

## 분리막공정에서 물질이동에 영향을주는 요소들

박 영 규

울산시 동구 전하동 1번지 현대중공업 현대종합연구소 환경연구실

### 1. 서 론

오늘날 막분리공정의 응용은 다른 분리공정에 비해 경제성과 편리성으로 비교우위에 있어 점차로 사용규모면에 있어서 증대되고 있다. 예를들면, 바닷물을 음용수로 전환하거나 식품이나 의약공업에서 고분자화합물을 정제, 농축, 분리할 뿐만아니라 신장에서 불순물을 제거에 이르기까지 확대발전되어 오고 있으며 화공약품의 분리회수, 초순수화나 환경산업의 폐수처리, 가스의 분리와 회수등의 응용에 이르기까지 쓰임새가 다양하며, 앞으로의 응용범위는 새로운 기능의 분리막개발과 함께 점점 확대되고 있다. 이와같은 막분리공정상 물질전달의 기본적특성인 추진력과 물리적인 성질의 중요성을 이해하는 것은 막분리공정을 설계제작하는데 필요하다. 막내에서 물질전달은 분리코져하는 물질의 확산, 전기장예의한 대류속도, 농도, 압력, 흡착 그리고 온도구배등 물질이동현상을 조절하는 인자들 뿐만아니라 막의 물리적, 화학적 특성과 분리대상물질의 물리화학적 특성등에의해 결정된다. 이러한 막내에서의 추진력들은 서로 상호 보완적이고 경우에 따라서는 새로운 효과를 나타낼 수있다. 본 논문에서는 추진력에 따른 막물질이동에 영향을 주는 요소들을 저자가 경험한 결과들을 토대로 총론형식으로 열거하였다.

### 2. 주위환경변화에 의한 물질이동

#### 2.1. 동력학적인 힘(Hydrodynamic Force)

용질과 세공크기의 비가 매우 작을 경우에는 막내에서 용질의 체류시간은 흡착에 의존하는 경우가 많으나, 이 비가 클 경우는 동력학적면에서 복잡한 양상을 띄고 있다. 그러므로, 용액속의 외적인 힘의 요소들인 용질의 크기, 모양 그리고 고분자 물질의 전하량과 세공의 크기에 의해 막내의 세공을 통한 물질전달이 물리적인 변수인 확산계수, 투과도 그리고 평형상수와 관계되어 이론적인 계산을 통해 막 물질이동의 현상을 예상할 수 있다. 본 장에서는 용질의 세공내의 확산에 영향을 주는 요소들을 고찰해 볼 것이다. 전기적인 전하를 띄우지 않는 고분자막내의 물질이동은 확산과 세공내의 대류속도(Convective Velocity)에 의존하며, 실제의 확산계수(Effective Diffusion Coefficient)는 Overall Tortuosity( $\tau'$ )로 다음과 같이 표현된다. [1]

$$D_e = D_o \frac{K_{av}}{\tau'} \quad (1)$$

방정식(1)에서 Overall Tortuosity( $\tau'$ )는 확산을 위한 세공의 기로, 확산에 영향을 주는 압축인자(Constriction Factor) 그리고 용질과 세공사이의 동력학적 접촉(Hydrodynamic Interaction)에 의해 변하며, 방정식(1)에서 주어진 세공의 부피,  $K_{av}$ 는 용질이 접촉해서 생겨나는 부피를 의미한다. 그러므로, 방정식(1)은 다시 Overall Tortuosity의 두가지 요소들은 세공내의 확산을 분석, 이해하는데 폭넓게 사용되고 있으며, 만일 용질의 크기가 세공의 크기에 비해 적다면 동력학적 접촉(Hydrodynamic Interaction)에 의한 항인  $f(\lambda)$ 가 추가되어 방정식(1)을 다음과 같이 다시 쓸수 있다.

$$D_e = D_o \frac{\theta K_{av}}{\tau'} f(\lambda) \quad (2)$$

여기서, 동력학적 효과는 용매와 구조적인 효과와 구분을 의미하며, 동력학적 접촉인자( $f(\lambda)$ ), Tortuosity( $\tau$ ), 압축인자( $\theta$ )들은 모두 별개의 독립된 변수들이 아니며, 어떠한 경우에는 방정식(2)와 같이 분리되지 않을 수도 있다. 그러나, 많은 학자들은  $f(\lambda)$ 을 구하기 위해 동력학(Hydrodynamics) 측면에서 연구되어 왔고, 막 세공내의 동적인 확산을 이해하기 위해서 Deen [2] 등에 의해 설명되어왔으며, 세공에서 용질의 확산을 위한 추진력이 용질의 Body Force와 같다고 하였을때, 이 Body Force는 정상상태에서 동력학적인 힘(Hydrodynamic Force)에 의해 같게 유지되어진다. 이 경우에 원통형의 세공에서의 유속은 Parabolic 유속분포를 이룬다는 가정하에서 원형의 입자의 브라운 운동이 원통형관내에서의 움직임의 효과를 위한 계산이 아래의 관계에 의해 얻어질 수 있다.

