

가압형 정삼투 시 압력에 따른 정삼투막의 Structure Parameter 변화양상 예측

국 승 호 · 김 성 조 · 이 진 우 · 황 문 현* · 김 인 수*[†]

광주과학기술원 환경공학부, *광주과학기술원 글로벌담수화연구센터
(2016년 3월 8일 접수, 2016년 6월 3일 수정, 2016년 6월 10일 채택)

Structure Parameter Change Estimation of a Forward Osmosis Membrane Under Pressurized Conditions in Pressure-assisted Forward Osmosis (PAFO)

Seungho Kook, Sung-Jo Kim, Jinwoo Lee, Moonhyun Hwang*, and In S. Kim*[†]

Gwangju Institute of Science and Technology, 123 Cheomdan-gwagiro, Buk-gu, Gwangju 61005, Korea

*School of Environmental Science and Engineering, Global Desalination Research Center

(Received March 8, 2016, Revised June 3, 2016, Accepted June 10, 2016)

요 약: 최근 정삼투(FO) 공정의 성능향상을 위해 유입수에 낮은 수압을 가하는 가압형 정삼투(PAFO) 공정이 관심을 받고 있다. Structure parameter는 FO 및 PAFO 공정 운전시 유도용질의 확산 저항성(Solute resistivity)을 결정하며, 이는 Solution-diffusion model (S-D model)을 통한 수투과 및 염투과 성능 예측을 지배하는 인자 중에 하나이다. 본 연구는 S-D model을 이용하여 가압형 정삼투시 유입수 측에 가해지는 압력에 따른 Structure parameter 변화 양상을 예측하고자 하였다.

Abstract: Pressure-assisted forward osmosis (PAFO) process has recently been under spotlight for its potential to improve forward osmosis (FO) process performance by applying low hydraulic pressure on the feed side. Structure parameter, one of the governing factors in estimating water flux and solute flux across FO membranes in the solution-diffusion model (S-D model), determines solute resistivity in FO and PAFO processes. This study aims to estimate the trend of structure parameter change with respect to varying additional hydraulic pressure condition in PAFO.

Keywords: PAFO, FO, structure parameter, hydraulic pressure

1. 배 경

정삼투(Forward Osmosis, FO) 공정은 2005년도 이후로 지난 10여 년간 활발하게 진행되어 왔으며, 역삼투(Reverse Osmosis, RO) 공정을 대체할 차세대 해수담수 기술로 평가되었다[1]. FO 공정은 기존 가압식 분리막 공정(MF, UF, NF, RO)과 달리 상대적으로 낮은 농도의 유입수와 유입수에 비해 높은 농도의 유도용액 간의 삼투압 차를 구동력으로 활용하여 수투과를 발생시키며, 이에 따라 가압식 공정에 비해 낮은 에너지를 소비하는 것으로 알려져 있다[1,2]. 그러나, 위 FO 공정은

가압식 공정에 비해 낮은 수투과도로 인해 RO 공정에 비해 큰 막면적이 소요되어 시공비용(Capital Expenditure, CAPEX)의 증가를 야기하고[3], 수투과의 반대방향으로 진행되는 유도용질의 손실[2,4]로 인해 장기적 운전 시 공정 안정성에 문제를 일으킬 것으로 사료됨에 따라, 위 FO 공정의 본질적인 두 가지 단점을 제어할 수 있는 추가적인 수단에 대한 필요성이 대두되었다. 이에 따라, 정삼투막의 유입수 측에 역삼투 공정에 비해 낮은 수압을 추가적으로 가하여 정삼투 공정의 단점을 보완할 수 있는 가압형 정삼투(Pressure-assisted Forward Osmosis, PAFO) 공정이 최근 활발하게 연구되고 있다.

[†]Corresponding author(e-mail: iskim@gist.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-6016-5267>)

가압형 정삼투 공정은 정삼투 공정의 수투과도를 향상 시키고 동시에, 역방향의 유도용질의 손실을 줄일 수 있어[5,6] 소요 막면적 저감 뿐만 아니라 장기 운전 시 공정안정성을 동시에 확보할 수 있는 장점을 가지고 있다.

FO 및 PAFO 공정의 핵심 요소는 정삼투막으로써, 일반적으로 비대칭적(Asymmetric) 구조를 가지며 비공극성(Non-porous) 구조를 가지는 활성층(Active layer)과 공극성(Porous) 구조를 가지는 지지층(Support layer)으로 구분된다. 정삼투막이 이와 같은 구조를 가지는 이유는 농도분극(Concentration Polarization, CP) 현상을 최소화하고, 수투과에 대한 막의 저항성을 저감시키기 위함이다[7]. 정삼투막에서 일어나는 CP 현상은 크게 정삼투막의 주변에서 일어나는 외부 CP (External CP, ECP)와 지지층 내에서 일어나는 내부 CP (Internal CP, ICP)로 구분되며, ICP는 기존의 연구결과에서 확인된 것처럼 ECP에 비해 수투과도 감소에 지배적인 영향을 끼치는 것으로 잘 알려져 있다[8,9]. 이에 따라, 정삼투막의 수투과도 향상을 위해 ICP를 줄이는 방향을 중심으로 지속적으로 개발되어 왔다.

