

명세서

발명의 명칭: 다중 무삼투압차 유도 상태에서 역삼투압 및 정삼투압을 이용하여 저에너지로 수용액을 농축하는 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 용질 함유 수용액을 고농도로 농축하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 다중 무삼투압차 (싱글래티티) 상태에서 역삼투압 및 정삼투압을 유도하여 농축하고자 하는 용질함유 수용액을 저에너지의 유압-막공정법으로 물을 제거하여 고농도로 농축하는 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 해수담수화 공정에서 제일 많이 활용되고 있는 역삼투압법(reverse osmosis, RO), 최근 드로우 챔버에 고삼투압 용액을 사용하여 해수 혹은 하수로부터 물을 회수하여 삼투압유발물질과 물을 분리하여 사용하고 드로우 용액은 다시 재생 사용하는 정삼투압법 (forward osmosis, FO) 및 무삼투압차 상태에서 유압-막공정법으로 용질함유 수용액을 고농도로 농축하는 방법의 장단점을 서로 비교하면 아래 표 1과 같다.
- [4] RO는 용매회수율이 50%에 그치고 있고, 무엇보다도 100% 용매와 용질을 회수하려면 3%-NaCl 포화용액(26.47%)의 343.70 bar에서 운전해야 하는 어려움이 있다. FO는 상압에서 운전하는 장점은 있으나 드로우 용액을 재생해야하고, 또 피드의 용질이 드로우 용액 쪽으로 넘어오면 용질을 회수하는 것이 쉽지 않다 (Jung et al. Process Biochemistry (2015) 50(4) 669-677). 반면에 무삼투압차 상태에서 유압-막공정법으로 용질함유 수용액을 고농도로 농축하는 방법($\Delta\pi=0$ RO 공법)은 피드 챔버와 드로우 챔버 사이에서 공정이 진행됨에 따라 발생하는 삼투압차를 극복해야 하는 어려움이 있다.
- [5]

[6] [표1]

용질함유 수용액을 고농도로 농축하는 방법의 장단점

비교항목	RO	FO	$\Delta\pi=0$ RO 공법
삼투압	feed: high draw: zero	feed: low draw: high	feed: medium draw: medium
$(\pi_f - \pi_d) = \Delta\pi$	$\Delta\pi > 0$	$\Delta\pi < 0$	$\Delta\pi = 0$
구동력 (driving force)	ΔP	$\Delta\pi$	ΔP
유도용질	없음	유도 용매	동일 용질 사용
활용목적	순수 생산	순수생산	용질 및 순수생산
회수율	50%내외	<100%	용질,용매 100% 회수
장점	1 단계공정	$\Delta P=0$, (상압)	$\Delta\pi=0$ 용질,용매:100%회수
단점	고압공정, 물 회수율 낮음 (50%)	2단계공정 유도용액 재생 및 순수에 유용액 침투	2단계공정 농축에는 $\Delta\pi=0$ 물 회수에는 저압의 RO공정 활용
기타	RO 막사용	FO 막사용	농축:RO,NF막,물회수: RO막사용

[7]

주용도	해수담수화(하수)	해수담수화(하수)	각종 수용액농축, 해수담수화
-----	-----------	-----------	--------------------

[8]

- [9] 현재 막 공법은 역삼투압법 외에 정삼투압법으로 전력을 생산하는 데 연구되고 있어 성공적으로 개발되면 물 문제와 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있다. 상기 표 1의 제한이유가 기술적/경제적으로 해결되면 화학 산업/생물산업 및 환경 산업에 큰 영향을 미칠 것이다.
- [10] 역삼투압 및 정삼투압 방식은 막을 이용하여 에너지를 절약하는 이점은 있으나 농축이 진행될수록 피드 챔버속의 삼투압은 증가되어 더 이상 피드용액을 농축하거나, 피드용액의 활용도를 높이는 것이 불가능해진다 (Loeb, S, Loeb-Sourirajan ACS Symposium Series, 153, 1, 1~9, 1981; Loeb, S., J. Membr. Sci, 1, 49, 1976).
- [11] 인류가 필요로 하는 물질은 고체, 액체, 기체의 형태로 해양, 육지, 대기 중에 존재하며 독립된 분자나 화합물로 존재한다. 목적하는 물질은 축매, 화학반응, 생물 반응 등을 통하여 수득 할 수 있다.
- [12] 본 발명자는 상기 물질들을 얻기 위해, 정삼투압 및/또는 역삼투압막으로 구성된 피드챔버 및 π -이콜라이자 (osmotic equalizer, OE) 챔버를 포함하는 무삼투압 농축장치를 이용한 용질 함유 수용액의 농축방법을 개발한 바 있다 (US 9,950,297). 그러나 상기 기술에서는 농축액의 일부를 사용하여 유도용액으로 사용하고 있는데, 적은 양의 OE 용액을 사용할 경우에는 피드 챔버와 OE 챔버 사이에서 형성되는 높은 삼투압차를 극복하여야 하는 어려움이 있었으며, 이를 해결하기 위해 상기 특허에서는 OE 챔버에서 OE 용액의 체류 시간을 줄이는 방법을 이용하였지만 OE 챔버에 문제점이 있음을 발견하여 새로운 공법의 개발이 필요한 실정이다.
- [13] 본 발명자는 또한, 상기 문제점을 해결하기 위하여, Two-chamber approximation을 통하여 물질수지를 구성하고 어떻게 물과 소금이 무삼투압차에서 분리되고 이를 수행하는 데 삼투압으로 인한 에너지가 필요함을 계산하였다 (대한민국 특허 제10-1865342). 특히 낮은 유압(예: 50기압)에서도 무삼투압차 기술을 적용하면 3%에서 1.5%로 농도를 낮추어 1.5%에서 역삼투압으로 물을 회수할 수 있음을 보였다. 그러나 상기 방법은 정성적으로는 가능함을 보이는 데 불과했고, 정량적인 에너지 소모량과 더욱더 정확한 값을 구하고 더 나아가서는 에너지 소모량이 극심하다는 단점이 있었다.
- [14]
- [15] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 역삼투압막, 나노막 또는 정삼투압막으로 구획되어 있는 피드 챔버 및 삼투압 조정조를 포함하는 농축장치의 피드 챔버와 OE 챔버에 농축하고자 하는 용질 함유 수용액을 투입하여 $\Delta\pi$ 를 제거/최소화하여 무삼투압차 상태($\Delta\pi=0$) 혹은 저삼투압차에서 유압(ΔP)만으로 피드 용액을 농축하고, 이 중 총 피드 용액 1 부피의 농축액을 OE 챔버에 주입시켜 용액이 막을 통과하여 OE 챔버로 바로 통과하는 양이 $1/n$ 일 때, 보충 피드 양을 $(1-1/n)$ 으로 속도를 기반으로 조절할 경우, 다중 무삼투압차 챔버에 들어가는 양은 항상 1이 되며, 이러한 상태에서

막의 선택도에 따라 기존의 상용공정의 50% 회수율에 1kWh/m³보다 낮은 에너지로 50% 및 75%의 용매를 회수할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

[16]

[17] **발명의 요약**

[18] 본 발명의 목적은 휘발성 유기산 및 이와 비슷한 특성을 갖는 다양한 종류의 저분자물질을 함유하는 용질 함유 수용액의 농축을 최대화하면서, 에너지 및 운영비용을 최소화할 수 있는 수용액의 농축 방법을 제공하는 데 있다.

