

역확산을 이용한 액체염료의 제조

*박 종 상 · 이 정 학

*제일합섬(주) 기술연구소(440-600) 수원우체국 사서함 111호
서울대학교 공업화학과(151-742) 서울특별시 관악구 신림동 산56-1
(1991년 10월 10일 접수)

The Preparation of Storage-Stable Liquid Dyes by Counter Diffusion

Jong-Sang Park, *Chung Hak Lee

R & D Center, Cheil Synthetics Inc. P.O.Box 111, Suwon 440-600, Kyoungki-Do, Korea

*Department of Chemical Technology, College of engineering Seoul National University,
Seoul 151-742, Korea

(Received October 10, 1991)

요 약

저장 안정한 액체염료의 제조를 위하여 새로운 분리 기술을 도입하였다. 액체염료에 함유된 무기염의 종류, 농도 및 액체염료의 저장기간이 염료분자의 집합(aggregation)과 안정성에 미치는 영향을 실험측정하였다. 높은 염농도에 의한 염료분자의 집합의 형성을 방지하기 위해 표면처리한 중공사막을 이용한 역확산(counter diffusion)법을 도입하여 액체염료에 함유된 염을 선택적으로 제거하였다. 역확산에 의한 염의 제거 효율은 1 회 통과에 5-20%였고 염과 염료의 분리비는 10-700으로 매우 큰 값을 갖는 반면 염료의 손실율은 0.4% 이하였다. 모델식을 이용하여 구한 염과 염료의 막에 대한 물질전달 계수 ($U_{M, Na}$, $U_{M, Dye}$)는 표면처리한 경우에 각각 2.75와 0.72 l/m²/hr의 값을 나타내어 염과 염료의 혼합액에서 염의 선택적 분리가 가능함을 보여주었다. 또한 탈거수 및 공급액의 유속, 막의 막힘현상이 염의 제거 효율에 미치는 영향을 연구하였다.

Abstract : New separation process was developed for the preparation of storage-stable liquid dyes. The extent of aggregation of dye molecules was measured with respect to storage time of liquid dyes under different salt environments. Hollow-fiber membranes were modified by immobilization of inorganic crystals onto the surface of membrane. Using surface-treated membranes, counter diffusion technology was introduced to selectively remove salts from dye solution. The separation factors were 10-700, and the loss of dye molecules was less than 0.4%. Membrane permeabilities for sodium ions($U_{M, Na}$) and dye molecules($U_{M, Dye}$) were found to be 2.75 and 0.72 l/m²/hr, respectively, in the case of surface-treated membranes. The effects of various operating parameters on desalting efficiency were also investigated.

1. 서 론

분말 염료의 사용으로 인한 먼지의 발생은 염료를 다루는 사람에게 알레르기를 유발시키거나 다른 직물에 오염을 입히는 등의 이유로 섬유 염색공장의 작업환경측면에서 많은 문제점으로 지적되어 왔다. 또한 분말염료의 사용은 조작과 분배(dispensing)가 복잡하여 노동력과 에너지가 많이 드는 단점이 있다.

반면에 액체염료는 조작과 분배가 분말염료 보다 매우 간편하기 때문에 분말염료의 사용시에 발생하는 문제점을 해결해 준다. 뿐만 아니라 작업시에 먼지를 발생시키지 않고 염색용조의 안정성이 좋아 침전물이 생기지 않으며 염색욕조 준비에 필요한 교반기나 용해조의 설비가 필요없는 장점을 갖고 있다[1~3]. 또한, 생산공정의 자동화와 FMS(flexible manufacturing system)화의 추세에 비추어 볼 때 액체염료의 필요성은 증대되고 있다[3].

액체 염료는 분말염료에 비교하여 여러가지 장점을 지니고 있으나, 운송비용을 감소시키고 저장창고의 부피를 줄이기 위해 가능한한 높은 농도에서 침전이나 결정을 형성시키지 않아야 한다. 이러한 조건을 만족시키는 액체염료를 제조하기 위해서는 고도의 기술이 필요하며 이러한 기술들은, (1) 염료 분자의 화학적인 조성의 변형, (2) 유기용매(organic solvent)와 solubilizer의 개발, (3) 염료 합성 원액(crude solution)에 함유되어 있는 무기염(salt)의 제거등으로 열거할 수 있다[4].

이 세가지의 액체 염료 제조기술 중에서 (3)의 무기염의 제거기술은 액체염료의 제조시 보다 중요한 필수적인 기술이 된다. 왜냐하면 (1)과 (2)의 방법으로 액체염료를 제조하는 경우에도 용액속에 다량의 무기염이 포함되어 있으면 안정한 액체염료를 만들 수 없기 때문이다.

염료의 합성과정에서 얻는 생산물인 합성원액에는 염료무게의 30~100%에 달하는 다량의 무기염을 포함하게 된다. 이렇게 염료용액에 함유된 무기염의 농도가 높을 경우 염료분자 사이의 소수성 인력(hydrophobic interaction)을 증대시켜 염료가 응집되어 염석(salting out)현상을 일으키게 된다[5~10]. 이렇게 형성된 응집물들이 용액속에 함유되거나 침전물을 형성하면 염색의 특성을 저하시키기 때문에 염료용액에 함유되어 있는 무기염을 충분히 제거시켜야

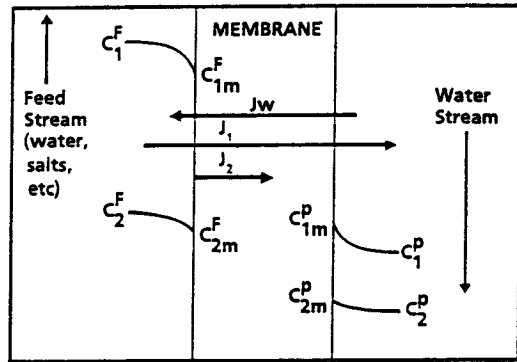


Fig. 1. Principle of transfer. (Note : C_1 and C_2 are the concentrations of two species in the feed (F) and Water(P) streams. The subscript m refers to the membrane-solution interface. J_1 and J_2 are the net fluxes of species 1 and 2.)

한다. 그러나 분자량이 약 500~1500인 염료와 분자량이 약 150 이하인 무기염이 공존하는 용액중에서 염료의 손실없이 염만을 선택적으로 제거해야 되므로 기존의 분리공정으로는 이와같은 목적을 달성하기가 어렵다. 지금까지 액체염료의 제조를 위해 개발된 무기염의 제거기술들은 침전법[11~16], 상분리법[17~18], 이온교환법[19~25], 전기투석법[26], Nanofiltration 법 [27~33] 등이 있다.

