

폴리아미드 역삼투막을 이용한 염화나트륨, 아세트산나트륨, 구연산나트륨 용액의 농축

이흥길 · 김인호[†]

충남대학교 응용화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99
(2018년 7월 4일 접수, 2018년 7월 28일 수정본 접수, 2018년 8월 14일 채택)

Concentration of Sodium Chloride, Sodium Acetate and Sodium Citrate Solutions by using Polyamide Reverse Osmosis Membrane

Heungil Lee and In Ho Kim[†]

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea
(Received 4 July 2018; Received in revised form 28 July 2018; accepted 14 August 2018)

요 약

폴리아미드 역삼투막을 이용하여 염화나트륨, 아세트산나트륨, 구연산나트륨 용액의 역삼투 농축실험을 행하고, 농도분극 현상을 압력, 용질의 종류, 농축액의 초기 농도를 변수로 연구하였다. 투과 플럭스에 대한 압력과 농도의 영향을 살펴보면, 공정 압력이 증가할수록 그리고 원액의 초기 농도가 작을수록 투과플럭스가 증가하였다. 농도분극이 일어나면 막 표면의 농도가 증가하여 투과플럭스가 감소한다. 농도분극은 농축이 진행됨에 따라 투과 플럭스의 감소로 이어지고 농도분극 층에서 용질 역확산을 통하여 점차 감소하였다. 이온의 크기, 분자량, 전하량이 증가함에 따라 막 표면에서 정전기적 반발력이 커서 농도분극의 이론적 해석과 실험값의 차이가 컸다.

Abstract – Reverse osmosis (RO) concentration of sodium chloride, sodium acetate, and sodium citrate solutions has been performed by polyamide RO membrane. Concentration polarization phenomena was also studied by changing pressure, solute kinds, and initial solution concentration. Pressure effect on permeation flux was that the increase of flux was accompanied by the increase of pressure. Flux increase was observed by the decrease of initial solution concentration. Surface concentration on the RO membrane increases and so flux declines due to the concentration polarization. In the later phase of concentration, concentration polarization effect was decreased by the back diffusion of solute from the polarization layer. In case of sodium citrate, its large ion size and charge density resulted in the discrepancy between theory and experimental data of concentration polarization. It may be due to electric repulsion on the membrane surface.

Key words: Reverse osmosis, Salts permeation, Concentration polarization

1. 서 론

최근 효과적인 분리과 에너지 절약을 위한 분리공정의 첨단기술로 등장한 방법은 고분자 분리막을 이용하여 기체 및 액체 혼합물을 분리하는 방법이다[1]. 식품산업에 있어서 열변성이 문제가 되는 분야에서는 종래의 열을 이용한 증발 농축법을 대신해 역삼투법을 응용하여 농축하는 방법이 제품의 품질을 향상하기 위해 훨씬 효과적이라고 생각된다. 이러한 역삼투법을 식품분야에 적용시킬 경우

증발법 보다 이점이 많다. 첫째, 상변화가 없이 조작이 가능하므로 에너지 비용을 절감할 수 있다. 둘째, 가열하지 않으므로 가열 후 냄새가 생기지 않으며 색소의 분해, 갈변 등이 일어나지 않고 영양가의 손실을 최대로 줄일 수 있다[2,3].

막에 의한 분리막의 발전에 큰 역할을 한 것은 1950년대부터 미국에서 시작된 바닷물의 담수화 연구이다. 이것이 막에 의한 분리법 발달의 계기가 되었고 이후 한외여과법과 역삼투법으로 분류되었다. 두가지 막 분리는 기계적인 압력을 가하여 물질의 분리가 일어나기 때문에 특정 성분 분리와 정제, 그리고 농축공정에서 새로운 대안으로 많이 응용되고 있으며 범위가 점차 넓어지고 있다. 막의 재질 및 형태, 여과방식에 따라 부유물질, 콜로이드, 효소, 단백질, 유기용매, 염 등을 분리 할 수 있으며 혼합 기체에서 특정성분을 분리하여 농축 할 수도 있어 새로운 공정 개발이 계속 진행 중이다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ihkim@cnu.ac.kr

^{*}이 논문은 충남대학교 이용택 교수님의 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.

응용 분야로 식품산업의 원료분리 및 농축, 보일러 및 반도체 세척 공정에 응용되는 초순수의 제조, 폐수 내 유해 물질회수 및 재활용 기술 등의 다양한 응용 연구가 진행 중이다[4].

막분리의 이론적 연구는 농도분극을 중심으로 이루어져 왔으며 삼투압 모델과 경계층 모델이 자주 인용된다[5,6]. 삼투압 모델은 다양한 고분자의 삼투압의 기여도를 고려하여 막 주변에서의 농도 분포를 고려하였다. 경계층 모델은 용질의 막 배제율을 고려하여 막 표면에서의 용질농도를 계산한 물질전달 모델이다. 본 연구에서는 역삼투법을 이용한 액체의 농축에 있어서 경계층 모델을 토대로 용질의 종류에 따른 분자크기 변화를 고려하여 투과플럭스를 실험하고 이론값과 비교하고자 한다. 용질로 염화나트륨, 아세트산 나트륨, 구연산 나트륨을 선택하였다. 식품산업에서 역삼투 공정을 이용하여 사과 주스 농축을 연구한 보고가 있다[7]. 사과주스에는 주로 유기산들이 복합적으로 들어 있고 아세트산, 구연산 등이 농축대상이 되므로 모델 용질로 선택하였다. 물질전달 현상에 영향을 미치는 압력, 용질 농도, 분자량 등의 조작 변수들 사이에 상호관계를 경계층 모델을 사용하여 역삼투 공정의 운전에 있어 기초자료로 제시하고자 한다.

2. 이 론

농도가 다른 용매가 반투과막을 중심으로 나뉘어 있을 때 발생하는 삼투압 차이($\Delta\pi$)는 Van't Hoff의 식으로 다음과 같이 나타낼 수 있다[8].

$$\Delta\pi = iRT\Delta C \quad (1)$$

i는 이온종의 개수, C는 용질농도[g/L], R은 기체상수[atmL/molK], 그리고 T는 절대온도[K]이다. 삼투압은 반투과막을 중심으로 두 용매의 농도차에 의해 발생한다. 용매와 용질의 흐름방향에 따라 정삼투(Forward osmosis, FO), 역삼투(Reverse osmosis, RO)로 나눈다. 정삼투법의 경우 농도차에 의해 발생한 삼투압($\Delta\pi$)을 이용하기 때문에 외부 압력(ΔP)의 작용이 없지만 역삼투법의 경우에는 고농도에서 저농도 쪽으로 용매의 이동을 위하여 삼투압보다 큰 압력을 가해주게 된다. 역삼투 여과 시 막의 재질은 지지층위에 분리효과를 위한 분리층으로 형성된 비대칭형 Cellulose Acetate나 Aromatic Polyamide를 비롯하여 최근에는 용존성 물질을 99%까지 제거 할 수 있는 복합막까지 산업화되고 있다. 역삼투막은 지지층(두께 50 μm)과 분리기능을 가지는 활성층(두께 0.2 μm)로 구성되며 역삼투 현상을 이용하여 용매와 용질을 분리한다.

