



PRO 분리막 및 모듈 성능에 지지체가 미치는 영향

The effect of backing layer for pro membranes and modules

한만재·전은주·심연주·이종화*

Man Jae Han·Eun Joo Jeon·Jong Hwa Lee*

도레이케미칼(주) 기술연구소

Toray Chemical Korea Inc., R&D Institute

ABSTRACT

There has been increasing global interest in the environmental pollution problems produced by fossil fuel consumption and greenhouse gas emissions. In order to tackle these issues, new renewable energy such as solar, wind, bio gas, fuel cell and pressure retarded osmosis(PRO) have been developed extensively. Among these energy sources, PRO is one of the salinity gradient power generation methods. In PRO, energy is obtained by the osmotic pressure generated from the concentration difference between high and low concentration solutions separated by a semipermeable membrane. The development for high power density PRO membranes is imperative with the purpose of commercialization. This study investigates development of thin film composite PRO membrane and spiral wound module for high power density. Also, the influence of membrane backing layer on power density was identified, and the characteristic factors of PRO membranes was determined. Different backing layers were used to improve power density. As expected, the PRO membrane with more porous backing layer showed higher power density.

Key words: Backing layer, Power density, Pressure retarded osmosis, Thin-film composite membrane

주제어: 지지체, 전력밀도, 압력지연삼투, 복합박막

1. 서 론

전 세계적으로 화석연료 고갈 및 온실가스 방출 등 환경문제를 해결하기 위한 대체에너지 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이와 연계하여 해수담수화에서 널리 사용되고 있는 역삼투(Reverse Osmosis, RO) 공정에 대한 관심도 높아지고 있다. RO 공정은 기존의 증발법보다는 낮은 운전에너지로 담수화 생산이 가능하다는 장점이 있지만 입자성 물질과 유기물 제거를 위한 전처리 공정이 필요하고 보다 운전소모되는 에너지를 줄여야 하는 과제가 남아있다(Elimelech, Phillip, 2011, Greenlee et al., 2009). 이러한 RO 공정에서의 에너지 문제를 해결하기 위해 역삼투(Reverse

Osmosis, RO)/압력지연삼투(Pressure Retarded Osmosis, PRO) 공정에 대한 관심이 높아지고 있다(Prante et al., 2014). 압력지연삼투는 반투과성막을 경계로 존재하는 두 용액 사이의 염농도차에 의해 발생하는 삼투압을 이용하여 에너지를 생성하는 방법으로서, 일반적으로 저 농도의 담수와 고 농도의 해수를 각각 유입 용액과 유도용액으로 사용한다. 삼투압에 의해 저 농도의 담수는 반투과성 막을 통과하여 고 농도의 해수로 흐름이 형성되며 이때 생성된 유량으로 터빈을 운전시키고 에너지를 생산한다. 압력지연삼투공정은 높은 염농도의 유도용액에 압력이 가해지기 때문에 삼투에너지를 효과적으로 사용하기 위해서는 고성능 분리막의 사용이 필수적이다. 그러나 기존 압력지연삼투 연구에서 사용된 분리막은 지지체가 두꺼운 RO 분리막을 사용되었다. 이러한 RO 분리막의 사용은 내

Received 8 August 2016, revised 9 September 2016, accepted 26 September 2016

*Corresponding author: Jong Hwa Lee (E-mail: jonghwa.lee@toray-tck.com)

부농도분극(Internal concentration polarization, ICP) 현상을 야기 시키고 결과적으로 수투과도가 감소되어 낮은 전력밀도의 PRO 성능을 나타내었다(Thorsen et al., 2009, Loeb, S, 2002). 즉, 압력지연삼투공정에서 높은 전력을 생산하기 위해서는 고 성능 PRO 분리막의 개발이 필수적이다. 고성능의 PRO 분리막을 개발하기 위해서는 고투과성 및 고염제거 그리고 농도분극 현상에 영향을 미치는 폴리아미드(Polyamide)의 활성층 뿐만 아니라 내압성이 우수한 다공성의 지지체 구성 또한 고려되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 고 전력밀도의 PRO 분리막 개발을 위해 지지체가 분리막 성능에 미치는 영향 및 성능인자 분석에 대하여 논의하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 폴리설펜(Polysulfone) 지지층 제조

