

工學碩士 學位論文

악성폐수 처리를 위한 강하경막  
동결농축 기술의 성능에 미치는  
영향인자

Influence of operational factors on the falling film  
freeze concentration system for wastewater treatment

指導教授 宋 永 採

2005年 2月

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科 環境工學專攻

鄭 夏 德

본 論文을 鄭夏德의 工學碩士學位論文으로 認定함

委員長：工學博士 金仁洙 (印)

委員：理學博士 高星撤 (印)

委員：工學博士 宋永採 (印)

2005年 2月

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科 環境工學專攻

鄭夏德

# Abstract

Influence of various design and operational factors on the performance of a falling film freeze concentration system for wastewater treatment was experimentally investigated. The ice growth rate on the inner surface of freezing tube was dependent on the hydraulic characteristics of the falling wastewater flow. The inclusion of pollutants into the ice crystal was reduced by the increase of turbulence in the falling flow, which was as a result of the increased the diffusion and convection of pollutants at the interface of ice and falling wastewater flow. The inclusion of ionic substances into the ice was higher than that of non-ionic organic substance, but the difference was reduced at turbulent regime in the falling flow. The inclusion of anions into the ice was affected by the electro-negativity, but for cations, by their ionic radius. As raw material for freezing tube was replaced from stainless steel to copper with higher heat conductivity, the ice growth rate was significantly increased by the increased heat transfer, but the inclusion of pollutants into the ice crystal was also increased. In order to improve the performance of falling film freeze concentration system, influence of electromagnetic field on the separation of pollutants and ice growth rate were investigated. During the growth of ice under the electromagnetic field, the inclusion of pollutants into the ice was reduced without significant loss of ice growth rate.

# Table of Contents

Abstract .....	i
Table of Contents .....	ii
List of Figures .....	vi
List of Table .....	x
<b>I. 서론</b> .....	<b>1</b>
<b>II. 이론적 배경</b> .....	<b>3</b>
2.1 상변화와 응고 특성 .....	3
2.2 빙점 강하 .....	5
2.3. 얼음의 결정화 .....	5
2.3.1 얼음핵의 형성 .....	5
2.3.2 얼음결정의 성장 .....	6
2.4 액체와 습증기의 열전도도 .....	7
2.5 동결농축의 연구동향 .....	7
2.6 동결농축 영향인자 .....	8
2.6.1 얼음 형성의 형태학적 이론 .....	8
2.6.2 교반강도 .....	9
2.6.3 이온효과 .....	9

2.6.4 동결온도 .....	10
2.6.5 동결시간 .....	10
2.6.6 전기전도도 .....	11
2.6.7 오염물질의 종류 .....	11
2.6.8 대류효과 .....	12
2.7 동결관 내의 전계 및 전자계 형성 기초이론 .....	12
2.7.1 전기력을 받는 구조 .....	16
2.7.2 자기력을 받는 구조 .....	20
<b>Ⅲ. 실험재료 및 실험방법 .....</b>	<b>26</b>
3.1 동결농축장치 .....	26
3.2 동결농축 효율에 미치는 주요 영향인자 .....	31
3.2.1 동결농축 효율에 대한 수리학적 특성의 영향 .....	31
(1) 강하경막의 난류도 .....	31
(2) 동결관의 높이 .....	31
3.2.2 오염물질 종류 및 Workman-Reynolds 효과 .....	32
3.2.3 얼음결정의 성장속도 .....	32
3.3 동결농축 공정의 성능에 대한 주요인자 .....	33
3.3.1 최적 제빙량 .....	33
3.3.2 처리효율과 제빙량의 상관관계 .....	34
3.3.3 오염물질의 농도에 따른 빙점 강하 .....	34
3.4 동결농축 시스템의 성능향상 방안 .....	35
3.4.1 동결관에 대한 전계(Electric field) 형성 .....	35

3.4.2 동결관에 대한 전자계(Electromagnetic field) 형성	37
3.4.3 동결관의 재질 변화에 따른 처리효율	38
3.4.4 동결속도 저감효과	39
3.4.5 전자기장의 세기 및 동결관 직경 변화에 따른 성능향상 비 교	40
3.5 분석항목 및 분석방법	40
3.6 결과 해석 방법	41
<b>IV. 결과 및 고찰</b>	<b>42</b>
4.1 동결농축 효율에 미치는 주요 영향인자	42
4.1.1 동결농축 효율에 대한 수리학적 특성의 영향	42
(1) 강하경막의 난류도	43
(2) 동결관의 높이	47
4.1.2 오염물질 종류 및 Workman-Reynolds 효과	51
4.1.3 얼음 결정의 성장속도	58
4.2 동결농축 공정의 성능에 대한 주요인자	59
4.2.1 최적 제빙량	59
4.2.2 처리효율과 제빙량의 상관관계	61
(1) 동결온도에 따른 제빙량 및 처리효율 비교	62
(2) 동결시간에 따른 제빙량 및 처리효율 비교	63
4.2.3 오염물질의 농도에 따른 빙점 강하	65
4.3 동결농축 시스템의 성능향상 방안	67
4.3.1 동결관에 대한 전기계(Electric field) 형성	67

4.3.2 동결관에 대한 전자계(Electromagnetic field) 형성 .....	69
4.3.3 동결관의 재질 변화에 따른 처리효율 평가 결과 .....	70
(1) 유량 변화에 따른 동결관 재질별 처리효율 비교 .....	71
(2) 오염물질의 농도변화에 따른 동결관 재질별 처리효율 비교 .....	74
4.3.4 동결속도 저감효과 .....	76
4.3.5 전자기장의 세기 및 동결관 직경 변화에 따른 성능향상 비 교결과 .....	78
<b>V. 결론</b> .....	81
<b>VI. 향후 연구과제</b> .....	83
참고문헌 .....	84

# List of Figures

Fig. 2.1	Diagram of phase change of pure water .....	3
Fig. 2.2	Freezing curve for pure water .....	4
Fig. 2.3	Direction of electric fields under internal diameter, 'a' and external diameter, 'b' of the copperic cable condition .....	13
Fig. 2.4	Magnetic line of force under linearity current condition in conductor .....	14
Fig. 2.5	Direction of electromagnetic fields under the internal diameter, 'a' and the external diameter, 'b' of the copperic cable condition .....	15
Fig. 2.6	Structure of copperic cable with approved constant voltage	17
Fig. 2.7	Structure of approved constant voltage .....	17
Fig. 2.8	Distribution of changed electric field in freezing tube .....	18
Fig. 2.9	Internal section of freezing tube for freezing cycle .....	19
Fig. 2.10	Change of electric fields distribution into freezing tube consist of three medium .....	19
Fig. 2.11	Electromagnetic fields under linearity current condition ...	20
Fig. 2.12	..... current condition(a)	21
Fig. 2.13	Change of electromagnetic fields intension under linearity	

current condition(b) .....	22
Fig. 2.14 Change of electromagnetic fields intension under linearity	
current condition(c) .....	22
Fig. 2.15 Structure of several models for forming electromagnetic field	
into freezing tube .....	24
Fig. 2.16 Structure of electromagnetic field generator using a antenna	25
Fig. 2.17 Internal structure of electromagnetic field generator .....	25
Fig. 3.1 Detail drawing of the freezing concentration system with	
filling-film type .....	27
Fig. 3.2 Procedure for the operation of the freeze concentration system .....	
29	
Fig. 3.3 Flowchart for experiment using the freezing concentration	
system .....	30
Fig. 3.4 Photograph of freezing tube connected electric cable for	
electric fields .....	35
Fig. 3.5 Photographs of power supply for various voltage conditions	36
Fig. 3.6 Schematic diagram of freezing tube to form electric field ...	36
Fig. 3.7 Photograph approving on appratus forming electromagnetic	
field into freezing tube .....	38
Fig. 4.1 Dependence of distribution efficient on the Reynolds number	46
Fig. 4.2 Dependence of distribution efficient on the ice growth rate ·	47
Fig. 4.3 IGR values by the height of ice column .....	49
Fig. 4.4 Dependence of distribution efficient on the height of ice	
column .....	51

Fig. 4.5	Dependence of removal efficiency of COD and salinity on the Reynolds number .....	53
Fig. 4.6	Removal efficiency of anionic substance on each $N_R$ .....	55
Fig. 4.7	Removal efficiency of cations substance on each $N_R$ .....	56
Fig. 4.8	Dependence of amount of ice and removal efficiency of salinity on various flowrate .....	60
Fig. 4.9	Dependence of amount of ice and removal efficiency of COD on various flowrate .....	60
Fig. 4.10	Dependence of amount of ice and removal efficiency of COD on various freezing temperature .....	62
Fig. 4.11	Dependence of amount of ice and removal efficiency of salinity on various freezing temperature .....	63
Fig. 4.12	Dependence of amount of ice and removal efficiency of COD on various freezing time .....	64
Fig. 4.13	Dependence of amount of ice and removal efficiency of salinity on various freezing time .....	65
Fig. 4.14	Removal efficiency and ice amount according to pollutant concentration .....	66
Fig. 4.15	Dependence of ice amount and removal efficiency of pollutant on various voltage conditions .....	68
Fig. 4.16	Removal efficiency of salinity and ice amount under electromagnetic field formed by 15V condition .....	69
Fig. 4.17(a)	Comparison of each ice thickness in stainless steel freezing tube under various flow-rate conditions .....	72

Fig. 4.17(b) Comparison of each ice thickness in copper freezing tube under various flow-rate conditions .....	74
Fig. 4.18 Removal efficiency and ice amount according to various condition of flow-rate for stainless steel(a) and copper(b) freezing tube .....	74
Fig. 4.19 Removal efficiency and amount of ice according to various condition of pollutant concentration for stainless steel(a) and copper(b) freezing tube .....	75
Fig. 4.20 Effect of freezing temperature on the ice amount and removal efficiency of salinity .....	77
Fig. 4.21 Ice amount and reduced conductivity(%) according to approved current at 38.1 $\varnothing$ of the freezing tube diameter ...	79
Fig. 4.22 Ice amount and reduced conductivity(%) according to approved current(A) at 50.8 $\varnothing$ of the freezing tube diameter	80

# List of Tables

Table 2.1 Summary of corelation approved each voltage, resistant, current, consumption power .....	25
Table 3.1 Detail part of freezing concentrater .....	28
Table 4.1 Reynolds number for various flowrate of falling film .....	44
Table 4.2 Temperature Change of circulating wastewater into freezing pipe .....	45
Table 4.3 Crystallization and growth of ice for condition of various height of freezing tube .....	48
Table 4.4 Change of $N_R$ and diameter of falling-film for condition of various height of freezing tube .....	50
Table 4.5 Electronegativity and ionic radius of ionic compound in sample .....	54
Table 4.6 pH change of circulating wastewater for condition of various $N_R$ .....	57
Table 4.7 Crystallization and growth of ice with $N_R$ .....	58
Table 4.8 Heat-transfer rates for various materials .....	71

# I. 서론

오늘날 인류가 이룩한 급속한 산업발전은 유해 오염물질 고농도로 함유한 다양한 종류의 악성폐수를 발생시키고 있다. 현재 국내의 약 100여개 공단 지역에서 발생하는 고농도 악성폐수 또는 액상 폐기물은 약 193,950m<sup>3</sup>/day 정도로 전체 산업폐수 발생량의 약 15%에 불과한 것으로 알려지고 있으나, 오염부하량 측면에서는 대단히 높아 걱정하게 처리되지 않고 방류될 경우 심각한 환경문제를 유발할 수 있는 것으로 알려지고 있다.(산업폐수처리,동화기술,1997) 현재 이와 같은 악성폐수들은 대부분 기존의 경제적인 생물학적인 방법에 의한 처리가 불가능하여 증발농축법, 분리막법, 전기투석법 등과 같은 물리·화학적인 방법에 의하여 처리하고 있다. 그러나, 이들 기술들은 초기 투자비용이 매우 고가이며 유지관리비 또한 상대적으로 높아 생산물품의 단가를 높이는 원인으로 작용하고 있어 이윤추구를 목표로 하는 산업계의 경쟁력 저하의 원인이 되고 있다. 그러나, 아직까지 국내에서는 각종 악성폐수의 경제적인 처리를 위한 기술적 대안을 마련하지 못하고 있는 실정이다.

동결 농축법은 빙점이하의 수온에서 순수한 얼음결정이 생성되는 동안에 함유된 유·무기 오염물질이 동결되지 않는 액체로 분리 농축되는 원리를 이용하는 새로운 형태의 폐수처리기술이다.(Nicholas, 1975) 최근의 문헌에 의하면, 동결 농축법은 중소규모의 폐수처리 및 재이용 기술에 응용성이 뛰어난 것으로 알려지고 있다. 이 기술의 원리는 1950년대부터 연구되어 왔으며 전 세계적으로 해수의 담수화, 음료과즙의 농축, 슬러지 탈수 등 여러 분야에 걸쳐 활용되고 있다. 동결 농축법의 주요 장점은 악성폐수의 처리에 사용하여 온 증발, 소각 등의 고온 기술과 비교할 때 폐수처리과정에서 요구되는 열량이 적고 장치의 열역학적 효율이 높아 경제적이고, 저온에서 운전 및 조작되기 때문에 부식문제가 없

고, 첨가해야 할 화학 물질이 필요 없다는 점이다.(Shahnaz, 1991) 그러나 아직까지 폐수처리를 위한 동결 농축기술의 응용연구는 미흡한 실정이다.

본 논문에서는 강하경막 동결농축장치를 이용하여 오염물질의 분리효율 및 얼음결정의 생성속도에 미치는 수리학적 특성의 영향과 오염물의 종류에 따른 분리효율의 차이에 대한 연구를 수행하였으며, 동결관의 열전도율이 동결농축장치의 성능에 미치는 영향을 평가하였다. 또한, 전자기장을 이용한 동결농축기의 성능개선에 대한 연구를 수행하였다.

## II. 이론적 배경

### 2.1 상변화와 응고 특성

동결농축법에 의한 폐수처리는 저온에서 폐수에 함유된 물의 상이 액체에서 고체로 변환되는 상변화를 이용한 기술이며 Fig. 2.1은 온도에 따른 물의 상변화를 보여준다. 그림 중 선분 ab, ac, ad는 상 변화 그림을 세부분으로 나누는데, ab의 왼쪽과 ad의 윗부분이 얼음영역, ab와 ac사이가 액체영역, ac와 ad의 아랫부분이 증기영역을 각각 나타내고 있다.

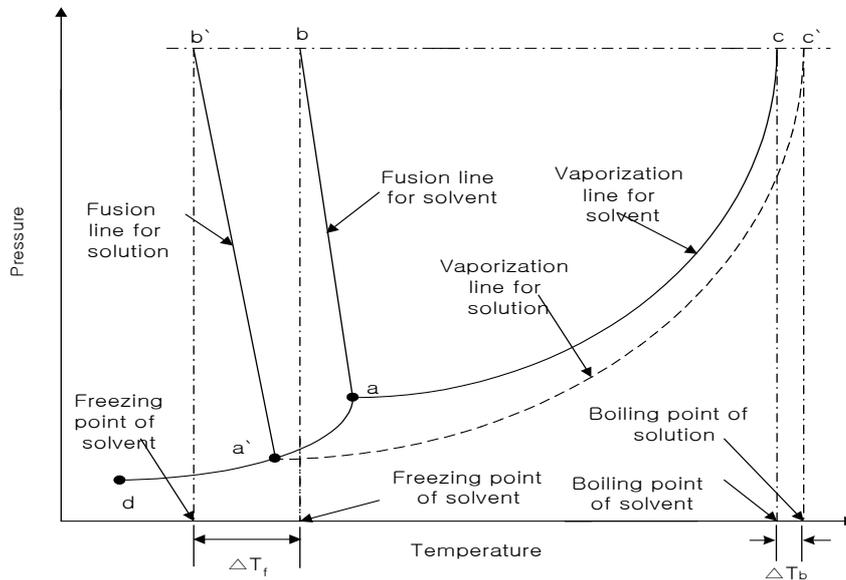
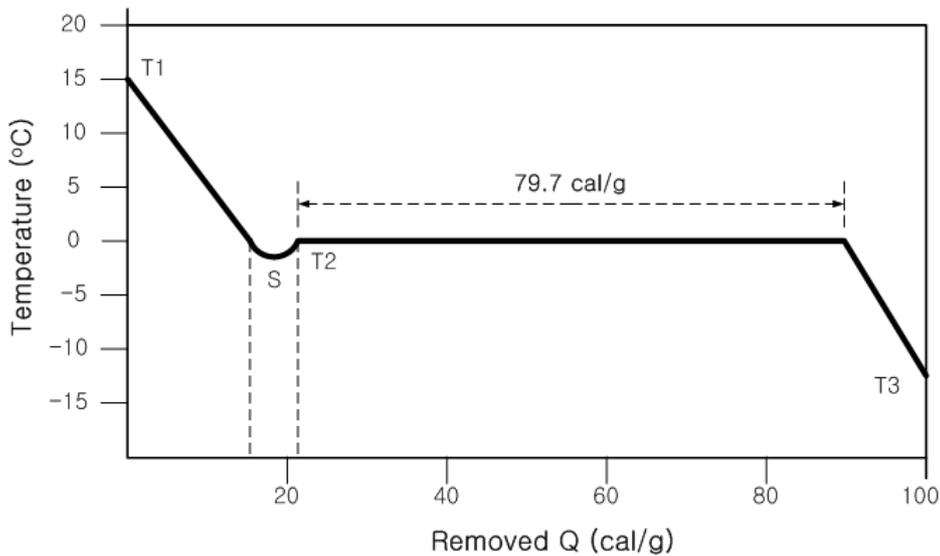


Fig. 2.1 Diagram of phase change of pure water

ab의 선분은 고체와 액체가 평행상태로 존재하는 포화융합선(fusion line), ac의 선분은 액체와 기체가 평행상태인 포화증기선(vaporization line), 선분 ad는 고체와 기체가 평행상태로 존재하는 포화승화선

(sublimation line)을 각각 나타낸다. 세 평행선이 만나는 점, a를 삼중점이라 하며 이 점에서는 고체, 액체 및 기체가 동시에 존재하거나 혼합상태로 존재하는 평형상태를 나타낸다. Fig. 2.1에서 미세한 얼음결정과 그에 해당하는 양의 증기가 만들어지는 삼중점(a)상태에 폐수가 위치할 경우, 냉각됨에 따라 폐수는 응고되고 이것을 분리 세정 후 증기의 응축열로 a 상태로 가열하면 얼음 결정은 이 열에 의해 용해되어 깨끗한 처리수로 된다. Fig. 2.2는 순수한 물의 냉동곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 S는 과냉각(supercooling)을 표시한다. 일단 얼음입자의 형성이 시작되면 물의 온도가 빙점인 0°C로 상승되어 모든 물이 얼음으로 전환될 때까지 이 온도에 머물게 된다. 물은 빙점에서 1g의 물이 얼음으로 변하는 데 79.7cal의 융해열이 제거되어야 하므로, 물-얼음의 변형에는 보통 장시간이 필요하다. 물이 얼음으로 변하면 비열이 얼음 1g당 0.5로 감소하고 열전도도가 약 4배 증가하므로 비교적 급속히 온도가 떨어져 온도  $T_3$  의 얼음이 된다.



**Fig. 2.2 Freezing curve for pure water**

## 2.2 빙점 강하

순수한 용매의 빙점은 고체상과 액체상이 1기압에서 평형을 이루어 공존하는 온도이다. 순수 용매에 용질을 가하면 빙점이 낮아지고 최초 용질의 양과 결정화된 용매의 양에 따라 고체상과 액체상이 여러 온도에서 평형을 이루고 존재한다. Tsutomu(2003)등은 수용액의 경우 빙점의 저하는 용질분자의 수에 관계되기 때문에 비전해질의 희박용액에 대한  $\Delta T_f$ 는 용질의 성질에는 관계없고 용질의 농도에 비례한다고 보고하였다. 즉 이온으로 분해되는 전해질의 용질은 비전해질보다 단위 몰 당 더 많은 분자수를 가지게 되므로 농도가 증가할 때마다 빙점은 낮아진다.

## 2.3. 얼음의 결정화

얼음의 결정화 과정은 얼음핵의 형성과 결정의 성장으로 구분하여 생각할 수 있다. 얼음핵의 형성이란 물분자들을 잘 정렬된 입자로 만들어 결정으로 성장할 수 있는 핵을 만드는 과정을 말하며, 결정의 성장은 형성된 핵에 물분자를 일정하게 첨가하여 핵이 커지는 현상이다.

### 2.3.1 얼음핵의 형성

만약 0°C에서 순수한 물과 얼음이 섞여 있으면서 열을 가하지도, 제거하지도 않으면 평형에 도달한다. 그러나 열을 제거하면 물이 얼음으로 변하여 결국은 전체 시스템이 얼음으로 변하게 된다. 그리고 이 경우에는 얼음입자가 이미 형성되어 있었으므로 핵의 형성과정 없이 물이 얼음입자로 변할 수 있다. 그러나 만약 최초에 얼음이 없었다면 핵의 형성

과정을 거친 다음에만 입자의 성장이 가능하다. 순수한 물을 냉각시키면 온도가 일단  $0^{\circ}\text{C}$ 이하로 떨어진 다음 핵의 형성이 진행되므로 얼음핵의 형성은 과냉각된 물분자가 일정하게 모여서 미세한 얼음입자를 형성하는 과정이라고 할 수 있다. 이와 같이 얼음핵의 형성에 과냉각이 반드시 필요한 이유는 얼음핵의 형성에 앞서서 자유에너지의 변화가 필요하기 때문이다.

얼음핵의 형성에는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 동질성 얼음핵 형성과 이질성 얼음핵 형성이 그것이다. 동질성 얼음핵 형성은 얼음핵 형성이 순수한 물과 얼음의 계에서 일어날 경우를 말한다. 동질성 얼음핵 형성이  $0^{\circ}\text{C}$ 에서 일어날 수 있는 확률은 0%이며, 온도가  $0^{\circ}\text{C}$ 이하로 떨어질수록 확률이 증가하여  $-41^{\circ}\text{C}$ 에 이르면 확률이 100%에 접근한다. 따라서 순수한 물이 과냉각될 수 있는 한계를  $-41^{\circ}\text{C}$ 로 볼 수 있다. 또 이질성 얼음핵 형성은 불순물이 섞여있는 물에서 얼음핵 형성이 일어난 경우를 말한다. 이 경우에 물분자가 물 속에 있는 이물질에 결정 모양으로 모여서 얼음핵을 형성하게 된다. 이질성 얼음핵 형성도  $0^{\circ}\text{C}$ 에서 일어날 확률은 0%이며, 온도가 떨어짐에 따라 확률이 증가하여  $-25^{\circ}\text{C}$ 에서 확률이 100%에 접근한다. 이질성 얼음핵 형성이 동질성 얼음핵 형성보다 높은 온도에서 일어나는 이유는 물 속에 존재하는 얼음핵 형성을 촉진하는 화합물이 얼음핵 형성에 필요한 활성화 에너지를 낮추어 주기 때문이다.

### 2.3.2 얼음결정의 성장

얼음이 결정화되는 제2단계는 미세한 얼음핵의 형성과 마찬가지로 결정의 성장에는 과냉각이 필요하나 그 정도는 얼음핵의 형성보다 훨씬 적다. 결정의 성장은 물분자가 얼음핵에 첨가되어 이루어지며, 얼음핵에 첨가되는 물분자수가 떨어져 나가는 물분자수보다 많을 때 성장이 계속된

다. 이때 얼음결정 표면에 첨가된 물분자가 결정화되려면 이에 필요한 잠열이 제거되어야 하며, 그렇지 못할 경우에 결정상태를 유지할 수가 없다. 얼음결정의 성장속도는 열의 제거속도가 감소함에 따라 크게 감소하며 이런 현상은 일정한 온도에서 크기가 점점 증가하는 샘플을 냉동해 보면 명확하게 알 수 있다. 결정의 성장속도와 열의 제거속도와의 관계에서 중요한 점은 결정의 성장이 융점 부근의 온도에서도 일어난다는 것과 결정의 속도가 열의 제거속도에 따라 증가한다는 점이다. 그러나 아주 낮은 온도에서는 질량의 전달이 어려워지므로 열의 제거 속도가 어느 한계 이상으로 증가하더라도 결정의 성장 속도는 감소하게 된다.

