

가압형 정삼투의 간헐적 운전이 콜로이드 파울링 및 물리세정 효율에 미치는 영향

이진우·국승호·김성조·김인수[†]

광주과학기술원 지구환경공학부 글로벌 담수화 연구센터
(2016년 6월 3일 접수, 2016년 7월 28일 수정, 2016년 8월 8일 채택)

Effect of Intermittent Pressure-Assisted Forward Osmosis (I-PAFO) Operation on Colloidal Membrane Fouling and Physical Cleaning Efficiency

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

Global Desalination Research Center (GDRC), School of Earth Sciences and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology, 123 Cheomdangwagi-ro, Buk-gu, Gwangju 61005, Korea

(Received June 3, 2016, Revised July 28, 2016, Accepted August 8, 2016)

요약: 가압형 정삼투(pressure-assisted forward osmosis, PAFO) 공정은 기존의 정삼투(forward osmosis, FO) 공정의 단점인 낮은 수투과도 및 유도용질의 역확산을 극복하여 전체 공정 효율을 향상시킨다. 하지만 가압에 의한 추가적인 수리학적 압력의 작용은 파울링을 가속화 시킨다는 단점이 있다. 본 연구는 PAFO의 간헐적 운전방법인 간헐적 가압형 정삼투(Intermittent pressure-assisted forward osmosis, I-PAFO)의 파울링 저감 가능성을 평가하기 위해 수행되었다. 비교를 위해 FO 및 PAFO를 동시에 운전하여, 세 가지 운전에서의 파울링 거동을 관찰하였다. 파울링 실험을 위한 오염물질로 콜로이드 실리카 입자를 사용하였고, 분리막 및 입자의 정전기적 상호작용 에너지 변화가 파울링 거동에 미치는 영향도 확인하였다. 실험 결과, I-PAFO 운전에서, 용액 pH 변화에 관계없이 가압구간, 압력완화 구간에서 각각 PAFO, FO보다 높은 수투과도를 유지하였다. 파울링 실험 후, PAFO에 비해 I-PAFO 운전에서 더 적은 수투과도 감소가 관찰되었고, 이로 인해 물리세정 후 향상된 수투과도 회복률 또한 관찰되었다.

Abstract: Pressure assisted forward osmosis (PAFO) is recently introduced because of its improved process efficiency to overcome drawbacks of forward osmosis (FO) such as low water flux and reverse solute diffusion. However, it is known that membrane fouling becomes deteriorated by additional hydraulic pressure applied in PAFO compared to FO. This study was performed to investigate possibility of intermittent pressure-assisted forward osmosis (I-PAFO) operation for fouling mitigation using colloidal silica particles as model foulants. FO, PAFO were operated as well to compare with. Two different solution pH conditions (pH 3, 10) were applied to see the effect of electrostatic interactions between the membrane and silica particles on fouling tendency. In the results, higher water flux was observed during pressurization and pressure relaxation periods in I-PAFO than water flux of PAFO, and FO on both pH conditions. Water flux decreased less in I-PAFO than PAFO after fouling. It resulted in higher water flux recovery in I-PAFO than PAFO after physical cleaning.

Keywords: Intermittent pressure-assisted forward osmosis (I-PAFO), Colloidal fouling, Pressure relaxation, Cake enhance osmotic pressure (CEOP), Physical cleaning

1. 서론

가압형 정삼투(pressure-assisted forward osmosis, PAFO)는 기존의 정삼투(forward osmosis, FO) 공정의

공급용액(feed solution, FS) 부분에 가압을 통하여 삼투압과 수압이 동시에 물 생산을 위한 구동력으로 작용하는 공정이다[1]. 추가적인 가압으로 FO 공정의 단점인 농도분극현상 및 유도용질의 역확산(reverse solute dif-

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

fusion)에 의해 야기되는 수투과도 저하를 극복하고 높은 수투과도를 발생시켜 전체 공정 효율을 향상시킨다고 알려져 있다[1-3]. 이러한 이유로 최근 가압형 정삼투-역삼투 융합공정(PAFO-RO hybrid process) 및 FDFO (fertilizer drawn forward osmosis)에 PAFO를 적용한 연구가 활발히 진행되고 있다[4].

하지만, PAFO 공정에서 가압에 의한 추가적인 수리학적 압력에 의해 분리막의 파울링이 심해진다는 단점이 있다. 압력기반 분리막 공정에서 압력의 증가는, 분리막 표면으로 더 많은 양의 오염물질의 이동을 발생시켜 파울링을 가속화 시키고, 수리학적 압력에 의한 압축력(compressive force) 및 침투항력(permeation drag)으로 인해 파울링층이 압밀화 되어, 공정 초반 급격한 수투과도 감소가 발생한다[5]. 또한 삼투압만이 구동력으로 작용하는 FO 공정의 경우, 상대적으로 두께가 두껍고 성긴 구조의 가역적 파울링층을 형성하여 물리세정에 의해 쉽게 제거되는 반면, 추가적인 수리학적 압력이 작용하는 PAFO 공정의 경우, 물리세정으로 쉽게 제거되지 않는 얇고 조밀한 구조의 압밀화 된 비가역적 파울링층을 형성한다고 알려져 있다[6,7]. 그리고 광학 분석을 통해 수리학적 압력 변화에 따른 파울링층의 두께 감소 및 밀도 증가를 측정하였고, 이에 따른 물리세정 효율의 급격한 감소를 확인하였다[8]. 이러한 압력기반 분리막 공정에서의 파울링에 의한 수투과도 감소 및 물리세정 효율의 저하는, 전체 공정효율을 감소시켜 생산성을 저하시키고, 분리막 수명을 단축시켜 경제적인 측면에 부정적인 영향을 끼친다는 점에서 중요하게 다뤄져야 한다. 따라서 PAFO 공정의 특징 및 장점을 확보하고 지속가능한 운전을 위해서는, 수리학적 압력의 작용에 의한 파울링의 악화를 예방하고, 파울링의 가역성 변화를 제어하는 것이 필수적이다.