정삼투막 개발에 있어 ICP를 줄이는 핵심 사항은 Structure parameter의 제어에 있다. FO 공정에서 수투과도의 발생은 활성층을 중심으로 유효 농도차(Effective osmotic pressure difference)에 의해 결정되는데, 이때 삼투현상에 따라 유입수의 유도용액 방향으로의 투과로 인한 희석이 ICP 현상을 일으키며, 이와 동시에 활성층-지지층 계면(Active-support interface)에서 유도용액의 삼투압이 감소하게 된다. 수투과를 발생시키기 위한 필수적인 조건은 지지층 내 유도용질의 유입수 방향으로의 원활한 확산(Diffusion)에 있다. 그러나, 지지층의 구조적 특성(즉, 지지층 두께(Thickness), 공극률(Porosity), 굴곡도(Tortuosity))에 의해 결정되는 Structure parameter는 유도용액 내 유도용질의 확산을 방해하는 지배적인 요소로서, 그 수치가 높을수록 유도용질의 확산에 악영향을 끼치고, ICP가 더 쉽게 발생할 수 있는 환경을 야기한다. 결과적으로, 정삼투막의 개발은 Structure parameter 값의 감소를 목표로 다양한 연구가 진행되어 왔다[10-12]. Structure parameter는 앞서 언급된 지지층 고유의 구조적 특성을 대변하는 것이므로, 유입수와 유도용액의 농도가 변하더라도 일정한 값을 가져야 한다. 반면, 정삼투막의 유입수 측에서 활성층에 수압을 가하게 되면 분리막 구조의 압밀화(Compaction)가 일어나게

되며[5,6], 지지층의 구조적 특성이 바뀌게 되어, 결과적으로 Structure parameter의 변화가 일어난다. Structure parameter의 변화는 PAFO 공정 운전 시 성능 예측에 지대한 영향을 미치며, 이와 같은 성능 예측은 PAFO 공정을 활용한 단일 혹은 융합 공정의 실제 적용 시 경제적인 측면을 확인하기 위한 일차적인 도구로 이용될 수 있으므로, 가압시 정삼투막의 Structure parameter 예측과 검증이 중요하다. 기존의 연구는 수압을 가하지 않은 조건에서 실험실 규모(Lab scale)의 수행을 통해 Structure parameter를 예측하였으며, 현재까지 정삼투 공정에 수압을 가했을 시 Structure parameter의 변화에 대한 예측을 수행한 연구는 없다.

본 연구에서는 가압형 정삼투 운전 시 야기되는 수투과도 및 염투과도의 변화를 실측하고, 이를 바탕으로 Structure parameter 변화에 대한 예측을 수행하였다. 가압시 정삼투막의 압밀화에 의해 유도용질의 확산에 대한 저항성이 커져 Structure parameter가 증가하고, 일정한 압력조건에서 유도용액 농도 고정 시 유입수의 초기 농도 변화에 대하여 Structure parameter는 일정한 값을 나타낼 것이라고 가설을 세워 이를 검증하고자 하였다. 일차적으로, 유입수 측 수압 변화에 따른 유도용액 농도별 정삼투막 성능평가를 수행하였고, 이 결과를 바탕으로 S-D model을 이용하여 예측정확도 및 상관성을 파악하였으며, 이에 따른 가압 시 Structure parameter의 변화양상 예측을 수행하였다.

2. Structure Parameter의 정의

정삼투막은 역삼투막과 마찬가지로 비공극성 분리막으로 구분되며, 활성층의 비공극성에 따라 결정된다. 비공극성 활성층에서의 물질전달을 해석하는 것이 정삼투막 평가의 핵심이며, 정삼투막 내에서 발생하는 물질전달(Mass transport)은 Fick's Law를 기반으로 한 확산이론에 근간을 둔 Solution-Diffusion model (S-D model)을 활용하여 유도용질에 대한 물질수지식을 시작점으로 해석을 수행한다[9,13]. 본 연구에서도 동일한 식을 활용하였다. Fig. 1은 물질전달 진행 시 정삼투막 주변의 농도 분포에 대한 개념도를 나타낸다.

그러나, 많은 연구에서 수식의 손쉬운 전개를 위해 Van't Hoff 관계식에 따라 농도와 삼투압이 비례관계에 있는 이상유체 가정(Ideal solution assumption)을 적용하였으나[8,9,14], 이는 매우 낮은 농도의 용액(Dilute

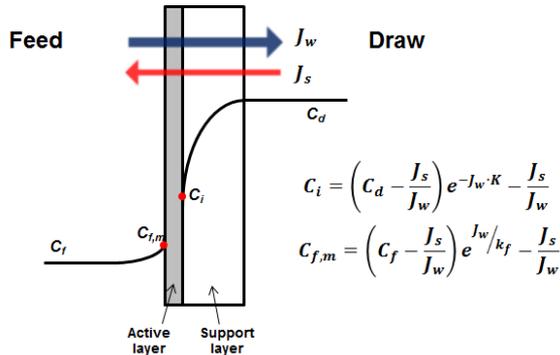


Fig. 1. Concentration variations across an FO membrane.

solution) 조건에서만 성립이 되며, 실제 농도별 삼투압 분포를 확인한 결과, 선형적 관계를 보이지 않는다[15]. 또한 이상 유체 가정을 적용하는 것은 예측의 정확도를 감소시키는 원인이 되는 것으로 보고된 바도 있다[16]. 따라서, 본 연구에서는 모사식의 예측 정확도를 높이기 위해 위 가정을 적용하지 않고 식을 전개하였다. 본 연구에서 사용한 S-D model에 따른 수투과도와 염투과도의 모사식은 아래 식 (1) 및 (2)와 같다.

$$J_w = A(\Delta P + \pi_i - \pi_{f,m}) \quad (1)$$

식 (1)의 J_w 는 수투과도, A 는 수투과계수(Water permeability, m/s/bar), ΔP 는 막간 수압차(Trans-membrane pressure, bar), π 는 삼투압(Osmotic pressure, bar), 아래첨자 i 는 활성층-지지층 계면, f 는 유입수(Feed solution) 측, m 은 활성층 표면을 의미한다.

$$J_s = B(C_i - C_{f,m}) = \frac{B(C_d \exp(-J_w K) - C_f \exp(J_w/k_f))}{1 - \frac{B}{J_w}(\exp(-J_w K) - \exp(J_w/k_f))} \quad (2)$$

식 (2)의 J_s 는 염투과도, B 는 염투과계수(Solute permeability, m/s), C 는 농도(Concentration, mol/L), K 는 염확산 저항도(Solute resistivity, s/m), k_f 는 유입수 측 물질전달계수(Mass transfer coefficient, m/s), 아래첨자 d 는 유도용액(Draw solution) 측을 의미한다.

