

단 신

역삼투용막의 나선형 모듈화에 따른 성능변화

박석우 · 박용석 · 장호남

한국과학기술원 화학공학과
(1987년 11월 30일 접수, 1989년 11월 24일 채택)

Performance Change of Reverse Osmosis Membrane by Fabricating into Spiral-Wound Module

Seok Woo Park, Yong Seok Park and Ho Nam Chang

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received 30 November 1987; accepted 24 November 1989)

요 약

Cellulose acetate 막으로 역삼투용 나선형 모듈을 제작하여 염수의 투과에 대하여 알아보았다. 실험결과 순수 투과도는 $0.272 \text{ L/m}^2 \text{ h atm}$ 으로 cell test 결과의 약 13% 정도였으며 그 이유는 지지재(support) 등으로 인한 투과수축의 흐름저항이 크기 때문이었다. 압력이 증가함에 따라 투과율(flux)과 거부도(rejection)는 향상되는 경향을 보였다. 공급수축의 유량은 투과율과 rejection에 심한 영향을 미쳤으며 막의 packing 방법도 성능에 영향을 주었다. 공급수축의 흐름분포를 좋게 하기 위해 여러 각도의 tip을 부착하여 본 결과 꼭지각이 30° 인 원뿔꼴일 때가 가장 좋았다.

Abstract—Permeation characteristics of NaCl solution were studied using a cellulose acetate reverse osmosis spiral-wound module. The pure water permeability through the module was $0.272 \text{ L/m}^2 \text{ h atm}$ which amounted to 13% of the cell test. The lower permeability of the module is attributed to the permeate flow resistance through the support inserted between the two membrane envelopes. As the pressure was increased, the permeability and salt rejection increased. The permeability and the flux were dependent on the inlet flow rate to the module and the way of packing. For a uniform flow distribution in the module, several distributor tips were designed, among which 30° cone-type distributor was found to be most suitable.

1. 서 론

역삼투 기술은 액상 혹은 기상에서 유기물이나 무기물을 농축하거나 분리하는데 사용되는 분리공정의 한 방법이다. 이 공정의 특징은 다른 분리기술과는 달리 가열하지 않아도 분리가 가능하기 때문에 열에 상당히 불안정한 물질을 상온에서 분리할 수 있다는 것이다. 이의 실제적인 응용을 살펴보면 해수의 담수화, 공업폐수의 정화, 호르몬, 비타민, 백신 등의 농축, 열에 약

한 물질의 농축, 거대분자나 colloid 물질의 분리 등이 있다[1]. 1960년에 Loeb과 Sourirajan에 의해 역삼투용 비대칭성 cellulose acetate 막이 개발된 이래로 막의 소재와 모듈에 관한 연구와 개발이 활발히 진행되었고 현재는 막 소재에 관련된 시장만 약 10억불 정도이고 이와 관련된 산업규모는 3-5배에 달하고 있으며 80년대 중반까지 매년 약 25%의 신장률을 보이고 있다[2].

본 논문은 역삼투에 있어서 막의 영향보다는 모듈화

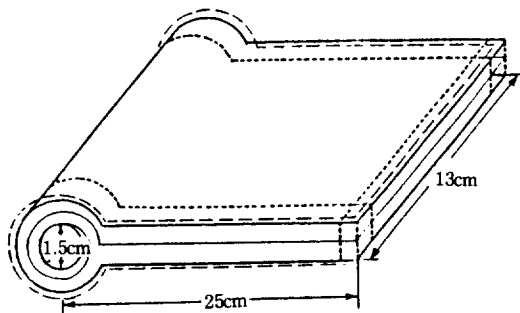


Fig. 1. Manufactured spiral-wound module configuration.

- : Membrane
- - - : Supporting material
- · · : Spacer
- · - · : Sealing material
- : Collecting tube

에 따른 문제점에 관해 토의한 것이다. 막 자체의 제조나 조업조건에 따른 영향은 많은 연구가 있어 왔지만 실제 사용단계인 모듈화에 따른 영향에 관한 연구는 보기 힘든 실정이다. 여기서는 역삼투 시스템의 기본이 되는 막모듈을 실험실에서 직접 제작하여 이를 염수의 탈염에 적용하여 제작한 모듈의 막을 포함한 각 부분의 영향을 검토할 수 있었다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 재료

막 : 막은 박막 복합막 (Thin-Film Composite)인 미국의 Osmonics 사의 SEPA-92 막을 사용하였다. 이 막은 NaCl 의 제거에 우수한 성능을 가졌다고 알려진 막이다.

