이 많이 드는 공정이다. 중동의 산유국처럼 저장 수자원이 부족하고 대체 수자원을 원활히 공급받기 힘들며 싼 값의 에너지를 공급받기 용이한 곳에서는 해수 담수화의 공정이 꾸준히 적용되어 왔다[1]. 수자원이 절대적으로 부족한 지역에서의 대체 용수 확보의 방안으로 해수의 담수화 공정의 적용이 증가되고 있다. 현재 2,000여만 m³/day의 담수가 해수담수화에 의해 생산이 되고 있으며, 이러한 담수화 공정에는 증발법, 역삼투막법, 전기투석법 등이 널리 적용되고 있다. 총 생산수의 59%는 증발법을 이용하고 있으며 역삼투막을 이용한 공정이 33%, 기타 공정이 10% 정도 적용이 되고 있다[2]. 발전소의 폐열과 같은 싼 값의 에너지를 공급받기 용이한 입지조건을 갖추고 있다면 다중 효용 증발법 (Multiple Effect, ME), 증기 압축 증발법 (Vapor Compression, VC), 다단 플래쉬법 (Multi Stage Flash, MSF) 등의 증발법을 이용하는 것이 경제적이다. 그러나 폐열을 활용할 수 없는 지역에는 별도의 열원을 확보해야 하는 어려움 때문에 분리막을 이용한 기술을 사용이 확대되고 있다. 역삼투막을 이용한 해수 담수화 공정은 상 전이 과정이 없이 탈염이 가능하므로 에너지 소비량이 적어 유용한 방법으로 인식되어 왔다. 최근 역삼투 분리막을 이용한 해수 담수화 기술은 설비 비용과 운전 비용의 절감이란 관점에서 비약적인 기술의 발전이 진행되어 왔다. 증발법의 담수 생산 효율 향상이 한계에 이른 반면 역삼투막을 이용한 담수 생산은 농축수의 재이용과 같은 혁신적인 효율 향상이 보고되고 있다[3]. 공정 시스템의 개발[4,5], 에너지 회수가 가능한 설비 공정 기술의 발전[6-8], 운전 조건 최적화 연구[9,10], 고성능 멤브레인의 개발[11], 내오염성/초고압 재료 및 설비의 개발[12-14] 등을 통하여 담수 생산 효율을 향상시키는 많은 연구가 진행되고 있다.

역삼투막을 이용한 해수담수화 공정에서는 구동 압력을 55 kg/cm² 이상에서 운전하는 것이 일반적인 표준 운전 조건으로 적용되고 있다. 해수의 삼투압보다 큰 구동 압력이 요구되어지므로 전력의 소모를 줄여 에너지를 절감할 수 있는 기술이 요구되어지고 있다. 단위 전력당 생산 수량을 높이는 방법으로는 기존의 운전 조건보다 높은 압력으로 구동하여 운전

회수율을 높이는 막 분리 시스템의 개선과 기존의 운전 조건 하에서 단위 면적 당 투과수량이 높은 역삼투 분리막을 담수화에 적용하는 역삼투막 재료의 성능 향상이 있을 수 있다. 높은 회수율의 조수 기술은 에너지 절감 효과 뿐만 아니라 역삼투 분리막을 이용한 담수화 기술의 적용상에 문제점으로 남아있던 전처리 설비 비용 및 운전 비용을 절감하는 효과도 커서 초기 투자 비용을 절감할 수 있는 특징을 갖는다[3]. 이러한 경제적 잇점때문에 이미 오래전부터 시스템 개선에 관한 연구가 진행되어져 왔으나 고압에서 내구성을 갖는 역삼투 분리막 제조 기술의 한계로 적용이 미루어져 오고 있다. 또한 단위 면적 당 투과수량이 높은 역삼투 분리막의 적용은 10 kg/cm² 운전 압력에서 기수 (brackish water)의 정수 공정에서 일부 적용되고 있다. 그러나 해수의 담수화와 같은 고압 또는 에너지 회수형 초고압 운전 조건에서 투과수량이 높은 역삼투 분리막을 적용하는 것에 대한 검증이 부족한 상태이며 물성 및 내구성에 대한 영향에 관한 연구가 최근 관심을 받고 있다 [8,14].

설비 비용과 운전 비용의 절감에 있어서 최근 10여년간 역삼투 분리막을 이용한 해수 담수화 공정 기술은 비약적으로 발전하였다. 설비 비용의 절감은 process design의 개선과 설비 용적당 생산 수량의 향상에 의해 실현되었다. 운전 비용의 절감은 농축수 재이용을 통한 고회수율의 process 적용, 전처리 공정 개선 및 내오염성 향상을 통한 역삼투막의 수명 연장, 압력 회수 설비의 개발을 통한 운전 에너지 효율의 개선, 전처리 화학 약품 및 필터의 성능 향상, 부식에 강한 재료의 적용 등을 통해 이루어져 왔다.

