



압력지연삼투 (PRO) 공정에서 유도용액에서의 압력이 유기물 파울링에 미치는 영향

Effect of Hydraulic Pressure on Organic Fouling in Pressure Retarded Osmosis (PRO) Process

서동우·윤홍식·윤제용*
Dongwoo Suh·Hongsik Yoon·Jeyong Yoon*

서울대학교 공과대학 화학생명공학부 에너지환경화학융합기술
World Class University (WCU) Program of Chemical Convergence for Energy & Environment (C2E2), School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, Institute of Chemical Processes (ICP), Daehak-dong, Hwanak-gu, Seoul 151-742, Republic of Korea

ABSTRACT

Pressure retarded osmosis (PRO) process is one of membrane processes for harvesting renewable energy by using salinity difference between feed and draw solutions. Power is generated by permeation flux multiplied by hydraulic pressure in draw side. Membrane fouling phenomena in PRO process is presumed to be less severe, but it is inevitable. Membrane fouling in PRO process decreases water permeation through membrane, resulting in significant power production decline. This study intended to investigate the effect of hydraulic pressure in PRO process on alginate induced organic fouling as high and low hydraulic pressures (6.5 bar and 12 bar) were applied for 24 h under the same initial water flux. In addition, organic fouling in draw side from the presence of foulant (sodium alginate) in draw solution was examined. As major results, hydraulic pressure was found to be not a significant factor affecting in PRO organic fouling as long as the same initial water flux is maintained, indicating that operating PRO process with high hydraulic pressure for efficient energy harvesting will not cause severe organic fouling. In addition, flux decline was negligible from the presence of organic foulant in draw side.

Key words: Pressure retarded osmosis, Hydraulic pressure, Organic fouling, Renewable energy

주제어: 압력지연삼투, 가압, 유기물 파울링, 신재생에너지

1. 서 론

압력지연삼투(PRO) 공정은 삼투압을 이용하여 에너지를 생산하는 공정이다. 낮은 농도의 원수(feed) 용액이 반투막을 통하여 높은 농도의 유도(draw) 용액으로 이동할때에, 유도용액 쪽에 높은 압력 가하여 터빈을 돌려 에너지를 생산한다(Loeb, 1976). 최근에는 PRO

공정이 에너지 생산만의 목적이 아니라, 다양한 수처리 및 담수화 공정에 통합적으로 결합하여 전체 에너지 사용감소를 위한 연구가 진행되고 있다(Achilli et al. 2014, Lin et al. 2014, Prante et al. 2014, Kim et al. 2013). PRO공정도 막을 이용한 여타 수처리 공정에서와 같이 막오염(membrane fouling)현상이 일어난다(Fritzmann et al. 2007, Baker and Dudley 1998). 이러한 막오염 현상은 공정에서 투과수량 감소, 에너지 과다 사용, 처리비용의 증가를 초래한다(Li and Elimelech

Received 05 December 2014; Revised 13 February 2015; Accepted 15 February 2015

*Corresponding author: Jeyong Yoon(E-mail: jeyong@snu.ac.kr)

pp. 1-9
pp. 11-21
pp. 23-31
pp. 33-38
pp. 39-46
pp. 47-55
pp. 57-63
pp. 65-75
pp. 77-88
pp. 89-96
pp. 97-106
pp. 107-122
pp. 123-131
pp. 133-138

2004, Zularisam et al. 2006, Fan et al. 2001, Meng et al. 2009, Hong and Elimelech 1997).

PRO공정에서 막오염 발생의 중요성에도 불구하고, 기존 막오염 연구의 대부분은 PRO공정의 특성인 유도용액에 압력을 가하지 않은 조건에서(PRO mode 조건) 연구가 진행되었다(She et al. 2012, Mi and Elimelech 2008, Parida and Ng 2013, Thelin et al. 2013). Thelin 그룹은 막 재질 특성(zeta potential, contact angle 등)에 따라 자연유기물질(Natural organic matter)에 의한 PRO공정에서 막오염 현상이 다르게 나타난다고 보고하였으며, 폴리아미드계열막이 셀룰로오스아세테이트 재질막과 비교하여 막오염 현상이 더 심하다고 보고하였다. Mi는 PRO공정이 유사한 원리를 갖는 공정인 FO공정보다 더 높은 초기투과수량으로 인하여 유기물 파울링에 취약할 수 있다고 지적하였다. 유도용액 쪽에 가압 조건에서 진행된 최근의 PRO공정에서 막오염 연구(She et al. 2013, Zhang et al. 2014)를 보면, She그룹은 유도용액 종류, 유기 오염물질 종류, 그리고 유도용액에서 가한 압력세기에 따라 PRO공정에서 나타날 수 있는 유기물 파울링에 대한 영향이 다르다고 보고하였다. 그러나, 이러한 선행 연구에서는 초기 투과수량이 파울링에 미치는 영향을 배제한 채 진행한 연구라서 제한적이다.

