

유입수 및 유도용액 조건에 따른 정삼투 분리막 수처리 공정 연구

박소미 · 김은식[†]

전남대학교 환경시스템공학과

(2015년 11월 15일 접수, 2015년 11월 30일 수정, 2015년 12월 2일 채택)

The Effect of Variable Conditions of Feed Water and Draw Solution in the forward Osmosis(FO) Membrane System

So-Mi Bak · Eun-Sik Kim[†]

Department of Environmental system Engineering, Chonnam National University

(Received 15, November 2015, Revised 30, November 2015, Accepted 2, December 2015)

Abstract

Forward osmosis(FO) membrane is one of the new water treatment technology which has been applied to be replaced the reverse osmosis(RO) membrane process. A FO process is driven by the osmotic pressure difference between a FO membrane and lead to separate fluid and target materials. This study investigated the FO treatment efficiency in terms of the condition of feed water and draw solution. Different experimental variables were examined to evaluate the treatment condition and was confirmed by scanning electron microscopy(SEM) for the membrane fouling and the changes of electrical conductivities for the treatment efficiencies. The results showed that FO membrane can be used for the seawater and industrial wastewater treatment and the selection of draw solution is important for enhancing the treatment efficiency.

Keywords : Forward osmosis membrane system, Feed water, Draw solution, Membrane fouling

1. 서론

물은 생명의 근원이며, 인간의 모든 경제, 사회, 문화 활동에 없어서는 안 되는 중요한 자원 중의 하나이다. 그러나 인구의 증가 및 급속한 산업화에 의한 물의 소비량 증대와 환경오염에 따른 물 오염으로 인하여 물 부족이 현안 문제로 대두되면서 물 부족 사태는 매년 심각해지고 있는 실정이다. 미국 국가정보위원회(NIC, National Intelligence Council)는 가까운 2025년에 세계인구의 절반이 넘는 약 30억 명이 물 부족 국으로 분류되는 나라에 살 것이라고 예측했다. 경제협력개발기구

(OECD, Organization for Economic Cooperation and Development) 보고서에 의하면 현재 3억 명이 겪고 있는 심각한 물 부족을 2025년에는 30억 명(52개국), 2050년에는 전 세계인구의 2/3에 해당하는 인구가 직면할 것을 예측하고 있다¹⁾. 점점 심각해지는 물부족 현상과 수질오염으로 인하여 깨끗한 물을 확보할 수 있는 최선의 수처리 기술에 대한 필요성이 대두되고, 과거 물리·화학적 및 생물학적 공정을 이용한 수처리 기술에서 분리막을 이용한 고도 수처리 방법으로 기술의 패러다임이 전환되고 있다²⁾.

본 연구에서는 고도 수처리 방법에 관한

[†]Corresponding author E-mail: eskim@jnu.ac.kr

비교 연구의 일환으로 정삼투 분리막(forward osmosis membrane)을 이용한 공정에서 유입수의 조건과 그에 작용하는 유도용액의 효율을 분석하고 이에 수반하는 분리막의 변화에 대한 연구를 실시하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 분리막(membrane)

2.1.1. 정의

분리막이란 기체 또는 액체 상태의 서로 다른 두 혼합물질에 대하여 대상으로 하는 물질에 대해서만 선택적으로 투과, 전달 및 분리를 목적으로 하는 물리적 경계층(barrier)을 말한다. 분리막의 구조나 재료 그리고 분리막을 통과하는 물질의 상태나 이동원리 등의 제한은 없으며, 단지 두 물질 사이를 서로 격리시키고 분리막을 통해 물질의 선택적 이동이 일어난다면 그 소재를 일반적으로 분리막이라 부른다³⁾.

2.1.2. 정삼투 분리막

정삼투 분리막의 원리는 삼투압 효과(osmosis effect)를 바탕으로 해서 서로 다른 농도를 가지는 액체에 반투과성 분리막이 존재할 때, 이것을 통하여 낮은 농도의 액체에서 높은 농도의 액체로 용매가 이동하여 발생하는 압력 차이를 이용한 공법이며 이때 사용하는 분리막을 정삼투 분리막이라고 하고, 분리막 사이에 발생하는 압력을 삼투압(osmotic pressure)라고 한다. 이러한 삼투압을 분리막 수처리를 운용하는 구동압력(driving force)으로 활용하여 수처리에 적용한다⁴⁾.