$$-KT \frac{\partial \ln c}{\partial Z} - 6\pi\eta\gamma c_1(u - c_2 v) = 0 \quad (3)$$

방정식(3)의 첫째항은 분자당의 확산을 의미하며, 두번째항은 동력학적인 힘의 요소를 의미한다. 동력학계수  $c_1$ 와 상수  $c_2$ 들은 세공크기의 효과에 따라 변하며, 세공벽과 관계없이 물질이동이 이루어진다면, 이들 변수  $c_1 = c_2 = 1$ 과 같아진다. 특히, 두번째항은 Stokes Law에 해당하며, 세공벽에 의한 동력학적 마찰이 일어난다면  $c_1 > 1$  되거나, 유속에 의한 입자의 더더짐은  $c_2 < 1$  으로서 표현될 수 있을 것이다. 그러므로,  $c_1$ 은 세공의 반경( $\gamma_o$ )과 용질의 반경( $\gamma_s$ )의 비( $\lambda = \frac{\gamma_s}{\gamma_o}$ )와 세공내의 유

속분포에 의존한다. 방정식(2)에서 동력학적항(Hydrodynamic Term)은  $0 \leq \lambda < 0.4$ 인 경우  $f(\lambda) = \phi(1 - 2.1044\lambda + 2.089\lambda^3 - 0.948\lambda^5)$ 로 표시된다. 그 외의 경우는  $\lambda$ 의 범위에 따라 변해질 수 있으며 지면상 이들의 열거는 여기서는 생략한다. 방정식 (2)의 Tortuosity는 다음과 같이 정의된다.

$$\tau = \frac{\text{두점사이를 용질이 움직인 실제의 거리}}{\text{두 점 사이의 최단거리}}$$

압축인자(Constriction Factor)는 용질이 기공통과시 확산방향의 수직거리상 최대 단면적과 최소 단면적 사이의 비와 관계있으며 그 비가 10인 경우 압축인자는 대략 0.5의 값을 갖는다. 이와같이 보기 확산계수( $D_{eff}$ )는 기공의 구조, 동력학적, 유체역학적인 면에서 고찰될 수 있다.

분자량이 아주 큰 고분자 물질들, 예를들면, 콜로이드, 단백질, 박테리아등은 분자량이 세공에 비해 클 수가 있으며, 이러한 경우에는 막을 통한 물질이동을 아주 어렵게 한다. 그러므로, 이러한 고분자 물질들은 정상적인 방법보다는 외적인 힘, 예를들면, 압력이나 전위차에 의해 물질이동을 유도 할수 있으며, 고분자의 Radius of Gyration이 점점커지므로 세공의 크기보다 커질 경우에는 고분자 물질은 세공내에서 심한 형상의 손상과 함께 얼그러져 아주 빠져나오기가 힘들게 되고, 이경우 Rouse 모델을 이용한 막 물질이동내에서 고분자 물질의 확산계수는 다음과 같이 표현된다. [3]

$$D = \frac{KT}{N\xi} \quad (4)$$

여기서, K는 볼츠만 상수, T는 절대온도, N은 고분자 물질의 마디의 수 그리고  $\xi$ 는 세공내에서의 마찰계수이다.

## 2.2. Polarization

물이 선택적으로 막 내로 투과될때, 용질은 용액과 막의 경계에서 쌓이고, 용질의 축적이나 고갈(Depletion)은 막의 투과선택성 때문에 막 표면 가까이에서 일어나며, 이 경우 농도구배가 정상상태에서 정지의 필름층을 통해 용질의 확산이 거꾸로 일어나 농도가 막 표면에서 쌓임이 발견되는데 이를

Polarization이라 불리운다. 일반적으로 Polarization은 분리효율을 떨어지게 하며, 심하면 심할수록 용질의 Flux는 떨어져, 투과되지 못하는 용질이 증가된다.