여기서, 염확산 저항도(K)는 식 (3)과 같이 정의되며, 유도용질의 확산에 대한 지지층 내부 구조의 저항성을 정량적으로 나타낸다.

$$K = \frac{S}{D} = \frac{t \tau}{\epsilon D} \quad (3)$$

식 (3)의 S 는 Structure parameter, D 는 유도용질의 확산계수(Solute diffusivity, m^2/s), t 는 정삼투막의 두께(Thickness, m), τ 는 지지층 내 유로의 굴곡도(Tortuosity), ϵ 는 지지층 공극률(Porosity)을 나타낸다. 여기서, S-D model을 이용한 투과성능 해석 시, 정삼투막의 전체 두께는 지지층의 두께로 대변하며, 이는 활성층의 두께가 지지층의 두께에 비해 무시할 정도로 얇기 때문이다.

굴곡도는 지지층 내 평균 유로 길이 대비 막의 두께로 정의된다. 따라서, 식 (3)의 S 를 다시 정리하면 아래 식 (4)와 같다. 여기서, L 은 지지층 내 평균 유로 길이를 의미한다.

$$S = \frac{t \tau}{\epsilon} = \frac{t L}{\epsilon t} = \frac{L}{\epsilon} \quad (4)$$

S-D model을 바탕으로 식 (2)의 C_i 항을 재배치하고, 식 (3)을 적용하면, 식 (5)와 같이 Structure parameter를 예측할 수 있는 식을 유도할 수 있다.

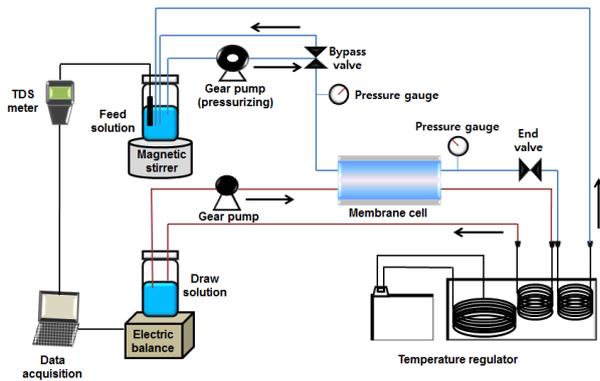
$$S = \frac{t \tau}{\epsilon} = \frac{D}{J_w} \ln \left(\frac{J_s + J_w C_d}{J_s + J_w C_i} \right) \quad (5)$$

3. 실험 장치 및 실험 조건

본 연구에서 활용한 lab-scale PAFO 운전 시스템에 대한 모식도를 Fig. 2에 묘사하였다. 유입수와 유도용액의 순환을 위해 Gear pump (Micropump Inc., WA, USA)를 각각 사용하였다. 유입수 측 가압과 고정 유량 공급을 위해 Bypass valve와 End valve를 조절하여 해당 운전 조건을 유지하였으며, 유입수 측 압력 변화를 확인하기 위해 Membrane cell의 전단과 후단에 압력계를 설치하여 일정한 압력이 유지되는지 확인하였다. 유입수와 유도용액은 Membrane cell을 통과 후 Temperature regulator를 통과하여 일정한 온도를 유지하였다. 유도용질의 염투과도를 계산하기 위해 유입수조에 TDS meter (CON2700, EUTECH, Singapore)를 설치하여 1분 간격으로 염의 농도를 측정하였다. 수투과도 측정을 위해 Electric scale (GF-6100, A&D, USA)에 유도용액 수조를 위치시켜 유도용액의 1분 간격으로 무게를 측정

Table 1. Operating Conditions for PAFO Tests

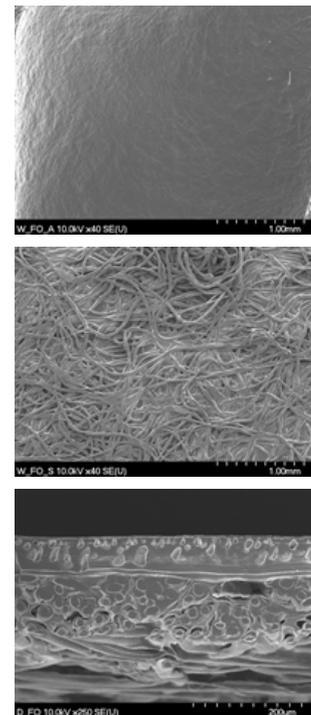
Variables	Description
Membrane	HTI CTA-NW
Effective membrane area	18.75 cm ² (L 7.5 cm × W 2.5 cm)
Membrane orientation	FO mode (active layer facing feed solution)
Pressure	0, 5, 10 bar
Feed solution	0 (DI water), 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.3 M NaCl (2 L)
Draw solution	1.5 M NaCl (2 L)
Feed and draw flowrate	300 mL/min (6.67 cm/s of cross flow velocity)
Temperature	25°C
Operation time	2 hours
Membrane compaction	2 hours using DI water prior to operation

**Fig. 2.** Schematic of a lab-scale PAFO test system.

하여 환산하였다.

본 실험에 사용된 정삼투막은 CTA-NW (HTI, Albany, OR, USA)이며, 0-12 bar 범위에서 실험 결과, 수투과계수 (A) 및 염투과계수 (B)는 각각 1.32×10^{-7} m/s/bar와 3.65×10^{-8} m/s로 측정되었다. 또한, FE-SEM/EDX를 활용하여 정삼투막의 가압 전 두께를 측정하여 $165 \pm 5.6 \mu\text{m}$ 의 값을 얻을 수 있었다. Fig. 3은 본 정삼투막의 단면을 보여준다.