2.1.3. 분리막의 종류와 구조

분리막의 종류는 크게 4가지로 나눌 수 있으며 정밀여과막(MF, microfiltration membrane), 한외여과막(UF, ultrafiltration mem-

Table. 1. 분리막의 종류와 구조

종류	Pore size	Particle size	Operating pressure (bar)	Target contaminant
MF	0.1~10 μ m	0.05~10 μ m	0.3~2.5	particle, bacteria
UF	1nm ~0.1 μ m	1,000 ~300,000 Da	0.5~2.5	virus, polymer
NF	0.001 ~0.01 μ m	350~1,000 Da	5.2~8.6	Ca ²⁺ , Mg ²⁺
RO	~10Å	~350 Da	10.3~103	aqueous salts

brane), 나노여과막(NF, nanofiltration membrane) 그리고 역삼투막(RO, reverse osmosis)으로 분류할 수 있다⁵⁾. Table 1에 분리막의 종류와 구조에 대해 나타내었다.

2.1.4. 정삼투 분리막 공정

정삼투 분리막 공정에 있어서 삼투압은 van' t Hoff 방정식에 따라 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$\pi = iRTc$$

이 때, i 는 van' t Hoff factor이며, R 은 기체상수, T 는 온도 그리고 c 는 용액의 몰 농도를 나타낸다.

공정에서의 물의 수송을 식으로 표현하면 다음과 같다:

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

식에서 J_w 는 투과수량, A 는 막의 물 투과상수, σ 는 반사계수, $\Delta\pi$ 는 삼투압차, ΔP 는 가해진 압력을 뜻한다. 정삼투 공정에서는 ΔP 가 0이며, 압력이면 삼투에서는 $\Delta\pi$ 가 ΔP 보다 큰 값을 가지며, 역삼투 공정에서는 ΔP 가 $\Delta\pi$ 보다 크다. 만약 ΔP 가 증가하여 $\Delta\pi$ 와 같아지면 물의 이동은 없고 그 이상으로 증가하면 이동방향이 바뀌게 된다.

2.1.5. 농도분극

정삼투 공정에서 가장 큰 한계점은 물의 투과가 진행됨에 따라 막의 표면에 용질이 농축되어 발생하는 농도분극 현상(CP, concentration polarization)이다. 분리막 활성화층 표면에 용질의 농도가 증가하여 발생하는 외부농도분극(ECP, external concentration polarization)도 문제지만, 복합막으로 이루어진 정삼투막의 경우, 막 내부에서 발생하는 내부 농도분극(ICP, internal concentration polarization)에 의하여 성능이 크게 저하된다³⁾.

2.2. 유도용액 (Draw solution)

효과적인 구동력을 제공하는 이상적인 유도용액은 삼투압을 최대화하기 위하여 물에 대한 높은 용해도와 낮은 분자량이어야 하며, 생산수에 잔존 가능하므로 용질은 인체에 무해하면서 더 나아가 공정을 통해 회수된 유도용액이 추가적인 분리공정을 통하여 다시 재농축이 되고 재사용될 수 있어야 한다⁶⁾.

Table. 2. FO작용을 위한 유도용액의 개발

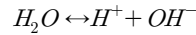
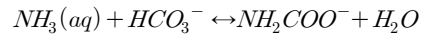
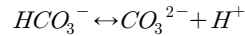
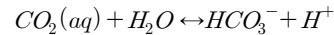
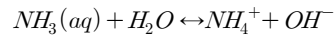
이름	회수방법	연구그룹
Sulfur dioxide	용질의 Volatile 한 특성을 이용	Batchelder
SO ₂ , Aliphatic alcohol	물 속의 용해된 기상/액상의 용질을 증발	Glew
Aluminum sulfate	Ca(OH) ₂ 와 침전반응	Frank
Glucose	회수하지 않고 바로 이용/음용	Kavath
Fructose	회수하지 않고 바로 이용/음용	Stache
Sugar	역삼투 공정을 이용하여 회수(여과)	Yaeli
KNO ₃ , SO ₂	냉각/가열을 이용한 용해도 변화	McGinnis