## 2.4 액체와 습증기의 열전도도

동결농축법에서 액체로부터 용해열을 제거하면 얼음 결정이 만들어지므로 용해열과 관계있는 각 성분의 열전도도는 얼음 형성에 중요한 역할을 하게 된다. Signe(1994) 등은 두 가지 물질을 동결시킬 때 두 물질의 열전도도 비는 그 물질의 비열비에 비례하며 습증기의 열전도도는 압력과 온도의 함수로 표현된다고 보고하였다.

## 2.5 동결농축의 연구동향

Yoshihito(1999)가 그의 연구보고서에서 소개했듯이 동결농축법의 원리는 폐수에서 얼음이 형성될 때 그 얼음의 결정은 폐수 중에 존재하는 오염물질을 배제시켜 순수한 물분자만 결정으로 석출하는 원리에 기초를 두고 있다. 즉 동결농축법은 얼음의 결정이 폐수중에 용해되어 있는 불순물을 제외하고 형성된다는 점을 이용한 공정이다.

현재까지의 동결농축법은 동결 시킬 때의 원리의 차이에 따라 크게 직접 냉동법과 간접 냉동법으로 나눌 수 있다. 간접 냉동법은 폐수가 열교환기를 거쳐 외부 냉각 방식으로 농축이 이루어지며 주로 과일과 야채 주스 등의 액상 식품의 농축에 이용되며 직접 냉동법은 폐수에 냉매를 직접 혼합시켜 냉매의 증발에 의해 결정이 석출되고 오염물의 동결농축이 이루어진다. 동결농축법은 공정 중 이동되는 열량이 적은 편이고 열역학적 효율이 높고 에너지 소비량도 적다. 장치의 운전이 저온에서 행하여지므로 장치의 부식문제가 없고 재료비도 증발법보다 적게 든다. 그러나 외부에서 시스템으로의 열유입을 방지하기 위한 장치가 필요하다. 특히 큰 열유입이 생기는 열대지방에서 이 방법의 원리와 기술을 적용하는데 어려움이 있다. 또한 얼음결정에서 농염수(Brine water)를 분리 세정하는데 어려움이 있다.

## 2.6 동결농축 영향인자

### 2.6.1 얼음 형성의 형태학적 이론

Shirai 등(1999)은 동결농축에 있어서 형성된 얼음의 형태가 처리효율에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. 그들은 유기물 부하가 높은 원수(1820ppm, COD)를 바로 동결농축하였을 때는 제거율이 30%로 정도로 낮았고, 원수 주입전에 빙핵종(Seed ice crystal)을 주입 후 동일 원수를 동결농축하였을 때는 제거율이 97.8%로 매우 효율적이었다고 보고하였다. 이는 빙핵종(Seed ice crystal)을 주입하지 않은 경우 얼음형성이 급과냉하에 진행되면서 오염물질이 빙핵으로 작용한다고 보고 하였다.

Baker(1970)는 그의 연구에서 얼음형성을 형태학적인 견해로 볼 때 급

과냉 과정에서 수지상식 얼음(Dendritic ice)이 형성되면 표면이 거칠며 표면 틈새로 농축액 내에 존재하는 오염물의 부착성이 높다고 보고하였다. Shirai 등(1999)은 빙핵종(Seed ice crystal) 주입 전 초순수로 동결시켜 얇은 두께의 얼음을 형성시켜 동결관 표면을 피복하여 운전한 경우 초순수에 의한 얼음 형성 표면이 매끄러운 상태가 되고 여기에 이중으로 얼음이 형성되어 보다 높은 처리효율을 보인다고 보고하였다. 또한 Shibkov(2003)는 과냉각된 용액으로 상부근에서 자유로이 성장된 얼음 모양의 형태학적 모식도를 실험적으로 구하였으며 과냉각하에서 순수한 물의 과냉각 온도의 범위에 따라 8개의 불규칙적이며 서로 다른 구조를 가진 얼음형태를 분류하였다.

### 2.6.2 교반강도

Baker(1967)는 교반이 동결농축 효율에 미치는 영향을 연구하였다. 대상 폐수의 성상이 무기염류를 많이 함유한 경우 연구된 교반강도 범위가상이 되었을 때 최고 효율을 나타낸다고 보고하였다. 이와는 반대로 무기염류가 거의 없는 탈이온수와 같은 성상의 폐수에서는 교반강도가 오염물 회수 효율이 별다른 영향을 미치지 않는다고 보고하였다. Zhu 등(1995)에 의하면 교반강도가 증가할수록 얼음의 성장속도가 계속적으로 증가하지는 않는다고 보고하였다. 이는 교반강도가 너무 커지면 얼음결정이 부서져 콜로이드화되기 때문으로 사료된다.

### 2.6.3 이온효과

Baker(1970)는 m-cresol을 함유한 인공폐수를 동결농축한 결과 폐수내 존재하는 양·음이온의 농도가 높을수록 처리효율은 낮아진다고 보고하

였다. 이는 폐수내 존재하는 이온물질들이 얼음 형성 경계면에서 오염물질의 용해도를 증가시키기 때문으로 사료된다. 이때 처리효율은 이온물질들의 종류에 무관하며 단지 농도에 영향을 받는다. 또한 Miller 등(1967)은 이온 농도의 증가는 동결온도 감소에 중요한 부분을 차지한다고 보고하였다.

#### 2.6.4 동결온도

Vesillind 등(1974)은 그의 연구에서 매우 낮은 동결온도(-30℃)에서 과냉각 현상(Super cooling)이 일어나지 않도록 서서히 동결시켰을 때 농축액의 유기물 회수효율이 가장 높았다고 보고하였다. 오염물질의 부하가 높은 시료인 경우 과냉 현상이 발생하면 순수한 물분자가 빙핵으로 형성될 때 오염물질이 미처 빠져나가지 못하고 함께 동결되는 것으로 사료된다. Müller 등(1992)은 빙핵 형성과 얼음 결정의 성장에 있어서 동결온도가 영향인자로 작용한다고 하였다.

#### 2.6.5 동결시간

Vesillind 등(1974)의 연구에 의하면 동결농축법을 이용하여 슬러지의 탈수효율 고려한 결과 동결시간을 증가시킬수록 탈수효율이 높다고 보고하였다. 이는 동결시간이 증가함에 따라서 농축액 내 오염물질의 농도가 지수적으로 증가하기 때문이다. 그러나 동결시간이 너무 길면 얼음층 두께가 매우 두꺼워져 최외곽 얼음층까지의 냉매가스의 열전달 효율이 저하 될 것으로 사료된다. 따라서 동결시간의 최적조건은 형성된 얼음의 두께가 최적일 때인 것으로 간주되어진다. Jeong 등(1989)은 동결시간에 관한 연구에 있어 가장 중요한 인자 중의 하나가 시료표면과 냉각매

체 사이의 표면전달계수로서 이는 측정 시 오차(Systematic error)에 따른 제반문제로 인하여 동결시간 예측에 상당한 오차를 초래한다고 보고하였다. 그리고 표면열전달계수는 냉각매체의 종류, 시료의 형태 및 표면온도에 따라서 매우 민감하게 작용한다고 하였다.

### 2.6.6 전기전도도

Gross(1965)는 그의 연구에서 얼음결정이 성장하는 과정에서 경계면에서의 이온전이가 얼음 내 불순물의 함유율을 결정하기 때문에 이를 측정하기 위해 얼음의 전기전도도를 측정하였다. 얼음의 하전은 얼음 내 불순물 농도와 관련되기 때문이다. 즉 전기전도도가 높으면 얼음 내 불순물의 농도가 높다고 평가할 수 있다. Baker(1970)는 오염물질의 회수효율이 전기전도도로 측정하여 평가된 이온강도의 함수라고 기술하였다.

### 2.6.7 오염물질의 종류

Kammerer와 Lee(1969)는 동결농축법을 이용하여 혼합액으로부터 미량의 농도를 갖는 Glycine, Glucose, Citric acid, Phenylalanine을 회수하는 실험을 하였고, 오염물질의 농도가 높을수록 회수율이 감소한다고 보고하였다. Powell과 Barduhn (1965)는 분자량이 매우 큰 유기물질은 염석화(salting-out)될 것이라고 설명하고 있다. ABS(Alkyl Benzene Sulfonate)를 사용한 실험실 규모의 실험 시 낮은 온도에서 용해성이 감소하였고 NaCl이 존재 시 두드러지게 용해성이 감소하였다. 그러나 실제 폐수를 사용한 동결농축에서는  $-20^{\circ}\text{C}$ , 20% 염농도에 의해 전체 유기물 중 약 10%의 유기물이 분리되었다. 즉, 동결농축법에서 오염물질의 분자량이 더 큰 물질은 분자량이 작은 물질보다 분리하는 데 어려운 것

으로 보고하였다. 동결농축법은 폐수내 존재하는 각종 오염물질의 종류에 무관하며 교반강도, 오염물질의 농도, 동결시간, 동결온도 등의 영향인자에 회수효율이 영향을 받을 것으로 사료된다.

### 2.6.8 대류효과

Yoon 등(1992)은 액상에 대류가 없는 경우, 또는 이것을 무시한 경우에서 조밀빙(稠密氷)의 성장은 완전한 동심원상이 된다고 보고하였으나, 실제빙의 형상은 흐름유체의 대류 효과로 동심원상이 되지 못한다고 설명하고 있다. 과냉이 유지되는 상태에서 동결개시 시간의 지연과 조밀빙 성장과의 관계는 과냉온도가 일정할 경우가 과냉각이 존재하지 않은 경우의 조밀빙 두께가 현저하게 초과하지는 않았다고 보고하였다. 따라서 냉각시에 높은 열전달 특성을 나타내고, 액상의 온도저하에 관련되는 것으로 과냉각 상태는 조밀빙의 성장에 대하여 장애 요인으로 작용한다고 설명하고 있다. 반면에 과냉 현상이 없는 경우의 동결 현상에서는 수직상 얼음이 형성되지 않았다고 하였다. 또한 그들은 액상이 대류를 동반하는 동결에 있어서는 그 대류에 의한 얼음의 성장은 다차원으로 되며, 고액 경계면 부근의 대류가 합류하는 점에서 조밀빙의 성장이 현저해지는 것을 관찰하였다.

## 2.7 동결관 내의 전계 및 전자계 형성 기초이론

전계란 전기력이 작용하는 공간이며 정지하고 있는 전하 주위의 경계를 정전계라 한다. 일반적으로 전계 내의 한 점에  $d[C]$ 의 점전하를 놓았을 때, 이에 작용하는 전기력을  $\vec{F}_e$ 라 하면 다음과 같이 표현된다.

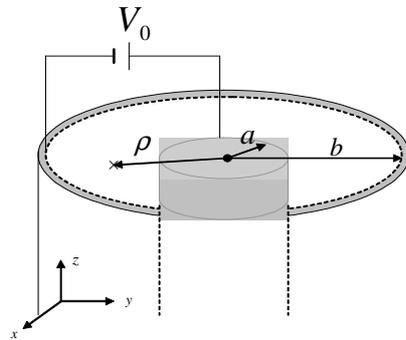
$$\vec{F}_e = q \vec{E} \text{ [N]}$$

따라서 전기의 세기  $\vec{E}$ 는

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}_e}{q} \text{ [V/m]}$$

으로 표현되면, 단위 전하가 받는 힘을 의미한다. 또한 전기의 세기  $\vec{E}$ 는 스칼라 전위(electric potential)  $V$ 의 기울기로 아래의 수식과 같이 표현할 수 있다.

$$\vec{E} = -\nabla V$$



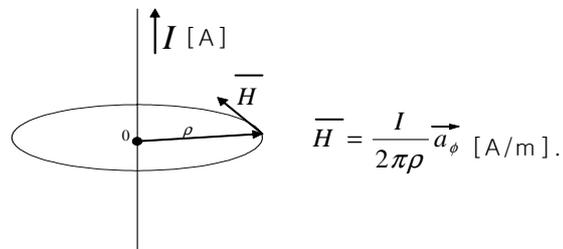
**Fig. 2.3 Direction of electric fields under the internal diameter, 'a' and the external diameter, 'b' of the copperic cable condition**

예를 들면 Fig. 2.3과 같은 동축케이블 구조에서 내경 및 외경의 반경이 각각 a, b 일 때, 구간  $a < \rho < b$  에서 전기  $\vec{E}$ 는

$$\vec{E} = -\nabla V = -\frac{\partial V}{\partial \rho} \vec{a}_\rho = \frac{V_0 \vec{a}_\rho}{\rho \ln(b/a)} \text{ [V/m]}$$

으로 거리  $\rho$ 에 따라 감소한다. 한편 전자계는 자기력이 작용하는 공간이며 영구자석에 의해, 이동전하에 의해, 또는 전류의 흐름에 의해 형성

될 수 있다. Oersted(1819)는 전류가 흐르고 있는 도체 가까이에 놓인 자침의 방향이 전류에 따라 변하는 것에서 도체 주위에는 전자계가 형성되는 것을 발견했다. 그 후 암페어 등에 의해서 많은 실험이 이루어졌고 전기와 자기는 서로 관련을 갖고 있다는 것이 밝혀졌으며, 자기 발생의 근원이 전류라는 것도 알 수 있었다. Fig. 2.4와 같이 직선모양의 도체에 전류가 흐르면 자력선은 전류를 축으로 하여 동심원 모양으로 생긴다. 자기력선은 자기  $\vec{H}$ 의 방향을 갖는 자력선이다. 자기력선은 연속 폐곡선으로 오른나사를 자력선 방향으로 돌릴 때, 오른나사의 진행 방향이 전류 방향과 일치하는데, 이것을 암페어의 오른나사 법칙이라 한다.

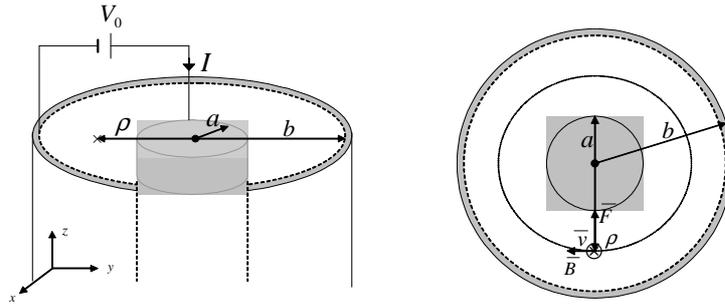


**Fig. 2.4 Magnetic line of force under linearity current condition in conductor**

전자계 내에서 시험전하가 자속밀도  $B$ 인 자기계 내에서 움직일 때 전하  $dC$ 는 자기력  $F_m$ 을 받게 되고

$$\vec{F}_m = q \vec{v} \times \vec{B} [N].$$

여기서  $d[m/s]$ 는 이동전하의 속도이고 자속밀도  $B$ 는 단위 면적당 자속의 양을 나타낸다.



**Fig. 2.5 Direction of electromagnetic fields under internal diameter, 'a' and external diameter, 'b' of the copperic cable condition**

만약 전하  $q$ 가 전계와 자계가 동시에 존재하는 영역에 놓여 있을 때 미치는 총 전자기력(electromagnetic force)  $\vec{F}$ 는 아래 수식과 같이 전기력과 자기력의 합으로 표현된다.

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \text{ [N]}$$

이것을 로렌츠(Lorentz)힘의 방정식이라고 한다. 폐수와 같은 유기물이 동축선을 따라  $z$ 축 방향으로 흘러내릴 경우 Fig. 2.3과 같은 전압이 인가 되면  $\vec{\rho}$  방향으로 힘을 받게 되고, Fig. 2.5와 같은 전류가 흐르면 역시  $-\vec{\rho}$ 으로 전자계에 의한 힘을 받게 된다. 이와 같은 이론적인 배경을 토대로 강하경막 동결농축 장치의 동결관에 최적의 전계와 전자계를 형성 시키기 위해 모의 테스트를 통해 최적의 형성 조건을 선정한 후, 얼음결정이 성장될 때 Workman-Reynolds 효과에 의해 발생하는 전기적 이중층 현상을 저감시키기 위한 최적의 전계 및 전자계 형성에 관하여 평가하였다.

### 2.7.1 전기력을 받는 구조

자유공간의 한 점에 전하(charge)를 놓았을 때 전하 주위에 전계가 형성된다. 전계는 전계의 세기라고도 부르며, 단위전하가 받는 힘으로 정의된다. 전계  $\vec{E}$  내의 한 점에  $q$ [C]의 점전하를 놓았을 때, 점전하에 작용하는 전기력  $\vec{F}_e$ 는 으로 표현된다.

$$\vec{F}_e = q \vec{E} \text{ [N]}$$

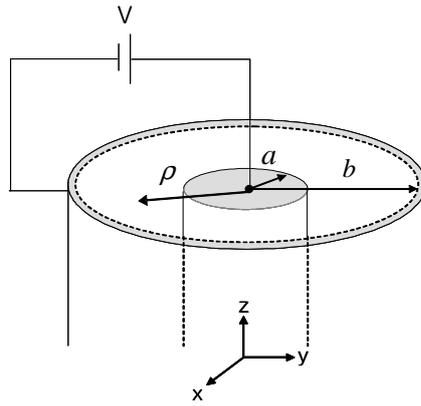
즉 전계 내에 대전된 오염물질이 존재하면 대전된 오염물질은 전기력을 받게 된다. 또한 전계의 세기  $\vec{E}$ 는 스칼라 전위(electric potential)  $V$ 의 기울기로 아래의 수식과 같이 표현할 수 있다.

$$\vec{E} = -\nabla V$$

예를 들면, Fig. 2.6과 같은 동축케이블에서 내경 및 외경의 반경이 각각  $a$ ,  $b$  일 때, 구간  $a < \rho < b$  에서 전계  $\vec{E}$ 는 스칼라 전위  $V$ 로부터

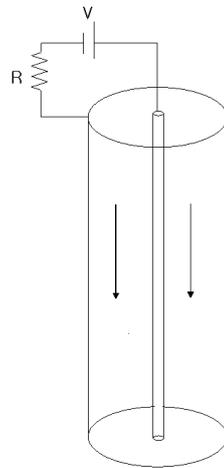
$$\vec{E} = -\nabla V = -\frac{\partial V}{\partial \rho} \vec{a}_\rho = \frac{V_0}{\rho \ln(b/a)} \vec{a}_\rho \text{ [V/m]}$$

이 되며 여기서 전계  $\vec{E}$ 는 거리  $\rho$ 에 따라 감소함을 알 수 있다. 만약 Fig. 2.7과 같이 폐수가 흐르는 관에 직류 전원을 저항 R과 함께 인가한 경우, 폐수가 흐르는 관에는 위의 식과 같은 표현식의 전계가 형성된다. 인가되는 전압의 극성에 따라 폐수의 유기물에 인가되는 힘의 방향은 서로 반대 방향으로 형성된다. 폐수가 흐르는 관보다 중심에 놓인 도체봉의 전압이 높은 경우, 폐수 속의 유기물은 관의 중심에서 바깥 방향으로 힘을 받는다.



**Fig. 2.6 Structure of copperic cable with approved constant voltage**

Fig. 2.7와 같은 구조에서 도체봉의 반경  $a = 16$  mm, 폐수가 흐르는 관의 반경  $b = 2.5$  mm 일때, 인가전압을 30 V, 60 V, 90 V로 인가 한 경우,  $a < \rho < b$  구간에서의 전계  $\vec{E}$ 를 계산하여 Fig. 2,7에 나타내었다.



**Fig. 2.7 Structure of approved constant voltage**

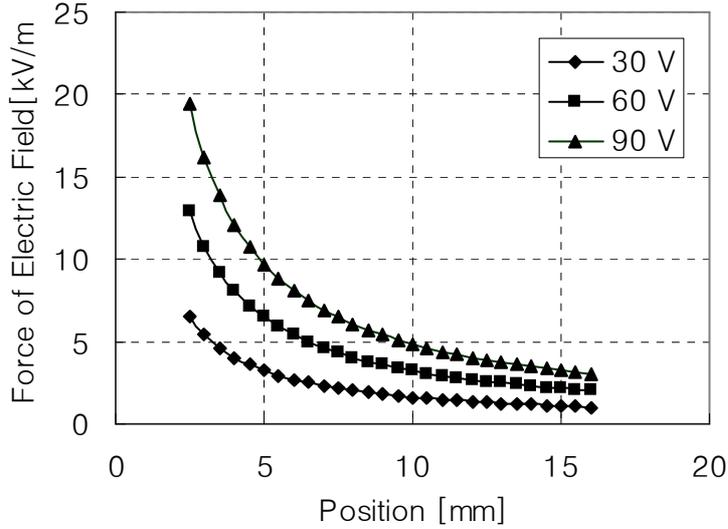


Fig. 2.8 Distribution of changed electric field in freezing tube

Fig.2.8은 폐수가 흐르는 관 내부가 공기(air) 상태일 때의 전기 분포를 나타낸다. 그러나 실제로 폐수가 흐르면서 냉각이 되는 경우 관 내부는 Fig. 2.9와 같이 세 개의 매질로 나누어진다.  $\epsilon_1$ 인 영역은 공기층에 해당하며,  $\epsilon_2$ 는 폐수가 흐르는 영역이며,  $\epsilon_3$ 은 얼음이 놓여 있는 영역이다. 각 영역에서의 전기의 세기를 경계조건으로부터 구해보면,  $a < \rho < b$  일 때,

$$\vec{E} = \frac{V_0}{\rho} \frac{\epsilon_2 \epsilon_3}{\epsilon_2 \epsilon_3 \ln(b/a) + \epsilon_3 \epsilon_1 \ln(c/b) + \epsilon_1 \epsilon_2 \ln(d/c)}$$

이며,  $b < \rho < c$  일 때

$$\vec{E} = \frac{V_0}{\rho} \frac{\epsilon_3 \epsilon_1}{\epsilon_2 \epsilon_3 \ln(b/a) + \epsilon_3 \epsilon_1 \ln(c/b) + \epsilon_1 \epsilon_2 \ln(d/c)}$$

이며,  $c < \rho < d$  일 때

$$\vec{E} = \frac{V_0}{\rho} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_2 \varepsilon_3 \ln(b/a) + \varepsilon_3 \varepsilon_1 \ln(c/b) + \varepsilon_1 \varepsilon_2 \ln(d/c)}$$

으로 표현된다. 만약 각 영역의 유전상수 값을  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=50$ ,  $\varepsilon_3=80$ 로 가정하여 반경  $a < \rho < d$  구간에서의 전계  $\vec{E}$ 를 위의 3가지 식으로 구해보면 Fig. 2.10과 같은 결과를 얻는다.

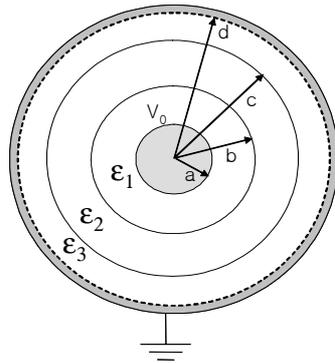


Fig. 2.9 Internal section of freezing tube for freezing cycle

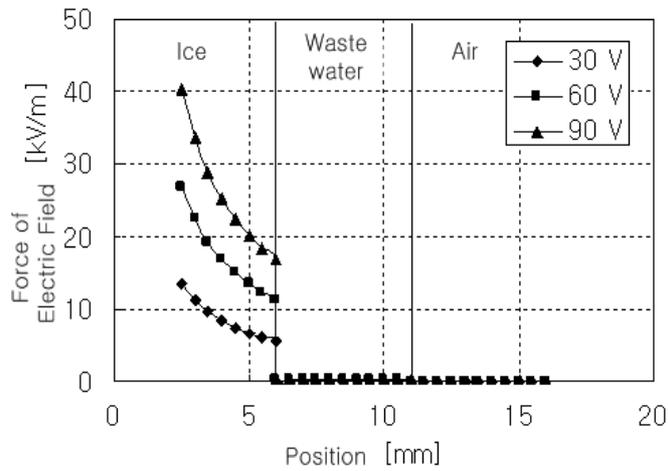


Fig. 2.10 Change of electric fields distribution into freezing tube consist of three medium

Fig. 2.10의 계산 결과를 살펴보면 얼음이 있는 영역에 대부분의 전계가 존재하며, 폐수와 얼음의 경계면에 전계의 불연속을 볼 수 있다.

