
막분리의 기본원리

민 병 렬 교수

(연세대학교)

막분리의 기본 원리

- 역삼투 (Reverse Osmosis)-

민 병 렬
연세대 화학공학과

1. 서론

삼투현상이란 반투막을 사이에 두고 저농도의 용매가 고농도의 용액으로 이동하는 현상으로 막양측 용매의 화학포텐셜이 같아지게 되면 용매의 이동은 정지되고 수두차 만큼의 삼투압차가 발생한다.

이때 고농도 용액측에 삼투압차 이상의 압력을 가하게 되면 삼투현상과는 반대로 고농도 용액측의 용매가 저농도의 용액측으로 역류하는데 이를 역삼투현상이라 한다

역삼투현상을 이용하여 물질을 분리하는 역삼투 공정은 막의 물리화학적 특성, 분리대상물질의 물리화학적 특성, 그리고 압력차를 추진력으로 하는 세가지 요소의 조합에 의해 행하여 진다.

역삼투공정의 장점으로는 연속공정이 용이하며 물리적 조작이므로 장치가 간단하고 증류나 결정화처럼 상변화가 없기 때문에 상온에서 조작할 수 있다. 이와같은 장점 때문에 1970년대 이후 해수 담수화, 폐수 처리, 유기물질 회수, 식품농축, 초순수 제조 및 의약품이나 생물학적 제품의 분리등 이온 및 10Å 이내의 용질분리에 성공적으로 산업화 되었다.

막의 재질은 다공층 위에 분리층(활성층)이 형성된 비대칭형 Celluloses나 Aromatic Polyamide를 위시하여, 근래에는 용존염을 99%까지 제거시킬 수 있는 복합막이 개발되 기계적 강도가 크고 내화학약품성이 큰 Polysulfone이 주로 지지막으로 사용되며, 분리층은 Aromatic Polyamide등이 주로 사용된다.

역삼투막은 공경이 약 10Å내외이고 세공이 거의 존재하지 않으므로 일반적으로 비공성막이라 할 수 있으며 이는 유기고분자가 micelle을 형성하고 있는 micelle간의 간격을 통하여 물질 투과가 행해진다.

역삼투법에서는 유기고분자의 dielectric 계수가 낮기 때문에 용존염이 막에 잘 흡착되지 않을 뿐 아니라 고압 (800 - 1500 psig) 에서는 용매인 물이 유효압력차 ($\Delta P - \Delta \pi$)에 비례하여 투과되고 용존염은 유효압력차가 아닌 삼투압차에 비례하여 투과되므로 물이 용존염에 비하여 상대적으로 잘 투과되기 때문에 분리효과가 우수하다.

역삼투는 분자크기에 따른 분리조작이 아니므로 정밀여과나 한외여과에서와 같은 유기물질의 침착현상이 적으며 결과적으로 막의 수명도 길어진다. 역삼투막은 용존염을 분리제거할 뿐만 아니라 분자량이 적은 유기물 및 Aromatic hydrocarbon 등의 분리조작에도 그 이용가능성이 고조되고 있다.

2. 역삼투 이론

역삼투 분리공정에 관한 분리메카니즘의 기본 개념적인 모델로는 Sourirajan(1963)의 선택흡착 모세관 메카니즘모델이 제시된 바 있다.

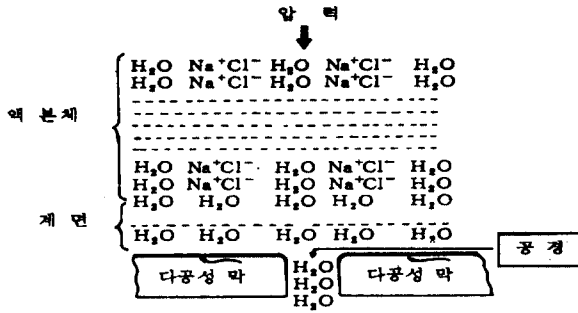


그림1. 선택흡착 모세관 모델의 개략도

Sourirajan이 제시한 preferential sorption capillary flow mechanism의 모델을 그림으로 나타내면 그림 1과 같으며, 수용액은 막의 미세공과 접하고 있다. 막의 화학적인 성질이 수용액중의 용질의 흡착에 영향을 미치면, 막부근에서의 용질의 농도는 막에 가까울 수록 낮아진다. 또한 막-용액의 계면에서는 순수층이 존재한다. 이러한 계면에서의 순수층과 막의 모세관을 통하여 압력에 의해 흐르게 되면 수용액으로부터 순수를 얻을 수 있다.

용액의 계면 장력 σ 와 계면에서의 용질의 흡착력을 관련짓는 Gibbs식은 다음과 같다.

$$\Gamma = -\frac{1}{iRT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln a} \right) \quad (2-1)$$

여기서 R은 기체 상수이고, T는 절대온도이며, a는 용질의 활동도, i는 이온화수 이다. NaCl수용액에서는 용질이 대기층에 흡착을 일으키므로 대기 용액의 계면에서는 순수의 단분자층이 형성된다. 대기-용액의 계면에서 순수층의 두께 δ 는 식으로부터 구할 수 있다.

$$\delta = -\frac{1000f}{iRT} \left(\frac{d\sigma}{d(fm)} \right) \quad (2-2)$$

여기서 m은 용액의 몰랄 농도, f는 활동도 계수이다.