지지재 : 막과 막 사이의 지지재로 polypropylene 계통의 부직포를 구입하여 사용하였다.

접착제 : 막과 막을 접착하는 목적으로 미국의 Loctite corporation 의 Epoxy 를 사용하였다.

2-2. 모듈제작

역삼투막 공정에 있어서 가장 기본적인 작업은 적용하는 계에 적합한 막을 선택하는 일이다. 공급수의 조건, 용질의 물리적, 화학적 성질에 따라 막을 결정해야 한다. 예를 들면, 공급수에 염소가 많이 존재하면 polyamide 계통의 막은 사용을 못하고, pH 가 너무 높거나 낮을 때는 cellulose acetate 계통의 막은 건디기 힘이 든다. 막 모듈의 제작에 사용될 막은 그 성능

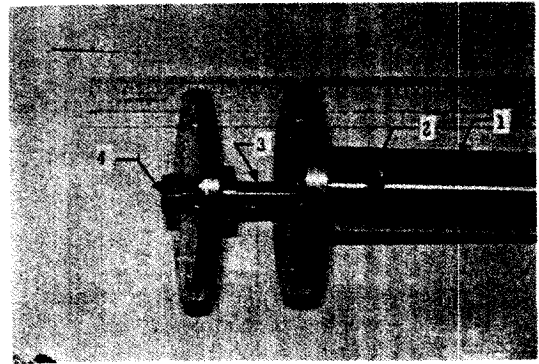


Fig. 2. Manufactured module configuration before assembly.

- 1. Module shell
- 2. Feed outlet
- 3. Permeate collecting tube
- 4. Permeate outlet

이 균일할 것과 양이 충분해야 하므로 시판 중인 미국의 Osmonics 사의 SEPA-92 막을 구입하여 사용하였다. SEPA 막은 cellulose acetate 로 만들어진 비대칭성 막으로 공경이 6Å 정도이며 염분의 제거에 우수하다고 알려진 막이다.

먼저 실제적인 나선형 모듈의 구조를 파악하기 위하여 미국의 Film-Tec 사의 BW 30-4021 막 모듈을 분해, 조사하였다. 투과수 집수관을 중심으로 막과 간격재 (spacer) 가 조밀하게 감겨있는 것을 풀어본 결과, 세장의 막이 지지재 (support) 를 사이에 두고 부착되어 있으며 집수관과의 접착은 지지재를 몇 겹 감은 후에 막을 접착하여 투과수의 흐름을 좋게 하고 있었다. 이러한 관찰 결과를 바탕으로 본 실험에서는 stainless steel 로 실험용 모듈을 제작하였다. 먼저 막의 부착을 용이하게 하기 위해 Fig.1 과 같이 한 장의 막을 사용하여 모듈을 만들었다. 투과수 집수관에는 일정한 간격으로 3개의 구멍을 뚫어 투과수가 모일 수 있게 했다. Fig.2 는 집수관과 바깥관을 연결하여 조립하기 전의 모습을 보인 것이고, Fig.3 은 조립된 모듈의 단면을 나타낸 것이다.

2-3. Test Cell

Fig.4 는 test cell 의 단면도이다. Test cell 은 크게 윗판 1과 아랫판 2로 구성되어 있으며, 윗판에 두 개의 홈이 파져 있는데 이 홈에 두 개의 고압용 O-ring 4를 끼워 판 사이의 누수를 방지하였다. 밑판은 윗판과 잘 맞도록 테두리 5를 가지고 있다. Feed solution 은 윗판의 입구 6으로 들어와 cell solution reservoir 7을

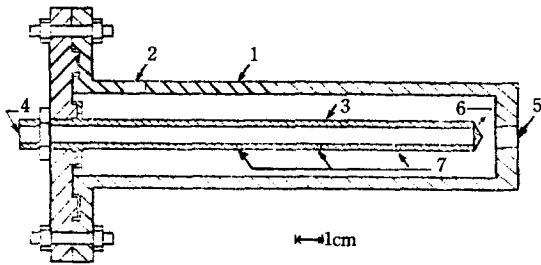


Fig. 3. Cross-sectional configuration of manufactured spiral-wound module.

