

## 역삼투용 Cellulose Triacetate 막의 제조와 특성

황 해 영\* · 고 형 철\*\*\* · 남 상 용\*<sup>†</sup>

\*경상대학교 공과대학 고분자공학과, 공학연구원, 아이큐브센터, \*\*(주)에어레인  
(2007년 12월 18일 접수, 2007년 12월 24일 채택)

### Preparation and Properties of Cellulose Triacetate Membranes for Reverse Osmosis

Hae Young Hwang\*, Hyung Chul Koh\*\*\*, and Sang Yong Nam\*<sup>†</sup>

\*School of Nano and Advanced Materials Engineering, Engineering Research Institute, *i*-Cube Center,  
Gyeongsang National University, Jinju 660-701 Korea

\*\*Airrane Co. Ltd., 217-2 Shinsung-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-805, Korea

(Received December 18, 2007, Accepted December 24, 2007)

**요 약:** 전 세계적으로 물 부족 문제를 해결하기 위한 한 가지 대안으로서 해수 담수화 기술이 높은 관심을 받고 있다. 본 연구에서는 해수 담수화를 위한 고효율 저에너지 소모 공정으로 떠오르고 있는 역삼투막의 제조를 위해 cellulose triacetate (CTA)의 적용 가능성을 살펴보고자 하였다. 염소에 대한 안정성과 유기물에 대한 저항성을 가지는 CTA를 사용하여 막을 제조할 시 아세틸화도, 용매, 첨가제와 같은 제막 조성의 변화가 막의 성능에 미치는 것으로 나타났다. 높은 아세틸화도와 CTA의 용매인 다이옥산과 아세톤의 비에서 다이옥산의 함량이 높을수록 높은 유량과 염 제거율을 가지는 막의 제조가 가능하다. 첨가제로는 acetic acid와 maleic acid가 선호된다. 실제 해수 담수화 플랜트에 상용화된 CTA 막(HOLLOSEP<sup>®</sup>)을 적용해 본 결과 다른 화학적 처리 없이 지속적인 염소 처리만으로 장기간 안정된 유량과 수질을 나타낸다.

**Abstract:** The technology of seawater desalination has been received much attentions to solve the problem of water shortage through all over the world. In this study, it attempts to confirm the use-possibility of cellulose triacetate (CTA) for preparation of reverse osmosis membranes which have been highlighted as high efficiency and low energy consumption process for seawater desalination. The effects of casting dope parameters like an acetyl content, solvent, additives on the membrane performance were investigated. It was possible to produce the membranes which have high water flow rate and salt rejection with the increase of acetyl content and dioxane content among various dioxane/acetone ratios. Acetic acid and maleic acid were preferred for additives to produce high performance membranes. It was verified that HOLLOSEP<sup>®</sup> module which is commercialized CTA membrane by TOYOBO Co. can produce stable water production and high-quality water for long-term operation in the practice plants without any chemical treatments.

**Keywords:** desalination, seawater, reverse osmosis, membrane, cellulose triacetate

### 1. 서 론

물은 생명의 근본이며 인간의 모든 경제, 사회, 문화 활동에 없어서는 안 될 중요한 자원 중의 하나이다. 그러나 이와 같은 물이 인구의 증가 및 급속한 산업화로 인해 부족해지면서 전 세계적으로 물 부족 사태는 매년 심각해지고 있으며, 현재 전 세계 인구 중 40%가 식수

난을 겪고 있는 실정이다. 세계기상기구(World Meteorological Organization, WMO)의 발표에 따르면 현재 40% 이상의 물 부족 문제를 겪고 있는 국가들은 중동, 싱가포르, 대한민국, 파키스탄 등이며, 특히 우리나라의 물 부족 현상은 해마다 국부적인 갈수 문제와 더불어 지표수 및 지하수의 오염 등으로 인하여 더욱 심화될 것으로 예상된다. 따라서 새로운 물 공급원을 개발하는 것이 시급한 당면과제로 댐 건설, 지하수 개발, 하수 재

<sup>†</sup>주저자(e-mail : walden@gnu.ac.kr)

이용, 해수담수화 및 인공강우 등이 거론되고 있다 [1-5].

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. 현재 해수의 담수화 생산설비에서는 다단 플래쉬 증류법 또는 역삼투법이 채용되고 있다. 에너지 수준에서 큰 차이를 보이는 액체 기체 상 변화를 동반하는 증류법에 비해 상변화를 동반하지 않는 역삼투법은 생산설비 구조가 간단하고 에너지 소비량이 적은 고효율 저에너지 소모 공정이다.

역삼투막의 원리는 용매와 용액을 반투막 사이에 두고 접촉시키면, 용매가 열역학적으로 안정된 저농도 상태를 이루기 위해 반투막을 투과해 용액 측으로 이동한다. 이러한 현상을 “삼투” 현상이라 하고 이때 용매의 이동으로 발생하는 수위 차이만큼의 압력이 삼투압이다. 삼투압  $\Pi$ 는 반트 호프(van't Hoff) 법칙에 의해 다음과 같이 표시된다.

$$\pi = iRTC \quad (1)$$

여기서 각각  $i$ 는 반트호프 계수,  $R$ 은 기체 상수,  $T$ 는 용액의 절대온도,  $C$ 는 용질의 몰농도를 나타내며, 이 식에 의해 삼투압은 용질의 몰농도와 온도에 비례함을 알 수 있다. 만약 삼투압 이상의 압력을 용액 측에 가하게 되면 반대로 용매 측으로 용액 측의 용매가 이동하게 되고 이를 역삼투라 한다. 이러한 현상을 이용해 고농도 염류의 바닷물을 담수로 연속적으로 만들 수 있다. 그러나 해수의 50%가 반투막을 투과해 담수가 만들어진 경우, 잔류해수의 염류 농도는 2배가 된다. 역삼투 공정에서 원료인 해수가 연속적으로 공급되어 잔류해수와 동등한 양으로 혼합되기 때문에, 평균농도는 1.5배가 되고 식 (1)에 따라 삼투압도 1.5배가 된다.

