



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

통계기법과 비가압식
정삼투/압력지연삼투(FO/PRO)
실험을 통한 막 성능인자 평가 방법

2017년 2월 24일

부경대학교 대학원

토 목 공 학 과

이 준 서

공학석사 학위논문

통계기법과 비가압식
정삼투/압력지연삼투(FO/PRO)
실험을 통한 막 성능인자 평가 방법

지도교수 김 수 한

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2017년 2월 24일

부경대학교 대학원

토 목 공 학 과

이 준 서

이준서의 공학석사 학위논문을
인준함.

2017년 2월 24일



주	심	공학박사	이 종 섭 (인)
위	원	공학박사	서 용 철 (인)
위	원	공학박사	김 수 한 (인)

목 차

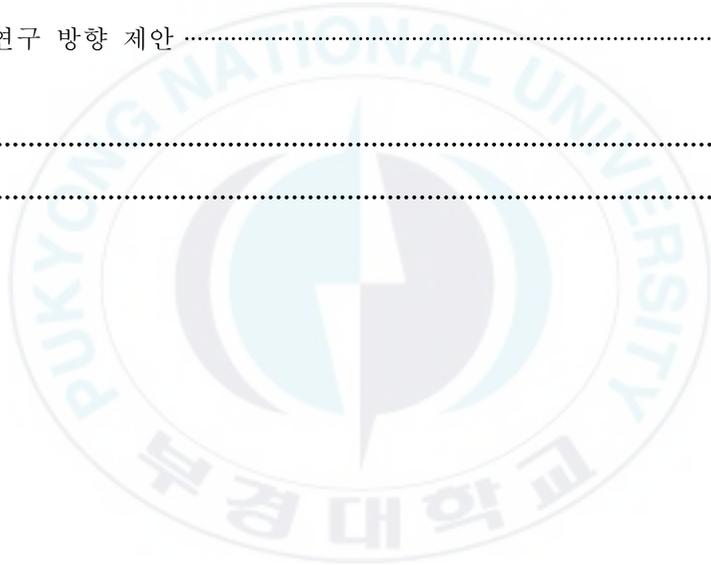
List of tables	v
List of Figures	vi
Nomenclature	ix
Abstract	xi
1. 서론	1
1.1. 연구 배경	1
1.2. 연구의 기본 가설 설정	2
1.3. 연구 내용	3
2. 문헌연구	4
2.1. 삼투압(osmotic pressure) 이론	4
2.2. 삼투압 응용 공정	5
2.3. 정삼투(forward osmosis; FO)	6
2.3.1. FO 공정 원리	7
2.3.2. FO membrane	8
2.4. 압력지연삼투(pressure retarded osmosis; PRO)	10
2.4.1. PRO 공정 원리	11
2.4.2. PRO membrane	12
2.4.3. 전력밀도	13
2.5. 막 성능인자	14
2.6. 농도분극현상(concentration polarization; CP)	15
2.7. 통계 이론	16

목 차(계속)

2.7.1. 평균(mean value).....	16
2.7.2. 표준편차(standard deviation; STD).....	17
2.7.2. 평균 제곱근 오차(root mean square error; RMSE).....	19
3. 재료 및 방법.....	20
3.1. RO 실험.....	20
3.2. FO 실험.....	21
3.3. 기존의 막 성능인자 도출 방법.....	23
3.3.1. 수투과도 및 염투과도.....	23
3.3.2. 염 확산 저항성(FO system의 농도분극모델).....	25
3.4. 실험 데이터 수집.....	28
3.5. PRO system의 농도분극모델.....	29
3.6. FO막의 성능인자 결정 방법.....	33
3.7. PRO막의 성능인자 결정 방법.....	34
3.8. 막 성능인자 신뢰도 분석 방법.....	36
4. 연구 결과.....	37
4.1. FO막 성능인자.....	37
4.1.1. FO막 성능인자의 결정.....	37
4.1.2. FO막 성능인자를 이용한 실험값 예측.....	39
4.1.3. 문헌 데이터를 활용한 FO막 성능인자의 추가 분석.....	44
4.1.4. FO막 성능인자의 신뢰도 분석.....	47
4.2. PRO막 성능인자.....	49
4.2.1 PRO막 성능인자의 결정.....	49

목 차(계속)

4.2.2 PRO막 성능인자를 이용한 실험값 예측.....	50
4.2.3 PRO막 성능인자를 신뢰도 분석.....	53
5. 결론	58
5.1 연구 결과 요약 및 결론	58
5.2 향후 연구 방향 제안	59
참고문헌.....	61
감사의글.....	67



List of Tables

Table 1. The estimated FO membrane characteristics by the “FO method” and the “RO-FO method” with model prediction errors for J_w and J_s using the experimental data obtained from literatures [24, 29, 30–37] and this study	46
Table 2. The PRO membrane characteristics from the selected literatures [38–41]	53
Table 3. The estimated PRO membrane parameters by conventional method(“RO-FO method”) and the “PRO method” with model prediction errors for J_s/J_w and power density(W)	54

List of Figures

Fig. 1. The different classifications of osmotic pressure: (A) osmotic equilibrium; (B) FO ($\Delta P=0$); (C) RO ($\Delta P>\Delta\pi$), (D) PRO ($\Delta P<\Delta\pi$)	6
Fig. 2. Layout of the two forward osmosis process for water desalination: (a) direct and (b) indirect [9]	7
Fig. 3. Comparison of (a) FO water flux and (b) salt rejection between TFC-FO membranes and commercial membranes: HTI-CTA (FO membrane), TFC-RO (RO membrane), and TFC-RO membrane after removal of the PET nonwoven fabric (“No PET”). The number of samples, n, used to obtain average and standard deviation is indicated [14]	9
Fig. 4. SEM photographs of cross sections of the forward osmosis (CTA) membrane. A polyester mesh is embedded between the polymer material for mechanical support. The membrane thickness is less than 50 μm , much thinner than the RO membranes used [15]	10
Fig. 5. Schematic diagram of a typical PRO osmotic power plant with continuous and steady state flow [22]	12
Fig. 6. SEM images of the polyamid-imide (PAI) membrane before and after being compacted in PRO at 14 bar for 250 min [24]	13
Fig. 7. Schematic diagrams of RO test apparatus	20

List of figures (Cont.)

Fig. 8. Schematic diagrams of FO test apparatus	22
Fig. 9. Schemetic representation of concentration polarization effect across FO membrane	26
Fig. 10. The solute concentration profile across PRO membrane	30
Fig. 11. Determination of (a) water and (b) salt permeability by FO method	38
Fig. 12. Comparison between model prediction and experimental data; (a) water flux, and (b) reverse solute flux; Draw solute: NaCl, Feed: DI water	40
Fig. 13. The effect of (a) the estimated water permeability and (b) solute permeability on the model prediction errors	43
Fig. 14. Comparison between model prediction and experimental data; (a) DS: 0.5 M NaCl, Feed: 0.01-0.1 M NaCl (b) DS: 1.0 M NaCl, Feed: 0.01-0.1 M NaCl, (c) DS: 1.5-3.0 M NaCl, Feed: model seawater (3.5 wt% NaCl) from Zhang et al., 2010 [30], (d) DS: 1.5-3.0 M NaCl, Feed: model seawater (3.5 wt% NaCl) from Zhang et al., 2011 [31]	48
Fig. 15. Determination of water permeability of PRO membrane by the PRO method (PRO membrane: CTA-W, DS: 1M NaCl, FSL 10 mM NaCl)	50

List of figures (Cont.)

Fig. 16. Comparison between model prediction by conventional method(“RO-FO method” and experimental data for J_s/J_w of (a) PEI-2#, (b) PRO-TFC-HF, and (c) CTA-W membranes with DS(1000mM NaCl) and FS(10 mM NaCl) 51

Fig. 17. Comparison between model prediction by “PRO method” and experimental data for J_s/J_w of (a) PEI-2#, (b) PRO-TFC-HF, and (c) CTA-W membranes with DS(1000mM NaCl) and FS(10 mM NaCl) 52

Fig. 18. Comparison between the modeled and experimental power densities: (a) PEI-2# (DS: 1MNaCl, FS: 40mMNaCl), (b) RO-TFC-HF (DS: 1MNaCl, FS: 1mMNaCl), (c) CTA-W(DS: 1 M NaCl, FS: 1 mM NaCl), (d) CTA-W(DS: 1 M NaCl, FS: 100 mM NaCl), (e) CTA-W(DS: 0.5 M NaCl, FS: 10 mM NaCl), (f) CTA-W(DS: 2 M NaCl, FS: 10 mM NaCl) 57

Nomenclature

Symbols

A	water permeability ($\text{ms}^{-1}\text{pa}^{-1}$)
B	solute permeability (ms^{-1})
S	structural parameter of the membrane support layer (mm)
J_w	water flux (ms^{-1})
J_s	reverse solute flux ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\text{s}$)
c	concentration ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)
ΔP	hydraulic pressure differential (bar)
R_g	universal gas constant ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
T	absolute temperature (K)
K_{ICP}	solute resistivity for diffusion within the porous support layer (sm^{-1})
t	thickness of membrane (m)
D	diffusion coefficient of the solute (m^2s^{-1})
W	power density (Wm^{-2})
R	salt rejection
k_F	mass transfer coefficient of feed solution (ms^{-1})
k_D	mass transfer coefficient of draw solution (ms^{-1})
x_e	experimental value
x_m	predicted value
N	number of data

Nomenclature (Cont.)

Symbols

NSTD	normalized standard deviation
RMSE	root mean square error
NRMSE	normalized root mean squared errors

Greek

π	osmotic pressure (bar)
$\Delta\pi$	apparent osmotic pressure drop (bar)
$\Delta\pi_{eff}$	effective osmotic pressure drop (bar)
β	van't Hoff coefficient
τ	tortuosity of membrane (m)
ε	porosity of the support layer (m)

Methodology to evaluate forward osmosis/pressure retarded osmosis membrane characteristics by lab-scale experiments and a statistical approach

Junseo Lee

Department of Civil Engineering, Graduate School
Pukyong National University

Abstract

The characteristic parameters of forward osmosis (FO) membranes and pressure retarded osmosis (PRO) membranes (water permeability, A , solute permeability, B , and the resistance to salt diffusion within the support layer, K_{ICP}) were estimated by a single FO and PRO test respectively in order to avoid the pressurized reverse osmosis (RO) test, which may damage the tested membrane or misread the membrane characteristics. The typical FO membrane filtration test measures water flux (J_w) and reverse solute flux (J_s) in the active layer facing feed solution (AL-FS) mode experiment using deionized water as feed and sodium chloride as draw solute. The single PRO test measures water and reverse solute flux (J_w and J_s) in the active layer facing draw solution (AL-DS) mode experiment as functions of the hydraulic pressure in the draw solution (DS) using sodium chloride solutions as feed and draw solutions. The simple statistical approach finds the most appropriate membrane characteristic parameters of the

tested FO and PRO membrane to predict the experimental J_w and J_s using both internal concentration polarization (ICP) and external concentration polarization (ECP) models. Verifications using various experimental results in this work and other literatures reveal that the new developed characterization method determines more reliable FO and PRO membrane parameters (A , B , and K_{ICP}) than the characterization method based on the pressurized RO experiment to predict the experimental J_w and J_s .

Keywords: forward osmosis, pressure retarded osmosis, statistical approach, internal concentration polarization, external concentration polarization

1. 서론

1.1 연구 배경

OECD 보고서에 따르면 현재 3억 명이 겪고 있는 심각한 물 부족을 2025년에는 30억명(52개국), 2050년에는 전 세계 인구의 2/3가 직면할 것이라 예측하며, 세계은행은 20세기의 국가분쟁의 원인이었던 석유가, 21세기에는 물이 될 것이라고 지적하고 있다 [1].

이러한 물 부족 현상을 해결하기 위해 가압식 막여과 공정이 해수담수화 및 물 재이용 등의 수처리 분야에서 사용되는 추세이다. 여기서 사용되는 막여과 공정은 주로 역삼투 막을 이용한 역삼투(reverse osmosis; RO) 공정인데 재래식 수처리(증발법) 공법에 비해 농축수의 에너지를 95% 이상 회수하여 재사용 할 수 있어 비교적 에너지 소비량이 낮으며, 또한 생산수 수질이 높아 사용이 증가하고 있다. 하지만 막분리를 위해 원수에 가해주는 높은 압력으로(60~80bar) 전력소모가 클 뿐만 아니라, 유지관리 측면에서 파울링으로 인한 막 오염도 문제가 된다 [2].

이러한 역삼투 공정의 문제점을 해결하기 위해 정삼투(forward osmosis; FO), 압력지연삼투(pressure retarded osmosis; PRO)공정이 새로운 수처리 기술로 기대되고 있다. FO 공정은 물리적인 가압 없이 삼투압만을 이용하여 반투과성 막 사이로 저농도의 용액을 고농도 쪽으로 투과시켜 처리수를 생산한다. 따라서 높은 에너지를 필요로 하지 않으며, 파울링의 영향이 RO 공정에 비해 낮은 장점이 있다 [3]. 반면, PRO 기술은 반투과성 막을 경계로 저농도의 유입원수가 고농도의 유도용액 방향으로 이동할 때, 유도용액 방향에 높은 압력(20bar 이상)을 가해 터빈을 돌림으로써 에

너지를 생산하는 것인데, RO 기술을 이용한 해수담수화 공정에서 사용되는 에너지를 저감 하며, 배출수의 농축수를 회석시켜 환경에 미치는 영향도 최소화 할 수 있는 장점이 있다.

암모니아-이산화탄소를 유도용액으로 사용한 FO 공정을 해수담수화에 적용하기도 하며, FO-RO 공정을 융합하여 해수나 기수(60%), 하수(13%), 또는 해수, 하수 모두(13%)에 적용하는 기술 [3], FO/PRO를 이용하여 세일가스 부산물을 처리하는 기술 등 여러 분야에서 삼투압 응용 공정에 관한 연구들이 진행되고 있다 [4].

산업혁명 이후 에너지 소비량 증가와 물 부족 문제가 대두되는 시점에서 위와 같은 삼투압을 이용한 막분리 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 막의 성능인자는 일반적으로 활성층의 수투과도(water permeability: A), 염투과도(solute permeability: B), 지지층의 염 확산 저항성(solute resistivity for diffusion: K_{ICP})으로 나타내는데, 이 세 가지 성능인자로 수투과 플럭스(J_w)와 염투과 플럭스(J_s)을 예측할 수 있다. 그러므로 막의 성능인자를 도출하는 것은 막의 개발과 막분리 공정을 설계하는데 있어서 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 여러 농도조건에서 실시 한 lab-scale 실험을 통해 FO, PRO막 성능인자를 결정하는 방법을 제시하였다.

1.2 연구의 기본 가설 설정

FO, PRO막은 생산성을 저해하는 가장 큰 원인인 내부농도분극(internal concentration polarization; ICP)현상을 완화시키기 위해 지지층의 두께, 굴곡도를 줄이고, 기공을 늘리는 방향으로 개발되고 있으며, 이 막의 성능인자 중 수투과도와 염투과도는 기존 역삼투 실험에서 물리적인 압력

을 막에 가하여 구해내고 있다. 따라서 본 연구의 가설은 다음과 같다.

FO, PRO막은 RO막과 투과방향 및 막의 특성(특히, 얇은 지지층의 두께)이 다르므로 물리적인 압력을 가하는 기존 성능인자 평가 방법으로는 압밀, 변형 등이 발생하여 제대로 된 성능인자를 도출할 수 없을 것이다. 그러므로 FO막의 성능인자는 FO실험만으로, PRO막의 성능인자는 PRO 실험만으로 도출할 수 있다면, 기존의 방법보다 막의 특성을 더욱 높은 신뢰도로 반영할 수 있을 것이다.

1.3 연구 내용

본 연구의 목적은 RO 실험 없이 FO막은 FO 실험으로, PRO막은 PRO 실험을 통해 각 막의 성능인자를 도출하는 것이다. 본 연구의 목적을 달성하기 위한 연구 내용은 다음과 같다.

- (1) FO, PRO 실험을 수행한 문헌 데이터 수집
- (2) FO 실험을 진행한 문헌 데이터 및 본 연구를 위해 수행한 자체 실험 데이터를 통해 FO막의 성능인자를 결정하는 방법 도출
- (3) PRO 실험을 진행한 문헌 데이터를 통해 PRO막의 성능인자를 결정하는 방법 도출
- (4) 기존의 RO 실험을 통해 도출한 성능인자와 본 연구에서 새롭게 도출한 성능인자를 비교 분석

2. 문헌연구

2.1 삼투압(osmotic pressure) 이론

삼투현상은 반투과성 막을 사이에 두고 저농도의 용액이 고농도의 용액으로 이동하는 현상이다. 이러한 이동현상은 고농도 용액과 저농도 용액의 농도가 같아져 평형을 유지할 때까지 유지되는데, 이를 유발하는 화학적 압력차를 삼투압(osmotic pressure)이라 한다 [5].

$$\pi = -\left(\frac{R_g T}{V_w}\right) \ln(a_w) \quad (\text{식 2.1})$$

여기서, π : 삼투압, bar
 R_g : 이상기체 상수, 0.083145 L·bar/mole·K
 T : 절대온도, K
 V_w : 물의 몰부피, L/mole
 a_w : 물의 활동도

삼투압은 다음과 같은 van't Hoff식으로도 나타낼 수 있다.

$$\pi = \beta c R_g T \quad (\text{식 2.2})$$

여기서, β : van't Hoff의 삼투계수
 c : 용질농도, g/L

2.2 삼투압 응용 공정

삼투현상은 저농도 용액이 고농도의 용액 쪽으로 반투과성막을 투과하는 이동 현상이라 말할 수 있는데, 이 삼투현상을 이용한 수처리 공정은 크게 RO, FO, PRO 공정으로 나눌 수 있다.

