

逆滲透法の 理論과 膜性能評價法

Theories and Quantitative Qualification of Reverse Osmosis Method

卓 泰 文*

1. 緒 言

最近, 여러가지의 分離 Process에 膜을 利用하는 例가 많아지고 있다. 이러한 膜分離는 各各의 目的에 따라 化學的, 力學的, 電氣的에너지가 사용된다. 例를 들면, 透析法(Donnan 透析法 포함)에는 濃度差가, 電氣透析法(이온교환透析法 포함)에는 電壓이, 逆滲透法・限外濾過法・精密濾過法, (gas透析法 포함)에는 壓力差가 推進力으로서 이용되고 있다.

本文에서 서술하고자 하는 逆滲透法은 주로 移動하는 것이 溶媒, 즉 물이 移動하고 驅動力으로서 壓力差를 이용하는 것이다. 原液이 食鹽水 이던지 다른 不純物이 함유되어 있는 溶液側에 壓力을 加해 逆滲透 現象을 이용하여 물을 移動시키는 것이 分離의 原理이다. 이러한 逆滲透法은 淡水化・廢水處理・有用物質의 분리 등 多方面에 應用되고 있다.

逆滲透法은 다른 分離法과 비교해서 省에너지型으로 壓力을 加해 膜을 通하기만 하면 되기 때문에, 熱에너지를 사용하지도 않고 操作 또한 간편하여 小規模의 設備로 大量的의 물을 處理할 수 있으며, 特히 증발등의 相變化 없이 분리되기 때문에 相變化에 수반되는 物理的 化學的性質의 變化를 避할 수 있다는 큰 長點을 지니고 있다.

逆滲透에 사용되고 있는 膜은 荷重膜과 非荷

重膜으로 크게 나눌 수가 있으며, 그의 溶質分離 메카니즘은 서로 다르다. 지금까지의 報告에 의하면 非荷重膜에 의한 分離機構에 관해서는 많은 說이 있다. 크게 나누어 鹽이 低誘電體媒體인 膜中에 들어 갈 때에 靜電에너지에 의해 排除가 된다는 說과, 膜과 물과의 親和性에 의한 選擇的 吸着에 의한 說이 있다. 荷電膜인 경우에는 원래 膜 自體가 가지고 있는 이러한 性質에다 荷電에 의한 排除가 겹친 것이지만, 一般적으로 荷電에 의한 排除, 즉 Donnan 機構에 의한 說이 一致되고 있다.

本文에서는, 逆滲透法에 있어서의 膜透過의 輸送現象에 대해 說明하고, 膜性能의 評價에 관하여 膜의 여러가지 定數를 定量的으로 求하기 위한 方法을 소개하고, 아울러 逆滲透法 및 限外濾過法(Ultrafiltration)의 應用例에 대해 서술하기로 한다.

2. 膜透過의 輸送現象

逆滲透法에 의한 各種 溶質의 분리 데이터는 現在 많이 發表되고 있다. 膜의 性能을 評價하고 최종적으로 프로세스 設計까지 하기 위해서는 輸送方程式(transport equation)을 이용하여 실험 데이터를 解析하여 膜의 여러가지 定數를 定量的으로 求할 必要가 있다. 그러나, 基本이 되는 輸送方程式 및 定數를 求하는 方法은 여러가지 論議가 있어 아직까지 統一的인 方法은 確立되어

* 서울대 농대 잠사학과 (Tae-Moon Tak, Dept. of Sericulture, College of Agriculture, Seoul National Univ., Suweon)

있지 않다. 本文에서는 現在 가장 많이 利用되고 있는 方法에 對해 說明하기로 한다.

Fig. 1은 溶質 및 溶媒(水)가 逆滲透膜을 통과하는 例를 나타낸 그림이다. Fig. 1의 左側으로부터 溶液이 壓力에 의해 右側의 膜面方向으로 흘러 나가지만 膜에 의해 溶質이 排除되기 때문에, 溶媒인 물과 약간의 溶質이 膜을 통과하고 膜面 부근에 모인 溶質은 그의 濃度勾配에 의해 左側의 方向으로 되돌아감으로서 定常狀態를 유지하게 된다. 따라서 膜面 부근에 濃度境界層이 발생하여 液本體의 濃도 C_1 에 比하여 膜面 부근의 濃도 C_2 는 증가하게 된다. 이러한 現象을 濃度分極(concentration polarization)이라 불리운다. 이러한 문제는 왕왕 무시하는 경향이 있다. 特히 테스트셀 內에서 충분히 교환을 하였다고 지 상당한 流速으로 液을 흘려가게 하였기 때문에 濃度分極의 影響을 무시할 수 있다는 假定을 하여 간단히 說明하고 있다. 그러나 경우에 따라서는 그것으로 足할 수도 있겠지만, 逆滲透法 特히 限外濾過法에서는 이러한 影響을 무시할 수 가 없다.

膜面에서 阻止된 物質이 濃度分極層을 形成하여, 逆滲透法인 경우에는 滲透壓이 上昇하여 有效壓力差가 감소되기 때문에, 또한 限外濾過法에서는 質層이 形成되기 때문에 물의 膜透過流速이 대폭적으로 감소된다. 이러한 膜透過의 輸

送現象은, 膜內에 있어서의 現象과 膜外의 境界層에 있어서의 現象이 동시에 발생한다고 볼 수 있다.