본 실험의 독립변수는 수압과 유입수의 초기 농도이며, 유입수 측 수압은 0, 5, 10 bar, 유입수 초기 농도는 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.3 M NaCl로 설정하였다. 유도용액 농도는 1.5 M NaCl ($\pi_d = 63.51$ bar)로 고정하였다. 유입수와 유도용액의 제조는 NaCl (99.95% Guaranteed grade, OCI, Korea)을 사용하였다. 정삼투막의 활성층이 유입수 측을 향하도록 Membrane cell 내에 배치하여 실험을 진행하였으며, 가압 시 정삼투막의 변형 억제를 위해 Membrane cell 내 유도용액 측 유로에 RO permeate carrier (Hydranautics, CA, USA)를

**Fig. 3.** SEM images of HTI CTA-NW FO membrane (Top : active layer, Middle : support layer, Bottom : cross-section view).

11장 삽입하여 가압조건에서 안정적인 운전이 가능케 하였다. 또한, 5 bar 및 10 bar 운전 전에 증류수(DI water)를 이용하여 2시간 동안 안정화를 진행하여, 본 운전에서 정삼투막의 변형을 최소화하고자 하였다. 운전 초기 20분 동안 얻은 데이터는 제거하여 데이터 안정성을 확보하였다. 각 조건에서 실험은 2회 수행되었으며, 데이터의 평균치를 활용하였다. Table 1은 본 연구의 실험조건을 요약한 표이다.

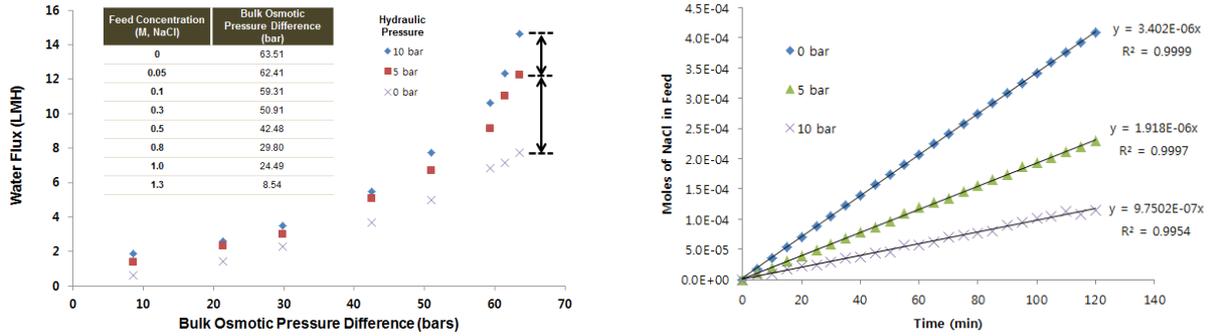


Fig. 4. Water flux variations for varying bulk osmotic pressure difference (Left) and reverse solute flux change (Right) with hydraulic pressure on the feed side.

앞서 언급된 것처럼, 본 연구에서는 농도와 삼투압 간의 비례관계를 가정하지 않았으므로, 각 농도에 따른 삼투압을 Osmometer (Model 3250, Advanced Instruments Inc., MA, USA)를 이용하여 측정하였고, 식 (6)와 같은 농도와 삼투압 간의 관계식을 얻었다. 여기서, 삼투압 (Osmotic pressure, π)의 단위는 bar, NaCl 농도 (Concentration, C)의 단위는 mol/L이다. 본 식의 적용 가능한 최대 농도는 2 mol/L이다.

$$\pi = 0.28257 C^2 + 41.91569 C \quad (6)$$

공정모사를 위해 Matlab software를 활용하였다. 일차적으로, 모사를 통해 얻은 수투과도의 예측정확도 분석을 위해 결정계수(Coefficient of determination, R^2)를 산정하였고, Pearson correlation을 수행하여 모사식과 실측값의 상관성을 분석하였다. 이를 바탕으로 각 압력 및 유입수 농도 변화에 따른 Structure parameter의 값을 예측하였다. 본 실험에서 사용된 유도용질인 NaCl의 확산계수는 $1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 를 적용하였으며, 농도 변화에 따라 큰 변화가 없는 것으로 가정하였다[17]. 또한, 유입수와 유도용액의 농도를 고정 시, 수투과도 증가율은 0 bar 조건인 단순 정삼투 조건에서의 수투과도를 기준으로 추가적인 수압을 가했을 때 야기되는 수투과도 증가량으로 정의하였다.

4. 결과 및 토의

4.1. 수투과도 및 수투과도 예측정확도 분석

Fig. 4는 각 운전조건에 따른 수투과도 결과를 보여준다. X축은 각 운전조건 별 유입수와 유도용액의 별크

(Bulk)상 삼투압 차이(Bulk osmotic pressure difference, BOPD)를 나타낸 것이며, 유도용액의 농도는 1.5 M NaCl로 고정이 되었으므로, 유입수의 농도가 낮아질수록 BOPD가 커짐을 의미한다.

기존 연구결과에서 보인 것처럼, 위 수투과도는 BOPD가 증가할수록(즉, 유입수 농도가 감소할수록) 증가하는 경향을 보인다. 또한 유입수 측 수압이 증가할수록 수투과도가 증가함을 알 수 있다. 그러나, 유입수와 유도용액의 농도를 고정하였을 때, 수압의 증가량 대비 수투과도의 증가량이 비례적 관계에 있지 않은 것을 볼 수 있으며, 역방향의 염투과도가 감소함을 알 수 있다. 이는 CP의 심화로 인한 유효삼투압차(Effective osmotic pressure difference, π_{eff}), 즉, $\pi_{eff} = \pi_i - \pi_{f,m}$ 가 감소한 것으로 추정되며, 이는 기존 연구에서 언급된 바 있다[5,6].