RO 공정은 물리적인 압력을 이용한 방법으로 물은 통과시키지만, 이온성물질은 거의 투과시키지 않는 RO막에 농도를 가지는 원수를 가압하여 담수만을 분리해 내는 공정이다. 가하는 압력(ΔP)은 저농도 측에서 고농도 측으로 물이 확산하려는 삼투현상을 이기기 위해 이때의 삼투압보다 더 큰 압력이 삼투압과 반대방향으로 작용해야 한다. 해수의 경우 염분농도 3.5%, 25℃에서 삼투압은 약 25기압 정도가 되는데, 담수를 확보하기 위해서는 이 이상의 압력이 필요하다.

FO 공정은 물리적인 가압을 통해 물을 생산하는 역삼투 공정과는 다르게 반투과성 막을 중심으로 발생하는 삼투압($\Delta\pi$)을 구동력으로서 이용한다. 따라서 원수를 생성하기 위해 삼투압을 유발하는 고농도의 유도용액이 필요하다.

PRO 공정은 삼투압을 이용하여 에너지를 생산하는 기술로서, 반투과성막을 경계로 저농도의 유입원수가 고농도의 유도용액 방향으로 이동하면서 증가하는 유도용액의 유량을 이용하여 터빈을 돌려 에너지를 생산한다 [6].

다시 말해, 공정별 가해주는 압력과 삼투압의 관계는 역삼투 공정의 경우 $\Delta P > \Delta\pi$, 정삼투 공정의 경우 $\Delta P = 0$, 압력지연삼투의 경우 $\Delta\pi > \Delta P$ 로 정리할 수 있으며, 각 공정 용액의 투과방향은 Fig. 1에 나타내었다 [7].

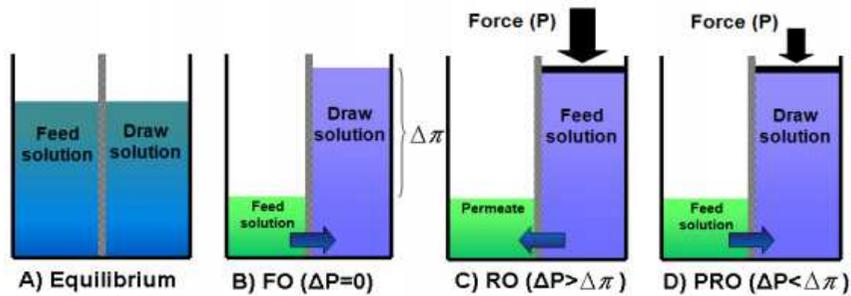


Fig. 1. The different classifications of osmotic pressure: (A) osmotic equilibrium; (B) FO ($\Delta P=0$); (C) RO ($\Delta P>\Delta\pi$), (D) PRO ($\Delta P<\Delta\pi$).

일반적으로 RO, FO, PRO system에서 용액의 이동은 다음과 같은 식으로 설명된다 [7].

$$J_w = A(\Delta\pi - \Delta P) \quad (\text{식 2.3})$$

여기서, J_w : 투과수량, L/m^2h
 A : 수투과도, $L/m^2 \cdot h \cdot \text{bar}$

2.3 정삼투(forward osmosis; FO)

막분리 기술이 정수, 하수, 해수담수화에 걸쳐 널리 사용되어 오고 있다. 이 막분리 기술을 적용한 공정은 압력을 구동력으로 가함으로써 생산수를 얻어내는데, 그 중 RO 기술이 독보적이다. 하지만 높은 에너지 소모

로 인해 대안이 필요하다. 그리하여 개발된 것이 FO 기술이다.

이러한 정삼투를 이용한 기술은 1970년대부터 관심을 가졌으나 막 소재 개발과 회수 공정 개발, 유도 용액 선정 등의 문제로 실제 적용되지 못하였으나 최근 FO막의 개발이 이루어짐에 따라 활발한 연구가 진행되고 있다.

해수담수화 분야에 있어 FO 공정은 다른 공정 대비 20%의 에너지 만으로 운영이 가능할 정도의 잠재력을 가지고 있으며, FO 공정을 통한 처리수의 생산은 물리적인 압력을 가하는 RO 공정에 비해 공정의 효율을 떨어뜨리는 주원인인 파울링을 덜 발생시키므로 유리하다 [8].

2.3.1 FO 공정 원리

정삼투 공정은 삼투현상에 의해 저농도의 용액(feed solution; FS)이 고농도의 용액(draw solution; DS) 쪽으로 투과되는 현상을 이용한 수처리 공정인데, 여과 공정과 유도용질 회수 공정으로 나누어 진행되는 것이 일반적이다.

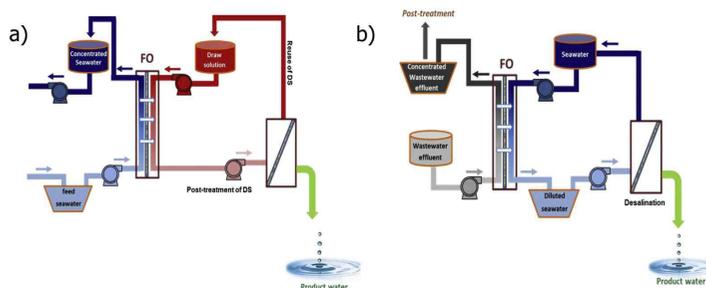


Fig. 2. Layout of the two forward osmosis process for water desalination: (a) direct and (b) indirect [9].

여과공정은 가압식 막여과 공정과 같이 수중 오염물 및 이온의 분리가 이루어지는 단계이다. 이 때 여과공정의 구동력인 삼투압을 발생시키기 위해서는 분리막의 기공 크기가 이온을 분리할 정도로 작아야 함은 물론이며, 효율을 높이기 위해 정삼투 분리막의 높은 투과율과 염제거율이 요구된다. 정삼투 공정의 경우 물리적인 가압이 없으므로 다음과 같은 식으로 투과수량을 나타낼 수 있다.

$$J_w = A \cdot \Delta\pi \quad (\text{식 2.4})$$

2.3.2 FO membrane

FO 공정은 물리적인 가압을 하지 않으므로, RO 공정에 비해 건설비와 운영비 측면에서 유리하며, 파울링 위험도 낮기 때문에 화학세정과 같은 역세과정에서도 유리하다 [10, 11]. 하지만 FO 기술은 여전히 기술적인 한계로 인해 상용화된 FO막이 부족한 실정이다.

상용되어 널리 쓰이고 있는 RO막은 높은 수압으로 인한 내부농도분극 현상 때문에 두껍고, 조밀한 지지층을 가질 수 있도록 만들어진다. 이러한 형태의 막은 FO 공정에 적용하기에는 농도분극현상을 가중시켜 효율을 떨어뜨리므로 적합하지 않다고 알려져 있다 [12]. 최근에는 thin film composites (TFC) 재질이 상용화된 cellulose triacetate (CTA) FO막에 비해 비교적 높은 생산수량과 높은 염제거율로 인해 많은 연구와 개발이 이루어지고 있다 [13].

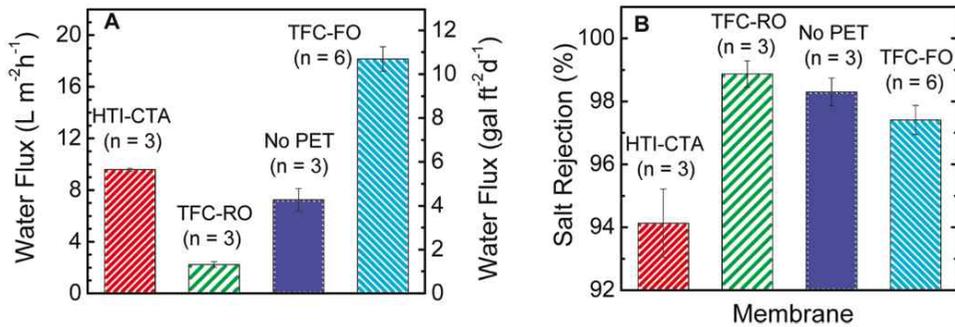


Fig. 3. Comparison of (a) FO water flux and (b) salt rejection between TFC-FO membranes and commercial membranes: HTI-CTA (FO membrane), TFC-RO (RO membrane), and TFC-RO membrane after removal of the PET nonwoven fabric (“No PET”). The number of samples, n, used to obtain average and standard deviation is indicated [14].

FO막에 있어 다공성의 지지층은 확산 경계층으로서 작용하는데, 이는 활성층의 삼투압 차를 급격하게 감소시킨다. 이 확산 경계층의 감소된 삼투압은 교반으로도 해결되지 않기 때문에 지지층을 최소화하는 것이 해결책이 된다. 또한, 이 지지층의 두께, 굴곡도가 지지층 내의 물질전달 저항과 비례하므로 FO막은 두께가 얇고, 높은 다공성을 가지는 것이 이상적이다 [14].

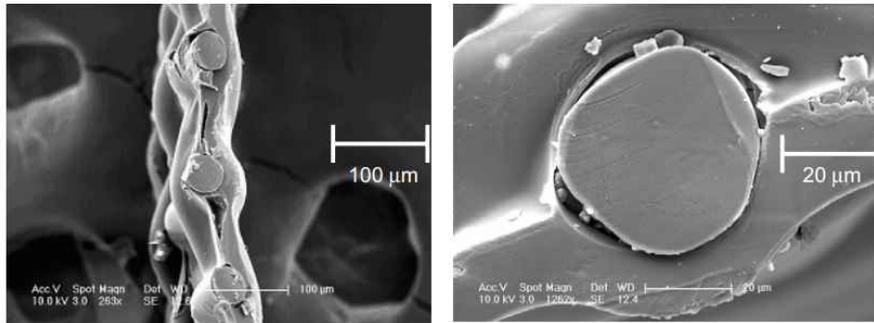


Fig. 4. SEM photographs of cross sections of the forward osmosis (CTA) membrane. A polyester mesh is embedded between the polymer material for mechanical support. The membrane thickness is less than 50 μm , much thinner than the RO membranes used [15].

2.4 압력지연삼투(pressure retarded osmosis; PRO)

PRO 공정은 1954년 Pattle에 의해 담수와 염수를 이용하여 에너지를 생산하는 연구로부터 시작하였으며, 1975년 Loeb에 의해 ‘Pressure retarded osmosis’가 본격적으로 소개되었다. PRO 공정은 이산화탄소를 배출하지 않으며, 농도가 높은 용액을 이용하여 에너지를 생산하는 막여과 기술로서 최근 연구가 활발히 진행되고 있다 [16]. 압력지연삼투는 저농도 용액이 삼투압 차에 의해 반투과성막을 통하여 고농도 용액으로 투과되며, 이 때 증가한 유량이 터빈을 회전시켜 에너지를 생산하는 기술이다. PRO의 적용 가능성에 대한 연구가 수십 년간 여러 분야에서 계속되어 왔지만, PRO 공정에 적합한 막의 부재로 인해 에너지 측면에서 RO막에 비해

여전히 낮은 에너지효율이 문제점으로 지적되고 있다 [17].

최초의 PRO prototype 플랜트는 노르웨이의 Statkraft사에 의해 건설되었고 [18], 이외에도 RO-PRO 융합 기술을 이용한 플랜트가 2010년 일본의 후쿠오카에 'Mega-ton water system' 프로젝트의 일환으로 건설되었다 [19].

PRO 기술의 장점은 무한한 해수자원을 이용하므로 고갈될 염려가 없이 연속생산이 가능하며, 풍속이나, 태양열과 같이 날씨의 영향을 받지 않고, 공간적 제약이 덜하며, scale-up이 용이하다는 것이다. 또한, 이산화탄소 배출이 없는 무공해 공정이다 [20, 21]. 하지만, 앞서 말했듯이 적절한 PRO막의 개발이 해결해야 할 과제이다.

2.4.1 PRO 공정 원리

PRO 공정은 염도차를 이용한 대체 에너지 기술이다. 앞서 말했듯이 농도가 다른 두 용액 간의 농도차로 발생하는 삼투압을 이용하여 저농도 용액으로부터 고농도 용액으로 투과되는 유량을 이용하여 고농도 측의 늘어난 유량을 이용하여 터빈을 돌려 에너지를 생산한다(Fig. 5).

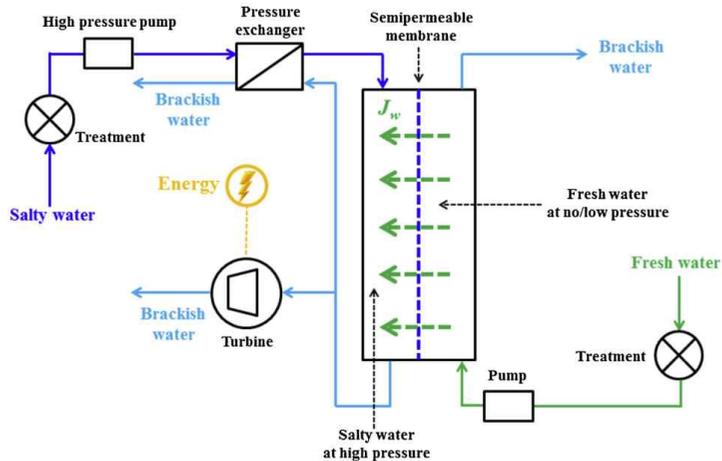


Fig. 3. Schematic diagram of a typical PRO osmotic power plant with continuous and steady state flow.

Fig. 5. Schematic diagram of a typical PRO osmotic power plant with continuous and steady state flow [22].

2.4.2 PRO membrane

초기에는 가압을 구동력으로 하는 RO막을 PRO 공정에 적용하여 전력 밀도와 관련된 연구에 사용하였다 [22]. 하지만 RO막의 두꺼운 지지층으로 인해 내부농도분극이 발생하여 PRO 공정의 효율이 많이 떨어졌다. 일반적인 RO막은 높게는 100 bar까지의 고압을 견딜 수 있도록 150-250 μ m에 이르는 두꺼운 지지층을 가지고 있다. 이는 앞서 말했듯 농도분극을 심화시키며, 또한 원수와 유도용액 쪽의 삼투압 효율도 저하시킨다 [23]. PRO와 FO 공정은 모두 삼투압을 이용하며 높은 투과유량, 낮은 염투과율, 농도분극 현상을 최소화 하는 방향으로 개발되어 비슷한 특성을 보인다. 그렇기 때문에 FO막으로 PRO 실험에 사용하기도 한다. 하지만 일반적인 FO막은 가압을 하지 않거나, 작은 압력으로 운전을 하므로 고압을

가하는 PRO system에서 막이 변형되거나 손상을 입기도 한다 [24].

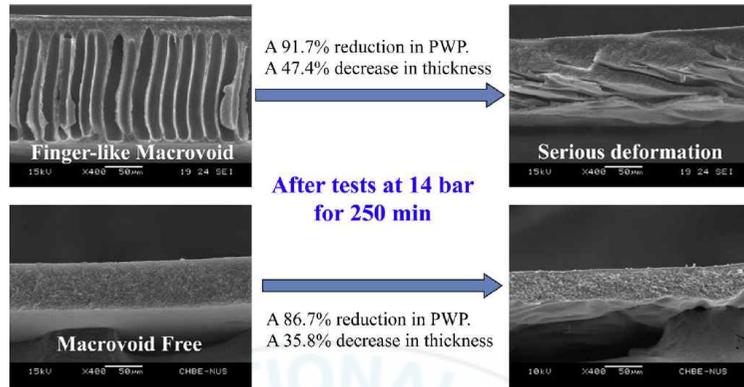


Fig. 6. SEM images of the polyamid-imide (PAI) membrane before and after being compacted in PRO at 14 bar for 250 min [24].

2.4.3 전력밀도

PRO 공정의 성능은 전력밀도로 나타내며, 전력밀도는 단위면적 당 전력(W/m^2)의 단위를 갖는다. PRO 공정이 경제성을 갖기 위해서는 전력밀도가 4~6 W/m^2 의 범위 내에 있어야 한다. Statkraft 사의 prototype PRO 플랜트의 경우, 2009년 플랜트 건설 당시 설치된 막의 면적은 2,000 m^2 , 전력밀도는 1 W/m^2 정도로 실제 전력 생산량은 2~4 kW였으며, 2011년에는 동일 막 면적에서 3 W/m^2 의 전력밀도를 얻을 수 있었고, 전력 생산량은 약 6 kW였다 [25].

