

정삼투 공정에 있어 비대칭 셀룰로오스 막의 투과유속 감소특성

이근우* · 한명진 · 남석태†

경일대학교 화학공학과
 712-701 경북 경산시 하양읍 가마실길 50
 *한국원자력연구원

305-353 대전 유성구 대덕대로 989번길 111
 (2013년 12월 5일 접수, 2014년 2월 24일 수정본 접수, 2014년 3월 3일 채택)

Characteristics of Flux Decline in Forward Osmosis Process for Asymmetric Cellulose Membrane

Keun-Woo Lee*, Myeong-Jin Han and Suk-Tae Nam†

Department of Chemical Engineering, Kyungil University, 50 Gamasil-gil, Hayang-eup, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-701, Korea
 *Korea Atomic Energy Research Institute, Daedeok-daero 989-111, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea
 (Received 5 December 2013; Received in revised form 24 February 2014; accepted 3 March 2014)

요 약

정삼투막 공정을 이용한 소금 및 수크로오스 용액의 처리에서 농도분극현상이 투과유속에 미치는 영향을 검토하였다. 정삼투 공정에서 투과 유속감소는 주로 분리막 표면에서의 농도분극에 기인하며, 분리막의 지지층에서 발생한 내부농도분극에 의한 투과유속 감소는 활성층에서 발생한 외부농도분극에 의한 것 보다 더 컸다. 순수 투과유속은 삼투압이 증가함에 따라 비선형적으로 증가하였다. NaCl 용액의 활성층 배향(DS-AL)에서의 수 투과계수는 1.8081×10^{-7} m/s·atm, 지지층 배향(DS-SL)의 경우 1.0957×10^{-7} m/s·atm 이었으며, 이로부터 산출된 막저항은 각각 5.5306×10^6 s·atm/m, 9.1266×10^6 s·atm/m 이었다. 수크로오스 용액의 경우 활성층 배향(DS-AL)에서의 투과유속이 지지층 배향(DS-SL)에서의 투과유속보다 1.33~1.90배 크게 나타났다. 삼투압(π)에 대한 투과유속(J)의 변화는 전자의 경우 $J = -0.0177 + 0.4506\pi - 0.0032\pi^2$, 후자의 경우 $J = 0.0948 + 0.3292\pi - 0.0037\pi^2$ 로 표현될 수 있었다.

Abstract – This study examined the effect of concentration polarization on permeate flux in forward osmosis (FO) membrane process for saline and sucrose solution. The reduction in permeate flux during the FO membrane process is largely due to the formation of concentration polarization on membrane surfaces. The flux reduction due to internal concentration polarization formed on the porous support layer was larger than that due to the external concentration polarization on the active membrane surface. Water permeate flux through the FO membrane increased nonlinearly with the increase in osmotic pressure. The water permeability coefficient was 1.8081×10^{-7} m/s·atm for draw solution on active layer (DS-AL) mode and 1.0957×10^{-7} m/s·atm for draw solution on support layer (DS-SL) mode in NaCl solution system. The corresponding membrane resistance was 5.5306×10^6 and 9.1266×10^6 s·atm/m, respectively. With respect to the sucrose solution, the permeate flux for DS-AL mode was 1.33~1.90 times higher than that for DS-SL mode. The corresponding variation in the permeation flux (J) due to osmotic pressure (π) would be expressed as $J = -0.0177 + 0.4506\pi - 0.0032\pi^2$ for the forward and $J = 0.0948 + 0.3292\pi - 0.0037\pi^2$ for the latter.

Key words: Desalination, Forward Osmosis, Concentration Polarization, Flux Decline

1. 서 론

막분리 기술을 기반으로 한 해수의 담수화 및 물의 재이용 공정은 미래 물 부족 문제를 해결하고 공급을 늘릴 수 있는 가장 효과적인

방법으로 인식되고 있다. 막분리 공정을 이용한 수처리 기술에 정밀여과, 한외여과, 나노여과 그리고 역삼투 등이 있으며, 다양한 목적에 따라 단독 또는 혼합조합(MF/UF/RO)공정과 생물막 반응기(MBR) 등 복합기술로 확장되고 있다. 특히 역삼투 공정은 해수의 담수화 및 폐수 재사용에 가장 효과적이고 확고한 기술로 채택되고 있으나 압력을 구동력으로 하는 분리공정 특성상 많은 전기 에너지를 소모하는 단점이 있다. 또한 역삼투 공정은 가압분리공정의 단점인 심각한 막오염이 수반되므로 이를 해결하기 위해 물리적 세정과 더불어 세정제를 이용한 화학적 세정 및 유입수의 전처리 공정이 반드시 필요하다. 이로 인해 역삼투 수처리 공정기술은 비용이

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: stnam@kiu.ac.kr

‡이 논문은 동국대학교 화공생명공학과 김병식 교수님(초당대학교 총장님)의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

증가한다[1-4].

정삼투 공정은 역삼투 공정과 달리 압력을 구동력으로 사용하지 않고, 반투막을 경계로 한 용액들의 농도차에 의해 발생하는 삼투압 차를 분리 구동력으로 한다. 정삼투 공정의 장점은 광범위한 오염물에 대한 우수한 배제율과 압력에 의해 발생하는 비가역적 오염이 낮다. 특히 저오염 특성은 해수의 담수화나 염수의 탈염화 만큼 광범위 수처리 및 폐수처리 분야에 대한 적용에 관심이 높다. 이 같은 공정특성상 에너지 효율성과 막오염 및 세척측면에서 장점을 지니 차세대 수처리 기술로 기대된다[5,6].

