

특별강연 I

향류식 역삼투 농축공정을 이용한 NaCl 용액의 농축연구

조한욱

삼양그룹 중앙 연구소

Han-Wook Cho

Sam-Yang Group R & D center, Taejeon, Korea

1. 서론

제염농축공정은 증류, 증발법을 일반적으로 사용하나, 에너지 절약차원에서 전기투석 (Electro dialysis) 장치를 증발기 선단에 도입한 복합공정을 국내에서도 사용하고 있는 실정이다. 그러나, 전기투석장치는 전기적인 소모와 막의 재생, 교체처리비가 문제점이 되므로 역삼투 장치를 제염농축 공정 최선단에 도입한 복합공정을 이용할 경우 전기 투석 및 증발 복합공정에 비해 40%의 에너지 절감 효과를 기대할 수 있다.

이와 같은 장점에도 불구하고 역삼투 공정은 공급용액의 삼투압보다 큰 적용압력을 막표면에 가하여 물질분리를 수행하므로 농축공정에서 유발되는 배제액 농도의 상승은 삼투압의 증가를 일으켜 실질적용압력의 효과를 떨어뜨리게 되며 결과적으로 농축효과를 감소시키게 된다.

본 연구에서는 효과적인 염농축 공정을 위하여 막모듈 투과부에 고농도 삼투압 감소액(osmotic sink solution)을 향류식(막투과흐름을 맞받아치며 흐르는 방식)으로 유입시키는 향류식 역삼투(counter-current reverse osmosis, CCRO) 나권형 모듈을 고안 제작하였으며, 제작된 모듈을 기존 역삼투 공정과 향류식 역삼투 공정에 적용하여 염농축도의 성능을 상호 비교하고 염농축에 관계되는 공급농도, 공급유량, 투과유량, 배제유량, 향류 유입유량, 압력구배, 삼투압차 및 농축단수 등의 인자들을 이용하여 두 공정에 대한 염농축 분리조작의 제반조건과 제작된 모듈 내의 농축관련 특성을 실험 및 수치적으로 비교, 고찰하였다.

2. Osmotic sink solution 에 의한 역삼투 공정

Lee 와 Babcock 등은 다음과 같은 공정을 제안하였다. 즉, 막의 활성층 반대쪽인 투과부에 임의의 고농도 용액을 유입시켜 투과부 용액의 농도를 전반적으로 증가시키므로써 막표면 활성층인 고농도 농축 배제용액과의 삼투압차를 감소시켜 역삼투압으로 적용되는 조작압력의 효과를 높이는 것이다. 여기서 투과부에 유입되는 임의의 고농도 용액이 osmotic sink solution 이 된다. Fig. 1 은 이와같은 원리를 batch cell 형태로 나타낸 것이다.

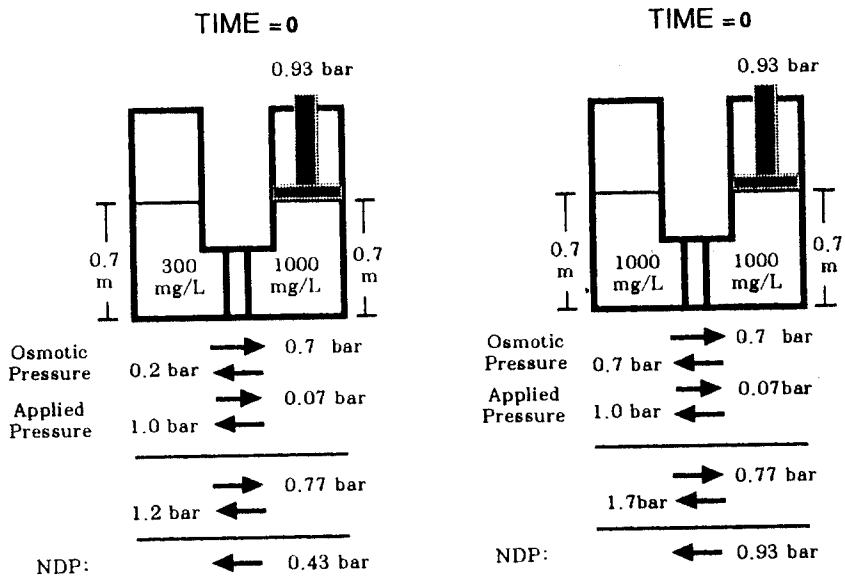


Fig. 1 Reverse osmosis.

