

정속 투과량 한외여과에서 자연대류 불안정성 유무에 따른 막간 압력차 거동

이미션, 강진석, 염경호
충북대학교 공과대학 화학공학부

Transmembrane Pressure Behaviors during Constant Flux Ultrafiltration with or without Natural Convection Instability

Mi Sheon Lee, Jin Suk Kang, Kyung Ho Youm
School of Chemical Engineering, College of Engineering,
Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Chungbuk, Korea

1. 서론

한외여과에 의해 단백질과 같은 거대분자 물질을 분리하는 경우 피할 수 없는 문제는 막에 의해 분리된 물질이 막표면에 누적되어 쌓이는 농도분극과 이 누적된 물질이 막과의 상호작용에 의해 막표면 또는 세공 내에 비가역적으로 침적되는 막오염 현상이 발생한다는 점이다.

특히 물질의 비가역적 침적현상인 막오염은 막세공의 일부분 또는 전체를 막거나 세공의 크기를 줄어들게 하여 막의 분리성능을 변화시키고 막투과량의 감소를 유발하게 된다. 즉, 막오염은 한외여과 공정의 경제적 운전을 좌우하는 중요한 요소로서 지난 수십년 동안 막오염의 발생을 효과적으로 제어시키기 위한 다양한 연구들이 이루어져 왔다.[1].

근래 막모듈의 기본 형태인 관형, 중공사막형, 나권형 및 판틀형 막모듈을 설계 변경하거나 조작방법을 달리함으로써 유로 내에 불안정 흐름 (instability flow)을 유발시켜 막오염 발생을 억제시키는 연구들이 진행되고 있다. 불안정 흐름 유발법의 대표적인 예로는 회전형 막모듈(rotating membrane module)을 사용한 Taylor vortex 불안정 흐름 유발법, 주름형 막모듈(corrugated membrane module)에 의한 불안정 흐름 유발법, 굴곡형 막모듈(curved membrane module)에 의한 Dean vortex 불안정 흐름 유발법, 펄스조작(pulsatile operation)에 의한 불안정 흐름 유발법, torsion 스프링을 이용한 막모듈의 진동(oscillation) 조작에 의한 불안정 흐름 유발법 등이 있다.

본 연구진은 막모듈 유로 내에 자연대류 불안정 흐름을 인위적으로 유발 시킴으로써 막오염 형성을 제어하는 방법을 제안한바 있다[2]. 이 방법은

Fig. 1에 나타낸바와 같이 단지 기존 막모듈의 중력에 대한 위치를 변경시키기만 하면 유로 내에 자연대류 불안정 흐름을 유발시킬 수 있기 때문에 기존의 막모듈을 설계 변경하거나 추가적인 동력비 및 운전비의 소모 없이 막오염 형성을 효과적으로 제어할 수 있다.

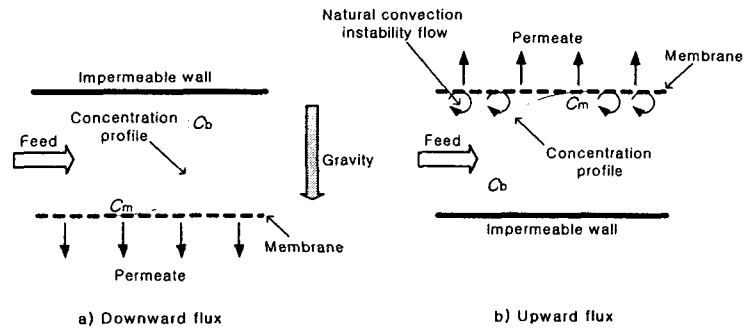


Fig. 1. Occurrence of natural convection instability in membrane module, a) downward flux(0°), b) upward flux(180°).

본 연구에서는 단백질 용액을 대상으로 한 정속 투과량(constant flux) dead-end 한외여과에서 막모듈 내의 자연대류 불안정성의 존재 유무가 막간 압력차 거동에 미치는 효과를 실험하고, 그 거동 특성을 'blocking filtration law'로 해석함으로써 자연대류 불안정성 유발이 막오염 억제에 미치는 효과를 정량화하였다.