나관형 모듈은 평관형 모듈의 단점인 단위 부피당 분리막 면적을 크게 향상한 것으로 오늘날 해수-담수화에 많이 사용되고 있다. 평관형 막을 중심에 위치한 튜브를 중심축으로 하여 감아놓은 형태이다. 역삼투법을 이용한 농축에 가장 많이 사용되는 막은 복합박막(Thin-Film Composite, TFC)으로 폴리아미드(Polyamide) 재질의 활성층(Active layer)과 폴리설폰(Polysulfone) 재질의 다공성 지지층(Support layer)으로 구성되어 있다. 이러한 나관형 모듈의 큰 장점은 높은 압력에서 견뎌낼 수 있다는 것이다[9].

분리막을 이용한 여과 공정에서 특정 분자량 이상의 용질은 배제되며 이 배제된 용질이 막 표면에 쌓이게 되는 농도분극 현상이 생기게 된다. 즉, 대류에 의해 이동되는 용질들은 막 표면에서의 역확산에 의하여 벌크 용액에서보다 막 표면에서의 농도가 높아지게 되

며, 이 축적물이 분리막 표면을 차지하게 된다. 압력차를 추진력으로 하는 대부분의 막 분리법에서 농도분극 현상이 일어나면 막투과량 즉, 물-플럭스가 감소하게 되며, 이는 역삼투 시스템을 통해 농축을 위한 에너지의 증가를 야기하게 된다[9].

물질전달계수는 물질전달속도, 물질전달면적, 농도변화와 관련된 확산속도 상수이다[10].

$$k_c = \frac{\dot{n}_A}{A\Delta C_A} \quad (2)$$

k_c : the mass transfer coefficient [$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$]

\dot{n}_A : mass transfer rate [mol/s]

A: effective mass transfer area [m^2]

ΔC_A : driving force concentration difference [mol/ m^3]

막의 분리특성은 투과플럭스(permeate flux)와 용질배제(solute rejection)로 표시되며, 이들은 용질과 막의 특성에 의하여 영향을 받는다. 막에 있어서 용매의 이동속도는 추진력, 즉 가해진 압력에 비례한다.

$$J = L_p \Delta P \quad (3)$$

J: permeate flux [$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$]

ΔP : applied pressure difference across the membrane [kgf/ cm^2]

L_p : hydraulic permeability [$\text{m}^3/\text{s kg}$]

삼투압이 존재할 경우 용매를 투과하게 하는 유효 추진력은($\Delta P - \Delta\pi$)이다.

$$J = L_p (\Delta P - \Delta\pi) \quad (4)$$

$\Delta\pi$: osmotic pressure [kgf/ cm^2]

이 삼투압은 다음과 같이 정의된다.

$$C\pi = \pi(C_m) - \pi(C_p) \quad (5)$$

C_m : solute concentration at membrane surface [kg/ m^3]

C_p : solute concentration at permeate flux [kg/ m^3]

농도분극현상 때문에 멤브레인 표면에서 농도(C_m)는 벌크 용액에서 농도(C_b) 보다 높다. 이 현상은 정상상태에서 다음과 같이 묘사된다:

$$J = k \ln \frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \quad (6)$$

k: mass transfer coefficient

C_b : solute concentration at bulk solution [kg/ m^3]

여기에서 k는 물질전달계수 D/d로 정의되고, D는 용질의 확산계수이고 d는 농도 분극 층의 두께이다. 역삼투압 멤브레인에서 C_p 는 높은 염배제 때문에 아주 낮다. 이 경우 C_p 는 무시할 수 있고 식 (4)과 식 (6)은 다음과 같이 쓸 수 있다:

$$J = L_p [\Delta P - \pi(C_m)] \quad (7)$$

$$C_m = C_b \exp(J/k) \quad (8)$$

투과플럭스의 값은 식 (7)과 식 (8)을 이용하여 얻을 수 있다. i용질에 대해 식 (9)을 따르는 것으로 나타낼 수 있다:

$$J = L_p[\Delta P - \Pi(C_{mi})] \quad (9)$$

$$C_{mi} = C_{bi} \exp(J/k_i) \quad (10)$$

C_{mi} : concentration of solute i at membrane surface [kg/m^3]

C_{bi} : concentration of solute i at permeate flux [kg/m^3]

k_i : mass transfer coefficient of solute i

여기에서 첨자 “i”는 모델에서 다른 용질을 의미한다. 식 (3)에서 L_p 는 증류수를 이용하면 막을 통한 투과플럭스를 측정하는 것으로 계산할 수 있다. 증류수를 흘려주면 $\Pi(C_m) = 0$ 이 되고 K는 아래와 같다.

$$L_p = J/\Delta P \quad (11)$$

L_p 는 온도에 관한 함수이다.

물질전달계수 k_i 는 Deissler의 관계식을 이용하여 추정할 수 있다. 식 (12)은 일반적으로 관에서 난류흐름에 대해 얻어진 것이다.

$$Sh_i = 0.023 Re^{0.875} Sc_i^{0.25} \quad (12)$$

Sh_i : Sherwood number of solute i

Re_i : Reynolds number of solute i

Sc_i : Schmidt number of solute i

여기에서 Sh_i 는 Sherwood 수($k_i d_i/D_i$)이고, Re_i 는 Reynolds 수($d_i v \rho/\mu$), Sc_i 는 Schmidt 수($\mu/\rho D_i$)이다. k_i 는 용질 i의 물질전달계수, d_i 는 등가 수력학적 직경, v 는 직교흐름 속도, ρ 는 용액의 밀도이고 μ 는 용액의 점도이다. L_p 는 막의 성질, 용매의 확산계수 등 여러 가지 상수를 포함하고 있는 값으로 실험적으로 결정된다[10].

Thin film composite (TFC) 막의 하나인 TFC 폴리아미드(PA) 막은 다공성 지지층과 얇은 필름 밀집층으로 되어있다. Table 1에 셀룰로즈 아세테이트(CA) 막과 폴리아미드 TFC 막의 차이를 비교하였다. TFC 막은 TFC가 1981년에 상업적인 소개가 될 때까지 널리 사용된 셀룰로즈 아세테이트 막 보다 높은 물 플럭스와 높은 염배제율을 보여준다.