2.2.1. 유도용액의 효과

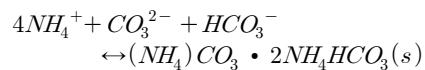
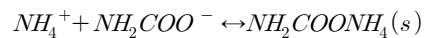
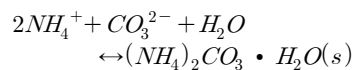
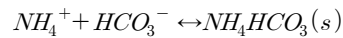
유도용액의 선정에 따라서 정삼투 공정의 활용이 달라진다. 우선 유도 용질은 수용성이어야 하고, 높은 삼투압을 내며 낮은 에너지로 회수할 수 있어야 한다. 또한 유도 용질의 역투과량이 적어야 하며, 독성이 없어야 한다³⁾.

2.2.2. 중탄산암모늄용액

중탄산암모늄용액은 암모니아-이산화탄소-물의 평형반응으로 이해될 수 있으며, 용액 내에 존재하는 이온 및 용존 기체들은 다음의 평형반응식들을 따른다.



담수공정 조건에서의 주성분은 암모늄이온과 탄산이온, 중탄산이온이며, 온도조건에 따라 다음의 고체염이 생성될 수 있다.⁷⁾



2.3. 막오염 (membrane fouling)

막 오염 현상은 막 표면에 오염물질이 비가역적으로 부착되는 것으로서, 막의 플럭스와 수명을 감소시키는 등의 여러 가지 문제를 유발할 수 있다. 막 오염은 공정의 효율과 비용에 큰 영향을 미치므로 역삼투를 이

용한 해수담수화 공정에서는 이러한 막 오염 현상에 대하여 많은 연구가 진행되었다.

정삼투막을 수처리에 적용하는 경우 역삼투막의 경우와 유사하게, 용존성 무기이온에 의한 스케일 형성, 유기물 흡착에 의한 오염, 미생물 성장에 의한 생물막 오염, 콜로이드와 입자성 물질에 의한 케이크 형성 등이 나타날 수 있다. 그러나 정삼투막에서는 농도 분극 현상이 역삼투막과 상이하며, 재질의 차이나 압력의 유무 등에 의한 조건의 차이가 존재하므로, 역삼투와는 다른 현상들이 나타나는 것으로 보고되고 있다.

3. 연구 방법

3.1. 정삼투 분리막 여과 시스템 제작

정삼투 분리막 여과 테스트를 위한 분리막 모듈 설계 및 제작을 하여 문헌조사를 통해 정삼투 분리막을 선별하였다. 폐수와 해수의 유입수 특성을 고려하여 시스템의 내구성, 내압성 및 내화학성을 스테인레스강을 주재료로 하여 모든 시스템을 구성하였다(Fig. 1).

3.2. 정삼투 분리막 수처리 실험 조건

인근 폐수 설비 시설 내의 폐수를 사용하였으며, pH, 전기전도도, 탁도 측정을 통해 기초 수질 분석을 한 결과, 폐수 수처리 표준에 적합한 pH값이 나타났고 용존 염에 의한 높은 전기전도도 수치가 측정되었고 탁도는 전처리가 필요 없는 수준의 탁도를 나타내었다. 해수는 전남대학교 여수캠퍼스 인근 바다에서 취수 하였으며 실험에 사용하기 위한 필터링을 실시하였다.

동일한 부피의 유도용액과 폐수와 해수를 이용하여 정삼투 분리막을 이용한 염제거를 위한 수처리를 실시하였다. 사용된 폐수의 전기전도도는 22.55 ms/cm이며, 유량은 16.67 mL/min, 10rpm의 연동 펌프 회전 속도를 적용하였다.