해수 중의 염류농도는 해역에 따라 다르지만, 예를 들어 35 g/L인 염류농도의 해수에서는 삼투압이 약 24.5 kg/cm<sup>2</sup>이고, 담수화율 50%인 조건에서는 삼투압이 24.5 × 1.5 = 37.0 kg/cm<sup>2</sup>이 되기 때문에 역삼투법 공정에서는 이보다 훨씬 높은 압력을 해수에 가해야만 한다. 실제 역삼투막법 공정에서는 해수에 56~70 kg/cm<sup>2</sup> 정도의 압력을 연속적으로 가하여 담수가 제조

되고 있다[6].

역삼투막 제조에 사용되는 막은 크게 셀룰로오스계 의 고분자를 사용하는 비대칭막과 폴리아미드계의 고분자를 사용하는 복합막으로 나뉠 수 있다. 1960년대에 Lobe와 Sourirajan에 의해 개발된 셀룰로스 아세테이트 막은 두께가 100~200  $\mu\text{m}$ 의 반투막으로 0.25~1  $\mu\text{m}$ 의 조밀한 스킨층과 수십  $\mu\text{m}$  정도의 세공이 다수 존재하는 스폰지 형태의 지지층으로 구성된다[7-9]. 복합막의 경우 지지체와 스킨층이 각기 다른 물질로 지지체로는 다공성 폴리설폰 막이 사용되고 스킨층은 폴리아미드의 계면중합을 통해 높은 유량을 가진 얇은 필름형 복합막 (TFC)을 얻는다[10,11].

오늘날 셀룰로스 아세테이트계 역삼투 막과 한외여과 막의 대부분이 고분자 TFC 막으로 대체됨에도 불구하고 셀룰로스 아세테이트 막은 재료의 경제성과 높은 염소에 대한 안정성, 막 제조 기술의 오랜 경험과 같은 장점 때문에 여전히 다양한 산업 분야에 응용되고 있다. 특히, 이 중에서 43.7 wt% 아세틸화도를 가진 CTA의 경우 39.8 wt%의 아세틸화도를 가진 cellulose acetate (CA) 또는 cellulose diacetate (CDA) 막에 비해 더 좋은 가수분해 안정성과 염소와 생분해에 대한 탁월한 저항성으로 우수한 성능을 가진 비대칭 분리막 제조에 적합한 재료로 각광받고 있다[12]. 그러나 CTA는 상전이 시스템을 이용한 막 제조 시 비용매인 물과 혼화 가능한 용매에 대해 낮은 용해도를 가지기 때문에 방사용액의 조성 결정에 어려움이 있다. 따라서 현재까지의 연구에서 사용된 용매는 1,4-다이옥산과 아세톤으로 한정되고 여기에 maleic acid, methanol 등의 첨가제를 부여하여 막 성능을 향상시키고자 시도하였다.

기존의 연구 자료를 토대로 용매의 조성 변화, 첨가제의 변화, 제막 환경의 변화 등이 막 성능에 미치는 영향을 조사하고 더 나아가 실제 산업적 플랜트에서의 해수 담수화용 CTA 막의 연구 동향을 고찰함으로써 세계적인 물 부족 현상을 해결할 수 있는 담수화 기술에 대한 이해를 높이고자 하였다.

## 2. 역삼투막 성능에 영향을 미치는 인자들

### 2.1. 아세틸화도의 변화

셀룰로스는 분자 내의 각 글루코스 단위에 세 개의 하이드록실 그룹을 포함하며, 이 하이드록실 그룹을 부

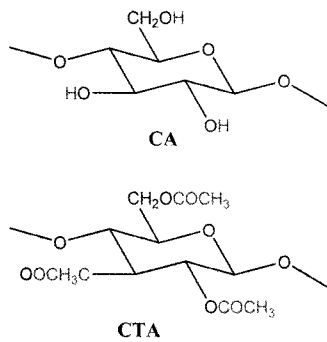


Fig. 1. The structure of cellulose acetate and cellulose triacetate.

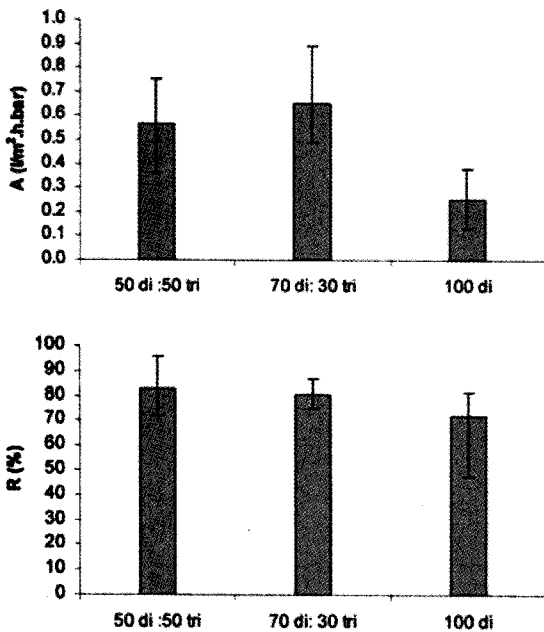


Fig. 2. The water flux (A) and salt rejection (R) values for the membranes produced with different proportions of cellulose diacetate and cellulose triacetate [13].