간헐적 운전 방법은 역세척과 함께 파울링 저감을 위해 고려되는 물리적 방법으로써 특히 MBR (membrane bioreactor)분야에서 활발한 연구가 진행되어 왔다[9,10,13]. 간헐적 운전에서의 압력완화(pressure relaxation)시, 분리막 표면에 쌓인 입자들은 농도구배에 의한 확산이 일어나, 다시 용액상으로 역수송 되어 파울링 저감의 효과가 있는 것으로 알려져 있다[11,12]. 운전방법에 따른 수투과도 및 파울링 경향 비교 시, 간헐적 운전이 연속운전에 비해 운전 기간 동안 높은 수투과도를 유지하였고, 공기폭기를 통한 물리세정 효율 역시 간헐적 운전과 함께 적용되었을 때 월등한 향상을 보였다

[11]. MBR 운전뿐만 아니라, 가압식 교차여과에서 또한 압력완화의 적용에 관한 연구가 이루어졌다. 콜로이드 실리카 입자 교차여과 후, 1시간의 압력완화를 통하여 수투과도가 완전히 회복되는 것이 관찰되었고[12], 용액의 이온강도 변화에 따른 실리카 입자의 정전기적 인력 변화에도 불구하고, 압력완화 적용 시, 모든 이온강도 조건에서 분리막 표면에 쌓인 입자의 역수송에 의해 수투과도가 완전히 회복되는 것을 확인하였다[5]. 이렇게, 압력기반 분리막 공정에서의 간헐적 운전이, 파울링 저감 및 공정 효율 향상에 긍정적인 효과를 보임에도 불구하고, PAFO에서의 파울링 저감을 위한 간헐적 운전에 관한 연구는 아직 진행되지 않았다. PAFO의 연속적, 비연속적 운전에 관한 연구가 진행되었지만, 이는 파울링에 관한 연구가 아닌, PAFO의 연속적, 비연속적 운전의 수투과도 및 염투과도 변화 관찰을 통한, 운전방법에 따른 공정성능 비교를 위함이었다[14].

따라서, 본 연구는 PAFO에서의 파울링 저감을 위한 간헐적 가압운전(Intermittent pressure-assisted forward osmosis, I-PAFO)의 적용 가능성을 평가하기 위하여 수행되었다. 간헐적 파울링 운전에 따른 수투과도 변화 및 물리세정 효율을 관찰함으로써 간접적으로 파울링 거동을 살펴보고, 비교를 위하여 FO, PAFO 운전 또한 수행하였다. 파울링을 위한 오염물질로는 무기 콜로이드 실리카 입자(SiO_2)를 사용하였고, 용액 pH 변화에 따른 입자 및 분리막 표면의 정전기적 상호작용 변화가 파울링 및 물리세정 효율에 미치는 영향 또한 알아보기 위해, 다른 두 조건의 pH 범위에서 실험을 진행하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 정삼투막

실험에는 도레이케미칼(Toray chemical Korea Inc.)에서 제공받은 폴리아마이드 박막 정삼투 복합막(thin film composite (TFC) membrane)을 사용하였다. 비대칭 구조(asymmetric)의 막으로써, 폴리아마이드로 이루어진 활성층(active layer)과 폴리설폰(polysulfone)으로 이루어진 기계적 강도가 우수한 다공성 지지체(support layer)로 구성되어 있다[15].

용액 pH에 따른 막 활성층의 표면전하 변화를 간접적으로 측정하기 위하여, 동적광산란법을 적용한 나노입도분석장비(ELS-Z, Otsuka Electronics Korea Co., Ltd.)를 사용하여 표면제타전위를 측정하였다. 측정을

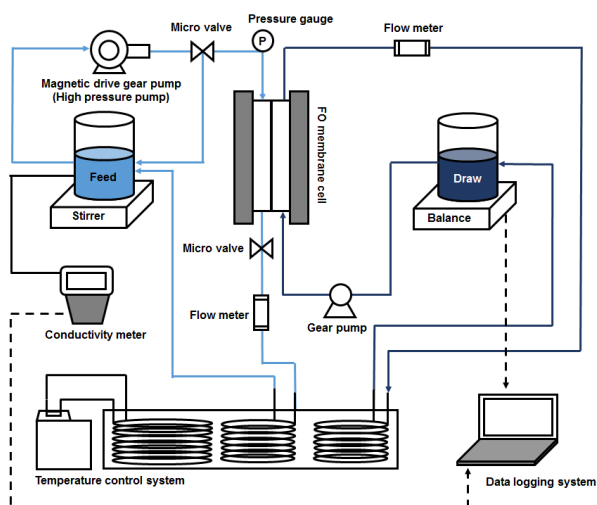


Fig. 1. Schematic diagram of PAFO system.

