

역삼투압막 해수담수화 장치의 미네랄 분리 성능평가

문덕수[†] · 정동호 · 김현주 · 신필권
한국해양연구원 해양심층수연구센터

Efficiency Estimation for Desalination System of Seawater Using Reverse Osmosis Membrane

Deok-Soo Moon[†], Dong-Ho Jung, Hyeon-Ju Kim and Phil-Kwon Shin
Ocean Development System Laboratory, KORDI / KRISO, Daejeon, 305-600, Korea

요 약

삼투압보다 높은 외부압력을 역으로 걸어주면 용매는 용질 농도가 낮은 용액쪽으로 이동하게 되는데 이 현상을 역삼투라고 한다. 역삼투 원리를 이용하여 40-70 기압의 압력구배를 구동력으로 해서 해양심층수의 담수화 적용성을 검토 조사하였다. 역삼투막의 성능에 영향을 미치는 유량과 염제거율에 관한 온도와 압력등 여러 인자들에 관하여 고찰하였다. 온도는 역삼투압 분리막의 유량에 비례하는 반면, 염제거율에 반비례하는 관계를 보이고 있다. 압력은 분리막의 유량과 염제거율에 비례하는 관계를 보였다. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ 등과 같은 해수의 주성분 미네랄에 대한 역삼투 분리막의 분리특성은 해수와 같은 강전해질 용액에서 전하량이 큰 Mg^{2+} 와 Ca^{2+} 의 염제거율은 99% 이상으로 온도에 비례하는 관계를 보였다. 전하량이 적은 Na^+ 의 염제거율은 98%-99.5 %로 2가 이온의 염제거율보다는 낮고, 전하량이 작은 K^+ 이온보다는 크게 나타났다. 약산이나 상온에서 기체상태나 유리상태로 존재하는 보론의 배제율은 역삼투 분리막에서 상당히 낮게 나타나고 대부분 우리나라 먹는물의 수질 기준치를 상회한다. 그러나 보론의 배제율은 온도에 반비례하고 압력에 비례하는 관계를 이용하여 수온 5°C, 압력 70 kgf/cm²의 운전조건에서 생산된 생산수의 보론 농도는 우리나라의 먹는물 수질 기준을 만족한다.

Abstract – When external pressure higher than osmosis pressure is reversely derived into solution, its solvent is moved into the solution having lower concentration, which is called “reverse osmosis”. We investigated the desalination application of deep ocean water using reverse osmosis pressure of 40-70 kgf/cm². We observed how to operational factors like flow rate, water temperature and pressure have effect on efficiency of reverse osmosis membrane and salts rejection. Fluxes of reverse osmosis membrane are directly proportional to water temperature and pressure. However, salts rejection rates are positively correlated with pressure and inversely proportional to water temperature. Separation efficiencies of osmosis membrane for major elements such as Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+ are as follows in a strong electrolysis solution like seawater; Ca^{2+} , Mg^{2+} > K^+ > Na^+ . Rejection rates of Mg^{2+} and Ca^{2+} that have high electric charges are over 99% and show positively correlation with water temperature. Rejection rates of Na^+ having low electric charge is observed to be 98%-99%, which rates is much lower than those of 2⁺ charged ions like Ca^{2+} and Mg^{2+} . Ion rejection rates of boron, B, are much low because boron is present in free state or gas phase in seawater. Boron concentration in desalination water is over criteria of Korean drinking water, 0.3 mg/L. However, we could satisfied with the criteria of drinking water under the operation condition like temperature 5°C and pressure 70 kgf/cm², using the relationship that rejection rates of boron is proportional to pressure and is inversely proportional to water temperature

Keywords: Deep Ocean Water(해양심층수), Desalination system(탈염장치), Water Resources(수자원), Reverse Osmosis(역삼투), Salt rejection(염제거율), Flux of reverse osmosis membrane(역삼투막의 유량)

[†]Corresponding author: dsmoon@kriso.re.kr

1. 서 론

우리나라는 강우특성, 지형여건, 국토공간조건과 사회적 여건에 따라 수자원을 적절히 개발하고 관리하여 유용하게 이용해 나가는 것이 중요하다. 이러한 수자원개발 및 이용은 대부분 지표수의 개발, 이용, 보전을 통하여 이루어진다. 그러나 지표수 개발은 지역간 물분쟁, 지역사회와의 반발, 날로 치솟고 있는 보상비의 상승, 댐 개발 적지의 부족등 해결해야 할 과제가 산적해 있다. 또한 도시화와 공업화의 부산물인 오염 부하량과 그 종류 증가로 우리의 식수원은 날로 위협받고 있으며, 수질 문제가 국민생활의 질 향상과 산업성장의 발목을 조일 수도 있게 되었다(건설교통부 [2001]).

댐개발과 병행하여 추진되어야 할 것은 지하수의 개발·이용, 해수의 담수화, 빗물의 이용 등 지역적 특성에 적합한 용수원의 다양화이다. 이러한 대체 수원의 개발은 댐개발 등 전통적인 수자원개발 방법에 비해 경제성이 떨어지기는 하나, 이상 갈수시 등 극한적인 경우에도 항상 용수를 안정적으로 확보할 수 있는 면을 고려하면 대체 용수원의 연구 및 개발을 점진적으로 추진하여야 할 것이다.