以下 本文에서는 各各의 現象을 나누어 說明하기로 한다.

2.1 膜內的 輸送現象

非荷電膜을 사용할 경우, 일반적인 膜現象을 잘 나타낸 式으로서 非可逆過程의 熱力學으로 부터 유도한 式으로 Katchalsky¹⁾ 등은 다음과 같은 式을 提出하였다.

$$J_v = J_w + J_s = L_p(\Delta p - \sigma \Delta \pi) \dots \dots \dots (1)$$

$$J_s = w \Delta \pi + (1 - \sigma) J_v \bar{C}_s \dots \dots \dots (2)$$

여기서 J_v 는 體積流速이고, J_w, J_s 는 各各 물 및 溶質의 流速, ΔP 는 機械的 壓力差, $\Delta \pi$ 는 滲透壓差이다. 또한 輸送係數로서 L_p, w 는 各各 물 및 溶質의 透過係數, σ 는 reflection coefficient (反射係數 또는 反撥係數), $\bar{C}_s$ 는 膜 兩側에서의 對數平均 濃도를 의미한다.

여기서 膜의 輸送係數를 實驗적으로 구하기 위해서는 3종류의 실험이 必要하게 된다. 즉, 純水 또는 濃度差가 없는 液의 機械的 透過實驗으로 부터 L_p 가 求해진다.

$$(J_v)_{\Delta \pi = 0} = L_p \Delta P \dots \dots \dots (3)$$

다음에 기계적 壓力과 滲透壓의 발란스로 부터 σ 가 求해진다.

$$(\Delta P)_{J_v = 0} = \sigma \Delta \pi \dots \dots \dots (4)$$

그리고 溶質의 透過實驗으로 부터 w 를 求할 수 가 있다.

$$W = (J_s / \Delta \pi)_{J_v = 0} \dots \dots \dots (5)$$

그러나 式 (1) (2)를 逆滲透法에 應用할 경우 式 (2)의 $\bar{C}_s$ 가(膜中의 濃도) 문제가 된다. 즉 通常의 逆滲透인 경우 C_2 에 比하여 C_3 가 대단히 작기 때문에 對數平均을 取하여도 좋을까 하는 의문이 있다.

Spiegler와 Kedem²⁾은 式 (2)의 $\bar{C}_s$ 문제를 해결하기 위하여 膜을 세분히 分割하여 濃도차가 작게된 부분에 대하여 式 (2)를 적용하여 이것을 全體에 걸쳐 膜厚方向으로 積分을 했다. 즉

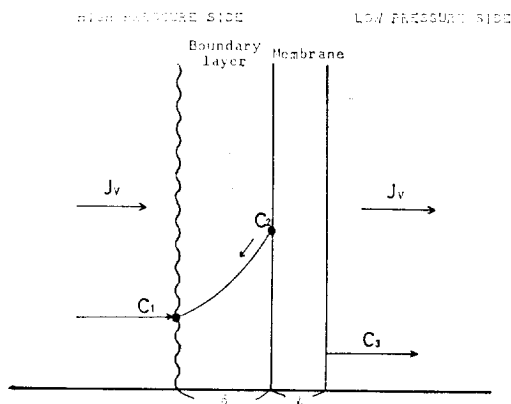


Figure. 1. Concentration distribution near the membrane surface.

微少部分에 대해서

$$J_s = J_v(1-\sigma)C_s - p \frac{dC_s}{dx} \dots\dots\dots(6)$$

여기서 p 는 擴散係數에 相當하고, 定常狀態에서는 J_s , J_v 는 一定하며 $C_3 = J_s/J_v$ 의 關係를 이용하여 $x=0$ 에서 C_2 , $x=l$ 에서 C_3 인 조건에서 積분하여 排除率 R 로 表示하면,

$$R \equiv (C_2 - C_3)/C_2 = \sigma(1-F)/(1-\sigma F) \quad (7)$$

$$F \equiv \exp \{-J_v(1-\sigma/P) \dots\dots\dots(8)$$

여기서 $P=P/l$, 즉 溶質의 透過係數를 의미한다.

式(7)(8)에서 $J_v \rightarrow \infty$ 일때 $F \rightarrow 0$ 가 되어 $R \rightarrow \sigma$ 의 關係가 된다. 이러한 關係를 이용하여 σ 의 값을 실험적으로 求할 수가 있다. 이 점에 대해서 는 다음 節에 說明한다.

다른 한가지 方法으로서 摩擦係數를 이용한 모델이 Kedem과 Katchalsky,^{3,4)} Spiegler와 Kedem²⁾에 의해 유도 되었다. 이것은 1 mole의 溶質에 대해 作用하는 힘은, 溶質과 溶媒(水)와의 移動의 相對速度에 比例한 것과, 溶質과 膜간의 移動速度에 비례하는 것의 合이라는 觀念이다.

$$X_s = f_{sw}(V_s - V_w) + f_{sm}V_s \dots\dots\dots(9)$$

$$X_w = f_{ws}(V_w - V_s) + f_{wm}V_w \dots\dots\dots(10)$$

여기서 f 는 摩擦係數($g. sec^{-1} mol^{-1}$), V 는 速度($cm. sec^{-1}$), X 는 힘($g. cm. sec^{-2}. mol^{-1}$), 添字 $s.w.m$ 은 各各 溶質, 물, 膜을 表示하며, 通常은 膜은 移動하지 않으므로 $V_m=0$ 로 간주된다