위한 배경전해질로 10 mM NaCl 용액을 사용하였고, pH는 3, 7, 9 조건에서 측정하였다.

2.2. 무기 콜로이드 입자 및 용액 제조

파울링 실험을 위한 오염물질로써 무기 콜로이드 실리카 입자(ST-ZL, Nissan chemical industries, LTD, Japan)를 사용하였다. 입자는 고농도의 저장액에 분산된 형태로 제공되었다. 제조사에 따르면, 입자는 구형이고, 크기가 70-100 nm로 제조되었다. 고분해능 투과전자현미경(JEM-2100 LaB6, JEOL Ltd.)을 이용하여 입자 모양을 확인하였고, 나노입도분석장비(ELS-Z, Otsuka Electronics Korea Co., Ltd.)를 사용하여 입자의 실제 크기를 측정하였다.

정삼투막과 마찬가지로, 용액 pH 변화에 따른 입자의 표면전하 변화를 간접적으로 측정하기 위해, 동일한 나노입도분석장비를 사용하여 입자의 표면제타전위를 측정하였다. 실리카 입자가 분산된 고농도 저장액을 초순수를 이용하여 20 g/L로 희석시켜 주었고, 분산액 pH를 2, 3, 5, 7, 10으로 변화시켜 주며 측정하였다.

파울링 실험을 위한 공급용액과 유도용액으로 각각 2 L의 1 g/L의 콜로이드 실리카 분산액과 0.6 M NaCl 용액을 제조하여 사용하였다. 공급용액 제조를 위하여, 실리카 입자 고농도 저장액을 초순수에 희석하여 제조하였는데, 이때 넣어준 양은 중량분석에 근거하여 계산하였다(고농도 저장액 내 실리카 입자 농도 40.4%). 공급용액 pH 변화에 따른 파울링 경향 및 물리세정 효율 변화를 관찰하기 위하여, pH를 3과 10으로 조정하여

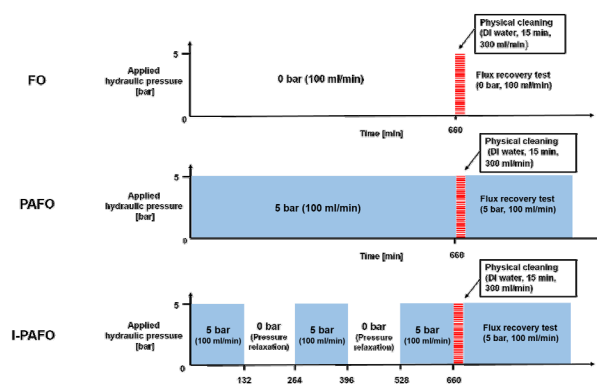


Fig. 2. Operation conditions of FO, PAFO, and I-PAFO.

주었다. 실험에 앞서 실리카 입자의 완전한 분산을 위하여 30분 동안 초음파 처리하였다.

2.3. 가압형 정삼투(PAFO) 시스템

가압형 정삼투(PAFO) 시스템을 Fig. 1에 그림으로 나타내었다. FO, PAFO 및 I-PAFO 운전을 위해 실험실 규모의 교차여과 시스템을 사용하였다. 아크릴 재질로 제작된 FO cell은, 양면에 공급용액(feed solution)과 유도용액(draw solution)을 각각 순환시켜주기 위한 같은 크기의 직사각형 채널(세로 7.5 cm × 가로 2.5 cm × 깊이 0.3 cm)로 이루어져 있다. 공급용액 채널에 가해지는 압력에 의한 막 변형을 억제하기 위해 유도용액 면 채널 내부에 스페이서(spacer)를 위치시켰다. Magnetic drive gear pump (GAF-T23-DEMSE, MICROPUMP Inc, USA)를 사용하여 공급용액을 FO cell 내부로 순환시켜 주었고, 채널 내 압력 조절을 위하여 cell 공급용액 면의 유입구에 압력게이지를, 유입·유출구에 마이크로 밸브를 설치하였다. 유도용액 순환을 위하여 Gear pump drive (#75211-15, Cole-Parmer, USA)를 사용하였고, 공급용액과 유도용액은 일정한 유량으로 향류(counter current)로 흐르도록 하였다. 유량은 cell의 두 유출구에 유량계를 설치하여 실시간으로 확인하였다. 수투과도 계산을 위해 전자저울(GF-6100, AND KOREA, Korea)을 설치하여 유도용액의 분당 무게변화를 측정하였고, 유도용질의 역확산에 의한 공급용액 내 NaCl 농도 증가 측정을 위하여, 전기전도도 측정기(CON 2700, EUTECH, Singapore)를 사용하였다. 전자저울과 전기전도도 측정기의 분당 데이터는 실시간으로 컴퓨터에 기록되었다. 온도 조절장치(AD-RC 08, AND KOREA, Korea)를 설치하여, 시스템 내의 온도를 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

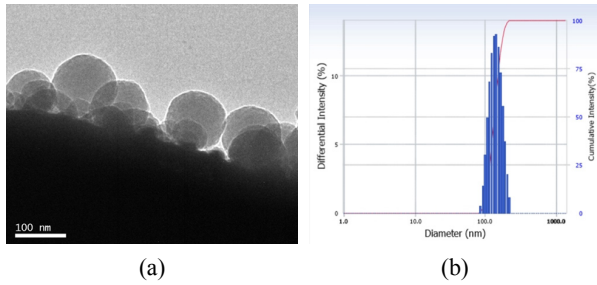


Fig. 3. Characteristic of colloidal silica particles (a) Transmission Electron Microscope (TEM) image (b) Size analysis.

