

한외여과에서의 물질전달에 대한 난류촉진물체의 영향

오 원 석* · 박 함 용 · 임 교 빈** · 김 우 식

연세대학교 화학공학과 및 생물산업소재연구센터

*제일모직

**수원대학교 화학공학과

(1994년 6월 8일 접수, 1994년 12월 9일 채택)

The Effect of Turbulence Promoters on the Mass Transfer in Ultrafiltration

Won-Suhk Oh*, Ham-Yong Park, Gio-Bin Lim**, and Woo-Sik Kim

Dept. of Chem. Eng., and Bioproducts Research Center, Yonsei Univ., Seoul 120-749, Korea

*Cheil Industries INC.

**Dept. of Chem. Eng., Suwon University, Suwon 440-600, Korea

(Received June 8, 1994, Accepted December 9, 1994)

요 약 : Dextran(Mw. : 500,000)용액의 한외여과에 있어서, 현재 나권형 모듈의 유로형성체로 사용되는 난류촉진물체를 적용하여 실험한 결과, 난류촉진물체의 mesh가 증가할수록 막투과 flux가 향상되었으며, 난류영역에서는 층류영역에 비해 순환유속과 난류촉진물체의 사용에 따른 막투과 flux에 대한 영향이 상대적으로 적었다. 난류촉진물체의 사용에 따른 막투과 flux 향상율은 사용한 membrane의 종류에 따라 층류영역의 경우 최대 112%, 난류영역의 경우 50%에 달하였다. 또한 난류촉진물체를 사용함으로써 한외여과막의 고분자 용질에 대한 배제 성능을 높일 수 있었으며, 이러한 flux 및 배제 성능 증가 등의 효과들은 높은 조작압력차와 낮은 순환유속(농도분극이 상대적으로 심한 영역)에서 더욱 두드러졌다. 그러나, 난류촉진물체의 mesh 수와 순환유속이 증가함에 따라 한외여과 cell 내에서의 압력손실도 증가하였으며, 특히 난류영역에서는 그 영향이 매우 심하였으므로 실제 공정 설계시 순환유속과 압력차 및 난류촉진물체 형태에 따른 압력손실을 반드시 고려해 주어야 함을 알 수 있었다. 물질전달계수 예측을 위한 기존의 물질전달 상관관계식을 농도분극층에서의 고분자 물질의 물성변화를 고려하고 경계층 저항 모델에 근거하여 보정하였는 바, 기존의 관계식에 비해 오차를 줄일 수 있었으며, 이때의 관계식은 다음과 같았다.

$$N_{Sh} = 0.151(N_{Re})^{0.199}(N_{Sc})^{0.33}(N_{Scm})^{0.197} \quad (625 < N_{Re} < 3127)$$

$$N_{Sh} = 0.0165(N_{Re})^{0.428}(N_{Sc})^{0.33}(N_{Scm})^{0.223} \quad (5015 < N_{Re} < 7522)$$

Abstract : The GR51PP(MWCO 50,000) and GR40PP(MWCO 100,000) membranes manufactured by DDS were used in ultrafiltration of dextran (Mw. : 500,000) solution in flat plate ultrafiltration cell filled with various types of turbulence promoters. The flux improvement by using turbulence promoter was higher in laminar flow region than in turbulent flow region. The maximum improvements of permeate flux were found as 112% and 50% in laminar flow region and turbulent flow region, respectively. Also, the solute rejection of the ultrafiltration membrane was improved by turbulence promoters and its effect was significant in the high transmembrane pressure and laminar flow region. The smaller the spacer mesh size was used, the higher the flux improved, but the pressure drop in ultrafiltration cell also increased.

In laminar flow region, pressure drop by the spacer was negligible, but in turbulent flow region it changed significantly depending upon the mesh size of the spacer and therefore, its mesh size must be taken into account in the design of the process. The predicted results of the modified mass transfer correlation had better agreement with experimental results than those of unmodified one. The modified mass transfer correlations for laminar and turbulent flow region are shown as follow.

$$N_{Sh} = 0.151(N_{Re})^{0.199}(N_{Sc})^{0.33}(N_{Scm})^{0.197} \quad (625 < N_{Re} < 3127)$$

$$N_{Sh} = 0.0165(N_{Re})^{0.428}(N_{Sc})^{0.33}(N_{Scm})^{0.223} \quad (5015 < N_{Re} < 7522)$$

1. 서 론

한외여과법은 압력차를 추진력으로 하는 막분리 공정의 하나로서 최근들어 에너지 다소비형인 증류, 증발, 추출 등 기존 분리공정의 대체기술로 인식되면서 다양한 분야에의 이용이 시도되고 있다.

한외여과막은 10atm 이하의 조작 압력차에서 10~200 Å 정도의 세공크기를 갖는 막으로서 분자량 300~300,000 정도의 중분자 또는 고분자 용질을 분리하는데 유용하다[1-3]. 특히 한외여과법은 상온 및 무균상태 조작이 가능하고 열조작이 불필요하여 분리물질의 구조 및 특성들의 파괴나 손상없이 물질을 분리정제할 수 있는 장점이 있어 식품의 농축, 균체 및 효소의 정제, 혈장 단백질 분리, 인공 신장기, 막 생물 반응기, 초순수 제조 등 주로 식품공업, 생물공학 및 의용공학 분야에의 응용성이 높은 분리공정으로 인식되고 있다[4-6].

한외여과법을 실제 분리공정에 실용화 하는데 있어서 최대의 문제점은 한외여과의 주 분리 대상이 되는 고분자 용질의 확산계수가 낮아 농도분극(concentration polarization)현상이 심하게 일어난다는 점이다[7]. 한외여과에 있어서 농도분극의 정도는 분리대상 용액의 특성(용질 분자량 및 형상, 용액의 물성), 막의 특성(막재질, 세공크기 등), 조작조건(압력차, 순환유속, 도입용액 농도) 및 한외여과막 모듈의 형태에 따라 달라지게 되며, 농도분극현상은 한외여과 공정에 있어서 다음과 같은 문제점을 유발시키게 된다[8].

1) 막 표면에서의 용질 농도가 증가함에 따라 화학포텐셜이 증가되어 추진력인 유효 압력차를 감소시킨다.

2) 용질의 막표면 농도가 극단적으로 높아지면 용질의 겔이나 침적이 형성되어 수력학적 저항을 증가시킨다.

3) 막표면에 고농도의 용질층이 형성되어 막의 용

질 배제 성능을 변화시킬 수 있다.