본 연구는, 유도용액 쪽에서 가압이 존재하는 경우 PRO공정에서 원수용액에 존재하는 유기물질에 의한 파울링이 미치는 영향을 투과수량의 변화를 통하여 조사하였다. 실험실 규모의 PRO공정에서 높고 낮은 두가지 압력(6.5 bar 와 12 bar)을 가하여 진행하였고, 초기투과수량이 PRO공정 파울링에 미치는 영향을 배제하기 위해 유도용액의 염농도를 변화시켜 초기투과수량을 동일하게 유지하였다. 또한, 가압 조건에서 유도용액 쪽의 유기 오염물질의 존재에 의한 파울링 영향도 조사하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험 재료

PRO막으로는 상용 셀룰로오스 아세테이트막(HTI, Albany, OR)을 사용하였다. 막은 실험 전에 3차중류수에 담귀 4°C 냉장고에 보관하였다. 모든 시약은 ACS 급 시약을 사용하여 제조하였다. 10 mM 염화나트륨

과 1 mM 염화칼슘 (Aldrich, St. Louis, MO)으로 원수용액을 제조하였고, 1 M 또는 1.8 M 염화나트륨과 1 mM 염화칼슘으로 유도용액을 제조하였다. 유기오염물질로는 sodium alginate (Aldrich, St. Louis, MO)를 사용하였으며, 10 g/L sodium alginate 용액을 만들어 냉장고에 보관한 후 실험 전에 200 mg/L로 희석하여 사용하였다.

2.2 PRO 공정

Fig. 1과 같이 실험실 규모의 PRO(압력지연삼투 공정)를 설치하였다. 원수용액과 유도용액은 멤브레인 셀을 통하여 순환되고, 셀에 장착할수있는 막의 최대면적은 2.5 x 7.5 cm², 두께는 0.1 cm이다. 가압이 필요한 유도용액쪽에는 고압펌프를 설치하였고, 물 순환을 위해 원수용액 쪽에는 기어펌프를 설치하였다. 항온조를 이용하여 25±1°C로 용액 온도를 조절하였다. 유도용액과 원수용액의 유속은 각각 8 cm/s로 맞추었고, 용액 투과수량은 원수용액의 무게를 1분단위로 측정하여 계산하였다.

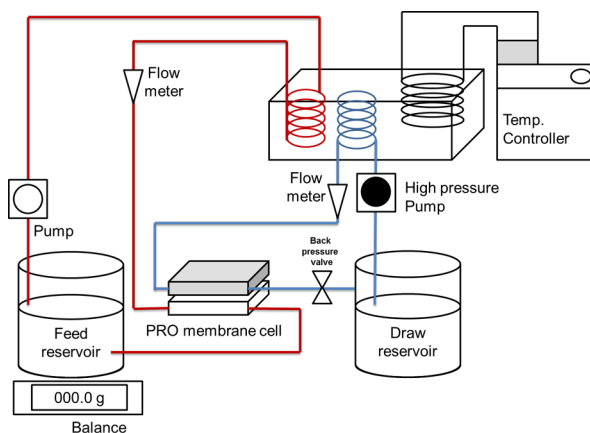


Fig. 1. Flow Diagram of lab-scale PRO process. Effective membrane area was 2.5 x 7.5 cm² with 0.1 cm of height. Solution temperatures were adjusted as 25°C and cross-flow velocity for both solutions were 8 cm/s. Both solution reservoirs can contain 10L of solution.