### 2.7.2 자기력을 받는 구조

전자계는 자기력이 작용하는 공간이며 영구자석, 이동전하, 또는 전류의 흐름에 의해 형성될 수 있다. Oersted(1819)는 전류가 흐르고 있는 도체 가까이에 놓인 자침의 방향이 전류에 따라 변하는 것에서 도체 주위에는 자계가 형성되는 것을 발견했다. 그 후 암페어 등에 의해서 많은 실험이 이루어졌고 전기와 자기는 서로 관련을 갖고 있다는 것이 밝혀졌으며, 자기 발생의 근원이 전류라는 것도 알 수 있었다. Fig.2.11과 같이 도선에 전류  $I$  [A]가 흐를 때, 도선으로부터 거리  $\rho$  만큼 떨어진 위치에서의 전자계의 세기  $\vec{H}$ 는

$$\vec{H} = \frac{I}{2\pi\rho} \vec{a}_\phi \text{ [A/m]}$$

으로 도선을 축으로 하여 원 모양으로 생긴다. 도선에 전류가 각각 0.5 [A], 1 [A] 흐를 때 반경 16 mm 이내에서의 전자계의 세기  $\vec{H}$ 의 크기 변화를 Fig. 2.12에 나타내었다.

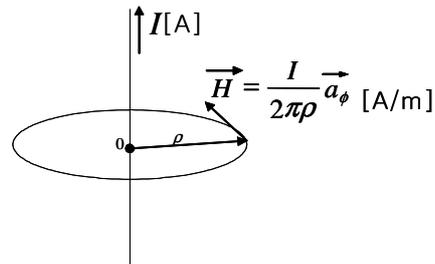
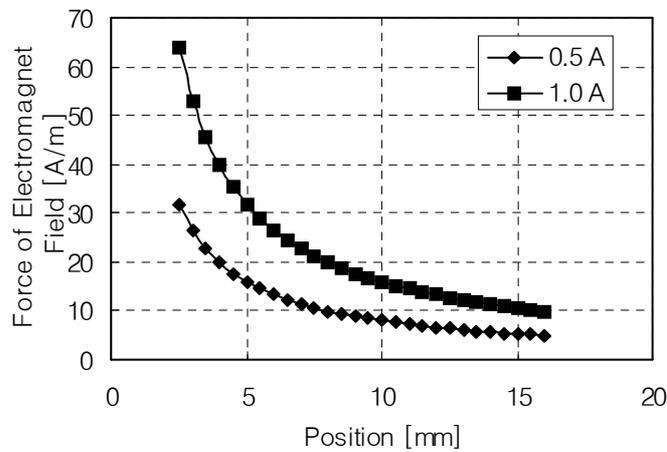


Fig. 2.11 Electromagnetic fields under linearity current condition

만약 자계  $\vec{H}$  내에서 시험전하  $q$ [C]가 속도  $\vec{v}$  로 움직이면, 전하  $q$  [C]는 다음과 같은 자기력  $\vec{F}_m$ 을 갖는다.

$$\vec{F}_m = q \vec{v} \times \mu \vec{H} \quad [\text{N}]$$

여기서  $\mu$ 는 매질의 투자율을 의미한다. 만약 폐수가 자성체 매질이 아닌 경우  $\mu$ 는  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  [H/m]의 값을 갖는다.



**Fig. 2.12 Change of electromagnetic fields intension under linearity current condition(a)**

Fig. 2.13과 같이 폐수와 같은 유기물이 동축선을 따라  $-z$  축 방향으로 흘러내리고, 동축선의 중심축으로 전류도 역시  $-z$  축을 따라 흐르면 동축선의 중심 방향( $-\vec{a}_p$ )으로 유기물이 힘을 받게 된다.

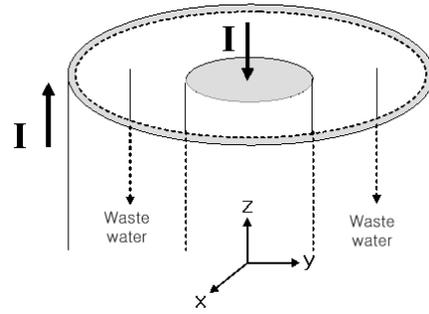


Fig. 2.13 Change of electromagnetic fields intension under linearity current condition(b)

만약 Fig. 2.14와 같이 헬리컬 형태로 도선을 감은 솔레노이드 구조에서는 전류가 흐르는 방향에 따라 자계가 대부분  $\pm z$  축 방향으로 형성되며 전자기력은 다음과 같이 계산된다.

$$\vec{F} = qv_0 \vec{a}_z \times \mu H_z \vec{a}_z = 0$$

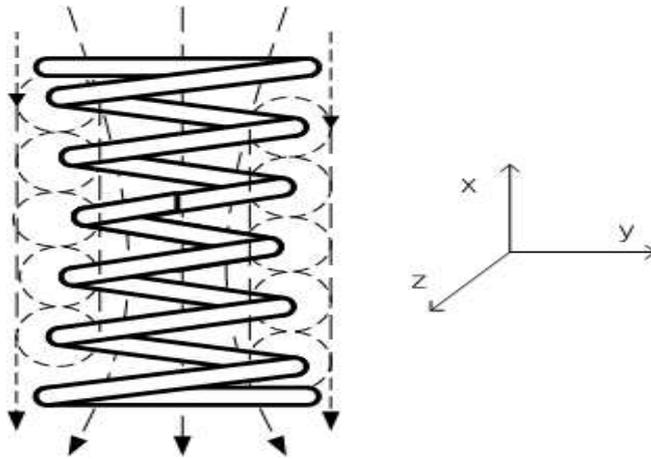
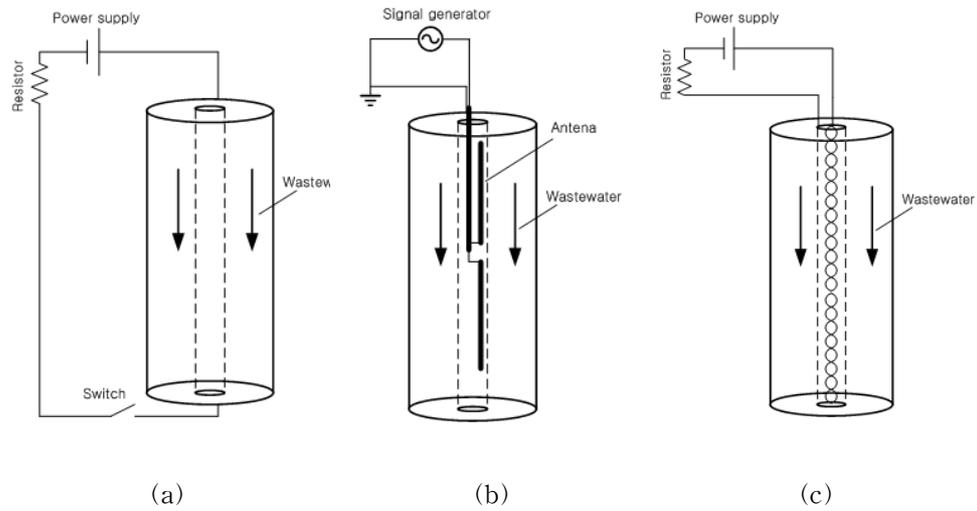


Fig. 2.14 Change of electromagnetic fields intension under linearity current condition(c)

따라서 Fig. 2.14와 같은 형태의 흐름전류에서 자계는 형성되지만  $-z$  방향으로 흐르는 유기물에는 힘을 인가하지 못한다.

폐수에 전자기력을 인가하는 3가지 방식의 구조를 Fig. 2.15에 나타내었다. 먼저 (a)의 구조는 동축케이블 구조와 같은 모양으로 폐수가 흐르는 관의 중심축에 일직선의 도선을 설치하고 전류를 흐르게 하며, 제한 전류의 경로를 폐수가 흐르는 관의 도체를 이용하는 경우이다. 이것은 폐수가 흐르는 관내에 균일한 자계를 만들 수 있는 장점이 있으나 폐수가 흐르는 관의 끝단에 중심축상의 도선과 폐수가 흐르는 관과의 연결구조가 필요하므로 구조적으로 복잡한 단점이 있다. (b)는 다이폴 안테나를 사용하는 방법으로 근접 필드 내에서의 자계는 정자계와 유사한 특성을 가지는 성질을 이용한 방법이다. (a)에 비해 구조적으로 복잡하지만 폐수가 흐르는 관의 끝단에 중심축상의 도선과 폐수가 흐르는 관과의 연결구조가 필요 없다. 초기 단계에 Fig. 2.16과 같이 SMA 코넥터와 RF용 케이블을 사용한 저주파수의 교류를 이용하는 길이가 짧은 다이폴 안테나(short dipole antenna)를 만들려고 시도를 하였으나, 안테나 효율이 너무 작아서 폐수의 유기물이 힘을 받을 정도의 자기력을 발생하기에는 적합하지 않은 것으로 판단되어 실제 적용성 시험을 수행하지 않았다.

(c)의 구조는 폐수가 흐르는 관의 중심축상에 일직선의 도체 관을 설치하여 직류전류를 흐르게 하고 전류의 제한 경로를 중심에 놓인 도체관의 안쪽으로 헬리컬 형태로 도선을 감아 만든 구조이다. 이것은 직선 도선에 의해  $\vec{a}_\phi$  방향의 자계가 형성이 되고 헬리컬 구조의 전류에 의해  $\vec{a}_z$  방향의 자계가 형성이 된다. 두 자계의 방향이 서로 수직하므로 상호 간섭이 없게 되고,  $\vec{a}_z$  방향의 자계에 의해서는 자기력  $\vec{F}_m=0$  이 된다. 따라서 폐수의 유기물이 전혀 힘을 받지 않게 된다.



**Fig. 2.15 Structure of several models for forming electromagnetic field into freezing tube**

또한 (c)는 (a)의 구조적인 문제인 폐수가 흐르는 관의 끝단에 중심축상의 도선과 폐수가 흐르는 관과의 연결 구조가 필요 없는 간단한 구조이므로 실제 제작하여 실험을 하였다. 실제 제작한 모양의 내부 구조 모양을 Fig. 2.17에 나타내었다. 또한 Table 2.1에서 Fig. 2.15(c)의 저항 및 전압에 따른 도선에 흐르는 전류를 나타내었다.



Fig. 2.16 Structure of electromagnetic field generator using a antenna

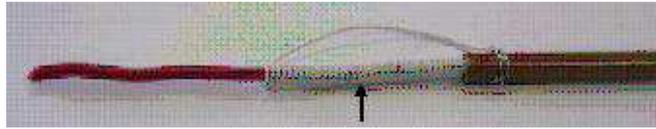


Fig. 2.17 Internal structure of electromagnetic field generator

Table 2.1 Summary of correlation approved each voltage, resistant, current, consumption power

approved voltage	resistant	current	consumption power
15 V	30 Ω	500 mA	7.5 W
	40 Ω	375 mA	5.625 W
30 V	30 Ω	1000 mA	30 W
	40 Ω	750 mA	22.5 W

위의 기초 전계 및 전자계 형성이론을 토대로 실제 강하경막식 동결농축장치의 동결관 중심에 제작한 전계 및 전자계 형성장치를 부착하여 동결성능을 평가하였다.

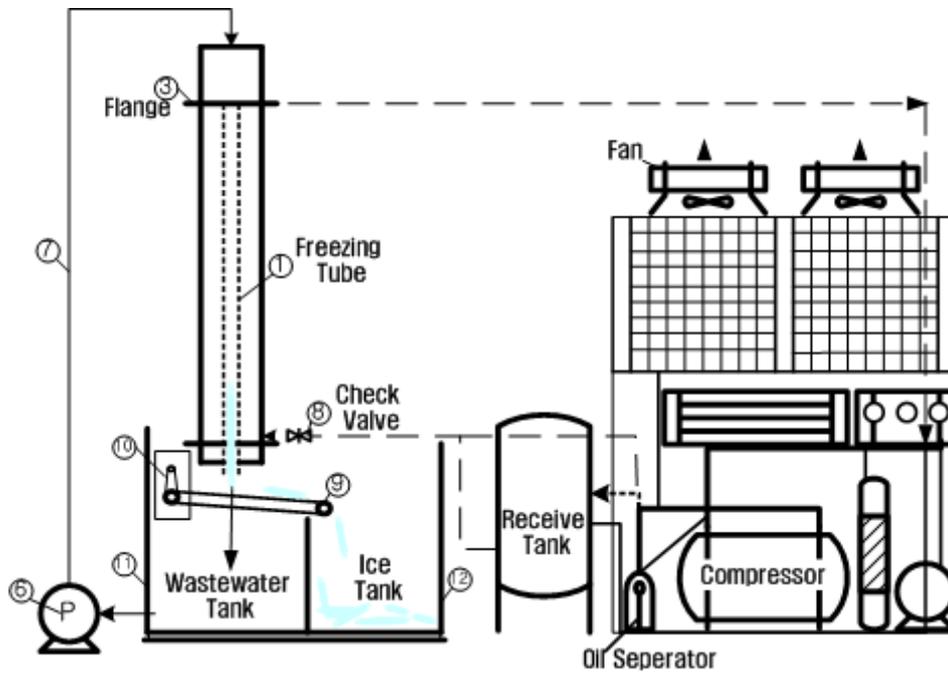
### Ⅲ. 실험재료 및 방법

#### 3.1 동결농축장치

Fig. 3.1.은 본 논문에 사용된 강하경막식 동결 농축장치의 모식도이다. 보는 바와 같이 동결농축장치는 크게 폐수순환부, 얼음형성부, 냉동부로 이루어져 있다.

폐수순환부는 크게 폐수순환을 위한 정량펌프와 폐수 저장조로 이루어져 있으며 초기 운전시 폐수저장조에 폐수를 넣고 정량펌프를 이용하여 폐수를 동결관 내부로 순환시켜 운전되며 정량펌프의 작동은 조절부에서 제어된다. 얼음형성부는 외관인 스테인레스 강관 내부에 얼음이 형성되는 3개의 동결관이 있으며, 보는 바와 같이 강하경막 방식으로 설계보였다. 또한 외관과 동결관 사이로 냉매(R-22)를 통과시키는 간접냉각방식으로 구성되었으며, 동결관의 재질은 내경이 38.1 $\phi$ 인 스테인레스 강이다. 냉동부는 압축기, 응축기, 팽창밸브, 수액기, 증발기 등으로 구성되었으며 냉동부의 작동원리를 살펴보면 먼저 저압의 냉매 가스가 압축기의 흡입부로 유입되어 압축기에서 저온저압의 가스를 고온고압의 가스로 압축된다. 이렇게 압축된 고온고압 냉매가스는 응축기로 배출되며 외부 공기를 이용하여 고온의 압축 가스에서 열을 흡수하고, 냉매가스는 응축되어 고압의 액냉매로 액화된다. 응축기에서 응축된 고온고압의 냉매액은 수액기에서 일시저장되며 팽창밸브를 통과하면서 고압의 액냉매를 저압의 액냉매로 전환시키며 얼음형성부를 통과하여 증발기로 이송된다. 증발기에서는 포화 액냉매가 증발기판 내부로 유입되어 증발하는 과정에서 동결관을 순환하는 폐수의 열을 흡수하여 냉매로 냉열을 내어 줌으로

씨 물이 얼음으로 상변화 된다. 또한 액체상태의 냉매는 물에서 흡수한 열에 의해 상변화되어 기체상태로 상변화된다.



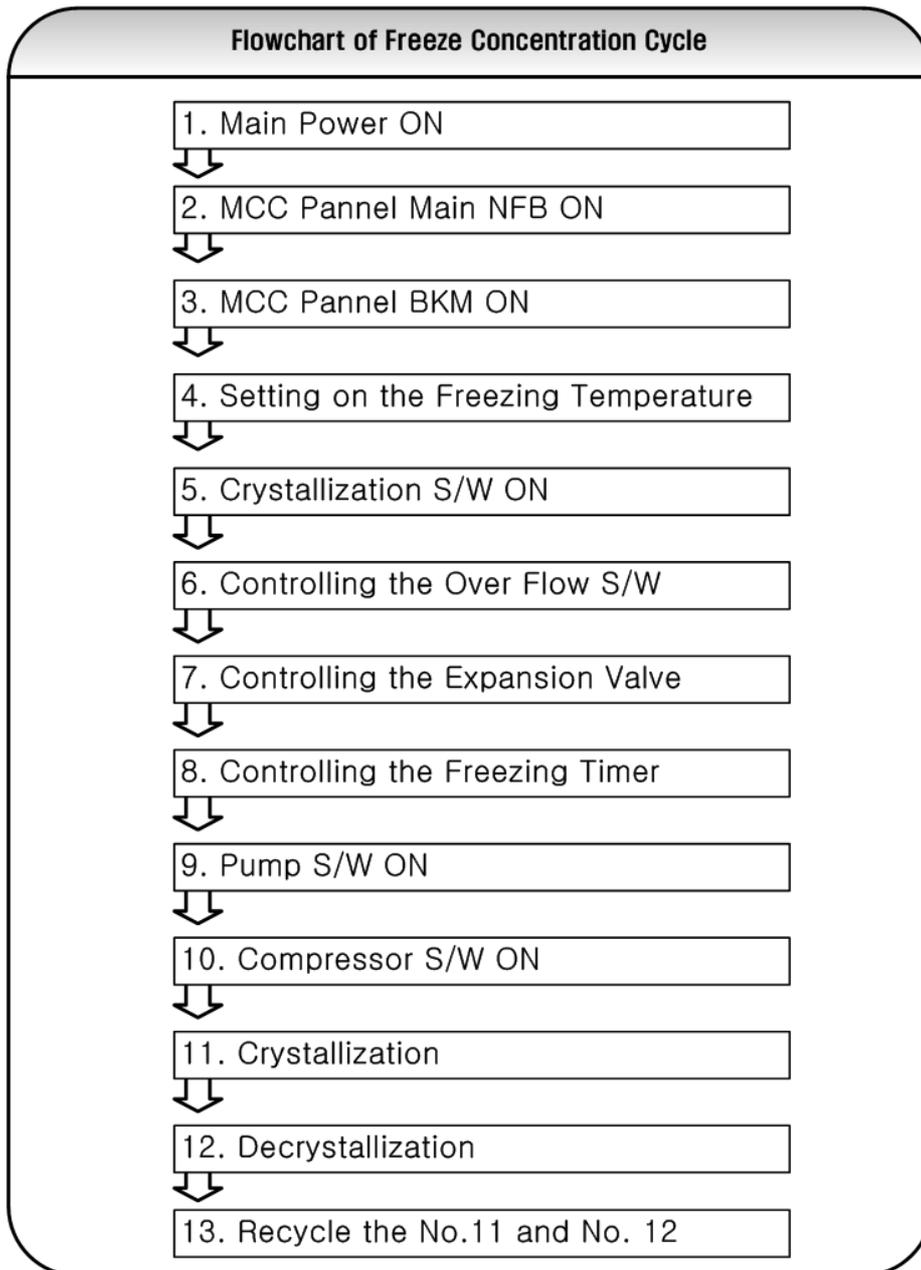
**Fig. 3.1** Detail drawing of the Freezing concentration system with falling-film type

강하경막 동결농축장치의 각 부분의 명칭과 재질은 Table 3.1에 제시하였다. 얼음 결정이 형성되는 동결관은 스테인레스 강관을 사용하였으며 동결성능 향상에 관한 연구를 진행하기 위하여 구리관으로 교체하였다.

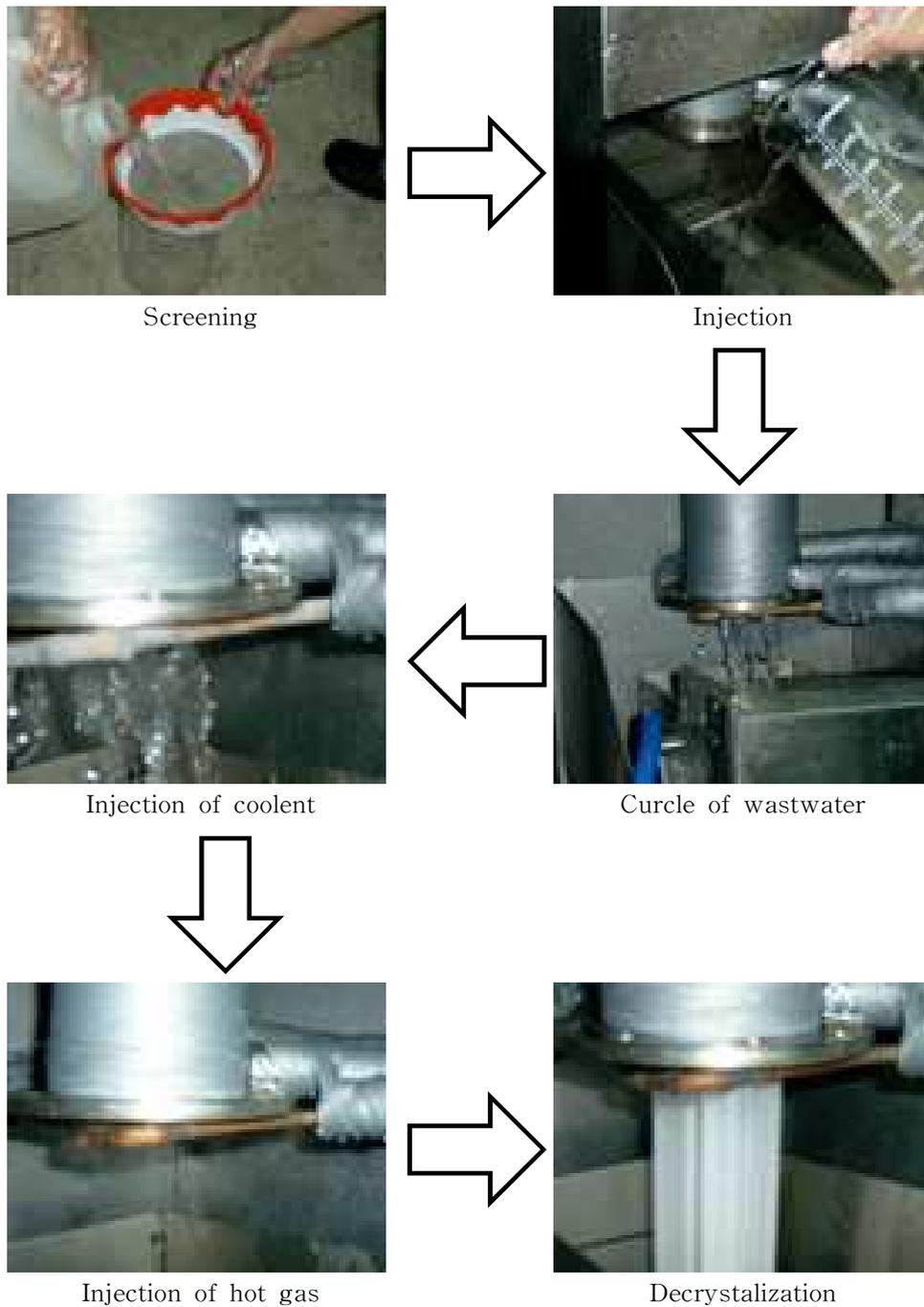
**Table 3.1 Detail part of freezing concentrater**

No.	Detail name	material
1	Freezing tube	SUS 304(Copper)
3	Flange	SUS 304
6	Pump	
7	Pipe	SUS 304
8	Valve	
9	Conveyor	
10	Motor	
11	Wastewater tank	SUS 304
12	Ice tank	SUS 304

Fig. 3.2는 동결농축장치의 운전 순서도를 보여 주고 있다. 보는 바와 같이 본 논문에 사용된 강하경막식 동결농축장치의 모든 작동여부는 제어부(Main controller)에서 제어가 가능하도록 설계 되었으며 냉매의 주입시간, 탈빙가스의 주입시간, 동결관 내 온도 등을 설정할 수 있도록 제작되었다. Fig.3.3는 동결농축장치를 이용하여 악성폐수 실험과정과 실험완료시 순수한 얼음이 빠져나오는 모습을 보여주고 있다. 초기 운전 에 앞서 폐수순환 과정에서 관막힘을 방지하기 위하여 대상폐수내 고형 물을 제거하여 폐수저장조로 주입한 후 펌프를 작동시켜 폐수를 순환시킨다. 냉매가 팽창밸브를 거쳐 설정된 시간동안 주입되면 동결관 내부에서 얼음결정이 형성되며 형성된 얼음은 장치 자체에서 발생하는 7012 0℃정도의 탈빙가스를 주입하여 얼음을 동결관으로부터 탈리시켜 1회의 동결농축 운전이 종료된다.



