

막분리 기술을 이용한 액체염료 제조에 관한 연구

조 정 희 · 이 정 학*

호남정유(주) 기술연구소(150-721) 서울특별시 여의도우체국 사서함 525

* 서울대학교 공업화학과(151-742) 서울특별시 관악구 신림동 산 56-1
(1992년 4월 10일 접수, 1992년 5월 28일 채택)

Preparation of Storage-Stable Liquid Dyes by Membrane Separation Technology

Jung Hee Cho and Chung Hak Lee*

R&D Center, Honam Oil Inc., Yoido P.O. Box 525, Seoul 150-121, Korea

* Department of Chemical Technology, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received April 10, 1992, Accepted May 28, 1992)

요 약 : 염료속에 함유된 무기염(NaCl , Na_2SO_4)의 선택적 제거를 위해 역확산과 역삼투를 결합한 방법과 nanofiltration(NF)을 각각 이용하였다. 역확산에 의한 염의 제거율은 염의 종류에 따라 1회(one pass)에 1~30%를 나타냈으며 염과 염료의 분리비는 10~500의 매우 큰 값을 갖는 반면 염료의 손실율은 0.3% 이하였다. 염료용액을 순환시킬수록 음이온인 Cl^- 이온의 제거율이 증가하고 양이온인 Na^+ 이온의 제거율이 감소하는 도난투석현상이 관찰되었다. 또한 공급용액의 유속이 염의 제거에 미치는 영향을 살펴보았다. 역확산에 의해 염이 제거된 염료를 평판형 역삼투막을 사용하여 농축하였으며 Cl^- 이온의 배제율을 solution-diffusion 모델식에 적용하였다. 2회의 Diafiltration(DF)을 수행한 NF에서도 역확산에서와 마찬가지로 도난투석에 의해 Cl^- 이온의 배제율 감소와 음배제율을 관찰하였다. 특히 두번째 DF에서 도난투석의 효과는 더욱 크게 나타났다.

Abstract: Studies were carried out on the selective removal of inorganic salts such as NaCl and Na_2SO_4 from dye solution, using counter diffusion-reverse osmosis and nanofiltration, respectively. For the dye solution used in the experiments, 1 to 30% of salts were removed by counter diffusion while the loss of dye molecules was less than 0.3%. The separation factors by one pass operation were 10-500 according to ionic species. In five successive operations, removals of anion(Cl^-) increased but those of cation(Na^+) decreased due to the Donnan effect. Effects of feed flow rate on removal efficiencies of various ions were also observed at constant flow rate of stripping water. Reverse osmosis of desalted dye solution by counter diffusion was conducted to prepare highly concentrated liquid dyes. The rejection efficiency of dye molecules was greater than 99%. For the rejection efficiency of chloride ion, experimental values were compared with theoretical ones based on solution-diffusion model. Two stage diafiltration was performed in nanofiltration. The rejection efficiency of chloride ion was continuously decreased due to the Donnan dialysis and even negative

rejection was observed. The Donnan effect was more pronounced in the second diafiltration.

1. 서 론

염료의 합성과정에서 발생하는 고농도의 무기염은 염료분자에 응집을 일으켜 침전시킴으로 저장안정한 고농도의 액체염료를 제조하기 위해서 무기염의 제거가 필수적이다[1, 2]. 무기염의 제거방법으로 지금까지 개발된 것으로는 상분리법[3], 침전법[4-6], 이온교환법[7-8], 전기투석법[9], Nanofiltration(NF)법[10-14], 역확산법[15-22] 등이 있다.

그러나 이온 교환법, 상분리법, 침전법에서는 많은 화학약품이 소비되고 다량의 폐수를 방출하는 단점을 지니고 있으며 전기투석법은 전력의 소비량이 크고 염료용액 속의 염료분자에 의해 막이 쉽게 오염되는 단점이 있다. 또한 Nanofiltration(NF)법은 염만을 선택적으로 제거함과 동시에 고농도의 액체염료를 얻을 수 있다는 장점이 있으나 설치 비용이 많이 들고 염료의 물리화학적 특성에 적절한 재질 및 세공크기(pore size)를 지닌 막을 선별하여 교체하면서 사용해야 되는 단점이 있다.

한편 Park 등은[22] 지금까지 액체염료 제조를 위해 개발된 기존의 염제거 방법들보다 효율적인 방법으로 역확산법을 도입하였다. 그러나 역확산에는 삼투압차이로 인하여 탈거수에서 공급용액으로 다량의 물이 유입되어 염이 제거된 염료용액이 희석되므로 역확산만으로는 고농도의 액체염를 얻기 어렵다. 또한 액체염료 속에 함유된 1가 양이온인 Na^+ 만을 분석하였기 때문에 역확산에 의한 1가 음이온이나 2가 음이온의 제거율에 대하여는 언급하지 못하였다.

따라서 본 연구에서는 우선 염료용액에서 염의 제거를 위해 Park 등이 이용한 역확산법을 사용하고 다음에 고농도에 액체염료를 만들기 위해 역삼투로 농축시키는 역확산-역삼투법을 도입하였으며 액체염료 속에 함유된 모든 이온들의 분리특성들을 살펴보았다. 이와는 별도로 기존의 막분리 기술중 현재 액체염료의 제조에 상업화 되어 있는 NF의 선택적 이온분리 특성을 연구하였으며 아울러 이 두가지 분리기술의

특성과 효율을 비교하였다.