역삼투 막을 통한 분리에는 일반적인 공통점들이 있다. 첫째, 무기

용질은 유기용질보다 역삼투 멤브레인에 의해 잘 배제되고, 100보다 큰 분자량을 가진 유기용질 또한 막에 의해 잘 배제된다. 둘째, 이온화된 용질은 비이온화된 용질보다 잘 배제되며, 높은 전하를 가진 이온화된 용질은 낮은 전하를 가진 용질보다 더 잘 배제된다[11].

3. 실험재료 및 방법

3-1. 재 료

실험에 사용한 시약은 염화나트륨(Samchun, Korea), 아세트산나트륨(Sigma, USA), 구연산나트륨(Sigma, USA) 3가지이다. 염화나트륨은 순도 $\geq 99.5\%$ 이고, 아세트산나트륨은 순도 $\geq 99.0\%$, 구연산나트륨은 2수화물이고 분자식 순도 $\geq 99\%$ 이다. 3가지 시약을 0.5 g ~25.0 g 씩 정량 측정하여 증류수 5 L에 녹여 염화나트륨은 $1.71 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \sim 8.56 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 아세트산나트륨은 $1.22 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \sim 6.10 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 구연산나트륨용액은 $3.87 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \sim 1.94 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 의 용액을 제조하였다. 농축공정에 사용된 역삼투압 막은 Vontron사에서 제조한 것으로 폴리아미드 재질로 이루어진 나전형 모듈을 사용하였다. 막의 크기 및 특성은 Table 2에 나타내었다.

3-2. 방 법

실험에 사용한 역삼투 시스템은 회분식으로 Fig. 2와 같다. 각 수용액은 마그네틱 교반장치(Mini 200 Stirrer, VWR, USA)로 잘 교반하여 균일 농도로 만든 상태에서 전도도 미터(YSI model 35, YSI, USA)를 지나고 펌프(GMB 782412-070059 N3/8, Ukraine)에 의해 역삼투 막(ULP1812-50, Vontron, USA)에 십자흐름으로 유입되어 투과흐름과 농축흐름으로 나뉜다. 압력은 막 모듈의 출구에서 달려있는 밸브를 개폐하여 조절하였다. 농축흐름은 재순환 되었고 투과흐름은 시간별로 무게를 측정하였다. 실험은 3회 반복 실험을 하였고 실험 값의 평균값과 표준 오차를 구하였다. 실험이 끝날 때마다 증류수로 관속에 남아있는 수용액을 세척해준 후에 관 내부를 비우고 막 모듈을 열고 모듈 내부의 증류수도 비워주어 다음 실험에 미치는 영향을 최소화하였다.

Table 1. Characteristics of polyamide TFC membrane (left column) and cellulose acetate (CA) membrane (right column)

Operating pH range		2~12	4~6
Operating pressure(psi)		15	30
Salt rejection (%)	TDS	99+	98
	Silica (SiO ₂)	99+	<95
Salt rejection change after 3years		99%->98.7%	98%->96%
Chlorine tolerance		<0.1 ppm	1 ppm
Membrane fouling		High	Low

Table 2. Specification of polyamide Vontron TFC membrane

Type	Configuration	Spiral-wound
Material	polymer	Composite polyamide
Operating Condition	Maximum applied pressure	2.07 MPa
	Maximum operating temperature	45 °C
	pH range	3.0~10.0
Salt rejection	Stable	97.5%
	Minimum	96%
Capacity	Active membrane area	0.41 m^2
	Active permeate flow	0.19 m^3/day

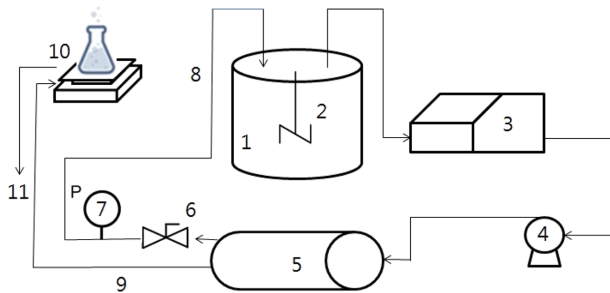


Fig. 1. Schematic flow diagram of reverse osmosis experimental apparatus.

- | | |
|---------------------------|----------------------|
| 1. Feed tank | 7. Pressure gauge |
| 2. Stirrer | 8. Feed recycle flow |
| 3. Conductivity meter | 9. Permeate flow |
| 4. Feed pump | 10. Electronic scale |
| 5. Reverse osmosis module | 11. Flow out |
| 6. Valve | |

막 분리 공정에서 투과플럭스에 영향을 가장 많이 미치는 인자는 압력, 온도, 용액의 농도, 유량 등이다. 본 연구에서는 공급액의 온도는 상온으로 정하였으며, 압력을 0.6 MPa, 0.5 MPa, 0.4 MPa로 설정하였다. 25 °C에서 전도도 미터(YSI model 35, YSI, USA)를 이용하여 연속적으로 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 압력에 따른 투과플럭스의 변화

원액을 다르게 하였을 때 압력변화가 투과플럭스에 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 2는 염화나트륨용액, Fig. 3은 아세트산나트륨용액, Fig. 4는 구연산나트륨용액을 0.4 MPa, 0.5 MPa, 0.6 MPa의 압력에서 농축됨에 따라 저장조 용액농도가 증가함에 따라 투과 플럭스가 감소하는 것을 나타낸 것이다. 역삼투가 일어나며 저장조 용액이 농축되어 농도가 증가할수록 삼투압이 증가하게 되고, 압력과 삼투압 사이의 차이가 감소하여 3가지 용질 모두 투과 플럭스 감소가 관찰되었다.

Fig. 2 염화나트륨인 경우 압력이 증가함에 따라 투과 플럭스는 증가하는 경향을 보였다. Fig. 2에서 압력을 0.4 MPa에서 0.5 MPa로 증가시켰더니 초기 농도일 때 투과플럭스가 최대 15×10^{-7} m/s 정도 증가하였고, 압력을 0.4 MPa에서 0.6 MPa로 증가시켰더니

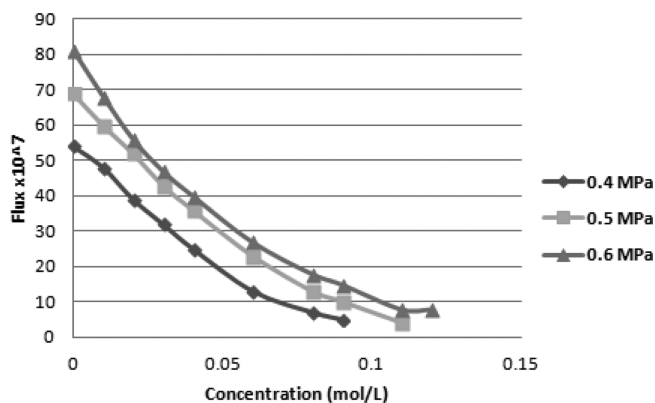


Fig. 2. Permeate flux histories with the change of sodium chloride concentration in reservoir.