막의 세공직경이 순수층의 두께 δ 의 2배가 되면, 1개의 미세공에 있어서 순수만을 최대의 유량으로 투과시킨다. 효율이 좋은 막을 개발한다고 하는 것은 막의 미세공이 2δ 의 직경을 갖게 하는 것이다. (그림 2.)

또한 막의 미세공 직경이 2δ 의 경우에서보다 큰 경우에는 미세공의 중심부에 (공경 - 2δ)의 직경을 가진 용액의 흐름이 생기고, 이 흐름에 편승하여 용질이 막을 투과하게 된다. 역삼투법에 의하여 수용액의 분리를 행할 때에는 물과 용질중 어느 것이 막구성물질에 선택적으로 흡착되는가에 달려 있다. 특히 유기용질을 분리할 때에는 유기용질의 화학적 성질에 크게 의존한다. 유기 분자중의 기능기(-OH, -COOH 등) 및 치환기가 물의 선택흡착 즉 용질의 분리에 영향을 미친다. 기능기 및 치환기의 효과를 내포한 용질 분자의 극성이 분리에 있어서 중요한 물리화학적 기준이 된다.

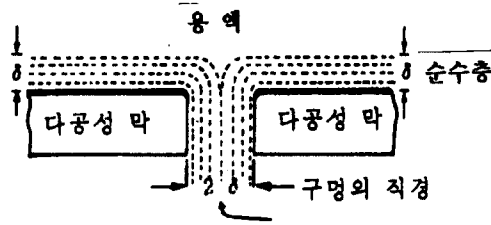


그림2. 분리 및 투과에서의 세공 직경

3. 막 이동현상의 이론적 고찰

막 내에서의 물질이동 현상은 이론적으로 여러 각도에서 고찰할 수 있는데, 이를 가시적인 관점에서 이해하기 위해 비평형 열역학적인 해석에 대한 기본개념 및 이에 부수되는 관련된 이론식을 고찰하기로 한다.

3.1 비평형 열역학에 의한 이동현상의 해석

비평형 열역학과정은 엔트로피의 생성, 혹은 소산함수(dissipation function)로 표현된다. 비평형 열역학 상태는 물질 및 에너지가 이동되어, 이때 엔트로피가 생성된다. 이와 같이 엔트로피의 생성속도는 평형상태로 부터의 이탈정도를 측정하는 척도가 된다. 이들 이동과정에서 중요한 것은 플럭스와 추진력의 관계인데, 이는 1811년 Fourier의 열 플럭스와 온도구배 간의 선형관계를 위시하여 Ohm의 전류와 전위차의 선형관계 및 Fick의 물질 플럭스와 농도구배 간의 관계를 들 수 있다. 이 세가지 관계들은 모두 힘과 속도가 선형적인 관계를 가지고 있음을 보여준다. Newton의 제1법칙은 저항이 없는 경우 힘 f 와 가속도 a 와의 선형적 관계를 나타내는데, 여기에 저항이 있는 경우를 고려하면

$$f = ma + hv \quad (3-1-1)$$

로 표시할 수 있다. 여기서 저항이 있는 경우 가속도는 단시간내에 소멸되므로 위 식은 Fourier, Ohm 및 Fick의 법칙과 같은 형태인

$$f = hv \quad (3-1-2)$$

로 표시할 수 있다. 여기서, h 는 비례상수이다.

2성분계에서 단순확산과정의 예로 위 식에서의 속도 v , 추진력 f 및 비례상수 h 를 각각 용질의 물질플럭스 J_s , 공액추진력 X_s , 및 현상학적 계수 L 을 h 의 역수 $1/h$ 로 표시하면

$$J_s = LX_s \quad (3-1-3)$$

이 된다. 이때, 추진력 X_s 는 용질의 화학포텐셜 μ_s 의 구배(gradient)로 표시될 수 있으므로 J_s 는 다음과 같이 된다.

$$J_s = -L \text{ grad } \mu_s \quad (3-1-4)$$

이때, 계가 이상용액인 경우

$$\mu_s = \mu^\circ + RT \ln C_s \quad (3-1-5)$$

로 표시된다. 여기서,

μ° : 표준상태의 화학포텐셜

C_s : 몰농도

이때, 일정온도, 압력에서

$$J_s = \frac{-LRT}{C_s} \text{grad } C_s \quad (3-1-6)$$

로 되는데, 여기서 L/C_s 는 용질의 이동도(mobility)로서, 1N mol⁻¹의 힘을 가했을 때 용질분자들의 평균 속도 w_s 로 표시된다.

$$J_s = w_s RT \text{grad } C_s \quad (3-1-7)$$

이때, $w_s RT$ 는 Plank-Einstein식에 의해 확산계수 D로 치환되므로

$$J_s = -D \text{grad } C_s \quad (3-1-8)$$

로 되고 이때 x 방향으로 확산시, 위 식은

$$J_s = -D \frac{dC_s}{dx} \quad (3-1-9)$$

로 표시되는데 이는 Fick의 법칙과 일치한다. 이와 같이 이는 Fourier와 Ohm의 법칙에도 확대적용시킬 수 있다.