분적으로나 전체적으로 치환하여 셀룰로스 유도체를 합성한다. 일반적으로 잘 알려진 셀룰로스 아세테이트는 약 38.1~44.9 wt% 아세틸을 포함하여 2.3~3.0 정도의 아세틸 그룹으로 치환된 셀룰로스 유도체를 의미하고, CTA는 약 43~45 wt% 아세틸로 치환된 셀룰로스 유도체를 말한다. 즉, Fig. 1의 아세틸 그룹 함량 정도에 따라 CDA와 CTA로 구분될 수 있다.

A. P. Duarte et.의 연구에서 CDA와 CTA의 혼합 비 정도에 따라 유량(A)과 염 제거율(R)의 변화를 확인하였다[13,14]. Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 제막 용액의 조성에서 고분자의 함량이 1) 50 : 50 (CDA/CTA), 2) 70/30 (CDA/CTA), 3) 100 (CDA)로 변함에 따라 유량

Table 1. Casting Solution Composition with Various Dioxane/Acetone Ratios [15]

Solu-tion	CTA	Dioxane	Acetone	Methanol	Maleic acid	D/A ratio
1	13	53.0	28.0	3.6	2.4	1.9
2	13	55.7	25.3	3.6	2.4	2.2
3	13	57.8	23.2	3.6	2.4	2.5
4	13	59.7	21.3	3.6	2.4	2.8

은 100% CDA인 경우에 가장 낮게 나타났고 이는 상전이 동안의 용고 속도가 막의 기공 형성에 영향을 미침을 알 수 있다. 염 제거율 또한 100% CDA 고분자로 제막한 막의 경우 72%로 가장 낮게 나타났다. 결과적으로 가장 높은 CTA 함량을 포함하는 막에서 가장 좋은 유량을 보였고, 이는 용매의 증발에 의해 스킨 층 형성이 좌우되어 상대적으로 얇은 스킨 층을 얻음으로써 유량을 증가시킬 수 있었다. 낮은 함량의 CTA를 포함한 경우 빠른 냉각이 일어나 스킨층의 다공성이 증가함으로 유량은 다소 증가하게 되지만 염 제거율은 낮아지는 결과를 보였다.

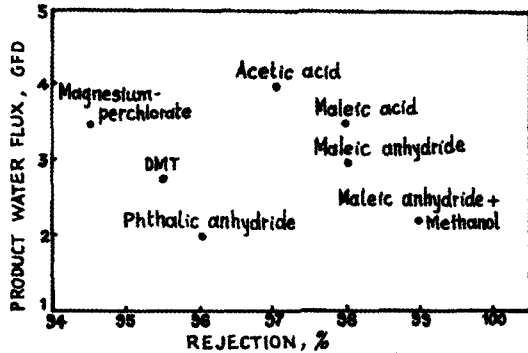
2.2. 용매 함량의 변화

CTA가 가진 물과 혼화 가능한 용매와의 낮은 용해도 때문에 제막에 사용 가능한 용매는 다이옥산과 아세톤으로 한정된다. 아세톤은 CTA의 상분리를 위한 통상적인 휘발성 용매로 사용되지만 CTA는 용해시킬 수 없기 때문에 다이옥산이 CTA를 균일한 상으로 완전 용해시키기 위한 용매로 사용된다. 다이옥산과 아세톤 비의 변화가 막 성능에 미치는 영향을 확인하기 위해 Table 1과 같은 네 가지 조성이 사용되었다.

본 실험에 사용된 CTA는 Hercules Ltd, type TH22로 43.5 wt% 아세틸화도를 가진다. D/A 비가 증가함에 따라 더 높은 다공도를 가진 막 스킨이 생성되어 순수물의 투과량이 점차적으로 증가함을 Table 2에서 확인할 수 있다. 이는 다이옥산과 아세톤 모두 CTA의 남은 하이드록실 그룹과 수소 결합하여 proton acceptor의 역할을 하지만 다이옥산의 경우 의자 형태 분자 구조 때문에, CTA 분자의 피아노오즈 고리와 유사한 구조로 아세트 그룹과 결합하여 CTA에 더 나은 용매 특성을 나타낸다[15,16]. 용매 조성 변화에 따른 스킨 층의 기공 변화를 보기 위해 각각 분자크기가 다른 NaCl, 18-Cr-6, 12-Cr-4, dioxane, dioxolane을 막에 투과시켰

**Table 2.** Performance of the Membranes with Various Dioxane/Acetone Ratios [16]

Type	D/A ratio	PWP g/h	R, %				
			NaCl	18-Cr-6	12-Cr-4	Dioxane	Dioxolane
1	1.9	9.0	83.5	79.0	66.0	15.0	6.7
2	2.2	10.1	83.7	78.7	71.7	15.0	5.8
3	2.5	10.7	81.7	73.0	70.0	26.7	22.3
4	2.8	14.1	85.5	75.5	73.0	29.5	7.6



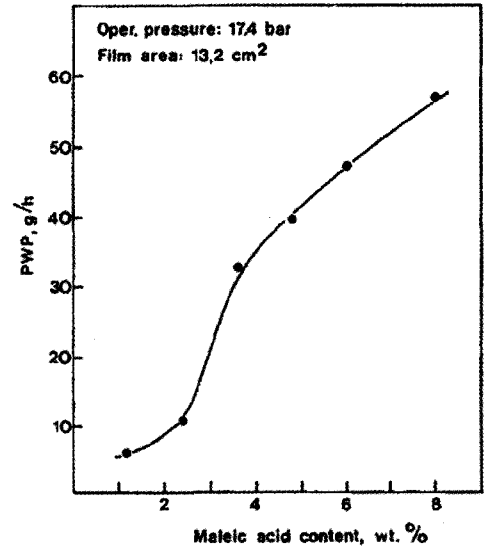
**Fig. 3.** Membrane performance as a function of different additive materials [17].