4) 막표면에 형성된 고농도의 용질이 막과 작용하여 막 재질의 조성을 변화시킬 수 있다.

한외여과에서의 농도분극에 대한 해석은 Blatt가 제시한 겔층 모델[7]이 최초이며 그후 역삼투압의 용매 투과 이론적인 삼투압 모델[10]을 이용한 농도분극 해석이 Goldsmith[11], Kozinski[12] 등에 의해 제시된 바 있다. 또한 최근에는 Wijmans 등이 막 근방의 운동량 수지에 근거한 경계층 저항 모델[13]으로써 막투과 유속의 감소에 대한 해석을 시도하였다.

이에 본 연구에서는 현재 나권형 모듈에서 주로 사용하고 있는 난류촉진 및 유로 형성물체를 평판형 모듈에 적용하여 난류촉진으로 인한 막표면 농도 감소 및 그에 따른 배제도의 변화와 막투과 flux의 증가 효과를 규명하고, 물질전달에 대한 영향을 난류촉진물체 형태별로 고찰하였는 바, 특히 기존의 층류영역에서의 서로 다른 기하학적 모양의 난류촉진물체의 효과규명에 이어[14], 동일한 형태의 난류촉진물체에 대해 mesh수에 따른 분리효율에 대한 영향 및 이러한 영향을 층류영역뿐 아니라 난류영역에 대해서도 확장하여 고찰하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 막투과량 모델

거대분자 용액의 한외여과시 낮은 압력차에서는 농도분극층의 거대분자 농도가 그리 크지 않아 순수의 투과 flux에 가까운 값을 보이지만, 압력차가 높아질수록 농도분극층의 거대분자 농도 또한 높아져 용매 이동의 저항으로 작용하게 되며 농도가 어느 한계치 이상을 넘어서게 되면 겔층을 형성하게 되어 한계막 투과량을 보이게 된다.

막표면에 거대분자의 겔층 형성이 없다고 가정하면 농도분극층 내에서의 압력구배는 없고 단지삼투압 구배만이 존재하게 되며[15, 16], 이 때의 막투과 flux

를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_v = \frac{P}{\eta} \frac{dz}{dx} \quad (1)$$

여기서 η 는 용매의 점도이며, P는 용매의 거대분자 용질에의 투과도(permeability)로서 Mijneff와 Jaspers[17]가 제시한 다음과 같은 거대분자의 침강 계수(sedimentation coefficient) S와의 관계로 나타낼 수 있다.

$$P = \frac{\eta S}{C_1(1 - v_1/v_2)} \quad (2)$$

여기서 C_1 은 거대분자 용액의 농도이고, v_1, v_2 는 각각 용매와 거대분자의 부분비체적(partial specific volume)을 나타낸다. 식 (1)을 농도분극층 전체에 대해 적분하면,

$$J_v = \frac{\int_0^\delta d\Pi}{\eta \int_0^\delta P^{-1} dx} = \frac{\Delta\Pi_{b1}}{\eta R_{b1}} \quad (3)$$

$$\text{단, } R_{b1} = \int_0^\delta P^{-1} dx$$

여기서 $\Delta\Pi_{b1}$ 은 농도분극층내의 삼투압차, R_{b1} 은 용매이동에 대한 농도분극층의 저항이다. 이로부터 거대분자 용액의 한외여과에서 작용하는 저항은 막 자체의 저항 R_m 과 농도분극층의 저항 R_{b1} 이 존재하는 것을 알 수 있으며, Fig. 1의 영역 I과 II에 대해 각각 삼투압 모델[11, 12], 식 (4)와 경계층 저항 모델[15, 17], 식 (5)로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_v = \frac{\Delta P - \sigma \Delta\Pi_{mp}}{\eta R_m} \quad (4)$$

$$J_v = \frac{\Delta P - [\sigma \Delta\Pi_{mp} - \Delta\Pi_{b1}]}{\eta (R_m - R_{b1})} \quad (5)$$

여기서, σ 는 Staverman 반사계수(reflection coefficient)이고, $\Delta\Pi_{mp}$ 는 막 양단간의 삼투압차이다. 일반적으로 거대분자 용액의 한외여과에서는 $\Delta P \gg (\sigma \Delta\Pi_{mp} - \Delta\Pi_{b1})$ 이므로 식 (5)는 식 (6)으로 쓸 수 있다.

$$J_v = \frac{\Delta P}{\eta (R_m - R_{b1})} \quad (6)$$

한편 식 (2)에서 침강계수(sedimentation coefficient) S는 다음의 식 (7)과 같이 표현되며,

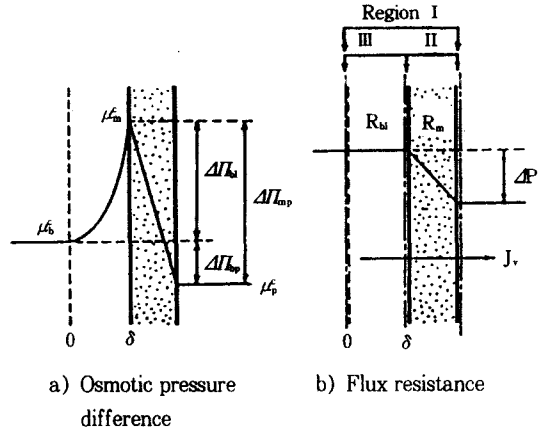


Fig. 1. Osmotic pressure difference and flux resistance in ultrafiltration system.

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} (1 + K_1 C_1 + K_2 C_1) \quad (7)$$

농도경계층 내에서의 농도 C_1 은 경계층 내에서의 물질 수지에 의해 식 (8)과 같이 나타나므로,

$$C_1 = C_p + (C_b - C_p) \exp(J_v x / D_s) \quad (8)$$

경계층 저항 R_{b1} 은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} R_{b1} &= \int_0^\delta P^{-1}(x) dx \\ &= \frac{D_s(1 - v_1/v_0)}{J_v \cdot S_0} \left[(C_p + K_1 C_p^2 + K_2 C_p^3 \cdot \right. \\ &\quad \ln\left(\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p}\right) + (1 + 2K_1 C_p + 3K_2 C_p^2)(C_m - C_b) \\ &\quad + \frac{1}{2}(K_1 + 3K_2 C_p)[(C_m - C_p)^2 - (C_b - C_p)^2] \\ &\quad \left. + \frac{1}{3}K_2[(C_m - C_p)^3 - (C_b - C_p)^3] \right] \end{aligned} \quad (9)$$