이러한 것들을 이용하여 前의 輸送係數를 變形시키면, 결국 式(1)(2)의 L_p , σ , w 의 값은 f_{sm} , f_{sw} , f_{wm} 의 型으로 表示할 수 있다.

$$L_p = \frac{\phi_m \bar{V}_w}{\Delta x \cdot f_{wm}} \dots\dots\dots(11)$$

$$w = \frac{K_D}{\Delta x (f_{sw} + f_{sm})} \dots\dots\dots(12)$$

$$\sigma = 1 - \frac{w \bar{V}_s}{L_p} - \frac{K_D f_{sw}}{\phi_w (f_{sw} + f_{sm})} \dots\dots\dots(13)$$

여기서 Δx 는 膜두께이고, K_D 는 溶質의 膜에

의 分配係數($\bar{C}_s/C_s$), $\bar{V}$ 는 膜中の 물의 部分 mol 容積, ϕ_w 는 膜의 含水率($\bar{C}_w/C_w$)이다. 이러한 값의 實驗値로 부터 各 마찰계수를 輸送係數로 부터 計算할 수가 있다. 式(13)의 w 에 式(12)를 代入하여 變形시키면 다음과 같은 式을 얻을 수가 있다²⁾.

$$\sigma = 1 - \underbrace{\left\{ \frac{\bar{C}_s/C_s}{\bar{C}_w/C_w} \right\}}_{\text{exclusion term}} \underbrace{\left\{ \frac{1 + (f_{wm}/f_{sw})(\bar{V}_s/\bar{V}_w)}{1 + (f_{sm}/f_{sw})} \right\}}_{\text{kinetic term}} \quad (14)$$

여기서 $\bar{C}$ 는 膜內의 농도를 나타낸다.

式(14)에서 右邊 2項의 처음 exclusion term은 膜과 溶液相間的 溶質 및 溶液의 分配係數 $\bar{C}_s/C_s$, $\bar{C}_w/C_w$ 에 依存하는 平衡의인 項을 나타내고 있고, 다음의 kinetic term은 摩擦係數 f 에 依存하는 速度過程을 나타내는 項이다.

exclusion項으로 보면 $\bar{C}_s/C_s$ 가 작고 동시에 $\bar{C}_w/C_w$ 가 크면, 즉 膜의 溶質排除가 크고 膜의 親溶媒性이 크게 될수록 σ 는 1에 가깝게 된다. (完全한 半透膜은 $\sigma=1$) 용매가 물인 경우, 高分子에 極性基를 導入하여 膜의 親水性을 증가시키면, 여기에 따라 $\bar{C}_s/C_s$ 또한 커지는 것이 많기 때문에 親水性和 溶質排除間의 平衡이 必要하게 된다. 한편 kinetic term으로 보면, σ 를 1에 가깝게 하기 위해서는 $f_{sm} \gg f_{wm}$, $f_{sm} \gg f_{sw}$ 가 바람직하다. 따라서 式(14)는 σ 에 따라 R 를 向上시킬 수 있게 하기 위해 膜이 具備하여야 할 性質에 대한 기준을 부여하는 尺度가 될 수 있다.

한편, 實用上 사용되는 逆滲透膜이 나타내는 反撥係數 σ 의 값은 1에 가까운 경우가 많기 때문에, $\sigma \approx 1$ 의 조건에서 式(1)(2)는 近似的으로 溶解-擴散型(solution-diffusion)의 式이 된다.

$$J_v = L_p(\Delta p - \Delta \pi) \dots\dots\dots(15)$$

$$J_s = w \Delta \pi = B(C_2 - C_3) \dots\dots\dots(16)$$

Merten⁵⁻⁸⁾들의 說에 의하면 溶媒와 溶質이 같이 膜에 녹아 들어가 化學포텐셜 勾配를 推進力으로서 膜內를 擴散하여 透過한다는 것으로 膜의 구조는 均質하다는 假定을 하였다. 그리고 L_p , B 는 다음과 같이 表示한다.

$$L_p = \frac{D_{wm} \bar{C}_w \bar{V}_w}{RTl} \dots\dots\dots(17)$$

$$B = \frac{D_{sm} \bar{C}_s}{l} \dots\dots\dots(18)$$

여기서 D_{wm} , D_{sm} 은 물 및 용질의 막내 확산계수, $\bar{C}_w$, $\bar{C}_s$ 는 각각 물 및 용질의 막내 농도, l 은 막의 유효 두께이다.

Kimura-Sourirajan⁹⁾도 거의 같은 식을提出하였다.

$$J_v = A(\Delta p - \Delta \pi) \dots\dots\dots(19)$$

$$J_s = \left(\frac{D_{Am}}{Kl} \right) (C_2 - C_3) \equiv B \Delta C \dots\dots\dots(20)$$

A 와 D_{Am}/Kl 은 각각 물 및 용질의透過係수를 나타내고, K 는 막과 용액간의分配係수를 의미한다.

式(15) (16)는 또는 式(19) (20)으로 부터分離率 R 를計算하면,

$$R = \frac{J_s}{J_v + B \text{ (또는 } D_{Am}/kl)} \dots\dots\dots(21)$$

가 된다.