특히 압력 에너지 회수 및 농축수의 재이용을 통한 고압 고회수율의 해수담수화 공정 적용은 역삼투막을 이용한 해수담수화의 획기적인 효율 향상을 보여준다. Fig. 1은 Kurihara가 제시한 고압 고회수율의 해수담수화 공정 적용의 성공적인 모델이다[8,10]. 역삼투 막분리 효율을 향상시키기 위한 해수담수화 공정이나 설비에 관한 연구에 대한 결과는 공유되고 있으나 고압 공정에 적용되는 역삼투막에 대한 연구 결과는 찾아보기 힘들다.

본 연구는 방향족 폴리이미드계 복합 박막의 구조를 갖는 역삼투 분리막 중 상용화된 해수의 담수화 운전에 적합한 역삼투막을 이용하여 고회수율 해수담수화 운전에서 일어날 수 있는 여러 가지 조건에

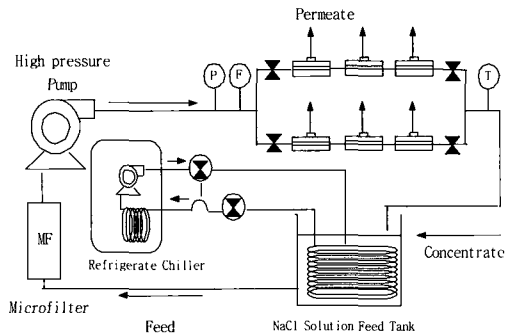


Fig. 2. Schematic diagram of flat RO membrane test device.

량을 계산하였고 공급수와 생산수의 전기전도도를 측정하여 염제거율을 계산하였다.

기존의 해수담수화용 역삼투막에 대한 투과 성능 평가는 55 kg/cm², 35,000 ppm의 NaCl 수용액, 25℃가 일반적으로 적용되고 있다. 본 연구에서 막의 온도 변화에 따른 성능 평가는 10-40℃의 범위에서 실시하였다. 인공해수는 35,000 ppm의 NaCl 수용액을 제조하여 사용하였으며 pH 6.5에서 구동압력 55 kg/cm²로 운전하였다. 각 cell을 지나가는 공급수의 유속은 2.27 L/min으로 고정하였다. 압력 변화에 따른 성능 평가는 45-70 kg/cm²의 범위에서 이루어졌으며 압력을 제외한 나머지 평가조건들은 위의 일반 해수담수화 역삼투막의 평가조건을 따랐다. 35,000 ppm의 NaCl 수용액으로 농도를 고정하였으며 구동 시 온도는 25℃의 일정한 온도를 유지하면서 pH 6.5에서 운전하였다. 또한 공급수 농도 변화에 따른 성능 평가는 35,000-60,000 ppm의 범위에서 제조된 NaCl 수용액을 평가하였으며 농도를 제외한 나머지 평가조건들은 위의 일반 해수담수화 역삼투막의 평가조건을 따랐다. 구동 압력은 55 kg/cm², 구동 시 온도는 25℃의 일정한 온도를 유지하면서 pH 6.5에서 운전하였다.

2.2.2. 역삼투 분리막 모듈의 pilot 평가 실험

해수담수화용 역삼투 분리막 모듈의 해수의 투과 성능 조사는 경상남도 마산시 합포 해안에서 실시되었다. 해수의 취수 방법은 해변에 심정을 설치하여 취수하는 방식을 택하였으며 취수된 해수는 feed pump에 의해 모래여과기를 통하여 부유물을 제거한 후 5 μm의 nominal 마이크로 필터로 전처리하였다. Table 2에 인입 원수의 일반 수질 분석 결과와 마이

Table 2. Major Constituents of Seawater at Happo Bay

Typical analysis	Intake seawater	MF Treated seawater
Conductivity (μs/cm)	44800	44700
pH	7.8	7.4
Turbidity (NTU)	2	N/A*
Hardness (mg/L)	N/A*	5524
Ionic analysis MF treated seawater		
Na ⁺ (mg/L)	8488	
Ca ²⁺ (mg/L)	494	
Mg ²⁺ (mg/L)	1052	
Cl ⁻ (mg/L)	16403	
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	2612	
CO ₃ ²⁻ (mg/L)	5549	
SiO ₂ (mg/L)	1.5	

* N/A: not available

크로필터 처리 후의 수질 분석 결과를 정리하였다. Pilot 평가기 설계 조건은 해수를 최대 1 m³/hr이 되도록 하였고 압력은 100 kg/cm²까지 견딜 수 있는 배관 및 밸브를 선정하였다. 실제 해수의 투과 성능 조사에 사용된 pilot 해수담수화용 분리막 평가 장치는 6개의 해수 담수화용 역삼투 분리막 모듈을 직렬로 연결하여 전단의 역삼투막 투과 농축수가 후단의 역삼투막 공급수로 사용할 수 있도록 설계하였다. 역삼투 분리막 모듈의 고압·고농도·고회수율의 구동 조건별 pilot 평가 실험에 사용된 해수담수화용 분리막 평가 장치를 Fig. 3에 나타내었다. 모듈 각각의 permeate water에 대한 sampling port를 두어 유량과 염제거율을 각 단수별로 측정할 수 있게 구성하였다. 해수담수화용 분리막은 (주) 새한외의 RE 2540-SN 모듈을 사용하였다. 구동 압력을 55-85 kg/cm²로 변화시키며 압력 변화에 따른 역삼투 분리막의 물성을 측정하였으며 이때 인입 해수의 모든 압력 조건에서 유량은 14.8 L/min로 고정하였다. 수온은 7 ± 0.5℃이었으며 온도나 유입 농도에 대한 인위적인 조절없이 운전하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 역삼투 분리막 평막의 운전 인자에 따른 투과성