지하수 개발에 의한 용수원 확보는 다른 대체 용수원 개발보다 훨씬 큰 효과를 유발할 수 있으므로 갈수시 지표수의 대체 수자원으로 매우 중요한 역할을 할 것이다. 그러나 지하수의 무분별한 개발은 심각한 부작용을 일으키고 있으며, 지하수는 지표수와 달리 고갈되거나 오염되면 원상회복이 거의 불가능하거나 복구에 장기간의 시일과 막대한 비용이 소요된다.

해수담수화는 수자원을 생산하는 방법으로 댐과 같은 저장법에 비해 비용이 많이 드는 공정이다. 수자원이 절대적으로 부족한 지역에서의 대체 용수 확보의 방안으로 해수의 담수화 공정의 적용이 증가되고 있다. 현재 2,000여만 m^3/day 의 담수가 해수담수화에 의해 생산되고 있으며, 이러한 담수화 공정에는 증발법, 역삼투막법, 전기투석법 등이 널리 적용되고 있다. 최근 역삼투 분리막을 이용한 해수 담수화 기술은 설비 비용과 운전비용의 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 보고 되고 있다(한국수자원공사 [1996, 1997]; Hellmann 등 [2001]; Redondo [2001]; 김 [1998]).

분리막의 연구는 1748년 Noller이 동물 세포막의 삼투압 현상에 관해 보고로 시작되어, 1960년 Loeb와 Sourirajan이 Cellulose Acetate로 염제거율과 투과율이 높은 비대칭막을 개발하여 분리막이 실용화되었다(Sourirajan [1977]). 초기의 분리막은 역삼투막(Reverse Osmosis Membrane, RO)을 중심으로 개발되었으나, 최근에는 한외여과(Ultrafiltration, UF), 정밀여과막(Microfiltration, MF)을 비롯한 수처리뿐만 아니라, 투석, 기체분리 및 투과 증발막에 이르기까지 광범위하게 개발되고 있다(Scott [1995]; 한국막학회 [1996]; Wade [2001]). 특히, 해수담수화는 지구상에 무한정 존재하는 해수를 갈수의 영향 없이 담수화하여 물 부족에 대처할 수

있는 방법이기 때문에 절대적인 담수자원이 부족한 지역에서는 유일한 대안으로서 그 필요성이 대두되고 있다.

본 연구는 방향족 폴리이미드계 복합 박막의 구조를 갖는 역삼투 분리막 중 상용화된 해수의 담수화 운전에서 적합한 역삼투막을 이용하여 고효율을 해수 담수화 운전에서 일어날 수 있는 여러 가지 조건에서 역삼투막의 투과 성능 특성을 조사하였다. 온도와 압력과 같은 운전 조건에 대한 역삼투막의 성능을 조사하기 위하여 투과 특성 평가가 실시되었다. 투과 특성 평가를 통하여 해수담수화용 역삼투막 자체의 물성 조건을 조사하였다.

2. 해수담수화 시스템

해수 중에 용해되어 있는 염분을 제거하여 담수를 얻는 일련의 공정을 말하며, 생산된 물은 각종 용수로 사용된다. 이러한 해수담수화의 방법에는 물을 끓여 수증기를 응축시켜서 담수를 얻는 증발법, 막을 이용하여 해수중의 이온을 분리시켜 담수를 얻는 역삼투법이 있다. 또한 이와 같은 방법 외에도 이온교환막에 전류를 통과시켜 담수를 얻는 전기 투석법 등이 상용화되어 있다. 특히 역삼투법은 물은 통과하지만 염분은 통과하지 않는 반투막을 해수 측에 삼투압 이상의 압력을 가하여 해수로부터 담수를 얻는 방법이다. 세계적으로 보면 1980년대에는 전체 담수화 플랜트의 3/4이 증발법이 차지하였으나, 1990년대에는 막제조 기술의 발전 및 높은 기술의 완성도 등으로 인하여 역삼투법이 30%정도 차지하고 있으며 점차 도입비율도 증가추세에 있다(Wade [2001]).

해수 담수화시설의 담수생산수 수질은 증발법이 역삼투법보다 상대적으로 이온성분이 적은 경향이 있고, 특히 역삼투막의 경우는 해중에 포함되어 있는 이온 성분이 99%이상 제거되어 먹는물의 수질기준을 충분히 만족할 수 있는 물이 생산된다. 그러나 맛을 유지하는 경도성분(칼슘, 마그네슘)이 다소 과다 제거되기 때문에 먹는 물로 사용할 때에는 미네랄을 주입하거나 담수와 혼합하기도 한다(Shiota [1996]; Magara 등 [1996]; 김 등 [2002]).

2.1 해수담수화 시스템의 특징 비교

해수의 담수화 방법으로는 증발법과 막여과법으로 대별되며, 증발법에는 다단플래쉬법(Multiple stage flash, MSF), 다단효용증발법(Multiple Effect, ME) 및 증발압축법(Vapor compression, VC)이 있다. 또한 막여과법에는 압력을 이용하는 역삼투법(Reverse Osmosis, RO)과 전기를 이용하는 전기투석법(Electrodialysis, ED)이 있으며, 그 외에 냉열법(Freezing process), 이온교환수지법(Ion Exchange) 등이 있다. 담수화 방식에 따라 실제에 적용되고 있는 원수의 농도와 운전온도범위는 다양하다. 증발법은 해수 등의 고농도의 염수에, 전기투석법은 비교적 저농도의 염수에 적용하며, 역삼투법은 저농도에서 고농도까지의 넓은 범위의 염수에 주로 적용하고 있다. 운전온도 범위는 에너지 소모량과도 관계되는 것으로 증발법은 35-100°C까지의 비교적 높은 온도에서 역삼투법 및 전기투석법은 상온에서 운전한다. 아울러 담수화 방법을 상변화의

유무에 따라 분류하면 액상에서 기상으로 상변화를 이용하는 증발법, 상변화가 없는 막법으로 크게 분류할 수 있고, 또한 필요한 에너지의 사용형태에 따라 분류하면 열을 이용하는 방법, 압력을 이용하는 방법, 전기에너지를 이용하는 방법으로 대별될 수 있다(한국막학회[1996]; 최 등 [1993]).