정삼투 공정의 성능향상은 막성능 저하의 주된 요인인 내부농도분극현상을 감소시키는 것이며, 이는 지지층의 두께 및 굴곡성의 감소와 다공도 증가로 개선된다. 그러나 이러한 정삼투 전용막의 이상적인 구조적 특성은 막의 투과성능을 증가시키는 반면 막의 물리적 지지력을 감소시켜 막의 내구성과 안정성이 감소하므로 막성능에 대한 신뢰성을 저하시키는 역효과를 일으킨다. 또한 정삼투 공정의 유도용질이 갖추어야 할 요건은 저분자량 물질로서 물에 대한 용해성이 높아 큰 삼투압을 발생시키는 고 삼투능과 저가의 회수와 재이용이 용이한 물질이어야 한다[7-9]. 이러한 특성을 지닌 암모니아-이산화탄소 유도용액의 농도변화에 따른 실험에서 얻어진 투과유속과 수투과도는 예측된 값보다 작은 결과를 보였다. 이는 다공성 지지층에서 발생된 내부농도분극이 원인으로 투과유속과 다공성 지지층의 SEM의 결과를 분석한 결과이며, 유도용액의 농도가 주된 요인이다. 이러한 정삼투 공정의 특성은 고농도의 유도용액 사용으로 인해 발생하는 정삼투막 지지층 내부의 농도분극현상 및 염의 역확산 현상을 포함한다[10-12].

비 대칭막을 사용한 정삼투 공정에서 투과성 저하현상은 지지층에서 발생하는 내부농도분극저항에 기인하며, 삼투기력을 급격히 감소시킨다. 이와 반대로 막 반대편의 활성층 표면의 경계층인 외부농도분극은 영향을 무시해도 될 정도로 작아 내부농도분극이 투과성에 미치는 영향이 더 크다. 삼투 구동력에 대한 내부농도분극과 외부농도분극의 상대효과를 이해함으로써 막특성과 공정변수를 최적화하여 성능을 향상시킬 수 있다[13,14].

본 연구에서는 농도분극이 투과유속 감소에 미치는 영향을 알아보기 위하여 유도용액의 농도에 따른 농도분극의 변화거동, 운전시간에 따른 농도분극의 발생시기, 용질의 역 확산과 투과거동 검토하고자 한다.

2. 이 론

2-1. 투과유속 및 투과저항

정삼투 공정은 유도용액의 삼투압에 의하여 막으로 분리된 공급용액 측에서 유도용액 측으로 물이 이동된다. 비대칭 막을 사용한 정삼투 공정의 막배향에 따른 삼투압 구배에 따른 농도분극 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 왼쪽 그림은 비대칭막의 치밀층 쪽에 유도용액이 공급되는 경우로 치밀층 쪽은 희석된 외부농도분극이 형성되고 지지층 쪽은 농축된 내부농도분극이 형성된다. 반면 오른쪽 그림은 지지층에 유도용액이 공급되어 지지층 쪽에 희석된 내부농도분극이, 치밀층 쪽은 농축된 외부농도분극이 발생한다. 여기서 $\pi_{D,b}$ 는 유도용액 본체의 삼투압, $\pi_{D,m}$ 는 유도용액 막표면의 삼투압, $\pi_{F,b}$ 는 공급용액 본체의 삼투압, $\pi_{F,m}$ 는 공급용액 막표면의 삼투압, $\pi_{D,i}$ 와 $\pi_{D,r}$ 는 각각 유도용액과 공급용액의 유효삼투압이며, $\Delta\pi$ 는 유효삼투

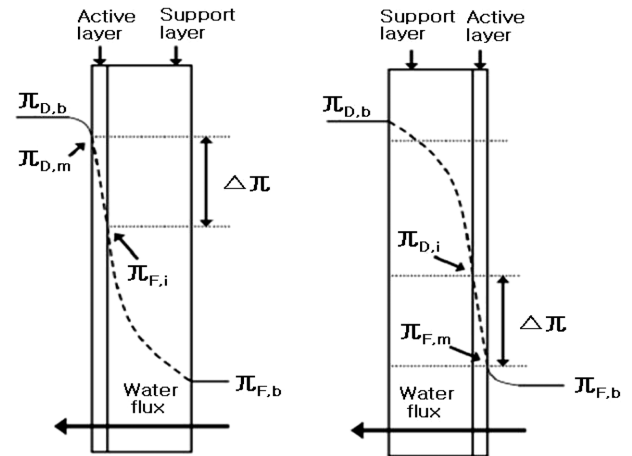


Fig. 1. Schematic representation of concentration polarization.

기력을 나타낸다. 정삼투 공정에서 발생하는 농도분극현상(concentration polarization: CP)은 활성층 표면이나 지지층 내부에서 용액의 희석과 농축으로 인한 삼투압 감소를 발생시키며, 이에 따른 투과유속은 활성층 양 단면간의 유효 삼투압 차에 의해 결정되고 아래 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} J &= A(\pi_D - \pi_F) \\ &= A \Delta\pi \\ &= \frac{\Delta\pi}{R_t} [R_t = R_m + R_{cp}] \end{aligned} \quad (1)$$

J: 투과유속(L/m² hr), A: 수투과도(m/s atm), $\Delta\pi$: 유효 삼투압 차(atm), R_t : 총괄투과저항(s·atm/m), R_m : 막저항, R_{cp} : 농도분극저항

2-2. 물질전달계수 및 용질 역 투과유속

물질전달계수는 식 (2)와 같이 표현되고, 공급용액 쪽으로 넘어온 용질 역 투과유속 J_s 는 공급용액의 전도도 증가 값을 측정해 식 (3)에 의해 산출하였다[11,12,15,16].

$$Sh = k \frac{d_h}{D} = 1.85 \left(Re Sc \frac{d_h}{L} \right)^{1/3} \quad (2)$$

$$\frac{1}{C_F} = \frac{V_{FO}}{J_s A_m t} - \frac{1}{J_s} \quad (3)$$

k: 물질전달(s/m), D: 확산계수(m²/s), d_h : 상당직경(m), C_F : 공급용액의 용질농도(g·mol/m³), J_s : 역 용질투과유속(mol/m² h), V_{FO} : 초기 공급용액부피(m³), A_m : 유효 막면적(m²)