유도용액은 중탄산암모늄(NH_4HCO_3)과 염화나트륨(NaCl)을 사용하였으며, 다른 농도(0.5M, 1.0M, 1.5M)의 유도용액을 적용하여 수처리 효율의 최적화를 위한 조건 실험을 한 결과, 1.0M의 유도용액을 사용한 조건에서 상대적으로 높은 염제거율이 나타났으며, 상기의 조건을 이용한 다른 파라미터(운전 시간, pH, 온도 등)의 산정을 위해 본 연구의 기준 값으로 사용하였다. 펌프는 10rpm, 각각의 유도용액의 농도는 1.0 M로 설정하

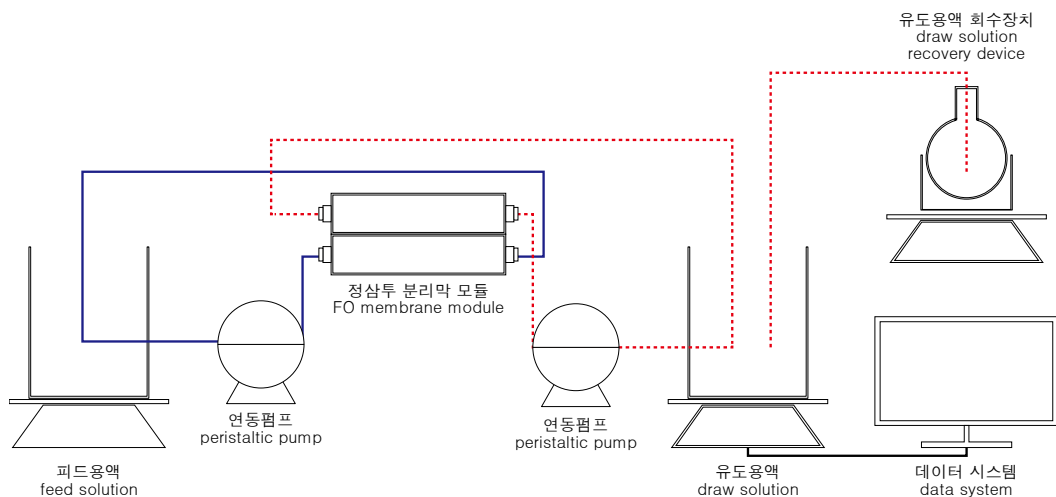


Fig. 1. 정삼투 분리막 시스템의 모식도.

여 운용시간을 120분, 240분, 540분으로 다르게 실험하였다.

3.3. 분석방법

유입수에 따른 수처리 효율을 알아보기 위하여 전기전도도(electrical conductivity)를 통해 유도용액의 전기전도도의 차이를 알아보고 주사전자현미경 (SEM, scanning electron microscopy)을 이용한 분석으로 정삼투 분리막의 표면에 대한 변화를 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 유도용액에 따른 전기전도도 변화

전기전도도는 물에 녹아있는 물질(특히 무기물질의 종류와 농도)에 따라 달라지는데 물의 전기전도도를 측정함으로써 물에 어느 정도의 무기물들이 녹아있는지 간접적으로 측정할 수 있는 요소가 된다.

Fig. 2는 유도용액으로 중탄산암모늄용액을 사용하여 120분, 240분, 540분간 수처리를 통한 전기전도도의 변화를 보여주고 있다. 결과를 보면 유도용액의 전기전도도는 120분일 때, 70.44 ms/cm에서 59.60 ms/cm로 240분일 때, 70.93 ms/cm에서 52.55 ms/cm로 540분일 때, 68.08 ms/cm에서 49.30 ms/cm로 시간이 지날수록 전기전도도의 값이 감소하였다. 이는 정삼투 분리막 시스템을 운전하는 동안 유도용액 내에 폐수가 침투되면서 유도용액이 희석되어 농도가 낮아지게 되므로 전기전도도의 값이 감소한 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 3은 유도용액으로 염화나트륨용액을 사용하여 동일한 실험조건을 나타내었다. 전기전도도를 측정해 본 결과, 전기전도도는 120분일 때, 84.43 ms/cm에서 81.44 ms/cm로 240분일 때, 86.02 ms/cm에서 77.32 ms/cm로 540분일 때, 85.54 ms/cm에서 77.68 ms/cm로 시간이 지날수록 전기전도도의 값

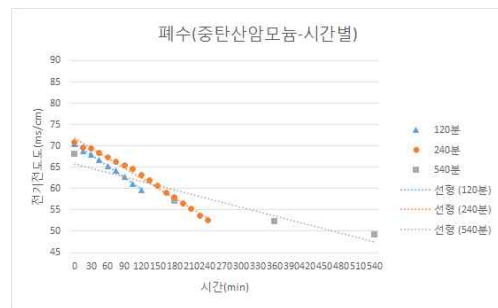


Fig. 2. 폐수-중탄산암모늄용액의 전기전도도.