해수담수화의 방식으로는 에너지의 소비량이 적은 역삼투법이 일반적으로 유리하지만, 발전소 또는 쓰레기 소각장과 병설하여 발전용 터빈을 구동하는데 사용한 증기로 담수를 생산하는 발전·담수생산의 2중목적의 경우나 혹은 쓰레기 소각·발전·담수의 3중 목적의 경우에는 증발법이 유리하다. 역삼투법은 해수를 원수로 할 경우 1단 역삼투 공정으로 먹는물을 얻을 수 있고, 2단 역삼투공정에 의해 순수에 가까운 수질을 얻을 수 있다. 또한 증발법에서는 역삼투법보다 순도가 높은 증류수를 얻을 수 있고, 전기투석법에서는 운전조건에 의해 염수에서 먹는물까지 비교적 쉽게 생산수질을 변화시킬 수 있다(한국막학회[1996]).

각종 해수담수화 시설이 환경에 미치는 영향은 특히 역삼투법이나 전기투석법에서는 농축수가 배출되나 비교적 환경에 미치는 영향은 적은 것으로 조사되었고, 증류법에서는 다량의 온배수가 배출되므로 주변 환경에 영향을 미치는 것으로 조사되었다. 이러한 해수담수화 방법별 실용성은 기술의 완성도, 대규모 시설의 실적, 에너지 소요량, 유지관리 등을 종합적으로 평가하면 역삼투법이 실용성에서 가장 우수한 것으로 나타났다(김 [1998]).

2.2 역삼투압에 의한 해수담수화

해수와 담수를 접하게 하면 담수가 염수측에 이동하여 희석된다. 이러한 화학적 포텐셜에 의한 자인현상을 삼투작용이라고 한다. 이동의 구동력은 용질의 농도차에 의한 화학적 포텐셜이고, 물의 이동으로 용질의 농도가 높은 염수측에 작용하는 압력을 삼투압이라고 한다. 이러한 희석은 삼투압과 액면 차의 압력이 일정할 때까지 계속되며, 삼투압은 용해되어 있는 염분농도에 거의 비례하여 용질 1,000 mg/l 당 0.6-0.8 kg/cm² 정도로 표준해수(35%)의 경우는 약 25 kg/cm²이 발생한다. 반대로 삼투압보다 높은 외부 압력을 가하면 물은 용질의 농도가 낮은 담수 쪽으로 이동하게 되는데 이 현상을 역삼투(Reverse osmosis)라고 한다. 염분농도 35%의 해수는 삼투압이 약 25 kg/cm² 이고, 담수율이 50%인 조건에서는 삼투압이 24.5×1.5=37 kg/cm²이 되기 때문에 역삼투법에

서는 이보다 높은 압력을 해수에 가해야 물이 투과하게 된다. 실제 해수담수화용 역삼투 공정에서는 압력이 약 42 kg/cm² 이상이 되어야 투과수가 분리되기 시작하며 약 56 kg/cm²에서 정상운전이 가능하다(김 [1998]; 한국막학회[1996]). 역삼투막을 수처리에서 사용할 경우 제거대상물질은 부유물질, 대장균, 세균, 바이러스, 일반 유기물, 무기물, 농약성분, 무기성이온 등이며, 담수화에서는 수만 ppm의 고농도에서 수천 ppm의 저농도까지 넓은 범위의 염분 제거에 사용되고 있다(Kojima 등 [1996]). 역삼투에 의한 먹는물 생산용 담수화시스템의 설비는 기본적으로 막의 성능을 일정하게 유지하기 위한 전처리설비, 원수를 역삼투막모듈에 공급하기 위한 고압펌프, 용존염을 제거하기 위한 역삼투막 모듈등의 세부부분으로 구성된다.

3. 실험 및 분석방법

3.1 역삼투식 해수담수화 실험 장치 및 재료

역삼투압(R/O) 막을 이용한 해수담수화 장치의 모식도는 Fig. 1과 같다. 역삼투압식 해수담수화 장치는 크게 Feed Tank, R/O feed pump, 전처리 micro-filter, R/O module과 Nano module로 구성되어 있다. Feed tank는 수중 Heater와 냉각기를 설치하여 온도 조절이 가능하도록 하였다. Feed pump는 0.5 마력으로 정밀 filter의 효과적인 여과능력을 향상시키기 위한 장치이다. 전처리 filter는 물속에 함유되어 있는 입자들을 제거하기 위하여 사용되며, cartridge 형태의 polyethylene재질의 filter로 그 Pore size는 5 μm 이다. High pressure pump는 반투막의 효과적인 효율을 발휘하기 위한 고압과 유량을 공급하는 장치이다. High pressure pump는 Plunger 형식을 펌프로 벨트로 구동되며, 최대 유량 (압력)은 2.5 m³/hr (70 kgf/cm²) 까지 가압할 수 있다. 고압 pump의 재질은 sus316을 사용하여 해수에 의한 부식을 최대한 방지하였다.