유속이 증가할수록 경계층의 두께는 빠르게 일정한 두께를 유지하는데 흔히 농도 경계층이 해당하는 유속의 경계층보다 훨씬 얇아져 농도 경계층을 가로지르는 농도 구배는 유속의 구배보다 훨씬 그 값이 높아진다. 그러므로, Polarization이 충분히 커졌을 경우에는 용액내 대류속도가 물질전달에 영향을 끼친다. 결과적으로 분극(Polarization)은 막내의 체류속도를 줄이므로, 막분리공정에서 막의 원료(샘플) 주입부분에 유속의 흐름을 만들어주어 농도분극을 극소화하는 것이다. 필름내에 용질의 물질바란스 [4]는

$$J_s = C_p J_v = C J_v - D \frac{dc}{dy} \quad (5)$$

로 주어지며  $J_s$ 는 막을 통한 용질의 Flux이고,  $J_v$ 는 용매의 Flux를 나타낸다. 경계조건은  $y=0$ 에서  $C = C_b$ ,  $y = \sigma$ 에서  $C = C_w$ , 방정식(5)의 적분은

$$\frac{C_w - C_p}{C_b - C_p} = \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (6)$$

여기서  $k$ 는 물질전달계수이며, 경계층 두께가 얇을 경우  $k$ 는  $D/\sigma$ 와 같다. 물질 전달계수  $k$ 는 난류속에서 다음의 경험식을 이용해 계산할 수 있다.

$$Sh = 0.04 \cdot Re^{0.75} \cdot Sc^{0.33}$$

$Re = Ud\rho/\mu$ ,  $Sc = \mu/\rho D$  그리고  $Sh = Kd/D$  ( $d$ 는 입자의 직경,  $D$ 는 확산계수)이고 층류에서의  $Sh$ 는

$$Sh = 1.86(Re \cdot Sc \cdot dh/L)^{0.33}$$

층류에서 농도분포를 측정하기 위해 Mach-Zendner Interferometer을 이용할 수 있으며, 간접적인 측정방법은 필름 이론모델(Film-Theory Model)을 이용해 얻을 수 있다. 방정식(5)은 다음과 같이 다시 정리될 수 있으며

$$\ln\left(\frac{1-S}{S}\right) = \ln\left(\frac{1-R}{R}\right) + \frac{J_v}{k}$$

여기서  $S \equiv 1 - (C_p/C_b)$ ,  $R \equiv 1 - C_p/C_w$  만일  $R$ 이 결정되었을때 분극(Polarization) 농도는  $C = \frac{1-S}{1-R}$  로서 계산 될 수 있다.

### 2.3. 막 오염 (Fouling)

막 자체의 성능을 떨어뜨리는 막 오염인 경우 한의 여과막(UF)의 Flux는  $J = \Delta P / (\mu(R_m + R_s))$ , 여기서  $R_m$ 은 수력학적(hydraulic) resistance이고  $R_s$ 는 용매의 resistance을 의미한다. Carman-Kozeny 방정

$$R_m = \frac{180\delta_m}{d^2} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \quad (5)$$

여기서  $\epsilon$ 는 세공도,  $d$ 는 세공의 직경,  $\delta_m$ 은 막두께 이며, 만일  $\epsilon$ 가 0.3에서 0.2로 변한다면  $R_m$ 은 4배가량 증가한다. 그러므로 UF막의 오염은 세공이 막힘으로서 발생되며  $R_m$ 은  $R_s$ 와 같은 크기로 증가하여도 막이 막히지는 않는다. UF의 조작중에 생산성이 떨어지고, 막수명이 단축되는 현상은 막세공을 막는 오염물질때문이고 이것은 UF에서 중요한 문제이다. 막 오염은 막내의 체류시간이 막의 세공을

막게 되면 길어지게 되며, 막의 압축(Membrane Compaction)과 막가수분해들은 비슷한 현상을 보여 그들을 분간하기는 쉽지 않다. 막 오염은 다양한 성분 즉, 유기용질, 미생물 그리고 고분자물질, CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>3</sub>들과 같은 무기용매에 의해서 발생할 수 있다. 막 오염의 생성은 두가지 단계, Nucleation과 성장과정으로 발생하며 Nucleation Phase에서는 막의 세공을 메우며, 세공의 표면에 저하에 의한 화학적인 힘의 요소(예:Vander Waals Force나 수소결합)에 의해 결정된다. 성장과정은 Nuclei의 수, 고분자의 증식속도와 세공내에서 물질전달에 의존하면서 진행된다. 막오염은 표면적이 크면서도 음이온을 띠고 있는 친소성인 물질에서 잘 나타나며, 주로 수소결합에 의해 막오염이 일어나며, 막오염이 일어나는 물리적 현상은 흡착이며, 세공에서 Fouling의 농도함수로서 표현되는 물질전달의 영향으로 Fouling을 제거하기 위해서는 물리적이거나 화학적인 세정이 필요하고, 막투과에 앞선 전처리와 막의 특성과 연관된다. 막오염의 감소는 높은 유속에서 농도분극을 줄여야 할 필요가 있으며, 막오염 방지를 위한 전처리로서는 여과막을 이용하거나 pH 조정, 흡착 그리고 화학적인 처리가 병행되어야 한다. 막에서 세공의 분포는 막오염 성향을 부추기며, 치밀하고 고밀도의 막을 상대적으로 막오염에 노출되어 있지 않아, 막오염을 줄일 수 있다. 막 세정(Membrane Cleaning)은 막오염물의 종류와 막의 화학적 내성에 의존하며, 세정 방법은 압력에 의한 물의 세척, 화학약품들을 이용한 세정으로는 산(HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 염기(NaOH), NaOCl과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 같은 살균제 등이 이용될 수 있다.