[19] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다중 무삼투압차 챔버; 및 외부 저장조(External Reservoir, ER)를 포함하는 무삼투압차 농축기를 이용하여 $\Delta\pi$ 저감 조건에서 피드 아웃풋 스플릿-카운터 커런트(Feed output split counter-current, FOS-CC) 방식으로 용질 함유 용액을 농축하는 방법에 있어서,

[20] 상기 다중 무삼투압차 챔버는 피드 챔버; 삼투압 조정조(OE chamber, Osmotic Pressure Equalizer); 및 상기 피드 챔버와 삼투압 조정조 사이에 설치된 삼투압막을 포함하고,

[21] 상기 삼투압 조정조의 속도(OE-vel)와 피드 챔버의 속도(F-vel) 비율은 하기 수식 1을 만족하며;

[22] 수식 1: $OE\text{-}vel/F\text{-}vel=1/n$

[23] 다중 무삼투압차 챔버에서 농축액의 일부(Q1)를 배출하되, 나머지 일부(Q2)를 다중 무삼투압차 챔버의 삼투압 조정조로 피드와 반대 방향(counter-current)으로 리사이클 시키되, 이때의 리사이클 속도(OE-Vel)는 배출속도(F-Vel)보다 빠르게 수행하는 것을 특징으로 하는 $\Delta\pi$ 저감 조건에서 용질 함유 용액을 농축하는 방법;

[24] 여기서 n은 2 내지 40의 실수이고,

[25] Q1과 Q2의 합은 다중 무삼투압차 챔버에서 농축된 농축액의 전체 무게와 같으며,

[26] F-vel은 Q1의 배출속도이고,

[27] OE-vel는 Q2의 리사이클 속도인 것을 특징으로 하는 용질 함유 용액을 농축하는 방법을 제공한다.

[28] 본 발명은 또한, 상기 방법을 이용하여 용질 함유 용액에서 용매와 용질을 분리하는 방법을 제공한다.

[29] 본 발명은 또한, 다중 무삼투압차 모듈을 제공한다.

[30]

도면의 간단한 설명

[31] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 저에너지 M(multiple)- $\Delta\pi=0$ RO 시스템의 개념도 및 물질수지를 표시한 것으로, System input (1000 kg용액), M- $\Delta\pi=0$ RO module, System Output (물회수-RO, 농축수 배출)으로 구성되어 있고, 시스템

물질 수지를 보면 3% 용액 1000kg [(970kg-W(물), 30kg(S-소금))이 RO에서 물이 866kg이 회수되고 포화용액으로 소금 30kg과 물 83.34kg이 배출되어 물질 수지가 성립하며, $M-\Delta\pi=0$ RO의 역할은 Feed output에서 1/n이 OE-input으로 재순환되고, 이 공정의 특징은 OE 챔버의 크기가 Feed chamber보다 작은 크기를 가지고 있어, OE 챔버에서 용액의 속도를 증가시키는 요인이 되는 것이다.

- [32] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 M(multiple)- $\Delta\pi=0$ RO 시스템의 개념도 및 물질수지를 표시한 또 다른 개념도이다.
- [33] 도 3은 본 발명의 일상용 역삼투압막을 이용한 무삼투압 차 실험에서 삼투막 통과 유량과 막의 선택도에 대한 실험장치에 대한 개념도(A) 및 실제 실험장치 사진(B)으로, 완전 무삼투압차에서 시작하여 고압챔버에서 저압 챔버로 약 10~15% 용액이 막을 통해서 움직이는 과정을 0.01g 정확도의 디지털 저울로 측정하였다.
- [34] 도 4는 도 3의 장치를 이용하여 상용 역삼투압막 및 나노 여과막을 이용하여 NaCl 3%에서 26.47%까지 수력학적 압력 ΔP 에 따른 여과 플럭스를 측정한 결과로서, (A)는 RE2521-SHN 막, (B)는 NE2540-90막 및 (C)는 NE2540-70막을 의미한다.
- [35] 도 5는 도 3의 실험장치를 이용한 (3%, 6%, 12%, 18%, 26.47%에서 막의 선택도를 측정한 결과로서, 선택도 측정 시에는 무게와 용액의 농도를 같이 측정하여 선택도를 산정하였다.
- [36] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 막 선택도에 대한 NaCl 용액을 농축한 결과이다.
- [37] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 다중 무삼투압차-RO 시스템에서 OE 챔버의 유속에 따른 막 투과수 변화를 계산한 결과이다.
- [38] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 해수 담수화 장치의 개념도이다.
- [39] 도 9는 본 발명의 방법을 실시하기 위한 다중 무삼투압차 모듈의 모형도이다.
- [40] 도 10의 (A)는 본 발명의 일 실시예에 따른 다중 무삼투압차 모듈의 모형도로서, 두 개의 입구 (feed-고압 and OE-저압)와 두 개의 출구 (feed-고압 and OE-저압)를 가진 $S-\Delta\pi=0$ RO and $M-\Delta\pi=0$ RO 모듈. 고압에 잘 견디고 무삼투압차 RO의 역할을 잘 수행하며 그러나 역할은 RO 모듈과는 확연히 다르다. 이 모듈은 FOS-CC (feed output split counter current)에 연결되어 압력을 조절한 후 (예; 3%=>1.59%)로 바꾼 후 1.59%는 RO module의 입구에 연결되어 물을 생산하고 농축수는 외부로 배출되거나 Feed로 재순환 된다. (B)는 다중 무삼투압차 모듈중 하나인 Spiral wound 형태(2개의 입구와 출구)를 가진 봉투형 평막을 이용한 FOS-CC 시스템의 모식도이다.
- [41] 도 11의 (A)는 본 발명의 일 실시예에 따른 모듈 스케일 업에 사용한 장치의 사진이며, (B)는 평막 크기 별 flux를 측정한 결과이다.
- [42]
- [43] 발명의 상세한 설명 및 바람직한 구현예

- [44] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [45] 본 발명에서는 기존 발명(US 9,950, 297, KR 10-1865342)에서는 해결하지 못한 물질수지 문제와 고에너지 소모 문제가 다중 무삼투압차 장치와 최종 농축액의 재활용을 통한 정삼투압 방법을 이용할 경우, 해결될 수 있는지 확인하고자 하였다.
- [46] 본 발명에서는 역삼투압 분리기를 이용하여 다양한 종류의 농축하고자 하는 용질 함유 수용액 중 물은 외부로 배출시키고, 농축된 수용액을 역삼투압막 또는 정삼투압막으로 구획되어 있는 피드 챔버; 및 삼투압 조정조(OE chamber, Osmotic Pressure Equalizer)를 포함하는 다중 무삼투압차 농축장치의 피드 챔버와 삼투압 조정조에 투입시킨 다음, 피드 챔버와 OE 챔버간의 삼투압차가 0($\Delta\pi = 0$)에 가깝게 되어 적은 압력만으로도 피드 용액을 농축하고, 피드 용액의 일부를 재순환 시켜 이를 반복할 경우, 농축, 용액/용질 회수에서 소모되는 에너지 값이 획기적으로 감소하는 것을 확인하고자 하였다.
- [47] 즉, 본 발명의 일 실시예에서는 역삼투압막 또는 정삼투압막으로 구획되어 있는 피드 챔버; 및 삼투압 조정조를 포함하는 다중 무삼투압차 농축기의 피드 챔버와 삼투압 조정조에 농축하고자 하는 수용액을 주입하여 저압으로 농축한 다음, 농축액의 일부(1/n)를 다중 무삼투압차 농축기의 삼투압 조정조에 역방향(counter-current)으로 주입하여, 재순환 시키며, 조정조에서 역방향으로 분출되는 용액은 저장조(reservoir, ER chamber)에 저장한 다음, 역삼투압 장치를 이용하여 물을 생산하고 남은 용액은 다시 feed 용액으로 재순환 시킬 경우, 획기적으로 낮은 에너지를 이용하여 용질 함유 수용액을 농축할 수 있다는 것을 확인하였다.
- [48] 즉, 본 발명은 일관점에서, 다중 무삼투압차 챔버; 및 외부 저장조(External Reservoir, ER)를 포함하는 무삼투압차 농축기를 이용하여 $\Delta\pi$ 저감 조건에서 피드 아웃풋 스플릿-카운터 커런트(Feed output split counter-current, FOS-CC) 방식으로 용질 함유 용액을 농축하는 방법에 있어서,
- [49] 상기 다중 무삼투압차 챔버는 피드 챔버; 삼투압 조정조(OE chamber, Osmotic Pressure Equalizer); 및 상기 피드 챔버와 삼투압 조정조 사이에 설치된 삼투압막을 포함하고,
- [50] 상기 삼투압 조정조의 속도(OE-vel)와 피드 챔버의 속도(F-vel) 비율은 하기 수식 1을 만족하며;
- [51] 수식 1: $OE\text{-}vel/F\text{-}vel=1/n$
- [52] 다중 무삼투압차 챔버에서 농축액의 일부(Q1)를 배출하되, 나머지 일부(Q2)를 다중 무삼투압차 챔버의 삼투압 조정조로 피드와 반대 방향(counter-current)으로 리사이클 시키되, 이때의 리사이클 속도(OE-vel)는 배출속도(F-vel)보다 빠르게