본 연구에서는 현재 시판되는 역삼투 분리막의 고회수율 시스템의 적용 가능성을 살펴보기 위하여 복

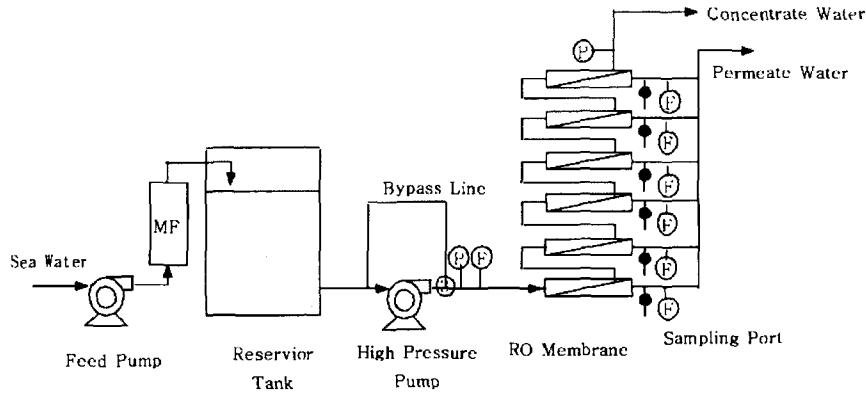


Fig. 3. Schematic diagram of membrane test equipment for six-arrays RO process.

합막 자체의 성능과 모듈 상태의 성능을 여러 가지 고회수를 시스템에서 나타나는 물성 결정 인자에 대하여 나누어 조사하였다. 복합막의 성능은 평막 상태의 막의 성능을 직사각형 cell에서 측정함으로써 확인하였다. 이 경우 모듈 투과에서 발생하는 여러 가지 투과성능에 영향을 주는 인자들을 배제한 상태의 역삼투막 성능을 조사할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 인자로는 막과 막 사이의 좁은 공간에서 유로 형성을 위해 삽입된 spacer에 의한 turbulence 영향, central pipe와의 거리에 따른 막의 장력 차이로 발생하는 막과 막 사이의 공간 차이, 모듈 내 와류에 의한 dead volume, 모듈 가공시 발생하는 접착 부위의 고압에 의한 leak line 등이 있다.

역삼투막의 유량(J_w) 및 염의 투과량(J_s)은 다음 식 (1), (2)로 표시할 수 있다. 멤브레인의 특성은 일반적으로 염의 투과율보다는 제거율로 표현하는 것이 일반적이다. 염제거율(R)은 공급수와 정제수의 농도비로 계산할 경우 다음 식 (3)을 으로 표현할 수 있다.

$$J_w = A_w (\Delta P - \Delta \pi) \quad (1)$$

$$J_s = B_w \cdot \Delta c \quad (2)$$

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (3)$$

여기서 ΔP 는 공급 압력, $\Delta \pi$ 는 삼투압, A_w 는 분리막에 대한 물의 permeability constant를 의미한다. B_w 는 물 용매상에서의 분리막에 대한 염의 permeability constant를 의미하며 ΔC 는 정제수와 공급수의 농도차이, C_p , C_f 는 각각 정제수와 공급수의 농

도를 의미한다. A_w 와 B_w 는 막의 두께와 종류, 운전 조건 등에 의해 결정되며 식 (4), (5)으로 표현할 수 있다[15].

$$A_w = \frac{D_w \cdot c_w \cdot V_w}{R \cdot T \cdot l} \quad (4)$$

$$B_w = \frac{D_s \cdot K_s}{l} \quad (5)$$

D_w 는 물의 막에 대한 확산 계수, c_w 는 물의 농도, V_w 는 물의 액체 상태에서의 몰부피, R 은 기체상수, T 는 온도, 그리고 l 은 막의 두께를 의미한다. D_s 는 염의 막에 대한 확산 계수, K_s 는 물에 대한 염의 solubility constant, 그리고 l 은 막의 두께를 의미하며 D_w , D_s 값은 실험적으로 얻어지는 값으로 온도에 비례하며 분리막 고분자의 온도에 따른 투과능에 비례하는 값이다. 역삼투막의 정확한 성능을 예측하기 위한 이론적인 연구로 Solution-Diffusion Model, Solution-Diffusion Imperfection Model, Preferential Sorption-Capillary Flow Model 등이 제시되었으나 그 기작이 명확히 밝혀지지 않고 있다. 이러한 까닭은 막투과 현상이 물과 염의 고유의 물리적 성질에 의존하는 것보다는 D_w 또는 D_s 와 같은 멤브레인의 고유의 성질에 의존하는 경향이 더 크기 때문이다. 즉 확산 계수값이 멤브레인 분리층 활성막 부위의 구조적, 화학적 특성에 따라 크게 차이가 나기 때문이다. D_w 는 유량값을 결정하는 멤브레인의 특성이 되며, D_s 는 염제거율을 결정하는 멤브레인의 특성이 된다.