그러나, 이들 방법은 비교적 공정이 복잡하고 다량의 화학약품이 소비되며, 설치비나 운영비가 비싸거나 시간이 많이 걸리는 등의 여러 단점들을 지니고 있다. 따라서 본 연구에서는 지금까지 액체염료 제조를 위해 기존에 개발된 염 제거 방법들보다 효율적인 방법으로 생각되는 역확산(counter diffusion) 법[34~40]을 도입하여 새로운 액체염료 제조 기술을 확립하고자 하였다.

2. 역 확산 이론

2. 1. 무기염과 유기물질의 분리 메카니즘

역확산의 원리에 의한 염과 유기물질의 분리 메카니즘은 다음과 같이 설명될 수 있다. 첫째, Fig. 1에서 보듯이 표면처리된 막을 경계로 하여 막 내부로는

고농도의 염(C_1^F)과 유기물(C_2^F)이 공존하는 염료용액을 통과시키고 동시에 막 외부에 탈거수(stripping water)를 역방향(counter current flow)으로 흘려줄 때 막 내부의 공급액(feed solution)속에 존재하는 염과 유기물의 확산계수의 차이에 기인한다($D_1 > D_2$). 둘째, 막의 양쪽표면에서의 염과 유기물의 각각의 농도차로 인하여 삼투현상(osmosis phenomenon)이 일어나 막 외부의 탈거수 일부가 막 내부로 들어오기 때문에 각 물질의 확산 속도가 감소되지만 본래 낮은 확산속도를 갖는 유기물질(염료)의 경우가 비례적으로 더 많이 감소되어 높은 선택도(selectivity)를 제공한다[34~35]. 셋째, 이러한 두 물질이 막표면의 무기결정층(inorganic crystal barrier)에 용해되는 용해도의 차이에 기인한다[34]. 따라서 이러한 3 가지 분리 메카니즘을 통하여 염과 유기물질의 상대적 분리비(separation factor)를 증가시켜서 두물질이 공존하는 염료용액에서 유기물에 대한 염의 선택적 제거가 가능하다.

2. 2. 역확산의 수학적 모델

염과 염료의 상대적 분리비에 영향을 미치는 인자로 예상되는 것은 각 물질의 확산계수, 공급되는 염료용액과 탈거수에서 각 물질의 농도차, 삼투압 차에 의한 탈거수(osmotic water current)의 유속, 막 표면 양쪽에서의 전단속도(shear rate), 그리고 무기결정층에 대한 각 물질의 분배계수(partition coefficient) 등인데[34] 염과 유기염료의 상대적 투과도는 다음의 수학적 모델식[35]을 통하여 얻어지는 두 물질의 총괄 물질전달계수(U_0 : overall mass transfer coefficient)로 비교될 수 있다.

$$N_A = U_0 \times C_{Aim} + V \times C_{Avg} \quad (1)$$

$$U_0 = \frac{N_A - V \times C_{Avg}}{C_{Aim}} \quad (2)$$

식(1)에서 물질 A가 막 외부로 투과될 수 있는 총 플럭스(total permeable flux)는 벌크용액(bulk solution)내의 물질 A가 막 외부로 투과되는 플럭스와 막을 경계로 한 농도차로 삼투압에 의해 막 외부에서 탈거수가 흘러 들어오는 플럭스(V)의 합으로 정의될 수 있다. 이때 탈거수가 삼투압에 의해 역방향으로 흘러 들어오는 관계로 V는 음의 값을 갖는다(Fig. 1

참조). 전단력이 낮은 경우에는, 막 벽(membrane wall)에서의 A 농도가 벌크 용액에서의 A 농도와 현저한 차이를 나타낼 수 있지만, 전단력이 높을수록 두농도의 차이는 감소된다. 총괄 물질전달계수는 막 안쪽과 바깥쪽의 액막(liquid film)에서의 물질전달계수(mass transfer coefficients, U_{L1}, U_{L2})와 물질 A에 대한 막(membrane)의 투과성(permeability: U_M)으로 관련되는데, 이를 다음의 식(3)으로 표현할 수 있다.

$$\frac{1}{U_0} = \frac{1}{U_{L1}} + \frac{1}{U_M} + \frac{1}{U_{L2}} \quad (3)$$

증공사막 내부의 염료용액의 유속과 막 외부의 탈거수의 유속을 증가시키면, U_{L1} 과 U_{L2} 는 증가 하지만, 반면에 U_M 은 이러한 유속의 변화에 대하여 영향을 받지 않는다. 결과적으로, 식(3)에서의 $1/U_{L1}$ 과 $1/U_{L2}$ 의 항이 소거 되므로 식 (2), (3)에서 U_M 을 구할 수 있다.

3. 실 험

3. 1. 시료의 준비 및 분석

실험에 사용한 염료는 분말형태(powder form)의 C.I.Reactive Black 5(MW: 796.4)를 물에 녹여 사용하였다. 염료의 농도는 최대 흡수 파장인 608nm에서 [41] UV-Spectrophotometer(Spectronic 1201, Milton Roy)로 측정하였다. 염료 분말 중에는 염료 이외에 다량의 염을 포함하고 있는데 이들의 성분을 이온 크로마토그래피(Ion Chromatography, Model: DIONEX 4000i)와 원자흡광 분석기(Atomic Absorption Spectroscopy, Model: Jarrell Ash 880 Mark II)를 이용하여 분석하였다. 분말염료에 포함된 염은 NaCl과 Na_2SO_4 로 구성되었고, 분말중 NaCl과 Na_2SO_4 를 제외한 무게는 모두 염료의 무게로 가정하고 이를 계산하여 분말의 조성을 Table 1에 나타냈다. 염의 농도가 염료용액의 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위해 염의 함유량이 각각 다른 부피 500 ml인 시료를 4개 준비하였고 그 조성은 Table 2와 같다. 시료를 상온(15-25 °C)에 보관하였고 시료를 10 ml씩 취하여 0.45 μm의 세공크기를 갖는 membrane filter(Pall Trinity Micro Corp.; Ultipor N₆₆™ Nylon 66)를 이용해 용액을 거른후에 104 °C의 건조기에서

Table 1. Composition of Powder Dye.

component	weight percent(%)
Dye	69.7-73.6
NaCl	17.1-17.6
Na ₂ SO ₄	9.3-12.7

Table 2. Composition of Liquid Dyes Samples.

sample	component	Dye	NaCl	Na ₂ SO ₄
		g/l	mole/l	
sample A		383.6	1.41	0.47
sample B		383.6	1.67	0.49
sample C		383.6	2.67	0.49
sample D		383.6	1.67	0.74

2 시간 건조시킨후 무게를 달아 부유물질(Suspended Solid)의 양을 측정하였다.