Fick's Law의 가정사항 중, 눈여겨 봐야할 항목은 '각 이온과 분자는 개개의 화학적 포텐셜(Chemical potential)에 의해서만 이동현상이 설명되며, 개개의 이온과 분자는 서로의 이동현상에 간섭하지 않는다'라는 부분이다[13]. 이것은 추가적인 수압에 의한 물의 이동은 활성층 내에서 유도용질의 역확산에 영향을 미치지 않는다고 해석될 수 있다. 따라서, 추가적인 수압에 의한 수투과도는 압력에 비례한다고 볼 수 있으며, 위 식 (1)의 수투과계수 (A)를 정의하는 기초가 된다. 다시 말해, 감소된 유효삼투압차에 의해 발생된 수투과도와, 이에 추가적인 수압에 의한 수투과도가 더해져, 결과적으로 전체 수투과도는 압력이 증가할수록 상승하나, 전체 수투과도 증가율은 수압이 높아짐에 따라 점차 감소함을 알 수 있다(Fig. 4, left).

Fig. 5에서 곡선은 수투과도 모사식을 통한 수투과도

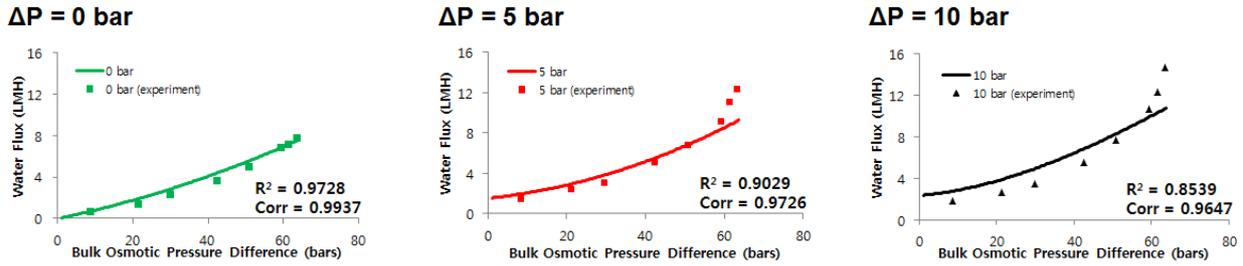


Fig. 5. Prediction of water flux using the S-D model.

예측값을 BOPD에 따라 나타낸 것이며, 점은 실제 실험을 통한 수투과도 측정값을 의미한다. 또한, 각 압력 조건별 수투과도 모사식의 결정계수(R^2) 및 상관도 ($Corr$)를 나타내었다. 0 bar의 조건에서는 결정계수가 0.9728로 나타났으며, 95% 이상의 예측정확도를 보였고, 상관도 또한 1에 근사한 수치인 0.9937의 값을 보였다. 이는 유입수 측에 가압이 되지 않았을 경우에 예측의 정확도가 매우 높음을 의미한다. 이에 반해, 5 bar 및 10 bar의 결과를 살펴보면, 유입수 측 수압이 증가할수록 결정계수는 각각 0.9029와 0.8539로 감소하는 경향을 보였고, 상관도 또한 0.9726과 0.9647로 감소하는 경향을 보였다. 이는 가압이 진행될수록 기존 S-D model의 예측정확도가 저하됨을 의미한다.

이와 같은 정확도 저하 이유는 S-D model이 Fick's Law에 기반한 Diffusive transport가 주된 투과 메커니즘이며, Convective transport는 무시할 수 있다는 가정에 의한 것으로 판단된다. 기존 연구에서 S-D model은 가압형 정삼투시 성능 예측 정확도에 한계가 있으며, LMH/bar의 단위를 가지는 Convective flow permeability coefficient (L_p)의 적용을 통해 활성층에서 수압에 의한 Convective transport를 고려하여 성능 예측을 수행하였을 시 정확도를 향상시킬 수 있다고 기술하고 있다[18]. 본 연구결과에서 흥미로운 점은, 유입수 농도가 낮은 경우(i.e. BOPD가 높은 경우) 과소예측(under-predicted)되고, 높은 농도의 경우(i.e. BOPD가 낮은 경우) 과대예측(over-predicted)되는 경향을 볼 수 있다. 이는 낮은 농도의 유입수에서 외부 CP (ECP)에 의한 영향이 적어 추가적인 수압에 의한 Convective transport로 인해 수투과도 증가가 발생되었으며, 이와는 반대로 높은 농도의 유입수에서는 외부 CP에 의한 영향이 커서 활성층 표면에서의 높은 염이 Convective transport에 저항으로 작용하여 악영향을 끼친 것으로 사료된다. 비록 예측의 정확도가 점차 감소하였지만, 전

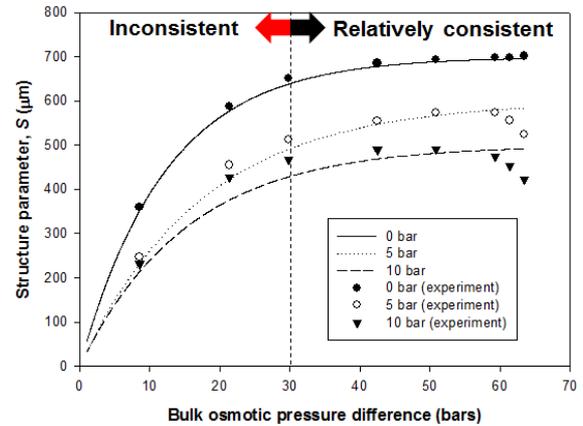


Fig. 6. Estimated structure parameters depending on BOPD.

체적인 방향성은 뚜렷하므로, Structure parameter의 가압 시 변화경향에 대해서 논증하기에는 충분할 것으로 사료된다.