A_w 와 B_w 는 항상 일정한 값을 갖는 것이 아니라 온도, 압력, 농도와 같은 열역학적 인자에 의해 변화한

다. 그러므로 멤브레인 고유의 투과 특성은 각 열역학적 인자에 대한 특성을 조사하여야 한다. 예를 들면, 농도가 멤브레인에 미치는 영향을 확인하려면 관심 인자 하나만을 변화시키고 나머지의 모든 인자 조건을 동일하게 상태에서의 물성 변화를 관찰해야 한다. Fig. 4에서 온도, 압력 및 농도의 변화에 따른 평막 상태의 역삼투막의 성능을 조사하였다.

Fig. 4 (a)는 온도 변화에 따른 역삼투막의 성능을 보여준다. 10℃에서는 0.562 m³/m²·day 미만의 낮은 유량과 99.52%의 높은 염제거율을 보여주고 있다. 온도의 상승에 따른 유량의 값은 40℃에서 1.5배로 증가함을 보이며 10℃에서 0.5배 감소함을 볼 수 있었다. 또한 온도의 변화에 따른 염제거율의 값은 10℃에서 99.65%, 40℃에서 99.2%로 온도 변화에 따른 제거율 값은 큰 차이를 보이지 않으나 온도 상승에 따라 급격히 제거율이 감소하는 경향성을 보인다. 이와 같이 온도 변화에 따른 유량 변화가 선형 비례 현상을 보이는 까닭은 온도 변화로 인하여 물의 enthalpy 변화에 의한 D_w의 변화가 선형적으로 일어나기 때문으로 추측된다. 반면 염제거율이 지수함수를 포함하는 비선형 감소 현상을 보이는 이유는 K_s의 값이 온도에 따라 지수함수를 따르는 변화를 보이며 B_w를 결정하기 때문이다[16].

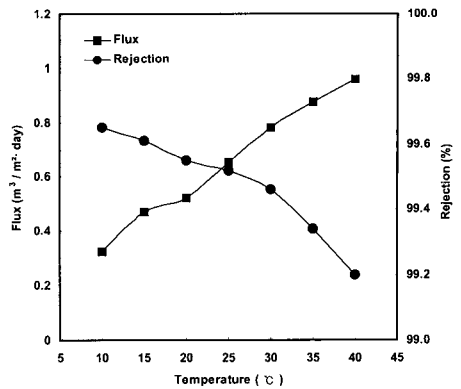
$$D_w = \frac{1}{w} \cdot \left(\frac{w}{2-w}\right)^2 \quad (6)$$

$$\ln K_s = - \frac{z^+ z^- e^2}{2 \epsilon_T k T} \frac{1}{r} \left(\frac{\epsilon_T}{\epsilon_{25^\circ C}} - 1 \right) \quad (7)$$

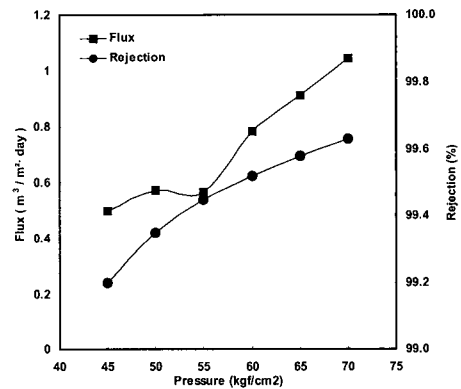
w는 용적분율을 의미하며 ε는 각각의 온도에서의 유전율, r은 이온반경을 의미한다.

그 외 온도 변화에 따른 polyamide thin film으로 형성된 고분자 사슬의 내부에너지 증가에 의한 이완 현상 역시 염제거율 저하의 원인으로 추정된다.

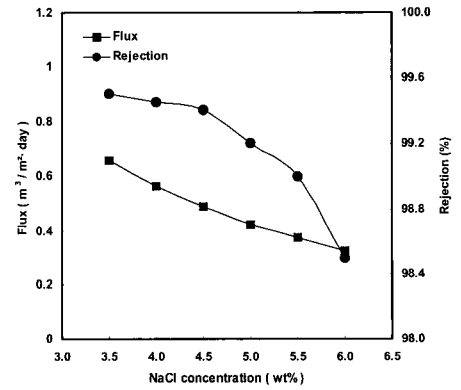
Fig. 4 (b)는 압력 변화에 따른 역삼투막의 성능을 보여준다. 위 식 (1)에서 언급하였듯이 유량 J_w는 구동 압력과 역삼투압의 차이에 비례하여 증가함을 볼 수 있었다. 식 (4)의 A_w값은 압력의 함수를 포함하지 않으므로 유량의 선형 비례 현상은 구동 압력과 역삼투압의 차이에 비례하는 것으로 설명할 수 있다. 염제거율은 압력의 증가에 따라 포화 곡선을 보이며 증가하는 현상을 보인다. 염제거율을 나타내는 식



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Effect of operating conditions on membrane performance with flat membrane test device. (a) temperature, (b) pressure and (c) feed water concentration.