PRO 공정에서 용액은 반투과성막을 통해 저농도 유입원수에서 고농도 유도용액으로 이동하는데, 이 때의 투과되는 용액의 흐름은 RO system과

반대이므로 전력밀도를 다음과 같이 표현할 수 있다(식 2.5).

$$W = J_w \Delta P = A(\Delta\pi - \Delta P) \Delta P \quad (\text{식 2.5})$$

여기서, W : 전력밀도, W/m^2
 $\Delta\pi$: 삼투압 차, bar
 ΔP : 가해지는 압력, bar

2.5 막 성능인자

FO막과 PRO막의 성능은 모두 활성층의 수투과도(water permeability: A), 염투과도(solute permeability: B), 지지층의 염 확산 저항성(resistance to salt diffusion within the support layer: K_{ICP})으로 나타낼 수 있다. 수투과도 값은 수투과 플럭스와 관련이 있고, 막의 생산성을 나타내며, 염투과도는 염제거율과 관련하여 생산수질을 나타낸다. 지지층의 성능은 염 확산 저항성으로 나타내는데 이는 삼투압을 이용하는 FO, PRO 공정의 농도분극현상 정도를 보여주며, 저항성이 클수록 막간 유효 삼투압차가 줄어들어 구동력이 감소하고, 생산성이 감소하게 된다.

2.6 농도 분극 현상(concentration polarization; CP)

농도분극현상은 막의 내부에서 발생하는 내부농도분극현상(internal concentration polarization: ICP)과 외부농도분극현상(external concentration polarization: ECP)으로 나눌 수 있는데, 용액이 막을 투과하면서 막의 내부와 외부에서 용질의 축적으로 발생하는 분극현상과 고농도의 유도용액 속의 염이 확산에 의해 원수 측으로 거꾸로 투과하여 유효 삼투압을 감소시키는 현상을 말한다.

이렇게 발생하는 농도분극 현상은 삼투압을 구동력으로 하는 FO, PRO 공정의 효율을 크게 떨어뜨리므로 특히 중요하다 [12]. 농도분극현상과 수투과 플럭스(J_w)와의 관계를 다음과 같이 나타낼 수 있다 [22].

$$J_w = A \left[\frac{\pi_D \exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right) - \pi_F \exp\left(-\frac{J_w}{k}\right)}{1 + \frac{B}{J_w} \left\{ \exp\left(\frac{J_w}{k}\right) - \exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right) \right\}} \right] \quad (\text{식 2.6})$$

여기서, π_D : draw solution의 삼투압, bar
 π_F : feed solution의 삼투압, bar
 k : 물질전달계수, m/s
 D : 확산계수, m^2/s
 B : 염투과도, $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$

2.7 통계 이론

통계학(statistics)이란 알고자 하는 대상에 대한 자료를 효율적으로 수집하고 정리, 요약하며, 또한 제한된 자료나 정보를 토대로 전체 자료의 특성에 관한 추론 및 불확실한 사실에 대하여 과학적인 판단을 내릴 수 있도록 그 방법을 제시하여 주는 학문이다. 일반적으로 크게 기술통계학(descriptive statistics)과 추측통계학(inferential statistics)으로 나눌 수 있다.

기술통계학이란 표나 그림 또는 대푯값, 변동의 크기 등을 이용하여 수집된 자료를 효과적으로 정리, 요약하는 방법을 주로 다루는 통계분야이다. 도수분포표, 막대그림표, 원형그림, 줄기-잎 그림, 상자그림 등과 같은 표나 그림, 또는 평균, 중앙값, 최빈값 등과 같은 중심위치를 나타내는 대푯값, 그리고 분산, 표준편차, 범위, 사분위수범위 등과 같은 산포도를 나타내는 값들을 이용하여 자료를 정리하고 요약하는 방법 등이 이에 속한다.

추측통계학이란 전체 자료의 일부에 포함된 정보를 분석하여 전체의 여러 특성에 대하여 과학적으로 추론하는 방법을 다루는 분야로써, 전체 자료의 특성에 대한 추정, 가설검정, 분산분석, 회귀분석 등이 포함된다.

2.7.1 평균(mean value)

자료의 중심위치를 나타내는 통계량들 중 가장 많이 사용되는 것이 평균(mean : 또는 산술평균)이며, 이 평균은 모든 자료 값들을 모두 더한

후 전체 개수로 나누어 계산한다.

$$\text{평균} : \frac{X_1 + X_2 + \cdots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (\text{식 2.7})$$

여기서, X_1, X_2, \dots, X_n 는 관측된 자료 값이며, n 은 표본의 자료의 수이다. 이때 주어진 자료가 모집단 전체를 나타낼 때의 평균을 모평균(population mean : μ)이라 하고, 모집단의 일부인 표본에 대한 평균을 표본평균(sample mean : \bar{X} 로 표기)이라 한다. 일반적으로, 평균은 어느 한 자료의 값이 다른 자료의 값보다 아주 크거나 작을 때 영향을 많이 받는다.

2.7.2 표준편차(standard deviation; STD)

중심위치를 나타내는 통계량만으로는 자료의 분포에 대한 충분한 정보를 얻을 수 없으며, 중심위치는 동일하지만 분포의 모양이 다른 경우가 많다. 따라서 이러한 경우에는 중심위치와 더불어 자료 값들이 중심위치에서 어떻게 흩어져 있는지를 보면서 분포들의 특징을 알 수 있다. 산포도란 중심위치를 중심으로 관측 값들이 어느 정도 흩어져 있는가를 나타내는 척도이다.

관측된 자료 값들이 평균을 중심으로 많이 흩어져 있으면 산포도 값이 커지고, 평균 주위에 많이 몰려 있으면 그 값이 작아지는 것이 바람직하다. 이럴 경우 각 측정값의 평균으로부터의 차이를 나타내는 편차(deviation)의 합 $\sum(X_i - \bar{X})$ 을 고려할 수 있다. 그러나 편차의 합은 항상 0이 되

므로 편차를 제공한 값들의 합 $\sum (X_i - \bar{X})^2$ 을 산포도의 척도로 사용하게 된다.

분산(variance)이란 편차를 제공하여 합한 후 이를 전체 자료의 수로 나누는 것을 말한다. 이때 자료가 모집단 전체를 나타낼 경우의 분산을 모분산(population variance : σ^2 으로 표기), 표본인 경우의 분산을 표본분산(sample variance : S^2 으로 표기)이라 부른다.

$$\text{모분산} : \sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2 \quad (\text{식 2.8})$$

$$\text{표본분산} : S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \quad (\text{식 2.9})$$

여기서, N 은 모집단 자료수이다.

분산 계산 시 관측 값들뿐만 아니라 관측 값들의 단위까지 고려하는 경우를 생각해보면, 분산은 편차를 제공한 값들의 합으로 얻어지므로, 단위도 제공이 된다. 따라서 최초의 관측 값들과 같은 단위를 얻기 위하여 분산의 양의 제곱근을 구하는데 이것을 표준편차(standard deviation)라고 한다.

$$\text{모표준편차} : \sigma = \sqrt{\sigma^2} \quad (\text{식 2.10})$$

$$\text{표본표준편차} : S = \sqrt{S^2} \quad (\text{식 2.11})$$

표준편차는 평균과의 거리를 나타내는 척도로 쓰일 수 있다.

2.7.3 평균 제곱근 오차(root mean square error; RMSE)

평균 제곱근 오차는 추정 값 또는 모델이 예측한 값과 실제 환경에서 관찰되는 값의 차이를 다룰 때 흔히 사용하는 척도이며, 정밀도를 표현하는데 적합하다 [5]. 각각의 차이 값은 잔차라고 하는데, 평균 제곱근 오차는 잔차들을 하나의 척도로 종합할 때 사용되며 다음과 같이 표현된다.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^N (x_{e,i} - x_{m,i})^2} \quad (\text{식 2.12})$$

여기서, x_e , x_m 는 각각 실제 실험값과 모델을 통해 예측한 값이다.

3. 재료 및 방법

3.1 RO 실험

일반적으로 막의 성능인자를 나타낼 때 사용하는 수투과도, 염투과도, 염 확산 저항성 중 수투과도와 염투과도는 RO 실험을 통하여 구한다.

본 연구에서 수투과도 및 염투과도를 직접 구하기 위해 사용된 FO막은 Toray Chemical Korea, Inc에서 제공된 FO8040모델의 thin-film composite(TFC)재질의 막이며, 수투과도와 염투과도를 도출하기 위한 RO 실험장치의 모식도는 다음과 같다(Fig. 7).

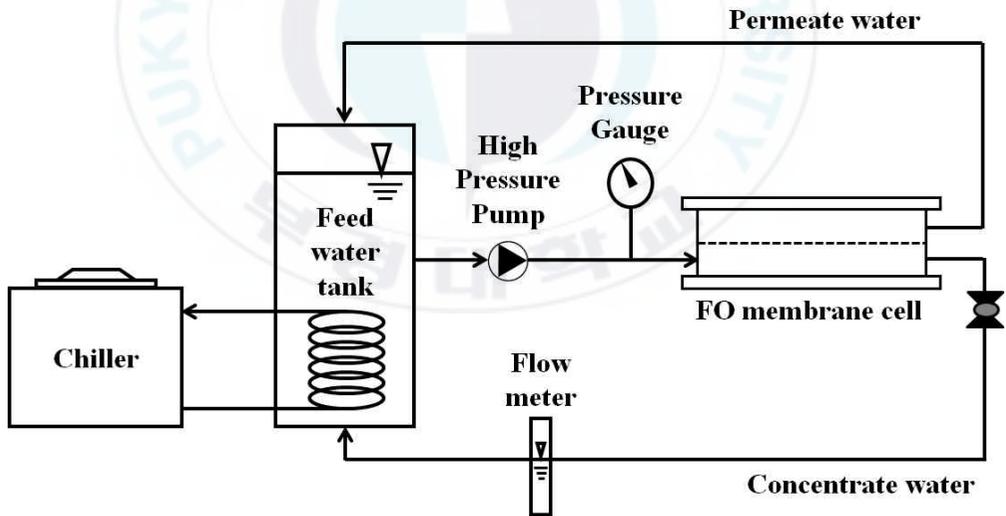


Fig. 7. Schematic diagrams of RO test apparatus.

FO membrane cell은 feed solution과 draw solution이 흐르는 대칭의

유로를 가지도록 제작되었으며 규격은 길이 110mm, 폭 60mm, 높이 1 mm 이다. 막 표면과 crossflow 영역의 넓이는 각각 $6.6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, $6.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ 이다.

성능인자를 도출하기 위해 수행한 실험에서 draw solution은 NaCl을 사용하였다. NaCl은 유도용액으로 주로 사용되는데 막에 의해 높은 제거율(>95%)을 가지며 높은 삼투압을 기대할 수 있고, 비교적 일정한 확산 계수 값을 가진다. 또한 염투과도 결정 시에 feed solution의 전기전도도를 측정해야 하는데, 이 때 NaCl 정량이 용이하다 [26].

RO 실험을 진행하기 전에 deionized water(DI water)를 이용하여 30분간 장치를 세척한 후 비우고, 다시 DI water를 feed tank에 채운 후 chiller를 이용하여 온도를 23℃로 유지하였다.

수투과도를 결정하는데 필요한 J_w 를 측정하기 위해 압력은 2-5 bar를 가압하였다. 이 때 FO막의 얇고, 신축성이 있는 특성 상 압력으로 인한 막 손상이나 변형을 막기 위해 압력을 5 bar이상으로 가압하지 않았다. 일반적으로 50 bar정도의 압력으로 막을 압밀시킨 후 RO 실험을 진행하지만, 본 연구에서는 압밀이 FO막의 수투과도나 염투과도에 영향을 줄 가능성이 있다고 판단하여 압밀을 하지 않고 진행하였다.

염투과도를 결정하기 위해서는 약 1 bar의 삼투압에 해당하는 feed solution(1,380 mg/l NaCl)을 제조하여 사용하였으며, 삼투압과 물리적인 가압이 총 5 bar가 되도록 하여 운전하였다.

3.2 FO 실험

FO 실험을 통해 막의 성능인자 중 염 확산 저항성을 도출할 수 있다.

실험에 사용된 membrane cell은 RO 실험과 동일한 cell을 이용하였다. 셀 내부에 생길 수 있는 공간을 채워 막을 고정하고, 셀 내부에 난류를 형성하기 위해 Mesh형 스페이서가 feed, draw channel에 삽입되었으며, 본 연구를 위해 사용한 lab-scale FO 실험 장치 모식도는 다음과 같다.

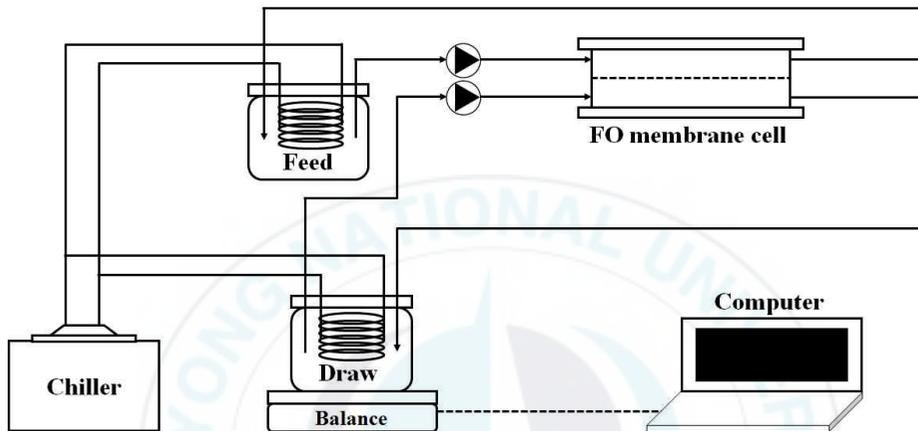


Fig. 8. Schematic diagrams of FO test apparatus.

FO 실험에서 용액은 feed solution에서 막의 활성층, 지지층을 지나 draw solution으로 투과하는 반면, 염은 draw solution에서 feed solution으로 투과하도록 활성층이 feed solution에 닿도록 삽입하였다. crossflow 속도는 기어펌프(Longer Pump WT3000-FA)를 이용하여 0.25 m/s가 되도록 유량을 흘려주었다. 실험에서 feed solution은 23°C의 DI water를 사용했으며, draw solution은 0.25-2M NaCl 용액을 사용하였다. 유량을 흘려주기 시작한 뒤 장치가 안정화 되면 draw solution의 증가하는 무게를 측정하여 J_w 를 계산하였다. J_s 는 feed solution의 전기전도도를 5분 간격으로 측정하여 계산하였다.

3.3 기존의 막 성능인자 도출 방법

3.3.1 수투과도 및 염투과도

기존의 FO, PRO막의 성능인자를 결정하는 방법은 앞서 기술했듯이 RO 실험을 통해 수투과도, 염투과도 값을 결정하며, FO 실험을 이용하여 지지층의 염 확산 저항성을 결정한다. 따라서 본 연구에서는 기존의 막 성능인자 도출방법을 “RO-FO method”라 명명한다.

RO 실험을 통한 수투과도(A) 값은 막간 차압(ΔP)과 J_w 를 이용하여 구해진다(식 3.1).

$$A = \frac{J_w}{\Delta P} \quad (\text{식 3.1})$$

염투과도(B)의 경우에는 저농도 NaCl 용액을 원수로 사용한 RO 실험의 염제거율(R)과 J_w 를 측정하여 아래의 식 3.2를 통하여 도출된다. 제거율은 feed solution과 생산수의 전기전도도를 측정하여 이에 상응하는 feed 농도(c_f), 생산수 농도(c_p)를 이용하여 계산된다(i.e., $R=1-c_p/c_f$). 전기전도도에 상응하는 몰농도는 농도별 전기전도도 값을 전기전도도계(Mi 180 Bench Meter; Martini Instrument, USA)를 이용, 검량하여 구했으며, 이를 위해 30분 동안 10분 간격으로 생산수를 확보하여 전기전도도를 측정하였다. 아래 식 3.2를 이용하면 염투과도를 도출할 수 있는데, 이 식은 ECP현상의 이론식을 변형하여 얻어진다 [12].

$$B = J_w \left(\frac{1-R}{R} \right) \exp \left(- \frac{J_w}{k} \right) \quad (\text{식 3.2})$$

여기서 k 는 물질전달계수를 의미하며, 다음과 같이 표현된다 [18].

$$k = D_s \cdot \text{Sh} / d_H \quad (\text{식 3.3})$$

D_s 는 확산계수이며, Sh는 Sherwood number, d_H 는 채널의 수리학적 계수 ($d_H = 2wh/w+h$, 여기서 w 와 h 는 채널의 폭과 높이)이다. 일반적으로 막 공정에서 농도분극현상에 미치는 영향을 고려할 때 Sherwood number는 다음과 같이 적용된다.

$$\text{Laminar flow: Sh} = 1.85 \left(\text{Re} \text{Sc} \frac{d_H}{L} \right)^{1/3} \quad (\text{식 3.4})$$

$$\text{Turbulent flow: Sh} = 0.04 \text{Re}^{1/4} \text{Sc}^{1/3} \quad (\text{식 3.5})$$

Re 는 레이놀즈수($Re = \rho U d_H / \mu$; ρ , μ , U 는 각각 밀도, 동점성계수, crossflow 속도)이며, Sc 는 Schmidt number($Sc = (\mu/\rho)/D_s$)이다. 위 식에서 적용된 Sh는 스페이서의 삽입 유무, 레이놀즈수에 따라 달라지는데, RO 실험에서는 스페이서를 삽입하지 않고, 레이놀즈수도 2,000 이하이므로 물질전달계수 k 를 구하기 위해 laminar flow의 Sh가 적용되었다.