**Fig 3.2 Procedure for the operation of the freeze concentration system**



**Fig. 3.3 Flowchart for experiment using the freezing concentration system**

## 3.2 동결농축 효율에 미치는 주요 영향인자

### 3.2.1 동결농축 효율에 대한 수리학적 특성의 영향

#### (1) 강하경막의 난류도

실험을 위하여 염수와 포도당을 사용하여 염도가 3000ppm, COD가 1000ppm인 유기 및 무기오염물질을 함유한 인공폐수를 준비하였다. 준비된 폐수는 저장조에 주입한 후 동결조의 냉각 시점부터 정량펌프를 작동하여 8분간 동결관에 공급하였다. 동결관은 내면에 봉형얼음의 성장을 위하여 8분간 압축기를 정운전 하였으며, 이 과정에서 동결관으로 부터 배출되는 농축폐수는 저장조로 순환시켰다. 봉형얼음이 적정 두께로 성장한 후에는 성장된 얼음의 탈리를 위해 2분간 압축기를 역운전시켜 동결관을 가온하였다. 마지막으로 탈리된 얼음은 처리수 저장조로 이송시켜 1회(cycle) 운전을 종료하였다. 동결 농축장치가 운전되는 동안 동결관 내면에서 강하하는 폐수에 의해 형성되는 경막의 난류도가 얼음결정의 순도에 미치는 영향 평가실험에서는 동결관의 최대 냉각온도를  $-10^{\circ}\text{C}$ 로 고정하였으며, 1개의 동결관에 주입되는 유량을 1L/min, 3L/min, 5L/min로 변화시켰다. 동결과정을 4회 반복 운전한 전후에 농축폐수 시료를 채취하여 분석에 이용하였다. 탈리된 봉형얼음은 무게와 높이 및 두께를 측정한 뒤 특성분석에 이용하였다.

#### (2) 동결관의 높이

동결관의 높이에 따라 달라지는 계면의 수리학적 특성이 생성된 얼음

의 순도에 미치는 영향을 평가하기 위한 실험을 실시하였다. 이때 동결관의 최대 냉각온도를  $-10^{\circ}\text{C}$ 로 고정하고 1개의 동결관으로 공급되는 폐수의 유량을  $5\text{L}/\text{min}$ 으로 유지하였다. 동결 농축과정을 총 4회 반복한 후 농축폐수 시료를 채취하였다. 생성된 봉형얼음 시료는 하부에서부터 각각 16cm, 12cm, 8cm, 4cm 지점에서 분리시키고 각각의 무게와 높이 및 평균두께를 측정하였다. 봉형 얼음의 일부는 해빙시켜 분석에 이용하였다.

### 3.2.2 오염물질 종류 및 Workman-Reynolds 효과

동결 농축장치가 운전되는 동안 동결관 내면에서 오염물질의 성상이 얼음결정의 순도에 미치는 영향 평가실험에서는 동결관의 최대 냉각온도를  $-10^{\circ}\text{C}$ 로 고정하였으며, 1개의 동결관에 주입되는 유량을  $5\text{L}/\text{min}$ 로 하였다. 먼저 이온성과 비이온성 물질로 구분지어 COD와 염도분석을 통해 분리효율을 비교하였으며 이온성 물질은 다시 양이온 및 음이온을 Ion Chromatography를 사용하여 정량분석하였다. 동결과정을 4회 반복 운전한 후 농축폐수 시료를 채취하여 분석에 이용하였으며 탈리된 봉형얼음은 무게와 높이 및 두께를 측정한 뒤 특성분석에 이용하였다.

### 3.2.3 얼음 결정의 성장속도

수리학적 특성의 영향연구와 오염물질 종류의 영향 연구에서 각 조건의 실험이 진행되는 동안 원수의 pH 및 온도의 변화를 측정하였다. 또한 석출된 봉형얼음의 무게와 높이를 측정하여 평균 얼음성장속도(IGR)를 계산하였다.

### 3.3 동결농축 공정의 성능에 대한 주요인자

강하경막 동결농축장치의 성능 평가인자로서 처리수량과 직접적으로 관련이 되는 제빙량에 관하여 평가하였다. 순환수 유량이 증가함에 따라 얼음생산량이 감소하여 처리유량이 작아지는 문제가 제기되었다. 또한 순환수 유량이 감소하면 제빙량은 증대되나 처리효율은 낮아지는 문제가 발생되어 적절한 유입유량을 산정하는 것은 필수적으로 나타났다. 따라서 제빙량과 오염물 분리효율에 직접적인 상관관계를 가지고 있는 인자로 원수의 순환유량을 고려해 볼 필요성이 있으며, 유량의 변화에 따른 제빙량과 처리효율을 평가해 봄으로써 연구에 적절한 순환유량을 적용시키기 위한 기초 연구로 활용이 기대된다.

#### 3.3.1 최적 제빙량

분리효율과 제빙량을 고려한 적절한 순환수량을 산정하기 위해 염수와 포도당을 사용하여 염도가 3000ppm, COD가 1000ppm인 유기 및 무기오염물질을 함유한 인공폐수를 준비하였다. 준비된 폐수는 저장조에 주입한 후 동결조의 냉각 시점부터 정량펌프를 작동하여 동결관에 공급하였다. 동결관은 내면에 봉형얼음의 성장을 위하여 압축기를 정 운전 하였으며, 이 과정에서 동결관으로부터 배출되는 농축폐수는 저장조로 순환시켰다. 봉형얼음이 적정 두께로 성장한 후에는 성장된 얼음의 탈리를 위해 2분간 압축기를 역 운전시켜 동결관을 가온하였다. 마지막으로 탈리된 얼음은 처리수 저장조로 이송시켜 1회(cycle) 운전을 종료하였다. 탈리된 얼음은 무게를 측정 후 분석에 이용하였다.

분리효율과 제빙량에 대한 순환수량의 상관관계를 평가하기 위하여 동

결온도와 동결시간은  $-10^{\circ}\text{C}$ , 8분으로 각각 고정시켰으며 1개의 동결관에 유입되는 유량을 각각 1L/min, 3L/min, 5L/min으로 변화시켜 그때의 처리효율과 제빙량과의 상관관계를 평가하였다. 동결과정을 개시 후 충분한 기계적 성능을 발휘하기 위해 4회 반복 운전한 전후, 농축폐수 시료를 채취하여 분석에 이용하였다. 탈리된 봉형 얼음의 무게와 높이 및 두께를 우선적으로 측정하였으며, 분석 시 이온성과 비이온성 물질로 구분지어 COD와 염도의 분리효율을 산출하였다.

### 3.3.2 처리효율과 제빙량의 상관관계

동결 농축장치가 운전되는 동안 동결관 내면에서 동결온도와 동결시간에 따른 오염물질의 처리효율과 제빙량과의 상관관계에 관한 평가실험에서는 1개의 동결관에 주입되는 유량을 5L/min 고정하였으며, 동결온도를 각각  $-7^{\circ}\text{C}$ ,  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $-15^{\circ}\text{C}$ 로 변화시켰으며 그때의 처리효율과 제빙량과의 상관관계를 평가하였다. 또한 동결시간을 각각 6분, 8분, 10분, 12분으로 변화시키면서 그때의 처리효율과 제빙량과의 상관관계를 평가하였다. 동결과정을 4회 반복 운전한 전후에 농축폐수 시료를 채취하여 분석에 이용하였다. 탈리된 봉형 얼음의 무게와 높이 및 두께를 우선적으로 측정하였다. 이때 이온성과 비이온성 물질로 구분지어 COD와 염도분석을 통해 분리효율을 산출하였다.

### 3.3.3 오염물질의 농도에 따른 빙점 강하

폐수에 포함된 오염물질의 농도에 대한 빙점강하 현상이 발생될 때 처리효율의 변화와 그 때의 제빙량을 평가해 봄으로써 향후 진행될 연구에 기초 자료로 활용성이 크게 기대된다. 실제 동결이 진행되는 동안 얼음

결정의 빙핵이 형성되는 시점의 온도를 정확하게 측정하기에는 매우 어렵다. 따라서 빙점강하 현상을 규명하기 위해 원수의 농도를 차별하여 얻어낸 얼음의 염도함량을 평가하고 이 때 생성되는 제빙량을 비교하여 빙점이 강하되는 시점을 간접적으로 평가하였다. 실험에 사용된 폐수의 농도를 염도를 기준으로 각각 3000ppm, 6000ppm, 9000ppm, 12000ppm, 24000ppm인 인공 폐수를 제조하여 실험하였다. 폐수 농도의 영향만을 보기 위해 운전 온도와 제빙시간은  $-10^{\circ}\text{C}$ 와 8분으로 고정하여 실험하였으며 동결농축기의 운전방법은 위의 실험들과 동일하게 수행하였다.

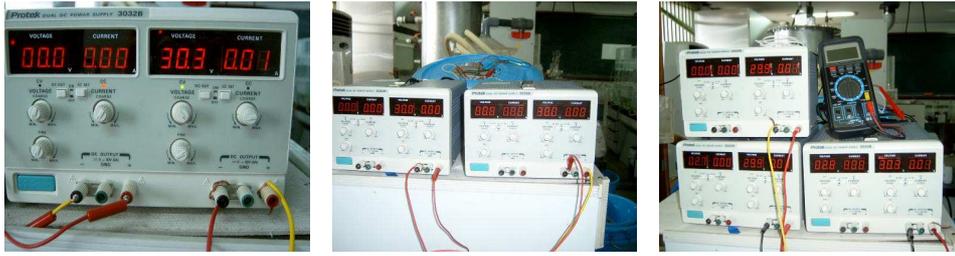
### 3.4 동결농축 시스템의 성능향상 방안

#### 3.4.1 동결관에 대한 전기(Electric field) 형성

강하경막 동결농축 장치의 동결관에 전계를 형성시키기 위해 Fig. 3.4와 같이 강하경막 동결농축 장치의 동결관 하부에 전선을 접선하고 직류(DC) 전압을 30V, 60V로 변화시키며 전계를 형성시켰다. 또한 전원공급 장치에 변화시킨 전압을 각 조건별로 Fig. 3.5에 나타내었다.



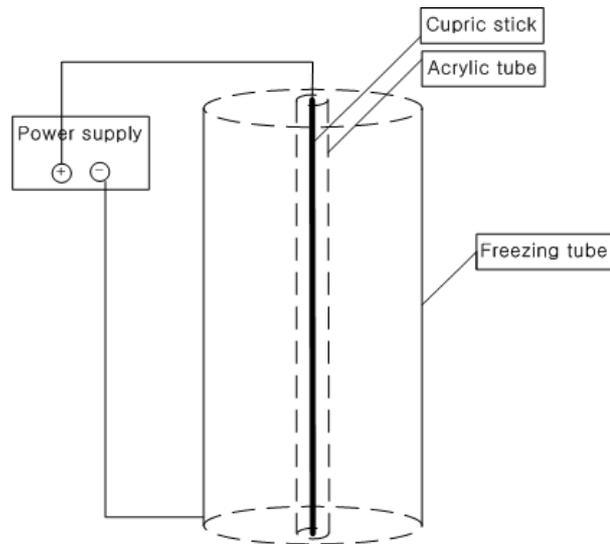
**Fig. 3.4 Photograph of freezing tube connected electric cable for electric fields**



Approved DC 30V      Approved DC 60V      Approved DC 90V

**Fig. 3.5 Photographs of power supply for various voltage conditions**

강하경막 동결농축 장치의 동결관에 Fig. 3.4와 같은 구조로 제작된 얇은 동관을 설치하여 전계를 형성시키고 앞서 실시한 모의 테스트에서 적용시킨 전압을 조정하며 실험하여 오염물질의 처리효율을 비교분석하였다.

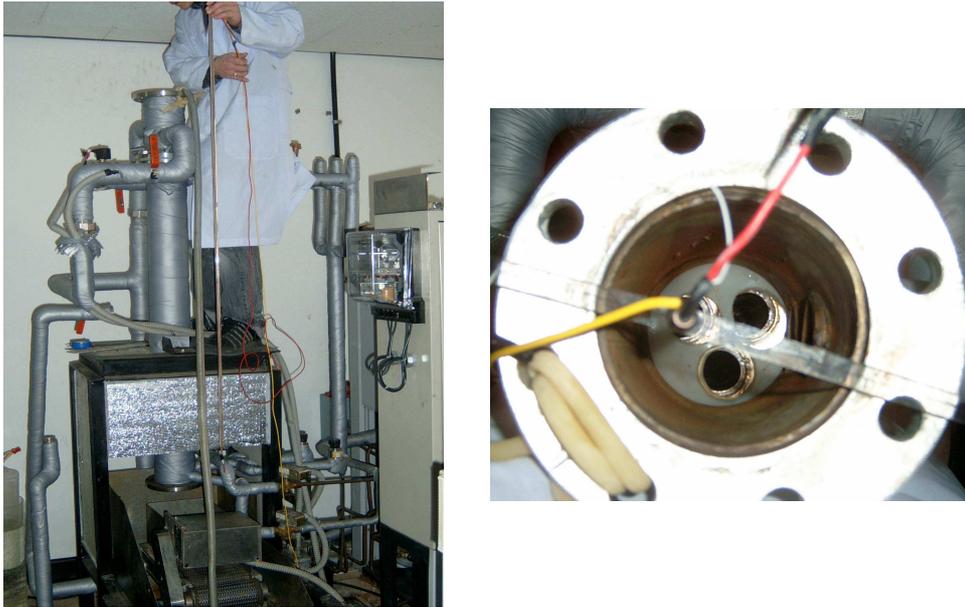


**Fig. 3.6 Schematic diagram of freezing tube to form electric field**

직류(DC) 전압을 인가시키는 작업을 수행하기 전에 강하경막 동결농축 장치의 외부로부터 불순 교류전압이 공급되어 실험에 오차를 발생시킬 가능성을 배제시키기 위해 인가시킨 전압을 정밀측정하는 작업을 선행적으로 수행하였다. 폐수는 염도와 COD가 각각 8000ppm, 1000ppm인 인공폐수를 제조하여 실험에 사용하였다. 동결과정이 진행되는 동안 1개의 동결관에 대해 순환되는 원수의 유입유량을 5L/min, 동결온도를  $-10^{\circ}\text{C}$ , 동결시간을 8분으로 동결조건을 고정하였다.

### 3.4.2 동결관에 대한 전자계(Electromagnetic field) 형성

강하경막 동결농축 장치에 제시한 전자계 형성 모델을 적용시켜 모의 실험을 수행하였다. 이론적 배경부분에서 소개한 여러 가지 전자계 형성 모델 중에서 C모델을 실제 강하경막 동결농축장치의 동결관에 장착을 하여 적용 가능성을 시험하였다. Fig. 3.5는 전자계 형성 모델 중 C모델을 실제 제작하여 동결관에 장착시키는 모습이다. (c)모델의 구성을 살펴보면 얇은 동관의 내부에 헬리컬 형태로 감은 전선을 넣고 동관의 안쪽 벽면과 전선을 인가시켰으며 동결관과 동관의 접촉을 차단시키기 위해 동관의 바깥쪽에 부도체인 아크릴관으로 피복을 하였다. 이렇게 제작된 동관을 강하경막 동결농축장치의 동결관 중심에 위치하도록 삽입시키면 제작된 동관을 중심으로 환형의 전자계 (Electromagnetic Field)가 형성이 되며 헬리컬 형태로 감은 전선에 의해 동관의 내부로부터 전자계가 형성되게 된다.



**Fig. 3.7 Photograph approving on apparatus forming electromagnetic field into freezing tube**

이때 사용된 폐수는 염도가 3,000mg/L, 유기물이 COD 기준으로 1,000mg/L의 인공폐수를 사용하였으며 동결조건은 폐수의 순환유량을 5L/min, 동결온도를  $-10^{\circ}\text{C}$ , 동결시간을 7분으로 설정하여 실험하였다. 전자계의 형성 조건은 전압을 15V로 인가시켜 동관에 약 0.4A의 전류가 흐르도록 조정하였다.

### 3.4.3 동결관의 재질 변화에 따른 처리효율

동결관 재질을 교체한 후 기존의 스테인레스(SUS 304) 동결관과의 동결성능을 비교하였다. 실험을 위하여 사용된 인공폐수는 염수와 포도당을 사용하여 염도가 3000ppm, COD가 1000ppm인 유기 및 무기오염물질을 함유한 폐수를 준비하였다. 처리효율과 제빙량에 대한 순환수량의

상관관계를 비교 평가하기 위하여 유입유량을 각각 1L/min, 3L/min, 5L/min으로 변화시켜 그 때의 처리효율을 산정하여 기존의 스테인레스 (SUS 304) 동결관의 경우와 비교하였다. 또한 폐수에 포함된 오염물질의 농도변화는 동결관내에서의 빙핵 형성 온도를 결정짓는 중요한 인자가 된다. 따라서 오염물질의 농도에 따른 처리효율을 평가하여 기존의 스테인레스(SUS 304) 동결관의 경우와 비교하기 위해 염분의 농도를 각각 3,000, 6,000, 9,000, 12,000, 24,000mg/L로 변화시켰다. 각 실험에서 동결조건으로는 동결온도를  $-10^{\circ}\text{C}$ , 동결시간을 8분으로 설정하였다. 또한 오염물질의 농도별 처리효율을 비교하기 위해 폐수에 함유된 오염물질 중에서 대표적인 염물질인 염분의 유입 농도를 각각 3,000, 6,000, 9,000, 12,000, 24,000으로 조건을 바꾸어 처리효율과 제빙량을 평가하여 동결관 재질의 변화에 따른 영향을 비교하였다. 이때 동결조건은 유량을 5L/min, 동결온도를  $-10^{\circ}\text{C}$ 로 설정하였다.

#### 3.4.4 동결속도 저감효과

강하경막 동결농축장치는 초기에 설정된 동결온도에 도달될 때까지 냉매가 지속적으로 주입되도록 설계가 되었으며 동결관의 상부에 자동온도 측정계가 장착되어 있어서 동결관 내부의 동결온도를  $0^{\circ}\text{C}$ 부근으로 장시간동안 지속시키기가 어렵다. 따라서 동결속도를 저감시키기 위한 방법으로 동결농축장치가  $0^{\circ}\text{C}$ 부근의 적정온도에 도달되면 냉매를 주입시키는 압축기를 정지시켜 동결관 내부온도가 서서히 감소되도록 조정하는 운전 방법으로 동결속도를 저감시키는 실험을 수행하였다. 동결과정이 진행되는 동안 압축기의 정지시점을 각각  $-2^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $2^{\circ}\text{C}$ 로 조정하였으며 유입 유량을 5L/min, 동결시간을 8분으로 설정하여 실험하였다. 실험에 사용된 폐수는 염도가 3,000mg/L, 유기물이 COD로 1,000mg/L인 인공폐

수를 사용하였다.

### 3.4.5 전자기장의 세기 및 동결관 직경 변화에 따른 성능향상 비교

실험에 사용된 인공폐수의 성상은 염성분의 분리효율을 평가하기 위해 염도가 3,000mg/L이 되도록 해수를 희석하였으며, 전자기장 세기별 오염물질 처리효율을 평가하기 위해 앞절에서 묘사한 안정적 전자기장 형성장치를 동결관에 부착시켜 인가되는 전류를 각각 0, 1, 3, 5, 7, 10A로 조정하여 실험하였다.

## 3.5 분석항목 및 분석방법

동결농축장치가 운전되는 동안 동결농축 전후의 시료 대한 pH와 온도는 pH 미터 및 전자온도계를 이용하여 현장에서 측정하였다. 시료의 COD는 Standard methods(1995)의 Closed Reflex 방법으로 분석하였으며, 염도 및 전기전도도는 염도계(LC84)을 이용하여 측정하였다. 시료에 함유된 이온성분은 이온크로마토그래피(DX-500)를 이용하여 분석하였다. 이때 양이온 분석에는 IonPac CS 12A 컬럼과 18mM MSA를 이동상으로 이용하여 분석하였다. 음이온 분석은 IONPAC-AS14 컬럼과 1.8mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1.7mM NaHCO<sub>3</sub>동상으로 이용하여 분석하였다. 해빙된 얼음결정의 경우 농축폐수 시료에서와 같은 방법으로 pH, COD, 전기전도도 및 염도, 양이온 및 음이온 등을 분석하였다.

### 3.6 결과해석 방법

동결관 내면을 낙하하는 유량에 따른 경막의 레이놀즈수( $N_R$ )는 다음 식(1)에 의해서 계산하였다.

$$N_R = \frac{4Q}{\pi D \mu} \quad \text{-----} \quad (1)$$

여기서  $Q$ 는 동결관에 공급되는 폐수의 유량( $m^3/s$ ),  $\rho$ 는 물의 밀도( $Kg/m^3$ ),  $\pi$ 는 원주율,  $\mu$ 는 물의 동점성 계수( $N \cdot s/m^2$ )이다.  $D$ 는 강하경막을 형성하여 폐수가 낙하하는 실제 직경( $m$ )이다.  $D$ 는 동결관내에 얼음이 점차 증가함에 따라 감소한다. 그러나, 얼음의 성장속도가 동결관의 높이에 따라 차이를 보이기 때문에 본 연구에서는 실험으로 측정된 봉형얼음의 길이를 이용하여 등가 환형의 얼음 평균두께( $d_{eq}$ )를 식(2)를 이용하여 계산하였다.

$$d_{eq} = r_0 - \sqrt{r_0^2 - \frac{V_i}{\pi H}} \quad \text{-----} \quad (2)$$

여기서  $r_0$ 는 동결관의 반경( $cm$ )이며,  $V_i$ 는 탈리된 얼음의 부피( $cm^3$ )이고,  $H$ 는 봉형 얼음의 길이( $cm$ )이다. 평균 얼음 성장률(Ice growth rate)은 다음 식(3)을 이용하여 등가 환형 얼음의 두께를 동결시간,  $T$ ( $min$ )로 나누어 산출하였다.

$$IGR = \frac{d_{eq}}{T}, \text{ cm/min} \quad \text{-----} \quad (3)$$

얼음결정에 대한 유기 및 무기물 등을 포함한 용질의 혼입률은 식(4)와 같이 농축폐수에서 용질의 질량에 대한 얼음에서 용질의 질량비로 정의되는 평균분배계수( $K$ )를 이용하여 평가하였다.

$$K = W_{ice} / W_s \quad \text{-----} \quad (4)$$

여기서  $W_{ice}$ 는 얼음을 해빙시킨 후 측정된 용질의 질량분율( $wt\%$ )이다.