4.2. Structure parameter 예측

앞서 도출된 결과를 토대로 식 (5)를 이용하여 Structure parameter를 예측하였다(Fig. 6). 전체적인 경향으로 볼 때, 유입수 측에 가해진 수압이 증가하면 Structure parameter는 감소하는 것을 알 수 있다. 식 (4)에서 정의된 것처럼, Structure parameter는 지지층의 두께, 굴곡도 및 공극률에 영향을 받는다. 여기서, 유입수 측에 추가적인 수압을 가하면 정삼투막이 압밀화되고, 이는 막의 두께가 감소함과 동시에 공극률이 감소함을 의미한다. Fig. 7은 각 유입수 측 수압조건에 따른 CTA-NW막의 두께 변화양상을 FE-SEM으로 관찰한 것으로 수압에 의해 막의 두께가 감소하는 경향이 있음을 확인하였다.

가압 시 지지층의 압밀화로 인해 정삼투막의 두께와 공극률이 감소한다고 가정하여 물리적 특성치 변화의 방향성을 설정하였다. 이를 바탕으로, 해석의 용이성을

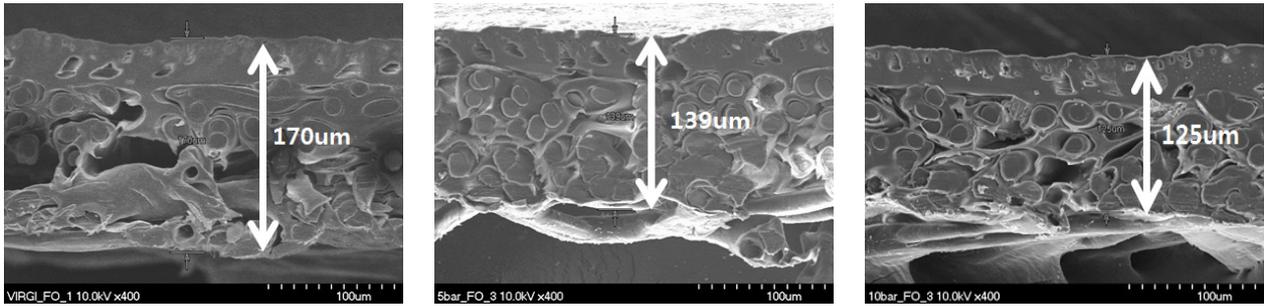


Fig. 7. Cross-section images obtained using FE-SEM for 0, 5, 10 bar of hydraulic pressure conditions.

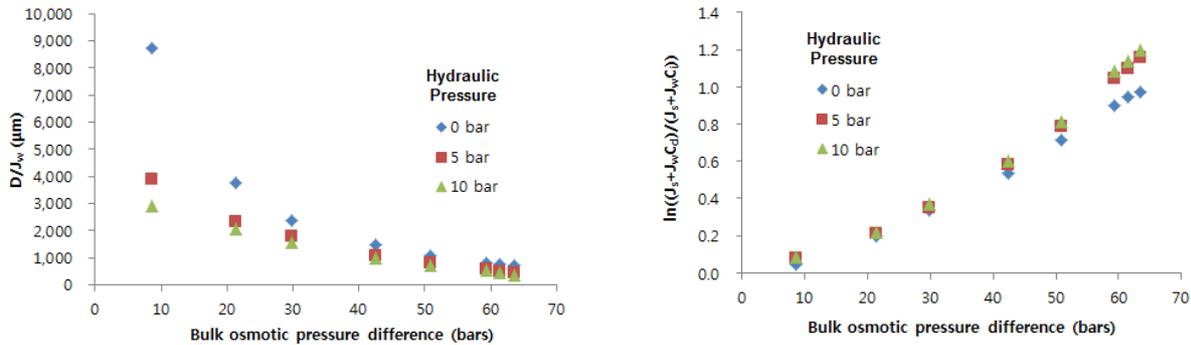


Fig. 8. Characteristic variations of key theoretical components of structure parameter (i.e. D/J_w and $\ln((J_s+J_w C_d)/(J_s+J_w C_i))$).

위해 식 (4)에서 지지층의 두께를 고려하지 않고 해석하면(즉, $S=L/\epsilon$), 가압 시에 Structure parameter의 감소에 공극률이 감소하여 영향을 미치는 것보다 지지층 내 평균 유로 길이가 현저하게 줄어들어 미치는 영향이 더 큰 것으로 해석할 수 있다. 다시 말해, 지지층 내 평균 유로 길이가 현저하게 감소하여 굴곡도가 오히려 감소했음을 암시한다고 볼 수 있다.

앞서 언급한 것처럼, 정삼투막의 Structure parameter는 지지층의 구조적 특성에 의해 결정되며, 유입수 측에 가해진 압력이 일정할 시, 일정한 값을 가져야 한다. 그러나, Fig. 6에서 알 수 있듯이, 일정 농도를 기준으로 Structure parameter의 예측값이 상대적으로 일정한 부분과 급격하게 변하는 부분이 있음을 확인할 수 있으며, 본 연구에서 사용한 CTA-NW막은 약 30 bar의 BOPD를 전후로 변화가 일어났다. 식 (5)에서 알 수 있는 것처럼, D 와 C_d 는 각 운전 조건에서 고정값이고, J_s 와 J_w 는 각 운전 조건에 따른 종속변수이므로 각 운전 조건에서 고유한 값을 가진다. BOPD가 0 bar로 접근할수록(즉, 유입수와 유도용액의 삼투압 차가 0 bar에 가까워질수록), Structure parameter는 0 μm 로 수렴하는 것을 알 수 있다. 이는 식 (5)의 C_i 가 C_d 로 수렴함을 의

미하며, 자연로그 항 내부의 값이 1로 수렴하게 되고, 결과적으로 자연로그 함수값이 0으로 수렴하게 되어 Structure parameter는 0 μm 로 수렴하는 것이다. 보다 자세한 설명을 위해 본 연구의 유입수 농도 범위에 대한 D/J_w 항과 자연로그 항의 변화 양상을 Fig. 8에 나타내었다.