수행하는 것을 특징으로 하는 $\Delta\pi$ 저감 조건에서 용질 함유 용액을 농축하는 방법;

- [53] 여기서 n은 2 내지 40의 실수이고,
- [54] Q1과 Q2의 합은 다중 무삼투압차 챔버에서 농축된 농축액의 전체 무게와 같으며,
- [55] F-vel은 Q1의 배출속도이고,
- [56] OE-vel은 Q2의 리사이클 속도인 것을 특징으로 하는 용질 함유 용액을 농축하는 방법에 관한 것이다.
- [57]
- [58] 본 발명에 있어서, 상기 F-vel은 하기의 수식으로 계산하는 것을 특징으로 할 수 있다:
- [59] 수식 5: $Q1/(W \cdot F-h)$
- [60] 본 발명에 있어서, 상기 OE-vel은 하기의 수식으로 계산하는 것을 특징으로 할 수 있다:
- [61] 수식 6: $OE-vel=Q2/(W \cdot OE-h)$
- [62] 여기서, W는 유체 흐름 방향의 길이를 의미하고, F-h는 피드 챔버의 높이, OE-h는 삼투압 조정조의 높이를 의미한다.
- [63] 막면적 A가 유체 흐름 방향의 피드 챔버와 OE 챔버를 공통으로 하는 면적이라면 단면적(cross-section) $W \cdot F-h$, $W \cdot OE-h$ 는 유체 흐름과 직각 방향의 면적을 의미한다.
- [64]
- [65] 본 발명에서 용어 “다중 무삼투압차 챔버”는 하나의 챔버에서 삼투압이 변화하지만, 각 지점에서의 피드 챔버와 OE 챔버 사이의 삼투압차이가 무삼투압이라는 것을 의미한다.
- [66] 본 발명에서 용어 “피드 아웃풋 스플릿-카운터 커런트” 또는 “feed output split-counter current” 또는 “FOS-CC” 또는 “FOS-CC 공정”은 피드 용액과 OE 챔버에 주입되는 용액이 흐르는 방향이 서로 반대인 것을 의미하고, 피드 용액의 아웃풋의 일부를 나누어 재사용하는 공정을 의미한다.
- [67] 본 발명에 있어서, 상기 저장조(External Reservoir, ER)는 다중 무삼투압차 챔버 외부나 내부에 설치될 수 있으나, 바람직하게는 외부에 설치되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [68] 본 발명에 있어서 상기 농축액을 회수하거나, 용질을 회수하는 기능을 하는 역삼투압 챔버를 추가로 구비하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [69] 본 발명에 있어서, 상기 리사이클 속도(OE-vel)는 배출속도(F-vel)보다 1 내지 30배인 것을 특징으로 할 수 있다. 이때, 저장조를 거친 OE 아웃풋이 피드 챔버로 재순환하지 않고 바로 외부로 배출되는 경우는 OE-Vel의 속도에는 제한이 없다.
- [70]
- [71] 이하, 도면 1을 바탕으로 본 발명의 방법을 상세히 설명한다.

- [72] 피드챔버와 삼투압 조정조(OE 챔버)로 구성된 M 무삼투압차 챔버와 줄어드는 삼투압 조정조 부피만큼의 용액을 저장할 수 있는 저장할 수 있는 저장조(external reservoir, ER chamber)를 M-무삼투압차 챔버 외부 혹은 내부에 설치한다 (도면 1).
- [73] OE 챔버의 부피, V_{oe} , 피드챔버 부피 (V_f)의 비를 하기 수식 1로 결정한다:
- [74] 수식 1: $OE\text{-}vel/F\text{-}vel=1/n$
- [75] Feed Out Split Counter Current (FOS CC) 공정에서 Split Ratio 비율을 $[1/n]$ 로 하여 동시에 OE 챔버 부피를 줄이면 $M\Delta\pi=0$ 무삼투압상태 (Singularity ZERO) 조건이 성립된다.
- [76] 본 발명에 있어서, 상기 피드 챔버의 부피(VF)와 삼투압 조정조의 부피(VOE)의 비율은 하기 수식 2를 만족하며, 각각의 부피는 하기 수식 3 및 4로 계산하는 것을 특징으로 한다:
- [77] 수식 2: $VOE/VF=1/n$
- [78] 수식 3: $VOE=A*OE\text{-}h$;
- [79] 수식 4: $VF=A*F\text{-}h$;
- [80] 여기서 A는 피드 챔버와 삼투압 조정조가 공유하는 삼투압 막의 면적이고, OE-h는 피드 챔버의 높이를 나타내며, F-h는 삼투압 조정조의 높이를 나타낸다.
- [81]
- [82] Feed Input은 1 분량의 외부 input과 $1/n$ 분량의 recycle stream 합쳐져서
- [83] (1) 합계 1 농도로 feed chamber의 input으로 들어간다.
- [84] (2) 초기에는 낮은 농도이지만 OE chamber로 물과 염을 잃으면서 포화상태가 되어 $(1-1/n)$ 농도로 feed output이 된다.
- [85] (3) Feed output은 여기서 $1/n$ 의 recycle stream과 $(1-1/n)$ 분량의 discharge stream으로 나누어진다.
- [86]
- [87] 한편 OE chamber에서는
- [88] (4) 포화상태의 $1/n$ 을 받아 feed stream의 역방향으로 흐르면서 피드챔버에서 물과 염을 받아 희석이 되어 OE 챔버 output은 외부 조정조를 거쳐
- [89] (5) RO 챔버에서 물이 제거되어 다시 $1/n*input$ 과 같은 농도가 되어
- [90] (6) 합계 1 input 농도가 되어 feed stream으로 합류하거나 분리할 수 있다.
- [91] (7) 참고로 삼투압 조정조로 들어온 물은 Feed chamber로부터 막의 용질 선택도에 따라 물만을 투과시키거나 (선택도가 1.0인 경우) 선택도가 낮을 경우는 용질이 막을 통과하여 RO 챔버로 희석된 상태로 유입된다.
- [92]
- [93] M-무삼투압차 조건을 만족하는 조건에서 $(1/n)$ 은
- [94] (1) 기하학적으로 삼투압 조정조(OE)/피드 챔버의 부피비가 $1/n$ 보다 커질 때는 정삼투압 상태 (Forward Osmosis)가 되며
- [95] (2) 또는 유입되는 recycle stream의 flux(농도*유량)가 feed stream의 flux 보다 클

때도 정 삼투압 상태가 된다.

[96] (1)과 (2)의 반대의 경우는 RO 상태가 된다.

[97]

[98] 본 발명에 있어서, 상기 부피비는 농축되는 용액의 밀도에 따라 조정되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[99] 본 발명에 있어서, 상기 다중 무삼투압차 챔버에서 농축된 농축액의 농도가 낮을수록 소모되는 에너지가 감소하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[100] 즉, Feed stream 외의 input이나 물과 포화농도의 외의 discharge OE stream은 고려하지 않으나 농축도를 포화농도로 하지 않고 저회수율 (30%, 50%, 75%)로 할 때는 에너지 사용량이 달라질 수 있다.