## IV. 결과 및 고찰

### 4.1 동결농축 효율에 미치는 주요 영향인자

#### 4.1.1 동결농축 효율에 대한 수리학적 특성의 영향

얼음 결정이 성장하는 동안 용질의 혼입은 계면에서 확산과 대류에 의해서 발생하는 물질전달율과 상관성이 크다. 물질 전달율이 크게 되면 고순도의 얼음 결정이 만들어지며 얼음의 성장속도 역시 빨라질 것으로 생각되며, 대개의 경우 물질전달율은 열전달율과 연동하여 변한다. 동결농축기술은 기초 연구단계에서부터 물질 전달율을 높이기 위한 노력을 지속하여 많은 시행착오 끝에 강하경막(falling film)식 반응기 구조를 도출하였으며 이러한 구조로 장치를 제작 실험하여 우수한 물질 전달율을 얻는 결과를 얻어냈다. 축 방식은 폐수를 하향류식으로 유입하여, 이 때 강하게 생성되는 대류현상은 물질 전달율 및 열전달율을 증가시켜 고순도의 얼음을 얻는데 유리한 것으로 나타났으며, 오염물질들을 아래 방향으로 빠르게 배격시키기 때문에 고효율의 분리효율을 얻는데 유리한 구조로 평가되었다. 따라서 이러한 동결농축장치를 이용하여 오염물질의 분리효율과 제빙량에 영향을 미치는 여러 인자들에 관한 실험을 진행하였다. 동결농축법의 산업적 응용에서 가장 중요한 요소는 생성되는 얼음의 순도와 얼음의 생성율이다. 따라서, 그 동안 과냉각된 수용액에서 얼음 결정이 생성되는 동안 오염물의 혼입에 대한 영향인자들에 대한 연구가 여러 연구자들에 의해 수행되어 왔다. 그러나, 얼음 결정이 성장하는 동안 용질의 혼입율은 계면에서 확산과 대류에 의해서 발생하는 물

질 전달율에 의해 결정된다. 물질전달율이 커지게 되면 고순도의 얼음 결정이 만들어지며 얼음의 성장속도 역시 빨라질 것으로 생각된다. 강하경막 동결농축기의 경우 하향류방식으로 폐수순환시킴으로써 얼음과 폐수의 상경계부근에서 활발한 대류현상이 발생하게 되며 이러한 활발한 대류현상으로 인해 물질전달율 및 열전달율이 증대되기 때문에 강하경막식 폐수처리시스템은 여러 가지 용도로 적용성을 확대할 수 있을 것으로 평가되고 있다. 그러나, 얼음결정 형성시 경막에서 발생하는 수리학적 흐름의 특성에 따른 용질의 혼입에 대한 연구는 아직까지 거의 보고된 바가 없다. 따라서, 강하경막 동결농축장치에서 강하유량 및 형성 경막의 높이에 의해서 달라지는 경막의 흐름특성 즉 수리학적 특성이 얼음 결정의 생성농도 및 용질의 혼입율에 미치는 영향을 실험적으로 평가하였다.

### (1) 강하경막의 난류도

강하경막에서 수리학적인 흐름의 특성은 관의 직경과 유량에 직접적인 영향을 받는다. 따라서, 동결관에 공급되는 유량을 일정하게 유지하더라도 동결관 내면에 얼음결정이 성장함에 따라 흐름의 특성은 달라지게 된다. 본 연구에서 1개의 동결관에 유입되는 유량을 1, 3 및 5L/min으로 하였을 때 강하경막에 형성되는 흐름의 특성을 나타내는 평균 레이놀즈 수  $N_R$ 은 아래 Table 4.1에서와 같이 각각 370, 1200, 2000였다. Karimi(1998)는 강하경막의  $N_R$  값이 200-455사이일 때 흐름의 특성은 층류이며, 1200까지는 파동형 흐름을 보이고, 2000이상부터는 파동형에서 서서히 난류형태로 바뀌어 가며 3000이상에서는 혼합이 격렬한 난류를 나타낸다고 보고하였다.

**Table 4.1 Reynolds number for various flowrate of falling film**

Q(L/min)	D		$\Delta N_R$
	Diameter, $D_o$	$D_o - 2d_{eq}$	
1L/min	3.35	1.8676	370640
3L/min	3.35	1.8920	12001900
5L/min	3.35	1.9140	20003100

**①  $N_R$ 에 따른 얼음성장속도**

동결장치의 작동에 의해 동결관이 냉각됨에 따라 동결관 내면에서 얼음결정은 수직상으로 하부로부터 생성되기 시작하였으며, 점차 동결관 상부표면으로 점차 확대되었다. 동결관 내면에 생성된 얼음결정은 동결관의 냉각이 지속됨에 따라 원주 환형으로 동결관 내부의 중심 방향으로 성장하였다. 그러나, 얼음의 생성형태 및 생성량은 동결관 내부에 형성되는 강하경막의 흐름특성에 큰 영향을 받았다.  $N_R$ 이 증가함에 따라 동결관 내부표면에서 상부로 확대되는 얼음결정의 부착이 방해받기 때문으로 여겨진다. 동결이 진행됨에 따라 동결관으로 순환되는 폐수에는 오염물질이 점차 농축되며, 과냉각된 동결관 또는 동결관에 부착성장한 얼음과의 열교환에 의해 농축폐수의 온도는 점차로 냉각된다. 그러나, 냉각된 폐수의 수온은 Table 4.2에서 보는 바와 같이 강하경막의 흐름특성에 영향을 받았다.

**Table 4.2 Temperature Change of circulating wastewater into freezing pipe**

$N_R$	Temperature of Wastewater(°C)		
	Before freezing	Initial of 4cycle	Final of 4cycle
370	7.7	6.2	5.8
1200	8.3	5.8	4.5
2000	8.7	5.3	3.9

이러한 결과는  $N_R$ 이 증가함에 따라 동결관 내부 또는 얼음과 폐수의 경계면에서 난류도가 증가함으로 열전달율이 커진다는 것을 나타낸다. 따라서,  $N_R$ 이 증가함에 따라 얼음생성량 및 얼음성장속도의 감소는 강하경막의 큰 난류도에 의해 얼음과 폐수의 계면에서 얼음성장을 위한 국부적인 온도차이를 감소시키기 때문임을 나타낸다.

### ② $N_R$ 에 따른 용질 혼입율

동결관 내부로 강하하는 경막의 흐름특성은 성장하는 얼음에 대한 오염물질의 혼입율에 큰 영향을 미친다. Fig. 4.1은  $N_R$ 에 따른 포도당과 염도의 분배계수를 보여준다. 강하경막에서 흐름의 특성이 층류에서 난류로 변함에 따라 오염물질의 혼입율은 점차 감소하였다. 얼음결정이 성장하는 동안 얼음과 폐수의 계면에는 물분자가 결정을 형성함에 따라 오염물이 고립되어 액상으로 배제되기 때문에 계면에서 오염물질의 농도는 국부적으로 높아지게 된다. 계면에서 높은 농도의 오염물은 Fick's 법칙에 따라 폐수로 확산되어 연속적으로 얼음이 성장하게 된다. 강하경

막의 난류도 증가는 대류현상을 유발하여 계면에서 폐수로 오염물질의 확산을 촉진하게 된다. 이와 같은 현상은 얼음내 용질의 혼입율을 감소시키며, 얼음의 성장속도의 감소를 억제하는 작용을 하는 것으로 생각된다.

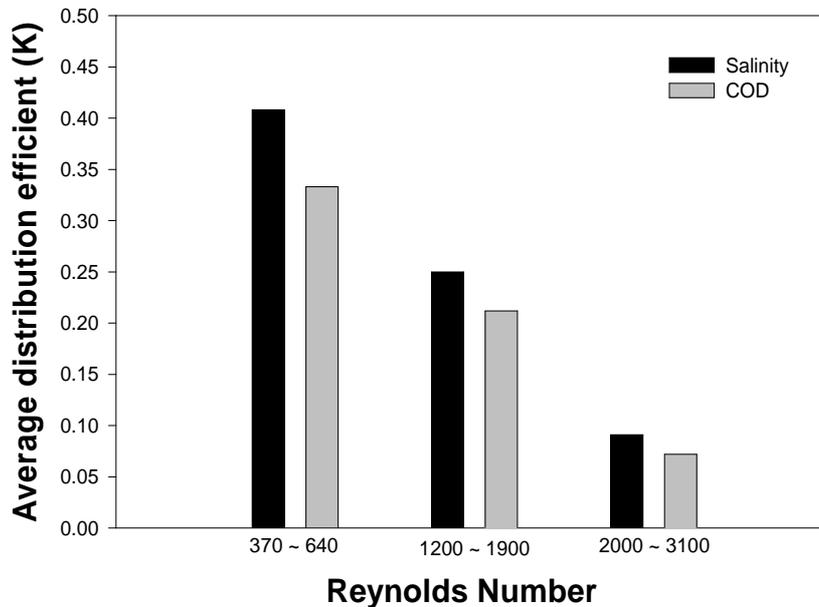


Fig. 4.1 Dependence of distribution efficient on the Reynolds number

얼음결정에 오염물이 혼입되는 현상의 한가지 원인은 불완전한 결정의 성장에 의해 얼음결정에 오염물이 포획되는 경우이다. 불완전한 결정의 생성확률은 일반적으로 얼음결정의 성장속도가 빠를 때 높은 것으로 보고하고 있다. Fig. 4.2는 얼음의 성장속도에 따른 용질의 분배계수를 보여준다. 얼음의 성장속도가 증가함에 따라 오염물질의 분배계수는 점차 증가하여 얼음의 순도가 감소하였다. 그러나, 강하경막의 흐름이 난류에 가깝게 하였을 때 얼음성장속도가 감소한 것에 비해 오염물의 혼입률은 크게 감소하였다. 이 결과는 오염물의 혼입율이 얼음과 폐수의 계면에

서 얼음결정의 성장속도와 오염물의 확산속도에 의해 영향을 받음을 나타내는 것으로 빠른 얼음성장률에서 오염물의 혼입률이 난류도를 증가시킴으로서 개선시킬 수 있음을 의미한다.

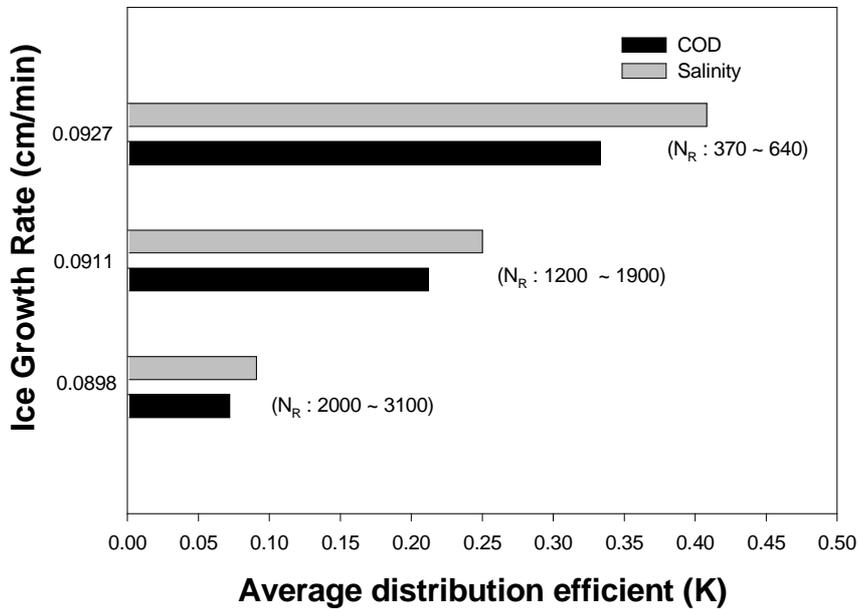


Fig. 4.2 Dependence of distribution efficient on the ice growth rate

## (2) 동결관의 높이

### ① 수리학적 특성의 계산

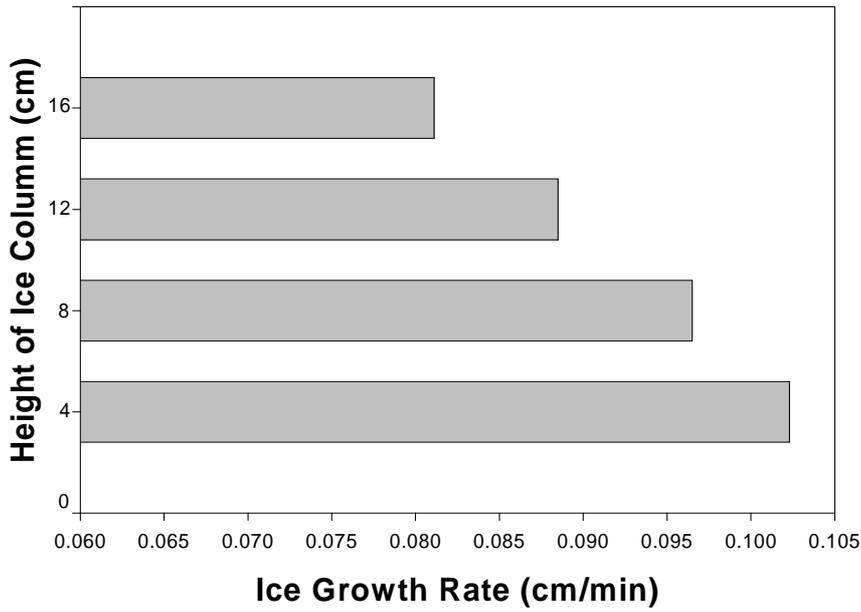
강하경막 동결농축 장치의 운전에 있어서 형성되는 봉형 얼음의 결정 형태를 살펴보면 초기에 형성되는 얼음결정이 동결관의 최하단부에서 성장하기 시작하여 상부로 성장되어 가며 탈리된 얼음의 형태는 상부가 하부보다 훨씬 더 수지상식(dentritic)이다. 탈리되는 얼음의 형태는 평균 얼음성장률의 계산에 용이하기 위해 봉형으로 간주하였으나 실제로는 하

단부가 먼저 성장되어 나가기 때문에 탈리된 얼음의 두께에는 차이가 있다. 이러한 차이로 인하여 강하경막 시스템에서 탈리되는 얼음은 높이별로 용질의 혼입률이 다르게 된다. 이러한 결과로 본 연구에서는 형성되는 얼음을 높이별로 분리시켜 채취한 후 오염물질의 혼입률을 평가하였다. 하부로부터 강하높이별 얼음석출량과 평균성장두께, IGR를 Table 4.3에 나타내었다.

**Table 4.3 Crystallization and growth of ice for condition of various height of freezing tube**

Height of ice column, (cm)	Amount of Ice, (g)	Average Thickness of ice $d_{eq}$ , (cm)	Ice Growth Rate (cm/min)
16	22	0.6484	0.0811
12	23.5	0.7083	0.0885
8	25	0.7721	0.0965
4	26	0.8174	0.1023

Table 4.3에서 보는 바와 같이 얼음결정의 성장률 및 평균두께는 형성경막의 높이별로 차이가 있었다. Fig. 4.3는 경막의 높이에 따른 IGR변화 관계를 보여주고 있다. 보는 바와 같이 성장되는 얼음의 두께에서 차이가 나서 동결관의 최하단부에 가까울수록 IGR값이 커지는 결과를 보였다.



**Fig. 4.3 IGR values by the height of ice column**

Table 4.4에서 보는 바와 같이 동일한 유량이 흐를 때 얼음의 성장 두께에서 차이가 나기 때문에 각 높이별 레이놀즈수는 차이가 난다. 동결관의 초기 두께에서 얼음결정이 성장된 두께의 차를 직경으로 하여 성장된 얼음결정을 통과하는 유량에 대한  $N_R$ 를 산출하였다. 동결 초기에는  $N_R$ 값이 동일하였으나 동결이 완료되는 시점에서는 형성된 얼음결정의 두께에서 차이가 발생하여  $N_R$ 값이 서로 달라지게 된다. 따라서 경막 높이에 따라 가해지는 폐수의 난류도는 달라지게 된다. 경막의 높이별 레이놀즈 수 및 변화된 직경에 대한 레이놀즈수를 Table 4.4에 나타내었다. 이때 초기의  $N_R$ 값은 약 2000정도였다.

**Table 4.4 Change of NR and diameter of falling-film for condition of various height of freezing tube**

Height of ice column (cm)	$d_{eq}$ (cm)	$D_f$ (cm)	Reynolds number
16	0.6484	2.0532	2900
12	0.7083	1.9334	3080
8	0.7721	1.8058	3300
4	0.8174	1.7152	3470

**② 경막의 높이별 용질혼입률**

흐름경막의 높이별 용질의 혼입률을 평가하기 위해 얼음과 원폐수 내에 존재하는 염도 및 COD의 분배계수를 산정하여 Fig. 4.4에 비교하였다. Fig. 4.4에서 보는 바와 같이 경막의 높이가 최하부에 가까울수록 형성경막의 높이별 용질의 혼입률은 적어 형성되는 얼음결정의 순도가 높아지는 결과를 보였다. 또한 형성되는 얼음결정의 두께가 높이별로 차이가 나서 동결관의 최하부에 가까운 쪽의 얼음두께가 더 두꺼워지며 상부로 갈수록 형성되는 얼음결정의 두께가 얇아져서 동일한 유량의 폐수가 통과하는 단면적이 동결관의 하부쪽이 훨씬 더 좁아지게 된다. 따라서 얼음결정이 성장되는 동안 하부쪽의 난류도는 상부보다 훨씬 더 증가되어 용질이 얼음-액 경계면에서의 대류 및 확산효과가 더 커지게 됨을 알 수 있었다. 오염물질의 종류별 혼입율을 비교하여 보면 유량변화 실험 때와 유사한 결과를 나타내고 있다.

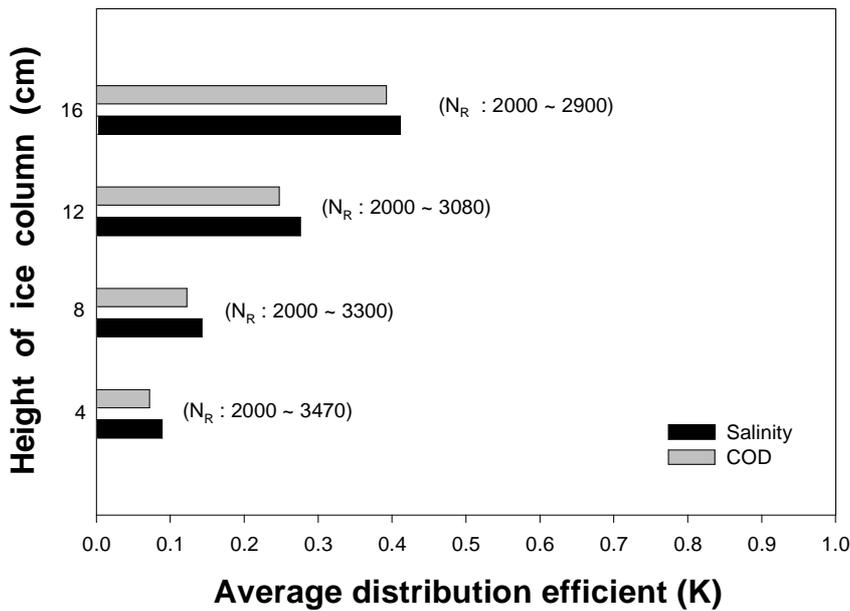


Fig. 4.4 Dependence of distribution efficient on the height of ice column

전반적으로 이온성 물질의 혼입율이 비이온성 물질의 혼입율보다 더 크게 나타났다. 즉 순수한 얼음의 결정이 성장함에 있어서 얼음의 순도를 방해하는 용질들 중에서 이온성 용질은 Warkman-Reynolds 효과에 의해 전기음성도의 강도에 의해 결정되어 얼음구조와 결합하는 현상과 빠른 동결속도에 의해 얼음구조에 포획되는 현상으로 얼음결정에 혼입되어지지만 비이온성 물질은 단순히 빠른 동결속도에 의해 얼음구조에 포획되는 현상만으로 얼음결정에 혼입 되어지는 것으로 평가된다.

#### 4.1.2 오염물질 종류 및 Workman-Reynolds 효과

문헌에서는 얼음 결정이 형성되는 계면의 과냉각도가 크면 얼음 결정의 성장속도는 빨라지지만 결정의 형태가 수지상으로 만들어지고 이 경

우 얼음결정이 형성되는 동안 계면에서는 물분자의 극성으로 인하여 전기음성도가 큰 이온들이 모이게 되어 전위차를 발생시키는 Workman-Reynolds 효과현상으로 알려지고 있다. 계면에서 생성되는 전위차는 수지상 얼음 결정의 형성과 관련이 있으며 얼음 결정의 성장속도와 순도 모두에 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다. 그러나 강하경막 동결장치를 이용한 오염물질의 종류별 분리효율에 관한 연구는 보고된 바가 거의 없다. 따라서, 생성되는 얼음의 순도가 오염물질의 종류에 따른 영향에 관하여 조사하게 되었으며 각 실험에서의 오염물질의 분리효율을 비교하였다. 오염물질이 상경계 부근에서 배제되는 정도는 처리되는 얼음과 그때의 원수 내에 존재하는 오염물질의 농도를 분석하여 분리효율(%)을 산정하여 평가할 수 있다.

#### ① 이온성 및 비이온성 물질에 대한 오염물질 분리효율

생성되는 얼음의 순도가 오염물질의 종류에 따라 영향을 받는지에 관하여 조사하기 위해 각 실험에서의 오염물질의 분리효율을 비교하였다. 오염물질이 상경계 부근에서 배제되는 정도는 처리되는 얼음과 그때의 원수내에 존재하는 오염물질의 농도를 분석하여 분리효율(%)을 산정하여 평가할 수 있다. Fig. 4.5는  $N_R$ 에 따른 오염물질 종류별 분리효율을 보여주고 있다. 레이놀즈 수 ( $N_R$ )에 따른 오염물질 분리효율은 오염물질의 종류에 따라 큰차이를 보였다. 층류영역에서 이온성 물질인 염도의 분리효율은 유기물인 COD에 비해 작았으나  $N_R$ 값이 증가함에 따라 염도와 COD의 분리효율 차이는 점차 감소하였다. COD의 경우 처리효율이 난류도가 증가할수록 개선되는 것은 비이온성 물질의 경우 불안정한 결정 생성에 의해 얼음결정에 포획된 분율이 크다는 것을 나타낸다.

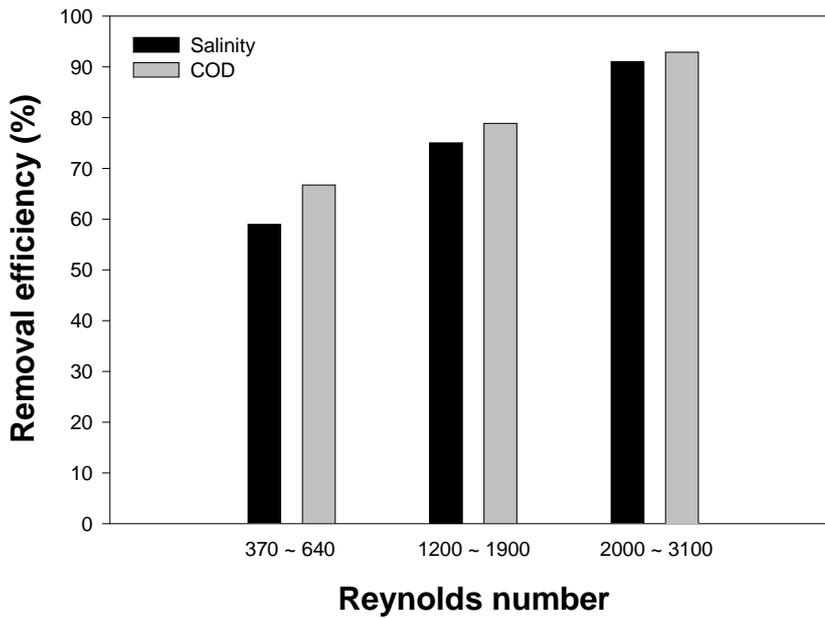


Fig. 4.5 Dependence of removal efficiency of COD and salinity on the Reynolds number

②  $N_R$ 에 따른 이온성 물질의 분리효율

시료 내에 존재하는 이온성 물질의 분리효율을 분석하였다. 이온성 물질들은 물질마다 고유한 전기음성도(Electronegativity)를 가지므로 이러한 전기음성도의 차이가 분리효율에 미치는 영향에 관하여 평가하였다. Table 4.5는 시료내 존재하는 이온성물질들의 전기음성도를 나타내었으며 Fig. 4.6~8에서는  $N_R$ 에 따른 각 이온성 물질들의 분리효율을 나타내었다. Table 4.5에서 나타내듯이 전기음성도를 보면 음이온의 경우  $SO_4^{2-}$ 가 산소보다 높았으며  $Cl^-$ 는 산소보다 낮았다. 이론적인 견해에서 볼 때 다음에 소개할 Warkman-Reynolds 효과에 의해 전기음성도가 클수록 얼음결정으로 혼입되는 농도가 증가하여야 하지만  $SO_4^{2-}$ 와  $Cl^-$  간

의 처리효율을 비교해 볼 때 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 초기에 시료를 조제하는 작업에서 두 물질간의 초기농도를 동일하게 제조하지 않고 해수를 희석하여 조제한 것에 기인하여 초기 시료내의  $\text{Cl}^-$ 의 농도는 대략 1,230ppm이었으며  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 초기농도는 50ppm이어서 상호간의 처리 효율 비교는 사실상 의미가 없는 것으로 간주된다.