플럭스와 힘과의 선형관계는 제 2의 다른 플럭스와 힘이 작용할 경우에는 적합하지 않으므로, Onsager는 1931년 일반적인 현상학적 방정식(phenomenological equation)으로 i성분에 대한 플럭스 J_i 와 공액추진력 X_i 와의 관계를 다음과 같이 나타내었다.

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (3-1-10)$$

여기서, J_i : i성분의 흐름속도

X_k : 공액추진력

위 식에서 i성분의 공액추진력 X_i 는 다음과 같이 표시된다.

$$X_i = \sum_{k=1}^n R_{ik} J_k \quad (3-1-11)$$

$$R_{ik} = \frac{|L|_{ik}}{|L|} \quad (3-1-12)$$

여기서, $|L|_{ik}$: L_{ik} 의 여인수(cofactor)

또한, 단위용적당 엔트로피 생성속도 σ 는

$$\sigma = \sum_{i=1}^n J_i X_i \quad (3-1-13)$$

로 표시된다. 위의 식들을 이용하면

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \right) X_i \quad (3-1-14)$$

로 표시된다.

이때, 비가역과정에서 엔트로피 생성속도는 항상 0보다 크므로

$$\sum_i \left(\sum_k L_{ik} X_k \right) X_i > 0 \quad (3-1-15)$$

이다. 위의 관계로부터 현상학적 계수 L간의 관계는 다음과 같다.

$$L_{ii} \geq 0$$

$$L_{ii} L_{jj} \geq L_{ij}^2$$

여기서, L_{ii}, L_{jj} : straight coefficient

L_{ik} : coupling coefficient

또한, 매우 느린 비가역과정의 경우 Onsager의 상반(reciprocal)관계에 의해

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (i \neq j)$$

로 표시된다.

비평형 열역학적인 이동현상의 해석은 액상 및 기상에 모두 적용되는데, 이는 현상을 쉽게 해석해 주는 장점이 있는 반면, 많은 현상계수들을 정하는데 많은 어려움이 따르므로, 현재까지는 주로 실험에 의존하여 해석한다.

3.2 역삼투의 막분리 모델

막을 통한 용질 및 용매의 이동현상을 제기하기 위한 많은 막분리 모델들이 제시되었다. 19세기말 W.Thompson이 최초로 제시한 비평형 열역학에 기초를 둔 모델들이 하나의 부류로 제시되었고, 다른 부류로는 분자확산(molecular diffusion), 대류확산(convective diffusion), 세공흐름(pore flow) 등과 같은 이동기구에 기초를 둔 모델들이 제시되었다.

비평형 열역학에 기초를 둔 모델로는 Kedem-Katchalsky model(1958)과 Spiegler-Kedem model(1966) 등이 있다. 이 모델들에서는 막을 black-box로 가정하고, 용매와 용질의 이동은 막의 양 측면의 경계치 조건에 의하여 좌우된다고 가정한다. 따라서, 이 모델에서 일정한 이동변수(transport parameter)들은 실험에 의해서 결정되어야 한다.

이동기구에 기초를 둔 모델로는 용액-확산 모델(solution-diffusion model, Lonsdale, 1965), 불완전-용액-확산 모델(solution-diffusion imperfection model, Sherwood, 1967), 선택흡착 모세관 유동 모델(preferential sorption capillary model, Sourirajan, 1963) 등이 있다. 이들 모델들을 이용하기 위해서는 막의 세공크기, 두께, 세공의 복선상인자, 용매와 용질의 확산계수, 용해도 및 마찰계수 등과 같은 막과 용액의 물리적 특성이 결정되어야 한다.

Kedem-Katchalsky 모델은 비가역 열역학 막 이동모델을 도입하여 비평형 열역학 원리와 Onsager의 상반관계를 이용하여 전체부피 투과속도 J_v 와 용질투과속도 J_s 는 각각 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (3-2-1)$$

$$J_s = (1 - \sigma) C_s J_v + \omega \Delta \pi \quad (3-2-2)$$

여기서, L_p : 순수 투과도

σ : 반사계수 (reflection coefficient)

ΔP : 막 양측의 압력차

$\Delta \pi$: 막 양측의 삼투압차

C_s : 막 양측의 대수평균 용질농도

ω : 용질 투과계수

용액확산모델은 Lonsdale, Merten, Riley(1965)에 의해서 도입되었는데, 이 모델에서는 용질과 용매가 비세공 균일막(nonporous homogeneous membrane)에 용해되어 막내에서의 화학포텐셜차에 의한 분자확산에 의해 이동된다고 가정했다. 용질 및 용매의 투과속도는 상호독립적이고 동시에 일어난다고 가정할 때, 용매의 투과속도와 용질의 투과속도는 다음과 같다.

