

## 해양심층수 담수화를 위한 유무기계 분리막 개발(1)

김현주·정동호·홍영기\*·송경현\*

한국해양연구원 해양개발시스템연구본부, \*배재대학교

### Development of Hybrid Membrane composed of Organic and Inorganic Polymers for the Desalination of Deep Ocean Water (I)

H.J. Kim, D.H. Jung, Y.K. Hong\* and K.H. Song\*

Ocean Development System Laboratory, KORDI, \*BaeJae University

**Key Word** : Deep Ocean Water (해양심층수), Desalination (담수화),  
Reverse Osmosis Membrane (역삼투막), Hybrid Type(복합형식)

#### Abstract

Desalination system of reverse osmosis(RO) membrane has been proven to be the most economical not only for the desalination of water containing salts, but also for the concentration of solute. RO membranes were traditionally made of inorganic polymers such as cellulose acetate(CA), Polyamide(PA). To retain more minerals in deep ocean water, a new hybrid membrane composed of tourmaline film as organic material onto inorganic layer of CA polymer in asymmetric structure was developed for RO membrane process. The performance tests were carried out in the permeability of pure water and the rejection of NaCl solution to evaluate the adaptability for DOW desalination. The results of these basic tests show possibility to apply the new hybrid RO membrane for the desalination with function control.

## 1. 서 론

최근, 인구 증가와 도시 및 공업지역 집중화로 물 부족과 수질악화가 심각해지고 있는 실정이다. 결국 우리나라도 '물 부족' 국가가 되고 말았고, 가뭄이면 수많은 국민이 물 부족으로 고통받거나 지역 분쟁을 겪고 있는 것으로 알려지고 있다. 따라서, 물 부족을 해결하는 일은 중요한 국가적 과제이며, 이를 위한 다양한 대책들이 연구되고 있다. 해수담수화는 그 중의 한 대안으로써 가능성이 큰 해양수자원화 기술분야이다.

한편, 세계적으로 생수가 급성장하고 있으며, 우리나라도 생수판매가 년 200만톤을 상회하여 시장규모가 약 2,500억원에 달하고 있다. 현재

일반적인 생수는 먹는샘물이며, 경도가 다양한 음용심층수가 식품첨가제를 섞은 혼합음료로 수입되고 있다. 외국에서 제조되고 있는 음용심층수는 다양한 방법으로 만들어지고 있으나 가장 필수적인 절차가 해양심층수의 담수화이다.

그러나, 현재 사용되고 있는 담수화장치는 일반적인 역삼투막을 사용하는 것이 주종이며, 후처리로서 수질조정을 하여 기능성 생수를 제조하고 있어 개선이 요구되고 있다.

수질조정이 가능한 역삼투막의 개발이 요청되고 있으며, 본 연구에서는 해양심층수의 기능성을 살리기 위한 신형식 역삼투막의 개발을 위한 기초연구를 실시하였다.

## 2. 해양심층수 담수화 분리막 구조

### 2.1 해수담수화 및 막분리기술

해양심층수는 청정한 해수이며, 이로부터 담수를 추출하는 것은 물 부족의 해소와 기능성 식수 개발을 위한 국가적 과제이다. 해수담수화는 전통적으로 증발법, 냉동법 등의 상변화법이 사용되어 왔으며, 최근 막분리법의 발전에 따라 역삼투법 및 전기투석법 등이 사용되고 있다. 한편, 해양심층수의 담수화는 저온성을 이용한 냉동법, 청정성을 이용한 역삼투법이 효과적인 것으로 판단되고 있다. 냉동법은 추가적인 처리가 요구되고 있는 반면 역삼투법 및 전기투석법은 분리막 기술 발전으로 저렴화 가능성과 대형화 용이성 등이 기대되고 있어 산업적 요구를 충족시킬 수 있을 것으로 예상되고 있다.

막분리법은 장치와 조작이 비교적 간단하면서도 특정 물질을 짧은 시간에 효율적으로 상변화 없이 분리할 수 있는 방법으로서 분리하려는 혼합물질의 특성, 분리막의 물리·화학적 성질, 구동에너지, 조작조건 등에 따라 분리방법과 명칭이 구분되어 사용되고 있다. 막분리법에는 전기투석법과 역삼투법 등이 있으며, 전해질차를 추진력으로 하여 분리하는 전기구동 여과공정법은 이온교환막을 사용하고 압력구동 여과공정법은 정밀여과법, 한외여과법, 역삼투법 등이 있다. 후자의 경우, 막의 구조 및 세공크기에 따라 용질과 용매를 분리하게 되므로 막의 세공보다 큰 용질은 투과되지 못하고 재순환되어 농축시키는데 응용되어지고 있다(W.S. Winston, 1992).