폴리설펜(Polysulfone) 지지층을 제조하기 위해 분리막 제조방법 중 하나인 상전환침지법(Phase inversion precipitation)을 사용하였다. 상전환 침지법은 분리막을 제조하는 가장 보편적인 방법으로 용매와 비용매의 교환에 의한 고분자의 침전을 이용한다. 상전환 침지법에서 막의 구조에 가장 영향을 많이 미치는 인자는 고분자의 침전 속도 혹은 용매와 비용매의 교환속도이다. 일반적으로 침전속도가 빠르면 거대기공의 finger-like 구조가 형성되고 침전속도가 느리면 미세기공의 sponge 구조가 형성된다. 침전 속도를 조절하기 위해서는 고분자, 용매, 비용매 간의 상용성을 고려하여야 하며 사용목적에 따라 용매와 비용매를 적절히 선정하여야 한다.

폴리설펜을 N,N-dimethylformamide(DMF)과 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 용매에 녹여 폴리설펜 용액을 제조한 후 캐스팅 전 약 24시간 동안 데시케이터에 보관한다. 제조된 고분자 용액을 Non-woven fabric 및 Porous fabric 위에 캐스팅 한 후 즉시 비용매 응고조에 침지시켜 상분리를 유도한다. 상분리가 완료된 분리막은 24시간동안 증류수로 세척한 후 계면중합을 실시한다.

2.2 폴리아마이드(Polyamide) 활성층 제조

폴리아미드 활성층은 지지층 표면에 폴리아마이드

구조를 가진 얇은 막을 계면중합반응으로 형성한다. 계면중합 공정은 분리막을 1,3-phenylenediamine(MPD) 용액에 1분동안 침지시킨 후 잔여용액을 제거하고 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride(TMC) 용액에 침지시켜 폴리아마이드 활성층을 형성시킨다. 수용층과 유기층 경계면에서 중합반응이 일어나며 아민그룹과 acid halide 그룹의 반응 속도는 반응물질의 확산속도에 비하여 느리기 때문에 두꺼운 필름층이 형성된다. 형성된 필름은 지지층과의 연결 역할을 하고, 높은 압력에서 막이 견딜 수 있게 한다. 최적의 수투과도와 제거율을 얻기 위해서는 균일하게 밀도가 높으면서 얇은 분리막 제조가 필요하다. 반응속도가 느릴 경우 필름이 두꺼워져 수투과도가 낮아 질 수 있기 때문에 촉매제를 사용하여 반응속도를 높일 필요가 있다.

2.3 PRO 분리막 전력밀도 평가

압력지연삼투공정에서 저 농도의 유입수는 삼투현상에 의해 고 농도의 유도용액으로 이동하게 되며 이때 증가된 유도 용액 부분의 유량을 이용하여 터빈을 운전시켜 전력을 생산한다. 이때 전력밀도는 분리막을 투과하는 투과유량을 구하는 식 (1)을 이용하여 식 (2)로 표현된다(Thorsen, Holt, 2009, Lee et al., 1981).

$$J_w = A(\Delta\pi - \Delta P) \quad (1)$$

$$W = J_w \Delta p = A(\Delta\pi - \Delta P)\Delta P \quad (2)$$

2.4 PRO 분리막 성능인자 분석

실제 PRO 수투과량은 식 (1)에서 얻어지는 값보다는 낮은 수투과량을 나타낸다. 이는 1) 염 투과로 인한 삼투압 손실, 2) 지지층 내에서 염 확산의 방해로 인한 유효 삼투압 저하 3) 활성층에서의 유도용액 희석이 작용하기 때문이다. 이 세 가지의 영향은 각각 염투과 상수 (B), 지지층 구조 상수(S)를 포함하는 확산 저항 값($K_R = S/D$, D= 염확산 계수), 그리고 유도용액의 유체흐름과 수투과 양과 관계된 J_w/k 로 표현 될 수 있다. 이 영향을 고려하여 수투과량 J_w 를 표현하면 식 1은 다음 식(3)으로 수정되어 나타 낼 수 있다 (Thorsen et al., 2009, Lee et al., 1981, Loeb et al., 1997).