3. 실험

3-1. 재료 및 장치

본 실험에서는 고분자 지지층에 polyester 직포가 삽입된 상업용 비대칭형 cellulose triacetate 막(HTI-CAT, Albany, OR)을 정삼투막으로 사용하였다. 공급용액과 유도용액의 제조에는 초순수 제조장치(Modu Pure, LBMPP 1002)로 처리한 18.2 MΩ/cm의 초순수를 사용하였다. 삼투압 유도물질로는 시약급 NaCl과 수크로오스(Aldrich Co.)를 사용하였으며, 유도용액의 농도는 0.025~2.0 M 범

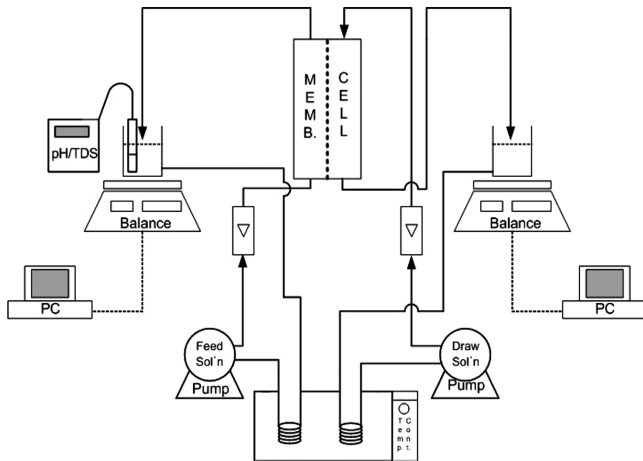


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for forward osmosis system.

위에서 제조하였다. 실험장치는 Fig. 2와 같이 정삼투 투과셀과 공급용액과 유도용액을 공급하는 기어펌프(Cole Parmer, Co.), 유량측정용 전자저울과 공급용액의 TDS와 산도를 측정하기 위한 pH 미터(Mettler Toledo Co.) 구성하였다.

3-2. 실험방법

투과 셀은 스테인레스 망을 지지체로 한 반투막에 의해 공급용액과 유도용액 측으로 분리되는 대칭형인 가로 12 cm, 세로 5 cm 높이 0.2 cm 크기로 제작하였다. 공급용액과 유도용액은 흐름방향이 서로 다른 향류형 십자흐름을 채택하였으며, 용액의 유량은 1~2 L/min의 속도로 공급하였다. 유도용액과 공급용액의 온도는 항온조를 이용하여 유지하였으며, 투과실험은 공급용액과 유도용액을 동시에 공급한 후 경과시간을 5분간 주어 안정화를 시킨 후 투과량을 측정하였다. 투과유속은 유도용액의 무게증가를 전자저울로 1분마다 측정하여 PC에 자동으로 기록된 자료로 산출하였으며, 유도용액에서 공급액으로 역이동된 용질량은 공급액의 무게변화와 TDS를 측정하여 산출하였다. 유도용액의 농도를 변화시킬 때에는 분리막 양면에 순수를 분당 1 L 속도로 3분간, 3회 순환시켜 분리막 셀과 장치를 세정 후 공급용액과 유도용액을 새롭게 주입하여 실험하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. NaCl 유도용액의 농도 영향

정삼투 분리공정에서 유도용액의 삼투압 변화에 따른 순수의 투과유속 변화거동을 Fig. 3에 나타내었으며, 공급용액과 유도용액의 순환속도를 1 L/min, 운전온도 20 °C로 유지하였다. Fig. 3의 순수 투과유속은 유도용액의 삼투압이 증가할수록 증가하였고, 삼투압의 증가에 따른 투과유속의 증가율은 비선형적으로 증가하는 거동을 보였다. 유도용액의 삼투압 24 atm 부근에서 삼투압 증가에 따른 투과유속의 증가율은 감소하였다. 이러한 현상은 고 삼투압에 의해 순수 이동량의 증가로 투과막과 유도용액의 경계에서 농도회색이 심화되고, 이로 인한 회색농도분극현상이 저 삼투압보다 증가하기 때문이다. 저 삼투압에 대한 고 삼투압의 투과유속의 비 값에 의한 투과저항은 유도용액이 막의 활성층으로 배향한 경우 약 2.5배 정

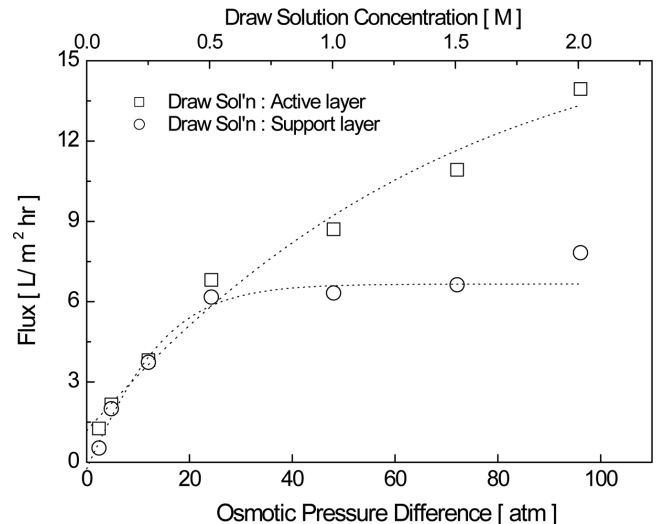


Fig. 3. Variation of water flux with osmotic pressure difference for a variety of draw solution concentrations.

도 증가하였고, 유도용액이 막의 지지층으로 배향한 경우 약 8.9배 정도 증가하였다.