- | | |
|-----------------------------|------------------------|
| 1. Module shell | 2. Feed outlet |
| 3. Permeate collecting tube | |
| 4. Permeate outlet | 5. Feed inlet |
| 6. Cone-type tip | 7. Permeate inlet hole |

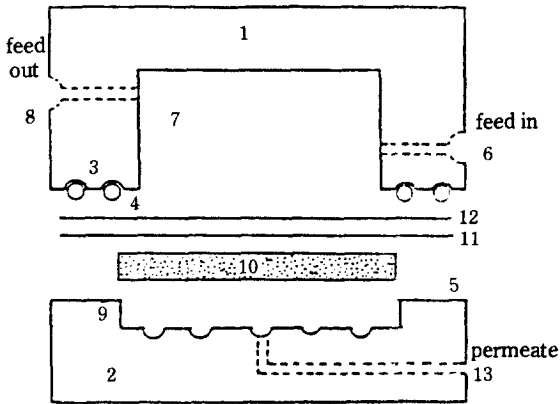


Fig. 4. Details of test cell.

- | | |
|----------------------------|---------------------|
| 1. Upper plate | 2. Lower plate |
| 3. Groove | |
| 4. High pressure O-ring | |
| 5. Flange | 6. Inlet |
| 7. Cell solution reservoir | |
| 8. Outlet | 9. Circular recess |
| 10. Porous plate | 11. Paper filter |
| 12. Membrane | 13. Permeate outlet |

통해 출구 8로 나가게 된다. 밀판의 들어간 부분 9에 다공성 stainless steel 판 10을 놓았다. 이 다공성 판 위에 paper filter 11을 놓고 최종적으로 paper filter 위에 막 12를 놓은 후 test cell을 frame에 고정시켰다. 여기서 filter paper는 다공성판으로 demineralized water의 전달을 용이하게 해준다. 윗판의 inlet으로 들어온 feed solution 중 일부는 압력에 의해 막을 통과하며 나머지는 outlet를 통하여 feed tank로 되돌아 간다. 이 때 막을 통과한 permeate는 paper filter와 다공성판을 통과한 뒤 다공성판 밀부분에 파인 방사선 홈을 통하여 중앙홈에 모이게 된다. 모인

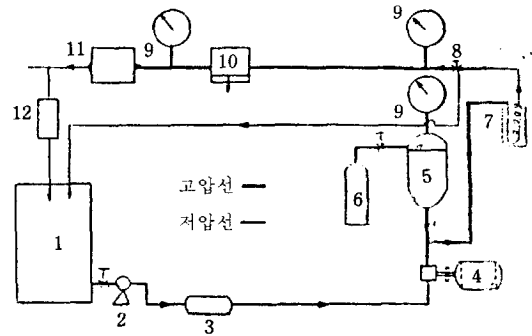


Fig. 5. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| 1. Feed tank | 2. Low pressure pump |
| 3. Prefilter | |
| 4. High pressure pump | 5. Dampener |
| 6. Nitrogen tank | 7. Heat exchanger |
| 8. Pressure-relief valve | 9. High pressure gauge |
| 10. Test cell or module | 11. Back pressure regulator |
| 12. Flowmeter | |

permeate는 permeate outlet 13을 통하여 밖으로 나오게 된다. 여기서 permeate가 투과되는 막의 유효 면적은 18.1 cm^2 이다.