2. 도난투석 이론

Fig. 1에서 보면 공급용액이 막을 통과하지 못하는 유기 염료 이온(dye^{n-}) 및 SO_4^{2-} 이온과 막을 통과할 수 있는 Na^+ 와 Cl^- 이온의 혼합액 일 때 Na^+ 와 Cl^- 이온은 열역학적 평형 상태에 이를 때까지 막의 왼쪽에서 오른쪽으로 이동한다. 열역학적 평형상태 도달하면 화학포텐셜이 막 양면에서 동일하므로 다음 식이 성립한다[23-28].

$$\mu_{\text{NaCl}}^0 + RT \ln \{a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-}\}_L = \mu_{\text{NaCl}}^0 + RT \ln \{a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-}\}_R \quad (1)$$

이상용액을 가정했을 때 활동도(activity, a)는 다음과 같이 농도로 바꾸어 쓸 수 있다.

$$\{[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]\}_L = \{[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]\}_R \quad (2)$$

또한 막 양쪽의 전하평화에 의하여 양이온과 음이온에 대해서 다음의 식이 성립된다.

$$[\text{Na}^+]_L = [\text{Cl}^-]_L + [\text{Dye}^{n-}]_L + [\text{SO}_4^{2-}]_L \quad (3)$$

$$[\text{Na}^+]_R = [\text{Cl}^-]_R + [\text{Dye}^{n-}]_R + [\text{SO}_4^{2-}]_R \quad (4)$$

여기서 농도의 단위는 eq./L 또는 meq./L 이다.

염료 이온과 2가 이온인 SO_4^{2-} 이온이 막을 통과하지 못한다고 가정하면 식 (3)과 (4)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$[\text{Na}^+]_L = [\text{Cl}^-]_L + [\text{Im}^{n-}]_L \quad (5)$$

$$[\text{Na}^+]_R = [\text{Cl}^-]_R \quad (6)$$

식 (5)에서 $[\text{Im}^{n-}]_L$ 은 막을 통과하지 못하는 이온 즉 $[\text{Dye}^{n-}]_L$ 과 $[\text{SO}_4^{2-}]_L$ 의 농도의 합으로 정의된다. 식 (5)와 식 (6)을 식 (2)에 대입하고 정리하면 양이온과 음이온의 경우 각각 다음과 같은 식이 성립한다.

음이온의 경우

$$\frac{[\text{Cl}^-]_R}{[\text{Cl}^-]_L} = \sqrt{1 + \frac{[\text{Im}^{n-}]_L}{[\text{Cl}^-]_L}} \quad (7)$$

양이온의 경우

$$\frac{[Na^+]_R}{[Na^+]_L} = \sqrt{1 - \frac{[Im^{n-}]_L}{[Na^+]_L}} \quad (8)$$

식 (7)에서 보듯이 공급용액의 Cl⁻ 이온 ([Cl⁻]_L)에 대한 투과용액의 Cl⁻이온 ([Cl⁻]_R)의 농도비는 공급용액의 Cl⁻ 이온 ([Cl⁻]_L)에 대한 막을 통과하지 못하는 이온 ([Imⁿ⁻]_L)의 농도비의 영향을 받는다. 즉 공급용액에서 Cl⁻이온에 대한 막을 통과하지 못하는 이온의 농도비가 증가할수록 공급용액에 비하여 투과용액의 Cl⁻이온의 농도가 증가하게 된다. 식 (8)에서 보면 양이온의 경우는 이와 반대로 공급용액의 Na⁺ 이온 ([Na⁺]_L)에 대한 막을 통과하지 못하는 이온 ([Imⁿ⁻]_L)의 농도비가 증가할수록 공급용액에 비하여 투과용액의 Na⁺ 이온의 농도는 작아진다.

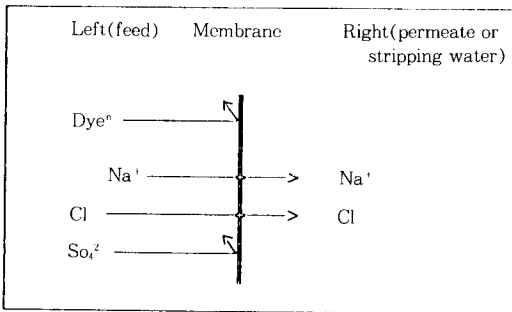


Fig. 1. Scheme of Donnan dialysis

3. 실험

3.1. 시료의 준비 및 농도 분석

분말상태로 존재하는 C. I. Reactive Black 5 (M.W.=796.4)를 증류수에 용해시켜 실험에 사용하였다. 분말염료 속에는 69~74% (w/v)의 염료와 염료의 합성과정에서 발생한 17.1~17.6%의 NaCl, 그리고 9.3~12.7%의 Na₂SO₄가 함유되어 있다. 염료의 농도는 최대 흡수파장인 608 nm[29]에서 자외선 분광광도계 (spectronic 1201, Milton Roy)로 측정하였으며 무기염의 분석은 이온 크로마토그래피(DIO-

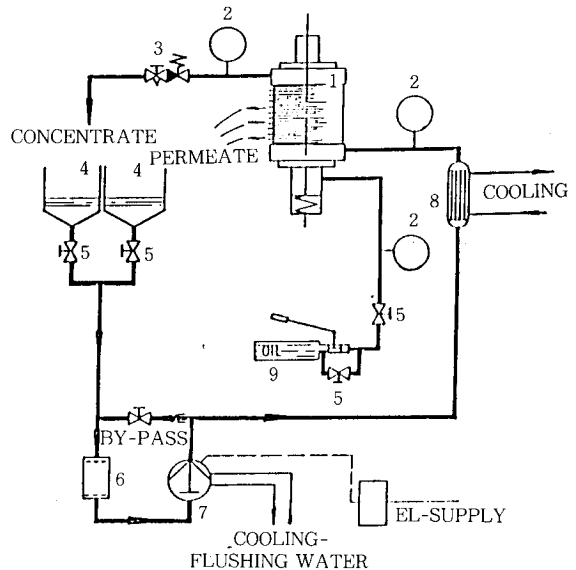
NEX 4000i)를 사용하여 양이온은 HPIC CA3 칼럼(DIONEX)으로, 음이온은 HPIC AS4A 칼럼(DIONEX)을 사용하여 분석하였다.