2.2 膜外の輸送現象(濃度分極現象)

지금까지의輸送現象은 막内の輸送現象에 관한 것이었으나, 막을透過할 때 막과 高壓側溶液과의界面付近에 막에 의해阻止된溶質이 축적하는 소위 濃度分極(concentration polarization)이라는現象이 생긴다. 이렇게 막面에서阻止된物質의濃度分極層이形成되어,逆滲透法인 경우에는滲透壓이上昇하여 有效한 壓力差가減少하기 때문에 물의膜透過流束이大幅減少한다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 C_1 은 液本體의 농도 C_2 는 濃度分極에 의해 C_1 보다 크게된 막表面에서의 농도 C_3 는透過한 液의 농도이다.

여기서境界層内の物質收束을 고려하면, 溶液의 흐름 J_v 에 의해輸送된溶質이一部 막을透過(J_s)하고, 나머지가 濃度勾配에 의해 左의方向에 되돌아 가기 때문에,境界層内の微小두께 dx 에 있어서의擴散方程式은 다음과 같이 된다.

다.

$$J_s = C_s J_v - D \frac{dC_s}{dx} \dots\dots\dots(22)$$

여기서 D 는 溶質의 分子擴散係數이다.

$J_s = C_s J_v$ 가 되는 관계를 利用하여 $x=0$ 에서 $C=C_1$, $x=\delta$ 에서 $C=C_2$ 인境界條件에서 式(22)를積分하면,

$$\frac{C_2 - C_3}{C_1 - C_3} = \exp(J_v/k) \dots\dots\dots(23)$$

의 관계가 얻어진다. 여기서 k 는, $K=D/\delta$ 로 定義되는 값으로 化學工學에서 境膜의 物質移動係數로 불려지는 量이다.

이러한 값은 膜表面에서의 液의 流動狀態에 의해 決定되는 값으로 실험용 test cell이나 module에 따라 달라진다. 결국 膜面부근의 物質移動係數(k)를 알면, 측정되는 J_v 와 C_3 의 값을 利用하여 式(23)으로부터 膜面농도 C_2 를 求할 수가 있다. 따라서 式(7)에서 定義되는 眞排除率 R 를 求할 수가 있다.

通常 실험데이터로부터 직접 계산할 수 있는 排除率は 다음과 같이 定義되는 값이다.

$$R_{obs} = \frac{C_1 - C_3}{C_1} \dots\dots\dots(24)$$

이러한 값은 濃度分極의 영향이 포함되어 있고, R 보다 작은 값을 나타낸다.

한편 式(23)에서 보는 바와 같이 J_v 가 커지게 되면 C_2 의 값도 크게 된다. C_2 의 값이 커지게 되면 式(16)의 J_s 의 값도 크게 되어 分離率이 나빠지게 되고, $\Delta \pi$ 의 값도 증가되어 물의流速도減少하게 된다. 따라서 이러한性質을 방지하기 위하여 物質移動係數 k 를 크게 하면, C_2 는 C_1 에 가깝게 되어 濃度分極은 작아지게 된다. 이러한 이유로, 될 수 있는 한 膜面부근의 液境膜을 얇게하면 된다는 原理로 膜面부근의 攪拌을 積極하게 한다든지, 液의 速度를 크게 할 必要가 있다.

2.3 物質移動係數

前節에서 설명한 바와 같이 test cell이든가

module 內에서의 流動狀態는 特別한 裝置를 제의하고는 복잡하며, 종래로 부터 여러가지의 派動狀態에서 求할 수 있는 物質移動係數(또는 傳熱係數)의 값을 이용하는 것은 不可能한 경우가 많다. 이러한 경우에는 직접 物質移動係數를 測定하든지, 流速變化法¹⁰⁾을 이용하여 間接的으로 推定할 必要가 있다. 前者의 方法으로는 Kimura와 Sourirajan이 行한 폴라로그래프(polarograph)의 原理를 이용하는 擴散電流法⁹⁾이 있다.

式(23)을 變形하면,

$$\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}} = \frac{1-R}{R} \exp(J_v/k) \dots\dots\dots (25)$$

$$\text{또는 } \log\left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}}\right) = \log\left(\frac{1-R}{R}\right) + b \frac{J_v}{Q^a} \quad (26)$$

여기서 k 는 流量 Q 의 함수로서(교반의 회전수도 마찬가지로이다) 다음과 같은 관계를 假定한다.

$$k \propto Q^a \dots\dots\dots (27)$$

a 의 값은 層流이든가 亂流이든가 또는 장치에 따라 다르지만, 通常 층류에서는 0.3, 亂流에서는

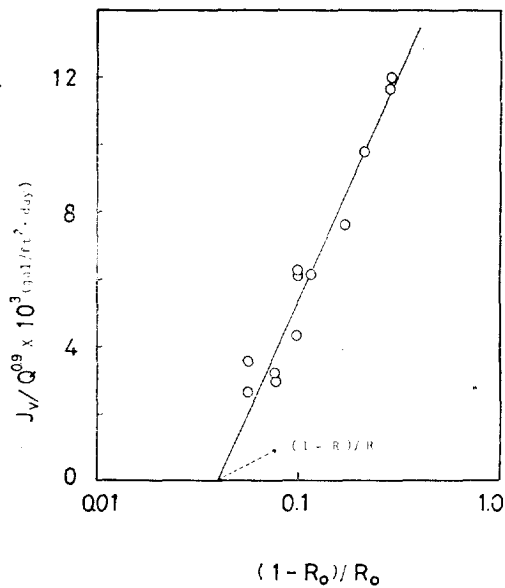


Figure. 2. Correlation of $\log (1-R_o)/R_o$ and J_v/Q^a .