다. 결과적으로 용매 조성의 변화는 염 등의 제거율에 크게 영향을 미치지 않았고 따라서 용매 조성이 막의 기공 크기에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

**2.3. 첨가제 종류와 함량의 변화**

CTA에 용매 역할과 동시에 고분자 유동성을 향상시키기 위한 연화제로 magnesium perchlorate, phthalic anhydride, maleic anhydride, dimethyl phthalate, acetic acid, maleic acid, maleic anhydride와 같은 첨가제가 사용될 수 있다. 사용된 첨가제의 종류에 따른 막 성능의 변화는 Fig. 3에 나타내었다[17]. 모든 첨가제들은 94.0~99.0% 염 제거율과 2~4.5 GFD (gallons per square foot per day) 투과 유량을 나타내었다. Magnesium perchlorate와 phthalic anhydride을 포함한 막의 경우 표면에서 기공이 관찰되고 그 결과 높은 투과 유량에 비해 낮은 염 제거율을 나타낸다. 본 실험의 결과 acetic acid, maleic acid와 같은 acid 계열의 첨가제가 포함될 경우 높은 염 제거율과 동시에 높은 유량을 가지는 막을 제조 가능함을 알 수 있다.

따라서 첨가제로 주로 acetic acid와 maleic acid가 CTA의 용매 역할과 동시에 향상된 고분자 유동성을 주는 연화제로 도입된다. 첨가제의 양이 변함에 따라



**Fig. 4.** Effect of maleic acid content in the casting dope on the pure water permeation rate of membranes [16].

막의 성능과 모폴로지 변화를 확인하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이, maleic acid의 양이 증가함에 따라 유량은 점차 증가하고, 특히 maleic acid 2~3.5 wt%를 포함하는 막의 경우 유량의 급격한 증가를 보인다. 이는 막의 스킨층 전체적으로 다공성이 증가함을 나타낸다 [16,17]. 막의 다공성 증가는 기공 크기의 증가에 직접적으로 관여하고, 이러한 기공 변화의 크기를 확인하기 위해 분자의 크기가 큰 NaCl, 18-Cr-6, 12-Cr-4과 분자 크기가 작은 dioxane, dioxolane를 투과시켜 분리 성능을 확인하였다. Fig. 5에서 볼 수 있는 확인한 차이는 maleic acid의 함량이 약 4%까지는 제거율이 증가하고 그 이상의 maleic acid가 포함될 경우 제거율이 감소하는 것이다. 그러나 분자 크기가 작은 다이옥산 계열의 경우 제거율은 maleic acid 함량의 증가에 따라 계속적으로 증가함을 보인다. 이는 막 스킨 층이 3가지 다른 기공 크기로 존재함을 의미한다. 1) 물 분자만 투과 가능한 가장 작은 기공(network pores), 2) 물과 다이옥산

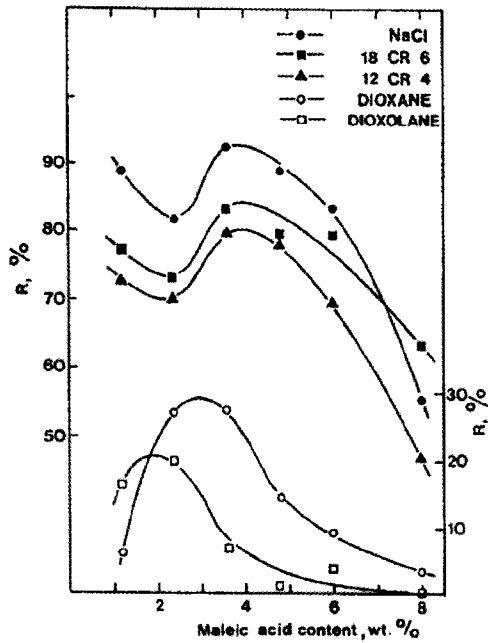


Fig. 5. Effect of maleic acid content in the casting dope on the retention coefficient values of membranes for different markers [17].

Table 3. Casting Solution Composition with Various Maleic Acid Contents [16]

Solu-tion	CTA	Dioxane	Acetone	Methanol	Maleic acid	D/A ratio
1	13	58.7	23.5	3.6	1.2	2.5
2	13	57.8	23.2	3.6	2.4	2.5
3	13	57.0	22.8	3.6	3.6	2.5
4	13	56.1	22.5	3.6	4.8	2.5
5	13	55.3	22.1	3.6	6.0	2.5
6	13	53.9	21.5	3.6	8.0	2.5

계열이 투과 가능한 다소 큰 기공, 3) 염과 크라운 이서 계열이 투과 가능한 가장 큰 기공. 결론적으로 상전이 전에 캐스팅 용액 내 고분자 네트워크가 형성되고, 그 뒤 네트워크 내에 기공들의 응집에 의한 더 큰 크기의 기공들이 형성되어 투과 유량은 증가하지만 제거율은 감소함을 알 수 있다.

### 3. 상용화된 CTA 막의 해수 담수화 성능

#### 3.1. HOLLOSEP® (Toyobo)의 특징 및 성능

1970년대부터 해수 담수화를 위한 중간, 대형 사이즈의 담수화 처리 시설에 적용되었던 듀폰사의 Permassep®



Fig. 6. Photograph of cross-wound configuration [18].