높은 BOPD의 경우, 자연로그 항이 1에 근사한 값으로 존재하는데, 이 범위에서는 D/J_w 항이 Structure parameter 결정에 주도적인 역할을 한다. 이때, D/J_w 항은 BOPD가 증가할수록 점차 일정한 값으로 수렴하는데, 기존 정삼투 연구결과[14]에서 알려진 것처럼 삼투압차의 지속적인 증가에도 불구하고 정삼투막의 수투과도는 비선형적 변화양상을 보이며 일정한 값으로 수렴하는 경향을 보임을 알 수 있다. 이는 또한 자연로그 함수의 특징에서 예상할 수 있는데, 유도용액의 삼투압이 지속적으로 증가하여도 결국 변화율은 도함수(derivative function)인 $1/x$ 로 정의(i.e. $f(x) = \ln x$ 의 경우)되므로, 식 (5)의 자연로그 항도 지속적인 BOPD의 증가에도 일정 값으로 수렴함을 알 수 있다. 반면, 낮은 BOPD의 경우, D/J_w 항의 값이 증가하여도 자연로그 항은 0으로 수렴하므로, 위 두 항의 곱인 Structure pa-

parameter는 Fig. 6에 도시된 것과 같은 양상을 나타낸다. 결과적으로, BOPD가 증가할수록 일정 값으로 Structure parameter는 수렴하게 되며, 일정 수준의 BOPD 이하 범위에서는 일정한 Structure parameter를 정의할 수 없다는 것을 의미한다. CTA-NW막의 경우, 유입수 측에 가해주는 수압이 증가할수록 구조적 변화가 더 커지는 것으로 사료되며, 결과적으로 Structure parameter의 감소로 귀결되는 것으로 보인다.

식 (5)에서 주목해야 할 다른 부분은, 정삼투막의 구조적 특성치인 굴곡도, 공극률 및 지지층의 두께에 의해 Structure parameter가 정의가 될 수 있는지에 대한 부분이다. 위 세 특성치는 모두 물리적 특성을 대변하며, 일정한 수압을 가할 시 정삼투막은 압밀화되어 일정한 구조를 유지한다고 볼 수 있다. 그러나, S-D model을 이용한 예측은 정삼투막 지지층의 구조적 특성치에 대한 고려를 단순히 공극률과 유도용질의 확산계수를 함께 고려한 유효확산계수(Effective diffusion coefficient, $D_e = D \cdot \epsilon$)라는 개념을 지지층 내 평균 유로 길이 범위 (L) 내에 존재하는 모든 유도용질에 일률적으로 적용할 수 있다고 가정 한다[9,10,14,19]. 동시에, S-D model의 Convective transport를 설명하는 항은 단순히 유입수로부터 유도용액 방향의 수투과를 지지층의 구조체에 의해 흐름에 영향을 받지 않는 이상적인 Volumetric flow로 가정하고, 이를 Convective transport로 고려하여 유도용질의 유입수 방향으로의 Diffusive transport를 억제한다고 가정한다.

위 두 가지 가정은 유도용질의 확산에는 지지층의 구조에 의한 물리적인 영향을 고려하나, 지지층 내에서 수투과를 Convective transport로 해석하는 부분에서는 지지층의 구조에 영향을 받지 않는다는 상호 모순된다고 할 수 있는 점이 존재한다. 기존 연구에서도 S-D model을 이용한 Structure parameter 예측에 있어 물질전달에 대한 가정이 예측 정확도를 감소시킨다는 연구결과가 있으며[20,21], 동일한 농도 조건임에도 지지층의 공극 크기 변화에 따라 수투과도 및 염투과도가 영향을 받는다는 결과[22]도 위 모순점을 뒷받침한다. 따라서, 이와 같은 모순점은 지지층의 구조가 압밀화되는 가압형 정삼투에서 지지층의 평균 유로 직경이 감소하여 Convective transport에 영향을 끼칠 것으로 사료되며, S-D model을 이용한 Structure parameter의 예측정확도를 저하시키는 주된 요인으로 보인다. 향후 가압형 정삼투시 Structure parameter의 변화에 대한 예측에 있어

지지층 구조 변화를 정의하는 물리적 특성이 Convective 및 Diffusive transport에 끼치는 영향을 고려할 필요성이 있는 것으로 사료된다.

5. 결 론

본 연구는 기존 S-D model을 이용하여 가압형 정삼투 운전 시 정삼투막의 Structure parameter 변화양상을 예측하고자 하였다. 연구 배경에서 가압 시 정삼투막 지지층의 압밀화로 인해 투과 저항성이 증가하여 압력이 증가할수록 Structure parameter가 증가할 것이라 가설을 세웠다. 그러나, 가압 시 Structure parameter는 감소하는 것으로 예측되었으며, 이는 투과 저항성의 감소는 지지층의 공극률 감소에 의한 영향보다 지지층 굴곡도의 현저한 감소에 기인한 것으로 사료된다. 다만, 다른 종류의 정삼투막에 모두 적용되는 사항은 아니다. 본 연구에 사용된 CTA-NW 막은 지지층이 Non-woven fabric으로 구성되어 있으나, Polyamide (PA) 재질의 Thin-film Composite (TFC)막의 경우 지지층이 Finger-like 혹은 Sponge-like 구조인 경우 지지층의 압밀화에 있어 다른 경향성을 보일 수 있다. 즉, 각 정삼투막의 지지층 구조에 따라 Structure parameter의 변화는 다른 양상을 보일 수 있다.