유도용액의 배향에 따른 투과유속은 활성층 배향의 경우가 지지층 배향의 경우 보다 큰 값을 보였다. 이는 비대칭 막의 활성층과 지지층의 구조적 차이에 기인하며, 막의 활성층에 형성된 외부농도분극이 지지층에 형성된 내부농도분극보다 작기 때문이다. 활성층 배향의 외부 농도 분극층은 순환흐름에 의하여 농도 분극층의 두께가 얇아져 투과기력인 삼투압의 감소가 작다. 그러나 지지층 배향의 내부 농도 분극층은 지지층 자체가 순환흐름에 대해 격벽역할을 함으로써 본체흐름과의 농도 불균형이 지속되기 때문에 농도 분극층의 두께 감소효과가 크지 않다[7]. 그리고 삼투압 차가 24 atm 보다 낮은 영역의 활성층 배향과 지지층 배향의 투과유속은 유사한 거동을 보였으나, 삼투압 24 atm 이상 영역의 경우 활성층 배향과 지지층 배향의 투과유속이 큰 차이를 나타냈다. 그리고 투과계수를 기준으로 하여 활성층 배향에 대한 지지층 배향의 농도분극에 의한 투과저항은 약 3.7배이었다. 이 같은 결과도 구조적 차이에 기인한 경계면에서 물힘에 의한 지지층 배향의 내부농도분극이 활성층 배향의 외부농도분극보다 심화되어 유효 삼투압차의 감소가 크기 때문으로 해석할 수 있다.

4-2. 수 투과계수 및 투과저항

삼투압 차에 따른 총괄 투과저항과 그에 대한 농도분극저항을 Fig. 4에 나타내었다. 식 (1)에 표시되는 막저항인 활성층의 수 투과계수(A) 값은 0.05, 0.10 M 유도용액을 사용하여 측정하였다. 유도용액이 활성층으로 배향한 경우의 수 투과계수는 1.8081×10^{-7} m/s·atm 이었고, 지지층으로 배향한 경우 1.0957×10^{-7} m/s·atm이었으며, 이로부터 산출된 막저항은 각각 5.5306×10^6 s·atm/m, 9.1266×10^6 s·atm/m이었지만 본 실험에서는 활성층 배향의 값을 기준으로 하였다. 유도용액의 배향이 활성층인 경우 삼투압차가 작은 영역에서 총괄저항은 지지층 배향의 값과 비슷하거나 약간 작지만 삼투압차가 큰 영역의 경우 지지층 배향의 값보다 훨씬 작은 경향을 보였다. 그리고 총괄 투과저항에 대한 농도분극저항이 차지하는 비율은 삼투압 차 4.80 atm 이상에서 활성층 배향의 경우 0.28~0.72, 지지층 배향의

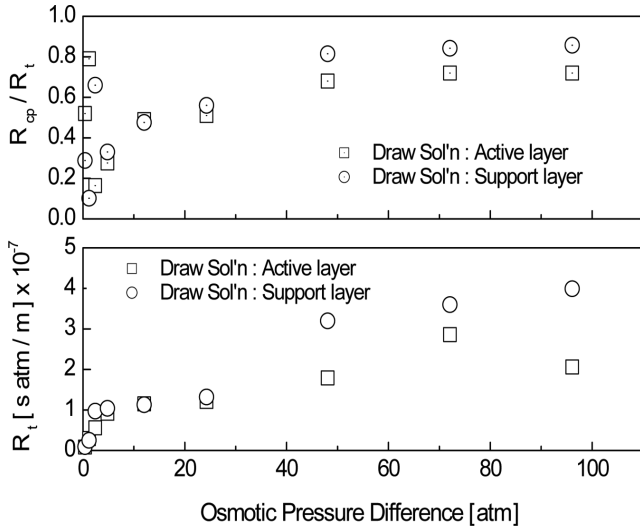


Fig. 4. Variation of the total permeation resistance (bottom) and R_{cp}/R_t (top) with osmotic pressure difference for different membrane orientation.

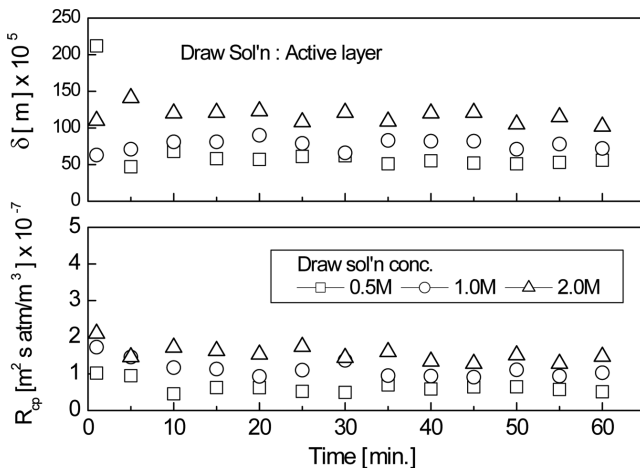


Fig. 5. Variation of the R_{cp} (bottom) and resistance thickness (top) with time for draw solution facing active layer under the different draw solution concentration.

경우 0.33~0.86이었으며, 활성층 배향의 농도분극저항이 지지층 배향 보다 5~14% 작았다. 이는 활성층으로 배향한 유도용액의 외부 농도분극이 지지층으로 배향한 내부농도분극 보다 작기 때문이다. 따라서 투과기력인 유효 삼투압이 증가함에 따라 투과저항은 상대적으로 작아진다[13].

유도용액이 활성층으로 배향한 경우의 운전시간에 따른 농도분극저항과 농도 분극층의 두께변화를 Fig. 5에 나타내었다. 농도분극저항은 유도용액의 농도가 증가할수록 증가하였는데 이는 유도용액의 농도가 증가할수록 유도용액으로 이동하는 순수의 투과유속이 증가하여 투과기력인 유효 삼투압이 감소하기 때문이다. 이로 인해 유효 삼투압의 감소에 기인한 농도분극 저항층의 두께도 농도분극 저항의 증가에 따라 비례하여 증가하였다. 유도용액 농도에 따른 농도분극 저항층의 두께는 0.5 M일 때 평균 56.9×10^{-5} m, 1.0 M일 때 73.1×10^{-5} m 그리고 2.0 M일 때 118.8×10^{-5} m이었다.