(3)을 유량 (J_w)과 염의 permeability constant (B_w)로 표현하면 식 (8)로 표현할 수 있다[16]. 압력은 염제거율을 결정하는 인자 D_s나 K_s와 무관하지만 압력 증

가의 결과 유량 J_w 가 증가하게 되고 R값은 포화점에 도달하게 된다. 본 실험의 결과 상온에서 35,000 ppm NaCl 용액을 공급수로 압력을 상승시킬 경우 염제거율은 99.7% 미만에서 포화될 것으로 예측할 수 있었다. 그 외 고려할 만한 인자로 높은 압력에서 일어나는 역삼투막의 hydrodynamic resistance에 의한 유량 포화 현상이 70 kg/cm²의 압력까지 나타나지 않았으며 역삼투막의 고압에 대한 내구성이 70 kg/cm²의 압력까지 유지되었음을 볼 수 있었다. 70 kg/cm² 이상의 압력에 대한 역삼투막의 내구성은 3.2절의 모듈 평가에서 살펴보았다.

$$R(\%) = \frac{J_w}{J_w + B_w} \times 100 \quad (8)$$

Fig. 4 (c)는 농도 변화에 따른 역삼투막의 성능을 보여준다. 유량 J_w 는 공급수의 농도가 높아짐에 따라 선형적 감소 현상을 나타내고 있다. 삼투압은 식 (9)와 같이 공급수의 농도와 온도에 비례하므로 공급압력과 삼투압간의 차압이 줄어들어 유량의 감소가 나타난다. 농도가 높아짐으로서 염제거율의 감소가 나타나는 것을 볼 수 있다. C_p 는 식 (10)으로 나타낼 수 있으며, 식 (11)은 식 (10)을 식 (3)에 대입한 결과의 값으로 농도가 높아짐으로 나타난 유량 J_w 의 감소가 염제거율의 원인임을 설명해 준다.

$$\Delta \pi = C_f R T \quad (9)$$

$$C_p = \frac{J_s}{J_w} = \frac{B (C_f - C_p)}{J_w} = \frac{B C_f}{J_w + B} \quad (10)$$

$$R(\%) = \left(1 - \frac{B}{(J_w + B)}\right) \times 100 \quad (11)$$

본 연구는 역삼투 분리막의 평막 평가 실험을 통하여 역삼투막의 특정 인자의 변화가 역삼투막의 분리 성능에 영향을 미치는 영향을 살펴봄으로써 고압 고회수를 적용이 가능한지 살펴보고자 하였다. Fig. 4(c)에서는 본 연구에 사용된 역삼투막이 염제거율을 유지하는 농도 범위는 55 kg/cm² 구동압력에서 5.5 wt% 미만임을 보여준다. 한편 Fig. 4 (b)에서는 이 역삼투막의 염제거율 포화점이 약 99.8% 근처에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 5.5 wt% 이상의 농도에서도 구동 압력의 증가 시 염제거율의 향상이 예상되므로 역삼투막의 분리능이 유지될 것으로 예상된다.

본 연구에 사용된 역삼투 분리막 자체로는 고농도 고압 운전이 가능함을 확인하였다.

3.2. 고압 고회수율 pilot 운전에서의 역삼투 분리막 투과 성능

역삼투 분리막만의 운전 인자에 따른 투과능에 대한 조사를 NaCl 수용액으로 조제한 인공해수에 대한 투과 성능을 3.1.절에서 확인하였다. 실제 해수의 투과에 있어서는 다양한 이온 종류, 이온 세기, 이온 활성 계수 등의 삼투압 및 활성층의 투과 상수값에 영향을 주는 복잡한 기작이 예상된다. 또한 모듈 상태에서의 평가는 평막의 물성에 영향을 주는 인자 이외에도 전처리 상태, 모듈의 길이, 물의 흐름 경로가 되는 space channel의 두께 및 구조에 따라 그 성능이 달라진다. 그러므로 실제 해수에 대한 역삼투 분리막 모듈의 투과 성능 평가는 취수원 및 전처리가 동일한 조건에서 얻어진 원수를 사용하여 유입되는 공급수의 영향 인자를 최소화 하였으며 역삼투 분리막 모듈의 제조에서의 발생할 수 있는 물성 편차를 최소화하기 위하여 동일 공정에서 생산된 분리막 모듈을 사용하여 실험하였다.