추가로, 비가압 조건에서는 상대적으로 수투과도에 대한 예측정확도가 높으나, 유입수 측에 추가적인 수압이 가해졌을 시 예측정확도가 감소할 수 있음을 확인하였다. 이는 활성층에서의 Convective transport에 대한 외부 CP가 유입수 농도에 따라 다르게 영향을 미치기 때문인 것으로 보이나, 좀 더 예측 정확도가 높은 model을 개발하여 추가적인 검증이 필요하다. 또한, 유입수와 유도용액의 삼투압 차가 감소할수록, 일정 삼투압차 이하에서는 S-D model이 가지고 있는 특성상, 일정한 Structure parameter를 정의할 수 없음을 확인하였다. 따라서, 수압과 삼투압이 동시에 구동력으로 작용하는 가압형 정삼투 시 물질전달 해석 및 Structure parameter 예측을 위해 기존 S-D model을 보완하여 가압에 대한 영향인자를 추가해야 할 필요성이 있어 보이며, 추가로 기존 S-D model의 적용은 Structure parameter가 특정 농도 및 삼투압 차 이상의 범위에서 적용되어야 할 것으로 사료된다. 또한, 가압형 정삼투 시 지지층 압밀에 따른 물리적 변화가 투과 메커니즘에 끼치는 영향을 규명할 필요가 있다.

감 사

본 연구는 국토교통부 플랜트연구개발사업의 연구비 지원(과제번호 15IFIP-B088091-02)에 의해 수행되었습니다.

Reference

1. J. R. McCutcheon, R. L. McGinnis, and M. Elimelech, "A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process", *Desalination*, **174**, 1 (2005).
2. S. Zhao, L. Zou, C. Y. Tang, and D. Mulcahy, "Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges", *J. Membr. Sci.*, **396**, 1 (2012).
3. D. L. Shaffer, N. Y. Yip, J. Gilron, and M. Elimelech, "Seawater desalination for agriculture by integrated forward and reverse osmosis: Improved product water quality for potentially less energy", *J. Membr. Sci.*, **415-416**, 1 (2012).
4. D. L. Shaffer, J. R. Werber, H. Jaramillo, S. Lin, and M. Elimelech, "Forward osmosis: Where are we now?", *Desalination*, **356**, 271 (2015).
5. G. Blandin, A. R. D. Verliefde, Cy. Y. Tang, A. M. Childress, and P. Le-Clech, "Validation of assisted osmosis (AFO) process: Impact of hydraulic pressure", *J. Membr. Sci.*, **447**, 1 (2013).
6. Y. Oh, S. Lee, M. Elimelech, S. Lee, and S. Hong, "Effect of hydraulic pressure and membrane orientation on water flux and reverse solute flux in pressure assisted osmosis", *J. Membr. Sci.*, **465**, 159 (2014).
7. T. Y. Cath, A. E. Childress, and M. Elimelech, "Forward osmosis: Principles, applications and recent developments", *J. Membr. Sci.*, **281**, 70 (2006).
8. J. R. McCutcheon and M. Elimelech, "Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis", *J. Membr. Sci.*, **284**, 237 (2006).
9. C. Suh and S. Lee, "Modeling reverse draw solute flux in forward osmosis with external concentration polarization in both sides of the draw and feed solution", *J. Membr. Sci.*, **427**, 365 (2013).
10. M. Ghanbari, D. Emadzadeh, W. J. Lau, H. Riazi, D. Almasi, and A. F. Ismail, "Minimizing structural parameter of thin film composite forward osmosis membranes using polysulfone/halloysite nanotubes as membrane substrates", *Desalination*, **377**, 152 (2016).
11. T. P. N. Nguyen, B.-M. Jun, J. H. Lee, and Y.-N. Kwon, "Comparison of integrally asymmetric and thin film composite structures for a desirable fashion of forward osmosis membranes", *J. Membr. Sci.*, **495**, 457 (2015).
12. J. M. C. Puguán, H.-S. Kim, K.-J. Lee, and H. Kim, "Low internal concentration polarization in forward osmosis membranes with hydrophilic crosslinked PVA nanofibers as porous support layer", *Desalination*, **336**, 24 (2014).
13. J. G. Wijmans and R. W. Baker, "The solution-diffusion model: a review", *J. Membr. Sci.*, **107**, 1 (1995).
14. C. Y. Tang, Q. She, W. C. L. Lay, R. Wang, and A. G. Fane, "Coupled effects of internal concentration polarization and fouling on flux behavior of forward osmosis membranes during humic acid filtration", *J. Membr. Sci.*, **354**, 123 (2010).
15. A. D. Wilson and F. F. Stewart, "Deriving osmotic pressures of draw solutes used in osmotically driven membrane processes", *J. Membr. Sci.*, **431**, 205 (2013).
16. M. Park, J. J. Lee, S. Lee, and J. H. Kim, "Determination of a constant membrane structure parameter in forward osmosis processes", *J. Membr. Sci.*, **375**, 241 (2011).
17. M. Park and J. H. Kim, "Numerical analysis of spacer impacts on forward osmosis membrane process using concentration polarization index", *J. Membr. Sci.*, **427**, 10 (2013).
18. J. Duan, E. Litwiller, and Ingo Pinnau, "Solution-diffusion with defects model for pressure-assisted forward osmosis", *J. Membr. Sci.*,

- 470**, 323 (2014).
19. S. Sahebi, S. Phuntsho, Y. C. Woo, M. J. Park, L. D. Tijing, S. Hong, and H. K. Shon, "Effect of sulphonated polyethersulfone substrate for thin film composite forward osmosis membrane", *Desalination*, **389**, 129 (2016).
 20. S. S. Manickam and J. R. McCutcheon, "Model thin film composite membranes for forward osmosis: Demonstrating the inaccuracy of existing structural parameter models", *J. Membr. Sci.*, **483**, 70 (2015).
 21. N.-N. Bui, J. T. Arena, and J. R. McCutcheon, "Proper accounting of mass transfer resistances in forward osmosis: Improving the accuracy of model predictions of structural parameter", *J. Membr. Sci.*, **492**, 289 (2015).
 22. L. Huang and J. R. McCutcheon, "Impact of support layer pore size on performance of thin film composite membranes for forward osmosis", *J. Membr. Sci.*, **483**, 25 (2015).