R/O system은 SW R/O module과 Nano module로 구성되어 있어 membrane을 통과한 생산수와 농축수는 각각 분리되어 저장되거나 recycle 시켜서 연속적으로 사용할 수 있다. Membrane filter와 nano filter의 용기는 F.P.R 재질로 되어 있으며, 최대 사용압력은 600 psi - 1000 psi 까지이며, 작동 온도 범위는 -7°C~49°C 이다. R/O system에는 1개의 flow meter와 1개의 pressure regulator 그리고 3개의 pressure gauge가 있다. flow meter는 차압식 orifice

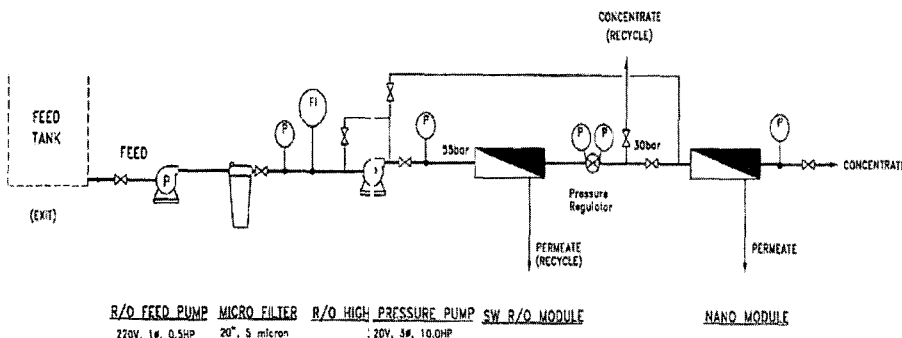


Fig. 1. Schematic diagram of R/O system for desalination of seawater.

로 측정범위는 0.3-3.0 m³/h 이며, pressure regulator는 sus316 재질로 구성되어 있으며 작동 범위는 3 psig - 500 psig 까지 이다.

본 연구에서 사용된 역삼투 반투막 membrane은 일본 TORAY®사의 SU-610 을 사용하였다. 이 막은 폴리에스테르 부직포, 폴리술폰의 미세 다공성 지지층 및 방향족 폴리 아미드로 이루어진 복합막으로 일반 기수용 역삼투 분리막에 비해 고압에서 높은 염제거율을 보이며 안정적으로 사용이 가능하다.

역삼투압 성능 평가에서 사용된 공급수는 강원도 고성 해역의 수심 300 m에서 채수된 염분도 35 ‰의 청정한 동해심층수를 사용하였다. 동해심층수는 부유입자와 세균의 농도가 적고 청정하며, 영양염이 풍부하며, 수온과 염분이 일정하게 유지되는 안정성을 가지고 있다(김 [2002]). 역삼투압의 성능평가 인자로는 운전 온도, 운전 압력, 회수율, 공급수 농도 등이 있다. 평가 물성은 단위 면적에서 유속을 측정하여 유량을 계산하였고, 공급수와 생산수의 전기전도도(DRLANGE ECM multi)를 측정하여 염제거율을 계산하였다. 기존의 해수담수화 역삼투막에 대한 투과성능 평가는 55 kgf/cm², 3.5%의 NaCl 수용액, 수온은 25°C가 일반적으로 적용되고 있다. 본 연구에서 막의 온도 변화에 따른 성능평가는 5-30 °C의 범위에서 실시하였다. 사용된 공급수는 강원도 고성 해역의 수심 300 m에서 채수된 동해 심층수를 사용하였으며, pH는 8.0에서 운전되었다. 압력 변화에 따른 성능평가는 30-70 kgf/cm²의 범위에서 고압 regulator를 이용하여 이루어졌으며 압력을 제외한 나머지 평가조건들은 위의 일반 해수담수화 역삼투막의 평가조건을 따랐다. 본 연구에서 역삼투막을 투과한 생산수에서 Na, K, Mg, Ca 과 Boron과 같은 미네랄 성분 분석은 ICP-AES (Perkin Elmer Optima 2000DV)를 이용하여 실시하였다(해양수산부, [1997]).

4. 결과 및 고찰

4.1 역삼투 분리막의 운전 인자에 따른 투과성

Fig. 2는 온도와 압력의 변화에 따른 해수의 flux(J_w)와 염의 배제율(R)을 보여준다. 이론적으로 역삼투막을 통한 해수의 투과량(J_w)은 식 (1)과 같다.

$$J_w = A_w(\Delta P - \Delta \pi) \tag{1}$$

식 (1)에서 ΔP 는 공급 압력, $\Delta \pi$ 는 삼투압 그리고 A_w 는 분리막에 대한 물의 투과계수 (permeability constant)를 나타낸다. 해수의 투과량(J_w)은 공급압력(ΔP) 과 삼투압($\Delta \pi$)의 압력 차이에 비례하며, 투과계수에 비례한다. 해수의 투과계수 A_w 는 식 (2)와 같이 정의 된다(김 등 [2002])