#### 2.4. 막의 투과도 이론

막내에서 단위면적당 유속은 막내의 압력차가 생기는데, 낮은 유속에서는 압력차가 유속에 비례하나, 막내의 유속이 증가하면 압력차는 유속의 제곱에 비례한다. 이러한 유속과 압력차의 관계는 다음과 같은 식으로 표현되며, 이식은 Ergun의 법칙으로 알려져 있다. [6]

$$\frac{\Delta P}{Z} = a \mu U + \beta \rho U^2 \quad (7)$$

여기서  $\Delta P$ 는 막에서의 압력차,  $Z$ 는 막의두께  $a$ 는 유변학계수(Viscous Term Coefficient, m<sup>-2</sup>),  $\mu$ 는 용액의 점도,  $U$ 는 유량의 속도,  $\beta$ 는 관성계수(Inertia Term Coefficient, m<sup>-1</sup>),  $\rho$ 는 용액의 밀도(kg/m<sup>3</sup>)이다. 막내의 유속은 막에서의 압력차( $\Delta P$ )가 알려진다면 막 세공에서의 유속은 Darcy 법칙에 의해 표시되며, 막에서의 유속( $v$ )은

$$v = \frac{Bo}{\mu} \frac{\Delta P}{Z} = \frac{Bo}{\mu} \frac{f \rho U^2}{Z} \quad (8)$$

로 표시된다. 여기서  $Bo$ 는 투과도계수이다. 방정식 (8)에서 막내의 마찰계수( $f$ )와 유체유속과의 관계는 실험적으로 다음과 같다.

$$f = \frac{2}{Re} + 2 \quad (9)$$

$$\text{여기서 } f = \text{friction factor} = \frac{\text{total forces}}{\frac{1}{2} \text{ inertia forces}} = \frac{\Delta P/Z}{\frac{1}{2} \beta \rho U^2}$$

$$Re = \text{레이놀드 수} = \frac{\text{inertia forces}}{\text{viscous forces}} = \frac{\beta \rho U}{a \eta}$$

기체의 경우는 막내에서의 압력차가 작아, 일반적으로는 압력차가 입구면("1")에 비해 출구면("2")에서

5~10% 정도이므로, 압력차가 클 경우에 적용되는 식은 식(7)가 다음과 같이 차이가 있다.

$$\frac{P_1^2 - P_2^2}{2} = \frac{\alpha^2 RT \mu G}{M} + \frac{\beta^2 RT G^2}{M} \quad (10)$$

여기서, R는 기체상수(8314N.m/kg - mole.k), T는 절대온도, M은 기체의 분자량 G는 기체의 유속 (kg/s.m<sup>2</sup>)이다.

막은 많은 세공이 있어서, 이 세공은 전체의 부피에 세공이 차지하는 부피를 말하며 선택도(Bo)는 세공도(Porosity:  $\epsilon$ )와 세공크기와 관계를 가지며 그들간의 관계는 다음과 같다.

$$B_o = \frac{\nu \mu Z}{\Delta P} = \frac{D^2 \epsilon}{32 \tau} \quad (11)$$

$\tau$ 는 세공내의 Tortuosity이며, 세공도가 큰 물질내에서 Tortuosity는 0과  $1/\epsilon$  사이에 존재한다. 막의 세공면의 부피( $V_o$ )와 막물질의 부피( $V_s$ )들이 알려지면 세공도(Porosity :  $\epsilon$ )는

$$\epsilon = \frac{V_o}{V_s} + V_o \quad (12)$$

$$V_o = \frac{V_s \epsilon}{1 - \epsilon} \quad (13)$$

이때 막 세공의 전면적(S)을 방정식 (13)의 양면에 나누어 주었을때, 세공이 Tube 형일 경우  $V_o/S$ 는

$$\frac{V_o}{S} = \frac{\pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot h}{\pi \cdot d \cdot h} = \frac{d}{4} \quad (14)$$