Fig. 5는 역삼투 분리막 모듈의 해수에서의 투과 특성을 나타내고 있다. Fig. 3의 장치도에서 알 수 듯이 6개의 모듈이 직렬로 연결되어 있다. 이 장치에서 1단 모듈의 농축수는 2단 모듈의 공급수가 되며 2-5단 모듈의 농축수 역시 후단의 공급수가 된다. 1단 모듈로 인입되는 해수의 유량은 일정하게 조정하였으며 투과 성능의 측정은 각 단의 모듈에서 투과된 물의 전기전도도와 유량을 측정하였다. 또한 후단 공급수의 농도와 유량은 다음 식 (12)와 (13)으로 구하였다. Table 3에 공급수의 농도의 계산값을 나타내었다.

$$V_{i+1} = V_i - Q_i \quad (12)$$

$$C_{i+1} = \frac{(C_i \cdot V_i - N_i \cdot Q_i)}{V_i - Q_i} \quad (13)$$

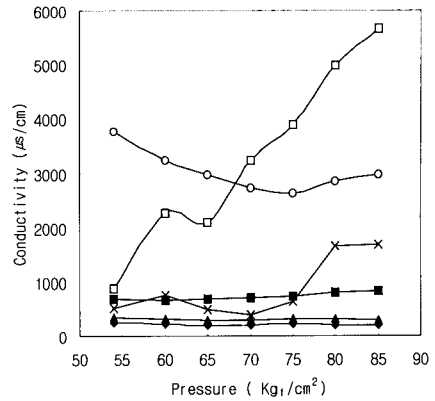
i 는 모듈의 장착된 순서를 나타내며, V_i , C_i 는 각 단의 공급수 유량과 전기전도도, Q_i , N_i 는 각 단의 투과수 유량과 전기전도도를 나타낸다. 여기서는 일정조건의 해수를 공급하기 위하여 V_i 를 14.8 L/min로 유지하였으며, Q_i , N_i 는 sampling port에서 채취하여 측정하였다.

Table 3. Feed Water Concentrations for Stage Order Versus Operating Pressure

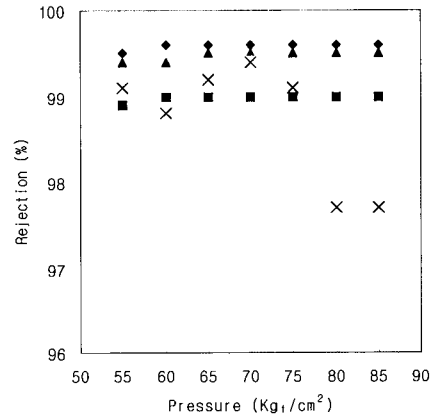
Pressure (kg/cm ²)	NaCl concentration (%)					
	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th
55	3.50	3.70	3.92	4.10	4.29	4.56
60	3.50	3.75	4.04	4.31	4.56	4.82
65	3.50	3.79	4.11	4.43	4.74	5.06
70	3.50	3.84	4.23	4.59	4.97	5.37
75	3.50	3.88	4.33	4.79	5.26	5.76
80	3.50	3.92	4.45	4.97	5.53	6.13
85	3.50	3.96	4.51	5.09	5.69	6.35

Fig. 5 (a)에서 모듈의 염제거율을 TDS 기준으로 나타내었다. 2단과 6단의 역삼투 모듈의 염제거율에서 투과 성능 이상을 발견할 수 있었으며 고압 시운전 중 역삼투 분리막 모듈에 손상이 온 것으로 추측된다. 실제로 2단과 6단의 역삼투 모듈의 dye test 결과 모듈의 막 접착 부위에서 pin hole 크기의 leak 현상이 확인하였다. 그러나 Fig. 5 (c)에서 볼수 있듯이 유량의 비정상적인 증가가 없는 점을 보아 나머지 모듈의 실험 결과에 영향을 주지 않을 것으로 판단되어 멤브레인 교체 없이 실험을 지속하였다.

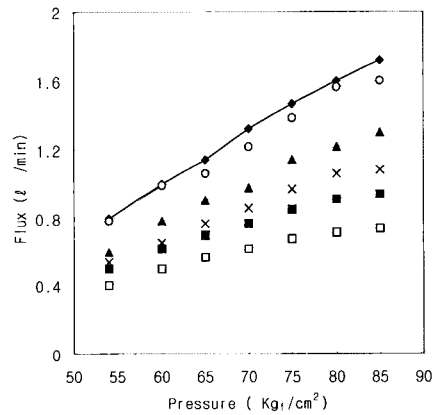
Fig. 5 (b)에 고압, 고회수율에서의 멤브레인 염제거율 특성을 2단과 6단의 모듈을 제외한 1, 3, 4, 5단의 모듈에 대하여 나타내었다. 1, 3, 5단의 모듈은 85 kg/cm²의 압력에서도 염제거 성능이 안정적으로 나타나고 있으며 80 kg/cm²의 압력에서부터 4단과 5단의 염제거율의 역전이 일어남을 볼수 있다. 4단 역삼투 복합막의 운전인자에 의한 투과 성능 변화라기 보다는 85 kg/cm²의 고압에 의해 leak가 생긴 것으로 추측할 수 있다. 특이한 점은 1, 3, 5단의 모듈이 55-85 kg/cm²의 압력 범위에서, 그리고 4단 모듈이 55-80 kg/cm²의 압력 범위에서 보이는 염제거율이 거의 일정한 값을 가진다는 점이다. 이는 Table 3에서 볼수 있듯이 공급수 농도가 증가함에도 불구하고 염제거율에 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다. Fig. 4(c)의 일정 압력(55 kg/cm²)에서 농도의 증가는 일정 농도를 넘어서면 급격한 염제거율의 감소를 보이는 반면 모듈 평가에서는 염제거율이 안정적으로 유지된다는 경향을 보이고 있다. 이는 농도증가에 의한 염제거율 저하를 고압에 의한 염제거율 향상으로 상쇄가 가능함을 보여주는 결과이다. 실험에 사용한 역삼투막의 압력에 대한 내구성이 유지되는 범위에서