2. 이론

막오염 현상을 정량화시킨 이론인 'blocking filtration law(BFL)'는 1936년 Hermans와 Bredée[3]에 의해 회박 현탁액의 여과공정 해석에서 처음으로 소개되었으며, 그 후 Grace[4]와 Hermia[5]에 의해 그 이론이 체계화되었다. BFL은 그 이론의 수학적 단순성 때문에 단백질 및 콜로이드 용액의 정밀여과와 한외여과 시 막오염 현상 해석에 널리 사용되고 있다. 정속 투과량 운전에 적용 가능한 BFL 이론들을 Table 1에 나타내었다.

3. 실험

한외여과 막으로는 분획 분자량 10,000 Da인 polyethersulfone 재질의 평판막 Minitan-S-PBGC(미국, Millipore Co.)를 사용하였다. 한외여과의 분리대상 물질로는 BSA(미국, Sigma Co., fraction V, 96~99% albumin, $M_w = 69,000$) 단백질을 사용하였다.

Table 1. Blocking Filtration Laws Applied to Constant Flux Mode.

BFL	Mathematical equation
Complete blocking law	$\frac{1}{\Delta P} = \frac{1}{\Delta P_o} - \frac{\sigma v}{R_m \mu J_v}$
Standard blocking law	$\frac{1}{\sqrt{\Delta P}} = \frac{1}{\sqrt{\Delta P_o}} - \frac{cv}{\sqrt{8\pi N \mu L^3 J_v}}$
Intermediate blocking law	$\Delta P = \Delta P_o \exp\left(\frac{\sigma v}{\epsilon A}\right)$
Cake filtration law	$\Delta P = (J_v - J_{v0}) \left(\frac{\mu \alpha_{av} \rho s}{1 - m_s} \right) v$

Where J_v ; flux, v ; volume of filtrate, ΔP ; TMP

정속 투과량 실험에 사용된 한외여과 장치도를 Fig. 2에 나타내었다. 시스템 전체의 압력은 압축질소로 조절되며, 각도를 변화시킬 수 있는 스텐레스 재질의 판(angled plate) 위에 dead-end 막모듈을 고정시켜 중력에 대한 위치 변화가 가능하도록 하였다. 막모듈의 용액 도입부와 투과부에 각각 압력전달계를 설치하여 도입액과 투과액의 막간 압력차(TMP)를 측정할 수 있도록 하였다. 투과액량은 정량펌프(미국, Gilson. Co., Model Minipuls 3 peristaltic pump)로 항상 정속으로 조절하였으며, 전자저울(일본, AND Co., Model FX-3000)을 사용하여 그 양을 측정하였다. 압력전달계와 전자저울은 컴퓨터와 연결되어 실시간으로 결과를 기록하였다.

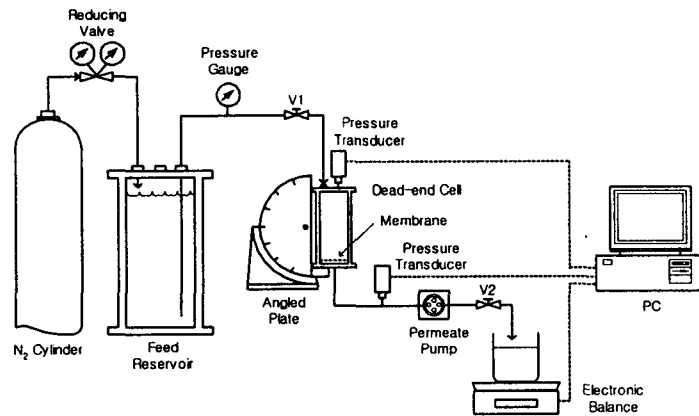


Fig. 2. System set-up for ultrafiltration at constant flux mode.

4. 결과 및 고찰

막모듈의 증력에 대한 각도를 30분 간격으로 0°에서 180°로 30°씩 증가시키면서 측정된 TMP 거동과 반대로 30분 간격으로 180°에서 0°로 30°씩 감소시키면서 측정된 TMP 거동을 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과 증력에 대한 막모듈의 각도가 클수록 시간에 따른 TMP 상승 거동이 작아졌으며, 이는 자연대류 불안정성 유발이 클수록(막모듈의 각도가 클수록) 막오염 발생이 더욱 억제됨을 의미한다.