[101]

[102] 본 발명에 있어서, 상기 피드챔버와 반대방향(counter-current)으로 리사이클되어 무삼투압차 챔버를 거친 용액은 피드챔버 보다 삼투압이 높아 정삼투압으로 피드챔버의 물을 회수하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[103] 본 발명에 있어서, 상기 무삼투압차 농축챔버는,

[104] (i) 무삼투압차 챔버의 피드 챔버로 용질 함유 수용액을 이송시키고, 상기 피드 챔버로 이송된 수용액과 동일한 삼투압을 가지는 용액을 삼투압 조정조로 투입하여, 피드 챔버와 삼투압 조정조간의 무삼투압 상태를 형성하는 단계; 및

[105] (ii) 무삼투압 상태에서 피드 챔버에, 역삼투압막은 10~100기압의 압력을 가하여 수용액의 물을 삼투압 조정조로 이송시킴으로써 수용액을 농축시키는 단계;

[106] 를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[107] 본 발명에 있어서, 상기 무삼투압차 농축기의 삼투압 조정조의 아웃풋을 피드 스트림으로 하여 제2 무삼투압차 농축기를 통과시켜 농축 효율을 향상시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[108] 본 발명에 있어서, 상기 삼투압막은 역삼투압막, 정삼투압막 또는 나노필터막(nano-filtration membrane)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[109] 본 발명에 있어서 상기 삼투압막은 선택도가 1 보다 낮은 저 선택도의 상용화막을 사용하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[110] 본 발명에 있어서, 상기 농축된 용질 함유 수용액을 열에너지, 전기에너지 또는 압력을 이용하여, 고형화된 용질을 회수하는 공정을 추가로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[111] 본 발명에서, 상기 수용액의 pH는 3-11, 온도는 물이 액체 상태를 유지하는 온도인 것을 특징으로 할 수 있다.

[112] 본 발명에서, 상기 농축은 회분식 또는 연속식 방법으로 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[113]

[114] 본 발명은 또한, 상기 방법을 이용하여 용질 함유 수

- [115] 용액에서 용매와 용질을 분리하는 방법에 관한 것이다.
- [116] 본 발명에 있어서, 상기 용질은 염 또는 액체이고, 상기 용매는 물인 것을 특징으로 할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 즉, 용매가 비친수성인 유기용매인 경우에도 본 발명의 방법을 이용하여 용매와 용질을 분리할 수 있다는 것은 통상의 기술자에게 자명할 것이다.
- [117] 본 발명에서, 상기 용질 및 용매를 각각 독립적으로 회수하는 방법은 다단 증발법, 증류, 투과증발 (pervaporation), 열분해법, 황산법 및 암모니아, 나트륨, 칼슘염 침전법으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [118]
- [119] 본 발명은 다른 관점에서 다중 무삼투압차 모듈에 관한 것이다.
- [120] 본 발명에서 다중 무삼투압차 모듈은 하기 같은 특성을 가지는 것이 바람직하다:
- [121] (1) Feed 와 OE 용액이 막을 사이에 두고 counter-current로 흘러야 한다.
- [122] (2) OE 챔버와 부피/Feed 챔버의 부피가 1 보다 작아야 한다.
- [123] (3) Feed-input, Feed-output, OE-input, OE-output, 즉 2 inputs, 2 outputs system이어야 한다.
- [124] (4) 고압에 견딜 수 있는 구경이 작은 hollow fiber나 세라믹 막에 RO막을 입힌 경우도 가능하다.
- [125] (5) 봉투형 평막으로 spiral wound module 가능하고 평판형 stack도 가능하다.
- [126]
- [127] 실시예
- [128] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 자에게 자명할 것이다.
- [129]
- [130] 실시 예 1. Singularity RO의 계산
- [131]
- [132] 도 1에 기재된 바와 같이, 물질 수지에서 Feed input은 항상 1(톤)으로 유지하며 구성은 외부에서 추가되는 $(1-1/n)$ 과 재순환되어 돌아오는 $1/n$ 의 합으로 구성된다.
- [133] 총 물질 수지는 $\text{input } 1.0 = \text{feed output } (1-1/n) + \text{recycle } 1/n$ 으로 구성된다.
- [134] $(1-1/n)$ part를 피드-아웃풋*으로 내보내므로 물질 수지를 만족시킨다. 나머지는 $1/n$ 은 계속 재순환 되는 양이다.
- [135] 한편 재순환 속도는 $\text{OE-vel}/\text{F-vel}=(1/n)$, 만약 $n=2$ 이면 OE-vel는 F-vel의 2배이므로 OE 체류시간(θ)이 Feed chamber의 $1/2(\theta)$ 이 된다.
- [136] 이것은 체류 시간이 3%의 용액의 24% (30S, 95W)일 때 소금물이 포화되는 데 11.67kg을 30S, 83.33W이 된다. 농축된 소금물의 50%를 배출하고, 41.67kg 물을

재순환시키면 (15S, 41.67W) 26.47% 가 된다. Feed와 Feed output split이 되어 OE가 되는 순간 삼투압차는 $\Delta\pi=0$ (양은 다르지만, 농도는 같음)가 된다.

- [137] OE 챔버의 NaCl 농도는 $15/(15+41.67W+11.67W)=21.94\%$ 가 된다. 24%의 삼투압은 296.397bar 이고 22%는 260bar이다. $\Delta\pi=36.397$ bar이다. 그런데 OE 체류시간을 1/2로 하여 11.67 대신 $11.67*0.5=5.83$ 를 위 식에 대입하면 $15/(15+41.67+5.83)=24.0\%$ 가 된다. $\Delta\pi=0$ 이다.
- [138] 즉, 체류시간을 감소시켜 무삼투압 상태를 유지시키는 것이다.
- [139] 도 2에는 Feed 24% 농도에서 $30/(30+95W)=24\%$ 가 OE 챔버에서 $15/(15+47.5W)=24\%$ 로 Singularity RO를 이루고 있음을 보여주고 있다.
- [140] 이는 계속되어 12%, 6%, 3%도 feed 와 OE 챔버간의 무삼투압차를 만들고 $M-\Delta\pi=0$ 를 만들고 있는 것이다. VoE 챔버는 Feed 챔버(VF)의 1/2이다.
- [141] 도 2는 또 OE 챔버의 크기에 따라 RO region, FO region, $M-\Delta\pi=0$ RO를 보여주고 있다. 에너지가 꼭 같이 든다는 것은 RO region에 해당되는 이야기이고 Feed 3%에서 26.47%로 가게 되면 feed 용액 자체가 많은 에너지를 가지고 있어, RO는 농축액을 버리지만 $M-\Delta\pi=0$ RO에서는 이 에너지를 가역적으로 사용한다고 생각하면 된다. Singularity RO region은 ZERO 이론에너지이지만 농도가 낮아진 OE-output에서는 에너지가 소모된다.

[142]

[143] [표2]

	salt	water									RT	Total RT
Feed	30	970	3.00%	6.00%	12.00%	24.00%	26.47%	3.00%			1	
S- $\Delta\pi=0$ RO	15	928.33	1.59%	3.38%	7.76%	21.95%	26.47%	1.59%	1.716	1.937	1	1
M- $\Delta\pi=0$ RO	15	485	3.00%	6.00%	12.00%	24.00%	26.47%	1.50%	0.000	n=2	0.5	1
ibid	10	323.33	3.00%	6.00%	12.00%	24.00%	26.47%	1.00%	0.000	n=3	0.333	1
ibid	7.5	242.5	3.00%	6.00%	12.00%	24.00%	26.47%	0.75%	0.000	n=4	0.250	1
ibid	3	97	3.00%	6.00%	12.00%	24.00%	26.47%	0.30%	0.000	n=10	0.100	1
ibid	1	9.7	3.00%	6.00%	12.00%	24.00%	26.47%	3.00%	0.000	n=1/30	0.033	1

[144]

- [145] 본 발명에서 제일 중요한 부분은 어떻게 Singularity RO가 만들어 지는지를 이해하는 일이다. Singularity RO는 Feed 용액과 OE 용액의 모든 농도에 상관없이 적용가능하며, 이 기술의 응용은 $\sigma=1$ 인 RO에는 적용되지 않지만, $\sigma<1$ RO, $\sigma=1$, $\sigma<1$ 인 Single (S)- $\Delta\pi=0$ RO, $M-\Delta\pi=0$ 에 적용된다. Feed 용액에 3% 1톤 무게의 용액이 들어오면 이는 970kgW, 30kgS 가 들어옴을 의미한다. 이때 농도 $3\%(w/w)=30S/(30S+970W)$ 를 의미하는 데, 재미있는 것은 3%가 여러 방법으로 3%를 만들 수 있다는 점이다.