3. 2. 역확산(Counter Diffusion)에 의한 염 제거
3. 2. 1. 역확산 모

역확산은 Fig. 2에 표시된 중공사막(hollow fibre)의 내부(lumen side)에 높은 삼투압을 지닌 염료용액을 하향 통과시키고, 동시에 중공사막 바깥쪽으로 탈기

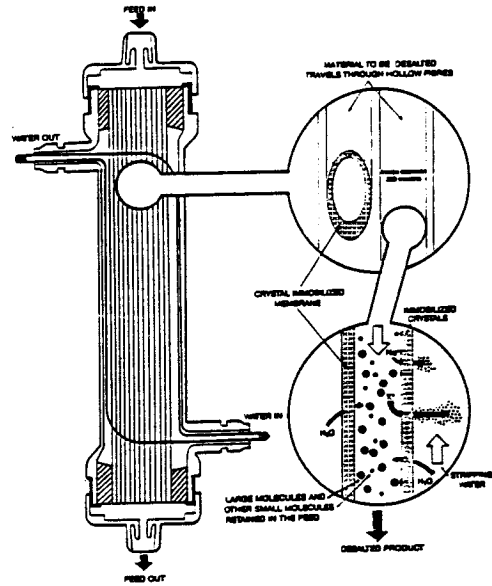


Fig. 2. Flow arrangement inside a desalting tube using Counter Diffusion.

수를 상향으로 흐르게 하여 염의 선택적 제거실험을 하였다. 기존의 중공사막에 염에 대한 선택적 투과

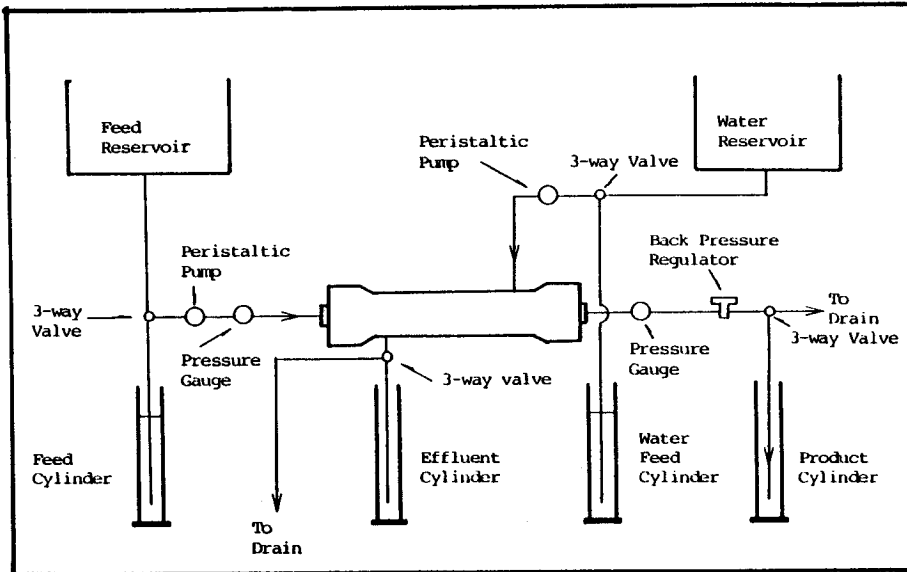


Fig. 3. Laboratory desalting unit.

성을 높이기 위해 셀룰로오즈 계통의 중공사막에 불용성 무기염을 흡착시켜 무기결정막을 형성시켰다.

3. 2. 2. 역확산을 이용한 염료용액에서의 염제거

분말상태의 C.I.Reactive Black 5를 증류수에 용해시켜 실험에 따라 부피 10-30 liter의 시료를 준비하였다. Table 1에서 보듯이 염료의 분말속에 이미 염료의 합성과정에서 염료의 약 30%에 달하는 다량의 무기염이 함유되어 있기 때문에 인위적으로 별도의 염을 첨가하지 않았다.

본연구에서 사용된 역확산 실험장치는 Fig. 3에서 표시한 바와 같이 표면처리된 중공사막, 막 내부와 외부에 유입될 염료용액과 탈거수를 담은 저장탱크 및 이러한 물질들을 일정한 유속으로 흘러줄 수 있는 연동펌프(peristaltic pump)와 유입 및 유출압력을 측정할 수 있는 압력계로 구성되었다. 실험은 중공사막의 내부(lumen)에 염료용액을 통과시키고, 외부로는 탈거수를 공급한다. 이때 유입되는 탈거수의 유속이 증가되면 탈거수의 유입압력도 증가하므로, 실험에서 사용한 막의 한계압력(100 kPa)을 초과하지 않는 범위에서 실험하였다. 또한, 각각의 용질의 농도를 mg/min 단위로 환산한 후, 단위 시간당 막 모듈로 유입되는 각 용질의 양과 모듈 밖으로 유출되는 양의 물질 수지식을 세워 이 두값의 차이가 5% 이내일 경우에만 실험치로 취하였다.

그리고, 모든 실험은 15-25 °C의 실내온도에서 실시하였고, 이미 사용된 막은 증류수를 이용하여 세척한 다음 증류수로 막 내부를 완전히 채워 보관하였다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. 염의 농도가 액체염료의 안정성에 미치는 영향

Table 2와 같이 각각 다른 양이온(Na^+)과 음이온(Cl^- , SO_4^{2-})의 농도를 갖는 4개의 시료를 준비하였다. 이렇게 준비한 시료의 부유물질의 양을 시간에 따라 측정하여 Fig. 4에 나타냈다. 부유물질이 많다는 의미는 염료의 분자가 집합체를 형성하여 용액속의 입자의 크기가 커졌다는 것을 의미하기 때문에 액체염료의 안정성이 저하된다는 것을 의미한다. 그림에서

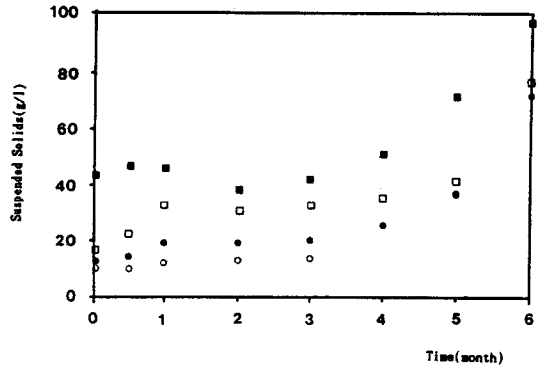


Fig. 4. The variation of suspended solids with different salt contents.(sample A(○), sample B(●), Sample C(□), Sample D(■))

부유물질의 양의 순서는 시료 A, B, C의 경우 $C > B > A$ 로 염의 함량이 많을수록 부유물질의 함유량도 많은 것으로 측정되어 염료의 용해도는 염의 농도가 증가할수록 감소함을 보여주고 있다.