$$A_w = \frac{D_w \cdot C_w \cdot V_w}{R \cdot T \cdot l} \tag{2}$$

식 (2)에서 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, l

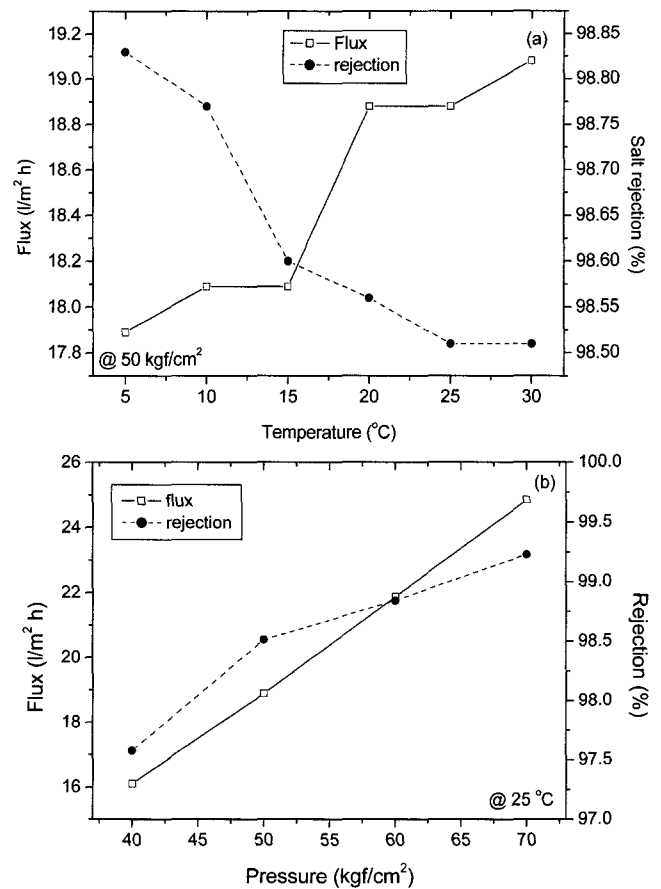


Fig. 2. Effect of operating conditions on membrane performance with R/O system, (a) temperature, (b) pressure.

리고 l 은 막의 두께를 나타낸다. 투과계수를 결정하는 중요한 요소는 막에 대한 물의 확산계수이고, 확산계수(D_w)값은 온도에 비례하기 때문에 분리막에 대한 물의 투과계수, A_w 는 값은 온도에 비례하다. 따라서 분리막에 대한 해수의 투과량(flux)은 온도와 공급압력에 비례하여 나타난다.

실험적으로 Fig. 2(a)는 온도 변화에 따른 역삼투막의 성능을 보여준다. 투과량(flux)은 5°C에서 17.9 l/m² h에서 30°C에서 19.1 l/m² h로 10% 증가하여, 투과량(flux, J_w)이 온도와 비례하는 것을 보여주고 있다. Fig. 2(b)는 압력 변화에 따른 역삼투막의 성능을 보여준다. 위 식 (1)에서 언급하였듯이 투과량 J_w 는 구동 압력과 역삼투압의 차이에 비례하여 증가함을 볼 수 있었다. 식 (2)의 투과계수(A_w)값은 압력의 함수를 포함하지 않으므로 투과량(flux)은 구동 압력과 역삼투압의 차이에 비례하는 것으로 설명할 수 있다.

염의 투과량 (J_s)은 식 (3)와 같이 나타낸다.

$$J_s = B_w \Delta C \tag{3}$$

여기서 B_w 는 분리막에 대한 염의 투과계수(permeability constant)을 의미하며, ΔC 는 정제수와 공급수의 농도차이를 의미한다. 따라서 막에 대한 염의 투과량, J_s 는 염의 투과계수와 정제수와 공

급수의 농도차이에 비례한다. 염의 투과계수 B_w 는 식 (4)와 같이 표현할 수 있다(김 등 [2002]).

$$B_w = \frac{D_s \cdot K_s}{l} \quad (4)$$

식 (4)에서 D_s 는 염의 막에 대한 확산계수, K_s 는 물에 대한 염의 용해도 상수(solubility constant) 그리고 l 은 막의 두께를 의미한다. 따라서 염의 투과량, J_s 은 염의 막에 대한 확산계수, 용해도 상수와 정제수와 공급수의 농도차이에 비례한다. 따라서 이론적으로 D_s 와 K_s 은 온도에 비례하는 함수이기 때문에 염의 투과량 J_s 는 온도와 양의 상관관계를 갖는다. 실험적으로 분리막의 특성은 염의 투과율보다는 염 제거율(R)로 표현하는 것이 일반적이다. 염 제거율(R)은 공급수와 정제수의 농도비로 계산하며 다음 식 (5)으로 표현할 수 있다(한국막학회 [1996]). 여기서, C_p , C_f 는 각각 정제수와 공급수의 농도를 나타낸다.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (5)$$

Fig. 2는 온도와 압력의 변화에 따른 역삼투막의 염제거율을 보여준다. Fig. 2(a)는 온도 변화에 따른 역삼투막의 염제거율을 보여 주며, Fig. 2(b)는 압력 변화에 따른 역삼투막의 염제거율을 나타낸다. 온도의 변화에 따른 염제거율의 값은 5°C에서 98.8%, 30°C에서 98.5%로 온도 상승에 따라 염 제거율이 감소하는 경향성을 보인다. 그 이유는 막에 대한 염투과율은 온도와 비례관계가 있는 K_s 의 함수이고 염제거율은 염투과율과 역의 상관관계가 있으므로, 염제거율이 온도에 따라 지수함수를 포함하는 비선형적 감소 현상을 보인다(김 등[2002]; Heyde 등 [1975]) 그 외 온도 변화에 따른 polyamide thin film으로 형성된 고분자 사슬의 내부에너지 증가에 의한 이완현상 역시 염제거율 저하의 원인으로 추정된다.

