

역삼투압용 막지지천의 압력강하 특성

장호남 · 김동필* · 김연철

한국과학기술원 화학공학과 및 생물공정연구센터

*현대 석유화학

(1993년 1월 25일 접수, 1993년 3월 5일 채택)

Characteristics of Pressure Drop in the Membrane Support Sheet for Reverse Osmosis

Ho Nam Chang, *Dong-Pil Kim, and Yeon Chul Kim

Department of Chemical Engineering and BioProcess Engineering Research Center,

Korea Advanced Institute of Science and Technology,

Deaduk Science Town, Taejon 305-701, Korea

*HYUNDAI Petrochemical Co. Ltd.,

Daesan, Seosan, Chung Nam 352-870, Korea

(Received January 25, 1993, Accepted March 5, 1993)

요 약 : Polyester, polyacrylics, nylon과 cotton을 이용해 이들의 막지지천으로의 사용가능성을 조사하였다. 압축률, membrane embossing, 유량과 물리적·화학적 특성 등을 고려한 결과 50 번수의 polyester가 막지지천으로 적당함을 알았다. 이 polyester를 막지지천으로 사용해 압력 강하, 조압압력, 점도 등이 막지지천을 통한 유체 흐름에 미치는 영향을 조사하였는데, 이 막지지천을 통한 유체 흐름은 Darcy's law를 만족시켰다.

Abstract : Fabrics of polyester, polyacrylics, nylon and cotton were tested to investigate the possibility of using these materials as a membrane support sheet. Considering the physical properties such as compaction rate, membrane embossing, water flux, the chemical and mechanical properties, 50 denier polyester fabrics was found to be the appropriate material as a membrane support sheet among the tested materials. The experimental parameters such as pressure drop, compression pressure and viscosity were changed to investigate the effects of these parameters on the flow pattern in this membrane support sheet. As a result, it was shown that Darcy's law could be satisfactorily applied to describe the flow pattern in this membrane support sheet.

1. 서 론

역삼투압(reverse osmosis) 공정은 해수의 담수화, 용수의 전처리뿐만 아니라 의약 및 식품의 농축, 유기물의 회수 등에 폭넓게 사용되고 있다[1-7]. 해수

의 담수화에는 flash evaporation이 가장 많이 쓰였으나, 최근에는 역삼투압에 의한 담수화 방법으로 바뀌는 추세에 있다[5]. 현재 미국의 Dow Chemical, UOP, DuPont, 일본의 Toyobo, Toray 등의 회사에서 셀룰로즈 아세테이트 또는 폴리술폰을 원료로 하

여 각종 역삼투압용 막을 만들어 판매하고 있다. 이러한 막들을 packaging하여 사용되는 장치를 “모듈 (module)”이라고 하는데 평판형, tubular, spiral 그리고 hollow fiber의 네 가지 형이 있다[4]. 이중 단 위부피당 표면적이 최대인 것은 hollow fiber형이나, fiber에서는 압력을 높힐 수 없는 단점이 있다. 즉 높은 압력의 이점은 flux가 커지고 rejection이 감소하나 대부분의 fiber의 기계적 강도는 100 기압 정도의 높은 압력을 견딜 수가 없다. 따라서 이런 단점을 보완하기 위해 막지지천(membrane support)을 사용하게 되는데, 이 방법에서는 지지천 위에 막을 casting하여 사용하게 된다. 그러나 지지천 사이를 흐르는 입구와 출구간의 압력강하가 문제가 될 수 있고, 이러한 입구와 출구간의 과도한 압력강하는 역삼투압의 성능저하를 가져올 수 있다. 만약 지지천이 충분히 강하고 지지천 자체에 의한 pore distortion이 작다면 “high pressure side”에서 용액은 지지천 양쪽에 있는 막을 통과하여 지지천 사이를 흘러 바깥으로 나가게 될 것이다. 그러나 고압으로 지지천을 압축시켜 주기 때문에 지지천을 통하여 용액 (permeate)이 흐를 때 과도한 압력손실이 일어나게 되면 high pressure side와 지지천 사이의 effective pressure drop을 줄여주는 역할을 하게 될 것이다[5]. 이러한 지지천으로 사용할 수 있는 것은 물의 투과성이 높아야하고, 압력하에서 compaction에 견디어야 하는 것으로, 여러 가지의 고분자로부터 미세 다공의 support가 있다[8].