3.2. 실험 장치

역삼투 및 NF 실험은 모두 DDS사의 Lab-20 모델인 평판형 모듈을 사용하였으며(Fig. 2) 매 실험마다 4장의 막을 사용하였는데 실험에서 사용한 역삼투막과 NF 막의 특성을 Table 1에 나타내었다. 염료용액의 농축에 따른 점도의 변화에도 막내부에서의 순환속도를 일정하게 유지하기 위하여 피스톤 펌프를 사용하였다.

3.3. 역확산 실험

역확산 장치 및 역확산 실험은 Park 등이 [22] 수행한 방법과 동일하다.



- 1. plate and frame module
- 2. pressure gauge
- 3. back pressure valve
- 4. feed tank
- 5. valve
- 6. prefilter
- 7. piston pump
- 8. counter current heat exchanger
- 9. hydraulic pressure pump

Fig. 2. Schematic diagram of reverse osmosis and nanofiltration unit.

Table 1. Characteristics of NF and RO Membranes

Type	HC50P	HR95PP
	NF	RO
Theoretical NaCl Permeability (%)	40~60	<5
pH	2~10	2~11
Temperature (°C) Range	0~60	0~60
Pressure(bar) Range	0~60	0~60
Membrane area(m ²)	0.018	
Material	Aromatic polyamide/Polysulfone	

3. 4. 역삼투 및 NF에 의한 염료용액의 농축

역삼투 및 NF 실험은 15-25°C의 실내온도에서 염료용액을 막의 한계 압력이하인 40 기압에서 농축을 수행하였으며, 주어진 염료용액을 최소의 막면적으로 가장 빨리 농축하기 위하여 농축액(retentate)을 완전 재순환하는 회분식 운영(Batch operation)을 하였다. 역삼투에서의 농축은 1 회의 diafiltration(DF)을 수행하였으며 NF는 2 회의 DF를 수행하였다. 막을 장기간 사용하기 위해 농축실험 후 효소제인 Rhodan Enzyme을 사용하며 막을 세척하였으며 실험 전후와 세척후 물 플럭스를 측정하였다. 사용한 막은 0.5%(w/v)의 포름알데히드 용액에 4°C 이하의 온도에서 냉장 보관하였다.

역삼투에서 기존의 수학적 모델식을 적용하기 위해 실험에 사용한 역삼투막의 순수용매투과계수 및 용질투과계수 측정을 위한 실험을 하였다. 순수용매투과계수를 측정하기 위해 초순수를 사용하여 0 기압에서 60 기압까지 압력을 증가시키면서 유량을 측정하였다. 이 때 압력을 올리면 용매의 온도가 증가하므로 열교환기의 유량을 조절하여 일정한 온도(29°C)를 유지하였다. 용질투과계수를 얻기 위해 역삼투 농축의 초기농도와 동일한 2g/L의 NaCl 용액을 사용하였으며 역삼투에 의한 농축실험과 동일한 조건하에서 실험을 수행하여 염의 배제율과 유량을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. 역확산을 이용한 무기염의 제거

4. 1. 1. 공급용액(feed solution)의 유속변화

염의 효율적인 제거를 위해서는 염료의 손실 없이 짧은 시간에 다량의 염을 제거하는 것이 중요하다.

탈거수의 유속을 100~110ml/min으로 고정시키고 역확산용 막의 한계압력(1기압)내에서 공급용액의 유속을 50ml/min에서 450ml/min으로 단계적으로 변화시켜 공급용액의 유속의 변화에 따른 염의 제거율과 분리계수를 살펴본다. 이때 일정하게 유입되는 염료의 농도는 34,800mg/L, NaCl의 농도는 8,300mg/L, Na₂SO₄의 농도는 7,400mg/L이다. 공급용액의 유속에 따른 염료의 손실율은 Table 2, 염의 제거율은 Fig. 3, 염료의 손실에 대한 염의 제거율의 비로 정의되는 분리 계수는 Fig. 4에 각각 나타내었다. 이때 염료의 손실율과 각 이온의 제거율은 모두 공급용액이 역확산용 막을 1회 통과(체류시간 6.2~56.3초)할 때의 값들이다.

Table 2에서 보면, 공급용액의 유량이 증가할 때 염료의 유입량은 1,717mg/min에서 15,558 mg/min까지 증가하였으며 탈거수에 손실되는 염료의 농도도 0.6mg/min에서 8.0mg/min까지 증가하였다. 그러나 염료의 손실율은 0.03~0.07%로서 매우 낮으며 거의 일정한 값을 지니고 있다.

Table 2의 염료 손실율 계산과 동일한 방법으로 계산된 각 이온(Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻)의 제거율을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보면 짧은 체류시간 동안에 1가 이온인 Na⁺와 Cl⁻ 이온의 제거율은 비교적 높으며 공급용액의 유속이 증가할수록 모든 이온의 제거율은 감소하고 있다. 즉 Na⁺이온의 경우 25.9%에서 5.8%까지, Cl⁻ 이온의 경우 41.9%에서 14.0%까지, SO₄²⁻ 이온의 경우 6.1%에서 1.3%까지 감소하고 있다. 이처럼 공급용액의 유량이 증가할수록 염료의 손실율과 염의 제거율이 감소하는 것은 공급 용액이 막내부에서 체류하는 체류시간(retention time)이 짧아지기 때문이다(Fig. 3).