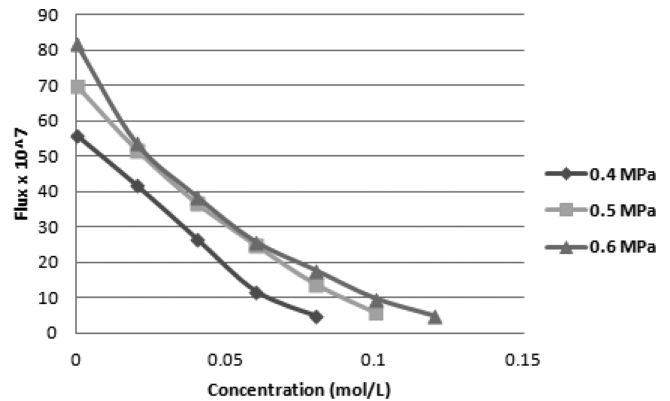


Fig. 3. Permeate flux histories with the change of sodium acetate concentration in reservoir.

투과플럭스가 초기 농도일 때 최대 26×10^{-7} m/s 정도 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 한편, 압력을 0.4 MPa에서 0.5 MPa, 0.6 MPa로 증가시키기에 따라 초기에 투과플럭스 감소가 심했다. 특히 높은 압력 0.6 MPa에서 가장 심하여 0.5 MPa의 그래프에 접근하는 것을 관찰할 수 있었다. 원인으로 막 표면의 용질 농도가 농도분극현상으로 인해 빠르게 증가하여 투과 플럭스가 빠르게 감소하였고 인하여 0.5 MPa의 그래프에 접근하기 때문이다. 저장조 농도가 증가할수록 다시 원래의 그래프 개형으로 회복되었는데, 이것은 투과 플럭스의 감소와 막 표면에서 분극 층에서의 역확산으로 농도분극 현상이 약화되었기 때문으로 보인다. 그 후로 농축으로 인한 삼투압 증가에 따라 압력과 삼투압의 차가 줄어들어 투과 플럭스가 감소하는 현상을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 용질이 아세트산나트륨인 경우이다. 아세트산나트륨의 경우도 염화나트륨과 유사하였다. Fig. 3의 압력을 0.4 MPa에서 0.5 MPa로 증가시켰더니 초기 농도일 때 투과플럭스가 최대 14×10^{-7} m/s 정도 증가하였고, 0.4 MPa에서 0.6 MPa로 증가시켰더니 투과플럭스가 초기 농도일 때 최대 26×10^{-7} m/s 정도 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 초기의 투과 플럭스 감소는 염화나트륨보다 아세트산나트륨이 더욱 심하였다. 그로 인해 Fig. 3의 0.4와 0.5 MPa 경우를 비교하였을 때가 두 그래프가 근접하며 특히 0.018 mol/L~0.067 mol/L의 농도구간에서 유사한 투과플럭스 값을 가진다.

Fig. 4는 용질이 구연산나트륨인 경우이다. 구연산나트륨은 한 분자 내에 4개의 이온을 가져 삼투압 증가가 가장 빠르므로 앞선 두 용

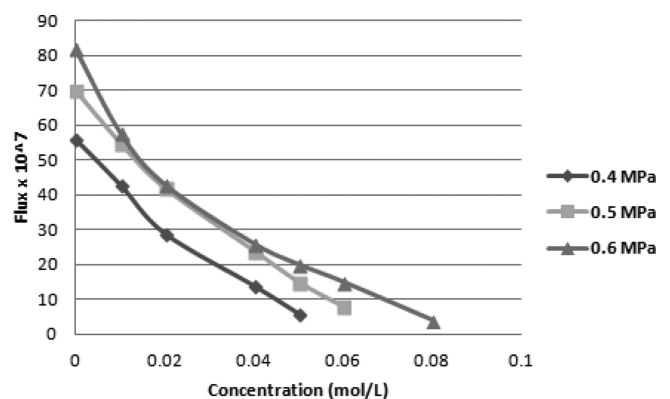


Fig. 4. Permeate flux histories with the change of sodium citrate concentration in reservoir.

질보다 더 낮은 농도에서 투과플럭스가 감소하였다. Fig. 4에서 압력을 0.4 MPa에서 0.5 MPa로 증가시켰더니 초기 농도일 때 투과플럭스가 최대 14×10^{-7} m/s 정도 증가하였고, Fig. 4에서 0.4 MPa에서 0.6 MPa로 압력을 증가시켰더니 투과플럭스가 초기 농도일 때 26×10^{-7} m/s 정도 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 초기의 투과플럭스 감소는 아세트산나트륨보다 더 낮은 농도에서 나타나, Fig. 4의 0.4와 0.5 MPa 경우를 비교하였을 때 0.006 mol/L~0.04 mol/L의 농도구간에서 접근하는 투과플럭스 값을 가진다. 아세트산나트륨과 구연산나트륨의 투과플럭스가 근접하는 농도구간을 비교하였을 때, 구연산나트륨이 더 낮은 농도에서 시작하여 더 낮은 농도에서 끝나는데 구연산나트륨이 먼저 농도 분극을 일으키고 먼저 회복

Table 3. Hydraulic permeability (L_p) calculated from permeate flux (m/s MPa)

	Applied pressure		
	0.4 MPa	0.5 MPa	0.6 MPa
Sodium chloride	1.44×10^{-5}	1.45×10^{-5}	1.42×10^{-5}
Sodium acetate	1.42×10^{-5}	1.46×10^{-5}	1.41×10^{-5}
sodium citrate	1.42×10^{-5}	1.46×10^{-5}	1.40×10^{-5}

된다.

원액의 종류와 공정 압력에 따라 역삼투막의 투과계수 L_p 를 구하기 위해서, Figs. 2-4의 총 9개의 그래프에서 농도가 0이 되면 삼투압이 0이 되는 것을 이용하였다. 따라서 y절편의 값을 식 (11)에 대입하여 투과계수를 구하였고 그 수치들을 Table 3에 나타내었다.