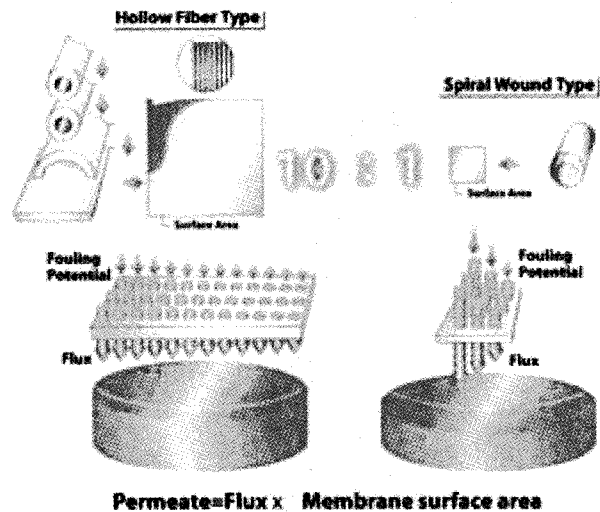


Fig. 7. Membrane surface area of hollow fiber type and spiral wound type considering on the fouling potential [22].

을 대체하기 위한 담수화 막 모듈에 대한 분석이 활발히 이루어지고 있다[18-21]. TOYOBO사의 CTA 중공사 막의 경우 CTA가 가진 고유의 염소와 bio-fouling에 대한 저항성, 유기물에 의한 오염에 강한 특성 때문에 Permassep®을 대체하기 위한 막으로 각광받고 있다.

HOLLOSEP®은 지지체를 사용하지 않는 비대칭성 막 구조를 가지고 cross-wound 방식을 도입하여 최소한의 압력 손실과 일정한 유량을 동시에 얻을 수 있다 (Fig. 6). Cross-wound 형태는 중공사의 면적을 증가시켜 탁월한 체적 효율성을 높였고 혼탁물에 대한 파울링 저항성을 향상시켰다. 또한 중공사 모듈은 나권형 모듈에 비해 약 10배 높은 표면적을 가지고, 이러한 특성은 파울링에 대한 저항성 향상을 의미한다(Fig. 7). CTA가 가진 높은 염소 저항성 때문에 bio-fouling을 막기 위한 살균제를 역삼투막에 직접 경제적, 효율적으로 주입할

**Table 4.** Specifications of the Hollosep MH10255FI Membrane [24]

Hollow-fiber material : CTA					
Size	No. of elements	2	Product flow rate, m <sup>3</sup> /d	Nominal	45
	Diameter, mm	390		Minimum	40
	Length, mm	2,915	Evaluation condition	Feed water, NaCl solution, mg/L	35,000
	Weight, kg	450		Pressure, kg/cm <sup>2</sup> G	55
Salt rejection, %	Nominal	99.4		Temperature, °C	25
	Minimum	99.2	Recovery ratio, %	30	
Operation condition	Max. pressure, kg/cm <sup>2</sup> G	70	Feed water quality	Max. fouling index (SDI15)	4
	Temperature, °C	5~40		pH	3~8
	Min. brine flow rate, m <sup>3</sup> /d	50~150		Residual chlorine, mg/L	0~1.0

수 있는 장점이 있다. 현재 HOLLOSEP<sup>®</sup>은 해수의 높은 온도와 높은 염분 농도 때문에 역삼투막을 적용하기 어려운 사우디아라비아의 Jeddah와 Yanbu에서 각각 113,600 m<sup>3</sup>/day와 128,000 m<sup>3</sup>/day의 질 높은 식수를 보급하고 있다[22].

HOLLOWSEP<sup>®</sup>으로 대체된 경우 Permasep<sup>®</sup>과 비교하여 비슷하거나 다소 낮은 용량 때문에 더 높은 압력이 요구되고, 99.7~99.75%의 염 제거율을 가지는 나권형 모듈에 비해 99.3~99.4%의 다소 낮은 염 제거율을 나타낸다. 따라서 투과 농도가 500 mg/L 이하인 경우 30°C 이하의 온도와 40% 이하의 수득률을 얻기가 힘들다. 그러나 사우디아라비아에서 TDS 500 mg/L 이하에서 50% 수득률을 나타내며 운전되고 있다. 이는 중공사 막의 조밀한 구조로 처리 유효 면적이 넓어져 높은 수득률을 나타내는 것으로 보인다. HOLLOWSEP<sup>®</sup>이 CTA를 기본으로 하기 때문에 염소 농도 1.0 mg/L로 세척 가능하고 이는 유기물에 의한 파울링 위험을 감소시킨다. 특히, 증가된 온도에서 운전될 경우 미세 유기물에 의한 파울링을 피하기 위해 간헐적으로 최소 1 h/24 h의 염소 세척이나 지속적인 염소 세척이 가능하다 [23-25].

### 3.2. HOLLOSEP의 실험적 데이터

10인치 직경의 더블 타입의 모듈 형태인 HOLLOSEP HM1025FI는 1989년 사우디아라비아의 Jeddah에 해수 담수화 RO 플랜트를 갖춘 이래로 1998년 MEDINA-Yanbu 플랜트를 설치함으로써 세계적으로 가장 큰 RO 설비를 구축했다. 이들 플랜트는 해수의 온도가 높고 염분의 농도가 높은 곳에 설치되어 일정한 염 제거율과 유량을 제공한다는 점에서 주목받고 있다. Table 4와 Fig.

