

염도차 발전을 위한 압력지연삼투 막모듈의 성능 분석

김유창*[†] · 이승윤*

Performance Analysis of Pressure-Retarded Osmosis Membrane Module for Salinity-Gradient Power Generation

Yu Chang Kim*[†], Sungyun Lee*

Key Words : Flux(플럭스), Membrane Module(멤브레인 모듈), Power Density(전력 밀도), Pressure-retarded Osmosis(압력지연삼투), Salinity Gradient Power Generation(염도차 발전), Spiral-wound(나권형)

ABSTRACT

Pressure-retarded osmosis (PRO) process uses a semipermeable membrane to produce renewable energy from salinity-gradient energy. An important feature of PRO process is the application of hydraulic pressure on the high salinity (draw solution) side to retard the permeating flow for energy conversion. This study used an experimental approach to investigate the effect of pressure difference, osmotic pressure difference, and draw and feed solution flow rates on water flux (J_w), permeate-to-feed ratio (P/F), power density (W), reverse salt flux (J_s), and water and salt flux ratio (J_s/J_w) in a prototype spiral-wound (SW) PRO membrane module. The dilution of the draw solution by water permeation and the increase of the feed solution concentration by salt permeation resulted in the dramatic reduction of the osmotic pressure difference along the pressure vessel at high pressure difference. Due to low salt rejection of the prototype PRO membrane module, a sufficient osmotic pressure differential across the membrane to produce high power density cannot be attained. Especially, the increase of reverse salt flux at high pressure difference must be prevented for high water flux and the corresponding power density. Accordingly, the high salt-rejection membrane module should be developed to achieve high PRO module performance.

1. 서 론

이산화탄소의 배출이 동반되는 기존의 화석연료를 이용한 에너지 생산은 지구의 기온 상승과 그로 인한 기후 변화의 주된 원인으로 여겨지고 있다. 따라서 최근에는 태양광이나 태양열 에너지를 이용하여 전기에너지를 생산하거나, 바람의 힘으로 거대한 날개(블레이드)를 돌려 전기에너지를 생산하는 신재생에너지에 많은 관심이 집중되고 있다.⁽¹⁾ 하지만 이 두 에너지원의 경우 주기성(periodic feature)을 갖고 있기 때문에 에너지 생산이 일정하지 않다는 단점을 갖고 있다. 따라서 최근에는 이러한 주기성에 영향을 받지 않고 에너지를 생산할 수 있는 새로운 신재생에너지원의 개발이 연구의 주제가 되고 있다.

지구상에 존재하는 풍부한 바닷물은 다양한 해양에너지원(조력, 파력, 염도차, 온도차 에너지 등)으로 이용이 가능하기 때문에 여러 각도에서 개발이 시도되고 있다. 특히, 바닷물은 염도가 높기 때문에 민물과 비교해서 큰 삼투압을 가지며 이를 이용한 에너지 생산이 가능하다. 염도차 에너지를 전기 에너지로 변환하기 위해서 개발된 압력지연삼투(pressure-retarded osmosis; 이후 PRO 공정으로 표시) 공정은 저농도, 저압의 공급용액(feed solution)내 물이 고농도, 고압 측 유도용액(draw solution)으로 이동하면서 변환되는 에너지를 이용하여 터빈을 돌려 전기 에너지를 생산하는 공정이다.^(2,3) 따라서 반투막(semipermeable membrane) 양측의 염도차가 클수록 이동되는 물의 양과 에너지 변환시 필요한 가압할 수 있는 압력의 크기가 커져 에너지를 더 생산할 수 있다.

* 환경기계연구실, 한국기계연구원(Korea Institute of Machinery & Materials)

[†] 교신저자, E-mail : kimyc@kimm.re.kr

PRO 공정에 사용되는 막모듈은 기존의 역삼투(RO) 공정에 사용되는 막모듈의 구조와는 달리, 고농도 유도용액과 저농도 공급용액이 막의 양측을 흐를 수 있도록 두 개의 입구와 두 개의 출구를 갖는다.⁽⁴⁻⁶⁾ 구조적으로는 정삼투(FO) 공정에 사용되는 막모듈과 유사하지만 정삼투 공정에 비해 고압에서 운전되기 때문에 막의 지지층 쪽에는 트리코트형(tricot-type) 스페이서를 사용한다.^(5,6) 나선형(spiral-wound) 막모듈은 평막을 말아놓은 형태이며 모듈의 크기에 따라 막면적이 달라진다. 보통 평막의 성능을 평가하기 위한 교차흐름셀(crossflow cell)에 사용하는 막의 경우 수십 cm²의 크기 밖에 되지 않기 때문에 입구와 출구에서의 두 용액의 농도차가 크지 않는데 반해, 막면적이 수십 m²인 막모듈에서는 입구와 출구에서 두 용액의 농도차가 커진다. 이는 투과되는 물로 인해 유도용액측은 농도가 낮아지고 공급수 측은 농도가 높아져 출구 쪽에서는 두 용액간의 삼투압차가 크게 줄어들기 때문이다. 결국 동일한 막을 사용하더라도 사용되는 막의 면적에 따라 물 플럭스(water flux; 단위 면적당 투과 유량)는 큰 차이를 보이게 된다. 실제 공정을 설계하기 위해서는 교차흐름셀에서 측정된 막의 물 플럭스가 아니라 막모듈에서 얻은 충분한 면적이 고려된 물 플럭스를 알아야 설계가 가능해진다. 또한, 교차흐름셀과 실제 막모듈의 유로 및 구조가 상이하기 때문에 막모듈의 성능 분석은 아주 중요하다.

본 연구에서는 유도용액과 공급용액의 농도차(삼투압차)와 압력차에 따른 막모듈의 물 플럭스, 공급수 대비 투과수의 비, 전력 밀도 등을 분석하였다. 또한, 농도차 및 압력차의 변화시 역확산에 따른 염 플럭스와 물-염 플럭스 비도 같이 분석하였다. 특히, 유도용액과 공급용액의 유량 변화가 막모듈의 성능에 미치는 영향도 분석하였다. 다양한 조건에서 시제품인 PRO 막모듈의 물 및 염 플럭스들을 확인하였고, 높은 삼투압차에도 불구하고 낮은 전력 밀도를 보이는 원인을 규명하였다.