여기서 d는 세공의 내경, h는 세공Tube의 길이이며 방정식 (13)과 (14)을 조합하여 세공의 내경(d)는

$$d = \frac{4 \epsilon V_s}{(1 - \epsilon) S} \quad (15)$$

그러므로, 막의 투과도(B)는 전환인자(Conversion Factor) K를 가지고 다음과 같이 표시 될 수 있다.

$$B = \frac{\nu \mu Z}{\Delta P} = \frac{d^2 \epsilon}{16K} = \frac{d_f^2 \epsilon^3}{16(1 - \epsilon)^2 K} \quad (16)$$

$d_f$ 는 Fiber의 직경이고 K의 값은 Kozeny-Carman 상수이며  $\epsilon$  값에 따라 변화는 값을 가지며, Random Array 모양의 Fiber 형태 재질에서는  $\epsilon$ 에 따른 K의 값은 Table A [7]와 같이 주어진다.

Table A. Values of K in Equation (16) for a Random Array of Fibers

$\epsilon$	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
K	2.7	3.8	4.9	5.8	6.3	6.6	7.2	9.8

세공의 평균 면적 "a"는 막 재료의 Fiber 직경과 세공도(Porosity)의 함수로서 다음과 같이 표시된다.

$$a = \frac{4.49 \epsilon d_f}{(1 - \epsilon)^2} \quad (17)$$

세공의 직경(Pore Diameter:D)은 세공 면적으로 표현하면

$$D = 6\sqrt{\frac{\epsilon}{(1-\epsilon)^2}} \quad (18)$$

막에서 세공의 직경이 0.1 $\mu$ m 보다 적은 경우 세공크기 분포곡선은 Keltin 방정식을 이용해서 결정되는데 이 식은 다음과 같다.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2S\cos\theta V}{\gamma RT} \quad (19)$$

여기서 P는 세공내의 액의 증기압, P<sub>0</sub>는 표준조건하에 증기압, S는 액의 표면장력,  $\theta$ 는 액이 세공벽에 젖어 있을 경우의 각도  $\gamma$ 는 세공의 반경이다.

기체에서 투과도는 
$$Bg = \frac{QZ}{A\Delta P} \quad (20)$$

여기서 Q는 막의 압력을 가했을 경우 기체의 유량(m<sup>3</sup>/S)이고, Z는 막의 두께, A는 막의 단면적이며  $\Delta P$ 는 막에서 압력차이다.

### 2.5. 온도의 효과

막을 통과하는 물의 유속은 온도에 따라 달라질 수 있는데, 막의 유속은 1℃의 온도 상승에 따라 2.5~3% 가량 변하게 된다. 예를들면, 20℃에서 운전되는 막 공정에서는 공급되는 물의 온도가 28℃로 증가하게 되면 24% 가량의 증가를 나타낸다. 온도는 다른방법으로 물의 유속에 영향을 주는데 RO 시스템에서 막내의 오염이 없이 이상조건에서 작동된다면 작동시간에 따라 물의 유속은 줄어들게 되고, 이 유속의 감소는 막의 치밀함(Compaction)에 의해 일어나며, 이는 다음과 같은 보정 [8]을 통해 야 한다.

$$\text{Compaction Correction Factor (CCF)} = t^m$$

여기서 CCF는 막 치밀성 보정인자이고, t는 조작시간이며 m은 조작온도와 압력 그리고 막에 의존하는 변수이다. 예를들면, 주입원료의 온도가 25℃인 경우 m은 -0.04이고 30℃일때 m은-0.06이므로 1년 365일을 기준으로  $CCF_{25} = 365^{-0.04} = 0.79$ 이며  $CCF_{30} = 0.70$ 의 결과는 결국 운전손실이 25℃에서는 21%, 30℃에는 30%가 된다. 높은 온도에서는 높은 물의 유속으로 25℃에서 보다 30℃에서는 15%이상 더 높아지는데, 1년을 기준으로 하였을 경우에 25℃에서는 물의 유실이 21% 적게 유출되고 30℃에서는 최초의 유출물의 양과 비교하였을때 15% 정도 적게 유출 된다. 이와같이 물의 유속과 온도와의 관계는 Hollow fiber막에서 다음과 같은 식을 이용하여 계산해 볼 수 있다. [9]

$$2\rho C_p V_m \left[1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right] \frac{\partial T}{\partial x} = k \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] \quad (21)$$

여기서 V<sub>m</sub>은 평균유속이고, T는 온도, k는 열전도도 그리고  $\rho$ 는 액체의 밀도이다. 방정식(21)로 부터 막관내에서의 유속과 온도와의 관계를 도출해 볼수있다. 온도변화에 따른 유속변화는 막 재질의 가수분해 현상이 온도와 함께 증가 되므로, 막 재질에 따른 막 성능의 올바른 보정에 대한 정보가 있어야 한다. 그러므로 과도의 온도 조건하에서 막 공정을 운전하게 되면 공정내에서의 온도와 압력조건의 부적합으로 실패할 수 있다. 그러므로, 막 공정상에서는 적절한 온도조건을 유지하기 위해 열교환기를 부착해야 하며, 온도조절은 최상의 성능을 유지하면서 막이 치밀해져서오는 유실을 막을 수 있다.