2.3 PRO공정에서 파울링 실험

PRO공정에서 파울링의 영향을 조사하기 위한 실험 순서는 다음과 같다. 먼저, 멤브레인을 PRO공정 셀에 장착하고 용액 온도, 유속, 유도용액쪽의 압력을 고정하여 안정화를 시킨 후에 초기투과수량을 측정하고



sodium alginate를 실험조건에 따라 원수용액 혹은 유도용액에 주입하고 24시간동안 공정을 운영하였다. 파울링의 영향은 동일한 실험 조건에서 sodium alginate를 넣지 않은 컨트롤 실험과 비교하여 컨트롤 대비 투과수량감소율로 파울링 영향을 보았다. 가압 조건으로는 유도용액쪽에 각각 6.5 bar와 12 bar를 가하였다. 재현성을 확인하기 위해 모든 실험은 세차례 수행하였고 평균값과 표준편차를 보고하였다.

2.4 막표면 퇴적물질 분석

PRO공정 파울링 실험 후에, 막을 분리막에서 꺼내어 SEM (Scanning Electron Microscope, JSM-6700F, JEOL, Korea) 이미지로 유기물질 퇴적 여부를 관찰하였다. 또, 막 접촉각을 sessile drop 방법으로 측정하였다(DSA 100, KRUSS, Hamburg, Germany). SEM 이미지 관찰과 막 접촉각 측정을 위해 막을 37°C에서 3시간 건조시켰다. 막 접촉각은 증류수 물방울을 떨어트리고 15초동안 600 프레임씩 찍어 200에서 400 프레임 구간의 접촉각 평균으로 접촉각을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Effect of hydraulic pressure in PRO organic fouling

Fig. 2. (a)와 (b)는 원수용액에 유기오염물질이 존재하는 조건에서 유도용액 쪽에 서로 다른 두 가압 조건(6.5 bar 와 12 bar) 에서 시간에 따른 초기 투과수량 대비 투과수량 감소율을 나타낸 결과이다. 6.5 bar 와

12 bar 에서 초기투과수량은 각각 18.9 LMH 와 14.1 LMH이다. Fig. 2 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 시간에 따른 투과수량의 분명한 차이를 볼 수 있는데, 초기투과 수량이 상대적으로 높은 6.5 bar 조건에서 24시간 동안 기준선 대비 27%투과수량 감소율을 보인 반면, 12 bar 조건에서는 19%정도로 나타났다. 이는 초기투과 수량이 상대적으로 많은 6.5 bar 조건에서 빠른 물의 이동으로 sodium alginate 퇴적이 더 많이 이루어진 것 때문으로 생각되며, 단순히 가압 세기로 인한 영향이라고 보기에는 한계가 있다.

한편 Fig. 2. (c)는 유도용액 농도를 바꾸어 12 bar 가압 조건에서 초기투과수량이 18.9 LMH가 되도록 조정된 후 유기물질에 의한 투과수량 감소율을 나타낸다. Fig. 2. (c)의 결과에서 볼 수 있듯이 12 bar 조건에서 24시간동안 기준선 대비 약 27%의 투과수량 감소로 Fig. 2. (a)와 (c)의 파울링 영향은 비슷하였다. 이러한 결과는 유도용액 쪽에 가압이 PRO공정 유기물 파울링에 미치는 영향이 미비하다는 것을 보여준다. Fig. 2. (a)와 (c)의 투과수량감소에 유사성은 엑셀에서 독립표본 T-test를 통하여 두 실험 조건에서 시간에 따른 투과수량 감소율의 유사성을 확인하였다($p=0.119>0.05$). 이 때에 두 집단은 Fig. 2. (a)와 (c)의 시간에 따른 투과수량 감소율이며, p값에 의하여 귀무가설을 기각할 수 없으므로 두 집단은 유사하다는 귀무가설을 채택하였다.

파울링 영향으로 인하여 낮아지는 전력밀도는 다음과 같이 계산하였다.