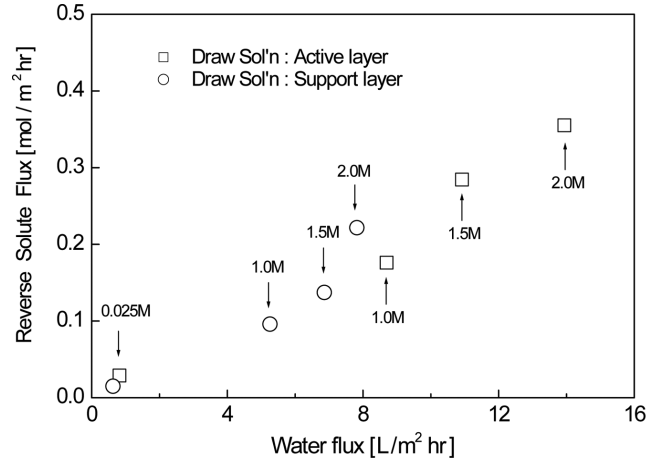


Fig. 6. Variation of the water flux and reverse flux of NaCl with the draw solution concentration for membrane orientation.

4-3. 유도용질의 역 투과유속

유도용질의 역 투과유속에 대한 농도의 영향을 Fig. 6에 도시하였다. 유도용질의 역 투과유속은 유도용액의 농도가 증가할수록 증가하는 농도 의존성을 보였으며, 또한 순수의 투과유속이 증가함에 따라 용질의 역 투과유속이 비례하여 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 유도용액의 농도가 증가함에 따라 투과기력인 삼투압이 증가하여 순수의 투과유속은 증가하며, 이에 따른 순수의 투과방향에 대하여 역방향으로 투과하는 유도용질에 대하여 저항도 크지만 막 표면의 용질농도의 증가로 인하여 확산기력도 함께 증가하므로 유도용질의 역 투과유속도 함께 증가한다. 활성층 배향의 순수 투과유속은 약 17배, 유도용질의 역 투과유속은 약 12배 증가하였고, 지지층 배향의 순수 투과유속은 약 12배, 용질 역 투과유속은 약 15배 증가하였다. 유도용액의 배향에 따른 순수 투과유속과 용질의 역 투과유속은 유도용액이 활성층으로 배향한 경우에 큰 값을 나타내었다. 지지층 배향에 대한 활성층 배향의 순수 투과유속은 평균 1.54배 그리고 용질의 역 투과유속은 평균 1.76배이었다.

4-4. 수크로오스 용액의 농도영향

유도용액인 수크로오스 용액의 농도변화에 따른 순수의 투과유속변화 거동을 Fig. 7에 나타내었으며, 운전온도는 30 °C로 유지하였다. 순수 투과유속은 유도용액의 삼투압 증가에 따라 비선형적으로 증가하는 NaCl 용액과 유사한 거동을 보였으며, 투과유속은 NaCl 용액보다 약간 작았다. 이는 투과기력인 유도용액의 삼투압이 비선형적으로 감소함에 따른 투과저항의 비선형 증가를 의미하고, 유도용질인 NaCl과 수크로오스의 분자량과 점도 등의 특성차이 때문으로 판단된다. 막배향에 따른 투과유속은 유도용액이 활성층으로 배향한 경우보다 지지층으로 배향 경우의 투과유속이 더 적었다. 유도용액의 삼투압 차가 6 atm 이하에서 투과유속은 비슷하였으나 삼투압이 증가함에 따라 활성층 배향의 투과유속에 대해 약 76%에서 53%까지 감소하였다. 이 또한 막의 구조적 차이에 기인한 내부농도분극저항이 외부농도분극저항보다 크기 때문이다. 활성층 배향의 외부농도분극은 순환흐름에 의하여 두께가 얇아져 투과기력인 유효 삼투압의 감소가 적고, 역확산에 의해 본체흐름과 농도 분극층 간의 농도평형이 빨라 삼투압 회복이 빠르다.

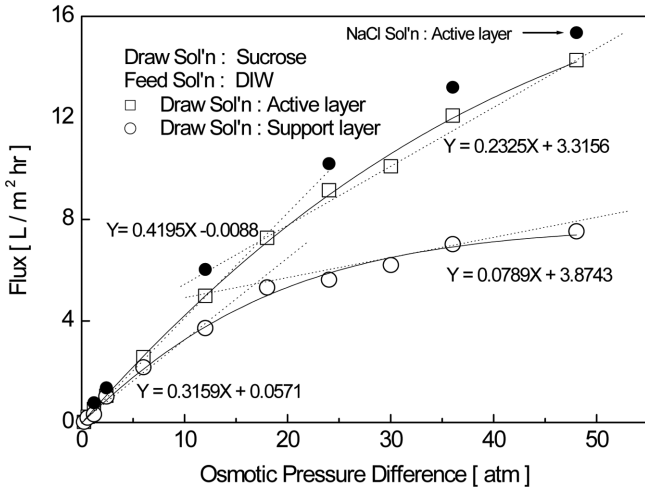


Fig. 7. Variation of water flux with osmotic pressure difference for a variety of draw solution concentrations.