2-4. 모듈 성능시험

본 실험에서 사용된 역삼투압 실험장치의 모식도는 Fig. 5와 같다. 공급수인 소금물은 공급수 tank로부터 펌프에 의해 particle 제거능력이 $1.2 \mu\text{m}$ 이상인 prefilter를 거쳐 1L 용기에 모이게 된다. 이 때에 1L 용기의 사용은 저압 펌프와 고압 펌프와의 토출량의 차이를 조절하기 위해 필요하다. Prefilter를 거친 공급수는 고압 펌프에 의해 계를 순환하게 되는데 그 순환 유량은 0.8 L/min 이다. 계를 순환하는 공급수의 총 부피는 40L인데 이 부피를 크게 함으로써 계로 들어오는 공급수의 농도를 늘 일정하게 유지시킬 수 있다. 모아진 투과수는 25°C 에서 농도 측정을 하게 되는데 이는 YSI Model 32 conductance meter와 YSI 3403 conductivity cell을 가지고 켜 후 NaCl 표준 용액으로부터 얻은 conductivity와 농도의 보정 곡선에서 환산하여 구했다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 압력변화

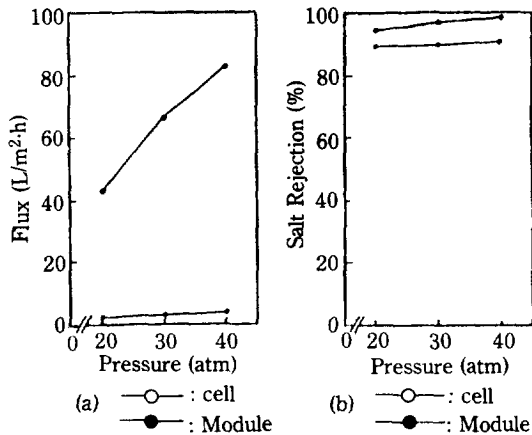


Fig. 6. Effect of applied pressure on NaCl flux and rejection; (a) cell test (600 ppm of feed concentration and 0.4 L/min of feed flow rate) and (b) module test (3,000 ppm of feed concentration and 0.74 L/min of feed flow rate).

Fig. 6(a), (b)는 NaCl 용액에 대한 투과율과 rejection의 압력변화를 cell과 모듈에 대해 각각 구한 것이다. 조업압력이 증가할수록 rejection은 좋아지고 투과율도 증가한다. Cell test의 경우가 모듈실험의 결과보다 rejection이 좋고 특히 투과율이 좋다. 이는 순수투과도에서도 볼 수 있는 결과인데 cell test 때는 압력이 막의 한 쪽면에서 작용하고 다른 면은 바로 대기로 연결되어 있어 투과수의 흐름에 대한 저항이 거의 없지만 모듈의 경우는 두 장의 막이 얇은 지지재를 사이에 두고 양면에서 압력을 받고 있어 투과수는 이 사이를 거쳐 흐르게 되며 응집관에도 구멍이 3개 뿐이어서 저항을 받으므로 같은 막이지만 투과율에서 차이를 나타내고 있다. 그리고 cell과 모듈의 순수투과도는 각각 2.11과 0.272(L/m²h)로 같은 막인데도 모듈의 값이 cell의 그것과 비교하여 약 13% 밖에 되지 않는다.

3-2. 유량변화

공급수의 유량을 변화시킨다는 것은 공급수의 선속도를 변화시켜 결국은 경계면에서의 농도를 변화시킨다는 것을 의미한다. Fig. 7(a)는 cell test 시 유량과 압력 변화에 따른 투과율의 변화를 나타낸 것이다. 유량이 증가할수록 투과율이 증가하는 것을 알 수 있고 그 증가율은 압력이 높을 때 더욱 크게 나타난다. 즉 압력이 높은 때는 투과량이 많아 막 표면에 용질의 농축이 심하게 일어나므로 이 때의 유량 증가가 상대적으로 농도

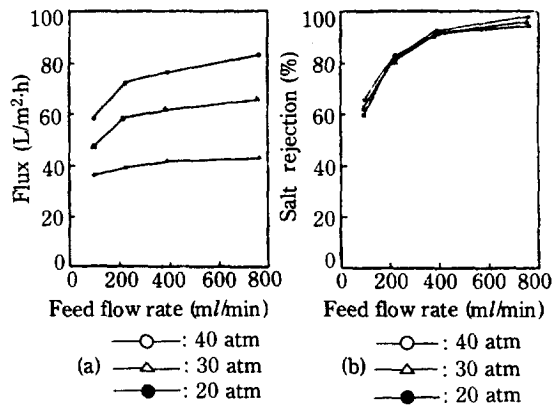


Fig. 7. Effect of applied pressure on flux and rejection at various feed flow rates; both (a) and (b) are cell tests with 800 ppm of feed concentration.