**Table 4.5 Electronegativity and ionic radius of ionic compound in sample**

	Anion			Cation			
	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{O}^{2-}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$
<b>Electronegativity</b>	3.0	4.9	3.5	1.2	1.0	0.9	0.8
<b>Ionic Radius (Å)</b>	1.81	-	1.4	0.65	0.99	0.95	1.33

결정내에 오염물의 혼입은 얼음결정내 물분자가 오염물질에 의해 대치되는 현상으로 설명될 수도 있다. 이것은 수소결합으로 이루어진 물분자의 특성에 기인한다. 물분자는 수소원자가 전기음성도가 큰 산소원자와 매우 약한 공유결합을 하고 있어 큰 극성을 띤다. 따라서, 수소원자는 상당히 큰 부분전하를 띄며, 상당히 큰 분자간의 인력으로 인접 분자의 음의 센터에 당겨진다. 그러므로 전기음성도가 산소보다 큰 이온들은 얼음결정 격자내에 물분자와 대치될 수 있다. 이와 같은 방법으로 얼음격자 내부에 음이온들의 선택적인 유입은 얼음과 물의 계면에 전기적인 이중층을 만들어 정전위를 발생시킨다. 이 전위는 수 볼트에서 수백 볼트가 되기도 한다. 이러한 현상을 Workman-Reynolds 효과라 한

다. 얼음과 농축액의 경계부근에서 발생하는 Workman-Reynolds 효과가 크게 작용할수록 얼음은 전기적으로 음성이 되는 경향이 증가하여서 수소이온과 전기음성도가 산소보다 큰 음이온 물질이 산소와 대치되어 얼음결정으로 혼입율이 증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 4.6에서 보는 바와 같이 수리학적 특성의 변화인 유량의 증가로 인한 난류도의 증가는 음이온성물질의 분리에 영향을 미치는 결과를 보였다.

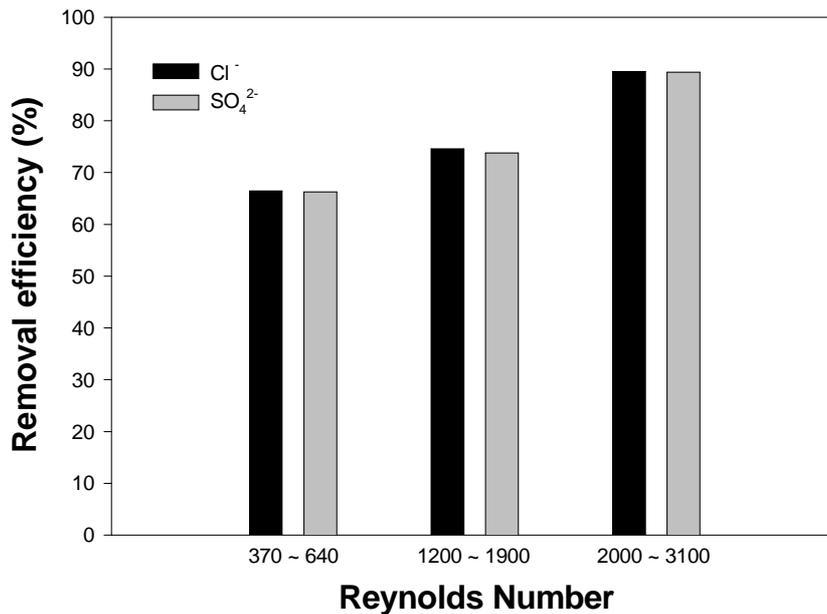


Fig. 4.6 Removal efficiency of anionic substance on each  $N_R$

또한  $N_R$ 에 따른 용질의 혼입율의 평가에서 양이온의 혼입율을 분석하여 Fig. 4.7에 나타내었다. 유량이 증가되어 레이놀즈수에 의한 난류도가 증가됨에 따라 양이온의 분리효율도 양호해지는 결과가 관찰되었다. 그러나 음이온의 분리율과는 상이한 결과를 보이는데 음이온의 경우 전기음성도의 차이가 분리효율에 주요영향인자로 관찰되었으나 양이온의

경우는 전기음성도의 지배적인 영향이 뚜렷이 관찰되지 않았으며 양이온의 분리효율에 영향을 미치는 주요인자는 이온반경인 것으로 사료된다. 즉, 이온반경이 작은 이온일수록 분리효율이 증가하는 것으로 평가된다.

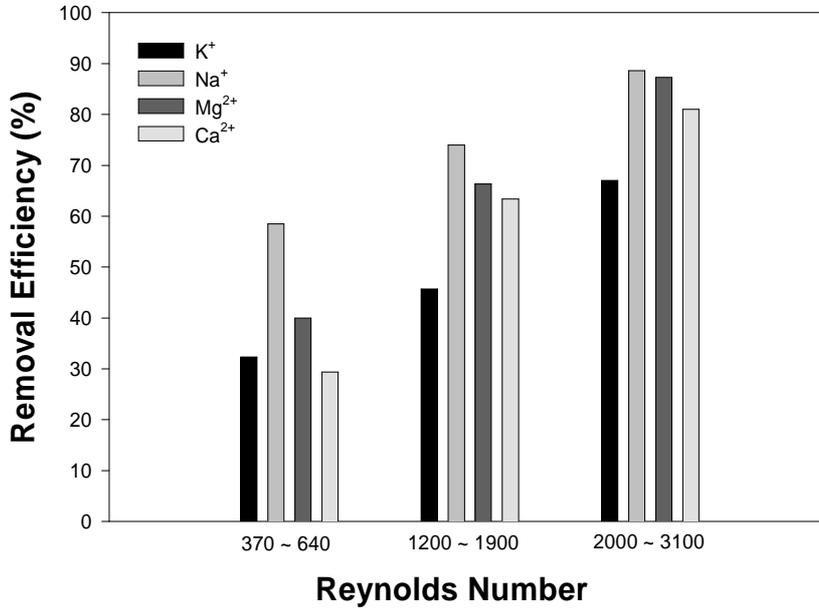


Fig. 4.7 Removal efficiency of cations substance on each  $N_R$

수리학적 특성의 변화 중 유량변화에 관한 실험을 진행하는 동안 원수내의 수소이온농도의 변화를 측정하여 Table 4.6에 나타내었다. 상경계 부근에서 원수내 존재하는 수소이온은 얼음에 포획되는 음이온과 결합하여 얼음으로부터 음이온을 배제시키는 역할을 하는 것으로 보고 되었다. 기존에 보고된 논문을 보면 이러한 현상을 오염물질의 중화라고 표현하였다. 오염물질이 수소이온에 의해 중화되었을 때 중화된 오염물질은 원수의 대류효과로 인하여 얼음의 경계부근에서부터 배제되어 나가거나, 얼음의 결정성장속도가 빠른 경우에는 배제되지 못하고 재포획된다.

**Table 4.6 pH change of circulating wastewater for condition of various Reynolds number**

$N_R$	$\Delta pH$ for freezing process		
	Before freezing	Initial of 4cycle	Final of 4cycle
370	6.94	7.15	7.49
1,200	7.09	7.19	7.28
2,000	7.08	7.16	7.23

Table 4.6에서 보는 바와 같이 동결과정이 진행되는 동안 원수 내 수소이온의 농도는 점차로 감소하는 경향이 모든 실험에서 뚜렷하게 나타났다. 그러나 유량의 증가로 인해 난류도가 증가됨에 따라서 원수 내 수소이온농도의 감소율이 줄어들었다. 이는 석출되는 얼음량이 난류도가 증가함에 따라 줄어드는 경향을 잘 증명하여 준다. 즉,  $N_R$ 값이 작아서 대류 및 확산효과가 적게 지배될 때에는 얼음의 성장속도가 빨라져서 중화된 수소이온이 얼음경계부근에서 배제되지 못하고 포획되어 동결과정이 완료된 후에 원수의 pH는 초기와 비교하여 볼 때 상당히 증가하게 되는 것으로 사료된다.

반면에  $N_R$ 값이 커서 대류 및 확산효과가 수리학적 특성에 큰 영향을 끼치게 되면 중화된 오염물질과 수소이온들이 얼음의 경계부근에서 배제되어 원수로 환원되는 정도가 증가하기 때문에 이때의 원수내 pH변화는 상대적으로 적게 되는 것으로 평가된다. 이처럼 동결과정이 진행되는 동안 원수의 수소이온 농도 변화를 평가함으로써 이온성물질이 얼음결정으로 혼입될 때 수소이온의 중화현상의 정도에 관하여 알 수 있었다.

Table 4.6의 결과에서도 알 수 있듯이 층류영역에서는 난류영역보다 용질혼입율이 크기 때문에 상대적으로 혼입된 용질과 중화되어 소비되는 수소이온의 농도도 증가되기 때문에 결국 원수의 pH는 난류영역때의 원수 pH보다 더 높게 나타난 것으로 평가된다.

#### 4.1.3 얼음 결정의 성장속도

Table 4.7은  $N_R$ 의 변화에 따른 얼음성장 속도를 나타내고 있다. Table 4.7에서 보는 바와 같이 얼음생성량은 동결관 내부표면에서 얼음결정의 상부확대 속도에 비례하여 199g에서 120g으로 크게 감소하였다. 생성된 얼음량을 등가 봉형얼음으로 환산하여 계산한 평균성장률은  $N_R$ 이 370에서 2,000으로 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다. 그러나, 층류영역과 난류영역에서 봉형얼음의 평균성장속도의 차이는 0.003cm/min로 얼음결정의 동결관 내부표면의 확대속도의 감소보다 훨씬 적었다. 이와 같은 결과는 얼음결정의 생성량에 영향을 미치는 주요인자가 동결관 내부표면에서 얼음결정의 생성 및 부착성임을 나타낸다.

**Table 4.7 Crystallization and growth of ice with  $N_R$**

$N_R$	Amount of Ice (g)	Height of ice column (cm)	Average Thickness of ice (cm)	IGR (cm/min)
370	199	22	0.7412	0.0927
1,200	167	20	0.7290	0.0911
2,000	120	15	0.7180	0.0898

## 4.2 동결농축 공정의 최적 효율인자

### 4.2.1 최적 제빙량

동결농축에 의한 폐수의 농축에서 유입유량은 오염물질의 분리효율과 제빙량에 밀접한 영향을 주는 것으로 나타났다. 유입유량과 오염물질 분리효율의 상관관계를 규명하여 폐수의 적정 유입유량을 산정하기 위한 연구를 수행하였다. Fig. 4.8은 유입유량에 따라 염도의 분리효율과 얼음량의 변화를 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 유입유량이 1L/min 인 경우 염도의 분리 효율은 58%이며 제빙량은 395g 으로 나타나 낮은 분리효율에 비해 제빙량은 비교적 높은 것으로 평가되었다. 유입유량을 5L/min으로 증가시킨 결과 제빙량은 약 300g였으며, 염분의 분리효율은 90%에 달하였다. 유입유량에 따른 COD와 얼음량의 변화는 Fig. 4.9에서 나타내고 있다. COD의 분리효율에 대한 유입유량의 영향은 염분의 경우와 유사하였다. 이상의 결과는 유입유량이 증가할수록 오염물질의 분리효율은 상승하지만 제빙량은 순차적으로 감소하였음을 나타낸다. 이는 유입유량의 증가 시 강하경막관 내의 폐수의 난류도가 증가하여 오염물질의 대류 및 확산을 촉진시켜 오염물 배제 효과를 높이는 것으로 평가할 수 있다. 반면에 유입유량이 감소될 때 제빙량이 증가하는 원인은 유입유량이 감소하면 강하경막관 내의 난류도가 감소하여 얼음결정의 형성 및 성장을 비교적 원활하게 되기 때문인 것으로 판단된다.

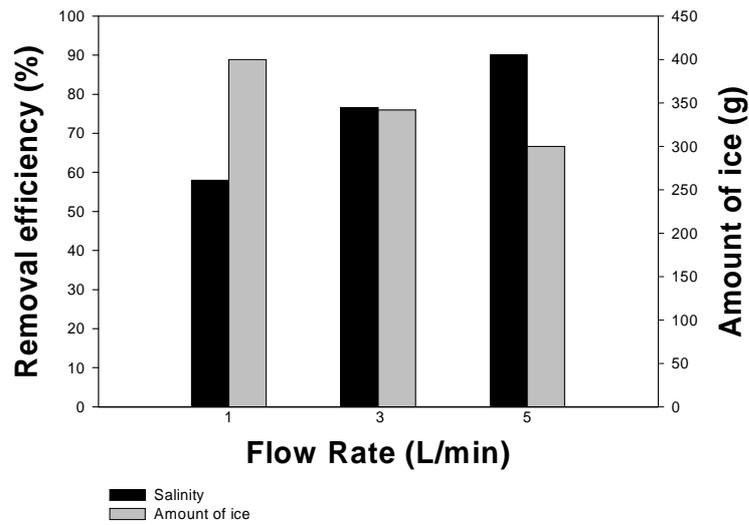


Fig. 4.8 Dependence of amount of ice and removal efficiency of salinity on various flowrate

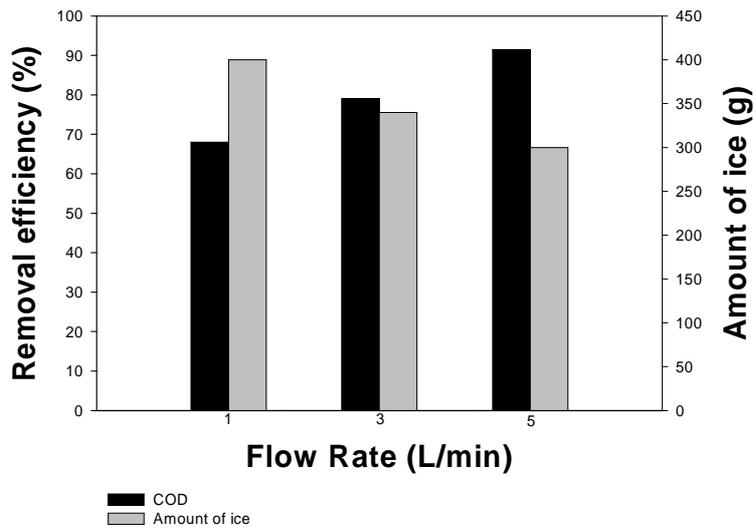


Fig. 4.9 Dependence of amount of ice and removal efficiency of COD on various flowrate

따라서 오염물질의 처리효율과 제빙량을 고려할 때 유입유량이 3L/min와 5L/min인 경우 제빙량에서는 다소 차이를 보이지만 오염물질의 처리효율이 큰 폭의 차이를 보이기 때문에 원수의 유입유량은 5L/min으로 적용시키는 것이 가장 효율적인 것으로 판단된다.

#### 4.2.2 처리효율과 제빙량의 상관관계

폐수의 순환량 및 제빙량에 따라서 오염물질 분리효율이 변하게 된다. 이때 최적의 분리효율을 가져올 수 있는 폐수의 순환량 및 제빙량을 산정 하는 것이 중요한 문제로 나타났다. 순환량이 많을 경우 분리효율이 순환량이 적을 때 보다 좋으나 처리수량이 적어지기 때문에 분리효율과 처리량을 최대로 구할 수 있는 얼음의 두께를 정하여 이에 적절한 두께를 생산할 수 있는 순환량을 구하는 것은 주요 영향인자로 평가된다.

순환량과 함께 처리효율에 영향을 미치는 또 다른 인자는 생성된 얼음으로 평가되는 제빙량이다. 제빙량은 처리효율 이외에 동결농축의 처리수량을 의미하며 향후 개발될 동결농축장치의 상용화에 있어서 경제성을 평가할 때 적용되는 중요한 인자이다. 제빙량 차이를 결정짓는 인자는 동결온도와 동결시간으로 평가되며 따라서 두 인자와 제빙량의 변화, 분리효율과의 상관성을 평가하여 적정폐수의 순환량에 이어 적절한 동결시간과 동결온도 등을 선정하는 것이 중요하다. 따라서 강하경막 동결장치를 사용하여 동결온도 및 동결시간의 변화에 따른 처리효율과 제빙량과의 상관관계를 규명하여 최적 운전 인자를 도출한다.

### (1) 동결온도에 따른 제빙량 및 처리효율 비교

동결온도를 각각  $-7^{\circ}\text{C}$ ,  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $-15^{\circ}\text{C}$ 로 변화시켜 그때의 COD와 염분의 처리효율과 제빙량과의 상관관계를 평가한 실험의 결과를 Fig. 4.10과 11에 각각 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 동결온도가  $-7^{\circ}\text{C}$ 에서  $-15^{\circ}\text{C}$ 로 낮아짐에 따라 얼음량은 160g에서 390g으로 상승하여 약 2.5배의 상승을 보여 처리유량은 증가하였으나 COD와 염도로 평가된 오염물 분리효율은 COD의 경우 66%에서 58%로 약 8% 감소하였으며, 염도 역시 68%에서 56%로 약 12% 감소되는 것으로 나타났다.

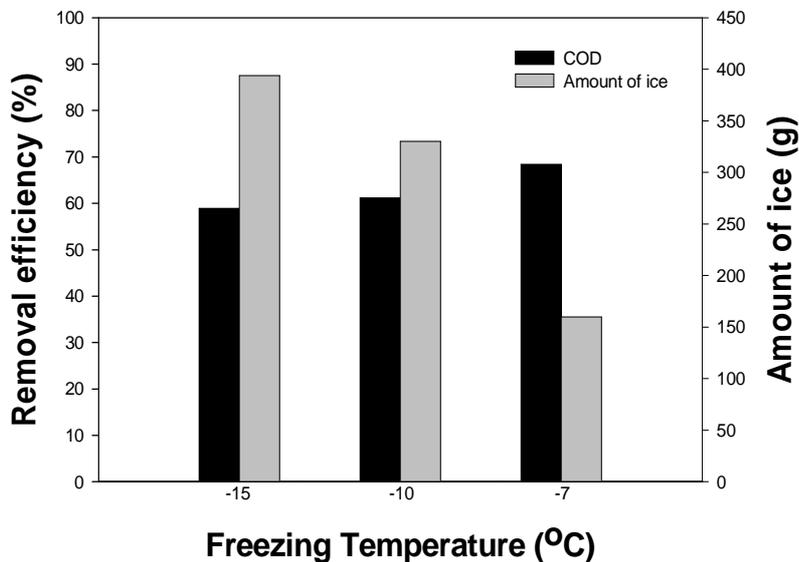


Fig. 4.10 Dependence of amount of ice and removal efficiency of COD on various freezing temperature

이와 같은 결과는 동결온도가 낮아질수록 얼음 제빙량은 증가하나, 처리효율은 감소되는 결과로써 폐수의 동결 성장속도와 관계가 있는 것으로

로 나타났다. 즉 낮은 온도일수록 얼음결정의 성장속도가 빠르게 진행되어 폐수 속에 포함된 오염물들의 배제 효과가 일어나기 전에 결정 표면의 오염물이 다량 포섭되는 것으로 판단된다. 이로써 동결온도는 처리 효율 증감에 상반되는 관계를 가지며 얼음 제빙량과는 비례적인 관계가 성립함을 알 수 있었으며 강하경막 동결장치의 운전 조건 중 동결온도는 경제성과 처리수질을 고려할 때  $-10^{\circ}\text{C}$ 가 가장 효율적인 것으로 판단된다.

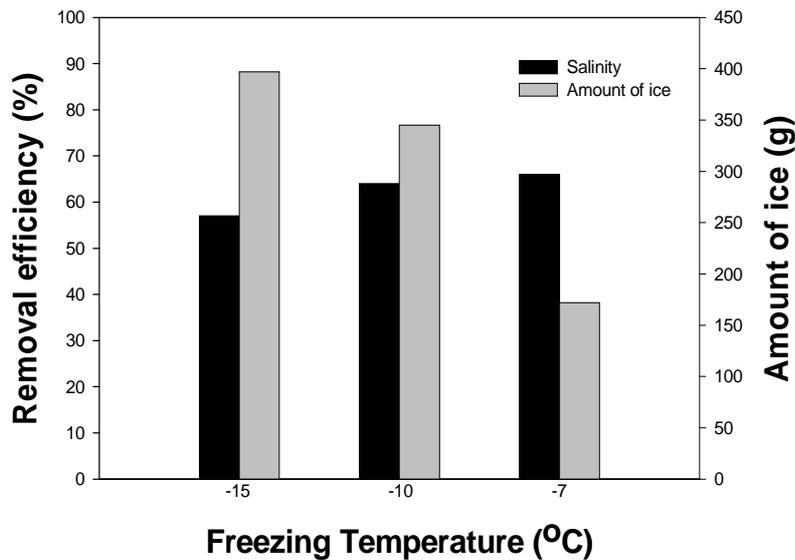
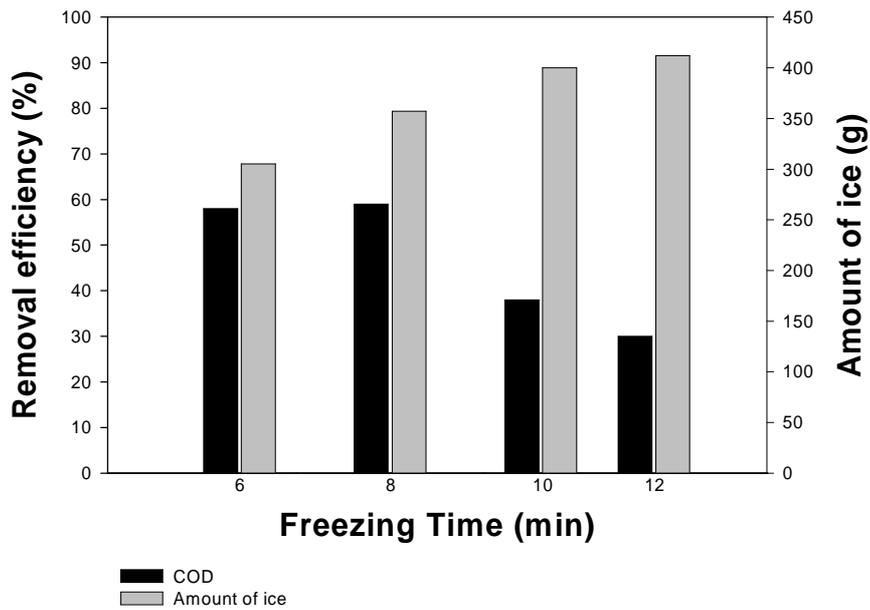


Fig. 4.11 Dependence of amount of ice and removal efficiency of salinity on various freezing temperature

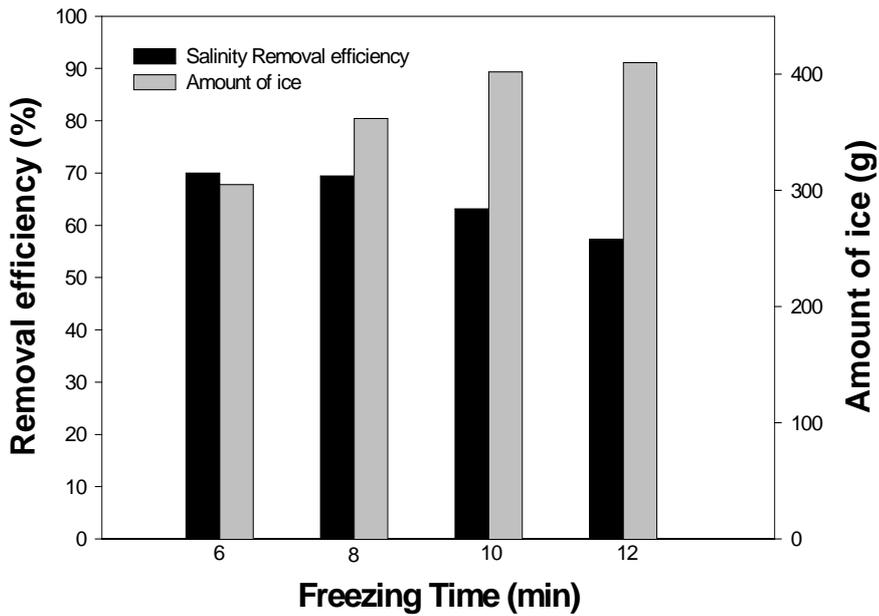
## (2) 동결시간에 따른 제빙량 및 처리효율 비교

동결시간을 변화시켜 각 처리효율과 그 때의 제빙량을 분석하여 상관 관계를 평가한 실험결과를 Fig. 4.12와 13에 각각 나타내었다.