이 감소하였다.

Fig. 4는 같은 실험의 조건으로 유도 용액을 중탄산암모늄용액을 사용하여 해수를 적용한 결과이다. 결과를 보게 되면, 전기전도도는 120분 일 때, 67.03 ms/cm에서 65.70 ms/cm로 240분 일 때, 69.14 ms/cm에서 64.90 ms/cm로 540분 일 때, 67.88 ms/cm에서 60.26 ms/cm로 시간이 지날수록 전기전도도의 값이 감소하였다. 결과를 보게 되면 폐수에서의 경우(Fig. 2 참조) 보다 해수에서의 전기전도도 변화의 폭이 작은 것을 볼 수 있다. 이것

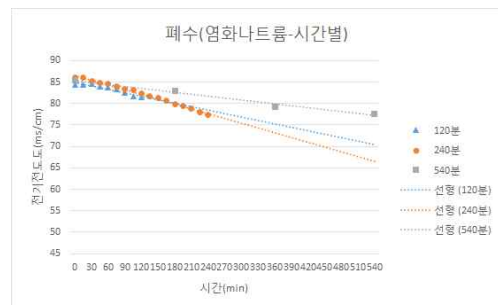


Fig. 3. 폐수-염화나트륨용액의 전기전도도.

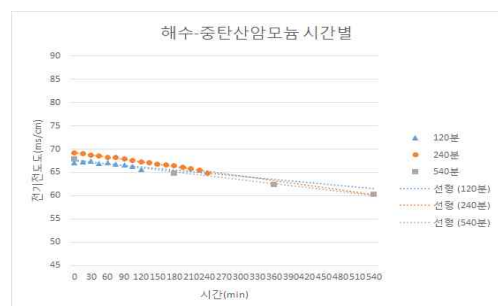


Fig. 4. 해수-중탄산암모늄용액의 전기전도도.

은 상대적으로 해수에 유기물과 무기물이 다량 함유되어 있어서 수질 내의 무기물질을 대표적으로 측정하는 전기전도도의 경우 높게 측정되는 경향이 있고 이는 유도용액과 해수 내의 무기물질이 전기전도도 값에 영향을 주게 되어 전기전도도의 변화 폭이 상대적으로 작게 나타날 수 있다. 이에 비해 폐수의 경우는 무기물의 비율이 해수에 비해 적으므로 정삼투 분리막 처리 시 변화의 폭이 큰 것으로 볼 수 있으며, 유도용액으로 염화나트륨용액을 쓴 경우의 실험 결과 역시 같은 이유로 해석될 수 있다.

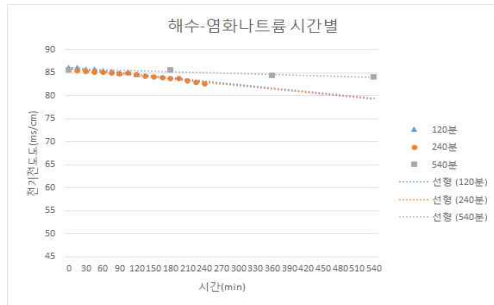


Fig. 5. 해수-염화나트륨용액의 전기전도도.

Fig. 5는 같은 조건에서 해수를 염화나트륨용액을 사용하여 처리한 결과이다. 폐수의 적용에서와 마찬가지로 전반적인 전기전도도의 감소가 나타났으며, 유도용액에 따른 변화율도 유사하게 나타났다. 전기전도도는 120분에서 86.10 ms/cm에서 84.58 ms/cm로 240분이 경과할 때 85.86 ms/cm에서 82.66 ms/cm, 540분 일 때, 85.73 ms/cm에서 84.06 ms/cm로 감소하였다.