Fig. 2(b)는 압력 변화에 따른 역삼투막의 염제거율을 보여준다. 염제거율은 압력의 증가에 따라 포화 곡선을 보이며 증가하는 현상을 보인다. 압력은 염제거율을 결정하는 인자 D_s , K_s 와 무관하지만 압력 증가의 결과 유량 J_w 가 증가하게 되고 R 값은 포화점에 도달하게 된다(Mgara 등 [1996]). 본 실험의 결과를 압력과 염제거율에 대하여 Best-fitting 하여 나온 함수로부터 포화 염제거율을 추정할 수 있으며, 그 결과치는 상온에서 35%의 해수를 공급수로 압력을 무한 상승시켜도 염제거율은 최대 99.7% 미만에서 포화될 것으로 예측할 수 있었다.

4.2 역삼투 분리막의 미네랄 분리능

해수담수화 시설의 생산수는 목표로 하는 수질기준에 적합하여야 하며, 특히 먹는물 생산용 역삼투막 해수담수화 시설의 생산수는 먹는물의 수질기준에 적합하여야 한다. 해수에는 75종 이상의 원소가 포함되어 있으며 주성분은 Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Br^- , Sr^{2+} , SO_4^{2-} 등으로 이러한 성분의 역삼투막에 의한 제거율은 96% 이상으로서 상당히 높고 또한 유기물 및 세균도 충분히 제거된다.

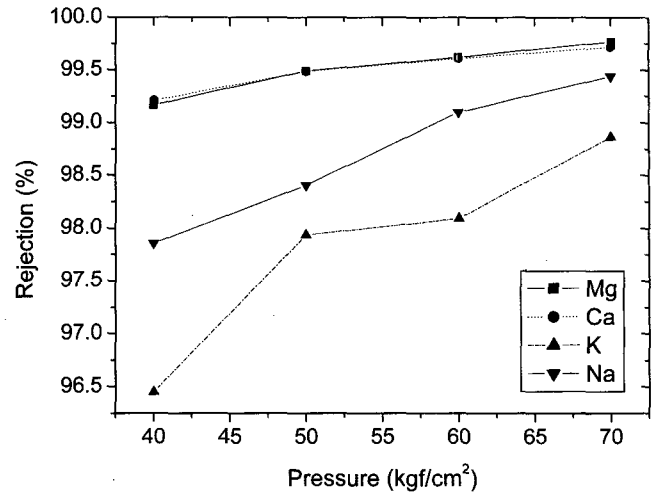


Fig. 3. Mineral (Mg, Ca, Na, K) rejection rates according to pressure at temperature 25°C.

Fig. 3은 해수 중 주성분인 Mg, Ca, K과 Na과 같은 미네랄 성분이 압력에 따라 역삼투막에 의해 제거되는 양상을 보여준다. 해수와 같은 강전해질에서 전기음성도가 큰 Mg^{2+} 과 Ca^{2+} 의 제거율은 40-70 kgf/cm² 압력구간에서 99.2% - 99.7%이며, 압력이 증가하면서 제거율도 비례하여 증가한다. 또한 해수 중에 2가 이온상태로 존재하는 Ca과 Mg은 역삼투막에 의해 염이 제거되는 과정 중에 분리가 나타나지 않았다. 그러나 해수 중 1가 이온으로 존재하는 Na과 K는 2가 이온인 Mg과 Ca에 비하여 상대적으로 이온 제거율이 낮았으며, 역삼투막 투과시에 Na와 K 이온의 투과분리가 발생하였다. 나트륨의 제거율은 40 kgf/cm² 압력에서 97.8%, 70 kgf/cm² 압력에서 99.4% 인 반면, 칼륨의 제거율은 40 kgf/cm² 압력에서 96.5% 이고 70 kgf/cm² 압력에서 98.4% 으로 나트륨에 비하여 약 1% 정도 낮았다(Table 1). 이러한 Na과 K과 같은 1가 이온들이 역삼투압 투과시에 분리가 일어나는 것은 이들 원소들의 전하와 역삼투막의 표면에서 발생하는 정전기적 인력의 차이에 기인한 것으로 추정된다.

역삼투 분리공정에 관한 투과분리 메커니즘 개념의 모델로는 수소결합 모델과 선택흡착 모세관 모델로 설명할 수 있다. 투과분리 메커니즘은 공급액이 비전해질 때보다 전해질 일 때 효과적으로 잘 제거한다. 그리고 각각의 공급액에 있어서 전해질에서는 전하의 크기가 클수록 배제율이 커지고, 비전해질에서는 분자의 크기가 클수록 배제율은 커진다. 해수와 같은 강전해질의 경우 양이온이나 음이온이 공급액 중 일정할 때 제거되는 크기의 순서를 나타내면 다음과 같다. 먼저 양이온에서는 Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+ > H^+ 의 순서이고 음이온에서는 SO_4^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^- 의 순서로 제거된다(Heyde 등 [1975]). 미시적 관점에서 Electrodynamic Theory를 이용하여 역삼투막에서 이온이 배제되는 현상을 해석하면, 이온은 더높은 유전상수값을 갖는 매체에 머물고 싶은 경향을 지고 있다. 막이 물보다 훨씬 더 적은 유전상수값을 갖기에 이온은 막보다는 물에 남으려 한다. 이

Table 1. Salt rejection rates of minerals according to operation condition of reverse osmosis membrane like temperature and pressure.