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Changes in the (a) conductivity, (b) salt rejection and (c) flux of each RO membrane module in 6-stage pilot equipment as a function of operating pressure. ◆: 1st stage, ○: 2nd stage, ▲: 3rd stage, ×: 4th stage, ■: 5th stage, □: 6th stage.

는 고압 고회수율 공정에 적용이 가능함을 보여주는 결과이다.

Fig. 5(c)는 각 단의 압력에 따른 유량 변화값을 보여준다. 압력의 증가는 역삼투막 단위 면적 당 투과수량을 1.5-2배 향상시키는 결과를 얻을 수 있었다. 압력이 55 kg/cm²에서 85 kg/cm²로 54.5% 증가한 반면 유량은 103% 증가한 결과를 보여준다. 이는 (1) 식에서 ΔP 는 가해준 압력만큼 30 kg/cm² 증가하였으나 고회수율에 의한 삼투압의 증가는 상대적으로 작기 때문에 발생하는 현상으로 설명할 수 있다. 이러한 유량 증가는 고압 고회수율 해수담수화 공정이 단위 생산 수량 당 에너지 소비 측면에서도 기존의 해수담수화 공정에 비해 유리하다는 사실을 보여준다.

고회수율의 시스템에서는 투과수량의 증가에 의한 고농축수가 후단의 모듈에 공급수로 사용된다. 85 kg/cm²의 고압 운전은 저압 운전에 비해 높은 투과유량을 일으키며 이에 따른 후단의 공급수의 농도는 높아진다. Table 4는 본 실험에서 구동된 압력 변화에 따른 각 모듈의 회수율을 정리하였다. 압력 변화에 따른 각 모듈의 공급수 농도는 Table 3에 이미 나타내었다. Fig. 6에 구동압력, 모듈의 단 순번, 각 모듈의 공급수 농도와 투과시 염제거율을 함께 나타내었다. 각 symbol의 좌측이 1단 모듈이며 우측으로 이동하면서 각각 3단, 4단, 5단 모듈을 의미한다. 각 모듈의 구동압력을 symbol의 종류로 구분하였으며 모듈 단수와 구동압력에서의 공급수의 농도값에 대한 염제거율을 나타내었다. 80, 85 kg/cm² 4단의 모듈을 제외하면 고회수율 해수담수화 운전 조건에서 99% 이상의 염제거율을 보이고 있다. 본 역삼투 분리막 모듈 평가 실험에서의 해수담수화가 가능한 구동조건은 구동압력 85 kg/cm², 시스템 회수율 49.9%, 공

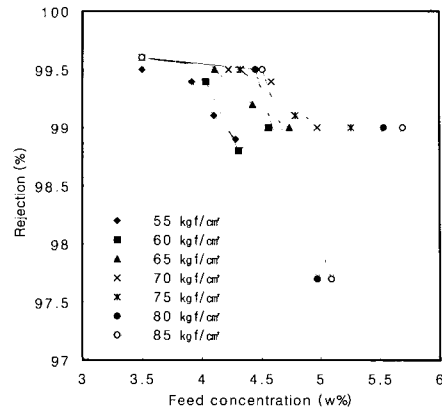


Fig. 6. Effect of feed water concentration on salt rejection at various pressure.

급수 농도 6.35 wt%까지 가능함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

고회수율의 해수 담수화 분리막 조수 기술은 기존의 운전 조건보다 높은 압력으로 구동하여 운전 회수율을 높임으로서 전처리나 단위 전력당 운전 비용을 절감하는 기술이다. 일반적으로 고압에서 내구성을 갖는 역삼투 분리막 제조 기술의 한계로 기존의 해수담수화 역삼투 분리막으로는 고회수율의 시스템에 적합치 않다는 선입관을 가지고 있다. 본 연구는 상용화된 일반 해수용 역삼투 분리막을 이용하여 고회수율의 해수 담수화에서 일어날 수 있는 환경에서의 역삼투막의 투과특성을 조사하였다.