8은 실제 RO 플랜트에 적용되기 위한 HOLLOSEP<sup>®</sup>의 실험 조건과 그 구조를 나타낸다[24,26,27]. 본 실험은 1) 1998년 5월 2일~10월 5일(약 2,900 h), 2) 1998년 10월 5일~1999년 4월 16일(약 4,600 h)로 나뉘어 시행되었고, 테스트 설비는 Fig. 9에 나타내었다. 첫 번째 테스트는 간헐적인 염소 주입(intermittent chlorine injection (ICI)) 방식으로 운전되었고, 두 번째 테스트는 지속적인 염소 주입(continuous chlorine injection (CCI)) 방식으로 운전되었다. 실험 기간 동안 막 문제로 인한 가동 중지는 없었고, 따라서 HOLLOSEP<sup>®</sup>이 다른 화학적 처리 없이도 장기간 안정적으로 사용할 수 있음이 증명되었다. Table 5는 지속적인 염소 주입으로 운전된 두 번째 테스트에 대한 주입 조건과 결과들을 나타낸다. TDS 농도는 실험 기간 동안 약 33,000 mg/L로 유지되었고 수온은 약 16~23°C이었다. 해수의 pH는 해수와 염소 내에 포함된 중금속에 의한 막의 산화를 막기 위해 약 6.5 pH로 유지되었다. 투과물의 유량과 TDS 농도는 Fig. 10에 나타나고, 역삼투막의 일반적인 분석인 A 값(순수한 물의 투과 상수)과 B 값(용질 투과 상수) 또한 Fig. 11에 나타내었다. 모든 결과들은 HOLLOSEP<sup>®</sup>이 실제 해수에 적용되었을 때 장기간 안정된 유량과 염 제거율을 제공할 수 있음을 보인다.

## 4. 결 론

해수 담수화를 위한 역삼투막의 제조에서 CTA가 가진 재료의 특성상의 장점을 분석하고 막의 조성 변화가 막 성능에 미칠 수 있는 영향을 살펴보았다. 높은 아세트화도를 가진 막에서 높은 유량과 높은 염 제거율을 얻을 수 있었고, CTA를 균일하게 용해시키기 위한 대

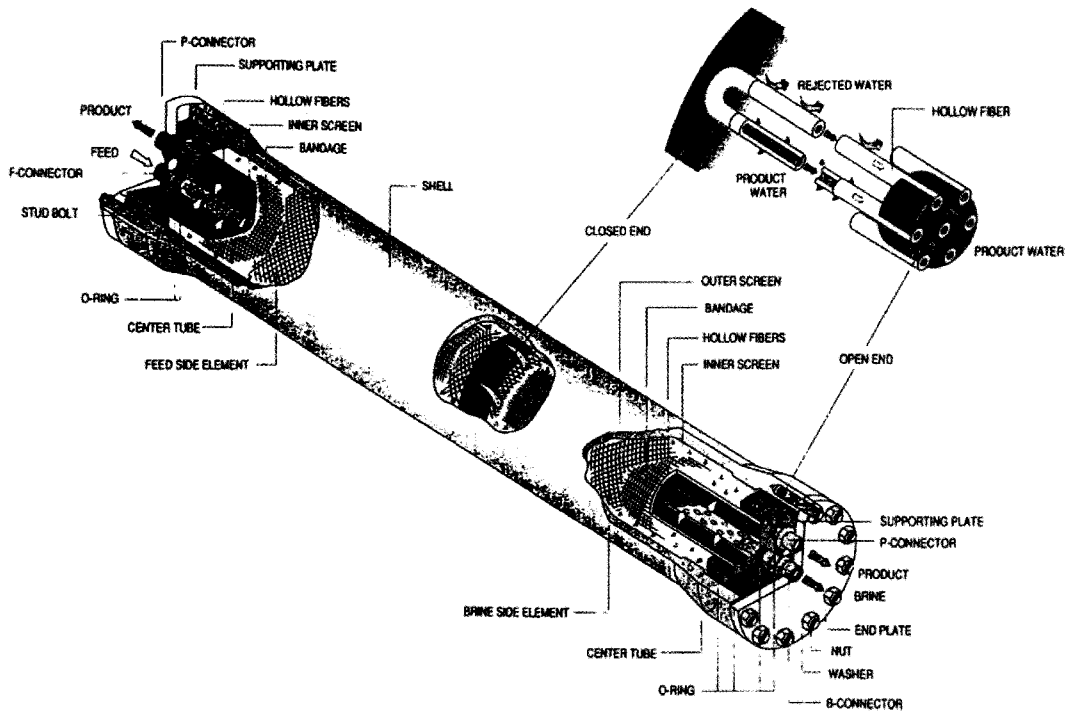


Fig. 8. Structure of the Hollosep MH10255FI [24].

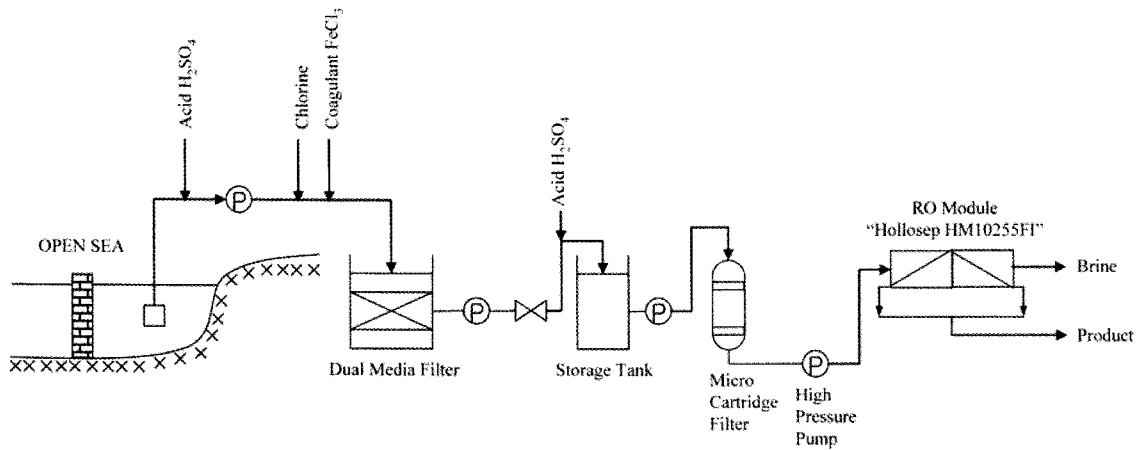


Fig. 9. Flow sheet of the TOYOBO test plant [25].