Fig. 4에서 보면 유입용액의 유속이 증가할수

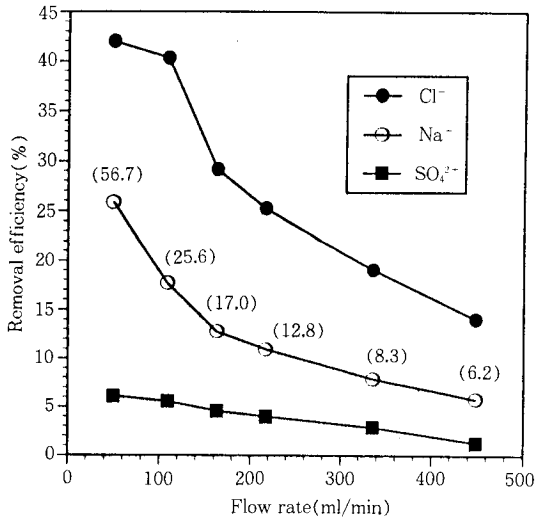


Fig. 3. Effect of the feed flow rate and retention time on the removal efficiencies.

$$\text{Removal efficiency}(\%) = \frac{C_{F,i}(\text{mg/min}) - C_{F,o}(\text{mg/min})}{C_{F,i}(\text{mg/min})} \times 100$$

* () : retention time(sec)

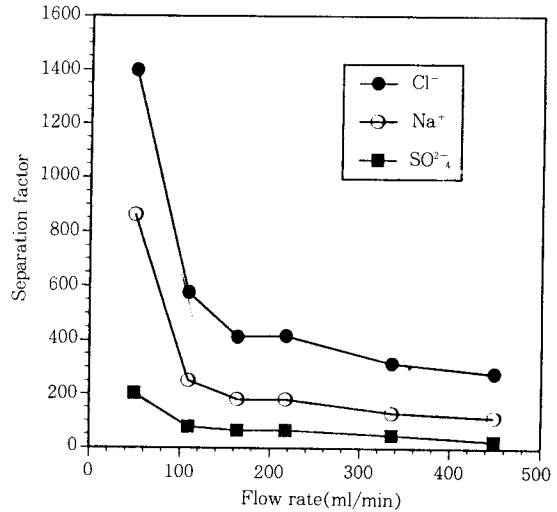


Fig. 4. Effect of the feed flow rate on the separation factor.

$$\text{Separation factor} = \frac{\text{each ion removal efficiency}(\%)}{\text{dye loss}(\%)}$$

Table 2. Dye Loss as a Function of the Feed Flow Rate

R.T. ^a (sec)	ml/min				C _{F,i} mg/min	C _{F,o}		C _{w,o}		Dye Loss ^b (%)
	Q _{F,i}	Q _{F,o}	Q _{w,i}	Q _{w,o}		mg/l	mg/mim	mg/l	mg/mim	
56.3	49.4	60.8	104.1	91.0	1717	27905	1697	7	0.6	0.03
25.6	108.8	124.6	107.0	87.0	3782	29652	3695	30	2.6	0.07
17.0	163.2	182.0	103.0	82.0	5672	30727	5592	48	3.9	0.07
12.8	217.1	237.2	106.5	83.9	7546	31264	7416	58	4.9	0.06
8.3	335.4	357.3	107.7	82.9	11657	32070	11457	80	6.6	0.06
6.2	448.5	473.5	110.1	84.0	15588	32741	15502	95	8.0	0.05

a. R.T. : Retention Time for one path

$$\text{b. Dye Loss} = \frac{C_{w,o}(\text{mg/min})}{C_{F,i}(\text{mg/min})} \times 100(\%)$$

Q_{F,i} : Inlet feed flow rate

Q_{F,o} : Outlet feed flow rate

Q_{w,i} : Inlet water flow rate

Q_{w,o} : Outlet water flow rate

C_{F,i} : Inlet feed concentration

C_{F,o} : Outlet feed concentration

C_{w,o} : Outlet water concentration

록 각 이온의 분리계수도 감소하는데 분리계수가 Na^+ 이온의 경우 862에서 115로, Cl^- 이온의 경우 1398에서 280까지, SO_4^{2-} 이온의 경우 203에서 26까지 감소하였다. 이것은 공급용액의 유속이 증가할수록 염료손실율은 거의 일정하지만 염의 제거율은 감소하기 때문이다. 그러나 전체적으로는 높은 분리계수 값을 보여주고 있는데 이것은 막 양편의 삼투압차에 의하여 탈거수쪽에서 막안쪽으로 들어오는 osmotic water flux의 효과와 막을 무기염으로 표면처리함으로써 이온성(ionic character)이 큰 염과 비교적 비이온성이 큰 염료의 무기염 층에 대한 용해도 차가 커졌기 때문이다.

염료의 손실이 일정하다는 점에서는 공급용액의 유속이 클수록 좋지만 그 분리계수가 작아 지므로 결과적으로 탈거수의 유속이 일정할 경우 고급용액 유속이 작을수록 효과적인 염의 제거를 얻을 수 있다.

4. 1. 2 공급용액의 재순환에 따른 무기염의 제거

공급용액의 유속을 200ml/min, 탈거수의 유속을 300ml/min으로 고정시키고 염료 102, 000mg/L NaCl 25,000mg/L, Na_2SO_4 21, 000mg/L를 함유한 염료용액을 표면처리한 중공사막을 사용하여 탈염실험을 하였다. 염료용액이 중공사막의 내부로 1회(체류시간 약 13초) 통과할 때, 가장 제거가 잘 되는 Cl^- 이온의 경우 30%이하의 효율을 나타내어 안정한 액체염료를 얻기에는 미흡하므로 염료용액을 5번 재순환하였다. Table 3에서 각 순환에 따른 염료의 손실, 각 이온에 대한 제거율과 분리계수를 나타내었다.

공급용액을 5번 재순환시킬 때 Na^+ 이온은 5~12%, SO_4^{2-} 이온은 1~3.6%, Cl^- 이온은 20~32%의 높은 제거율을 보인 반면 염료의 손실은 0.04%~0.23%로 매우 낮았다. 염료의 손실이 낮기 때문에 분리계수는 Na^+ 이온이 22~164, SO_4^{2-} 이온은 16~27, Cl^- 이온은 141~506의 높은 값을 나타내었으며 이중에서 Cl^- 이온의 제거가 가장 용이함을 알 수 있다.