0.6~0.8 정도의 값이다.

本實驗에서는 Q 를 變化시켜 R_{obs} 와 J_v 를 측정하여 式(26)에 의해 $\log [(1-R_{obs})/R_{obs}]$ 와 J_v/Q^a 를 plot하게 되면, 式(27)의 관계가 올바르게 直線關係가 얻어진다. 이러한 例를 Fig.2에 나타냈다¹¹⁾. 만일 직선 관계가 얻어지면, 이러한 그래프에서 $Q \rightarrow \infty$, 즉 $J_v/Q^a \rightarrow 0$ 일때 外插된 $\log [(1-R_{obs})/R_{obs}]$ 의 값은 $Q^a \rightarrow \infty$, 즉 $k \rightarrow \infty$ 일때의 값에 相當하기 때문에 이것은 $\log [(1-R)/R]$ 과 같다.

$$\left[\log\left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}}\right) \right]_{J_v/Q^a \rightarrow 0} = \log\left(\frac{1-R}{R}\right) \quad (28)$$

이러한 方法으로 R 의 값이 定해지면 式(23)으로부터 k 의 값을 求할 수가 있다. 그리고 k 의 Q 에 대한 依存性도 判明된다. 따라서 1개의 溶質에 대하여 이러한 실험을하여 必要한 定數를 求하여 두면, 濃度分極의 補正을 할 수 있다.

2.4 限外濾過法에 있어서의 濃度分極(겔分極)

限外濾過法에서는, 溶質이 단백질, 多糖類 및 콜로이드 性質이 存在하는 것이 많다. 이러한 物質은 농도가 높아지게 되면, 結晶으로는 되지 않고 졸狀態로 부터 겔狀態로 된다. 따라서 限外濾過法에서는 濃度分極이 극단적으로 進行하여 溶質이 膜面に 附着하여 겔層을 形成하여 膜透過의 流速 및 排除率에 큰 영향을 미친다. 이러한 겔分極 모델을 Fig.3에 나타냈다.

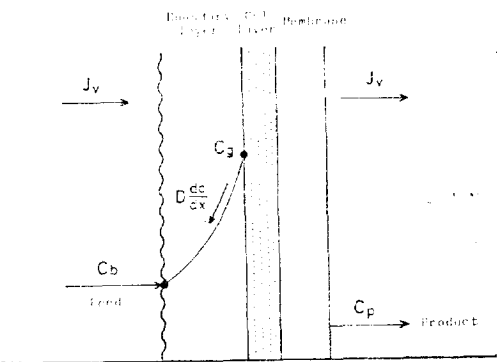


Figure. 3. Gel polarization model.

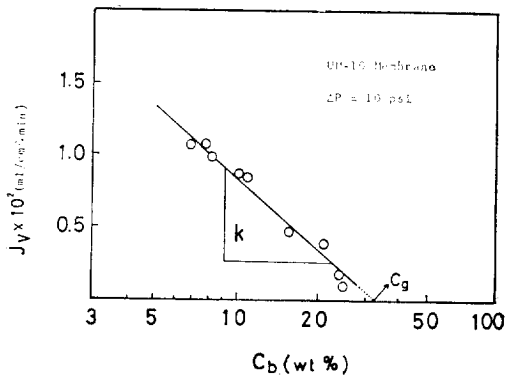


Figure 4. Effect of bulk concentration on steady-state ultrafiltration flux.

Fig. 1과 Fig. 3을對比하여 보면 $C_2 \rightarrow C_g$, $C_1 \rightarrow C_b$, $C_3 \rightarrow C_p$ 로 記號變換을 하면 同一하다. 따라서 式(23)을 變形하면,

$$J_v = k \ln \left(\frac{C_g - C_p}{C_b - C_p} \right) \approx k \ln \left(\frac{C_g}{C_b} \right) \quad \dots\dots\dots (29)$$

가 된다.

일반적으로 限外濾過法에서는 C_p 의 값이 작기 때문에 無視하면, 式(29)의 右形이 되어 이러한 관계로부터 J_v 는 $\ln C_b$ 와 直線관계가 되어 $C_b = C_g$ 일때 $J_v = 0$ 가 된다(Fig. 4참조) 따라서 기울기로부터 物質移動係數를 求할 수가 있다.

以上の 관계는 어느정도 실험에서 확인되었으나^{12,13}, 실제로 C_g 를 측정해 보면 一定값이 아니고 C_b 및 管内流速에 의해 變化한다는 報告가 있다¹⁴. 이 點에 대해서는 今後의 研究가 必要하다. 또한 排除率의 輸送方程式에 의한 解析도 아직 不明한 點이 많아 今後의 研究가 必要하다.

3. 膜定數의 決定法

以上과 같이 농도분극을 補正한 後, 前節에서 記述한 膜輸送現象의 解析에 근본을 두어 其의 係數를 求하는 方法에 대하여 說明하기로 한다.