Porous media를 통한 유체의 흐름은 laminar flow의 경우 Darcy's law나 Ergun eqn.이 적용될 수 있다[9-11]. Darcy's law는 superficial Reynolds number(N_{Re})가 1보다 작은 흐름에 적용되는 것으로 다음과 같다.

$$N_{Re} = \frac{D_{eq} \cdot V_s \cdot \rho}{\mu} \quad (1)$$

$$Q = \frac{K \cdot A \cdot (h_1 - h_2)}{\Delta l} \quad (2)$$

여기서 $\Delta h = \Delta z + \frac{\Delta P}{\rho \cdot g} + constant$ 이다. Ergun eqn.은 N_{Re} 가 0에서 100의 영역에서 parameter를 바꿈으로 어떤 계에 적용될 수 있다.

막을 통한 압력강하는 역삼투압 공정에서 일차 driving force로 알려져 있다[6]. 따라서 본 연구에

서는 막지지천으로 porous media인 각종 천을 사용했을 때 생길 수 있는 압력 강하에 대해 연구하였다.

2. 실험

사용한 support sheets는 polyester, cotton, nylon, polyacrylics의 4가지로 그들의 특성을 Table 1에 나타내었다.

실험장치는 Fig. 1에 나타내었고, Fig. 1 중의 test cell(# 4)의 상세도를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 압력판으로는 # 3의 porous stainless steel plate에 high pressure gas (N_2)로 지지천에 압력을 가한다. Stainless plate와 지지천 사이에는 polyethylene으로 물을 차단하여 입구를 통하여 들어온 물은 지지천을 통하여 바깥으로 나가도록 하였다. N_2 를 이용하여 원하는 압력 강하 (pressure drop; ΔP)로

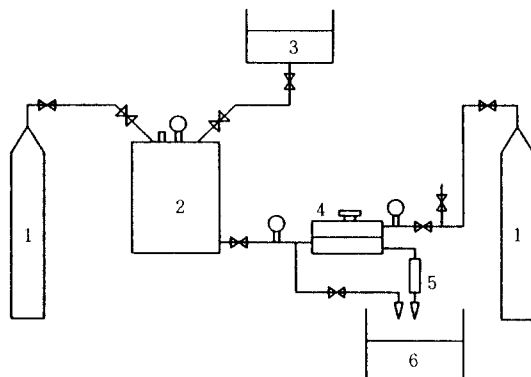


Fig. 1. Schematic diagram of support sheet testing apparatus(1. N_2 gas, 2. Feed tank, 3. Feed solution, 4. Test cell, 5. 2 mL pipette, 6. Raffinate tank).

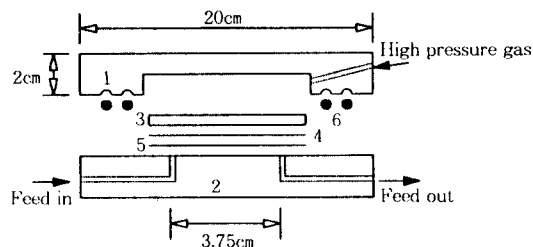


Fig. 2. Details of test cell (1. Upper cell, 2. Lower cell, 3. Porous stainless steel, 4. Polyethylene film, 5. Support sheet, 6. O-ring).

Table 1. The properties of support sheets

	Polyester	Polyacrylics	Nylon 6	Cotton
Thickness(1atm)	1.2×10^{-1} mm	4.1×10^{-1} mm	1.2×10^{-1} mm	2.0×10^{-1} mm
Denier	50	30	50	50
Density	1.38	1.15	1.14	1.58
Porosity*(1atm)	55%	70.1%	50.3%	52.1%
Porosity*(50atm)	38%	24.5%	35%	27%
Chemical resistance	Strong	Strong	Strong	Strong

a : experimental results.