$$J_w = \frac{D_w C_w V_w (\Delta P - \Delta \pi)}{R T} \quad (3-2-3)$$

$$J_s = D_s K_s \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (3-2-4)$$

여기서, J_w : 용매 투과속도

J_s : 용질 투과속도

D_w : 막내에서 물의 확산계수

D_s : 막내에서 용질의 확산계수

C_w : 물의 농도

V_w : 물의 부분몰 부피

K_s : 용질의 막에 대한 용해도계수

ΔC : 막을 통한 용질의 농도차

Δx : 막 두께

Pusch(1977)는 Kedem-Katchalsky 모델로부터 다음의 식을 유도하였다. 이 식은 배제계수(rejection coefficient R , $1-C_p/C_f$)의 역수가 전체 부피투과속도의 함수로 표시할 수 있다.

$$\frac{1}{R} = A + B \left(\frac{1}{J_v} \right) \quad (3-2-5)$$

위와 식에서 계수 A, B는 Kedem-Katchalsky 모델로부터 다음과 같이 정의된다.

$$A = \frac{1}{R_\infty} \approx \frac{1}{\sigma} \quad (3-2-6)$$

$$B = \frac{(L_m/L_p - R^2) L_p \pi_{feed}}{R_\infty} \quad (3-2-7)$$

여기서, R_∞ : 무한대 부피투과속도시 배제계수

L_m : 막의 삼투도

π_{feed} : 공급액의 삼투압

또한, 용액-확산 모델로부터 A, B는 다음과 같이 정의된다.

$$A = 1$$

$$B = \frac{D_s K_s}{\Delta x}$$

4. 막의 농도 분극

막분리의 농도분극(Concentration Polarization)은 막분리시 공급물 중 용매만 투과하고 용질은 막에 의해 배제되어 막표면에 쌓이게 되므로 일어난다.

농도분극이 일어나는 막 부근에서 농도 분포는 그림3 과 같다. 정상 상태에서 물질수지를 취하면 다음 식과 같이 표현된다.

$$J_v C_p = J_s = C J_v - D \frac{dC}{dz} \quad (4-1)$$

다음의 경계조건에서

$$C = C_w \quad \text{at } z = 0$$

$$C = C_b \quad \text{at } z = \delta$$

으로 적분하면 다음과 같다.

$$\frac{C_w - C_p}{C_b - C_p} = \exp\left(\frac{|J_v|}{k}\right) \quad (4-2)$$

여기서 $k = \text{mass-transfer coefficient}(= D/\delta)$, $J_v = \text{막투과 부피flux}$ 이다.

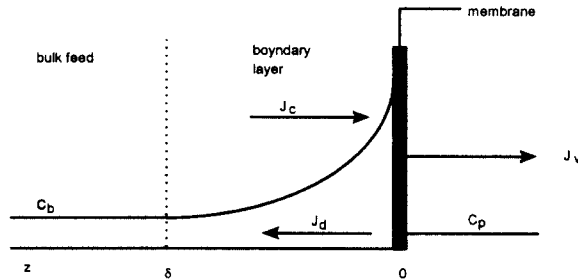


그림3. concentration polarization: concentration profile under steady state

4.1 물질전달 상관관계식

농도분극의 정도는 막투과량 J_v 와 물질전달 계수 k 에 영향을 받게된다. 물질전달 계수 k 는 일반적으로 Sherwood 수(Sh)로서 아래의 상관관계로 표시된다.

$$Sh = kd_h/D = a Re^b Sc^c$$

여기서 Re 는 Reynold number 수($Re = \rho v d_h / \mu$), Sc 는 Schmidt 수($Sc = \mu / \rho D$), d_h 는 수력학적 직경(hydraulic diameter)이며, a, b, c 는 막모듈에의 도입액 흐름형태에 따라 달라지는 지수 값과 상수들이다.

난류흐름의 경우 :

$$Sc < 1 \text{ (Chilton-Colburn 또는 Dittus-Boelter식)} : Sh = 0.023 Re^{0.8} Sc^{0.33}$$

$$1 \leq Sc \leq 1,000 \text{ (Deissler식)} : Sh = 0.023 Re^{0.875} Sc^{0.25}$$

$$Sc > 1,000 \text{ (Harriott-Hamilton식)} : Sh = 0.0096 Re^{0.91} Sc^{0.35}$$

그러나, 일반적인 역삼투막 공정에서 a,b,c계수들은 주로 실험에 의해 결정될 수 있는 상수들로서 b는 대략 2/3보다 크거나 작으며 c는 대략 1/3에 근접하며, a는 공정에 사용되는 모듈의 형태에 따라 변한다. 실례로 역삼투공정에서 가장 보편적으로 이용되는 나선형(spiral wound)모듈의 경우 실험에 의하면 $Sh = 2.1 \times 10^{-8} Re^{0.77} Sc^{0.33}$ ($1.889 \times 10^5 < Re < 3.073 \times 10^5$, $Sc \approx 800$)로 나타난바 있다.