유효 삼투압차에 대한 투과유속 감소의 영향을 알아보기 위하여 삼투압에 대한 투과유속의 2차 다항 회귀결과를 변수와 함께 실선으로 Fig. 3에 나타내었다. 이에 대한 활성층 배향 및 지지층 배향의 삼투압(π)에 대한 투과유속(J)의 지배방정식은 $J = -0.0177 + 0.4506\pi - 0.0032\pi^2$ 와 $J = 0.0948 + 0.3292\pi - 0.0037\pi^2$ 으로 표현된다. 투과유속 감소는 삼투압의 1차 항의 영향이 2차 항의 영향이 보다 컸다. 그리고 유도용액의 삼투압 18 atm 부근에서 삼투압 증가에 따른 투과유속의 증가율이 감소하는 거동을 보였다. 투과유속 증가율을 나타내는 삼투압 차에 대한 투과유속의 기울기인 총괄 투과계수는 삼투압 18 atm을 기준으로 활성층 배향의 경우 0.4195 L/m²·hr·atm에서 0.2325 L/m²·hr·atm으로 감소하였고, 지지층 배향의 경우 0.3159 L/m²·hr·atm에서 0.0789 L/m²·hr·atm으로 감소하였다. 삼투압 차가 큰 영역에서 총괄 투과계수의 급격한 감소현상은 경계층에서 농도희석이 심화되어 농도분극현상이 증가하기 때문이다. 저 삼투압에 대한 고 삼투압의 총괄 투과계수의 비에 의한 농도분극저항은 유도용액이 활성층으로 배향한 경우 약 1.80배, 지지층으로 배향한 경우 약 4.0배 정도 증가하였다. 그리고 활성층 배향에 대한 지지층 배향의 농도분극저항은 약 1.32~2.95배이었으며, 이러한 결과도 구조적 차이에 기인한 농도희석과 역확산 감소에 의한 내부농도분극이 외부농도분극보다 크기 때문으로 해석할 수 있다.

4.5. 투과유속의 시간 의존성

운전시간 변화에 따른 활성층 배향의 투과유속 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 투과유속은 운전시간이 지속됨에 따라 점차 감소하였다. 순수 이동비, 순수의 순환유량(60 L/hr)에 대한 평균 투과유속의 비, 유도용액의 농도 2.0 M인 경우에 약 23.8%, 1.0 M인 경우에 약 15.3% 그리고 0.5 M인 경우에 약 8.3%이었다. 투과유속 감소율을 이용한 순수 이동비 10%인 투과유속 6 L/m²·hr에 도달하는 시간은 유도용액의 농도 2.0 M인 경우 약 145분 그리고 1.0 M인 경우에 약 105분이 걸릴 것으로 예측되었다. 또한 운전시간 230~250분 정도 경과하면 유도용액의 농도 2.0 M이나 1.0 M의 순수의 투과유속은 매우 작을 것으로 예측되므로 이동효율 관점에서 운전농도의 조건은 이동비와 투과유속 지속시간이 우수한 농도 2.0 M의 유도용액을 사용하는 것이 효과적인 것으로 판단된다. 투과유속이 운전시

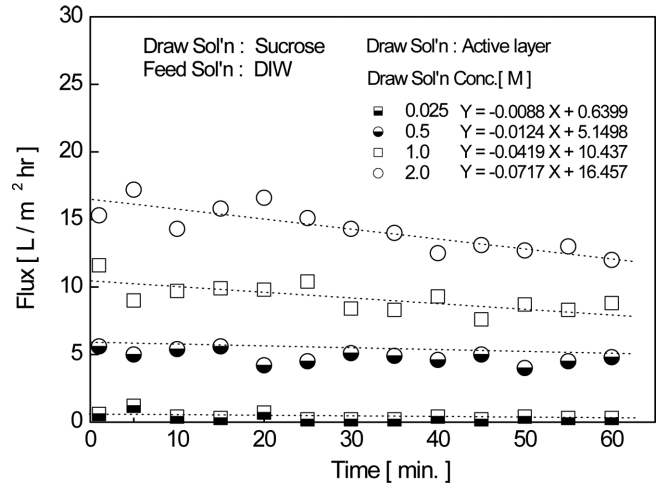


Fig. 8. Variation of water flux with time for different draw solution concentrations.

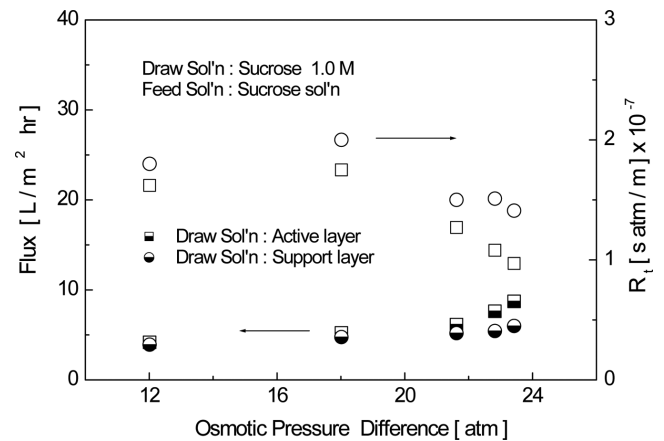


Fig. 9. Variation of water flux and total resistance with osmotic pressure difference for different draw solution concentrations.

간에 따라 증가와 감소를 반복하는 현상은 운전시간에 따른 농도분극의 증가와 감소의 반복으로 인한 유효 삼투압 감소와 증가의 반복성 때문이다.

4-6. 공급용액의 농도변화 영향

공급용액의 수크로오스 농도변화에 따른 투과거동을 Fig. 9에 나타내었다. 유도용액의 농도는 1.0 M로 일정하게 유지하고 공급용액의 농도를 0.025~0.5 M 범위에서 변화시켰다. 공급용액의 농도가 증가함에 따라 투과유속은 점차 감소하는 결과를 나타냈다. 이와 같은 현상은 유도용액의 삼투압이 희석농도분극에 의하여 감소하고, 공급용액의 삼투압은 농축농도분극에 의하여 증가하므로 투과기력인 막양극의 유효 삼투압차가 감소하기 때문이다. 활성층 배향의 투과유속이 지지층 배향 보다 컸으며, 총괄투과저항은 활성층 배향의 경우 $0.97 \times 10^7 \sim 1.62 \times 10^7$ s·atm/m, 지지층 배향의 경우 $1.41 \times 10^7 \sim 1.81 \times 10^7$ s·atm/m이었으며, 지지층의 농축저항이 활성층의 희석저항보다 1.45~1.12배 컸다.