### 2.6. 압력의 효과

압력차이에의해 막을 통과하는 flux [10]는  $N = -D_e \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{C_e}{\mu} C \frac{dP}{dz}$  로서 D<sub>e</sub>는 실제의 확산계수

이고,  $C_e$ 는 Darcy의 상수이며  $D_e$ 와  $C_e$ 는 막구조에 의존하며 막을 통과할때 압력에 의한 mass balance

$$[10] \text{는 } \beta \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{C_e}{\mu} \left( - \frac{dP}{dz} \right) \frac{\partial C}{\partial z} \text{ 로 표현된다. 압력이 줄어들면 막을 통과하는 물의 양은}$$

줄어들게 되고, 이 반면에 RO에 소금의 양은 일정하게 유지된다. 그러므로, 생성물의 단위 부피당 소금이 더 존재하게 된다. 반대로 압력이 증가하면 더 많은 양의 물이 막을 통과하게 되고 물속에 소금을 적게 있게 되어 결국 압력의 효과는 소금의 배출을 돕는다. 압력은 막의 특성과 인장강도에 영향을 주고, 막 재질에 손상을 주며, 압력이 주는 효과는 막 한개의 가닥(Element)당 1 psi 가량의 압을 받는다. 중공사막의 경우 압력차는 막 손상, 막힘, 세공의 오염을 일으키며 공동현상(Cavitation)으로 역압(Back Pressure)을 받는것을 보호할 필요가 있으며, 압력의 조절은 막의 재질에 따라 달라 질 수 있다. RO 막인 경우에는 한가닥(Element)당 8-12psi 가량의 압에서 견디어야 하고, 중공사막인 경우에는 압력차가 기계적 강도에 이상 없으려면 전체압이 50 psi 정도에서 견딜 수 있어야 한다.

### 2.7. 흡착력 ( Adsorption effect )

일반적으로 흡착은 고-액, 기-액, 액-액 계면에 있어서 기체 혹은 액체중의 특정성분이 농축(Condensation)되는 현상을 말한다. 흡착량은 고체물질의 흡착매 (Adsorbent)의 단위면적 또는 단위 질량당에 대한 흡착분자의 물질량, 질량, 중량 또는 표준상태에서 차지하는 용적으로 표시하거나 혹은 흡착분자수로 표시하곤 한다. 그리고, 전면적을 점유한 양을 포화흡착량이라고 하며, 실제로 흡착하고 저하는 물질, 흡착질(Adsorbate)이 점유한 비율을 흡착율이라고 한다. 흡착은 흡착력에 따라 물리흡착(Physical adsorption, physisorption)과 화학흡착 (Chemical adsorption, chemisorption)으로 분류한다. 물리흡착을 지배하는 힘은 Van der Waals힘이고 화학흡착을 지배하는 것은 이온결합 또는 공유결합 등의 화학결합력이다. 고체와 기체또는 증기상 흡착분자간에 작용하는 물리흡착을 고찰하면, 만일 피흡착력 분자가 강한 쌍극자 능률을 갖는 수소결합형성 (물과 에탄올 같이)의 가능성이 많은 경우 정전기적인 힘이 중요하게 되어 우위를 점할수 있다. 흡착물이 분자학적으로 표면간에 직접접촉으로 있을 때 흡착에너지는 분산력의 분자간 거리에 대한 의존성을 표시하는 포텐셜에너지  $u(r)$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$u(r) = \frac{b}{r^{12}} - \frac{c}{r^6} \tag{22}$$

$b$ 는 실험정수,  $c$ 는 원자고유의 정수이며, 화학흡착에서는 고체와 흡착분자간에 전자의 이동이 일어나, 그 결과 화학적 화합물이 형성된다. 이러한 현상을 종합해서 표1은 물리흡착과 화학흡착의 비교 [11]를 표시하였다.