Fig. 5의 (a), (b), (c)는 Figs. 2-4에서 증류수와 용질의 초기 농도가 0.01 mol/L, 0.03 mol/L, 0.05 mol/L 일 때의 투과 플럭스를 압력에 따라 나타낸 것이다. 물의 경우 투과 플럭스는 삼투압이 없기 때문에 y절편이 0으로 향함을 예측할 수 있다. 그리고 투과계수 L_p 는 상수이므로 농도분극이 일어나지 않아 일정하게 감소한다면 식 (9)에 따라 각 농도의 그래프는 y축의 방향으로 평행 이동하여 직선이 되어야 하지만 압력이 증가할수록 구부러지는 것을 확인할 수 있다. 특히 0.01 mol/L의 농도에서 구부러짐의 정도는 가장 심하였는데, 낮은 농도에서 가장 농도분극이 심하게 일어나기 때문이다. 그래프는 0.03 mol/L의 농도에서 점차 회복되었다가 다시 0.05 mol/L의 농도에서 삼투압이 증가하여 유효 압력 감소로 인한 투과 플럭스 감소로 구부러진다.

Fig. 6은 압력과 초기농도 변화를 고려하여 시간에 따라 염화나트륨 용액의 투과용액의 부피를 나타낸 것이다. Fig. 6의 (a), (c), (e)에서 초기농도가 낮을 때 압력이 중요 변수가 되며 한편 (b), (d), (f)의 경우 초기농도가 높을 때 초기농도가 압력보다 중요변수가 됨을 알 수 있다. 0.6 MPa의 압력에서 투과용액의 부피가 0.5 MPa의 압력에서 투과용액의 부피보다 더 작게 나오는 역전현상이 발생하기도 하였다. 막 표면에서의 농도 분극은 압력과 농도에 의해 복합적으로 작용한다. 투과 실험 후 20분 이후 관찰하였더니 막이 다시 회복되어 0.6 MPa의 압력에서의 투과플럭스가 0.5 MPa의 압력에서의 투과플럭스를 다시 역전하였다. Hur 등의 보고[12]에 의하면 역삼투 모듈 내에서의 압력에 따른 농도분극 현상 즉, 막 자체에 저항은 고정압력이 상승할수록 막 경계층에서 농도분극현상으로 인한 분극층 저항이 심하게 일어난다고 보고하였다. 이로써 일정시간 경과 후에 높은 압력조건에서 더 낮은 투과플럭스를 보이는 현상은 높은 압력에서는 초반부에 투과플럭스가 높고 이에 따라 농도 증가 폭이 커서 같은 시간 경과 후에 낮은 압력조건에서 보다 삼투압이 더 증가되었으며 이에 따른 농도분극현상의 심화로 생각된다.

4-2. 용질에 따른 투과 플럭스의 이론과 실험값의 비교

염화나트륨, 아세트산나트륨, 구연산나트륨의 투과 플럭스를 벌크 용액에서의 농도와 막 표면에서의 용질 농도를 이용하여 계산하여 실험값과 비교하였다. 막 표면에서의 농도를 구하기 위해 식 (12)를 통하여 물질전달계수 k_f 를 계산하고 이 값과 식 (7)의 플럭스 J 값을 식 (8)에 대입하여 막 표면에서 농도를 계산하였다. Table 4에 k_f 계산에 이용된 수치가 주어졌다. Fig. 7-9 그래프들은 각각 실험값, 경계층 모델 계산값, 선형 이론값을 표시한다. 실선의 직선은 투과계

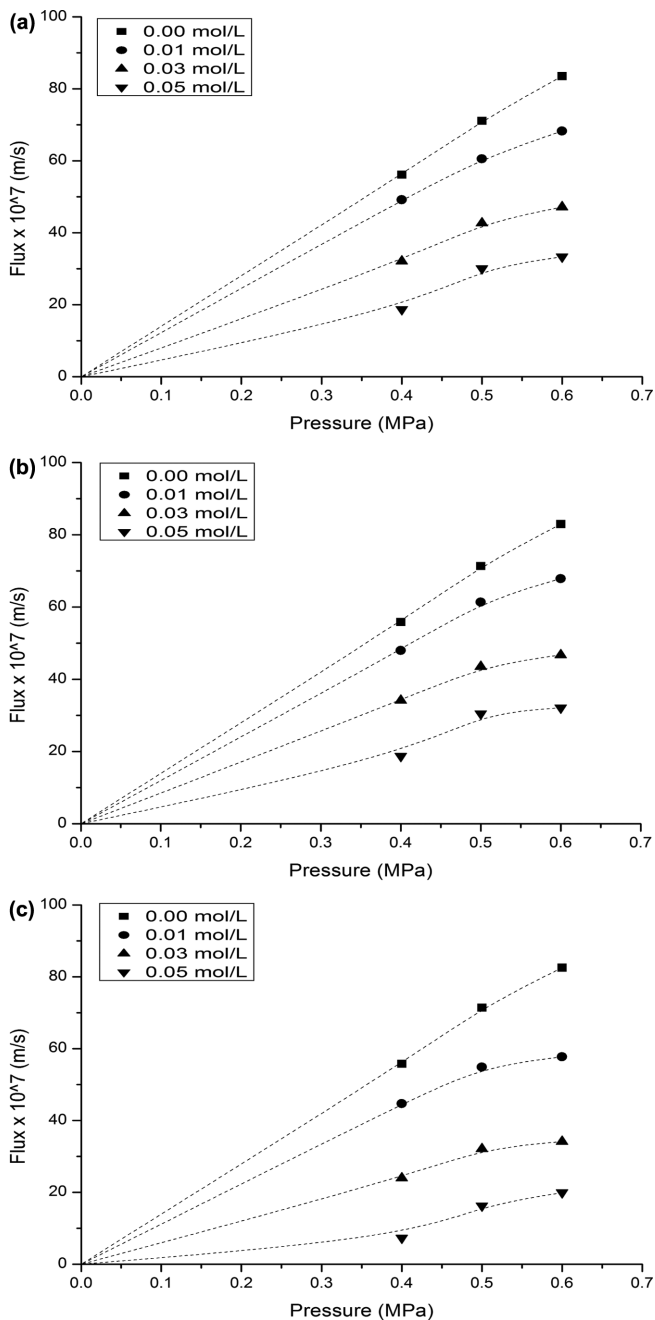


Fig. 5. Permeate flux versus operation pressure. (a) sodium chloride, (b) sodium acetate and (c) sodium citrate.