염료용액을 재순환하여 5번 처리했을 때, 음

Table 3. Dye Loss, Removal Efficiencies and Separation Factors of Various Ions with the Recirculation of Feed Solution

pass	Dye Loss (%)	Na^+		Cl^-		SO_4^{2-}	
		Rem. Eff. (%)	Sep. Fac.	Rem. Eff. (%)	Sep. Fac.	Rem. Eff. (%)	Sep. Fac.
1	0.04	6.57	164	20.23	506	1.06	27
2	0.16	11.95	75	26.86	168	2.28	14
3	0.21	9.41	49	27.26	130	2.57	12
4	0.19	8.08	43	30.19	159	3.26	17
5	0.23	5.02	22	32.35	141	3.59	16

이온인 Cl^- 와 SO_4^{2-} 의 제거율은 증가하고 양이온인 Na^+ 이온의 제거율이 1회 때를 제외하고는 감소하고 있는데 이것은 식(7)과 (8)의 도난투석으로 설명될 수 있다. 즉 염료용액을 재순환했을 때 염료(dyeⁿ⁻)및 SO_4^{2-} 이온의 제거율보다 Cl^- 이온의 제거율이 크므로 Cl^- 이온의 농도에 비하여 막을 잘 통과하지 못하는 이온(dyeⁿ⁻, SO_4^{2-})의 농도가 결과적으로 증가하므로 Cl^- 이온의 제거율이 도난투석의 영향을 받은 것이다. 한편 같은 음이온이지만 Cl^- 이온에 비하여 SO_4^{2-} 이온의 제거율이 현저히 낮은 것은 부분적으로 SO_4^{2-} 이온의 확산계수가 Cl^- 이온의 확산계수보다 작기 때문으로 사료된다.

Na^+ 이온의 경우, 막을 통과하지 못하는 이온(Im^{n-})과 반대전하를 띠기 때문에 재순환 과정에서 Im^{n-} 의 농도가 증가할수록 식(8)에 의하여 Na^+ 이온의 제거율은 2회에서 5회 까지 계속 감소하고 있다. 그러므로 역확산을 이용한 염료용액에서의 무기염의 제거에 있어서 Park [22]이 제시한 역확산의 세가지 기본적 분리 메카니즘, 즉 각 이온의 고유한 확산계수의 차이, 무기결정층에 대한 용해도 차이, osmotic water flux 효과 이외에 도난투석의 효과도 있음을 관찰하였다. 이와같이 Cl^- 이온의 제거에 있어서 도난투석은 높은 제거율을 제공해 주므로 그 분리계수 역시 높은 값을 지니게 되어 1기압 이하의 낮은 압력하에서도 큰 에너지의 소비없이 Cl^- 이온의 선택적 분리에 도움을 주고 있다.

5회의 역확산으로 NaCl은 77.3%의 높은 제거율을 보였으며 Na₂SO₄는 18.0%로 낮았다.

4. 1. 3. 총괄물질전달계수 측정

역확산 모델식[15]을 사용하여 계산한 총괄물질전달계수를 Fig. 5에 나타내었다. 공급용액의 유속이 증가할수록 각각의 총괄물질전달계수는 SO₄²⁻ 이온의 경우 0.23L/m²-hr에서 0.56 L/m²-hr까지, Na⁺ 이온은 0.64L/m²-hr에서 1.41L/m²-hr까지, Cl⁻ 이온은 1.08L/m²-hr에서 4.38 L/m²-hr로 증가하고 있다. 이처럼 총괄물질전달계수가 증가하는 것은 공급용액의 유속을 증가시킬수록 막 내부표면에서의 전단력(Shear Rate)이 증가됨으로써 공급용액쪽 막 내부의 경계층 두께(boundary layer thickness)가 더욱 얇아지기 때문이다.

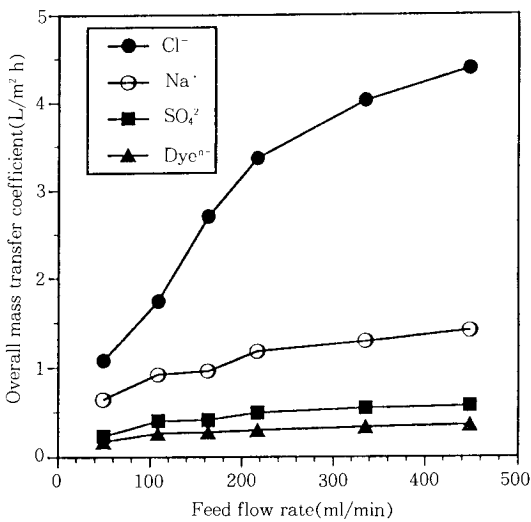


Fig. 5. Overall mass transfer coefficients of each ion.

한편 Cl⁻ 이온이 다른 이온에 비하여 월등히 큰 총괄물질전달계수를 지니는데 이것은 도난 투석의 영향과 세 이온중 비교적 작은 확산계수 때문으로 사료된다.

4. 2. 역삼투를 이용한 염료용액의 농축

역확산에 의한 염제거 효율은 제거속도와 제거효율면에서 만족할만하지만 삼투압차에 의한

탈거수의 유입으로 염료용액이 묽어지는 단점이 있다. 따라서 고농도의 액체염료를 제조하기 위해서는 농축이 필요하므로 역확산으로 5회의 염제거를 한 후 이를 다시 역삼투로 농축하였다.

역삼투막으로서 NaCl의 막투과도(permeability)가 5% 이하인 복합소재막을 사용하여 염료용액을 농축하였다. 일정한 압력(40기압)에서 부피농축비 3.27까지 농축하였는데 농축이 진행되면서 삼투압이 증가하여 유량이 41.0L/m²-hr에서 3.6L/m²-hr까지 감소하였다. Table 4에서 농축시 농도변화와 각 성분의 배제율을 나타내었다.

Table 4에서 보면 농축이 진행됨에 따라 염료의 농도는 3.7%(w/v)에서 11.8%까지 증가하였다. 염료의 배제율이 99.99%로 높아 염료의 총손실은 2% 이내였다. 그러나 무기염의 경우 최저 93.6%로 높은 배제율을 보이고 있다. 결국 역삼투로는 염료의 효율적인 농축은 가능하나 무기염의 동시제거가 어려움을 알 수 있다. 또한 역삼투 농축시 분리되지 않고 염료용액에 남아있는 염은 염료용액과 같이 농축되어 삼투압을 증가시켜 유량을 크게 저하시키므로 효율적인 농축을 위해서는 역확산에 의한 무기염의 제거가 충분히 이루어져야만 한다.