표 1 : 물리흡착과 화학흡착

구 분	물 리 흡 착	화 학 흡 착
온 도	저온에서 흡착량이 큼	비교적 고온에서 일어남
피 흡 착 질	비 선택 성	선 택 성
흡 착 열	10 Kcal/mole 이 하	10-30 Kcal/mole
가 역 성	가 역 성	비 가 역 성
흡 착 속도	크 다	작아서 활성화에너지가 필요

대개 막물질이동에서는 양형식의 흡착이 혼합하여 일어나나, 기상흡착에서는 가역적인 물리흡착이 대부분이고, 액상흡착에서는 비가역의 화학흡착이 많아진다. 기체가 고체에 흡착할때 많은경우 흡착량은 시간에 따라 증가하다가 평형에 도달하면 이때의 흡착량을 평형흡착량, 압력을 평형압이라고 한다. 이때 평형흡착량  $m$ 은 온도 $T$ 와 평형압 $P$ 의 함수관계를 이룬다. 온도가 일정할때 평형흡착량 ( $m$ )을 나타내는 곡선은 흡착등온선 (Adsorption isotherm)이라고 하고, 반대로의 경우 평형압이 일정할때 흡착등온선 (Adsorption isobar)이라고 한다. 흡착등온선의 경우 등온선형식은 a)Henry형, b)Langmuir형, c)Freundlich형, d)Frumkin-Temkin형, e)BET형, f) 계단형등이 있으며, 특히Freundlich의 흡착등온식으로 나타낼수있는 것이 많으며, 이들의 흡착등온식사이에는 상호관련이 있으며, 예를들면 Langmuir식에서 나타나는 평형관계의 저농도영역에서는 Henry형의 직선관계에 근사하고, 중간의 액농도의 범위에는 Freundlich식에 근사하다.

막표면의 피흡착물질의 흡착은 막표면과 용액사이의 액경막이 존재하면서 경막내의 피흡착물질은 확산에 의해 층내를 이동하는데 피흡착물질은 세공표면에 흡착하고 일부는 미세공내의을 통하여 세공벽에 흡착하게되는데, 이때 고려되어야 할 확산의 정도는 첫째 세공내부에서 액종을 확산하여 피흡착물질이 이동하는것을 세공확산과 세공입구부근의 벽면에 흡착한 분자는 세공벽에 있어서 흡착량의 농도구배를 추진력으로 하여, 흡착부위를 벗어나 세공내부로 서서히 이동하는 표면확산이 있다. 그러므로, 이러한 물질의 확산은 막 부근의 액경막에 있어서 물질이동속도, 세공내의 확산속도, 흡착부위에 있어서 흡착반응속도의 영향을 받으며 흡착속도는 물질이동속도와 확산속도에 지배를 받는다.

피흡착물질과 액상조건에의해 경막확산속속이 된다든지, 세공내 확산속속으로도 되지만, 비교적흡착량이 적은 흡착초기단계에서는 전자에 흡착량이 증가되면 후자의 세공내 확산에 흡착속도가 지배되는 경우가 많다. 그러므로, 흡착이 일어날때에는 세공확산과 표면확산이 다같이 흡착속도에 영향을 주는경우의 속도식은 세공확산과 표면확산의 합으로서 주어지며 그 결과는 아래 [12]와 같다.

$$N = N_p + N_s = - \left[ \epsilon D_p \left( \frac{dC}{dx} \right) + (1 - \epsilon) D_s \left( \frac{dC}{dx} \right) \right] \quad (23)$$

여기서  $N$ 은 막내 물질이동속도이며,  $D_p$ 는 세공확산계수,  $D_s$ 는 세공내 표면확산계수이며  $\epsilon$ 는 막의 세공도(porosity)이다. 막에서의 물질이동은 세공내 벽에서 흡착질이 흡착을 일으키면서 진행되는데 이경우 막세공에서 물질수지식에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$\beta \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} = \beta D_p \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_s \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} \quad (24)$$

여기서  $C$ 와  $q$ 는 세공내와 세공벽의 표면에서 흡착질의 농도이다. 흡착질의 농도가 질을수록 물질이동은 세공내 표면확산계수에 의해 조정되나, 반대의 경우는 확산은 세공의 확산(Pore diffusion)에 의해 지배를 받는다. 이러한 흡착관계는 실제확산계수 (Effective diffusion coefficient)로 표시될 수 있고, 방정식(24)은 아래와같이 간단히 표시된다.

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 C_t}{\partial x^2} \quad (25)$$

여기서  $C_t = q + C$ 이고 세공내의 용액과 세공벽의 흡착된 용질의 농도는 시간의 함수로서 실험적으로 측정이 가능하며 평형상태에서 세공내의 농도의 분포( $F$ )는 다음과 같다.

$$F = 1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+0.5)^2 \pi^2} \exp \left[ -(n+0.5)^2 \pi^2 \frac{D_{eff}}{l^2} t \right] \quad (26)$$



여기서  $l$ 은 막의 두께를 나타내며, 막내의 흡착질에서 흡착농도의 시간과 관계는 실험적으로 spectrophotometer를 이용해서 측정이 가능하고 얻어진 실험의 결과는 방정식(26)와 비교해서  $D_p$ 와  $D_s$ 을 얻을수 있다. 세공내의 확산과 흡착이 동시에 일어나며, 두가지 현상이 함께 일어났을때는 tortuosity의 증가때문에 세공내 확산은 적어지고 막물질내의 전달속도는 느리게 된다.