2.2. 농도분극층의 물질수지

한외여과 막을 통해 용매가 선택적으로 투과하게 되면 막과 용액과의 계면(막표면)에 용질이 쌓이게 되어 막표면에 농도 경계층이 형성되는 이른바 농도 분극현상이 생기게 된다. 막표면에 농도 경계층 및 속도 경계층이 완전히 형성된 완전발달흐름(fully developed flow)을 가정하여 도입용액의 흐름방향으로의 물질전달을 무시할 경우, 농도분극층 내의 물질이동은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이, 정상상태에서 막을

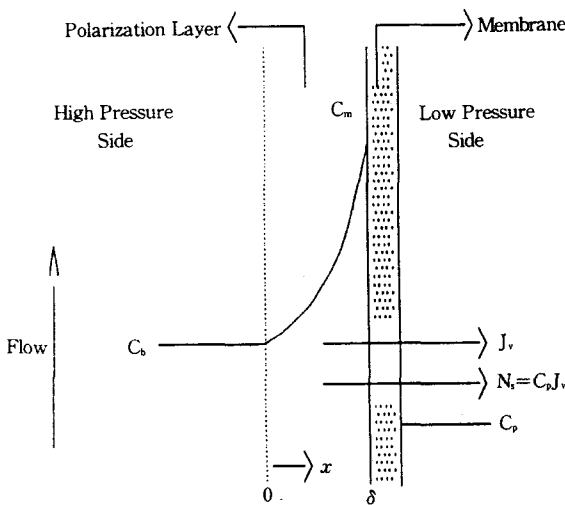


Fig. 2. Concentration polarization layer in ultrafiltration system.

투과한 용질의 이동량은 농도분극층을 통한 도입용액 방향으로의 용질의 확산 이동량과 같게 되어 다음의 물질수지식이 성립된다[19].

$$N_s = C_p J_v = C \cdot J_v - D_s (dC/dx) \tag{10}$$

$$\begin{aligned} \text{경계조건 : } C &= C_0 \text{ at } x=0 & (11) \\ C &= C_m \text{ at } x=\delta \end{aligned}$$

여기서 J_v 는 막투과 flux이며, C_0 와 C_m 은 도입용액 및 막표면에서의 용질의 농도이다. 식 (10)을 식 (11)의 경계조건하에서 적분하면 막투과량 J_v 는 다음과 같이 된다.

$$J_v = k \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} \right) \tag{12}$$

$$\text{단, } k = D_s / \delta$$

이때 k 는 농도분극층에서의 물질전달 계수이며, D_s 는 용질의 확산계수, δ 는 농도분극층의 두께이다.

2. 3. Sherwood수 상관 관계식 보정

1934년 Gilland와 Sherwood는 Reynolds수와 Schmidt수를 이용하여 Sherwood수 상관 관계식의 일반적인 형태를 다음과 같이 나타내었다.

$$N_{Sh} = \frac{k \cdot d_h}{D_s} = a N_{Re}^\alpha \cdot N_{Sc}^\beta \tag{13}$$

그러나 위 식을 한외여과계에 적용할 때에는 농도

분극에 의해 막표면에서 용질의 물성치가 심하게 변하는 바, 이러한 변화는 물질전달계수에 영향을 미치게 되므로 식 (13)을 직접 적용할 때에는 많은 오차가 발생하게 된다고 보고된 바 있다[20].

특히 고분자 용액의 밀도, 점도, 확산계수의 항인 Schmidt수는 한외여과계에 도입되는 bulk용액 농도에서의 값으로 계산된 것으로서, 분리조작시 나타나는 농도분극층 내에서의 고농도로 인한 이들 물성값의 변화를 적절하게 반영해 주고 있지 못한다. 실제로 분리조작시 압력차, 순환유속 등 조작조건의 변화에 따라 막표면 농도의 값이 bulk용액 농도보다 크게 증가하여 용질의 밀도, 점도, 확산계수가 수시로 변화하게 된다. 따라서 이러한 변화를 상관관계식에 반영해 주기 위해서는, 보정인자로서 이들 용질의 물성치를 포함한 무차원군인 Schmidt수를 막 표면상의 농도조건에서의 값으로 계산하여 N_{Scm} 의 형태로 식 (14)와 같이 도입하여 주는 것을 생각할 수 있다.

$$N_{Sh} = \frac{k \cdot d_h}{D_s} = a N_{Re}^\alpha \cdot N_{Sc}^\beta \cdot N_{Scm}^\gamma \tag{14}$$

$$\text{단, } N_{Scm} = \frac{\eta_m}{\rho_m D_m}$$

3. 실험

3. 1. 실험장치

한외여과 cell은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 평판형으로서 용액이 순환되는 유로의 길이, 너비 및 높이가 각각 34cm, 2.2cm 및 0.29cm되도록 투명 아크릴로 제작하였다. 비정상 흐름에 의한 영향을 방지하고자 용액 도입구로부터 12cm에서 용액 배출구로부터 3cm까지의 부분을 한외여과가 행해지는 유효면적이 되도록 하였다. 유효면적 내 막의 지지체로는 다공성 연마석을 사용하였고, 그외의 면적에는 비다공성 film을 막과 지지체 사이에 두어 유효면적 내에서만 막투과가 이루어지도록 하였다. 완전한 밀착을 위해서 판 사이에 고무 O-ring을 삽입하였다.

한외여과 실험에 사용된 장치도를 Fig. 4에 나타내었다. 한외여과 cell 내의 압력은 cell 양단에 압력조절 밸브를 설치하여 이 밸브에 의해 압력을 조절하였으며, cell 양단에 압력계(0~5.88×10⁵Pa, 눈금 0.49×10⁵Pa, 우진계기, 한국)를 설치하였다. 모든 배관은 SUS 304 tube를 사용하였으며, 용액 내의 불순물에 의한 막의 오염 가능성을 방지하기 위하여 cell 도

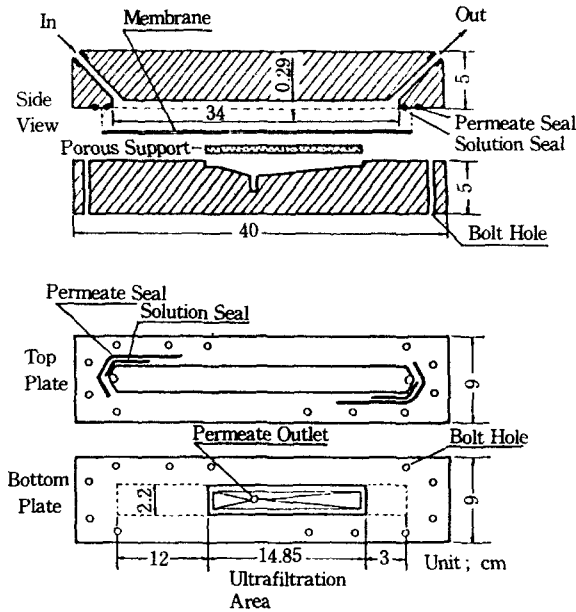


Fig. 3. Ultrafiltration test cell.