또한, 시료를 제조한 후 약 3개월 동안에는 시료 B의 부유 물질이 약 12.4에서 20.0 g/l로 시료 C가 16.5에서 32.4 g/l로 시료 D는 42.7에서 43.0 g/l로 증가해서 이 기간 동안의 부유물질의 증가의 폭이 1.0-2.0 배 정도로 완만하였다. 그러나 시료를 제조한 후 3개월 이후부터 6개월까지 부유물질의 양은 B가 20.0에서 71.9 g/l으로 C가 32.4에서 76.0 g/l로 D가 43.0에서 97.5 g/l으로 증가해 이 기간 동안의 증가 폭은 2.3-3.6 배로 나타나 시간이 경과할수록 부유물질의 양이 많아져 염료의 저장 안정성이 보다 크게 저하됨을 볼 수 있다. 이것은 액체 염료의 저장안정성을 보기 위하여 시료를 교반하지 못하므로 염의 효과가 늦게 나타나는 것으로 사료된다. 그러나 시료 D의 부유물질의 양은 액체염료 제조 초기부터 다른 시료 A, B, C와 비교해서 훨씬 많은 값을 나타내고 있다. 시료 B를 기준으로 시료 C는 NaCl을 1 M 더 함유하고 있고 시료 D는 Na_2SO_4 를 0.25 M 더 함유하고 있지만 측정된 부유물질의 양은 시료 D가 38.5-97.5 g/l로 시료 C의 16.5-76.0 g/l보다 상당히 큰 값을 갖고 있는 것으로 측정되어, SO_4^{2-} 이온이 Cl^- 이온보다 염료의 용해도를 더 크게 감소시킨다는 것을 알 수 있다. 이것은 $Cl^- < CH_3COO^- < SO_4^{2-}$ 의 순서로

염석(salting out)능력을 나타 낸 Hofmeister Series[5, 6]와 동일한 결과를 나타내고 있다.

4. 2. 역확산에 의한 염의 제거

4. 2. 1. 표면처리한 막과 표면 처리하지 않은 막의 염의 선택적 제거 성능 비교

표면처리된 막과 처리되지 않은 막의 성능을 비교 하기 위해 공급용액의 유속($Q_{F,i}$)을 100 ml/min 에서 560 ml/min 으로 변화시키고 동시에 탈거수의 유속 ($Q_{w,i}$)을 유입되는 염료용액 유속($Q_{F,i}$)의 1.5 배로 각각 유지시켜 주었다. 이때, 표면처리된 막과 처리 되지 않은 막의 염료의 손실과 염의 제거율 그리고 염과 염료의 분리비를 Table 3에 나타냈다. Table 3에서 분리비는 염료의 손실율에 대한 염의 제거율의 비로서 정의되며 각각의 값은 모두 공급용액이 막을 1회 통과한 경우의 값들이다. 우선 표면 처리하지 않은 막은 26.1-53.9%로 높은 염의 제거율을 갖는데 비해 염료의 손실이 2.17-10.5%에 이르고 염료의 손실이 너무 크기 때문에 경제적이지 못하다. 반면에 표면처리한 막은 염의 제거율이 5.1-13.1%로 표면 처리하지 않은 막보다 작은 값을 나타내지만 염료의 손실율이 0.11-0.32%로 매우 낮은 값을 나타내어 막의 표면을 처리한 경우 염료의 손실을 최소화하면서 염을 효과적으로 제거할 수 있었다. 이 실험에서 공급용액의 막내부에서의 체류시간은 약 5-30초로 기존의 막분리공정과 비교해 빠른 시간안에 염료의 손실은 거의 없으면서 효율적으로 염을 제거할 수 있었다.

또한, 배출되는 탈거수내의 염료농도가 높게 되면 이것이 폐수가 되기 때문에 폐수 처리에 많은 비용을 들이게 된다. COD 분석의 결과 염료 1 mg/l 당 COD는 0.8 mg/l로 밝혀져, 표면처리 하지 않은 막의 경우 배출되는 탈거수의 COD는 85.0~434.9 mg/l로 표면처리한 막의 COD인 4.5~13.3 mg/l에 비해 높은 값을 갖고 있기 때문에 폐수처리에 드는 비용이 가중되어 비경제적임을 알 수 있다.

Table 3에서 보는 바와 같이 염과 염료의 분리비(separation factor)의 값은 표면처리한 막이 22-123으로 표면처리하지 않은 막의 5-12보다 큰 값을 갖는다. 이 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 첫째, 염과 염료 두 용질의 무기결정막에 대한 용해도를

Table 3. The Variation of Separation Factors with Change of Feed and Stripping Water Flow Rates ($Q_{F,i}=X$ ml/min, $Q_{w,i}=1.5X$ ml/min, Concentration of Feed Solution ; Dye = 7376 mg/l, Na = 1682 mg/l)

unmodified membrane				
$Q_{F,i}$	Dye Loss ^a	Na Rem.Eff. ^b	Sep.Fac. ^c	O.W.F ^d
ml/min	%	dimensionless ml/min		
100	10.5	53.9	5.0	- 8.0
200	6.0	44.3	7.0	- 7.9
300	4.4	38.1	9.0	- 7.9
400	3.0	30.1	10.0	- 8.8
500	2.5	28.1	11.0	-10.6
560	2.2	26.1	12.0	-12.3

modified membrane				
$Q_{F,i}$	Dye Loss	Na Rem.Eff.	Sep.Fac.	O.W.F
ml/min	%	dimensionless ml/min		
100	0.11	13.1	123	- 7.5
200	0.32	10.2	32	- 8.3
300	0.30	7.7	26	-11.7
400	0.27	6.2	23	-10.3
500	0.22	5.2	24	-19.6
560	0.23	5.1	22	-20.7