3. 향류식 나권형 모듈의 물질수지 및 압력구배

일반 나권형 모듈을 개조한 향류식 나권형 모듈은 투과부 스페이서의 가운데에 향류 흐름을 유도하기 위한 barrier 를 설치한 것으로서 이에대한 물질수지 및 압력구배 식은 다음과 같은 가정을 설정하여 세워졌다.

- 1) 막투과 모델은 Kedem-Katchalsky 식에 지배된다.
- 2) 배제부와 투과부의 유체흐름은 완전혼합 plug 흐름이며 1 차원 방향에 각각 지배된다.
- 3) 각 좌표방향에 따른 유체압력손실은 Darcy 의 법칙을 따른다.

배제부 흐름의 압력구배

$$\frac{dP_B}{dx} = -k_B \mu U_B \quad [\text{Darcy's law}]$$

배제용액 물질수지

$$\frac{dU_B}{dx} = \frac{-2J_P}{h_B}$$

$$\frac{1}{k_B \mu} \cdot \frac{d^2 P_B}{dx^2} = \frac{2}{h_B} L_P (P_B - P_P - \Delta\pi)$$

RO 및 CCRO 공정에서

$$\text{경계조건 : } x=0; P_B = P_{B, \text{inlet}}$$

$$\left(\frac{dP_B}{dx} \right)_{x=0} = -k_B \mu U_B$$

투과부 흐름의 압력구배

$$\frac{dP_P}{dy} = -k_P \mu U_P \quad [\text{Darcy's law}]$$

투과용액 물질수지

$$\frac{dU_P}{dy} = \frac{2J_P}{h_P}$$

$$\frac{1}{-k_P \mu} \cdot \frac{d^2 P_P}{dy^2} = \frac{2}{h_P} (P_B - P_P - \Delta\pi)$$

RO 공정에서는

$$\text{경계조건 : } y=W; P_P=0$$

$$\left(\frac{dP_P}{dy} \right)_{y=0} = 0$$

CCRO 공정에서는

$$\text{경계조건 : } y=W; P_P = P_{c, \text{inlet}}$$

$$\left(\frac{dP_P}{dy} \right)_{y=0} = -k_P \mu U_{mix}$$

4. Spiegler-Kedem 모델

조작압력이 높아질수록 막표면에 발생하는 고농도의 공급용액은 막두께에 따른 막내 농도구배를 변화시킨다. 따라서, 막 양단의 경계조건과 용질투과도를 고려한 Spiegler-Kedem 모델이 막을 이용한 농축공정에 적용될 수 있으며 다음과 같이 표현된다.

$$DC = \frac{Q_P}{Q_B} \cdot \left[1 - \frac{1-\sigma}{1-\sigma \exp\left[-(1-\sigma) \frac{J_V}{P_S/\delta} \right]} \right]$$

5. 다단식 농축공정

NaCl의 농축 효과를 높이는 또다른 방법은 막모듈의 배제흐름 접촉면적을 높이고 모듈 내에서의 흐름체류시간을 연장시키는 것이다. 이를 위해 Fig. 2 및 Fig. 3 과 같이 모듈을 직렬식으로 여러개 연결하는 다단 공정이 이용될 수 있다.

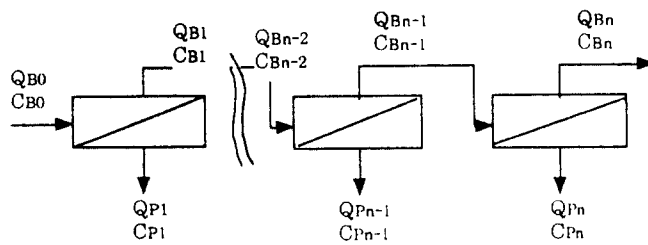


Fig. 2 Reverse osmosis multiple stage (n modules) process.