Table 4. Properties of ions [13,14]

	Diffusion coefficient ($\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)	Hydraulic diameter ($\times 10^{-10} \text{ m}$)
Na^+	1.334	2.04
Cl^-	2.032	3.62
Acetate $^-$	1.089	3.24
Citrate $^-$	0.623	3.58

수 L_p 값이 일정한 선형 이론 투과 플럭스를 나타낸 것이고 x값과 y값이 같다. L_p 값으로 Table 3의 값들의 평균인 $1.43 \times 10^{-5} \text{ m/s MPa}$ 를 사용하였다. 원이 포함된 실선은 실험으로 얻은 투과 플럭스이며, 점선은 막 표면의 농도를 이용하여 계산된 투과 플럭스이다.

Fig. 7은 염화나트륨 경우 비교 그래프이다. 0.4 MPa의 압력에서는 실험에 의한 투과 플럭스가 선형 투과 플럭스와 잘 맞는 반면, 압력

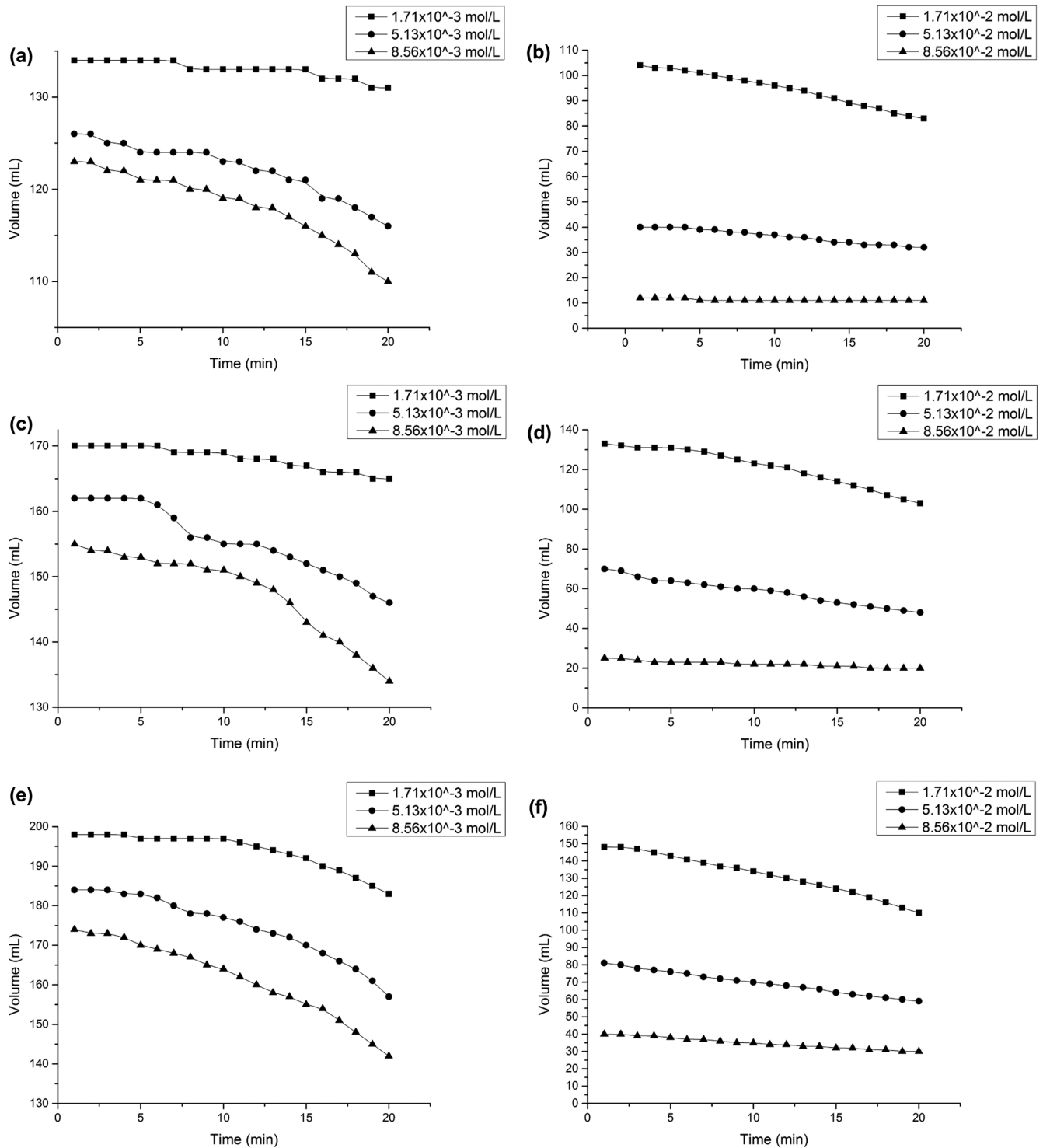


Fig. 6. Histories of permeate volume for various operation conditions: (a) low initial concentration at 0.4 MPa, (b) high initial concentration at 0.4 MPa, (c) low initial concentration at 0.5 MPa, (d) high initial concentration at 0.5 MPa, (e) low initial concentration at 0.6 MPa and (f) high initial concentration at 0.6 MPa.