^a % of dye Loss = $\frac{C_{w,o}(mg/min)}{C_{F,i}(mg/min)} \times 100$

^b Na Removal Efficiency(Rem. Eff. %) =

$$\frac{C'_{w,o}(mg/min) - C'_{w,i}(mg/min)}{C_{F,i}(mg/min)} \times 100$$

^c Sep.Fac. (Separation Factor) : the Ratio of Na Removal Efficiency(%) to Dye Loss(%)

^d Osmotic Water Flux

비교하면 이온으로 존재하는 염 분자의 용해도가 비극성 부분(nonpolar part)을 갖는 염료 분자의 용해도보다 크기 때문에 막을 표면처리한 경우 선택성을 증대시킨다[36]. 둘째, Table 3에서 보는바와 같이 막의 밖에서 막의 안쪽으로 들어오는 물의 양인 Osmotic Water Flux(O.W.F)의 값이 표면처리되지 않은

막(8.0~12.3 ml/min)보다 표면처리된 막(-7.5~-20.7 ml/min)이 더 크기 때문이다. 즉, Fig. 1 에서 표면처리된 막의 경우의 J_w 값이 더 크다는 것을 의

미하며 이것은 J_{Na}/J_{Dye} 의 비를 더욱 크게 만들기 때문이다. 한편 Table 3에서 유입되는 염료용액과 탈거수의 유속을 증가시킬수록 O.W.F의 값이 증가하는

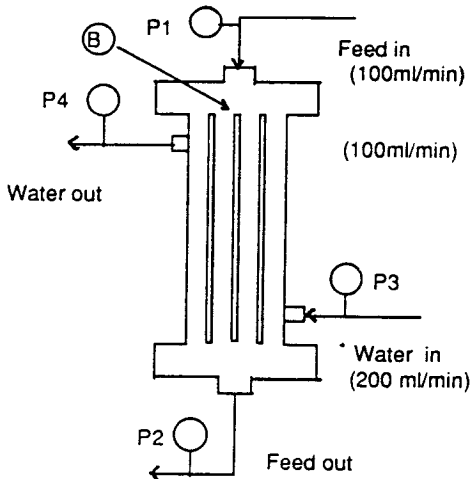


Fig.5-A

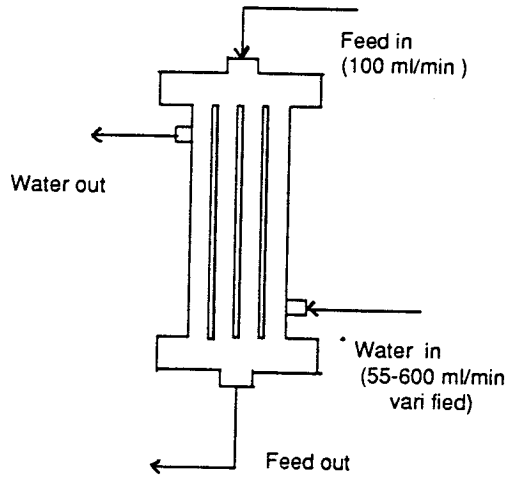


Fig.5-B

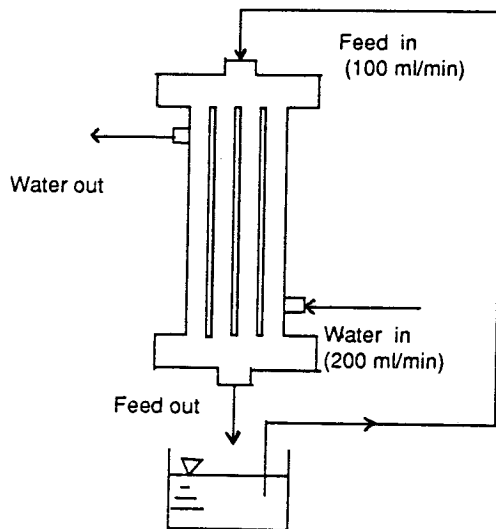


Fig.5-C

Fig. 5. The schematic diagram of Counter Diffusion unit without recirculation(Fig. 5-A, Fig. 5-B) and with feed recirculation(Fig. 5-C).

Table 4. The Variation of Na Removal Efficiency and Dye Loss with Operation Time

time	Rem. Eff Dye Loss		Sep. Fac.	O.W.F	Inlet pressure (P ₁)
min	%		dimensionless	mi/min	(kg/cm ²)
7.5	12.4	0.02	711	-80.6	~0
16.0	15.0	0.08	179	-81.8	~0
27.0	14.1	0.10	137	-74.2	0.12
41.0	10.5	0.10	102	-51.2	0.20
53.0	5.6	0.08	73	-35.2	0.24
65.5	2.5	0.07	37	-22.5	0.60
7.5	17.6	0.15	119	-86.3	0.02
18.0	17.2	0.15	111	-82.9	0.02

경향을 보이는데, 이는 막양쪽 표면에서의 각각의 물질에 대한 농도차가 극대화되어 삼투효과를 극대화시키기 때문이다.

4. 2. 2. 막의 막힘(clogging) 현상

표면처리된 막의 시간에 따른 막의 성능의 변화를 알아보기 위해 Fig. 5-A 처럼 유입되는 염료용액과 탈거수의 유속을 각각 100 ml/min 과 200 ml/min 으로 고정시키고 시간에 따라 염의 제거율, 염료의 손실율, 그리고 분리비의 변화와 유입구에 설치되어 있는 압력계 P-1 을 관찰하였다. 이때 공급되는 용액의 염료와 염의 농도는 각각 255.6 g/l 와 56.1 g/l 였다. 시간에 따른 막의 성능의 변화를 Table 4 에 나타내었다. Table 4 에서 보면 염의 제거율이 실험시작 20 분후부터 급격히 떨어져 65 분 이후엔 초기 최대치인 15.0 % 의 약 1/6 정도인 2.5 % 로 감소하게 되며 분리비도 시간에 따라 711 에서 37 으로 급격히 감소하는 경향을 보인다.