공급용액의 농도변화에 따른 물질전달계수와 농도 분극층의 두께변화를 Fig. 10에 나타내었다. 용질확산저항계수는 Loeb에 의해 유도된 대수식을 이용하여 산출하였다. 유도용액이 활성층으로 배

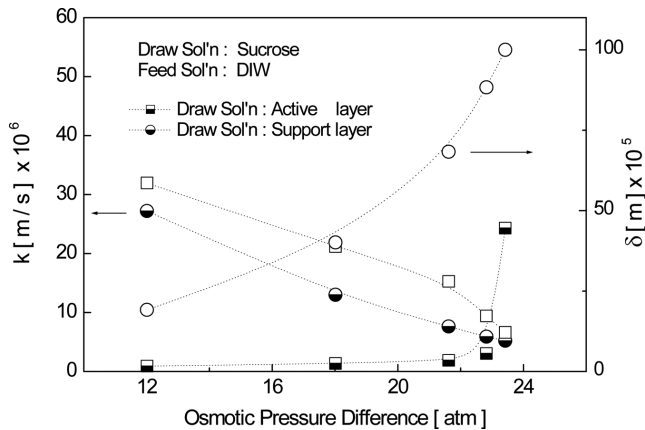


Fig. 10. Variation of the mass transfer coefficient and CP resistance thickness with osmotic pressure difference for different draw solution concentrations.

향한 희석농도분극 경우의 물질전달계수는 식 (4)를, 지지층 배향의 농축농도분극 경우 식 (5)을 이용하여 산출하였다. 이들 식을 사용할 때 수크로오스 용액의 경우 용질의 배제율이 거의 완벽하므로 역 확산에 의한 용질투과계수 B 는 무시한다. 그리고 물질전달계수는 식 (4,5)에 의해 산출된 K 값을 식 (6)에 대입하여 구하고, 식 (6)의 확산계수는 Siedel 자료를 사용하였다[12,14,18].

$$K = \left(\frac{1}{J_w} \right) \ln \left(\frac{B + A\pi_{Hi}}{B + J_w + A\pi_{Low}} \right) \quad (4)$$

$$K = \left(\frac{1}{J_w} \right) \ln \left(\frac{B + A\pi_{Hi} - J_w}{B + A\pi_{Low}} \right) \quad (5)$$

$$K = \frac{\delta}{D} = \frac{1}{k} \quad (6)$$

공급용액의 농도가 증가할수록 활성층 배향의 유도용액의 물질전달계수는 희석효과에 의하여 급격히 감소한 반면 지지층 배향의 공급용액의 물질전달계수는 농축효과에 의하여 증가하는 경향을 나타냈다. 활성층으로 배향한 유도용액의 물질전달계수는 $24.28 \times 10^{-7} \sim 0.89 \times 10^{-7}$ m/s 그리고 지지층으로 배향한 공급용액의 물질전달계수는 $5.20 \times 10^{-7} \sim 27.22 \times 10^{-7}$ m/s의 값을 나타내었다. 그리고 식 (6)으로부터 산출된 활성층 배향의 유도용액의 외부농도분극층 두께는 $12.15 \times 10^{-5} \sim 58.58 \times 10^{-5}$ m 범위에서 증가하였고, 지지층 배향의 공급용액의 내부농도분극층 두께는 $100 \times 10^{-5} \sim 19.14 \times 10^{-5}$ m 범위에서 감소하였다. 이와 같은 결과도 막구조 형상에 기인하며, 농도변화에 따른 운전조건은 유도용액과 공급액의 농도차가 1.0 M 정도의 활성층 배향공정이 투과성을 나타내는 투과유속에 유리한 것으로 판단된다.

5. 결 론

비대칭형 cellulose triacetate 막의 운전조건에 따른 담수화를 위한 정삼투 공정에 있어 투과유속 감소거동에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 정삼투 분리막의 치밀층과 지지층에서 발생하는 농도분극현상이 투과유속감소에 영향을 주었으며, 막의 지지층에서 발생한 내부농도분극이 활성층에서 발생한 외부농도분극보다 더 컸다. 순수

투과유속은 삼투압이 증가함에 따라 비선형적으로 증가하였다. NaCl 용액의 저 삼투압에 대한 고 삼투압의 투과저항은 유도용액이 활성층으로 배향한 경우에 약 2.5배, 지지층으로 배향한 경우에는 약 8.9배 증가하였다. 그리고 막배향에 따른 활성층 배향에 대한 지지층 배향의 투과저항은 약 3.7배이었다.

(2) NaCl 용액의 활성층 배향의 수 투과계수는 1.8081×10^{-7} m/s·atm, 지지층 배향의 경우 1.0957×10^{-7} m/s·atm이었으며, 이로부터 산출된 막저항은 각각 5.5306×10^6 s·atm/m, 9.1266×10^6 s·atm/m이었다. 그리고 총괄투과저항에 대한 농도분극저항은 활성층 배향의 경우 0.28~0.72, 지지층 배향의 경우 0.33~0.86이었으며, 활성층 배향의 농도분극 저항층의 두께는 0.5 M일 때 평균 56.9×10^{-5} m, 1.0 M일 때 73.1×10^{-5} m 그리고 2.0 M일 때 118.8×10^{-5} m이었다.

(3) 유도용질의 역 투과유속은 유도용액 농도와 순수 투과유속이 증가함에 비례하여 증가하였다. 활성층 배향의 순수 투과유속은 약 17배, 유도용질의 역 투과유속은 약 12배 증가하였고, 지지층 배향의 순수 투과유속은 약 12배, 용질 역 투과유속은 약 15배 증가하였다. 지지층 배향에 대한 활성층 배향의 순수 투과유속은 평균 1.54 배 그리고 용질의 역 투과유속은 평균 1.76배이었다.