5. 막내의 분배계수와 확산계수

막의 선택성을 좌우하는 것은 용질, 용매의 용해도, 확산도 이 두 가지의 큰 성질이라 할 수 있다. 확산도는 서로 관련되어 막의 투과도에 영향을 미치는데 가장 큰 인자들이다.

용질의 용해도, 확산도가 용매의 것보다 훨씬 작아서 작은 용질용해도가 또는 작은 확산도가 좋은 배제율을 나타내는 요인이 된다.

예를 들어 Glueckauf(1976)는 CA막에서 용질들의 확산도가 2×10^9 에서 8×10^9 cm²/sec인 반면 분배계수는 3 order 정도 높은 변화를 가진다.

용해도는 보통 분배계수(partition coefficient)를 이용하여 나타낼 수 있는데 분배계수 K_s 는 다음과 같이 정의된다.

$$K_s = \frac{\text{grams solute / cc. membrane}}{\text{grams solute / cc. solution}}$$

분배계수는 몇가지 특징을 가지고 있는데 (Glueckauf)

1. 역삼투현상의 효율과 분배계수 사이엔 직접적 관계를 맺고 있다.
2. 분배계수는 용질전하가 많을수록 이온 크기가 적을수록 막내의 물의 양이 적을수록 작아진다.
3. 분배계수와 표면장력현상과의 관계는 실험적으로 많이 증명되었다.
4. CA막 같은 약한 전하를 띠고 있는 막은 선택적으로 양이온 수축이 일어난다.

분배계수를 측정하는 실험방법은 보통 농도를 알고 있는 용액에 평형이 일어날 수 있는 장시간동안 균일막을 담그고 물기를 제거, 건조하여 수축된 소금의 농도를 Atomic Absorption, Neutron Activation 기술로 측정하거나 용액내의 염탈수실험을 같은 방법을 이용하여 측정한다.

흡수실험에서는 순수에 먼저 포화흡수된 막을 농도를 아는 용액에 담가 평형농도에 도달시킨다. 여기서 분배계수는

$$K_s = \frac{\text{평형막내 농도 } C_\infty}{\text{벌크용액의 농도 } C_{sb}}$$

로 나타낼 수 있고

막내의 확산계수는 일차 비정상상태 물질전달식으로 계산할 수 있다.

$$\frac{C_t - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 D_s t}{\Delta x^2}\right]$$

C_t : 시간 t일때 막내 염농도

C_0 : 초기상태에서의 막내 염농도

C_∞ : 평형일 때의 막내 염농도

D_s : 막내의 염 확산계수

즉, $(C_t - C_\infty) / (C_0 - C_\infty) \ll 0.7$ 에서

$$\frac{C_t - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \left(\frac{\pi^2 D_s t}{\Delta x^2} \right) \text{가 된다.}$$

Hyde의 CA막을 통한 확산실험에서 염농도가 증가할수록 투과도는 감소하는 결과를 보였는데 평균분배계수 0.0173을 취하고 투과도 (\bar{K}_s, D_s)에서 확산계수를 계산하면 확산계수는 염농도가 증가할수록 감소한다. 이렇게 구한 확산계수 D_s 는 염농도 0.05M에서 $5.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$, 1.0M에서 $2.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$, 5M에서 $1.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 를 나타내었다.

aromatic polymer (AP)막에서는 확산계수가 CA막보다 현저히 작아서 염농도 0.17M에서 $0.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$, 염농도 1.7M에서 $1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 를 나타내었다. 여러 확산계수 분배계수등을 표 1.에 나타내었다.

표 1. Solubility, diffusivity, and permeability data of sodium chloride and water in cellulose acetate, aromatic polyimide and other membrane

Membrane Material and Type	Δx (micron)	C_f (M/l)	K_s	$D_s \cdot 10^{19}$ (cm^2/sec)	$(K_s D_s) \cdot 10^{12}$	C_w	$D_w \cdot 10^{17}$	$(C_w D_w) \cdot 10^{17}$
CA, 39.8%, Acetyl but heat treated at 80°C	18-32	0.85	0.029	0.86	24.9	-	-	-
	32	0.85	-	-	710 (DO)	-	-	1.3(DO)
	18	0.85	-	-	1200 (DO)	-	-	2.4(RO)
Asymmetric CA membrane with 39.8 wt% acetyl; dense skin layer $\rho_m = 1.33$	0.25	0.02	-	-	325 (RO)	60.0 (0.80)	3.3(RO)	4.1(RO)
	0.25 (100) ^f	0.77	-	-	400 (RO)	60.0 (0.80)	2.5(RO)	3.1(RO)
CA membrane (type IIa) with 39.8wt% acetyl, homogeneous and heat treated at 80°C	23	0	-	-	-	(0.153)	3.45	0.53
Aromatic Polyamide (AP) homogeneous nonporous $\rho_m = 1.25$	63.5	1.7	0.230	0.15	34.0	40.0 (0.49)	15.0	7.4
	63.5	0.17	0.230	0.08	18.4	-	-	-
Aromatic Polyamide (Nomex) homogeneous nonporous $\rho_m = 1.4$	10-20	0.17	0.025	-	-	17 (0.24)	-	-
Polyamide-Hydrazide(PA-6) homogeneous $\rho_m = 1.4$			0.056	-	-	21 (0.24)	-	-
Polysulfone(PS) homogeneous $\rho_m = 1.24$			0.003	-	-	2 (0.025)	-	-
Polyether-Polyamide(PC-6) mixed with 20wt% PVP, poly (vinylpyrrolidone), pore size-8.5Å $\rho_m = 1.33$	40	0.1	0.030	0.13	39.2	21 (0.28)	2.5	0.68
The same with 30% PVP poresize-12.4Å, $\rho_m = 1.24$	29	0.1	0.34	0.80	272	26 (0.33)	4.8	1.49