여러 가지 막분리법의 공정상 세공크기에 따른 적용범위는 [Fig. 1]과 같이 정리할 수 있다. 여과막의 용도를 보면 역삼투법은 해수담수화 및 한외여과막은 초순수 제조 등에 이미 실용화가 되고 있으며 이 밖에도 식품산업, 반도체 산업, 제지공업, 화학공업에 다양하게 이용이 되고 있다(M. Mulder, 1996).

particle size	atomic/ionic range	low molecular range	high molecular range	micro particle range	macro particle range
micrometer		0.001	0.01	0.1	1.0
nanometer		1.0	10	100	1000
molecular weight	100 200	1000	100,000 500,000		
solute	aqueous salt metal ion sugar	microsolutes	colloidal silica virus proteins		yeast cell bacteria
Membrane separation process	electrodialysis diffusion dialysis reverse osmosis	nanofiltration	ultrafiltration		microfiltration
	gas separation pervaporation dialysis				

[Fig. 1] Membrane separation process according to permeable particle size

### 2.2. 해양심층수용 역삼투막 기본구성

역삼투막은 기존의 셀룰로오스 아세테이트막보다 더 향상된 pH, 온도, 염소저항성을 갖는다. 역삼투막은 상변환 없이 수용액상태에서 유기, 무기물을 분리할 수 있는 능력을 갖고 있기 때문에 에너지 절약효과를 갖고 있어 분리공정을 설계하는데 용이하다. 여기서, 이상적인 역삼투막은 화학적인 저항성을 가지고 미생물의 공격에 저항을 하며, 분리성능과 역학적성질은 장시간의 조작 후에도 변하지 않아야 한다. 상용 역삼투막은 한가지 고분자로 이루어진 비대칭형이거나 얇은 필름형 복합구조이다.



[Fig. 2] Asymmetric structure of traditional RO Membrane

역삼투법에서 우수한 투과속도를 얻기 위해서 막의 두께를 줄여야 하며, Sourirajan 등(1985)은 상업용 셀룰로오스 아세테이트막을 열처리하여 비대칭형의 구조[Fig. 2]를 갖는 막을 제안한 바 있다. 이 막은 비대칭 구조이며, 0.1~0.2 $\mu\text{m}$  두께로 얇은 표면층이 막의 한쪽 표면에 존재하고 그 밖의 다른 부분은 다공성 스폰지 구조였다. 막을 통한 물질전달에 대한 주요 저항은 막의 두께와 비대칭형막의 활성층인 유효두께와 관련이 있는데, 보통 비대칭형막 유효두께는 0.1~0.2 $\mu\text{m}$  정도이고, 균질막 두께는 100~200 $\mu\text{m}$  정도이다. 따라서 비대칭형막의 경우 매우 높은 투과량을 갖게 된다.

### 3. 신형식 역삼투막 설계 및 제조

#### 3.1 신형식 역삼투 복합막의 사양

막분리법에 의한 해수담수화기술은 이온의 잔존을 조절이 가능할 수 있으므로 기능성 음용심층수의 제조에 유리할 수 있고, 일본에서도 해양심층수 담수화에 역삼투법을 채택하고 있다. 역삼투법에 의한 해수 담수화에서는 염배제율이 98% 이상의 막이 사용되는데 이러한 막은 모두 얇은 배제층을 지지하는 다공성 층에 의해 압력에도 견딜 수 있도록 구성되어 있다.

종래 역삼투법용 분리막의 재질은 셀룰로오스 아세테이트, 폴리아미드계, 폴리이미드계 및 셀룰로오스 아세테이트 복합막인 유기계 고분자막으로 대부분 주종을 이루고 있다. 그러나 목적하는 분리기능에 맞는 분리막 개발은 아직도 미흡한 상태이고 특히 해양심층수를 이용한 고품질의 청정 미네랄수를 제조하기 위한 적정 분리막 소재개발은 아직 미진한 실정이다.