3.3.2 염 확산 저항성(FO system의 농도분극모델)

염 확산 저항성은 FO 실험을 통해 결정된 J_w , J_s 와 앞서 RO실험으로 도출한 수투과도, 염투과도를 이용하여 구할 수 있다. J_w 는 draw solution의 변화하는 무게를 측정하여 결정할 수 있으며, J_s 는 feed solution의 변화하는 농도를 이용하여 결정할 수 있다(식 3.6).

$$J_s = \frac{c_{f,t}(V_{f0} - J_w A_m t)}{A_m t} \quad (\text{식 3.6})$$

t , $c_{f,t}$, V_{f0} , A_m 은 각각 경과시간, 시간에 따른 feed solution의 농도, 초기 feed solution의 부피, 막면적을 의미한다.

한편, 염 확산 저항성을 구하기 위해서는 ICP와 ECP의 영향을 고려해 주어야 한다. 2.6절에서 언급했듯이 농도분극현상은 FO막 활성층, 지지층의 기공을 통과하는 염에 의해 발생하며 표면 부근에서 나타난다 [13]. ICP와 ECP의 개념을 도식화하면 다음과 같다(Fig. 9).

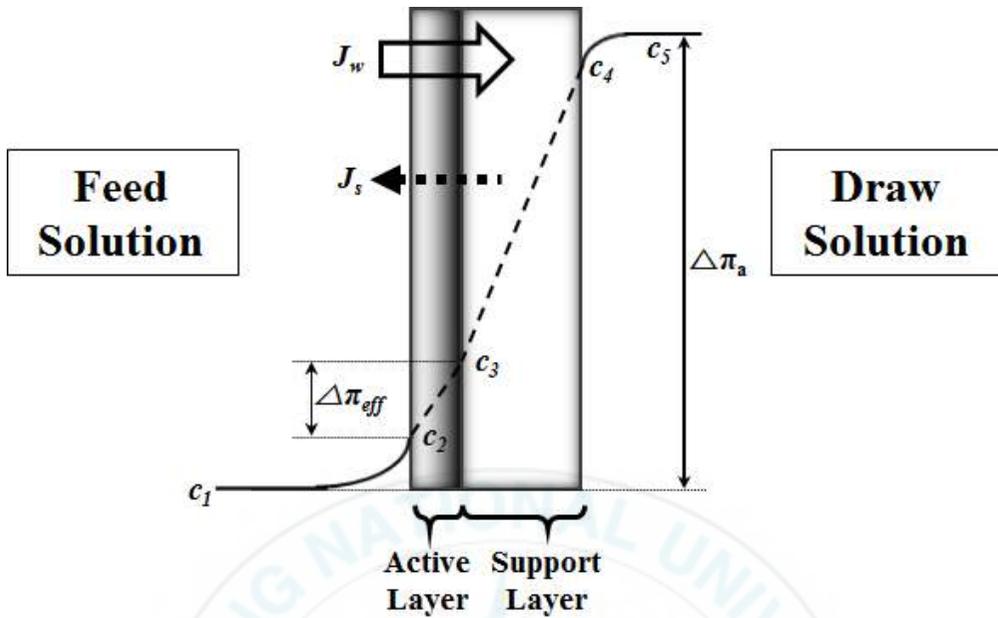


Fig. 9. Schematic representation of concentration polarization effect across FO membrane.

Fig. 9의 c_1 과 c_5 는 초기 원수와 유도용액의 농도를 나타내며, ECP의 영향을 고려한 c_2 와 c_4 는 원수와 맞닿은 활성층 표면, 유도용액과 맞닿은 지지층 표면의 농도를 나타낸다. c_3 은 활성층과 지지층이 만나는 부분에서 ICP의 영향을 반영한 농도이다. $\Delta\pi_a$ 는 초기 원수와 유도용액 농도로 발생하는 삼투압차를 의미하며, $\Delta\pi_{eff}$ 는 활성층 양 표면사이의 삼투압차를 의미한다. 원수가 활성층에 닿았을 때 ICP의 영향은 다음과 같은 수식으로 표현할 수 있다(식 3.7) [14].

$$K_{ICP} = \frac{1}{J_w} \ln \frac{B + A\pi_{c_4}}{B + J_w + A\pi_{c_2}} \quad (\text{식 3.7})$$

J_w 는 물리적인 가압이 없다면 $A(\pi_{c_3} - \pi_{c_2})$ 로 나타낼 수 있으므로 화학적 삼투압차만을 이용한 FO 운영조건에서의 염 확산 저항성은 다음과 같이 얻어진다.

$$K_{ICP} = \frac{1}{J_w} \ln \frac{B + A\pi_{c_4}}{B + A\pi_{c_3}} \quad (\text{식 3.8})$$

K_{ICP} 는 염 확산 저항성($K_{ICP} = t\tau/\epsilon D_s$, 여기서 t , τ , ϵ 는 각각 정삼투막의 두께, 굴곡도, 기공도), π_{c_3} 과 π_{c_4} 는 각각 c_3 , c_4 의 농도로 인해 발생하는 삼투압을 의미한다 [22]. 농도별 삼투압은 OLI Stream Analyzer software (OLI systems, Inc., Morris Plains, NJ)로 계산하였다. c_4 의 값을 구하기 위해서는 ECP의 영향을 고려해주어야 하는데, 이는 RO 막 표면에서 발생하는 농도분극현상과 유사하며, 다음 식으로 표현된다 [18].

$$\text{ECP in the draw solution side: } J_w = -k_D \ln \left(\frac{c_4}{c_5} \right) \quad (\text{식 3.9})$$

$$\text{ECP in the feed solution side: } J_w = -k_F \ln \left(\frac{c_2}{c_1} \right) \quad (\text{식 3.10})$$

k_D , k_F 는 draw, feed solution 측의 물질전달계수이며, 3.3절에서 언급한 방법으로 구할 수 있는데, FO실험에서는 feed, draw solution측에 모두 스페이서가 삽입되었으므로 Sh계산 시에 turbulent flow의 식을 사용한다.

c_3 의 값은 2.1절에서 다뤘던 van't Hoff 식을 이용하면 $c_3 = \frac{c_2 + J_w/A}{\beta R_g T}$ 로

구할 수 있다.

위에 기술한 방법으로 RO실험의 J_w , R 를 이용하면 수투과도와 염투과도를 결정할 수 있고(식 3.1, 3.2), 이렇게 결정된 수투과도, 염투과도와 FO 실험으로 얻어진 J_w 를 식 3.8에 적용하면 염 확산 저항성을 결정할 수 있다.

3.4 실험 데이터 수집

본 연구에서 제시할 방법으로 FO, PRO막의 성능인자를 도출한 후, 기존 방법과 대비하여 신뢰할 수 있는 방법인가를 검증하기 위해 여러 문헌에서 실시한 실험데이터를 이용할 필요가 있다. FO 막의 성능인자를 도출할 때에는 실험실에서 보유한 lab-scale FO 장치를 이용하여 얻은 실험 결과데이터를 이용했지만, PRO 막의 성능인자를 도출할 때에는 자체적으로 수행한 실험이 아닌 여러 문헌에서 구한 PRO 실험 결과데이터를 이용하였다. 문헌 검색을 위해 Science Direct(www.sciencedirect.com)를 이용하였으며, 다음과 같은 조건으로 2005년부터 2015년 사이에 게재된 문헌에서 데이터를 수집하였다.

1) 기존의 막 성능인자 도출 방법으로 결정한 수투과도, 염투과도, 염 확산 저항성이 제시되어 있어야 할 것.

2) FO막 성능인자를 도출하기 위해 FO 실험에서 draw solution에 사

용된 NaCl 농도별 J_w 와 J_s 데이터가 주어질 것. 단, feed solution은 DI water를 사용하며, 통계기법을 활용하기 위해 적어도 J_w 와 J_s 데이터를 5점 이상 확보할 수 있어야 함.

3) PRO막 성능인자를 도출하기 위해 PRO 실험에서 draw solution 측의 가압량에 따른 J_w 와 J_s 데이터가 주어질 것. 단, Feed solution이 DI water라면 내부농도분극이 너무 작아 염 확산 저항성을 도출하기 어려우므로 FO 막 성능인자 도출 실험과 다르게 DI water가 아닌 저농도의 NaCl feed solution을 사용하여야 하며, 통계기법을 활용하기 위해 적어도 J_w 와 J_s 데이터를 5점 이상 확보할 수 있어야 함.

3.5 PRO system의 농도분극모델

PRO system은 FO system과 마찬가지로 삼투압을 이용한 공정이므로 농도분극의 영향을 크게 받는다. 하지만, PRO system에서는 막의 활성층이 feed solution과 맞닿아 있는 FO system과 달리 draw solution과 맞닿아 있으므로 해석방법에서 차이가 있다(Fig. 10).

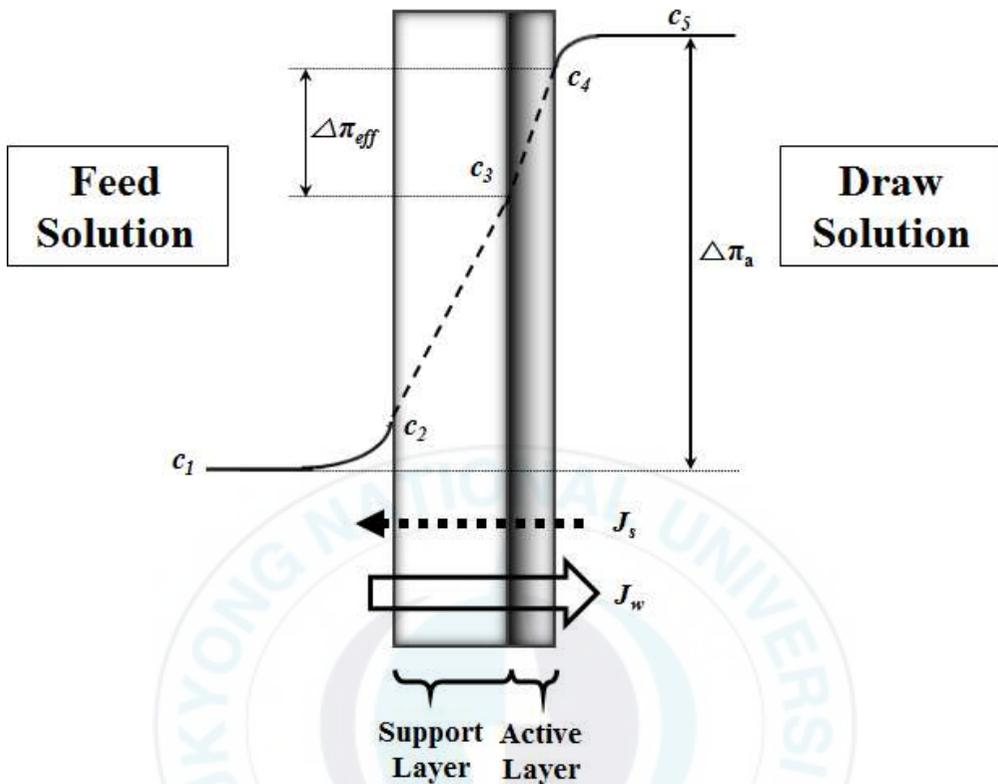


Fig. 10. The solute concentration profile across PRO membrane.

위 그림에서 볼 수 있듯이 c_1 과 c_5 는 feed, draw solution의 농도를 의미하며, c_2 와 c_4 는 feed, draw solution과 맞닿은 막 표면에서 ECP의 영향을 고려한 농도를 의미한다. c_3 은 활성층과 지지층이 만나는 지점에서 IC P의 영향을 고려한 농도를 나타낸다. $\Delta\pi_a$ 는 FO system과 마찬가지로 초기 원수와 유도용액의 삼투압 간의 차이를 의미하며, $\Delta\pi_{eff}$ 는 활성층 양 표면사이의 삼투압차, 즉 유효삼투압을 의미한다.

PRO막의 성능인자를 도출할 때에는 ECP의 영향은 무시하였다. 본 연구에서 제시할 새로운 막 성능인자 도출방법을 검증하기 위해 다른 문헌

에서 찾은 데이터를 이용하여 검증을 해야 하는데, 대부분의 문헌에서 염 확산 저항성을 구할 때 ECP를 고려하지 않았으므로 같은 조건에서 비교하기 위해 PRO system의 농도분극모델에서 ECP를 고려해 주지 않았다.

1981년에 ICP를 고려한 PRO system의 performance를 예측하기 위한 모델이 소개되었는데 이는 지지층 표면에서의 농도와 J_w 의 관계를 이용한 것이었으며, 다음과 같이 표현된다(식 3.11) [7, 26].

$$\frac{c_3}{c_4} = \frac{B\{\exp(J_w K_{ICP}) - 1\} + J_w \frac{c_2}{c_4} \exp(J_w K_{ICP})}{B\{\exp(J_w K_{ICP}) - 1\} + J_w} \quad (\text{식 3.11})$$

위 식에서 염 확산 저항성(K_{ICP})은 FO system에서와 같이 $t\tau/\epsilon D_s$ 로 나타낼 수 있으며, J_s 에 관한 방정식

$$J_s = B\Delta c = B(c_4 - c_3) \quad (\text{식 3.12})$$

을 이용하여 식 3.11를 단순화 하면 다음과 같다.

$$K_{ICP} = \frac{1}{J_w} \ln \left(\frac{J_w c_3 + J_s}{J_w c_2 + J_s} \right) \quad (\text{식 3.13})$$

PRO system에서 J_w 에 관한 기본 식은 다음과 같이 표현이 가능한데,

$$J_w = A(\Delta\pi_{eff} - \Delta P) = A(\Delta\pi_4 - \Delta\pi_3 - \Delta P) \quad (\text{식 3.14})$$

위의 식 3.12, 식 3.14로부터 염투과도는 다음과 같이 표현될 수 있다 (식 3.15).

$$J_s = \frac{B}{A\beta R_g T} J_w \left(1 + \frac{A\Delta P}{J_w} \right) \quad (\text{식 3.15})$$

또한, 식 3.11은 식 3.14를 이용하면 J_w 에 대해 달리 표현이 가능하다 (식 3.16).

$$J_w = A \left[\pi_4 \frac{1 - \frac{c_2}{c_4} \exp(J_w K_{ICP})}{1 + \frac{B}{J_w} \{ \exp(J_w K_{ICP}) - 1 \}} - \Delta P \right] \quad (\text{식 3.16})$$

위 식은 다시 K_{ICP} 에 관한 식으로 나타낼 수 있다 (식 3.17).

$$K_{ICP} = \frac{1}{J_w} \ln \left\{ \frac{B \left(1 + \frac{A\Delta P}{J_w} \right) + A(\pi_4 - \Delta P) - J_w}{B \left(1 + \frac{A\Delta P}{J_w} \right) + A\pi_2} \right\} \quad (\text{식 3.17})$$

식 3.16와 식 3.17에서 미지의 변수는 J_w , J_s , c_3 이다. PRO막의 성능인자(A , B , K_{ICP}), feed, draw solution의 농도($c_1=c_2$, $c_4=c_5$), 가해진 압력(ΔP)이 주어진다면, 미지의 변수를 구할 수 있다.

3.6 FO 막의 성능인자 결정 방법

일반적으로 막의 성능인자로서 수투과도, 염투과도, 염 확산 저항성을 구하기 위해서는 FO 실험과 가압식 RO 실험을 수행해야 하며, ICP, ECP model을 활용해야 한다. 다시 말해 수투과도와 염투과도는 RO 실험을 통해 직접적으로 결정 가능하며, 이렇게 결정된 수투과도와 염투과도는 FO 실험 결과데이터와 농도분극모델 식을 이용하여 염 확산 저항성을 구하고 있다.

1장에서 언급 했듯이 RO 실험에서 가해주는 압력으로 인해 FO막에 여러 가지 문제를 야기할 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 RO 실험 없이 FO 실험만으로 막 성능인자를 도출하는 방법을 제시하며, 이를 “FO method”라 명명한다.

FO막을 가압하여 구해온 기존 방법 대신에 아래의 통계적 변수를 활용하면 가압하지 않고 lab-scale FO 실험만으로 막 성능인자를 결정 할 수 있다 [28].

$$\text{Minimize } f(A) = NSTD(K_{ICP}) \quad (\text{식 3.18})$$

$f(A)$ 는 최적값을 찾기 위한 수투과도(A)에 관한 함수이며, $NSTD(K_{ICP})$ 는 정규화된 염 확산 저항성(K_{ICP})의 표준편차이다. 동일한 FO막과 유도용질을 사용했다면 염 확산 저항성은 일정하기 때문에, 표준편차 값도 최소가 되어야 한다. 이 때 사용되는 K_{ICP} 값은 식 3.17과 J_w 와 J_s 의 관계를 통해 도출된다(식 3.19) [29].

$$J_s = \frac{BJ_w}{A\beta R_g T} \quad (\text{식 3.19})$$

식 3.18을 이용하면 FO막의 지지층 내 ICP 영향을 가장 잘 예측하는 성능인자 값을 찾아낼 수 있다. 즉, 성능인자 값에 임의의 값들을 반복 적용하며 실험 결과를 가장 잘 예측할 수 있는 수투과도, 염투과도, 지지층의 염 확산 저항성을 성능인자로서 도출한다는 것이다. 이 과정에서 Microsoft excel solver의 evolutionary algorithm이 사용되었다.