2. 이 론

2.1 PRO막의 전달 특성

삼투압차가 물 이동의 구동력인 PRO막의 전달 특성은 활성층(active layer)의 성능을 나타내는 수 투과계수(water permeability coefficient, A) 및 염 투과계수(salt permeability coefficient, B)와 지지층(support layer)의 성능을 나타내는 구조인자(structural parameter, S)로 나타낼 수 있다.⁽⁷⁾ 각각은 아래와 같은 식 (1), (2), (3)으로 표현되며 A 와 B 값은 RO 조건, S 값은 FO 또는 PRO 조건에서 측정하여 구할 수 있다.

$$A = J_w / \Delta P \quad (1)$$

$$B = \left(\frac{1-R}{R} \right) J_w \exp\left(-\frac{J_w}{k}\right) \quad (2)$$

$$S = \frac{D_s}{J_w} \ln\left(\frac{B + A\pi_{D,b}}{B + J_w + A\pi_{F,m}}\right) \quad (3)$$

여기서, J_w 는 물 플럭스, ΔP 는 압력차, R 은 염배제율, k 는 물질전달계수, D_s 는 유도용질의 확산계수, $\pi_{D,b}$ 는 유도용액의 벌크에서의 삼투압, $\pi_{F,m}$ 은 공급용액 측의 막 표면에서의 삼투압을 나타낸다.

2.2 물 플럭스와 전력 밀도

PRO 공정에서 막을 통한 물의 이동(투과)은 삼투압차($\Delta\pi$)와 압력차(ΔP)의 차이와 물의 수 투과계수(A)에 의존한다. 하지만 PRO 막에서는 내부 및 외부 농도 분극(internal and external concentration polarization; ICP and ECP)의 영향으로 벌크(bulk) 용액에서의 삼투압차와 막 표면에서의 삼투압차가 큰 차이를 보여 플럭스가 크게 영향을 받는다.⁽⁷⁾ 또한, 막에서 물의 이동 방향과는 반대 방향으로 염의 역확산(reverse salt diffusion; RSD)이 일어나기 때문에 내부 농도 분극이 더 심해진다.^(7,8) 결국, 아래와 같이 PRO 조건에서의 물 플럭스(J_w)는 기본식 (4)와 같은 단순한 형태에서 ICP, ECP, RSD가 모두 고려된 식 (5)로 바뀌게 된다.

$$J_w = A(\Delta\pi - \Delta P) \quad (4)$$

$$J_w = A \left\{ \frac{\pi_{D,b} \exp\left(-\frac{J_w}{k}\right) - \pi_{F,b} \exp\left(-\frac{J_w S}{D_s}\right)}{1 + \frac{B}{J_w} \left[\exp\left(\frac{J_w S}{D_s}\right) - \exp\left(-\frac{J_w}{k}\right) \right]} - \Delta P \right\} \quad (5)$$

위의 식에서 $\pi_{D,b} \exp(-J_w/k)$, $\pi_{F,b} \exp(-J_w S/D_s)$, $1+B/J_w [\exp(J_w S/D_s) - \exp(-J_w/k)]$ 는 각각 ECP, ICP, RSD 항을 의미한다.

PRO막의 전력 밀도(power density; W)는 막의 단위 면적당 얻을 수 있는 전력으로 정의되며, 물 플럭스와 가해진 압력차의 곱으로 계산된다. 따라서 식 (5)에 압력차(ΔP)를 곱해 얻을 수 있다. 이론적으로는 압력차(ΔP)에 관해서 2차식이 되어 $\Delta P = \Delta\pi/2$ 에서 최대 전력 밀도(W_{max})를 얻을 수 있으며, 아래 식 (7)과 같이 막의 수 투과계수와 삼투압차의 제곱에 비례하게 된다.

$$W = A \left\{ \frac{\pi_{D,b} \exp\left(-\frac{J_w}{k}\right) - \pi_{F,b} \exp\left(-\frac{J_w S}{D_s}\right)}{1 + \frac{B}{J_w} \left[\exp\left(\frac{J_w S}{D_s}\right) - \exp\left(-\frac{J_w}{k}\right) \right]} - \Delta P \right\} \times \Delta P \quad (6)$$

$$W_{max} = A \frac{\Delta\pi^2}{4} \quad (7)$$

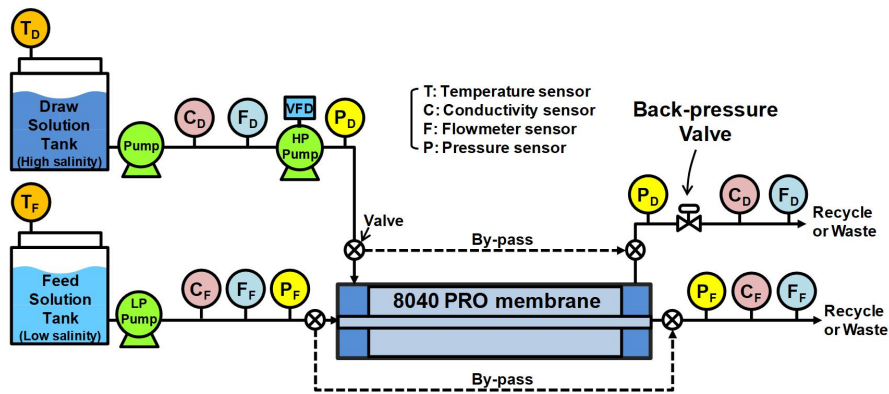


Fig. 1 Schematic diagram of the pressure-retarded osmosis (PRO) experimental setup for analyzing the performance of PRO membrane module

3. 재료 및 실험 방법

3.1 막 모듈 및 실험 장치

다양한 조건에서 PRO 막모듈의 성능을 분석하기 위한 실험장치의 개략도와 제작된 시스템의 사진은 Fig. 1과 2와 같다. PRO 막모듈로 투입되는 고농도 유도용액(draw solution)에는 고압이 가해져야 하기 때문에 고압펌프와 역압밸브가 사용되었으며, 저농도 공급용액(feed solution) 측에는 최소한의 압력강하가 일어나도록 배관을 구성하였다. 막모듈의 성능을 분석하기 위해서는 투과유량과 농도를 정확히 측정해야 해서 모듈의 저농도 공급용액측 배관과 고농도 유도용액측 배관의 입구와 출구 양쪽에 유량계와 전도도계를 설치하였다. 또한, 상기 네 곳의 압력을 측정하여 두 용액간이 압력차와 각 용액의 압력강하를 측정하기 위해 압력계를 각각의 입출구에 설치하였다.⁽⁹⁾

실험에 사용된 PRO 막모듈은 Toray사의 시제품으로 외형은 8인치 나권형 역삼투 모듈과 유사하지만, 두 개의 유로를 가지며 저농도 공급용액 측의 압력강하를 줄이기 위해 두꺼운 트리코트 스페이서를 사용하였으며 이로 인해 17.9 m²의 막면적을 가진다.