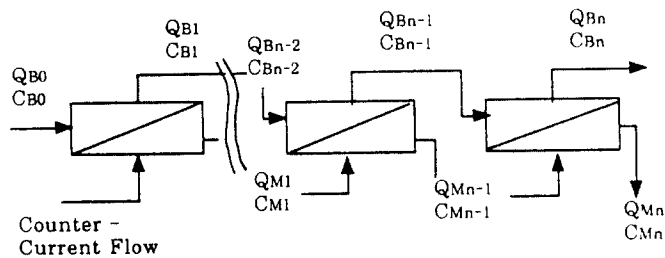


Fig. 3 Counter-current reverse osmosis multiple stage (n modules) process.

6. 실험

NaCl 농축 실험을 위해 제작된 향류식 역삼투 나권형 모듈은 역삼투 복합평막을 3-leaf 형태로 제작한 것으로서 평막을 반으로 접은 후, 접힌 내부(막의 지지층)에 투과부 스페이스 한장을 삽입하였다. 평막이 터져있는 3 면에는 접착제를 칠하고 투과부 스페이스 중앙에도 향류유로를 만들어 주기 위해 투과부 스페이스 말단으로부터 일정 간격을 두고 접착제를 도포하였다. 막의 활성층에는 공급부 스페이스를 얹어 1-leaf의 세트를 완성한 후 이와 동일한 세트 두개를 첨가하여 3 개의 각 세트 단위를 투과 집수부에 접착시킨 후 winding 작업을 행하였다. 이 때, 투과 집수부 중앙에는 막개를 삽입하여 plugging 효과를 주었다. Fig. 4 는 향류식 나권형 모듈의 구조를 나타낸 것이다.

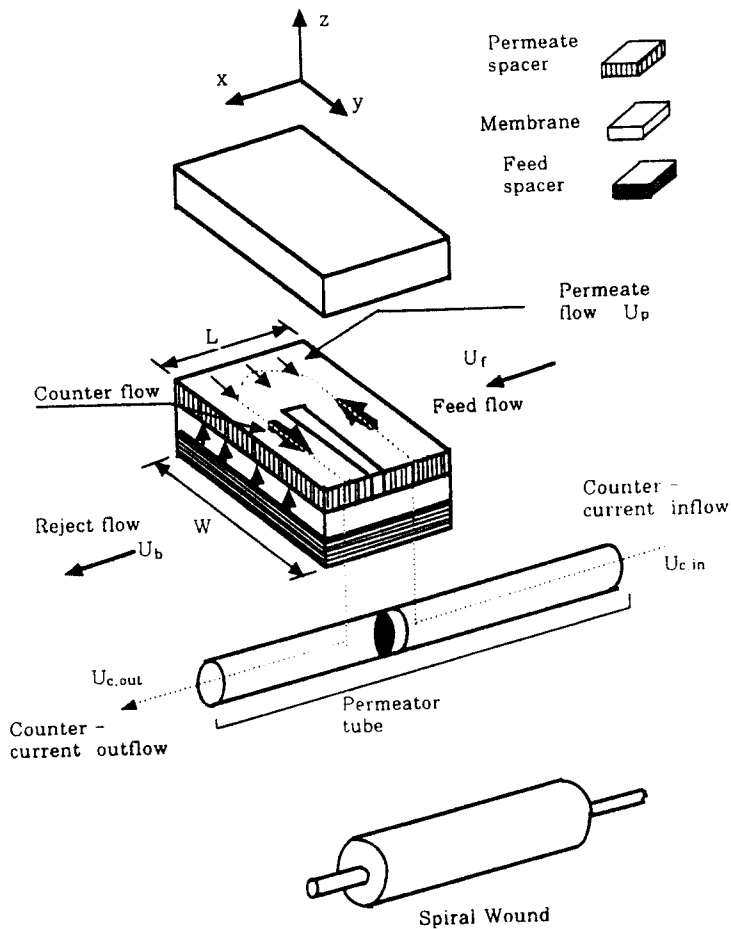


Fig. 4. Three dimensional perspective of unrolled CCRO module.