유도용액으로 중탄산암모늄용액과 염화나트륨용액을 이용하여 각각의 폐수와 해수를 처리하였을 경우 전기전도도의 값은 전반적으로 감소되는 것을 볼 수 있었다. 하지만 해수와 염화나트륨용액의 실험은 해수의 조성 대부분을 차지하는 염화나트륨과 유도용액의 염화나트륨용액이 수처리에 있어서 큰 차이가 나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

4.2. 분리막 표면 분석

각각의 실험 조건에 의한 실험 전 후의 분리막 표면의 차이를 알아보기 위하여 주사전자현미경을 이용한 표면 분석을 실시하

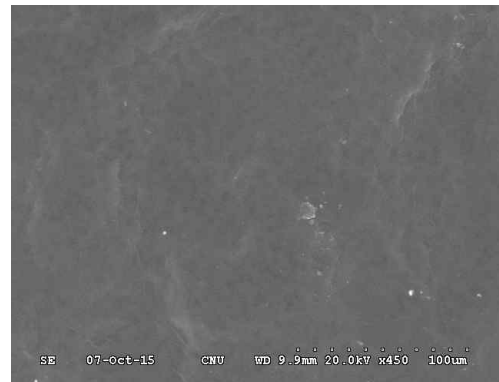


Fig. 6. 분리막 표면 모습.

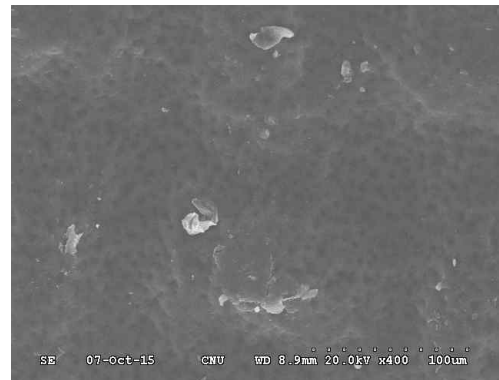


Fig. 7. 폐수-중탄산암모늄용액.

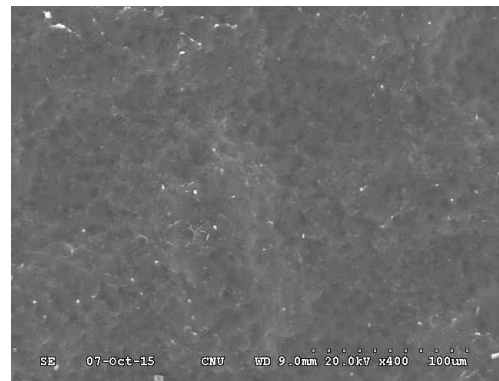


Fig. 8. 폐수-염화나트륨용액.

였다. 표면 변화의 최대화를 고려하여 540분간 운영한 분리막을 대표적으로 선택하여 분석하였다. Fig. 6에는 수처리 전의 분리막 표면에 대한 SEM 이미지를 나타내었다. 처리 전의 분리막은 표면에 이물질 및 조도(roughness)의 변화가 없는 통상의 분리막 표면과 유사하다.

Fig. 7은 폐수와 중탄산암모늄용액을 사용하여 수처리를 실시한 분리막의 표면이다. Fig. 7를 보게되면 막 표면의 분리막 오염은 상대적으로 보여지지 않으며, 실험과정에서 발생할 수 있는 먼지 또는 이물질의 부착을 확인할 수 있다.

Fig. 8은 폐수와 염화나트륨용액을 사용하여 처리한 분리막의 표면 사진이다. Fig 7과 마찬가지로 유입수에 의한 분리막 오염은 발생하지 않았으며 처리전의 분리막 표면과 유사한 결과를 보여준다. 중탄산암모늄용액과 염화나트륨용액을 비교하자면 Fig. 7의 분리막 표면에 미세한 입자가 관찰되는 것을 볼 수 있다. 이것은 실험에서 사용한 유도용액(염화나트륨용액)이 증발하여 표면에 남아있는 염(예: sodium chloride, NaCl)으로 판단할 수 있다.