Table 5. Experimental Conditions for Test 2 [25]

Conditions		Test-2
Feed water	TDS, mg/L	~33,000
	Temperature, °C	16~23
	pH	6.75 avg.
	Chlorine conc., mg/L	0.9 avg.
Operation condition	Pressure, kg/cm <sup>2</sup> G	65
	Recovery ratio, %	45~50
	Chlorine injection	Continuous

표적인 용매, 다이옥산과 아세트산의 함량 변화에서 다이 옥산의 양이 증가할수록 기공 크기의 변화 없이 높은 다공성을 가진 막을 제조할 수 있음을 보였다. 여러 종류의 첨가제를 도입하였을 때 acetic acid와 maleic acid의 경우 높은 유량과 높은 염 제거율을 보였고, 또한 첨가제 양의 증가에 따라 다공성 증가로 유량과 염 제거율이 증가할 수 있지만 일정 양 이상이 포함될 경우 기공 크기 증가와 기공 사이의 응집에 의해 염 제거율이 감소함을 알 수 있다.

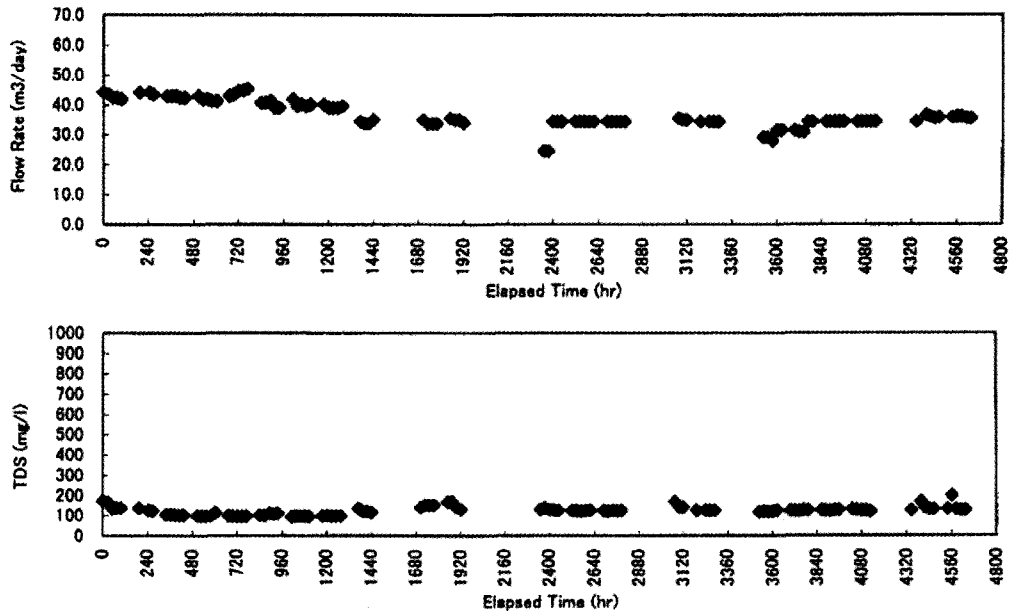


Fig. 10. Permeate flow rate and TDS [26].

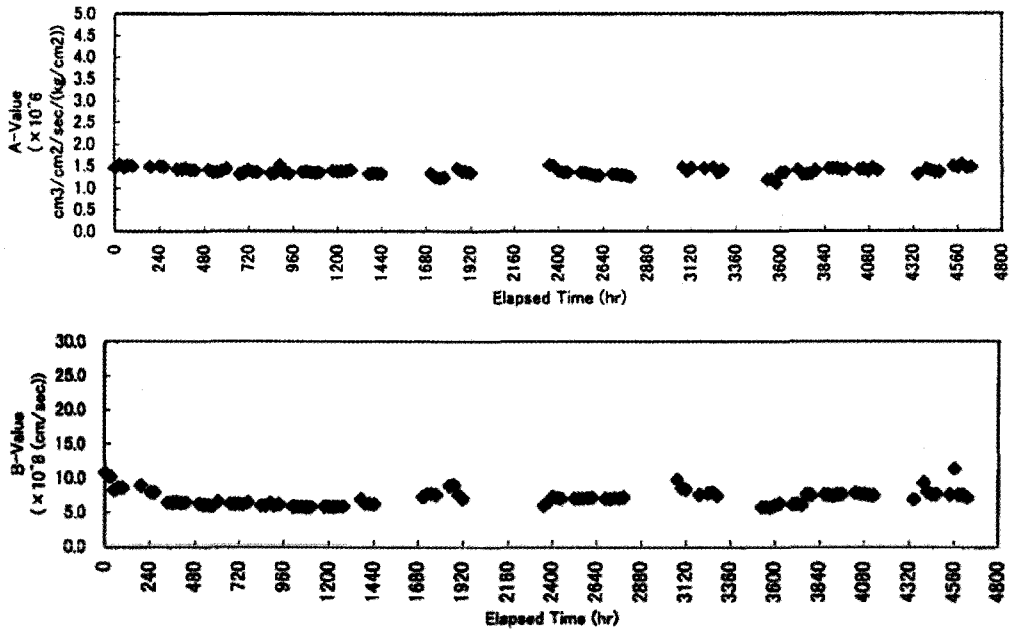


Fig. 11. A-value and B-value of permeate water [26].