$$J_w = \frac{1}{K_R} \ln \left(\frac{A\pi_{draw} + B - J_w - A\Delta P}{A\pi_{feed} + B} \right) \quad (3)$$

K_R = 멤브레인 지지층 염화산 저항 계수 = τ/ϵ
 $D=S/D$, A = 멤브레인 수투과 상수, $\pi_{D,m}$ = 멤브레인 표면에서의 유도용액 삼투압 = $\pi_{Draw,exp}(-J_w/k)$, B = 염투과 상수, R = 염제거율, π_{feed} , π_{Draw} = 유입수 및 유도용액 삼투압, $k = NaCl$ 물질 전달 계수 PRO막이 높은 전력밀도를 갖기 위해서는 막 구조적 측면에서 S 값을 줄이는 것이 유리하다. 즉 두께가 얇고 tortuosity가 적으면서 porosity가 큰 막을 만들수록 막 내부의 농도 분극 현상을 줄여서 높은 물 flux를 얻을 수 있을 것이다.

특성인자 A 와 B 값은 RO mode에서 측정가능하다. 동일한 PRO 측정 장비에서 유도용액 대신 1000 ppm NaCl 용액을 사용하여 10 bar 조건에서 염제거율 및 플럭스 양 측정을 통해 가능하다(Phillip et al., 2010, Loeb et al., 1997). A , B 값은 식(1)과 식(4)를 이용하여 측정 되었다(Mulder, 1996, Tiraferri et al., 2011).

$$B = \frac{J_w(1-R)}{R} \exp\left(-\frac{J_w}{k}\right) \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 PRO 분리막 개발

RO막과 PRO막은 물의 흐름 방향이 다른 차이점이 있다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 PRO막은 삼투현상에 의해 물이 지지체 방향에서 활성층 방향으로 흐르게 된다. 따라서 지지층이 부직포 측에 침투되어 결합을 강하게 하고 있어야 한다(Ghosh et al., 2008). 일반적으로 분리막의 특성은 다음과 같은 특성인자들을 고려해야 한다. A 는 water permeability, B 는 Salt permeability, S 는 Membrane structural parameter이다. 즉, 분리막의 성능을 높이기 위해서는 물의 이동량(수투과도) A 값이 커야 하고 높은 삼투현상을 구현하기 위해서는 염투과도 B 값이 작아야 하며 막 구조적 측면에서 지지층 구조 상수인 S 값을 줄이는 것이 유리하다. 즉, 두께가 얇고, 굴곡도가 적으면서 기공도가 높은 지지층이 내부 농도 분극현상을 낮추어 삼투현상에 의한 수투과도를 높일 수 있고 전력밀도 또한 증가시킬 수 있다(Ghosh, Hoek, 2009).

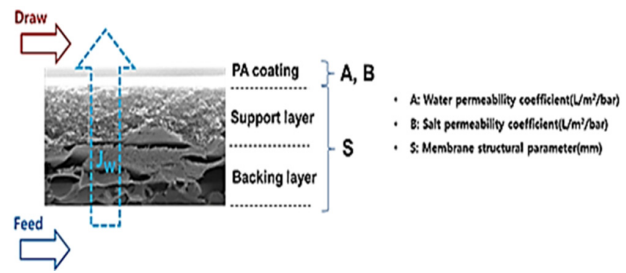


Fig. 1. SEM image of PRO membrane with backing layer

유도용액과 유입수의 농도가 정해져 있을 경우 이상적으로 얻을 수 있는 삼투압차이는 결정된다. 결정된 삼투압 차에서 더 많은 수투과량을 이끌어 내기 위해서는 PRO막의 수투과 상수가 커져야 한다. B 값과 S 값은 이상적인 삼투압보다 적게 삼투압을 얻을 수 밖에 없는 손실을 나타낸다. 즉 물은 통과하고 염은 통과하지 않는 이상적인 반투과막과 달리 염이 막을 통해 이동하게 될 경우, 이상적인 삼투압 보다 낮은 삼투압을 얻을 수밖에 없다. S 값이 크면 통과한 염이 확산하지 못하여 이상적인 삼투압보다 낮은 삼투압을 이용하게 된다. 따라서 고유량을 얻기 위해서는 A 값 최대화 및 B , S 값 최소화가 이뤄져야 된다.