결과적으로 역삼투로 농축했을 때 역확산 전의 초기함량(dye 102g/L, NaCl 25 g/L, Na₂SO₄ 21 g/L)을 기준으로 하여 염료는 13.6%가 손실이 있었으며 NaCl은 80.2%, Na₂SO₄는 19.8%가 제거되어 118g/L의 액체염료를 얻었으며 이때의 염 함량은 NaCl 5.8g/L, Na₂SO₄ 20g/L이었다.

4. 3. 역삼투의 모델식

역삼투에 의한 염료용액의 농축에서 염의 배제율(R)과 물플럭스(J_v)와의 관계식을 얻기 위하여 기존의 Solution-diffusion 모델식을 적용하였다. Solution-diffusion 모델식에서 용매의 플럭스(J_v)와 용질의 플럭스(J_s)는 다음과 같다 [30, 31].

$$J_v = A(\Delta P - \Delta \Pi) \tag{9}$$

$$J_s = B(C_f - C_p) \tag{10}$$

여기서 A는 순수용매투과계수이고 B는 용질

투과계수이다. 식(10)에서 J_s 는 $J_v \cdot C_p$ 이며 제 거울(R)은 다음의 식(12)로 정의된다.

$$J_v \cdot C_p = B(C_f - C_p) \quad (11)$$

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (12)$$

식 (11)과 (12)를 결합하고 정리하면 다음과 같은 염의 배제율(R)과 플럭스와의 관계식을 유도할 수 있다.

$$R = 1 - B / (B + J_v) \quad (13)$$

Fig. 6은 순수용매투과계수(A)를 구하기 위해 수행한 실험의 결과이다. 실험에 사용한 복합소재막에 대한 용매의 플럭스는 압력에 따라 선형적으로 증가하였으며 이 때 기울기로부터 순수용매투과계수(A)를 예측할 수 있었는데 그 값은 1.65 L/m²-hr-atm이었다. 한편 일정한 압력(40기압)하에서 NaCl 2000 mg/L(C_f)의 용액에서 식 (10)을 사용하여 모델식에서의 용질투과계수(B)를 계산하였는데, 0.83 L/m²-hr이었다. 이를 식 (13)에 적용하여 염료 용액의 농축 실험에서 Cl⁻ 이온의 배제율을 실험값과 비교하여 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 농축이 진행될수록 이론값과 실험값에서의 차이가 커지고 있는데 이것은 용질투과계수 B가 농도에 의존하기 때문이다. 용질투

과계수는 확산계수와 분배계수(partition coefficient), 그리고 막의 두께에 의하여 결정되는데 분배계수와 막의 두께는 농축이 진행되더라도 일정한 값을 가지지만 여기서 확산계수는 이온의 농도가 증가할수록 감소한다[30]. 그러므로 농축이 진행될수록 이론식에서의 용질투과계수가 초기값보다 작아지므로 실험값의 차이가 커짐을 알 수 있다.

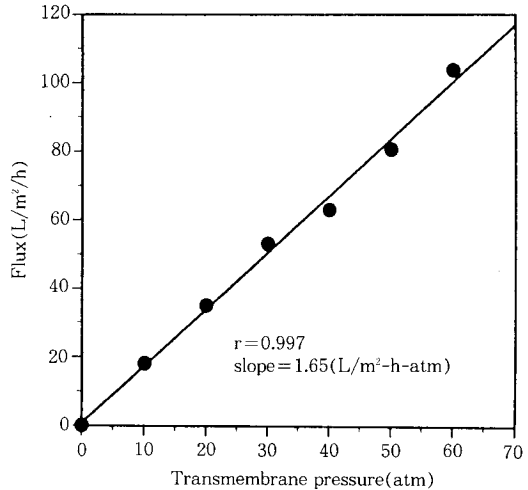


Fig. 6. Effect of the transmembrane pressure on the water flux(temp : 29°C).

Table 4. Rejections of Solutes in Dye Solution by Reverse Osmosis

VCR ^a	Volume (L)	Dye		Chloride		Sulfate		Sodium	
		% w/v	R.E.(%) ^b	% w/v	R.E.(%) ^b	% w/v	R.E.(%) ^b	% w/v	R.E.(%) ^b
1.00	11.0	3.7	99.98	0.12	97.9	0.43	99.9	0.59	99.6
1.38	7.97	5.0	99.99	0.16	97.5	0.59	99.9	0.81	99.5
1.82	6.04	6.6	99.99	0.21	97.3	0.77	99.8	1.06	99.6
2.19	5.02	7.9	99.99	0.25	96.0	0.92	99.8	1.26	99.5
2.79	3.94	10.9	99.99	0.30	95.2	1.16	99.7	1.59	99.6
3.27	3.36	11.8	99.99	0.35	93.6	1.36	99.6	1.84	99.6

a. VCR (Volume Concentration Ratio) =
$$\frac{\text{Initial feed volume(L)}}{\text{Retentate volume(L)}}$$

b. Rejection Efficiency (%) =
$$\frac{\text{Feed(mg/L)} - \text{Retentate(mg/L)}}{\text{Feed(mg/L)}} \times 100$$

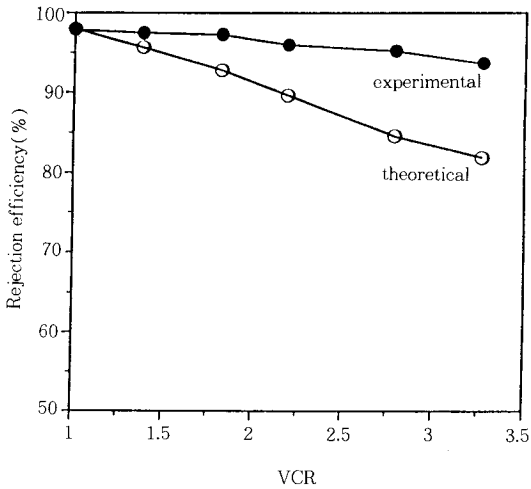


Fig. 7. Theoretical and experimental rejection efficiencies of chloride ion.