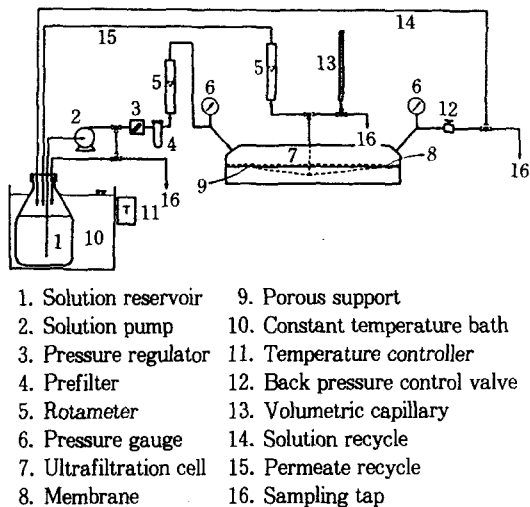


Fig. 4. Schematic diagram of the ultrafiltration experimental system.

입부에 예비여과기를 설치하였다. 막투과 flux는 모세관(2ml pipette)을 사용하여 측정하였으며, 중력에 의한 측정 오차를 방지하기 위해 한외여과막보다 낮은 위치에 설치하였다.

사용된 난류촉진물체는 농도분극현상이 발생하는 한외여과막의 표면에 설치하였으며, rotameter(To-

kyo Keiso Co., Japan)는 실험 전에 보정하였다. 여과된 용액 및 cell을 통과한 용액을 다시 용액 저장조에 환류시켜 용액의 농도를 항상 일정하게 유지하였으며 용액 저장조를 항온조 내에 설치하여 용액을 항상 일정한 온도(25±1℃)로 유지시켰다.

3. 2. 실험재료

3. 2. 1. 한외여과막

한외여과 실험에 사용된 막은 덴마크 DDS사에서 제조된 상업용 평판형 막으로서 분획분자량이 서로 다른 GR51PP(MWCO:50,000) 및 GR40PP(MWCO:100,000)의 막을 사용하였다. 두 가지 막 모두 polysulfone의 재질이며 비대칭형 막이다.

3. 2. 2. 분리대상 용질

본 한외여과 실험의 분리대상 용질로는 sigma사에서 제조한 dextran(Mw. 500,000)을 사용하였다. Dextran은 친수성 및 유연성 고분자로서 poly-disperse한 성질을 갖기 때문에 막분리 특성 실험의 대상 용질로 널리 사용된다. 본 실험에 사용된 dextran 용액의 농도 변화에 따른 삼투압, 확산계수, 점도, 밀도의 특성을 Table 1에 나타내었다[21, 22].

Table 1. Properties of the Dextran(Mw. 500,000) Solution at 25℃

Osmotic Pressure(Pa)	$8.82 \times (C + 3.47 \times 10^{-2}C^2 + 1.036 \times 10^{-3}C^3)$
Diffusivity(m ² /s)	$1.121 \times 10^{-11} + 2.672 \times 10^{-13}C$ $- 4.227 \times 10^{-16}C^2 + 2.163 \times 10^{-19}C^3$
Viscosity(Pa · S)	$0.00104 \cdot \exp(0.01682C)$
Density(kg/m ³)	$995.8 + 0.3125C$

3. 2. 3. 난류촉진물체(Turbulence Promoter)

난류촉진물체는 기존의 나권형 모듈의 유로형성물체(feed spacer)로서 mesh가 다른 세 가지 물체를 이용하였다. 이들의 재질은 모두 polypropylene이며 두께는 0.8mm로 같았다. 난류촉진물체 I의 mesh는 (5×5/cm)이고 난류촉진물체 II는 (5×2.5/cm), 난류촉진물체 III는 (2.5×2.5/cm)인 물체로 Dupont사에서 제작된 상업용 나권형 모듈의 유로형성물체이다.

3. 3. 실험방법

실험에 사용된 막의 막저항을 구하기 위하여 한외

Table 2. Experimental Conditions in Ultrafiltration of Dextran Solution

Temperature(°C)	25±1
Transmembrane Pressure($\times 10^{-5}$ Pa)	0.49, 1.47, 2.45
Solute Concentration(kg/m ³)	1.0
Feed Velocity(m/s)	0.13, 0.39, 0.65, 1.04, 1.30, 1.56
Reynolds Number	626~7522

여과 실험장치에 막을 설치한 후, 압력차 3.92×10^5 Pa, 온도 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 24시간 이상 압밀화시킨 후, 순수(증류수)의 투과실험을 조작 압력차를 변화시켜 가면서 행하였다.

GR51PP, GR40PP 막에 의한 dextran-용액의 한외 여과 실험은 유속 $0.13 \sim 1.56\text{m/s}$, 용액농도 1.0kg/m^3 , 압력차 $0.49 \times 10^5 \sim 2.45 \times 10^5\text{Pa}$ 의 범위에서 행하였다. 본 실험조건에서는 N_{Re} 와 N_{Sc} 는 각각 625~7522, 9.2514×10^4 의 범위였으며, 실험조건을 Table 2에 나타내었다. 실험은 정상상태에 도달한 후 농도 분극이 적게 생기는 조건인 낮은 농도로부터 높은 농도, 저압력차로부터 고압력차, 높은 유속에서 낮은 유속의 순서로 순차적으로 조작조건을 변화시켜가면서 행하였다. 막투과 flux는 일정시간 동안 투과된 투과액의 부피를 측정하여 구하였다. 도입용액 및 여과액 중의 dextran-용액의 농도는 전유기탄소측정기(T. O. C., O. I. Corporation, Model 525, 미국)로 standard method에 준하여 측정하였다[23].