Evolutionary algorithm을 적용하기 위해서는 변수의 범위를 최솟값, 최댓값을 설정함으로써 지정해 주어야 하는데, 문헌들에서 제시하는 수투과도 값들을 참고하여 설정해 주었다($10^{-10} \sim 10^{-13}$).

3.7 PRO 막의 성능인자 결정 방법

PRO막은 막의 특성이나 투과방향이 RO system, FO system과 다르기 때문에 RO, FO실험이 아닌 PRO실험만을 통해 도출하는 PRO막의 성능인자가 기존의 방법보다 PRO system을 더 잘 반영할 수 있다.

본 연구에서 PRO 실험만을 통해 성능인자를 도출하기 위해서는 draw solution에 가해진 압력에 따른 J_w , J_s 값을 알아야 하며, 이때의 feed solution은 ICP를 고려하므로 non-DI water(e.g., NaCl solution)를 사용해야 한다. 이렇게 구해진 값들을 가지고 3.6절에서 언급했던 FO막 성능인자를 구하는 방법과 같이 통계적 변수를 활용하여 PRO막의 성능인자를 도출한다.

$$\text{Min } f(A) = NSTD(B) + NSTD(K_{ICP}) \quad (\text{식 3.20})$$

$$\text{where } B = \frac{A\beta R_g T J_s}{J_w} \left(1 + \frac{A\Delta P}{J_w}\right)^{-1}$$

$$K_{ICP} = \frac{1}{J_w} \ln \left(\frac{B \left(1 + \frac{A\Delta P}{J_w}\right) + A(\pi_5 - \Delta P) - J_w}{B \left(1 + \frac{A\Delta P}{J_w}\right) + A\pi_1} \right)$$

$$\text{s.t. } 1.0 \times 10^{-13} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1} \leq A \leq 1.0 \times 10^{-9} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$$

ECP의 영향이 없는 것으로 가정했으므로 식 3.15, 식 3.17을 이용하면 $f(A)$ 에 관한 해를 구할 수 있다. B 와 K_{ICP} 는 모두 $f(A)$ 의 함수인데, PRO 실험의 결과데이터만 있다면(e.g., J_w , J_s , ΔP , c_5 , c_1 , T) B 와 K_{ICP} 는 식 3.20에서 $f(A)$ 의 해를 찾기 위한 미지의 변수가 된다.

이를 해결하기 위해 FO 막의 성능인자 도출과 마찬가지로 Microsoft excel solver의 evolutionary algorithm이 사용되었고, 수투과도값을 임의로 넣어 가장 성능인자들을 잘 설명할 수 있는 수투과도값을 찾아냈다. 이때의 수투과도 값으로 염투과도, 염 확산 저항성을 도출해낸다.

Evolutionary algorithm에서 변수의 범위는 3.6절과 같이 문헌들에서 제시하는 수투과도 값들을 참고하여 설정해 주었다($10^{-10} \sim 10^{-13}$).

위의 방법은 PRO막의 성능인자를 도출하기 위해 PRO 실험만 수행하면 되므로 본 연구에서는 “PRO method”라 명명한다.

3.8 막 성능인자 신뢰도 분석 방법

FO, PRO막의 성능인자로 결정된 수투과도, 염투과도, 지지층의 염 확산 저항성을 이용하면 농도분극모델을 활용하여 임의 실험 조건에서의 J_w 와 J_s 을 예측 가능하다. 예측 값과 실제 실험값의 오차를 분석하여 “RO-FO method”와 본 연구에서 제시한 “FO method”, “PRO method”로 구한 FO, PRO막 성능인자의 평가가 이루어졌다. 평균제곱오차가 오차를 설명하는데 가장 보편적인 접근법으로 알려져 있어, 이 연구에서는 도출된 FO, PRO 막 성능인자의 신뢰도 평가를 위해 실험값과 예측 값 간의 정규화 된 오차의 제곱 평균 제곱근(normalized root mean squared error s: *NRMSE*) 개념이 적용되었다.

4. 연구 결과

4.1 FO막 성능인자

4.1.1 FO막 성능인자의 결정

FO막의 성능인자를 결정하기 위해서 3.6절에서 다루었듯이 FO 실험 데이터(J_w , J_s)를 얻어야 한다. 이렇게 얻어진 데이터를 이용하여 ICP의 영향을 고려한 가장 적절한 수투과도, 염투과도를 결정하는 방법을 Fig. 1에 나타내었다. 수투과도가 결정되면 지지층의 염 확산 저항성은 수투과도(A)에 관한 함수이므로 다양한 농도조건의 유도용액을 이용한 FO 실험 데이터(J_w , J_s)와 식 3.17를 이용하여 구할 수 있는데, 수투과도는 Fig. 2a에서 볼 수 있듯이 NSTD(K_{ICP})값이 최소일 때의 값이 FO막의 성능인자로 결정된다($=1.69 \times 10^{-11} \text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$).

이렇게 A 값이 결정되면 Fig. 2b에 나타낸 것과 같이 실험데이터의 기울기(J_s/J_w)로 결정된다($=3.85 \times 10^{-7} \text{ms}^{-1}$). K_{ICP} 값($=1.72 \times 10^5 \text{sm}^{-1}$)은 A 값을 이용하여 구할 수 있으며 각 농도별 K_{ICP} 값의 평균으로 결정된다.

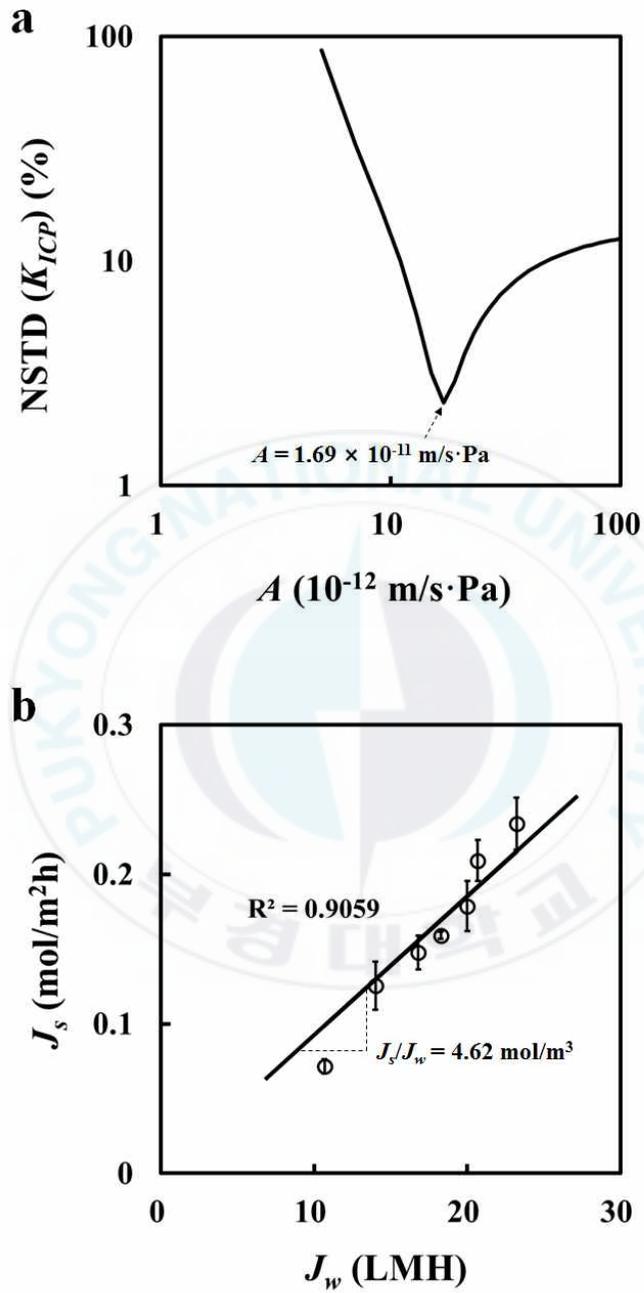


Fig. 11. Determination of (a) water and (b) salt permeability by FO method.

3.3절에서 “RO-FO method”로 결정된 A , B , K_{ICP} 값은 각각 $3.18 \times 10^{-11} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$, $2.66 \times 10^{-7} \text{ms}^{-1}$, $1.72 \times 10^5 \text{sm}^{-1}$ 이었는데, 이는 “FO method”로 도출한 성능인자 값과 다소 차이를 보인다. 이렇게 두 방법 간 차이를 보이는 이유는 기존 방법에서 FO막을 가압하면서 막에 영향을 끼쳤기 때문인 것으로 짐작된다.

4.1.2 FO막 성능인자를 이용한 실험값 예측

도출한 성능인자로 ICP, ECP 모델을 활용하면 J_w , J_s 의 실험데이터를 예측할 수 있는데, 성능인자의 신뢰도를 평가하기 위해 모델을 이용한 실험 예측값과 실제 실험으로 얻어진 J_w , J_s 를 나타내어 보았다(Fig.12). Draw solution의 농도가 높아질수록 FO system의 구동력인 삼투압이 상승하므로 J_w , J_s 가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

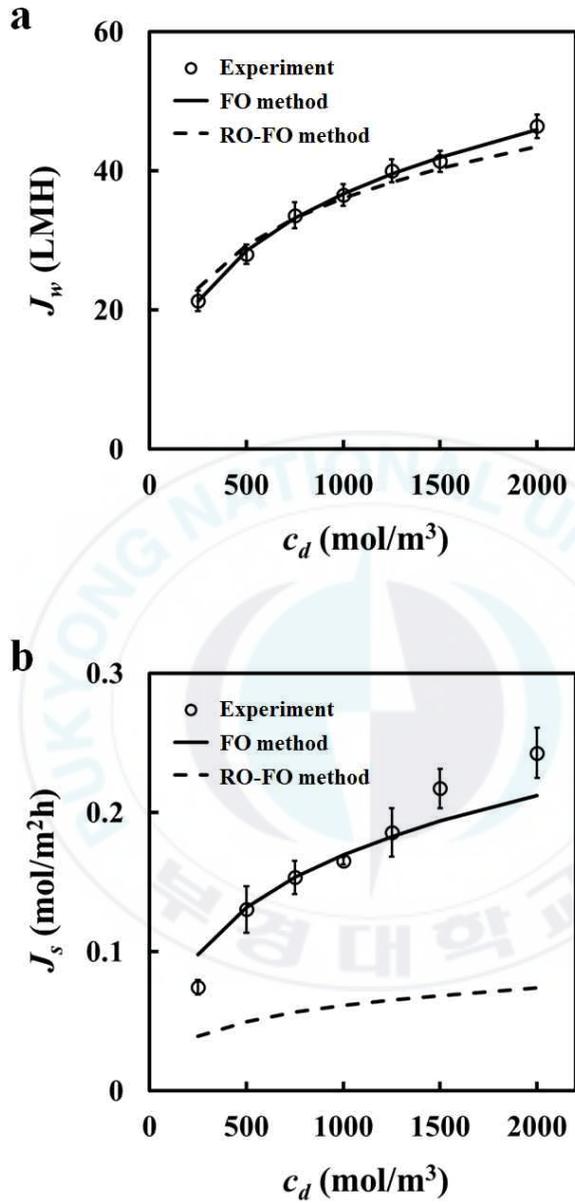


Fig. 12. Comparison between model prediction and experimental data; (a) water flux, and (b) reverse solute flux; Draw solute: NaCl, Feed: DI water

Fig.12a를 보면 “RO-FO method”, “FO method” 모두 J_w 의 예측 정확도가 높으며, “FO method”가 미세하게 실험결과를 더 잘 예측하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 두 가지 방법으로 구한 수투과도 값이 차이가 많이 남에도 불구하고 비슷한 신뢰도로 실험결과를 예측해냈다는 것을 보아 (“RO-FO method”의 경우 $1.69 \times 10^{-11} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$, “FO method”의 경우 $3.18 \times 10^{-11} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$), 수투과도 값이 실험 값 예측에 크게 영향을 끼치지 않음을 의미한다. 왜냐하면 ICP 모델에서 J_w 를 예측할 때 K_{ICP} 를 fitting parameter로서 사용되었기 때문이다. 다시 말해 K_{ICP} 값은 A , B 값에 관계없이 J_w 를 가장 잘 예측할 수 있는 값으로서 결정되며, “FO method”의 K_{ICP} 값이 기존 방법으로 도출한 값보다 낮은 이유는 K_{ICP} 값을 줄임으로써 낮은 A 값을 커버하기 위해서이다.

J_s 의 경우 “FO method”의 예측 정확도가 높는데(Fig.12b), 이는 B 값을 J_w 와 J_s 의 선형 관계를 통해 도출했기 때문이다. 다시 말해 J_w 와 J_s 의 관계가 Fig.11b에 나타난 것처럼 선형에 가까울수록 “FO method”의 J_s 예측 정확도가 높은 것이다. 한편, 기존 방법(RO-FO method)의 경우 J_s 의 예측 정확도가 낮는데, 이는 RO 실험으로 도출한 B 가 FO막의 J_s 의 경향을 설명하기 힘들며, FO막의 성능인자를 도출하는데 한계가 있음을 보여준다.

A 와 B 값에 따라 J_w 와 J_s 의 예측 값이 어떻게 달라지는지에 대한 분석을 실시하였다(Fig.13). Fig.13a에는 J_w 값과 J_s 값의 예측 오차(i.e., NRMSE)를 A 값의 변화에 따라 나타내었다. 결과를 보면 NRMSE가 최소일때의 A 값($= 1.69 \times 10^{-11} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)이 성능인자로서 도출되며, 이 값의 부근이나 이상(e.g., $10 - 40 \times 10^{-12} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)에서는 J_w 값에 크게 영향을 주지 않는

것을 알 수 있다(e.g., NRMSE < 5%). J_s 의 경우에는 J_w 와 비슷한 경향을 보이지만, NRMSE의 최소점은 J_w 예측과 다른데, 이것은 A 를 결정할 때와 마찬가지로 J_s 를 가장 잘 예측할 수 있는 A 값이 성능인자로 도출되었기 때문이다.

Fig.13b는 B 값의 변화에 따라 실험값 예측에 어떻게 변하는지 확인하기 위해 A 값을 Fig.11a에서 구해진 최적값($= 1.69 \times 10^{-11} \text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)으로 고정하고, B 값을 변화시키며 예측 오차를 분석하였다. J_w 값 예측은 B 값의 영향을 크게 받지 않는데, 이는 앞서 A 값에 변화를 준 것과 마찬가지로 실험예측에 사용된 ICP model이 fitted model이기 때문이다. 하지만, J_s 의 경우 B 값에 따른 예측 오차의 변화가 확연하다. 이 결과는 J_s 의 예측 정확도를 높이기 위해서는 보다 정확한 J_s 실험 결과데이터로 신뢰도 높은 B 값의 도출이 필수적이라는 것을 말해준다.

FO system에서 A 값과 B 값은 식 3.19에 나타난 것과 같이 이론적으로 선형을 가지므로 정확한 B 값을 도출하는 것이 신뢰도 높은 A 값 역시 도출할 수 있게 한다. 하지만 “RO-FO method”로 도출된 FO막의 성능인자를 이용하여 실험 결과를 예측한다면, J_s 가 실험결과를 잘 설명한다고 할지라도 원수가 한 방향으로 투과하는 RO system에서 A 와 B 의 관계를 이론적으로 설명할 수 없기 때문에 신뢰할 수 있는 성능인자라 하기 어렵다.

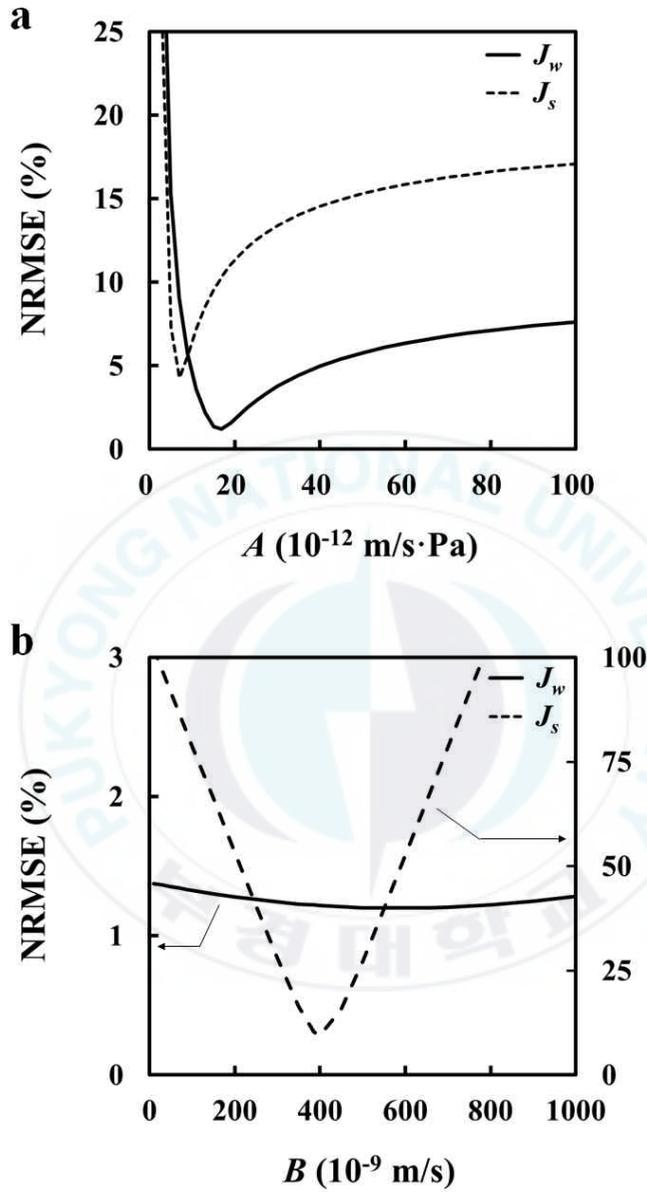


Fig. 13. The effect of (a) the estimated water permeability and (b) solute permeability on the model prediction errors.