이같은 부정적인 결과의 원인을 알아보기 위하여 공급액의 압력계를 관찰한 결과 Table 4 에서 처럼 시간이 지남에 따라 압력이 점차 증가한다는 것을 발견하였다. 또한 Table 4 에서 보듯이 Osmotic Water Flux 도 실험시작 65 분 경과후에 초기 최대치인 -81.8 ml/min 에서 -22.5 ml/min 으로 감소하고 있는데 이것은, 증공사의 입구가 막힘에 따라 염료와 염을 함유한 용액이 통과할 수 있는 막의 면적이 줄어들기 때문으로 해석된다. 또한 같은 조건 아래서 실험시작 65 분 후에 방향을 반대로하여 실험을 했을 경우 Table

4 에서 보여지듯 염의 제거율과 Osmotic water Flux 가 초기값으로 복원되는 것을 관찰하였다. 시료용액의 방향을 바꾸었을때 곧바로 빠른시간안에 막의 성능이 복원된다는 것으로부터 막이 막히는 부분은 Fig. 5-A 에서 ㉔ 부분인 증공사막의 lumen 입구부분이라고 추측할 수 있다. 따라서 이후의 모든 실험에서는 이를 적용하여 약 20 분 간격으로 시료용액의 유입방향을 상향(up-flow) 또는 하향(down-flow)으로 번갈아 바꿔주면서 실험을 수행했다.

4. 2. 3. 탈거수(stripping water)의 유속 변화

역확산법으로 염을 제거할 경우에는 기존의 막분리 공정과는 달리 비교적 많은 양의 탈거수를 필요로 한다. 따라서 가능한한 적은 양의 물(탈거수)을 사용하면서 높은 수준으로 염을 제거할 수 있는 조건을 찾아내기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

유입되는 염료용액의 유속은 100 ml/min 으로 고정시키고 탈거수의 유속을 55 ml/min 에서 600 ml/min 으로 단계적으로 증가시켰다(Fig. 5-B). 이때의 결과를 Fig. 6 에 나타냈다.

탈거수(stripping water)의 유속을 단계별로 증가 시킬수록 막의 양쪽표면에서 각각의 물질에 대한 농도차가 극대화 되기 때문에 염의 제거는 10.2 에서 15.0 % 로 증가하였으나 염료의 손실도 0.02 에서 0.22 % 로

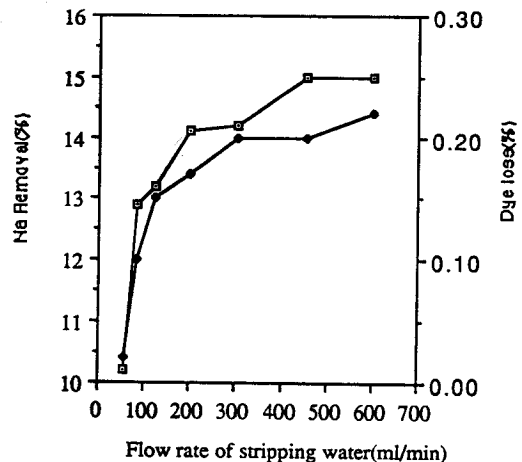


Fig. 6. The variation of Na removal efficiency and dye loss with change of stripping water flow rate.(■ Na removal, ● dye loss)

증가 하여 염료손실의 증가 폭이 더 큼을 알 수 있다. 이때 분리비는 505 에서 70 으로 감소하고 있다. 따라서 높은 분리비를 유지하면서 동시에 탈거수의 양을 최소화하기 위해서는 탈거수의 유속을 염료 용액 유속 이하로 유지하는 것이 바람직하다고 볼 수 있다.

4. 2. 4. 염료용액의 재순환

앞에서 언급한 대로 염료용액이 중공사막의 내부를 1 회(체류시간; 약 30 초이하) 통과할 때 약 10-20 %의 염제거 효율을 나타내고 있으나 안정한 액체 염료를 얻기에는 미흡하므로 Fig. 5-C 에서 처럼 유입되는 염료용액의 유속과 탈거수의 유속을 각각 100 ml/min 과 200 ml/min 으로 일정하게 유지시킨 후 시료 용액을 재순환시켜 염제거를 향상시켜 보았다 (Fig. 7). 시료를 역확산 장치로 여섯번 처리(6 pass) 했을때 최초시료에 함유되어 있던 염의 54.0 %가 제거된 반면 염료의 손실은 4.3 %에 불과해 역확산이 염의 제거에 효율적임을 보여주고 있다. Fig. 7 에서 보듯이 유입되는 염료용액에 함유되어 있는 염의 농도는 1 회에서 6 회로 실험이 진행될수록 낮아지며

염의 제거율도 19.7 % 에서 6.1 % 까지 감소하는 경향을 보인다. 이는 염료의 시료 용액을 역확산장치를 매회 통과시킬때마다 시료용액속에 함유되어 있던 일부의 염이 제거되고 또한, 막의 안쪽으로 삼투압에 의해 탈거수가 유입되어 시료용액이 희석되어 막 안쪽과 막 바깥쪽의 염의 농도구배(concentration difference)가 감소하기 때문이다. 이같은 농도구배의 감소때문에 Osmotic Water Flux 는 -60.8 ml/min 에서 -13.0 ml/min 으로 감소하였고, Fig. 7 에서 보듯이 분리계수도 46 에서 8 로 감소되었다. 그 이유는 첫째, Osmotic Water Flux 의 감소는 Fig. 1 에서 J_w 값이 작아졌다는 것을 의미하며 이것은, J_{Na}/J_{Dye} 의 비의 감소를 초래한다. 둘째, 각 pass 마다 염료의 손실율 보다 염의 제거율이 훨씬 높기 때문에 1 회에서 6 회로 갈수록 시료용액 내의 염농도와 염료농도의 상대적 비가 감소하여 막 안쪽과 막 바깥쪽의 염 농도구배의 감소가 염료 농도구배의 감소보다 크기 때문이다.

역확산 장치는 처리를 거듭할수록 처리 효율이 떨어지기 때문에 원하는 염의 제거수준에 이르기 위해서는 4~5 회 역확산 장치로 염을 효율적으로 제거한 후 처리된 시료를 역삼투법등으로 농축시키는 역확산과 역삼투의 결합된 시스템 형성이 필요하다고 사료된다.

4. 2. 5. 수학적 모델을 이용한 염과 염료의 막 투과 계수(Um)의 계산

유입되는 염료용액의 유속을 100 ml/min 에서 560 ml/min 으로 변화시키면서 동시에 탈거수의 유속을 염료 용액 유속의 1.5 배로 하여 150 ml/min 에서 840 ml/min 까지 증가시켰다.