막을 압착상태로 유지시킨 후 feed 입구에서 적당한 압력 (compression pressure ; P)을 가하고 이 때의 유량을 출구에서 측정한다. 유량의 측정은 2mL 피펫을 80도 정도로 놓혀 용액이 0.6mL 흘러 나올 때까지의 시간을 측정하여 유량을 계산하였다. 또한 실험에서 P에 따른 두께 변화는 5시간 후에 실험을 멈추고 위·아래의 cell을 차단한 polyethylene 필름을 꺼내어 dial thickness gauge로 측정하였다. 점도는 Ostwald-viscometer에 의해 측정하였고, 밀도는 20 °C에서 부피 20mL의 무게를 측정해 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Membrane support sheet의 결정

3.1.1. Membrane support sheet의 특성

좋은 membrane support sheet의 조건은 약품에의 내성이 좋아야 하고, 시간에 따른 압축률 (compaction rate)이 작고, 이를 통한 유량이 많아야 하며, membrane에 embossing이 적게 일어나야 하는 등 여러 가지가 있다[5]. Table 1에 각 support sheet의 상압과 50atm에서 porosity를 측정하여 나타내었는데, nylon이 50.3%에서 35%로 압축률이 가장 작았고 polyester가 55%에서 38%로 작았다. Fig. 3에는 각 막지치천에서의 시간에 따른 flux를 보여 주고 있는데 압축률이 작은 polyester나 nylon이 시간에 따른 flux 감소가 작은 것을 알 수 있다. Polyacrylics에 대한 기율기(압축 정도)가 큰 것은 천이 스테이플 상태로 짜여 있으므로 압력이 가해질 경우 fiber 들이 빈 공간으로 수축되어 서서히 촘촘한 상태로 되면서 porosity가 감소하기 때문이다. 2시간이 지난 후에는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 모든 막지치천의 기율기가 완만해졌다. Cotton의 경우 물에 담가 둘 때 충분히 swelling이 되어 있기 때문에 압력이 가해질 때 10분 이내에 압축이 되며, 그 후 시간에 따른

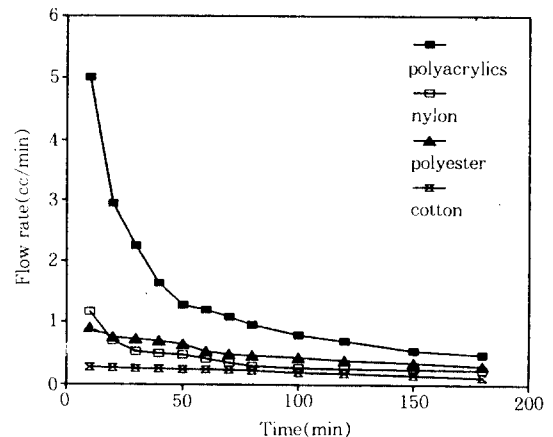


Fig. 3. Flow rate for various support sheets at P=50 atm.

압축정도가 크지 않았다. 즉 이는 압력이 걸리자마자 compaction이 일어나 비교적 안정된 flux를 보이고 있는데 절대 flux로는 가장 적음을 보이고 있다.

3.1.2. Membrane embossing에의 영향

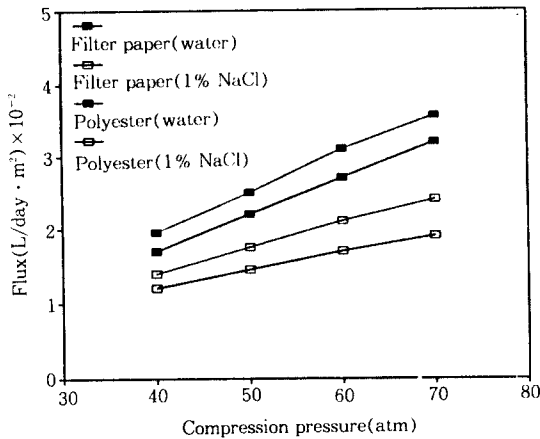
Sheet의 표면이 거칠수록 salt rejection은 떨어진 다[4, 5]. 이 실험에서는 filter paper를 기준으로 하여 50기압에서의 embossing에의 영향을 salt rejection으로 측정하였다. 50기압의 조압압력에서 세번의 실험을 평균한 결과를 Table 2에 나타내었다. 여기에서 filter paper의 경우 salt rejection이 75%에 반해 polyacrylics는 경우는 71%가 나왔는데, 이는 변수가 가장 떨어지기 (표면이 거칠기) 때문이라고 생각된다. 50 denier인 나머지 막지치천의 경우는 1~2% 정도 떨어졌다. Salt rejection이 떨어지는 이유는 표면이 불규칙적으로 찌그러짐으로 인해 membrane pore의 크기가 위치에 따라 변하기 때문이다. Embossing을 줄일 수 있는 방법으로 mem-