4. 결과 및 고찰

4.1. 순수투과 Flux

본 실험에서 사용된 GR40PP, GR51PP 막의 막저항 R_m 을 구하기 위해 압력차 변화에 따른 순수투과 flux 변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 때 순수투과 flux는 한외여과 cell에 설치된 막을 $3.92 \times 10^5\text{Pa}$ 에서 24시간 이상 압밀화(compact)시킨 후 측정하였으며, 순수투과 flux는 압력차 증가에 따라 직선적으로 증가하였다.

막저항 R_m 은 순수투과 flux로부터 삼투압 차를 무시하여 식 (4)에 의해 구하였으며, 본 실험에 사용된 GR40PP, GR51PP 막의 막저항은 각각 $3.61 \times 10^{12}\text{m}^{-1}$, $4.50 \times 10^{12}\text{m}^{-1}$ 이었다.

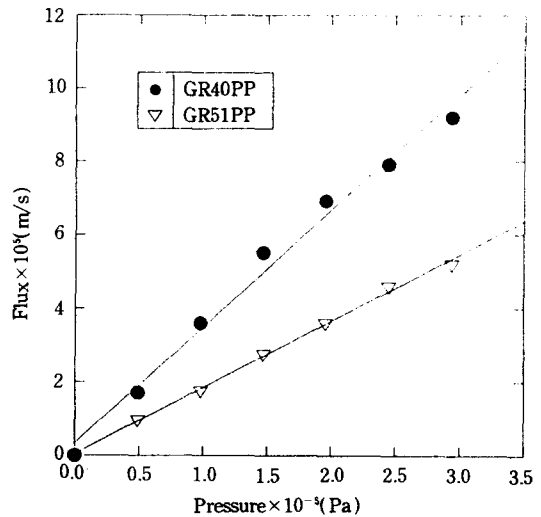


Fig. 5. Pure water flux as a function of transmembrane pressure.

4.2. 난류촉진물체의 막투과 Flux에 대한 영향

한외여과 cell 내의 유로에 난류촉진물체를 형태별로 장치하였을 때와 장치하지 않았을 때의 막투과 flux의 변화를 층류영역과 난류영역으로 구분하여 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과, 층류영역과 난류영역 모두에서 압력차와 순환유속이 증가함에 따라 막투과 flux가 증가함을 확인하였다. 층류영역에서는 순환유속의 증가에 따른 막투과 flux 증가가 두드러졌으나, 난류영역에서는 막투과 flux에 대한 순환유속의 영향이 상당히 둔화되었다. 전체적으로 난류영역이 층류영역에 비해 flux가 높은 것으로 미루어 난류가 농도분극제거에 효과적인 것을 알 수 있으며, 층류영역에서 난류촉진물체에 의해 flux가 증가한 것은 난류촉진물체에 의해 발생된 난류가 농도분극제거에 도움이 된 것으로 사료된다. 그러나 용액의 흐름에 의해 난류가 발생하고 있는 난류영역에서는 난류촉진물체의 영향이 층류영역에 비해 두드러지지 않으며, 또한 난류촉진물체를 사용하지 않은 경우에 비해 순환유속의 영향이 미약한 것으로 보아, N_{Re} 가 10000 이상으로 매우 크게 확장될 경우, 순환유속이 증가하여도 막투과 flux가 더 이상 증가되지 않는 임계 Reynolds number가 존재할 것으로 예측된다.

난류촉진물체의 mesh 변화에 따른 막투과 flux의 변화를 살펴 본 결과, 난류촉진물체를 장치하지 않았을 때 보다 장치하였을 때 막투과 flux가 향상되었으

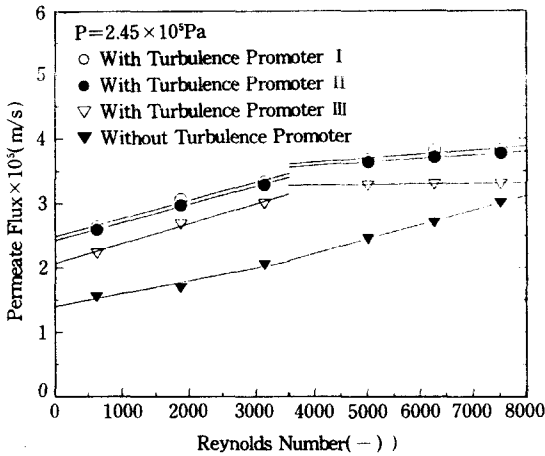


Fig. 6. Effect of turbulence promoter type and Reynolds number on permeate flux(membrane : GR 51PP).

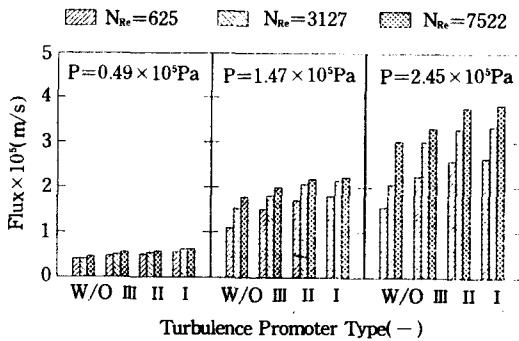


Fig. 7. Permeate flux variation according to Reynolds number.

며, mesh가 가장 많은 난류촉진물체 I을 장치하였을 때 가장 큰 막투과 flux 향상을 보였다. 즉, 난류촉진물체의 두께가 같을 경우, 막투과 flux는 난류촉진물체의 mesh 변화에 따라 큰 영향을 받으며, mesh가 많을수록 난류촉진현상이 활발해져서 농도분극 제거에 효과적임을 알 수 있었다.

난류영역에서 난류촉진물체에 의한 막투과 flux 향상 정도는 층류영역에서 보다 크게 둔화되었으며, 이는 난류영역에서는 이미 발생된 난류현상으로 인해 그 효과가 감소되는 것으로 사료된다.

층류영역에서의 난류영역에서의 난류촉진물체 형태에 따른 막투과 flux 향상율을 난류촉진물체를 사용하지 않았을때의 막투과 flux를 기준으로 백분율[($J_v -$

Table 3. Comparison of Flux Improvement According to Reynolds Number and Turbulence Promoter Types

Turbulence Promoter Type	Flux improvement (%)	
	$N_{Re} < 4000$	$N_{Re} > 4000$
Turbulence promoter I	24~112	16~50
Turbulence promoter II	9~77	2~35
Turbulence promoter III	8~72	1~30

$J_v)/J_v \times 100]$ 로 계산하여 Table 3에 나타내었다. 난류촉진물체의 사용으로 최고 112%의 막투과 flux 향상율을 나타내었으며, mesh의 크기에 따라 많은 영향을 받음을 확인하였다.