FO system에서 A 값과 B 값은 식 3.19에 나타난 것과 같이 이론적으로 선형을 가지므로 정확한 B 값을 도출하는 것이 신뢰도 높은 A 값 역시 도출할 수 있게 한다. 하지만 “RO-FO method”로 도출된 FO막의 성능인자를 이용하여 실험 결과를 예측한다면, J_s 가 실험결과를 잘 설명한다고 할 지라도 원수가 한 방향으로 투과하는 RO system에서 A 와 B 의 관계를 이론적으로 설명할 수 없기 때문에 신뢰할 수 있는 성능인자라 하기 어렵다.

4.1.3 문헌 데이터를 활용한 FO막 성능인자의 추가 분석

기존 막 성능인자 도출 방법(“RO-FO method”)과 본 연구에서 제시한 방법(“FO method”)으로 얻어낸 FO막의 성능인자와 그 성능인자를 이용하여 예측한 실험결과와의 예측 오차를 Table 1에 나타내었다. No.6과 No.9를 제외하고는 “RO-FO method”와 “FO method”로 도출한 막 성능인자의 차이가 확연한데 이는 성능인자의 차이가 실험오차로부터 발생한 것이 아니라 RO 실험으로 도출한 성능인자가 FO막의 성능인자를 잘 설명할 수 없다는 것을 의미한다.

J_w 의 예측 오차는 대부분 10% 미만인데 이는 J_w 를 예측하는데 사용한 ICP model이 fitted model이기 때문이다. 그러므로 Table 1에서 J_w 의 예측 오차가 낮다고 해서 그 때의 성능인자를 신뢰할 수 있다고 보기 어렵다. 한편, No.2, No.3, No.5, No.11의 경우 두 가지 방법으로 구한 수투과도 값의 차이가 큰데, 이는 RO실험과 FO실험에서 물질이동을 유발하는 구동력, 방향 등이 다르기 때문일 것이다. 하지만 이러한 이유로 수투과도의 큰 차이를 설명하기는 쉽지 않다. Table 1에 근거하여 내릴 수 있는

가능성 있는 답은 염투과도를 도출하기 위한 RO 실험이 15 bar 이상의 높은 압력에서 수행되었을 때(e.g., No.6, No.9, No.10), “RO-FO method”와 “FO method”로 각각 도출한 염투과도 값이 비슷하며, 이 때 FO막의 성능을 가장 잘 예측하므로 더 신뢰할 수 있다는 것이다.

J_s 의 예측 오차의 경우 “FO method”는 5.05~38.6%의 오차범위를 가지며, 기존의 “RO-FO method”는 이보다도 더 큰 오차범위를 가졌다(7.21~171%). 그 이유는 다음 두 가지 원인으로 인한 것이라 예상할 수 있는데, (1)RO실험을 통해 얻은 염투과도를 신뢰할 수 없거나, (2) J_w 와 J_s 의 이론적으로 선형인 관계가 FO system을 잘 반영하지 못한다는 것이다. 하지만 두 번째 예상 원인의 경우 Table 1의 여러 문헌이나 본 연구에서 선형관계를 가지는 것이 확인되었기 때문에 이를 원인이라고 보기 어렵다(Fig.11b). 그렇다면 첫 번째 예상 원인일 가능성이 높는데, Table 1에서 No.6, No.9의 경우 “RO-FO method”로 염투과도를 도출했음에도 불구하고 J_s 의 예측 정확도가 높았지만 나머지 대부분의 경우 J_s 의 예측오차가 크게 나타났기 때문에 염투과도를 신뢰할 수 없다고 볼 수 있다.

Table 1 The estimated FO membrane characteristics by the “FO method” and the “RO-FO method” with model prediction errors for J_w and J_s using the experimental data obtained from literatures [24, 29, 30–37] and this study.

No.	Method	A ($10^{-12}\text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)	B (10^{-9}ms^{-1})	K_{ICP} (10^3sm^{-1})	NRMSE (%)		Ref.
					J_w	J_s	
1	FO	0.591	24.4±3.97	411±68.9	6.79	9.20	[30]
	RO-FO	0.472±0.03	19.4 ¹⁾	260±52.4	5.33	10.8	
2	FO	0.683	20.4±1.66	175±23.7	2.32	7.04	[31]
	RO-FO	2.81±0.194	81.8 ²⁾	741±152	9.03	15.6	
3	FO	8.98	394±25.0	339±21.4	3.38	7.58	[32]
	RO-FO	2.28	52.8 ³⁾	120±62.2	12.5	45.4	
4	FO	1.16	14.5±7.83	733±63.8	4.37	38.6	[33]
	RO-FO	1.67	52.8 ⁴⁾	946±96.4	4.33	171	
5	FO	2.47	78.9±11.4	334±21.6	3.50	9.21	[24]
	RO-FO	6.64±0.694	183±33.3 ⁵⁾	609±86.8	9.04	17.8	
6	FO	1.03	59.0±3.77	266±24.3	3.83	5.05	[34]
	RO-FO	1.07	65.4 ⁶⁾	279±26.0	4.00	7.74	
7	FO	2.41	62.2±7.23	393±35.0	4.69	10.6	[35]
	RO-FO	3.36	91.7 ⁷⁾	496±52.5	5.90	13.4	
8	FO	5.09	189±34.2	107±6.88	2.33	16.6	[35]
	RO-FO	8.75	647 ⁸⁾	171±19.1	4.99	98.7	
9	FO	0.965	55.1±4.09	203±25.1	3.14	5.88	[29]
	RO-FO	1.22±0.333	73.6 ⁹⁾	269±29.0	5.42	7.21	
10	FO	0.950	39.6±10.6	251±17.6	2.42	27.4	[36]
	RO-FO	1.23±0.333	73.6 ¹⁰⁾	328±31.2	4.53	52.9	
11	FO	9.09	166±18.8	177±19.7	3.77	6.70	[37]
	RO-FO	4.89	52.8 ¹¹⁾	104±25.1	7.56	36.9	
12	FO	16.9	385±49.1	172±4.04	1.22	10.32	This study
	RO-FO	31.8±5.25	266±40.0 ¹²⁾	242±20.6	4.47	69.0	

※ Test conditions for B determination by RO method (Feed type, applied pressure, membrane type)

¹⁾ 200 mg l^{-1}NaCl , 5bar, CelluloseAcetate.

²⁾ 200 mg l^{-1}NaCl , 5bar, CelluloseAcetate.

³⁾ 1,000 mg l^{-1}NaCl , 0–5bar, TFC.

⁴⁾ 200 mg l^{-1}NaCl , 1–5bar, TFC.

⁵⁾ 200 mg l^{-1}NaCl , 1bar, TFC.

⁶⁾ 584 mg l^{-1}NaCl , 15.5bar, CelluloseTri-acetate.

^{7), 8)} 1000 mg l^{-1}NaCl , 5bar, TFC.

^{9), 10)} 2,922 mg l^{-1}NaCl , 6.9–27.6bar, CelluloseTri-acetate.

¹¹⁾ 1,000 mg l^{-1}NaCl , 1–5bar, TFC.

¹²⁾ 1,380 mg l^{-1}NaCl , 5bar, TFC.

4.1.4 FO막 성능인자의 신뢰도 분석

J_w 를 예측하는 ICP model이 fitted model이므로 예측 정확도가 높지만 (Fig. 12a), 성능인자(A , B , K_{ICP})를 도출할 때의 FO 실험조건과 다른 조건에서의 예측 정확도를 검증 할 필요가 있다. 따라서 “RO-FO method”와 “FO method”로 성능인자를 결정하고, 성능인자를 결정하는데 수행했던 실험조건과 다른 조건에서의 실험 결과를 예측해 보았다(Fig. 14). 즉, 성능인자를 도출할 때의 feed solution은 DI water를 사용했지만 다른 농도의 NaCl solution을 feed solution으로 사용한 실험결과를 예측해 본 것이다.

A 값이 “RO-FO method”의 경우 $3.18 \times 10^{-11} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$, “FO method”의 경우 $1.69 \times 10^{-11} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ 로 약 2배의 차이를 보였다. 그럼에도 불구하고 예측 정확도가 비슷한 것은 K_{ICP} 이 fitting parameter이기 때문이다.

Fig. 14c를 보면 Fig. 14d에서 “RO-FO method”의 예측 정확도가 낮은 것과 다르게 “RO-FO method”와 “FO method” 간의 예측오차가 큰 차이가 없다. Fig. 14c의 경우에 두 가지 방법으로 도출한 성능인자 값들의 차이가 크지 않기 때문이라 할 수 있다(Table 1의 No.1). 반면, Fig. 14d는 두 방법 간 성능인자 값들의 차이가 크므로 J_w 의 예측오차가 크다고 할 수 있다(Table 1의 No.2). Fig. 14의 모든 경우에 있어서 “FO method”의 예측 정확도는 대체로 높았는데, 이는 예측 정확도의 변동 폭이 큰 “RO method”보다 신뢰도가 높다고 볼 수 있다.

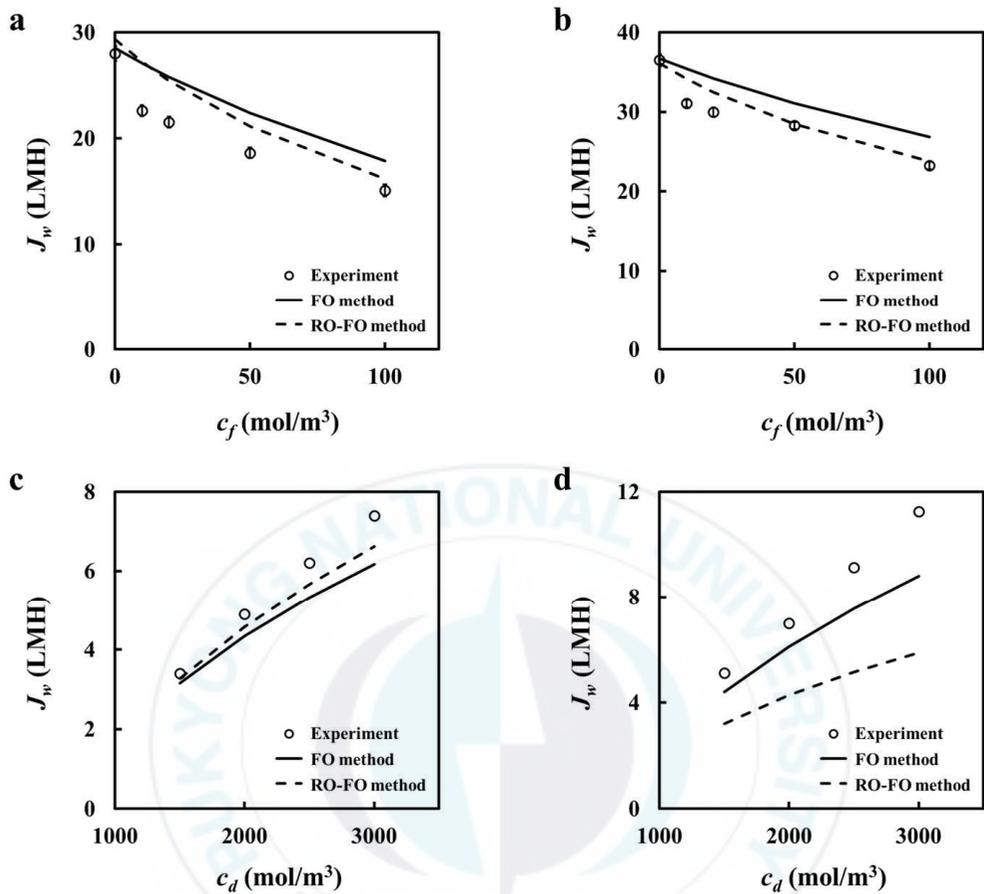


Fig. 14. Comparison between model prediction and experimental data; (a) DS: 0.5 M NaCl, Feed: 0.01–0.1 M NaCl (b) DS: 1.0 M NaCl, Feed: 0.01–0.1 M NaCl, (c) DS: 1.5–3.0 M NaCl, Feed: model seawater (3.5 wt% NaCl) from Zhang et al., 2010 [30], (d) DS: 1.5–3.0 M NaCl, Feed: model seawater (3.5 wt% NaCl) from Zhang et al., 2011 [31]

위와 같이 성능인자를 도출하기 위해 수행했던 FO 실험의 실험조건과 다른 조건에서의 실험결과 예측 정확도가 떨어지는 것은 ECP의 영향일 수 있다. 만약 FO막의 channel 내 물질전달계수가 적절하게 반영되지 못한다면, crossflow 속도나 feed측 염의 농축과 같은 경계층 조건들의 해석이 올바르게 못하게 되어 ECP에 영향을 주게 되고 정확한 성능인자를 도출하지 못해, 결국 다른 실험조건에 J_w 의 예측오차가 커지는 것이다. 본 연구에서 제시하는 방법은 FO system의 물질 전달 모델링을 기반으로 몇 가지 가정 사항과 수식을 이용한 fitting model로서 이러한 한계를 가지고 있다. 하지만 다양한 조건에서 수행된 많은 실험 데이터로 성능인자를 도출한다면 해결 할 수 있을 것으로 보인다.

4.2 PRO막 성능인자

4.2.1 PRO막 성능인자의 결정

PRO막의 성능인자를 도출하기 위해서는 3.7절에서 소개한 최적화 문제를 풀어 얻을 수 있다(식 3.20). FO막의 성능인자를 결정한 것과 마찬가지로 PRO 실험 데이터(J_w , J_s)를 얻어야 하는데, 실험 데이터는 3.4절에서 언급한 조건에 부합하는 참고문헌을 찾아 문헌에서 제시하는 결과 데이터를 활용하였다. $NSTD(B)$, $NSTD(K_{ICP})$ 의 합이 가장 작을 때의 A 값이 성능인자로서 결정되었다(Fig. 15).

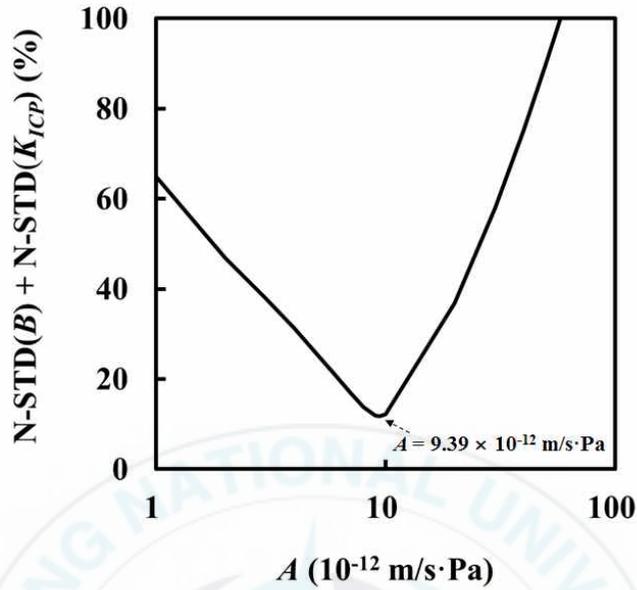


Fig. 15. Determination of water permeability of PRO membrane by the PRO method (PRO membrane: CTA-W, DS: 1M NaCl, FSL 10 mM NaCl)

A값이 결정되면, B값과 K_{ICP} 값은 식 3.15, 식 3.17을 통해 결정 할 수 있다. 이 과정에서 FO막 성능인자 도출 때와 마찬가지로 Microsoft excel solver의 evolutionary algorithm이 사용되었다.

4.2.2 PRO막 성능인자를 이용한 실험값 예측

“RO-FO method”와 “PRO method”로 예측한 실험 결과데이터 중 J_s/J_w 비와, 전력밀도를 비교하였다(Fig. 16, Fig. 17). 4가지 다른 참고문헌

의 PRO 실험 결과데이터를 추출하여 사용하였다(Table 2).