2.4. 파울링 실험절차 및 조건

FO, PAFO, 그리고 I-PAFO 운전조건을 Fig. 2에 나타내었다. 세 가지 조건 모두 11시간의 파울링 운전을 기반으로 진행되었다. 연속적 가압과 간헐적 가압의 파울링 운전시 수투과도 거동 및 물리세정 효율을 비교하기 위해, PAFO 운전시 공급용액에 5 bar의 압력을 연속적으로 가해주었고, I-PAFO 운전의 경우, 11시간의 파울링 운전 중 132분씩 가압(5 bar)과 압력완화(0 bar)를 번갈아 운전하였다. 가압시 PAFO와 동일한 크기의 구동력을 적용하여 두 운전의 초기 수투과도를 동일하게 적용시켜 주었고, FO 운전은 가압조건 없이 공급용액과 유도용액의 삼투압 차이만을 구동력으로 운전되었다. 세 가지 조건 모두, 파울링 운전에는 공급·유도용액의 유량을 100 mL/min (crossflow 속도 2.22 cm/s)으로 일정하게 유지시켜 주었다. 운전 후기 10분 동안의 평균 수투과도를 운전 초기 10분 평균 수투과도를 이용하여 정규화시켜, 세 가지 운전의 수투과도 감소정도를 비교하였다.

파울링 운전 후 물리세정을 수행하였다. 물리세정을 위해 3배 높은 십자류 속도(6.67 cm/s, 유량 300 mL/min)의 초순수를 공급용액 채널에 15분간 순환시켜 주었다. 이때, 유도용액과의 삼투압 차이에 의한 수투과를 방지하기 위해 유도용액 채널을 비운 상태로 진행하였다. 물리세정 후, 새 용액을 제조하여 파울링 운전 초기조건과 동일한 조건으로 수투과도 회복률 테스트를 수행하였다. 수투과도 회복률 테스트 초기 10분 동안의 평균 수투과도 또한 정규화를 통하여, 세 가지 운전의 물리세정 후 수투과도 회복률을 비교하였다.

모든 실험에서 수투과에 의한 유도용액의 희석 및 공급용액의 농축에 따른 두 용액 사이의 유효 삼투압 감소를 고려하기 위해, 실험 전 실리카 입자가 포함되어

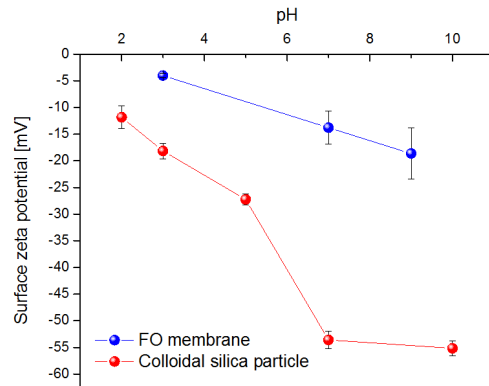


Fig. 4. Surface zeta potential of FO membrane and colloidal silica particles as a function of solution pH.

있는 초순수를 공급용액으로 baseline 테스트를 수행하였다. 테스트 후 누적 수투과량에 따른 수투과도 감소를 파악하고, 이를 이용하여 파울링 운전에서의 누적 수투과량에 따른 수투과도 값을 수정해 주었다.

3. 결과 및 토의

3.1. 정삼투막, 실리카 입자의 표면특성 및 상호작용

실리카 입자의 모양 확인 및 크기 측정을 수행하였다. 고분해능 투과전자현미경 사진을 통하여 입자가 구형임을 확인하였고(Fig. 3(a)), 나노입도분석장비를 이용하여 정밀측정한 결과, 입자의 크기는 평균 137.85 ± 5.8 nm이었다(Fig. 3(b)).

Fig. 4에서 보듯이, 정삼투막의 표면제타전위 값은 모든 측정 pH 범위(3, 7, 9)에서 음의 값을 나타내었고, 용액의 pH가 3에서 9로 증가할수록, -4.01 mV에서 -18.64 mV로 음으로 증가하는 경향을 보였다. 실리카 입자의 표면제타전위 역시 모든 pH 측정범위(2, 3, 5, 7, 10)에서 음전하를 띠며, 용액의 pH가 증가할수록 -11.83 mV에서 -55.16 mV로 음으로 증가하였다.

표면제타전위 값은 분리막 및 입자의 표면전하를 간접적으로 나타내 주는 값이므로, 분리막과 입자, 또는 입자와 입자간의 정전기적 상호작용에 영향을 미치는 중요한 인자이다[16]. 위의 결과로 미루어 볼 때 용액의 pH 범위 3~10 구간에서, 분리막과 입자의 표면전하가 음의 값을 나타내므로, 분리막과 입자 그리고 입자와 입자간 정전기적 반발력이 작용하는 것을 알 수 있다. 그리고, 용액의 pH 10인 경우 정전기적 반발력의 크기가, 용액 pH 3인 경우보다 더 크다는 것을 알 수 있다.