3.2 실험 방법

실험에 사용한 저농도 공급용액과 고농도 유도용액 모두 NaCl을 사용하여 제조하였다. 해수의 농도와 담수화플랜트에서 배출되는 농축수의 농도에 해당하는 농도를 만들기 위해 유도용액은 35,000과 70,000 mg/L로 제조하였으며, 민물의 농도에 해당하는 농도를 만들기 위해 공급용액은 100과 450 mg/L로 제조하여 사용하였다.

유량 변화에 따른 영향을 분석하기 위해 유도용액의 입구 유량은 5, 10, 15 L/min으로, 공급용액의 입구 유량은 5, 10 L/min으로 조정하였다. PRO 모듈에 가해지는 압력의 변



Fig. 2 PRO experimental setup

화에 따른 투과 유량의 변화를 측정하여 전력 밀도를 구하기 위해 모든 실험 조건에서 압력을 변화시켜 측정하였다. 저농도 공급용액의 경우 유량에 따라 기본적으로 입구 측에 걸리는 압력이 약간 달라지기 때문에 유도용액의 입구 압력만 5, 10, 15, 20 bar로 조정하여 그 압력과 공급용액 측의 압력과의 차를 측정하여 사용하였다. 유도용액 측을 가압하지 않고 역압 밸브를 완전히 열어둔 상태에서는 공급용액 측과 압력차가 거의 없는 정삼투 조건이 되며, 이 조건에서도 운전이 수행하였다. 온도의 경우 두 용액 모두 25°C 이하로 유지하였다.

PRO 막모듈을 통과하면 두 용액은 농도가 바뀌기 때문에 탱크 내의 용액의 초기 농도를 실험 시간 동안 일정하게 유지하기 위해 탱크로 재순환시키지 않았다. 용액 제조 시에만 바이패스 배관을 통해 재순환시키면서 농도 조절을 수행하였다.

NaCl 용액의 삼투압 계산은 Stream Analyzer (OLI Systems Inc.)라는 프로그램을 이용하여 계산하였다. NaCl 용액의 농도가 100, 450, 35,000, 70,000 mg/L인 경우에 각각의 삼투압은 0.08, 0.34, 28.25, 60.50 bar로 계산되었다. 따라서, 두 용액의 농도가 70,000과 100 mg/L, 70,000

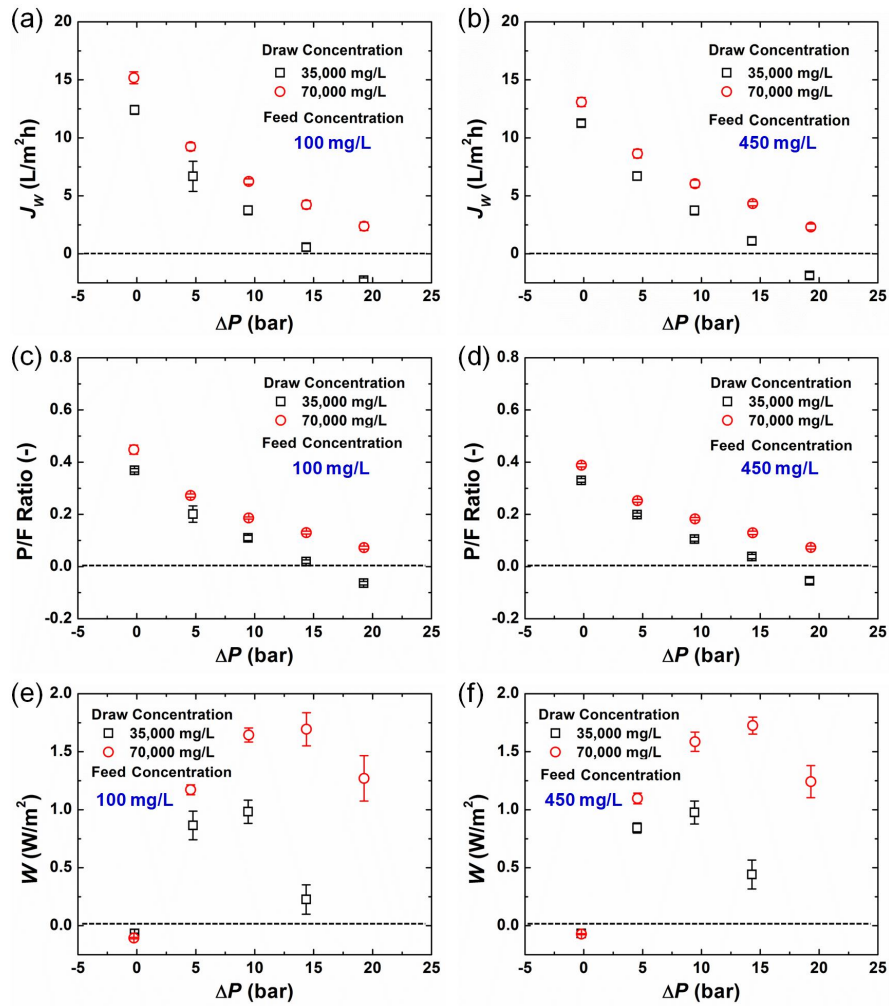


Fig. 3 Effect of osmotic pressure difference ($\Delta\pi$) and pressure difference (ΔP) on water flux (J_w), permeate-to-feed ratio (P/F), and power density (W) of the PRO membrane module. Draw and feed flow rates are 10 and 10 L/min, respectively

과 450 mg/L, 35,000과 100 mg/L, 35,000과 450 mg/L사이의 삼투압차는 각각 60.4, 60.2, 28.2, 27.9 bar이었다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 막모듈의 성능에 대한 삼투압차와 압력차의 영향

4.1.1 PRO막모듈의 물 플럭스, P/F 비, 전력 밀도에 미치는 삼투압차와 압력차의 영향

Fig. 3(a)와 3(b)는 삼투압차와 압력차에 따른 PRO막모듈의 물 플럭스(J_w)를 보여주고 있다. 이 실험에서 유도용액과 공급용액의 유량은 모두 10 L/min이었다. Fig. 3(a)는 공급용액의 농도가 100 mg/L일 때 유도용액의 농도가 35,000과 70,000 mg/L인 경우의 물 플럭스를 측정하는 것이다. 압력차가 약 0 bar에 가까운 정삼투 조건에서는 공급