3.2. PRO 분리막 전력밀도 측정

PRO 분리막의 전력밀도를 측정하기 위해 PRO 분리막 랩 테스트 설비를 이용하였다. 그림 2는 주문제작한 PRO 분리막 랩 테스트 설비로서 6×11 cm의 유효막면적을 갖는 PRO 분리막의 성능을 평가할 수 있다. 유도용액과 유입수는 실제 모듈의 유체 흐름과 유사하게 교차흐름 방식으로 흐르게 되며, 다양한 압력 조건하에서 테스트가 가능하다. 상기 PRO 분리막 랩 테스트 설비를 이용하여 PRO 분리막의 수투과도 및 전력밀도를 다음과 같이 측정하였다.

그림 3은 PRO막의 35g/L, 70g/L NaCl 농도에서의 압력별 유량 변화를 나타낸다. ΔP 가 증가함에 따라 35g/L, 70g/L NaCl 조건 모두 예상대로 일정하게 감소하는 경향을 나타내었다. 참고로 35g/L의 삼투압은 27.6kgf/cm²이며, 70g/L의 삼투압은 55.3kgf/cm²이다. 유도용액의 농도가 증가되면 삼투압이 증가 되기 때문에 동일 가압 조건에서 PRO막 수투과량이 증가할 것이다. 그림 3 (a)에서는 유도용액의 농도가 35g/L 에서 70g/L로 증가했을 때 더 높은 수투과량을 나타내었다. 전력밀도 또한 해수 조건에서는 10kgf/cm²에서 3.7W/m², 농축수

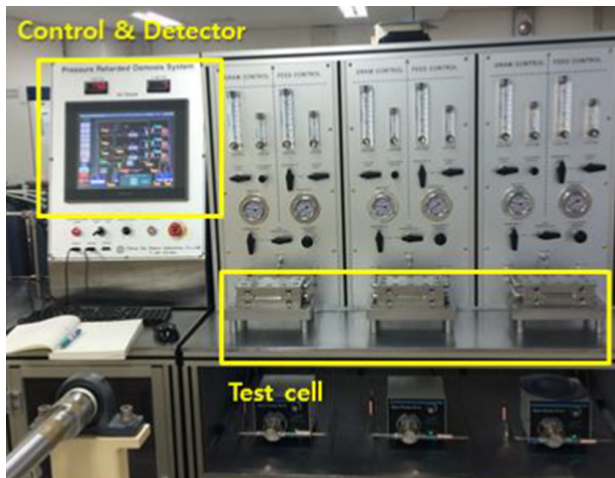


Fig. 2. Lab scale PRO membrane test

조건인 70g/L에서 10kgf/cm²에서 6.1 W/m²을 얻을 수 있었다. 그림 3 (b) 그래프의 경향으로 예상하였을 때는 해수 농축수 조건에서 보다 높은 압력에서 최대 전력 밀도를 가질 것으로 판단된다.

동일 가압 조건에서 유도용액 농도 증가시 수투과량 증가를 비교 해 보면, 유도용액 농도가 2배 증가 시에 수투과량이 두배로 증가 되지는 않는다. 예를 들어 동일 5kgf/cm² PRO에서는 투수현상을 일으키는 구동력인 $\Delta\pi-\Delta P$ 가 NaCl 35g/L 일때 22.6 kgf/cm²에서 NaCl 70g/L 일때는 50.3kgf/cm²로 2.2배 증가한다. 식 1에 따르면 유량도 2.2배 증가하여야 하지만 유량 증가는 1.4 배에 그쳤다. 이러한 현상은 10kgf/cm²에서도

유사한 경향을 나타내었다. 식 1을 사용하여 농도와 가압압력을 고려한 유량값 비율이 맞지 않는 것은 앞서 기술한 1) 염 투과로 인한 삼투압 손실, 2) 지지층 내에서 염 확산의 방해로 인한 유효 삼투압의 저하 그리고 3) 유입수가 유도 용액쪽으로 흐르는 수투과로 인한 PRO막 활성층에서의 유도용액 희석 작용 영향이 작용하기 때문이다.