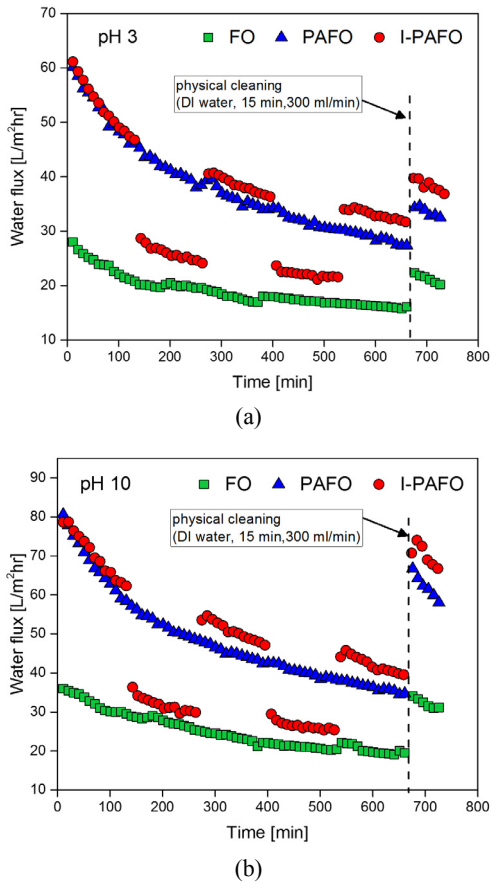


Fig. 5. Water flux behaviors of FO, PAFO, and I-PAFO (a) pH 3 (b) pH 10.

그러므로 용액의 pH 변화에 따른, 입자의 분리막 표면으로의 누적 및 입자간의 응집 정도가 달라져, 파울링 현상 역시 다른 경향성을 보일 것으로 예상되었다.

3.2. FO, PAFO, I-PAFO의 파울링 경향 비교

FO, PAFO, I-PAFO 운전 및 용액 pH 변화에 따른 파울링 거동을 평가하기 위하여 시간에 따른 수투과도 변화를 측정하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 FO 운전의 경우 초기 수투과도 28 LMH (용액 pH 3), 36 LMH (용액 pH 10)에서 시간의 경과에 따른 파울링에 의해 수투과도가 꾸준히 완만하게 감소하였다. 반면 PAFO의 경우, FO에 비해 약 2배 높은 초기 수투과도(용액 pH 3, 10인 경우 각각 60 LMH, 80 LMH)를 나타내었지만, 초반 200분까지 급격한 수투과도 감소가 발생하였다. 또한, 전 구간에서 FO에 비해 가파른 수투과도 감소가 관찰되었는데, 이는 삼투압과 수압이 동시에 수투과를 위한 구동력으로 작용하여 파울링이 가속화

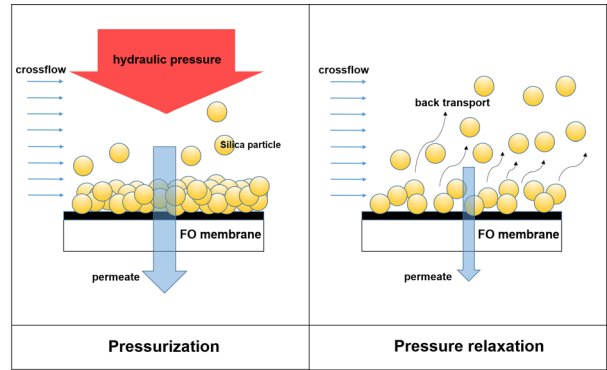


Fig. 6. Mechanism of colloidal silica fouling in Intermittent pressure-assisted forward osmosis (I-PAFO).

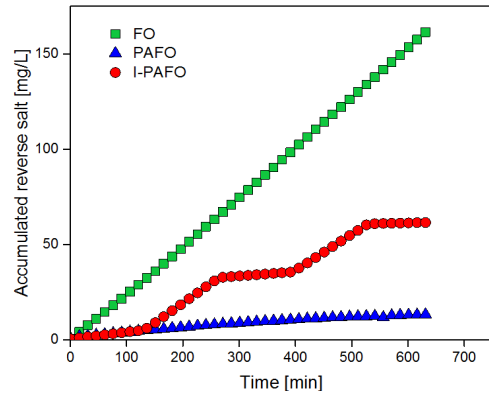


Fig. 7. Accumulated reverse salt in feed solution of FO, PAFO and I-PAFO (FS : DI water, DS : 0.6 M NaCl).

되었기 때문에 사료된다.