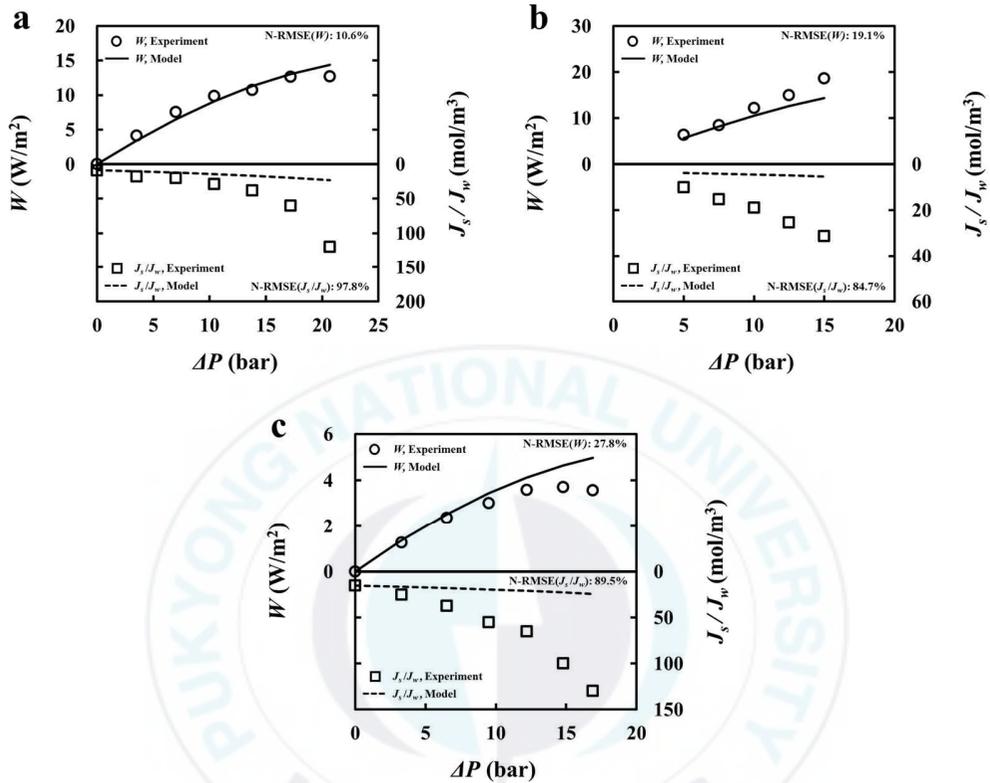


Fig. 16. Comparison between model prediction by conventional method("RO-FO method" and experimental data for J_s/J_w of (a) PE I-2#, (b) PRO-TFC-HF, and (c) CTA-W membranes with DS(10 00mM NaCl) and FS(10 mM NaCl)

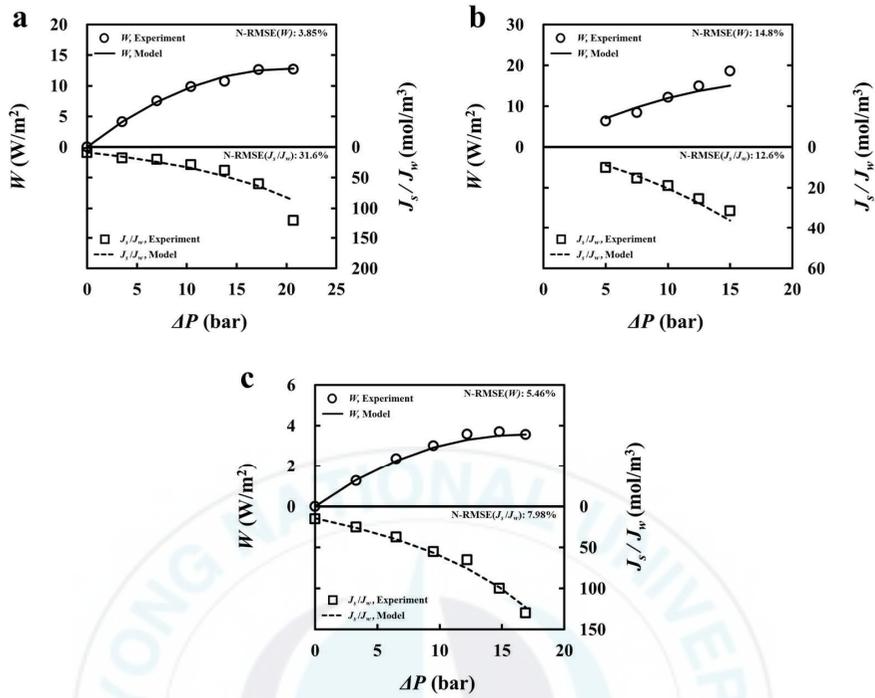


Fig. 17. Comparison between model prediction by “PRO method” and experimental data for J_s/J_w of (a) PEI-2#, (b) PRO-TFC-HF, and (c) CTA-W membranes with DS(1000mM NaCl) and FS(10 mM NaCl)

Table 2. The PRO membrane characteristics from the selected literatures [38-41]

PRO Membrane	A (10^{-12} m/sPa)	B (10^{-9} m/s)	K_{ICP} (10^5 s/m)	Ref.
PEI ¹⁾ -1#	6.33	186	3.17	[38]
PEI-2#	5.81	242	3.44	
PEI-3#	4.58	208	4.27	
S#1 ²⁾	4.17	611	4.45	[39]
S#2 ²⁾	4.00	569	4.70	
S#3 ²⁾	2.78	222	4.26	
PRO-TFC ³⁾ -HF ⁴⁾	4.22	67.0	2.86	[40]
CTA-W ⁵⁾	1.02	76.9	3.66	[41]
CTA-P ⁵⁾	2.08	176	2.36	
CTA-NW ⁵⁾	1.21	18.4	8.57	

¹⁾ Polyetherimide

²⁾ Commercial cellulose triacetate membranes from Hydration Technology Innovation with different spacer types

³⁾ Thin film composite

⁴⁾ Hollow fiber

⁵⁾ Cellulose triacetate (CTA) membranes with different types of support layers

4.2.3 PRO막 성능인자의 신뢰도 분석

“PRO method”로 도출한 PRO막 성능인자의 신뢰도를 분석하기 위해 Table 1에서 정리한 참고문헌들의 모든 실험 결과데이터를 활용하여 성능인자를 도출하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 3. The estimated PRO membrane parameters by conventional method(“RO-FO method”) and the “PRO method” with model prediction errors for J_s/J_w and power density(W)

PRO membrane	Method	$(10^{-12}A$ m/sPa)	$(10^{-9}B$ m/s)	K_{ICP} (10^5 s/m)	NRMSE (%)		Ref.
					J_s/J_w	W	
PEI-1#	RO-FO	6.33	186	3.17	81.0	8.57	
	PRO	32.4	1310	2.67	16.7	12.4	
PEI-2#	RO-FO	5.81	242	3.44	97.8	10.6	[38]
	PRO	27.7	1150	3.01	31.6	3.9	
PEI-3#	RO-FO	4.58	208	4.27	50.9	6.5	
	PRO	9.47	470	3.95	12.7	3.9	
S#1	RO-FO	4.17	611	4.45	96.2	60.5	
	PRO	26.7	2033	4.97	11.3	3.8	
S#2	RO-FO	4.00	569	4.70	84.9	38.2	[39]
	PRO	23.1	1795	5.02	11.2	8.7	
S#3	RO-FO	2.78	222	4.26	82.2	62.0	
	PRO	7.48	656	5.31	50.5	38.5	
PRO-TFC-HF	RO-FO	4.22	67.0	2.86	84.7	19.1	[40]
	PRO	975	1180	2.75	12.6	14.8	
CTA-W	RO-FO	1.02	76.9	3.66	89.5	27.8	
	PRO	9.39	672	8.11	8.0	5.5	
CTA-P	RO-FO	2.08	176	2.36	103	115	[41]
	PRO	19.5	1370	5.65	7.9	20.9	
CTA-NW	RO-FO	1.21	18.4	8.57	132.4	27.5	
	PRO	87.0	751	9.77	45.7	12.7	

모든 경우에 있어 기존 “RO-FO method”보다 “PRO method”의 실험 예측 오차가 양호하다는 것을 알 수 있는데, 높은 압력으로 인해 PRO막의 활성층과 지지층의 변형을 가져오는 것으로 볼 수 있으며, 이는 초기 가설인 ‘PRO 공정에서 가해지는 압력으로 인한 막의 변형이 발생하여 정확한 성능인자를 도출할 수 없을 것이다’의 근거를 뒷받침 해준다. RO system에서도 압력을 가해주어 막의 변형을 가져오는 것은 동일하나 PRO system에서 변형에 더욱 치명적인 이유는 다음 두 가지 원인으로 인한

것으로 판단된다. 첫 번째로 막의 성능인자를 얻기 위해 수행하는 RO 실험의 경우 가해주는 압력이 보통 10 bar 이내인데, PRO system에서 가해지는 압력(20 bar 이상)에 비하면 상당히 낮은 압력이다 [38-40]. 두 번째로 일반적인 RO막의 spacer는 고압을 버티기 위해 spacer가 견고한데 반해 상대적으로 PRO system의 draw solution 측에 사용되는 spacer는 그러지 못해 투과수량으로부터 활성층을 RO system 만큼 잘 지지하지 못한다 [39].

PRO 실험에 사용된 막이 변형을 일으킨 것이 맞다면, 기존 방법으로 도출한 PRO막의 성능인자를 통한 실험 예측이 정확도가 떨어지는 것은 쉽게 설명이 가능하다. 위 결과에 따르면 변형된 PRO 막은 높은 수투과도와 염투과도를 가지는데 “PRO method”는 이렇게 변형된 PRO막의 performance를 고려하는 것으로 볼 수 있다. 변형된 PRO막이 염투과도, 수투과 플럭스, 전력밀도에 미치는 영향을 연구한 사례가 이를 뒷받침 해준다 [42-44].

기존의 “RO-FO method”로 성능인자를 도출 할 때에는 가해주는 압력이 크지 않기 때문에 PRO막의 변형이 일어났다고 보기 어려워 PRO 실험결과의 예측 정확도가 떨어진다고 해서 성능인자 값들이 틀렸다고는 단정 짓기 어렵다. 한편, 그렇기 때문에 본 연구에서 제시하는 방법이 PRO system을 운영하는데 있어 정확한 성능인자로서의 역할을 할 수 있으며, PRO막의 성능인자를 도출하기 위해 PRO 실험만 수행하면 되므로 효율적이다.

앞선 PRO막의 성능인자와 PRO 실험 결과 예측은 모두 같은 실험 조건에서 얻어진 실험 데이터를 이용하였다. 하지만, 성능인자는 실험 조건에 상관없이 항상 그 막의 특성을 반영할 수 있어야 한다. 다시 말해, PRO막의 성능인자를 도출하기 위해 수행했던 실험조건이 아닌 다른 실험조

건의 결과데이터의 경우에도 실험 결과를 예측할 수 있어야 한다.

PRO system의 목적은 에너지 생산이므로 공정을 운영함에 있어서 전력밀도가 중요한 인자로서 작용한다. 따라서 “RO-FO method”와 “PRO method”로 도출한 각 성능인자를 적용하여 다른 실험조건의 전력밀도를 예측하였다(Fig. 18). 대부분의 경우 기존 방법보다 “PRO method”로 도출한 성능인자의 예측 정확도가 높았다. 일반적인 PRO system의 전력밀도는 가해주는 압력이 증가함에 따라 함께 증가하다가 최대점을 가지며 그 이상의 압력에서 다시 감소하는 형태를 띠는데 특히 Fig. 18a, 18c, 18e의 경향이 이를 잘 나타내고 있다.

하지만, 이에 반해 다양한 농도 조건에서의 실험결과는 정확하게 예측하지 못하며, 특히 높은 농도에서 정확도가 떨어지는 한계를 보인다(Fig. 18d, f). 삼투압을 구동력으로 하는 PRO system에서 ECP의 영향은 feed solution, draw solution의 농도가 높을수록 커지는데, 본 연구에서는 ECP의 영향을 무시하는 것으로 가정했기 때문인 것으로 판단된다.

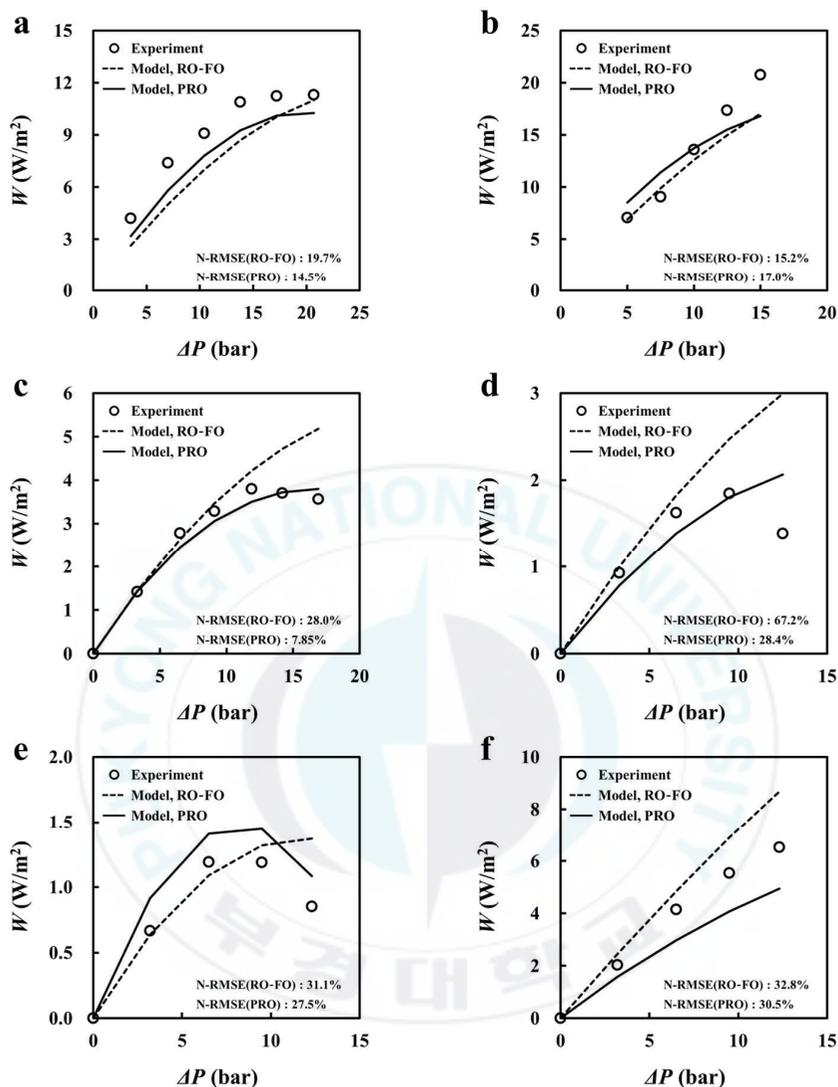


Fig. 18. Comparison between the modeled and experimental power densities; (a) PEI-2# (DS: 1MNaCl, FS: 40mMNaCl), (b) RO-TFC-HF (DS: 1MNaCl, FS: 1mMNaCl), (c) CTA-W(DS: 1 M NaCl, FS: 1 mM NaCl), (d) CTA-W(DS: 1 M NaCl, FS: 100 mM NaCl), (e) CTA-W(DS: 0.5 M NaCl, FS: 10 mM NaCl), (f) CTA-W(DS: 2 M NaCl, FS: 10 mM NaCl).

5. 결론 및 향후연구

5.1 연구 결과 요약 및 결론

본 연구의 주제는 기존 성능인자 평가 방법으로는 FO, PRO막의 압밀, 변형 등이 발생하여 제대로 된 성능인자를 도출 할 수 없을 것이라는 가정 하에서 통계기법을 기반으로 한 새로운 성능인자 도출 방법을 제안하는 것이었다.

FO막의 경우 FO실험의 결과데이터(J_w , J_s)를 가지고 통계기법이 적용된 ICP, ECP model을 통해 막의 성능인자(A , B , K_{ICP})를 결정하는 방법을 제시하였다. “FO method”로 결정된 막의 성능인자는 기존 RO 실험으로 구해오던 성능인자와 차이가 있었지만, FO 실험에서 J_w 와 J_s 를 기존 방법보다 더 높은 정확도로 예측할 수 있음을 확인하였다. 이 연구를 통해 (1)FO 막의 성능인자를 이용한 J_w 예측 정확도가 높다고 해서 “FO method”의 성능인자를 신뢰할 수 있다고 보기는 어렵지만, (2)FO lab-test를 통해 측정된 J_w , J_s 의 관계가 선형에 가까울수록 ‘FO method’로 결정한 염투과도 값이 ‘RO method’로 결정한 값보다 더 신뢰할 만 하다라는 것을 알 수 있었다.