	Operation Condition		Salt rejection rates(%)				
	Temperature (°C)	Pressure (kg/cm ²)	Mg	Ca	K	Na	B
R/O Water	5	40	98.97	99.01	96.78	98.60	85.99
		50	99.37	99.27	97.82	98.68	90.66
		60	99.40	99.39	98.12	99.11	92.66
		70	99.58	99.58	98.84	99.43	94.22
	10	40	99.00	99.15	97.13	98.25	82.88
		50	99.44	99.45	97.92	99.03	89.33
		60	99.58	99.52	98.53	99.29	91.55
		70	99.66	99.59	98.94	99.45	94.00
	15	40	98.97	98.98	96.05	97.81	77.32
		50	99.45	99.43	97.91	98.94	85.32
		60	99.53	99.49	98.38	99.09	89.10
		70	99.37	99.32	98.25	98.98	90.66
	20	40	99.13	99.12	96.42	97.88	70.42
		50	99.47	99.43	97.72	98.88	81.99
		60	99.56	99.51	98.24	99.14	86.44
		70	99.60	99.55	98.52	99.30	88.21
	25	40	99.17	99.21	96.45	97.85	67.53
		50	99.49	99.48	97.93	98.40	79.32
		60	99.62	99.61	98.09	99.10	83.32
		70	99.77	99.72	98.86	99.44	87.55
	30	40	99.31	99.22	96.02	97.71	61.75
		50	99.54	99.53	97.29	98.78	74.87
		60	99.75	99.71	98.37	99.22	80.65
		70	99.79	99.74	98.64	99.36	83.32

런 현상을 유전배제(dielectric exclusion of ions)라 한다. 따라서 역삼투막의 pore 안과 밖에 있는 이온 간 potential energy 차이의 증가는 다음 식과 같이 분배계수(partition coefficient)의 감소를 가져옴으로써 염제거율을 증가시킨다(한국막학회, [1996]).

$$K(\text{Partition coefficient}) = \frac{C_{ion \text{ in membrane}}}{C_{ion \text{ in Solution}}} = 1 - R_{\infty} = \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) \quad (6)$$

여기서, R_{∞} = 염제거율 (rejection coefficient), ΔW = potential energy difference 을 의미한다.

4.3 역삼투 분리막에서 보론의 제거율

해수에는 75종 이상의 운소가 포함되어 있으며, 주요성분은 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Sr^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- 등으로서 역삼투막에 의해 99.5% 이상 제거되며, 또한 유기물 및 세균도 충분히 제거된다. 그러나 장기간 섭취할 경우 인체의 소화기나 신경계통에 장애를 일으키는 물질로 알려진 보론의 기준치는 일본 1.0 mg/l, 영국에서는 2.0 mg/l로 규제하고 있으며, WHO에서는 0.5 mg/l로 권장치를 정하고 있는 등 나라마다 기준치가 다르고 우리나라에는 0.3 mg/l로 규제대상항목에 포함되어 있다. 보론의 제거방법에는 강염기성 음이온교환수지나 borate, boric acid에 선택적인 이온교

환수지를 이용하는 이온교환법이나 역삼투법 등 다양한 방법이 제시되고 있다. 그러나 보론을 제거하기 위한 장치의 도입은 물값 상승의 요인이 되기도 한다.

붕산과 같은 약산이나 상온에서 기체상태인 NH_3 , Cl_2 , CO_2 , H_2S 등은 대부분 배제율이 작다. 해수 중에 포함된 붕소 (B)는 4-5 mg/l 정도로서 주로 유리형이나, 염의 형태로 존재해 있으며, 역삼투막으로는 제거가 잘 되지 않는다. 보론의 배제율은 온도에 반비례하고 압력에 비례하는 관계를 보이고 있다(Fig. 4). 따라서 보론에 대한 우리나라의 수질기준을 만족하기 위해서는 온도를 5°C, 압력을 70 kgf/cm² 로 하는 것이 바람직하다. 때문에 해양심층수의 저온성을 이용한 해수담수화 과정이 보론의 먹는물 수질기준을 만족할 수 있는 합리적인 방안이 될 수 있다.

5. 결 론

본 연구는 방향족 폴리아미드계 복합 박막의 구조를 갖는 역삼투 분리막 중 상용화된 해수의 담수화 운전에 적합한 역삼투막을 이용하여 고회수율 해수 담수화 운전에서 일어날 수 있는 여러 가지 조건에서 역삼투막의 투과 성능 특성을 조사하였다. 온도와 압력과 같은 운전 조건에 대한 역삼투막의 성능을 조사하기 위하여 투과 특성 평가가 실시되었다. 투과 특성 평가를 통하여 해수담수화용 역삼투막 자체의 물성 조건을 조사하였다. 역삼투압식 해수

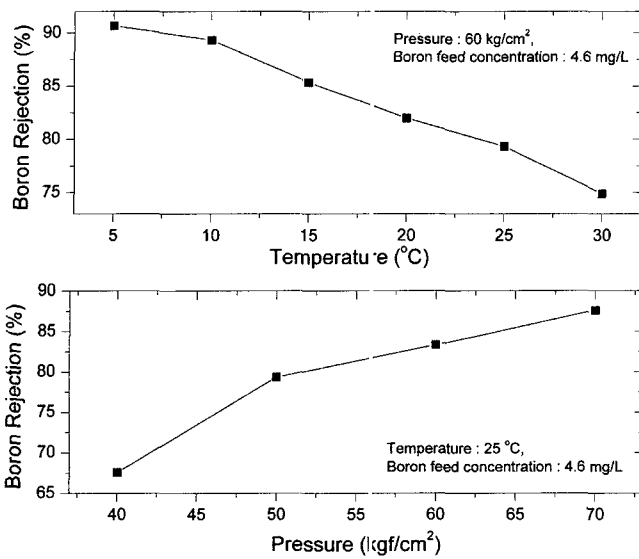


Fig. 4. Rejection of boron in seawater according to operation condition of R/O system like pressure and temperature.