3.1 純水의 透過係數

式(1)(15)의 L_p 값 또는 式(19)에 주어진 A 의 값은, 溶質을 함유하지 않은 純水를 사용하

여 $\Delta\pi=0$ 의 조건에서 실험을 하여 求한다. 즉 所定의 온도에서 열처리된 膜을 셀에 set한 후에 증류수 또는 이온교환수를 넣어 셀腔의 漏水가 없는가를 확인하여 서서히 系內의 壓力을 올려 最後에 실험하려고 하는 最高壓力의 20%를 증가한 (100氣壓이라면 120氣壓) 壓力에서 2시간 유지시켜 1시간 以上 常壓下에 放置한 후에 本 실험에 들어간다.

本 실험에서는, 우선 측정하려고 하는 壓力에서 純水의 透過係數를 側定한다. 이것을 A 라 하면,

$$J_w = A \Delta p \quad \dots\dots\dots (30)$$

다음에 純水 대신에 所定의 농도의 液으로 透過液의 濃度, 流束을 測定한다. 이러한 데이터의 취급은 次節에 說明한다) 이러한 실험에서 주의할 점은 항상 定常狀態(어느 一定시간에서 流速 및 透過液의 濃度가 같아 질때)를 유지한 후에 데이터를 取하여야 한다.

실험 종료후에는 바로 裝置內를 純水로 置換하여 둔다. 그렇지 않으면, 壓力을 제거하게 되면 滲透壓때문에 液이 膜을 逆方向으로 흐르게 되기 때문에 膜의 性質이 變化할 가능성이 있기 때문이다. 또한 반복하여 실험할 경우, 실험에 들어가기 前에 A 의 값을 측정하여 이러한 값이 변화하였다면, 어떤 理由로 膜이 變化하였음을 의미함으로 새로운 膜으로 갈아 끼운다. 그다지 變化하지 않았으면 그대로 실험을 계속하고 最後에는 다시 裝置內를 純水로 치환하여 둔다.

한편 A 의 값의 壓力依存性은, 壓力이 클수록 A 의 값은 減少하고, 其의 減少度는 A 의 값이 커질수록 커진다. 이것은 다음形式으로 나타낼 수 있다.

$$A = A_0 e^{-\alpha \Delta p} \quad \dots\dots\dots (31)$$

α 값은 A_0 값이 커질수록 크게 된다. 여기서 A_0 는 壓力으로 外插한 A 의 값이다.

3.2 溶質의 透過係數

이것은 式(16)의 B , 式(20)의 D_{Am}/kl 記號로 表示한 것에 相當한다. 溶質을 함유한 液을 使

用하여 逆滲透實驗을 하여 J_v 와 C_3 를 測定한다. 여기서 k 의 값을 이용하여 C_3 의 값을 求하여 眞排除率 R 를 計算한 후, 式(21)을 이용하여 용질의 투과계수 B 의 값을 求할 수가 있다.

이와같이 逆滲透실험에서 얻을 수 있는 A , C_3 및 J_v 의 값으로 부터 未知의 값 B (또는 D_{Am}/kl), C_2 , k 의 값을 求할 수가 있다.

3.3 反射係數(σ : reflection coefficient)

대개의 경우는 앞에서 說明한 B 의 값이 溶質의 透過係數로서 足하지만, 경우에 따라서는 反射係數(또는 反透係數) σ 를 求할 必要가 있다.

一般的으로 σ 의 값을 測定하기 위하여 逆滲透 실험以外的 실험을 行하는 것이 보통이나, 이러한 실험도 꽤 精度가 좋지 않으면 안되기 때문에 지금까지 發表된 데이터는 적다. 求하는 方法의 하나로 式(1)에서 $J_v=0$ 가 되는 조건으로서 다음式으로 부터 σ 를 求하는 方法이다.

$$\Delta p = \sigma \Delta \pi \dots\dots\dots (32)$$

여기에는 $J_v=0$ 가 되도록 미묘한 平衡이 必要하며, σ 의 값이 1에 가까운 곳에서 측정하는 것이 곤란하다.

다른 方法으로서 기계적 壓力 Δp 대신에 膜을 完全히 通하지 않는 溶質을 膜의 反對側에 넣

어 其의 滲透壓에 의해 平衡을 取하는 方法이 보고되어 있다¹⁵⁾. 이것에 의하면, 이러한 方法과 또 하나 $\Delta p=0$ 일 때, 즉 滲透流(osmosis)의 J_v 와 J_s 와의 比로 부터 求하는 方法과를 併用하여 σ 를 求하고 있다. 이러한 方法으로 式(7)에 의해 R 를 計算하면 逆滲透의 테이타와 잘 一致한다고 報告되었다. 그러나 前에서 說明한 바와 같이 濃度分極을 補正하지 않으면 式(7)에 있어서의 $J_v \rightarrow \infty$ 일때의 $R \rightarrow \sigma$ 가 되지 않는다.

한편, 式(7)(8)에서 $J_v \rightarrow \infty$ 일때 $R \rightarrow \sigma$ 가 되는 性質을 利用하여 σ 를 求하는 方法 또는 $1/J_v \rightarrow 0$ 에 外插하는 方法등이 行하여 지고 있지만, 前者는 曲線이 되어 外插이 곤란하고, 後者の 外插法도 直線이 되지 않아 誤差가 크다고 할 수 있다. 이러한 點에 비추어 볼 때 R 과 $1/\Delta p$ 를 플롯하여 $1/\Delta p \rightarrow 0$ 가 되도록 外插하는 方法이 誤差가 적다고 報告되어 있다¹⁶⁾(Fig.5 참조).