PRO 막의 경우 통계기법이 적용된 ICP model을 통해 성능인자를 결정하는 방법을 제시하였으며, FO method의 경우와 마찬가지로 여러 문헌에서 얻은 다양한 실험 결과를 이용하여 신뢰도를 검증하였다. 그 결과 “PRO method” 성능인자로 예측한 실험 결과데이터(J_w , J_s , 전력밀도)의 정확도가 기존 “RO-FO method”의 경우 보다 높았다. 기존 방법의 예측 정확도가 떨어지는 것은 PRO system의 물질 이동은 FO나 RO system과

다르고, PRO system에서 가해지는 높은 압력으로 인해 발생한 막의 변형에서 기인한 것으로 볼 수 있다. 그러므로 PRO method는 RO, FO 실험이 아닌 lab-scale PRO 실험만으로 성능인자를 도출하는 방법이므로 (1)비록 고농도의 feed solution, draw solution의 경우 정확도가 떨어지는 한계가 있지만 다양한 농도 조건에서 전력밀도의 예측정확도가 높고, (2) PRO 공정의 물질 이동을 잘 반영 할 수 있다. 또한 (3)“PRO method”로 도출한 A , B 값이 기존방법보다 크므로(Table 2), 이를 PRO system 운영 시 막의 변형 발생 여부를 감지하는데 적용 할 수 있기 때문에 기존 방법을 대체할 수 있을 뿐만 아니라, 나아가 실제 현장에서도 운용할 수 있는 방법이라 할 수 있을 것이다.

본 연구는 “기존에 FO, PRO막의 성능인자를 도출하기 위해 수행해오던 RO시험이 과연 압력, 물질 이동이 다른 FO, PRO system의 막 성능인자를 제대로 도출 할 수 있을까”라는 의문에서 시작하여, FO막은 FO 실험만으로, PRO막은 PRO실험만으로 성능인자를 도출할 수 있는 방법을 제시하였고, 이 방법이 기존에 RO시험을 수행해야 했던 번거로움을 해결함과 동시에 높은 신뢰도를 가지며, 나아가 기존의 성능인자 결정 방법을 대체할 수 있는 가능성을 확인하였다.

5.2 향후 연구 방향 제안

본 연구를 통해 향후 연구 방향을 두 가지 제안하고자 한다.

(1) FO, PRO막의 성능인자는 중소규모의 파일럿 플랜트, 나아가 대규모 플랜트 운영 시에도 막의 특성을 반영할 수 있어야 한다. 하지만 성능

인자의 신뢰도 검증 시에 사용한 실험 데이터는 모듈을 이용한 실험 데이터가 아닌 실험실 규모의 평막 실험 결과데이터이다. 모듈 규모 실험의 경우 생산수량이 많아 모듈 내 feed solution, draw solution 측에서 회석 및 농축률이 올라가 농도분극현상의 영향이 클 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서 제시한 FO, PRO method가 모듈 규모의 FO, PRO system에서는 어떻게 적용 되어야 하는지에 대한 추가 연구가 필요할 것이다.

(2) 정확한 막의 성능인자를 알고 있다면 직접 FO, PRO 실험을 수행하지 않고 농도 및 압력 조건만으로 ICP, ECP model을 통해 막 공정의 performance를 예측할 수 있기 때문에 막의 성능인자는 막 공정 도입을 위한 중요한 설계 인자이다. 따라서 막의 성능인자로 FO, PRO system의 performance를 예측하고 이를 활용하여 스케일업 모델링을 구축하여 나아가 모듈 배열설계 및 기본 개념 구축 등 실증 플랜트 건설 및 운용에 활용하기 위한 추가 연구가 필요할 것이다.

참고문헌

- [1]박동균, 이행준, 기후변화에 따른 물 부족 문제의 위기관리 방안, 한국위기관리논집 6(2) (2010) 198-213.
- [2]S. Kim, J.-H. Lim, Effect of gas hydrate process on energy saving for reverse osmosis process in seawater desalination plant, Journal of Korean Society of Water and Wastewater 27(6) (2013) 771-778.
- [3]L. Chekli, S. Phuntsho, J.E. Sim, J. Kim, J.Y. Choi, J.S. Choi, S. Kim, J.H. Kim, S. Hong, J. Sohn, H.K. Shon, A comprehensive review of hybrid forward osmosis systems: performance, applications and future prospects, J. Membr. Sci. 497(1) (2016) 430-449.
- [4]A. Altaee, N. Hilal, Dual-stage forward osmosis/pressure retarded osmosis process for hypersaline solutions and fracking wastewater treatment, Desalination 350(1) (2014) 79-85.
- [5]S. Kim, H. Park, Effective diameter for shear-induced diffusion for characterizing cake formation in crossflow microfiltration at polydisperse conditions, J. Environ. Eng. 131 (2005) 865-873.
- [6]S. Loeb, Production of energy from concentrated brines by pressure retarded osmosis: I. Preliminary technical and economic correlations, J. Membrane Sci. 1(1) (1976) 49-63.
- [7]K.L. Lee, R.W. Baker, H.K. Lonsdale, Membranes for power generation by pressure-retarded osmosis, J. Membr. Sci. 8(2) (1981) 141-171.
- [8]R.L. McCinnis, M. Elimelech, Energy requirements of ammonia-carbon dioxide forward osmosis desalination, Desalination 207 (2007) 370-382.

[9]Z.-Y. Li, R. Valladres-Linares, A. Muhannad, G. Amy, Comparative assessment of forward osmosis (FO) niches in desalination, In: Proceedings of IDA World Congress, October 20-25, 2013, Tianjin, China.

[10]Y. Kim, M. Elimelech, Combined organic and colloidal fouling in forward osmosis: fouling reversibility and the role of applied pressure, *J. Membr. Sci.* 460(15) (2014) 206-212.

[11]S. Lee, C. Boo, Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO), *J. Membr. Sci.* 365(1-2) (2010) 34-39.

[12]J.R. McCutcheon, M. Elimelech, Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis, *J. Membr. Sci.* 284(1-2) (2006) 237-247.

[13]R. Wang, L. Shi, Characterization of novel forward osmosis hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.* 355(1-2) (2010) 158-167.

[14]N.Y. Yip, A. Tiraferri, High performance thin-film composite forward osmosis membrane, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 3812-3818.

[15]J.R. McCutcheon, R.L. McGinnis, M. Elimelech, A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process, *Desalination*, 174 (2005) 1-11.

[16]J.-G. Lee, Y.-D. Kim, S.-M. Shim, B.-G. Im, W.-S. Kim, Numerical study of a hybrid multi-stage vacuum membrane distillation and pressure-retarded osmosis system, *Desalination* 363 (2015) 82-91.

[17]T.Y. Cath, A.E. Childress, M. Elimelech, Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 70-87.

- [18]K. Gerstandt, K.-V. Peinemann, S.E. Skillhagen, T. Thorsen, T. Holt, Membrane processes in energy supply for an osmotic power plant, *Desalination* 224 (2008) 64-70.
- [19]K. Saito, M. Irie, S. Zaitso, H. Sakai, H. Hayashi, A. Tanioka, Power generation with salinity gradient by pressure retarded osmosis using concentrated brine from SWRO system and treated sewage as purewater, *Desalin. Water Treat.* 41 (2012) 114-121.
- [20]A. Altaee, A. Sharif, Pressure retarded osmosis: advancement in the process applications for power generation and desalination, *Desalination* 356 (2015) 31-46.
- [21]C.F. Wan, T.-S. Chung, Osmotic power generation by pressure retarded osmosis using seawater brine as the draw solution and wastewater retentate as the feed, *J. Membr. Sci.* 479 (2015) 148-158.
- [22]G. Han, S. Zhang, X. Li, T.-S. Chung, Progress in pressure retarded osmosis (PRO) membranes for osmotic power generation. *Progress in Polymer Science*, *Progress in polymer Science* 51 (2015) 1-27.
- [23]K.L. Lee, R.W. Baker, H.K. Lonsdale, Membranes for power generation by pressure-retarded osmosis, *J. Membr. Sci.* 8(2) (1981) 141-171.
- [24]X. Li, S. Zhang, F.J. Fu, T.-S. Chung, Deformation and reinforcement of thin-film composite (TFC) polyamide-imide (PAI) membranes for osmotic power generation, *J. Membr. Sci.* 434 (2013) 204-217.
- [25]S. Hong, S. Lee, J.H. Kim, J.H. Kim, Y. Ju, Evolution of RO process for green future, *KIC news*, 14 (2011)

[26]J. Lee, S. Kim, Predicting power density of pressure retarded osmosis (PRO) membranes using a new characterization method based on a single PRO test, *Desalination*, 389 (2016) 224-234.

[27]A. Tiraferri, N.Y. Yip, A.P. Straub, S.R.-V. Castrillon, M. Elimelech, A method for the simultaneous determination of transport and structural parameters of forward osmosis membranes, *J. Membr. Sci.* 444 (2013) 523-538.

[28]J. Lee, J.Y. Choi, J.-S. Choi, K.H. Chu, Y. Yoon, S. Kim, A statistics-based forward osmosis membrane characterization method without pressurized reverse osmosis experiment, *Desalination* (2016) DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.04.023>.

[29]W.A. Phillip, J.S. Yong, M. Elimelech, Reverse draw solute permeation in forward osmosis: modeling and experiments, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 5170-5176.

[30]S. Zhang, K.Y. Wang, T.-S. Chung, H. Chen, Y.C. Jean, G. Amy, Well-constructed cellulose acetate membranes for forward osmosis: Minimized internal concentration polarization with an ultra-thin selective layer, *J. Membr. Sci.* 260 (2010) 522-535.

[31]S. Zhang, K.Y. Wang, T.-S. Chung, Y.C. Jean, H. Chen, Molecular design of the cellulose ester-based forward osmosis membranes for desalination, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 2008-2018.

[32]K.Y. Wang, T.-S. Chung, G. Amy, Developing thin-film-composite forward osmosis membranes on the PES/SPSf substrate through interfacial polymerization, *AIChE. J.* 58 (2012) 770-781.

[33]H. Han, S. Zhang, X. Li, N. Widjojo, T.-S. Chung, Thin film composite forward osmosis membranes based on polydopamine modified polysulfone substrates with enhancements in both water flux

and salt rejection, *Chem. Eng. Sci.* 80 (2012) 219–231.

[34]C.Y. Tang, Q. She, W.C.L. Lay, R. Wang, R. Field, A.G. fane, Modeling double-skinned FO membranes, *Desalination* 283 (2011) 178–186.

[35]M. Tian, C. Qiu, T. Liao, S. Chou, R. Wang, Preparation of polyamide thin film composite forward osmosis membranes using electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofibers as substrates, *Sep. Purif. Technol.* 118 (2013) 721–736.

[36]J.S. Yong, W. A. Phillip, M. Elimelech, Coupled reverse draw solute permeation and water flux in forward osmosis with neutral draw solutes, *J. Membr. Sci.* 392–393 (2012) 9–17.

[37]M.J. Park, S. Phuntsho, T. He, G.M. Nisola, L.D. Tijing, X.-M Li, G. Chen, W.-J Chung, H.K. Shon, Graphene oxide incorporated polysulfone substrate for the fabrication of flat-sheet thin-film composite forward osmosis membranes, *J. Membr. Sci.* 493 (2015) 496–507.

[38]Y. Li, R. Wang, S. Qi, C. Tang, Structural stability and mass transfer properties of pressure retarded osmosis (PRO) membrane under high operating pressures, *J. Membr. Sci.* 488 (2015) 143–153.

[39]Q. She, D. Hou, J. Liu, K.H. Tan, C.Y. Tang, Effect of feed spacer induced membrane deformation on the performance of pressure retarded osmosis (PRO): Implication for PRO process operation, *J. Membr. Sci.* 445 (2013) 170–182.

[40]S. Chou, R. Wang, A.G. Fane, Robust and high performance hollow fiber membranes for energy harvesting from salinity gradients by pressure retarded osmosis, *J. Membr. Sci.* 448 (2013) 44–54.

[41]Q. She, X. Jin, C.Y. Tang, Osmotic power production from salinity gradient resource by pressure retarded osmosis: effects of operating conditions and reverse solute diffusion, *J. Membr. Sci.* 401 (2012) 262-273.

[42]Y. Xu, X. Peng, C.Y. Tang, Q.S. Fu, S. Nie, Effect of draw solution concentration and operating conditions on forward osmosis and pressure retarded osmosis performance in a spiral wound module, *J. Membr. Sci.* 348 (2010) 298-309.

[43]Y.C. Kim, M. Elimelech, Adverse impact of feed channel spacers on the performance of pressure retarded osmosis, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 4673-4681.

[44]Q. She, X. Jin, C.Y. Tang, Osmotic power production from salinity gradient resource by pressure retarded osmosis: effects of operating conditions and reverse solute diffusion, *J. Membr. Sci.* 401 (2012) 262-273.

감사의 글

2년간의 석사생활을 마치면서 감사의 마음을 전해야 할 분들이 너무 많은데, 그 마음을 어떻게 전해야 잘 전할 수 있을지 고심하다 오늘에야 키보드 자판에 손을 올립니다.

4년간의 학부를 졸업하고, 한시를 놓았을 가족들에게 또 다시 대학원에 진학한다는 말이 걱정을 안기는 것 같아 석사과정을 지내는 내내 미안한 마음을 떨칠 수 없었습니다. 그럼에도 저의 결정을 이해해주고, 묵묵히 뒷바라지 해 준 가족들에게 가장 먼저 감사하다는 말을 전하고 싶습니다.

학부 졸업 후 여러 기업의 입사 시험에서 떨어져 방황하고 있던 저에게 제가 생각해보지 못한 새로운 길을 보여주시고, 손을 내어 끌어주신 학문에 있어서의 아버지, 김수한 교수님께 진심으로 감사의 마음을 전합니다. 학문적인 소양은 물론이고 사회를 전혀 모르던, 햇병아리였던, 저에게 많은 가르침을 주셔서 감사하며, 교수님께서 미국에서 연구년을 지내시는 동안 주고받았던 수십 통의 메일과 전화통화, 화상통화를 통한 랩미팅, 업무하면서 혼났던 기억, 보고서, 논문 마감시간에 쫓겨 함께 밤새우던 기억, 제가 학회 발표하러 싱가포르 가서도 미국에서 메일로 계속해서 발표자료 피드백 해 주셨던 기억, 즐거웠던 랩회식 등 길지 않은 2년의 시간이었지만 글로 적기는 끝도 없을 소중한 추억을 남겨주셔서 감사합니다.

저는 최선을 다하여 작성했지만 부족함이 많았을 제 석사학위논문을 심사해주시고, 날카로운 지적과 조언을 해 주신 이종섭 교수님, 서용철 교수님께 감사드립니다. 교수님들의 조언 덕분에 제 논문의 부족함이 채워질 수 있었습니다.

대학원 수업 중에 많은 조언과 지도를 해주셨던 이상호 교수님, 강임석 교수님과 건설관리학 수업을 계기로 토목공학 전공자로서 여러 경험을 쌓게 해주신 김수용 교수님께 감사드립니다.

석사 1년차 때 연구실 만형으로 연구실원들 이끌어가느라 힘들었을 홍주형, 많이 부족한 저를 데리고 연구과제 진행하면서 고생하신 범석이형, 일찍 졸업하고 나가 많이 뵙지는 못했지만, 연구실에 찾아와 이런저런 얘기 많이 해주신 민재형, 대학

원 수업 함께 들으며 많은 도움 주신 영규형, 길현이형, 광훈에게 감사드립니다.

석사 2년차 때부터 연구실 선배들 중 홀로 남아 항상 저 뿐만 아니라 모든 랩원들이 하는 일에 관심가지고 챙겨준 민석이형 감사합니다. 형이 있어서 항상 든든했습니다.

2년동안 내 옆을 지켜준 소중한 동기 현욱, 종민아 너희들이 있어서 석사생활이 행복했다. 정말 고맙다.

경기 침체, 취업난 등의 외부적인 요인으로 연구자로서 해외에서 견식을 넓힐 수 있는 기회를 가지는 것이 쉽지 않을 것 같은 우려와 함께 제 스스로 아직 박사과정의 길을 걷기에는 준비가 더 필요할 것 같다고 판단하여 석사과정에서 학업은 중단하기로 결정하였지만, 사회에 진출하여 어느 곳에 가서도 지도교수님의 가르침 대로 배움의 자세는 변하지 않을 것이며, 또 언젠가는 학문에 대한 열정으로, 박사과정을 걸을 만한 준비가 된다면 더 큰 꿈을 가지고 다시 이어 갈 지도 모르겠다는 생각이 듭니다.

쉽지 않을 박사의 길을 선택한 종민이와 그 길을 이미 걷고 있는 민석이형 모두 차근차근 준비하여 원하는 목표 꼭 이루어 본인의 행복은 물론이고, 교수님, 연구실을 거쳐간 홍주형, 민재형, 범석이형, 저와 앞으로 석사과정을 시작하게 될 후배 재학이, 학부생으로 연구실에 들어오게 된 누리, 또 그 후에 들어오게 될 여러 후배들에게 자랑스러운 본보기와 희망이 되어주길 진심으로 바랍니다.

웹서핑을 하다 보게 된 어느 한 스님의 말씀이 '감사하는 마음을 가지면 마음을 다스릴 수 있고, 마음을 다스릴 수 있게 되면 살아가야 하는 길이 보인다'고 하셨습니다. 저에게 앞으로 더 이상 학생이 아니라 사회인으로서 살아가야 하는 길을 보게 해 주신 많은 여러분에게 다시 한 번 감사의 마음을 전하며 글을 마치겠습니다.