Table 2. Flux and salt rejection for various support sheets at P=50 atm

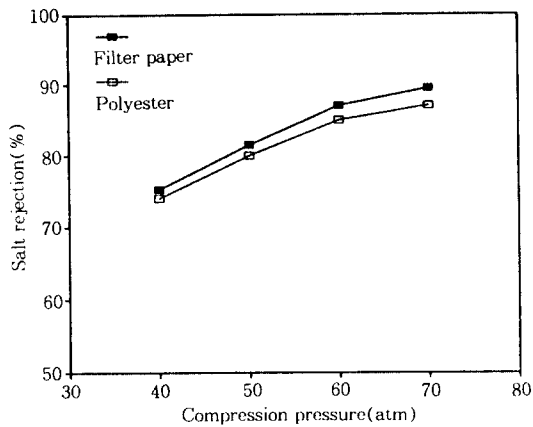
Support sheets	Flux(L/day · m ²)		Salt rejection (%)
	Pure water	1% NaCl	
Toyo5B filter paper	220	162	75
Polyester	242	183	73
Cotton	249	185	74
Nylon	238	178	73
Polyacrylics	257	199	71

3. 1. 3. 압력 (compressure pressure) 의 영향

위의 두 결과에 의해 막지지천으로 polyester를 선



(a)



(b)

Fig. 4. Flux and salt rejection for different compression pressure at $\Delta P=5$ atm. (a) compression pressure vs. flux and (b) compression pressure vs. salt rejection.

brane을 직접 천 위에 coating 방법이 있으나, 이 기술은 coating 기술에 어려움이 있는 것으로 알려져 있다(4). 백하여, 조업압력을 변화시키면서 실험하였는데, 그 결과를 Fig. 4(a), (b)에 나타내었다. 압력이 증가할수록 flux는 거의 선형적으로 증가하였으며, filter paper에 비해 10~30% 많았다 (Fig. 4 (a)). 또한 salt rejection은 선형적으로 증가하다 약간 둔화되는 현상을 보였으나, filter paper에 비해서는 2~4% 이내에서 떨어졌다(Fig. 4 (b)).

3. 2. Support sheet 내의 유체 흐름

3. 2. 1. 압력 강하와 점도의 영향

천의 denier를 알면 filament의 직경 (D_{eq})을 알 수 있는데, 50 denier인 polyester의 경우 직경은 6.86×10^{-3} cm이다. 50atm의 조업압력에서 압력 강하 (ΔP)를 변화시키면서 시간에 따른 flow rate의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 시간이 60분 정도 지난 후에는 시간의 역수와 유량이 거의 선형적 관계를 보이고 있다. 그러므로 60분 이후의 점들로부터 시간이 무한대인 경우, 즉 유량이 정상상태에 이르른 경우를 외삽하여 volumetric flow rate (Q_0)를 얻었다. 이를 이용하여 N_{Re} 와 이 값이 1보다 적은 흐름에 적용될 수 있는 Darcy's law에서의 permeability (K)를 구하여 Table 3에 나타내었다. 여기서 단면적은 조업압력 50atm에서의 polyester의 두께, 0.072cm와 폭 2cm를 곱한 0.144cm²을 사용하였고, 길이는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 3.75cm를 사용하였다. Fig. 5에서 ΔP 가 증가함에 따라 기울기

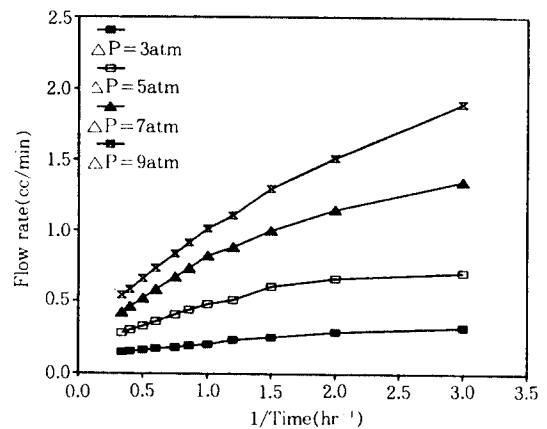


Fig. 5. Effect of pressure drop at P=50 atm.