6. 투과 및 배제액의 농도 예측을 위한 모델

일반적으로 역삼투 공정에서 회수율(공급유량에 대한 투과유량의 비)을 높이기 위하여 다단조작 형태를 사용한다. 공급액의 농도는 배출부로 갈수록 높아지게 되어 삼투압이 높아지게 되며 fouling의 주요 원인이 된다. 따라서 공급액의 조성과 막의 배제율, 원하는 회수율로부터 투과 및 배제액의 농도를 정확히 예측하여 공정을 설계해야 한다.

이를 위하여 몇몇 모델이 제안되었는데 본 연구에서 사용된 모델을 기술하면 다음과 같다.

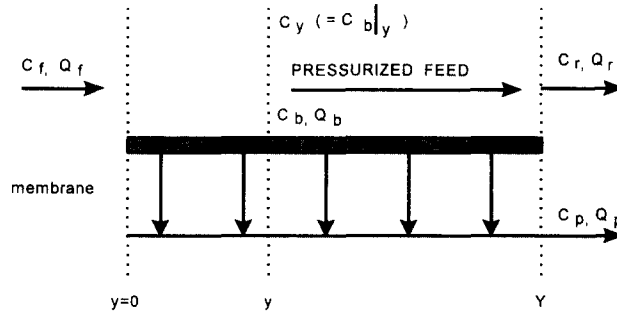


그림4. Schematic representation of the RO process

6.1 Saltonstall's model

이 모델은 막의 배제율이 공급액의 농도에 무관하게 일정하다는 가정하에 투과액과 배제액의 농도를 회수율의 함수로 나타낸 것이다. 역삼투 공정의 흐름을 개략적으로 나타내면 그림 4와 같다. 여기서 Q는 유량, C는 농도를 나타내며 첨자 f는 공급액, r는 배제액, p는 투과액, b는 막 위의 농축수를 나타낸다.

이 system의 관계식을 나타내면 다음과 같다.

$$R = 1 - C_p/C_b$$

$$Y = Q_p/Q_f$$

$$Q_f = Q_p + Q_r$$

$$Q_f \cdot C_f = Q_p \cdot \overline{C_p} + Q_r \cdot C_r$$

여기서, $\overline{C_p}$ = 투과액의 평균 농도를 나타낸다.

따라서

$$C_r = \frac{C_f - Y \cdot \overline{C_p}}{1 - Y} \quad (6-1-1)$$

가 되므로

Y=y인 지점에서 feed측의 bulksolution의 농도는 다음과 같다.

$$C_b = \frac{C_f - y \cdot C_p'}{1-y} \quad (6-1-2)$$

여기서 C_p' 는 $Y=y$ 까지 투과액의 평균농도를 나타내는데, C_p vs. Y 의 plot에서, $Y=0$ 에서 $Y=y$ 까지의 면적을 y 로 나눈값이 된다. 즉

$$C_p' = \frac{1}{y} \int_0^y (1-R)C_y dy \quad (6-1-3)$$

식(6-1-2)를 식(6-1-1)에 대입하면

$$C_y = \frac{1}{y} \left[C_f - \int_0^y (1-R)C_y dy \right], \quad (C_y = C_b | y) \quad (6-1-4)$$

가 되고 이를 C_y 와 y 에 대하여 각각 미분하면 다음과 같다.

$$\frac{dC_y}{C_y} = \frac{Rdy}{1-y} \quad (6-1-5)$$

식(6-1-5)을 적분하면

$$\int_{C_f}^{C_y} \frac{dC_y}{C_y} = \int_0^y \frac{Rdy}{1-y} \quad (6-1-6)$$

$$C_y = C_f(1-y)^{-R} \quad (6-1-7)$$

그러므로 $y=Y$ 가 되는 경우에는 다음식으로 쓸 수 있다.

$$C_r = C_f(1-Y)^{-R} \quad (6-1-8)$$

한편 초기 공급용액의 농도 C_f 와 배출되는 배출액의 농도 C_w 사이의 공급측의 평균농도는 C_p vs. Y 를 plot할 경우 곡선의 면적을 전체 회수율 Y 로 나눈것과 같다. 즉

$$\overline{C}_p = \frac{1}{Y} \int_0^y C_f(1-y)^{-R} dy \quad (6-1-9)$$

식(6-1-9)의 해를 구하면 다음과 같다.

$$\overline{C}_p = C_f \frac{1-(1-R)^{-R}}{(1-R)Y} \quad \text{when } R \neq 1 \quad (6-1-10)$$

한편, 투과액의 평균 농도는 다음과 같이 계산된다.