반면 I-PAFO 운전 시, 초기 수투과도 61 LMH (용액 pH 3), 79 LMH (용액 pH 10)를 나타내며 가압구간에서 PAFO, 압력완화구간에서 FO 운전의 수투과도 경향을 따르는 것이 관찰되었다. 이는 간헐적 가압에 의한 구동력의 변화에 기인한 것으로 판단된다. 즉 가압시 수압과 삼투압이 함께 구동력으로 작용하는 반면, 압력완화구간에서 삼투압만이 구동력으로 작용하였기 때문이다. 흥미로운 점은, 초기 132분 가압구간에서의 수투과도를 제외하고 전 구간에서 PAFO, FO 운전에 비해 약 2.5~5 LMH 높은 수투과도(가압구간 2.5 LMH (pH 3의 경우), 4.5 LMH (pH 10의 경우), 압력완화구간 5 LMH)를 유지하는 것이 관찰되었다. 두 가압구간(264~396, 528~660 min)에서 PAFO에 비해 높은 수투과도를 유지하는 이유는, 이전 압력완화 구간에서 분리막 표면의 파울링 층이 부분적으로 제거되어 수투과도가 일정 부분 회복되었기 때문으로 사료된다. 이해를 위해 간헐

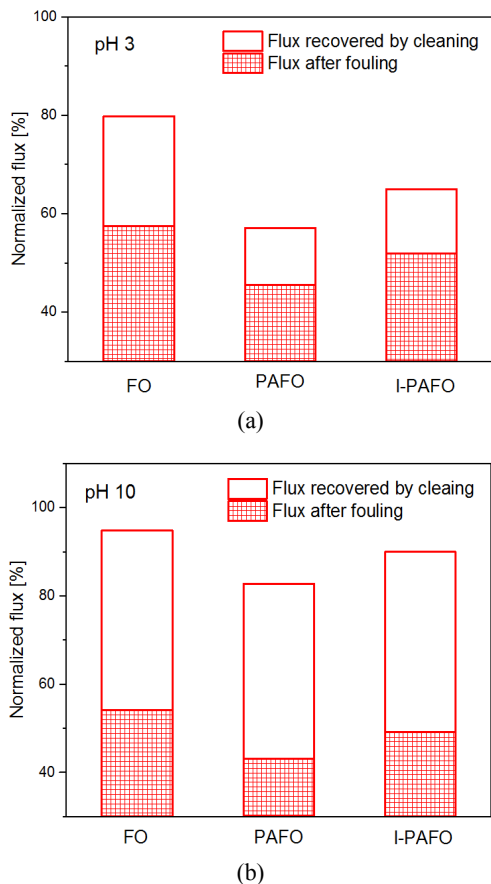


Fig 8. Physical cleaning efficiency of FO, PAFO, and I-PAFO (a) pH 3 (b) pH 10.

적 운전에 의한 콜로이드 실리카 입자 파울링 거동의 개념도를 Fig. 6에 나타내었다. 가압 시 가속화 된 파울링에 의해 분리막 표면에 누적된 실리카 입자들은, 압력완화시 농도구배에 의한 확산에 의해 용액상으로 역수송(back transport)이 일어난다[5,11,12]. 이로 인해, 파울링층의 저항이 감소하게 되고 수투과량이 상승하게 된 것으로 판단된다.

총 두 번의 압력완화 구간(132~264, 396~528 min)에서 또한 FO에 비해 높은 수투과도를 유지하는 것이 관찰되었다. 이는 이전 가압구간에서 유도용질의 역확산 억제에 의하여 다소 낮은 cake enhanced osmotic pressure (CEOP)가 발생하였기 때문으로 판단된다. FO, PAFO, I-PAFO에서 유도용질의 역확산에 의한 공급용액 내 염의 누적량을 Fig. 7에 나타내었다. FO의 경우 시간에 따른 염의 누적량이 가파르게 증가하는 반면, PAFO 운전 시 유도용질의 역확산이 억제된 것을 볼 수 있다. I-PAFO의 경우 간헐적 가압에 의해 공급용액

내 염의 누적량의 억제와 증가가 반복되는 것이 관찰되었다. CEOP는 FO 운전에서 파울링 시 수투과도 감소에 지배적인 영향을 미치는 인자로서, 역확산된 유도용질이 파울링층 내부에 갇혀 발생하게 된다. 따라서, FO에서 발생한 높은 CEOP에 비해, I-PAFO 운전의 경우 간헐적 가압에 의한 유도용질의 역확산 억제로, 비교적 낮은 CEOP가 발생하여, 압력완화 구간에서 FO에 비해 높은 수투과도가 관찰된 것으로 사료된다[17,18].

세 가지 운전의 수투과도 감소 경향은 두 pH 조건 모두에서 비슷하게 관찰되었다. I-PAFO운전의 경우 용액 pH 변화에 관계없이 FO, PAFO에 비해 높은 수투과도를 유지하였다. 이는 압력완화시, 십자류(crossflow)에 의해 발생하는 전단력에 영향을 받을 만큼 충분히 큰 실리카 입자(> 100 nm) 크기로 인하여, 용액 pH 변화에 따른 정전기적 상호작용 에너지의 변화에도 불구하고, 전단력에 의한 용액상으로 부분적인 역수송이 일어났기 때문으로 사료된다[16]. 반면, 물리세정 수행 후 수투과도 회복률에 다소 차이가 관찰되었는데, 수투과도 감소 경향 및 물리세정 효율 비교에 관한 결과 및 토의는 3.3에서 다루었다.