4. 4. Nanofiltration(NF)에 의한 무기염 제거
4. 4. 1. 1차 Diafiltration(DF)

Table 5는 1차 DF에서 각 성분의 함량변화 및 배제율을 나타낸 것이다. Table 5에서 보면 부피농축비 1.0에서 3.3까지 염료의 농도가 10.3%(w/v)에서 30.3%로 농축되었고 SO_4^{2-} 이온

은 1.29%에서 3.58%, Na^+ 이온은 2.44%에서 4.77%까지 농축이 되었다. 그러나 Cl^- 이온의 경우는 이와는 반대로 1.34%에서 0.99%까지 그 농도가 감소하는 경향을 보이고 있다.

농축이 진행되면서 염료의 배제율은 99% 이상이며 SO_4^{2-} 이온은 약 98%, Na^+ 이온은 65% 이상이나 Cl^- 이온의 배제율은 농축이 될수록 14.0%에서 -52.8%까지 현저히 감소하고 있으며 부피농축비 1.6부터는 음배제율(negative rejection) 현상을 나타내고 있다. 음배제율이 발생하는 것은 농축이 되면서 도난투석의 효과가 현저히 증가하기 때문이다. 앞의 역확산과 마찬가지로 식 (7)에서 보듯이 도난 투석에서는 막을 통과하는 음이온에 비하여 막을 통과하지 못하는 음이온의 농도가 높을 수록 그 배제율이 감소한다. 그러나 2가의 음이온인 SO_4^{2-} 의 경우 도난투석의 효과가 나타나지 않았다.

안정한 액체염료를 제조하려면 염료의 손실을 적게 하면서 염을 최대한 제거하여야 하는데 1차의 DF에서 NaCl은 76% 제거되었으나 Na_2SO_4 의 경우는 12.9% 정도로 제거가 잘 되지 않았다. 액체염료로 사용하기에는 염의 함량이 높으므로 계속해서 두번째 DF를 수행하였다.

Table 5. Rejections of Solutes in Dye Solution During Nanofiltration(1st Diafiltration)

VCR	Volume (L)	Dye		Chloride		Sulfate		Sodium	
		%w/v	R.E.(%) ^b	%w/v	R.E.(%) ^b	%w/v	R.E.(%) ^b	%w/v	R.E.(%) ^b
1.0	7.00	1.03	99.9	1.34	14.6	1.29	97.6	2.44	65.4
1.2	5.64	12.3	99.9	1.31	6.5	1.51	97.9	2.68	64.3
1.6	4.28	15.7	99.9	1.26	-5.0	1.95	98.1	3.18	65.0
2.4	2.92	21.9	99.9	1.19	-27.7	2.73	98.3	3.93	66.7
3.3	2.10	30.3	99.9	0.99	-52.9	3.58	98.7	4.77	68.0

Table 6. Rejections of Solutes in Dye Solution During Nanofiltration(2nd Diafiltration)

VCR	Volume (L)	Dye		Chloride		Sulfate		Sodium	
		%w/v	R.E.(%) ^b	%w/v	R.E.(%) ^b	%w/v	R.E.(%) ^b	%w/v	R.E.(%) ^b
1.0	7.00	9.08	99.9	0.30	-23.1	1.07	99.0	1.43	81.4
1.3	5.37	11.7	99.9	0.28	-38.4	1.36	99.0	1.76	84.1
1.8	4.01	15.4	99.9	0.25	-69.6	1.76	98.9	2.29	86.8
2.5	2.81	20.7	99.9	0.18	-159.5	2.49	98.4	3.05	87.4
3.2	2.16	26.0	99.9	0.12	-323.6	3.18	97.3	3.89	88.4

4. 4. 2. 2차 diafiltration

Table 6은 두번째 DF를 수행했을 때 농축에 따른 각 성분의 함량 및 배제율을 나타내고 있다. 첫번째 DF 수행시 약간의 염료와 그리고 Na_2SO_4 , NaCl 이 막을 통하여 투과수쪽으로 빠져나갔으므로 두번째 DF의 초기 농도는 1차의 DF 초기농도보다 다소 감소하였음을 알 수 있다. 두번째 DF를 부피농축비 3.2까지 농축하였을 때 염료의 처음 농도가 9.8%이던 것이 26.0%까지 농축되었으며 SO_4^{2-} 이온은 1.07%에서 3.18%까지, Na^+ 이온은 1.43%에서 3.89%까지 농축되었으나 Cl^- 이온은 0.30%에서 0.12%로 1회 때의 DF보다 더욱 크게 감소하였다.

Cl^- 이온의 배제율도 처음부터 음배제율을 보이면서 -23.0%에서 -323.6%까지 1회 때보다 더욱 크게 감소하고 있다. 이것은 $[\text{Cl}^-]_L$ 에 대한 $[\text{Im}^-]_L$ 의 농도비가 1회 DF때 보다 더욱 증가하여 도난투석 효과가 현저히 나타났기 때문이다.

2회의 DF까지 했을 때 액체염료의 초기농도 (dye 103 g/L, NaCl 22g/L, Na_2SO_4 19g/L)와 비교하여 NaCl 은 94.9%까지 제거되었으나 Na_2SO_4 는 17.4%밖에 제거되지 않았다. 결국 두번의 DF를 실행하여 최종 농축액에 염료의 농도가 26.0%, NaCl 0.2%, Na_2SO_4 4.7%의 액체염료를 얻었다.

4. 4. 3. 역확산-역삼투법과 Nanofiltration법의 염제거 비교

두 방법의 직접적인 비교는 동일한 기준을 설정하기가 어려워 비교하기 어려우나 앞서 언급한 실험결과로부터 다음의 사항을 지적할 수 있다.