7. 결과 및 고찰

Fig. 5 및 Fig. 6 은 향류식과 기존 역삼투 모듈 투과부 내의 유체 velocity profile 을 나타내었다. 향류식 모듈 투과부의 유체는 기존 모듈과 달리 투과부 중앙을 경계로 velocity profile 의 증감이 반대되는 경향을 보였다.

Fig. 7 은 NaCl 용액농도 10,000 mg/l 및 35,000 mg/l 에 대한 농축효과를 나타낸 것이다. 동일 조작압력에서 향류식 역삼투 공정은 기존 역삼투 공정보다 높은 염농축도를 보였으며 특히, 고농도 용액인 35,000 mg/l 조건에서 향류식 공정은 기존 공정보다 최대 2 배의 염농축도를 달성하였다. 농축운전수행에 있어 향류식 공정이 상대적으로 저압운전을 알 수 있었다.

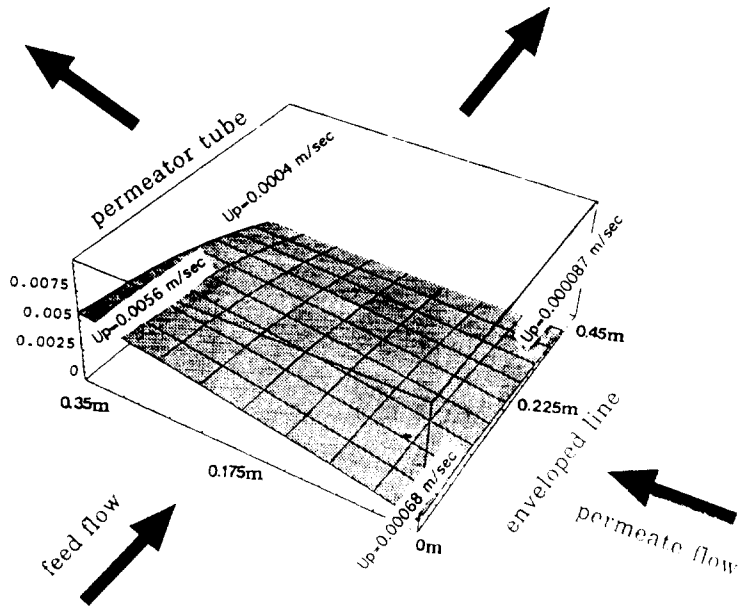


Fig. 5 Profile of permeate velocity along direction of each length and width on the unwound permeate channel at RO process.