Fig. 9와 Fig. 10은 해수를 유입수로 사용하고 유도용액을 각각 중탄산암모늄용액과 염화나트륨 용액을 사용한 분리막의 표면 사진이다. 폐수를 사용하였을 경우와 거의 유사한 결과를 관찰할 수 있었으며, 집적적인 유입수에 의한 분리막 오염은 관찰되지 않았다. 이것은 정삼투 분리막의 공정의 운영 조건에 의해 나타난 결과로 유추할 수 있다. 역삼투 공정과 비교했을 때 정삼투 공정은 상대적으로 매우 낮은 압력하에 운용되고 따라서 발생할 수 있는 분리막 오염의 정도가 낮다고 판단할 수 있다. 또한 폐수 및 해수의 경우 정삼투 공정 전에 기본적인 전처리를 통하여 유입이 되기 때문에 물리적인 분리막의 오염이 낮다고 판단된다. 보다 정확한 분리막 표면의 오염도를 측정하

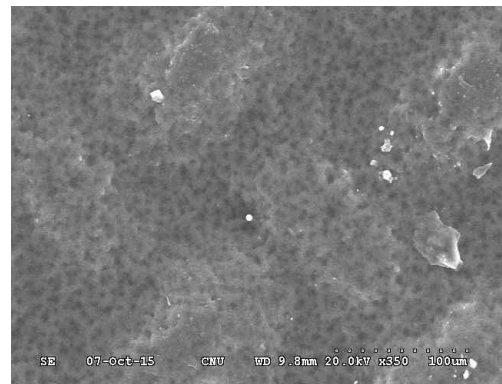


Fig. 9. 해수-중탄산암모늄용액.

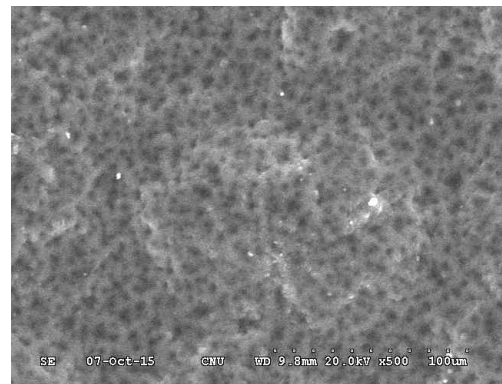


Fig. 10. 해수-염화나트륨용액.

기 위해 화학적 분리막 오염에 대한 분석을 실시할 필요가 있다.

5. 결론

본 연구를 통하여 대표적으로 사용되고 있는 정삼투 분리막 공정의 유도 용액 (예: 중탄산암모늄용액, 염화나트륨용액)에 대한 비교를 실시하였다. 선택적인 운전 시간에 따른 수처리를 실시 한 결과 운전 시간이 지남에 따라 유도 용액의 전기전도도가 낮아진다는 것을 알 수 있으며 이는 본 실험에서 적용한 유입수가 정삼투 분리막을 통해 수처리가 가능하다는 것을 보여주고 있다. 수처리 적용 후 사용된 분리막의 표면에 대한 물리적인 분석을 실시한 결과, 분리막 오염이 발생하지 않았으며 재사용의

가능성도 열어두고 있어 정삼투 분리막을 이용한 수처리가 가능하다는 것을 판단할 수 있다.

사 사

본 연구과제는 환경부지정 전남녹색환경 지원센터의 연구비지원에 의해 수행된 연구 과제입니다.

References

1. OECD 교육정보센터, <http://oecd.kedi.re.kr/>
2. 김세종 (2012), 정삼투 응용을 위한 Cellulose Triacetate 중공사 막의 제조, 경상대학교.
3. 안수현 (2013), 아세틸화된 메틸 셀룰로오스를 이용한 정삼투막 제조 및 새로운 유도용액 적용에 관한 연구, 서강대학교.
4. 윤홍식 (2013), 정삼투 공정에서의 바이오 파울링 특성 연구, 서울대학교.
5. Richard W. Baker (2012), Membrane Technology and Applications, John Wiley & Sons, Ltd.
6. 이석현 (2012), 물 재이용 및 하수 자원회수 핵심기술 소개, 한국과학기술연구원.
7. 이공훈, 김영, 이종훈, 김유창, 오동욱, 이정호 (2013), 정삼투식 담수공정의 유도용질 회수를 위한 흡수용액 성능 평가, 한국화학공학회, 51(2), pp. 240-244.