- [146] 예를 들어 $30S/(30S+970)$ 의 분자와 분모에 각각 0.1을 곱하면 $3S/(3S+97W)$, 0.5를 곱하면 $15S/(15S+97*5W)=3\%$ 다. Feed 용액은 30S와 970W로 3%이지만 OE 용액은 OE용액의 염 농도에 따라 여러 가지 3%가 있을 수 있다는 점이다. 이것이 $M-\Delta\pi=0$ RO의 원리이다.

- [147] 몇 가지 전제 조건이 필요하다. Feed와 OE에 연속적으로 염이 공급이 되는 것이 중요하다. 염의 공급이 변할 수도 있지만 변하게 되면 모듈의 구조가 따라서 변하면 $M-\Delta\pi=0$ 이 되지만 그렇지 않으면 성립이 안 될 수도 있다. 두 번째 조건은 feed 용액과 OE 용액은 같은 막 면적을 공유하므로 OE 용액의 작은 부피의 챔버에서는 속도를 빠르게 하며 물이 500L가 막을 투과해서 3%가 6%가 되면 OE용액은 체류시간을 짧게 하여 이 물량을 다 소화시켜야 한다.
- [148] 일반적인 논리는 염의 농도가 낮은 OE챔버의 회석속도를 줄이기 위해서는 Feed 챔버로부터 삼투막으로 투과되는 양을 OE챔버의 덜 회석되도록 하기 위해서는 OE챔버의 체류시간을 줄여야 한다.
- [149] OE 챔버의 채널 높이 $H_{oe}=[C_{oe}/C_{feed}]*H_{feed}$. $C_{oe}=15g/L$, $C_{feed}=30g/L$ 이면 $H_{oe}=H_{feed}*15/30=1/2 H_{feed}$, 체류시간 1/2, C_{oe} 가 5g/L, 7.5g/L, 10g/L,이면 $H_{oe}=1/6, 1/4, 1/3$ 이 되면 체류 시간은 마찬가지로 1/6, 1/4, 1/3이 된다. C_{feed} 을 처리하기 위해서는 C_{oe} 는 6 times, 4 times, 3 times 만큼의 V_{feed} 부피가 지나가야 한다. 그래야 물을 많이 회수하고 에너지를 많이 절약하기 위해서는 당연히 OE 챔버로 들어가는 salt의 양을 줄여야 한다. 현실적으로 $n=30$ 까지는 속도 증가로 늘어나는 kinetic energy가 문제가 안되지만 현실적으로는 1/3, 1/4을 series로 연결하면 OE output의 1/10 정도까지 줄일 수 있을 것이다.
- [150] 도 1 에서 OE input에서 singularity 지점을 빠른 속도로 통과해서 OE-ER(external reservoir) 쌓이면 원래 농도로 되돌아간다. 그래서 OE-ER의 농도가 3.00%, 2.5%, 2.0%, 1.5%가 된다.
- [151] 이를 에너지로 환산하면 3%로 0.659kWh/m³-용액 이를 순수한 물로 환산하면 0.680kWh/m³-W가 된다.
- [152]
- [153] 실시예 2: $\sigma < 1$ 인 경우의 에너지 소모 계산
- [154] 2-1. Reverse Osmosis
- [155]

[156] [표3]

		Feed									$\Delta\pi$	
3 % NaCl	salt	970.00	OE	leaked S		3.00% $\Delta\pi$ -FE	OE%	OE	OE-bar	RO1-Energy (MPR-basis bar		
3.00	30.00		MPW			16.68	1.715%	13.24	23.73	10.49	9.58E-02	
4.00	29.16	700.00	270.00	0.84	0.00%	4.00%	15.84	2.213%	17.25	32.30	15.06	7.80E-02
5.00	28.37	539.00	431.00	0.79	0.16%	5.00%	15.05	2.716%	21.39	41.23	19.85	6.65E-02
6.00	27.61	432.50	537.50	0.76	0.38%	6.00%	14.29	3.198%	25.43	50.53	25.10	5.87E-02
7.00	26.86	357.00	613.00	0.75	0.67%	7.00%	13.54	3.655%	29.35	60.21	30.86	5.34E-02
8.00	26.13	300.50	669.50	0.73	1.03%	8.00%	12.81	4.088%	33.09	70.27	37.18	4.91E-02
9.00	25.40	257.00	713.00	0.72	1.48%	9.00%	12.08	4.491%	36.69	80.74	44.05	4.62E-02
10.00	24.68	222.20	747.80	0.72	2.03%	10.00%	11.36	4.866%	40.04	91.63	51.59	4.36E-02
11.00	23.97	194.00	776.00	0.71	2.67%	11.00%	10.65	5.205%	43.14	102.95	59.81	4.18E-02
12.00	23.26	170.60	799.40	0.71	3.41%	12.00%	9.94	5.506%	45.94	114.71	68.77	4.01E-02
13.00	22.55	151.00	819.00	0.71	4.27%	13.00%	9.23	5.763%	48.33	126.94	78.62	3.92E-02
14.00	21.85	134.20	835.80	0.70	5.26%	14.00%	8.53	5.977%	50.32	139.64	89.32	3.81E-02
15.00	21.15	119.80	850.20	0.70	6.37%	15.00%	7.83	6.135%	51.84	152.83	101.00	3.70E-02
16.00	20.45	107.40	862.60	0.70	7.61%	16.00%	7.13	6.226%	52.72	166.52	113.81	3.66E-02
17.00	19.75	96.48	873.52	0.70	9.01%	17.00%	6.43	6.252%	52.97	180.75	127.78	3.63E-02
18.00	19.06	86.84	883.16	0.69	10.55%	18.00%	5.74	6.200%	52.46	195.50	143.03	3.53E-02
19.00	18.37	78.32	891.68	0.69	12.26%	19.00%	5.05	6.056%	55.43	210.80	155.37	3.53E-02
20.00	17.68	70.70	899.30	0.69	14.13%	20.00%	4.36	5.809%	48.75	226.70	177.94	3.54E-02
21.00	17.00	63.92	906.08	0.69	16.16%	21.00%	3.68	5.437%	45.90	243.12	197.82	3.53E-02
22.00	16.31	57.83	912.17	0.68	18.36%	22.00%	2.99	4.922%	40.54	260.26	219.72	3.52E-02
23.00	15.64	52.35	917.65	0.68	20.73%	23.00%	2.32	4.238%	34.43	277.84	243.41	3.53E-02
24.00	14.96	47.39	922.61	0.67	23.26%	24.00%	1.64	3.352%	26.75	296.32	269.58	3.55E-02
25.00	14.30	42.88	927.12	0.67	25.96%	25.00%	0.98	2.224%	17.34	315.09	297.75	5.17E-01
26.00	13.32	37.00	933.00	0.97	31.07%	26.00%	0.00	0.007%		335.05	335.05	2.14E-01
26.47	14.33	955.67		53.80%	26.47%					343.67	343.67	1.273E+00

[157]

[158] 위의 표에서 %별 삼투압(OLI사)은 RO-1(왼쪽에서 3번째칸)에 주어져 있다. 최근 당 연구팀은 OLI식을 대체할 수 있는 근사식을 개발하여 0.1% accuracy의 OLI 식에 근접하는 근사식을 얻었다. Korean J. Chem. Eng., 37(2), 1-6 (2020) DOI: 10.1007/s11814-019-0460-2 RAPID COMMUNICATIONS, pISSN: 0256-1115 eISSN: 1975-7220

[159]

[160] (1) $\sigma < 1$ 보다 작은 경우 (RE2521 RO막), $\Delta P = 70$ bar applied,

[161] (2) NaCl이 초기의 30g에서 시작하여 26.00%에서 13.32g Feed solution 남아, 30-13.32= 16.68g OE 챔버로 간 것을 알 수 있다. 빠져나가는 양은 3~4%에서 0.84 g, 0.79g, 26%에서는 0.97g이 %가 바뀔 때마다 막을 세어 나간 것을 알 수 있다.

[162] (3) 세어나간 소금은 counter-current로 흘러 26.00%에는 축적이 안 되지만, 3.00%에서는 16.68g이 되어 OE-output 농도로 나타난다.

[163] (4) 세어나간 소금이 축적이 되어 OE chamberd의 자체 삼투압을 형성한다. 25%, 2.224%, 16% 6.226%, 3.00%에서는 1.715%가 된다.