해양심층수 담수화를 위한 신형식 역삼투막의 개발은 음용심층수의 기능화를 위해 유기계 고분자막(셀룰로오스계 고분자 또는 폴리아미드계 고분자)을 바탕으로 유기고분자막 형성시 무기계 고분자불질인 나노 크기의 토르마린 입자를 함

침하여 [Table 1]에 나타낸 것과 같은 신형식 역삼투막을 개발하고자 하였다. 이는 새로운 복합기능을 갖는 유·무기계 역삼투 복합막의 설계·제조기술을 정립하고자 한 것이다.

한편, 역삼투 복합막은 일반적으로 지지층 위에 염제거 효과가 큰 고분자박막을 형성시킨 것으로, 지지층막은 기계적 강도가 크고 내화학 약품성이 큰 polysulfone계 고분자가 주로 사용된다.

#### 3.2 신형식 분리막의 설계 및 제조

신형식 분리막의 제조에 있어서 분리막의 선택성과 투과성을 높이기 위해서는 무엇보다도 투과물질과 분리막의 상호 친화성을 높여주는 것이 중요하다. 따라서 신형식 역삼투 복합막은 활성 분리층에 용매와 친화적인 셀룰로오스계 고분자와 기능성 부여를 위한 무기계 고분자인 토르마린을 투여하여 구성하여 새로운 기능성을 갖는 유·무기계 고분자막으로 설계하였다.

여기서, 셀룰로오스계 고분자 물질로는 셀룰로오스 아세테이트와 카르복시 메틸 셀룰로오스를 사용하였고, 유기막 내부에 함침시킨 무기계 고분자는 나노크기 입자의 분체상을 갖는 토르마린을 사용하여 제조하였다. 이와 같이 제조된 신형식 분리막의 표면과 단면을 [Fig. 3]에 SEM 사진으로 나타내었다.

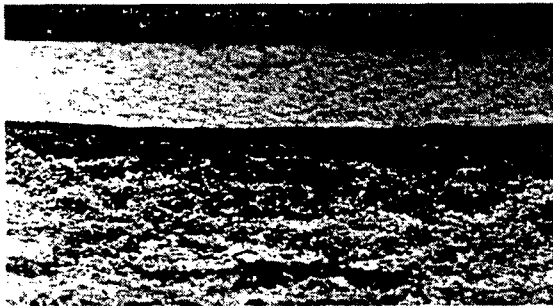
[Table 1] Specification of hybrid RO membrane

구 분		사 양
활성층	유기계	cellulose계 고분자막, polyamide계 고분자막
	무기계	나노크기입자의 토르마린
지지층 막		polysulfone계 고분자
보 강 재		나노실버 함유 폴리프로필렌 멜트블로윈 정밀어괴재
유효막면적		113cm <sup>2</sup>
투 과 율		5~25 Lm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup>
염 배 제 율		98%이상
사 용 압 력		10~60 kgf/cm <sup>2</sup>

역삼투막은 공경이 약  $0.01\mu\text{m}$ 내외이고, 세공이 거의 존재하지 않으므로 일반적으로 비공성막이라고 할 수 있다. 따라서 물질의 분리는 유기고분자가 미셀(micelle)을 형성하고 있는 미셀간의 간격을 통하여 투과가 행해지고 그 사이에 토르마린 입자가 존재하여 투과되는 물질을 선택적으로 활성 작용시켜 높은 투과성과 선택성을 갖도록 설계하였다.

무기계고분자인 토르마린은 영구적인 미약전류 발생에 의한 전기장형성, 음이온 발생 및 계면활성 작용이 있고,  $4\sim 14\mu\text{m}$ 의 파장인 원적외선 방사에 의한 효과 및 미네랄 용출효과가 있다.

이러한 고분자막은 유기막의 특성과 토르마린 특성이 고려된 물리·화학적 방법에 의한 침투수 담수화 효과와 건강수 생산에 매우 효과가 높고 또한 분리막 내에서의 새로운 역삼투 분리특성을 갖는 메카니즘이 기대된다.