상기 결과를 바탕으로 모든 PRO 분리막 성능 테스트는 해수 농축수 조건인 70g/L에서 진행되었다.

3.3 PRO 지지체 개선을 통한 전력밀도 향상

지지층 구조 상수를 줄이기 위해서는 폴리머 지지층을 개선하는 방법과 부직포 지지체를 개선하는 방법이 있다. 폴리머 지지층의 S값을 줄이기 위해서는 공극을 증가, 굴곡도를 감소시켜 가능하며 부직포 지지체의 S값을 감소시키기 위해서는 두께가 얇고 다공성이 우수한 부직포를 사용하면 가능하다.

지지체 변경은 표 1과 같이 다양한 부직포가 적용되었다. Non-woven fabric A를 기준으로 하여 non-woven fabric B는 두께는 비슷하나 다공성이 우수하였으며 porous fabric은 두께도 얇고 다공성 또한 매우 뛰어났다.

지지체를 변경하여 제조된 PRO 분리막의 SEM 사진을 그림 4에 나타내었다. (A)는 Non-woven fabric을 (B)는 Porous fabric을 지지체로 각각 사용하였다. 표 1에서도 볼 수 있듯이 porous fabric이 non-woven fabric

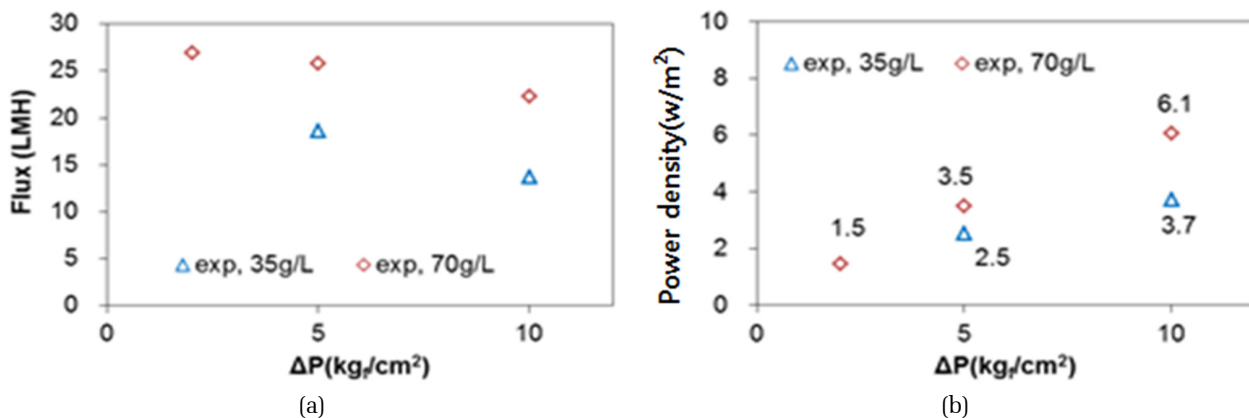
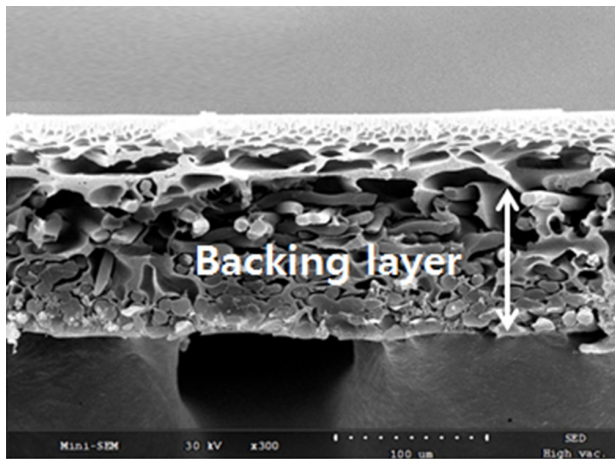