**Fig. 4.12 Dependence of amount of ice and removal efficiency of COD on various freezing time**

그림에서 보는 바와 같이 동결시간을 증가 시킬수록 석출되는 제빙량은 점차 증가하는 반면 오염물질의 처리효율은 순차적으로 감소되는 결과가 나타났다. 이는 동결온도의 영향 실험과 비슷한 결과로써 동결시간이 길어지면 얼음결정의 성장속도가 오염물질의 배제속도보다 빨라지게 되어 오염물질이 얼음결정으로 포획되는 확률이 증가되는 것으로 사료된다. 얼음이 석출된 제빙량과 처리효율을 비교하여 볼 때 동결시간이 8분일 경우가 가장 최적의 동결시간인 것으로 판단된다.

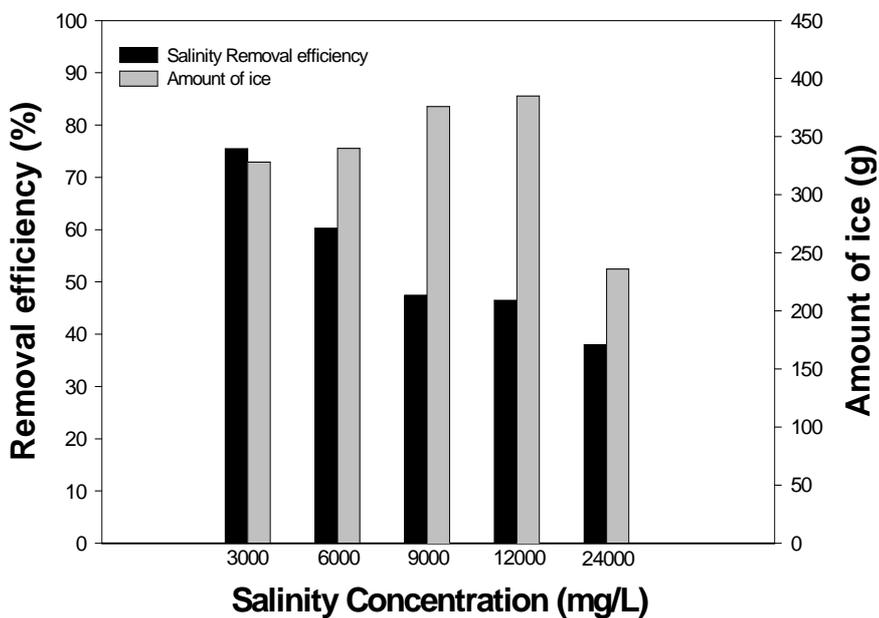


**Fig. 4.13 Dependence of amount of ice and removal efficiency of salinity on various freezing time**

#### 4.2.3 오염물질의 농도에 따른 빙점 강하

문헌에 의하면 순수한 물의 경우에도 0℃에서 얼음이 어는 것이 아니라 0℃이하에서 과냉각되어 얼음핵이 형성된 다음 0℃에서 얼음이 형성되기 시작한다고 보고하고 있다. 그러나 폐수와 같이 오염물질의 농도가 높아지게 되면 얼음핵이 형성되는 온도가 더욱더 내려가게 되는 현상이 발생하게 되는데 이를 오염물질에 의한 빙점강하현상이라고 불려진다. 예를 들면 NaCl 1몰랄 농도당 3.72℃ 빙점 강하가 일어나며 유입폐수 농도를 10배로 농축하였을 경우 빙점강하는 6.35℃에 이른다. 따라서 Pilot Plant를 설계 할 시 다양한 폐수에 적용시킬 경우 이러한 빙점강하 현상이 일어나게 되면 최적 동결온도 이하로 조정하여 운전하여야 하며

이때 오염물질의 처리효율이 최적 조건일 때 보다 감소될 것으로 판단된다. Fig. 4.14는 오염물질의 농도별 처리효율을 비교한 실험 결과를 나타낸 것이다. 폐수에 포함된 오염물질의 농도에 대한 빙점강하 현상이 발생될 때 처리효율의 변화와 그 때의 제빙량을 평가한 실험을 통해 알 수 있듯이 원수 내에 함유된 염분의 농도가 증가될수록 처리효율은 76%에서 38%로 감소되는 결과를 얻었으며 제빙량은 염분의 농도가 12,000ppm일 때까지는 328g에서 385g으로 점차적으로 증가하다가 24,000ppm일 때 큰 폭으로 감소되어 236g으로 나타났다.



**Fig. 4.14 Removal efficiency and ice amount according to pollutant concentration**

이와 같은 결과는 동결온도  $-10^{\circ}\text{C}$ 와 동결시간 8분의 운전조건 하에서 폐수의 염도가 12,000ppm과 24,000ppm사이에서 빙점의 강하가 큰 폭으

로 일어나고 있음을 간접적으로 평가 할 수 있다. 그러나 동결온도 및 동결시간 등의 운전조건 변화 시 본 결과에서 얻어진 빙점강하 구간과 다른 결과를 얻을 수 있을 것으로 평가된다. 따라서 실패수를 본 강하경막 동결농축장치에 적용할 경우에는 폐수의 성상별로 빙점강하 현상이 다소 차이를 보일 것으로 사료되며 본 기초연구를 토대로 폐수의 성상별로 빙점강하 현상에 관한 연구를 수행하여야 할 것으로 평가된다.

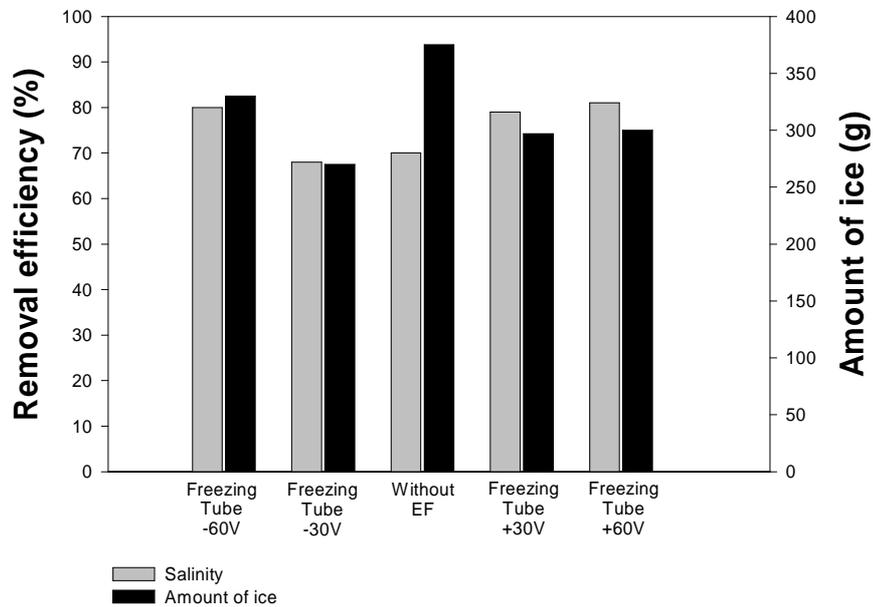
### 4.3 동결농축 기술의 성능향상 방안

#### 4.3.1 동결관에 대한 전기계(Electric Field) 형성

동결이 진행되는 동안 폐수내 존재하는 이온성 물질에 의해 얼음결정과 액의 경계부근에서 발생하는 전기적 이중층 현상을 극복하기 위한 한 가지 방안이다. 따라서 외부에서 인위의 전기계 및 전자기계를 형성시키는 여러 가지 모델들을 본 연구에 사용된 강하경막 동결농축장치에 적용시켜 최적의 전자계 형성에 관한 외부 조건을 도출하기 위한 연구를 실시하였다. 또한, 인공폐수를 제조하여 외부 전압인가의 조건별로 형성시킨 전자계 시스템 내에서 오염물질의 처리효율을 산출하는 최적 전자계 형성에 관한 기초 실험을 수행하였다.

직류(DC) 전압의 변화에 따른 오염물질 처리효율과 전기계를 형성시키지 않은 오염물 처리효율을 비교하여 Fig. 4.15에 나타내었다. Fig. 4.15에서 나타난 바와 같이 전기계를 형성시키지 않은 경우와 강하경막 동결농축장치의 동결관에 전기계를 형성시킨 경우를 비교해 보면 60V인가 시 염분의 처리효율은 양쪽 모두 80%정도로 나타나 전기계를 형성시키지 않은 결과보다 10%가량 높았다. 그러나, 제빙량은 전기계를 형성시키지 않은

경우가 378g, 60V로 전계를 형성시킨 경우가 각각 330g, 300g으로 나타나 약 60g가량이 감소되었다.

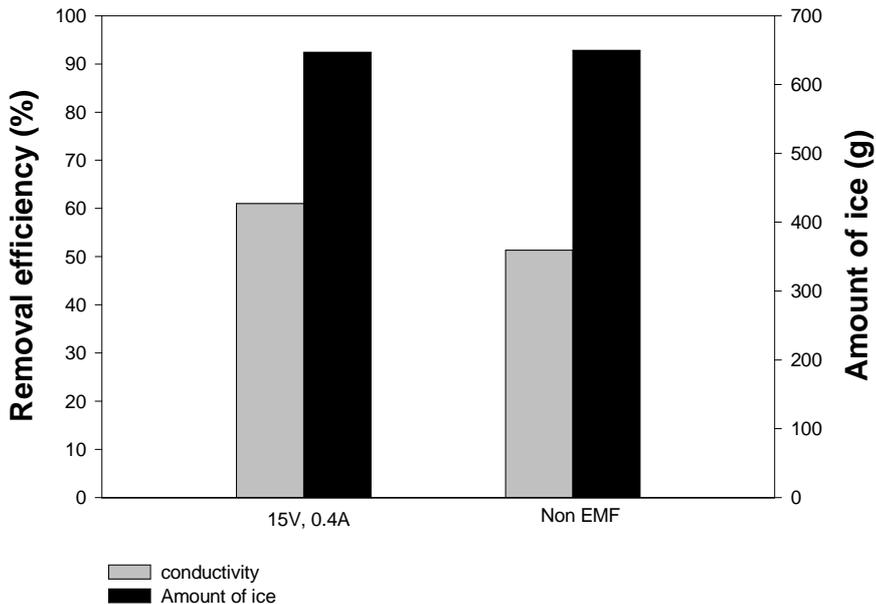


**Fig. 4.15 Dependence of ice amount and removal efficiency of pollutant on various voltage conditions**

따라서 강하경막 동결농축 장치에 전계를 형성시킨 기초 실험 결과를 토대로 최적의 전계 및 전자계를 형성시키는 조건을 향후에 지속적으로 연구함으로써 Workman-Reynolds 효과로 인한 전기적 이중층 현상을 극복할 수 있는 대안을 마련할 수 있을 것으로 기대된다.

### 4.3.2 동결관에 대한 전자계(Electromagnetic Field) 형성

Workman과 Reynolds(1965)는 오염물질이 함유된 폐수를 동결시킨 연구를 통해 얼음내에 오염물질이 포섭되어 얼음결정과 액의 경계부근에서 전기적 이중층이 발생되며 얼음결정이 극성을 띠게 되는 “Workman-Reynolds 효과” 현상을 소개하였다. Fig. 4.16에 전자계의 형성 여부에 따른 처리효율과 그 때의 제빙량을 나타내었다.



**Fig. 4.16 Removal efficiency of salinity and ice amount under electromagnetic field formed by 15V condition**

그림에서 보는 바와 같이 동결온도가  $-10^{\circ}\text{C}$ 로 낮은 조건에서는 동결관 표면의 과냉각도가 크기 때문에 제빙량이 증가되는 반면 오염물질의 처리효율이 감소된다. 그러나 전자계를 형성시켜 실험을 한 경우 전자계를 형성시키지 않은 조건과 비교해 본 결과 제빙량에는 별 차이가 없었으며

전자계를 형성 시킨 조건에서 오염물질의 처리효율이 약 10%가량 증가되는 결과가 나타났다. 이는 폐수를 동결농축 기술로 처리함에 있어서 처리수량의 감소없이 처리효율만 상승시킨 결과여서 향후 심화된 연구의 초석이 될 수 있을 것으로 평가된다. 이러한 결과는 오염물질의 처리효율이 전자계를 사용하지 않는 경우보다 크게 증가하진 않았지만 전자기장을 이용하여 Workman-Reynolds 효과에 의해 발생하는 전기적 이중층 현상을 극복할 수 있는 가능성을 보여 준다. 전자기장 형성에 관한 연구가 시작단계에 있는 것을 감안할 때 전자기장의 세기별 효과, 최적 전자기장 형성을 위한 장치의 구조개선 및 그에 따른 운전조건 등 향후에는 보다 심화된 연구가 진행되어야 할 것으로 평가된다.

#### 4.3.3 동결관의 재질 변화에 따른 처리효율 평가 결과

동결농축 처리기술에 있어 동결관의 재질은 폐수 농축과정에서 제빙량과 폐수의 농축효율 및 동력비와 밀접한 상관관계가 있다. 강하경막 동결농축 장치의 동결관 재질을 열전달 효율이 상대적으로 낮은 스테인레스(SUS 304)강으로 구성된 상태였으며 그에 따라 제빙량이 작은 문제점을 가진 것으로 나타났다. 동결기술의 처리수량 증대를 위해서는 동결 에너지 소모 시 열전달 효율이 높은 재질을 동결관으로 구성하여 많은 제빙량을 얻어내는 방법이 있다. 아래 Table 4.8은 통상적으로 사용되는 관재질의 종류별 열전달률을 보여주고 있다. 전도에 의한 열전달은 고온영역으로부터 저온영역으로의 에너지 흐름이다. 전도 열전달률은 Fourier 법칙에 따라 다음과 같이 표현된다.

$$\dot{Q} = -kA \frac{dT}{dx}$$

여기서 A는 열이 흐르는 단면적이다. 마이너스 부호는 온도 구배와 반대로 열이 고온영역에서 저온영역으로 전달되는 것을 의미한다.

**Table 4.8 Heat-transfer rates for various materials**

<b>Materials</b>	<b>Heat transfer rate, k (kcal/m<sup>2</sup>h°C)</b>
<b>Aluminum</b>	164
<b>Copper</b>	372
<b>Iron, cast</b>	52
<b>SUS 304</b>	15

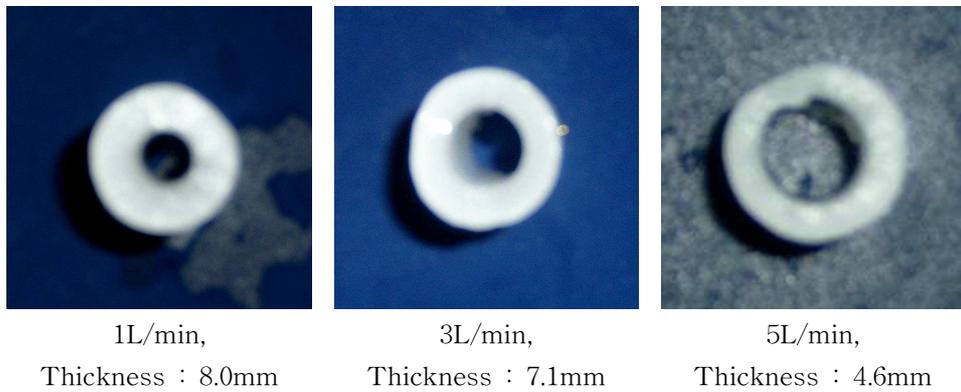
\*Introduction to Engineering Thermodynamics, Richard E. Sonntag (WILEY)

Table 4.8에서 보는 바와 같이 기존의 스테인레스 동결관이 갖는 열 전달률에 비해 구리관이 약 25배가량 우수하다. 따라서 기존의 스테인레스(SUS 304)관에 비해 열전달 효율이 우수한 구리를 채택하여 비교 실험을 수행하였다.

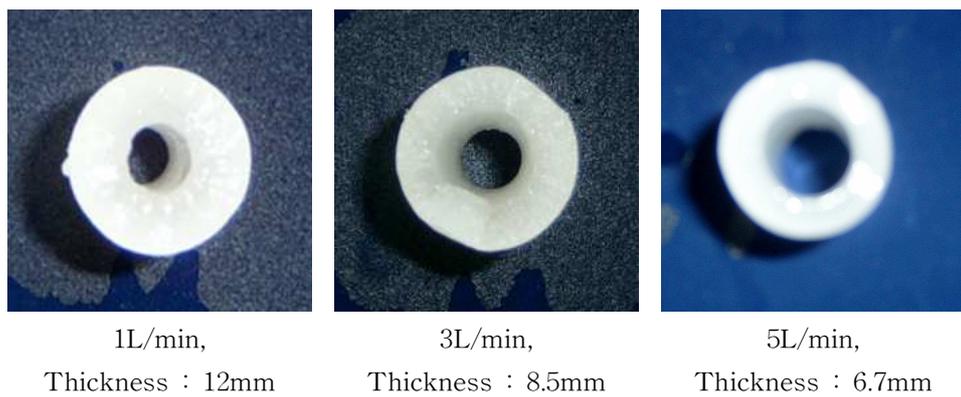
**(1) 유량 변화에 따른 동결관 재질별 처리효율 비교**

동결 농축기를 사용하여 폐수의 농축 시 유입수량의 변화는 동결관내의 난류도를 변화하게 하며 이런 결과는 폐수의 제빙량과 밀접한 상관관계가 있다. 따라서 열전달 효율이 개선된 동결기와 기존 동결기에서의 유량에 따른 처리효율 및 제빙량을 비교하였다. Fig. 4.17 (a)(b)에서는 동결관 재질 변화에 따른 유량별 얼음의 두께와 길이를 비교하여 나타냈

으며 Fig. 4.18는 유량변화 시 스테인레스 동결관과 구리 동결관의 실험 결과를 보여준다.



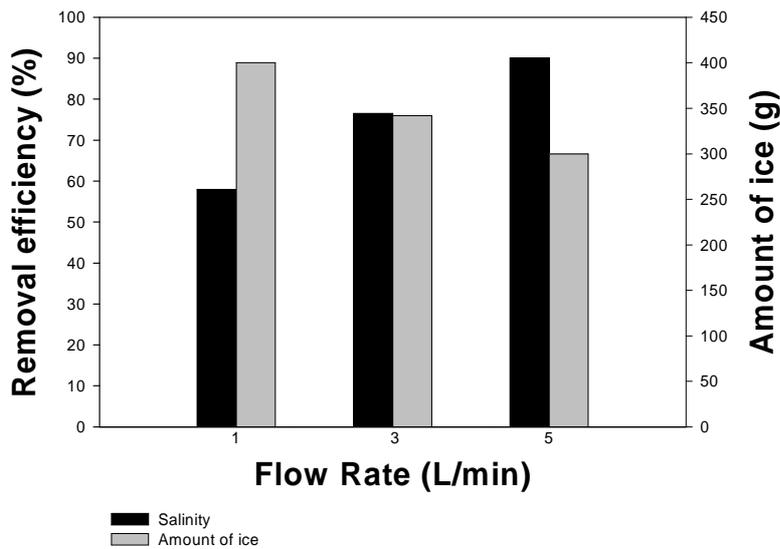
**Fig. 4.17(a) Comparison of each ice thickness in stainless steel freezing tube under various flow-rate conditions**



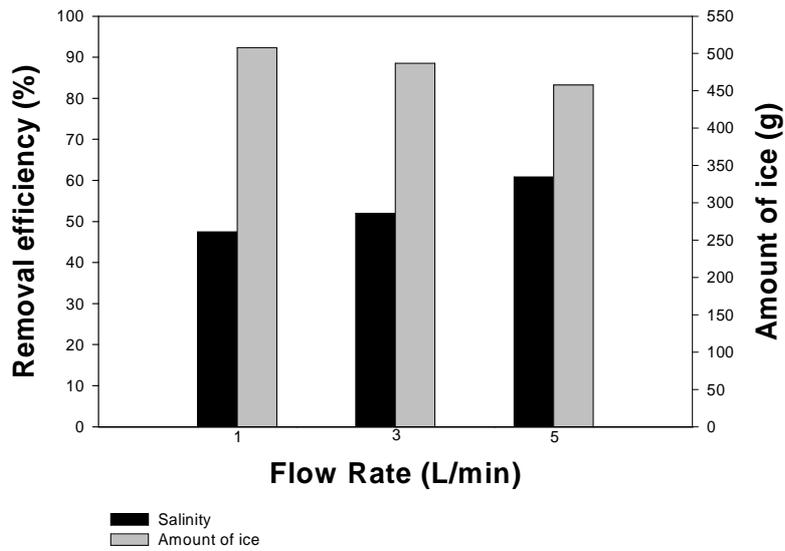
**Fig. 4.17(b) Comparison of each ice thickness in copper freezing tube under various flow-rate conditions**

Fig. 4.18 (a)에서 보는 바와 같이 열전달효율이 상대적으로 낮은 스테인레스 강관을 동결관으로 사용한 경우 유량의 변화에 따라 제빙량 증감율이 오염물 처리효율의 증감율에 비해 작게 나타났다. 이와는 대조적

으로 구리 동결관의 경우 스테인레스 강관에 비해 유량증가에 따른 오염물 처리효율 및 제빙량의 변화가 크지 않았다. 또한 제빙량만 고려하여 두 실험을 비교해 보면 구리 동결관이 유량의 변화 조건에 다소 무관하게 제빙량이 크게 증가된 결과가 나타났다. 이러한 결과는 스테인레스 동결관은 동결속도 보다 유량변화와 같은 수리학적 특성의 변화가 오염물질의 처리효율을 결정짓는 중요한 인자로 작용하는 반면, 열전달효율이 스테인레스 강관에 비해 25배가량 높은 구리 동결관은 수리학적 특성의 변화보다 동결속도가 오염물질의 처리효율을 결정짓는 중요한 인자로 작용함을 의미한다. 이는 열전달 효율이 우수한 구리관의 경우 스테인레스 강관의 실험결과와 상이하게  $-10^{\circ}\text{C}$ 의 동결조건에서 과냉각도가 매우 커져 폐수에 포함된 오염물이 얼음내로의 포집율이 매우 커지는 결과를 보면 알 수 있다.