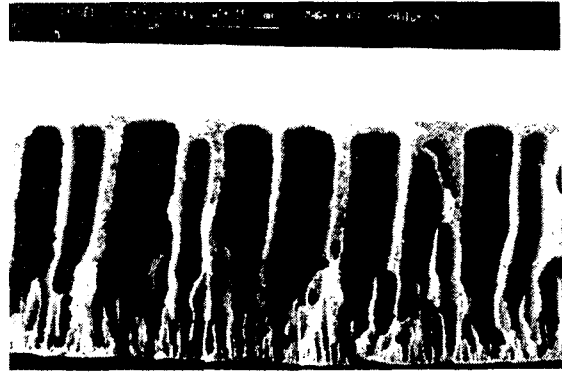


[Fig. 3] Photograph of the section of hybrid RO membrane

### 3.3 분리막 지지층의 설계 및 제조

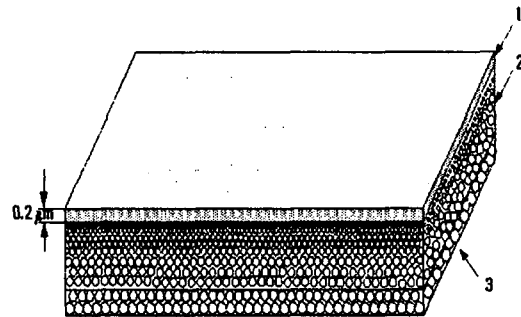
고효율 담수화를 위한 역삼투막은 손가락형 분리막을 지지층으로 하고, 스폰지형 분리막을 활성층으로 한 복합막의 형태가 높은 투과특성과 배제율을 갖는 적합한 분리막으로 사료된다. 해수 담수화용 복합막 제조를 위한 polysulfone계 고분자-용매-비용매의 조건에 따라 제조된 여러 구조의 SEM 사진을 [Fig. 4]에 나타내었다. 대부분 지지층은 sponge 형태 또는 finger 형태의 비대칭으로 구조화되어 있음을 확인할 수 있

다.



[Fig. 4] Support layer of hybrid membrane

복합 역삼투막은 나이프 캐스팅법에 의해 활성분리층의 두께를 균일하게 조절 가능하도록 형성시켜 투과효율을 향상시킬 수 있도록 구조화하였고, 열처리 장치에 의해 [Fig. 6]과 같은 구조 신형식 유·무기계 활성분리층을 갖는 역삼투 복합막을 제조하였다. 그 결과, finger형태 및 sponge형태로 구조화 되어 있음을 확인할 수 있었다.

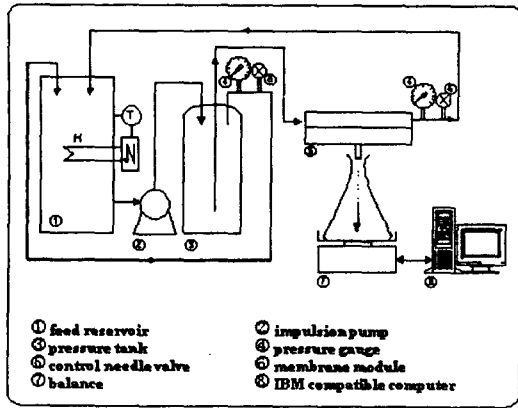


1: Active layer , 2: Support layer  
3: Fiber reinforcement with meltblown filter

[Fig. 5] Structural model of hybrid membrane

## 4. 해수담수화 성능평가 실험 및 분석

역삼투막 투과성능 실험은 [Fig. 8]에 나타난 장치에서 실시되었다. 막의 온도변화에 따른 성능 평가는  $20\sim 40^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 실시하였고 피분리액으로는  $2,000\text{ppm}$ 의 NaCl 수용액을 제조



[Fig. 8] Experimental apparatus for the permeability of RO membrane

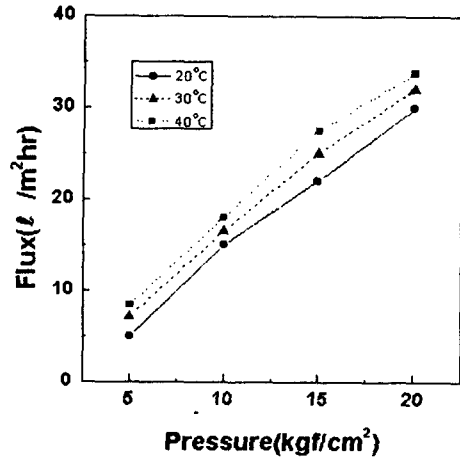
하여 사용하였으며 pH 6.8에서 구동압력 15kgf/cm<sup>2</sup>으로 운전하였다. 한편, 압력변화에 따른 성능평가는 5~20kgf/cm<sup>2</sup>의 범위에서 실시하였다.