용액의 농도가 100 mg/L인 경우가 약간 큰 물 플럭스를 보이는데 반해 압력차가 약 5 bar이상인 경우에는 차이가 크지 않거나 거의 비슷한 값을 보였다. 예상했던 것처럼 유도용액의 농도가 35,000 mg/L인 경우보다 70,000 mg/L인 경우가 더 큰 물 플럭스를 보였다. 압력차가 0 bar에 가까운 조건에서는 유도용액의 농도가 두 배나 큼에도 불구하고 물 플럭스의 크기는 그만큼 커지지 못했다. 하지만 압력차가 커짐에 따라 유도용액의 농도가 큰 경우가 삼투압차가 여전히 크기 때문에 물 플럭스도 덜 감소하였다. 결국 압력차가 증가함에 따라 물 플럭스가 급격히 감소한 원인은 막모듈의 입구보다 출구에서 삼투압차가 크게 줄어들었기 때문인 것으로 판단된다. 막면적이 크기 때문에 물의 투과량도 커지며 그에 따라 유도용액의 희석 정도가 큰 것으로 판단된다. 유도용액의 농도가 35,000 mg/L인 경우에는 20 bar에 가까운 압력차에서 물 플럭스가 음의 값을 갖는 것으로 보아 유도용액 측에서 공급용액 측으로 물이 투과되는 것으로 추측된다. 물론, 역삼투 막의 경우에는 35,000 mg/L의 용액에 20 bar의 압

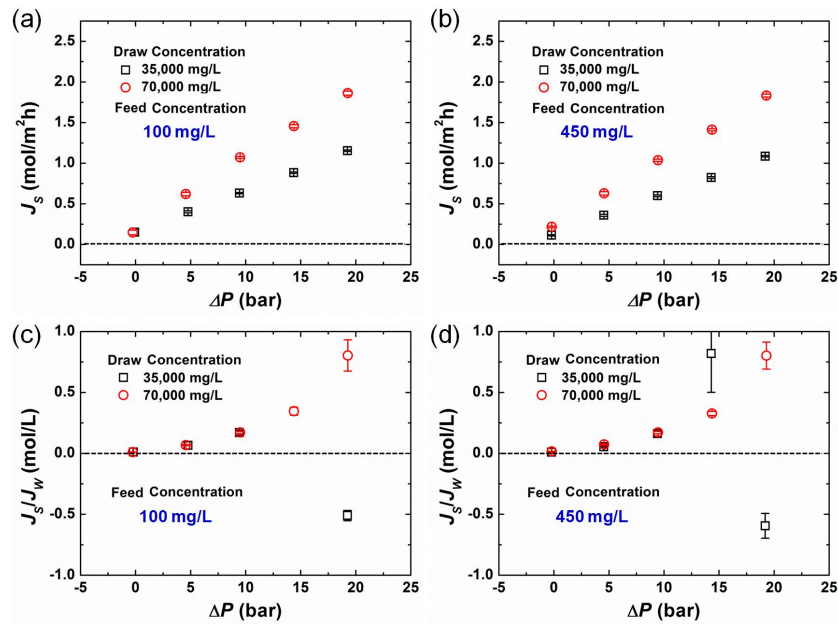


Fig. 4 Effect of osmotic pressure difference ($\Delta\pi$) and pressure difference (ΔP) on salt flux (J_s) and salt-water flux ratio (J_s/J_w) of the PRO membrane module. Draw and feed flow rates are 10 and 10 L/min, respectively

력을 가해도 물이 투과되지는 않는다.

Fig. 3(c)와 3(d)는 삼투압차와 압력차에 따른 PRO막모듈의 공급용액 유량에 대한 투과수 유량의 비(permeate to feed ratio; P/F)를 보여주고 있다. 이 공급용액 유량에 대한 투과수 유량의 비(P/F)를 수처리에서 사용되는 역삼투 공정에서는 보통 회수율(recovery)이라고 부르는데 이 때는 투과 유량을 생산수 관점으로 본 경우이고 PRO 공정에서는 에너지 변환에 사용된 유량이어서 간단히 P/F 비로 칭하였다. 공급용액의 유량이 10 L/min이었기 때문에 이 비와 곱하면 바로 투과 유량을 얻을 수 있는데 이 경우도 역시 정삼투 조건에서만 공급용액의 농도가 100 mg/L인 경우에 약간 더 클 뿐 압력차가 커지면 거의 비슷한 크기를 보였다. 이론적으로는 공급용액의 농도가 클 경우 내부농도분극(ICP)의 영향으로 물 플럭스나 P/F 비가 훨씬 작아져야 한다.

Fig. 3(e)와 3(f)는 삼투압차와 압력차에 따른 PRO막모듈의 전력 밀도(W)를 보여주고 있다. 전력 밀도는 물플럭스와 압력차의 곱으로 계산이 되는데 최대값을 갖는 이차함수 곡선의 모양을 보였다. 앞에서 정삼투 조건이라고는 했지만 실제로 트리코트 스페이서를 고려한 PRO 막모듈의 구조상 출구 쪽의 밸브를 완전히 개방하여도 압력강하는 공급용액 측이 유도용액 측보다 약간 크기 때문에 동일한 유량에서 압력차는 음의 값을 가진다. 따라서 전력 밀도도 음의 값을 보인 것이다. 유량은 고정된 상태에서 유도용액 측의 압력을 증가시켜도 공급용액 측의 압력 강하가 미세하게만 증가하는 것으로 볼 때 두꺼운 트리코트 형태의 스페이서로 인한 유로는 크게 영향을 받지 않는 것으로 보인다. 압력차가 0 bar에 가까거나 물 플럭스가 0에 가까우면 다른 값이 아무리 커도 전

력밀도는 작을 수밖에 없다. 유도용액과 공급용액의 농도가 각각 35,000–100 mg/L인 경우 9.44 bar에서 전력 밀도 0.98 W/m², 70,000–100 mg/L인 경우 14.39 bar에서 전력 밀도 1.69 W/m², 35,000–450 mg/L인 경우 9.41 bar에서 전력 밀도 0.98 W/m², 70,000–450 mg/L인 경우 14.36 bar에서 전력 밀도 1.73 W/m²를 얻었다. 이론적인 최적 압력과는 큰 차이를 보이지만 유도용액의 농도가 커짐에 따라 최적 압력도 어느 정도는 커짐을 확인하였다.