3.3. 수투과도 감소 경향 및 물리세정 효율 비교

FO, PAFO, I-PAFO 운전의 수투과도 정규화(normalized flux)를 통하여, 파울링 직후의 수투과도 및 물리세정 후의 회복률을 비교하였다(Fig. 8). 파울링 운전 직후 FO, PAFO, I-PAFO의 normalized flux는 각각 공급용액 pH 3인 경우, 57, 45, 52%, 공급용액 pH 10인 경우, 54, 43, 49%를 나타내었다. 두 pH 조건 모두에서 파울링 운전 직후, FO에서 가장 적은 수투과도 감소가 관찰되었다. PAFO의 경우 높은 초기 수투과도를 나타냈음에도 불구하고, 수압의 작용에 의한 파울링의 가속화로 파울링 직후 가장 큰 수투과도 감소가 관찰되었고, I-PAFO 운전은 PAFO에 비해 약 7% (pH 3), 6% (pH 10) 적게 감소하였다. 앞서 언급했듯이, 간헐적 가압운전이 파울링에 의한 수투과도 감소 억제에 긍정적인 영향을 미쳐 상대적으로 높은 수투과도를 유지했기 때문으로 사료된다.

물리세정 후 수투과도 회복률을 비교한 결과, 공급용액의 pH 3인 경우 FO, PAFO, I-PAFO에서 각각 79, 57, 65%, 공급용액 pH 10인 경우 95, 82, 89%를 나타내었다. 두 pH 조건 모두에서, PAFO에 비해 I-PAFO에서 약 7~8% 높은 수투과도 회복률이 관찰되었는데, 이

는 두 가지 운전의 파울링 직후 수투과도 감소정도 차이에서 기인한 것으로 판단된다. 즉 공급용액 pH 3 조건에서, PAFO의 경우 파울링 직후 45%에서 물리세정 후 57%로 12% 증가하였고, I-PAFO의 경우 52%에서 65%로 13% 증가하여, 물리세정을 통한 수투과도 증가율에는 큰 차이가 관찰되지 않았다. 공급용액 pH 10인 경우도 마찬가지로 결과를 나타내는데, 이는 높은 압축성으로 인해 수리학적 압력에 큰 영향을 받는 유기 파울링층 구조와는 달리, 수압보다는 용액의 이온강도에 더 큰 영향을 받는 압축성을 가진 무기 콜로이드 입자의 특성[19] 때문으로 사료된다.

반면, pH 10인 경우 대체로 높은 수투과도 회복률을 보이지만, 낮은 pH 범위에서 FO, PAFO, I-PAFO 운전 모두 다소 낮은 수투과도 회복률이 관찰되었다. 가역적 파울링층을 형성한다고 알려진 FO에서 또한 용액 pH 10인 경우 95%로 매우 높은 회복률을 보이지만, pH 3인 경우 79%의 낮은 회복률을 나타내었다. 이는 pH 변화에 의한 전기적 상호작용 변화에 영향을 받은 것으로 판단된다. 앞서 3.1에서 언급했듯이, 분리막 및 실리카 입자의 표면제타전위는 측정 pH 범위에서 모두 음의 값을 가져 분리막과 입자, 그리고 입자간 반발력이 작용하게 된다. 하지만 용액의 pH가 낮아질수록 분리막과 입자의 표면제타전위의 크기가 작아지기 때문에, 용액 pH 10인 경우에 비해 pH 3인 경우 분리막과 입자 그리고 입자간 반발력의 크기가 작아지는 것을 알 수 있다. 또한, 본 실험에서는 관찰되지 않았지만, 용액 pH 2~3은 실리카 입자의 등전점으로 알려져 있다[16]. 등전점에서의 안정화된 실리카 입자는 입자간 응집이 심화되게 되고, 분리막 표면에 쉽게 흡착되어 파울링을 악화시키게 된다. 용액 pH 10인 경우 분리막과 입자 그리고 입자간의 상대적으로 큰 정전기적 반발력에 의해, 보다 가역적인 파울링 층을 형성하여 물리세정 수행 후 수투과도 회복이 높은 반면, 용액 pH 3인 경우, 상대적으로 작은 정전기적 반발력의 작용으로 인하여 비가역적 파울링층을 형성하여, 물리세정 시 십자류에 의한 전단력의 작용에도 불구하고 수투과도 회복이 감소한 것으로 사료된다.

실험을 통해 얻은 FO, PAFO, I-PAFO 운전의 물리세정 효율 값 및 분당 누적 수투과량을 이용하여 연속 운전 가정 하에 계산을 해본 결과(용액 pH 10인 경우), 약 1700분(3번째 실험 set) 부분에서 I-PAFO가 PAFO보다 높은 누적 수투과량을 얻게 되고, FO운전에 비해

약 1.6배 많은 누적 수투과량이 계산되었다. 추후 연구에서 실제 장기운전 후 누적 수투과량 및 시간당 물 생산량, 단위 에너지당 물 생산량을 계산해 볼 필요가 있다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 PAFO에서의 파울링 저감을 위한 간헐적 가압 운전(I-PAFO)의 가능성을 평가하기 위하여 수행되었다. 실험 결과, I-PAFO 운전은 FO, PAFO와 비교하여 높은 수투과도를 유지하는 데 긍정적인 효과를 나타냈다. 수투과도 감소정도에 따른 물리세정 효율에는 다소 큰 차이가 관찰되지 않았지만, I-PAFO의 장기적 운전은, 높은 수투과도 유지에 의한 누적 수투과량에서의 경제성을 가질 것으로 예상된다. 또한 파일럿이나 플랜트 규모로 스케일 업 되었을 시, 대면적에 의한 수투과량 증가에 의해, I-PAFO의 장점이 더욱 부각될 것으로 판단된다. 특히 하수 재이용 및 해수담수화를 위한 정삼투-역삼투 융합공정(FO-RO hybrid process)에 적용할 경우, 하수 방류수에 포함된 무기, 유기 오염물질에 의해 발생하는 파울링을 저감하여 보다 지속가능한 운전이 가능할 것으로 생각된다. 동시에 간헐적 가압을 통한 향상된 수투과도로 인해 해수 희석률이 높아지고 기존의 FO-RO 시스템보다 요구되는 막 면적이 감소하여 경제적인 물 생산을 할 수 있을 것으로 판단된다. 파울링 저감을 위한 I-PAFO 운전의 가능성을 보다 명확히 관찰하기 위하여, 추후 무기, 유기 오염물질 등 압축성이 다른 다양한 오염물질을 이용한 실험, 그리고 운전압력, 간헐적 가압 빈도 및 시간, 십자류 속도 등 다양한 운전조건에서의 실험이 요구된다.