1가 이온의 제거에서는 역확산과 Nanofiltration의 효율이 유사하나 2가 이온인 SO_4^{2-} 의 경우 역확산이 보다 우수하였다. 또한 역확산은 1기압 이하의 조건에서 분리가 가능하므로 에너지 측면에서 매우 바람직하며 또한 분리시간이 NF에 비하여 훨씬 짧은 장점이 있으나 탈거수에 의한 염료용액의 희석때문에 역삼투 등에 의한 농축공정이 요구되는 단점이 있다.

5. 결 론

고농도의 액체염료를 제조하기 위하여 역확산-역삼투법과 Nanofiltration 법으로 염의 선택적 제거 및 염료 용액의 농축에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 역확산에서 공급용액의 유속이 증가할수록 막내부에서의 체류시간이 짧아지므로 이온의 제거율은 감소하였으며 공급용액의 유속이 느릴수록 염료에 대한 이온의 분리비가 증가하였다.
2. 역확산을 이용하여 염료용액을 다섯번 처리(5 pass)한 경우 염료의 손실은 매 처리 때마다 0.23% 이하였으며 Cl^- 이온의 제거율은 20.2%에서 32.4%로 아주 높은 제거율을 나타내면서 증가하였는데 이는 도난투석에 의한 영향이다.
3. 유속이 증가할수록 막내부의 경계층의 두께가 얇아져서 Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} 이온에 대한 총괄물질전달계수가 높아지는데 이 중에서 Cl^- 이온의 총괄물질전달계수가 가장 큰 것은 확산계수의 차이와 도난투석의 영향때문이다.
4. 역삼투의 모델링으로 solution-diffusion model을 이용하여 염료용액에서 Cl^- 이온의 배제율에 적용했을 때 용질 투과계수의 농도의존 때문에 농축이 될수록 실험값과 이론값의 차이가 증가하였다.
5. Nanofiltration에 의한 염의 제거에서 Cl^- 이온의 경우 음의 배제율을 보였고, Diafiltration의 횟수가 증가할수록 음의 배제율이 더욱 확대된 것은 도난투석의 효과가 보다 크게 작용하기 때문이다.

감 사

본 논문은 1991년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비에 의하여 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 春田昌宏, 小澤邦貴, 兵本敬 日本公開特

- 許, 昭59-182863(1984).
2. 川崎伸二郎, 北川英雄, 西井寛, 日本公開特許, 昭60-166347(1985).
 3. V. Weberndoerfer, F. Brunnueller, M. Eisert, and R. Bermes, U.S. Patent, 4, 560, 745(1985).
 4. E. Tsuyoshi, S. Makoto, and K. Masatsune, European Patent, 181, 226 (1986).
 5. M. Haruta, U.S. Patent, 4,677,445(1987).
 6. 姫野清, 村上民治, 久保新治, 日本公開特許, 昭59-199769(1984).
 7. 三浦近衛, 金子雅晴, 潼本浩, 加藤美明, 求山高雄, 日本公開特許, 昭59-122522 (1984).
 8. 小林正恒, 榮田毅, 小池祥司, 横山靖正, 小林知子, 日本公開特許, 昭60-15463 (1985).
 9. H. Colberg, U. Mayer, E. Roske, M. Herrmann, and H. Puetter, U.K. Patent Appl., 2,170,212(1986).
 10. J. A. Kemp, U.K. Patent, 1,359,898(1978).
 11. P. Erzingler, U.S. Patent, 4,452,608(1984).
 12. B. Fortsch, A. Rabassa, and B. Bruttel, U. S. Patent, 4,689,048(1987).
 13. 三浦近衛, 潼本浩, 日本公開特許, 昭60-14783(1985).
 14. M. Haruta, K. Ozawa, and T. Hamamoto, U.K. Patent Appl., 2,139,641(1984).
 15. S. L. Lim, A. G. Fane, and C. J. D. Fell, 7th World Congress of food science and technology, Singapore, 1987.
 16. S. L. J. Lau, R. A. Johnson, and M. S. Lefbrre, IMTEC 88, H34-H38 Univ. of N. S.W., Australia, 1988.
 17. Shrinx Research Institute Pty. Ltd. Australia, 1986.
 18. Desmond Scott, Proceedings of the International Technology Symposium, Sydney, Australia, Oct., 1985.
 19. Hadi Sangkanparan, Cynthia Linaya, and Mahmud, The 3rd ASEAN Workshop on Membrane Technology, Singapore, Apr., 1987.
 20. M. S. M. Lefebvre and R. G. Robbins, Vancouver, Canada, Aug., 1985.
 21. R. A. Johnson, J. N. Ness, D. Hsu, G. E. Sloane, and T. Maritsugu, Mill Technology Division, Apr., 1984.
 22. J. S. Park and C. H. Lee. *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 2(4), 399-410(1991).
 23. 염료편람, 유기합성 화학회 편, 동경, 932 (1970).
 24. F. G. Donnan, *Chem. Rev.*, 1. 73(1924).
 25. P. W. Atkins, *Phy. Chem.*, 3rd ed. Oxford University Press, 609(1986).
 26. H. K. Lonsdale and W. Pusch, *J. of the Chem. Soc*, 71, 501(1975).
 27. T. Tsuru, M. Urairi, S. Nakao, and S. Kimura, *Desalination*, 81, 219(1991).
 28. M. Perry and C. Linder, *Desalination*, 71, 233-245(1989).
 29. A. R. Akred, A. G. Fane, and J. P. Friend, Proceedings, A.C.S. Symposium on "Ultrafiltration Membranes and Applications", 1-19(1979).
 30. M. Soltanieh and W. N. Gill, *Chem. Eng. Dommun.*, 12, 279-363(1981).
 31. H. G. Burghoff, K. L. Lee, and W. Pusch, *J. of Appl. Polymer Sci.*, 25, 323-347 (1980).