4.1.2 PRO 막모듈의 염 플럭스와 염-물 플럭스 비에 미치는 삼투압차와 압력차의 영향

Fig. 4(a)와 4(b)는 4.1.1항의 실험시 측정된 역확산에 따른 염 플럭스(J_s)를 보여주고 있다. 이 경우도 삼투압차와 압력차의 변화에 따른 영향을 분석하였다. 특이한 점은 거의 모든 경우에서 물 플럭스와는 달리 염 플럭스는 압력차가 증가할수록 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 물 플럭스의 경우는 압력차가 증가함에 따라 감소하지만 선형성을 보이지는 않았다. 또한, 유도용액의 농도가 큰 경우에 염 플럭스도 컸다. 한 예로 유도용액과 공급용액의 농도가 각각 70,000–100 mg/L일 때, 압력차가 0 bar에 가까운 경우 0.15 mol/m²h였던 염 플럭스가 압력차가 19.3 bar로 증가하면 1.86 mol/m²h까지 상승하였다.

Fig. 4(c)와 4(d)는 염-물 플럭스의 비(J_s/J_w)를 보여주고 있다. 유도용액의 농도가 70,000 mg/L인 경우는 압력차가 증가함에 따라 지수함수의 형태로 증가하나 유도용액의 농도가 35,000 mg/L인 경우는 어떤 경향성을 보이지 않았다. 이는 압력차에 비해 삼투압차가 아주 크지 않으며 염이 공급

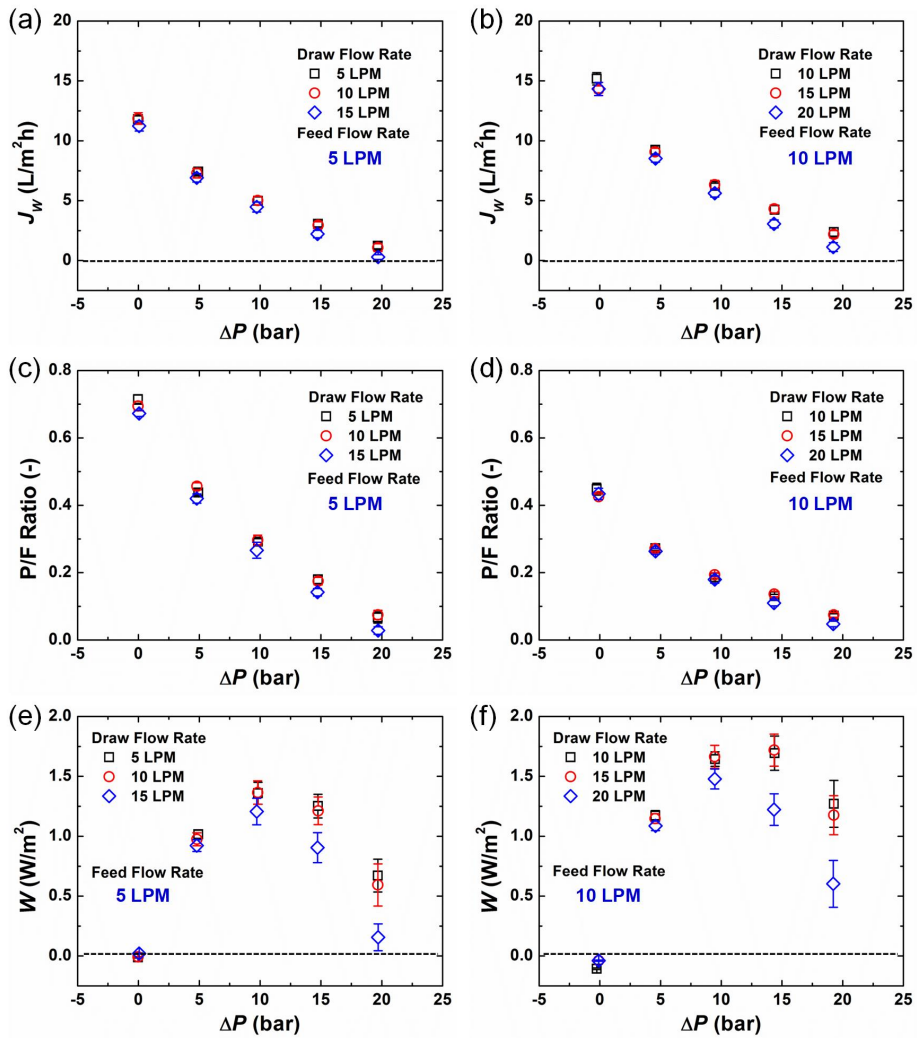


Fig. 5 Effect of draw solution flow rate on water flux (J_w), permeate-to-feed ratio (P/F), and power density (W) of the PRO membrane module. Draw and feed solution concentrations are 70,000 and 100 mg/L, respectively

용액 측으로 투과되어 두 용액간의 삼투압 차이가 작아지기 때문인 것으로 분석된다. 보통 압력지연삼투(PRO)와 정삼투(FO) 공정에 사용되는 막은 염배제율(rejection) 보다 염과 물플럭스의 비(J_s/J_w)를 많이 사용하는데 0에 가까운 양수일 수록 좋은 성능의 막으로 볼 수 있다.

4.2 막모듈의 성능에 대한 유도 용액의 유량의 영향

4.1절의 실험 결과는 유도용액과 공급용액의 유량이 모두 10 L/min에서 얻은 결과이다. 막모듈의 두 유로를 통과하는 용액의 유량은 막모듈의 압력 강하를 유발한다. 유량이 커 질수록 압력강하는 커지며 그에 따른 막을 누르는 힘도 강해 진다. 유량이 상승하면 난류로 인해 막 표면과 벌크에서의 농도가 비슷해지며 물질 전달도 향상되는 것으로 알려져 있다. 본 절에서는 막모듈로 투입되는 유도 용액의 유량이 변 하였을 때 막모듈의 성능 변화를 분석하였다.

4.2.1 PRO 막모듈의 물 플럭스, P/F 비, 전력 밀도에 미치는 유도 용액의 유량의 영향

Fig. 5(a)와 5(b)는 유도용액과 공급용액의 농도가 각각 70,000과 100 mg/L일 때 유도용액의 유량과 압력차를 변화 시켜 얻은 결과이다. Fig. 5(a)는 공급용액의 유량이 5 L/min이었을 때 유도용액의 유량을 5, 10, 15 L/min으로 변화시켰을 경우에 얻은 결과이며, Fig. 5(b)는 공급용액의 유량이 10 L/min이었을 때 유도용액의 유량을 10, 15, 20 L/min으로 변화시켰을 경우에 얻은 결과이다. 각 그래프에 서만 보면 유도용액의 유량이 증가하면 물 플럭스가 감소하였다. 보통 막에서는 유량이 증가하면 물질 전달 현상이 좋아 지기 때문에 물 플럭스가 향상되는 것이 일반적인데 반해 본 실험 결과에서는 반대의 경향을 보였다. 하지만, 두 그래프를 상대적으로 비교해 보면 유도용액과 공급용액의 유량이 모두 큰 Fig. 5(b)의 경우가 더 큰 물 플럭스를 나타내었다.