(a) Stainless steel freezing tube



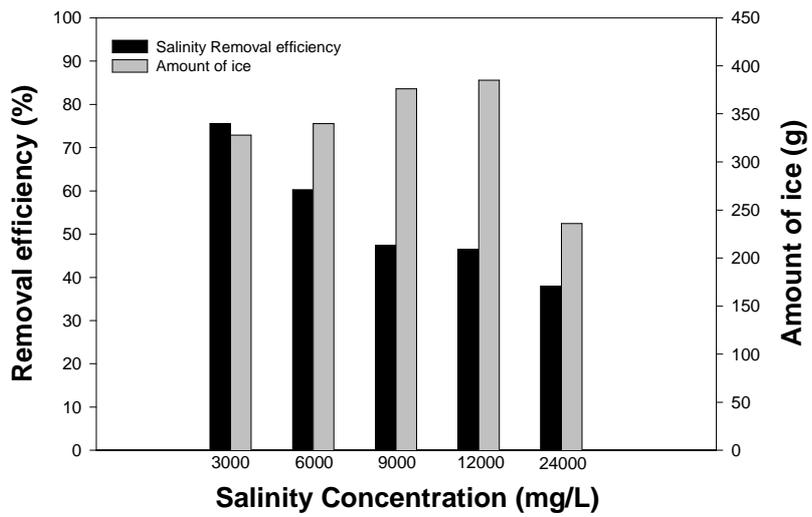
**(b) Copper freezing tube**

**Fig. 4.18 Removal efficiency and ice amount according to various condition of flow-rate for stainless steel(a) and copper(b) freezing tube**

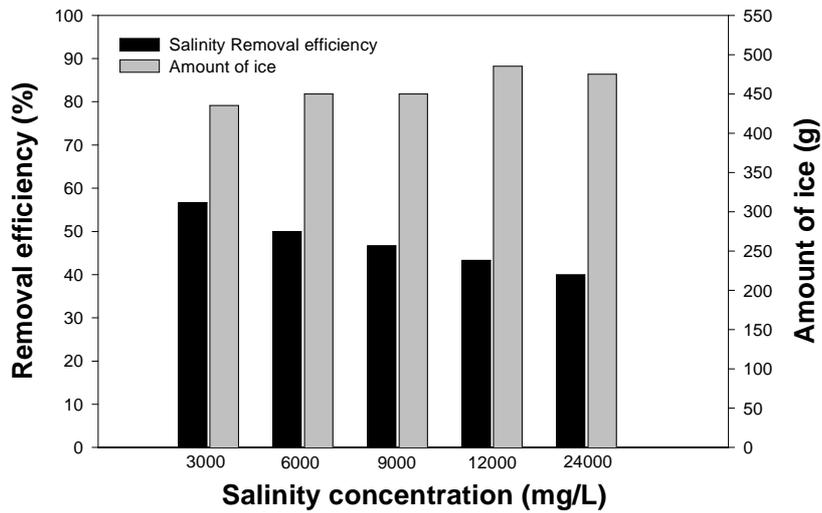
따라서 구리 동결관의 경우 동결온도를 높이거나, 제빙시간을 줄이는 등 과냉각도를 저하시키는 방법으로 운전되어야 충분한 제빙량을 확보하면서 처리효율이 개선된 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료되며, 동결관 교체에 따른 동결농축 처리성능 실험의 결과는 스테인레스 동결관에 비해 구리동결관이 에너지 효율측면에서 우수함을 명백히 보여준다..

**(2) 오염물질의 농도변화에 따른 동결관 재질별 처리효율 비교**

오염물질의 농도 변화에 따른 처리효율을 동결관 재질별로 비교하여 Fig. 4.19에 나타내었다.



(a) Stainless steel freezing tube



(b) Copper freezing tube

Fig. 4.19 Removal efficiency and amount of ice according to various condition of pollutant concentration for stainless steel(a) and copper(b) freezing tube

Fig. 4.19에서 보는 바와 같이 동결관의 재질이 스테인레스인 경우 유입되는 염도가 약 20,000mg/L를 초과할 경우에는 제빙량이 현저하게 떨어지는 경향을 보였으며 유입되는 오염물질의 농도가 높아질수록 오염물질의 처리효율은 비례적으로 감소되는 경향이 뚜렷이 관찰되었다. 반면에 동결관을 구리관으로 교체한 강하경막 동결농축장치의 경우 유입되는 염도와는 무관하게 제빙량은 별차이가 없었으며 오염물질의 처리효율은 4060%로 나타났었다. 이러한 결과는 스테인레스 관의 경우 열전달 효율이 낮아 염분의 농도증가에 따른 빙점강화 현상에 대한 대응력이 매우 낮기 때문으로 평가되었다. 그러나 구리관의 경우 높은 열전달효율로 인해 빙점강화현상에 대한 제빙량 감소가 나타나지 않았다. 이것은 비교적 높은 오염물질 농도를 가진 폐수에서도 효과적인 처리물량을 확보할 수 있음을 나타낸다. 그러나 비교적 낮은 처리 효율은 개선해 나가야 할 문제로 나타났다. 높은 열전달 효율로 인해 발생하는 과냉각 현상은 얼음의 결정성장속도를 증가시켜 오염물질의 분리효율을 저하시키는 가장 큰 이유로 평가되었으며, 운전방법의 개선 및 전자기장 등을 통한 오염물 분리 효율을 극대화 시키는 방안에 대한 추가적인 연구가 필요한 것으로 평가되었다.

#### 4.3.4 동결속도 저감효과에 관한 평가 결과

강하경막 동결농축장치의 동결관을 스테인레스 강관에서 구리관으로 교체한 결과 앞장에서 본 바와 같이 제빙량이 크게 향상된 반면, 오염물질의 처리효율이 감소된바 처리효율을 향상시키기 위한 연구가 필요하다. 구리관으로 교체한 후 열전달효율이 크게 향상된 점을 고려해 볼 때 동결속도를 저감시킴으로써 오염물질의 처리효율을 향상시킬 수 있을 것으로 사료되며 이를 위해 동결온도를 기존에 실험했던  $-10^{\circ}\text{C}$ 보다 높

은 온도로 조정하여 강하경막관내 폐수의 동결속도를 줄이는 방법으로 연구를 수행하였다. Fig. 4.20에 동결온도를 높혀 동결속도의 저감 효과를 평가한 실험결과를 나타내었다. 보는 바와 같이 동결관 내부에 유지시켜준 동결온도가 높아질수록 제빙량이 감소되지만 처리효율이 증가되는 결과가 뚜렷이 관찰되었다. 그러나 압축기를 2℃에서 정지시켜 실험한 제빙량은 기존에 스테인레스 강관을 동결관으로 사용하였을 때 나타난 제빙량과 유사한 값이다. 이는 구리 동결관이 열전달효율이 우수하기 때문에 동결온도를 저감시켜 서서히 동결이 이루어지게 조정하여도 스테인레스 강관의 제빙 수준을 만족하는 것으로 평가된다. 또한 염도의 처리효율은 -10℃의 결과에 비해 10%가량 증가되었다. 이는 Shirai(1999)가 발표한 동결속도가 적을수록 처리된 얼음의 순도가 높아진다는 보고와 잘 부합되는 결과이다.

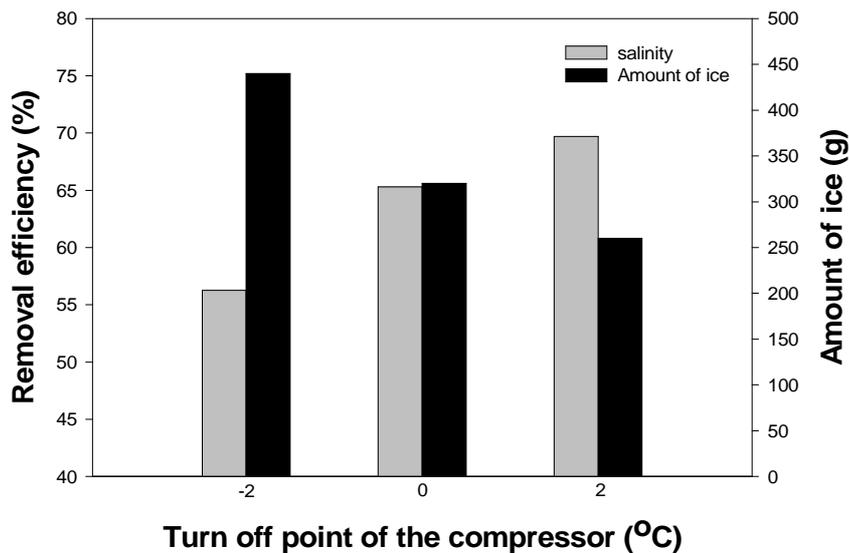
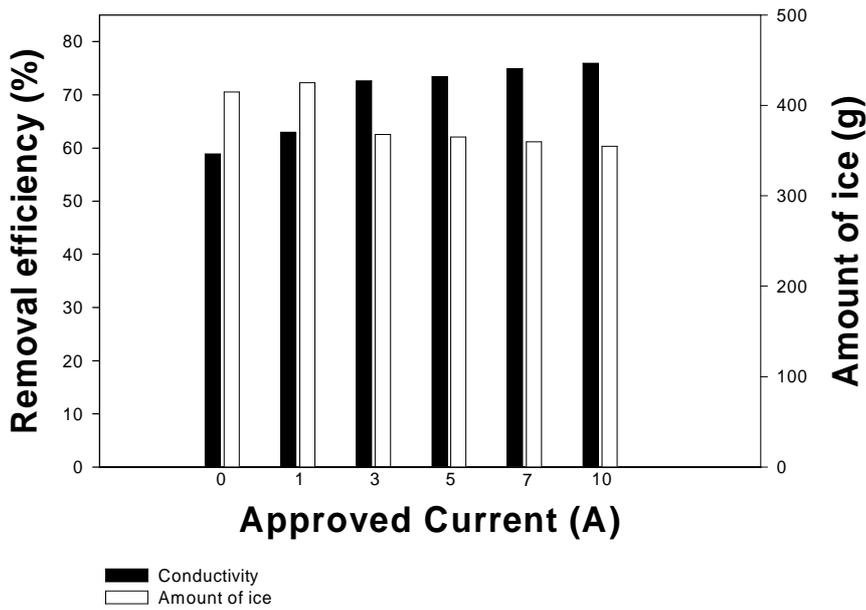


Fig. 4.20 Effect of freezing temperature on the ice amount and removal efficiency of salinity

동결속도를 저감시킨 실험을 통해 열전달효율이 우수한 구리 동결관을 사용하여 오염물질의 처리효율을 증대시킬 수 있는 가능성이 나타났으며 향후에 동결속도의 증감에 따른 여러 조건별 실험을 수행하여 오염물질의 처리효율을 상당히 높일 수 있을 것으로 기대된다.

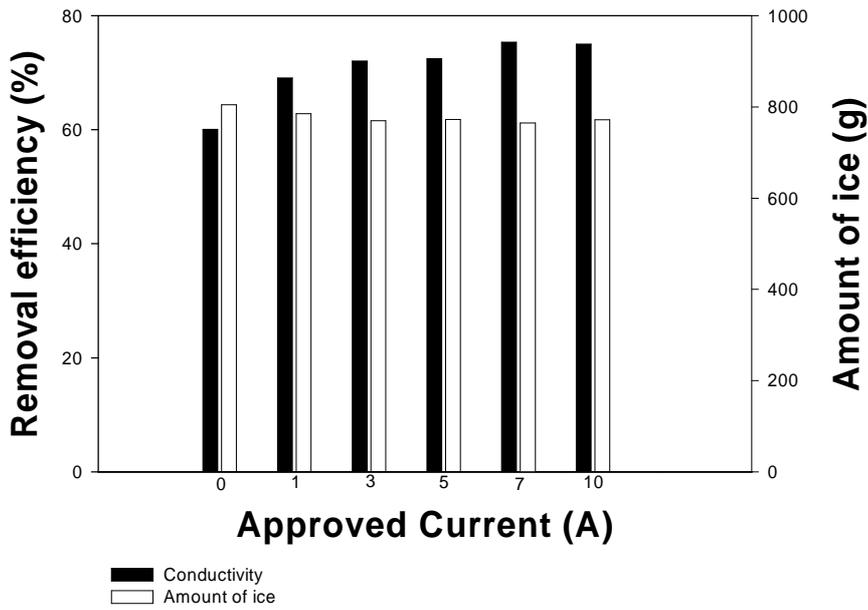
#### 4.3.5 전자기장의 세기 및 동결관 직경 변화에 따른 성능향상 비교결과

적합한 동결관의 관경과 전자계장 세기를 선정하는 연구를 수행하였다. 동결관경의 변화 시 달라질 수 있는 동결성능을 평가하기 위해 인공폐수를 사용하여 전자기장 세기별 오염물질 처리효율을 비교함으로써 향후 진행되는 실험수의 최적 전자계 형성 동결농축 기술 적용에 관한 연구의 기초자료로 활용이 기대된다. 동결관의 직경을 확대 개선시킨 후 전자기장의 세기를 고전류의 조건까지 인가시켜 동결성능의 변화를 연구하기 위해 인공폐수를 사용하여 동결관 관경확대의 영향과 전자기장 세기별 오염물질 처리효율을 비교 평가하였다. Fig. 4.21은 인공폐수를 사용하여 기존의 내경이 38.1 $\phi$ 인 동결관에 폐수를 순환 시키면서 전자기장의 세기별 오염물질의 처리효율을 전기전도도를 측정하여 평가한 결과이다. 보는 바와 같이 동결관의 내경이 38.1 $\phi$ 인 경우 전류를 인가시키지 않은 조건에서 오염물질의 처리효율은 58.86%로 나타났으며, 동결관 내부에 전자기장을 형성시키기 위해 3A의 전류를 인가시킨 결과 오염물질의 처리효율은 72.62%로 대조군 결과보다 약 13.8%의 처리효율 향상이 나타났다. 그 후 전류의 세기를 10A까지 증가시켰을 때 오염물 처리효율은 최대 75.96%로 뚜렷한 증가 경향이 관찰되지 않았다. 전자기장 형성 유무에 따른 얼음량의 변화를 살펴보면 3A 전류를 인가시킨 조건에서 형성된 얼음은 대조군과 비교할 때 약 50g가량 감소되었으며 3A 이상의 전류 인가조건에서 얼음량의 뚜렷한 차이는 관찰되지 않았다.



**Fig. 4.21 Ice amount and reduced conductivity(%) according to approved current at 38.1 $\emptyset$  of the freezing tube diameter**

Fig. 4.22는 인공 폐수를 사용하여 기존의 내경이 50.8 $\emptyset$ 로 확대 개선시킨 동결농축 장치의 동결관에 폐수를 순환 시키면서 전자기장의 세기별 오염물질의 처리효율을 전기전도도를 측정하여 평가한 결과이다. 보는 바와 같이 내경 50.8 $\emptyset$ 인 동결관에 전류를 인가시키지 않은 대조군의 오염물 처리효율은 60.05%로 나타났으며 이는 외경이 38.1 $\emptyset$ 인 동결관의 대조군 결과와 유사한 값이다. 최대 처리효율을 보인 전자기장 형성조건은 10A의 전류를 인가시킨 조건으로 75.33%의 처리효율이 나타나 대조군 실험결과에 비해 약 15.3%가 향상된 결과이다.



**Fig. 4.22 Ice amount and reduced conductivity according to approved current(A) at 50.8 $\varnothing$  of the freezing tube diameter**

이상의 결과에서 알수 있듯이 인공폐수를 사용하여 동결관의 직경을 확대개선한 후 오염물질 처리효율을 비교해본 결과 오염물질의 처리효율은 크게 향상되지 않고 유사한 결과를 얻었다. 그러나, 동결관의 외경이 50.8 $\varnothing$ 인 조건에서 형성된 제빙량의 평균무게는 약 778.33g (765805g)였으며, 이는 동결관 외경이 38.1 $\varnothing$ 인 조건에서 형성된 제빙량, 381g (355425g)에 비해 약 397g이 증가된 결과를 얻었다. 이와 같이 형성되는 제빙량이 동결관 직경 확대개선으로 약 2배가량 증가된 원인은 얼음 결정이 생성될수 있는 비표면적이 증가되었기 때문인 것으로 사료된다.

## V. 결론

본 논문을 통해 강하경막 동결농축장치의 성능에 영향을 미치는 인자들에 관하여 평가할 수 있었으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폐수를 강하경막 형식으로 순환시켜 동결농축 실험을 수행함으로써 상경계부근의 대류효과를 극대화시킬 수 있었으며 순환되는 폐수의 수온을 일정한 주기로 감소시켜 얼음결정 형성의 안정성을 확보할 수 있었다. 이러한 효과로 오염물질의 배제력을 크게 개선시켜 오염물질 처리효율을 향상시킬 수 있었다.
2. 동결농축의 성능에 영향을 주는 인자로서 수리학적 특성의 영향을 평가한 결과 순환되는 폐수의 순환수량이 증가될수록 동결관내부에서 난류도가 상승하여 활발한 대류효과를 촉진함으로써 오염물질의 처리효율이 개선되었다. 수리학적 특성의 변화는 유량의 변화와 직접적인 관련이 있는 난류도의 변화를 평가한 결과 난류도의 증가는 얼음결정 성장의 경계면에서 오염물질의 확산 및 대류효과를 증가시키는 원인이 되어 결국 용질의 혼입율을 줄이는 것으로 평가되었다. 오염물질의 종류에 따른 얼음 내 용질의 혼입율을 살펴보면 이온성물질이 비이온성물질보다 더 많이 혼입되었다. 이는 상경계 부근에서 이온성물질이 얼음결정으로 혼입되는 경로는 얼음결정의 성장속도가 용질의 배제속도 보다 빠른 경우와 Warkman-Reynolds 효과에 의한 전기음성도의 세기로 인하여 혼입되는 경우로 사료되며, 비이온성물질의 혼입경로는 단순히 얼음결정의 성장속도가 용질의 배제속도 보다 빠른 경우만이 존재하는 것으로 사료된다. 또한 폐수내에 오염물질의 농도가 높을수록 처리효율이 감소되었으며 일정 농도 이상이 유입되면

제빙량이 급격히 감소하는 빙점강하현상이 뚜렷이 관찰되었다.

3. 유기물과 이온성 물질이 혼합된 인공폐수를 이용하여 동결농축장치의 최적 운전인자를 도출하기 위한 실험을 수행한 결과 적정 유입수량은 10L/min, 적정 동결온도는  $-10^{\circ}\text{C}$ , 적정 동결시간은 8분인 것으로 평가되었다. 그러나 현장에서 발생하는 다양한 산업폐수의 적용성 평가를 하기 위해서는 인공폐수의 실험결과를 토대로 적정 운전조건을 선정하기 위한 기초 실험이 선행적으로 수행되어야 할 것으로 평가된다.
4. 동결관 재질을 열전달율이 우수한 구리관으로 교체한 후 동결성능을 비교한 실험을 통해 구리 동결관의 경우 동결온도를 높이거나, 제빙시간을 줄이는 등 과냉각도를 저하시키는 방법으로 운전되어야 충분한 제빙량을 확보하면서 동시에 처리효율이 개선된 결과를 얻을 수 있을 것으로 평가되었다. 동결관 교체에 따른 동결농축 처리성능 실험의 결과는 스테인레스 동결관에 비해 구리동결관이 에너지 효율측면에서 우수함을 명백히 보여주었다.
5. 동결관내부에서 동결운전시 상경계부근에서 발생하는 전위차를 극복하기 위하여 동결농축 장치에 전계 및 전자계를 형성시켜 오염물질의 처리효율을 평가한 실험을 수행하였다. 그 결과로 전자계를 형성시켜 실험을 한 경우 전자계를 형성시키지 않은 조건과 비교해 본 결과 제빙량에는 별 차이가 없었으며 전자계를 형성 시킨 조건에서 오염물질의 처리효율이 약 10%가량 증가되는 결과가 나타났다. 이는 폐수를 동결농축 기술로 처리함에 있어서 처리수량의 감소없이 처리효율만 상승시킨 결과여서 향후 심화된 연구의 초석이 될 수 있을 것으로 평가된다.

## VI. 향후 연구과제

본 논문을 통해 악성폐수를 동결농축기술로 처리할 수 있는 가능성이 충분히 검증되었으며 성상이 다양한 악성폐수를 동결농축기술로 처리 시 기초실험을 통해 적절한 운전인자를 선정하여야 할 것으로 판단된다. 또한 동결관 내부에서 동결이 진행되는 동안 상경계부근에서 발생하는 Workman-Reynolds 효과에 의한 전위차현상을 극복하기 위한 방안으로 전자계(Electromagnetic fields)를 형성시킨 실험을 수행한 결과 제빙량의 감소가 없이 처리효율이 증가되는 결과를 도출하였다. 따라서 전자기장 형성에 관한 연구가 시작단계에 있는 것을 감안할 때 전자기장의 세기별 효과, 최적 전자기장 형성을 위한 장치의 구조개선 및 그에 따른 운전조건 등 향후에는 보다 심화된 연구가 진행되어야 할 것으로 평가된다.

## REFERENCES

기문봉 외, “산업폐수처리”, 동화기술, (1997)

Nicholas, R. I., "Freeze Crystallization : New Water-Processing Tool", Chemical Engineering, (1975)

Shahnaz, I., Harold, F.H., "Evaluation of a Freeze-Concentration Technique for Enrichment of Natural Organic Substances in Water", Analytical Letters, 24(6), 1035~1045, (1991)

Shirai, Y., Wakisaka, M., Miyawaki, O., Sakashita, S., "Conditions of Producing an Ice Layer with High Purity for Freeze Wastewater Treatment", Journal of Food Engineering, 38, 297~308, (1999)

Shirai, Y., Wakisaka, M., Miyawaki, O., Sakashita, S., "Effect of seed ice on formation of tube ice with high purity for a freeze waste water treatment system with a bubble-flow circulator", Water Res., 1325~1329, (1999)

Shibkov, A.A., Golovin, Yu.I., Zheltov, M.A., Korolev, A.A., Leonov, A.A., “Morphology diagram of nonequilibrium patterns of ice crystals growing in supercooled water”, Physica, A., 319, 65-79, (2003)

Hozumi, T., Saito, A., Okawa, S., Watanabe, K., "Effects of electrode materials on freezing of supercooling water in electric freeze control", International Journal of Refrigeration, 26, 537-542, (2003)

Signe, K.R., Ola, F., "Modelling the Freeze Concentration Process by Irreversible Thermodynamics", Journal of Food Engineering, 25, 553-567, (1994)

Baker, R.A., "Trace organic contaminant concentration by freezing-IV Ionic Effects", Water Res., 559~573, (1970)

Baker, R.A., "Trace organic contaminant concentration by freezing-II Inorganic aqueous solutions", Water Res., 1, 97~113, (1967)

Zhu, L., Lichong, X., "The new technology of desalination by vacuum freezing-vapor condensation", In Proceedings of the IDA World Congress on Desalination and Water Sciences, Abu Dhabi, Nov. 18-24, Vol.6, pp.345~356, (1995)

Hoekstra, P., Miller, R.D., "On the mobility of water molecules in the transition layer between ice and a solid surface", J. Colloid Interface Sci., 25(2), 166~173, (1967)

Vesilland, P.A., Martel, C.J., "Freezing of Water and Wastewater

Sludges", International Journal of Refrigeration, 854~862, (1987)

Müller, A., Sekoulov, I., "Wastewater reuse by freeze concentration with a falling film reactor", Wat. Sci. Tech., 26(7~8), 1475~1482, (1992)

Jeong, J.W., Kong, J.Y., Kim, M.Y., "Measurement of the surface heat transfer coefficients for freezing time prediction of foodstuffs", Korean J. food SCI. Technol., vol.21(6), 735~741, (1989)

Gross, G.W., "The Workman-Reynolds effect and ionic transfer processes at the ice-solution interface", Journal of Geophysical Res., Vol.70, (1965)

Kammerer, P.A., Lee, G.F., "Freeze concentration of organic compounds in dilute aqueous solution", Environ. Sci. Technol., 3(3), 276~278, (1969)

Powell, R.L., Barduhan, A.J., "Separation of dissolved solids from waste water by eutectic freezing", Presented A.I., Ch. E., National Meeting, Houston, Texas, Feb 7~11, (1965)

Yoon, J.I., Kim, J.D., Kim, S.G., "Analysis for Cooling and Freezing Processes with Subcooling", Korean J. food SCI. Technol., (1992)

Workman, E.J., Reynolds, S.E., "Electrical phenomena occurring

during the freezing of dilute aqueous solutions and their possible relationship to thunderstorm electricity", Phys. Rev., 78, 254~259, (1950)

Standard Methods, 18th Edition, 4-23, 4-24(1992)

Baker, R.A., "Trace organic contaminant concentration by freezing- I. low inorganic aqueous solutions", Wat. Res., 1, 61~77, (1967)

Richard, E., "Introduction to Engineering Thermodynamics", Sonntag, WILEY, pp. 407

Karimi, G., Kawaji, M., "An Experimental study of freely falling films in a vertical tube", Chemical Engineering Science, Vol.53, No.20, pp.3501~3512, (1998)

김상진 외, "최신 전자기학", 북스힐, pp. 162~163

박한규, 윤상원, "전자기학", 회중당, (1990)

이상설, "안테나 및 전파전파", 형설출판사, (1995)