## 2.8. 전기적인 전위차

막내에서 전기력의 이용은 전하를 띤 고분자물질의 세공내에서 대류속도를 증진시키는데 있으며, 액상과 고상의 직접적인 접촉에의해 물질이 전달된다. Electrodialysis와 같이 막에서 전기를 걸어 주었을때 막내에서 물질의 이동에 관한 Continuity equation은 다음과 같이 표현 [13]될수 있다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla C_i) - \nabla \cdot (C_i F u_{iz} \nabla \Psi_i) \quad (27)$$

여기서  $F$ 는 faraday 상수이고,  $\Phi$ 는 electrostatic potential이며,  $z$ 는 valence이다. Electrostatic potential energy는 Poisson방정식을 풀어 줌으로서 얻어질 수있으나, 전해질용액의 농도에 따라 전위력은 상당히 달라질 수있다. Poisson-Boltzmann 방정식은

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = - \frac{4\pi e}{\epsilon} \sum_{i=0}^{\infty} z_i n_i^0 \exp\left(-\frac{ez_i\Psi}{kT}\right) \quad (28)$$

방정식(28)에서 얻어진 Potential에너지는 전해질농도의 함수로서 이문제의 해는 1903년부터 언급되어 Debye-Huckel에 기초를 닦고 1978년에 O'brien-White에 이르러 완전한 해법을 찾았다. 만일 전해질 농도나 전기력이 커진다면 세공내에서 대류속도는 매우 증가하여 막내에서 물질이동이 증가하여 용질의 농도는 크게증가한다. 이같은 경우는 용질의 크기와 세공의 크기가 적절히 조정되었을때이며, 분자량이 매우 큰경우에서는 뱀과같이 막을 통해 이동한다. 이같은 물질이동현상을 Reptational theory라고 하며 희박전해질용액에서 전기적인 힘에의해 확산되는 방정식은 다음 [14]과 같이 모사될 수있다.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = - \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial R_i} \cdot \sum_{j=1}^N T_{ij} \left[ \frac{kT}{\xi} \frac{\partial}{\partial R_i} \Phi \frac{\partial}{\partial R_j} (\Phi_h + \Phi_e) \Phi + \frac{1}{\xi} qE \langle \cos \theta \rangle \Phi \right] \quad (29)$$

$\Phi_h$ 는 긴고분자 가지마다의 용수철 힘(Spring force)로 인한 상호접촉 포텐셜이고  $\Phi_e$ 는 전기의 포텐셜이며, 전기력 $E$ 에 의해 거대한 고분자는 막내를 뱀과 같이 기어가듯이 물질이동이 일어 나는데 이같은 현상은 긴고분자가 순간적으로 완전히 뺏어지면서 움크려 들었다가 다시 뺏는 연속된 동작에의해 기어간다. 이것은 세공의 크기와 전기력 그리고 분자량에 있어서 어느이상의 분자량크기에서는 분자량과 비례해서 이동거리가 증가하지는 않는다.

## 참 고 문 헌

1. Y.Park, Membrane J., 6, 41 (1993).
2. W.M.Deen, AIChE J., 33, 1409 (1987).
3. J.L.Viovy, Phys. Rev. Lett., 62, 855 (1988).
4. G. Belfort, Synthetic Membrane Processes, Water Pollution, New York, 1984.
5. A.G. Fane, C.J.D. Fell, Desalination, 62, 117 (1982).
6. A.E.Rodrigues, L.Zuping, J.M.Loureiro, Chem. Eng. Sci., 46, 2765 (1991).
7. Y. Park, 기술현대 논문제출

8. J.C.Vandijk, P.J.Demoel et. al, Desalination, 52, 57 (1984).
9. W.M.Rohsenon, H. Choi, Heat, Mass and Momentum Transfer, Prentice Hall, N.J. 1961
10. G. Dogu, T. Dogu, AIChE J., 35, 1370 (1989).
11. 활성탄 삼천리 자료
12. D.D.Do, R.G.Rice, Chem. Eng. Comm., 107, 151 (1991).
13. Y.Park, Membrane J., 4, 85 (1994).
14. Y.Park, H.Lim, Membrane J., 4, 96 (1994).