(4) 수크로오스 용액의 삼투압에 대한 투과유속의 이에 대한 및 삼투압에 대한 투과유속 변화는 활성층 배향의 경우 $J = -0.0177 + 0.4506\pi - 0.0032\pi^2$, 지지층 배향의 경우 $J = 0.0948 + 0.3292\pi - 0.0037\pi^2$ 으로 표현된다. 순수 이동비는 유도용액의 농도 2.0 M일 때 가장 컸으며, 이동효율 관점에서 농도 2.0 M 유도용액을 사용하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

(5) 공급용액의 수크로오스 농도변화에 따른 활성층 배향의 유도용액 물질전달계수는 $24.28 \times 10^{-7} \sim 0.89 \times 10^{-7}$ m/s, 지지층 배향의 공급용액의 물질전달계수는 $5.20 \times 10^{-7} \sim 27.22 \times 10^{-7}$ m/s이었으며, 이로부터 산출된 활성층 배향의 유도용액의 외부농도분극층 두께는 $12.15 \times 10^{-5} \sim 58.58 \times 10^{-5}$ m 범위에서 증가하였고, 지지층 배향의 공급용액의 내부농도분극층 두께는 $100 \times 10^{-5} \sim 19.14 \times 10^{-5}$ m 범위에서 감소하였다.

감 사

본 연구는 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단(원자력연구개발사업, NRF-2012M2A8A1030164)의 지원을 받아 수행된 연구로 이에 감사드립니다. 또한 제자들에게 삶과 학문의 올바른 자세를 몸소 실천으로 보여주신 김병식 교수님의 명예로운 퇴임을 기리며, 그 동안 배려해주신 지도와 격려에 머리 숙여 감사드립니다.

References

1. Clever, M., Jordt, F., Knauf, R., Rabiger, N., Rtdibusch, M. and Hilker, R., "Process Water Production from River Water by Ultrafiltration and Reverse Osmosis," *Desalination*, **131**, 325-336(2000).
2. Kraume, M., Blacklow, U., Vocks, M. and Drews, A., "Nutrients Removal in MBRs for Municipal Waste Water Treatment," *Wat. Sci. Tech.*, **51**, 391-402(2005).
3. Raluy, G., Serra, L. and Uche, J., "Life Cycle Assessment of MSF, MED and RO Desalination Technologies," *Energy*, **31**, 2361-2372 (2006).

4. Madaeni, S. S., Rahimi, M. and Abolhasani, M., "Investigation of Cake Deposition on Various Parts of the Surface of Microfiltration Membrane Due to Fouling," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(1), 206-213(2010).
5. Cath, T. Y., Childress, A. E. and Elimelech, M., "Forward Osmosis: Principles, Applications and Recent Developments," *J. Membr. Sci.*, **281**, 70-87(2006).
6. Lee, S., Boo, C., Elimelech, M. and Hong, S., "Comparison of Fouling Behavior in Forward Osmosis (FO) and Reverse Osmosis (RO)," *J. Membr. Sci.*, **365**, 34-39(2010).
7. Phillip, W. A., Yong, J. S. and Elimelech, M., "Reverse Draw Solute Permeation in Forward Osmosis : Modeling and Experiments," *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 5170-5176(2010).
8. Wang, R., Shi, L., Tang, C. Y., Chou, S., Qiu, C. and Fane, A. G., "Characterization of Novel Forward Osmosis Hollow Fiber Membranes," *J. Membr. Sci.*, **355**, 158-167(2010).
9. Kim, Y. *et al.*, "Performance Evaluation of Absorbent Solution for Draw Solute Recovery in Forward Osmosis Desalination Process," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **51**(2), 240-244(2013).
10. McCutcheon, J. R., McGinnis, R. L. and Elimelech, M., "Desalination by Ammonia-carbon Dioxide Forward Osmosis: Influence of Draw and Feed Solution Concentrations on Process Performance," *J. Membr. Sci.*, **278**, 114-123(2006).
11. McCutcheon, J. R., McGinnis, R. L. and Elimelech, M., "A Novel Ammonia-carbon Dioxide Forward (direct) Osmosis Desalination Process," *Desalination*, **174**, 1-11(2005).
12. Gray, G. T., McCutcheon, J. R. and Elimelech, M., "Internal Concentration Polarization in Forward Osmosis: Role of Membrane Orientation," *Desalination*, **197**, 1-8(2006).
13. McCutcheon, J. R. and Elimelech, M., "Modeling Water Flux in Forward Osmosis: Implications for Improved Membrane Design," *AIChE J.*, **53**, 1736-1744(2007).
14. McCutcheon, J. R. and Elimelech, M., "Influence of Concentrative and Dilutive Internal Concentration Polarization on Flux Behavior in Forward Osmosis," *J. Membr. Sci.*, **284**, 237-247(2006).
15. Sablani, S. S., Goosen, M. F. A., Al-Belushi, R. and Wilf, M., "Concentration Polarization in Ultrafiltration and Reverse Osmosis: A Critical Review," *Desalination*, **141**, 269-289(2001).
16. Jin, X., She, Q., Ang, X. and Tang, C. Y., "Removal of Boron and Arsenic by Forward Osmosis Membrane: Influence of Membrane Orientation and Organic Fouling," *J. Membr. Sci.*, **289**, 182-187(2012).
17. Victor, M. M. L., "Mutual Diffusion Coefficients in Aqueous Electrolyte Solutions," *Pure Appl. Chem.*, **65**, 2631-2640(1993).
18. Siedel, A., Waypa, J. J. and Elimelech, M., "Role of charge(Donnan) Exclusion in Removal of Arsenic from Water by a Negatively Charged Porous Nanofiltration Membrane," *Environ. Eng. Sci.*, **18**, 5-113(2001).