감 사

본 연구는 국토교통부 플랜트연구사업의 연구비지원(과제번호151FIP-B088091-02)에 의해 수행되었습니다.

Reference

1. G. Blandin, A. R. D. Verliefe, C. Y. Tang, and A. E. Childress, "Validation of assisted forward osmosis (AFO) process: Impact of hydraulic pres-

- sure”, *J. Membr. Sci.*, **447**, 1 (2013).
2. B.-M. Jun, S.-W. Han, Y.-K. Kim, N. T. P. Nga, H.-G. Park, and Y.-N. Kwon, “Conditions for ideal draw solutes and current research trends in the draw solutes for forward osmosis process”, *Membr. J.*, **25**, 132 (2015).
 3. Y. T. Oh, S. H. Lee, M. Elimelech, and S. H. Lee, “Effect of hydraulic pressure and membrane orientation on water flux and reverse solute flux in pressure assisted osmosis”, *J. Membr. Sci.*, **465**, 159 (2014).
 4. S. Sahebi, S. Phuntsho, J. E. Kim, S. K. Hong, and H. K. Shon, “Pressure assisted fertiliser drawn osmosis process to enhance final dilution of the fertiliser draw solution beyond osmotic equilibrium”, *J. Membr. Sci.*, **481**, 63 (2015).
 5. R. S. Faibish, M. Elimelech, and Y. Cohen, “Effect of interparticle electrostatic double layer interactions on permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspensions: An experimental investigation”, *J. Colloid Interface Sci.*, **204**, 77 (1998).
 6. Y. W. Kim, M. Elimelech, H. K. Shon, and S. K. Hong, “Combined organic and colloidal fouling in forward osmosis: Fouling reversibility and the role of applied pressure”, *J. Membr. Sci.*, **460**, 206 (2014).
 7. B. Mi, and M. Elimelech, “Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents”, *J. Membr. Sci.*, **348**, 337 (2010).
 8. M. Xie, J. H. Lee, L. D. Nghiem, and M. Elimelech, “Role of pressure in organic fouling in forward osmosis and reverse osmosis” *J. Membr. Sci.*, **493**, 748 (2015).
 9. J. Wu, P. Le-Clech, R. M. Stuetz, A. G. Fane, and V. Chen, “Effects of relaxation and backwashing conditions on fouling in membrane bioreactor”, *J. Membr. Sci.*, **324**, 26 (2008).
 10. M. K. Jorgensen, K. Keiding, and M. L. Chistensen, “On the reversibility of cake buildup and compression in a membrane bioreactor”, *J. Membr. Sci.*, **455**, 152 (2014).
 11. S. P. Hong, T. H. Bae, T. M. Tak, and A. Randall, “Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactor”, *Desalination*, **143**, 219 (2002).
 12. S. K. Hong, R. S. Faibish, and M. Elimelech, “Kinetics of permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspensions”, *J. Colloid Interface Sci.*, **196**, 267 (1997).
 13. M. L. Christensen, T. V. Bugge, B. H. Hede, M. Nierychlo, P. Larsen, and M. K. Jorgensen, “Effects of relaxation time on fouling propensity in membrane bioreactors”, *J. Membr. Sci.*, **504**, 176 (2016).
 14. K. Lutchmiah, D. J. H. Harmsen, B. A. Wols, L. C. Rietveld, J. Quin, and E. R. Cornelissen, “Continuous and discontinuous pressure assisted osmosis (PAO)”, *J. Membr. Sci.*, **476**, 182 (2015).
 15. S. H. Son and J. G. Jegal, “Preparation and characterization of poly thin film composite reverse osmosis membranes using hydrophilic treated microporous supports”, *Membr. J.*, **24**, 317 (2014).
 16. C. Y. Tang, T. H. Chong, and A. G. Fane, “Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: A review”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **164**, 126 (2011).
 17. C. H. Boo, S. Y. Lee, M. Elimelech, Z. Meng, and S. K. Hong, “Colloidal fouling in forward osmosis: Role of reverse salt diffusion”, *J. Membr. Sci.*, **390-391**, 277 (2012).
 18. S. Y. Lee, C. H. Boo, M. Elimelech, and S. K. Hong, “Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO)”, *J. Membr. Sci.*, **365**, 34 (2010).
 19. G. Singh, and L. Song, “Cake compressibility of silica colloids in membrane filtration processes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 7633 (2006).