Fig. 5(c)와 5(d)는 유도용액의 유량 변화에 따른 PRO 막모

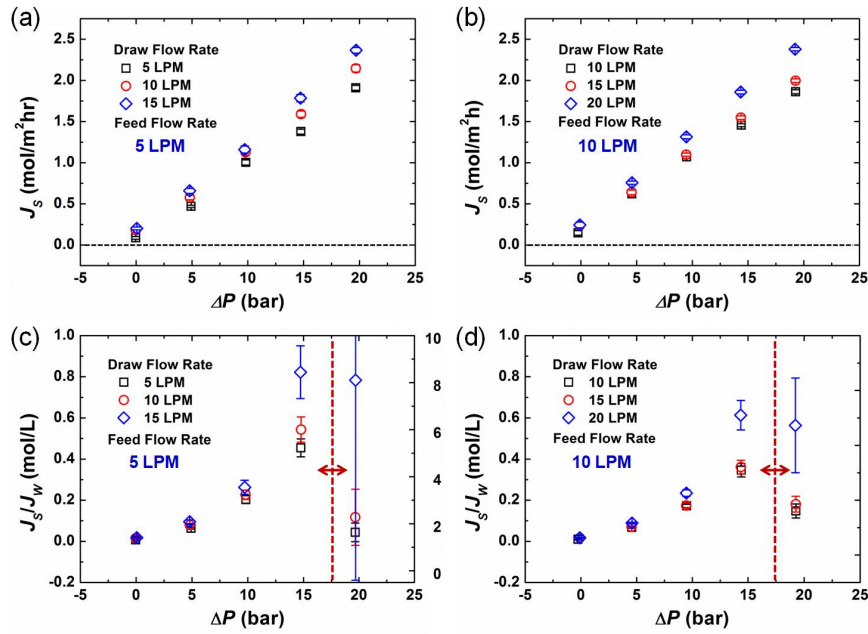


Fig. 6 Effect of draw solution flow rate on salt flux (J_s) and salt-water flux ratio (J_s/J_w) of the PRO membrane module. Draw and feed solution concentrations are 70,000 and 100 mg/L, respectively

들의 공급수 유량에 대한 투과수 유량의 비(P/F)를 보여주고 있다. 앞의 경우와 마찬가지로 각 그래프에서만 보면 유도용액의 유량이 커지면 P/F비는 작아졌다. 특히, 공급용액의 유량이 작은 5 L/min인 경우가 10 L/min보다 더 큰 P/F비를 보였다.

Fig. 5(e)와 5(f)는 유도용액의 유량 변화에 따른 PRO 막모듈의 전력 밀도를 보여주고 있다. 유도용액의 유량이 증가하면 물 플럭스가 작아졌기 때문에 전력 밀도의 경우도 작아질 수 밖에 없으며 압력차의 변화에 따라 최대값을 갖는 이차함수 곡선의 형태를 보였다. 유도용액과 공급용액의 유량이 모두 큰 Fig. 5(f)의 경우가 Fig. 5(e)의 경우보다 큰 전력 밀도의 보였다. 앞에서 언급한 것처럼 Fig. 5의 실험에서는 유도용액과 공급용액의 농도가 70,000과 100 mg/L로 모두 같은데도 불구하고 유량의 변화에 따라 전력밀도의 변화를 보였다. 막을 통한 물 플럭스와 다음 항에서 다룰 염 플럭스가 유도용액의 유량에 따라 변하기 때문인 것으로 분석된다. 최대 전력밀도는 유도용액과 공급용액의 유량이 각각 5-5 L/min일 때 1.36 W/m², 10-5 L/min일 때 1.36 W/m², 15-5 L/min일 때 1.21 W/m²를 얻었으며, 10-10 L/min일 때 1.69 W/m², 15-10 L/min일 때 1.72 W/m², 20-10 L/min일 때 1.48 W/m²를 얻었다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 동일한 농도 조건임에도 불구하고 최대 전력밀도를 얻는 압력차는 Fig. 5(f)가 Fig. 5(e)보다 큰 곳에서 형성되었다.

4.2.2 PRO 막모듈의 염 플럭스와 염-물 플럭스 비에 미치는 유도 용액의 유량의 영향

Fig. 6(a)와 6(b)는 4.2.1항의 실험시 측정된 염 플럭스

(J_s)를 보여주고 있다. 이 두 그래프를 보면 왜 유도용액의 유량이 증가할 때 물 플럭스가 낮아지는지를 알 수 있다. 두 그래프는 모두 유도용액의 증가에 따라 역확산에 따른 염 플럭스가 증가하는 것을 보여주고 있다. 즉, 염 플럭스가 증가한다는 것은 공급용액 쪽으로 염의 이동이 많아진다는 것을 의미하며, 유도용액의 유량이 커질수록 염(이온)의 이동이 더 많아진다는 것을 의미한다. 앞 쪽의 결과를 다시 확인해보면 4.1.2항에서도 유도용액의 농도가 큰 경우 염 플럭스가 컸다. 즉, 막모듈로 투입되는 염의 순(net) 양이 많아질수록 막을 통과하는 염의 양도 많아진다는 것을 알 수 있다. 염 플럭스의 경우 압력차에 선형적으로 비례하여 증가하였다.

Fig. 6(c)와 6(d)는 염 플럭스와 물 플럭스의 비(J_s/J_w)를 보여주고 있다. 이 두 그래프에서는 압력차가 가장 큰 20 bar 근처의 J_s/J_w 값은 오른쪽 y축을, 나머지 압력차에서의 J_s/J_w 값은 왼쪽 y축을 이용한다. 4.1.2항에서와 같이 압력차가 커짐에 따라 지수 함수처럼 증가하고 20 bar의 압력차에서는 급격히 커짐을 알 수 있다.