[164] (5) 통상적으로 $\sigma = 1$ 일 때 포화용액의 에너지는 1.716 kWh인데 여기서는 세어나간 삼투압으로 1.273kWh (최고의 74.2%)에 머물고 있다.

[165] (6) 6.0%에서 회수할 수 있는 물의 양은 537.50 kg, 5%에서 회수할 수 있는 양은

431kg으로 500kg을 회수할 수 있는 %는 5.45%다. 750L를 회수할 수 있는 %는 10.5% 내외이다. 세어 나간 salt양은 2%+ (500L), 5%(+) (750L)로 예측할 수 있다. 여기에 사용된 막의 선택도는 도 4의 실험에서 직접 측정한 것을 수식화하여 구한 값이다 (도 6).

- [166] 7. σ 가 1 보다 작으면 3.0%가 포화되는데 많은 용액이 필요하다. 예를 들어 1000kg 용액이 $\sigma=1$ 일 때 886.66kg에서 포화되지만 σ 가 1보다 작으면 1140kg이 필요하다.
- [167] 8. 30kg에서 시작된 염은 26.47%가 되었을 때는 16.68kg이 OE solution으로 투과되어 남아 양은 13.32 kg이 된다. 이렇게 OE로 투과된 염은 26.47%에서는 투과량이 미미하지만 OE output에서는 16.68kg이 되어 그 농도는 1.715%가 된다. 그래서 RO일 경우 3%, 23.73 bar 이지만 실질적인 삼투압은 $23.73-13.24=10.49$ 가 된다. 즉 에너지가 줄어든다.
- [168]
- [169] 9. 종합적으로 500L 물을 회수하는 데는 MPR(membrane permeation energy)가 0.448, OE-output Energy 0.101를 합하면 0.549kWh/m³가 된다. 750L를 회수할 때는 0.776, 0.149로 합이 0.915 kWh/m³가 된다. 여기서 m³는 용액을 의미한다. 그리고 Sat'용액은 1.273kWh/m³가 된다. 500L를 회수하는 데는 salt 배출량이 2.39g, 750L를 회수하는 데는 532g/ Sat'd solution은 16.66kg이다.
- [170] 10. Singularity RO를 적용하면 현실적으로 500L, 750L까지만 보면 MPR는 $1/(30/2.39)=1/12.55$, $1/(30/5.32)=1/5.36$, 500L, 750L 시작하는 농도에서는 1/30부터 시작하여야 하므로 Singularity RO를 적용하기가 어렵다.
- [171] 11. 그러나 1/3, 1/4을 적용하면 500L, 750L의 시작은 항상 $1/30 \Rightarrow 1/12.55$, $1/30 \Rightarrow 1/5.36$ 이 된다.
- [172] 12. 결론적으로 Singularity RO의 적용이 이론적으로는 가능하지만 실질적으로는 어렵다고 볼 수 있고 오히려 Single $\Delta\pi=0$ RO를 적용하는 것이 유리할 것이다.
- [173]
- [174] 2-2. S- $\Delta\pi=0$ RO
- [175] σ 가 1보다 작으므로 leaking을 방지할 수 없다. 그러나 500L의 경우는 leaking (새는 양)이 2.39 g, 750L의 경우는 5.32g이므로 recycle 양을 조절하여 500L의 경우는 OE chamber의 5g/L, 750L의 경우는 10g/L 라고 가정하면 membrane permeation energy (MPE)를 zero로 놓을 수가 있다. Reverse Osmosis Energy만 계산하면 Variable OE depth를 가정하여 모든 Membrane permeation energy가 ZERO가 되게 한다. 자연적으로 $\Delta\pi=0$ 첫 농도는 23% (feed 15g, OE 15g)로 한다.
- [176] B-1: $500L \ 0.239\% \times 7.6/36 = 0.050kWh/m^3$ 이나, 50% recycle하게 되면
- [177] $15g/(15g+500+470 \times 0.5) = 2.00\%$ 가 된다.
- [178] Water recovery energy는 $15.519/36 = 0.431kWh/m^3$ 이다
- [179] B-2: $750L \ 0.532\% \times 7.6/36 = 0.112kWh/m^3$ 이나 $15/(15+750+220 \times 0.5) = 1.714\%$ 가

된다.

- [180] $13.251/36=0.368\text{kWh}$ 이다.
- [181] B-3: Sat'd 용액에서 feed의 농도가 15g/L 이하로 낮아져 있어 계산하기 힘들다.
- [182] 단지 마지막에서 약간의 염을 추가할 수 있다고 가정하면 예를 들어 15g/L, 30g/L 라고 가정하여 MPE를 zero로 잡는다면 $1.5\%:11.56/36=0.321\text{kWh/m}^3$,
 [183] $3.0\%:23.74/36=0.659\text{kWh/m}^3$ 가 된다. 여기서 m^3 는 용액 부피이다.
- [184] Variable OE chamber depth = from the end (23%에서 15g, 15g), OE output 30g, 15g)
- [185]
- [186] 2-3. $M-\Delta\pi=0$ (Singularity) Reverse Osmosis; Comparison of $\sigma=1$ and $\sigma<1$
- [187] 도 4의 실험장치 (A) (B)의 예측치를 이용한 NaCl 농도에 따른 막 RE2521의 선택도를 이용하여 계산한 표이다. 도 5에 기재된 바와 같이 선택도는 40 bar 에서 측정한 값인데 이를 70 bar에서 예측한 값을 이용하여 제일 위의 청색 선이며 $y(\text{선택도}) = 2.40\text{E-}04 x^2 + 1.90366 x + 9.7732\text{E-}01$ 의 관계식을 이용 하면 3%에서는 0.92의 선택도가 나오고 26.47%에서는 0.6 정도의 선택도가 나온다.
- [188] 선택도 $= \sigma(40 \text{ bar}) * 70 \text{ bar} / (70 \text{ bar} + B)$ 를 이용하여 구한다.
- [189] 참고 서적 (Marcel Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, 2nd ed Kluwer Academic Press (1996).
- [190]
- [191] [표4]

	Salt(g)	Water (OE)	OE(3%)		Singularity Reverse Osmosis		Sat'd	Water-R ec	OE-Store	kWh/m ³ -sol'n	kWh/m ³ -W
Feed Chamber	30	970	3.00%	6.00%	12.00%	24.00%	26.47%				
RR=100%	30	970	3.00%	6.00%	12.00%	24.00%	26.47%	0.00	3.00%	0.659	0.680
RR=5/6*100%	25	808.33	3.00%	6.00%	12.00%	24.00%	26.47%	161.67	2.50%	0.545	0.559
RR=4/6*100%	20	646.67	3.00%	6.00%	12.00%	24.00%	26.47%	323.33	2.00%	0.431	0.440
RR=3/6*100%	15	485.00	3.00%	6.00%	12.00%	24.00%	26.47%	443.33	1.50%	0.321	0.326
RR=2/6*100%	10	323.33	3.00%	6.00%	12.00%	24.00%	26.47%	646.67	1.00%	0.211	0.213
RR=1/6*100%	5	161.67	3.00%	6.00%	12.00%	24.00%	26.47%	808.33	0.50%	0.106	0.106
RR=10%	3	97.00	3.00%	6.00%	12.00%	24.00%	26.47%	873.00	0.30%	0.063	0.064
RR=6/6*100%	0	0.00	3.00%	6.00%	12.00%	24.00%	26.47%	888.67			
S-Δπ=0 RO	15	928.33	1.59%	3.38%	7.76%	21.95%	26.47%		1.59%	1.716	1.937

- [192]
- [193] 실시예 3: RE 2521 (RO막 기준) 이론에너지 비교
- [194] 도 6, 표 4 및 표 5로부터 아래 표 6의 에너지 소모를 계산하였다.
- [195] $M-\Delta\pi=0$ (Singularity) Reverse Osmosis; Comparison of $\sigma=1$ and $\sigma<1$ (표 6)
- [196]

[197] [표5]