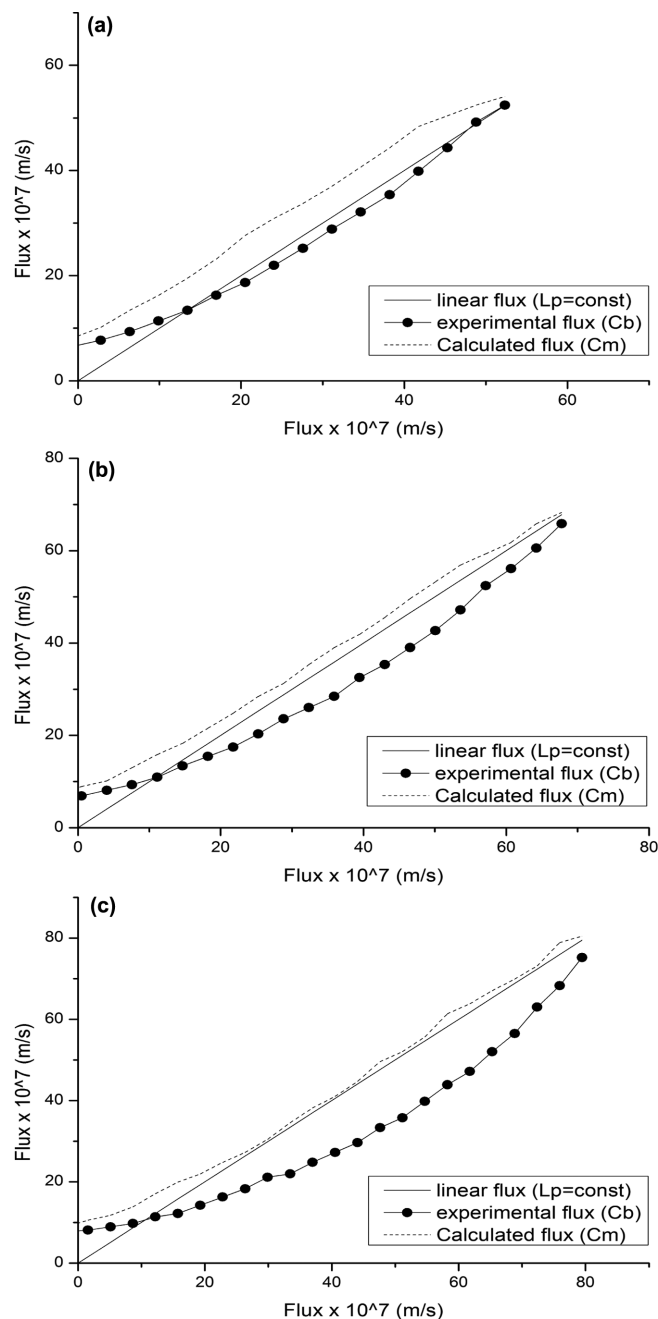


Fig. 7. Comparisons between linear flux, model calculated permeate flux and experimental permeate flux of sodium chloride: (a) 0.4 MPa, (b) 0.5 MPa and (c) 0.6 MPa.

을 올려 0.6 MPa의 압력에서는 경계층 모델에서 계산된 투과 플럭스가 선형 투과 플럭스와 접근하는 것을 보이고 있다. 낮은 압력에서는 농도분극이 덜 일어난다는 것을 확인할 수 있고, 높은 압력에서 실험값이 이론 값에서 멀어짐을 알 수 있다.

Fig. 8은 아세트산나트륨 경우 비교 그래프이다. 아세트산나트륨 또한 0.4 MPa의 압력에서는 실험에 의한 투과 플럭스가 선형 투과 플럭스와 잘 맞는 반면, 압력을 올려 0.6 MPa의 압력에서는 경계층 모델에서 계산된 투과 플럭스가 선형 투과 플럭스와 더 근사한 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 아세트산나트륨도 낮은 압력에서는 농도분극이 덜 일어난다는 것을 다시 한 번 확인하였다.

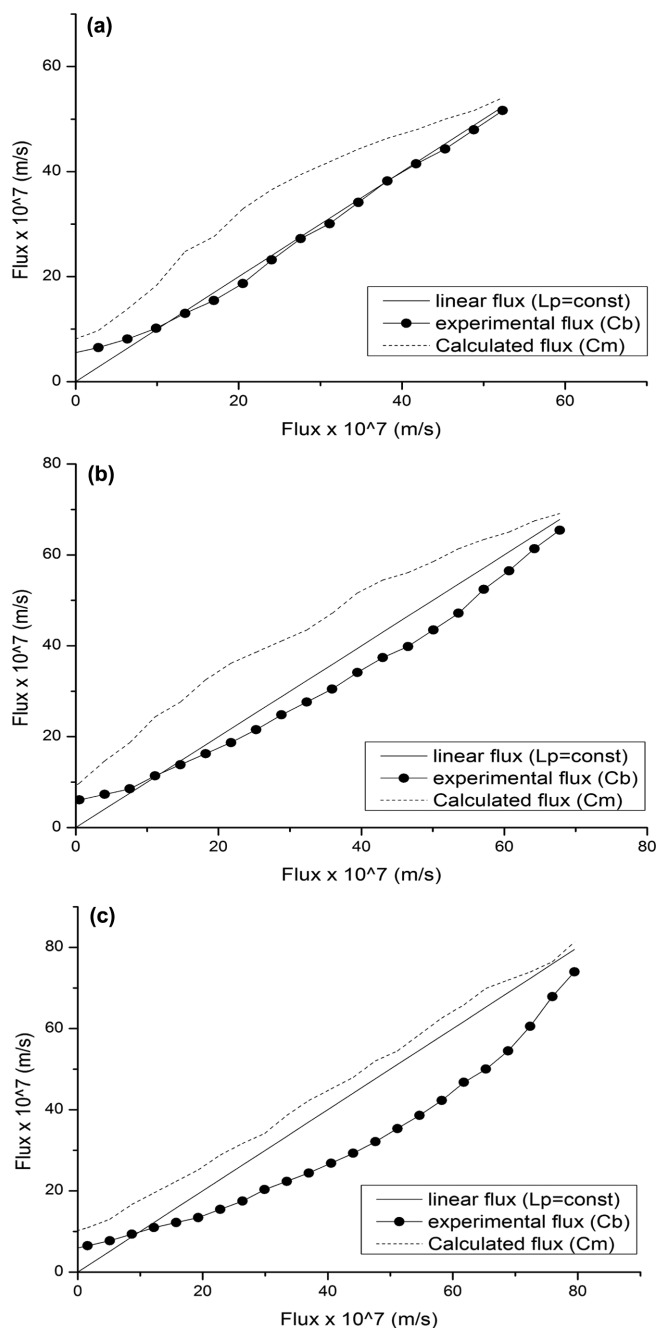


Fig. 8. Comparisons between linear flux, model calculated permeate flux and experimental permeate flux of sodium acetate. (a) 0.4 MPa, (b) 0.5 MPa and (c) 0.6 MPa.

Fig. 9의 구연산나트륨의 경우 다른 용질의 그래프와 달리 모든 압력에서 실험에 의한 투과 플럭스가 경계층 모델에서 계산된 투과 플럭스 보다 선형 투과 플럭스와 가까운데, 이것은 구연산이온의 높은 분자량과 전하량으로 인하여 막 표면에서 더 잘 배제되며 농도 분극 현상이 모두 강하였고 삼투압의 영향이 커서 경계층 모델 계산이 실험값을 잘 예측하지 못하였다. 0.5 MPa의 압력에서 실험값이 선형 투과 플럭스와 가장 일치하는데 구연산이온이 농도 분극 되었다가 분극이 사라짐으로 설명된다. 다가 이온들의 역삼투막 표면에서 거동은 경계층 모델로 설명하는데 미흡하다고 사료된다.