4.3 막모듈의 성능에 대한 공급 용액의 유량의 영향

4.3.1 PRO 막모듈의 물 플럭스, P/F 비, 전력 밀도에 미치는 공급 용액의 유량의 영향

Fig. 7(a)와 7(b)는 유도용액과 공급용액의 농도가 각각 70,000과 100 mg/L일 때 공급용액의 유량과 압력차를 변화시켜 얻은 물 플럭스(J_w)이다. Fig. 7(a)와 7(b)는 각각 유도용액의 유량이 10과 15 L/min일 때 공급용액의 유량의 영향

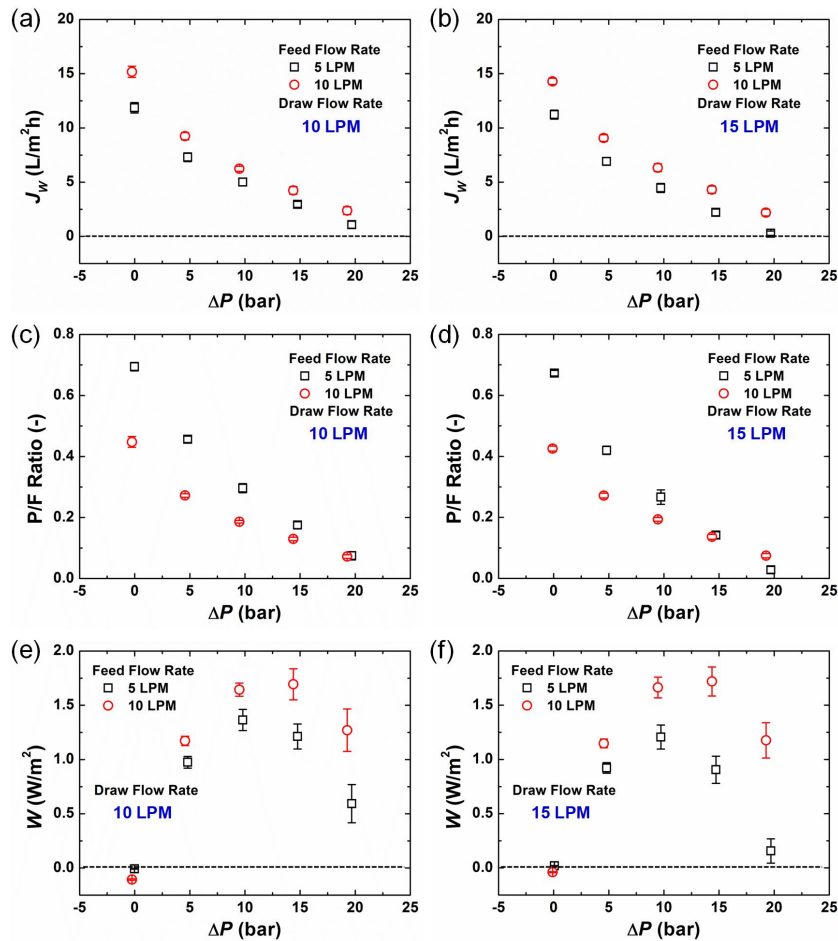


Fig. 7 Effect of feed solution flow rate on water flux (J_w), permeate-to-feed ratio (P/F), and power density (W) of the PRO membrane module. Draw and feed solution concentrations are 70,000 and 100 mg/L, respectively

을 보여주고 있다. 4.2.1항에서 보여준 유도용액의 증가의 영향과는 달리 두 그래프를 보면 공급용액이 증가하면 물 플럭스는 증가하였다. 공급용액의 증가시 압력강하가 커지기 때문에 두 공급유량에 대한 유도용액과 공급용액의 압력차에 약간 차이가 있었다. Fig. 7(c)와 7(d)는 공급용액의 유량 변화에 따른 PRO 막모듈의 공급수 유량에 대한 투과수 유량의 비(P/F)를 보여주고 있다. 공급용액 유량이 커지면 물 플럭스는 증가했는데 반해 P/F 비는 작아졌다. Fig. 7(e)와 7(f)는 공급용액의 유량변화에 따른 PRO 막모듈의 전력 밀도 (W)를 보여주고 있다. 공급용액의 유량이 클수록 물 플럭스가 커지기 때문에 전력 밀도도 증가하였다. 농도 조건이 모두 동일함에도 불구하고 물 플럭스와 같이 공급용액의 유량에 따라 전력 밀도가 영향을 받았다.

4.3.2 PRO 막모듈의 염 플럭스와 염-물 플럭스 비에 미치는 공급 용액의 유량의 영향

Fig. 8(a)와 8(b)는 4.3.1항의 실험시 측정된 염 플럭스 (J_s)를 보여주고 있다. 두 경우 모두 염 플럭스는 압력차에 선형적으로 비례하여 증가하였지만 각각의 경우에 공급용액

의 증가에 따른 염 플럭스의 차이는 크지 않았다. 물론 압력차가 15 bar 이상인 경우에는 공급용액 유량이 작을 때 염 플럭스가 조금 더 커졌다. Fig. 8(c)와 8(d)는 염 플럭스와 물 플럭스의 비(J_s/J_w)를 보여주고 있다. 이 두 그래프에서도 압력차가 가장 큰 20 bar 근처에서 얻은 J_s/J_w 값은 오른쪽 y 축을, 나머지 압력차에서 얻은 J_s/J_w 값은 왼쪽 y 축을 이용한다. 4.1.2항과 4.2.2항과 같이 J_s/J_w 는 압력차가 증가함에 따라 지수함수 형태로 증가했고 공급 유량이 작을수록 그 크기도 더 컸다.

4.4 분석 결과 요약

염도차가 클수록 물 플럭스와 염 플럭스가 모두 커지며, 특히 물 플럭스를 감소시키는 압력차가 큰 조건에서는 이와는 반대로 염 플럭스가 크게 증가하였다. 압력차가 작을 때는 삼투압차가 커도 역확산에 의한 염 플럭스가 큰 차이를 보이지 않는데 반해 압력차가 커지면 역확산에 의한 염 플럭스가 크게 증가한다. 이는 물과 염의 이동 방향은 서로 반대라서 압력차가 작을 때는 물 플럭스가 커서 역확산되는 염의