분극 현상을 없애주는 효과가 크게 나타나게 되기 때문이다. 그리고 유량이 적어짐에 따라 투과율이 급속히 감소하여 일정 유량 이상을 흘려보내는 것이 투과율을 좋게 하는 기본조건임을 알 수 있다. Fig. 7(b)는 cell test 시 유량과 압력변화에 따른 rejection의 변화를 나타낸 것이다. 유량이 0.4 L/min 이상일 때 rejection은 90% 이상이 된다. 우선 유량의 변화가 rejection에 미치는 영향은 투과율에 미치는 영향보다 더욱 심함을 알 수 있다. 즉, rejection이 좋은 막일지라도 막 표면에서의 선속도가 작아 농도 분극현상을 적절히 제거해주지 못하면 원래의 막 성능을 충분히 발휘할 수 없게 되는 것이다. 즉, 모듈의 설계가 이런 이유로 매우 중요하게 되는 것이다.

Fig. 8(a), (b)는 모듈에서 유량의 변화에 따른 투과율과 rejection의 변화를 나타낸 것이다. Cell 실험 때와 마찬가지로 유량이 증가하면 투과율과 rejection이 증가함을 알 수 있다. 모듈의 경우에는 내부 구조와 막을 packing 하는 방법에 따라 공급수의 흐름분포가 달라지고 이는 전체적으로 모듈의 성능도 좌우하게 된다.

3-3. 흐름분포 변화

실관형 인공신장기에서와 같이 원통형 관내에 중공사가 차 있고 그 중공사를 통하여 유체가 흐를 때 반경방향으로 유속의 분포가 균일하지 않다는 것이 수치모사와 실험에 의해 밝혀진 바 있다[3]. 즉 모듈의 중심부에서는 유속이 빠르며 외벽근처에서는 유속이 느리다는 것이다. 그 결과 평균유속으로 흐를 때보다 모듈 전

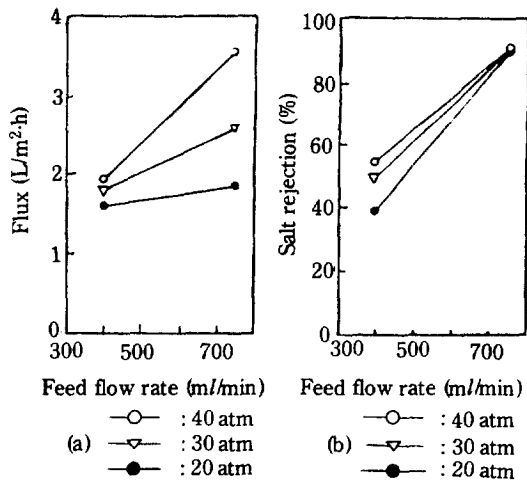


Fig. 8. Effect of feed flow rate on flux and rejection; both (a) and (b) are module tests with 3,000 ppm of feed concentration.

체의 효율은 나빠지게 된다. 공급수 입구부분의 구조는 이러한 흐름분포에 큰 영향을 미치므로 이의 설계가 중요하다. 중공사형의 경우 모듈의 중심부분에 cone-type의 흐름분산용 tip을 부착하여 효율을 높인 경우도 있다[4]. 나선형 역삼투 모듈도 이와 유사한 흐름 분포를 가질 것이 예상되며 이를 균일하게 하는 것이 전체의 모듈성능을 높이는 한 방법이 될 것이다. Fig. 9(a), (b)는 공급수가 들어오는 쪽의 응집관 끝에 꼭지각이 다른 cone-type의 흐름 분산용 tip을 부착했을 때 그 효과를 나타낸 것이다. 본 실험에서 만든 모듈의 경우엔 투과율과 rejection을 고려할 때 꼭지각이 30° 일 경우가 그 효과가 가장 좋게 나타났다. 모듈의 크기가 커지면 head space의 설계도 이와 같은 관점에서 매우 중요하게 될 것이다.