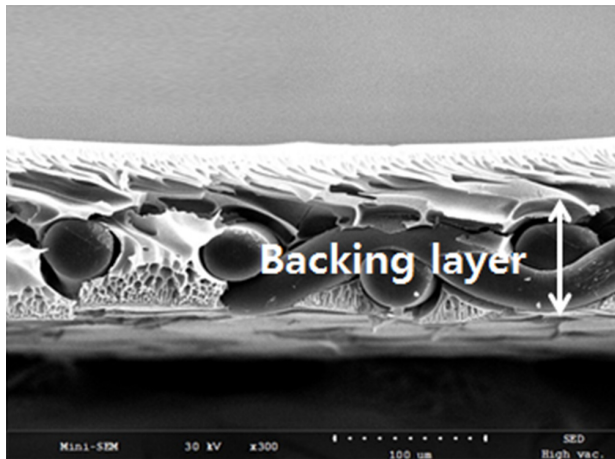
Fig. 3. Effect of draw solution concentration on: (a) water permeability and (b) power density.

Table 1. Characteristics of backing layer

	Non-woven fabric A	Non-woven fabric B	Porous fabric
Air permeability (cc/m ² /sec)	4.8	6.7	240
Thickness (μm)	124	130	83



(a)



(b)

Fig. 4. SEM image of PRO membrane for different backing layer: (A) Non-woven fabric, (B) Porous fabric

보다 두께가 얇기 때문에 분리막 제조 후에도 분리막 두께의 차이가 나타나는 것을 확인하였다.

Air permeability 비교를 통해 알 수 있듯이 porous fabric은 Air permeability가 non-woven fabric 보다 10배 이상 높기 때문에 지지체의 저항이 적을 가능성이 크다. 그림 5는 지지체 별 PRO 분리막의 전력밀도 변화를 보여주고 있다. 지지체의 다공성이 우수하고 두께가 얇을수록 분리막의 전력밀도는 상승하였으며 porous fabric을 지지체로 사용한 분리막의 경우 non-woven fabric A 보다 5배 이상 상승한 17.4 W/m²의 전력밀도를 나타내었다.

Porous fabric을 지지체로 사용한 분리막의 최고 전력밀도 조건을 알아보기 위해 가압구간별 수투과도 및 전력밀도를 측정하였다. 그림 6에서 볼 수 있듯이