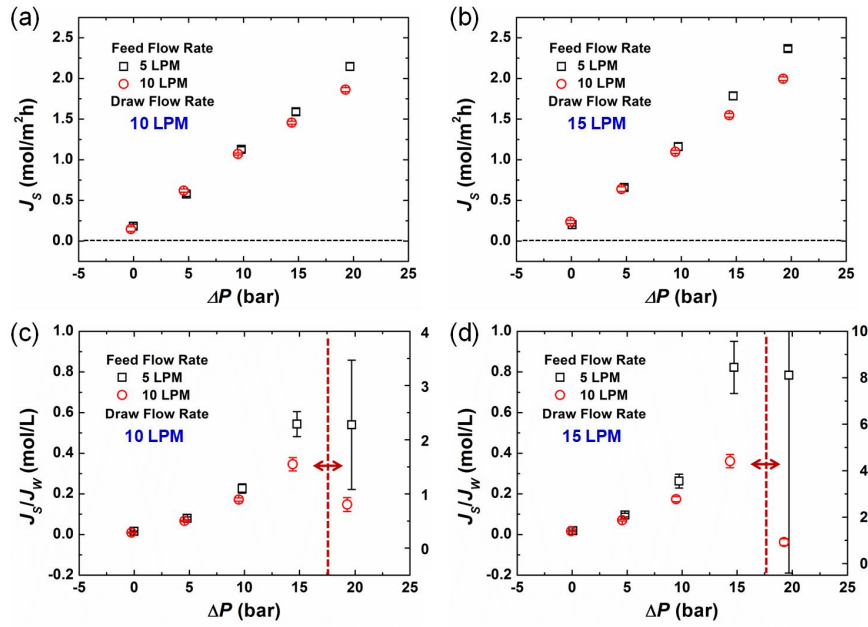


Fig. 8 Effect of feed solution flow rate on salt flux (J_s) and salt-water flux ratio (J_s/J_w) of the PRO membrane module. Draw and feed solution concentrations are 70,000 and 100 mg/L, respectively

이동을 줄이는데 반해 압력차가 클 때는 물 플럭스가 작아서 염의 이동을 막지 못하기 때문인 것으로 분석된다.

유도용액의 유량이 클수록 물 플럭스는 더 커져야 하나 본 실험에서는 더 작아졌는데 이는 유도용액의 유량 증가에 따라 염 플럭스가 더 커졌기 때문이다. 이는 PRO 막모듈의 염 배제율이 낮기 때문으로 J_s/J_w 비가 유도용액 유량의 증가에 따라 증가하는 것으로 확인할 수 있었다.

공급용액의 유량이 증가할수록 물 플럭스는 증가하였으며 염 플럭스는 크게 증가하지 않았다. 이는 투과되는 염에 대해 공급유량의 희석이 커져 삼투압차의 감소가 덜하기 때문 일 것이다. 다만, 압력차가 클 경우에는 공급용액의 유량 변화도 약간의 영향을 미치는 것처럼 보였다.

본 실험에 사용한 PRO 막모듈의 경우 95%의 염배제율을 갖는데 이 정도의 염배제율에서는 역확산에 의한 염 플럭스가 커서 공급용액의 농도가 크게 상승하게 된다. 또한, 압력차가 커지면 이 염 플럭스도 더 커지며 결국 유도용액과 공급용액간의 삼투압차를 낮추게 된다. 막모듈의 길이가 길수록(또는 막모듈이 직렬로 연결될수록) 이런 현상은 더 커질 것으로 보인다. 높은 염도차에서도 불구하고 최적 압력을 높지 않은 원인도 막모듈의 큰 염플럭스 때문이다.

5. 결 론

본 연구에서는 압력차, 삼투압차, 유도용액과 공급용액의 유량 변화에 따른 PRO 막모듈의 성능을 분석하였다. 작은 면적의 막을 이용했던 기존의 연구에서는 압력차와 삼투압

차의 영향은 많이 분석이 되었지만 희석과 염의 투과로 농도 증가에 따른 삼투압차의 감소나 두 용액의 유량에 따른 영향은 실험적으로 분석하기 어려웠다. 본 연구에서는 막모듈 운전에 필요한 유량의 영향과 그에 따른 영향들이 분석되어서 PRO 막과 막모듈의 개발시 개발 목표(방향)의 수정에 도움을 줄 수 있을 것으로 보인다. 특히, 사용된 막모듈 시제품의 염배제율이 다소 낮아 다양한 운전 조건에서 성능에 영향을 미치는 핵심 요소가 무엇인지를 확인할 수 있었다. 즉, PRO 공정은 담수를 얻기 위한 공정이 아니기 때문에 역삼투막처럼 높은 염배제율이 필요하지 않다는 기존 통설들이 잘못된 것이라는 것을 확인할 수 있었다. PRO 조건(삼투압차)압력차)에서 이동하는 물에 의한 희석은 불가피하지만, 높은 염배제율의 막은 삼투압차의 감소를 막기 위해 PRO 공정에도 반드시 필요하다.

후 기

이 논문은 2017년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2017R1A2B2005446).

References

- (1) Barrios, R., Manzano-Agugliaro, F., Montoya, F. G., Gil, C., Alcayde, A., and Gomez, J., 2011, "Optimization Methods Applied to Renewable and Sustainable Energy: A review," Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 15, pp. 1753~1766.

- (2) Ramon, G. Z., Feinberg, B. J., and Hoek, E. M. V., 2011, "Membrane-based Production of Salinity-gradient Power," *Energy & Environmental Science*, Vol. 4, pp. 4423~4434.
- (3) Helfer, F., Lemckert, C., and Anissimov, Y. G., 2014, "Osmotic Power with Pressure Retarded Osmosis: Theory, Performance, and Trends - A Review," *Journal of Membrane Science*, Vol. 453, pp. 337~358.
- (4) Straub, A. P., Lin, S., and Elimelech, M., 2014, "Module-scale Analysis of Pressure Retarded Osmosis: Performance Limitations and Implications for Full-scale Operation," *Environmental Science and Technology*, Vol. 48, pp. 12435~12444.
- (5) Kim, Y. C. and Elimelech, M., 2012, "Adverse Impact of Feed Channel Spacers on the Performance of Pressure Retarded Osmosis," *Environmental Science and Technology*, Vol. 46, pp. 4673~4681.
- (6) Kim, Y. C., Kim, Y., Oh, D., and Lee, K. H., 2013, "Experimental Investigation of a Spiral-wound Pressure-retarded Osmosis Membrane Module for Osmotic Power Generation," *Environmental Science and Technology*, Vol. 47, pp. 2966~2973.
- (7) Kim, Y. C., Lee, S., and Park, S. J., 2016, "Effects of Membrane Transport Properties and Structure Parameter on Pressure-retarded Osmosis Performance," *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, pp. 10111~10120.
- (8) Han, G., Zhang, S., Li, X., and Chung, T. S., 2013, "High Performance Thin Film Composite Pressure Retarded Osmosis (PRO) Membranes for Renewable Salinity-Gradient Energy Generation," *Journal of Membrane Science*, Vol. 440, pp. 108~121.
- (9) Lee, S., Kim, Y. C., Park, S. J., Lee, S. K., and Choi, H. C., 2016, "Experiment and Modeling for Performance of a Spiral-wound Pressure-retarded Osmosis Membrane Module," *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, pp. 10101~10110.