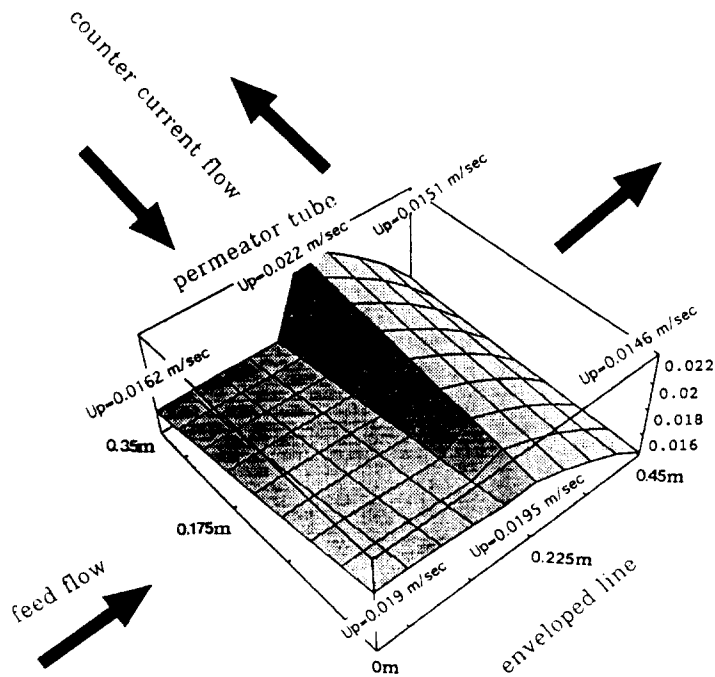


Fig. 6 Profile of mixing flow velocity of permeate and counter current flow along direction of each length and width on the unwound permeate channel at CCRO process.

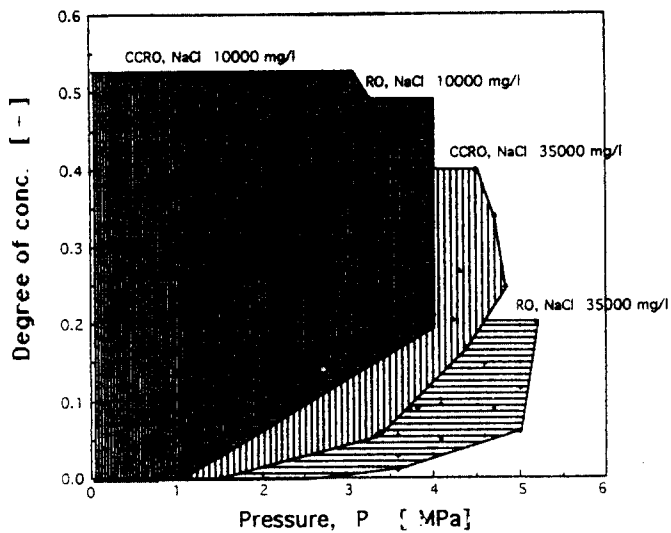


Fig. 7 The scope of degree of concentration on each RO and CCRO process

8. 결론

본 연구에서 고안된 향류식 역삼투 모듈을 NaCl 농축에 적용시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 실험결과로서 나타난 삼투압차의 저하, 용매에 대한 용질의 상대 속도 감소 및 투과 플럭스의 상승으로 인해 향류식 역삼투 공정은 같은 조작압력에서 기존 역삼투 공정보다 높은 농축도를 나타내었다.
- 2) 향류식 역삼투 공정의 농축도는 향류유량의 증가, 공급유량의 감소에 따라 효과적으로 높아진다. 이는 수치해석적으로도 일치되는 경향을 얻었다. 이 두가지 조건의 적절한 조절에 따라 투과유량 및 배제 유량이 결정되어 이에따른 실험적 관계가 도출되었다.
- 3) Spiegler-Kedem 모델로부터 배제유량에 대한 투과유량의 수치가 일정하면 $J_v \delta / P_s$ 값이 클수록 농축도는 증가하나 이에따른 농도분극의 증가로 $J_v \delta / P_s$ 값은 감소하였다.

참고문헌

1. Baker, R. W., Cussler, E. L., Eykamp, W., Koros, W. J., Riley R. L., Strathman, H. :
“Membrane Separation Systems - Recent development and future directions”, Noyes Data Co,
Park Ridge(1991)
2. Lee, E.K.L., Babcock, W.C. and Bresnahan P.A. : Counter current reverse osmosis for ethanol-water separation
3. Spiegler, K. S. and Kedem, O : Desalination, 1, 311(1966)
4. Soltanieh, M. and Gill, W.N. : Chem. Eng. Commun. 12, 279(1981)
5. 이광현 : 박사학위논문, 연세대학교 대학원 화학공학과, 서울(1991)
6. 민병렬 외 : “ 분리농축을 위한 향류식 역삼투 나권형 모듈의 개발”, 상공자원부 (1994)
7. 조한욱, 민병렬, 최광호 : 멤브레인, 4(3), 142(1994)