Basis : 3% solution (water)				$\sigma=1$				3.50%				4.50%			
500L				750L				500L				750L			
RO 0.950				1.320				0.975				1.563			
$\Delta\pi=0$ RO 0.950				1.320				0.950				1.563			
n=1.0 M- $\Delta\pi=0$ R 0.659*1								n=1.0 0.778				n=1 1.013			
OE-O kWh/m ³		OE-O kWh/m ³		OE-O kWh/m ³		OE-O kWh/m ³		OE-O kWh/m ³		OE-O kWh/m ³		OE-O kWh/m ³		OE-O kWh/m ³	
n=2.0	1.59%	0.341	1.71%	0.369	1.87%	0.402	2.33%	0.506	2.45%	0.477	2.55%	0.557	2.55%	0.557	0.557
n=3.0	1.00%	0.211	1.20%	0.267	1.17%	0.249	1.75%	0.376	1.50%	0.322	1.79%	0.385	1.50%	0.322	0.385
n=4.0	0.75%	0.159	0.92%	0.194	0.88%	0.186	1.40%	0.299	1.12%	0.238	1.38%	0.295	1.12%	0.238	0.295
n=10	0.30%	0.063	0.39%	0.082	0.35%	0.074	0.39%	0.084	0.45%	0.095	0.59%	0.125	0.45%	0.095	0.125
n=12	0.25%	0.053	0.32%	0.076	0.29%	0.061	0.27%	0.057	0.38%	0.080	0.49%	0.104	0.38%	0.080	0.104
Basis : 3% solution (water)				$\sigma<1$				3.50%				4.50%			
2.00%	n=2	0.431	1.71%	0.368	2.33%	0.507	1.99%	0.429	2.97%	0.649	2.55%	0.554	2.97%	0.649	0.554
1.50%	n=3	0.321	1.20%	0.255	1.75%	0.371	1.40%	0.299	2.23%	0.484	1.79%	0.482	2.23%	0.484	0.482
1.20%	n=4	0.255	0.92%	0.195	1.40%	0.299	1.08%	0.229	1.79%	0.385	1.38%	0.288	1.79%	0.385	0.288
0.545%	n=10	0.115	0.39%	0.142											
0.489%	n=12	0.103	NA												
Limit: 100 ppm	Final water quality			60	70					117		89.5			
leaking salt	2.39g			532g		2.2g		6.5g		5.03g		14.55g			

[198]

[199] 포화 용액의 에너지 값은 구하지 않았으며 3.0%, 3.5%, 4.5% 해수를 이용하여 M- $\Delta\pi=0$ 양이 달라 짐을 알 수 있다.

[200] $\sigma=1$, $\sigma<1$ 다 계산이 가능하며 $\sigma<1$ 의 경우는 leaked salt가 n을 크게 적용하는 것을 제한을 해서 식용수의 한계가 0.1g/L=100 mg/L (100ppm) 인데 117로 높은 값을 가져서 부적합한 것을 확인하였다.

[201] 상기 표 6의 결과는 leaking 정도를 알수 있는 참고사항이며 여기서는 Simple $\Delta\pi=0$ RO,를 적용하여 500L, 750L 물을 회수하는 데 n=3,4 정도에서도 후처리만 잘하면 (low pressure RO) 식용수를 만들 수 있을 전망이다. 그리고 4.5% 는 막의 selectivity 를 높이기 위해서 회수율은 좀 줄어 들더라도 체류시간을 줄이는 것도 수질을 개선하는 한 방법이라 할 수 있다.

[202] 하기 표 7은 $\sigma=1$ 일 때 여러 가지 한계 값을 보여주는 표이다. 표 7에서 선택도가 1일 때 물 회수에 따른 소요되는 이론에너지 및 여러 가지 값을 기재한 것이다.

[203]

[204] [표6]

Theoretical Energies of Reverse Osmosis in kWh/m ³ -water recovery						
M- $\Delta\pi=0$ RO (R&D of NRF 2017~2019) US/Korea patents, PCT (preparation)*						
start	end	Rec%	low (bar)	high (bar)	min-E(1)	min-E(σ)
3.00%	26.47%	91.40%	9.96	23.74	0.016	
3.50%	26.47%	89.93%	16.59	27.94	0.019	
4.50%	26.47%	86.91%	20.62	36.68	0.028	
1)Min-E(σ) decreases from 0.588=>0.392=>0.198 with the water recovery						
of 90%, 75%, 50%						
1. $\Delta\pi=0$ RO : USP 09950297 (2018), Korea Patent, 10-1865342-0000(2018)						
start	end	Rec%	low	high	KWh-sat	Energy/m ³
3.00%	26.47%	91.40%	13.09	23.74	1.717	1.937
3.50%	26.47%	89.93%	15.3	27.94	1.872	2.156
4.50%	26.47%	86.91%	22.28	36.68	2.275	2.741
2. Reverse Osmosis						
start	end	Rec%	low	high	KWh-sat	Energy/m ³
3.00%	26.47%	91.40%	23.74	343.7	1.717	1.937
3.50%	26.47%	89.93%	27.94	343.7	1.872	2.156
4.50%	26.47%	86.91%	36.68	343.7	2.275	2.741
3A: $\Delta\pi=0$ RO					50%	Energy/m ³
start	end	Rec%	low	high		

[205]

3.00%	6.00%	50.00%	13.09	23.94	0.475	0.950
3.50%	7.00%	50.00%	15.3	27.94	0.487	0.975
4.50%	7.29%	30.00%	22.28	36.68	0.338	1.129
3B: Commerical Practice			4 kWh/m ³			
4 times *Eenrgy(Theo)/m3= 4kWh/m ³					50%	Energy/m ³
start	end	Rec%	low	high		
3.00%	6.00%	50.00%	23.94	50.46	0.475	0.950
3.50%	7.00%	50.00%	28.01	60.11	0.487	0.975
4.50%	7.29%	30.00%	36.48	63.01	0.338	1.129

[206]

[207] 실시예 4: 무삼투압차 상태에서 OE 챔버의 유속에 따른 Feed chamber to OE chamber Permeation Rate

[208] 도 5에서는 현재 $\Delta\pi=0$ RO, $M\Delta\pi=0$ RO 실험을 할 만한 모듈이 없고 제작이 어려운 형편이지만 비교적 flux가 저농도 소금용액에서 실험을 수행하였다. 장치는 도 3 (A)의 사진과 유사하며 pump의 1-속도는 2.45 ml/min, 2 속도 5.30 ml/min 3-속도가 8.37 ml/min이다. 여기에 Q_m (membrane flux)가 추가되어 일정량의 무게에 도달하는 시간을 측정한 결과, 전체 속도(Q_m)를 확인할 수 있었다.

[209] 즉 전체 속도는 $Q_{xm}-Q_x=Q_m$ 로 계산된다. 이 Q_m /채류시간 (θ_c)로 나누면 각속도에 상대적인 flux가 나온다. 이것을 제일 낮은 속도로 상대적인 투과속도를 서로 비교할 수 있다.

[210] 계산(예) 도 5의 3% $M\Delta\pi=0$ RO를 모사하기 위한 실험에서 단위 시간당 상대적인 투과속도 RM은 1.000 (X1), 2.251(X2), 5.756(X3)으로 속도의 순으로 커졌다. feed chamber에서 OE chamber로 permeate이 나오면 $\Delta\pi=0$ RO에서 OE chamber의 농도가 열어질 수밖에 없고 $\Delta\pi$ 가 커져 permeate이 줄어들게 된다. 도 4에서 20개의 자료 중 두 자료를 제외하고선 모두 상대속도가 속도 1에 비해서 크므로 $M\Delta\pi=0$ RO가 증명되는 셈이다.

[211] 계산 예로 3% $\Delta\pi=0$ RO에서 OE, 챔버 유체 속도에 대한 막 투과도의 상대적인 플럭스는 하기 표 8에 기재된 바와 같이 같은 무게를 OE 챔버를 통과시킬 때 단위시간에 통과량이 속도가 높아질 때 높아 짐을 관찰할 수 있었다.

[212]

[213] [표7]

	Q-mx	3.59	6.681	10.595
3% $\Delta\pi=0$ RO	Q-m	1.14	1.381	2.225
	Θ_c	9.44	5.08	3.2
	Q-m/ Θ_c	0.1208	0.2719	0.6953
	RM	1.000	2.251	5.758

[214]

[215] RM(Relative Magnitude)= 1.000 (X1), 2.245 (X2), 5.758 (X3)인 것을 확인할 수 있다.