식(6-1-1)을 \overline{C}_p 에 대하여 나타내면

$$\overline{C}_p = \frac{C_f - (1-Y)C_w}{Y} \quad (6-1-11)$$

이 되고 식(6-1-8)을 식(6-1-11)에 대입하면 다음과 같이 된다.

$$\overline{C}_p = C_f \cdot \frac{1-(1-Y)^{1-R}}{Y} \quad (6-1-12)$$

배제액(Brine)의 농도는

$$C_r = C_f(1-Y)^{-R} \quad (6-1-13)$$

배제율(Rejection coefficient),

$$R = 1 - \left[\frac{\log \left(1 - Y \cdot \frac{\overline{C_p}}{C_f} \right)}{\log(1 - Y)} \right] \quad (6-1-14)$$

이다.

6.2 Sambrailo's model

sambrailo는 막의 배제율이 압력과 공급용액의 농도에 의존하는데 Saltonstall의 모델에서는 전체 공정에 걸쳐 배제율이 농도에 따라 변하는 것을 고려하여 다음과 같이 모델을 유도하였다.

역삼투 공정에서는 배제율의 농도가 배출부로 갈수록 증가하며 배제율은 이에따라 선형적으로 감소하는 경향을 보인다. 그러므로 압력이 일정한 경우 배제율을 다음식과 같이 된다고 가정하여 식(6-1-6)을 다시 쓰면 다음과 같이 된다.

$$R = aC_y + b \quad (6-2-1)$$

(실예로 $a = -8 \times 10^{-7} (\ell/\text{mg})$, $b = 0.99$, for Dow BW30-2540, $\Delta P = 3\text{MPa}$)

$$\frac{dC_y}{C_y} = \frac{(aC_y + b)dy}{1 - y} \quad (6-2-2)$$

식(6-2-2)를 적분구간 (C_f, C_y) , $(0, y)$ 에 대해 적분하면 다음과 같은 C_y 의 표현식을 구할 수 있다.

$$\frac{1}{b} \ln \frac{\frac{C_y}{C_y + b/a}}{\frac{C_f}{C_f + b/a}} = -\ln(1 - y) \quad (6-2-3)$$

$$1 - y = \left[\frac{1 + \frac{b}{aC_y}}{1 + \frac{b}{aC_f}} \right]^{1/b} \quad (6-2-4)$$

$$C_y = \frac{(b/a)C_f(1 - y)^{-b}}{(b/a)C_f[1 - (1 - y)^{-b}]} \quad (6-2-5)$$

또한 $Y=y$ 까지의 투과액의 농도 C_p' 는 식(6-1-2)로부터 다음과 같이 표현된다.

$$C_p' = \frac{1}{y} \left[C_f - \frac{(b/a)C_f(1 - y)^{-b}}{(b/a) + C_f[1 - (1 - y)^{-b}]} \right] \quad (6-2-6)$$

그리고 $\overline{C_p}$ 와 C_r 은 다음과 같다.

$$\overline{C_p} = \frac{1}{Y} \left[C_f - \frac{(b/a)C_f(1 - Y)^{-b}}{(b/a) + C_f[1 - (1 - Y)^{-b}]} \right] \quad (6-2-7)$$