(압축률)가 증가하는데, 이는 유체를 미는 압력(ΔP)이 증가함에 따라 실험 전체를 통해 지지막에 작용하는 effective pressure에 영향을 미치므로 천이 평형 상태에 가는 속도를 느리게 해 주기 때문일 것으로 생각된다. 점도에 대한 영향은 Fig. 6에 나타내었고, Fig. 6에서 위와 같은 방법으로 구한 N_{Re} 와 K 를 Table 4에 나타내었다. K 의 값은 물질의 형태와 화학적 성질의 함수이므로 압력이 일정할 때 일정하여야 하는데 실험에서 이 값은 거의 일정하였다.

3.2.2. 압력의 영향

압력 강하를 5atm으로 고정시키고, 압력을 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 압력이 증가할수록 그래프의 기울기는 감소함을 알 수 있다. 또한 압력에 따른 천의 두께, N_{Re} , K , porosity를 Table 5에 나타내었다. 여기에서도 각 압력에 따른 두께를 제외하고 나머지는 위와 같은 방법과 값을 사용하였다. Table 5는 압력이 증가함에 따라 porosity와 K 가 감소함을 보여 주고 있다. 70기압의 P 를 기준으로 하여 K/K_0 의 비를 구하면 Kozeny equation에 의해 구한 값보다 작게 나오는데 이는 압력이 증가함에 따라 tortuosity가 커지기 때문이라 생각된다.

3.3. 염의 영향

역삼투압 공정에 많이 쓰이는 용액이 주로 소금물이므로 support sheet에 대한 염의 영향을 알아보기 위해 염의 농도를 바꾸면서 실험하였다. 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 염의 농도가 진할수록 flux가 약간 감소함을 보이는데, 이는 다음과 같

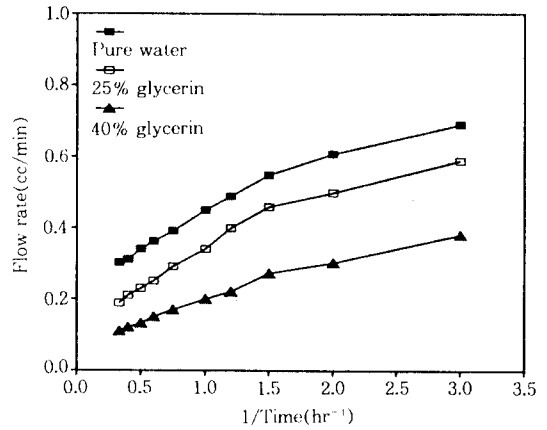


Fig. 6. Effect of viscosity at $P=50$ atm and $\Delta P=5$ atm.

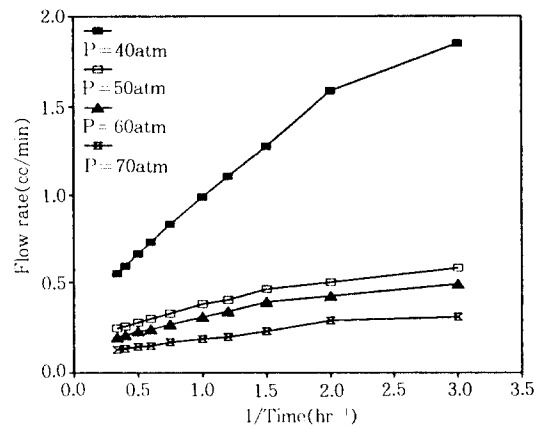


Fig. 7. Effect of compression pressure at $\Delta P=5$ atm.

Table 3. Reynold number and permeability for different pressure drop at $P=50$ atm

ΔP (atm)	Q (cm ³ /min)	V_0 (cm/min)	D_m (cm)	N_{Re}	K (cm ²)
3	0.120	0.833	6.86×10^{-3}	0.010	1.713×10^{-10}
5	0.179	1.243	"	0.014	1.533×10^{-10}
7	0.221	1.535	"	0.018	1.353×10^{-10}
9	0.303	2.104	"	0.024	1.442×10^{-10}

Table 4. Reynold number and permeability for different viscosity at $P=50$ atm and $\Delta P=5$ atm

Solution	Viscosity (cP)	Density(g/cm ³)	Q (cm ³ /min)	V_0 (cm/min)	N_{Re}	K (cm ²)
Pure water	1	1	0.224	1.556	0.018	1.920×10^{-10}
25% glycerol	1.85	1.054	0.118	0.819	0.009	1.869×10^{-10}
40% glycerol	2.94	1.102	0.065	0.451	0.005	1.636×10^{-10}