[216] 결론으로 40 bar 에서는 실험 1에서 2.3배(x_3/x_1), 3.6배, 3에서는 1.8배, 4에서는 5.7배(무 삼투압차 아님), 6 에서는 6.8배(무삼투압차가 아님) 8 에서는 4배, 9번 3배, 10번 13배, 11번 9.6배로 무삼투압차나 실제의 Feed-OE 농도를 가정한 실험에 다 속도가 빠를 때 많은 플럭스를 나타내는 것을 확인하였다(도 7).

[217]

[218] 실시예 5: 모듈 스케일-업(막면적 0.1m²) 및 M- $\Delta\pi=0$ RO 모듈 실험

[219] 이제까지 실험에 사용했던 모듈은 피드 챔버의 피드 용액은 막에 직접 접촉을 하나 OE 챔버는 고압을 건디기 위해 5mm 두께의 스테인리스 다공판에다가 다시 5mm 두께의 유로를 거쳐야 외부로 나갈 수 있는 구조이다. 무삼투압차 시 실험을 하기 위해 피드 챔버와 OE 챔버에 같은 농도를 넣기는 하지만 OE 챔버의 막은 RO로 넘어오는 물로 희석이 된 상태에서 무삼투압차 플럭스가 결정되기 때문에 많은 플럭스를 기대하기 힘들다.

[220] 이번 모듈 스케일-업 실험은 막면적을 53cm²에서 19배인 1000cm²(0.1m²) 하고 외부는 고압에 견딜 수 있도록 두꺼운 강판을 사용하였다(도 11 (A)). 그리고 피드챔버의 부피가 OE 챔버 부피의 3배이 되도록 부직포(OE-4매)를 깔고 피드챔버는 12매를 깔아 OE 챔버에서 용액이 피드챔버 3배의 속도로 흐르도록 설계하였다. 그러나 최고 압력이 25기압 이상 올릴 수 없어 53cm²에서는 40 bar 실험을 하였지만 20bar에서 M- $\Delta\pi=0$ RO 실험을 수행하여 그 결과를 비교하였다.

[221]

[222] [표8]

Conc.	Pressure	RE2521-SHN(0.005278m ²)				RE2521-SHN(0.1m ²)			
3%	20 bar	6.804	6.668	6.849	6.774	12.804	10.692	11.160	11.552
6%		4.990	4.604	4.876	4.823	6.888	7.530	7.020	7.146
12%		2.155	2.903	2.109	2.389	6.570	7.110	4.926	6.202
18%		2.790	2.722	2.835	2.782	4.428	4.242	3.276	3.982
26.47%		1.928	2.132	2.200	2.087	3.720	3.246	3.552	3.506

[223]

[224] 이를 53cm²와 비교하면 도 11의 (B)와 같다. 낮은 압력에도 불구하고 0.1m²의 $M-\Delta\pi=0$ 이 훨씬 높은 플럭스를 보여주는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 면적이 작은 모듈에서는 완전한 무삼투압차가 일어나지 않았을 뿐만 아니라 $M-\Delta\pi=0$ RO 효과도 일어나지 않았기 때문이다.

[225]

[226] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[227]

[228] [ACKNOWLEDGEMENT]

[229] This work was supported by the Ministry of Science and ICT through the National Research Foundation (NRF) of Korea (NRF-2017R1A2B2008625 and NRF-2019R1H1A2079989).

[230]

산업상 이용가능성

[231] 본 발명에 따른 무삼투압차 상태에서 유압으로 수용액을 농축하는 방법은 에너지의 소비가 적고, 추출용매를 사용하지 않아도 용질의 최대 포화 수용액 농도 또는 용질의 농도가 100% 될 때까지 농축할 수 있으며, 별도의 삼투압 유도용액 (draw agent)을 사용하지 않아도 되며 또한 기존 발명보다 획기적으로 낮은 에너지로 운전할 수 있는 장점이 있다.

청구범위

- [청구항 1] 다중 무삼투압차 챔버; 및 외부 저장조(External Reservoir, ER)를 포함하는 무삼투압차 농축기를 이용하여 $\Delta\pi$ 저감 조건에서 피드 아웃풋 스플릿-카운터 카런트(Feed output split counter-current, FOS-CC) 방식으로 용질 함유 용액을 농축하는 방법에 있어서,
상기 다중 무삼투압차 챔버는 피드 챔버; 삼투압 조정조(OE chamber, Osmotic Pressure Equalizer); 및 상기 피드 챔버와 삼투압 조정조 사이에 설치된 삼투압막을 포함하고,
상기 삼투압 조정조의 속도(OE-vel)와 피드 챔버의 속도(F-vel) 비율은 하기 수식 1을 만족하며;
수식 1: $OE\text{-}vel/F\text{-}vel=1/n$
다중 무삼투압차 챔버에서 농축액의 일부(Q1)를 배출하되, 나머지 일부(Q2)를 다중 무삼투압차 챔버의 삼투압 조정조로 피드와 반대 방향(counter-current)으로 리사이클 시키되, 이때의 리사이클 속도(OE-Vel)는 배출속도(F-Vel)보다 빠르게 수행하는 것을 특징으로 하는 $\Delta\pi$ 저감 조건에서 용질 함유 용액을 농축하는 방법;
여기서 n은 2 내지 40의 실수이고,
Q1과 Q2의 합은 다중 무삼투압차 챔버에서 농축된 농축액의 전체 무게와 같으며,
F-vel은 Q1의 배출속도이고,
OE-vel는 Q2의 리사이클 속도임.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 농축액을 회수하거나, 용질을 회수하는 기능을 하는 역삼투압 챔버를 추가로 구비하는 것을 특징으로 하는 용질 함유 용액을 농축하는 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 리사이클 속도(OE-vel)는 배출속도(F-vel)보다 1 내지 30배인 것을 특징으로 하는 용질함유 용액을 농축하는 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 무삼투압차 농축기는,
(i) 다중 무삼투압차 챔버의 피드 챔버로 용질 함유 용액을 이송시키고, 상기 피드 챔버로 이송된 용액과 동일한 삼투압을 가지는 용액을 삼투압 조정조로 투입하여, 피드 챔버와 삼투압 조정조간의 무삼투압 상태를 형성하는 단계; 및
(ii) 무삼투압 상태에서 피드 챔버에, 역삼투압막은 10~100기압의 압력을 가하여 용액의 물을 삼투압 조정조로 이송시킴으로써 수용액을 농축시키는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 용질 함유 용액을 농축하는 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 다중 무삼투압차 챔버에서 농축된 농축액의 농도가 낮을수록 소모되는 에너지가 감소하는 것을 특징으로 하는 용질 함유

- 용액을 농축하는 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 피드 챔버의 부피(V_{oe})와 삼투압 조정조의 부피(V_f)의 비율은 하기 수식 2를 만족하며, 각각의 부피는 하기 수식 3 및 4로 계산하는 것을 특징으로 하는 용질 함유 용액을 농축하는 방법:
수식 2: $V_{oe}/V_f = 1/n$
수식 3: $V_{oe} = A * OE-h$;
수식 4: $V_f = A * F-h$;
여기서 A는 피드 챔버와 삼투압 조정조가 공유하는 삼투압 막의 면적이고, OE-h는 삼투압 조정조의 높이를 나타내며, F-h는 피드 챔버의 높이를 나타냄.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 부피비는 농축되는 용액의 밀도에 따라 조정되는 것을 특징으로 하는 용질 함유 용액을 농축하는 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 무삼투압차 농축기의 삼투압 조정조의 아웃풋을 피드 스트림으로 하여 제2 무삼투압차 농축기를 통과시켜 농축 효율을 향상 시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 용질 함유 용액을 농축하는 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 농축된 용질 함유 수용액을 열에너지, 전기에너지 또는 압력을 이용하여, 고형화된 용질을 회수하는 공정을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 용질 함유 용액을 농축하는 방법.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 방법을 이용하여 용질 함유 용액에서 용매와 용질을 분리하는 방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 용질은 염 또는 액체이고, 상기 용매는 물인 것을 특징으로 하는 용매와 용질을 분리하는 방법.