Table 5 는 실험을 이행하여 얻은 염과 염료에 대한 여러가지 매개변수들(parameters)로서 이미 앞에서 언급한 모델식(1)과 (2)를 이들에 적용시켜 각각의 매개변수들을 단계별 유속의 증가에 따라 구하여 표면처리된 막과 처리하지 않은 막을 비교하였다. 유속이 증가할수록 염과 염료의 총괄 물질전달 계수(overall mass transfer coefficient)는 표면처리한 막과 처리하지 않은 막 모두 증가한다. 이것은 유속을 증가시킴으로써 전단력(shear rate)이 높아져 막 양쪽 표면의 경계층의 두께(liquid film thickness)가 더욱 얇아지기 때문에 막 안쪽과 막 밖쪽표면의 경계층(boundary layer) 에서 염과 염료에 대한 물질전달

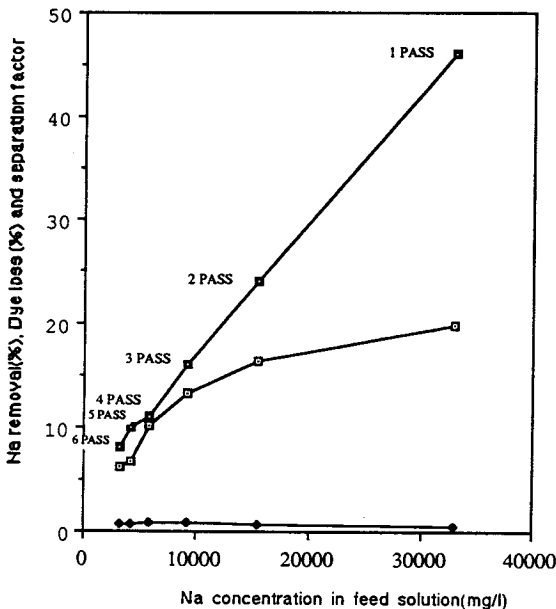


Fig. 7. % of Na removal and dye loss with variation of Na concentration in feed solution.(■ Na Removal, ◆ dye loss, □ separation factor)

Table 5. Comparison of Masstransfer Coefficients through Membrane with and without Surface Treatment ($Q_{w, i} = 1.5 \times Q_{F, i}$)

Q _{F, i} ml/min	modified membrane		unmodified membrane	
	U _{0, Dye} l/m ² /hr	U _{0, Na} l/m ² /hr	U _{0, Dye} l/m ² /hr	U _{0, Na} l/m ² /hr
100	0.23	1.21	0.94	6.53
200	0.29	1.67	0.98	8.75
300	0.41	1.86	1.07	10.3
400	0.37	1.89	1.03	10.5
500	0.64	2.28	1.09	11.5
560	0.70	2.45	1.12	11.5
∞	0.72	2.75	1.12	11.5
	(U _{M, Dye})	(U _{M, Na})	(U _{M, Dye})	(U _{M, Na})

계수인 U_{L1} 과 U_{L2} 가 극대화 되었음을 의미한다. 따라서 앞에서 언급한 식(3)을 통하여, 1/U_{L1} 과 1/U_{L2} 를 소거시킬 수 있었으며, 이와같은 유속의 증가에 대하여 염과 염료에 대한 막투과도는 영향을 받지 않기 때문에 각 물질에 대한 U_M 값을 구할 수 있었다. 이때, 표면처리하지 않은 막의 경우엔 염과 염료 모두 U₀ 의 증가가 유속이 560 ml/min 인 점에서 한계치에 도달했으므로 1.12 와 11.46 의 값을 각각 U_{M, Dye} 와 U_{M, Na} 값으로 취했다. 그러나, 표면처리한 막의 경우엔 염과 염료의 두가지 경우 모두 막의 한계 압력내에서 실험을 했기 때문에 한계치에 도달할 수 없었다. 따라서 곡선을 외연장하여 얻은 U_{M, Dye} 와 U_{M, Na} 는 각각 0.72 와 2.75 로서 표면처리하지 않는 경우에 비하여 감소하였다. Na 의 감소치가 훨씬 큰 것은 Donnan Dialysis 현상에 기인한 것으로 추정된다.

5. 결 론

지금까지 기술한 바와 같이 역확산을 이용한 고농도의 염을 함유한 염료 용액에서 염의 선택적 제거에서 얻은 결과는 다음과 같다.

- 액체 염료는 염(salt)의 함량이 많을 수록 저장시간에 따라 염료분자의 응집으로 침전물이 생성되어 저장 안정성이 저하되며 2가 이온(SO₄²⁻)의 영향력이 1가 이온(Na⁺, Cl⁻)보다 크다.

- 기존의 증공사막을 불용성 무기염으로 표면처리한 막을 이용한 역확산 공정은 약 5~30 초의 짧은 체류시간에도 불구하고 5.1~19.7%의 높은 염 제거효율을 보인 반면 염료의 손실율은 0.02~0.40%로 극미량이 빠져나가 염료의 손실을 최소화하면서 염을 제거할 수 있었다. 또한, 표면처리한 막의 경우 염과 염료의 분리비가 22~123로 처리하지 않은 막의 5~12보다 큰 값을 나타내어 막을 표면처리함으로써 염의 선택적 제거를 향상시켰다.
- 막을 표면처리한 경우 염과 유기 물질의 분리비가 증가하는 이유는 막 밖에서 안으로 흘러 들어오는 Osmotic Water Flux 에 의한 염과 염료의 상대적 막 투과속도의 차이와 무기 결정층에 대한 염과 유기 물질의 용해도 차이에 기인한다.
- 역확산 장치를 사용해 염료 용액을 6번 처리(6 pass)한 경우 용액 속에 존재하는 염의 54.0%를 제거한 반면 염료의 손실은 4.3%로 적어 염의 손실을 줄이며 염을 제거할 수 있었다.
- 시간에 따라 막의 성능이 저하되는 주 원인은 막의 막힘(clogging)에 기인하며, 유입되는 염료 용액의 방향을 상향(up-flow) 또는 하향(down-flow)으로 교대로 바꾸어 줌으로써 이와 같은 막힘(clogging) 현상을 방지할 수 있다.
- 모델식으로부터 구한 막에 대한 물질전달 계수(U_M)는 표면처리하지 않은 경우 염과 염료 각각 2.75 와 0.72 l/m²/hr 이었고 표면 처리한 막은 11.5 와 1.12 l/m²/hr 이었다.