3-4. 지지재의 영향

지지재(support)는 막과 막 사이에 들어가는 것으로 일정한 공간을 유지하기 위한 것이다. 좋은 지지재의 조건은 우선 많은 압력을 받아 압착되어도 막에 손상을 주지 않을 정도의 치밀함과 막을 통과한 투과수가 흘러가는데 저항이 적도록 흐름방향으로 골이 나 있는 구조를 갖춘 것이다. SEPA-92 막은 TFC(Thin-Film Composite) 구조로 막의 안쪽면은 polystyrene microporous film으로 되어 있다. 모듈 제작시 막 사이에 지지재로 polystyrene 계통의 부직포를 넣어서 제작했으며 지지재를 넣지 않았을 경우에는 같은 조업조건에서 투과율이 1% 미만이었다. 지지재를 넣었을 경

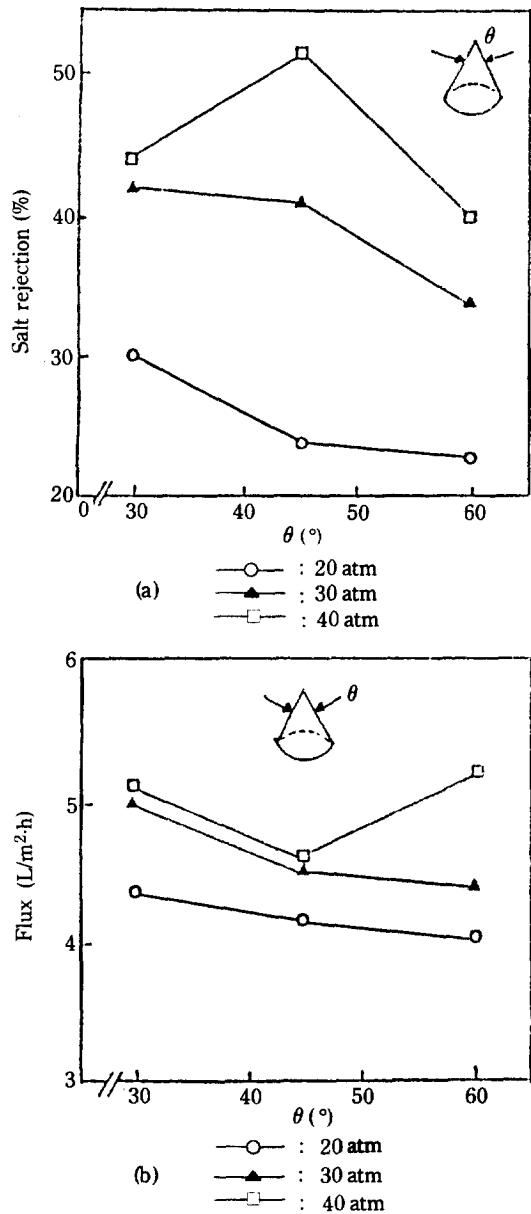


Fig. 9. Effect of cone-type tips on flux and rejection; both (a) and (b) are 800 ppm of feed concentration and 0.8 L/min of feed flow rate.

우에도 투과율이 cell 실험의 10% 정도인 것은 부직포가 지지재로서의 역할을 충분히 하지 못하고 있음을 암시하며, 이를 개선하는 것도 모듈의 성능 향상에 도움이 될 것이다. 즉 투과수가 흐르는 방향으로 지지재에 홈이 나 있는 구조가 유리할 것이다.

감 사

본 연구를 위하여 연구비를 지원해준 과학기술처에
감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Keller, P.R.: "Membrane Technology and Industrial Separation Techniques", Noyes Data Corp. (1976).
2. Liberti, L., Passino, R., Santory, M. and Boari, G.: *Desalination*, **55**, 503 (1985).
3. Park, J.K. and Chang, H.N.: *AIChE J.*, **32**, 1937 (1986).
4. Park, Y.S.: M.S. Thesis, KAIST, Seoul, Korea (1986).
1. Keller, P.R.: "Membrane Technology and Industrial