난류촉진물체 형태에 따른 막투과 flux의 변화를 Fig. 7에 나타내었는 바, 농도분극이 그리 심하지 않은 저압력차에서는 순환유속이나 난류촉진물체의 영향이 미약한 반면, 농도분극이 심한 고압력차로 갈수록 순환유속과 난류촉진물체의 영향이 크게 나타났다. 이로부터 같은 압력차에서 운전한다면 높은 순환유속이 그리고 같은 순환유속에서라면 난류촉진물체를 장치하는 것이 농도분극 제거로 인한 막투과 flux 증가에 도움이 되는 것을 알 수 있다.

4.3. 막표면 농도(C_m)

순환 유속의 변화와, 장치된 난류촉진물체 형태 변화에 따른 저압력차와 고압력차에서의 막표면 농도 변화를 Fig. 8, 9에 나타내었다.

그 결과, 전체적으로 저압력차에서보다 고압력차에서 막표면 농도가 높았으며, 순환유속과 장치된 난류촉진물체의 mesh가 증가할수록 막표면 농도가 감소하였다. 낮은 조작 압력차에서는 순환유속의 증가나 난류촉진물체의 사용으로 인한 막표면 농도 감소효과가 별로 나타나지 않고 있으나(Fig. 8), 높은 조작 압력차에서는 순환유속을 증가시키거나 난류촉진물체를 사용할 경우 막표면 농도를 크게 감소(Fig. 9)시킬 수 있다.

즉, 낮은 조작 압력차에서는 순환유속이나 난류촉진물체에 관계없이 막표면 농도값이 비슷한 값을 나타내고 있으나, 높은 조작 압력차에서는 난류촉진물체의 사용이나 순환유속의 증가로 인해 막표면 농도가 눈에 띄게 감소하는 경향을 보이고 있다.

4.4. 용질 배제율(Solute Rejection)

순환유속과 난류촉진물체의 형태 변화에 따른

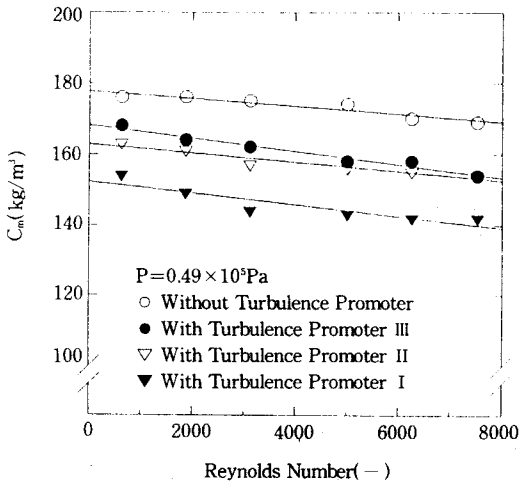


Fig. 8. Solute concentration at membrane surface as a function of Reynolds number.

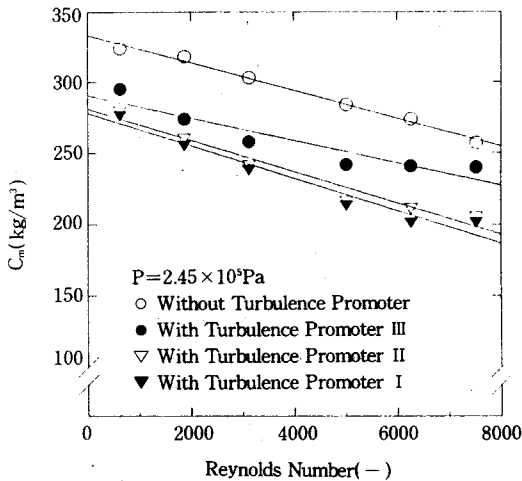


Fig. 9. Solute concentration at membrane surface as a function of Reynolds number.

GR51PP 막의 용질 배제율의 변화를 조작 압력차별로 Fig. 10에 나타내었다. 그 결과, 농도분극이 심해지는 고압력차 영역으로 갈수록 막의 배제율이 떨어졌으며, 순환유속과 난류촉진물체의 mesh수가 증가할수록 즉 난류현상이 촉진될수록 막의 배제 성능이 향상되었다. 저압력차에서는 순환유속과 난류촉진물체의 형태가 막 배제율에 미치는 영향이 미미하였으나, 고압력차에서는 순환유속의 변화와 난류촉진물체 형태의 변화에 따라 배제율의 변화가 매우 심하였으며, 특히 층류영역에서 배제율의 향상이 두드러졌다.

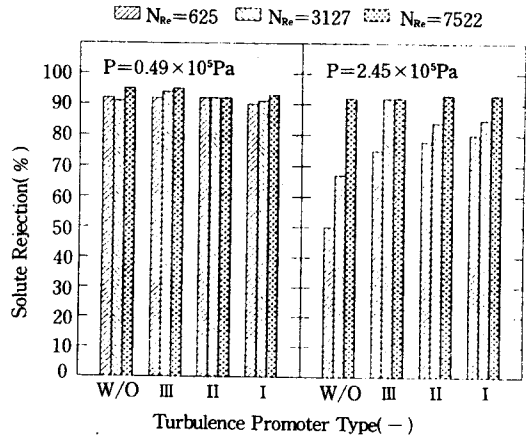


Fig. 10. Solute rejection according to the turbulence promoter types.

난류촉진물체 I 을 사용하여 조작 압력차 2.45×10^5 Pa, 순환유속 0.13m/s에서 막 배제율이 최대 30% 향상되었다.

막의 고분자 용질 배제 성능은 막표면에 쌓인 고분자 용질의 농도에 상당한 영향을 받으며, 막표면 농도가 대단히 높은 고압력차, 저순환유속에서는 막표면의 고농도를 기준으로 한 실질 배제율은 높아지지만 도입용액의 농도에 기준을 둔 겉보기 배제율은 낮아질 수 있다[8]. 즉 막표면에 집중적으로 몰려 있는 고분자 용질의 막세공을 통한 이동의 가능성이 높아지게 된다. 따라서 농도분극이 심하게 일어나 막표면 농도가 매우 높은 경우 막투과 flux와 용질배제율이 함께 낮아지게 되며, 난류촉진물에 의해 발생한 난류의 영향으로 막표면에 쌓여있는 고분자 용질의 농도가 낮아짐에 따라 막투과 flux와 용질 배제율이 향상되는 효과를 볼 수 있다.