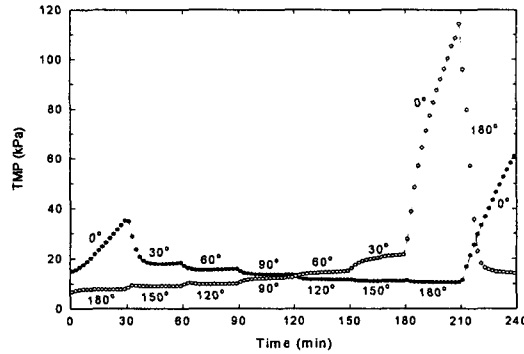


Fig. 3. TMP vs. time behavior at constant flux (11.4 *lmh*) condition during successive change of the module orientations.
[upstream pressure = 100 kPa, feed concentration = 1 g/l]

막모듈의 증력에 대한 각도를 각각 0°, 45°, 90°, 135°, 180°로 유지한 상태에서 120분 동안 정속 투과량 한외여과 실험을 수행하는 동안의 TMP 거동을 Fig. 4-(a)에 나타내었으며, Fig. 4-(b)에는 0° 각도에서의 TMP에 대한 i° 각도에서의 상대적인 TMP 저감율 $R_i = (TMP_i - TMP_0) / TMP_0$ 를 나타내었다. 이 결과 TMP 저감율은 막모듈의 증력에 대한 각도가 클수록 증가하며 따라서 각도가 클수록 막모듈 내의 자연대류 불안정성 발생이 커짐을 알 수 있다.

막모듈의 증력에 대한 각도를 0° 및 180°로 유지한 상태에서 도입액의 BSA 농도에 따른 TMP 거동을 Fig. 5에 나타내었다. 이 결과 0°에서의 TMP 거동은 BSA의 농도가 클수록 급격히 증가하며, 반면 180°에서는 TMP 거동은 시간에 따라 거의 일정한 값을 유지하였다. 또한 위의 막모듈의 증력에 대한 각도 변화에 따른 TMP 거동을 4가지 BFL 이론으로 해석하여 자연대류 불안정성의 존재가 막오염 형성을 억제시키는 과정을 설명하였다.

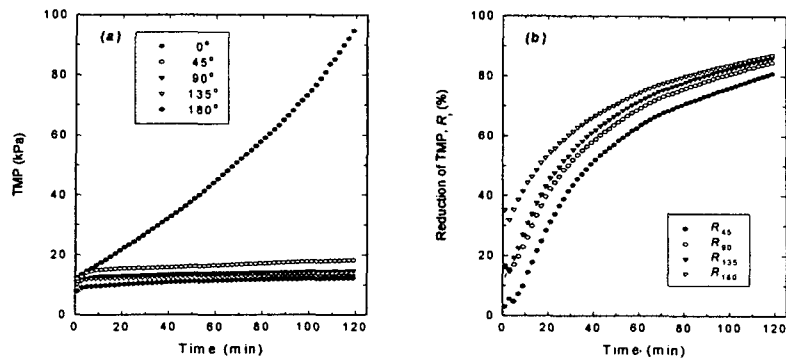


Fig. 4. Trends of (a) TMP and (b) reduction of TMP at constant flux (10 *lmh*) condition for different cell orientations. [upstream pressure = 100 kPa, feed concentration = 1 g/l].

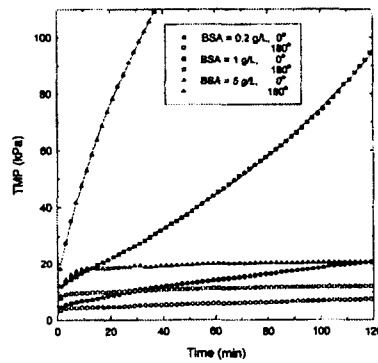


Fig. 5. TMP vs. time behavior at constant flux (10 *lmh*) condition for different BSA concentrations. [upstream pressure = 100 kPa].

5. 참고문헌

- 1) Fane, A.G. and Fell, C.J.D., *Desalination*, **62**, 117(1987)
- 2) Youm, K.H., A.G. Fane and D.E. Wiley, *J. Memb. Sci.*, **116**(2), 229(1996)
- 3) Hermans, P.H. and H.L. Bredée, *J. Soc. Chem. Ind.*, **55T**, 1(1936)
- 4) Grace, H.P., *AIChE J.*, **2**, 162(1979)
- 5) Hermia, J., *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **60**, 183(1982)