고회수율 해수담수화 시스템에 적합한 역삼투 분리막의 특성을 조사하기 위하여, 고압, 고농도에서의 역삼투막의 투과 특성을 평막 상태와 모듈 상태로 관측하였다. 평막 상태에서의 역삼투막의 고압에 대한 내구성을 확인하였으며 압력 상승에 따른 염제거율 향상을 확인하였다. 또한 고농도에서의 투과 특성을 확인하였으며 55 kg/cm² 구동압력 하에서 해수담수화가 가능한 해수의 농도는 5.5 wt% 미만임을 확인하였다. 모듈 상태에서의 역삼투막의 성능은 실제 해수를 취수하여 직렬 6단의 pilot를 운전하여 관측하였다. 구동 압력을 조절하여 각 단의 모듈의 투과 성능을 유량과 전기전도도로 측정하였다. 각 단에서의 농축수 농도를 계산하여 후단의 공급수 농도로 적용하고 이에 따른 시스템 회수율과 각 단의 모

Table 4. Recovery Ratios for Stage Order Versus Operating Pressure

Pressure (kg/cm ²)	Recovery (%)						
	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	Total
55	5.40	5.27	4.05	3.64	3.38	2.70	24.5
60	6.76	6.68	5.27	4.46	4.18	3.37	30.3
65	7.70	7.06	6.08	5.20	4.73	3.85	34.7
70	8.92	8.24	6.62	5.81	5.20	4.18	39.0
75	9.86	9.32	7.70	6.55	5.74	4.59	43.8
80	10.8	10.5	8.14	7.16	6.15	4.86	47.8
85	11.6	10.8	8.74	7.29	6.35	5.01	49.9

물 회수율을 계산하였다. 일부 모듈의 경우 고압에서는 순수한 역삼투막의 성능 이외에 가공이나 전처리에서 발생할 수 있는 손상이 발견되었다. 실제 해수의 pilot 운전투과에 있어 현재 고회수율용이 아닌 일반 해수담수화 막의 운전 한계는 구동압력 85 kg/cm², 시스템 회수율 49.9%, 공급수 농도 6.35 wt%임을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로 기존 상용막 모듈이 고압에서의 내구성만을 확보한다면 고회수율용 역삼투 운전이 가능함을 볼 수 있었다. 고농도에 의한 염제거율 저하는 고압 운전 조건에 의한 역삼투막 분리능의 향상에 의해 보완되는 결과를 가져올 수 있었다. 따라서 고압 고회수율 공정에 적합한 역삼투막은 새로운 염제거율이 향상된 막이라기 보다는 고압에서 기존의 역삼투막의 염제거율을 유지할 수 있는 모듈 가공 상의 보완만으로도 적용이 가능하리라 예상된다.

참 고 문 헌

1. K. Scott, "Handbook of industrial membranes," pp. 489-497, Elsevier Advanced Technology, 1st Ed., Oxford, UK (1995).
2. 산업자원부, "해수로부터 에너지 절약형 조수 기술 개발," pp. 12-15 (2001).
3. N. M. Wade, "Distillation plant development and cost update," *Desalination*, **136**, 3 (2001).
4. D. H. Hellmann, H. Rosenberger, and E. F. Tusel, "Saving of energy and cost in seawater desalination with speed controlled pumps," *Desalination*, **139**, 7 (2001).
5. J. A. Redondo, "Lanzarote IV, a new concept for two-pass SWRO at low O&M cost using the new high-flow FILMTEC SW30-380," *Desalination*, **138**, 231 (2001).
6. 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 (2001).
7. A. Martinho, "The high pressure pump train on reverse osmosis plants. Experience and current trends," *Desalination*, **138**, 219 (2001).
8. M. Kurihara, H. Yamamura, T. Nakanishi, and S. Jinno, "Operation and reliability of very high-recovery seawater desalination technologies by brine conversion two-stage RO desalination system," *Desalination*, **138**, 191 (2001).
9. Soteris A. Kalogirou, "Effect of fuel cost on the price of desalination water: a case for renewables," *Desalination*, **138**, 137 (2001).
10. H. Yamamura, M. Kurihara, and K. Maeda, "Apparatus and method for multistage reverse osmosis separation," *US Patent* 6, 187, 200 (2001).
11. M. Hirose, H. Ito, M. Maeda, and K. Tanaka, "Highly permeable composite reverse osmosis membrane, method of producing the same, and method of using the same," *US Patent* 5, 614, 099 (1997).
12. J. E. Tomaschke, "Interfacially synthesized reverse osmosis membrane containing an amine salt and processes for preparing the same," *US Patent* 4, 872, 984 (1989).
13. J. Y. Koo, N. Kim, and J. E. Kim, "Selective membrane having a high fouling resistance," *US Patent Appl. No. 09/992*, 578 (2001).
14. N. Kim, "Study of surface properties on fouling resistance of reverse osmosis membranes," *Membrane Journal*, **12**, 1, 28 (2002).
15. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1996).
16. 지은상, "막분리공학" pp. 85-92, 태양사, 서울 (1990)