담수화 장비는 크게 Feed Tank, R/C feed pump, 전처리 micro-filter, R/O module과 Nano module로 구성되어 있다. 역삼투막의 고압에 대한 내구성을 확인하였으며 압력 상승에 따른 염제거율 향상을 확인하였다. 온도는 역삼투막 분리막의 유량에 비례하는 반면, 염제거율에 반비례하는 관계를 보이고 있다. 압력은 분리막의 유량과 염제거율에 비례하는 관계를 보였다. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ 등과 같은 해수의 주성분 미네랄에 대한 역삼투 분리막의 분리 특성은 해수와 같은 강전해질 용액에서 전하량이 큰 Mg^{2+} 와 Ca^{2+} 의 염제거율은 해수와 담수의 삼투압 차이인 46 kgf/cm² 이상 압력에서 99% 이상으로 온도에 비례하는 관계를 보였다. 전하량이 적은 Na^+ 의 염제거율은 98% - 99.5%로 2가 이온의 염제거율보다는 낮고, 전하량이 작은 K^+ 이온보다는 크게 나타났다. 약산이나 상온에서 기체상태나 유리상태로 존재하는 보론의 제거율은 역삼투 분리막에서 상당히 낮게 나타나고, 대부분 우리나라 먹는 물의 수질 기준치를 상회한다. 그러나 보론의 제거율은 온도에 반비례하고 압력에 비례하는 관계를 이용하여 수온 5°C, 압력 70 kgf/cm²의 운전조건에서는 보론에 대한 우리나라의 먹는 물 수질 기준을 만족한다.

후 기

본 연구는 해양수산부의 지원으로 수행된 ‘해양심층수 다목적 이용 개발(4)’ 연구결과 중 일부임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] 건설교통부, 2001, 수자원장기종합계획(Water Vision 2020).
 [2] 김노원, 김순식, 2002, 해수담수화용 역삼투막의 고회수율 공

정에서의 투과 특성, Membrane journal, Vol. 12, No. 3, 182-191.

- [3] 김충환, 1998, 해수담수화의 개발현황과 장래전망, 한국수자원학회지, Vol. 31, No. 5, 64-72.
 [4] 김현주, 2002, 해양심층수의 다목적 개발(2), Vol. 7, No. 1, 30-34.
 [5] 한국막학회, 1996, 막분리 기초, 한국막학회 편집, 자유아카데미, 서울, p 225.
 [6] 한국막학회, 1996, 막분리 응용, 한국막학회 편집, 자유아카데미, 서울, p 205.
 [7] 한국수자원공사, 1996, 해수의 담수화 시스템 및 적용방안 연구(1)
 [8] 한국수자원공사, 1997, 해수담수화 및 고도정수처리 기술, 국외전문가 초청 세미나 발표 논문집
 [9] 한국수자원공사, 1997, 해수의 담수화 시스템 및 적용방안 연구(2)
 [10] 해양수산부, 1998, 해양환경공정시험방법
 [11] Choi Kwang-Ho, 1993, desalination of seawater using membrane separation process, membrane journal, Vol. 3, No. 2, 51-59.
 [12] Hellmann D.H., H. Rosenberger, E.F. Tusel, 2001, Saving of energy and cost in seawater desalination with speed controlled pumps, Desalination, Vol. 139, 7-20.
 [13] Heyde, M.E., C.R. Peters, and J.E. Anderson, 1975, Factors influencing reverse osmosis rejection of inorganic solutes from aqueous solution, J. Colloid and interface Sci., Vol. 50, No. 3, 467-487.
 [14] Kojima Y., Kusakabe Y., Hatakeyama S., 1996, Behavior of trihalomethane in reverse osmosis desalination process for seawater, Desalination and membrane technology, 263-267.
 [15] Magara Y., Aizawa T., 1996, The behavior of inorganic constituents and disinfection by-products in reverse osmosis water desalination process, water quality international '96-IAWA 18th biennial international conference, singapore, 315-322.
 [16] Redondo J.A., 2001, Lanzarote IV, anew concept for two-pass SWRO at low O&M cost using the new high-flow FILMTEC SW30-380, Desalination, Vol. 138, 231-245.
 [17] Scott K., 1995, Handbook of industrial membranes, pp489-497, Elsevier Advanced Technology, 1st Ed., Oxford, UK.
 [18] Shiota Y., Hiraishi N., 1996, Seawater desalination, Desalination membrane technology, 268-272.
 [19] Sourirajan S., 1977, Reverse osmosis and synthetic membranes; Theory Technology, Engineering, National Research Council of Canada, Publication No. NRCC 15627.
 [20] Wade N. M., 2001, distillation plant development and cost update, Desalination, Vol. 136, 3-14.

2004년 12월 9일 원고접수

2005년 3월 16일 수정본 채택