4. 長期連續데이터의 解析

逆滲透실험을 長時間 연속하여 行하면, 물의 투과속도가 감소하여 排除능력도 점점 저하된다. 이러한 原因은 여러가지 복잡한 因子가 겹쳐진 것이라 할 수 있지만, 대체적으로 다음과 같은 原因을 열거할 수 있다.

- ① 膜이 기계적인 壓力으로 壓密化된다.
 - ② 膜의 表面에 濃質의 침전이 일어난다.
 - ③ 膜이 加水分解 되어 버린다(초산셀룰로오스인 경우)
 - ④ 膜이 주로 미량의 有機物과 결합하여 變質한다.
 - ⑤ 膜에 微生物이 번식한다.
- 등을 들 수가 있다.

따라서 여기에 대한 대책으로서,

- (i) 가능한 低壓에서 운전한다.
- (ii) 물을 前處理하여 濁質등을 제거하기도 하고, 溶存成分을 제거하기도하고, 스케일 防止 등을 넣는다.
- (iii) pH를 조절한다. 초산셀룰로오스는 加水分解를 일으키기 때문에, 어느 安定한 pH범위로 유지시킬 必要가 있다. 一般的으로 pH3~8로 그 中 pH5~6 부근이 最適으로 알려져 있다.

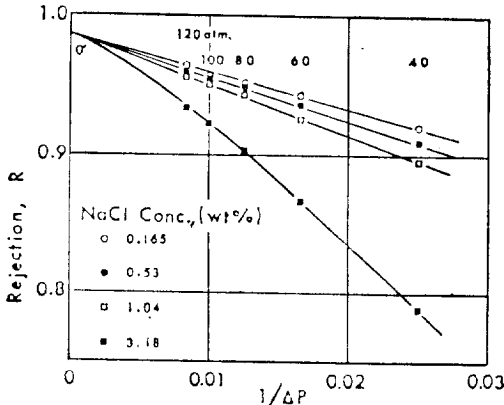


Figure. 5. σ 決定法

(iv) 鹽素등을 加하여 殺菌한다.

等의 方法이 있다.

一般的으로 高分子膜은 加壓함에 따라 늘려지는 性質이 있어, 逆滲透膜에 대해서도 실험에 사용한 後에 얇게 되는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 膜의 壓密化라 불리우는 現象으로 加壓시간과 더불어 서서히 進行하여, 比대칭막인 경우에는 表面緻密層의 두께 및 多孔質層에서의 粘流에 대한 저항이 증대되기 때문에 膜透過流速이 감소된다고 알려져 있다.

중래 膜性能의 變化를 나타내는 方法으로서 다음과 같은 式은 이용하는 것이 많다.

$$J/J_0 = (t/t_0)^{-m} \dots\dots\dots (33)$$

여기서 J 는 膜透過流速, t 는 加壓시간 添字 0는 初期值를 의미한다.

膜의 壓密化度는 劣化指數 m 으로 나타내어 通常 減少係數라 불리우는 것으로 이러한 값이 작을수록 劣化의 程度가 작은 것을 의미한다. 實用 module에서는 이러한 값은 거의 0.03以下이다.

그러나 最近 reverse osmosis module의 長期 運轉에 이타의 報告에 의하면, 3,000~4,000시간 以後式(33)의 關係가 成立되지 않는 例가 많이 보여지고 있다. 여기서 大矢¹⁷⁾는 式(33) 대신에 壓密化를 나타내는 실험식으로서 다음과 같은 式

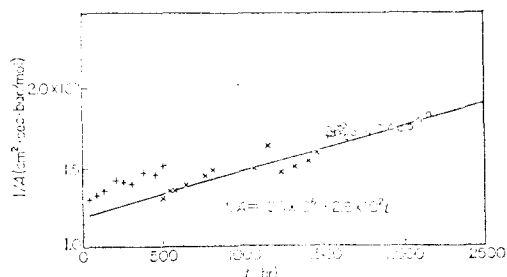


Figure. 6. 純水の 透過係數의 壓密化에 의한 經時 變化
+ 제 1 실험
x 제 2 "
o 제 3 "

을 提案하였다.

$$1/A = 1/A_0 + at + b \exp(-t/\tau) \dots\dots\dots (34)$$

여기서 A 는 純水の 透過係數, 添字 0는 初期值를 나타낸다. 壓密化度를 나타내는 係數는 a, b, τ 이다. 式(34)의 右邊第 3項은 加壓初期에 보이는 급격한 多孔質層의 壓密化를 나타내는 것으로 加壓시간이 길어지면, 그의 影響을 무시할 수가 있게 된다.

Fig.6은 3호산셀루로오스 複合膜spiral module로 海水를 사용하여 60 kg/cm^2 로 운전했을 때의 data에 式(34)를 適用시킨 例이다.

한편 U.F. (ultrafiltration, 限外濾過)膜의 壓密化에 대해서는 一般的으로 操作壓이 낮기 때문에 그다지 문제가 되지 않는다.

5. 應 用

逆滲透法 限外濾過法の 應用例에 대하여 간단히 정리하면 다음과 같다¹⁸⁾.

a) 産물의 脫鹽

海水의 淡水化를 目的으로 개발한 逆滲透法은 처음에는 實現되지 못하였고, 보다 鹽分이 적은 産물의 脫鹽에 우선 實用化하였다.