$$W = J_W \times \Delta P \quad (1)$$

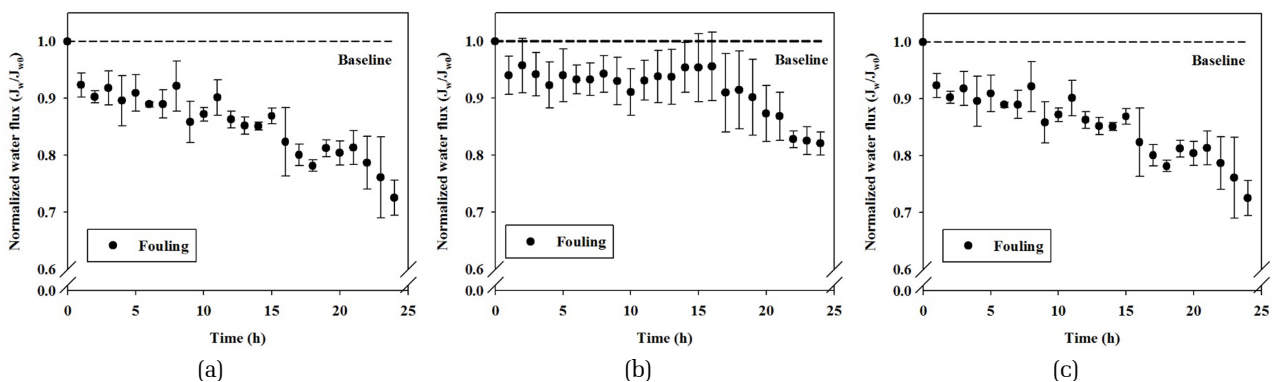


Fig. 2. Normalized water flux vs. time in PRO organic fouling experiments; (a) hydraulic pressure of 6.5 bar (b) hydraulic pressure of 12 bar and (c) hydraulic pressure of 12 bar with adjusted initial water flux. In each experiment, initial water flux was 18.9, 14.1 and 18.9 LMH, respectively.

이 식에서 W 는 막의 면적당 출력되는 에너지의 량 (W/m^2)을 나타내고, J_w 는 투과수량(m/s), 그리고 ΔP 는 유도용액 쪽에서 가한 압력의 세기(bar)이다. 파울링이 되지 않은 상태에서 전력밀도는 각각 3.408, 4.693, 6.292 W/m^2 이었으나, 파울링 실험 후에 감소한 투과수량으로 인하여 전력밀도는 각각 27, 19, 27% 감소하였다. 전력밀도 감소는 식(1)과 같이 투과수량 감소율과 비례한다. 이러한 전력밀도 감소는 파울링이 PRO공정에서 전력밀도 생산에 큰 영향을 미치는 것으로 나타나며, 낮은 전력밀도 생산은 향후 플랜트 공정에서 공정 효율을 감소시킬것이기 때문에, 파울링 제어 혹은 전처리 공정의 연구가 필요할 것으로 생각된다.

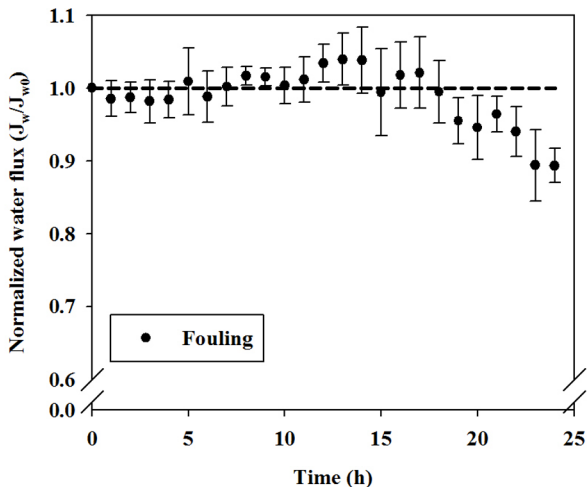


Fig. 3. Normalized water flux vs. time in the presence of model foulant in draw solution. Hydraulic pressure of 12 bar was applied and initial water flux was 14.1 LMH.

3.2 Active layer (draw side) fouling in the presence of organic foulant in draw solution

Fig. 3은 PRO공정에서 유도용액에 유기오염물질 (sodium alginate)가 존재하는 경우 24시간 동안 투과수량 변화를 나타낸다. Fig. 3에서 보듯이 유도용액에 높은 압력(12 bar)를 가했음에도 불구하고 투과수량 감소 비율은 기준선과 비교했을 때 약 8%의 투과수량 감소율을 보였다. 이는 동일조건에서의 원수용액에 유기오염물질이 있는 Fig. 2. (b)결과와 비교하였을 때 약 11%이상의 낮은 투과수량 감소율을 보인다. 이와 같은 결과는 PRO공정에서는 높은 압력이 유도용액 쪽에서 가해져도, 원수와 유도용액 사이에서 일어나는 삼투압보다 높지 않음으로, 오염물질의 퇴적이 일어나지 않는 것으로 해석된다. 이 결과는 원수용액에서 유도용액 쪽의 가압조건이 유도용액의 흐름을 변경시킬 정도의 가압이 아닌 한, 가압이 유도용액쪽의 오염물질이 PRO공정 파울링에 미치는 영향은 미비하다는 것을 보여준다.