Table 5. Data for different compression pressure at $\Delta P=5$ atm

P(atm)	Width(cm)	Q(cm ³ /min)	V ₀ (cm/min)	N _{Re}	K(cm ²)	Porosity(%)
40	0.075	0.328	2.187	0.025	2.698 × 10 ⁻¹⁰	42
50	0.072	0.180	1.250	0.014	1.542 × 10 ⁻¹⁰	38
60	0.069	0.142	1.029	0.012	1.269 × 10 ⁻¹⁰	36
70	0.067	0.099	0.739	0.008	0.912 × 10 ⁻¹⁰	33

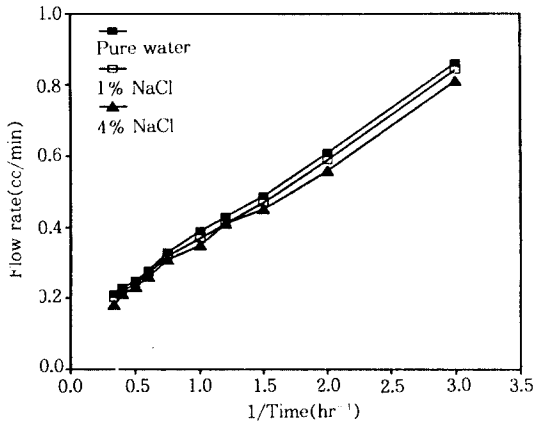


Fig. 8. Effect of salt concentration.

이 추측될 수 있다. 즉 염을 사용시 rejected된 salt가 support sheet 표면에 과량 존재하는 농도 분극 (Concentration Polarization; CP)이 생기거나, support sheet 내의 pore를 막는 fouling 현상이 일어날 수 있다. 또한 CP는 삼투압을 일으키며, support sheet boundary layer 내의 viscosity와 density를 급격히 증가시키므로, 염의 농도가 증가할수록 위의 현상들이 복합적으로 작용하여 flux가 감소하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

각종 천을 막지지천으로 이용해 압력강하에 대해 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 막지지천으로 polyester, cotton, nylon, polyacrylics를 사용하였을 때, 시간에 따른 압축률, 유량, embossing 등을 고려한 결과, polyester가 막지지천으로 적합함을 알았다.

2) 막지지천으로 polyester를 사용했을 때, ΔP 가 증가함에 따라, 유체의 점도가 감소함에 따라 압축률은 증가하였으나, permeability는 거의 일정하였다.

3) 조업압력이 증가할수록 압축률, porosity, per-

meability가 모두 감소하였다.

4) 염의 농도가 진할수록 flux는 약간 감소함을 보였다.

기호설명

- N_{Re} Superficial Reynolds number
- D_{eq} Equivalent diameter (cm)
- ρ Density of fluid (g/cm³)
- g Acceleration of gravity (cm/s²)
- V₀ Average velocity through pore channels (cm/min)
- μ Viscosity of fluid (cP)
- Q Volumetric flow rate (cm³/min)
- K Permeability (cm²)
- A Cross sectional area of support sheet (cm²)
- Δl Difference of pore length (cm)
- Δh Hydraulic head (cm)
- ΔP Pressure drop across support sheet (atm)

참고문헌

1. T. Matsuura and S. Sourirajan, "Reverse Osmosis and Ultrafiltration", American Chemical Society, Washington, D. C.(1984).
2. S. Sourirajan, "Reverse Osmosis", Academic Press, New York(1970).
3. J. McDermott, "Desalination by Reverse Osmosis", Noyes Data Co., New Jersey(1970).
4. Park Seok Woo, M. S. Thesis, KAIST, Seoul (1988).
5. S. Sourirajan, "Reverse Osmosis and Synthetic Membranes", National Research Council Canada, NRCC No. 15627, Ottawa(1977).
6. M. Soltanieh and W. N. Gill, *Chem. Eng. Commun.*, **12**, 279(1981).

7. C. S. Slater and C. A. Brooks III, *Separation Science and Technology*, **27**, 1361(1992).
8. H. I. Shaban, *Separation and Purification Methods*, **19**, 121(1990).
9. C. C. McCune, H. S. Fogler, and W. E. Xline, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 188(1979).
10. I. F. MaCdonald, M. S. El-Sayed, K. Mow, and F. A. L. Dullien, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 199(1979).
11. R. A. Greenkorn, *AIChE J.*, **27**, 529(1981).