例를 들면, 1977年 9월에 미국의 캘리포니아州의 Orange Country에서 가동을 시작한 $19,000 \text{ t/day}$ 의 규모로 下水處理水를 一部 脫鹽하여 人工地下水를 만들기 위해 이용되고 있다. 또한 中東 여러나라에서 地下水의 脫鹽用으로 많은 Unit가 가동되고 있다.

b) 超純水の 제조

電子工業에 있어서 各種 electronics 關係의 部品 및 素子の 洗淨工程을 위해 必要한 超純水の 제조에 逆滲透法이 이용되고 있다.

한편 병원에서 사용되고 있는 滅菌水 또는 血液透析用의 透析液用水를 제조하기 위하여 逆滲透法이 이용되기도 하고, 注射用水와 같은 發熱物質을 함유하지 않는 물을 제조하기 위하여 逆滲透法이 이용되고 있다.

이러한 應用例는, 原水の 濁度 및 鹽分이 대단히 적기 때문에 逆滲透法을 應用하는데에 문제

점은 없고 가장 제조하기가 쉬운 應用例이다.

c) 海水의 淡水化

海水의 一般脫鹽은 1973年 Du pont社의 B-10 module에 의해 可能하게 되었다. 또한 U.O.P社도 PA-300이라는 耐熱性의 一般脫鹽이 可能한 複合膜의 spiral module를 發表하였다.

이와같이 海水의 淡水化의 應用 또한 증가하는 추세이며, 사우디아라비아의 젓다에서는 12,000t/dny의 플란트가 가동을 개시하는 등, 逆滲透法의 플란트가 今後 急増하리라 본다.

d) 排水處理

여러工場의 排水로 부터 물을 回收하여 濃縮水を 再利用 또는 後處理를 하여 外部로 흘러가지 않도록 計劃하는 등 最終的으로는 closed system을 목표로 하고 있다.

이러한 例로서, 니켈백키의 洗淨水의 농축과 물의 回收, 알루미늄 電着塗料의 回收, 전분廢液의 處理, 研究所 排水의 closed system化 등이 있다. 以外 펄프廢液에서도 시험적으로 이용되고 있으나, 特別히 야황산펄프化工工程으로부터 황산 lignin 中에서 xylose를 분리하는 方法이 시험되어 實用化단계에 들어가 있다.

e) 食品工業에의 應用

이것은 主로 濃縮 및 有價物의 分割, 回收등의 應用이 고려되고 있으며, 大豆煮汁의 농축, 大豆 whey, 치즈 whey등의 回收, 우유의 농축, 과즙의 농축, 효소의 분리·回收, 發酵生成物의 分離精製등을 들 수 있다. 目的에 따라서는 逆滲透法 限外濾過法 및 그의 使用이 應用되고 있다

以上 逆滲透法 및 限外濾過法에 관하여 기초적인 이론과 膜性能의 評價 및 應用例에 관하여 説明하였다.

今後は 선택적인 人工膜의 발달로 脫鹽以外로 여러 분야에서 발전이 되리라 믿고, 아직 해결되지 않은 문제점에 대해 더욱 연구를 정진할 必要가 있다.

끝으로 逆滲透의 研究를 하는데 있어서 本文이 조금이나마 도움이 되기를 바라는 바이다.

References

1. A. Katchalsky, P.F. Curren, "Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics," Harvard Univ. Press (1965)
2. K.S. Spiegler, O. Kedem, Desalination, **1**, 311 (1966)
3. O. Kedem, A. Katchalsky, *Biochim, Biophys, Acta*, **27**, 229 (1958)
4. O. Kedem, A. Katchalsky, *J. Gen. Physiol.* **45**, 143 (1961)
5. H.K. Lonsdale, U. Merten and R.L. Riley, *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 1341 (1965)
6. H.K. Lonsdale, "Desalination by Reverse Osmosis (U. Merten ed.)," Chap. 4, M.I. T. Press (1966)
7. H.K. Lonsdale, U. Merten and M. Tagami, *J. Appl. Polym. Sci.* **11**, 1807 (1967)
8. R.L. Riley, H.K. Lonsdale, C.R. Lyons and U. Merten, *ibid.*, **11**, 2143 (1967)
9. S. Kimura, S. Sourirajan, *A.I. Ch. E. J.*, **13**, 497 (1967)
10. 木村尚史, 日本海水學會誌, **27** (5), 295 (1974)
11. R.L. Goldsmith, *Ind, Eng. Chem, Fundam.*, **10**, 113 (1971)
12. N.F. Blatt et al, (J.E. Flinn, ed.), "Membrane Science and Technology," p63, Plenum press (1970)
13. 萩原文二, 橋本光一編, "膜による分離法" p105, 講談社(1974)
14. S. Nakao, T. Nomura and S. Kimura, *A.I. Ch. E. J.*, **25**, 615 (1979)
15. J. Jagur-Grodzinski, O. Kedem, Desalination, **1**, 327 (1966)
16. 木村尚史, 日本海水學會誌, **33**(5), 251(1980)
17. H. Ohya, Desalination, **26**, 163 (1978)
18. 大矢晴編, "膜利用技術ハンドブック" 幸書房 (1978)