$$C_r = \frac{(b/a)C_f(1 - Y)^{-b}}{(b/a)C_f[1 - (1 - Y)^{-b}]} \quad (6-2-8)$$

7. Reference

1. Bird, B.R., W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot, "Transport Phenomena," John Wiley & Sons, New York (1960)
2. Bresler, E.H., and R.P. Wendt, "Diffusive and Convective Flow Across Membrane: Irreversible Thermodynamics Approach," *Science*, 163 (1969b) 944.
3. Dickson, J.M., T. Matsuura, P. Blais, and S. Sourirajan, "Some Transport Characteristics of Aromatic Polyamide Membranes in Reverse Osmosis," *J. Appl. Pol. Sci.*, 20 (1976) 1491-1499.
4. Dresner, L., and J.S. Johnson in "Principles of Desalination," Ed. by K.S. Spiegler and A.D.K. Laird, Academic Press, New York (1975) 2nd Ed.
5. Grueckauf, E., "On the Mechanism of Osmotic Desalting with Porous Membranes," *Proc. First Intern. Symp. on Water Desalination*, Washington, D.C., 1965 pub. U.S. Dept. Interior, Office of Saline Water, 1, 143-156.
6. Heyde, M.E., C.R. Peters, and J.E. Anderson, "Factors Influencing Reverse Osmosis Rejection of Inorganic Solutes from Aqueous Solutions," *J. Colloid and Interface Sci.*, 50, No. 3 (1975) 467-487.
7. Howe, E.D., "Fundamentals of Water Desalination," Chapter 14, Environmental Science and Technology Series, Marcel Dekker, Inc., New York (1974).12. Hwang, S.T. and K. Kammermeyer, "membranes in Separations," *Techniques of Chemistry*, Vol. VII, John Wiley & Sons, New York (1975).
8. Johnson, J.S., Jr., L. Dresner, and K.A. Kraus, "Hyperfiltration (Reverse Osmosis)," in "Principles of Desalination," Chapter 8, Ed. by K.S. Spiegler, Academic Press (1966).
9. Jonsson, G., and C.E. Boesen, "Water and Solute Transport Through Cellulose Acetate Reverse Osmosis Membranes," *Desalination*, 17 (1975), 145-165.
10. Kesting, R.E., "Synthetic Polymeric Membranes," McGraw Hill (1971).
11. Lonsdale, H.K., "Recent Advances in Reverse Osmosis Membranes," *Desalination*, 13 (1973) 317-332.
12. Lonsdale, H.K., "Separation and Purification by Reverse Osmosis," in *Progress In Separation and Purification*, 3, Ed. by E.S. Perry, C.J. Van Oss, Wiley-Interscience, New York (1970) 191.
13. Lonsdale, H.K., U. Merten, and R.L. Riley, "Transport Properties of Cellulose Acetate Osmotic Membranes," *J. Appl. Pol. Sci.*, 9 (1965) 1341-1362.
14. Meares, P. (Ed.) "Membrane Separation Processes" Elsevier, 1976.
15. Meares, P. J. B. Graig and j. Webster, "Diffusion and Flow of Water in Homogeneous Cellulose Acetate Membranes," in *Diffusional Processes*, Vol. 2, Eds., J. N. Sherwood, A V. Chadwick, W. M. Muri and F. L. Swinton, Gordon and Beack Science Pub., London (1971) 609-627
16. Merten, U. (Ed), "Desalination by Rever Osmosis," The MIT Press Cambridge, Mass.(1966)
17. Reid, C, E., "Principles of Revers Osmosis" in *Desalination by Reverse Osmosis*, U. Merten, ed., MIT Press, Mass(1966)
18. Reid, C.E., "Water and Ion Flow Across Cellulosic Membranes," *J. Appl. Poly. Sci.*, 1 (1959) 133
19. Sourirajan, S., " Rever Osmosis." Academic Press (1970)
20. Sourirajan, S. (Ed.), " Rever Osmosis and Synthetic Membranes: Theory, Technology, Engineering," National Reserch Council of Canada, Publication No. NRCC 15627 (1977)
21. Saltonstall, JR., C.W. and Lawrence, R.W., *Desalination*, 42(1982), 247-253
22. Sambrailo, D., and Kunst, B., *Desalination.*, 60(1986), 111-116

Theoretical Backgrounds of Reverse Osmosis

Byoung Ryul MIN

Yonsei University

In reverse osmosis, a solvent flows through a semipermeable membrane in a direction counter to that for ordinary osmosis. Reverse osmosis can be created by applying a pressure higher than the osmotic pressure to the solution side of a selective membrane, thus the membrane rejects the solute forming a concentrated liquid state while the solvent is transported through the membrane.

Recently, industrial interest in reverse osmosis as a physical separation technique for desalination or waste water treatment has grown because of the development of high flux membranes (at low pressure) and membrane modules which enable us to reduce the operating time and the installation space necessary because they provide large surface area in a small volume.

Due to the increasing hazard of pollutants to living creatures, interest in reverse osmosis as waste water treatment has increased remarkably during the last decade.

Membrane Transport Models

Various membrane transport models have been developed to describe the transport of solvent and solute through a membrane.

Non-equilibrium thermodynamics, developed by W. Thompson in the 19th century, is the basis for the models in one category.

In the second category are the models based on transport mechanisms such as molecular diffusion, convective diffusion and pore flow.

The models based on non-equilibrium thermodynamics are the Kedem-Katchalsky model (1958) and the Spiegler-Kedem Model (1966). These models consider the membrane as a black box, and the transport of solvent and solute is controlled by the boundary condition of both sides of the membrane. Therefore the constant transport parameters have to be determined by experiment.

The transport mechanism models are the solution-diffusion model (Lonsdale et al., 1965) and solution-diffusion-imperfection model (Sherwood et al., 1967). Use of these models requires knowledge of the physical properties of the membrane and solution, such as pore size, thickness and tortuosity of the membrane, diffusion coefficient, solubility.

The transport mechanism models have advantage over non-equilibrium models; for example, the parameters can be determined independently without performing experiments. However, in practice, some of the physical properties are difficult to determine by experiment or through use of theories.

In 1977, manipulation of existing equations describing various membrane transport models led Pusch to develop equations that describe transport processes including solvent flux and solute flux. These equations are based on the relationship between R and total volume flux. The general form of the equation developed by Pusch from the Kedem-Katchalsky model and the solution-diffusion model is as follows.

$$\frac{1}{R} = A + B\left(\frac{1}{J_v}\right)$$