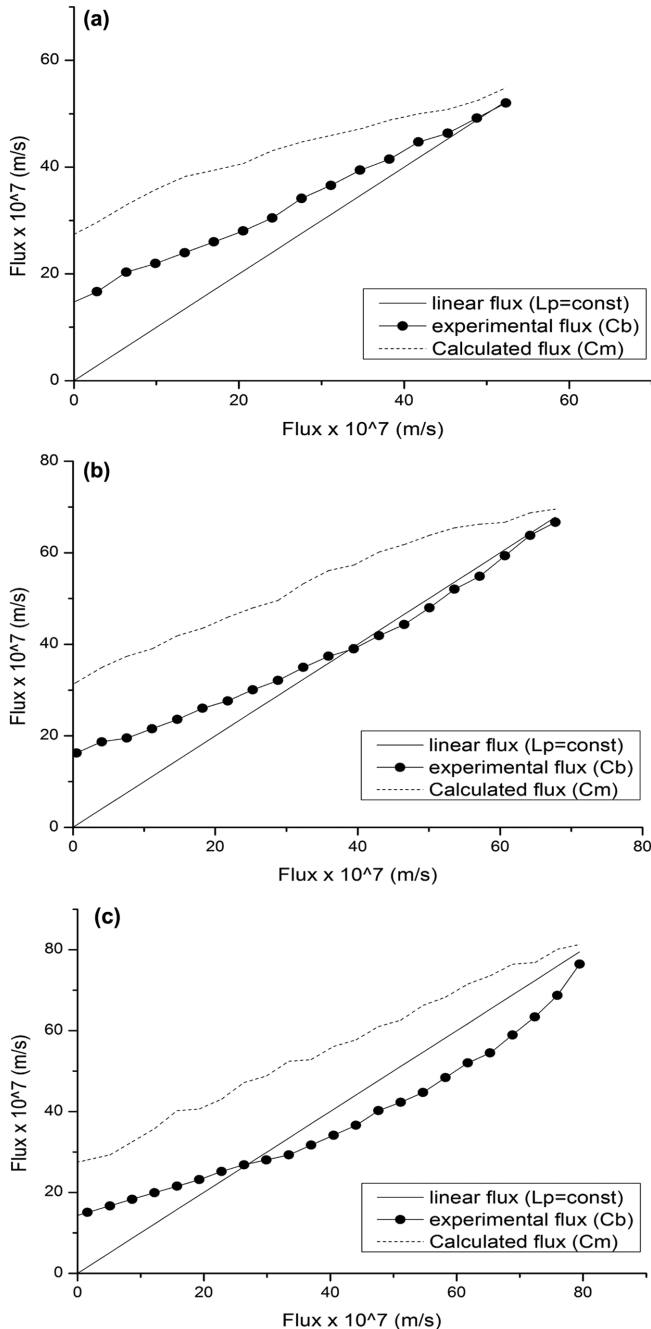


Fig. 9. Comparisons between linear flux, model calculated permeate flux and experimental permeate flux of sodium citrate: (a) 0.4 MPa, (b) 0.5 MPa and (c) 0.6 MPa.

5. 결 론

폴리이미드 역삼투막을 이용하여 염화나트륨, 아세트산나트륨, 구연산나트륨 용액의 역삼투 농축 실험을 행하고, 막 표면에 형성된 농도분극 층 내의 용질의 거동상태를 고찰하여 다음의 결론을 얻었다.

(1) 막 투과 플럭스에 대한 압력과 농도의 영향을 살펴보면, 공정 압력이 증가할수록 그리고 저장소 용액의 초기 농도가 작을수록 투과 플럭스가 증가하는 것으로 나타났다.

(2) 농도분극이 일어나면 막 표면의 농도가 증가하여 이론적 투

과 플럭스 보다 실제 투과 플럭스가 감소한다. 농도분극은 투과 플럭스가 클수록, 높은 압력과 높은 농도 조건에서 심하게 일어난다.

(3) 농도분극은 농축이 진행됨에 따라 투과 플럭스의 감소와 농도분극 층에서 역확산을 통하여 점차 감소하고 막의 분극 상태가 회복되며 완화된다.

(4) 구연산나트륨과 같이 이온의 크기, 분자량, 전하량이 증가함에 따라 막표면에서 정전기적 반발력이 커지며 농도분극의 이론적 예측값이 실험값과 잘 맞지 않았다.

감 사

본 연구는 충남대학교 자체연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- Bungay, P. M., Condsale, H. K. and Pinho, M. N., *Synthetic Membranes : Science, Engineering and Applications*, D. Reidel Publishing, Dordrecht, Netherlands, 307(1983).
- Meares, P., *Membrane Separation Processes*, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Netherlands, 114(1976).
- MacBean, R. D. and Smith, B. R., "Reverse Osmosis in Food Processing," *Food Technol.*, Australia, January, 247(1977).
- Sourirajan, S., *Reverse Osmosis/Ultrafiltration Process Principles*, National Research Council of Canada, Canada, 472(1985).
- Kim, W. S., Yeom, K.-H., Lee H.-W. and Lee C.-S., "Concentration Polarization and Permeate Flux in Ultrafiltration of Dextran Solution," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **25**(6), 593-600(1987).
- Yeom, K.-H. and Kim, W. S., "Analysis of Mass Transfer Characteristics in Concentration Polarization Layer of Ultrafiltration," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **31**(6), 813-823(1993).
- Hur, S. S., Choi, Y. H., "Studies on the Efficient Concentration Process of Apple Juice with Reverse Osmosis Process," *Korean J Food Sci. Technol.*, **25**(4), 321-326(1993).
- Hwang, S. T., "Fundamentals of Membrane Transport", *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 1-15(2011).
- Hong, S. S., "Numerical Studies on the Spiral Wound Membrane Module of the Pressure-retarded Osmosis (PRO) Power System," M.S. Thesis, Hongik University, Seoul, Korea (2014).
- Seader, J. D., Henley, E. J., Roper, D. K., *Separation Process Principles*, 3rd ed., Wiley, New York, USA (2010).
- Alvarez, V., Alvarez, S., Riera, F. A., Albarez, R., "Permeate Flux Prediction in Apple Juice Concentration by Reverse Osmosis," *Journal of Membrane Science*, **127**, 25-34(1997).
- Hur, S. S., Joo, G. J., Chang, K. S. and Choi, Y. H., "Characteristics of the Gel Layer Formation in the Concentration Process of Apple Juice with Reverse Osmosis Process," *Food Engineering Progress.*, **2**(2), 114-150(1998).
- <http://www.wolframalpha.com/input/?i=ion%20class%20of%20citrate%20ion&lk=2>.
- Buffle, J., Zhang, Z. and Startchev, K., "Metal Flux and Dynamic Speciation at (bio)interfaces. Part I: Critical Evaluation and Compilation of Physicochemical Parameters for Complexes with Simple Ligands and Fulvic/humic Substances," *Environ Sci Technol.*, **41**(22), 7609-7920(2007).