4. 5. 한외여과 Cell 내에서의 압력손실

난류촉진물체의 형태 변화에 따른 한외여과 cell 내에서의 압력손실에 대한 실험 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 이 압력손실은 한외여과 cell 양단에 설치된 압력계의 도입부분과 배출부분의 측정값의 차이로 구하였다. 그 결과, 순환유속과 조작 압력차가 증가할수록, 또 난류촉진물체의 mesh가 증가할수록 압력손실이 증가하였으며, 층류영역에서는 압력차의 증가와 난류촉진물체의 mesh 증가에 따른 압력손실의 증가가 작았으나, 난류영역에서는 매우 컸다. 또한, 농

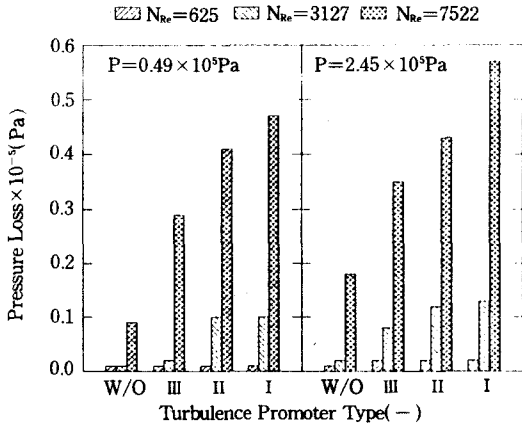


Fig. 11. Pressure loss variation in UF test cell according to Reynolds number.

도분극 제거와 막투과 flux 향상에 가장 효과적이었던 난류촉진물체 I의 경우 난류영역에서 압력손실이 매우 크므로, 이를 실제 공정에 적용할 경우 설계인자에, 조작하려는 순환유속과 압력차, 그리고 난류촉진물체의 형태에 따른 압력손실을 반드시 고려하여야 할 것으로 사료된다.

4. 6. Sherwood 수 상관관계식

경계층 저항 모델을 이용하여 계산한 막표면 농도를 이용하여 식 (13)과 (14) 상관관계식의 지수항 α, γ 및 상수 a를 본 실험자료에 근거하여 층류영역에 이어서 난류영역에 대해서도 Levenberg-Marquardt의 비선형 회기 분석법으로 결정하였는 바, 식 (13)에서 a, α 값은 층류와 난류영역에서 각각 2.744, 0.178 및 0.846, 0.325이었으며, 식 (14)에서의 a, α 및 γ 값은 층류와 난류영역에서 각각 0.151, 0.199, 0.197 및 0.0165, 0.428, 0.223이었다. 이때 Schmidt 수의 지수항 β 값은 지금까지 연구된 바에 의하면 N_{Sc} 가 1000 이상일 경우 0.33이므로 본 실험값인 92514에서는 0.33으로 고정하였다[24]. 여기서 N_{Re} 의 지수값인 α 가 기존의 보고된 값[9]에 비해 작은 수치를 나타내고 있어 층류 및 난류영역에서 각각 난류촉진물체를 사용함으로써 물질전달에 대한 순환유속의 영향이 작아지는 것을 알 수 있다. 이는 난류촉진물체가 층류 및 난류영역에서 전반적으로 물질전달 효과를 높여주지만, 순환유속이 증가함에 따라 난류촉진물체를 사용하지 않은 경우에 비해 물질전달 효과의

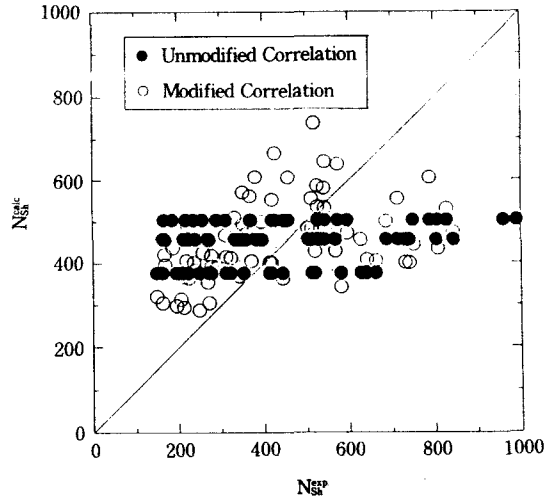


Fig. 12. Comparison of mass transfer correlation in laminar flow region.

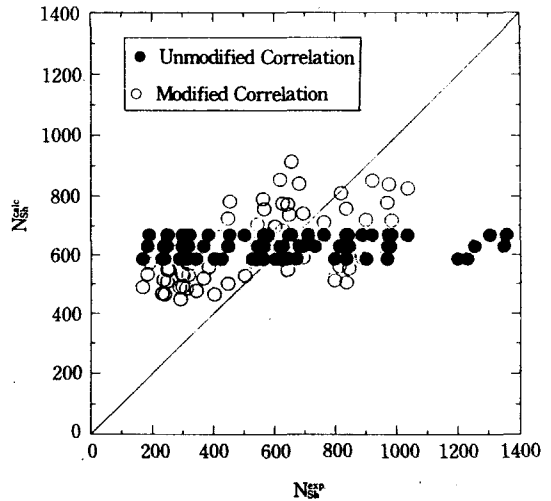


Fig. 13. Comparison of mass transfer correlation in turbulence flow region.

증가폭이 작아지기 때문으로 사료된다.

이들 상수값에 의한 식 (13), (14)의 계산값을 실험에 의해 결정된 Sherwood 수와 도시하여 층류영역은 Fig. 12에 난류영역은 Fig. 13에 나타내었는 바, 농도분극층 내에서의 고분자 용질의 점도, 밀도, 확산계수 변화를 고려하여 Schmidt수로써 보정한 물질전달 상관관계식이 층류와 난류영역 모두에서 기존의 상관관계식보다 개선된 결과를 보여주고 있다.

5. 결 론

평판형 한외여과 cell에서 세 가지 상이한 mesh의 난류촉진물체를 장치하여 층류와 난류영역에서 유연성 고분자인 Dextran(Mw. 500,000) 용액의 한외여과 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 막사형 난류촉진물체를 사용하였을 때 막투과 flux의 증가, 막표면 농도 감소 및 배체를 증가 등 막분리 효율이 증가하였으며, 이 효과는 난류촉진물체 III(2.5×2.5strands/cm) < 난류촉진물체 II(5×2.5strands/cm) < 난류촉진물체 I(5×5strands/cm)의 순으로 mesh가 증가할수록 향상되었다.