3.3 Foulant deposition analysis

Fig. 4 (a), (b), (c)는 원수용액의 유기오염물질 존재가 PRO 파울링에 미치는 영향을 본 실험후에 막 표면의 SEM 이미지와 파울링 실험후의 막 접촉각 변화를 나타낸다. SEM이미지에서 볼 수 있듯이, 파울링 실험후에 막 표면에 sodium alginate 퇴적을 명확하게 확인할 수 있었다. 또한, 막 접촉각은 74.7° 에서 45.1° 로 감소하였다. 이는 원수용액에 존재하는 친수성을 지닌 sodium alginate가 막 표면위에 퇴적하여 접촉각 또한 줄어든 것으로 생각된다. 비록, 친수성이 높은 막이

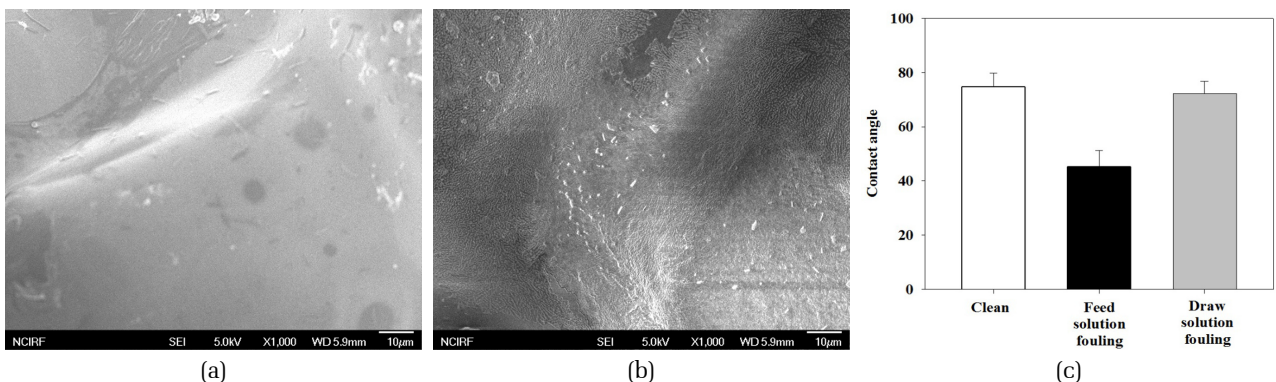


Fig. 4. SEM images of (a) HTI-CTA virgin membrane (support layer, top view), (b) HTI-CTA membrane after fouling experiment (support layer, top view), and (c) contact angle analysis of clean membrane and fouled membranes.



삼투압을 이용한 막 공정에서 더 높은 투과수량을 보인다는 연구결과는 많이 보고되어 있지만(Zhao et al. 2012, McCutcheon and Elimelech 2008, Lay et al. 2010), sodium alginate가 막의 기공을 막기 때문에 막의 친수성이 높아져도 막의 투과수량은 감소하는 현상을 보이는 것으로 나타났다. 반면에, 유도용액에서의 파울링 현상 후에 진행한 SEM 이미지에서는 유기물의 퇴적을 찾아볼 수 없었다. 또한, 막의 접촉각에 대한 비교가 표준편차내에서의 변화만 보여 유도용액에서의 파울링이 막 표면에 미치는 영향은 미미한 것으로 나타났다

4. 결 론

본 연구는 PRO공정에서 유도용액 쪽의 가압이 존재하는 경우에 원수용액에 존재하는 유기물이 파울링에 미치는 영향을 투과수량의 차이를 통하여 조사하였다. 중요 결과로는 유도용액의 가압조건의 차이가 초기투과수량이 유사한 조건에서는 파울링 영향은 미미한 것으로 나타났다. 또한, 가압이 주어지는 유도용액에 유기물질이 존재하는 경우, 파울링에 대한 영향도 낮은 것으로 나타났다. 이 연구를 통하여 PRO공정에서 가장 중요한 인자인 유도용액쪽의 가압이 실제 공정에서 유기물 파울링에 어떠한 영향을 줄 것인지 알 수 있었다. 본 연구의 결과를 토대로, 파울링을 고려한 PRO공정 설계에서 유도용액의 압력 세기보다 이로 인해 변하는 투과수량을 고려하여 파울링 인자를 고려한 공정 설계가 필요할 것으로 예상된다.