### (1) 순수의 투과 특성

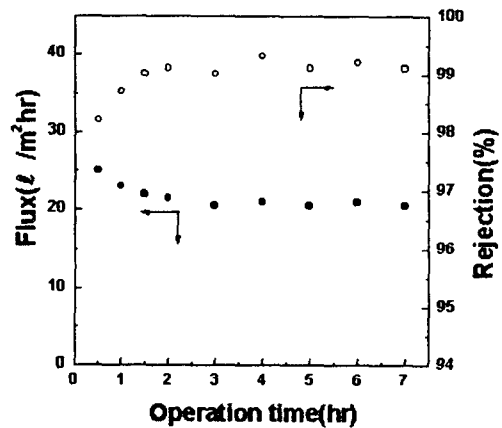
신형식 역삼투막의 순수투과도 특성을 온도와 투과압력의 변화에 따라 실험하여 [Fig. 9]에 나타내었다. 그림에서 일정한 온도하에서 투과압력을 증가시키면 압력과 순수투과도 간에 선형적인 증가관계가 나타났으며 또한 온도가 증가함에 따라 순수의 투과도로 증가함을 알 수 있다.

### (2) NaCl 수용액의 투과 특성

신형식 역삼투막의 담수화 적용성을 검토하기 위하여 NaCl 2,000ppm의 수용액에 대한 선능평가 실험을 실시하여 [Fig. 10]과 같은 결과를 얻었다. 실험은 공급액 온도 30℃와 투과압력 15kgf/cm<sup>2</sup>에서 분리시간에 따른 투과유속 및 배제율을 대상으로 한 것이며, 그림으로 부터 분리시간이 증가함에 따라 투과유속은 초기에 점차 감소하다가 일정시간 후에는 안정된 값에 도달하여 일정한 값을 나타냄을 알 수 있다.



[Fig. 9] Permeability of RO membrane against pure water



[Fig. 10] Rejection ratio for NaCl solution

## 5. 결론

물 부족을 완화하고, 기능성 식수의 제조를 통한 해양 신산업 창출을 위한 해양심층수의 담수화 기술을 단계적으로 개발하고 있다. 이를 위해서는 해양심층수의 청정성과 저온성을 활용한 담수화기법이 적절하며, 청정성을 이용하기 위한 역삼투법 적용을 위하여 신형식 역삼투막을 개발하고자 하였다.

신형식 역삼투막은 유무기계 복합막으로 담수화 및 기능화에 유용할 것으로 기대되며, 설계 검토를 통해 신형식 복합 역삼투막을 제조하여 성능을 실험하였다.

그 결과, 순수 투과도 및 NaCl 수용액에 대한 배제율은 양호한 결과를 얻었다. 향후, 해양심층수에 대한 담수화 성능 및 이온조절 기능을 평가하여 실용화를 도모할 수 있도록 진행될 예정이다.

## 사 사

본 연구는 해양수산부가 시행하고 있는 “해양 심층수의 다목적 개발(3)” 연구결과의 일부이다.

## 참고문헌

- [1] 김현주 등 (2000): 동해 심층수의 다목적 개발 기획연구. 해양수산부, p.77.
- [2] 김현주 등 (2001): 해양 심층수의 다목적 개발(1). 해양수산부, p.243.
- [3] 김현주 등 (2001): 해양 심층수의 다목적 개발(2). 해양수산부, p.454.
- [4] 김현주 (2000): 동해 심층수의 특성 및 취수 기술. 해양수산부, 제1회 동해 심층수개발 이용심포지움 요지집, 19~26.
- [5] 김현주, 김정훈(2001): 해양심층수의 담수화에 대한 적용성 평가, 제2회동해심층수개발및 이용심포지움요지집, 52-54.
- [6] 문덕수, 정동호, 김현주, 신필권(2004): 역삼투압 원리를 이용한 해수담수화 장치의 성능 평가, 한국해양환경공학회 04년춘계논문집, 167-172.
- [7] 中川光司 等 (2000): 海洋深層水材料にした清涼飲料とドリンク齊の開発, 海洋 22號, 95-100.