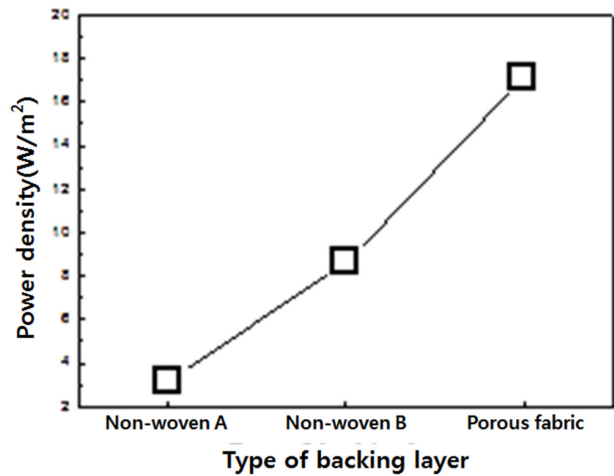
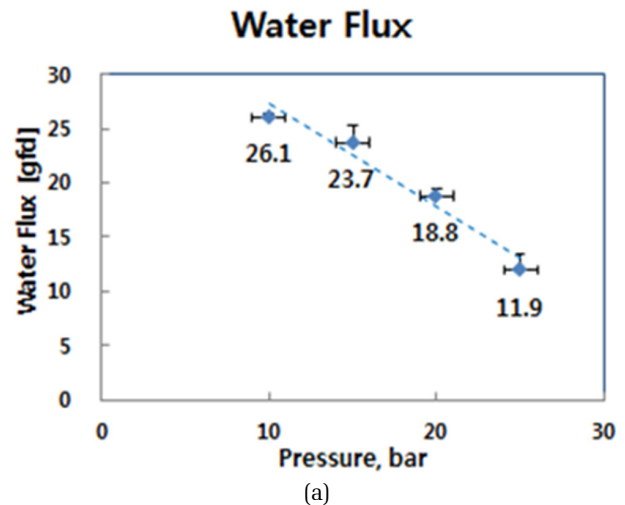
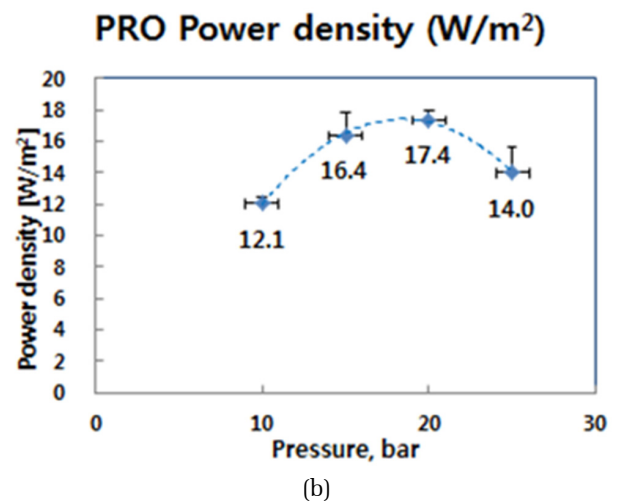


Fig. 5. Effect of backing layer on power density



(a)



(b)

Fig. 6. Values of: (a) water flux and (b) power density estimated under operating pressure tested for porous fabric membrane

- pp. 481-489
- pp. 491-500
- pp. 501-509
- pp. 511-519
- pp. 521-532
- pp. 533-543
- pp. 545-551
- pp. 553-559
- pp. 561-569
- pp. 571-577
- pp. 579-588
- pp. 587-596
- pp. 597-604
- pp. 605-612

Table 2. Effect of different backing layer on PRO performance

	A (L/m ² /hr/bar)	B (L/m ² /hr)	S (mm)	Power density (W/m ²)	Water flux (LMH)
Non-woven fabric A	1.8	0.714	2.53	3.16	5.7
Non-woven fabric B	1.55	0.187	2.098	8.6	14.8
Porous fabric	2.85	0.466	0.926	17.4	31.4

가압 구간별 수투과도는 감소하였으며 전력밀도는 20bar에서 최대 전력밀도 17.4W/m²의 성능을 확인하였다. 상기 결과를 토대로 지지체의 두께가 얇으면 수투과도의 증가로 인해 전력밀도가 상승할 수 있으나 너무 얇으면 내압성이 문제될 수 있기 때문에 두께 선정을 잘 고려하여야 한다.

3.4 지지체별 PRO 성능인자 분석

일반적으로 분리막의 특성은 연구방법에서도 기술하였다시피 수투과 상수 A, 염투과 상수 B, 지지층 구조 상수 S를 고려해야 한다. PRO 분리막의 성능을 높이기 위해서는 수투과도를 나타내는 A 값이 커야하고 높은 삼투현상을 구현하기 위해서는 B 값이 작아야 하며 염의 원활한 확산을 위해 구조적 특성인 S가 작아야 한다.

식 (1)와 (4)을 이용하여 NaCl 1,000mg/L에서의 제거율과 수투과도 측정을 통해 A, B 값을 구할 수 있으며, NaCl 70,000mg/L, 20bar 일 때의 삼투현상에 의한 PRO 분리막 수투과도를 측정하여 S값을 계산할 수 있다(Phillip et al., 2010, Loeb et al., 1997).