CTA를 기본으로 한 역삼투막 중 상용화된 TOYOBO사의 HOLLOSEP<sup>®</sup>이 가진 장점과 특징을 파악하고 실제 플랜트에 적용한 결과를 분석하였다. HOLLOSEP<sup>®</sup>의 경우 cross-wound 방식을 도입하여 처리 면적을 넓히는 동시에 막의 조밀도를 높여 투과 유량의 증가와 유기물에 대한 저항성을 동시에 향상시켰다. 또한 CTA가 가진 본연의 염소에 대한 저항성으로 염소 농도 1.0

mg/L로 지속적인 세척이 가능함으로써 다른 화학적 처리 없이 미생물에 의한 파울링 위험을 감소시켰다. 실제 해수에 장기간(4,600 h) 적용해 본 결과 투과된 수질의 안정적인 유량과 TDS 농도, A 값, B 값으로부터 CTA를 사용한 역삼투 막이 해수 담수화에 탁월한 성능을 보임을 확인할 수 있다.



## 감 사

본 연구는 산업자원부 에너지자원기술개발사업의 일환(2006-E-ID11-P-11)으로 수행되었습니다. 이 연구에 참여한 연구자(의 일부)는 『2단계 BK21 사업』의 지원을 받았기에 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. S. S. Madaeni and M. Ghanei, "Reverse osmosis as a solution for water shortage in Iran", *9<sup>th</sup> Int'l water technology conf., IWTC9*, pp. 217, sharm El-Sheikh, Egypt (2005).
2. R. Engelman and P. Roy, "Sustaining water, population and the future of renewable water supplies", *Population action Int'l*, Washington D.C. (1993).
3. S. A. Kalogirou, "Seawater desalination using renewable energy sources", *Progress in Energy and Combustion Science*, **31**, 242 (2005).
4. T. Mohammadi and A. Kaviani, "Water shortage and seawater desalination by electrodialysis", *Desalination*, **158**, 267 (2003).
5. T. Szacsuvay, P. Hofer-Noser, and M. Posnansky, "Technical and economic aspects of small-scale solar-pond-powered seawater desalination systems", *Desalination*, **122**, 185 (1999).
6. <http://www.cheric.org/ippage/p/ipdata/2005/02/file/p200502-201.pdf> (2005).
7. <http://www.membranes.co.kr>, March 27 (2004).
8. S. Sourirajan and T. S. Govindan, "Water Desalination", *Proc. 1st Int'l Symp.*, pp. 251, Wasington. D.C., USA (1967).
9. S. Manjikian, S. Loeb, and J. W. McCutchan, "Water Desalination", *Proc. 1st Int'l Symp.*, pp. 159, Wasington. D.C., USA (1967).
10. J. E. Cadotte and D. R. Lloyd, eds., "Materials Science of Synthetic Membrane", *ACS*, pp. 273. Washington, D.C., USA (1984).
11. T. Shintani, H. Matsuyama, and N. Kurata, "Development of a chlorine-resistant polyamide reverse osmosis membrane", *Desalination*, **207**, 340 (2007).
12. K. Ko uti and B. Kunst, "Effect of hydrolysis on porosity of cellulose acetate reverse osmosis membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1768 (2001).
13. A. P. Duarte, M. T. Cidade, and J. C. Bordado, "Cellulose acetate reverse osmosis membranes: optimization of the composition", *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 4052 (2006).
14. A. S. Buntjakofv and V. M. Averyanova, "The structure of solution and films of cellulose acetate", *J. Polym. Sci.*, **C38**, 109 (1972).
15. T. D. Nguyen, K. Chan, T. Matsuura, and S. Sourirajan, "Polysulfone ultrafiltration membranes", *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **24**, 655 (1984).
16. L. Kastelan-Kunst, D. Sambrailo, and B. Kunst, "On the skinned cellulose triacetate membranes formation", *Desalination*, **83**, 331 (1991).
17. S. V. Joshi and A. V. Rao, "Cellulose triacetate membranes for seawater desalination", *Desalination*, **51**, 307 (1984).
18. Th. J. Eckman, I. Moch, and C. P. Shields, "The TWINTM permeator - development and commercialization of a new RO device", *Desalination*, **96**, 11 (1994).
19. M. Busch and W. E. Mickols, "Reducing energy consumption in seawater desalination", *Desalination*, **165**, 299 (2004).
20. 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).
21. V. Polasek, S. Talo, and T. Sharif, "Conversion from hollow fiber to spiral technology in large seawater RO systems - process design and economics", *Desalination*, **156**, 191 (2001).
22. <http://www.toyobo.co.jp/e/seihin/ro/HL-series.htm>
23. S. A. Basha, K. Chida, M. Nishida, N. Fujiwara, and A. Kumano, "The first successful operation of a single stage seawater RO plant exceeding 30% recovery in the Middle East", *6<sup>th</sup> Gulf water con-*

- ference, Riyadh, Saudi Arabia (2003).
24. A. Munoz Elguera, A. Nunez, and M. Nishida, "Experimental test of TOYOBO membranes for seawater desalination at Las Palmas, Spain", *Desalination*, **125**, 55 (1999).
  25. A. Gorenflo, J. A. Redondo, and F. Reverberi, "Basic options and two case studies for retrofitting hollow fiber elements by spiral-wound RO technology", *Desalination*, **178**, 247 (2005).
  26. N. Fujiwara, K. Numata, A. Kumano, Y. Ogino, M. Nagai, and H. Iwahashi "The effect of heavy metal ions on the oxidation of cellulose triacetate membranes", *Desalination*, **96**, 441 (1994).
  27. N. Fujiwara, T. Fukuda, Y. Yanaga, M. Sekino, and T. Goto, "The reference and analysis of a double-element type hollow fiber RO module in seawater desalination", *Desalination*, **96**, 431 (1994).