2. 난류촉진물체를 사용하였을 때, 막투과 flux의 향상률은 최대 112%에 달하였으며, 막의 용질배제 성능도 30%까지 향상되었다.

3. 농도 경계층 내에서의 물질전달계수 예측을 위해 농도분극층 내에서의 용질의 물성 변화를 고려하여 경계층 저항 모델에 의해 보정된 물질전달 상관관계식은 다음과 같았다.

$$N_{Sh} = 0.151(N_{Re})^{0.199}(N_{Sc})^{0.33}(N_{Scm})^{0.197}$$

$$(625 < N_{Re} < 3127)$$

$$N_{Sh} = 0.0165(N_{Re})^{0.428}(N_{Sc})^{0.33}(N_{Scm})^{0.223}$$

$$(5015 < N_{Re} < 7522)$$

$$\text{단 } 0.49 \times 10^5 \text{ Pa} < \Delta P < 2.45 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$N_{Sc} = 92514$$

기 호 설 명

A_i	: virial coefficients, $i=1, 2, 3$ [Pa · m ³ /kg ⁱ]
a	: coefficient in Eq. (13), (14) [—]
C_b	: solute concentration in bulk solution [kg/m ³]
C_i	: concentration in boundary layer [kg/m ³]
C_m	: solute concentration at membrane surface [kg/m ³]
C_p	: solute concentration in permeate [kg/m ³]
D_s	: solute diffusion coefficient in solution [m ² /sec]
\bar{D}_s	: average solute diffusion coefficient over boundary layer [m ² /sec]
J_v	: permeate volume flux [m ³ /m ² /sec]
J_{vs}	: permeate volume flux with turbulence promoter [m ³ /m ² /sec]
K_i	: coefficient in Eq. (7) $i=1, 2$ [m ³ /kg ⁱ]

k	: mass transfer coefficient [m/sec]
N_{Re}	: Reynolds number [—]
N_s	: mass flux of permeate solute [kg/m ² · sec]
N_{Sc}	: Schmidt number [—]
N_{Scm}	: Schmidt number at membrane surface [—]
N_{Sh}	: Sherwood number [—]
P	: solvent permeability [m/sec]
ΔP	: operating pressure [Pa]
R_m, R_{bi}	: resistance of membrane and boundary layer [kg/m ² · sec]
S	: sedimentation coefficient of solute in solution [sec]
S_o	: sedimentation coefficient of solvent [sec]
V	: recirculation velocity of solution [m/sec]
x	: coordinate perpendicular to membrane surface [m]

Greek Letter

α, β	: coefficient in Eq. (13) [—]
δ	: thickness of boundary layer [m]
γ	: coefficient in Eq. (14) [—]
η	: viscosity of solvent [Pa · sec]
η_m	: viscosity of solute at membrane surface [Pa · sec]
v_o, v_1	: partial specific volume of solvent and solute [m ³ /kg]
$\Delta \Pi_{bi}$: osmotic pressure of solute over boundary layer to permeate [Pa]
$\Delta \Pi_{mp}$: osmotic pressure of solute over membrane to permeate [Pa]
ρ_m	: density of solution at membrane surface [kg/m ³]

참고 문헌

1. P. A. Schweitzer, "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers", McGraw-Hill, Inc., New York(1973).
2. E. R. White and P. N. Pintauro, "Industrial Membrane Processes", *AIChE Symp. Ser.*, 82(248), N. Y.(1986).

3. M. C. Porter, *Chem. Eng. Prog.*, 71(12), 55 (1975).
4. L. Nelson and M. C. Porter, "Recent Developments in Separation Science", Vol. II, Li, N. N., Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 227 (1972).
5. 大失晴彦, "膜利用技術 ハソトフシク-逆浸透法. 限外濾過法, II 應用", 幸書房, 東京(1978).
6. E. Flaschel, C. Wandrey, and M. R. Kula, "Advances in Biochemical Engineering and Biotechnology", A. Fiechter, Ed., Springer Verlag, Berlin, 73(1983).
7. W. F. Blatt, A. Dravid, A. S. Michaels, and L. Nelson, "Separation Polarization and Cake Formation in Membrane Ultrafiltration: Causes, Consequences, and Control Techniques", in *Membrane Science and Technology*, Flinn, J. E., Ed., Plenum Press, New York, 47(1970).
8. E. Matthiasson and B. Sivik, *Desalination*, 35, 59 (1980).
9. M. Cheryan, "Ultrafiltration Handbook", Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster(1986).
10. J. M. Engasser, J. Caumon, and A. Mark, *Chem. Eng. Sci.*, 35, 99(1980).
11. R. L. Goldsmith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 10, 113(1971).
12. A. A. Kozinsky and E. N. Lightfoot, *AIChE J.*, 18(5), 1030(1972).
13. J. G. Wijmans, S. I. Nakao, and C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.*, 20, 115(1984).
14. 박함용, 오준택, 임교빈, 김우식, *화학공학*, 31(2), 144(1993).
15. J. G. Wijmans, S. I. Nakao, J. W. A. Van Den Berg, F. R. Troelstra, and C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.*, 22, 117(1985).
16. M. Wales, In *Synthetic Membranes*, Vol. II, Turbak, A. F., Ed., ACS Symp. Ser., No. 154, *Amer. Chem. Soc.*, Washington, D. C., 159 (1981).
17. P. F. Minjinielief and W. J. M. Jaspers, *Trans. Faraday Soc.*, 67(6), 1837(1971).
18. S. I. Nakao, J. G. Wijmans, and C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.*, 26, 165(1986).
19. A. S. Michaels, *Chem. Eng. Progr.*, 64(12), 31 (1968).
20. G. Jossen, *Desalination*, 51, 61(1984).
21. S. I. Nakao, *化學工學*, 49, 220(1985).
22. 염경호, "수용성 유연 고분자 용액의 한외여과에서 농도분극 및 용질 배제 특성", 연세대학교 박사학위 논문, 연세대학교 대학원, 서울(1988).
23. APHA-AWWA-WPCE, "Standard Method", 15th Ed., APHA, N. Y.(1981).
24. J. P. Lafaille, V. Sanchez, and J. Mahenc, *Int. Chem. Eng.*, 27(2), 258(1987).