상기 내용을 토대로 각 지지체별 PRO 분리막의 성능인자들을 계산하여 표 2에 정리하였다. Porous fabric을 사용한 PRO 분리막의 경우 non-woven fabric과 비교하였을 시 A 값은 1.8 L/m²/hr/bar에서 2.85 L/m²/hr/bar까지 상승하였으며 S 값의 경우 2.53 mm에서 0.926 mm까지 감소하였다. 예상대로 다공성 지지체를 적용하였을 시 지지체 구조 상수인 S 값이 크게 개선된 것을 확인 할 수 있었다. 비록 B 값이 다소 상승하기는 했지만 S 값의 감소가 전력밀도 향상에 크게 기여 한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서 지지체가 PRO 분리막의 성능에 미치는 영향을 알아보았고 그에 따른 성능인자들(A, B, S)

또한 분석하였다. PRO 분리막 성능에 지지층 구조 상수인 S값이 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다. 지지체의 다공성이 증가하고 두께가 감소할수록 지지층 구조 상수인 S값이 감소하였으며 이는 PRO 분리막의 전력밀도를 3.16 W/m² 에서 17.4W/m²까지 상승시켰다.

5. 기호설명

- J_w : Water flux
- A : Water Permeability corefficient of membrane
- $\Delta \pi$: Transmembrane osmotic pressure difference
- ΔP : Transmembrane hydraulic pressure difference
- B : Salt permeability constant
- K_R : The resistance to salt
- $K_R=S/D$ (D: Salt diffusion coefficient, S: A factor related to the support sturcture)

사 사

본 연구는 국토교통부 플랜트연구개발사업의 연구비지원(과제번호 15IFIP-B065893-03)에 의해 수행되었습니다.

References

A. Tiraferri, N.Y. Yip, W.A. Phillip, J.D. Schiffman, M. Elimelech, (2011), Relating performance of thin-film composite forward osmosis membranes to support layer formation and structure, *J. Membr. Sci.*, 367, 340-352.

A.K. Ghosh, B.-H. Jeong, X. Huang, E.M.V. Hoek, (2008), Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties, *J. Membr. Sci.* 311, 34-45.

A.K. Ghosh, E.M.V. Hoek, (2009), Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide-polysulfone



- interfacial composite membranes, *J. Membr. Sci.*, 336, 140-148.
- J.L. Prante, J.A. Ruskowitz, A.E. Childress, A. Achilli, (2014), An integrated low-energy approach to seawater desalination, *Appl. Energy*, 120, 104-114.
- K.L. Lee, R.W. Baker, H.K. Lonsdale, (1981), Membranes for power generation by pressure-retarded osmosis, *J. Membr. Sci.*, 8, 141-171.
- L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, (2009), Water sources, technology and today's challenges, *Water Res.*, 43, 2317-2348.
- M. Elimelech, W.A. Phillip, (2011), The future of seawater desalination: Energy, technology and the environment, *Science*, 333, 712-717.
- M. Mulder, (1996), Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- S. Loeb, L. Titelman, E. Korngold, J. Freiman, (1997), Effect of porous support fabric on osmosis through a Loeb-Sourirajan type asymmetric membrane, *J. Membr. Sci.*, 129, 243-249.
- S. Loeb., (2002), Large-scale power production by pressure-retarded osmosis, using river water and sea water passing through spiral modules, *Desalination*, 143, 115-122.
- T. Thorsen, T. Holt, (2009), The potential for power retarded osmosis, *J. Membr. Sci.*, 335, 103-110.
- T. Thorsen, T. Holt, (2009), The potential for power production from salinity gradients by pressure retarded osmosis, *J. Membr. Sci.*, 335, 103-110.
- W.A. Phillip, J.S. Yong, M. Elimelech, (2010), Reverse draw solute permeation in forward osmosis: Modeling and experiments, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 5170-5176.

pp. 481-489

pp. 491-500

pp. 501-509

pp. 511-519

pp. 521-532

pp. 533-543

pp. 545-551

pp. 553-559

pp. 561-569

pp. 571-577

pp. 579-586

pp. 587-596

pp. 597-604

pp. 605-612