NOMENCLATURE

- C_{Aim} Log mean concentration difference(g/l)
- C_{avg} Mean concentration of species A on both sides of membrane(mg/l)
- C Concentration of dye(mg/l)
- C^{*} Concentration of Na(mg/l)
- D Diffusivity(cm²/sec)
- J_{1,2} Fluxes of species 1 and 2(g/m²/hr)
- N_A Flux of solute A passing through membrane (g/m²/hr)
- O.W.F. Osmotic water flux(ml/min)
- P Pressure(kPa)
- Q Flow rate(ml/min)

- U_{L1} Liquid film mass transfer coefficient inside membrane(l/m²/hr)
- U_{L2} Liquid film mass transfer coefficient outside membrane(l/m²/hr)
- U_M Membrane permeability(l/m²/hr)
- V Osmotic water flux(l/m²/hr)
- f Feed
- i In
- o Out
- w Water

참 고 문 헌

- 1) W. Beckmann, *Natl. Tech. Conf. -AATCC.*, 128-33(1985)
- 2) 三河 明義, 染色, Vol. 9, No 1, 5-7(1991).
- 3) 渡邊繁之, 纖維加工, 37(5), 1985.
- 4) J. S. Park and C. H. LEE, *Journal of the Korean Fiber Society*, 27(1) 12-22(1990)
- 5) 染色辭典, 日本學術進興會 染色加工 第 120 委院會 篇集, 東京, p363.
- 6) R. K. Scopes, "Potein Purification-Principles and pratice, in : C. R. Canter(Ed.), Springer Advanced Texts in Chemistry", Springer -Verlag, New York, 41-54(1988).
- 7) I. D. Rattee and M. M. Breuer, "The physical chemistry of dye adsorption", Academic Press INC., London, 22-25(1974).
- 8) W. Melander and C. Horvath, *Archives of Biochemistry and Biophysics* 183, 200-215(1977).
- 9) E. N. Abrahart, "Dyes and their intermediates", Edward Arnold Publishers Ltd., London, 228-244(1977).
- 10) 染料便覽, 有機合成化學會 編, 東京, 1970, pp. 37-38.
- 11) K. Opitz, H. Pohlmann, M. Sittig, C. Fabel, S. Wilhelm, and F. Mitter, U. K. Patent, 4, 581,036 (1986).
- 12) F. Punchedner, W. C. Bleck, and Nickel, U. K. Patent, 1,480,712(1977).
- 13) A. Arzac and P. Frank, U. K. Patent Appl., 2,079, 771(1982).
- 14) E. Tsuyoshi, S. Makoto, and K. Masatsure, European Patent, 181,226(1986).
- 15) M. Haruta, U. S. Patent, 4,677,445(1987).
- 16) 姫野清, 村上民治, 久保新治, 日本公開特許, 昭 59-199769(1984).
- 17) V. Weberndoerfer, F. Brunnmueller, M. Eisert, and R. Bermes, U. S. Patent, 4,560,745(1985).
- 18) J. S. Fritz, R. K. Gillette, and D. R. Beuerman, U. S. Patent, 3,719,703(1973).
- 19) 三連近衛, 金子雅晴, 瀧本浩, 加藤美明, 米山高 雄, 日本公開特許, 昭 59-122522(1984).
- 20) 小林正恒, 榮田毅, 小池祥司, 横山靖正, 小林知 子, 日本公開特許, 昭 60-15463(1985).
- 21) 小澤邦貴, 榮田毅, 春田昌宏, 兵本敬, 日本公開 特許, 昭 59-199765(1984)
- 22) 小澤邦貴, 春田昌宏, 榮田毅, 兵本敬, 日本公開 特許, 昭 59-199769(1984).
- 23) 春田昌宏, 小澤邦貴, 兵本敬, 日本公開特許, 昭 60-72962(1985).
- 24) M. Haruta, K. Ozawa, and T. Hamamoto, U. K. Patent Appl., 2,146,037(1985).
- 25) K. Ozawa, M. Haruta, and T. Hamamoto, U. S. Patent, 4,698,151(1987).
- 26) H. Colberg, U. Mayer, E. Roske, M. Herrmann, and H. Puetter, U. K. Patent Appl., 2,170,212 (1986).
- 27) P. Hugelshofer, B. Bruttel, H. Pfenninger, and R. Lacroix, U. S. Patent, 4,500,321(1985).
- 28) B. Fortsch, A. Rabassa, and B. Bruttel, U. S. Patent, 4,689,048(1987).
- 29) P. Erzinger, U. S. Patent, 4,452,608(1984).
- 30) J. Koll, H. H. Molls, R. Hornle, and K. Nonn, U. K. Patent Appl. 2,015,018(1979).
- 31) J. A. Kemp, U. K. Patent, 1,359,898(1978).
- 32) 三連近衛, 瀧本浩, 日本公開特許, 昭 60-147483 (1985).
- 33) M. Haruta, K. Ozawa, and T. Hamamoto, U. K. Patent Appl., 2,139,641(1984).
- 34) S. L. J. Lau., R. A. Johnson and M. S. Lefebvre, IMTEC 88, H34-H38, Univ. of N. S. W., Australia, 1988.
- 35) S. L. Lim, A. G. Fane, and C. J. D. Fell, "Desalting

- of sugar cane molasses using modified cellulose membranes", 7 th World Congress of Food Science and Technology, Singapore, 1987.
- 36) Syrinx Research Institute Pty. Ltd., "Counter Diffusion in the dairy industry", Australia, 1986.
- 37) D. Scott, "An introduction to Counter Diffusion technology." Proceedings of the International Technology Symposium, Sydney Australia, Oct., 1985.
- 38) H. Sangkanparan, C. Linaya and Mahmud, "Desalination of molasses by using polysulfone membranes with immobilized crystals", The 3rd ASEAN Workshop on Membrane Technology, Singapore, Apr., 1986.
- 39) M. S. M. Lefebvre and R. G. Robbins, "Membrane Separations of Arsenic From Hydrometallurgical Meeting.", Vancouver, Canada, Aug., 1985.
- 40) R. A. Johnson, J. N. Ness, D. Hsu, G. E. Sloane and T. Maritsugu, "Partial de-ashing of molasses by the Syrinx counter diffusion technology." , Mill Technology Division, Apr., 1984.
- 41) 染料便覽, 有機合成化學會 編, 東京, 1970, p. 932.