사 사

본 연구는 국토교통부 플랜트연구개발사업의 연구비지원(과제번호 13IFIP-B065893-01)에 의해 수행되었습니다.

References

Loeb, S. (1976) Production of energy from concentrated brines by pressure retarded osmosis. I. Preliminary technical and economic correlations. *J.MEMBR.SCI.* 1(1), 49-63.

Achilli, A., Prante, J.L., Hancock, N.T., Maxwell, E.B. and Childress, A.E. (2014) Experimental Results from RO-PRO: A Next Generation System for Low-Energy

Desalination. *Environmental Science & Technology* 48(11), 6437-6443.

Lin, S., Yip, N.Y., Cath, T.Y., Osuji, C.O. and Elimelech, M. (2014) Hybrid pressure retarded osmosis-membrane distillation system for power generation from low-grade heat: Thermodynamic analysis and energy efficiency. *Environmental Science and Technology* 48(9), 5306-5313.

Prante, J.L., Ruskowitz, J.A., Childress, A.E. and Achilli, A. (2014) RO-PRO desalination: An integrated low-energy approach to seawater desalination. *Applied Energy* 120, 104-114.

Kim, J., Park, M., Snyder, S.A. and Kim, J.H. (2013) Reverse osmosis (RO) and pressure retarded osmosis (PRO) hybrid processes: Model-based scenario study. *Desalination* 322, 121-130.

Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T. and Melin, T. (2007) State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination* 216(1-3), 1-76.

Baker, J.S. and Dudley, L.Y. (1998) Biofouling in membrane systems - a review. *Desalination* 118(1-3), 81-90.

Li, Q. and Elimelech, M. (2004) Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: Measurements and mechanisms. *Environmental Science and Technology* 38(17), 4683-4693.

Zularisam, A.W., Ismail, A.F. and Salim, R. (2006) Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review. *Desalination* 194(1-3), 211-231.

Fan, L., Harris, J.L., Roddick, F.A. and Booker, N.A. (2001) Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes. *Water Research* 35(18), 4455-4463.

Meng, F., Chae, S.-R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.-S. and Yang, F. (2009) Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research* 43(6), 1489-1512.

Hong, S. and Elimelech, M. (1997) Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 132(2), 159-181.

She, Q., Jin, X., Li, Q. and Tang, C.Y. (2012) Relating reverse and forward solute diffusion to membrane fouling in osmotically driven membrane processes. *Water Research* 46(7), 2478-2486.

Mi, B. and Elimelech, M. (2008) Chemical and physical aspects of organic fouling of forward osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 320(1-2), 292-302.

Parida, V. and Ng, H.Y. (2013) Forward osmosis organic fouling: Effects of organic loading, calcium and membrane

- orientation. *Desalination* 312, 88-98.
- Thelin, W.R., Sivertsen, E., Holt, T. and Brekke, G. (2013) Natural organic matter fouling in pressure retarded osmosis. *Journal of Membrane Science* 438, 46-56.
- She, Q., Hou, D., Liu, J., Tan, K.H. and Tang, C.Y. (2013) Effect of feed spacer induced membrane deformation on the performance of pressure retarded osmosis (PRO): Implications for PRO process operation. *Journal of Membrane Science* 445, 170-182.
- Zhang, M., Hou, D., She, Q. and Tang, C.Y. (2014) Gypsum scaling in pressure retarded osmosis: Experiments, mechanisms and implications. *Water Research* 48(0), 387-395.
- Zhao, S., Zou, L., Tang, C.Y. and Mulcahy, D. (2012) Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges. *Journal of Membrane Science* 396, 1-21.
- McCutcheon, J.R. and Elimelech, M. (2008) Influence of membrane support layer hydrophobicity on water flux in osmotically driven membrane processes. *Journal of Membrane Science* 318(1-2), 458-466.
- Lay, W.C.L., Chong, T.H., Tang, C.Y., Fane, A.G., Zhang, J. and Liu, Y. (2010) Fouling propensity of forward osmosis: Investigation of the slower flux decline phenomenon, pp. 927-936.